

# 无容器过程中 Pd-Ni-P 系合金的过冷 及金属玻璃形成

许应凡 孙帽显 陈 红 王文魁

中国科学院物理研究所,北京, 100080

1989年6月30日收到

在 1.2 m 落管中对  $Pd_{43.5}Ni_{43.5}P_{13}$  和  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  合金进行了无容器过冷实验。通过在落管中充以不同的惰性气体,从而调节过冷液滴的散热条件,研究了冷却速率对于  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  合金的玻璃形成、晶体成核和长大的影响。确定了在落管中形成玻璃的临界冷却速率。此外,液滴下落以前的初始温度也与玻璃形成、晶体的成核和长大有密切联系。

**PACC:** 8120; 8120P; 8130F

## 一、引言

在金属熔体的冷却过程中,为了形成金属玻璃就要避免晶体成核和长大,使熔体达到深度过冷从而冻结在玻璃态。晶体成核可以分为二类:均匀成核和非均匀成核。均匀成核是一种内禀过程,只能通过控制冷却速率来避免。非均匀成核则通常发生在坩埚器壁、熔体内部的杂质以及表面氧化层上。从原理上讲,非均匀成核可以通过适当的实验方法加以消除,例如近年发展的落管技术便是一种有效的方法。由落管提供的无容器过程可以消除发生在坩埚壁上的非均匀成核,使得可以在冷却速率较低的情况下避免体内的非均匀成核从而达到深过冷。如果合金的均匀成核率比较低,甚至可以获得大块非晶。

$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  合金由于其明显低的均匀成核率而引起人们极大的兴趣。利用落管技术已获得直径达到 1—2 mm 的金属玻璃球<sup>[1-3]</sup>。在本文中研究了  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  熔体在落管中固化时的过冷、成核和长大行为,以及不同冷却速率对于熔体凝固过程的影响。此外,对  $Pd_{43.5}Ni_{43.5}P_{13}$  合金也在落管中作了下落实验,研究了 P 含量的减少对合金玻璃化的影响。

在实验之前落管被抽成真空,然后充以不同气压的惰性气体从而改变了下落液滴的散热条件。通过对液滴的热流分析,计算了液滴在不同散热条件下的冷却行为,并利用实验结果估计了在落管中形成  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  金属玻璃的临界冷却速率。

## 二、实验过程

合金的制备方法见文献[3]。实验用的样品成份为  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  和  $Pd_{43.5}Ni_{43.5}P_{13}$ 。经

过冶炼之后 P 含量略有挥发, 分析成份稍微偏离标称值。

实验在 1.2 m 落管装置上进行的合金在石英坩埚中熔化后从一小孔分散成液滴经过落管落下。落管使用前抽成  $2 \times 10^{-5}$  Torr 的真空, 然后用纯的惰性气体清洗两遍, 在充气第三遍后落管进入使用状态。合金用钼电阻丝分别加热到大约 1050 和 1250 K, 远高于  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金的熔点 (885K) 及液相线温度。对  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金, 在以下三种气氛中进行了实验: (1)  $2 \times 10^{-5}$  Torr 的真空环境; (2) 分别充以 600 和 200 Torr 的 He 气氛; (3) 分别充以 600 和 200 Torr 的 Ar 气氛。对  $\text{Pd}_{43.5}\text{Ni}_{43.5}\text{P}_{13}$  合金, 则在 1300 K 时在 600 Torr 的 He 气氛下进行下落实验。在落管底部用盛有适量硅油的容器收集样品。球形样品的直径在 0.1—2.0 mm 的范围, 石英坩埚滴孔的孔径范围为 0.1—0.6 mm。

样品通过在 PSPC 位置灵敏探测器上的 X 射线衍射测量和差热分析来确定是否玻璃化。使用电子探针进行了微区成份分析。金相样品经抛光后在稀释的王水中浸蚀 3—5 min。在光学显微镜和扫描电子显微镜下观察了样品的微观结构。

### 三、实验结果

#### 1. $\text{Pd}_{43.5}\text{Ni}_{43.5}\text{P}_{13}$

在初始温度  $T_i$  约为 1300 K 时下落的液滴结果均为表面光滑的小球, 说明无表面生核存在。小球直径分布范围为 0.1—0.8 mm。下落时落管充以 600 Torr 的 He 气。小球的微观结构显示出第二相从基底中析出, 并呈均匀分布, 此外, 还有几粒大的球状杂质, 示于图 1 (见图版 I)。差热分析表明, 在 668 K 时有放热峰出现(图 2 曲线 2), 说明有非晶相存在。X 射线衍射谱表现为一宽化的非晶峰和一组尖锐的晶化峰的迭加。晶化衍射线条经过指标化后均属于一面心立方结构, 晶格常数为  $a = 3.69 \text{ \AA}$ 。

#### 2. $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$

在落管中下落的样品均为球形并且表面光滑, 无表面生核存在。图 3 为一个非晶小球截面的微观结构(见图版 I)。表 1 总结了初始温度  $T_i$  约为 1050 K 时在不同气氛和不同压力下凝固的小球的显微组织结构。

从表 1 可见, 在 600 Torr 的 He 气中凝固的小球均为玻璃相, 直径范围为 0.1—1.8 mm。在 200 Torr 的 He 气中凝固的小球, 当直径大于 1.3 mm 时, 在非晶基底上出现了一些初始相, 其形状为三叶型和四叶型, 示于图 4 (见图版 I)。它们的尺寸约为 3  $\mu\text{m}$ 。X 射线 PSPC 位置灵敏探测器没有探测到它们, 衍射谱为玻璃谱型, 说明它们的体积分数大约小于 5%。电子探针成份分析结果为富 Ni 的磷化物:  $\text{Pd}_{35.0}\text{Ni}_{52.6}\text{P}_{12.4}$  (见表 2)。

