



金屬 玻璃

舊文集

金属玻璃译文集
中国科学院上海冶金研究所
上海有色金属研究所 合编
上海工业大学

*
上海科学技术文献出版社出版
(上海高安路六弄一号)

新华书店 上海发行所发行
上海商务印刷厂 印刷

*
开本 787×1092 1/32 印张 12 字数 291,000
1980年5月第1版 1980年5月第1次印刷
印数: 1—1,900

书号: 15192·89 定价: 1.50 元

«科技新书目» 161—114

前　　言

金属和合金一般为晶态物质。有些金属与合金也可获得非晶态，它的原子排列混乱，类似普通玻璃，人们称之为金属玻璃。

金属玻璃具有优良的力学、磁学、电学和化学性质，以及高的抗辐照能力，是具有广阔应用前景的新材料。七十年代以来，它得到了广泛的研究，并日益成为活跃的领域。金属玻璃与普通玻璃相比具有强度高的特点，可作为加固丝用于汽车轮胎、传送带和高压管等；有些金属玻璃具有良好的磁性，其性能可与传统的金属软磁媲美，是一种很好的软磁材料，可用作磁屏蔽、脉冲变压器、磁放大器和电控延迟线等；金属玻璃的损耗比好的取向硅钢还低，有可能用于电力方面。因此，金属玻璃的热力学特点、形成条件、结构和晶化转变，以及由于原子排列对称性和点阵长程周期消失而带来的性能特点等都是饶有科学兴趣的问题。目前用熔融金属流快速冷却法可得厚几十微米、宽几厘米的薄带。该法简易、快速、成本低，已可用于进行生产。

我们编译的这本金属玻璃译文集，包括综述介绍、制备方法、结构和晶化转变，以及力学性质、磁性、超导电性和抗蚀性等方面的文章共十七篇，以供我国从事这方面研究的工程技术人员以及应用这些材料的部门作参考。

本译文集在审校过程中得到了中国科学院冶金研究所曾训一等同志的大力支持，在此谨表谢意。

最后，由于我们的水平有限，缺点和错误在所难免，望读者批评指正。

编者 1980.3.

目 录

金属玻璃的结构和性能	(1)
非晶态合金的最近动向	(40)
非晶态结构的形成和稳定性	(54)
非晶态金属的结构和晶化的近代观点	(92)
非晶态金属的结构稳定性及力学性能	(130)
非晶态金属的力学特性	(170)
金属玻璃的力学	(190)
非晶态合金的塑性流动和断裂	(215)
铁磁性金属玻璃的进展	(276)
非晶态合金的低场磁性能	(291)
用于微米和亚微米泡畴技术的非晶态材料	(307)
含铬非晶态铁合金的极高的耐蚀性	(330)
非晶态(Gd、Tb、Dy)-Fe 合金薄膜接触印刷	(337)
通过非晶态得到高温超导带	(345)
含氧射频和直流溅射 Nb ₃ Ge 薄膜的结构分析.....	(349)
新型玻璃的制法	(357)
真空蒸镀法生成非晶态薄膜	(371)

金属玻璃的结构和性能

P. Duwez(美国)

引言

许多读者对于本文中出现的“金属玻璃”一词也许很不熟悉。这是因为，在科技文献中这个名词的开始出现，仅仅是十年前的事。金属玻璃曾叫非晶态金属。本文标题所用金属一词也可能造成一些误解，因为迄今制备的绝大多数金属玻璃实际上是含有几种金属和非金属原子的合金。它们的物理性能是典型地金属性的。

金属玻璃已经问世好多年了，但人们并不曾意识它。在布伦勒尔(Brenner)和里德尔(Riddel)的一篇文章中^[1]，引述文献时提到，在乌兹(Wurtz)1845年的一篇著作里叙述过用含有次磷酸盐的Ni盐溶液的化学分解在铁上镀镍的方法。从该文所述细节，所得的金属沉积物很可能是非晶态的。事在结晶点阵的X射线衍射发现之前65年，当然无法给出证据。关于化学沉积的Ni-P和Co-P合金，在本世纪50年代发表过一些文章，但一般着重讨论其机械(多为硬度)和化学性能。在文献[2]中，X射线衍射结果只很简单地提了一句：“高Ni-P合金样品仅得一弥散带，表明材料是无定形的”。后来较精细的X射线工作肯定了化学镀Ni-P合金的非晶态(或玻璃态)结构，而要算首次详尽的径向分布函数的分析可见[3]。

