

一种新的快速凝固方法

快速卸压淬火

贺端威 张富祥 刘日平 张 明 许应凡 王文魁

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1997 年 5 月 19 日收到; 1997 年 8 月 19 日收到修改稿)

对于固化温度随压力升高而降低的熔体, 在适当的初始温度和压力下快速卸压, 将使熔体快速固化. 给出了通过快速卸压而获得相应过冷速率的计算公式, 并用 Al-Ge 系统对这种新的快速凝固方法进行了评估. 实验结果表明用此种方法能获得大于 $10^5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的过冷速率, 因而有利于制备大块亚稳材料甚至非晶. 同时, 通过快速卸压而实现快速凝固的原理, 可用于解释物质在冲击压作用下的非晶化及亚稳相形成.

PACC: 0735; 8130F; 6155H

1 引 言

快速凝固是通过熔体的快速冷却或非均质成核的被遏制, 使之在很大的过冷度下发生高生长速率的凝固, 可制备亚稳相、非晶、准晶、微晶和纳米晶材料, 此类新型功能或结构材料正逐步进入工业应用. 通常采用的快凝方法主要有甩带、激光淬火和消除异质成核(如液滴分散技术、助熔剂法、无容器凝固等)^[1]. 由于受热传导速率的限制, 用这些方法在冷却速率大于 $10^5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件下所制备的样品多为薄带状、碎片状或粉末状, 其中的亚稳结构过于分散而难以研究. 本文报道利用物质熔点随压力变化这一特性来实现快速凝固的新方法.

一些元素如硅、锆等, 它们的熔点随压力的升高而降低^[2,3], 例如, 当压力从常压升到 5 GPa 时, 锆的熔点将由 1210 K 降至 1015 K^[3]. 因而如果在 5 GPa 压力下处于熔点附近的熔态锆在固化前瞬时卸压到常压, 它将被过冷到熔点以下 195 K 并随即快速凝固. 由此可见, 对于结晶温度 (T_s) 随压力升高而降低的熔体, 在卸压过程中, 如熔体的实际温度 (T) 保持不变, 压力的减少将使其固化温度 (T_s) 不断升高, 这样, 卸压的过程将是一个熔体的过冷度 $\Delta T = T_s - T$ 不断增加的过程. 因此, 快速卸压在热力学上将等效于快速冷却. 如定义 V_c 为由快速卸压而获得的相应过冷速率, 即 ΔT 对时间的导数, 则 $V_c = \dot{\Delta T}$, $\dot{T}_s$ 为熔体结晶温度在卸压过程中随时间的增加速率. 显然, $T_s = KV_p$, K 为熔体结晶温度随压力升高而降低的速率, V_p 为卸压速率. 所以由快速卸压而获得的相应过冷速率可由下面公式计算:

$$V_c = KV_p.$$

例如, 锆的晶化温度随压力升高而下降的速率约为 40 K/GPa , 如果在 5 GPa 压力下, 处于结晶点附近的熔体锆以 $10^4 \text{ GPa} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率快速卸压, 在固化前它将等效于以 $4 \times 10^5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率冷却. 在快速卸压过程中, 为使熔体深度过冷而达到快速凝固的目的, 最关键的是要有足够大卸压速率.