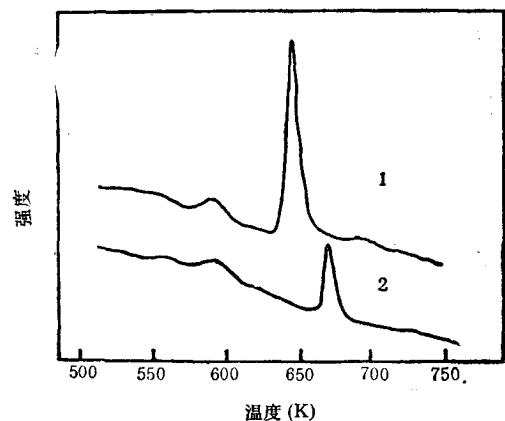


图 2 下落样品的差热分析曲线 曲线 1 为  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ ,  $T_c = 647\text{K}$ ; 曲线 2 为  $\text{Pd}_{43.5}\text{Ni}_{43.5}\text{P}_{13}$ ,  $T_c = 668\text{K}$ ; 加热速率  $\dot{T} = 10\text{K}/\text{min}$

表 1  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  小球在不同气氛和压力下凝固的显微组织(初始温度为 1050 K)

小球直径范围 (mm)	充 He(Torr)		充 Ar (Torr)		真空 (Torr) $2 \times 10^{-3}$
	600	200	600	200	
0.1—0.6	G	G	G	G	G+C
0.7—1.2	G	G	G+D	G+D	G+C
1.3—1.8	G	G+D	G+D	G+D	G+C, C

注: G 为玻璃相; D 为初始相与枝晶; C 为球形小晶体。

当熔体下落以前的初始温度  $T_i$  增加到 1250 K 时, 初始相的数量大大减少, 几乎观察不到。然而当  $T_i$  进一步增加时, 一些液滴在下落过程中便不能凝固成球形而成椭球形或者在落地后凝固成不规则形状。

在 Ar 气中凝固的小球, 当直径范围为 0.1—0.6 mm 时为玻璃相。当直径大于 0.6 mm 时, 在非晶基底上长出了许多小枝晶, 其生长方向沿着三角和四角方向, 尺寸约为 10  $\mu m$ , 示于图 5 (见图版 II)。这些枝晶仍然不能被 X 射线位置灵敏探测器检测到。电子探针分析表明, 枝晶中心的成份与初始相相同, 为富 Ni 磷化物。而枝晶的成份则与玻璃基底相近, 并接近于合金成份, 见表 2。需要指出的是, 当  $T_i$  增加时, 初始枝晶的数目和尺寸都大量减少。

在真空中固化的小球, 当直径在 0.1—0.6 mm 的范围时, 样品由玻璃相加上少数几个球形小晶体组成。当直径大于 1.0 mm 时, 则小球由玻璃相加上许多球形小晶体组成, 见图 6(a) (见图版 II)。从图 6(b) (见图版 II) 可以清楚地看到, 小晶体以层状结构沿径向生长, 在小晶体中心也有如图 5 所示的枝晶形状。枝晶中心的化学成份仍然同于初始相的成份。相应的 X 射线衍射谱, 显示出在一宽化的非晶峰上叠加了一些尖锐的晶化峰, 表明部分晶化。对于直径大于 1.5 mm 的小球, 则完全晶化。其微观结构表明球形小晶体已互相接触。X 射线衍射谱表明为共晶凝固。

表 2 电子探针成份分析结果

相	成份
初始相	$Pd_{35.0}Ni_{52.6}P_{12.4}$
玻璃相	$Pd_{38.2}Ni_{44.1}P_{17.7}$
枝晶	$Pd_{40.5}Ni_{41.9}P_{17.6}$

#### 四、液滴的热流分析

为了进一步理解  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  液滴的冷却行为, 计算了液滴在落管中的冷却速率。液滴在落管中的散热主要由辐射传热和对流传热组成, 因而其冷却速率可以表达为<sup>[4]</sup>

$$\frac{dT}{dt} = [-\varepsilon\sigma(T^4 - T_0^4) - h(T - T_0)](6/c_p\rho d), \quad (1)$$

式中  $T$  为液滴温度;  $\varepsilon$  为辐射率;  $\sigma$  为斯忒藩-玻耳兹曼常数;  $h$  为液滴的换热系数;  $c_p$  为合金的定压比热;  $\rho$  为液滴的密度;  $d$  为液滴直径。使用 (1) 式时假定液滴内的温度梯度可以忽略, 在冷却过程中无相变发生, 远离液滴的气体温度和环境温度均为  $T_0$ 。

使用迭代法对(1)式进行了计算, 得到了液滴的下落时间与过冷度的关系。结果表明, 随着直径增大, 达到同样的过冷度则需要更长的时间; 对于尺寸相同的液滴, 在 Ar 气中的冷却比在 He 气中需要更长的时间。这两种情况都表明冷却速率降低。

不同直径的液滴在 He 气和 Ar 气中的冷却速率变化示于图 7。冷却速率值是在玻璃转变温度 (590 K) 下得到的。与表 1 总结的实验结果相比较, 确定了在落管无容器过程中形成  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  玻璃的临界冷却速率。在消除表面非均匀成核之后, 为避免液滴内部的成核和长大所需要的冷却速率约为 150 K/s。

