

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1136-07

Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5}块状非晶晶化过程的电镜研究^①

雷 奕^{1, 2}, 王英敏¹, 董 闯¹, 黑祖昆³

(1. 大连理工大学 材料科学与工程系, 大连 116024;

2. 法国洛林理工大学 南锡矿业学院金属材料科学与工程实验室, 南锡 F-54042, 法国;

3. 大连海事大学 材料工艺研究所, 大连 116026)

[摘 要] 用透射电镜对 Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5}块状非晶合金的晶化过程进行了研究。发现晶化过程的不同阶段相的组成是不同的。710 K 时, 主要是 tI-CuZr₂ 相和 tP-Al₂Zr₃相, 两者有固定的取向关系: $[010]_{\text{tI}} \parallel [010]_{\text{tP}}, (1\bar{0}3)_{\text{tI}} \parallel (202)_{\text{tP}}$ 。在 760 K 时, 除了前面的两个相外, 又出现了 hP²-Al₂NiZr₆ 相和 hP³- α -Zr 相, 两者也有固定取向关系: $[113]_{\text{hP}^2} \parallel [001]_{\text{hP}^3}, (1\bar{4}1)_{\text{hP}^2} \parallel (2\bar{1}0)_{\text{hP}^3}$ 。根据它们的晶格常数的相似性可以把晶化相归纳为两类: tI, oC, hP³ 和 tP, hP¹, hP²。这些相都是 Zr 基的, 但前者富 Cu 和 Ni, 后者富 Al。用电镜得到的结果来标定 X 射线衍射谱, 结果吻合很好。

[关键词] 大块非晶; 晶化相; 取向关系; 透射电镜

[中图分类号] TG 139

[文献标识码] A

Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5}非晶合金具有极大的非晶形成能力, 其过冷液态区为 $\Delta T = 127$ K, 可以用通常的铸造方法来制备^[1, 2]。通过对块状非晶晶化过程的研究, 既可以了解该合金的稳定性, 又可以进一步探究块状非晶的形成机制, 作为发展新合金的参考。20 世纪 90 年代以来, 对其晶化研究的报道, 已有不少。

K 9 ster^[3]发现该合金在玻璃转变温度以上退火会有准晶形成, 其准点阵常数为 $a = 0.253$ nm。Frankwich^[4]将该非晶合金在 655 ~ 860 K 温度范围内加热, 形成一个三相混合物, 包括 α -Zr (六角) 相、富 Zr 的四方 Ni₁₁Zr₉ 型相 (T 相 $a = 0.9837$ nm, $c = 0.6700$ nm) 和立方的 NiZr₂ 型相 (I 相 $a = 1.226$ nm)。Mattern^[5]曾用差热分析 (DSC) 和 X 射线衍射 (XRD) 等手段对 Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5}块状非晶的弛豫和晶化过程进行过仔细研究, 发现晶化后的合金主要由四方的 CuZr₂ 型的相 (S. G. I4/mmm, $a = 0.3213$ nm, $c = 1.1147$ nm) 所组成, 其它一些衍射峰可能属于四方相 NiZr₂ (S. G. I4/mcm, $a = 0.6477$ nm, $c = 0.5241$ nm) 及四方相 Al₂Zr₃ (S. G. P42/mnm, $a = 0.7630$ nm, $c = 0.6998$ nm)。他认为用这 3 个相的点阵常数去拟合 XRD 谱, 符合得并不令人满意, 可能是相有变化或还有其它相仍不清楚, 有待进一步通过透射电镜 (TEM) 等手段进

行研究。Arosimova^[6]用 TEM 研究了该合金的晶化过程, 发现其在 5% 晶化时, 共有 4 个相: 以 Zr 为基的非晶相、立方 NiZr₂ 相 ($a = 1.226$ nm)、四方 NiZr₂ 型相和一个没有报道过的六角相 ($a = 0.503$ nm, $c = 0.282$ nm)。在该研究中没有发现 α -Zr、四方 Ni₁₁Zr₉ 型相和准晶相。

Shek 等人^[7]利用 XRD 和 TEM 分析了铸态 Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5}合金的相组成, 并用能谱测定了各相的成分。除了有非晶相外, 发现还有 5 个晶态相: 面心立方相 cF ($a = 0.5273$ nm), 体心四方相 tI-Zr_{67.0}Al_{11.7}Ni_{8.4}Cu_{22.9} ($a = 0.3216$ nm, $c = 1.1120$ nm), 六角相 hP¹-Zr_{65.4}Al_{11.7}Ni_{11.6}Cu_{11.3} ($a = 0.8175$ nm, $c = 0.3337$ nm), 六角相 hP² ($a = 0.8175$ nm, $c = 0.6636$ nm) 以及正交相 oP ($a = 0.8210$ nm, $b = 1.3187$ nm, $c = 0.3315$ nm)。发现非晶及与其共生的晶态相有着几乎相同的价电子浓度, 这对研究晶化相及它们之间的关系也有重要价值。

