

# Cu-4wt%Ti 合金有序化 X 射线与 电子衍射谱的计算机模拟<sup>\*</sup>

王六定 陈长乐 刘 林 康沫狂

(西北工业大学应用物理系,西安 710072)

冀邦杰

(西安精密机械研究所国防科学技术重点实验室,西安 710075)

卫英慧

(太原工业大学材料科学与工程系,太原 030024)

(1999 年 6 月 21 日收到;1999 年 10 月 15 日收到修改稿)

在点阵波理论上,通过假定 Cu-4wt%Ti 合金中溶质原子浓度的适当分布并建立与之相应的衍射波波幅表达式,利用计算机模拟得该合金调幅分解与有序化共存时 X 射线衍射边带形貌,其波形与实验结果颇为相近,进一步根据波的叠加原理在两相互垂直方向上对上述衍射形貌合成,获得 Cu-4wt%Ti 合金 400℃ 时效较长时间同时出现的 D1a 型和 B2 型复杂有序化超点阵斑,其强度与位置分布均与透射电镜(TEM)衍射谱完全一致。

PACC:6110D;6114D;8130H

## 1 引 言

尽管 X 射线衍射技术早已用于钢的回火转变研究,但其真正揭示钢中精细组织与结构变化的实验却始于一种高精度 X 射线衍射仪的问世<sup>[1]</sup>。当合金发生调幅(Spinodal)分解形成贫、富溶质原子区时,在基体 X 射线主衍射峰两侧(有时为一侧)伴有边带(或卫星峰)出现,且两边带强度及位置随回火温度与时间相应变化<sup>[2,3]</sup>。若继续延长时效时间,合金中则会产生短程有序乃至长程有序结构而使电子衍射谱中出现未分裂或分裂的超点阵斑。然而迄今为止,还未见到有关调幅分解与有序化 X 射线衍射边带形貌及电子衍射谱的理论研究报道。本文在获得一维 Spinodal 分解与有序化共存时 X 射线衍射边带形貌基础上,根据波的叠加原理,模拟得到的 Cu-4wt%Ti 合金同时出现 D1a 型和 B2 型有序化电子衍射超点阵斑同实验结果十分相象。这样,从理论上准确地描述了合金 Spinodal 分解与有序化共存时形成贫、富溶质原子区的基本特征,特别是在微观上正确地阐明了溶质原子的分布规律,并且通过分析超点阵斑点的强度、位置分布,用实

空间与倒易空间的 Fourier 变换<sup>[4,5]</sup>可以反推出合金时效或回火过程中微观组织和结构的变化规律。此模型不仅能提供精确和定量的组织和结构信息,得到对细微组织与结构变化的一个较全面而准确的认识,而且使此方面的研究工作由实验测试上升到理论分析的高度。

## 2 Cu-4wt%Ti 合金回火过程 Spinodal 分解与有序化共存时 X 射线衍射的点阵波处理

业已指出,合金中的点阵波可看作由一系列不同波矢代表的平面波叠加而成,正是由于这些平面波对入射 X 射线的作用而产生不同程度的衍射,结果便在 X 射线衍射主峰两侧出现漫散峰(边带或卫星峰)<sup>[3]</sup>。

设合金中存在的平面波有  $x$  种不同的波长。图 1 示出了其中一种沿  $h00$  方向存在的调幅波波形。引入波形不对称因子  $\alpha_y$ ,当  $\alpha_y = 0.5$  时,波形是对称的。

由该图可见,  $\alpha_y \cdot L_x$  表示贫溶质区宽度,相应地

<sup>\*</sup> 航空基础科学基金(96G53084)资助的课题。

富溶质区宽度为  $(1 - \alpha_y)L_x$ 。假定调幅波的波幅与不对称因子  $\alpha_y$  和浓度差  $|\rho - \bar{\rho}|$  成正比, 于是  $\alpha(1 - \alpha_y)|\rho - \bar{\rho}|$  即为图示给定的调幅波贫溶质区波幅, 相应地  $2\alpha_y|\rho - \bar{\rho}|$  自然表示富溶质区波幅。但从整体上考虑, 计及某一波长  $L_x$  与平均波长  $\bar{L}$  的偏离程度(用两者之比表示)是必要的, 因而贫、富溶质区的波幅可分别表示为  $\alpha(1 - \alpha_y)p_x|\rho - \bar{\rho}|L_x/\bar{L}$  和  $2\alpha_y p_x|\rho - \bar{\rho}|L_x/\bar{L}$  ( $p_x$  为高斯型的点阵波波长分布概率)。

