

## 非晶 Ni-P 合金的晶化相

赖宗和 吴玉琨 郭可信

(中国科学院金属研究所)

1983年10月4日收到

### 提 要

利用电镜双倾台倾转  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  晶体以及对 Vafaci-Makhsoos 发表的数据的分析,证实了由他所提出的三个新的  $\text{Ni}_3\text{P}$  相并不存在。从而澄清了非晶 Ni-P 合金在加热过程中总共有七个晶化相析出:  $a = 5.48 \text{ \AA}$  的面心立方亚稳相  $\alpha$ , 由此相转变生成的六角多型体  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  亚稳相,体心四方  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  相,体心四方  $\text{Ni}_3\text{P}$  相及 Ni 固溶体。

### 一、引 言

当磷含量在 12—26at% 范围时,用气相沉积,电沉积,化学沉积等方法均可获得 Ni-P 非晶合金。在加热过程中,非晶合金于  $200^\circ\text{C}$  以上开始析出各种亚稳相及稳定相,  $450^\circ\text{C}$  以上亚稳相转变为稳定相。已经知道,稳定相由 Ni 固溶体 ( $a = 3.52 \text{ \AA}$ ),  $\text{Ni}_3\text{P}$  (体心四方,  $a = 8.93 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.39 \text{ \AA}$ ) 以及  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  (体心四方,  $a = 8.64 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.07 \text{ \AA}$ ) 组成。 $\text{Ni}_3\text{P}$  与  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  的结构非常类似<sup>[1]</sup>。顺便指出,至今还有人用  $\text{Ni}_7\text{P}_3$  来描述  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  相,虽然 Rundqvist 及 Larsson 的结构分析<sup>[2]</sup>已指出它的正确化学式为  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ 。

对这一非晶合金在晶化过程中生成的亚稳相却存在不同看法。例如在  $280^\circ\text{C}$  附近常出现枝晶形态晶化相,其电子衍射图由呈六角网格分布的衍射斑点组成。Vafaci-Makhsoos, Thomas, Toth<sup>[2]</sup> 在数据不充分的条件下判断为  $a = 6.61 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.31 \text{ \AA}$  的六角  $\text{Ni}_5\text{P}_2$ , 并且有人加以引用<sup>[3]</sup>。我们利用电镜双倾台倾转晶体证实了具有这种六角网格分布衍射图的亚稳相不止一个,而是由  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  的三个相组成的六角多型体,它们有相同的点阵参量  $a = 6.73 \text{ \AA}$ , 但  $c$  值不同,且呈简单整数比,分别为 9.42, 14.13,  $37.68 \text{ \AA}$ <sup>[4,5]</sup>。其中  $\alpha_1$  相具有特殊的枝晶形态,枝晶间有固定夹角,起源于孪晶生长关系。四个枝晶体的六角基面分别与一个  $a = 5.48 \text{ \AA}$  的面心立方亚点阵的四个 {111} 面平行<sup>[6]</sup>。后来进一步证实这个亚点阵实际上也是一个亚稳相,并称之为  $\alpha$  相<sup>[5]</sup>。 $\alpha$  相是六角亚稳相  $\alpha_1, \alpha_2$  及  $\alpha_3$  的前身(母相)。

此外, Vafaci-Makhsoos<sup>[7]</sup> 又报道了还存在另外三个新的  $\text{Ni}_3\text{P}$  相。本文目的是证明这三个新相并不存在,该作者确定三个新相的电子衍射图实际上是不同取向的  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  的衍射图。

## 二、实验数据分析

### 1. 对 Vafaei-Makhsoos 数据的分析

Vafaei-Makhsoos 用电子束加热电沉积非晶 Ni-P 合金膜时, 除了 Ni 固溶体外观察到六个晶化相<sup>[7]</sup>, 如表 1 所示.

表 1

| 晶化相         | Ni <sub>12</sub> P <sub>3</sub> | Ni <sub>5</sub> P <sub>2</sub> | Ni <sub>3</sub> P        | Ni <sub>3</sub> P        | Ni <sub>3</sub> P        | Ni <sub>3</sub> P |
|-------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------|
| 点阵          | bct                             | hex                            | bct                      | bct                      | hex                      | bcc               |
| 单胞参数<br>(Å) | $a = 8.64$<br>$c = 5.07$        | $a = 6.61$<br>$c = 12.31$      | $a = 8.93$<br>$c = 4.39$ | $a = 6.10$<br>$c = 5.04$ | $a = 5.00$<br>$c = 8.66$ | $a = 6.10$        |

如前所述, 我们已对表 1 中 Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub> 相进行过论证<sup>[4]</sup>, 指出该作者的推测是错误的. 表 1 中后边三个 Ni<sub>3</sub>P 相是作者认为的三个新相, 分别记为 bct Ni<sub>3</sub>P, hex Ni<sub>3</sub>P 及 bcc Ni<sub>3</sub>P. 图 1 中已将属于不同 Ni<sub>3</sub>P 相但衍射图相同的归并在一起. 图 1(a)既是 bcc Ni<sub>3</sub>P

