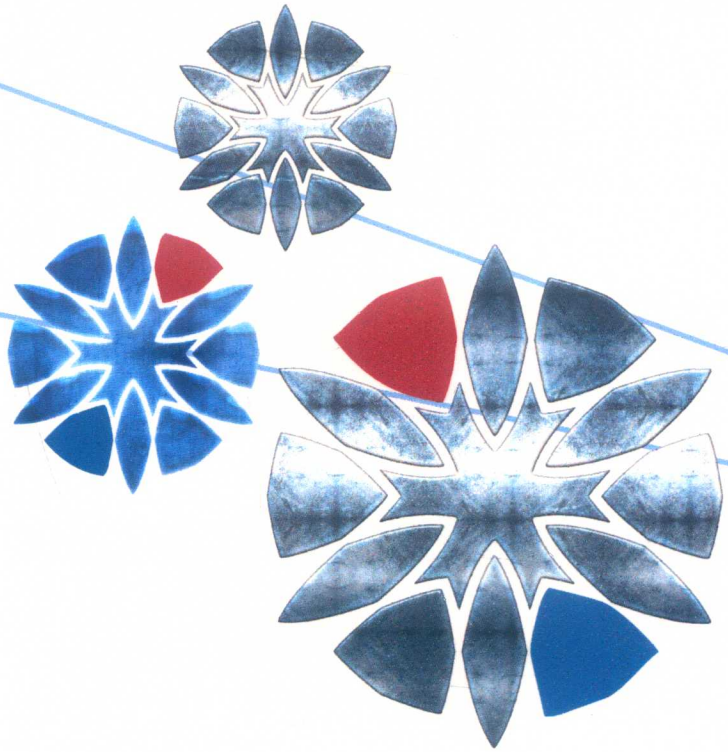
国家科学技术学术著作出版基金
NFAPST

非晶合金及其复合材料的冲击响应

薛云飞　王鲁　才鸿年◎著



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

非晶合金及其复合材料的冲击响应

薛云飞　王　鲁　才鸿年　著

常州大学图书馆
藏书章

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书主要研究冲击载荷下非晶合金及其复合材料的响应特征，共分为5章，系统阐述了冲击响应行为评价方法、表征手段、结构性能及变形断裂等诸多方面。本书研究内容对于理解和掌握非晶合金及其复合材料的冲击响应行为，推动该类材料在兵器、船舶、航空、航天等领域的应用具有重要价值。

本书可为材料科学与工程、动态力学等相关学科的研究生和工程技术人员提供理论和技术参考。

图书在版编目(CIP)数据

非晶合金及其复合材料的冲击响应/薛云飞，王鲁，才鸿年著. —北京：科学出版社，2019.11

ISBN 978-7-03-061206-9

Ⅰ. ①非… Ⅱ. ①薛… ②王… ③才… Ⅲ. ①非晶态合金-复合材料 Ⅳ. ①TG139

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2019）第 091691 号

责任编辑：万瑞达 / 责任校对：王万红
责任印制：吕春珉 / 封面设计：东方人华

科 学 出 版 社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com

北京虎彩文化传播有限公司 印刷

科学出版社发行　　各地新华书店经销

*

2019 年 11 月第 一 版　　开本：787×1092　1/16
2019 年 11 月第一次印刷　　印张：13　插页：3
字数：298 000

定价：98.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换〈虎彩〉）
销售部电话 010-62136230　编辑部电话 010-62130874（VA03）

版权所有，侵权必究
举报电话：010-64030229；010-64034315；13501151303

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

前　言

非晶合金具有长程无序结构，从而表现出许多不同于传统合金的优异性能，如高屈服强度、高硬度、低杨氏模量、较高的断裂韧度，以及良好的耐磨和耐腐蚀性能，它是一种近些年快速发展起来的极具研究价值和应用前景的新型亚稳金属材料。另外，非晶合金高度局域化的剪切断裂模式导致其几乎无宏观塑性变形能力，这又严重限制了非晶合金作为结构材料的应用。为了提高非晶合金的塑性变形能力，人们主要通过添加第二相阻碍剪切带扩展/诱发更多剪切带的形成，实现非晶合金塑性的提高。基于这一理念，科研工作者开发出了大量的非晶复合材料，这为非晶合金的应用奠定了扎实的基础。

非晶合金及其复合材料因其独特的性能优势，在冲击环境下服役具有诸多应用可能。例如，高度局域化的剪切断裂模式会诱发自锐化效应，有利于侵彻能力的提升；如高硬度、高弹性的特点会诱发“界面驻留”，有利于防护能力的提升。以上特点为非晶合金的应用拓展了新的领域。目前，国外在这方面的研究不但相对较少，而且缺乏对相关工作的归纳、总结和提升。本课题组从事非晶合金及其复合材料的冲击响应行为研究近 20 年，对该类材料的冲击响应行为认识深刻，研究成果得到国内外同行的广泛认可。本书是本课题组多年研究工作的总结，是团队老师、同学长期努力的成果。

全书共分 5 章，其中：第 1 章是绪论，重点围绕非晶合金的形成机制、力学性能及形变机理展开论述，同时阐述了不同种类非晶复合材料的优缺点；第 2 章主要介绍非晶合金在不同冲击加载方式下的响应行为，包括动态压缩、动态硬度、平面冲击、高速撞击及激光冲击，从不同角度分析冲击载荷下非晶合金的微结构演化与变形断裂机制；第 3 章主要介绍应用于毁伤领域的 W 丝/非晶复合材料的动态响应行为，重点阐述温度、W 丝直径、W 丝体积分数及加载角度等对该类复合材料冲击响应行为的影响，并据此指导 W 丝/非晶复合材料的结构优化设计；第 4 章主要介绍同样应用于毁伤领域的具有三维连通网络结构的多孔 W/非晶复合材料，重点从两相相互作用角度阐述其动态响应行为；第 5 章主要介绍应用于轻质装甲防护领域的新型多孔 SiC/非晶复合材料的冲击响应特征，为其实际装备应用奠定基础。

