

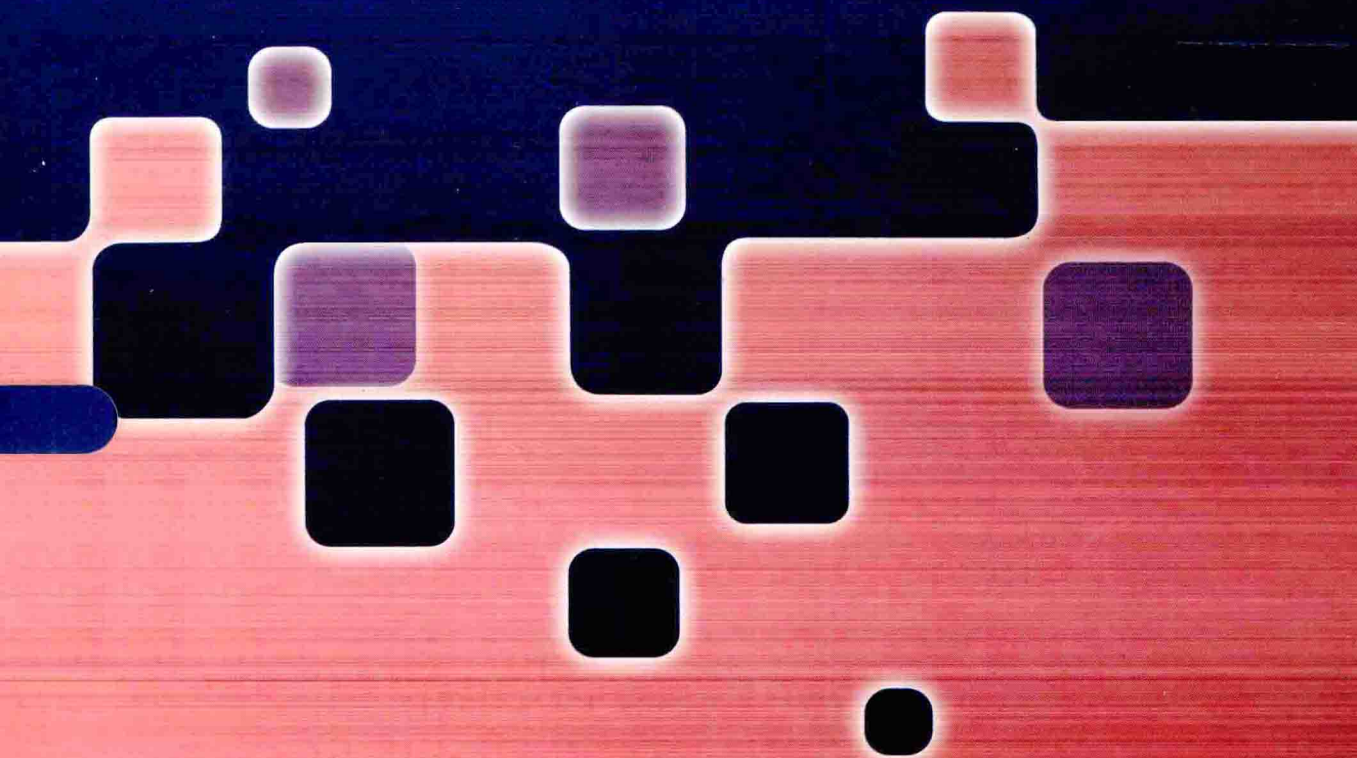


“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

功能材料

Function Materials

● 李长青 张宇民 张云龙 胡明 编著



哈尔滨工业大学出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

功 能 材 料 Function Materials

李长青 张宇民 张云龙 胡 明 编著

哈爾濱工業大學出版社

内 容 简 介

本书重点介绍磁性材料、导电功能材料、形状记忆合金、储氢材料、光学功能材料、非晶态合金、超导材料及生物医学功能材料等各类新材料,并系统阐述材料的成分、组织、性能特点及其生产应用。

本书可作为材料专业、土木工程专业和其他相关专业本科生和研究生的教材,也可供从事材料研究和生产的技术人员参考,还可作为材料工程技术方面的工具书。

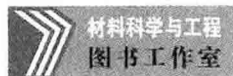
图书在版编目(CIP)数据

功能材料/李长青编著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2014.6

ISBN 978-7-5603-4195-8

I. ①功… II. ①李… III. ①功能材料 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 186197 号



责任编辑 刘瑶 何波玲

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 12.75 字数 289 千字

版 次 2014 年 6 月第 1 版 2014 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-4195-8

定 价 30.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

科学技术是推动经济发展和社会进步的重要因素,而材料是科学技术得以发展和应用的物质基础与先导。一个国家生产材料的品种、数量和质量是衡量其科技和经济发展水平的重要标志。因此,现在称材料、信息和能源为现代文明的三大支柱,又把新材料、信息技术和生物技术作为新技术革命的重要标志。

20 世纪 60 年代以来,各种现代技术如微电子、光电、空间、能源、计算机、机器人、信息、生物医学等技术的兴起,强烈促进了新材料的发展。同时,由于各种制备和检测分析材料的新技术在材料研究和生产中的实际应用,许多新材料被研制出来,并应用到经济建设、现代科学技术和社会生活的各个领域。功能材料对电子信息、生物技术、航空、航天等一大批高科技产业发展起着支撑和先导作用,大大推动了机械、能源、化工、纺织等传统产业的发展和产品调整。

