

用电阻法研究金属玻璃 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 的 晶化和结构弛豫

王运新 林德明 何慧娴

(物理学系)

摘 要

用四端电位法测量了金属玻璃 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 的电阻随温度变化,分别研究了在低温区的结构弛豫和高温区的等温退火过程晶化动力学。结构弛豫后, $\Delta\rho/\rho_0 \propto T^{-1}$, 且电阻降落为0.5% $R(r, t)$, 晶化过程两个阶段的等温晶化转变激活能分别为3.0和1.0 eV。

本文测定了 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 非晶合金升温 and 等温退火过程的电阻变化,研究了该合金的晶化和结构弛豫效应。

一、实 验

本研究所用的 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 非晶态合金,由上海有色金属研究所提供,它是用双辊淬火法制备的。试样长约3厘米、宽近1毫米、厚为30~35微米。采用四端电位法进行电阻测量。用细银丝($\phi 0.25\text{mm}$)作电流及电位引线,用细螺丝和云母片把银丝和试样夹紧,装于石英管中,通以流动氩气,防止氧化。实验数据用平衡记录仪自动记录。经改进后的电阻测量记录装置能检测的电阻变化为0.05%。进行升温测量时,先将样品置于炉体恒温区然后随炉等速升温。进行等温测量时,为了保证在尽可能短的时间内使样品升至预定温度,我们采用把炉温调至给定温度后将试样快速送入恒温区的方法。等温退火的给定温度,在第一阶段分别为704、686、680、666、659、649K,在第二阶段则取在732~768K之间,它们均低于本合金快速升温(86K/分)的晶化温度 $T_x = 836\text{K}^{(1)}$ 。

二、结果和讨论

1. 电阻随温度变化曲线的特征

图1表示淬火态样品电阻 R 随温度变化。图1(a)为未经改进的记录仪得到的 $R-T$

本文于1985年10月收到

曲线,难以从它对结构弛豫过程作进一步讨论.图1(b)为经改进后可以检测到电阻变化的0.05%的自动平衡记录仪记录到的 $\Delta R-T$ 曲线($\dot{T}=11\text{K/分}$),它能明显地把结构弛豫过程和晶化过程的各个不同阶段分别分开.图中的整条曲线可大致划分为六个区来研究.

由室温至450K为I区,它属低温结构弛豫,该区退火前后的 ΔR 与 T 的关系相似(见图2),加热过程可以出现原子的局域重排(local rearrangement).区域II由450~550K,区域III由550K~680K,在升温过程中,退火试样明显发生了不可逆的结构弛豫效应,原子的重排方式也发生了改变,从局域重排变为协同性重排(co-operation rearrangement)过程.这三个区电阻随温度变化很小,电阻温度系数 $\frac{1}{\rho_0} \frac{d\rho}{dT} \rightarrow 0$.

区域IV(在680~740K)和区域V(740~820K)为高温晶化转变区(当 $\dot{T}=11\text{K/分}$ 时).电阻随温度急剧下降,然后稍为升高;但由于很快又出现了电阻的第二次下降,这使电阻不是沿LM线方向上升而是沿MC变化(见图1b).显然曲线MC构成 $\Delta R-T$ 曲线的区域V.它与区域IV分别对应于晶化过程的两个阶段.第一阶段(区域IV)主要对应于由非晶态析出 $\alpha\text{-Fe}$ 及 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 向亚稳晶化相 Fe_3B 转变;第二阶段(区域V)是由亚稳晶化相向稳定的 Fe_2B 转变.这两个阶段的电阻温度系数有些差别,前者的 $\frac{1}{\rho_0} \frac{d\rho}{dT}$ 出现明显负峰,后者负峰不明显.

区域VI(833K以后)主要是晶化以后原子热振动引起的电阻增加. $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} > 0$,且比非晶态时的电阻温度系数大.

2. 结构弛豫

在晶化前的低温阶段(293—683K),由图1(b)区域I—III的数据,作出 $\Delta R/R(r,t)$ 随 T^{-1} 变化的曲线(见图2曲线a.

