

## Ga 原子对 Fe-Ga 合金原子磁矩的影响

韩志勇 张茂才 高学绪 周寿增

北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083

**摘要** 研究了 Fe-Ga 合金中 Ga 原子对合金的平均原子磁矩的影响. Fe 中掺入 Ga 原子后, 并不是简单的“稀释”作用. 与纯 Fe 的原子磁矩相比, Fe-Ga 合金中平均原子磁矩减小的同时, 在低 Ga 含量范围, Fe 原子的磁矩随 Ga 含量的增加而增大; 当 Ga 含量大于 17% (原子分数) 时, Fe 原子磁矩随着 Ga 含量的增大而减小.

**关键词** Fe-Ga 合金; 磁致伸缩; 磁矩

**分类号** TG 132; TG 146

铁中掺入 Ga 和 Al 原子后, 其磁致伸缩应变明显增大<sup>[1-3]</sup>, Fe-Al 的应变可以达到  $100 \times 10^{-6}$ , 而单晶 Fe-Ga 的接近  $400 \times 10^{-6}$ , 是 Fe 的磁致伸缩应变的 10 倍. 非磁性的 Ga, Al, Be 等原子的加入能增大 Fe 的磁致伸缩应变的原因一直是人们关注的问题<sup>[4-6]</sup>.

由于 Fe-Ga 系列合金具有较大的磁致伸缩应变而倍受人们的关注. Clark 等人<sup>[7]</sup>认为, Fe-Ga 的磁致伸缩应变和合金中的有序程度密切相关, 而 Fe 中 Ga 含量的不同以及热处理都影响着 Fe-Ga 合金的有序度, 从而改变合金的磁致伸缩应变. 合金中原子磁矩的大小直接影响着磁致伸缩材料应变的大小, 并且和合金的有序度紧密联系着. 为进一步探明掺杂 Ga 原子能够增加 Fe 的磁致伸缩应变的原因, 本文研究了  $Fe_{100-x}Ga_x$  ( $x=16, 17, 18, 19, 21, 25$ ) 合金中 Ga 含量对原子磁矩的影响规律.

## 1 实验方法

选用高纯度 Fe 和 Ga 作原材料 (原材料的纯度大于 99.99%), 在型号为 ZQ-0.01 真空感应熔炼炉中经过真空感应熔炼, 浇铸出 6 炉  $Fe_{100-x}Ga_x$  ( $x=16, 17, 18, 19, 21, 25$ ) 的棒状合金试样. 距初始端 12 mm 处, 切出 8 mm 长的试样, 表面经 800# 砂纸打磨后, 用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪分析测量合金衍射峰的位置和强度, 并由此计算出样品的

晶格常数. 沿轴向切出  $\phi 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的圆柱试样, 使用 LDJ9600 型振动样品磁强计测定材料的磁滞回线和饱和磁化强度.

## 2 实验结果与讨论

Fe 和 Fe-Ga 合金磁滞回线和磁化曲线如图 1 和图 2 所示. Fe 的饱和磁化强度为  $219.6 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ;

