

非晶态材料及其应用

何圣静 高莉如 编

机械工业出版社

非晶态材料及其应用

何 圣 静 编
高 莉 如



机 械 工 业 出 版 社

非晶态材料是一种颇有发展前途的新型材料，由于它的物理、化学性能往往比同类晶态材料优良，所以，其应用范围将日益广泛。

本书共六章：1.非晶态材料的结构；2.非晶态合金的制备工艺；3.非晶态合金的物理、化学性能；4.非晶态合金的应用；5.非晶态半导体；6.非晶态超导体。在附录中还列出了国内外一些主要的非晶态合金牌号及性能。

本书供电工、仪表、冶金等工业部门从事科研、设计、制造工作的工程技术人员阅读，也可供大专院校有关专业师生参考。

非晶态材料及其应用

何圣静 编
高莉如

★

责任编辑：秦起佑

封面设计：方 芬

★

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南里一号）

（北京市书刊出版业营业登记证出字第117号）

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

★

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ · 印张 $6^{5/8}$ · 字数 142 千字

1987年10月北京第一版·1987年10月北京第一次印刷

印数 0,001—1,880 · 定价：1.80 元

★

统一书号：15033·6932

前 言

非晶态材料包含非晶态的各种金属、合金、半导体、超导体及化合物，它们往往比同类晶态材料具有更优异的物理和化学性能。因此，各国十分重视对它的开发和研究。国内非晶态材料的研究工作自七十年代中期以来，某些科研单位及高等院校，所进行的理论和应用研究日益活跃，发展迅速。航空航天、机电等工业部门，对非晶态材料的应用，兴趣也越来越大，目前已有许多试制的新产品，在某些方面的应用已取得了显著成效。可以说，非晶态材料的研究工作在国内已成为现代材料科学研究中十分重要的领域之一。作者编写本书的目的是为了帮助读者全面了解非晶态材料，重点放在物理性能及应用上，以利于推广非晶态材料的应用，逐步实现以某些非晶态材料来取代一些晶态材料。

在编写过程中得到章立源、陈笃行、徐懋等同志的帮助，对本书有关章节提出了宝贵意见。初稿完成后承蒙北京大学物理系陈玉副教授的仔细审阅和修改。还有王文采同志对初稿全面地提出了宝贵意见和建议。在此一并衷心致谢。

由于本书涉及面很广，内容新，而作者水平有限，经验不足，书中难免存在错误和欠缺，恳请读者批评指正。

目 录

绪论.....	1
第一章 非晶态材料的结构.....	6
一、非晶态材料结构的主要特征	6
(一) 长程无序性	6
(二) 亚稳态性	7
二、非晶态材料结构的测定	7
(一) X射线衍射法	7
(二) 其他方法	13
三、非晶态结构的模型	14
(一) 硬球无规密堆模型 (DRPHS)	15
(二) 拓扑无序模型	19
(三) 微晶模型	19
四、非晶态的结构转变	20
(一) 研究非晶态结构转变的意义	20
(二) 非晶态结构转变的过程	21
(三) 影响非晶态合金结构转变的因素	22
五、结构弛豫	23
(一) 非晶态的结构弛豫现象	23
(二) 结构弛豫理论的几种模型	2
第二章 非晶态合金的制备工艺.....	30
一、非晶态合金的形成机理	30
二、熔体急冷法	32
(一) 非晶态合金带材的制备	33
(二) 非晶态合金细丝的制备	41
(三) 非晶态合金粉末的制备	43
(四) 非晶态合金宽带及复合带的制备	44

(五) 单辊离心急冷法装置的改进	45
(六) 用双辊法制造的非晶态合金带材的厚度均匀性	47
(七) 轧辊-冷却带法	48
(八) 双辊法和单辊法制作的非晶态合金特性的分析比较	50
三、离子注入法	51
(一) 离子注入所形成的非晶态合金	51
(二) 离子注入方法制造的非晶态合金	52
(三) 发展趋势	55
四、利用充氢气的方法制备非晶态合金粉末	56
五、非晶态Fe-Co-Si-B溅射薄膜	57
六、电解沉积法和化学沉积法	58
(一) 电解沉积法	58
(二) 化学沉积法	59
(三) 电解沉积工艺与化学沉积工艺的比较	59
第三章 非晶态合金的物理、化学性能	61
一、非晶态合金的力学性能	61
(一) 非晶态合金的强度	61
(二) 非晶态合金的弹性模量	62
(三) 非晶态合金的密度	64
(四) 非晶态合金复合线材	66
(五) 非晶态合金的压缩成形及其力学性能	67
二、非晶态合金的热学性能	68
(一) 非晶态合金的热稳定性	68
(二) 低膨胀系数的非晶态合金	68
(三) 加压下非晶态合金的热学性能	71
三、非晶态合金的电学性能	72
(一) 非晶态合金与晶态合金的导电性能比较	72
(二) 非晶态合金的电阻理论	75
(三) 非晶态合金电阻温度系数的调整控制	80