我们选择 Al-Ge 系统对这种新的凝固方法进行了评估. 这是因为 Al-Ge 系统的平衡相图简单, 无金属间化合物, 并且该系统在快速固化时所产生的亚稳相已被广泛地研究^[4,5], 因而有良好的背景知识以便与本实验结果相比较. 另外, 这两种元素的熔点随压力变化都比较大. 根据文献[4]的报道, Al-Ge 系统在冷却速率大于 $10^3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 下快速固化时将产生两种亚稳相结构, 即三角晶结构 ($a = 0.7672 \text{ nm}$, $\alpha = 96.55^\circ$) 和单斜晶结构 ($a = 0.6734 \text{ nm}$, $b = 0.5818 \text{ nm}$, $c = 0.4282 \text{ nm}$, $\beta = 88.96^\circ$). 在冷却速率大于 $10^5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 可得到 Al-Ge 的另外两种亚稳相 δ_1 ($a = 0.659 \text{ nm}$, $c = 1.201 \text{ nm}$) 和 δ_2 ($a = 0.525 \text{ nm}$, $c = 0.944 \text{ nm}$), 这两种亚稳相形成时的再辉升温可使其自身部分热解而转化成 δ_3 相 ($a = 0.288 \text{ nm}$, $c = 0.458 \text{ nm}$)^[5].

2 实验方法与结果

实验是在一台改装的 Belt 型高压设备上进行的, WC 锥形压头的半角宽为 45° , 可容许样品从高压下快速卸压而不易损坏. 用叶蜡石作为传压介质和绝热、电绝缘材料. 通过快速打开油阀, 圆柱活塞中的油压可在 1 s 内从 50 MPa 减至常压. 与此同时, 由摩擦力而保持在 WC 压头与压缸间的叶蜡石因突然的压力波动而变成粉状急剧喷出, 从而使处于

高压腔中的样品达到快速卸压的目的. 最近有人在实验室中模拟火山爆发时的快速卸压过程^[6]: 当用于隔开高压区 (12 MPa , 825°C) 和低压区 (0.1 MPa , 20°C) 的钢片突然裂开时, 处于高压区中的固态样品在最初的 0.15 ms 内可获得 $40 \text{ MPa} \cdot \text{ms}^{-1}$ ($40 \text{ GPa} \cdot \text{s}^{-1}$) 的卸压速率. 在我们的实验中, 高压区的压力 (约 $5 \times 10^3 \text{ MPa}$) 远大于 12 MPa , 因而其卸压速率应远大于 $40 \text{ MPa} \cdot \text{ms}^{-1}$.

将纯度为 99.9999% 的锆及纯度为 99.9% 的铝, 在 Ar 气氛中分别球磨 2 h 后再均匀混合作为实验的初始材料 (粉末粒径约 $10 \mu\text{m}$). 图 1 为高压容器内的样品组装示意图. 一支 NiCr-NiAl 热电偶穿过叶蜡石密封传压

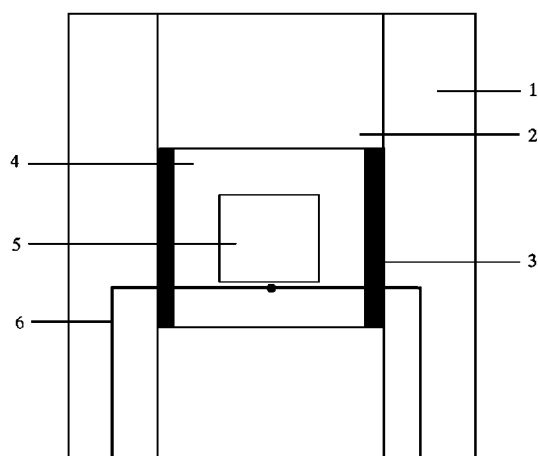


图 1 高压容器内的样品组装示意图 1 为传压介质, 2 为 WC 增压柱, 3 为石墨加热管, 4 为 BN 样品盒, 5 为样品, 6 为热电偶

介质、石墨加热管和 BN 样品盒, 置于样品附近, 用于测量样品盒内温度及对样品进行程控加热. 实验前, 初始材料被预压成直径 5 mm , 高 4 mm 的圆柱, 图 2(a) 为初始材料

的 X 射线衍射谱. 实验时, 先对样品加压至预定压力, 然后程控升温至该压力下锆的熔点以上 50 K (升温速率为 50 K/min), 保温 5 min 待锆充分熔化后迅速打开油阀, 因柱形活塞中油压突减而导致叶蜡石从 WC 压缸和压头间成粉末状喷出, 使处于高压腔内的样品快速卸压, 同时使加热电路断开.

