

Synthesis and Preparation of Advanced Materials

# 先进材料合成 与制备

孙万昌 主 编  
张毓隽 副主编



化学工业出版社

# 先进材料合成与制备

孙万昌 主编    张毓隽 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要介绍了新型合金材料、薄膜、功能高分子材料、高性能结构陶瓷材料、功能陶瓷材料、先进复合材料、纳米材料、生物材料的合成与制备,以及材料现代合成方法及展望。

本书可作为材料科学与工程专业、材料成型及控制专业等相关本科专业和研究生教学的教材或教学参考书,也可供从事材料、化工、冶金、石油、机械、交通和航空航天等行业的科技人员参考使用。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

先进材料合成与制备/孙万昌主编. —北京: 化学工业出版社, 2016. 8

ISBN 978-7-122-27513-4

I. ①先… II. ①孙… III. ①合成材料-材料制备-教材 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 149793 号

---

责任编辑: 杨菁 王婧  
责任校对: 宋夏

文字编辑: 李锦侠  
装帧设计: 王晓宇

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京云浩印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 29½ 字数 791 千字 2016 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究



# 前言

## Foreword

人类进入 21 世纪以后, 世界各发达国家竞相把材料科学与工程作为重大科学研究领域来对待。材料科学与工程所研究的是材料制备、结构、性能与使用效能以及它们之间的关系, 而材料的合成与制备是基础, 在材料科学领域占有举足轻重的地位。同时, 随着当前相关学科及高新技术的迅猛发展, 越来越要求提出新的合成方法、制备技术并制订节能、洁净、经济的合成制备路线来开发新型材料。另一方面, 根据我国高等学校专业学科归并的现实需求, 坚持面向一级学科, 加强基础, 拓宽专业面, 积极引导在校本科生、研究生接触学科前沿, 学习新理论、新成果、新方法、新技术、新工艺, 扩大知识面, 奠定牢固扎实的基础, 促使他们尽早做出高水平、创造性的研究成果, 这已成为目前高水平、高质量宽口径材料学科高层次人才的培养目标。

本书全面系统地介绍新型合金材料、薄膜、功能高分子材料、高性能结构陶瓷材料、功能陶瓷材料、先进复合材料、纳米材料、生物材料的合成与制备, 以及材料现代合成方法及展望。每章自成体系, 以合成与制备技术为主线, 以合成与制备原理为理论基础, 各章从材料的基本概念、性能特点入手, 将材料合成及制备理论与工艺融为一体, 综合介绍各种材料制备技术的基本原理、工艺方法和技术要点, 适当反映当代科技在材料学科领域的新成就, 并总结及讨论了各种材料制备技术的新进展及应用前景。

在教材编写的过程中尊重本科教学规律, 兼顾研究生培养对先进材料合成与制备技术的需求, 充分考虑不同教育阶段内容的有机衔接, 并根据研究生的教学要求进行相应的拓展和提升。本课程约 54 个学时, 根据学生层次的不同可以做适当的调整。书中每章内容后面都附有思考题与习题, 有助于学生对基本理论及重点、难点的掌握。本书可作为高等院校材料科学与工程专业、材料成型及控制专业等相关专业高年级本科生教学使用, 亦可作为材料学、材料加工工程、材料物理化学等相关学科硕士研究生的使用教材以及供从事新材料研究和开发的科技工作者参考。

本书由孙万昌统稿, 担任主编, 张毓隽任副主编。具体编写分工为: 张菊梅编写第 1 章; 牛立斌编写第 2 章; 彭龙贵编写第 3 章; 张毓隽编写第 4 章; 刘向春编写第 5 章; 孙万昌编写第 6 章; 朱明编写第 7 章; 王志华编写第 8 章; 孟昭

编写第9章。本书在编写过程中，引用了许多同仁的大量资料，因篇幅所限未能一一列出，在此谨向所有作者表示诚挚的谢意。本书的编写和出版，还得到了西安科技大学研究生院的大力帮助和支持以及化学工业出版社所给予的辛勤付出，在此一并表示衷心的感谢！

本书涉及专业知识面广，理论与工艺实践性强，全体编写人员虽辛勤努力工作，但限于学术水平和收集资料所限，书中难免有疏漏和欠妥之处，恳请各位专家及广大读者不吝赐教，共同商榷，以利于今后的补充、修改和完善。

