

非晶态合金的电阻应变系数

何华春 冯本政

(昆明贵金属研究所)

1988年1月3日收到

本文系统地研究了 Pd-, Cu-, Ni- 和 Fe-基非晶态合金在拉伸过程中的电阻变化以及成分、冷变形和热处理对电阻应变系数 k 的影响。电阻随应变增大而升高, k 为正。合金电阻应变系数总是低于纯组元。硬态试样的电阻应变系数比淬火态的高, 比退火态的更高。应用推广的 Ziman 电阻率理论讨论了非晶态合金电阻应变系数的物理本质及其影响因素。

一、引 言

非晶态合金具有高的电阻率 ρ , 低的电阻温度系数 α , 是新型的电阻应变材料, 受到人们的关注。增本健等人^[1-3]研究了 Cu-Ag-P 和 Ni-Si-B 系合金的应变特性。无论 α 为正或负, k 均为正。近年来对压力电阻行为的研究^[4-9]表明非晶态合金呈现负的电阻压强系数 α_p 。韩顺辉^[9]和 Lazarus^[4]等人用推广的 Ziman 理论解释上述现象, 但看法不一, 尚需进一步探讨。此外, 系统研究合金成分、冷变形和热处理对电阻应变系数的影响也是很有意义的。

二、实 验 方 法

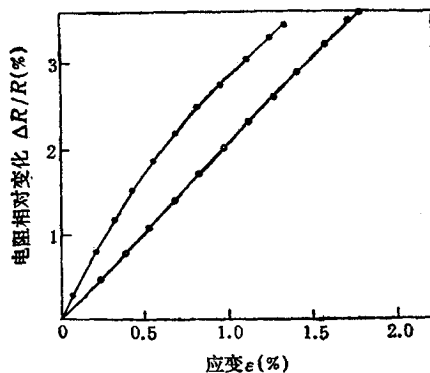
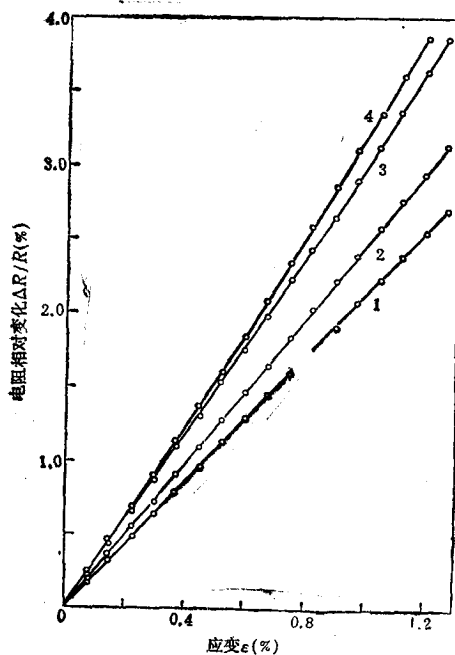
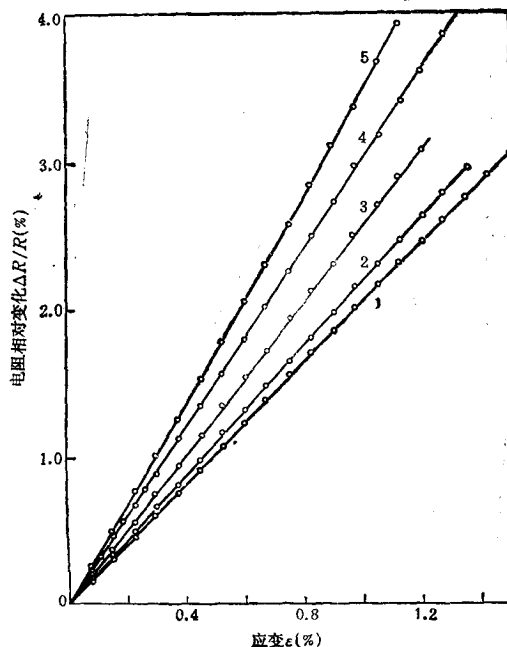
应用自制电阻-应变装置测量了 Pd-, Cu-, Ni- 和 Fe-基等非晶态合金在形变过程中的电阻相对变化 $\Delta R/R$ 。其实验装置和试样制备方法参见文献[10]。

