

回火金属玻璃小角 X 射线散射强度的 背底校正

孟昭富

吉林大学材料科学研究所, 长春 130023

1993年4月8日收到

提出校正回火金属玻璃(非晶合金)小角 X 射线散射强度的背底误差的方法: 将淬火态非晶合金的小角 X 射线散射强度作为在相同的实验条件下得到的回火非晶合金小角 X 射线散射强度的背底而予以扣除. 并将这样扣除背底和用通常方法扣除背底得到的结果相比较, 由前者得到的散射强度遵从 Porod 律, 并进而得到 Porod 常数 $K_p = 4.6 \times 10^{-2}(\text{nm}^{-3})$, 积分不变量 $\bar{Q}_v = 1.63(\text{nm}^{-2})$, 比内表面 $S_p = 84\text{m}^2/\text{cm}^3$, Porod 半径 $R_p = 4.4\text{nm}$; 用通常方法扣除背底后的散射强度不满足 Porod 规律.

PACC: 6110F;6140

一、引言

正确地校正小角 X 射线散射强度的背底是一个重要问题. 只有正确地扣除背底, 才能观测到小角 X 射线散射强度所遵从的规律, 并能正确地计算出研究对象的各种参数. 否则, 在一些情况下, 小角散射强度的规律性将被散射背底所掩盖.

散射背底可以定义为除所要研究的散射以外的其它所有散射因素所产生的散射强度的总和. 在本文中研究对象是回火金属玻璃中结晶相的散射, 则其它的一些因素引起的散射强度, 都可归为背底散射之列, 如: 淬火试样中固有的冻结的热密度起伏引起的散射, 试样中存在的微孔的散射, 空气散射, 狭缝寄生散射, 试样的荧光散射等等.

通常校正背底散射的方法是: 将试样放在试样架上记录试样的散射强度, 而后将试样从试样架上取下来置于第一狭缝前, 记录这时的散射强度, 将它作为背底散射强度, 并从试样的散射强度中扣除它. 这样校正背底只能扣除空气散射和狭缝寄生散射, 而不能扣除由试样本身引起, 但是并非要研究的一些散射因素. 如果试样的散射纯属所研究的散射体引起的散射, 这时通常的扣除背底的方法是足够的, 并可以得到满意的实验结果.

在研究回火非晶合金(金属玻璃)的散射时, 用通常的扣除背底的方法不行, 这样得不到 Porod 规律, 因而也不能计算出一些重要的参数. 在我们以前发表的用小角 X 射线研究非晶合金的论文中^[1-3], 没有专门讨论扣除背底的方法, 本文讨论了回火非晶合金小角 X 射线散射背底的来源及扣除方法.

二、实 验

试样为 $\text{Cu}_{73}\text{Sn}_6\text{Ni}_6\text{P}_{15}$ 非晶合金条带。小角散射实验仪器和狭缝条件与文献 [1] 相同。试样回火在硅油炉中进行,回火温度为 $473\text{K} (\pm 1\text{K})$,回火时间为 4h 。对回火与未回火试样进行小角散射和广角 X 射线衍射实验。广角衍射实验在同一台衍射仪,即 D/max-7A 上进行,使用 $\text{Mo } K\alpha$ 辐射,石墨单色器。

三、背底校正

背底校正按如下步骤进行:

1. 对未回火的 $\text{Cu}_{73}\text{Sn}_6\text{Ni}_6\text{P}_{15}$ 非晶条带,进行小角 X 射线散射实验,记录下它的散射强度。
2. 将回火后的非晶试样在与步骤 1 相同的实验条件下,进行小角 X 射线散射实验,记录下它的小角散射强度。
3. 将上述的非晶态试样的散射强度作为背底。并将回火试样的散射强度减去非晶态试样的散射强度,所得结果为校正背底后的回火非晶合金的散射强度。

为了与上述的校正背底方法相对比,本文中也采用了通常的扣除背底的方法,即将回火非晶合金试样放在第一狭缝前,试样架上不放置试样,将记录下来的散射强度作为背底,比较了两种校正背底方法得到的不同结果。

