第 40 卷 第 5 期　　物 理 学 报　　Vol. 40, No. 5
1991 年 5 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　May, 1991

高压下 Pd-Ni-P 过饱和固溶体的形成

许应凡　黄新明　陈　红　王文魁[1)]
中国科学院物理研究所，北京，100080
1990 年 7 月 21 日收到

本文中研究了 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 金属玻璃小球(直径在 0.1—1.0 mm 的范围)在 4GPa 压力下的晶化过程.与常压晶化实验相比,高压下样品的晶化温度以 15K/GPa 的速率增加. 在接近熔点进行高压退火时,获得单相过饱和固溶体. 其晶体结构为面心立方. 将铸态 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 合金在高压下进行退火,同样得到了该固溶相,表明该相为一新的高压相.

PACC: 6250; 6140; 6470K

一、引　言

金属玻璃在高压下的转变不仅其晶化产物的结构有所改变，而且晶化次序也不同于常压晶化[1,2]. 压力改变原子间的相互作用以及使相的相对稳定性有所改变，甚至可以形成新亚稳相. 因此研究金属玻璃在高压下的转变过程是人们感兴趣的课题之一[3].

在金属玻璃的晶化过程中，存在着非晶→无序过饱和固溶体→金属间化合物→平衡多相态的结构演化顺序[4]. 亚稳相在结构演化的初期阶段出现，其形成受诸相之间的成核与长大过程所支配. 由于一般亚稳相具有单胞小、对称性高及原子填充率大的特点,在高压下更容易成核. 此外,压力可能对原子扩散起抑制作用，从而妨碍结构演化的进行，使得亚稳相更容易暴露.

本实验所用样品为落管中制备的 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 非晶小球[5]，直径在 0.1—1.0 mm 的范围. 选择 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 合金是因为该合金的均匀成核率较低[6]，在压力下可能容易抑制平衡相的成核与长大,并形成新的未知相.

二、实 验 方 法

高压实验采用 Belt 容器,样品组装同文献[2]. 将二、三粒非晶小球放进 BN 容器，充以 BN 粉末,用叶蜡石和 BN 作传压介质. 所施加的压力为 4GPa. 用石墨管套在 BN 容器外面来作加热炉,将 NiCr-NiCl 热电偶置入 BN 容器内来记录温度. 所使用的温度范围为 350—650℃. 采用断电降温,先降温后卸压. 为便于比较，在常压下还作了等温晶化实验.

---

1) 中国科学院国际材料物理中心,沈阳，110015.

对经过高压热处理后的样品进行了X射线衍射测量．样品抛光后，用稀释的王水浸蚀．在光学显微镜和扫描电子显微镜下观察了显微结构．

三、实 验 结 果

实验表明，常压下晶化的次序为

$$Am \rightarrow MSI \rightarrow MSII \rightarrow ST.$$

MSI, MSII 为未知结构亚稳相，ST 表示稳定平衡相，由 Ni_5P_2, PdNi 固溶体及 Pd_3P 组成[7]．晶化次序与文献[8]报道的 $Pd_{41}Ni_{41}P_{18}$ 非晶薄带的常压晶化次序相同．

高压下样品在400℃处理60min后发生晶化．图1为4GPa下样品的时间、温度转变图．与常压实验相比，晶化温度以大约15K/GPa的速率增加．在500℃以下高压退火的晶化样品，其X射线衍射谱是基本一致的．由于衍射线条的复杂性，未能将其指标化．

特别使人感兴趣的是，当样品在压力下的退火温度增加到550℃时，从X射线衍射谱上出现一些新的线条．这些线条的衍射强度随着退火温度的增加而增强，当温度为650℃时，其他衍射线条基本消失，只剩下那些新的未知相衍射线条，见图2．这些衍射线条经过指标化后表明，它们均属于一面心立方(fcc)结构，晶格常数为0.369nm．

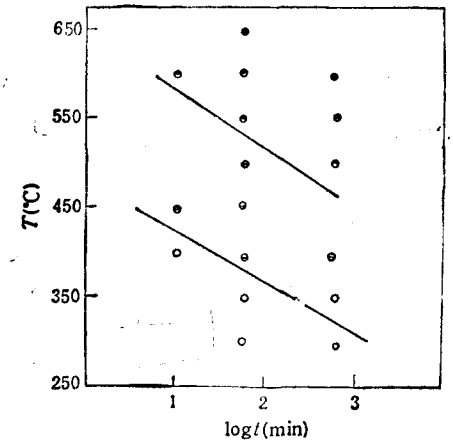


图1 高压下 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 金属玻璃样品的时间-温度转变图．压力为4GPa；○为非晶相；⊖为晶化相；◓为晶化相加过饱和固溶相；●为单相固溶相