淬火态即原始非晶态合金。硬态为非晶态薄带拉伸到屈服极限去除负荷后的状态。对 Pd_{77.5}Ag₆Si_{16.5} 丝材采用钻石模冷拉, 面缩率为 87%。在玻璃转变温度保温 20min 氩气保护并空冷的试样称为退火态。X 射线衍射分析证明淬火态试样为非晶态结构, 退火态试样出现亚稳相, 部分晶化。

三、实 验 结 果

1. 形变过程中的电阻变化

在自制电阻-应变装置上测量了 PdAgSi 合金的电阻相对变化与应变 ϵ 的关系, 其结果示于图1。图1中曲线可分为三个阶段: 1. 弹性形变区; 2. 滞弹性形变区; 3. 范性形变区, 曲线略微偏离线性便发生断裂。对比, 图1中还给出了 PtW_{8.5} 合金的 $\Delta R/R-\epsilon$

图1 合金 $\Delta R/R$ 与 ε 的关系○—— $\text{Pd}_{77.5}\text{Ag}_6\text{Si}_{16.5}$ (硬态); ●—— $\text{PtW}_{6.5}$ (退火态)图2 非晶态合金(淬火态) $\Delta R/R$ - ε 曲线曲线1—— $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$; 曲线2—— $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$;
曲线3—— $\text{Pd}_{24.5}\text{Zr}_{75.5}$; 曲线4—— $\text{Cu}_{71}\text{Ti}_{29}$ 图3 非晶态合金(硬态) $\Delta R/R$ - ε 曲线曲线1—— $\text{Pd}_{77.5}\text{Ag}_6\text{Si}_{16.5}$; 曲线2—— $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$;
曲线3—— $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$; 曲线4—— $\text{Pd}_{24.5}\text{Zr}_{75.5}$;
曲线5—— $\text{Cu}_{71}\text{Ti}_{29}$

曲线。对晶态合金仅存在弹性和范性形变两个明显的阶段。在范性区 $\Delta R/R$ 与 ε 的关系是非线性的, 其电阻应变系数 k_p 趋近 2。当用 FPZ-100 型电子拉伸机以高应变率 ($3.3 \times 10^{-3}/\text{s}$) 测绘时滞弹性阶段不突出, 其情形与文献[3]所示的 $\Delta R/R$ - ε 曲线相似。

图2是淬火态试样典型的 $\Delta R/R$ - ε 曲线。在弹性极限内非晶态和晶态一样, 电阻相对变化随应变线性增加, 电阻应变系数 k_e 为一常数。在应变率很低的情况下滞弹性变得十分突出, 由此而产生的电阻相对变化也是应变的线性函数, 其电阻应变系数 k'_e 略大或略小于 k_e 。范性区的 k_p 比 k'_e 小一些。其测量结果列于表1。弹性至滞弹性的临界应

表 1 非晶态合金的电阻应变系数

合 金	淬 火 态	硬 态	退 火 态
$\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ k_e	2.13	2.17	2.17
	k'_e	2.14	2.18
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ k_e	2.42	2.53	2.60
	k'_e	2.47	2.69
$\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ k_e	2.14	2.22	
	k'_e	2.10	2.19
$\text{Pd}_{77.5}\text{Ag}_6\text{Si}_{16.5}$ k_e	1.85	2.00	2.01
	k'_e	1.93	2.08
$\text{Pd}_{24.5}\text{Zr}_{75.5}$ k_e	2.53	2.86	2.81
$\text{Cu}_{71}\text{Ti}_{29}$	2.67	3.37	4.48
$\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$	2.06	2.14	
$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$	2.32		
$\text{Cu}_{43}\text{Ti}_{57}$	2.42	2.43	
$\text{Cu}_{67.5}\text{Ti}_{32.5}$	2.23	2.30	
$\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$	2.43	2.60	2.51
$\text{Ni}_{68}\text{Si}_{15}\text{B}_{17}$	2.08		2.15
$\text{Fe}_{77}\text{P}_{18}\text{Si}_5$	2.92		
$\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{41}\text{P}_{14}\text{B}_6$	2.58		
$\text{Fe}_{75}\text{P}_{16}\text{Si}_6\text{Al}_3$	3.08		

