

文章编号: 1004-0609(2006)05-0758-04

Al-Mg-Zn 二十面体准晶合金中的 Frank-Kasper 相^①

朱 满, 杨根仓, 刘 峰, 程素玲, 杨 伟, 万迪庆, 周尧和

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: Frank-Kasper 相 $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ 是与其准晶相对应 1/1 近似相, 它具有二十面体壳层密堆结构。研究了在常规凝固条件下化学成分为 $Al_xMg_{40}Zn_{60-x}$ ($x = 20 \sim 45$, 摩尔分数) 合金中 Frank-Kasper 相的组织形貌。利用光学显微镜、X 射线衍射仪及扫描电镜, 确定了 Frank-Kasper 相的组织及成分。结果表明: $Al_xMg_{40}Zn_{60-x}$ ($x = 20 \sim 45$) 合金中均为单相的 Frank-Kasper 相; 随铝含量的增加, 其形貌由花瓣状逐渐向“十字架”状组织转变。

关键词: Al-Mg-Zn 合金; Frank-Kasper 相; 二十面体密堆结构; 组织形貌

中图分类号: TG 244

文献标识码: A

Frank-Kasper phase in Al-Mg-Zn icosahedral quasicrystal alloys

ZHU Man, YANG Gen-cang, LIU Feng, CHENG Su-ling,

YANG Wei, WAN Di-qing, ZHOU Yao-he

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Frank-Kasper phase, with an icosahedral close packed structure, $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$, is considered as the 1/1 approximant phase analogous to its icosahedral quasicrystal. The morphologies of Frank-Kasper phase in $Al_xMg_{40}Zn_{60-x}$ ($x = 20 \sim 45$, mole fraction) alloys subjected to normal solidification were studied by using optical microscope, X-ray diffraction and scanning electronic microscope. The microstructure and composition of Frank-Kasper phase were determined. It is found that, single Frank-Kasper phase can be obtained in $Al_xMg_{40}Zn_{60-x}$ ($x = 20 \sim 45$) alloys, independent of the exact Al content; whereas the morphology of Frank-Kasper phase transforms from petal-like to the cross with increasing Al content.

Key words: Al-Mg-Zn alloy; Frank-Kasper phase; icosahedral close packed structure; structure morphology

1984 年 Stechtman 等^[1]在急冷快速凝固的 Al-14% Mn (摩尔分数) 合金中发现准晶, 从而引起世界各国学者对准晶及其相关领域的研究。准晶是一种同时具有准周期性和非晶体学旋转对称的固态有序相。其准周期性的特征是无理数 τ , 若用 Fibonacci 数列 (0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, ..., $F_{n+1} = F_n + F_{n-1}$) 中两个相邻数的比值 F_{n+1}/F_n 置换准晶中的无理数 τ , 即可得到一个周期性晶体。 $\lim_{n \rightarrow \infty} F_{n+1}/F_n = \tau$, 故准晶亦可看作是点阵常数为无穷大的一种晶体。而用 F_{n+1}/F_n 置换准晶中的无理

数 τ 得出的晶体称之为该准晶相的近似相, 它也遵循 Hume-Rothery 规律^[2,7]。

1957 年, Bergman 及 Pauling 等^[8]采用 X 射线衍射的方法鉴定出了 $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ 相的晶体结构。1985 年, 人们首先在 Al-Mg-Zn 三元合金中获得亚稳态准晶并发现了稳定的 Frank-Kasper 相 (简称 FK 相) 的存在^[9]。经过 Takeuchi 等^[10-12]的进一步研究, 他们在极窄的成分范围内发现了 Al-Mg-Zn 系稳定准晶相的存在。FK 相 $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ 是与其准晶相对应的 1/1 近似相, 其原子结构较为复

① 基金项目: 航空科学基金资助项目 (04G53042)

