

非晶态合金及 表面润湿性

马国峰 著



東北大學出版社
Northeastern University Press

非晶态合金及表面润湿性

马国峰 著

东北大学出版社

• 沈 阳 •

© 马国峰 2010

图书在版编目 (CIP) 数据

非晶态合金及表面润湿性 / 马国峰著. — 沈阳: 东北大学出版社, 2010.4
ISBN 978-7-81102-815-7

I. 非… II. 马… III. 非晶态合金—表面—湿润能力—研究 IV. TG139

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 075339 号

出 版 者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024—83687331 (市场部) 83680267 (社务室)

传真: 024—83680180 (市场部) 83680265 (社务室)

E-mail: neuph @ neupress.com

http: //www. neupress. com

印 刷 者: 沈阳中科印刷有限责任公司

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 170mm × 240mm

字 数: 94 千字

印 张: 6.75

出版时间: 2010 年 4 月第 1 版

印刷时间: 2010 年 4 月第 1 次印刷

责任编辑: 潘佳宁 向荣

责任校对: 许淑娟

封面设计: 唐敏智

责任出版: 杨华宁

ISBN 978-7-81102-815-7

定价: 28.00 元

前 言

非晶态合金(amorphous alloy)与晶态合金一样,都是多组元的合金体系。但是与晶态合金中原子的周期性排列不同,在非晶态合金中,原子的排列不具有长程有序的特点,而仅在单个原子的附近具有一定程度的短程有序。由于非晶态合金具有特殊的结构特征,没有传统晶体材料的晶界、位错和孪晶等缺陷,因此,表现出许多奇特性能优越于相应的晶态材料,如独特的电磁性能、机械性能及耐腐蚀性能。对非晶态合金的研究已成为当代材料科学发展的一个最活跃、最令人激动的方向。

有关金属熔体在固相金属上的润湿及固液界面之间的反应,其固相都是常规的晶体材料。按照现有的材料表面与界面理论,固体材料的表面能与晶体的结构有密切的关系,晶体的取向不同,其表面能也不同。对于反应性润湿,通常认为固相中的原子向液态金属中溶解,而液相中的原子向固相基体中扩散,原子扩散的主要途径是沿着固相晶界进行,在界面处有新的反应产物形成。反应体系中润湿动力学和反应动力学相互耦合,其润湿铺展行为变得非常复杂,目前尚没有一个完整的模型对这个铺展动力学的规律进行清楚地描述。非晶合金属于亚稳材料,由于原子排列和结构上的特点,材料的表面界面能不同于相同成分的常规晶体材料,在液固相接处的界面上,润湿铺展动力学和界面反应驱动力必将出现新的现象和变化规律,对于经典理论进行修正和补充,仍需继续进行探索研究。

果,该成果是在张海峰研究员的指导下取得的。本书针对非晶合金及其润湿性进行了阐述,主要涉及了非晶合金的结构特性、制备方法、发展历史等,其中重点阐述了大块非晶合金的特性和几种体系。本书选择了目前一些新材料和新工艺过程中的液固润湿行为及其界面相互作用作为研究对象,开展了以下工作。

