

## 氢对几种非晶态合金磁性的影响\*

何开元 陈文志<sup>1)</sup>

东北工学院材料科学系, 沈阳, 110006

桂蓉丽

钢铁研究总院, 北京, 100081

1990年1月31日收到

本文研究了电解充氢对3种不同成分的非晶态合金磁性的影响。实验结果表明, 充氢后试样变得很脆, 软磁特性显著变劣, 但饱和磁化强度  $\sigma_s$  和平均超精细场  $\bar{H}_i$  显著提高。将试样在室温下放置, 随着氢气的外逸, 磁性、韧性以及  $\bar{H}_i$  可得到逐步恢复。

PACC: 7550K; 8140R; 7580

### 一、引言

氢对非晶态合金的影响是一个很值得进行研究的课题。近年来这方面的工作主要集中在两方面: 一方面是关于研究氢在合金中的溶解度问题以发展贮氢材料<sup>[1,2]</sup>; 另一方面是研究氢脆问题<sup>[3,4]</sup>。关于氢对合金磁性影响的工作则很少。Coey<sup>[5]</sup> 和 Berry<sup>[6]</sup> 等人曾对非晶态合金  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  和  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$  在充氢前后的磁滞回线进行了定性的观测, 发现充氢后的磁性变硬, 但未进行深入的工作。

由于非晶态软磁合金已获得工业应用, 系统研究这些合金在充氢后磁性的变化, 不仅具有直接的实用价值, 而且通过这些变化也可对非晶态合金内部结构有进一步的了解。本文取铁基、钴基及铁镍基3种软磁合金, 系统研究电解充氢对其磁性参数的影响。

### 二、实验方法

试样为熔体急冷单辊法制取的非晶态合金薄带, 厚为  $20\mu\text{m}$ , 其化学成分和制备态合金的磁性见表1。

用电解法阴极充氢, 电解液为  $1\text{NH}_2\text{SO}_4$  加入少量  $\text{CS}_2$  作催化剂。电解制度, 对 Fe-Si-B-C 为  $i = 2\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $t = 1\text{h}$ ; 对 Fe-Ni-Mo-Si-B 和 Co-Fe-Cr-Si-B 为  $i = 2\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $t = 2\text{h}$ 。用集气法和称重法测量试样中含氢量的变化。测量结果表明, 在室

\* 国家自然科学基金及冶金工业部资助的课题。

1) 现在钢铁研究总院, 北京, 100081。

温下电解充氢时, 试样中的氢含量开始增加很快, 然后逐渐变慢。充氢 1h, 试样中的氢含量约达到饱和值的 80%。

试样在充氢前后的静态磁性, 最大磁导率  $\mu_m$  和矫顽力  $H_c$  是用软磁材料测量仪测定的; 用三电压法测量试样充氢前后在频率为 4kHz, 磁感为 1T(10<sup>4</sup>Gs) 时的损耗  $P_{4/10}$ ; 用振动样品磁强计和自动磁转矩仪测量试样在室温下的饱和磁化强度值及其随时间的相对变化。磁致伸缩系数  $\lambda_s$  是用小角磁化矢量转动 (SAMR) 法测量的。

### 三、实验结果与分析

实验表明, 氢充入所试验的非晶态合金中处于极不稳定的状态, 充氢后的试样在室温放置时, 氢会逐渐逸出, 在最初 1—2h 内逸出很快, 然后逐渐变慢, 如图 1 和图 2 所示。图 3 表明充氢后的非晶态合金的最大磁导率  $\mu_m$  和矫顽力  $H_c$  随时间的变化。与图 1、图 2 比照可见, 充氢使  $\mu_m$  明显下降,  $H_c$  显著上升, 试样在充氢后放置过程中, 随着氢气的逸出,  $\mu_m$  和  $H_c$  值慢慢得到恢复, 但经过相当长的时间后, 其性能只能恢复到充氢前的 (80—90%), 如图 3 所示。因此充氢对合金磁性能造成了长期影响。

