第 44 卷 第 1 期
1995 年 1 月

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 44, No. 1
Jan., 1995

高压淬火直接形成Pd-Si块状纳米晶合金

秦志成[1)2)] 张 云[1)] 张富祥[1)] 刘 维[1)] 王文魁[1)2)]

1)(中国科学院物理研究所、北京 100080)

2)(中国科学院国际材料物理中心，沈阳 110015)

(1994 年 1 月 21 日收到)

介绍通过液态合金的高压淬火直接形成 Pd-Si 块状纳米晶合金的方法及其研究结果. X 射线衍射及高分辨电子显微镜分析表明，$Pd_{82}Si_{18}$ 合金在低于 5.0 GPa 的压力下以 100K/s 的冷却速率淬火时形成普通晶粒组织. 而当在 5.0 至 6.5GPa 的压力下以同样的冷却速率淬火时，得到了晶粒尺寸为 30—40nm 的块状纳米晶合金. 采用这种方法制备的 Pd-Si 块状纳米晶合金具有高密度、无微孔及晶界间无杂质的特点.

PACC: 6170N; 6250

1 引 言

纳米材料由于其不寻常的结构和性能，因而引起了人们的极大关注和浓厚兴趣[1,2]. 当前，绝大多数纳米材料都是采用在高纯惰性气体中蒸发、冷凝，然后再将其原位压实固结的方法制备[1,3]. 这种方法不仅可将金属、金属间化合物以及陶瓷、半导体等制成纳米材料；而且，可形成纳米晶、纳米准晶以及纳米非晶等结构[4]. 但是，这样制备的样品通常仅为直径数毫米，而厚度小于 1mm 的薄片，其重量只有数十毫克，难以获得技术上感兴趣的大块样品. 而且，样品内部具有 5%—25% 的空隙率，其密度较相应的晶态样品约低 10%—30%[1]. 近来，虽然人们可以通过非晶合金的晶化法以及机械合金化等方法[5]制备纳米晶样品，但前者要求初始合金必须能够形成非晶，而后者制备初始超微粒子或纳米晶粉末时表面极易氧化. 而且，上述方法都要首先获得初始超微粒子或纳米晶粉末，然后再将其压制成块状. 迄今尚未见到过直接获得块状纳米晶材料的报道.

本文介绍一种通过液态合金高压淬火直接形成块状纳米材料的方法，以及采用这种方法制备的 Pd-Si 块状纳米晶的研究结果.

我们知道，压力下原子间距及物体的体积将缩小，这将有利于原子的积聚并促进熔态合金中晶核的形成. 另一方面，晶核长大过程中固-液界面处近邻原子要发生重排；这种重排往往依赖于原子的扩散，而原子扩散需要激活体积. 因此，压力引起的原子间距的缩小将可能抑制原子的扩散，并进而限制晶核的长大. 如果我们选择合适的压力和淬火速率，便可利用液态合金的高压淬火方法直接获得块状纳米材料. 由于是在压力下直接从熔态淬火形成；因而，样品具有极清洁的晶界，内部无微孔等空隙. 其密度也将比采用前三种方法所制备的纳米材料的高的多.

2 实验方法

$Pd_{82}Si_{18}$ 合金是在氩气保护下将纯 Pd(99.99wt %) 和纯 Si(99.999wt%) 在电弧炉内反复熔炼制备的. 图 1 所示为液态合金高压淬火装置. 首先在 BN 样品盒内填入经真空脱水处理的 B_2O_3 粉末. 然后, 将 $Pd_{82}Si_{18}$ 合金铸锭碎块埋入 B_2O_3 内. 由于 B_2O_3 比较稳定, 即使在高温下也不与 Pd-Si 合金发生反应; 因而可避免样品被污染. 高压实验中所使用的压力分别为 4.0, 5.0, 5.5, 6.0 和 6.5GPa. 使用石墨炉将合金样品加热到 1400K (比样品的熔点约高 200K), 保温保压 5min 后, 在压力下将样品以大约 100K/s 的冷却速率淬火到室温. 压力淬火得到的样品为表面光滑直径约 4mm 的椭球体.

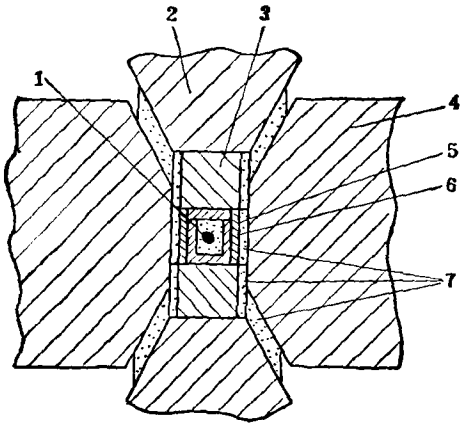

图 1 液态合金高压淬火装置示意图
1 为样品; 2 为 WC 压砧; 3 为 WC 增压块; 4 为 WC 压缸; 5 为石墨加热炉; 6 为 BN 样品盒; 7 为叶蜡石

使用 S-450 扫描电子显微镜观察高压淬火样品的相组成, 并用X射线能谱定量分析组成相的成分. 利用日本理学 PSPC/MDG 微区衍射仪对样品进行X射线衍射分析 (X射线源为 Cu-$K\alpha$), 以确定组成相的结构. 为研究样品的微观结构并确定晶粒的大小, 使用 JEOL-200CX 透射电子显微镜 (配有顶插式 THG2 高分辨测角台), 在 200kV 电子束加速电压下拍摄样品的高分辨象. 电子显微镜样品是将在玛瑙研钵内研碎的高压淬火合金分散在乙醇中, 用滴管吸取少量含有上述粉末样品的乙醇滴在微栅上, 待乙醇完全挥发后即可使用.

