

Cu 原子簇触发形核下的深过冷 Ag-Ge 合金组织演变研究

孙玉峰^{1,2}, 刘晓芳¹, 王育人², 魏炳忱²

(1. 郑州大学, 河南 郑州 450002)

(2. 中科院力学所 国家微重力室, 北京 100080)

摘要: 采用玻璃包覆的方法获得具有较大过冷度的亚共晶、共晶以及过共晶 Ag-Ge 合金熔体，并通过高能离子束轰击 Cu 箔产生 Cu 原子团簇溅射到过冷合金熔体中来触发非均质形核过程。凝固后合金显微组织的分析结果表明：在深过冷合金熔体中引入 Cu 原子团簇，它对亚共晶、共晶以及过共晶 Ag-Ge 合金的显微组织演变有着不同的影响效果，分析了显微组织的演变规律与形成机制。

关键词: 玻璃包覆；深过冷；显微组织；侧向生长

中图法分类号: TG113.12, TG146.3^{1,2}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2006)05-0732-04

1 前言

深过冷技术是目前唯一可以获得大尺寸快速凝固材料的方法。玻璃包覆技术就是一种可以获得合金深过冷的有效方法^[1~3]，在这种方法中，合适的包覆剂可以通过物理吸附和化学反应去除深过冷合金熔体中的异质形核质点，使合金熔体得以过冷至平衡液相线温度以下较大温度而不发生凝固。对深过冷合金非平衡凝固过程研究较多的问题是合金的形核和生长，利用触发形核的方法研究深过冷熔体的形核以及相应的显微组织变化曾经引起了人们的广泛注意。例如，Perepzko^[4]和 Wang^[5]分别利用内部和外部触发的方法研究了 Ge-Ni 合金的形核过程及凝固组织，Herlach^[6]利用针触发的方法得到了显微组织大大细化了的合金。利用触发形核的方法可以更好的了解深过冷合金的形核以及显微组织演变的基础问题，对进一步进行空间微重力材料科学实验具有重大的指导意义。

Ag-Ge 中含有导电性极好的 Ag 和一种半导体元素 Ge，因此是一种极有潜力的电子材料。作为一种小平面/非小平面类型的共晶合金，Ag-Ge 合金具有典型的离异共晶结构并且对外部条件的影响非常敏感。例如，在微重力环境中，对流的影响对 Ag-Ge 合金凝固过程中初生枝晶相的形貌和合金中化学成分的分布有显著的影响^[7~9]；具有小平面特征的 Ge 晶体相在外部

条件的影响下也有较大的变化。例如，在不同的冷却速率下，晶体 Ge 相将由小平面晶向非小平面晶转变^[10,11]；在纯 Ge 熔体中加入很少量的 Sn 将对其生长速率和生长动力学产生较强的影响^[12,13]。

本研究利用玻璃包覆技术获得了深过冷亚共晶、共晶和过共晶 Ag-Ge 合金熔体，利用中科院力学所国家微重力实验室特制的高真空触发形核炉，将 Cu 原子簇引入到合金熔体的凝固过程中，并分析了凝固后合金的显微组织及组织转变机制。

2 实验方法

用纯度为 99.99% 的 Ag 和纯度为 99.995% 的 Ge 制备 Ag-15%Ge（质量分数，下同）亚共晶合金，Ag-19%Ge 共晶合金以及 Ag-21%Ge 过共晶合金的原料。配好的 Ag 和 Ge 元素封到石英管中并抽真空至 1.33×10^{-3} Pa，在电阻炉中加热到 1200℃ 并保温 6 h，制得不同成分的 Ag-Ge 母合金。然后母合金被转入到特制的高真空形核炉中进行触发形核实验。它主要由真空部分、加热部分和原子簇触发部分组成。样品位于加热钼片上的较浅的氧化铝坩埚中，选用无水 Al₂O₃ 作为包覆剂，金属原子团簇可以由 Ar 离子轰击合金熔体上方大约 10 cm 处的金属箔产生，熔融 Ag-Ge 合金在包覆剂的作用下可以除去非均质形核质点。经过反复加热和冷却循环作用使得过冷 Ag-Ge 熔体达到最大

收稿日期: 2005-03-10

基金项目: 中科院知识创新工程空间材料科学的研究项目 (KJCX2-SW-L05)

作者简介: 孙玉峰, 男, 1971 年生, 博士, 郑州大学材料科学与工程学院材料研究中心, 河南 郑州 450002, 电话: 0371-63887506,
E-mail: yfsun2005@163.com

