

$(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.35})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 金属玻璃的晶化 过程及压力的影响 (II)

晶化温度和晶化激活能

沈中毅 殷岫君 张云 洪景新 何寿安

(中国科学院物理研究所)

储少岩

(南昌航空学院)

1984 年 8 月 26 日收到

提 要

本文用高压下原位电阻测量法研究了 3 GPa 以下 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.35})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 金属玻璃的晶化温度 T_x , 并用 Kissinger 法求得不同压力下金属玻璃的晶化激活能 ΔE_x . 测量结果表明, 施加压力时这种合金的 T_x 并不是单调地、更不是线性地升高的, 而是在上升的总趋势中还存在着某些局部的转折. 这和一些被广泛引用的结论是不同的. 晶化激活能 ΔE_x 也随压力作类似趋势的变化. 分析认为, 压力促进晶化时的成核过程, 而抑制晶核的扩散性长大. 两者的综合作用是造成 ΔE_x 、从而也构成 T_x 非单调变化的原因. 压力除了通过 ΔE_x 影响 T_x 以外, 指数前因子的压力效应也可以使晶化温度产生重要的改变.

一、引 言

晶化温度和晶化激活能是表征金属玻璃热稳定性的重要参数, 它们涉及到晶化过程中有关成核机构及扩散长大等方面的一系列微观过程. 显然, 研究压力对金属玻璃晶化热稳定性的影响应首先从这些参数的压力效应着手. 但也许是由于测量技术上的困难, 至今这方面只有较少的工作^[1-4]. 对已测定的几种金属玻璃的结果, 一些作者认为金属玻璃的晶化温度以 14°C/GPa 左右随压力增高. 压力下晶化激活能的测量则至今未见报道. 压力以何种机制提高了金属玻璃的晶化热稳定性仍很不清楚. 在对晶化析出过程压力效应研究^[5]的基础上, 我们在同一批 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.35})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 金属玻璃样品上进一步对晶化温度 T_x 及晶化激活能 ΔE_x 以及压力对它们的影响进行了研究. 作为一种极端条件的高压力的施加, 显然可以提供晶化过程中更多的一些细节, 这有助于解释样品热稳定性变化的原因, 对进一步弄清金属玻璃在高温高压下的行为和机制, 无疑是会有帮助的.

二、实验方法

由于这种金属玻璃的两次晶化过程对应于加热时电阻曲线上的两个突降^[3]，我们应用高压下等速加热时原位电阻测量法来监测样品的晶化过程。试验仍在活塞-圆筒型高压容器中进行，样品室的组装结构如图1所示。为了定量地测定样品在压力下的晶化温度和晶化激活能，必须较精确地记录高压下样品的电阻和晶化的温度。为此试验了几种高压样品室的组装结构，并选择了最高灵敏度的方案。样品呈环状和容器同轴地安置在压腔恒温区内以最大限度地减小它上面的温度和压力梯度(图2)。测量表明只有在中心部份2—3 mm长的范围内，温度偏差能保持在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以下。我们样品宽度为1 mm，故可保证样品上温度波动小于 $\pm 1-2^\circ\text{C}$ ，这样足以保证晶化时电阻变化具有和常压测量相接近的明锐程度。文献报道的高压下晶化电阻测量^[2,4]由于没有必要的测量精度保证，实际上是难于进行定量分析的。

