

金属学报专刊

第 4 号

鐵磁合金的磁場热处理
及感生各向異性

戴 礼 智

科学出版社

金属学报从第7卷第1期开始,刊登冶金及金属学某些方面的综合论文,这些论文的内容,一般反映了目前这一小分支的主要科学研究成就、对所存在问题的探讨和对未来的展望等。

这篇“铁磁合金的磁场热处理及感生各向异性”,原登载在金属学报8卷1期上,为了使它能满足广大读者的需要,特将它单独印出。

本书可供金属学和金属物理方面的科学工作者和工程技术人员以及高等院校有关专业师生参考。

金属学报专刊第4号

**铁磁合金的磁场热处理
及感生各向异性**

戴 礼 智

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街117号

北京市书刊出版业营业许可证出字第061号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1965年3月第一版 开本:787×1092 1/16
1965年3月第一次印刷 印张:1 1/4
印数:0001—4,000 字数:29,000

统一书号:15031·181

本社书号:3186·15—2

定 价:0.24 元

鉄磁合金的磁場热处理及感生各向異性*

戴礼智

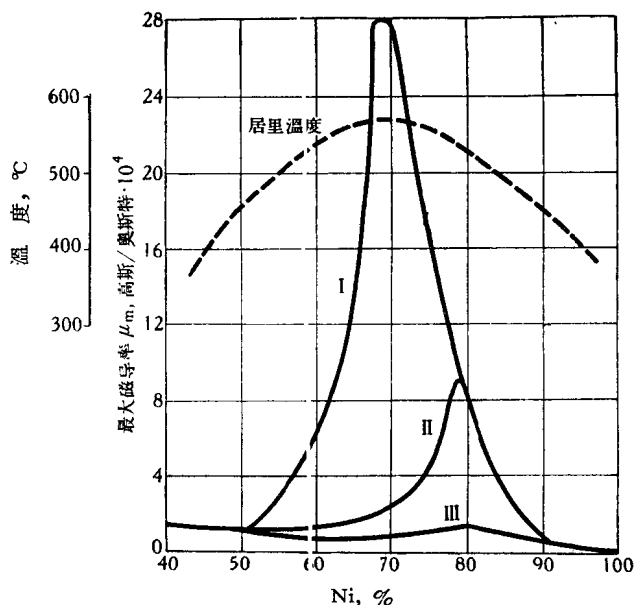
3/6/50

評述了軟磁合金經磁場热处理后性能的变化和因此在材料中所重迭的一种額外的或感生的各向異性的起因。在內容里特別就 Graham (1959) 評述发表后最近几年来出現的實驗工作作了較為詳細的敘述。

首先对历年提出的对磁場处理的解釋作了介紹,其中包括(1) 应力-磁致伸縮理論,(2) 有序理論,(3) 方向有序理論。然后着重地对近年的實驗工作,其中如 Co 的磁場热处理效应,微量元素,特别是氧,对某些軟磁合金的磁場处理的影响等进行了敘述。最后对有关面心立方合金的磁导率減落現象的實驗作了簡要的描述。

Kelsall^[1] 首先指出在 Ni-Fe 合金热处理时如加上几个奥斯特的磁場将使最大磁导率提高。Dillinger 和 Bozorth^[2,3] 測定过一系列的 Ni-Fe, Ni-Fe-Co 合金經磁場处理后的最大磁导率值。他們用 0.15 毫米厚的带样,在 1000°C 于氬中加热 1 小时,以每小时約 300°C 的最大速率在炉內冷却。带样再在氬中第二次退火,温度約高于材料的居里点 50°C。保温 1 小时和如前一样在炉內冷却。当試样从第二次退火冷却时,外加 16 奥斯特的磁化場。因此对第二次退火称为“磁場热处理”或“磁退火”。

在图 1 中我們重繪出二元 Ni-Fe 合金經過各种不同热处理后所測得的最大磁导率 μ_m 值,試样系緩冷到室温之后沿以前磁場处理时所加的磁場方向測出磁导率。如与居里点曲綫比較,可以看出,当居里点在 400—450°C 以上磁場有眞实的效应。在 Ni-Fe-Co 三元合金的“坡莫因伐”(Perm-invar) 成分范围内(图 2),也得到这效应,但当时对富 Fe 与富 Co 的合金沒有进行研究,因为認



I—磁場中緩冷(約 300°C/小时, 磁場 16 奧斯特); II—快冷;
III—磁場緩冷(Dillinger 和 Bozorth^[2])

图 1 Ni-Fe 二元合金的最大磁导率

* 本文系就 1964 年 4 月在济南举行的磁学讨论会所作的讲稿整理增补而成

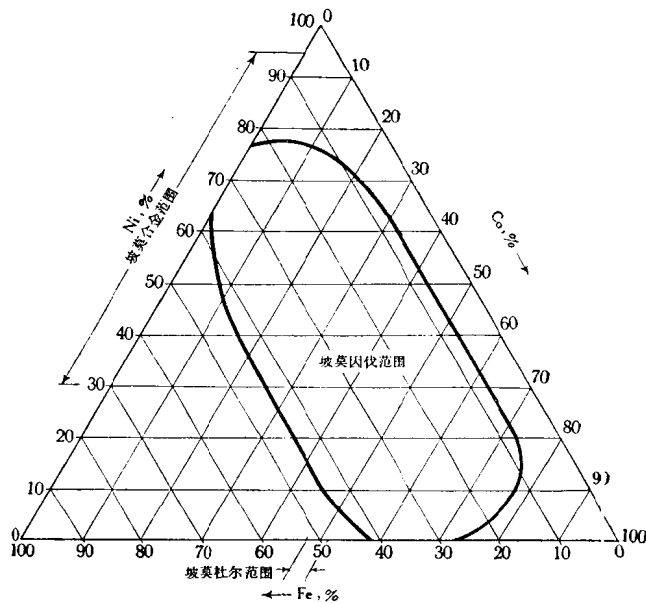


图 2 Ni-Fe-Co 三元合金成分图 (G. W. Elmen¹⁾)

为它们在固态有点阵转变。

图 3 为含 65%Ni 的两个 Fe-Ni 合金试样的磁滞回线。一个试样没有加磁场而只经通常的热处理,一个试样在 10 奥斯特的纵向场中由 1000°C 缓冷,经过磁场处理的试样具有一个陡起的矩形磁滞回线,最大磁导率值也显著地提高。Bozorth^[4] 曾指出,某些这样的试样去磁时有困难或不可能去掉。未加磁场退火的试样产生了类似“坡莫因伐”回线的蜂腰特征。

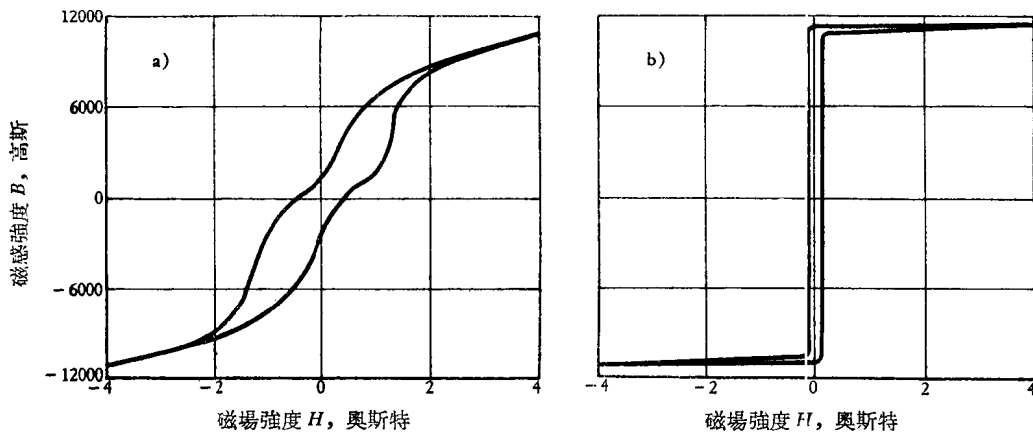


图 3 含 65% Ni-35% Fe 从 1000°C 缓冷的磁滞回线 (Dillinger 和 Bozorth^[2] 并参考文献[10])

- a) 无磁场时冷却;
- b) 在纵向磁场冷却(磁场 10 奥斯特)

1) G. W. Elmen: *Bell System Tech. J.*, 1936, **15**, 113.

