

急冷 Ag-Ge 二元系合金的相关系

车广灿 梁敬魁 金作文 赵忠贤

(中国科学院物理研究所)

1984年3月7日收到

提 要

用X射线衍射和热学分析的方法研究了急冷(冷却速度约为 10^4K/s) Ag-Ge 二元系样品的相关系。由于急冷 Ge 在 Ag 中的溶解度由平衡下的 1.5at% 扩展到 8at%。在 Ge 含量为 8—23at% 的样品中,除含 Ge 在 Ag 中的过饱和固溶体和 Ge 外,还有一个具有与 Ag 基过饱和固溶体相同成分,不同堆垛形式的亚稳相,属 A3 型六角密排结构,点阵常数

$$a = 2.893 \pm 0.010 \text{ \AA}, \quad c = 4.720 \pm 0.010 \text{ \AA}, \quad c/a = 1.632.$$

用 Du Pont 公司 1090 系列的差示扫描量热仪(DSC)研究了过饱和固溶体和亚稳相的热稳定性。用相变热峰位移法测得亚稳相的转变激活能和过饱和固溶体脱溶激活能分别为 93 和 102 kJ/mol。讨论了亚稳相的本质和转变机制。

一、引 言

极端条件下(高温、高压、急冷淬火、强磁场……)产生的亚稳相及其亚稳相的存在对基体相(母相)性能的影响,在研究相变机制,探索新材料、新效应的研究中占有极其重要的地位;有关 Ge 和 Ge 与其他金属界面的超导电性的起源问题,吸引着许多学者的关注^[1,2]。为此,我们用X射线衍射和热学分析的方法,对 Ag-Ge 二元系过饱和固溶体脱溶过程及其亚稳相转变机制进行了研究,这将对急冷 Ag-Ge 合金超导电性的研究提供有益的帮助。

二、样 品 制 备

用纯度为 99.99% 的银粉经电弧炉熔化成纽扣状,以此块状银和单晶锗为原料制备不同组分的 $\text{Ag}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金。配料时称量是在感量为 0.1mg 的天平上进行的。为了高频熔化时方便,先在 WS-1 小型电弧炉内将不同成分的合金熔化成纽扣状,而后在高频炉中石英坩埚内熔铸成 $\phi 3\text{mm}$ 的棒。熔炼都是在抽真空后充入高纯氩的炉室内进行的,每个样品配制 3g。合金熔制过程中的烧损量一般均在 0.5% 以下,因此样品没有再进行化学成分分析。

Ag-Ge 合金急冷带是在喷枪式淬火机上制出的。用石英喷嘴,高频感应加热,淬火装置的加热室内抽真空至 $5 \times 10^{-2}\text{Torr}$ 后充入高纯氩气,当合金熔化后即将喷嘴内氩气压力增至 1.4kg/cm^2 ,使熔融合金喷出淬火。冷体是紫铜制成的直径为 140mm 的圆盘,

转速 3000r/min, 冷却速度约为 10^4K/s . 制出的急冷带一面光洁, 另一面粗糙, 带宽约 2mm, 厚度约 20—30 μm .

三、Ag-Ge 二元系富 Ag 端急冷样品的相关系

室温下 Ag 为面心立方结构. 在平衡情况下, Ag-Ge 形成简单的共晶体系, 共晶成分为 25.9at%Ge, 共晶温度为 651 $^{\circ}\text{C}$, 在共晶温度, Ge 在 Ag 中的溶解度为 9.6at%, 而 Ag 在 Ge 中的溶解度可以忽略不计.

