

Ni-Zr 非晶合金晶化过程的透射电子 显微镜研究 (II)

Ni₆₇Zr₃₃ 非晶合金晶化过程中出现的过渡区

黑 祖 昆

大连海运学院

郭 永 翔

上海交通大学

1988 年 12 月 20 日收到

用 TEM 研究了 Ni₆₇Zr₃₃ 非晶合金晶化过程中亚稳相与稳定相之间存在的过渡区。在点阵像上亚稳相为宽的或宽窄相间的条纹,而稳定相为单一的窄条纹。过渡区中宽窄条纹的分布是随机的,看不出明显的规律。其电子衍射图也没有平移对称性,可以看成亚稳态与稳定态的衍射谱之间的变化过程。

以相同原子面不同堆垛间距的模型模拟了过渡区衍射强度的分布,与实际强度符合得很好。

一、引 言

作者在文献 [1] 中已报道, Ni₆₇Zr₃₃ 非晶合金晶化过程中, 随着晶态析出物的形态从针状向柳叶状转变, 相继出现二个亚稳相 T₀ 和 T₁。最后稳定相为块状 T₂(Ni₁₀Zr₇) 和 Ni₂₁Zr₈。本文准备在此基础上就亚稳相与稳定相之间存在的过渡区进行更详细的讨论, 以便对晶化过程中亚稳相向稳定相的转变过程有更深入的了解。样品制备及实验方法可参阅文献 [1]。

二、点 阵 像

图 1 (见图版 1) 为取一列密排衍射斑所拍摄到的柳叶状晶体的点阵条纹像。从这张条纹像上可以看出, 具有 0.95 nm 间距的宽条纹, 即 T₀ 相, 首先在非晶基体上生成, 但很不稳定, 仅能长到几个原子间距的宽度, 然后很快转变成 T₁ 相。T₁ 相是由间距为 0.95 nm 的宽条纹和间距为 0.62 nm 的窄条纹相间排列而成。这个区域比 T₀ 相宽。作者在文献 [1] 中已确定 T₁ 相点阵为体心正交(或准四方)的, 点阵常数

$$a \approx b = 0.89 \text{ nm}, c = 3.14 \text{ nm}.$$

柳叶状晶体的心部为 T₂(Ni₁₀Zr₇) 相, 只由一种间距为 0.62 nm 的窄条纹所组成。其结构

已由 Kirkpatrick^[2] 确定, 为 A 心正交(准四方)的, $a \approx b = 0.89 \text{ nm}$, $c = 1.24 \text{ nm}$. 在 T_1 与 T_2 相之间为一过渡区. 这个区域内宽窄条纹的排列是随机的, 看不出明显的周期性. 随着温度的升高或时效时间的延长, 过渡区内宽条纹逐渐减少而窄条纹逐渐增加. 从总的来看, 随着晶体不断长大, 心部稳定相 T_2 区域在扩大, 过渡区由心部向外推移, 与过渡区相接触的 T_1 相不断地通过过渡区变成稳定的 T_2 相, 在条纹像上, 上述各相及过渡区条纹间距的变化对应了原子面间距的变化.

三、电子衍射图

为了进一步研究过渡区的变化规律, 我们在电子显微镜上用双倾样品台绕着 $[001]$ 方向倾转, 得到了过渡区的不同取向的衍射谱 (如图 2 所示(见图版 II)) 用三维重构方法建立了这一过渡区的三维倒易空间. 为了便于比较同时给出了 T_1 相 5 个倒易单胞和 T_2 相的 2 个倒易单胞(见图 3). 通过比较可以看出, 随着晶体由 T_1 向 T_2 转变, 在过渡区的

