

# Pd-Ni-P 大块金属玻璃的形成 及其转变动力学

许应凡 王文魁

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

1989 年 6 月 23 日收到

本文报道了 Pd-Ni-P 合金的过冷实验结果,研究了冷却速度对合金过冷行为的影响。通过将样品包裹在  $B_2O_3$  中从而减少样品的表面非均匀生核,使得样品在极低的冷却速度下形成大块金属玻璃。在玻璃转变温度 ( $T_g = 590K$ ) 处,冷却速度低至  $1K/s$ 。利用经典的均匀生核与非均匀生核理论,计算了  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  合金的温度、时间转变曲线(即 TTT 图)。确定了合金的临界冷却速度。对结果进行了详细的讨论。

**PACC:** 6470P; 8120P; 8130F

## 一、引 言

通常,获得金属玻璃需要用很高的冷却速度 ( $10^3-10^7K/s$ ) 来避免晶体成核与长大,例如快淬技术。并且,获得的非晶厚度仅为几十微米的数量级。然而在快淬技术中,由于熔体与衬底相接触,衬底本身作为成核中心,使得熔体在凝固过程中引入了更多的非均匀成核。根据成核理论,在能够消除非均匀成核质的情况下,金属熔体即使在相当低的冷却速度下也能够获得较大过冷。如果体系具有较低的均匀生核率,甚至可以形成大块金属玻璃。 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  合金便属于这种易形成玻璃的合金,因而引起了研究者的极大兴趣<sup>[1,2]</sup>。

作者及其合作者曾利用落管的无容器技术(主要消除由器壁引入的非均匀成核质)获得了直径达 2mm 的金属玻璃球<sup>[3]</sup>。本文报道用另外一种方法,即将铸态样品包裹在  $B_2O_3$  中,然后利用加热-冷却-加热的热处理方法,最后在极低冷却速度下获得了直径约为 3 mm 的大块金属玻璃,研究了系统冷却速度的变化对凝固形态的影响。并且利用经典的均匀成核与非均匀成核理论,计算了形成  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  金属玻璃的临界冷却速度。

## 二、实验方法

制备铸态合金时,由于 P 容易挥发因而不能直接将原料进行电弧熔炼,而先采用粉末冶金的方法制备成  $Ni_2P$  合金,再与 Pd 经电弧熔炼而得到铸态样品。所用原料的纯度

为 Pd: 99.9wt%, Ni: 99.6wt%, P: 99.3wt%。样品按照  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金的化学配比冶炼, 结果经化学分析合金成分为  $\text{Pd}_{41}\text{Ni}_{40}\text{P}_{19}$ 。冶炼过程中 P 挥发了 1at%。

将合金包裹在脱水的  $\text{B}_2\text{O}_3$  (99.8wt%) 中, 装进石英坩埚内, 再置入真空密封的炉子系统, 然后抽真空至  $1 \times 10^{-3}$  Torr, 用纯氩气 (99.99wt%) 清洗两遍, 再抽真空至  $10^{-3}$  Torr, 系统即充以氩气进行保护。使用钨电阻丝加热, 用 NiCr-NiAl 热电偶监测温度。将合金加热至  $1000^\circ\text{C}$ , 并在此温度保持 1—3h, 然后冷却至一个温度, 该温度为既低于合金的又高于  $\text{B}_2\text{O}_3$  的玻璃转变温度, 此时  $\text{B}_2\text{O}_3$  仍呈熔化状态。接着进行相继的加热-冷却-加热的“热循环”处理。反复进行若干次后, 将系统冷却至室温。