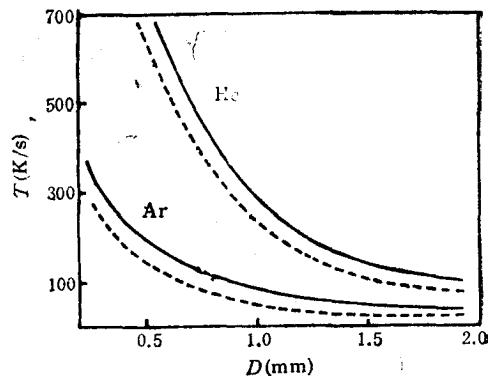


图 7 液滴在玻璃转变温度处的冷却速率随液滴直径的变化  
实线表示气压为 600 Torr; 虚线表示气压为 200 Torr

## 五、讨 论

1.2 m 落管提供的自由下落时间约为 0.5 s。在真空状况下仅靠辐射散热样品很难在这样短的时间内凝固。在落管充以惰性气体后, 样品的散热是由对流和辐射二部分组成, 并且对流散热远大于辐射散热部分。所使用的惰性气体是纯 He 和纯 Ar, He 气的热导率大约要比 Ar 气的大一个数量级<sup>[3]</sup>, 并且计算的液滴在 He 气中的换热系数要比在 Ar 气中的约大 5 倍。故在充不同气压的 He 气和 Ar 气后, 液滴的散热条件便可以在一宽的范围内变化。(1) 式中的换热系数  $h$  依照 Nusselt 数可以表达为<sup>[6]</sup>

$$h = N_u \cdot K_t / d, \quad (2)$$

式中  $K_t$  是气体的热导率;  $d$  为液滴直径。结合(1)式可知, 辐射项正比于  $d^{-1}$ , 对流项正比于  $d^{-2}$ 。由于充气后对流项占主要地位, 所以随着  $d$  增大, 冷却速率便快速下降, 在样品中便导致了成核事件的发生和晶体长大。在真空环境下, 由于仅靠辐射传热, 样品的冷却速率大为降低, 使得在较小尺寸的样品中也存在长大的球形小晶体。

从  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  和  $Pd_{43.5}Ni_{43.5}P_{13}$  的实验结果来看, 随着 P 含量的减少, 玻璃化从容易变得困难。由  $(Pd_{50}Ni_{50})_{100-x}P_x$  相图可知<sup>[7]</sup>, 当  $x = 13$  时, 液相线温度约为 1210 K。当熔体冷却时, 首先进入液相和 Pd-Ni 固溶相的二相共存区。这时若有成核中心存在, Pd-Ni 相将首先成核并长大。该相为面心立方结构, 晶格常数为 3.74 Å, 两种元素可以互相固溶<sup>[7]</sup>。在落管中凝固的  $Pd_{43.5}Ni_{43.5}P_{13}$  样品, 经 X 射线衍射检测后确定为玻璃相和 Pd-Ni 相两相共存。经指标化后 Pd-Ni 相的晶格常数为 3.69 Å, 比起文献[7]的结果晶格有明显收缩。这可能由两种元素不同的成份配比造成。由于 Ni 原子半径比 Pd 原子半径小, 因而该相中 Ni 含量可能占多。在 P 含量减少后, 样品没有完全非晶化, 说明其玻璃化程度变难。液相线温度与共晶温度之差为 315 K, 并且其约化玻璃转变温度  $T_{rg} = T_g / T_1 = 0.49$ , 比起  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  的  $T_{rg}$  (0.67<sup>[8]</sup>) 减少了 0.18, 因此均匀成核率

也可能变得重要起来,这需要作进一步证实。

Davies 根据均匀成核理论估计出形成  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  非晶所需要的临界冷却速率  $T_c$  为  $120 \text{ K/s}^{[9]}$ 。从数值上看与从落管实验得到的  $T_c = 150 \text{ K/s}$  在数量级上符合得很好。但是 Drehman 等人以低达  $1 \text{ K/s}$  的冷却速率制备了  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  大块非晶<sup>[10]</sup>, 说明 Davies 的结果有误。另一方面, 从图 6(a) 可见, 许多从非晶基底上生长的小晶体基本成球形, 并且晶体沿径向生长。这使我们可以假定每一个小晶体是从一个单个核上生长, 因此可估计出成核密度约为  $1.4 \times 10^{13}/\text{m}^3$ 。 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  合金的均匀成核率为  $10^6/\text{m}^3\text{s}$ , 由此产生的成核密度为  $6.0 \times 10^4/\text{m}^3$ , 与我们的结果相比相差 9 个数量级, 因此在我们的实验中不可能是均匀成核, 而只能是非均匀成核。所以冷却速率  $150 \text{ K/s}$  则是用于避免合金体内的非均匀成核从而形成非晶所需要的临界冷却速率。故 Davies 的结果与实验之间的差别可能不是由于成核理论本身的不适用, 而可能是由于在计算中某些难以确定的物理参量所造成, 例如粘度  $\eta$ 、固液界面能  $\sigma$  以及二相自由能差  $\Delta G_s$  等。

我们所使用的原材料的纯度相当低, 这可能是造成高成核密度的主要来源。这一点可从电子探针成份分析得到支持。在初始相和枝晶中心处的电子探针微区成份分析表明: 在能谱中有 Si, Al 和 Mn 元素出现(见图 8)。它们的含量明显高于其他地方(例如在玻璃基底), 说明成核处有杂质富集。这些富集的杂质元素可能以化合物或氧化物的形式存在, 它们在熔体冷却过程中可以成为成核中心从而导致晶体成核和长大。当熔体的初始温度  $T_i$  增加时, 在成核处 Si 元素几乎消失, Mn 元素明显减少而 Al 元素仍明显存在于能谱中。这表明某些 Si 和 Mn 的化合物当  $T_i$  增加时被溶解或减少。由于氧化铝的熔点远高于 Al 元素, 所以 Al 元素存在于能谱中表明它可能以氧化物的形式存在, 当  $T_i$  升高时氧化铝就不能被溶解。关于杂质化合物和氧化物的假设需要进一步证实。总之, 增加  $T_i$  可以使得液滴在冷却过程中的成核事件明显减少, 从而更易实现玻璃化。

