

## 20m 落管中 Pd-Ni-P 合金的过冷与 过饱和固溶相的形成

许应凡<sup>1)</sup> 陈 红 王文魁<sup>2)</sup>

中国科学院物理研究所, 北京 100080

1991年7月16日收到

本文研究了  $\text{Pd}_{43}, \text{Ni}_{43}, \text{P}_{13}$  合金在 20m 落管中的过冷行为。下落过程中凝固的液滴为直径在 0.2—2.5mm 范围的小球。对样品进行了 X 射线衍射测量、扫描电子显微镜观察和 X 射线能谱微区成分分析。结果表明当样品在  $1.8 \times 10^4 \text{Pa}$  的氮气中凝固时得到了近单相的 Pd-Ni-P 过饱和固溶体。这一事实表明样品中可能发生非分解凝固。此外, 在  $8.0 \times 10^4 \text{Pa}$  氮气中凝固的样品发现非晶相与固溶相共存, 说明样品中部分区域已过冷到玻璃转变温度  $T_g$  以下。

PACC: 6460M; 8120; 8140C

### 一、引 言

液态合金冷却时, 为了形成亚稳相, 必须使熔体在凝固之前达到一定的过冷度, 以便产生热力学上的驱动力使得亚稳相在与平衡相的竞争中优先成核并长大<sup>[1]</sup>。一般平衡相成核所需过冷度低, 亚稳相还来不及成核熔体便已凝固成平衡态。所以为了获得亚稳相通常要采用极高冷却速率来“冻结”。但是要形成特定的亚稳相, 需要达到特定的过冷度, 因此要有合适的“冻结”速度区间。由于高速过程难于控制, 在此意义上亚稳相有时较非晶还难形成。

从成核理论知道, 影响过冷度的主要原因之一是非均匀杂质成核<sup>[2]</sup>。如果能够部分或全部消除非均匀成核, 液态金属便可以在较低冷却速率下达到深过冷, 从而有利于亚稳相成核并长大。当超过一定临界冷却速率时, 液态金属便可凝固成非晶态<sup>[3]</sup>。

中国科学院物理研究所最近建成的 20m 落管, 是一种获得深过冷的有效工具。当液态合金在落管中自由下落时, 由坩埚壁引入的表面非均匀成核(此项占非均匀成核的主要部分)便可消除, 从而使得熔体可在远低于平衡熔点的温度下凝固<sup>[4-6]</sup>。

作者曾经利用高温高压条件制备了  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  过饱和固溶体, 并证明该相为一高压相<sup>[7,8]</sup>。高压相有时可以通过过冷方法如无容器过程和分散液滴法得到<sup>[9]</sup>, 故作者期望在落管中得到 Pd-Ni-P 固溶体。

1) 中国高等科学技术中心(世界实验室)。

2) 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015。

本文选择  $\text{Pd}_{43.5}\text{Ni}_{43.5}\text{P}_{13}$  合金作为研究对象。该合金的液相线温度高于共晶点约  $320\text{K}^{[9]}$ , 因此约化玻璃转变温度  $T_{rg}(=T_g/T_e, T_g$  为玻璃转变温度,  $T_e$  为液相线温度) 将由  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  的 0.67 降低到  $\text{Pd}_{43.5}\text{Ni}_{43.5}\text{P}_{13}$  的 0.49。  $T_{rg}$  的降低将使均匀成核率显著增加。当合金从液相线以上冷却时, 将首先进入液相和 Pd-Ni 固溶相的二相共存区, 因而有利于 Pd-Ni 相形成。

## 二、实验方法

铸态合金的制备过程同文献[5]和[10]。

20m 落管可提供大约 2s 的微重力自由下落时间。炉子系统位于落管顶部的真空腔内。腔内使用一台涡轮分子泵和一台 Ti 蒸发泵, 最高真空可达  $8 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 。在管体中使用一台离子泵和二台涡轮分子泵, 使管体最高真空可达  $5 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 。在管体中可充入不同高纯惰性气体, 以改变液滴散热条件, 从而改变下液滴的冷却速率。通过适当选择落管中的气体和气压, 便可得到合适的冷却速率区间以达到有利于亚稳相成核的过冷度。

