

# 深过冷 Ag-Cu-Ge 三元共晶合金的相组成与凝固特征\*

梅策香<sup>†</sup> 阮莹 代富平 魏炳波

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2006 年 5 月 30 日收到, 2006 年 7 月 9 日收到修改稿)

在  $\text{Ag}_{38.5}\text{Cu}_{33.4}\text{Ge}_{28.1}$  三元共晶合金的深过冷实验中, 获得的最大过冷度为 175 K (0.22  $T_E$ ). XRD 分析表明, 不同过冷条件下其共晶组织均由 (Ag) (Ge) 和  $\eta$  ( $\text{Cu}_3\text{Ge}$ ) 三相组成. 在小过冷条件下, 三个共晶相协同生长, 凝固组织粗大. 随着过冷度的增大, 共晶组织明显细化, (Ge) 相与其他两相分离, 以初生相方式生长, 而 (Ag) 相与  $\eta$  相始终呈二相层片共晶方式共生生长. 当过冷度超过 80 K 时, 初生相 (Ge) 由小过冷时的块状转变为具有小面相特征的枝晶方式生长. 部分小面相 (Ge) 枝晶出现规则的花状, 花瓣数介于 5—8 之间, 并且过冷度越大 (Ge) 相越容易分瓣. 花状 (Ge) 枝晶的晶体表面为 {111} 晶面簇, 择优生长方向为 100 晶向族.

关键词: 三元共晶, 晶体形核, 深过冷, 快速凝固

PACC: 6125M, 6150J, 6155H, 6470D

## 1. 引言

合金熔体通过消除异质晶核可以冷却至远低于其平衡凝固点的温度而不发生结晶, 为研究不同过冷度下熔体物理化学性质和凝固规律提供了有利条件. 由于共晶合金独特的性能和广泛的应用前景, 使其凝固规律的研究具有重要的理论和工程意义. 迄今为止, 对二元共晶合金的凝固已有较多研究, 并建立了相对成熟的理论模型<sup>[1-5]</sup>. 三元共晶合金的快速凝固涉及三个相的竞争形核与协同生长, 过程极其复杂, 这使得三元共晶凝固机理的研究更加困难<sup>[6,7]</sup>. 目前, 对三元共晶的研究较多探讨不同过冷度下亚稳相与稳定相之间的竞争形核问题<sup>[8-13]</sup>, 以及快速凝固条件下改变某一组分的相对含量对合金性能的影响<sup>[14,15]</sup>, 但对三元共晶的形核机理和生长规律研究得仍然较少.

Dutkiewicz 和 Massalski<sup>[16]</sup> 确定了 Ag-Cu-Ge 三元合金平衡相图, 并发现  $\text{Ag}_{38.5}\text{Cu}_{33.4}\text{Ge}_{28.1}$  共晶合金的电子浓度  $e/a$  在 1.6—1.9 之间, 具有较强的玻璃形成能力. 但对大体积 Ag-Cu-Ge 三元共晶合金在深过冷条件下的快速凝固机理仍缺乏系统深入的理论研究. 本文分析了  $\text{Ag}_{38.5}\text{Cu}_{33.4}\text{Ge}_{28.1}$  三元共晶合金在

不同过冷度下的凝固组织特征, 旨在探索快速凝固条件下该合金的形核机理与相组成, 据此揭示三元共晶的生长规律.

## 2. 实验方法

$\text{Ag}_{38.5}\text{Cu}_{33.4}\text{Ge}_{28.1}$  共晶合金由纯度为 99.99% 的 Ag, 99.999% 的 Cu 和 99.999% 的 Ge 配制而成. 样品质量为 1 g. 采用自行研制的熔融玻璃净化装置进行实验. 实验时将样品置于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, 并覆盖适量的脱水  $\text{B}_2\text{O}_3$  净化剂. 然后在高纯 Ar 气保护下使用电阻炉加热熔化样品, 并使其过热至共晶点以上 100—450 K. 保温 2—5 min, 然后让样品自然冷却, 如此过热-冷却过程反复循环 3—5 次. 样品温度由坩埚底部的 NiCr-NiSi 热电偶测得.