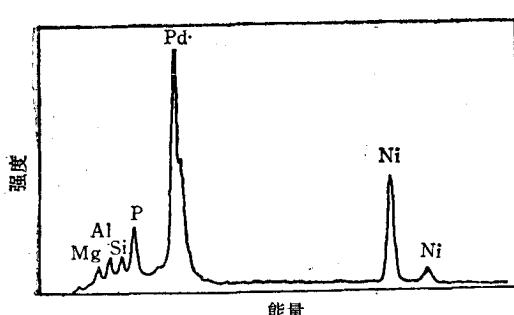


图 8 初始相中心处的 X 射线能量谱 样品初始温度  
 $T_i = 1050 \text{ K}$

从文献[7]可知,  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  合金是由 Pd-Ni 固溶相、富 Ni 磷化物  $Ni_5P_2$  和富 Pd 磷化物  $Pd_3P$  组成。当熔体从液相线以上冷却时, 将首先进入液相和  $Ni_5P_2$  二相共存区, 当有成核中心时  $Ni_5P_2$  相将首先形成。Donovan 等人曾用透射电子显微镜研究了慢冷却的  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  合金<sup>[11]</sup>, 确定出富 Ni 磷化物为正交结构, 成份为  $Pd_{34}Ni_{45}P_{21}$ 。考虑到由测量仪器及测量方法带来的误差, 该相成份与我们的初始相成份很好地符合(表 2)。当样品为多晶并且包含复杂的低对称结构时, 在解释 X 射线衍射线条方面特别困难, 故 Donovan 认为来自  $Ni_5P_2$  的衍射线条实际上是由三元富 Ni 磷化物产生。可以认为, 亦不排除在 Donovan 和我们的实验中产生的富 Ni 磷化物实为非平衡的亚稳相的可能。这有待于进一步研究。

## 六、结 论

Pd-Ni-P 系合金在落管中的实验结果表明: 随着 P 含量减少, 玻璃化变得更困难。 $Pd_{43.5}Ni_{43.5}P_{13}$  合金在 He 气中下落时得到玻璃相和 Pd-Ni 相共存的样品。Pd-Ni 相为面心立方结构, 晶格常数为  $3.69 \text{ \AA}$ 。玻璃相的晶化温度为  $668 \text{ K}$ , 比  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  单一玻璃相的晶化温度提高  $21 \text{ K}$ , 其稳定性更大。

通过在落管中充以不同气压的 He 气和 Ar 气, 从而调节液滴的不同冷却速率, 则观察到了  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  熔体从玻璃态到晶体成核和长大的不同凝固形态。当冷却速率降低时, 富 Ni 相  $Pd_{36.2}Ni_{51.4}P_{12.4}$  首先成核并长大。初始枝晶沿三角和四角方向生长, 然后层状共晶在其上沿径向长大, 使得小晶体的形状基本呈球形。提高合金熔体的初始温度  $T_i$ , 可以使成核杂质被溶解或其数量大为减少, 从而使熔体更易过冷到玻璃态。从实验估计的非均匀成核密度为  $1.4 \times 10^{13}/\text{m}^3$ 。对液滴在不同惰性气体中的热流分析结果与实验结果的对照表明: 在落管中形成  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  非晶的临界冷却速率约为  $150 \text{ K/s}$ 。

潘明祥同志在液滴热流分析及计算中给予了很大帮助, 金作文同志协助冶炼了样品, 实验中秦志成、徐小平、白海洋同志给予了热情帮助, 作者在此深表感谢。

- [1] A. J. Drehman, A. L. Greer, *Acta Metall.*, 32(1984), 323.
- [2] R. F. Cochrane *et al.*, *Mater. Sci. Eng.*, 98(1988), 99.
- [3] 王文魁、秦志成、许应凡等, *物理学报*, 38,(1989), 995.
- [4] J. K. Mccoy, A. J. Markworth *et al.*, *Materials Processing In the Reduced Gravity Environment of Space*, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, (1987), p. 164.
- [5] R. A. Svehla, *Estimated Viscosities And Thermal Conductivities of Gases at High Temperature*, NASA Technical Report R-132, (1962), p. 114.
- [6] F. M. White, *Viscous Fluid Flow*, McGraw-Hill Company, New York, (1974), p. 213.
- [7] E. Wachtel, H. Haggag *et al.*, *Z. Metallkde.*, 76(1985) 120.
- [8] H. S. Chen, *Mater. Sci. Eng.*, 23(1976), 151.
- [9] H. A. Davies, *Rapidly Quenched Metals III*, The Metals Society, London, Vol. 1, (1978), p. 1.
- [10] A. J. Drehman, A. L. Greer, D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.*, 41(1982), 716.
- [11] P. E. Donovan, P. V. Evans, A. L. Greer, *J. Mater. Sci. Lett.*, 5(1986), 951.

## RESEARCH OF UNDERCOOLING AND FORMATION OF BULK METALLIC GLASS OF Pd-Ni-P SYSTEM IN A CONTAINERLESS PROCESSING

XU YING-FAN SUN GUO-XIAN CHEN HONG WANG WEN-KUI

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

(Received 30 June 1989)

### ABSTRACT

Undercooling experiments of  $Pd_{43.5}Ni_{43.5}P_{13}$  and  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  alloys were performed in a 1.2 m drop tube. The effect of cooling rates on the glass formation, nucleation and crystal growth of the  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  alloy was studied by filling the various inert gas in the tube. The critical cooling rate for the glass formation in the tube was determined. In addition, it is indicated that the initial temperature of the drop before it dropped down is related closely to the nucleation and crystal growth of the alloy.

