

共晶 $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 合金液-固结构相关性

孙建俊^{①②}, 田学雷^{①*}, 詹成伟^①, 石新颖^①

① 山东大学材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061;

② 山东劳动职业技术学院, 济南 250022

* 联系人, E-mail: tianxuelei@sdu.edu.cn

2009-02-06 收稿, 2009-05-05 接受

国家自然科学基金资助项目(批准号: 50395101, 50571052)

摘要 利用高温液态 X 射线衍射仪研究了共晶 $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 合金熔体的液态结构及其液固相关性. 研究表明, 对 $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 合金熔体而言, 在 1150~550 的温度范围内, 熔体原子团簇结构没有变化, 有序度随温度降低而提高; 进一步通过纳米晶粒模型分析指出, 该熔体是由 72.8% α 相原子团簇和 27.2% β 相原子团簇组成, 但其液态结构和固态结构存在较大的差异. 同时对该合金在凝固时容易产生过冷状态的原因进行了探讨.

关键词

熔体结构
高温液态 X 射线衍射
纳米晶粒模型
液固相关性
过冷

Al-Ge合金是一种简单的共晶合金, 因凝固过程中容易产生亚稳相而引起人们的广泛关注. 研究表明, Al-Ge亚稳相是性能优良的超导材料^[1~3]. McAlister和Murray^[4]总结了早期大量的有关Al-Ge亚稳相的研究内容, 在此基础上Srikanth等人^[5]对该合金的亚稳相图进行了深入的研究; 近期, 人们采用“落管技术”使得Al-Ge合金凝固时处于深过冷状态, 从而对该合金深过冷状态下凝固获得的亚稳相进行了相关的研究^[6,7].

此外, 人们对Al-Ge合金的液态结构也进行了大量研究. Gampet等人^[8]测量了该合金非晶态和液态的电子密度, 发现非晶态时电子密度呈Fermi线变化, 液态时电子密度随温度变化却很小, 分析认为是由于液态时Ge-Ge原子间存在特殊的结构而导致的. Grosdidier和Gasser利用中子衍射, 研究了不同成分的Al-Ge合金在 977 的结构因子^[9], 发现结构因子曲线上存在一个肩峰, 并且肩峰强度随着Al含量减少而降低, 认为该肩峰对应着Ge-Ge原子拓扑有序结构, 这种有序结构是由于Ge-Ge原子间的排斥力所造

成的.

综上所述, 大量的关于Al-Ge合金的研究工作多集中在研究其亚稳相及液态结构特殊性方面, 却没有从液态微观结构及其固态结构方面入手, 研究分析深过冷的成因. 而这对于进一步理解深过冷状态下凝固获得的亚稳相具有重要的作用. 因此, 有必要从液态结构和固态结构入手, 对Al-Ge合金的深过冷成因进行研究.

本文利用高温液态 X射线衍射仪, 测量了共晶合金 $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 不同温度时的液态衍射强度, 通过分析径向分布函数和双体分布函数, 研究了原子团簇的配位数, 第一配位球半径及相关半径随温度变化的规律, 对该合金液态结构进行了研究; 并进一步通过纳米晶粒模型对该合金的液固相关性进行分析, 从而指出了该合金易过冷的原因.

1 实验方法

制备样品所选用的原料为 Al: 99.99%, Ge: 99.99%, 按原子百分比配制成 $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 共晶合金, 在氩气气

引用格式: 孙建俊, 田学雷, 詹成伟, 等. 共晶 $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 合金液-固结构相关性. 科学通报, 2009, 54: 2252~2256

Sun J J, Tian X L, Zhan C W, et al. Structure correlation of $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ eutectic alloy between liquid and solid state. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0450-6

氮保护下的电弧炉中熔炼, 取合金试样进行高温 X 射线衍射实验.

实验所用的高温熔体 X 射线衍射仪为乌克兰金属物理所研制的. 该设备主要参数为: Mo $K\alpha$ 辐射(波长为 0.07017 nm), 石墨单色器, 散射角度范围 2θ 为 $5^\circ\sim90^\circ$, 角度测量精度为 0.001° , 采样时间精度 0.001 s, 温度测量精度为 $\pm 5^\circ$, 采用尺寸为 25 mm $\times$ 30 mm $\times$ 8 mm 的刚玉坩埚. 将样品放入样品室后, 先抽真空, 然后充入高纯氮气, 样品在该气氛保护下加热到 1200 $^\circ\text{C}$, 保温 0.5 h 后, 开始降温, 在降温的过程中进行测量, 测量温度分别为 1150 $^\circ\text{C}$, 950 $^\circ\text{C}$, 750 $^\circ\text{C}$ 和 550 $^\circ\text{C}$.