• 1 •

用高真空中在衬底上蒸发沉积金属膜的技术，特别是在膜很薄时可得非晶态结构。但实际上，当膜厚约小于 25 埃时，区分非晶态与微晶在实验上有很大困难。很可能，蒸气沉积技术得不到厚为 50 微米到几毫米厚的金属非晶态材料。但溅射技术不受此限而逐渐成为制备具有有趣特性的无定形合金的重要方法。

可以把玻璃态材料看作过冷液体。硅酸盐玻璃与其它如硫族化合物玻璃确实如此，它们在冷却时不结晶。对某些硅酸盐玻璃成分，虽然已经清楚地知道要足够高的冷却速度使熔体冷却，但增高冷却速度以获得玻璃态金属的企图未获成功。直到 1960 年，从液态淬火才首次获得近共晶成分的 Au-Si 非晶态合金^[4]。液态淬火技术是试图把淬火温度下的原子排列保留到固态，换句话说，企图把液态结构“凝固”下来。从这一观点看，液态淬火技术是很独特的。很清楚，液态合金的结构与电镀、蒸气沉积或溅射技术所得合金的结构没有直接联系，而在液体淬火的情况下则二者可直接比较。由于人们对液态淬火兴趣的增长，现在常套用蒸气淬火来称呼蒸气沉积。遗憾的是，虽然对于蒸气的情况，淬火速度还有一定意义，但在衬底上沉积是逐个原子或者也许是逐个分子的过程，而不论蒸气相有何结构，它并不保留在凝聚的固体中。

制备方法及其局限性

本文试图对制备方法的原理、每一技术最适用的玻璃合金类型以及每一技术最主要的局限性加以总结。

电化学法

这些方法，可看作标准的电镀或化学镀技术。金属沉积为

玻璃态的因素是：电镀液的化学成分，其 pH 值及其温度。若对电池加电位，电流密度也很重要。化学镀的 Ni——实际上是 Ni 与 P 的合金——在工业上是常用的。虽然沉积物极脆，但很光亮、很硬且有良好抗腐蚀性能^[5~7]。

用电解法获得的玻璃金属为数很有限。但对过渡族元素 Ni^[3, 8]、Co^[9]、Fe^[10]，可能还有 Cu^[11] 与 P，已肯定用此法所得合金的结构确属非晶态。P 含量（原子 %）的近似范围是，对 Ni 为 14~26^[8]，对 Fe 为 14.5—25.0^[10]，对 Co 为 18.4—24.8^[9, 12]。满足什么样的条件，金属与类金属才能得到非晶态沉积的问题，没有引起电化学工作者的注意。

真空蒸发与溅射法

高真空蒸发技术已在日常的研究和生产上得以应用。但研究金属玻璃的只有少数人。然而，真空沉积确实提供了从气相到固相淬火速度很高的一种方法。蒸气中的原子撞击在衬底上的过程与其前后原子无关，但是一旦到了衬底上则扩散距离很短（原子距离的数量级），只要形成了稳定核，晶体长大是很快的。这是为什么衬底须处于很低温度，在很多情况下低至 4.2°K（液氮）才能获得玻璃金属和合金的主要原因。许多非晶态膜很不稳定而温度低如 30—50°K 便晶化，因此须在蒸发真空室内研究其结构与性能。这些局限性显然造成很大的实验困难。尽管如此，在冷衬底上真空沉积还是独一无二的，因为它也许算是纯金属赖以获得非晶态的唯一方法。这些纯金属有 Ag 与 Au^[13]、Ni 与 Fe^[14, 15] 和 Co^[16]。低温蒸发所得的很薄的膜确定其确为无定形性质，许多文章提供的证据的说服力并不强。这些膜的非晶态性质是根据它们的电子衍射图案。在许多情况下，晶粒尺寸小于 50 埃的薄膜可得同样图案。已经指出，不可避免存在的微量杂质可稳定非晶态结构。非晶态 Co 与 Fe 膜的

