

## 讲 座

# 非晶态物理讲座

## 第三讲 非晶态金属的结构转变与动力学

宁 远 涛 (冶金工业部贵金属研究所)

在本文中我们将讨论从液态到非晶态(玻璃态)的转变,非晶态金属的结构弛豫、结晶及其动力学。

### 一、从液态到非晶态的转变

由熔体淬火凝固而形成的玻璃态金属可以认为是一种冻结的液态结构,它的性质和结构与其热历史有关。为了说明液态金属—非晶态金属的转变,图1给出了容易形成玻璃态的  $Pd_{77}Cu_6Si_{17}$  合金的粘滞度对温度的依赖关系<sup>[1]</sup>。在图1中,粘滞度  $\eta$  和结构弛豫时间常数  $\tau$  的对数对约化温度的倒数  $T_m/T$  作图。这里  $T_m$  是热力学平衡熔化温度,  $\tau$  是原子再排列所需要的平均时间,它与液态的  $\eta$  和切变模量  $\mu$  有

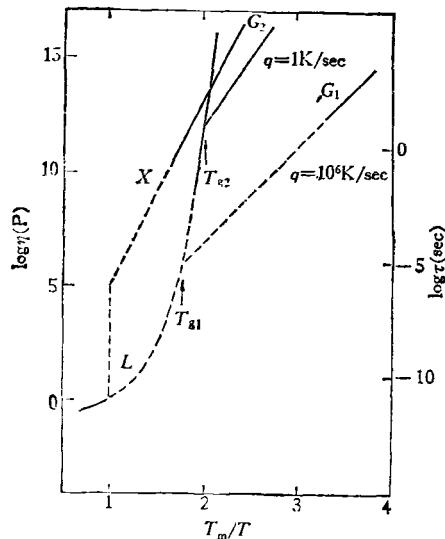


图1  $Pd_{77}Cu_6Si_{17}$  非晶态合金的粘滞度  $\eta$  和结构弛豫时间常数  $\tau$  与温度的关系

关,即

$$\tau \approx \eta/\mu. \quad (1)$$

液态金属的  $\eta$  值是比较低的,约为  $10^{-2} P$ 。缓慢冷却时,  $\eta$  增大;其激活能  $Q$  值比较低,  $Q = 3k_B T_m$  (这里  $k_B$  是玻耳兹曼常数),在  $1000K$  约为  $0.3eV$ 。低于  $T_m$ ,液态金属或结晶或形成非晶态。结晶时,  $\eta$  沿着  $X$  线路不连续地增大(见图1),其激活能约为  $3eV$ 。假如过冷液态不发生结晶,随着温度降低,  $\eta$  沿着  $L$  线路连续和非线性地增大。过冷液态的  $\eta$  随温度的变化遵循 Vogel-Fulcher 经验公式:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ \frac{B}{T - T_0} \right], \quad (2)$$

这里  $\eta_0$  和  $B$  是与材料有关的常数,  $T_0$  被称为理想玻璃转变温度。对于液态金属,  $B$  很小,它是其结构中原子化学键能的一个很小的分量,而  $T_0$  则相当于  $(\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}) T_m$ 。在足够过冷条件下,液态原子再排列的时间常数增大到大于或等于试验测量的时间时,再排列就被阻止。在这个温度下,原子组态保持玻璃态不变,这就造成了图1所示的  $\eta$  对  $T$  的不连续变化,  $\eta$  便偏离上述 Vogel-Fulcher 关系而遵循 Arrhenius 关系:

$$\eta \propto \exp [Q/k_B T], \quad (3)$$

这里激活能  $Q \approx 1 \sim 2eV$ 。图1中的  $T_{g1}$  和  $T_{g2}$  分别为快冷和慢冷条件下实现从平衡液态结构到冻结非平衡结构转变的温度,称为玻璃转变温度,一般以  $T_g$  表示。

