

文章编号: 1004-0609(2003)02-0344-05

深过冷 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金的组织演化及单相准晶的生成^①

樊建锋, 杨根仓, 刘新宝, 王锦程, 宋广生

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 采用惰性形核涂层型壳和氩气保护下循环过热的深过冷方法, 系统研究了深过冷条件下 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金的凝固组织演化过程及单相准晶的生成条件。结果表明: 在 0~200 K 的过冷度范围内, 随过冷度的增大, $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金发生小过冷树枝晶 $\rightarrow$ 柱状晶 $\rightarrow$ 等轴晶的组织转变, 转变的两个临界过冷度分别为 $\Delta T_1=60\text{ K}$ 和 $\Delta T_2=120\text{ K}$; 此外, 当熔体过冷度大于 60 K 时, 准晶相在与晶体相的竞争形核中胜出, 作为初始相从熔体中析出, 并随过冷度的增大, 凝固组织逐渐变为单相准晶。

关键词: 准晶; 深过冷; 组织演化

中图分类号: TG 244

文献标识码: A

准晶是一种同时具有准周期性长程有序和非晶体学旋转对称性的固态有序相^[1]。自 1984 年 Shechtman 等^[2]首次在急冷 Al-Mn 合金中发现准晶相以来, 准晶的研究已经成为材料科学研究的热点之一。按照准晶的准周期维数, 可分为一维、二维、三维准晶。其中二维十面体准晶因同时具有准周期方向(沿十次轴)和周期方向(沿二次轴)而倍受关注。在众多十面体准晶合金中, Yokoyama 等^[3]发现, 从 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金熔体中可以直接获得稳定的十面体准晶, 并建立了伪二元 $\text{Al}_{100-2x}\text{Ni}_x\text{Co}_x$ 合金系的平衡相图。

块体单相准晶的制备方法, 主要有常规铸造法和定向凝固法(包括籽晶提拉法、尖端形核法和区域熔炼法)。众所周知, 常规铸造法由于不能人为控制凝固过程中的自发形核而有利于单相准晶生长; 采用定向凝固法虽已制备出一些厘米级的单相准晶^[4], 但其生长速度十分缓慢。比较而言, 大体积合金熔体的深过冷快速凝固技术因为可以人为地控制熔体的形核与生长等优点, 而有望成为块体单相准晶制备的新技术。本文作者在系统研究深过冷 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金组织演化规律的基础上, 揭示了该合金在非平衡条件下的竞争形核行为, 并制备出完全单相的十面体准晶。

1 实验

鉴于铝合金非常活泼, 容易与净化玻璃及坩埚

材料发生化学反应而难以获得深过冷, 本实验采用惰性形核涂层型壳和氩气保护下循环过热的方法进行深过冷实验。试样的组织分析主要在扫描电镜和普通光镜下进行, 所用腐蚀剂为 10 mL HF+30 mL HNO_3 +50 mL H_2O 。

2 实验结果

图 1 所示为深过冷 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金的组织演化形貌。当过冷度小于 60 K 时, 得到了类似于普通凝固条件下的树枝晶组织(图 1(a))。其中, 白色部分为初生相 Al-Ni(Co) 相(以下简称 β 相), 黑色部分为十面体准晶相(以下简称 D 相)。 β 相完全被 D 相分割包围, 初生枝晶的二次分枝较为短小, 有的甚至消失, 这是在再辉后的慢速凝固阶段, 残余液相与初始相发生包晶反应生成 D 相所致。

当熔体过冷度达到 60 K 左右时, 凝固组织转变为柱状晶(图 1(b))。图 1 中灰色部分为 D 相, 白色部分为 $\gamma(\text{Al}_{13}\text{Co}_4)$ 相, 黑色部分为缩孔或裂纹。可以看出, 随着准晶相在竞争形核中的胜出, 过冷度为 60 K 时大部分组织已演化成准晶, 少量的 γ 相是残余液相凝固所得。而当过冷度达到 90 K 时, 凝固组织全部成为准晶^[5](图 1(c)), 已找不到 γ 相的痕迹。从图中还可看出, 凝固组织形貌也从低过冷度下的 β 相等轴枝晶演化成为 D 相柱状晶。随着过冷度的继续增大, 在 120 K 左右时, 组织形貌由

