



# 非晶和高熵合金

张勇 著



科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

# 非晶和高熵合金

张 勇 著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书主要介绍了两种新型结构材料——非晶合金和高熵合金。全书共5章:第1章非晶合金概述,主要介绍块体非晶合金的产生、发展和非晶合金形成的热力学、动力学基础;第2章介绍玻璃化形成能力,即合金形成玻璃态的难易程度;第3章块体非晶的特性,主要介绍联系到工业应用时需要克服的问题;第4章非晶合金的工艺,主要介绍实际工程应用中非晶合金的成形和加工工艺;第5章高熵合金,介绍近年来在非晶合金的基础上发展起来的高熵合金方面的一些工作。

本书适合材料科学、凝聚态物理、非晶物理等专业领域的科研和工程技术人员、研究生或高年级的本科生参考阅读,也可作为相关专业的选修教材。

### 图书在版编目(CIP)数据

非晶和高熵合金/张勇著. —北京:科学出版社,2010.6

ISBN 978-7-03-027642-1

I. ①非… II. ①张… III. ①非晶态合金 IV. ①TG139

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第090710号

责任编辑:牛宇锋 / 责任校对:张怡君  
责任印制:赵 博 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2010年5月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010年5月第一次印刷 印张:6

印数:1—2 500 字数:103 000

定价:40.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 作者简介

张勇，1969年6月生于河北宣化，现为北京科技大学新金属材料国家重点实验室教授，博士生导师。

张勇教授主要致力于改善新型高熵合金及其复合材料的工程使用性能，探索材料性能和微米及纳米级别结构的联系，以及通过工艺来控制材料的微米/纳米级别结构，从而达到改善和控制工程材料性能的目的。

张勇教授于1991年获得燕山大学（原东北重型机械学院）学士学位；1994年获得北京科技大学硕士学位；1998年获得北京科技大学博士学位；1994年到1998年，在中国核工业总公司202厂实习，随后到中国科学院物理研究所做凝聚态物理方面的博士后研究工作；2000年到2004年，在新加坡-麻省理工学院联盟微米/纳米系统高新材料学部工作，同时也在新加坡国立大学理学院材料科学系兼职工作；2004年晋升为北京科技大学教授；2005年获得博士生导师资格，同年入选教育部新世纪优秀人才计划（计划号：NCET-05-0105）；2007年短期访问了英国牛津大学材料系和剑桥大学材料与冶金系；2008年访问了新加坡南洋理工大学材料科学与工程学院。

张勇教授目前获得八项国家发明专利的授权和一项美国发明专利的授权，发表学术论文100余篇，被引用600多次，近十年的H因子为16。一篇关于非晶微成形的文章被国际非晶学报 *Journal of Non-Crystalline Solids* 评为2008年25篇最热文章之一；发表的高熵合金方面的论文被 *Nature China* 以2007年研究亮点两次作专题评论，《光明日报》和《科技日报》也给予报道。由于报道了两种体心立方的高强度高熵合金，被 *Who's Who in the World* 选为2009年世界杰出科学家。被英国剑桥世界名人中心（IBC）评为2009年100名世界杰出科学家之一。

2007年获北京科技大学优秀论文奖，题目为“稀土钇对铜基合金玻璃形成能力的作用机理”，获奖排名第一；获得第七届国际先进金属间化合物和新金属材料会议（7th IWAIMM）优秀奖，题目为“连续制备非晶包覆金属丝技术”，获奖排名第二；2008年获得北京科技大学实验技术二等奖，题目为“高熵合金超顺磁性VSM测量技术”，获奖排名第三。

## 序


张勇教授撰写的《非晶和高熵合金》一书是有特点的，其内容虽然并不企图全面深入论述块体非晶合金，但对学习块体非晶合金和进行研究工作是有参考价值的。其撰写的方法对年轻教授也是有启发意义的。

第一个特点：该书基本上是在张勇教授自己研究工作基础上撰写的，所以书的内容和写法上有其明显的个人特点。张勇教授自1998年博士毕业后开始从事块体非晶合金的研究，先在中国科学院物理研究所汪卫华研究员研究组从事博士后研究，后又去新加坡国立大学李毅教授处做博士后研究，再后又回到北京科技大学陈国良（原博士生导师）处继续进行块体非晶合金研究工作。他在不同单位的研究组里进行了十多年的块体非晶研究工作，得到了不同研究特点的熏陶，学到各个研究组的研究特长。同时他还吸收了合作教授及其研究生为主的研究成果的营养和内容。这些使得他对书中内容有直接的体会和较深刻的理解。

