

非晶态合金

王一禾 杨膺善 主编

冶金工业出版社

第一章 非晶态合金的形成和制备方法

陈金昌 徐礼宇

对自然界中的各种物质，如果人们不以宏观性质为标准，而直接考虑组成物质的原子模型，就能按不同的物理状态将物质分为两大类，一类称为有序结构，另一类称为无序结构。晶体为典型的有序结构，而气体、液体和诸如非晶态固体都属于无序结构，气体相当于物质的稀释态，液体和非晶固体相当于凝聚态。

非晶态材料包括非晶态合金、非晶态半导体、非晶态超导体及非晶态聚合物。本书仅限于讨论非晶态合金，在文献中有时也称由液态金属连续冷却而得的非晶态合金为金属玻璃。

关于非晶态合金的形成，通常可从结构特点、结晶动力学及热力学等三个方面加以考虑。非晶态合金在热力学上属于非平衡的亚稳态，其自由能比相应的晶态合金的要高，并且在一定的条件下，有转变成为晶体的可能，但是，这种转变要克服一定的势垒。从动力学的观点来看，形成的关键问题不是材料从液态冷却时是否会形成非晶态，而是需要确定为避免发生可觉察的结晶，要以多快的速率从液态冷却下来的问题。上述三个方面不是彼此孤立的，因为结构模型与热力学模型常常和动力学的考虑密切相关，而动力学的考虑也往往要利用结构和热力学模型所得到的概念。影响非晶态合金形成的热力学因素包括熔点 T_m 、蒸发热 ΔH_v 、转变过程中的熔融相、稳定或亚稳合金相的自由能。动力学参数包括熔体的粘滞系数 η 、非晶态转变温度 T_g 、均匀成核率 I_u ，当然它们与键的强度及取向有关。工艺参数包括：冷却速率 dT/dt 、过冷度 $\Delta T_g = T_m - T_g$ 及非均匀成核率。

与晶态合金相比，非晶态合金的一个基本特征是其构成的原子在很大程度上是混乱排列的，体系的自由能比对应的晶态合金要高，基于这样的特点，制备非晶态合金必须解决下述两个关键

问题:

(1) 必须形成原子(或分子)混乱排列的状态。

(2) 将这种热力学上的亚稳态在一定的温度范围内保存下来,使之不向晶态转变。制备非晶态合金的方法很多,在本章的最末二节将作简略介绍。在本章开始的几节先分别讨论非晶态转变,非晶态形成的热力学与动力学。

第一节 定义与非晶态转变

一、定义

非晶态合金的主要特点是原子的三维空间呈拓扑无序状的排列,结构上它没有晶界与堆垛层错等缺陷存在,但原子的排列也不像理想气体那样的完全无序。非晶态合金是以金属键作为其结构特征,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。非晶态合金的自发霍尔系数几乎与温度无关,它的穆斯堡尔谱可用无序合金的模型加以解释,并且原子的间距值有一范围,这些事实足以说明非晶态合金的无序原子排列。非晶态合金既是结构(或物理)无序,又是成分(或化学)无序。为了区别非晶与微晶,定义非晶态合金的短程有序区应小于 $15 \pm 1 \text{ \AA}$ 。

二、非晶态转变

温度高于或等于熔点 T_m 的液态金属,其内部处于平衡态。从自由能观点看来,当温度低于熔点 T_m 时,在没有结晶的情况下过冷,此时体系的自由能将高于相应的晶态金属,故呈亚稳态。如果体系内的结构弛豫(或原子重排)时间 τ 比冷却速率 dT/dt 的倒数短,则体系仍保持内部平衡,故呈平衡的亚稳态。随着液态金属体系的冷却,它的粘滞系数 η 或弛豫时间 τ 将会迅速地增加。当增加到某一直时, τ 的值已是如此之长,以至体系在有限的时间内不能达到平衡态,即处于非平衡的亚稳态。由离开内部平衡点算起,称为位形冻结或非晶态转变。形成非晶态合金时的热焓 H 、比容 V ⁽¹⁾及熵 S 随温度 T 的变化见图1-1。