ΔR 为电阻变化, $R(r,t)$ 是室温电阻).我们发现,在区域I电阻变化 $\Delta R/R(r,t) \propto T^{-1}$;但在区域II出现了一个偏离线性部分的降落,这降落是由结构弛豫引起的,它随温度升高而增加,其最大值约为室温电阻的0.5%.为了证实这一结论,我们进行了

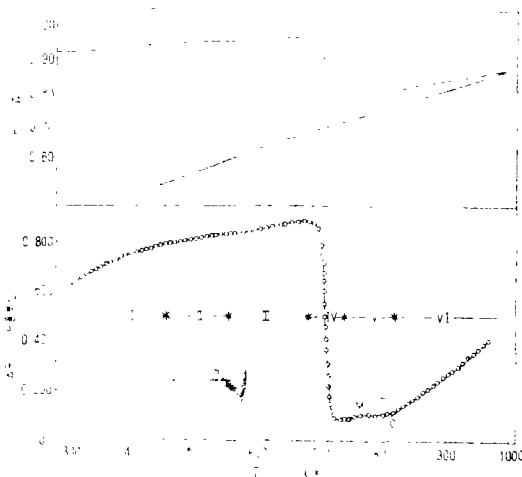


图1 淬火态样品在升温过程中 R 与 T 的关系

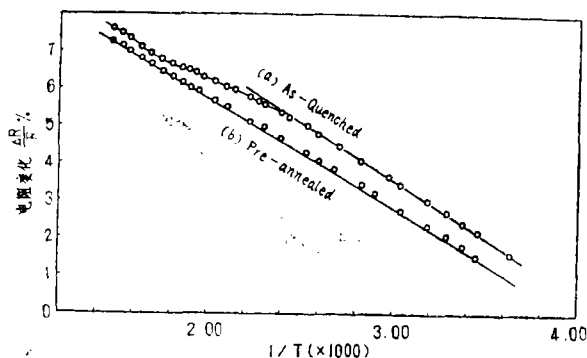


图2 由图1的数据得到的 $\Delta R/R(r,t)$ 和 T^{-1} 的关系

如下实验：将淬火态样品由室温加热至 573K 然后缓慢冷却至室温，再将该样品重新按原升温速率加热至晶化完成，测其 Δ 与 T 的关系，结果示于图 3。并把 $\Delta R/R(r, t)$ 随 T^{-1} 关系绘于图 2 曲线 (b)。结果表明：经 573K 退火后的样品仍然是非晶态，但却已发生了结构

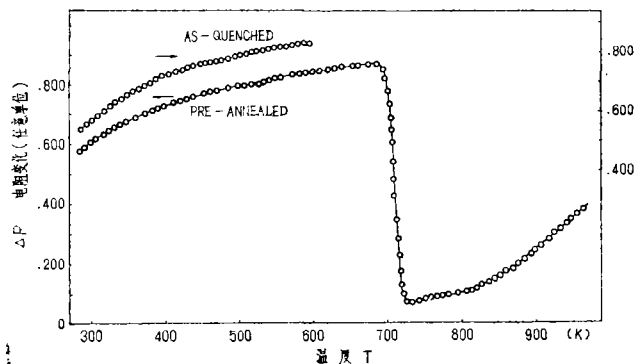


图 3 淬态样品经 573K 退火后，再由室温加热至 973K 之 ΔR - T 曲线

弛豫。弛豫后的非晶态试样，电阻随温度变化也呈现 $\Delta R/R(r, t)$ 与 T^{-1} 线性关系。最近，Ohkawa 提出了高阻金属的“无规相模型 (RPM)”^[2]，按该模型，在德拜温度 θ_D 以上的 $\rho \sim T$ 关系可表为：

$$\Delta \rho / \rho_0 = \frac{2\alpha}{3\pi^2} - \frac{4\alpha}{27\pi^2} (\theta_D / T) \quad (1)$$

这里 α 是 Debey—Waller 因子， T 为绝对温度。本实验的结果定性地与此相符，而与 Cote 等的非晶态金属电导理论不同（它认为在 $T \geq \theta_D$ 时， ρ 随 T 线性变化）。我们所得到的结果与 New^[3] 等对 $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}\text{B}_{20}$ 升温过程的研究结果（ ρ 与 T 偏离线性）是相似的。

