

文章编号: 1004-0609(2004)05-0786-05

Al-Cu-Fe 准晶凝固过程的动力学^①

赵东山¹, 郭新勇², 沈宁福¹, 郭建¹, 任晨星¹

(1. 郑州大学 材料工程学院, 郑州 450002; 2. 河南大学 特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

摘 要: 根据经典的形核理论, 对准晶 *I* 相及其晶体近似相 *R* 相, 采用所提出的自由能计算模型, 计算并比较了非均质形核方式下的准晶 *I* 相及其晶体近似相 *R* 相的形核功及形核率。分析表明, 从小的过冷直到准晶 *I* 相平衡液相面温度 ($T_L = 1\,130\text{ K}$) 下 150 K 的过冷范围, 准晶 *I* 相都会首先形核, 而其晶体近似相 *R* 相不具备从液相中初生形核的动力学条件。

关键词: 准晶 *I* 相; 动力学; 非均质形核; 形核率

中图分类号: TG111.4

文献标识码: A

Kinetics of solidification process of primary Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal phase

ZHAO Dong-shan¹, GUO Xin-yong², SHEN Ning-fu¹, GUO Jian¹, REN Chen-xing¹

(1. College of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China;

2. Lab of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001, China)

Abstract: By using a proposed thermodynamic model for the calculation of the changes of Gibbs free energy during the primary solidification of the icosahedral quasicrystal phase and its approximant crystal phase, the nucleation energies and nucleation rates for the icosahedral quasicrystal phase and its approximant crystal phase are calculated according to the classic theory. The calculation results reveal that the IQC will nucleate primarily when the temperature of the undercooled liquid alloy is in the range of $1\,130\text{ K}$ to 980 K .

Key words: icosahedral quasicrystal phase; kinetics; heterogeneous nucleation; nucleation rate

航空航天技术的发展要求轻质高强铝合金。最初的准晶, 是在寻求更优性能的航空材料时偶然发现的。1984 年, 美国国家标准局 (NBS) 的 Shechtman 等^[1]报道了在急冷的 Al-Mn 合金中观察到具有二十面体点群对称的固体相, 称为准晶二十面体相 (Icosahedral phase, 简称准晶 *I* 相)。急冷凝固成为早期制备准晶的重要方法, 当冷却速度不同时, 生成相也不同。一般可得到准晶的合金, 急冷凝固不易形成非晶体, 随着冷却速度的减小, 依次生成准晶 *I* 相、准晶 *D* 相 (Decagonal phase)、晶体相。这种方法得到的准晶为亚稳相, 晶粒较小, 为微米量级。

1987 年, Tsai 等^[2]发现了稳定的 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ 准晶 *I* 相。由此, 为了获得单相多晶和大尺寸单晶体的 Al-Cu-Fe 准晶, 准晶相成分附近区域的 Al-Cu-Fe 三元相图、凝固过程等成为研究的热点^[3-5]。

Faudot 报道^[5]的 Al-Cu-Fe 三元相图, 为在固相面下的等温截面图。在这个温度下, 准晶成分范围位于 $(62.4, 24.4, 13.2) \rightarrow (65.0, 23.0, 12.0) \rightarrow (61.0, 28.4, 10.6)$ 的 Al-Cu-Fe 成分 (摩尔分数) 范围内。按此成分范围的 Al-Cu-Fe 合金, 自熔体凝固形成的准晶 *I* 相并不是直接从液相中析出, 实验表明最初析出的是 $\lambda\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相, 而当温度降至 $1\,133\text{ K}$ 以下时, 两个高温相 λ 相和 CsCl 结构的

① 基金项目: 河南大学特种功能材料重点实验室资助项目 (9926)

作者简介: 赵东山 (1962-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 赵东山, 副教授; 电话: 0371-3887506; E-mail: dszhao@zzu.edu.cn

收稿日期: 2003-09-02; 修订日期: 2003-11-07

β -Al(Fe, Cu) 相与液相发生包晶反应($L + \lambda + \beta \rightarrow I$) 形成准晶 I 相^[3]。

Bancel^[6]报道, Al-Cu-Fe 准晶的稳定性对其化学组成极其敏感, 成分范围中心的 $\text{Al}_{62.3}\text{Cu}_{24.9}\text{Fe}_{12.8}$ 二十面体准晶是稳定的, 高温时其成分的摩尔分数范围还扩张了几个百分点, 但随着温度降低, 它稳定的成分范围缩小。当温度降低到 920 K 时, 根据 Dong 等^[7]的报道, $\text{Al}_{62.3}\text{Cu}_{24.9}\text{Fe}_{12.8}$ 二十面体准晶将转变为晶体相(准晶的近似相 R 相)。

