

文章编号: 1004-0609(2003)05-1087-05

深过冷 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金熔体中的相选择^①

樊建锋, 刘新宝, 谢 辉, 王锦程, 宋广生, 杨根仓
(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方法, 使 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金获得 200 K 的大过冷度, 在此基础上从实验和理论两方面研究了深过冷 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金熔体中的相选择规律。实验和理论计算表明: 熔体过冷度是决定 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金中准晶相与晶体相竞争形核的主要因素, 且存在一临界过冷度, 其值约为 60 K, 当 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金的初始过冷度大于临界过冷度时, 十面体准晶相将作为初生相从熔体中析出; 反之, 当 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金的初始过冷度小于临界过冷度时, 熔体初生相为 β 晶体相。

关键词: 准晶; 深过冷; 相选择

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、二维和三维准晶。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]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其可以人为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。

Frank^[5]指出, 过冷熔体中的短程有序本质上是二十面体有序; Steinhardt 等^[6]对单原子的 Lennard-Jones 液体的计算机模拟更证实了这一点。这意味着在过冷熔体中二十面体晶核的界面能将是最低的, 也就是说在过冷熔体中准晶相将会比晶体相更容易析出。本文作者在实验的基础上, 分别采

用经典形核理论^[7, 8]和瞬态形核理论^[9]分析过冷 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金熔体中各相的竞争形核, 探讨深过冷 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金熔体中的相选择规律。

1 实验

母合金在氩气(Ar)保护下的电弧炉中熔配而成, Al, Ni, Co 3 种元素的纯度都在 99.5% 以上。由于铝合金非常活泼, 容易与净化玻璃及陶瓷、二氧化硅等坩埚材料发生化学反应而生成异质核心并改变合金成分, 故本实验中采用惰性形核涂层模壳^[10]和 Ar 气保护下循环过热的方法进行深过冷实验, 使 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金最大获得了 200 K 的过冷度, 采用红外测温仪测量温度曲线及过冷度。利用扫描电镜、透射电镜、普通光学显微镜和 X 射线衍射仪对试样进行分析, 所用腐蚀剂为 10 mL HF+30 mL HNO₃+50 mL H₂O。

2 实验结果

如图 1^[3]所示, 在平衡凝固条件下, $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金首先生成 AlNi(Co) 相(以下简称 β 相), 然后再经过包晶反应生成十面体准晶相(以下简称 D 相)。那么, 在深过冷非平衡条件下, 情况又如何呢? 图 2(a)所示是过冷度为 35 K 时的凝固组织。图中, 白色部分为初生相 β 相, 黑色部分为 D 相。这表明 β 相作为初生相首先形核, 并在一定过冷度下生成枝晶, 再辉后的慢速凝固阶段, 残余液相与

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971036); 国家重点基础研究发展规划资助项目(G2000067202)

收稿日期: 2002-10-08; 修订日期: 2002-12-15

作者简介: 樊建锋(1977-), 男, 博士研究生;

通讯联系人: 樊建锋, 博士研究生; 电话: 029-8491484; E-mail: fanjianfeng77@sina.com

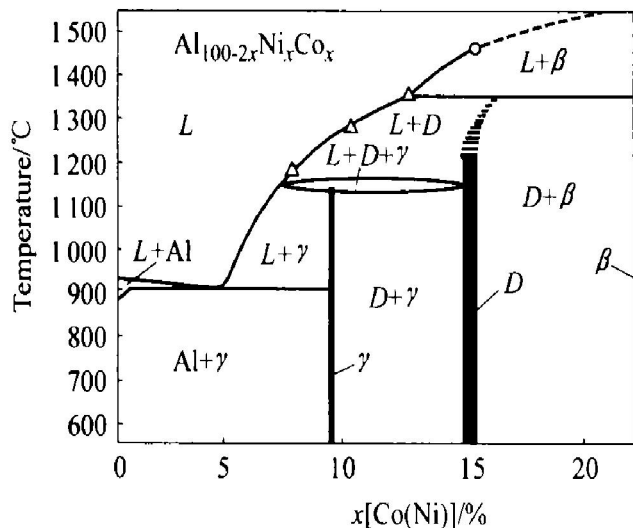


图1 伪二元 $\text{Al}_{100-2x}\text{Ni}_x\text{Co}_x$ 合金系的平衡相图^[3]

