

# 非晶态合金 $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ 和 $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ 结构的研究

吴 国 安

(西南反应堆工程研究设计院)

1983年4月9日收到

## 提 要

本文叙述了用偏振中子衍射方法对  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  非晶合金和中子衍射方法对  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  非晶合金的结构研究. 由实验数据计算了每种合金的偏干涉函数 (PSF)  $S_{ij}(Q)$ , 和偏简约径向分布函数  $G_{ij}(r)$ . 并得到原子短程结构上的各项参数. 在此基础上, 讨论了这一类非晶态合金的结构模型, 计算了其一种模型简单单元的中子衍射散射强度, 并和实验所得的结果作了比较.

## 一、引 言

由于过渡族金属 (TM) 和类金属 (Met) 所组成的非晶合金具有优良的性能和潜在的工业使用价值, 从而对其作了广泛的研究. 用衍射的方法 (X 射线、中子和电子), 对其结构的研究则是想从衍射强度中得到干涉函数和径向分布函数, 从而研究同种原子对和不同种原子对之间的配列关系, 为各种模型和结构上的模拟提供实验依据. 最终从理论上解释其物理性质.

TM-Met 非晶合金的一个特点是: 从已被制得的合金, 其化学组份大都属于  $\text{TM}_{80}\text{Met}_{20}$  类型, 其 X 射线衍射强度的分布差异不大. 因而早期 Bernal<sup>[1]</sup>, Finney<sup>[2]</sup> 和 Polk<sup>[3]</sup> 等人提出和发展了硬球杂乱堆积模型 (DRPHS), 认为金属原子无规则地组成一种网络结构, 类金属原子则填充在中间. 他们的计算指出, 当类金属原子填满那些具有较大空间的多面体中时, 则此合金应含有 79% 的金属原子. 这与实验上  $\text{TM}_{80}\text{Met}_{20}$  的化学配比相一致. 然而, 许多研究者发现有时他们必须把 DRPHS 模型弛豫后才能得到和实验上相一致的结果. 近年来在化学短程序 (CSRO) 方面的研究结果又与 DRPHS 模型有差异. 另一方面, Cargill III<sup>[4]</sup> 和 Gaskell<sup>[5]</sup> 等人指出: 对  $\text{TM}_{80}\text{Met}_{20}$  非晶合金, 没有一种类金属原子能填入金属原子所形成的空隙. 以较大原子直径的钇 (直径 2.85 Å) 为例, 要填入 20% 的类金属原子, 则其直径必须小于 1.42 Å. 因而 Gaskell<sup>[6,7]</sup> 提出了局域配位模型 (local coordination Model). 这种模型认为在非晶材料中存在着以类金属原子为核心, 金属原子分布在六个角上的三棱柱形结构单元, 这种单元又以某种特定的排列填充空间, 并发展到 10 Å 至 20 Å 左右.

用偏振中子法研究  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  和中子衍射研究  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  的初步结果已有报道<sup>[8,9]</sup>, Chadha 等人<sup>[10]</sup> 用 X 射线衍射和中子衍射相结合, 忽略 B-B 的贡献, 研究了  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  合金的结构, 得到偏干涉函数 (PSF) 中  $S_{\text{NiNi}}(Q)$  和  $S_{\text{NiB}}(Q)$ . 显然这个结果是初步的. 由于中子波

长的局限,实验能得到的最大散射矢量 ( $Q_{\max}$ ) 为  $10 \text{ \AA}^{-1}$  左右,这就损失了 Fourier 变换后偏径向分布函数  $G_{ij}(r)$  中的细节. 本文对  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  的衍射研究利用了三种 Ni 的同位素,从而得到全部的 PSF 和  $G_{ij}(r)$ . 而且  $Q_{\max}$  值也扩展到了  $16 \text{ \AA}^{-1}$ .

本文叙述了对  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  和  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  两种合金的中子衍射研究. 由实验数据计算了 PSF 和  $G_{ij}(r)$ , 获得其原子短程结构上的各项参数. 并把这些参数和一些简单模型的结构模拟结果作了比较. 此外,在这两种合金中,一种是典型的  $\text{TM}_{80}\text{Met}_{20}$ , 而另一种的类金属原子含量则远远超过 20%, 对其结构的研究又提供了一些特有的信息.

## 二、实验方法

### 1. 试样

$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  的试样是用光谱纯的铁和含有 98.6%  $^{10}\text{B}$  的硼在氩弧熔炼炉中制备的约 20g 的锭块. 然后将液态合金喷射到高速转动的轮子上 (melt-spin), 制得大约 1mm 宽  $20 \mu\text{m}$  厚的薄带. 用 X 射线衍射鉴定这种薄带是否为非晶材料.

$\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  的试样共有三种,由不同的镍同位素组成. 即  $^{58}\text{Ni}$ , 天然镍  $^{\text{nat}}\text{Ni}$  和  $^{60}\text{Ni}$ . 其中  $^{58}\text{Ni}$  和  $^{60}\text{Ni}$  的丰度各为 99.76% 和 99.08%. 硼中  $^{10}\text{B}$  的含量亦为 98.6%. 利用与上述相同的方法,制备了每种各为 10g 的三种  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  非晶薄带.