2 结果及讨论

图 1 是实验所测得的 X 射线衍射强度, 该衍射强度经过一系列校正, 归一化及 Fourier 变换后, 可得到结构因子 $S(Q)$, 径向分布函数 RDF 及双体分布函数 PDF, 详细的数据处理过程参见文献[10~15], 图 2 和图 3 为不同温度下熔体的径向分布函数曲线 RDF 和双体分布函数曲线 PDF.

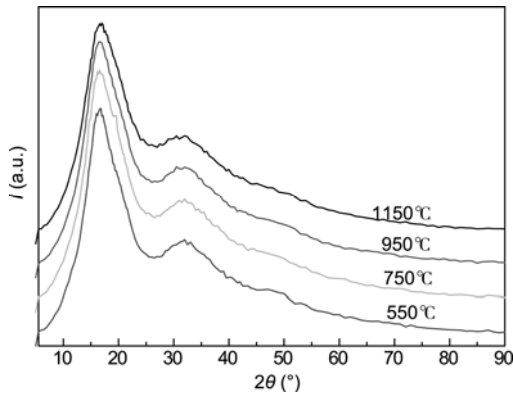


图 1 4 种温度 $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 熔体的衍射强度曲线

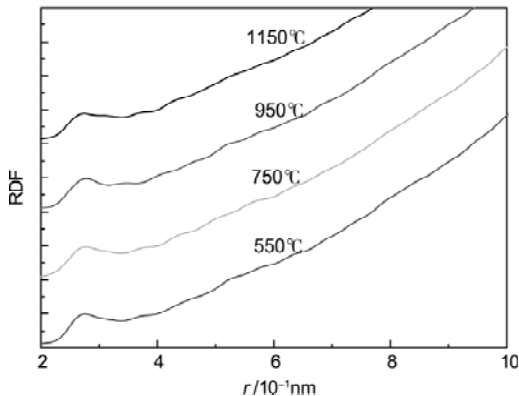


图 2 4 种温度 $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 熔体的径向分布函数曲线

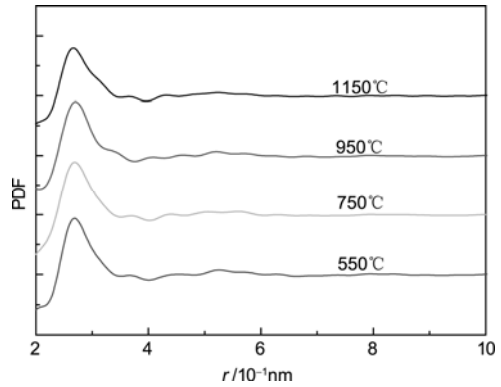


图 3 4 种温度 $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 熔体的双体分布函数曲线

根据径向分布函数和双体分布函数可得到的熔体中原子团簇的配位数 N_s 、第一配位球半径 r_1 以及相关半径 r_c 等数据, 如表 1 所示. 原子团簇的配位数 N_s 、第一配位球半径 r_1 描述了熔体的原子排布情况, 是熔体结构的最重要参数. 从 1150 $^\circ\text{C}$ 冷却至 550 $^\circ\text{C}$, 原子团簇配位数 N_s 在 7, 8 个原子之间, 第一配位球半径 r_1 在 0.267 nm 左右, 这两个参数对温度变化不敏感, 熔体中原子团簇结构稳定, 随温度改变未发生明显变化; 熔体的相关半径 r_c 反映了熔体中原子团簇尺寸的大小. 1150 $^\circ\text{C}$ 时相关半径 r_c 为 0.4178 nm, 当温度降低时, 熔体有序结构会逐渐增强. 由表 1 可以看出, 当温度降至 950~550 $^\circ\text{C}$ 时, 熔体的相关半径 r_c 突然增加, 并保持在 0.58 nm 左右. 有序度突然增加, 连同配位数 N_s 和第一配位球半径 r_1 在 950 $^\circ\text{C}$ 都存在转折, 说明熔体发生了变化. 但是在液态 X 射线衍射实验过程中并没有发现代表中程有序的预峰的出现, 因而推测这种有序度的突变并非是由于熔体中出现了短程有序到中程有序的转变.

