

非晶态 $\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Be}_{22.5}$ 合金 相分离的动力学标度

刘俊明 吴状春 刘治国

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(1996 年 9 月 16 日收到)

利用实时小角中子散射实验研究了非晶态 $\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Be}_{22.5}$ 合金相分离的动力学标度性质. 通过对相分离过程中实时小角中子散射谱进行详细的标度分析, 揭示出散射函数 $S(\mathbf{q}, t)$ ($\mathbf{q}$ 为散射波矢, t 为时间) 在相分离的早期即达到动力学标度态, 从而证明动力学标度假设也适用于描述深过冷液态的相分离过程.

PACC: 6140; 6112; 8130

1 引 言

对材料中相分离过程的理论和实验研究不但具有重要的实际意义, 而且也是深入理解一级相变问题的主要方面. 几十年来, 对这一问题进行了大量的理论和实验研究, 包括对金属、玻璃、高聚物和生物材料相分离过程的研究^[1-4]. 对这一问题的理解也因此更加深入和全面. 已经认识到材料中相分离后期的物理图像实际上非常简单, 可以用所谓的动力学可标度态来进行统一描述^[5-7]. 这一标度态表明相分离过程中任何结构相关性质在被其与时间相关的特征长度标度后将保持静态, 而不论这相分离是按何种机制进行的. 满足动力学标度意味着相分离结构具有自相似性质. 因此, 动力学标度是一个相分离系统的重要性质. 对于一各向同性的相分离系统, 考察其散射函数 $S(\mathbf{q}, t)$ 随时间的演化, 这里 t 是时间, $\mathbf{q}$ 是散射空间的波矢量. 当 $S(\mathbf{q}, t)$ 具有单峰结构, 峰的位置在 $\mathbf{q} = \mathbf{q}_m(t)$, 峰值为 $S_m(t)$ 时, 常用的标度函数为

$$F_1(\eta_1 = q/q_m) = q_m^3(t) \cdot S(\mathbf{q}, t), \quad (1)$$

由(1)式可立即得到

$$F_2(\eta_2 = q/q_m) = S(\mathbf{q}, t)/S_m(t), \quad (2)$$

这里 η_1 和 η_2 为无量纲波矢.

(1), (2) 式被广泛用来检验一相分离系统是否到了标度态. 另一方面, 也可以定义散射函数的 n 级通量 $S_n(t)$ 和其归一化通量 $q_n(t)$ 为

$$\begin{aligned} S_n(t) &= \int q^n \cdot S(\mathbf{q}, t) \cdot d\mathbf{q} \quad n = 0, 1, 2, \dots, \\ q_n(t) &= S_n(t)/S_0 \quad n = 1, 2, \dots, \end{aligned} \quad (3)$$

这里 $q_1(t)$ 实际上就是相分离结构的特征倒易长度. 由(3)式, 普适标度函数 $F(\eta)$ 可写成

$$F(\eta = q/q_1) = q_1^3(t) \cdot S(q, t)/S_2(t), \quad (4)$$

其中 η 为无量纲波矢.

一般情形下, q_1 与 q_m 成正比, 当二级通量 $S_2(t)$ 相分离后期保持不变时, (4)式回归到(1)式. 因此, (4)式是动力学标度的一般表达式.

已经进行了一些重要的实验来检验动力学标度的概念. 例如对 CuZn , NiSi 和 CuTi 等系统相分离的实验研究^[8-10]. 一些结构玻璃如 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ 体系相分离的研究也证实了动力学标度概念^[5]. 对这一概念的检验更多是通过计算机模拟来进行的^[11,12]. 最近, 一系列具有高热稳定性和强玻璃形成能力的非晶合金被制备出来^[13,14]. 这些非晶合金具有优异的力学和物理性能. 它们的一个重要特征就是具有宽的过冷液态区, 如在这一区内保温, 合金将发生相分离. 因此, 这些合金是研究深过冷液体相分离动力学的极好例子. 非晶 $\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Be}_{22.5}$ 合金是这一系列合金的代表^[14]. 研究表明, 当这一合金在其非晶玻璃化温度(620 K)和结晶温度(673 K)之间保温时即处于深过冷液态, 随时间延长这一过冷液态最终分离为两个新的过冷液态相. 这一相分离过程对合金的一系列性质产生重要影响, 同时也显著影响其后续结晶过程. 因此, 两年来对这一问题进行了大量的实验研究工作^[15-19], 包括利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、原子探针场离子显微镜(APFIM)、中子衍射、二次离子质谱(SIMS)、差热分析(DTA)等, 进行了一系列力学和物理性能测试. 到目前为止, 对这一问题的理解尚无定论.