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59971036)

收稿日期: 2002-04-29 修订日期: 2002-06-23

作者简介: 樊建锋(1977-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 樊建锋, 电话: +86-29-8491484; E-mail: fanjianfeng77@sina.com

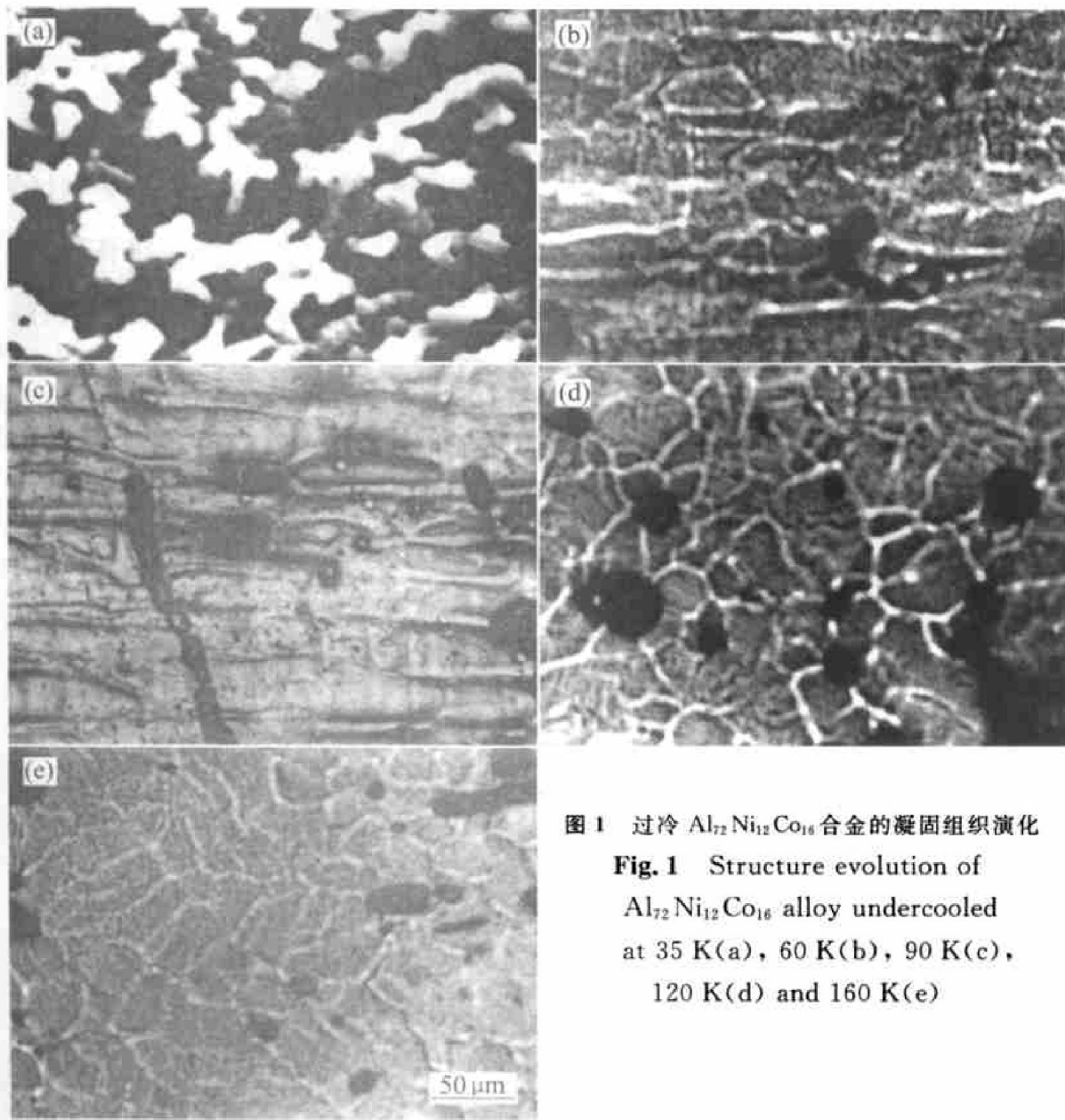


图 1 过冷 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金的凝固组织演化

Fig. 1 Structure evolution of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy undercooled at 35 K(a), 60 K(b), 90 K(c), 120 K(d) and 160 K(e)

柱状晶转变为等轴晶(如图 1(d)), 晶粒尺寸随过冷度的增大不断减小。

准晶的微观形貌如图 2 所示, 呈明显的十棱柱状。

3 组织演化机制

3.1 小过冷度下的树枝晶

按照枝晶生长的 BCT 模型^[6]计算所得的准晶尖端过冷度分配与初始过冷度之间的关系见图 3。BCT 模型所用的参数选择见文献[5]。图 3 中 ΔT_c 为溶质过冷度, ΔT_l 为热过冷度, ΔT_k 为动力学过冷度, ΔT_r 为曲率过冷度。由图可见, 当过冷度小于 60 K 时, 溶质过冷度 ΔT_c 远大于热过冷度 ΔT_l , 枝晶生长由溶质扩散控制, 所以得到了类似于普通凝固条件下的树枝晶组织(如图 1)。

