

纳米晶软磁材料 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 中子衍射研究

刘蕴韬¹, 李际周¹, 卢志超², 杨继廉¹, 叶春堂¹, 肖红文¹

- (1. 中国原子能科学研究院 核物理研究所, 北京 102413;
2. 国家非晶微晶合金工程技术研究中心, 北京 100081)

摘要:用中子衍射技术研究了3种不同热处理温度下形成的纳米晶软磁材料 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 的内部微观结构及其随热处理温度的变化。实验结果表明: $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶经等温热处理 1 h 后,生成的是高度有序的 DO_3 结构的固溶体 $\text{Fe}_3\text{Si}(\text{Fe})$ 。首次确定了 Si 主要占据 4a 位, Fe 除少量占据 4a 位外,主要占 4b 和 8c 位,并定量地给出了上述 3 种样品的 Si 的占位数和平均晶粒尺寸。另外,热处理温度为 853 K 时,样品晶胞变大,有部分 B 原子进入 48h 位。热处理温度为 823 K 时,样品具有最高的 Si 含量(原子百分比 19.8%)和最小的晶粒尺寸(8.9 nm),这可能是样品有最佳软磁性能的原因。

关键词:纳米晶软磁材料; $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$; 中子衍射

中图分类号: O571.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6931(2000)S0-0001-04

$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 具有高的饱和磁化强度、高的初始磁导率、低矫顽力及低损耗,此外还具有生产工艺简单、价格便宜、温度稳定性较好等优点。这种纳米晶软磁材料是由非晶态合金在一定热处理温度条件下退火而成的,其中纳米晶 Fe-Si 固溶体的体积约占 70%,另外 30% 为非晶体。这些纳米晶 Fe-Si 固溶体的微观结构大多数人认为是 bcc 相^[1], Danzig^[2] 认为是 DO_3 结构。另外, Fe-Si 固溶体中 Si 占什么位置以及具体的占位数未见报道。本工作利用中子衍射技术,定量地确定固溶体中 Si 的含量,纳米晶平均晶粒尺寸,以及寻找 823 K(1 h) 标准退火条件下制成的纳米晶材料具有最佳软磁性能的内在原因。

1 实验

1.1 样品制备

1[#]、2[#] 和 3[#] 样品是对应不同退火条件的纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 材料,其对应的退火条件为: 793 K 1 h、823 K 1 h、853 K 1 h。这 3 个样品均由钢铁研究总院国家非晶微晶合金工程技术研究中心制备。4[#] 样品为 Fe 的标准粉末样品。

收稿日期: 2000-01-10; 修回日期: 2000-02-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59871046); 核工业基金资助项目(Y7197B0117)

作者简介: 刘蕴韬(1972—), 男, 辽宁铁岭人, 助理研究员, 中子散射专业

纳米晶样品的制备分为2步:1)按标称成份配料,在真空感应炉中熔炼成母合金锭,在大气下用单辊快淬设备喷制成非晶带,样品厚度约为30 μm,宽度约为40 mm;2)将非晶带卷成环状,在氢气保护下,放在管式炉中进行等温退火1 h,退火之后在炉中自然冷却。

1.2 实验测量

中子衍射测量是在柏林中子散射中心(BENSC)的E2粉末中子衍射仪上进行的。将4个样品分别安装在样品台的4个样品架上,反应堆水平孔道R1出来的中子束经过准直器准直后被单色器Ge(311)反射,产生波长为 1.22×10^{-8} cm的单色中子,并用监视器监测计数。单色中子在样品上发生弹性散射,散射后的中子被一扇范围为80°的多丝(400单元)位置灵敏探测器记录。