功能材料是新出现的或具有传统材料所不具备的优异性能和特殊性能的材料。其种类和范围主要包括:信息、光电、超导材料;能源、生物功能、生态环境材料;微、纳米材料及微孔材料;高性能陶瓷材料及新型高分子材料;先进复合材料;智能材料;性能优异的新型结构材料等。面对繁多的新材料,如何正确地认识、选择或者设计材料是每个工程技术人员和工科类本科学子应该具有的知识,以便更好地捕捉今后发展的机遇。

正是出于上述考虑,我们编写了本书。本书重点介绍磁性材料、导电功能材料、形状记忆合金、贮氢材料、光学功能材料、非晶态合金、超导材料及生物医学功能材料等各类新材料,并系统阐述材料的成分、组织、性能特点及其生产应用。此外,对某些工作条件特殊或出现新性能、新应用的传统材料,本书也给予了简单介绍。

本书具体分工如下:第 1、8 章由黑龙江科技大学李长青编写,第 2、3 章由哈尔滨工业大学张宇民编写,第 4、5 章由佳木斯工业大学张云龙编写,第 6、7 章由佳木斯工业大学胡明编写。全书由李长青负责统稿。

该书的出版得到国家自然科学基金项目(51271088)、科技部重大专项研究子课题(2009ZX02207)、黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12531586)、黑龙江科技大学教学改革项目(JY13-90)、中国博士后科学基金(2012M520754)和黑龙江省高等教育教学改革项目(GJ201301060)的支持。此外,哈尔滨工业大学的周玉锋老师和黑龙江科技大学的毕建聪、高丽敏等老师为该书的出版给予了大力支持并付出许多辛勤的劳动,提出了许多宝贵的意见,在此一并表示衷心感谢。同时对本书在编写过程中所参考和引用文献资料的作者致以诚挚的谢意。

由于新型材料种类繁多,发展日新月异,加之编者学术水平有限,因此在章节安排、内容取舍方面难免有不妥之处,恳请读者不吝指正。

编 者

2013 年 1 月

目 录

第0章 绪论	1
0.1 功能材料在材料科学与工程中的地位	1
0.2 功能材料发展概况	2
第1章 非晶态合金	4
1.1 非晶态合金的发展概况	4
1.2 非晶态合金的结构及特征	6
1.3 非晶态合金的形成	11
1.4 非晶态合金的性能	17
1.5 非晶态合金的制备方法	23
1.6 非晶态合金的应用	29
1.7 非晶态合金的研究现状	32
第2章 磁性材料	34
2.1 磁性材料的发展概况	34
2.2 磁性材料的基本原理	34
2.3 物质的磁性分类	37
2.4 磁性材料的基本性质	39
2.5 磁性材料的分类及其制备	42
2.6 磁性材料的应用	46
第3章 导电材料	49
3.1 导电材料的发展概况	49
3.2 导电材料的导电机理	49
3.3 导电材料的分类	52
3.4 金属导电材料	52
3.5 导电陶瓷材料	55
3.6 导电碳素材料	64
3.7 导电高分子材料	67
第4章 形状记忆合金	72
4.1 形状记忆合金的发展概况	72
4.2 形状记忆合金的原理	72
4.3 形状记忆合金的性质及其制备	82
4.4 形状记忆材料的应用	100
第5章 储氢材料	104
5.1 储氢材料的发展概况	104

5.2 储氢材料的定义及分类	105
5.3 储氢原理	107
5.4 储氢材料的制备方法	115
5.5 典型的储氢材料	117
5.6 储氢材料的应用	120
第6章 光学材料	123
6.1 光学材料的发展概况	123
6.2 光学材料的分类	124
6.3 光学材料的透明机理及影响因素	125
6.4 光学材料的制备方法	129
6.5 光学材料的应用	140
第7章 超导材料	143
7.1 超导材料的发展概况	143
7.2 超导现象、超导理论及超导性质	147
7.3 低温超导材料制备	154
7.4 高温超导材料	157
7.5 超导材料的应用	161
第8章 生命医学材料	165
8.1 生命医学材料的发展概况	165
8.2 生物医学材料的基本要求和分类	166
8.3 生物医学材料的应用	167
8.4 生物医学材料的制备	188
参考文献	194

第0章 绪 论

0.1 功能材料在材料科学与工程中的地位

材料是现代科技和国民经济的物质基础。一个国家生产材料的品种、数量和质量是衡量其科技和经济发展水平的重要标志。因此,现在称材料、信息和能源为现代文明的三大支柱,新材料、信息和生物技术是新技术革命的主要标志。

材料的发展最早是从结构材料(Structural Materials)开始的。结构材料是指能承受外加载荷而保持其形状和结构稳定的材料,如建筑材料、机器制造材料等,它具有优良的力学性能,在物件中起着“力能”的作用。材料发展的第一阶段是以结构材料为主,为此把结构材料称为第一代材料。

1. 功能材料的定义、特点及分类

(1) 定义

尽管功能材料具有悠久的历史,但其概念在近几十年才被人们逐渐确认、接受并采用。功能材料的概念最初由美国贝尔实验室的 J. A. Morton 博士于 1965 年首先提出的。后来经材料界的大力提倡,逐渐为各国普遍接受。目前,将功能材料定义为“具有优良的电学、磁学、光学、热学、声学、力学、化学和生物学等功能及其相互转换的功能,被用于非结构目的的高技术材料”。

