

高等学校教材

非晶态磁性物理与材料

黄永杰

电子科技大学出版社

内 容 提 要

非晶态磁性物理与材料已成为材料科学中很富有吸引力的一个重要分支, 发展迅速, 应用广泛。本教材共分四章, 分别介绍非晶态固体的制备与结构; 热力学与动力学特性; 非晶态固体的磁性及其它特性; 非晶态磁性材料及应用。内容新颖丰富。本书可作为电子材料与元件专业的本科生或研究生的教材; 亦可供有关科研和工程技术人员参考。

高 等 学 校 教 材

非晶态磁性物理与材料

黄 永 杰

*

电子科技大学出版社出版
(中国成都建设北路二段五号)
成都银河印刷厂印刷
四川省新华书店发行

*

开本 787×1092 1/16 印张 11.50 版面字数 266千字

版次 1991年5月第一版 印次 1991年5月第一次印刷

印数1—1500册

中国标准书号: ISBN7-81016-266-7/TN·79

(15452·123)

定价: 3.00元

前 言

本教材系按机械电子工业部工科电子类专业教材1986~1990年编审出版规划,由电子材料与固体器件教材编审委员会电子材料与器件编审小组评选审定,并推荐出版,责任编辑张有纲教授。

本教材由电子科技大学黄永杰副教授编写,华中理工大学何华辉教授担任主审。课程参考学时数为50学时。

《非晶态磁性物理与材料》安排为电子材料学科磁性物理与器件专业本科生的新课程,是因为近二十年来非晶态磁性材料与物理的研究、开发进入了飞跃发展的新阶段,已成为材料科技领域中一个很富有吸引力的前沿阵地。达到实用化的非晶材料与器件的优越性和竞争力已充分显示出来,成为世界各国所开发的对象,预计在二十一世纪它将从发展趋于完善,成为电子、电力设备中不可缺少的重要磁性元件。随着科学技术的发展,我们面临着新的技术革命的挑战,作为培养国家科技人才的重点大学,理所当然的要在新材料的研究、开发、应用与培养人才上紧跟时代的潮流,力争有所创新,有所贡献,这也是编写本教材的宗旨。

学习本课程应把固体物理、磁性物理、磁性应用、材料结构分析以及其它磁性材料与器件等课程紧密联系起来。通过分析、比较晶态与非晶态物理与材料的共性与个性,达到明辨各自的异同点和优缺点,从而掌握非晶磁性材料的独特长处,为建设社会主义祖国择优选取价廉物美的电子、能源材料打好坚实的理论基础。因为非晶磁性材料的性能与制备工艺和微观结构密切相关,非晶材料的稳定性与热处理和应用条件联系密切,故在本书的第一章介绍非晶态固体的制备与结构,使读者首先了解形成非晶的条件与相关因素,然后进一步认识非晶的结构特征与分析方法,以便从本质上识别非晶态与晶态固体的差异,为学习和使用非晶磁性材料打好基础。第二章介绍非晶态固体的热力学与动力学特性,包括非晶形成及形成的非晶材料在热处理和应用中是否析晶、相分离和发生结构弛豫等问题的基础理论。第三章介绍非晶态固体的磁性及其它特性,包括内禀磁特性与技术应用磁性、导电特性和力学、化学特性等。第四章介绍非晶态磁性材料及其应用,包括软磁薄带、细丝材料及磁光薄膜介质材料及应用。显然,三、四章是本教材的核心部分。为了阐明非晶磁性的特点,常使用与晶态材料对比的方法,避免与其它课程的内容重复。

本教材在编写过程中得到张有纲教授许多有益的帮助与指导;华中理工大学何华辉教授认真审阅了原稿,并对各章、节提供了有益的修改意见和评论;刘苏川同志为本教材绘制了全部插图。在此谨向他们表示衷心的感谢。同时也向本教材所引用的论文、图表和书籍的作者致以深切的谢意。由于编者水平有限,很可能遗漏了许多宝贵的文献,而编入的内容也难免存在缺点错误,殷切希望广大读者批评指正。

编 者

1989年12月于电子科技大学

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定，我部承担了全国高等学校、中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力，有关出版社的紧密配合，从1978年至1985年，已编审、出版了两轮教材，正在陆续供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要，贯彻“努力提高教材质量，逐步实现教材多样化，增加不同品种、不同层次、不同学术观点、不同风格、不同改革试验的教材”的精神，我部所属的七个高等学校教材编审委员会和两个中等专业学校教材编审委员会，在总结前两轮教材工作的基础上，结合教育形势的发展和教学改革的需要，制订了1986~1990年的“七五”（第三轮）教材编审出版规划。列入规划的教材、实验教材、教学参考书等近400种选题。这批教材的评选推荐和编写工作由各编委会直接组织进行。

这批教材的书稿，是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中经院校推荐，由编审委员会（小组）评选择优产生出来的。广大编审者、各编审委员会和有关出版社为保证教材的出版和提高教材的质量，作出了不懈的努力。

限于水平和经验，这批教材的编审、出版工作还会有缺点和不足之处，希望使用教材的单位，广大教师和同学积极提出批评建议，共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

机械电子工业部
电子类教材办公室

目 录

第一章 非晶态固体的制备与结构

§ 1.1 非晶态磁性物理与技术概述	(1)
1.1.1 非晶态材料的特性	(1)
1.1.2 非晶态物理与材料的发展	(4)
1.1.3 非晶态材料的制备工艺	(5)
1.1.4 非晶态材料制备的工艺特性	(10)
§ 1.2 非晶态固体的结构与分析方法	(13)
1.2.1 径向分布函数 (RDF)	(13)
1.2.2 非晶态结构的测定	(15)
1.2.3 非晶态结构的模型	(22)

第二章 非晶态固体的热力学与动力学特性

§ 2.1 金属玻璃的形成	(31)
2.1.1 熔液过冷度与非晶特征	(31)
2.1.2 容易形成玻璃的合金系	(32)
2.1.3 非晶固体形成的动力学理论	(33)
2.1.4 金属玻璃形成能力 (GFA) 与稳定性	(37)
§ 2.2 非晶态固体的相分离	(40)
2.2.1 自由能与组成的关系	(41)
2.2.2 非晶固体的分相机理及形貌	(44)
2.2.3 非晶固体的相分离对物理性能的影响	(48)
§ 2.3 非晶态固体的晶化与稳定性	(49)
2.3.1 相变的驱动力	(50)
2.3.2 均匀成核	(51)
2.3.3 非均匀成核	(53)
2.3.4 晶体生长	(55)
2.3.5 微晶玻璃的成核与生长	(58)
2.3.6 金属玻璃的等温结晶转变	(59)
2.3.7 非晶态热分析中的应用方程	(62)
2.3.8 非晶态晶化和稳定性的热分析	(65)
§ 2.4 金属玻璃的弛豫	(67)
2.4.1 金属玻璃结构弛豫的基本公式	(67)
2.4.2 玻璃状态有序参数	(68)
2.4.3 非晶合金的结构弛豫实例	(69)

