

Ni-Zr 非晶合金晶化的透射电子 显微镜研究 (I)

Ni₆₇Zr₃₃ 晶化过程中的亚稳相

郭永翔¹⁾ 黑祖昆 吴玉琨 郭可信

(中国科学院金属研究所)

1985 年 4 月 9 日收到

提 要

利用透射电子显微镜对 Ni₆₇Zr₃₃ 非晶合金晶化的研究发现了两个新的亚稳相 T₀ 与 T₁。其中 T₁ 相为体心正交(准四方)晶体,点阵常数 $a \cong b = 0.89 \text{ nm}$, $c = 3.14 \text{ nm}$, 空间群为 $1ba2$ 或 $1bam$ 。温度升高, T₁ 相转变为含有大量错排的 A 心正交 Ni₁₀Zr₇ 相,用 $\frac{1}{2}(a+b)$ 位移错排模型可以圆满地解释其电子衍射图中仅 $h+k$ 为奇数的衍射斑沿 c^* 方向拉长的现象,晶化稳定相为 Ni₁₀Zr₇ 与 Ni₂₁Zr₈(Ni₅Zr₂) 相。

一、引 言

作为典型的金属-金属型非晶态材料, Ni-Zr 系可在一个相当宽的成份范围 (20—70 at% Zr) 内形成非晶态,从而引起人们的很大兴趣。Gregan 等人^[1,2] 与 Altounian 等人^[3,4] 曾使用差热扫描卡计与 X 射线衍射等手段对一系列成份的 Ni-Zr 非晶合金的晶化进行了广泛的研究,但所得结论却有明显差异。以 Ni₆₇Zr₃₃ 为例, Gregan 等人认为其晶化过程为非晶→未知亚稳相+Ni₁₀Zr₇→Ni₁₀Zr₇+Ni₂₁Zr₈(Ni₅Zr₂), Altounian 等人认为其晶化过程为非晶→Ni₂Zr。前者虽发现存在一个未知亚稳相,但未予测定。后者提出了一个在 Ni-Zr 系相图中^[5] 并不存在的体心正交稳定相 Ni₂Zr, 其点阵参量为 $a = 0.948$, $b = 1.010$, $c = 0.647 \text{ nm}$, 空间群为 $Imma$ 或 $I2ma$ 。因此,对这一合金系有进一步研究的必要。我们对此合金系利用透射电子显微镜正在进行系统研究。本文主要报道 Ni₆₇Zr₃₃ 非晶合金中的亚稳相的确定及缺陷组态的分析。有关亚稳相之间的转变将另文报道。

二、实 验 方 法

用高纯 (99.99%) Ni, Zr 按 Ni₆₇Zr₃₃ 的原子配比制备合金锭。在真空中用单辊法急冷制备出宽约 6mm, 厚约 30 μm 的非晶条带。用 12% 高氯酸酒精电解液在 -20℃ 条件下

1) 上海交通大学 5001 室。本文系在中国科学院金属研究所完成的硕士论文。

用双喷法制备出供电子显微镜用的样品。在 $3 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ 真空炉中于 $400\text{--}900^\circ\text{C}$ 范围内以 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热样品,不同温度下保温 20min 后随炉冷却,最后用离子薄化器清除因加热引起的表面氧化污染。

晶化样品于 JEM-100CX 电子显微镜中进行形貌及高分辨点阵条纹象观察,用双倾台倾转样品,拍摄不同取向倒易面,重构其倒易空间,确定点阵类型及晶格常数。

三、实验结果与讨论

图 1 (见图版 I) 给出了不同温度下晶化相的明场电子显微象。加热至 500°C , 开始析出近乎平行走向的针状晶体,不同地区其走向有所不同,如图 1 (a) 所示。 570°C 后,针状晶体变宽,呈柳叶状 (图 1 (b)), 其电子衍射图与针状晶体有明显差异。 640°C 开始析出块状晶体 (图 1 (c)), 随着温度升高,块状晶体长大并布满整个基体。晶化过程经历了三个阶段。

