

Co基金属玻璃的热膨胀与晶化动力学

林光明 林德明

(物理学系)

摘要 采用圆筒式试样膨胀试验方法研究了Co基金属玻璃条带的结构弛豫与晶化过程。试样的晶化发生在750K至900K的温度范围内,共有3个结晶相析出。主要结晶相为Co(4F)相。晶化产生的体积收缩约0.46%,占总的体积收缩的70%。测定不同升温速率 T 时的膨胀曲线,随 T 增加,膨胀系数 α 略为加大,由不同 T 时各膨胀峰的移动,分别求出各晶化阶段的表现激活能。

关键词 金属玻璃,热膨胀,结构弛豫,晶化

1 引言

非晶态合金在连续加热与等温保持中先后发生结构弛豫和晶化过程,同时一些宏观性能如磁性、电导、力学性能等也发生显著的变化。伴随着弛豫和晶化,材料的热膨胀性能也有很大变化,主要表现为密度变大,长度或体积收缩,膨胀系数减少等。由于材料的膨胀性能来源于原子间作用势的非简谐部分,由膨胀性能的变化可以获得有关弛豫和晶化过程的微观信息,因此用膨胀技术研究金属玻璃弛豫与晶化过程,有特定意义。

早期,Chan研究了块状Pd-Cu-Si金属玻璃结构弛豫时的热膨胀与杨氏模量 E 的变化^[1]。其后,一些学者曾对FeNi基金属玻璃的热膨胀进行了较详细的研究^[2~5]。

Vlasak等用膨胀测量技术研究了 $Fe_{100-x}B_x$ 系金属玻璃等温晶化动力学^[6],包括激活能及Avrami参数。这些结果肯定了膨胀法研究金属玻璃相变动力学的可行性。另一方面,Dietz等系统研究了由电解沉积获得的Co-P,Ni-P和Fe-P非晶薄膜的热膨胀性能^[7~9]。这些工作指出热膨胀系数与最近邻原子的作用势有关,因而更能反映金属玻璃的短程有序状态。根据测定结果,非晶态,Co-P,Ni-P的短程有序态与晶态相近,而非晶态Fe-P具有独特的结构性质。

钴基金属玻璃具有很高的磁导率^[10]、很低的矫顽力和损耗、良好的高频性能以及较高晶化温度和热稳定性,适用于高性能电子器件。本文报道采用改进的传统压力式膨胀计研究金属玻璃 $Co_{63}(FeNi)_{10}V_2Si_{10}B_{15}$ 薄带的热膨胀性能与晶化动力学,并与通用的热分析测量(DTA)结果比较。

本文1991年8月13日收到

2 实验

采用熔融急冷技术 (melt-spinning technique) 制备金属玻璃条带, 标称成分为 $\text{Co}_{83}\text{Fe}_4\text{Ni}_4\text{V}_2\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, 尺寸为宽15mm, 厚60 μm , X光衍射证实原始状态为非晶态。

膨胀试样为圆筒状, 将金属玻璃条带卷成直径约8mm, 高15mm, 层数4~6的圆筒, 点焊固定, 最后用线切割机将圆筒二端切平。

膨胀试验是在传统的压力式膨胀仪上进行, 压力杆为熔融石英烧制, 实验时施加压力为5N, 实验表明该负荷不会引起试样明显的蠕变。用管式电阻炉加热, 测量不同升温速率 \dot{T} 时发生结构弛豫与晶化过程试样的膨胀曲线。长度变化由千分表测出, 测量精度达 $\Delta\alpha \approx 0.5 \times 10^{-6}/\text{K}$, 升温速率可在2~30K/min范围内变化。试样温度由放在圆筒试样内的热电偶测定, 温度测量精度为0.5K。膨胀试验是在非保护气氛下进行, 实验前用电工纯铁试样进行校正试验。

作为对比, 还用热分析法 (DTA) 测定条带试样的晶化动力学曲线。DTA测量在Perkin-Elmer热分析仪上进行, 参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 氮气气氛保护。此外对在不同温度退火试样的相组成进行X射线结构分析 (XRD), 以确定晶化程度和析出的结晶相。X射线分析是在日本理工DMAX/MA型衍射仪上进行, $\text{CuK}\alpha$ 辐射。

3 结果与讨论

3.1 膨胀性能测定

图1是升温速率 \dot{T} 分别为5.5, 9, 15和25K/min时试样的热膨胀曲线。随着温度升高, 试样长度增加、相当于正常的热膨胀。在700K附近, 膨胀曲线开始偏离直线, 在700~900K范围出现二个膨胀峰 P_L 和 P_H , 以后的XRD证明这是由于几种结晶相相继析出产生的体积 (或长度) 收缩效应, 说明 $\text{Co}_{83}\text{Fe}_4\text{Ni}_4\text{V}_2\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 金属玻璃的晶化过程是分几个阶段完成的。低温峰 P_L 的峰形比较宽且形状不规则, 很可能也不是单一晶化过程所引起的。