本文将利用小角中子散射(SANS)技术来研究非晶 $\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Be}_{22.5}$ 合金相分离的一般性质, 着重研究其动力学标度性质. 这一研究不仅对理解非晶合金结构弛豫过程有重要意义, 而且将验证远离平衡深过冷液态的相分离现象是否满足动力学标度假设.

2 实验方法

非晶 $\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Be}_{22.5}$ 合金样品由一般快速凝固方法制备. 同组分的铸锭经感应加热在氩气气氛中融化后淬入水中. XRD, TEM 和中子衍射证明样品的确为非晶态. 实时 SANS 实验在德国 Hahn-Meitner 研究所的 BER-II 号反应堆(功率 10 MW)的 V4 号设备上^[20]. 所选择的中子波长为 0.6 nm, 采用透射几何配置, 经准直校正的中子束穿透样品后达到位于样品后方的二维 64×64 阵列的中子探测器, 探测器在距样品两个不同距离的位置(在 1.21 和 16.00 m 之间)收集信号, 在每一位置的收集时间为 5 min, 而在两位置的移动时间为 3 min. 散射波矢覆盖 $0.035 \text{ nm}^{-1} < q < 2.0 \text{ nm}^{-1}$. 样品为直径 10 mm、厚 1.0 mm 的圆盘. 样品置于 SANS 谱仪内的控温炉中并在 2 min 内加热到指定温度后保温. 在加热和保温过程中, 探测器记录下 SANS 信号. 控温精度为 $\pm 1.0 \text{ K}$. 本文将报道样品在 620, 643 K 保温的实验结果.

对 SANS 数据的预处理, 表明 SANS 信号具有完美的各向同性形貌, 证实相分离过程是各向同性的. 在扣除背景和校正探测器的透射和效率后, 得到不同时间的二维空间散射函数的散射谱. 经由径向平均处理得到散射函数 $S(q, t)$.

3 实验结果和标度分析

3.1 散射谱的时间演化

图 1(a)和(b)所示为样品分别在 620 和 643 K 保温时散射谱的时间演化. 由于实验探测范围总是有限的, 散射谱中低 q 区域端点与点 $q=0$, $S(q, t)=0$ 之间可以人为连接起来, 正如图 1(b)所示, 因为对相分离过程总有 $S(0, t)=0$. 图 1 显示出的单峰散射谱结构表明在两温度下样品中均发生典型的相分离事件. 样品保温一开始立即观测到散射强度

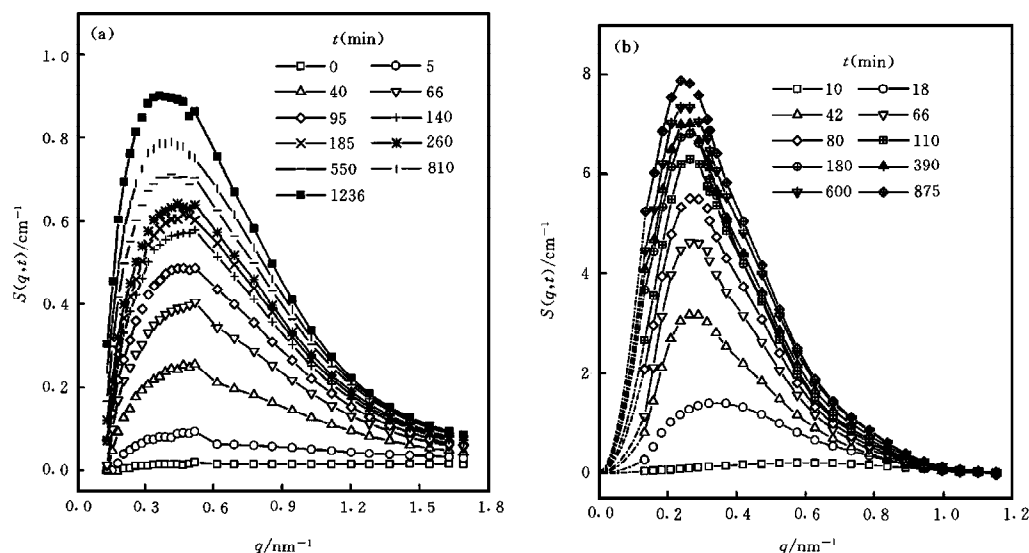


图 1 非晶 $\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Be}_{22.5}$ 合金在不同温度下保温的实时 SANS 谱