每次下落实验使用大约 2g 合金。样品装在直径为 6mm 的石英管中, 管子底部开有一个直径约为 0.3mm 的小孔。样品被加热到 1473K。该温度约高于液相线温度 270K, 以便熔解掉样品中存在的某些高熔点杂质, 即有可能部分消除熔体内部杂质成核。液态合金由于自重而从小孔中下落, 并在下落过程中由于表面张力的作用而分散成不同直径的小球, 直径分布在 0.2—2.5mm 范围。样品收集在落管底部的硅油中。在下列气氛中进行了下落实验: (1) 真空 ( $4 \times 10^{-6}\text{Pa}$ ); (2) 氮气 ( $1.8 \times 10^4\text{Pa}$  和  $8.0 \times 10^4\text{Pa}$ )。

利用 X 射线位置灵敏探测器测量了部分小球的晶体结构。一些小球经抛光后在稀释的王水中浸蚀 1—5min, 利用扫描电子显微镜观察了它们的显微组织, 并利用 X 射线能谱分析了样品的微区成分。

## 三、实验结果

图 1 至图 3 示出了在真空和不同气压的氮气中凝固的小球的 X 射线衍射谱。它们具有明显不同的特征。

当液滴在真空环境中下落时, 样品的 X 射线衍射谱其主要线条可以指标化为一面心立方结构, 晶格常数为  $0.368 \pm 0.002\text{nm}$ , 见图 1。但仍有部分线条未被指标化, 它们可能代表某未知亚稳相。随着液滴尺寸减小, 未知相的强度相对于 fcc 相的强度有所改变。但这种强度的较小变化似由仪器测量误差造成。事实上, 在真空辐射散热条件下, 由液滴直径的减小所引起的冷却速率变化甚微, 因而不足以引起凝固形态和相结构的显著变化。

从图 2 可见, 当小球在  $1.8 \times 10^4\text{Pa}$  氮气中下落时, 未知相的线条基本消失。当小球直径为 0.7mm 时, 从衍射谱看基本上为单相 fcc 结构。对于更小直径的样品, 可以看到含有少量非晶相的特征, 见图 2(c)。注意到在图 2(a) 和(b)中, 指标为(200)的衍射线条