1. 亚稳相 T_1 与 T_0

加热至 500°C 析出的针状晶体的电子衍射图如图 2(a) (见图版 I) 所示,含有一密排点列,其相应的面间距并不与已知的 Ni-Zr 化合物对应。利用双倾台绕密排点列倾转晶体可以得到一系列不同取向的电子衍射图,斑点呈矩形或带心矩形网格,图 2(b) — (d) (见图版 I) 是其中有代表性的几张衍射图。根据密排点列间距与倾转角不难绘出其倒易单胞,如图 3 所示,与密排点列垂直的倒易截面呈准正方形网格。相应的正空间为一体心正交点阵,点阵常数 $a \cong b = 0.89 \text{ nm}$, $c = 3.14 \text{ nm}$ 。图 2 (a) — (d) 可分别标为 $[320]$, $[210]$, $[310]$ 及 $[100]$ 取向的电子衍射图。由所拍摄的各衍射图可确定其允许衍射条件为

$$\begin{aligned} hkl: h+k+l &= 2n, & h0l: h &= 2n(l=2n), \\ h00: h &= 2n, & 00l: l &= 2n, \\ 0kl: k &= 2n(l=2n), & hk0: h+k &= 2n, \\ 0k0: k &= 2n, \end{aligned}$$

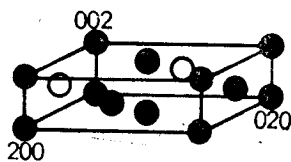


图 3 T_1 亚稳相的倒易单胞

它对应的空间群为 $Iba2$ 或 $Ibam$ 。这是一个迄今未见诸报道的 Ni-Zr 化合物。它与 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 同属于正交晶系,两者的 a, b 轴几乎相等,有可能是 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相的多型体,称之为 T_1 相。

利用密排点列相干成像,可在针状晶体尖端薄区拍摄到一维高分辨点阵像,如图 4

(见图版 II) 所示。除了间距为 1.57 nm 的条纹 (与 T_1 相的 (002) 点阵平面间距对应) 外, 针状晶体两侧靠近非晶基体处还出现了间距为 0.95 nm 的条纹区。可能它是从非晶基体中直接析出的更为不稳定的相。由于它出现的区域过小, 未能拍到它的衍射图, 目前还不能确定它的点阵类型。鉴于它的条纹象与 T_1 相平行且完整地相互过渡, 估计其基面与 T_1 相相同, 只不过堆垛序不同, 其 c 轴应为 0.95 nm 的整数倍, 我们称之为 T_0 相。

T_0 与 T_1 相为亚稳相, 它们在高温下不复存在。

2. $T_2(Ni_{10}Zr_7)$ 相

加热至 570°C, 针状晶体粗化呈柳叶状 (图 1(b)), 其电子衍射图与 T_1 相不同, 可按 $Ni_{10}Zr_7$ 相标定, 如图 5 (见图版 II) 所示。只不过其 $h+k$ 为奇数的衍射斑沿 c^* 方向拉长, 相应的倒易空间如图 6(a) 所示, 图 6(b) 给出了完整 $Ni_{10}Zr_7$ 相的倒易单胞, 以资对比。 $Ni_{10}Zr_7$ 具有 A 心正交点阵, 点阵常数 $a = 0.9156\text{nm}$, $b = 0.9211\text{nm}$, $c = 1.2386\text{nm}$, 空间群为 $Aba2^{[6]}$ 。

在原始急冷带中, 偶而可见花瓣状晶体 [图 7(a) (见图版 III)], 实际上这是一个枝晶体的横截面, 这种形貌的晶体是自液体凝固时析出的晶体的特征。衍射图表明它是 $Ni_{10}Zr_7$ 相。它与非晶基体晶化时析出的 $Ni_{10}Zr_7$ 形态 [图 1(b), 图 7(b), 和 (c) (见图版