实验结束后, 对凝固样品进行金相分析. 腐蚀剂采用 30 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 10 mL 饱和 NaOH 溶液, 腐蚀 3 min 左右, 再用 5 g  $\text{FeCl}_3$  + 10 mL HCl + 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  腐蚀数秒钟. 合金的相组成利用 Rigaku D/max 2500 X 射线衍射仪和 INCA Energy 300 型电子能谱仪分析. 凝固组织采用 Zeiss Axiovert 200 MAT 光学显微镜和 FEI Sirion 200 扫描电子显微镜进行观测. 合金的热力学性质测定由 Netzsch DSC 404C 差热分

\* 国家自然科学基金(批准号 50121101, 50395105, 50271058)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: lmss@nwpu.edu.cn

析仪完成。

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 过冷度与相组成

$\text{Ag}_{38.5}\text{Cu}_{33.4}\text{Ge}_{28.1}$  三元共晶合金在相图中的位置用  $E$  标出,如图 1,三元共晶转变于 812 K 时发生:  
 $L \rightarrow (\text{Ag}) + (\text{Ge}) + \eta (\text{Cu}_3\text{Ge})$ .

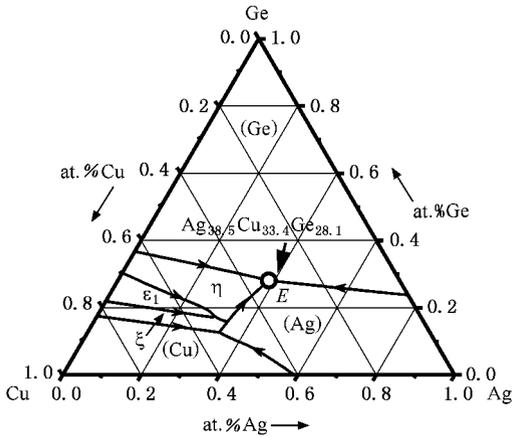


图 1 Ag-Cu-Ge 三元共晶合金在相图中的位置

采用 DSC 方法分析了  $\text{Ag}_{38.5}\text{Cu}_{33.4}\text{Ge}_{28.1}$  合金样品。实验时样品的质量为 0.105 g,加热和冷却速率均为 10 K/min,得到的热分析曲线如图 2。由此测得的熔化潜热为 167.7 J/g。加热曲线上只有一个吸热峰,其起始温度为 812 K,与平衡相图中共晶转变温度完全一致。对应冷却曲线上也仅存在一个放热峰,其形核温度为 802 K,这表明此合金熔体在慢速冷却条件下仅发生三元共晶转变。

在相同实验条件下,研究了合金熔体过热度  $\Delta T_{\text{sh}}$  与过冷度  $\Delta T$  的关系,结果如图 3。实验点表示在该过热度下对应的最大过冷度。在实验设定的过热度范围内,随着过热度的增加,过冷度显著增大,且两者呈较好的线性关系。过冷度随过热度变化的原因主要有两个:首先,较高的过热度可以使熔体中的异质点充分熔解、钝化,有效避免异质形核。其次,实验观察发现,过热度越大熔体获得的冷却速率也越大,因此合金熔体容易实现深过冷。

$\text{Ag-Cu-Ge}$  三元共晶合金在快速凝固实验中,获得过冷度范围介于 10—175 K ( $0.22 T_E$ ) 之间。分别对过冷度为 10, 80, 117 和 175 K 的凝固样品进行 X

