

机械合金化 Fe-Si 合金的微结构与磁性

周铁军 王敦辉 章建荣 都有为

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

王锦辉 陈允鸿

(扬州大学师范学院物理系, 扬州 225002)

(1996 年 12 月 6 日收到; 1997 年 5 月 15 日收到修改稿)

用机械合金化方法制备了不同成分的 Fe-Si 合金. 其晶粒具有 α -Fe 结构, 粒径为十几到几十纳米, 且晶格存在严重畸变. 它们的饱和磁化强度 σ_s 与 Si 含量近似成线性关系, 只是稍小于相应的单晶和多晶 Fe-Si 合金, 而其矫顽力 H_c 和有效各向异性常数 K_{eff} 却远大于相应的单晶和多晶 Fe-Si 合金. 它们的磁谱除 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 外都是弛豫型的, 其磁导率的大小与相应的铁氧体复合材料差不多. 在它们的磁化过程中, 畴壁位移占主导地位.

PACC: 7550B; 6146

1 引 言

作为软磁材料的 Fe-Si 合金已被广泛而深入地研究过^[1,2]. 人们用快淬^[3]、spark erosion 技术^[4]和 Bridgeman 方法^[5]制备各种 Fe-Si 合金. 机械合金化方法制备的材料其微结构往往不同于用其他手段, 诸如快淬和 Bridgeman 等方法制备的材料^[6-8], 这必然会导致其物性即使在化学成分完全相同时也不同于其他方法制备的材料. 本文讨论机械合金化方法制备 Fe-Si 合金, 并研究它们的微结构和磁性.

2 样品的制备与测量

纯度为 99.9%、粒径小于 100 μm 的 Fe 粉和 Si 粉按所需成分 ($\text{Fe}_{93.5}\text{Si}_{6.5}$, $\text{Fe}_{90}\text{Si}_{10}$, $\text{Fe}_{86.5}\text{Si}_{13.5}$, $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$, $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$) 混合后, 在充满氩气的手套箱内装入球磨罐, 球料比为 30:1. 球磨 40 h 后, 取出粉料待分析.

用 X 射线衍射仪(铜靶)测量了球磨前后的 X 射线衍射(XRD)谱, 用扫描电子显微镜(Hitachi X-650)(SEM)和透射电子显微镜(Philips EM430)(TEM)观察了球磨后颗粒的形貌, 用电子探针测量了样品球磨后的成分, 并对球磨后的粉料做了选区电子衍射分析.

室温下, 用振动样品磁强计测量了球磨样品的比饱和磁化强度 σ_s 、矫顽力 H_c 和高场磁化曲线. 将球磨样品加 $2 \times 10^8 \text{ kg/m}^2$ 的压力压成环状以测量其磁谱. 环的内外径分别为 20 和 17 mm, 高为 3—4 mm. 低频阻抗分析仪(4194A)测量其磁谱, 所加交变场为 0.4 A/m.

3 结果与讨论

$\text{Fe}_{93.5}\text{Si}_{6.5}$ 和 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 粉末球磨前后的 XRD 谱分别如图 1 和图 2 所示. 从图 1 和图 2 可以看出, 经过 40 h 球磨后, 所有 Si 的衍射峰全部消失. 可以认为所有的 Si 原子替代了 $\alpha\text{-Fe}$ 中的 Fe 原子而构成 $\alpha\text{-(Fe-Si)}$ 合金. 最初尖锐的衍射峰在 40 h 球磨后因晶粒的细化及微应力的增加而宽化. 衍射峰总的半高宽 $\Delta 2\theta$ 等于二者的宽化之和. 由晶粒细化而导

