

用原位 x 射线小角散射研究块体非晶合金 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 的结构弛豫*

柳 义¹⁾ 柳 林²⁾ 王 俊³⁾ 赵 辉³⁾ 荣利霞³⁾ 董宝中³⁾

¹⁾ 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

²⁾ 华中科技大学材料学院, 武汉 430074)

³⁾ 中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100039)

(2002 年 11 月 22 日收到, 2003 年 2 月 13 日收到修改稿)

应用同步辐射 x 射线小角散射法在原位对块体非晶合金 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 在等温退火过程中的微结构变化进行研究. 实验表明: 在等温退火过程中电子密度涨落反映了晶化之前的结构弛豫过程; 在一定的退火温度下, 随退火时间的增加, 拓扑短程序弛豫与化学短程序弛豫之间存在一个电子密度均匀化的过程; 导致这两种弛豫过程转变的退火时间与退火温度有关, 温度越高, 所需的退火时间越短.

关键词: 原位 x 射线小角散射, 块体非晶合金, 等温退火, 结构弛豫

PACC: 6110, 6140

1. 引 言

非晶合金因其在许多方面具有比常规多晶合金更优异的性能, 在过去的 40 年中受到物理和材料科学家的广泛重视. 传统的非晶合金通常需要的冷却速率极高 (10^6 — 10^8 K/s), 所获得的非晶材料大多是薄带或细丝, 这大大限制了非晶材料的工业应用. 近年来, Inoue 研究小组^[1]和 Johnson 研究小组^[2]已开发出一系列具有强非晶形成能力的多组元体系. 其非晶形成的临界冷却速率已下降至 100K/s 以下, 因此通过简单的熔体水淬或铜模铸造就可制备出厘米级的大块非晶合金^[3-5]. 这为非晶材料的应用开辟了广阔的前景. 另外, 大块非晶体系是一些全新的多组元体系, 大都具有明显的玻璃转变和宽广的过冷液相区, 这为深入研究非晶合金的玻璃转变特性和过冷液态的结构和物性提供了理想材料^[6,7]. 所以对大块非晶合金的研究无论在上还是在理论上都有重要意义.

x 射线小角散射 (SAXS) 是发生于原光束附近零至几度范围内的相干散射现象. 与 x 射线广角衍射法相比, SAXS 反映的是物质内部“大尺度”结构信

息^[8], 因此适合于对存在着高度无序的非晶物质中的原子偏聚或电子密度不均匀性的研究. 采用同步辐射作 x 射线源, 强度高, 准直性好, 可克服常规 x 射线源实验中小角散射信号弱的缺点, 可提高实验分辨率和缩短实验时间, 很大程度上提高了小角散射法实验的效率和应用范围.

Zr-Cu-Al-Ni 块体非晶体系由于具有优异的非晶形成能力和优异的力学和抗腐蚀性能而引起人们的广泛兴趣^[9-12]. 最近, 已有文献对该非晶体系的结晶动力学过程进行研究, 发现晶化过程属于成核、三维长大分相机理^[13,14]. 本工作应用同步辐射 x 射线对块体非晶合金 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 进行原位小角散射实验, 研究其在不同退火温度及不同退火时间下微结构的演变过程.

2. 实 验

$Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 母合金是通过按化学计量配比的纯 Zr, Cu, Al, Ni 金属 (纯度大于 99.9%) 熔炼而成. 然后在氩气氛围下用铜模压铸, 得到了厚度约为 3mm 的板状体. x 射线衍射 (XRD) 实验证实所获得

* 国家自然科学基金 (批准号: 59971020) 资助的课题.

的材料具有非晶结构.

SAXS 实验是在北京同步辐射装置小角散射实验站^[15]进行的,入射同步辐射 x 射线为长缝点光源系统,波长为 0.154nm,采用成像板探测器探测散射信号,散射角约为 0°—3°.被切成薄片的样品装入温度可调的恒温电热炉进行加热,电热炉放置在小角散射实验装置样品架上,达到预设的温度后,在不同的退火时间下对样品进行曝光测量.纯样品的散射信号通过减去本底的散射后得到,实验数据经过归一化处理.

