

非晶态 $\text{Fe}_{13.3} \text{Ni}_{69.6} \text{B}_{16.2} \text{Si}_{0.9}$ 的结构弛豫

陈 金 昌 司 红

(冶金部钢铁研究总院)

詹文山 沈保根 赵见高

(中国科学院物理研究所)

1984年11月12日收到

提 要

本文讨论了非晶合金 $\text{Fe}_{13.3} \text{Ni}_{69.6} \text{B}_{16.2} \text{Si}_{0.9}$ 的结构弛豫动力学及可逆弛豫过程,研究了各种热处理引起居里温度 T_c 的变化. 发现经长时间退火后 T_c 趋于平衡值且动力学可通过弛豫时间连续谱加以描述. 可逆弛豫过程可用 CSRO 来说明,并且某一物理量的可逆变化并不意味着整个结构的变化是可逆的.

一、引 言

非晶固体的内部,处于热力学非平衡亚稳态. 这是因为在实验测定的时间尺度内,不足以使非晶固体内原子重新排列达到平衡态结构. 作为结构不稳定性的后果,体系通过结构弛豫(原子分布状态)连续地降低它们的自由能,趋向于平衡状态. 结构弛豫过程的明显标志是所有物理性能在结构重排后发生变化. 当然,原子的重新排列将包括局域化学短程序的变化及自由体积的长程重新分布. 居里温度 T_c 在结构弛豫过程中发生明显的变化,且具备直观、易测的特点,故常作为结构弛豫的研究参量. 本文通过非晶合金 $\text{Fe}_{13.3} \text{Ni}_{69.6} \text{B}_{16.2} \text{Si}_{0.9}$ 的居里温度 T_c 的测定,研究非晶合金弛豫过程的可逆行为及弛豫动力学. Egami 等人^[1]认为存在二类原子的重排过程:一类是原子尺度的密度涨落的不可逆减少;另一类是原子尺度的切应力涨落或切应变的可逆取向. 大部分磁现象是可逆的,故认为切向应变是磁弛豫效应的起源. Evetts 等人^[2]从弛豫能谱的模型出发,在统一解释弛豫动力学的实验现象上获得初步成功. 但是,陈鸿寿 (H. S. Chen)^[3]从连续弛豫谱出发,认为弛豫过程可分为短程局域结构弛豫、中程协同结构弛豫及长程协同结构弛豫. 总之,目前有关结构弛豫的理论模型还停留在定性、唯象的阶段,各种模型之间尚有若干矛盾之处. 本文通过实验测定,期望对可逆过程及弛豫动力学作初步探讨.

二、实 验

实验所采用的非晶带是 $\text{Fe}_{13.3} \text{Ni}_{69.6} \text{B}_{16.2} \text{Si}_{0.9}$, 它是用液态金属通过单辊法制备,带厚

$30\mu\text{m}$, 宽为 6mm , 经 X 射线衍射确认为非晶的。样品的居里温度 T_c 由交流感应法即初始磁导率的 Hopkinson 效应测定, 样品的加热与冷却速率为 $1\text{K}/\text{min}$, 测试线圈的内场为 750mOe , 交流频率为 5kHz 。室温下居里温度 $T_c(0) = 307.2\text{K}$, 结构弛豫期间样品的 T_c 变化范围为 $307\text{—}323\text{K}$, 测量精度则是 $\pm 0.1\text{K}$ 。样品的晶化温度经 DSC 测定为 $T_{cr} = 693^\circ\text{K}$, 这样使退火温度 T_a 能在较大范围内变化, 以避免磁效应的干扰。

三、实验结果

1. 等温退火

图 1 是 $\text{Fe}_{13.3}\text{Ni}_{69.6}\text{B}_{16.2}\text{Si}_{0.9}$ 在等温退火下居里温度 T_c 随退火时间 t_a 的变化, 退火温度 T_a 分别取 390K , 432K , 475K , 512K , 552K 及 574K , 退火时间 t_a 分别是 15min , 30min , 120min , 360min , 900min 及 3000min 。由图可见, 当退火温度 T_a 较低时, T_c 与 $\ln t_a$ 之间直线的斜率是先增加后降低, 并逐渐趋于饱和。这表明斜率是温度的函数, 意味着激活能不取单一值, 而是呈连续分布。

