

急冷 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相的晶化动力学

邬 钦 崇

(中国科学院固体物理研究所)

王 元 生 吴 自 勤

(中国科学技术大学)

何 怡 贞

(中国科学院固体物理研究所)

1987年7月27日收到

提 要

本文研究了急冷 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相的晶化过程。DSC 实验验证在晶化过程中激活能保持不变,从而得到了晶化转变机理实验曲线,并确定了晶化激活能和频率因子的数值,它们分别为 224kJ/mol 和 $1.2 \times 10^{12}\text{s}^{-1}$ 。分析结果表明准晶 T 相的晶化是由长程扩散所控制的,并在晶化过程中没有显著的新核形成。

一、引 言

近年来发现急冷 Al-Mn 合金可形成具有二十面体对称性的准晶相 (I 相)^[1,2], 并发现急冷 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金中还可形成介于 I 相和晶相之间的二维准晶相 (T 相)^[3,4]。由于它们是准晶态结构,引起了学术界的很大兴趣。准晶态在热力学上处于亚稳状态,受热时会向更稳定的晶态转变。许多学者用 X 射线衍射、透射电子显微镜 (TEM) 和差示扫描量热法 (DSC) 等研究了准晶态的晶化现象,并报道了它们的相转变、转变温度和转变热焓等实验结果^[4-6]。Chen 等人引用相变动力学的 Johnson-Mehl-Avrami 方程来处理 DSC 实验数据求出急冷 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 I 相的晶化转变激活能^[5], 还估计了它的结构弛豫激活能^[7]。但到目前为止尚未见到对准晶态的晶化转变动力学,即过程的控制机理和速度常数等进行研究的报道。

对于固态反应(包括相变)的动力学,已有比较系统的研究方法和研究结果^[8]。Sestak 等人概括了固态反应动力学机理的不同类型和一般表达形式^[9]。Yinnon 等人评述了非晶态物质晶化动力学的热分析方法^[10]。Battezzati 等人发展了用计算机处理固态反应的 DSC 曲线来推断动力学机理和参数的方法^[11]。本文的目的是发展用变温动力学的微商方法来研究急冷 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相的晶化转变动力学机理和动力学参数。这将深化对物质准晶态的本质的认识。

二、实验方法

实验试样为急冷 $Al_{80}Mn_{20}$ 合金薄带, 厚 $\approx 35\mu m$, 宽 $\approx 1mm$. 用配有 EDAX-9100X 射线能谱仪的 H-800 透射电子显微镜对淬态试样的微区结构和成份进行分析, TEM 样品用双喷电解抛光法制备. 用 Perkin-Elmer DSC-2C 差示扫描量热仪对淬态试样进行不同速率的升温 DSC 测量, 试样重量为 5—7mg, 由室温升至 990K 测得淬态试样的晶化放热数据, 然后冷至室温重复原位测量退火态试样的数据作为扫描基线, 两组数据相减得到淬态试样的晶化 DSC 曲线. 用 K_2SO_4 和 $K_2Cr_2O_7$ 的熔点进行温度标定. DSC 实验数据直接用计算机处理. 用 Rigaku D/max-rA 转靶 X 射线衍射仪对淬态试样和退火态试样进行 X 射线衍射物相分析, 采用 Cu 靶, 管压为 40kV, 管流为 150mA.

三、实验结果与讨论

TEM 观察显示淬态 $Al_{80}Mn_{20}$ 合金试样中存在大量形状不规则且内部具有众多平行条纹的晶粒. 图 1 (见图版 I) 是一个晶粒的明场像和相应的电子衍射图样. 电子衍射图样显示出 10 次对称性, 并且沿着垂直于晶粒条纹方向具有弥散线条. 这种形貌像和衍射图样特征与已报道的有关 T 相的结果相符合^[4,12]. 微区 X 射线能谱分析表明该 T 相准晶体的成份为 Al_4Mn . 在 T 相准晶粒的界面间隙处还探测到少量富 Al 区 (Al 含量最高可达 92at%).