在  $T_g$  时,结构弛豫时间  $\tau_g$  与冷却速度  $q$  有关<sup>[4]</sup>

$$\tau_g \approx (k_B T_g^2 / Q) q^{-1}, \quad (4)$$

$Q$  是过冷液态结构弛豫表观激活能。由(1)和(3)式可知,  $\tau_g \propto \exp(Q/k_B T_g)$ 。 $T_g$  随  $q$  增大,  $T_g$  随  $q$  变化的速率为

$$dT_g/d\ln q \approx k_B T_g^2/Q. \quad (5)$$

对于金属玻璃,  $k_B T_g^2/Q \approx 2-10\text{K}$ 。这就表明, 在不同冷却速度下, 液态金属冻结成不同的玻璃态, 其玻璃转变温度  $T_g$  由(4)式确定。例如在  $10^6\text{K/sec}$  快的淬火速率下, 在  $T_{g1}$  得到玻璃态  $G_1$ ; 在  $1\text{K/sec}$  慢的淬火速率下, 在  $T_{g2}$  得到玻璃态  $G_2$ , 而  $T_{g1}$  值比  $T_{g2}$  约高  $100\text{K}$ 。

一般地说, 冷却速度越大, 所得到的玻璃态金属具有越低的  $\eta$  值或越高的扩散性, 越大的比容和内能。图 2 给出了  $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_{14}\text{Si}_{9}$  合金在不同玻璃态的比容  $V$ 。 $G_1$  玻璃态的比容(密度)比  $G_2$  玻璃态约大(小)  $0.5\%$ 。在特别缓慢的冷却速度下, 过冷液体沿着路径 “d” 收缩体积。路径 “d”的长度是由所要求的越来越缓慢的速度或越来越增大的时间常数限定的。进一步外推, 在大约低于一般测定的  $T_g$  值以下  $200\text{K}$  左右时, 金属玻璃的体积便与晶态体积相等, 这个温度近似相应于理想玻璃温度  $T_\infty$ 。

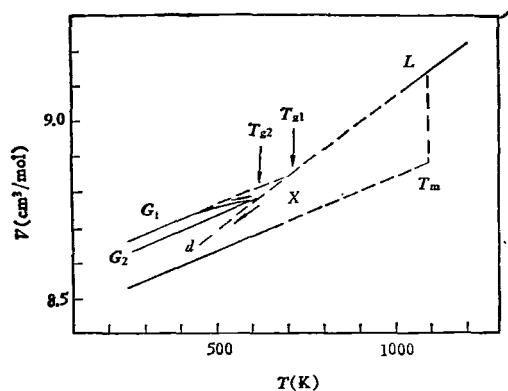


图 2  $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_{14}\text{Si}_{9}$  合金在不同玻璃态的比容  $V$   
(所有符号意义同图 1)

对于任何真实的金属体系, 从液态到非晶态的转变纯粹是一个动力学过程。如果把非晶态的形成看成是由于成核率和生长速率很小或看成是在一定过冷度下所形成的体结晶分数非常小(比如  $10^{-6}$ )的结果, 就可以直接用成核和生长的理论来讨论非晶态形成。Turnbull<sup>[2]</sup> 采用简单形核理论并定量确定了玻璃形成的动力

学条件。均匀形核率  $I(1/\text{cm}^3 \cdot \text{sec})$  可以表示为

$$I \approx \frac{10^{30}}{\eta} \exp(-b\alpha^3\beta/T_r \Delta T_r^2), \quad (6)$$

这里  $b$  是形状因子, 对于球形核,  $b = 16\pi/3$ ; 约化温度  $T_r = T/T_m$ ,  $\Delta T_r = 1 - T_r$ ;  $\alpha = (N_0 V^2)^{1/3} \sigma_{sl}/\Delta H_f$ , 称为约化表面张力, 是一个与液体-晶体界面张力  $\sigma_{sl}$  有关的参数;  $\Delta H_f$  是克分子熔化热;  $V$  是晶体克分子体积;  $N_0$  是Avogadro 数;  $\beta = \Delta S_f/R$ ,  $\Delta S_f$  是熔化熵,  $R$  是气体常数。如果最大形核率  $I_{max} < 1$ , 结晶过程就容易被抑制而形成非晶态。取  $\eta = 10^{-2}$ , 并考虑它不随温度变化。根据公式(6)就  $I$  对  $T_r$  作图便得到如图 3 所示的形核率随  $T_r$  变化关系。当  $\alpha\beta^{1/3} < 0.25$  时,  $I_{max} > 10^{30}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ 。在这样高的形核率下要抑制其结晶是不可能的。大多数金属元素的  $\Delta S_f$  值在  $1.5-2.5\text{cal}/\text{K} \cdot \text{mol}$  之间<sup>[3]</sup>, 所以  $\beta$  接近于 1; 而  $\alpha = 0.4-0.5$ <sup>[1]</sup>, 则  $\alpha\beta^{1/3} \approx 0.4-0.5$ , 其  $I_{max} \approx 10^{30}-10^{35}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ , 所以一般情况下金属熔体冷却时发生结晶。但是当  $\alpha\beta^{1/3}$  增大到 0.9 时,  $I_{max} \approx 10^{-4}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec} < 1$ , 可以期望抑制形核而形成非晶态。因此形核率以致非晶态的形成与参数  $\alpha\beta$  或  $\alpha\beta^{1/3}$  有很大关系。大的界面张力和熔化熵大大提高非晶态形成的倾向性。许多网状结构的液体如  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{BeF}_2$  等, 容易形