晶化温度随着残余气体压力的增加而升高的事实^[14] 证明了前述观点。

含几种金属或金属与类金属的合金也可蒸气沉积。这些非晶态合金显得较蒸气沉积的纯金属稳定，它们中有一些可沉积在室温的衬底上。仅含金属的二元合金的典型例子有 Cu-Ag 与 Co-Au^[17]。它们沉积在 80°K 的靶上，室温时十分稳定。Cu-Ag 合金的结构用电子衍射作了详尽研究。它们的电阻率与转变动力学将在下面的章节里讨论。金属-类金属系中有 Ni 基的 Ni-P 合金，其含 P 量与电解法的相同。因为 P 的蒸气压力很高，Ni-P 合金是“闪电”式快速蒸发制备的^[18]。这些无定形膜于室温沉积，十分稳定。250°C 2 分钟后电子显微镜观察到部分晶化。

只是最近才用溅射方法制备非晶态合金。在溅射方法中，原材料中的原子用高能惰性气体原子轰击。因此，原材料中原子是用惰性气体离子碰撞而不是用热蒸发溅出的。如果合金中各元素的蒸气压差别很大，则蒸发时困难很大，而溅射则不大成问题。可在室温衬底上溅射得非晶态合金，而这些合金较蒸发沉积者更稳定。这可能是近十年来对溅射非晶态合金的兴趣迅速增长的原因之一。另一原因是发现了许多含稀土元素的铁磁性无定形合金（典型为 Gd-Co 合金，它可能用作磁泡材料^[19]）。稀土-过渡族金属合金除用溅射技术外，未曾得非晶态。这进一步说明，不应把蒸气沉积与溅射看作类似的方法。

液态淬火法

若液态合金能以足够快的速度冷却，有可能避免通常的结晶过程。因此，避免结晶的最重要的实验条件是高速热传输至冷却介质。可以证明，通过从液态到高导热性金属衬底的热传导可得最高的热传输速率。此外，与衬底接触的液态合金薄层

不能超过一定厚度。因为，离开衬底某一点的冷速随着它与衬底的距离的增加而降低。首次制备液态淬火非晶态合金($Au_{75}Si_{25}$)的最早方法体现了这些要求^[20]。这一方法是用一冲击喷管把一小液滴喷射在铜衬底上成为薄箔。衬底是曲线状的，使离心力促进液态层与衬底有良好的热接触。这一技术，首次简短地报道于1960年^[21]，后来详尽地叙述过^[22, 23]。一般叫喷枪技术(也叫急冷技术)的这种方法仅从熔体一面带走热量。后来的设计消除了这一局限性。液滴在一动作迅速的活塞与砧之间压缩^[24]。活塞与砧均有铜垫以保证迅速传热。至少从原则上讲，对一定冷速，活塞-砧所得箔厚可为喷枪技术的两倍。和喷枪技术相比，活塞-砧技术的另一优点是箔的两面平行度较好。活塞-砧所得箔的直径为15—25毫米，厚40微米，视合金种类而定。而喷枪技术所得箔，呈长条状，形状不规则，厚度波动在1—10微米之间。

如果不提到早期“冷铸”铝锭的试验，对快冷技术早期发展的简介不能算是完全的。“冷铸”铝锭就是将熔体金属迅速注入一液氮冷却的楔形坩埚而得一小的铝合金锭^[25]。所得锭的厚度(薄的一端约1毫米)太大，不能获得玻璃合金所需的高的冷却速度。但测知几种过渡族元素在铝中的固溶度大为增加(从0.7到约4.7原子% Mn于Al中)。用类似的冷铸技术制备了直径约1毫米适于作拉伸试验的圆柱样品^[26]。

对经典的喷枪技术一般冷却速度达 $10^6^\circ C$ 秒⁻¹，最高可达 $10^8^\circ C$ 秒⁻¹。应该着重指出，所谓冷却速度仅仅是一种大致平均值，因为实际冷速不仅在试样上各点不一，同时随淬火时的时间而变的。沿厚度观察淬火所得箔的显微结构的变化，清楚地说明上述情况。例如活塞-砧技术所得晶态箔的截面，树枝状结晶由与铜板接触的两边向内生长，中心可见微晶^[27]。只有当液滴与

活塞和砧准确地在同一瞬间接触时，显微结构才有对称平面。尝试测量了熔体与铜衬底接触时的冷速。对喷枪技术，结果为 $10^6\text{ }^\circ\text{C 秒}^{-1}$ (对Au-Sb)到 $3 \times 10^8\text{ }^\circ\text{C 秒}^{-1}$ (对Ag)^[28]。对活塞-砧技术为 7.0×10^5 (对Al)到 $10^6\text{ }^\circ\text{C 秒}^{-1}$ (对Pb)^[29]。这些数字应是很近似的，仅其数量级有意义。可能表明，喷枪技术的冷却速度确实较活塞-砧的冷却速度高。也确实观察到，某些合金如Pt₇₈Si₂₂，用活塞-砧技术得到非晶态与微晶相的混合物，而用喷枪技术则完全是非晶态的^[30]。两种技术的平均冷却速度相差一个数量级。