淬态 $Al_{80}Mn_{20}$ 合金试样和退火态 $Al_{80}Mn_{20}$ 合金试样的 X 射线衍射结果如图 2 所示. 与 Kimura 等人报道的结果^[4]相比较, 表明淬态是准晶 T 相, 退火态是晶态, 主要是六角 Al_4Mn 相.

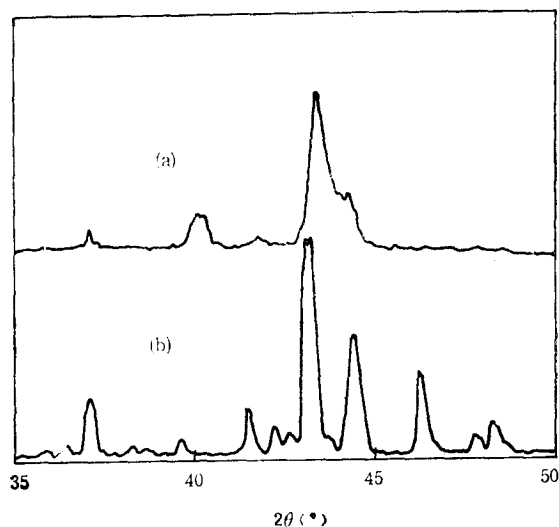


图 2 淬态 $Al_{80}Mn_{20}$ 合金试样 (a) 和退火态 $Al_{80}Mn_{20}$ 合金试样 (b) 的 X 射线衍射曲线

淬态 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金试样的 $80\text{K}/\text{min}$ 升温 DSC 曲线如图 3 所示。一般认为升温晶化 DSC 曲线 dH/dt 的晶化放热峰 (由转变开始点 a 经 t 至转变终止点 b) 相对于基线 dH_0/dt (通常取 ab 连接直线) 的放热速率 ($dH/dt - dH_0/dt$) 与准晶试样的晶化转变速率 dx/dt 有关系

表 1 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相晶化转变的实验值和动力学参数

升温速率 $\phi(\text{K}/\text{min})$	转变峰温度 $T_p(\text{K})$	转变热焓 $H(\text{J}/\text{g})$	按 $f(x) = x^{1/3}(1-x)$ 和 (9) 式计算	
			$E(\text{KJ}/\text{mol})$	$\ln k_0$
20	849.0	34.5	232 ± 3	28.4 ± 0.8
40	865.9	35.7	226 ± 3	26.2 ± 0.7
50	871.7	33.0	213 ± 3	27.6 ± 0.4
60	875.3	29.1	229 ± 3	28.6 ± 0.4
80	883.1	38.4	223 ± 3	26.2 ± 0.4
100	890.3	39.3	213 ± 5	28.1 ± 0.4
160	903.4	41.1	229 ± 6	28.9 ± 0.4

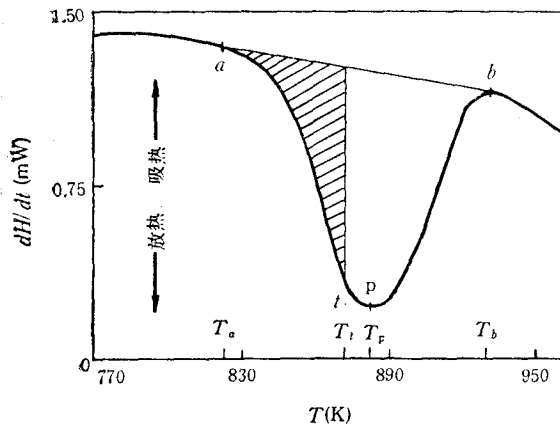


图 3 淬态 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金试样的升温 DSC 曲线 ($\phi = 80\text{K}/\text{min}$)

