

综上所述，尽管目前对外逸电子效应的机制还不完全了解，但从应用方面所得的初步结果来看，其应用前景颇令人鼓舞。相信随着今后实验技术的改进和对其机制的进一步研究，一定会在实际应用方面取得新的突破和成就。

### 参 考 文 献

- [1] J. Kramer, *Der Metallische Zustand*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, (1950).
- [2] W. J. Baxter, *Metall Trans.*, **A8**-6 (1977), 899.
- [3] И. В. Крылов, *Успехи Хими*, **45**-12 (1976), 2138.
- [4] W. Lusch, *Kernergie*, **17**-5 (1973), 129.
- [5] A. Moreno, *Nucl. Instr. Meth.*, **111** (1973), 21.
- [6] J. A. Ramsey, *Stl. Ind.*, **40**-1 (1975), 17.
- [7] E. Rabinowicz, *Sci. Amer.*, **236**-1 (1977), 74.
- [8] W. J. Baxter, *J. Appl. Phys.*, **49**-7 (1978), 4233.
- [9] 工富田彰宏, 放射線, **4**-2(1977), 85.
- [10] 本間恒夫、品田豊、斎藤安俊, 日本金属学会誌, **41**-5 (1977), 523.
- [11] 川西政治, 応用物理, **48**-2(1979), 94.

## 合金非晶态结构的形成条件

刘 伯 昌

(上海工业大学)

非晶态合金又名“金属玻璃”，其结构类似于一般的玻璃，其原子的三维空间呈拓朴无序状的排列，它没有晶界，堆垛层错等缺陷存在，是一种非常均匀的组织。非晶态合金所表现出的优异性能（机械、物理和化学性能），已引人注目，它是近代极有发展前途的新型合金材料。

目前在制备非晶态合金的方法中，有溅射法、液态轧制法等多种，方法繁多，但按其基本原理归纳起来主要是液态淬火法，即将熔融的合金将其快速喷射到冷衬底上急冷。因此对液态淬火法形成非晶态的机理，是当代金属物理学上广泛研究的一项重要课题。有人<sup>[1]</sup>曾提出非晶态合金的形成和稳定性问题是决定于过渡族金属原子在无序密堆中所形成的晶格空穴，被一些原子直径比较小的类金属所填充的程度，因此受原子大小的“尺寸效应”和存在于正确位置上“干扰效应”所影响。确实已有许多合金，例如Fe<sub>80</sub>P<sub>10</sub>C<sub>2</sub>等满足这种形成非晶态合金的条件。但有些合金虽然没有类金属存在，同样采用液态淬火的方法也得到了非常稳定的玻璃结构，例如Cu-Zr, Ni-Nb合金等。因此，有人<sup>[2]</sup>认为其部分原因是由于合金的局部克分子体积与玻璃形成区的成份无关，故提出化学键起主要作用的理论。近来根据晶体金属和液态金属界面之间存在有一定的表面张力以抵抗均匀形核的原理<sup>[3]</sup>，采用结晶动力学的处理方法<sup>[4, 5]</sup>，来研究非晶态合金的形成和稳定性问题，其理论分析的结果与实际情况比较接近。这在非晶态合金的理论研究上是一个新的发展。

### 一、结构分析

根据X光衍射分析可看出非晶态合金和液态金属

的衍射图样是极为相似的（图1和图2）。其结构之间也是很相近的，可近似地认为非晶态合金是一种过冷液态金属，即采用急冷的办法保存了液态金属的平均几何排列，其特征是长程无序但却保存有短程有序排列。

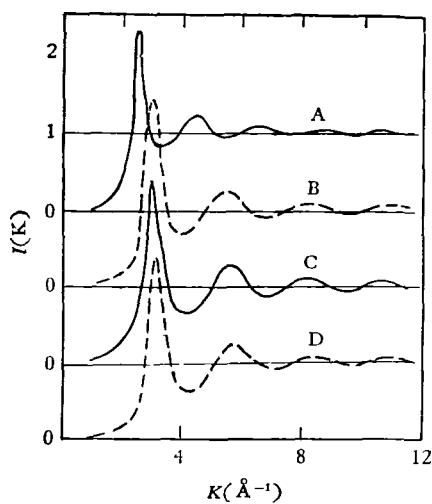


图1 液态钛、铬、铁和镍在熔点附近的X光衍射图样  
A为Ti在1700°C；B为Cr在1900°C；  
C为Fe在1500°C；D为Ni在1500°C

因此，有人<sup>[6]</sup>将Bernal<sup>[7, 8]</sup>所提出的单原子系液态的原子排列模型，即致密的硬球无序堆积模型（DRP）用到非晶态合金上<sup>[9]</sup>。