对处于 3.5 GPa 压力下及温度为 1130 K 的样品实施快速卸压后, X 射线衍射分析结果表明, 样品中形成了 Al-Ge 的单斜结构亚稳相 (如图 2(b) 所示). 处于同样压力和温度下的有些样品, 由于在打开油阀后未引起叶蜡石的突然喷出, X 射线衍射分析结果表明, 样品中没有 Al-Ge 的亚稳相生成. 当压力升到 5 GPa, 温度为 1065 K 时, 样品在快速卸压后, 其 X 射线衍射谱中, 出现了明显的 Al-Ge 的亚稳相结构的衍射峰, 如图 2(c) 所示. 它们分别属于 δ_1 , δ_2 和 δ_3 相. 在压力低于 3 GPa 时, 打开油阀使柱形活塞中油压突然降低将

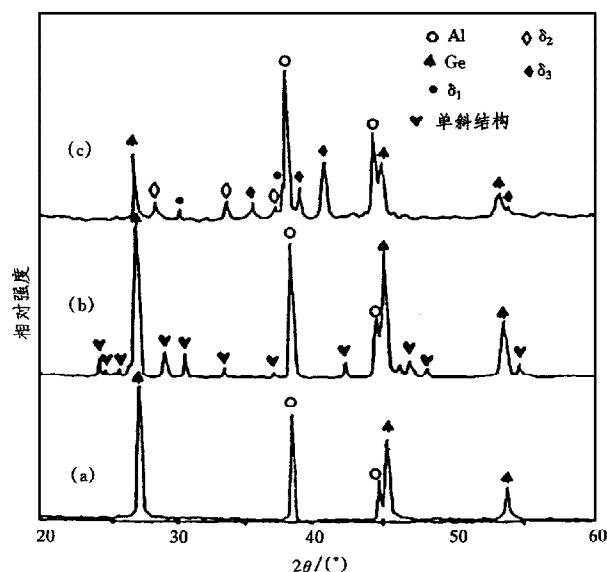


图 2 X 射线衍射图 (a) 为初始材料; (b) 为从 3.5 GPa 压力下快速卸压淬火后的样品; (c) 为从 5 GPa 压力下快速卸压淬火后的样品

不能使起传压密封作用的叶蜡石喷出. 因而在压力小于 3 GPa 时无法对样品实施快速卸压. 为进一步确定样品中亚稳相的形成与快速卸压的关系, 我们将 3 个样品在 5 GPa 压力下加热到 1065 K 并保温 30 min, 然后在压力不变的情况下断电降温 (降温速率均为 200 K·s⁻¹), 缓慢卸压后对其进行 X 衍射分析, 均未发现有任何亚稳相形成. 另外, 对其中的一个样品在 5 GPa 压力下, 加热到 1300 K (此时铝和锆均已熔化), 保温 10 min, 断电冷却并缓慢卸压后亦未发现 Al-Ge 的亚稳相. 在 3.5 和 5 GPa 高压下, 如果样品的加热温度低于铝、锆在相应压力下的熔化温度, 对其进行快速卸压后, 均得不到 Al-Ge 的亚稳相结构. 上述实验结果表明, 样品中 Al-Ge 亚稳相的形成只能归因于快速卸压而导致的样品熔体的快速凝固. 表 1 中列出了各样品在不同实验条件下的亚稳相形成情况.