编者

2016.5



## 第 1 章 新型合金材料的制备

1.1 非晶态合金 .....	1
1.1.1 非晶态合金发展概述 .....	1
1.1.2 非晶态合金的基本特征 .....	2
1.1.3 非晶态合金的形成条件和玻璃形成能力评价标准 .....	2
1.1.4 非晶态合金的制备方法 .....	4
1.1.5 块体非晶态合金的制备 .....	8
1.2 智能材料与形状记忆合金 .....	10
1.2.1 智能材料的发展 .....	10
1.2.2 智能材料的基本概念 .....	11
1.2.3 智能材料的分类 .....	12
1.2.4 形状记忆合金智能材料 .....	12
1.2.5 形状记忆合金的种类 .....	16
1.2.6 形状记忆合金的制备方法 .....	17
1.3 贮氢合金 .....	18
1.3.1 对贮氢材料性能的基本要求 .....	18
1.3.2 贮氢合金的分类 .....	19
1.3.3 贮氢原理 .....	20
1.3.4 贮氢合金的制备 .....	21
1.4 超导材料 .....	23
1.4.1 超导材料的发展概述 .....	23
1.4.2 超导材料的特性 .....	23
1.4.3 超导材料的分类 .....	24
1.4.4 高温超导材料的制备工艺 .....	25
1.5 热电材料 .....	27
1.5.1 热电材料的发展概况 .....	28
1.5.2 热电理论 .....	28
1.5.3 热电材料的分类 .....	31
1.5.4 热电材料的制备方法 .....	32
1.6 磁性材料 .....	34
1.6.1 磁性材料的发展概述 .....	34
1.6.2 磁性材料分类 .....	34
1.6.3 永磁材料的磁学基础 .....	35
1.6.4 如何提高永磁体的强度 .....	36

1.6.5 稀土永磁材料·····	37
1.6.6 稀土永磁材料的制备方法·····	38
参考文献·····	39
思考题与习题·····	41

## 第2章 薄膜的合成与制备

2.1 化学镀·····	43
2.1.1 化学镀基本原理·····	43
2.1.2 化学镀镍·····	44
2.1.3 化学镀铜·····	46
2.1.4 化学复合镀·····	49
2.2 物理气相沉积·····	51
2.2.1 真空蒸发镀·····	51
2.2.2 离子镀·····	60
2.2.3 磁控溅射镀·····	64
2.3 化学气相沉积技术·····	70
2.3.1 化学气相沉积理论·····	70
2.3.2 低压化学气相沉积(LPCVD)·····	77
2.3.3 激光辅助化学气相沉积·····	77
2.3.4 有机金属化学气相沉积·····	79
2.3.5 等离子体增强化学气相沉积·····	81
2.4 溶胶-凝胶法·····	84
2.4.1 溶胶-凝胶法的发展历程·····	84
2.4.2 溶胶-凝胶基本原理和工艺·····	85
2.4.3 影响溶胶和凝胶工艺的主要因素·····	88
2.4.4 溶胶-凝胶法制备薄膜的常用方法·····	89
2.5 薄膜生长与薄膜结构·····	89
2.5.1 薄膜生长动力学研究的意义·····	89
2.5.2 薄膜生长过程中的微观动力学过程·····	90
2.5.3 薄膜生长过程分类·····	91
2.5.4 影响薄膜生长因素·····	91
2.5.5 薄膜的结构与相变·····	92
2.5.6 薄膜的应用与展望·····	93
参考文献·····	99
思考题与习题·····	100

## 第3章 功能高分子材料

3.1 功能高分子概述·····	101
3.1.1 功能高分子材料的发展历程·····	101
3.1.2 功能高分子材料的分类方法·····	102
3.1.3 功能高分子材料的合成与制备·····	103
3.2 导电高分子材料·····	106

3.2.1	导电高分子材料概述 .....	106
3.2.2	复合型导电高分子材料 .....	108
3.2.3	电子导电型高分子材料 .....	114
3.2.4	离子导电型高分子材料 .....	121
<b>3.3</b>	<b>吸附性功能高分子材料 .....</b>	<b>125</b>
3.3.1	吸附性高分子材料的制备方法 .....	125
3.3.2	非离子型高分子吸附树脂 .....	126
3.3.3	高吸水性功能高分子 .....	129
<b>3.4</b>	<b>生物医用高分子材料 .....</b>	<b>132</b>
3.4.1	生物医用高分子材料功能及分类 .....	132
3.4.2	医用功能高分子材料的设计与合成 .....	135
<b>3.5</b>	<b>功能高分子材料发展趋势 .....</b>	<b>139</b>
3.5.1	聚合物纳米复合材料和分子自组装 .....	139
3.5.2	智能型高分子材料 .....	140
3.5.3	降解高分子材料 .....	140
	参考文献 .....	141
	思考题与习题 .....	141

