

电工金属和合金

上册

磁性材料

扎伊莫符斯基、楚德诺夫斯卡娅著

机械工业出版社

73.17
129
=1

扎伊莫符斯基、楚德諾夫斯卡婭著

电 工 金 屬 和 合 金

上 册

磁 性 材 料

李 介 谷 譯

31490/17

机械工业出版社

1955

序 言

本書是“电工金屬和合金”一書的第三版。

第三版保持了第一、第二版的特点：有关金屬学、冶金学和工艺的問題只在理介电工金屬和合金的物理性能及其运用所必需的范围內加以研究。本書主要闡述金屬、合金和合質的性能、它們在运用中的情况、成分和在工厂-用戶中的加工条件对其性能的影响。

在工艺方面，我們只对鋁鎳鉄合金、磁鉄合金以及另一些合金（例如电工厂、无綫电工厂和仪表制造厂直接制造的接触金屬和合金）作了詳尽的討論。

許多章节經過改写，并且按照第二版出版后的八年来在科学技术方面的成就作了补充。

第一章“鉄磁物質的基本性能”經過补充和完全改写过，这里由于两种情况所引起的：首先是由于磁学方面的迅速而成效显著的發展，其中苏联学者阿庫洛夫（Н. С. Акулов）、奉索夫斯基（С. В. Вонсовский）、康陀尔斯基（Е. И.

Кондорский）、兰道（Л. Д. Ландау）、里夫希茲（Е. М. Лифшиц）等作出了很大的貢獻；其次是由于各种科学理論，特别是磁各向异性的理論在各种不同磁性材料的实践中的广泛应用。

磁性材料（坡莫合金、高頑磁力材料等）的理論問題移到了第一章中，这是与第二版不同的地方。

叙述鉄、电工鋼、坡莫合金、永磁合金、高电阻耐热合金以及許多其他問題的各章中，都补充了新的苏联国家标准中的資料。

在第七章中新加入一节純鉄体-鉄淦氧，这是一种奇妙的磁性半导体，在电话、无綫电工程、电视和无綫电定位中采用这类材料，可以大大地提高电器的品質并縮小它的尺寸和重量。

为使用方便起見，本書的第三版分两册出版，上册叙述磁性材料，下册叙述导体、变阻和接触材料。

作 者

目 录

序言	3
第一章 铁磁物质的基本性能	5
1-1 表示物体在磁场中的情况的一些量值	5
1-2 反磁性和顺磁性	6
1-3 元素、合金和化合物中的铁磁性	10
1-4 磁化曲线和磁滞回线(叙述部分)	14
1-5 弹性应力对磁化曲线和磁滞回线的影响	15
1-6 单晶体和多晶聚集体,磁各向异性和磁伸缩	16
1-7 均质铁磁体的磁结构;自然磁化区域——磁畴	19
1-8 工业用磁性材料的磁性能	22
参考文献	42
第二章 磁性材料的分类	43
第三章 工程纯铁	46
3-1 一般性能和用途	46
3-2 混入物和变形的影响	47
3-3 苏联出品的工程纯铁	50
3-4 改良工程用纯铁的一些方法	52
3-5 粉末冶金工程纯铁	54
参考文献	55
第四章 碳钢和合金钢。成型的钢铸件和灰生铁铸件	56
参考文献	59
第五章 电工钢片	60
5-1 一般性能和用途	60
5-2 工程用铁硅合金的性能	61
5-3 工业用电工钢片的磁导系数和损耗	69
5-4 在电机、电器和仪表中采用电工钢片时所发生的工艺问题	79
5-5 高铝变压器钢片(阿尔彼姆,阿尔登诺尔)	84
参考文献	85

第六章 在弱磁场中具有高磁导系数的材料	86
6-1 具有高磁导系数的铁镍合金(坡莫合金)	86
6-2 具有高初始磁导系数的铁-硅-铝系统的不可锻合金——铝硅铁	98
参考文献	100
第七章 具有特殊磁性能的软磁材料	100
7-1 具有高度恒定的磁导系数和磁稳定性的材料	100
7-2 以金属的铁磁氧化物为基础的磁介质——纯铁体或铁氧体	105
7-3 具有高的饱和磁感应的材料	112
7-4 磁导系数具有明显的温度关系的材料——热磁合金	114
7-5 具有高磁伸缩的合金	116
参考文献	118
第八章 非磁性钢和生铁	118
8-1 非磁性钢	118
8-2 非磁性生铁	121
参考文献	123
第九章 硬磁材料——永久磁铁合金	123
9-1 一般性能和用途	123
9-2 永久磁铁的合金和合成物的分类	124
9-3 淬火成马氏体的钢	126
9-4 具有时效硬化的 α 铁基可锻合金	139
9-5 以铁-镍-铝系统为基础的不可锻的合金	142
9-6 变形的、有结构的钢基合金——铁-镍-铜和铁-镍-铜	165
9-7 铁-锰和铁-钴-钒的变形合金	168
9-8 以贵金属(银和铂)为基础的合金	170
9-9 由粉末压制和烧结或用带有胶合剂的压制所制成的磁铁	173
参考文献	179

序 言

本書是“电工金屬和合金”一書的第三版。

第三版保持了第一、第二版的特点：有关金屬学、冶金学和工艺的問題只在理介电工金屬和合金的物理性能及其运用所必需的范围內加以研究。本書主要闡述金屬、合金和合質的性能、它們在运用中的情况、成分和在工厂-用戶中的加工条件对其性能的影响。

在工艺方面，我們只对鋁鎳鉄合金、磁鋇合金以及另一些合金（例如电工厂、无綫电工厂和仪表制造厂直接制造的接触金屬和合金）作了詳尽的討論。

許多章节經過改写，并且按照第二版出版后的八年来在科学技术方面的成就作了补充。

第一章“鉄磁物質的基本性能”經過补充和完全改写过，这里由于两种情况所引起的：首先是由于磁学方面的迅速而成效显著的發展，其中苏联学者阿庫洛夫（Н. С. Акулов）、奉索夫斯基（С. В. Вонсовский）、康陀尔斯基（Е. И.