Bernal 所提出的单原子系结构模型，可以归纳为五种类型：(1) 四面体；(2) 正八面体；(3) 在三角棱柱面上覆盖有三个半八面体；(4) 阿基米德反三角棱柱；(5) 十二面体结构（见图3）。而在液态金属中应以四面体结构为主。而非晶态合金的原子三维空间排列都

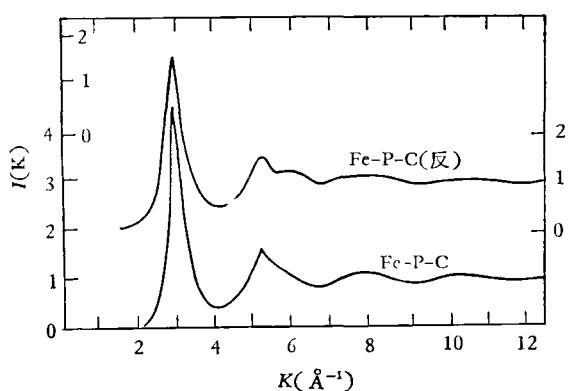


图2 非晶态 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 的干涉函数 $I(K)$ 和函数 $K$ 之间的关系(其中一个用衍射反射法, 另一个为衍射透射法)

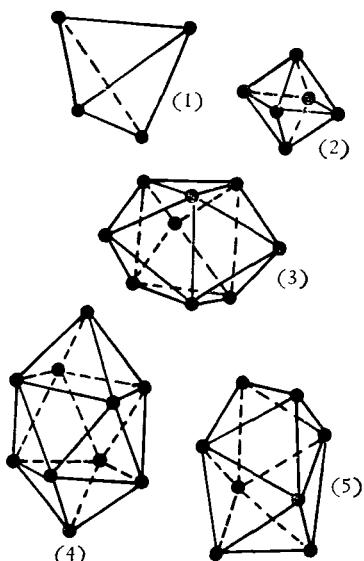


图3 Bernall致密硬球无序堆积的结构模型

按这种类型(主要是四面体)堆积而成, 它不像金属晶体结构那样呈周期性排列, 而是非周期性的呈无序状的堆积排列, 它与一般热态固体的无序或微晶无序结构不同, 它呈拓扑型无序型结构(如图4所示)。

由于非晶态合金是呈无序状的排列, 故 $S_A > S_C$ (这里,  $S_A$ 为非晶态合金的熵,  $S_C$ 为晶态合金的熵). 若设 $S_L$ 是液态金属的熵, 则 $S_L - S_A < S_L - S_C$ . 根据 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ 的关系, 又由于 $T_m > T_g$ 所以 $\Delta H_{L-A} < \Delta H_{L-C}$ ( $\Delta H_{L-A}$ 是由液态向非晶态转变时热量的变化,  $\Delta H_{L-C}$ 是由液态向晶态转变时热量的变化). 可见要促进非晶态的形成, 都倾向于构成与液态金属结构相类似的单原子系, 只有这样才能达到满足 $\Delta H_{L-A} < \Delta H_{L-C}$ 的条件. 例如, 含75—85(原子)%的过渡族金属(包括Fe, Ni, Co, Mn, Pd, Pt等)和含25—15(原子)%类金属(如P, C, B, Al, Si等)或者含75—85

(原子)%贵金属(如Au, Ag等)和25—15(原子)%类金属所组成的合金, 在一定条件下可以构成单原子系而形成非晶态合金, 这恰好是共晶成份附近. 若将这类成份的合金进行液态淬火(冷却速度 $> 10^6$ 度/秒以上), 则在相图上出现“深共晶”的现象(如图5所示). 这里“深共晶”的温度 $T_g$ 比理论上合金的共晶温度 $T_m$