由图1-1可见。在不同冷却速率 G_F 非晶合金将在不同的温度

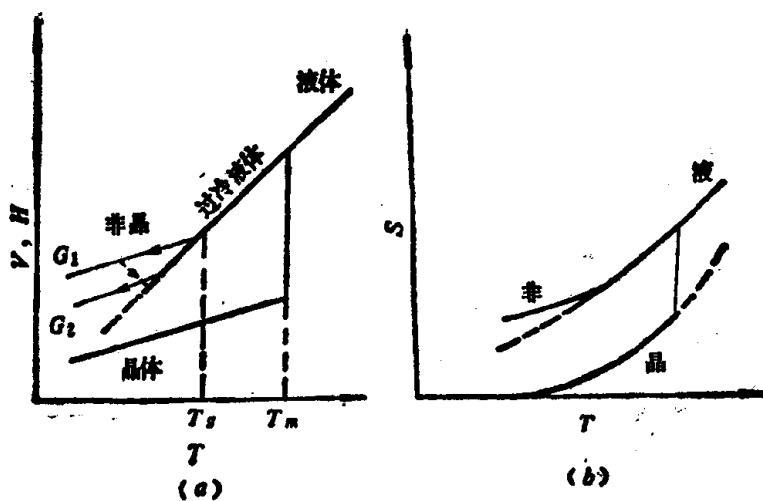


图 1-1 非晶态合金的形成示意图

(a) 一热焓 H 或比容 V 随温度 T 的变化; (b) 一熵 S 随温度 T 的变化

T_m —熔点温度; T_g —非晶态转变温度

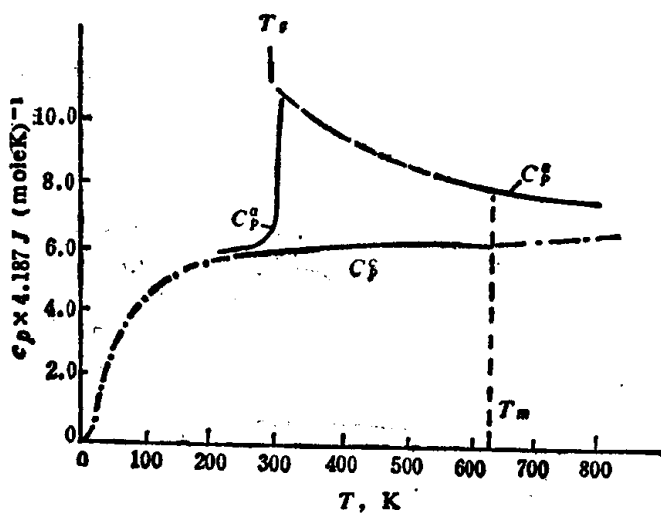


图 1-2 非晶态合金 $\text{Au}_{76.89}\text{Si}_{9.45}\text{Ge}_{13.66}$ 的比热容随温度的变化

C_p^a —非晶态合金的比热容;

C_p^c —晶态合金的比热容;

C_p^l —液态金属的比热容 ($T_m = 625\text{K}$)

下偏离平衡态,故转变温度 T_g 是一个动力学参量。它是由液态金属转变到非晶态合金时窄小温度区间内的比热,粘滞系数及比容

的明显的变化所确定的。非晶态合金 $\text{Au}_{76.89}\text{Si}_{9.45}\text{Ge}_{13.66}$ 的比热容 C_p 随温度 T 的变化如图1-2〔2〕所示。比热是内禀性能，加热时比热容的突然增加是非晶态转变的热标志。晶态合金 $\text{Au}_{76.89}\text{Si}_{9.45}\text{Ge}_{13.66}$ 的 C_p° 接近经典值 $25.122\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ，而相应非晶态合金的 C_p° 值稍高，在转变温度 T_g 附近，约增加 $20.935\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ，它是由液态金属的平移自由度所作的贡献。

对非晶态合金的转变温度 T_g 可作如下讨论：

(1) 通常由比热曲线上上升拐点处所对应的温度为非晶态转变温度。

(2) 对普通玻璃，当接近转变温度 T_g 时，玻璃开始软化，但非晶态金属却类似于牛顿粘滞性流动，粘滞系数发生 $10^4\sim 10^5$ 量级的突变。

(3) 温度介于熔点 T_m 与转变温度 T_g 之间的液体，称为过冷液体。由于其自由能比相应的晶态合金要高，故处于亚稳态，但其内部却是处于平衡态。温度低于转变温度 T_g 下的非晶态合金则是非平衡的亚稳态，即它比晶态合金具有更高的能量。

(4) 从热力学看，非晶态转变温度被认为是结构位形熵被终止的温度。随着温度的增加，液态金属的比热容 C_p° 的下降引起位形熵的增加。

(5) 从液态金属到非晶态的转变是埃伦弗斯特 (Ehrenfest) 意义下的二级相变，它的定义是吉布斯 (Gibbs) 函数的二阶导数具有不连续性。

第二节 非晶态合金形成的热力学

本节简要地叙述一下合金化效应，原子的相互作用、尺度效应、位形熵及化学键能等非晶态合金形成和稳定所涉及的问题。

一、合金化效应

通常，典型的非晶态合金是由过渡金属(TM)-类金属(M)组成。这类合金通常位于低共熔点附近，在该处液相有可能比晶体相更为稳定，再加以熔点温度比较低，故容易制得较稳定的非晶

