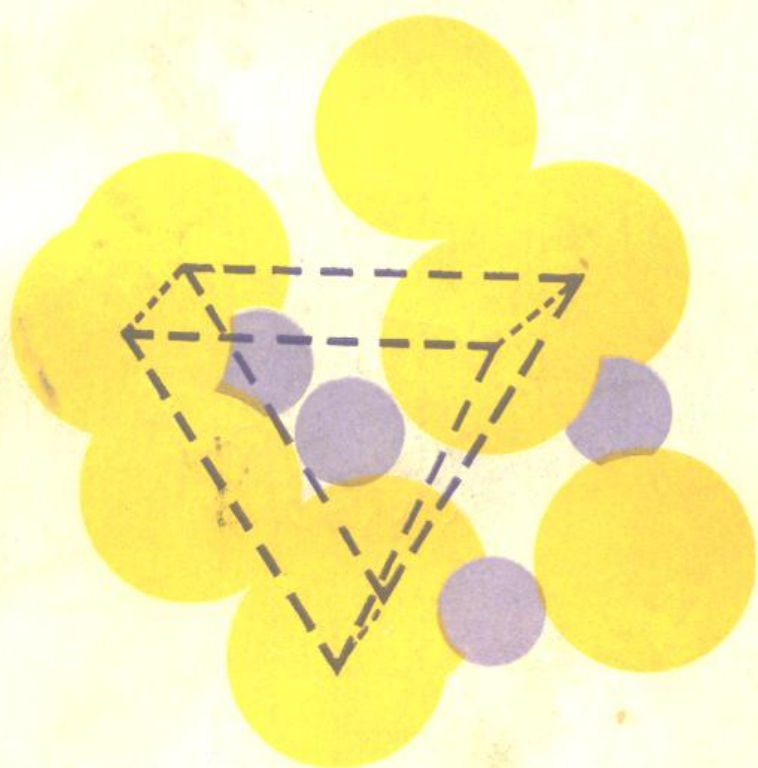


非晶态金属合金

(美国) F.E. 卢博斯基博士 主编 柯成 唐与谔 罗阳 何开元 译



冶金工业出版社

非晶态金属合金

[美] F.E. 卢博斯基博士 主编

柯成 唐与湛 罗阳 何开元 译

冶金工业出版社

内 容 简 介

本书系译自F.E.卢博斯基博士主编、英国巴特沃思公司1983年出版的《Amorphous Metallic Alloys》一书，书中的26章由美国、日本、英国、西德、瑞士、法国等国的有关专家撰写，全面地论述了非晶态金属合金的发展、形成条件、制备工艺、原子结构、电子结构、各种特性(电磁、超导、力学、热学、化学等特性)以及实际应用等各个领域。

本书涉及的领域广泛，引用的数据新颖全面，论述严谨，反映了与该类新型材料有关的各领域发展的最新水平。每章自成一体，各章彼此呼应，全书连贯完整。

本书可作为从事金属材料生产、研究和从事电力、电子器件设计的工程技术人员以及在大专院校从事有关专业教学工作的教师和攻读冶金学、物理学的高年级学生、研究生的重要参考读物和教材，实为金属材料出版物中的一部重要专著。

非晶态金属合金

(美)F.E.卢博斯基博士 主编
柯成 唐与谌 罗阳 何开元 译

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 22 3/8 字数 591 千字

1989年7月第一版 1989年7月第一次印刷

印数00,001~1,300册

ISBN 7-5024-0191-1

TG·24 定价12.45元

前 言

这本有关非晶态金属合金的书是为学生和研究人員写的。它包括由熔体快淬生产非晶合金的制备工艺和性能，但不包括由真空沉积、电沉积、化学沉积或溅射法制备非晶合金的细节。本书的目的是在这一材料科学和技术领域内就我们的知识状况提供最新的评述。因此，它是第一本全面论述这一材料科学新领域的专著。由于许多专家参加了这一课题的研究，现今的材料科学领域不可能由个别人用评述方式来恰当地概括。因此，本书系由大量不同作者的论文中仔细挑选而编成。各章的作者都是从世界范围的研究人員中，因其对非晶态合金领域中的特定课题有卓越贡献而被选出的。这样做的目的在于概括非晶合金的全貌。我深信这种做法是成功的。本书有如下各章：非晶合金的发展史，非晶形成的基本原理，试样制备，结构，晶化，独特的物理的、磁学的、电学的、化学的和热学的性能，以及当前应用和应用前景等。每一章附有大量的参考文献目录供读者探讨详情时应用。希望主题词索引是一份有用的附录。