由于天然硼对热中子的吸收截面很高,而对  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  和  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  的试样作中子衍射实验,使用浓缩的  $^{10}\text{B}$  来制备试样是相当重要的.

所有的实验都是在法国 Grenoble 的劳厄-朗之万研究所 (ILL) 进行的. 对  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  试样作了偏振中子衍射实验. 将非晶薄带绕在一个扁平的特制试样架上<sup>[11]</sup>,再安装到  $D_5$  谱仪的试样台里. 外加磁场的强度为 10kGs. 由于磁铁的几何形状,并为了得到较大的  $Q_{\max}$  值,当外磁场方向垂直于散射矢量时 ( $H \perp Q$ ), 中子波长  $\lambda = 0.500 \text{ \AA}$ ; 当  $H \parallel Q$  时,中子波长  $\lambda = 0.840 \text{ \AA}$ . 本实验中没有使用晶体分析器,所以对确定的磁场方向只有两种衍射强度的记录. 共可得  $I_{\perp}^{\uparrow}(Q)$  和  $I_{\perp}^{\downarrow}(Q)$ ,  $I_{\parallel}^{\uparrow}(Q)$  和  $I_{\parallel}^{\downarrow}(Q)$ . 当  $H \parallel Q$  时,衍射强度中无磁散射的贡献,所以  $I_{\parallel}^{\uparrow}(Q) = I_{\parallel}^{\downarrow}(Q)$ .

对三种  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  试样做了非偏振中子衍射. 将非晶薄带分别致密地装在内径为 14.2 mm 的三个钒管里,试样所占的容积为  $\phi 14.2 \text{ mm} \times 48 \text{ mm}$ , 再将此钒管安装在  $D_4$  谱仪中. 所使用的中子波长为  $\lambda = 0.693 \text{ \AA}$ , 这样  $Q_{\max}$  可达  $16 \text{ \AA}^{-1}$ . 考虑到 Ni-B 非晶合金的顺磁漫散射可以忽略不计<sup>[10]</sup>,所以使用了圆柱形的试样,不加外部磁场.

### 2. 数据处理方法

1)  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  使用了 Bløttry<sup>[12]</sup> 对 Co-P 非晶合金的偏振中子衍射的处理方法. 首先对观察到的衍射强度扣除本底, 然后进行吸收和几何因子的校正. 校正后的强度正比于总的微分散射截面,即包括相干散射(核的和磁的), 劳厄单调漫散射,不相干散射和多重散射

$$\alpha \cdot I_{\text{corr}}(Q) = \frac{d\sigma_{\text{tot}}}{dQ} = \frac{d\sigma_{\text{coh}}}{dQ} + \frac{d\sigma_{\text{Laue}}}{dQ} + \frac{d\sigma_{\text{inc}}}{dQ} + \frac{d\sigma_{\text{ms}}}{dQ}.$$

由于在高角度时  $I_{\text{corr}}(Q)$  逐渐趋近于一个常数值, 从而可以确定比例系数  $\alpha$  的数值. 最后把衍射强度变换成微分散射截面.

对于  $H//Q$ ,

$$\frac{d\sigma_{\text{Laue}}^{\parallel\pm}}{d\Omega} = c_{\text{Fe}}c_{\text{B}}(b_{\text{Fe}} - b_{\text{B}})^2;$$

对于  $H\perp Q$ ,

$$\frac{d\sigma_{\text{Laue}}^{\perp\pm}}{d\Omega} = c_{\text{Fe}}c_{\text{B}}[b_{\text{Fe}} \pm p_{\text{Fe}}(Q) - b_{\text{B}}]^2,$$

这里  $c_{\text{Fe}}$ ,  $c_{\text{B}}$  和  $b_{\text{Fe}}$ ,  $b_{\text{B}}$  分别为铁和硼的化学浓度和核散射长度.  $p_{\text{Fe}}$  为铁的磁散射振幅,

$$p_{\text{Fe}} = 0.269\mu_{\text{Fe}}f_{\text{Fe}}(Q) \times 10^{-12}\text{cm},$$

$f_{\text{Fe}}$  为铁磁性形状因子,  $\mu_{\text{Fe}}$  为铁的玻尔磁子数.

按照 Bløtry 的处理方法, 忽略磁的不相干散射和磁的多重散射,  $\frac{d\sigma_{\text{inc}}}{d\Omega}$  和  $\frac{d\sigma_{\text{ms}}}{d\Omega}$  仅包含了核的不相干散射和核的多重散射.

$$\frac{d\sigma_{\text{inc}}}{d\Omega} = c_{\text{Fe}}b_{\text{Fe}}^2_{\text{inc}} + c_{\text{B}}b_{\text{B}}^2_{\text{inc}}$$

$$\frac{d\sigma_{\text{ms}}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{\text{sc}}}{4\pi} \frac{(\sigma_{\text{sc}}/\sigma_{\text{t}})\delta}{1 - (\sigma_{\text{sc}}/\sigma_{\text{t}})\delta},$$

其中  $b_{\text{Fe}}^2_{\text{inc}}$  和  $b_{\text{B}}^2_{\text{inc}}$  分别为铁和硼的不相干微分散射截面,  $\sigma_{\text{sc}}$  为合金的散射截面,  $\sigma_{\text{t}}$  为合金的总截面, 即散射截面与吸收截面之和, 参数  $\delta$  与合金的线吸收系数和试样的几何形状有关<sup>[43]</sup>.

