

落管中 Al_4Mn 合金的形核研究

禹日成 张富祥 张 君 王文魁¹⁾

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

¹⁾(中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

(1994年12月31日收到)

用1.2米长的落管对 Al_4Mn 合金进行了形核与过冷的研究. 在落管底部收集到的样品中得到了正交 Al_6Mn , $\beta\text{-Mn}$, 两个十次准晶相关相、一个二十面体五次准晶相关相和十次准晶畴. 发现这些相的含量与样品的尺寸大小有关, 根据传统的形核理论对相含量与样品尺寸大小之间的关系作了定性的分析和讨论.

PACC: 6140M; 6150C; 8765; 8180

1 引 言

自从在急冷的 Al-Mn 合金中首次发现具有五次对称性的二十面体准晶以来^[1], 人们在这一领域做了许多研究工作. 后来在急冷的 Al-Mn 合金中也发现了十次准晶^[2]. 众所周知, 二十面体准晶是三维准晶, 它在三维方向上均呈准周期排列, 而十次准晶是二维准晶, 它在一个平面上呈准周期排列, 沿着垂直于这个平面的方向上呈周期排列. 如果二十面体(或十次准晶)的三维方向(或二维方向)变成周期排列, 那么将得到二十面体准晶(或十次准晶)的相关晶体相^[3,4](简称相关相). 除了一些合金系^[5-7], 准晶和相关相是亚稳的.

Spaepen^[8]假设晶核与熔体的界面为四面体, 建立了晶核与熔体之间表面能的负熵模型. 二十面体是由二十个四面体构成, 因此二十面体晶核与过冷熔体之间将具有最小的表面能^[9]. 近来关于落管中准晶相的过冷研究有许多报道^[10-13], 但迄今为止, 关于落管中准晶相关相的过冷研究还未见报道. 在落管中, 由于可以同时收集到不同大小尺寸的球状样品, 而这些不同尺寸的球状样品在无容器状态下下落时具有不同的过冷度, 这些不同的过冷条件可能产生不同的相关相, 因此, 研究落管中相关相的形核及过冷将具有很大意义.

2 实 验

将 Al, Mn 纯元素按 4:1 的原子比称量, 在氩弧炉中反复熔炼而得 Al_4Mn 合金. 落管的上部真空室内有一个低电压大电流电阻加热装置, 用以熔化样品. 实验时, 整个装置预先抽真空至 10^{-3}Pa , 并用氦气清洗. 样品位于一底部开有小孔($\phi < 0.5\text{ mm}$)的石英管内, 待样品充分熔化后, 用高纯氦气吹出. 这样, 熔体的凝固过程即可在无容器状态下完成. 在

落管底部放置一盛有硅油的开口容器,以收集滴落的样品.实验中所用的 X 射线机为理学 PSPC/MDG 微区衍射仪,透射电子显微镜为 H-9000 分析型电子显微镜.

3 结果与讨论

图 1 为落管实验中得到的小球直径大于 2.00 mm 样品的 X 射线衍射谱.从图 1 中可知样品由正交 Al_6Mn 和少量的 $\beta\text{-Mn}$ 组成. Al_6Mn 的晶胞参数为 $a = 0.650 \text{ nm}$, $b = 0.755 \text{ nm}$, $c = 0.887 \text{ nm}$.

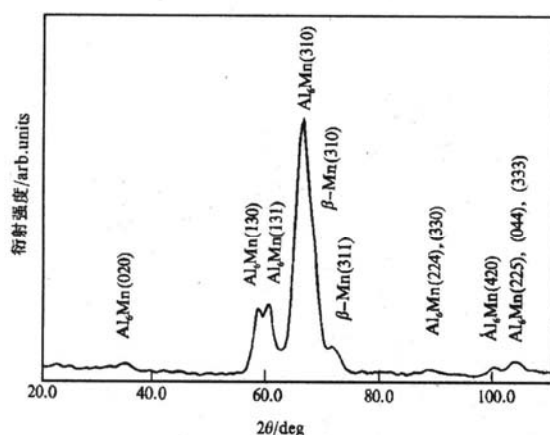


图 1 直径大于 2.00 mm 样品的 X 射线衍射谱(CrK α)
样品由正交 Al_6Mn 相和少量 $\beta\text{-Mn}$ 组成

在小球直径为 0.90—2.00 mm 的样品中,得到了 Al_6Mn 正交相和两个十次准晶相关相.