变为 0.7%, 滞弹性至范性的临界应变为 1.5% 左右。

2. 冷变形和热处理的影响

图 3 表示硬态试样的 $\Delta R/R-\epsilon$ 曲线。它与图 2 完全相似, 不同之处在于: 经过冷变形后所有非晶态合金的电阻应变系数都略有增加 (见表 1)。退火态试样也有类似于图 2 曲线 3 的。从表 1 可知, 退火态的 k_e 值普遍大于淬火态, 增加得也较多。这种情况与过饱和固溶体的相分解极其相似^[11]。从表 1 可见, 合金的电阻应变系数低于基体纯组元, 但 k 不是随成分单调地减小。 k 的大小与共晶成分和共晶温度有关, 共晶成分的 k 值较小。在同一合金系 (如 Cu-Ti), 若有两个以上的共晶点, 则共晶温度最低者其 k 值最小。这意味着合金的非晶程度越高, 其电阻应变系数越小。

四、讨 论

非晶态合金的电阻应变系数可表示为

$$k = \frac{d \ln R}{d \ln L} = (1 + 2\mu) + (1 - 2\mu) \frac{d \ln \rho}{d P} \cdot \frac{d P}{d \ln V}. \quad (1)$$

式中 $\frac{dP}{d \ln V} = \frac{1}{3\beta}$, β ——线压缩系数, L 和 V ——试样的长度和体积, μ ——泊松比。上式等号右端第 1 项是形变的几何效应, 第 2 项是形变的物理效应, 以下讨论该项的变化。

晶态合金的电阻率和电阻应变系数主要决定于原子或离子热振动振幅的变化。非晶态合金的电阻率很高, 电阻温度系数很小(约 10^{-4}K^{-1}), 显然电子-声子散射对电阻率的贡献不是主要的。从 Nagel 推广的 Ziman 电阻率公式^[12]可知, 结构因素 $S_T(2k_F)$ 对电学性能有很大作用。引用韩顺辉等人^[9]对 $S_T(2k_F)$ 项的处理并略去费密能处 d 分波相移项 $\sin^2 \eta_2(E_F)$ 的影响, (1) 式变为

$$k = (1 + 2\mu) + (1 - 2\mu) \left\{ \frac{1}{3} - \frac{[(S_T(2k_F) - 1)]}{S_T(2k_F)} \right. \\ \left. \times \frac{h^2 k_F^2}{M k_B \theta_D} \left[(3\gamma - 2) + \frac{8T}{\theta_D} (3\gamma - 1) \right] \right\}. \quad (2)$$

式中 M ——合金分子量, h ——普朗克常数, θ_D ——德拜特征温度, γ ——格林爱森常数, k_F ——费密波矢。

非晶态合金的电阻应变系数不仅依赖于 γ , 还与 θ_D 密切相关。 k 的大小主要取决于 Debye-Waller 因子的变化, 亦即非晶态电阻应变系数主要是由于德拜特征温度变化所致。所以, 晶态和非晶态的结构因素虽然各不相同, 但它们的 k 值大体相近。

Ota 等人^[13]研究了 Ge-Se 玻璃弹性性能与压力的关系。 γ 随成分增加而减小, 其数值在 2—4 之间。文献 [14] 指出, 多数非晶态合金的 γ 是 1—2。总之, 非晶态的格林爱森常数比晶态的约小 2 倍, 所以它们的 k 值一般低于晶态。 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 的泊松比为 0.3, $k_{\text{计算}} = 1.89$, $k_{\text{实验}} = 1.87$ 。对 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 合金, $\mu = 0.416$, 取 $T = 300\text{K}$, $\gamma = 2$, $\theta_D = 200\text{K}$ 。由于合金的电阻温度系数为正, 可设 $S_T(2k_F) < 1$, 取为 0.13, $k_{\text{计算}} = 2.32$ 。若在 PdSi 中添加 θ_D 较高的 Cu 或 Cr 使 θ_D 达到 300K, 而其他特性常数不变, 则 $k_{\text{计算}}$ 减小为 2.09。理论计算与表 1 中的实测结果相当符合。各种非晶态金属材料的实测 k 值在 1.3—3 范围内, 还未发现低于 1.7 或负的值。

