

高密度脉冲电流对非晶 Fe-Ni-Si-B 合金结构弛豫与晶化的促进效应*

晁月盛 孙少权 滕功清 赖祖涵

(东北大学理学院, 沈阳 110006)

(1995 年 9 月 22 日收到; 1995 年 11 月 20 日收到修改稿)

对非晶 $\text{Fe}_{73}\text{Ni}_5\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 合金分别进行了高密度脉冲电流及真空退火处理. 用穆斯堡尔谱学与透射电子显微镜技术研究了处理后非晶的微观结构与晶化行为. 实验结果表明, 与退火处理相比, 高密度脉冲电流产生的“电子风”促进了非晶合金的结构弛豫与晶化. 随电流密度显著增加, 这一促进效应进一步增强.

PACC: 6140; 6170A; 7680

1 引 言

熔体急冷法制备的非晶合金处于亚稳态, 当环境温度升高时, 将发生结构弛豫或晶化, 使其优良的物理、化学性能发生改变甚至丧失. 但是有些非晶材料的优异性能却表现在晶化之后. 因此, 可以将非晶态作为一种过渡相, 控制其晶化过程, 而获得另一些未知的亚稳相和一系列过饱和固溶体^[1].

近年来, 我们对几种铁基非晶合金进行了脉冲电流处理, 发现脉冲电流可以显著影响非晶合金的结构, 甚至发生纳米晶化^[2-5]. 本文对非晶 $\text{Fe}_{73}\text{Ni}_5\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 合金分别进行了高密度脉冲电流处理与对应的真空退火处理, 结合穆斯堡尔谱学与透射电子显微镜技术初步探讨了脉冲电流的作用机理.

2 实验方法

试验用非晶薄带以熔体急冷单辊法制备, 厚约为 $30\ \mu\text{m}$, 宽为 $20\ \text{mm}$. 以 DTA 方法测量得到只有一个单晶化峰, 晶化温度 T_c 约为 $535\ ^\circ\text{C}$. 试样的电脉冲处理在多功能直流电脉冲发生器上进行, 试样温升以点焊于其表面的 $0.07\ \text{mm}$ 的 NiCr-NiSi 热电偶测量, 处理方式如表 1 示. 根据试样在电脉冲作用期间的平均温升, 对制备态试样分别进行了 380 , 400 , 420 和 $470\ ^\circ\text{C}$ 的真空退火处理 (保温时间与表 1 中试样的电脉冲持续作用时间一致), 试样分别记为 No. 1', No. 2', No. 3' 和 No. 4'. 最后, 用穆斯堡尔谱仪、透射电子显微

* 国家自然科学基金及冶金工业部科学技术司基金资助的课题.

镜等方法研究了非晶试样在电脉冲及退火处理后的微观结构及晶化析出情况。

表 1 脉冲电流处理条件

电 脉 冲 参 数	试 样	No.1	No.2	No.3	No.4
电流密度 $J_p/A \cdot mm^{-2}$		1087	1105	1093	2654
脉冲频率 ν_p/Hz		16	18	20	20
脉冲宽度 $\tau_p/\mu s$		40	40	40	40
电脉冲作用时间 t_p/min		15	15	15	15
试样温升 $T/^\circ C$		380	400	420	470

各试样的透射穆斯堡尔谱用恒加速谱仪测量, γ 射线辐射源为带 Pd 载体的 ^{57}Co , 强度约为 25 mCi. 谱的道最高计数约为 1.0×10^6 , 实验数据以 $\alpha-Fe$ 标定, 并以 MSU8 程序进行计算机拟合, 拟合优度 $\chi^2/道 \rightarrow 1.0$. 部分试样的电子显微像和选区衍射用 JEM-100CX 电子显微镜测量, 加速电压为 100 kV, 试样采取双喷离子减薄。