收稿日期: 2005-08-31; 修订日期: 2006-02-24

通讯作者: 朱 满; 电话: 029-88491484; 传真: 029-88492374; E-mail: zqc0428@sina.com

杂, 局部具有二十面体结构。对于 1/1 近似相的深入研究有助于人们更好的了解准晶的结构以及准晶与近似相之间的相互关系^[13]。本文作者采用常规凝固技术, 在成分为 $\text{Al}_x\text{Mg}_{40}\text{Zn}_{60-x}$ ($x = 20 \sim 45$) 合金中制备出 Frank-Kasper 相, 简要分析了 FK 相的形成条件并研究了其组织形貌的演变。

1 实验

按照所设计的合金成分, 在井式电阻炉中分别熔配 $\text{Al}_x\text{Mg}_{40}\text{Zn}_{60-x}$ ($x = 20, 25, 30, 35, 40, 45$, 摩尔分数, %) 合金, 其中 Al、Mg、Zn 3 种元素的纯度均为 99.9% (质量分数)。由于镁较活泼, 高温时易发生氧化和燃烧, 在熔炼过程中采用二氧化碳和四氟乙烷混合气体进行保护。熔炼完成后, 在金属型中浇注试样。利用光学显微镜、X 射线衍射分析、扫描电镜(JEOL JSM - 6040) 分别对试样进行组织和析出相分析, 所用的腐蚀液为 5% 硝酸酒精。

2 结果与分析

2.1 FK 相的形成条件

FK 相 $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ 具有二十面体壳层密堆结构, 其结构模型首先由 Pauling 和 Bergman 提出并应用, 因此又称为 Pauling-Bergman 原子团。这个原子团有 105 个原子(含一个中心原子)或 104 个原子(多面体中心无原子), 分布在 4 个具有二十面体对称的壳层上。每个 Pauling-Bergman 原子团中大原子(Mg)与小原子(Al, Zn)的摩尔比为 32:49^[8]。因此, 从结构上来说, 其成分应严格遵循 $x(\text{Mg})/(x(\text{Al}) + x(\text{Zn})) = 32/49$ 的关系。图 1 所示为 Al-Mg-Zn 平衡相图^[14]。当价电子浓度 $2.2 < e/a < 2.5$ 时, 沿 Bergman 线附近的富 Mg 区域易于形成稳定的 FK 相^[15, 16]。因此, 当合金的成分严格遵循 $x(\text{Mg})/(x(\text{Al}) + x(\text{Zn})) = 32/49$ 且价电子浓度 $2.2 < e/a < 2.5$ 时, 在 Al-Mg-Zn 三元合金中可以形成 FK 相。

表 1 所列 $\text{Al}_x\text{Mg}_{40}\text{Zn}_{60-x}$ ($x = 20 \sim 45$) 合金的价电子浓度。合金的价电子浓度 $e/a = \sum (e/a)_i \times c_i$, 其中 $(e/a)_i$ 为第 i 个组元的价电子浓度(Al, Mg, Zn 的价电子浓度分别为 3, 2, 2。), c_i 为第 i 个组元的摩尔分数。由表 1 可知, $\text{Al}_x\text{Mg}_{40}\text{Zn}_{60-x}$ ($x = 20 \sim 45$) 合金中的价电子浓度恰好位于 2.2~2.5 之间, 且此成分的合金亦满足 $x(\text{Mg})/(x(\text{Al}) + x(\text{Zn})) = 32/49$, 故可以形成单相的 FK 相。