综合分析前人的工作可以看出, 不同人的结果中, 有些析出相是相同的, 有些是不同的。这可能与晶化的不同阶段有关。另外, 这些工作中用的多是 X 射线衍射方法, 由于晶化衍射谱中峰比较多, 又是用已知相去标定它, 会有多种可能性, 很难确定晶化过程中出现的亚稳相。而且也不可能给出析出相之间的取向关系, 因此很难把各析出相联系起

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (59971014, 50071013)
[作者简介] 雷 奕 (1974-), 男, 博士研究生。

[收稿日期] 2002-01-09; [修订日期] 2002-04-12

来, 并进一步推断该合金具体的晶化过程。本文作者在前人工作的基础上, 综合利用 DSC, XRD, TEM 等手段对晶化过程各阶段出现的晶化相进行分析观察, 找出各析出相之间的关系, 并进一步探讨晶化机制。

1 实验方法

实验采用磁控钨极真空电弧炉熔炼母合金, 该炉工作真空度为 1.3×10^{-3} Pa。所制备合金的名义成分为 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$, 所有合金元素均采用高纯金属元素(纯度 $\geq 99.95\%$), 所有母合金均在纯氩气保护下经电弧高温熔炼而得。在熔炼合金之前采用先熔炼钛锭的方法降低氧对合金的污染。为使其成分均匀, 合金锭被多次反转熔炼。最终, 采用高频熔化母合金随后铜模浇铸的方法得到了直径为 3 mm 的均匀棒状非晶样品。为研究其晶化过程, 样品经 Netzsch STA 409C 型热分析仪在加热速度 10 K/min、温度范围 300~1 000 K 条件下进行差热分析(DSC)测定。其曲线(如图 1)上出现的两个放热峰所对应的温度分别为 710 K 和 760 K。为了制作电镜样品, 经线切割机从圆柱状合金上切出直径 3 mm 的薄片若干, 把两组样品在氩气保护下分别加热到 710 K 和 760 K, 然后随炉冷却。用 10% 高氯酸酒精溶液($\text{HClO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}_6$), 在 -10°C 、电压 30 V 和电流 100 mA 下双喷电解减薄, 最终得到适合电镜观察的样品。电镜观察分别在 H-800(加速电压 175 kV) 和 JEM-100CX(加速电压 100 kV) 透射电镜上进行。这两种电镜都配有双倾台, 可以方便地对所研究相的衍射谱进行重构操作。为了进

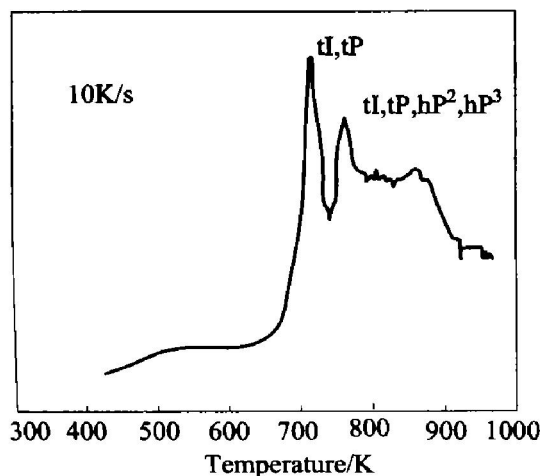


图 1 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ 非晶合金的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ amorphous alloy

一步验证电子衍射结果的正确性, 上述两温度下晶化后的样品还做了 X 射线衍射实验。衍射仪型号为 Rikaku D max-III A, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶。

2 实验结果

2.1 铸态合金样品的分析

经能谱测定铸态样品各成分质量损失均小于 0.5%^[7]。为了与非晶晶化相比较, 对铸态样品中存在的相也进行了分析。除了文献[7]已报道的 5 个相外, 还发现一个 A 心正交相 oA ($a = 0.856$ 0 nm, $b = 0.326$ 8 nm, $c = 1.077$ 8 nm)。为了比较方便, 在这里我们将文献[7]中的六方相命名为 hP^2 相, 而将其超结构相命名为 hP^1 , 晶格常数为 ($a = 0.763$ 2 nm, $c = 0.663$ 6 nm)。