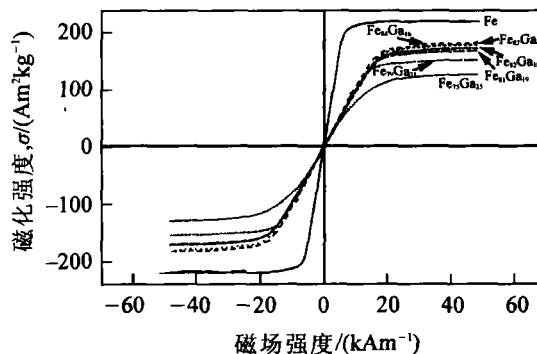


图 1 Fe 和 Fe-Ga 合金的磁滞回线

Fig.1 Hysteresis loops of Fe and Fe-Ga

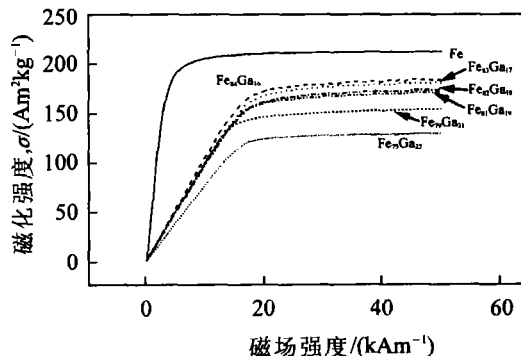


图 2 Fe 和 Fe-Ga 合金的磁化曲线

Fig.2 Magnetization curves of Fe and Fe-Ga

收稿日期 2003-11-20 韩志勇 男, 33 岁, 博士研究生

\* 国家自然科学基金资助项目 (No.10274005)

随着合金中Ga含量的增加,Fe-Ga样品的饱和磁化强度逐渐减小,由Fe<sub>84</sub>Ga<sub>16</sub>的184 Am<sup>2</sup>/kg减小到Fe<sub>75</sub>Ga<sub>25</sub>的130 Am<sup>2</sup>/kg. Fe和Fe-Ga合金的磁滞都

很小,剩磁和矫顽力都很低,这是软磁材料的基本特征,合金磁性参数如表1所示.

随着Ga含量的增加,合金的晶格常数增大.

表1 Fe和Fe-Ga合金的晶格常数和磁性能参数

Table 1 Lattice parameter and magnetic properties of Fe and Fe-Ga alloys

材料	晶格常数/A	饱和磁化强度, $\sigma_s$ /(Am <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> )	剩磁, $M_r$ /(Am <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> )	矫顽力, $H_c$ /(kAm <sup>-1</sup> )
Fe	2.8660	219.6	0.4503	0.4503
Fe <sub>84</sub> Ga <sub>16</sub>	2.8955	184.7	0.2634	0.2658
Fe <sub>83</sub> Ga <sub>17</sub>	2.9042	181.7	0.5142	0.4813
Fe <sub>82</sub> Ga <sub>18</sub>	2.9080	174.7	2.2090	0.3522
Fe <sub>81</sub> Ga <sub>19</sub>	2.9131	172.3	0.4460	0.7774
Fe <sub>79</sub> Ga <sub>21</sub>	2.9162	154.3	2.0870	0.3522
Fe <sub>75</sub> Ga <sub>25</sub>	2.9181	130.0	1.5490	0.7410

将Fe的晶格常数以及磁性参数带入公式 $\mu = \frac{A\sigma_s}{N_0}$ , 可以计算出Fe的原子磁矩为<sup>[9]</sup>:

$$\mu = \frac{A\sigma_s}{N_0} = 2.036 \times 10^{-23} \text{ Am}^2.$$

其中, A为原子质量, N<sub>0</sub>为1 mol物质的原子数(6.025×10<sup>23</sup>). 由此可以得到单个铁原子的平均磁矩(有效玻尔磁子数)  $n_0 = \frac{\mu}{\beta} = 2.20\mu_B$ ,  $\mu_B = 9.273 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ ,  $\beta$ 为玻尔磁子.

$\alpha$ -Fe为体心立方, 每个单胞中含有2个Fe原子, Fe中掺入Ga原子后, 形成替代式固溶体. 对于Fe<sub>84</sub>Ga<sub>16</sub>合金, 饱和磁化强度184.7 Am<sup>2</sup>/kg, 可以计算出单胞中的原子磁矩:  $\mu = \frac{A\sigma_s}{N_0} = 3.56 \times 10^{-23} \text{ Am}^2$ , 单胞中的原子平均磁矩(有效玻尔磁子数)  $n_0 = \frac{\mu}{\beta} = 1.92\mu_B$ .

由于16%的Fe原子被Ga原子替代, 考虑到Ga为非磁性离子, Fe-Ga合金中磁矩主要是Fe的磁矩贡献. Fe<sub>84</sub>Ga<sub>16</sub>单胞中的铁原子平均磁矩(有效玻尔磁子数)  $n_0 = \frac{\mu}{\beta} = 2.29\mu_B$ .

