

# 天然和人工时效 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$ 金属玻璃 结构弛豫的 EXAFS 研究\*

刘 文<sup>1)</sup> 黄胜涛 唐承欢 徐 国 枢

(武汉大学物理系) (云 南 大 学)

1986年12月30日收到

## 提 要

本文应用 EXAFS 结构分析法研究了  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃经天然和人工时效后引起的结构变化。为了比较,也用 EXAFS 法测定了淬态样品的结构。与此同时还应用 X 射线小角散射技术和示差扫描量热仪等观测结构弛豫的手段测量了人工时效样品的相应现象。最后根据观测到的事实提出一个非晶相分离模型来解释这个样品在时效时产生的 EXAFS 及其傅里叶变换的变化,得到圆满结果。

## 一、引 言

EXAFS 结构分析方法在金属-金属型玻璃的结构测定方面已经做了大量工作,但是 EXAFS 法用于这类材料结构弛豫的研究则尚未见报道。

本工作主要研究  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃的 EXAFS 在结构弛豫中的变化。为了比较,用 EXAFS 法分析了淬态  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃的结构。同时还测量了 X 射线小角散射和示差扫描量热曲线,并分析了晶化相。

## 二、 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$ 金属玻璃结构的 EXAFS 法测定

### 1. 实验方法和数据处理方法

淬态  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃样品是用真空快淬单辊法制备的条带。经 X 射线衍射法检查,无晶化迹象。样品经磨薄,其厚度使吸收限短波侧,吸收前后 X 射线强度比为

$$I/I_0 \simeq 1/3.$$

样品插在衍射仪发散狭缝处。

实验在 D/max- $\gamma$ A 型衍射仪上进行。X 射线源为 Rigaku-RU-200 型 12kW 转靶 X 射线机,管电压为 20kV,并对灯丝加了 60V 偏压。

吸收系数测量采用入射强度  $I_0$  和透射强度  $I$  分别连续测量方式。

数据处理按常规方法<sup>[1,2]</sup>进行。

\* 中国科学院科学基金资助的课题。

1) 现在中国科学技术大学。

在  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃的数据处理中, 选用多晶铜作标样. 在求出晶体铜第一原子壳层的 EXAFS 函数  $\chi_1(k)$  后, 进行曲线拟合时所需的背散射振幅  $f_l(k)$  和相移  $\phi_l(k)$  值都采用 Teo 和 Lee<sup>[3]</sup> 的理论值. 由此得到第一近邻配位数  $S_0^2 N_l$ . 将它与面心立方晶体 Cu 的第一近邻配位数  $N_l$  相比, 求出振幅修正因子  $\eta_{\text{Cu-Cu}} = S_0^2$ .

在拟合  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃  $\text{CuK}\chi_1(k)$  时, 由于  $\chi_1(k)$  是  $\text{RSF}(R)$  第一主峰的傅里叶反变换, 这个峰是 Cu-Cu 壳层和 Cu-Zr 壳层叠加产生的, 故按照一个 Cu-Cu 壳层和一个 Cu-Zr 壳层模型来对  $\chi_1(k)$  进行曲线拟合. 淬态样品是未经天然时效的, 我们认为不应象 Sadow<sup>[4]</sup> 对淬态样品那样用两个 Cu-Cu 壳层和两个 Cu-Zr 壳层模型来拟合, 这样做意味着样品中已经存在和晶态类似的化学有序了. 我们拟合过程中所用的 Cu-Cu 壳层的相移值采用 Cu 晶体的实验相移值  $\phi_{\text{Cu-Cu}}$ ; Cu-Zr 壳层的相移值则采用 Cu 晶体的实验相移值  $\phi_{\text{Cu-Cu}}$  与 Teo 等人计算值相结合的方法求出

$$\phi_{\text{Cu-Zr}} = (\phi_{\text{Cu-Cu}} - \phi_b^{\text{Cu}}) + \phi_b^{\text{Zr}}, \quad (1)$$

式中  $\phi_b$  表示背散射原子的相移值.