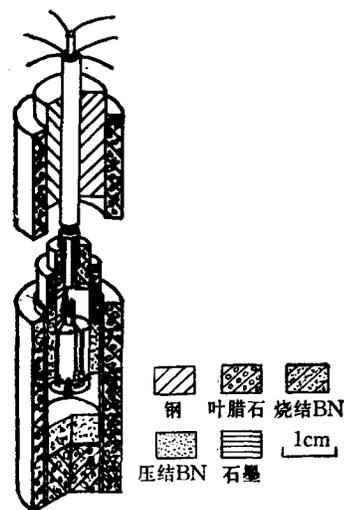


图1 高压下电阻测量的压室组装
图中画出了热电偶(中心)及四根电阻测量导线

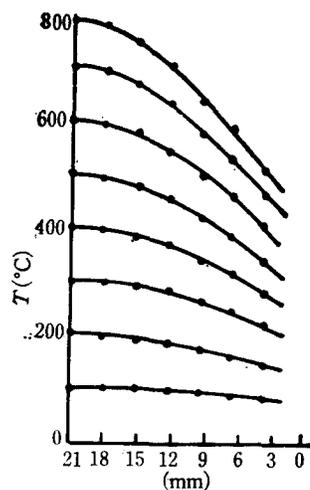


图2 不同温度下压室内轴向温度分布
图中只画出对称分布的下半部分,压力为2 GPa

压力校正是在与实验测量相同的高压组装上进行的。以高纯铅(99.99%)在原位代替电阻样品，并用高压下差热分析法测定其熔化曲线的方法以标定样品所受到的实际压力。校正后的误差可望在 $\pm 50 \text{ MPa}$ 以内。

电阻测量用四引线法。用 $\phi 0.3 \text{ mm}$ 的镍铬线作测量引线。它们与试样接触处用金箔过渡以改善其导电状态。为了消除测量导线与试样接触处可能存在的热电势，测量了高温下工作电流正反向时样品上电位降的差别。实测表明两种情况下电位降差别极小，是可以忽略的。这反过来也证明了样品上温度是相当均匀的。

传压介质外层为叶腊石，内部与试样紧密接触处应用了烧结的和粉末压结的六方氮化硼。这种材料除了优良的传压性能外，还具有良好的化学稳定性和高温绝缘性能，这对

高温下较精确的电测量是重要的, 粉末压结的六方氮化硼可以保证加载时产生良好的准静水压力, 非晶态合金的电阻受剪切应力的影响远没有晶态材料敏感, 故可以认为样品上少量剪切应力(准静水压条件)不会对测量结果产生明显的影响。

加热过程是程序控制的, 可以得到任意改变的线性加热速率。温度测量用镍铬-镍硅热电偶, 没有对热电势的压力效应进行修正, 因为对这种热电偶来说, 它是可以忽略的。温度记录精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。用电阻曲线上突降的起始点定义两次晶化的开始温度 T_{x1} 及 T_{x2} 。

三、实验结果

图 3 为在 2.83 GPa 下不同加热速率时的归一化电阻温度曲线。可以看到, 在此压力以下晶化时, 样品仍然以初级晶化和共晶晶化方式分两阶段进行。在求得某一压力下不同加热速率时的晶化温度后, 应用 Kissinger 发展起来并由 Chen^[6] 改进了的理论, 可以用下式求得在恒定压力下的晶化激活能 ΔE_x :

$$\ln\left(\frac{T_x^2}{R}\right) = \frac{\Delta E_x}{k} \cdot \frac{1}{T_x} + \ln\left[\frac{\Delta E_x}{k} \cdot \frac{1}{\nu_0}\right], \quad (1)$$

