

非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 合金的磁导率弛豫

张 延 忠

(上海钢铁研究所)

1984年2月23日收到

提 要

在 $0-300^\circ\text{C}$ 范围内考查了非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 合金的磁导率等温弛豫动力学行为, 给出了等时弛豫谱, 观察到四个弛豫峰. 测量表明, 总的磁导率弛豫由两种弛豫过程组成, 即对于退磁可逆的普通减落和对于退磁不可逆的磁导率连续衰减. 计算了弛豫时间和激活能的分布, 表明弛豫时间和激活能有宽的分布. 普通减落和磁导率衰减过程的最可几激活能分别为 1.0eV 和 1.4eV . 对退火的样品, 观察到磁导率先是增大而后是衰减的广义 cross-over 效应.

一、引 言

非晶软磁合金处于亚稳态, 即使在远低于玻璃化温度的较低温度下也会产生各种弛豫现象, 其中磁导率弛豫就是一种重要现象. 这种现象的研究, 无论对材料的实际应用还是对低温结构弛豫原子过程的了解都是十分重要的.

本文报道了对非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 合金磁导率弛豫动力学行为的研究, 给出了等时弛豫谱, 计算了弛豫时间及激活能的分布.

二、实 验

用单辊液态淬火法制取 1cm 宽 $35\mu\text{m}$ 厚的 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 条带. 用 X-射线衍射法证明条带是非晶. 用条带卷成环形样品. 用减落自动测量仪, 在 $0-300^\circ\text{C}$ 间不同温度下测量了原始制备态环形样品的等温磁导率弛豫. 退磁和磁化频率分别是 1kHz 和 10kHz , 交流磁场振幅为 0.16A/m . 进行充分长时间测量后, 将测量结果线性外推到 $t^{-1} = 0$, 以得到磁导率 μ_i 的准平衡值 μ_∞ . 部分样品经 400°C 退火 0.5h 和水淬后, 再考查其磁导率弛豫行为.

三、结 果

1. 测量中的退火效应

在测量中的任意时刻都可进行重复退磁, 以便确定退磁能否使磁导率恢复其原始值, 即磁导率弛豫对于退磁是否可逆. 测量表明, 对于原始制备态样品, 当测量温度 T_m 大约

小于 100°C 时,在较短测量时间内退磁可使磁导率恢复其原始值. 当 $T_m \leq 60^{\circ}\text{C}$ 时,即使长时间测量后,磁导率弛豫对于退磁也是完全可逆的;就是对于 $T_m \approx 85^{\circ}\text{C}$,磁导率也可被恢复其原始值的 90%. 当 $T_m > 85^{\circ}\text{C}$ 时,随着 T_m 的增大磁导率被恢复的份数明显减小. $T_m \geq 200^{\circ}\text{C}$ 时,经较短时间测量后,磁导率就完全不能被恢复了. 这样一来,总的弛豫过程由两种过程组成,即对于退磁可逆的普通减落 (disaccommodation) 和不可逆的磁导率连续衰减 (decay), 后者是由于结构弛豫引起的. 严格说来,只有在充分低的温度下,弛豫才是普通减落,在足够高的温度下,普通减落很快就被退火掉了. 对于 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 合金,在低于 85°C 的温度范围内,弛豫主要是普通减落;在 200°C 以上的范围内,弛豫主要是衰减. 在 85°C 到 200°C 范围内,在相当长测量时间内弛豫是由上述两种过程组成.

2. 等时磁导率弛豫谱

图 1 表示原始制备态样品的弛豫强度 $RI = (\mu_1 - \mu_t)/\mu_1$ 与 T_m 的关系,即等时弛豫谱,其中 μ_1 是退磁后 1s 的磁导率, μ_t 为其 t 时刻之值. 可见有四个弛豫峰,大致分别位于 80°C , 130°C , 180°C 和 230°C . 可以近似地认为 80°C 和 230°C 的峰分别对应于普通减落峰和磁导率连续衰减峰.

