

几种金属玻璃结构的 X 射线研究

罗远苏 赵继良 黄胜涛

(武汉大学物理系)

1981 年 12 月 2 日收到

提 要

本工作用 X 射线散射技术研究了金属-类金属玻璃合金 $\text{Pd}_{77}\text{Si}_{16.5}\text{Ag}_{6.5}$, $\text{Co}_{42.9}\text{Ni}_{27.3}\text{Fe}_{7.8}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 和 $\text{Co}_{50.7}\text{Ni}_{19.5}\text{Fe}_{7.8}\text{Si}_6\text{B}_{16}$ 的结构。求出了它们的干涉函数 $I(s)$ 和原子径向分布函数 $RDF(r)$, 并由此获得了有关结构信息的原子平均距离、最近邻配位数和短程有序畴半径。此外, 对这些合金的 $RDF(r)$ 第一峰作了高斯分布拟合, 求得了比较好的拟合方程, 并用近似方法估算了其中金属-金属原子间的配位数。

一、引 言

金属玻璃具有优异的力学、磁学、电学及化学性质, 有着广阔的应用前景。这些优异的性能与它特殊的微观结构有着十分密切的联系, 因此非晶态结构的研究是目前非晶态物理中活跃的研究领域之一。自从 Dixmier 等人首次用 X 射线散射技术测定了 Ni-P 合金的原子分布函数以来, 结构研究已取得了许多重大进展。关于这方面的成就 Giessen 和 Wagner^[1], Cargill^[2] 以及最近 Chen^[3] 都作了较为详细的总结和评述。

我们测定的三种非晶态合金是 $\text{Pd}_{77}\text{Si}_{16.5}\text{Ag}_{6.5}$, $\text{Co}_{42.9}\text{Ni}_{27.3}\text{Fe}_{7.8}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 和 $\text{Co}_{50.7}\text{Ni}_{19.5}\text{Fe}_{7.8}\text{Si}_6\text{B}_{16}$ 。这些样品分别由昆明贵金属研究所、上海钢铁研究所和北京钢铁研究总院提供, 均由单辊急冷法制得, 宽约 2—3mm。Co-Ni-Fe-Si-B 是软磁性能较好的非晶态合金, 目前尚未见到它们的结构数据的报道。本文中也列出了我们测定的 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 合金的结果, 以资比较。

二、实验与数据处理

散射实验是在日本理学电机 X 射线衍射仪和荷兰飞利浦 X 射线衍射仪上进行的。MoK α 辐射, $S(=4\pi \sin \theta/\lambda)$ 的测量上限为 17.2\AA^{-1} 。散射几何为对称反射法, LiF 弯晶单色器置于散射束中。散射强度的接收用闪烁计数器, 并应用了脉高分析器。测量用定时计数法, 累积强度为 $10^4\sim 10^5$, 统计误差 $<1\%$ 。定点测量用变步长, 对第一峰 $\Delta 2\theta$ 为 0.05° , 其它地方 $\Delta 2\theta$ 为 0.2° 。样品面积为 $28\times 20\text{mm}^2$ 。为保证入射光只打在样品上, 对不同的 2θ 范围需变换发散狭缝大小, 并进行交叠测量, 以便强度归一化。测量仪器 12 小时的综合稳定度为 0.3% 。

数据处理采用通常的办法^[4]。样品的质量密度 ρ_m 用阿基米德法测定, 误差 $<0.7\%$, 所得结果列于表 1。表 1 中 ρ_0 为平均原子密度。对样品散射强度的标准化处理, 我们分

别采用了高角法和径向分布函数法计算了标准化因子 β 值^[5], 其结果如表 2 所示, 两者差别约 3% 左右. 本工作均用径向分布函数法求得的 β_{RDF} 值.