1.3 实验数据的处理

利用Juan Rodriguez-Carrajal的Fullprof Version 4.0程序对收集到的中子衍射数据进行轮廓精修拟合处理。首先观察1[#]、2[#]和3[#]样品的实验数据谱中各个衍射峰的分布情况,通过 $2d \sin \theta = \lambda$ 推出的 d 值与Fe₃Si的X射线卡片上的各个 d 值极其相近,故初步确定这3种样品的微观结构主要为DO₃结构的Fe₃Si相,其相应的空间群是Fm3m。首先给各个参数赋合理的初值,然后对参数进行精修。实验数据的参数调整,因峰相对较少,因而要充分利用相关矩阵,找出具有强相关的参数,减少冗余参数,尽可能地减少调参数目,以保证调参过程顺利进行。拟合过程中也加进了磁相,首先假定4a、4b位Fe的磁矩为 $2.15\mu_B$,8c位Fe的磁矩为 $1.30\mu_B$ ^[3],然后进行拟合,由于磁相所占份额太小,对结构影响不大。

3[#](853 K)样品,其晶胞常数出现反常增大的现象,其原因可能是B进入间隙位导致晶格膨胀,最终发现B进入48h位。

2 结果和讨论

1[#]、2[#]和3[#]样品中子衍射数据的拟合结果列于表1。2[#]样品的中子衍射谱示于图1。

表1 样品的结构参数

Table 1 Crystallographic parameters of sample

样品	不同原子位置的占位数						晶胞常数比 ¹⁾	Si原子占位 百分数/ %	B原子占位 百分数/ %
	Fe(4a)	Si(4a)	Fe(8c)	Fe(4b)	Fe(8c)	B(48h)			
1 [#]	1.01(5)	2.99(5)	4	4	4		0.975 5(2)	18.7(3)	
2 [#]	0.83(5)	3.17(5)	4	4	4		0.974 8(2)	19.8(3)	
3 [#]	1.08(5)	2.92(5)	4	4	4	0.64(14)	1.008 8(2)	17.5(3)	4.0(9)

注:1)以 $2a_{Fe}$ 为基准

根据各个样品中子衍射拟合谱图峰的展宽,由谢乐(Scherrer)方程^[4]求出1[#]、2[#]、3[#]样品的平均晶粒尺寸分别为9.2、8.9、10.0 nm。对于纳米晶来说,根据Herzer^[5]建立的纳米晶合金无规各向异性理论,由式 $K = K_1^4 D^6 / A^3$ (其中: K_1 为合金晶粒的磁各向异性常数, A 为相邻晶粒间的铁磁交换劲度系数)可知: D 值越小,则 K 越小。此外,

$$H_c = p_c K / J_s = p_c K_1^4 D^6 / (J_s A^3) \quad (1)$$

$$\mu_i = p_\mu J_s^2 / (\mu_0 K) = p_\mu J_s A^3 / (\mu_0 K_1^4 D^6) \quad (2)$$

式中: p_c 和 p_μ 为常数; J_s 为饱和磁化强度。

由式(1)、(2)可见,随着 D 的减小, H_c 降低,而 μ_i 则升高,软磁性能得到改善。由 3 个样品的平均晶粒尺寸可见,2# 样品应有最佳的软磁性能,而 3# 的软磁性能最差。

$Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 非晶经过等温 (793 K, 823 K, 853 K) 处理 1 h 后, Si 原子倾向于按照有序排列, 形成了 DO_3 结构的有序固溶体 Fe_3Si , 晶胞结构示意图示于图 2。它是 4 个简单立方分点阵穿插而成的超点阵, 其中 Si 原子主要占据 4a 位, 而 Fe 原子则分别占据 4b 和 8c 位。有序 Fe_3Si 实质上是体心立方相的铁中某一确定位置的铁原子被硅原子有规律替代的结果。可以通过观察各个样品晶胞常数与两倍铁的晶胞常数的比值来观察其晶胞常数的变化。由表 1 可知: 1# 和 2# 样品的晶胞常数均变小, 而 3# 样品有所增大。这是因为硅原子置换铁原子导致点阵收缩所致。这与 2# 样品含硅量较多相符。由于硼原子进入 48h 间隙位, 致使晶格产生畸变, 点阵常数增大, 这便是 3# 样品的晶胞常数反常增大的原因, 同时, 这也可能是导致 3# 样品软磁性能变坏的原因之一。

在这 3 种样品的测量数据分析中, 始终未发现在晶体中存在 Cu 和 Nb, 在 1# 和 2# 样品中, 也未能发现 B 的存在, 只是在 3# 样品中发现了固溶体中少量 B 的存在, 据此可推测, Cu、Nb 和绝大多数 B 原子可能处于非晶基体当中。