(1)研究了 CuZr 基块状非晶成分合金熔体与 Al_2O_3 陶瓷材料之间的润湿行为与界面相互作用,分析了其润湿动力学规律及润湿机理。

(2)从科学和实用的角度出发,从液-固相的润湿性和界面相互作用入手,研究熔体合金与非晶合金润湿性及其液固界面特性;分析了润湿动力学规律及润湿机理。

通过上述工作,希望能够为新材料的制备和新工艺的应用提供一些理论和实验依据,同时也可以看做是对润湿机制的修正和补充。

本书的出版得到了沈阳大学科学技术中心各位领导的关心和支持,以及沈阳大学研究生部的资助。

由于作者水平有限,书中难免有错误和疏漏之处,敬请广大读者批评指正。

作 者

2010 年 1 月于沈阳

目 录

第 1 章 非晶态合金	1
1.1 引 言	1
1.2 非晶态合金结构特征	2
1.3 非晶态合金的结构	5
1.4 非晶态合金发展历史	8
1.5 非晶态合金的形成理论	9
1.6 非晶态合金的晶化和结构弛豫	14
1.7 非晶态合金的种类	15
1.8 非晶态合金的性能及应用	16
本章参考文献	18
第 2 章 块状非晶态合金	23
2.1 块状非晶态合金的制备方法	25
2.2 块状非晶态合金的力学性能	29
2.3 几种块状非晶态合金体系	32
本章参考文献	34
第 3 章 块状非晶态合金与陶瓷的润湿行为	39
3.1 液-固润湿及其研究状况	39
3.2 Cu-Zr 基块状非晶态合金与 Al_2O_3 的润湿行为及界面特征	46
本章参考文献	52
第 4 章 金属熔体与条带非晶态合金的润湿行为研究	57
4.1 金属熔体与非晶态合金润湿的发展	57
4.2 基片的选择及分析	59

4.3 非晶态合金极限退火时间	60
4.4 熔体合金	62
4.5 金属熔体与非晶润湿性	65
4.6 熔体合金与非晶态合金界面反应生长动力学	70
4.7 结构弛豫的影响	74
4.8 铺展动力学	77
4.9 熔体合金在非晶态合金和晶态合金上润湿性的比较	78
本章参考文献	81
 第 5 章 金属熔体与块状非晶态合金的润湿行为研究	83
5.1 基片的选择及分析	83
5.2 非晶态合金极限退火时间	84
5.3 熔体合金	85
5.4 In-Sn 熔体合金在非晶 $Zr_{44}Cu_{40}Al_8Ag_8$ 润湿性	88
5.5 熔体合金与非晶态合金界面反应生长动力学	91
5.6 熔体合金在非晶态合金和晶态合金上润湿性比较	96
本章参考文献	99

第 1 章 非晶态合金

1.1 引言

自然界中物质存在三种聚集状态，即气态、液态和固态。从组成物质的原子模型考虑，物质可分为两类：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，而气态、液态和某些固体都属于无序结构。因此固体物质可分为晶体和非晶态固体。

所谓非晶态合金是指不具有长程有序但短程有序的金属合金，又由于其具有金属合金的一些特性，故它们也被称为玻璃态合金或者非结晶合金，属于非晶态材料中新兴的分支^[1]。

非晶态合金长程无序但短程有序，是指原子在空间排列上不呈周期性和平移对称性，但在 $1\sim 2\text{nm}$ 的微小尺度内与近邻或次近邻原子间的键合(如配位数、原子间距、键角和键长等参量)具有一定的规律性。短程有序又可分为化学短程有序和几何短程有序。化学短程有序是指合金元素的混乱状态，即每个合金原子周围的化学成分与平均成分不同的度量；几何短程有序包括拓扑短程有序和畸变短程有序^[2]。

非晶态合金与晶态合金一样，都是多组元的合金体系，但是与晶态合金中原子的周期性排列不同，在非晶态合金中，原子的排列不具有长程有序的特点，而仅在单个原子的附近具有一定程度的短程有序，如图 1.1 所示^[3]。非晶态合金独特的原子排列结构使得它具有了显著区别于晶态合金的物理、化学和力学行为。因此，非晶态合金作为一种完全不同于晶态合金的新材料具有科学研究上的重要价值。另外，非晶态合金具有某些优异的性能，如高强度、高弹性、耐腐蚀、热成型性能好，等等，这使得非晶态合金具有非常广