**PACC:** 8120; 8120P; 8130F

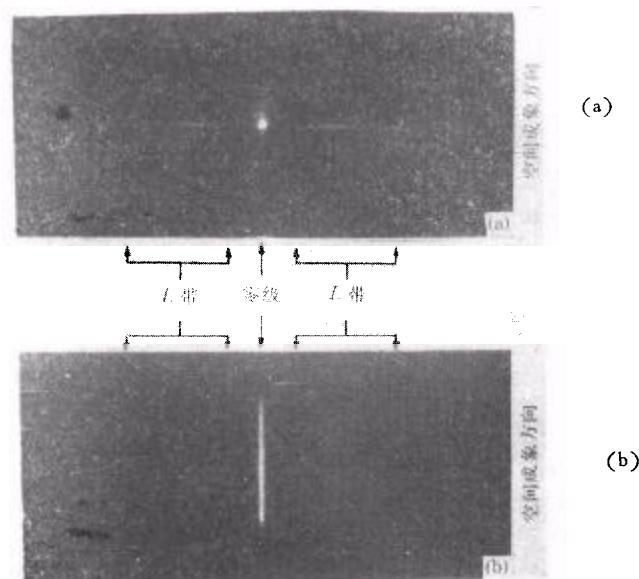


图 2 两张典型的用 PTGS 拍摄的 Al 激光等离子体 X 射线发射谱照片

(a) PTGS 沿轴向观察的结果 1001, 激光能量为 115J;

(b) PTGS 离轴  $53^\circ$  观察的结果 0902, 激光能量为 117J

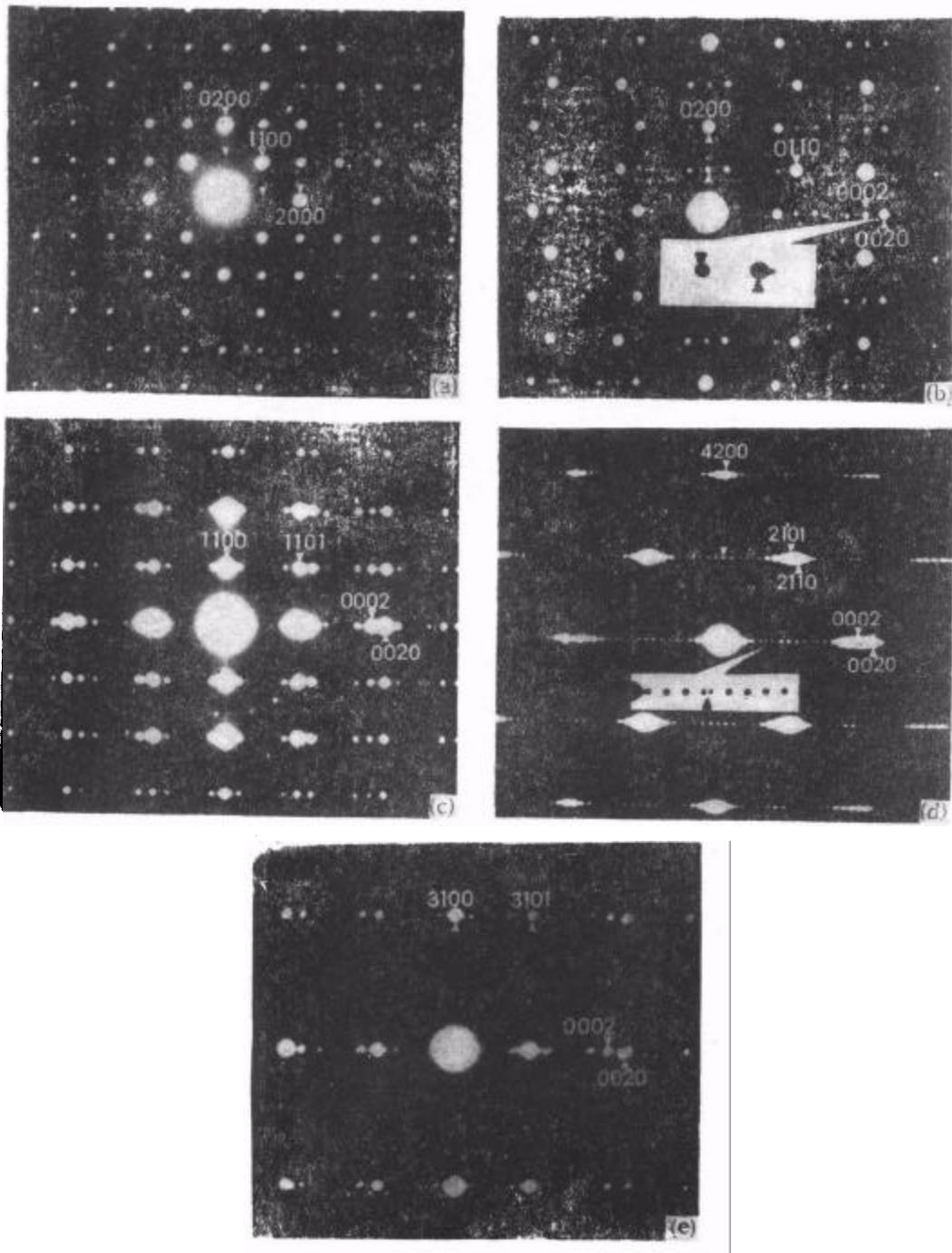


图 1  $\text{Ce}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  合金的[001](a), [100](b), [1 $\bar{1}$ 0](c), [1 $\bar{2}$ 0](d), [1 $\bar{3}$ 0](e)电子衍射花样