由上述结果可知，通过磁场热处理产生了一个优越的软磁材料，不但它的磁导率增高，矫顽力也大大地降低了。但是还应指出，当磁场热处理时，所加磁场和测量时的磁场方向如互相垂直，在中等磁场强度的磁导率较之处理时不加磁场的就反而要小的多。相似地（但相反地）影响矫顽力。这说明经磁场处理后的材料只有沿处理时所加场向磁性方有所改进，垂直于场向反而变劣。因此在应用上只应用材料经磁场处理后的优点，也就是令要利用的磁通沿原来处理时加过磁场的这一方向，例如在带材中的纵向。目前工业用的软磁合金中给以磁场处理的有 Fe-Co 合金^[5]，Fe-Co 合金现分两个牌号：高纯净的称为 Supermendur^[6]，次纯净的称为含钒的 Permendur，它们的成分都是 49% Co, 49% Fe, 2% V。前者极仔细地控制纯度和在最后热处理时加磁场。这种合金因高的磁导率和高磁通密度相结合，可应用来制造磁放大器与接触变压器。同一成分的合金又能经处理以达到较高矫顽力、高剩磁感，适用于磁致伸缩型换能器^[7]。

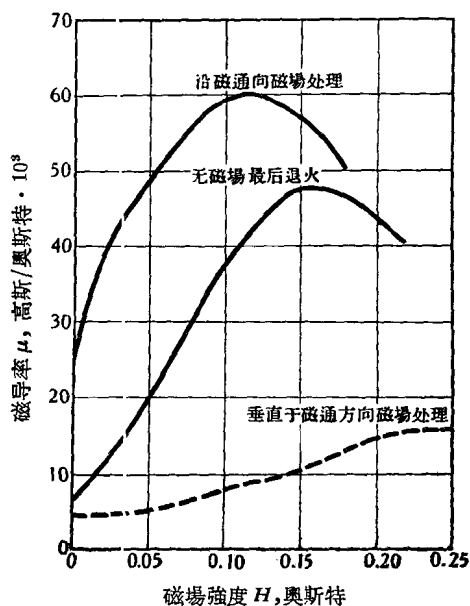


图4 Ni-Fe (50/50)合金经各种热处理的磁导率-磁场强度的曲线 (Fahlenbrach^[8])

最近 Fahlenbrach^[8] 报导了含 50% Ni 的 Ni-Fe 合金经磁场处理后，不但 μ_m 提高到 140,000 高斯/奥斯特，也提高了起始磁导率 μ_0 。磁场处理也影响这一合金的磁滞回线形状。Fahlenbrach^[8] 所用的方法系长时间在磁场中于一定温度加热，称为等温处理。图 4 表示经不同处理后的磁导率值，可以看出沿磁场处理方向磁导率增高。图 5 为磁场处理对合金磁滞回线形状的影响。

从以上这一些例子可以看出磁场热处理的由研究工作已成为增进软磁合金性能的一个

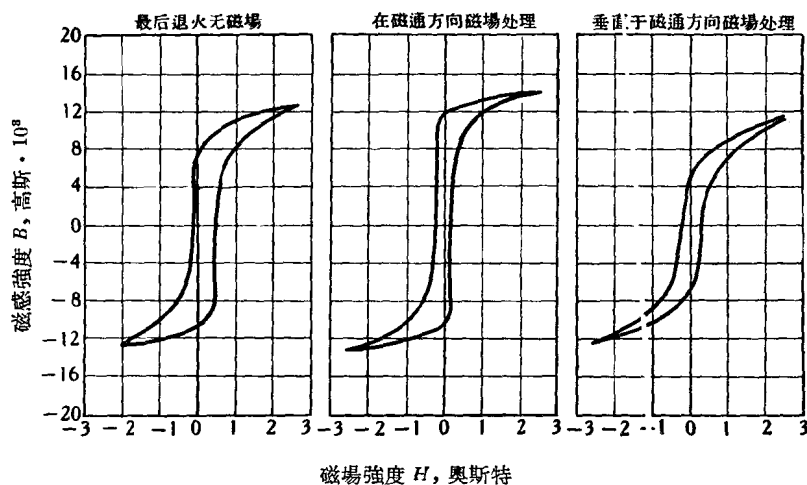


图5 磁场处理对 Ni-Fe (50/50) 合金磁滞回线的影响 (Fahlenbrach^[8])

工序。同时对这现象的解释亦复引起了科学上的兴趣。可是对效应的发生的解释是有一些困难的。这些困难因最近几年的实验结果的出现,并未消失,在第二节至第四节中将叙述最近的实验工作。下面先简要地叙述一些研究工作者对磁场热处理现象所提出的解释。

一、磁场热处理效应的解释

1. 应力-磁致伸缩理论

Bozorth 和 Dillinger^[2,3] 发表 Ni-Fe 和 Ni-Fe-Co 合金的实验,并首先提出对磁场热处理效应的解释^[9]。这个理论被称为应力-磁致伸缩理论。它的要点是:当冷却到居里温度以下而磁致伸缩的点阵畸变发生时,材料中起初要产生应力,因为在这种畸变的自由发展中一个择定的被考察的外斯磁畴是受着其周围物质的阻碍的。在高于 400°C 的较长时间退火中这些应力逐渐消失。如果磁致伸缩是各向相等的和正号的,则晶体点阵最终在每一位置在自发磁化方向每单位长度将无应力地延伸了 λ 。如果假设,冷却到室温之后一个外斯磁畴的周围物质的作用恰如一刚性的壁,因此这延伸不变地被固定了,那么事实上在退火时的磁化方向现在就成为一个择优向。在固定的延伸 $\epsilon = \lambda$ 时,在 1 立方厘米的材料中使磁化向量从延伸方向转出 θ 角所需的功为

$$F_A = 3G\lambda^2 \sin^2 \theta, \quad (1)$$

式中 G 为切变模量。

这个解释使人了解为什么磁场仅在 400°C 与居里点的温度范围内是有效的。在 400°C 以下回复过程实际已不能进行了;居里点以上则没有磁致伸缩的畸变。Bozorth^[9] 进一步指出,在退火时形成择优位向的速率和温度的相倚性是范性形变的回复过程一致的。Becker 和 Döring^[10] 对于这个解释提出一些反对意见。首先是为什么外斯磁畴的周围物质将作用如一刚性的壁。例如人们设想一个单晶体在足够达到饱和的磁场中退火;按照 Bozorth 的概念,材料以后在室温下是无应力的而在预置的磁场方向则均匀地延伸了 λ 。如果人们再在与此垂直的方向磁化,整个晶体可以没有困难地改变畸变的情况,因此材料在达到饱和时在垂直向也是无应力的。可是,由此推论,平行与垂直于在退火时所加的磁场方向的磁化功是相等的。除了以晶体结构为条件的各向异性之外,这样一个晶体将必是磁各向同性的。这种考虑对多晶也是一样适用,它的磁致伸缩是各向相等的。通过在磁场中退火时内应力的平衡是不能形成择优向的。