(2) 特点

从广义来看,结构材料实际上是一种具有力学功能的材料,因此也是一种功能材料。但是由于对应于力学功能的机械运动是一种宏观物体的运动,它与对应于其他功能的微观物体的运动有着显著的区别。因此,习惯上不把结构材料包括在功能材料范畴之内。

与结构材料一样,功能材料也有着十分悠久的历史。例如,罗盘的使用在我国至少可追溯到公元 2 世纪,并在公元 13 世纪传到欧洲。随着工业革命的兴起,机器制造业、交通、航运、建筑等快速发展,结构材料的发展十分迅速,形成了庞大的生产体系,产量急剧增加。除了电工材料随电力工业的发展而有较大的增长外,功能材料的发展相对较为缓慢。但是,随着二战之后高科技的发展,微电子工业、信息产业、新能源、自动化技术、空间技术、海洋技术、生物和医学工程等高技术产业迅速兴起并飞速发展,在国民经济中占据了日益重要的地位。而功能材料则是支撑这些高技术产业的重要物质基础。因此,功能材料在近几十年来受到日益广泛的重视。功能材料的品种越来越多,功能材料的应用范围越来越广。尽管从产量上看,功能材料仍远远低于结构材料,但从其产生的经济效益和在国民经济中的作用看,功能材料已大有与结构材料并驾齐驱之势,尤其是在高技术领域,其作用与地位十分显著。

(3) 分类

按用途将材料分为两大类:一类是结构材料;另一类是功能材料。随着新材料的不断出现,性能的日益提高,材料的种类十分繁多,它所涉及的领域也十分宽广。

按材料组成物质的同性特点将材料划分为三大类:①金属材料;②无机非金属材料及;③高分子材料。实质上,这种划分方法也体现了材料内部结合键的特征,金属材料的原子主要是以金属键相结合,无机非金属材料主要是以离子键和共价键相结合,而高分子材料则是以共价键和分子键相结合。随着复合材料的发展,复合材料已逐渐被提到与上述三大材料并列的地位,其组成由上述三类材料中的一种、两种或三种构成。

功能材料还可按材料的功能特性分类,功能材料可分为磁学功能材料、电学功能材料、光学功能材料、声学功能材料、热学功能材料、力学功能材料、生物医学功能材料等;基于材料的用途,功能材料可分为仪器仪表材料、传感器材料、电子材料、电信材料、储能材料、储氢材料、形状记忆材料等。在每一种分类方法下还可按一定的原则将材料进一步细分。

0.2 功能材料发展概况

功能材料的发展历史与结构材料一样悠久,最早的功能材料主要是满足电工行业的需求而发展的材料,如导电材料、磁性材料、电阻材料及触头材料等。但是其产量和产值远远少于结构材料。近几十年来,随着科学技术的进步和金属、高分子、陶瓷和复合材料的飞速发展,传统的以金属结构材料为主导地位的格局已被打破,新型功能材料的开发受到了高度重视,高性能的新功能材料不断涌现。

20 世纪 50 年代随着微电子技术的发展,半导体电子功能材料得到了飞速发展,推动了光电转换、热电转换、半导体传感器等材料的出现;20 世纪 60 年代出现的激光技术推动了一系列新型光学材料的发展;20 世纪 70 年代的石油危机直接导致了发达国家投入大量的人力和财力开展新能源的研究,推动了太阳能电子材料、储氢材料等的发展和应用;近年来,信息产业的快速发展强有力地推动着信息功能材料,如磁记录材料、光记录材料、显示材料等的广泛使用和不断进步;随着现代人类对资源与环境保护的高度重视,智能材料、环境材料等相继出现。在具有新功能材料随科学技术的发展不断涌现的同时,原有的功能材料也在不断发展。例如,20 世纪 60 年代初,美国科学家首先发现近等摩尔比的 Ni-Ti 合金具有形状记忆效应,其后各国科学家相继开发出多种记忆合金,并使之应用于许多领域;超导材料研究的不断进步使超导温度达到了液氮温区;永磁材料的磁能积在 20 世纪 50 年代约为 50 kJ/m^3 ,到 20 世纪 80 年代日本科学家发现了具有优异磁性能的 Nd-Fe-B 合金,到了 2000 年,制备的 Nd-Fe-B 合金磁能积高达 444 kJ/m^3 ,这对于仪器仪表、电工设备、驱动装置等的小型化,降低能耗都有重要意义。

总体上看,功能材料的发展主要受到以下几方面的推动:①新的科学理论和现象的发现;②新的材料制造技术的出现;③新工程和技术的要求。目前,功能材料的发展速度仍然很快,它不仅是材料的一个重要组成部分,而且对人类社会发展和物质生活有着深远、重要的影响。

功能材料与结构材料相比有其自身的特点,主要表现在以下几个方面:在性能上,功能材料以材料的电、磁、声、光等物理、化学和生物学特性为主;在用途上,功能材料常被制成元器件,材料与器件一体化;在对材料的评价上,器件的功能常直接体现出材料的优劣;在生产制造上,功能材料常常是知识密集、多学科交叉、技术含量高的产品,具有品种多、生产批量小、更新换代快的特点;在微观结构上,功能材料具有超纯、超低缺陷密度、结构高度精细等特点。