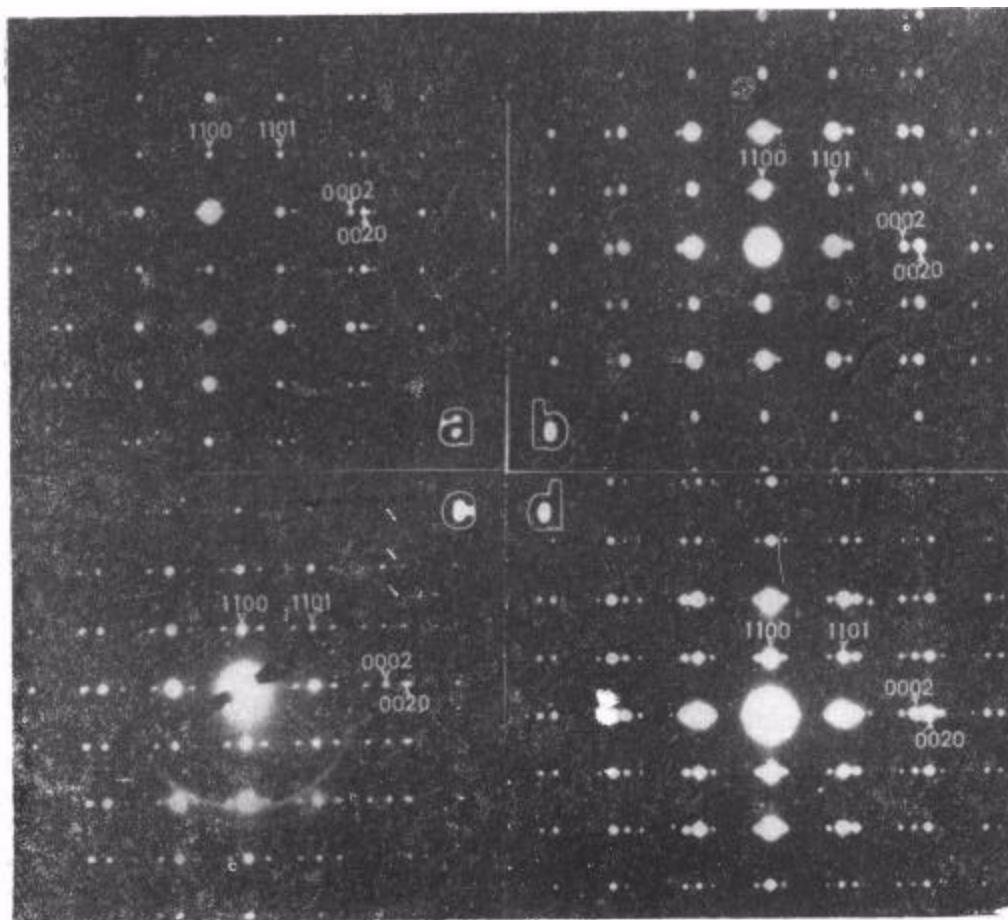


图 3 不同晶片的  $[1\bar{1}0]$  电子衍射花样

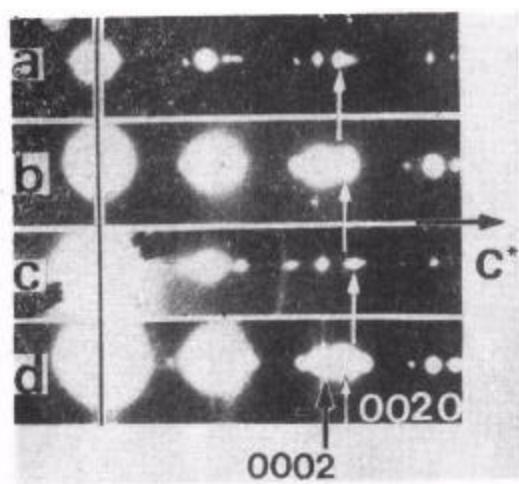


图 4 取自图 3 的  $00l_1l_2$  衍射列

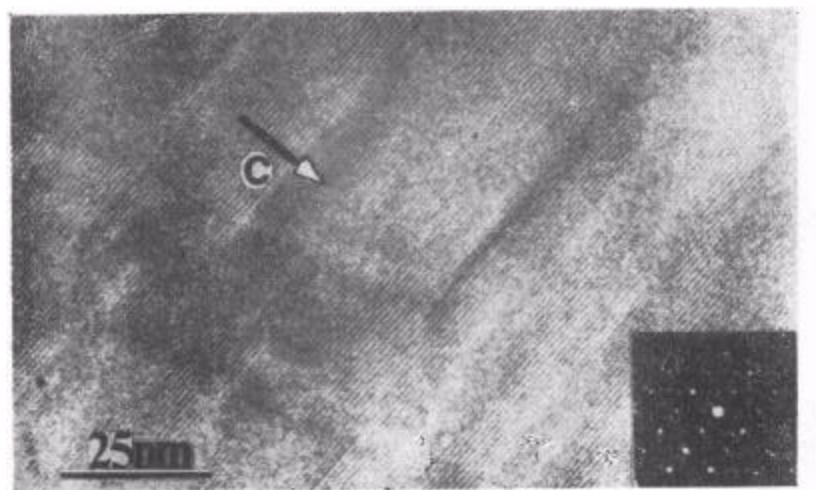


图 5 沿 [110] 方向投影的高分辨电子显微象

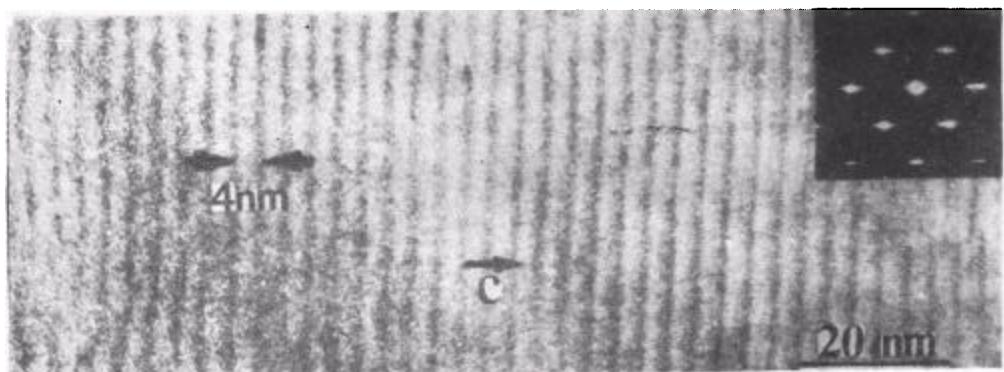