表 1 四种非晶态合金的密度和厚度

样 品	厚度 (μm)	$\rho_m(\text{g}/\text{cm}^3)$	$\rho_0(\text{\AA}^{-3})$
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	43.0	10.25	0.0680
$\text{Pd}_{77}\text{Si}_{16.5}\text{Ag}_{6.5}$	60.4	10.45	0.0672
$\text{Co}_{42.9}\text{Ni}_{27.3}\text{Fe}_{7.8}\text{Si}_8\text{B}_{14}$	28.6	7.71	0.0940
$\text{Co}_{50.7}\text{Ni}_{19.5}\text{Fe}_{7.8}\text{Si}_6\text{B}_{16}$	57.5	7.79	0.0954

表 2 四种非晶态合金的标准化因子

样 品	$S_{\text{min}}(\text{\AA}^{-1})$	$S_m(\text{\AA}^{-1})$	α^2	$\beta_{HA} \times 10^{-3}$	$\beta_{RDF} \times 10^{-3}$	$\Delta\beta\%$
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	9.99	17.20	0.012	2.91	2.87	1%
$\text{Pd}_{77}\text{Si}_{16.5}\text{Ag}_{6.5}$	9.99	17.20	0.012	2.58	2.58	0
$\text{Co}_{42.9}\text{Ni}_{27.3}\text{Fe}_{7.8}\text{Si}_8\text{B}_{14}$	10.50	17.20	0.012	2.68	2.58	4%
$\text{Co}_{50.7}\text{Ni}_{19.5}\text{Fe}_{7.8}\text{Si}_6\text{B}_{16}$	10.50	17.20	0.012	2.21	2.14	3%

三、实验结果及分析讨论

由实验测定的散射强度值可计算得干涉函数 $I(s)$ 为

$$I(s) = \frac{I_0(s) - \langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} + 1. \quad (1)$$

这里 $I_0(s)$ 为平均每个原子的相干散射强度. 由傅里叶变换可得原子径向分布函数

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{s_m} s \cdot [I(s) - 1] \cdot \sin sr \cdot e^{-\alpha^2 s^2} ds \quad (2)$$

或约化径向分布函数

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{s_m} s \cdot [I(s) - 1] \cdot \sin sr \cdot e^{-\alpha^2 s^2} ds, \quad (3)$$

式中 $\rho(r)$ 为原子密度分布函数. 通常定义 $\rho(r)$ 和 ρ_0 的比值为双体相关函数 $g(r)$, 即

$$g(r) = \rho(r) / \rho_0. \quad (4)$$

图 1—图 3 分别给出了这些函数的图形. 在计算 (2) 和 (3) 式时用辛卜生近似积分公式, 其 s 和 r 的步长分别取 0.015\AA^{-1} 和 0.015\AA , 衰减因子 α^2 取 0.012. 为了便于进行数值上的比较, 表 3 列出了 $g(r)$ 中几个主要峰的位置和有关的结构参数. 由表 3 中 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 的数据可以看出, 它与文献 [6] 报道的结果符合得很好.

由图 1—图 3 和表 3 可见, 反映这几种过渡金属—类金属非晶合金内部结构信息的干涉函数或分布函数的特征都十分相似. 第二峰存在着肩峰或分裂成两个次峰. 它们的双体相关函数 $g(r)$ 峰位比 r_2/r_1 和 r_3/r_1 是几乎相同的两个常数 (1.67 和 1.91), 这表明各非