Fig. 1 Equilibrium phase diagram of pseudo binary $\text{Al}_{100-2x}\text{Ni}_x\text{Co}_x$ system

部分初生相发生包晶反应生成 D 相, 故 β 相被 D 相分割包围, 形成典型的包晶凝固组织。图 2(b) 所示是过冷度为 60 K 时的凝固组织。图中灰色部分为 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。可见, 此时凝固已越过 β 相生成区, D 相代替 β 相作为初生相首先析出。图 2(c) 所示为过冷度为 90 K 时的凝固组织, 可见组织已全部演化成 D 相。图 2(d) 所示为 D 相的透射电镜衍射花样, 呈明显的十次对称。过冷度为 180 K 时试样的 X 射线粉末衍射谱如图 3 所示, 图中各明锐峰的指

数都已按 Yamamoto 和 Ishihara^[11] 的标定给出。可以看出, 该试样是单相准晶, 其体积分数几乎达 100%。

上述实验结果表明: 在深过冷 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金熔体的凝固过程中确实存在 D 相与 β 相的竞争形核, 且存在一临界过冷度, 其值大约为 60 K, 当熔体过冷度小于临界过冷度时, β 相为初生相; 反之, D 相将作为初生相从熔体中首先形核。

3 理论分析

3.1 经典形核理论

经典形核理论^[7, 8]认为, 过冷熔体的稳态形核率为

$$I_{\text{hs}} = \frac{k_B T N_n}{3 \eta a_0^3} \exp \left[- \frac{\Delta G^*}{k_B T} \right] \quad (1)$$

式中 a_0 为原子间距, k_B 为 Boltzmann 常数, η 为不同温度时过冷熔体的粘度, N_n 为单位体积内可能的形核点数目, T 为形核温度。

非均质形核的临界形核功为

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

(2) 式中 σ 为固/液界面能, $f(\theta)$ 为异质形核因子。

为了确定不同固相与液相间的界面能 σ , 采用 Spaepen^[12] 根据负熵模型提出的计算公式:

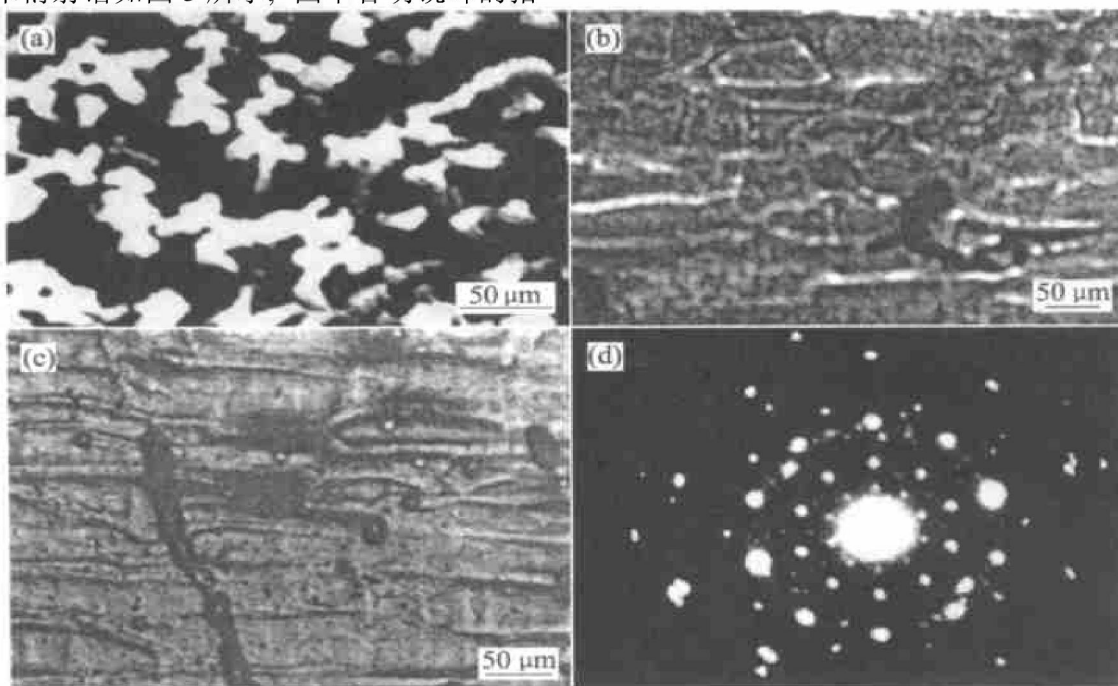


图2 过冷 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金的凝固组织演化

Fig. 2 Microstructure evolution of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy with different undercoolings
(a) -35 K; (b) -60 K; (c) -90 K; (d) -Diffraction pattern of D phase