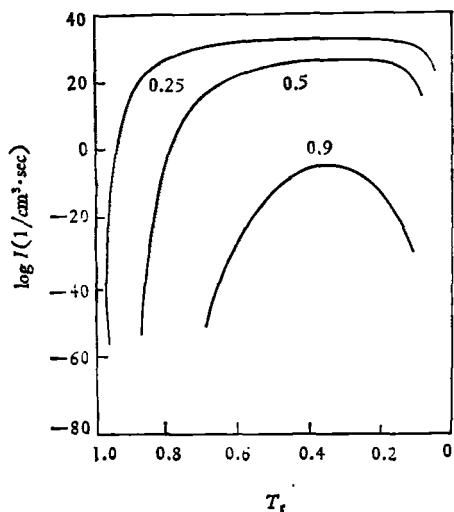


图 3 当  $\alpha\beta^{1/3}$  取不同值时, 均匀形核率与  
约化温度的关系

成非晶态主要是由于在  $T_m$  时有特别高的粘滞度。

Uhlman<sup>[4]</sup> 认为在液态中所形成的晶态是无规分布的，其结晶分数小于  $10^{-6}$  时可以认为其结构是非晶态的。根据形核和长大理论，他定性地确定了玻璃形成的临界冷却速度，绘制了相应于刚能检测的结晶分数（即  $10^{-6}$ ）的时间-温度-转变曲线，这便是 TTT 图，并用这个图来估计临界冷却速度。对于每一个温度，求出结晶分数  $x = 10^{-6}$  所需要的时间，绘在温度-时间坐标图上，如图 4 所示。形成非晶态所需的临界冷却速度

$$q_{cr} = \frac{T_m - T_N}{t_N}, \quad (7)$$

$T_N$  和  $t_N$  为 TTT 曲线鼻端处所对应的温度和时间。 $T_N$  和  $t_N$  值越大，无疑会使  $q_{cr}$  变小。根据上述  $T_g$  和  $T_e$  的定义，这就意味着约化玻璃转变温度  $T_{rg} = T_g/T_m$  或  $T_{re} = T_e/T_m$  越大， $q_{cr}$  越小。根据(2)式所给出的粘滞度与温度的关系可求得  $T_e$ 。当  $T_{re}$  从 0.3 增大到 0.6 时， $q_{cr}$  计算值从  $10^9$  K/sec 降低到  $10^2$  K/sec。这些计算值与试验测定值是相当一致的。例如，对于纯金属如 Ni, Pd 等， $T_{re} \approx \frac{1}{4}$ ,  $q_{cr} \approx 10^{10}$  K/sec；对于许多玻璃形成合金，如 Au-Si, Pd-P, Ni-P 等， $T_{re} \approx \frac{1}{2}$ ,  $q_{cr} \approx 10^6$  K/sec；而对于容

易形成玻璃的合金，如 Pd-Cu-Si, Pd-Ni-P 等， $T_{re} \approx 2/3$ ,  $q_{cr} \approx 10^2$  K/sec。

现在已知的可以形成非晶态的二元系可以分为三类：金属-类金属（P, B, Si, C）型，一般含 10—30% 类金属；前过渡金属（Zr, Nb, Ta, Ti 等）-后过渡金属（Fe, Co, Ni, Pd 等）型；金属-IIA 族金属（Mg, Ca, Be）型。所有形成非晶态的合金都有一个共同的特点：组元之间有强的相互作用，其液态合金混合热为负值，并处于深共晶成分。以两个典型的金属-类金属型合金系 Pd-Si 和 Fe-B 为例，在共晶成分，约化玻璃转变温度  $T_{rg}$  最高，临界冷却速度  $q_{cr}$  最小<sup>[5]</sup>。