为达到功能材料常需的结构高度精细化和成分高度精确的要求,常常需要采用一些先进的材料制备技术来制备功能材料。例如,真空镀膜技术(包括离子镀、电子束蒸发沉积、离子注入、激光蒸发沉积等)、分子束外延、快速凝固、机械合金化、单晶生长、极限条件下(高温、高压、失重)制备材料等。采用这些先进的材料制备技术,可以获得具有超纯、超低缺陷密度、微观结构高度精细(如超晶格、纳米多层膜、量子点等)、亚稳态结构等微观结构特征的材料。

基于目前材料科学发展的这种趋势和拓宽专业面的教学改革要求,本书运用材料物理、材料学、材料工艺学的知识,论述了一些重要的功能材料之所以具有特殊功能的基本原理、材料制备方法、材料的结构、性能特点和应用。值得指出的是,新的功能材料的发展与材料制备新工艺方法的发展是密切相关的。因此本书也适当介绍一些材料制备的新方法。

第 1 章 非晶态合金

1.1 非晶态合金的发展概况

在科学技术发展的漫长过程中,人们曾经一直认为在固体状态下具有一定的晶体结构是金属材料的一个重要特征。但是,直到 20 世纪 50 年代,人们从电镀的金属膜中发现了非晶态金属的存在,非晶态金属迅速发展为材料科学研究中一个新的领域。非晶态合金采用每秒百万摄氏度的快速凝固新工艺制备,将熔融的金属急速冷却成材,其微观结构完全不同于传统的金属和合金材料,是传统冶金工业和金属材料学的一项革命。非晶态合金具有一般晶态材料所不具备的很多卓越的力、热、光、电、磁等物理性质和其他很多独特的化学性质,如优异的磁性能、高强度、高硬度、耐磨性、良好的韧性、耐蚀性、高的电阻率、热传导性能及催化性能等。图 1.1 为 Zr-Al-Ni-Cu 非晶态合金板状件和异型件,其具有非常高的硬度,是一种绿色环保型的高效、节能的功能材料,备受各行业的青睐。

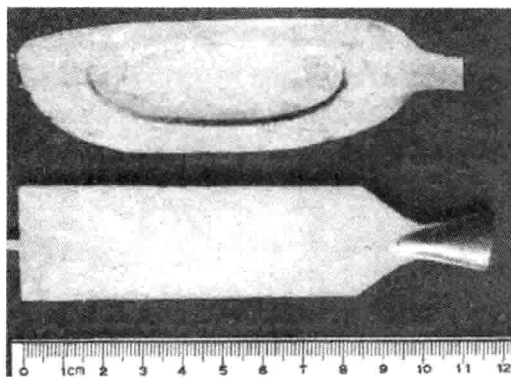


图 1.1 Zr-Al-Ni-Cu 非晶态合金板状件和异型件

随着材料制备技术的不断发展和固体物理学理论的不断成熟,人们逐渐开发出新的非晶态合金制备技术,并设计出新的非晶态合金。从传统的带状非晶发展到新型的块状非晶,从二元非晶体系发展到多元体系。表 1.1 是非晶态材料的重要发展历程。

世界上有关非晶态合金研究的最早报道是 1934 年德国人 Kramer 采用蒸发沉积法制备出的非晶态合金。1950 年,他的合作人 Brenner 首先采用化学沉积法制备了 Ni-P 非晶薄膜。1960 年,美国人 Duwez 等人发明了直接将熔融金属急冷就可制备出 $\text{Au}_{70}\text{Si}_{30}$ 非晶态合金薄带的方法。此后一段时间,人们主要通过提高冷却速率(大于等于 10^4 K/s)的方法来获得非晶态材料,基本得到非晶态薄膜、薄带或粉末。1969 年,庞德和马丁获取了制备一定连续长度条带的技术,为规模生产非晶态合金奠定了技术基础。1974 年,陈鹤

寿等人通过石英管水淬法等抑制非均质形核的方法,在大于等于 10^3 K/s 淬火速率下制备出直径达 1 ~ 3 mm 的 Pd-Cu-Si、Pd-Ni-P 非晶态圆棒。此后人们开始致力于合金结晶行为的控制获得精细组织,以提高硬度和强度。