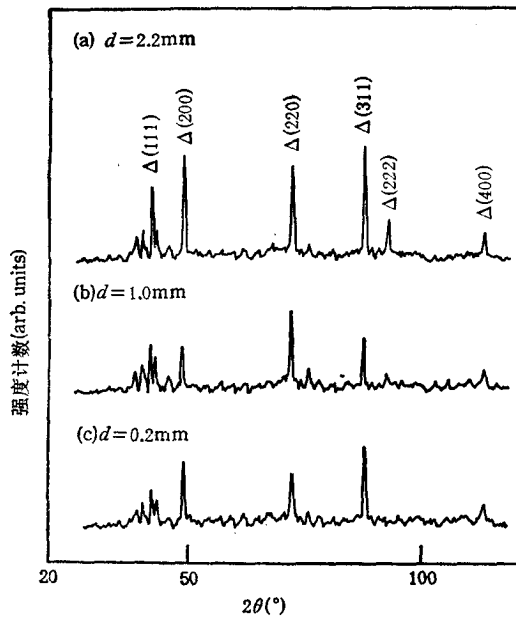


图1 在真空 ( $4 \times 10^{-4}$  Pa) 中凝固的小球的 X 射线衍射谱 CuK<sub>α</sub> 辐射;  $d$  为小球直径

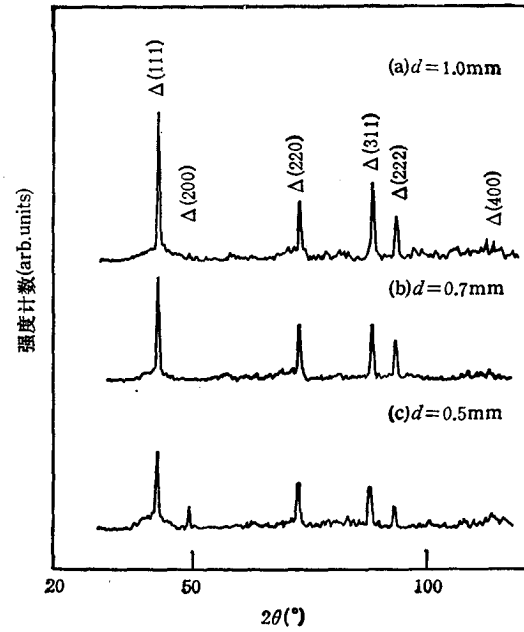


图2 在氮气 ( $1.8 \times 10^4$  Pa) 中凝固的小球的 X 射线衍射谱 实验条件同图 1

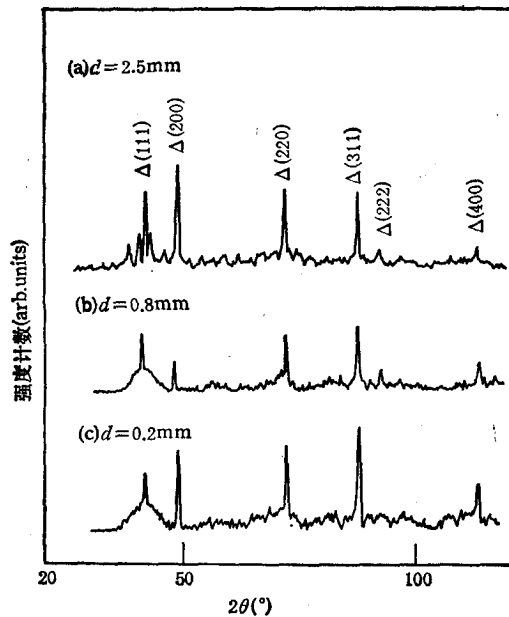
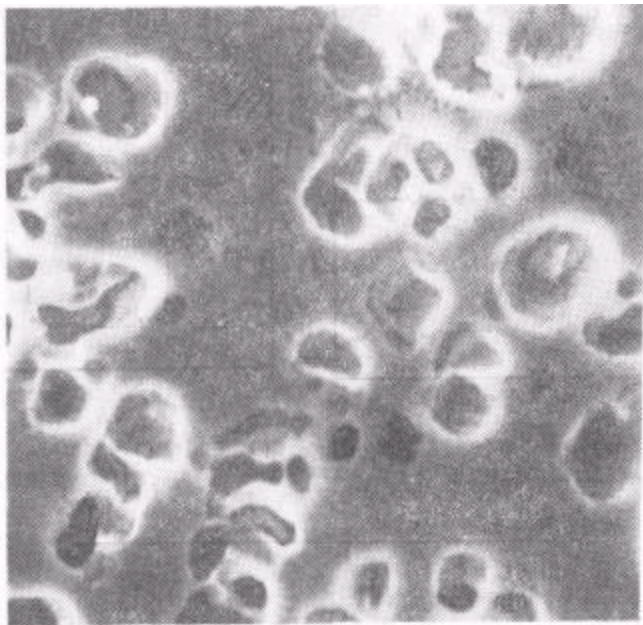


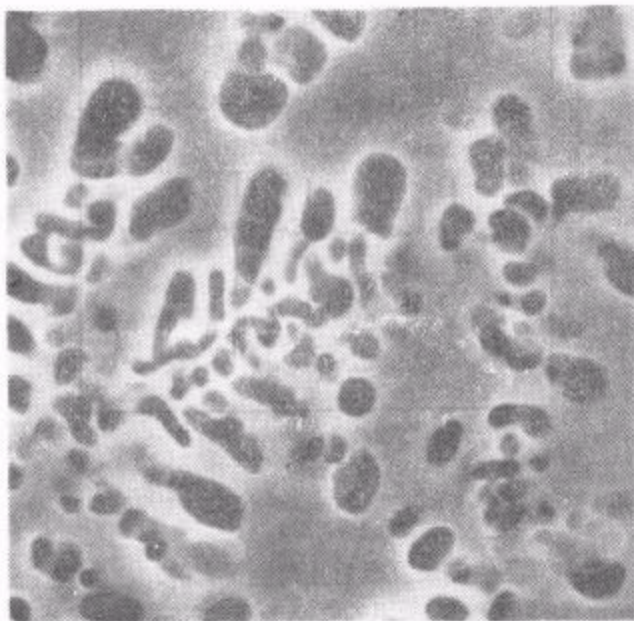
图3 在氮气 ( $8.0 \times 10^4$  Pa) 中凝固的小球的 X 射线衍射谱 实验条件同图 1