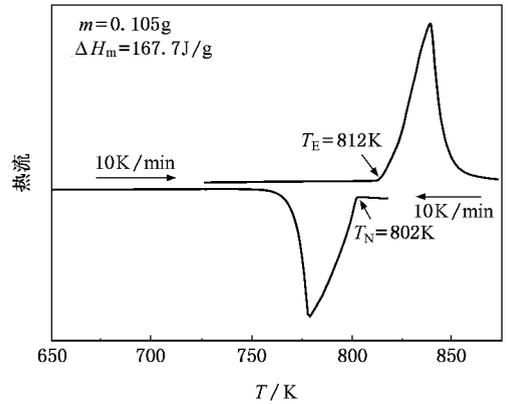


图 2  $\text{Ag}_{38.5}\text{Cu}_{33.4}\text{Ge}_{28.1}$  共晶合金的 DSC 曲线

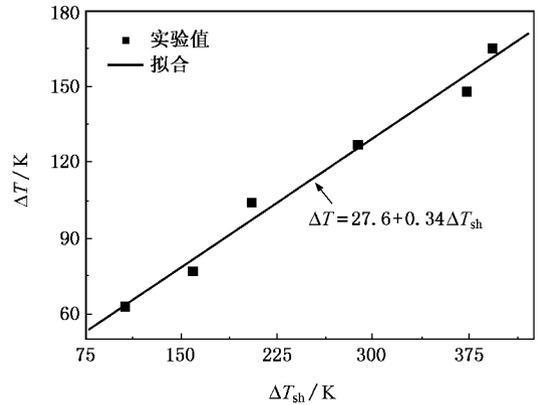


图 3 合金熔体过热度与过冷度的关系

射线衍射分析,结果如图 4。可见不同过冷度条件下合金的凝固组织均由固溶体 ( $\text{Ag}$ )、半导体 ( $\text{Ge}$ ) 和金属间化合物  $\eta (\text{Cu}_3\text{Ge})$  三个相组成。这表明过冷水平对三元共晶合金的相组成类型无影响。

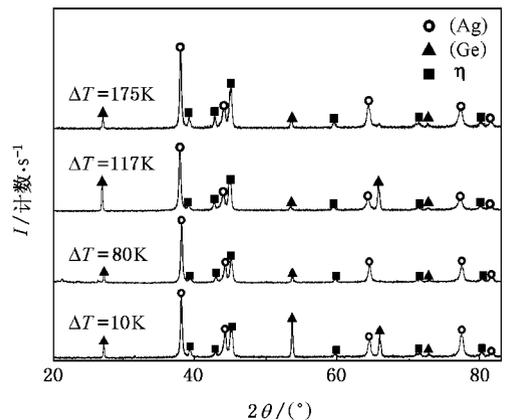


图 4  $\text{Ag}_{38.5}\text{Cu}_{33.4}\text{Ge}_{28.1}$  共晶合金的 X 射线衍射图

### 3.2. 三元共晶组织特征

$\text{Ag}_{38.5}\text{Cu}_{33.4}\text{Ge}_{28.1}$  三元共晶合金的快速凝固组织由初生相 (Ge) 两相共晶 (Ag) +  $\eta$  及三元共晶 (Ag) + (Ge) +  $\eta$  组成. 图 5 为不同过冷度下三元共晶组织的生长形态, 其中黑色、灰色、白色相分别为半导体 (Ge) 相、金属间化合物  $\eta$  ( $\text{Cu}_3\text{Ge}$ ) 相和固溶体 (Ag) 相. 样品过冷度较小时, 共晶组织粗大, 三个相生长

方向基本一致 (Ag) 相和  $\eta$  相组织较规则 (Ge) 相则多弯曲与分枝, 如图 5(a) 所示. 过冷度达到 117 K 时, 三元共晶组织明显细化. (Ge) 相与其他两相分离生长, 而 (Ag) 相和  $\eta$  相则表现出较强的依附性, 以二相层片共晶方式协同生长, 如图 5(b) 所示. 过冷度继续增大, 共晶组织进一步细化 (Ge) 相独立生长, 部分呈小块状, 如图 5(c).

