

连续超短电脉冲促进非晶晶化的 物理机理

晁月盛 肖素红

(东北大学理学院, 沈阳 110006)

(1998 年 4 月 7 日收到; 1998 年 7 月 20 日收到修改稿)

对非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金进行了连续高密度超短脉冲电流处理. 处理时采取两种制度: 1. 脉冲频率和作用时间不变, 电流密度不断增加; 2. 电流密度和作用时间恒定, 脉冲频率不断增加. 用穆斯堡尔谱学等技术研究试样在电脉冲处理后的晶化结构. 结果表明, 随电流密度、脉冲频率不断增加, 非晶晶化形核率显著增加.

PACC: 6140; 6170A; 7680

1 引 言

连续高密度超短脉冲电流对非晶合金晶化动力学的研究具有重要的理论和实际意义. 实验研究表明, 连续高密度超短电脉冲处理可以促进铁基非晶合金的结构弛豫和晶化^[1,2]. 理论研究也证实, 超短电脉冲可以显著改变形核率, 而脉冲电流的快速弛豫的特点又能限制晶核的长大^[3]. 但是, 超短电脉冲的电流密度和脉冲频率的变化对非晶晶化结构有怎样的影响? 连续高密度超短电脉冲促进非晶晶化的物理机理如何? 尚待作进一步的研究. 本文通过利用对化学环境极端灵敏的穆斯堡尔谱学方法研究了非晶合金 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (Metglas 2605S-2) 晶化的结构随脉冲电流密度、脉冲频率的变化, 并对连续高密度超短电脉冲促进非晶合金晶化的物理机制进行了探讨.

2 实验过程

本工作的非晶 ($\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$) 薄带均以液态急冷单辊法制备, 厚度约为 $30 \mu\text{m}$, 宽度为 20 mm . 用脉冲直流发生装置对非晶试样进行连续电脉冲处理, 处理在空气中进行, 脉冲电流作用期间试样的温升以粘于试样表面的 $\phi 0.07 \text{ mm}$ 的 NiCr-NiSi 热电偶测量. 在电脉冲处理时, 第一组试样的脉冲频率与电脉冲作用时间恒定, 均为 20 Hz , 2 min , 而电流密度不断变化; 第二组试样则保持电流密度和作用时间不变, 均为 2437 A/mm^2 , 2 min , 而脉冲电流频率作不断变化. 具体处理条件如表 1 和表 2 所示. 在室温下测量试样在电脉冲处理前后的透射穆斯堡尔谱. 实验用 γ 射线源为 Pd 载体的 ^{57}Co , 谱的最高计数约为 1.0×10^6 , 并以 $\alpha\text{-Fe}$ 进行速度标定. 穆斯堡尔谱实验数据用计算机程序进行拟合, 获取各试

样在电脉冲处理后的晶化结构. 以 Ps-Plot 绘制实验谱及晶化亚谱曲线.

表 1 第一组试样的电脉冲处理参数(频率固定为 20Hz, 作用时间为 2 min)

试样 No.	电流密度 $J_p/(A/mm^2)$	有效作用时间 t_{eff}/s	试样温升 $T/(\pm 5^\circ C)$
1-1	1741	0.0960	227
1-2	1892	0.0960	257
1-3	1987	0.0960	280
1-4	2343	0.0960	326
1-5	2437	0.0960	334

表 2 第二组试样的电脉冲处理参数(电流密度为 $J_p=2437 A/mm^2$, 作用时间为 2 min)

试样 No.	脉冲频率 ν_p/Hz	有效作用时间 t_{eff}/s	试样温升 $T/(\pm 5^\circ C)$
2-1	14	0.0672	290
2-2	16	0.0768	303
2-3	18	0.0864	313
2-4	20	0.0960	334