第二个特点：该书虽然基本上是在他本人的研究工作基础上写的，但在写法上并不是把其具体研究结果直接收入书中，他是选择他涉及的研究内容，力图从基本规律的层次上去写，尽量系统化。同时，书中的参考文献几乎全部选择了他本人和他的研究生，以及与他合作的教授及其研究生团队为主发表的文章。这样，就使得该书既在内容上能够尽量注重基本规律和系统化，同时又反映他本人研究的基本特点。当然这种撰写方法会带来不能全面引用和论述各种观点和文章的局限性和严格性。

高熵合金是张勇教授来新金属材料国家重点实验室工作以后开始的新的研究方向。原来高熵合金的设计思路是想提高原子分布的混乱度，可能有利于非晶形成，但是，研究结果证明，高熵更加有利于固溶体形成，形成面心立方奥氏体或体心立方铁素体合金。但是这种多组元、无明确基体元素的固溶体合金与传统的端际固溶体合金在结构和性能上有明显不同，有其重要特殊点，是值得进一步深入研究发展的合金系统。

北京科技大学 新金属材料国家重点实验室



陈国良

2010年4月20日

## Preface

The ability to vitrify alloys by continuous cooling from the liquid state was first demonstrated by Duwez and his collaborators half a century ago for a Au-Si alloy. After a rather slow start, it was progressively recognized that glass formation was a more general phenomenon for metallic alloys than was previously realised. Two major steps in the further evolution of metallic glasses were, firstly, the demonstration of ferromagnetism in a glassy Fe-P-C alloy and, secondly, the development of the melt spinning process, which facilitated the synthesis of glassy alloys in the form of continuous thin ribbon. Detailed alloy design and further process refinement resulted, during the 1970's, in the commercial exploitation of ferromagnetic glassy alloys for low loss power transformer lamination and also for high frequency magnetic devices such as transformers, chokes and inductors.

It had been recognized relatively early in their evolution that the non-crystalline structure of metallic glasses imparted ultra-high strength, comparable with the theoretical cohesive strength of the alloys; this was because of the absence of mobile dislocations which characterise the crystalline metallic state. However, the ability to exploit this very high strength had been limited by the fact that the metallic glasses could be produced only by quenching at very high cooling rates  $> \sim 10^4$ - $10^5$  K/s with the result that the maximum fully glassy section thickness was limited, typically, to  $\sim 100\mu\text{m}$ .

A further major development came in the 1980's and 1990's with the demonstration that some alloy compositions, generally but not exclusively based on multiple constituents, could be cooled to the glassy state at much lower critical cooling rates, in some cases as low as  $\sim 1\text{K/s}$ . As a consequence, such alloys could be vitrified in much greater thicknesses than was previously possible, in some cases, up to 10mm or more. This offered at least the possibility of exploiting the ultra-high strength of the glassy metallic state for structural applications. The number of alloy systems demonstrated to be capable of being produced as bulk metallic glasses has grown rapidly over the past 15 years, as a result both of increasing scientific interest and of the recognition of the practical possibilities offered by these materials.

Nevertheless, notwithstanding their high specific strengths, a major limitation of metallic glasses is their low ductilities, a characteristic of the non-crystalline structure which is devoid of mobile dislocations. Various attempts, involving microstructural engineering techniques, are underway to improve the toughness of bulk alloy glasses under tensile loading; these include the introduction of second phase particles on a nano-or micro-scale. These techniques have met with varying degrees of success.

An interesting new topic, which offers an alternative solution to the toughening of

bulk metallic glasses, is the development of high entropy alloys, metallic materials based on combinations of several metals, generally in approximately equal concentrations. These, by suitable alloy design, can give excellent combinations of high strength and good ductility and show considerable promise for practical exploitation.

Prof Zhang Yong has brought together the two topics of metallic glasses and high entropy alloys into one timely volume. He covers the principles and practice of metallic glass formation and their structures and properties. The principles underlying high entropy alloys and the results of recent studies of their composition-microstructure-property relations are also covered. Prof Zhang is particularly well-qualified to author this book, having been engaged in leading edge research on both bulk metallic glasses and high entropy alloys for over ten years at both the National University of Singapore and at the State Key Lab. on Advanced Metallic Materials at the University of Science and Technology of Beijing.