三元共晶组织中, 固溶体 (Ag) 相和金属间化合

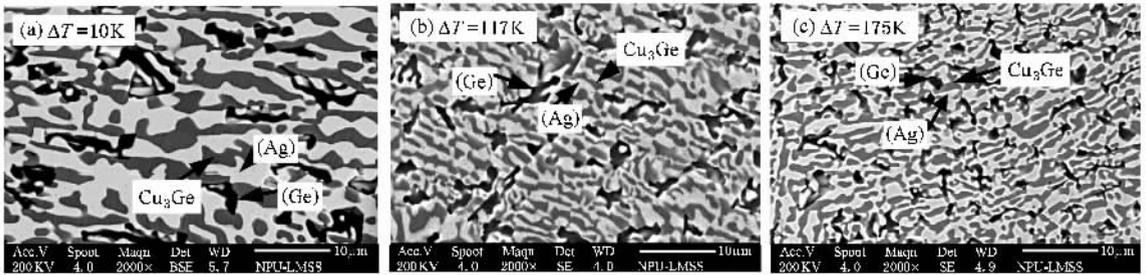


图 5 (Ag) + (Ge) +  $\eta$  ( $\text{Cu}_3\text{Ge}$ ) 三元共晶在不同过冷度下的生长形态

物  $\eta$  相总是依附生长, 形成不规则的层片状结构. 实验测得的 (Ag) +  $\eta$  两相层片共晶平均相间距  $\bar{\lambda}$  与过冷度  $\Delta T$  的关系, 如图 6 所示. 在 32—175 K 过冷度范围内  $\bar{\lambda}$  随  $\Delta T$  的增大而明显减小, 且两者满足关系式

$$\bar{\lambda} \Delta T^{0.58} = 12.02, \quad (1)$$

这与 JH<sup>[1]</sup> 和 TMK<sup>[2]</sup> 共晶生长模型类似, 但  $\Delta T$  的指数不同.

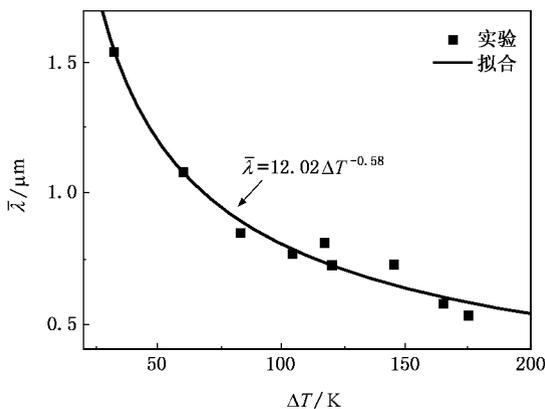


图 6 (Ag) +  $\eta$  两相共晶平均相间距随过冷度的变化

### 3.3. 初生相 (Ge) 的生长形态

初生 (Ge) 以小面相方式生长, 形成块状和枝晶状组织. (Ge) 相周围通常生长着 (Ag) +  $\eta$  两相层片

共晶, 如图 7 所示. 过冷度较小时, 初生 (Ge) 相呈块状, 主要在样品的顶部析出, 如图 7(a) 所示. 随着过冷度增大, 块状 (Ge) 相逐渐减少. 当过冷度达到 80 K 时, 初生 (Ge) 相转变为枝晶状, 其析出部位扩展到样品中部. 观察发现枝晶状 (Ge) 相的枝晶边缘仍具有平整的界面和尖锐的棱角, 显示出明显的小面相特征, 如图 7(b). 相组织形态的变化是由不同的生长机理决定的. 随过冷度的增大, 初生相 (Ge) 发生了由小面相台阶生长向枝晶生长的转变.

部分小面相 (Ge) 枝晶, 呈现出花状, 如图 7(c) 所示. 此类枝晶从中心形核并向四周对称生长, 外观呈花状, 花瓣数介于 5—8 瓣之间, 且花瓣顶端有尖锐的棱角. 观察发现, 不同过冷度下花瓣数出现的概率不同, 过冷度越大花状 (Ge) 相的花瓣数也越多. 这种初生相 (Ge) 的特点是晶粒尺寸较小, 在 20—50  $\mu\text{m}$  之间.