活塞-砧技术的基本原理——两边冷却同时控制淬火箔的厚度——体现于可叫做液态金属轧机的设计中。有两篇几乎同时发表的文章简短地报道了这一装置^[31, 32]。在这一装置中，液流进入两个铜制或包铜的轧辊中。适当调整液态合金的流量和温度、轧辊的线速和二轧辊的间隙，可得到足够冷却迅速而为非晶态的连续带材。有段时间，玻璃合金因淬火箔尺寸有限而且不能连续制备，故不能大量应用。轧机技术消除了这些限制，可成为实际应用的最有用的液态淬火方法之一^[33]。

自上述技术发表以来，液态淬火的这两种基本设计已有很多改进。喷枪技术曾因可得到的最高温度有限以及由于液体与坩埚作用有个时期受到限制。文献[34]中的设计消除了这些限制，熔点高达 $3500\text{ }^\circ\text{C}$ 的合金也从液态进行了淬火。用这种新喷枪，WC淬火得转变温度为 $10\text{ }^\circ\text{K}$ 的新超导的晶型(NaCl型)^[35]。

喷枪技术所得箔的大小与厚度不适于测机械性能。减小液滴喷到衬底上的速度和增加其质量，可得较厚的箔。有些淬火设备有一熔合金的小坩埚，熔体合金用“弹弓”打向铜衬底^[36, 37]。这样的弹射也有与活塞-砧结合的，如文献[38]所述。用这些动作缓慢的机械启动装置所得的淬火速度(得较厚的箔)可能远小

于使合金为非晶态所需的小速度。

对喷枪与活塞-砧法的冷速曾试图进行计算，但比测冷却速度遇到的困难更大。问题显然复杂，涉及液体的运动同时向外传递热量以及在一未知的非平衡温度下的凝固。如果象喷枪技术那样，熔体仅一面冷却，用有限差分的计算^[39]表明，最重要的参数是箔的厚度和液态与衬底热接触的好坏。对活塞-砧情况^[29]，除了液体的热容量、凝固热与密度等因素外，分析也表明了热接触的重要性。三种类型不同的液体合金的实验结果定性地证实了这样的理论处理。

文献中叙述了液态合金淬火的另外两种方法。它不是制备箔或带，而是获得细粉或细碎片的。其中之一是把合金粉加进对准冷却铜靶的惰性气体等离子流^[40]。也可用氩气流把液流喷在一旋转铜鼓上的喷雾法获得快速冷却的粉末。用这两种技术得到了亚稳晶相。

玻璃金属的基本研究及其潜在的实际应用的兴趣日益增长，并期望有生产的方法。现在仅能得亚稳晶相的一些方法可能最后用来生产玻璃金属。难于推测，怎样把冷却速度增大几个数量级从而增加玻璃金属的数目。因为通过液体的热传递的局限性是内在的，可增加平均淬火速度的唯一方法是减薄所得固体箔的厚度到5微米以下，同时要求在连续生产过程中保持厚度均匀。这将要求对现有技术进行很大改进。

结 构

实验方法

研究晶态或非晶态固体或液体的结构的实验方法，是基于引起干涉现象的辐射或粒子的散射。最常用方法用X射线、电

子或中子。辐射一律应尽可能为单色。对 X 射线，是对入射束或衍射束放置一晶体单色器。粒子计数器显然是测量中子强度的方法。在现代化的 X 射线衍射仪中，已用辐射计数器代替照相底片。电子衍射仪则采用能量分析器。只要累计计数足够大，辐射强度可测至任意预期的统计误差。在 X 射线衍射工作中， $\pm 1\%$ 的精度是足够的。这要求每一数据点的累计计数总共达 10,000。衍射图案的前面部分一般很强（用 MoK_α 辐射， $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 衍射的第一极大峰值一般为 2,000 计数秒 $^{-1}$ ），故用较高扫描速度也能满足精确度 $\pm 1\%$ 的要求。在 $2\theta \sim 50^\circ$ 以上，衍射强度低得多。尽管衍射曲线的最后部分强度变化很小，但是这些变化在进行分析时特别重要，因而必须以足够精确度记录之。要考虑的另一因素是 X 射线源与电子计数线路的长时间稳定性。显然，应同时照顾统计精确度与时间。用现有装备，对整个衍射曲线连续扫描平均需时 5—10 天。