从  $\frac{d\sigma_{\text{tot}}}{d\Omega}$  中减去  $\frac{d\sigma_{\text{Laue}}}{d\Omega}$ ,  $\frac{d\sigma_{\text{inc}}}{d\Omega}$  和  $\frac{d\sigma_{\text{ms}}}{d\Omega}$  后即得  $\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega}$ , 显然, 当  $H//Q$  时:  $\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega} = \langle b \rangle^2 S(Q)$ . 其中  $\langle b \rangle^2 = (c_{\text{Fe}}b_{\text{Fe}} + c_{\text{B}}b_{\text{B}})^2$ ,  $S(Q)$  即为所求的干涉函数. 文献 [8] 中图 1(a), (b), (c) 即为  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  非晶合金在  $H\perp Q$  和  $H//Q$  情况下的相干微分散射截面  $\frac{d\sigma_{\text{coh}}^{\perp+}}{d\Omega}$ ,  $\frac{d\sigma_{\text{coh}}^{\perp-}}{d\Omega}$  和  $\frac{d\sigma_{\text{coh}}^{\parallel}}{d\Omega}$ .

2)  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  对观察到的三种样品的散射强度扣除本底后, 进行吸收因子校正. 校正后的强度正比于总的微分散射截面, 即包括相干散射, 劳厄单调漫散射, 不相干散射和多重散射.

$$\alpha \cdot I_{\text{corr}}(Q) = \frac{d\sigma_{\text{tot}}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{\text{Laue}}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{\text{inc}}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{\text{ms}}}{d\Omega},$$

其中

$$\frac{d\sigma_{\text{Laue}}}{d\Omega} = c_{\text{Ni}}c_{\text{B}}(b_{\text{Ni}} - b_{\text{B}})^2,$$

$$\frac{d\sigma_{\text{inc}}}{d\Omega} = c_{\text{Ni}}b_{\text{Ni}}^2_{\text{inc}} + c_{\text{B}}b_{\text{B}}^2_{\text{inc}},$$

$$\frac{d\sigma_{\text{ms}}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{\text{sc}}}{4\pi} \frac{(\sigma_{\text{sc}}/\sigma_{\text{t}})\delta}{1 - (\sigma_{\text{sc}}/\sigma_{\text{t}})\delta},$$

$c_{\text{Ni}}$  和  $b_{\text{Ni}}$  分别为镍的化学浓度和中子散射长度,  $b_{\text{Ni}}^2_{\text{inc}}$  为镍的不相干微分散射截面. 从

$\frac{d\sigma_{\text{tot}}}{dQ}$  中减去  $\frac{d\sigma_{\text{laue}}}{dQ}$ ,  $\frac{d\sigma_{\text{inc}}}{dQ}$  和  $\frac{d\sigma_{\text{ms}}}{dQ}$  后即为  $\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{dQ} = \langle b \rangle^2 S(Q)$ . 其中  $\langle b \rangle^2 = (c_{\text{Ni}}b_{\text{Ni}} + c_{\text{B}}b_{\text{B}})^2$ ,  $S(Q)$  为  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  的干涉函数. 文献[9]中图 1(a), (b), (c) 为  $^{58}\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ ,  $^{\text{Nat}}\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  和  $^{60}\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  的干涉函数.

### 三、实验结果

#### 1. $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$

中子的两种自旋状态在  $H \perp Q$  和  $H \parallel Q$  时, 其相干微分散射截面和 Faber-Ziman PSF 的关系为

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}^{\perp}}{dQ} = c_{\text{Fe}}^2(b_{\text{Fe}} \pm P_{\text{Fe}})^2 S_{\text{FeFe}}(Q) + 2c_{\text{Fe}}c_{\text{B}}b_{\text{B}}(b_{\text{Fe}} \pm P_{\text{Fe}})S_{\text{FeB}}(Q) + c_{\text{B}}^2b_{\text{B}}^2S_{\text{BB}}(Q), \quad (1)$$

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}^{\parallel+}}{dQ} = \frac{d\sigma_{\text{coh}}^{\parallel-}}{dQ} = c_{\text{Fe}}^2b_{\text{Fe}}^2S_{\text{FeFe}}(Q) + 2c_{\text{Fe}}c_{\text{B}}b_{\text{Fe}}b_{\text{B}}S_{\text{FeB}}(Q) + c_{\text{B}}^2b_{\text{B}}^2S_{\text{BB}}(Q). \quad (2)$$

从理论上讲, 现有三个方程, 求解三个未知数  $S_{\text{FeFe}}(Q)$ ,  $S_{\text{FeB}}(Q)$  和  $S_{\text{BB}}(Q)$  是可以的. 但是对  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  合金, 由于三个方程中  $S_{\text{BB}}(Q)$  的系数都太小, 只有 0.01 的量级, 所以是不可能求解出  $S_{\text{BB}}(Q)$  的. 而偏振中子衍射却能使我们从总散射中分离出磁散射部分, 从而仍能研究磁性元素的磁矩和磁性形状因子等情况<sup>[8]</sup>.