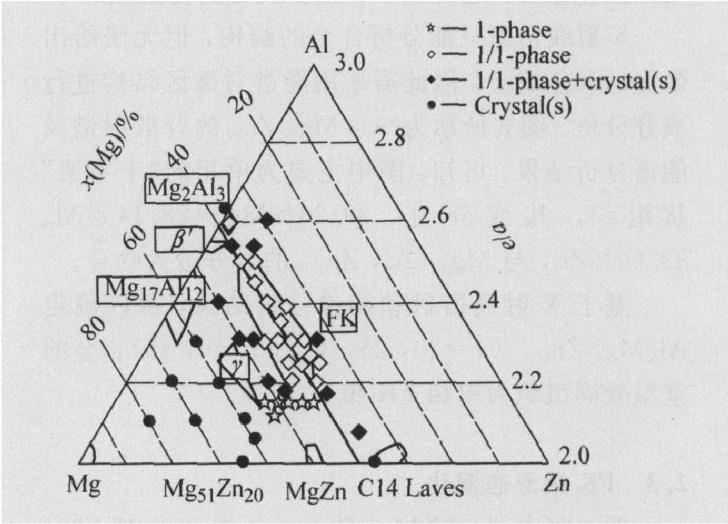


图 1 Al-Mg-Zn 平衡相图

Fig. 1 Al-Mg-Zn equilibrium phase diagram

表 1 Al_xMg₄₀Zn_{60-x} 合金的价电子浓度

Table 1 Electron concentration per atom of Al_xMg₄₀Zn_{60-x} alloys

Al _x Mg ₄₀ Zn _{60-x} alloy	<i>e/a</i>
Al ₂₀ Mg ₄₀ Zn ₄₀	2.40
Al ₂₅ Mg ₄₀ Zn ₃₅	2.25
Al ₃₀ Mg ₄₀ Zn ₃₀	2.30
Al ₃₅ Mg ₄₀ Zn ₂₅	2.35
Al ₄₀ Mg ₄₀ Zn ₂₀	2.40
Al ₄₅ Mg ₄₀ Zn ₁₅	2.45

2.2 FK 相的鉴定

图 2 所示为 $\text{Al}_x\text{Mg}_{40}\text{Zn}_{60-x}$ ($x = 20, 25, 30, 35, 40, 45$) 合金的 X 射线衍射分析结果。可以看出, FK 相具有明锐的衍射峰。独立于铝的含量, 该合金的室温凝固组织均为单相的 FK 相(空间群为 $\text{Im}\bar{3}$, 晶格常数 $a = 1.416 \text{ nm}$); 但随着铝含量的增加(如, $x = 35, 40, 45$), 整个衍射峰在小角度位置

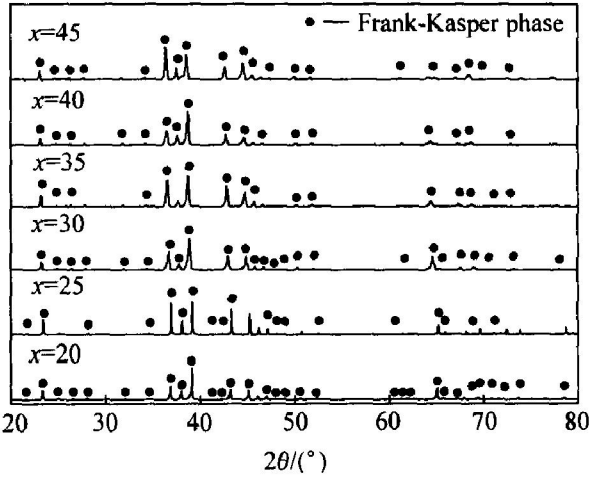


图 2 Al_xMg₄₀Zn_{60-x} 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of Al_xMg₄₀Zn_{60-x} alloys

略微向左偏移, 这说明 FK 相中成分变化甚微。

X 射线衍射只能分析合金的结构, 但无法给出微区的具体成分。因此需采用能谱对微区结构进行成分分析。图 3 所示为 $\text{Al}_{30}\text{Mg}_{40}\text{Zn}_{30}$ 的背散射谱及能谱分析结果。可知, 图中主要为单相的“十字架”状组织, 其成分为: 38.26% Mg、28.14% Al、33.60% Zn, 与 $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ 的成分最为吻合。

基于 X 射线衍射和能谱分析结果, 可以确定 $\text{Al}_x\text{Mg}_{40}\text{Zn}_{60-x}$ ($x = 20, 25, 30, 35, 40, 45$) 合金的室温凝固组织为单相 FK 相。

2.3 FK 相形态演化

图 4 所示为 $\text{Al}_x\text{Mg}_{40}\text{Zn}_{60-x}$ ($x = 20, 25, 30, 35, 40, 45$) 合金的室温凝固组织。