样品经抛光后, 用稀释的王水加以浸蚀。利用扫描电子显微镜和光学显微镜观察了样品的微观结构, 用 X 射线 PSPC 位敏探测器对样品进行了结构检测。

### 三、结 果

在不同的冷却速度  $\dot{T}$  下, 过冷样品的微观结构变化示于图 1 (见图版 I)。随着  $\dot{T}$  降低, 合金由金属玻璃相转变为晶粒细化的微观结构、枝晶结构和共晶结构。图 1(a) 为大块金属玻璃  $\text{Pd}_{41}\text{Ni}_{40}\text{P}_{19}$  的外貌, 直径约为 3mm, 其表面光滑, 未发现从表面成核生长的小晶体。样品截面的微观结构亦未发现内部成核和从表面的成核长大, 表现为均匀的金属玻璃相。经 X 射线 PSPC 位敏探测器检测, 结果全部为非晶结构, 其衍射图见图 2。图 3 为

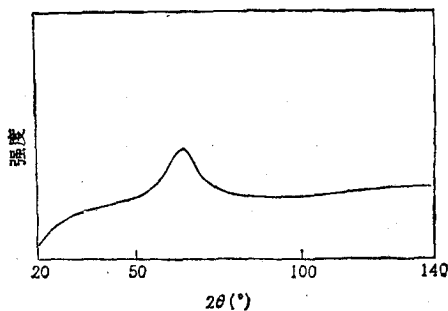


图 2  $\text{Pd}_{41}\text{Ni}_{40}\text{P}_{19}$  金属玻璃样品截面的 X 射线衍射谱 使用 Cr 靶

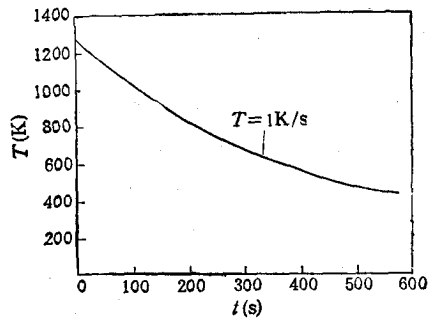


图 3  $\text{Pd}_{41}\text{Ni}_{40}\text{P}_{19}$  金属玻璃形成的冷却曲线

该样品的冷却曲线。从图 3 可知, 在合金的玻璃转变温度处 ( $317^\circ\text{C}$ ), 其冷却速度低达  $1\text{K/s}$ 。平均冷却速度  $\dot{T} = 1.5\text{K/s}$ 。由于全部形成了金属玻璃, 其过冷度  $\Delta T$  超过  $300\text{K}$ 。

图 1(b) 的微观结构显示出鱼骨状的枝晶生长, 平均冷却速度为  $1\text{K/s}$ 。随着冷却速度的降低, 样品的微观结构呈粗大的枝晶生长, 见图 1(c)。其平均冷却速度为  $\dot{T} = 5 \times 10^{-1}\text{K/s}$ 。当进一步降低冷却速度时, 样品的微观结构表现为平衡的共晶相组织, 由长条状相加上颗粒状相以及层状区组成, 见图 1(d)。X 射线衍射检测结果为共晶相组成。该样品的冷却速度低达  $1.0 \times 10^{-1}\text{K/s}$ 。

在热处理过程中, 加热-冷却-加热的循环次数亦对合金的玻璃化产生影响。在与形

成玻璃样品的相同冷却速度下,当热循环次数较少时,将得到晶粒细化的微观结构。

## 四、讨 论

利用  $B_2O_3$  作为包裹物的方法制备大块金属玻璃,虽然其  $B_2O_3$  消除杂质以避免非均匀成核的机制还不十分清楚,但是可以肯定,  $B_2O_3$  熔体将样品与坩埚隔离开来,实际上消除了由坩埚造成的样品表面生核,这可以由形成玻璃的样品具有清洁光滑的表面得到证实。尽管实验所用  $B_2O_3$  的纯度(99.8wt%)要比文献[2]中所用的  $B_2O_3$  的纯度(99.995 wt%)低得多,以及原始样品是用较低纯度的原料冶炼而成的合金,但是成功地制备了大块  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  金属玻璃这一实验事实,则进一步证实了  $B_2O_3$  消除合金表面以及体内杂质生核的能力。此外,热处理过程中的加热-冷却-加热循环处理对于杂质的钝化作用也很明显。但是,使其杂质钝化的机制,还有待于深入研究。在热循环处理之前,样品在 1273K 保温 1—3h,保温温度远高于样品的熔点(885K),这可能熔化掉熔体内部的部分杂质,使得杂质密度大为减少。这样,由于杂质的消除、钝化及部分溶解掉,使得合金在很低的冷却速度下就可以避免其余的杂质成核,从而实现玻璃化。在我们的实验中,形成玻璃的冷却速度低至 1.5K/s,远比其他制备金属玻璃的方法所需要的冷却速度要低。这一事实进一步证实了经典均匀成核理论的有效性,也鼓舞我们利用经典均匀成核及非均匀成核理论来对  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  合金的玻璃转变动力学进行深入探讨。