## 第4章 先进结构陶瓷材料的制备

<b>4.1</b>	<b>先进结构陶瓷材料的基本特性 .....</b>	<b>143</b>
4.1.1	力学性能 .....	144
4.1.2	热学性能和抗热震性 .....	147
<b>4.2</b>	<b>先进结构陶瓷的成型方法 .....</b>	<b>149</b>
4.2.1	配料计算与制备 .....	149
4.2.2	成型方法 .....	151
<b>4.3</b>	<b>烧结原理与工艺 .....</b>	<b>156</b>
4.3.1	烧结原理 .....	157
4.3.2	烧结工艺 .....	158
<b>4.4</b>	<b>先进陶瓷多孔材料制备技术 .....</b>	<b>164</b>
4.4.1	先进陶瓷多孔材料及分类 .....	164
4.4.2	先进陶瓷多孔材料性能特点及应用 .....	165
4.4.3	先进陶瓷多孔材料制备技术 .....	166
<b>4.5</b>	<b>高性能陶瓷涂层 .....</b>	<b>168</b>
4.5.1	高性能陶瓷涂层的特点和分类 .....	169
4.5.2	高性能陶瓷涂层的制备方法 .....	171
4.5.3	陶瓷涂层的性能检测及其性能 .....	181
<b>4.6</b>	<b>先进结构陶瓷加工技术 .....</b>	<b>182</b>
4.6.1	传统加工方法 .....	183
4.6.2	激光加工 .....	183
4.6.3	电火花加工 .....	184
4.6.4	超声波加工 .....	184
4.6.5	微波加工 .....	185



4.7 先进结构陶瓷的应用和发展趋势 .....	185
4.7.1 先进结构陶瓷的应用 .....	185
4.7.2 先进结构陶瓷的发展趋势 .....	186
参考文献 .....	187
思考题与习题 .....	187

## 第5章 功能陶瓷材料的合成与制备

5.1 引言 .....	189
5.2 功能陶瓷的基本性质 .....	189
5.2.1 电学性能 .....	190
5.2.2 力学性能 .....	194
5.2.3 热学性能 .....	195
5.2.4 光学性能 .....	196
5.2.5 磁学性能 .....	196
5.2.6 耦合性 .....	197
5.3 功能陶瓷的制备工艺 .....	197
5.3.1 制粉 .....	198
5.3.2 配料与坯料制备 .....	204
5.3.3 成型 .....	206
5.3.4 干燥和排塑 .....	212
5.3.5 烧结 .....	213
5.3.6 陶瓷的金属化 .....	214
5.3.7 陶瓷与金属封接 .....	216
5.4 电介质陶瓷 .....	217
5.4.1 高频介质瓷 .....	218
5.4.2 微波介质陶瓷 .....	219
5.4.3 多层电容器陶瓷 .....	221
5.4.4 半导体陶瓷电容器 .....	222
5.4.5 铁电陶瓷 .....	223
5.4.6 反铁电陶瓷 .....	224
5.4.7 电介质陶瓷的制备工艺 .....	224
5.5 压电与热释电陶瓷 .....	225
5.5.1 压电效应和热释电效应 .....	225
5.5.2 压电陶瓷的主要性能参数 .....	226
5.5.3 压电陶瓷材料体系 .....	227
5.5.4 热释电陶瓷 .....	229
5.5.5 压电陶瓷的制备工艺 .....	229
5.6 敏感陶瓷 .....	229
5.6.1 热敏陶瓷 .....	230
5.6.2 压敏陶瓷 .....	231
5.6.3 气敏陶瓷 .....	231
5.6.4 湿敏陶瓷 .....	232

5.6.5 光敏陶瓷 .....	232
5.7 超导陶瓷 .....	233
5.8 磁性陶瓷 .....	235
5.9 多铁性铁电/铁磁多功能陶瓷 .....	236
5.10 功能陶瓷材料的发展趋势 .....	237
参考文献 .....	238
思考题与习题 .....	238

## 第6章 先进复合材料的制备

6.1 金属基复合材料的制备 .....	241
6.1.1 金属基复合材料制备技术 .....	242
6.1.2 金属基复合材料成型加工 .....	249
6.1.3 金属基复合材料界面 .....	252
6.1.4 金属基复合材料的性能 .....	255
6.1.5 金属基复合材料的应用与发展趋势 .....	257
6.2 陶瓷基复合材料的制备 .....	261
6.2.1 陶瓷脆性及其增韧 .....	261
6.2.2 陶瓷基复合材料的基体和增强体 .....	263
6.2.3 先驱有机聚合物转化制备陶瓷及陶瓷基复合材料 .....	266
6.2.4 化学气相渗透法制备陶瓷基复合材料 .....	269
6.2.5 制备陶瓷基复合材料的其他工艺 .....	272
6.2.6 陶瓷基复合材料的应用 .....	273
6.3 聚合物基复合材料的制备 .....	274
6.3.1 聚合物基体 .....	275
6.3.2 纤维增强聚合物基复合材料 .....	280
6.3.3 聚合物基复合材料的制备技术 .....	284
6.3.4 聚合物基复合材料的应用 .....	292
6.4 纳米复合材料的合成与制备 .....	294
6.4.1 纳米复合材料的制备 .....	294
6.4.2 填充复合材料 .....	299
6.4.3 杂化复合材料 .....	302
6.4.4 插层复合材料 .....	306
6.4.5 纳米复相陶瓷 .....	310
6.4.6 纳米复合材料的应用及前景 .....	312
6.5 材料复合新技术 .....	313
6.5.1 原位复合技术 .....	314
6.5.2 自蔓延高温合成技术 .....	319
6.5.3 梯度复合技术 .....	321
6.5.4 金属直接氧化技术 .....	324
6.5.5 分子自组装技术 .....	325
参考文献 .....	328
思考题与习题 .....	329