表 1.1 非晶态材料的重要发展历程

年份	重要发展历程
1947 年	A. Benner 等人用电解和化学沉积法获得了 Ni-P 和 Co-P 的非晶态薄膜,并用作金属表面的防护涂层,这是非晶态材料最早的工业应用之一
1954 年	W. BucRel 和 R. Hipscho 采用液氮冷底板真空蒸发,得到金属 Ga 的非晶态薄膜,并测量了它们的超导特性
1955 年	B. T. KolomZets 小组开始研究合 As、S 的玻璃半导体的电学特性,发现其能带处于红外波段
1958 年	P. W. Anderson 发表名为“扩散在一定的无规则点阵中消失”的著名论文,但在当时并没有引起人们的注意
1959 年	IA. N. Gubanov 用准化学方法预言非晶态材料有可能具有铁磁性,并用径向分布函数计算出非晶态材料的铁磁转变温度线,指出非晶态铁磁材料在不少实际应用中具有晶态铁磁材料所没有的优越性
1960 年	P. Duwez 小组采用液态喷雾淬冷法,以 10^6 K/s 的冷却速率从液态急冷获得金-硅 ($\text{Au}_{70}+\text{Si}_{30}$) 非晶态合金,这种新工艺的研制成功地开创了非晶态合金的新纪元
1965 年	J. H. DeSSauer 和 H. E. clark 提出利用非晶态硒的光导特性,用于复印技术,并很快研制成功新型复印机,畅销国际市场
1968 年	R. R. Ovshinsky 发现硫系玻璃半导体的阈值开关效应
1967 ~ 1969 年	Mott 和 Cohen、Fritzsehe、Ovshinsky 提出 Mott-CFO 模型,以解释非晶态半导体的电子能态,但对其正确性至今仍有争议
1974 年	H. S. Chen (陈鹤寿) 和 J. J. Gilman 等人采用快冷连铸轧辊法,以 1 830 m/min 的高速制成多种非晶态合金的薄带和细丝,并正式命名为“金属玻璃 (Metglass)”,以商品出售,在世界上引起很大的反响
1975 年	美国商用机器公司 (IBM) 的 P. Chaudhari 等人在非晶态 Gd-Co 合金膜中发现垂直膜面各向异性,并观察到磁泡
1976 年	W. E. Spear 等人利用硅烷分解的辉光放电技术,首次实现非晶态硅的掺杂效应,使其电导率增大 10 个数量级
1977 年	美国无线电公司 (RCA) 的 Carlson 和 Wronki 等人制成 PIN 型和 Schottky 势垒型的非晶硅太阳能电池,转换效率达 6%

20 世纪 80 年代初,人们尝试用不同的方法制取块状非晶态合金。最初,先用液相急冷法获得非晶态粉末(或用液相急冷法获得非晶态薄带再破碎成粉末),然后再用粉末冶

金法将粉末压制或黏结成型。但由于非晶态合金硬度高,因此粉末压制的致密度受到限制。烧结后的整体强度无法与非晶态颗粒本身的强度相比。与之类似的机械合金化、固相反应等制备非晶态合金的新方法虽有利于人们对非晶态合金机制的理解,但也没有根本解决这一难题。20 世纪 80 年代末期,日本东北大学的 Inoue 等人发现了一系列具有极低临界冷却速率(为 1 至几百 K/s)的多组元成分块体非晶态合金,块状非晶态合金的研究取得了突破性的进展。1993 年,A. Peker 等人用水淬法制得直径为 14 mm,质量约达 20 kg 的 $Zr_{1.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ 非晶态合金,临界冷却速率在 1 K/s 左右,其非晶态合金形成能力已接近传统氧化物玻璃。目前,这种大块非晶态合金已经在很多方面得到应用。同时人们开始尝试以磁性金属如 Fe、Co、Ni 为基体制备大块非晶态合金。

我国对非晶态合金材料的研究也得到了蓬勃发展。从 1976 年开始非晶态合金的研究工作,现已初步形成了非晶态合金科研开发和应用体系,并达到国际先进水平。为鼓励和支持新材料的研究与开发,国家已经设立了用于非晶态材料的研究与开发方面的国家自然科学基金重点项目、863 项目、国防科技项目等。随着“国家非晶微晶合金工程技术研究中心”的组建和“千吨级非晶带材生产线”的建立,非晶态合金的产业化进程也将大大加快,为我国新型材料的发展做出更大的贡献。

1.2 非晶态合金的结构及特征

1.2.1 非晶态合金的结构

非晶态金属合金是在超过几个原子间距范围以外,不具有长程有序晶体点阵排列的金属和合金,也称为玻璃态合金或非结晶合金。非晶态合金可由多种工艺制备,所有这些工艺都涉及将合金组成从气态或液态快速凝固,凝固过程非常快,以致将原子的液体组态冻结下来。非晶态合金凝固时跳过了形核、长大等结晶过程,避开了大尺度范围内的原子重排,从而形成与传统晶态材料完全不同的结构,如图 1.2 所示。

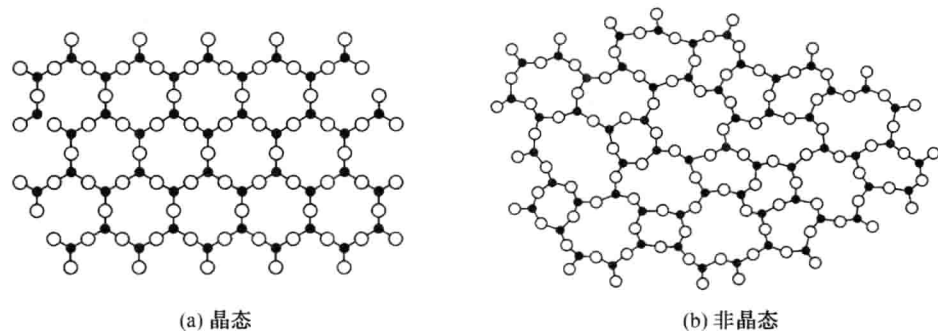


图 1.2 晶态与非晶态原子排列示意图

非晶态合金的结构特点是:没有原子三维周期性排列,原子呈现致密、无序堆积状态,没有晶态那样的晶界、位错、滑移面等结构。但非晶态合金原子的排列也不像理想气体那

样完全无序,其以金属键作为基本结构特征,虽然不存在长程有序,但在几个晶格常数范围内保持短程有序。通常定义非晶态合金的短程有序区小于 1.5 nm,即不超过 4 ~ 5 个原子间距,从而与纳米晶或微晶相区别。