图 2 为一个十次准晶相关相的电子衍射谱.我们称此相为 A_1 .从图 2 中可以看出,衍射斑点均呈周期排列.图 2(a)中强斑点近似呈十次旋转对称,而图 2(b),(c)中的强斑点分布类似于十次准晶的两类二次轴衍射谱.在 $[010]$ 衍射谱中,斑点构成矩形点阵,在 $[001]$ 和 $[100]$ 衍射谱中由于存在结构消光,一些衍射斑点没有出现.从图 2 确定 A_1 为正交晶体,晶胞参数为 $a = 1.20 \text{ nm}$, $b = 1.20 \text{ nm}$, $c = 1.41 \text{ nm}$.

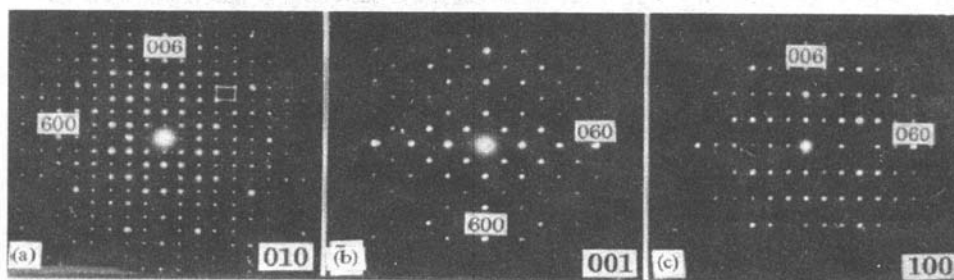


图 2 正交相 A_1 的电子衍射谱 $[010]$ 衍射谱中强斑点近似呈十次旋转对称; $[001]$ 和 $[100]$ 衍射谱中存在结构消光

图 3 为另一个十次准晶相关相的电子衍射谱.我们称此相为 A_2 .图 3(a)中强斑点分布也近似呈十次旋转对称,而图 3(b),(d)和(c)中强斑点分布类似于十次准晶的两类二次轴衍射谱.在 $[010]$, $[001]$ 和 $[101]$ 衍射谱中衍射斑点呈周期排列,且在 $[010]$ 衍射谱中,只有 $h+l$ 为偶数的 $h0l$ 斑点出现,且构成有心矩形,在 $[001]$ 衍射谱中只有 h 为偶数的 $hk0$ 出现.这些结果表明 A_2 是 B 心正交晶体,晶胞参数为 $a = 2.35 \text{ nm}$, $b = 1.20 \text{ nm}$, c

$= 3.20 \text{ nm}$. 在 $[5011]$ 衍射谱中由于有高阶倒易杆在零层相截, 因此在垂直方向上衍射斑点不再呈周期排列.