当 $x = 20$ 时, FK 相的形貌为花瓣状(图 4 (a)); 随铝原子数增加, FK 相形貌由花瓣状逐渐向规则的“十字架”状转变, 并沿其中某一方向呈择优生长趋势且易在此方向发生分岔现象。FK 相结构复杂, 晶胞很大, 包含原子数很多, 同时还具有局域二十面体对称性的原子团。Pauling-Bergman 原子团中, Mg 原子处在第 2 层、第 4 层之 e 位置及第 5 层中除去 $\langle 111 \rangle$ 方向的 8 个原子后剩下

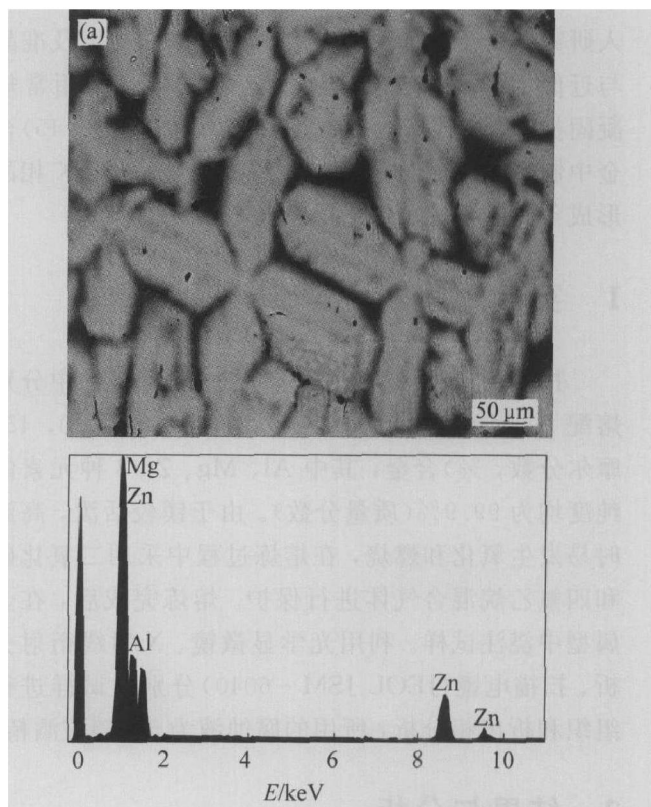


图 3 $\text{Al}_{30}\text{Mg}_{40}\text{Zn}_{30}$ 合金的背散射谱

Fig. 3 BEC pattern of $\text{Al}_{30}\text{Mg}_{40}\text{Zn}_{30}$ alloy

(a) —Back-scattered electron image;