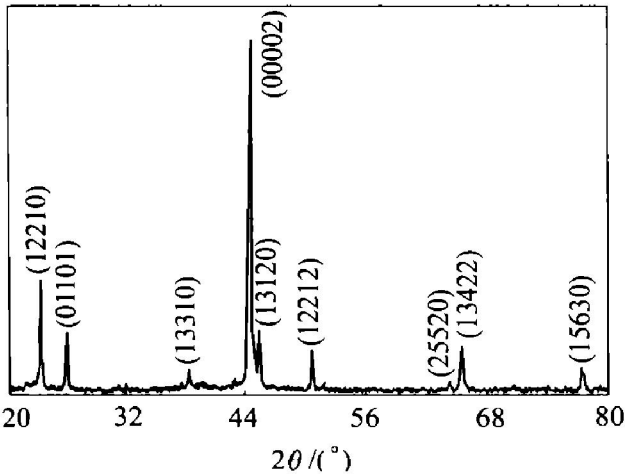


图 3 过冷 Al₇₂Ni₁₂Co₁₆合金的 X 射线粉末衍射谱

Fig. 3 X-ray powder diffraction pattern of undercooled Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ alloy

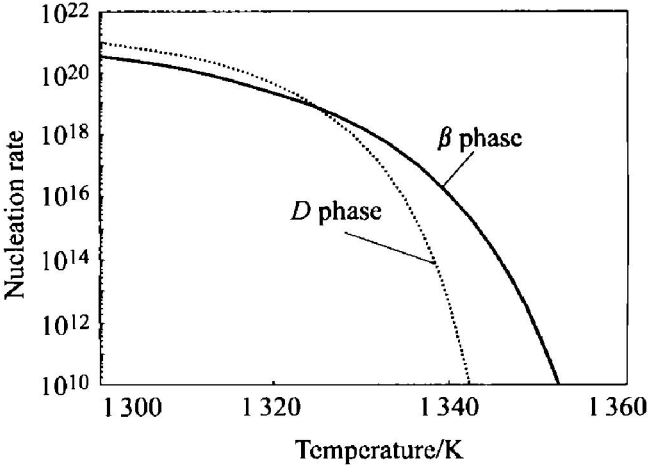


图 4 过冷 Al₇₂Ni₁₂Co₁₆合金熔体中竞争相的形核率与熔体温度间的关系

Fig. 4 Steady-state nucleation rate as a function of temperature for the CsCl-type β phase and D phase in undercooled Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ melt

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

式中 α 为与结构相关的因子, ΔS_f 为合金熔化熵, N_L 为 Avogadro 常数, V_m 为合金摩尔体积。

联立式(1)~(3),并分别代入 β 相和 D 相的热力学参数(见表1)^[13~15],即可计算任一温度下过冷熔体中非均匀形核时的稳态形核率。图4所示是Al₇₂Ni₁₂Co₁₆合金熔体中 D 相和 β 相的稳态形核率与合金温度之间的关系。可以看出,温度较高时 β 相的形核率大于 D 相的形核率,而随着过冷度的增大(形核温度降低)到某一临界过冷度时, D 相的形核率与 β 相的形核率相等,如果过冷度进一步增大,则 D 相的形核率大于 β 相的形核率。竞争形核的结果是形核速率大的相作为初生相首先形成,也就是说,只有当熔体过冷度大于某一临界过冷度时, D 相才能作为初生相首先从熔体中析出。图4表明,该临界过冷度约为 $\Delta T_c = 1\,385\,\text{K} - 1\,325\,\text{K} = 60\,\text{K}$,这与实验结果完全相符。

