

非晶态材料及其制备化学[†]

胡壮麒

(中国科学院金属研究所)

非晶材料是亚稳材料中的一个重要分支。传统的固体物理实际上是指晶体物理，而往往又是平衡态，原子的排列是长程序的周期性排列。近年来远离平衡态的亚稳材料已成为最活跃的领域之一，一是不少新的制备技术，大大扩展了获得各种亚稳材料的手段；二是世界高科技的发展，要求各种各样具有特异性能的新材料来满足其需要；三是理论领域的深入研究，使科技人员对非晶的认识和对非平衡态的理解又进一步，指导和推动了非晶材料的研究。

本章将简单扼要地把非晶的结构、形成规律、制备技术和某些应用作一概述。

1 非晶的结构

晶体和非晶体都是真实的固体，它们都具有固态的基本属性。基本的区别在于它们在微观的原子尺度结构上有不同。在晶体中原子的平衡位置为一个平移的周期阵列，具有长期有序。相反在非晶态固体中没有长程序，原子的排列是极其无序的，见图 1。因此非晶态固体这个术语适用于原子排列没有周期性的任何固体。另一个术语“金属玻璃”实际上是非晶态固体的同义词。

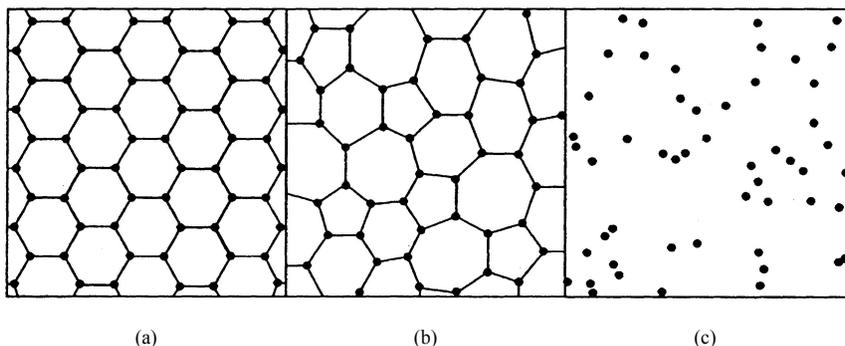


图 1 在晶体、非晶体和气体中原子排列的示意图

(a) 晶体; (b) 非晶体; (c) 气体

[†] 本文原载于《无机合成与制备化学》，2001，456~522。

1.1 非晶的形态学

图 2 表示气态金属最后成为固态的途径。在降温过程中，气态原子在沸腾温度 T_b 凝结为液态，在冷却过程中液体的体积以连续的方式减小，光滑的 $V(T)$ 曲线的斜率为液体的热膨胀系数。当温度低到熔点 T_f 时，发生液体到固体的转变(液态氦除外)，固体的特征之一为斜率较小的 $V(T)$ 曲线，液体到晶体的转变可由晶体体积的突然收缩和 $V(T)$ 曲线上的不连续性来标明。但是如果冷却速率足够快，使液体一直保持到较低的玻璃转变温度 T_g ，出现了第二种固化现象，由液体直接转变成非晶体，这里不存在体积变化的不连续性。大量实验证明玻璃化转变温度与冷却速率有关，这就是玻璃化转变的动力学性质，一般情况下冷却速率改变一个数量级大小能引起玻璃化转变温度几度的变化。当冷却过程较长时，玻璃化转变温度移向较低温度，这是由于原子弛豫时间 τ 与温度有关。要使原子冻结成保持非晶固体的位形，必须满足 $\tau(T)$ 大于实验冷却时间。

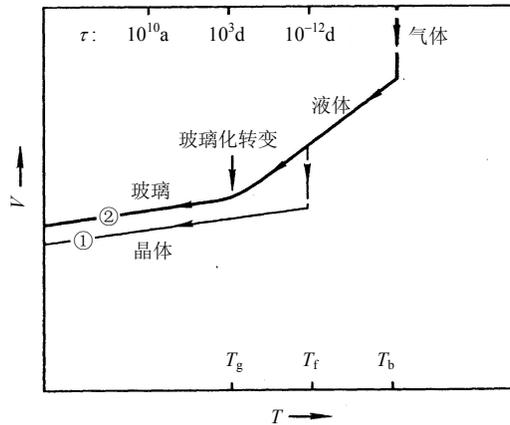


图 2 原子的集体凝聚成固态的两种普通的冷却途径
 路径①是到达晶态的途径；路径②是到达非晶态的快淬途径

长久以来，一直认为只有少量的材料能够制备成非晶态固体，有时某些氧化物玻璃和有机高分子化合物亦称为玻璃态固体。现在正确的观点应该是，玻璃形成的能力几乎是凝聚态物体的普遍性质，只要冷却速率足够快和冷却温度足够低，几乎所有的材料都能够制备成非晶态固体。表 1 为某些非晶态固体的成键形式和玻璃化转变温度，表中有金属、合金、氧化物和有机化合物^[1]。

表 1 某些非晶材料的成键形式和非晶转变温度^[1]

玻璃	成键	T_g/K
----	----	---------

玻璃	成键	T_g/K
SiO_2	共价键	1430
GeO_2	共价键	820
Si,Ge	共价键	—
$\text{Pd}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_{0.2}$	金属键	580
BeF_2	离子键	570
As_2S_3	共价键	470
聚苯乙烯	聚合键	370
Se	聚合键	310
$\text{Au}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$	金属键	290
H_2O	氢键	140
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	氢键	90
异戊烷	范德华力	65
Fe,Co,Ni	金属键	—

相对于处于能量最低的热力学平衡态的晶体相来说，非晶态固体是处于亚稳态，这是正确的，但是注意，要回复到晶体相，一般动力学已是达不到的，如玻璃一旦形成就能够保持实际上无限长的时间。在标准温度和压强下，石墨是稳定的热力学相，可是亚稳的金刚石仍然可永久保存。

1.2 非晶的长程无序

径向分布函数是用来表征非晶态金属结构的。在非晶态金属中存在短程序，有一定的最近邻和次近邻配位层，在径向分布函数中有明显的第一峰和第二峰。由于非晶态金属中不存在长程序，所以在径向分布函数中第三近邻以后没有可分辨出的峰。由于空间无规分布，单位体积平均粒子数密度为 \bar{n} 的点粒子系统，径向分布函数可从体积为 $4\pi r^2 dr$ 壳层中粒子数求得。图 3 中示出晶体、非晶和气体的典型径向分布函数曲线，在径向分布函数中半径 r 值大时的渐近线给出平均密度的信息，在图中以细虚线表示。有时以约化的径向分布函数 $g(r)$ 表示， r 值大时， $g(r)$ 渐近值为零。径向分布函数可从衍射实验的结果经傅里叶变换求得，因此衍射实验就成为研究非晶合金结构的重要手段。

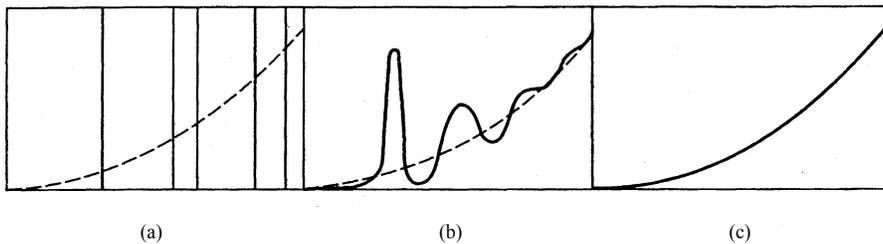


图3 晶体、非晶、气体径向分布函数的示意图

(a) 晶体; (b) 非晶; (c) 气体

通过 X 射线、电子或电子散射实验的衍射数据，可算出非晶合金的原子尺度结构的一维描述。最近发展的扩展 X 射线吸收谱精细结构(EXAFS)进一步解决了散射技术的不足，后者仅描述固体中一个平均原子的周围环境，这对元素固体是可以的，但对不同原子组成的固体，这种平均的图像忽略了原子间的键合影响。图 4 是 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 非晶的 X 射线的衍射强度，图中还与同成分晶态合金进行对比^[2]，这是典型的非晶 X 射线衍射强度曲线。图 5 是非晶 Si 和晶体 Si 的电子散射强度曲线^[3]。

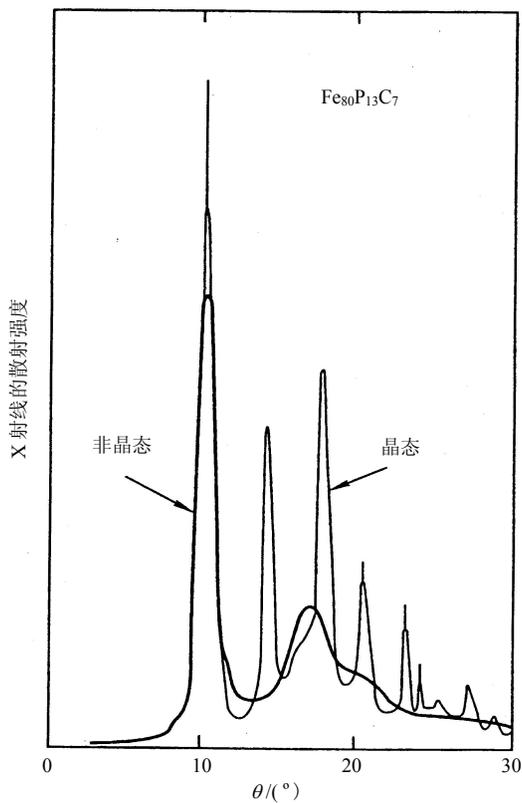


图4 金属玻璃(粗线)和同一样品晶化后(细线)的 X 射线散射结果^[2]

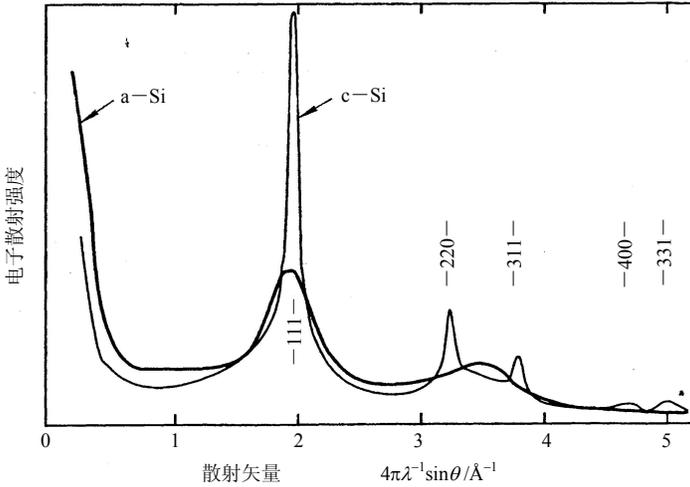


图 5 非晶硅(粗线)和同一薄膜部分晶化后(细线)的电子衍射图^[3]

由于这种长程无序,非晶材料在光学和电学性质上都会有很大的差异,图 6 是晶态、非晶态和液态 Ge 在电子激发区间的基本反射率谱^[4]。液态 Ge 的低频行为与晶态 Ge 和非晶 Ge 的行为不相同,对液态 Ge,在电子能量接近零时,反射率接近 100%,而对非晶 Ge 和晶态 Ge,反射率只有约 36%。这一点说明非晶是长程无序、短程有序。图 7 为非晶 Si 和晶态 Si 介电常数的虚部,可以看出,晶态 Si 的带是充满结构的特征,而非晶 Si 的带是光滑的^[5],又证明了非晶的长程无序性,长程无序必然提高电阻率,见图 8^[6]。

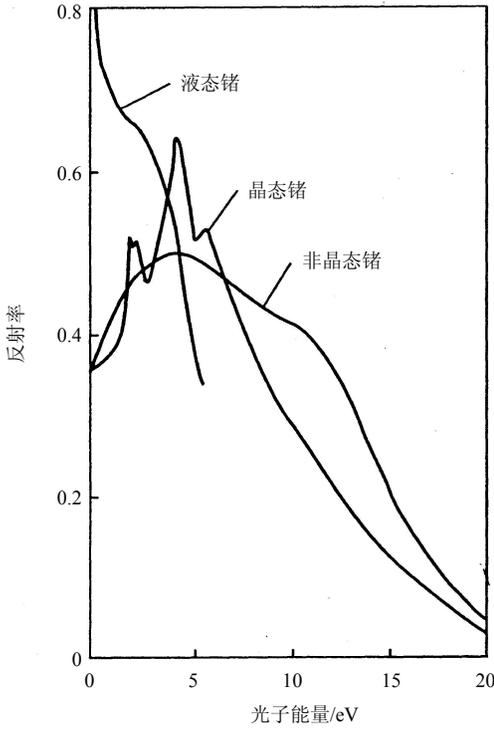


图 6 晶态、非晶态和液态锗在电子激发区间的基本反射率谱^[4]

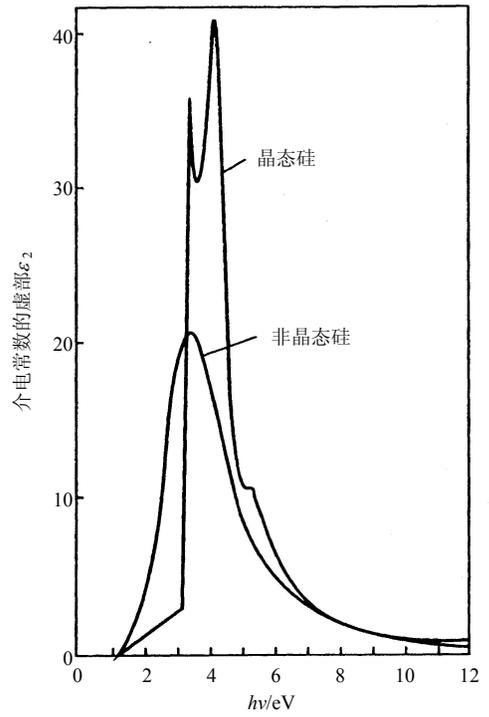


图 7 晶体硅和非晶硅电子跃迁光谱的比较^[5]

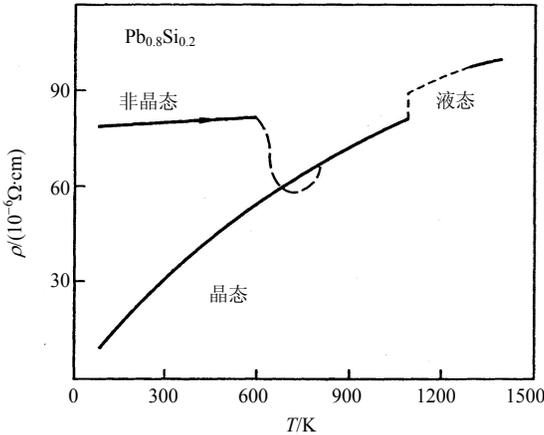


图 8 金属玻璃 $Pb_{0.8}Si_{0.2}$ 的电阻率^[6]

1.3 分子动力学计算机模拟

目前在电子、原子层次上的计算机模拟已经发展到一个关键时期。先进理论计算方法和超级计算机结合，以前所未有的细节和精度在电子、原子层次上理解材料的行为导致了新的交叉学科的诞生：计算材料科学。利用计算技术不仅能模拟实验，而且可

以在实际制备材料前设计新材料和预测其性质。

分子动力学计算在材料科学中的应用，特别是在快速凝固和快速升温过程中的相变领域取得很大发展。如 Ni_3Al 是当代研究较多的一种金属间化合物，目前，常规的快冷技术能达到的冷却速率一般小于 10^7 K/s ，无法使 Ni_3Al 非晶化。用计算方法就能知道在什么情况下可非晶化，弥补实验的不足。图 9 是冷却速率为 $4 \times 10^{13} \text{ K/s}$ 时的全双体分布函数。可以看出，随着温度的下降，前三个峰变高，而峰谷变低，说明原子排列趋向短程有序。模拟终态为 300K 时，第二峰劈裂十分明显，表明非晶形成。

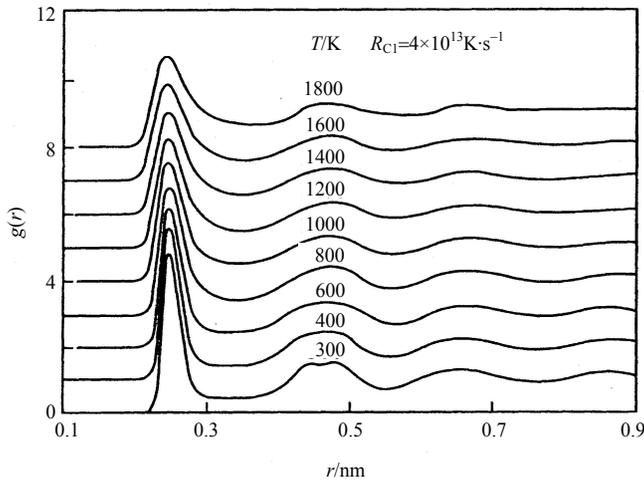


图 9 快速凝固过程中 Ni_3Al 在不同温度下全双体分布函数 $g(r)$ ^[7]