本书内容属于国家自然科学基金面上项目“多孔 W/Zr 基大块非晶复合材料准静态和动态力学行为研究”（No.10872032）、“基于残余应力和缺陷控制的非晶合金塑性提高及机理研究”（No.51471035），国家自然科学基金青年科学基金项目“多孔 W/Zr 基非晶复合材料的原位微观力学行为研究”（No.51101018）、“多孔 W/Zr 基非晶合金活性材料的释能机理研究”（No. 51701018）的课题研究成果，即来自于课题组才鸿年院士、王鲁和薛云飞等的研究成果，博士研究生刘娜、刘俊、李洁琼、马丽莉、张昕嫱、王本鹏、谈震、党一纵、张龙，硕士研究生生刘伟华、兰山、邵长星、李丹、简荣、王智春、张静、温宝海、王斯玉、刘超超、王珊、钟鑫、许洁、于本钦也为本书提供了有价值的

数据和基本素材。

特别感谢中国科学院金属研究所张海峰研究员团队在非晶合金及其复合材料制备、部分数据和资料方面给予的大力支持。

由于作者学识水平有限，书中难免存在不妥之处，如读者发现并能通过邮件（xueyunfei@bit.edu.cn）告知，作者将非常感谢，并会在后续工作中予以更正。

著者

2018 年 9 月

目　录

第 1 章　绪论 …… 1

1.1　非晶合金的定义 …… 1
1.2　非晶合金的发展 …… 2
1.3　非晶合金的结构 …… 4
1.4　非晶合金的形成机制 …… 5
1.4.1　连续冷却过程中形成非晶相 …… 5
1.4.2　合金成分变化诱发非晶化 …… 9
1.4.3　外部作用导致非晶化 …… 10
1.5　非晶合金的力学性能 …… 10
1.6　非晶合金的形变机理 …… 13
1.6.1　自由体积理论 …… 13
1.6.2　剪切转变区理论 …… 14
1.6.3　绝热温升理论 …… 14
1.6.4　其他模型 …… 15
1.7　非晶复合材料 …… 16
1.7.1　早期非晶复合材料的发展 …… 16
1.7.2　颗粒增强非晶复合材料 …… 16
1.7.3　丝束、多孔材料增强非晶复合材料 …… 17
1.7.4　原位内生型非晶复合材料 …… 18
参考文献 …… 21

第 2 章　非晶合金 …… 32

2.1　微结构对非晶合金应变率相关力学性能的影响 …… 32
2.1.1　微结构表征 …… 32
2.1.2　塑性突变 …… 35
2.1.3　应变率效应 …… 38
2.2　动态压缩 …… 42
2.2.1　测试方法 …… 43
2.2.2　数据获取 …… 44
2.2.3　应变率效应 …… 50
2.3　动态硬度 …… 56
2.3.1　测试方法 …… 56
2.3.2　组织演化 …… 58
2.3.3　硬度 …… 60
2.3.4　剪切带演化 …… 62

2.4　平面冲击 …… 66
2.4.1　研究方法 …… 66
2.4.2　力学行为 …… 68
2.4.3　失效机制 …… 73
2.5　高速撞击 …… 76
2.5.1　测试方法 …… 76
2.5.2　抗冲击性能 …… 77
2.5.3　损伤评估 …… 80
2.6　激光冲击 …… 84
2.6.1　试验方法 …… 85
2.6.2　微观结构及残余应力 …… 86
2.6.3　原子结构演化 …… 100
参考文献 …… 114

第 3 章　W 丝/非晶复合材料 …… 125

3.1　温度、W 丝直径对 W 丝/非晶复合材料力学行为的影响 …… 125
3.1.1　组织结构 …… 125
3.1.2　力学性能 …… 129
3.1.3　失效机制 …… 133
3.2　W 丝体积分数对 W 丝/非晶复合材料力学行为的影响 …… 136
3.2.1　研究方法 …… 136
3.2.2　力学性能 …… 137
3.2.3　失效机制 …… 139
3.3　加载角度对 W 丝/非晶复合材料力学行为的影响 …… 142
3.3.1　研究方法 …… 142
3.3.2　力学性能 …… 144
3.3.3　失效机制 …… 146
参考文献 …… 149

第 4 章　多孔 W/非晶复合材料 …… 151

4.1　组织结构 …… 151
4.2　准静态压缩力学行为 …… 153
4.3　动态压缩力学行为 …… 155
4.4　动态拉伸力学行为 …… 158
4.4.1　测试方法 …… 158
4.4.2　力学性能 …… 159
4.4.3　断口形貌 …… 159
4.5　预变形多孔 W/非晶复合材料 …… 161
4.5.1　组织结构 …… 162
4.5.2　准静态压缩力学行为 …… 164