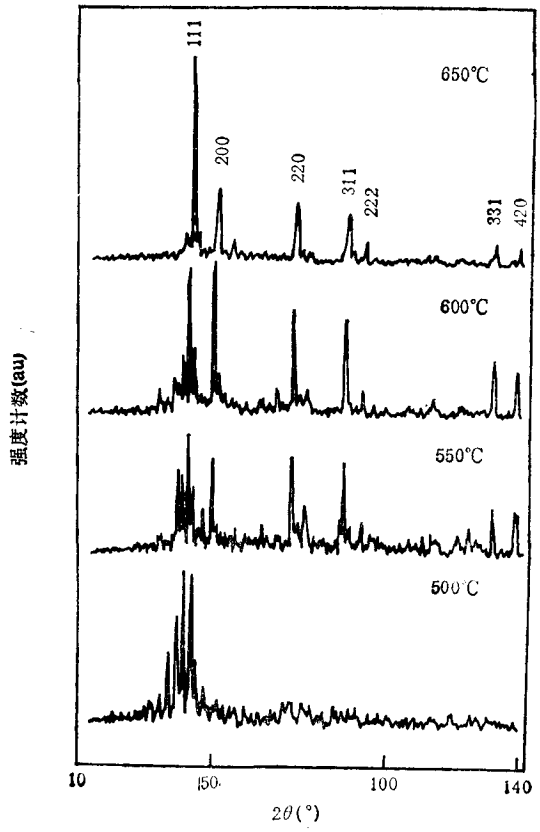
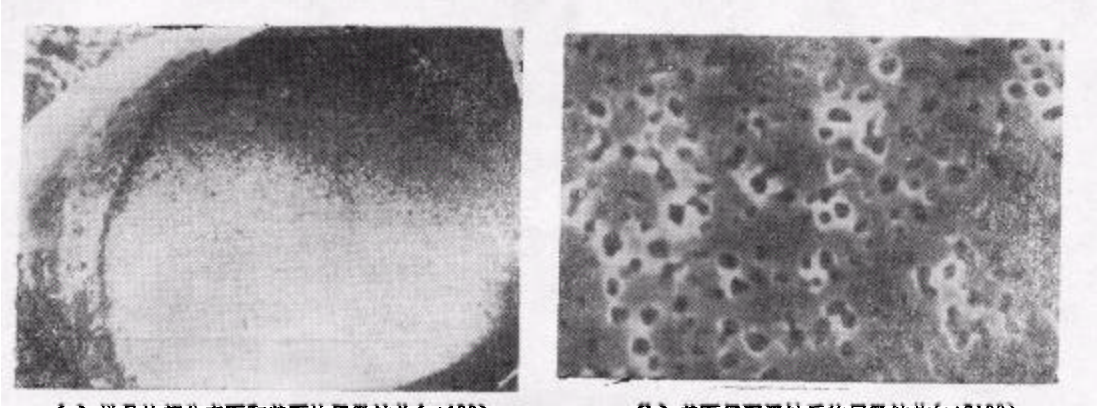


图2 4GPa 下温度为500℃至650℃处理60min后样品的X射线衍射谱．使用Cu靶

图3为高压下经过650℃处理后的样品的显微结构．(a) 为样品的部分表面和截面的显微结构；(b) 为深浸蚀后样品的显微结构，图中黑色颗粒呈均匀分布，用X射线能谱

半定量分析了样品的微区成份，结果列于表 1。分析误差约为±3at%，然而由于深浸蚀而造成样品表面不平所带来的误差可能达到±5at%。



(a) 样品的部分表面和截面的显微结构(×188)　　(b) 截面经深浸蚀后的显微结构(×7100)

图 3　高压下经 650℃ 处理后样品的显微结构

表 1　4GPa 下 650℃ 处理 60min 后样品的微区成份分析

微　区	成　份
黑色相	$Pd_{36.0}Ni_{45.3}P_{18.7}$
基体	$Pd_{35.6}Ni_{44.1}P_{20.3}$
平均	$Pd_{37.5}Ni_{42.7}P_{19.8}$

