

# 机械合金化与非晶合金材料的研究进展\*

吕 俊<sup>1</sup>, 陈晓闽<sup>1</sup>, 黄东亚<sup>1</sup>, 陈晓虎<sup>1</sup>, 王翠萍<sup>2</sup>, 刘兴军<sup>2</sup>

(1 华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362021; 2 厦门大学材料系, 厦门 361005)

**摘要** 机械合金化是一种通过高能研磨实现的固相粉体加工技术。现已证明可以通过对纯组元混合粉或预合金粉进行机械合金化处理, 合成包括非晶合金在内的多种平衡与非平衡合金相。主要评述了机械合金化法在非晶态合金材料研究领域的优势和特点, 重点介绍了当前有关机械合金化致非晶化机理的研究成果以及未来这一领域的发展方向。

**关键词** 金属材料 非晶态合金 机械合金化 研究概况 发展方向

## Research Development of Mechanical Alloying and Amorphous Alloy

LU Jun<sup>1</sup>, CHEN Xiaomin<sup>1</sup>, HUANG Dongya<sup>1</sup>, CHEN Xiaohu<sup>1</sup>, WANG Cuiping<sup>2</sup>, LIU Xingjun<sup>2</sup>

(1 College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021;

2 Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Mechanical alloying (MA) is a solid-state powder processing technique involving repeated welding and fracturing of particles in a high-energy ball mill. It has been shown to be capable of synthesizing a variety of equilibrium and non-equilibrium alloy phases including the amorphous alloy from blended elemental or prealloyed powders. Mechanical alloying is one of the most potential method in the preparation and science research of amorphous alloy. The characteristics and superiority of mechanical alloying on amorphous alloy research are discussed in this article. Additionally, it introduces the present research status of the mechanism of amorphization and the development direction.

**Key words** metal materials, amorphous alloy, mechanical alloying, research status, development direction

## 0 引言

非晶态合金材料(Noncrystal Alloys or Amorphous Alloys)是一种新型金属材料。与传统金属材料不同,其内部原子排列呈现出类似于玻璃的混乱无序的状态,故又称之为金属玻璃。相对于晶态金属材料,非晶合金不仅具有极高的强度、韧性、耐磨性和耐腐蚀性,部分非晶合金还表现出优良的软磁性、超导性、低磁损耗的特点,目前已在电子、机械、化工等行业得到广泛应用。

自1960年美国科学家 Duwez<sup>[1]</sup>博士首次采用快速凝固工艺制得 Au-Si 系非晶合金以来,能形成巨大过冷度的制备工艺一直占据着非晶合金制备的主导地位,如:熔体水淬法、铜模吸铸法、定向凝固铸造法、磁悬浮熔炼铜模冷却法等。然而采用快速凝固法制备非晶合金,除了一些有较强非晶形成能力的合金系(Zr、La、Mg、Nd等)以外,往往要求冷却速率达到 $10^4 \sim 10^6$  K/s。巨大的冷速将非晶的尺寸限制于条带状或细丝状,成为非晶合金材料生产和应用的瓶颈。

20世纪后期,采用固态反应法制备非晶合金的技术开始出现,如:高压反应多层膜固相扩散退火、离子束注入或混合以及机械合金化<sup>[2]</sup>等。其中机械合金化法(Mechanical Alloying, MA)是大量制取非晶合金粉末较为经济的方法。与传统方法相比,它除了具备简单、快速、工艺重复性好、能形成均匀的单相

非晶体的特点外,还可以扩大合金系的非晶形成范围,合成一些由快速凝固法难以得到的非晶合金系。所制取的非晶粉末还能够固结成大块非晶材料<sup>[3]</sup>。因此,可以说机械合金化法是一种很有潜力的非晶合金材料制备方法。