## 二、结构弛豫

由上述可知，一种非晶态金属，不仅相对于晶态而且相对于在更缓慢冷却速度下得到的非晶态，在热力学上都是“不稳定”的。用不同的冷却速度制备的非晶态金属处于不同的玻璃态，即其亚稳状态是不同的。在随后低于玻璃转变温度的退火过程中，金属玻璃将发生结构弛豫，转变到更致密的和能量更低的组态，其转变速率取决于热历史和温度。在比较高的淬火速率下得到的玻璃具有比较大的冻结结构无序度，因此有较大的扩散率，它在较低温度便发生结构弛豫。许多用气相沉积法制备的无定形薄膜具有很高的无序结构，在刚刚高于基体温度时就会发生结构弛豫。因此，结构弛豫是非晶态金属最基本的现象之一。

非晶态的一系列物理性质，如原子扩散、比热、弹性模量、机械延性、应力松弛、粘滞度、电阻、居里温度、磁各向异性等在结构弛豫过程中都会跟着发生急剧改变。每一种物理性质都有自己的弛豫行为，人们正是利用物理性能的变化来研究非晶态的结构弛豫行为的。图 1 和 2 已经反映了在结构弛豫过程中 Pd-Cu-Si 玻璃的  $\eta$ ,  $\tau$  以及比容与温度的关系。在室温以上并不高的温度， $G_1$  玻璃态的性能就显示出相当大的变化，如  $\eta < 10^{12}$  P,  $\tau < 10$  sec，体积发生

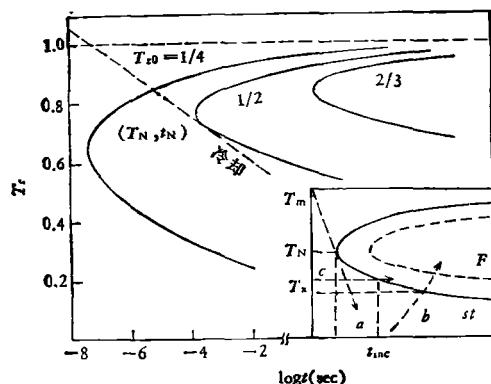


图 4 具有不同的约化玻璃温度  $T_{re}$  的 TTT 曲线  
 st——结晶开始, F——结晶终了,  
 a——玻璃体形成, b——连续加热, 非等温结晶,  
 c——等温结晶

收缩。虽然金属玻璃在结构弛豫中密度的变化是小的(约 0.5%),但许多物理性能有更大的变化。比如杨氏模量增大约 7%, 电阻率改变约 5%, 居里温度改变约 35K, 原子扩散改变几个数量级。低温弛豫激活能一般比较低, 约 1—2 eV, 而接近  $T_g$  温度的粘滞流动激活能就高得多, 约 5eV<sup>[1]</sup>。

非晶态金属的结构弛豫现象与离子玻璃和无定形聚合物的弛豫现象有很多相似之处。因此, 氧化物玻璃和聚合物等无定形材料弛豫过程的基本动力学公式可以用到金属玻璃的弛豫过程中。在等温条件下, 非晶态金属的性质  $P$ (比如电阻、硬度等)随时间的变化可以写为

$$\frac{d(P - P_\infty)}{dt} = -\frac{1}{\tau} (P - P_\infty), \quad (8)$$

这里  $\tau$  为弛豫时间,  $P_\infty$  是时间  $t$  为  $\infty$  时性质  $P$  的值, 即在某一温度下  $P$  的平衡值。设初始条件  $t = 0$  时  $P = P_0$ , 则在时间  $t$  时有

$$(P_t - P_\infty) = (P_0 - P_\infty) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (9)$$