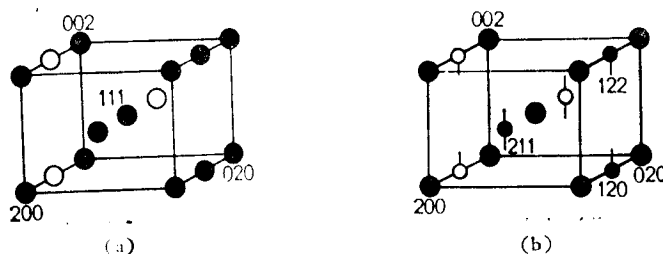


图 6 T_2 相的倒易单胞 (a) 与完整 $Ni_{10}Zr_7$ 相的倒易单胞 (b)

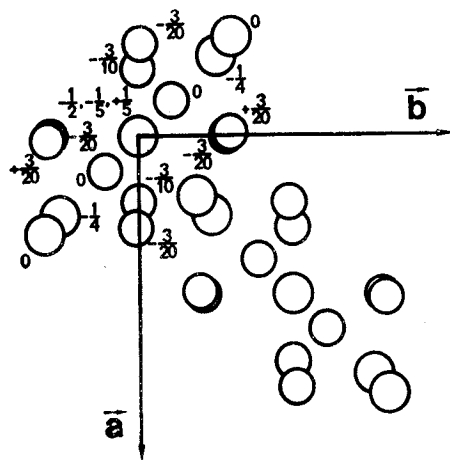


图 8 $Ni_{10}Zr_7$ 相坐标原点附近原子分布图 大圆圈表示 Zr 原子; 小圆圈表示 Ni 原子; 数字表示原子的 z 坐标, 以单胞参数 c 为单位。单胞中心区域的原子 z 坐标与原点相同, x, y 坐标相对原点有一镜面对称操作

III)] 有明显差异. 不过它们的衍射图中 $h+k$ 为奇数的斑点均沿 $\mathbf{c}^*$ 方向拉长, 甚至连成一线 (图 7(c)). 此外还有一些不应出现的斑点如图 7(b) 中 121, 123, ..., 图 5(d) 中 210, 230, ... 等也有明显可见的强度. 这种非晶晶化相的电子衍射图中衍射斑点有规律的拉长现象也在 Fe-Ni-P-B^[7] 与 Ni-P^[8] 系中发现过, 表明它们存在大量缺陷.

A 心正交点阵 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相每个单胞含有 40 个 Ni 原子, 28 个 Zr 原子. 它可以用沿 $\mathbf{c}$ 方向的 $\alpha\beta\alpha\beta\cdots$ 堆垛序描述. β 面上的原子相对于 α 面位移了 $\frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c})$, 单胞基矢为 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$. 图 8 给出了 α 面上 000 阵点附近的原子分布. 如果在其正常堆垛序中引入 $1/2(\mathbf{a} + \mathbf{b})$ 平移, 即可圆满地解释上述衍射条纹及出现附加衍射斑点现象.

α 面或 β 面产生 $\frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$ 位移后记为 α' , β' . $\alpha\beta'$ 或 $\beta\alpha'$ 堆垛实际上是一个 B 心点阵单胞. $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相的 a , b 轴几乎相等 ($b/a = 1.006$), 对其原子位置的仔细分析表明, 上述位移并不明显改变近邻原子间距, 从而允许 $\alpha\beta'$ 或 $\beta\alpha'$ 这种堆垛序存在.