## 1 机械合金化法

### 1.1 机械合金化的发展历史

机械合金化法最早始于20世纪70年代,当时是用于研究氧化物弥散增强超合金。后来研究发现,对纯金属组元混合物进行机械合金化实验可以形成平衡和非平衡结构,包括固溶体<sup>[4]</sup>、纳米晶<sup>[5]</sup>、纳米管<sup>[6]</sup>、亚稳化合物<sup>[7]</sup>以及很多非晶态固体<sup>[8-10]</sup>。在非晶、准晶、纳米晶、超导材料、磁性材料和轻金属高比强合金材料的研究方面有着广泛的应用。在非晶合金的研究领域,早在1979年就有人用机械合金化法将两种元素的金属粉末混合制成了非晶合金粉末,但当时并没有引起重视。1983年美国科学家 Koch 教授<sup>[11]</sup>用机械合金化技术制备出了 Ni<sub>2</sub>Nb 系非晶合金;1985年 Schwarz 等<sup>[12]</sup>用热力学方法预测了 Ni-Ti 二元系的机械合金化非晶形成能力,在世界范围内掀起了机械合金化研究的高潮。

### 1.2 机械合金化过程

机械合金化法是通过高能研磨机械设备的快速搅拌、振动、旋转等运动方式(图1),将密集的高强度机械能传递给物质体

\*福建省自然科学基金项目(E0310021);福建省科技计划项目(2002I018)

吕俊:男,1981年生,硕士研究生,现从事材料设计研究

系,导致物质在固态条件下发生反应实现合金化。目前应用比较广泛的是行星式球磨机以及能够同时进行高速摇摆和旋转运动的高能球磨机。

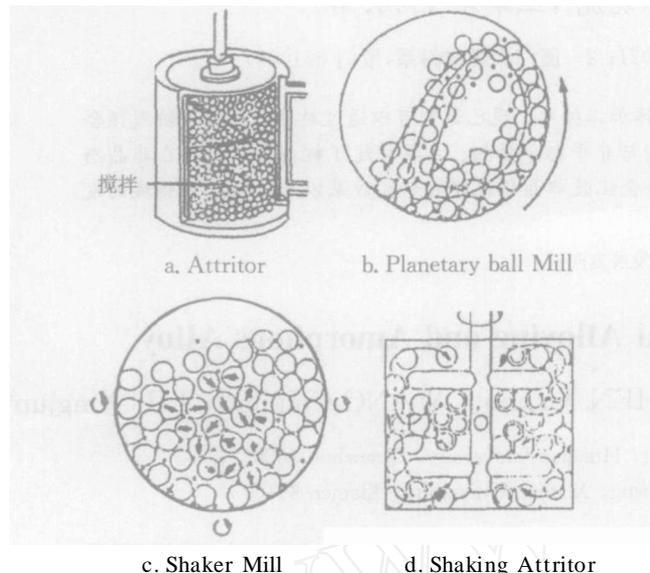


图1 某些机械设备合金化示意图

Fig.1 Sketch map of some mechanical alloying equipments

机械合金化过程是通过球磨介质将密集的机械能传递给物质体系使粉末微粒反复碎裂、冷焊(啮合),最终实现合金化。其中冷焊过程有利于粒子间扩散,但会导致粒子尺寸增大。对于非晶合金制备,如果冷焊过程占绝对优势就难以甚至根本不能得到非晶合金粉<sup>[13]</sup>,因此必须控制冷焊过程发生。常用的方法包括降低球磨温度和加入过程控制剂(Process control agent, PCA)。前者可以通过水冷、液氮强冷等方式实现;而常用的过程控制剂则包括硬脂酸、乙醇、庚烷、苯等<sup>[13,14]</sup>。

对于非晶合金的制备,绝氧保护也是非常重要的。在氧化气氛条件下,高能研磨过程中细化的金属微粒具有很高的表面能,极易与氧原子等发生反应造成微粒表面污染,阻碍原子相互扩散,从而抑制非晶形成。因此实验过程中大多使用真空研磨罐并用高纯氩气保护。

机械合金化的工艺因素除了上面提到的机械合金化设备、保护气氛、过程控制剂以外还包括球磨介质(磨球材质)、球料比例、球磨机转速以及球磨时间等。转速、球料比、球磨时间等直接决定机械能量的强度,球磨介质的选择还影响到加工过程对合金体系的污染程度。因此选择合适的工艺参数对机械合金化效果至关重要。