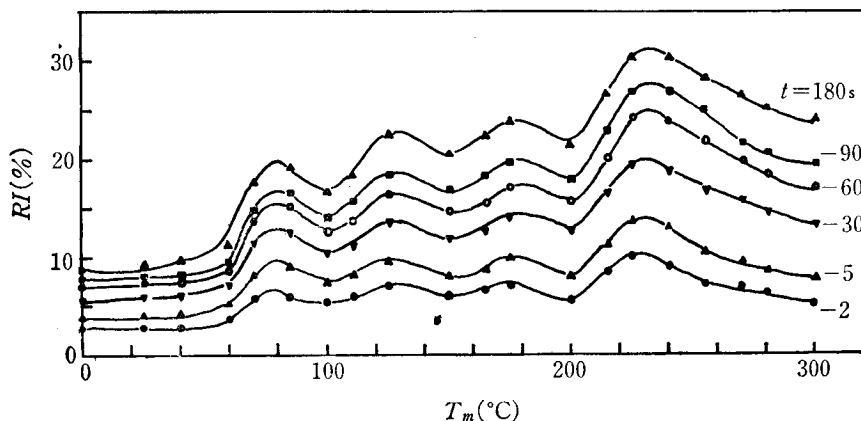


图 1 非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 合金等时磁导率弛豫谱

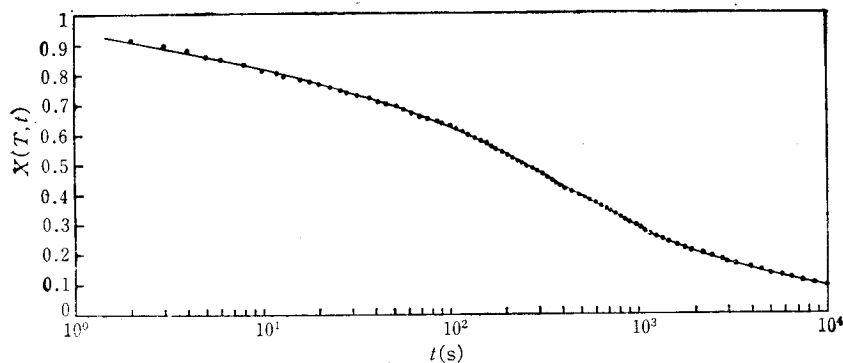


图 2 在 $T_m = 125^{\circ}\text{C}$ 下,测得的非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 合金的磁导率弛豫动力学曲线

3. 磁导率弛豫的动力学行为

引入一个归一化变量 $X(T, t) = (\mu_t - \mu_\infty)/(\mu_1 - \mu_\infty)$ 来描述原始制备态样品的磁导率弛豫动力学行为. 作为例子, 图 2 表示对应于 $T_m = 125^\circ\text{C}$ 的动力学行为. 对其他 T_m 都得到了仅斜率不同的类似于图 2 的动力学曲线. 这种关于 $\ln t$ 的 s 形曲线表明存在着弛豫时间谱, 或者说激活能谱.

4. 弛豫时间和激活能的分布

Kronmüller^[1] 指出, 可以用具有特定弛豫时间的 Debye 过程的迭加来描述磁导率弛豫过程. 这意味着磁导率弛豫来自于近似孤立的局域弛豫中心的贡献, 可以把这些弛豫中心看成是孤立的二能级系统^[1,2]. 这样一来, 可用 Egami^[2] 所建议的唯象方程来描述磁导率弛豫动力学行为:

$$X(T, t) = \int \kappa(x) P(x) K(t, x) dx \quad (1)$$

其中 $\kappa(x)$ 表示确定微观状态的起始条件^[2]; $x = \ln \tau$, τ 是弛豫时间; $K(t, x) = \exp[-t \exp(-x)]$; $P(x)$ 描述弛豫时间的分布. 当 $\kappa(x) = 1$ 时, 就得到了描述图 2 所示 s 形曲线的动力学方程:

$$X(T, t) = \int P(x) K(t, x) dx \quad (2)$$

选择一个合适的 x 值存在的区间 $[a, b]$, 并假设将其分为 n 等份, 同时设有 N 个测量值, 则根据 Phillips^[3], Hesse 和 Rübartsch^[4] 所建议的积分方程数值解法, 方程(2)变为所要求解的线性方程组:

$$\mathbf{P}_x = [\mathbf{K}_{ix}^T \cdot \mathbf{K}_{ix} + \gamma D]^{-1} \mathbf{K}_{ix} \mathbf{X}_i \quad (3)$$