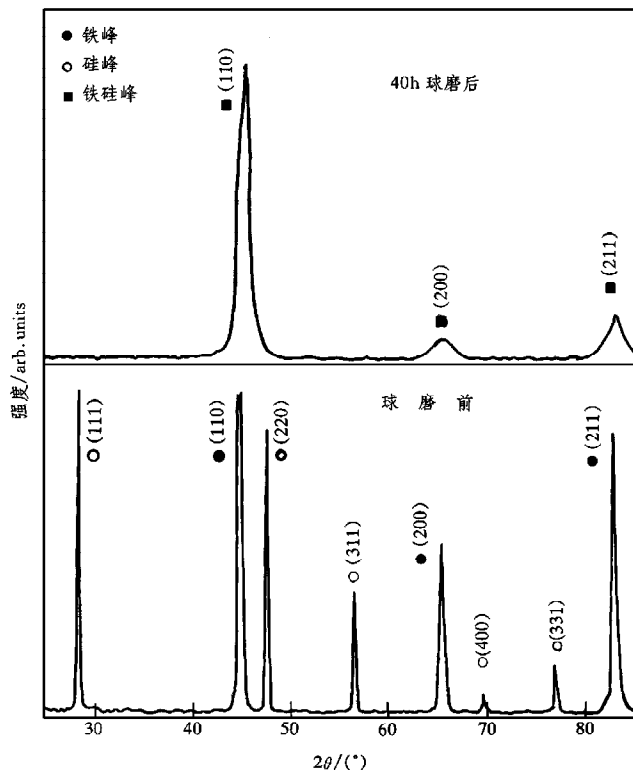


图 1 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 粉末球磨前和 40 h 球磨后的 XRD 谱

致的衍射峰宽化 $\Delta(2\theta)_1$ 为^[9]

$$\Delta(2\theta)_1 = \frac{0.9\lambda}{D\cos\theta}, \quad (1)$$

其中 D 为晶粒尺寸. 由应力造成晶面间距 d 变化 Δd 引起的谱线展宽 $\Delta(2\theta)_2$ 为^[10]

$$\Delta(2\theta)_2 = 4 \frac{\Delta d}{d} \tan\theta. \quad (2)$$

若两种宽化可以简单相加, 衍射峰总的半高宽 $\Delta 2\theta$ 为

$$\Delta 2\theta = \frac{0.9\lambda}{D\cos\theta} + 4 \frac{\Delta d}{d} \tan\theta. \quad (3)$$

(3) 式可改写为

$$\frac{(\Delta 2\theta)\cos\theta}{\lambda}=\frac{0.9}{D}+4\frac{\Delta d}{d}\frac{\sin\theta}{\lambda}.$$

(4)

根据(4)式,若绘出 $\frac{(\Delta 2\theta)\cos\theta}{\lambda}$ 和 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ 的关系曲线,再用最小二乘法原理进行拟合,便可得到晶粒尺寸 $D^{[10]}$.

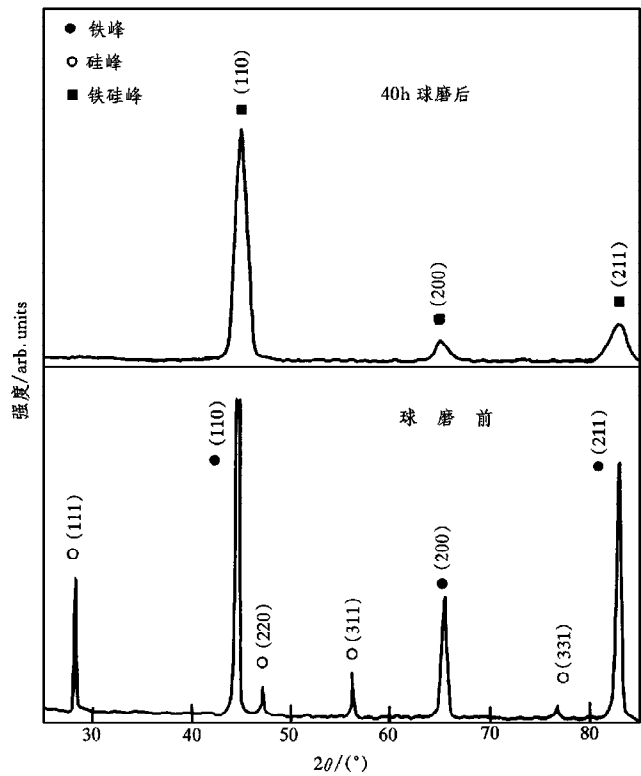


图2 $\text{Fe}_{93.5}\text{Si}_{6.5}$ 粉末球磨前和40 h球磨后的XRD谱

根据上述方法和相应的XRD数据,估算了所得Fe-Si合金晶粒的平均尺寸,结果列于表1.可见所得合金的晶粒为十几到几十纳米.