没有出现,这可能与实验中样品的安装及衍射几何位置有关。在位敏探测器中,入射 X 射线束直径为 30—100  $\mu\text{m}$  的范围,实验所用的样品为小球的一个抛光截面而非粉末,因而样品中的晶粒取向可能造成了(200)衍射线没有出现。

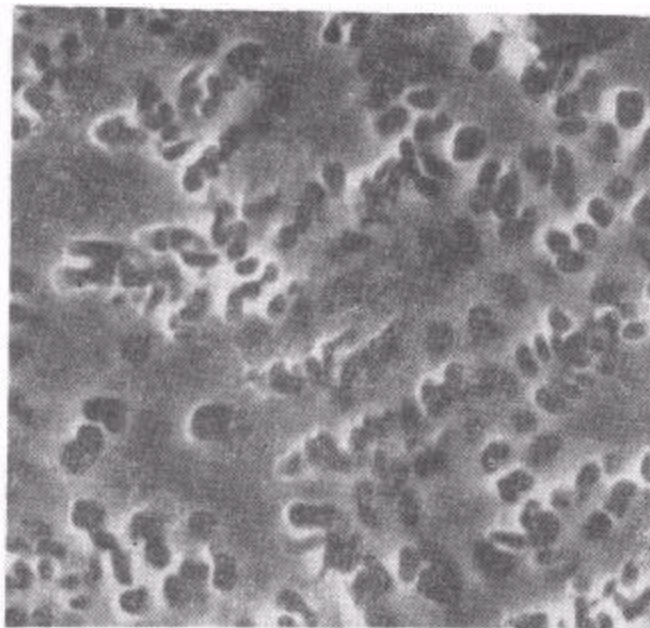
从图 3 可见,当小球在  $8.0 \times 10^4 \text{Pa}$  氮气中下落时,对于直径为 2.5mm 的样品,其衍射谱与图 1 相似.然而,对于直径小于 0.8mm 的样品,可以清楚地看到其衍射谱具有明显不同的特征:除了 fcc 相以外,还有一标志非晶相的宽化的峰存在.这表明在样品中部分区域已过冷到玻璃转变温度 ( $\sim 590\text{K}$ ) 以下,该部分区域的过冷度已达到 300K.这一事实表明: fcc 相是在  $T_g$  温度之上不远处成核的.



(a) 真空 ( $4.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ), 小球直径  $d = 1.0 \text{mm}$   $\times 3500$



(b) 氮气 ( $1.8 \times 10^4 \text{Pa}$ ), 小球直径  $d = 0.5 \text{mm}$   $\times 5000$



(c) 氮气 ( $8.0 \times 10^4 \text{Pa}$ ), 小球直径  $d = 0.8 \text{mm}$   $\times 5000$