表 1 液态 $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 合金不同温度下的原子团数据

	温度/			
	1150	950	750	550
配位数 N_s	7.104	7.743	7.834	7.405
第一配位球半径 r_1 / nm	0.2658	0.2698	0.2698	0.2678
相关半径 r_c / nm	0.4178	0.5858	0.5818	0.5858

Bernal^[16]曾提出过包括几种结构单元在内的几种模型, 认为不同的结构单元以不同的方式组合可以给出不同的短程结构, 随着温度的变化, 这些有序度较高的结构单元以及它们的相对数量发生了突然

变化,都会导致熔体结构的变化.秦敬玉等人^[17]也曾指出Al液态结构的突变是由于熔体中有序度较高的结构单元数量的突然变化而导致的.侯纪新等人^[18]则运用同样的观点得到了CuSn合金结构突变的原因.因此推测Al_{71.6}Ge_{28.4}合金有序度的突变是由于有序度相对较高的短程有序结构单元相对数量的突然变化而造成的.

为了进一步探讨该合金的液态结构,可借助于乌克兰的Il'inskii等人^[19,20]提出的液态微观多相模型(micro-inhomogeneous model)来进行研究.它是在对二元有限固溶共晶系合金的液固态结构相关性研究中发展起来的.该模型认为:二元有限固溶共晶系合金熔体由多种不同结构的原子团簇组成,即多相原子团簇组成,这些原子团簇分别对应着合金平衡状态图中不同的固相,不同原子团簇之间数量的比例遵循着“杠杆定律”^[21].

假设所研究的二元合金包含 α 相和 β 两种原子团簇,根据“液态微观多相模型”,合金 χ 的衍射强度可以表示为

$$I^x(Q) = K^\alpha I^\alpha(Q) + K^\beta I^\beta(Q),$$

式中:

$$k^\alpha = \frac{c_1^x - c_1^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \times 100\%,$$

$$k^\beta = \frac{c_1^\alpha - c_1^x}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \times 100\%,$$

其中 $I^x(Q)$, $I^\alpha(Q)$ 和 $I^\beta(Q)$ 分别表示合金 χ , α 原子团簇和 β 原子团簇的衍射强度; k^α 和 k^β 分别表示 α 和 β 两种原子团簇在熔体中数量比,很明显, $k^\alpha + k^\beta = 1$.

c_1^x , c_1^α 和 c_1^β ,表示合金中第一种组元分别在所研究的合金 χ , α 原子团簇和 β 原子团簇中的原子百分比,当然,也可以用合金的第二种组元来进行计算.

如图4^[22]所示,Al-Ge合金是一种典型的二元有限固溶共晶系合金,共晶成分为Al_{71.6}Ge_{28.4},共晶反应产物为固溶体 α 相(Al₉₈Ge₂)和固溶体 β 相(Al_{1.1}Ge_{98.9}),两者均为FCC结构.

根据上述“液态微观多相模型”,可推测Al_{71.6}Ge_{28.4}合金熔体是由 α 相原子团簇和 β 相原子团簇组成,若把合金Al_{71.6}Ge_{28.4}视为 χ 相,Al为第一组元,Ge为第二组元,则 $c_1^x = 71.6\%$, $c_1^\alpha = 98\%$, $c_1^\beta =$

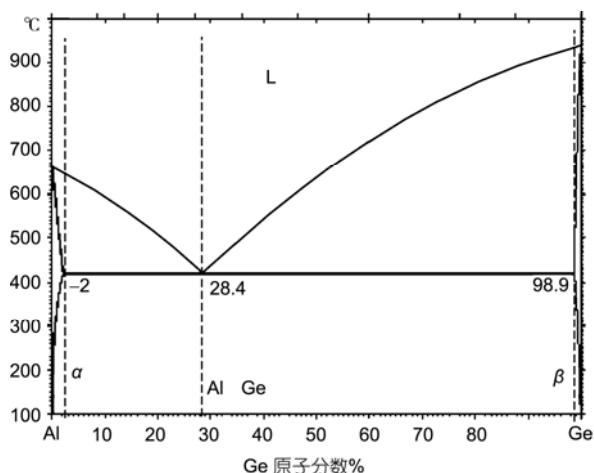


图4 Al-Ge合金相图的示意图

1.1%. 利用上述公式便可计算得出: $k^\alpha = 72.8\%$, $k^\beta = 27.2\%$.即Al_{71.6}Ge_{28.4}熔体是由72.8% α 相原子团簇和27.2% β 相原子团簇组成.