利用文献[8]图 1 的数据、方程(1)和(2)就能得到 PSF 中的  $S_{\text{FeFe}}(Q)$  和  $S_{\text{FeB}}(Q)$ . 如图 1a, b 所示. 图中所示的误差限是从估计图 1 中数据有  $\pm 5\%$  的相对误差而得到的. 通过 Fourier 变换, 即可得到偏简约径向分布函数

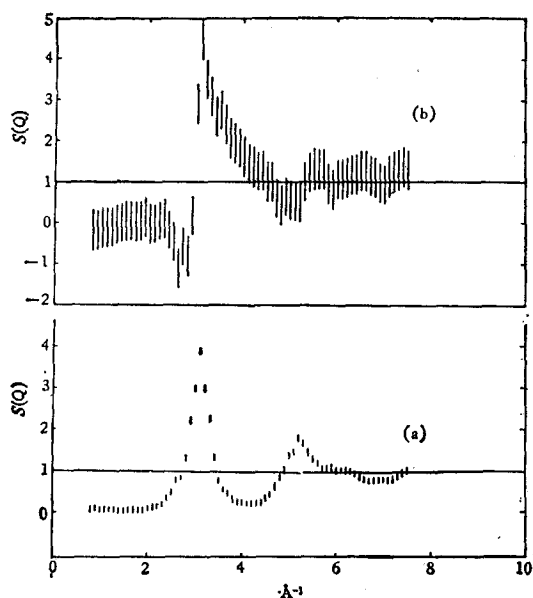


图 1  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  非晶合金的偏干涉函数  
a 为  $S_{\text{FeFe}}(Q)$ ; b 为  $S_{\text{FeB}}(Q)$

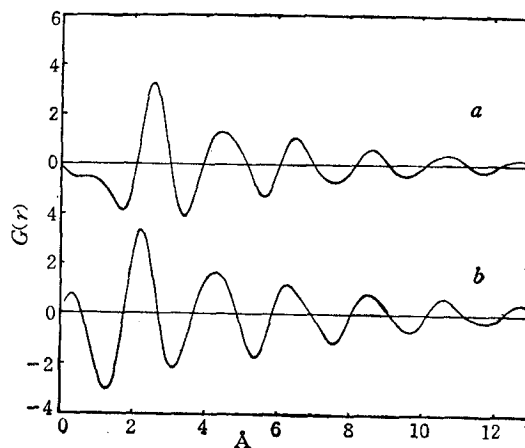


图 2  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  非晶合金的偏简约径向分布函数  
a 为  $G_{\text{FeFe}}(r)$ ; b 为  $G_{\text{FeB}}(r)$

$$G_{ij}(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S_{ij}(Q) - 1] \sin(Qr) dQ. \quad (3)$$

考虑到由于并非无穷大的  $Q_{\max}$  引起的断尾效应, 在实际计算  $G_{ij}(r)$  时, 引进了一个修正函数  $M(Q) = \frac{\sin(\pi Q/Q_{\max})}{\pi Q/Q_{\max}}$  [14]. 这样

$$G_{ij}(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{\max}} Q[S_{ij}(Q) - 1] \sin(Qr) M(Q) dQ. \quad (3)'$$

图 2a, b 即表示  $G_{\text{FeFe}}(r)$  和  $G_{\text{FeB}}(r)$ . 从 PSF,  $G(r)$  和 RDF 曲线中得到的各种参数列于表 1, 表中还列出了其他工作者所得到的相应的结果.

表 1 从  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  非晶合金的  $S_{ij}(Q)$ ,  $G_{ij}(r)$  和 RDF 中得到的峰值位置和配位数

| 原子对   | 干涉函数 $S_{ij}(Q)$ 的峰值位置<br>(单位: $\text{\AA}^{-1}$ ) |          |          | 简约径向分布函数 $G_{ij}(r)$ 的<br>峰值位置(单位: $\text{\AA}$ ) |          |          | 第一原子壳<br>层的配位数<br>$n_1$ | 参考文献 |
|-------|----------------------------------------------------|----------|----------|---------------------------------------------------|----------|----------|-------------------------|------|
|       | $Q_1$                                              | $Q_{11}$ | $Q_{22}$ | $r_1$                                             | $r_{21}$ | $r_{22}$ |                         |      |
| Fe-Fe | 3.10                                               | 5.20     | $\sim 6$ | 2.60                                              | 4.50     | —        | 11.2                    | 本文   |
|       | 3.10                                               | 5.40     | $\sim 6$ | 2.53                                              | 4.42     | 4.84     | —                       | [14] |
|       |                                                    |          |          | 2.49                                              | 4.37     | 4.91     | —                       | [15] |
| Fe-B  | 3.30                                               | —        | —        | 2.22                                              | 4.20     | —        | 9.5                     | 本文   |
|       | 3.70                                               | 6.00     | —        | 2.32                                              | 4.10     | 4.53     | 2.0                     | [14] |
|       |                                                    |          |          | 2.25                                              | 4.25     | —        | —                       | [15] |