表 1 不同实验条件下 Al-Ge 样品的亚稳相形成情况

压力/GPa	温度/K	样品熔化情况	卸压方式	亚稳相形成情况
3.5	1130	Ge 熔化	快速卸压	Al-Ge 的单斜结构
3.5	1130	Ge 熔化	非快速卸压	无
5	1065	Ge 熔化	快速卸压	δ_1, δ_2 和 δ_3
5	1065	Ge 熔化	断电冷却后缓慢卸压	无
5	1300	Al, Ge 均熔化	断电冷却后缓慢卸压	无
3.5	1050	Al, Ge 均未熔化	快速卸压	无
5	950	Al, Ge 均未熔化	快速卸压	无

3 讨 论

亚稳相的自由能比相应的稳定相高,故亚稳相的熔点(T_{ms})低于相应的稳定相熔点(T_{st}).因而在凝固过程中为了获得亚稳结构,必须使熔体的过冷度(ΔT)大于亚稳相与相应稳定相的熔点之差,即满足 $\Delta T > T_{st} - T_{ms}$,以获得形成亚稳结构所需的驱动力.快速冷却一方面可使熔体获得足够大的过冷度以满足亚稳结构的成核条件,另一方面则可抑制再辉,防止已生成的亚稳相因再辉升温而向稳定相转变.

图 3 给出铝和锗的熔点随压力的变化曲线,其中有亚稳相形成的样品的压力温度条

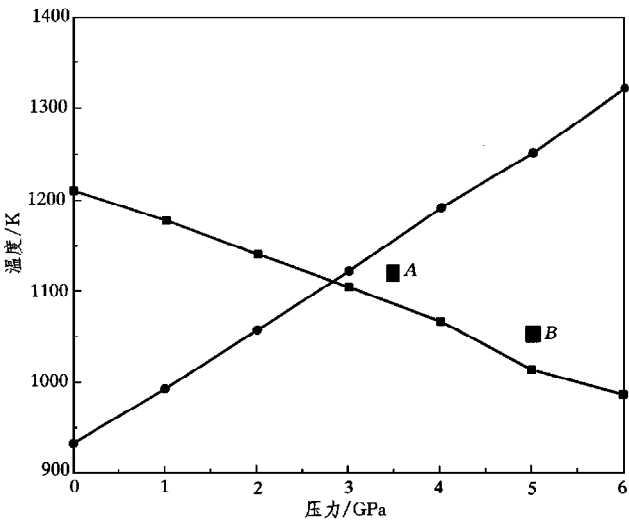


图 3 铝、锗的熔点随压力变化的曲线(数据取自文献[2,3])

—■—为 Ge,—●—为 Al

件分别用 A, B 点标出.可以看出,在快速卸压前样品中的锗已熔化而铝未熔,当样品被快速卸压时,熔态锗将快速固化.与此同时,由于压力降低及使铝的熔点低于样品在卸压

前的温度,因而锆在快速固化时的放热将被铝吸收并使之熔化.为此,我们选择铝和锆的配比为 4:5(重量比),使得在理论上锆固化时的放热能让铝完全熔化并被吸收.这样,在快速卸压过程中形成亚稳相的两个条件:快速凝固与抑制再辉均得到满足,从而促使 Al-Ge 亚稳相的形成.由 Al-Ge 系统的亚稳相形成与冷却速率的关系^[4,5]可知,在本实验中,样品从 3.5 和 5 GPa 压力下快速卸压所获得的相应冷却速率高于 10^3 和 $10^5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$,其卸压速率亦应分别高于 2.5×10^1 和 $2.5 \times 10^3 \text{ MPa} \cdot \text{ms}^{-1}$.

实际上,在快速卸压过程中 Al-Ge 亚稳相的形成受许多元素支配.首先,被快速过冷的熔态锆将固化而放热,同时,固态铝由于压力迅速降低而使其熔点低于初始温度并开始熔化,这是一个吸热过程.另外,熔态锆在固化时体积膨胀($\Delta V/V=0.2$),在压力环境下将对外做功而吸收热量.而整个体系在快速减压过程中亦将对外做功并吸收热量.但是在这些热力学过程中,熔态锆的快速过冷对 Al-Ge 亚稳相的形成是一个关键性的因素.根据我们的实验结果,它明显地取决于初始条件及卸压速率.