既然波度波的矩形分布反映了贫、富溶质区的存在, 那么它们各自对 X 射线的散射因子自然不同, 且与波度波幅有关。对贫溶质区, 显然它的散射因子小于平均散射因子  $\bar{f}$ , 因而可表示为  $\bar{f} - \alpha(1 - \alpha_y)p_x|\rho - \bar{\rho}|L_x/\bar{L} \cdot \Delta f = \bar{f}[1 - (1 - \alpha_y)p_x 2\Delta f/\bar{f}|\rho - \bar{\rho}|L_x/\bar{L}]$ 。类似地, 富溶质区的散射因子为  $\bar{f} + 2\alpha_y p_x|\rho - \bar{\rho}|L_x/\bar{L} \cdot \Delta f = \bar{f}[1 + 2\alpha_y p_x \Delta f/\bar{f}|\rho - \bar{\rho}|L_x/\bar{L}]$  其中  $\Delta f = f_B - f_A$ ,  $f_A = f_{Cu} = 20.78$ ,  $f_B = f_{Ti} = 13.89^{[6]}$ ,  $\bar{f} = (1 - \bar{\rho}) \cdot f_A + \bar{\rho} \cdot f_B$ 。

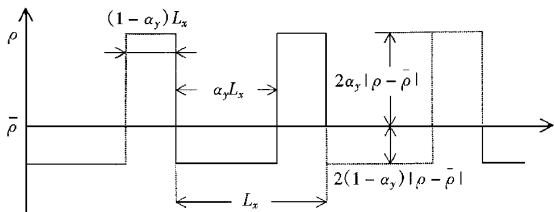


图 1 Cu-4wt% Ti 合金中沿  $[h00]$  方向存在的一种调幅波波形

以  $\eta = \frac{1}{a} \cdot \frac{da}{dN}$  ( $N$  是溶质原子的摩尔浓度,  $a$  是晶格常数)表示调幅分解发生时原子尺寸因子(或点阵常数)的变化。对 Cu-4wt% Ti 合金,  $\eta = 0.1243 \text{ mol}^{-1}$ ,  $a = 0.36155 \text{ nm}^{[7]}$ 。若调幅区点阵结构变化与原子散射因子变化服从相似的规律, 则在  $[h00]$  方向上贫溶质区第  $n$  个阵点与富溶质区第  $n'$  个阵点的坐标分别是  $h \cdot n[1 - (1 - \alpha_y)p_x 2\eta \cdot |\rho - \bar{\rho}|L_x/\bar{L}]$  和  $h \cdot n'[1 + 2\alpha_y p_x \eta \cdot |\rho - \bar{\rho}|L_x/\bar{L}]$ , 其中“ $-$ ”和“ $+$ ”号分别表示因溶质钛原子直径大于溶剂铜原子直径( $D_{Ti} = 0.293 \text{ nm} > D_{Cu} = 0.255 \text{ nm}$ )而使贫、富溶质区晶格常数小于及大于平均浓度时的晶格常数。事实上, 上述阵点位置的表示只对贫、富溶质区内部成立, 在其分界处并不连续。为此应加上

$$(\alpha_y L_x - \frac{1}{2} [1 - (1 - \alpha_y)p_x 2\eta \cdot |\rho - \bar{\rho}| \cdot \frac{L_x}{\bar{L}}]) + \frac{1}{2} [1 + \alpha_y p_x 2\eta \cdot |\rho - \bar{\rho}| \cdot \frac{L_x}{\bar{L}}]$$

这两项才对。既然  $2\pi(\frac{L}{h})$  是倒易点阵矢量,  $s = 2\pi(\frac{L}{L_x})$  是偏离 Bragg 衍射矢量, 因此可得调幅波沿  $[h00]$  方向出现时, 相应的衍射波波幅表达式为

$$j(q) = \bar{f} \sum_{n=0}^{\alpha_y L_x - 1} [1 - (1 - \alpha_y)A'] \exp[-2\pi i h D_n E] + \bar{f} \sum_{n'=0}^{(1 - \alpha_y)L_x - 1} (1 + \alpha_y A') \exp[-2\pi i h D_{n'} E],$$