Кондорский）、兰道（Л. Д. Ландау）、里夫希茲（Е. М. Лифшиц）等作出了很大的貢獻；其次是由于各种科学理論，特别是磁各向异性的理論在各种不同磁性材料的实践中的广泛应用。

磁性材料（坡莫合金、高頑磁力材料等）的理論問題移到了第一章中，这是与第二版不同的地方。

叙述鉄、电工鋼、坡莫合金、永磁合金、高电阻耐热合金以及許多其他問題的各章中，都补充了新的苏联国家标准中的資料。

在第七章中新加入一节純鉄体-鉄淦氧，这是一种奇妙的磁性半导体，在电话、无綫电工程、电视和无綫电定位中采用这类材料，可以大大地提高电器的品質并縮小它的尺寸和重量。

为使用方便起見，本書的第三版分两册出版，上册叙述磁性材料，下册叙述导体、变阻和接触材料。

作 者

目 录

序言	3
第一章 铁磁物质的基本性能	5
1-1 表示物体在磁场中的情况的一些量值	5
1-2 反磁性和顺磁性	6
1-3 元素、合金和化合物中的铁磁性	10
1-4 磁化曲线和磁滞回线(叙述部分)	14
1-5 弹性应力对磁化曲线和磁滞回线的影响	15
1-6 单晶体和多晶聚集体、磁各向异性和磁伸缩	16
1-7 均质铁磁体的磁结构;自然磁化区域——磁畴	19
1-8 工业用磁性材料的磁性能	22
参考文献	42
第二章 磁性材料的分类	43
第三章 工程纯铁	46
3-1 一般性能和用途	46
3-2 混入物和变形的影响	47
3-3 苏联出品的工程纯铁	50
3-4 改良工程用纯铁的一些方法	52
3-5 粉末冶金工程纯铁	54
参考文献	55
第四章 碳钢和合金钢。成型的钢铸件和灰生铁铸件	56
参考文献	59
第五章 电工钢片	60
5-1 一般性能和用途	60
5-2 工程用铁硅合金的性能	61
5-3 工业用电工钢片的磁导系数和损耗	69
5-4 在电机、电器和仪表中采用电工钢片时所发生的工艺问题	79
5-5 高铝变压器钢片(阿尔彼姆,阿尔登诺尔)	84
参考文献	85

第六章 在弱磁场中具有高磁导系数的材料	86
6-1 具有高磁导系数的铁镍合金(坡莫合金)	86
6-2 具有高初始磁导系数的铁-硅-铝系统的不可锻合金——铝硅铁	98
参考文献	100
第七章 具有特殊磁性能的软磁材料	100
7-1 具有高度恒定的磁导系数和磁稳定性的材料	100
7-2 以金属的铁磁氧化物为基础的磁介质——纯铁体或铁氧体	105
7-3 具有高的饱和磁感应的材料	112
7-4 磁导系数具有明显的温度关系的材料——热磁合金	114
7-5 具有高磁伸缩的合金	116
参考文献	118
第八章 非磁性钢和生铁	118
8-1 非磁性钢	118
8-2 非磁性生铁	121
参考文献	123
第九章 硬磁材料——永久磁铁合金	123
9-1 一般性能和用途	123
9-2 永久磁铁的合金和合成物的分类	124
9-3 淬火成马氏体的钢	126
9-4 具有时效硬化的 α 铁基可锻合金	139
9-5 以铁-镍-铝系统为基础的不可锻的合金	142
9-6 变形的、有结构的钢基合金——铁-镍-铜和铁-镍-铜	165
9-7 铁-锰和铁-钴-钒的变形合金	168
9-8 以贵金属(银和铂)为基础的合金	170
9-9 由粉末压制和烧结或用带有胶合剂的压制所制成的磁铁	173
参考文献	179

第一章

鉄磁物質的基本性能

1-1 表示物体在磁場中的情况

的一些量值

按照以古典力学和电动力学为根据的直观模型来看, 在任一物質的原子核的四周有許多按一定軌道旋轉的电子, 这些电子同时还环绕它本身的軸而旋轉着。电子的循着軌道的旋轉和繞軸的旋轉都和磁矩有着密切的关系。换言之, 循軌道运动的电子和自轉的电子就是物体的單元磁性体。当研究普通的順磁体和鉄磁体时, 原子核的磁矩可以忽略, 因为这磁矩的数值是非常小的。

以后采用的量子力学摺弃了原子的行星状的直观模型, 其中引用电子磁矩(自轉磁矩)而不采用沿其本身的軸旋轉的电子的概念。但是理論上的这种进一步精确化对应該作为經驗数据来看待的电子自轉磁矩和循軌磁矩的数值并无影响。

这就是說, 任何物体都含有一些單元磁性体; 这些單元磁性体就我們現有的知識水平而言是最小的、不可再分割的东西, 而它們的形式就是磁偶極子。

当一切物体移入磁場中时, 物体便由于其單元磁性体与磁場相互作用的结果而被磁化, 这表现在磁場强度的改变上以及在一般情况中还表现在上述物体内部与外部的磁場圖形的改变上。物体的磁矩 M 是它的磁化强度的度量, 磁矩等于处在物体兩極中的假想磁質和極間距离的乘积。

如果使物体呈橢圓形或極細長的軸杆形状, 那末这物体内部的磁化强度实际上将是同样的。这时可以用 M 来确定一些表示物体的(因而, 也表示其物質的)磁性能的基本量值, 即: 磁化强度 J , 單位磁化强度 σ 和克原子上

的磁化强度 σ_A (或叫做克原子矩)。

所有这三个量值都可从测得的物体磁矩 M 求得:

$$J = \frac{M}{V}; \quad \sigma = \frac{M}{m}; \quad \sigma_A = \frac{MA}{m}, \quad (1-1)$$

式中 V ——物体的体积;

m ——物体的質量;

