

非晶态合金的稳定性*

陈 清 明

(华中理工大学激光技术国家实验室, 武汉 430074)

范 毓 殿 李 恒 德

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘 要

本文系统地研究了二元非晶态合金的稳定性。首先采用磁控共溅的方法制备了 Al—Fe, Al—Ni 和 Sm—Co 等 13 个二元系统的非晶态合金薄膜。磁控共溅可以在一次镀膜中, 获得跨越二元相图中全成分范围的合金薄膜。在液氮冷却基片的条件下进行磁控共溅, 可以在较宽的成分范围内获得非晶态合金。然后采用 Rutherford 背散射、能量弥散 X 射线谱、带加温样品台的透射电镜和俄歇电子能谱对薄膜进行了成分、结构、形貌、转变温度及杂质含量的分析, 由此得到了 13 个二元系统中非晶态的稳定性结果。最后综合本文 13 个二元系统和前人作过的几十种二元非晶态合金稳定性的结果, 提出了适于各种二元系统的非晶态合金稳定性的理论模型。

关键词 非晶态合金、稳定性、磁控共溅

非晶态合金^[1], 是没有像晶态合金那样的长程有序性的合金, 亦称为金属玻璃。非晶态合金具有优越的物理、化学、电学、磁学以及抗腐蚀性能, 因而得到了广泛的应用, 如用于表面涂覆、磁头、光盘存储介质等等^[2]。

1960 年 Caltech 的 Duwez 小组采用液态喷雾淬冷法, 以 10^6K/S 的冷却速率获得 $\text{Au}_{70}\text{Si}_{30}$ 非晶态合金以后^[3], 制备非晶态合金的技术迅速发展起来。像离子束、激光束这样一些新技术也应用于非晶态合金的研究。最近 6 年中, 用离子束混合方法和激光辐照方法对至少 56 个二元合金系统进行了研究, 获得了 70 多种非晶态合金^[4]。实验技术的发展也推动了非晶态合金理论的发展。在非晶态理论中, 非晶态合金的稳定性是至关重要的。稳定性理论对优化非晶态合金的制备、促进非晶态合金的应用都有较大的指导意义。研究稳定性的目的是多重的, 人们既希望用尽可能少的实验次数就得到在尽可能高的温度下仍很稳定的非晶态合金; 又希望了解非晶态合金发生转变时的行为和由此引起的某些特性的变化。80 年代以后对非晶态合金稳定性理论的研究, 集中于对普适规律性的研究。较有代表性的是 Buschow, Saris, Nastasi 和 Mudema 等人的工作。

1991-03-20 收稿, 1992-04-08 收修改稿

* 国家自然科学基金重大资助项目

本文试图通过系统的实验研究总结出有指导意义的理论。

一、实验方法

非晶态薄膜是用磁控共溅方法制备的, 主要是增加了复合靶和冷却基片的液氮冷阱。

复合靶是将两个电磁靶(金属靶 A、金属靶 B) 布置在同一平面内, 每个金属靶都是用高纯金属(99.99%)制作的, 其直径为 135mm, 两靶的中心距离为 140mm, 靶表面磁场可在 0.03—0.15T 范围内调节。电磁铁 A 和 B 将等离子体限制在环形区域内, 使各靶表面形成外径约 110mm, 内径约 40mm 的溅射刻蚀环, 被溅射出的 A 和 B 两种金属粒子同时飞向基片镀制合金薄膜。溅射前的本底真空度为 2×10^{-4} Pa, 溅射时的氩气(纯度为 99.999%) 压力范围为 $4—6 \times 10^{-4}$ Pa, 以利于尽可能地减少杂质含量。通过适当的靶——基片距离设置以及各靶表面磁场强度调节, 这种镀膜可在长度为 200mm 的样品上获得成分连续分布(基本上为线性)并跨越整个二元相图成分范围(即 0—100%) 的薄膜, 就是说, 一次镀膜过程就可得到二元相图中全部成分的样品。如果用液氮冷却基片, 就能在较宽的成分范围内得到非晶态薄膜。这样的制备方法的显著特点是对系统地研究非晶态合金极为有利。有关薄膜制备试验的详细内容已发表在《Vacuum》上^[5]。

确定非晶化区时的样品取样是在 200mm 的全成分样品上按两金属靶中心连线方向均匀地分 40 个区并按顺序编号, 对其中 20 个奇数样品加以分析。这样平均而言, 相邻号码样品之间的成分差别为 2.5%。为保证实验数据的可靠, 每个区分析的样品不少于 6 个。