V

四、非晶态合金的磁学性能	87
(一) 非晶态铁磁性合金的基本磁性	87
(二) 高磁感应的非晶态合金及其损耗分析	85
(三) 高磁导率的非晶态合金	89
(四) 非晶态 (Fe、Co及Ni)-Zr 合金的磁性	90
(五) 非晶态Co-Tm-Zr ($T_m = V、Co、M$ 或W) 合金 的磁性	91
(六) 零磁致伸缩颗粒弥散非晶态复合材料	94
(七) 非晶态 $Fe_{100-x}B_x$ 合金的磁性	95
(八) 非晶态 $(Fe_{1-x}Co)_{78}Si_{14}B_{13}$ 合金的磁性	97
(九) 自旋玻璃	98
(十) 非晶态磁性合金的磁场热处理	99
五、非晶态合金的化学性能	102
(一) 非晶态合金结构与化学性能的关系	102
(二) 非晶态耐蚀合金的高耐蚀性	103
(三) 非晶态耐蚀合金的钝态膜	106
(四) 非晶态耐蚀合金的氢脆	107
第四章 非晶态合金的应用	108
一、非晶态合金铁心变压器	108
(一) 配电变压器	108
(二) 非晶态合金用于脉冲变压器	114
(三) 400Hz变压器	117
二、非晶态合金用于制作电机的转子	118
(一) 磁滞电动机	118
(二) 电动机	121
三、非晶态合金磁头	121
(一) 磁头	121
(二) 非晶磁头材料与晶态磁头材料的比较	122
(三) 非晶态磁头存在的问题和解决的办法	124

(四) 其他非晶态合金的探索	126
(五) 高矫顽力磁带用非晶态录象磁头	128
四、开关型电源和磁放大器	131
(一) 开关型电源	131
(二) 用于开关型电源的非晶态合金	132
(三) 用于磁放大器的非晶态合金	133
五、非晶态合金的变换器	134
六、非晶态合金用于漏电自动开关	135
七、非晶态合金的磁屏蔽	135
八、非晶态合金的延迟线	136
(一) 概述	136
(二) 关于延迟线的要求	137
(三) 表面声波器件	138
九、非晶态合金的电流互感器	139
十、非晶态合金的张力传感器	139
十一、商用金属玻璃钎焊合金系列化	140
十二、非晶态合金的应变仪	140
十三、热敏非晶态磁性合金的应用	143
(一) 保护架空明线	143
(二) 过热监视器	144
(三) 热磁发电机	144
十四、非晶态合金聚磁介质	145
十五、应用于城市交通管理中的非晶态合金传感器	146
十六、非晶态合金在特殊功能材料中的应用前景	147
(一) 非晶态低膨胀合金	148
(二) 非晶态恒弹性合金	148
(三) 非晶态合金用作吸振材料	149
(四) 非晶态合金用作电接触材料	149
(五) 非晶态合金用作刀具材料	150
(六) 非晶态合金用作精密电阻材料	150