在 5.5GPa 下测得 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 的熔点约为 690℃，比常压下的熔点提高 78℃，熔点随压力的增长率约为 14℃/GPa. 因此，在 650℃ 进行高压处理时，样品接近熔点，但并未熔化。在此条件下处理 60min 样品便转变成面心立方的单相未知相，这在以前未见报道。

从图 3(b) 的显微结构可见，样品中似乎存在第二相，而与图 2 中的 X 射线衍射谱(650℃)表示的接近单相有所不同。但从表 1 的微区成份分析可见，黑色颗粒相与基体的成份基本上一致，并且也与平均成份基本相同。由此可见，黑色颗粒相不象是第二相，而可能是深浸蚀造成的小孔洞。由于小孔洞不平，所以造成成份与基底略有差别，但都在误差范围之内。

为了研究在高压下形成的 fcc 相的稳定性，特将在 4GPa 下 650℃ 处理 60 min 后的样品放到常压下去退火。先在 400℃ 保温 60min，然后在 450℃ 保温 30min。在 400℃ 下保温 60min 后的样品，其 X 射线衍射谱变化不大，但样品再经过 450℃，30 min 处理后，虽然 fcc 相的衍射线条仍很明显，但其它相的衍射线条的强度也大大增加，见图 4. 这表明亚稳的 fcc 相已经部分地转变成了平衡相。此外，fcc 相的晶格参数随退火温度的增加略有增长，为 0.370nm。

为了证明所得到的新相是否为高压相，将一铸态 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 合金样品进行高压实验. 样品在 5.0GPa 下 600℃ 保温 24h，结果同样在样品中得到 fcc 相，见图 5. 从图 5 可

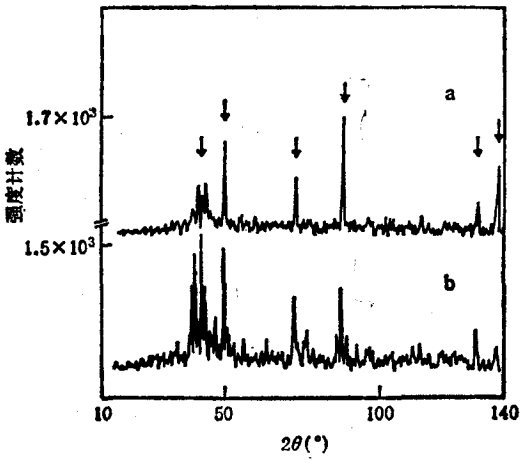


图 4 已形成固溶体的样品经常压退火后的X射线衍射谱 曲线 a 为 400℃ 退火 60 min; 曲线 b 为 400℃ 退火 60min 后,再在 450℃ 退火 30min; 箭头所指为固溶相

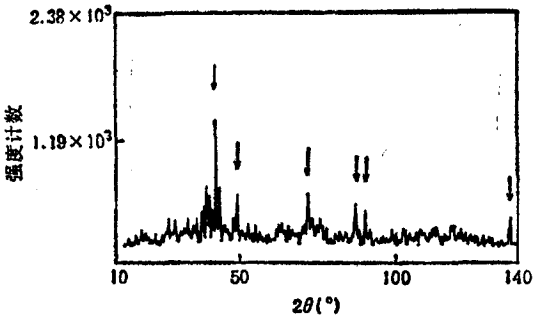


图 5 铸态 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 合金在 5GPa 下 600℃ 退火 24h 后的X射线衍射谱. 箭头所指为固溶相

见,仍有其它相的衍射线条存在,可见转变并不完全,比从非晶样品转变成 fcc 相要难.

四、讨 论

上述所得 fcc 相晶格参数接近 Pd-Ni 固溶体,在常压下 Pd-Ni 固溶体基本不含 P,成份为 $Pd_{50}Ni_{50}$ 时,晶格常数 $a=0.374$nm[7]. 或者 P 含量不超过 1at%,成份为 $Pd_{40}Ni_{59}P_1$ 时,$a=0.372$nm[9].由于原子半径 $r_{Pd}>r_{Ni}$,所以晶格常数随 Ni 含量增加而减小. 根据X射线衍射结果,非晶高压晶化形成了接近单相的 fcc 相,所以该相必然含有大量 P. 能谱分析则证明 P 含量接近合金成份. 这些事实说明,该 fcc 相很可能是 Pd-Ni-P 的过饱和固溶体.在加热过程中 fcc 相分解为多相产物,进一步证实它是三元固溶体相. 此外,fcc 结构的晶格参数随温度的变化,与 fcc 相的分解有关. 因此,无论从成份无严格配比还是从结构的简单性看都表明 fcc 相是固溶相.

fcc 相是亚稳相但分解温度较高,说明具有良好的亚稳定性.