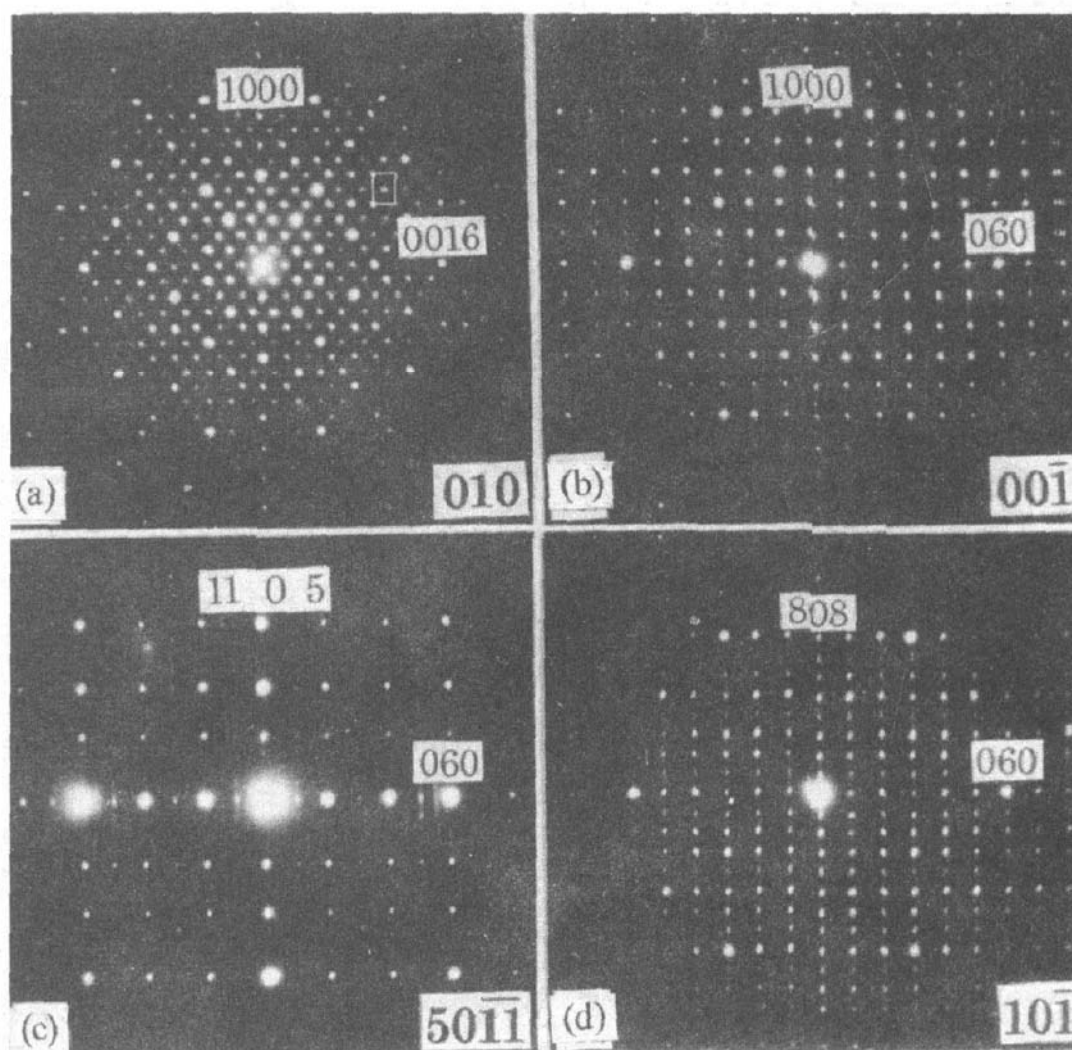


图3 B心正交相 A_2 的电子衍射谱 (a)中强斑点近似呈十次旋转对称;(b),(d)中强斑点分布类似于十次准晶的2D型二次轴衍射谱;(c)中强斑点分布类似于十次准晶的2P型二次轴衍射谱

当选区光栏在一个区域逐渐移动时, 得到如图4所示的衍射谱. 可以看出图4(a)和(f)分别为 A_2 和 A_1 的 $[010]$ 衍射谱. 从图4(d)中得到 A_1 与 A_2 的取向关系为

$$[010]_{A_1} // [010]_{A_2};$$

$$[100]_{A_1} // [101]_{A_2}.$$

上述讨论的尺寸为 $0.90\text{--}2.00 \text{ mm}$ 直径的样品中, Al_6Mn 相的体积约占70%, A_1 与 A_2 约占30%, 但是 A_1 的含量比 A_2 多. 在直径小于 0.90 mm 的样品中发现 Al_6Mn 约占60%, A_1 和 A_2 约占40%, 而 A_2 的含量比 A_1 多. 在很小的样品中, 除了以上三相, 还观察到了少量的 Al_4Mn 六角相, 图5(a)为此相的 $[0001]$ 衍射谱, 晶胞参数为 $a = 2.84 \text{ nm}$, $c = 1.24 \text{ nm}$. 此相与Bendersky^[14]报道的相相同, 是二十面体五次准晶的相关晶体相, 我们称此相为 A_3 . 在很小的样品中还观察到了十次准晶的畴结构, 图5(b)为畴

结构沿着十次轴方向的衍射谱.

