

99.999%。将不同的成分按比例称好,在充氩气的电弧炉中熔化。先将落管预抽真空至 10^{-7} Torr,尔后充以 300 Torr 左右的干燥氩气以增加金属小球的冷却速率。将电弧炉中熔化后约有 0.5 g 的样品置于石英坩埚中,在电阻炉中熔化后合金液滴自由下落,在落管底部收到不同尺寸的金属小球,用 X 射线衍射,扫描电子显微镜和 X 射线能谱来分析小球中的相显微组织和成分。

2. 相分析

直径小于 $400\text{ }\mu\text{m}$ 的金属小球的 X 射线衍射谱如图 1 所示。由图 1 可以看到一个在非晶衍射背底上的面心结构衍射条谱,这一面心结构相的点阵常数为 $3.92\text{ }\text{\AA}$,略大于纯 Pd 的点阵常数 $3.89\text{ }\text{\AA}$ 。扫描电子显微镜能谱成分分析没有观察到非晶相与面心结构相之间的成分差别,发现面心结构相中含有约 4at% 的 Au 原子和 18at% 的 Si 原子,由此可以断定此面心结构相为一含有 Au 和 Si 的 Pd 的固熔体相。

对于直径大于 $400\text{ }\mu\text{m}$ 的金属小球,随其直径的增大,在 $\theta=31.49^\circ, 32.583^\circ, 37.243^\circ, 42.262^\circ, 44.054^\circ$ 和 47.459° 等出现了新的衍射峰,其强度逐渐增强,数量也逐渐增多,如图 2 所示。经指标化确认,对应这些新线条的相为 Pd_3Si 的金属间化合物相。综合起来, $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金在落管中固化时,较小的金属小球的结构是非晶相和 Pd 的固熔体相的两相共存,而较大的金属小球除了 Pd 的固熔体相外,还出现了 Pd_3Si 金属间化合物相。对于 Pd-Cu-Si 合金,在较大的颗粒中也出现了 Pd_3Si 相^[3],但 Pd 的固熔体相则是 Pd-Au-Si 合金所特有的。

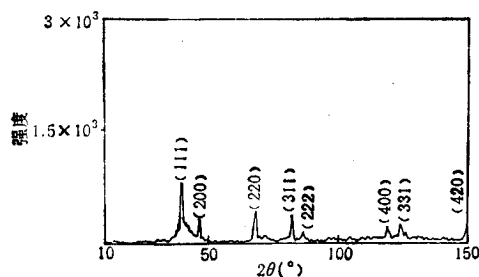


图 1 直径小于 $400\text{ }\mu\text{m}$ 的金属小球的 X 射线衍射谱
点阵常数 $a = 0.392\text{ nm}$

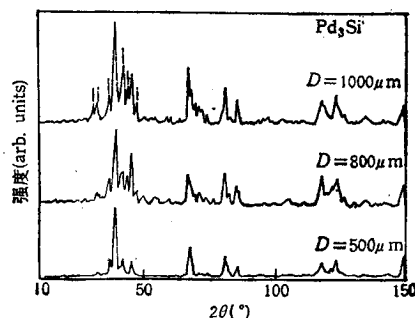


图 2 直径大于 $400\text{ }\mu\text{m}$ 的金属小球的 X 射线衍射谱图

3. 显微组织观察

图 3 是直径小于 $400\text{ }\mu\text{m}$ 的金属小球的扫描电子显微镜照片。(见图版 I),可以看到非晶母体中“散布”着的 Pd 的固熔体小颗粒,其尺度约为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 。图 4 则是直径为 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 的金属小球的表面区域的电子显微镜照片(见图版 I),可以看到不同于较小直径小球的显微组织,这时 Pd 的固熔体相在金属小球的表面形成彼此分离的长条形晶体。图 5(a), (b) (见图版 II) 则对应为 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 直径小球的中心区域的显微组织相,能谱分析表明中心部分主要为 Pd_3Si 相,有的形为彼此分离的枝晶(图 5(a)),有的则长成为彼此相连的三角形枝晶体。

对于大尺寸的金属小球,过冷的合金液滴内存在温度梯度,液滴的表面比其中心要冷得快,使得过冷合金液滴表面达到的过冷度要大于其中心的过冷度,因而 Pd 的固熔体相倾向于在表面生成而 Pd_3Si 相则易于在中心形成。Pd 的固熔体相和 Pd_3Si 相在不同区域的形成倾向,正是起源于大尺寸的金属小球的冷却速度不均匀,而对于小颗粒的金属小球,冷却速度基本均匀,无较大的温度梯度,因而结构也就均匀,正如从图 3 所看到的,小尺寸的金属小球的 Pd 的固熔体相是均匀分布于非晶母体之内的,形状为较圆的球体。