(b) —Composition energy-dispersive spectrum analysis on phase

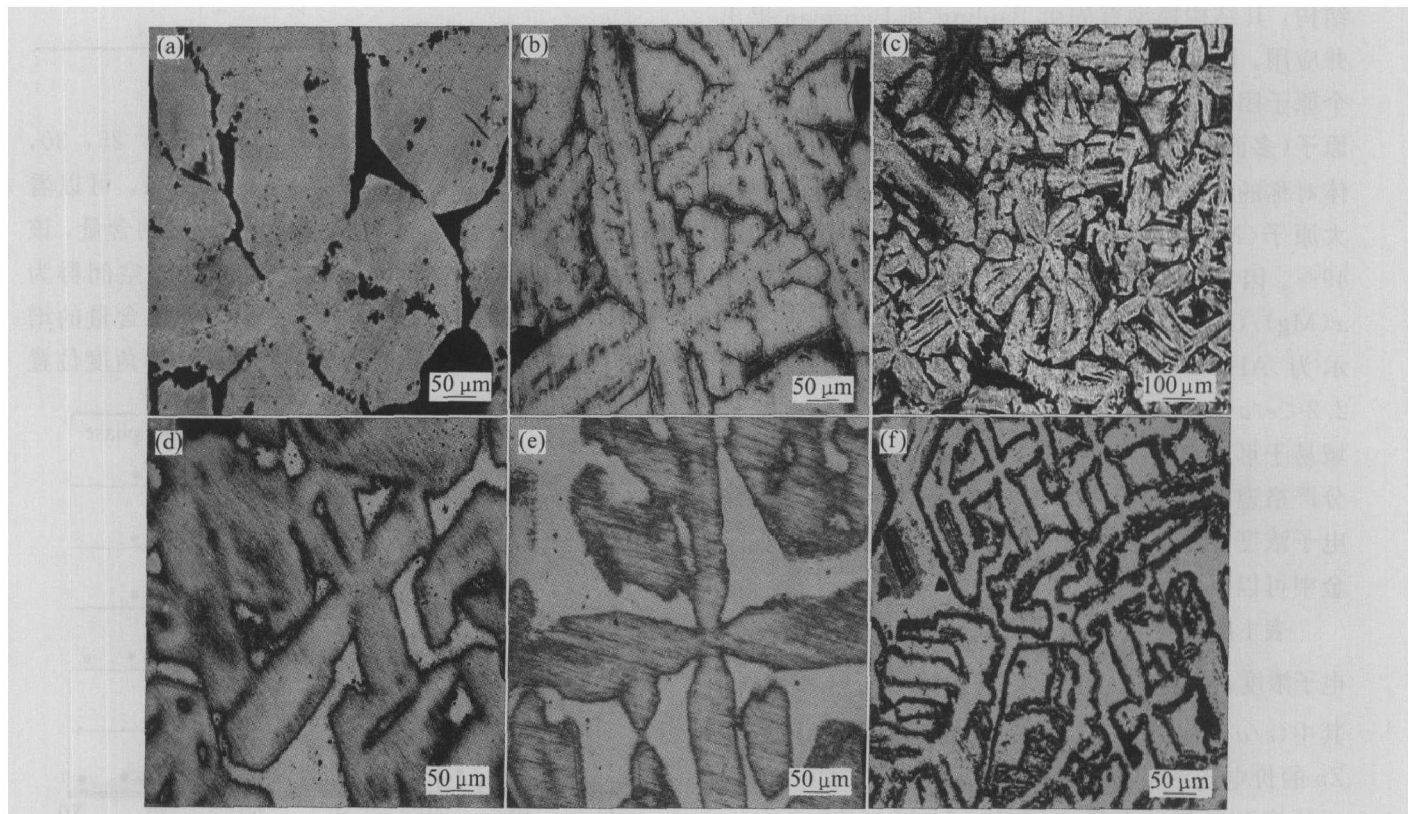


图 4 $\text{Al}_x\text{Mg}_{40}\text{Zn}_{60-x}$ 合金的显微组织

Fig. 4 Microstructures of $\text{Al}_x\text{Mg}_{40}\text{Zn}_{60-x}$ alloys

(a) — $x = 20$; (b) — $x = 25$; (c) — $x = 30$; (d) — $x = 35$; (e) — $x = 40$; (f) — $x = 45$

的位置; 半径较小的 (Al, Zn) 原子则放置在中心、第 1 层、第 3 层和第 4 层之 h 位置。随着铝含量的增加, Al 原子逐渐替代 Mg 原子在原子团中所处的位置, 使其晶格常数发生变化进而导致其形貌的变化。其具体原因尚待进一步探讨。

3 结论

1) Frank-Kasper 相 $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ 是与其准晶相相对应的 1/1 近似相, 它也遵循 Hume-Rothery 规律; 当合金满足价电子浓度 $2.2 < e/a < 2.5$ 及 $x(Mg)/(x(Al) + x(Zn)) = 32/49$ 时, 沿 Bergman 线附近的富 Mg 区域易于形成单相的 FK 相。

2) X 射线衍射及能谱分析结果均表明: $Al_xMg_{40}Zn_{60-x}$ ($x = 20, 25, 30, 35, 40, 45$) 合金中均为单相 FK 相, 随着铝含量的增加, 整个衍射峰在小角度方向略微向左偏移。与此同时, 随着铝含量的增加, FK 相形貌由花瓣状变成很规则的“十字架”状组织, 沿其中某一方向呈择优生长趋势且易在此方向发生分岔现象。