3 结果与讨论

图 1 和图 2 分别为第一组试样和第二组试样的穆斯堡尔谱. 与非晶的原始制备态(No. 1-0)相比, 电脉冲处理后全部试样的穆斯堡尔谱仍表现为具有非晶特征的不对称展宽六线谱. 只是当脉冲电流密度较大时(如 No. 1-4 试样)和脉冲频率较高时(如 No. 2-4 号试样), 才可观察到谱线中第 2, 5 峰与第 1, 6 峰的相对强度比有了显著的降低. 这一变化相当于非晶合金在脉冲电流处理后有少量 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相的析出^[4]. 图 3 为 No. 1-3 号试样的电子显微镜(TEM)形貌相与对应的显微电子衍射花样. 根据显微电子衍射花样计算可证明析出相确为 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. 两组试样的穆斯堡尔谱实验数据计算机拟合结果(见表 3 和表 4)可进一步反映两组试样的晶化细节.

从表 1 和表 2 可见, 全部试样在连续高密度脉冲电流作用期间, 因焦耳效应引起的温升最高为 $334^\circ C$, 而电脉冲的持续作用时间仅为 2 min, 其有效作用时间($t_{eff} = \nu_p \tau_p t_p$)则更短. 而据报道 Metglas2605s-2 非晶在 $450^\circ C$ 保温 30min 才开始析出微量的基体金属相

表 3 第一组试样的穆斯堡尔谱实验数据拟合结果

试样 No.	相结构	析出相的超精细磁场 $H_{hf}/(10^6 A/4\pi m)$
1-0	全部非晶	
1-1	1.1% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ + 剩余非晶	284.5
1-2	2.2% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ + 剩余非晶	287.8
1-3	2.6% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ + 剩余非晶	289.3
1-4	4.3% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ + 剩余非晶	288.6
1-5	5.8% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ + 剩余非晶	284.1

表 4 第二组试样穆斯堡尔谱实验数据拟合结果

试样 No.	相结构	析出相的超精细磁场 $H_{\text{hf}}(10^6 \text{ A}/4\pi\text{m})$
2-1	3.0% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ + 剩余非晶	283.8
2-2	4.2% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ + 剩余非晶	281.5
2-3	4.9% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ + 剩余非晶	282.9
2-4	5.8% $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ + 剩余非晶	284.1

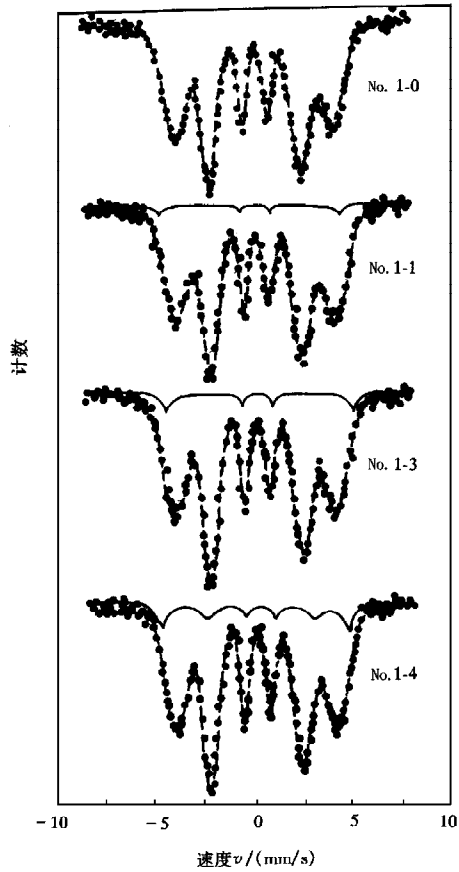


图 1 第一组试样的穆斯堡尔谱(No. 1-0 为非晶的原始制备态)