在此引入了矩阵矢量

$$\mathbf{X}_i = \begin{pmatrix} X(T, t_0) \\ X(T, t_1) \\ \vdots \\ X(T, t_N) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P}_x = \begin{pmatrix} P(x_0) \\ P(x_1) \\ \vdots \\ P(x_n) \end{pmatrix};$$

矩阵符号 $\mathbf{K}_{ix} = [K(t_j, x_i)]$ 以及矩阵

$$D = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 \cdots \\ -2 & 5 & -4 & 1 & 0 & 0 \cdots \\ 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & 0 \cdots \\ 0 & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}.$$

$\mathbf{K}_{ix}^T$ 是 $\mathbf{K}_{ix}$ 的转置矩阵, γ 是光滑因子. γ 决定解的光滑性, 必须仔细选择, 合适的 γ 值能消去 $P(x)$ 曲线两边的无物理意义的振荡. 在本文的计算中, 选择 $\gamma = 40-100$ 就能得到满意的结果. 测量点数 $N = 30-90$, 对计算结果没有实质性影响. x 存在的区间通常选为 $[-2, 16]$, 而且分为 30 等份就能得到满意的光滑解. 这样一来, 由方程(3)的

解就能得到弛豫时间的分布,即 $P(x)$ 曲线. 图 3 和 4 分别表示出对应 $T_m = 60^\circ\text{C}$ 和 $T_m = 200^\circ\text{C}$ 的 $P(x)$ 曲线. $T_m \leq 100^\circ\text{C}$ 时, $P(x)$ 曲线形状与 60°C 的相似, 短弛豫时间范围内有一个大致均匀的分布; $T_m > 100^\circ\text{C}$ 时, 曲线形状与 200°C 的相似, 短弛豫时间没有明显的均匀分布.

利用方程 $\ln \tau = E/(k_B T) + \ln \tau_0$ 可以根据弛豫时间分布计算激活能 E 的分布, 其中假设 $\tau_0 \approx 10^{-13}\text{s}$. 图 3 和图 4 上方横坐标表示计算得到的激活能值. 利用对应于 $T_m = 0-100^\circ\text{C}$ 的 $P(x)$ 曲线得到的最可几激活能 $E_m = 0.91-1.21\text{eV}$, 平均值 $\bar{E}_m = 1.07\text{eV}$; 利用对应于 $T_m = 175-270^\circ\text{C}$ 的 $P(x)$ 曲线得到 $E_m = 1.35-1.56\text{eV}$, $\bar{E}_m = 1.44\text{eV}$. 另外, 应当指出的是, 根据随机变量变换定理^[9]及方程 $\ln \tau = (E/k_B T) + \ln \tau_0$ 可知, 激活能分布形状与 $P(x)$ 曲线相同.

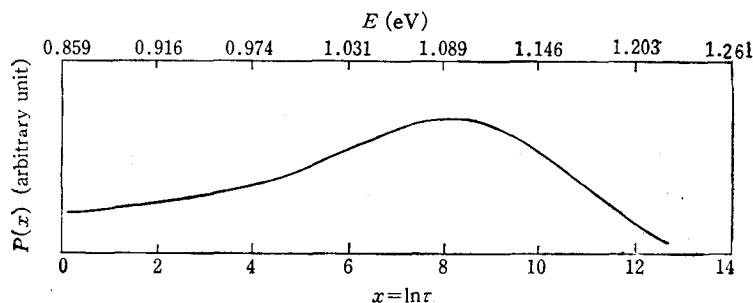


图 3 对应于测量温度 $T_m = 60^\circ\text{C}$ 的非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_8\text{B}_{10}$ 合金的磁导率弛豫时间和激活能分布曲线

