

用劳厄相机研究金属玻璃的晶化过程

韦 钦 张 晓 群

研究金属玻璃的晶化过程是了解金属玻璃的结构状态,探索金属玻璃微观结构信息的主要方法。我们采用劳厄相机对 $\text{Fe}_{36.5}\text{Cr}_{8.5}\text{Ni}_{30}\text{P}_{16}\text{B}_5\text{Mo}_4$, $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{37}\text{V}_1\text{Si}_{4.7}\text{B}_{3.3}$, $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$, $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ 等试样的晶化过程进行了系统观测,所得的劳厄相清晰地记录了相变引起的衍射环形态和强度的变化。采用长的曝光时间有利于获得微弱信息。

本方法实际上是X射线针孔衍射法。过去一些书刊如文献[1]一样,认为这种方法只能获得几个有限的同心环,故不适用于物相分析。因此,用劳厄相机研究金属玻璃还没引人注目。我们的实验表明,在同一条件下劳厄法比德拜法所获得的衍射花样清晰,对花样变化反应灵敏,有时衍射环还比德拜法的多。这两者差异的原因是在同一实验中,所使用的试样厚度、被衍射时间和入射角不同所致。另一方面,根据金属玻璃可能形成的新物相可以预料,晶化过程的物相变化是逐步的,衍射环的重叠可能性小。劳厄法的小角度衍射区的信息实际上是试样变化信息最强的区域,因此,本方法更有利于研究金属玻璃。

一、实验方法和晶化过程的唯象观测

实验布局和劳厄透射法相同。X射线固定照射于试样,以不动底片来记录衍射花样。实验设备是JF-1型X射线晶体分析仪,WCC型测微光度计、石英管真空退火炉(真空度为 $6.67-0.667\text{Pa}$)。用PZ8数字电压表测量炉内温度。试验条件:钨靶,Zr窗,40kV,10mA,曝光四小时,X射线光束射出后经 $\phi=0.8\text{mm}$ 的光阑,平行射线束入射试样,整个实验过程中应严格使底板到试样的距离保持一恒定值。

实验所用试样的状态见表1。样品测试前磨光表面,用乙醇清洗干燥装入样品架。试样在晶化之后,拍摄其劳厄衍射花样。用测微光度计测出其相变过程中衍射花样和强度的变化,从而找到了它们开始晶化的温度: $\text{Fe}_{36.5}\text{Cr}_{8.5}\text{Ni}_{30}\text{P}_{16}\text{B}_5\text{Mo}_4$ 是 365°C , $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 是 326°C , $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ 是 402°C 。从每个温度的衍射花样可以看到试样在整个晶化过程中衍射环和衍射强度的变化,从而显示了试样在晶化过程中微观结构的状态。对于二元或多元的金属玻璃试

表1 金属玻璃试样状态表

试样名称	规格	退火温度	退火时间	试样来源
$\text{Fe}_{36.5}\text{Cr}_{8.5}\text{Ni}_{30}\text{P}_{16}\text{B}_5\text{Mo}_4$	双辊速冷 厚度 $40\mu\text{m}$ 宽度 4mm	365°C 379°C 534°C	每种退火温度 退火 240 分钟。 炉内冷却	中国科学院上海冶金研究所
$\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{37}\text{V}_1\text{Si}_{4.7}\text{B}_{3.3}$	双辊速冷 厚度 $40\mu\text{m}$ 宽度 4mm	700°C	退火 240 分钟。 炉内冷却	中国科学院上海冶金研究所
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	单辊速冷 厚度 $50\mu\text{m}$ 宽度 2mm	326°C 340°C 360°C	480 分钟 480 分钟 200 分钟	中国科学院贵金属研究所
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$	双辊速冷 厚度 $15\mu\text{m}$ 宽度 4mm	402°C 507°C	180 分钟 240 分钟	中国科学院贵金属研究所