3 结果与讨论

电脉冲处理的及根据电脉冲过程中的温升进行退火处理的部分试样的穆斯堡尔谱如图 1 所示(低频处理的试样整体上仍为非晶态, 故图中只给出 20 Hz 及相应退火处理试样的谱线). 可见, 图 1 中大部分试样的穆斯堡尔谱与制备态非晶试样(No.0)的类似, 均表现为不对称的展宽六线谱, 且谱中第 2, 5 峰峰高明显大于第 1, 6 峰峰高. 表明在脉冲电流处理后, 这些试样在整体上仍具有非晶态的特征. 但图 1 中的 No.4 试样的谱线与制备态及退火处理的相比却发生了明显的变化, 呈现为许多分立谱的叠加, 反映此试样在电脉冲处理后已发生了晶化。

各试样的穆斯堡尔实验数据拟合结果(表 2), 可进一步反映非晶合金在不同条件处理后其结构的细微变化。

从表 2 可见, 脉冲电流处理后, 试样穆斯堡尔谱中第 2, 3 峰的相对强度比 b 明显低于以同一温升作退火处理试样的值, 而前者的平均超精细磁场值却显著高于后者. 穆斯堡尔谱中的峰相对强度比和平均超精细磁场都是反映试样微观结构变化的参量. 可见, 与退火处理相比, 脉冲电流处理促进了非晶合金微观结构的变化。

已知穆斯堡尔谱中第 2 与第 3 峰的相对强度比

$$b = \frac{A_2}{A_3} = \frac{4\sin^2\theta}{1 + \cos^2\theta}$$

式中 θ 为 γ 射线传播方向与原子核处超精细磁场方向间的夹角, θ 从 $0^\circ \rightarrow 90^\circ$, b 值从 $0 \rightarrow 4$. 对 γ 射线垂直试样表面入射的情况, 相应原子磁矩垂直或平行薄带表面. 对完全无序的多晶试样, $b=2$. 而表 2 中各试样的 b 值均大于 2, 说明试样中的原子磁矩沿带表面有一定取向性。

当非晶试样通过脉冲电流时, 因焦耳效应要使试样产生一定程度的温升(如表 2 所示), 导致非晶中的原子重排. 但是, 由于实验中采用的是超短脉冲直流, 所以试样的温升