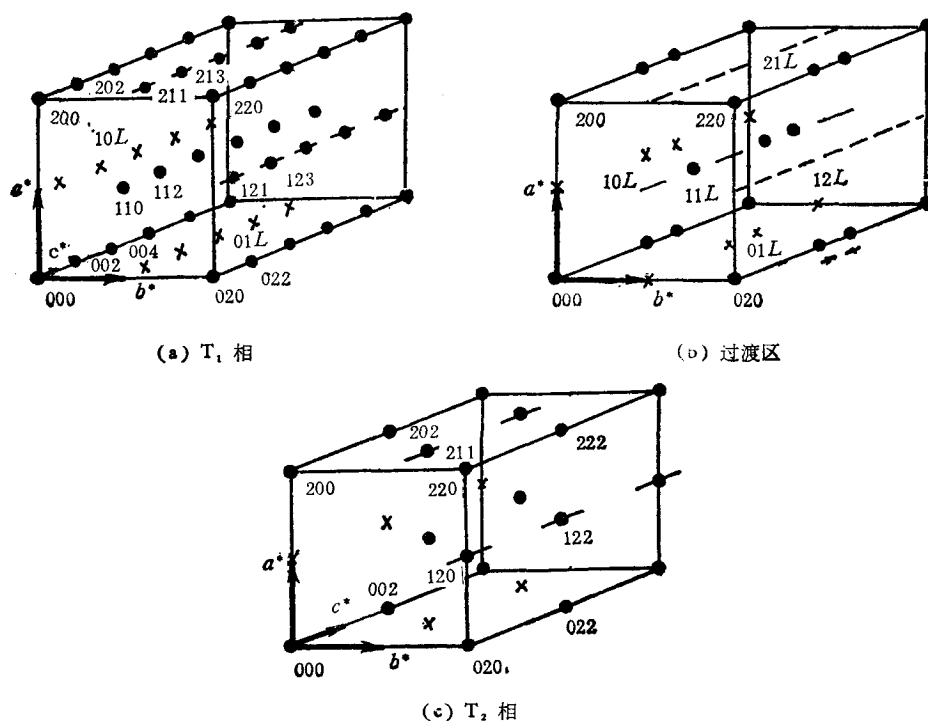


图 3 过渡区与 T_1 和 T_2 相倒易点阵的比较

衍射图上, 原 T_1 相衍射图中 002 和 008 斑点展成一条线并逐渐减弱, 最后消失; 004 和 006 斑点相互靠拢, 最后合并成一点, 即 T_2 相的 002 斑点; 而 0010 斑点的位置基本不变, 或向中心斑点略有位移, 在图 2(a) 中由白色箭头所指, 它也就是 T_2 相的 004 斑点. $[111]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向上衍射斑点的变化与 $[001]$ 方向上类似, 但稍有不同, 即原 T_1 相的 110 与 116 斑点展成一条线并逐渐减弱, 最后消失; 112 和 114 相互靠拢, 最后合并成一点, 并移向 T_2 相 111 斑点位置上, 而 118 点逐渐移到 T_2 相 113 位置上, 这样最后成为 T_2 相的衍

射谱。

过渡区的衍射谱本身不具有平移对称,不能用一种平行四边形把它重复出来,它既不是体心点阵,也不是底心的,但是它仍有 T_1 相体心点阵的痕迹,同时也可以看出向 T_2 相的底心点阵转变的趋势。从过渡区的衍射谱还可以看出: 1) 它的 c 轴与 T_1 和 T_2 相的 c 轴重合; 2) 沿 c 方向的密排点列在 a 和 b 方向上的距离,即 a 和 b 方向上的点阵常数,也与 T_1 和 T_2 相的几乎相同,至少用电子衍射无法确定它们的差别; 3) 过渡区的衍射谱也和 T_1 , T_2 相一样,沿 $[10l]$ 和 $[01l]$ 方向上的衍射斑点都消光,且 $h+k=2n+1$ 时,沿 $[hkl]$ 方向上衍射斑点展成线。从这些可以推测组成 T_1 , T_2 和过渡区的原子面内原子的个数和位置没有大的变化,且存在于 T_2 相中的 $\frac{1}{2}(a+b)$ 平移畴,这些平移畴呈薄片状沿 c 轴重叠造成 $n+k=2n+1$ 的衍射斑点沿 c 轴拉成线。后者已在文献[1]中进行了讨论。

类似这样过渡区在 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 非晶合金晶化过程中也有发现^[3]。

四、过渡区衍射强度的模拟

从上面讨论可以假设 T_1 相, T_2 相和过渡区都是由同一种原子面堆垛而成,只是间距不同,这样它们的衍射强度的计算,可以简化成宽窄条纹产生的衍射。按照 Lovey 等人^[4]对无公度结构衍射强度的计算,把具有宽窄间距的条纹当作一排排原子面来处理,且设其他两个方向单胞数远远大于 c 方向排列的原子面数,则晶体的结构因子为

$$F = 1 + \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{k=1}^{N_i} \exp \left[2\pi i L \left(r \sum_{j=1}^{i-1} N_j + r' \sum_{j=1}^{i-1} P_j + r_k \right) \right] \right. \\ \left. + c \sum_{m=1}^{P_i} \exp \left[2\pi i L \left(r \sum_{j=1}^i N_j + r' \sum_{j=1}^{i-1} P_j + r_m \right) \right] \right\},$$

式中 N 为具有各种排列比例的条纹段的段数; P_i 和 N_i 分别为第 i 段内宽窄条纹的数目; r 和 r' 分别为 0.62 和 0.95 nm 两种条纹间距; r_k 为第 i 段内第 k 条窄条纹到这段开始点的距离, r'_m 为第 i 段内第 m 条宽条纹到前一条窄条纹的距离; L 为沿 $[00l]$ 方向上的连续变量; c 为一常量,代表宽窄条纹所对应的原子面结构因子之比,为了简单这里忽略这种差异,设 $c = 1$ 。