第三章 非晶态固体的磁性及其它特性

§ 3.1 过渡族金属合金与非晶TM合金的基本磁性比较	(75)
3.1.1 金属与合金的磁矩	(75)

3.1.2	非晶态合金的原子磁矩	(77)
3.1.3	稀土族元素及非晶合金的原子磁矩	(80)
3.1.4	非晶材料的磁结构	(82)
§ 3.2	自发磁化强度与温度的关系	(84)
3.2.1	居里温度和临界现象	(84)
3.2.2	自发磁化强度 M_s 与温度 T 的关系	(91)
§ 3.3	磁各向异性与磁致伸缩	(96)
3.3.1	磁各向异性	(96)
3.3.2	感生磁各向异性	(101)
3.3.3	非晶合金的微结构与磁各向异性	(105)
3.3.4	非晶合金的磁致伸缩	(108)
§ 3.4	非晶合金结构的磁畴结构和技术磁性	(110)
3.4.1	磁畴结构	(110)
3.4.2	非晶合金的磁化过程	(111)
3.4.3	磁化率与磁导率	(114)
3.4.4	矫顽力	(118)
3.4.5	磁损耗	(124)
§ 3.5	非晶合金的电特性	(128)
3.5.1	近藤 (Kondo) 效应、类近藤效应	(128)
3.5.2	非晶合金的磁阻效应、霍尔效应	(132)
§ 3.6	非晶合金的力学与化学性质	(134)
3.6.1	力学性质	(134)
3.6.2	耐腐蚀性	(135)

第四章 非晶态磁性材料与应用

§ 4.1	非晶薄带软磁材料及其应用	(137)
4.1.1	用于大功率变压器的高磁感应低损耗非晶材料	(138)
4.1.2	用于开关电源变压器的非晶合金	(143)
4.1.3	磁头材料	(144)
4.1.4	磁致伸缩材料及其应用	(149)
4.1.5	磁性传感器材料	(151)
4.1.6	磁分离用材料	(153)
§ 4.2	非晶态磁光薄膜材料及其应用	(154)
4.2.1	磁光记录介质与磁光效应	(154)
4.2.2	磁光记录原理	(156)
4.2.3	磁光记录非晶材料	(158)
4.2.4	磁光记录性能与材料参数的关系	(162)
4.2.5	磁光记录介质材料的性能稳定性	(170)
4.2.6	磁光盘发展动向	(173)
	参考文献	(175)

第一章 非晶态固体的制备与结构

§ 1.1 非晶态磁性物理与技术概述

1.1.1 非晶态材料的特性

非晶态固体与晶态固体虽然都是由气态、液态冻结而成的固体，但由于冻结的速率不同，造成了它们的结构迥然不同。从原子排列的物理状态来说，晶体是典型的有序结构，它是通过足够慢的冷却而发生液体的不连续转变而形成晶态固体的，组成此晶体的原子是有规则地排列在晶体点阵上而形成对称性；非晶态与气态、液态在结构上同属无序结构，它是通过足够快的冷却而发生液体的连续转变，在玻璃化转变温度 T_g 时冻结成非晶态固体，如图1.1所示。图中 T_b 为沸点， T_m 为熔点， T_g 为玻璃化转变温度。组成此非晶固体的原子类似于液体原子的排列状态，但它与液体又有不同，液体分子很易滑动，粘滞系数 η 很小，为 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{P}$ （泊）；而非晶固体分子是不能滑动的，粘滞系数 η 在 10^{13}P 以上，约为液体的 10^{14} 倍，如图1.2所示，它具有很大的刚性与固定的形状。人们最常见的非晶固体是玻璃，所以又把由液态通过冷淬而制成的非晶材料称为玻璃。广义而言，非晶材料就是玻璃。

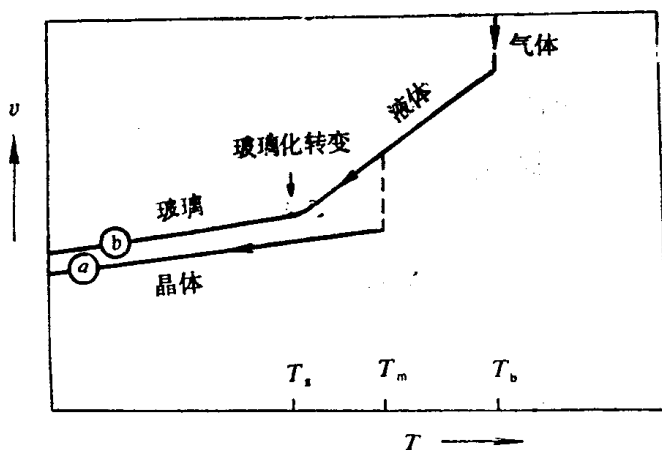


图1.1 气、液态凝聚成固体的两种冷却途径

(a)到达晶体的途径；(b)到达非晶体的途径

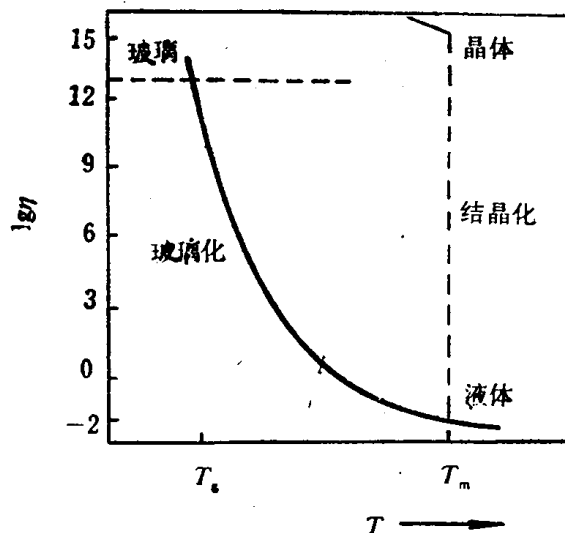


图1.2 金属熔液结晶化与玻璃化的粘度(η)~温度(T)特性

原子结构和各种特性表明：非晶无序并不是“混乱”，而是破坏了长程有序系统的周期性和平移对称性，形成一种有缺陷的、不完整的有序即最近邻或局域短程有序。这种短程序只是由于原子间的相互关联作用，使其在小于几个原子间距的小区间内（约 $10 \sim 15 \text{ \AA}$ ）仍然保持着位形和组分的某些有序特征，故具有短程序，如图1.3所示。非晶磁性的来源正是由于近邻原子间的交换作用和局域磁各向异性这种短程有序确定的。综合而论，非晶材料在微观结构上具有以下三个基本特征：

