第32卷 第7期 物 理 学 报 Vol. 32, No. 7
1983年7月 ACTA PHYSICA SINICA Jul., 1983

非晶 Ni-P 合金晶化过程中生成的六角亚稳相(II)

孪晶生长关系

郭可信 吴玉琨 梁金忠 常 昕
(中国科学院金属研究所)

1982年8月9日收到

提 要

非晶 Ni-P 合金晶化过程中生成的六角亚稳相晶体有四种不同取向，用选区电子衍射证明它们之间存在孪晶生长关系. 四种晶体共有一个面心立方亚点阵，孪晶关系可用绕此立方亚点阵的〈100〉轴旋转 90° 得出.

一、引 言

非晶合金晶化时除了形成类球状晶体外[1,2]，还形成树枝状形态的晶体. 一些作者曾试图用温度梯度[3]，浓度梯度[4]以及元素浓度不均匀分布[5]解释树枝状晶体的形成. 在 Ni-P 非晶合金的晶化过程中生成的类似树枝状晶体的晶轴之间大多呈 60° 左右的夹角(图 1). 这很难用上述理由予以解释.

我们曾报道过，利用电子显微镜双倾台拍摄不同倒易面，确定了 Ni-P 非晶合金于 270℃ 晶化时形成六角亚稳相，其点阵常数 $a = 6.73$ Å，$c = 9.42$ Å，而且 (001) 面沿枝状晶体的长轴择优生长[6]. 本文进一步指出，与正常凝固过程中形成的枝晶是单晶体不同，非晶 Ni-P 合金晶化后生成的类似树枝状晶体的各分枝晶体取向并不相同，而且存在孪晶关系，这种孪晶关系加上晶体沿 (001) 面择优生长可以圆满地解释枝状晶体间呈约 60° 夹角的特殊形态.

二、实 验 结 果

采用如下成分的电镀液：$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 为 373g/l，$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 为 45g/l，H_3PO_3 为 47g/l，H_3BO_3 为 30g/l，电流密度约为 5A/dm² 的条件下，可获得含磷约 25at% 的非晶 Ni-P 样品，在 15% 高氯酸酒精溶液中于 −40℃ 用双喷法可制备出供电子显微镜观察用的样品. 样品在 JEM-150 型电子显微镜加热台上晶化，升温至 270℃ 开始晶化.

薄样品能谱分析(用 Cliff-Lorimer 及 Goldstein 的定比例因子法并经吸收修正)给出

样品晶化区与非晶化区的成分均接近 Ni_3P[1].

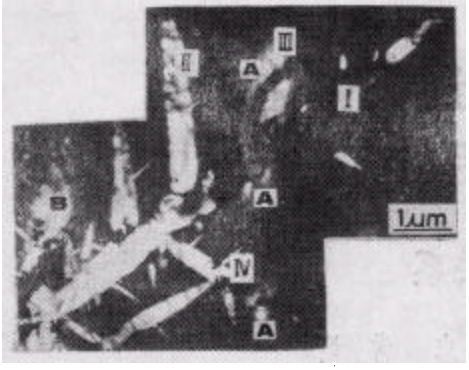


图 1 六角亚稳相的四种生长形态
I, II, IV 为枝状晶体; III 为片状晶体; III 可由 I, II, IV 长出 (A); I, IV 也可由 III 长出 (B)

六角亚稳相的轴比 $c/a=1.40$ 与 $\sqrt{2}$ 接近[6]. 根据本文对不同取向晶体的相重电子衍射斑点的分析，上述轴比应取 $\sqrt{2}$。如下所述，这实际上是一个立方点阵的〈111〉与 1/2〈112〉二点阵矢量长度的比值.

图 1 给出 Ni-P 晶化相的类似枝晶的生长形貌. 在一个主晶体的两旁生长出两个旁枝晶体，旁枝晶体上亦如主晶那样继续向两边长出更小的晶体，它们之间的夹角约为 60°，使得众多枝状晶体总共只有三个生长方向. 选区电子衍射表明，彼此平行的晶体具有相同的电子衍射图，与它们所处的位置无关，因此对那些彼此平行的枝状晶体无须加以区别，在图 1 中用 I, II, IV 标明. 除了上述三种取向的针状晶体外，还可看到一种无明显特征形态的片状晶体，在图 1 中用 III 标明. 在图 1 中 III(A) 可依附 I、IV 而生，I、IV 也可由 III(B) 中长出. 由此可见，这种六角亚稳相的四种取向是互相关联的.