采用同样方法可以得到Ga含量(原子分数)分别为17%, 18%, 19%, 21%, 25%的Fe-Ga合金的平均原子磁矩和Fe的原子磁矩, 如表2所示.

表2 Fe-Ga合金的密度和平均原子磁矩

Table 2 Mean magnetic moment per atom and density of Fe-Ga alloys

材料	平均原子磁矩/ $\mu_B$	Fe原子磁矩/ $\mu_B$	密度/(t·m <sup>-3</sup> )
Fe <sub>84</sub> Ga <sub>16</sub>	1.92	2.29	7.997 7
Fe <sub>83</sub> Ga <sub>17</sub>	1.89	2.30	8.015 2
Fe <sub>82</sub> Ga <sub>18</sub>	1.82	2.23	8.027 5
Fe <sub>81</sub> Ga <sub>19</sub>	1.80	2.23	8.032 7
Fe <sub>79</sub> Ga <sub>21</sub>	1.62	2.05	8.064 6
Fe <sub>75</sub> Ga <sub>25</sub>	1.38	1.94	8.121 4

当非磁性的Ga原子加入到Fe中时, 形成Fe-Ga固溶体, 固溶体内各原子的结合是金属的结合, 原子内的外层电子比较自由, 不限制在一个特定的原子内, 而可以在近邻各原子之间游动. 由于电子是非局域的, 3d过渡金属原子的磁矩大小都不是整数, 只能用能带理论来解释. 依据Slater J C关于过渡金属原子磁矩是非整数的量子理论的解释, 在过渡金属的3d能带中, 考虑到电子之间的交换作用, 3d能带劈裂为3d', 3d''两个次能带, 正负自旋次能带中空穴的差值造成了Fe, Co, Ni的原子的有效玻尔磁子数分别为2.2 $\mu_B$ , 1.7 $\mu_B$ , 0.6 $\mu_B$ . Fe-Ga合金中, 由于3d和4s是混合带, Ga原子的外层电子可以补充或减小各能带中的电子分布. 对于Slater关于铁磁性合金有效磁矩的解释, 铁磁性合金的平均磁矩是外层电子数的函数, 且满足斯莱特-泡利(Slater-Pauling)曲线, 对于Fe合金原子磁矩的计算, 其原子磁矩减少的规律可用下式表示:

$$\mu_m = 2.2 - n\alpha_m.$$

式中, n为加入金属和Fe的电子数差,  $\alpha_m$ 为加入金属的浓度.

依据此式, Fe-Ga合金的原子有效玻尔磁子数如图3所示. 从图中可以看出, 斯莱特-泡利曲线和实验值相比存在较大的误差, 其中原因可能是斯莱特-泡利曲线适合于周期表上相互接近的元素组成的合金, 掺杂元素的4s, 3d能带上的电子和基体元素3d能带上的电子能量较为接近, 从而4s, 3d能带上的电子可以选择较低能量的3d能带, 改变Fe的3d能带上电子的填充浓度, 对于Fe-Ga合金, 原子序数相差5, 4s, 4p能带上的电子不能全部跑到Fe原子的3d能带上, 与斯莱特-

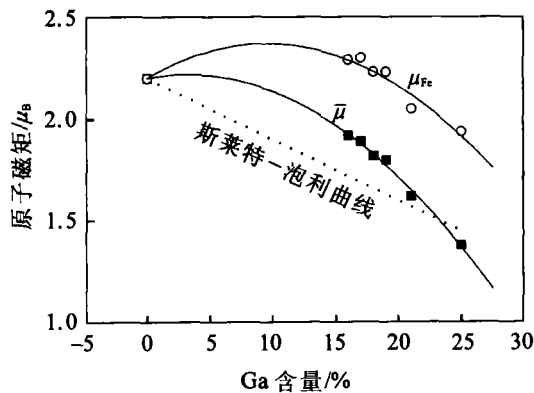


图3 Fe-Ga 合金的平均原子磁矩 $\bar{\mu}$ 和 Fe 原子磁矩 $\mu_{Fe}$ 随 Ga 含量的变化

Fig. 3 Atomic moment  $\bar{\mu}$  and the moment per Fe atom  $\mu_{Fe}$  versus Ga concentration for Fe-Ga alloys