在此基础上采用纳米晶粒模型推测合金Al_{71.6}Ge_{28.4}熔体的结构及其液固相关性.纳米晶粒模型^[23,24]是研究金属液态结构及其液固相关性的一种新手段.该模型认为金属熔体是由原子团簇组成,这些原子团簇具有某种晶格结构特征;通过该模型可推断液态金属的原子团簇结构是或者不是某种晶格结构.

因此,若将72.8% α 相的固态粉末衍射强度和27.2% β 相的固态衍射强度叠加,所得值表示合金Al_{71.6}Ge_{28.4}的固态衍射强度,并对该固态衍射强度进行归一化处理,如图5中竖线所示.利用纳米晶粒模型将该固态衍射峰进行宽化,则得到的曲线表示了

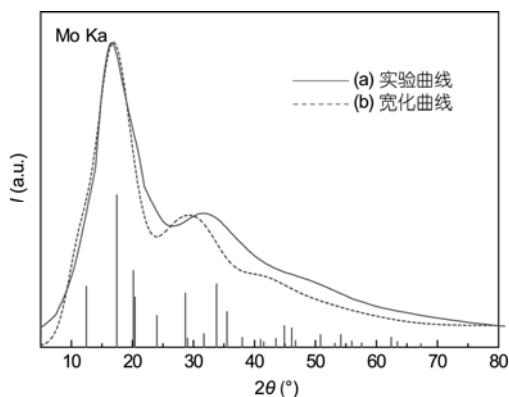


图5 Al_{71.6}Ge_{28.4}在不同状态下的X射线衍射强度曲线

(a) Al_{71.6}Ge_{28.4}熔体(550 °C)的X射线衍射强度;(b)由固态Al_{71.6}Ge_{28.4}合金的X射线衍射峰宽化而得到的强度;竖线段是固态Al_{71.6}Ge_{28.4}X射线衍射峰,其长度是相对强度

具有 α 相原子团簇和 β 相原子团簇组成的 $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 熔体的衍射强度曲线, 如图 5 中 b 曲线所示. 表 2 给出了进行“宽化”时的参数(详细的数据处理过程参见文献[23, 24]). 从宽化参数可以发现宽化数据是由固态结构经过很大的畸变才得到的.

表 2 共晶合金 $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 固态衍射峰宽化参数

样品	P_1	P_2	C_1	C_2	A	B
$\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$	0.8	0.2	10	21	1.8	4

其中 P_1 是原子团簇内部原子数的百分数; P_2 是原子团簇表面原子数的百分数; C_1 为原子团簇内部晶格畸变导致衍射峰宽化的系数; C_2 为原子团簇外部晶格畸变导致衍射峰宽化的系数; S 为与晶粒尺寸有关的常数; A 是背底调整系数; B 是温度系数, 表示热振动的作用.

在离液相线不太远的温度范围内, 液体中原子集团内短程有序结构类似于固体. 为了比较该熔体液-固态结构的相关性, 选择温度最低(550)时的熔体 X 射线衍射强度曲线与上述固态结构宽化后的衍射曲线作比较. 将熔体(550)X 射线衍射强度进行归一化处理, 如图 5 中(a)曲线所示. 由图可以看出: 实验曲线和“宽化曲线”除第一峰基本一致外, 第二峰、第三峰均存在较大差异, 这说明该熔体结构与其固态结构存在着差异.

Al和Ge是两种不同的材料. Al作为一种典型的金属材料, 熔化后最近邻距离和配位数变化不大^[25], 其液态结构仍保留固态时的FCC结构; 而Ge固态结构为FCC结构, 原子键以共价键结合方式为主, Ge熔体中Ge-Ge原子间存在较大的排斥力, 呈现一种拓扑有序结构^[8,9,26], 原子键以金属键为主; $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 合金作为一种二元有限固溶共晶系合金,

其熔体是由 α 相原子团簇和 β 相原子团簇组成. 熔化前, α 固溶体相与Al晶体结构相同, β 固溶体相与Ge晶体结构相同, 都是FCC结构; 熔化后 α 相原子团簇保留了FCC结构, 而 β 相原子团簇结构由FCC结构转变为拓扑有序结构, 这种结构变化最终导致合金 $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 熔体结构与固态结构产生了较大差异.