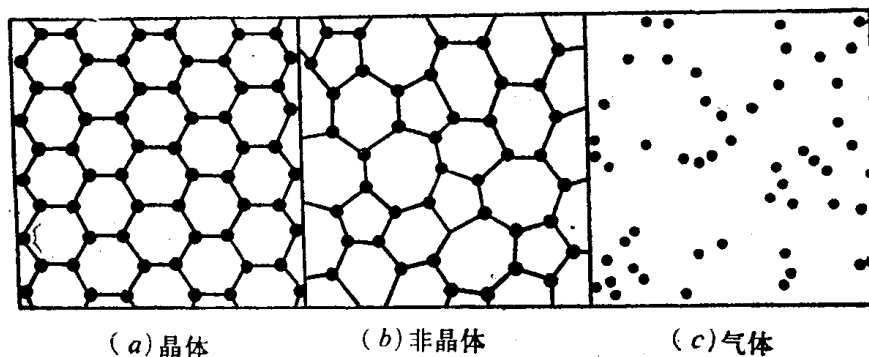


图1·3 晶体、非晶体、气体原子排列示意图

(1) 只存在小区间内的短程序，在近邻或次近邻原子的键合（如配位数、原子间距、键角、键长等）具有一定的规律性，但没有任何长程序。

(2) 它的衍射花样是由较宽的晕和弥散环组成，没有表征结晶态的任何斑点和条纹，如图1·4所示。其径向分布函数（RDF）又和通常的微晶材料明显不同，用电子显微镜也看不到晶粒边界、晶格缺陷等形成的衍衬反差。

(3) 当温度连续升高时，在某个很窄的温区内，会发生明显的结构相变。因此它是一类亚稳态材料，但此亚稳态在一定温度范围内能长期稳定地存在。

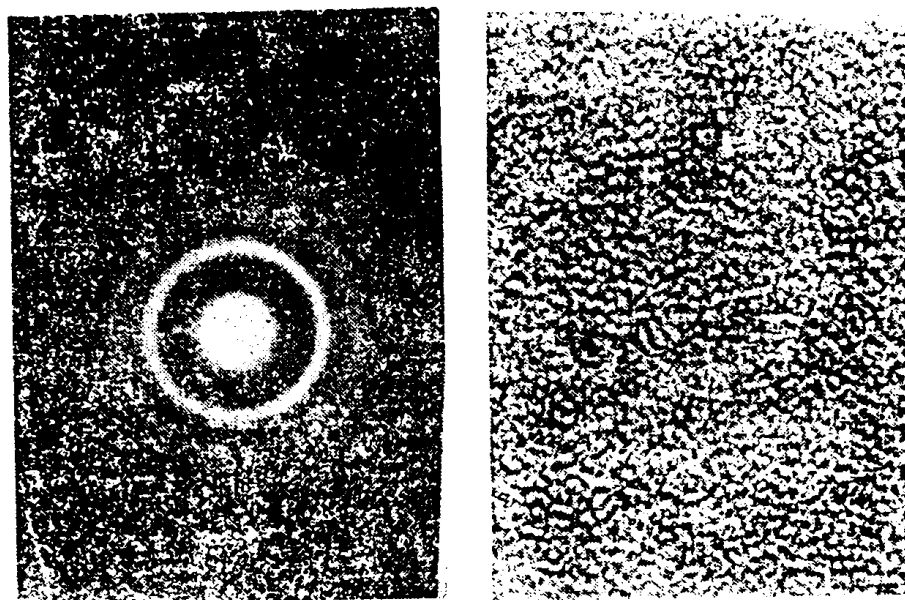


图1·4 非晶态 TbFe_2 薄膜的电子衍射和电子显微镜照片

由于非晶态材料的结构特性，产生了独特的磁性、机械性、电性和耐腐蚀性：

(1) 非晶合金可形成一系列优良的软磁材料，用作变压器铁芯、开关电源、磁记录材料、磁性传感器、磁屏蔽、电机等方面。在高磁化强度的合金中，它的磁损耗比其它已知的晶态合金要低。非晶合金的电阻率 ρ ，在室温下一般大于 $10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ，比同类晶态材料的 ρ 高1~2个数量级，而且 ρ 的温度系数较小（ $<1\%$ ）且为负值，因此可大大降低材料的涡流损耗。由于非晶材料具有优良的电磁特性，使它在电子和电力工业方面的应用日益广泛。例如用作配电变压器的非晶铁基合金（高 B_s 材料如Metglas 2605-

$\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$)的磁性能:饱和磁感应 $B_s=1.6\text{T}$,矫顽力 $H_c=3.2\text{A/m}$,最大磁导率 $\mu_m=32\times 10^4$,居里温度 $\theta_f=374^\circ\text{C}$,电阻率 $\rho=1.39\times 10^{-6}\Omega\cdot\text{m}$,维氏硬度 $H_v=1100$,晶化温度 $T_c=385^\circ\text{C}$ 。此材料的铁损为 1.12W/kg ,只有硅钢片的 $1/10\sim 1/3$,故用非晶Metglas作配电变压器的总能量损耗比硅钢片变压器的损耗可下降 $40\sim 60\%$ 。以 1kW 变压器为例,用Metglas 2605代替优质硅钢片,可使铁损从 120W 下降至 45W 。但由于此材料的 B_s 比硅钢片($B_s=1.8\text{T}$)低 $10\sim 20\%$,使 50Hz 用的工频变压器的体积要大 14% ,而 400Hz 变压器的体积却比硅钢片要小 10% 。加Co的非晶材料如 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{18}\text{B}_{13}$ 的 B_s 可达 1.9T ,但成本上升。新日本钢铁公司研制的 $\text{Fe}_x\text{Mn}_a\text{B}_y\text{Si}_z$ (x 为 $75\sim 80$, y 为 $7\sim 15$, z 为 $9\sim 15$, a 为 $0.5\sim 3\text{at}\%$),特别是含Ni的 $\text{Fe}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{B}_y\text{Si}_z$ (b 为 $0.5\sim 3\text{at}\%$)非晶合金具有更佳的性能,其铁损只有 0.08W/kg ,晶化温度 $T_c=535^\circ\text{C}$,是热稳定性很高的优质廉价的铁芯材料。另一类是钴基合金如 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{70}$,余为Si、B的非晶材料,是优良的高 μ 磁头材料,其磁性能为 $B_s=0.85\sim 1.1\text{T}$, $H_c=0.48\text{A/m}$, $\rho=1.3\times 10^{-6}\Omega\cdot\text{m}$, $H_v=900$,起始磁导率 $\mu_i=6\times 10^4$,有效磁导率 μ_e 值在 1kHz 为 3.5×10^4 , 4MHz 为 600 , 10MHz 为 200 。除 B_s 略低于铁硅铝—— $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{9.6}\text{Al}_{5.4}$ 外,其余性能均优。