从图 10 可见在 $R_{c1}(4 \times 10^{13} \text{ K/s})$ 和 $R_{c2}(1 \times 10^{13} \text{ K/s})$ 两种冷却条件下，代表非晶的 1551 键对量占优势，相反在 $R_{c3}(2.5 \times 10^{12} \text{ K/s})$ 和 $R_{c4}(4 \times 10^{11} \text{ K/s})$ 冷却条件下，没有 1551 键对，说明不能形成非晶^[7]。

又例如高压试验比较困难，但在近自由电子近似下，用赝势理论可以预测高压相稳定性，金朝晖研究了高压时 Mg 的相变^[8]。图 11(a) 表示常压 Mg 以 $1 \times 10^{12} \text{ K/s}$ 和 $6 \times 10^{12} \text{ K/s}$ 的速率冷却时获得 hcp 结构，冷却速率为 $1.2 \times 10^{13} \text{ K/s}$ ，可得到非晶结构。图中虚线为常压下液态 Mg 的 $g(r)$ 实验值。在高压(45GPa)下， Mg 在 $8 \times 10^{12} \text{ K/s}$ 和 $5 \times 10^{13} \text{ K/s}$ 的冷却速率下为 bcc 结构，冷却速率加大至 $1 \times 10^{14} \text{ K/s}$ 也可得到非晶结构(图 11(b))。表 2 中列出了不同状态下的键对数^[8]。常压及高压下液态和非晶结构中 1551 键对和 1541 键对较多，增加压力导致 1551 键对进一步增多，1551 键对增多导致 $g(r)$ 第二峰的分裂。

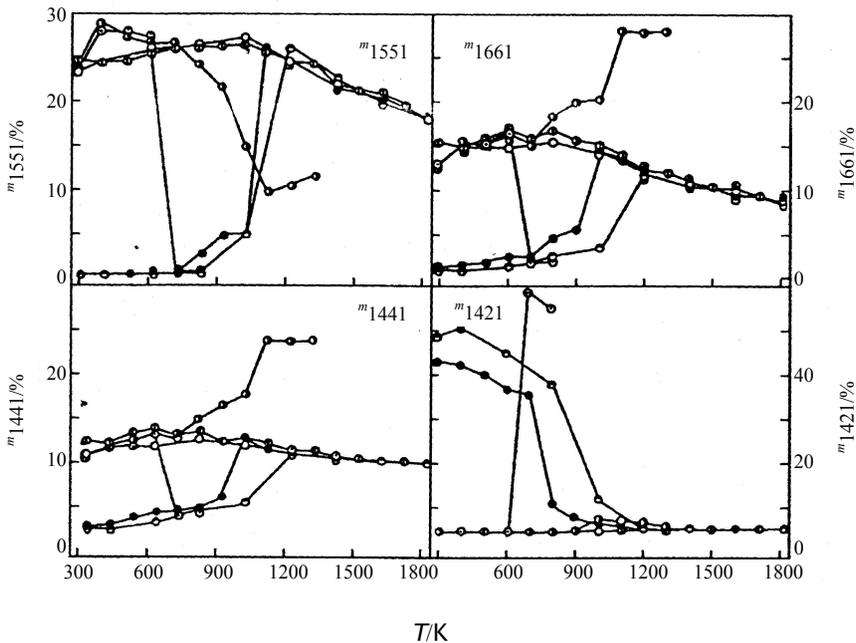


图 10 Ni_3Al 中各种键对相对数目 m 随温度 T 的变化^[7]

冷却速率/(K/s): $\circ R_{c1}$ 为 4×10^{13} ; $\odot R_{c2}$ 为 1×10^{13} ; $\bullet R_{c3}$ 为 2.5×10^{12} ; $\ominus R_{c4}$ 为 4×10^{11}

加热速率/(K/s): $\bullet R_{h1}$ 为 2.5×10^{12} ; $\odot R_{h2}$ 为 4×10^{11}

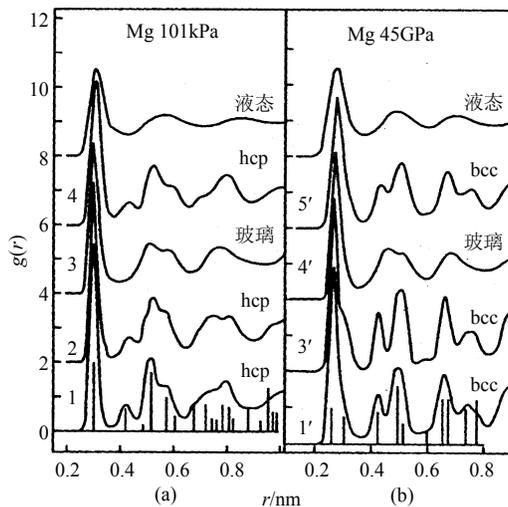


图 11 Mg 的全双体分布函数 $g(r)$ ^[8]

(a)常压; (b)45GPa 高压

冷却速率/(K/s): 1— 1×10^{12} ; 2— 6×10^{12} ; 3— 1.2×10^{13} ; 4—以 1.2×10^{13} 速率冷却后再以 1×10^{12} 速率加热;

1'— 8×10^{12} ; 3'— 5×10^{13} ; 4'— 1×10^{14} ; 5'— 2.5×10^{12}

表 2 常压和高压下 Mg 金属的液态、非晶态及晶态中的典型局域原子键对的相对数目^[8]

p/MPa	状态	1551	1541	1421	1422	1431	1661	1441
0.101	液态	0.115	0.135	0.039	0.078	0.211	0.04	0.044
	非晶态	0.178	0.224	0.095	0.116	0.216	0.044	0.026
	晶态(hcp)	0	0.052	0.459	0.330	0.04	0.002	0.008
45×10^3	液态	0.2133	0.143	0.018	0.036	0.154	0.094	0.080
	非晶态	0.332	0.205	0.032	0.056	0.156	0.109	0.071
	晶态(bcc)	0.039	0.072	0.011	0.005	0.04	0.458	0.350

王鲁红^[9]计算了 Au 和 Ni 的液态、过冷液态和固态的双体分布函数。双体分布函数与实验结果十分接近。双体分布函数的第二峰劈裂是逐渐发生的，在较低的温度下完全劈裂为两个峰，通常认为这是非晶态的固有特征。按照 Abraham 提出的方法确定非晶态转变温度 T_g (图 12)。用分子动力学方法也对 Au 和 Ni 进行计算，求得 Au 和 Ni 的冷却速率必须分别大于 $3.8 \times 10^{13} \text{ K/s}$ 、 $4.0 \times 10^{13} \text{ K/s}$ 才能获得非晶态，玻璃化转变温度分别为 787K 和 1010K。快速凝固过程结构变化的主要特点是二十面体序增加，动力学因素控制结构的演化规律。过冷液态与非晶态结构的主要差别是非晶态中二十面体序更强，而过冷液态中的局域序分布范围广，表现出更大的无规性。

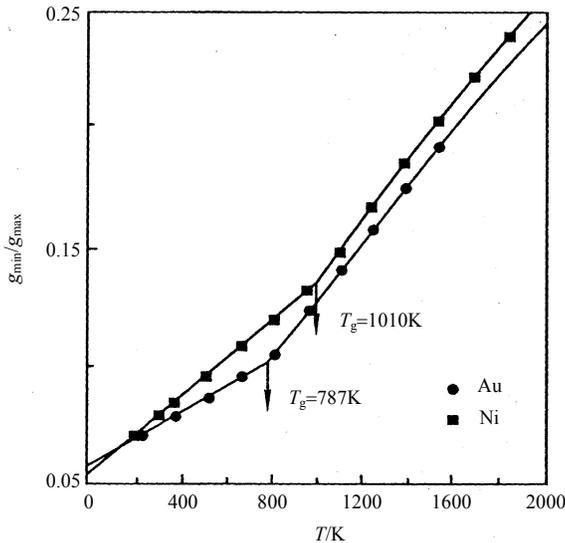


图 12 Abraham 系数 g_{min}/g_{max} 与温度的关系^[9]

1.4 非晶合金中的原子扩散

扩散是一种由热运动所引起的溶质原子或基质原子的输运过程，非晶合金中的许多重要性能与扩散有着直接的联系，如自扩散影响着非晶合金的黏度、应力蠕变、顺磁性随时间的变化以及电阻、内耗、晶化速度等；化学扩散(即外来物质的迁移)决定着氧化动力学、化合物的形成以及非晶扩散阻挡层的失效等，它还可被用来研究晶化动力学。非晶合金中的原子扩散除存在间隙机制和空位机制外，更多的情况下则属于相邻原子簇的协同运动，非晶合金中氢几乎肯定是通过间隙机制扩散。对某些略大一些的原子，它在非晶合金中的扩散可看成是空位扩散。由于非晶合金中没有严格意义上的空位，所以扩散进行过程中所涉及的空位只是一种假定意义上的类空位，邻近原子的协作式运动是较大原子在非晶合金中的扩散机制。它是通过大量小的间隙再分布，从而产生少量大的间隙来进行的。

原子在非晶合金中的扩散会受到扩散基体自身结构、化学成分、扩散原子种类等诸多因素的影响。弛豫对非晶合金扩散的影响取决样品的制备方法，即与它的热历史有关。一般来说，弛豫所产生的结构变化对扩散的影响是微小的，所以测量难度很大。对那些制备过程中已经产生自弛豫的非晶合金来说，弛豫对其扩散没有明显影响。

塑性变形对非晶合金中原子扩散的影响可以根据自由体积的变化进行很好的解释。塑性形变增加了非晶合金中的自由体积分数，从而促进了非晶合金中的原子扩散。在每一个温度下，扩散系数的大小按下列顺序：形变态 > 淬态 > 弛豫态。辐照对非晶合金中原子扩散的影响是减小其扩散系数值。Cahn 等^[10]测量了快中子辐照前后非晶 $Ni_{64}Zr_{36}$ 中金的扩散系数。他们发现辐照减小扩散系数，尽管辐照通常增加平均原子体积；他们认为辐照增强化学短程序引起的体积缩小和金扩散系数的相应减小。影响非晶合金中扩散的

因素除了以上提到的之外，溶质原子浓度^[11]和环境压力^[12]等都会不同程度影响非晶合金中的原子扩散。

到目前已使用过的测量非晶合金中原子扩散的方法中，大多数都与离子束有关。如在最早的测定银在非晶 $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ 合金中原子扩散的研究中， ^{110}Ag 被注入到非晶合金的浅表层下，紧接着进行扩散退火，最后用氩离子逐渐剥蚀样品表面。银的浓度深度曲线通过计量溅射掉物质的放射性得到。用二次离子质谱 SIMS 法仍离不开离子剥蚀，但它抛弃了放射性同位素示踪，而选用稳定同位素。用此法测定了 Al 在 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶合金中的扩散系数，见图 13^[13]。不采用离子剥蚀，也可利用无损的卢瑟福背散射(RBS)方法。另一个特殊复杂的、精确的无损测试扩散系数的手段为核反应法，它是利用扩散原子与探测离子之间的核反应来进行的。

非晶合金中的原子扩散还可以通过一系列间接方法测得，即通过测量受扩散控制或与扩散有关的物理量、化学量的变化来达到测量扩散系数的目的。它们共同的特征就是不需要直接测量浓度深度分布曲线。间接方法测量扩散系数必须具备以下条件：首先，有与原子扩散相关联的物理或化学过程；其次，此过程可用明确的数学关系式表达出来；最后，相应的物理量和化学量可以精确测定，如通过研究非晶合金的晶化动力学、溶质迁移控制的内耗(测量氢扩散)、核磁共振线的移动窄化、多层膜的 X 射线衍射、黏滞流变以及表面偏析动力学方法等求得。如图 14 为用表面偏析动力学方法测得 Si 在 $(\text{Fe}, \text{Ni})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ 非晶合金中的扩散系数^[14,15]。

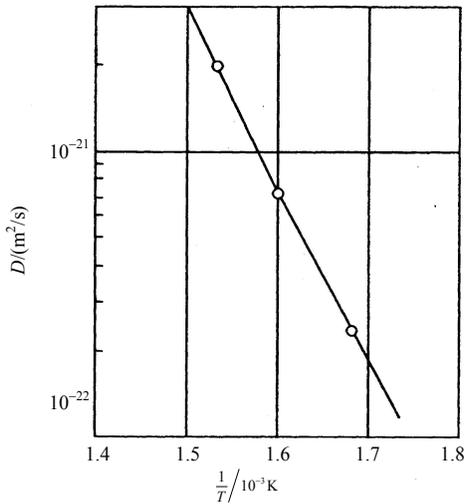


图 13 Al 在 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶合金中的扩散系数^[13]

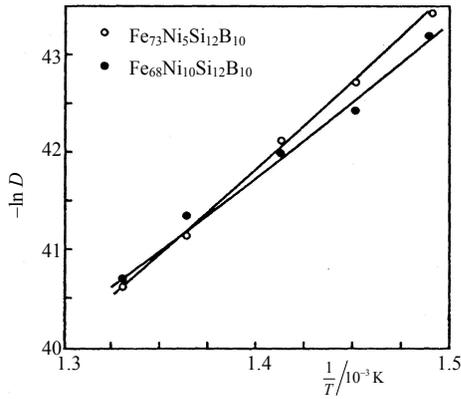


图 14 Si 在 $(\text{Fe}, \text{Ni})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ 非晶合金中的扩散系数^[14]

2 非晶合金的形成规律

2.1 形成非晶合金的合金化原则

不同金属或合金形成非晶的能力相差甚远，如 S 和 Se 在一定的冷却速率下可形成非晶，一些典型的纯金属则需要大于 10^{10} K/s 的冷却速率下才能抑制成核，形成非晶。合适的合金化能在冷却速率小于 10^6 K/s 就能形成非晶；对 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 、 $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{20}\text{P}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{56}\text{Ni}_{24}\text{P}_{20}$ 三个合金，冷却速率低到 10^2 K/s 就能形成毫米级的大块非晶。

目前已知对二元系合金形成非晶的几条原则，见图 15^[16]。

(1) 后过渡族金属和贵金属为基的合金，并含有原子分数约 20% 的半金属(如 B、C、Si、P 等)，易形成非晶合金，如 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 、 $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ 、 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 等。

(2) 由周期表右侧的 Fe、Co、Ni、Pd 等后过渡族金属以及 Cu 和周期表左侧的 Ti、Zr、Nb、Ta 等前过渡族金属组成的合金易非晶化，如 $\text{Ni}_{15}\text{Nb}_{50}\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ 等。

(3) 由周期表 IIA 族碱土金属(Mg、Ca、Sr)和 B 副族溶质原子(Al、Zn、Ga)等组成的合金容易形成非晶合金，如 $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ 、 $\text{Ca}_{35}\text{Al}_{65}$ 等。

(4) 在共晶附近成分范围内的合金易形成非晶，图 16 中，6 个相图下的长方形框中填黑部分表示易形成非晶的成分范围，可以看出往往在共晶成分附近。

2.2 形成金属玻璃半经验判据

最初简单的表示玻璃金属形成能力有几种方法：一为 T_g/T_m 比值，其中： T_g 为玻璃化转变温度； T_m 为合金熔点，比值越大，越易形成非晶。处在温度-时间转变曲线“鼻子”处的黏度越大， T_g/T_m 越高；二为 $(T_x - T_g)$ 值，其中： T_x 为结晶温度。 $(T_x - T_g)$ 值越大，越易形成非晶。从 $(T_x - T_g)$ 参数值又派生出 $K_{gl} = (T_x - T_g)/(T_m - T_x)$ 和 $S = (T_p - T_x)(T_x - T_g)/T_g$ ，其中： T_p 为结晶峰值温度。 K_{gl} 或 S 越大，越易形成非晶；三为 ΔH 和 ΔS 热力学值，一般增加 ΔS 和减小 ΔH 能减少均质成核速率和结晶生长速率，有利于非晶的形成。同样增加固液界面能也有同样效果。

Marcus 和 Turnbull^[17] 提出一个归一化参量 $\Delta T/T_1^0$ ， ΔT 为 T_1 偏离理想液相线温度 T_1^0 的偏离量， T_1^0 值为

$$T_1^0 = \frac{\Delta H_f^\Delta T_m^\Delta}{\Delta H_f^\Delta - R \ln(1-x)T_m^\Delta} \quad (1)$$

其中： ΔH_f^Δ 为溶剂金属的熔化热； T_m^Δ 为溶剂金属的熔点； x 为溶质的摩尔分数。

$\Delta T/T_1^0$ 为大的正数时，表示玻璃形成能力(GFA)大。这个判据适合于预测后过渡族金属-类金属合金系，但对某些后过渡族金属-前过渡族金属合金系是不适用的，因为 $\Delta T/T_1^0$ 为负值。