在表 1 中列出 3 种非晶态合金充氢前后磁性的变化。表 1 中所列充氢后的磁性不是在充氢后立即测定的, 而是在充氢后 1h 在室温下测定的。

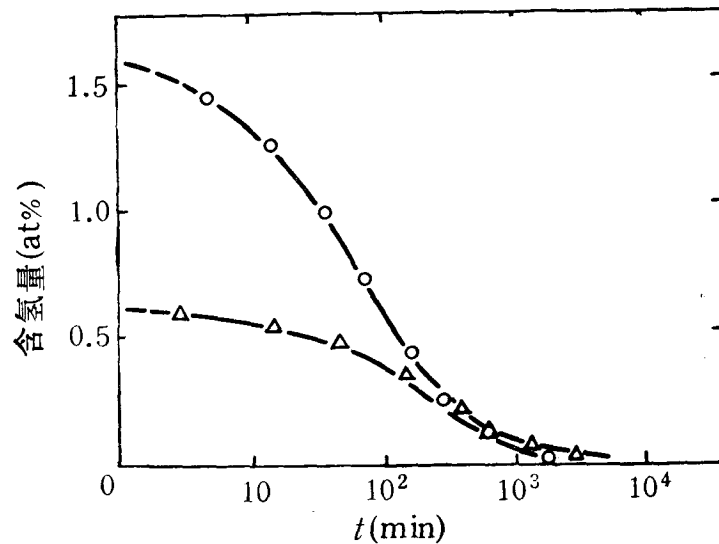


图 1 充氢后的  $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{11.2}\text{C}_2$  (O) 和  $\text{Fe}_{38}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_2\text{Si}_8\text{B}_{14}$  (Δ) 非晶态试样中含氢量随时间  $t$  的衰减

由表 1 可见, 氢对这 3 种非晶态合金的软磁性能有很大影响。如果在充氢后立即测定磁性, 将会看到氢对非晶态合金软磁特性恶化的作用更加明显。因为充氢后合金变得很脆, 易于折断, 故推测氢对软磁特性不利的影晌是与内应力的增大有关。为了进一步探明原因, 测定了 Co-Fe-Cr-Si-B 非晶态合金在充氢后的磁致伸缩  $\lambda_s$  随时间的变化, 如图 4 所示。由图 4 可见, 充氢后非晶态合金的磁致伸缩明显增大。因此可以证实氢引起磁导

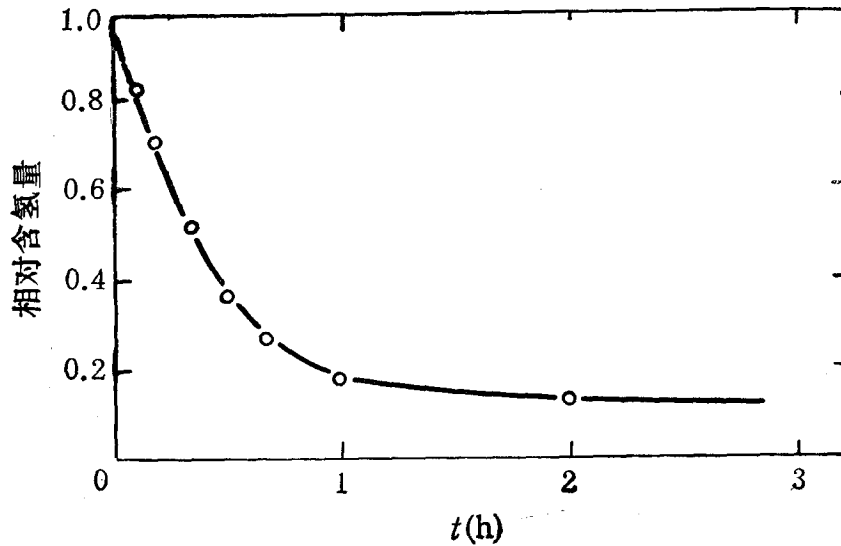


图2 充氢后的  $\text{Co}_{64.5}\text{Fe}_{3.75}\text{Cr}_{6.75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  非晶态试样中含氢量随时间  $t$  的衰减