如图 1.2(b) 所示,这种模型也可设想为以理想的晶体结构为出发点,每个原子偏离其平衡位置,而移动的方向和距离是无规则的,同时所有的原子被松弛到由它和邻近原子间排斥作用所确定的新位置。这样所得到的非晶态金属结构可以认为已与原先晶态结构无关。

短程有序可分为化学短程有序和拓扑短程有序两类。化学短程有序合金中的每类合金元素的原子周围的原子化学组成均与合金的平均成分不同。实际获得的非晶态金属至少含有两个组元,除了不同类原子的尺度差别、稳定相结构和原子长程迁移率等因素以外,不同类原子之间的原子作用力在非晶态合金的形成过程中起着重要作用。化学短程有序的影响通常只局限于最近邻原子,因此一般用最近邻组分与平均值之差作为化学短程有序参数。拓扑短程有序指围绕某一原子的局域结构的短程有序,常用几种不同的结构参数描述非晶态合金的结构特征。

现在得到公认的有关非晶态合金的结构模型是无规则密堆硬球模型(Dense Random Packing of Hard Spheres, DRPHS)。这种结构是 1959 年伯纳尔(Bernal)首先把它作为金属液体的模型提出来的,然后由 Cohen 和 Turnbull 指出这种模型可以用来模拟非晶态合金。这个模型把原子假设为不可压缩的硬球,硬球可均匀地、连续地、无规则地紧密堆积,结构中没有容纳另一个硬球的空隙。图 1.3 为伯纳尔多面体模型。

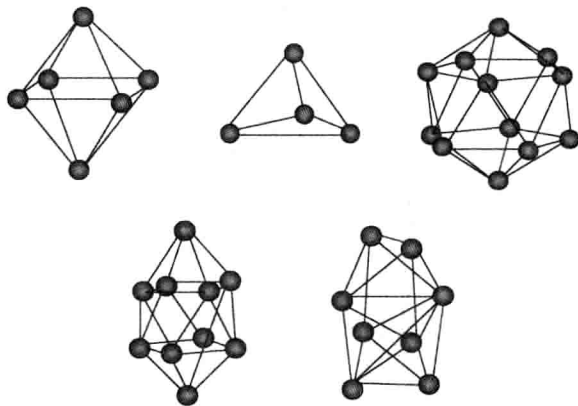


图 1.3 伯纳尔多面体模型

与晶体结构比较,在无规则密堆模型中原子平均配位数接近 12,这是密堆积晶体中原子配位数值,而且最近邻距离往往与计算出的晶体结构中的原子间距离一致。同时,在无规则密堆模型的原子间有一些不同类型的填隙空间,这在密堆积晶体中是不可能存在的,它的体积一般大于晶态密堆积结构中的四面体和八面体间隙。这些间隙在有些非晶态合金结构中可以容纳原子,如在过渡金属、类金属合金中容纳类金属原子。

1. 微晶模型

微晶模型认为非晶态合金结构是不均匀的,将非晶态合金看成是由晶粒非常细小的微晶组成,晶粒大小为零点几纳米到几纳米(几个至十几个原子间距)。微晶内部是高度有序的,结构与晶态基本相同;微晶之间是比较无序的“晶界”区。所以晶粒内的短程有序与晶态的完全相同,而长程无序是各个晶粒的取向散乱分布的结果。这种模型可以比较简单地定性说明非晶态散射实验的结果。

2. 拓扑无序模型

所谓拓扑无序模型是指模型中原子的相对位置是随机地无序排布的,无论是原子相互间的距离或是各对原子连线间的夹角都没有明显的规律性,由于非晶态有接近于晶态的密度,这种无规则性不是绝对的,实验也表明非晶态存在短程有序。

多数人认为,拓扑无序模型优于微晶模型。从拓扑无序模型得到的结果基本上与实验一致。所以,可以把拓扑无序模型当作 0 K 下的非晶态理想结构模型。由此,进一步讨论非晶态的各种物理性质,并与实验进行比较。

微晶模型认为非晶态合金是由“晶粒”非常细小的微晶粒组成。从这个角度出发,非晶态结构和多晶体结构相似,只是“晶粒”尺寸只有零点几纳米到几纳米。微晶模型认为,微晶内的短程有序结构和晶态相同,但各个微晶的取向是杂乱分布的,形成长程无序结构。从微晶模型计算得出的分布函数和衍射实验结果定性相符,但定量上符合得并不理想。图 1.4 为假设微晶内原子按 hcp、fcc 等不同方式排列时,非晶态 Ni 的双体分布函数 $g(r)$ 的计算结果与实验结果的比较。另外,微晶模型用于描述非晶态结构中原子排列情况还存在许多问题,使人们逐渐对其持否定态度。