表1 所得纳米晶Fe-Si合金晶粒的平均尺寸

样 品	$\text{Fe}_{93.5}\text{Si}_{6.5}$	$\text{Fe}_{90}\text{Si}_{10}$	$\text{Fe}_{86.5}\text{Si}_{13.5}$	$\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$	$\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$
尺寸/nm	20.1	16.5	19.6	18.5	15.8

图3给出 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 粉末在40 h球磨后的SEM图.显然颗粒尺寸不均匀,其大小从几百纳米到几个微米.所得粉末的TEM图像和相应的电子衍射图谱如图4所示.显然颗粒形状很不规则,且晶格严重畸变.根据TEM的暗场像可直接观察晶粒的大小,但由于实验条件的限制,我们未能做到这一点.对其他的Fe-Si合金,也观察到了几乎一样的SEM和TEM图像.

基于以上分析,我们认为那些大颗粒是由一些次颗粒构成,次颗粒的大小为十几到几十纳米,且晶格存在严重畸变。

单晶(Bridgeman 方法)^[11]、多晶(快淬)^[5]和我们制备的 Fe-Si 合金的饱和磁化强度对 Si 含量的依赖关系如图 5 所示.和前两者一样,所得合金的饱和磁化强度与 Si 含量也近似成线性关系,只是稍小于相应的单晶和多晶 Fe-Si 合金.这可能是因为所得 Fe-Si 合金内存在较多的处于无序及高度缺陷的颗粒边界(因晶粒较小),而后两者则很少或没有.无序和缺陷都会降低样品的饱和磁化强度。

我们知道,块状的非晶、单晶或多晶 Fe-Si 合金的矫顽力都小于 79.578 A/m ,而我们所得的 Fe-Si 合金的矫顽力都大于 7957.8 A/m ^[12](见图 6).图 6 同时给出我们的 Fe-Si 合金有效磁各向异性常数 K_{eff} (得自于趋近饱和定律)及退火样品(将制备态粉末在 10^{-3} Pa 的真空中 400°C 保温 1 h)的矫顽力与 Si 含量的关系.显然,就制备态而言,无论是矫顽力,还是有效磁各向异性常数,都远远大于相应的单晶和多晶 Fe-Si 合金.我们认为,高矫顽力和高磁各向异性应与晶粒的细化、应力和形状各向异性有关。