### 1. 均匀成核

Uhlmann 根据标准的晶体成核和长大理论发展了晶化动力学理论。对于给定体积分数  $x$ ,其晶化所需的时间为<sup>[4,5]</sup>

$$t = \frac{9.32\eta}{kT} \left\{ \frac{a_0^3 x \exp\left(\frac{1.024}{T_r^3 \Delta T_r}\right)}{f^3 N_v \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m^* \Delta T_r}{RT}\right)\right]^3} \right\}^{1/4} \quad (1)$$

式中  $\eta$  为粘度,  $a_0$  为平均原子直径,  $T$  为绝对温度,  $N_v$  为单位体积的原子数,  $\Delta H_m^*$  为摩尔熔化热,  $f$  为固-液界面上原子优先加上或移去的位置分数,  $T_r = T/T_m$ ,  $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$ ,  $T_m$  为熔点。由(1)式作图,即得到温度、时间转变图,即  $TTT$  曲线。在温度  $T_N$  时,曲线有一极小值。这是因为当熔体过冷时,晶化驱动力增加同时原子迁移率下降的缘故。临界冷却速度定义为

$$\dot{T}_c = (T_m - T_N)/t_N \quad (2)$$

式中  $T_N$ ,  $t_N$  分别为曲线极小值处的温度、时间。

Chen 发现,对于  $Pd_{48}Ni_{32}P_{20}$  金属玻璃,其粘度遵从 Vogel-Fulcher 规律<sup>[6]</sup>,即

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{\gamma}{T - T_0} \quad (3)$$

式中参数  $\eta_0 = 1.7 \times 10^{-3} \text{Ns/m}^2$ ,  $\gamma = 5920 \text{K}$ ,  $T_0 = 392 \text{K}$ 。  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  合金的粘度值符合于  $Pd_{48}Ni_{32}P_{20}$  合金的测量值的外推<sup>[7]</sup>,所以我们用(3)式来计算  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  合金的

粘度.  $\kappa$  通常取作  $10^{-6}$ ,  $\Delta H_m'$  的值取自文献[8],  $a_0$  的数值按照原子百分比平均后为  $\bar{a}_0 = 1.2688 \text{ \AA}$ . 原子密度从比重估计为每立方米  $7.955 \times 10^{28}$  个. 当  $\Delta H_m'/T_m < 2R$  时,  $f$  取为 1, 故  $f$  值为 1. (1)式中指数项的因子 1.024 来自于假定, 即对于大多数合金来说, 当  $\Delta T_r = 0.2$  时, 其临界成核能垒  $\Delta G^* = 50 \text{ kT}$ . 但 Onorato 和 Uhlmann 发现, 当  $\Delta T_r = 0.2$  时, 其  $\Delta G^*$  取为 55—65kT 的范围内则可以使计算的临界冷却速度与实验结果很好地一致<sup>[9]</sup>. 由于  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金的均匀成核率较低, 因此可以假定  $\Delta G^*$  比一般合金要大. 在计算中我们采用当  $\Delta T_r = 0.2$  时,  $\Delta G^*$  分别等于 60, 70, 80kT, 则 (1)式中指数项的因子相应为 1.2288, 1.4336, 1.6384. 计算结果表明: 其临界冷却速度分别为  $3.6 \times 10^{-1} \text{ K/s}$ ,  $4.7 \times 10^{-2} \text{ K/s}$  和  $6.0 \times 10^{-3} \text{ K/s}$  (见图 4).