## 第7章 纳米材料的合成与制备

7.1 气相法制备纳米微粒 .....	330
7.1.1 物理气相沉积法制备纳米微粒 .....	330
7.1.2 化学气相沉积法制备纳米微粒 .....	337
7.2 液相法制备纳米微粒 .....	340
7.2.1 沉淀法 .....	341
7.2.2 水热合成法 .....	343
7.2.3 有机溶剂热法制备纳米微粒 .....	346
7.2.4 微乳液法 .....	347
7.2.5 溶胶-凝胶法 .....	349
7.2.6 喷雾热解法 .....	351
7.3 固相法制备纳米微粒 .....	352
7.3.1 机械粉碎法 .....	352
7.3.2 固相还原法 .....	354
7.4 纳米微粒的表面修饰 .....	355
7.4.1 纳米微粒表面改性的原理 .....	356
7.4.2 纳米微粒表面改性的方法 .....	358
7.5 一维纳米材料的制备 .....	360
7.5.1 气相法制备一维纳米材料 .....	360
7.5.2 液相法制备一维纳米材料 .....	363
7.5.3 模板法制备一维纳米材料 .....	364
7.6 二维纳米材料(纳米薄膜)的制备 .....	367
7.6.1 真空蒸发法 .....	367
7.6.2 溅射法 .....	368
7.6.3 电化学法 .....	369
7.6.4 溶胶-凝胶法 .....	370
7.6.5 水热法制备纳米薄膜 .....	371
7.7 纳米固体(三维)材料的制备方法 .....	372
7.7.1 纳米金属与合金材料的制备 .....	372
7.7.2 纳米陶瓷的制备 .....	374
7.8 纳米材料的应用及发展 .....	375
参考文献 .....	377
思考题与习题 .....	378

## 第8章 生物材料的合成与制备

8.1 概述 .....	379
8.1.1 生物材料的定义及其发展过程 .....	379
8.1.2 生物材料的分类 .....	381
8.1.3 生物材料的生物相容性 .....	383
8.2 生物金属材料的合成与制备 .....	384
8.2.1 生物金属材料的基本条件 .....	384

8.2.2	不锈钢	385
8.2.3	医用钴基合金的制备	393
8.2.4	医用钛及其合金	396
8.2.5	医用镁及其合金	408
8.2.6	其他医用金属及合金	410
<b>8.3</b>	<b>生物无机材料的合成与制备</b>	<b>410</b>
8.3.1	生物惰性陶瓷的合成与制备	411
8.3.2	生物活性陶瓷的合成与制备	415
8.3.3	磷酸钙生物可降解陶瓷的合成与制备	421
	参考文献	424
	思考题与习题	426

## 第9章 材料现代合成方法及展望

<b>9.1</b>	<b>化学气相合成法 (CVD)</b>	<b>428</b>
9.1.1	金属有机化学气相沉积技术 (MOCVD)	429
9.1.2	等离子体增强化学气相沉积技术 (PECVD)	431
9.1.3	激光化学气相沉积 (LCVD)	434
9.1.4	超高真空化学气相沉积法 (UHVCVD)	435
9.1.5	超声波化学气相沉积 (UWCVD)	436
<b>9.2</b>	<b>水热与溶剂热合成法 (hydrothermal/solvothermal synthesis)</b>	<b>436</b>
9.2.1	超临界水热合成法 (supercritical hydrothermal synthesis)	438
9.2.2	微波水热合成法 (microwave hydrothermal synthesis)	439
<b>9.3</b>	<b>微重力合成法</b>	<b>440</b>
<b>9.4</b>	<b>超重力合成法 (hypergravity synthesis method)</b>	<b>442</b>
<b>9.5</b>	<b>溶胶-凝胶合成法 (sol-gel method)</b>	<b>443</b>
<b>9.6</b>	<b>微波与等离子体合成法</b>	<b>445</b>
<b>9.7</b>	<b>机械合金化技术</b>	<b>448</b>
<b>9.8</b>	<b>电解合成技术 (electrolytic synthesis technology)</b>	<b>449</b>
<b>9.9</b>	<b>定向凝固技术 (directional solidifying technology)</b>	<b>450</b>
<b>9.10</b>	<b>低温固相合成法 (low-temperature solid-phase synthesis)</b>	<b>452</b>
<b>9.11</b>	<b>自蔓延高温合成技术</b>	<b>454</b>
<b>9.12</b>	<b>放电等离子体烧结合成技术 (spark plasma sintering, SPS)</b>	<b>457</b>
	参考文献	458
	思考题与习题	459

# 第 1 章

## 新型合金材料的制备

### 1.1 非晶态合金

#### 1.1.1 非晶态合金发展概述

自然界中,物质存在着三种聚集状态,即气态、液态、固态。固态物质又有两种不同的存在形式,即晶体和非晶体。在晶体中原子、分子或离子在三维空间进行有规律的周期性排列。与此相反,有些物质的原子或离子并没有规律和周期性,是无序排列的,这种物质称为非晶态物质,非晶态物质又称“无定形”物质(amorphous),是相对晶态而言的。