(2) 非晶材料同时具有高强度、高硬度和高延展性的机械性能。如非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 的断裂强度 $\sigma_F=370\text{kg/mm}^2$,是一般结构钢的七倍,厚度仅 $2\sim 3\mu\text{m}$ 的薄带,仍可保持相当高的强度,这是晶态合金远不及的。非晶合金的弹性也比一般金属好,弯曲形变可达 50% 以上,热膨胀系数可作到接近零。在保持高强度的同时,还能有较高的韧性和延展性,非晶 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 当其断裂强度 $\sigma_F=265\text{kg/mm}^2$ 时,仍可进行 $30\sim 50\%$ 的冷轧,便于加工。非晶合金的维氏硬度可达 1000 左右,相当于高硬度工具钢,所以可用于制成高强度的耐磨磁头。

(3) 非晶抗化学腐蚀能力比不锈钢强几倍甚至 10^7 倍。例如含铬的铁基非晶合金 $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{C}_7$ 材料在一当量浓度的盐酸中浸渍 168 小时(30°C),几乎没有重量变化,而在同样条件下, $18\text{Cr}-8\text{Ni}$ 的不锈钢却以 10mm/年 的速率被盐酸腐蚀掉。

(4) 非晶抗 γ 射线及中子等辐射能力强,在火箭、宇航、核反应等技术领域中很适用。

磁性非晶合金又称磁性金属玻璃(metallic glass)是非晶合金中的一小类。自七十年代以来,国际上对这类材料的研究,进展特别迅速。在科学技术上有重要应用的磁性非晶合金有两种类型:(1)过渡金属-类金属合金(TM);(2)稀土-过渡金属合金(RT)。还有第三类,即过渡金属-锆或铪合金(TZr或THf)。

TM合金的典型成分约为 $80\text{at}\%$ 的Fe、Co、Ni,其余是B、C、Si、P或Al。制造方法常由液相急冷而得,其它技术如溅射、电沉积和化学沉积也有使用。这类合金中类金属的存在是必要的,其目的是为了降低熔点,使液相合金能迅速通过其玻璃化转变温度 T_g 而足以形成非晶态。一旦用类金属制成稳定的非晶相,类金属的存在会急剧地改变合金的磁特性、机械特性和电特性,这是由于类金属提供电子给过渡金属的 d 带所致。因为TM非晶合金具有各向同性特性,这就预示着它们具有低矫顽力 H_c 和低磁滞损耗 $\text{tg}\delta$ 及高 μ 特性。这些重要的技术特性为软磁材料的应用奠定了基础。

对于TZr和THf非晶合金,也可与TM非晶合金作相同的叙述。这类合金通常包括

大约10at%的Zr或Hf，而甚至添加很少的B就会大大增强非晶的形成范围，因为它们与TM合金具有很类似的特性，故将用于类似的器件中。

RT非晶合金如 GdCo_2 、 TbFe_2 等，一般用溅射沉积法制得。由于它们是具有补偿点 T_{comp} 的亚铁磁性材料，饱和磁化强度 M_s 较低，且具有垂直于膜面的强单轴各向异性，特别适用于作磁泡材料，在磁光记录中有巨大的优越性。

研究非晶材料的结构及特性，常用的方法是与相同或类似成分的晶态合金作对比，但困难的是许多有意义的非晶合金并没有相应的晶态作对照。非晶态的研究还处于开发初期阶段，远未成熟。因此，不论是基础理论，还是在微观结构、宏观特性以及新材料的探索方面，都还存在着大量的课题有待解决。

实践表明，非晶固体的特性与其制备工艺、热处理、微观结构等紧密相关。其结构，不论是电子结构还是原子结构，对控制和决定非晶固体的性质都有重要作用。但分析结构的手段与实验方法至今还未得到满意的解决，还无法定义出一个理想的非晶模型，用以和实验结果相比较。

与原子结构紧密相关的另一重要问题是非晶固体中的缺陷，如同晶态固体一样，非晶固体的缺陷对其宏观性能有重要影响。例如由工艺不同所引起的非晶磁性材料中的微缺陷对磁各向异性、矫顽力等均有重要影响。对非晶材料进行研究的独特优点是能连续改变组成，制成能研究成分与温度关系的非晶合金而不会有复杂的结构相变的干扰。但由于非晶合金是高温急冷的产物，当温度连续升高时，在远低于晶化温度的一个窄温区内，就会出现相分离、原子扩散及结构弛豫等变化。因此，非晶相不是固体的稳定基相，而是一类亚稳相。上述变化将会影响到材料的宏观特性，这将在第二章中作专门研究。

1.1.2 非晶态物理与材料的发展

在历史上有关非晶（Non-Crystalline或Amorphous）合金的第一个报导是克拉模（Kramer）在1934年用蒸发沉积制得的。随后在1947年由布伦列（Brenner）等人用电解和化学沉积获得了Ni-P和Co-P的非晶薄膜，并用作金属表面的防护涂层，这是非晶材料最早的工业应用。到1958年安德森（Anderson）发表了开创性的重要论文：“扩散在一定的无规点阵中消失”，首先提出当晶格无序程度超过一定临界标准时，固体中的电子扩散将会消失，而呈现“定域”特性。同年在美国阿尔弗雷德（Alfred）召开了第一次非晶态固体国际会议。从此，非晶物理与材料的研究发展为一门新兴科学，成为材料科学的一个重要分支。非晶合金铁磁性的发现是鼓舞人心的重要进展。许多年来，由于非晶不存在原子有序，人们认为它不具有铁磁性，但在1960年，古贝蒙维（Gubamov）从理论上预示了非晶固体会具有铁磁性。该理论证明：晶态固体的电子能带当过渡到液态时不会有任何基本形式的改变，这意味着能带结构更依赖于短程序，而不是长程序。交换作用与短程序相关而与晶态晶格结构并无必然的联系。因此，短程序的非晶固体应具有铁磁性。有关非晶铁磁性的第一个实验证明是由马德（Mader）和诺维克（Nowick）在1965年用真空沉积的Co-Au合金薄膜。不久，由初埃（Tsui）和杜威兹（Duwez）用冷底板液淬（Splat-Cooled）制得的Pd-20at%Si，其中包含着某些铁磁元素部分取代铂也呈现出铁磁性。第一个具有实质性磁化强度的非晶合金