3.2 树枝晶向柱状晶的转变

由图 3 可知, 在 60~120 K 的过冷度范围内, 溶质过冷度 ΔT_c 依然远大于热过冷度 ΔT_l , 枝晶生长还是由溶质扩散控制, 对于通常晶体相, 此时与过冷度小于 60 K 时一样, 还应得到类似于普通凝固条件下的等轴枝晶组织, 但图 1(b) 和 1(c) 中却表现出明显的柱状晶生长特性, 前文已经说明, 当过冷度大于 60 K 后, 过冷熔体中析出的初始相由 β 相变为 D 相。众所周知, 准晶相具有与晶体相截然不同的原子排列结构, 反应到宏观上, 其生长机制也必然会有异于晶体相。

Toner 等^[7~9]指出, 对于具有周期性排列的晶态材料, 存在与晶格常数相关的临界过冷度, 或称为粗糙化转变温度(Roughening transition temperature), 当熔体过冷度小于该临界过冷度时, 晶核以小平面对侧向生长方式长大, 反之则以连续生长方

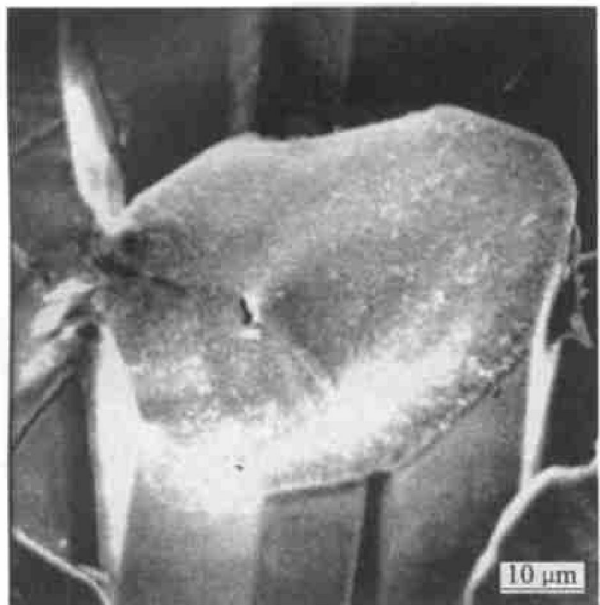


图 2 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 十面体准晶的 SEM 微观形貌

Fig. 2 SEM morphology of decagonal quasicrystal in $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy

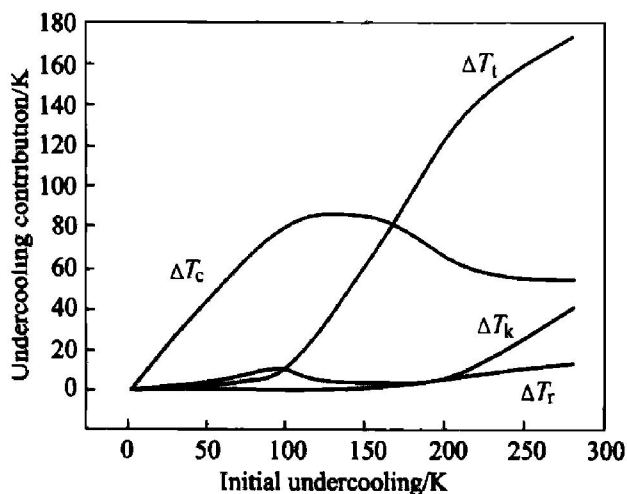


图 3 过冷 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金熔体枝晶尖端过冷度分配同初始过冷度的关系

Fig. 3 Undercooling contributions at dendrite tip vs initial undercooling in ungercooled $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy melt

式长大。因为晶态材料的晶格常数极小，导致这一临界过冷度值也非常小，故在通常晶体生长中连续生长是其唯一方式。但是准晶材料则不同，它所具有的准周期性也可以被看作是无限周期性，则其临界过冷度为无限大，因此可以认为以小平面侧向生长方式长大是具有准周期性原子排列的准晶材料所固有的属性。

由于十面体准晶既具有两维方向的准周期性排列，又有一维方向（十次轴方向）的周期性排列，这就使得十面体准晶在原子级别的生长方式上具有

了特殊性，即既可以沿周期方向以小平面侧向方式生长，也可以沿周期方向以连续生长方式生长。由金属学可知^[10]，以连续生长方式长大的速度要远大于以小平面侧向方式长大的速度。也就是说，十面体准晶沿十次轴方向的生长速度要远大于其他方向，表现在凝固组织上，呈沿十次轴方向生长的柱状晶。

3.3 柱状晶向等轴晶的转变

随着过冷度的继续增大，枝晶生长速度迅速增加，单位时间内释放的潜热增加，使快速凝固阶段形成的枝晶骨架处于严重的化学过热状态，这就为再辉后慢速凝固阶段枝晶的熟化提供了必要的温度条件。在强烈的热冲击下，大部分枝晶发生熟化和重熔，并在无定向热流的凝固条件下，凝固组织由柱状晶转变为等轴晶（见图 1）。作者将利用无量纲过热的概念从热力学上解释这一现象。

由平衡相图可知，当固相被加热至平衡固相线温度之上时将发生熔化，且被熔化的体积分数与过热温度成正比。当成分为 C_s^* 的固相被加热到其平衡固相线温度 T_s 之上的某一温度 T 时，它被熔化的质量分数 f'_L 为^[11]

$$f'_L = \frac{k \Delta T_s / \Delta T'_0}{1 + (k - 1) \Delta T_s / \Delta T'_0} \quad (1)$$