2.2 非晶态样品的分析

用铜模浇铸法获得了均匀的 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ 块状合金, 此方法的冷却速度可以达到 10 K/min^[1, 2]。用 X 射线衍射检验此合金, 得到了漫散的衍射峰。电镜观察衬度均匀, 未发现晶态相, 选区衍射得到的是漫散的非晶环, 证明是纯的非晶合金。

2.3 回火样品分析

非晶合金 DSC 曲线如图 1 所示。710 K 对应着非晶晶化的第一个放热峰的顶点, 非晶在这一温度上的晶化过程进行得比较活跃, 因此研究处于此温度下的非晶合金很有意义的。该样品在电镜下观察得到的形貌像如图 2 所示。经选区衍射并配合大角度倾转, 确定图中的白色区域是简单四方相 tP ($a = 0.739$ 0 nm, $c = 0.661$ 0 nm)。此相与 Pearson Handbook^[8]中的 Al_2Zr_3 相 (S. G. P42/mnm, $a = 0.763$ 0 nm, $c = 0.699$ 8 nm) 晶格常数相比稍有改变。图中的黑灰色区域是体心四方相 tI, 经重构计算该相点阵常数确定为 $a = 0.321$ 3 nm, $c = 1.114$ 7 nm, 与 Pearson Handbook 中的 CuZr_2 相 (S. G. I4/mmm, $a = 0.322$ 04 nm, $c = 1.118$ 3 nm) 晶格常数相差不大。这两个相倒易点阵的重构这里省略了。从图 2 这两个相的分布中可以看出, 晶化的初始阶段, tI- CuZr_2 与 tP- Al_2Zr_3 相同时从非晶相中析出, tP 相是镶嵌在 tI 中的, 而 tI 相布满了全部视野。两相共存区域的选区衍射(图 3(a))表明了两相的取向关系为: $[010]_{\text{tI}} \parallel [010]_{\text{tP}}$, $(10\bar{3})_{\text{tI}} \parallel (202)_{\text{tP}}$ 。

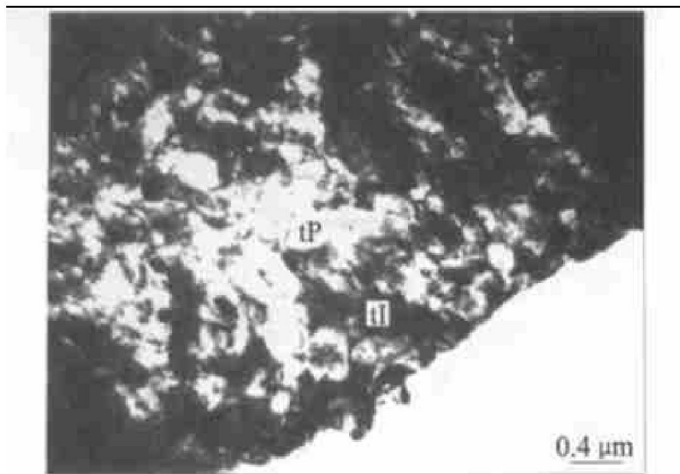


图 2 非晶合金 710 K 回火样品的电镜明场像

Fig. 2 TEM bright field image of amorphous alloy annealed at 710 K

图 3(b) 所示为根据这个位向关系用计算机模拟的两相重合的衍射谱, 与实际得到的衍射谱吻合得很好。位向关系的发现说明二者为共生相, 并具有一定共格关系。这与早期工作^[9, 10]在某些具有大非晶形成能力合金中发现的共晶析出相有特定取向关系是一致的。

回火至 760 K 的样品对应 DSC 曲线中的第二个放热峰(如图 1), 是晶化过程中第二个相变的高潮。图 4 所示是该样品的一个区域的明场像, 经选区衍射并配合大角度倾转证实, 心部块状颗粒都是 tP 相, 边缘区域是一个六角相 hP² ($a = 0.7811$ nm, $c = 0.3329$ nm), 此相与 Pearson Handbook^[8]中 Al₂NiZr₆相 (S. G. P62 m, $a = 0.792$ nm, $c = 0.334$ nm) 的晶格常数相差不大。图 4 中观察到的是

hP² 相与 tP 相共存的形态。tP 相在此温度下的形貌与 710 K 回火时相比已明显长大, 各晶粒间已相互连接并相互合并。长大的 tP 相与 hP² 相具有相似尺寸, 并相互交叠。