过冷度。然后打开离子束电源, 通过离子束轰击 Cu 箔产生 Cu 原子簇溅射到过冷熔体中, 凝固后的合金试样尺寸在 3 mm 左右。冷却过程中合金熔体温度和加热器钽片的温度的变化可以由放置于合金熔体附近的热电偶测得, Agelia 采温系统将数据保存在计算机中。值得说明的是, 只有合金熔体表面较浅的区域内可以受到 Cu 原子簇轰击的影响, 因为 Cu 原子簇没有足够的能量进入到合金熔体的内部。

合金的显微组织分析采用 Olympus 光学显微镜, 试样腐蚀所用的浸蚀剂为高铬酸钾和盐酸的混合物。

3 实验结果

图 1 所示为典型的深过冷合金在长时间保温后冷却过程中的温度变化曲线, 同时给出了加热钽片的温度变化情况。由图 1 可以看出, 合金熔体在温度下降到一定程度后出现一个突然上升的台阶, 然后温度又继续下降, 直到合金完全凝固。通过测量开始出现台阶的温度就可以得到深过冷合金的开始形核温度从而得出过冷度的大小。

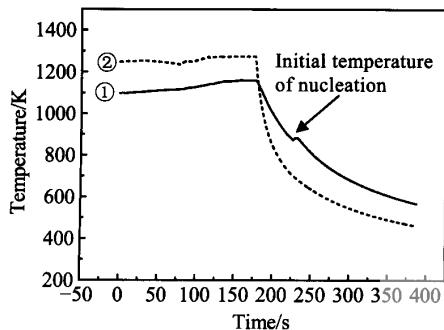


图 1 Agelia 采温系统记载的合金熔体的温度变化曲线

Fig.1 The temperature variation curves of the deeply undercooled alloy melts (1) and the Ta heater splat (2) recorded by the Agelia acquisition system

深过冷亚共晶 Ag-15%Ge 合金得到的最大过冷度为 97 K。Cu 原子簇触发和没有 Cu 原子簇触发的合金显微组织照片如图 2 所示。由图 2 可知, 凝固后的合金由初生 Ag 固溶体相和离异共晶组织组成, 其中白色枝晶相为 Ag 固溶体, 离异共晶组织未显示。由此可以看出, 引入 Cu 原子簇触发对合金显微组织没有太大的影响。两种合金中的 Ag 初生固溶体相都显示出高度发达的枝晶形貌, 一次枝晶臂和二次枝晶臂清晰可见, 甚至某些部位可以看到更高阶的枝晶臂, 并且和低一阶的枝晶臂垂直。

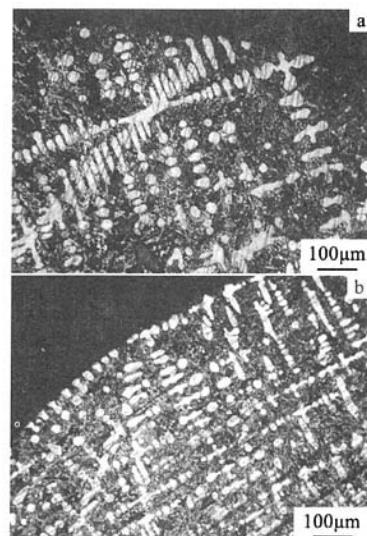


图 2 未引入(a)和引入(b)Cu 原子簇的深过冷亚共晶 Ag-15%Ge 合金显微组织

Fig.2 OM images showing the microstructure of the deeply undercooled Ag-15 % Ge hypoeutectic alloys
(a) without and (b) with Cu atoms clusters triggered nucleation

深过冷共晶 Ag-19%Ge 合金得到的最大过冷度为 61 K。引入和未引入 Cu 原子簇触发的合金显微组织照片如图 3 所示。图 3a 为未引入 Cu 原子簇触发的合

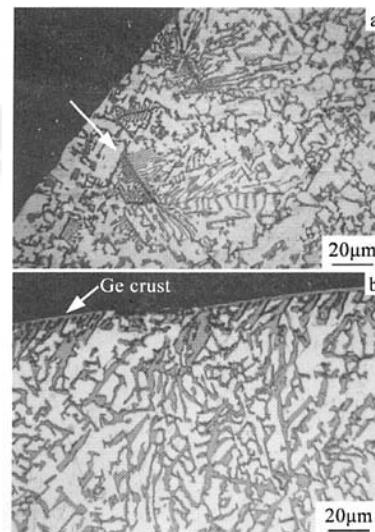


图 3 未引入(a)和引入(b)Cu 原子簇的深过冷共晶 Ag-19%Ge 合金显微组织

Fig.3 OM images showing the microstructure of the deeply undercooled Ag-19 wt%Ge eutectic alloys (a) without and (b) with Cu atoms clusters triggered nucleation