表1 充氢前后合金的磁性

合金	状态	$\mu_m$ ( $\times 10^4$ )	$H_c$ (A/m)	$P_{4/10}$ (W/kg)	$\sigma_s$ (Am <sup>2</sup> /kg)	$\Delta\sigma_s$ (%)	$T_c$ (K)
$\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{11.2}\text{C}_2$	制备态	1.55	23.9	77.5	154	24	629
	充氢后1h	—	—	—	191		
$\text{Fe}_{38}\text{Ni}_{38}\text{M}_2\text{Si}_8\text{B}_{14}$	制备态	1.0	14.3	84.7	74.7	16.2	537
	充氢后1h	0.6	23.1	92.1	86.8		
$\text{Co}_{64.5}\text{Fe}_{3.75}\text{Cr}_{6.75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	制备态	3.1	2.94	40.3	49.0	13.9	513
	充氢后1h	1.9	6.37	42.7	55.8		

率下降,矫顽力升高的原因是由于增强了内应力与磁致伸缩的耦合,从而增加了畴壁位移的阻力所致。

表1所列数据表明,充氢后非晶态合金的饱和磁化强度显著升高,这是一个十分有意义的结果。在一般情况下,在非晶态合金中加入非铁磁元素会降低其饱和磁化强度,但此处氢的加入产生了相反的效果。为了进一步证实磁化强度的增加以及观察充氢引起的结构变化,曾测定了  $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{11.2}\text{C}_2$  非晶态合金的穆斯堡尔谱<sup>[7]</sup>。结果表明,充氢后合金的平均超精细场  $\bar{H}_{hf}$  明显增大。对于制备态试样,  $\bar{H}_{hf} = 20.041\text{MA/m}(251.77\text{KOe})$ ; 充氢后在室温下放置 10h,  $\bar{H}_{hf} = 20.628\text{MA/m}(259.15\text{KOe})$ ; 放置 110h,  $\bar{H}_{hf} = 20.163\text{MA/m}(253.31\text{KOe})$ 。此结果表明,充氢使试样中的超精细场明显增大,在室温下放置过程中,由于氢的逐步逸出,  $\bar{H}_{hf}$  逐渐减小,直至 110h 以后,仍未完全恢复。此结果与前面  $\sigma_s$  的测量结果一致,都说明氢渗入后使合金中铁原子间的磁相互作用增强。

为了对充氢后试样的饱和磁化强度的衰减过程进行连续观察,用  $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{11.2}\text{C}_2$  试样制成一小长条试样,在电解充氢后立即放在磁转矩仪的试样夹中,使试样的长轴与磁场方向成  $45^\circ$  角,场强为  $0.398\text{MA/m}(5\text{KOe})$ , 测定在室温下试样所受的力矩随时间的变