在这个试样中同样观察到了 tI 相, 其形貌如图 5 所示。与 710 K 回火温度下的 tI 相(图 2)相比, 该相有着更明显的形貌特征, 大多呈枝晶状均匀分布于样品中, 所占体积分数较大, 尺寸也较大。图 5 是具有代表性的形貌, 可以清晰的看到该相是从一质点颗粒发源、形核并长大成枝晶状的。从中可以看出, 主干枝晶长成后又从中分出许多旁支。从 tI 的形态和其所占试样体积分数中可以知道, 非晶回火到 760 K, tI 晶粒进入到旺盛的生长阶段。

在 760 K 回火样品中, 我们还发现了另一六方相 hP³ ($a = 0.3233$ nm, $c = 0.5103$ nm), 此相与 α -Zr 相 (S. G. P6₃/mmc, $a = 0.3232$ nm, $c = 0.5147$ nm) 晶格常数相差不大, 其形貌如图 6 所示, 图中大块黑色区域为 hP³ 相, 浅色间质为 hP² 相, 二者均为六方相。同样, 对此区域的选区衍射呈献了二者的取向关系, 图 7(a) 所示为表明二者位向关系的衍射谱。从晶格常数上很容易知道衍射谱中大而疏的衍射斑点代表 hP³ 相, 小而密的衍射斑点代表 hP² 相, 它们之间的位向关系为: $[113]_{hP^2} \parallel [001]_{hP^3}$, $(141)_{hP^2} \parallel (2\bar{1}0)_{hP^3}$

利用计算机按上述位向关系分别模拟两相合成的衍射谱为图 7(b), 与实际得到的结果符合很好。

为了验证透射电镜所得出的结果是否具有广泛的代表性, 对该温度回火样品进行了 X 射线衍射

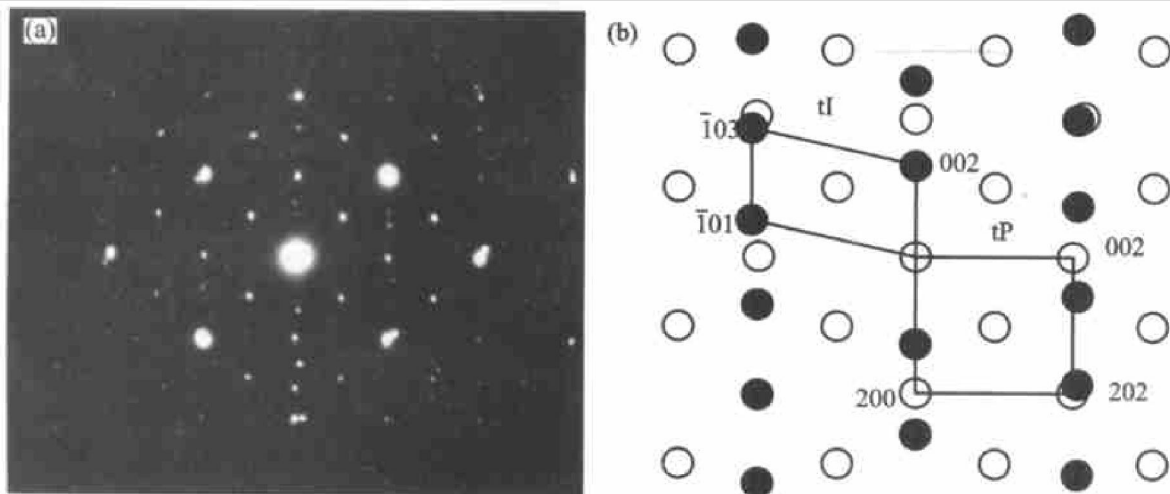


图 3 tI 与 tP 间的位向关系衍射谱(a) 和其计算机标定(b) (黑点和白点分别代表 tI 和 tP 相的衍射谱)

Fig. 3 EDP on orientation relationship between tI and tP(a) and indexing of EDP(b)
(black point and white point correspond to the diffraction pattern of tI and tP phase respectively)