我很乐意感谢很多人，首先我要感谢各章的作者遵守了所规定的进度计划和采用了最新资料，我也要感谢巴特沃思出版社在出版本书时的真诚合作，特别对他们按照紧凑的进度计划即时出版这本书表示感谢。我还要感谢在通用电气公司研究开发中心进行非晶合金研究工作的同事们对本书的编写所提出的建议。我要深深感谢通用电气公司研究开发中心所提供的帮助，特别是谢里尔桑托马蒂诺(Cheryl Santomartino)根据各个作者所提供的各章索引编排了主题词索引。最后我要感谢我的妻子对本书提出的宝贵建议和对本书表示的浓厚兴趣。

F.E. 卢博斯基(Luborsky)

目 录

前 言

第1章 非晶态金属合金——F.E.卢博斯基 1

1.1 引 言 1

1.2 非晶态金属合金的发展历史 3

1.3 以往的评述 8

参考文献 9

第2章 金属玻璃的形成——H.A.戴维斯11

2.1 引 言11

2.2 熔体过冷和玻璃的形成12

2.3 金属材料的玻璃形成能力15

2.4 金属玻璃形成的理论20

2.5 加工因素的影响29

参考文献31

第3章 样品制备：方法和工艺特征——H.H.利伯曼36

3.1 引 言36

3.2 样品制备技术37

3.3 工艺特征44

3.4 结 论49

参考文献50

第4章 模拟原子结构——J.L.芬尼56

4.1 引 言56

4.2 理想的硬球玻璃：伯纳尔(Bernal)模型58

4.3 硬球模型的计算机构造61

4.4 “真实”非晶合金65

4.5 结 论74

参考文献75

第5章 非晶合金原子尺度结构散射实验的测定——C.N.J.

瓦格纳78

5.1 引 言78

5.2 非晶金属的散射理论	80
5.3 实验方法	83
5.4 二元非晶合金中部分结构因子的计算	87
5.5 非晶金属中局域原子排列的EXAFS研究	96
参考文献	98

第6章 非晶合金短程结构的脉冲中子散射

实验测定——铃木谦尔	100
6.1 引 言	100
6.2 中子全散射实验	101
6.3 短程结构的高分辨观察	105
6.4 金属-类金属非晶合金	107
6.5 金属-金属非晶合金	117
6.6 非晶合金中围绕氢原子的局域环境	124
6.7 结 论	130
参考文献	130

第7章 非晶合金中的原子短程序——江上毅

7.1 非晶态与液态合金中的原子短程序	133
7.2 化学短程序 (CSRO)	134
7.3 几何短程序 (GSRO)	138
7.4 短程序的热效应	143
7.5 结 语	148
参考文献	148

第8章 非晶金属的局域电子结构理论——R.P.梅斯梅尔

8.1 引 言	152
8.2 整块和原子团模型的电子结构比较	153
8.3 过渡金属—类金属系的原子团模型	159
参考文献	165

第9章 电子结构的确定——C.F.黑格, P.奥尔哈芬, H.-J.

冈塞罗德特	167
9.1 引 言	167
9.2 关于电子结构的实 验	163
9.3 实验结果和与理论的 比较	174

9.4 结论	188
参考文献	188
第10章 晶化——M.G.斯科特	192
10.1 引言	192
10.2 实验技术	194
10.3 晶化温度及其对成分的依赖性	197
10.4 晶化热力学, 晶化反应	200
10.5 长大率和形态	202
10.6 成核	213
10.7 总体结晶动力学	217
10.8 相分离	218
10.9 外界因素的影响	219
10.10 技术应用	220
参考文献	221
第11章 金属玻璃的结构弛豫——陈鹤寿	226
11.1 引言	226
11.2 玻璃态的有序化参量	227
11.3 弛豫现象	229
11.4 低温 ($\ll T_g$) 和高温 ($\ll T_g$) 弛豫	229
11.5 热处理对其他性能的影响	233
11.6 弛豫过程动力学	234
11.7 形变和辐照的影响	235
11.8 结构弛豫的新观点	237
11.9 新的玻璃转变模型	241
11.10 结束语	244
参考文献	246
第12章 强度、延性和韧性——模型力学的研究——本村久道, 增本健	250
12.1 引言	250
12.2 塑性变形的静力学	251
12.3 不均匀塑性流变的动力学	277
12.4 断裂的力学	289
参考文献	304