由以上结果,压力不仅对晶化温度,而且对晶化次序都有明显的影响. 高压下的晶化次序为

$$Am' \rightarrow MSI \rightarrow MSII \rightarrow \text{fcc 固溶相}.$$

如引言所述,这一晶化过程结构演化次序明显不符合于高压非晶晶化的一般规律,因为 MSI, MSII 具有复杂的衍射线,很可能包含着某些化合物相. 而 fcc 相却具有简单结构. 高压实验所发现的这一结构演化异常,启发我们想到 fcc 相可能是一新的高压相. 从铸态出发在高压下也得到 fcc 结构相的事实证明了我们的预想,这是根据非晶高压变态结果预言新高压相的成功例子[4].

从非晶为初始态较之铸态在高压下易于形成 fcc 高压相的事实,说明从铸态合金得到该固溶相(高压相)与从非晶合金得到它是两种不同的动力学过程. 由于非晶合金的自

由能接近液态，并与液态金属有相似的局域原子结构，平均起来组成非晶合金的原子是均匀混合的，故在高压下加热时，只需进行一定的去能反应，不需要原子进行长距离重排便能形成结构简单的过饱和固溶体。但对于铸态合金，由于平衡相的自由能最低，所以需要进行增能反应才能使其转变为过饱和固溶体。此外，从多相体系转变成单相固溶体，需要打乱原来的原子秩序，并且进行长距离扩散以达到重排，因此在形成过饱和固溶相时要困难得多。

由于金属玻璃与液态结构相似的特点，金属玻璃高压变态形成的 fcc 相有可能通过高压下液态固化得到。这有待于进一步证明。

五、结　　论

高压下对 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 金属玻璃小球的晶化实验表明：压力导致晶化温度明显升高，晶化温度的压力增长率为 15K/GPa。在接近熔点时进行高压退火，获得了接近单相 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 过饱和固溶体相，其结构为面心立方，晶格参数为 0.369nm。该相在常压退火时，分解为多相产物。高压下非晶样品的转变次序为

$Am' \rightarrow MSI \rightarrow MSII \rightarrow$ fcc 固溶体。

实验证明：该固溶体相为一新的高压相。

本工作得到北京市中关村地区联合分析测试基金的支持；扫描电子显微镜实验是在北京大学电子显微镜实验室完成的，得到张存硅老师及徐军等同志的帮助．在此一并表示感谢．

[1] Wang Wen-kui (王文魁), *Chin. Phys.*, **5**(1985), 581.
[2] 王文魁、王松涛、陈红、何寿安，物理学报，**33**(1984)，1448.
[3] 王文魁，物理学进展，**4**(1984)，525.
[4] 王文魁，高压物理学报，**3**(1989)，257.
[5] 许应凡、孙帼显、陈红、王文魁，物理学报，**39**(1990)，836.
[6] A. J. Drehman, A. L. Dreer, D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.*, **41**(1982), 716.
[7] E. Wachtel, H. Haggag *et al.*, *Z. Metallkde*, **76**(1985), 120.
[8] P. G. Boswell, *J. Mater. Sci.*, **15**(1980), 1926
[9] P. E. Donovan, P. V. Evans, A. L. Greer, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**(1986), 951.

FORMATION OF Pd-Ni-P SUPERSATURATED SOLID SOLUTION UNDER HIGH PRESSURE

Xu Ying-fan Huang Xin-ming Chen Hong
Wang Wen-kui
Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 21 July 1990)

ABSTRACT

This paper reports the results of crystallization of bulk metallic glassy sphere of $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ (with diameter range from 0.1 to 1.0 mm) under 4GPa pressure. Compared with the result obtained at ambient pressure, the crystallization temperature of the glass increased with pressure at the rate of 15K/GPa. As annealing temperature under pressure closed to the melting temperature of the sample, the single supersaturated solid solution phase with f.c.c. structure was obtained. The same phase was also obtained by annealing a cast $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ alloy under high pressure. This result indicates that the new phase is a high pressure phase.

PACC: 6250; 6140; 6470K