

小角X射线散射表征非晶合金纳米尺度结构非均匀

孙星 默广 赵林志 戴兰宏 吴忠华 蒋敏强

Characterization of nanoscale structural heterogeneity in an amorphous alloy by synchrotron small angle X-ray scattering

Sun Xing Mo Guang Zhao Lin-Zhi Dai Lan-Hong Wu Zhong-Hua Jiang Min-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 176109 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176109

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176109>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I17>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非晶态合金与氢相互作用的研究进展

Research progress of interactions between amorphous alloys and hydrogen

物理学报.2017, 66(17): 176105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

非晶合金的高通量制备与表征

Combinatorial fabrication and high-throughput characterization of metallic glasses

物理学报.2017, 66(17): 176106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176106>

基于分数阶微分流变模型的非晶合金黏弹性行为及流变本构参数研究

Research on viscoelastic behavior and rheological constitutive parameters of metallic glasses based on fractional-differential rheological model

物理学报.2016, 65(4): 046101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046101>

基于分数阶流变模型的铁基块体非晶合金黏弹性行为研究

Investigation on the viscoelastic behavior of an Fe-base bulk amorphous alloys based on the fractional order rheological model

物理学报.2015, 64(13): 136101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.136101>

铜-钼源漏电极对非晶氧化镓铟锌  $\text{InGaZnO}_3$  薄膜晶体管

Improved performance of the amorphous indium-gallium-zinc oxide thin film transistor with Cu-Mo source/drain electrode

物理学报.2015, 64(12): 126103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.126103>

专辑: 非晶物理研究进展

# 小角 X 射线散射表征非晶合金 纳米尺度结构非均匀\*

孙星<sup>1)2)</sup> 默广<sup>3)</sup> 赵林志<sup>4)</sup> 戴兰宏<sup>1)2)</sup> 吴忠华<sup>3)</sup> 蒋敏强<sup>1)2)†</sup>

1) (中国科学院力学研究所, 非线性力学国家重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049)

3) (中国科学院高能物理研究所, 同步辐射实验室, 北京 100039)

4) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2017年6月1日收到; 2017年7月26日收到修改稿)

表征纳米尺度结构非均匀对于理解非晶合金的变形、弛豫等动力学行为至关重要. 受时空尺度限制, 非晶合金纳米尺度结构非均匀的实验表征具有很大的挑战性. 本文针对一种典型的铅基非晶合金, 开展了同步辐射小角 X 射线散射原位拉伸实验. 通过对散射曲线的定量分析, 揭示了非晶合金在纳米尺度的非均匀结构图像. 首先, Porod 散射曲线呈现正偏离行为, 表明非晶合金属于非理想两相散射体系, 两相界面弥散且任一相内都存在电子密度涨落. 基于散射曲线的 Guinier 定律分析, 进一步揭示非晶合金中散射体形状远偏离球形, 其特征尺度主要分布在 0.8—1.6 nm 之间, 且在弹性变形阶段几乎不变. 最后, 通过 Debye 相关函数分析, 发现这些纳米尺度散射体仅在 1 nm 之内存在强关联, 符合非晶合金短程有序、长程无序的结构特征. 研究结果表明非晶合金中存在具有复杂空间分布的纳米尺度非均匀结构.

**关键词:** 非晶合金, 纳米尺度结构非均匀, 小角 X 射线散射, 变形

**PACS:** 61.43.Dq, 79.60.Jv, 61.05.cf, 81.40.Lm

**DOI:** 10.7498/aps.66.176109

## 1 引言

1934年, Orowan<sup>[1]</sup>, Polanyi<sup>[2]</sup> 和 Taylor<sup>[3]</sup> 三位科学家几乎同时提出了晶体塑性的位错机制. 他们认识到, 位错作为有序晶格中的一类线缺陷, 其激活和滑移决定了金属的塑性流动. 从此, 晶格缺陷(如位错、孪晶、晶界等)运动作为晶体塑性的微观塑性事件, 得到广泛的实验验证<sup>[4-6]</sup>. 但是, 非晶合金的出现挑战了这些经典塑性机制<sup>[7-9]</sup>. 非晶合金是高温熔体经玻璃态转变而形成的金属玻璃固体<sup>[10,11]</sup>. 由于继承了熔体的无序结构, 非晶合金的原子排列不存在长程周期性. 这导致传统

意义上的结构缺陷无法定义. 那么承担非晶合金塑性变形的微观载体是什么? 过去几十年, 围绕这个问题开展了一系列实验、模拟和理论研究. 诸多非晶塑性理论或模型被相继提出, 例如自由体积理论<sup>[12]</sup>、流动缺陷理论<sup>[13]</sup>、剪切转变理论<sup>[14]</sup>、剪切转变区理论<sup>[15,16]</sup>、协同剪切模型<sup>[17]</sup>、流变单元模型<sup>[18]</sup>等. 尽管仍然存在争议, 现在已经普遍达成共识, 非晶塑性载体是在外力作用下局部原子以集团模式的不可逆结构重排事件. 由于这种动态重排事件类似于弹性基体约束下的 Eshelby 夹杂转变<sup>[19]</sup>, Argon<sup>[14]</sup> 将之定义为“剪切转变 (shear transformation, ST)”. 一般认为, 剪切转变作为一种瞬态事件并不预先存在于非晶结构中, 而是在外

\* 国家优秀青年科学基金(批准号: 11522221)、国家自然科学基金(批准号: 11372315, 11472287)、中国科学院前沿科学重点研究项目(批准号: QYZDJSSW-JSC011)和中国科学院战略性科技先导专项(B类)(批准号: XDB22040303)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [mqjiang@imech.ac.cn](mailto:mqjiang@imech.ac.cn)

力作用下一系列复杂的热激活结构重排的结果<sup>[20]</sup>. 尽管如此, 这并不意味着剪切转变与非晶结构无关. 最近的一系列工作表明<sup>[21-24]</sup>, 非晶塑性载体-剪切转变与材料内部纳米尺度结构非均匀密切相关.

