

研究简报

非晶态合金 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ 在退火过程中 磁各向异性和晶化的穆斯堡尔研究

徐祖雄 马如璋

(北京钢铁学院)

1987 年 4 月 10 日收到

用穆斯堡尔谱和 X 射线衍射方法,研究了急冷非晶态合金薄带 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ 在空气中退火时磁各向异性的变化,及其与表面结晶和整体结晶的相关性.实验表明,在空气中退火时,磁各向异性的反常变化亦与表面结晶向体结晶的发展密切相关.

一、引 言

许多铁磁性非晶合金薄带在低于结晶温度的退火过程中,垂直磁各向异性有反常的增大行为^[1-7].薄带表面层对体内的压应力是这种反常增大的原因.然而,究竟是表面氧化层^[1,2]还是表面晶化层^[3-6]的作用,尚有争议.

本工作试图对 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ 合金带在氧化性气氛(空气)中退火时,磁各向异性的变化规律、晶化以及两者之间的相关性进行更深入的研究.实验结果有助于解决文献中的分歧.

二、实验结果

1. 试样制备

$\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ 非晶薄带宽约 16mm,厚约 20 μm ,由单辊急冷法制备.样品在静止空气中退火保温 1h,退火温度 T_a 分别为 245, 300, 358, 400, 420, 440 和 450 $^{\circ}\text{C}$.处理时样品平放在平板玻璃上,以免受纵向应力的作用.热处理后的样品表面均有一层桔黄或桔红色的氧化膜,若按一次消光计算^[8],估计膜厚在 500 $\text{\AA}$ 左右.

2. 穆斯堡尔谱

对制备态和退火态样品分别测量了室温透射穆斯堡尔谱(见图 1),测量时 γ 射线垂直于非晶薄带平面.各谱线均采用改进的 Hesse^[9] 法进行拟合.图 2 绘出了各谱的角度因子 A (第 2, 5 峰面积与第 3, 4 峰面积之比)与退火温度 T_a 的关系.450 $^{\circ}\text{C}$ 退火样品里部分晶化后的晶态组分的穆斯堡尔谱参数列于表 1.

对制备态和 420 $^{\circ}\text{C}$ 退火态样品还测量了若干不同几何布置的谱.设样品带长轴为

x , 短轴为 y , 带平面法线为 z . 设入射 γ 射线在样品坐标系 xyz 中的球极坐标角为 θ 和 φ (见图 3). 通过转动样品的方法可以得到不同 θ 和 φ 的几何布置. 表 2 列出了不同