式中 $\Delta T_s = T - T_s$ 是固相的过热度， $\Delta T'_0$ 是相应的平衡结晶温度范围， k 为溶质分配系数，定义无量纲过热度 $\Delta T_s^* = \Delta T_s / \Delta T'_0$ ，则有

$$f'_L = \frac{k \Delta T_s^*}{1 + (k - 1) \Delta T_s^*} \quad (2)$$

可见，液相分数只与无量纲过热度有关，无过热时 $\Delta T_s^* = 0$ 则 $f'_L = 0$ ，重熔不发生；而固相被过热至 $\Delta T_s^* = 1$ 时 $f'_L = 1$ ，此时固相将被全部重熔。所以只需求出枝晶骨架在再辉过程中的无量纲过热度，就可以知道枝晶被重熔破坏的程度。以枝晶主干为代表考察枝晶骨架过热情况，此时：

$$\Delta T_s^* = \frac{T_R - T'_s}{\Delta T'_0} \quad (3)$$

式中 T_R 是过冷度为 ΔT 时的最高再辉温度， T'_s 是成分为 C'_s 的固相所对应的平衡固相线温度，有

$$T'_s = T_L + m \left[C_0 - \frac{C'_s}{k} \right] \quad (4)$$

$$\Delta T_0 = m C'_s \left[1 - \frac{1}{k} \right] \quad (5)$$

式中 T_L 为原始成分为 C_0 的合金所对应的平衡液相温度， m 为平衡液相线斜率。枝晶主干中心的成分 C'_s 可由 BCT 模型^[6] 确定为

$$C'_s = \frac{kC_0}{1 - (1 - k)Iv(P_c)} \quad (6)$$

假设过冷试样在再辉过程中处于绝热状态^[12], 液固相比热容相等且为常数, 并且在最高再辉温度 T_R 处液、固相成分分别达到了均匀化。

由质量守恒:

$$f_S^R C_S^R + (1 - f_S^R) C_L^R = C_0 \quad (7)$$

式中 C_L^R 、 C_S^R 、 f_S^R 分别是温度为 T_R 时体系的平衡液、固相成分和固相质量分数。且

$$C_L^R = C_0 + \frac{T_R - T_L}{m} \quad (8)$$

$$C_S^R = kC_L^R \quad (9)$$

$$f_S^R = \frac{T_R - T_N}{\Delta H / C_P} \quad (10)$$

利用 BCT 模型求得 C'_s , 联立式(7)至(10)求得 T_R , 再将其代入式(3)至(5), 即可求得枝晶主干的无量纲过热度 ΔT_S^* (见图 4)。

由图 4 可见, 过冷度为 120 K 时无量纲过热度已达到 0.9 左右, 此时被熔化的质量分数为 $f'_L = 0.92$, 说明枝晶重熔已达 90% 以上, 这足以引起晶粒尺寸的突变, 且与实验结果甚为吻合。图 4 还表明, 过冷度大于 120 K 后, 无量纲过热度仍在缓慢增加, 对应于组织演化, 则表现为晶粒继续细化 (图 1)。

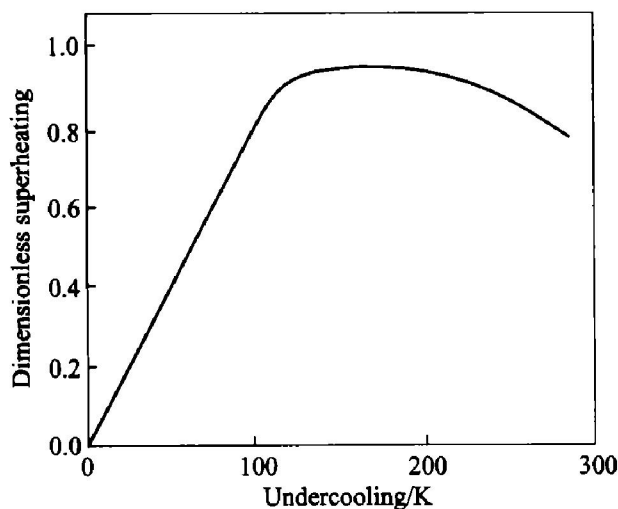


图 4 无量纲过热度与过冷度之间的关系

Fig. 4 Dimensionless superheating as function of undercooling

4 结论

1) 采用惰性形核涂层型壳和氩气保护下循环过热的净化方法, 使 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金最大获得了 200

