

# $\text{Ni}_{51}\text{Zr}_{49}$ 非晶合金晶化过程的电子 显微镜研究

黑 祖 昆

大连海运学院,大连,116024

蒋 为 吉

上海交通大学,上海,200030

1989 年 6 月 6 日收到

用透射电子显微镜对  $\text{Ni}_{51}\text{Zr}_{49}$  非晶合金的晶化过程进行了研究,发现晶化初期首先从非晶基体上析出的是具有  $C$  心单斜点阵的  $\text{NiZr}'$  相,  $a = 0.3268\text{nm}$ ,  $b = 0.4101\text{nm}$ ,  $c = 0.5224\text{nm}$ ,  $\beta = 71.8^\circ$ . 与稳定相  $\text{NiZr}$  有很明确的取向关系:

$$[100]_{\text{NiZr}'} // [100]_{\text{NiZr}}$$

$$[001]_{\text{NiZr}'} // [110]_{\text{NiZr}}$$

它可以看成是  $\text{NiZr}$  相的亚稳态或超结构. 随温度升高,逐渐转变成  $\text{NiZr}$  相. 温度再高时,在非晶基体上还会析出少量  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$  相.

晶化初期,无论是  $\text{NiZr}$  还是  $\text{NiZr}'$  相,都是以多次孪晶的形式析出. 孪晶有这两种基本形式,一种是以  $\text{NiZr}$  或  $\text{NiZr}'$  的  $[021]$  方向为轴的  $180^\circ$  孪晶,一种是以  $\text{NiZr}$  的  $[001]$  或  $\text{NiZr}'$  的  $[010]$  方向为轴的  $36^\circ$  旋转孪晶,其它孪晶为这两种孪晶方式的重复与组合. 随着温度的升高,孪晶逐渐减少.

PACC:6140

## 一、引 言

$\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  非晶合金晶化过程的研究,已经有过一些报道,例如 Altounian (1983)<sup>[1]</sup> 利用扫描热卡计和 X 射线衍射方法证明:以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  速度进行加热时,该非晶合金晶化温度为  $695\text{K}$  左右,直接生成  $\text{NiZr}$  稳定相. 我们也曾对同样合金晶化过程中析出的具有玫瑰花瓣状的  $\text{NiZr}$  十次孪晶进行过详细的研究<sup>[2]</sup>,但没有涉及晶化过程. 本文将报道我们用电子衍射、高分辨电子显微术对  $\text{NiZr}$  非晶合金的晶化过程进行研究的结果,并想通过这一研究对非晶晶化的一般过程有所了解.

## 二、实验方法

用高纯  $\text{Ni}(99.999\%)$  和  $\text{Zr}(99.99\%)$ ,按原子比 1:1 配成合金,在小型非自耗炉

中,氩气保护下经过多次翻转加热熔化,确保样品成份均匀,制成重 30g 左右的小锭,再用单辊急冷法喷射到真空中,得到宽约 5mm,厚约  $30\mu\text{m}$  的条带,经 X 射线衍射实验检验,确认全部是非晶态的.电子探针随机地取十点进行分析,确定平均成份为  $\text{Ni}_{51.04}\text{Zr}_{48.96}$ ,十点中最大相对偏差为 2%.说明在冶炼和制备非晶条带过程中有部分 Zr 被烧损,但与预期成份相差不大,而且是均匀的.条带的宏观表面光亮、均匀.

用 10% 高氯酸酒精为电解液,在  $-30^\circ\text{C}$  温度下进行双喷减薄,制成电子显微镜样品,再将其放入真空热处理炉中加热,真空度约为  $5 \times 10^{-5}\text{mmHg}$ .升温速率控制在  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ ,在 300, 400, 450, 500, 600, 700, 800 $^\circ\text{C}$  下加热,到温后保温 20min, (800 $^\circ\text{C}$  时,保温 40min),最后用离子减薄器减薄 40min.将制成的电子显微镜样品在 JEM-100CX 电子显微镜上作形貌观察和电子衍射实验,为确定点阵类型使用了双倾样品台,还用中心暗场方法确定孪晶关系.在 JEM-200CX 电子显微镜上,用高分辨电子显微术对晶化过程中出现的孪晶及其界面进行了研究.