Donald 和 Davies^[18] 对金属-金属型和金属-类金属型的共晶合金可用下式来描述合金的 GFA:

$$\Delta T^* = (T_{1\text{混合}} - T_1)/T_{1\text{混合}} \quad (2)$$

$$T_{1\text{混合}} = \sum x_i T_m^1 \quad (3)$$

其中： x_i 为几个组分的合金的第 i 组分的摩尔分数； T_m 为熔点。

另外一个经验判据是二元合金两个组分的原子直径至少相差 15% 以上，在周期表中族数的差至少为 5。但是有些合金系的 Δn 并不一定，要小于 5 才能容易形成金属玻璃，如 B_e -(Ti, Zr) 系的 $\Delta n = 2$ ，Ca-Mg 系的 $\Delta n = 0$ ，都易形成非晶态。

对非晶形成的模型或准则最关键的是要能成功地预言什么成分和需要多大冷却速率才能抑制成核。为此首先要有结晶动力学的知识。

结晶分数 x 是和成核频率 I (在单位时间 t 和单位体积中出现晶核数) 和晶面生长速

率 R 有关:

$$x = \frac{1}{3} \pi I R^3 t^4 \quad (4)$$

对均质成核:

$$I \approx N \nu \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3 T_f^2}{3L^2 k T \Delta T^2}\right) \quad (5)$$

对典型的具有低熔融焓的金属:

$$R \approx a_0 \nu \left[1 - \exp\left(-\frac{L \Delta T}{k T T_f}\right)\right] \quad (6)$$

其中: ν 为原子跳跃频率约为 D/a_0^2 ; N 为单位体积中的原子数; γ 为固液界面能; T_f 为凝固的平衡温度; L 为单位体积的熔融潜热; k 为玻尔兹曼常量; T 为温度; ΔT 为过冷度(等于 $T_f - T$); a_0 为原子间距。

利用上面 3 个方程式, 可得到图 17。从该图可预测冷却速率要多大才能形成非晶。

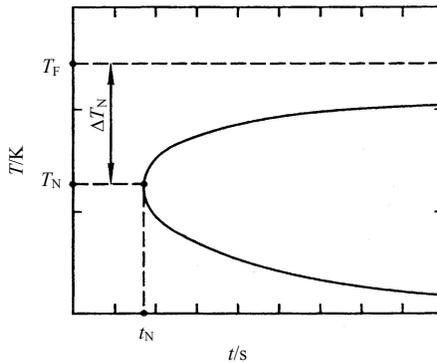


图 17 预测开始结晶的温度-时间图(T_F 为凝固温度; T_N 为成核温度)

柳百新作了系统的离子束混合实验来考察元素的晶体结构、原子尺寸和电负性对非晶形成能力的影响。建议用特征参数最大可能非晶化范围(MPAR)作为非晶形成能力的度量, MPAR 等于 100%(合金全成分)减去平衡相图两端最大固溶度。MPAR 越大, 非晶态合金可能在更宽的成分范围内获得^[19]。柳百新又提出用两个特征参数 ΔH_f -MPAR 的定量配合来预言非晶形成能力。图 18 是 ΔH_f -MPAR 图, 归纳了共 54 个二元金属系统中的实验结果。发现: ①MPAR<20%的系统中是很难获得非晶态合金的; ②MPAR> 20%的系统是可能获得非晶态合金的; ③当 MPAR > 65%, 同时 $\Delta H_f < 0$ 的系统中, 非晶态合

金能

在较宽的成分范围内获得,也即非晶化是容易的。并由此建议根据非晶形成能力的不同,把二元合金系统划分为三类:很难、可能和容易形成非晶的系统^[20]。

柳百新等首先指出了多层膜中界面的重要作用并估算了界面自由能。计算结果表明:对于 $\Delta H_f > 0$ 的系统,界面能随界面原子份额的增加而增加,使多层膜的初始能态升高而非晶态呈凸形的自由能曲线相交,因此使靠近组元两侧的成分范围内非晶化成为可能。进一步提高界面份额可以使多层膜初始能态完全超过非晶态,因此在自由能最高的中心成分附近也可能获得非晶合金。这些都已用实验作了证实。而对于 $\Delta H_f < 0$ 的系统,界面能对合金化的影响是很小的。因此建立了同时适用于 $\Delta H_f < 0$ 和 $\Delta H_f > 0$ 的二元金属系统中多层膜离子束混合形成非晶合金的热力学模型^[21]。

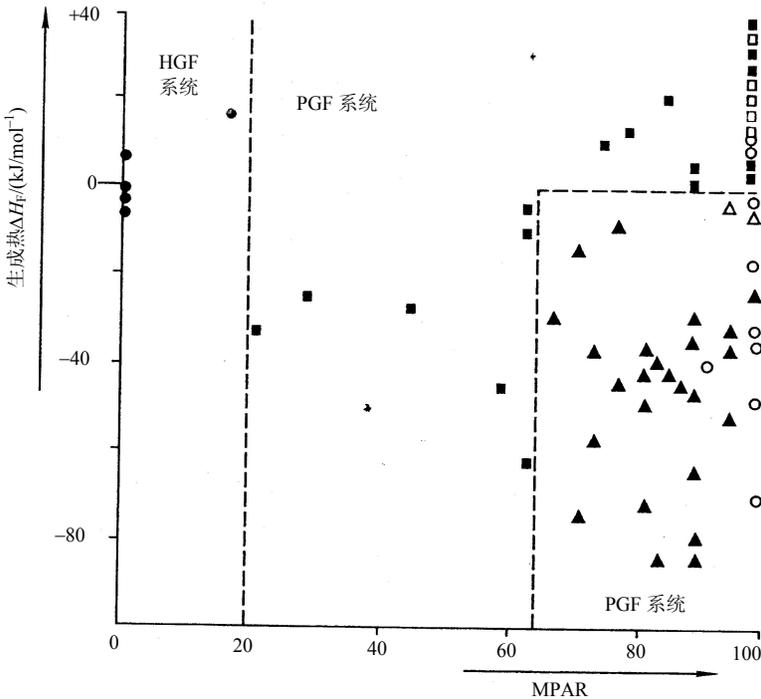


图 18 ΔH_f -MPAR 图

表示二元金属系统按照非晶形成能力而划分为三类:

▲容易(RGF); ■可能(PGF); ○很难(HGF)形成非晶的系统^[20]

范国江等^[22,23]提出一个辩证的观点,在机械合金化制备非晶中,机械球磨非晶条带可以产生两种作用,一种是破坏短程序可减少成核数,另一种是产生自由体积可加速晶体生长。二种机制的竞争决定了非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金的热稳定性。证明低能球磨可提高其热稳定性,低能球磨时间的延长增加 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 非晶合金的结晶温度 T_p 、结晶潜热 ΔH 和结晶

激活能，见表 3。把 Al 粉(200 目，99.9%)和 Ti 粉(360 目，99.9%)用机械合金化方法合成 $Ti_{100-x}Al_x$ 合金，发现 $x \geq 64\%$ 生成 Ti(Al)过饱和固溶体； $x \leq 28\%$ 生成 Al(Ti)过饱和固溶体；只有在 $29\% < x < 63\%$ 时生成非晶合金，见图 19^[24]。

表 3 低能球磨时间对 $Fe_{80}B_{20}$ 非晶合金结晶温度、潜热和激活能的影响^[23]

球磨时间/h	T_p/K	$\Delta H/(4.142J/g)$	E_a/eV
0	751.8	128.3	2.78
5	752.4	128.0	2.81
10	754.3	135.7	2.95
20	755.4	140.9	3.01
40	755.6	143.7	3.06

2.3 热力学 T_0 线判据

Baker 和 Cahn^[25] 对热力学 T_0 线曾作过精辟的分析，对分析非晶合金的形成有重要意义，在二元相图上 T_0 线是液相摩尔自由能(G_L)和固相摩尔自由能(G_S)相等时的轨迹线，即 $\Delta G = 0$ 。在相图上 T_0 线一定是在液相线和固相线之间。这根 T_0 线标志着无扩散凝固时液相组成和温度的最高极限。 T_0 线可以通过合金热力学的运算求得。

快速凝固时， T_0 线也像固相线和液相线一样延伸，如图 20 所示^[26,27]。图(a)中的 T_0 线是图(b)中 G_L 和 G_S 线相交点的轨迹。不同的 G_S 线会得到不同的 T_0 线，如图中的 T_{0i} 和 T_{0ii} 线，对 T_{0i} 可得到连续的亚稳相固溶体；相反，对 T_{0ii} 不可能获得连续的亚稳相固溶体。

现在再来举几个实例进行讨论。图 21(a)为 Ag-Cu 系，其 T_0 是一条连续曲线，因此它能在快速凝固下生成连续固溶体 α ^[27]。图 21(b)中两条 T_0 线相切，如 Al-Al₆Fe 系，此时不能形成连续固溶体。图 21(c)中两条 T_0 线不连续又不相切，如 Pd₇₃Si₁₂Cu₁₅-Pd₉Si₂ 系，这标志着在一个很大成分范围内，不能无扩散凝固。从图 22 可看出^[28]，如合金成分不能和 T_0 线相切就不可能进行无扩散凝固或无分配凝固。由于液相向固相转变延伸到很低温度，无法结晶，在这种情况下，很容易生成非晶合金。在图 21(c)上标出凝固速率大到一定值后，生成非晶。

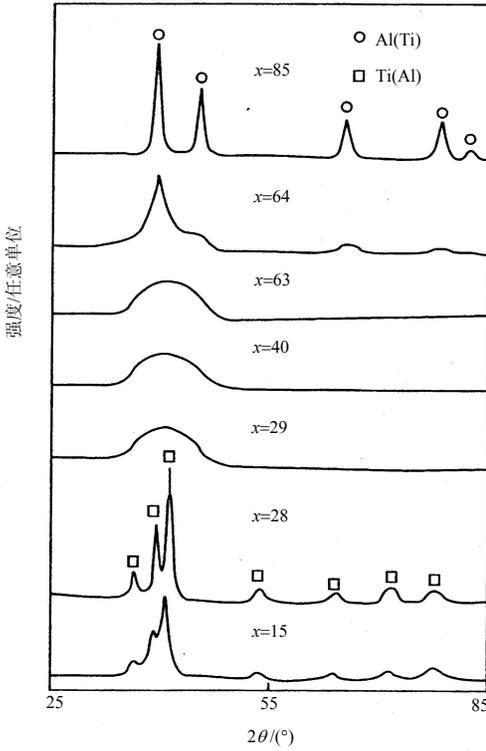


图 19 机械合金化制成的不同 Ti_xAl_{100-x} 合金的 X 射线衍射图^[24]

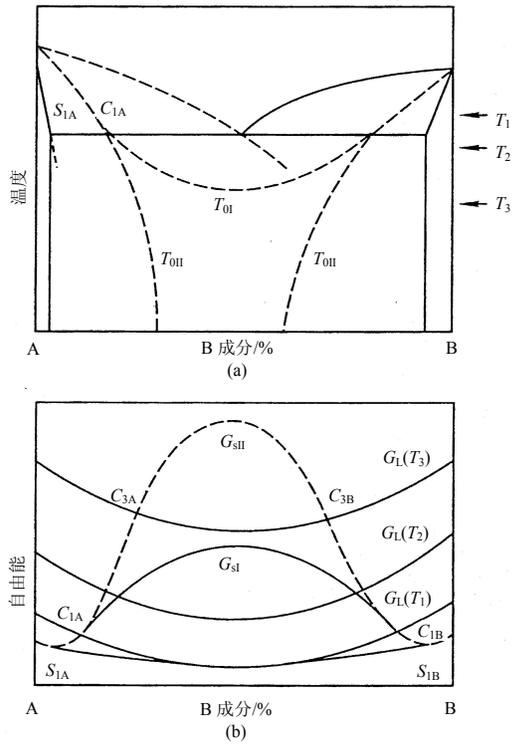


图 20 快速凝固对 T_0 线的影响^[26]

(a) T_0 线在相图上的延伸; (b) 不同 G_s 得到不同 T_0

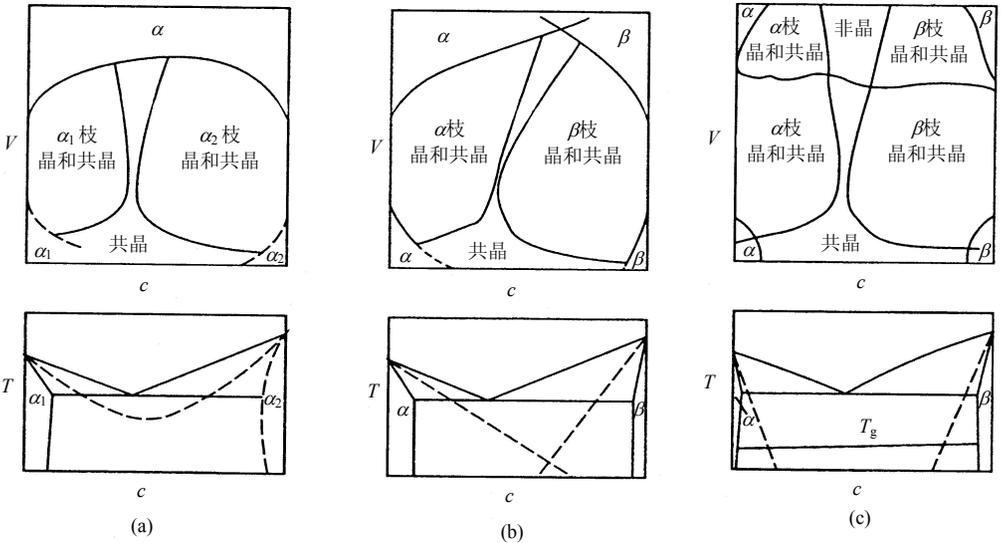


图 21 三种不同形状的 T_0 线图^[28]

(a) T_0 是一条连续曲线; (b) 两条 T_0 线相切; (c) 两条 T_0 线不连续又相切

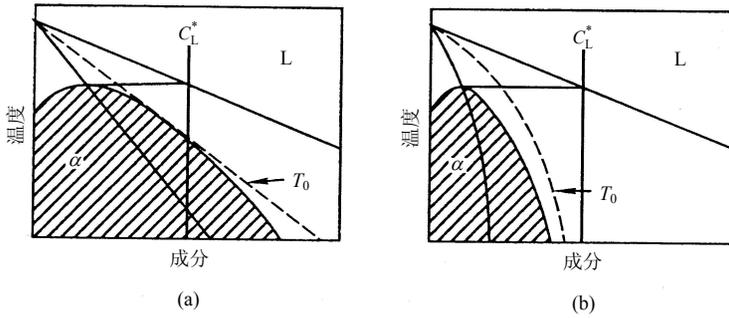


图 22 无分配凝固的必要条件^[28]

(a)成分切过 T_0 线, 能无分配凝固; (b)成分未切过 T_0 线, 不能无分配凝固

2.4 高压下非晶合金的形成

自从非晶发现以来, 人们一直尝试去制备大块状的非晶, 以使非晶的优良性能得到更好的应用。一类方法是使晶体的能量升高, 在较低的温度(低于其相应的非晶晶化温度)向非晶自发转变。高压下固态反应非晶化便是典型一例, 高压导致了高能亚稳新晶相的形成, 其能量比非晶相还高, 在室温下便会自动转变或分解而成为非晶; 另一类方法便是设法把无序状态过程(如液态)冻下来, 像气相沉积、熔体急冷等。前人的工作出发点是使原子来不及移动从而不能长程扩散, 达到了把熔体状态结构保持下来形成非晶的目的。但是要使原子来不及移动, 必须有很高的冷却速率, 这便决定了熔体急冷、气相沉积不能得到大块非晶。高压正是实现这种目的且十分有效的一种手段, 由于压力的引入, 原子间隙减小, 原子难以扩散, 更不用说长程扩散, 这就使得整个无序状态更易保留下来成为可能, 从而形成一大块的非晶合金。

李冬剑研究了 Cu-Ti 非晶合金的形成。Cu₆₀Ti₄₀ 从 5.5GPa、1573K, 以 300K/s 冷却后, 对试样的 X 射线分析结果表明 Cu₆₀Ti₄₀ 合金已基本转变为非晶。图 23 为 Cu₆₀Ti₄₀ 非晶的电子衍射照片, 明显为一非晶环^[29]。当 Cu₆₀Ti₄₀ 从 5.5GPa、1573K, 以 50K/s 速率冷却时, 还能看到有微量的非晶峰存在。说明, 在同样的压力下, 冷却速率越快, 高温无序态(熔态)就越容易保存下来。当 Cu₆₀Ti₄₀ 从 5.5GPa、1373K, 保温保压 5min 后, 以 300K/s 冷却时, 亦得到部分的 Cu₆₀Ti₄₀ 非晶, 其非晶漫散峰也特别明显, 在 3GPa 下从 1473K 以 300K/s 压淬下来后的 X 射线衍射图谱, 已全为晶相, 说明高压下熔态淬火