根据上面的公式,可设计出多种不同的宽窄排列模型,通过计算,就能得到一系列衍射强度分布。

根据条纹像中宽窄条纹的比例和分布的研究,在设计模型时,遵循了如下两条规则: 1) 从宽窄条纹数目比为 1:1 开始,逐渐增加窄条纹的比例,直至全部为窄条纹。特别选择了 5:7, 3:10 出现较多的比例; 2) 在一定比例下,每段内,宽窄条纹的先后次序可以任意,但所有宽条纹两侧都是窄条纹,而窄条纹两侧都可以排宽条纹,也可以排窄条纹。计算出的结果反映了结构的统计平均效果。

图 4(a)~(d) (见版 I) 给出不同宽窄条纹比例下排列的示意图和计算结果。图 4(a)中,比例为 1:1 对应的是 T_1 相衍射斑点沿 c 方向的分布,图 4(d) 是全部为窄条纹时计算

结果,与 T_2 相沿 c 轴的强度分布相对应。图 4(b) 中,比例为 5:7,刚好与过渡区的衍射相符,其比例为 3:10 时, (图 4(c)), 原 T_1 相的 004 和 006 点进一步靠拢,而 002 和 008 几乎消失。与上面对电子衍射图的讨论一致。在实验中也得到与此对应的电子衍射谱。看来,这种简单的模型还是可以接受的。对了解转变过程有一定帮助。

以上计算只是实际问题的一种简化,没有考虑宽窄条纹所代表的原子面内原子位置或原子面之间的切变,目前还不能详细地描述这种变化,也就无法计算出点阵类型,即从体心准四方点阵向底心准四方点阵的变化。也就无法描述 $[11\bar{1}]$ 或 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向上衍射强度的变化和斑点位置的移动。估计原子面内原子位置的变化不会很大,否则 a 和 b 方向点阵常数将会发生明显变化。主要起作用的可能是原子面之间切变。细节正在研究。

五、结 论

1. $Ni_{67}Zr_{33}$ 非晶合金晶化过程中先后出现两种间距堆垛原子面:一种是不稳定的,间距为 0.95 nm,一种是稳定的,间距为 0.62 nm。形成这两种堆垛的原子面内原子个数和位置变化不大,可认为就是同一种原子面,只是间距不同。相变就是通过不稳定原子面间距变成稳定的间距逐渐进行的。用这种简单模型只能说明 $[001]$ 方向上强度分布变化。尚不能说明 $[11\bar{1}]$ 或 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向上的变化。后者有待于进一步弄清原子面之间原子位置的相对变化。

2. 过渡区衍射强度分布虽然与 T_1 和 T_2 相都不同,可以看作两种点阵之间的过渡。但其消光规律和沿 c 方向存在层错情况与 T_2 类似。说明它们在结构上相近似。

[1] Y. X. Guo, Z. K. Hei, Y. K. Wu and K. H. Kuo, *Phil. Mag. B*, 52(1985), 869.

[2] M. E. Kirkpatrick, L. F. Smith and W. W. Larsen, *Acta Cryst.* 15(1962), 894.

[3] Y. X. Guo, L. J. Wu, Y. K. Wu, Z. K. Hei and K. H. Kuo, to be published.

[4] F. C. Lovey, G. Van Tendeloo, J. Van Landuy, M. Chandrasekaran and S. Amelinckx, *Acta Metall.*, 32(1984), 879.

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

TRANSITION AREA FORMED DURING CRYSTALLIZATION OF Ni-33at%Zr

HEI ZU-KUN

Dalian Maritime University

GUO YONG-XIANG

Shanghai Jiaotong University

(Received 20 December 1988)

ABSTRACT

A transition area, which appears in the transformation from a metastable phase to a stable one during the crystallization of Ni-33at% Zr amorphous alloy, had been investigated by means of TEM. From the lattice image, it can be seen that the unstable phase corresponds to fringes with broad spacing or alternate between broad and narrow spacings, the stable phase corresponds to a single kind of fringes with narrow spacing, but for the transition area the arrangement of fringes with broad or narrow spacing is random and shows no regularity. In addition, for this area, the electron diffraction pattern exhibits no translation symmetry. The pattern can be seen as one of the transformation process between the unstable phase and the stable one. Distributions of the diffraction intensities of the transition area are simulated by means of models with identical atomic planes but various packing spacings, the result agrees with the actual intensity distribution very well.