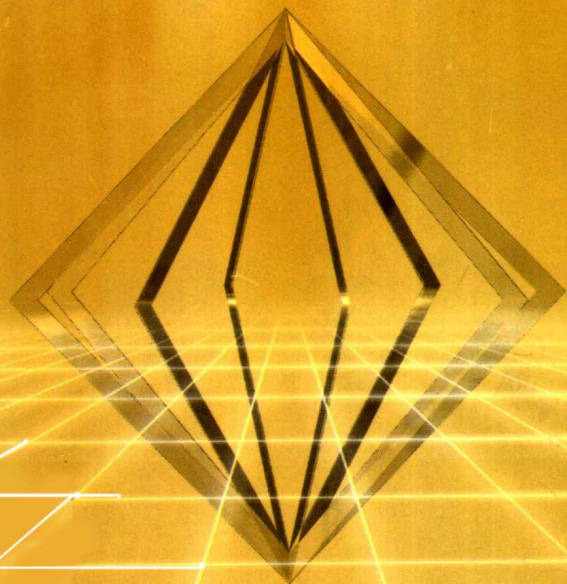


闫志杰 柴跃生 著

大块非晶合金

DA KUAI FEI JING HE JIN



兵器工业出版社

大块非晶合金

闫志杰 柴跃生 著

兵器工业出版社

内 容 简 介

大块非晶合金是 20 世纪 80 年代末发展起来的一种新型材料,由于具有许多奇特的性能而受到世人的青睐,是一种极具发展潜力的结构和功能材料。本书共六章,在简单介绍非晶态材料的基础上对大块非晶合金的形成机制、制备工艺、微观结构、晶化动力学、各种性能与应用等内容进行了介绍和探讨。最后对大块非晶合金研究领域中亟需解决的问题做了一些探索,希望有助于认识合金玻璃形成能力的本质。

微观结构的研究对于深入认识非晶合金的性能具有重要的意义,并且非晶合金发生晶化后将引起微观结构的变化,其原来的性能会发生变化甚至消失。因此本书在前人和作者所做科研工作的基础上重点对大块非晶合金的微观结构与晶化动力学做了深入的探讨,为小块非晶合金微观结构的控制与开发具有特殊性能的合金提供理论指导。

图书在版编目(CIP)数据

大块非晶合金/闫志杰,柴跃生著. —
北京:兵器工业出版社,2005.3
ISBN 7-80172-350-3

I. 大... II. ①闫... ②柴... III. 非晶态合金
IV. TG139

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 001267 号

出版发行:兵器工业出版社
发行电话:010-68962596, 68962591
邮 编:100089
社 址:北京市海淀区车道沟 10 号
经 销:各地新华书店
印 刷:首钢总公司印刷厂
版 次:2005 年 3 月第 1 版第 1 次印刷
印 数:1-500

责任编辑:常小虹
封面设计:仇雨婷
责任校对:郭 芳
责任印制:魏丽华
开 本:850×1168 1/32
印 张:5.5
字 数:220 千字
定 价:30.00 元

(版权所有 翻印必究 印装有误 负责调换)

前 言

对于自然界中的各种物质,如果我们直接考虑组成物质的原子模型,就可根据其物理状态将物质分为两大类:一类为有序结构,另一类为无序结构。晶体为典型的有序结构,而气体、液体和某些固体(如非晶态固体)都属于无序结构。在材料的发展史上,人们对晶体材料的研究较为深入,尤其是进入 20 世纪中叶后,量子力学和 X 射线衍射技术的建立和发展使得人们能够对晶体材料的微观结构进行深入的研究,并取得了伟大的成就,为现代科学技术革命奠定了坚实的物质基础,人类在开发和应用新材料方面步入了材料发展史上的辉煌时期。然而对材料家族中的另一成员——非晶态材料的认识还远远不够。

实际上,非晶态材料同晶态材料一样,在自然界中广泛存在。非晶态材料的种类很多,除传统的氧化物(包括硫化物和氟化物等)玻璃以外,还包括已经广泛应用的非晶态高聚合物、新近迅速发展的非晶态半导体和非晶合金(Glassy Alloy)以及非晶电介质、非晶态离子导体和非晶态超导体等。非晶合金(又称金属玻璃, Metallic Glass)是非晶态材料家族中问世相对较晚的一个成员。1960 年 Duwez 教授领导的科研小组用熔体快淬法制备出 Au-Si 非晶合金,开创了非晶合金发展的新纪元。由于非晶合金表现出许多非常奇异的性能,比如很高的力学性能、很好的耐腐蚀性能以及优良的磁性能,因此非晶合金成为材料领域内非常活跃的研究领域之一。