将已经被判定为非晶态合金的样品放入透射电镜的加热样品台, 样品在导热良好的 Pt 坩锅中以一定的速率被加热, 温差电偶反映出样品的温度, 拍摄下不同温度时的电子衍射图样及形貌照片, 尤其是拍摄发生结晶或其它转变时的衍射图样及形貌照片并记录对应的温度, 就可以得到试样的热稳定性行为的实验数据。实验中的加热速率为 2—5°C/min, 发生结晶或其它转变时恒温 10—15min。对于一个二元系统一般在非晶化区内等成分间隔地取 8 个不同成分的试样, 每一成分又取 4 个试样进行重复性实验, 以此确定这个系统的晶化温度与成分的关系曲线、从而研究这个系统中非晶态的热稳定性。

二、实验结果

根据成分分析和结构测定的结果, 所研究的 13 个二元合金系统的低温(液氮冷却基片)磁控共溅条件下得到的非晶化区列于表 1。为了比较, 表 1 中还列出了某些用其它方法得到的非晶化区的数据。由表 1 可见, 低温磁控共溅的非晶态形成能力相当大, 一般比共蒸方法和离子束混合方法的非晶态形成能力都大, 而这两种方法是以前人们公认的非晶态形成能力大的方法。这说明全成分低温磁控共溅方法是目前非晶态形成能力最大, 同时也是一种快速研究非晶态合金的实验方法。此外, 磁控共溅是一种非平衡方法, 象 Fe—Bi, Cu—Mo 这样在固、液相都不互溶的二元系统不可能用液相骤冷的方法获得非晶态或其它亚稳相, 而用磁控共溅就可以。所以磁控共溅对研究非晶态转变和亚稳相都有重要意义。

杂质含量的分析结果, 从 RBS 分析和 AES 分析反映出来。将纯金属溅射靶材料作为标样, 进行对比分析。RBS 谱中, 13 个二元系统合金薄膜中的重元素杂质含量与靶材中的重元素杂质含量基本相同, 即通过与标样的对比判断重元素杂质含量低于 0.005%。AES 谱中, 13

表 1 低温磁控共溅得到的13个系统的非晶化区结果

二元系统	非晶态成分范围 (at%)	非晶化区(%)	其它方法得到的非晶化区 ^{a)}
Al—Fe	35—96Al	61	10%(IBM)
Al—Co	38—96Al	58	10%(IBM)
Al—Ni	37—94Al	57	15%(IBM)
Bi—Fe	35—75Bi	40	其它方法得不到完全非晶态
Bi—Ti	38—73Bi	35	其它方法得不到非晶态
Mo—Fe	10—89Fe	79	10%(IBM)
Mo—Co	21—84Co	63	30%(IBM)
Mo—Ni	12—55Ni	43	30%(IBM)
Mo—Cu	20—85Cu	65	0%(IBM 和 PVD)
Sm—Co	27—97Co	70	几种合金 (PVD)
Sm—Ni	22—94Ni	72	未见报道
Ti—Co	25—86Ti	61	50%(LRQ)
Ti—Ni	10—65Ti	55	1种合金 (IBM)
			30%(LRQ)
			1种合金 (IBM)

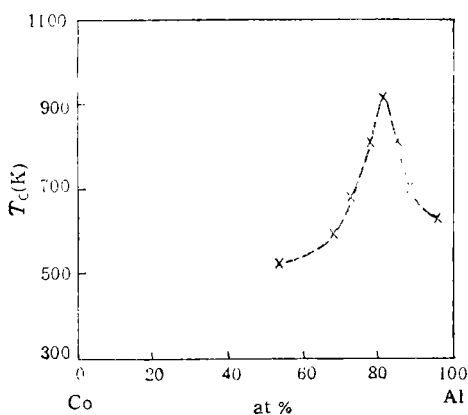
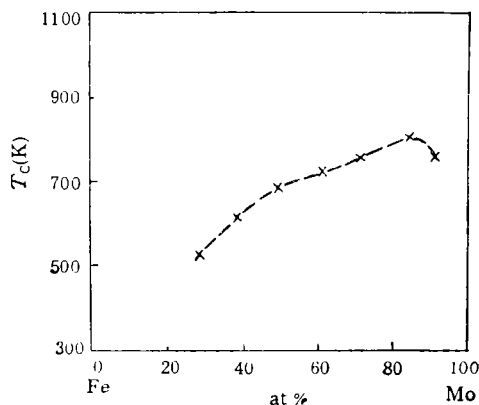
a) IBM 代表离子束混合, LRQ 代表液相骤冷, PVD 代表非共溅的气相沉积。