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。本节内容仅限于讨论非晶态合金。

非晶态合金又称金属玻璃,即非晶态合金具有金属和玻璃的特征。首先,非晶态合金的主要成分是金属元素,因此属于金属合金;其次,非晶态合金又是无定形材料,与玻璃相类似,因此称为金属玻璃,是新型材料研究的热点之一。非晶态合金具有优异的力学性能(高的强度、硬度等),耐腐蚀性能,软、硬磁性能以及储氢性能等,在机械、通信、航空航天、汽车工业乃至国防军事领域都具有广泛的应用潜力。因此,开发块体非晶态合金成为这类材料实用化的重点。

世界上有关非晶态合金研究的最早报道,是1934年德国物理学家Kramer采用蒸发沉积的方法成功制备出了非晶态薄膜,自此,非晶的研究逐步开展。1951年,美国物理学家Turnbull通过水银的过冷实验,提出液态金属可以过冷到远离平衡熔点以下而不产生形核与长大,达到非晶态,Turnbull是非晶态合金的理论奠基人。

1960年Duwe等采用熔体快速冷却方法首先制备出Au-Si非晶态合金,虽然其在室温下呈不稳定状态,但由于其独特的无序结构,且兼有一般金属和玻璃的特性,引起了科研人士的广泛关注和极大的兴趣,成为非晶态金属实验制备的先驱。20世纪70~80年代期间,非晶态合金的研究得到了极大的发展。不同体系和种类的非晶态合金先后问世,大量的关于非晶态合金的制备和应用的数据得以积累。但由于理论和相关工艺设备的限制,制备非晶态合金的冷却速率一般仍需 $10^6$  K/s以上,得到的非晶态制品外形大多仍为薄膜、细丝、条带及粉末状,很大程度上限制了非晶合金的应用。20世纪80年代后期,A. Inoue等在日本东北大学成功发现了La-Al-Ni和La-Al-Cu等三元合金。此后,又制备了厘米级的四元和五元块体非晶态合金。1997年,Inoue小组通过用Cu代替30%Ni,研制出了Pt-Cu-Ni-P合金系,该合金系被认为是具有最好玻璃形成能力的合金系。2000年Inoue课题组又成功研发了高强度Cu-Zr-Hf-Ti和Co-Fe-Ta-B块体非晶态合金。总之,到目前为止,已开发的非晶态合金体系有Mg—基、Zr—基、Pd—基、La—基、Cu—基、Fe—基、Ni—基、Nd—基、Ti—基、Co—基等,为块状非晶的发展提供了重要的研究基础。

## 1.1.2 非晶态合金的基本特征

① 各向同性。非晶态材料各个方向的性质，如硬度、弹性模量、折射率、热膨胀系数、热导率等都是相同的。各向同性是材料内部质点无序排列而呈统计均质结构的外在表现。

② 介稳性。玻璃是由熔体急剧冷却而得，由于在冷却过程中黏度急剧增大，质点来不及进行有规则的排列，系统的内能尚未处于最低值，因而处于介稳状态，在一定的外界条件下，仍具有自发放热转化为内能较低的晶体的倾向。

③ 无固定熔点。玻璃态物质由固体转变为液体是在一定温度区间（转化温度范围内）进行的，与结晶态物质不同，无固定的熔点。

④ 物理、化学性质随温度变化的连续性和可逆性。非晶态材料由熔融状态冷却转变为固体（玻璃体）是渐变的，需在一定温度范围内完成，其物理、化学性质的变化是连续的、可逆的。

⑤ 没有任何长程有序，只存在小区间内的短程有序。非晶态固体结构上的特征是原子排列缺乏周期性。虽然在某一原子周围原子排列有一定规律性，但整体来讲则是缺乏规律性的，即所谓短程有序、长程无序。

⑥ 衍射花纹是由较宽的晕和弥散环组成的，在电子显微镜下看不到晶粒、晶界、晶格缺陷等。

## 1.1.3 非晶态合金的形成条件和玻璃形成能力评价标准

### 1.1.3.1 非晶态合金形成的热力学和动力学条件

熔融状态的液体合金在固化的过程中一般有两种途径。如果液态合金在凝固点附近被冻结，则会形成晶态合金。随着液体冷却速率的提高，过冷度急剧增大，因此发生结晶的温度范围大大缩小，原子来不及从容地排列成整齐的有序结构，由此就会产生各种不同的结构。先是显微组织细化，合金中溶质原子的固溶度增大。当冷却速率再次增加时，就会形成亚稳结晶相。最后，当冷却速率足够高时，晶核没有足够的时间生长，甚至来不及成核，由此会形成一种特殊的非平衡凝固现象，即凝固后的合金会保持液相中存在的短程有序和局部原子紧密堆垛的结构，即形成非晶态合金。