泡利曲线相比,填充速度较慢,从而造成曲线下降较缓。

Kawamiya 等人<sup>[9]</sup>对  $Fe_{100-x}Ga_x$  ( $x < 14$ ) 的研究表明,Fe-Ga 合金中 Fe 原子磁矩随  $x$  的增加而增大。Fe 的原子磁矩为  $2.2 \mu_B$ ,随着 Ga 原子的掺入,Fe 的原子磁矩增加,说明 Ga 的价电子填充到了 Fe 的  $3d^*$  上,增大与  $3d^*$  的差值,造成 Fe 原子磁矩的增加。随着 Ga 浓度的增加, $3d^*$  次能带上电子随之增加,结果体现为 Fe 的原子磁矩随 Ga 含量的增加而增大。Ga 含量到一定浓度时,正自旋的电子数达到最大值,随着负自旋电子数的增加,Fe 原子磁矩开始下降,说明 Ga 对 Fe 磁矩的影响不是“简单”的稀释作用,Fe 的原子磁矩随 Ga 含量的不同而变化。

物质的铁磁性来源于铁磁物质中原子之间的相互作用,作用的大小与原子之间的距离有关,从表 1 中可以看出,Ga 原子的掺入增大了 Fe 的晶格常数,并随 Ga 含量的增加而增大,由此似乎可以认为晶格常数的增加是磁致伸缩应变增大的又一原因。但是,Be 原子的掺入也能增大 Fe 的应变,而 Fe-Be 合金的晶格常数却随 Be 含量的增大而减小。另外文献 [10] 中发现,  $Fe_{63}Ga_{17}$  的磁致伸缩应变最大,这说明材料的磁致伸缩与晶格常数的大小有关但不是决定性因素。

物质具有铁磁性的前提条件必须保证交换积分常数  $A > 0$ ,即

$$\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} > 0.$$

式中, $r_{12}$ 是作用原子间原子核之间的距离, $r_{a1}$ 和  $r_{b2}$ 分别为交换作用电子分别距离原子核的距离。满足这一条件的同时,还必须满足近邻原子的原子

核之间的距离与参加交换作用的电子壳层半径之比要大于 3,但不能太大,两个原子之间的距离如果太大,电子云重叠很少,致使铁磁性减弱。所以,Ga 原子的掺入不仅改变了合金的磁矩,而且对参加交换作用的原子半径有着一定的影响。所以,晶格常数过大或过小都可以影响到原子间的相互作用,从而可以导致磁致伸缩应变的降低,这方面的内容还需进一步研究。

### 3 结论

$Fe_{100-x}Ga_x$  ( $x = 16, 17, 18, 19, 21, 25$ ) 合金中,替代 Ga 原子能够增加 Fe 的磁致伸缩应变的原因是与原子的磁矩和原子间距离的改变有关。Fe 被 Ga 原子替代后,合金平均原子磁矩减小,不满足斯莱特-泡利曲线。Ga 原子的加入增大了磁性 Fe 原子的原子磁矩,并随着 Ga 含量的增加而减小,而这可能是合金磁致伸缩应变增大的一个主要原因。Fe-Ga 合金的晶格常数随 Ga 含量的增大而增大,晶格常数与参加交换作用的原子半径间的变化关系可能是磁致伸缩应变增大的又一因素。