3 结果与讨论

在 4.0 至 6.5GPa 压力范围内淬火的 $Pd_{82}Si_{18}$ 样品在扫描电子显微镜下均呈现清晰的两相组织, 它们的X射线衍射谱也相同. 只是当淬火压力高于 5.0GPa 时, 样品的X射线衍射峰明显宽化, 说明这时样品由极细小的晶粒所组成. 图 2 为 5.5GPa 压力下淬火的 $Pd_{82}Si_{18}$ 合金样品的X射线衍射谱, 其中部分衍射线的分布特征为典型的面心立方结构的衍射谱, 我们称它为 MS-I 相. 指标化结果表明其点阵常数为 $a = 0.3883$nm, 这个值略小于纯 Pd 的点阵常数 ($a = 0.3889$nm). X射线能谱分析表明, MS-I 相中除 Pd 外还含有少量 Si. 我们知道 Pd 和 Si 的原子半径分别为 0.1385nm 和 0.1375nm (配位数为 12 时), 二者非常接近. 所以, 我们认为 MS-I 相是液态 $Pd_{82}Si_{18}$ 合金在压力淬火过程中形成的 fcc 结构 Pd(Si) 置换固溶体. 由于 Si 的原子半径略小于 Pd 的原子半径; 而且, 压力使物质的体积收缩、原子间距缩小; 这二种因素均将导致 MS-I 相的点阵常数减小. 因此, 可以很好地解释 MS-I 相的点阵常数略小于 Pd 的点阵常数的事

实。

图 2（见图版 I）的X射线衍射谱中除 MS-I 相的衍射线外，所有剩余衍射线与 Pd-Si 系中任何已知硅化物的衍射数据均不相符，而与 Masumoto 等[6] 及 Iwasaki 等[7] 在 $Pd_{80}Si_{20}$ 非晶合金晶化过程中得到的具有复杂超结构的未知亚稳相 MS-II 的衍射数据则符合得很好。在图 2 的X射线衍射谱中，MS-I 相的绝大部分衍射线的强度相对于 MS-II 相的都低得多；这说明在 4.0—6.5GPa 压力范围内淬火的 $Pd_{82}Si_{18}$ 合金中，MS-I 相的含量远较 MS-II 相少。扫描电子显微镜及X射线能谱分析结果也证实了这一点。

样品的高分辨电子显微镜分析结果表明，在低于 5.0GPa 压力下淬火时，该合金形成普通的晶粒组织。而在 5.0—6.5GPa 压力范围内淬火形成纳米晶组织。图 3 为在 5.5 GPa 压力下淬火的 $Pd_{82}Si_{18}$ 合金的高分辨像。从照片中可以看出样品由形状无规则的纳米晶组成，多数晶粒的尺寸为 30—40nm。由于电子显微镜的点分辨率（0.26nm）低于 fcc 结构 Pd(Si) 固溶体的强衍射晶面的面间距（0.224nm）；因此，图 3（见图版 I）所示晶格象中，仅清晰的显示出了具有复杂超结构的 MS-II 相的点阵条纹，而未能显示出 fcc 结构 Pd(Si) 固溶体的。

4 结　论

（1）采用液态合金高压淬火方法在 5.0—6.0GPa 压力范围内直接形成了 $Pd_{82}Si_{18}$ 块状纳米晶。

（2）液态合金压力淬火方法制备纳米材料过程中，选择合适的压力和淬火速率是关键因素。

（3）液态合金压力淬火方法为直接合成密度高、无空隙、界面清洁无杂质，以及技术上感兴趣的块状纳米材料提供了可能。

[1] R. Birringer, *Mat. Sci. Eng.*, **A117**(1989), 33.
[2] R. W. Siegel, *MRS Bulletin*, **XV**(1990), 60.
[3] R. Birringer and H. Gleiter, Encyclopedia of Mat. Sci. and Eng., Suppl. Vol. 1, R. W. Cahn (ed.), (Pergamon Press, Oxford, UK, 1988), p. 339.
[4] R. W. Siegel, Materials Science and Technology, Vol. 15: Processing of Metals and Alloys, R W. Cahn ed. (VCH, Weinheim, 1991), p. 587.
[5] K. Lu, J. T. Wang and W. D. Wei, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), 522.
[6] T. Masumoto and R. Maddin, *Acta Met.*, **19**(1971), 725.
[7] H. Iwasaki and T. Masumoto, *J. of Mat. Sci.*, **13**(1978), 2171.

PREPARATION OF BULK Pd-Si NANOCRYSTALLINE ALLOY BY PRESSURE-QUENCHING FROM MELT

QIN ZHI-CHENG[1)2)] ZHANG YUN[1)] ZHANG FU-XIANG[1)]
LIU WEI[1)] WANG WEN-KUI[1)2)]

1) (*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing* 100080)
2) (*International Centre for Materials Physics, Academia Sinica, Shengyang* 110015)

(Received 21 January 1994)

ABSTRACT

Investigation was carried out about treating $Pd_{82}Si_{18}$ alloy by pressure-quenching method from melt. The results of X-ray diffraction and high resolution electron microscopy showed that $Pd_{82}Si_{18}$ nanophase alloy with crystal grain sizes ranging between 30—40 nm was synthesized by pressure-quenching under 5.0—6.5 GPa with a cooling rate of 100K/s. However, when the pressure applied during quenching was lower than 5.0 GPa at the same cooling rate, $Pd_{82}Si_{18}$ alloy consisted of normal crystalline grains. The bulk $Pd_{82}Si_{18}$ nanocrystalline alloy prepared in this manner has high density, porousless, less impurity and less oxide on the grain boundaries.

PACC: 6170N; 6250