按照能量最低原理, 晶体表面通常由表面能较低的晶面围成. 对于金刚石结构的 Ge 晶体而言, (111) 面为原子密排面, 具有较低的表面能, 在晶体生长过程中因生长速度较慢而得以保留. Lau 等人<sup>[17]</sup> 对纯 Ge 晶体的择优生长方向进行了研究, 发现随过冷度的增大, 纯 Ge 的生长方向发生了两次显著变化. 当过冷度为 61 K 时, 孪生 (Ge) 枝晶从沿 110 晶向族生长转向 211 晶向族. 过冷度增大至 93 K 时, 孪生枝晶转变为沿 100 方向生长的枝晶,

Ge 晶体的显露面均为 {111} 晶面簇。在本文实验中，由于 Ag 和 Cu 的引入，初生 (Ge) 相的生长可能与纯 Ge 不同，从花状组织形貌和达到的过冷度推测，花瓣中保留的光滑界面应为 {111} 晶面簇，枝晶的择优生长方向为 100 晶向族。

图 8 是初生相 (Ge) 的最大长度  $L_{max}$  和体积分数  $V_f$  与过冷度的关系。随过冷度增大，初生相的  $L_{max}$  和  $V_f$  均是先增大后减小，两者最大值均出现在过冷

度 115 K 左右。这种趋势出现的原因是：当过冷度较小时，合金熔体凝固趋于平衡凝固，初生相 (Ge) 比较少，且组织呈块状，尺寸较小。随过冷度的增大，合金凝固远离平衡凝固，初生相增多，且呈现粗大的枝晶状，导致了初生相体积分数和尺寸的增大。而深过冷条件下熔体凝固时，初生相与大过冷条件下相比有所减少，且强烈的再辉使粗大的枝晶熔断，致使初生相体积分数和尺寸进一步减小。

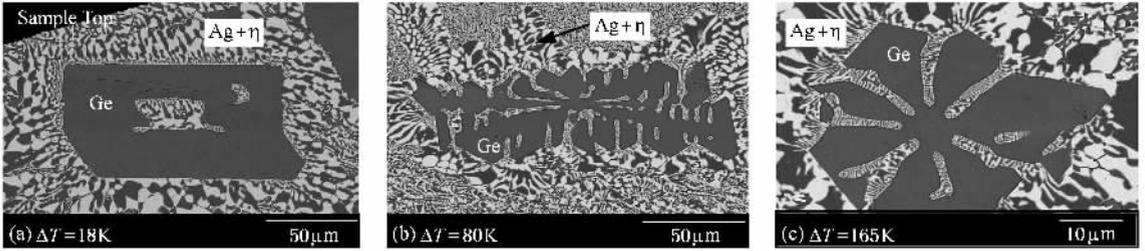


图 7 不同过冷条件下初生相 (Ge) 的生长形态

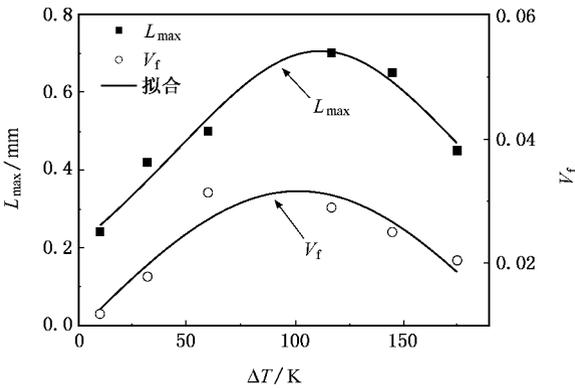


图 8 初生相 (Ge) 的最大长度和体积分数与过冷度的关系

### 3.4. 三元共晶的形核机理

为了进一步揭示三个共晶相之间的竞争形核机理，采用经典形核理论对 (Ag) (Ge) 和  $\eta$  ( $\text{Cu}_3\text{Ge}$ ) 相的形核率进行计算。形核率计算公式为<sup>[18]</sup>