Steinberg 在计算  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  合金的 TTT 转变图时<sup>[10]</sup>, 使用了  $\Delta G^* = 50, 60$  和  $65 \text{ kT}$ , 计算的临界冷却速度分别为  $200 \text{ K/s}$ ,  $20 \text{ K/s}$  和  $10 \text{ K/s}$ . Kui 利用水淬制备了直径为  $3.5 \text{ mm}$  的  $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_{6.5}\text{Si}_{16.5}$  金属玻璃, 实验中的冷却速度确定为  $100 \text{ K/s}$ <sup>[11]</sup>, 是目前获得  $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_{6.5}\text{Si}_{16.5}$  金属玻璃所达到的最低冷却速度. 比较  $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_{6.5}\text{Si}_{16.5}$  合金的实验与计算结果, 发现形核功  $\Delta G^*$  处于 50—60kT 范围. 由此可见,  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金,  $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_{6.5}\text{Si}_{16.5}$  合金的  $\Delta G^*$  均高于 50kT, 并且  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金的  $\Delta G^*$  要比  $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_{6.5}\text{Si}_{16.5}$

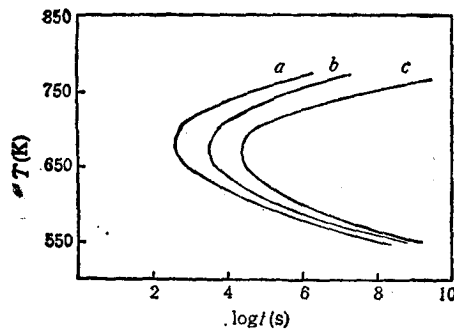


图 4  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金在均匀成核下的温度、时间转变曲线 曲线 a 为  $\Delta G^* = 60 \text{ kT}$ ; 曲线 b 为  $\Delta G^* = 70 \text{ kT}$ ; 曲线 c 为  $\Delta G^* = 80 \text{ kT}$

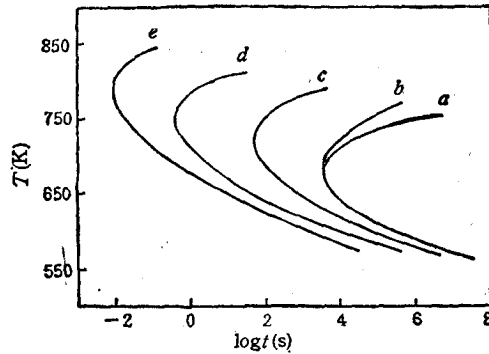


图 5  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金在非均匀成核下的温度、时间、转变曲线 曲线 a 为均匀成核,  $\Delta G^* = 70 \text{ kT}$ ; 曲线 b 为  $\theta = 100^\circ$ ; 曲线 c 为  $\theta = 80^\circ$ ; 曲线 d 为  $\theta = 60^\circ$ ; 曲线 e 为  $\theta = 40^\circ$

合金的高. 也就是说前者的均匀生核率要比后者低, 在消除非均匀生核的条件下, 前者形成玻璃的冷却速度要比后者低, 这是与实验结果相符合的, 因此我们的计算结果是合理的.

在实验中形成  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  金属玻璃的冷却速度为  $1.5 \text{ K/s}$ , 比计算值要高 1 至 3 个数量级. 考虑到实验中所用原料的纯度不高, 在合金体内有杂质成核存在, 故需要考虑非均匀成核的情形.