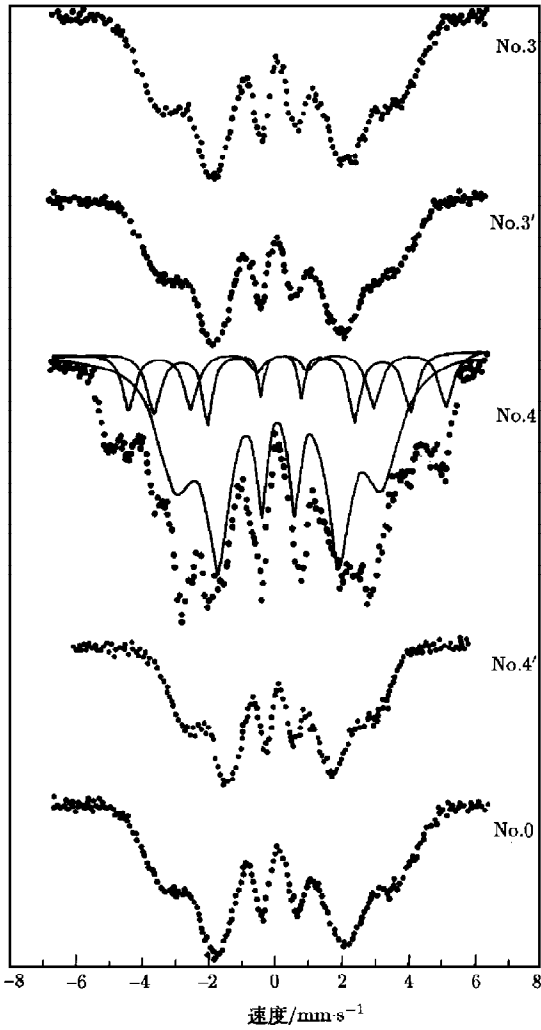


图 1 脉冲电流处理前后试样的穆斯堡尔谱 No.0 代表非晶试样的原始制备态

相对较低. 一般将这一原子重排过程分为两种形式: 一种只涉及原子局域化学环境的变化, 即化学短程序 (CSRO) 弛豫或化学弛豫; 另一种与原子拓扑位置的变化相关, 称为拓扑短程序 (TSRO) 弛豫或物理弛豫^[6]. 这一作用与寻常退火处理是类似的. 但表 2 中的结果却表明, 电脉冲处理与以电脉冲期间试样的温升作退火处理相比, 前者明显加速了非晶合金的微观结构变化, 所以必须考虑高密度脉冲电流的特点. 根据欧姆定律, 电流密度 $J = nqv$, 其中 n , q 分别为自由电子数和电子电荷, 显然, 对一定样品二者均可视为常量. 所以高密度脉冲电流作用则表现为自由电子的高速度运动, 有人将这一现象称之为“电子风” (electron wind)^[7]. 按 Egami 关于非晶态微观结构模型, 对熔体急冷法形成的非晶合金, 由于内应力波动, 将产生原子密度分布的波动. 在非晶合金中存在原子密度高于平均密度的压缩区, 即 p 型区或 p 型缺陷, 及原子密度低于平均密度的扩展区, 即 n 型区或 n 型缺陷^[8], 其中 n 型区可类比于晶体中的空位, 带等效负电荷. Kajcsos 在研究非晶的结构弛豫时亦曾指出, 非晶合金中存在大量空位型缺陷^[9]. 所以当非晶通过高密度脉冲电流时,

其中的 n 型缺陷将受到高速运动电子的强烈排斥, 从而加速 n 型缺陷的迁移和湮没. n 型缺陷的湮没或表现为空位逸出表面, 或与非晶中的 p 型缺陷复合. 显然, 这一过程将促进非晶中原子的扩散. 对连续脉冲电流作用, 电子运动速度要在 $0 \rightarrow v_{\max} \rightarrow 0$ 区间往复变化, 则非晶试样中的原子扩散就将受到 n 型缺陷与高速运动自由电子间周期变化的排斥作用的影响, 使原子因焦耳效应产生的无规运动程度加剧. 所以脉冲电流处理后试样的穆斯堡尔谱中第 2 与第 3 峰的相对强度比 b 值较只作退火处理的明显降低.

由于 n 型缺陷受“电子风”的周期排斥作用, 造成空位迁移产生瞬间弛豫, 使类金属原子向空位跃迁的几率增大, 造成非晶中类金属原子从基体金属中析出的过程加速, 以进一步降低系统的能量. 这将使非晶中过渡族元素, 如本实验中的 Fe(Ni) 的 s, d 电子轨道与

表 2 电脉冲与退火处理后试样的穆斯堡尔超精细参数

试样号	处 理 方 式	2, 3 峰相对强度比 $b(A_2/A_3)$	平均超精细磁场 $\overline{H_{hf}}/MA \cdot m^{-1}$	析出情况
No. 0	制备态	2.7597	15.10	无
No. 1	16 Hz, 15 min, 1087 A/mm ² 电脉冲, 温升 380 °C	2.6355	15.37	无
No. 1'	380 °C, 15 min 退火	2.8788	14.94	无
No. 2	18 Hz, 15 min, 1105 A/mm ² 电脉冲, 温升 400 °C	2.5945	15.43	无
No. 2'	400 °C, 15 min 退火	2.8685	15.04	无
No. 3	20 Hz, 15 min, 1093 A/mm ² 电脉冲, 温升 420 °C		15.46	微量 α -FeNi(Si)
No. 3'	420 °C, 15 min 退火	2.8299	14.99	无
No. 4	20 Hz, 15 min, 2654 A/mm ² 电脉冲, 温升 470 °C		16.99	51% α -FeNi(Si)
No. 4'	470 °C, 15 min 退火	2.6949	15.24	无

类金属原子的 s, p 电子轨道的杂化效应降低^[10], 导致铁原子的未饱和电子层的固有磁矩增大. 熔体急冷法制备的非晶合金中存在自发磁化方向各异的原子团(cluster), 各原子团的磁化强度

$$I_0 = \frac{\sum M_A}{\Delta V},$$

$\sum M_A$ 为该原子团的总原子磁矩, ΔV 为其体积^[11]. 从以上讨论可知, 由于脉冲电流的作用, 原子团的自发磁化强度 I_0 值将增大, 即这一原子团所对应的超精细磁场增强^[12]. 非晶合金的平均超精细磁场为不同原子团的超精细磁场成分按其分布几率 $P(H)$ 的叠加, 即

$$\overline{H_{hf}} = \int_0^{\infty} HP(H)dH / \int_0^{\infty} P(H)dH.$$

由上所述, 电脉冲作用后, 非晶中原子运动程度增强, 过渡金属元素与类金属元素外层电子轨道杂化效应减弱, 显然具有高超精细磁场值的原子团的分布几率也要增大. 所以与退火处理相比, 高密度连续脉冲电流处理后, 非晶合金试样的平均超精细磁场明显增加了.