图 7 电子束沿 [120] 方向入射的低倍电子显微象

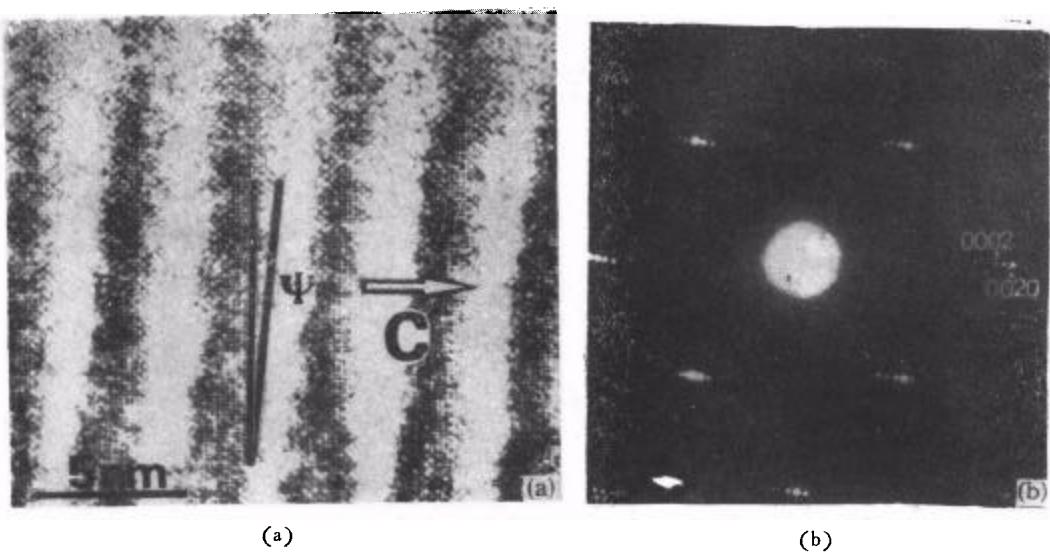


图 8 电子束沿 [120] 方向入射的高分辨电子显微象(a)和电子衍射花样(b)

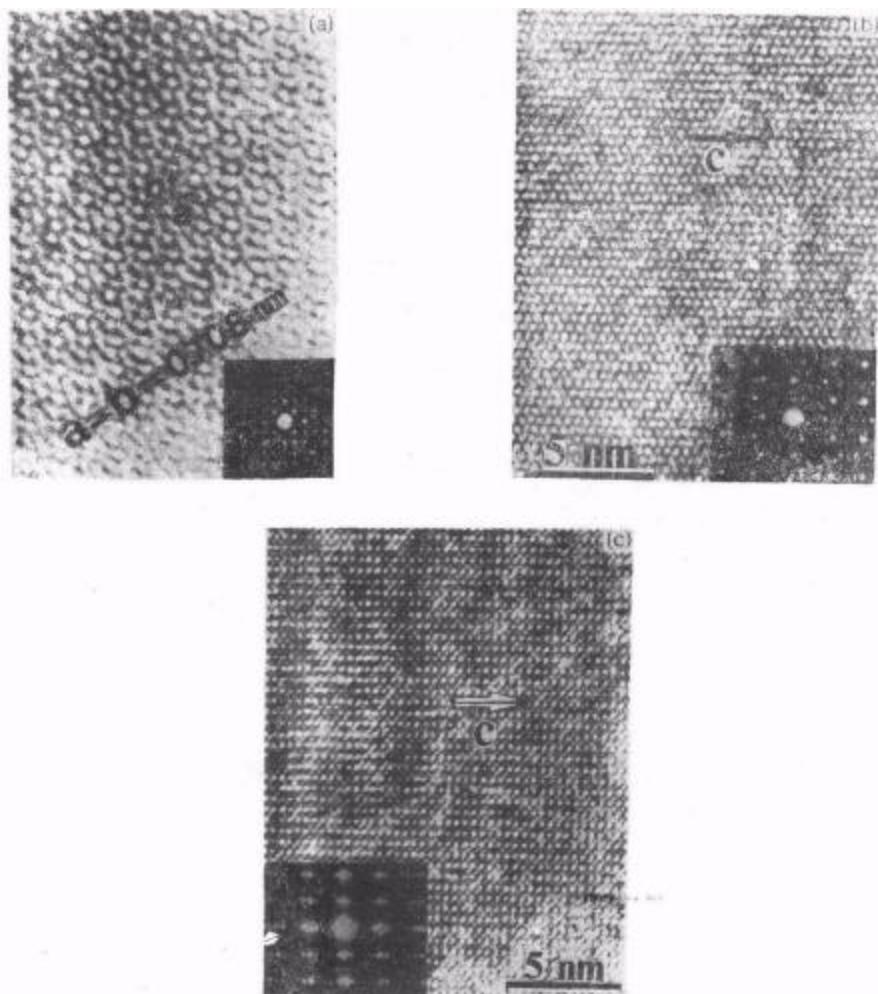
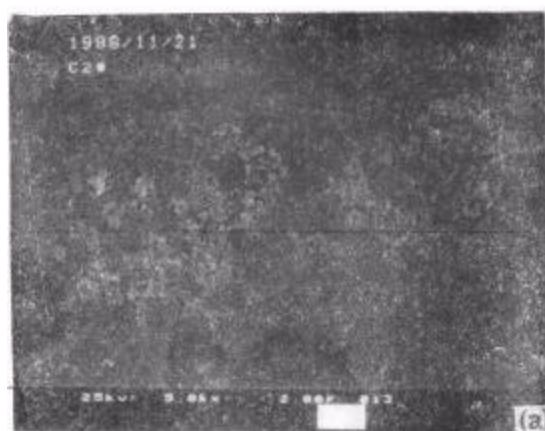
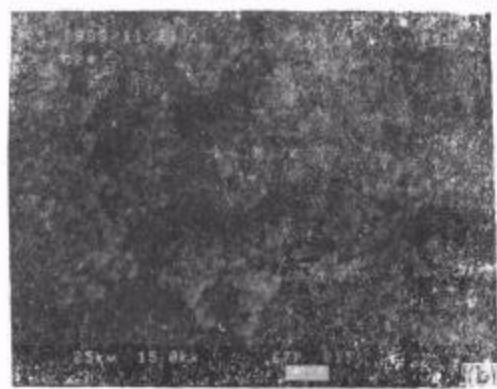