### 1.3 机械合金化法研究概况

机械合金化法不经过气相、液相阶段,在固态低温条件下实现合金化,不受物质的蒸气压、熔点等物理特性的制约,使过去用传统工艺难以完成的对某些物质体系的合金化、远离热力学平衡的准稳态、非平衡态以及新物质的合成成为可能<sup>[15,16]</sup>。目前主要的研究内容包括机械合金化机理、热力学平衡相(固溶体、中间相或金属间化合物等)合成机理、非平衡相(超饱和固溶体、准晶、非晶、纳米晶)合成机理、机械合金化过程的计算机模拟、新材料的研究(包括金属材料、非晶材料、纳米晶材料、复合材料和功能材料)等。

非晶合金作为一种典型的非平衡相,是机械合金化研究的重要内容之一。而机械合金化法对于研究非晶形成机理、非晶形成能力预测、块体非晶合金制备以及非晶合金再次晶化的机理等都是非常重要的手段。

## 2 机械合金化致非晶机理的研究

机械合金化致纯组元粉末非晶化机理的研究成果是比较丰富的,但还没有形成完全统一的结论<sup>[17,18]</sup>。目前认为机械合金化形成非晶的过程有以下几种方式<sup>[19]</sup>:(1)混合粉末直接非晶化;(2)通过形成晶态材料,再转化为非晶态;(3)首先形成固溶体,再转化为非晶;(4)混合粉末形成中间化合物,再非晶化;(5)混合粉末形成纳米晶,最后形成非晶。

比较有影响力的观点是非晶态直接转变机制与非晶态间接转变机制。直接转变机制以多层膜固态反应非晶化(Solid-State Amorphization Reaction, SSAR)理论<sup>[6]</sup>为主,此外还有微晶极度碎化致非晶的观点。间接转变机制以先形成中间产物再进一步球磨转化成非晶的理论为主。Weeberd等<sup>[20]</sup>在关于机械合金化致非晶化机理的综合评述中将非晶转变机理分成3种类型:微晶极度碎化直接致非晶、多层膜固相扩散反应致非晶、形成中间相再进一步转化成非晶。也有分成4种类型的:固态非晶化反应(SSAR)、高浓度缺陷累积大量自由能致非晶、多晶约束机制、杂质影响致非晶。尽管它们分类不同,但本质还是一致的。

### 2.1 直接转变理论

Petzoldt等<sup>[21]</sup>通过实验研究证实:球磨过程中,在球与筒壁对混合粉体所施加的冲击力作用下,粉末反复挤压、破碎、冷焊(啮合),形成层状组织,并且这种层状组织的厚度随进一步研磨而下降。人们推测:一定时间后,撞碎效应与啮合效应趋于平衡,粉末的颗粒度也趋于一定值;此时颗粒尺寸虽然不变,但其内部不同原子组成的层状结构越来越薄;2个颗粒碰撞到一块时便形成1个界面;若界面两侧为异类原子且界面新鲜,虽然此时温度较低,只要系统中原子的活性很大且有巨大的负混合热(有较大的扩散驱动力),那么界面附近几个原子层的原子就能相互快速扩散。值得注意的是:此时温度较低,原子扩散速度又快,原子来不及有序化而形成无序结构状态,在界面处就形成了很薄的无序区域——非晶初始区域层。

Schwarz和Johnson<sup>[22]</sup>提出:固相扩散反应实现非晶化需要同时满足热力学条件和动力学条件。它们分别是:为固相扩散反应提供驱动力的大而负的混合热,以及决定着非晶相与晶相谁能够优先形核与长大的异种元素间快速扩散程度。