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3(T_L)^2}{3\Delta H_m(\Delta T)^2 kT} f(\theta)\right) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2)$$

其中  $I_0$  为形核因子，取值  $10^{41} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ； $\sigma$  为液固界面能 ( $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ )； $\Delta H_m$  为结晶潜热 ( $\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$ )； $Q$  为扩散激活能 ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )； $\theta$  为润湿角； $f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4$  为异质形核因子； $k$  为玻耳兹曼常数； $R$  为气体常数。计算中所采用的热物性参数引自文献 [7]。文献 [7] 的计算结果表明均质形核只有在大

过冷条件下才能实现，且形核率非常小。因此，通常实验条件下异质形核是主要形核机理。

过冷熔体发生凝固至少需要形成一个晶核，因而形核条件为

$$IVt \geq 1, \quad (3)$$

式中  $V$  是合金熔体体积， $t$  为凝固时间。根据实验条件，假设三个共晶相在同等条件下具有相同的  $f(\theta)$  值，由 (2) 和 (3) 式可得异质形核因子  $f(\theta)$  在  $1.8 \times 10^{-3} - 1.04 \times 10^{-2}$  之间，三个共晶相的异质形核率随过冷度的变化如图 9 所示，过冷度在 0—200 K 范围内 (Ge) 相的异质形核率始终大于 (Ag) 相和  $\eta$  相，表明凝固过程中 (Ge) 相领先形核。这与三元共晶中 (Ge) 相以初生相方式生长的实验结果相一致。

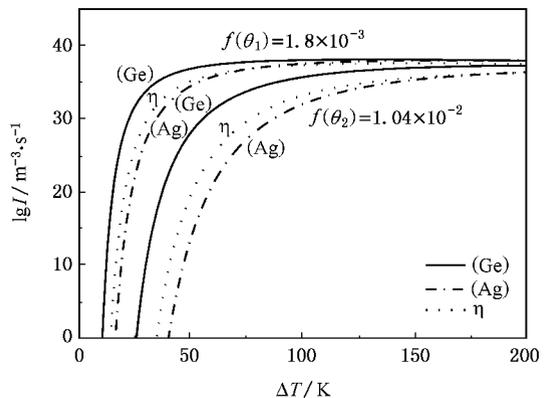


图 9 三个共晶相的异质形核率随过冷度的变化

## 4. 结 论

采用熔融玻璃净化法研究了  $\text{Ag}_{38.5}\text{Cu}_{33.4}\text{Ge}_{28.1}$  三元共晶合金在不同过冷度下的凝固规律,得到以下结论:

(1) 深过冷条件下 Ag-Cu-Ge 三元共晶的凝固组织由固溶体(Ag)相、半导体(Ge)相和金属间化合物  $\gamma(\text{Cu}_3\text{Ge})$  相组成.

(2) 随过冷度的增大, Ag-Cu-Ge 三元共晶组织细化, (Ge) 相与其他两相分离生长. (Ag) 和  $\gamma(\text{Cu}_3\text{Ge})$  相始终以两相层片共晶方式协同生长, 其平均相间距与过冷度的关系满足:  $\lambda(\Delta T)^{0.58} =$

12.02. 实验和计算均表明 (Ge) 相在三个共晶相中为领先形核相.

(3) 小过冷条件下, 初生相(Ge) 以块状小面相方式生长. 随着过冷度的增大, 其生长形态转变为小面相枝晶生长. 部分小面相(Ge) 枝晶呈分枝生长的花状, 花瓣数介于 5—8 瓣之间. 并且随过冷度的增大而增多. 花状(Ge) 枝晶沿 100 晶向择优生长, 其晶体表面为 {111} 晶面簇. 研究表明初生相(Ge) 的最大长度和体积分数均随过冷度的增大先增大后减小.