图 2 是当晶体 I 处于 [010] 取向时，图 1 中四种晶体的衍射图，其中标明指数的斑点是四种晶体共有的衍射斑点，只不过指数不同而已. 这种相重的斑点较强，相当于晶体倒易点阵中的超点阵，也就是在晶体点阵中存在一个亚点阵. 图 2(e) 给出了晶体 I 与晶体 II 交界处的合成电子衍射图，可明显地看出相重斑点的规律. 显然，只有当 $c/a=\sqrt{2}$ 时才会有这种相重斑点，相重的斑点构成矩形网格，长边与短边的比值为 $\sqrt{8/3}$，相当于一个面心立方点阵的〈112〉电子衍射图的 $\bar{2}20$ 及 111 衍射斑点.

图 3 是从图 2 中晶体 I 的 [010] 取向出发绕 [100]* 轴转动约 20° 至 [04$\bar{1}$] 取向时各晶体的电子衍射图. 晶体 III 的电子衍射图显示六角网格分布的斑点，而晶体 I、II、IV 的电子衍射图与其部分相重，但彼此相对电子束方向旋转了 120°. 四个晶体共有的强衍射斑组成六角形网格，相当于面心立方点阵的〈111〉电子衍射图，而晶体 I、II、IV 的电子衍射图就相当于绕立方点阵的〈111〉轴三次旋转关系.

图 4 是当晶体 I 及其它三个晶体都处于[021]取向时各晶体的衍射图. 晶体 II 的衍射图相对于晶体 I 旋转了 90°；晶体 III 的电子衍射图相对于晶体 II 又旋转了 90°，相对于晶体 I 旋转了 180°，因此晶体 III 与晶体 I 的衍射完全相重，只不过是指数全反号而已. 同理，晶体 IV 与晶体 II 的衍射图完全相重，指数相反. 四个晶体的衍射图相当于绕电子束方向呈四次旋转对称关系. 图 4 中相重的衍射斑点组成正方形网格，相当于面心立方点阵的〈001〉电子衍射图.

此外，我们将处于[010]取向的晶体 I 绕[001]*轴旋转约30°至[210]取向时(跟[1$\bar{1}$0]

1) 内部资料.