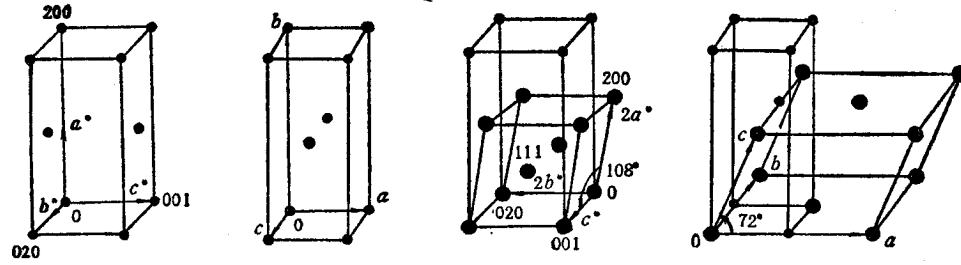
### 三、实验结果

#### 1. 晶化过程中的形貌特征

加热温度低于  $400^\circ\text{C}$  时,非晶基体上没有发现晶态相.加热温度达  $400^\circ\text{C}$  时,非晶基体上开始有玫瑰花状晶态相出现,见图 1(见图版 I).有时也有许多小的块状晶体聚集在一起,用电子衍射分析表明与玫瑰花状晶体是同一种相,只不过所截取的平面不同.加热温度达  $450^\circ\text{C}$  时,玫瑰花晶体继续长大,见图 2(见图版 I).图中可以明显地看出玫瑰花状晶体在非晶基体上呈十次对称型树枝晶长大,如箭头所示.每个主枝上又分出许多更小的枝晶,以后的高分辨观察表明这些枝晶的生长是以主枝晶为基础经过多次孪晶而形成的. $500^\circ\text{C}$  时,晶化相增多,非晶基体逐渐减少,见图 3(见图版 I). $600^\circ\text{C}$  时,非晶态几乎全部转变为晶态,晶粒内部缺陷很多,见图 4(见图版 II). $700^\circ\text{C}$  时,晶粒已多呈等轴状,内部缺陷开始减少,并可以看到许多具有  $36^\circ$  夹角的楔形晶体,如图 5(见图版 II)中箭头所示.加热至  $800^\circ\text{C}$  时,晶粒内部缺陷减少,同时晶体也长得比较大.图 6(见图版 II)给出上述楔形晶体长大后的形貌.后面的电子衍射分析表明图中 I, II, III 晶粒之间呈孪晶关系.

#### 2. 电子衍射分析

晶化初期,晶化相具有 C 心单斜点阵,其衍射谱如图 7(见图版 III (a)–(f)) 所示,其中 (a)–(e) 是围绕密排点列 [001] 倾转而获得的, (f) 是绕 [020] 点列倾转得到的.通过这些晶带轴之间的角度关系,利用三维重构的方法可以得到三维倒易点阵,如图 8(c) 所示.进而得到正空间点阵,如图 8(d) 所示.我们称之为  $\text{NiZr}'$  相.在  $450^\circ\text{C}$  左右,开始出现  $\text{NiZr}$  相的衍射.这一相为相图上应出现的稳定相,其结构和点阵常数已由 Kirkpatrick<sup>[3]</sup> 所确定,为 C 心正交点阵,  $a = 0.3268\text{nm}$ ,  $b = 0.9937\text{nm}$ ,  $c = 0.4101\text{nm}$ .因为是已知的相,我们就略去了它的衍射谱.图 8(a) 和 (b) 分别为  $\text{NiZr}$  相倒易点阵和正点阵的示意图.由  $\text{NiZr}'$  和  $\text{NiZr}$  电子衍射图,可以给出这两个相倒易点阵



(a)  $\text{NiZr}$  的倒易点阵 (b)  $\text{NiZr}$  的正点阵 (c)  $\text{NiZr}'$  的倒易点阵 (d)  $\text{NiZr}'$  的正点阵

图 8 小实心圆点代表  $\text{NiZr}$  的阵点; 大实心圆点代表  $\text{NiZr}'$  的阵点

单胞的关系, 如图 8(c) 所示. 从图中可以看出这两个相大部份衍射斑点都是相同的,  $\text{NiZr}'$  相只是在  $\text{NiZr}$  相的  $[1\bar{1}1]$  方向的两个衍射斑点, 如  $(020)$  与  $(111)$  之间多了一个“超结构”的衍射斑点. 由此可以确定出  $\text{NiZr}'$  的点阵常数为:  $a = 0.3268\text{nm}$ ,  $b = 0.4101\text{nm}$ ,  $c = 0.5224\text{nm}$ ,  $\beta = 71.8^\circ$ . 这两个相的取向关系为

$$\begin{aligned} [100]_{\text{NiZr}'} // [100]_{\text{NiZr}} \\ [001]_{\text{NiZr}'} // [110]_{\text{NiZr}} \end{aligned}$$

由于这两个相在许多方向上的衍射谱是完全相同的, 所以常常需要倾转晶体看能否得到超结构衍射斑点才能判断是哪个相. 随着温度的升高,  $\text{NiZr}'$  越来越少,  $\text{NiZr}$  相越来越多. 由于两相相应的点阵常数没有明显变化, 我们估计  $\text{NiZr}'$  与  $\text{NiZr}$  之间没有成份差别.  $\text{NiZr}'$  只是  $\text{NiZr}$  的一种亚稳态. 随着温度的升高, 约在  $600^\circ\text{C}$  将变成稳定态  $\text{NiZr}$ .