Gayle 等^[3]以及赵东山等^[8]报道的 Al-Cu-Fe 三元相图的单变量线(液相面交线)投影图(见图 1), 给出了准晶 I 相液相面的范围, 表明在准晶成分范围之外, 即在贫 Fe 的接近三元相图 Al-Cu 底边中点的小范围(55%~64% Al, 35%~43% Cu, 2%~4% Fe) 内的合金, 凝固时将析出初生的准晶 I 相。

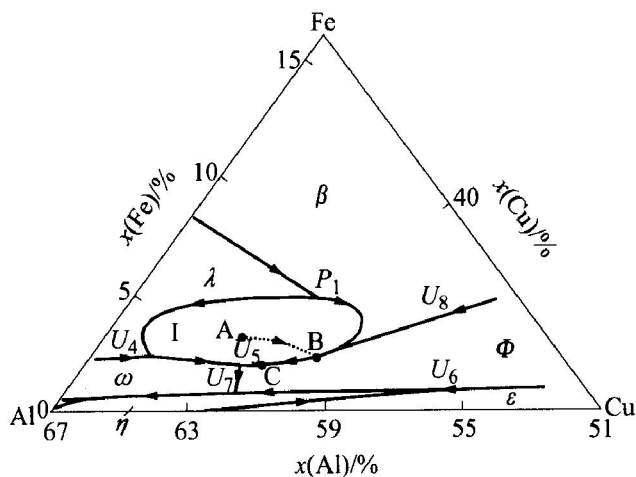


图 1 Al-Cu-Fe 三元相图的单变量线(液相面交线)投影图

Fig. 1 Liquid surface projection for Al-Cu-Fe system reported by Gayle et al^[2] and Zhao et al^[8]

(Reactions correspond to P_1 (1 153 K):

$L + \lambda + \beta \rightarrow I$; U_8 (1 073 K): $L + \beta \rightarrow I + \Phi$;

U_4 (1 008 K): $L + \lambda \rightarrow I + \omega$; U_5 (968 K):

$L + I \rightarrow \Phi + \omega$; U_6 (? K): $L + \epsilon \rightarrow \Phi + \eta$;

U_7 (868 K): $L + \Phi \rightarrow \omega + \eta$ $A \rightarrow B \rightarrow C$,

is estimated solidification path of

$\text{Al}_{59.2}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.8}$ alloy,

and corresponds to A (1 130 K): $L \rightarrow I + L$;

B (~1 073 K): $L + I \rightarrow \Phi$;

C (973 K): $L + I \rightarrow \Phi$, respectively)

本文主要针对 Al-Cu-Fe 合金中初生准晶凝固过程进行动力学分析, 选取成分位于准晶 I 相液相面中部的合金(成分位于图 1 中的 A 点), 按成分 $\text{Al}_{59.2}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.8}$ 制备试样, 分析方法采用金相

(OM)、X 射线衍射(XRD)、差热分析(DTA)、扫描电子显微术(SEM)和透射电子显微术(TEM)等。

1 实验

以工业纯铝(> 99.5%)、紫铜(> 99.5%)、高纯铁(> 99.99%)及高纯硅(> 99.99%)为原材料, 按名义合金成分 $\text{Al}_{59.2}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.8}$ (经化学分析, 实际成分偏差很小), 采用真空感应炉在氩气保护下熔炼, 浇注温度为 1 230 K, 浇注至炉内控温在 973 K 的铸型中, 合金在铸型中静置 150 min, 然后水淬至室温(冷却速度约为 40 K/s)得到铸锭, 铸锭尺寸为 30 mm × 40 mm × 70 mm。

SEM 观察及 X 射线能谱(EDX3)分析采用 JEOL JSA-8800R 型电子探针。选区电子衍射分析利用配备 OXFORD ISIS EDXS 附件的 JEM-2000FX 透射电子显微镜。粉末 XRD 采用 Philips PW1700 X 射线衍射仪。