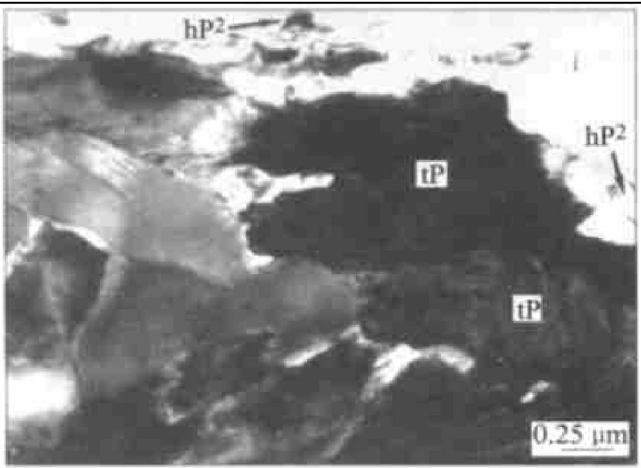


图 4 非晶合金 760 K 回火样品电镜形貌像

Fig. 4 TEM morphology of 760 K annealed amorphous alloy

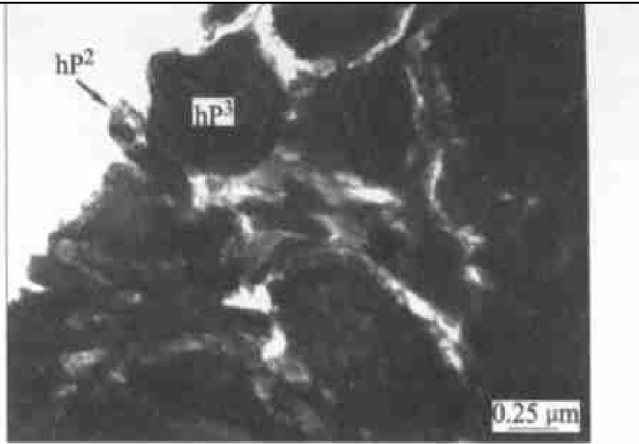


图 6 非晶合金经 760 K 回火的样品中 hP3 和 hP2 的电镜形貌

Fig. 6 TEM morphology of hP3 and hP2 in 760 K annealed amorphous alloy

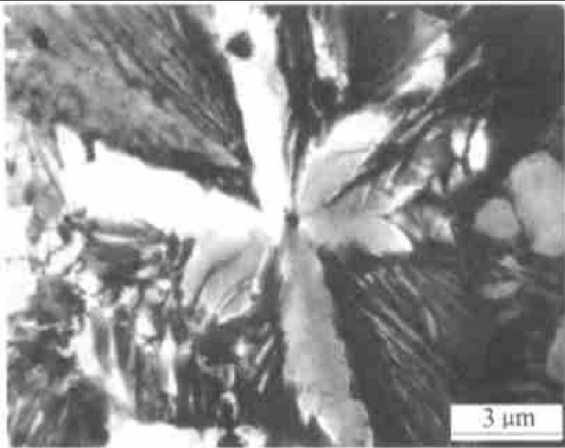


图 5 非晶合金 760 K 回火样品中 tI 相的形貌

Fig. 5 TEM morphology of tI phase in 760 K annealed amorphous alloy

分析, 并用电镜分析所确定的 4 个相来标定晶化样品的 X 射线衍射谱, 结果吻合得较好, 标定结果如图 8 所示。由于 X 射线衍射所确定出的晶相的面间距较电子显微镜更准确, 因此我们根据 X 射线衍射谱的峰位, 重新修正了所确定的晶化相的晶格常数。

综合以上分析可以看到, 当非晶合金加热到 760 K 时, 在 710 K 时产生的 tP 相和 tI 相仍然存在, 只是晶粒相对于 710 K 时更粗大, 同时相互连接。此外, 还新出现了 hP2 和 hP3 相, 其中 tP 和 hP2 相在形貌上相互交叠, hP2 和 hP3 相有着明确的位向关系。