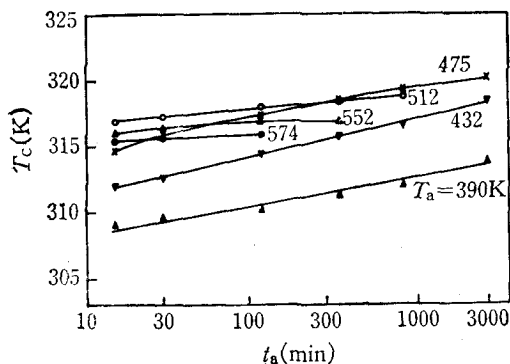


图 1 $\text{Fe}_{13.3}\text{Ni}_{69.6}\text{B}_{16.2}\text{Si}_{0.9}$ 的等温退火曲线

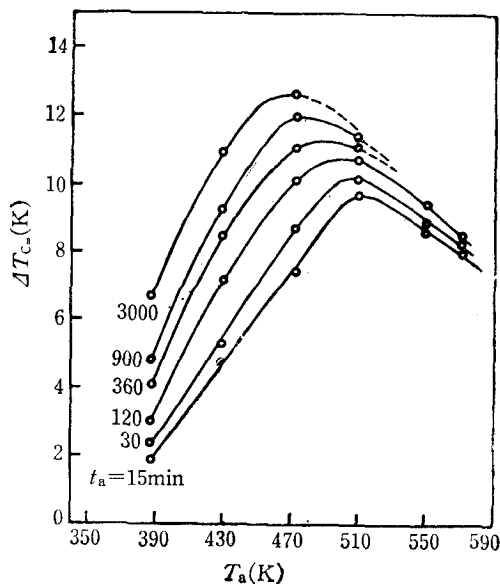


图 2

2. 等时退火对 T_c 的影响

图 2 是 $\text{Fe}_{13.3}\text{Ni}_{69.6}\text{B}_{16.2}\text{Si}_{0.9}$ 进行等时退火后, 居里温度 T_c 随退火温度 T_a 的变化。退火时间 t_a 的变化范围为 $15\text{—}3000\text{min}$ 。图中纵坐标 $\Delta T_c = T_c(T_a) - T_c(0)$, 而 $T_c(T_a)$ 及 $T_c(0)$ 分别是退火温度为 T_a 及室温下的居里温度, 横坐标是退火温度 T_a 。 ΔT_c 随 T_a 的变化曲线, 表示着非晶固体内原子排列的短程序变化, 对 Fe-Ni 基非晶合金来说, Fe-Ni 对的原子相互作用是关键的因素。

3. 可逆弛豫过程

图 3 是 $\text{Fe}_{13.3}\text{Ni}_{69.5}\text{B}_{16.2}\text{Si}_{0.9}$ 的可逆弛豫过程。当退火温度足够高情况下, T_c 已趋于饱和, 此时 Fe-Ni 基的非晶金属的 T_c , 在循环退火下 (T_a 分别是 513K 及 573K) 呈可逆变化。从非晶固体结构缺陷的角度来看, T_c 的变化主要由结构弛豫期间 CSRO (化学短程序) 的变化, 即 τ 缺陷的运动所引起。非晶固体内原子由于受切应变而使原子对取向作可逆变化。

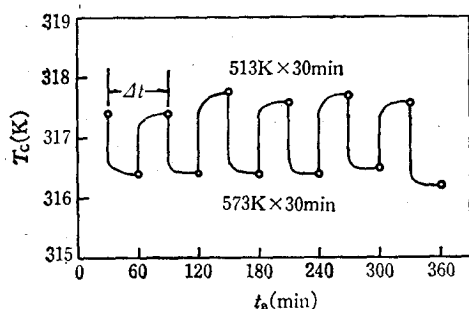
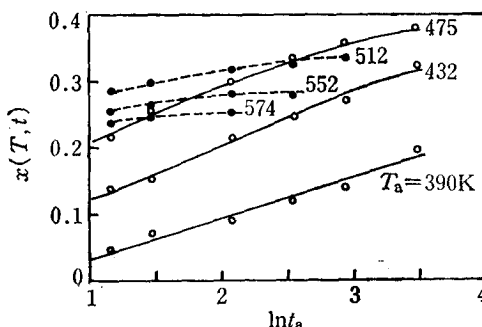