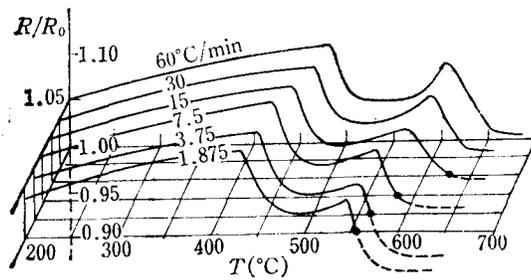


图 3

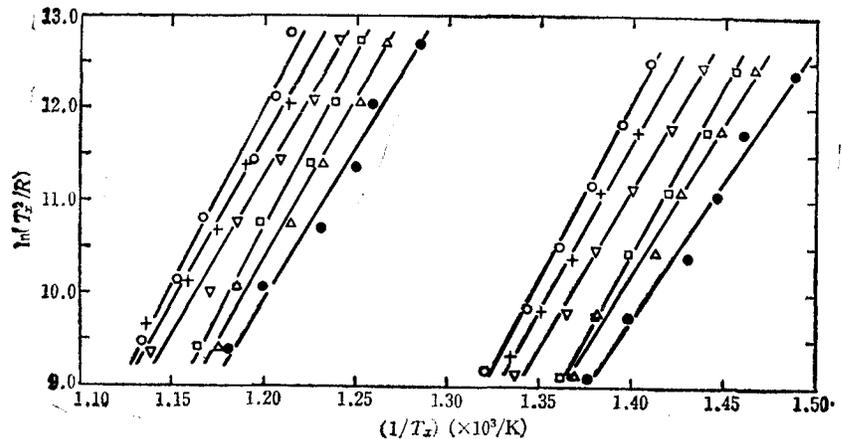


图 4 两组曲线分别表示第一次(右边)和第二次(左边)晶化
 ● 为 0 GPa; ▲ 为 0.32 GPa; □ 为 0.83 GPa;
 ▼ 为 1.28 GPa; + 为 2.00 GPa; ○ 为 2.83 GPa

式中 T_x 为晶化温度; k 为玻耳兹曼常数; R 为加热速率; 而 ν_0 为频率因子, 它代表相变时物质从母相向新相转移的频率。

图 4 为不同压力下的 Kissinger 图。可以看到初级晶化温度各实验点能较好地落在直线上, ΔE_{x1} 的标准偏差小于 0.12 eV。这说明在所实验的压力下, 初级晶化仍然受同一激活过程所控制。共晶晶化激活能 ΔE_{x2} 的实验点有较大分散, 求得的标准差在 0.2—0.6 eV 之间。其原因可能在于我们不能在电阻曲线上把两个激活过程分开 (参见图 5)。这两个叠合在一起的过程很可能是非晶母相 \rightarrow 共晶晶化相以及亚稳的晶态 $(\text{Fe, Co, Ni})_{23}(\text{Si, B})_6$ 相 \rightarrow 晶态 $(\text{Fe, Co, Ni})_3(\text{Si, B})$ 相这两个相变。我们在文献 [5] 中已经观察到它们的存在, 并且证实了压力能抑制后一个过程 (见文献 [5] 中图 3)。因此, 虽然我们在图 6 中把初级晶化的 T_{x1} 和 ΔE_{x1} 以及共晶晶化的 T_{x2} 和 ΔE_{x2} 画在一起, 我们下面的讨论将主要针对初级晶化的情况。

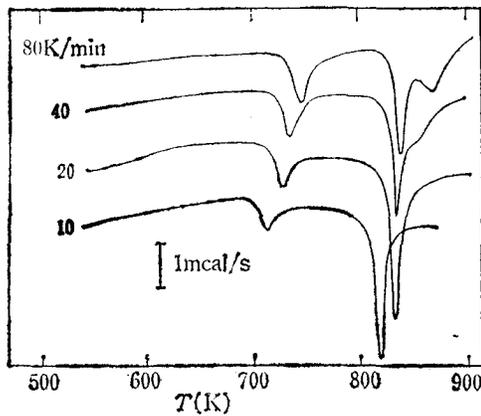


图 5 常压下 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.53}\text{Ni}_{0.35})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 的 DSC 曲线 可以看出第二次晶化中包含有两个过程

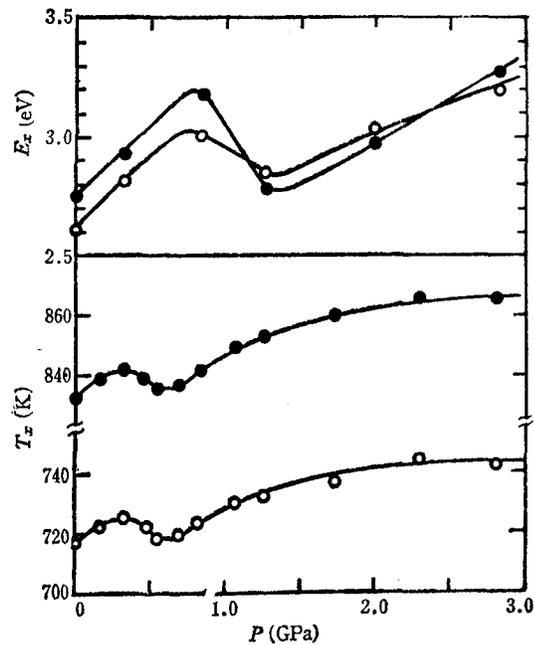


图 6 压力对 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.53}\text{Ni}_{0.35})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 金属玻璃的晶化温度 T_x 及晶化激活能 ΔE_x 的影响
○ 为第一次晶化; ● 为第二次晶化