早在20世纪80年代初, Egami等<sup>[25]</sup>就从理论上预测, 非晶合金短程有序、长程无序的结构本质将导致拓扑上存在长程尺度(> 1 nm)的非均匀, 从而引起一些力学性质如应力、应变、弹性模量等在纳米尺度的空间非均匀<sup>[26,27]</sup>. 事实上, Argon<sup>[14]</sup>和Spaepen<sup>[12]</sup>很早就提出剪切转变易于在自由体积较高的局部区域优先激活. 非晶合金的结构可以看作是自由体积较高的“类液体区”分散在自由体积较低的“类固体区”而形成的两相结构; 前者通常作为剪切转变的潜在区域, 而后者为弹性基体. 但是, 通过对一种钯基非晶合金进行超声加速晶化, Ichitsubo等<sup>[26]</sup>推断出一种截然相反的结构非均匀图像, 即非晶合金结构主要由被“类液体区”包围的“类固体区”组成. 最近, Liu等<sup>[27]</sup>和Yang等<sup>[28]</sup>分别采用精细扫描探针技术揭示出纳米尺度“类液体区”和“类固体区”的空间分布要复杂得多, 结构液-固性质在空间上满足近似的高斯分布. 这意味着非晶合金局部结构的液体性质和固体性质之间可能并不存在清晰的界限.

近年来, 同步辐射X射线衍射或散射技术作为一种空间高分辨的无损方法, 被广泛用于探测非晶合金原子尺度到纳米尺度的结构非均匀<sup>[29-34]</sup>. 例如, Poulsen等<sup>[35]</sup>提出了一种定量表征非晶合金应力和应变场的X射线衍射方法. 他们发现, 非晶合金在4—10 Å尺度存在固有的结构重排, 导致其宏观刚度要小于原子尺度刚度. 基于上述方法, Wang等<sup>[36]</sup>分析了4种非晶合金的原子尺度应变分布. 他们揭示出: 随着外部载荷的增加, 原子应变的非均匀性在10—14 Å尺度显著增强. 而小角X射线散射则可通过直接探测纳米尺度的散射体(电子密度不均匀区), 从而获得非晶合金中纳米尺度非均匀结构信息. 例如, Wang等<sup>[37]</sup>和Liu等<sup>[38]</sup>利用小角X射线散射成功地捕捉到了非晶合金中纳米尺度晶化的相分离过程. 本文针对一种典型的锆基非晶合金, 开展同步辐射小角X射线散射原位拉伸实验. 通过对不同应力水平下样品的散射斑图/曲线的精细分析, 揭示了非晶合金在纳米尺度的结构图像及其在变形过程中的演化.

## 2 小角X射线散射实验

实验材料选用一种典型的锆基(Vitreloy 1)非晶合金, 名义成分为 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (原子百分比). 为了获得有效的X射线小角散射信号, 样品制备成厚度约为20 μm的薄带. 非晶薄带样品由中国科学院物理研究所EX4组的高真空单辊旋淬甩带机制备获得. 图1(a)是Vitreloy 1非晶薄带的X射线衍射图谱, 呈现非晶结构特有的漫散射峰, 未观察到尖锐的晶体

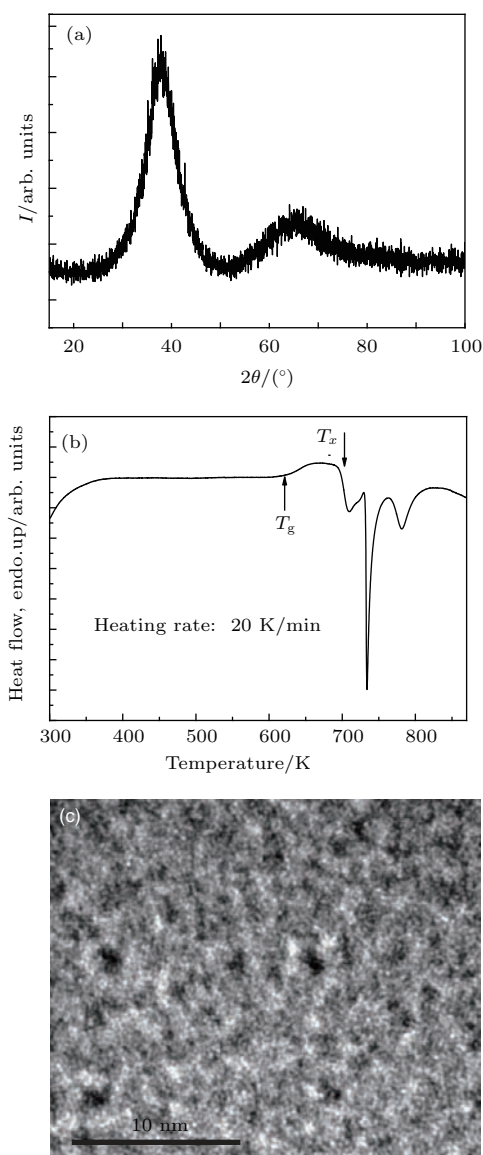


图1 Vitreloy 1非晶合金样品的表征 (a) X射线衍射图谱; (b) 差示扫描量热曲线; (c) 高分辨透射电子显微图像

Fig. 1. Characterization of the Vitreloy 1 amorphous alloy: (a) X-ray diffraction pattern; (b) differential scanning calorimetry trace; (c) high-resolution transmission electron microscopy image.

衍射峰. 图 1(b) 是在 20 K/min 恒定升温速率下 Vitreloy 1 非晶薄带的差示扫描量热曲线. 图中曲线显示, 非晶样品具有明显的玻璃态转变特征, 其玻璃态转变温度  $T_g$  约为 622 K. 此外, 非晶样品表现出 Vitreloy 1 典型的三步晶化行为<sup>[39]</sup>, 晶化起始温度  $T_x$  约为 690 K. 图 1(c) 是 Vitreloy 1 非晶薄带的高分辨透射电子显微图像. 从图像中可以看出, 原子的拓扑排列比较混乱, 具有典型的迷宫状特征. 值得注意的是, 图像呈现尺度在 2 nm 左右的轻微明暗对比, 一般认为这种明暗对比源于非晶结构的纳米尺度非均匀<sup>[27,40]</sup>.

小角 X 射线散射是研究体系中纳米尺度微结构的重要手段. 根据小角 X 射线散射理论, 只要体系内存在纳米尺度电子密度不均匀区 (微结构或散射体), 就会在入射 X 光束附近的小角度范围内产生相干散射. 体系的散射曲线  $I(\mathbf{q})$  可以通过散射体散射振幅的平方在空间平均获得<sup>[41]</sup>, 即

$$I(\mathbf{q}) = I_e \iint_V \rho(\mathbf{r}_i)\rho(\mathbf{r}_j) \frac{\sin(qr)}{qr} dV_i dV_j, \quad (1)$$

式中,  $I_e$  为单个电子的散射强度,  $\rho(\mathbf{r}_i)$  和  $\rho(\mathbf{r}_j)$  为散射体  $i$  和  $j$  的电子密度分布,  $V_i$  和  $V_j$  是它们各自的体积,  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$  是散射矢量的模. 根据 Guinier 和 Fournet<sup>[41]</sup>, Porod<sup>[42]</sup>, Debye 等<sup>[43,44]</sup>

建立和发展的小角 X 射线散射理论, 通过对散射曲线  $I(\mathbf{q})$  进行计算分析, 可获得散射体的形状、大小、分布及含量等信息.