态合金。 $\text{Au}_{1-x}\text{Ge}_x$ 系的平衡相图如图1-3所示,在接近深共晶成分处,用较低的冷却速率或较小的过冷度就能得到非晶态合金。特恩布尔(Turnbull)曾设想过若体系能抑制结晶而成为平衡相混合物,则必然存在某一合金成分使非晶态比单相晶态具有更低

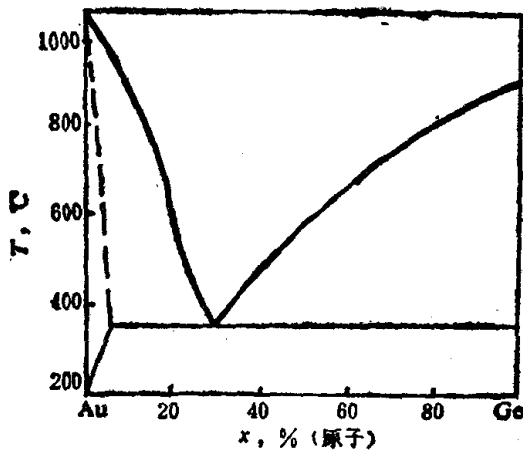


图 1-3 $\text{Au}_{1-x}\text{Ge}_x$ 系的平衡相图

的焓值,并形成非晶态。非晶态的形成倾向(G, F, T)与稳定性通常用 $\Delta T_g = T_m - T_g$ 或 $\Delta T_x = T_x - T_g$ 来描述,其中 T_x 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_x 接近 T_g 。当温度从 T_m 处往下降时,结晶速率将迅速地增加,如图1-4所示,在 T_m 与 T_g 之间将出现一个最大的结晶速率。实验

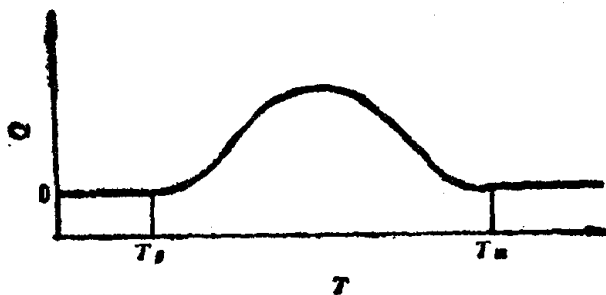


图 1-4 结晶速率 Q 和温度 T 关系的示意图

证明, 当过冷度 ΔT_g 减小时, 则获得非晶态的几率增加。因此, 提高非晶态转变温度 T_g 或降低熔点 T_m 都有利于非晶态的形成。另一方面, 若转变温度保持不变, 结晶开始温度 T_x 增高, 将使非晶态的稳定性增加, 所以能形成非晶合金并不一定意味着该非晶态合金的稳定性是高的。这预示着非晶态合金的形成与稳定性是由稍微不同的机理所决定〔3〕。例如加入其它元素到合金中引起结晶开始温度的变化, 并没有引起转变温度的变化。

二、原子的相互作用〔4〕

由陈鹤寿(H.S.Chen)的研究工作表明, 尺度不同的相异原子之间的相互作用所引起的短程有序, 将使非晶态的转变温度 T_g 增高〔5〕, 由此引起过冷度降低, 有利于非晶态的形成。对二元体系 $A_{1-x}B_x$ 而言, 当 $x \ll 1$ 时, 则由原子A与原子B之间的相互作用所导致溶液熔点的下降由下式表示:

$$\Delta T = \frac{RT}{\Delta S_m} \left[-\ln(1-x) - \frac{\Omega}{RT} x^2 \right] \quad (1-1)$$

式中 R ——气体常数;

ΔS_m ——克分子熔融熵;

Ω ——相异原子间的结合能。

其中第一项, 是由理想混合所引起的温度下降, 第二项则是由相异原子间的相互作用所导致的熔点下降, 计算表明二项的数值可相比拟。原子间相互作用一般随组成元素的负电性差别而增加〔6〕, 并在形成金属化合物的倾向中起主要作用。由过渡金属TM和类金属M所形成的非晶态合金, 不管它们处于熔融状态或金属化合物状态, 当由相应的纯组元形成非晶态合金时, 始终显示出负的混合热。这意味着在合金内的相异原子之间存在着很强的相互作用, 使熔融态或固态合金中存在很高的短程有序。非晶态合金的形成倾向和稳定性随类金属含量的增加而提高, 这是由于过渡金属和类金属原子之间的强相互作用所引起的。原子间强相互作用通常形成 A_3B 、 A_2B 及 AB 型的金属间化合物, 这与深共晶点相对应, 此时 T_g/T_m 的值约为0.6左右, 如 $Au_{78}Ge_{14}Si_8$ 等少数最佳形