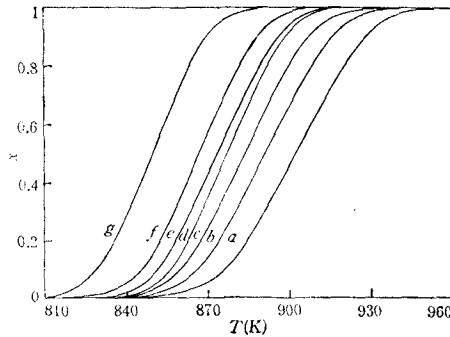


图 4 不同升温速率时 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相晶化转变的 x - T 曲线 a 为 $160\text{K}/\text{min}$; b 为 $100\text{K}/\text{min}$; c 为 $80\text{K}/\text{min}$; d 为 $60\text{K}/\text{min}$; e 为 $50\text{K}/\text{min}$; f 为 $40\text{K}/\text{min}$; g 为 $20\text{K}/\text{min}$

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dH}{dt} - \frac{dH_0}{dt} \right) / H, \quad (1)$$

式中 H 为晶化转变热焓

$$H = \int_a^b \left(\frac{dH}{dt} - \frac{dH_0}{dt} \right) dt; \quad (2)$$

x 为 t 时刻的晶化转变分数

$$x(t) = \frac{1}{H} \int_a^t \left(\frac{dH}{dt} - \frac{dH_0}{dt} \right) dt. \quad (3)$$

由不同升温速率 ϕ 的 DSC 曲线求得的 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相的晶化转变峰温度和转变热焓列于表 1. $\phi = 40\text{K}/\text{min}$ 时的晶化放热峰温度与 Kimura 等人报道的准晶 T 相的晶化峰温度^[4]相同, 而转变热焓则比 Kimura 等人的结果 ($22\text{J}/\text{g}$) 约大 60%. 由于样

品的不均匀性、升温速率的影响,实验测量的误差和数据处理时基线选取引起的误差等因素,使不同升温速率时测得的转变热焓值有一定的离散性,平均转变热焓为 $36 \pm 4 \text{ J/g}$ (本文标出的均为标准偏差)。

由 DSC 曲线按 (2) 和 (3) 式可得到 $\text{Al}_{30}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相的晶化转变分数 x 与温度 T 的实验曲线(如图 4 所示)。

描述固态反应(包括相变)的转变动力学方程常用如下形式:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 f(x) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (4)$$

亦即假定转变速率 dx/dt 对温度 T 满足 Arrhenius 关系,其中 E 为转变激活能, R 为气体常数, k_0 为频率因子, $f(x)$ 表示转变的动力学机理^[9]. 通常认为 E 在整个过程中或在过程的某个阶段中保持不变. 目前,求激活能 E 值常用变温动力学的积分方法^[10],即从 (4) 式出发,假定 E 为常数,对 $dx/f(x)$ 求积分,在一定条件下可得到计算 E 的各种近似表达式,其中最常用的为 Kissinger 方法^[11,12]和 Ozawa-Chen 方法^[14,15]. 对转变峰温度 T_p 作分析,若满足 $RT_p/E \ll 1$ 和 $(T_p - T_0)/T_0 \gg RT_p/E$ (T_0 为转变开始温度),即得 Kissinger 方法

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + C_k, \quad (5)$$

C_k 为常数. 对转变分数 x 达到定值 α 时的温度 T_α 作分析,若满足 $RT_\alpha/E \ll 1$ 和 $(T_\alpha - T_0)/T_0 \gg RT_\alpha/E$, 则得到 Ozawa-Chen 方法

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_\alpha^2}\right) = -\frac{E}{RT_\alpha} + C(\alpha), \quad (6)$$

$C(\alpha)$ 为与 α 有关的常数. 若从实验数据能得到 dx/dt 值,则可用变温动力学的微商方法,即直接从 (4) 式出发,当转变分数 x 达到定值 α 时有

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x=\alpha} = -\frac{E}{RT_\alpha} + \ln k_0 f(\alpha). \quad (7)$$

由不同 ϕ 时相对应的数据可按 (7) 式求出 $x = \alpha$ 时的激活能 E 值.