小角 X 射线散射原位拉伸实验在北京同步辐射装置 (Beijing synchrotron radiation facility, BSRF) 的 1W2A 小角散射实验站进行<sup>[45]</sup>. 1W2A 光束接收角度范围水平方向为  $-3.5-0$  mrad, 垂直方向为  $(0.36 \pm 0.18)$  mrad. 入射 X 射线波长 0.154 nm, 角分辨率 0.5 mrad, 能量分辨率  $(\Delta E/E)$  约为  $10^{-3}$ , 光通量可达  $1 \times 10^{11}$  cps, 光斑尺寸为  $1.4 \times 0.2$  mm<sup>2</sup>, 样品到探测器之间的距离设定为 1 m. 探测器为 Mar CCD (像素为  $2048 \times 2048$ ), 实验时储存环能量为 2.5 GeV, 束流约 180 mA. 1W2A 小角散射实验站以及小角 X 射线散射原位拉伸实验示意如图 2(a) 所示. 原位拉伸载荷由 Linkam TST350 拉伸机 (图 2(b)) 提供, 加载速率恒定控制在  $1 \mu\text{m/s}$ . 在室温条件下, 样品被拉伸至断裂破坏. 图 2(c) 为探测器实时收集、测量得到的散射强度斑图. 每幅斑图的曝光时间为 5 min. 数据处理利用 FIT2D 软件完成, 首先分别将样品和背底的散射数据归一化, 然后扣除背底散射数据, 得到非晶合金样品的散射数据, 最后沿着拉伸方向进行小角度 ( $10^\circ$ ) 扇形积分, 得到样品的一维散射曲线  $I(\mathbf{q})-q$ .

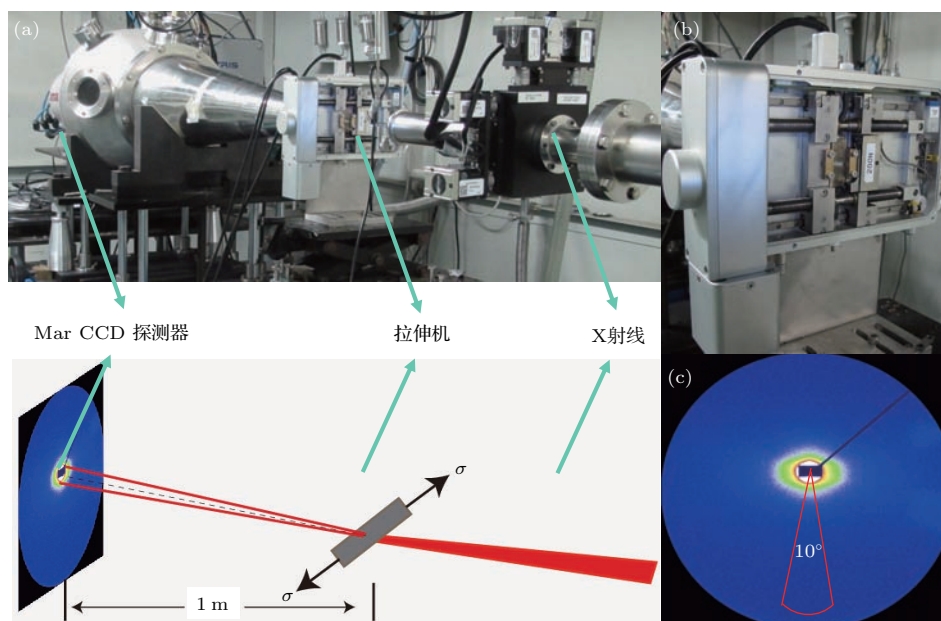


图 2 小角 X 射线散射原位拉伸实验 (a) 实物图和示意图; (b) TST 350 拉伸机; (c) Vitreloy 1 样品的散射斑图  
 Fig. 2. *In-situ* tensile small-angle X-ray scattering experiment: (a) The real equipments and their schematic; (b) the TST 350 testing machine; (c) a scattering pattern of Vitreloy 1 amorphous alloy.



### 3 实验结果与讨论

图3是Vitreloy 1非晶合金样品的室温拉伸应力-应变曲线. 可以看出, 样品在宏观上呈现弹脆性断裂, 其断裂应力约为1720 MPa. 图4为在原位拉伸过程中探测器测得的样品在不同应力水平的散射斑图. 图5为对应的一维散射曲线 $I(q)$ - $q$ . 很明显, 散射强度 $I(q)$ 随着 $q$ 的增大而减弱, 表现出典型的小角散射行为. 这意味着非晶合金结构中的确存在纳米尺度具有某种电子密度不均匀的散射体. 由于并未探测到显著的小角散射峰<sup>[38,46]</sup>, 认为对于本文所研究的Vitreloy 1非晶合金体系, 电子密度涨落主要来源于纳米尺度的拓扑结构非均匀性, 化学组分起伏的贡献是次要的. 此外, 可以注意到不同应力水平的 $I(q)$ - $q$ 曲线基本重合, 表明在弹性变形阶段这种纳米尺度电子密度不均匀并未发生

显著的变化. 下文将以初始零应力水平的样品散射曲线为例, 分析其包含的非均匀结构信息. 相同的分析也应用到其他应力水平的散射数据, 但仅给出最终的结果.

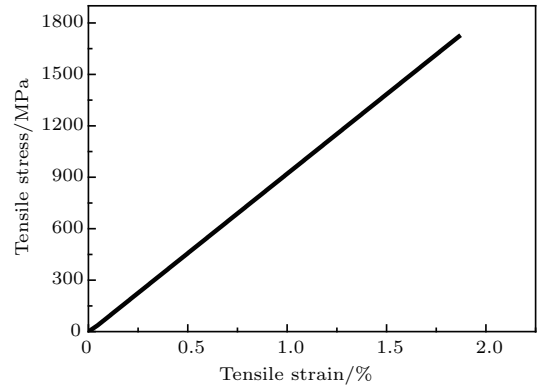


图3 Vitreloy1非晶合金样品在室温下准静态拉伸应力-应变曲线

Fig. 3. The quasi-static tensile stress-strain curve of the Vitreloy1 amorphous alloy at room temperature.