Becker 等^[10] 进一步说明,Bozorth 理论在定量上解释所观察的现象的考虑也是不够。Bozorth 没有从他的考虑中作定量的推导。按照式(1)在磁化时每立方厘米的自由能在垂直与平行于择优向的差别为 $\Delta F = 3G\lambda^2$ 。事实上这是过大些。这可以从垂直于择优向的磁化率的数量级看出。如果 Bozorth 的概念证明是对的,则磁化率 χ 如下式,

$$\chi = \frac{1}{2} \frac{J_s^2}{3G\lambda^2}, \quad (2)$$

Dahl 和 Pawlek^[11] 对许多合金进行过垂直于退火时所加磁场方向的磁导率的测量。他们应用片材,在横向加磁场退火。所用磁场强度为 3600 奥斯特,但由于在横向有高的去磁因子这磁场强度是不足以使在整个金属片中产生择优向的。然而实验结果能够肯定,在横

向磁场退火后的磁导率较之无磁场退火还要小些。对含 60% Ni, 40% Fe 的合金, Dahl 等^[11] 找到在无磁场退火时 $\mu_0 = 2100$ 和在垂直磁场中退火后 $\mu_0 = 1300$ 。由式(2), 以 $J_s = 1170$ 高斯, $\lambda = 19 \cdot 10^{-6}$, $G = 8 \cdot 10^{11}$ 达因/厘米² 代入, 给出 $\mu_0 = 10,000$, 即约 8 倍高的数值。这个差异说明 Bozorth 的解释是不正确的, 因为在退火时所形成的择优向在能量上较之 λE 或数量级 λ 的畸变所引起的要大 5 至 10 倍。

后来 Bozorth^[12] 在评述磁场热处理工作时也承认他所提出的概念不能解释这效应。反对这理论的理由很多, 其中有说服力的是, 在磁致伸缩为零的铁磁合金中也能感生磁各向异性。

Becker 等^[10] 因此推论, 畸变并非由应力产生而是由于退火时固溶体点阵的原子进行如此系统地排列, 以致无应力态不再是立方的, 而是略有畸变, 成正方结构。在退火的开始阶段只有磁致伸缩的畸变, 但这使原子的正方排列较之统计的分布在能量上更为适合, 因此在退火时就形成了这种排列。

2. 有序理论

Kaya^[13] 用含 24.1% Fe 的 Ni-Fe 试样, (为了易于加工合金, 在真空中熔炼时会加入 0.5% Mn), 测量了在不同温度经不同退火时间的比电阻值的变化。他找出冷却时长程序的

形成温度为 490°C。Iida^[14] 将成分为 Ni₃Fe 的试样从高温迅速冷却后保持在恒定温度, 然后测量能量减小的时间速率。Iida 的实验结果例如如图 6 所示。实际上, Iida 在实验过程中所测定的是保持试样在恒定温度时试样与周围容器之间所必需的温度差。能量减小的速率 $-dU/dt$ 随退火时间变化。当试样保持在 500°C, 几小时后 $-dU/dt$ 开始增加, 在 20 至 30 小时达到最大值。当试样保

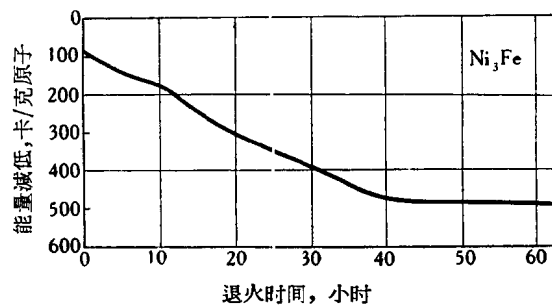


图 6 能量减小 ($U_0 - U_1$) 与退火时间的相倚关系 (Iida^[14])

持在 510°C, $-dU/dt$ 一直减低并在 3 或 4 小时趋近于零。因此他的结论, 起始时的能量降低相应于近程序的形成, 或异类原子的近邻对数目的增加, 而第二步则为长程序的形成。Kaya^[15] 根据他和 Iida^[14] (Iida 所用样品, 如 Kaya^[13] 指出, 含有 1% Mn) 的实验, 提出了坡莫合金晶体当冷却时外加磁场对最大磁导率的效应主要与近程序相联系的理论。

Kaya^[15] 依据 Chikazumi^[16] 对 76 坡莫合金单晶在平行于 $[1\bar{1}1]$, $[1\bar{1}0]$, 和 $[001]$ 方向的磁场中冷却后测得的磁转矩曲线提出, 磁场热处理的效应系在材料中于已存在的各向异性之上重迭了一个额外的单轴的各向异性。Chikazumi^[16] 的实验结果后来发表于 1956 年, 但 Kaya 在 1953 年的文章中已引用了他当时还未发表的结果, 如图 7 所示。

Chikazumi^[16] 制备了一个 76 坡莫合金晶体圆盘, 盘面平行于 (110) 面; 把盘样在磁场中从 650°C 冷却后测出其转矩曲线; 分别对磁场平行于 $[1\bar{1}1]$, $[1\bar{1}0]$ 与 $[001]$ 晶轴的三种情况作了观察 (图 7 中箭头表示磁场方向)。作用于晶体的每单位体积的转矩等于能量随晶体取向的改变率, 即

$$L = -dE/d\theta, \quad (3)$$

式中 θ 为磁化向与某择定晶轴间的夹角。使晶体达到饱和的必需的能量, 因此可以由轉

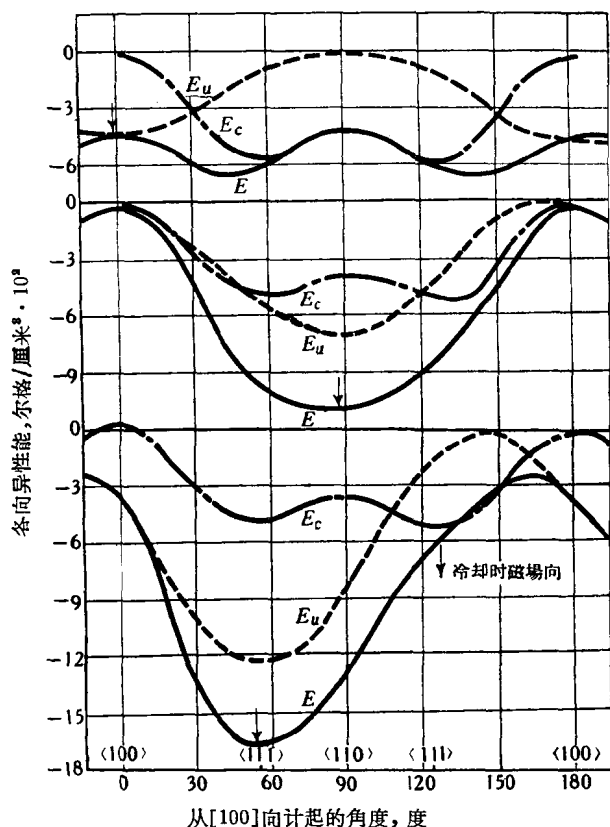


图7 76坡莫合金晶体的各向异性能与(110)面内取向的相倚性(Chikazumi^[16])