2 实验结果

合金 $\text{Al}_{59.2}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.8}$ 铸锭的粉末 XRD 谱及 TEM 分析表明^[9], 铸态样品中存在 4 种不同的相, 即准晶 I 相、 Φ 相、 θ - Al_2Cu 相和 η - AlCu 相。

图 2 所示为块状合金 $\text{Al}_{59.2}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.8}$ 表面的 SEM 背散射电子像, 图 2 中数字表示 EDXS 成分分析点。成分分析结果列于表 1, 可见, 1) 浅灰色不规则多边形区域是初生的准晶 I 相, 如图 2 中标

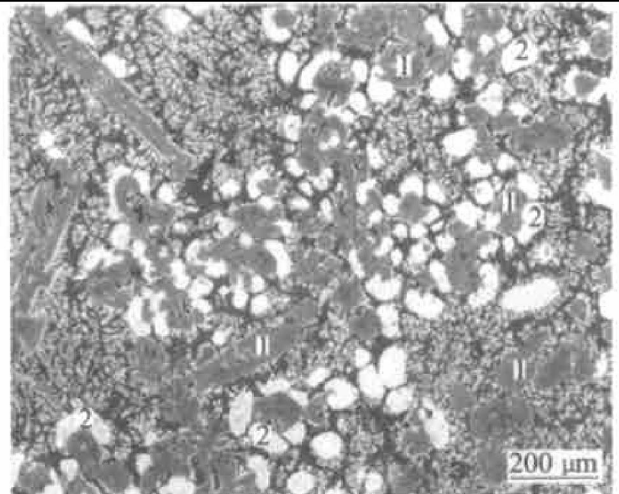


图 2 $\text{Al}_{59.2}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.8}$ 铸锭的 SEM 背散射电子像

Fig. 2 SEM back scattered electron image of $\text{Al}_{59.2}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.8}$ bulk specimen

表1 合金 $\text{Al}_{59.2}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.8}$ 中

各相的化学成分(摩尔分数, %)

Table 1 Average chemical composition for each phase in $\text{Al}_{59.2}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.8}$ alloy (mole fraction, %)

Phases	Al	Cu	Fe	Si	Position in Fig. 2
<i>I</i>	61.89 ± 0.24	25.61 ± 0.83	11.10 ± 0.62	1.40 ± 0.23	Point 1
	50.57 ± 0.32	45.39 ± 0.56	3.64 ± 0.64	0.41 ± 0.34	
Φ	67.00 ± 0.61	31.10 ± 0.62	0.16 ± 0.08	1.75 ± 0.32	Point 4
	51.61 ± 0.69	46.71 ± 0.33	1.41 ± 0.09	0.27 ± 0.27	

记1的各点; 2) 准晶相周围白色区域是 Φ 相(有空位的B2结构), 如图2中标记2的各点; 3) 白色枝晶相是 $\eta\text{-AlCu}$ 相, 如图2中标记3的各点; 4) 白色枝晶相的枝晶间黑色区域是 $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ 相, 如图2中标记4的各点(箭头指处)。

可将合金 $\text{Al}_{59.2}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.8}$ 的凝固过程或凝固路径描述为: 1) 准晶 *I* 相首先形核析出, 是初生相, 由于准晶 *I* 相的成分(见表1)与原始熔体成分比较富含 Al、Fe, 剩余液体中 Al、Fe 的含量将降低, 因而剩余液体成分沿图1中虚线由 A 点移动到 B 点(为准晶 *I* 相与 Φ 相液相面交线上一点, 温度约 1 073 K, 成分约 $\text{Al}_{58.5}\text{Cu}_{39.3}\text{Fe}_{2.2}$), 见图1; 2) 自 B 点开始发生包晶反应($L + I \rightarrow \Phi$)形成 Φ 相, 由于 Φ 相的成分(见表1)与原始熔体成分比较贫 Al、富 Fe, 随着温度降低, 剩余液体成分沿图1中实线(为准晶 *I* 相与 Φ 相液相面交线)由 B 点移动到 C 点(温度为 973 K, 成分约 $\text{Al}_{60.5}\text{Cu}_{37.5}\text{Fe}_{2.0}$); 3) 剩余液体水淬形成 $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ 相和 $\eta\text{-AlCu}$ 相。