致谢 本文实验和分析过程得到吕勇军、王海鹏、常海龙、罗炳池、翟薇等同事的帮助, 在此一并致谢.

- 
- [ 1 ] Jackson K A , Hunt J D 1966 *Trans. AIME* **236** 1129
- [ 2 ] Trivedi R , Magnin P , Kurz W 1987 *Acta Metall.* **35** 971
- [ 3 ] Liu J M 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 861 ( in Chinese ) [ 刘俊明 1992 物理学报 **41** 861 ]
- [ 4 ] Zhang L , Wang S Q , Ye H Q , Liu J M 2006 *Chin. Phys.* **15** 610
- [ 5 ] Yao W J , Wei B B 2003 *Chin. Phys.* **12** 1271
- [ 6 ] Walder S , Ryder P L 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 1965
- [ 7 ] Wang N , Cao C D , Wei B 1999 *Chin. Phys. Lett.* **16** 220
- [ 8 ] Sugiyama S , Ozawa S , Jimbo I , Hirose S , Kuribayashi K 2005 *J. Cryst. Growth* **275** 2019
- [ 9 ] Yu M H , Zhang Z D , Xiao Q F , Geng D Y , Liu W , Zhao X G 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 4226
- [ 10 ] Cockayne E , Widom M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 598
- [ 11 ] Ingerly D B , Swenson D , Jan C H , Chang Y A 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 543
- [ 12 ] Akamatsu S , Faiver G 2000 *Phys. Rev. E* **61** 3757
- [ 13 ] Plapp M , Karma A 1999 *Phys. Rev. E* **60** 6865
- [ 14 ] Provenzano V , Shapiro A J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6909
- [ 15 ] Bracchi A , Samwer K , Schneider S , Löffler J F 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 721
- [ 16 ] Dukiewicz J , Massalski T B 1982 *Metall. Trans. A* **12** 77
- [ 17 ] Lau C F , Kur H W 1994 *Acta Metall.* **42** 3811
- [ 18 ] Kurz W , Fisher D J 1989 *Fundamentals of Solidification* ( Switzerland : Trans. Tech. Publications ) p32

# Phase constitution and solidification characteristics of undercooled Ag-Cu-Ge ternary eutectic alloy<sup>\*</sup>

Mei Ce-Xiang<sup>†</sup> Ruan Ying Dai Fu-Ping Wei Bing-Bo

( Department of Applied Physics , Northwestern Polytechnical University , Xi ' an 710072 , China )

( Received 30 May 2006 ; revised manuscript received 9 July 2006 )

## Abstract

Liquid  $\text{Ag}_{38.5}\text{Cu}_{33.4}\text{Ge}_{28.1}$  ternary eutectic alloy was undercooled by a great degree up to  $175\text{ K} (0.22 T_E)$ . X-ray diffraction analysis reveals that its rapidly solidified microstructure is composed of (Ag) solid solution phase, (Ge) semiconducting phase and  $\eta$  ( $\text{Cu}_3\text{Ge}$ ) intermetallic compound phase. With the increase of undercooling, there occurs a transition from the cooperative growth of three eutectic phases to the preferential nucleation and growth of (Ge) phase. The (Ag) and  $\eta$  phases usually grow to form pseudobinary lamellar eutectic structure. When the undercooling exceeds  $80\text{ K}$ , the structural morphology of primary (Ge) phase transfers from faceted blocks to branched dendrites. Some (Ge) dendrites look like flowers, which usually have 5—8 lobes. In addition, the number of lobes tends to increase as undercooling increases. The crystal surfaces of the flower-like (Ge) dendrite are {111} planes and the dendrite grows along the  $100$  preferred growth direction.

**Keywords** : ternary eutectic , nucleation , high undercooling , rapid solidification

**PACC** : 6125M , 6150J , 6155H , 6470D

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50121101 , 50395105 , 50271058 ).

<sup>†</sup> E-mail : lmss@nwpu.edu.cn