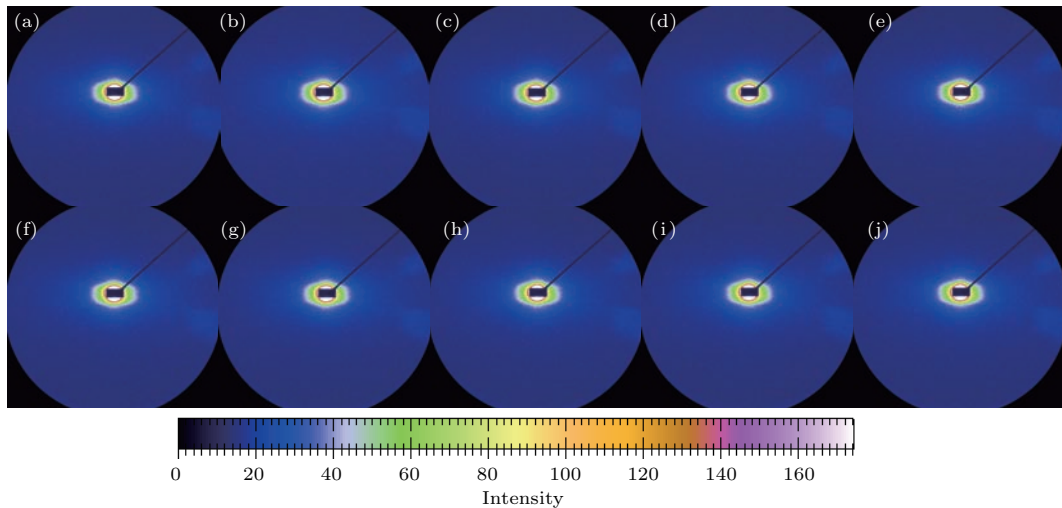


图4 Vitreloy 1非晶合金样品在不同应力水平的小角X射线散射斑图 (a) 0 MPa; (b) 421 MPa; (c) 633 MPa; (d) 835 MPa; (e) 1012 MPa; (f) 1232 MPa; (g) 1317 MPa; (h) 1425 MPa; (i) 1552 MPa; (j) 1672 MPa

Fig. 4. Small angle X-ray scattering patterns of the Vitreloy 1 amorphous alloy at varying stress levels: (a) 0 MPa; (b) 421 MPa; (c) 633 MPa; (d) 835 MPa; (e) 1012 MPa; (f) 1232 MPa; (g) 1317 MPa; (h) 1425 MPa; (i) 1552 MPa; (j) 1672 MPa.

非晶合金表现出典型的小角散射行为, 说明结构中存在纳米尺度的电子密度不均匀散射体. 因此, 非晶合金可以看作散射体与基体组成的两相系统. 下面我们首先应用Porod定律<sup>[40]</sup>分析散射体与基体之间的界面信息. Porod定律指出, 在大 $q$ 或高角范围内, 若两相间存在明锐的界面, 则散射强度 $I(q)$ 与 $q^3$ 乘积趋于某一常数 $K$ (针对于线光源), 可表达为

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \ln[q^3 I(q)] = \ln K. \quad (2)$$

因此, 可以通过做Porod曲线 $\ln[q^3 I(q)]-q^2$ , 然后考察在大 $q$ 范围内曲线的斜率, 获得两相界面信息. 图6(a)中曲线a为根据散射曲线得到的初始样品的Porod曲线. 可以看出, 非晶合金样品的Porod曲线在高角区呈现为斜率为正的直线, 即正偏离. 这表明非晶合金属于非理想两相体系, 散射体和基

体内部各自的电子密度 ( $\rho_1$  和  $\rho_2$ ) 都存在涨落, 且电子密度在两相界面并非突变, 而是存在弥散过渡层, 如图 6 (b) 所示. 非晶合金的这种非理想两相体系图像与非晶结构纳米尺度软-硬区或类液体-类液体区模型很好的符合. 前者来源于电子密度的不均匀涨落, 而后者是由于自由体积在空间的不均匀分布 [47]. 可以认为, 电子密度的不均匀涨落可能来自于自由体积的不均匀空间分布. 因此, 我们的结果进一步清晰了非晶合金的软-硬区结构图像 [26,27]: 软-硬区各相中不存在自由体积的涨落, 且软-硬区不存在明显的界面, 可能形成一种互相包裹缠绕的复杂空间分布.

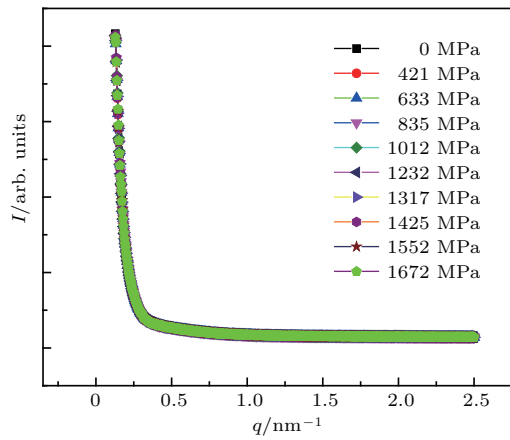


图5 Vitreloy 1 非晶合金样品不同应力水平的小角 X 射线散射曲线

Fig. 5. Small angle X-ray scattering intensity curves of the Vitreloy 1 amorphous alloy at varying stress levels.

非晶合金 Porod 曲线正偏离的原因是: 体系两相之间存在弥散界面或任一相内存在电子密度涨落; 这种额外的电子密度涨落会产生附加散射, 从而导致总散射出现正偏离. 如果这样的话, 是否可以通过对 Porod 曲线进行适当修正, 从而消除这种额外电子密度涨落引起的正偏离? 为了验证这一点, 我们根据 Li [48] 提出的方法首先将原始 Porod 曲线用下式拟合:

$$\ln[q^3 I(q)] = \ln K + bq^2, \quad (3)$$

式中,  $b$  为与额外电子密度涨落相关的一个参数. 然后, 得到修正后的散射曲线

$$I'(q) = \exp(-bq^2)I(q). \quad (4)$$

最后, 根据修正后的散射曲线可做出修正的 Porod 曲线, 如图 6 (a) 中曲线  $b$  所示. 可以看出, Porod 曲线经修正后在大  $q$  区域趋于某一恒值, 正偏离现象

被消除, 满足 Porod 定律. 此时, 非晶合金对应于理想两相散射体系. 这种修正处理反过来证实了非晶合金的确属于非理想两相散射体系.