A ——物質的原子量。

物体的磁性能用磁化系数来表示, 后者决定于下列等式:

$$J = \chi H; \quad \sigma = \chi H; \quad \sigma_A = \chi_A H \quad (1-2)$$

因而,

$$\chi = \frac{J}{H}; \quad \chi = \frac{\sigma}{H}; \quad \chi_A = \frac{\sigma_A}{H}, \quad (1-3)$$

式中 H ——物体内部的磁場强度;

χ ——体积磁化系数, 即1公分³的磁化系数;

χ ——單位磁化系数, 即1克的磁化系数;

χ_A ——克原子磁化系数, 即1克原子的磁化系数。

对环形样品或在磁导仪中(这时直綫形样品的磁路实际上为大尺寸的軟鉄或坡莫合金的軟鉄所短路)确定以 H 为函数的 J 时, 所得 J 的数值以及相应的 χ 值(还有 σ , σ_A , χ 和 χ_A 的数值)是該物体物質的 J 与 χ 的实际数值。因为內磁場的实际强度 H_i (被测定的 J 应属于这实际强度)等于繞組中的电流所造成的外磁場的强度 H_0 。相反的, 在橢圓体和直軸这些具有有限長度的物体中, 在磁化时, 样品的两个末端均呈現磁極, 即假想的磁荷, 其磁場的方向在物体内部是与外磁場以及样品磁化强度的矢量相反的。在这类情况进行测量时, 为得到內磁場的实际数值 H_i , 必須用計算方法或实验方法来求得每一个給定值的祛磁磁場 H_N , 而且

把它从外磁场中减去。在初步近似中, H_e 与 J 成比例, 并且, 我们称之为祛磁系数 N 或有时称为祛磁因素的比例系数主要决定于物体的形状。即使在把磁导系数相差很大的材料作一比较时, 性能上的这种差别对 N 值也有很大的影响。

表 1-1 所示是在不同形状和比例 $\Lambda = \frac{l}{d}$ 时的 N 值, 式中 l —— 长度, d —— 物体的横向量。如为圆柱体和椭圆体, 则 d 为直径。如为矩形体则取 $\Lambda' = \frac{l}{\sqrt{S}}$, 式中 S 为截面积。

$$\text{因此, } H_i = H_e - NJ. \quad (1-4)$$

文献中所遇到的可以无额外条件而加以引用的 χ 值, 属于实际内磁场强度 H_i 。

表 1-1 用冲击电流计测量得的祛磁系数 N

长度与直径的比例 $\Lambda = \frac{l}{d}$	迴轉椭圆体	$\mu \rightarrow \infty$ 时的 圆柱体 (坡莫合金, 铁, 电工钢片)	$\mu \rightarrow 1$ 时的 圆柱体 ($H_c = 500 \sim$ 5000 奥的永久 磁铁用合金)
10	0.2549	0.1948	0.0628
20	0.0848	0.06777	0.0157
25	0.0587	0.05125	0.0102
30	0.0432	0.03506	0.00698
40	0.0266	0.02165	0.00392
50	0.0181	0.01485	0.00251
60	0.0132	0.01088	0.00174
80	0.00800	0.01660	0.000981
100	0.00542	0.004470	0.000628
200	0.00160	0.001295	0.000157
500	0.000148	0.000176	0.0000251
1000	0.04829	0.04699	0.05628
10000	0.05112	0.06953	0.07628
100000	0.07141	0.071205	0.09628

在电机、电器、仪表等中应用磁性材料时, 采用磁感应 B 的概念:

$$B = 4\pi J + H (\text{高斯}) \quad (1-5)$$

以 H 除 B 所得的磁导系数

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (1-6)$$

也是普遍采用的表示物质性能的特性, 由等式 (1-3)、(1-5) 和 (1-6) 得到众所周知的 μ 与 χ 之间的关系:

$$\mu = 4\pi\chi + 1. \quad (1-7)$$

文献中所载的 J 、 B 、 H 、 μ 和 χ 的数值都表示物质的性能, 因为在用任一种方法来测量这些数值的过程中, 磁场强度 H 的大小是按等式 (1-4) 而归算到 H_i , 或是直接测量得的。

实用铁磁体 (参阅下文) 具有磁滞的特性, 而磁滞则可用图 1-1 所示的磁滞迴线来表明。

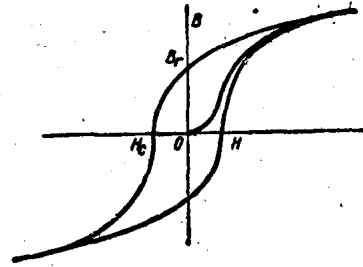


图 1-1 铁磁体的初始磁化曲线和磁滞迴线。

在祛磁过程中, 当 $H = 0$ 时, B 的数值称之为剩磁感应 B_r , 它等于 $4\pi J_r$ 。在祛磁过程中, 当 $4\pi J$ 变为零时, 负磁场强度 H 的值称为顽磁力 H_c 。因为在工程中我们通常是和 B 而不是和 $4\pi J$ 发生关系的, 因而往往把在 B 等于零时而不是 $4\pi J$ 等于零时的负磁场强度称为顽磁力。所以把顽磁力按磁化强度 H_c 和磁感应 B_r 而区别开来。在 H_c 值很小的材料中, 这种差别实际上是极小的; 但在永久磁铁的合金中, H_c 值变动于 50 奥和 5000 奥之间, 那就应该考虑到这种差别以避免巨大的误差和不正确的结论。制成 $\Lambda = 1 \sim 3$ 的短条形式的现代永久磁铁的顽磁力通常是在具有不闭合磁路的顽磁仪中进行测量的。在这种情况下, H_c 和 B_r 间的差别可达到百分之几十。