是存在临界压力的, 当低于此临界压力时, 便不可能得到非晶相。对于 Cu₆₀Ti₄₀ 合金来说, 以 300K/s 冷却时, 其临界压力介于 3~4GPa。在 Cd-Sb 系我们证实, 在高压下熔态淬火也能获得非晶合金, 见图 24^[30,31]。在 9GPa 下将试样加热至 670℃, 保持 5min,

用液氮以 10^2 K/s 快冷至室温。图 24(a)为原始 $\text{Cd}_{43}\text{Sb}_{57}$ 晶体的 X 射线衍射曲线。图 24(b)至(f)分别在室温保持 12h、24h、36h、48h 和 60h 后的高压亚稳相。高压快冷后形成 γ 亚稳相，为一简单六方结构，(a)为 0.3182nm, (c)为 0.2939nm。随着时间的延长， γ 亚稳相逐渐消失，见图 24 (b)至(e)。到 60h 后全部变为非晶相(图 24 (f))。

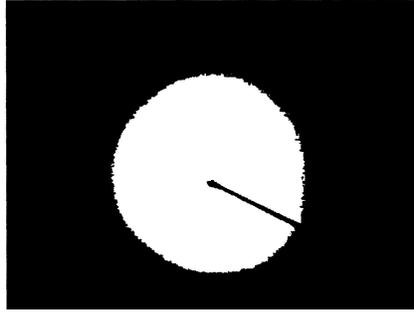


图 23 $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ 非晶的电子衍射照片^[29]

压力对熔体黏度和密度有作用^[32]。如熔体在常压下的黏度为 η_0 ，则在压力 p 下的黏度为

$$\eta(p) = \eta_0 \exp\left(\frac{(E + pVN_A)}{kT}\right) \quad (7)$$

其中： E 为黏滞流变激活能； V 为体积； N_A 为阿伏伽德罗常数； k 为玻尔兹曼常量； T 为热力学温度。熔体的黏度随着压力的增加而增加。固体的黏度也是随着压力的增加而增加，但是，固体的体积随压力的变化不如熔体的大。因此，虽然常压下固体黏度要远大于熔体，但熔体黏度随压力的增加却比固体要快得多。所以熔体和固体的黏度随压力的变化曲线存在一交点，此处压力即为临界压力 p_c 。同样，熔体和固体的密度亦存在类似的关系。在常压下，熔体的密度比固体的要小，此时熔体体积是膨胀的；当压力上升时，熔体的密度与固体的一样要上升，但是，熔体密度上升的速度比固体的要快得多。

当熔化温度随压力的上升而下降，即 $T-p$ 相图上的熔化曲线斜率为负值时，凝固过程为体积膨胀过程，压力将抑制原先的从熔态恢复到初始晶态的转变，而促使液体无序状态在室温保存下来。高压下熔态淬火形成非晶的条件同样为那些具有斜率为负的熔化曲线的体系。必须高于临界压力熔化温度方能随压力的上升而下降，因此非晶的形成能力取决于临界压力的大小。压缩率大的体系临界压力小，非晶容易形成；而压缩率小的体系临界压力大，非晶相难以形成。

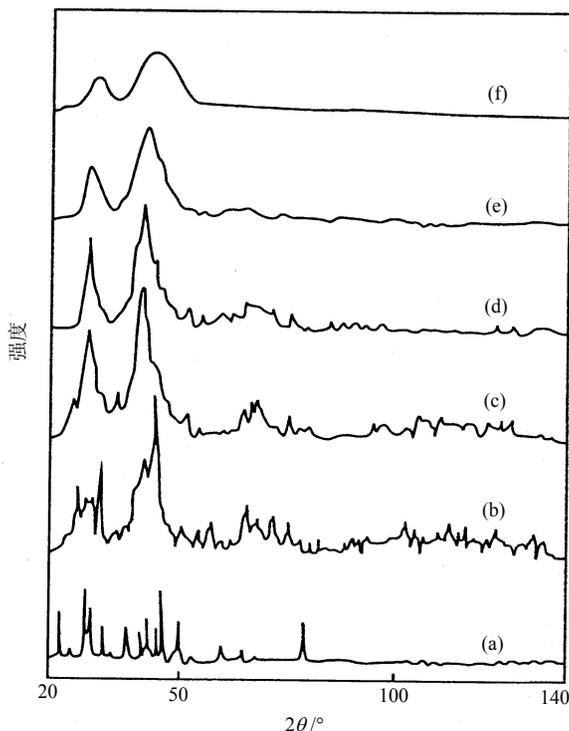


图 24 $\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{57}$ 合金高压亚稳相的 X 射线衍射图($\text{CuK}\alpha$)^[30,31]

(a)原始晶体; (b)-(f)高压亚稳相在室温分别保持 12h、24h、36h、48h 和 60h

高压下玻璃化温度 T_g 与压力也有很大关系^[33]:

$$T_g = T_g^* \frac{E + W + pVN_A}{E^* + W^*} \quad (8)$$

其中: T_g^* 为常压下的玻璃化温度; W^* 为常压下形核势垒; W 为压力 p 下形核势垒。

由式(8)可见, 由于 $W^* \ll E^*$, 可以粗略地看出 T_g 是随着压力的升高而升高的。

(1) 对于 $\Delta V_f = V_L - V_S > 0$ 的体系, $dT_m/dp > 0$, 其熔点 T_m 是随 p 的上升而升高的, 因而, 虽然 T_g 是随压力的上升而升高, 但是 T_g/T_m , 作为非晶形成能力的判据, 基本上随压力的变化而只发生很小的变化。

(2) 对于 $\Delta V_f = V_L - V_S < 0$ 的体系, $dT_m/dp < 0$, 其熔点是随压力的增加而下降的, 而此时, T_g 依然随压力的增加而升高, 两个原因的结合导致了 T_g/T_m 的升高, 结果非晶形成能力增强, 促使了非晶的形成。

由此可见, $\Delta V_f = V_L - V_S < 0$ 的体系, 能够在压力下从熔态淬火形成非晶, 有利于非晶的形成, 而且 $|\Delta V_f|$ 越大, 所需要的压力越小, 也越易形成非晶。

3 非晶材料制备技术

制备非晶材料的方法有下列几类：

(1) 液态快冷：① 熔液急冷法；② 雾化法；③ 激光熔凝法。

(2) 纯熔液大过冷：① 乳化液滴法；② 熔剂法；③ 落管法。

(3) 物理和化学气相沉积：① 蒸发法；② 溅射法；③ 激光化学气相沉积法；④ 等离子体激发化学气相沉积法。

(4) 辐照：① 离子轰击法；② 电子轰击法；③ 中子辐照法；④ 离子注入法；⑤ 离子混合法。

(5) 化学：① 氢化法；② 电沉积法；③ 化学镀法。

(6) 机械：① 高能球磨法；② 机械合金法。

(7) 反应：① 固态反应法；② 固溶体分解法。

(8) 高压。

下面我们选几种制备非晶材料的主要方法加以描述。

3.1 熔液急冷法

熔液急冷法的示意图见图 25，其中(a)、(b)、(c)、(d)分别为锤砧法、单辊法、悬滴纺丝法和双辊法，都是属于熔液碰到金属冷表面而快速凝固。用这种方法，液流可以喷到辊轮的内表面或外表面。单辊法又可分为两种：一种是液流自由喷射到转动的辊轮上；另一种是平面流铸造法。后者把金属液容器放得十分靠近辊轮面上，熔池同时直接接触喷口中的液流和转动的辊轮，这种方法可阻尼液流的扰动，改善条带的几何尺寸精度，反过来又保证在条带的不同部位处于相同的冷却速率，从而获得均匀的组织。

根据传热机制，单辊法的界面传热系数是一个重要参数，可达到 $10^6 \text{ N}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ，可估算单辊法的固液界面前进速度约 1m/s 。冷却速率主要依赖于条带的厚度，见式(9)。一般情况下冷却速率可达 $10^5 \sim 10^6 \text{ K/s}$ 水平。

$$T = \frac{h(T - T_0)}{l\rho C} \quad (9)$$

其中： T 为冷却速率； h 为界面传热系数； T 为熔液温度； T_0 为辊轮温度； l 为条带厚度； ρ 为金属密度； C 为金属热容量。

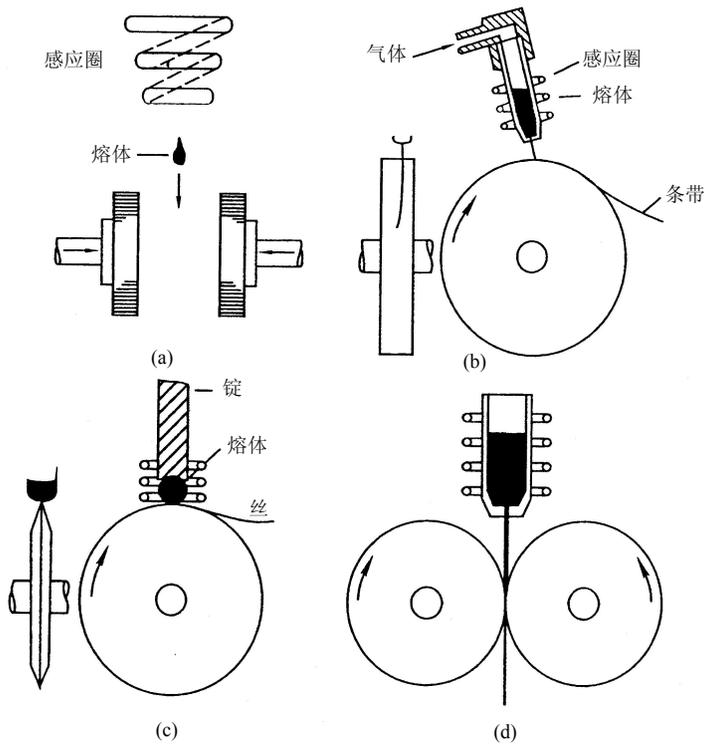


图 25 熔液急冷法示意图

(a) 锤砧法；(b) 单辊法；(c) 悬滴纺丝法；(d) 双辊法

3.2 雾化法

图 26 为雾化法的示意图。在亚音速范围内，克服液流低的切阻，变成雾化粉末，对高性能易氧化材料往往用氩气雾化法，但气体含量仍高，一般高温合金的含氧量在一二百个 $\mu\text{g/g}$ 。冷却速率也不高，在 $10^2 \sim 10^3 \text{ K/s}$ 。粉末质量不高主要因为有较高的气孔率，密度较低，粉末颗粒有卫星组织，即大粉末颗粒上粘了小颗粒，使组织不一致，筛分困难，增加气体玷污。后来又发展氦气下强制对流离心雾化法，使冷却速率提高至 10^5 K/s 。在氦气下可比在氩气下获得大一个数量级的冷却速率。目前又发展到超声雾化法，它是采用速度为 2~2.5 马赫和频率为 20000~100000Hz 的脉冲超声氩气或氦气流直接冲击金属液流，从而获得超细的雾化粉末，其原理是利用一个带锥体喷嘴的 Hartmann 激波管，超声波在液体中的传播是以驻波形式进行的，在传播的同时，形成周期交替的压缩与稀疏，当稀疏时在液体中形成近乎真空的空腔，当压缩时空腔受压又急剧闭合，同时产生几百个兆帕的冲击波，把熔液打碎。一般是频率越大，液滴越小，冷却速率可达 10^5 K/s 。表 4 为不同雾化工艺的冷却速率和粉末质量。冷却速率的计算式为

$$T = \frac{3k(T - T_0)}{l\rho r} \quad (10)$$

其中： r 为液滴半径。

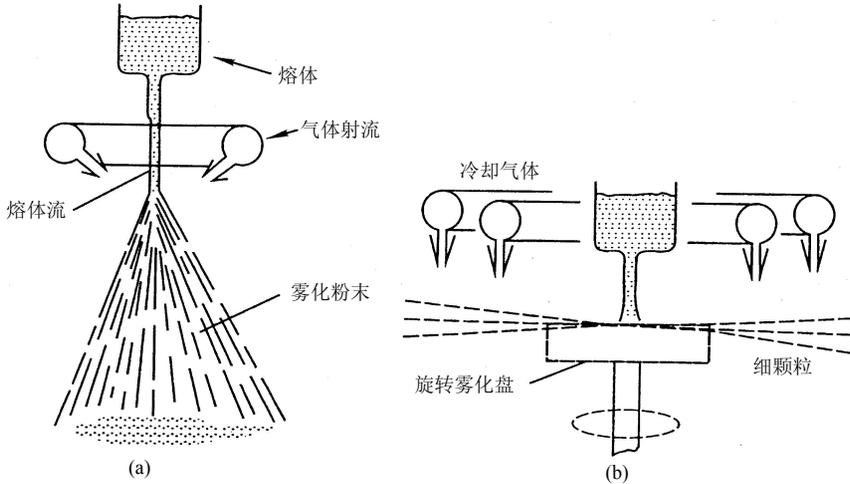


图 26 雾化法示意图

(a)气体雾化法；(b)旋转盘雾化法

表 4 不同雾化工艺的冷却速率和粉末质量

工艺	粉末粒度/ μm	平均粒度/ μm	冷却速率/(K/s)	包裹气体	粉末质量
亚音速雾化	<1 至>500	50~70	$10^0 \sim 10^2$	有	球形，有卫星
超音速雾化	1~250	20	$10^4 \sim 10^5$	无	球形，卫星很少
旋转电极雾化	100~600	200	10	无	球形，无卫星
离心雾化	1 至>500	70~80	10^5	无	球形，卫星很少
气体溶解雾化	1 至>500	40~70	10^2	无	不规则，有卫星
电流体动力学雾化	$10^{-3} \sim 40$	$10^{-1} \sim 10^{-2}$	$10^7 \sim 10^8$	无	球形，无卫星
电火花剥蚀雾化	$10^{-3} \sim 75$	$10^{-1} \sim 10^{-2}$	$10^7 \sim 10^8$	无	球形，无卫星

3.3 激光熔凝法

图 27 为激光熔凝法的示意图。这种技术是以很高能量密度的激光束(约 10^7W/cm^2) 在很短的时间内($10^{-3} \sim 10^{-12} \text{s}$)与金属交互作用，这样高的能量足以使金属表面局部区域

很快加热到几千度以上，使之熔化甚至气化，随后借尚处于冷态的金属的吸热和传热作用，使很薄的表面熔化层又很快凝固，冷却速率可达 $10^5 \sim 10^9 \text{K/s}$ 。以用脉冲固体激光器为例，当脉冲能量为 100J ，脉冲宽度为 $2 \sim 8\text{ms}$ 时，峰值功率密度可达 $400 \sim 1700 \text{kW/cm}^2$ 。若是 2kW 输出的连续激光器，功率密度可达 70kW/cm^2 。新的方向是进一步缩短脉冲宽度至皮秒级。另外已有激光转镜扫描，使宽度达到 20mm 左右。

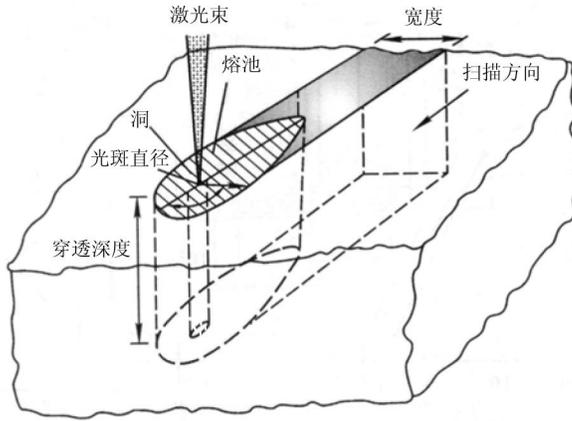


图 27 激光熔凝法示意图

提高激光快速熔凝冷却速率的最重要两个因素是增大被吸收热流密度和缩短交互作用时间，用 10^{-12}s 的激光脉冲快速熔凝，就能获得非晶硅，粗略地说，被吸收热流密度增加十倍或交互作用时间减小一百倍，都相当于使熔池深度减小十倍，凝固速率增加十倍，液相中温度梯度提高十倍和冷却速率提高一百倍。

如果激光吸收长度小于热扩散距离，则热源成为表面热源，冷却速率近似为

$$T = \frac{(1 - R^*) I_0}{\rho C (2\alpha_s t_p)^{\frac{1}{2}}} \quad (11)$$

其中： R^* 为激光到金属表面的反射率； I_0 为激光功率输出； α_s 为热扩散率； t_p 为脉宽。

如果激光吸收长度大于热扩散距离，此时可忽略热扩散的作用，冷却速率近似为

$$T = \frac{2\alpha_s (1 - R^*) I_0 a^3 t_p}{\rho C} \quad (12)$$

其中： a 为吸收系数。

图 28 为激光快速熔凝时,冷却速率、熔化表层厚度和被吸收功率密度之间的关系^[34]。规律是一样的,熔化表层愈薄,冷却速率越大。被吸收功率密度越高,冷却速率也越大。