成体的 T_g/T_m 的值低达 0.47。同时,杂质能够显著提高非晶态合金的形成倾向和稳定性,它表现在下述的三个方面:

(1) 气体杂质与主量元素间强烈的原子相互作用。

(2) 由于杂质的加入,降低了 T_m 而引起过冷度的降低。

(3) 由于原子尺度的不均匀引起结晶过程的动力学阻滞。

非晶态的形成倾向也可用约化熔化温度 τ_m 来描述:

$$\tau_m = kT_m/h\nu \quad (1-2)$$

式中 k ——波耳兹曼常数;

$h\nu$ ——蒸发热。

非晶态合金的形成倾向随 T_m 的降低而增加,而约化温度 τ_m 表示温度为 T_m 时扩散原子迁移率的量度。

三、尺度效应^[3]

原子的尺度差别是影响非晶态合金的形成倾向与稳定性的主要因素之一。若原子尺度的差异增加,则会显著地增加非晶态合金的形成倾向和稳定性。由计算机模拟结果表明,与具有同一半径的均匀硬球相比,在同样的压力条件下,由不同半径的硬球所形成非晶态的体积较小,熵取正值且自由能较低。此外,若在无堆积的硬球之间加入较小半径的原子,将会得到比均匀硬球更为紧密的堆积。陈鹤寿的研究工作表明,对二元固体 $A_x B_{1-x}$, 由于溶剂原子 A 与溶质原子 B 的原子尺度的差异,它们之间的错配度 ε 所引起的错配弹性能 $E(X)$ 将是:

$$E(X) = 6\mu V \varepsilon^2 x(1-x)/Y \quad (1-3)$$

而 $Y = 3(1-\nu)/(1+\nu)$

式中 μ ——切变模量;

V ——原子的克分子体积;

ν ——泊桑比。

可以确信,此类错配弹性能在液相中是不存在的,它可使晶态去稳,并引起熔点 T_m 的下降:

$$\Delta T_m = \Delta E(X)/\Delta S_m \quad (1-4)$$

由 (1-4) 式所得的计算结果与实验的测定值比较吻合。

四、位形熵^[2]

位形熵 S_c 对于非晶态的形成与稳定性甚为重要。亚当 (Adam) 与吉布斯提出了形成非晶态的液体统计位形熵模型, 推导出每克分子的平均协同转变几率 $\overline{W}(T)$:

$$\overline{W}(T) = A \exp(-\Delta\mu S_c^*/kTS_c) \quad (1-5)$$

式中 A ——与温度无关的频率因素;

$\Delta\mu$ ——每个原子的势垒高度;

S_c^* ——发生反应所需的临界位形熵。

临界位形熵 S_c^* 与临界协同区的尺寸 Z^* 呈下述关系:

$$Z^* = NS_c^*/S_c \quad (1-6)$$

式中 N ——阿佛加德罗常数。

事实上, 临界位形熵 S_c^* 乃是协同转变可能发生的一般位形条件, 对于所有形成非晶态的液体, 它几乎是相同的。弛豫时间 τ 或形成非晶态的液体粘滞系数 η 与平均协同转变几率 $\overline{W}(T)$ 成反比, 即

$$\eta = A' \exp(\Delta\mu S_c^*/kTS_c) \quad (1-7)$$

式中 A' ——与温度无关的频率因素。

形成非晶态的液体的粘滞系数与温度的相关性随 $\Delta\mu/S_c$ 按指数增加。因此, 弛豫时间或粘滞系数主要与协同转变有关, 而协同重排区域的大小由位形熵决定, 即过冷液体的粘滞系数主要取决于 S_c , 而不是 $\Delta\mu$ 。由平衡理论或准平衡理论可知, 在转变温度 T_g 时, 位形熵几乎消失, 临界协同转变区趋于无穷, 即在整个物体中均匀发生原子或分子的重新排列而形成非晶态。值得注意的是, 由硬球无规密堆模型的计算表明, 在达到无规密堆的密度以前, 液体的扩散与流动性实际上已完全消失。这是由于在非晶态转变温度时, 位形熵已被冻结而呈常量, 此时对粘滞系数起主要作用是势垒 $\Delta\mu$, 它与内聚能即包括原子间的吸引与排斥势有关, 同时也与形成非晶态的液体中的短程序的结构状态有关。因此, 作为阻碍原子作协同重排的势能 $\Delta\mu$ 必然与非晶态的形成与稳定性有关。陈鹤寿的研究工作表明, 相异原子间强相互作用不仅使转变

温度 T_g 增高,而且使熔点 T_m 下降。应该指出,上述结论仅当相异原子间的相互作用并不十分强的情况下才成立,若相互作用太强,就会出现金属间化合物,这在相图中将引起液相曲线的提高,从而导致熔点的增高。