金显微组织照片，组织全部为细化的离异共晶组织，其中白色相为 Ag 固溶体，深灰色为 Ge 晶体相。共晶组织中有个别 Ge 晶体相的外形呈羽毛状或鱼骨状，如图中箭头所示。图 3b 为引入 Cu 原子簇触发后的合金显微组织照片，由图 3b 可以看到，在凝固后合金的表面形成一层较薄的 Ge 晶体外壳，厚度在 1 μm 左右。以 Ge 晶体壳层为起点，可以发现尺寸大约在 20 μm 短杆状 Ge 晶体相平行地向晶体内部生长，并和 Ge 晶体壳层成一定角度。越过 Ge 晶体壳层和短杆状 Ge 晶体相组织，合金内部组织为和图 3a 组织类似的典型离异共晶组织，但没有发现图 3a 中含有的羽毛状或鱼骨状 Ge 晶体相，并且离异共晶组织中的 Ge 晶体相比未引入 Cu 原子簇触发的合金离异共晶组织的 Ge 晶体相更粗大。

深过冷过共晶 Ag-21%Ge 合金得到的最大过冷度为 117 K。引入和未引入 Cu 原子簇触发的合金显微组织照片如图 4 所示。在两种合金中都可以看到粗大的 Ge 初生相和离异共晶组织。图 4a 为未引入 Cu 原子簇触发的合金显微组织照片，可以看到具有小平面特征的 Ge 晶体相存在于合金试样的表面和内部，但合金的表面未发现 Ge 晶体外壳。图 4b 为引入 Cu 原子簇触发的合金显微组织照片，在试样表面发现了 Ge 晶体相外壳。Ge 元素以薄的 Ge 晶体外壳为起点向合金内部生长，形成粗大的块状 Ge 晶体相，尺寸在 500 μm 左右。在粗大块状 Ge 晶体相的端部，Ge 相逐步发展成为羽毛状或鱼骨状结构，如图 4c 所示。这种羽毛状或鱼骨状组织与图 3a 中相似，但更加粗大而且更加不对称，这可能与合金熔体中的对流和热分布有关。

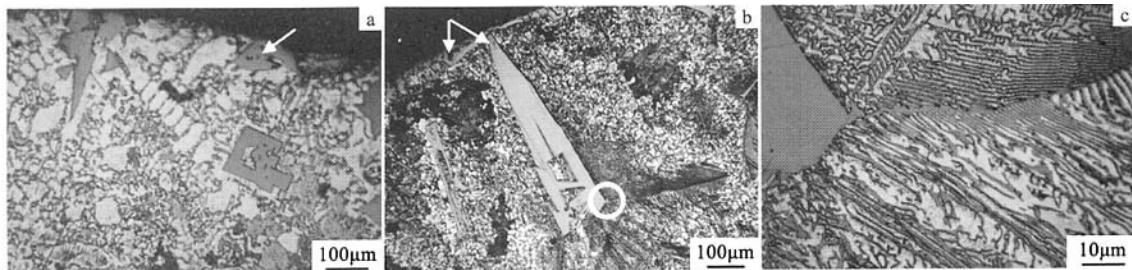


图 4 未引入(a)和引入(b), (c) Cu 原子簇对深过冷过共晶 Ag-21%Ge 合金显微组织

Fig.4 OM images showing the microstructure of the deeply undercooled Ag-21%Ge hypereutectic alloys (a) without and (b) (c) with Cu atoms clusters triggered nucleation

4 分析与讨论

引入 Cu 原子簇触发对深过冷共晶和过共晶 Ag-Ge 合金的显微组织产生了较大的影响，这种变化由熔体中其它杂质元素引起的可能性不大，因为玻璃包覆技术中 B_2O_3 包覆剂在熔体净化过程中消除了微量杂质的影响，而且引入和未引入 Cu 原子簇触发实验是处于相同的条件。

Ag-Ge 合金中包含有一个固溶体 Ag 相和一个半导体 Ge 相，生长机制分别为连续生长和侧向生长。这样，Cu 原子簇触发对深过冷 Ag-Ge 合金显微组织的影响可以用枝晶生长理论解释。某一相生长时固液界面推进速率 V 可以表示为^[14]: $V=fV_0[1-\exp(\Delta G/kT_i)]$ 。其中， V_0 代表原子从熔体到晶体表面的附着速率和原子从晶体表面脱离进入到熔体中去的速率之差； ΔG 是固液两相自由能之差； T_i 是固液界面温度； f 代表固液界面上可供原子沉积部位占整个界面的分数； k 是波尔兹曼常数。因此， f 是影响固液界面推进速率的主要因素，它代表了原子从熔体中可以附着在晶体表面

上的质点数的多少。对深过冷亚共晶 Ag-15%Ge 而言，初生 Ag 固溶体相以连续生长方式长大，固液界面在原子尺度上是粗糙的， f 因子在数值上接近 1。在合金凝固过程中引入 Cu 原子团簇，Cu 原子和 Ag 原子一样，可以随机地均匀附着在固液界面上。由于连续生长方式下具有粗糙的固液界面，Cu 原子簇溅射到界面上对粗糙度的增加几乎没有影响。因此，Cu 原子簇的引入并没有增加 f 因子的数值，因此也不能改变初生 Ag 相的生长速率。