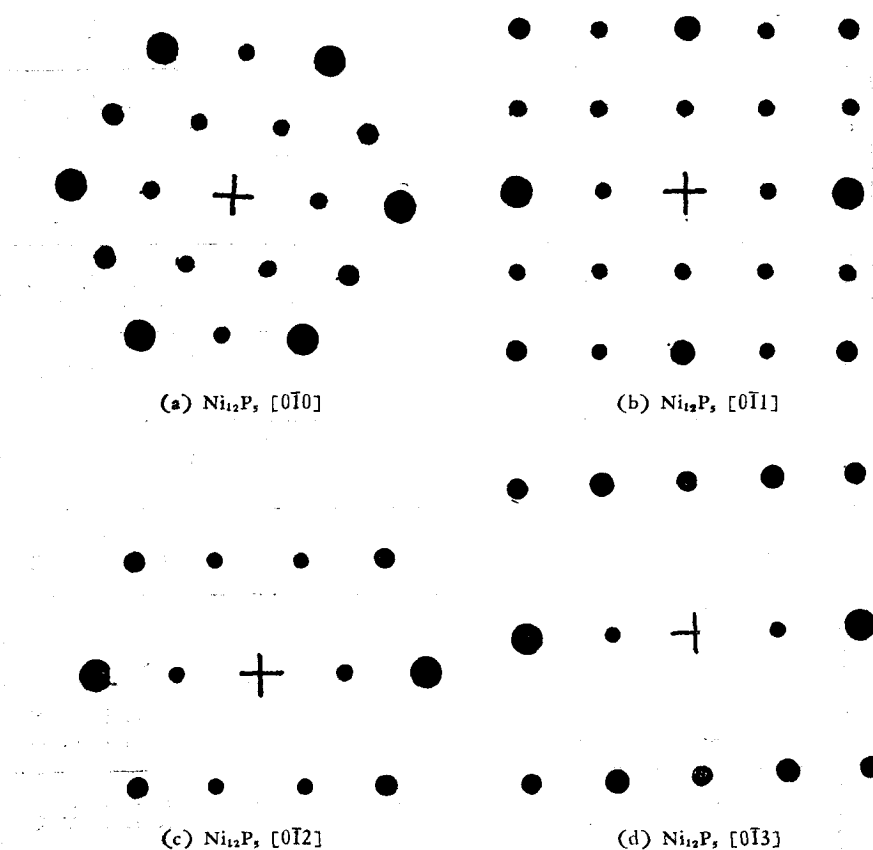


图 1 Vafaei-Makhsoos 确定三个新 Ni<sub>3</sub>P 相的示意电子衍射图, 它们都可标定为 Ni<sub>12</sub>P<sub>3</sub> 的不同取向的衍射图