四、讨 论

1. 晶化温度压力效应的非线性行为

我们的测量结果表明, 虽然 T_x 随压力的增加存在升高的总趋势, 但它们并不是单调的函数关系, 而是具有较为复杂的变化规律的 (图 6): T_x 开始随压力 P 而升高, 在 0.3 GPa 附近出现一个极大值后降低, 并在 0.6 GPa 附近达到极小。此后 T_x 又逐渐上升, 在 2.5 GPa 附近又出现平缓的趋势。由于我们的测量具有较高的精确度, 得到的曲线应

该有较高的分辨力和更加可信的结果。虽然我们的测量结果也表明,在 2 GPa 压力以下 T_x 的压力增量的平均值为 $12.5^\circ\text{C}/\text{GPa}$, 非常接近于上述文献中报道的 $14^\circ\text{C}/\text{GPa}$ 的数值,但中间存在起伏转折则是过去未见报道过的。在研究了这些文献中报道的数据和图片以后,我们发现 T_x 的这种非单调变化并不只在我们的测量中存在,例如文献 [3] 中的 T_x - P 图形(材料为 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{35})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$ 以及 $\text{Ti}_{50}\text{B}_{40}\text{Zr}_{10}$ 金属玻璃)也明显存在类似转折。但可能由于他们实验点的密度不够,也许他们认为这些起伏处在他们的测量误差范围以内,从而忽略了它们。

2. 压力对晶化激活能的影响

晶化激活能 ΔE_x 随压力 P 的变化和 T_x 有类似的趋势,但在 0.6 GPa 和 1.5 GPa 下分别出现极大值和极小值。在更高压力下, ΔE_x 随 P 线性增高。 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.35})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 金属玻璃的晶化是以成核和长大方式完成的。表观晶化激活能可以看成是成核激活能 ΔE_n 及长大激活能 ΔE_g 的综合表现。在常压下,三者之间的关系已有定量讨论,但目前有关压力下的相变动力学的表述仍是非常粗糙的。作为定性描述,我们假设压力下表观晶化激活能等于成核激活能和长大激活能之和,即 $\Delta E_x = \Delta E_n + \Delta E_g$ 。长大激活能在此等价于扩散激活能。如果在我们实验的温度和压力范围内,扩散机制没有发生根本的变化,则由于扩散激活能正比于原子结合力大小,而后者又和物质所处环境的压力呈线性关系^[7],故晶化长大激活能 ΔE_g 也应与压力 P 呈线性关系。可以看到,图 6 中 ΔE_x - P 曲线的高压部份是满足这种关系的。直线部份外推到零压下的扩散激活能 $\Delta E_{g0} \approx 2.4\text{eV}$ 。这和一些文献中在类似成份金属玻璃上测得的数值很接近^[8]。