#### (1) 非晶态合金形成的热力学条件

从热力学角度来看，过冷熔体由液态转变为晶体时其单位体积吉布斯自由能变化  $\Delta G_{l-x}$  可表示为：

$$\Delta G_{l-x} = \frac{\Delta H_f}{T_f}(T_f - T) - \int_T^{T_f} \Delta C_p^{l-x}(T')dT' + T \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_p^{l-x} T'}{T'}dT' \quad (1-1)$$

式中， $\Delta H_f$  为平衡温度 ( $T_f$ ) 时的熔化焓； $\Delta C_p^{l-x}$  为过冷液体与晶体的比热容差。

$\Delta G_{l-x}$  越小，结晶转变的热力学驱动力越小，合金的玻璃形成能力越强。

#### (2) 非晶态合金形成的动力学条件

物质能否形成非晶固体，这与结晶动力学条件有关。已经发现，除一些纯金属、稀有气体和液体外，几乎所有的熔体都可以冷凝为非晶固体。只要冷却速率大于  $105^\circ\text{C}/\text{s}$  或取适当值，就可以使熔体的质点来不及重排为晶体，从而得到非晶体。非晶形成的动力学条件是从运动的观点出发，考虑冷却速率和结晶动力学之间的关系，即考虑需要多高的冷却速率才能阻止成核及核的生长。根据动力学的处理方法，把非晶态的形成看成是由于成核率和生长速率很小，或者看成是在一定的过冷度下所形成的体结晶分数非常小（如  $10^{-6}$ ）的结果，这样就可以用经典的成核生长理论来讨论非晶态的形成，并定量地确定非晶态形成的动力学

条件。

令均匀成核率为  $I(1/\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ ，即在单位体积内单位时间所成核的数目，则根据吞布尔 (Turnbull) 的理论，有

$$I \approx \frac{10^3}{\eta} \exp\left\{-b\alpha^3 \left(\frac{\Delta S}{R}\right) / T_r \Delta T_r^2\right\} \quad (1-2)$$

式中， $\eta$  是黏度； $b$  为形状因子，对于球形核， $b = 16\pi/3$ ； $T_r$  为约化温度， $T_r = T/T_m$ ， $T_m$  为熔点； $\Delta T = 1 - T_r$ ； $\alpha$  为每一摩尔界面原子的自由能与结晶潜热之比； $\Delta S$  为结晶时的熵变； $R$  为气体常数。

若最大成核率  $I_{\max} < 1$ ，结晶过程就容易抑制而形成非晶态。由式 (1-2) 可以看出，成核率和参数  $\alpha^3 (\Delta S/R)$  的关系很大，若取  $\eta = 10^{-2}$ ，并忽略它的温度关系，则当  $\alpha(\Delta S/R)^{1/5} = 0.4 \sim 0.5$  时， $I_{\max} = 10^{20} \sim 10^{25}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ ，有明显的结晶倾向。而当  $\alpha(\Delta S/R)^{1/5} = 0.9$  时， $I_{\max} = 10^{-4}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ ，可以期望抑制成核而形成非晶态。从  $\alpha$  和  $\Delta S/R$  的定义可以看出，熔化焓大或者固-液相界面张力大都可大大增强形成非晶态的倾向。

### 1.1.3.2 非晶态合金玻璃形成能力的评价参数

一般来说，人们常用非晶态合金在加热过程中的玻璃转变温度  $T_g$ 、晶化温度  $T_x$ 、熔化开始温度  $T_m$  和液相线温度  $T_l$  之间的组合来表征合金玻璃形成能力 (GFA)，常用的表征参数如下。

#### (1) 约化玻璃转变温度 $T_{rg}$

Turnbull 提出了约化玻璃转变温度  $T_{rg}$  ( $T_{rg} = T_g/T_m$ ) 的概念，通常地， $T_{rg}$  越大，合金玻璃形成能力越强。Uhlmann 指出  $T_{rg}$  来源于对  $T_g \sim T_m$  温度区间内黏度的要求。只有在冷却过程中，黏度足够大，才能使金属原子没有足够时间重新排列，抑制结晶的发生，获得非晶态合金。一般认为，在  $T_g$  温度时，黏度等于常数 ( $\eta = 10^{13} \text{ p}$ )，且  $T_{rg}$  越大，在 CCT 或 TTT 曲线鼻尖处  $\eta$  值越高，则临界冷却速率  $R_c$  越低，合金的玻璃形成能力 (GFA) 就越高。如果合金  $T_{rg}$  值大于  $2/3$ ，则合金在过冷液相区的均匀形核速率将非常缓慢，从而易于形成非晶相。

#### (2) 过冷液相区 $\Delta T$

Inoue 等提出  $\Delta T_x$  能够表征玻璃形成能力的观点。所谓过冷液相区  $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ ，是指晶化温度 ( $T_x$ ) 和玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 之间的温度区域，是表征过冷液体稳定性的一个重要参数。由于块体非晶态合金多组元之间较大的原子尺寸差及负的混合热的作用，使合金晶化相的形核与长大速率被抑制，从而导致合金在晶化前出现了明显的玻璃转变和稳定的过冷液相区。过冷液相区  $\Delta T$  值与金属玻璃体系的玻璃形成能力有很大联系。一般来说， $\Delta T_x$  越大，热稳定性越好，形成非晶所需的临界冷却速率  $R_c$  越小，合金的玻璃形成能力 (GFA) 越强。