另外, 比较高的温度下(约  $700^\circ\text{C}$ )  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}$  相在非晶基体上形核, 长大. 它的结构也已由 Kirkpatrick<sup>[4]</sup> 确定. 我们在  $\text{Ni}_{67}\text{Zr}_{33}$  非晶合金晶化的研究工作中<sup>[2]</sup>, 也对它的形成、缺陷进行了仔细的研究. 不过在  $\text{Ni}_{67}\text{Zr}_{33}$  非晶晶化过程中  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}$  是在晶化初期析出的, 而这里是在晶化后期析出的.

从电子衍射分析看,  $\text{Ni}_{51}\text{Zr}_{49}$  非晶合金晶化过程中生成的  $\text{NiZr}$  或  $\text{NiZr}'$  会呈现两种孪晶形式: 一种是以  $\text{NiZr}$  或  $\text{NiZr}'$  的  $[02\bar{1}]$  方向为轴的  $180^\circ$  旋转孪晶. 图 9(见图版 IV) 给出  $\text{NiZr}'$  的  $[1\bar{1}\bar{2}]$  晶带及其孪晶的电子衍射谱. 图中  $[02\bar{1}]$  为孪晶轴方向, 粗线和细线划出的两个矩形分别代表基体和孪晶衍射谱中的一个单元, 它们呈  $180^\circ$  孪晶关系. 另一种是以  $\text{NiZr}$  的  $[001]$  方向或  $\text{NiZr}'$  的  $[010]$  方向为轴的  $36^\circ$  旋转孪晶. 以此为基础可以产生二次、三次乃至十次孪晶. 后者我们已经在文献 [2] 中进行了详细的讨论, 这里从略.

### 3. 高分辨像

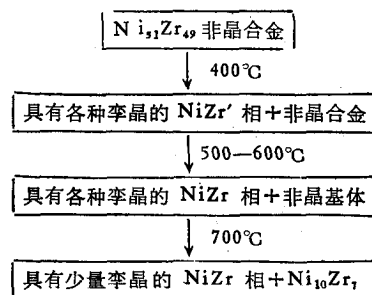
图 10(见图版 IV) 给出晶化初期的一张高分辨像. 在样品的相当大的范围内, 都可以看到类似这样的呈扇形的多次孪晶. 图中是比较典型的十次孪晶, 但多数是五次, 也可能是三次或四次. 图 11(见图版 IV) 为一局部放大的高分辨像, 从中可以清楚地看出五

次孪晶如何从一个晶条上生长出去,在每个孪晶的分支上又会照这样生长出去,遍布整个样品。至于孪晶界面上原子模型,我们正在根据 NiZr 的原子结构和高分辨像进行仔细推敲。将在另文中报道。

#### 四、讨 论

1. NiZr' 是晶化初期出现的亚稳相,也可以说是 NiZr 相的一个亚稳状态。前面已经指出:在衍射图上 NiZr' 相只是 NiZr 的 $[1\bar{1}1]$ 方向上的衍射斑点如(020)和(111)之间出现一个超结构衍射斑点。在正空间内,我们可以想像是 NiZr 的 $(\bar{1}10)$ 平面内沿  $c$  方向上存在着周期为  $2c$  的空位或位移,而相临的两个这样平面之间这种空位或位移沿  $c$  方向上相差  $C$ ,虽没有使晶面间距产生电子衍射实验可观测到的变化,却使 NiZr' 的点阵常数沿原 NiZr 相  $a$  和  $c$  方向沿长了一倍,并成为底心点阵。为了描述方便,我们把它定为  $C$  心点阵。随着温度升高,这些空位或位移逐渐消失。Ni 和 Zr 原子也恢复到平衡位置,即变成 NiZr 稳定相。