注意不同激光束对同一材料不同状态的吸收系数是不一样的,见图 29,红宝石激光和钕玻璃激光在非晶硅、晶体硅和液态硅中的吸收系数有很大差别^[35]。

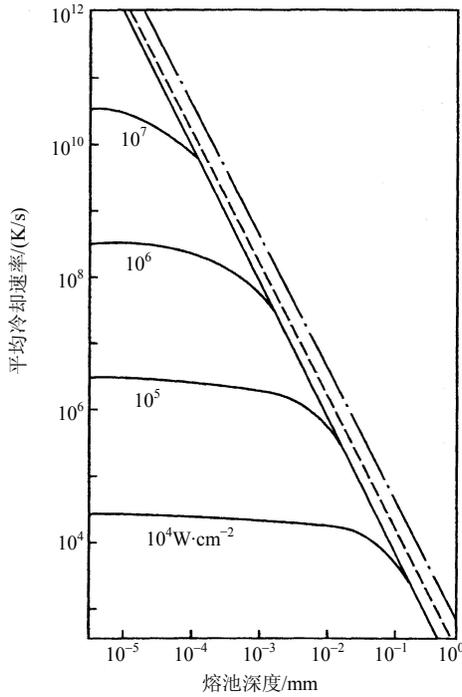


图 28 激光速熔表层急冷时,冷却速率、熔化表层厚度和被吸收功率密度之间的关系^[34]

——表面开始气化; ----Fe 溅射至 Cu 上; ---Ni 的理论最大值

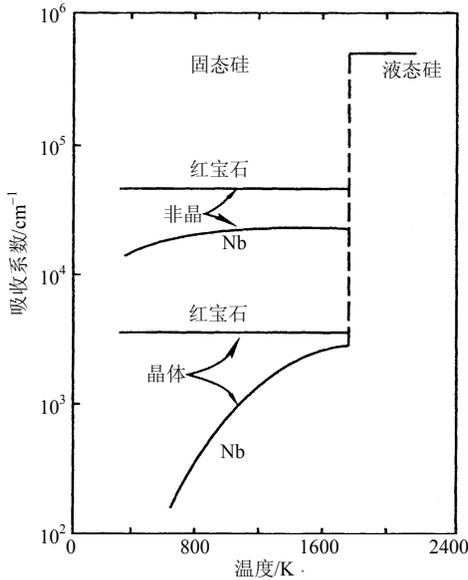


图 29 红宝石激光($\lambda = 0.69\mu\text{m}$)和钽玻璃激光($\lambda = 1.06\mu\text{m}$)在非晶硅、晶体硅和液态硅中的吸收系数与温度的关系^[35]

3.4 乳化液滴法

加大冷却速率的途径之一是加大过冷度。均质成核比非均质成核需要更大的过冷度，传统地认为最大过冷度为金属熔点绝对温度的 20% 左右，利用乳化液滴法可大幅度提高至 30%~40%，并希望今后最大过冷度能达到金属熔点热力学温度的三分之二。图 30 为该方法的示意图^[36]。使液滴弥散分布在一种溶液中，对高纯金属只是极少液滴中含有成核剂，因此可以造成很大的过冷度，决定过冷度的主要因素之一是颗粒大小。如 Sn 的平均液滴直径为 $275\mu\text{m}$ ，过冷度为 48°C ；如平均液滴直径降至 $4\mu\text{m}$ ，过冷度升高至 187°C 。

Flemings 等^[36]把 Sn-Pb 合金放在聚苯醚乳化剂中，这种乳化剂的沸点很高，可达 520°C 。另外在乳化载体中加入几滴氧化剂，使液滴不致粘合，常用的是苯二甲酸或有机过氧化物，加入量大约为 1g 金属配比 0.05g 苯二甲酸，把合金加热至高于熔点 25°C ，在氩气下搅拌 40min，搅拌器转速为 4000r/min，把熔化了了的合金在载体中打碎成 $2\sim 30\mu\text{m}$ 的液滴，一般 1g 金属和 5mL 乳化载体配比，可把金属打成 10^8 个直径为 $5\sim 30\mu\text{m}$ 的液滴。

3.5 机械法

用高能球磨机进行研制非晶的研究，可使 Se 非晶化，用五个 9 纯度的晶体 Se，在氩气下(0.8mL/s)，球与金属质量比在 10 的条件下球磨 5h 就转变成非晶 Se。如果球磨罐在

干冰、乙醇和液氮的混合物中，温度控制在 $-100 \pm 5^\circ\text{C}$ ，Se 只要经过 2h 球磨就能转变成非晶态，见图 31^[37]。

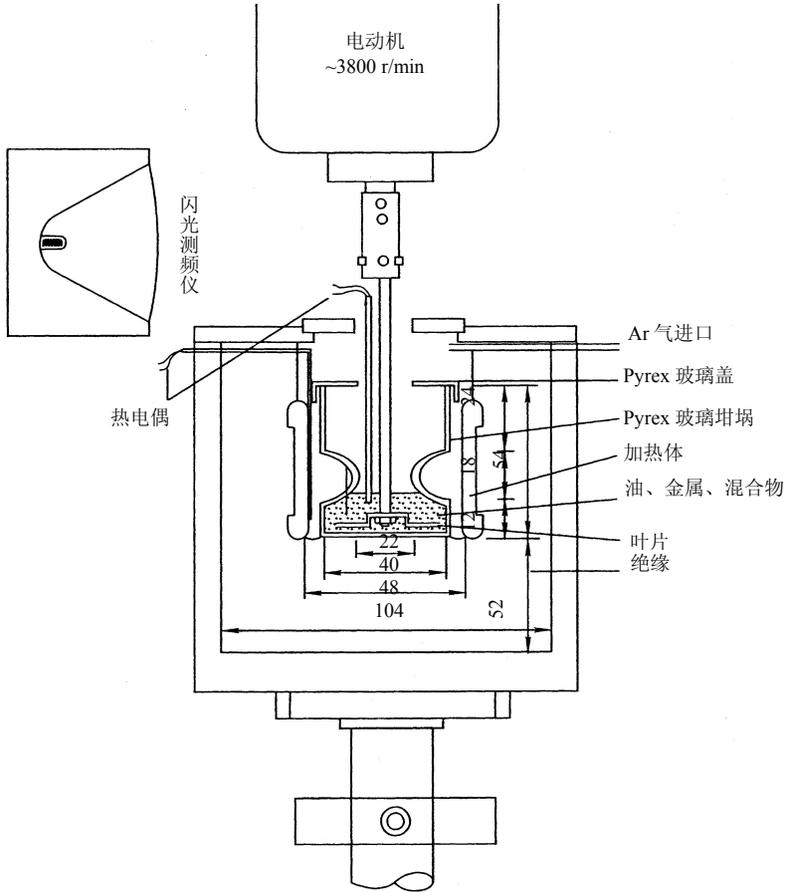


图 30 用乳液液滴法研究低熔点合金过冷度的装置图^[36]

沈同德^[38]等把 Ge 和 S 粉末机械球磨，也能生成 $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0.61$ 、 0.67 和 0.72) 的半导体非晶合金。以 Ni-Nb 系合金为例，在 1000°C 时，在 Nb 中可固溶原子分数为 3.5% 的 Ni，在 Ni 中可固溶 4.2% 的 Nb，机械合金化后，都可扩展至 10%。对 $\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}$ 合金，在 $0.20 < x < 0.79$ 成分范围内，都可通过机械合金化形成非晶^[39,40]。另一个合金系为 $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ ，在 $0.24 < x < 0.85$ 范围内，都可通过用机械合金化方法制得非晶^[41]。

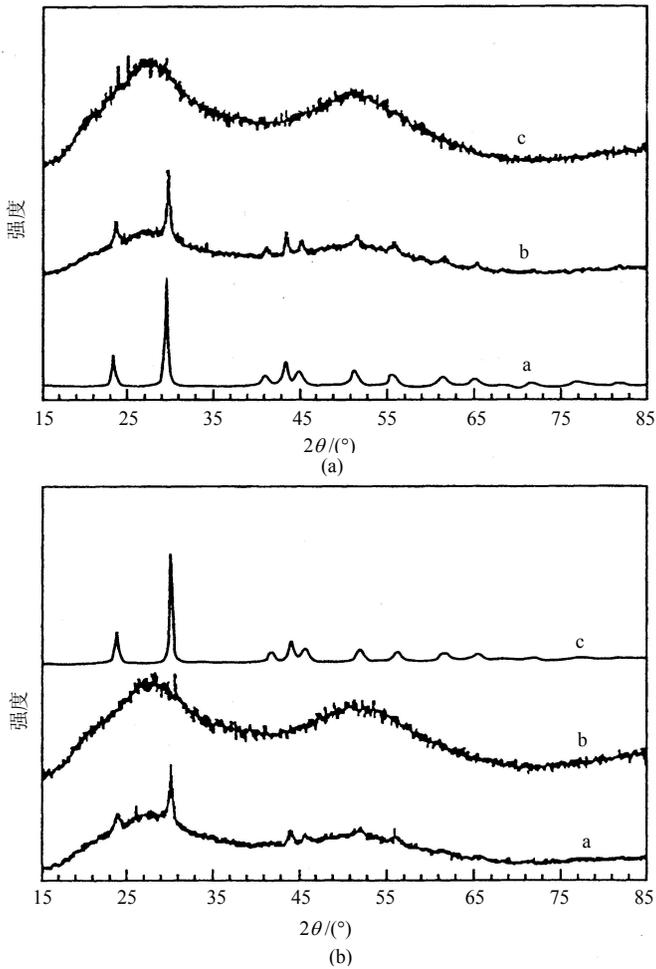


图 31 Se 的 XRD 图^[37]

(a)在室温球磨, 其中: a 为 0h、b 为 2h、c 为 5h 球磨;

(b)在-100℃球磨, 其中: a 为 1h、b 为 2h、c 为 2h 球磨试样再经 DSC 试验

形成非晶的驱动力可以认为有两个, 一个是当成分移向非计量时自由能的急剧升高, 另一个是提高缺陷浓度。另有一种适合薄膜扩散偶法的判据, 即两种纯金属要形成非晶, 必须要有一个很大的负混合热以及彼此间扩散有大的差别, 在机械合金化法中也适用。有些合金在非晶形成前, 先形成一种金属间化合物, 然后再转化为非晶, 如 $\text{Nb}_{75}\text{Ge}_{25}$ 合金和 $\text{Nb}_{75}\text{Sn}_{25}$ 合金, 是通过形成 A15 结构的 Nb_3Ge 或 Nb_3Sn , 最后形成非晶。对用 Cu、Ni 和 P 粉机械合金化制 $\text{Cu}_{71}\text{Ni}_{11}\text{P}_{18}$ 三元系非晶合金, 球磨第一阶段是粉末颗粒的进一步细化和发生互扩散。在中间阶段生成 Cu_3P 金属间化合物, 但不生成 Ni_3P , 由于反应激活能较 Cu_3P 高, 第三阶段 Cu_3P 和 Ni 进一步合成 $\text{Cu}_{71}\text{Ni}_{11}\text{P}_{18}$ 非晶合金。

许多负混合焓较大的二元系(像 Fe-Nb、Cu-Ti 和 Ti-Fe 系), 都可以用球磨法制备

成非晶，而较小的体系(如 Cu-Fe、Ti-Nb 和 Cu-Nb 系)则难以用球磨法制备成非晶。二元金属混合粉通过机械合金化形成非晶合金必须满足两个条件：二者具有大的负混合焓，其中一种在另一种金属中是快的扩散元，前者为非晶化反应提供了驱动力，而后者保证了非晶相的形成速率。娄太平等^[42]做了一个有趣的试验，他们把 $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ 和 $\text{F}_{50}\text{Nb}_{50}$ 两种非晶合金的混合体球磨时很快晶化为纳米结构的固溶体，但是按 $38.4\text{Cu}-25.6\text{Ti}-18\text{Fe}-18\text{Nb}$ 原子配比混合，在球磨初期就形成非晶，因为前者两个非晶合金都已释放出其能量，因此混合焓负值很小，不利于非晶的形成，后者不同，整个四种金属的混合体系的混合焓的负值较大，因而具有较大的驱动力，有利于非晶的形成。

与机械合金化方法类似的反复多道次粉末轧制法对有些合金系也能制成非晶合金，见图 32^[43]。如 Ag-70%Cu(原子分数)合金经 7 次反复轧制后已开始形成非晶，如反复轧制 30 道次后，X 衍射曲线上的非晶包更明显。沈同德等反复冷轧 Ni/Ti 包覆粉末再加上恒速升温退火，能形成非晶相^[44]。

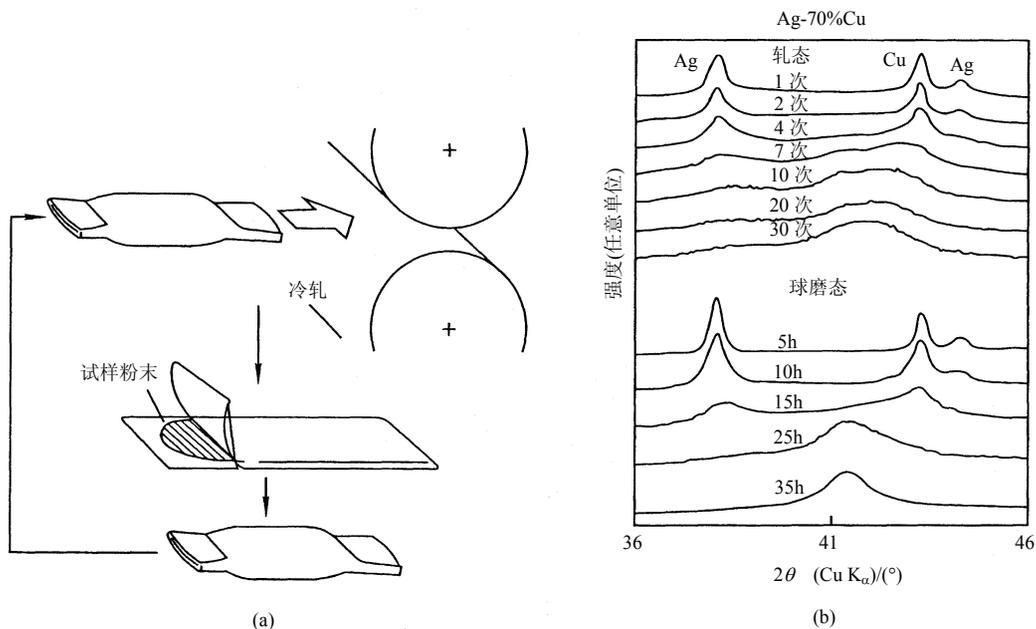


图 32 反复多道次粉末轧制

(a) 反复粉末轧制法^[43]；(b) Ag-70%Cu 合金经不同道次轧制和不同时间球磨后试样的 X 射线衍射图^[43]

3.6 固态反应法

除了熔体快速凝固方法制备非晶合金外，通过不同金属的固态互扩散反应(低于熔点)也有可能形成非晶材料。如 Au 和 La 的多层膜在 125℃ 以下退火，其产物为非晶合金。

通过固态反应生成非晶合金的基本条件是非晶态比相应的亚稳晶态相的自由能要低，这是非晶化的热力学驱动力。

固态反应非晶化与熔体快速凝固相比有以下特点：

(1) 形成非晶合金的成分范围更宽。

(2) 不受体系组元熔点和互溶性的限制。

固相反应方法越来越多地被用来制备非晶合金，由于它不受冷却速率的限制，因而为制备大块非晶合金提供了可能性。形成非晶的机制是由原子扩散控制的。形成非晶合金的动力学前提是，组成元素在形成非晶合金的过程中彼此之间存在较大差值的扩散系数，即其中一组元在另一组元中有异常快的扩散系数，而另一组元在此组元中的扩散则相当慢。

固相多晶薄膜互扩散反应的主要研究兴趣最初集中在半导体集成电路的金属化上。为了使半导体集成电路具有良好的稳定性和使用寿命，必须弄清使用过程中金属化薄膜之间的化学反应和互扩散。和一般体相材料不同，固相多晶薄膜内部具有高密度的晶界和位错，因而它们之间的互扩散和化学反应也比较特殊，通常在低温情况下就可以发生。近些年来，随着亚稳材料研究热的兴起，利用固相多晶薄膜互扩散反应制备非晶等亚稳材料的研究方兴未艾，大量的研究正在不断地展开。**Schwarz** 和 **Johnson**^[45] 最先发现 **Au-La** 多晶薄膜经真空退火处理后，可以进行固相反应从而形成亚稳非晶合金。固相反应方法(这里主要指薄膜互扩散)除了可被用来制备非晶合金外，还可以被用来在理论上模拟其他固相反应(如机械球磨)的热力学条件和动力学过程。