由 DSC 实验数据,按 (1)、(2) 和 (3) 式计算,可得到如图 5 所示的 $\ln(dx/dt) - 1/T$ 实验曲线. 当 x 为定值 α 时不同 ϕ 曲线上的相应点落在同一条直线上. 因此 (7) 式能够描述 $\text{Al}_{30}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相的晶化转变. 由 (7) 式求得不同 α 值时的 E 值如图 6 所示.

分析图 6 的实验结果,由于试样有一定的离散性和测量误差,特别是 x 值很小和很大时信噪比较小,加上基线所引起的误差,使得按 (7) 式计算的 E 值对常数值有小的起伏. 19 个不同 α 值的 E 计算平均值得 $E = 224 \pm 2 \text{ kJ/mol}$. 作为对比,图 6 中亦画出按 (6) 式计算的结果. 在 x 值较小时, T_α 与 T_0 比较接近, (6) 式本身有较大的理论误差,使 E 值对常数值有较大的正偏离, 19 个不同 α 值的 E 计算平均值得 $E = 236 \pm 2 \text{ kJ/mol}$. 图 7 是按 (5) 式作出的 Kissinger 图,得到 $E = 230 \pm 4 \text{ kJ/mol}$. 综上所述,可以认为 $\text{Al}_{30}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相在整个晶化过程中,激活能 E 保持不变. 由于 (7) 式和 (4) 式等价,这样就从实验上证明了可用 E 为常数的 (4) 式来描述 $\text{Al}_{30}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相的晶化过程.

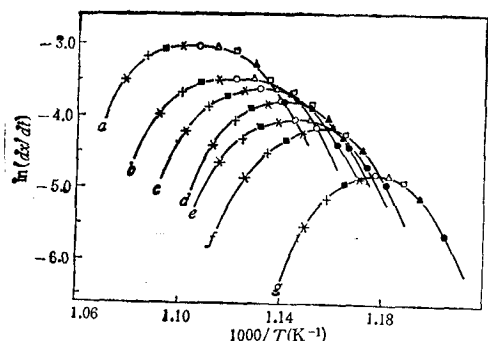


图5 不同升温速率时 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶T相晶化转变的 $\ln(dx/dt) - 1/T$ 曲线(升温速率标记与图4相同)
 ●为 $x = 0.1$; ▲为 $x = 0.2$; □为 $x = 0.3$; △为 $x = 0.4$; ○为 $x = 0.5$; *为 $x = 0.6$; ■为 $x = 0.7$; +为 $x = 0.8$; *为 $x = 0.9$

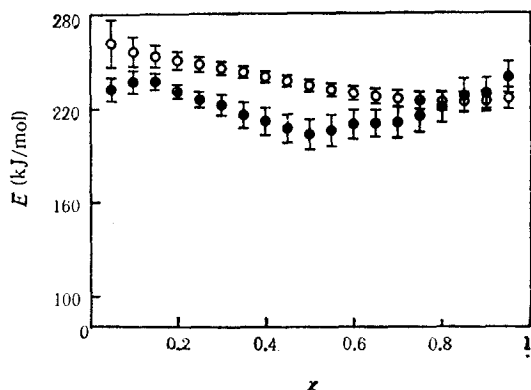


图6 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶T相的晶化激活能 E
 ●按(7)式计算; ○按(6)式计算

由(4)式可得

$$\frac{dx}{dt} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) = k_0 f(x). \quad (8)$$

实验结果已表明 E 为常数, 取微商方法(7)式计算的结果, $E = 224 \text{ kJ/mol}$. 对不同的 ϕ , 把相应的实验数据 x , dx/dt 和 T 代入(8)式, 画出 $k_0 f(x)$ 随 x 的变化, 结果见图8. 7条不同 ϕ 的 $k_0 f(x)$ 实验曲线基本上迭合在一起, 由此得到 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶T相的晶化转变机理的实验曲线.

