

新型非晶态金属的制备、应用及研究展望¹⁾

李星国 姚凯伦

(华中理工大学, 武汉 430074)

首先对非晶态材料的电、磁、机械、化学等优异特性作了介绍;在第二部分着重介绍非晶态材料的制备方法,用这些方法可以让许多不同基的合金在很宽的成分范围内形成不同形状的非晶态材料;对近期非晶态材料的应用研究及所取得的许多新成果方面在第三部分作了介绍;最后对非晶态材料的未来进行了简单的评价。

Abstract

We review the electrical, magnetic, mechanical and chemical properties of amorphous alloys. The methods of preparation by which they can be made with different shapes with wide composition ranges are described. Recent studies, applications and future prospects are discussed.

非晶态金属研究始于1960年, Duwez用液态金属急冷方法制作 Au-Si 非晶态金属^[1]. 他当时将 Au-Si 液态金属喷到冷却的金属板上, 让其快速冷却, 目的是为了获得 Au-Si 的固溶合金以及准稳定相, 偶然发现在 Au-Si 的共晶成分处形成了非晶态金属. 这一结果出乎意料之外, 加上 X射线的实验结果与玻璃的有很大不同, 所以他当时很难相信这一现象. 为了确认这一结果, 他推迟了论文的发表. 这一偶然发现的金属被视为“奇妙金属”引起人们的兴趣. 但是, 因制作技术困难, 获得的量极少, 因而没有吸引多少人真正从事非晶态金属的研究. 70年代, 急冷技术得到很大提高, 利用离心法和双轮法将液态金属喷到高速旋转的轮上, 成功地获得了连续带状非晶态金属^[2]. 以后, 又发现在铁族 3d 过渡金属中添加 (B, C, P, Si) 等元素后, 很容易形成非晶态金属, 而且具有强韧性、软磁性、耐腐蚀等优良特性^[3], 所以引起人们注意, 当时有杂志宣称不久的将来会出现奇迹. 非晶态金属具有传统的结晶金属难以获得的各种优良特性, 使人们认识到它将是

一种大有希望的材料. 从此, 非晶态金属的研究迅速广泛地开展起来, 从连续的非晶态金属薄带制作成功到现在还不足 20 年. 今天非晶态金属已成为一种新的工业材料崭露头角, 世界各国都在积极开展这方面的研究.

一、非晶态金属的性质

非晶态金属得以广泛研究的原因是它具有结晶金属不具备的各种优良特性. 影响物质性能的根本因素除了其成分外, 就是原子的排列以及电子状态. 从结构上看, 非晶态金属的构造与结晶金属不同, 原子排列紊乱无规, 原子之间相互作用, 电子所处的状态都与结晶金属不同. 非晶态金属的这种特殊结构, 决定了其性能与结晶金属有很大差异. 除此之外, 还有一点应强调的是非晶态金属在成分上的特殊性. 非晶态金属大都是多元素合金, 从均匀的液体状态快速冷却、凝固, 使各元素能均匀分布, 形成一个固溶体. 添加各种元素会使非晶态金属产

¹⁾ 国家自然科学基金资助项目.

生各种不同性质。这种在成分上自由调节的特殊性给非晶态金属带来了很大影响。结晶金属则不同,多元素所形成的合金,像平衡状态图所示的一样,大部分都形成化合物,或是分离成几个相,多元素在一个相中均匀的混合,形成固溶体的范围少。所以,结晶金属不具备非晶态金属的多种元素任意、均匀混合的特点。结构和成分上的特殊性决定了非晶态金属有各种特殊性能。

非晶态金属位错密度高,宏观组织均一,没有晶界等缺陷,被认为是一种具有高韧性、高强度的材料。试验证明,非晶态金属的强度比结晶金属材料要高得多。铁系非晶态金属的最高强度达 $450\text{kg}/\text{mm}^2$, 钴系和镍系也达 $300\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上,比人们所知的强度最高的钢丝线强度(直径为 0.18mm 的钢丝线强度为 $280\text{kg}/\text{mm}^2$)还高。