随着 \dot{T} 的增大, 试样膨胀曲线线性段的斜率略有升高, 膨胀峰 P_L 及 P_H 的位置向高温移动, 显示出动力学性质。表1是由图1计算的不同 \dot{T} 时 $\text{Co}_{83}\text{Fe}_4\text{Ni}_4\text{V}_2\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 金属玻璃由室温至600K, 即相当于结构弛豫阶段的平均线膨胀系数 α 。非晶态材料在结构弛豫发生的可能过程有: 过剩自由

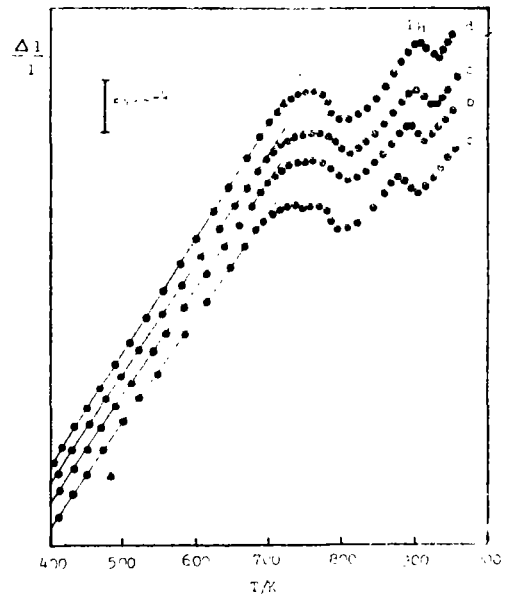


图1 不同加热速率 \dot{T} 时的热膨胀曲线
Fig.1 Thermal dilatation curves for four different heating rates
a. 5.5K/min, b. 9 K/min,
c. 15K/min, d. 25K/min

体积的湮没^[1]和由于“缺陷”运动产生的短程有序包括拓扑短程有序(TSRO)和成分短程有序(CSRO)^[11]。 α 随 T 的增大而升高,表示升温速率增大时上述的弛豫过程完成得更不充分。

表1 加热速率 T 对结构弛豫阶段线膨胀系数 α 的影响

Tab.1 Effect of heating rate T on linear thermal expansion coefficient during structure relaxation

T (K/min)	5.5	9	15	25
$\alpha(\times 10^6/\text{K})$	9.0	10.1	10.6	10.9

3.2 结晶相析出与体积收缩效应

图2是条带试样以 $T = 5 \text{ K/min}$ 升温速率加热至不同温度(相应于膨胀曲线上不同特征位置),保温1 min,急冷后的XRD图。

采用这样的热处理能直接将试样晶化情况与膨胀性能结合分析。由图2(a)可见在试样长度开始收缩时,试样基本上仍为非晶状态,仅有个别晶相的峰线痕迹;加热至823K和923K后,主要析出晶相为Co(4F), Co_2Si 和 $\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{18.5}\text{B}_6$ 。而在823K处仍保留相当部分非晶相,升温至923K后完全晶化,其中fcc的Co(4F)晶相数量急剧增长。由此可见, $\text{Co}_{63}\text{Fe}_8\text{Ni}_4\text{V}_2\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 金属玻璃在连续加热情况下晶化过程从723K开始于923K完成,晶化过程主要分二个阶段相应产生二个膨胀峰 P_L 及 P_H (见图1),峰 P_L 对应于晶相Co(4F)和 Co_2Si 的析出;峰 P_H 对应于Co(4F)和 $\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{18.5}\text{B}_6$ 的进一步析出。由图2计算得晶相Co(4F)的点阵常数为 $a_0 = 3.554 \text{ \AA}$,比标准的Co(4F)的点阵常数大0.3%,估计其中溶解有部分V原子。由于试样中钴的成分占63%,因此,Co(4F)的二次结晶析出是晶化的主导过程。

金属玻璃在弛豫和晶化过程的发生致密化现象(densification),致使密度增大,长度和体积收缩。利用膨胀循环曲线可以分别求出各阶段的体积收缩效应。图3是以 $T = 15 \text{ K/min}$ 加热速率使试样分别升温至晶化开始(723K)和晶化完成(923K)温度后随炉缓冷过程的膨胀循环曲线。经过这样热循环后试样达到充分