## 2. 结果

图 1 表示淬态  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃的径向结构函数  $\text{RSF}(R)$ . 它的主峰是 Cu-Cu 壳层

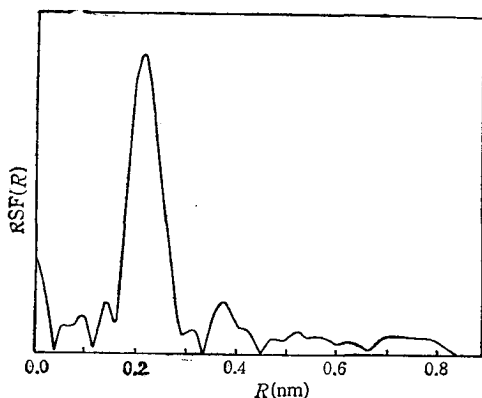


图 1

( $2r_{\text{Cu}} = 0.256 \text{ nm}$ ) 和 Cu-Zr 壳层

$$(r_{\text{Cu}} + r_{\text{Zr}} = 0.288 \text{ nm})$$

叠加产生的. 表 1 为拟合  $\chi_1(k)$  得到的径向距离  $R$ , 最近邻配位数  $N$  及 Debye-Waller 因子  $\sigma$  及其修正值. 为了比较, 表 1 中列出 Chen 等人<sup>[5]</sup> 用异常散射法及 Haensel 等人<sup>[6]</sup> 用 EXAFS 法测定的相应值. 表 1 中本工作求出的径向距离  $R$  的修正值是考虑到在用标样求出的相移值  $\alpha$  进行修正以外还需进行无序度引起的额外相移  $\Delta\alpha$  的修正<sup>[7]</sup>.

由表 1 可见, 我们求出的  $R$  拟合值与 Haensel 等人的值符合良好, 但却比散射法求出的值小. 经过无序误差修正后, 无论径

表 1  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃的结构参数

| 合金成份                             | 实验方法  | 原子对   | 配位数 $N$ | 径向距离 $R(\text{nm})$ |                    | $\sigma(\text{nm})$ | 作者                        |
|----------------------------------|-------|-------|---------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------------|
|                                  |       |       |         | 修正前                 | 修正后 <sup>[7]</sup> |                     |                           |
| $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$   | EXAFS | Cu-Cu | 5.9     | 0.246               | 0.252              | 0.014               | 本工作                       |
|                                  |       | Cu-Zr | 5.1     | 0.270               | 0.275              |                     |                           |
| $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$ * | 异常散射法 | Cu-Cu | 6.2     | 0.254               |                    |                     | Chen 等人 <sup>[5]</sup>    |
|                                  |       | Cu-Zr | 5.3     | 0.274               |                    |                     |                           |
| $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$   | EXAFS | Cu-Cu | —       | 0.247               | 0.011              | 0.011               | Haensel 等人 <sup>[6]</sup> |
|                                  |       | Cu-Zr | —       | 0.274               | 0.011              |                     |                           |

\* Chen 等人的结果是按配位数和成分及径向距离和成分的关系插值得到的.

向距离还是配位数都与散射法的值完全一致。

### 三、天然时效对 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$ 金属玻璃 EXAFS 的影响

样品分别时效半年、一年半和三年。由于这三种样品都是在同一真空单辊快淬设备上制取的,且所用母合金又都是出自一炉,故可以认为它们在淬态时结构和成分都是相同的。

样品原来厚度在  $50\ \mu\text{m}$  左右。由于原样品长时暴露在空气中,有一面表层已少量晶化。实验前从析晶那一面用金相细砂纸磨薄至  $18\ \mu\text{m}$  左右,经检查,析出物已不存在。

图 2 表示不同的天然时效时间引起的  $\text{RSF}(R)$  第一峰峰高、峰宽和峰位的变化。由图 2 明显看出,随着时效时间的延长,峰位向小  $R$  方向移动,峰变矮,不对称性逐渐增加。从变化趋势的一致性看,实验结果确实反映样品结构的变化。我们仍然采用淬态样品  $\chi_1(k)$  曲线拟合时的一个 Cu-Cu 壳层和一个 Cu-Zr 壳层模型对这些时效样品  $\chi_1(k)$  曲线进行拟合,结果得不到满意的拟合,且时效时间越长的样品,拟合越困难,即拟合时要么不收敛,而收敛时则表征拟合曲线与实验曲线差距的因子仍然较大。经过仔细分析,我们推测这可能因为一个 Cu-Cu 壳层加一个 Cu-Zr 壳层的结构模型只符合淬态样品而不适用于时效样品。也就是说时效样品在结构上偏离淬态很大,造成拟合困难。