如果用 F_α , F_β , $F_{\alpha'}$, $F_{\beta'}$ 分别代表 α , β , α' , β' 平面的散射振幅, 显然

$$F_{\alpha'} = F_\alpha \exp 2\pi i \left(\frac{h+k}{2} \right), \quad F_{\beta'} = F_\beta \exp 2\pi i \left(\frac{h+k}{2} \right).$$

对于沿 $\mathbf{c}$ 方向有 N 个单胞的完整 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 晶体, 其散射振幅为

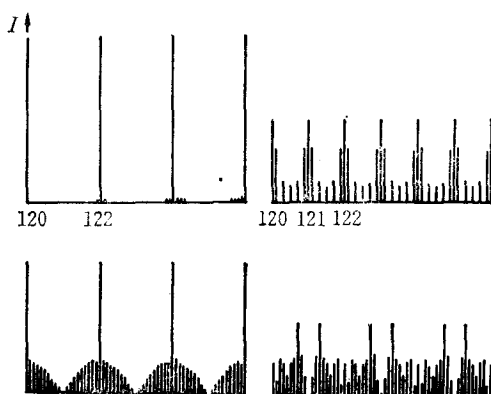
$$F = (F_\alpha + F_\beta) \sum_{n=0}^{N-1} \exp(2\pi i n l). \quad (1)$$

如果晶体中引入错排, 晶体由 M 个 $\alpha\beta\alpha\beta\cdots$ 完整单胞, M_1 个 $\alpha'\beta'\alpha'\beta'\cdots$ 平移畴单胞, M_2 个 $\alpha\beta'\alpha\beta'\cdots$, M_3 个 $\alpha'\beta\alpha'\beta\cdots B$ 心点阵单胞组成 ($N = M + M_1 + M_2 + M_3$), 相应的散射振幅为

$$\begin{aligned} F' = & (F_\alpha + F_\beta) \sum_n^{M-1} \exp(2\pi i n l) + (F_\alpha + F_\beta) \exp \left[2\pi i \left(\frac{h+k}{2} \right) \right] \\ & \times \sum_{n_1}^{M_1-1} \exp(2\pi i n_1 l) + \left\{ F_\alpha + F_\beta \exp \left[2\pi i \left(\frac{h+k}{2} \right) \right] \right\} \\ & \times \sum_{n_2}^{M_2-1} \exp(2\pi i n_2 l) + \left\{ F_\alpha \exp \left[2\pi i \left(\frac{h+k}{2} \right) \right] + F_\beta \right\} \\ & \times \sum_{n_3}^{M_3-1} \exp(2\pi i n_3 l). \end{aligned} \quad (2)$$

显然, 当 $h+k$ 为偶数时, (2) 式与 (1) 式相同, 表明这些衍射斑并不因错排的引入而受影响. 对于 $h+k$ 为奇数的衍射, 相应的衍射强度中将包含 $\sin^2(\pi M_1 l) / \sin^2(\pi l)$, $\sin^2(\pi M_2 l) / \sin^2(\pi l)$, $\sin^2(\pi M_3 l) / \sin^2(\pi l)$ 等项. 当 M_1 , M_2 , M_3 具有较小的数值, 亦即错排层很薄时, 这些函数将在 l 为非整数处有一系列极大值, 表明这些衍射斑因错排的引入将沿 $\mathbf{c}^*$ 方向拉长成条. 图 9 给出了完整堆垛以及几种简单错排堆垛情况下 $12l$ 点列上计算衍射强度示意图. 随着错排层的引入, 衍射斑点要沿 $\mathbf{c}^*$ 方向拉长.

晶体中含有较多的 B 心点阵堆垛 $\alpha'\beta$ 或 $\alpha\beta'$ 时, 一些对 A 心点阵不应出现的衍射斑如 $12l$ 点列上 l 为奇数的斑点以及 $2k0$ 点列上 k 为奇数的斑点处亦有明显可见的衍射斑,

图9 四种堆垛序的12 l 点列衍射强度计算示意图

如图7(b), 图5(d)所示。这是因为对于具有空间群为 $Bab2$ 的 B 心点阵这些衍射不再是禁止衍射了, 从图9右上方的强度分布图亦可看出12 l 点列上 l 为奇数处衍射强度并不为零, 其堆垛模式恰好 A 心与 B 心点阵各占一半。