4.5.3　动态压缩力学行为 …… 167
4.5.4　应变率效应 …… 171
参考文献 …… 175

第 5 章　多孔 SiC/非晶复合材料 …… 178

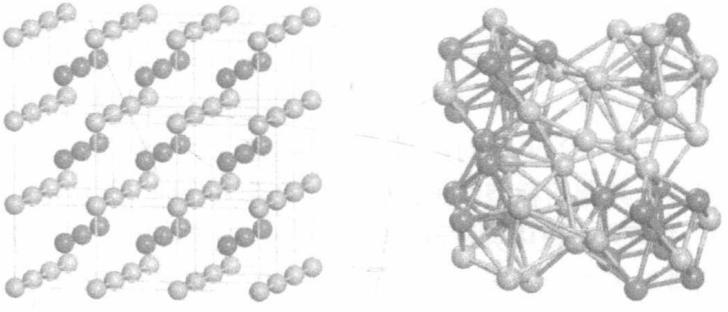
5.1　微观组织结构 …… 179
5.1.1　显微组织 …… 179
5.1.2　物相鉴定 …… 180
5.1.3　两相界面结构 …… 180
5.2　轴向压缩力学行为 …… 181
5.2.1　应变率相关力学性能 …… 181
5.2.2　变形和断裂 …… 183
5.3　压痕响应行为 …… 186
5.3.1　力学性能 …… 187
5.3.2　变形和断裂 …… 188
5.4　高速撞击行为 …… 191
5.4.1　损伤特征 …… 191
5.4.2　应力波传播 …… 193
参考文献 …… 194

第1章 绪　论

1.1 非晶合金的定义

自然界中的物质存在3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、液态和某些固态（如非晶态固体）属于无序结构。因此，固态物质可分为晶态和非晶态固体。

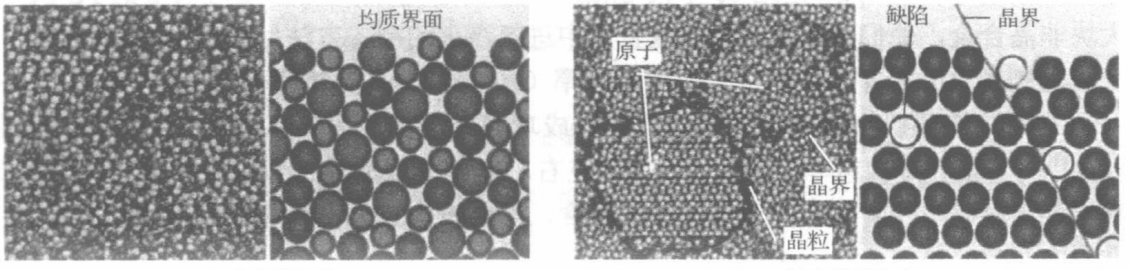
非晶态是一种短程有序、长程无序的结构。与晶态材料具有周期性的晶体结构相反，非晶态材料的晶体结构仅在很小的范围内具有周期性，如图1-1所示。这种结构上的差异使非晶态材料与晶态材料具有完全不同的特性。非晶态材料在人类社会中一直因其独特的性能而发挥着各种作用。



（a）晶态　　（b）非晶态

图1-1　晶态和非晶态的微观结构

非晶合金（amorphous alloy）又称金属玻璃（metallic glass），是一种近些年发展起来的极具研究价值和应用前景的新型材料。非晶合金长程无序但短程有序，原子在空间排列上不呈周期性和平移对称性，没有晶粒、晶界存在，但是原子间仍以金属键结合，在1～2nm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[1-5]。图1-2所示为非晶合金和晶体合金原子排列示意图，相比于晶体合金，非晶合金没有晶界和空位等缺陷，原子排列呈均质界面[6]。



（a）非晶合金　　（b）晶体合金

图1-2　非晶合金和晶体合金原子排列示意图

其中，短程有序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。非晶合金的微观结构与液态金属相似，但又不完全相同。液态金属的短程有序范围约为 4 个原子间距，而非晶合金为 5～6 个原子间距，前者中原子可以做大于原子间距的热运动，而后者中原子主要做运动距离远小于一个原子间距的热振动。

1.2　非晶合金的发展

以离子键、共价键、范德瓦耳斯力和氢键作为主要结合力的固态材料均可以通过较为简单的方法将其制成无定形态，而以金属键结合的金属合金则很难制成无定形态。早在 20 世纪 30 年代，德国科学家 Kramer[7]就采用气相沉积的方法首次获得了非晶态薄膜。20 世纪 40 年代，Brenner 等[8]采用电沉积法制备了 Ni-P 非晶合金。后来，Buckel 和 Hilsch[9]也通过在极低温的金属板上沉积 Ga-Bi 金属获得非晶态薄膜。但是这些非晶合金薄膜的晶化温度都低于室温，不仅难以实际应用，而且很难开展性能研究。

1960 年，Klement 等第一次系统研究了采用快速冷却的方法制备亚稳态合金的可能性[10]，并在极快的冷却速率（10^5～10^6K/s）下成功制备出室温下非常稳定的 $Au_{75}Si_{25}$ 非晶合金带，厚度约 10μm。Duwez 的研究成果表明通过动力学控制晶体相的形核和长大过程，可以成功制备出具有亚稳态结构的合金。随后，Cohen 和 Turnbull[11]发现 $Au_{75}Si_{25}$ 二元非晶合金的形成是因为该成分在深共晶区附近，深共晶区可以使熔融态物质在较低温度保持稳定，随着温度的不断降低，熔融态物质黏度越来越高，导致原子能动性随之降低，进而阻碍晶体的形成。根据 Cohen 和 Turnbull[11]的理论分析，Duwez 等发现了新的合金体系 Pd-Si[12]。之后，Chen 和 Turnbull 对非晶形成理论又做了进一步研究，他们首次阐明了非晶合金和其他非金属玻璃（如硅酸盐、陶瓷玻璃和聚合物等）的相似性，同时 Turnbull 还大胆预测，随着约化玻璃化转变温度 T_{rg}（$T_{rg}=T_g/T_m$，其中 T_g 为玻璃化转变温度，T_m 为熔点）从 0.5 逐渐升高到接近 2/3，晶体在过冷液相区中的均匀形核会越来越困难[13,14]。这一经验准则对后来非晶合金的发展起到了关键性的指导作用，至今这一经验准则仍然具有非常高的参考价值。