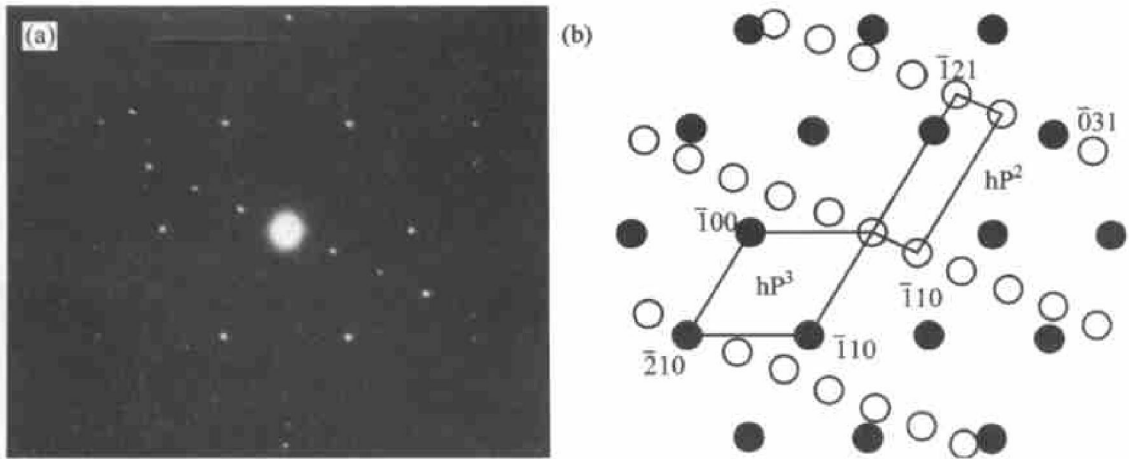


图 7 hP3 与 hP2 的位向关系电子衍射谱(a)和其计算机标定(b) (黑点和白点分别代表 hP3 和 hP2 相的衍射谱)

Fig. 7 EDP of orientation relationship between hP3 and hP2(a) and indexing of EDP(b) (black point and white point correspond to the diffraction pattern of hP3 and hP2 phase respectively)

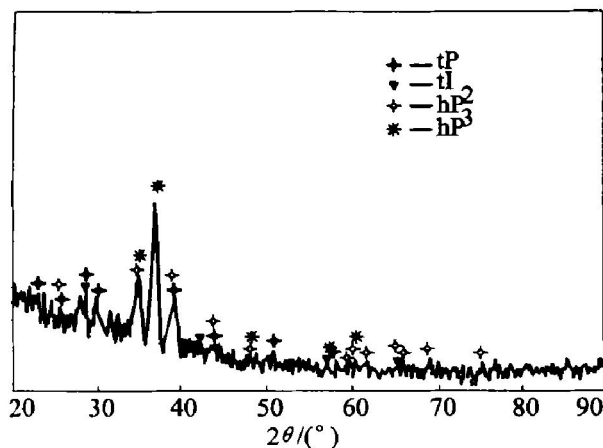


图 8 非晶合金经 760 K 回火样品 X 射线衍射谱

Fig. 8 XRD pattern of 760 K annealed amorphous alloy

根据以上实验结果可归纳晶化相之间的关系如下:

1) hP^1 和 hP^2 铸态合金中 hP^1 相是 hP^2 的超点阵, 因为二者的 c 值是 2 倍的关系。

2) tP 和 hP^1 tP 相的点阵常数和 hP^1 的点阵常数极为相近。

3) tP 与 hP^2 tP 与 hP^2 的 a 相近, 而 tP 相的 c 值是 hP^2 相 c 的 2 倍。

4) oA 与 hP^3 它的 a 相当 tI 相 a 的 $3\sqrt{3}/2$ 倍、 c 与 tI 相的 c 相当, 可认为是 tI 相的超结构相。X 射线衍射谱中能用 oA 标出的峰用 tI 也可以标出。

5) tI 与 hP^3 tI 相的 a 与 hP^3 相的 a 相近, 而 tI 相的 c 也是 hP^3 相 c 的 2 倍。

还可以把这些极为相近的点阵常数关系归纳为两组, 列于表 1。

表 1 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金晶化相点阵常数(单位: nm)Table 1 Lattice constants of phases in $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ alloy (unite: nm)

	Crystalline phases	Lattice type	a	b	c	Composition ^[7]	State of specimen
Group 1	oA	A-centered orthorhombic	0.8561	0.3268	1.0778	$Zr_{67.0}Al_{1.7}Ni_{8.4}Cu_{22.9}$	As cast
	$tI-Zr_2(Cu, Ni)$	Body-centered tetragonal	0.3213	0.3213	1.1154	$Zr_{67.0}Al_{1.7}Ni_{8.4}Cu_{22.9}$	As cast, 710 K, 760 K
	$hP^3-\alpha Zr_{Cu, Ni}$	Primitive hexagonal	0.3233	0.3233	0.5103	—	760 K
Group 2	hP^1	Primitive hexagonal	0.7832	0.7832	0.6636	$Zr_{65.4}Al_{11.7}Ni_{11.6}Cu_{11.3}$	As cast
	oP	Primitive orthorhombic	0.8210	1.3870	0.3315	$Zr_{65.4}Al_{11.7}Ni_{11.6}Cu_{11.3}$	As cast
	$tP-Zr_3Al_2$	Primitive tetragonal	0.7630	0.7630	0.6998	—	710 K, 760 K
	$hP^2-Al_2NiZr_6$	Primitive hexagonal	0.7811	0.7811	0.3329	$Zr_{65.4}Al_{11.7}Ni_{11.6}Cu_{11.3}$	As cast, 760 K

Phase compositions listed in the table are cited from Ref. [7]. The mark “—” indicates the absence of compositions testing result in the experiments.