(箭头指示冷却时(冷速=22℃/分)外加磁场的取向)

性来源于有序相和无序相的饱和磁化强度的差别。他指出, 如果我们假设在无序的基体中分布着非均匀的、局部发展的原子序, 则在试样中由自由磁极产生的静磁能可以用下式表示:

$$E_m = \frac{1}{2} N (\Delta J_s)^2 V (1 - V), \quad (6)$$

式中: N ——有序相的去磁因子(如果原子有序以延伸的形状或针状发展, N 按磁化的取向可以从零变至 2π);

ΔJ_s ——由于原子有序化产生的饱和磁化强度的增加量;

V ——有序相的体积分数。

他进一步以 $\Delta J_s = 40$, $V = 0.5$ 代入式(6), 获得各向异性能为 1000 尔格/厘米³, 认为与观察的数据相符。Rathenau^[17] 指出实验上各向异性能大于 2000 尔格/厘米³。

对上述 Kaya 局部长程序的理论, 有的研究工作者提出反对理由, 其中如 Rathenau^[17], 叙述了以前 Snoek 和后来 Smit 所进行的实验。他们找出成分为 Ni_3Fe 的合金当其在磁场冷却之前如已形成原子有序, 则合金就不显出各向异性 ($E_{\text{垂直}} - E_{\text{平行}}$) 的能量。此外

矩曲线对角 θ 求积分而得。图7即系表明在(110)面中能量 E 对晶体取向的相倚曲线, 能量 E 可以借助 Fourier 分析方法分成两个部分: 具立方对称的晶体的各向异性能 E_c 与具单轴对称的各向异性能 E_u 。以最简单的形式表出时为

$$\begin{aligned} E &= E_c + E_u \\ &= K_1(\alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2 + \alpha_1^2\alpha_2^2) + \\ &\quad + K_u(\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2 + \\ &\quad + \alpha_3\beta_3)^2, \end{aligned} \quad (4)$$

式中 α_i , β_i 分别表示磁化矢量和热处理磁场以结晶立方轴为准的方向余弦。从图7看出, 在实验中 K_1 与 K_u 均为负数。热处理磁场在[111]向时, K_u 的绝对值最大; 磁场平行于[100]向时, K_u 的绝对值最小。因此, K_u 对于冷却时外加场取向的关系可以写成:

$$\begin{aligned} K_u &= K_{u1} + K_{u2}(\beta_2^2\beta_3^2 + \\ &\quad + \beta_3^2\beta_1^2 + \beta_1^2\beta_2^2). \end{aligned} \quad (5)$$

Kaya 最后建议, 单轴各向异性

Rathenau 又指出, 在 Ni-Co 二元合金中没有发现有序现象, 但经磁场处理也产生各向异性。

事实上我们知道两相结构确与永磁合金的磁场处理有关, 但两相结构很难于与软磁合金经磁场退火所得的高磁导率和低损失相适应。有的实验工作^[18]还找出在某些合金中在有序温度以上进行磁场处理也是有效的。因此由磁场处理感生的各向异性不必一定与原子有序有关。

3. 方向有序理论

方向有序理论的概念起源于 Snoek 和 Néel 等所发展的磁导率的时间衰减¹⁾。在体心立方金属中每一个间隙原子仅占有两个近邻, 因此可以形成单轴各向异性。换句话说, 在点阵内一间隙原子确定一〈100〉轴。如果多数的间隙原子沿着一特殊的〈100〉方向排列, 这个方向就成为一单轴各向异性的轴。这个单轴各向异性如 Snoek^[19], Néel^[20,21] 所指出为扩散后效出现的主要假设。

铁磁物质的自由能在极大程度上依赖于局部组态, 即依赖于已知原子的最近邻的性质和位置。带有磁矩的原子, 它们之间的相互作用有两类: (1) 由于各向同性的交换或超交换相互作用; (2) 弱的各向异性的相互作用, 例如由于磁偶极的耦合。自发磁化与第一类相互作用有关。技术磁化规律则依赖于比较弱的各向异性的相互作用和易磁化轴的取向。

在面心立方金属中, 一个点阵内的间隙原子, 如果它占着立方的中点, 则有六个最近邻, 如图 8, 因此没有单轴的各向异性的出现。

Chikazumi^[22] 曾将体心立方中间隙原子产生单轴各向异性的情形演绎到代置合金。单个代置原子, 也就如上述面心立方的一个间隙原子, 不能明确一个择优向。但如相邻原子配成对, 则联系他们的中心线确定一个轴。在不是完全有序的合金中, 同类原子是可以成对的。这一想法可以说 Néel 和 Taniguchi 理论的起点。

Néel^[23,24,25] 和 Taniguchi 和 Yamamoto^[26,27] 理论是相同的和可以互相印证的。Néel^[24,25] 首先说明一个原子与其最近邻的相互作用的能量 $w^2(r, \varphi)$ 为两个原子间的距离 r 和自发磁化 J 方向与连接两原子中心线所成角 φ 的函数。他写出在铁磁物质中两个近邻原子之间组合(联系)的能量形式。

$$w = \left(-\frac{3\mu^2}{r^3} + l + m\delta r \right) \left(\cos^2 \varphi - \frac{1}{3} \right) + \dots, \quad (7)$$

式中: μ ——原子的磁矩;

$-\frac{3\mu^2}{r^3}$ ——相应于磁偶极的耦合;

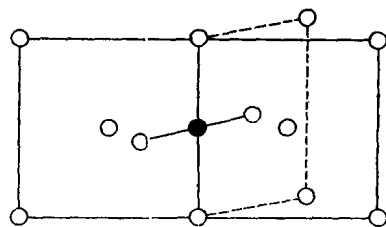


图 8 表示面心立方中的间隙原子有 6 个近邻

1) Disaccommodation.

2) 在本文中尽量采用 Néel 原著中所用的符号, 以便读者对照。

δr ——两个原子的实际距离 r 和平均距离 r_0 之差,也就是 $r = r_0 + \delta r$;

l, m ——倚賴于两个原子的性质的两个常数.

在一个立方系的固溶体中,含有两个组分 A 与 B,其原子浓度 c_a 与 c_b ($c_a + c_b = 1$),常数 l 按照組合可以取 l_{aa}, l_{ab} 或 l_{bb} . 当沒有鉄磁性时,組合的分布是各向同性的,其間 A-A, A-B 与 B-B 組合的数目比例保持一样的数值. 当自发磁化一旦存在,情况就有改变,因为这时取向与 J_s 有相倚性. 如 J_s 通过外界磁場 H 取向和如果在够高的温度 T_1 原子得以交换位置,則相应于式(7)中的参量用 l_1 表示, $l_1 = l_{aa} + l_{bb} - 2l_{ab}$. (如考虑組合浓度則有 $c_1 = c_{aa} + c_{bb} - 2c_{ab}$.) 这时在固溶体中出現单軸各向异性,軸与 H 平行. 如快速地冷却到温度 T_0 ,足以抑制扩散,固溶体仍保持各向异性. Néel^[24] 称这为取向的超結構或方向有序¹⁾. Néel^[25] 指出这种方向序是磁場热处理产生的各向异性的原因.