四、实验结果

图 1 (a) 为 $\text{Cu}_{73}\text{Sn}_6\text{Ni}_6\text{P}_{15}$ 非晶合金在淬火状态的广角 X 射线衍射花样 (WAXD),试样处于完全的非晶状态;图 1 (b) 为 $473\text{K}, 4\text{h}$ 回火试样的广角 X 射线衍射花样,它表明回火后试样为结晶-非晶两相结构。

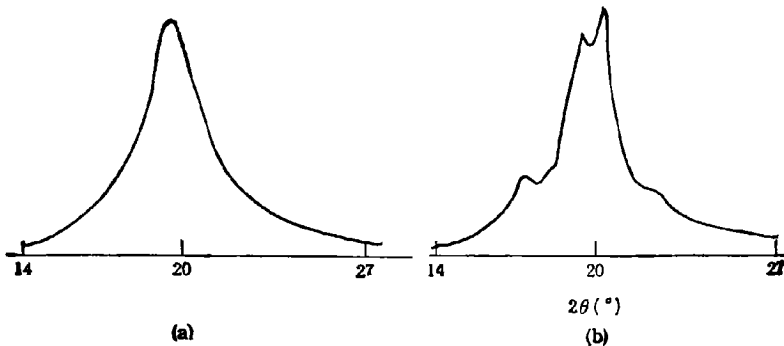


图 1 (a) 非晶状态的广角衍射花样; (b) $473\text{K}, 4\text{h}$ 回火试样的广角衍射花样

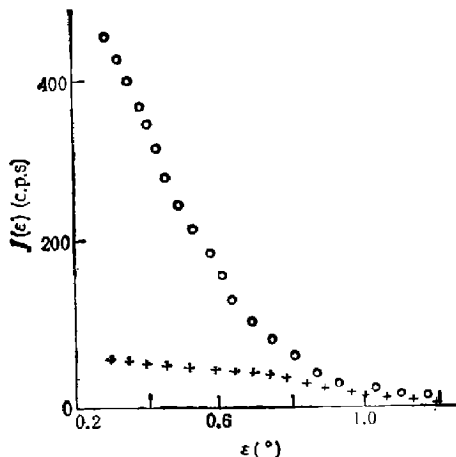


图2 小角X射线散射 $J(\epsilon)-\epsilon$ 的关系图, + 为非晶状态; o 为 473K, 4h 回火试样

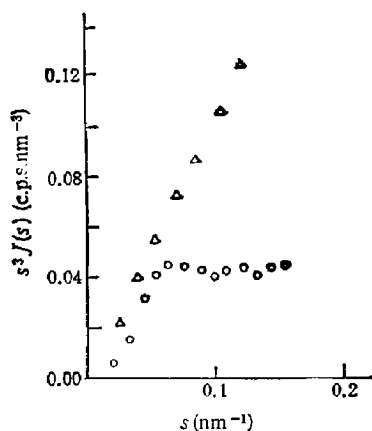


图3 $s^2 J(s)-s$ 的关系图, o 为按本文方法扣除背底后, Δ 为用通常方法扣除背底

图2为 $\text{Cu}_{73}\text{Sn}_3\text{Ni}_6\text{P}_{18}$ 非晶合金在非晶状态及 473K, 4h 回火后试样的小角X射线散射强度曲线, 散射强度未扣除背底。

图3为 473K, 4h 回火试样的 $s^2 J(s)-s$ 的关系图: o 为用非晶试样的散射强度作为背底进行背底校正后得到的散射强度 $J(s)$ 的 $s^2 J(s)-s$ 的关系图。从它可以看到 Porod 规律成立, 即当 s 趋于大值时, $s^2 J(s)$ 趋于一个常数, 将此常数记作 K'_p 。图3中 Δ 为用通常方法校正背底后得到的 $J(s)$ 而作出的 $s^2 J(s)-s$ 的关系图, 从它可以看到 Porod 规律不成立。