X 射线和电子显微镜观察结果表明, Pd-Au-Si 合金的微结构强烈依赖于金属小球的大小。一般而言,小尺寸的金属小球冷却速度较快,含有杂质成核点的概率较小,因此达到的过冷度也就较大, Pd-Au-Si 合金的微观结构取决于其所达到的过冷度。

根据文献[4]所给出的落管中不同颗粒的冷却速率的计算方法,得到对于 D 为 180 和 $400\mu\text{m}$ 的冷却速率分别为 1.5×10^3 和 $4 \times 10^2 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

三、生核与相转变动力学分析

要描述过冷合金小球的固化行为,必须知道不同相的固液态自由能差 ΔG_v , 成核激活能 ΔG^* , 生核速率 I_n 和晶体生长速度 V 。

固液态的自由能差可用下式来表示,^[5]:

$$\Delta G_v = \Delta S_f(T_1 - T) + \frac{\Delta S_f(T_1 - T)}{\ln(T_1/T_0)} + T \frac{\Delta S_f \ln(T_1/T)}{\ln(T_1/T_0)}, \quad (1)$$

式中 ΔS_f 为固液态单位体积的熵差,它与单位体积的焓之差 ΔH_f 的关系为 $\Delta S_f = \Delta H_f/T_1$, T_1 为合金的熔点, T_0 为合金的玻璃转变温度,对 $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金, $T_0 = 645\text{K}$ ^[6]。由(1)式可以分别计算出 Pd 的固熔体相和 Pd_3Si 相的 ΔG_v , 根据现有的结果,所用的参数由表 1 给出。

表 1 Pd 的固熔体相和 Pd_3Si 相的典型热力学参数

参 数	Pd 的固熔体相	Pd_3Si 相
$T_1(\text{K})$	1033	1343
$\Delta H_f(\text{Jcm}^{-3})$	837 ^[4]	1680 ^[7]
$f(\theta)$	1.00	0.2

计算结果如图 6(a) 所示, $\Delta G_v(T)$ 随温度 T 的增加单调减小, Pd_3Si 的 $\Delta G_v(T)$ 大于 Pd 的固熔体相的 $\Delta G_v(T)$, 这说明 Pd 的固熔体相处于较高能态。

根据经典的生核理论,成核功 ΔG^* 可写成如下表达式^[8]:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} f(\theta), \quad (2)$$

其中 σ 为固液界面的界面能, $f(\theta)$ 为杂质生核时对应接触角为 θ 时的催化因子。按照

Spacpen^[9] 的理论, σ 与过冷温度的关系可写为 $\sigma = \sigma_m T/T_1$, σ_m 为一常数. Onorato 和 Uhlmann 发现, 当 $\Delta T_1 = T_1 - T/T_1 = 0.2$ 时, 取 ΔG^* 为 55—65kT 的值, 计算的结果与实验结果一致^[10]. 由于对于 Pd₃Si 无 σ 的直接测量值可供利用, 故假设 $\Delta T_1 = 0.2$ 时, $\Delta G^* = 65kT$, 这样由(2)式就可得到对应于 Pd₃Si, $\frac{16}{3} \pi \sigma^3 = 10^{-13} T^3/T_1^3$, 另外, 根据 Spacpen 的理论, 界面能 σ 还可由下式来表示^[11]:

$$\sigma = \alpha \frac{\Delta S_f \cdot T}{(N_1 V_m^2)^{1/3}}, \quad (3)$$

α 为一与结构有关的常数因子, N_1 为 Avogadro 常数, V_m 为摩尔体积. 由于 σ 是一不能直接测量的物理量, 为了计算 Pd 的固溶体相的 ΔG^* , 本文采用 (3) 式, 并且按照 Spacpen 的模型, 对于 fcc 结构相取 $\alpha = 0.86$.

如假设 Pd 的固溶体相为均匀成核而 Pd₃Si 为杂质生核, 其 $f(\theta) = 0.2$, 则计算与实验相符, 其结果由图 6(b) 给出. 由图 6(b) 可以看出当温度 $T_1 > T > 890K$ 时, Pd₃Si 的成核功较小, 而当 $T < 890K$ 时, Pd 的固溶体相的成核功较小. 因此 Pd₃Si 相倾向于在 $T_1 > T > 890K$ 的区域成核而 Pd 的固溶体相则易于在 $T < 890K$ 的区域形成, 这就从理论上解释了为什么较大的金属小球中形成的主要为 Pd₃Si 相而较小的小球中则为 Pd 的固溶体相.