(a) 为 $T=620\text{ K}$, (b) 为 $T=643\text{ K}$

的迅速增长和衍射峰的移动, 而随时间延长, 这种增长和峰移速度很快减弱并在保温后期趋于饱和. 对于高 q 区域, 在保温约 40—60 min 后 $S(q, t)$ 随 q 的衰减满足 Porod 规律^[21], 即有一个有限的 Porod 常数 $K(t)$,

$$K(t) = \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 \cdot S(q, t), \quad (5)$$

有限的 $K(t)$ 意味着合金中已出现锐利的两相界面. 一般情况下这也意味着相分离的第二相是颗粒状离散相, 其体积分数将很低. 利用著名的 Guinier 近似^[21], 我们发现第二相的尺寸远小于其相间距, 相分离后期其体积分数只有约 10%. 相应的 TEM 和 APFIM 观测也证实了这一点^[16].

3.2 动力学标度分析

为了进行动力学标度分析, 必须精确计算散射函数的各级通量. 设散射谱的高 q 区域端点为 q_H , 则第 n 级通量 $S_n(t)$ 可以表示为

$$S_n(t) = \int_0^{q_H} q^n \cdot S(q, t) dq + \int_{q_H}^{\infty} K(t) \cdot q^{n-4} dq \quad n = 0, 1, 2, \quad (6)$$

由(3)式和(6)式计算所得的 $q_1(t)$ 和 $S_2(t)$ 以及标度因子 $n_2(t) = q_2(t)/q_1^2(t)$ 示于图 2(a)一(c). 注意到相分离的特征倒易长度 q_1 在相分离早期(约 150—200 min)变化迅速, 然后趋于缓慢, 表明成分调制在早期已经结束, 随后是相分离结构的进一步粗化. 保温温度对相分离结构有十分显著的影响. 虽然二级通量 $S_2(t)$ 在早期的快速增长也在后期变慢, 但其增长趋势却清晰可辨, 表明利用(1)式和(2)式进行标度处理不一定适当. 有趣的是在 620 和 643 K 标度因子 $n_2(t)$ 在相分离进行仅约 60 min 后即达到一定值, 这一结果显示相分离已达到动力学标度态.