$$D_n = n[1 - (1 - \alpha_y)B'],$$

$$n = 0, 1, \dots, (\alpha_y L_x - 1),$$

$$D_{n'} = (\alpha_y L_x - \frac{1}{2} [1 - (1 - \alpha_y)B'])$$

$$+ \frac{1 + \alpha_y B'}{2} + n'(1 + \alpha_y B'),$$

$$n' = 1, \dots, [(1 - \alpha_y)L_x - 1],$$

$$A' = 2 \frac{\Delta f}{\bar{f}} p_x |\rho - \bar{\rho}| \cdot \frac{L_x}{\bar{L}},$$

$$B' = 2 p_x \eta |\rho - \bar{\rho}| \cdot \frac{L_x}{\bar{L}},$$

$$E = \frac{1}{h} + \frac{1}{L_x}. \quad (1)$$

这里  $A'$  与  $B'$  分别与调幅波散射因子和晶格参数有关。

通过改变不对称因子  $\alpha_y$  及浓度差  $|\rho - \bar{\rho}|$  等参数, 所得几幅 X 射线模拟衍射谱如图 2(a) 和 (b) 所示。显然, 这与实验结果(图 2(c))符合很好。

由图 2(c) 可见, Cu-4wt% Ti 合金于  $950^\circ\text{C}$ , 2h 固溶处理后,  $400^\circ\text{C}$  时效不同时间, X 射线衍射谱中  $\{200\}$  主衍射峰附近边带具有如下突出特点: 1) 延长时效时间, 主衍射峰略向大角度方向移动, 同时左、右两边带均向主衍射峰靠近; 2) 时效时间短时, 低角度边带先于高角度边带出现, 随后高角度边带强度增加较快, 到达某一时刻, 高、低角度边带形状关于主衍射峰大致对称; 3) 继续延长时效时间, 高角度边带强度增加及左移速度进一步加快<sup>[3]</sup>, 以致在适当时效时间后衍射曲线上辨认不出高角度边带强度的极大值; 4) 大部分时效时间范围内, 高、低角度边带强度的极大值及其相应的衍射角关于主衍射峰均不对称。

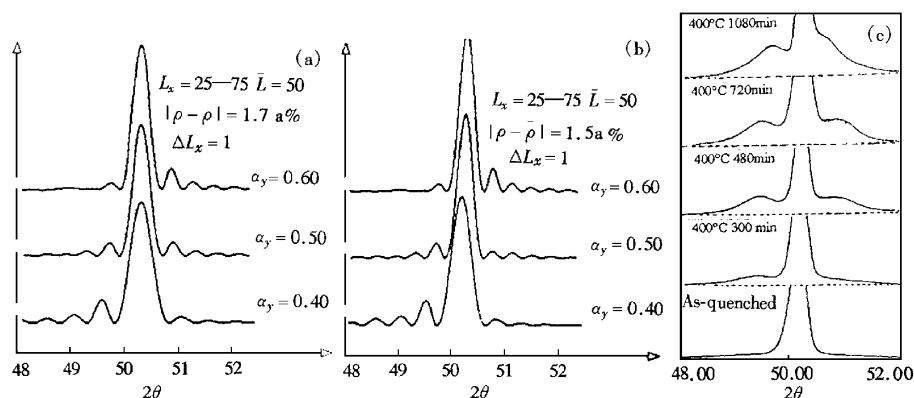


图2 Cu-4wt% Ti 合金 X 射线衍射 (a) (b) 模拟衍射谱与 (c) 实验曲线

通过模拟过程可知,边带强度及其位置显著地受不对称因子  $\alpha_y$  制约。当  $\alpha_y = 0.5$  时,高、低角度边带强度及位置关于主衍射峰均对称;  $\alpha_y < 0.5$  时,低角度边带强度较高,反之高角度边带强度偏大。随着  $\alpha_y$  的增大,两侧边带均向主衍射峰靠近。由此看来,不对称因子  $\alpha_y$  与回火时间对 X 射线衍射的模拟及实测边带形貌有着相似的影响规律。这样从理论上解释了 X 射线衍射边带形貌的不对称性主要受波形的不对称性所制约。比较图 2(a) 与 (b) 则会发现,主峰衍射角在浓度差  $|\rho - \bar{\rho}|$  由 1.7a% 减小为 1.5a% 过程中除随不对称因子  $\alpha_y$  增大逐渐向高角度方向移动外,同时其半高宽略有减小。图 2(c) 的实验曲线清楚地证实了这种理论结果。