## 2. 非均匀成核

在考虑样品中存在由杂质引起的非均匀成核时, 总的成核率应由均匀成核率和非均匀成核率两部分组成<sup>[1]</sup>, 即

$$I^{\text{tot}} = I^{\text{hom}} + I^{\text{het}} \quad (4)$$

由此可以推导出对于体积分数  $x$ , 其晶化所需的时间为

$$t = \frac{9.32\eta}{kT} \left\{ \frac{x a_0^3}{f^3 N} \frac{1}{[1 - \exp(-\Delta T_r \Delta H_m^*/RT)]^3} \right\}^{1/4}, \quad (5)$$

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) + A_s N_0' \exp\left(-\frac{\Delta G^* \cdot f(\theta)}{kT}\right), \quad (6)$$

式中  $A_s$  为单位体积熔体中的杂质衬底的面积,  $N_0'$  为单位衬底面积的分子数.  $f(\theta)$  为接触角因子.

$$f(\theta) = [(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2]/4. \quad (7)$$

在  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金的无容器过冷实验中, 我们曾估计其杂质密度为  $1.4 \times 10^{13}/\text{m}^3$ <sup>[12]</sup>, 假定每个成核杂质的面积为  $1.5 \times 10^{-14}\text{m}^2$ <sup>[9]</sup>, 则  $A_s = 2.1 \times 10^{-1}/\text{m}$ , 每个杂质原子的直径为  $2.5 \text{ \AA}$ , 则估计  $N_0'$  为  $1.6 \times 10^{19}/\text{m}^2$ . 在计算中采用  $\Delta G^* = 70kT$ , 则

$$\frac{\Delta G^*}{kT} = \frac{1.4336}{T_r^3 \Delta T_r^2},$$

并使接触角  $\theta$  分别等于  $100^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $60^\circ$  和  $40^\circ$ , 临界冷却速度分别为  $6.7 \times 10^{-2}\text{K/s}$ ,  $3.3\text{K/s}$ ,  $3.6 \times 10^2\text{K/s}$  和  $1.0 \times 10^4\text{K/s}$  (见图 5). 由此可见, 当  $\theta = 100^\circ$  时, 非均匀成核对于临界冷却速度  $\dot{T}_c$  影响不大(均匀成核时,  $\dot{T}_c = 4.7 \times 10^{-2}\text{K/s}$ ), 即当  $\theta > 100^\circ$  时, 非均匀成核的影响可以忽略. 当  $\theta = 80^\circ$  时,  $\dot{T}_c$  值与我们的实验值  $1.5\text{K/s}$  处于同一数量级. 表明在给定的成核密度条件下, 在成核功  $\Delta G^*$  为  $70kT$  时, 样品中成核杂质与成核晶体的接触角约为  $80^\circ$ . 由此可见, 如果能进一步消除杂质, 或者使杂质钝化, 使  $\theta$  角大于  $100^\circ$ , 则可以使形成  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  金属玻璃的冷却速度进一步降低.

在  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金的落管实验中曾估计出形成金属玻璃的临界冷却速度为  $150\text{K/s}$ <sup>[12]</sup>, 存在于熔体内的杂质密度为  $1.4 \times 10^{13}/\text{m}^3$ . 在上面的计算中, 采用了这个杂质数据, 实际上假定了同样的杂质密度存在于过冷  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金样品中. 当  $\dot{T}_c$  处于  $10^2$  数量级时, 接触角  $\theta = 60^\circ$ . 由此可见, 用  $\text{B}_2\text{O}_3$  作包裹物的过冷实验使接触角钝化了  $20^\circ$ , 从而使临界冷却速度降低了两个数量级.

Drehman 等人由实验确定  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金的均匀生核率  $I_{ii}$  在  $T = 590\text{K}$  时为  $10^6/\text{m}^3\text{s}$ <sup>[13]</sup>. 根据均匀生核公式

$$I_{ii} = \frac{10^{35}}{\eta} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right), \quad (8)$$

并由(3)式计算  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金的粘度  $\eta$ , 通过(8)式可以得到在  $T = 590\text{K}$  时,  $\Delta G^* = 43.4kT$ . 按照标准处理方法, 成核功  $\frac{\Delta G^*}{kT} = \frac{A}{T_r^3 \Delta T_r^2}$ , 由此确定出常数  $A = 1.43$ , 符合于当  $\Delta T_r = 0.2$  时,  $\Delta G^* = 70kT$ . 因此我们在计算非均匀成核时, 采用  $\Delta G^* = 70kT$  是符合于实验结果的.