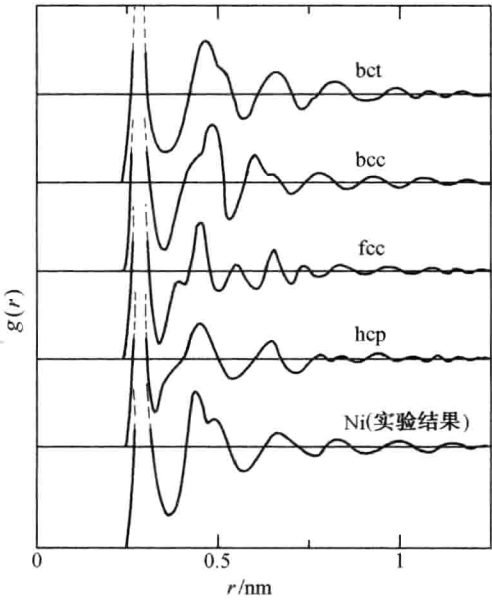


图 1.4 Ni 微晶模型双体分布函数与非晶态 Ni 实验结果的比较

1.2.2 非晶态合金的特征

1. 原子分布函数特征

非晶态合金最主要的信息是分布函数。分布函数用来描述材料中的原子分布,常采用双体分布函数 $g(r)$, 相当于某一原子为原点($r=0$)时,在距原点 r 处找到另一原子的概率,由此描述原子的排列情况。双体分布函数 $g(r) = \rho(r) / \rho(0)$, 其中 $\rho(r)$ 是距其一原子的距离为 r 处的密度。 $\rho(0)$ 为平均原子密度, $\rho(0) = N/V$, 表示散射体积 V 包含的原子数为 N 。根据 $g(r)-r$ 曲线,可求出两个重要的参数:配位数和原子间距。从图 1.4 可以看出,非晶体在结构上是短程有序的;在整体结构上是长程无序的;从宏观上将其看作是均匀的、各向同性的。非晶体结构的另一个基本特征是热力学上的不稳定性,存在向晶体转化的趋势,即原子趋于规则排列。

2. XRD 特征

在非晶态的金属、半导体和绝缘体中,结构单元的几何形状和化学组分的无序程度特征各异。即使相同的非晶态合金,由于制造方法和制成后所保存环境条件的不同,其结构单元的形状、分布和相互结合的方式也会发生微妙的变化。如图 1.5 所示,快速凝固制备的 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{40}$ 合金:曲线 1 为制备的无定形态 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{40}$ 合金;曲线 2 是在 673 K 保温 65 min 退火的 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{40}$ 合金样品;曲线 3 是在 873 K 保温 65 min 退火后的多晶体 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{40}$ 合金。可以看出,多晶体 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{40}$ 合金 XRD 衍射图谱与非晶态 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{40}$ 金属玻璃的 XRD 衍射图谱有显著的不同,非晶态 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{40}$ 金属玻璃衍射图谱有显著的宽化的衍射峰,而多晶的 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{40}$ 合金衍射图谱有显著的尖锐衍射峰。

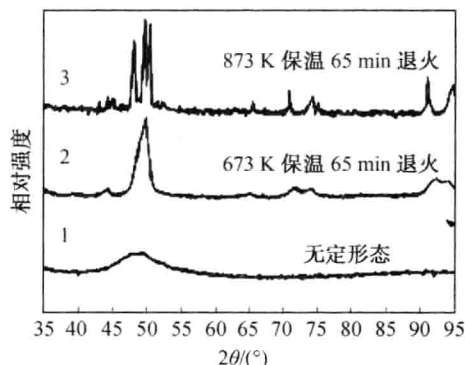


图 1.5 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{40}$ 合金多晶态与非晶态 XRD 衍射图谱

3. 电子衍射特征

单晶体的电子衍射图呈规则分布的斑点,多晶态合金的电子衍射图呈一系列同心圆,非晶态合金的电子衍射图呈一系列弥散的同心圆。图 1.6 为单晶体、多晶体和非晶态电子衍射图。

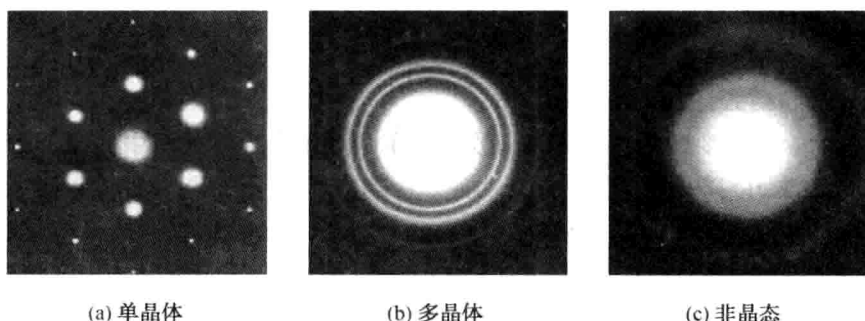


图 1.6 单晶体、多晶体和非晶态电子衍射图

4. 非晶态合金的晶化

非晶态合金是合金在快速冷却过程中没有来得及发生结晶而形成的非晶态物质,是一种亚稳态材料。非晶态合金体系的自由能比相应的晶态要高,但是由于晶态相成核和长大的势垒比通常情况下热能高得多,因此非晶态能够长期地保持而不发生改变。但在一定温度以下,非晶态合金会发生结构转变而向稳定的晶态转变。这种转变随温度的降低而变慢,以至于在某一温度时,原子重组运动不能在实验时间尺度内达到平衡,该温度称为玻璃化转变温度(T_g)。在玻璃化转变温度以上时,非晶态合金中的原子克服势垒重新排列成平衡晶态或亚稳晶态,称为非晶态合金的晶化。