对于传统的合金,只有采用冷却速度达到 $10^6 \sim 10^8 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的

急冷快淬工艺才能得到粉状、丝状和带状的低维非晶体,作为最终材料使用具有很大的局限性。在要求尺寸较大的三维块体材料的情况下,必须采用爆炸和挤压等方法将低维材料固结成三维块状材料。由于固相物料的流动性差,界面扩散反应慢,使得固结后材料的整体性能变差,特别是粉状、丝状和带状的原始非晶材料的表面被氧化污染时,性能下降幅度更大。如果能够通过传统的缓冷凝固方法直接制备出块体材料,非晶合金的应用前景将更具诱人之处。

自 20 世纪 80 年代末以来,以 Inoue 和 Johnson 为代表的日本和美国科研工作者发现了能够通过传统的缓冷凝固技术制备出三维方向尺寸都能达到毫米甚至厘米级的块体非晶合金,这就是所谓的大块非晶合金(Bulk Glassy Alloy)。大块非晶合金的问世大大拓宽了非晶合金的应用领域,在航空、航天、汽车、精密制造、电子通讯与计算机、生物医学等领域有广泛的应用前景。因此,大块非晶合金的研究引起了国内外材料领域的研究与工程技术人员的广泛兴趣和重视。美、日、欧洲许多国家等都将其列为材料领域的重要研究方向。鉴于大块非晶合金的基础研究和应用方面的重要意义以及国际上该领域的迅速发展,从 1999 年开始每一年半举办一次国际大块非晶合金学术交流会。国际上几乎所有与该领域相关的重要科学家及工程师都参加这个会议,为这一新兴领域的学术和信息交流提供了重要场所,对国际大块非晶合金研究及应用的发展起到了巨大的推动作用。我国在这方面的研究工作开展相对较晚,但对大块非晶合金和相关基础研究也非常重视。国家自然科学基金、863、973 都对大块非晶合金的基础研究和应用予以了大力支持。从 2001 年开始在国家基金委的支持下,我国每年召开一次大块非晶合金研讨会,为我们国家从事大块非晶合金研究的科研人员提供了一个很好的交流平台。

近几年,我国从事大块非晶合金研究的科研队伍急剧壮大,并且为该领域的发展做出了显而易见的贡献。然而,到目前为止,国

内还没有相关全面介绍大块非晶合金的学术专著,这在我国大块非晶合金科研领域的发展过程中不能不说是一个遗憾。基于大量阅读国内外相关文献以及多年从事该领域研究过程中的一些积累,作者完成并推出了这本专著,希望能够让从事材料研究的科研人员比较全面地了解该新兴领域,促进我国在大块非晶合金及相关领域的科研工作进一步的发展。为此,本书的涉及面较广,涵盖了大块非晶合金的形成机制、制备工艺、微观结构、晶化动力学、各种性能及应用前景等诸多方面的内容。在读者对大块非晶合金这种新型材料有个全面了解的同时,作者尽量为读者提供该研究领域的动态信息。因此,本书大量引用了国内外相关的最新研究成果,希望在了解该领域发展动向的基础上,为我国材料科研工作者开创有自己特色的研究方向提供一些有价值的信息。

由于本书的内容覆盖面较广,更主要的是大块非晶合金的研究仍在快速的发展中,再加上作者的水平有限,书中难免有不足和错误之处,恳请专家和读者给予指正。

作 者
2004 年 11 月

目 录

第一章 非晶态材料	(1)
第一节 非晶态材料概述	(1)
一、非晶态材料的特征	(1)
二、非晶态材料的发展简史	(2)
三、非晶态材料的表征	(4)
第二节 非晶态材料的制备	(5)
一、液相冷凝法	(5)
二、气相沉积法	(6)
三、机械研磨法	(7)
参考文献	(8)
第二章 大块非晶合金	(9)
第一节 非晶合金	(9)
一、划时代的偶然发现	(9)
二、液相冷凝法形成非晶合金的原理	(10)
第二节 大块非晶合金的问世	(14)
第三节 大块非晶合金的制备	(16)
一、水淬法	(16)
二、电弧熔化法	(17)
三、铜模铸造法	(18)
四、吸入铸造法	(18)