图 4 在不同气氛中凝固的小球的显微组织

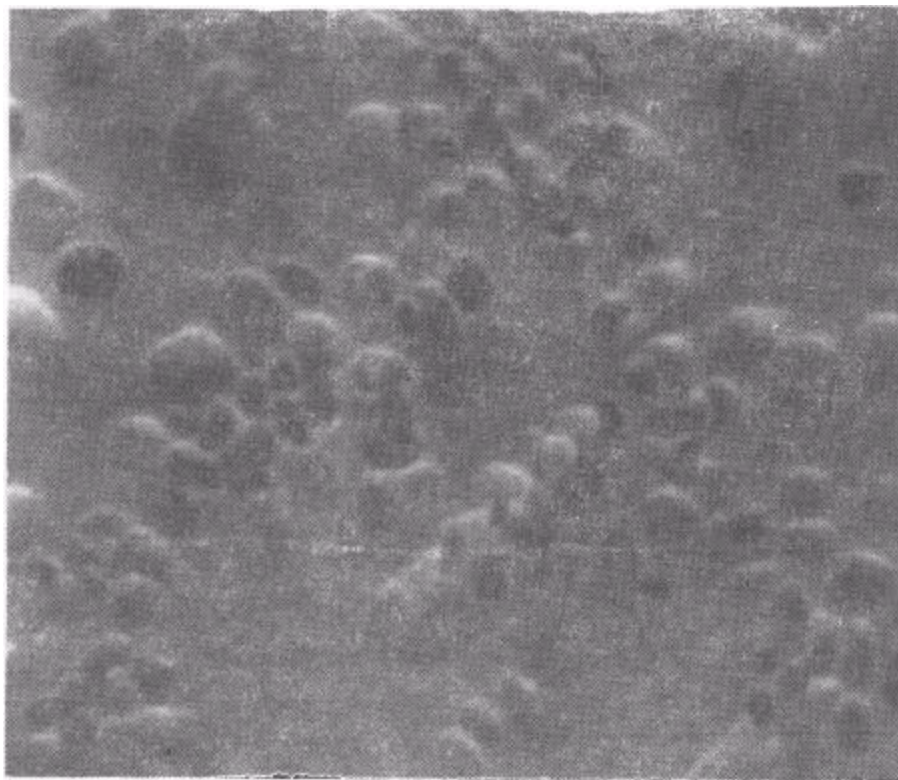


图 5 真空凝固的小球的背放射电子像 样品经过浅浸蚀  $\times 2500$

图 4(a)–(c) 为不同气氛中下落样品的扫描电子显微镜二次电子像。在真空中下落时,小球的显微组织为颗粒相从基底上析出,基底则显示复杂的片层组织,见图 4(a)。与

图 1 的 X 射线衍射谱相对应, 颗粒相为 fcc 相, 基底为未知结构相。对于在氮气中凝固的样品, 其显微组织表现为颗粒相和均匀基底, 见图 4(b) 和 (c)。与 X 射线衍射谱相对应, 颗粒相为 fcc 结构而基底则可能为非晶相。颗粒相的尺寸从真空凝固的  $2-5\mu\text{m}$  减小到氮气中凝固的  $0.5\mu\text{m}$ , 表明冷却速率对样品的显微组织有显著影响。

将部分小球抛光后不加浸蚀, 观察了它们的背散射电子像。结果表明, 对于在真空中凝固的样品, 可以观察到微弱的颗粒相衬度。而对于在氮气中凝固的样品, 几乎观察不到颗粒相衬度。这说明在这些样品中颗粒相与基底相成分差别不大。为了详细掌握样品中的成分分布, 对一些样品进行了 X 射线能谱分析。为便于分析, 对样品进行了浅浸蚀。结果表明: 对真空凝固的小球, 其颗粒相的成分有一个变化范围: Pd: 28—44at%; Ni: 41—70at%; P: 2—15at%。该样品的背散射电子像表明, 颗粒相成浮凸状, 衬度有深有浅, 说明成分分布不均匀, 这与能谱分析的成分可变相一致(见图 5)。对于在  $1.8 \times 10^4\text{Pa}$  氮气中凝固的样品, 颗粒相的成分为  $\text{Pd}_{39.9}\text{Ni}_{46.5}\text{P}_{13.6}$ , 与基体成分  $\text{Pd}_{41.0}\text{Ni}_{42.5}\text{P}_{16.5}$  基本一致, 其差别可能来自样品的浸蚀处理。对于在  $8.0 \times 10^4\text{Pa}$  氮气中凝固的样品, 由于颗粒相尺寸小于  $0.5\mu\text{m}$ , 能谱分析难免包含基体的成分, 故较难得到精确结果。

#### 四、结果讨论

铸态  $\text{Pd}_{43.5}\text{Ni}_{43.5}\text{P}_{13}$  合金的 X 射线衍射谱表明该合金为多相系, 这与 Wachtel 的结果相一致<sup>[9]</sup>。在我们的实验中, 当合金在适当的氮气中凝固时, 得到了近单相的 fcc 固溶体, 这一事实表明样品中可能存在非分解转变。

非分解转变通常发生在  $T_0$  线 (在  $T_0$  线上固相与液相的自由能相等) 以下。在落管的无容器过程中,  $\text{Pd}_{43.5}\text{Ni}_{43.5}\text{P}_{13}$  熔体在凝固之前可能已过冷到  $T_0$  线 ( $T_0$  线近似取液相线与固相线中点温度的连线) 以下而又在玻璃转变温度  $T_g$  线 (取  $T_g$  线在共晶成分附近基本上不随成分变化) 之上 (见图 6 a 区), 结果形成了近单相的过饱和固溶体 (见图