在下面的叙述中, 只有在 B_r 显然与 H_c 不同的情况下才在 H_c 的前面标明足注 B 。

1-2 反磁性和顺磁性

对各种固体、液体和气体物质的磁化系数所作的研究, 表示出所有这些物质可以分成两个基本类别。

第一类物质称为反磁物质; 这种物质放在

磁場中时使磁場削弱。因而，对这些物質而言， $J < 0$ ， $\mu < 1$ 和 $\chi < 0$ （負的磁化，亦即磁化方向与磁場方向相反）。它們的磁化系数或者是与溫度无关的，或者在溫度改变时有很微弱的改变。碳、鉍、碲、碲、砷，特别是錫和鉍的反磁性最为强烈。普通的●金屬如銅、金、銀、鋅、鎘、水銀等都是弱的反磁体。

第二类物質称为順磁物質，它們的 $J > 0$ ， $\chi > 0$ 和 $\mu > 1$ ，换言之，它們的磁化方向是沿着磁場方向的，而且它們的磁化会加强磁場。它們的磁化系数或是与溫度无关，或是在溫度升高时略微有一些降落，例如，鋰、鈉、鉀、銣、銫、鉕、鎢、鐵、鎳等。

过渡族金屬在順磁金屬中占有特殊的地位，在这些金屬中随着原子序数的增加，电子并不是填入外層而是填入未完成的內層中的，这是它們与普通金屬不同的地方。例如原子序数从21（鈷）至28（鎳）和从57（鐳）至71（鐳）的金屬（它們的順磁化系数随着原子序数的增加而劇烈地增加，而且順磁化系数对溫度的从屬关系也同时增强）和放射性元素如鈾、鐳、釷等就是这样的。这一类中的某些金屬甚至在一奧以下的微弱磁場下也有巨大的順磁性，而且其磁化系数比普通的反磁体或順磁体的要大亿万倍。这样的物質称为鉄磁物質（类似鉄的磁性体）。鉄、鎳、鈷和它們的大多数合金和化合物，鉻与錳的某些合金与化合物，以及最后，稀土金屬鐳和鐳都是鉄磁物質。

在圖 1-2 上示出一些元素的磁化系数的数值和各元素在周期表中的序数之間的关系。

反磁物質和順磁物質的磁化系数在磁場的大小改变时是不变的，并且它們的磁化系数比起鉄磁体的磁化系数来显得非常低。因此，我們可以認為鉄磁体是物質中的特殊的一类，这类物質的性質，正如理論和实验所証明的，与最强的順磁体的性質有着本質上的区别。

按照現代的理論[1-1]●，反磁性是原子和分子的一般性能，所有的物質都沒有例外。反

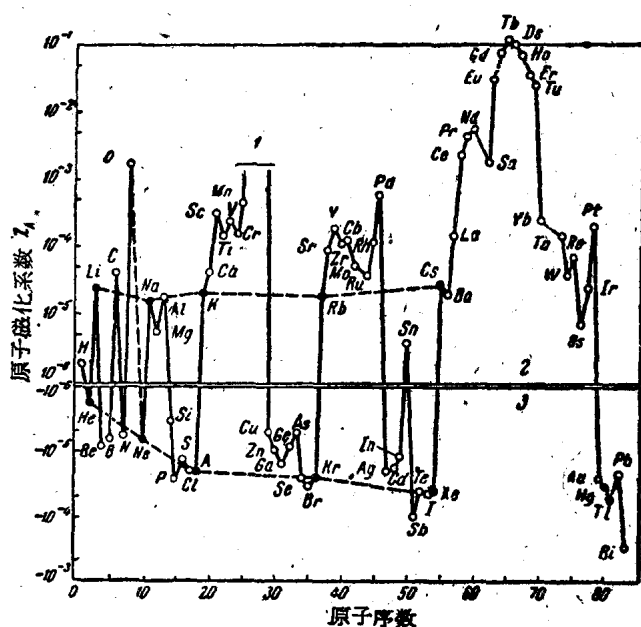


圖1-2 各元素的磁化系数与周期表中序号的关系：

1—鉄磁体：鉄、鈷、鎳；2—順磁体；3—反磁体。

磁化系数的存在是电子軌道和磁化磁場相互作用而产生的結果，而且这相互作用是按照电动力学的一般規律而显現在环绕磁場方向的軌道的进动中的。在所有的軌道结构都是完整的普通元素的原子中，例如在惰性气体：氦、氖、氬等的原子中，环绕其本身的軸而旋轉的（自轉的）諸电子的磁矩互相抵消，因而原子在磁性上是中性的。当磁場作用时，进动的軌道使磁矩在与磁場相反的方向叠加起来，于是物質就成为反磁性的了。

原子中的电子越多和原子的电子軌道的半徑越長，則反磁化系数越大。换言之，反磁性的絕對值周期地發生变化，并且当元素在周期表中的序数增加时，反磁性也增大。

反磁性和溫度没有什么关系。在反磁晶体中可观察到磁化系数的各向异性。在聚合状态改变的过程中，即当熔化、凝固、同素异形的轉变时，当形成溶液和化学化合物时，由于电子軌道的变形（即原子体积的增加或减少）和

● “普通”或“簡單”金屬这个術語是用来代表那些內部电子層或电子壳經常为电子充滿的金屬。

● 参考文献序号。

單位体积中原子数量的变化，反磁化系数也有所改变。分子、合金、溶液、有机化合物的复杂分子等的反磁性是一次近似的加和性質的，換句話說， χ 是上述复合物中各原子的磁化系数的总和。但是，在計算 χ 时應該估計到化学鍵的特性。在强反磁体如 Bi , Tl 等的合金中是沒有加和性的。

虽然，如上所述，反磁性无例外地是所有物質的性能，但我們知道，許多元素和化合物都具有極显著的順磁性，并且有些元素甚至还具有鐵磁性。問題是：在这种情况下，在过渡族金屬的原子中由于軌道上的电子磁矩沒有全部抵消而引起的順磁性以及价电子所引起的順磁性加在反磁性上而超过了它。因此，凡原子中存在有未抵消的磁矩时，就發生順磁性，因为按绝对值来講，未抵消的电子的磁矩（波尔电子自轉磁矩）超过了原子中被抵消的电子所占有的全部軌道的总反磁性的磁矩。