五、高压铸造法	(19)
六、单向熔合法	(20)
七、避免非均质形核的工艺方法	(20)
八、大块非晶合金实例	(23)
第四节 合金玻璃形成能力的表征	(23)
一、临界冷却速度 R_c	(24)
二、过冷液相区 ΔT_x	(26)
三、约化玻璃转变温度 T_{rg}	(28)
第五节 大块非晶形成合金的玻璃形成能力	(29)
一、热力学性能与 GFA	(30)
二、液体黏度与 GFA	(31)
三、液体的微观结构与 GFA	(33)
参考文献	(33)

第三章 大块非晶合金的微观结构

第一节 非晶态微观结构的实验研究	(36)
一、衍射法	(37)
二、高分辨电镜研究	(46)
第二节 微观结构的分子动力学模拟计算	(47)
第三节 非晶合金的理论结构模型	(49)
一、玻璃形成过程的能量描述	(49)
二、合金熔体中的有序结构	(54)
三、理论结构模型	(56)
第四节 大块非晶合金微观结构的控制	(59)
一、熔体处理对合金熔体结构的影响	(59)
二、熔体结构对铸锭组织的影响	(61)
三、熔体结构和铸锭凝固组织对非晶合金微观 结构的影响	(62)
参考文献	(63)

第四章 大块非晶合金的晶化 (66)

第一节 晶化反应 (66)

一、晶化反应类型 (66)

二、晶化反应的多阶段性 (67)

第二节 二十面体准晶相的形成 (71)

一、非晶合金中 I-相的形成 (72)

二、I-相的形成条件 (73)

第三节 晶化动力学 (74)

一、晶化动力学分析的理论基础 (74)

二、晶化动力学分析示例 (81)

第四节 有效晶化激活能 (87)

第五节 大块非晶合金微观结构对晶化动力学的 影响 (92)

第六节 纳米结构大块非晶合金 (95)

参考文献 (99)

第五章 大块非晶合金的性能及应用 (102)

第一节 力学性能 (102)

一、一般性能特征 (102)

二、室温硬度与断裂强度 (104)

三、高温力学行为 (107)

四、抗弯强度 (113)

五、疲劳强度 (115)

六、冲击断裂强度和断裂能量 (117)

第二节 大块非晶合金的抗腐蚀性能 (119)

第三节 大块非晶合金的磁性能 (123)

一、软磁性能 (123)

二、硬磁性能 (127)

三、非晶合金的微观结构	(131)
四、硬磁性能机制	(136)
第四节 其他特性	(138)
一、过冷液相区的超塑性	(138)
二、高的储氢能量	(139)
第五节 大块非晶合金的应用前景	(139)
一、结构材料	(139)
二、特殊体育器材	(139)
三、铁磁性材料	(140)
四、燃料电池	(140)
五、微加工领域	(141)
六、块体纳米材料的制备	(141)
第六节 总结	(142)
参考文献	(142)

第六章 大块非晶合金研究领域中亟需

解决的问题与探索	(145)
第一节 非晶合金的微观结构模型	(145)
一、DRPHS 和多面体模型的局限性	(146)
二、二十面体团簇结构模型的提出	(146)
第二节 合金玻璃形成能力本质的探索	(149)
一、合金的玻璃形成能力与成分的关系	(149)
二、最大致密度原理	(154)
第三节 大块非晶合金的成分设计理论探索	(157)
第四节 结语	(161)
参考文献	(162)
致谢	(164)

第一章 非晶态材料

第一节 非晶态材料概述

如果说非晶态材料是新材料,实际上并不确切。与晶态材料一样,自然界中本来就广泛存在着天然的非晶态材料,只是不被人们所熟悉而已。如黑曜岩(一种天然玻璃)和浮石,两者都来源于火山爆发(又名“火山玻璃”)。地壳深处的高温将各种岩石熔化成炽热的岩浆,当它喷出地面时,急速冷却,来不及结晶,便形成了玻璃。古时候,人们将它琢磨成装饰品,并在古埃及的墓葬中发现有这种装饰品。人类利用窗玻璃也有悠久的历史,而窗玻璃就是由非晶态的二氧化硅所制成。塑料等高分子材料的问世更是大大丰富了非晶态材料的种类。由此看来,非晶态离我们并不遥远,在人们的日常生活中随处可见,并不神秘。由于大块非晶合金是非晶态材料中的一类,因此本章有必要对非晶态材料做一个大概的介绍,更为详细的内容请参阅文献^[1,2]。