3 动力学分析

3.1 准晶 *I* 相与其晶体近似相 *R* 相的形核功

根据经典形核理论, 在过冷液体中, 考虑非均质形核方式, 形成临界晶核的形核功为

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2} f(\theta) \quad (1)$$

式中 σ 为固-液界面的界面能, ΔG_V 为单位体积的固液相变的自由能差, $f(\theta)$ 为

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (2)$$

θ 为润湿角。

根据 Spaepen 和 Thompson^[10, 11] 的模型, 固/液界面的界面能为

$$\sigma = \alpha \frac{\Delta S_f T}{(N_A V_m^2)^{1/3}} \quad (3)$$

式中 ΔS_f 为熔化熵, N_A 为阿伏伽德罗常数, V_m 为固相的摩尔体积, α 为反映固相晶体结构的参数。

对准晶 *I* 相, 式(1)中的 ΔG_V 按 $\Delta G_V = \frac{\Delta G^{L \rightarrow I}}{V_m}$ 计算, 准晶 *I* 相的摩尔体积 V_m 根据 Holland 和 Moritz 等的报道^[11], 取为 $V_m = 8.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, $\Delta G^{L \rightarrow I}$ 按文献[12]中式(11)取为

$$\Delta G^{L \rightarrow I}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -8.85 \times 10^3 - 57.89T - 4.82T^2 + 10.27T \ln T \quad (4)$$

合金 $\text{Al}_{59.2}\text{Cu}_{37}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.8}$ 铸锭中的准晶 *I* 相润湿角 θ , 通过形核率(对本文的实验首批形核过冷度近似为 15 K, 由于潜热的释放随后形核的过冷度将变小至约 5 K, 平均取为 10 K, 即 $T = 1\,120 \text{ K}$ 的 I_{ss})乘以熔体自浇铸直到降温至包晶反应 B 点(图1)的温度所持续的时间得出的单位体积形核质点数与图1中测得的单位体积形核质点数对比, 取为 29°, 即 $f(\theta) = 0.0113$ 。式(3)中的 α , 根据文献[11], 准晶 *I* 相取较小的值 0.36(晶体相取较大的值, 如 BCC 结构取 0.9, 而“十次”准晶取 0.5), 表明准晶 *I* 相相对晶体相或其它类型的准晶来说具有较低的表面能。选取准晶 $\text{Al}_{61.89}\text{Cu}_{25.61}\text{Fe}_{11.10}$ 的熔化熵 $\Delta S_f = 11.3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ (Holland 和 Moritz 等^[11]采用 DSC 对 Al-Cu-Fe 准晶单相测定)。图3中的实线为根据以上计算的准晶 *I* 相的形核功随温度变化

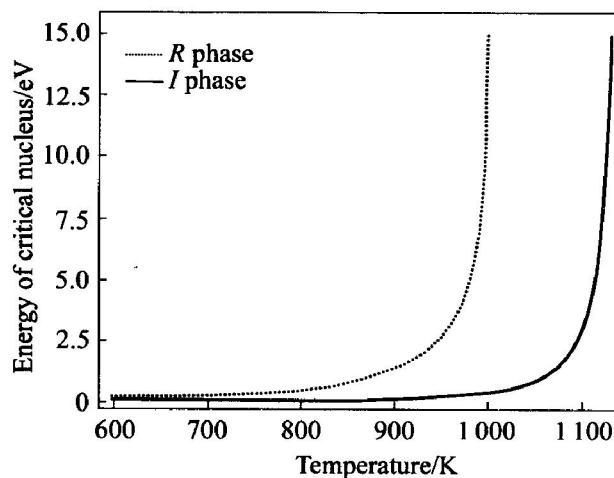


图3 形成准晶与形成其晶体近似相的形核功随温度的变化关系曲线

Fig. 3 Curves of formation energy of critical nuclei for solidification of icosahedral quasicrystal phase and its approximant crystal phase from melt

的曲线。

对准晶 I 相的晶体近似相 R 相, 式(3)中的 ΔG_V 按 $\Delta G_V = \frac{\Delta G^{L \rightarrow R}}{V_m}$ 计算, $\Delta G^{L \rightarrow R}$ 按文献[12]中式(12)取为

$$\Delta G^{L \rightarrow R}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.705 \times 10^4 + 7.418T - 2.447 \times 10^7 T^{-1} \quad (5)$$