The general reader will find the book to be a valuable introduction to the topic, while the more specialist reader, engaged in advanced research on bulk metallic glasses and/or high entropy alloys, will find it a useful update on these materials.



Prof. Hywel A. Davies

Emeritus Professor of Physical Metallurgy and Magnetic Materials

Dept. of Engineering Materials

University of Sheffield

U. K.

## 前 言

块体非晶合金是 20 世纪 90 年代兴起的金属材料领域的研究热点，不断地有新结果报道，直到现在仍然吸引着一大批科学工作者为之努力。高熵合金则是在开发高玻璃化形成能力的非晶合金的基础上发现的一类由高混合熵稳定的固溶体合金，始于 21 世纪。块体非晶合金的成分一般是共晶合金，而高熵合金是接近等原子比合金，所以都是典型的高合金化合金，与过去的微合金化相比，主要组元数多、含量高，研究的难度也大，比如五元合金系的相图就很难画出，而高熵合金正好是位于五元相图的中心位置，并且是固溶体相。

已有的金属学知识已经告诉我们，具有特殊性能的合金，某些元素含量都很高，如不锈钢含镍要高于 13%<sup>\*</sup>，高速钢含钨高于 18%，高锰钢含锰高于 13%，无膨胀合金含镍高于 20% 等。喷射成形技术、快速冷却技术等都是高合金化的手段。作者自 1998 年开始从事非晶合金，2004 年开始从事高熵合金的研究，有很多体会和经验希望能和读者分享，同时也希望对过去十来年的科研工作作一个总结和提高。

块体非晶合金具有的强度是其对应晶态的 2~3 倍，有着高的弹性应变极限，较低的弹性模量，在过冷液相区会出现超高塑性变形行为，其力学行为（如变形和断裂等）明显不同于晶态合金材料，这为非晶合金作为特殊领域使用下的新型结构材料提供了一个重要的前提。在开发新型非晶合金的同时，人们发现等原子比多组元合金，在具有高混合熵的情况下可以形成简单的固溶体，且具有高强度、高塑性的特点，该类合金目前称为高熵合金。

本书总共分为 5 章。前 4 章介绍的是块体非晶的基本知识和作者在该领域内的一些工作总结。其中，第 1 章是非晶合金概述，主要介绍块体非晶合金的产生、发展和非晶合金形成的热力学、动力学基础。第 2 章介绍玻璃化形成能力，其中关于共晶耦合区和玻璃化形成能力的关系是从合金体系内部出发，而微合金化是从合金体系外部出发，即对原有合金的改善。第 3 章是块体非晶的特性，主要介绍联系到工业应用时需要克服的问题，内容包括块体非晶合金的晶化动力学、DMA 法确定玻璃化转变温度和非晶合金的势函数。在此基础上揭示非晶合金形成的物理本质，同时通过对树枝晶-非晶复合材料和金属丝-非晶复合材料近几年的科学研究，发现了非晶合金存在拉伸性能和压缩性能不对称的特点，并用

---

\* 无特殊说明时，均指质量分数，全书同。



Bridgman 定向凝固技术获得了室温拉伸塑性达到 7% 的非晶复合材料。第 4 章是非晶合金的工艺, 主要介绍实际工程应用中非晶合金如何成形和加工, 内容包括非晶丝和多孔材料的制备工艺、喷射成形技术及喷射沉积基本原理和组织竞争成长。在此基础上作者指出, 非晶合金材料加工成形技术的研究是工程应用的必由之路, 必须引起相关领域科学家及科学工作者的高度重视。最后一章介绍的是近年来在非晶合金的基础上发展的高熵合金方面的一些工作, 内容包括高熵合金的发展背景、基本规律和特点、关键科学问题和潜在生长点及国内外发展趋势等, 其中最主要的亮点是作者发现了抗拉强度可达 3000MPa、压缩塑性接近 25% 的综合性能优异的  $\text{CoCrFeNiAlTi}_{0.5}$  体心立方高熵合金。作者相信, 这两类合金将有可能成为新一代的结构材料, 这也是本书的重点。