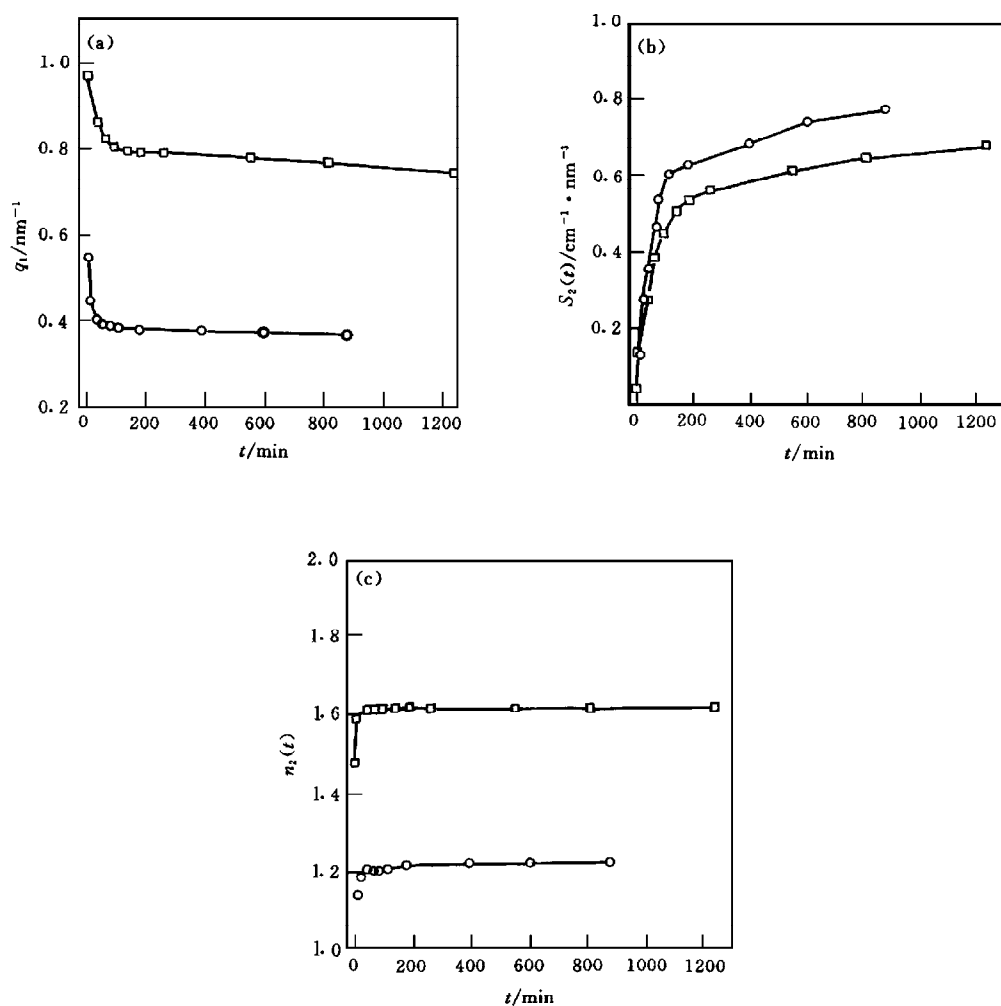


图2 $T = 620 \text{ K}$ 和 $T = 643 \text{ K}$ 下, q_1 , S_2 和标度因子 n_2 的时间演化 (a) 为 $q_1 - t$, (b) 为 $S_2 - t$, (c) 为 $n_2 - t$; $\square$ — $T = 620 \text{ K}$, $\circ$ — $T = 643 \text{ K}$

将 620 和 643 K 下不同时间的散射函数 $S(q, t)$ 按(4)式进行标度处理后重新绘于图 3(a)和(b). 可以清晰地看到, 在两个温度下, 仅保温约 60 min 后所有被标度的散射函数均分别重叠于同一曲线上, 从而证明在这样一个深过冷液态中的相分离事件满足动力学标度关系, 也表明动力学标度假设作为一普适理论具有广泛的意义. 更为有意义的是, 在本体系中, 动力学标度在相分离早期的成分调制阶段已被满足, 表明成分调制谱也已具有自相似性质, 这是一个非常有意义的结果.

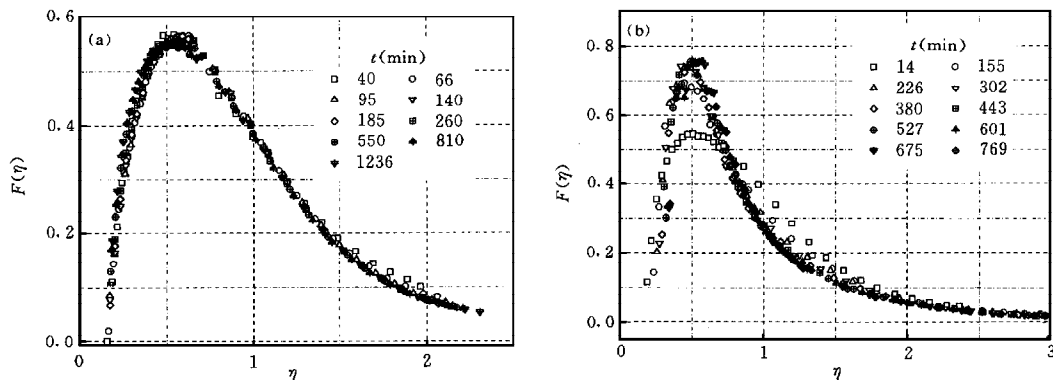


图 3 $T=620$ K 和 $T=643$ K 下实时散射谱的动力学标度

(a) 为 $T=620$ K, (b) 为 $T=643$ K

3.3 相分离动力学

对于相分离动力学, 一般的理论分析表明在相分离后期, 成分调制已经完成, 结构的粗化仅在相界面能驱动下进行. 因此, 相分离的后期动力学将满足 Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) 规律^[22], 即相分离结构的特征长度与 $t^{1/3}$ 成正比. 正常结构粗化一般满足动力学标度. 对于本合金相分离, 我们发现后期结构粗化动力学非常缓慢, 如按时间的指数规律拟合, 相分离结构的粗化指数仅为 0.06, 远远低于 $1/3$. 这一结果表明本合金相分离具有非正常粗化特征. 至于相分离的初期, q_1 的演化动力学指数在 0.20—0.25, 这决定于温度, 但这一数值与 Langer-Bar-Miller (LBM) 理论^[23]相符, 预示相分离早期是按失稳分解机制进行的. 详细的实验验证正在进行之中.

本合金非正常的相分离后期动力学表明除两相界面能之外, 还存在其他因素调制结构的粗化. SIMS 测量表明合金相分离过程中各组元的相互扩散随时间延长而变慢, 从而使相分离后期动力学指数远小于 $1/3$. 这一结果的意义在于, 在多个过程参与的相分离体系, 动力学标度规律仍然被满足.