3. 结果和讨论

图 1 为退火温度 360℃ 时,不同退火时间下的样品的 SAXS 散射曲线.图中纵坐标为散射强度 $I(h)$ 横坐标为散射矢量 $h(h = 2\pi\sin\theta/\lambda)$.从图中可看出,散射强度随着退火时间的增加而增大,因 SAXS 起源于散射体内的电子密度涨落,所以散射强度的变化反映了电子密度涨落程度的变化.根据 SAXS 理论,平均电子均方密度涨落与散射强度的关系为^[8]

$$\overline{(\rho - \bar{\rho})^2} / \bar{\rho}^2 = 2\pi \int_0^\infty h \cdot I(h) dh, \quad (1)$$

式中 ρ 和 $\bar{\rho}$ 分别为电子密度和电子密度的平均值.图 2 为根据(1)式求得的相应的平均电子均方密度涨落跟退火时间的关系曲线.

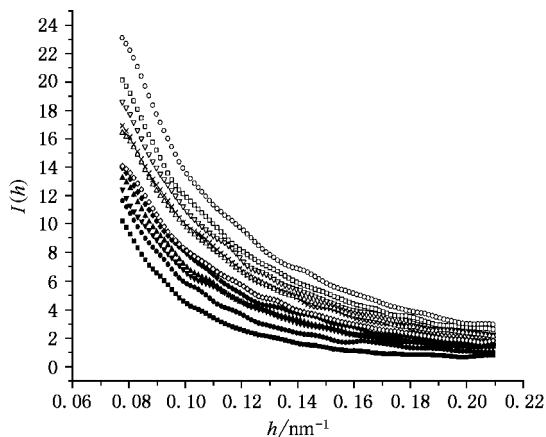


图 1 退火温度为 360℃,不同退火时间下的 SAXS 散射曲线
■为 0min;●为 10min;▲为 20min;▼为 30min;◆为 40min;◇为 50min;×为 60min;▽为 70min;□为 80min;○为 90min;△为 100min

图 3 为退火温度 380℃ 时,不同退火时间下样品的小角散射曲线,图 4 为相应的平均电子均方密

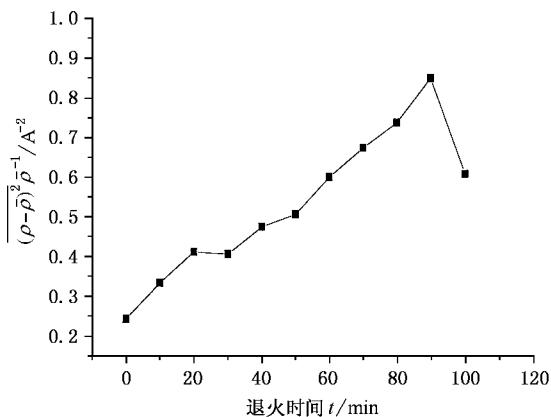


图 2 退火温度为 360℃ 时,平均电子均方密度涨落随退火时间变化曲线

度涨落与退火时间的关系曲线.

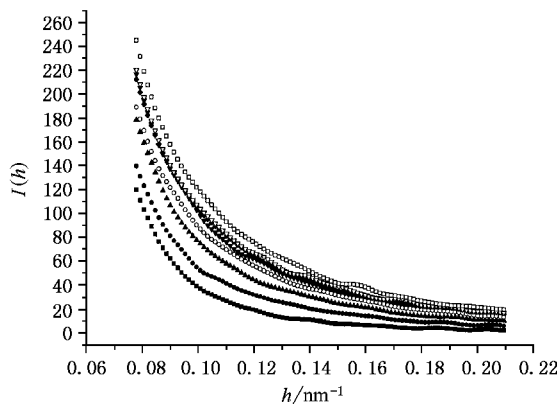


图 3 退火温度为 380℃,不同退火时间下的 SAXS 散射曲线
■为 0min;●为 10min;▲为 20min;▼为 30min;◆为 40min;◇为 50min;▽为 60min;□为 70min