另一方面,对结晶温度随压力增加而升高的熔体,在适当的温度和压力下进行快速压缩,亦会促使其快速固化,但在技术上较难实现.人们很早以前便发现在陨石坑和火山口周围存在大量的非晶态及亚稳结构的矿物质^[7-9],并且认为这些亚稳结构和非晶态矿物质是在压力的作用下形成的.后来的大量实验表明,许多物质在冲击波作用下可形成亚稳相甚至非晶^[10-12].它们的熔点一般均随着压力的升高而降低^[12],但是人们对物质在冲击压作用下的亚稳相形成和非晶化一直没有统一的理论解释^[12].也许我们的实验结果及快速卸压淬火原理将为揭示这一现象的本质提供热力学上的线索.这就是说,受冲击压缩而熔化的物质在随后的快速卸压过程中将获得相应的极高的过冷速率,从而导致亚稳结构甚至非晶相的生成.

4 结 论

实验表明,快速卸压淬火法是一种有效的新的快速凝固方法.其相应的冷却速率取决于卸压速率及熔体结晶温度随压力的变化,由于不受材料自身热传导性质的限制,因而可获得大块亚稳材料甚至非晶.用这种方法在 Al-Ge 系统中得到了大于 $10^5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的过冷速率.同时利用快速卸压实现快速凝固的原理,可为冲击压作用下物质的亚稳相产生及非晶化成因提供热力学上的合理解释.

- [1] D. M. Herlach, *Mater. Sci. Eng.*, **R12**(1994), 177.
- [2] J. F. Canon, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **3**(1974), 781.
- [3] F. X. Zhang, W. K. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 617.
- [4] S. N. Ojha, K. Chattopadhyay, P. Ramachandrarao, *Mater. Sci. Eng.*, **73**(1985), 177.
- [5] P. Ramachandrarao, M. G. Scott, G. A. Chadwick, *Phil. Mag.*, **25**(1972), 961.
- [6] M. Alidibirov, D. B. Dingwell, *Nature*, **380**(1996), 146.
- [7] D. J. Milton, P. S. De Larli, *Science*, **140**(1963), 670.
- [8] P. S. De Larli, J. C. Jamieson, *J. Chem. Phys.*, **31**(1959), 1675.
- [9] D. E. Grady, *J. Geophys. Res.*, **85**(1980), 913.

- [10] J. W. Swegle, *J. Appl. Phys.*, **68**(1990), 1563.
[11] J. A. Tybuuczy, T. S. Duffy, T. J. Ahrens *et al.*, *J. Geophys. Res.*, **96**(1991), 18011.
[12] S. M. Sharma, S. K. Sikka, *Progress in Materials Science*, **40**(1996), 1.

A NEW METHOD FOR RAPID SOLIDIFICATION QUENCHING BY RAPID DECOMPRESSION

HE DUAN-WEI ZHANG FU-XIANG LIU RI-PING

ZHANG MING XU YING-FAN WANG WEN-KUI

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

(Received 19 May 1997; revised manuscript received 19 August 1997)

ABSTRACT

A rapid drop of pressure applied to a melt whose crystallization point is a decreasing function of the pressure may, if the temperature, the initial pressure and the final pressure are appropriately chosen, be equivalent to a rapid thermal quenching. In particular, it may lead to the formation of metastable crystalline or glassy-phase bulk materials. The method might be useful to simulate adiabatic decompressions subsequent to shocks, such as meteorite impacts. The relation between the corresponding cooling rate (V_c) obtained by rapid decompression and the rate of pressure release (V_p) is first given by $V_c = KV_p$, where K is the drop rate of melting point with pressure. This method is evaluated by using Al-Ge system. Our experimental results indicate that quenching with rapid decompression is an effective method for generating corresponding high cooling rate of more than $10^5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

PACC: 0735; 8130F; 6155H