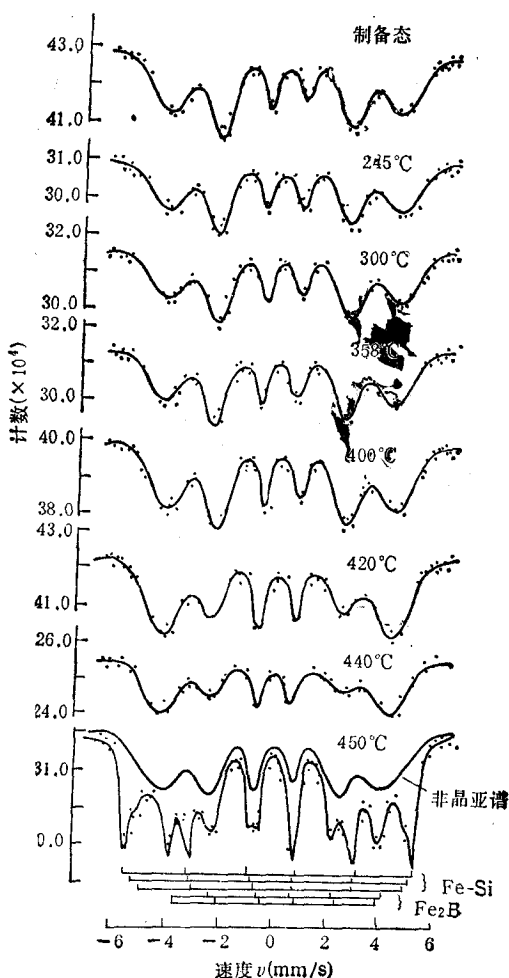


图 1 制备态和退火态 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ 的穆斯堡尔谱

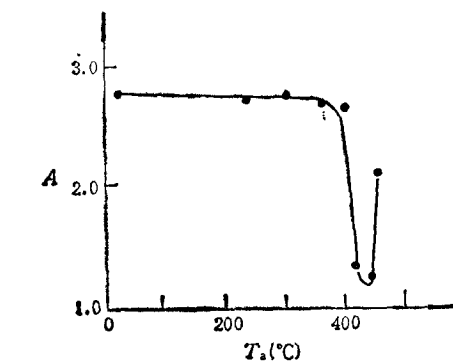


图 2 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ 的谱角度因子 A 与退火温度 T_a 的关系 (γ 射线垂直于样品带平面)

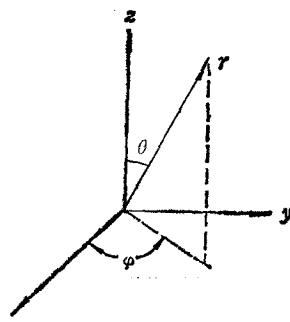


图 3 测量穆斯堡尔谱时转动样品的几何布置示意图

表 1 450°C 退火的 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ 样品里晶化相的穆斯堡尔谱

晶态相	$\bar{H}_{\text{hf}}$ (kOe)	IS (mm/s)	ΔEQ (mm/s)	相对强度 (%)
Fe-Si	334.2	0.035	-0.037	20.3(61.3/63.2)
	322.5	0.051	-0.015	5.2(15.7/15.8)
	308.0	0.079	0.000	7.6(23.0/21.0)
Fe_2B	241.0	0.142	0.178	6.7
	234.0	0.175	-0.067	6.6

注 1) 强度栏里, 括号内的分子数值为 Fe-Si 相三套亚谱实测的归一化强度, 分母数值为理论计算的组态几率值。

2) 同质异能移位是相对于金属铁箔的。

几何布置下测量的穆斯堡尔谱的角度因子 A .

3. X 射线衍射图

分别对制备态和退火态样品的自由表面侧和接触轧辊表面侧测定了 X 射线衍射图 (见图 4 和 5)。测量时采用 $\text{CuK}\alpha$ X 射线和石墨晶体单色器。

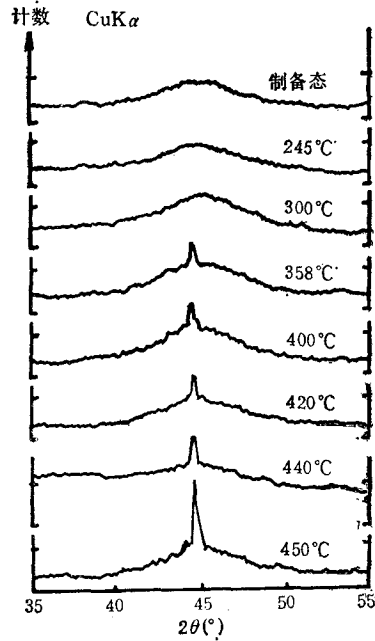


图 4 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ 非晶薄带自由面的 X 射线衍射图

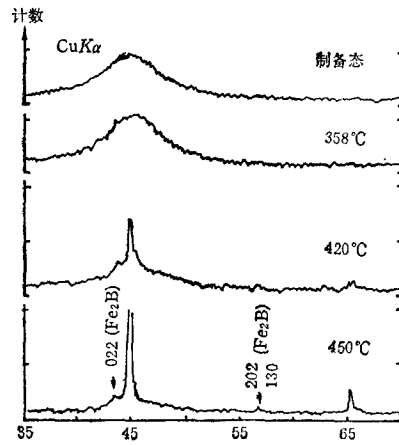


图 5 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ 非晶薄带接触轧辊面的 X 射线衍射图

表 2 不同几何布置的穆斯堡尔谱角度因子 A

样 品	$\theta = 0^\circ$ $\varphi = 0^\circ$	$\theta = 45^\circ$ $\varphi = 180^\circ$	$\theta = 45^\circ$ $\varphi = -90^\circ$	$\theta = 45^\circ$ $\varphi = 90^\circ$	$\theta = 45^\circ$ $\varphi = 135^\circ$
制备态	2.75	2.09	2.30	2.27	2.14
420°C 退火态	1.32	2.09	—	—	—