急冷样品在室温的相关系用 X 射线物相分析确定. 衍射线的收集与测量采用照相法和衍射仪法, 所用仪器是 Guinier-de Wolff 单色、聚焦照相机, Philips 或日本岛津 GX-3B 型衍射仪. CuK_α 辐射, 衍射线用 Si 标校正. 差热分析用国产 CR-G 型高温微差热分析仪, 用 Pt-PtRh 测温电偶, 致密氧化铝坩埚, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作参比试样. 实验时, 将样品室内的真空度抽至约 10^{-3}mmHg 后, 反复充高纯氩两次, 排去残余的空气, 然后再充高纯氩至高于常压 0.4atm. 升降温速度 15°C/min . 急冷样品的成分、相组成, 升温过程的相关系见表 1. Ag-Ge 二元系富 Ag 端急冷样品非平衡下的相关系见图 1. 在图 1 中, 虚线表示亚稳, 急冷样品的过饱和固溶线, hcp 亚稳相的转变温度线都是用虚线表示的. hcp 亚稳相的转变温度值根据第五节 DSC 分析的结果. 用实线表示的平衡态的固溶度线, 其数据取自文献[3].

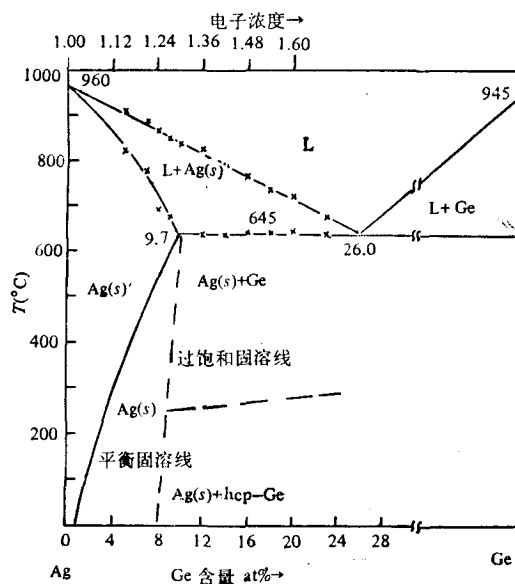


图 1

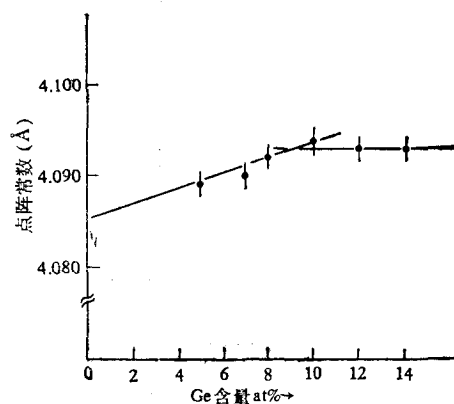


图 2 Ge 在 Ag 中的固溶体点阵常数随成分的变化

用相消失法确定急冷 Ag-Ge 合金室温下 Ge 在 Ag 中的溶解度为 8at%, 用点阵常数法测定的结果见图 2. 这里要说明的是, 由于样品是经急冷压轧而成, 具有较大的应力, 且不易弄成细粉, 因此无论用照相法或用衍射仪法收集衍射数据时, 都不易获得理想状态的试样, 而又保证样品不受沾污, 这就影响了点阵常数的测量精度, 估计 $\Delta a =$

表 1 Ag-Ge 二元系急冷样品的组成、物相以及升温过程相变温度

样品编号 No	组成 Ge 含量 (at%)	物 相	升温过程相变温度 (°C) ¹⁾
1	0	Ag	960
2	5.0	Ag(s) ¹⁾	821 906
3	7.0	Ag(s)	779 889
4	8.0	Ag(s)	690 870
5	9.0	Ag(s) + hcp ²⁾ + Ge	680 850
6	10.0	Ag(s) + hcp ²⁾ + Ge	629 839
7	12.0	Ag(s) + hcp ²⁾ + Ge	637 836
8	13.0	Ag(s) + hcp ²⁾ + Ge	
9	14.0	Ag(s) + hcp ²⁾ + Ge	637 798
10	16.0	Ag(s) + hcp ²⁾ + Ge	642 765
11	18.0	Ag(s) + hcp ²⁾ + Ge	642 744
12	20.0	Ag(s) + hcp ²⁾ + Ge	647 723
13	23.0	Ag(s) + hcp ²⁾ + Ge	641 680

1) Ag(s) 表示 Ge 在 Ag 中的过饱和固溶体, Ag(s)' 表示平衡态 Ag 基固溶体.