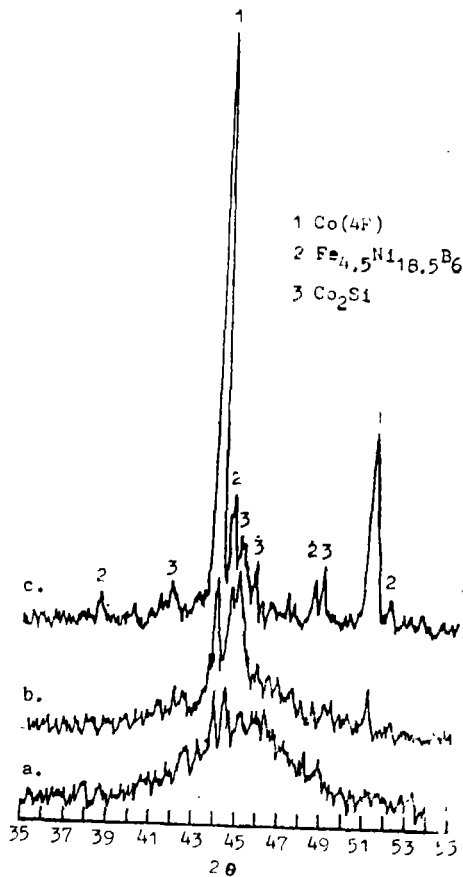


图2 不同晶化阶段时的X射线衍射图

Fig.2 X-ray diffractive patterns at different stages of crystallization

a, 773K, b, 823K, c, 923K

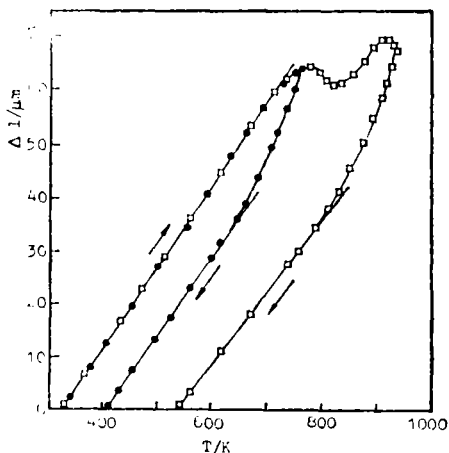


图3 弛豫与晶化后的循环热膨胀曲线
Fig.3 Thermal cycling dilatation curves after relaxation or crystallization

弛豫与晶化状态.由膨胀循环曲线的滞后量,可以求出总的长度收缩率 $(\Delta L/L)_T$,弛豫产生的长度收缩率 $(\Delta L/L)_R$ 和晶化收缩率 $(\Delta L/L)_C$ 分别为0.22%,0.066%和0.154%,而相应的体积收缩率 $\Delta V/V$ 分别为0.66%,0.198%和0.462%,($\Delta V/V = 3 \Delta L/L$,且 $(\Delta L/L)_T = (\Delta L/L)_R + (\Delta L/L)_C$).所得结果与文献报道相一致^[12].

3.3 晶化激活能

图4是不同升温速率时试样的DTA曲线.在DTA曲线上有三个吸热峰,其中低温的二个峰十分靠近,相当于膨胀曲线中的 P_L 峰,而第三峰即膨胀曲线中的 P_H 峰,膨胀曲线的峰温低于DTA的峰温值.根据文献[13]的处理方法,作出DTA曲线和图1膨胀曲线的峰值温度 T_p 与加热速率 \dot{T} 的关系直线,即 $\ln(\dot{T}/T_p^2) - 1/T$ 关系直线可求出各特征峰对应的激活能 E ,并用最小二乘法计算各直线的相关系数 K ,结果均见图5.

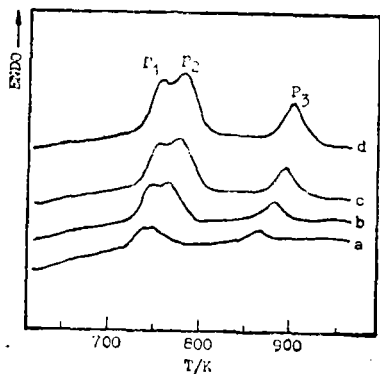


图4 不同升温速率时的DTA曲线
Fig.4 DTA curves for different heating rates
a. 5 K/min, b. 10K/min,
c. 15K/min, d. 25K/min

在作 $\ln(\dot{T}/T_p^2) - 1/T_p$ 关系直线时,对峰温选取作了一些修正:对DTA曲线,由于峰1与峰2十分靠近,尾巴重叠,所以在假设峰形为正态分布后对峰1和峰2分解,确定峰温值 T_{P_1} 和 T_{P_2} ;对膨胀曲线,将 P_L 峰底线划分为六等分,选取第一,第五等分处