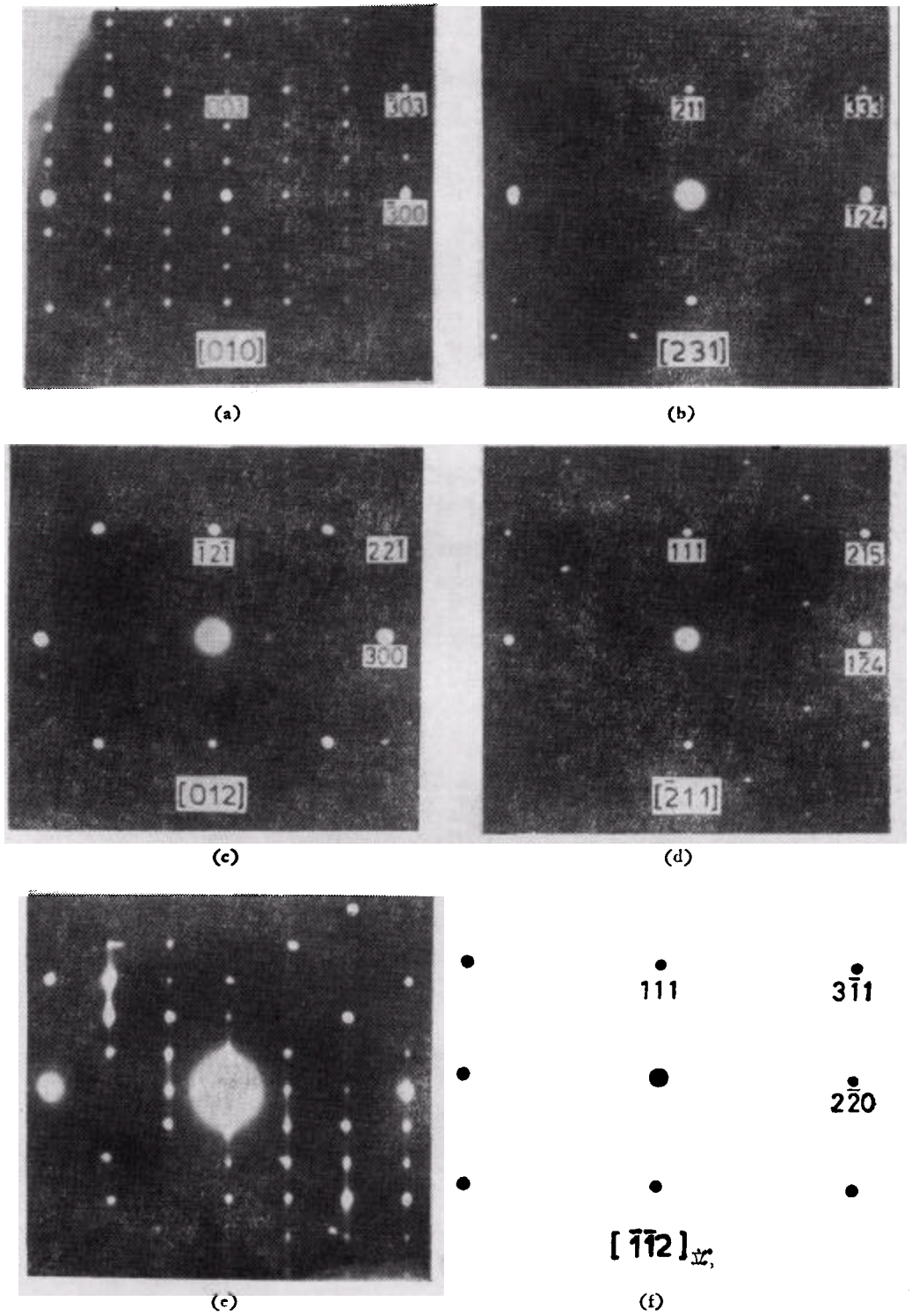
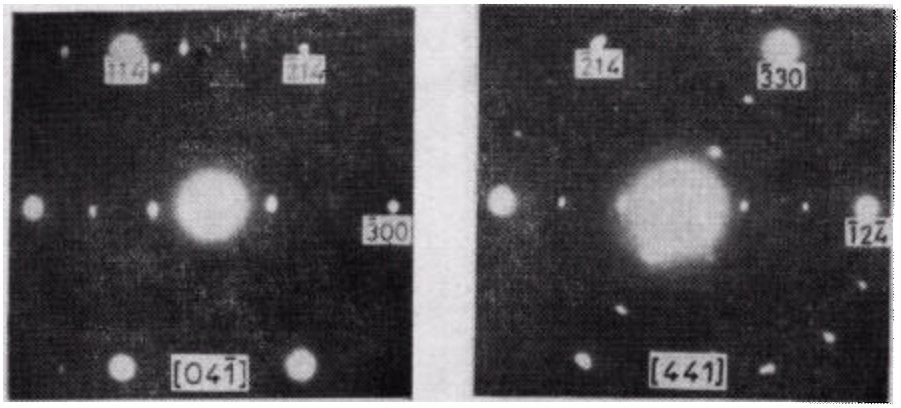
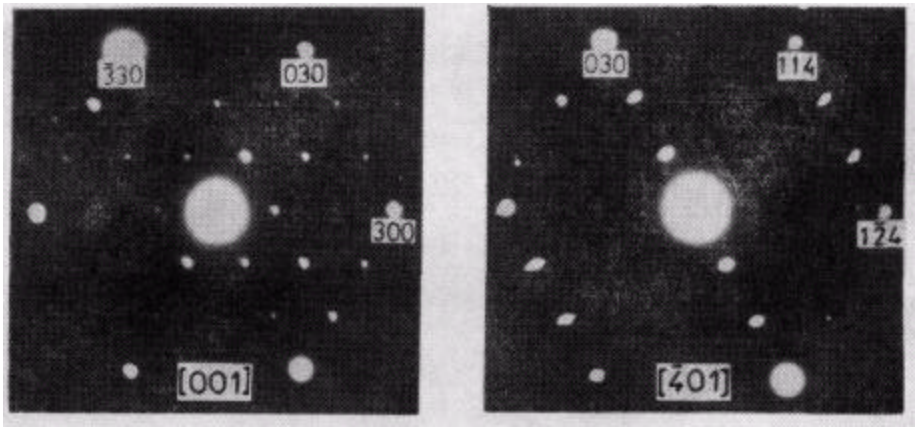