虽然非晶态金属中含有许多非铁磁性元素,难以得到很强的磁化,但非晶态金属没有结晶的磁的各向异性;也不存在阻碍磁壁移动的结晶缺陷及析出物,因而它的磁滞损失非常小。此外,由于电阻是结晶金属的5—6倍,所以它的涡流损失也很小。非晶态金属是极理想的软磁性材料,它具有低矫顽力、高导磁率、高频特性好等优良特性。因为非晶态金属没有成分变化而引起相变现象,磁性可以随成份连续变化,所以可以做出各种特性的非晶态磁性金属。

从构造上看,非晶态金属没有晶界、层错等缺陷,没有偏析、析出及异相,当添加适当元素形成亚稳态后,会显示出惊人的抗腐蚀性,在酸性、中性、碱性等各种溶液中长期浸泡而不被腐蚀。例如,在 Fe 基合金中添加 Cr 和 Mo,其耐腐蚀性之高令人难以相信。可以说,这是在非晶态金属的构造特殊性上加上成份特殊性而带来的产物。

非晶态金属除了高强韧性、超耐腐蚀性和软磁性外,还具备许多其他特性。有趣性质之一就是耐放射线损伤。通常中子照射到结晶金属上后,原子的点阵排列会遭到破坏,出现很多缺陷使材料性能下降,但是非晶态金属在放射

线长期照射后既不脆化,导电性也不下降。将来人类解决能源问题的办法是原子能以及氢的核聚变能的利用,原子炉以及核聚变炉中有大量的放射线,所以要求耐照射损伤的材料。非晶态金属的耐放射线损伤的特性将有助于解决这一问题。

非晶态金属的构造可以看成是无数个缺陷的组合物,所以表面处于非常活泼的化学状态,可以作为很有前途的催化剂材料。另外,很多非晶态金属具有超导性,非晶态金属还可作为贮氢材料减轻材料粉化问题等。非晶态金属的历史还很短,随着非晶态金属研究的发展,还会发现许多新的特性。

二、非晶态金属的制作方法

非晶态金属属于非平衡状态,按常规的金属材料制作方法难以得到,必须采取特殊技术,使晶核的形成及长大得到抑制才行。目前制备非晶态金属有许多方法,大体上可以分为四大类:液相急冷法、气相凝聚法、溶液化学反应法和固相反应法。起初以液相急冷法为主流,1975年以后用气相法做非晶态金属薄膜的研究非常活跃。自1983年以来,固相反应法被作为非晶态金属制作的新方法开始受到关注,发展很快。充分利用各种方法的长、短处可使非晶态金属得到多方面应用。

1. 液相急冷法

此方法是将金属加热熔化,然后采取各种方法让液态金属快速冷却凝固,形成非晶态金属。该方法在非晶态金属制作中用得最广泛、最频繁,目前得到应用的非晶态金属几乎都是由此制成的。此方法的种类很多,用不同的急冷法得到的非晶态金属的形态、性质都有很大不同。

非晶态金属的大型制造设备,目前可连续生产宽达 20cm 的非晶态金属薄带。利用单轮法还可以制作复合非晶态薄带,即利用两个坩埚将金属熔化,然后同时喷到同一个快速旋转的轮子上,就可以得到两种材料接合的复合非

晶态金属薄带。除此之外,还可利用激光、电子束等离子体等手段在碳素钢等金属表面涂盖一层耐腐蚀的非晶态金属膜,或利用脉冲大电流将多晶薄膜快速熔化,快速凝固做非晶态金属膜^[4],或利用熔射法将 $10\mu\text{m}$ 左右的合金粉末通过等离子体熔化后喷到冷却板上,制取带状或粉末状非晶态金属。这些方法都属于液相急冷法。

液相急冷法的共同特点是让液态金属中的热量在非常短的时间内散发掉,使晶核的形成及长大得到抑制,冷却时间 t_c 随温度、压力、成分、短程有序性等差异而不同,一般在 $10^{-2} > t_c > 10^{-7}$ 秒的范围内。冷却速度是液相急冷法的关键因素之一。冷却速度越大,会使非晶态金属形成范围加宽,非晶态金属的尺寸加大,非晶态的均一性好,从而使非晶态金属的热稳定性提高。非晶态化均一性对材料性能影响极大。如果试料中有微小的结晶成分存在,那么材料的许多性质显著下降。例如,很多脆性的非晶态金属往往是因没有完整均一地非晶态化,或虽是均匀非晶态化,但在保存中又出现了结晶而造成的。