许多二元合金体系的研究都不同程度地对这一理论给予了支持<sup>[16]</sup>。例如对二元过渡合金体系(TM-TM<sub>2</sub>, TM = Ti, Zr, Hf; TM<sub>2</sub> = Cu, Ni, Fe, Co), Weeber等<sup>[18]</sup>不但支持了上述理论,还细化了动力学条件:溶质对基体元素的原子体积比必须小于一定值,这个值随基本元素的不同而定。Omuro<sup>[23]</sup>对Fe-A-C(A = Cr, Mn或Mo)三元合金体系的研究发现:由于元素A与C具有较强的亲和性(负混合焓较大),因而元素A明显地促进了C在富Fe相中的分解,有利于非晶相的形成,其研究成果也完全符合Schwarz等的理论。

### 2.2 间接转变致非晶理论

在机械合金化致非晶的研究过程中发现,金属间化合物与纯元素混合物非晶化过程有所不同<sup>[16]</sup>。在纯元素粉末的机械

合金化致非晶研究中也发现:部分金属粉末首先形成金属间化合物,进一步研磨再形成非晶。人们把这一过程称为间接转变致非晶。

图 2 表示的是纯组元金属混合粉、非晶态合金和金属间化合物自由能曲线。可以看出:低于液相温度时,金属体系以合金相晶体的形式存在才较为稳定。因此一些金属粉末在球磨初期首先形成合金。从图 2 中还可以看出:金属间化合物要发生非晶化,就要在研磨时使金属间化合物的自由能升高。假设体系自由能提高了  $G_i$ ,则满足以下条件时体系就能自发转变为非晶:

$$G_c + G_d > G_a$$

其中:  $G_c$  为合金结晶相的自由能,  $G_a$  为合金非晶相的自由能。

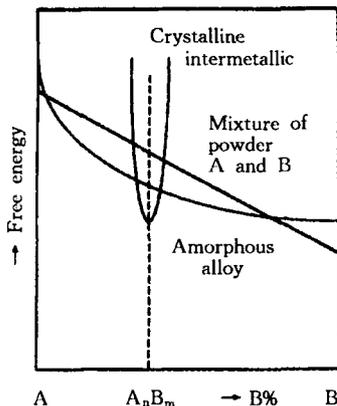


图 2 金属混合粉、非晶态合金和金属间化合物的自由能曲线

Fig. 2 Energy state of mixed powder, amorphous alloy, crystalline intermetallic

当前的研究就机械合金化过程中自由能升高的原因做了以下几个假设:(1)晶格畸变能(即空穴、溶质原子、位错等缺陷)在粉末塑性变形时大大增加;(2)由于粉末微晶尺寸极度细化,使晶界及相界面面积增加,体系自由能升高;(3)杂质原子的引入使金属间化合物的自由能增加。

对于第一种假设, E. Hellstern<sup>[24]</sup>在研究中指出球磨产生的大量塑性变形引入的缺陷使晶体内存的能量可以达到其融化热的 1/2。对于第二种假设, Jang<sup>[18]</sup>和 Veperk<sup>[25]</sup>都观测到微晶或纳米晶突然转变成非晶的现象, Veperk<sup>[25]</sup>指出:微晶尺寸小于 8nm 时晶格开始膨胀,达到 3nm 时合金突然转变成非晶。但目前还没有确定微晶尺寸要小到何种程度才能使晶相失稳,也无法断定粉末在球磨时的贮能与何因素有关。有关杂质的影响需要根据球磨介质、球磨强度、球磨时间以及球磨气氛等因素具体分析,对不同的球磨条件,杂质的污染程度及影响程度也不同。

### 2.3 其他理论

除了以上理论, Fecht<sup>[17]</sup>还提出了多晶约束型机制。他们认为在机械合金化过程中,一方面,溶质原子不断溶入溶剂中;另一方面,晶粒尺寸不断减小,内应力不断增加。当溶质原子在溶剂中的固溶度超过临界值后,溶剂的晶格失稳崩溃,形成非晶态。他们在用机械合金化法研究 Al-Zr 系合金的非晶转变时发现,其非晶化是以多晶约束型机制进行的。

Wu 等<sup>[9]</sup>在前人研究的基础上提出压致非晶理论:机械合金化过程中微粒瞬间承受巨大冲击力 ( $10^9$  Pa),又在瞬间释放 (30ms) 导致晶体非晶化。

