

非晶态 $Mg_{70}Zn_{30}$ 合金结构因子的预峰*

王焕荣 叶以富 闵光辉 滕新营

(山东大学材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061)

(2000 年 10 月 11 日收到)

利用 X 射线衍射仪对非晶态 $Mg_{70}Zn_{30}$ 合金的结构进行了研究, 获得了强度曲线、结构因子、双体分布函数和原子间最近邻距离. 结果表明, $Mg_{70}Zn_{30}$ 合金在小 Q 区间存在强烈的预峰现象. 根据预峰的特性, 提出了 $Mg_{70}Zn_{30}$ 熔体的结构模型, 即 Mg 原子位于中心, 8 个 Zn 原子位于顶角所形成的简单立方结构模型. 该模型以共享顶点的方式相连接, 能够满足预峰对 Mg—Mg 原子间距离的要求. $Mg_{70}Zn_{30}$ 非晶合金中预峰的产生是相邻原子团中心 Mg 原子之间相互关联的表现.

关键词: 非晶态, $Mg_{70}Zn_{30}$ 合金, 结构因子, 预峰

PACC: 6140, 7870C

1 引 言

自从 Duwez 等人^[1]发现非晶态材料以来, 非晶态材料的研究已受到越来越多人的关注. 由于非晶合金是在极高的冷却速率下形成的, 因此它具有许多晶态材料所不具备的优异性能, 如高强度、高韧性、良好的耐腐蚀性和超导性, 以及高导磁性等等^[2]. 目前, 非晶合金已应用到机械、电子、航空航天、冶金等众多领域, 并且发挥着巨大的经济效益.

通过研究非晶合金的结构, 可以寻求其相应熔体中的结构信息. 常见的非晶合金主要包括 Zr 基、Al 基、Fe 基、Mg 基、Ti 基和 Ni 基等^[3]. 其中 Mg 基非晶合金由于其易氧化性, 对其研究的不多. Mg-Zn 合金是一个具有强烈预峰现象的合金系. 陈魁英^[4]和 Buhler 等人^[5]都对其熔体结构进行过研究, 但对于其预峰产生的根源并未作深入探讨. 本文对采用急冷淬火法形成的非晶样品进行研究, 并从微观原子的角度对 $Mg_{70}Zn_{30}$ 熔体中预峰产生的原因进行了分析.

2 实验过程

X 射线衍射实验是在 D/max-rB 型 X 射线衍射仪上进行的. $CuK\alpha$ 辐射(波长 $\lambda = 0.1542$ nm) 自样

品表面反射后, 经过置于衍射侧的石墨单晶后进入计数器. 扫描范围 $2\theta = 5^\circ - 90^\circ$, 扫描速度和步长分别为 4 deg/min 和 0.02 deg/min , 所覆盖的波矢量 Q 值约为 $5 - 120 \text{ nm}^{-1}$.

实验所采用的原材料为纯 Mg(99.8 wt%) 和纯 Zn(99.99 wt%). 首先将其在真空电阻炉配成均匀的中间合金, 然后将其破碎成小块状放入石英管中, 采用单辊急冷淬火法将其制成宽度约为 1 cm, 厚度约为 $30 \mu\text{m}$ 的非晶薄带, 然后在 X 射线衍射仪上进行测试.

3 数据处理

对液态和非晶态物质, 其测量的 X 射线衍射强度的数据分析已有很常规的方法^[6]. 为了讨论的方便, 下面给出一些要点. 利用推广的 Krogh-Moe-Norman 方法, 测量强度可以被转换成以电子单位表示的每个原子的相干散射强度 $I_{\text{cu}}^{\text{coh}}(Q)$. 该强度是与 X 射线散射强度的结构敏感部分相关的一个量. Compton 散射利用 Cromer 和 Mann^[7]给出的值修正.

$$I_{\text{cu}}^{\text{coh}}(Q) = f^2 + f^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr, \quad (1)$$

* 国家自然科学基金(批准号: 59871025)资助的课题.