扩散激活能的压力变化率是扩散激活体积: $V_E = \Delta E_g / \Delta P$ 。由图 6 估计得到高压下的 $V_E \approx 60 \text{ \AA}^3$ 。由于 $P \cdot V_E$ 可以看成是原子在扩散性跃迁时从一个起始位置到达激活态时对外压力所作的功,扩散体积可以理解为原子从初态到激活态时结构中增加的体积^[9]。在晶态合金或化合物中,碳、硼等非金属原子作间隙扩散的激活体积都很小,只有 $0 \sim 3 \text{ \AA}^3$ 左右;金属原子的自扩散激活体积一般在 20 \AA^3 以下,而且在不同压力下它一般是个常量^[10]。非晶态合金中有关扩散过程的研究刚刚开始,其中关于扩散机构的研究几乎没有。但很明显的是,在超过玻璃化温度的高温下,金属玻璃内原子迁移的主要形式是以粘滞性流动为特点的,即扩散并不以介质中单个原子的跃迁为主要方式,而是作原子集团间的协调性位移。根据粘滞性流动的 WLF 模型以及后来 Turnbull 等人^[11]的假设,流动的关键步骤是在介质中打开一个具有某一临界体积的空洞,以允许原子(或分子)团运动。故 60 \AA^3 激活体积可以对应于压力下这种空洞的临界体积。苏联学者^[8]在 Fe-Si-B 非晶合金中在 500—700 K 测定了镍原子的扩散系数。他们认为非晶合金中原子扩散的动作元包括一组原子(4—12 个)作协调性的迁移过程。这种说法和这里具有较大扩散激活体积的实验事实是一致的。Köster 等人^[12]在 Fe-Ni-B 玻璃中测定了受到硼原子扩散过程控制的初级晶化的长大激活能为 210 kJ/mol (2.18 eV)。他们把这个激活能数值远高于硼的间隙扩散激活能的原因归结为硼原子可以通过置换机构的扩散过程。考虑到我们的测量结果,看来硼原子的扩散过程(以及我们实验中硅原子的扩散)不像是单个原子的间隙式或置换式迁移机构,而似乎更接近于一些原子团作某种集体性的迁移过程。

ΔE_x-P 曲线在低压部分的转折,已超过了实验误差的范围,应该认为它是反映了成核时激活能的压力依赖性的。

非晶合金晶化的成核过程因为受到多种因素的影响而显得异常复杂。除了高温下倾向于均匀成核外,它可以由于多种原因而非均匀成核。Scott 认为晶化可以不需要成核过程而只是在原有淬入晶核基础上长大。而 Davies 认为,抑制成核的临界淬火速度比抑制晶化所需的临界淬火速度要高得多,因此淬入晶核往往是难于避免的。此外,样品表面成核可以大大降低成核激活能,最近期的报道也表明这是一种非常普遍的现象。Wagner 等人^[43]应用转换电子发射谱以及 Mössbauer 谱同时研究了 Fe-Mo-B 金属玻璃晶化的体效应和表面效应,发现不管是真空退火还是 Ar 中退火,所有试样的晶化都是在样品不同部位的表面上开始的。即使是均匀成核的情况,Köster 等人^[44]认为,由于巨大的过冷度,以及非晶/晶态界面能量比晶态/晶态界面的相应值要小等原因,晶化成核所要求的激活能是很小的。但是 Heimendahl 等人在连续发表的三篇文献^[15-17]中,用透射电子显微镜原位观察测定了 2826 和 2826 A 两种金属玻璃的成核激活能 ΔE_n , 它们竟分别达到 740 和 354 kJ/mol (7.66 eV 和 3.67 eV) 的巨大数值。看来现有的成核机制还是很不完美的。

我们由图 6 可得 $\Delta E_n = 0.2 \sim 0.4$ eV, 这个结果符合于小的成核激活能的观点。由此推测,不均匀成核是我们样品成核的主要机制。我们还看到,在高于 1.3 GPa 压力时成核激活能为零的事实也可以由此得到解释。我们在文献 [5] 中已经用选区衍射证实了淬态合金中微小晶粒的存在。可以设想这种淬入微晶在尺寸上具有某种分布。在常压下,只有最大的超过临界尺寸的晶核得以自发长大;而在高压下,由于增加了非晶相和晶化相之间的自由能差(如假定两相比容差为 2%,则在 2 GPa 时,自由能差将增加 70 cal/mol),可以使数量更多的淬入晶核自发长大以完成晶化过程,而不需要进一步成核。