Turnbull 给出稳定态生核速率的表达式^[12]

$$I_{ss} = \frac{k_B T N_1}{3 \eta(T) a_0^3} \exp(-\Delta G^*/k_B T), \quad (4)$$

其中 a_0 为原子间距, $\eta(T)$ 为过冷熔体的粘度. 根据 Van den Beukel 的报道, 它可以表示为^[13]

$$\eta(T) = \eta_0 \exp(B/T - T_c) \exp(Q_n/k_B T), \quad (5)$$

Q_n 为扩散激活能, η_0 , B , T_c 为常数, 在本文计算中, 取 $Q_n = 1.25eV$, $\eta_0 = 2.64 \times 10^{-7}P$, $B = 1984K$, $T_c = 529K$. 由(4)和(5)式就能够计算出 Pd₃Si 和 Pd 的固溶体相的生核速率, 结果由图 6(c) 给出. 由图 6(c) 可以看到两相的生核速率有很大的差别, Pd 的固溶体相的生核速率要大于 Pd₃Si 相的生核速率.

晶体生长速度与过冷温度的关系由下式给出^[14]:

$$V = D/a_0 [1 - \exp(-\Delta G_f/k_B T)], \quad (6)$$

D 为扩散系数, 它与粘度的关系由 Einstein-Stokes 公式给出 $D = k_B T/3 \eta a_0$, 利用图 6(a) 的结果就可以得到两相对应的生长速度, 如图 6(d) 所示.

有了以上的计算结果, 可以分别计算出两相的 $t-T-t$ 图. 合金内形成的晶体的体积分数 x 与时间 t 的关系可表示为^[11]

$$x = \frac{\pi}{3} I_{ss} v^3 t^4, \quad (7)$$

取 $x = 10^{-6}$, 此值为检测不到晶体存在的临界体积分数. 利用图 6 的结果, 由(7)式可以分别计算出 Pd₃Si 和 Pd 的固溶体相的 $t-T-t$ 图, 如图 7 所示, 由图 7 可以看出, 冷却速率较低时, Pd₃Si 易于形成, 较高时, 则形成 Pd 的固溶体相, 要完全避免 Pd₃Si 的形成, 冷却速率需超过 $4.2 \times 10^3 (Ks^{-1})$, 在本实验中, 直径小于 400 μm 的合金小球就基本上