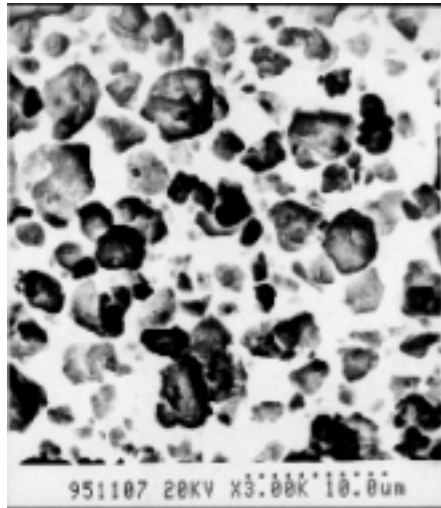


图 3 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 粉末球磨后的 SEM 图

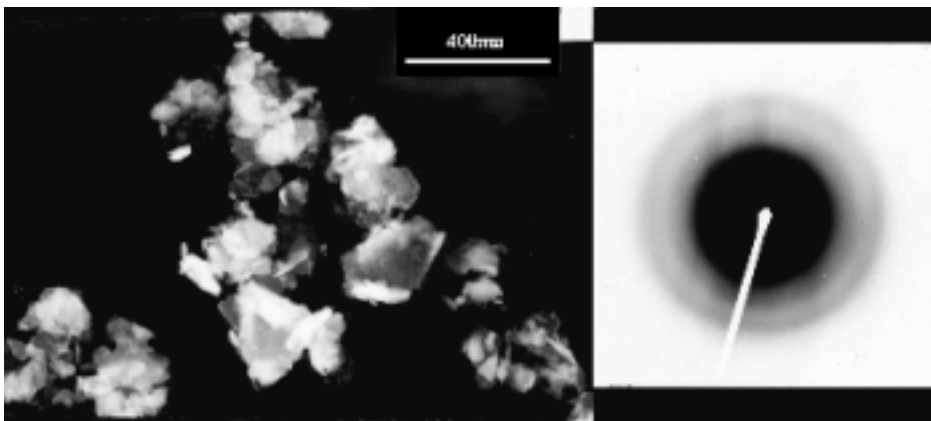


图 4 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 粉末球磨后的 TEM 图和相应的电子衍射图

图 7 给出所得 Fe-Si 合金的磁谱,它们的磁谱除 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 外都是弛豫型的,其磁导率的大小与相应的铁氧体复合材料相差无几^[13,14]。

若所得 Fe-Si 合金的磁化过程仅通过畴转来实现,则其共振频率 f_r 为^[15,16]

$$f_r = \gamma H_a / 2\pi, \quad (5)$$

其中 H_a 为各向异性场,若只考虑磁晶各向异性,它可表示为^[17]

$$H_a = 2 K_1 / (\mu_0 M_s). \quad (6)$$

根据(5)和(6)式及相应的块状 Fe-Si 合金的数据, 计算了不同合金的畴转共振频率 f_r , 结果列于表 2. 由实验得到的共振频率 f_r 也列于表 2. 显然计算值比实验值大两个数