在本书撰写过程中, 研究生马胜国和赵杨勇在排版和校对方面做了细致的工作, 博士后梁红玉和杨滨教授补充了喷射成形加工方面的内容。本书的内容也不是作者一个人的工作, 其中包含了许多合作者的工作, 大多来自于与他们合作发表的论文。这些合作者主要包括: 中国科学院物理研究所汪卫华研究员、新加坡国立大学李毅教授、北京科技大学陈国良院士、英国谢菲尔德大学戴维斯教授、美国田纳西大学 P. K. Liaw 教授等。当然, 还包括作者的研究生: 周云军博士、郝国建博士、陈晓华博士、郭宏博士, 以及陈洁、王雪飞、王方军、王耸、张伟贵、汤方利、乔君威、彭伟杰、杨萧、廖卫兵等同学。还有作者以前的同门师兄或师弟: 魏炳忱研究员、庄艳歆教授、景勤教授、姚斌教授、马东博士、谭昊博士、徐崑博士、胡项博士等。没有这些合作者的支持和鼓励及共同努力, 作者几乎不可能完成这些工作, 作者在此对他们表示衷心的感谢和崇高的敬意!

由于非晶合金和高熵合金是近期研究的热点, 涉及的学科多、发展快, 加上作者水平和学识有限, 在取材和论述方面存在不足之处, 敬请广大读者批评指正。

张 勇

2010 年 3 月 31 日

# 目 录

序

Preface

前言

第 1 章 非晶合金概述	1
1.1 引言	1
1.2 非晶合金的发展	2
1.3 非晶形成的热力学基础	4
1.4 非晶形成的动力学基础	9
参考文献	12
第 2 章 玻璃化形成能力	13
2.1 引言	13
2.2 微合金化改善合金的玻璃化形成能力	14
2.3 相图在玻璃化形成能力上的应用	15
2.4 玻璃化形成能力和共晶耦合区	16
2.5 合金相致密度和玻璃化形成能力的关系	20
参考文献	25
第 3 章 块体非晶的特性	28
3.1 引言	28
3.2 晶化动力学	31
3.3 玻璃化转变温度	34
3.4 非晶合金的势函数确定	34
3.5 树枝晶-非晶复合材料	36
3.6 金属丝-非晶复合材料	39
参考文献	41
第 4 章 非晶合金的工艺	43
4.1 引言	43
4.2 非晶丝的制备工艺	44

---

4.3 多孔材料的制备工艺.....	46
4.4 喷射成形技术.....	48
4.5 喷射沉积基本原理及组织竞争生长.....	55
参考文献 .....	65
<b>第5章 高熵合金 .....</b>	<b>67</b>
5.1 引言.....	67
5.2 基本规律和特点.....	69
5.3 关键科学问题.....	73
5.4 国内外发展趋势.....	78
参考文献 .....	81

# 第 1 章 非晶合金概述

## 1.1 引 言

材料的发展密切联系着人类文明的进程，从最早的石器时代到青铜器时代，直到铁器时代，每次时代的变革都记载着材料的重大突破。当前已进入了科学技术日新月异的时代，任何高新技术先进科技的发展必然离不开先进材料在成分设计或制备工艺上的突破，特别是结构材料，人们对其性能的追求是永无止境的。

结构材料是指以材料的机械或力学性能为主要应用指标的一类工程材料，具体来说，包括材料的屈服强度  $\sigma_y$ 、断裂强度  $\sigma_b$ 、断裂韧性  $K$ 、塑性延伸率  $\delta$ 、弹性模量  $E$ 、屈强比、深冲性能和疲劳性能等关键性指标。结构材料主要包括工具钢、模具钢、不锈钢、耐热钢及铝合金、镁合金、钛合金和镍基超级合金等传统结构材料；还包括新一代高温结构材料（如金属间化合物），以及各类复合材料（如陶瓷增强金属基复合材料等）。金属间化合物作为新一代高温结构材料，凭借其更高的使用温度和更低的使用密度，有望成为镍基超级合金的新型替代材料；陶瓷材料的特点是模量高、密度小，但是脆性大，和金属复合得到的金属-陶瓷复合材料正好达到取长补短的效果，但是对于这类复合材料材料，控制界面的工艺问题较为严峻，因此我们认为复合材料的性能更多地取决于工艺。常用的性能的混合律对单一的强度或韧性指标是基本符合的，但是对于复杂的性能，往往会出现非线性的双极值，工艺水平不同，性能会相差很远。