表 2  $\text{Ni}_{12}\text{P}_4$  相与三种所谓新相的比较

| $\text{Ni}_{12}\text{P}_4$ (Rundqvist)                          |     |                 |                     |    |  | Vafaci-Makhsos 发现的新相                                                        |     |                 |                     |    |  |                                                                             |     |                 |                   |    |  |
|-----------------------------------------------------------------|-----|-----------------|---------------------|----|--|-----------------------------------------------------------------------------|-----|-----------------|---------------------|----|--|-----------------------------------------------------------------------------|-----|-----------------|-------------------|----|--|
| $\text{bct}$ , $a = 8.646 \text{ \AA}$ , $c = 5.07 \text{ \AA}$ |     |                 |                     |    |  | $\text{hex Ni}_3\text{P}$ , $a = 5.00 \text{ \AA}$ , $c = 8.66 \text{ \AA}$ |     |                 |                     |    |  | $\text{bct Ni}_3\text{P}$ , $a = 6.10 \text{ \AA}$ , $c = 5.04 \text{ \AA}$ |     |                 |                   |    |  |
| 晶带                                                              | 晶面  | $d(\text{\AA})$ | 夹角                  | 强度 |  | 晶带                                                                          | 晶面  | $d(\text{\AA})$ | 夹角                  | 强度 |  | 晶带                                                                          | 晶面  | $d(\text{\AA})$ | 夹角                | 强度 |  |
| 010                                                             | 200 | 4.32            | $\angle 29.6^\circ$ | 中下 |  | 001                                                                         | 100 | 4.33            | $\angle 30^\circ$   | 中  |  | 111                                                                         | 110 | 4.33            | $\angle 30^\circ$ | 中  |  |
|                                                                 | 301 | 2.51            |                     | 中  |  |                                                                             | 210 | 2.52            |                     | 中  |  |                                                                             | 121 | 2.52            |                   | 强  |  |
|                                                                 | 400 | 2.16            |                     | 强  |  |                                                                             | 200 | 2.16            |                     | 强  |  |                                                                             | 220 | 2.16            |                   | 中  |  |
|                                                                 | 501 | 1.64            |                     | 中  |  |                                                                             | 310 | 1.63            |                     | 中  |  |                                                                             | 231 | 1.63            |                   |    |  |
|                                                                 | 600 | 1.44            |                     | 中下 |  |                                                                             | 300 | 1.44            |                     | 中  |  |                                                                             | 330 | 1.49            |                   |    |  |
| 011                                                             | 200 | 4.32            | $\angle 44.7^\circ$ | 中下 |  |                                                                             |     |                 |                     |    |  | 001                                                                         | 110 | 4.31            | $\angle 45^\circ$ | 中  |  |
|                                                                 | 211 | 3.07            |                     | 中下 |  |                                                                             |     |                 |                     |    |  |                                                                             | 020 | 3.05            |                   | 强  |  |
|                                                                 | 400 | 2.16            |                     | 强  |  |                                                                             |     |                 |                     |    |  |                                                                             | 220 | 2.16            |                   |    |  |
|                                                                 | 411 | 1.94            |                     | 中下 |  |                                                                             |     |                 |                     |    |  |                                                                             | 310 | 1.93            |                   |    |  |
|                                                                 | 422 | 1.53            |                     | 中  |  |                                                                             |     |                 |                     |    |  |                                                                             | 040 | 1.53            |                   |    |  |
| 012                                                             | 200 | 4.32            | $\angle 69.2^\circ$ | 中下 |  | 021                                                                         | 100 | 4.30            | $\angle 69.6^\circ$ | 中  |  |                                                                             |     |                 |                   |    |  |
|                                                                 | 121 | 3.07            |                     | 中下 |  |                                                                             | 012 | 3.08            |                     | 中  |  |                                                                             |     |                 |                   |    |  |
|                                                                 | 321 | 2.17            |                     | 中  |  |                                                                             | 112 | 2.16            |                     | 次强 |  |                                                                             |     |                 |                   |    |  |
|                                                                 | 400 | 2.16            |                     | 强  |  |                                                                             | 200 | 2.15            |                     | 强  |  |                                                                             |     |                 |                   |    |  |
| 013                                                             | 200 | 4.32            | $\angle 90^\circ$   | 中下 |  | 120                                                                         | 002 | 4.33            | $\angle 90^\circ$   | 中  |  | 110                                                                         | 110 | 4.33            | $\angle 90^\circ$ | 中  |  |
|                                                                 | 031 | 2.51            |                     | 中  |  |                                                                             | 210 | 2.52            |                     | 中  |  |                                                                             | 002 | 2.52            |                   | 中  |  |
|                                                                 | 231 | 2.17            |                     | 次强 |  |                                                                             | 212 | 2.18            |                     | 次强 |  |                                                                             | 112 | 2.18            |                   | 强  |  |
|                                                                 | 400 | 2.16            |                     | 强  |  |                                                                             | 004 | 2.16            |                     | 强  |  |                                                                             | 220 | 2.16            |                   | 强  |  |
|                                                                 | 431 | 1.64            |                     | 中  |  |                                                                             | 214 | 1.64            |                     | 次强 |  |                                                                             | 222 | 1.64            |                   | 次强 |  |

的[111]取向衍射图又是 hex  $\text{Ni}_3\text{P}$  的[001]取向衍射图;图 1(b)既是 bcc  $\text{Ni}_3\text{P}$  的 [001] 又是 bct  $\text{Ni}_3\text{P}$  的[001]取向衍射图;图 1(c)是 hex  $\text{Ni}_3\text{P}$  [021]取向衍射图;图 1(d)既是 hex  $\text{Ni}_3\text{P}$  的[120]又是 bct  $\text{Ni}_3\text{P}$  的[110]取向衍射图. 应当指出,该作者竟把同一张电子衍射图用作二个相存在的依据,总共四张衍射图却组合成三个相. 作者虽然声称这些相的确定是经过倾转晶体实验得出的,但并未给出倾转角数据. 特别是对 hex  $\text{Ni}_3\text{P}$ ,图 1(a)与 (d)是夹角  $90^\circ$  的二个倒易面,用一个  $\pm 45-50^\circ$  的双倾台即使能转出这么大的角度,获得这两张衍射图的几率也是不大的.

在表 2 中,我们把 Vafaei-Makhssoos 给出的三个相的不同晶带面间距与已知结构的  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  的相关数据归并在一起. 其中三个新相衍射斑点强度是从该作者提供的衍射图中估计得出的. 从表 2 可明显看出,无论面间距还是衍射强度,三个新相的衍射图都与  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  的相应取向衍射图完全一致. 有关的  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  电子衍射图已在图 1 中注明.