Davies 曾利用经典的均匀成核理论计算在均匀成核条件下,  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金的临界冷却速度为  $120\text{K/s}$ <sup>[14]</sup>. 与获得金属玻璃的实际冷却速度  $1.5\text{K/s}$  相比, 相差两个数量级. 然而我们同样运用经典成核理论却成功地解释了实验结果, 证明了经典成核理论的有效性. 这说明这种大的差别只可能源于各种在实验中难以确定的热物理参数, 例如粘度  $\eta$ , 固-液界面能  $\sigma$ , Gibbs 自由能差  $\Delta G$ , 等. 在我们的计算中, 由于采用了从实验结果外

推得到的粘度值,并且采用了符合于实验结果的成核功值,因此更符合于实际。

## 五、结 论

利用  $B_2O_3$  作包裹物,通过高温下长时间保温和多次加热-冷却-加热循环处理,在  $1.5K/s$  的冷却速度下获得了直径约为  $3mm$  的大块  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  金属玻璃。所用合金原料的纯度和  $B_2O_3$  的纯度均明显低于国外同类实验。利用经典均匀成核和非均匀成核理论,对  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  合金的临界冷却速度进行了计算。在  $\Delta T_c = 0.2$  时,使用  $\Delta G^* = 70kT$  计算的结果表明:在均匀成核的情形下,临界冷却速度  $\dot{T}_c = 4.7 \times 10^{-2}K/s$ ;在非均匀成核情形下,  $\dot{T}_c = 3.3K/s$ ,与实验结果处于同一数量级,表明在给定杂质密度下,成核晶体与杂质衬底的接触角为  $80^\circ$ 。

- [1] A. J. Drehman, A. L. Greer, D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.*, 41(1982), 716.
- [2] H. W. Kui, A. L. Greer, D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.*, 45(1984), 615.
- [3] 王文魁等,物理学报,38(1989),995.
- [4] D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, 7(1972), 337.
- [5] D. R. Uhlmann, *Material Science Research*, Vol.4, Plenum, New York, (1969), p. 172.
- [6] H. S. Chen, *J. Non-Cryst. Solids*, 27(1978), 257.
- [7] C. A. Volkert, Ph. D. Thesis, Harvard University, (1988), p. 44.
- [8] P. V. Evans, A. Garcia-Escorial, P. E. Donovan, A. L. Greer, *MRS Symp. Proc.*, 57(1987), 239.
- [9] P. I. K. Onorato, D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, 22(1976), 367.
- [10] J. Steinberg, S. Tyagi, A. E. Lord, Jr., *Appl. Phys. Lett.*, 38(1981), 878.
- [11] H. W. Kui, Ph. D. Thesis, Harvard University, (1986), p. 4—12.
- [12] 许应凡等,物理学报,待发表.
- [13] A. J. Drehman, A. L. Greer, *Acta Metall.*, 32(1984), 323.
- [14] H. A. Davies, *Rapidly Quenched Metals III*, The Metals Society, London, Vol. 1, (1978), p. 1.

## FORMATION OF BULK METALLIC GLASS OF Pd-Ni-P AND TRANSFORMATION KINETICS

XU YING-FAN WANG WEN-KUI

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

(Received 23 June 1989)

### ABSTRACT

This paper reports the result of undercooling experiment of Pd-Ni-P alloy. Bulk metallic glass of  $Pd_{41}Ni_{40}P_{19}$  has been formed by thermal treatment with  $B_2O_3$  as fluxing. The effect of cooling rate on the undercooling behavior was studied. The surface heterogeneous nucleation was reduced by embedding the sample into  $B_2O_3$  melt. Thus the cooling rate used to form the glass was as low as  $1K/s$  at the glass transition temperature of  $590K$ . The temperature-time-transformation curves were calculated by using the classical homogeneous and heterogeneous nucleation theory. The critical cooling rates for the glass formation were calculated. The results are discussed in some detail.

PACC: 6470P; 8120P; 8130F