表2列出固态反应(包括相变)主要类型的动力学机理函数 $f(x)$. 图8所示的实验机理曲线的极大值在 $x = 0.25$ 附近. 由于 $D_1 - D_7$, B_n , C_n 的机理曲线的极大值出现在 $x = 0$ 处, P_1 机理曲线是水平直线, P_2 , P_3 的机理曲线的极大值出现在 $x = 1$ 处, A_1 的机理曲线的极大值出现在 $x = 0.5$ 处, 这些反应机理显然不能描述图8表示的实验结果. 考察 Johnson-Mehl-Avrami 方程描述的 G_n 机理曲线, 发现不能用单一的 G_n 曲线(Avrami 指数 n 为定值)来描述实验机理曲线, 而只能用 $G_{1.5}$ 和 $G_{1.25}$ 来分段描述($x < 0.25$ 时可用 $G_{1.5}$ 机理来描述; $x > 0.25$ 时可用 $G_{1.25}$ 机理来描述). $G_{1.5}$ 机理和 $G_{1.25}$ 机理表示的是由扩散所控制的并且成核速率为零的相转变过程^[9]. 若用 D_8 机理 $f(x) = x^{1/2}(1-x)$ 曲线与实验机理曲线相比较, 则曲线的形状和极大值位置都比较符合(见图8).

Satava 基于积分方法提出了判断反应动力学机理的方法^[16]. 为了减少理论误差, 本文仍用微商方法来判断反应动力学机理. 由(4)式得到

$$\ln\left(\frac{dx}{dt} / f(x)\right) = -\frac{E}{RT} + \ln K_0. \quad (9)$$

代入 D_8 机理 $f(x) = x^{1/2}(1-x)$ 和不同 ϕ 时的实验数据 x , dx/dt 和 T 值, 将 $\ln[(dx/dt)f(x)]$ 对 $1/T$ 作图, 结果见图9. 对应于每一个 ϕ 的曲线, 接近于直线. 由(9)式求得的 E 和 $\ln K_0$ 值列于表1中. 7条不同 ϕ 的曲线基本上都落在同一条直线上, 把全部数

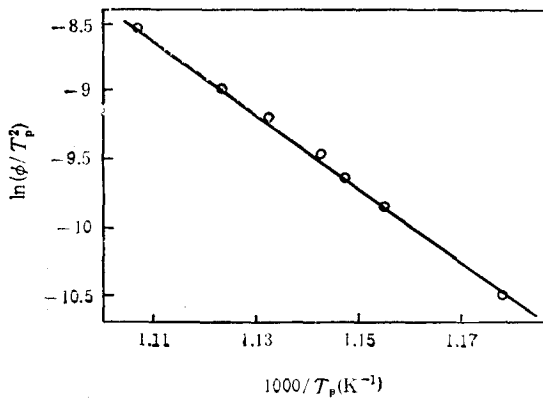


图7 Al₈₀Mn₂₀ 合金准晶 Γ 相晶化转变的 Kissinger 图

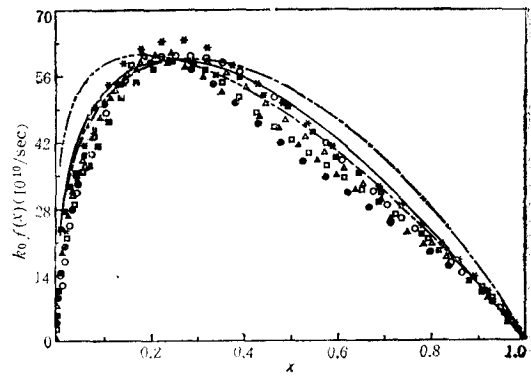


图8 Al₈₀Mn₂₀ 合金准晶 Γ 相的晶化转变机理曲线
($E = 224 \text{ kJ/mol}$)

-----为G1.5; - - - - -为G1.25; ——为D8;
□为160k/min; ●为100k/min; △为80k/min;
*为60k/min; ▲为50k/min; ○为40k/min;
■为20k/min

表2 动力学机理函数^[8,9]