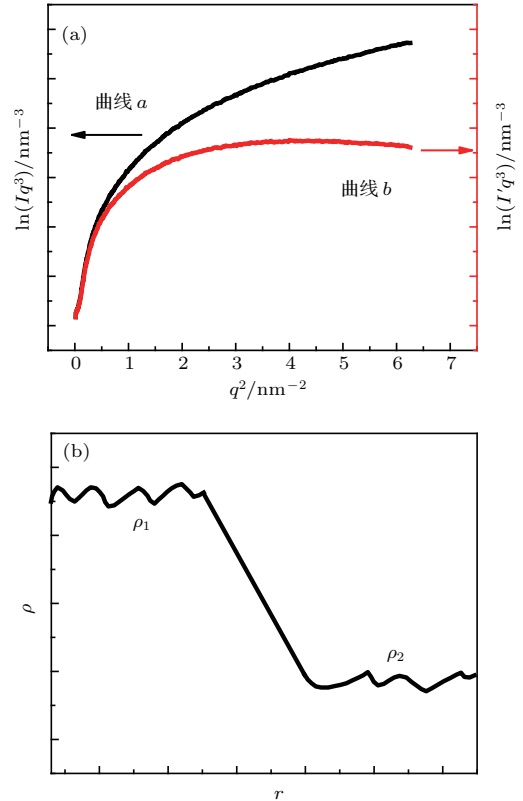


图6 Vitreloy 1 非晶合金样品散射曲线的 Porod 定律分析 (a) Porod 曲线 (曲线  $a$ ) 及修正后的 Porod 曲线 (曲线  $b$ ); (b) 非晶合金非理想两相体系的电子密度示意图

Fig. 6. Porod-law analysis of scattering curve of the Vitreloy 1 amorphous alloy: (a) Porod plots before (curve  $a$ ) and after calibration (curve  $b$ ); (b) a proposed electron density profile of non-ideal two-phase system of the amorphous alloy.

上述分析揭示了非晶合金具有复杂的电子密度不均匀分布, 因此, 下面将采用统计方法对小角 X 射线散射曲线进行分析. Guinier 定律 [41] 可提供对电子密度非均匀区即散射体的形状、特征尺度和分布的统计分析. Guinier 指出, 对于稀疏的单分散体系, 小  $q$  区域的散射强度近似满足下式:

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{1}{3}R_g^2 q^2\right), \quad (5)$$

式中,  $I(0)$  是在  $q = 0$  处的散射强度,  $R_g$  定义为散射体的回转半径, 物理含义类似于惯性半径, 用于度量电子密度不均匀散射体的特征尺寸. 方程 (5) 进一步变换可得

$$\ln I(q) = \ln I(0) - \frac{1}{3}R_g^2 q^2. \quad (6)$$

由(6)式可知, 如果体系服从 Guinier 定律时,  $\ln I(\mathbf{q})-q^2$  在小  $q$  区域呈现直线关系. 通常在  $qR_g \leq 1$  条件下, 回转半径  $R_g$  的值可通过直线的斜率得到. 但是, 这种直线关系强烈依赖于散射体形状. 对于球形单分散散射体,  $\ln I(\mathbf{q})-q^2$  在相当大的  $q$  区域都呈现直线. 散射体偏离球状越远, 呈现直线的  $q$  区域越小. 随着  $q$  的增大,  $\ln I(\mathbf{q})-q^2$  关系将很快变成曲线. 因此, 对于单分散体系,  $\ln I(\mathbf{q})-q^2$  关系还可用于判断散射体形状偏离球形的程度. 此外, 对于复杂的多分散体系,  $\ln I(\mathbf{q})-q^2$  在小  $q$  区域不再是一条直线, 而是一条上凹的曲线.

图 7(a) 给出了 Vitreloy 1 非晶合金的  $\ln I(\mathbf{q})-q^2$  关系. 可以看出, 在小  $q$  区域 ( $0.3 \text{ nm}^{-2} \leq q^2 \leq 1 \text{ nm}^{-2}$ ),  $\ln I(\mathbf{q})-q^2$  关系整体表现为一条上凹的曲线, 几乎不存在直线段(图 7(a)插图). 这意味着非晶合金属于复杂的非球状多分散体系, 并且散射体的回转半径不是一个恒值, 存在一定的分布. 通过考察  $qR_g \leq 1$  条件下  $\ln I(\mathbf{q})-q^2$  曲线切线斜率, 得到了回转半径的尺寸分布, 如图 7(b) 所示. 可以发现, 回转半径分布范围为  $0.4-2.0 \text{ nm}$ , 且将近 95% 的尺寸分布在  $0.8-1.6 \text{ nm}$ . 图 7(c) 给出了在不同应力水平下回转半径分布的加权平均值. 可以看出, 在弹性变形阶段, 样品的回转半径并未出现明显的变化, 仅在  $1 \text{ nm}$  左右上下波动.

根据已有的文献报道, 非晶合金回转半径的数值具有较大的分布范围. 比如, Walter 等 [29] 发现淬火态  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  非晶合金薄带的  $R_g$  约为  $3.2 \text{ nm}$ ; Lamparter 和 Steeb [32] 发现淬火态和退火态的  $\text{FeB}$  非晶合金薄带的  $R_g$  分别约为  $0.48$  和  $0.92 \text{ nm}$ ; Liu 等 [38] 发现  $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{10}$  非晶合金薄带由于存在相分离, 其  $R_g$  约为  $5.93 \text{ nm}$ ; Pan 等 [49] 发现  $\text{Zr}_{69.5}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{7.5}$  块体非晶合金的强韧性可能源于材料内部较大的  $R_g \approx 4.64 \text{ nm}$ . 如果排除分析方法的差异, 上述工作表明, 散射体回转半径可能与材料的韧脆性具有密切的关系. 根据这一思路, 本文揭示的具有一定分布 ( $0.4-2.0 \text{ nm}$ ) 的回转半径, 可能与材料内部软硬区的尺度分布相关. 事实上, 最近 Zhang 等 [50] 也发现 Vitreloy 1 块体非晶合金的回转半径分布在  $1.28-2.58 \text{ nm}$  范围内, 对应于结构的纳米尺度非均匀性. 非晶合金散射体回转半径与剪切转变事件的特征尺度非常接近, 表明两者具有很强的关联性. 基于剪切转变的协同剪切

模型 [17], Pan 等 [22] 通过纳米压痕实验测得非晶合金剪切转变事件的特征尺度大致处于  $1.3-1.9 \text{ nm}$  之间. 他们发现韧性非晶合金体系的剪切转变事件尺寸要大于脆性体系的. Murali 等 [51] 通过分子动力学模拟发现, 对应于韧脆程度不同的三种非晶体系:  $\text{FeP}$ ,  $\text{MgAl}$  和  $\text{CuZr}$ , 其对应的剪切转变事件