第13章 流变和断裂——F.斯佩彭, A.I.陶布	309
13.1 引言	309
13.2 均匀流变	312
13.3 不均匀流变	332
13.4 断裂	335
参考文献	340
第14章 基本磁特性——R.C.奥汉德利	344
14.1 引言	344
14.2 饱和磁矩和居里温度:对成分的依赖关系	346
14.3 讨论	358
14.4 磁化强度对温度的依赖关系	363
14.5 各向异性和磁致伸缩	364
14.6 结论	374
参考文献	375
第15章 磁性的巡游电子模型——E.P.沃尔法思	381
15.1 巡游电子模型导论	381
15.2 非晶态铁磁性的一些巡游电子观点	385
15.3 磁弹性; 因瓦效应	393
15.4 非晶性的影响	398
参考文献	402
第16章 磁各向异性——藤森启安	404
16.1 引言	404
16.2 制备态磁各向异性	405
16.3 感生磁各向异性	412
参考文献	423
第17章 非晶态合金的磁致体积效应——深道和明	426
17.1 引言	426
17.2 居里温度和磁矩	427
17.3 热膨胀反常	428
17.4 高场磁化率	434
17.5 受迫体积磁致伸缩	435
17.6 压力对居里温度的影响	437
17.7 约化磁化曲线	440

17.8 穆斯堡尔效应.....	441
17.9 罗兹-沃尔法思图 (Rhodes-Wohlfarth Plot)	442
17.10 自旋波劲度常数	443
17.11 低温比热	445
17.12 电阻率和电磁效应	446
17.13 弹性性质	449
17.14 新近结果: 金属—金属合金系	451
17.15 结 语	452
参考文献	453
第18章 磁后效和磁滞回线——H.克龙米勒, N.莫泽尔 ..	457
18.1 引言.....	457
18.2 研究磁后效的实验技术.....	458
18.3 非晶态合金的磁后效谱.....	461
18.4 充氢的非晶态合金的磁后效.....	467
18.5 非晶态合金磁后效的解释.....	470
18.6 磁后效对磁性的影响.....	476
参考文献	479
第19章 技术磁性——F.E.卢博斯基	481
19.1 引 言.....	481
19.2 矫顽力.....	481
19.3 剩磁和饱和磁化强度之比以及磁滞回线.....	488
19.4 损 耗.....	490
19.5 磁化率, 磁导率和激磁功率.....	498
19.6 温度和时间的影响.....	504
参考文献	507
第20章 非晶金属的应用: 进展和展望——D.拉斯金, C.H.史密斯	510
20.1 引 言.....	510
20.2 软磁的应用.....	511
20.3 力学应用.....	529
20.4 器件应用.....	530
参考文献	532
第21章 电输运特性——K.V.劳	535

21.1 引 言	535
21.2 电阻率	536
21.3 非晶态金属合金电阻率的特点	537
21.4 对非晶态合金电子输运的理论探讨	543
21.5 热电势	555
21.6 磁性非晶态合金的电阻率: 统一近似法	563
21.7 霍耳效应	570
21.8 结 论	574
参考文献	575
第22章 非晶态金属合金的超导特性——S.J.普恩	580
22.1 引 言	580
22.2 非晶态合金中超导电性的出现	580
22.3 均匀度和超导特性	589
22.4 弛豫效应	596
22.5 结论和展望	602
参考文献	603
第23章 非晶态金属合金的热特性——D.G.翁	607
23.1 引 言	607
23.2 声子热特性	609
23.3 电子热特性	614
23.4 磁性合金的热特性	617
23.5 超导合金的热特性	624
23.6 结 论	630
参考文献	631
第24章 化学特性——桥本功二	636
24.1 引 言	636
24.2 耐腐蚀的非晶态合金	637
24.3 催化作用	649
24.4 结 论	653
参考文献	654
第25章 非晶态合金中的原子扩散——B.坎托, R.W.卡恩	658
25.1 引 言	658
25.2 实验技术	659

25.3 非晶合金中的扩散·····	665
25.4 非晶合金中氢的扩散·····	674
25.5 非晶合金中的扩散机制·····	676
参考文献·····	680
第26章 非晶金属粉末：生产和压实——S.A.米勒 ·····	683
26.1 引言·····	683
26.2 粉末生产工艺·····	684
26.3 工艺理论·····	692
26.4 压实·····	694
26.5 结论·····	698
参考文献·····	699