一般的结构材料，如普通的碳素钢和合金钢，只要满足基本的力学性能要求就可以了，但是在某些特殊领域，结构材料在使用过程中会遇到一些特殊的要求（如密度问题、抗腐蚀性等问题），如某些部件需要低密度材料（如穿甲弹的弹托材料），所以钛合金、铝合金材料得到大量的开发和应用，有时甚至利用多孔或泡沫材料；相反，某些部件却需要高密度材料（如穿甲弹的弹芯材料），所以高密度钨合金材料得到广泛的研究和利用。

正是基于某些特殊领域下的结构材料的开发和利用，近年来，人们发现金属合金可以制备出有一定厚度的非晶态，而且经研究发现，块体非晶合金具有的强度是其对应晶态的 2~3 倍，有着高的弹性应变和弹性极限，较低的弹性模量，而且在过冷液相区会出现超塑性变形行为，其力学行为（如变形和断裂等）明显不同于晶态合金材料。这为块体非晶合金作为特殊领域使用下的新型结构材料提

供了一个潜在的基础。

## 1.2 非晶合金的发展

非晶的对立面是晶体，自然界中有形形色色的晶体存在，并且与我们的日常生活密切相关，如美丽的钻石、宝石、水晶，常见的冰、雪，人工制备的硅、锗、砷化镓等半导体单晶，用于航空、航天的镍基超级合金单晶等均为晶体。一般的金属合金以多晶形态存在，即由许多小的晶粒组成，如图 1.1 为碘化处理后的锗多晶棒，可以看到一个个的晶粒。

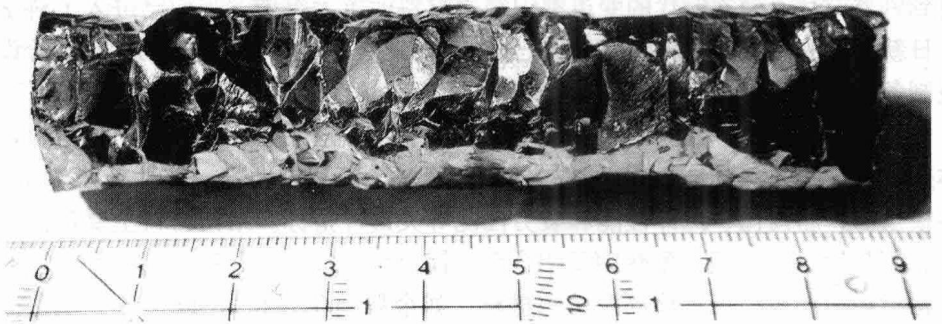


图 1.1 碘化处理后的金属锗多晶棒

金属合金由于其内部金属键的无方向性和无饱和性，从而极其容易结晶；又由于其晶体的结构简单，一般形成体心立方（BCC）、面心立方（FCC）或密堆六方（HCP）等简单密堆结构，所以很早以前人们认为金属是不可能制成非晶态的。直到 1960 年，美国加州理工学院的 Duwez 等用枪淬法制得了几十微米厚度的金硅非晶合金薄带，并将其结果发表在 *Nature* 上，人们才开始逐渐认识到金属在一定的条件下也可以获得非晶态。

广义的非晶可以说只要不是晶体就是非晶，但是我们这里的非晶专指固体，英文称“non-crystalline solids”，有时也用“amorphous”。本章我们主要阐述金属合金由熔融的液体经过一定冷速冷却后，通过“玻璃化转变”形成非晶固体的过程和机理，所以非晶合金也称为“金属玻璃”（metallic glass）。

随后的几十年，贝尔实验室的陈鹤寿等把金属非晶薄带的工艺发展到双辊甩带并绕卷收集，目前已经在很大的范围内产业化，可以用做互感器、变压器的铁心、防伪磁条等。毫米厚度的非晶合金最先是 Kui 等用  $B_2O_3$  对 Pd 基合金进行净化处理以消除非均匀形核而制备出来的，但是由于 Pd 的价格太贵，这一结果在当时并没有引起材料科学家的重视。直到 1990 年，日本东北大学的 Inoue 和张涛，以及美国加州理工学院的 Johnson 等发现有些合金具有相当高的非晶形成