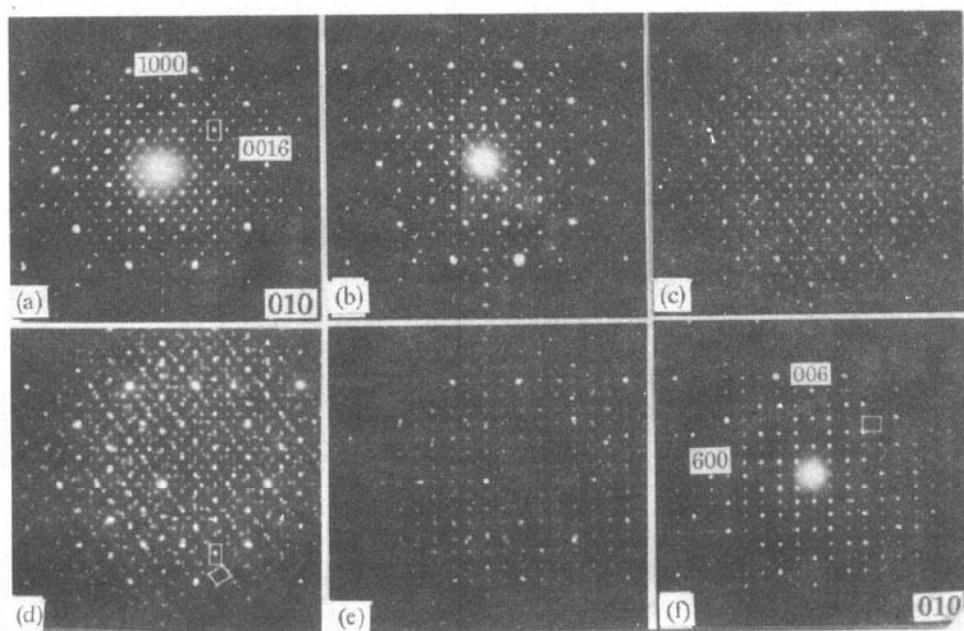


图 4 选区光栏在一区域逐渐移动时得到的电子衍射谱

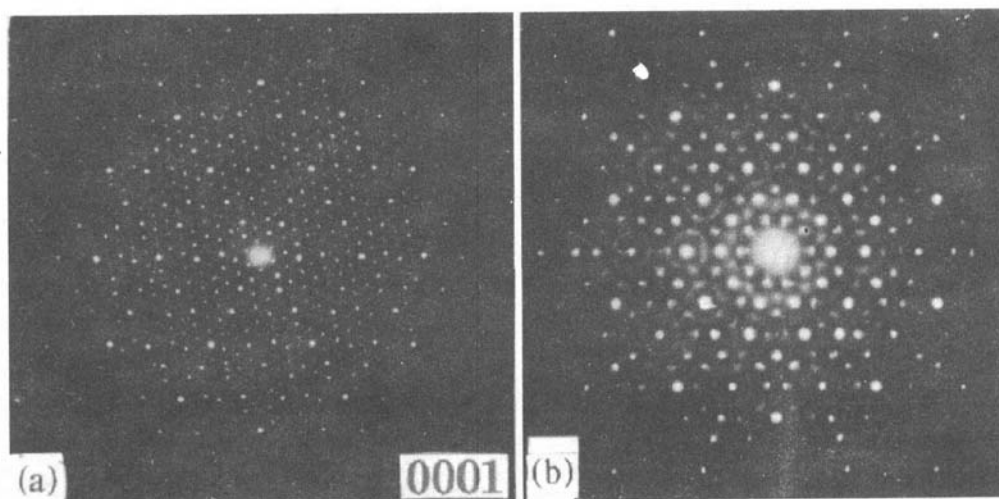


图 5 (a)为 Al_4Mn 六角相的 $[0001]$ 电子衍射谱,强斑点的分布类似于二十面体五次准晶的三次轴衍射谱;(b)为十次准晶畴结构的电子衍射谱

图 6 为直径为 0.90 mm 样品的截面扫描电子显微镜形貌图,A,B 区域分别为 Al_6Mn 相和准晶相关相.