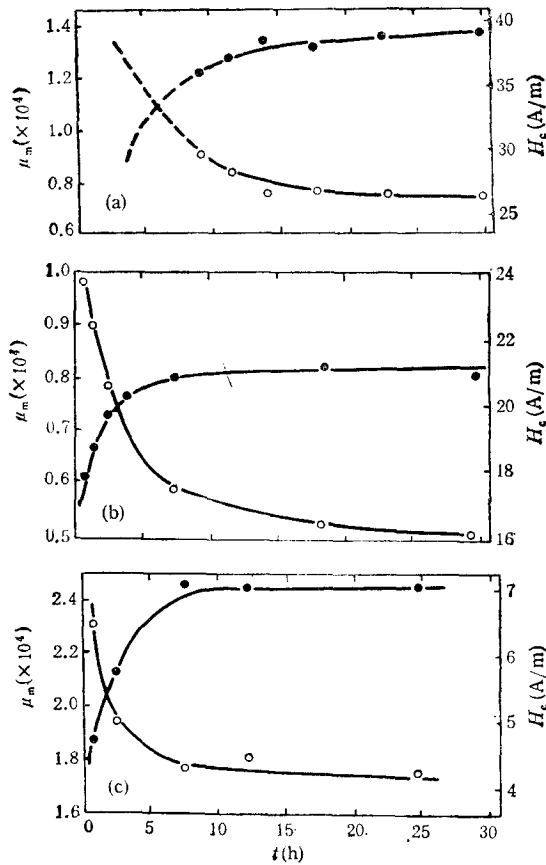


图3 充氢后非晶态合金的  $\mu_m$  (●) 和  $H_c$  (○) 值随室温下放置时间  $t$  的变化  
 (a) 为  $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{11.2}\text{C}_2$ ; (b) 为  $\text{Fe}_{38}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_2\text{Si}_8\text{B}_{14}$ ; (c) 为  $(\text{Co}_{88}\text{Fe}_5\text{Cr}_9)_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$

化, 结果如图 5 所示. 图 5 中  $L_t$ ,  $L_\infty$  和  $L_0$  分别表示在  $t$  时刻及  $t = 0$  和  $t = \infty$  时的转矩值. 因为试样为长条形, 磁转矩来源于形状各向异性, 故  $L_t$ ,  $L_\infty$  和  $L_0$  都应与其相应的  $\sigma_t^2$  成正比. 因此约化的转矩值为

$$L_r = \frac{L_t - L_\infty}{L_0 - L_\infty} = \frac{\sigma_t^2 - \sigma_\infty^2}{\sigma_0^2 - \sigma_\infty^2}, \quad (1)$$

式中  $\sigma_t$ ,  $\sigma_\infty$  和  $\sigma_0$  分别表示在  $t = t, \infty$  和  $0$  时的饱和比磁化强度. 因此图 5 所示  $L_r$  随时间的连续衰减过程, 表示充氢后试样的  $\sigma_t^2$  的相对衰减过程. 本实验表明, 充氢后试样有最高的  $\sigma_t$  值, 此后随时间增长而连续逐渐减小.

虽然图 5 所表示的是  $\sigma_t^2$  的相对值随时间的变化, 但可以依据(1)式和图 4 求出充氢后  $t = 0$  时的  $\sigma_0$  以及  $\sigma_t$  的绝对值随时间的变化.

设在  $t = \infty$  时,  $\sigma_t$  的值等于制备态时的值, 即令  $\sigma_\infty = 154 \text{ Am}^2/\text{kg}$ . 已知当  $t = 1\text{h}$  时,  $L_r = 0.575$ ,  $\sigma_t = 191 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , 代入(1)式可得充氢后  $t = 0$  时在室温下的质量磁化强度为

$$\sigma_0 = \sqrt{(\sigma_t^2 - \sigma_\infty^2)/L_r + \sigma_\infty^2} = 214 \text{ Am}^2/\text{kg}. \quad (2)$$

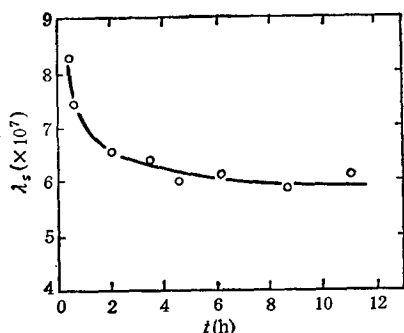


图4 充氢后的  $\text{Co}_{64.5}\text{Fe}_{3.75}\text{Cr}_{6.75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  非晶态合金的磁致伸缩  $\lambda_s$  随时间  $t$  的衰减过程

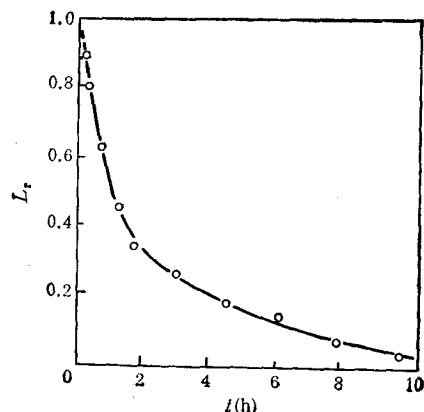


图5 充氢后非晶态条形试样的磁转矩的相对值  $L_r$  随时间  $t$  的变化  
 $L_t, L_\infty$  和  $L_0$  分别表示在  $t = t, \infty$  和 0 时的转矩值