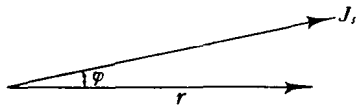


图9 磁化 J_s 与 B-B 对联綫成夹角 φ

下面对方向序理論的定量計算只作扼要的叙述. 令 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ 为 J_s 的方向余弦(以立方晶軸为标准). 相应于热处理温度 T_1 , B-B 对联綫的方向余弦(以晶軸为准)为 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, 两原子間联綫与 J_s 所成夹角为 φ , 如图9, 按 Néel 作下列定义(用简单数学可推导出),

$$\cos \varphi = \sum \alpha_i \beta_i, \quad (8)$$

相应于 n 个最近邻, 一个 B-B 組合能取 n 个不同的 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 向. 在温度 T_1 达到平衡时具 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 向的組合的几率 $W(\alpha)$ 可以用下式表出:

$$W(\alpha) = \frac{\exp \left\{ \frac{-l_1 \left(\cos^2 \varphi - \frac{1}{3} \right)}{kT_1} \right\}}{\sum_n \exp \left\{ \frac{-l_1 \left(\cos^2 \varphi - \frac{1}{3} \right)}{kT_1} \right\}}, \quad (9)$$

当 $l_1 \ll kT_1$, 上式可簡写为

$$W(\alpha) = \frac{1}{n} \left[1 - \frac{l_1}{kT_1} \left(\cos^2 \varphi - \frac{1}{3} \right) \right]. \quad (10)$$

經够长時間在温度 T_1 得到的平衡态可在快冷至一較低温度 T_0 后被冻结. 設此后(在 T_0) 晶体被外磁場沿新方向 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ 飽和磁化, 并令

$$\cos \varphi' = \sum \alpha_i \gamma_i, \quad (11)$$

則每一 B-B 对平均供献的各向异性能为

$$w = l_0 \sum_n W(\alpha) \left(\cos \varphi' - \frac{1}{3} \right), \quad (12)$$

晶体的每 1 立方厘米中的 B-B 对的数目等于 $nc_b^2 N_a / 2V$, (N_a 为 Avogadro 数, V 为原子体积) 因此最后得出各向异性能的密度

$$E_u = \frac{nc_b^2 l_0 l_1 N_a}{2V kT_1} \left(\frac{1}{9} - \overline{\cos^2 \varphi \cos^2 \varphi'} \right), \quad (13)$$

1) les surstructure d'orientation.

式中 $\overline{\cos^2\varphi \cos^2\varphi'}$ 为 B-B 对的所有可能的取向 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 的 $\cos^2\varphi \cos^2\varphi'$ 的平均值。 $\overline{\cos^2\varphi \cos^2\varphi'}$ 可写成式 (14), 如令 $S_{22} = \overline{\alpha_i^2 \alpha_j^2}$, $S_4 = \overline{\alpha_i^4}$,

$$\overline{\cos^2\varphi \cos^2\varphi'} = (S_4 - S_{22}) \sum_i \beta_i^2 \gamma_i^2 + 4S_{22} \sum_{i < j} \beta_i \beta_j \gamma_i \gamma_j + S_{22}, \quad (14)$$

对于不同点阵类型, Néel 作了式 (14) 的计算。Néel 指出, 为取向紊乱的晶粒组成的多晶物质的各向异性性能的形式特别简单, 系与磁化方向和热处理时磁场方向的夹角的余弦平方成比例。

Toniguchi^[27] 主要根据 van Vleck^[28] 铁磁晶体各向异性理论所用的哈密顿量进行推导,

$$H = -g\beta\mathcal{H} \sum_i S_{zi} + \sum_{i>j} w_{ij}, \quad (15)$$

式中第一项以分子场近似表示的一般表达式, 其中磁场 $\mathcal{H}$ 假定沿 z 轴取向, g, β, S_{zi} 为 Landé 因子, 玻尔磁子和原子 i 自旋的 z 分量。方程式的第二项表示扰动的位能, 其中 w_{ij} 系原子 i 与 j 的交互作用能。我们知道在量子力学中引用近似方法解算, 一般将一个系统的总能量区分为两部分, 其中一个即扰动部分, 它比第一项要小。

显然, 自旋-轨道耦合的能量比第一项只是一个微扰。系统的配分函数 Z 以 $(kT)^{-1}$ 的乘方级数展开如下:

$$Z/Z_0 = 1 - \langle \sum_{i>j} w_{ij} \rangle_{\text{平均}}/kT + \langle \left(\sum_{i>j} w_{ij} \right)^2 \rangle_{\text{平均}}/2k^2T^2 - \dots, \quad (16)$$

式中 Z_0 为未受扰动的系统的配分函数。系统的自由能 F 因此由下式给出:

$$F = -kT \log Z = -kT \log Z_0 + \langle \sum_{i>j} w_{ij} \rangle_{\text{平均}} - \langle \left(\sum_{i>j} w_{ij} \right)^2 \rangle_{\text{平均}}/2kT + \dots, \quad (17)$$

上式指出如计算 $\langle \sum_{i>j} w_{ij} \rangle_{\text{平均}}$ 等则可求得各向异性。

如果只写出计算结果, Taniguchi^[27] 得出

$$\langle \sum_{i>j} w_{ij} \rangle_{\text{平均}} = (N/2) B_1^2 \mathcal{Q}_0, \quad (18)$$

式中 N 为单位体积的原子数目, B_1 为 Brillouin 函数¹⁾, $\mathcal{Q}_0 = \sum_i A_{ii}^{zz} = \sum_j A_{jj}^{zz} =$

$\sum_j A_{jj}^{zz} = (1/3) \sum_j (A_{jj}^{xx} + A_{jj}^{yy} + A_{jj}^{zz})$, A_{ij} 表示偶极-偶极耦合常数, 相对于固定于晶体的坐标 (x, y, z) 。明显地, 在计算时忽略了多极矩的交互作用, 因为考虑偶极-偶极耦合较为重要。

在含有原子 A 与原子 B 的代置式固溶体中, 假定所有组分原子的自旋量子数相同, 只有耦合常数 c_{ij} 对于不同类的最近邻原子对不同, 因此对于 A-A, B-B 和 A-B 对的耦合常数分别为 c_{AA} , c_{BB} 与 c_{AB} 。在居里点以下, 原子在较高温度扩散。由于 A 与 B 之间互换位置, B-B 对的数目在近邻方向之一如增加 1, 结果 A-A 对也增加 1, A-B 对在相同方向

1) Brillouin 函数 $B(\theta) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{2S+1}{2S} \theta - \frac{1}{2S} \coth \frac{1}{2S} \theta$, $\theta = \frac{g\beta\mathcal{H}}{kT}$ 。

則減少了2。因此在热处理温度 T' 所发生的一个A原子和一个B原子的互换位置带来的偶极-偶极能量的改变可以用 $cB_i^2(T')(1 - 3\cos^2\varphi)$ 表示, 式中 $c = c_{AA} + c_{BB} - 2c_{AB}$, φ 为自发磁化向与所考虑的B-B对方向之间的夹角。