### 参 考 文 献

- Clark A E, Restorff J B, Wun-Fogle M, et al. Magnetostrictive properties of body-centered cubic Fe-Ga and Fe-Ga-Al alloys [J]. IEEE Trans Magn, 2000, 36(5): 3238
- Kellogg R A, Flatau A B, Clark A E, et al. Temperature and stress dependencies of the magnetic and magnetostrictive properties of  $Fe_{0.81}Ga_{0.19}$  [J]. J Appl Phys, 2002, 91(10): 7821
- Clark A E, Wun-Fogle M, Restorff J B, et al. Effect of quenching on the magnetostriction of  $Fe_{1-x}Ga_x$  ( $0.13 < x < 0.21$ ) [J]. IEEE Trans Magn, 2001, 37(4): 2678
- Cullen J R, Clark A E, Wun-Fogle M, et al. Magnetoelasticity of Fe-Ga and Fe-Al alloys [J]. J Magn Mater, 2001, 226-230: 948
- Srisukhumbowornchai N, Guruswamy S. Large magnetostriction in directionally solidified FeGa and FeGaAl alloys [J]. J Appl Phys, 2001, 90(11): 5680
- Hall R C. Magnetostriction of aluminum-iron single crystals in the region of 6 to 30 atomic percent aluminum [J]. J Appl Phys, 1957, 28(6): 707
- Cullen J R, Clark A E, Wun-Fogle M, et al. Magnetoelasticity of Fe-Ga and Fe-Al alloys [J]. J Magn Mater, 2001, 226-230: 948
- Bozorth R M. Ferromagnetism [M]. Newyork: D Van Nostrand Company, Ltd, 1953

- 9 Kawamiya N, Adachi K, Nakamura Y. Magnetic properties and Mössbauer investigations of Fe–Ga alloys [J]. *J Phys Soc Jpn*, 1972, 33(5): 1318
- 10 韩志勇, 高学绪, 张茂才, 等. 取向多晶 Fe–Ga 合金结构与磁致伸缩应变研究 [J]. *自然科学进展*, 2003, 13(6): 655

## Effect of Ga Atom on Magnetic Moment of Fe–Ga Alloys

HAN Zhiyong, ZHANG Maocai, GAO Xuexu, ZHOU Shouzeng

State Key Laboratory for New Advanced Metal Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

**ABSTRACT** The effect of Ga atom on the mean magnetic moment per atom of Fe–Ga alloys was discussed. It was found that Fe–Ga alloys exhibit a markedly different behavior from simple magnetic dilution. With the decrease in mean moment per atom, the moment-per-iron atom increases with the substitution of Ga atom and decreases when the content of Ga atom is larger than 17%.

**KEY WORDS** Fe–Ga alloy; magnetostriction; magnetic moment

•••••

From *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2004, 11(4): 343

## 3-D thermo-mechanical coupled FEM simulation of continuous hot rolling process of 60SiMnA spring steel bars and rods

AI Jiahe<sup>1,2)</sup>, GAO Huiju<sup>2,4)</sup>, ZHAO Tongchun<sup>3)</sup>, XIE Xishan<sup>2)</sup>, LIU Yu<sup>4)</sup>

- 1) Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China
- 2) Materials Science and Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
- 3) Department of Powder Metallurgy, Advanced Technology & Materials Co. Ltd, Beijing 100081, China
- 4) Iron & Steel Technological Center, Liaoning Special Steel (Group) Co. Ltd, Dalian 116031, China

**ABSTRACT** The 3-D thermo-mechanical coupled elasto-plastic finite element method (FEM) was used for the simulation of the two-pass continuous hot rolling process of 60SiMnA spring steel bars and rods using MARC/Auto-Forge3.1 software. The simulated results visualize the metal flow and the dynamic evolutions of the strain, stress and temperature during the continuous hot rolling, especially inside the work-piece. It is shown that the non-uniform distributions of the strain, stress and temperature on the longitudinal and transverse sections are a distinct characteristic of the continuous hot rolling, which can be used as basic data for improving the tool design, predicting and controlling the microstructural evolution of a bar and rod.

**KEY WORDS** 60Si2MnA spring steel; bar; rod; elasto-plastic FEM; thermo-mechanical coupled; metal flow