$\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ 是由杜威兹和林 (Lin) 在1967年报导的。这种典型软磁性合金具有0.7T的高饱和磁化强度和相当低的矫顽力 $H_c=240\text{A/m}$ 。1967~1969年莫特 (Mott) 等人提出了Mott-CFO模型,以解释非晶半导体的电子能态。1971年辛普森(Simpson)和布拉姆布勒(Brambley)首先指出:对非晶合金有希望不具有磁晶各向异性,因而只应有很低的矫顽力。但是,早期用沉积法制备的非晶Co-P合金,具有高达800~1600 A/m的矫顽力。蔡 (Chi) 和卡吉尔 (Cargill) 用小角X射线衍射分析证实了此矫顽力起源于成分不均匀性和应变-磁致伸缩各向异性。熔淬的Fe-P-C合金,在成分上虽很均匀,但仍有160A/m的矫顽力,其大小仍比商用Fe-Ni合金高几个数量级。现已弄清楚这是在击薄急冷技术中所引入的大应变所致,它引起一个大的应变-磁致伸缩各向异性。用熔淬及转鼓表面固化而得的条带Fe-Ni-P-B非晶合金则显示出很低的矫顽力,在8A/m数量级。卢布爾斯基 (Luborsky) 等人用适当的退火处理第一次证实这类合金的矫顽力可低至0.8A/m,并指出这一特性变化与内应力的消除相关。1971~1973年陈鹤寿和吉尔曼 (Gilman) 等人采用快冷连铸轧辊法,以1830m/min的高速制成多种非晶合金薄带和细丝,并正式命名为“金属玻璃 (metglas)”以商品出售,在世界上引起很大的反响。由于非晶磁性的发现和进展,1972年在美国韦恩州立大学召开了第一届非晶态磁性国际会议。1973年乔德哈里 (Chaudhari) 等人在非晶Gd-Co合金薄膜中发现垂直于膜面的磁各向异性,并观察到磁泡。1977年,莫特和安德森、弗洛里 (Flory) 以他们在非晶态物理方面的杰出贡献而获得诺贝尔奖。一种新型的非晶合金由诺斯 (Nose) 和马苏莫托 (Masumoto) 在1980年报导,它是以过渡金属和锆或铪为基的合金系即 $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_{90}\text{Zr}$ 或 Hf , 它们具有比 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金低一些的饱和磁化强度,但却具有很类似的损耗、磁导率和磁致伸缩等。

我国非晶合金的研究开发工作开始于七十年代中期,目前已有近百个单位和近千人的研究生产人员,并已取得可喜的成就。在1982年冶金部已建立了我国的非晶合金牌号,现在已可批量(50kg/次)生产条带宽度为50~100mm的薄带并制成大功率变压器、开关变压器等铁芯。1982年,上海广播器材厂用上海钢研所生产的钴基金属玻璃制成摄像管偏转线圈中的磁导管,重量只有坡莫合金制品的1/3,并出口美国。非晶合金也已成功地用在测速雷达电源变压器及自激式直流变换器中。近几年来,我国也用非晶材料制成几种新型磁头用于录音、录象。适用于各种传感器的非晶圆丝、扁带及薄膜也研制成功。近几年来,我国不少研究机关、学校都开展了RT非晶薄膜用于磁记录方面的研究,在光盘技术上已有重大成果。虽然我国对非晶的研究起步较晚,但已列为重点项目,广泛的研究与应用开发已在我国蓬勃发展起来,一定会在不久的将来取得更新的成就。

1.1.3 非晶态材料的制备工艺

非晶材料的一个基本特征是构成非晶固体的原子在很大程度上作混乱排列,系统的自由能比相应的晶态要高,因而是一类亚稳态。这种亚稳态物质在一定条件下是可以普遍制得并长久存在的,其制备条件是只要冷却得足够快和冷至足够低的温度,以致结晶受阻而不结晶,几乎所有的材料都能够制成非晶固体。因此,制备非晶材料不能用常规的冷却得足够慢的铸造法,而必须采用快速冷淬到玻璃化转变温度以下的各种方法,如图1.5所示。由图可知,制备非晶材料的方法可归纳为三类:

在低气压（如 10^{-3} 托）氩气的钟罩内，当高频交变电压加在阴极上的介质靶上时，由于气体放电产生的正离子和电子高速地交替入射靶表面，使靶材原子从靶表面飞溅出来。若在阳极位置放置基片，所飞溅出来的靶材原子就在基片上沉积并形成薄膜。为了加速冷却，两电极常为水冷结构。阴极直径约150 mm，阳极装直径约100mm的玻璃或聚合物基片，并带有旋转机构，在阴、阳极间加一挡板并调配适当，

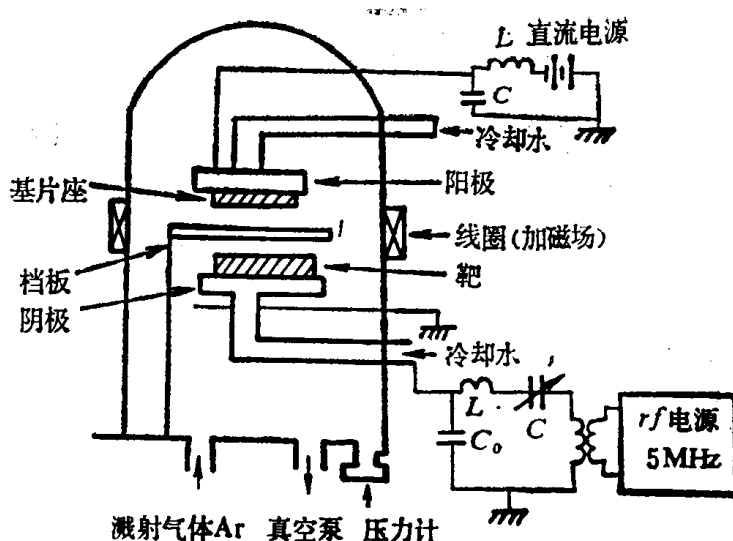


图1·6 高频溅射法原理图

以达到高纯度和均匀非晶膜。为了获得垂直膜面的各向异性，还要施加直流偏压。靶可采用合金靶或复合靶。合金靶是由预先通过熔炼、铸造或粉末烧结得到的成分均匀合金做成的薄板材料；复合靶则由整块金属板（或合金板）和一些其它金属（或合金）组合而成，最好按成分要求切成一定形状（如角锥、矩形、六边形）的小块拼嵌成复合靶。适当的靶材组成比和适当的制备条件（如Ar压力、溅射速率、基片温度、系统结构等）均影响非晶膜的质量。