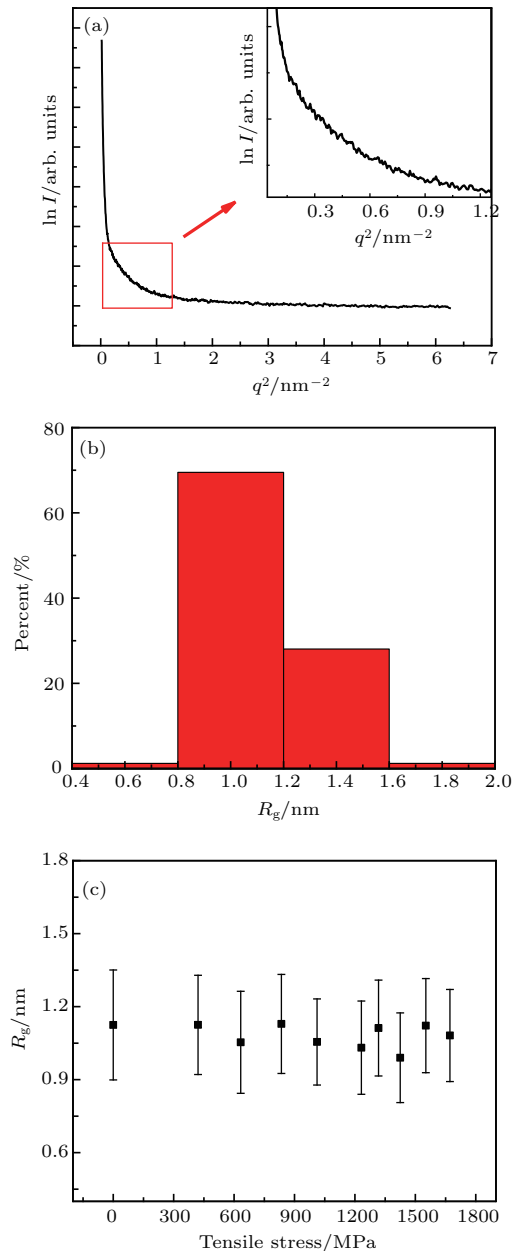


图 7 Vitreloy 1 非晶合金样品散射曲线的 Guinier 定律分析 (a) Guinier 曲线; (b) 初始零应力水平条件下回转半径  $R_g$  的尺寸分布图; (c) 回转半径  $R_g$  的加权平均值随应力的演化

Fig. 7. Guinier-law analysis of scattering curve of the Vitreloy 1 amorphous alloy: (a) The Guinier curve; (b) the distribution of the gyration radius  $R_g$  at initial zero stress level; (c) the averaged gyration radius  $R_g$  at varying stress levels.

尺寸分别为0.85, 1.11和1.5 nm. Jiang等<sup>[52]</sup>基于实验和理论分析,揭示了剪切转变事件尺寸与非晶合金韧脆转变的定量关系.因此,可以合理推测,回转半径较大的散射体可认为是自由体积浓度较高的软区或类液体区,是在应力驱动下发生剪切转变的潜在区域;而回转半径较小的散射体则对应于自由体积浓度较低的硬区或类固体区.此外,非球状散射体与扁圆盘状剪切转变激活区域<sup>[15,52]</sup>这一图像符合.

最后,基于Debye定律<sup>[43,44]</sup>分析纳米尺度电子密度不均匀区(即散射体)的空间相关性.为了表征体系中相距为 $r$ 的两散射体电子密度涨落之间的关联,Debye<sup>[43]</sup>定义了一个相关函数 $\gamma(r)$ :

$$\langle \eta_i \eta_j \rangle = \gamma(r) \bar{\eta}^2, \quad (7)$$

式中,  $\eta_i$  和  $\eta_j$  分别表示散射点  $i$  和  $j$  的电子密度涨落,  $\bar{\eta}$  是体系电子密度的平均值. 根据散射的统计理论<sup>[43]</sup>,

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2 I_e V \langle \eta^2 \rangle} \int_0^\infty I(\mathbf{q}) \mathbf{q}^2 \frac{\sin(qr)}{qr} d\mathbf{q}, \quad (8)$$

式中,  $\langle \eta^2 \rangle$  为均方电子密度涨落. 由(8)式可知, 当  $r = 0$ , 散射波之间相位差为0, 此时相关性最强,  $\gamma(0) = 1$ ; 随着  $r$  增大, 相位差增大导致相关性变弱,  $\gamma(r > 0) < 1$ . 当  $r$  增大到某一临界值  $r_m$ , 相关性消失, 即  $\gamma(r_m) = 0$ . 方程(8)的应用虽然在数学上可行, 但由于受到实验散射角范围的限制, 实际操作十分困难<sup>[53]</sup>.

对于理想两相体系, 相关函数可近似为如下指数形式<sup>[43]</sup>:

$$\gamma(r) = e^{-r/L}, \quad (9)$$

式中,  $L$  定义为相关长度. 根据Debye散射理论, 对于线光源,

$$I^{-2/3}(\mathbf{q}) = c + k\mathbf{q}^2, \quad (10)$$

式中,  $c = (\Phi L)^{-2/3}$ ,  $k = (\Phi L)^{-2/3} L^2$ ,  $\Phi$  为常数. 因此,  $I^{-2/3}(\mathbf{q})-\mathbf{q}^2$  关系应是一条直线, 而相关长度  $L$  可由直线斜率和截距确定, 具体表达为

$$L = \left( \frac{k}{c} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

图8(a)为根据散射曲线得到的初始样品的Debye关系  $I^{-2/3}(\mathbf{q})-\mathbf{q}^2$ . 不难发现, 此Debye关系不是一条直线, 在测量范围内呈现明显的曲线行为. 这反

过来进一步证实了非晶合金不属于理想两相体系. 通过计算此Debye曲线在各  $\mathbf{q}$  处的切线斜率及其对应的截距, 可得到相关长度  $L$  的分布, 如图8(b)所示. 可以看出, 体系中各散射体之间在1 nm尺度之内具有强相关性, 而大于这一尺度, 相关性急剧减弱. 此电子密度涨落相关性的Debye分析结果,