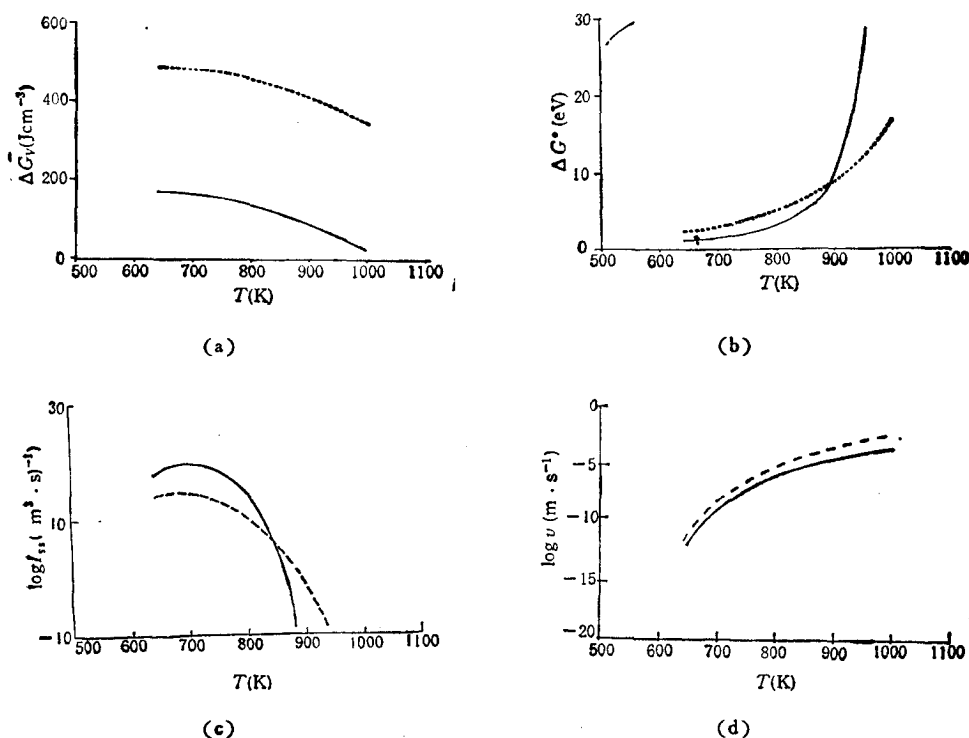


图6 计算得到的 Pd 的固溶体相和 Pd_3Si 相的固液态自由能差 ΔG_v (a), 成核功 ΔG^* (b), 生核速率 I_n (c), 晶体生长速度 v (d) 随温度 T 变化曲线(虚线为 Pd_3Si 相)

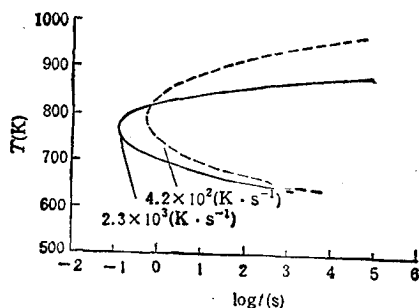


图7 Pd 的固溶体相和 Pd_3Si 相的时间(t)-温度(T)-转变(t)曲线(虚线对应为 Pd_3Si 相)

看不到 Pd_3Si 相,这时对应的冷却速度约为 $4 \times 10^2 (\text{K} \cdot \text{s}^{-1})$, 理论计算与实验结果符合得很好。又由图7可知,要完全避免 Pd 的固溶体相的形成而形成纯非晶相,冷却速度需超过 $2.3 \times 10^3 (\text{K} \cdot \text{s}^{-1})$, 在本实验中收集到的最小的金属小球为 $180 \mu\text{m}$, 其对应应在落管中的冷却速度为 $1.5 \times 10^3 (\text{K} \cdot \text{s}^{-1})$, 小于形成非晶相所需的临界冷却速率,这样就解释了为何我们没有在实验中得到纯 $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ 非晶合金小球。我们的实验表明合金的相结构强烈地依赖于其尺寸的大小,即冷却速率,图7给出的 t - T - t 图就充分地说明了这一点,与实验结果一致,这也表明计算中的参数设置还是合理的,经典的生核理论在一定程度上能够解释合金材料的过冷、生核行为。

- [1] H. S. Chen and C. E. Miller, *Rev. Sci. Instr.*, **41**(1970), 1237.
- [2] D. M. Herlach and F. Gillessen, *J. Phys. F.*, **17**(1987), 1635.
- [3] F. Gillessen, *J. of the less-common Metals*, **145**(1988), 145.
- [4] R. J. Bayuzick, *Adv. Space Rev.*, **4**(1984), 85.
- [5] F. Gillessen, *Materials Science and Engineering*, **A134**(1991), 1221.
- [6] H. S. Chen, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 1642.
- [7] Kunimasa Takeshita, *Trans. Jpn. Met.*, **24**(1983), 293.
- [8] J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* (Pergamon, Oxford, 1975).
- [9] F. Spacpen and R. B. Meyer, *Scr. Metall.*, **34**(1976), 2129.
- [10] P. I. K. Onorato and D. R. Uhlmann, *J. non-cryst. solids*, **22**(1976), 367.
- [11] F. Spacpen, *Acta Metall.*, **23**(1975), 729.
- [12] D. Turntull, *Consemp. Phys.*, **10**(1969), 473.
- [13] Van den Beukel and S. Raddars, *Acta Metall.*, **31**(1983), 419.

PHASE FORMATION IN DROP TUBE PROCESSING FROM UNDERCOOLED $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ MELT

MAO ZI-LI LI CHAO-RONG SHAO XIU-YU CHEN HONG

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

WANG WEN-KUI

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080;

International Center for Materials, Academia Sinica, Shenyang 110015

(Received 19 November 1991).

ABSTRACT

The $\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5}$ alloy was studied by means of a drop tube processing. Pd solid solution phase was found in smaller droplets (diameter $D < 400 \mu\text{m}$). In larger droplets, the intermetallic compound Pd_5Si was observed. The difference of free energy between undercooled liquid and solid state, the activation energy for the formation of postcritical nuclei, the nucleation rate and the speed of crystal growth were calculated as a function of temperature for Pd solid solution and Pd_5Si phases, these calculations led to time-temperature-transformation curves which may be used to describe the experimental findings on the kinetics of solidification of this alloy.

PACC:0570; 6470D; 8130F