順磁性的物理解釋与磁化过程的一般解釋相类似，而是与單元磁性体的本質无关的。由于热振動，原子的磁矩完全处在混乱的位置中，換言之，它們是沿着所有可能的方向而分布的，此时物質的总磁矩等于零。假使把这物質放到磁場中，則各單元磁性体将指向一定的方向，并出現物体的正的总磁矩。当溫度約为 $200 \sim 300^\circ K$ 以及更高时，原子或分子热运动的去方位作用非常大，以致仅得到微弱而为順磁体所特有的磁化，这时 χ 的值約为 10^{-6} 。

当室溫时，使順磁物質磁化到飽和程度所需的磁場約为 10^9 奥。然而，現代的技术只能造成 10^6 奥以下的磁場，而且这还只是在單个試驗的条件之下才能做到的。在溫度極低时，由試驗来研究順磁物質就要容易得多。实际上，当溫度約为 $1^\circ K$ 时，即仅比绝对零度高 1° 时，在約为 3000 奥的磁場中，順磁体硫酸鎳 $GdSO_4$ 几乎是完全飽和的，此时的磁化强度約为鉄、鎳和鈷等鐵磁体在强磁場中的磁化强度。在圖 1-3 上示出溫度和磁場对順磁体磁化过程的

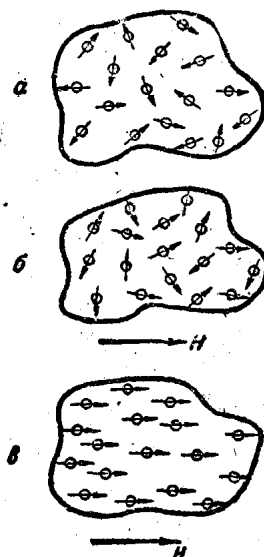


圖1-3 順磁物質的磁化圖:

a —高溫，磁場等于零，磁矩等于零； $T > 0^\circ K$, $H=0$, $M=0$ ； b —高溫，强磁場（几千奥），普通磁矩， χ 約为 10^{-6} ； $T > 0^\circ K$, $H > 0$, $M > 0$, $\chi \approx 10^{-6}$ ； c —低溫强磁場，材料被磁化到飽和。 $T \approx 0^\circ K$, $H > 0$, $M \approx M_s$, χ ，像磁場中的鉄磁体一样，約为 10^4 奥（在室溫时）。

影响。

强順磁物質在弱磁場中的克分子磁化系数由下式决定：

$$\chi_A = \frac{N_c M_B^2}{3kT} \quad (1-8)$$

式中 N ——阿佛加特罗常数，即一克分子中的微粒数；

M_B ——波尔电子自轉磁矩，即自轉磁矩；

k ——波尔茲曼常数；

T ——绝对溫度。

系数 c 是根据量子規律性来确定的。

强順磁体的 χ 的溫度关系实验曲线与公式 (1-8) 是非常符合的。

假使原子結合成一些复杂的分子、晶体等，而且电子之間存在着極为强烈的相互作用，以致各个电子的能量之間的差别大于热运动的动能 $\frac{3}{2}kT$ ，那末就可能發生价电子的与溫度无关的微弱的順磁性，这种現象可以在实验中观察到（鉀、鋰、鈉、鋁、鎂、銻等）。

前面已經指出，在过渡族元素中，即在按

元素的原子序数的增加而进行内层轨道补充的
那些物质中，顺磁性增加得特别强烈。门德雷

耶夫元素周期表的周期 IVa' 和 VIa 中的元素
和放射性元素 (从 U 到 Nd) 的情况就是这

表1-2 各种元素中各电子层的结构
(在不同能位上的电子数)

门德雷耶夫周期	电子层 $n =$ 元素 $l =$	K			L			M			N				O			P		
		1			2			3			4				5			6		
		0			0			0			0				0			0		
		s	s	p	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	s	p	d
III	11 Na	2	2	6	1															
	12 Mg	2	2	6	2															
	13 Al	2	2	6	2	1														
	14 Si	2	2	6	2	2														
	15 P	2	2	6	2	3														
	16 S	2	2	6	2	4														
	17 Cl	2	2	6	2	5														
	18 Ar	2	2	6	2	6														
IVa	19 K	2	2	6	2	6					1									
	20 Ca	2	2	6	2	6					2									
	21 Sc	2	2	6	2	6		1			2									
	22 Ti	2	2	6	2	6		2			2									
	23 V	2	2	6	2	6		3			2									
	24 Cr	2	2	6	2	6		4			1									
	25 Mn	2	2	6	2	6		5			2									
	26 Fe	2	2	6	2	6		6			2									
IVb	27 Co	2	2	6	2	6		7			2									
	28 Ni	2	2	6	2	6		8			2									
	29 Cu	2	2	6	2	6		10			1									
	30 Zn	2	2	6	2	6		10			2									
	31 Ga	2	2	6	2	6		10			2	1								
	32 Ge	2	2	6	2	6		10			2	2								
	33 As	2	2	6	2	6		10			2	3								
	34 Se	2	2	6	2	6		10			2	4								
VIa	35 Br	2	2	6	2	6		10			2	5								
	36 Kr	2	2	6	2	6		10			2	6								
	58 Ce	2	2	6	2	6		10			2	6	10	1	2	6	1	2		
	59 Pr	2	2	6	2	6		10			2	6	10	2	2	6	1	2		
	60 Nd	2	2	6	2	6		10			2	6	10	3	2	6	1	2		
	61 Pm	2	2	6	2	6		10			2	6	10	4	2	6	1	2		
	62 Sm	2	2	6	2	6		10			2	6	10	5	2	6	1	2		
	63 Eu	2	2	6	2	6		10			2	6	10	6	2	6	1	2		
	64 Gd	2	2	6	2	6		10			2	6	10	7	2	6	1	2		
	65 Tb	2	2	6	2	6		10			2	6	10	8	2	6	1	2		
	66 Dy	2	2	6	2	6		10			2	6	10	9	2	6	1	2		
	67 Ho	2	2	6	2	6		10			2	6	10	10	2	6	1	2		
	68 Er	2	2	6	2	6		10			2	6	10	11	2	6	1	2		
	69 Tu	2	2	6	2	6		10			2	6	10	12	2	6	1	2		
	70 Jb	2	2	6	2	6		10			2	6	10	13	2	6	1	2		
	71 Cp	2	2	6	2	6						6	10	14	2	6	1	2		