个二元系统合金薄膜中的轻元素杂质含量与标样中的水平相当,只是薄膜中氧的含量略高,这主要是薄膜表面氧化所致,但总的轻元素杂质含量也不高于 0.01%,杂质含量分析表明。本文所用的靶材和得到的薄膜的纯度都比引用文献中报道的高。

图 1—4 分别为 Al—Co, Fe—Mo, Al—Ni 和 Mo—Co 系统中非晶态的晶化温度 T_c 与成分的关系曲线。

表 2 列出了 13 个系统中每一个系统 3 个成分点的晶化温度,并用 $T_c^{\max}$ 注明该系统中的最高晶化温度。

从图 1—4 以及表 2 可以看出,每个二元系统的晶化温度有一个最高点。一般情况下,非晶化区的成分下限(或上限)的晶化温度较低,随着某一组元浓度增加,晶化温度逐渐升高,过晶化温度最高点后晶化温度又随着组元浓度的增加而降低。在某些系统中,晶化温度与成分

图 1 Al—Co 非晶态的 T_c 与成分曲线图 2 Fe—Mo 非晶态的 T_c 与成分曲线

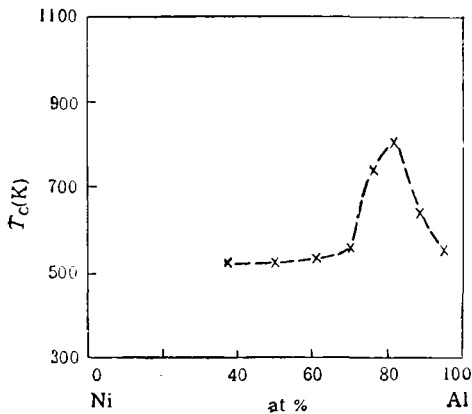
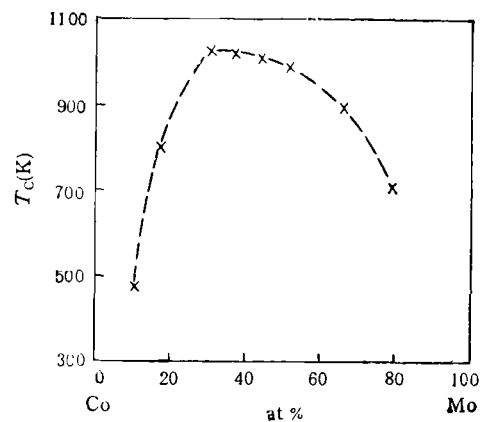
图 3 Al—Ni 非晶态的 T_c 与成分曲线图 4 Mo—Co 非晶态的 T_c 与成分曲线

表 2 13 个二元系统中非晶态合金的晶化温度结果

系 统	样 品	$T_c(K)$	样 品	$T_c^{max}(K)$	样 品	$T_c(K)$
Al—Fe	Al ₁₃ Fe ₈₅	450	Al ₈₀ Fe ₂₀	1000	Al ₉₈ Fe ₂	820
Al—Ni	Al ₅₀ Ni ₅₀	520	Al ₈₁ Ni ₁₉	810	Al ₉₄ Ni ₆	560
Al—Co	Al ₅₄ Co ₄₆	530	Al ₈₃ Co ₁₇	920	Al ₉₆ Co ₄	630
Bi—Fe	Bi ₃₅ Fe ₆₅	300	Bi ₅₀ Fe ₅₀	480	Bi ₈₅ Fe ₁₅	300
Bi—Ti	Bi ₄₀ Ti ₆₀	350	Bi ₄₅ Ti ₅₅	500	Bi ₇₃ Ti ₂₇	300
Mo—Fe	Fe ₇₅ Mo ₂₅	540	Fe ₃₀ Mo ₇₀	830	Fe ₁₃ Mo ₈₇	710
Mo—Co	Co ₉₀ Mo ₁₀	480	Co ₇₀ Mo ₃₀	1050	Co ₂₀ Mo ₈₀	700
Mo—Ni	Ni ₄₀ Mo ₆₀	950	Ni ₂₀ Mo ₈₀	1100	Ni ₁₂ Mo ₈₈	1050
Mo—Cu	Cu ₁₈ Mo ₈₂	740	Cu ₂₅ Mo ₇₅	780	Cu ₈₃ Mo ₁₇	500
Sm—Co	Co ₉₇ Sm ₃	800	Co ₆₄ Sm ₃₆	880	Co ₄₅ Sm ₅₅	700
Sm—Ni	Ni ₉₄ Sm ₆	780	Ni ₈₀ Sm ₂₀	850	Ni ₇₀ Sm ₃₀	670
Ti—Co	Co ₉₇ Ti ₃	840	Co ₃₅ Ti ₆₅	920	Co ₂₀ Ti ₈₀	690
Ti—Ni	Ni ₈₀ Ti ₂₀	580	Ni ₆₇ Ti ₃₃	610	Ni ₅₀ Ti ₅₀	400