表 2 从  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  非晶合金的  $S_{ij}(Q)$ ,  $G_{ij}(r)$  和 RDF 中得到的峰值位置和配位数

| 原子对   | 干涉函数 $S_{ij}(Q)$ 的峰值位置<br>(单位: $\text{\AA}^{-1}$ ) |          |          |       | 简约径向分布函数 $G_{ij}(r)$ 的峰值位<br>置(单位: $\text{\AA}$ ) |          |          |       | 第一原子壳<br>层的配位数<br>$n_1$ | 参考文献 |
|-------|----------------------------------------------------|----------|----------|-------|---------------------------------------------------|----------|----------|-------|-------------------------|------|
|       | $Q_1$                                              | $Q_{21}$ | $Q_{22}$ | $Q_3$ | $r_1$                                             | $r_{21}$ | $r_{22}$ | $r_3$ |                         |      |
| Ni-Ni | 3.15                                               | 5.35     | —        | 8.00  | 2.55                                              | 4.00     | 4.90     | 6.30  | 8.5                     | 本文   |
|       | 3.15                                               | 5.35     | —        | —     | 2.50                                              | —        | —        | —     | —                       | [9]  |
| Ni-B  | 3.30                                               | 5.90     | 6.90     | 10.00 | 2.17                                              | 3.90     | 4.48     | 6.10  | 8.0                     | 本文   |
|       | 3.65                                               | 6.00     | 7.00     | —     | 2.00                                              | —        | —        | —     | 4.5                     | [9]  |
| B-B   | 2.30                                               | 4.25     | —        | —     | 1.76                                              | 3.30     | 4.05     | 5.55  | 1.0                     | 本文   |

## 2. $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$

总的干涉函数和 Faber-Ziman PSF 的关系为

$$S(Q) = \sum_i \sum_j W_{ij} S_{ij}(Q),$$

式中加权系数  $W_{ij} = c_i c_j b_i b_j / \langle b \rangle^2$ ,  $c_i$  和  $b_i$  为合金组元的浓度和中子散射长度,  $\langle b \rangle$  为合金的中子散射长度  $\langle b \rangle = \sum_i c_i b_i$ . 显然, 在中子衍射实验中, 合金的组元确定后, 加权系数  $W_{ij}$  是常量. 这样对  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}$  和  $^{64}\text{Ni}$  三种镍同位素的  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  合金, 下列三个

方程成立:

$$\begin{aligned} {}^{58}S(Q) &= 0.656S_{\text{NiNi}}(Q) + 0.308S_{\text{NiB}}(Q) + 0.036S_{\text{BB}}(Q), \\ {}^{\text{Nat}}S(Q) &= 0.567S_{\text{NiNi}}(Q) + 0.372S_{\text{NiB}}(Q) + 0.061S_{\text{BB}}(Q), \\ {}^{60}S(Q) &= 0.206S_{\text{NiNi}}(Q) + 0.496S_{\text{NiB}}(Q) + 0.299S_{\text{BB}}(Q). \end{aligned} \quad (4)$$

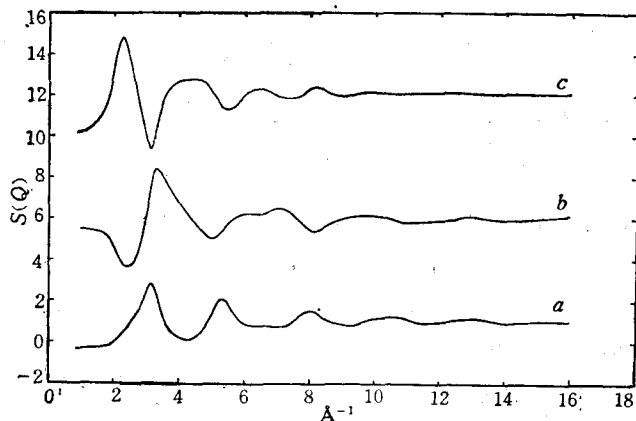


图3  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  非晶合金的偏干涉函数  
a 为  $S_{\text{NiNi}}(Q)$ ; b 为  $S_{\text{NiB}}(Q)$ ; c 为  $S_{\text{BB}}(Q)$

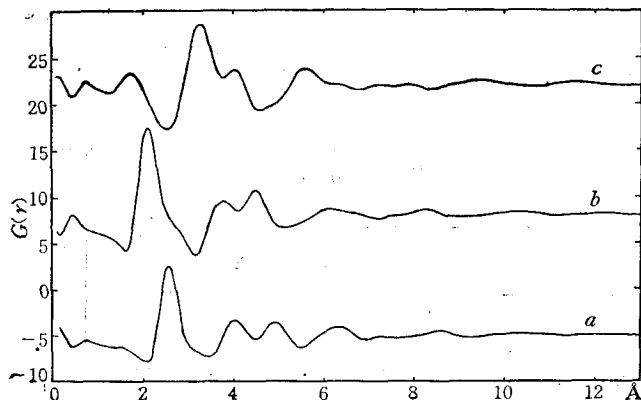


图4  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  非晶合金的偏简约径向分布函数  
a 为  $G_{\text{NiNi}}(r)$ ; b 为  $G_{\text{NiB}}(r)$ ; c 为  $G_{\text{BB}}(r)$