样的。

在表1-2中列出IVa和VIa这两周期中的金屬的被隔絕的，亦即处于云雾状态中的原子的电子層的构造。这是通过光譜实验和其他实验而明确的；为了作一比較起見，表中还列出周期III和IVb中的普通元素，它們都是以价电子来补充外層軌道的。

元素鈮、鈦、鈮、鉻和錳的順磁性依次增加，到鉄、鎳和鈷而成为鉄磁性；鈾、鐳、釷、錒等稀土族元素具有順磁性和鉄磁性，这两种現象是由于这些元素的原子具有下述结构形式的緣故。

为电子所充滿的內層K、L等（見表1-2），由于量子定律的緣故是不可能具有自由磁矩的，因为这些磁矩正好为电子磁矩的成双而反向平行的分布所抵消。外層的价电子，虽然它們的磁矩可能并未抵消，但由于它們与原子核的联系很微弱，而且在組成分子和晶体等的过程中很容易受到相邻原子中电子的强烈作用，因而它們不可能具有强順磁性。当發生这种化学性質的相互作用时（金屬鍵、共价鍵、离子鍵），价电子的自由磁矩就相互抵消。

过渡族元素Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co和稀土族元素Ce, Pr, Nd, Tl, Sm, Eu, Gd等（見表1-2元素№58-71）的未被电子充滿的內層軌道，在極大程度上以外部价电子作掩护以避免相邻原子的电子的作用。所以当存在自由能位时，电子的自轉保持着它本身未抵消的磁矩，因之就創造了强順磁性的条件。

上面所作关于过渡族元素中發生順磁性的論述当然是很概略的。实际上，不能不估計到价电子的順磁性；此外，內部軌道的补充并不經常引起强順磁性，例如，在反磁的鋳中就是这样的。这种情形是由于無論是在液态或特別是在固态結晶的状况中，相邻原子的电子間（無論是外面的还是深处其中的）的相互作用相当强烈，足以使原子丧失其自由磁矩，同时

消灭其順磁性。

順磁化系数的絕對值当然决定于加到物質的一个原子上的电子自轉磁矩数 M_B 。可以設想并非該物体的全部原子都具有自由磁矩，因而應該假定仅只有一部分原子是參于順磁化的。因此在化学化合物、合金、溶液等中（在这里原子可能受到一次或多次的离子化，亦即損失外層电子或获得它們，在这里晶格的周期是有变化的，等等）物質的 M_B 的数值很可能改变。例如，錳的 χ 的溫度关系随着其同素异形的轉变而有剧烈的变化。因此，对不同合金和化合物的 χ 值的研究給出了很有价值的物理-化学分析方法。根据以上所述可以看出，順磁性，尤其是强順磁性是过渡族元素的特有性能。鉄磁性可以認為是元素性能中一种少見的例外的現象，因为只有几种元素具有这种性能。

由于鉄磁体，特別是鉄、鎳、鈷和它們的合金具有很大的实用价值，所以就对鉄磁性能进行了广泛的研究。鉄磁性作为一种現象来講早在太古时代就已經是人所共知的了，自斯多列托夫[1-2]在1871年發現了磁化曲綫后，对鉄磁性进行研究就有了可能。

如上所述，存在磁矩未抵消的电子是产生鉄磁性的必要条件之一。这条件是必需的，但單只这个条件却还不够。实验指出：气体如 O_2 、NO，液体如液态的K、Na、Al，溶液中的游子，特別是过渡族元素的游子，以及最后，固态的結晶体都可能是順磁性的。气态的、非晶質的、液态的鉄磁体都还没有發現。而且，固态結晶鉄磁体——金屬及其化合物——的鉄磁性仅在某一溫度 θ （居里点）以下时是保持着的，超过这溫度它們就变成順磁性的了。

1-3 元素、合金和化合物中的鉄磁性

下列特征是鉄磁体中最常見和最富有代表性的：

1. 具有固体結晶状态；在金屬中，由于原子間的距离較短，这种状态的特点表現在其电

子的可能的量子能状态数值的剧烈增加上。

2. 在約为数百奥的弱磁場中(比順磁物質和反磁物質的磁場微弱)很容易磁化到实际的飽和。

3. 当溫度 θ 时消失其鉄磁性, 这溫度是在物体固态的溫度極限中的。

“在鉄磁体内部存在着特殊的分子磁場”这个看法是俄国物理学家罗辛格[1-3]在1892年最早提出的, 他采用的术语是“部分(即分子)的磁势(即磁場)”。

为建立鉄磁体的理論, 威斯(Вейсс)[1-4]根据朗其万(Ланжевен)对順磁气体的 χ 的溫度关系的理論, 繼罗辛格而提出了关于在內磁場的作用下自發(自然)磁化的观念。鉄磁体在微弱的外磁場中容易磁化, 这是由于在居里点以下的一定溫度时, 各單元磁性体在与原子热运动相对抗的强烈內部分子場的作用下取向相应的方向。威斯和罗辛格一样, 也認為这分子場是磁性的。但是, 这时其数值应达到数千万奥, 以克服在室溫以及較高溫度时原子热振动的去方位作用。

佛連凱尔(Я. И. Френкель)与陀尔佛曼(Я. Г. Дорфман)[1-5]最先指出內分子場并不具有磁的特性而具有电的特性, 因为自轉磁矩和軌道磁矩的相互作用的磁場至多不过一万奥。