K 的大过冷度。

2) 当初始过冷度大于 60 K 时, 准晶相作为初始相从熔体中析出, 并随过冷度的增大, 凝固组织渐趋单相。

3) 随过冷度的增大, $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金在 0~200 K 的过冷度范围内发生小过冷树枝晶 $\rightarrow$ 柱状晶 $\rightarrow$ 等轴晶的组织转变, 转变的两个临界过冷度分别为 $\Delta T_1 = 60$ K 和 $\Delta T_2 = 120$ K。

4) 通过对无量纲过热度的理论计算, 发现再辉过程中固相过热的最大值位于 120 K 左右。枝晶所处的溶质条件和温度条件证明了晶粒细化是由凝固过程中的枝晶重熔引起的。

REFERENCES

- [1] 董 闯. 准晶材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998, 2.
DONG Chuang. Quasicrystalline Materials[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1998, 2.
- [2] Shechtman D, Blech I. The microstructure of rapidly solidified Al_6Mn [J]. Metall Trans A, 1985, A16: 1005.
- [3] Yokoyama Y, Note R, Kimura S, et al. Preparation of decagonal Al-Ni-Co single quasicrystal by Czochralski method [J]. Mater Trans, JIM, 1997, 38(11): 943.
- [4] Tsai A P. Growing perfect quasicrystals[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 250-252: 833.
- [5] 樊建锋. 深过冷 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金的组织演化及十面体单相准晶的制备[D]. 西安: 西北工业大学, 2002.
FAN Jiurfeng. Structure Dvolution of Highly Undercooled $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ Alloy and Dreparation of Decagonal Single-phase Quasicrystal[D]. Xi'an: Norhtwestern Polytechnical University, 2002.
- [6] Boettinger W J, Coriell S R, Trivedi R, Mehrabian R, Parrish P A. Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies IV [C]. Claitor's, Baton Rouge, LA, 1988. 13.
- [7] Chattopadhyay K, Ravishankar N, Goswami R. Sharpes of quasicrystals[J]. Prog Crystal Growth and Charact, 1997, 34: 237.
- [8] Toner J. Growth and roughening of quasicrystals and other incommensurate systems[J]. Phys Rev Lett, 1990: 930.
- [9] LIU Yong-chang, GUO Xue-feng, YANG Gerr-cang, et al. Growth of decagonal quasicrystal phase in laser resolidified $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ [J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(14): 1315.
- [10] 胡德林. 金属学原理[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1995. 92.
HU De-lin. The Principles of Metallurgy[M]. Xi'an: Noth-

- western Polytechnical University Press, 1995. 92.
- [11] Li J F, Zhou Y H, Yang G C. Effect of solidification time on the structural evolution of undercooled single phase alloys [J]. J Cryst Growth, 1999, 206: 141.
- [12] Volkmann T, Wilde G. Nonequilibrium solidification of hypercooled Co-Pd melts [J]. M J Appl Phys, 1998, 83: 3028.

Microstructure evolution and single phase quasicrystal formation of highly undercooled $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy

FAN Jian-feng, YANG Gen-cang, LIU Xin-bao, WANG Jin-cheng, SONG Guang-sheng
(State Key Laboratory of Solidification Processing,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The microstructure evolution of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy under the condition of high undercooling was systematically studied by the method of the nucleation-inhibitive coating mold and recycle superheating under Ar atmosphere. The result indicates that with the increase of undercooling, the microstructure of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy will undergo the transformation of dendrite-columnar crystal-equiaxed crystal, and the two critical undercoolings for the transformation are 60K and 120K respectively. And quasicrystalline phase will precipitate from the melt as the primary phase when the undercooling of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ melt is more than 60K, and with the increase of undercooling, the microstructure trends gradually to single phase quasicrystal.

Key words: quasicrystal; high undercooling; microstructure evolution

(编辑 龙怀中)