式(3)中的 α 对晶体近似相 R 相, 近似取值为 0.8。式(2)和式(3)其它参数, 对晶体近似相 R 相, 近似选取与准晶 I 相的相应参数相同的值。图 3 中的虚线为根据以上计算的晶体近似相 R 相的形核功随温度变化的曲线。

根据图 3, 合金熔体中, 从很小的过冷, 直到准晶 I 相平衡液相面温度 ($T_L = 1130 \text{ K}$) 下 150 K 的过冷范围, 准晶 I 相的形核功在 10 eV 以下, 而晶体近似相 R 相的形核功则趋于“无限大”, 表明晶体近似相 R 相的形核难以实现。

3.2 准晶 I 相与其晶体近似相 R 相的形核率

根据经典形核理论, 在过冷液体中, 考虑非均质形核方式, 稳态形核率 $I_{ss}(\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$ 为

$$I_{ss} = \frac{k_B T N_n}{3 \eta(T) a_0^3} \exp \left[- \frac{\Delta G^*}{k_B T} \right] \quad (6)$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常数, ΔG^* 为非均质形核功 (见式(1)), a_0 为原子间距, $\eta(T)$ 为温度 $T(\text{K})$ 时过冷液体的粘滞系数, $N_n = \xi V_A$ 为过冷液体中单位体积内潜在的形核位置数 (V_A 为阿伏伽德罗常数, $\xi = 1$ 时为均质形核, $\xi \ll 1$ 表示非均质形核)。

过冷液体的粘滞系数, 采用 Volgel-Fulcher-Tammann 模型^[13], 为

$$\eta(T) = \eta_0 \exp \left[\frac{A}{T - T_g} \right] \quad (7)$$

式中 η_0 、 A 为常数, T_g 为玻璃化转变温度。

根据文献[14], 过冷液体中, 非均质形核方式的 ξ 取值为 6.89×10^{-7} 。根据文献[15], 过冷液体中, 原子团簇具有二十面体的短程序, 因而二十面体准晶在液体中形核将比晶体相在液体中形核具备更有利的形核位置。因而, 式(6)中 $N_n = \xi V_A$ 的 ξ 对准晶取 6.89×10^{-6} , 对晶体近似相 R 相取 6.89×10^{-7} 。式(6)、(7)中其它常数对准晶 I 相和其晶体近似相 R 相的取值, 见表 2。图 4 所示为根据以上计算的准晶 I 相及其晶体近似相 R 相的形核率随温度变化的曲线。

根据图4, 过冷熔体中, 从很小的过冷, 直到准晶 I 相平衡液相面温度 ($T_L = 1130 \text{ K}$) 下 150 K

表 2 计算中所采用的 Al-Cu-Fe 准晶 I 相及其晶体近似相 R 相的热力学参数数据

Table 2 Characteristic thermodynamic data of Al-Cu-Fe IQC and its approximant crystal R phase used for calculations

Phase	T_0/K	$\Delta S_f/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	α	$f(\theta)$	ξ	a_0/nm	A/K
I	658	11.3	0.36	0.011 3	6.89×10^{-6}	0.24	2 016
R	658	11.3	0.80	0.011 3	6.89×10^{-7}	0.24	2 016

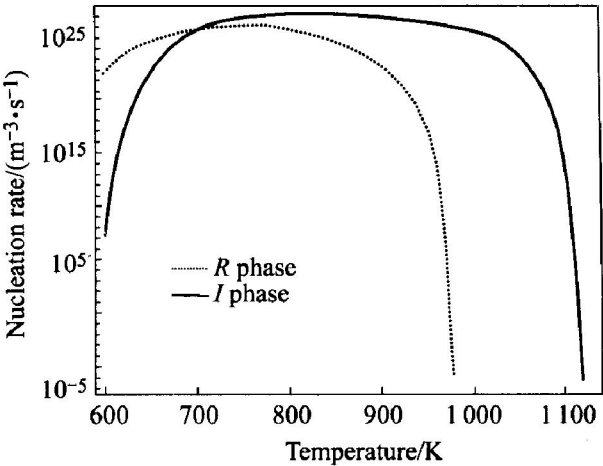


图 4 准晶与其晶体近似相的形核率随温度的变化关系曲线

Fig. 4 Curves of nucleation rate with temperature for icosahedral quasicrystal phase and its approximant crystal

的过冷范围, 准晶 I 相都会首先形核, 而其晶体近似相 R 相不具备从液相中初生形核的动力学条件。

REFERENCES

[1] Shechtman D, Blech I, Gratias D, et al. Metallic phase with long range orientational order and no translational symmetry[J]. Phys Rev Lett, 1984, 53: 1951 - 1953.