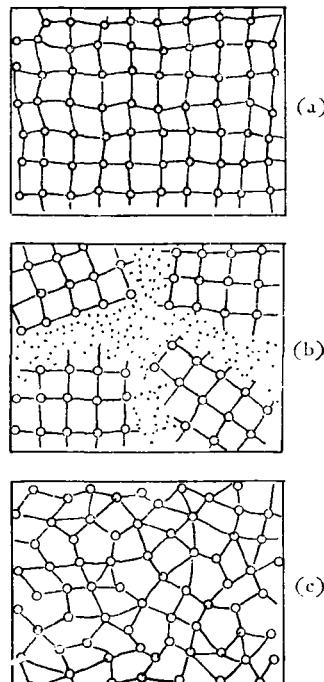


图4 三种无序结构的示意图  
(a) 热态固体的无序结构; (b) 微晶无序结构;  
(c) 拓扑型无序结构

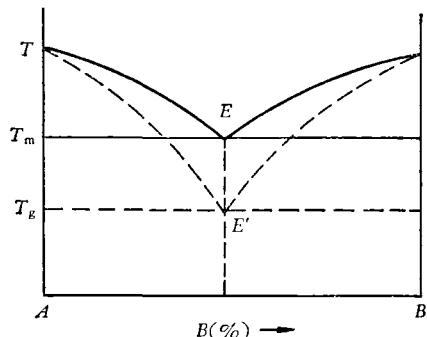


图5 “深共晶”相图

更低, 在 $T_g$ 和 $T_m$ 温度区间是具有粘性很高的亚稳态液态金属, 假如冷却速度足够大, 当温度低于 $T_g$ 以后, 则这种亚稳态的液体金属结构被保存下来, 形成非晶态的拓扑型结构, 此时满足了 $\Delta H_{L-A} < \Delta H_{L-C}$ 的条件. 可见“深共晶”的温度 $T_g$ 是玻璃化的转变温度, 称之为“玻璃化温度”.

液态淬火法是将熔融合金快速喷射到冷却的金属衬底上(如冷却的金属轧辊等),而在它上面迅速形成很薄的非晶态结构。为什么熔融金属喷到冷的金属衬底上能形成无序态而避免形成晶体型的结构呢?下面就来讨论这些问题。

## 二、非晶态表面结构的形成

根据 Bernal 的硬球无序密堆模型,非晶态由五种类型的结构所组成(图 3)。其中主要是四面体,这是由于构成四面体的空间缝隙较小,密度较大。但若整个空间全被四面体型所占据也是不可能的,必然会出现一些其它更大的一些孔洞。有人<sup>[10]</sup>认为除四面体型外,尚有 6% 八面体,4% 十二面体和 4% 十四面体

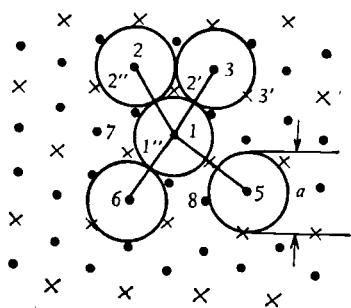


图 6 原子的 B 型排列方式

等,其堆积率为 0.63。根据这些特点,如何才能构成密度大,而又主要是四面体型呈无序状的空间结构呢?这就需要弄清表面结构的问题。因为,整个空间原子的无序堆积排列是在二维的表面结构的基础上堆积而成的,所以了解非晶态表面结构的形成是非常重要的。Spaepen<sup>[11]</sup>提出的表面结构模型有重要的价值,其出发点是无序密堆,主要形成四面体,而尽量避免形成具有晶态特点的八面体结构。

图 6 所示为固-液界面上原子排列的可能位置,其中  $a$  为原子的平均直径,  $x$  表示衬底晶体原子的位置,而  $\bullet$  表示第一层液态金属原子可能占据的位置。若首

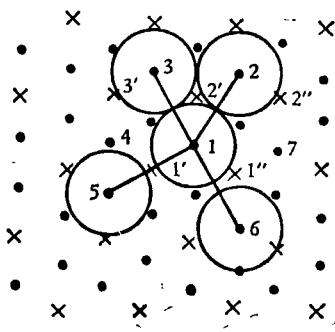


图 7 原子的 A 型排列方式

先考虑位置 1 的原子,为了保证有最大的密度,则应先考虑距原子 1 最近的位置,可见在其周围有六个间距为  $a$  的位置,如 2, 3..., 但这些位置不一定都能形成四面体,则有以下几种可能的情况。

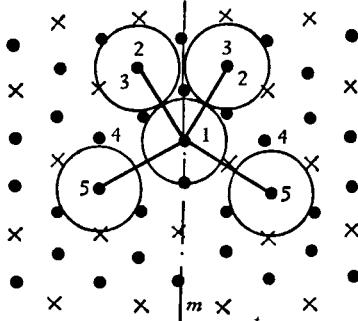


图 8 原子的 C 型排列方式

先考虑位置 2 和 3 的情况,则原子 1, 2, 3 和 2' 形成一个四面体( $2'$  位置是衬底晶面上的一个原子位置),这种排列是合适的。接着再考虑位置 4 的情况,它距原子 1 和 3 有最近的间距  $a$ ,但这个位置与  $1, 1', 3'$  和 3 形成八面体的一端,位置 4 相当于其一端点而衬底原子  $2''$  为另一端点,可见位置 4 是不合适的;为此应考虑另一近邻位置 8,但位置 8 和 6 与位置 2 和 3 对称,从无序角度考虑,原子不宜处在这两个位置上,唯有将位置 8 与 5 对换一下,位置 5 与 1 间的平均距离  $b = \frac{2}{\sqrt{3}}a$ 。这样剩下最后一个近邻位置 7,但它与  $1, 1'', 2''$  和 2 形成八面体,故这个位置也是不合适的。这种排列的方式称为 B 型排列。图 7 是图 6 的反向情况,称为 A 型排列。