2) hcp 表示具有 A3 型六角密堆积结构的亚稳相.

3) 过饱和固溶体的脱溶和 hcp 相的转变温度, 由于用一般的差热分析仪测定不出来, 因此这里没有列入. 这里所列的仅是固相线和液相线的温度.

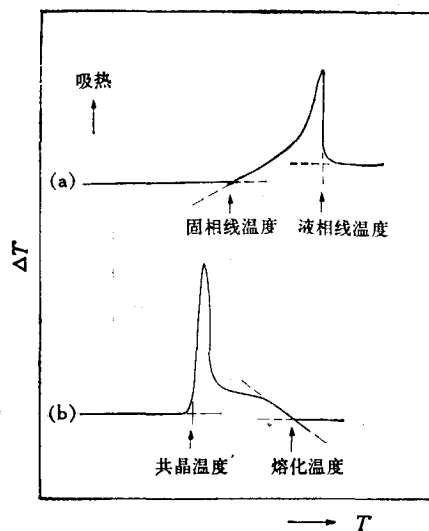


图 3 大于 500°C 时 Ag(s)'[(a)] 和 Ag(s) + Ge[(b)] 升温差热曲线示意图

$\pm 0.002 \text{ \AA}$. 从图 2 可见, 用点阵常数法所确定的 Ge 在 Ag 中的固溶度在实验误差范围内与相消失法所得结果一致.

在急冷试样的单相区和两相区内, 升温差热分析曲线如图 3 所示. 在两相区内, 共晶温度处的热效应很大, 且峰形陡锐, 这就使得根据此吸热峰的存在与否和大小来确定在此温度下 Ge 在 Ag 中的最大溶解度具有较高的精确性. 当 Ge 含量为 10.0at% 时, 此峰清晰可见; Ge 含量为 9.0at% 时, 此峰即消失. 这说明 Ge 在 Ag 中的最大溶解度在 9.0—10.0at% 之间, 用共晶热峰面积随成分的变化, 作图外推, 确定在共晶温度下, Ge 在

Ag 中的溶解度为 9.7at%。

比较在急冷样品中 Ge 在 Ag 中的溶解度与平衡下的 Ag-Ge 二元系相图(见图 1), 可以看到, 由于急冷 Ge 在 Ag 中的溶解度由室温下的 1.5at% 扩展到 8at% 左右, 而共晶温度、共晶点组成以及在共晶温度下 Ge 在 Ag 中的溶解度, 在我们的实验条件下, 几乎未观测到变化。这一点是容易理解的, 因为不论在室温下是平衡样品还是非平衡样品, 在升温至共晶温度前均已转变为平衡态。从表 1 还可以看到, Ge 含量在 8—23.0at% 范围内, 除 Ge, Ag(s) 外, 还有一个新相(属亚稳相)。在这个组成范围(Ge 含量大于 23.0at%, hcp 相也可能存在)和一定温度范围内, 三相共存, 这是由于急冷导致的非平衡的结果。

四、亚稳相的本质

Ge 含量为 8—23.0at% 样品的 Guinier 粉末衍射照片如图 4。图 4 中分别标出了 Ag(s), Ge 和亚稳相 hcp 的衍射线位置。

虽然急冷样品的晶体完整性很差, 同时亚稳相的某些衍射线与 Ag(s) 或 Ge 的衍射线相重合或相距很近, 其衍射强度也难以精确测定, 但亚稳相的结构仍能确定。

表 2 为 $Ag_{87}Ge_{13}$ 样品亚稳相的衍射数据。从衍射线的指标化结果, 根据衍射线的消光规律和衍射强度, 可以断定亚稳相的空间群为 $P6_3/mmc$, 属 A3 型六角密排结构, 我们用 hcp 表示。