众所周知,相关相与准晶之间有密切的关联,它们有相同的结构亚单元,只是在相关相中这些亚单元呈周期排列,而在准晶中呈准周期排列.如果相关相的晶胞越大,那么这

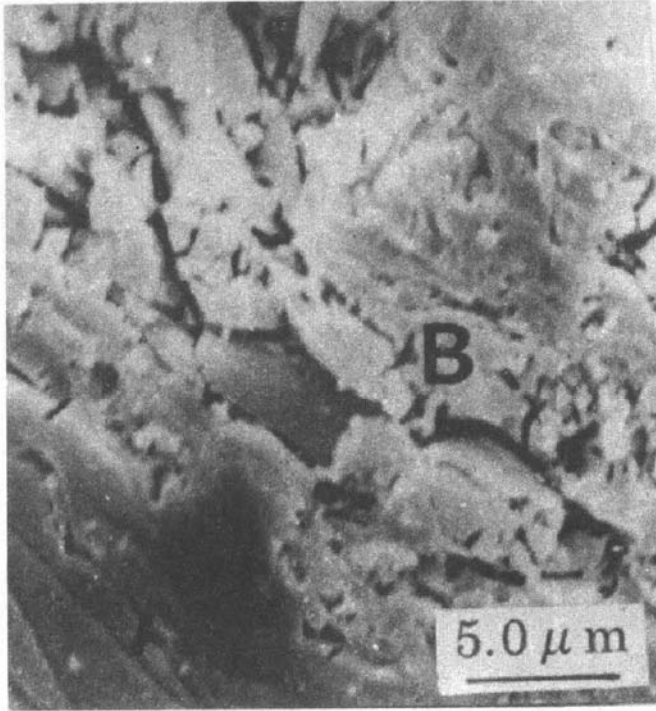


图6 直径为 0.90 mm 样品的截面扫描电子显微镜形貌图

个相关相的结构越接近准晶的结构,因此,可以认为准晶是具有无穷大晶胞相关相的极限.从这个意义上讲, A_2 比 A_1 更接近于十次准晶.

从热力学上考虑,液固态的自由能差 ΔG_v 表示为

$$\Delta G_v = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

$$\text{其中 } \Delta H = \Delta H_f - \int_T^{T_L} \Delta c_p dT, \quad (2)$$

$$\Delta S = \Delta S_f - \int_T^{T_L} \Delta c_p dT/T, \quad (3)$$

ΔH 和 ΔS 分别为液固态的焓的差值和熵的差值. $\Delta S_f = \Delta H_f/T_L$ 为熔化熵, ΔH_f 为熔化热. Δc_p 为液固态的比热差. Herlach 等通过一些近似计算了 Al_6Mn 相,二十面体准晶相 (I) 和十次准晶相 (T) 的自由能. 在我们所考虑的温度范围里,计算的结果为

$$\Delta G_v(Al_6Mn) > \Delta G_v(T) > \Delta G_v(I). \quad (4)$$

由于相关相与准晶有密切的结构关系,因此可以得到下面定性的关系式:

$$\begin{aligned} \Delta G_v(Al_6Mn) &> \Delta G_v(A_1) \geq \Delta G_v(A_2) \\ &\geq \Delta G_v(T) \sim \Delta G_v(A_3) \geq \Delta G_v(I). \end{aligned} \quad (5)$$

从我们的实验结果上看与上式这个固化驱动力的分析符合得很好.

根据形核理论,形成临界晶核的临界激活能可表示为^[15]

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2}, \quad (6)$$

其中 σ 为固液的表面张力. 虽然 ΔG^* 也与 ΔG_v 相关,但与 σ^3 成正比,因此 σ 对 ΔG^* 起主要作用.

根据 Herlach 等的结果:

$$\sigma(Al_6Mn) > \sigma(T) > \sigma(I), \quad (7)$$

可以得到

$$\begin{aligned} \sigma(Al_6Mn) &> \sigma(A_1) \geq \sigma(A_2) \\ &\geq \sigma(T) \sim \sigma(A_3) \geq \sigma(I), \end{aligned} \quad (8)$$

因此可以得到

$$\begin{aligned}\Delta G^*(\text{Al}_6\text{Mn}) &> \Delta G^*(A_1) \geq \Delta G^*(A_2) \\ &\geq \Delta G^*(T) \sim \Delta G^*(A_3) \geq \Delta G^*(I).\end{aligned}\quad (9)$$