2. 气相沉积法

气相沉积法是通过加热、溅射等各种手段使金属先变成原子、分子、离子或原子团状态,然后沉积到基板上,形成非晶态金属。此法是从制作非晶态金属磁性薄膜而发展起来的。目前在制造薄膜、超微粉、多层膜以及人造晶格膜时经常运用气相沉积法。此法大体上可以分成两大类:一类是物理气相沉积法,包括真空蒸镀法、溅射法、离子束法、ICB(Ion cluster beam)法等;另一类是化学气相沉积法,包括热 CVD 法、光 CVD 法和等离子体 CVD 法。

气相沉积法中,一个非常重要的因素是飞往基板的粒子运动能量和基板周围的真空度。真空蒸镀法虽有基板温度不升高、堆积速度快、装置结构简单、调节方便等优点,但是粒子运动能量低,仅有 $0.01\text{--}1\text{eV}$ 左右,必须将基板温度降到很低才行。另外,形成的膜与基板接合强度低,所以在非晶态金属制作中用得不多。溅

射法虽然膜的形成机构复杂,难以控制,基板温度上升显著,但是粒子能量在为数 10eV ,很适合做非晶态金属,而且膜与基板接合牢,成分控制也比真空镀膜好,是制取非晶态金属薄膜的主要方法。用溅射法能使一些用液相急冷法不能非晶态化的合金非晶态化,如 Fe-Mo, Fe-La, Fe-Cu-Ag 等合金系^[5]。溅射法的主要缺点:一是粒子能量难以控制,基板温度上升快;二是真空度低,Ar 等杂质易混入试料中。用此法获得的非晶态金属的性能与液相急冷法获得的非晶态金属相差很大。最近离子束法的研究很受重视。此法真空度高,能避免 Ar 等气体元素混入,离子束也容易控制,可以在很宽的成份范围内制取很干净、性能很好的非晶态薄膜;不足处是膜形成速度太慢。

ICB 法是一种速度较快的非晶态金属薄膜形成方法。即将试料加热熔化使金属蒸发形成原子团,同时使原子团离子化,以离子团的形式加速飞向基板。此法真空度高,不存在 Ar 等杂质混入问题,同时基板温度上升问题也能避免。目前还没有发现此法形成的非晶态金属薄膜有什么很实用的特性,另外在设备技术上还有不少问题尚待解决。此外,CVD 法也可以用来制非晶态金属薄膜,但一般仅在高熔点金属及金属陶瓷合金中有所应用,例如可以制 SiC, SiB, SiN 等非晶态薄膜。

3. 化学溶液反应法

化学溶液反应法有两种:一是电解镀膜法,二是无电解镀膜法。前者是早已为人们所知的非晶态金属薄膜制作法,是通过加入电流使金属离子直接还原析出在电极上,其最大特点是能简单、大面积形成非晶态金属薄膜。此法最近又开始重新引人注目,即在材料的防腐等领域得到了应用。因为此法是在溶液中靠电极反应而生成膜,所以控制溶液的种类、温度、电解条件等都很重要。无电解镀膜法是不加电流,而在溶液中加入一些还原剂,靠其化学反应在基板上析出形成薄膜。例如,将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 混合,调成 pH 为 9—10 的水溶液,经溶液反应可生

成 Co-P 非晶态金属膜。按类似条件也可以形成 Ni-P, Ni-Fe-P, Ni-B 等非晶态金属膜。除这两种以外,最近又发现金属离子水溶液和氢化、硼化物的水溶液混合,短时间内可产生大量非晶态金属超细粉。这种现象在 Fe-B, Co-B, Fe-M-B, Ni-M-B (M = Cr, Mo, W, Mn) 等许多合金中都得到证实^[6]。此方法的原理与无电解镀膜法类似。用此法制成的非晶态金属是大小为 20nm 左右的超细粉,而且形成非晶态金属的成分范围与液相急冷法中的有很大不同。现在已开始对这些超细粉进行物性研究,并发现了一些良好的特性。