最近 Zhang 等<sup>[26]</sup>通过对 W-Ni-Fe 机械合金化的研究发现,该体系非晶化的驱动力既非由负的混合焓也非由晶界贮能提供,而是由浓度梯度所提供。他们认为:固溶体非晶化时,晶化过程被陡峭的浓度梯度所抑制。

尽管在机械合金化致非晶的形成机制的研究方面国内外众多学者做了广泛而深入的研究,但迄今仍然没有形成统一的结论,更新更多的理论成果将不断出现。

## 3 检测手段

应用机械合金化进行非晶合金材料研究,需要使用各种分析测试手段,主要包括 X 射线衍射分析、热分析、扫描电子显微镜分析、透射电子显微镜分析等。

X 射线衍射分析是经常使用的确定物相组成的重要手段。在机械合金化致非晶的研究上,可以通过 X 射线衍射了解粉末的微观结构变化,测定非晶体的短程有序度、结晶度(非晶度)等。在 X 射线图谱上,尖峰是晶相的标志,而宽阔平缓的“馒头”峰则意味着非晶相的存在。对比不同研磨时间的谱线就可以了解物质研磨过程中物相的变化情况。大量的实验数据表明晶相尖峰随着研磨时间的延长不断钝化、弱化,峰位也有所偏移,最终变成典型的非晶峰。此外人们发现,一些合金系在实现非晶化后继续研磨,馒头峰又逐渐锐化成尖峰,也就是说非晶相重新晶化成未知相。国内外诸多学者对这一现象也进行了大量的研究<sup>[27]</sup>,这也是机械合金化致非晶化研究的一个重要内容。

一些研究发现,界定体系是否仍残留晶相仅仅用 X 射线衍射图形形状判定是不够精确的,如 Miura 等<sup>[28]</sup>虽然用 X 射线衍射图形证实 39Fe-39Ni-12Si-10B 完全非晶化,但国内外一些学者都指出在他们的实验中并不能完全实现非晶化<sup>[29]</sup>。因此除使用通常测定的 X 射线衍射分析之外,还应考虑采用扫描电镜、透射电镜等其他测试手段加以佐证。

除了对非晶粉体做微观结构分析以外,还需要研究它的热动力学现象。这可以借助热分析手段,常用的包括 DSC、DTA 等。可以通过热分析确定非晶合金粉末的晶化温度 ( $T_x$ )、玻璃转变温度 ( $T_g$ )、测定过冷液相区 ( $T_x = T_x - T_g$ ) 以表征非晶形成能力、计算非晶表现晶化激活能以表征非晶体的热稳定性。

对于磁性体系,非晶化可能导致析出磁性相。这样在外加磁场作用下进行 TGA 测试时,试样可能表现增重。因此在高纯 Ar 气流通保护下,排除热分析过程中试样氧化的可能后,通过 TG 曲线分析磁性体系非晶合金的热力学过程也成为可能。

以上只是非晶合金材料研究的几种常用方法,除此之外还有许多分析测试手段如穆斯堡尔谱、康普顿谱等等。如果要研究非晶合金的性质,测试手段则更加丰富。这方面国内外学者有大量的研究成果可以参考。

## 4 研究现状及发展方向

机械合金化在非晶合金领域主要以非晶合金的制备及其非晶化机理的研究为主。目前用机械合金化法制备的二元非晶合金近百种,表 1 列举了含有 Fe 元素的二元合金体系的研究情况。三元系合金方面,目前对 Fe-Nb-B<sup>[10]</sup>、Fe-Zr-B<sup>[30]</sup>、Fe-Ni-B<sup>[31]</sup>、Fe-W-N<sup>[26]</sup>、Cu-Ti-Ni<sup>[32]</sup>、Ti-Cu-Pd<sup>[33]</sup>、Nb-Cu-Ge 等<sup>[34]</sup>有着较为深入的研究。而对于三元以上的多元合金系尚研究不多。