3.7 辐照法

以电子束代替激光辐照时，有时也能形成非晶合金。电子束流同基材的原子核及电子发生交互作用，与核的碰撞基本上属于弹性碰撞，因为两者质量差别太大，同时，运动方向也发生了很大变化，因此能量传送主要是通过同基材的电子碰撞实现的。与激光辐照情况相似，传给电子的能量很快以热能的形式传给了点阵原子。假定加热过程可近似地认为是准绝热的，因此热导效应已忽略不予考虑。温度分布曲线遵从基材内部的电子能量损失曲线。

能量的最大值出现在某一深度处，其深度随电子能量增加而增加，分布宽度也随电子能量增加而增加。用激光辐照时，对于均匀介质，最大能量沉积发生在表面，而且表层结构对吸收和反射非常敏感。用电子束辐照时，能量沉积只依赖于入射能量，还与基材原子序数有关。

图 33 示出了金属脉冲加热时电子与激光束之间的三点最主要的差别^[46,47]。对于 **Al** 来说，红宝石激光($\lambda = 0.69\mu\text{m}$)与 $10\sim 50\text{keV}$ 电子束辐照之间的主要差别在于所得到的冷却速率不同(图 33(c))。这个差别直接来自于能量吸收深度的不同(图 33(b))。对于具有 50ns 典型脉冲宽度及约 $1\mu\text{m}$ 能量吸收深度的电子束来说，即用 20keV 电子

束辐照 Al，其淬火冷却速率主要由能量吸收深度控制。这一深度确定了固体中的热梯度和热离开此区所需的时间。在凝固刚结束时固相的冷却速率也是类似的。对于给定的材料来讲，较短的脉冲宽度实际上并未导致较快的冷却速率，除非使能量吸收深度浅。能量吸收深度也控制着脉冲电子束所形成的最小熔化深度。热流计算表明，对于 50ns 和 $1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的脉冲，可得约 $2.6\mu\text{m}$ 的熔化深度和约 500ns 的熔化时间，再凝固界面速率约为 8m/s。

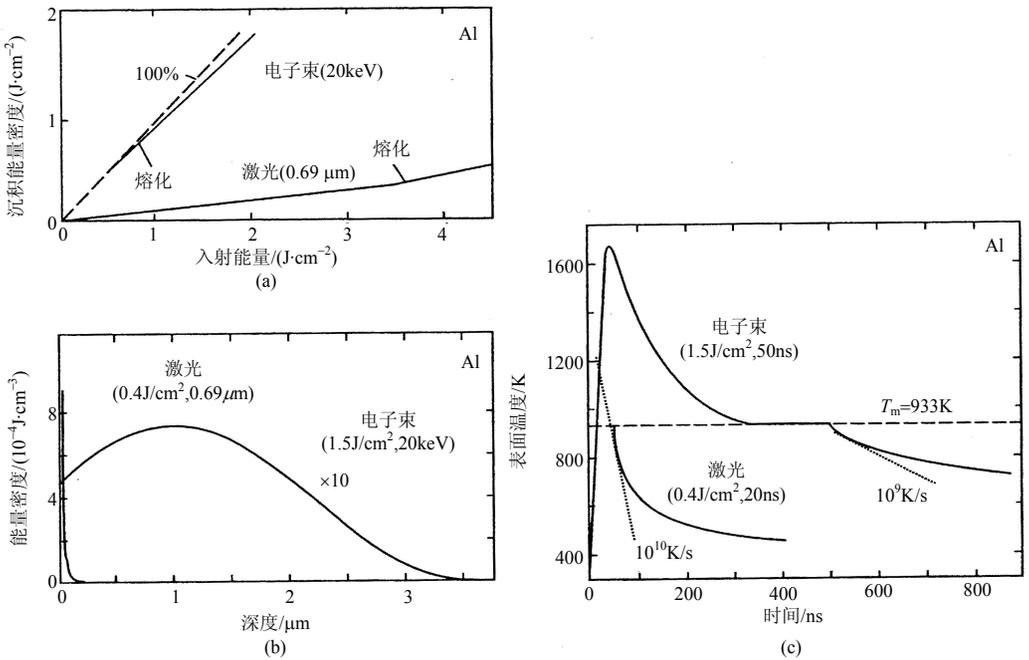


图 33 用电子束(20 keV)或红宝石激光器对 Al 脉冲加热的比较^[46-48]

(a)入射能量吸收的百分率；(b)吸收能量密度与深度的分布曲线；(c)计算的表面温度

总结电子束辐照和激光辐照的主要区别如下：

- (1) 电子束辐照的熔化层较厚。
- (2) 电子束能量沉积范围较激光能量沉积范围大。
- (3) 电子束辐照时的液相温度较激光辐照的低，因而温度梯度也小。
- (4) 电子束辐照的冷却速率较慢。
- (5) 电子束辐照的再生长速度较低，一般较激光辐照的至少低一个数量级。

离子束辐照已用在金属的脉冲加热。离子束的能量吸收分布曲线在定性上和电子束类似。典型的情况是，在最初的几微秒内能量的吸收近似呈高斯分布。再者电子束和离子束均将其能量存于电子激发和晶格激发之中，而离子束进入晶格激发的能量百分率比

较大。与之相反，激光束起初将其能量储存于电子中，在表面处具有最大的强度，并随着深度成指数降低。

离子束辐照时，离子将能量传给原子核和电子，哪一个传送占优势，取决于离子速度、轰击粒子及基材原子的原子序数和原子质量。离子束辐照也可在短时间内在基材表面层内沉积能量，可使表层熔化^[48]。

用 3×10^5 eV 的质子束轰击硅所沉积的能量分布曲线如图 34 所示。从试样表面到粒子达到的深度约 $2.5 \mu\text{m}$ 范围内，沉积能量分布得相当均匀^[35]。

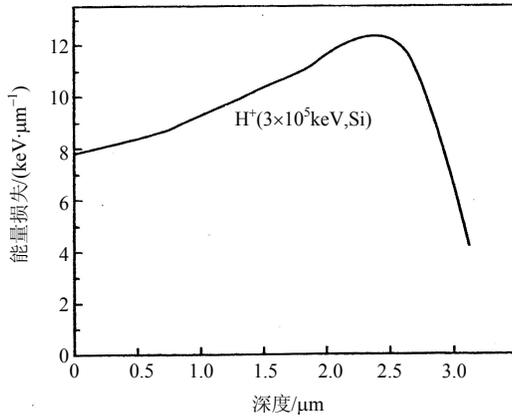


图 34 用 3×10^5 eV 质子束轰击 Si 时的能量分布曲线^[35]

4 非晶合金的应用

科技人员对非晶合金的重视，在很大程度上是因为这类材料在很多方面具有各种优异的性能和重要的应用前景。最早的推动力起源于某些非晶合金有很高的强度，引起关注，可是后来发现其疲劳性能不够理想，其次作为结构材料要解决大规模生产，困难重重。后来陆续发现非晶合金有很好的磁性和其他奇异性能，非晶合金的研究更是方兴未艾。本节将总结报道一些非晶合金的性能并选择几个典型例子。表 5 为非晶材料的一些应用例子。

表 5 非晶材料应用的一些例子^[1]

非晶态固体的类型	代表性的材料	应用	所用的特性
氧化物玻璃	$(\text{SiO}_2)_{0.8}(\text{Na}_2\text{O})_0$	窗玻璃等	透明性，固体性，形成大张的能力
氧化物玻璃	$(\text{SiO}_2)_{0.9}(\text{Ge}_2\text{O})_0$	用于通信网络的纤维光	超透明性，纯度，形成均匀纤维的能力

		波导	
		1	
有机聚合物	聚苯乙烯	结构材料，“塑料”	强度，质量轻，容易加工
硫系玻璃	$\text{Se,As}_2\text{Se}_3$	静电复印技术	光导电性，形成大面积薄膜的能力
非晶半导体	$\text{Te}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$	计算机记忆元件	电场引起非晶 \leftrightarrow 晶化的转换
非晶半导体	$\text{Si}_{0.9}\text{H}_{0.1}$	太阳能电池	光电性质，大面积薄膜
金属玻璃	$\text{Fe}_{0.8}\text{B}_{0.2}$	变压器铁芯	铁磁性，低损耗，形成长带的能力

4.1 非晶软磁合金

一般是以钴基和铁基为主，再加入其他合金元素，钴基合金软磁性能较好，但价格较高。由于非晶合金不存在磁晶各向异性，故需寻求应力和磁致伸缩耦合能量的零值点，以便获得好的软磁性能。非晶钴基合金往往需经过热处理才能充分发挥合金的软磁性能，加热到高于居里温度后水淬，来避免热磁各向异性。非晶钴基软磁合金主要为 CoFeMSiB 系，不同性能要求加入不同的 M 元素。高矩形比(0.95~0.98)非晶钴基合金可用作磁放大器、互感器、电抗器等；低剩磁非晶钴基合金可用作脉冲变压器、单端高频电源等；具有一般回线特点的非晶钴基合金(较高初始磁导率和较低矫顽力)可用作磁头、传感器等。典型非晶铁基软磁合金有 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (2605)、 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (2605S-2)、 $\text{Fe}_{81}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{13.5}\text{C}_2$ (2605S-3)、 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{Si}_1\text{B}_{14}$ (2605Co)、 $\text{Fe}_{84}\text{Ni}_5\text{Mo}_6\text{B}_4\text{Si}_1$ (2605SC)等，可用作配电变压器、电抗器等。如用非晶铁基软磁合金代替硅钢制作 $3\text{kV}\cdot\text{A}$ 变压器，可使体积减小约五分之一，质量减轻约一半，铁损降低一半以上以及温升降低一半左右。

非晶铁镍基软磁合金($\text{Fe} + \text{Ni} > 65\%$ (原子分数))的饱和磁感应强度高于非晶钴基但低于非晶铁基合金，矫顽力和最大磁导率低于非晶钴基但高于非晶铁基合金。典型的合金为 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (METGLAS2826)，其矫顽力为 0.48A/m 。磁感应强度为 0.78T ，最大磁导率为 1.1×10^8 ，可用作电源变压器、磁屏蔽等。表 6 比较了用 M-4 取向硅钢和 2605S-2 非晶合金作为铁芯材料分别制成 $25\text{kV}\cdot\text{A}$ 变压器的损耗对比，表 6 中对比数据充分证明非晶合金作为变压器铁芯材料的优越性。

表 6 两台 $25\text{kV}\cdot\text{A}$ 配电变压器的损耗对比^[50]

	高效商品变压器	卷绕型变压器样机
铁芯材料	取向硅钢(M-4)	金属玻璃(2605S-2)
铁损(W)	85	16

铜损(W)	240	235
损耗折价:		
铁芯(\$7.462/W)	\$634.27	\$119.39
绕组(\$1.538/W)	\$369.12	\$361.43
	\$1003.39	\$480.82
铁芯质量/kg	65	77
总质量/kg	182	164

非晶态合金的居里温度较晶态合金低^[49]。在晶态合金中已发现相变对居里温度有影响，但在非晶态合金中不存在这种影响，见图 35^[50]。

已经知道过渡族元素 / 类金属非晶合金的局域磁矩行为是和同成分的晶态合金的行为相似。对 $\text{Co}_{80-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{P}, \text{B}$) 非晶合金，当类金属含量减小时，磁矩增加到靠近晶态 Co 的磁矩，对 $\text{Fe}_{100-x}\text{M}_x$ 非晶合金的影响也是如此，在类金属存在时，磁矩增加到接近 $\alpha\text{-Fe}$ 的磁矩^[51]。富 Co 非晶合金磁致弹性有优异的特性，如 $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ 非晶合金在高温下或添加 Fe 时，其磁致伸缩变为正值，图 36 为 $\text{Co}_{80-x}\text{T}_x\text{B}_{20}$ 非晶合金的室温磁致伸缩性能^[52]。表 7 为一些非晶合金的磁致伸缩值。

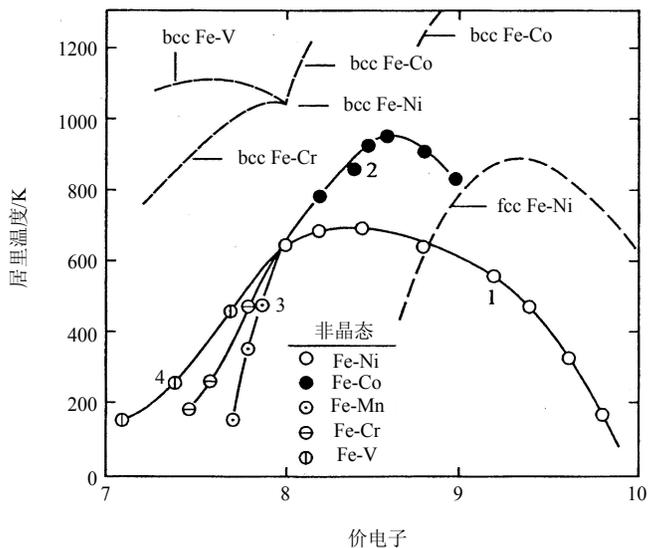


图 35 不同的 $T_{80}P_{10}B_{10}$ 非晶态薄膜的居里温度随平均的过渡金属价电子浓度的变化(虚线代表晶态合金的数据^[50])

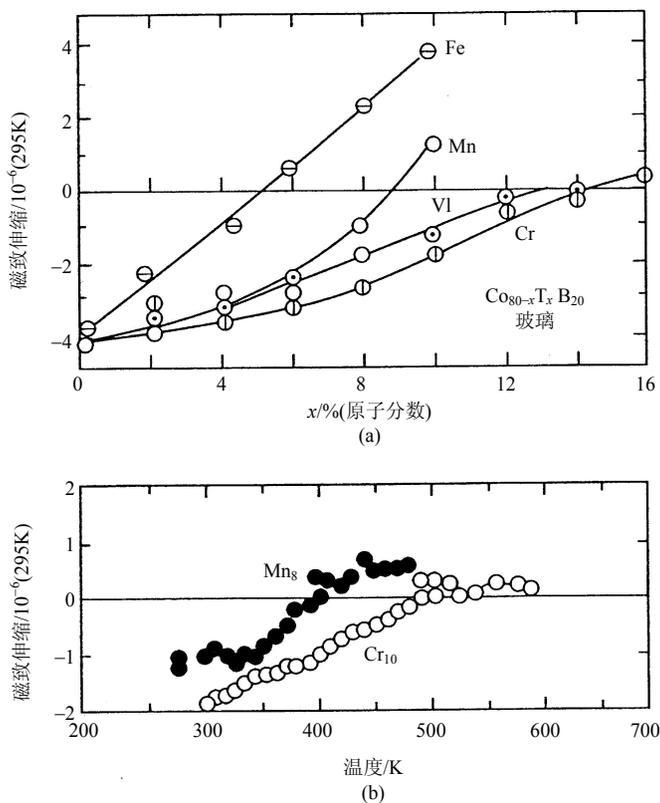


图 36 $Co_{80-x}T_xB_{20}$ 非晶合金的室温磁致伸缩性能

(a) $\text{Co}_{80-x}\text{T}_x\text{B}_{20}$ 金属玻璃的室温磁致伸缩对成分的依赖关系;

(b) 在高温下磁致伸缩趋近于零的两种成分的磁致伸缩对温度的依赖关系^[52]

表 7 一些非晶和晶态材料的居里温度 T_c 、高场磁化率 x_{hf} 、受迫体积磁致伸缩 $\partial \omega / \partial H$ 、压缩系数 k 和居里温度的压力系数 $\partial T_c / \partial p$

材料	T_c/K	$\frac{10^3 x_{\text{hf}}}{(4\pi)^2 \times 10^{-1} \text{H/mmol}}$	$\frac{10^3 \partial \omega / \partial H}{\left(\frac{1000}{4\pi} \text{A/m}\right)^{-1}}$	$\frac{10^4 k}{0.1 \text{GPa}}$	$\frac{\partial T_c / \partial p}{\text{K} \cdot (0.1 \text{GPa})^{-1}}$
非晶态 $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	600	0.9	4.5	14.3	-2.6
非晶态 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	650	0.7	2.1	7.1	—
非晶态 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$	238	—	28.5	—	-5.6
晶态 Fe	104 3	0.34	0.45	5.9	~0
晶态 Ni	630	0.13	0.12	4.6	+0.4
晶态 Fe-35%/Ni	495	1.1	5.5	9.3	-3.5
晶态 Fe-28%/Pt	448	0.8	1.8	7.7	-4.0