3. 晶化温度和晶化激活能的相关性

晶化激活能当然是控制晶化温度的重大因素,从图 6 也可以看出 ΔE_x 和 T_x 随压力 P 有相同的变化趋势。但我们也能觉察到情况远非预想那样简单。两条曲线的极值不在同一压力对应处, T_x 和 ΔE_x 数值上不存在明显的对应关系。这说明除了晶化激活能以外,压力还通过别的因素控制着晶化温度 T_x 。例如,我们把公式(1)写成

$$T_x = f(\Delta E_x, \nu_0),$$

则它对压力的微分可以写作

$$\frac{dT_x}{dP} = \frac{\partial T_x}{\partial \Delta E_x} \cdot \frac{\partial \Delta E_x}{\partial P} + \frac{\partial T_x}{\partial \nu_0} \cdot \frac{\partial \nu_0}{\partial P}. \quad (2)$$

考虑到(1)式,并注意到 $kT_x \ll \Delta E_x$, 故有

$$2kT_x + \Delta E_x \approx \Delta E_x,$$

(2)式可写作

$$\frac{dT_x}{dP} = \frac{T_x}{\Delta E_x} \cdot \frac{\partial \Delta E_x}{\partial P} + \frac{R}{\nu_0^2} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta E_x}{kT_x}\right] \frac{\partial \nu_0}{\partial P}. \quad (3)$$

(3)式可以粗略地描述 $\Delta E_x(P)$ 和 $T_x(P)$ 的相关性。显然,当测量 T_x 所用加热速度 R 不等于零(我们应用 30°C/min)时,我们很难指望两条曲线的斜率能完全对应,因为指数

前参数 ν_0 必然会受到压力的影响。

Buschow 在研究金属玻璃的热稳定性时,对表观晶化激活能和晶化温度之间的相关性给予很大注意。他研究了许多不同成份系列合金中 ΔE_x 及 T_x 随成份的变化规律,并多次指出两者之间没有简单的对应关系。他在最近的一篇文献中得出结论说^[10],由于同一成份系列玻璃的各不同组份合金中,存在不同的化学短程有序,它们能在很大程度上控制晶化温度的高低,从而掩盖或模糊了激活能的作用。

虽然我们研究的是同一成份的合金在不同压力下的行为,但情况和 Buschow 讨论的问题有明显类似之处。(1)式中参数 ν_0 的物理含义是不很明确的,它实际上包含了材料中原子振动的本征频率,原子组态等扩散的指数前因子以及诸如与成核长大的方式有关的动力学等因素。而压力对它们起何种影响,我们还知道得很少。虽然 Chen 已报道说非晶合金具有比晶态物质大得多的 Grüneisen 参数 ($\gamma \approx 15$),但压力下原子振动频率增加的因素在此仍不足以说明图 6 中的实验现象,例如高压下 ΔE_x 随压力线性增高但 T_x 却表现出相当平缓地增加的事实。因为这要求振动频率有 1~2 个数量级的增加,这是不可能的。但另一方面,在研究压力下的结构弛豫时,我们测量了相同样品在不同压力下等温弛豫过程中居里温度 T_c (它是化学短程有序的一种表征)的变化。结果表明在不同压力下同一退火温度时, T_c 趋向于不同的稳定值。例如 325°C 常压退火时, T_c 趋于稳定的值为 350°C 左右,而在相同温度 2GPa 压力下弛豫后, T_c 趋向的稳定值只有 339°C。这说明不同压力下对应着不同的亚稳平衡非晶结构,即不同的化学短程有序。我们从而设想在不同的压力下具有不同的晶化前结构。这种差异不但导致了不同晶化相的产生^[5],还大大地改变了晶化动力学,影响着晶化温度。遗憾的是我们还缺乏非晶合金结构,以及有关扩散、成核机构等方面资料,我们还难于对具体的机制作进一步讨论。

五、结 论

通过前一阶段和本实验工作,我们可以得到压力对金属玻璃晶化过程影响的一个大致的轮廓:

(1) 压力改变了金属玻璃在高温下各晶化相之间的相对稳定性,促进某些致密的晶化相优先生成,从而改变了晶化析出相的内容。

(2) 压力改变了金属玻璃在高温下各晶化相之间的平衡条件,使各晶化相的相对数量、析出顺序甚至析出方式发生变化;使对应相图中相区产生移动,从而导致晶化模式的变化。

(3) 晶化温度随压力的增加不一定是单调的,更不是线性地增加的,而是以复杂的方式变化的。这种行为除了取决于激活能的压力依赖关系外,还在很大程度上受到指数前因子的压力依存关系的影响。

(4) 随着压力的增加,晶化成核的动力变大,使晶化成核的激活能减小。与此相反,以扩散激活能为表征的长大激活能随压力线性增加,严重阻碍晶化长大过程,从而抑制了金属玻璃的晶化。

作者感谢上海钢铁研究所刘光棣和沈楚英同志,他们提供了本实验所用的样品。

参 考 文 献

- [1] W. G. Emmens *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **18** (1975), 299.
- [2] M. Cedergren *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **30** (1978), 69.
- [3] M. Cedergren *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **37** (1980), 213.
- [4] Y. Ogawa *et al.*, in *Proceed. 4th Inter. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Sandai, Matsumoto and Suzuki ed. Vol. **1** (1982), 675.
- [5] 沈中毅等, *物理学报*, **32**(1983), 1159.
- [6] H. S. Chen, *J. Non-Cryst. Solids*, **27** (1978), 257.
- [7] Я. И. 弗伦克尔著, 何寿安译, *金属理论概要*, 科学出版社, (1957), 第 206 页.
- [8] Б. С. Бокштейн и др., *Физика металлов и металловедение*, **51**(1981), 561.
- [9] L. A. Girifalco, in *Metallurgy at High Pressure and High Temperatures*, Jr. Gschneidner *et al.* ed., Gordon and Breach Science Publishers, (1964).
- [10] R. W. Keyes, in *Solid Under Pressure*, W. Paul and D. M. Warschauer ed., McGraw-Hill Co., (1963).
- [11] D. Turnbull *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **52** (1970), 3038.
- [12] U. Köster *et al.*, *J. Phys. (Paris)*, **41** (1980), Colloque 8, C8-352.
- [13] H.-G. Wagner *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **61—62** (1984), 847.
- [14] U. Köster *et al.*, in *Glassy Metals I*, H.-J. Guntherodt *et al.* ed., Springer-Verlag, (1981), p. 225.
- [15] M. Von Heimendahl *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **16** (1981), 2405.
- [16] S. Ranganathan *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **16** (1981), 2401.
- [17] R. S. Tiwari *et al.*, *Z. Metallkde*, **Bb 72** (1981), 563.
- [18] K. H. J. Buschow, *Scr. Metall.*, **17** (1983), 1135.

THE CRYSTALLIZATION PROCESS OF METGLASS $(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.35})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ AND THE EFFECT OF HIGH PRESSURE (II)

The Crystallization Temperature and
The Crystallization Activation Energy

SHEN ZHONG-YI YIN XIU-JUN

ZHANG YUN HONG JING-XIN HE SHOU-AN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

CHU SHAO-YAN

(Nanchang Aviation Institute)

ABSTRACT

In this paper, the pressure dependence of the crystallization temperature T_x and the crystallization activation energy ΔE_x of metglass $(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.35})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ were studied by measuring the electrical resistivity in-situ under pressure up to 3 GPa. It was found that application of high pressure not linearly, even not monotonically raises the T_x , as usually described in literatures for pressure dependence of T_x in metglasses, but shows some local detours on T_x vs. P curve in a general rising tendency. ΔE_x shows same behaviour analogous to that of T_x as the pressure rises.

An analytical discussion indicates that pressure promotes the nucleation process and restrains the diffusional growing up of the crystallized nuclei on heating the metglass. As a combined result of the mutual contrary effects of pressure on nucleation activation energy and diffusion activation energy, it gives rise the above non-monotonic rising behaviour of ΔE_x and T_x of the metglass studied. In addition to ΔE_x , pressure may also markedly affect the preexponential factor and produces a considerable change on crystallization temperature.