五、化学键能〔7〕

对非晶态合金Pd-Si、Pd-Ni-P及Fe-P-C的研究发现,它们的径向分布函数的第二峰出现分裂,这与晶态金属的十四面体的结构十分相似,即类金属原子位于十四面体的中心,而金属原子则占据十四面体的角上位置。另一方面,对Au-Si及Pt-Ni-P等非晶态合金的研究发现,它们的径向分布函数的第二峰并不出现分裂,这似乎表明,它们的原子排列与十四面体的结构有所不同。但是,比较一下非晶态合金Pt-Ni-P与Pd-Ni-P,它们的原子尺度的差异是相同的,而径向分布函数则有明显的差异。这表明仅用原子大小的差异来说明两种合金的径向分布函数的不同是不够的。陈鹤寿认为,Pd-Si、Pd-P及Fe-P等合金呈稳定的金属间化合物 T_3M 及 T_2M ,并能形成深共晶成分。所以,当金属-类金属的十四面体结构有强的化学键能存在时,则在共晶成分的附近,它的液态内仍保留有十四面体的短程序。所以,径向分布函数曲线的差别实质上反映了二类合金在其液态内的短程有序之间的差别。这说明在影响非晶态的形成及稳定性的诸因素中,存在着比原子尺度的差异更为重要的因素——化学键能。

总之,在影响非晶态合金的形成和稳定性的诸重要因素中,最重要的因素是阻碍原子进行协同重排的势能 $\Delta\mu$,其次是原子尺度的差别效应、过冷度及冷却速率等。 $\Delta\mu$ 的增高,将使非晶态合金的稳定性及形成非晶态的倾向趋于增加。

六、微观机制

为了说明非晶态合金的形成与稳定性的机制,先后曾提出几种模型。这些模型都是以相图上出现范围极窄的深共晶点作为讨论的前提。相对于晶态固相,在相图上的液相具有很高的稳定性,另一种可能性则是相应的晶态混合物的解稳。现分述如下:

(一) 原子的“塞入”效应〔8〕

此效应与液态的稳定性密切相关。贝涅特(Bennett)等人认为“小”而“软”的类金属原子M以一定的比例填入到用过渡金属TM的无规密堆积结构的空洞中,二者的原子半径的比值 $R_M/R_{TM} < 0.88$ 。由空洞的数目与大小可预言类金属原子的含量约为15~25%,这与实验所得的结果是相吻合的。但是这个模型不能解释纯金属元素的非晶态的形成,也不能说明许多已从实验得到的金属-金属非晶态合金。由计算机的结果表明,类金属元素强烈地影响着过渡金属的局域排列,这也是无法用此模型加以解释的。总之,如何深入一步地用过渡金属-类金属原子的价电子状态来说明类金属原子进入空洞的机制,也是尚待解决的课题。

(二) 电子效应

奈盖尔(Nagel)等人〔9〕基于自由电子气模型及齐曼(Ziman)的液态金属理论,分析了在共晶成分附近的非晶态合金的形成与稳定性的机制。他们认为,倘若非晶态合金中的传导电子满足自由电子的

$$2k_F = K_P$$

条件,则形成非晶态合金的可能性增强。

式中 K_P ——液态金属结构因子第一峰的波矢,

$2k_F$ ——传导电子的费米直径。

上述模型认为与具有各向异性分布能隙的晶态结构相比,非晶态合金存在各向同性分布的“赝能隙”,且使电子的态密度达到了极小值,可得到能量更低的非晶态结构。以上设想得到了法卜-齐曼理论的进一步支持,他们测定液态金属及非晶态合金的电阻率,当满足 $2k_F = K_P$ 时,电阻率达到极大值。奈盖尔的自由电子气模型曾作了下述两点基本假设:

(1) 合金化效应被简化成费米能级 E_F 或费米波尔 k_F 的刚性位移。

(2) 过渡金属或贵金属均被简化成一价金属,即一个自由电子/原子。

上述二点假设受到普遍的异议,正如有人指出^[10],由于电子受到过渡金属离子很强的散射,故法卜-齐曼理论并不适宜。此外,假设 e 是电子的电荷,则由上述理论所预言的非晶态形成的最佳条件是它的价电子浓度 $VEC = 2e/\text{原子}$ 。但是,由钙基非晶态合金的实验得到如下结果^[11]: 镁及锌基非晶态合金(它们的平均价电子浓度为2.0)的结构是最不稳定的,而铝及镓(平均价电子浓度为2.4)基与铜、银及金(平均价电子浓度为1.6)基的非晶态合金的结构更为稳定。因此,由奈盖尔自由电子气模型所得的非晶态合金形成的最佳条件 $2k_F = K_P$,用来解释实验有其一定的局限性。