经分析, 以上依照点阵常数分到各组中的晶化相恰好也符合成分的分类, 第一组属 $Zr-(Cu, Ni)$ 基的相, 第二组属 $Zr-Al$ 基的相。

3 讨论

3.1 非晶晶化机理

二元合金 $Zr-Ni$, $Zr-Cu$ 均有较强的非晶形成能力, 其共晶成分 $Zr_{66.7}Ni_{33.3}$ 和 $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ 的非晶形成能力更强。它们的晶化析出相分别为 $fcc-Zr_2Ni$ 和 $tI-Zr_2Cu$ 。径向分布函数分析表明, $fcc-Zr_2Ni$ 相和 $tI-Zr_2Cu$ 相与相应的非晶合金的基本结构单元非常类似, 主要由四面体和少量八面体组成。

第三组元 Al 加入后, 非晶形成能力与稳定性进一步提高^[11]。WANG 等^[12]以 $fcc-Zr_2Ni$ 为基础, 用 Al 部分地替代 Ni 原子, 计算了系统的亲和力, 证明 Al 原子的引入增大了原子间的亲和力, 稳定性增强。随着 Al 置换的原子数的增加, 亲和力一直呈上升趋势。当达到一定的固溶度时, 亲和力也达到顶峰, Al 再增加将导致已有基本结构单元的崩塌和新单元的产生。晶化过程就是 Al 的固溶度下降过程, $ZrAlCu$ 三元非晶合金开始晶化为 Zr_2Cu 和少量的 $Zr(Al, Cu)$, 最终转变为 Zr_2Cu 和 Zr_2Al 相。

所研究的 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金在熔炼时熔入了一定比例的 Al , 增加了原子之间的亲和力, 对非晶起着稳定作用, 即使缓冷下来, 也可得到稳定的非晶。然而从与铸态样品^[7]中相的结构和成分的比较可以看出, Al 在 Zr_2Cu 等中间相中的平衡固溶度是非常有限的, 在随后的退火过程中, Al 的固溶

度开始逐渐下降, Al 从合金中析出, 非晶的稳定性下降, 开始析出 $\text{tI-Zr}_2\text{Cu}$ 型相, 同时生成富 Al 的 $\text{tP}(\text{Al}_2\text{Zr}_3)$ 型相, 与上述二元/三元合金类似。这两个相中成分的分配又受两相保持一定取向关系所制约。前面的相中 Cu 的比例高于 Ni 的比例, 所以其结构仍保持 $\text{tI-Zr}_2\text{Cu}$ 型, 它的基本单元最接近非晶。有报道说该合金晶化初期形成准晶^[3], 这是完全可能的, 它们的基本结构单元非常相近, 而且很容易转变成 $\text{tI-Zr}_2\text{Cu}$ 型相。随着退火温度的增加, Al, Ni, Cu 的固溶度还会降低, 析出相的基本结构单元也会偏离非晶的基本单元, 形成新的相。

3.2 铸态合金和非晶晶化后样品之间的关系

经比较, 铸态合金和非晶回火样品中都含有 tI 和 hP^2 相, 只在铸态合金中发现了 hP^1 , oA 和 oP 相, 而 hP^1 相是 hP^2 相的超结构相, oA 相是 tI 相的超结构相。文献[7]中报道的 oP 相又是 hP^2 相的另一超结构相。只在非晶回火样品中发现了 hP^3 和 tP 相。由此看出, 铸态合金比熔铸合金的冷却速度要慢, 导致成分不均匀, 且某些元素或空位呈周期排列, 形成超结构或其它晶格常数较大的固溶体。当然这些相在热力学上也处于不稳定状态, 如果经再回火, 会向热力学更稳定的相转变。

4 结论

1) 块状非晶合金晶化过程中共出现 4 个晶化相, 他们分别是在 710 K 时出现的体心四方型结构的 tI-CuZr_2 相和简单四方结构的 $\text{tP-Al}_2\text{Zr}_3$ 相, 两者有一定的取向关系; 760 K 时除了 tI 和 tP 相外, 又生成六方结构的 $\text{hP}^2\text{-Al}_2\text{NiZr}_6$ 相和 $\text{hP}^3\text{-Zr}$ 相, 它们也保持一定的取向关系。