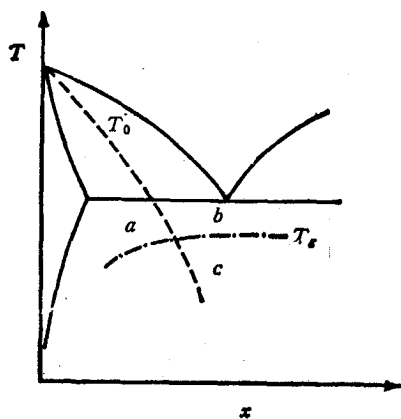


图 6 局部二元合金相图中  $T_0$  线与  $T_g$  线随成分变化的示意图

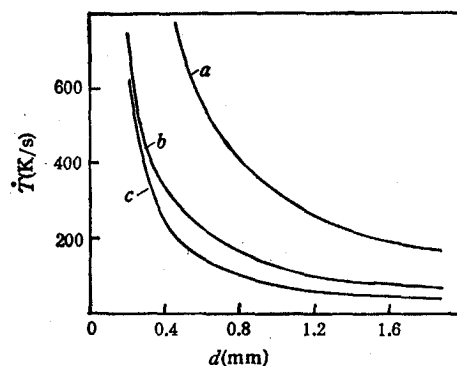


图 7 液滴在不同气氛中, 在玻璃转变温度 (590K) 处的冷却速率随直径的变化 a 为氮气 ( $8.0 \times 10^4\text{Pa}$ ); b 为氮气 ( $8.0 \times 10^4\text{Pa}$ ); c 为氮气 ( $1.8 \times 10^4\text{Pa}$ )

2)。事实上,颗粒相的成分与非晶基体相的成分接近相等,这是非分解凝固的一个证据。

从图 6 可见,只有偏离共晶成分较远时,才可发生非分解转变。而在共晶成分附近,由于  $T_g$  线始终在  $T_0$  线以上,故在  $b$  区凝固时通常发生分解型转变。由于分解型转变需要原子作长程扩散,因此液态金属容易过冷到  $T_g$  线以下而形成非晶。由于  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  合金接近共晶成分,故利用常压过冷方法容易得到非晶而得不到单相 fcc 固溶体。作者利用高压方法制备出了  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  单相固溶体<sup>[7,8]</sup>,这可能是压力使固-液两相的自由能发生相对变化,从而使  $T_0$  线产生移动,使  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  移动到  $T_0$  线高于  $T_g$  线的区域,结果产生非分解固化。

当小球在  $8.0 \times 10^4 \text{Pa}$  氮气中凝固时,由于液滴的冷却速率增加,结果在样品中得到了非晶相。样品为固溶相与非晶相共存,说明固溶相的成核发生在  $T_g$  线附近。由于此时原子的迁移率已很小,因而晶核的长大速度很慢,还未来得及完全长大便已冷却到  $T_g$  线以下,结果使样品发生部分非晶化。

样品在真空冷却时,由于仅靠辐射散热,液滴的冷却速率很低,所能达到的过冷度不够大,因此晶体成核可能发生在  $T_0$  线之上,所以得到固溶相与其他相的混合物。固溶相的成份不均匀,说明所发生的是分解型转变。在落管中充以氮气之后,液滴的散热是由对流传热和辐射传热组成,并且对流项占主导地位,因此液滴的冷却速率要比在真空的高得多。结果不仅得到近单相的过饱和固溶体,甚至还得到了非晶相。

为了充分理解液滴的过冷行为,对液滴在落管中下落时的传热过程进行了热流分析<sup>[10]</sup>。计算中液滴的初始温度为 1473K,辐射率取 0.2,液滴的比热和密度取  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  的数值<sup>[10,11]</sup>,其结果不会引起数量级的误差。同时假定液滴内部的温度梯度可以忽略,在冷却过程中无相变发生。利用计算结果,将液滴在不同气压的氮气中的冷却速率随直径的变化示于图 7。为便于比较,还计算了液滴在氦气氛中的冷却速率,也示于图 7。