第1章 非晶态金属合金

F.E.卢博斯基 (Luborsky)

通用电气公司 (美国, 纽约州, 斯克内克塔迪)

(General Electric Company, Schenectady,
New York, USA)

1.1 引言

非晶态金属合金是不具有长程原子有序的金属和合金。它们也称为玻璃态合金或非结晶合金。它们可由多种工艺制备, 所有这些工艺都涉及将合金组成从气态或液态快速凝固。凝固过程非常快, 以致将原子的液体组态冻结下来。它们有明显的结构表征, 从各种性能特征显示出在多数非晶态金属合金中确实存在有最近邻或局域 (但不是长程) 的原子有序。

这种非晶态结构导致了独特的磁性能, 机械性能, 电性能和耐腐蚀性能。例如, 有的非晶合金具有优异的软磁性能, 在有高磁化强度性能的合金中所测得的磁损耗比任何已知的晶态合金的都低, 它们的硬度特别高, 并具有非常高的抗拉强度。某些非晶合金的热膨胀系数接近零, 其电阻率比一般的铁基或铁镍基合金高出3~4倍。某些非晶合金具有非常好的耐腐蚀性能。

有两类或可能有三类具有技术重要意义的磁性非晶合金: 过渡金属—类金属 (TM—M) 合金、稀土金属—过渡金属 (RE—TM) 合金和 (可能的) 过渡金属—锆 (或铪) 合金。TM—M合金一般含有约80% (原子) 的铁、钴或镍, 其余为硼、碳、硅、磷或铝。而且一般由熔体快淬制成。有的也采用溅射, 电沉积和化学沉积工艺。为了有足够快的冷却速度通过玻璃转变点将合金快淬而形成非晶相, 合金含有一定量的类金属以降低其熔点是必要

的，类金属也有稳定非晶相的作用。由于类金属授与过渡金属 d 带以电子，从而大大改变合金的磁性、机械性能和电性能。设想的TM—M非晶合金的各向同性特性将导致非常低的矫顽力和磁滞损耗以及高的磁导率，这些都是作为软磁材料应用所要求的重要技术特性。在一些熔体快淬的合金中已得到了这些优异的性能，而且可以用解释一般晶态软磁材料的模型来解释这类材料的行为。这种解释也可以用于最近报道的TM—Zr—Hf合金，后者一般含10%（原子）的锆或铪，如果加入百分之几的硼将大大扩大非晶形成区，由于该合金和TM—M合金具有相似的性能，可以预期它将应用于相似的装置。

RE—TM合金一般用溅射法制备，其性能（如低饱和磁化强度和垂直于平面的高各向异性）非常适合做磁泡记忆装置。这类非晶合金将不在本书详细讨论。

非晶合金已显示出有非常优异的适合做大型变压器的磁性性能，并具有适合做磁头、电子装置用变压器和各种传感器的磁性和机械性能的综合性能。因此非晶合金在各种磁性器件的应用前景是非常乐观的。镍基非晶合金用做钎焊料已经好几年了，这一技术提供了不含粘结剂的金属钎焊箔材，从而使钎焊强度提高并在较少的工时内达到较高的组装精度。在技术文献中报道了很多其他方面的应用，但是还没有商品出售。

迄今在固体物理领域内的主要努力限于对晶态材料性能的了解。微观的信息是从对单晶性能的研究得到的，现在非晶固体代表新的物资状态，它的某些性能完全如所预期的，另一些性能出乎意料之外，而且模糊不清。例如，尽管非晶固体基本上是由原子无规聚集而成，但其密度和相同成分的晶态合金的密度相差甚微。

广泛的理论问题是非晶态原子结构是如何影响其所有的特性的。例如磁性、机械性能、化学或耐腐蚀性能以及电学性能等。这些问题将在本书的各章中详加讨论。我们大部分的了解来自非晶合金的性能同相同或相似的晶态合金的对比。但是由于多数

有意义的非晶合金没有和它相应的简单的晶态合金或单晶，故这种了解方法有其局限性。研究非晶合金的一个独特优势是我们可以连续变化成分以制备出均匀合金，用这种均匀合金可以研究其和成分及温度的关系而没有来自结构相变的复杂干扰。虽然这种复杂情况不存在，但是在远低于结晶温度以下确实发生了精细的变化。例如，即使合金保持非晶态。而相分离、各组分的扩散以及结构弛豫都会发生。这就是说，非晶相不是固体的稳定的基态。所有这些变化都可以影响其性能。