[2] Tsai A P, Inoue A, Masumoto A. A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system[J]. Jpn J Appl Phys, 1987, 26: L1587 - L1590.

[3] Gayle F W, Shapiro A J, Biancaniello F S, et al. The Al-Cu-Fe phase diagram: 0 to 25 at. pct Fe and 50 to 75 at. pct Al-equilibria involving the icosahedral phase[J]. Metall Mater Trans A, 1992, 23A: 2409 - 2417

[4] Gui J, Wang J, Wang R, et al. On some discrepancies in the literature about the formation of icosahedral quasicrystal in Al-Cu-Fe alloys[J]. J Mater Res, 2001,

- 6: 1037 - 1046.
- [5] Faudot F. The Al-Cu-Fe phase diagram: aluminium-rich corner and icosahedral region[J]. *Ann Chim Fr*, 1993, 18: 445 - 456.
- [6] Bancel P A. Order and disorder in icosahedral alloys[A]. Divincenzo D P, Steinhardt P J. *Quasicrystals: the State of the Art*[C]. Singapore: World Scientific, 1991. 17.
- [7] Dong C, Boissieu M, Dubois J M, et al. Real-time study of the growth of Al-Cu-Fe quasicrystals[J]. *J Mater Sci Lett*, 1989, 8: 827 - 830.
- [8] 赵东山, 瞿文榜, 王仁卉, 等. Al-Cu-Fe 系准晶相的液相面与邻近晶体相的液相面交线投影图的研究[J]. *金属学报*, 2004, 40: 14 - 19.
- ZHAO D S, QU W B, WANG R H, et al. Polythermal projection of primary Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal phase and the related crystal phase[J]. *Acta Metall Sin*, 2004, 40: 14 - 19.
- [9] 赵东山, 王仁卉, 桂嘉年, 等. Al-Cu-Fe 系初生准晶相凝固过程的电子显微分析[J]. *电子显微学报*, 2002, 21: 455 - 460.
- ZHAO D S, WANG R H, GUI J N, et al. Transmission electron microscopy analyses on the solidification process of primary Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal phase[J]. *J Chin Electron Microscopy Soc*, 2002, 21: 455 - 460.
- [10] 赵东山, 沈宁福, 郭新勇, 等. Al-Cu-Fe 系初生准晶相凝固过程的热力学分析[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14: 162 - 167.
- Spaepen F. A structural model for the solid-liquid interface in monatomic systems[J]. *Chin J Nonferrous Metals*, 2004, 14: 162 - 167.
- [11] Holland-Moritz D, Schroers J, Herlach D M, et al. Undercooling and solidification behaviour of melts of the quasicrystal-forming alloys Al-Cu-Fe and Al-Cu-Co[J]. *Acta Mater*, 1998, 46: 1601 - 1615.
- [12] ZHAO D S, SHEN N F, GUO X Y, et al. Thermodynamic analyses on the solidification process of primary Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal phase[J]. *Trans Nonferrous Metal Soc*, 2003. (Accepted)
- [13] Herlach D M, Gillessen F, Volkman T. Phase selection in undercooled quasicrystal-forming Al-Mn alloy melts[J]. *Phys Rev B*, 1992, 46: 5203 - 5210.
- [14] 巴发海. 快速凝固 Ni-Al 合金的相组成和凝固动力学研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2001.
- BA F H. Phase Composition and Kinetics Study on Rapid Solidification Processing of Ni-Al Alloy[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2001.
- [15] Holland-Moritz D, Schroers J, Grushko B, et al. Dependence of phase selection and microstructure of quasicrystal-forming Al-Cu-Fe alloys on the processing and solidifications[J]. *Mater Sci Eng A*, 1997, A226 - 228: 976 - 980.

(编辑 彭超群)