图 3

图 4 弛豫参量 $x(T, t)$ 随退火时间 t_a 变化行为

四、结果讨论

1. 引入表征结构弛豫参量 $x(T, t) = \frac{T_c(t) - T_c(0)}{T_c(0)}$, 其中 $T_c(0)$ 与 $T_c(t)$ 分别是淬态样品及经时间 t 退火后样品的居里温度。 $T_c(t)$ 随时间变化即为结构弛豫的动力学行为。图 4 表示 $x(T, t)$ 随退火时间 t_a 的变化行为。不难看出, $x(T, t)$ 变化的主要部分大致与 $\ln t$ 成比例, 这说明低温结构弛豫的弛豫时间 τ 或激活能 ΔE 呈连续谱, 对应图 4 中的退火温度 T_a 分别是 390K, 432K 及 475K。假设时间 τ 是按其对数 $\ln \tau$ 连续分布, 则弛豫参量 $x(T, t)$ 应满足

$$x(T, t) = x(T, \infty) \int H(\ln \tau) [1 - e^{-t/\tau}] d \ln \tau \quad (1)$$

式中 $x(T, \infty) = [T_c(\infty) - T_c(0)]/T_c(0)$, $x(T, \infty)$ 及 $T_c(\infty)$ 分别是当时间 t 趋于无穷时的结构弛豫参量及准平衡态下的居里温度。假设分布函数 $H(\ln \tau)$ 在区间 $[\ln \tau_1, \ln \tau_2]$ 内为常量, 在区间外为 0, 则 (1) 式可简化为

$$x(T, t) = x(T, \infty) \left\{ E\left(\frac{t}{\tau_1}\right) - E\left(\frac{t}{\tau_2}\right) \right\} [\ln(\tau_2/\tau_1)]^{-1} \quad (2)$$

式中

$$E(t/\tau) = \int_{t/\tau}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \quad (3)$$

指数积分。利用 (2) 式对实验点进行最小二乘法拟合, 其中 τ_1 , τ_2 及 $x(T, \infty)$ 为拟合参量。图 4 中三条实线是低温退火温度 (390—475K) 下拟合所得到的曲线, 发现拟合曲线

与实验值有一定的偏离,这很可能是由于计算时所采用的拟合参量 $x(T, \infty)$ 不是与该温度下的准平衡值所对应的真正 $x(T, \infty)$ 。对于较高温度下退火 (512—574K), 计算表明可用下列单一弛豫时间 τ_A 的弛豫方程表示:

$$x(T, t) = x(T, \infty)[1 - \exp(-t/\tau_A)] \quad (4)$$

式中 $x(T, \infty)$ 及 τ_A 为拟合参量, 由 (4) 式所计算的拟合曲线见图 4 中的虚线。由此可见利用 (4) 式的计算曲线与实验值符合较好, 这可能是由于高温退火下拟合参数 $x(T, \infty)$ 比较接近于真正的准平衡值 $x(T, \infty)$ 。以上实验结果说明, 结构弛豫过程在低温下呈连续弛豫谱, 当趋近于准平衡态时, 主要由单弛豫时间 τ_A 起支配作用。不同温度下的弛豫时间 τ 值满足 Arrhenius 方程, 从而可求得激活能分布, 对现用的 $\text{Fe}_{13.3}\text{Ni}_{69.6}\text{B}_{16.2}\text{Si}_{0.9}$ 样品, 激活能 ΔE 的值约为 1.3—2.3eV。

2. 图 2 表明 $\text{Fe}_{13.3}\text{Ni}_{69.6}\text{B}_{16.2}\text{Si}_{0.9}$ 样品在等时退火情况下, 居里温度 T_C 随退火温度 T_a 变化的行为。对 Fe-Ni 基非晶合金来说, Fe-Ni 对的原子相互作用是关键的因素。在低温弛豫阶段, 退火温度 T_a 的升高, 非晶合金内原子开始重新排列, 这使化学短程序 CSRO 获得改善, 即 Fe-Ni 对作用增强导致居里温度 T_C 的升高。当退火温度 T_a 进一步升高时, 结构排布的变化继续有利于 T_C 的增高, 直到 ΔT_C 达到某一极大值, 这与 T_C 达到某一准平衡值相对应。所谓准平衡值乃是指由一亚稳态(原子分布)弛豫到另一亚稳态(原子分布), 它们同属非晶态范畴, 即同属非平衡亚稳态。再进一步提高 T_a , 由于熵效应, 使体系的化学短程序 CSRO 随 T_a 的增高而下降, 但下降的坡度比较平缓。在较低 T_a 下退火, 由于非晶固体的结构是高度简并的, 同一退火温度 T_a 下对应不同的退火时间 t_a , 将得到不同的 T_C 值。随着 t_a 逐渐增加, T_C 将逐步达到与此 T_a 相对应的准平衡值。