2. Ni<sub>51</sub>Zr<sub>49</sub> 非晶合金晶化按下列模式进行:



可以看出:晶化是以单相 NiZr' 析出开始。这与许多作者,如 Mader (1967)<sup>[6]</sup>, Simpson 和 Brambley (1971)<sup>[7]</sup> 的结果一致。Mader<sup>[6]</sup> 认为:结晶成单相只要求原子运动距离为原子直径数量级,而要成为具有不同成份的两相混合组织要求扩散距离为晶粒数量级——至少大 10 到 30 倍。在我们的合金中,当温度比较高时,才出现另一个稳定相 Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>。这与相图也是相符的。

另外,即使初期析出的单相 NiZr' 也经历了由亚稳态向稳定态 NiZr 的转变,孪晶现象由复杂到简单并逐渐减少的过程。孪晶或其他形式的缺陷,如层错<sup>[8]</sup>、反演畴<sup>[8]</sup>等是晶化初期普遍存在的现象。具体呈现哪种缺陷故然与该相的结构有关,但它们以相对稳定态来说仍是一种能量较高的状态,在孪晶界或畴界上存在较大的应力。这种应力是由急冷时产生的应力转变来的,在以后的加热中会逐渐消失,上述缺陷也将减少。

#### 五、结 论

1. Ni<sub>51</sub>Zr<sub>49</sub> 非晶合金晶化是以 NiZr' 单相析出开始,它具有  $C$  心单斜点阵,随温度升高, NiZr' 将转变成稳定相 NiZr。无论是 NiZr' 还是 NiZr 都有两种基本的孪晶方式。

在此基础上可产生多重孪晶。温度升高孪晶将退化并逐渐消失,最后的稳定相是 NiZr 和少量 Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>。这与相图是一致的。

2. NiZr' 与 NiZr 在结构上的关系以及 NiZr' 或 NiZr 相的两种孪晶形式与基体之间界面的原子模型有待进一步推敲。

本工作是在郭可信教授指导下完成的。郭永翔、张泽参加了部份工作。样品为云南大学李德修、徐国枢老师提供。在此一并表示感谢。

- [1] Z. Altounian, G. H. Tu and J. O. Strom-Olsen, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982),4775; *ibid.*, **54** (1983), 3111.
- [2] W. J. Jiang, Z. K. Hei, Y. X. Guo, and K. H. Kuo, *Phil. Mag.*, **A6**(1985),L53.
- [3] M. E. Kirkpatrick, D. M. Bailey and J. F. Smith, *Acta Cryst.*, **15**(1962),252.
- [4] M. E. Kirkpatrick, M. E. Smith and W. W. Lasen, *Acta Cryst.*, **15**(1962),894.
- [5] Y. X. Guo, Z. K. Hei, Y. K. Wu and K. H. Kuo, *Phil. Mag.*, **B52**(1965),869.
- [6] S. Mader, A. S. Nowick and H. Widmer, *Acta Met.*, **15**(1967),203.
- [7] A. W. Simpson and D. R. Brambley, *Phys. Stat. Sol.*, **43**(1971),291.
- [8] Y. K. Wu, J. Z. Liang and K. H. Kuo, *Phys. Stat. Sol.(a)*, **64**(1981),113.

## TEM STUDY OF CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR OF Ni<sub>51</sub>Zr<sub>49</sub> AMORPHOUS ALLOY

HEI ZU-KUN

*Dalian Maritime University, Dalian, 116024*

JIANG WEI-JI

*Shanghai Jiaotong University, Shanghai, 200030*

(Received 6 June 1989)

### ABSTRACT

The crystallization behaviour of Ni<sub>51</sub>Zr<sub>49</sub> amorphous alloy has been studied by the transmission electron microscopy (TEM). It has been found that a metastable phase, NiZr', in rose-like morphology with C-centered monoclinic lattice,  $a = 0.3268$ ,  $b = 0.4101$ ,  $c = 0.5224\text{nm}$  and  $\beta = 71.8^\circ$ , in amorphous matrix in the earlier stage of the crystallization. The following orientation relationships between the metastable phase and the stable phase, NiZr, exist:

$$[100]_{\text{NiZr}'} // [100]_{\text{NiZr}}$$

$$[001]_{\text{NiZr}'} // [110]_{\text{NiZr}}$$

NiZr' phase is regarded as a metastable state of NiZr phase and transforms to NiZr phase gradually with an increase in temperature. A small quantity of Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> phase formed in the final stage of the crystallization. Both NiZr and NiZr' have complex twins with two principle types, one of which is  $180^\circ$  twins with the  $[02\bar{1}]$  direction of NiZr or NiZr' as axis and another  $36^\circ$  rotation twins with  $[001]$  of NiZr or  $[010]$  of NiZr' as axis. The total amount of twins decrease gradually with the increase in temperature.

PACC: 6140