能力，用慢速冷却的方法即可制备成非晶态，从而促成了块体非晶合金的诞生。

块体非晶合金之所以重要，在于它具有理论上和实践上的双重意义，既丰富了金属学、金属物理学等关于断裂、强化和变形的理论，又丰富了固体物理学关于声子、电子、位错的理论，并具有成为新一代结构材料的巨大潜力。到目前为止，已经发现了三类力学性能不同的块体非晶合金：

(1) 室温脆性的但弹性应变极限很大(2%)的块体非晶合金，如 ZrTiCu-NiBe<sub>3</sub>；

(2) 室温有塑性但是无加工硬化的块体非晶合金，如 PtCuNiP；

(3) 有室温塑性又有加工硬化的块体非晶合金，如 CuZrAl。

另外，中国科学院物理研究所的汪卫华等还发现了一种可以称为金属塑料的块体非晶合金。

与传统晶态合金材料相比，块体非晶合金材料在多项使用性能方面具有十分明显的优势，主要表现在：

(1) 具有更为优异的力学性能。CoFeTaB 块体非晶合金的压缩强度达到了 5185MPa，创造了自然界金属材料强度的最高纪录。目前已开发出的 Zr 基块体非晶合金的断裂韧性可达  $60\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，且在高速载荷作用下具有非常高的动态断裂韧性，在超高速侵彻金属时具有良好的自锐性，是目前已发现的最为优异的穿甲弹弹芯材料之一。

(2) 具有良好的加工性能。在玻璃化转变温度附近，块体非晶合金材料在塑性变形过程中显示出了不同程度的超塑性（延伸率可轻易达 15000%），因此在实际中可针对不同的用途对块体非晶合金材料方便地进行各种微米甚至纳米级精密加工变形或拉拔成超细丝。

(3) 具有优良的软磁、硬磁及独特的膨胀特性等物理性能。例如，Fe 基非晶合金的饱和磁化强度达到 1.5T 以上，而矫顽力低于  $1\text{A}/\text{m}^2$ 。当一些块体非晶合金材料经过后续热处理成为纳米晶合金后，显示出了更为优异的软磁和硬磁性能，可作为传统材料的优秀替代品。

(4) 具有更为优良的抗多种介质腐蚀的能力。FeCrMoBP 非晶合金的耐蚀性比常规不锈钢高 10000 倍，因此可在一些更为恶劣的环境下长期使用，可用于船舶本体及海洋设备的防腐镀层，特别针对于耐蚀性有要求的磁性材料。

(5) 具有良好的生物相容性。利用块体非晶合金的高强度，可以减小植入器件的尺寸从而减小手术给患者带来的创伤；利用其具有和骨骼等硬组织更接近的弹性模量，可以减小应力屏蔽效应导致骨质疏松及二次骨折的可能性；利用其高耐磨性、高耐蚀性，可以延长植入器件在人体内的有效时间，减少或避免因植入器件失效而带来的二次植入手术。因此，块体非晶合金在生物医学上具有广阔的应用前景，并有望成为下一代高性能生物材料。

(6) 是理想的航天飞行器结构材料。航天飞行器的服役环境处于温度变化剧烈的太空，要求材料在性能及尺寸方面具有很好的温度稳定性。块体非晶合金是最理想的材料之一，不仅在物理性能及力学性能方面从 $-200\sim+400^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内变化极小，而且具有最低的体膨胀系数，显示了很好的尺寸稳定性，从而保证航天飞行器正常工作，降低各个环节的故障发生率。

### 1.3 非晶形成的热力学基础

通常，在熔点  $T_m$  以上，液态具有较晶态更低的吉布斯 (Gibbs) 自由能  $G$ ；而在熔点  $T_m$  以下，晶态具有较液态更低的吉布斯自由能，如图 1.2 所示。