成分为 13—23.0at% Ge 的急冷样品, hcp 相的点阵常数随成分的变化如图 5 所示。从图 5 可见, 不同成分样品的 hcp 相的点阵常数 a 与 c , 在实验误差范围内保持不变, 因此, 可以认为: 对于急冷样品, 构成 hcp 亚稳相的组成基本上是相同的, 其点阵常数为 $a = 2.893 \pm 0.010 \text{ \AA}$, $c = 4.720 \pm 0.010 \text{ \AA}$, $c/a = 1.632$ 。轴比 c/a 十分接近于理想值 1.633。

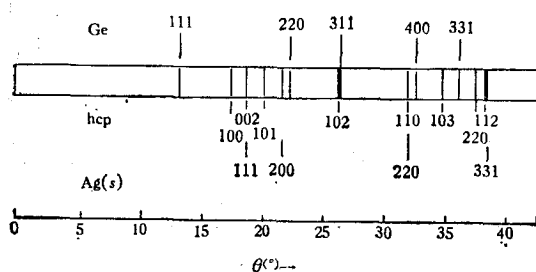


图 4 Ag(s), Ge, hcp 亚稳相三相共存时衍射照片示意图 (CuK α 辐射)

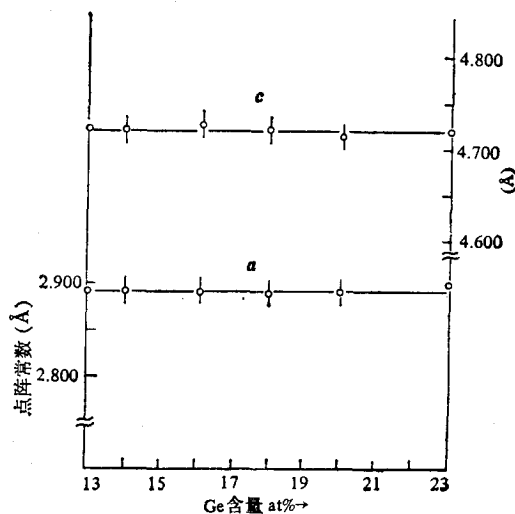


图 5

关于亚稳 hcp 相的成分, 我们可以作如下的讨论: Ge 在 Ag 中的固溶体, 其结构为立方心 (fcc) 密排结构, 堆垛形式为 $ABCABC\cdots$, 而亚稳 hcp 相的堆垛形式为

$ABAB\cdots$ ，六方密堆积与立方密堆积点阵常数的关系应为

$$a_{\text{hcp}} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{\text{fcc}},$$

$$c_{\text{hcp}} = \frac{2}{\sqrt{3}} a_{\text{fcc}}.$$

从 hcp 相的轴比 c/a 符合理想值, 可以认为, 组成 $ABAB\cdots$ 每一密堆积层的组分是相同的. 也就是说, 在 hcp 相中, 如同 Ag 基固溶体一样, Ge 与 Ag 完全是无序的. 因此, 可以从 hcp 相的点阵常数变换为 fcc 相的点阵常数, 再根据 fcc 的点阵常数随成分的变化判断 hcp 相的组分. $a_{\text{fcc}} = 2a_{\text{hcp}}/\sqrt{2} = 4.091 \text{ \AA}$ 或 $a_{\text{fcc}} = \sqrt{3} c_{\text{hcp}}/2 = 4.088 \text{ \AA}$. 也就是说, hcp 相的组分在实验误差范围内, 其 Ge 含量为 8at%, 即是 Ge 在 Ag 中过饱和固溶体亚稳相界的成分.