$$S(Q) - 1 = \chi(Q) = \frac{I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(Q) - f^2}{f^2}, \quad (2)$$

式中 f 为原子的散射因子, $f^2 = \sum_i c_i f_i^2$, $f^2 = (\sum_i c_i f_i)^2$, c_i 为 i 型原子的原子份数; $\rho(r)$ 和 ρ_0 分别为原子全密度函数和平均原子数密度; Q 为散射矢量, 其模为 $|Q| = 4\pi \sin\theta / \lambda$, λ 为入射 X 射线波长, 2θ 为散射角; $S(Q)$ 为结构因子, $\chi(Q)$ 通常称为干涉函数。

径向分布函数 RDF (radial distribution function) 可以表示为

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Q \chi(Q) \sin(Qr) dQ, \quad (3)$$

式中各符号的意义与 (1) 和 (2) 式相同。

配位数的计算公式为

$$N_{\text{min}} = \int_{r_0}^{r_{\text{min}}} 4\pi r^2 \rho(r) dr, \quad (4)$$

式中 r_0 和 r_{min} 分别为径向分布函数第一峰左右两边最近的零点和极小点的位置。

4 实验结果

图 1 为 $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ 非晶合金 X 射线衍射实验所得到的原始强度曲线。图 2 为经过转换之后的结构因子曲线。图 3 为 $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ 非晶合金的双体分布函数。由图 1 可知, 所得试样除有极少部分晶化外, 其余基本为非晶组织。从图 2 可以很清楚地看出, $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ 非晶合金存在明显的第一主峰, 并且在约 15 nm^{-1} 处存在一个较强的预峰, 这一点与文献 [4] 中的结果符合。但是, 文献 [4] 并没有对其产生的根源作进一步的探讨。从图 3 可以确定出原子间的最近邻距离约为 0.261 nm 。

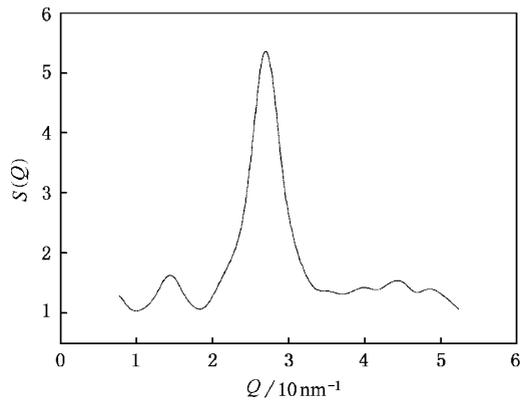


图 2 $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ 非晶合金的结构因子曲线

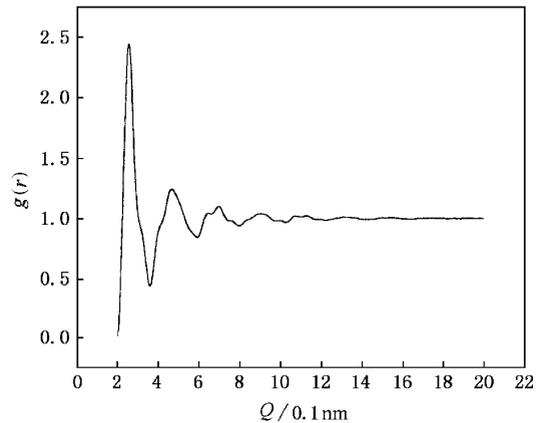


图 3 $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ 非晶合金的双体分布函数

$\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ 非晶合金的原始强度和结构因子曲线上均存在一个明显的预峰, 其位置在强度曲线上的 $2\theta = 21.50^\circ$ 处, 在结构因子曲线上的 $Q = 15 \text{ nm}^{-1}$ 处, 两者之间满足关系式 $Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ [8], 其中 2θ 为衍射角, λ 为入射 X 射线波长。