除此以外,尚有另一种可能情况,它有两个近邻原子间距  $a$  和两个次近邻的原子间距  $b$  ( $b = \frac{2a}{\sqrt{3}}$ ),如图 8 所示,称之为 C 型排列。

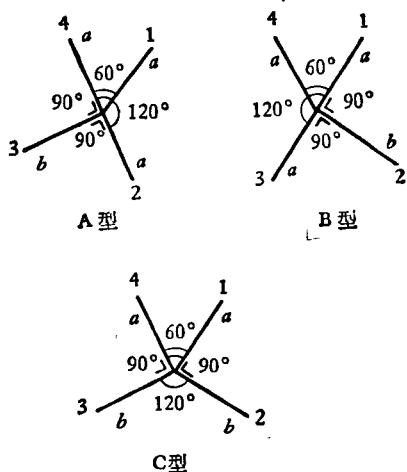


图 9 第一层原子排列的三种不同角度关系

按上述三种不同的排列方式，原子间的排列有三种不同的角度关系（图 9）。根据这种不同角度关系，则相当于在无限连续的二维方向上构成原子无序排列

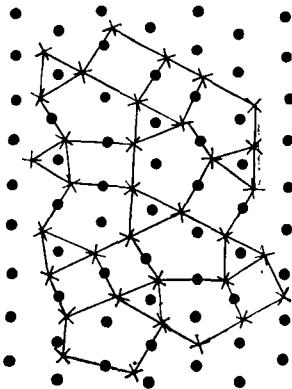


图 10 非晶态表面结构示意图

（其中●表示固态衬底的原子位置，而×表示液态金属原子的位置）

的网络（图 10），在整个二维方向上是无序的，没有长程的平移，但有些网络仍具有一些短程的平移对称。这些网络是由边长为  $a$  的等边三角形和两个边长为  $a$ ，两个边长为  $b$  的矩形以及具有三个边长为  $a$ ，两个边长为  $b$  的五边形所组成。在整个网络中这三种多边形的数目相等，即构成 A、B 和 C 型排列的数目也相等。据计算，表面的原子数则相当于衬底原子数的四分之三，这就是构成所谓的拓扑型结构。

在形成上述非晶态表面结构的基础上，其堆积方式则会出现以下情况：当原子处在三角形的中心时，就形成四面体结构；当原子处在五边形的中心时，则构成十二面体或十四面体结构的一部分。然后，原子在它们上面堆积的时候，其所构成的结构只有如图 3 所示的那五种类型。这种三维方向上原子无序状的堆积排列，尚有待于更深入地探讨。

### 三、形成拓扑型结构的表面张力

在液态淬火中，液态金属经快速冷却时，液态金属的浓度增加，此时液态金属逐渐变成过饱和状态，称之为亚稳态的液态金属，当温度急速降低到玻璃化温度以下时，则会立即转变成非晶态的拓扑型结构，其能量变化为

$$\Delta G_{L-A} = g_A - g_L, \quad (1)$$

这里  $\Delta G_{L-A}$  为液态金属转变成非晶态时能量的变化， $g_A$  是非晶态的能量， $g_L$  是液态金属的能量。

由于

$$g_L = H_L - T_m S_L, \quad (2)$$

而

$$H_L = H_A + \Delta H_{A-S} + \Delta H_{S-L} + \int_{T_g}^{T_m} c_p dT$$

$$+ \int_{T_m}^T c_p dT, \quad (3)$$

$\Delta H_{A-S}$  是非晶态和亚稳态液体金属间热量的变化，

$\Delta H_{S-L}$  是亚稳态液体金属与液体金属间热量的变化。

又由于

$$H_A = H_{0A} + \int_0^{T_g} c_p dT, \quad (4)$$

$$\therefore H_L = H_{0A} + \Delta H_{A-S} + \Delta H_{S-L} + \int_0^{T_g} c_p dT$$

$$+ \int_{T_g}^{T_m} c_p dT + \int_{T_m}^T c_p dT$$

$$= H_{0A} + \Delta H_{A-S} + \Delta H_{S-L} + \int_0^T c_p dT. \quad (5)$$

又由于

$$S_L = S_A + \frac{\Delta H_{A-S}}{T_g} + \frac{\Delta H_{S-L}}{T_m} + \int_{T_g}^{T_m} \frac{c_p}{T} dT$$

$$+ \int_{T_m}^T \frac{c_p}{T} dT, \quad (6)$$

而

$$S_A = S_{0A} + \int_0^{T_g} \frac{c_p}{T} dT.$$

根据热力学第三定律，非晶态结构在绝对零度下的熵  $S_{0A}$  应等于零。

$$\therefore S_A = \int_0^{T_g} \frac{c_p}{T} dT = S_g. \quad (7)$$

将其代入 (6) 式得

$$\begin{aligned} S_L &= \frac{\Delta H_{A-S}}{T_g} + \frac{\Delta H_{S-L}}{T_m} + \int_0^{T_g} \frac{c_p}{T} dT \\ &\quad + \int_{T_g}^{T_m} \frac{c_p}{T} dT + \int_{T_m}^T \frac{c_p}{T} dT \\ &= \frac{\Delta H_{A-S}}{T_g} + \frac{\Delta H_{S-L}}{T_m} + \int_0^T \frac{c_p}{T} dT. \end{aligned} \quad (8)$$