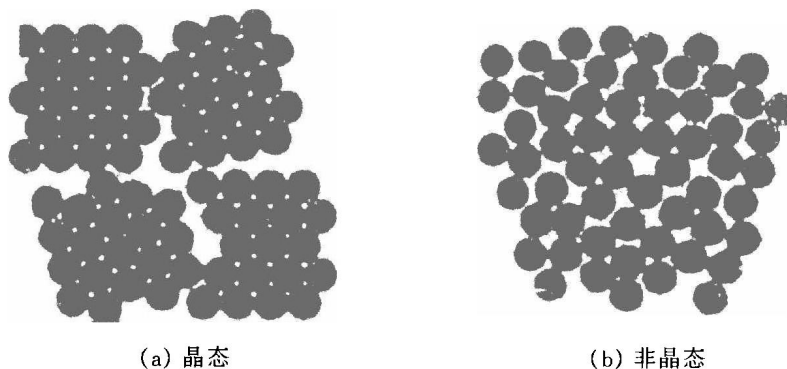


图 1.1 晶态与非晶态固体结构的比较

阔的应用前景。例如，与传统的工程材料相比，非晶态合金就综合了晶态合金在力学性能方面的高强度和工程塑料高弹性的优点，如图 1.2 所示。因此，近年来非晶态合金引起了材料科学工作者们浓厚的兴趣，世界各研究单位投入了大量的研究力量和经费，对非晶态合金的形成理论、制备工艺和性能表征等各个方面进行了深入系统的研究。对非晶态合金的研究已成为当代材料科学发展的一个最活跃、最令人激动的方向^[4-6]。

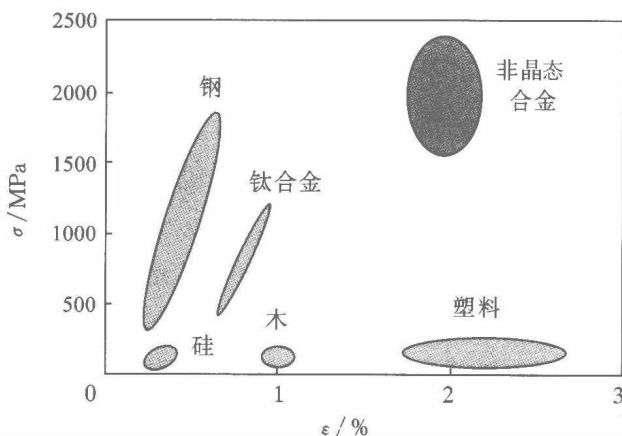


图 1.2 非晶态合金的强度和弹性极限^[7]

1.2 非晶态合金结构特征

非晶态合金结构特征有如下 5 个方面。

(1) 长程无序。晶体结构的根本特点是其点阵周期性。非晶态合金是一种无序结构，其原子排列不再具有长程周期性，故在 X 射线衍射谱中无尖锐衍射峰，而是宽带衍射峰。它的电子衍射花样是由较宽的晕和弥散的环境组成的，没有表征结晶态的任何斑点和条纹，如图 1.3 所示。用电子显微镜也看不到晶粒晶界、晶格缺陷等形成的衍衬反差。因此“晶格点”“晶格常数”“晶粒”等概念都失去了固有意义^[8]。

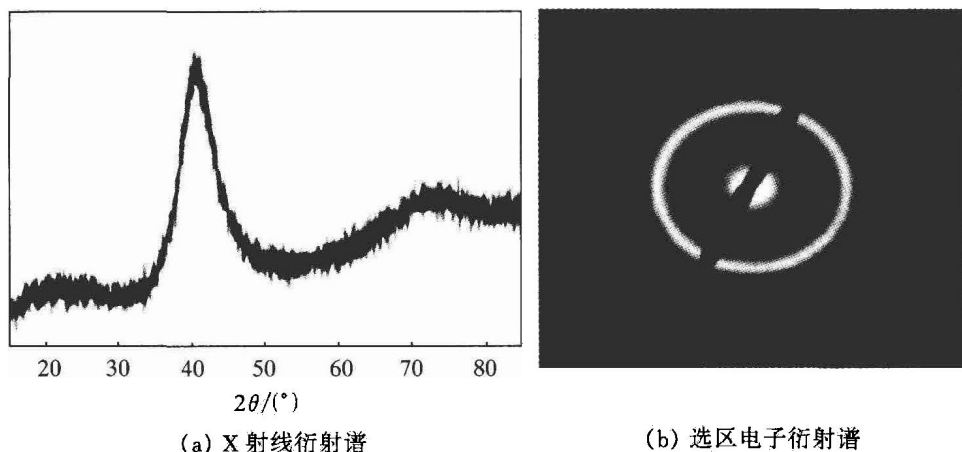


图 1.3 典型非晶态合金的 X 射线衍射谱^[8]