相比较而言，对于半导体元素 Ge 来说，其生长方式是侧向生长，生长前沿在原子尺度上保持平面特征，可供原子附着的质点较少， f 因子通常为很小的数值。对于共晶合金，尽管合金的组织主要是固溶体 Ag 和半导体元素 Ge 两相的离异共晶组织，而具有小平面结构特征的 Ge 相在共晶组织形成时是领先相。对于过共晶合金，Ge 是初生相。因此，如果在深过冷共晶或过共晶合金的冷却过程中引入 Cu 原子团簇，Cu 原子会沉积在原子尺度上比较光滑的 Ge 晶核表面，这样，由于 Cu 原子的附着，Ge 晶体的光滑生长界面

上, 将产生更多的位错、台阶等缺陷, 即 f 因子会增大, Ge原子更容易从熔体中沉积在生长界面上, 导致Ge晶体的界面推进速率或生长速率增大, 凝固后的合金中形成粗大的Ge块状晶体。

在合金熔体的冷却过程中, 样品的表面温度要比内部的温度低, 因此合金的凝固过程首先从表面开始。对共晶或过共晶Ag-Ge合金, Ge晶体在Cu原子簇的溅射作用下, 生长速率增加较快, 在温度较低的合金表面形成薄的晶体外壳。

5 结 论

离子束轰击Cu箔产生的Cu原子团簇溅射到过冷合金熔体表面触发了合金的凝固过程, 导致凝固后共晶和过共晶合金的显微组织发生了较大变化, 而亚共晶组织没有太大的变化。共晶和过共晶组织中的Ge晶体相较粗大, 而且在合金的表面形成了一个薄的Ge晶体外壳。这是由于Cu原子簇沉积在原子尺度光滑的Ge晶体生长界面前沿, 导致了更多的附着质点的产生, 加快晶体生长速率的缘故。

参考文献 References

- [1] Wang N, Gao J R, Wei B. *Scripta Materialia*[J], 1999, 41: 959
- [2] Wang N, Wei B. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001,

307: 80

- [3] Wang N, Wei B. *Acta Mater*[J], 2000, 48: 1931
- [4] Perepezko J H, Andersen I E. In: Machlin E S eds. *The Metallurgical Society of AIME*[M]. Warrendale: Metallurgical Society of AIME, 1980: 31
- [5] Wang W K, Liu R P, Zhou Z H. *Materials Science Forum*[J], 2000, 329~330: 5
- [6] Herlach D M, Eckler K, Karma A. *Material Science and Engineering A*[J], 2001, 304~306: 20
- [7] Vojtech D, Holecek S, Barta C. *Cryst Res Technol*[J], 1997, 32: 32973
- [8] Vojtech D, Holecek S, Barta C. *Cryst Res Technol*[J], 1998, 33: 33 867
- [9] Vojtech D, Barta, Gorler G P. *Materials Science and Technology*[J], 1999, 15: 1266
- [10] Liu R P, Wang W K, Li D. *Scripta Materialia*[J], 1999, 41: 855
- [11] Lau C F, Kui H W. *Acta Metall Mater*[J], 1993, 41: 1999
- [12] Li D, Eckler K, Herlach D M. *Acta Mater*[J], 1996, 44: 2437
- [13] Cantor B. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 226~228: 151
- [14] Herlach D M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 226~228: 348

Microstructural Evolution of the Deeply Undercooled Ag-Ge Alloys with Cu Atoms Cluster Triggered Nucleation

Sun Yufeng^{1,2}, Liu Xiaofang¹, Wang Yuren², Wei Bingchen²

(1. Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

(2. National Microgravity Lab, Institute of Mechanics, CAS, Beijing 100080, China)

Abstract: The Ag-Ge alloy melts with deeply undercooled hypoeutectic, eutectic and hypereutectic were obtained via glass fluxing technique. The nucleation of the deeply undercooled alloy melts were triggered by atoms cluster sputtering on the surface of the melts. The atoms clusters were generated by an ion beam bombarding on the Cu foil fixed above the alloy melts. The resultant microstructure reveals that the induced atom clusters exert great influence on the microstructural evolution of the highly undercooled eutectic and hypereutectic Ag-Ge alloys, but no obvious influence on the highly undercooled hypoeutectic alloy. The microstructural evolution and formation mechanism were analyzed and discussed.

Key words: glass fluxing technique; undercooling; microstructure; lateral growth

Biography: Sun Yufeng, Ph. D., Research Center for Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, P. R. China, Tel: 0086-371-63887506, E-mail: yfsun2005@163.com