综上所述,我们认为原作者提出的三个新相存在的根据是非常不充分的.

## 2. $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ 相的电子衍射图

$\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  有体心四方点阵,单胞参数  $a = 8.646 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.070 \text{ \AA}$ . 注意到轴比  $a/c \approx \sqrt{3}$ ,使得该晶体的电子衍射图除[001]取向为正方形网格外,其[010]取向的电子衍射图近似呈六角网格,[011]取向衍射图近似呈正方形网格. 考虑到电子衍射的不精确性,它们被误认为是新相的衍射图的可能性是存在的.

图 2(a) (见图版 I) 是化学沉积非晶 Ni-P 膜加热初期(约  $200^\circ\text{C}$ )在薄膜边缘处析出片状晶体的电子衍射图,斑点呈正方形网格分布. 围绕 [100]\* 旋转晶体  $31^\circ$  可拍摄到图 2(b) (见图版 I) 的衍射图,斑点呈六次对称分布. 根据斑点对应的面间距以及如上所述  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  的[011]与[010]取向衍射图特征,以及这二个取向夹角为  $30.4^\circ$  可以肯定它们分别是  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  的 [0 $\bar{1}$ 1] 与 [0 $\bar{1}$ 0] 取向的电子衍射图. 为进一步判断,自图 2(a) (见图版 I) 开始围绕[100]\* 反向旋转晶体  $19^\circ$ ,  $29^\circ$  后可获得 [0 $\bar{1}$ 2], [0 $\bar{1}$ 3] 取向的电子衍射图. 它们与[0 $\bar{1}$ 1]取向的计算夹角分别为  $19.2^\circ$ ,  $30.0^\circ$ , 与实验倾转角符合较好. [0 $\bar{1}$ 3] 取向的衍射图如图 2(c) 所示. 这三个衍射图与 Vafaei-Makhssoos 提供的确定三个新相的衍射图完全一致. 这更加表明三个新相的衍射图确实是  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  不同取向的衍射图.

## 三、结 论

1. Vafaei-Makhssoos 发现的三种新的  $\text{Ni}_3\text{P}$  相 (hex, bct, bcc) 并不存在,其电子衍射图都属于  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  不同取向的衍射图.

2. 四方  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  的轴比  $a/c \approx \sqrt{3}$ ,使得它除了正方形网格的电子衍射图外,还会出现六角形网格的电子衍射图,这是 Vafaei-Makhssoos 误认为有 bcc 及 hex  $\text{Ni}_3\text{P}$  的原因.

3. 迄今为止, Ni-P 非晶合金中的晶化相除稳定的  $\text{Ni}_3\text{P}$ ,  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ , Ni 固溶体外仅存在  $a = 5.48 \text{ \AA}$  的面心立方相  $\alpha$  以及由它转变而形成的  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  六角多型体.

## 参 考 文 献

- [1] S. Rundqvist and E. Larsson, *Acta Chem. Scand.*, **13** (1978), 551.

- [ 2 ] E. Vafaei-Makhsoos, E. L. Thomas and L. E. Toth, *Metall. Trans. A*, **9** (1978), 1449.
- [ 3 ] A. Cziraky, B. Fogarassy, I. Bakonyi, K. Tompa, T. Bagi and Z. Hegedüs, *J. de Physique*, **41** (1980), C8.
- [ 4 ] 郭可信、梁金忠、孟宪英、吴玉琨, 物理学报, **31**(1982), 988.
- [ 5 ] 梁金忠、赖宗和、吴玉琨、郭可信, 物理学报, **33**(1984), 第7期.
- [ 6 ] 郭可信、吴玉琨、梁金忠、常昕, 物理学报, **33**(1983), 939.
- [ 7 ] E. Vafaei-Makhsoos, *J. Appl. Phys.*, **51** (1980), 6366.

## CRYSTALLIZATION PHASES IN AMORPHOUS Ni-P ALLOY

LAI ZONG-HE   WU YU-KUN   GUO KE-XIN (K. H. KUO)

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

### ABSTRACT

Vafaei-Makhsoos claimed to have discovered three new  $\text{Ni}_3\text{P}$  phases<sup>[7]</sup> in crystallized Ni-P amorphous alloy. By analysis of his experimental data as well as our own electron diffraction experiments, it is shown that the various electron diffraction patterns of the so-called new  $\text{Ni}_3\text{P}$  phases are in fact all belonging to  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ . Thus it is clear that there are seven crystallization phases in annealed amorphous Ni-P alloys: metastable fcc phase  $\alpha$  ( $a=5.48 \text{ \AA}$ ), metastable hexagonal polytypes  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  transformed from  $\alpha$ , bet  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ , bet  $\text{Ni}_3\text{P}$  and Ni solid solution.