通常将三维尺寸达到厘米级的非晶合金称为大块非晶合金。基于这一概念，最早出现的大块非晶合金是 20 世纪 60 年代 Chen 和 Turnbull 制备出的直径为 1cm 的 Pd-Cu-Si 大块非晶合金，他们采用将石英管放置水中进行淬火的制备方法，相比 Duwez 等第一次成功制备 $Au_{75}Si_{25}$ 非晶薄带时的冷却速率（10^6K/s），该冷却速率降低到 10^3K/s 左右[12]。之后，该科研小组采用同样的方法又成功制备出直径达到厘米级的 Pd-Ni-P 非晶合金[15-17]，临界冷却速率降低到了 10K/s 左右。Pd 基大块非晶合金的研制成功极大地提高了各国科研工作者对非晶合金的关注程度，但由于 Pd 的成本太高，人们对该系非晶合金的研究仅局限于学术领域。

20 世纪 80 年代后期日本东北大学 Inoue 课题组和 90 年代初期美国加州理工学院

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

Johnson 课题组分别在大块非晶合金的研究方面取得了突破性的进展，为推动非晶合金的发展做出了突出的贡献。Inoue 等成功制备出由普通合金元素组成的具有更低临界冷却速率的大块非晶合金，他们首先系统研究了富含 Al 的 La 基三元合金的玻璃形成能力（glass-forming ability，GFA），并且利用熔铸旋转技术和铜模铸造技术成功制备出直径达几十厘米的三元 La 基大块非晶合金，如 La-Al-Ni 和 La-Al-Cu 等，之后又成功制备出具有较大过冷液相区的 Zr 基、Ti 基等三元合金[18-21]。在 La 基三元非晶合金的基础上，Inoue 等的课题组又发展了四元、五元 La 基大块非晶合金（如 La-Al-Cu-Ni 和 La-Al-Cu-Ni-Co 大块非晶合金），其临界冷却速率低于 100K/s[22]。Inoue 等的课题组在制备 Mg 基大块非晶合金方面也取得了突破性的进展，制备出 Mg-Cu-Y、Mg-Y-Ni 等大块非晶合金[23-25]。同时，该课题组在 Zr 基非晶合金[3,26,27]和 Fe 基非晶合金[28,29]方面也做了大量卓有成效的工作，其中 $Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$ 非晶合金的直径达到了 16mm[3]。上述合金体系的临界冷却速率均在 100K/s 左右，在未达到玻璃化转变温度之前表现出良好的热稳定性。1993 年，Peker 和 Johnson 制备出具有优异玻璃形成能力的 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ 大块非晶合金，其临界冷却速率仅为 1.8K/s，临界浇注直径达到 10cm，并且第一次用于商业化生产，商标名为 Vit 1[30]。然而，由于合金元素 Be 有毒，该合金体系在实际应用中受到了很大的限制。之后，Lin 和 Johnson 制备出无 Be 元素的 Zr 基大块非晶合金，即 Zr-Ti(Nb)-Cu-Ni-Al 合金体系，如 $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$（商标名 Vit 105）和 $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$（商标名 Vit 106），其临界冷却速率约为 10K/s[31,32]。同时，Ni 基[33,34]、Ti 基[35,36]、Fe 基[37,38]和 Cu 基[39-41]大块非晶合金也得到了空前的发展。图 1-3 简要概括了非晶合金临界尺寸自 1960 年以来逐渐增大的发展过程[42]。图 1-4 列出非晶合金临界尺寸大于 10mm 的非晶合金体系及开发年份[43]。

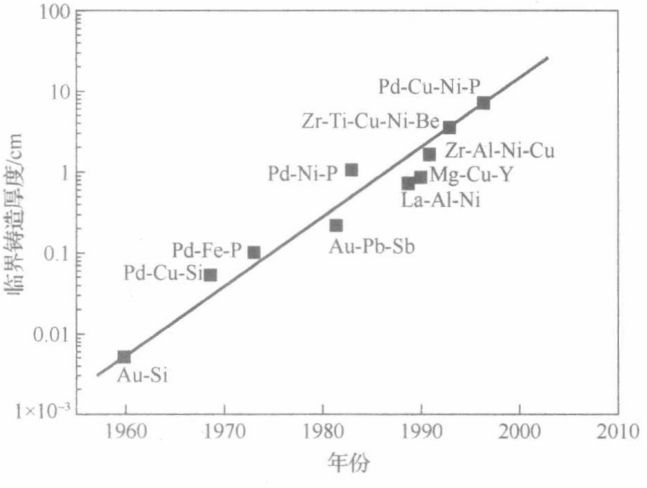


图 1-3 非晶合金临界尺寸的发展

进入 21 世纪以来，非晶合金的研究如火如荼，相继开发出一系列具有优异力学性能的非晶合金，如具有室温压缩超塑性[44,45]、加工硬化[46,47]的非晶合金和具有低玻璃化转变温度的金属塑料[47,48]。