4 结 论

本文利用实时 SANS 技术实验研究了 $\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Be}_{22.5}$ 非晶合金在过冷液态区的相分离动力学. 通过对散射谱仔细分析, 我们发现相分离过程在早期阶段就已达到动

力学标度态,虽然其后期粗化动力学表现出异常缓慢的特征.我们的实验证明了动力学标度假设适用于复杂成分的深过冷液态的相分离,显示了动力学标度这一概念的普适性.

本工作得到德国洪堡基金会的大力支持.小角中子散射实验在德国 Hahn-Meitner 研究所中子散射研究中心完成.感谢 A. Wiedenmann 和 U. Keiderling 博士的大力帮助,还要感谢 H. Wollenberger 教授的热情鼓励.

- [1] J. D. Gunton, M. San Miguel, P. S. Sahni, in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. Domb, J. L. Lebowitz (Academic, New York, 1983), Vol. 8, p. 267.
- [2] K. Binder, in: *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, eds. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer (VCH Publishers Inc., New York, 1991), Vol. 5, p. 143.
- [3] R. Wagner, R. Kampmann, in: *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, eds. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer (VCH Publishers Inc., New York, 1991), Vol. 5, p. 213.
- [4] H. Furukawa, *Adv. Phys.*, **34**(1985), 703.
- [5] A. Craievich, J. M. Sanchez, *Phys. Rev. Lett.*, **18**(1981), 1308.
- [6] K. Binder, D. W. Heermann, in: *Scaling Phenomena in Disordered Systems*, eds. R. Pynn, A. Skjeltorp (Plenum Press, New York, 1985), p. 207.
- [7] H. Furukawa, in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*, eds. S. Komura, H. Furukawa (Plenum Press, New York, 1988), p. 35.
- [8] J. J. Hoyt, D. de Fontaine, *Acta Metall.*, **37**(1989), 1611.
- [9] S. Polat, H. Chen, J. E. Epperson, *Metall. Trans.*, **20A**(1989), 699.
- [10] H. Eckerlebe, R. Kampmann, R. Wagner, in: *Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering*, eds. C. Janot, W. Petry, D. Richter, T. Springer (Springer Verlag, Berlin, 1987), p. 66.
- [11] J. L. Lebowitz, J. Marro, M. H. Kalos, *Acta Metall.*, **30**(1982), 297.
- [12] J. Marro, J. L. Lebowitz, M. H. Kalos, *Phys. Rev. Lett.*, **4**(1979), 282.
- [13] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM.*, **36**(1995), 391.
- [14] W. L. Johnson, A. Peker, in: *Science and Technology of Rapid Solidification and Processing*, ed. M. A. Otoomi (Kluwer Academic Publishers, North-Holland, 1995), p. 25.
- [15] A. Wiedenmann, U. Keiderling, M. Macht, H. Wollenberger, *Mater. Sci. Forum*, **225-227**(1996), 71.
- [16] M. P. Macht, N. Wanderka, A. Wiedenmann, H. Wollenberger, Q. Wei, H. J. Fecht, S. G. Klose, *Mater. Sci. Forum*, **225-227**(1996), 65.
- [17] R. Busch, S. Schneider, A. Peker *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 1544.
- [18] S. Schneider, P. Thiyagarajan, W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 493.
- [19] S. G. Klose, Ph. D. Thesis (Herbert Utz Verlag Wissenschaft, München, 1995).
- [20] U. Keiderling, A. Wiedenmann, *Physica B*, **213**(1995), 895.
- [21] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering* (Academic Press, London, 1982), p. 17.
- [22] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**(1961), 35.
- [23] J. S. Langer, M. Bar-on, H. D. Miller, *Phys. Rev.*, **A11**(1975), 1417.

DYNAMIC SCALING OF PHASE SEPARATION IN AMORPHOUS $\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Be}_{22.5}$ ALLOY

LIU JUN-MING WU ZHUANG-CHUN LIU ZHI-GUO

(*State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093*)

(Received 16 September 1996)

ABSTRACT

The dynamic scaling of phase separation in amorphous $\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Be}_{22.5}$ alloy has been investigated by means of smallangle neutron scattering. A detailed scaling analysis of the scattering function indicates that the dynamic scaling state of the scattering is reached in the early stage of the phase separation. We demonstrate that the dynamic scaling hypothesis can be applied to the phase separation sequence in deeply supercooled liquid.

PACC: 6140; 6112; 8130