4.2 非晶催化材料

张海峰等^[53]首先用单辊法制成 50Ni-41.2Pd-8.8Si(质量分数), 然后用行星式球磨机在氩气下磨成几百纳米大小的粉体。用一部分粉料在 873K 真空下处理 1h, 使非晶 Ni-Pd-Si 转变成晶体, 比较非晶和晶体 Ni-Pd-Si 材料对苯乙烯的加氢反应, 见图 37。证明非晶 Ni-Pd-Si 的加氢活性比晶体 Ni-Pd-Si 高 6 倍。

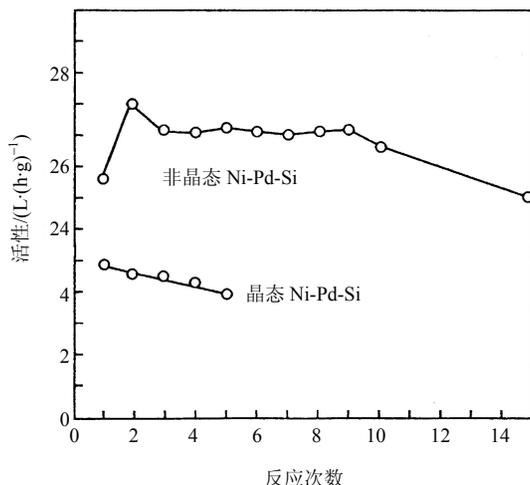


图 37 Ni-Pd-Si 非晶合金和晶体合金的加氢活性比较^[53]

非晶态钯合金($\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 、 $\text{Pd}_{77.5}\text{Ag}_6\text{Si}_{16.5}$ 、 $\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$ 、 $\text{Pd}_{77.5}\text{Ca}_6\text{Si}_{16.5}$ 等)形成非晶所需的冷却速率较低,很容易形成非晶态。它具有较高的电阻率,高的强度和硬度,较低的弹性模量,优异的抗蚀能力和催化特性。

4.3 非晶结构材料

非晶结构材料具有十分高的室温拉伸强度,一些典型非晶合金的室温强度、硬度和弹性模量值见表 8。

表 8 屈服强度、弹性模量、硬度和屈服强度与弹性模量之比^[50]

合金成分	硬度 HV/DPN	断裂强度 $\sigma_f/(9.8 \times 10^2 \text{ Pa})$	弹性模量 $E/9.8 \times 10^2 \text{ Pa}$	σ_f/E	HV/ σ_f
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$	700	—	—	—	—
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	1080	350	17×10^3	0.02 0	3.1
$\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$	640	220	—	—	2.9
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	760	310	12.4×10^3	0.02 5	2.5
$\text{Fe}_{78}\text{B}_{10}\text{Si}_{12}$	910	240	12×10^3	0.02 8	2.7

$\text{Fe}_{62}\text{Mo}_{20}\text{C}_{18}$	970	390	—	—	2.9
$\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_8\text{C}_{18}$	900	330	—	—	2.7
$\text{Fe}_{46}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{20}\text{C}_{18}$	1130	400	—	—	2.8
$\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$	600	190	—	—	3.2
$\text{Co}_{78}\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$	910	306	9×10^3	0.03 4	3.0
$\text{Co}_{56}\text{Cr}_{26}\text{C}_{18}$	890	330	—	—	2.7
$\text{Co}_{44}\text{Mo}_{36}\text{C}_{20}$	1190	390	—	—	3.1
$\text{Co}_{34}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_{20}\text{C}_{18}$	1400	410	—	—	3.4
$\text{Ni}_{90}\text{Zr}_{10}$	550	180	—	—	3.1
$\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$	860	250	8×10^3	0.03 4	3.4
$\text{Ni}_{34}\text{Cr}_{24}\text{Mo}_{24}\text{C}_{18}$	1060	350	—	—	3.0
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	325	136	6.8×10^3	0.02 0	2.4
$\text{Cu}_{80}\text{Zr}_{20}$	410	190	—	—	2.7
$\text{Nb}_{50}\text{Ni}_{50}$	893	—	13.2×10^3	—	—
$\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$	610	—	10.0×10^3	—	—

4.4 非晶耐蚀合金

除了常规的大块耐蚀合金之外，用离子注入等技术使表面非晶化形成非晶态表面合金，也是一个重要途径。假若在快速急冷形成的表面合金中像 Cr 这类强钝化剂元素的浓度足够高的话，此合金通常会有较高的耐腐蚀性。这种合金的优点之一是由于不存在晶界，可形成在晶界处连续的钝化膜。此外，溅射急冷合金也具有很高的成分均匀性。

在 40keV，离子 $10^{17}/\text{cm}^2$ 下，将 P^+ 离子注入 304 和 316SS 钢中可产生非晶态表

面合金。在去气 $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 和 $2\% \text{NaCl}$ 的 $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中形成钝化膜。可看到注入 P 的钢的耐蚀性能得到显著的改善。在所用的这两种溶液中较易得到钝化，这可由钝化电位、临界电流密度和钝化电流密度的降低显示出来。作者使用反射高能电子衍射(RHEED)比较了 304SS 钢注入 P 前后，在 $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液、 250mV 和 500mV (相对于标准 Calomel 电极)下，经 1h 钝化后所形成的钝化膜结构。结果发现，在 304SS 钢中形成的钝化膜结构是晶态，而在注入 P 后钢中形成的钝化膜似乎基本上是非晶态。钝化膜的稳定性是由以下两个原因引起的：① 非晶态钝化膜有效地起到了扩散障碍的作用；② 在非晶态钝化膜内含有的磷酸盐具有抑制腐蚀的作用。

图 38 指出 $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 非晶合金比 18-8 不锈钢具有更低的腐蚀速率，几乎低了二个数量级。腐蚀试验是在 $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{mol/L NaCl}$ 溶液中进行，特别是非晶合金的抗点蚀能力十分优越。原因是非晶合金表面生成的钝化膜微观均匀^[54]。

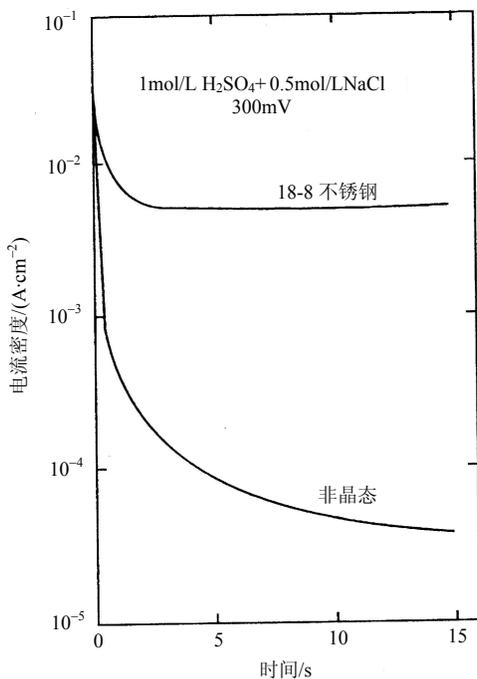


图 38 $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 非晶合金和 18-8 不锈钢的电流密度比较^[54]

Ni-P 是典型的研究非晶的合金系，可用化学镀等方法制得非晶膜。镀液以镍盐为主，亚磷酸盐为还原剂，羟基羧酸盐为缓冲剂，调整镀液至中度酸性，维持在 $80\sim 90^\circ\text{C}$ ，镀速控制在 $10\sim 15\mu\text{m/h}$ 。非晶镀膜中 P 含量(质量分数)控制在 $8\%\sim 12\%$ 。在各种酸溶液

和碱溶液中都具有良好的抗腐蚀能力，在 2mol/L HCl 溶液中或在 40% NaOH 溶液中，Ni-10P 非晶镀膜的抗蚀能力要比 Cr18 Ni9 不锈钢的约大 70 倍，见表 9^[55]。镀膜表面硬度可达 5400MPa，耐腐蚀性大大提高，和镀硬 Cr 的抗腐水平一致。

4.5 大块非晶合金

传统地实现液态金属快速凝固有两条途径：一是施加一个很大的冷却速度；二是施加一个很大的过冷度。当冷速足够快或过冷度足够大，晶体的形核与长大受到抑制，为形成非晶创造必要的客观条件。但为了达到很大冷却速率，材料不能制成大块，只能制成很薄的膜(如条带法)或很细的粉末(雾化法)，都为几十微米级，以保证快速的排热，但很难制成三维大尺寸的非晶材料。

施加一个过大过冷度是制备大块非晶材料的重要途径之一。快速凝固的热史反映向外排热速率和再辉速率(释放潜热)之间的竞争，后者又和凝固速率成正比，凝固结晶时放出潜热，使金属温度回升，称为再辉。如果温度回升超过固相线，又要发生重熔现象，进入固液共存的两相区，如果这个时候再冷下来凝固就要产生偏析。进一步加大过冷度，虽然有再辉，但这使回升的温度不超过固相线，这个极限过冷度称为超冷。超冷的条件是成核前已有足够大的过冷度。如再辉温度等于或小于固相线温度为超冷。超冷中的一个特例是结晶潜热等于零，此时生成非晶态。

表 9 Ni-10P 非晶镀膜在不同介质中的腐蚀速率^[55]

介质	温度/℃	非晶态膜腐蚀率/(mm/a)	Cr18Ni9 不锈钢腐蚀率/(mm/a)	介质	温度/℃	非晶态膜腐蚀率/(mm/a)	Cr18Ni9 不锈钢腐蚀率/(mm/a)
2mol/L 盐酸	30	0.022	1.5	浓硝酸	30	1.029	0.5
2mol/L 盐酸	50	0.312	1.5	10%氢氧化钠	沸	0.0001	1.5
2mol/L 盐酸	75	2.331	1.5	20%氢氧化钠	沸	0.001	1.5
20%盐酸	30	0.020	1.5	40%氢氧化钠	沸	0.021	1.5
37%盐酸	30	0.042	1.5	96%氢氧化钠	沸	0.096	1.5
37%盐酸	50	1.085	1.5	20%重铬酸钠	沸	0.001	0.05~0.5
10%硫酸	30	0.030	1.5	3.5%氯化钠	沸	0.003	0.05~0.5

续表

介质	温度/℃	非晶态膜腐蚀率/ (mm/a)	Cr18Ni9 不锈 钢腐蚀率 (mm/a)	介质	温度/℃	非晶态膜腐蚀 率/(mm/a)	Cr18Ni9 不锈 钢腐蚀率/(mm/a)
10%硫酸	60	0.185	1.5	10%氯化钾	沸	0.006	0.05~1.5
10%硫酸	75	0.400	1.5	20%氯化镁	沸	0.001	1.5
40%硫酸	30	0.012	1.5	45%氯化镁	沸	0.005	1.5
40%硫酸	75	0.677	1.5	10%氯化钡	沸	0.002	1.5
40%氢氟酸	30	0.012	1.5	5%氯化铁	30	0.321	1.5
40%氢氟酸	50	0.187	1.5	10%氯化铁	30	1.516	1.5
40%氢氟酸	60	0.266	1.5	10%氯化铵铜	沸	0.092	1.5
40%乳酸	沸	0.189	1.5	10%硫酸铜	30	0.072	0.05
50%磷酸	50	0.043	1.5	10%硫酸铜	50	0.212	0.05~0.5
85%磷酸	50	0.102	1.5	10%硫酸亚铁	30	0.002	—
50%柠檬酸	50	0.041	0.5	30%次氯酸钠	30	0.0001	1.5
50%柠檬酸	沸	1.113	1.5	30%次氯酸钠	50	0.0014	1.5
85%甲酸	沸	0.012	1.5	20%过氧酸钠	沸	0.001	0.05~0.5
30%醋酸	沸	0.078	0.5~1.5	20%硫氰酸钠	沸	0.001	0.05
99%醋酸	沸		0.5~1.5	7%氟化钠	沸	0.001	1.5
100%草酸	沸		1.5				

对制备大块非晶合金，合金成分选择有三个原则：一是要多组元；二是原子尺寸比要

大；三是要有大的负混合焓。如 $\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Fe}_3\text{Al}_5\text{Ca}_2\text{P}_{15}\text{B}_4\text{C}_1$ 非晶合金有 8 个组元^[56]。目前只要以 1K/s 如此小的冷却速率，就能制备出几个厘米厚的 Zr-Ni-Cu-Al、Zr-Ti-Ni-Cu-Be、Zr-Ti(Nb)-Cu-Ni-Al 等非晶合金。Nishiyama 等^[57] 研制成功直径达 72mm 的 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 非晶合金，临界冷却速率进一步低到 0.1K/s 就够，见图 39 和图 40。

在研制大块非晶合金中，还采用下列辅助办法：

(1) 为了增大过冷度，用合适的熔剂处理，如 B_2O_3 等来抑制非均质成核，否则就要较大的冷却速率才能形成非晶^[57]。

(2) 降低杂质含量，Lin 和 Johnson^[58] 证明降低氧含量，从 $5250\mu\text{g/g}$ 降低至 $250\mu\text{g/g}$ ，可大大提高 $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ 的非晶形成能力。

由于优化了非晶合金的成分，有很多方法很容易获得非晶，如吸铸法^[59,60]、铸铜模法^[61]、铸石英管法^[62]、雾化挤压法^[62]和定向电弧熔法^[63]等。

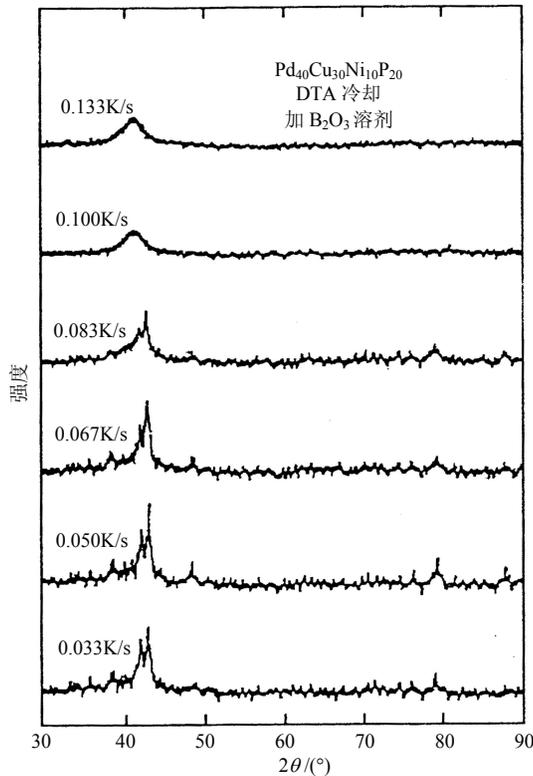


图 39 不同冷却速率下获得 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 合金的 X 射线衍射图^[57]

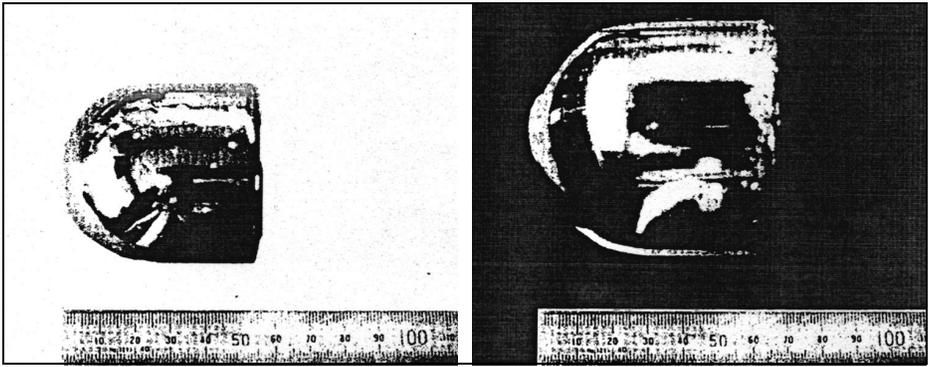


图 40 大块 Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ 非晶合金^[57] (直径 72mm, 长 75mm)

非晶合金的强度很高, 见表 10。Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ 非晶合金的拉伸断裂强度达 1570MPa, 冲击断裂功达 63kJ/m²^[64]。非晶合金往往塑性较差, 但已有报道 Fe_{74-x}Al₅P₁₁C₆B₄Ge_x 的非晶条带可弯至 180°而不裂^[65]。

液态金属的深过冷快速凝固是直接制备三维块体非晶合金的重要手段之一。深过冷快速凝固是通过对大体积液态金属的微观净化, 最大限度地去掉、分解或钝化液态金属中可在低过冷度下发生形核的异质形核质点, 在液态金属中创造一个可能是均质形核的客观条件, 使其获得热力学深过冷。这是一种固液界面前沿温度梯度为负的特定条件的快速凝固。由于液态金属所能获得的过冷度原则上不受熔体体积限制, 而只与净化效果有关, 所以熔体的凝固过程只取决于过冷度, 可实现大体积液态金属的快速凝固, 甚至在外界较慢的冷却速率条件下实现形成大块非晶合金。到目前为止, 几乎国内外所有的深过冷研究都是通过无容器悬浮熔炼或在石英坩埚中进行。往往在坩埚内壁加一惰性涂层, 保持其过冷态。这种涂层要有非常好的热稳定性, 在凝固温度范围内不具有异质形核能力。目前有人正在研究用这一种非晶涂层, 如用溶胶、凝胶法, 进行硅酸乙酯的水解和缩聚, 可制备出 SiO₂ 非晶涂层。