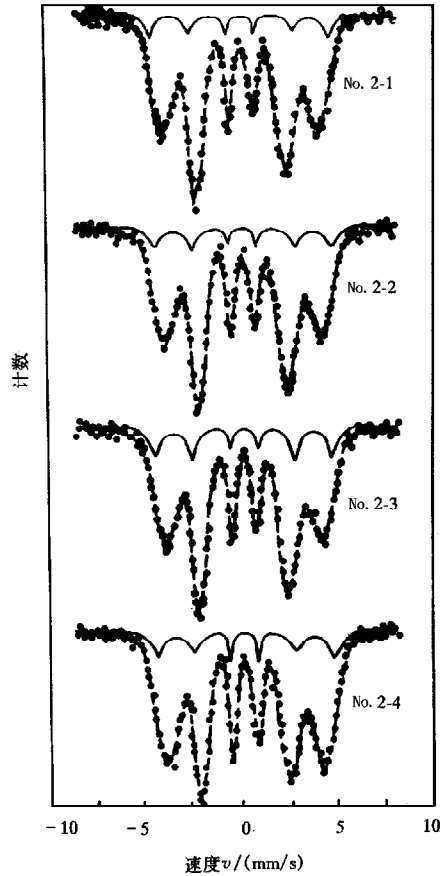


图 2 第二组试样的穆斯堡尔谱

$\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ ^[5]. 而按表 1 和表 2 的电脉冲处理后, 各试样均有一定量的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 析出(见表 3, 表 4), 所以, 连续高密度的超短脉冲电流处理对非晶合金晶化的促进效应是显而易见的. 从表 3 可见, 对恒定的脉冲频率和作用时间的电脉冲处理, 随脉冲电流密度增大, 非晶中基体金属相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶化析出量明显增加, 从 1.1%—5.8%. 可以认为, 接通脉冲电流电源则迅即在非晶试样两端建立起电场, 而非晶合金中的传导电子将在电场力 $F = -eE$ (E 为电场强度, e 为电子电荷) 的作用下作定向运动. 同时, 对以急冷法制备的非晶态合金,

由于应力的波动,其内部将存在较多的带等效负电荷的空位型缺陷(类自由体积)^[6],这些空位型缺陷或自由体积也将在电场力的作用下作定向运动.但是,其定向运动速度 V_v ,