表1 一些含Fe元素的二元非晶合金体系

Table 1 Some binary systems of amorphous metal contained Fe

Sys.	Comp. ,at %	Ref.
Fe-B	35-40B	[38,39]
Fe-C	7-60C, MoA. + -Fe	[40,41]
Fe-Cr	50Cr *	[42]
Fe-Nb	48Nb	[43]
Fe-P	25P	[44]
Fe-Si	10-40Si	[45~47]
Fe-Sn	67Sn, ParA.	[48]
Fe-Ta	50Ta	[49]
Fe-Ti	33Ti	[50]
Fe-W	30,50W,30-70Fe	[51,52]
Fe-Zr	20-70Zr	[53,54]
Fe-V	-	[55]
Si-Fe	30Fe	[56]
Ta-Fe	5Fe	[57]

Par A. :Partly amorphous, MoA. :Mostly amorphous, \* In N<sub>2</sub> atmosphere

当前对非晶化机理的研究是非常丰富的,有着大量的实验现象和数据。人们也提出了各种不同的理论模型来进行解释。针对诸多的实验现象和数据,一些对合金体系是否能够通过机械合金化形成非晶进行预测的模型开始出现。特别是对二元合金系有着大量的理论和实验研究。张恒等<sup>[35]</sup>归纳了51个二元过渡族金属系统实验研究结果,运用Miedema理论的两个参数(组元化学势、原胞边界上电子密度)和尺寸因素建立了一个三维化学坐标系,提出了一个对能否形成非晶的判据,区分准确率为89%。欧阳义芳等<sup>[36]</sup>在此基础上根据等原子成分合金的形成焓和自扩散激活能构成的二维坐标,使预测机械合金化非晶化形成与否的准确性和可靠性得到进一步改善。用他们的判据对由铁与过渡族、贵金属、稀土镧系元素和铝、铅等构成的42个合金系统进行分析,结果完全符合<sup>[37]</sup>,对没有试验研究的合金体系也做了一些预测,如表2所示。

表2 二元系统无定形化的理论预测

Table 2 Theoretical prediction of amorphization for binary system

Sys.	Ref.	Sys.	Ref.
Au-Fe	[36]	Ce-Fe	[35,36]
Dy-Fe	[35]	Er-Fe	[35,36]
Eu-Fe	[35]	Fe-Ho	[35]
Fe-Ir	[35,36]	Fe-Gd	[35]
Fe-La	[36,35]	Fe-Lu	[35]
Fe-Os	[35]	Fe-Pd	[35]
Fe-Pm	[35]	Fe-Pr	[35]
Fe-Pt	[35]	Fe-Rh	[35]
Fe-Ru	[35,36]	Fe-Sc	[35]
Fe-Tc	[35,36]	Fe-Tm	[35]
Fe-Y	[35]	Fe-Yb	[35]

非晶态合金材料具备独特的软磁性、超导特性、低磁损耗等特点,在各种工业领域有着潜在的应用前景。许多学者都开始应用机械合金化致非晶手段进行各种磁性、超导实验研究,以发掘非晶合金材料的功能特性。这也是一个重要的研究方向。

## 5 结语

机械合金化法是一种可以制备非晶合金粉体等平衡与非平衡相的有效方法。它以其无法替代的优点成为非晶合金最有潜力的制备手段之一。

在非晶合金材料的制备研究中机械合金化法的研究内容也十分丰富,主要包括:新合金系的非晶制备、合金非晶化机理、非晶形成能力预测、非晶形成成分预测、特种非晶合金材料性能研究等。