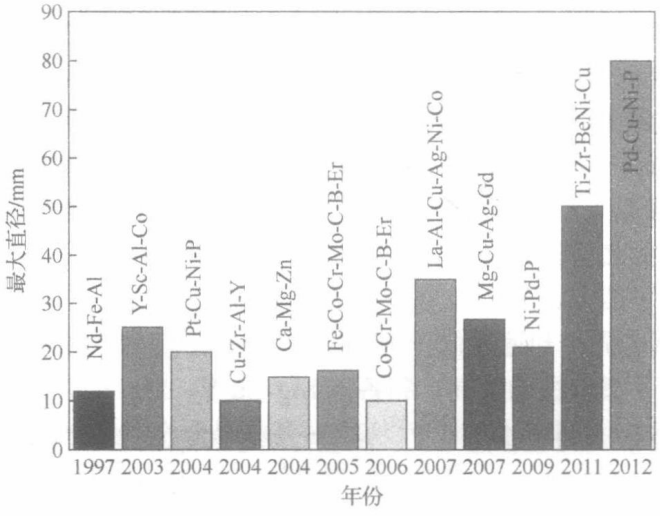


图 1-4　临界尺寸大于 10mm 的非晶合金体系及开发年份[43]

1.3　非晶合金的结构

非晶合金具有原子长程无序的特征，所以其结构不像晶体那样简单。晶体结构具有长程有序和平移对称性，确定一个晶胞便可知整个晶体中的原子占位。晶体的 Bravais 点阵类型只有 14 种，考虑点阵上具体的结构单元与其对称操作，晶体的空间群也只有 230 种。非晶合金的原子结构非常复杂，通常采用对分布函数（pair distribution function，PDF）$g(r)$ 来描述在距离一个原子半径为 r 的球面上存在另一个原子的平均概率[49]。对于多元体系，仅知道均匀非晶态的 $g(r)$ 并不能重构其原子结构，还需要确定各“元素特定部分对分布函数”$g_{ij}(r)$，即在距离 i 元素原子半径为 r 的球面上存在 j 元素原子的平均概率[49]为

$$g_{ij}(r)=\frac{N}{4\pi r^2\rho N_i N_j}\sum_{\xi=1}^{N_i}\sum_{\zeta=1}^{N_j}\delta(r-r_{ij}) \tag{1-1}$$

式中，ρ 是含有 N 个原子系统的原子数密度；N_i、N_j 和 r_{ij} 分别是元素 i 和 j 的原子数和原子之间的距离；δ 是狄拉克函数。

在倒易空间（reciprocal space）里用部分结构因子（partial structure factor）$S_{ij}(q)$描述非晶结构。$S_{ij}(q)$和 $g_{ij}(r)$ 满足傅里叶变换关系[49]：

$$S_{ij}(q)=\frac{4\pi\rho}{q}\int_0^{\infty}[g_{ij}(r)-1]\,r\sin(qr)\,\mathrm{d}r \tag{1-2}$$

式中，q 是倒易空间的距离。非晶合金的总结构因子 $S(q)$ 可以通过 X 射线或者电子衍射直接获得，$S(q)$ 是 $S_{ij}(q)$ 的加权平均，即

$$S(q)=\sum_i\sum_j\frac{c_i c_j f_i f_j}{\left(\sum_i c_i f_i\right)^2}S_{ij}(q) \tag{1-3}$$

式中，c_i、c_j 和 f_i、f_j 分别是 i 型和 j 型原子的原子浓度和散射系数。

通过式（1-3）不能获得 $S_{ij}(q)$，但是不同元素原子具有不同电子能级，因此 $S_{ij}(q)$ 可通过 X 射线吸收精细结构（X-ray absorption fine structure，XAFS）等试验手段确定[50]。

早在 1959 年，Bernal[51]就提出硬球无规则密堆（dense random packing of hard sphere，DRPHs）模型，发现该结构不可避免地包含一些孔隙。Bernal 将其归为 5 种类型，其中大部分为四面体。该模型中原子团簇包含许多五边形的面，这意味着非晶态中易于存在五次对称的结构，如二十面体[51,52]。DRPHs 模型的堆垛密度仅为 0.64，小于实际液体的堆垛密度[52]。另外，Torquato[53]指出“密堆”和“随机”并不相容，当体系足够密实时，有序总是会出现。为了突破 DRPHs 模型的堆垛密度极限，Borodin 提出了多四面体堆垛模型（polytetrahedral packing model）[54]，其可以有效描述短程有序。另外，多面体特定的连接规则表明，存在一定程度的中程有序[50]。由于非晶态中最近邻原子之间的作用很强，Gaskell[55]考虑非晶态中化学短程有序和对应晶态相一致，提出立体化学模型（stereochemical model）。在一些非晶合金中，该模型取得了较好的结果。类似地，董闯提出“团簇和黏结原子”模型[56]，并据此寻找具有高玻璃形成能力的合金成分。Miracle[57]对于贫溶质的非晶合金提出“团簇有效堆垛”（efficient cluster packing，ECP）模型，认为被溶剂原子包围的溶质原子形成团簇，团簇之间共享部分溶剂原子，并在空间（1～2 nm）中按照密排结构排列。该模型对确定中程有序仍有很大的困难[50]。

从上面非晶合金的结构模型可知，由于短程有序和中程有序的复杂性、多样性，非晶合金的原子结构仍在探索阶段。

1.4 非晶合金的形成机制

非晶相的形成机制有多种分类方法[58,59]，根据获得非晶相的过程，非晶合金相的形成机制可分为 3 类：连续冷却过程中形成非晶相、合金成分变化诱发非晶化和外部作用导致非晶化。