3.2 瞬态形核理论

Shao 等^[9]对经典形核理论进行了修正,考虑

了过冷熔体中扩散系数与粘度的耦合关系后,提出了孕育时间对过冷熔体中两相竞争形核的影响,即所谓的瞬态形核理论。当过冷熔体中晶核的孕育时间 t 小于临介孕育时间 τ 时,熔体不可能形核。过冷熔体的临界孕育时间 τ 与熔体过冷度之间存在如下关系^[9]:

$$\tau = \frac{7.2 R_g f(\theta)}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{A^4}{D_a^2 c_0} \cdot \frac{T_i}{DS_m \Delta T_i^2} \quad (4)$$

式中 R_g 为气体常数; d_a 为固态原子半径; S_m 为合金的摩尔熔化熵; $T_i = T/T_m$, 是无量纲温度; T_m 为合金的熔点; A 为原子跃迁频率; $\Delta T_i = \Delta T/T_m$, 是无量纲过冷度; c_0 为合金的初始浓度; $f(\theta)$ 为异质形核因子; D 为扩散系数。

其中, d_a 可表示为

$$d_a = \left[\frac{M_m}{N_L \rho} \right]^{1/3} \quad (5)$$

式中 M_m 为合金平均摩尔质量; ρ 为合金密度; N_L 为 Avogadro 常数。

表 1 Al₇₂Ni₁₂Co₁₆合金的热力学参数^[13~15]

Table 1 Thermodynamic parameters of Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ alloy

Phase	$\Delta S_f / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	$V_m / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$	$a_0 / 10^{-10} \text{m}$	T_m / K	α	$f(\theta)$	a / nm	D / nm
β	8.3	8.3×10^{-6}	2.4	1385	0.63	0.43	0.5	2.15
D	7.4	8.3×10^{-6}	2.4	1363	0.47	0.18	0.5	2.15

根据 Stokes-Einstein 空位理论^[16], 式(4)中熔体的扩散系数 D 与粘度 η 的关系可表示为

$$\frac{\eta D}{T} = \frac{k_B}{6d_{a,L}} \quad (6)$$

式中 $d_{a,L}$ 为液相中的原子间距。由于合金熔化时体积变化不大, 因此可用固态中原子间距代替, 即 $d_a = d_{a,L}$ 。而熔体粘度又与熔体温度密切相关, η 可表示为:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right) \quad (7)$$

联立式(4)~(7), 并将 β 相与 D 相的热力学参数(见表 1)代入, 可得过冷 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金中各相的形核孕育时间与过冷度之间的关系(如图 5 所示)。

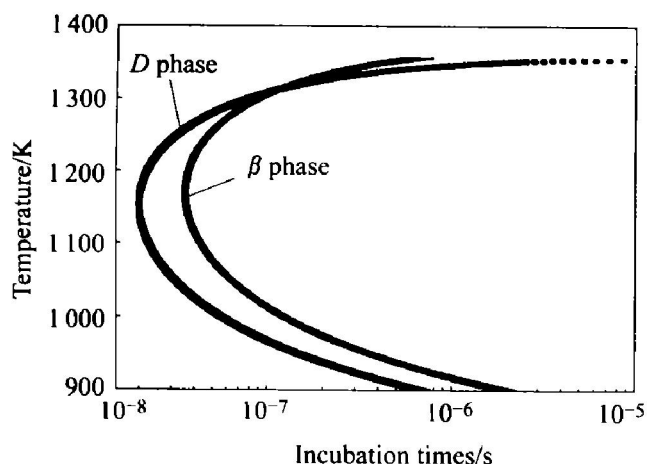


图 5 过冷 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金中 D 相与 β 相的形核孕育时间与过冷度的关系

Fig. 5 Incubation time of D phase and β phase nucleated from $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ melts as function of undercooling

由图 5 可以看出: 当熔体过冷度低于约 70 K (即温度高于 1315 K) 时, $t_D > t_\beta$, 即 D 相的形核孕育时间大于 β 相的形核孕育时间, β 相作为初始相首先从过冷熔体中析出; 而当熔体过冷度高于约 70 K 时, $t_\beta > t_D$, 此时 D 相的形核孕育时间小于 β 相的形核孕育时间, D 相将作为初始相首先从过冷熔体中析出。这与经典形核理论的计算结果及实验观察结果基本吻合。