表 2 $\text{Ag}_{87}\text{Ge}_{13}$ 样品的 hcp 相的衍射线 ($2\theta < 80^\circ$) 的观测值 d_o , 计算值 d_c 和目视强度 I/I_o .

hkl	$d_o(\text{\AA})$	$d_c(\text{\AA})$	I/I_o
100	2.5068	2.5072	s
002	2.3607	2.3600	*
101	2.2126	2.2135	vvs
102	1.7205	1.7185	ms
110	1.4463	1.4475	*
103	1.3331	1.3326	w
200	1.2577	1.2536	w
112	1.2310	1.2339	*

* 表示 hcp 相的衍射线与 Ag(s) 或 Ge 的衍射线重合, 强度难以估计.

s 表示强, vvs 表示最强, ms 表示中等强度, w 表示弱.

五、过饱和固溶体和 hcp 亚稳相的热稳定性

过饱和固溶体和 hcp 亚稳相热稳定性的研究在 Du Pont 公司 1090 系列的差示扫描量热仪 (DSC) 上进行, Al 坩埚, N_2 保护气氛.

对于 Ag(s), hcp, Ge 三相共存的样品, 典型的 DSC 曲线如图 6. 从图 6 可见, 有两个放热峰部分重叠在一起. 为了确定每个热峰的物理本质, 我们做了如下实验. 对于 Ag(s) 样品, 没有前面的锐峰, 只有后面的一个热峰. Ag(s), hcp, Ge 三相共存的样品, 当加热到第一个峰顶温度后降温, 在第二次升温 DSC 曲线上前一热峰消失, 而后一热峰仍然存在, 当加热到后一个峰尾温度后, 再降温, 在第三次升温曲线上前后峰均消失. 根据不同样品的峰顶温, 我们同时进行了恒温热处理实验. 对于 Ag(s) 样品, 在高于峰顶温度恒温热处理, 得到的产物为 $\text{Ag}(s)' + \text{Ge}$ 两相, 而对于 Ag(s), hcp, Ge 三相共存的样品, 在前一个峰顶温度热处理很短时间(几分钟), hcp 相就消失了, 转变为 $\text{Ag}(s) + \text{Ge}$, 高于后一峰顶温度再进行热处理, 进而转变为 $\text{Ag}(s)' + \text{Ge}$ 两相, 同时样品的衍射线变得明锐, 说明样品的应力也消失了. 由此我们断定, 前一热峰为 hcp 亚稳相的转变温度, 后一热峰为过饱和固溶体的脱溶温度.

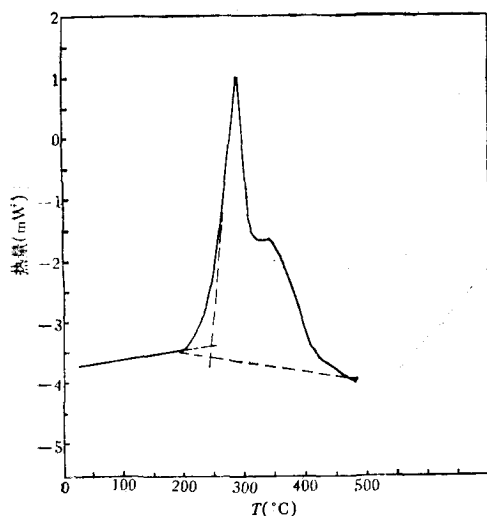


图6 $\text{Ag}_{80}\text{Ge}_{20}$ 样品的 DSC 曲线
(升温速度为 $30^\circ\text{C}/\text{min}$)