事实上, Cu-4wt% Ti 合金 Spinodal 分解初期绝大多数溶质钛原子在富溶质区常沿软弹性方向  $\langle 100 \rangle$ <sup>[3]</sup> 富集,由此引起的晶格变化率比贫溶质区要大,这表现为低角度边带较早出现,延长时效时间,贫溶质区浓度进一步偏离平均浓度,浓度波波形逐渐对称,使高、低角度边带的强度与主衍射峰的角度差相等,即衍射曲线关于主衍射峰近似对称; Spinodal 分解后期,贫溶质区浓度反而接近基体,导致高角度边带在靠近主衍射峰的同时强度亦在增加,而低角度边带由于溶质浓度已接近形成亚稳相的成分不再向主衍射峰靠近。这样高、低角度边带强度及其衍射角与主衍射峰的 Bragg 角度之差更为悬殊。

### 3 Cu-4wt% Ti 合金有序化电子衍射谱模拟的基本思想 模拟过程及结果

一方面, X 射线与电子的波长不同,但它们作为

微观粒子都具有波粒二象性的基本特点而满足波的叠加原理。另一方面,虽然电子的原子散射因子较 X 射线的大得多,但对同一种晶体结构,这两种微观粒子散射的消光条件却是一样的,表现为各自衍射强度极值的相对位置是确定的。因此,就面心立方 Cu-4wt% Ti 合金而言,其  $h00$  和  $0k0$  方向 X 射线衍射谱垂直合成的模拟图即能代表透射电子衍射谱的基本特征。

晶体内沿任意方向传播的衍射波,总可以在坐标轴方向进行分解。根据独立作用原理,这些衍射波分矢量分别有其各自的衍射谱,并且它们模的平方和必定等于其合成矢量模的平方(或总衍射强度)。于是在与入射方向垂直的倒易空间平面内,将若干相互垂直的衍射谱进行合成,即可获得 Cu-4wt% Ti 合金有序化透射电镜衍射斑的模拟花样。

当 X 射线(或电子束)沿  $[00l]$  方向射向晶体时,受原子散射后的任一散射波在  $(00l)$  平面内总可以沿  $h00$  和  $0k0$  方向分解成相互垂直的两列衍射分波,其强度分布如上所述已由点阵波理论通过计算机模拟获得。

对于设定的矩形波,贫、富溶质区内各原子沿  $[000]$ — $h00$  及  $[000]$ — $0k0$  方向的位移大小分别相等表明合金已完全有序化,由此造成 X 射线衍射边带形貌中主衍射峰两侧除一次卫星峰外还存在强度逐渐衰减的、更高级次的卫星峰。但这些不同级次卫星峰的包络线恰是 Spinodal 分解时的卫星峰。正是不同级次卫星峰的出现导致了在电子衍射谱中每一主斑点周围存在数目与亮度不同的若干个超点阵斑。图 3(a) 和 (c) 分别是 Cu-4wt% Ti 合金在 400°C, 1800 min 时效处理后的实摄电子衍射谱与模拟衍射谱,但目前还未见到其他合金有类似衍射

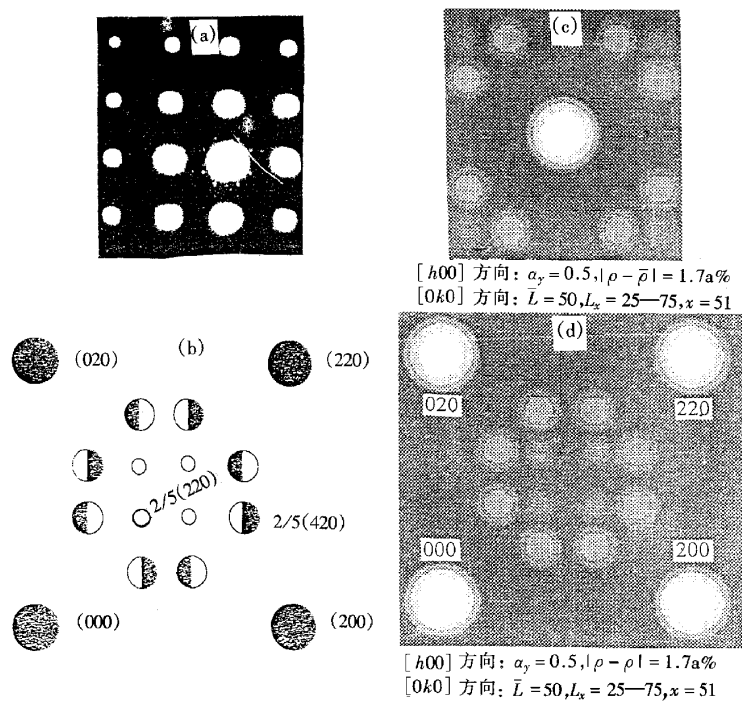


图 3 Cu-4wt% Ti 合金 400℃ ,1800min 时效处理后有序化的[ 00 $\bar{1}$  ]晶带轴的( a )电子衍射谱、( b )标定结果与( c ) ( d )模拟衍射谱