编号	函数名称	机理	$f(x)$
D_1	抛物线规律	1 维扩散	x^{-1}
D_2	Valensi (Barrer) 方程	2 维扩散	$[-\ln(1-x)]^{-1}$
D_3	Ginstling-Brounshtein 方程	3 维扩散(圆柱对称)	$[(1-x)^{-1/3} - 1]^{-1}$
D_4	Jander 方程	3 维扩散(球对称)	$(1-x)^{1/3}[(1-x)^{-1/3} - 1]^{-1}$
D_5	逆 Jander 方程	3 维扩散	$(1+x)^{2/3}[(1+x)^{1/3} - 1]^{-1}$
D_6	Zhuralev, Lesokin 和 Tempelman 方程	3 维扩散	$(1-x)^{1/3}[(1-x)^{-1/3} - 1]^{-1}$
D_7	Valensi-Carter 方程	3 维扩散	$\{(1-x)^{-1/3} - [1 + (z-1)x]^{-1/3}\}^{-1} z$
B_n		相界面控制 $n = 1, 2, 3$ 表示相界面的对称维数	$(1-x)^{1/n}$
G_n	Johnson-Mehl-Avrami 方程	随机成核长大或扩散控制长大 n 为 Avrami 指数	$(1-x)[- \ln(1-x)]^{\frac{n-1}{n}}$
C_n		化学反应 n 表示反应阶数	$(1-x)^n$
P_n	Mampel 幂次律	$n = 1, 2, 3, 4$	$x^{1-\frac{1}{n}}$
A_1	Prout-Tompkins 定律	核生长时核间干扰引起分枝核	$x(1-x)$
D_8	Wert-Zener 方程	扩散控制的连续沉淀	$x^{1/3}(1-x)$

* z 的定义: $1/z = \text{反应物的原子体积} / \text{反应产物的分子体积}$

据按(9)式一起计算, 可得 $E = 224 \pm 2 \text{ kJ/mol}$. 这与按(7)式计算不同 α 时的 E 值求得平均值相同, 而 $\ln K_0 = 27.8 \pm 0.2$. 因此可以认为 D_3 机理能描述 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相的晶化过程. D_3 是 Wert 和 Zener 处理低过饱和溶液中由长程扩散控制的球形粒子长大所产生的连续沉淀, 并假定转变开始时所有晶核已经存在而得到的转变动力学机理^[8]. $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相在整个晶化过程中激活能 E 保持不变, 也从另一方面反映出过程主要是晶粒长大过程, 即使过程中有新核形成, 也是很显著而可以忽略的. 假若晶化过程中有显著的新核形成, 通常成核激活能与晶粒长大激活能不相等, 会导致晶化激活能在升温过程中随 x 而变化. 实验得到的 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相晶化激活能 E 值与 Al 和 Mn 在 Al 合金中的扩散激活能相近^[17], 而晶化转变的频率因子 $k_0 = 1.2 \times 10^{12}/\text{s}$, 表明

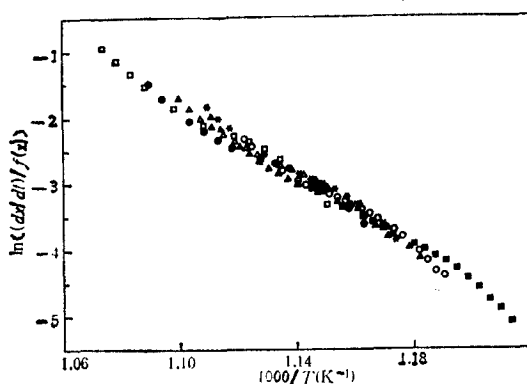


图9 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相晶化转变机理函数的判定 ($f(x) = x^{1/2}(1-x)$)
 □ 为 160/min; ● 为 100/min; △ 为 80/min; * 为 60/min;
 ▲ 为 50/min; ○ 为 40/min; ■ 为 20/min

$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相晶化转变要比非晶态合金的晶化慢得多 (如典型的非晶态合金 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 晶化的 $E = 397 \text{ kJ/mol}$, $k_0 = 3.8 \times 10^{25}/\text{s}$ ^[18]), 这些也同样反映出 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相的晶化是由原子的长程扩散所控制的.