自轉 $\bullet$ 間的相互作用, 可根据量子力学关于相邻原子的电子間的靜电的[交換]的相互作用的概念来确定。在一定的条件下, 这相互作用的能量具有足够大的正的数值, 这时所有的自轉可能指向一个方向, 同时發生自然磁化。当相邻原子的原子核間的距离比电子(和它們的自轉)与原子核間的距离大(即比各相应軌道的半徑大)时, 就發生这种現象。此外, 如奉索夫斯基[1-6]和兰道(Л. Д. Ландау)、霍尔石坦(Т. Холштейн)和普利馬柯夫(Г. Примаков)[1-7]所指出的, 当某原子至少为6个近邻所包圍时, 例如在非常对称的系統的結晶格

子中: 立方的、六方的、正方的以及甚至在單原子的平結晶陣式中, 才可能有鉄磁性存在。过渡族元素鉄、鎳和鈷以及許多結晶状态的稀土族金屬如釷、鐳的电子層都具有这样的結構。在这种結構中它的交換能量的积分是正的, 而且其数值足以保証有自然磁化以及与自然磁化有关的鉄磁性(圖1-4)。

在鉄磁性的理論中交換能量的积分具有很大的意义。它的正的符号表示有鉄磁化的可能性, 而其大小則与居里点成比例, 換言之, 它指出为破坏自然磁化并把鉄磁体轉变成順磁体所必需的原子去方位热运动的能量 应该是 怎 样的。

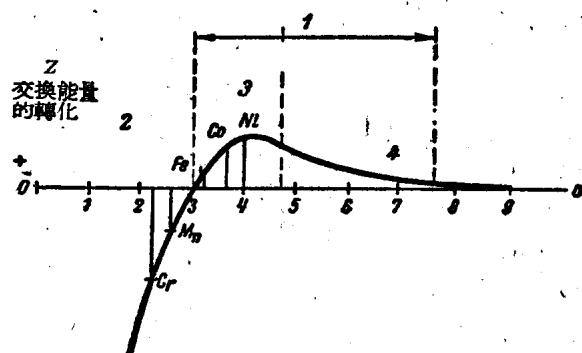


圖1-4 在原子間的距离与未被电子所补滿的电子壳的半徑間的比例 ν 具有一定数值时鉄磁性的發生:

$$\nu = \frac{\text{原子間的距离}}{\text{未补滿層}3d\text{的半徑}}$$

1—鉄磁性; 2—順磁性; 3—鉄类; 4—稀土。

鉄磁体的磁化强度的大小, 像順磁体的一样, 决定于未抵消的自轉的数目, 这些自轉能够占据具有不同量子数的能量状态。而如我們所看到的, 未抵消的自轉数又决定于原子晶格中价电子和內層电子的相互作用, 換言之, 决定于电子在晶体中的能級带中占有怎 样的能級。

奉索夫斯基[1-8]指出, 在鉄磁体晶格中一个原子上的磁矩数(波尔电子自轉磁矩 M_B)之所以是分数而不是整数, 是由于 d -电子对

● 在这里以及在下文中, “自轉”这个术语用以指电子的自轉磁矩或固有磁矩。

s -电子的“磁化”作用。这就是說，下面这些分数都是可以理解的：鎳为 $0.606M_B$ ；鈷为 $1.716M_B$ ；鉄为 $2.221M_B$ ；鎳为 $7.10M_B$ ；这些金屬在居里点以上和以下的 M_B 数不相同，同样也是可以理解的。

鉄、鎳、鈷这三种鉄磁金屬的合金彼此之間在所有的濃度情况之下都是鉄磁性的。由于它們在化学上非常接近（三种金屬都属于門德雷耶夫周期表的第八类和形成已知的三价），它們所构成的三种两元系統和一种三元系統的特征是在液态和固态时它們是完全溶解的。

圖 1-5、1-6 和 1-7 上示出 Fe—Ni、Co—Ni、Co—Fe 合金在固态下的平衡圖和磁飽和 ● 与两元合金的成分的关系。

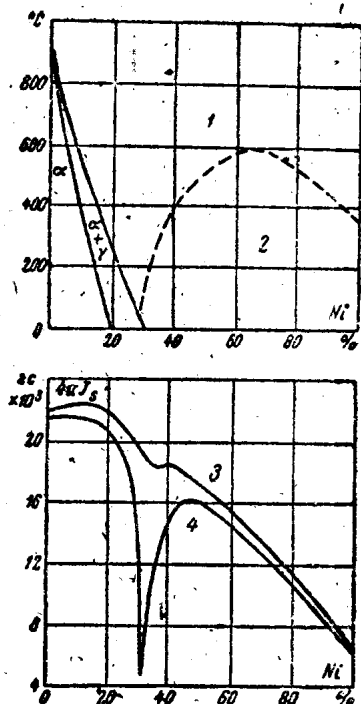


圖 1-5 鉄鎳合金的平衡圖和磁飽和与成分的关系：

1— γ ，順磁体；2— γ ，鉄磁体；
3—273°C (0°K)；4—20°C。

磁飽和的曲線示出，它并不具有加和的性質：鈷-鎳合金的磁飽和曲線显著地高于連接鈷和鎳的 $4\pi J_s$ 所得的直線。鉄-鎳合金的 $4\pi J_s$ 曲線要比加和直線高很多（20°C 曲線上有一个

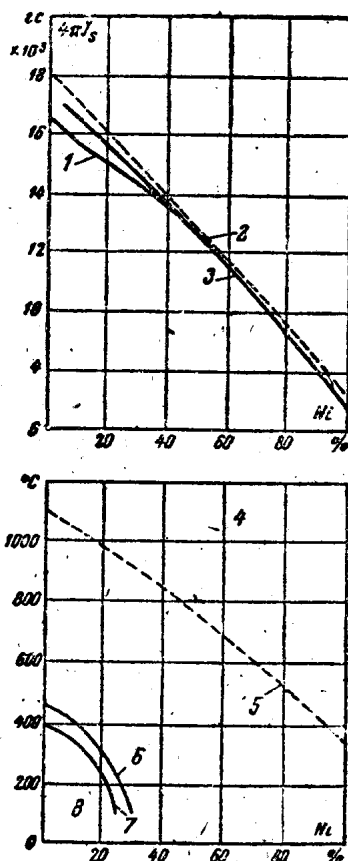


圖 1-6 鈷鎳合金的平衡圖和磁飽和与成分的关系：

1— $H=1500$ 奥，20°C；2——273°C (0°K)；3—15°C， $H=\infty$ ；4— γ ，順磁体；5— γ ，鉄磁体；6—加热；7—冷却；8— δ ，鉄磁体。