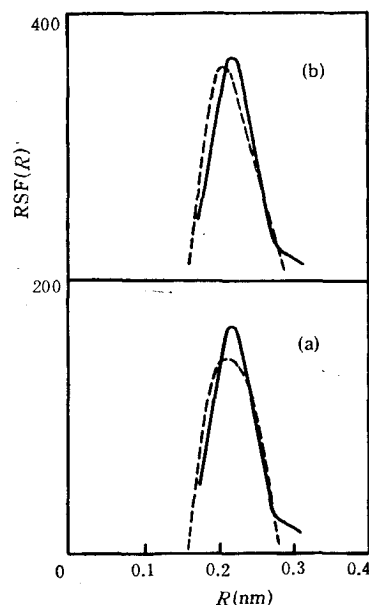


图 2  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃天然时效后  $\text{RSF}(R)$  第一峰的变化

(a) 时效半年(实线)与时效一年半(虚线)  
(b) 时效半年(实线)与时效三年(虚线)

### 四、差示扫描量热分析 (DSC)

DSC 实验在 Perkin-Elmer DSC-2 热分析仪上进行。所用样品事先也经过抛光,去掉表面析出物。样品装在铂坩锅中,通入二个大气压的氮气保护。升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

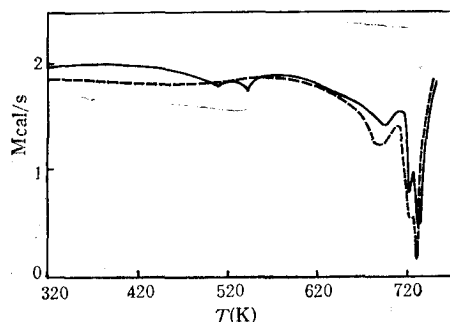


图 3  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃的 DSC 曲线

——为淬态样品; ----为  $300^\circ\text{C}$  15 min 预退火样品

淬态样品的 DSC 曲线如图 3 中的实线所示。在曲线上远低于玻璃转变温度处出现两个明显可见的放热峰,其温度分别为  $232.1^\circ\text{C}$  和  $278.5^\circ\text{C}$ 。这些放热峰比晶化峰低很多。为了证实这两个低温放热峰的可靠性,我们重复做了实验。结果证明仪器的重复性很好;此外还将淬态样品事先在  $300^\circ\text{C}$

退火 15 min 再绘 DSC 曲线, 其 DSC 曲线如图 3 中虚线所示。在曲线上放热峰不出现, 显然这是由于样品在预退火过程中放热反应已经进行过。这两条 DSC 曲线的差异表明, 淬态样品的两个小放热峰确实反映了样品存在结构弛豫。这种弛豫带有化学放热反应的性质, 是属于化学短程序 (CSRO) 结构弛豫, 在实质上是非晶相分离现象。

## 五、X 射线小角散射观测

实验用 X 射线小角散射样品分别为淬态及在 DSC 上出现第一个小放热峰的温度

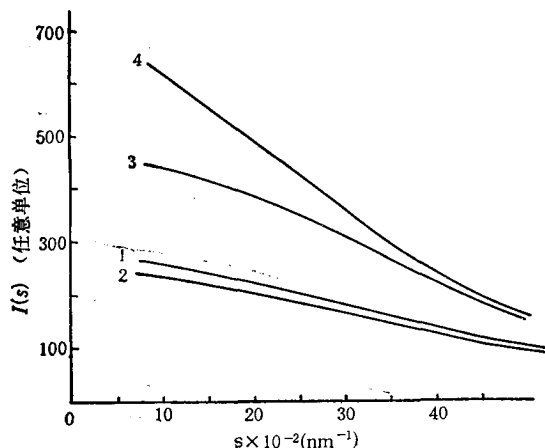


图 4  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃的小角散射强度曲线  
1 为淬态; 2 为 233°C 退火 0.5h; 3 为 233°C 退火 4h;  
4 为 233°C 退火 8h

233°C 处退火 0.5, 4, 8h 的样品。实验在日本理学小角散射仪上进行, 采用 Kratky 狭缝,  $\text{CuK}\alpha$  辐射。实验结果绘于图 4。

可以看到, 在 233°C 退火 0.5h 的样品, 小角散射强度比淬态略有下降, 这反映了样品时效初期有一个使电子浓度分布趋于均匀化的拓扑短程序 (TSRO) 弛豫过程。在 233°C 退火 4h 的样品中, 小角散射强度就比淬态强度大大增加, 8h 的又进一步有很大增加。小角散射强度的这种变化趋势有力地证明样品经过远低于  $T_g$  的温度下较长期人工时效后出现相分离现象。