一、非晶态材料的特征

人们最熟悉最常见的非晶态材料无非就是窗玻璃,所以习惯上也把非晶态材料称为玻璃态材料(Glassy Materials)或无定形材料(Amorphous Materials)。那么,什么是非晶态材料,目前还没有

一个确切的定义。非晶态材料的名称中的“非”或“无”等否定词表明非晶态材料是作为晶态材料的对立面提出来的,这样就很难从正面给出一个确切的定义。

既然非晶态材料是晶态材料的对立面,那么了解晶态材料的特征有助于对非晶态材料的认识。简单地说,组成晶态材料的原子(离子或分子)的排列呈周期性和平移对称性。一般从描述晶体中原子排列规律的晶格中选取一个能够完全反映晶格特征的最小的几何单元来分析晶体中原子排列的规律性,这个最小的几何单元称为晶胞(Crystal Cell),根据晶胞的点阵参数就可以对晶体结构加以分类。不同的晶体材料或同一种晶体材料在不同的条件下会出现不同的晶体结构,最典型和最常见的金属晶体结构有体心立方、面心立方和密排六方结构。

在非晶体中,原子的排列失去了晶体中的规则性,晶体的长程有序受到了破坏,只是由于原子间的相互关联作用,使其在大约几纳米(nm , $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$)范围内仍然保持着组态和组分的某些有序的特征,这就是非晶体中原子排列的短程有序性(图 1-1)。所以,实际的非晶态材料的定义只是相对而言的。

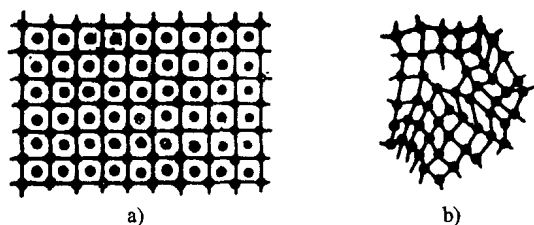


图 1-1 晶体 a) 和非晶体 b) 中的原子排布示意图^[2]

二、非晶态材料的发展简史

在人类发展历史上,广义的非晶态材料(如树脂、干性油和矿

物胶脂等)早在几千年前的远古时代就已经被人类所利用。我国作为古文明的发源地之一,玻璃制造至少有 2000 多年的历史了。玻璃制造最初是由陶瓷生产演变而来的,大家所熟悉的陶瓷表面的釉层实际上就是一层较易熔炼的玻璃。随后,人们掌握了单独采用釉烧成各种小装饰品的技术,开创了早期的玻璃制造工艺。但由于熔炼玻璃的温度不够高,早期制造的玻璃并不是透明的。到了东汉时期,我国就已经能够制造出比较透明的玻璃。王充在《论衡》中记载说,方士熔炼五种石块铸成阳燧,可在日光下取火。这里所说的“阳燧”就是古人利用太阳光来取火的一种聚光镜。西汉以前是用铜做的凹面镜,到东汉时就开始用玻璃透镜了。

20 世纪中叶,在量子力学和 X 射线衍射技术的建立和发展的推动下,人们对晶体材料的微观结构进行了深入的研究,并且致力于理想晶体的晶格结构、位错、能带结构、电子运输、超流和超导、发光和色心及各种物理特性的研究,逐渐向着高纯度、无位错等高度均匀、规则和有序化的方向发展,在某种程度上忽视了有序的对立面——非晶态材料的研究。对于非晶态材料而言,真正得到人们重视是从 20 世纪 50 年代中期开始的。Kolomiets 等人^[3]首先研究了玻璃半导体的电子特性。1958 年,Anderson^[4]发表了开创性的重要论文——“扩散在一定的无规电阵中消失”,并首先提出当晶格无序程度超过一定临界标准时,固体中的电子扩散将会消失,而呈现出“定域”的特性。同年在美国 Alfred 召开了第一次非晶态固体国际会议,显现出人们开始对非晶态材料有了重视。1960 年,美国加州理工学院 Duwez 教授所领导的科研小组用熔体快速冷却的方法首次获得了 Au-Si 非晶合金^[5],从工艺上突破了制备非晶态金属和合金的关键。1968 年,Ovshinsky 在硫系玻璃半导体中发现了阈值开关效应^[6]。几乎在同一时期,英、美物理学家 Mott^[7]与 Cohen、Fritzsche 和 Ovshinsky^[8]提出了著名的 Mott-CFO 模型。这一切都从基础理论、实验和实践应用等不同的方面大大促进了非晶态材料的开发和研究工作,使其步入了一个快速