图 2 为非晶试样在脉冲电流处理及以对应温度、时间作退火处理后的超精细磁场分布曲线. 从图 2 可见, 与退火处理相比, 脉冲电流处理后, $P(H)$ - H 曲线的峰值趋向高场位置移动, 表明脉冲电流作用后, 非晶试样的平均超精细磁场有一定程度增加.

类金属原子从基体金属原子中析出, 将使非晶中基体金属原子发生局域偏聚, 这就为非晶中基体金属相的形核创造了条件. 另外, 高速周期运动的电子与 n 型缺陷排斥效应促进了空位向非晶表面逸出, 也将使非晶中的晶核形核率提高^[13]. 故表 2 中的 No. 3 试样中已有微量 α -FeNi(Si) 相析出.

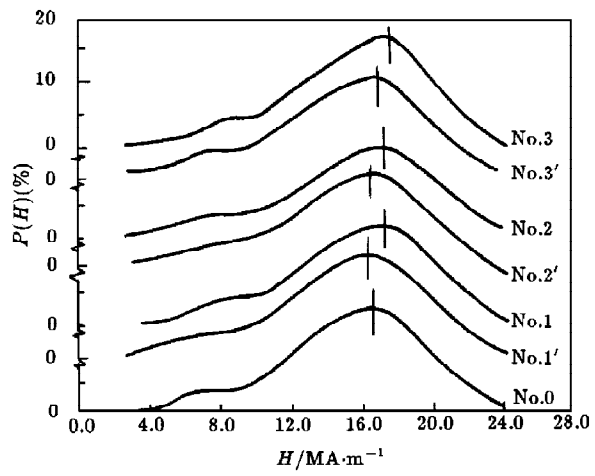