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方法, 使 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金获得了 200 K 的最大过冷度。

2) 组织演化规律表明, 当 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金的

过冷度大于约 60 K 时, 在竞争形核中准晶相(D 相)将作为初生相从熔体中析出。

3) 经典形核理论和瞬态形核理论的计算均表明, 熔体过冷度是决定 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ 合金中准晶相与晶体相竞争形核的主要因素, 这与实验结果基本一致。

REFERENCES

- [1] 董 闯. 准晶材料[M]. 国防工业出版社, 1998. 2.
DONG Chuang. Quasicrystalline Materials[M]. 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 - 1018.
- [3] Yokoyama Y. Preparation of decagonal Al-Ni-Co single quasicrystal by Czochralski method[J]. Mater Trans, JIM, 1997, 38: 943 - 959.
- [4] Tsai A P. Growing perfect quasicrystals[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 250-252: 833 - 845.
- [5] Frank F C. The theory of oriented overgrowth of crystals[J]. Proc R Soc, 1949, A198: 216 - 231.
- [6] Steinhardt P J. Bond-orientational order in liquids and glasses[J]. Phys Rev B, 1983, 28: 784 - 801.
- [7] Kurz W, Fisher D J. 刘 林, 介万奇等译. 凝固原理[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1986. 21.
Kurz W, Fisher D J. LIU Lin, JIE Wan-qi, et al transl. Solidification Theory[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 1986. 21.
- [8] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991. 42.
HU Han-qi. Principles of Solidification[M]. Beijing: China Machine Press, 1991. 42.
- [9] Shao G, Tsakiroopoulos P. Rate of nucleation in condensed systems prediction of phase selection in rapid solidification using time dependent nucleation theory[J]. Acta Metall Mater, 1994, 42: 2937 - 2954.
- [10] 刘 峰. DD3 高温合金的深过冷及快速凝固用特殊涂层[D]. 西安: 西北工业大学, 2001. 36.
LIU Feng. Rapid Solidification and Special Coating of Undercooled DD3 Superalloy[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2001. 36.
- [11] Yamamoto, Ishihara K N. Undercooling and solidification behaviour of melts of the quasicrystals-forming alloys Al-Ni-Co and Al-Cu-Co [J]. Acta Crystallogr, 1993, B49: 661 - 676.
- [12] Spaepen F. Calculation on the interfacial energy the bcc and fcc crystal structure[J]. Acta Metall, 1975, 23:

- 729 - 743.
- [13] Yokoyama Y, Note Y, Kimura S, et al. Preparation of decagonal Al-Ni-Co single quasicrystal by Czochralski method[J]. Mater Trans, JIM, 1997, 33: 943 - 959.
- [14] Holland-Moritz D, Lu I R, et al. Decagonal quasicrystals in Al-Co , Al-Ni and in their ternary alloys[J]. J Non-Cryst Solids, 1998, 250-252: 1601 - 1615.
- [15] 刘新宝, 杨根仓, 樊建锋. 过冷熔体中初生相结构对其过冷能力的影响[J]. 自然科学进展, 2001, 11: 1314 - 1328.
- LIU Xir-bao, YANG Gen-cang, FAN Jian-feng. Effect of primary phase structure on the undercoolability of the quasicrystal-forming melt[J]. Progress in Natural Science, 2001, 11: 1314 - 1328.
- [16] 李明军. 深过冷 Fe-Co 合金中的亚稳相及其凝固行为[D]. 西安: 西北工业大学, 1999.
- LI Ming-jun. Metastable Phase and Solidification Behavior in the Undercooled Fe-Co Alloys[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 1999.

Phase selection in undercooled melt of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ quasicrystal-forming alloy

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

Abstract A large undercooling of 200 K was obtained in $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ melt by the method of the nucleation-inhibitive coating mold and recycle superheating under Ar atmosphere, on the basis of which, the theoretical and experimental results on phase selection in $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ melt were reviewed. The primary undercooling of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy is the chief factor that determines the type of primary phase. While the primary undercooling of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$ alloy is more than about 60K, quasicrystal phase will precipitate from the undercooled melt as primary phase; otherwise, the crystal β phase will be the primary phase.

Key words: quasicrystal; undercooling; phase selection

(编辑 杨 兵)