值得讨论的是, Frank 曾指出液固结构不匹配是产生过冷的主要原因. $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 合金的液态结构与固态结构存在差异, 并且 Ge-Ge 原子从液态时金属键结合方式为主到固态时的化学键结合方式为主也必然伴随着特殊行为, 需要大的能量支持. 这必将使得凝固时的形核难度增加, 导致该合金凝固时容易形成深过冷状态.

3 结论

(1) 利用高温 X 射线衍射仪测量了共晶 $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 合金熔体 1150 , 950 , 750 及 550 时的衍射强度, 通过分析径向分布函数以及双体分布函数, 发现在测量范围内, 原子团簇配位数 N_s 和第一配位球半径 r_1 变化不大; 但相关半径 r_c 随温度的降低而增加, 在 950 出现突变. 分析认为熔体中短程有序结构比较稳定, 但其短程有序结构的相对数量会在 950 突然增加, 从而使得熔体有序度突变.

(2) 通过对其液固相关性进行研究, 指出 $\text{Al}_{71.6}\text{Ge}_{28.4}$ 熔体是由 72.8% α 相原子团簇和 27.2% β 相原子团簇组成. α 相原子团簇仍然保留了固态时的 FCC 结构, 但 β 相原子团簇由固态时的 FCC 结构转变为拓扑有序结构. 该熔体结构与其固态结构具有很大的差异.

(3) 从液-固结构相关性的角度, 探讨了该合金在凝固过程中容易产生深过冷的原因.

参考文献

- 1 Ponyatovsky E G, Barkalov O I. Thermobaric quenching—a new method for producing metastable states. Mater Sci Eng A, 1991, 133: 726—729^[DOI]
- 2 Ponyatovsky E G, Belash I T, Barkalov O I. Pressure-induced amorphous phases. J Non-Cryst Solids, 1990, 117—118: 679—687^[DOI]
- 3 Degtyareva V F, Chipenko G V, Belash I T, et al. Fcc solid solutions in Al—Ge and Al—Si alloys under high pressure. Phys Status Solidi A, 1985, 89: K127—K130 ^[DOI]
- 4 McAlister J, Murray J L. Phase diagram updates Al-Ge. Bull Alloy Phase Diagrams, 1985, 6: 111—112 ^[DOI]
- 5 Srikanth S, Sanyal D, Ramachandrarao P. A re-evaluation of the Al-Ge system. Calphad, 1996, 20: 321—332^[DOI]
- 6 Ojha S N. Metastable phase formation during solidification of undercooled melt. Mater Sci Eng A, 2001, 304—306: 114—118^[DOI]