(三) 晶态混合物的解稳^[12, 13]

陈鹤寿认为,在共晶点附近,与液态的稳定性相比,晶态混合物的解稳对非晶态合金的形成更为重要。加入不同尺寸的B原子到晶态金属的A原子中,所引起的错配弹性能,可用来说明晶态的解稳,并可解释B原子的共晶成分的范围为20~30%。也有人指出,非晶态合金的形成与诸如拉夫斯(Laves)相、 μ 相、 σ 相及渗碳体相(Fe_3C)等化学计量化合物的形成十分相似。

(四) 合金原子的价态差别

对于过渡金属-类金属所组成的非晶态合金,一般要求组分原子的价态差 $\Delta n = 3 \sim 5$ 。因为在合金化过程中,将发生类金属原子的s及p的轨道电子转移到过渡金属原子的d轨道上去。这一点已由合金化后金属原子的磁矩减少的实验事实所肯定,应该指出,这并不是形成非晶态合金的必要条件之一。例如MgZn非晶态合金中,镁及锌二种原子均为二价,它们之间的价态差 $\Delta n = 0$,但二者仍能形成非晶态合金。

第三节 非晶态合金形成的动力学

一、结晶动力学的基本原理

从动力学的观点来看,讨论非晶态合金形成的关键问题,不是材料从液态冷却时是否会形成非晶态合金,而是讨论在什么条件下,能使液态金属冷却到非晶态转变温度以下而不发生明显的

结晶。众所周知，结晶过程是一种相变过程，这种相变不是在系统中的每一点同时发生的，而是首先在系统的某些称为“晶核”的小区域内开始形成新的相，而后扩展到整体。这两个过程我们分别称为成核过程及新相的生长过程。在相变系统中，把在单位时间、单位体积内的成核数称为成核率，在单位时间内新相的线性生长速率叫生长率。显然，相变的速率与体系的成核率及新相的生长速率密切相关。新相容易围绕某些不均匀处(如器壁或杂质附近)产生和发展，我们称该过程为非均匀成核过程。为了简化起见，往往讨论理想均匀系统中的均匀成核过程。事实上，在任何瞬间，由于热或能量的涨落，可能会由少数原子(或分子)联成称为胚芽的原子团，它可能继续成长为晶体，也可能瓦解成为单个的液体分子。它取决于液态形成胚芽时的单位体积内的自由能变化 ΔG_V 及胚芽与液体之间的界面能 ΔG_S ，故胚芽的出现所引起自由能的改变 ΔG 可写为：

$$\Delta G = V\Delta G_V + \Delta G_S \quad (1-8)$$

设胚芽是半径为 R_n 的球形体，单位界面的表面能为 σ_{SL} ，则自由能的改变可重写为：

$$\Delta G = 4/3\pi R_n^3 \Delta G_V + 4\pi R_n^2 \sigma_{SL} \quad (1-9)$$

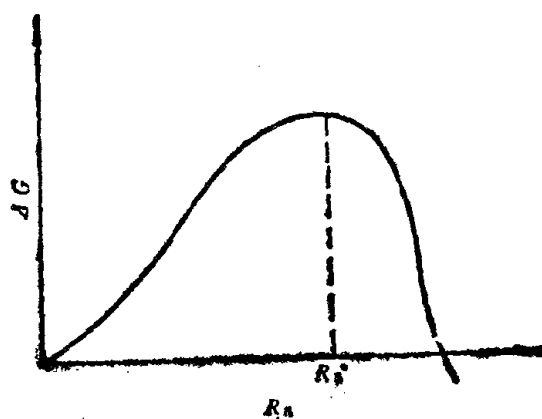


图 1-5 胚芽的自由能变化 ΔG 与半径 R_n 的关系

在熔点以下, ΔG_v 恒为负值, 如图1-5所示。仅当胚芽的半径 R_n 大于临界晶核半径 R_n^* 后, 胚芽成长所放出的能量大于表面能时, 自由能 ΔG 才有所降低, 球形胚芽才能发展成为晶核。

由 $\partial \Delta G / \partial R_n = 0$, 可得

$$R_n^* = -2\sigma_{SL} / \Delta G_v \quad (1-10)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \sigma_{SL}^3 / (\Delta G_v)^2 \quad (1-11)$$