图 2　图 1 中四种晶体的电子衍射图

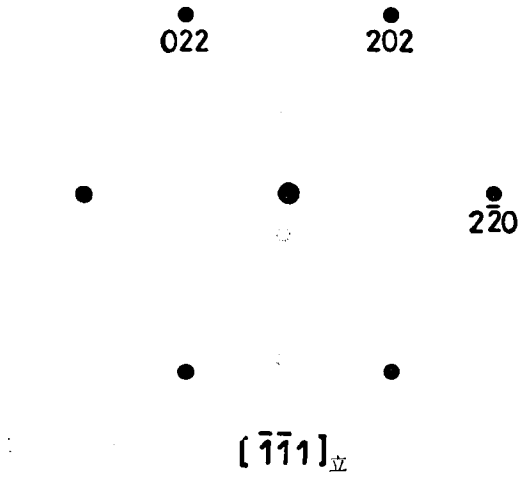
(a) 至 (d) 对应晶体 I 至 IV; (e) 为晶体 I 与 II 的合成衍射图; (f) 为四个晶体共有的衍射斑点图



(a) (b)

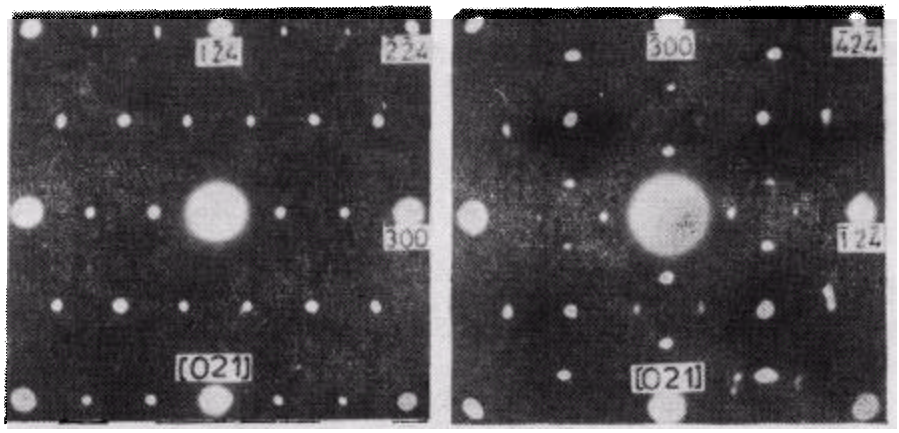


(c) (d)

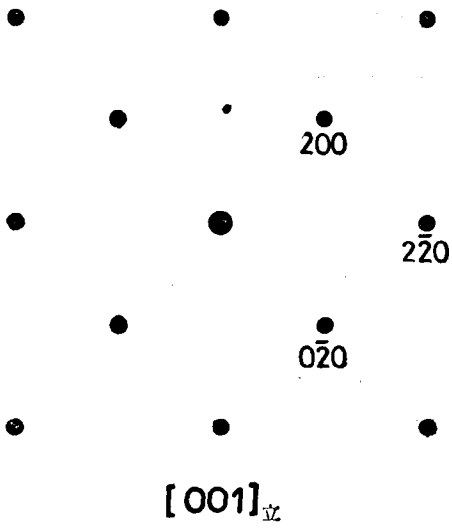


(e)

图 3 绕图 2 中晶体 I 的[100]* 旋转约 20° 得出的四种晶体的电子衍射图
(a) 至 (d) 对应晶体 I 至 IV; (e) 为四个晶体共有的衍射斑点图



(a)　　(b)



$[001]_{立}$

(c)

图 4　四种晶体的 [021] 电子衍射图

(a) 对应晶体 I 和 III; (b) 对应晶体 II 和 IV; (c) 为四个晶体共有的衍射斑点图

取向等效)，在各晶体的电子衍射图中也观察到相重斑点，它们构成的网格相当于面心立方点阵的〈110〉衍射图.

三、孪晶取向关系

根据图 2 至图 4 中四个晶体的共有的衍射斑点所形成的网格，不难看出它们共有一个面心立方亚点阵，单胞参量 $a_{立} = 5.44$ Å. 上述四个立方亚点阵的倒易面分别为{112}*，{111}*，{001}* 和 {110}*.