将 (5) 和 (8) 式代入 (2) 式可得

$$\begin{aligned} g_L &= H_{0A} + \Delta H_{A-S} - \Delta H_{A-S} \frac{T_m}{T_g} + \int_0^T c_p dT \\ &\quad - T_m \int_0^T \frac{c_p}{T} dT. \end{aligned} \quad (9)$$

同理

$$g_A = H_A - T_g S_A. \quad (10)$$

将 (7) 和 (4) 式代入上式得

$$g_A = H_{0A} + \int_0^{T_g} c_p dT - T_g \int_0^{T_g} \frac{c_p}{T} dT. \quad (11)$$

由于非晶态金属与液态金属的结构极相近，可近似地认为非晶态金属是过冷的液态金属，因此可近似地认为

$$\int_0^{T_g} c_p dT \approx \int_0^T c_p dT \quad \text{和} \quad \int_0^{T_g} \frac{c_p}{T} dT \approx \int_0^T \frac{c_p}{T} dT.$$

于是将 (9) 和 (11) 式代入 (1) 式，经化简后可得

$$\Delta G_{L-A} = \Delta H_{A-S} \left( \frac{T_m}{T_g} - 1 \right)$$

$$+ (T_m - T_g) \int_0^{T_g} \frac{c_p}{T} dT.$$

由于

$$\Delta S_{A-S} = \frac{\Delta H_{A-S}}{T_g} \quad \text{和} \quad S_A = \int_0^{T_g} \frac{c_p}{T} dT = S_g,$$

$$\therefore \Delta G_{L-A} = (S_g + \Delta S_{A-S})(T_m - T_g). \quad (12)$$

在液态淬火中,由液态转变成非晶态的过程中,其能量变化  $\Delta G_{L-A}$  全部转变成表面能,则

$$\Delta G_{L-A} = \sigma a, \quad (13)$$

这里  $a$  是表面积,

$$\sigma = \frac{S_g + \Delta S_{A-S}}{a} (T_m - T_g). \quad (14)$$

一般的贵金属或一些过渡族金属,根据计算在硬球无序密堆中每个原子的  $\Delta S = 1.2$ ,因此  $N$  个原子的  $\Delta S_{A-S} = 1.2N$ .而非晶态金属的结构熵  $S_g$  可用统计分布的方法来处理 ( $S_g = k \ln \omega$ ). 这里  $S_g$ ,  $\Delta S_{A-S}$  和  $a$  都与原子数  $N$  成正比,因此可近似地认为  $\frac{S_g + \Delta S_{A-S}}{a}$  是一个常数,这样形成非晶态所需的表面张力  $\sigma$  与  $(T_m - T_g)$  值成正比. 可见,熔点  $T_m$  比较低或玻璃化温度  $T_g$  比较高的合金,形成非晶态结构时所需要的表面张力  $\sigma$  比较小,容易形成非晶态结构.

#### 四、形成非晶态结构的临界冷却速度

Uhlmann<sup>[3]</sup> 在 1969 年提出了液-固相变动力学理论,其中设  $u$  代表晶体的生长速率,  $I_V$  代表单位体积的成核率,则在时间  $t$  内结晶的体积率  $\chi$  为

$$\chi = \frac{\pi}{3} I_V u^3 t^4, \quad (15)$$

$$I_V = N_V^0 \nu \exp\left(-\frac{1.024}{T_r^3 \Delta T_r^2}\right),$$

其中  $N_V^0$  为单位体积的平均原子密度,  $T_r$  为约化温度 ( $T_r = \frac{T}{T_m}$ ),  $T_m$  是液态金属的熔化温度,  $\Delta T_r$  是约化过冷度 ( $\Delta T_r = \frac{T_m - T}{T_m}$ ),  $\nu$  是晶核-液态界面处的原子迁移率,它与粘性  $\eta$  有关 ( $\nu = \frac{kT}{3\pi a_0^3 \eta}$ ).

$$u = f \nu a_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta H \cdot \Delta T_r}{kT}\right) \right],$$

$a_0$  是平均原子直径,  $\Delta H$  是克分子熔解热,  $f$  是晶核与液态界面的场率,  $f=1$  代表低熔解熵材料,  $f=0.2\Delta T_r$  是高熔解熵材料,将上式代入 (15) 式得