又设在时间  $t$  时,  $P$  量值之比  $(P_t - P_\infty)/(P_0 - P_\infty) = M_P(t)$ , 则有

$$M_P(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (10)$$

或

$$M_P(t) = \exp(-K_s t), \quad (11)$$

这里  $K_s = 1/\tau$  是速率常数。

如果令  $y = (P_t - P_0)/(P_\infty - P_0)$  表示结构弛豫过程中物理性能在  $t$  时间的转变程度, 则

$$M_P(t) = 1 - y. \quad (12)$$

可以看出, 在等温条件下结构弛豫过程的计算公式与一级反应相似, 反应速率常数  $K_s$  和弛豫时间常数  $\tau$  与温度  $T$  的关系可用 Arrhenius 方程表示:

$$K_s = K_0 \exp(-Q/k_B T), \quad (13)$$

$$\tau = \tau_0 \exp(Q/k_B T), \quad (14)$$

$Q$  为结构弛豫激活能,  $K_0$  和  $\tau_0$  为常数。

公式 (8)—(11) 所反映的是在等温条件下的简单的线性的结构弛豫过程。对于非线性过

程或在变温条件下的结构弛豫过程, 情况就更为复杂。在变温情况下,  $\tau$  是温度的函数, 写成  $\tau(T)$ 。在恒定的变温速率下, 即  $\phi = dT/dt$ , 并且弛豫过程也是非线性的, 这时公式 (9) 可以写成更一般的形式:

$$P_t - P_\infty = (P_0 - P_\infty)^{n'} \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right], \quad (15)$$

式中  $n'$  为反应级数,  $n$  为转变方式指数。在  $n' = 1$  时, 将恒定变温速率  $dT/dt = \phi$  代入, (15) 式便可写成

$$M_P(t) = \exp\left\{-\left[\int_{T_0}^T \frac{dT}{\phi \tau(T)}\right]^n\right\}. \quad (16)$$

这就是在变温情况下  $M_P(t)$  对温度的依赖关系。当  $n = 1$  和  $\tau(T)$  为常数时, 便得到 (9) 或 (10) 式。

通常研究结构弛豫过程是通过研究激活能或  $\tau_0$  的分布来进行的。H. S. Chen 曾经粗略地把淬火态的比热同退火态的比热之差与温度的关系曲线作为结构弛豫激活能谱。图 5 给出了不同淬火速率下所得到的 Pd-Cu-Si 金属玻璃的弛豫能谱<sup>[6]</sup>, 纵坐标  $-d\Delta H_i/dT$  相当于比热差。结构弛豫的一个重要特征是弛豫谱显示出两个分隔开来的较宽缓的分布, 一个在较低的温度, 另一个在较高的温度。事实上, 许多物理性质, 如内能、杨氏模量、电阻率、强度、磁矫顽力、居里温度等, 在它们与退火温度的曲线上都存在着这样宽缓的分布。这就意味着在结构弛豫过程中出现两种不同机理。在较低的温度下出现局部的原子重排, 这可以看成是短程作用; 而在接近  $T_g$  的较高的温度, 原子在较大的范围发生协调平衡, 是一种长程作用。这种机理可从许多金属玻璃的正电子湮没试验看得更清楚。在非晶态合金中存在许多原子级空位, 即 Bernal 空位。正电子湮没方法对缺陷特别灵敏, 它能提供正电子寿命谱和湮没多普勒宽化谱等信息。正电子寿命取决于湮没量子的能量。试验测定出正电子寿命与能量的关系或与温度的关系, 就可以知道缺陷的分布以及结构的变化。图 6 给出了  $\text{Pd}_{50}\text{Si}_{50}$  金属玻璃的正电子寿命与退火温度的关系<sup>[7]</sup>, 文献 [8] 也给出了

$\text{Co}_{73}\text{Fe}_5\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$  玻璃类似的结果。根据这些合金的正电子湮没行为，文献 [7] 和 [8] 的作者认为，金属玻璃的结构弛豫和结晶可以分为四个过程：(1) 短程结构弛豫；(2) 长程结构弛豫；(3) 微晶形核；(4) 晶粒长大。H. S. Chen 也研究了一些时效金属玻璃的正电子湮没行为，也得到类似结果，即对远低于  $T_g$  温度的低温退火，正电子寿命增大；而对接近  $T_g$  温度的退火，正电子寿命降低<sup>[1]</sup>。这可解释为低温结构弛豫造成正电子陷阱，这些陷阱是由于在一个刚性的玻璃体内部局部原子再排列造成的，以致形成有些类似于许多合金中形成的 G-P 区原子团；这些正电子陷阱在随后的高温退火中又