剧烈降低的最低点，是由于在 15~25% Ni 的順磁奥氏体的不可避免的过度冷却，和在 30~40% Ni 的区域内面心 γ 相的降低到 0°C 及居里点以下）。 $4\pi J_s$ 高出加和值的現象在鈷-鉄合金中表现得最为清楚，这时 50~65% 鉄的磁飽和达 24500 高斯，它比鉄的 $4\pi J_s$ 高 11%。磁飽和高于加和值就意味着由于鉄磁金屬合金中 $3d$ 与 $4s$ 电子間的相互作用（参阅上面提到过的奉索夫斯基 [1-8]）而使带未补偿的自轉的电子数增加。对純淨的鉄、鈷和鎳來說，这数值各相应地由 2.221、1.716 和 0.607 向 4、3 和 2 增高。这就是鉄、鈷和鎳的絕緣的原子的电子

● 在这里和下文中，“磁飽和”这个名詞都是为了簡便而采用的，它所指的是飽和时的磁化强度。

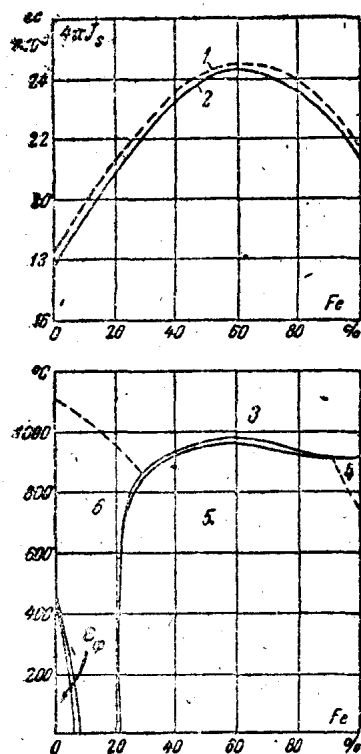


圖1-7 鈷鐵合金的平衡圖和磁飽和與成分的關係：

1—0°K, $H = \infty$ (用外插法得)；2— $H = 17000$ 奧, 20°C；3— γ , 順磁體；4— α , 順磁體；5— α , 鐵磁體；6— γ , 鐵磁體。

壳 3d 層中的未補償的自轉數。

鐵-鈷合金的高的磁飽和在一些工業用磁性材料, 例如鈷鋼中得到實際的採用。

當另外一些元素與鐵、鎳或鈷熔合時, 磁飽和與合金元含量的關係決定於平衡圖和合金的結構。在以鐵磁溶劑為基礎的固溶體範圍中, 除極少例外以外, 磁飽和都是隨反磁或順磁合金元濃度的增加而降低的。在這些固溶體中, 居里點也降低, 因此在合金元的濃度極高時 (在 20°C 時), 由於向居里點接近的緣故, 磁飽和還要多降低一些。圖 1-8 和 1-9 示出在鐵和鎳的固溶體中磁飽和與合金元含量的關係曲線。我們看到, 正像錳會使鎳的磁飽和增加一樣, 鉑會使鐵的磁飽和增加, 而其他的元素則可使鐵和鎳的 $4\pi J_s$ 降低。這情況可以像在鐵磁體合金中一樣用未補償自轉數的增高來解釋。

陀爾佛曼 [1-9] 研究了在以鎳為基礎的固溶體中一價、二價、三價和四價元素的含量的影響 (圖 1-9), 他認為在由一價的銅逐漸易以二價、三價和四價的鋅、鋁和錫時, 其磁矩之所以會越來越降低得快, 是由於這些元素的 4s 電子與鎳的 3d 電子偶聯的緣故, 因為這樣會引起 $4\pi J_s$ 的相應的降低。

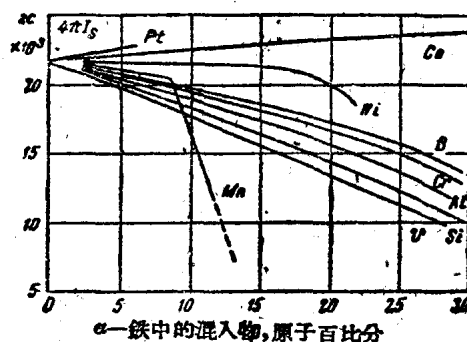


圖1-8 在鐵飽和時的磁化強度與混和物含量的關係。

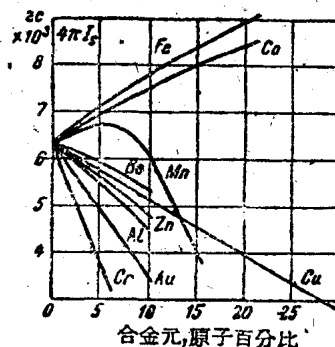


圖1-9 在鎳飽和時的磁化強度與混和物含量的關係。

鐵磁金屬與非金屬以及許多金屬的化合物都是鐵磁性的, 它們都在工程中得到採用。化合物 FeBe_2 和 FeBe_3 , FeB , Fe_2Ce , Fe_4N , Fe_3O_4 , $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3P 和 Fe_2P , FeS , FeSn_2 , Fe_2U , Fe_3C , Co_5As_2 , Co_2B , Co 和 Zr , Co_2Pt , CoPt , CoS_2 , CoZn , CoSb , Ni_3Mn 都是鐵磁性的。

除鐵、鎳、鈷和它們的合金與化合物以外, 我們還知道許多鐵磁化合物和合金是由另一些過渡金屬組成的, 例如, 由鉻、錳與順磁和反