（3）电解沉积和化学沉积 待沉积的金属以离子形式存在于溶液或熔体中，当把两电极插入溶液或熔体中时，金属阳离子就会被吸引到阴极，在那里沉积出金属。无电的化学沉积是在没有外加电场的情况下通过电化学过程进行的，在某些情况下还需要催化剂来促进沉积过程。这两种方法可用于制备各种过渡金属-类金属非晶合金。例如在电解沉积中，用Co或Ni作为阳极，用Cu棒或Cu板作阴极，同时将它们浸入由不同配比的 HPO_3 、 $CoCO_3$ 、 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 等组成的电解液中，控制电流密度为 $100mA/cm^2$ 左右，即可制成成分范围一定的Co-P、Ni-P、Co-Ni-P等非晶薄膜，它们的厚度为微米到0.1mm之间。化学沉积时应注意保持电解液的pH值和温度不变。产品的精确成分强烈地依赖于沉积条件和在样品形成期的水浴成分，如果水浴能提供10~30at%的P和B，非晶合金膜即可形成。

（4）液相急冷 使液体合金急冷，从而把液态结构冻结下来以获得非晶态的方法统称为液相急冷法。可用于制备非晶合金薄片、薄带、细丝或粉末，适宜于大批量生产，是目前广为流行的非晶合金制备方法。设备多种多样，其中喷枪法、活塞法及抛射法只能得到数百毫克重的非晶薄片。而离心法、单辊法及双辊法都可用来制作连续的薄带。其产出速率可达1~2km/min，适合于工业生产。

①薄片的制备 如图1·7所示，图（a）为喷枪法，是杜威兹最早用于制备非晶薄片的技术。其要点是：将少量合金（0.1g）装入底部有一直径约1mm小孔的石墨坩埚中，由感应加热或电阻加热，并在惰性气体中使之熔化。因合金熔体的表面张力高，故不致从小孔漏出。随后用一冲击波使熔体从小孔中快速喷出，并在铜基板上形成薄膜。喷枪法的冷却速率很高，可达 $10^6 \sim 10^8 K/s$ ，可制成宽约10mm，长为20~30mm，厚为

20~50 μm 但形状不规则、厚度不均匀的非晶薄片。图(b)为活塞砧座法,让合金液滴被快速移动的活塞打在金属砧座上,使液滴被迅速压平并冲击成合金箔片,冷却速率为 $10^5\sim 10^7\text{K/s}$,样品厚度可达30~80 μm ,薄片的均匀性和光洁度比喷枪法好。

这两种方法所得的非晶材料量少、均匀性也不好,其优点是冷速相当高,只适于实验研制新材料之用。

②薄带的制备 1970~1973年陈鹤寿、米勒(Miller)、增本建和吉尔曼等人发明了非晶合金薄带的熔液旋淬法,这里主要介绍单滚筒离心急冷法和双辊急冷轧制法,如图1·8所示,用加压惰性气体(如氩气)将液态合金从直径为0.2~0.5mm的石英喷嘴中喷出,形成均匀的熔融金属细流,连续喷射到高速旋转(2000~10000r/min)的冷却圆筒表面或一对轧辊之间,液态合金由于急冷而形成非晶态。滚筒法为单面冷却,适用于制备宽而薄(宽200mm,厚100 μm 以下)的带材;双辊法为双面冷却,适用于制备厚度较大、均匀性较好、硬度稍低、尺寸精度较好的10mm宽的带材。薄带均能以每分钟超过1km的速率甩出。

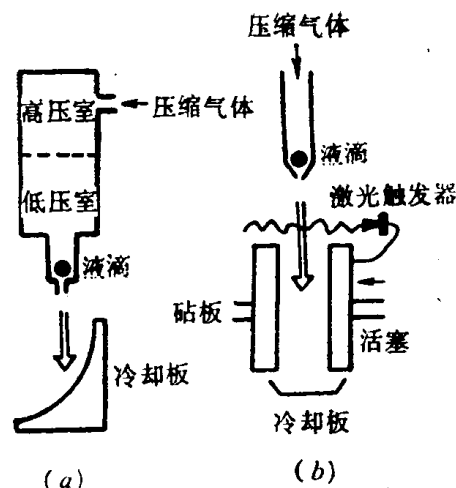


图1·7 液淬法制备非晶薄片示意图
(a) 喷枪法; (b) 活塞法

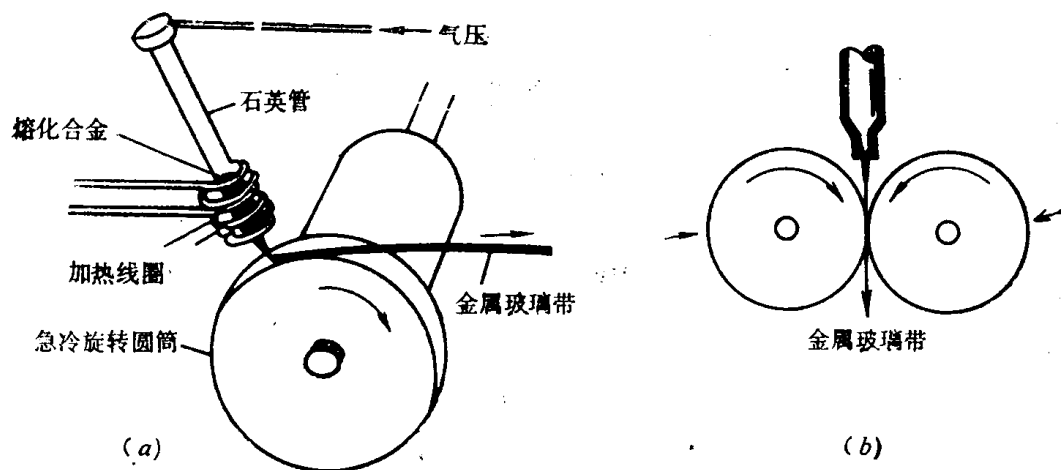


图1·8 制备金属玻璃的熔液旋淬法
(a) 单滚筒离心急冷法; (b) 双辊急冷轧制法

1973年美国联合化学公司发展了非晶合金生产线,如图1·9所示,其特点是对熔料的喷出量进行自动控制,并可用反馈系统调节薄带的尺寸。此外,还附有卷带装置,最终提供成卷的金属玻璃商品。