确实是单调变化关系(如 Fe—Mo 系统)。而在另外一些系统中,晶化温度在一定的成分区域变化不敏感,即晶化温度随成分缓慢变化;在某特殊的成分范围,晶化温度随组元浓度增加而迅速上升,到达最高点后又随组元浓度继续增加而迅速下降。这种晶化温度的非单调变化而是迅速上升和下降的现象无论是 Buschow^[6] 的理论模型还是 Saris^[7] 的理论模型都无法解释。这种理论与实验不符合的原因可能是原有理论模型中只考虑了空位形成焓的作用,即认为非晶态合金的晶化过程中原子扩散的激活能直接对应于空位形成焓、外界提供的能量(如加热),只要达到空位形成焓所需的值结晶过程就会发生。

三、非晶态合金稳定性的理论模型

本文采用解析方法(不是半经验方法)来建立非晶态稳定性的理论模型。

非晶态合金的晶化,可以认为是在过冷液体中进行的。所以一般都沿用液态凝固过程中的形核、生长理论描述非晶态合金中的结晶过程。现由此进行分析。

在晶核形成之后,晶核生长所需要的组分必须扩散一段距离才能到达晶核表面,需要激活

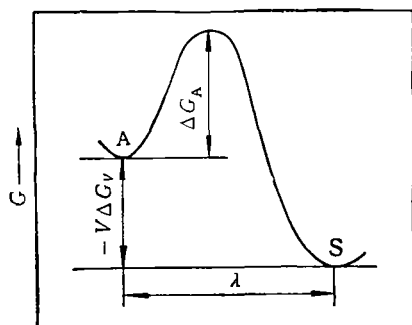


图5 晶态-非晶态界面附近原子的自由能示意图

能 ΔG_A , 如图5所示, 图中A代表非晶态, S代表晶态。一个原子或分子从非晶态转移到晶态的速率可由原子的跳动频率 ν_0 、激活能 ΔG_A 、跳动距离 λ 和非晶态转变为晶态时单位体积内的自由能变化 ΔG_v (为负值、否则结晶不会发生) 来决定。

从A到S的跳跃频率 ν_{AS} 是

$$\nu_{AS} = \nu_0 \exp(-\Delta G_A/kT), \quad (1)$$

式中 k 为波耳兹曼常数, T 为绝对温度。

从S到A的跳跃频率 ν_{SA} 是

$$\nu_{SA} = \nu_0 \exp[-(\Delta G_A - V\Delta G_v)/kT], \quad (2)$$

式中 V 为原子转变体积。

从A到S的净迁移频率 $\nu = \nu_{AS} - \nu_{SA}$, 因而晶核生长速率为

$$V_c = \lambda \nu = \lambda \nu_0 [1 - \exp(V\Delta G_v/kT)] [\exp(-\Delta G_A/kT)]. \quad (3)$$

假定: 晶核生长速率最大时的温度就是非晶态到晶态的转变温度 T_c 。这一假定的合理性从实验上看是明显的, 因为当缓慢加热到晶化温度时, 非晶态合金的结构和形貌发生突变, 结晶时间一般不到一秒钟。另外, 从(3)式看, 在大过冷度下, $[1 - \exp(V\Delta G_v/kT)]$ 趋近于1, 晶核生长速率随着 $(-1/T)$ 为指数函数变化, 即在晶核生长速率的极值点附近, 生长速率随温度变化很快, 这表明理论分析也支持该假定。