在最简单的情形, 当磁场热处理时磁场方向在材料的(001)平面内, 在这面内所感生的各向异性

$$F = F_0 - E_u \cos^2\theta, \quad (19)$$

$$E_u = ANn^2c^2B_i^2(T)B_i^2(T_1)/kT_1.$$

式中 A 为可以以数字表示的常数¹⁾, T_1 为磁场热处理的温度, T 为测量时温度, N 为单位体积的原子数, n 为溶质原子的成分, θ 为磁化矢量与磁场处理时磁场方向之间的夹角。

Taniguchi^[27] 说明, 按照上述理论, 面心立方固溶体在磁场中热处理, 沿[111]方向加磁场, 测量各向异性常数, 得出

$$E_u = 9Nn^2c^2B_i^2(T)B_i^2(T_1)/kT_1,$$

如令 $T_1 = 800^\circ\text{K}$, $n = 1/4$, $B_i^2(T) = 1$, $B_i^2(T_1) = 1/10$ 和 $|c| = |c_{AA} + c_{BB} - 2c_{AB}| = 10^{-15} - 10^{-16}$ 尔格, 则感生各向异性能的数量级为 $10^3 - 10^5$ 尔格/厘米³。如与 Chikazumi^[16] 的实验数据比较, 参阅图7, 76坡莫合金单晶的感生各向异性是单轴的, 数量级约 10^3 尔格/厘米³, 是与理论相符的。

Iwata 曾用统计热力学方法研究二元固溶体中原子的各向异性分布²⁾。Iwata 考虑了方向序和短程序(或同类原子的丛集)的共存。

二、钴的磁场热处理

Takahashi 和 Kōno^[29,30] 观察到, 当钴在磁场中退火也有感生各向异性。在这效应里, Co 在 417°C 的相变似乎起重要作用。Co 的相变在热动平衡下发生于 417°C , 但加热与冷却时其間有显著的滞后现象。

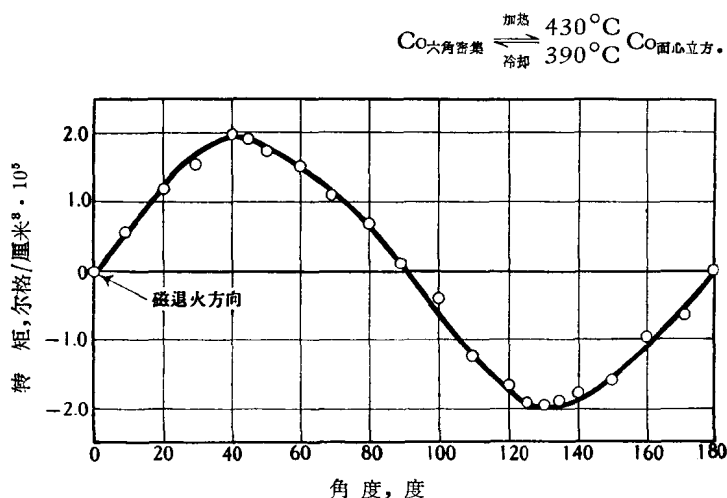


图 10 純 Co 經磁场处理后的轉矩曲綫 (Takahashi 和 Kōno^[29,30])

他們用了由 99.3% 純的 Co 金属制备的多晶試样, 在真空中熔化并在 1000°C 退火, 加工成盘状, 直径 15 毫米和厚度約 1 毫米。試样在 600°C 退火 2 小时, 然后以 $5^\circ/\text{分}$ 的冷却速率在 8000 奥斯特磁场中从转变温度以上冷却。在 10,000 奥斯特磁场下測出轉矩曲綫如图 10

1) 如(001)为 (x, y) 面, x 轴为[100], 在面心立方, $A = 9/2$ 。

2) 见 *Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ.*, 1958, **A 10**, 34。

的一例。曲线显示一单轴各向异性,易磁化向垂直于冷却时所加磁场。

他们还测出感生各向异性 K_u 在温度范围 90°K 至 700°K 的温度相倚性,如图 11。Graham^[31] 用一个无织构的多晶 Co 试样,直径 12.5 毫米×厚 0.125 毫米,从 900°C 在氩中冷却到室温,沿直径加 3000 奥斯特磁场。经过这样处理之后,在磁场为 10,000 奥斯特强度下测出转矩曲线,显示单轴感生各向异性的存在, $K_u = -200,000$ 尔格/厘米³,然后从室温直到 325°C 测定单轴各向异性作为温度的函数。

Takahashi 和 Kōno^[29,30] 解释了感生各向异性的起因。面心立方 Co 在转变中, {111} 面的四组之一保持平行于密集六方相密集的 (0001) 面。在磁场影响下每个晶粒择优地转变,因此与磁场方向成最小角的面心立方 (111) 应平行于六角密集 (0001)。他引用了 Seeger^[32] 关于堆垛层错的概念,六角密集相的核在面心 (111) 面与磁场向有最小的角。因此经磁场热处理后晶粒不再是紊乱取向,而是以易磁化向垂直于磁场处理方向的单轴各向异性。

Graham 解释了单轴各向异性,和为什么 K_u 是负值。面心立方 Co 以马氏体型相变转变成密集六方结构 Co, 这时 [0001] 向平行于母相的 <111>。由于立方的晶体中有四个 <111> 向,因此在每个立方晶体中对于一个六方结构晶粒有四个可能的取向;一般地,所有四个取向应以同等的几率发生。可是,在饱和磁场

下,那一种取向出现,须视 [0001] 轴平行和垂直于外加场这两种情况的能量差 ($K_1 + K_2$) 而定。在 400°C,依据 Sucksmith 和 Thompson¹⁾ 的数据,能量差约 1.6×10^5 尔格/厘米³,并

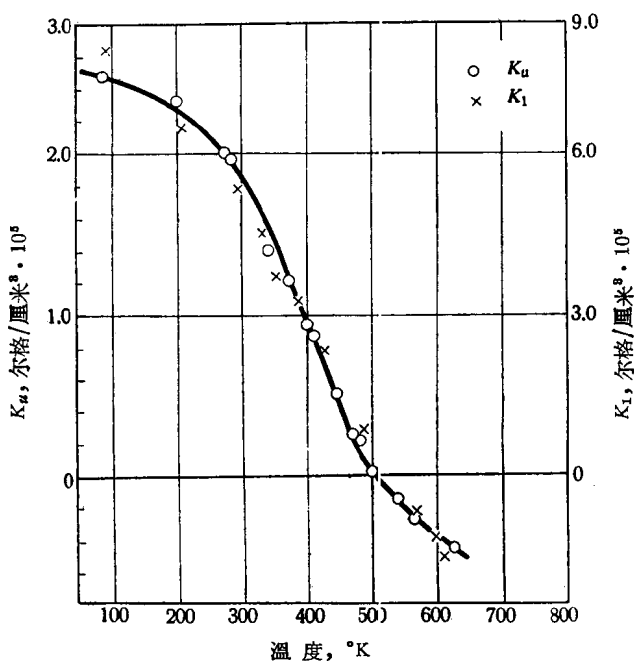


图 11a K_u 与 K_1 的温度相倚关系 (Takahashi 和 Kōno^[29,30])

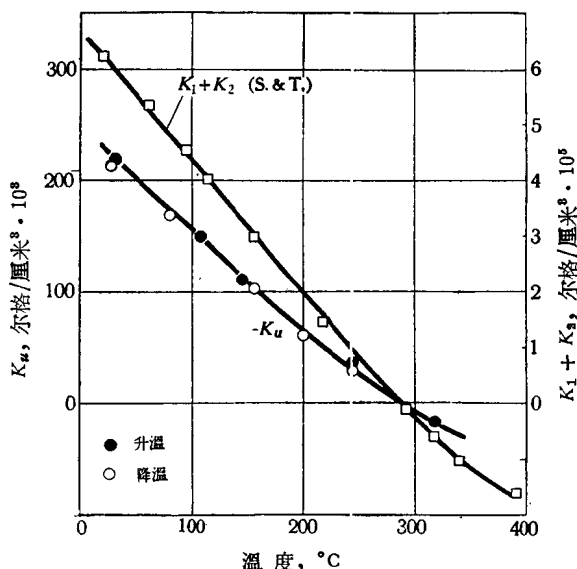


图 11b K_u 与 $(K_1 + K_2)$ 的温度相倚关系 (Graham^[31])

1) Sucksmith, W., Thompson, J. E.: *Proc. Roy. Soc.* 1954, **A225**, 362.