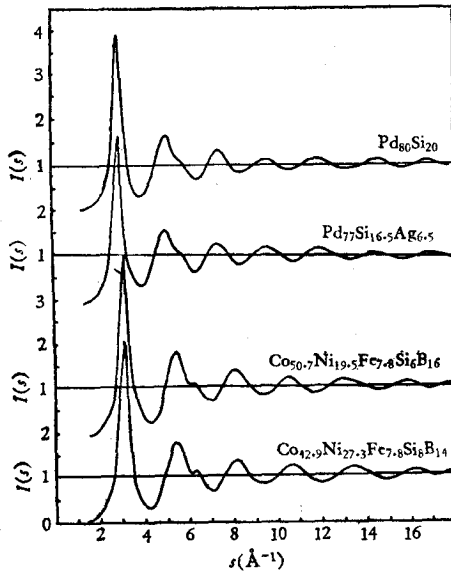


图 1 几种金属玻璃的干涉函数 $I(s)$

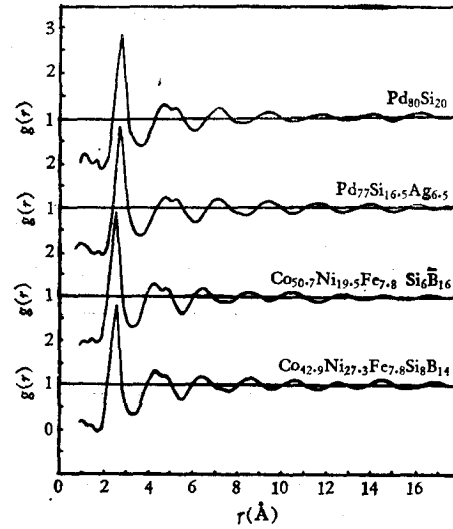


图 2 几种金属玻璃的双体相关函数 (或称双体几率分布函数) $g(r) = \rho(r)/\rho_0$

晶态合金中原子排列基本上是相同的。这尤其对 Fe, Co, Ni, 由于它们是同族元素, 而且在原子尺寸上差别很小, 尽管它们的结晶状态分别具有 bcc, hcp 和 fcc 三种完全不同的结构, 但在非晶态中它们之间的置换几乎不改变其结构。

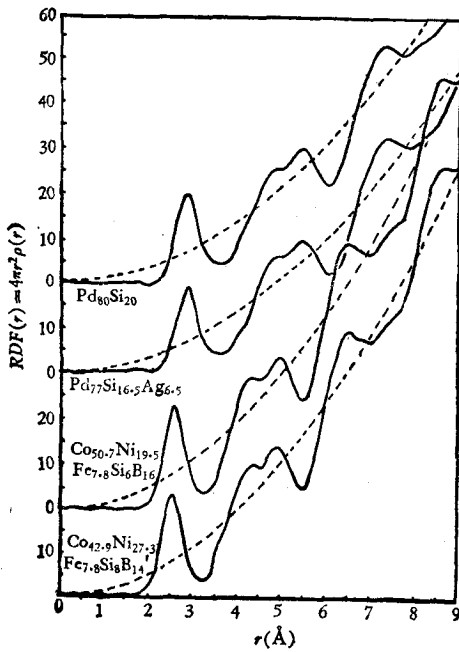


图 3 几种金属玻璃的 $RDF(r)$ 第一峰下面积为最近邻配位数;
----- 为 $4\pi r^2 \rho_0$; — 为 $4\pi r^2 \rho(r)$

与已报道的结构模型相比较, 发现它们和拓扑无序结构符合得较好, 而和所谓的微晶模型不相符。但我们得到的分布函数中第二峰分裂成两个次峰, 并且左次峰高于右次峰, 这一点和 Finney 的模型不一致, 似乎与 Ichikawa^[7] 根据四面体参数 $k = 1.2$ 或 1.3 时建造模型所得的干涉函数和径向分布函数符合得较好。不过由这些模型得到的堆集密度比通常的值低 20%。最近发展的一些修正模型^[3], 考虑了松弛机制, 使得模型结果与实验数据符合得较好。所以我们认为本文研究的几种金属玻璃是以四面体为基本结构单元的无规密堆结构, 类金属原子占据金属原子无规密堆分布的较大空隙位置, 正如 Palk 所指出的那样。

此外, 由图 2 和图 3 可以得到许多反映非晶物质结构特征的参数。分布函数的第一峰位置 r_1 表示非晶态中相邻原子的平均距离, 它和样品中主要组成元素的 Goldschmidt

原子直径相当, 但略大 1.5—2%, 这是类金属原子的扩展作用造成的。我们用半经验方法^[1] 估算了这些非晶态合金的短程有序畴半径 r_s , 约为 5—6 个原子距离。由 $RDF(r)$ 的第一峰下面积可求出平均的最近邻原子配位数 N , 按下式计算:

$$N = 2 \int_{r_0}^{r_p} 4\pi r^2 \rho(r) dr, \quad (5)$$

式中 r_0 为第一峰在低 r 侧为零时的 r 值, r_p 是半高宽中点确定的 r 值。

表 3 钯基和钴镍铁基金属玻璃的结构参数

样品	$Pd_{80}Si_{20}$ [本工作]	$Pd_{77}Si_{16.5}Ag_{6.5}$ [本工作]	$Pd_{80}Si_{20}$ [6]	$Co_{20.7}Ni_{19.3}Fe_{7.8}$ Si_8B_{14} [本工作]	$Co_{42.9}Ni_{27.3}Fe_{7.8}$ Si_8B_{14} [本工作]	$Co_{78}Si_{10}B_{12}$ [8]
$g(r)$ 第一峰 r_1	2.81 Å	2.82 Å	2.81 Å	2.53 Å	2.54 Å	2.53 Å
$g(r)$ 第二峰 r_2	4.69 Å	4.72 Å	4.69 Å	4.23 Å	4.26 Å	4.22 Å
次峰 r_3	5.36 Å	5.30 Å	5.29 Å	4.84 Å	4.83 Å	4.78 Å
第一峰半高宽	0.59 Å	0.59 Å	—	0.56 Å	0.57 Å	—
峰位比 r_2/r_1	1.67	1.67	1.67	1.67	1.68	1.67
峰位比 r_3/r_1	1.91	1.88	1.88	1.91	1.90	1.89
短程有序畴 r_s	16.0 Å	16.0 Å	16.0 Å	14.4 Å	—	14.5 Å
结构有序参数 r_s/r_1	5.69	5.67	5.69	5.70	—	5.73
最近邻配位数 N	12.5	12.4	11.8	13.1	13.2	—
N_M^*	10.2	10.6	—	—	10.5	—

* Waseda 等人^[9]用偏径向分布函数求得 Ni-P 合金的 N_M 为 10.5。金龙焕等人^[4]用高斯拟合方法求得 Fe-B 的 N_M 为 10.6。

在上述的讨论中我们仅限于这些样品的全径向分布函数。想要了解非晶态合金中同类原子和异类原子的详细配置情况, 必须求得合金的偏径向分布函数。但到目前为止仅简单的二元合金系中才能做到这一点, 对于二元以上的合金系还难以实现。不过我们可以采取近似方法来估算一下非晶态合金中金属原子之间和金属-类金属原子之间的配置情况。Waseda 等人^[9]对 Ni-P 二元非晶合金的偏分布函数求得的结果表明, 类金属原子之间不能构成最近邻配位, 而由偏分布函数求得 P 和 Ni 的配位数为 9。我们将 Waseda 等人的结果加以推广, 假定我们的试样中 Si 和 B 与金属原子的平均配位数也为 9, 近似地估计我们的试样中金属原子间的配位数 N_M 。由于 Co, Ni, Fe (或 Pd, Ag) 原子半径很接近, 它们的偏径向分布函数应该极其相似, 我们认为可以近似地作为一种金属元素处理, 以 M 代表。由理论推导可得如下关系:

$$\rho_{ij}(r)/C_i = \rho_{ji}(r)/C_j, \quad (6)$$

式中 $\rho_{ij}(r)$ [或 $\rho_{ji}(r)$] 是距离 i (或 j) 种原子为 r 处的单位体积内 j (或 i) 种原子的数目。所以从 (5) 式可得

$$N = \int 4\pi r^2 \rho(r) dr = \frac{W_{MM}}{C_M} \int 4\pi r^2 \rho_{MM}(r) dr + \frac{2(W_{SiM} + W_{BM})}{C_M} \cdot 9$$

或者

$$N_M = \frac{C_M}{W_{MM}} \left[N - \frac{2 \times 9 \times (W_{SiM} + W_{BM})}{C_M} \right], \quad (7)$$

式中 W_{ij} 为加权因子, 在计算中采用 $W_{ij}(0)$ 值. 由 (7) 式算得钴镍铁基合金的 $N_M = 10.5$, 这与 Waseda 等人的结果符合得很好. 表 3 中列出了我们对试样进行计算所得的 N_M 值.