然而， $\Delta T_x$  的应用存在一定的局限性。实验表明，合金的玻璃形成能力与  $\Delta T_x$  之间并不存在必然的联系。研究合金的玻璃形成能力时仅仅考虑过冷液体的稳定性是不够的，如在 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 块体非晶体系中，玻璃形成能力与  $T_{rg}$  密切相关，而与  $\Delta T_x$  却没有太大的关系。此外，对于一些不具有过冷液相区的非晶态合金，其玻璃形成能力也无法用  $\Delta T_x$  来表征。然而，在超过过冷液相区中，金属玻璃大多具有很好的塑性，所以数值较大的  $\Delta T$  值对于非晶态合金的塑性加工和工业化应用具有非常重要的意义。

#### (3) $\gamma$ 判据

美国橡树岭国家实验室的 Z. P. Lu 和 C. T. Liu 系统研究了金属玻璃的形成及其晶化过程等热力学分析，提出了一个新的参数  $\gamma [= T_x / (T_g + T_l)]$  来评价金属玻璃体系的玻璃形成

能力。与传统的判据相比,该参数综合考虑材料的热力学因素和动力学因素,较  $\Delta T_x$  和  $T_{rg}$ , 能够更好地反映各类非晶态合金的玻璃形成能力。应用回归分析法,他们得出了参数  $\gamma$  和过冷液体的临界冷却速率 ( $R_c$ ) 或试样截面的临界厚度 ( $t_{max}$ ) 之间的关系公式:

$$R_c = 5.1 \times 10^{21} \exp(-117.19\gamma) \quad (1-3)$$

$$t_{max} = 2.80 \times 10^{-7} \exp(41.70\gamma) \quad (1-4)$$

## 1.1.4 非晶态合金的制备方法

要获得非晶态,最根本的条件就是要有足够快的冷却速率,并冷却到材料的再结晶温度以下。基于这样的特点,无论哪一类制备方法都要解决以下两个关键技术问题:①必须形成原子或分子混乱排列的状态;②将这种热力学亚稳态在一定的温度范围内保存下来,并使之不向晶态发生转变。

要得到大块非晶态材料,即在较低的冷却速率下也可以制得非晶材料,就要设法降低熔体的临界冷却速率  $R_c$ , 使之更容易获得非晶相。这就要求从热力学、动力学及结晶学的角度寻找提高材料非晶形成能力、降低冷却速率的方法。

目前,非晶态合金的制备方法大体上可以分为三类:①通过蒸发、溅射、电解等方法使金属原子或离子凝聚或沉积而成;②由熔融合金通过急冷快速固化而形成粉末、丝、条带等;③利用激光、离子注入、喷镀、爆炸等方法使表面层结构无序化。

### 1.1.4.1 非晶态合金粉末的制备方法

#### (1) 雾化法

利用液氮等低温液体代替一般雾化法制造粉末所用氮气,再用冷却板使合金在雾化同时高速冷却而成为非晶态粉末,后者较难获得球状粉末。

在亚音速范围内,克服液流低的切阻,变成雾化粉末,对高性能易氧化材料往往用氩气雾化法,但气体含量仍高,一般高温合金的含氧量在  $100 \sim 200 \mu\text{g/g}$ 。冷却速率也不高,在  $(10^2 \sim 10^3)^\circ\text{C/s}$ 。粉末质量不高主要因为有较高的气孔率,密度较低,粉末颗粒有粘连现象,即大粉末颗粒粘了小颗粒,使组织不一致,筛分困难,增加了气体沾污。后来又发展了氩气下强制对流离心雾化法,使冷却速率提高至  $10^5^\circ\text{C/s}$ 。在氩气下可比在氩气下获得大一个数量级的冷却速率。目前又发展到了超声雾化法,它是采用速度为  $2 \sim 2.5$  马赫 ( $1$  马赫  $\approx 340\text{m/s}$ ) 和频率为  $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5 \text{Hz}$  的脉冲超声氩气或氦气流直接冲击金属液流,从而获得超细的雾化粉末,其原理是利用一个带锥体喷嘴的 Hartmann 激波管,超声波在液体中的传播是以驻波形式进行的,在传播的同时,形成周期交替的压缩与稀疏,当稀疏时在液体中形成近乎真空的空腔,在压缩时空腔受压又急剧闭合,同时产生几百兆帕的冲击波,把熔液打碎。一般是频率愈大,液滴愈小,冷却速率可达  $10^5^\circ\text{C/s}$ 。