(2) 短程有序。在非晶态合金中，最近邻原子间距与晶体的差距很小，配位数也很相近，但是，在次近邻原子的关系上就可能有显著的差别。非晶态合金中的短程有序可分为几何短程有序和化学短程有序^[9]。几何短程有序包括拓扑短程有序和畸变短程有序。化学短程有序则指合金元素的混乱状态，即每个原子周围的化学成分与平均成分不同的度量。非晶态合金与液态金属有相似之处，但又有所不同。液态金属的短程有序范围约为 4 个原子间距，而非晶合金约为 5~6 个原子间距。前者可以做大于原子间距的扩散，而后者主要在小於一个原子间距的范围内运动^[10]。非晶态合金的结构特点可以用径向分布函数表征：

$$RDF(r) = 4\pi r^2 d(r) \quad (1-1)$$

式(1-1)表示以某个原子为中心，在半径 r ，厚度为 $d(r)$ 的球壳内的

平均原子数。非晶态合金的 RDF 上出现清晰的第一峰和第二峰，以后没有可分辨的峰出现，如图 1.4 所示^[11]。

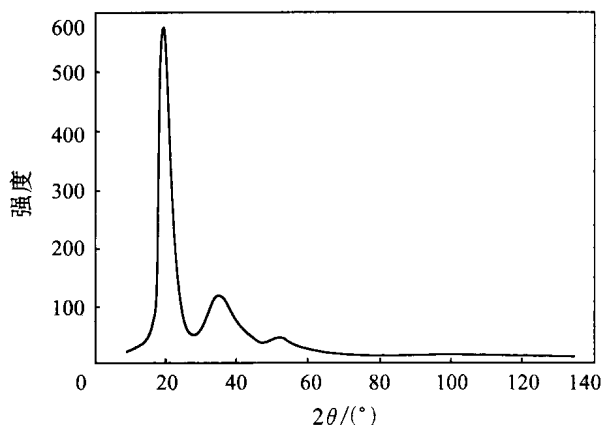


图 1.4 $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ 非晶态合金的 X 射线衍射峰与衍射角之间的关系^[11]

(3) 均匀性。均匀性是非晶态合金的一个显著特点。非晶态合金的均匀性包含两种含义：一是结构均匀，各向同性，它是单相无定形结构，没有像晶体那样的结构缺陷，如晶界、孪晶、晶格缺陷、位错、层错等；二是成分均匀性，在非晶态合金的形成过程中，无晶体那样的异相、析出物、偏析以及其他成分起伏^[8]。

(4) 结构相变。当温度连续升高时，在某个很窄的温区内，会发生明显的结构相变，是一类亚稳材料。

(5) 自由体积。自由体积是指非晶态合金中与理想非晶态结构相比所超出的那部分体积^[12]。早期，它通常是用硬球模型获得宏观平均值来描述。人们利用这个值作为拟合参数来解读结构与弹性常数、电阻、黏度和玻璃转变等性能之间的关系^[13,14]。为了更好地描述微观自由体积，Sietsma 等^[15]根据实验数据建立了 Pd-Ni-P 非晶态合金的结构模型，认为模型中的“间隙空位团”主要有两种：一种是由 9 个或更少原子围绕的内在空穴；另一种是由 10 个及 10 个以上原子围绕成的尺寸较大的空洞。近年来，人们利用正电子湮灭谱检测亚原子尺度的开放体积来分析非晶态合金的微观自由体积，取得了一定的成果，促进了人们更好地理解非晶态合金中的基本问