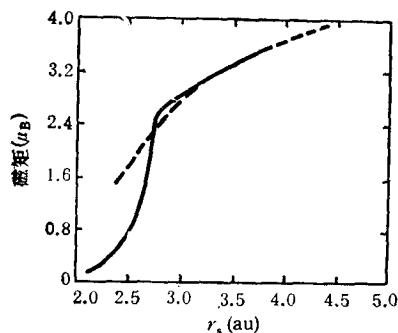


图 6

已知  $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{11.2}\text{C}_2$  非晶态合金充氢前的磁化强度为  $154 \text{Am}^2/\text{kg}$ , 故充氢后  $t = 0$  时试样的磁化强度可比原来增加  $(214 - 154)/154 = 39\%$ 。这一增加幅度是相当大的, 因此是一很值得重视的实验结果。

用同样的方法可以求得充氢后  $t = 0$  时的平均超精细场值  $\bar{H}_{\text{hf}}$ 。因为  $\bar{H}_{\text{hf}}$  是与  $\sigma_s$  近似成正比的, 可写成

$$\bar{H}_{\text{hf}}(t) = c\sigma_s(t),$$

代入(2)式可得

$$\bar{H}_{\text{hf}}(0) = \left( \frac{\bar{H}_{\text{hf}}^2(t) - \bar{H}_{\text{hf}}^2(\infty)}{L_r(t)} + \bar{H}_{\text{hf}}^2(\infty) \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

以  $t = 10\text{h}$  的  $L_r \approx 0.03$  (见图5),  $\bar{H}_{\text{hf}} = 20.628 \text{MA/m}$  代入(3)式, 并取制备态试样的  $\bar{H}_{\text{hf}}$  值  $20.041 \text{MA/m}$  代  $\bar{H}_{\text{hf}}(\infty)$ , 求得

$$\bar{H}_{\text{hf}}(0) \approx 32 \text{MA/m} (400 \text{kOe}).$$

可见, 在充氢后  $t = 0$  时平均超精细场甚高。由于在  $t = 10\text{h}$  的  $L_r$  的测量精度较低, 故求得的  $\bar{H}_{\text{hf}}(0)$  值的精度也不高, 如将这一因素考虑在内, 可以认为充氢使  $\bar{H}_{\text{hf}}$  和  $\sigma_s$  增

大的百分数基本上是一致的。

充氢使上述几种非晶态合金的饱和磁化强度明显增高,这是很有意义的。在此类非晶态合金(金属-类金属型)中,这一现象,尚未发现其他作者报道。在文献[8,9,13]中曾报道 Fe-Zr 和 Fe-Y 非晶态合金(金属-金属型)在充氢后出现磁性增强的现象。类似的现象在晶态合金中也有所报道。例如在  $R_2Fe_{14}B$  稀土化合物中曾发现吸氢后,其点阵常数增大,居里温度提高, $\sigma_s$ 也有所增加<sup>[10]</sup>。充氢何以能提高非晶态合金的 $\sigma_s$ 值,我们认为这是由于增大原子间距所引起。因为关于充氢可以使很多晶态及非晶态合金的体积增加一事已有很多实验肯定<sup>[11,12]</sup>。对本文中的试样而言应不例外。对本实验中的  $Fe_{83.3}Si_{3.5}B_{11.2}C_2$  非晶态合金而言, $\sigma_s$ 值因充氢而增大,可认为主要是由于 Fe-Fe 原子间距增大所致。Bagayoko 等人<sup>[13]</sup>将局域密度近似用到密度函数的理论中计算了铁的能带结构,以及铁原子的磁矩与点阵常数的关系,结果如图 6 所示。此图表明,在所示的  $r_s$  范围内,铁的磁矩是随  $r_s$  增大而增大的,若将此理论用于铁基非晶态合金,可以说明为何充氢后的试样有较大的饱和磁化强度。