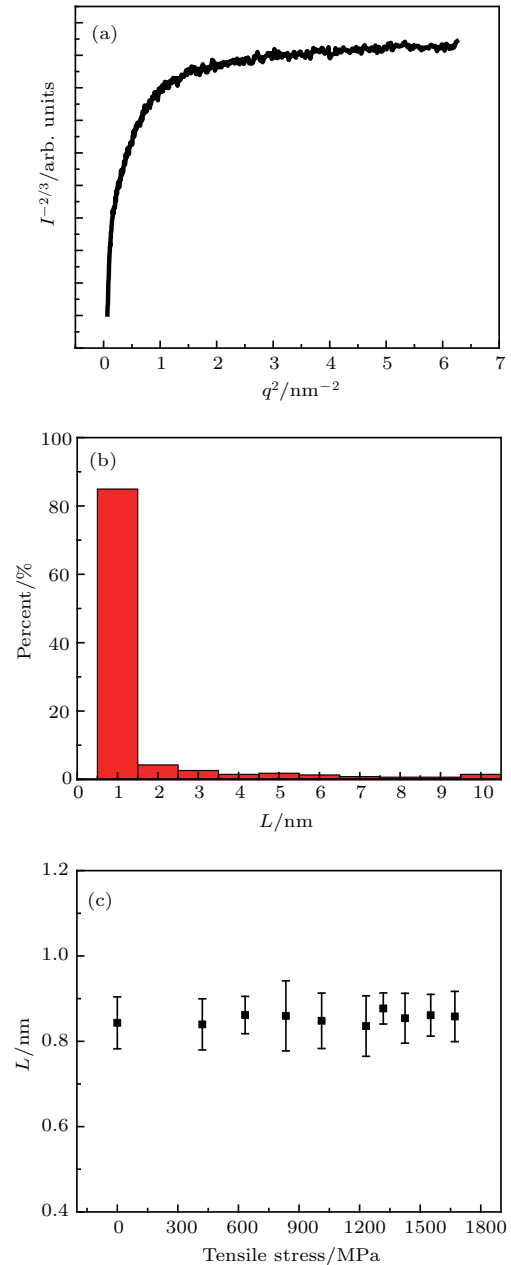


图8 Vitreloy 1 非晶合金样品散射曲线的 Debye 定律分析 (a) Debye 关系曲线; (b) 初始零应力水平条件下相关长度  $L$  的分布; (c) 相关长度  $L$  的加权平均值随应力的演化

Fig. 8. Debye-law analysis of scattering curve of the Vitreloy 1 amorphous alloy: (a) The Debye curve; (b) the distribution of the correlation length  $L$  at initial zero stress level; (c) the averaged correlation length  $L$  at varying stress levels.



符合非晶合金原子排列短程有序、长程无序的拓扑特点. 图 8(c) 给出了不同应力水平下加权平均的相关长度  $L$ . 很显然, 在弹性变形阶段, 这种短程 (小于 1 nm) 相关性未发生显著改变.

## 4 结 论

通过同步辐射小角 X 射线散射原位拉伸实验, 研究了一种典型锆基非晶合金 (Vitreyloy 1) 在弹性变形阶段的纳米尺度结构非均匀图像. 基于 Vitreyloy 1 非晶合金散射曲线的 Porod, Guinier 和 Debye 统计分析, 得到以下四个主要结论:

1) 非晶合金属于非理想两相散射体系, 对应于空间分布复杂的软-硬或类液体-类固体两相结构, 软硬两相之间互相包裹, 没有严格的界限, 且任一相内都存在结构涨落;

2) 非晶合金散射体的回转半径主要分布在 0.8—1.6 nm 之间, 表明非晶合金结构具有纳米尺度的软-硬不均匀性, 回转半径较大的散射体对应于发生剪切转变的潜在软区, 而回转半径较小的散射体则对应于自由体积浓度较低的硬区;

3) 非晶合金中纳米尺度散射体之间仅在约 1 nm 尺度之内具有强相关性, 符合非晶短程有序、长程无序的结构特征;

4) 上述揭示的非晶合金纳米尺度结构非均匀图像在弹性变形阶段未出现显著的变化.

本文研究结果将有助于进一步加深人们对非晶合金纳米尺度非均匀结构的理解, 并为探究非晶塑性的结构起源提供重要线索.

感谢中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室李志宏副研究员在数据计算与理论分析中的帮助和有益讨论.

## 参考文献

- [1] Orowan E 1934 *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei* **89** 605
- [2] Polanyi M 1934 *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei* **89** 660
- [3] Taylor G I 1934 *Proc. Roy. Soc. London. Series A: Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **145** 362
- [4] Fang T H, Li W L, Tao N R, Lu K 2011 *Science* **331** 1587

- [5] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, Chang E H, George E P, Ritchie R O 2014 *Science* **345** 1153
- [6] Wu X L, Yang M X, Yuan F P, Wu G, Wei Y J, Huang X X, Zhu Y T 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 14501
- [7] Jiang M Q, Dai L H 2009 *J. Mech. Phys. Solids* **57** 1267
- [8] Jiang M Q, Jiang S Y, Dai L H 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 190
- [9] Wang Y J, Jiang M Q, Tian Z L, Dai L H 2016 *Scripta Mater.* **112** 37
- [10] Greer A L 1995 *Science* **267** 1947
- [11] Johnson W L 1999 *MRS Bull.* **24** 42
- [12] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407
- [13] Spaepen F 1982 *Interim Technical Report Harvard Univ., Cambridge, MA. Div. of Applied Sciences*
- [14] Argon A S 1979 *Acta Metall.* **27** 47
- [15] Falk M L, Langer J S 1998 *Phys. Rev. E* **57** 7192
- [16] Jiang M Q, Wilde G, Dai L H 2015 *Mech. Mater.* **81** 72
- [17] Johnson W L, Samwer K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 195501
- [18] Wang Z, Wen P, Huo L S, Bai H Y, Wang W H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 121906
- [19] Eshelby John D 1957 *Proc. Roy. Soc. London A: Math. Phys. Engineer. Sci.* p376
- [20] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
- [21] Zink M, Samwer K, Johnson W L, Mayr S G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 172203
- [22] Pan D, Inoue A, Sakurai T, Chen M W 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 14769
- [23] Yu H B, Shen X, Wang Z, Gu L, Wang W H, Bai H Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 015504
- [24] Lu Z, Jiao W, Wang W H, Bai H Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 045501
- [25] Srolovitz D, Maeda K, Vitek V, Egami T 1981 *Philos. Mag. A* **44** 847
- [26] Ichitsubo T, Matsubara E, Yamamoto T, Chen H S, Nishiyama N, Saida J, Anazawa K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 245501
- [27] Liu Y H, Wang D, Nakajima K, Zhang W, Hirata A, Nishi T, Inoue A, Chen M W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 125504
- [28] Yang Y, Zeng J F, Volland A, Blandin J J, Gravier S, Liu C T 2012 *Acta Mater.* **60** 5260
- [29] Walter J L, Legrand D G, Luborsky F E 1977 *Mater. Sci. Eng.* **29** 161
- [30] Osamura K, Shibue K, Suzuki R, Murakami Y, Takayama S 1981 *J. Mater. Sci.* **16** 957
- [31] Lamparter P, Kroeger D M, Spooner S 1987 *Scripta Metall.* **21** 715
- [32] Lamparter P, Steeb S 1988 *J. Non-Cryst. Solids* **106** 137
- [33] Stoica M, Das J, Bednarcik J, Franz H, Mattern N, Wang W H, Eckert J 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 013522
- [34] Lan S, Wu Z D, Wang X L 2017 *Chin. Phys. B* **26** 17104
- [35] Poulsen H F, Wert J A, Neuefeind J, Honkimäki V, Daymond M 2005 *Nat. Mater.* **4** 33
- [36] Wang X D, Bednarcik J, Franz H, Lou H B, He Z H, Cao Q P, Jiang J Z 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 011911