对非晶态膜，在一定厚度以下（与所含元素的质量吸收系数有关），电子衍射比 X 射线衍射更为可靠。但电子衍射有非弹性散射与多次散射等问题。此外，所知道的散射因子准确度不高。很少有用中子衍射研究玻璃合金的文章发表。可能原因是进行这样的研究的装备并非真正实验室规模类型。用这种技术的另一限制是，多数玻璃合金所得到的只是较薄的箔而中子衍射需要大约 1 厘米⁸ 的较大样品。为了求得原子和径向分布函数，和 X 射线及电子衍射比，中子衍射也无确定的优越性，除非合金同时含有原子序很小和很大的元素。但对于振动激发与磁激发，中子衍射能提供精确信息。

制备作结构分析研究的晶态合金时，不难重复其实验操作以获得同样的结果。无论制备方法如何，非晶态合金则不然。对液态淬火法得的非晶态合金，很难准确控制所有淬火参数以

保证淬火得的若干箔片或用轧辊淬火技术所得长带沿其长度方向在结构上完全一致。根据液态淬火得的几百种非晶态合金的3,000多箔片，我们实验室长期积累的经验表明，在求径向分布函数或测电磁性能前，必须对包含第一极大的衍射图案进行非常细心的X射线衍射扫描。如果样品每一点的淬火速度不超过一定临界值，则正是在这样的布喇格角范围内可见弱的但很清晰的晶态峰。用计数率计和衍射仪以 1° 分钟 $^{-1}$ 的速度扫描不一定能发现在非晶态基体中有晶态相的峰。为了绝对保证样品是无定形的，包含第一极大的角度范围内应分段扫描。图1示一典型例子。它是Pt-As合金($\text{Pt}_{72}\text{As}_{28}$)淬火箔，含有少量晶体。两个很弱的晶态峰在 2θ 为39.30与46.25处。后一峰为Pt的(200)，但前者非Pt的(111)($2\theta=39.76$)，也非 Pt_2As 或 PtAs_2 的衍射线。剩下部分(直到 160°)是完全为非晶态的衍射图案。虽然对这些合金的径向分布函数未作详尽研究，用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射得的衍射图案的第一峰宽相当于微晶尺寸为 7.1\AA (由谢乐公式求得)。这一事实表明，除少量晶相外，合金主体是

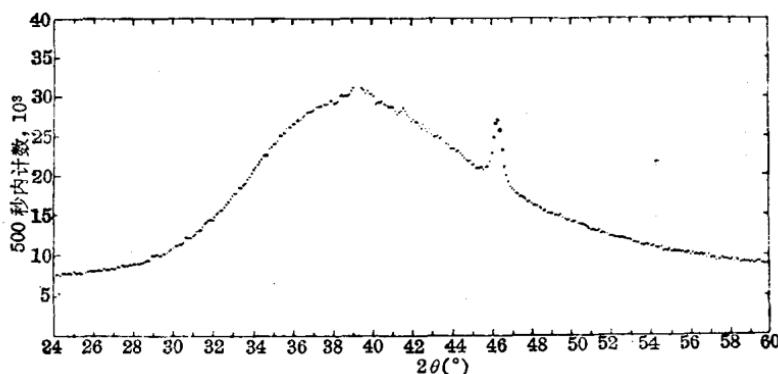


图1 液态淬火的 $\text{Pt}_{72}\text{As}_{28}$ 非晶态合金含有少量晶相的衍射图案的前面部分

非晶态的。

至少在原则上，在玻璃合金中有很少量微晶将影响其物理性能。在非磁性合金中由于淬火冷却速度不均，可能出现铁磁性晶体，可观察到对磁化强度的显著影响。研究 $\text{Ni}_{79}\text{P}_{13}\text{B}_{10}$ 及其以 Fe 代 Ni 的非晶态合金的铁磁性，许多不含 Fe 的合金箔片经精细的 X 射线扫描，未发现任何晶态峰，但磁性测量发现有铁磁性区域，可能是 Ni、 Ni_3P 或 Ni_2B 的原子团或微晶。