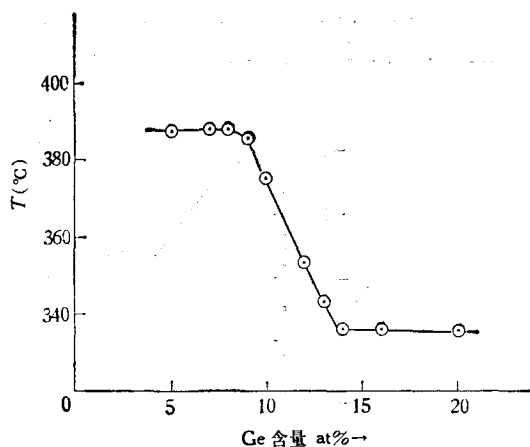


图7 过饱和固溶体表现脱溶温度随成分的关系

1. 过饱和固溶体的脱溶 在单相过饱和固溶体区域内(Ge 含量小于 8at% 的样品), 脱溶的峰值温度基本不变, 当升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 峰值温度为 388°C 。在 $\text{Ag}(s)$, hcp, Ge 三相共存的区域内, 脱溶峰值温度下降到 335°C , 见图 7 所示。这可能由于 hcp 相的放热转变热效应使得脱溶表观温度降低所致。

过饱和固溶体脱溶过程为放热效应。从热力学观点来看, 这意味着样品从亚稳相向稳定相的转变。在 $\text{Ag}(s)$ 单相区内, 脱溶热随 Ge 含量增加而增加, $\text{Ag}_{95}\text{Ge}_5$ 样品, 脱溶热约为 4J/g , $\text{Ag}_{92}\text{Ge}_8$ 样品的脱溶热为 20J/g 。脱溶热的大小显然取决于 Ge 的过饱和程度, 在 $\text{Ag}(s)$, hcp, Ge 三相共存区域内, Ge 的过饱和程度并没有增加 (Ge 含量仍为 8at%), 其脱溶热应仍为 20J/g 。然而由于脱溶热峰与 hcp 亚稳相的转变峰部分重叠, 其准确值无法测定。

2. hcp 亚稳相的转变 hcp 亚稳相转变为过饱和固溶体的温度低于过饱和固溶体的脱溶温度。随着 Ge 含量增加, 转变温度略有升高, 放热峰也随之增大, 即 hcp 亚稳相的含量随 Ge 含量增多而增加。对于 $\text{Ag}_{92}\text{Ge}_8$ — $\text{Ag}_{90}\text{Ge}_{10}$ 的样品, 虽然在 Guinier 单色聚焦 X 射线衍射照片上观察到了 hcp 亚稳相的存在。但在 DSC 升温过程曲线上, 没有观察到 hcp 亚稳相明显可分辨如图 6 所示的转变峰。这可能由于 hcp 相的含量少, 其转变峰被淹没在脱溶峰之中, 使之分辨不出来之故。对于 $\text{Ag}_{88}\text{Ge}_{12}$ — $\text{Ag}_{80}\text{Ge}_{20}$ 的样品, 当升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, hcp 亚稳相的转变温度从 255°C 上升到 280°C 。

3. hcp 亚稳相转变和过饱和固溶体 $\text{Ag}(s)$ 脱溶激活能 hcp 亚稳相转变为过饱和固溶体和过饱和固溶体脱溶的激活能是用相变热峰位移法测定的。在不同升温速度的 DSC 曲线上, 确定出相应的最大转变速率的温度 T_m (相应于放热峰的峰顶温度), 根据方程: $\ln(\Phi/T_m^2) = (-E/RT_m) + \ln A$, 以 $\ln(\Phi/T_m^2)$ 对 $1/T_m$ 作图, 其斜率为 $-E/R$, 这里 Φ 为升温速度, A 为比例常数, R 为气体常数, $R = 1.9865\text{cal/mol}$, E 为激活能。

我们用 Du Pont 公司 1090 系列差示扫描量热仪, 升温速度分别为 5, 15, 30, 50,

80°C/min, 分别测得 $\text{Ag}_{80}\text{Ge}_{20}$ 样品的 hcp 亚稳相的转变温度 T_m 为 249, 270, 290, 303, 317°C. 而对于过饱和固溶体的脱溶温度 T_m 分别为 300, 329, 346, 360, 378°C. 用 $\ln(\Phi/T_m^2)$ 对 $1/T_m$ 作图, 见图 8. 用最小二乘法求得的 hcp 相转变激活能和脱溶激活能分别为 93 和 102 kJ/mol.