非晶态合金的晶化反应分为多晶型、共晶型和初晶型三种类型。多晶型晶化只形成一个与玻璃基体具有相同成分的晶体相,晶化过程中原子仅做几个原子距离的迁移;共晶型晶化同时形成两个晶体相,晶化产物的总成分与基体的成分是一致的,原子的扩散平行于晶体与非晶的界面,晶化过程中玻璃基体的成分不发生改变;初晶型晶化首先形成与基体成分不同的初晶相,在这一过程中基体的成分发生改变,随后可能以不同的机制转变为晶体相,晶化过程中需要原子的长程扩散。

在非晶态合金晶化过程中,许多优异的性能如高强度、高硬度、良好的抗腐蚀性、软磁性、抗辐射等随晶化而消失,这意味着必须严格限制非晶材料使用的高温条件。但是,非晶态合金局部或全部晶化,可以用来产生新的有用微结构,而这些结构往往会获得一些意想不到的性能。

5. 非晶态合金的结构弛豫

非晶态合金在低于玻璃化转变温度下退火,会发生化学短程序和拓扑短程序的变化,即原子分布状态发生了变化,称为结构弛豫。结构弛豫是由于非晶态合金在形成过程中,内部含有多余空隙(即自由体积),随着温度的升高,自由体积减小,在局部范围内引起原子重排,并释放出一定的能量。从室温到玻璃转变温度 T_g 之间的整个结构弛豫过程中,大体可分为两个过程:①从室温到 $(T_g - 100)^\circ\text{C}$ 的区间是低温结构弛豫,在此区间内所发生的结构变化是局域的和短程的,原子运动的距离很短,释放出少量的热量;②从 $(T_g - 100)^\circ\text{C}$ 到 T_g 的区间是高温结构弛豫,该温度区间内所有原子都将移动到较稳定的位置上,是以集体方式或协同方式运动,而不是以独立或局域性的方式运动。

在结构弛豫过程中,由于消除快速冷凝引起的自由体积的减少,改变了非晶态合金的

密度和原子排列,因而伴随着一系列物理性能的变化。非晶态合金的密度变化甚小(约为0.5%),但弹性模量变化较大,居里温度的变化约为40 K,电阻变化约为2%。例如,Fe-Si、B、C系非晶态合金在磁场中受热后会使得磁场强度急剧减少,饱和磁化强度增大,但通过制备方法的改进和进行结构弛豫,可以改善磁性,但力学性能恶化,合金变脆。

所以,某种物性的改变,往往伴随着其他物性的恶化,因此需要控制非晶态合金的结构单元的化学及几何上的短程结构,同时还必须确定合适的工艺参数,以便通过结构弛豫使结构单元的相互连接方式达到最佳。关于在原子级别上弄清结构弛豫的机制,由于试验上的极大困难,还没有足够的验证性。

1.2.3 非晶态合金的分类

根据成分划分,非晶态合金主要分为四类:①过渡族-类金属(TM-M)型,如以 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 为代表的(Fe,Co,Ni)-(B,Si,P,C,Al)非晶态合金;②稀土-过渡族(RE-TM)型,如(Gd,Tb,Dy)-(Fe,Co)非晶态合金;③后过渡族-前过渡族(LT-ET)型,如以 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 为代表的(Fe,Co,Ni)-(Zr,Ti)非晶态合金;④其他铝基和镁基轻金属非晶材料,如铝基非晶材料有二元的Al-Ln(Ln=Y,La,Ce)、三元的Al-TM-(Si,Ge)、Al-RE-TM非晶态合金。

非晶态合金是软磁性材料,容易磁化和退磁,比普通的晶体磁性材料磁导率高,损耗小,电阻率大,这类合金主要作为变压器及电动机的铁芯材料、磁头材料等。常见的磁性非晶材料包括铁基非晶态合金、钴基非晶态合金、铁镍基非晶态合金、铁基纳米晶合金(超微晶合金)等。

铁镍基非晶态合金主要由铁、镍、硅、硼、磷等组成,其非晶形成能力极高,易于制备,具有中等饱和磁感的高磁导率,可以替代硅钢片或者坡莫合金,用作高要求的中低频变压器铁芯,如漏电开关互感器。

钴基非晶态合金由钴、硅和硼组成,有时为了获得某些特殊的性能还添加其他元素。由于含钴,它们的价格很贵,磁性较弱,但磁导率极高,具有零磁致伸缩特点,一般用在电子领域的高频小型磁性器件,替代坡莫合金和铁氧体。

1.3 非晶态合金的形成

1.3.1 非晶态合金形成的热力学因素

1. 合金化效应

一般的非晶态合金由过渡金属(TM)和类金属(M)组成。此类合金通常位于低共熔点附近,该处的液相可能比晶体相更稳定,再加上熔点温度较低,故容易制得较稳定的非晶态合金。Au-Ge系的平衡相图如图1.7所示,在接近共晶成分处,用较低的冷却速度或较小的过冷度就能得到非晶态合金。

在热力学上,非晶态合金的形成倾向于稳定性,通常用 $\Delta T_g = T_m - T_g$ 或 $\Delta T_s = T_s - T_g$ 来描述。其中, T_g 为非晶态转变温度; T_s 为结晶开始温度。对已知非晶态合金,熔点 T_m 高于非晶态转变温度 T_g ,而 T_s 接近于 T_g ,如图1.8所示。