在小的温度范围内, ΔG_A 和 $V\Delta G_v$ 对温度的变化率都不大, 可以认为是常数, ν_0 和 λ 也如此。于是将(3)式对 T 求导并令 $\partial V_c / \partial T = 0$, 便可求出 V_c 最大时对应的温度值。按假定这个值便是晶化温度 T_c , 这样就得到

$$T_c = (-V\Delta G_v/k) / \ln \left(\frac{\Delta G_A}{\Delta G_A + V\Delta G_v} \right). \quad (4)$$

(4)式中 $V\Delta G_v$ 可以用晶态与非晶态的摩尔自由能差 ΔG_{A-s} (A—S代表由非晶态转变到晶态) 来代替。这样可以把(4)式改写为

$$T_c = (-\Delta G_{A-s}/k) / \ln \left(\frac{\Delta G_A}{\Delta G_A + \Delta G_{A-s}} \right). \quad (5)$$

(5)式包含了非晶态合金热稳定性的各种可能情况, 不管系统的形成焓值的正与负、结构状态、单元系还是多元系以及是否生成化合物等等。该式所表述的热稳定性规律应该是普适的, 因为没有对模型加以任何半经验的处理。

下面进行一些简化处理, 将(5)式与可测参数和可计算参数联系起来, 并与原有模型表达式进行比较(二元情况下)。

由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 假设非晶态转变为晶态时熵变 $\Delta S = 0$ (这种假设当然是很粗糙的), 于是近似有

$$\Delta G_A = \Delta H_h^R, \quad (6)$$

$$-\Delta G_{A-s} = \Delta H_A^{f,or} - \Delta H_s^{f,or} = \Delta H_{A-s}^{f,or}, \quad (7)$$

上两式中 ΔH_h^R 仍为 Buschow 采用的空位形成焓, $\Delta H_A^{f,or}$ 和 $\Delta H_s^{f,or}$ 分别为非晶态和晶态

固溶体的形成焓, 仍用 Miedema^[8] 的公式计算。

如果 $\Delta G_A > -2\Delta G_{A-s}$, 则将 $\ln[\Delta G_A/(\Delta G_A + \Delta G_{A-s})]$ 按幂级数展开并舍去高于三次的项后可得

$$\ln\left(\frac{\Delta G_A}{\Delta G_A + \Delta G_{A-s}}\right) = \frac{-\Delta G_{A-s}}{\Delta G_A + \Delta G_{A-s}} - \frac{(-\Delta G_{A-s})^2}{2(\Delta G_A + \Delta G_{A-s})^2} \quad (8)$$

将 (5)、(6)、(7) 和 (8) 4 个式子结合可得

$$T_c \propto \left(\Delta H_h^B - \frac{1}{2} \Delta H_{A-s}^{\text{for}}\right) \quad (9)$$

这个表达式说明, 如果非晶态与晶态的形成焓差 $\Delta H_{A-s}^{\text{for}}$ 比空位形成焓 ΔH_h^B 小很多时 ($\Delta G_A > -2\Delta G_{A-s}$, 即 $\Delta H_h^B > 2\Delta H_{A-s}^{\text{for}}$), Buschow 的模型稍加修正就可以了, 但当不满足 $\Delta H_h^B > 2\Delta H_{A-s}^{\text{for}}$ 的条件时, (9) 式就不能用了, 就是说 Buschow 的模型就失去作用了。类似的分析说明 Saris 的模型也只在一定的条件下适用。

一般说来, 非晶态到晶态转变时 $\Delta S \neq 0$, 所以 (9) 式只能进行近似计算。要准确计算还是应该采用前面导出的 (5) 式。

用 (5) 式对 Al—Fe, Al—Ni, Al—Co, Fe—Mo 等 8 个本文进行过实验研究的系统和文献介绍的 30 多个二元系统进行计算, 得到的 T_c 计算值与实验值符合较好, 具体结果见表 3。值得说明的是, (5) 式是以热力学为基础的, 只要是热力学系统都可应用此式; 但在具