参考文献:

- [1] Noh TH, Lee MB, Kim HJ, et al. Relationship Between Crystallization Process and Magnetic Properties of Fe-(Cu-Nb)-Si-B Amorphous Alloys[J]. J Appl Phys, 1990, 67(9): 5 568 ~ 5 570.
- [2] Danzig A, Mattern N, Doyle S. An In-situ Investigation of the Fe_3Si Crystallization in Amorphous $Fe_{73.5}Si_{15.5}B_7Cu_1Nb_3$ [J]. Nucl Instrum Methods in Phys Res, Sect B, 1995, 97: 465 ~ 467.
- [3] Niculescu VA, Burch TJ, Budnick JI. A Local Environment Description of Hyperfine Fields and Atomic Moments in $Fe_{3-x}T_xSi$ Alloys[J]. J Magn Magn Mater, 1983, 39: 223 ~ 267.
- [4] 裴光文, 钟继烈, 岳书彬. 单晶、多晶和非晶物质的 X 射线衍射[M]. 山东大学出版社, 1989. 370 ~ 385.
- [5] Herzer G. Grain Size Dependence of Coercivity and Permeability in Nanocrystalline Ferromagnets[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1990, 26(5): 1 397 ~ 1 402.

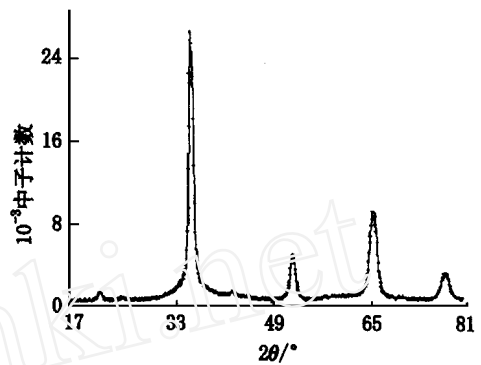


图 1 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ (823 K) 样品的中子衍射图

Fig. 1 Neutron diffraction pattern for the sample $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ (823 K)

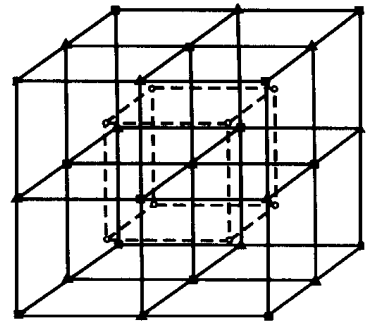


图 2 固溶体 Fe_3Si (Fe) 晶胞结构示意图

Fig. 2 Cell of Fe_3Si (Fe) structure
— Si (Fe); — Fe; — Fe

Diffraction Study on the Nanocrystalline Soft Magnetic Material $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$

LIU Yur-tao¹, LI Ji-zhou¹, LU Zhi-chao²,
YANG Ji-lian¹, YE Chun-tang¹, XIAO Hong-wen¹

(1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-30, Beijing 102413, China;

2. National Amorphous & Nanocrystalline Alloy Engineering Research Center, Beijing 100081, China)

Abstract : Neutron diffraction is performed on samples of the nanocrystalline soft magnetic material $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ which are annealed at three different temperature for 1 h respectively. Results reveal that amorphous ribbons of $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ are turned into a well ordering solid solution $\text{Fe}_3\text{Si}(\text{Fe})$ with DO_3 structure which is different from the $\text{Fe}(\text{Si})$ solid solution with bcc structure after they were annealed. And Si atoms and a few Fe atoms occupy the 4a site and Fe atoms mainly occupy the 4b and 8c sites, and the content of Si atom as well as the average grain dimension of nanocrystalline. Especially, the reason that cell parameter enlarged is some B atoms go into the 48h site in 3[#] (853 K) sample. It is obvious that 2[#] (823 K) sample has the highest content of Si atom and the minimum average grain dimension (8.9 nm) comparing the results of the three samples. It seems the reason that the 2[#] (823 K) sample has the best soft magnetism properties.

Key words : nanocrystalline soft magnetic material; $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$; neutron diffraction