本书的目的是讨论这些独特的特性及其应用，讨论我们对这些独特行为起源的基本理解的现状。重点放在熔体快淬的过渡金属—类金属和过渡金属—锆类型的合金上。

1.2 非晶态金属合金的发展历史

在以往八千年中，人类所使用的金属都是晶态材料。历史上第一次报道制备出非晶态合金的是克雷默 (Kramer)^[1,2]。其制备工艺为蒸发沉积法。此后不久，布伦纳 (Brenner) 等^[3]声称用电沉积法制出了Ni—P非晶态合金。他们对非磁的高磷合金进行X射线衍射分析时，只观察到一个漫散晕环。这种合金用来做硬的耐磨和耐腐蚀涂层已有多年的历史了。1960年杜韦兹 (Duwez) 及其同事们发明直接将熔融金属急冷制备出非晶态合金的方法。杜韦兹所说的这一发明是非常迷人的^[4]，接着发表了正式报道。

冶金工作者对“淬火”这一术语是非常熟悉的。它定义为快速冷却的过程。淬火的目的是以很高的冷却速度冷却合金材料，使之在高温下稳定的相部分地保留下来转变为非平衡相，或者二者兼有。随后的热处理是控制所希望的相的相对数量和微观结构，使最后产品具有最佳的物理性能。在“淬火”这一定义中，没有说明淬火材料的初始状态，尽管认为它处于固态是当然的事情。初始态不一定非得是固态。高的冷却速率也的确同样可以应用于液态合金。

在淬火固态合金时，其目的是使之很快地通过相的分界线以完全防止或至少部分防止发生平衡反应。从液态快淬时，临界相边界是相图上的液相线和固相线。因为液态中原子的可动性远比在固态中大，所以影响合金结晶所需要的冷却速率显然比防止固态中发生相变的冷却速率要大得多。这样，固体快淬的一般技术应用于液态合金时就不能产生显著成效。发展了基于熔体和固体基板接触传导而冷却的非常简单的技术。这种技术可以部分地或者完全地（在某种条件下）抑制液体合金的结晶。

使液体合金达到极大冷却速率的动机是企图防止二元合金系分解成两相，按照公认的休谟—饶塞里（Hume—Rothery）定则二元合金的两种金属可以形成一完整的固溶体系列，而且在平衡条件下形成共晶系。被选择作为评价淬火技术效率的对象是Cu—Ag系合金，并于1959年9月在卡尔特克（Caltech）制出了完整系列的Cu—Ag固溶体。当时没有获得淬火速率的数据，由于紧接着出现了更加激动人心的结果，也就无暇测试淬火速率了。这种出乎预料的结果是在Ag—Ge合金系中合成了一个新的晶态的非平衡相，它在平衡条件下是简单的共晶型。不久，实现了液态淬火的最终目标，在凝固过程中完全抑制了结晶过程，做出了非晶结构的Au—Si合金。

苏联的米罗什尼琴科（Miroshnichenko）和萨利（Salli）^{〔5〕}几乎是同时报道了制备非晶态合金的相似装置。在这一技术中，金属熔滴喷射在冷基板上，分散成为薄膜从而快速凝固。杜韦兹是真正采用喷射熔滴的方法，而米罗什尼琴科和萨利是推进两个相对的活塞将熔滴压入其间。不顾发明者的反对，这种技术迅速被称之为“喷溅冷却”（Splat Cooling）。喷溅冷却法可以产生大于 10^6 °C/s的冷却速度，从而创造了一个崭新的高度过饱和的固溶体，新的亚稳晶态结构和非晶合金的冶金学。

庞德（Pond）和马丁（Maddin）^{〔6〕}关于制备一定连续长度条带技术的发表是制备非晶合金的决定性的发展。这一技术创造了大规模生产非晶合金的条件，并激发了对非晶合金研究开发工作

的急剧增长。这是因为这种材料现在显然能够廉价地大量生产。尽管目前（相对于实验室每炉只有几克来说）较大的批量生产可达到商业化，而其价格还仍在急剧下降（见图1.1）。在大规模生产时，铁—硼基合金的最终成本（或价格）有可能降到每公斤2美元。就是说，这种合金的成本可以和取向硅钢相比，后者的售价约为每公斤1.30~1.50美元。降价的同时拉斯金（Raskin）和戴维斯（Davis）^[7]打算将产量从现在的大约15000kg的水平提高到1985年的400000kg和1987年的40000000kg（见图1.2）。这种价格和产量的反比例关系对很多材料似乎都是成立的。在图1.3中给出了各种软磁材料的实例。