题^[16]。

1.3 非晶态合金的结构

自从20世纪60年代发现首个Au-Si非晶态合金^[17]以来,非晶态合金的原子结构就是人们关注的焦点,提出了多种非晶态合金结构模型,主要有:硬球无规密堆模型^[18]、微晶模型^[19]、连续无规网络模型^[20]、FCC/HCP密堆团簇堆积模型^[21,22]和准等同团簇模型^[9,23]等。

1.3.1 硬球无规密堆模型

硬球无规密堆模型是最早提出的描述非晶态合金结构的模型,其将非晶态结构看作是一些均匀连续的、致密填充的、混乱无规的原子硬球的集合,“无规”是指不存在晶态中的长程有序,这与金属键的无方向性一致;密堆是指在原子的排列尽可能致密堆积,不存在足以容纳另一个硬球的间隙。其主要假设如下:①把原子假设为不可压缩的球体;②无规密堆结构,即硬球尽可能致密堆积,结构中没有容纳另一硬球的空洞,同时硬球的排列是无规随机的;③硬球之间的距离大于直径的5倍时,它们之间只有很弱的相关性。其几何特征由四面体、八面体等多面体组成^[18]。

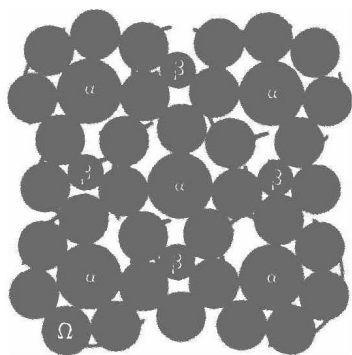
1.3.2 微晶模型

在早期研究无定形金属材料的结构时,人们认为无定形金属结构也是由非常小的微晶组成的,晶粒大小约为一纳米到几纳米,这样晶粒内的短程序与晶体的完全相同,而长程序是各晶粒的取向杂乱分布的结果^[19]。微晶模型的不足在于不能清楚地描述晶界的原子排列,其计算结果与实验结构存在一定差异。

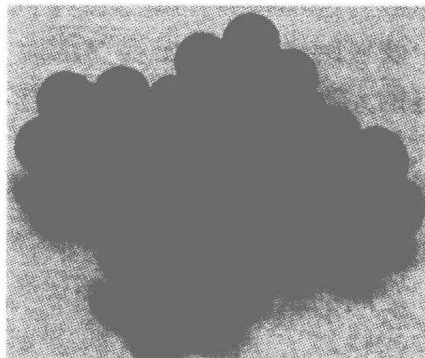
1.3.3 FCC/HCP密堆团簇堆积模型

Miracle^[21,22]考虑了非晶态合金中次近邻甚至更远处的原子排

列，提出了 FCC/HCP 密堆团簇堆积模型。这种模型较之早期模型的差别在于它不仅考虑了最近邻的原子，还延伸到次近邻甚至更远处的原子排列。该模型首先将具有不同尺寸比的溶质、溶剂原子构成以溶质原子为核心的原子团簇，然后将单个原子团簇理想化为球形，并将这种团簇按照最密集的 FCC/HCP 结构排列。这种团簇排列引进了溶质有序化，这种有序化超出了最近邻范围。团簇之间存在的共用原子为溶剂原子，团簇之间或共面，或共线，或共点。除了构成团簇的溶质和溶剂原子外，还引入了两类原子，一是八面体间隙原子，二是四面体间隙原子。这两类原子的大小随团簇尺寸的变化而变化。图 1.5 为该模型的 Ti-Zr-Cu-Ni-Be 块状非晶态合金结构示意图^[21]。此外，该模型预测的非晶态合金成分与实验成分吻合得较好。