我们采用如下的公式对 $RDF(r)$ 的第一峰进行了高斯分布拟合^[10]:

$$4\pi r^2 \rho(r) = \frac{N_3}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot \exp\left[-\frac{(r-r_1)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (8)$$

$$4\pi r^2 \rho(r) = \frac{N_3}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot \frac{r}{r_1} \exp\left[-\frac{(r-r_1)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (9)$$

式中 N_3 为配位数, r_1 为峰位, $\sigma = \sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle}$ 叫做均方位移, 它通常应该由实验测得的分布曲线来计算, 若满足高斯分布, 它等于半高宽的 $1/2.36$ 倍, 对 Pd-Si-Ag 和 Co-Ni-Fe-Si-B 分别为 0.25 和 0.24. 但我们由拟合过程来确定 σ , 按 (8) 式拟合 σ 分别为 0.251 和 0.238, 按 (9) 式拟合 σ 分别为 0.256 和 0.240, 可见它们十分接近相等. 拟合的结果如图 4 所示. 由图 4(a) 可见采用 (8) 式的完全高斯分布拟合, 对钴镍铁基样品符合得不好, 对钯基却符合得较好, 这是由于前者的 $RDF(r)$ 第一峰较明显地不对称. 采用 (9) 式的近似高斯拟合, 对两者或多或少都有所改进. 考虑到全径向分布函数是偏径向分布函数的权重和这一事实, 对全径向分布函数的高斯拟合只能是近似的. 不管如何, 全分布函数

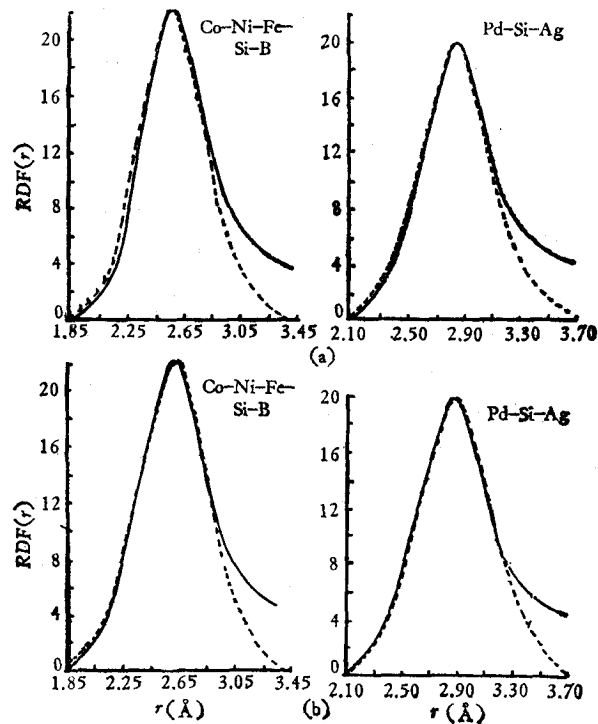
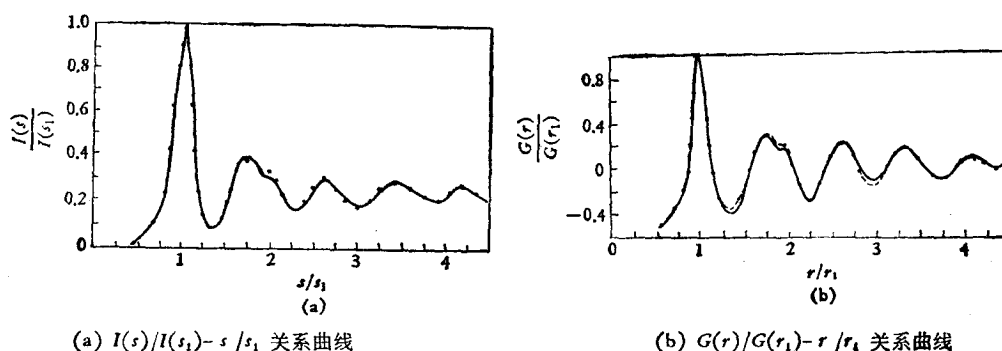