从图 3 明显看出晶体 III 的六角点阵基面与立方亚点阵的一个{111}面平行. 根据图 4，四个晶体又以立方亚点阵的 [001] 为四次轴而相互关联，因此四个晶体的六角基面与

立方亚点阵的四个{111}面相互平行. 从图3及类似图2的电子衍射图不难确定六角点阵倒易基矢集 $\boldsymbol{A}^*$ 与立方点阵倒易基矢集 $\boldsymbol{a}^*$ 间的变换关系为

$$\boldsymbol{A}^* = \tilde{\boldsymbol{S}}^{-1}\boldsymbol{a}^*,$$

而

$$\tilde{\boldsymbol{S}}^{-1} = \frac{1}{3}\begin{pmatrix} \bar{2} & 2 & 0 \\ \bar{2} & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

正点阵基矢间的变换关系为

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{S}\,\boldsymbol{a},$$

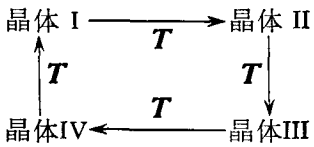
其中

$$\boldsymbol{S} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \bar{1} & 2 & \bar{1} \\ \bar{1} & \bar{1} & 2 \\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix}.$$

如以立方亚点阵的[001]即六角亚稳相的[021]为四次轴旋转晶体I而得到晶体II、III、IV，则四个晶体之间的转换矩阵 $\boldsymbol{T}$ 满足

$$\boldsymbol{A}_{i+1} = \boldsymbol{T}\boldsymbol{A}_i,$$

或者



在六角坐标系中，$\boldsymbol{T}$ 的两种常用形式为

$$\boldsymbol{T} = \frac{1}{3}\begin{pmatrix} 1 & 1 & \bar{2} \\ \bar{2} & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \tilde{\boldsymbol{T}}^{-1} = \frac{1}{3}\begin{pmatrix} \bar{1} & 2 & \bar{4} \\ \bar{3} & 3 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

相应的点阵矢量(晶带轴)及倒易点阵矢量(衍射斑点指数)的转换关系分别为

$$\boldsymbol{U}_{i+1} = \tilde{\boldsymbol{T}}^{-1}\boldsymbol{U}_i,$$

$$\boldsymbol{H}_{i+1} = \boldsymbol{T}\boldsymbol{H}_i.$$

当将晶体I的衍射图标定以后，可根据上式分别标定其余晶体的衍射斑点的指数，如图2至图4中的指数.

立方亚点阵的[001]轴相当于六角亚稳相的[021]，后者在 $\tilde{\boldsymbol{T}}^{-1}$ 的作用下指数不变. 四个晶体的孪晶取向关系可用绕六角点阵的[021]轴旋转90°得出，而这实际上就是立方点阵的[001]轴的四次旋转关系. 晶体I, II, III, IV四个六角亚稳相的(001)基面分别与立方亚点阵的(111), $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}1)$ 平行.

四、讨 论

1. 孪晶关系

上述孪晶取向关系可按 Amelinckx 等[7]的相畴的群论方法进行分析.

面心立方点阵的点群 $G = \frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$，它可按子群 $H = 3\frac{2}{m}$ 展开

$$G = H + C_4^1H + C_4^2H + C_4^3H.$$

每个六角亚稳相形成一个畴体，它们靠面心立方点阵的四次旋转操作 C_4 相关联，与上述实验现象一致．在这种情况下，六角亚稳相的最高对称性为 $H = 3\frac{2}{m}$，它的 A_3 轴应为三次轴，六角亚稳相应为三角晶体．当然，这还需要实验来验证．

尽管面心立方晶体不存在，但它却是六角亚稳相的核心组成部份，在它的四个 {111} 上分别长出四个有孪晶取向关系的六角晶体，后者的六角基面即立方亚点阵的一个 {111}．由此可以理解为什么有四种取向的孪晶和为什么在晶化过程中非常容易产生孪晶．

2. 晶体形貌特征

当晶体处于图 2 的取向时(图 1 为其形貌象)，绕晶体 I 的 [001]* 轴在 ±20° 角的范围内倾转晶体，可明显看出晶体 I 的长度对称地缩短，偏离量与倾转角对应，这表明晶体 I 的长轴与 [100]* 即 [210] 方向平行．这相当于在立方亚点阵中，晶体 I 是沿 $(111)_{立}$ 面上的 $[\bar{1}10]_{立}$ 方向择优生长．