2) 从点阵常数和相的组成可把晶化相分为两组, 一组是 $\text{Zr}(\text{Cu}, \text{Ni})$ 基的, 另一组是 Zr-Al 基的。

3) 用确定的几个晶化相标定该合金晶化后的 XRD 谱, 结果吻合很好。

4) 铸造合金中的相有些与非晶晶化相相同, 但存在由于缺陷造成的超结构。

[REFERENCES]

- [1] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Production of amorphous cylinder and sheet of $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ alloy by metallic mold casting method[J]. Mater Trans JIM, 1990, 31: 425 - 428.
- [2] Zhang T, Inoue A, Masumoto T. Amorphous Zr-Al-TM ($\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) alloys with significant supercooled liquid region of over 100 K[J]. Mater Trans JIM, 1991, 32: 1005 - 1010.
- [3] Köster U, Meinhardt J, Roos S, et al. Formation of quasicrystals in bulk glass forming Zr-Cu-Ni-Al [J]. Mater Sci & Eng, 1997, A226 - 228: 995 - 998.
- [4] Frankwisch P S, Ram S, Fecht H J. Enhanced microhardness in $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ amorphous rods on coprecipitation of nanocrystallites through supersaturated intermediate solid phase particles[J]. Appl Phys Lett, 1996, 68: 2825 - 2827.
- [5] Mattern N, Eckert J, Seidel M, et al. Relaxation and crystallization of amorphous $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ [J]. Mater Sci & Eng, 1997, A226 - 228: 468 - 473.
- [6] Arosimova G E, Aronin A S, Zverkova I I, et al. Crystallization of $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ amorphous alloy [J]. Metallic Phys and Metallurgy, (in Russian), 1998, 86: 91 - 96.
- [7] Shek C H, Wang Y M, Dong C. The e/a -constant Hume-Rothery phases in an As-cast $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ [J]. Mater Sci & Eng, 2000, A291: 78 - 85.
- [8] Villars P, Carver L D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases[M]. The Materials Information Society, 1996. 2041.
- [9] Boswell P G, Chadwick G A. Crystallization of a $(\text{Ni}_5\text{Pd}_5)_{82}\text{P}_{18}$ amorphous alloy[J]. Scripta Met, 1977, 11: 701 - 707.
- [10] Duhaj P, Barancok D, Ondrejka A. Study of transformation kinetics of the amorphous Pd-Si alloy[J]. J Non-cryst Solids, 1976, 21: 411 - 428.
- [11] Xing L Q, Ochin P, Bigot J. Effects of Al on the glass-forming ability of Zr-Cu based alloys[J]. J Non-cryst Solids, 1996, 205 - 207: 637.
- [12] WANG X D, QI M, Thiel P A. Bergman clusters in fcc Zr_2Ni and MgCu_2 -type phases[J]. J Non-cryst Solid, 2002(to be published).

TEM study of crystallization of $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ bulk amorphous

LEI Yi^{1, 2}, WANG Ying-min¹, DONG Chuang¹, HEI Zunkun³

(1. Department of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology,
Dalian 116024, China;

2. Laboratoire de Science et Génie des Matériaux Métalliques, UMR CNRS 7584,
INPL, Ecole des Mines, Parc de Saurupt, F- 54042 Nancy cedex, France;

3. Institute of Materials & Technology, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

[Abstract] The crystallization process of the $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ bulk amorphous alloy was studied by TEM. It is found that the phases appeared in various stages of the crystallization process are different. At 710 K, it is found to consist mainly of tI-CuZr₂ and tP-Al₂Zr₃ phase, between which a definite orientation relationship is found: $[010]_{\text{tI}} \parallel [010]_{\text{tP}}$, $(1\bar{0}3)_{\text{tI}} \parallel (202)_{\text{tP}}$. At 760 K, in addition to the above two phases, hP²-Al₂NiZr₆ and hP³- α -Zr phases are found, between which there exists another orientation relationship: $[113]_{\text{hP}^2} \parallel [001]_{\text{hP}^3}$, $(1\bar{4}1)_{\text{hP}^2} \parallel (2\bar{1}0)_{\text{hP}^3}$. Based on the analogue of lattice constants between these crystallized phases, they can be divided into two groups: one contains tI, oC, hP³ and another includes tP, hP¹, hP². Phases in both of the two groups are Zr-based, while the former is Cu- and Ni-rich and the later is Al-rich. The phases determined by TEM are in good agreement with the XRD experimental result.

[Key words] bulk amorphous alloy; crystallized phase; orientation relationship; transmission electron microscopy

(编辑 袁赛前)