图 4 $RDF(r)$ 第一峰的完全高斯分布拟合 (a) 和近似高斯分布拟合 (b)
实线为实验曲线; 虚线为计算值

近似满足高斯分布至少可以表明金属原子的平均分布近似遵从这种随机分布的规律。

最后,为了详细比较不同非晶合金干涉函数和分布函数的异同,我们绘出了钯基合金和钴镍铁基合金的 $I(s)/I(s_1)-s/s_1$ 和 $G(r)/G(r_1)-r/r_1$ 的对比曲线,如图 5 所示。尽管两种合金的组成元素十分不同,但经过这种相对处理后,它们的 $I(s)/I(s_1)$ 或 $G(r)/G(r_1)$ 曲线大致相合,这意味着它们的原子结构基本上是相似的,都属于无规密堆结构。但是仔细的比较可发现在第二峰区域有较明显的差异,显然这种结构细微的变化是由于合金的组成、各元素原子大小和制备条件所致。



(a) $I(s)/I(s_1)-s/s_1$ 关系曲线

(b) $G(r)/G(r_1)-r/r_1$ 关系曲线

图 5 $Pd_{77}Si_{16.5}Ag_{6.5}$ 和 $Co_{42.9}Ni_{27.3}Fe_{7.8}Si_6B_{14}$ 的对比曲线

—— 为 Co-Ni-Fe-Si-B; - - - 为 Pd-Si-Ag

四、结 论

综上所述,我们对由液体快速淬火得到的金属玻璃 $Pd_{77}Si_{16.5}Ag_{6.5}$, $Co_{42.9}Ni_{27.3}Fe_{7.8}Si_6B_{14}$ 和 $Co_{50.7}Ni_{19.5}Fe_{7.8}Si_6B_{16}$ 的结构测定,可以得出如下的结论。

1. 这些非晶态合金的干涉函数和原子分布函数的特征和大多数过渡金属-类金属非晶合金相类似。尤其是原子尺寸差别不大的 Co, Ni, Fe 之间或 Pd, Ag 之间置换,对结构没有明显的影响。

2. 其平均原子距离 r_1 和合金中主要组元的 Goldschmidt 原子直径相当,但略大 1.5—2%,我们认为这是类金属原子扩展作用造成的。求得这些非晶态合金的短程有序畴半径为 5—6 个原子距离。是近邻配位数为 12—13,其分布近似满足高斯分布。

3. 它们的结构属于无规密堆结构。金属原子以四面体为基本结构单元,作连续的无规分布。金属原子之间的最近邻配位数为 10—11。

参 考 文 献

- [1] B. S. Giessen, C. N. J. Wagner, In "Liquid Metals", edited by S. Z. Beer, (1972), 633.
- [2] G. S. Cargill III, *Solid State Physics*, 30(1975), 227.
- [3] H. S. Chen, *Rep. Prog. Phys.*, 43(1980), 353.
- [4] 金龙煊、常龙存, *物理学报*, 29(1980), 1275.
- [5] C. N. J. Wagner, In "Liquid Metals", edited by S. Z. Beer, (1972), 257.
- [6] 早稻田嘉夫, *固体物理*, 10(1975), 459.
- [7] T. Ichikawa, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 19(1973), 707.

- [8] Y. Waseda, H. Okazaki, T. Masumoto, *J. Mater Sci.*, **12**(1977), 1972.
[9] Y. Waseda, H. Okazaki, M. Naka and T. Masumoto, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.* **26A** (1976), 12.
[10] F. Y. Hansen, K. Carnoiro, *Nuclear Inst. Methods*, **143**(1977), 569.

AN INVESTIGATION ON THE STRUCTURE OF GLASSY METALS BY X-RAY DIFFRACTION METHOD

LOU YUAN-SU ZAO JI-LIANG HUANG SHEN-TAO

(Department of Physics, Wuhan University)

ABSTRACT

An investigation on the structures of the metal-metalloid glassy alloys $\text{Pd}_{77}\text{Si}_{16.5}$, $\text{Ag}_{6.5}\text{Co}_{42.9}\text{Ni}_{29.3}\text{Fe}_{7.8}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ and $\text{Co}_{50.2}\text{Ni}_{19.5}\text{Fe}_{7.8}\text{Si}_6\text{B}_{16}$ was carried out by means of X-ray diffraction method. The informations about the structure of these glassy metals such as the average atomic distance, the nearest coordination number and the radius of short range order were obtained from the radial distribution functions $RDF(r)$. Besides, the Gaussian distribution formula were used to fit the first peak of $RDF(r)$, and the best expression was found. The coordination number of metal-metal atoms was estimated approximately.