与 X 射线衍射实验结果比较,发现当液滴在  $1.8 \times 10^4 \text{Pa}$  的氮气中下落时,获得近单相 fcc 固溶体的冷却速率范围较窄,约在 80—150K/s 的范围;而在  $8.0 \times 10^4 \text{Pa}$  的氮气中下落时,使固溶相与非晶相共存的冷却速率范围较宽,约在 120—800K/s 的范围(见图 7 中曲线  $b$  和  $c$ )。若要获得全部非晶相,则需要冷却速率在 800K/s 以上。由于氦气的热导率要比氮气的大得多,如果液滴在氦气中冷却,要获得完全的非晶相(即使液滴的冷却速率大于 800K/s),则液滴的直径须小于 0.5mm,见图 7 中曲线  $a$ 。为了证实这一点,进一步的实验正在准备之中。

## 五、结 论

落管无容器过程是进行合金过冷实验的有效工具之一。通过适当选择合金的成分及落管无容器过程的参数,如填充的气体和气压,结果可以使液态合金在凝固之前达到不同的过冷度,并且可以得到某一特定的结晶亚稳相。作者在 20m 落管中的实验结果表明:在  $1.8 \times 10^4 \text{Pa}$  的氮气中凝固的  $\text{Pd}_{43.5}\text{Ni}_{43.5}\text{P}_{13}$  液滴中,得到了近单相的过饱和固溶体,其冷却速率在 80—150K/s 的范围。若要在该样品中得到全部非晶相,则所需要的冷却速率在 800K/s 以上。

感谢本所落管实验室的郭伟力、吴建国和汪钊星帮助进行了落管实验；感谢李超荣博士帮助进行了液滴热流分析；感谢北京大学电子显微镜实验室扫描组的老师帮助进行了能谱分析及部分形貌相分析。

- [1] J. A. Graves, J. H. Perepezko, *J. Mater. Sci.*, 21(1986), 4215.
- [2] A. J. Drehman and D. Turnbull, *Scripta Metall.*, 15(1981), 543.
- [3] A. J. Drehman and A. L. Greer, *Acta Metall.*, 32(1984), 323.
- [4] J. Steinberg, A. E. Lord, Jr., L. L. Lacy and J. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, 38(1981), 135.
- [5] Yingfan Xu and Wenkui Wang, *Mater. Sci. Eng.*, A130(1991), 93.
- [6] F. Gillessen, D. M. Herlach, B. Feuerbacher, *J. Less-Comm. Metals*, 145(1988), 145.
- [7] Yingfan Xu and Wenkui Wang, *J. Appl. Phys.*, 69(1991), 3537.
- [8] 许应凡、黄新明、陈红、王文魁, *物理学报*, 40(1991), 781.
- [9] E. Wachtel, H. Haggag *et al.*, *Z. Metallkde.*, 76(1985), 120.
- [10] Yingfan Xu and Wenkui Wang, *J. Mater. Sci.*, 26(1991), 1677.
- [11] P. V. Evans, A. Garcia-Escorial, P. E. Donovan and A. L. Greer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 57(1987), 239.

## UNDERCOOLING AND FORMATION OF SUPERSATURATED SOLID SOLUTION OF Pd-Ni-P IN A 20m DROP TUBE

XU YING-FAN CHEN HONG WANG WEN-KUI

*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*

(Received 26 July 1991)

### ABSTRACT

Undercooling behavior of  $\text{Pd}_{43.5}\text{Ni}_{43.5}\text{P}_{13}$  alloy was studied in a 20m drop tube. The solidified droplets were spheres with size ranged from 0.2 to 2.5 mm in diameter. The samples were examined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and X-ray energy dispersive spectrum. The results showed that when the alloy solidified in nitrogen at pressure of  $1.8 \times 10^4 \text{Pa}$ , a near single phase of Pd-Ni-P fcc solid solution was obtained. This fact suggests that a partitionless solidification may occur during the solidification of the alloy in free fall. In addition, when the droplets solidified in nitrogen at pressure of  $8.0 \times 10^4 \text{Pa}$ , an amorphous phase presented in the sample. This indicate that the sample had partially undercooled below the glass transition temperature  $T_g$ .

**PACC:** 6460M;8120;8140C