发展的阶段。

非晶态材料的种类很多,广义的非晶态材料可分为三大类:

(1)普通低分子非晶态材料,这种材料以目前广泛研究的非晶态半导体和非晶态合金为主。

(2)传统的氧化物和非氧化物(包括硫化物、氟化物等)玻璃。

(3)非晶态高分子聚合物。

本书所介绍的大块非晶合金属于低分子非晶态材料的范畴。

三、非晶态材料的表征

我们已经知道,非晶体是晶体的对立面,那么就可以通过晶体结构的表征方法来识别非晶体,常用的方法是 X 射线衍射(XRD)和选区电子衍射(SAED)法,根据 XRD 图和 SAED 花样可以定性地鉴别晶态和非晶态。非晶态材料的 X 射线衍射谱上只有漫散峰,无晶态相对应的衍射尖锐峰(图 1-2a))。非晶态材料的衍射花样是由较宽的晕和弥散环组成,没有表征晶态的清晰斑点和条纹(图 1-2b))。

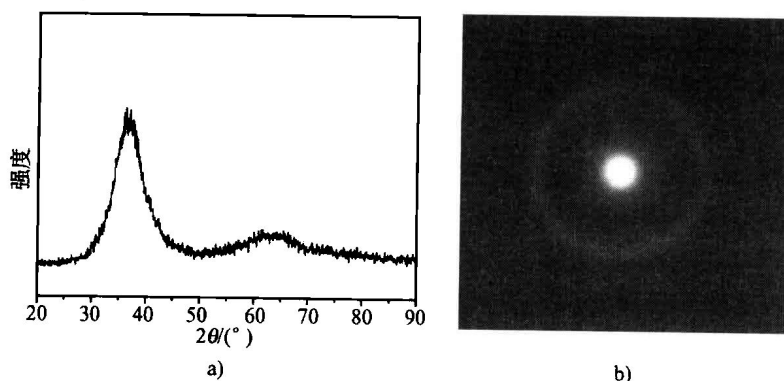


图 1-2 $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$ 非晶合金的 XRD 图 a) 和 SAED 花样 b) ^[9]

第二节 非晶态材料的制备

与晶态材料相比,非晶态材料的基本特征是其构成原子在很大程度上混乱排布,体系的自由能比对应的晶态要高,处于热力学上的亚稳态。因此,获得非晶态材料必须解决下述两个关键问题:①形成原子的混乱排布。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,使之不发生向晶态的转变。基于以上两点,人们开发出很多非晶态材料的制备方法,最常见的是液相冷凝法、气相沉积法和机械研磨法等。

一、液相冷凝法

首先将原材料加热熔融成液态,然后通过不同的途径使熔体冷却凝固,最后致使熔体的无序结构得以保留至固态而形成非晶态材料。

熔融的 SiO_2 (硅土)、 SiO_2 和其他氧化物(如铝、钠、钙、镁等氧化物)的混合物及一些 VA, VIA 和 VIIA 族元素混合物(硫系化合物)的熔体在一般的冷却凝固条件下就很容易得到它们的非晶态(玻璃态)。与硅酸盐和硫系化合物不同,要阻止一般液态金属和合金的晶化行为的发生却是非常困难的,需要采用锤砧、单(双)辊带、液态纺丝、雾化等冷却速度能够达到 $10^5 \sim 10^8 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的特殊快速凝固工艺和方法(即液相急冷法),结果只能得到微米级的薄片、薄带或丝状的低维非晶态金属和合金。美国加州理工学院的 Duwez 教授就是将熔融的 Au-Si 合金熔体用喷枪以极高的速度喷射到导热性好的金属冷砧上,使冷却速度高达 $10^5 \sim 10^8 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$,从而首次获得了厚度达几十个微米的非晶态合金。到目前为止,液相急冷法已经成为制备各种非晶态金属和合金的主要方法,并进入工