4. 固相反应法

这个领域的研究目前最活跃,论文数最近几年上升也最快,作为非晶态金属制作的新方法受到关注。固相反应法大体上可以分为四大类:第一类是利用电子线、放射线等的照射使金属非晶化。例如, Zr₃Al, NiTi, Cu₄Ti₃, Ni₃M 等金属间化合物受照射后都形成非晶态金属^[7]。第二类是将两种金属做成间隔为数 mm 的多层膜,然后在高真空中加热到数百度,靠加热反应形成非晶态金属。例如,在 Au-La, Zr-Ni, Ni-Hf, Co-Zr, Co-Hf, Rh-Si 等系上成功地获得了非晶态相。第三类是让 AB, AB₂, AB₃ 型金属间化合物在常温或常温以上的高温中吸收氢气,在金属与氢气反应中形成非晶态金属。例如, Laves 相 RM₂ (R = 稀土金属; M = Fe, Ni, Co, Mn)、D₀₁₉ 型 R₃M (R = La, Pr, Nd, Sm; M = Ga, Al, In) 以及 C₂₃, B8₂ 型的许多金属间化合物,在适当的条件下与氢气反应,都可以形成非晶态金属^[8]。此方法获得非晶态金属一般以粉末状为多,也有块状。通过控制氢气的压力及反应温度可以改变非晶态金属的形态及特性。第四类是机械合金化法 (mechanical alloying), 一般简称 MA 法。这种方法是将数种金属粉末混在一起,靠球磨碰撞等机械能量使金属粉末局部破坏、压挤,在微观上混合化、合金化和微粒化。通过局部加热,扩散反应,从而获得非晶态金属粉末。前三种方法形成非晶态相的合金成分都有局限

于金属间化合物的倾向,而 MA 法则不存在此限制。MA 法能在液相急冷法不能获得的合金成分范围内获得非晶态相,这已在 Fe-Zr, Cu-Nb-Sn, Ag-Cu, Ni-Ti, Ni-Zr, Cu-Zn, Ag-Fe 等许多系中得到证实。此法所需设备简单,操作方便,适应的合金范围宽,是一种大量生产非晶态金属粉末的有效方法。近几年来,与 MA 法有关的研究很活泼,但用此法制出的非晶态金属粉末很微细,表面易氧化,反应所需时间长,容器的磨损带来的杂质混入现象也难以避免。另外,非晶态化的均一性与液相急冷法相比是否相同还不清楚。粉末及压粉体性能达到或超过液相急冷法的粉末及压粉体的性能报道也很少,这些都是急待解决的问题。与 MA 法相似的还有一种方法叫 MG 法 (mechanical grinding), 也同样广泛地在研究中。MG 法与 MA 法不同之处是其出发原料不同,它不是以两种以上的纯金属粉末,而是以这几种金属的合金粉末为原料。

三、非晶态金属的应用现状

非晶态金属在学术领域和应用领域发展很快,与初期的非晶态金属研究不同的是,现在的研究主流逐步在往应用领域转移。其主要应用是在磁性领域,效果很好^[9]。例如,非晶态金属开关电源使计算机等相关电子产品小型化和高速化,促进了情报通信的发展;高性能的非晶态金属录音录相磁头的开发成功,使产品寿命延长,声质好,画面清晰。现在计算机和摄像机的磁头也有一部分被非晶态金属磁头取代;非晶态金属使光磁记忆盘进入应用阶段,因其记忆密度大幅度提高;同时非晶态金属变压器使变压器的能量损耗减少了 2/3。

目前工业化生产和实际应用的非晶态金属还局限在液相急冷材料上,而且绝大部分是薄带材料。最近细线材料应用也成为一研究较多的课题。例如,利用高强韧性可制钢丝、弹簧、切削具、复合材料等;利用耐腐蚀性可作净化滤片等;利用磁特性可作很多种类的敏感元件。

现在可制数 $10\mu\text{m}$ 的磁性细线, 该细线在电磁元件上起着重要作用, 将会得到广泛应用. 线状材料逐步打破带状材料垄断应用的局面. 非晶态金属粉末是较晚发展起来的技术, 目前还没有得到应用, 尚待研究, 相信不久的将来其应用会成为现实.