REFERENCES

- [1] Shechtman D S, Blech I, Gratias D, et al. Metallic phases with long-range orientational order and no translational symmetry[J]. Phys Rev Lett, 1984, 53: 1951 - 1953.
- [2] 董 闯. 准晶材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998. 1 - 30.
DONG Chuang. Quasicrystalline Materials[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1998. 1 - 30.
- [3] 郭可信. 准晶的晶体学特征[J]. 化学进展, 1994, 6(4): 266 - 279.
GUO Ke-xin. Crystallographic features of quasicrystals[J]. Progress in Chemistry, 1994, 6(4): 266 - 279.
- [4] 王仁卉, 胡承正, 桂嘉年. 准晶物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2004. 122 - 134.
WANG Ren-hui, HU Cheng-zheng, GUI Jian-nian. Quasicrystal Physics [M]. Beijing: Science Press, 2004. 122 - 134.
- [5] Levine D, Steinhardt P J. Quasicrystal I — Definition and structure[J]. Phy Rev B, 1986, 34(2): 596 - 616.
- [6] Socolar J E S, Steinhardt P J. Quasicrystal — Unit-cell

configurations[J]. Phy Rev B, 1986, 34(2): 617 - 647.

- [7] 樊建峰, 刘新宝, 谢 辉, 等. 深过冷 $Al_{72}Ni_{12}Co_{16}$ 合金熔体中的相选择[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1087 - 1091.
FAN Jian-feng, LIU Xin-bao, XIE Hui, et al. Phase selection in undercooled melt of $Al_{72}Ni_{12}Co_{16}$ quasicrystal-forming alloy[J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2003, 13(5): 1087 - 1091.
- [8] Bergman G, Waugh J L T, Pauling L. The crystal structure of the metallic phase $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ [J]. Acta Crystallogr, 1957, 10: 254 - 259.
- [9] Niikura A, Tsai A P, Nishiyama N, et al. Amorphous and quasicrystalline phases in rapidly solidified Mg-Al-Zn alloy[J]. Mater Sci Eng A, 1994, 181/182: 1387 - 1391.
- [10] Takeuchi T, Murasaki S, Matsumuro A, et al. Formation of quasicrystals and approximant crystals by mechanical alloying in Mg-Al-Zn alloy system[J]. J Non-Cryst Solids, 1993, 156 - 158: 914 - 917.
- [11] Mizutani U, Takeuchi T, Fukunaga T. Formation of quasicrystals and approximant crystals by mechanical alloying in Mg-Al-Zn alloy system[J]. Mater Trans JIM, 1993, 34: 102 - 108.
- [12] Takeuchi T, Yamada Y, Fukunaga T, et al. Studies of Mg-Al-Pb icosahedral quasicrystals and approximant crystals synthesized by the mechanical alloying process[J]. Mater Sci Eng A, 1994, 181/182: 828 - 832.
- [13] Elser V, Henley C L. Crystal and quasicrystal structures in Al-Mn-Si alloys[J]. Phys Rev Lett, 1985, 55: 2883 - 2886.
- [14] Takeuchi T, Mizutani U. Electronic structure, electron transport properties and relative stability of icosahedral quasicrystals and their 1/1 and 2/1 approximants in the Al-Mg-Zn alloy system[J]. Phy Rev B, 1995, 52(13): 9300 - 9309.
- [15] Hafner J, Krajčí M. Electronic structure of quasicrystalline Al-Zn-Mg alloys and related crystalline, amorphous, and liquid phases[J]. Phy Rev B, 1993, 47(18): 11795 - 11809.
- [16] Cassada W A, Shen Y, Poon S J, et al. $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ -type icosahedral quasicrystals formed by solid-state reaction and rapid solidification[J]. Phy Rev B, 1986, 34(10): 7413 - 7416.

(编辑 陈爱华)