由 Porod 规律成立而得到的进一步的结论是: 结晶相有明锐的边界。因为只有当相间有明锐的界面时, 小角X射线散射强度才遵从 Porod 规律。

$\text{Cu}_{73}\text{Sn}_3\text{Ni}_6\text{P}_{18}$ 非晶合金 473K, 4h 回火后在本实验条件下得到的 K'_p 为 $K'_p = 4.6 \times 10^{-2} (\text{nm}^{-3})$

在求得正确的 K'_p 以后, 可进而获得一些重要的参数。

1. 积分不变量 \tilde{Q}_s

在长狭缝准直条件下, 有

$$\tilde{Q}_s = \int_0^\infty sJ(s)ds \quad (1)$$

为了准确地计算出 \tilde{Q}_s , 可写为

$$\tilde{Q}_s = \int_0^{s_1} sJ(s)ds + \int_{s_1}^{s_2} sJ(s)ds + \int_{s_2}^\infty sJ(s)ds \quad (2)$$

在(2)式中, 只在第二个积分区间 s_1-s_2 内 $J(s)$ 可以直接由实验测定出来。这里 $J(s)$ 代表校正背底误差后的长狭缝准直条件下的实验散射强度, $s = 2 \sin \theta / \lambda$, $\theta = \epsilon / 2$, ϵ 为散射角, λ 为X射线波长。在(2)式中的第一个积分区间 $0-s_1$ 内, 由于 ϵ 过小, 由实

验不可能直接获得 $J(s)$ 值,但是可以由 $\ln J(s)-s^2$ 曲线低角直线段的外推得 $0-s_1$ 区间的 $J(s)$ 的值。在(2)式中的第三个积分区间 $s_2-\infty$ 内,由于 ε 过大,已处于测量范围之外,因而亦不存在实验测量的 $J(s)$ 的值,但在此区间 Porod 规律存在:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} [s^3 J(s)] = K'_p \quad (3)$$

因此有

$$\int_{s_1}^{\infty} sJ(s)ds = \int_{s_1}^{\infty} \frac{K'_p}{s^2} ds = K'_p/s_2 \quad (4)$$

由已求出的 Porod 常数 K'_p , 就可以由(4)式准确地求出 $\int_{s_1}^{\infty} sJ(s)ds$, 因而准确地计算出 \tilde{Q}_s 。对本文的回火非晶合金试样,得到 $\tilde{Q}_s = 1.63(\text{nm}^{-2})$

2. 比内表面

将校正背底误差后的散射强度 $J(h)$ ($h = 2\pi s$) 再进行准直误差校正, 本文用 Schmidt^[6] 方法校正长狭缝准直误差, 校正后的强度用 $I(h)$ 表示, 由(5)式计算相关函数 $\nu(r)$, 由(6)式计算比内表面^[7]:

$$\nu(r) = \frac{1}{r} \int_0^{\infty} hI(h) \sin(hr) dh / \int_0^{\infty} h^2 I(h) dh \quad (5)$$

$$S_p = -4c(1-c) \left[\frac{d\nu(r)}{dr} \right]_{r=0} \quad (6)$$

这里 S_p 代表两相间比内表面, 以 $\text{m}^2/\text{cm}^3, \text{nm}^{-1}$ 或 m^2/g 中任一个为单位; c 为粒子体积百分数对 473K, 4h 回火试样 $c = 0.15$ ^[8], 则由(6)式求得 $S_p = 84 \text{m}^2/\text{cm}^3$, 这与我们以前由(7)式计算出 $S_p = 90 \text{m}^2/\text{cm}^3$ 的结果一致^[9]:

$$S_p = 8\pi c(1-c)K'_p/\tilde{Q}_s \quad (7)$$

3. Porod 半径

Porod 半径由下式给出^[8]:

$$R_p = 3\tilde{Q}_s/8\pi K'_p \quad (8)$$

由 K'_p 和 \tilde{Q}_s 的值计算出 $\text{Cu}_{73}\text{Sn}_6\text{Ni}_6\text{P}_{15}$ 非晶合金 473K, 4h 回火后 $R_p = 4.4 \text{nm}$ 。由 Porod 半径和迴转半径可计算出系统的粒度分布^[9]。