3. 稳定相 $Ni_{21}Zr_8(Ni_3Zr_2)$

加热至800℃以上, 块状晶体布满整个样品。大部分晶体给出的衍射图皆属于 $Ni_{10}Zr_7$ 相。只有较少的晶体给出三斜点阵的 $Ni_{21}Zr_8$ 的衍射图, 其形态与 $Ni_{10}Zr_7$ 无差别。由衍射图定出的点阵参量为

$$a = 0.65 \text{ nm}, b = 0.82 \text{ nm}, c = 0.84 \text{ nm};$$

$$\alpha = 74.7^\circ, \beta = 65.3^\circ, \gamma = 72.1^\circ,$$

与文献[9]中给出的 $Ni_{21}Hf_8$ 的点阵参量基本相符。

四、结 论

非晶 $Ni_{67}Zr_{33}$ 合金在加热过程中析出亚稳相 T_0 与 T_1 。 T_0 相的 c 轴为 0.95 nm 的整数倍。 T_1 相为体心正交(准四方)点阵, 其 a, b 轴与 $Ni_{10}Zr_7$ 相接近, 约为 0.89 nm, c 轴为 3.14 nm。

稳定相由 $Ni_{10}Zr_7$ 与 $Ni_{21}Zr_8$ 组成。 $Ni_{10}Zr_7$ 相含有大量 $\frac{1}{2}(a+b)$ 平移错排。

作者向提供非晶样品的云南大学物理系徐国枢、李德修老师致以衷心谢意。

参 考 文 献

- [1] G. Gregan, Y. D. Dong (董远达) and M. G. Scott, Conf. on Met. Glasses, Sci. and Technol., Budapest, Vol. 2 (1980), 197.
- [2] Y. D. Dong (董远达), G. Gregan and M. G. Scott, *J. Non-Crystalline Solids*, **43**(1981), 403.
- [3] Z. Altounian, Tu Guo hua (图国华) and J. O. Strom-Olsen, *J. Appl. Phys.*, **54**(1983), 3111.
- [4] Z. Altounian, Tu Guo hua (图国华) and J. O. Strom-Olsen, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 4775.
- [5] W. G. Moffatt, Binary Phase Diagrams Handbook, Vol. 1. General Electric Company, (1976).

- [6] M. E. Kirkpatrick, J. F. Smith and W. W. Larsen, *Acta Cryst.*, **15**(1962), 894.
- [7] Y. K. Wu(吴玉琨), J. Z. Liang (梁金忠) and K. H. Kuo (郭可信), *Phys. Stat. Sol. (a)*, **64**(1981), 113.
- [8] 郭可信、梁金忠、孟宪英、吴玉琨, 物理学报, **31**(1982), 988.
- [9] L. Bsenko, *Acta Crystall.*, **B34**(1978), 3204.

A TEM STUDY OF THE CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS Ni-Zr ALLOY(I)

METASTABLE PHASES FORMED DURING CRYSTALLIZATION OF $\text{Ni}_{67}\text{Zr}_{33}$

GUO YONG-XIANG HEI ZU-KUN WU YU-KUN GUO KE-XIN

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

The crystallization behaviour of $\text{Ni}_{67}\text{Zr}_{33}$ amorphous alloy has been studied by using transmission electron microscopy. Two metastable phases, T_0 and T_1 , have been found at 500°C. The T_1 phase has a body centred orthorhombic or pseudo-tetragonal lattice ($a \cong b = 0.89 \text{ nm}$, $c = 3.14 \text{ nm}$) and the $Iba2$ or $Ibam$ space group. As the temperature increases, the metastable phases gradually change into the stable phase $T_2(\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7)$ containing a lot of faults. The diffraction streaks parallel to $\mathbf{c}^*$ with $h+k \neq 2n$ can be explained satisfactorily by the $\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b})$ displacement of (001) plane in T_2 . The final stable phases are $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ and $\text{Ni}_{27}\text{Zr}_3$.