结合先进的测试分析手段,机械合金化法在非晶合金的研究领域中有着光明前景。

## 参考文献

- Duwez P, et al. Nature, 1960, 187:869
- Sundaresen R, Froes F H. J Metals, 1987, 8:22
- Leea P Y, Hunga S S, Hsieha J T, et al. Intermetallics, 2002, 10:1277
- About T, Weiss B Z, Chaim R. Nanostruct Mater, 1995, 6:405
- Golubkova G V, Lomovsky O I, Kwon S Y, et al. J Alloys Comp, 2003, 351:101
- Chen Y, Gerald J F, et al. Chem Phys Lett, 1999, 299:260
- Koch C C. Mater Sci Eng, 1998, A244:39
- Jang S C, Koch C C. J Mater Res, 1990, 5:498
- Wu N Q, Wu J M, Wang G X, et al. J Alloys Comp, 1997, 260:121
- Harada T, Kuji T. J Alloys Comp, 1996, 232:238
- Koch C C, Cavin O B, Mckamey C G, et al. Appl Phys Lett, 1983, 43:1017
- Schwarz R B, Petrich R R, Saw C K. J Non-Cryst Solids, 1985, 76:281
- Li L, Zhang Y F. J Alloys Comp, 1999, 290:279
- Enayati M H, Chang I T H, Schumacher P, et al. Mater Sci Forum, 1997, 235-238:85
- Oswald N C, Uwakweh, Liu Z T. Metall Mater Trans, 1997, 28A(3):517
- Koch C C. Mater Trans JM, 1995, 36(2):85
- Eckert J. Mater Sci Eng, 1997, A226-228:364
- Fecht H J, Huan G, Fu Z. J Appl Phys, 1990, 68(4):1744
- Suryanarayana C, Ivanov E, Boldyrev V V. Mater Sci Eng, 2001, A304-306:151
- Weeber A W, Bakker H. Phys Rev B, 1988, 153B:93
- Petzoldt F. J Less-Common Met, 1988, 140:85
- Schwarz R B, Johnson W L. Phys Rev Lett, 1983, 51:415
- Omuro K, Miura H. Appl Phys Lett, 1994, 64:2961
- Hellstern E, Fecht H J, et al. Appl Phys, 1989, 65:305
- Veprék S, Iqbal Z, Sarott F A. Phil Mag B, 1982, 45:137
- Zhang Z W, Zhou J E, Xi S Q, et al. J Alloys Comp, 2004, 370:186

- 27 Mizutani U, Lee C H. *J Mater Sci*, 1990, 25:399
- 28 Miura H, Isa S, Omuro K. *J Non-Cryst Solids*, 1990, 117/118:741
- 29 Suñol J J. *Mater Sci Forum*, 1998, 269-272:503
- 30 Schultz L, et al. *Phys Chem N F*, 1988, 157:203
- 31 Miura H, Isa S, Omuro K. *J Appl Phys*, 1990, 29:399
- 32 Murty B S, Rao M, et al. *Scr Metall*, 1990, 24:1819
- 33 Politis C, Thomson J R. *Phys Chem N F*, 1988, 157:233
- 34 Matsuki K, Inoue A, et al. *Mater Sci Eng*, 1988, A97:47
- 35 张恒, 张邦维, 吴力军, 等. *物理学报*, 1994, 43:1638
- 36 欧阳义芳, 钟夏平, 陈红梅. *金属学报*, 1999, 35(10):1095
- 37 钟夏平, 欧阳义芳, 陈红梅, 等. *广西大学学报(自然科学版)*, 2000, 25(1):22
- 38 Barinov V A, Tsurin V A, Elsukov E P, et al. *Phys Metals Metall*, 1992, 74(4):412
- 39 Calka A, Radlinski A P, Shanks R. *Mater Sci Eng*, 1991, A133:555
- 40 Tanaka T, Nasu S, Ishihara K N, et al. *J Less-Common Met*, 1991, 171:237
- 41 Nasu T, Koch C C, Nagaoka K, et al. *Mater Sci Eng*, 1991, A134:1385
- 42 Koyano T, Takizawa T, Fukunaga T, et al. *J Appl Phys*, 1993, 73:429
- 43 El-Eskandarany M S, Aoki K, Masumoto T, et al. *J Alloy Comp*, 1999, 290:181
- 44 Osagawara T, Inoue A, Masumoto T. *Mater Sci Eng*, 1991, A134:1338
- 45 Ruuskanen P, Heczko O. *Key Eng Mater*, 1993, 81-83:159
- 46 Sadano H, Arakawa T. *Mater Trans Japan Inst Metals*, 1996, 37:1099
- 47 Številovčan, Buchal A, Petrovič P, et al. *J Magn Magn Mater*, 1999, 203:190
- 48 Pan C W, Hung M P, Chang Y H. *Mater Sci Eng*, 1994, A185:147
- 49 Lin C K, Lee P Y, Yang J L, et al. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 232-234:520
- 50 Trudeau M L, Schulz R, Zaluzki L, et al. *Mater Sci Forum*, 1992, 88-90:537
- 51 Bai H, Michaelsen C, Sinkler W, et al. *Mater Sci Forum*, 1997, 235-238:361
- 52 El-Eskandarany M S, Sumiyama K, Suzuki K. *Acta Mater*, 1997, 45:1175
- 53 Hellstern E, Schultz L, Bormann R, et al. *Appl Phys Lett*, 1988, 53:1399
- 54 Hellstern E, Schultz L. *Mater Sci Eng*, 1988, A97:39
- 55 Fultz B, et al. *J Mater Res*, 1989, 4:1450
- 56 Malhouroux-Gaffet N, et al. *J Alloys Comp*, 1993, 198:143
- 57 Fukunaga T, Nakamura K, Suzuki K, et al. *J Non-Cryst Solids*, 1990, 117-118:700