五、 讨 论

从上面的结果可以看到在研究回火非晶合金的小角 X 射线散射时, 以淬火态(非晶态源样)的散射强度作为背底而进行背底误差的校正可以得到一系列正确的实验结果。这是因为非晶态试样的散射是由以下一些因素造成的: 1) 非晶态热密度起伏引起的散射。非晶合金在由熔化状态急冷成非晶态, 热密度起伏被冻结, 并在非晶态的试样上保持着, 它造成几乎不随角度改变的散射背底。这是因为热密度起伏的尺寸在几个埃的量级, 它的散射强度几乎不随角度而改变。这是造成图 3 所示的用通常方法扣除背底后 $s^3 J(s)-s$

曲线在 s 大时不趋于常数,并呈不断上升趋势的主要原因,因为通常的扣除背底的分法不能扣除热密度起伏造成的背底。2) 狭缝寄生散射; 3) 空气散射; 4) 不相干散射和荧光散射; 5) 可能存在的其它密度不均匀区引起的散射,如微孔洞等。以上这些散射在非晶回火的初期仍然存在并作为背底迭加在由结晶-非晶两相结构引起的散射强度上。因此由回火试样的小角 X 射线强度减去同一个试样在非晶态下的散射强度,得到的散射强度为校正由各种因素引起的背底散射后的回火试样散射强度。这个散射强度是由结晶-非晶两相结构的散射造成的,它可以揭示回火试样两相结构的性质。

本文的实验结果也表明用通常的扣除背底的方法,校正背底误差后的散射强度,不满足 Porod 规律,这是因为通常的扣除背底的方法只能扣除空气散射和狭缝寄生散射,而回火非晶合金小角 X 射线散射强度的背底中,冻结的热密度起伏等因素对背底的贡献远比空气散射和狭缝寄生散射对背底的贡献要大得多,特别是在高角区 (Porod 区) 更是如此。

作者曾用与以上讨论相类似的方法校正了一种高聚物——尼龙 1010 的小角 X 射线散射强度的背底^[9],并得到了在回火的尼龙 1010 中,结晶-非晶过渡区宽度为 2.1nm 的结果。

- [1] 孟昭富,王煜明 中国科学 (A 辑), (11)(1990), 1224.
- [2] 孟昭富,科学通报, 36(1991), 1671.
- [3] Meng Zhaofu *et al.* J. Non-Cryst. Solids, 144(1992), 308.
- [4] Meng Zhaofu, *Scripta Metall. et. Mater.* 27(1992), 1707.
- [5] Meng Zhaofu, Wang Yuming J. Non-Cryst. Solids, 122(1990), 41.
- [6] P. W. Schmidt, *Acta Cryst.*, 19(1965), 989.
- [7] A. Guinier and G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-rays*, (New York, 1955).
- [8] F. E. Whyte *et al.*, *Catalysis*, 25(1972), 407.
- [9] Meng Zhaofu, *J. Appl. Cryst.*, 25(1992), 646.

BACKGROUND CORRECTION OF THE SAXS INTENSITIES SCATTERED BY THE AGED METALLIC GLASS

MENG ZHAO-FU

Materials Science Institute, Jilin University, Changchun 130023

(Received 8 April 1993)

ABSTRACT

A new method of background correction of SAXS intensities scattered by the aged metallic glass is proposed. The intensities scattered by the as-quenched sample were taken as the background scattering. This method was applied to the background correction of the SAXS intensities scattered by $\text{Cu}_{73}\text{Sn}_6\text{Ni}_6\text{P}_{15}$ metallic glass aged at 473 K for 4hs. Porod constant $K_p' = 4.6 \times 10^{-2} (\text{nm}^{-3})$, $\tilde{Q}_s = 1.63 (\text{nm}^{-2})$, specific inner surface $S_p = 84 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, and Porod's radius of the crystalline particle $R_p = 4.4 \text{ nm}$ were obtained by using this method of background correction.

PACC: 6110F; 6140