按照式 (1) 和图 2，我们可以设想电阻（或电阻率）是与温度 T 和结构因子 α 有关的函数。在结构弛豫前和弛豫完成后（包括循环退火后重新加热的样品），对本文所用的合金， α 近似为一常数；因此， $\frac{\Delta \rho}{\rho_0} \propto T^{-1}$ ，且 $\frac{1}{\rho_0} \frac{d\rho}{dT} = \frac{4\alpha}{27\pi} (\theta_D / T^2) > 0$ 。但在区域 II，

合金出现结构弛豫过程，与结构相关的 α 发生了重要的变化，从而使 $\frac{\Delta \rho}{\rho_0}$ 随 T^{-1} 的变化偏离线性。对本实验所用的 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 试样，我们用不同升温速率（ T 从 2 至 12K/分）对淬态试样测量其 R - T 关系，在 453~553K 区均得到 ΔR 随 T^{-1} 有偏离线性的降落。但由每条曲线的实验数据，按式 (1) 计算得到的 θ_D 值偏高（约大一倍）。用电阻测量方法来计算金属玻璃 FeB 合金的德拜温度 θ_D ，Banerjee^[4] 等后来也做过报导。

应该指出，在各种金属玻璃中，其弛豫过程的变化行为是多种多样的，需要作具体的分析才能得到有用的结果。最近几年，有关结构弛豫的理论模型和实验研究正不断发展。

3. 晶化动力学研究

在较高温度，即在样品发生晶化转变的两个温度区，对样品进行等温退火，研究其等温晶化动力学过程。

图 4 为 704 与 649K 间六个不同温度下得到的晶化动力学曲线。晶化参数定义为：

$$X = (R_a - R_i) / (R_a - R_c) \quad (2)$$

它表示已结晶部份的体积百分比. 式中 R_0 表示非晶态时 ($t=0$) 的电阻, R_c 表示晶化完成时的电阻, R_t 表示等温退火过程 t 时刻合金的电阻. 假设过程满足 Johnson-Mehe-Arrami (JMA) 动力学方程:

$$X = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right] \quad (3)$$

(式中 τ 是与成核和长大速率有关的时间常数. n 为实验常数.) 由图 4 的数据绘出的 $\ln(\ln \frac{1}{1-X}) \sim \ln t$ 曲线

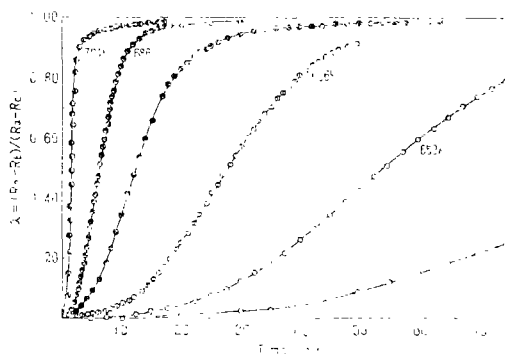


图4 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 非晶合金第一阶段等温晶化动力学曲线

示于图 5. 对于所有的退火温度, X 从 0.05~0.95 均呈直线关系, 即很好地满足 (2) 式. 只是在接近结晶的末期才与式 (2) 有偏离. 这与 Orehtsky^[5] 二个结晶阶段的结果不同. 且 n 值也与该作者有区别. 对于 704, 686, 680, 666, 659 和 649K 各温度, n 值分别为 1.7, 2.0, 2.0, 2.5, 2.7, 2.7, 大致随温度降低而升高. 由不同的等温退火温度下得到不同的时间常数 τ , 作 $\ln \tau \sim 1/T$ 曲线示于图 6. 实验点很好落在直线上, 即 τ 满足 Arrhenius 方程:

$$\tau = \tau_0 e^{E/RT} \quad (4)$$

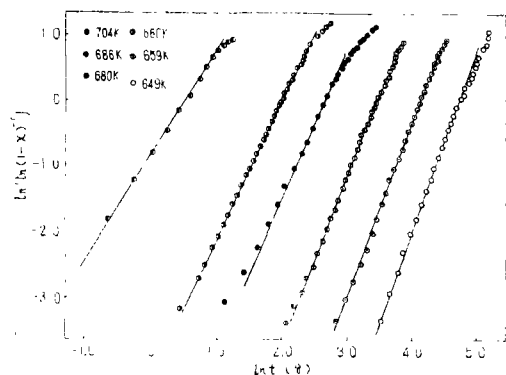


图5 由图4数据作出 $\ln(\ln \frac{1}{1-X})$ 与 $\ln t$ 的关系

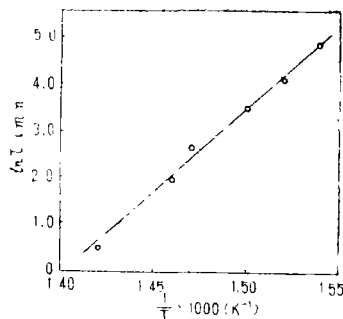


图6 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 第一阶段 $\ln \tau$ 和 $1/T$ 的关系

由此测定出晶化过程的表现激活能 3.0eV, 与我们用 DSC 等温晶化方法所得结果相近.

用相同的方法研究第二阶段 (区域 V), 将样品分别在 732, 749, 759 和 768K

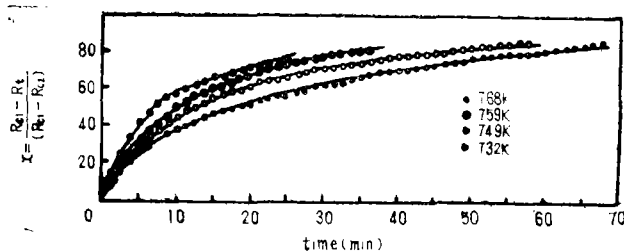


图7 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金第二阶段等温晶化动力学曲线

各温度等温退火. 等温晶化动力学曲线示于图 7. 结果表明, 同样适合于 JMA 方程

和Arrhenius方程。由图7 曲线的数据得到第二阶段的表观激活能大约1.0eV。

三、结 论

(1) $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 非晶态合金在晶化前的低温阶段,电阻率 ρ 随 T^{-1} 变化;但在453~553K淬火态样品中存在一个偏离 T^{-1} 关系的电阻降落,它是由结构弛豫引起的。偏离线性的程度随温度增加而增大,其最大值约0.5% $R(T)$ 。在循环退火后电阻变化定性地满足Ohkawa方程(1)。

(2)在高温下,晶化转变发生于两个不同的温度区,它分别对应于非晶态的 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 向亚稳晶态 Fe_3B 和 $\alpha\text{-Fe}$ 转变,以及由亚稳的晶态向稳定相 Fe_2B 转变。对这两个阶段的等温晶化动力学研究表明:动力学过程满足JMA方程(3)和Arrhenius方程(4)。对不同温度, n 值随温度减少而增高;两个阶段的表观激活能分别为3.0eV和1.0eV。

参 考 文 献

- [1] 林德明等,贵金属, 2(1981), 4, 24.
- [2] F. J. Ohkawa, *J. Phys. SOC. Japan*, 44(1978), 1105.
- [3] D.A. Newetal, *J. Appl. Phys.*, 50(1979), 1654.
- [4] N. Banerjee et al., *Phys. Rev.*, 24(1981), 6801.
- [5] J. Orehotsky, *J. Appl. Phys.*, 50(1979), 7612.

The Electrical Resistance Study of Amorphous Alloy $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ in the Processes of Crystallization and Structural Relaxation

Wang Yun-xin Lin Deming He Huixian

Abstract

The change of resistance in the process of ascending temperature for metallic glass $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ was measured as a function of temperature by four-terminal method. Both structure relaxation process (lower temperature region) and crystallization process (high temperature region) were observed. In the process of structure relaxation, $\Delta\rho/\rho$ varies with temperature as T^{-1} , but deviates linear in the temperature range of 450~550K and the maximum deviate of $\Delta\rho/\rho$ from T^{-1} is about 0.5% $\rho(R.T)$

The amorphous/crystalline transformation takes place in two stages and in distinct regions of temperature. The isothermal crystallization kinetics was studied in these two distinct regions of temperature and the crystallization activation energy is 3.0eV and 1.0eV respectively.