(责任编辑 何 欣)

## (上接第 88 页)

- 9 Paul S Weiser, et al. Carbon diffusion in uncoated and titanium nitride coated iron substrates during microwave plasma assisted chemical vapor deposition of diamond. *J Appl Phys*, 1992, 72(10):4643
- 10 Schafer L, Fryda M, et al. Chemical vapour deposition of polycrystalline diamond film on high-speed steel. *Surf Coat Techn*, 1999, 116-119:447
- 11 Silva F J G, et al. Microwave plasma chemical vapour deposition diamond nucleation on ferrous substrates with Ti and Cr interlayers. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11:1617
- 12 Fan Qihua, et al. Diamond coating on steel with a titanium interlayer. *Diamond and Related Materials*, 1998, 7:603
- 13 Ralchenko V G, et al. Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer. *Diamond and Related Materials*, 1995, 4:754
- 14 Buijnsters J G, et al. The applicability of ultra thin silicon films as interlayers for CVD diamond deposition on steels. *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 2003, 195(2):383
- 15 Fayer A, et al. Deposition of continuous and well adhering diamond films on steel. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(16):2299
- 16 Buijnsters J G, et al. The adhesion of hot-filament CVD diamond films on AISI type 316 austenitic stainless steel. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13:848
- 17 Sikder A K, et al. Surface engineering of metal-diamond composite coatings on steel substrates using chemical vapour deposition and electroplating routes. *Surf Coat Techn*, 1999, 114:230
- 18 Silva F J G, et al. Unstressed PACVD diamond films on steel pre-coated with a composite multiplayer. *Surf Coat Techn*, 2005, 191:102
- 19 Silva F J G, et al. A new interlayer approach for CVD diamond coating of steel substrates. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(4-8):828
- 20 Fenker M, Ferber H, et al. Deposition of CVD diamond onto ion beam modified ASP 23 cutting tools. *Surf Coat Techn*, 1998, 98:1053
- 21 Paul S Weiser, et al. Chemical vapour deposition of diamond onto steel: the effect of a Ti implant layer. *Surf Coat Techn*, 1995, 71:167
- 22 Schwarz S, et al. High temperature diffusion chromizing as a successful method for CVD-diamond coating of steel. *Diamond and Related Materials*, 2002(11):757
- 23 Shang N G, et al. Effect of ion beam nitriding on diamond nucleation and growth onto steel substrates. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(8):1506
- 24 Buijnsters J G, et al. Diffusion-modified boride interlayers for chemical vapour deposition of low-residual-stress diamond films on steel substrates. *Thin Solid Films*, 2003, 426:85

(责任编辑 何 欣)