式中 ΔG^* ——临界晶核半径 R_n^* 时的自由能改变。

由上二式可见, 当相变温度接近于熔点 T_m 时, 液固两相的单位体积的自由能差 ΔG_v 的值变小, 临界晶核半径 R_n^* 变大, 由体系内能涨落所提供的、形成临界晶核的能量, 即成核功也变大。系统在一定温度和压力下, 达到平衡时的临界晶核数 n^* 为

$$n^* = N_v \exp(-\Delta G^* / kT) \quad (1-12)$$

式中 N_v ——单位体积内的原子数。

n^* 个临界尺寸的胚芽要成为新相的核心, 必须与液体分子互相碰撞才能实现, 则均匀成核率 I 为

$$I = \nu n^* \quad (1-13)$$

式中 $\nu = D' / a_0^2$ ——原子穿过液体-胚芽界面的跳跃频率;

D' ——通过界面时的扩散系数, 现假定它等于液体的自扩散系数 D ;

a_0 ——原子直径或原子间距。

把(1-12)式, 代入(1-13)式可得

$$I = (D / a_0^2) N_v \exp[-\Delta G^* / kT] \quad (1-14)$$

由于扩散系数 D 与温度 T 有关, 故均匀成核率 I 也是温度 T 的函数。当温度很低或趋近于熔点 T_m 时, 成核率很小。

现讨论生长速率问题。假设液-固相之间成分不变, 把晶体生长的过程简单地归结为液-固相界面的移动, 若一个原子由液相越过界面而跳入固相所需的激活能为 ΔG_L (见图1-6), 则原子越过相界的频率 ν_{LS} 为:

$$\nu_{LS} = \nu_0 \exp(-\Delta G_L / kT) \quad (1-15)$$

式中 ν_0 ——原子振动频率。

若固-液之间单位体积的自由能之差为 ΔG_V ，则一个体积为 V 的原子由固相越过相界，跳到液相中所必须的激活能为 ΔG_S ，这样原子从固相到液相的跳跃频率 ν_{SL} 为：

$$\nu_{SL} = \nu_0 \exp[-(\Delta G_L - V\Delta G_V)/kT] \quad (1-16)$$

原子从液相到固相的净迁移频率为 $\nu_{LS} - \nu_{SL}$ 。如果原子一次跳跃的距离为 a_0 ，即一层原子从液相转变为固相时，固相的生长长度为 a_0 ，则固相的线生长率 U 为：

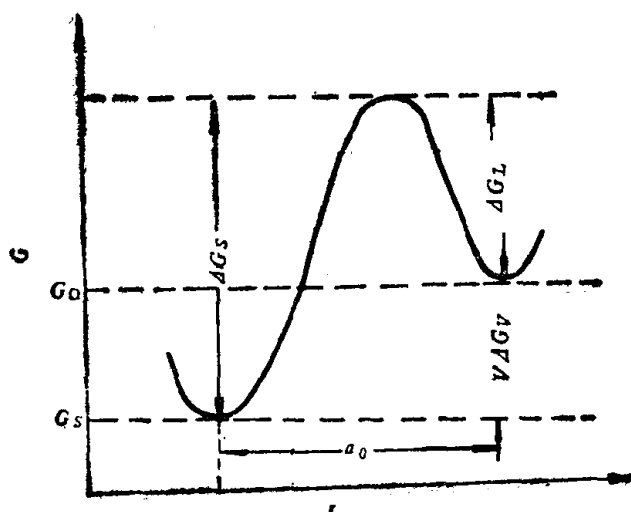


图 1-6 原子的液相与固相自由能及越过相界的激活能
 a_0 —原子一次跳跃的距离（即原子直径）

$$\begin{aligned} U &= a_0(\nu_{LS} - \nu_{SL})f \\ &= a_0 f \nu_0 \exp(-\Delta G_L/kT) [1 - \exp(V\Delta G_V/kT)] \\ &= a_0 f \nu_{LS} [1 - \exp(V\Delta G_V/kT)] \end{aligned} \quad (1-17)$$

式中 f ——固相表面上有利于原子沉积或离去的位置分数。

考虑到 $\nu_{LS} = D/a_0^2$ 及 $V\Delta G_V/kT = V\Delta G_V/RT = \Delta G/RT$ ，则有固相的线生长速率可表示为：

$$U = (Df/a_0) [1 - \exp(\Delta G/RT)] \quad (1-18)$$

式中 V ——克分子体积；

$\Delta G = V \cdot \Delta G_V$ ——固相与液相的克分子自由能差。

一克分子液体结晶时，固相与液相的自由能差 ΔG 也可写为：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-19)$$