三、分 析

1. $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ 非晶合金的体结晶

具有体视效应的透射穆斯堡尔谱 (见图 1) 表明, 440°C 及以下温度退火样品均呈现非晶态合金所特有的展宽六指谱, 观察不到晶态相尖峰的贡献。因此, 这些样品从整体上来说没有发生晶化或晶化相分数小得可以忽略。

尽管示差热分析测得结晶温度 $T_{cr} = 482^\circ\text{C}$ (扫描速度为 $4^\circ\text{C}/\text{min}$), 但 450°C 退火样品中已析出大量 Fe-Si 合金和 Fe_2B 相 (见图 1, 4, 5 和表 1), 没有 Fe_3B 相。这与若干穆斯堡尔研究^[3-5, 11]是一致的。扫描电子显微镜对脆性折断断口的观察发现, 在非晶基

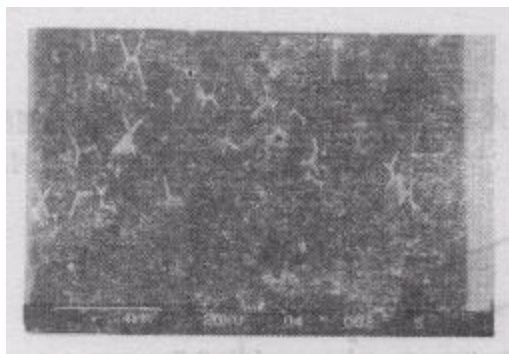


图6 450℃退火样品断口的扫描电子显微镜照片

体上分布着大量十字形枝状晶体(见图6)。由表1数据可以确定 Fe-Si 合金的含 Si 量为 4at% 左右,与文献[5]的结果相近。由此可以计算出残留的非晶相成分为 $\text{Fe}_{78.1}\text{B}_{14.4}\text{Si}_{4.2}\text{C}_{3.3}$ 。

2. $\text{Fe}_{91}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ 非晶带的表面结晶

由于铁基非晶合金对 CuK_α 射线的强烈吸收,其衍射谱主要反映了 $1\mu\text{m}$ 厚表面层的相结构信息^[12]。

图4和图5进一步证实了制备态, 245℃ 和 300℃ 退火态样品均未发生晶化相的析出。但与穆斯堡尔结果不同, 358—440℃ 退火样品自由表面侧的 X 射线衍射图中有明显的 bcc 结构 Fe-Si 合金锐峰迭加在非晶相的漫散峰上。因此,透射穆斯堡尔谱和表面 X 射线衍射谱的对比表明, 358—440℃ 退火样品在自由表面首先发生了部分表面晶化。本实验中退火样品的表面晶化有两个特点: 1) 开始发生表面晶化的温度低于文献报道的 390℃^[13]; 2) 自由表面更易于发生表面晶化,这与大多数研究中接触轧辊表面更易于发生表面晶化的结果^[3,4,13]相反,但与文献[12]相一致。作者认为,在氧化性气氛中退火时表面合金层由于类金属元素更易于被氧化而变得更不稳定。这可能是本实验样品更易于表面晶化的原因,而非晶带两侧表面氧化状况的不同是两侧表面晶化能力存在差异的原因。

3. 退火处理对磁各向异性的影响

1) 退火过程中垂直磁各向异性的变化

γ 射线沿非晶带法线入射时测量的谱角度因子 A 反映了磁矩在法线 z 轴上的取向择优度或迷宫畴的多少^[10]。

由图2可知,随退火温度升高,从 358℃ 开始 A 缓慢下降;体结晶发生前的 420—440℃ 退火样品的 A 急剧下降到 1.21—1.31,样品中约有 50% 的迷宫畴。然而,发生了部分体结晶的 450℃ 退火样品的 A 重又上升到 2.0 左右,这表明样品中的磁矩取向趋于随机混乱分布。上述实验规律表明,在氧化性气氛里退火时,非晶薄带的垂直磁各向异性变化并非像文献[1,2]所报道的那样简单。本实验的退火样品表面尽管均有很薄的氧化膜存在,但随退火温度上升,膜的色彩仅稍有加重,特别是在 420—450℃ 退火时氧化膜并没有发生急剧变化。因此,上述这种垂直磁各向异性的反常变化,既不能用应力或结构的弛