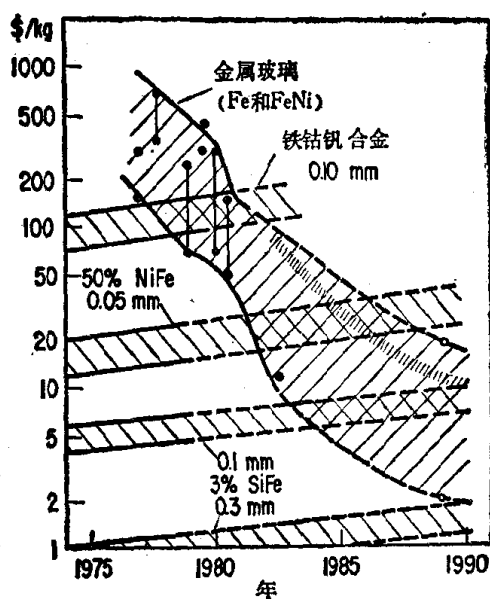


图 1.1 非晶合金以及某些与之竞争的材料过去的价格和将来可能的价格。圆点代表联合化学公司不同宽度和数量的非晶合金牌号 (Metglas) 的价格和价格范围，圆圈代表美国专家们估计的价格。细线（阴影）是西德真空冶金公司的预测（取自拉斯金和戴维斯^[7]）

非晶合金的铁磁性能是非晶材料吸引人的另一方面。由于没有原子有序，曾一度认为非晶固体将不具有铁磁性。然而1960年

古班诺夫 (Gubanov)^[8]在理论分析的基础上预示非晶固体将是铁磁性的。这一预示是根据晶态固体转变成液态时,其电子能带结构基本上不发生变化这样一个事实。这意味着电子能带结构更依赖于短程有序而不是长程有序。因此,依赖于短程有序的铁磁性在相应的非晶固体中不会消失。非晶固体中将保留铁磁性这一理论上的预测首次由马德 (Mader) 和诺维克 (Nowik)^[9]在1965年对真空沉积Co—Au合金的工作中予以证实。不久,崔 (Tsuei) 和杜韦兹^[10]对喷溅冷却的含Pd 20% (原子) 的硅合金 (以一些铁磁性元素部分取代Pd) 的工作中也证实了这一点。

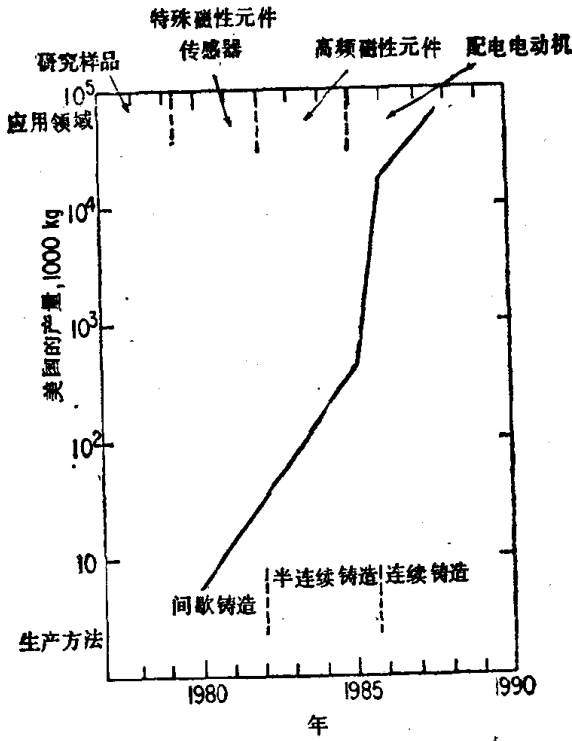


图 1.2 预测的产量 (根据拉斯金和戴维斯^[7])

进一步证实这一理论预测的第一个具有较高磁化强度的合金是杜韦兹和林^[11]所报道的 $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ 合金。这是典型的软磁合金具有高的饱和磁化强度7kG(0.7T)和低的矫顽力240A/m。辛普森