式中 ΔH ——液-固两相的热焓差；

ΔS ——液-固两相的熵差。

当温度 $T = T_m$ 时，两相的 $\Delta G = 0$ ，即有

$$\Delta H_m = T\Delta S_m$$

式中 ΔH_m ——当 $T = T_m$ 时的熔化焓；

ΔS_m ——当 $T = T_m$ 时的熔化熵。

假若熔化焓 ΔH_m 与熔化熵 ΔS_m 均与温度无关，且过冷度 $\Delta T = T_m - T$ 的值很小，则近似有 $\Delta H \simeq \Delta H_m$ 及 $\Delta S \simeq \Delta S_m$ ，此时可得近似表达式：

$$\begin{aligned} \Delta G &\simeq \Delta H_m - T\Delta S_m = \Delta H_m(T_m - T)/T_m \\ &= \Delta H_m(1 - T/T_m) = \Delta H_m(1 - T_r) = \Delta H_m\Delta T_r \end{aligned} \quad (1-20)$$

式中 $T_r = T/T_m$ ——约化温度；

$\Delta T_r = 1 - T_r$ ——约化过冷度。

现讨论 ΔH 与 ΔS 二者均与温度有关，且过冷度 ΔT 较大的情况。一级近似下，可假设过冷液体与晶相之间的焓差 ΔH 与温度呈线性关系，则有近似式：

$$\Delta G = \Delta H_m \frac{T_m - T}{T_m} \cdot \frac{T}{T_m} = \Delta H_m \cdot \Delta T_r \cdot T_r \quad (1-21)$$

结晶动力学理论认为，非晶态的形成是由于成核率小、生长速率低及冷到一定温度时所形成的体结晶分数很小等原因所引起。现分别讨论成核率、体结晶分数及生长速率对非晶态形成的影响。

二、成核率对非晶态合金形成的影响

假设体系符合均匀成核的条件，特拉布尔认为在不同的过冷度下，如果最大成核率 $I_{\max}$ 小于1，结晶过程就易被抑制而形成非晶态。均匀成核率 I 与线性生长率 U 可表示为：

$$I = (K_n/\eta) \exp[-b\alpha^3\beta/T_r(\Delta T_r)^2] \quad (1-22)$$

$$U = (K'_n/\eta)[1 - \exp(-\beta\Delta T_r/T_r)] \quad (1-23)$$

式中 $K_n = N_v kT/3\pi a_0^3$ ——成核率的动力学常数；

$K'_n = f kT/3\pi a_0^3$ ——生长率的动力学常数；

b ——几何因子，对球状核 $b = 16\pi/3$ ；

η ——粘滞系数；

$\alpha = (NV^2)^{1/3} \cdot \sigma_{SL}/\Delta H_m$ ——约化表面张力； (1-24)

$\beta = \Delta H_m/RT_m = \Delta S_m/R$ ——约化熔解焓。 (1-25)

约化表面张力 α 的物理意义是克分子表面能 $(NV^2)^{1/3} \cdot \sigma_{SL}$ 与克分子熔解焓 ΔH_m 之比值。在推导公式(1-22)及(1-23)中动力学常数 K_n 及 K'_n 时曾应用斯托克斯—爱因斯坦方程：

$$D = kT/3\pi a_0 \eta \quad (1-26)$$

在推导过程中也曾应用(1-11)、(1-14)、(1-18)及(1-20)等公式，由此可得

$$\begin{aligned} \Delta G^*/kT = N\Delta G^*/RT &= \frac{N}{RT} \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{SL}^3}{(\Delta G_V)^2} \\ &= \frac{16\pi}{3} \frac{N}{RT} \frac{(\sigma_{SL})^3}{(\Delta G/V)^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{NV^2}{RT} \\ &\quad \times \frac{\sigma_{SL}^3}{\Delta H_m^2 \cdot \Delta T_r^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{NV^2}{R} \left(\frac{\sigma_{SL}}{\Delta H_m} \right)^3 \\ &\quad \times \frac{\Delta H_m}{T_m \cdot T_r \cdot \Delta T_r^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{\alpha^3 \beta}{T_r \cdot \Delta T_r} \quad (1-27) \end{aligned}$$

$$\Delta G/RT = \frac{\Delta H_m \cdot \Delta T_r}{RT} = \frac{\Delta H}{RT_m} \frac{\Delta T_r}{T_r} = \beta \frac{\Delta T_r}{T_r} \quad (1-28)$$

由(1-22)式可知，非晶态的形成能力将随 $1/\eta$ 或动力学常数 K_n 及 K'_n （反映原子的重新排列）的降低而增高。在讨论非晶态的形成条件时，特拉布尔作如下粗略估算，他取粘滞系数 $\eta = 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、 $T = 1000 \text{K}$ 及 $N_v = a_0^{-3}$ ，则均匀成核率 $I (\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1})$ 可表示为：

$$I = 10^{32} \exp \left[-\frac{16\pi}{3} \frac{\alpha^3 \beta}{T_r \cdot (\Delta T_r)^2} \right] \quad (1-29)$$

由(1-29)式可看出影响均匀成核率的主要因素如下：

(一) 均匀成核率 I 与 $\alpha\beta^{1/3}$ 有关