四、结 论

急冷 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金薄带淬态试样是成份为 Al_4Mn 的准晶 T 相, 经升温至 990K 后 T 相转变为六角晶相 Al_4Mn . 对 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相的升温晶化 DSC 曲线用转变动力学的微商方法进行数据处理, 得到如下结果:

不同升温速率的晶化转变实验曲线可用唯象的转变动力学方程描述, 整个过程中的晶化激活能保持不变 ($E = 224 \text{ kJ/mol}$).

2. 在确定晶化激活能 E 值后, 由转变动力学方程的谱遍形式和实验数据得到了与升温速率无关的转变动力学机理的实验曲线. 分析表明, 描述低过饱和溶液中由长程扩散引起球形粒子长大而造成连续沉淀的动力学机理 $f(x) = x^{1/2}(1-x)$ (Wert-Zener 方程) 可用来描述 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相的晶化过程, 相应的频率因子 $k_0 = 1.2 \times 10^{12}/\text{s}$.

3. 分析表明 $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ 合金准晶 T 相晶化开始时试样中已存在大量晶核, 晶化过程中

只有晶核的长大而没有显著的新核形成。晶核长大是由原子长程扩散所控制的。

感谢中国科学院物理研究所提供急冷 $Al_{80}Mn_{20}$ 合金试样。

参 考 文 献

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 1951.
- [2] D. Levine, P. J. Steinhardt, *Phys. Rev.*, **53**(1984), 2477.
- [3] L. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 1461.
- [4] K. Kimura, T. Hashimoto, K. Suzuki, K. Nagayama, H. Ino and S. Takeuchi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**(1986) 534.
- [5] H. S. Chen, C. H. Chen, A. Inoue and J. T. Krause, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 1940.
- [6] K. Urban, N. Moser, H. Kronmüller, *Phys. Stat. Solidi (a)*, **91**(1985), 411.
- [7] H. S. Chen, C. H. Chen, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 668.
- [8] J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon, Oxford, (1975).
- [9] J. Sestak and G. Berggren, *Thermochim. Acta*, **3**(1971), 1.
- [10] H. Yinnon and D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, **54**(1983), 253.
- [11] L. Battezzati, A. Lucci and G. Riontino, *Thermochim. Acta*, **23**(1978), 213.
- [12] L. Bendersky, R. J. Schaefer, F. S. Biancanello, W. J. Boettinger, M. J. Kaufman and D. Shechtman, *Scripta Met.*, **19**(1985), 909.
- [13] H. E. Kissinger, *J. Res. NBS*, **57**(1956), 217.
- [14] T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**(1965), 1881.
- [15] H. S. Chen, *J. Non-Cryst. Solids*, **27**(1978), 257.
- [16] V. Satava, *Thermochim. Acta*, **2**(1971), 423.
- [17] Colin J. Smithells, *Metals Reference Book*, 5th edition, Butterworths, London & Boston, (1976).
- [18] B. G. Bagley and E. M. Vogel, *J. Non-Cryst. Solids*, **18**(1975), 29.

CRYSTALLIZATION KINETICS OF QUASICRYSTALLINE DECAGONAL PHASE IN RAPIDLY QUENCHED $Al_{80}Mn_{20}$ ALLOY

WU QIN-CHONG

(Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei)

WANG YUAN-SHENG WU ZI-QIN

HE YI-ZHEN

(University of Science and Technology of China, Hefei)(Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei)

ABSTRACT

The crystallization kinetics of quasicrystalline decagonal phase in a rapidly quenched $Al_{80}Mn_{20}$ alloy has been investigated. The results of DSC experiments show that the activation energy for crystallization is a constant during the whole process. The experimental curve showing kinetic mechanism of crystallization has been obtained. The activation energy and frequency factor are determined to be 224 kJ/mol and 1.2×10^{18} /s, respectively. The analysis of the kinetics indicates that the crystallization of decagonal phase is controlled by long range atomic diffusion, and the nucleation rate should be zero during the process.