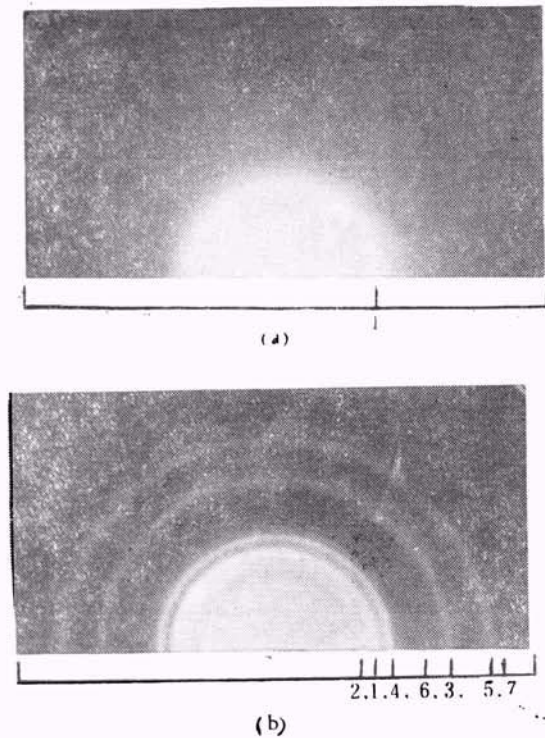
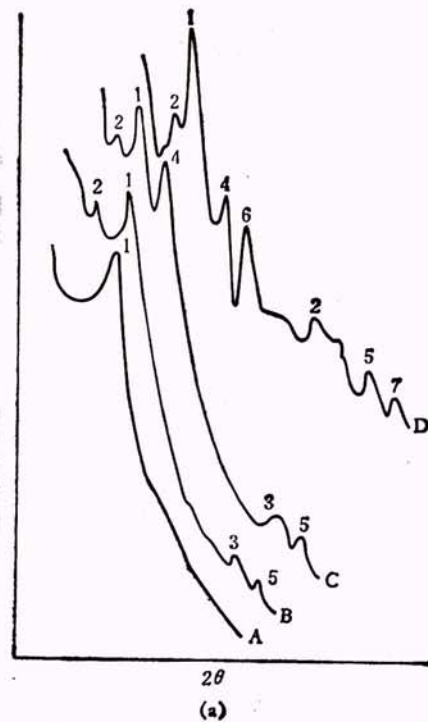


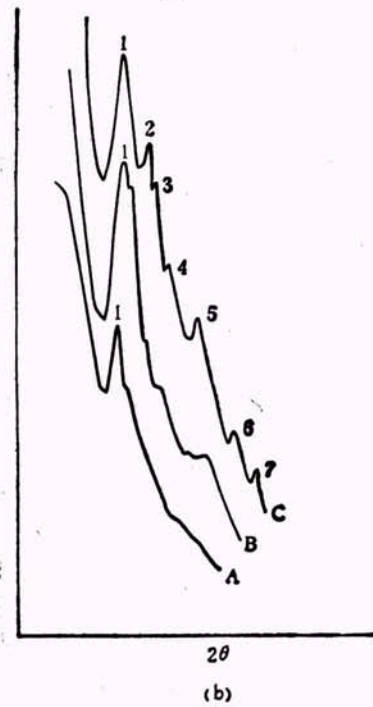
图1 $Fe_{36.5}Cr_{8.5}Ni_{30}P_{16}B_4Mo_5$ 晶化过程的劳厄衍射花样
(a)——原始淬火态; (b)——534°C 退火 240 分钟

样, 劳厄衍射花样都能看到上述信息。图 1 和图 2 显示了 $Fe_{36.5}Cr_{8.5}Ni_{30}P_{16}B_4Mo_5$ 的劳厄衍射花样和它在测微光度计上的轮廓图。由此可见, 在原始淬火态时, 衍射花样只有一个晕环, 经 240 分钟在 365°C 真空退火, 晕环内缘开始变锐, 分裂出第二个衍射环[图 2(a) 的 2 号峰], 并在晕环之外出现第 3, 5 号衍射环[图 2(a) 的 3, 5 号峰], 表明铁原子配位数发生了变化。新的物相 $M_{23}C_6$ 正在形成。退火温度继续升高, 379°C 下又出现 4 号衍射环。在 534°C 退火后又出现第 6, 7 号衍射环, $M_{23}C_6$ 物相已经完成。这种晶化过程在 $Pd_{40}Si_{20}$ 试样的晶化过程中同样会这样演变。把 $Pd_{40}Si_{20}$ 放在 326°C 下退火 480 分钟, Pd_3Si 物相开始出现, 在 360°C 退火 200 分钟, Pd_3Si 的晶化过程已经完成。对 $Cu_{60}Zr_{40}$ 试样, 则出现另一种现象, 图 2(b) 显示试样衍射花样的轮廓图。它的原始淬火态存在一个晕环, 在晶化温度升高时, 晕环的外缘开始变锐, 在 402°C 退火 180 分钟时, 出现第 2, 3,