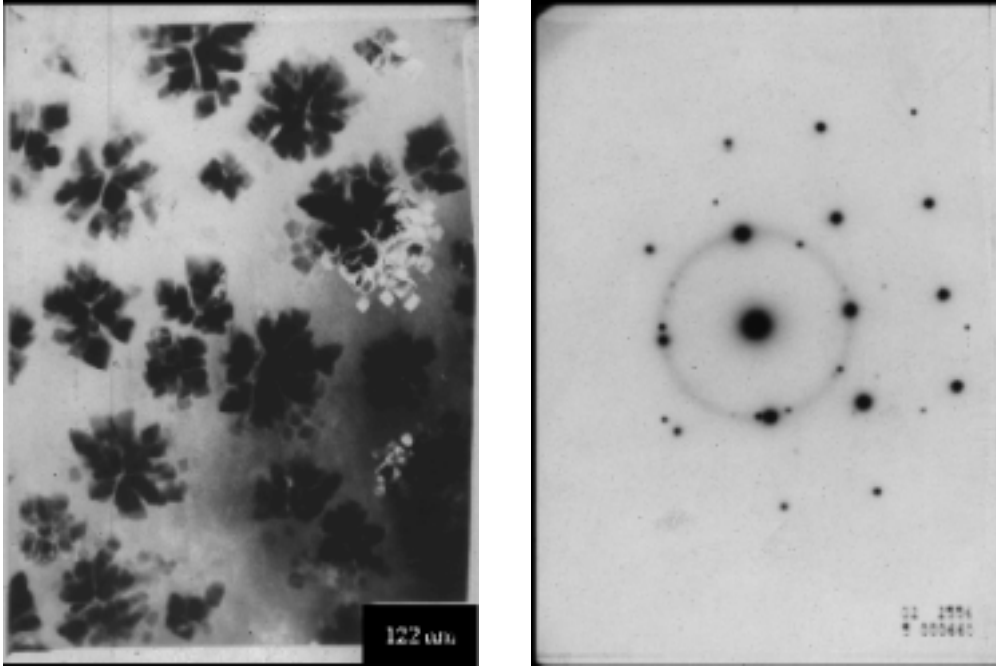


图3 No.1-3号试样的TEM形貌相与显微电子衍射花样

显然与电子的定向运动速度 V_e 不同.则由于二者运动速度的差异将使运动的空位型缺陷感受到一个附加的推力作用^[7, 8],或受到电子运动的排斥.随脉冲电流密度增加,电场的强度($E = J/\sigma$)也要增加,则此时试样中的电子在电场中所受的力就要增大.或其运动的速度(平均漂移速度) $V_e = -eE\tau/m$ (τ 为弛豫时间, m 为电子质量)随电流密度增加而增大.那么,非晶中空位型缺陷或自由体积受到的推力也要随之增加.换言之,由于电流密度增加,在焦耳效应导致的原子无规运动的基础上,非晶中空位型缺陷的迁移和湮没行为将加强.这样,非晶结构单元中过饱和填入的类金属原子,如B原子,将快速向这些未填充空间(empty spaces)跃迁,以进一步降低系统能量.即非晶中类金属原子的扩散行为加强了,从而促进了试样中Fe原子局域富集、 α -Fe(Si)的形核析出.另外,根据相变动力学理论^[9]形核率可以表示为

$$I = I_0 \exp[-\Delta G^*/kT] \exp[-u/kT], \quad (1)$$

式中 I_0 为常数, ΔG^* 为临界晶核的形成功,也称之为形核热力学势垒.按非均匀生核,可将形核功示为

$$\Delta G^* = 16\pi\sigma^3/3(\Delta g_v + \Delta g_d - \epsilon), \quad (2)$$

其中 σ 为界面能, ϵ 为单位体积的应变能, Δg_v 为单位体积的化学自由能, Δg_d 表示单位浓度缺陷消失降低的能量.(1)式中 u 为原子迁移激活能,又称之为形核动力学势垒,其与原子的扩散系数 D 有关,可将(1)式等号右边第二项表示为

$$\exp[-u/kT] \propto D = D_0 \exp[-Q/kT], \quad (3)$$

式中 D_0 为扩散频率因子, Q 为原子扩散激活能. 从上述, 在原子无规热运动的基础上, 脉冲电流密度增加将促进非晶中空位型缺陷的迁移和湮没. 根据(2)式将降低形核的热力学势垒, 从而使非晶试样中基体金属相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的形核率增大.

从表 4 可见, 在脉冲电流处理时如保持电流密度和作用时间不变, 随脉冲频率增加, 非晶试样中的基体金属相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的晶化析出量也明显增加, 从 3.0% \rightarrow 5.8%. 我们知道, 脉冲电流作用时, 电子动量将在 $K_0 \rightarrow K_{\max} \rightarrow K_0$ 区间变化. 而根据冲量定理, 动量的变化将表现为冲量作用, 即 $K_{\max} - K_0 = \int_0^t F dt$. 因为超短电脉冲的每次作用时间很短 (本实验中的脉冲宽度 $\tau_p \approx 40 \mu\text{s}$), 所以非晶试样中的原子将因此承受一个很大的冲力作用. 对连续超短电脉冲处理, 当脉冲频率增大时, 则这一冲力将更加频繁地作用于非晶中的原子. 则在焦耳效应导致的原子无规热运动的基础上进一步提高原子的活动性, 使跃迁过位置势垒的原子数增多. 从而增大扩散频率因子, 使原子的扩散系数 D 增加. 根据(3)式原子扩散系数与原子迁移激活能或形核动力学势垒对应. 所以随脉冲频率增加将使非晶试样中新相的形核率增加, 即使基体金属相 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的晶化析出量增大. 关于表 4 中随脉冲频率增加而试样的温升也不断略有升高, 正是由于电脉冲频率增加导致非晶中原子受到额外冲力的频繁作用, 使原子的无规热运动程度加剧所造成的结果. 可以预见, 如果每个脉冲的持续时间 τ_p 进一步缩短, 脉冲的频率 ν_p 进一步提高, 则连续超短脉冲电流对非晶合金的晶化形核率的促进效应将更加显著.