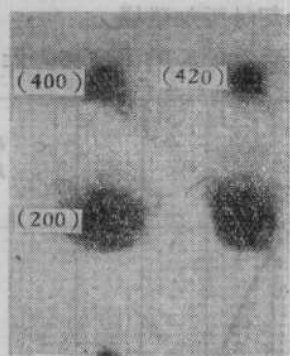


图 12 Fe-Co-Ni 合金 (15% Fe, 70% Co, 15% Ni) 单晶, 于 450°C 退火, (100) 面的电子衍射图相. 倒易点阵 (100) 显示细致的卫星斑点 (Heidenreich 等^[35])

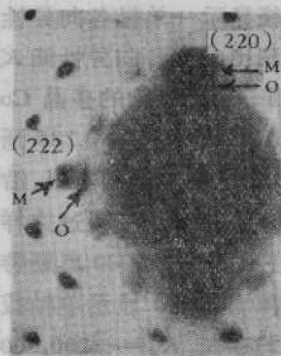
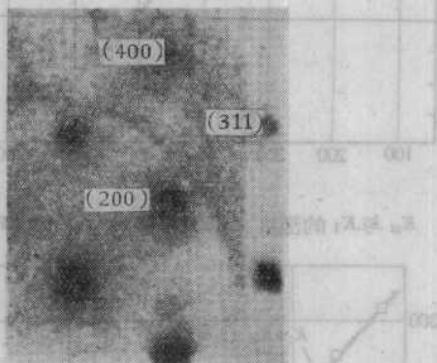
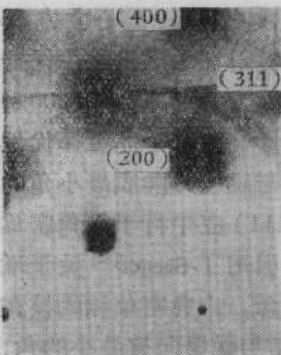


图 15 电子衍射图相中的选择部分. 试样为坡莫因伐 (Perminvar) 带. 由于内部的, 取向的氧化物点阵 O 与由于合金基底 M, [112] 晶带, 的斑点表示于同一图中 (Heidenreich 等^[35])



a)

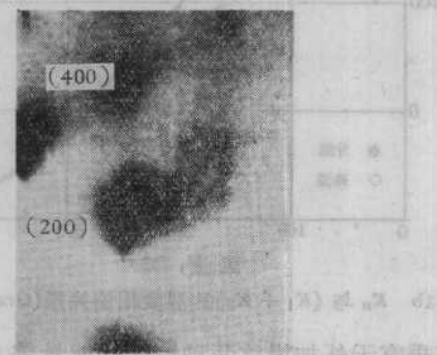


b)

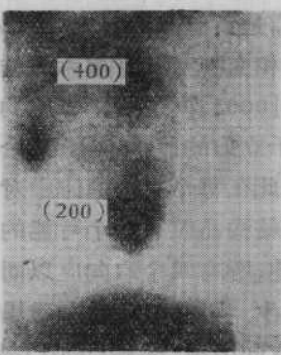
图 13a 与 b 坡莫因伐 (Perminvar) 单晶, (100) 面, 1000°C 氩中加热, 缓冷, 500—400°C 退火 1 小时. 图中表示 (110) 倒易点阵切割面

a) 照片中不显出钉状纹;

b) 经磁场热处理显出 [111] 钉状纹 (Heidenreich 等^[35])



a)



b)

图 14a 与 b Fe-Co-Ni 合金 (30% Fe, 25% Co, 45% Ni) 单晶, (100) 面, 经磁场处理

a) 垂直于磁场 H 切割的 (110) 倒易点阵位置, 无 [111] 钉状纹;

b) 包含 H 的 (101) 倒易点阵, 显示接近磁场方向的 [111] 钉状纹 (Heidenreich 等^[35])

适合以 $[0001]$ 轴垂直于外加场的六面体晶粒[因 $(K_1 + K_2) < 0$]。因此在转变时强磁场的存在趋向于在多晶钴中产生一种纤维结构,以 $[0001]$ 向大致地垂直于冷却时所加磁场。

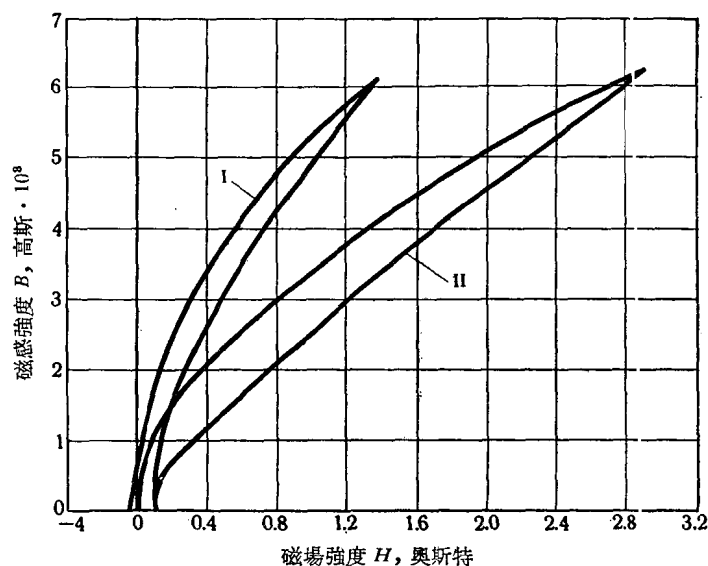
恰在转变温度以上,感生的单轴各向异性 K_u 将是正的;即易磁化向平行于冷却时所加外场。在约 300°C ,晶体各向异性 $(K_1 + K_2)$ 经零而在较低温度成为正值;在这温度感生各向异性也应通过零,因为感生各向异性仅由于材料中结晶结构的存在。同理,在 300°C 以下, K_u 应当是负值,意味着易轴垂直于冷却时所加磁场。在所有转变温度以下的温度, K_u 对温度的倚赖性应与晶体各向异性 $(K_1 + K_2)$ 的相同,不过当 $(K_1 + K_2)$ 为正时 K_u 将是负, $(K_1 + K_2)$ 为负时 K_u 为正。

Sambongi 和 Mitui^[33]用真空中熔的钴和氩气中熔的钴重复了上述磁场处理实验。钴锭于 1000°C 退火1周,制成盘形试样,直径15毫米,厚1毫米。他们发现用氩气中熔的钴锭,热加工与退火,磁场处理前后转矩曲线相同,没有产生变化。在 1000°C 真空中退火1周,再行磁场处理, K_u 值小于 10^3 尔格/厘米³。磁场处理时,磁场为8000 奥斯特,于 600°C 加热3小时,以 $2-5^\circ/\text{分}$ 的冷却速率缓冷。他们结论, K_u 值对试样的热历史极为敏感。因此他们进行了磁场中不同退火温度 T 和时间 t 一系列的转矩的测定,可以定性地看出退火温度愈高,则 K_u 的值也愈大。 $(T = 850^\circ\text{C}, t = 18$ 小时, $K_u = -128,000$ 尔格/厘米³.)