在系统研究淬火 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 箔的电阻与温度的关系时发现，虽然 X 射线衍射没有任何结晶物质的迹象，但玻璃合金的电性有参差。从同一箔上切下六个以上样品，它们的电阻率和电阻率的温度系数随样品在箔中位置而异。正如前一节解释过的，实际淬火速度在同一箔上各点不一，影响短程序从而影响电阻率和磁性。最好用六个以上样品测量非晶态合金的性能报告应给出由各样品结构上的差异而引起的误差范围。液态淬火金属玻璃 Pd-Ni-P 典型的电阻率误差范围见文献[42]。

X 射线衍射图案的分析

玻璃金属的 X 射线衍射图案很象液态合金的。玻璃合金以及液态合金典型的衍射图案示于图 2，含有几个宽衍射峰，随布喇格角增加峰的强度降低，峰加宽。尚无定量分析说明非晶态与液态结构的相似性。主要用 X 射线衍射研究过许多液态金属的结构，但这些纯金属除在冷衬底上蒸气沉积的薄膜外，都不曾得到非晶态。因此不能用同样仪器记录衍射图案，因而在解释测量结果时需要很多近似，这样所得结果至多是半定量的。对合金来说，纯金属遇到的那些困难大为减少。发表了蒸气沉积 $\text{Ag}_{55}\text{Cu}_{45}$ 和液态 $\text{Ag}_{48}\text{Cu}_{52}$ 合金结构的比较，结果表明无大差异^[44]。

一些二元合金，例如 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ ，易于用液态淬火法获得无定

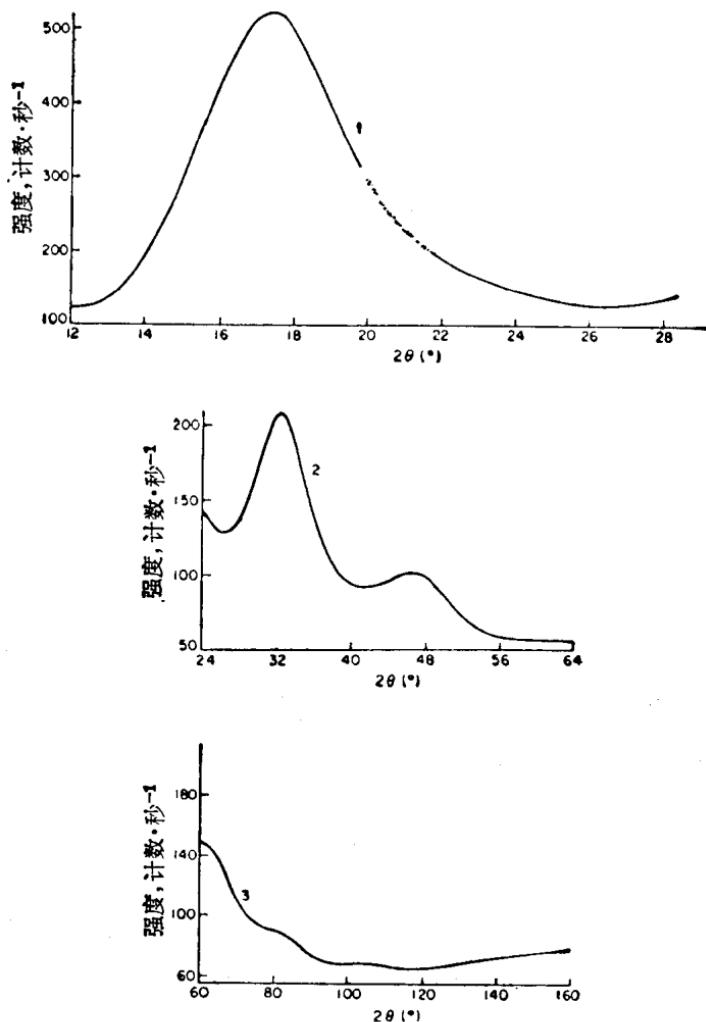


图2 非晶态($\text{Pt}_{80}\text{Ni}_{20}$)₇₅P₂₅的衍射强度与衍射角 2θ 。
曲线1的点线部分示典型的实验点。曲线1和2的入
射光束发散角为 1° , 曲线3的为 3° [43]