#### 四、结 论

对  $Fe_{83.3}Si_{3.5}B_{11.2}C_2$ ,  $Fe_{38}Ni_{38}Mo_2Si_8B_{14}$  和  $(Co_{86}Fe_5Cr_9)_{75}Si_{10}B_{15}$  三种非晶态合金的系统实验,得到如下结论:

1. 电解充氢可使上列 3 种非晶态合金的软磁特性明显变劣,并且变得很脆。将充氢后的试样在大气中室温下放置,合金中的氢会逐渐外逸,磁性和韧性也随之逐渐恢复,但不能完全恢复到原来的值。

2. 对于制备态的非晶态合金,充氢后的最大磁导率比充氢前约下降 40%,矫顽力约增加一倍。这种软磁特性的变化主要是由于磁致伸缩及内应力增大引起。

3. 充氢可使非晶态合金在室温下的饱和磁化强度明显增大。对于 Fe-Si-B-C 非晶态合金,最高可达到  $\sigma_s = 214 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ,比充氢前约增大 40%。充氢使合金的磁化强度增高与我们测定的超精细场的增高一致,其原因与 Fe-Fe 原子间距增大有关。

钢铁研究总院张传历,刘壬宝同志为本工作提供有益的建议和资料,特此致谢。

- [1] A. J. Maeland, In *Rapidly Quenched Metals*, S. Steeb, H. Warliment(eds.), North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, (1985), p. 1507.
- [2] K. Aoki, T. Yamamoto, K. Fukamichi and T. Masumoto, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univer.*, **33**(1986), 163.
- [3] H. S. Tong and J. E. Macur, *Corrosion*, **38**(1982), 464.
- [4] H. W. Schroder and U. Koster, *J. Non-Cry. Solids*, **56**(1983), 213.
- [5] J. M. D. Coey, D. Gignour, A. Lienard and J. P. Rebouillat, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 7804.
- [6] B. S. Berry and W. C. Pritchett, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 1865.
- [7] Gui Rong-li(桂蓉丽), Chen Wen-zhi(陈文志) and He Kai-yuan(何开元), *IEEE Trans., Mag-24*(1988), 5509.
- [8] Yu Boliang, D. H. Ryan, J. M. D. Coey, Z. Altounian, J. O. Strom-Olsen and F. Razavi, *J. Phys. F*, **13**(1983), L217.

- [9] J. M. D. Coey, D. H. Ryan and Yu Boliang, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 1800.  
[10] K. H. J. Bushow, *Mater. Sci. Rep.*, **1**(1986), 46.  
[11] D. Bagayoko and J. Callaway, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 5419.  
[12] D. G. Westlake, *J. Less Comm. Met.*, **90**(1983), 251.  
[13] 王震西、龚伟、凌启芬、赵中仁、郑德娟、冯敏英、J. P. Rebouillat, 第三届全国非晶态材料和物理学术讨论会文摘, (1982), 210页.

## INFLUENCE OF HYDROGEN ON MAGNETIC PROPERTIES OF SOFT MAGNETIC AMORPHOUS ALLOYS

HE KAI-YUAN CHEN WEN-ZHI

*Department of Materials Science, Northeast University of Technology, Shenyang, 110006*

GUI RONG-LI

*Central Iron and Steel Research Institute, Beijing, 100081*

(Received 31 January 1990)

### ABSTRACT

The influence of electrolytic hydrogenation on the magnetic properties of three kinds of soft magnetic amorphous alloys with different composition has been investigated. The experimental results showed that, after hydrogenation, the samples became very brittle and the soft magnetic properties of these alloys were seriously damaged, but the saturation magnetization and the average hyperfine field  $\bar{H}_{hf}$  increased remarkably. The experiments also showed that the hydrogen escaped gradually from the samples when they were left in air at room temperature and the magnetic and mechanical properties as well as the  $\bar{H}_{hf}$  could recover gradually.

**PACC:** 7550K; 8140R; 7580