非晶态金属应用的最大器件是供电变压器, 它将成为非晶态金属的最大市场. 最早以美国为主开发的产品, 其磁心损耗是硅钢片的 $1/3-1/4$, 可有效节省很多能量. 在美国已得到应用, 而在日本则尚未得到应用. 其原因之一是非晶态金属变压器体积大, 价格高, 另外与美国特有专利及石油价格有关.

从合金成分上看, 实用的非晶态金属几乎都是金属-Si-B 系, 尤以 (Fe, Ni, Co)-Si-B 系为多. 添加 Si-B 元素, 使金属容易非晶态化, 同时能使形成的非晶态金属热稳定性好. 改变 Fe, Co, Ni 的成分可以改变其磁性质. 例如, Fe 基非晶态金属饱和磁化以及磁致伸缩大, 而 Co 基非晶态金属则磁致伸缩小, 磁导率大; 利用这些性质可得到不同的应用.

四、最近研究动向及对将来的展望

非晶态金属是以液相急冷法为中心发展起来的, 今后液相急冷法的主导地位也不会变, 将来会逐步提高完善非晶态薄带的连续制作技术. 近几年非晶态金属线开始得到应用. 除对液相急冷法的改造提高外, 新的制作方法的开发尤为重要. 固相反应法是这几年的研究产物,

相信会有很大发展. 尤其是机械合金化法, 用这种方法获得液相急冷法获得不了的高性能新材料的可能性很大, 被认为是大有发展的领域.

长期来, 非晶态金属一直以铁族元素为主要成分, 现已开始寻找新的非晶态金属系. 已发现 Al 基、Mg 基等轻量合金很容易形成非晶态合金^[10]. 今后非晶态金属粉末研究将会是一热门, 除粉末生产、分散、保存技术外, 粉末的固化成形也很重要. 值得一提的是, 非晶态金属属于非平衡态物质之一, 在其研究过程中, 人们也认识了许多其它非平衡态物质, 如准晶就是一例. 非晶态金属技术发展使人们掌握了制作和研究其它非平衡态物质的技术. 非晶态金属领域将会扩展到非平衡态物质领域, 如人造晶格、准晶、纳米级复合体、非晶态金属分解相、梯度材料等. 可以相信, 不久的将来非晶态金属以及与其有关的非平衡态物质会非常频繁地出现在我们周围.

- [1] P. Duwez et al. *J. Appl. Phys.*, **31**(1960), 36.
- [2] T. Masumoto and R. Maddin, *Acta Met.*, **19**(1971), 725.
- [3] H.S. Chen, *Rep. Prog. Phys.*, **43**(1980), 353.
- [4] B.M. Clemens et al., *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987), 495.
- [5] K. Sumiyama and Y. Nakamura, *Trans. Japan Inst. Met.*, **29**(1988), 283.
- [6] A. Inoue et al., *Met. Trans. A*, **19**(1988), 2315.
- [7] D.E. Luzzi et al., *Acta Met.*, **34**(1986), 629.
- [8] X. G. Li et al., *Trans. Japan Inst. Metals*, **29**(1988), 105.
- [9] 沢 孝雄, 猪俣浩一郎, 日本应用磁気学会第 61 回研究会资料, 社团法人日本应用磁気学会発行所, (1989), 6.
- [10] A. Inoue et al., *J Non-Cryst. Sol.*, **117**(1990), 712.

(上接第 423 页)

吸收、微通道板的响应、胶片的响应等). 因此, 目前还未能给出定量的实验结果, 希望通过今后的工作来完善.

最后, 作者要感谢 LF-12[#] 装置运行组的同志们

以及关心和帮助过我们的老同志和领导.

- [1] 王晓方等, 物理学报, **39**-5(1990), 764.
- [2] 易荣清等, 强激光与粒子束, **3**-4(1991), 498.
- [3] Yu. M. Aleksandrou et al., *Laser and Particle Beams*, **6**-3(1988), 561
- [4] N. M. Ceglie et al., *Appl. Opt.*, **22**-2(1983), 318.
- [5] 孙可煦等, 强激光与粒子束, **2**-1(1990), 16.