从以上分析可见, 脉冲电流作用时试样因焦耳效应产生的温升对非晶晶化的影响是不容忽略的. 尽管超短电脉冲引起的温升相对较低, 但热效应导致的原子无规热运动却是非晶通过电脉冲处理实现快速纳米晶化的基础. 可能正是焦耳效应引起的原子随机热运动与电脉冲周期作用的耦合 (随机共振) 而放大了脉冲电流的主导作用^[10]. 或者说连续高密度超短脉冲电流在焦耳效应的基础上促进了非晶合金的晶化. 这一问题有待作进一步的研究.

4 结 论

在对非晶进行连续超短脉冲电流处理时, 在焦耳效应引起的原子随机热运动的基础上叠加了电脉冲的周期作用. 随电流密度不断增加, 将促进合金中空位型缺陷的迁移和湮没, 从而提高基体金属相的形核率. 而脉冲频率的不断增大, 相应增大了非晶合金中原子的扩散系数, 也将使晶态相的形核率显著增加, 导致基体金属相的晶化析出量增多.

- [1] Chao Yue-sheng, Sun Shao-quan, Teng Gong-qing, Lai Zu-han, *Acta Physica Sinica*, **45**(1996), 1506(in Chinese).
- [2] Chao Yue-sheng, Teng Gong-qing, Xie Chun-hui, Geng Yan, Lai Zu-han, *Acta Metallurgica Sinica*, **32**(1996), 1204 (in Chinese).
- [3] Qin Rong-shan, Yan Hong-chun, He Guan-hu, Zhou Ben-lian, *Chin. J. Mater. Res.*, **9**(3)(1995), 219(in Chinese).
- [4] M. Koshimura and M. Takahashi, *Proc. 4th Int. Conf. On Rapidly Quenched Metals* (Sendai, 1981), p. 539.
- [5] J. Y. Bang, R. Y. Lee, *J. Mater. Sci.*, **26**(1991), 4961.
- [6] T. Egami, *IEEE Trans. Mag.*, **17**(1981), 2600.

- [7] A. F. Sprecher, S. L. Mannan and H. Conrad, *Acta Metall.*, **34**(1986), 1145.
- [8] S. L. Mannan, *Current Trends in The Physics of Materials*, edited by M. Yussouff (World Scientific, Singapore, 1987), p. 65.
- [9] Wang Fu-xing, *The Physics of Metals* (Mechanical Industry Press, Beijing, 1981), p. 183 (in Chinese).
- [10] Adi. R. Bulsara and L. Gammaitoni, *Physics Today*, **39**(1996), 39.

THE PHYSICAL MECHANISM OF PROMOTED AMORPHOUS CRYSTALLIZATION BY MULTIPLE ULTRASHORT ELECTROPULSING

CHAO YUE-SHENG XIAO SU-HONG

(College of Science, Northeastern University, Shenyang 110006)

(Received 7 April 1998; revised manuscript 20 July 1998)

ABSTRACT

Amorphous $\text{Fe}_{73}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ specimens have been treated by multiple ultrashort electropulsing with a high current density. The treatment conditions were: 1. Keeping the pulse frequency and acting time constant, the current density uninterrupted increases. 2. The pulse frequency increases continuously under constant current density and acting time. The crystallized structures of specimens after electropulsing were investigated by Mössbauer spectroscopy. The results show that the nucleation rate of base metal phase in amorphous specimens increases obviously with the increase of current density and pulse frequency.

PACC: 6140; 6170A; 7680