表 10 一些非晶合金的拉伸强度和硬度值^[16]

合金	硬度 H / (kg·mm ⁻²)	弹性模量 E / GPa	屈服强度 σ_y / GPa	断裂强度 σ_t / GPa	密度 ρ / (mg·mm ⁻³)	温度 / K	H / σ_y	E / σ_y	$H / 3E$
Pt ₆₀ Ni ₁₅ P ₂₅	408	96.1	1.18*	1.86*	15.71	536	3.4	81	0.014
Pd ₆₄ Ni ₁₆ P ₂₀	452	93.5	1.22	1.57	10.1	638	3.6	76	0.016
Pd _{77.5} Cu ₆ Si ₁₇	473	90.7	1.47	1.52	10.4	682	3.2	62	0.017
Pd ₈₀ Si ₂₀	490	88	0.86	1.34	10.3	667	5.6	102	0.018

合金	硬度 H / ($\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$)	弹性模量 E / GPa	屈服强度 σ_y / GPa	断裂强度 σ_t / GPa	密度 ρ / ($\text{mg}\cdot\text{mm}^{-3}$)	温度 / K			
$\text{Ni}_{64}\text{Pd}_{16}\text{P}_{20}$	541	106	1.47 [*]	1.77 [*]	8.75	641	3.6	72	0.017
$\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$	540	75	1.35	1.96	—	—	3.9	56	0.024
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	580	83.5	—	—	7.33	756	—	—	0.023
$\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$	590	109	—	—	8.0	618	—	—	0.018
$\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$	610	96.7	—	—	6.25	—	—	—	0.021
$\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_{13}$	660	125	1.86	2.45	7.22	610	3.5	67	0.017
$\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}\text{C}_7$	660	—	1.86	2.45	—	663	3.5	—	—
$\text{Ti}_{50}\text{Be}_{40}\text{Zr}_{10}$	730	106	2.27	—	4.13	713	3.2	47	0.023
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	750	125	—	1.62	7.51	673	—	—	0.020
$\text{Fe}_{38}\text{Ni}_{39}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Al}_3$	750	127	2.10	—	7.52	—	3.5	60	0.019
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$	755	130	—	—	7.10	—	—	—	0.019
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	760	122	2.30	3.04	—	693	3.2	53	—
$\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{29}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Si}_2$	792	132	2.35	2.38	7.65	—	3.3	56	—
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{16}\text{C}_3\text{B}_1$	835	135	2.44	—	7.30	—	3.4	55	0.020
$\text{Fe}_{72}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{C}_7$	850	—	3.35	3.78	—	713	2.5	—	—
$\text{Ni}_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_8$	858	78	2.16	2.65	—	713	3.9	36	0.036
$\text{Ni}_{36}\text{Fe}_{32}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$	880	141	2.73	—	7.46	—	3.2	52	0.020
$\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{50}$	893	132	—	—	—	—	—	—	0.022
$\text{Fe}_{78}\text{B}_{12}\text{Si}_{10}$	910	85	2.16	3.3	—	773	4.1	39	0.034
$\text{Co}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$	943	160	—	—	—	—	—	—	0.019
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	1100	166	3.63	7.4	—	721	3.0	46	0.022
$\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$	1314	178	—	7.27	—	—	—	—	0.024

注：*表示压应力，+表示玻璃化转变温度。

4.6 其他应用

非晶半导体是当代一类重要的新材料，基本上可以分成共价键非晶半导体和离子键非晶半导体，前者如 Si、Ge、InSb、GaSb 等，后者主要是氧化物玻璃如 $V_2O_5-P_2O_5$ 、 $V_2O_5-GeO_2-BaO$ 等。非晶半导体已应用于很多重要的器件上，如非晶硅作为太阳能电池，在太阳光谱最强的范围内要比晶体硅的光吸收系数强，大面积的非晶太阳能电池的转换效率已达 10%。从图 7 可以看出 1~3eV 光谱范围内，晶体 Si 的光吸收低于非晶 Si，大约低一个数量级，特别是这个范围正好是太阳光谱中含能量最多。由于这一差别，太阳能电池中只要厚度小于 $1\mu m$ 的非晶 Si 膜就足够，相反如果用晶体 Si 在同样吸收太阳光子的情况下需要厚达 $50\mu m$ 的膜。此外用非晶硫系化合物制成的光信息存储光盘，要比磁盘有更大的存储密度。

一些铁基和钴基非晶合金在晶化温度下，所有试样都显示出反常的热膨胀，但是铁基非晶合金在低于居里温度时，则显示出由于自发体积磁致伸缩引起的大的反常。自发体积磁致伸缩是由于热能、弹性能和磁能之和变为最小值所致。热膨胀反常易受合金化元素的影响。通常为了使非晶相稳定，非晶合金要含有两种或三种类金属。Fe-Si-B 非晶合金的热膨胀反常随着硅或硼含量的减少而变得更为明显。低于居里温度时，这些曲线显示出明显的反常。尤其是 $Fe_{83}B_{17}$ 合金，自发体积磁致伸缩与通常的非简谐性所引起的热膨胀相当，这便导致在室温附近的几乎为零的热膨胀。为此可以利用其零热膨胀的特性。

参 考 文 献

- [1] Zallen R. The Physics of Amorphous Solids. Wiley-Interscience Publication, 1983
- [2] Waseda Y, Masumoto T. Structure of the amorphous iron-phosphorus-carbon ($Fe_{80}P_{13}C_7$) alloy by X-ray diffraction. Z. Physik B, 1975, (22): 121~126
- [3] Moss S C, Graczyk J F. Evidence of voids within the as-deposited structure of glassy silicon. Phys. Rev. Lett. 1969, (23): 1167~1171
- [4] Tauc J. Amorphous and liquid semiconductors. Plenum., 1974
- [5] Pierce D T, Spicer W E. Electronic structure of amorphous Si from photoemission and optical studies. Phys. Rev. B, 1972, (5): 3017~3029
- [6] Duwez P. Phase stability in metals and alloys. In: Rudman P S. McGraw-Hill, 1967
- [7] 胡壮麒, 王鲁红, 刘轶. 电子和原子层次材料行为的计算机模拟. 材料研究学报, 1998, (12): 1~19
- [8] 金朝晖. 液态金属及合金的理论计算研究. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 1996
- [9] Wang L H, Liu H Z, Chen K Y, Hu Z Q. The local orientational orders and structures of liquid and

- amorphous metals Au and Ni during rapid solidification. *Physica B*, 1997, (239): 267~273
- [10] Cahn R W, Toloui B, Akhtar D, Thomas M. Radiation damage in a nickel-zirconium ($\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$) glass. *In: Masumoto T, Suzuki K. Proc. 4th Intern. Conf. On Rapidly Quenched Metals*. Japan Inst. of Metals, Sendai, 1982, (1): 749~754
- [11] Yamada K, Iijima Y, Fukamichi K. Diffusion of cobalt-57 in amorphous iron-RE (RE = Dy, Tb and Ce) and iron-silicon-boron alloys. *J. Mater. Res.*, 1993, (8): 2231~2238
- [12] Limoge Y. Activation volume for diffusion in a metallic glass. *Acta Metall. Mater.*, 1990, (38): 1733~1742
- [13] Jiang H G, Ding B Z, Wang J T. Diffusivity of Al in amorphous alloy $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$. *Acta Metall. Sin.*, Ser B, 1992, (5): 255~258
- [14] Jiang H G, Ding B Z, Tong H Y, Wang J T, Hu Z Q. Diffusivity of Si in two amorphous alloys of $(\text{Fe-Ni})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$. *Mater. Lett.*, 1993, (17): 69~73
- [15] 姜洪刚, 丁炳哲, 王景唐, 胡壮麒. Fe-Ni-Si-B 非晶合金中的原子扩散. *科学通报*, 1993, (38): 1276~1279
- [16] Jones H. *Rapid Solidification of Metals and Alloys*. Inst. of Metallurgists, Monograph Series, 1982
- [17] Marcus M, Turnbull D. On the correlation between glass-forming tendency and liquidus temperature in metallic alloys. *Mater. Sci. Eng.*, 1976, (23): 211~214
- [18] Donald I W, Davies H A. Prediction of glass-forming ability for metallic systems. *J. Noncryst Solids*, 1978, (30): 77~89
- [19] Liu B X, Ma E, Li J, Huang L J. Different behaviours of amorphization induced by ion mixing. *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.*, 1987, B19/20: 682~690
- [20] 柳百新. 离子束与固体作用的研究: 非晶化与分形. 私人通讯, 1993
- [21] Liu B X, Jin O. Formation and theoretical modeling of nonequilibrium alloy phases by ion mixing. *Phys. Stat. Sol. A*, 1997, (161): 3~33
- [22] Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. Deformation-enhanced thermal stability of an amorphous $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ alloy. *J. Appl. Phys.*, 1996, (80): 1~3
- [23] Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. Mechanically induced structural relaxation in an amorphous metallic $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, (68): 319~321
- [24] Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. Mechanically driven phase transformation from crystal to glass in Ti-Al binary system. *Scr. Metall. Mater.*, 1995, (32): 247~252
- [25] Baker J C, Cahn J W. *Solidification*. ASM, Metals Park, Ohio, 1971, (23)
- [26] Giessen B C, Willem R H. *Phase diagrams*. *Materials Science and Technology*, 1990, III (104)
- [27] Mehrabian R. Rapid solidification. *Intern. Metals Rev.*, 1982, (27): 186~208
- [28] Boettinger W J. Growth kinetic limitations during rapid solidification. *In: Kear B H, Giessen B C, Cohen M. Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys*. Proc Materials Research Society, North-Holland, 1982, 8 (15)
- [29] 李冬剑, 王景唐, 丁炳哲, 李淑苓. 压力诱致非晶合金形成. *高压物理学报*, 1994, (8): 74~79
- [30] 胡壮麒, 郭文全, 李冬剑, 姜洪刚, 刘学东. 亚稳材料的非平衡凝固过程与亚稳相的形成. '94 秋季中国材料研讨会 低维材料分册. 北京: 化学工业出版社, 1995. 1~16
- [31] Li D J, Wang J T, Ding B Z. The amorphization of the Cd-Sb system by high pressure. *Scr. Metall.*

- Mater., 1992, (26): 621~626
- [32] 李冬剑, 高压下亚稳相相变机制. 中国科学院金属研究所博士论文, 1993
- [33] Glazov V M, Koltsov V B. Change of short range structure in melt near melting temperature. J. Phys. Chem., 1981, (55): 2759~2764
- [34] Breinan E M, Kear B H. Rapid solidification laser processing of materials for control of microstructure and properties. *In*: Mehrabian R, Kear B H, Cohen M. Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies. Proc. of Intern. Conf. on Rapid Solidification Processing, 1978. 87~103
- [35] Poate J M, Foi C, Jacobson D C. Surface Modification and Alloying by Laser. Ion and Electron Beams. Plenum Press, 1983
- [36] Flemings M C. Experimental program on nucleation and structure in undercooled melts. Materials Processing Center, Annual Report 1981, School of Engineering, MIT, 1981
- [37] Fan G J, Guo F Q, Hu Z Q, Quan M X, Lu K. Amorphization of selenium induced by high-energy ball milling. Phys. Rev. B, 1997, (55): 11010~11013
- [38] Shen T D, Wang K Y, Quan M X, Hu Z Q. Formation of amorphous Ge-S semiconductor alloys by mechanical alloying. Appl. Phys. Lett., 1993, (63): 1637~1639
- [39] Koch C C. Research on metastable structures using high energy ball milling at North Carolina State University. Mater. Trans. JIM, 1995, (36): 85~95
- [40] Lee P Y, Koch C C. The Formation and thermal stability of amorphous Ni-Nb alloy powder synthesized by mechanical alloying. J. Non-Cryst Solids, 1987, (94): 88~100
- [41] Lee P Y, Koch C C. Formation of amorphous Ni-Zr alloy powder by mechanical alloying of intermetallic powder mixtures and mixtures of nickel or zirconium with intermetallics. J. Mater. Sci., 1988, (23): 2845~2937
- [42] 娄太平, 李福山, 洪军, 陈万全, 丁炳哲, 胡壮麒. 混合熔对 Cu-Ti-Fe-Nb 系非晶形成和晶化的影响. 材料研究学报, 1998, (12): 320~322
- [43] Shingu P H, Ishihara K N. Nonequilibrium materials by mechanical alloying. Mater. Trans. JIM, 1995, (36): 96~101
- [44] 沈同德, 全明秀, 王景唐, 胡壮麒. 冷轧 Ni/Ti 多层中的固态非晶化反应-II. 恒速升温退火处理. 材料科学进展, 1993, (7): 189~193
- [45] Schwarz R B, Johnson W L. Formation of an amorphous alloy by solid-state reaction of the pure polycrystalline metals. Phys. Rev. Lett., 1983, (51): 415~418
- [46] Knapp J A, Follstaedt D M. Pulsed electron beam melting of iron. *In*: Appleton B R, Celler C K. Laser and Electron Beam Interactions with Solids. Proc of Materials Research Society. 1982,(4):407~412
- [47] Peercy P S, Follstaedt D M, Picraux S T, Wampler W R. Defects and aluminium antimonide precipitate nucleation in laser irradiated aluminium. *In*: Appleton B R, Celler C K. Laser and Electron Beam Interactions with Solids. Proc. Materials Research Society. 1982,(4):401~406
- [48] Hodgson R T, Baglin J E, Pal R, Neri J H, Hammer D A. Ion beam annealing of semiconductors. Appl. Phys. Lett., 1980, (37): 187~189
- [49] O'Handley R C, Boudreaux D S. Magnetic properties of transition metal-metalloid glasses. Phy. Stat.

Sol. A, 1978, (45): 607~615

- [50] Luborsky F E. Amorphous Metallic Alloys, Butterworth, 1983
- [51] Graham C D, Egami T. Magnetic properties of amorphous alloys. J. Mag. Mater., 1980, (15~18): 1325~1330
- [52] O'Handley R C, Hasegawa R, Ray R, Chou C P. Magnetic properties to $TM_{80}P_{20}$ glasses. J. Appl. Phys., 1977, (48): 2095
- [53] Zhang H F, Li J, Song Q H, Hu Z Q, Wen L. Preparation and catalytic activity of amorphous Ni-Pd-Si alloy powder by ball milling. Acta Metall. Sin., 1994, (7): 129~132
- [54] Hashimoto K, Masumoto T. Extremely high corrosion resistance of chromium-containing amorphous iron alloys. Mater. Sci. & Eng., 1976, (23): 285~288
- [55] 李淑苓, 丁炳哲, 李谷松. 中国科学院金属研究所内部资料, 1992
- [56] Inoue A, Katsuya A. Multicomponent Co-base amorphous alloys with wide supercooled liquid region. Mater. Trans. JIM, 1996, (37): 1332~1336
- [57] Nishiyama N, Inoue A. Flux treated Pd-Cu-Ni-P amorphous alloy having low critical cooling rate. Mater. Trans. JIM, 1997, (38): 464~472
- [58] Lin X H, Johnson W L, Rhim W K. Effect of oxygen impurity on crystallization of an undercooled bulk glass forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al alloys. Mater. Trans. JIM, 1997, (38): 473~477
- [59] Inoue A, Zhang T. Fabrication of bulky glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy of 30mm in diameter by a suction casting method. Mater. Trans. JIM, 1996, (37): 185~187
- [60] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A, Zhang W. Hard magnetic bulk amorphous Nd-Fe-Al alloys of 12mm in diameter made by suction casting. Mater. Trans. JIM, 1996, (37): 636~640
- [61] Inoue A, Shinohara Y, Yokoyama Y, Masumoto T. Solidification analysis of bulky $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ glass produced by casting into wedge-shape copper mold. Mater. Trans. JIM, 1995, (36): 1276~1281
- [62] Kato H, Kawamura Y, Inoue A. High tensile strength bulk glassy alloy $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ prepared by extrusion of atomized glassy powder. Mater. Trans. JIM, 1996, (37): 70~77
- [63] Yokoyama Y, Inoue A. Solidification condition of bulk glassy $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ alloy. Mater. Trans. JIM, 1995, (36): 1398~1402
- [64] Inoue A, Zhang T. Impact fracture energy of bulk amorphous $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ alloy. Mater. Trans. JIM, 1996, (37): 1726~1729
- [65] Inoue A, Gook J S. Multicomponent Fe-based glassy alloys with wide supercooled liquid region before crystallization. Mater. Trans. JIM, 1995, (36): 1282~1285