③细丝的制备 非晶合金丝有独特的用途,例如作传感器。一般采用液态合金在水

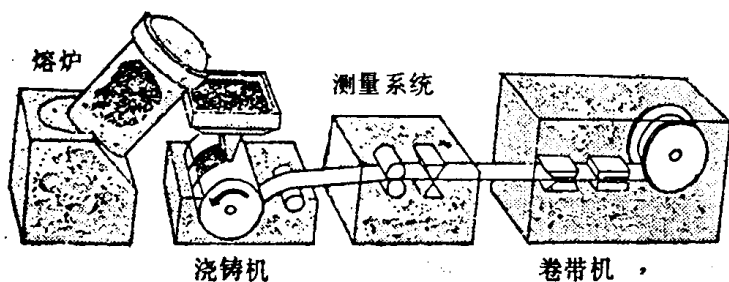


图1·9 非晶合金生产线示意图

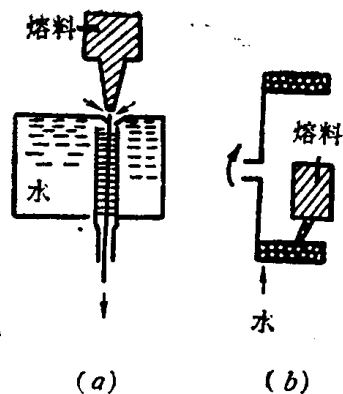


图1·10 非晶合金细丝制备方法
(a) 水中拉丝法
(b) 回转液中拉丝法

中铸造的方法，如图1·10所示。冷却速度约为 $10^4 \sim 10^5 \text{ K/s}$ ，适当选择类金属元素的Fe、Co、Ni合金可制成直径为 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 的金属玻璃丝。

④粉末的制备 用液相急冷法制备的非晶薄带的厚度和宽度都较小，工程上应用受到限制，例如制造低磁滞变压器磁芯就有困难。而用非晶粉末压结的方法就有可能制得大块非晶体。非晶粉末的制备有雾化法和破碎法，下面介绍雾化法。

雾化法是用超声气流将合金液吹成小滴而雾化，如图1·11所示，而气流本身又起到淬火冷却剂的作用，超声频率为 80 kHz 左右。冷却速度决定于合金液滴的尺寸和雾化用气体的种类，用氩气雾化的效果比氦气好，估计当颗粒尺寸为 $20 \mu\text{m}$ 时，冷却速率为 10^5 K/s 。也可用液体（如水）代替气体作淬火介质，使冷速更高些，但得到的颗粒形状不规则。可用此法制作Fe-Si-B非晶粉，颗粒尺寸小于 $20 \mu\text{m}$ 。如果同时使用气体和液体喷流，如图1·11 (b)所示，气体将小颗粒（ $10 \sim 15 \mu\text{m}$ ）淬火，而大颗粒则由高速喷射的液体提供较高的冷速，其平均冷速可达 $10^5 \sim 10^6 \text{ K/s}$ 。用 4.2 MPa 的氩和 1.6 MPa 的水雾化淬火，可得非晶 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ 、 $\text{Fe}_{81.5}\text{Si}_{14.5}\text{B}_4$ 粉末。气-液雾化的冷速较高，可得大颗粒非晶粉，并可改变气、液流的相对喷射量来控制颗粒的形状。

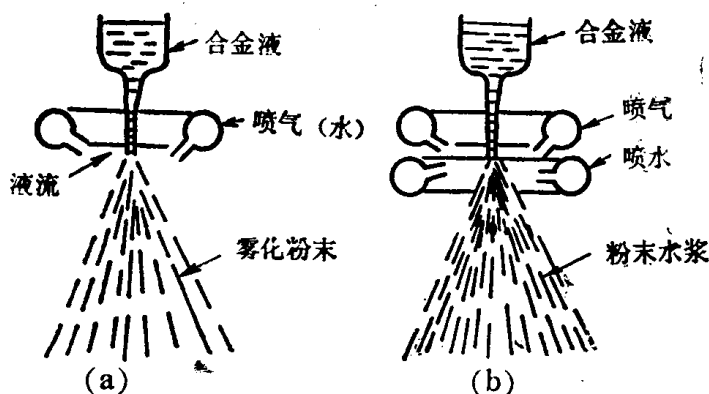


图1·11 非晶合金粉末的制备方法
(a) 气（液）体雾化； (b) 气-液雾化

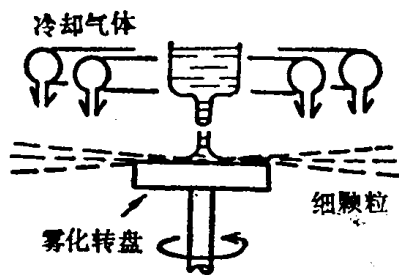


图1·12 离心雾化法制备非晶合金粉末

制备非晶粉末还可采用离心雾化法，如图1·12所示。这时熔料喷向高速旋转（如 2500 r/s ）的转盘表面，与转盘撞击而成液滴，再在氩气或氦气中强迫对流冷却，对于 $20 \mu\text{m}$ 的颗粒，冷速可达 $10^5 \sim 10^6 \text{ K/s}$ ，已用此法制成 $\text{Ni}_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_8$ 及Fe-Si-B非晶合金粉末。

制造非晶粉末后,可用爆炸成型、模锻、冲压等方法压结成非晶块,适当控制工艺参数,可保持非晶特性。如对 $\text{Fe}_{48}\text{Ni}_{48}\text{P}_4$ 和 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金,已用爆炸成型制成 $250\times 50\times 3\text{mm}$ 的非晶块,其密度接近于理论密度。近年来,非晶合金块材的生产技术已取得重大进展,为非晶合金开辟了广阔的应用前景。日本DDK公司将Fe-Ni-Co-Si-B系非晶合金粉末与1~8%耐热有机材料(聚亚酰胺、聚四氟乙烯、硅酮树脂等)的有机溶剂混合物,装入耐高压的模具内通过爆炸或冲压法成型后进行中温热处理(温度高于耐热有机材料的软化点,但低于非晶合金粉末的晶化温度),成功地生产出任意形状的磁头等电磁部件。此成型技术尚需改进,才能使非晶压块的机械性能和薄带性能相当。上述成型法易产生时效脆性、材料的流变不均匀及粉末表面氧化使颗粒间的键合不坚固等。另外,压块中的内应力较高,致使磁性下降,且难以用退火消除。

近年来,非晶复合材料及复合技术也得到发展。它可把碳化物、氮化物之类坚硬、难熔的微粒均匀地分散于金属熔体中,通过快冷而使这种微粒弥散在非晶合金中,从而制成多功能的非晶复合材料。也能把纤维材料夹在非晶合金中,制成特殊功能的纤维增强非晶复合材料。

1.1.4 非晶态材料制备的工艺特性

要把熔融合金通过液相急冷制成一定形状的、质量合格的非晶态薄带、薄膜、细丝及粉末等,除需要采用合理的制备工艺外,还必须对急冷过程中的工艺特性(冷却速度、形成条件等)对产品性能的影响具备必要的知识,下面作简要的讨论。