(a) (100)面上密堆团簇排列



(b) 表征 Zr-(Al-Ti)-(Ni-Cu)-Be 合金的 $\langle 12-10-9 \rangle$ 部分团簇

图 1.5 由单一团簇单胞构造密堆团簇排列模型示意图

当然，这一模型的问题主要是给予原子密堆排列的一个定性模型。该模型认为，原子结构按 FCC/HCP 元胞构造时，团簇间共用的原子的位置是无序的，具体位置尚没有给出定量计算。

1.3.4 准等同团簇模型

Sheng 和 E. Ma 等^[9, 23]结合同步辐射技术和第一原理分子动力学结果，构建了按照 Voronoi 拼接法抽出不同种类的团簇，用 $\langle n_3, \dots \rangle$

$n_4, n_5, n_6, \dots$ 指数来表示溶质原子周围不同类型的多面体, 指数中的 n_i 表示 I 变形的数目。而这些团簇是构成非晶结构的基本单元。团簇共用原子分析显示非晶倾向于按照二十面体排列, 如图 1.6 所示。在构造过程中, 将准等同团簇看作是刚性球, 每个团簇占据一个配位多面体的体积, 溶质原子位于中心位置在 $\text{Ni}_{80}\text{B}_{20}$ 、 $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ 和 $\text{Zr}_{84}\text{Pt}_{16}$ 中, 他们通过将团簇按照二十面体堆垛次序排列, 直接而形象地构造了非晶态合金中的中程序。