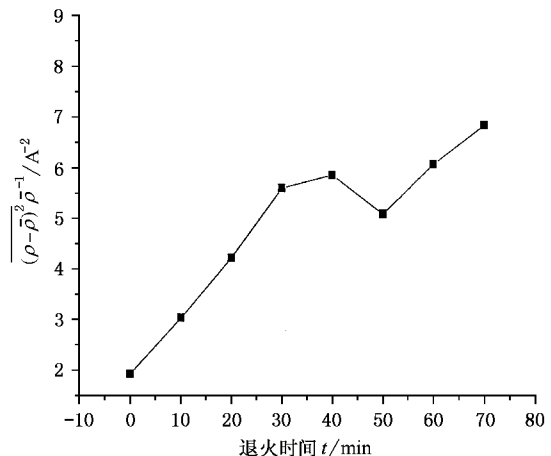


图 4 退火温度为 380℃ 时,平均电子均方密度涨落随退火时间变化曲线

应用 Porod 定律及其偏离情况可对散射体的结构作定性的分析.在理想长缝光源的情况下, Porod 定律指出, 对应于散射体为均一电子密度、且具有明锐界面的颗粒情形, SAXS 散射强度曲线遵循以下关系^[8]:

$$\lim_{h \rightarrow \infty} [h^3 \cdot I(h)] = K, \quad (2)$$

式中 K 为 Porod 常数, 当散射颗粒存在着模糊的相边界时, 将导致 Porod 定律的负偏离, 即(2)式左边的乘积随 h 的增大而不断减小; 当散射颗粒内存在电子密度涨落时, 将导致 Porod 定律的正偏离, 即(2)式左边的乘积随 h 的增大而不断增大.

图 5 为不同退火温度、不同退火时间下的小角散射 Porod 图, 其中曲线 b 为退火温度为 600°C 、退火时间为 60min 下样品的 Porod 曲线. 经 x 射线大角衍射法检查和电子显微镜观察, 此时样品已晶化并以颗粒形态析出, 这里曲线 b 是作为标样引入的, 以便与其他曲线进行比较. 从此图可看出, 对于晶化态散射曲线 b , 散射强度遵循 Porod 定律, 即析出的是密度均一、且具明锐相界面的颗粒. 散射曲线 a, c 均表现为 Porod 定律的正偏离, 说明这两种情况下散射体为非晶态, 内部不存在密度均一、相界面分明的颗粒, 也就是说, 在 SAXS 实验范围内, 探测不到结晶颗粒的析出.

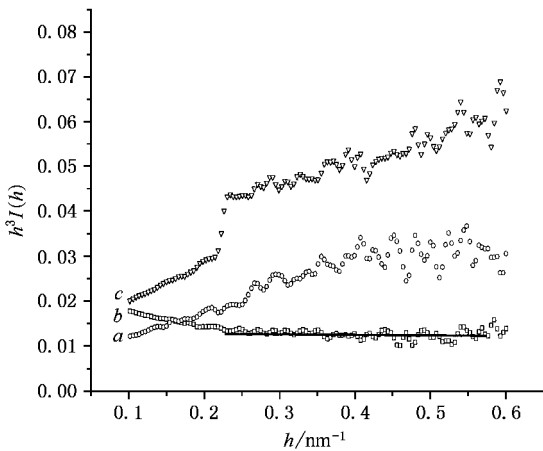


图 5 不同退火温度、不同退火时间下的小角散射 Porod 图
 a 为 $380^\circ\text{C} \times 70\text{min}$; b 为 $600^\circ\text{C} \times 60\text{min}$; c 为 $360^\circ\text{C} \times 100\text{min}$

从图 2 和图 4 可看出, 非晶样品的电子密度涨落跟退火温度和退火时间有关. 图 2 中的平均电子均方密度涨落曲线随退火时间的增加分为上升、下

降阶段, 图 4 中平均电子均方密度涨落曲线随退火时间的增加分为上升、下降、再上升阶段. 结合以上对图 5 中散射曲线对 Porod 定律偏离情况的分析, 此时 SAXS 实验得出的电子密度涨落变化应反映了样品在结晶颗粒析出之前的结构弛豫过程, 即散射强度的变化完全来自于非晶样品内的电子密度涨落的贡献. 非晶态是热力学上的亚稳态, 在玻璃转变温度 (T_g) 以下时效时, 会发生结构上的局部调整, 形成微小的非均匀区, 从而导致平均电子密度的增加(正如图 2 和图 4 所示). 非晶态材料的结构弛豫过程通常可分为拓扑短程序(TSRO)和化学短程序(CSRO)弛豫过程. TSRO 弛豫过程指的是短程有序范围内平均化学组分不发生改变的拓扑结构细微变化的过程, CSRO 弛豫过程指的是在局部范围内发生不同于样品平均化学组成的结构细微变化的过程. 一般而言, 在较低温度(或较短时间)退火时, TSRO 过程表现得比较突出, 而在较高温度(或较长时间)退火时 CSRO 过程表现得比较突出^[16]. 图 2 和图 4 中的电子密度涨落曲线变化反映了在 TSRO 弛豫与 CSRO 弛豫过程之间存在着一个电子密度趋于均匀化的过程, 均匀化机理需进一步研究. 图 2 中的曲线由于实验中退火的时间不够长还没有出现再上升阶段, 但已出现下降阶段, 所以再上升阶段理应存在. 比较图 2 和图 4 可以发现: 导致这两种弛豫过程转变的退火时间与退火温度有关, 退火温度越高, 所需的退火时间越短.