(1) 冷却速度 在液相急冷技术中,冷却速度对液态合金能否形成非晶合金有决定性的作用。液相急凝固过程中的热流行为是很复杂的,在这一过程中,由于时间短,熔体的量少,以致很难精确测量其实际冷却速度。鲁尔(Rull)等人曾从理论上对冷却速度进行了计算,指出在从熔层向基板传热的过程中,熔层与基板间界面状态、熔层厚度以及基板温度都是很重要的因素。图1.13表示活塞砧座法冷底板液淬过程中的非晶模型。

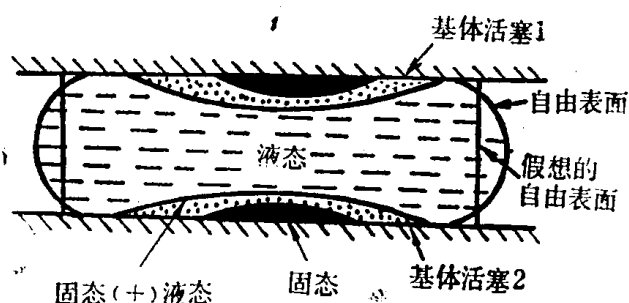


图1.13 活塞砧座法冷底板液淬过程中的非晶形成模型

图1.13表示活塞砧座法冷底板液淬过程中的非晶模型。如果界面对热传导无阻力(即完全接触)热导系数(h)为无穷大,这种冷却为理想冷却。反之,当 h 值很小时,冷却完全被界面控制,这种冷却为牛顿冷却。液相急冷法的实际情况是介于上述两者之间,称为中间冷却。 h 值一般由实际测得。现将鲁尔对喷枪法所计算出来的冷却速度(当熔层厚度不同和界面热导系数不同时)列于表1.1中。由表可知,在理想冷却条件下,平均冷却速度与熔层厚度的平方成反比,而在牛顿冷却条件下,则冷却速度与熔层的厚度成反比;在中间冷却条件($h=100$)下,当熔层厚度为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 时所算出的冷却速度为 $3\times 10^7\sim 6\times 10^8^\circ\text{C/s}$,这与测量结果相符。

图1.14表示当 $h=100\text{cal/cm}^2\cdot^\circ\text{C}\cdot\text{s}$ 时,温度(T)分布与时间(t)的关系。此冷却速度比理想冷却约小一倍。

表1·1 对喷枪法计算的冷却速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)
(液体在铜质基板上)

熔层厚度 (μm) \backslash 冷却速度	热导系数 ($\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot ^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}$)		
	无限大	100	1
1	8×10^9	6×10^8	7×10^6
10	8×10^7	3×10^7	7×10^5
100	8×10^5	7×10^5	6×10^4

当 h 值不同时, 熔层厚度 (S) 和冷却速度 ($\dot{T}$) 之间的关系如图1·15所示, 其关系大致可写为 $S \cdot \dot{T}^a = c$, 式中 a , c 为常数。图中 h 用 $\text{W}/\text{m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}$ ($10^5 \text{W}/\text{m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C} = 2.4 \text{cal}/\text{cm}^2 \cdot ^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}$) 表示, 实线 a 为理想冷却情况, 虚线 b 为牛顿冷却上限的近似情况, 小圆圈为实际值。对于厚度为20~40 μm 的熔层, 其冷却速度大约为 $10^6 \sim 10^7 \text{K}/\text{s}$, 这是一般液相急冷时的情况。

(2) 形成条件 用急冷喷铸为例来说明形成条件, 如图1·16(a)所

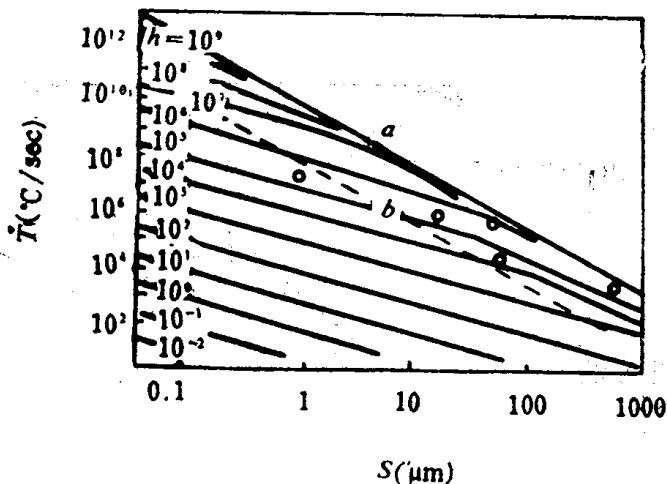


图1·15 冷却速度 ($\dot{T}$) 与熔层厚度 (S)、热导系数 (h) 的关系

由于动量和热量在熔层与急冷表面之间传递而使熔液合金形成条带。如果条带的形成主要是由热传递控制, 即热传递比动量传递快, 则固体界面层将靠近急冷表面形成, 并向熔层扩散而形成条带。冷冻层中的熔料将随急冷表面的速度运动。这时冷冻层外有个速度陡度区, 其宽度与合金的粘度-温度特性有关。在外部区的熔液也将随之冷

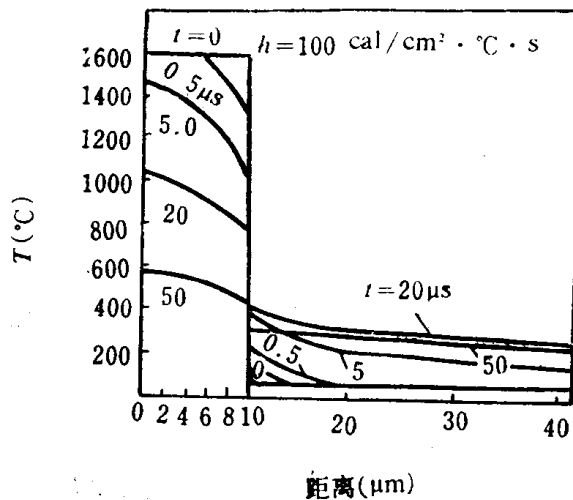


图1·14 当初温为 1600°C 时, $10\mu\text{m}$ 厚的铁层在室温的铜板上展开时, 温度分布随时间的变化情况

示, 借助于气体压力使熔液流经喷嘴而形成射流, 它射到旋转着的基板上即凝固成条带。此过程的特征是: 线速度 (v) 高, 流量 (Q) 大和急冷速度 ($\dot{T}$) 高 (对合金来说, $\dot{T} = 10^5 \sim 10^8 ^{\circ}\text{C}/\text{s}$)。条带形成的几何图象如图1·16(b)所示。射流的半径为 a (cm), 它与急冷表面所成的倾斜角为 θ , 射流冲到急冷表面上铺开的熔层宽度为 W (cm), 急冷表面的运动速度为 v (cm/s), 得到的条带厚度为 t (cm), 其宽度与熔层宽度相同。