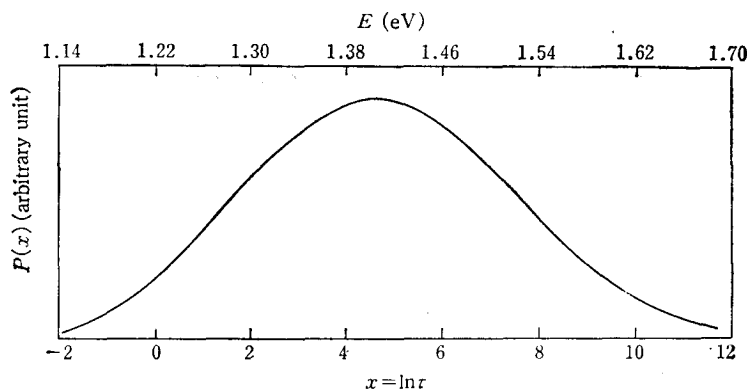


图 4 对应于测量温度 $T_m = 200^\circ\text{C}$ 的非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_8\text{B}_{10}$ 合金的磁导率弛豫时间和激活能分布曲线

5. 退火样品的磁导率弛豫行为

经过退火的样品在恒定温度退磁后, 磁导率先是增大, 达到平衡值 μ_{eq} 后持续一段时间, 而后缓慢地衰减, 这是一种对于退磁不可逆衰减. $T_m \geq 100^\circ\text{C}$ 时, 就会观察到这种现象, 但是只有 $T_m \geq 170^\circ\text{C}$ 时, 才能观察到稍明显的磁导率衰减, 而且衰减的准平衡值 μ_∞ 仅在 $225-230^\circ\text{C}$ 间有一个弱峰, 峰高约为 13.3%, 而对于原始制备态样品观察到的

相应峰高约为 35.5%。这个事实说明高温退火消去了图 1 所示的在 200°C 以下出现的三个弛豫峰。测量表明, 原始制备态的 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.55})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$, $(\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.4})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 和 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ 的总磁导率弛豫也是由普通减落和对于退磁不可逆的衰减组成, 也存在 3—4 个弛豫峰, 而且高温退火也使 200°C 以下的峰消失, 只剩下大约位于 250°C 处的弛豫峰, 与退火的 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 弛豫行为不同的是, 对这三种合金的退火样品未观察到磁导率先是等温增大的现象, 在等温条件下退磁后就观察到磁导率衰减。

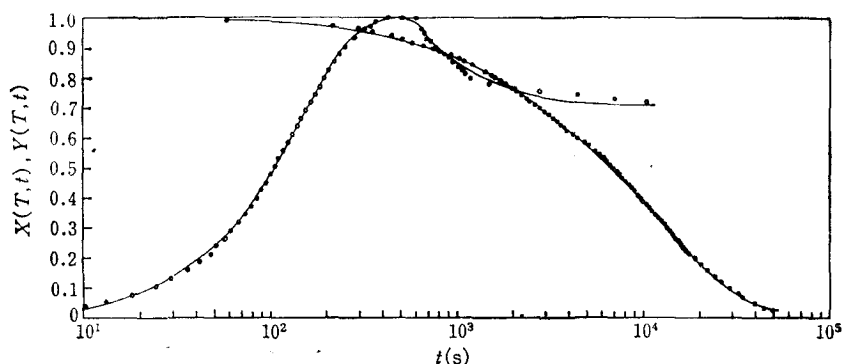


图 5 非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 和 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.4})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 合金在 400°C 退火 0.5h 后, 在 $T_m = 225^\circ\text{C}$ 下测得的磁导率弛豫动力学曲线

- 为非晶 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.4})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 合金的用归一化量 $X(T, t) = (\mu_t - \mu_\infty) / (\mu_1 - \mu_\infty)$ 表示的动力学行为。
- 为非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 合金的用归一化量 $Y(T, t) = (\mu_t - \mu_1) / (\mu_{eq} - \mu_1)$ 表示的动力学行为