1.4.1 连续冷却过程中形成非晶相

1. 熔体快淬

Klement 等通过熔体快淬（quenching of melts）首次获得 Au-Si 非晶合金，并由此揭开了非晶合金研究的序幕[10]。实际上，几乎在同时，Turnbull 和 Cohen[14,60]根据经典形核理论，已预言任何合金熔体都可以通过快淬来避免晶核的形成，在其玻璃化转变温度时冻结为非晶态合金。

熔体快淬这一机制通常用“连续-冷却-转变”（continuous cooling transformation，CCT）曲线来描述。CCT 曲线的位置与形核率 I 和晶核长大速率 u 相关。形核率指过冷熔体中单位体积、单位时间内形成的晶核数目。根据经典形核理论，均匀形核的稳态形核率为[61]

$$I=\frac{A}{\eta}\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_{\mathrm{B}}T}\right)=\frac{A}{\eta}\exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{\mathrm{SL}}^3}{3k_{\mathrm{B}}T\Delta G_{\mathrm{V}}^2}\right) \tag{1-4}$$

式中，A 是常数；T 是温度；k_{B} 是玻尔兹曼常量；ΔG^* 是形核所需越过的自由能；γ_{SL} 是

晶核和过冷液体之间的界面能；η 是黏度；ΔG_V 是晶核和过冷液相之间单位体积自由能之差。式（1-4）中 γ_{SL} 可以通过 Spaepen-Thompson 界面负熵模型[62,63]进行估算：

$$\gamma_{SL}=\kappa\frac{T\Delta S}{(N_A V_{mol}^2)^{1/3}} \tag{1-5}$$

式中，κ 是与晶核晶体结构相关的常数，对于面心立方结构（face center cubic，FCC）和密排六方结构（hexagonal close packed，HCP），κ 取 0.86；对于体心立方结构（body center cubic，BCC），κ 取 0.71[62,64]。N_A 是阿伏伽德罗常量；V_{mol} 是晶核的摩尔体积，可以根据 X 射线衍射数据和晶核的成分确定；ΔS 是晶核和过冷液相之间的熵差。晶核长大速率可以表示为[61,65]

$$u=\frac{k_B T}{3\pi\eta\, l^2}\left[1-\exp\left(-\frac{n\Delta G_V}{k_B T}\right)\right] \tag{1-6}$$

式中，l 为平均原子直径；n 为平均原子体积。从式（1-4）和式（1-6）可知：形核率 I 和晶核长大速率 u 都随着温度的下降呈现先增大、后减小的趋势，在某一中间温度达到最大值。值得说明的是，形核率 I 的极值温度总是低于晶核长大速率 u 的极值温度[61,66]。

晶体的体积分数 f 可以通过形核率 I 和晶核长大速率 u 对时间的积分来获得，即

$$f=\int_0^t I(t')\mathrm{d}t'\frac{4}{3}\pi\left[\int_{t'}^t u(t'')\mathrm{d}t''\right]^3 \tag{1-7}$$

对于等温晶化过程，形核率 I 和晶核长大速率 u 都与时间无关，则式（1-7）可以简化为

$$f=\frac{4}{3}\pi I u^3 t^4 \tag{1-8}$$

通常认为临界体积分数为 10^{-6} 时，过冷液体中开始出现晶态相，因此过冷液体在不同温度开始晶化的时间（孕育期）为

$$t=\left(\frac{3\times10^{-6}}{4\pi I u^3}\right)^{\frac{1}{4}} \tag{1-9}$$

根据式(1-9)[67-69]或者直接通过等温晶化试验[65,70-72]可得到“温度-时间-转变”(time temperature transformation，TTT）曲线。连续冷却过程中 CCT 曲线不易测定，所以 CCT 通常采用 Scheil 或者 Grange-Kiefer 方法[68,73]从 TTT 曲线转变得到。由于 CCT 曲线和 TTT 曲线的上半部分相似[74,75]，C 形的 TTT 曲线常用来定性描述非晶合金的凝固过程。

如果合金熔体冷却速率足够快，冷却曲线会绕过 C 形的 TTT 曲线的鼻尖温度 T_n，过冷熔体不会结晶，而在玻璃化转变温度冻结为非晶合金固体。对于任何合金，其玻璃形成临界冷却速率 $R_c=(T_m-T_n)/t_n$（式中，T_m 是合金熔点；T_n 和 t_n 分别是鼻尖处所对应的温度和时间）可以通过 C 形的 TTT 曲线确定。对于成分一定的合金熔体，临界冷却速率 R_c 是其固有特征属性。不同成分的熔体具有不同的临界冷却速率，从传统单质金属的 10^{12} K/s 变化到 $Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$ 的 0.067 K/s[76]，如图 1-5 所示。在实际的快淬过程中，熔体常常因为异质形核而晶化，所以可以通过 B_2O_3 包覆处理、悬浮熔炼或选用高纯度原料来降低临界冷却速率[77,78]。

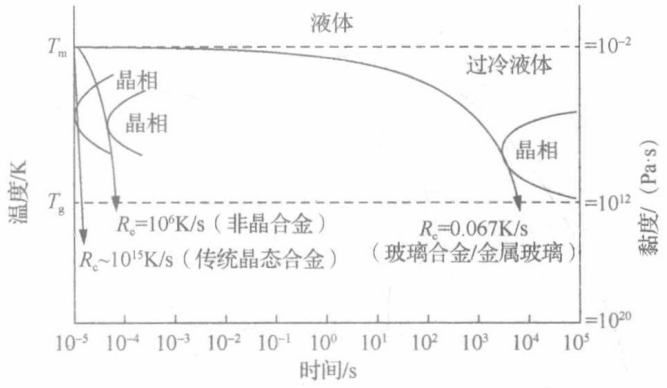


图 1-5 通过熔体快淬形成非晶合金的示意图[76]