5 讨 论

根据 Fourier 变换的性质, 可以将 Q 大于 5 nm^{-1} 的结构因子曲线在横轴方向分成 3 个区间。第一区间为 $5-20 \text{ nm}^{-1}$ 。这个区间的曲线反映的是中程尺度的性质。当不存在中程序时, 曲线呈抛物线状; 当存在中程序时, 一般表现为预峰的存在。第二区间为 $20-60 \text{ nm}^{-1}$ 。短程序的信息主要集中在这一区间, 尤其是在第一峰上。第三区间为 $60-120 \text{ nm}^{-1}$ 。它反映的是短程序尺度以内的信息。对于 X 射线衍射实验, 第三区间的信息量小而误差大, 一般

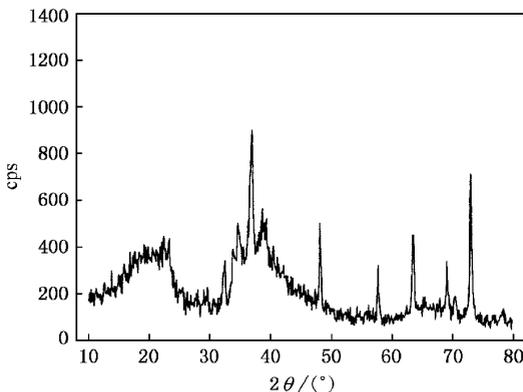


图 1 $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ 非晶合金的 X 射线衍射强度曲线

不予讨论^[9]。

根据对液体 $Al_{80}(FeCr)_{20}$ ^[10] 的研究结果,第一区内总结结构因子 $S(Q)$ 上的突起 (hump), 必然表现为偏结构因子 $S_{ij}(Q)$ 上的预峰, 并统一称为预峰。对于非晶 $Mg_{70}Zn_{30}$ 合金结构因子上的突起, 本文沿用文献 [10] 的说法, 仍称其为预峰。

由于非晶合金是在极高的冷却速率下形成, 对于固态而言, 液态是其母态, 固态是在对液态辩证否定的基础上形成的, 因此固态中必然继承和保留了液态中的某些结构信息。非晶虽不是液态的简单“冻结”, 但是, 通过研究非晶合金的结构仍然可以探求熔体中的结构信息。

对于 $Mg_{70}Zn_{30}$ 非晶合金, 从其衍射曲线和结构因子曲线上均可以看到有一个较为明显的预峰存在。 $S(Q)$ 是非晶态或液态物质的结构信息在倒易空间的表现, 小波矢量 Q 的信息对应于实空间大 r 处结构的相关性。预峰是同类原子之间关联的表现。若同类原子间距为 d_{A-A} , 则预峰的位置由

$$Q_p = 7.725/d_{A-A} \quad (5)$$

决定^[11]。在 $Mg_{70}Zn_{30}$ 非晶合金中, 根据 (5) 式, $Q_p = 15 \text{ nm}^{-1}$ 处所对应的实空间尺度为 $d_{A-A} = 0.515 \text{ nm}$ (实验值)。而文献 [4] 指出, 在 $Mg_{70}Zn_{30}$ 熔体中存在两种不同类型的原子集团, 一种是以 Mg 原子为中心的原子集团, 称之为 A 类原子集团; 另一种则是以 Zn 原子为中心的原子集团, 称之为 B 类原子集团。当在熔点以上较低温度时, 两种原子集团均能稳定地存在于 $Mg_{70}Zn_{30}$ 合金熔体中。但是随着温度的升高, B 类原子集团稳定性降低, 数量减少; 而 A 类原子集团则基本保持不变。因此可以推测, 在熔点以上较高温度下的 $Mg_{70}Zn_{30}$ 熔体中存在较多的是 A 类原子集团。在极高的冷却条件下, 部分结构信息能够保留在非晶固体中, 它们之间的关联就导致了预峰的出现。