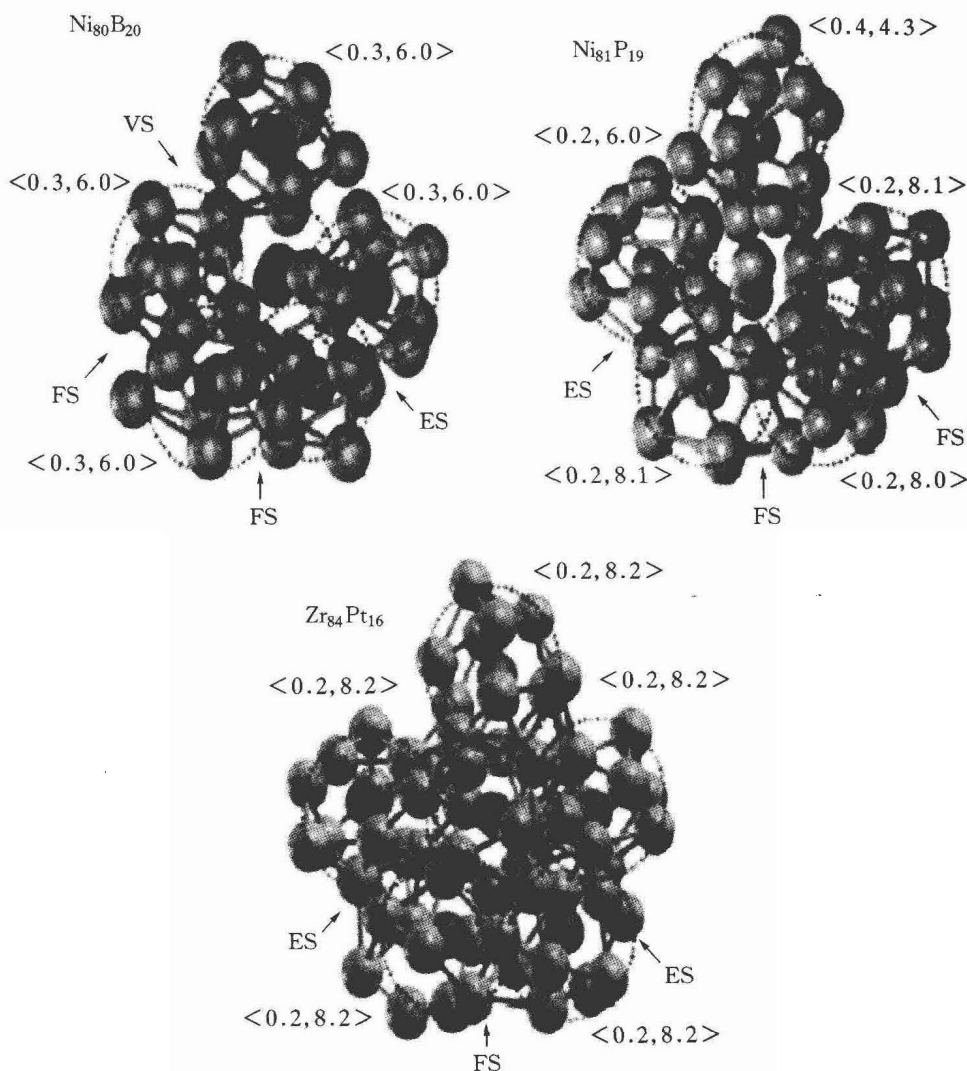


图 1.6 $\text{Ni}_{80}\text{B}_{20}$ 、 $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ 和 $\text{Zr}_{84}\text{Pt}_{16}$ 非晶态合金中以溶质原子的中程序^[9]

1.4 非晶态合金发展历史

在过去的几十年里,一些新的多组元的大块非晶被发现,它们大大提高了非晶态合金的形成能力。这些合金大部分具有较高的硬度、屈服强度、弹性应变极限以及抗疲劳度,相对较高的断裂韧性和抗腐蚀特性^[24]。非晶态合金的晶化、非晶态合金的机械性能等问题也成为研究热点,备受非晶态合金研究者的关注^[25]。因此,对非晶态合金的发展历史作一回顾总结是必要的。

20 世纪 30 年代前后,已有人采用蒸发或电沉积的方法制备出非晶态合金。最先通过急冷方法使熔融金属由液态直接转变为非晶态的合金是 Au-Si 合金。1960 年,美国的 Duwez 小组^[17]用熔融金属急冷的方法首次制备出了 $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ 金属玻璃。虽然它在室温下是不稳定的,但由于其独特的无序结构,兼有一般金属和玻璃的特性,从而引起了人们广泛的关注和极大的兴趣,成为非晶态金属合金实验制备的先驱。后来,Turnbull 研究小组对非晶态合金的研究做出了关键性贡献,他们阐明了金属玻璃、陶瓷玻璃以及 SiO 之间的相似性。特别是 Turnbull、Chen^[26]等明确地证实快淬 Au-Si, Pd-Si, Pd-Cu-Si 非晶体系中玻璃化转变的存在。并且 Turnbull 预测:随着约化玻璃转变温度 T_{rg} (玻璃转变温度 T_{g} 与熔点 T_{l} 的比值)从 1/2 升高到接近 2/3,晶体在过冷熔体中的均匀形核将变得很困难。这个预测后来被许多的试验结果所证实。而且,到目前为止,Turnbull 准则还是最好的预测合金玻璃形成能力的经验方法。

20 世纪七八十年代,非晶态合金研究在学术上是非常活跃的领域。但由于以 Au-Si 为代表的第一代非晶态合金的形成需要大于 10^6K/s 的冷却速率,所以形成的非晶态合金只能是很薄的条带或细丝状,极大地限制了非晶态合金的应用范围。1974 年,Chen 小组在三元 Pd-Cu-Si 体系以相对较低的冷却速率 10^3K/s 成功地制备了直径为 1mm 的金属玻璃棒,大块金属玻璃由此诞生^[3]。虽然当时的结果在金属玻璃的研究领域可以说是令人振奋的,但由于成分中