图2 试样在电脉冲及退火处理后的 $P(H)$ - H 曲线

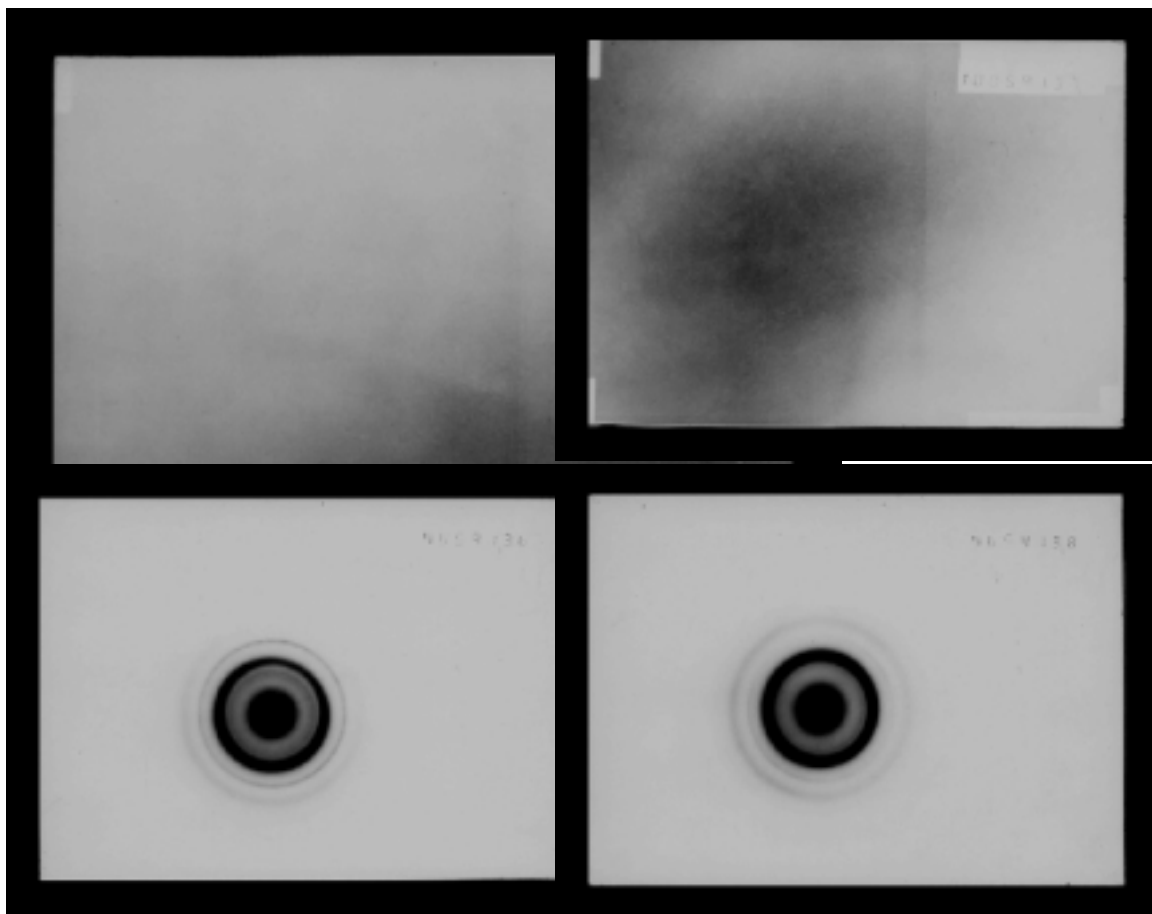
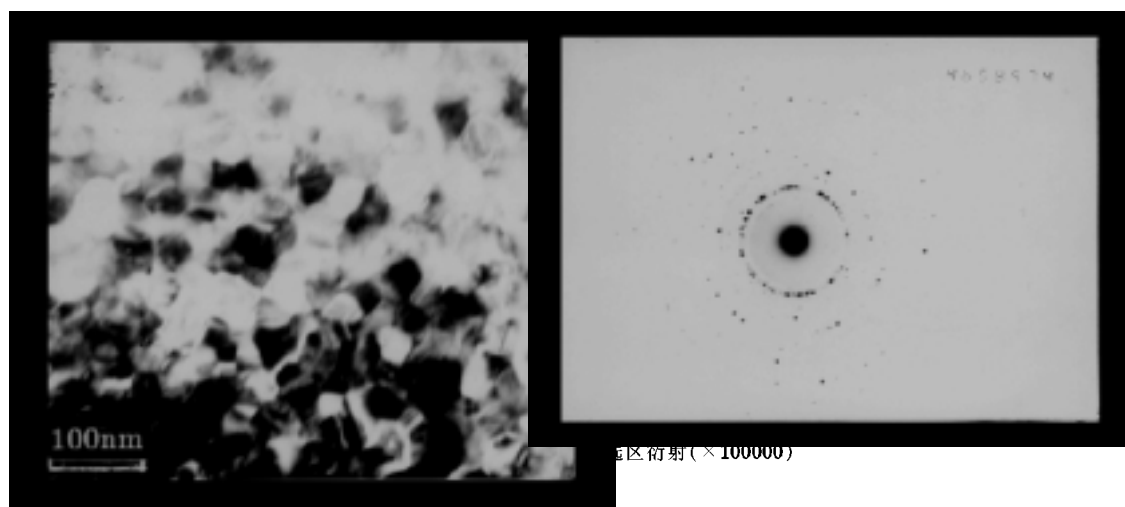


图3 No.3 与 No.3' 试样的 TEM 显微像 ($\times 100000$) 及选区衍射

图 3 为部分试样在脉冲电流处理及以对应温升退火处理后的透射电子显微镜显微像及选区衍射花样. 从图 3 可见, 退火处理的试样基本上仍表现为具有非晶特征的漫散衍射环, 而作脉冲电流处理的试样在漫散衍射环外还有不连续的衍射环, 其上分布着断续的衍射斑点. 反映试样中已有晶相核心形成. 这一现象与上述穆斯堡尔谱实验结果完全符合.