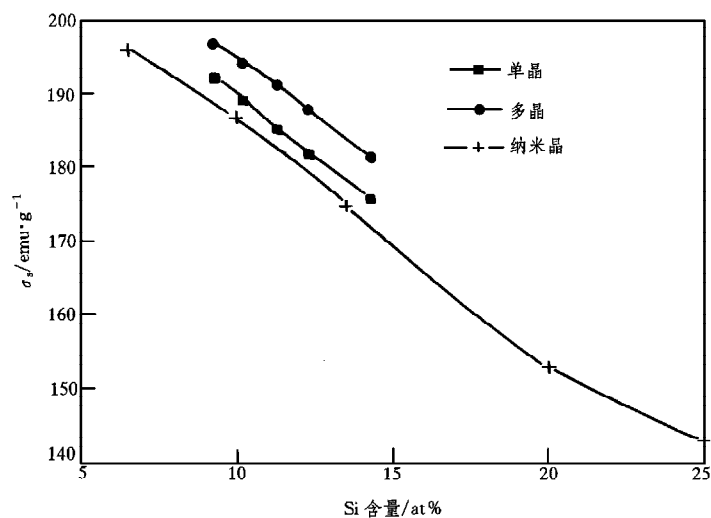


图 5 单晶、多晶和我们的 Fe-Si 合金饱和磁化强度对 Si 含量的依赖关系

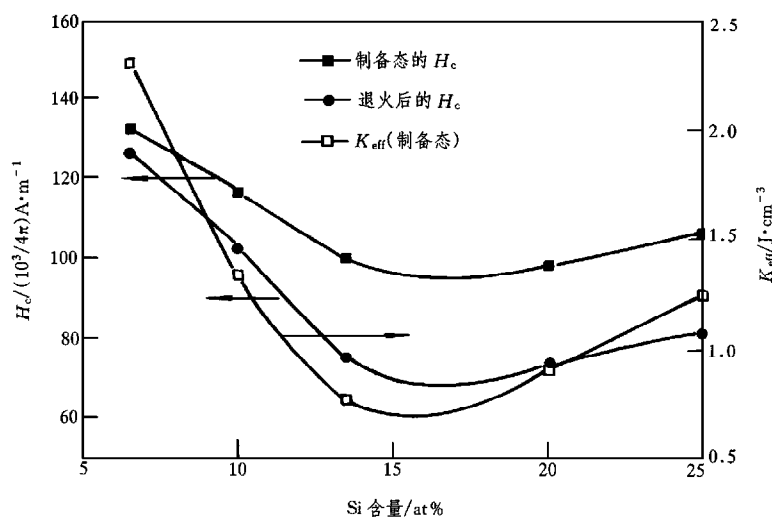
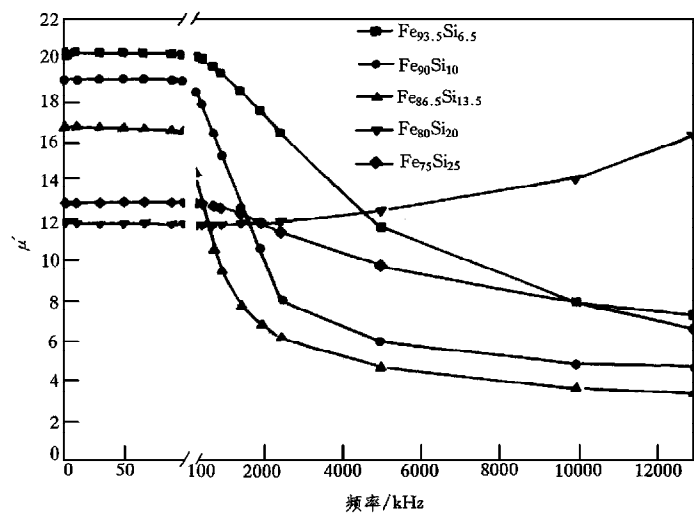
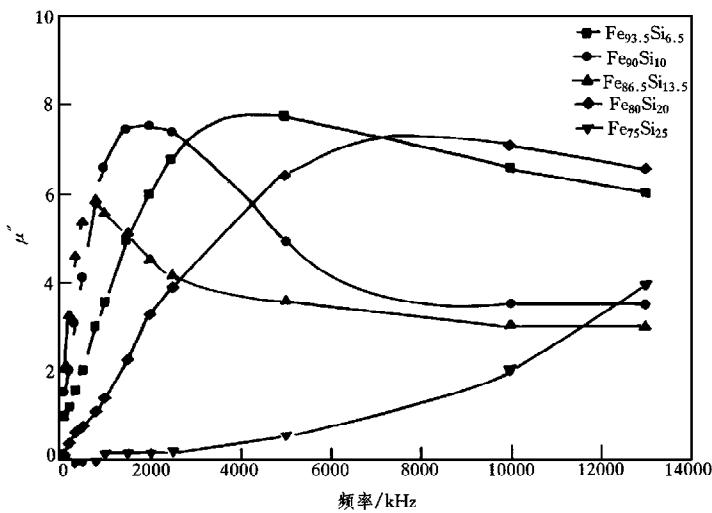


图 6 Fe-Si 合金制备态的矫顽力、有效磁各向异性及退火态的矫顽力对 Si 含量的依赖关系

量级. 根据铁氧体的结果, 畴转共振频率一般比畴移共振频率大两个数量级, 因此可认为, 在所得 Fe-Si 合金中存在畴壁, 在它们的磁化过程中, 畴壁位移占主导地位.



(a)实部 $\mu'(f)$



(b)虚部 $\mu''(f)$

图 7 Fe-Si 合金的磁谱

表 2 计算和实验得到的共振频率 f_r 和 f_r'

样 品	$\text{Fe}_{93.5}\text{Si}_{6.5}$	$\text{Fe}_{90}\text{Si}_{10}$	$\text{Fe}_{86.5}\text{Si}_{13.5}$	$\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$
计算值 $f_r/10^9\text{Hz}$	1.2	1.04	0.77	0.44
实验值 $f_r'/10^7\text{Hz}$	0.52	0.21	0.12	~1.3