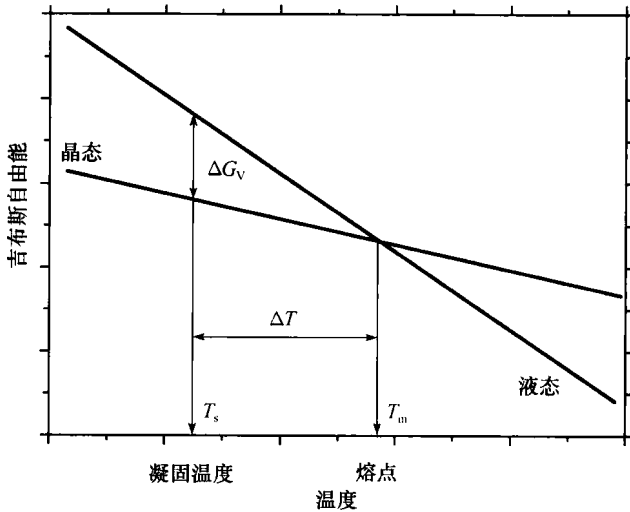


图 1.2 晶态和液态的吉布斯自由能示意图

$T_m$  为物质的熔点； $T_s$  为物质的凝固温度； $\Delta T$  为过冷度； $\Delta G_v$  为单位体积物质凝固的驱动力

所以在熔点以下，液体就有结晶凝固的趋势。结晶是一个热力学上的一级相变，一般是通过形核和长大过程完成的，而结晶过程需要克服一个能量势垒，如固液界面能、原子扩散和重新排列的阻力等。所以结晶过程需要一定的热力学上的驱动力，即  $G_v = G_l - G_c$ ，其中  $G_l$  为液态的吉布斯自由能， $G_c$  为晶态的吉布斯自由能， $\Delta G_v$  为固、液两相的吉布斯自由能差；而结晶驱动力又与过冷度相关。过冷度  $\Delta T = T_m - T_s$ ，其中  $T_m$  为物质的熔点， $T_s$  为实际的结晶温度，该过冷度和材料本身的液态、晶态结构密切相关，同时也受冷却速率等冷却条件的影响。在冷却条件固定时，一定的物质对应的过冷度可以反映其本征的性质，有人称其为本征过冷度  $\Delta T_B$ 。在过冷条件下，固液两相的吉布斯自由能差  $\Delta G_v$  可以通过比定压热容差  $\Delta C_p$ 、熔化熵  $\Delta S_f$  和结晶的相变热焓  $\Delta H_f$  来计算：

$$\Delta G_v = \Delta H_f - T\Delta S_f - \int_T^{T_m} \Delta C_p dT + T \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1.1)$$

式中,  $\Delta H_f$  为熔化焓;  $\Delta S_f$  为熔化熵;  $\Delta C_p$  为晶态和液态的比定压热容差;  $T_m$  为熔点。

一般情况下, 过冷液体的比热容不易测量, 为此 Thompson 提出了一个近似的关系如下:

$$\Delta G_v = \Delta S_f \Delta T \frac{2T}{T_1 + T} \quad (1.2)$$

因此结晶过程只有在一定的过冷条件下才可以自发进行。

非晶的形成刚好和结晶的凝固过程相竞争, 如果液体可以被过冷到玻璃化转变温度  $T_g$  以下, 而未发生结晶过程, 即可转变为非晶合金或金属玻璃。因此, 熔融的金属合金在冷却过程中, 可以有两种途径得到固态, 如图 1.3 所示。在足够低的冷却速率下, 金属合金熔体通常经过路径①形成晶态合金; 而在足够高的冷却速率下遵循路径②形成非晶合金, 在经过熔点  $T_m$  时没有发生相变, 而且液相一直保持到较低的温度直到玻璃化转变温度  $T_g$ 。在  $T_g$  附近一个狭窄的温度区间内, 比体积  $V(T)$  连续变化, 只是斜率变小, 传统非晶合金即经过路径②制得。新型非晶合金是在小于传统非晶合金的形成冷速下也经过路径②制得, 但是由于具备了一定的玻璃化形成能力, 其液体在过冷状态下不易形核, 且此时的合金原子难以扩散, 使过冷程度进一步增大, 因而更易形成非晶。