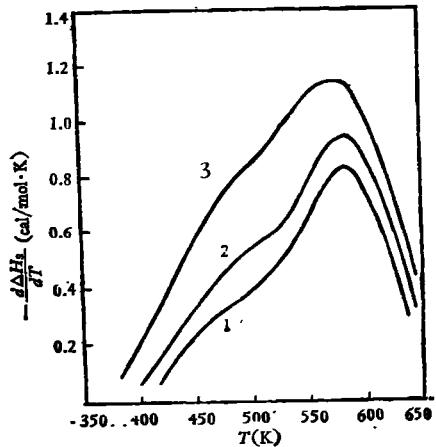


图 5 不同淬火速率下得到的金属玻璃  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  的弛豫谱  
1.  $\phi 0.5\text{mm}$  丝 2.  $\phi 0.3\text{mm}$  丝 3. 厚  $0.02\text{mm}$  带

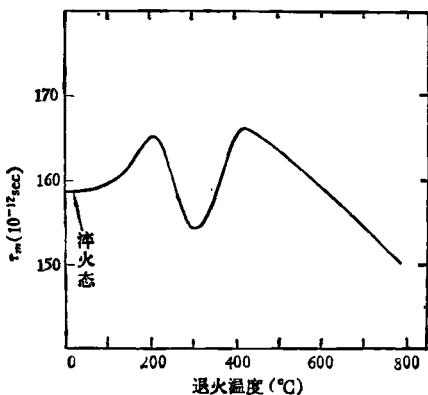


图 6  $\text{Pd}_{40}\text{Si}_{20}$  非晶态合金等时退火 20 分钟正电子寿命的变化

消失。另一方面，高温结构弛豫被认为与玻璃态中普遍观察到的玻璃转变有联系<sup>[1]</sup>。显然这就是上面所指出的长程结构弛豫。不过，结构弛豫的详细的原子再排列及其特征至今还不清楚。

### 三、结 晶

图 4 所示的过冷液体的 TTT 图也反映了非晶态金属的结晶行为。沿图中 *a* 途径，淬火避开了曲线的“鼻端”，玻璃体形成。沿途径 *b* 连续加热时，在温度  $T_x$  开始结晶，开始结晶的温度  $T_x$  随加热速度而改变。*c* 途径则表示等温退火情况，这里  $t_{inc}$  是孕育时间，在孕育时间之后晶体开始生长。

实际非晶态金属的结晶情况是很复杂的，结晶过程包括结晶相的形核与长大。玻璃态—晶态转变速率通常是由形核率控制的，因此它不仅象结构弛豫过程一样与原子扩散有关，而且与玻璃-晶体界面能和熔化熵等热力学参数有关。玻璃体—晶体转变热约是熔化热的  $\frac{1}{2}$  到  $\frac{1}{3}$ 。转变动力学通常是使用一般的相变理论进行分析的，即

$$x = 1 - \exp(-K_s t^n), \quad (17)$$

这里  $x$  是在时间  $t$  结晶的体积分量， $K_s$  是动力学常数即速率常数， $n$  是转变方式指数。(17) 式通常称为 J-M-A 方程。这个方程与前面所述的结构弛豫动力学公式是一致，只是在 (12) 式中  $y$  表示结构弛豫的转变分量， $n = 1$ ，而 (17) 式中  $x$  表示结晶分量。

已经测定， $\text{Pd-Si}$  玻璃的  $n = 2.5-4$ ， $\text{Fe}$  基玻璃的  $n = 3-5$ ， $\text{Pd-Ag-Si}$  合金的  $n = 1$ 。在  $3 < n < 4$  时，转变是由扩散控制的过程，且成核率随时间减少；而  $n = 1$  时，一定数量的核呈一维生长，结晶成长度有限的针状或片状的晶体。一般地说， $x$  对  $t$  的关系曲线是“S”形的，转变体积分数开始慢慢地随时间增加，而后很快地增加，最后又缓慢地增加，如图 7 所示。