4. 结 论

应用同步辐射 x 射线小角散射法对块体非晶合金 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 在原位等温退火过程中的结构变化进行研究. 实验中对退火温度分别为 $360, 380^\circ\text{C}$ 时、不同退火时间条件下的样品进行测量. 通过对散射曲线 Porod 定律偏离的分析说明上述条件下的电子密度涨落反映了在结晶颗粒析出之前的结构弛豫过程. 分析退火温度及退火时间与电子密度涨落的关系可得出如下结论: (1) 一定的退火温度下, 随退火时间的增加, TSRO 弛豫与 CSRO 弛豫过程中间存在一个使电子密度均匀化的过程; (2) 导致这两种弛豫过程转变的退火时间与退火温度有关, 退火温度越高, 所需的退火时间越短.

- [1] Inoue A , Zhang T and Masumoto T 1990 *Mater Trans JIM* **31** 104
- [2] Peker A , Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
- [3] Inoue A 1995 *Mater Trans JIM* **36** 866
- [4] Inoue A , Takeuchi A and Zhang T 1998 *Mater. Mater Trans. A* **29** 1779
- [5] Inoue A 2000 *Acta Mater* **49** 279
- [6] Busch R , Kim Y J and Johnson W L 1993 *J. Appl. Phys.* **63** 2342
- [7] Tang X P , Geyer U , Busch R *et al* 1999 *Nature* **402** 160
- [8] Meng Z F 1996 *Theory and Application of Small Angle x-ray Scattering*(Changchun Jilin Science and Technology Press) p161 (in Chinese) 孟昭富 1996 小角 x 射线散射理论及应用(长春 : 吉林科学技术出版社) 第 161 页]
- [9] Lin X H and Johnson W L 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 6514
- [10] Inoue A and Zhang T 1996 *Mater Trans JIM* **37** 185
- [11] Busch R , Kim Y J , Johnson W L *et al* 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4039
- [12] Inoue A and Zhang T 1995 *Mater Trans JIM* **37** 1184
- [13] Yavari A R , Uriate J L , Tousimi K *et al* 1999 *Mater. Sci. Forum.* **17** 247
- [14] Liu L , Wu Z F and Zhang J 2001 *Journal of Alloys and Compound* **1** 201
- [15] Dong B Z , Sheng W J and Yang H L *et al* 1997 *J. Appl. Cryst.* **30** 877
- [16] Zhao J L , Luo S Y and Wang S T 1983 *Acta Phys. Sin.* **32** 15 (in Chinese) 赵继良、罗远苏、黄胜涛 1983 物理学报 **32** 15]

In-situ study on structural relaxation of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk amorphous alloy by SAXS^{*}

Liu Yi¹⁾ Liu Lin²⁾ Wang Jun³⁾ Zhao Hui³⁾ Rong Li-Xia³⁾ Dong Bao-Zhong³⁾

¹⁾China Institute of Atomic Energy , Beijing 102413 , China)

²⁾Department of Materials Science and Engineering , Huazhong University of Science & Technology , Wuhan 430074 , China)

³⁾Laboratory of Synchrotron Radiation , Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

(Received 22 November 2002 ; revised manuscript received 13 February 2003)

Abstract

The structural relaxation of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk amorphous alloy during annealing at 360 and 380 °C have been investigated by in-situ synchrotron radiation x-ray small angle scattering(SAXS). The experimental results obtained show that the fluctuations of electron density during the annealing process are due to structural relaxations of bulk amorphous alloy before crystallization. It is found that a homogenization in electron density takes place during annealing , which is attributed to the change from topological short-range order(TSRO) structural relaxation to chemical short-range order(CSRO) structural relaxation. The annealing time required for this change becomes shorter as the annealing temperature increases.

Keywords : in-situ small angle x-ray scattering , bulk amorphous alloy , isothermal annealing , structural relaxation

PACC : 6110 , 6140