按照一般的观点^[12], 预峰最大成分通常对应于相图上的金属间化合物。对 Mg-Zn 合金系而言, 其熔点最高的金属间化合物是 $MgZn_2$, 它确实是在共晶点附近^[13]。但是本文作者认为, 预峰的产生并非是由 $MgZn_2$ 金属间化合物引起的。因为根据晶体学资料^[14], $MgZn_2$ 合金晶体结构十分复杂, 其晶体结构示意图如图 4 所示。在最近邻距离上, Mg-Zn 有 6 种距离, Mg-Mg 有两种距离, Zn-Zn 有 4 种距离。在熔体中要保持上述复杂的微观环境是非常困难的, 更为可能的是原子排列倾向于某些统计平均值。

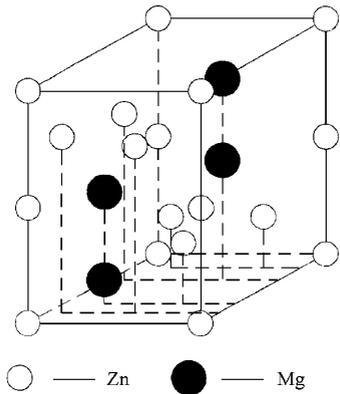


图 4 金属间化合物 $MgZn_2$ 的立体结构示意图

在上述分析的基础上, 可以设想该合金熔体中的原子团簇的结构是, 以 Mg 原子为中心, 周围有若干个 Zn 原子包围它, 形成一个原子团。若干个原子团聚集在一起, 形成一个更大的原子团簇。原子团之间的排列及取向不具有长程序, 其中原子团之间的距离, 即 Mg 与 Mg 原子之间的距离平均为 0.515 nm 。

计算结果表明, 当一个 Mg 原子位于中心, 8 个 Zn 原子位于顶角形成简单立方结构时能较好地解释实验结果。图 5 是根据上述分析建立的原子团结构模型。图 6 是 $Mg_{70}Zn_{30}$ 熔体结构示意图。取原子间的最近邻距离为 0.261 nm , 晶胞沿体对角线方向平移一个对角线的长度, 即两个晶胞共享一个顶点, 则位于中心的两个 Mg 原子之间的距离 $d_{Mg-Mg} = 0.522 \text{ nm}$ (计算值), 接近于实验值, 误差仅为 1.4% 。由此可以设想, 在 $Mg_{70}Zn_{30}$ 合金中存在以 Mg 原子为中心的体心立方原子团簇, 这些原子团簇在快速凝固条件下保留到固体中, 它们之间的关联导致了预峰的出现。原子团簇之间也存在少量以 Zn 原子为中心的原子团簇以及部分游离的 Mg 原子和 Zn 原子。

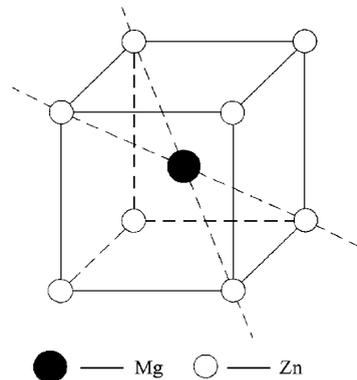


图 5 $Mg_{70}Zn_{30}$ 合金的原子团模型

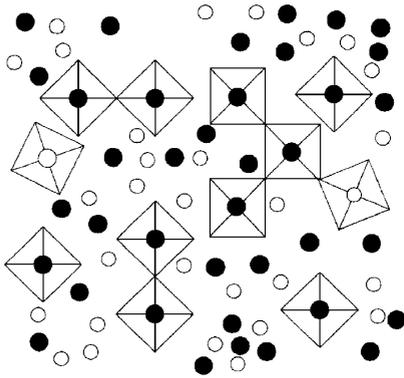


图 6 $Mg_{70}Zn_{30}$ 合金的熔体结构示意图

6 结 论

根据上述分析,可以得出以下结论:

1. $Mg_{70}Zn_{30}$ 非晶合金在小 Q 处存在一明显的预峰.

2. $Mg_{70}Zn_{30}$ 非晶合金预峰产生的原因是由于熔体中存在较多的以 Mg 原子为中心的原子团簇,它们排列成体心立方结构,以共享顶点的方式相连接,在快速冷却条件下这些原子团簇能够保留在非晶固体中,其中中心 Mg 原子之间的相互作用是预峰产生的直接原因.