图3 a, b, c 即是利用文献[1]的数据和联立方程(4)解出的PSF  $S_{\text{NiNi}}(Q)$ ,  $S_{\text{NiB}}(Q)$  和  $S_{\text{BB}}(Q)$ . 同样利用关系式(3)'得到了偏简约径向分布函数  $G_{\text{NiNi}}(r)$ ,  $G_{\text{NiB}}(r)$  和  $G_{\text{BB}}(r)$ . 如图4a, b, c 所示. 表2列出了从PSF,  $G(r)$  和 ROF 曲线中获得的  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  非晶合金的各种参数, 表中还列出了其他工作者的结果. 在图4c 的  $G_{\text{BB}}(r)$  曲线中, 第一峰的位置在 1.76 Å 附近, 接近两倍于四面体硼的共价半径. 需要指出的是: 这个峰并不是因“断尾效应”所引起. 作者对不同的  $Q_{\text{max}}$  值 ( $Q_{\text{max}} = 5, 10, 12, 15, 16 \text{ Å}^{-1}$ ) 作  $S_{\text{BB}}(Q)$  的 Fourier 变换, 均能得到第一峰的位置在 1.76 Å 附近.

#### 四、讨论和结论

对于 FeB 系非晶合金的结构, 不少人曾用其他方法作过很多研究. 如 Waseda 利用 X 射线异常散射方法研究过  $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ <sup>[15]</sup>; Fujiwara 等人则结合 X 射线和中子衍射研究过  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ <sup>[16]</sup>. 本文用偏振中子衍射法研究  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  所得的结果与他们的结果是一致的. 本文的铁铁配位距  $r_{\text{FeFe}} = 2.60 \text{ Å}$  稍大, 但接近于铁的 Goldschmidt 直径 ( $2.52 \text{ Å}$ ). 铁硼配位距  $r_{\text{FeB}} = 2.22 \text{ Å}$  也稍大, 但接近于铁的 Goldschmidt 半径与四面体硼的共价半径 ( $0.88 \text{ Å}$ ) 之和 ( $2.14 \text{ Å}$ ). 这些数值都接近于其他工作者的结果.

Fujiwara 等人<sup>[16]</sup>还计算了弛豫后 DRPHS 模型的偏简约径向分布函数. 其结果虽然在细节上和实验的  $G_{\text{FeFe}}(r)$ ,  $G_{\text{FeB}}(r)$  曲线有差异, 但大体上还是表现出这些曲线的主要特征. 因而他们认为弛豫后的 DRPHS 模型适用于  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  系非晶合金的结构.

然而, Gaskell 提出的局域配位模型 (local coordination model) 亦适用这一合金的结构<sup>[8]</sup>. 虽然对于化学组分接近  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  的 FeB 非晶合金的再结晶产物仍有争议, 但 Walter 等人<sup>[17]</sup>观察到了类似于  $\text{Fe}_3\text{P}$  结构的  $\text{Fe}_3\text{B}$  相. 如按照 Gaskell 提出的, 由  $G_{\text{TM-Met}}(r)$  曲线第一峰的对称和不对称性来判别局域配位模型的基本结构单元的准则<sup>[6]</sup>, 则本文的  $G_{\text{FeB}}(r)$  曲线中第一峰的对称性表明, 在  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  合金中有类似于  $\text{Fe}_3\text{P}$  结构的基本单元. 除此之外, Vincze 等人<sup>[18]</sup>用穆斯堡尔效应研究了  $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$  非晶合金的化学短程序, 其结果也为  $\text{Fe}_3\text{B}$  类型. 而本文研究硼原子有 9.5 个铁原子为第一近邻原子, 正意味着  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  非晶合金的化学短程序接近于  $\text{Fe}_3\text{B}$ . 利用德拜方程计算  $\text{Fe}_3\text{P}$  简单单元的  $I_{\text{FeB}}(Q)$  曲线和实验所得的结果非常相似, 如图 5 所示.