(17) 式中的速率常数  $K_s$  与温度  $T$  的关系

或是符合 Arrhenius 方程，或是符合 Vogel-Fulcher 方程，即

$$K_s = K_0 \exp(-Q/k_B T), \quad (18)$$

或

$$K_s = K_0 \exp[-Q/k_B(T - T_0)]. \quad (19)$$

随着玻璃成分和转变温度的不同，晶化过程的激活能  $Q$  有很大变化。对于稳定玻璃（即在  $T_g$  以上温度才晶化的玻璃），如  $\text{Pd}_{77}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$ ,  $(\text{Pd}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{82}\text{P}_{18}$ ,  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{B}_6$  等等， $Q > 4\text{eV}$ ，与平衡玻璃的粘滞流动激活能相当。对于接近或在  $T_g$  以下的温度就结晶的玻璃， $Q \approx 2-4\text{eV}$ ；而对于那些结晶温度  $T_x$  远低于  $T_g$  的不稳定玻璃，例如用原子凝聚方法制备的 Bi, Fe, Co 和 Ni 等无定形金属，它们的热稳定性很差， $Q \leq 1\text{eV}$ <sup>11</sup>。

结晶形态取决于退火温度和成分。例如气相沉积 Ni-P 薄膜，由于 P 含量不同，结晶方式发生很大变化。 $\text{Ni}_3\text{P}$  成分的薄膜在  $175^\circ\text{C}$  加热 2 分钟，在无定形基体上就有一些分散的晶核形成，并且长大成多边形晶体，其结构与四方  $\text{Ni}_3\text{P}$  金属间化合物相同。在  $250^\circ\text{C}$  下加热比  $\text{Ni}_3\text{P}$  更富 Ni 的薄膜 2 分钟，便出现树枝晶。在原子凝聚法制备的无定形固体中，这种树枝晶和球粒状晶体是最普通的晶化形态。而接近  $\text{Ni}_4\text{P}$  成分的薄膜在  $350^\circ\text{C}$  退火 2 分钟，便得到很细的晶体，然后均匀粗化。

随着温度升高，亚稳的非晶态结构常常首先要经过其它的亚稳相然后才转变为平衡相。低于某一临界温度进行相当长时间的退火，许多金属玻璃转变成具有与基体金属相同晶体结构的过饱和固溶体的细晶粒（约  $5\text{nm}$ ），如象 Fe 基玻璃转变成体心立方结构，Pd 基和 Ni 基玻璃转变成面心立方结构，Co 基玻璃转变成密排六方结构。在转变期间，非晶态金属的衍射图象连续变化，第一峰变得明锐，第二峰分裂减小，这反映结晶出现。随着退火时间延长，短程有序参数随之增加，表明非晶态转变成亚稳固溶体时没有表观的长程扩散，且转变激活能亦较低。在接近  $T_g$  的较高温度范围内的结晶过程通常是一个或多个相继发生的亚稳反应，这些

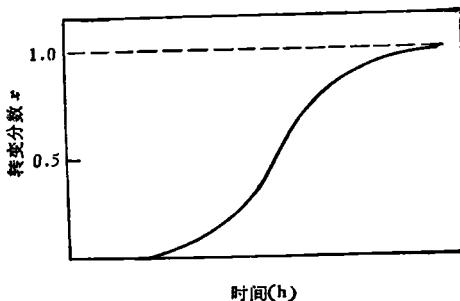


图 7 结晶过程中转变分数  $x$  对时间  $t$  的“S”形曲线示意图

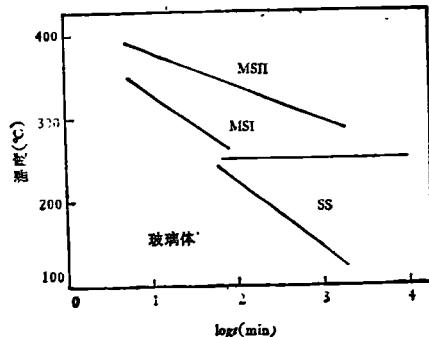


图 8  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  非晶态合金等温退火转变图

亚稳反应被定义为 MSI, MSII。它们可以是相关的，也可以是无关的。让我们先看 Pd-Si 金属玻璃的转变过程。如图 8 所示，在低温下，Pd-Si 玻璃转变成细晶粒面心立方过饱和固溶体 (SS)；接近  $T_g$  温度时，Pd-Si 玻璃以及以它为基的稀三元合金玻璃的 MSI 是富 Pd 面心立方相晶体，它在非晶态母体中形成，其成分与非晶态母体相同。MSII 通常是在余下的非晶态母体中生长的复杂硅化物。在更高的温度下， $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  非晶态转变为平衡的正交（斜方）晶体  $\text{Pd}_3\text{Si}$  和面心立方  $\alpha\text{-Pd}$  固溶体。 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  非晶态合金的这种转变顺序如图 9 所示。