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{9.32\eta}{kT} \left\{ \frac{a_0^3 \chi}{f^3 N_V^0} \left[ \exp\left(\frac{1.024}{T_r^3 \Delta T_r^2}\right) \right] \right\} / \\ &\quad \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta H \cdot \Delta T_r}{RT}\right) \right]^3 \}^{1/4}. \quad (16) \end{aligned}$$

这里若取临界体积分数  $\chi = 10^{-6}$ , 则可计算出在各种温度下的时间  $\tau$ , 就可绘制出如图 11 所示的  $T-T-T$

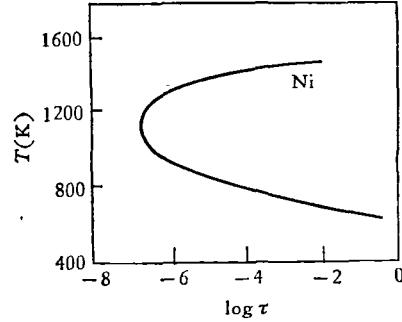


图 11 镍的  $T-T-T$  曲线

曲线.

根据这个曲线,可看出为了防止结晶体积分数大于  $10^{-6}$ ,需要有比较大的冷却速度,其中必有一个临界冷却速度  $R_c$ ,而形成非晶态的临界冷却速度恰好是  $T-T-T$  曲线的鼻尖处的速度,其大小近似地表示为

$$R_c \approx \frac{T_m - T_n}{\tau_n}, \quad (17)$$

$T_n$  和  $\tau_n$  分别是在  $T-T-T$  曲线鼻尖处的温度和时间,而  $T_n$  实际上就是玻璃化温度  $T_g$ .

这里所讲的  $T-T-T$  曲线是在恒温下获得的,因此采用 (17) 式所得到的临界冷却速度实际上是一个估计值,它没有考虑到连续冷却的影响,实际上合金的临界冷却速度  $R_c$  还要低些.

#### 五、温度和粘性对临界冷却速度的影响

根据  $T-T-T$  曲线,在  $T_m$  以上的区域属通常所指的液态金属区,在  $T_m$  和  $T_g$  间的区域属亚稳态的过饱和液态金属区(图 12 所示).可见若采用较小的冷却速度  $R_1$ ,则会与  $T-T-T$  曲线相交,这意味着出现体积分数大于  $10^{-6}$  的情况,则不能得到非晶态结构.只有

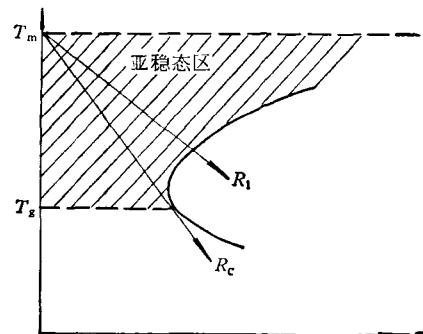


图 12 过冷液态金属的亚稳态区

冷却速度大于  $R_c$  时, 才能避免出现体积分数大于  $10^{-6}$  的情况, 这样就可得到非晶态结构, 并保存了过冷液态金属(亚稳态)的结构。

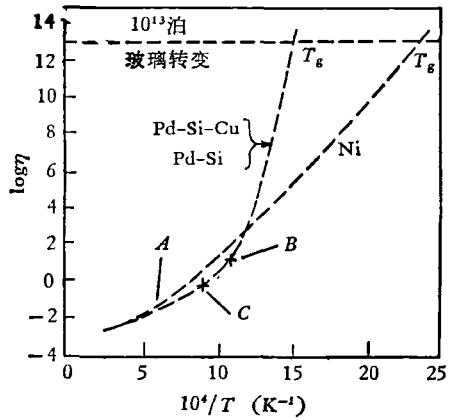


图 13 温度和粘度的关系 (外推法)

A 为  $T_m(Ni)$ ; B 为  $T_m(Pd_{0.775}Si_{0.165}Cu_{0.06})$ ;  
C 为  $T_m(Pd_{0.82}Si_{0.18})$

众所周知, 随着温度的下降, 液态金属的粘性增加, 而亚稳态区的粘性是通常采用外推法来估算的(如图 13 所示)。实验证明只有液态金属的粘度达到  $10^{13}$  泊时才能形成非晶态。可见, 采用大的冷却速度, 其目的是造成液态金属以达到  $10^{13}$  泊的粘度; 当然这与合金材料的性质有关, 有些合金材料的亚稳态区比较大, 则可采用较小的冷却速度, 也不致于出现体积分数大于  $10^{-6}$  的情况, 即达到了上述粘度的要求。相反有些合金的亚稳态区比较狭窄, 则需要采用更大的冷却速度。从理论上来分析, 所有合金都可以形成非晶态, 但由于有些合金的亚稳态区非常狭小, 相应的就要采用相当大的冷却速度, 否则就会出现体积分数大于  $10^{-6}$  的情况。要造成这样大的冷却速度 ( $R_c > 10^{10}$  度/秒), 则受到目前制冷技术上的限制。