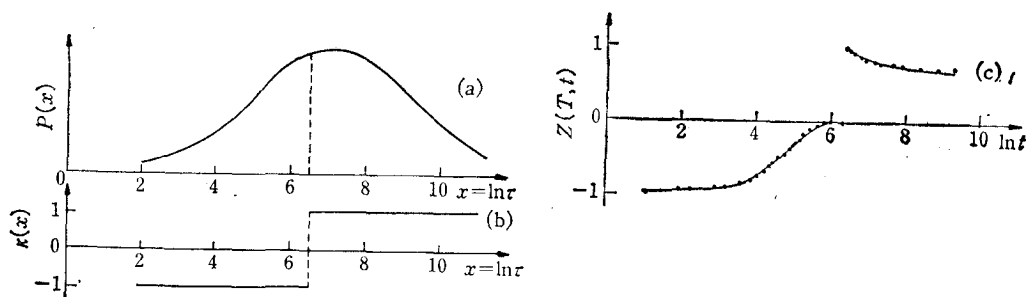


图 6 (a) 非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 合金经 400°C 退火 0.5h 后, 在 225°C 下磁导率弛豫过程的弛豫时间的分布。
(b) 微观起始条件 $\kappa(\ln \tau)$ 的分布。
(c) 对应 $T_m = 225^\circ\text{C}$ 的弛豫动力学行为

可以引入一个归一化变量 $Y(T, t) = (\mu_t - \mu_1) / (\mu_{eq} - \mu_1)$ 来描述退火样品的磁导率弛豫行为。作为例子, 图 5 表示出退火 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 对应 $T_m = 225^\circ\text{C}$ 的弛豫行为。为了比较, 同时表示出退火的 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.4})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 的弛豫行为。对 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.55})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 和 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ 所观察到的行为与 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.4})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 的相似。

利用磁导率增大的动力学数据同样可得到弛豫时间分布曲线, 作为例子, 图 6(a) 表

示对应 $T_m = 225^\circ\text{C}$ 的 $P(x)$ 曲线. 利用对应 $T_m = 170-275^\circ\text{C}$ 的动力学数据, 得到的最可几激活能平均值 $\bar{E}_m = 1.55\text{eV}$.

四、讨 论

1. Kronmüller^[1,6] 指出, 按晶体合金的情形类推, 原则上可以认为普通减落来源于退磁后畴壁中活动性原子对重取向引起的畴壁稳定势. 这种活动性原子对位于相关自由体积附近, 可以分成过剩原子对和平衡原子对, 它们可被近似看成是一些孤立的二能级系统. 另外, Argon 和 Kuo^[7] 指出, 非晶合金中自由体积有一个宽的不对称分布, 有少数明显的自由体积存在, 而且它们容易被退火掉.

本文结果表明, 普通减落在较高温度下很快就被退火掉了, 而且, 经 400°C 退火后, 低于 200°C 的弛豫峰都被退火掉了; 普通减落过程激活能分布是不对称的, 具有明显的较低的激活能分布. 这样一来, 考虑到 Kronmüller, Argon 和 Kuo 的上述论断, 看来应当认为普通减落主要来自具有明显大的相关自由体积的过剩原子对的贡献. 这些原子对重取向的最可几激活能大约为 1eV , 这与 Kronmüller^[1] 用其他方法对 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 所得到的结果接近.

2. 正如 Kronmüller^[1,8] 指出的那样, 感生磁各向异性来源于结构弛豫时活动性原子对的重取向, 并且, 可区分为过剩活动原子对和平衡活动原子对的贡献. 原则上应当认为对于退磁不可逆的磁导率衰减是由于感生磁各向异性引起的. 本文结果表明, $\text{Fe}_{82}\text{Si}_3\text{B}_{15}$ 合金中 230°C 峰的弛豫强度最大, 这个峰不会被退火掉, 仅仅是强度由 35.5% 减小到 13.3% , 这个峰对循环退火会可逆地出现. 另外, 磁导率衰减过程激活能分布是对称的, 激活能也比较高. 考虑到这些事实, 看来应当认为对磁导率衰减有贡献的是大多数具有小得多的相关自由体积的活动原子对. 退火将消除在快冷制备中储存下来的过剩原子对的贡献, 而平衡原子对的贡献对循环退火将会可逆出现.

3. 为了讨论退火样品的弛豫行为, 定义下列的归一化变量:

$$Z(T, t) = \begin{cases} (\mu_t - \mu_{eq})/(\mu_{eq} - \mu_1) & 1 \leq t \leq t_{eq}; \\ (\mu_t - \mu_\infty)/(\mu_{eq} - \mu_\infty) & t_{eq} < t < \infty. \end{cases} \quad (4)$$

其中 t_{eq} 表示磁导率由平衡值 μ_{eq} 开始衰减的时刻. 这样一来, 磁导率先增大后衰减的过程, 对应着 $Z(T, t)$ 先由 -1 增大到 0 , 达到平衡后再“跨越”式阶跃到 1 , 而后向相反方向变化, 即由 1 减小, 这是一种广义的 cross-over (跨越) 效应. 图 6(c) 表示对应 $T_m = 225^\circ\text{C}$ 的 $Z(T, t)$ 的变化. 值得注意的是, 对应这个温度的 $\ln t_{eq} \approx 6.42$, 这与图 6(a) 所示的分布曲线峰所对应的 $\ln \tau_m \approx 7.00$ 接近.