当电流密度较大幅度增加时, 如表 1 中 No. 4 试样 $J_p = 2654 \text{ A/mm}^2$, 显然此时“电子风”对非晶中 n 型缺陷的排斥作用要剧烈增大, 促进空位大量从非晶表面逸出, n 型缺陷与 p 型缺陷在界面复合, 使非晶合金的晶化现象更加显著. 穆斯堡尔谱实验数据拟合结果(表 2)表明试样中的晶态相急剧增长至 51% 左右(三种铁原子组态的 $\alpha\text{-FeNi(Si)}$ 固体), 但由于短时脉冲能限制已形成的纳米晶粒的长大, 所以析出的晶相颗粒也不会很大^[14]. 图 4 左为 No. 4 试样的透射电子显微镜实验结果, 此时晶相晶粒尺寸约为 40 nm. 虽然此时试样因焦耳效应产生的温升也要升高(470 °C), 但仍显著低于其晶化温度(535 °C), 且在该温升持续的时间只有 15 min. 如以 470 °C 保温 15 min 作简单退火处理, 则试样的晶化现象就不会这样明显. 如图 1 中 No. 4' 试样的穆斯堡尔谱仍表现为整体非晶的特征谱线.



4 结 论

与普通退火处理相比, 高密度连续脉冲电流处理可以促进非晶合金的微观结构弛豫与晶化.

电流密度大幅度提高, “电子风”与非晶中 n 型缺陷的排斥作用急剧增强, 则脉冲电流处理对非晶合金晶化的促进效应更为显著.

- [1] 何圣静、高莉如, 非晶态材料及其应用(机械工业出版社, 北京, 1987), 第 20 页.
- [2] Z. H. Lai, H. Conrad, Y. S. Chao *et al.*, *Scripta Metall.*, **23**(1989), 305.
- [3] Yuesheng Chao, Zuhan Lai, Kaiyuan He and Hongru Er, *Mater. Sci. Eng.*, **A181/A182**(1994), 982.
- [4] 滕功清、晁月盛、赖祖涵、董 林, 科学通报, **39**(1994), 974.
- [5] Z. H. Lai, Y. S. Chao, H. Conrad, K. Chu, *J. Mater. Res.*, **10**(1995), 900.
- [6] G. W. Koebrugge, J. Sietsma and A. Van den Beukel, *J. Non-Cryst. Solids*, **117/118**(1990), 609.

- [7] A. F. Sprecher, S. L. Mannan and H. Conrad, *Acta Met.*, **34**(1986), 1145.
[8] T. Egami, *IEEE Trans. Mag.*, **17**(1981), 2600.
[9] Z. Kajcsos, T. Winter, S. Mantl and W. Triftshauser, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **58**(1980), 77.
[10] T. Kemeny, I. Vincze and B. Kogarassy, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 476.
[11] M. Koshimura and M. Takahashi, *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981)*, p. 539.
[12] 马如璋, 穆斯堡尔谱学(北京钢铁学院讲义, 1984), 第 136 页.
[13] 郑兆勃, 非晶固体材料引论(科学出版社, 北京, 1987), 第 194 页.
[14] 秦荣山、鄢红春、何冠虎、周本濂, 材料研究学报, **9**(1995), 219.

ACCELERATING EFFECT OF HIGH DENSITY ELECTRO- PULSING UPON STRUCTURE RELAXATION AND CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS ALLOY

CHAO YUE-SHENG SUN SHAO-QUAN TENG GONG-QING LAI ZU-HAN

(*Northeastern University, Shenyang 110006*)

(Received 22 September 1995; revised manuscript received 20 November 1995)

ABSTRACT

High density electropulsing and vacuum annealing treatments of amorphous alloy $\text{Fe}_{73}\text{Ni}_5\text{Si}_8\text{B}_{14}$ have been carried out. The microstructural change and crystallization behavior after treating were investigated by Mössbauer spectroscopy and TEM techniques. The experimental results show that the "electron wind" induced by high density current promotes the structure of amorphous alloy to be more relaxed and crystallized as compared with annealing treatment. And, The accelerating effect is further enhanced with an increase of current density.

PACC: 6140; 6170A; 7680