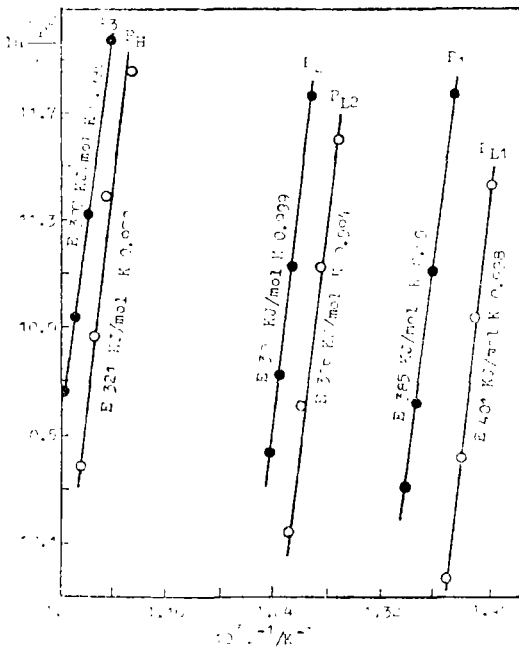


图5 不同晶化阶段时的 $\ln(T^2p/T) - Tp^{-1}$ 关系图

Fig.5 $\ln(T^2p/T)$ versus Tp^{-1} at different stages of crystallization

实点为DTA结果,空心点为膨胀结果

温度值为 T_{PL1} 和 T_{PL2} 值。由图5可见,各直线的线性相关性颇好,而由膨胀曲线获得的晶化激活能比通常DTA法偏高5%左右。

金属玻璃大多数是厚度为 μm 级的薄带,采用通常的膨胀试验方法有一定困难。本文采用的圆筒形试样设计,较好地克服了金属玻璃薄带膨胀测量的技术问题。在进行连续升温膨胀试验中,除了由于弛豫与晶化产生长度收缩之外,同时还叠加正常的热膨胀。当收缩效应较小或者二个相变过程十分靠近时会难于区分,如图1中的 P_L 峰。但在改进长度变化的测量精度时,如使用更灵敏的引伸计,这个问题可以得到解决。其它的试验方法如DTA也有类似问题。

4 结论

(1)采用本文的圆筒式试样膨胀试验方法研究金属玻璃的弛豫与晶化过程,可以获得有关密度、体积和膨胀系数变化以及相变激活能等动力学参数。

(2) $\text{Co}_{63}\text{Fe}_6\text{Ni}_4\text{V}_2\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 金属玻璃晶化发生在一个相当宽的温度范围,并分三个阶段完成。晶化产生的体积收缩约0.46%,占总的体积收缩(弛豫与晶化)的70%。

(3) $\text{Co}_{63}\text{Fe}_6\text{Ni}_{10}\text{V}_2\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 金属玻璃晶化时析出的结晶相以 $\text{Co}(4F)$ 为主,早期伴随 Co_2Si 相,后期则伴随 $\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{18.5}\text{B}_6$ 相析出。

感谢吴木海、沈亚丽协助完成部分实验工作

参 考 文 献

- 1 Chen H S. *J Appl Phys*, 1978, 49: 3289
- 2 Bothe K, Hansmann M, Neuhauser H. *Scripta Met*, 1985, 19: 1513
- 3 Kursumovic A, Girt E, Babic E *et al.* *J Non-Crystalline Solids*, 1981, 44:57
- 4 Shelby J E. *J Non-Crystalline Solids* 1979, 34: 111
- 5 Steinberg J, Tyagi S, Lord E *et al.* *J Non-Crystalline Solids*, 1980, 41: 279
- 6 Vlasak G, Duhaj P, Svajenova V *et al.* *J Non-Crystalline Solids*, 1988, 99:65
- 7 Dietz G, Huller K, Jung K. *J Non-Crystalline Solids*, 1983, 57: 265
- 8 Dietz G, Klein F J. *J Non-Crystalline Solids*, 1987, 89:290
- 9 Dietz G, Borngen L. *J Non-Crystalline Solids*, 1983, 57:275
- 10 Wang X L, Sun G Q, Wang J J *et al.* *IEEE Trans Magn*, 1982, 18(6):1188
- 11 Egami T. *Mat Res Bull*, 1978, 13: 557
- 12 Komatsu T, Takeuchi M, Matusita K *et al.* *J Non-Crystalline Solids*, 1983, 57: 129
- 13 Chen H S. *J Non-Crystalline Solids*, 1978, 27: 257

Thermal Expansion and Crystallization Kinetics of Co Based Metallic Glass

Lin Guangming Lin Deming*

Abstract The structure relaxation and crystallization process of Co based metallic glass is investigated by dilatation measurements using cylindric specimen. Crystallization may occur in the temperature range of 750 K to 900 K and in three steps which correspond to the precipitations of crystalline phase more densely packed than amorphous material. The activation energies for three stages of crystallization are determined from thermal dilatation curves.

Keywords metallic glass, thermal expansion, structure relaxation, crystallization

* Department of Physics