## 六、低温人工时效对 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$ 金属玻璃 EXAFS 的影响

在两个低温放热峰对应的温度处 (233°C 和 279°C) 对淬态样品分别退火, 退火时间和小角散射所用样品相同。退火前将样品磨薄至 18  $\mu\text{m}$  左右, 两面都抛光。然后装入细玻璃管内, 抽空至  $10^{-3}\text{Pa}$ 。温度用 DWT-702 精密控温仪自动控制, 其温度偏差小于 2°C。退火样品在衍射仪上用  $2^\circ/\text{min}$  速率扫描, 未发现任何晶化峰的迹象。

各样品的  $\text{RSF}(R)$  第一峰分别示于图 5 和图 6。在 233°C 退火 0.5h 的样品, 与淬态相比峰位基本没有什么变化, 但峰高有所增加, 这可解释为时效初期有一个使样品内电子浓度分布趋于均匀的拓扑短程序弛豫过程。这和小角散射结果是一致的。在 233°C 退火 4h 的样品,  $\text{RSF}(R)$  第一峰峰位已经有所变化, 向低  $R$  方向移动, 同时峰高下降许多, 如图 6(a) 所示。在 233°C 退火 8h 和在 279°C 退火 4h 及 8h 的三种样品的  $\text{RSF}(R)$  第一峰几乎完全相同 (后两者未绘出), 但与淬态样品相比, 峰位向低  $R$  方向移动更多, 峰高也进一步下降, 如图 6(b) 所示。  $\text{RSF}(R)$  第一峰数据随时效条件而呈现有规律的变化, 表明我们的实验具有重复性, 数据是可信赖的。

将长时间天然时效样品的  $\text{RSF}(R)$  第一峰随时效时间的变化与人工时效样品的相应

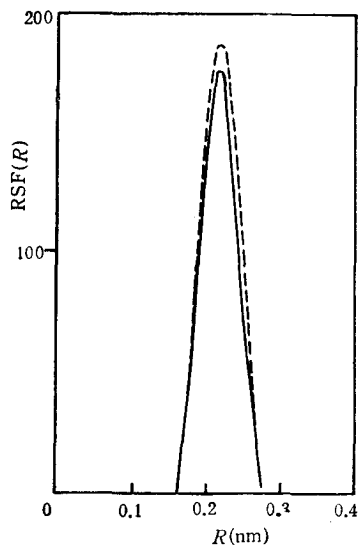


图5  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃在  $232^\circ\text{C}$  退火 0.5h 后,  $\text{RSF}(R)$  第一峰的变化 实线为淬态样品; 虚线为退火样品

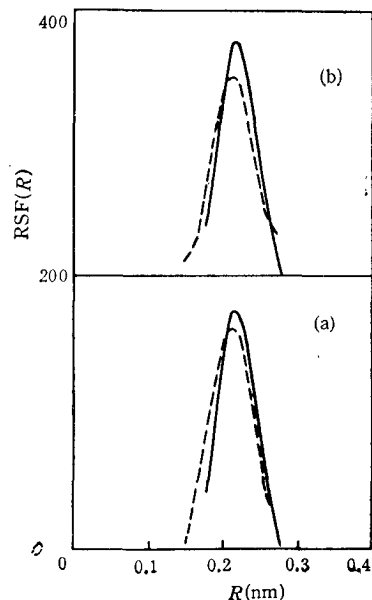


图6  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃在长时间人工时效后  $\text{RSF}(R)$  第一峰的变化 (实线为淬态样品; 虚线为退火样品)  
(a)  $233^\circ\text{C}$  退火 4h 样品相对于淬态样品的变化;  
(b)  $233^\circ\text{C}$  退火 8h 样品相对于淬态样品的变化

峰的变化比较发现,两者变化趋势基本上一样,表明不论是天然的还是人工的时效,在结构上的效应是相似的。因此可以用一个统一的模型来解释  $\text{RSF}(R)$  第一峰随时效时间和温度的变化。上面的 X 射线小角散射及 DSC 曲线都表明  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃在远低于  $T_g$  的  $233^\circ\text{C}$  温度下较长期时效后都出现相分离现象。与此同时,为了确定这些分离了的相的大致化学成份,我们对这个金属玻璃样品作过晶化后的 X 射线相分析。将淬态样品在略高于晶化温度的  $460^\circ\text{C}$  退火 2h,用常规相分析法测得晶化相为  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  和  $\text{CuZr}_2$ 。此外上面指出过,在样品经  $233^\circ\text{C}$  及  $279^\circ\text{C}$  退火 8h 后 X 射线衍射法检查未发现晶化迹象,仍然处于非晶状态,或处于 X 射线衍射法检查不出的微晶状态。基于上述事实,我们提出一个  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃时效后的结构模型:样品经时效后,母相分离成在化学成份上接近于  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  和  $\text{CuZr}_2$  的两个非晶相  $\text{Cu}_{59}\text{Zr}_{41}$  和  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ 。