形态，也易于研究其液态，因为它们可在石英管中熔化。它们的熔点在 800—1000°C 范围。同样的 X 射线衍射仪（可能是适于液态研究的 θ - θ 衍射仪）也可用于淬火样品。这样可消除两种不同仪器所得结果的误差。虽然缺乏合金在液态和玻璃态的结构完全等同的证据，但是就液态金属和合金发展的 X 射线衍射图案的理论分析看来可以用到玻璃合金。

液体的 X 射线衍射理论是经典的，可在许多教科书和文章中找到^[45~48]。解释 X 射线衍射图案的第一步是把测得的强度表示为变量 $K = 4\pi \sin \theta / \lambda$ 的函数，同时校正偏振和吸收。若样品厚，则吸收因子与角度无关。经过这些校正后，强度是相干衍射强度、康普顿散射和背景之和。单色器在衍射束方面，可消除大部分荧光辐射以及高角度的康普顿散射^[49]。经这样的校正后得到强度与 K 的关系曲线。测得的强度单位是任意的。假定高角度时，原子或分子之间的干涉很弱，可忽略不计，则可把强度表示为电子单位。因此， K 大时，实验曲线是相干与非相干强度之和。故使实验曲线与计算曲线在一定 K 值以上的部分重合可得强度的单位^[50]。这样的归一化步骤在 K 够大时才可靠。这意味着，尽可能用短波长。多数 X 射线研究用 MoK_a 辐射 ($\lambda = 0.7107$ 埃)。但在特殊情况下也用过 AgK_a ($\lambda = 0.5608$ 埃)。用标准衍射仪测得 MoK_a 的最大 K 值在 17 与 18 之间，至少对玻璃合金， K 已够大以获得可靠的归一化曲线强度。

计算的第二步是一般用适当的计算机程序求干涉函数

$$I(K) = K[a(K) - 1]$$

和原子分布函数

$$W(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} I(K) \sin Kr dK$$

函数 $a(K)$ 如下式

$$a(K) = 1 + (I_0 - \sum_m X_m f_m^2) / (\sum_m X_m f_m)^2$$

其中 I_0 是每一原子的归一化相干强度, 表为电子单位。 X_m 是合金中元素 m 的原子分数, f_m 是 m 原子的散射因子。干涉函数与原子分布函数的例子示于图 3 和 4。样品是典型的非晶

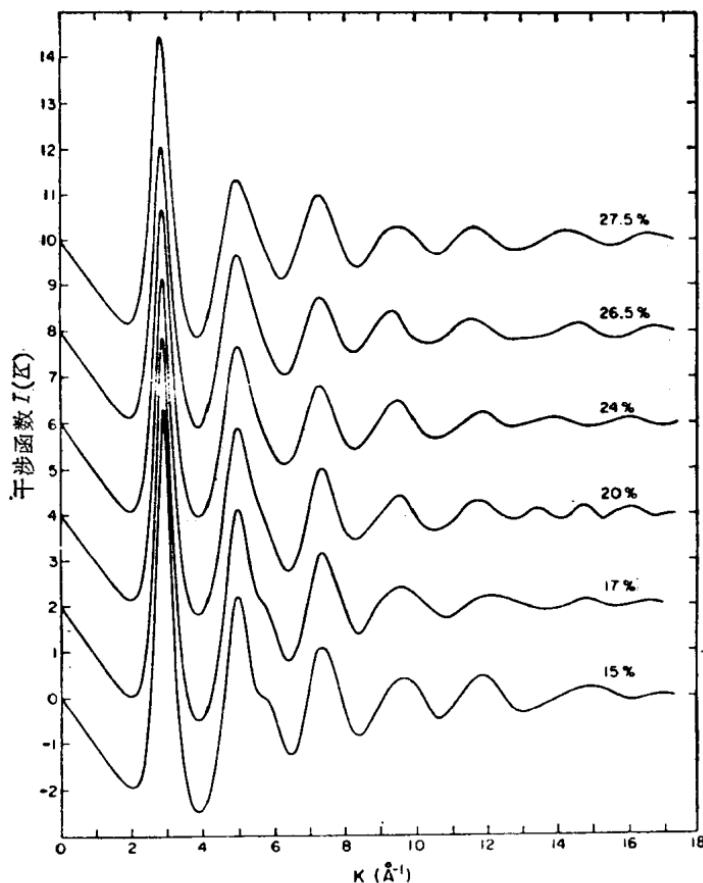


图 3 $(\text{Pd}_{50}\text{Ni}_{50})_{100-x}\text{P}_x$ 合金的干涉函数。
不同原子 % 的 P 含量^[51]