#### (2) 旋转液中喷射法

一个高速旋转的冷却体,其内表面在离心力作用下附着一层冷却液,熔融合金喷射到其中而获得非晶态粉末。

#### (3) 双辊法

从图 1-1 可以看到,熔融的合金通过双辊接触表面快速固化而形成非晶态,当辊速足够大时,在带与相分离区形成较大负压,使已固化的非晶态合金带粉碎成非晶态粉末。此法工艺要求严格,射流应是有一定长度的

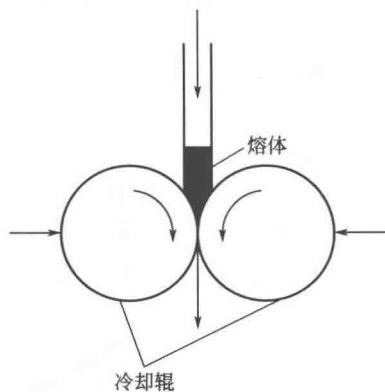


图 1-1 双辊法



稳流；射流方向要控制准确；流量与辊子转数要匹配恰当，否则不是因凝固太早而产生冷轧，就是因凝固太晚而部分液体被甩出。关于辊子的选材，既要求导热性能良好，又要求表面硬度高，而且还要适当考虑有一定的耐热蚀性。实际上双辊法获得的是片状非晶粉末。

#### 1.1.4.2 非晶态薄膜的制备方法

##### (1) 溅射法

溅射法是在位于低压气氛中的2个电极上加上电压，将气体电离，离子冲击原材料表面，使其释放出原子。加在电极上的电压很高，到达衬底的原子动能可达 $10\text{eV}$ 左右，因此，即使对于组元蒸气压相差较大的合金，薄膜也比较致密，且与衬底的黏附性较好。此法的优点是有较高的沉积速率，约 $1\sim 10\text{nm/s}$ ，可得较厚膜，也可以制作合金膜；缺点是由于真空度较低（ $1.33\sim 0.13\text{Pa}$ ），因此容易混入气体杂质，而且基板温度上升快，适于制备晶化温度较高的非晶态材料。

##### (2) 真空蒸发法

在高真空（ $1.33\times 10^{-4}\text{Pa}$ ）中将预先配制好的材料用电阻、高频感应或电子束等方法加热，使得从表面蒸发出来的金属原子附着到用玻璃等材料做成的基板上，从而制得非晶态薄膜。在蒸发生长非晶态半导体Si、Ge时，基板一般保持室温或高于室温的温度；但在蒸发晶化温度很低的过渡金属Fe、Co、Ni时，一般要将基板降温，例如保持在液氮温度，才能实现非晶化。蒸发制备合金膜时，大多用各组元同时蒸发的方法。此法的优点是设备与工艺比较简单，冷却速率较快，可以制取纯金属非晶态薄膜；缺点是合金品种受到限制，成分难以控制，且蒸发过程中不可避免地夹带杂质，使薄膜的质量受到影响，此外，蒸发沉积速率太慢，约 $0.5\sim 1\text{nm/s}$ ，一般只可以获得厚度小于 $10\text{nm}$ 的极薄膜，且膜的致密度低。

##### (3) 化学气相反应法

化学气相反应法是将反应气体通过加热的基板，使之在基板表面上发生异质反应，或者在基板上的气流中发生均匀反应，生成物在基板上产生沉积。化学气相沉积法适于制备非晶态Si、Ge、 $\text{Si}_2\text{N}_4$ 、SiC、SiB等薄膜。这种方法工艺简便、成本低廉，适用于制备大面积非晶态薄层。

##### (4) 离子注入法

很多种类的原子可以用离子注入法注入多种材料的表面而获得非晶态表层。离子注入法不受组成成分相图的限制而具有很大的成分自由度，相近的成分规律对离子注入法和一般急冷法的合金都有效。把单个原子注入的过程作为热脉冲来考虑，可以得到约 $10^{14}\text{K/s}$ 的有效冷却速率。把离子注入看成是一种表面改善技术，仅仅是因为与靶材料的表层原子连续相碰撞时穿透的离子经受能量的损失。离子注入适于制备非晶薄膜材料。

##### (5) 喷枪法

当降温速率足够快而避免结晶时，熔体的无序状态在固体中得以保持。为了达到更高的冷却速率，需要将熔体与一种具有高导热率的固体接触，一般使用铜等金属。Duwez给出了对这种方法最好的描述，其基本思想是将液体颗粒高速喷射到高热传导的基体上，基体表面呈凹球面，离心力使得液体表面与基体表面良好接触，以便有强的热传导能力。

该方法是将少量的原料（如金属）装入一个底部有一直径为 $1\text{mm}$ 的小孔的石墨坩埚中，通过感应或电阻加热，并在惰性气体中使之熔化，由于金属的表面张力大，所以不至于从小孔中溢出。随后使用冲击波使熔体由小孔中很快地喷出，在铜板上形成数微米级的不定形非晶薄膜，它具有 $10^9\text{℃/s}$ 的冷却速率，是液体急冷法中冷却速率最快的一种，是早期研究非晶态合金的制备方法之一。