(七) 非晶态合金用作电极材料	150
(八) 用作光磁盘的新型非晶态材料	151
(九) 非晶态合金粉末	151
十七、非晶态合金在电子工业中应用的展望	152
(一) 用非晶态环形磁心作的桥式耦合磁路	152
(二) 带温度记录的过电流保护继电器	153
(三) 在脉冲式磁相移器中的应用	153
(四) 在磁强计中的应用	153
(五) 非晶态合金用于制作平均温度计和温度计	153
(六) 在 DC-DC 变换器中的应用	154
(七) 无线圈电感器	154
(八) 非晶多孔磁心的可变电感	154
(九) 输出扼流圈	154
(十) 峰值断路器	155
十八、稀土元素(RE)-铁族金属(TM) 非晶态薄膜的应用	155
(一) 磁泡存储器	155
(二) 非晶态薄膜磁光存储器	156
(三) 磁复制	157
十九、非晶态合金的应用前景	157
第五章 非晶态半导体	159
一、非晶态半导体电子结构的主要特征	159
(一) 无序对非晶态半导体能带结构的影响	159
(二) 非晶态半导体的能带模型	160
二、非晶态半导体的导电性	161
三、非晶态硅薄膜	162
(一) 制备工艺	163
(二) 非晶态硅的物理性能	164
(三) 非晶态硅薄膜的应用及其发展	167
四、非晶态硫系半导体	178

(一) 非晶态硫系半导体开关器件	178
(二) 非晶态硫系半导体太阳能电池	180
(三) 非晶态硫系半导体的光电导器件	180
第六章 非晶态超导体	182
一、关于晶态超导体的基本概念	182
(一) 超导体的主要特性	182
(二) BCS理论	183
(三) 第二类超导体	183
(四) 超导电性的应用	184
二、非晶态超导体的结构对其超导电性的作用	186
三、关于高压下非晶态超导体的简单分析	188
四、非晶态超导体转变温度和结构弛豫	189
五、非晶态超导体的临界场特性	192
(一) 非过渡金属和合金的无序与非晶态	192
(二) 过渡金属非晶态超导体的临界场	193
六、磁有序状态对非晶态超导体的影响	194
(一) 电阻率与温度的关系及超导转变温度	194
(二) 关于磁有序状态	195
七、应用前景	197
附录	198
附表1 国内冶金系统研究的非晶态合金牌号及主要性能	198
附表2 美国的主要非晶态合金牌号(Metglas) 特性	199
附表3 日本非晶态合金牌号及性能	200
参考文献	200

绪 论

非晶态材料是目前材料科学中广泛研究的一个新领域，也是一种发展迅速的重要的新型材料。

所谓“非晶态”，是相对晶态而言，是物质的另一种结构状态。它不像晶态那样是原子的有序结构，而是一种长程无序，短程有序的结构。非晶态材料的物理、化学性能常比相应的晶态材料更优异。

非晶态材料包括非晶态金属及合金、非晶态半导体、非晶态超导体、非晶态电介质、非晶态离子导体、非晶态高聚合物以及传统的氧化物玻璃等。

本世纪五十年代中期，科洛密兹（Kolomiets）等人首先研究了非晶态半导体的电子特性；1958年安德森（Anderson）提出当晶格无序程度达到一定临界标准时，固体中电子运动状态的扩展性将会消失，而表现出“定域”的特性。1960年美国加州理工学院教授杜威兹（Duwez）领导的小组发明了液态淬火的急速冷却技术，为工业规模生产非晶态合金开辟了重要的途径。此后，许多学者开发了多种制备非晶态材料的工艺，对材料的性能和技术应用也进行了大量的研究。1974年，发明了单辊急冷法，并制出40~50mm宽的带材，从而大大推动了非晶态合金的应用研究。目前非晶态合金的制品正走向商品化，有的合金带材宽度已超过200mm，进入实用阶段。表1列举了一些非晶态合金的某些物理和化学性能及其在某些领域中的应用，这充分显示出它具有极强

的生命力。

表1 非晶态合金的性能及应用

	非 晶 态 合 金	应 用
力学性能	强度 $>4000\text{MPa}$ ，远高于晶态超强钢（ 2850MPa ）；硬度高、韧性和疲劳性能好	可用于水泥制品，轮胎，传送带，高压管的加固增强纤维，各种刀具等
磁学性能	损耗低，是硅钢的 $1/5\sim 1/10$ 。导磁率高、矫顽力低，可与超坡莫合金相比	可用于功率器件，电子器件，磁记录技术，磁屏蔽及高梯度磁分离技术等
耐腐蚀性能	耐腐蚀性能极好，为晶态不锈钢的100倍	可用于作催化剂，电池电极，耐蚀管道，海底电缆屏蔽及聚磁介质