豫(如文献[7]),也难于用氧化膜对体内的压应力(如文献[1,2])来解释。

对照前面对身体结晶和表面结晶的分析可知,本实验样品里垂直磁各向异性的变化与表面结晶向体结晶的发展密切相关,而且,这种相关性与保护性气氛下退火的结果^[3-7]亦十分相似。因此,作者认为,本实验样品里垂直磁各向异性的反常变化亦是表面结晶层对体内的压应力造成的结果,而不是氧化膜形成的直接后果。

2) 退火过程中带面内磁各向异性的变化

按文献[10]的方法,由表2数据计算的磁织构参数列于表3。表3中三个主轴参数 P_x , P_y 和 P_z 的数值表明,制备态样品里磁矩取向择优分布在带平面内的长轴 x 方向,只有少量迷宫畴(占18.4%左右)。420℃退火态样品,不仅其垂直磁各向异性大大增加,而且,在带平面内的磁矩取向择优性也发生了变化。这种变化表明,表面晶化层对体内的压应力在长轴 x 方向上大于在短轴 y 方向上。

表3 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ 非晶薄带的磁织构参数

样 品	P_x	P_y	P_z	$2\eta_x$	$2\eta_y$	$2\eta_z$
制备态	0.45	0.36	0.18	0.53×10^{-2}	-0.85×10^{-2}	-0.73×10^{-2}
420℃ 退火态	0.12	0.37	0.50	—	—	—

四、结 论

1. $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ 非晶合金薄带在氧化性气氛中退火时,表面结晶亦优先于体结晶,其特点在于:更易于在较低温度退火时发生和自由表面更易于首先发生表面结晶。

2. 在氧化性气氛中退火样品的垂直磁各向异性和面内磁各向异性的反常变化,亦是表面晶化层对体内的压应力造成的后果,而不是表面氧化层的直接影响结果。

- [1] R. Gemperle *et al.*, *Phys. Stat. Sol. A*, **60**(1980), 265.
- [2] U. Gonser, M. Ackermann and H.-G. Wagner, *J. Magn. Magn. Mater.*, **31—34**(1983), 1605.
- [3] H. N. Ok and A. H. Morrish, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 2257.
- [4] H. N. Ok and A. H. Morrish, *J. Phys. F.*, **11**(1981), 1495.
- [5] R. E. Vandenberghe and D. Gruffyoy, *J. Magn. Magn. Mater.*, **36**(1983), 259.
- [6] P. J. Schurer, A. H. Morrish and M. J. Stavn, *Phys. Stat. Sol. A*, **64**(1981), 343.
- [7] 晁月盛、杨心一、韩君石、史庆满,金属学报, **22**(1986), B184.
- [8] A. C. 盖伊, J. J. 赫伦(美)著,物理冶金学原理,机械工业出版社,北京.
- [9] 徐祖雄、马如璋、李士,科学通报, **30**(1985), 710.
- [10] 徐祖雄、马如璋、平爵云,中国科学(A辑), (1)(1985), 44.
徐祖雄、马如璋、平爵云,仪器仪表学报, **4**(1983), 343.
- [11] H. N. Ok and A. H. Morrish, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 3471.
- [12] A. S. Schaafsma, H. Snijders, F. van der Woude, J. W. Drijver and S. Radelaar, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 4423.
- [13] J. C. Swartz, R. Kossowsku, J. J. Haugh and R. F. Krause, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 3324.

MÖSSBAUER STUDY ON CHANGES OF THE MAGNETIC ANISOTROPY AND THE CRYSTALLIZATION IN ANNEALED AMORPHOUS ALLOY $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$

XU ZU-XIONG MA RU-ZHANG

(*Beijing University of Iron and Steel Technology*)

ABSTRACT

Changes of the magnetic anisotropy and its correlation with both surface and bulk crystallizations are studied with Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction for amorphous alloy $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ annealed in the air. It is shown that abnormal changes of the magnetic anisotropy as annealing in the air is correlated with the development of surface crystallization into bulk process.