

$\text{Pd}_{40.5}\text{Ni}_{40.5}\text{P}_{19}$ 合金的无容器凝固 及其大块金属玻璃的形成

王文魁 秦志成 许应凡 孙帽显 徐小平
白海洋 金作文 刘培铭 陈佳圭

(中国科学院物理研究所)

1988年8月30日收到

熔态 $\text{Pd}_{40.5}\text{Ni}_{40.5}\text{P}_{19}$ 合金在 1.2m 落管中被分散成液滴,并在自由下落过程中凝固.由于实验是在纯净的氦气氛下的无容器环境中进行,因而消除了由于表面氧化层的存在以及由于液态合金与容器壁的接触所造成的非均匀成核,得到了迄今尺寸最大的直径 2mm 的规则金属玻璃球体.

一、引 言

液态急冷法制备金属玻璃需要有足够高的冷却速率,因受这一因素的限制,由液态急冷得不到三维尺寸的块状金属玻璃.但是,对于均匀成核率低的合金,如能消除或抑制不均匀成核,则在相当低的冷却速率下也可将其由液态冻结为玻璃态.由于冷却速率比较低,这就为获得三维尺寸的大块金属玻璃创造了条件.

不均匀成核中心来自液态合金中的杂质颗粒、合金熔体表面氧化层的存在,以及熔态合金与容器壁的接触等.落管技术可提供高真空无容器环境,而且,由分散熔态合金所形成的新鲜液滴表面消除了任何预先存在的表面氧化物.因此,可采用落管技术来制备三维尺寸的大块金属玻璃.

由经典成核理论^[1]知道,玻璃化温度 T_g 高的合金(即 T_g 较接近于平衡熔化温度 T_m 的合金),具有比较低的均匀成核速率. $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 合金具有特别高的约化玻璃化温度(其 $T_{rg} = T_g/T_m = 0.67$)^[2],允许在比较宽的冷却速度范围内获得非晶态,是用落管技术制备大块金属玻璃的理想合金.

二、实 验 方 法

为了减少在熔炼钯镍磷合金锭过程中磷的挥发,并尽可能去除原料中所含的水分,首先将纯度为 99.4% 的赤磷粉和 99.6% 的镍粉按 Ni_2P 配比均匀混合并压制成块状后,在 150℃ 和 $2 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 真空下去气数小时,然后将其封在真空石英管中在 850℃ 下烧结.将这样制得的 Ni_2P 和已预压成型并经过脱水处理的纯度为 99.99% 的钯粉一起,按 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 配比在氩气保护下经电弧炉熔炼得到钯镍磷合金锭.化学分析结果表明,熔

炼过程中磷的损失为 1.0at%，即所得到的合金锭为 $\text{Pd}_{40.5}\text{Ni}_{40.5}\text{P}_{19}$ 。

将经王水清洗去除表面氧化层的 $\text{Pd}_{40.5}\text{Ni}_{40.5}\text{P}_{19}$ 合金锭放入位于 1.2m 落管顶部的带喷嘴的石英坩埚内，落管连同石英坩埚一起被抽真空至 $2 \times 10^{-3}\text{Torr}$ ，用纯净的氦气将整个落管系统清洗后，再抽真空至 $2 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 并保持该真空度。使用钼电阻丝加热炉将合金加热至 850°C ，然后将熔态合金分散成液滴并使之自由下落，下落样品由位于落管底部的内装硅油的容器收集。

此外，在落管中充以 0.8 个大气压纯净氦气的情况下做了同样的下落实验。

三、结果和讨论

下落样品分别使用 PSPCMDG X 射线位置灵敏探测器及金相显微镜进行结构分析。

收集到的在氦气氛中落下的直径为 2mm 的规则球形样品的 X 射线衍射结果如图 1 (见图版 I) 所示，衍射图呈现明显的非晶特征，而且，没有任何晶态衍射峰出现，说明该样品为全部非晶。图 2 (见图版 I) 为其光学显微照片。

收集到的在真空环境中落下的直径为 1.5mm 的规则球形样品的 X 射线衍射图，除呈现非晶特征外，还有少量尖锐的衍射峰出现，这说明该样品除含非晶部分外，并有部分晶化现象。图 3 (见图版 I) 为该样品的金相显微照片，如图 3 中所示，在非晶基底上有几处晶态夹杂物存在，这与 X 射线衍射图中出现少量尖锐衍射峰的结果相符合。由图 3 还可看出，上述晶态夹杂物是沿径向长大的。假定每个晶态夹杂物都是由单个晶核长大形成，那么由图 3 可计算出该样品内的晶核面密度约为 7×10^8 个/ m^2 ，进而可估算出其体密度约为 1.9×10^{13} 个/ m^3 。这个值远大于由 Drehman 和 Greer 根据对 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 金属玻璃在其最大成核率温度 (590K) 退火时所得到的新核出现率，而估算出它的稳态的均匀生核率值 (1×10^6 个/ m^3)^[3]。所以，该样品中分布在非晶基底上的晶态夹杂物不大可能是由均匀成核所形成，而应是由液态合金中预先存在的杂质颗粒所引起的非均匀成核所形成。

上述实验结果表明，由于氦气具有较高的导热系数，熔态合金在氦气中的冷却速度要比在仅仅依靠辐射传热的真空环境下的冷却速度大得多。此外，本工作在将熔态合金分散成液滴时所选用的过热度不太高 (200 至 250°C)，以及由于本工作所用实验条件等因素所造成的成核机制方面的原因，使得本工作用 1.2m 长小落管得到了迄今为止利用落管技术所得到的最大尺寸 of 的金属玻璃球^[3,4]。

- [1] F. Spaepen and D. Turnbull, "Formation of Metallic Glasses", Proceedings of the Second International Conference on Rapidly Quenched Metals, MIT Massachusetts, (1976).
- [2] H. S. Chen, *Mat. Sci. Eng.*, **23**(1976), 151.
- [3] A. J. Drehman and A. L. Greer, *Acta Met.*, **32**(1984), 323.
- [4] R. F. Cochrane, P. V. Evans and A. L. Greer, *Mat. Sci. Eng.*, **98**(1988), 99.

FORMATION OF BULK METALLIC GLASS $\text{Pd}_{40.5}\text{Ni}_{40.5}\text{P}_{19}$ BY SOLIDIFICATION WITHOUT CONTAINER IN A DROPPING TUBE

WANG WEN-KUI QIN ZHI-CHENG XU YING-FAN SUN GUO-XIAN

XU XIAO-PING BAI HAI-YANG JIN ZUO-WEN LIU PEI-MING

CHEN JIA-GUI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The dispersed molten droplets of $\text{Pd}_{40.5}\text{Ni}_{40.5}\text{P}_{19}$ alloy solidified during fall down in a 1.2 m drop-tube which is filled with purified helium at 0.8 atmosphere. Owing to solidification without container occurring at high undercooling, the heterogeneous nucleation was inhibited and the metallic glass sphere of 2 mm in diameter was obtained, which is the largest one prepared by dropping tube up to now.