非晶态合金中，主要是非晶态软磁材料，在许多工业领域中已得到应用，有些已产生明显的经济效益。其中，过渡族金属（TM）一类金属基的非晶态合金已研究得比较深入，用途十分广泛。由熔体急冷技术研制成功的主要有三种类型的非晶态合金：

（一）具有高饱和磁感应强度、低损耗的非晶态Fe基合金

非晶态 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金是这类合金的基础。在此基础上通过选择类金属元素（Si、B、C）的配比，添加少量的Co或Cr，并进行退火工艺等，以提高饱和磁感强度 B_s ，目前 B_s 可达 $1.7\sim 1.8\text{T}$ ，比硅钢（Si-Fe）低15%，而它的损耗却比硅钢低得多。

（二）具有高磁导率、中等饱和磁感应强度的非晶态Fe-Ni基合金

非晶态Fe基合金的磁致伸缩系数 λ 大，适当加入Ni（10

~40%)，不仅可以使 λ_s 降低，改善软磁特性，而且也提高了非晶态合金的形成能力和韧性。尤其是类金属元素由Si和B组合，以及添加少量难熔金属Mo，还可以显著地改善其热稳定性。

(三) 具有接近零磁致伸缩的非晶态Co基合金

对磁性材料来说，软磁特性的优劣由两个基本磁学参量决定，即磁晶各向异性系数 K 和磁致伸缩系数 λ_s 。当 K 和 λ_s 同时趋近于零或非常小时，则该材料即具有优异的软磁特性。

近来，对非晶态金属-金属基合金（如Cu-Zr、Fe-Zr、Co-Zr等）的研究表明，它们显示出技术上许多有实用价值的磁特性。对它们的开发，各国根据自己的实际情况，选择突破口，正在突飞猛进的发展。例如美国联合化学公司以金属玻璃（Metglas）命名的非晶态合金已作为系列化商品出售。美国研究非晶态合金的主要目标是制造取代电力变压器的硅钢和取代电机铁心的磁性材料。由于非晶态合金的损耗远低于优质的硅钢片，大约是硅钢损耗的1/5~1/10，所以能够节约大量能源。世界上第一台采用非晶态合金作铁心材料的变压器，是1980年由美国联合化学公司与西屋电气公司合作制造的15kVA变压器，供麻省理工学院林肯实验室安装在阿灵顿得克萨大学的太阳能系统中，铁损比硅钢变压器减少87.5%，铜损减少21%。如表2所示，是15kVA金属玻璃变压器与硅钢变压器的性能比较。

美国为了寻求新的能源，非常重视太阳能的利用。现正大力开发非晶态硅太阳能电池。美国利用非晶硒的光导特性，发展静电复印技术，还利用硫系非晶态半导体研制存贮器等。日本对非晶态合金的研究稍晚于美国，但是近年来发展

表 2 15kVA金属玻璃变压器与硅钢变压器的性能比较

性 能	金 属 玻 璃	M-4 硅 钢
铁损(W)	14	112
铜损(W)	166	210
总损耗(W)	180	322
励磁电流(A)	0.12	2.5
节约电能(W)	142	0
工作温度(°C)	70	100

很快。日本不仅加强在电力变压器铁心应用方面的开发，认为技术问题已基本解决，关键在于价格，而且还利用非晶态合金的高磁导率，高磁感应强度的特性，在录音、录象，磁记录设备中用作磁头材料。此外，日本研制的非晶扼流圈，有15个品种已作为商品出售。这种扼流圈与硅钢片扼流圈相比，当把它用于100 kHz电源时，铁心的温升比硅钢片低20°C，电源总效率提高约百分之4。1974年日本首先发现了非晶态耐蚀合金，英国、联邦德国、法国和苏联等也都在开发研究非晶态材料方面，取得了显著进展。