从  $T-T-T$  曲线来看, 亚稳态区的大小与温度  $T_m$  和  $T_g$  的高低有密切的关系, 即与约化玻璃温度  $T_g/T_m$  值的大小有关。例如, 含 Pd-18 (原子)% Si 合金, 这恰好是在共晶成份附近, 其  $T_m = 1071K^{[11]}$ ,  $T_g = 648K^{[12]}$ , 这时在  $T_m \sim T_g$  间的粘度可用外推法来估算(图 13), 其  $\Delta H$  值可用微量热计测定, 得  $\Delta H = 8170 \pm 500$  焦耳/克分子。由于此种合金在凝固时出现两种金属化合物  $Pd_3Si$  和  $Pd_4Si^{[11]}$ , 故取  $f = 0.2\Delta T_r$ 。当  $\chi = 10^{-6}$  时, 则可绘制出如图 14 的  $T-T-T$  曲线, 其临界冷却速度  $R \approx 7 \times 10^3$  度/秒。若用贵金属部分地代替钯, 如  $Pd_{0.775}Cu_{0.06}Si_{0.165}$  合金, 发现其  $T_g$  稍微低于 Pd-18 (原子)% Si 合金, 而  $T_m = 1015K$ , 远比 Pd-Si 合金低, 所以 Pd-Cu-Si 的  $T_g/T_m$  值大于 Pd-Si 合金。同时其  $T-T-T$  曲线比 Pd-Si 合金的位置偏右又较低些, 所以其  $R_c \approx 2 \times 10^2$  度/秒也比 Pd-Si 低。由方程

(14)式可以看出, 由于  $\Delta T = T_m - T_g$  值小, 则形成非晶态结构所需要的表面张力比较小, 所以 Pd-Cu-Si 比 Pd-Si 合金容易形成非晶态结构。

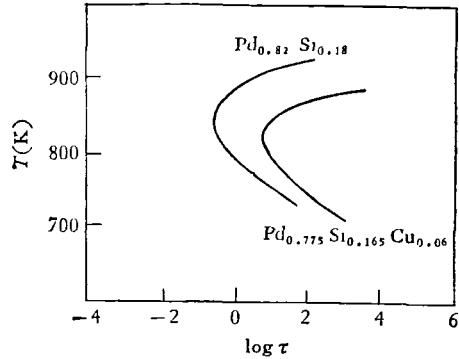


图 14 两种钯硅合金的  $T-T-T$  曲线

$T_g/T_m$  值增长, 即  $\Delta T = T_m - T_g$  值减小, 不但降低了临界冷却速度  $R_c$ , 同时也增加了非晶态结构的厚度。例如 Fe-Ni-P-B 等合金由于  $T_g/T_m$  值比较低 (即  $T_m - T_g$  值比较大), 故  $R_c \approx 10^6$  度/秒左右, 一般厚度不超过 0.05 毫米; 但 Ni-40 (原子)% Nb 合金, 其  $T_g/T_m$  值可高达 0.7, 而  $R_c \approx 10$  度/秒, 形成非晶态结构的厚度可达 10 毫米。又如一般硅酸盐材料  $SiO_2$ ,  $T_g/T_m$  值可高达 0.78 以上, 因此它有非常高的粘度,  $R_c \approx 2 \times 10^{-4}$  度/秒。这样低的临界冷却速度, 即使是在一般的空冷下也会形成非晶态结构。其根本原因都是由于这些材料的  $T_m - T_g$  值很小, 形成非晶态结构所需要的表面张力很小, 这样能量变化比较小, 故容易形成非晶态。