图6 沿  $[001]$ (a),  $[100]$ (b) 和  $[110]$ (c) 方向投影的高分辨电子显微象



(a) 放大倍数为 5.0k $\times$



(b) 放大倍数为 15.0k $\times$

图 12  $30\text{CuI} \cdot 20\text{Cu}_2\text{O} \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 40\text{P}_2\text{O}_5$  样品扫描电子显微镜照片

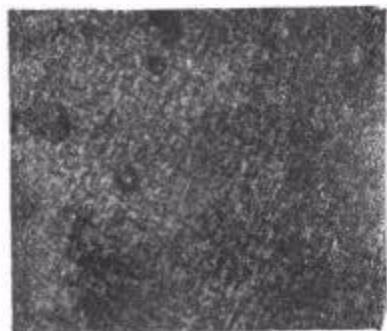


图 1 光学显微镜下  $Pd_{43.5}Ni_{43.5}P_{13}$  落小球(直径为 0.6 mm) 的微观组织结构( $\times 100$ )

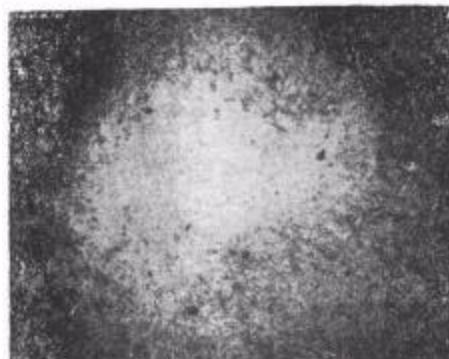


图 3  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  非晶小球截面的微观结构( $\times 100$ )

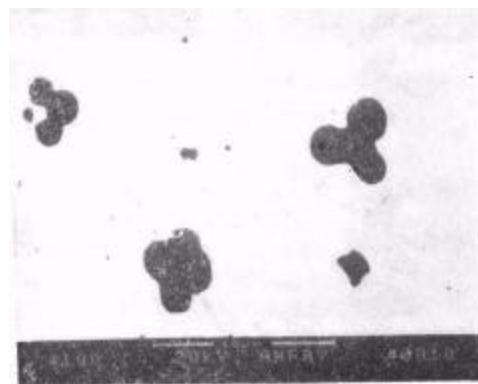
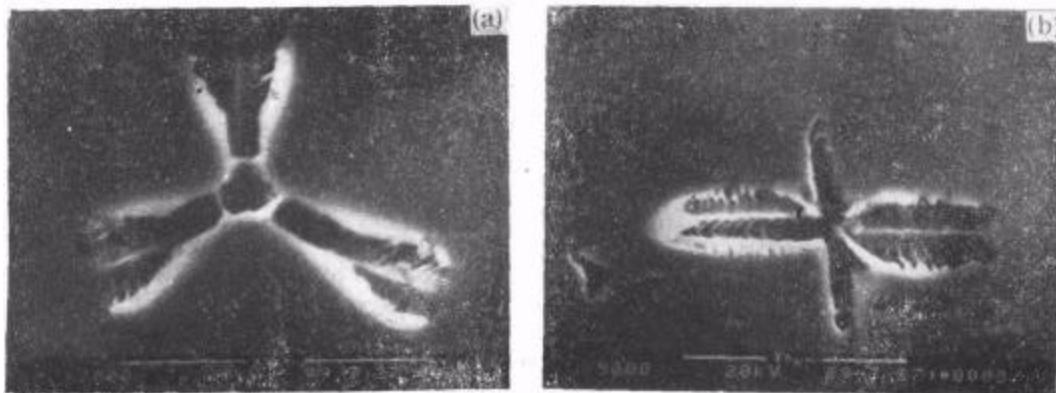


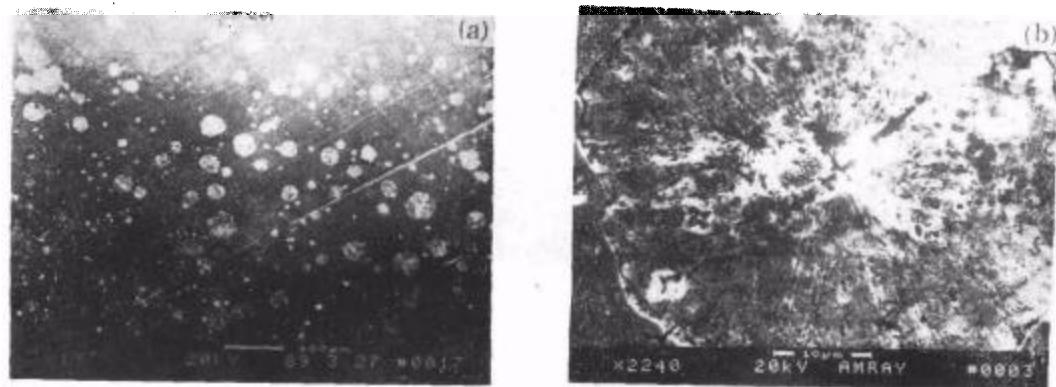
图 4 直径为 1.9 mm 的小球在 200 Torr 的 He 气中凝固时从非晶基底上析出了初始相，  
其形状为三叶型和四叶型



(a) 沿三角方向生长的枝晶

(b) 沿四角方向生长的枝晶

图 5 直径为 1.6 mm 的小球在 Ar 气中凝固的微观结构, 从非晶基底上长出了小枝晶体



(a) 小球的显微组织由玻璃相加上球形小晶体组成

(b) 一小晶体的微观结构放大

图 6 在真空中下落的样品的微观结构