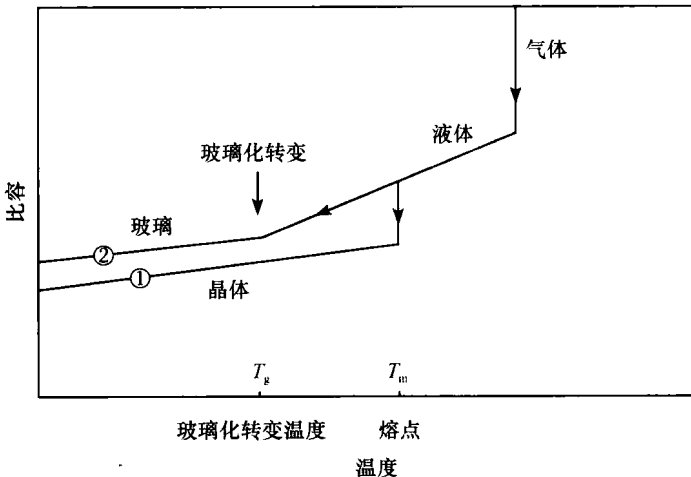


图 1.3 非晶合金形成的原理图——比体积随温度降低的变化关系  
路径①形成晶体; 路径②形成玻璃

玻璃化转变是一个热力学上高于一级相变的过程, 从过冷液体转变为固态玻



璃体的热效应和体积效应明显低于结晶的凝固过程。最早实验测定金属玻璃的玻璃化转变的是陈鹤寿和 Turnbull 在 PdSi 合金系中。如图 1.4 所示,  $T_k$  为理论上的玻璃化转变温度, 在  $T_k$  时过冷液体的熵和晶态的熵相等, 但是这一点在实际中是不可能达到的, 实际的玻璃化转变温度  $T_g$  略高于  $T_k$ 。玻璃化转变也符合一切相变的一般特征, 所以有热力学和动力学两类因素的制约也就不奇怪了。热力学可以告诉我们玻璃化转变的可能性, 只是这里的热力学已经不是我们一般而言的平衡态热力学了, 而更多的是非平衡态热力学; 动力学控制了实际的转变过程, 毕竟没有什么过程是可以没有时间尺度的, 如二级相变是不是就是没有时间尺度? 显然不是, 磁性转变就是一种二级相变, 但是科学家能够描述磁矩的转动过程, 这就必然需要时间。对于玻璃化转变是不是二级相变这个问题, 目前大家都莫衷一是, 作者曾经也想过, 玻璃化转变过程有没有如晶态转变那样所谓的“形核”和“长大”过程? 如果有, 这种核是什么样子的? 作者的想法是用原子集团来称呼它似乎更为妥帖, 那么长大过程可能就可以用“平均场, 重正化”理论中的“集团关联”来描述, 但是现在看来都还不清楚, 因为目前我们还无法像一般的结晶凝固过程那样去观察它的“形核”和“长大”过程。

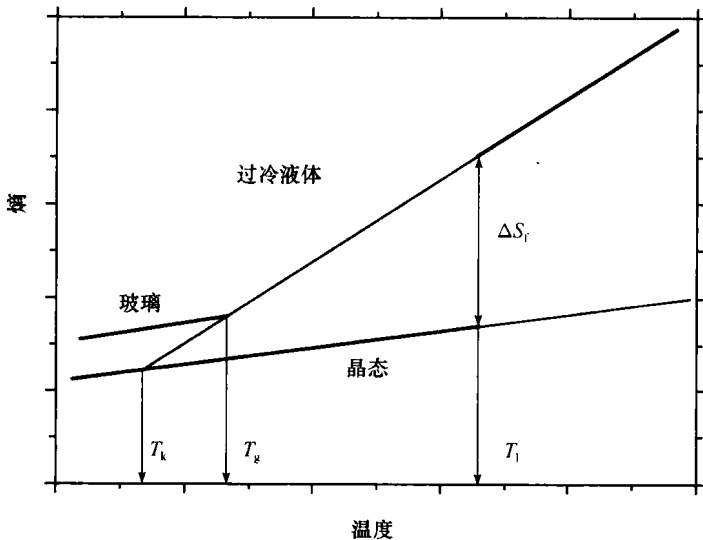


图 1.4 过冷液体和晶体的热力学熵和温度的关系

$T_l$  为合金的液相线温度;  $T_g$  为实际的玻璃化转变温度;  $T_k$  为理论上的玻璃化转变温度或库兹曼温度;  $\Delta S_f$  为熔化熵

熵是热力学上代表混乱度的一个参数, 混乱度越大, 熵就越大, 玻尔兹曼 (Boltzmann) 定义:  $S = k \ln \Omega$ ,  $\Omega$  为体系可以具有的排列构型数。一个物质系统的熵, 包括原子排列混合熵以及原子振动组态、电子组态、磁矩组态等所贡献的