如假定晶体 II 沿立方亚点阵的 $(\bar{1}11)_{立}$ 面上的 $[\bar{1}0\bar{1}]_{立}$ 方向生长，晶体 IV 沿 $(1\bar{1}1)_{立}$ 面上的 $[011]_{立}$ 方向生长，如图 5 所示，可圆满地解释树枝状晶体的形貌特征．

晶体 I 的六角基面与样品膜面垂直，当它长大到一定程度，受膜厚 (<2000 Å) 限制只能沿与膜面平行的立方点阵的 $[\bar{1}10]_{立}$ 方向生长而形成针状晶体．晶体 II 与 IV 的六角基面与膜面夹角约为 62°，亦受膜厚限制，只能分别沿与膜面夹角为 17° 的 $[\bar{1}0\bar{1}]_{立}$ 方向与 $[011]_{立}$ 方向长大成针状晶体．晶体 II 的 $[\bar{1}0\bar{1}]_{立}$ 及晶体 IV 的 $[011]_{立}$ 分别与晶体 I 的 $[\bar{1}10]_{立}$ 夹角为 60°，这个夹角在膜面上的投影约为 59°，跟观察到的形貌象一致．

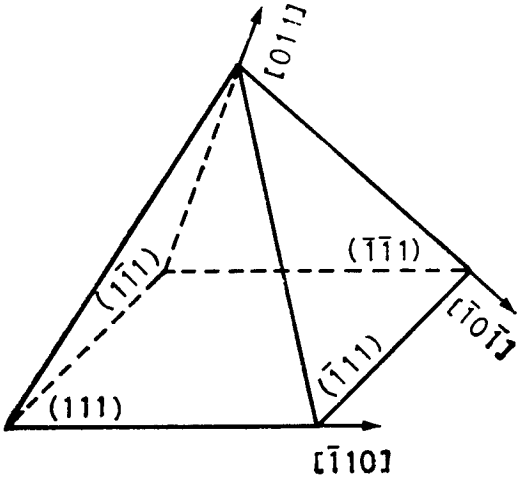


图 5　晶体 I，II 与 IV 分别沿立方亚点阵 (111)，($\bar{1}$11) 与 (1$\bar{1}$1) 面上的三个方向生长示意图

晶体 III 的基面与样品膜面约呈 20° 夹角，允许基面沿不止一个方向生长，因此晶体 III 常呈现片状或椭圆状，后者的长轴属于上述三个方向之一，如图 1 中的晶体 III，其长轴与晶体 II 的生长方向 [110] 平行。

本工作得到辽宁省新技术研究所电镜组的大力支持，作者谨此致谢.

参 考 文 献

[1] K. Shimomura, P. H. Shingu and R. Ozaki, *J. Mater. Sci.*. **15**(1980), 1175.
[2] Y. K. Wu, J. Z. Liang and K. H. Kuo. *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **64**(1981), 113.
[3] R. H. Willens, *J. Appl. Phys.*, **33**(1962), 3269.
[4] B. G. Bagley and D. Turnbnll, *Acta Met.*, **18**(1970), 857.
[5] E. Vafaei-Makhsoos. *J. Meter. Sci.*, **16**(1981), 2103.
[6] 郭可信、梁金忠、孟宪英、吴玉琨，物理学报，**31**(1982)，988.
[7] G. Van Tendeloo and S. Amelinckx, *Acta Cryst. A*, **30**(1974), 431.

THE HEXAGONAL METASTABLE PHASE FORMED IN AN AMORPHOUS Ni-P ALLOY DURING CRYSTALLIZATION (II)

TWIN GROWTH RELATIONSHIP

Guo Ke-xin (K. H. Kuo) Wu Yu-kun Liang Jin-zhong Chang Xin
(*Institute of Metal Research, Academia Sinica*)

Abstract

The hexagonal metastable phase formed in an amophous Ni-P alloy during crystallization exhibits four different orientations. It is shown by SAD that they are four-fold rotation twins around [021]. These four crystals have a common *fcc* sublattice and their twin relationship may be described by a rotation of 90° about one of the ⟨100⟩ axes of the sublattice.