当然,固化产物的最终结果取决于两个因素——形核率与晶体长大速率.它们与溶体的过冷度、表面张力、冷却速率及温度等均有密切关系. Turnbull 曾给出形核率的表达式为^[16]

$$I_{ss} = \frac{k_B T N_n}{3 \eta(T) a_0^3} \exp \left[- \frac{\Delta G^* f(\theta)}{k_B T} \right], \quad (10)$$

其中 a_0 为原子平均间距, $f(\theta)$ 为非均匀形核的几何因子, θ 为接触角, N_n 为可能的形核位置, 均匀形核时等于 Avogadro 常数 N_L , 非均匀形核时 $N_n = \zeta N_L$, $\zeta \ll 1$.

从上式可以看出 I_{ss} 与 ΔG^* 成指数关系, 故 ΔG^* 对 I_{ss} 起主要作用. 从(9)式可以得到

$$\begin{aligned}I_{ss}(I) &\geq I_{ss}(A_3) \sim I_{ss}(T) \geq I_{ss}(A_2) \\ &\geq I_{ss}(A_1) > I_{ss}(\text{Al}_6\text{Mn}).\end{aligned}\quad (11)$$

有文献报道^[12], 在较低温度时 Al_6Mn 相和准晶的长大没有太大区别, 而在较高温度时, 发现准晶比 Al_6Mn 相容易长大.

从以上的分析看, 随着过冷度的增加或随着样品尺寸的减小, 易形成相的顺序为 I , $A_3 \sim T$, A_2 , A_1 , Al_6Mn . 我们的实验结果与此分析结果符合得很好.

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 1951.
- [2] L. A. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 1461.
- [3] V. Elser and C. L. Henley, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 2883.
- [4] H. Zhang and K. H. Kuo, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 8907.
- [5] M. D. Ball and D. J. Lloyd, *Scr. Metall.*, **19**(1985), 1065.
- [6] A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), L1505.
- [7] W. Ohashi and F. Spaepen, *Nature*, **330**(1987), 555.
- [8] F. Spaepen, *Acta Metall.*, **23**(1975), 729.
- [9] D. R. Nelson and F. Spaepen, *Solid State Phys.*, **42**(1989), 1.
- [10] L. A. Bendersky and S. D. Ridder, *J. Mater. Res.*, **1**(1986), 405.
- [11] S. Ebalard, F. Spaepen, R. F. Cochrane and A. L. Greer, *Mater. Sci. and Eng.*, **A133**(1991), 569.
- [12] D. M. Herlach, F. Gillessen, T. Volkmann, M. Wollgarten and K. Urban, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 5203.
- [13] F. X. Zhang, R. C. Yu and W. K. Wang, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994), 7559.
- [14] L. Bendersky, R. F. Schaefer, F. S. Biancanello, W. J. Boettinger, M. J. Kaufmann and D. Shechtman, *Scr. Metall.*, **19**(1985), 909.
- [15] J. W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*(Pergamon, Oxford, 1975).
- [16] D. Turnbull, *Contemp. Phys.*, **10**(1969), 473.

NUCLEATION OF THE Al_4Mn ALLOY DURING CONTAINERLESS SOLIDIFICATION IN A DROP TUBE

YU RI-CHENG ZHANG FU-XIANG ZHANG JUN WANG WEN-KUI¹⁾

(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

¹⁾(*International Center of Material Physics, Academia Sinica, Shenyang 110015*)

(Received 31 December 1994)

ABSTRACT

The nucleation and undercooling of Al_4Mn alloy have been investigated with 1.2 meter long drop tube. Melt droplets were solidified in vacuum and various sizes of droplets were collected at the bottom of the tube. Besides orthorhombic Al_6Mn and $\beta\text{-Mn}$ phases, there are two approximants of the decagonal quasicrystal, one approximant of the icosahedral quasicrystal, and decagonal domains, observed in the droplets. However, the amount of each phase is different in samples of various sizes due to the different cooling rates and undercooling. The relationship between the phase composition and the sample size was discussed on the basis of the classical nucleation and growth theories.

PACC: 6140M; 6150C; 8765; 8180