- 7 Liu X R, Cao C D, Wei B F. Rapid eutectic growth in undercooled Al-Ge alloy under free fall condition. *Chin Phys*, 2003, 12: 1266—1271[DOI]
- 8 Gampet R, Baumann F, Boyen H G, et al. Interplay of the atomic and electronic structure in liquid and amorphous Al-Ge alloys. *J Non-Cryst Solids*, 1993, 156-158: 236—240[DOI]
- 9 Grosdidier B, Gasser J G. Structure of Al-Ge liquid alloy. *J Non-Cryst Solids*, 1999, 250-252: 309—315[DOI]
- 10 Zhao Y, Bian X F, Qin X B, et al. Structural properties and evolution in the solidification process of Cu-Ag alloys. *J Non-Cryst Solids*, 2007, 353: 1177—1187[DOI]
- 11 秦敬玉, 边秀房, 王伟民, 等. 铝铁合金熔体的微观多相结构. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 1998, 28: 97—101
- 12 王伟民, 边秀房, 秦敬玉, 等. 简单液体径向分布函数的 Gauss 分解. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 1999, 29: 481—486
- 13 Tian X L, Chen X C, Il'insky A G. Liquid structure of undercooled Cu₇₀Ni₃₀ alloy. *Sci China A Math*, 2000, 43: 1301—1305[DOI]
- 14 潘学民, 边秀房. 铝和镍元素对 CuAlNi 形状记忆合金液态结构的影响. *科学通报*, 2001, 46: 1579—1582
- 15 边秀房, 潘学民, 秦绪波, 等. 金属熔体中程有序结构. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 2002, 32: 145—151
- 16 Bernal J D. A geometrical approach to the structure of liquids. *Nature*, 1959, 183: 910—914[DOI]
- 17 秦敬玉, 边秀房, 王伟民. Al 和 Sn 液态结构的温度变化特性. *物理学报*, 1998, 47: 438—444
- 18 侯纪新, 孙建俊, 詹成伟, 等. Cu-Sn 合金熔体的结构变化. *中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学*, 2007, 37: 288—293
- 19 Il'inskii A, Slyusarenko S, Slukhovskii O, et al. Structure of liquid Fe-Al alloys. *Mater Sci Eng A*, 2002, 325: 98—102[DOI]
- 20 Il'inskii A, Slyusarenko S, Slukhovskii O, et al. Structure properties of liquid Fe-Si alloys. *J Non-Cryst Solids*, 2002, 306: 90—98[DOI]
- 21 田学雷. 有关金属液-固结构相关性若干问题的研究. 博士学位论文. 济南: 山东工业大学, 1999: 10—13
- 22 虞觉奇. 二元合金状态图. 上海: 上海科学技术出版社, 1987
- 23 Tian X L, Shen J, Sun J F, et al. A new model for microstructure of liquid metal. *Chin Phys Lett*, 2004, 21: 700—703[DOI]
- 24 田学雷, 沈军, 孙剑飞, 等. 液态 Cu 和 Al 的短程有序结构. *中国有色金属学报*, 2004, 14: 883—888
- 25 Waseda Y. *The Structure of Non-Crystalline Materials*. New York: McGraw-Hill Press, 1980. 54
- 26 Iida R I, Guntherie L. *The Physical Properties of Liquid Metals*. Oxford: Clarendon Press, 1988

· 动态 ·

第八届国际凝聚态理论与计算材料学会议召开

国际凝聚态理论与计算材料学会议由中国科学院、国内外一些大学和研究机构的著名学者共同发起, 至今已经连续举办七届, 是每年凝聚态物理与计算材料学方面的重要学术会议之一。

由中国湘潭大学和中国科学院物理研究所主办的第八届国际凝聚态理论与计算材料学会议暨第六届凝聚态物理前沿研讨会于 2009 年 7 月 15~19 日在中国湘潭市召开。会议主席由中国科学院物理研究所王恩哥院士担任。会议主要以邀请报告形式, 交流国际凝聚态理论与计算材料领域取得的最新成果。来自美国国家实验室、俄克拉荷马大学、爱荷华大学、新加坡南洋理工大学、香港大学、香港中文大学、香港科技大学、Iowa State 大学、中国科学院物理研究所、中国科学院大连化学物理研究所、以及一大批国内著名高等院校的国内外学者相继做了邀请报告。来自全国高等院校、科研机构、企事业单位的 300 余名从事凝聚态理论与计算材料学领域相关研究的专家学者出席了本次会议。《中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学》主编王鼎盛院士也应邀参加了会议。清华大学朱邦芬院士、柳百新院

士分别做了大会特邀报告。

会议以 12 个大会特邀报告、108 个分会特邀报告与分会专题报告形式, 分别在主会场和三个分会场进行了为期三天的学术报告。这些报告涵盖了国际范围内对凝聚态物理和计算材料学研究的最新进展和成果, 研究领域包括: 自旋电子学、纳米材料、固体量子信息和计算、玻色-爱因斯坦凝聚、强关联电子系统、高温超导、量子霍尔效应、磁学、表面和界面、半导体物理、低维凝聚态物理、介观物理、软凝聚态物质、生物物理、统计物理、清洁能源和储氢材料、密度矩阵重整化群、分子动力学、第一性原理、密度泛函理论、蒙特卡罗方法等。与会代表就相关研究领域的最新研究成果进行了交流和讨论。

本次会议的组织工作由湘潭大学材料与光电物理学院承担, 由于工作到位, 受到参会代表的普遍赞誉。大会决定 2010 年第九届国际凝聚态理论与计算材料学会议由大连理工大学承办。

李兆林

(《科学通报》编辑部)