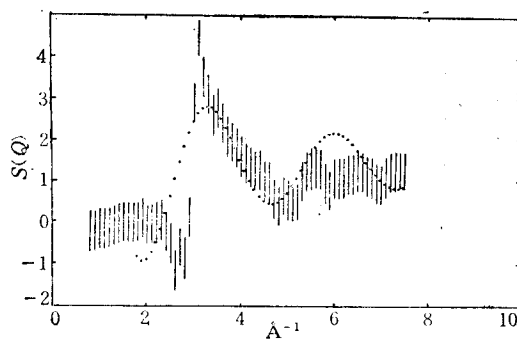


图 5 偏干涉函数  $S_{\text{FeB}}(Q)$  和  $\text{Fe}_3\text{P}$  简单单元的中子衍射强度模拟曲线的比较

● 为模拟曲线

由  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  的偏简约径向分布函数可得 Ni-Ni 的配位距  $r_{\text{NiNi}} = 2.55 \text{ \AA}$ , 稍大但接近于镍的 Goldschmidt 直径 ( $2.48 \text{ \AA}$ ). Ni-B 的配位距  $r_{\text{NiB}} = 2.17 \text{ \AA}$ , 稍大也接近于镍的 Goldschmidt 半径和四面体硼的共价半径之和 ( $2.12 \text{ \AA}$ ). 这些数值和 Chadha 等人<sup>[10]</sup>的实验结果相一致, 并且发现了 B-B 之间的硬接触  $r_{\text{BB}} = 1.76 \text{ \AA}$ , 两倍于四面体硼的共价半径, 这是可信的. 而金属原子与金属原子、金属原子与类金属原子之间的配位距离的特征和其他  $\text{TM}_{80}\text{Met}_{20}$  型非晶合金的特征相一致. 譬如本文的  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ ,  $\text{Pd-Si}$ <sup>[19]</sup> 和  $\text{Ni-B}$ <sup>[10]</sup> 等. 这可能反映了非晶合金的短程原子结构的共同性. 在讨论非晶合金的结构或模型时对此应予以足够的考虑.

$\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  非晶合金结构的研究结果表明, 利用 DRPHS 模型已很难解释这一高含硼量非晶合金的结构了. 即使是弛豫后的 DRPHS 模型也只能容纳上限为 20% 左右的类金属原子, 而现在硼的含量高达 36%. 另外, 本研究中发现硼原子和硼原子的硬接触, 又直接违背了 DRPHS 模型的基础. 从 Ni-B 合金的相图上看, 非晶合金  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  再结晶的产物应为  $\text{Ni}_4\text{B}_3$  和  $\text{Ni}_2\text{B}$  两种. 在四方结构的  $\text{Ni}_4\text{B}_3$  原子排列中, 其三种基本结构单元都符合