我国的非晶态材料的研究工作是从本世纪七十年代中期开始的。自从1978年5月无锡第一届全国非晶态物理讨论会(AMP)以来，我国的非晶态材料的研制工作有很大的进展。目前的研究主要集中在非晶态半导体和非晶态磁性合金方面。国内已经能够用辉光放电、射频溅射以及电子束蒸发等技术，制备出非晶态硅薄膜。其中有的已制成非晶态硅太阳能电池。在非晶态硅、硫系非晶半导体的光电特性、电导性能以及非晶态合金的物理、化学性能等方面进行了广泛的研究。利用电子显微镜、X射线衍射仪、穆斯堡尔谱(Mös-

sbauer Spectroscopy) 和正电子湮没等手段研究非晶态合金的结构、结构弛豫、晶化过程、各向异性及热稳定性等方面, 也开展了一些工作。这些研究结果提供了许多有关非晶态物理方面的有用数据, 对非晶态材料的应用研究起了一定的指导作用。当前已经在传感器、磁屏蔽、开关型电源、磁头、漏电自动开关等方面开展了应用试验, 取得了显著成效。特别是航空航天、电机、电子工业等部门, 对应用非晶态合金的兴趣越来越大, 需要量也越来越多。有的正在小批量地生产非晶态合金, 用于制作铁心, 以逐步在某些产品中取代硅钢、坡莫合金等。

凝聚态物理学是非晶态材料发展的理论基础。凝聚态物理学的研究对象已逐渐由晶态材料扩展到非晶态材料。值得注意的是, 由于英国物理学家莫特(Mott), 美国物理学家安德森和范弗列克(Vanvleck)三位物理学家在非晶态物理方面取得的开拓性的重大理论成果, 荣获了1977年度的诺贝尔物理学奖金。很明显, 非晶态物理方面的成果, 必将进一步促进非晶态材料的发展。

第一章 非晶态材料的结构

一、非晶态材料结构的主要特征

非晶态材料所具有的许多优异的物理、化学性能,大都是由它的微观结构决定的。研究非晶态材料的结构,对分析这些特殊性能有着重要的实际意义。将非晶态与晶态比较,可以明显地看出非晶态材料的结构具有以下两方面的主要特征。

(一) 长程无序性

众所周知,晶体结构最基本的特点是原子排列的长程有序性。即晶体的原子在三维空间的排列,沿着每个点阵直线的方向,原子有规则地重复出现。这就是通常所说的晶体结构的周期性。而在非晶态结构中,原子排列没有这种规则的周期性。即原子的排列从总体上是无规则的。但是,近邻原子的排列是有一定规律的。例如,非晶硅的每个原子仍为四价共价键,与最邻近原子构成四面体,这是有规律的;而总体原子的排列却没有周期性的规律。应该指出,非晶态材料与无序的晶态材料的结构不同。晶态合金的无序态(如坡莫合金),是由异类原子无规律地占据有规则的晶格位置,仅仅是成分无序(即化学无序)。非晶态材料既是原子排列的无序,在多元系中还常常存在成分无序。

理论和实验都证明:非晶态材料的原子排列不是绝对无规则的,其近邻原子的数目和排列是有规则的。一般来说,非晶态结构的短程有序区的线度约为 $15 \pm 1(\text{\AA})$ 。另外,从

① $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{m}$, 下同。

宏观的特性看：非晶态金属通常表现为金属性；非晶态半导体基本上保持半导体的性质；绝缘晶体制成非晶态仍然是绝缘体。这也是由于非晶态具有与相应的晶态类似的短程有序性有关来决定的。

由于非晶态结构的长程无序性，因而可以把非晶态材料看作是均匀的和各向同性的结构。

（二）亚稳态性

晶态材料在熔点以下一般是处在自由能最低的稳定平衡态。非晶态则是一种亚稳态。所谓亚稳态是指该状态下系统的自由能比平衡态高，有向平衡态转变的趋势。但是，从亚稳态转变到自由能最低的平衡态必须克服一定的势垒。因此，非晶态及其结构具有相对的稳定性。这种稳定性直接关系到非晶态材料的使用寿命和应用，因此，深入探讨非晶态材料的亚稳态性，在理论和实际应用上都具有十分重要的意义。

物质的微观结构决定了它的宏观性质。深入研究非晶态材料的结构是其开发应用的重要基础。

二、非晶态材料结构的测定

（一）X射线衍射法

X射线衍射法是测定晶态材料结构的主要方法。晶体中的原子在三维空间周期地排列，对X射线来说，它好像三维光栅，故能产生衍射。所谓衍射法是指测定不同衍射方向上的衍射强度，通过计算来获得结构图象。因为非晶态材料的结构不存在三维空间的周期性，所以难以用实验方法精确地测定其原子组态。目前，都是通过确定径向分布函数了解非晶态结构中原子配置的统计性质。

1. 原理 为了简便起见，我们讨论由一种原子组成的非