- [37] Wang X L, Almer J, Liu C T, Wang Y D, Zhao J K, Stoica A D, Haeffner D R, Wang W H 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 265501
- [38] Liu X J, Hui X D, Chen G L, Sun M H 2008 *Intermetallics* **16** 10
- [39] Jiang M Q, Naderi M, Wang Y J, Peterlechner M, Liu X F, Zeng F, Jiang F, Dai L H, Wilde G 2015 *AIP. ADV* **5** 127133
- [40] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
- [41] Guimer A, Fournet G 1955 (New York: John Wiley & Sons)
- [42] Porod G 1951 *Colloid Polymer Sci.* **124** 83
- [43] Debye P, Bueche A M 1949 *J. Appl. Phys.* **20** 518
- [44] Debye P, Anderson H R, Brumberger H 1957 *J. Appl. Phys.* **28** 679
- [45] Li Z H, Wu Z H, Mo G, Xing X Q, Liu P 2014 *Instrum. Sci. Technol.* **42** 128
- [46] Wang X L, Almer J, Liu C T, Wang Y D, Zhao J K, Stoica A D, Haeffner D R, Wang W H 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 265501
- [47] Egami T 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 637
- [48] Li Z H 2013 *Chin. Phys. C* **37** 110
- [49] Pan J, Chan K C, Chen Q, Liu L 2012 *Intermetallics* **24** 79
- [50] Zhang M, Dai L H, Liu Y, Liu L 2015 *Scripta Mater.* **107** 111
- [51] Murali P, Zhang Y W, Gao H J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 4067
- [52] Jiang F, Jiang M Q, Wang H F, Zhao Y L, He L, Sun J 2011 *Acta Mater.* **59** 2057
- [53] Li Z H 2002 *Ph. D. Dissertation* (Taiyuan: Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science) (in Chinese) [李志宏 2002 博士学位论文 (太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所)]

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

## Characterization of nanoscale structural heterogeneity in an amorphous alloy by synchrotron small angle X-ray scattering\*

Sun Xing<sup>1)2)</sup> Mo Guang<sup>3)</sup> Zhao Lin-Zhi<sup>4)</sup> Dai Lan-Hong<sup>1)2)</sup>  
Wu Zhong-Hua<sup>3)</sup> Jiang Min-Qiang<sup>1)2)†</sup>

1) (State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

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

4) (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

( Received 1 June 2017; revised manuscript received 26 July 2017 )

### Abstract

Amorphous alloys are the glassy solids that are formed through the glass transition of high-temperature melts. They therefore inherit the long-ranger disorders of melts and many quenched-in defects such as free volume. This inevitably leads to structural heterogeneity on a nanoscale that is believed to be as fertile sites for initiating relaxation and flow. However, due to limitations of spatiotemporal measurements, experimental characterization of the nanoscale structural heterogeneity in amorphous alloys has faced a great challenges. In this paper, an in-situ tensile testing setup with

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11522221, 11372315, 11472287), the Key Research Program of Frontiers Sciences, Chinese Academy of Sciences (Grant No. QYZDJSSW-JSC011), and the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB22040303).

† Corresponding author. E-mail: [mqjiang@imech.ac.cn](mailto:mqjiang@imech.ac.cn)

synchrotron small angle X-ray scattering is designed for a Zr-based (Vitreyloy 1) amorphous alloy. By the small angle X-ray scattering, the structural heterogeneity of the Vitreyloy 1 amorphous alloy can be described by the fluctuation of electron density. The small angle scattering images are recorded with the charge coupled device (CCD) detector, and then are azimuthally integrated into the one-dimensional scattering intensity curves using the FIT2D software. We apply the Porod law, Guinier law and Debye law to the obtained scattering intensity curves, and attempt to obtain the information about structural heterogeneity in the Vitreyloy 1 amorphous alloy at different stress levels.

The results indicate that the scattering intensity curve of the Vitreyloy 1 amorphous alloy exhibits the positive deviation of Porod law. This observation proves that the amorphous alloy belongs to the non-ideal two-phase system, corresponding to the complicated spatial distribution between soft/liquid-like and hard/solid-like phases. According to the Porod's law, it is revealed that the diffuse interface exists between the two phases, associated with the density fluctuations in either of phases. Furthermore, we demonstrate that different scatterers coexist in the amorphous alloy and their characteristic sizes measured by the radius of gyration are mainly distributed between 0.8 nm and 1.6 nm. It deserves to note that the range of radii of gyration of scatterers are close to the equivalent sizes (1.3–1.9 nm) of shear transformation zones (STZs) for plastic flow in amorphous alloys. In addition, the shape of scatterer is far from a sphere, reminiscent of STZ activation regions of flat discs. It is therefore concluded that the scatterers with larger gyration radius correspond to the soft regions for the potential STZs, while those with smaller gyration radius correspond to the hard regions with lower free volume concentration. Finally, based on the correlation function defined by Debye, we analyze the correlation of electron density fluctuation between two arbitrary scatterers. The result indicates that the nanoscale scatterers in the amorphous alloy are strongly correlated only within a range of about 1 nm, which is consistent with the short-range ordered and long-range disordered structural features of the amorphous alloy. The image of the nanoscale heterogeneous structures characterized by the small angle X-ray scattering is almost not changed in the elastic deformation stage of the amorphous alloy. The present findings increase our understanding of the nanoscale structural heterogeneity in amorphous alloys, which is an important step to describe glass flow and relaxation.

**Keywords:** amorphous alloys, nanoscale structural heterogeneity, small angle X-ray scattering, deformation

**PACS:** 61.43.Dq, 79.60.Jv, 61.05.cf, 81.40.Lm

**DOI:** [10.7498/aps.66.176109](https://doi.org/10.7498/aps.66.176109)