(1) 根据这个模型容易说明,淬态样品用一个 Cu-Cu 壳层加一个 Cu-Zr 壳层的模型对  $\chi_1(k)$  曲线可以拟合得很好,但当沿用这模型去拟合时效态样品的  $\chi_1(k)$  曲线时就不成功,其原因在于结构由淬态的单一相变为时效态的多相体系。

(2) 用这新模型可以解释时效引起的  $\text{RSF}(R)$  第一峰变化。分离的两个非晶相的浓度,按总浓度守恒的原则来计算,应分别为  $0.85\text{Cu}_{59}\text{Zr}_{41}$  及  $0.15\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ 。根据结构的无规密堆模型,最近邻配位数可由下式计算<sup>[8]</sup>。设 A 原子周围最近邻 B 原子数为  $N_{A-B}$ , 则

$$N_{A-B} = \sum_{l=0}^{z-1} lz! c_A c_B^l (1 - c_B)^{z-l} / [(z-l)! l!], \quad (2)$$

式中  $c_A$  和  $c_B$  分别为 A 原子和 B 原子的浓度,  $z$  为平均配位数。由上式可算出 A 原子周围的 A 与 B 原子数的比值  $R_{A-B} = N_{A-A} / N_{A-B}$ 。所得各非晶相的  $R_{\text{Cu-Zr}}$  列于表 2。

表2 样品内各相的  $R_{\text{Cu-Zr}}$  值

| 非晶相                | 计 算 值                          |                                |   | 实验值                               |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|-----------------------------------|
|                    | $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ | $\text{Cu}_{59}\text{Zr}_{41}$ | $0.85\text{Cu}_{59}\text{Zr}_{41} + 0.15\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ | 淬态 $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$ |
| $R_{\text{Cu-Zr}}$ | 0.49                           | 1.45                           | 1.31  | 1.16*                             |

\* 根据表1中实测配位数求出。

由表2可见,  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃由淬态转变为时效态后, 即结构由单相转变为复相后, 其  $R_{\text{Cu-Zr}}$  由 1.16 增至 1.31。这表示 Cu-Cu 原子对增加, Cu-Zr 原子对减少, Zr-Zr 原子对增加。由于 Cu-Cu 对原子间距小于 Cu-Zr 对的值, 这导致 RSF( $R$ ) 第一峰峰位向低  $R$  方向移动, 峰宽增大, 峰高变矮。这正是实测的时效引起的 RSF( $R$ ) 第一峰的变化。

## 七、结 论

对  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  金属玻璃 EXAFS 在结构弛豫中的变化机制研究表明, 即使在常规实验室条件下, EXAFS 方法也能用于结构弛豫这样较细致的研究工作。

非晶相分离模型可以较圆满地解释天然和人工时效  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  玻璃的 EXAFS 变化。

## 参 考 文 献

- [1] 陆坤权, 物理学进展, 5(1985), 125.
- [2] 陈 玉、王文采, 在黄胜涛等著《非晶态材料的结构及结构分析》第二章中, 科学出版社, (1987).
- [3] B. K. Teo and P. A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 101(1979), 2815.
- [4] A. Sadoc *et al.*, *J. Non-Cryst Solids*, 50(1982), 331.
- [5] H. S. Chen and Y. Waseda, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 51(1979), 593.
- [6] R. Haensel *et al.*, in "Proc. NATO Adv. Study Institute: Liquid an Amorphous Metals" ed P. H. Gaskell, (1977).
- [7] 刘 文, 1986 年武汉大学物理学硕士论文.
- [8] J. G. Zhao *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 55(1983), 203.

## AN EXAFS STUDY FOR STRUCTURE RELAXATION OF $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$ METALLIC GLASS DURING NATURAL AND ARTIFICIAL AGEING

LIU WEN HUANG SHENG-TAO TANG CHENG-HUANG

XU GUO-SHU

(Department of Physics, Wuhan University)

(Yunnan University, Kunming)

### ABSTRACT

The structure change of  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$  metallic glass during natural and artificial ageing was investigated with EXAFS method. For comparison, the structure of quenched specimen was also determined. The corresponding phenomena after the specimen was aged artificially was studied with the small angle X-ray scattering and DSC, which are suitable for observing structure relaxation. Finally, according to the facts observed, a model of phase separation was suggested to explain the EXAFS of the specimens and their change during ageing.