## 六、合金元素对约化玻璃温度的影响

合金元素对合金的熔点  $T_m$  和玻璃化温度  $T_g$  有很大影响。

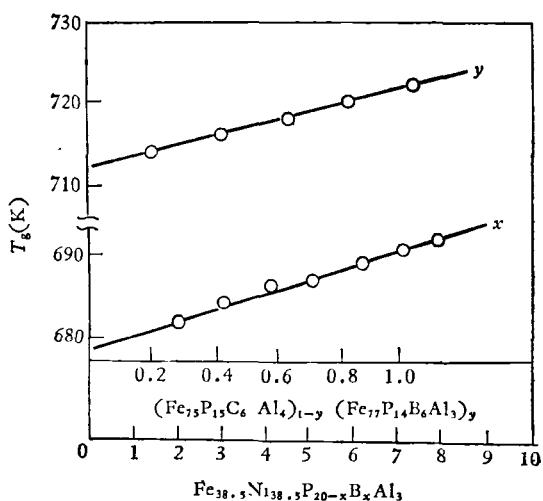


图 15 硼对玻璃化温度的影响

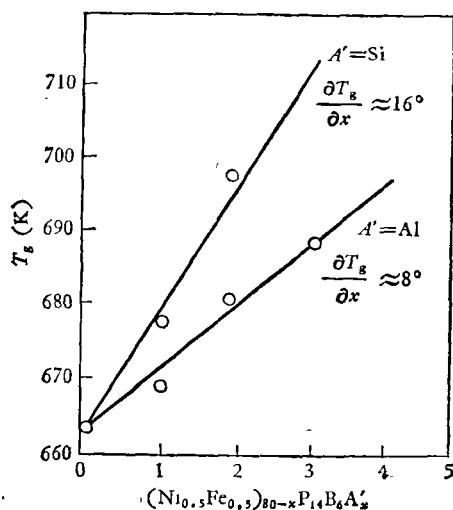


图 16 硅和铝对玻璃化温度的影响

大的影响，因此它对促进非晶态结构的形成起很大的作用。如上所述把铜加到钯硅合金中可以大大地降低合金的熔点  $T_m$ ，从而降低了临界冷却速度，促进了非晶态结构的形成。又如 Fe, Pd, 或 Pt 等元素加入到 Ni-P<sup>[13]</sup> 或 C 加到 Fe-P<sup>[14]</sup> 合金中都起到降低熔点  $T_m$ （形成低共晶的三元合金）促进非晶态结构形成的作用。而有些合金元素则会起到提高  $T_g$  的作用。如图 15 所示，在 FeNiPB 合金中，随着 B 含量的升高（相对地 P 含量降低），其玻璃化温度上升。又如图 16 所示，FeNiPB 合金的玻璃化温度随 Si 或 Al 的加入而

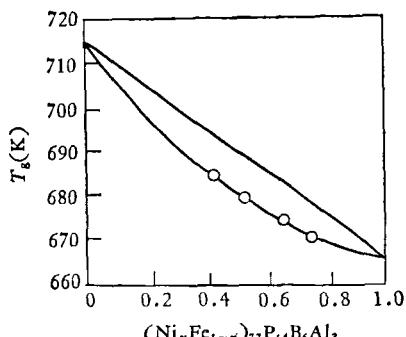


图 17 镍对玻璃化温度的影响

提高。金属-金属型的非晶态合金如 Cu-Zr, Ni-Nb 等，由于难熔元素的存在，其  $T_g$  大大提高，这是此类合金容易形成非晶态的根本原因。但有些元素会使合金的玻璃化温度降低，如图 17 所示，FeNiPB 合金的  $T_g$  随 Ni 含量增高而下降，这对形成非晶态是极不利的。

## 七、结束语

综上所述，非晶态合金是呈拓扑状的无序结构。凡是具有较高约化玻璃温度 ( $T_g/T_m$ ) 或较小  $\Delta T = T_m - T_g$  值的合金，由于形成非晶态结构时只需要较小的表面张力，而在其  $T-T-T$  曲线图上表现出具有较宽大的亚稳态区，具有较小的临界冷却速度。这些因素都有利于非晶态拓扑型结构的形成。

非晶态合金是新型的材料，目前对其形成机理的认识还是相当肤浅的，有待于深入进行研究。对于非晶态结构形成机理的研究，这不仅仅是理论研究的问题，而且具有重大的实际意义。

## 参考文献

- [1] C.H. Bennett, D.E. Polk and D. Turnbull, *Acta Metall.*, **19** (1971), 1259.
- [2] H. S. Chen and B. K. Park, *Acta Metall.*, **21** (1973), 395.
- [3] F. Spaepen, *Acta Metall.*, **23** (1975), 729.
- [4] D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, **7** (1972), 337.
- [5] H. A. Davies, *J. Non-Cryst. Solids*, **17** (1975), 266.
- [6] M. H. Cohen, D. Turnbull, *Nature*, **203** (1964), 964.
- [7] J. D. Bernal, *Nature*, **183** (1959), 141.
- [8] J. D. Bernal, *Nature*, **185** (1960), 68.
- [9] 刘伯昌, 国外金属材料, **6** (1977), 60.
- [10] J. D. Bernal, *Proc. Roy. Soc. A*, **280** (1964), 299.
- [11] Erich Röschel and Christoph J. Raub, *Z. Metallk.*, **62** (1971), 840.
- [12] H. S. Chen and D. Turnbull, *Acta Met.*, **17** (1969), 1021.
- [13] H. S. Chen, *J. Non-Cryst. Solids*, **12** (1973), 333.
- [14] P. Duwez and S. C. H. Lin, *J. Appl. Phys.*, **38** (1967), 4096.

## 承 接 广 告

我刊经批准从现在起承接国内、外广告业务，拟登广告的单位请与我刊联系。

北京市 603 信箱《物理》编辑部(邮政编码 100080)