花样的报道. 由该图可见 ,两种衍射谱中亮度较强的、已分裂的 D1a 型超点阵斑和强度较弱的 B2 型超点阵斑与主衍射斑间的相对位置完全一致 ,这充分体现了由点阵波理论出发模拟合金 Spinodal 分解和有序化 X 射线衍射边带形貌及透射电子衍射超点阵斑的合理性. 进一步分析图 3( a ) ( b )和图 3( a )可知 ,X 射线衍射边带形貌中原来仅存在的一次卫星峰分裂后而出现的一、二次波峰分别与 D1a 型和 B2 型有序化有关.

综上所述 本文给出的模拟过程具有方法简单、步骤清晰、意义明确、结果切合实际等诸多优点.

## 4 结 论

( 1 )在矩形波近似下 ,运用点阵波理论可模拟得 Cu-4wt% Ti 合金 Spinodal 分解与有序化共存时的 X 射线衍射边带形貌.

( 2 )不对称因子与浓度差显著地影响着 X 射线衍射边带形貌.

( 3 )Cu-4wt% Ti 合金透射电子衍射模拟谱可由两相互垂直方向上的 X 射线衍射谱叠加获得.

( 4 )有序化电子衍射谱与模拟衍射谱中亮度较强的、已分裂的超点阵斑点和强度较弱的斑点间相对位置完全一致.

( 5 )与 Spinodal 分解对应的 X 射线衍射边带形貌中原来仅存在的一次卫星峰在发生有序化后而分裂成的一、二次波峰分别与 D1a 型和 B2 型有序化有关.

在本文选题及理论分析方面西安交通大学王笑天教授和西南交通大学张喜燕教授提出了有益的建议 ,在此表示衷心的感谢.

[ 1 ] P. C. Chen ,P. G. Winchell ,*Metal.* , **11A**( 1980 ) ,1333.  
[ 2 ] B. Ditchek ,L. H. Schwartz ,*Acta Metall.* , **28**( 1980 ) ,807.  
[ 3 ] T. Miyazaki ,S. Takagishi ,H. Mori ,T. Kozakai ,*Acta Metall.* , **28**( 1980 ) ,1143.  
[ 4 ] A. G. Khachaturyan. *Theory of Structure Transformation in Solids.*( New Yoeck John Wiley and Sons Inc. 1983 ).  
[ 5 ] H. Kubo ,J. Cornelis and C. M. Wayman. *Morphology and Characteristics of Spinodally Decomposition In  $\beta$ -Brass.* **28**( 1980 ) , 405.  
[ 6 ] P. A. Doyle ,P. S. Turnur ,*Acta Cryst.* , **24A**( 1968 ) ,390.  
[ 7 ] Miyazaki ,E. Yajima ,H. Suga ,*Trans. JIM* ,**12**( 1971 ) ,119.

# COMPUTER SIMULATION OF X-RAY DIFFRACTION PROFILES AND TEM DIFFRACTION PATTERNS ON ORDERING FOR Cu-4wt%Ti ALLOY\*

WANG LIU-DING CHEN CHANG-LE LIU LIN KANG MO-KUANG

( *Department of Applied Physics , Northwestern Polytechnical University , Xi 'an 710072 ,China* )

JI BANG-JIE

( *National Deference Science and Technology Key Laboratory , Xi 'an Institute of Precision Mechanics , Xi 'an 710075 ,China* )

WEI YING-HUI

( *Department of Material Science and Engineering , Taiyuan University of Technology , Taiyuan 030024 ,China* )

( Received 21 June 1999 ; revised manuscript received 15 October 1999 )

## ABSTRACT

On the basis of lattice wave theory , the several side-band profiles of X-Ray diffraction of spinodal decomposition for Cu-4wt% Ti alloy are simulated by computer through supposing the rectangular distribution of solute atoms in the alloy , and the profiles are extremely similar to experimental results. Moreover , in the light of the principle of superposition , the composition of the above-mentioned profiles which are perpendicular to each other in two directions is carried out and the simulated diffraction patterns obtained are extremely good consistent with TEM diffraction pattern.

**PACC** : 6110D ; 6114D ; 8130H

---

\* Project Supported by the Aeronautical Science Foundation of China ( Grant No. 96G53084 ).