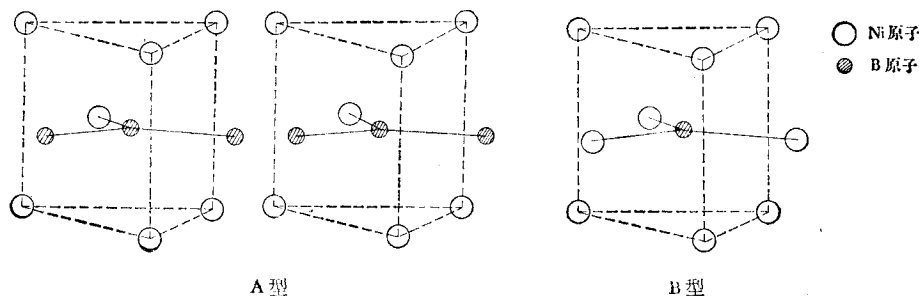


图 6 四方结构  $\text{Ni}_4\text{B}_3$  中的三种基本的局部配位模型

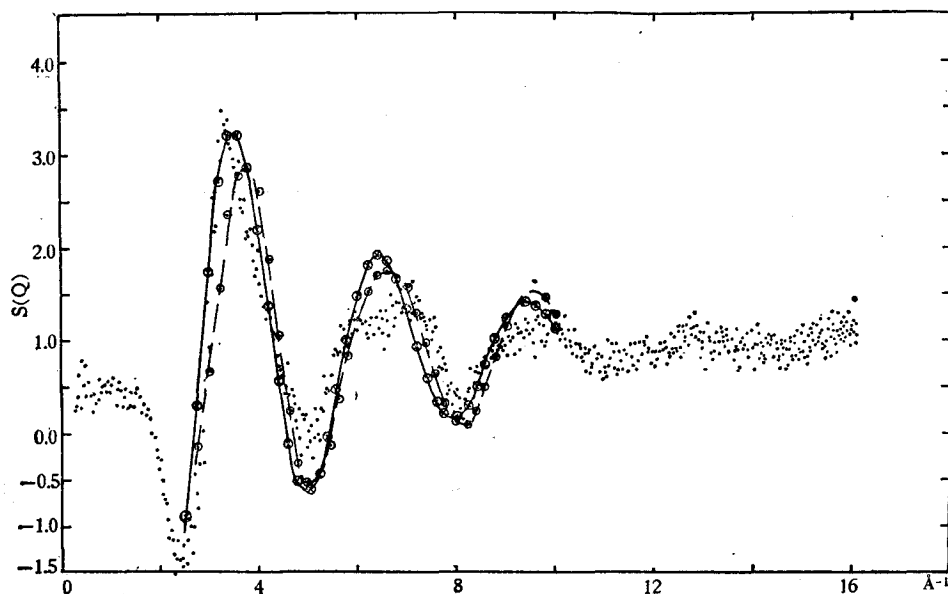


图7 偏干涉函数  $S_{\text{NiB}}(Q)$  和图6模型的中子衍射强度模拟曲线的比较

●为实验所得  $S_{\text{NiB}}(Q)$ , ⊗为图6中B型的模拟曲线; ⊙为图6中A型的模拟曲线

Gaskell 局域配位模型的基本单元。除了这三种基本单元各原子间的配位距离不一样外,在两种基本单元中,中心硼原子的在棱柱形面外的三个近邻原子中有两个是硼原子。它们和中心硼原子之间的配位距离分别是  $1.75 \text{ \AA}$  和  $1.86 \text{ \AA}$ , 如图6所示。计算其镍和硼之间的平均配位距离为  $2.20 \text{ \AA}$  左右,和实验结果相一致。更重要的是这些基本单元中有硼硼之间的硬接触,其平均距离为  $r_{\text{BB}} = 1.80 \text{ \AA}$  左右,亦和实验结果相一致。利用德拜方程计算这些简单单元的  $I_{\text{NiB}}(Q)$  曲线(如图7),虽然在细节上和实验曲线有差异,但在整体上还是表现了实验曲线的主要特征,特别是指峰值的位置和宽度。

对于 TM-Met 类非晶合金的结构,许多工作者做过广泛的研究。一些合金能较好地用 Gaskell 模型来解释,如  $\text{Pd-Si}^{[19]}$ ,  $\text{Ni}_{82}\text{B}_{18}^{[20]}$  和  $\text{Fe-P}$  [和 D. M. Glover 的私人通讯] 等。显然 Gaskell 模型的基础在于非晶合金再结晶后有三棱柱形或在棱柱形面外有第一近邻原子的三棱柱形 (capped trigonal prism) 结构单元的产物。而从 Rundqvist 所收集的过渡族金属的磷化物的晶体结构来看,其基本单元都可以看成是扭曲了的这类结构<sup>[20]</sup>。许多过渡族金属的硼化物、硅化物和碳化物也都有类似的结构<sup>[21,22]</sup>。这就为 Gaskell 模型的适用性提供了依据。当然要验证这一点,除了实验工作者提供准确的实验数据外,模型和理论工作者还要做详细的和繁重的模型和计算工作。

### 参 考 文 献

- [1] J. D. Bernal, *Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A*, **280**(1964), 299.
- [2] J. L. Finney, *Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A*, **319**(1970), 479.
- [3] D. E. Polk, *Acta Metall.*, **20**(1972), 485.
- [4] G. S. Cargill III, *Solid State Phys.*, **30**(1975), 227.
- [5] P. H. Gaskell, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **12**(1979), 4337.
- [6] P. H. Gaskell, *J. Non-cryst. Sol.*, **32**(1979), 207.

- [7] P. H. Gaskell, Proc. 3rd Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, (1978), p. 277.
- [8] Wu Guoan (吴国安), N. Cowlam, H. A. Davies, R. A. Cowley, D. Mek Paul and W. G. Stirling, *Journal De Physique, Coll. (7)* (1982), C7—71.
- [9] N. Cowlam, Wu Guoan (吴国安) and H. A. Davies, Annual Report, (1982), I. L. L., France.
- [10] G. S. Chadha, N. Cowlam, H. A. Davies and I. W. Donald, *J. Noncryst. Sol.*, **44**(1981), 265.
- [11] N. Cowlam, H. A. Davies and K. Dini, *J. Non-cryst. Sol.*, **40**(1980), 377.
- [12] J. Bl  try and J. F. Sadoc, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **5**(1975), L111.
- [13] G. E. Bacon, Neutron Diffraction, 3rd Ed., (1975).
- [14] E. A., Lorch, *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.*, **2**(1969), 229.
- [15] Y. Waseda, Proc. 3rd Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, (1978), 352.
- [16] T. Fujiwara, H. S. Chen and Y. Waseda, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **11**(1981), 1327.
- [17] J. L. Walter, S. F. Bartram and I. Mella, *Mat. Sci. Eng.*, **36**(1978), 193.
- [18] I. Vincze, T. Kemeny and Sigurds Araj  s, *Phys. Rev. B*, **21**(1980), 937.
- [19] T. Fukunaga and K. Suzuki, *Sci. Rep. RITU*, **28A**(1980), 208.
- [20] S. Rundqvist, *Ark. Kemi*, **20**(1963), 67.
- [21] B. Aronsson and S. Rundqvist, *Acta Crystallogr.*, **15**(1962), 878.
- [22] B. Aronsson, *Ark. Kemi*, **16**(1960), 379.

## STRUCTURE STUDY OF $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ AND $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ METALLIC GLASSES

WU GUO-AN

(Institute For Reactor Engineering Research And Design)

### ABSTRACT

Neutron diffraction measurements have been made on metallic glasses  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  using polarized beam and on  $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$  using non-polarized beam\*. The partial structure factors  $S_{ij}(Q)$  and partial reduced RDF for these two glasses are obtained from the scattering patterns, the atomic short range structural parameters are also obtained. These curves and parameters are discussed in relation to current models of metallic alloy glasses. The neutron scattering intensities of a simple model have been simulated and the results compared with those obtained from the experiments.

---

\* The experiment was done at ILL, Grenoble, France.