尽管单质金属的临界冷却速率高达 10^{12} K/s，但是 2014 年 Zhong 等[79]通过电脉冲原位加热透射电子显微镜实现了高达 10^{14} K/s 的冷却速率，BCC 单质金属熔体可以绕过其结晶 C 形的 TTT 曲线的鼻尖温度形成非晶固体。然而这种技术却不能把 FCC 或者 HCP 单质金属冻结为非晶态，Greer[80]认为这是由于密排六方结构的晶体具有很高的生长速率，在快淬过程中，图 1-6 中两侧的晶体会非常迅速地向熔体中生长，完全晶化。

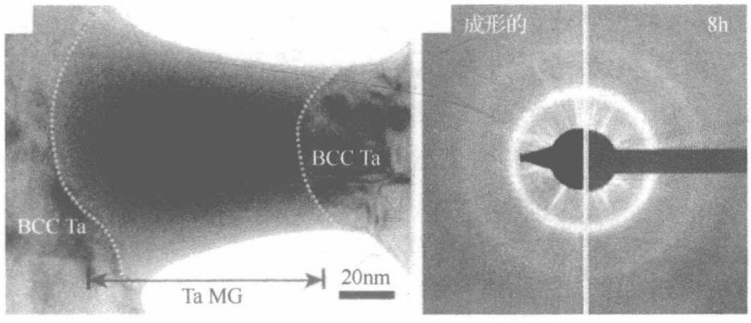


图 1-6 超快凝固获得 BCC 单质非晶态金属[79]

MG—metallic glass，金属玻璃

目前，广泛研究的非晶合金，其形成机制都是熔体快淬。由于临界冷却速率对合金成分非常敏感，研究人员提出许多关于玻璃形成的理论和判据。例如，Turnbull[14]、Highmore 和 Greer[81]发展并完善约化玻璃化转变温度 T_{rg} 判据和深共晶理论[82,83]，Inoue[84]提出经验三原则，Lu 和 Liu[85]提出γ判据等。

2. 反熔化

Blatter 等[86,87]报道了 $Ti_{70}Cr_{30}$ β 相合金在降温时会出现非晶化，并且非晶相在后续升温中又会回到初始 β 相。这种在非晶体和晶体之间的可逆相变分别被称为反熔化（inverse melting）和反凝固（inverse solidification）[88,89]。由于非晶合金在加热过程中易析出更稳定的金属间化合物，Ti-Cr 合金体系中这种非晶体与晶体之间的可逆相变不易被观测到[90]。然而在 Blatter 等[86,87]工作的基础上，研究人员发现在连续冷却[89]或等温退火[91]时，位于相图中间的 TiCr 晶态合金确实可以发生非晶相变，同时无成分变化，如图 1-7（a）所示。

虽然反熔化是固态非晶化（solid state amorphization，SSA）的一种，但其在连续冷却过程中是一种无成分变化的非晶化机制，所以将其与机械合金化、多层膜固态扩散等SSA方法区分。反熔化也在Fe-Ti、Cu-Ti、Co-Nb和Ni-Nb等[92]二元系统中被发现[90]。在Al-Zn、Ti-V等系统中，亚稳相具有较低的弹性应变，因此不能实现反熔化[93]，Vonallemen和Blatter认为亚稳晶态相的晶格应变能导致在较低温度时，晶态相的自由能会高于相同成分的非晶合金相[93]。Li和Johnson[94]通过分子动力学模拟也证实具有较大原子尺寸差异的体系，其固溶度很高时易于出现非晶化。

非晶相可以看作被冻结的具有很高黏度的过冷液相，所以其熵值不会低于相同成分的晶态相。过冷液相的恒压热容 C_p 高于对应晶态相，所以当熔体冷却时，过冷液体的熵值会在某一临界温度以下时低于其对应晶态相的熵值，这就是著名的Kauzmann悖论（Kauzmann's paradox）[95]。Kauzmann同时也指出过冷液体会在达到临界温度（T_K）之前完成玻璃化转变，冻结为非晶固体[95]。反熔化要求非晶相的自由能低于对应晶态相，如图1-7（b）所示。这意味着非晶体的熵值低于对应晶态相的熵，出现Kauzmann悖论，令人难以理解[90]。Bormann[89]指出，对于构型熵（configurational entropy）部分，非晶相中可能存在短程化学有序，这部分对构型熵的贡献会远低于化学无序的β相，从而避免Kauzmann悖论。