含有昂贵的 Pd 金属, 导致这些研究成果的工业应用潜力并不大。

20 世纪 80 年代末, 日本东北大学的 Inoue 组开始系统研究一系列多组元合金的非晶形成能力。他们用金属模浇铸的方法系统评估合金熔体转变成非晶态合金的临界冷却速率, 发现 La-Al-Cu 合金体系表现出较强的玻璃形成能力^[27]。金属玻璃在这个阶段的发展使该领域不仅引起了各个实验室的关注, 而且被认为是很有工业应用潜力的。同一时期, 美国加州理工学院的 Peker 和 Johnson 等人发现了迄今为止非晶形成能力最好的 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ 合金, 其非晶形成能力已接近传统的氧化物玻璃, 这一具有超强玻璃形成能力的成分被命名为 Vitreloy1^[28]。金属玻璃棒的直径可达几十厘米, 重达 20 多千克, 临界冷却速率在 1K/s 左右, 远远低于急冷法所得的冷却速率。由于其简单的制备工艺, 优异的合金性能, 使大块金属玻璃开始被工业界认为是一种很有前途的结构材料。

1.5 非晶态合金的形成理论

非晶态合金的形成理论研究可以追溯到 20 世纪 50 年代, Turnbull 和 Cohen 连续撰文阐述玻璃形成理论^[29], 预言: 对于简单液态金属, 也可以通过快速凝固的方法获得玻璃态结构。

亚稳结构的合金通常都是通过快速冷却的方法使其严重偏离平衡态而获得的。非晶态合金就是液态金属在冷却的过程中形核过程被完全抑制而均匀连续地凝固成固体而得到的。Vitreloy1 非晶态合金的时间-温度-相变曲线(TTT 曲线)如图 1.7 所示^[28], 其熔点为 937K, 玻璃转变点为 625K。为了获得全部非晶态组织, Vitreloy1 的金属熔体必须以大于 1.8K/s 的速度从 937K 以上冷却到 625K 以下直至固态而不发生结晶。Vitreloy1 是一个典型的非晶态合金形成体系, 它的合金熔体具有非常高的热稳定性, 能以极低的速度冷却至固态而不发生结晶, 是最早开始商业化应用的非晶态合金体系。

1.5.1 非晶态合金形成热力学原理^[8]

根据热力学原理, 当金属或合金熔体发生结晶时, 其体系自由

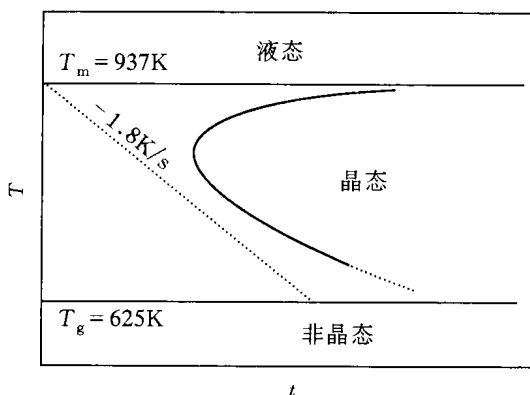


图 1.7 Vitreloy1 非晶态合金的时间-温度-相变曲线

能的变化可表示为：

$$\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (1-2)$$

式中， T ——温度；

ΔH_f , ΔS_f ——液相变为固相的焓变和熵变。

对于合金体系，若 ΔG 愈大，表明其过冷液体发生结晶转变的驱动力愈大，则体系为弱非晶体系，相反则为强非晶体系。由式 (1-2) 可知，降低 ΔH_f 和增加 ΔS_f 均可降低 ΔG ，从而增加体系的非晶态形成能力。在实际选择中，一般采用 3 种或 3 种以上组元的多元合金系，使合金中原子成紧密无序堆积以降低 ΔG 值^[30]。

1.5.2 非晶态合金形成动力学原理^[31]

球状结晶相在过冷液体中均匀形核和长大可用下述关系式描述^[8]：

$$I = \frac{10^{30}}{\eta} \exp \left[-\frac{b\alpha^3\beta}{T_r(\Delta T_r)^2} \right] \quad (1-3)$$

$$U = \frac{10^2 f}{\eta} \left[1 - \exp \left[-\frac{\beta\Delta T_r}{T_r} \right] \right] \quad (1-4)$$

式中， I ——均匀形核率；

U ——长大速率；