- [1] P. Duwez, R. H. Willens, W. Klement, *J. Appl. Phys.*, **31**(1960), 1136, 1137, 1500.
- [2] R. S. Zhang, H. H. Liu, *Rapid Solidification Technique* (Metallurgy Industry Press, Beijing, 1994), p. 11 (in Chinese) [张荣生、刘海洪, 快速凝固技术(冶金工业出版社, 北京, 1994), 第 11 页].
- [3] X. D. Wang, M. Qi, *Investigation of Metal Materials*, **26**(1)(2000), 31 (in Chinese) [王晓东、齐民, 金属材料研究, **26**(1)(2000), 31].
- [4] K. Y. Chen, H. B. Liu, C. H. Jin, Z. Q. Hu, Q. C. Li, *Progress in Natural Science*, **6**(1)(1996), 98 (in Chinese) [陈魁英、刘洪波、金朝辉、胡壮麒、李庆春, 自然科学进展, **6**(1)(1996), 98].
- [5] E. Buhler, P. Lamparter, S. Steeb, *Z. Naturforsch*, **42a**(1987), 507.
- [6] Y. Waseda, K. Shinoda, K. Sugiyama *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **34**(1995), 4124.
- [7] D. T. Cromer, J. B. Mann, *J. Chem. Phys.*, **47**(1967), 1892.
- [8] S. S. Xu, *The Progress of X-Ray Diffractometry* (Science Press, Beijing, 1986), p. 101 (in Chinese) [许顺生, X射线衍射学进展(科学出版社, 北京, 1986), 第 101 页].
- [9] J. Y. Qin, X. F. Bian, W. M. Wang, *Chinese Science Bulletin*, **43**(1998), 1445 (in Chinese) [秦敬玉、边秀房、王伟民, 科学通报, **43**(1998), 1445].
- [10] M. Maret, A. Pasturel, C. Senillou *et al.*, *J. Phys. France*, **50**(1989), 295.
- [11] L. Cervinka, *J. of Non-Crystalline Solids*, **232/234**(1998), 1.
- [12] S. Steeb, E. Hermann, *Z. Metallkde*, **57**(1966), 803.
- [13] J. Q. Yu, W. Z. Yi, B. D. Chen, H. J. Chen, *The Phase Diagrams of Binary Alloy* (Shanghai Science and Technology Press, Shanghai, 1987), p. 70, 455 (in Chinese) [虞觉奇、易文质、陈邦迪、陈宏鉴, 二元合金状态图集(上海科学技术出版社, 上海, 1987), 第 70, 455 页].
- [14] R. L. Zhang, *The Empirical Electron Theory of Solids and Molecules* (Jilin Science and Technology Press, Changchun, 1993), p. 176 (in Chinese) [张瑞林, 固体与分子经验电子理论(吉林科学技术出版社, 长春, 1993), 第 176 页].

PRE-PEAK ON THE STRUCTURE FACTOR OF NON-CRYSTALLINE ALLOY $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ *

WANG HUAN-RONG YE YI-FU MIN GUANG-HUI TENG XIN-YING

(*Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials , Ministry of Education , Shandong University , Jinan 250061 , China*)

(Received 11 October 2000)

ABSTRACT

Using the X-ray diffraction techniques , the intensity , structure factor , pair distribution function and the nearest neighbor distance of non-crystalline alloy $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ were obtained. The experimental results show that there is a visible pre-peak on the structure factor of non-crystalline alloy $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ in the small Q region. According to the characters of the pre-peak , an atomic model of $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ melt was constructed , namely , a bcc structure with one Mg atom locates at the center and other eight Zn atoms lie on the vertexes. Combined with shared vertex , it can meet the requirement for the distance of Mg-Mg atoms. The origin of the pre-peak on the structure factor of non-crystalline alloy $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ is caused by the correlation between the central Mg atoms in neighboring clusters.

Keywords : non-crystalline , $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ alloy , structure factor , pre-peak

PACC : 6140 , 7870C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 59871025).