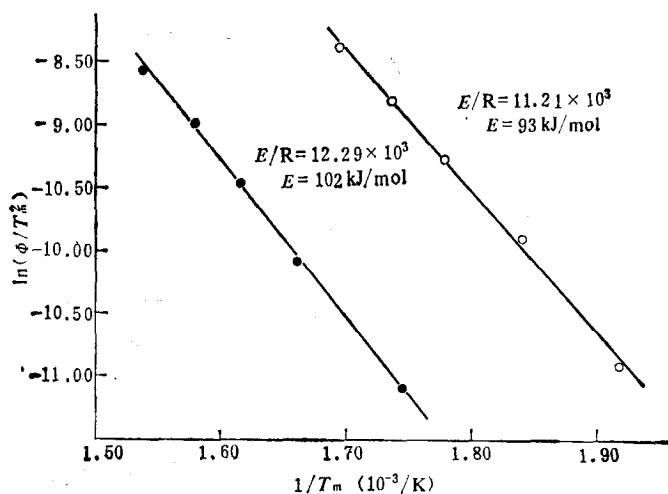


图8 $\text{Ag}_{80}\text{Ge}_{20}$ 样品的 $\ln(\Phi/T_m^2)$ 对 $1/T_m$ 关系

● 表示过饱和固溶体脱溶; ○ 表示 hcp 亚稳相转变为过饱和固溶体

综上所述, 急冷亚稳相的转变机制是, Ag-Ge 合金急冷样品, 在我们实验条件下, 急冷速度为 10^4 — 10^5 K/s, 可形成 Ge 含量为 8at% 的过饱和固溶体, 当 Ge 含量超过 8at% 时, 在析出 Ge 的同时, 在过饱和固溶体 fcc 结构的基础上, 形成六角密堆积的 hcp 亚稳相, 随 Ge 含量增加 hcp 相的含量也随之增加. fcc 与 hcp 是同一成分 (8at% Ge) 在急冷状态下形成的两种堆垛形式. 含有 fcc, hcp, Ge 三相的急冷亚稳态样品, 无论从相转变温度和相转变激活能来看, 都可以认为, hcp 亚稳相比 fcc 过饱和固溶体具有更大的不稳定性. 在升温过程中, hcp 亚稳相首先发生堆垛层变化, 转变为 fcc 堆垛形式的过饱和固溶体, 而后再脱溶为平衡态的 Ag 基固溶体和 Ge.

参 考 文 献

- [1] 赵忠贤、金铎、倪永明、马明荣、车广灿, 物理, 10(1981), 604.
- [2] W. Klement, J. Inst. Metals, 90(1961—62), 27.
- [3] M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, (1958).

A STUDY ON PHASE RELATIONS OF RAPIDLY QUENCHED ALLOYS IN Ag-Ge SYSTEMS

CHE GUANG-CAN LIANG JING-KUI JIN ZUO-WEN ZHAO ZHONG-XIAN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The phase relations and thermodynamic stability of metastable phases in rapidly quenched Ag-Ge alloys have been studied by means of DTA, DSC and X-ray powder diffraction techniques. Solubility of Ge in Ag is extended from 1.5 at% Ge to 8 at% Ge, when cooling speed of alloy is approximately 10^4 K/s. Except supersaturated solid solution of Ge in Ag and Ge, there also exists a metastable phase, which has the hexagonal close-packed structure (hcp) with lattice parameters $a=2.893\pm0.010$ Å, $c=4.720\pm0.010$ Å, $c/a=1.632$. For 20 at% Ge alloy, the activation energy of hcp phase transition and supersaturated solution desolvation are 93 kJ/mol and 102 kJ/mol respectively. The nature and transition mechanism of the metastable phases are discussed.