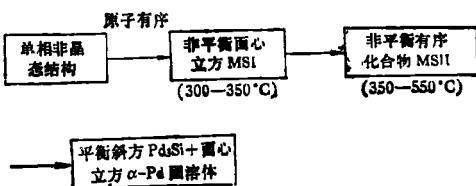


图 9

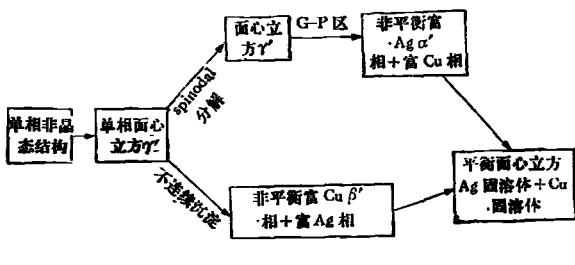


图 10

用原子凝聚方法制备的无定形金属在退火过程中的结构转变也有相同的顺序。例如气相沉积方法制备的高度亚稳的  $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$  无定形合金，其结构转变过程如图 10 所示。它的最终平衡相是两个面心立方固溶体 ( $\alpha + \beta$ )，随着退火温度升高，它的结晶过程应是上述两种转变方式之一<sup>[1]</sup>。

非晶态金属的结晶过程是相当复杂的。在退火过程中，非晶态结构转变到它的平衡相之前，中间要经过一系列的逐步趋向更稳定的过渡相。在相同的试样中，常常会同时出现不同

的结晶形态。

## 参考文献

- [1] H. S. Chen, *Rep. Prog. Phys.*, 43(1980), 353—432.
- [2] D. Turnbull, *Contemp. Phys.*, 10(1969), 473—488.
- [3] R. Hultgren et al. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*. Metals Park, Ohio, American Society for Metals, (1973).
- [4] D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, 7(1971), 337—348.
- [5] H. A. Davies, *Rapid Quenched Metals III*, Vol. 1, Edited by B. Cantor, University of Sussex, Brighton, (1978), 1—21.
- [6] H. S. Chen, E. Coleman, *Appl. Phys. Lett.*, 28 (1976), 245.
- [7] S. Tanigawa, K. Shima, T. Masumoto, *Proceedings of the Fourth International Conference on Rapidly Quenched Metals*, Edited by T. Masumoto, K. Suzuki, Sendai, Japan, Vol. 1, (1982), 501—504.
- [8] K. Shima, S. Tanigawa, Y. Waseda, in ref. [7], 543—546.
- [9] H. Jones, *Rep. Prog. Phys.*, 36(1973), 1425—1497.

## 傅里叶变换光学基本原理讲座

### 第六讲 空间滤波和光信息处理

钟 锡 华 (北京大学物理系)

#### 一、相干光学图象处理系统 (4F 系统)

正如第五讲所述，用夫琅和费衍射来实现图象的频谱分解，最重要的意义是为空间滤波创造了条件。由于衍射场就是屏函数的傅里叶频谱面，空间频率  $(f_x, f_y)$  与衍射场点位置  $(\xi, \eta)$  一一对应，使得人们可以从改变频谱入手来改造图象，进行信息处理。为此设计了图 6.1 所示的图象处理系统。

在此系统中，两个透镜  $L_1, L_2$  成共焦组合， $L_1$  的前焦面  $(x, y)$  为物平面 O，图象由此输

入。 $L_2$  的后焦面  $(x', y')$  为象平面 I，图象在此输出。共焦平面  $(\xi, \eta)$  称为变换平面 T，在此可以安插各种性能的空间滤波器。

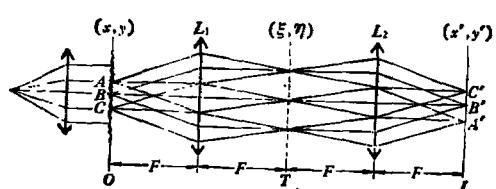


图 6.1 4F 图象处理系统

当平行光照射物平面时，整个 OTI 系统是个相干成像系统。由于变换平面上空间滤波器