业化生产阶段。

二、气相沉积法

先采用各种工艺将晶态材料的原子或分子离解出来,然后促使它们无规则地沉积到低温冷却底板上,从而形成非晶态。由于受到导热的限制,一般只能制备出非晶态的薄膜材料,厚度从几十纳米到微米量级。近年来发展的高速溅射能够制备出几个毫米的块状非晶材料。根据离解和沉积的方式不同,分为溅射、真空蒸发、辉光放电、化学气相沉积等,各适用于制备不同成分和不同类型的非晶态材料。

1. 溅射法

溅射法是在位于低压气氛中的两个电极加上电压,将气体电离,离子冲击靶材表面,使其释放出原子,这些原子在冷却板上无规则地沉积形成非晶态材料。一般将样品制成多晶或研成粉末,压缩成型,进行预烧以作为溅射用靶,抽真空后充入一定压力的氩气即可进行溅射。采用这种方法可以制备出大部分含稀土元素的非晶态合金,也可以用来制备非晶态的硅和锗。因为采用氩离子轰击,样品中一般含有少量的氩,其他杂质含量较少。通常非晶态薄膜的厚度约为几十个微米。

2. 真空蒸发沉积

和溅射法相近,同为传统的薄膜工艺。蒸发时,在真空中将预先配制好的材料加热,并使从表面蒸发出来的原子沉积在衬底上。原材料的加热可以采用电阻加热、高频加热或电子束轰击等方法。1954年,德国哥廷根大学的 Buckel 和 Hilsch 就是采用真空蒸发沉积,辅之于液氮冷底板,首先获得了具有超导特性的非晶态金属铋和铟薄膜^[2]。由于纯金属的非晶态晶化温度很低,所以目前常用真空蒸发辅以液氮或液氮冷底板,并在原位进行观测。为了减少杂质的掺入,常在 10^{-8} Pa 以上的超高真空系统中进行薄膜样品制备。沉积速率一般为每小时几微米,薄膜厚度一般为几十个微

米左右,过厚的样品常因受到内应力的作用而破碎。这种方法也常用来制备非晶态半导体和非晶态合金薄膜。

3. 化学气相沉积法

化学气相沉积法是将反应气体通过加热的衬底,使之在衬底表面发生异质反应,或者在衬底上方的气流中发生均质反应,生成物在衬底上沉积。与以上两种方法相比,这种方法工艺简单,成本低廉,适用于制备大面积的非晶态薄膜材料。1947年,美国的Brenner等人首先采用这种方法制备出Ni-P和Co-P的非晶态薄膜,并将该工艺推广到工业生产^[2]中。

4. 辉光放电分解法

这是目前用于制备非晶态半导体锗和硅最常用的方法。将锗烷(GeH_4)和硅烷(SiH_4)置于真空室内,用直流或交流电场加以分解。分解出的Ge或Si原子沉积在衬底上快速冷凝形成非晶态薄膜。这种方法与一般的方法相比,其突出的特点是在所制成的非晶态Ge和Si样品中,其电性活泼的结构缺陷低得多。1975年,英国敦提大学的Spear等人在硅烷中掺入了少量的磷烷(PH_3)和硼烷(B_2H_6),成功地实现了非晶硅的掺杂效应,使电导率提高了10个数量级^[2]。

除了以上常用的方法之外,也可以用激光加热和离子注入法使材料表面形成非晶态。前者是以高速聚焦的激光束使材料表面在瞬间加热熔化,激光移去后迅即急冷(对导热良好的金属和合金,冷却速度可达 $10^{10} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上)而形成非晶态表层。利用这种方法可以在材料的表面形成非晶层,提高材料表面的各种性能,如耐蚀性能。用离子注入不仅可以注入金属元素,而且还可以注入人类金属或非金属元素,不失为一种探索新型非晶态表面层的好方法。

三、机械研磨法

这是用来制备非晶态金属或合金粉体的一种方法,将纯金属