物理



(a)



(b)

图 2 $Fe_{36.5}Cr_{8.5}Ni_{30}P_{16}B_4Mo_5$ 和 $Cu_{60}Zr_{40}$ 衍射花样测微光度曲线

(a) $Fe_{36.5}Cr_{8.5}Ni_{30}P_{16}B_4Mo_5$ (其中 A——原始淬火态; B——365°C 退火 240 分钟; C——379°C 退火 240 分钟; D——534°C 退火 240 分钟); (b) $Cu_{60}Zr_{40}$ (其中 A——淬火态; B——402°C 退火 180 分钟; C——507°C 退火 240 分钟)

表2 Pd₈₀Si₂₀ 金属玻璃 劳厄法 德拜法 衍射数据比较表

编号	德拜法 (φ = 114.6mm)		劳厄透射法		Pd ₄ Si(24—819)	
	d(Å)	I/I ₁	d(Å)	I/I ₁	d(Å)	I/I ₁
1	2.76	50	2.702	20	2.698	40
2	2.31	100	2.278	100	2.240	100
3	2.146	60	2.074	40	2.150	40
	2.054	10			2.099	60
4	1.924	60	1.776	50	1.950	60
	1.831	30			1.888	40
5	1.566	5	1.522	10	1.630	10
					1.527	20
6	1.494	5	1.414	10	1.483	10
					1.452	20
7	1.405	40	1.369	50	1.390	40
					1.375	60
8	1.323	50	1.286	60	1.319	40
					1.297	40
9	1.194	5	1.155	20	1.175	60
10	1.144	10	1.113	30		

4, 5, 6, 7号微弱衍射环,到507℃退火240分钟时,全部衍射环强度增大,晶化基本完成。

上述试样晶化过程的记录,反映了它们的微观结构变化状态。在实验中,同时使用德拜相机(φ = 57.3mm)拍摄了衍射花样,和劳厄相机相比,Fe_{36.5}Cr_{8.5}Ni₃₀P₁₆B₄Mo₅的德拜相比劳厄相少两个衍射环,Pd₈₀Si₂₀和Cu₆₀Zr₄₀德拜相比劳厄相少1—2个衍射环,可见,劳厄相机确实给我们提供了研究金属玻璃晶化的较好条件。

二、物相分析的计算方法

根据劳厄透射法的衍射几何原理进行物相分析^[1],确定晶化过程中产生的物相,其步骤如下:

(1) 确定衍射角:若衍射环半径为 r ,试样到底片的距离为 D ,我们可以得到下式:

$$\theta = \frac{1}{2} \operatorname{tg}^{-1} \frac{r}{D} \quad (1)$$

由(1)式可见, θ 角的精确度主要决定于 D 值的精确度。为了获得精确的 D 值,可以每次

装样后精确测量 D 值,或者用 Cu 试样拍摄衍射花样,按算出精确的 D 值固定试样。按布喇格公式求出 d 值。

(2) 标定衍射环的相对强度,并根据 PDF (原 ASTM) 卡片,以 d 值和相对强度确定物相。

我们采用上述步骤将 Fe_{36.5}Cr_{8.5}Ni₃₀P₁₆B₄Mo₅ 在 534℃ 条件下退火,测定其新物相是 M₂₃C₆; Fe₃₄Ni₃₇V₁Si_{4.7}B_{3.3} 在 700℃ 下退火后的新物相是 NiFe; Pd₈₀Si₂₀ 在 340℃ 退火 480 分钟后的新物相是 Pd₄Si。表 2 是 Pd₈₀Si₂₀ 衍射数据比较表。劳厄法的底片离试样 42mm。我们把试样放在 RU-200PL 转动阳极 X 射线仪上,以 CuK_α, 40 kV, 140mA 等为工作条件进行测量,测出其物相为 Pd₄Si 说明衍射仪、德拜法、劳厄相机测定结果均一致。

程本培、王元生、王彪同志参加部份实验工作,刘玲同志承担了图片复制工作,深表感谢。

参 考 文 献

- [1] 范雄等主编, X 射线金属学, 机械工业出版社, (1981), 89.