如果方程(1)中的起始条件 $\kappa(x)$ 具有图 6(b) 所示的阶梯形分布:

$$\kappa(x) = \begin{cases} -1 & 0 \leq x \leq \ln t_{eq}; \\ 1 & \ln t_{eq} < x < \infty. \end{cases} \quad (5)$$

则(4)式可表示为

$$Z(T, t) = \begin{cases} -\int P(x)K(t, x)dx & 1 \leq t \leq t_{eq}; \\ \int P(x)K(t, x)dx & t_{eq} < t < \infty. \end{cases} \quad (6)$$

故,退火的 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 合金样品中出现广义 cross-over 效应是由于决定微观态的起始条件存在着阶梯形分布引起的. 跟 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 合金的退火处理相同, $(\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.55})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$, $(\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.4})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 和 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ 也经过 curie 温度以上的热退磁退火和淬火,因此,唯象上可以认为这些合金处于表观上近于相同的宏观态,那末后三种合金的退火样品的弛豫行为与 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 的不同的事实,表明确定微观态的 $\kappa(x)$ 不具有阶梯形分布,也就是说,退火后这三种合金的微观态与 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 的不同.

五、结 论

1. 对原始制备态的非晶 $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ 合金,在 0—300℃ 间观察到四个弛豫峰,大致位于 80℃, 130℃, 180℃ 和 230℃ 处. 80℃ 的峰主要是由普通减落引起的; 230℃ 的峰主要是由结构弛豫产生的磁导率连续衰减引起的. 退火后只出现 230℃ 的峰,但是峰的强度明显减小.

2. 普通减落过程激活能具有较宽的不对称分布,平均最可几值约为 1.0eV; 磁导率衰减过程的激活能具有较宽的对称分布,平均最可几值约为 1.4eV.

3. 在退火样品中观察到由于决定微观态的起始条件的阶梯形分布引起的广义 cross-over 效应. 弛豫过程的激活能仍有较宽的对称分布.

参 考 文 献

- [1] H. Kronmüller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **41** (1984), 366.
- [2] T. Egami, *ibid.*, **31—34** (1983), 1571.
- [3] D. L. Phillips, *J. Association Computer Machine*, **9**(1962), 84.
- [4] J. Hesse and A. Rübartsch, *J. Phys.*, **E7** (1974), 526.
- [5] 王梓坤, 概率论基础及其应用, 科学出版社, (1979), 82 页.
- [6] H. Kronmüller, *Phil. Mag.*, **B48** (1983), 127.
- [7] A. S. Argon and H. Y. Kuo, *Proc. 3rd Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*, Vol. 2 ed. B. Cantor (Metals Society London) (1978), p. 269.
- [8] H. Kronmüller, *Phys. Stat. Sol.*, **b 118** (1983), 661.

MAGNETIC PERMEABILITY RELAXATION IN AMORPHOUS $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ ALLOY

ZHANG YAN-ZHONG

(Shanghai Iron and Steel Research Institute)

ABSTRACT

The kinetic behavior of the isothermal relaxation of the magnetic permeability has been investigated for the amorphous $\text{Fe}_{82}\text{Si}_5\text{B}_{13}$ alloy in the range 0—300°C. Four relaxation peaks are observed on the isochronal relaxation spectrum for as-quenched alloy. The overall relaxation usually consists of both the ordinary disaccommodation and the continuous permeability decay, they are reversible and irreversible with respect to demagnetization, respectively. The calculations on the distributions of the relaxation time and the activation energy show that they have a broad distribution. The most probable activation energies for disaccommodation and decay are about 1.0 eV and 1.4 eV, respectively. A cross-over effect in the decay is observed for annealed sample.