表 3 45 种非晶态合金的晶化温度的实验值与计算值结果

$T_c(K)$			$T_c(K)$			$T_c(K)$		
非晶态	实验	计算	非晶态	实验	计算	非晶态	实验	计算
Al ₇₄ Fe ₂₆	680	672	La ₇₈ Au ₂₂	453	471	Ta ₅₅ Rh ₄₅	1118	1093
Al ₅₀ Ni ₅₀	520	527	Nb ₅₅ Rh ₄₅	980	974	Ta ₅₅ Ir ₄₅	1238	1124
Al ₅₅ Co ₄₅	530	541	Nb ₅₅ Ir ₄₅	1133	1110	W ₅₀ Fe ₅₀	1150	1167
Mo ₇₀ Fe ₃₀	830	792	Pr ₆₅ Ni ₃₅	473	484	Th ₆₀ Mn ₄₀	690	714
Mo ₃₀ Co ₇₀	1050	1023	Hf ₅₉ V ₄₁	808	789	Th ₃₇ Co ₆₃	633	628
Mo ₆₀ Ni ₄₀	950	943	Cr ₂₇ U ₇₃	684	667	W ₅₅ Cu ₄₅	476	471
Ti ₃₀ Ni ₇₀	600	701	Sn ₅₂ Ni ₄₈	378	360	W ₄₆ Re ₅₄	1035	1084
Bi ₄₀ Ti ₆₀	350	365	Sn ₄₅ Co ₅₅	528	511	W ₆₄ Ru ₃₆	1048	1076
Ag ₅₀ Cu ₅₀	348	350	Sn ₇₃ Fe ₂₇	288	291	Ta ₅₀ Ir ₅₀	1173	1211
Au ₃₈ Co ₆₂	375	343	Ti ₇₆ Co ₂₄	706	747	Ta ₅₀ Cu ₅₀	873	855
Au ₄₀ Fe ₆₀	480	472	Zr ₆₇ Fe ₃₃	700	721	Tb ₅₀ Fe ₅₀	645	610
Dy ₆₀ Pd ₄₀	619	633	Zr ₆₄ Co ₃₆	740	756	U ₆₀ Ni ₄₀	613	634
Gd ₇₆ Pd ₂₄	569	583	Zr ₆₄ Ni ₃₆	730	757	U ₆₀ Co ₄₀	555	571
Gd ₈₁ Rh ₁₉	563	581	Zr ₆₄ Rh ₃₆	758	751	U ₆₀ Fe ₄₀	560	543
La ₇₈ Au ₂₂	453	431	Zr ₇₈ Pt ₂₂	768	813	U ₆₀ Mn ₄₀	593	572

体计算表 3 中的系统时, 是按照理想的二元系统(即没有杂质)处理的, 在系统中杂质含量不高的情况下, 这种近似处理是可以接受的。本文中二元系统的杂质含量都低于 0.05% 就属于这种情况, 文献中介绍的二元系统的情况也与此类似。对其余的系统, 有些是目前还无法得到 ΔG_A 和 ΔG_{A-s} 的准确数据而不能计算 T_c 值, 有些则是没有 T_c 的实验值, 这样就不能对所有系统进行理论值与实验值的比较。要获得各系统的 ΔG_A 和 ΔG_{A-s} 值以及实验 T_c 值还

有待进一步研究。尽管如此,新的理论表达式(10)对指导非晶态合金的研究工作和应用都有较重要的意义。

四、结 论

本文首次用低温磁控共溅全成分镀膜法制备了 13 个二元合金系统的非晶态薄膜,所得到的非晶化区结果表明,低温磁控共溅方法是现有的非晶态形成能力最大的方法,同时也是系统而迅速地研究非晶态合金及其它亚稳相的有效手段。

本文用解析的方法,导出了对各类合金系统有普适意义的关于非晶态合金热稳定性的表达式(5)。这一表达式说明,非晶态合金的晶化温度 T_c 不仅与激活能 ΔG_A 有关,而且与晶态、非晶态之间的自由能差 ΔG_{A-s} 有关。这一结果为非晶态合金的深入研究和推广应用提供了理论依据。

致谢 史国顺、柳百新、尤引娟、李文治、宋文杰、任佳和王剑峰等同志对完成本文所给予的帮助,作者表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Luborsky, F. E. et al., *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths, London, 1983.
- [2] Kryder, M. H., *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 3913.
- [3] Duwez, P. et al., *J. Appl. Phys.*, **31**(1960), 1136.
- [4] Liu, B. X. et al., *Materials Letters*, **5**(1987), 322.
- [5] Chen, Q. M. et al., *Vacuum*, **38**(1988), 542.
- [6] Buschow, K. H. J., *Solid State Commun.*, **43** (1982), 171.
- [7] Saris, F. W. et al., *J. Mater. Res.*, **2** (1987), 168.
- [8] de Boer, F. R. & Miedema, A. R., *Cohesion in Metals*, North-Holland, Amsterdam, 1988.