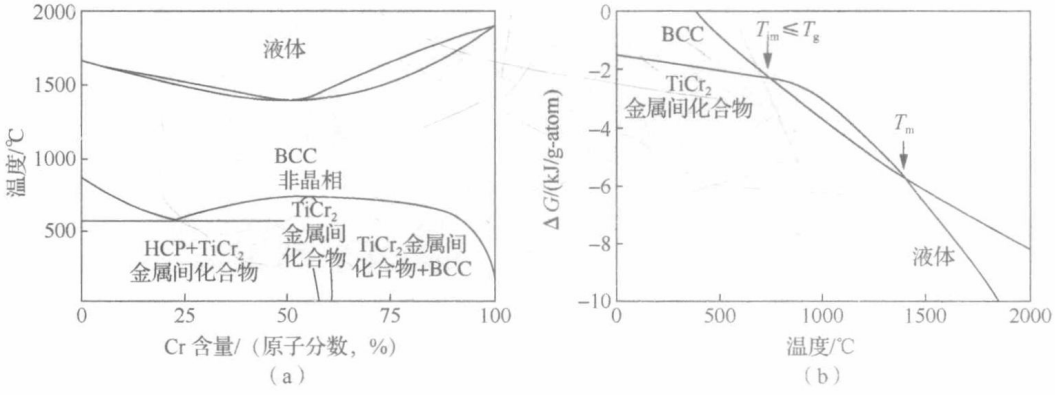
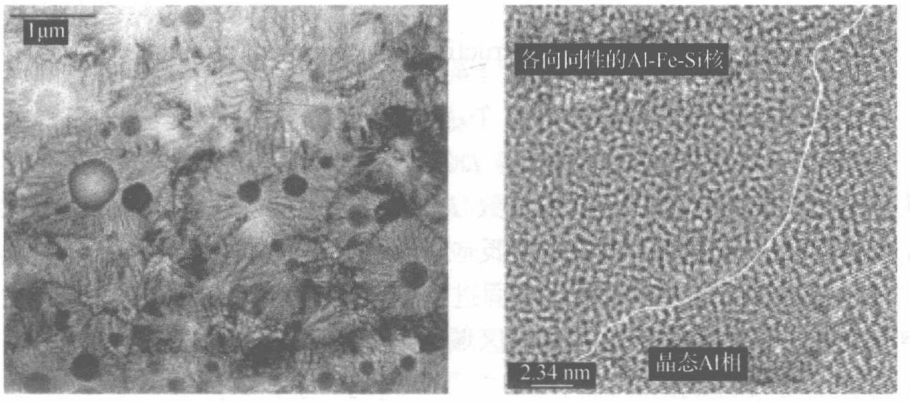


图1-7　Calphad方法计算的Ti-Cr合金系亚稳相图[90]（a）和$Ti_{45}Cu_{55}$的液相-非晶相与β相自由能变化曲线[89]（b）

3. 形核长大方式

2013年，Long等[96]报道在Al-Fe-Si合金系发现了熔体中通过形核长大方式（nucleation and growth）形成的非晶合金相。冷却过程中，非晶相在熔体中形核、生长，并向剩余液相中排出过剩的Al原子，当剩余液相中Al原子富集到一定程度后，晶态α-Al在非晶相颗粒表面形核并且呈放射状生长[96]，如图1-8所示。Long等[96]同时指出，通过形核长大（一级相变）的非晶相与熔体快淬的非晶相不同，是一种长程无序，但在团簇尺度高度有序的非晶合金。尽管该非晶化过程中成分发生变化，但其非晶相的形成主要是由熔体凝固过程中热力学状态改变而导致的，所以将这种形成机制归于第一类。实际上，适当选取Al-Fe-Si成分可以获得单相高度有序的非晶合金相[96,97]。



（a）$Al_{91}Fe_7Si_2$合金条带的微观形貌　　（b）高分辨率透射电镜像

图 1-8　$Al_{91}Fe_7Si_2$ 合金条带的微观形貌和高分辨率透射电镜像

1.4.2　合金成分变化诱发非晶化

1. 扩散偶（diffusion couples）

1983 年，Schwarz 和 Johnson[98]首次在交叠沉积的晶态 La 和 Au 多层膜中通过低温退火获得了非晶合金相。之后，许多研究组用该方法在几十种过渡族金属扩散偶中发现了非晶相，扩散偶之间具有较大的负混合焓[99]。相对于固溶体、非晶相及金属间化合物，含有高密度界面的多层晶态膜体系的自由能非常高。较低温度退火时，从动力学角度，组元的非对称扩散更容易形成能够容纳较宽成分变化的非晶相[100]，而热力学上更稳定的多种晶态相被抑制。Highmore 等[101]提出了瞬态形核模型（transient nucleation model），较为成功地预测了二元多层膜体系非晶层的临界厚度：

$$w^* = -\frac{f\tilde{D}}{3\bar{x}(1-\bar{x})}\left(\frac{\pi}{6\nu}\right)^{1/3}\frac{k_B T\lambda^2}{D\Delta g} \tag{1-10}$$

式中，f 是形成非晶相成分范围的宽度；$\bar{x}$ 是形成非晶相成分的平均值；$\tilde{D}$ 是非晶层中的有效互扩散系数；ν 是摩尔体积；λ 是原子距离；D 是分子在晶核的扩散系数；Δg 是非晶相和晶态相的自由能之差。Highmore 和 Greer[82]也讨论了组元相互作用参数 χ 对过冷液相化学有序的影响，定性估算了体系的自由能，发现一些具有深共晶特点的体系，在相图两端固溶体的固溶极限之间的合金成分原理上都可以采用扩散偶的方法实现非晶化[95]。实际上，20 世纪初通过沉积方法制备非晶合金薄膜的形成机制也与此类似[7,8,102]。

2. 机械合金化（mechanical alloying，MA）

采用高能球磨（机械合金化）可以将两种或多种元素[103]或者金属间化合物[104]实现非晶化。关于机械合金化形成非晶相的机理，有两种观点[105]：一种观点认为，高能球磨会引起材料局部瞬时熔化并快速凝固；另一种观点认为，其反应机理类似于多层膜非晶化过程，球磨过程会引入大量缺陷，使晶态相体系自由能非常高，最终通过组元扩散形成非晶相[106]。

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com