当 $2k_F$ 落在散射峰之下, 从不同温度的 $S_T(2k_F)$ 可以推知 0K 时的静态结构因子 $S_0(2k_F) < 1$ ^[15]。温度升高时, 结构因素实际上降低, 只需 $S_T(2k_F) < 1$, k 保持正号。如果 $S_T(2k_F) > 1$, 则 k 变为负号, 与实验结果不符。例如对 $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$, $S_T(2k_F) = 2.1$, k 为负号, 而实际上是正号。这预示 $\sin^2 \eta_2(E_F)$ 对压强是敏感的。Lazarus 认为^[4], 加强使费密能 E_F 发生变化, $\eta_2(E_F)$ 也将随压力而改变。此时, 在 (2) 式等号右端第 2 项的大括号要加上 $\frac{d \ln \sin^2 \eta_2(E_F)}{dP}$, 不过这一项的数值是难于估计的。从本实验可以推测, 当

$S_T(2k_F) > 1$ 时, 此修正项的符号应为正并且 $\sin^2 \eta_2(E_F)$ 对 k 的贡献大于 $S_T(2k_F)$ 项。

电阻应变系数或电阻压强系数与温度的关系是复杂的^[6]。当 γ 对温度不敏感时, k 值随温度升高而增大 ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$); 若 γ 随温度的上升而降低较多, k 也随之减小, 或者不变。

范性形变时非晶态合金有膨胀流变效应^[10], $\mu < 0.5$, 因而范性电阻应变系数一般不

等于 2。与晶态相似,由于冷加工产生的体缺陷,使电阻和电阻应变系数有微小增大。

在玻璃转变温度退火时,往往产生亚稳的多相结晶混合物,结果使弹性模量增加。例如退火 $\text{Pd}_{77.5}\text{Ag}_6\text{Si}_{16.5}$ 和部分晶化的 $\text{Pd}_{35}\text{Ni}_{55}\text{P}_{10}$, 其 E 都比原始态高。 E 的增大导致 γ 和 k 的上升,所以退火非晶态合金的电阻应变系数比较大,其情形与晶态相分解合金极其相似。

- [1] A. Inoue, T. Masumoto, M. Kikuchi, T. Minemusa, *J. Inst. Met. Jpn.*, **42**(1978), 294.
- [2] K. Shirakawa, T. Masumoto, *J. Inst. Met. Jpn.*, **43**(1979), 634.
- [3] K. Kukamishi, H. M. Kimura, T. Masumoto, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 2872.
- [4] D. Lazarus, *Solid State Comm.*, **32**(1979), 175.
- [5] R. W. Cochrane *et al.*, *Solid State Comm.*, **35**(1980), 199.
- [6] L. E. Mcneil, D. Lazarus, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 6007.
- [7] K. Shirakawa, K. Kukamichi *et al.*, *Phys. Lett.*, **97A**(1983), 30.
- [8] 韩顺辉、韩涵、蒋华、李德新,科学通报,**31**(1986),178.
- [9] 韩顺辉、韩涵、詹文山、沈保根、李德新,物理学报,**36**(1987),248.
- [10] 何华春,物理学报,**37**(1988),1368.
- [11] 何华春,材料科学进展,待发表.
- [12] S. R. Nagel, *Phys. Rev.*, **B16**(1977), 1694.
- [13] R. Ota, T. Yamate, N. Soga, M. Kumugi, *J. Non-Cryst. Solid*, **29**(1978), 67.
- [14] E. Luercher, J. Willer, G. Frisch, *J. Non-Cryst. Solid*, **61** and **62**(1984), 1169.
- [15] J. M. Ziman, *Phil. Mag.*, **6**(1961), 1013.

THE STRAIN COEFFICIENT OF ELECTRICAL RESISTANCE OF SEVERAL METALLIC GLASSES

HE HUA-CHUN FENG BEN-ZHENG

(Institute of Noble Metals, Kunming)

ABSTRACT

The change in electrical resistance of Pd-, Cu-, Ni- and Fe-base metallic glasses in tensile process and the effect of composition, cold deformation and heat treatment on the strain coefficient of resistance k , have been investigated. The results show that the resistivity increases with the increase of strain and K is positive. K of all the alloys are always less than those of pure metals; k of cold deformed state and annealed state samples are greater than that of rapidly quenched state sample. The physical nature of K and its factors of influence on metallic glasses are discussed in virtue of generalized Ziman theory.