总之,我们用机械合金化方法制备了不同成分的 Fe-Si 合金,其晶粒具有 $\alpha\text{-Fe}$ 结构,粒径为十几到几十纳米,且晶格存在严重畸变.它们的饱和磁化强度与 Si 含量近似成线

性关系,只是稍小于相应的单晶和多晶 Fe-Si 合金,而其矫顽力和有效各向异性常数却远大于相应的单晶和多晶 Fe-Si 合金.它们的磁谱除 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 外都是弛豫型的,其磁导率的大小与相应的铁氧体复合材料差不多,而且在它们的磁化过程中,畴壁位移占主导地位.对 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 样品,在所测的频率范围内($f=0\text{--}13\text{MHz/s}$),未发现 μ' 下降的现象,其 μ'' 的峰值相应于更高频率.此类材料有可能应用于高频频段.

本工作得到 Grant 85-6 NMS, Grant NSFC 的支持,谨此致谢.

- [1] W.E.Rudder, *Proc. Inst. Radio Eng.*, **30**(1942),437.
- [2] K.I.Arai, K.Ishiyama, *J. Magn. Magn. Mater.*, **133**(1994),233.
- [3] H.Honma, Y.Ushigami and Y.Suga, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991),6259.
- [4] T.Yamaguchi, K.Narita, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-13**(1977),1621.
- [5] K.I.Arai *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **57**(1985),460.
- [6] W.L.Johnson, *Prog. Mater. Sci.*, **30**(1986),81.
- [7] H.J.Fecht, E.Hellstern, Z.Fu, *Metallurgical Transactions*, **21A**(1990),2333.
- [8] H.J.Fecht, E.Hellstern, Z.Fu, *Adv. Powder. Metall.*, **1**(1989),11.
- [9] A.Guinier, *X-Ray Diffraction* (Freeman, San Francisco, CA, 1963),p.124.
- [10] J.Friedel, *Dislocations* (Pergamon, Oxford, United Kingdom, 1964),p.418.
- [11] R.M.Bozorth, *Ferromagnetism* (D.V.Nostrand Company, Canada, 1951),p.77.
- [12] R.M.Bozorth, *Ferromagnetism* (D.V.Nostrand Company, Canada, 1951),p.80.
- [13] T.Nakamura *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **138**(1994),319.
- [14] C.A.Grimes, D.M.Grimes, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991),6186.
- [15] D.Polder, J.Smit, *Rev. Mod. Phys.*, **25**(1953),89.
- [16] G.Rado, *Rev. Mod. Phys.*, **25**(1953),81.
- [17] 廖绍彬,铁磁学(科学出版社,北京,1992),第 73 页.

MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF Fe-Si ALLOYS PREPARED BY MECHANICAL ALLOYING

ZHOU TIE-JUN WANG DUN-HUI ZHANG JIAN-RONG DOU YOU-WEI

(*Department of Physics and State Key Laboratory of Solid State Microstructure,
Nanjing University, Nanjing 210093*)

WANG JIN-HUI CHEN YUN-HONG

(*Department of Physics, Teachers College, Yangzhou University, Yangzhou 225002*)

(Received 6 December 1996; revised manuscript received 15 May 1997)

ABSTRACT

Some Fe-Si alloys have been prepared using the mechanical alloying method. The structure of the obtained Fe-Si alloys is the same as that of the bcc α -Fe. The final powders mainly consist of some particles with a grain size from a few hundreds of nanometers to several microns, while these particles are composed of some subgrains with a microcrystalline size of about 15—20 nanometers. Their magnetic properties have also been investigated. The values of their specific saturation magnetization (σ_s) are slightly less than those of the corresponding single-crystalline and polycrystalline Fe-Si alloys, while the values of their coercive force (H_c) are much higher than those of corresponding Fe-Si alloys in bulk. Their magnetic spectra are all relaxation-type except for Fe₇₅Si₂₅, and the values of their μ' and μ'' are comparable with those of the ferrite composite materials and, in their magnetizing process, the domain wall displacements are predominant.

PACC: 7550B; 6146