3. 在结构弛豫期间, 非晶固体内的原子重新排列是重要的微观标志。这样的原子重排通常可分为可逆的重排与不可逆重排。从非晶固体的结构缺陷的角度来看, 结构重排(弛豫)过程意味着结构缺陷在运动^[4], 所以“过程”与“运动”——相对应。实际的弛豫过程总可以认为是由“可逆”与“不可逆”二部分贡献的叠加。正如 Evetts 等人在建立能谱模型时^[2]所指出, 仅当退火时间 t_a 恒大于循环退火周期 Δt (见图 3) 时, 才可近似地把不可逆的贡献部分略去。通常可逆结构弛豫的退火温度 T_{a1} 及 T_{a2} 选在图 2 等时退火出现极大值右侧边, 即在二个准平衡态之间作循环退火来实现可逆结构弛豫, 如图 3 所示。退火温度 T_{a1} 及 T_{a2} 分别对应 Fe-Ni 原子对的不同取向, 原子的化学短程序 CSRO 在循环退火过程中呈可逆的变化。

4. 目前, 由于实验还不能直接测定弛豫过程中原子的重新排列图象, 往往是通过某个或几个物理量(例如本文用居里温度 T_C)的变化规律来间接地推测弛豫过程中原子重新排列的规律。应当指出: 某个物理量在结构弛豫过程中呈现可逆变化规律, 并不一定意味着非晶固体内原子重新排列一定呈现可逆变化规律。这是因为非晶固体是处于非平衡亚稳态, 若非晶固体由 N 个原子所组成, 则体系应具有 $3N - 6$ 个内部自由度, 非晶

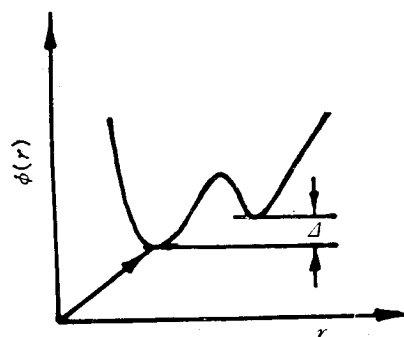


图 5 位形空间内的势能曲线

固体内某一瞬时原子排列可用 $3N - 6$ 维的位形空间上一点来表示, 如图 5 所示. 体系的势能 ϕ 则是位形空间内一曲面, 结构弛豫是由一亚稳态跃迁到另一亚稳态, 某一物理量的可逆行为仅能反映位形空间的子空间内的变化规律. 所以仅当不同类型物理量均呈可逆变化时(即子群的集合), 才能判断结构弛豫过程呈可逆变化规律. 可逆结构弛豫可用双能级模型加以解释. 它的微观机制正如 Egami 所指出^[1], 可逆弛豫过程中发生了下述的切应力 τ 的变换, 该变换使总的 $\langle \tau^2 \rangle$ 保持不变, 但局域切应力的取向分布则发生了变化. 可认为是八面体原子团变换为四个四面体原子团, 二者能量差 0.25eV.

参 考 文 献

- [1] T. Egami, *J. Mag. Mag. Mat.* 31—34, (1983), 1571.
- [2] J. A. Leake, M. R. J. Gibbs and J. E. Evetts, *Rapidly Quenched Metals IV*, ed. T. Masumoto and K. Suzuki, Vol. 1. p. 513, (Sendai, Japan. Inst. Met. 1981).
- [3] H. S. Chen, *ibid.*, p. 495.
- [4] T. Egami, V. Vitek and D. Srolovitz, *ibid.*, p. 517.

STRUCTURAL RELAXATION OF AMORPHOUS ALLOYS $\text{Fe}_{13.3}\text{Ni}_{69.6}\text{B}_{16.2}\text{Si}_{0.9}$

CHEN JIN-CHANG SI HUNG

(Central Iron and Steel Research Institute, Ministry of Metallurgical Industry, Beijing)

ZHAN WEN-SHAN SHEN BAO-GEN ZHAO JIAN-GAO

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Structural relaxation kinetics and reversible relaxation processes of amorphous alloys $\text{Fe}_{13.3}\text{Ni}_{69.6}\text{B}_{16.2}\text{Si}_{0.9}$ are discussed in this paper. Changes in the Curie temperature, T_c , due to various heat treatments are studied. It is found that T_c approaches equilibrium values after prolonged annealing, and the relaxation kinetics can be described by the relaxation time spectrum. Relaxation process can be explained by CSRO, and we note that the reversible change in one property does not imply that the change of entire structure is reversible.