三、Heidenreich 的实验

Heidenreich^[34-37]及其同工作者发现材料中氧含量对于某些 Fe-Ni-Co 及 Fe-Ni 合金的磁场处理有重要影响。Heidenreich 等在他们所发表的第一篇文章中首先指出 Perminvar (45%Ni, 30%Fe, 25%Co) 单晶以 $4^\circ\text{C}/\text{秒}$ 不加磁场冷却,测量时表现不同的易磁化向,与外磁场的强弱有相倚关系。当磁场为1000 奥斯特,易磁化向为 $[001]$,磁场为3000 奥斯特易磁化向为 $[011]$ 。在他们的电子衍射实验中,Fe-Ni-Co 合金试样为盘状单晶,经磁场处理后,从电子衍射照片中(图12—15)(单晶 (100) 面,电子沿 $[010]$ 向掠射)察见,围绕倒易点阵强度范围有钉状的或漫散衍射。当试样在 425°C 较长时间退火,则斑点分离,成为卫星式斑点。因此他们认为面心立方单晶中有堆垛层错形成的可能。1957年的文章结论是,倒易点阵中钉形纹和卫星的出现系由于密集 $\{111\}$ 面上的堆垛层错。沿着八面体的钉纹形成的节点被解释为 $\{111\}$ 层错的周期性的阵列。周期估计为40—75 埃。在零级斑点上没有卫星,在较高的级次则数目增加。

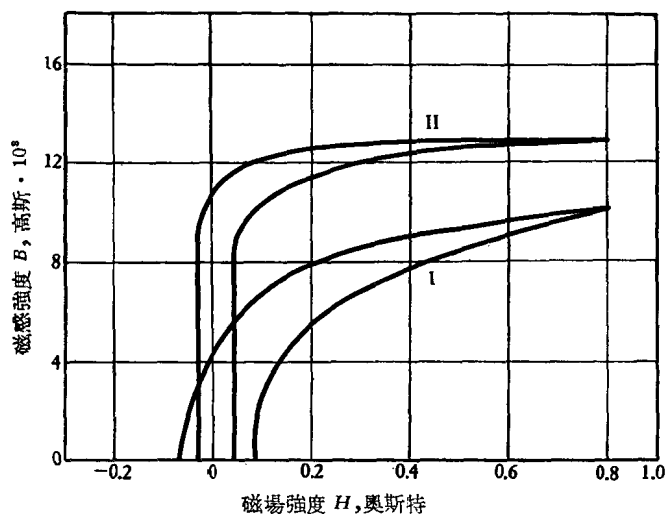
接着 Heidenreich 等用框形单晶(43%Ni, 34%Fe, 23%Co)试样,切割时框边平行于 $\langle 111 \rangle$ 。分两种方法处理:(1)一种在 1300°C 加热18小时,快冷;(2)一种于加热后在 $500-400^\circ\text{C}$ 之间以每小时 4°C 的速率冷却。快冷的试样在电子衍射照片上无缺陷,缓冷试样的磁滞迴线显出 Perminvar 的蜂腰,如图16。又以框形单晶,边的切割向沿 $\langle 001 \rangle$ 向,在高温于氩中缓冷,磁滞迴线不显出蜂腰,但在略带氧化的气氛中缓冷,迴线即显细腰。这些实验说明,合金中的氧在磁场处理中起了重要作用。含氧0.001%的 Perminvar 合金对磁场处理发生反应,含氧0.0001%的合金对磁场处理没有反应。Heidenreich 等从磁性和结构两者的细致的研究,认为合金中的点阵缺陷约两个点阵单位厚并有一较大的直径,他们称之为“薄饼”。单个薄饼的轴常在 $\langle 111 \rangle$ 向。



I—在 1300°C 加热 18 小时后快冷；II—加热后在 500—400°C 之间缓冷

图 16 坡莫因伐 (Perminvar) 单晶在 1300°C 加热 18 小时后快冷与加热后在 500—400°C 之间缓冷的磁滞回线 (Heidenreich 等^[35])

接着 Heidenreich 等用高纯的 63% Ni, 35% Fe, 2% Mo 的合金于 1000°C 在干氩中加热 16 小时, 炉冷, 然后于 750°C 加热 1 小时, 磁场冷却。由磁滞回线得知材料对磁场处理有反应。材料含氧经真空熔融法分析为 0.0057%。将上述材料于氩中生长单晶, 由 (100) 面上切割出环样, 在 1100°C, 干氩中加热 16 小时, 炉冷。然后 750°C 加热 1 小时, 磁场冷却, 试样对磁场无反应, 如图 17 曲线 I。环样含氧为 0.0006%。重复上述实验, 气氛略带氧化,



I—1000°C 加热, 750°C 磁场冷却; II—气氛略带氧化重复试验

图 17 63 Ni, 35 Fe, 2 Mo 单晶环样的回线 (Nesbitt 等^[37])

磁滞回线呈矩形 (图 17 曲线 II)。在这次处理中试样表面有些再结晶发生。移去表面层, 实际对回线不产生影响。试样经分析含氧为 0.0077%。

盘形多晶试样经磁场处理后显示单轴各向异性, $K_u = 3100$ 尔格/厘米³。单晶 (100) 盘样对磁场处理没有反应, 可是在 1000°C 略带氧化的气氛下加热, 16 小时, 随之在 [011] 向加磁场退火, 有反应。 $K_u = 2000$ 尔格/厘米³。这些转矩实验说明这种行为与上述磁滞回线的结果相同。

为了减少氧含量, 用镁作脱氧剂, 成分为 68% Ni, 31.9% Fe, 0.1% Mg 的单晶, 对磁场

处理无反应。

他们认为软磁合金,如坡莫合金等,包括 Fe, Ni 与 Co 薄膜^[38]在磁场处理有效果,氧为一必要因素。合金中的点阵缺陷使磁场处理感生单轴各向异性,但缺陷的精确结构还没有确定。蜂腰形磁滞回线也与缺陷有关联,电子衍射实验指出具蜂腰回线的试样一般含有缺陷,反之具正常回线的试样不含有缺陷。由上述实验工作说明,经磁场处理有效的软磁合金必含有一定量的氧。按照 Heidenreich 等,在(111)面上的微量参杂偏析,产生了他们所发现的衍射效应。

我们知道 Néel 和 Taniguchi 对磁场热处理现象进行解释系在 Heidenreich 等实验工作之前,他们没有考虑到参杂原子的影响。Néel 后来设想可能氧使晶体点阵畸变和加速扩散速率,因之方向有序的机制得以进行(参阅 Graham^[39]对磁场热处理的评述文章)。Néel^[21]也曾提及,原子迁移可以在足够高的温度通过点阵空位进行。但是,这样我们也可以反过来问,是否有必要通过氧来加速扩散。由 Heidenreich 等的实验看来参杂原子在{111}面的层错,也许层错中还有空位,应当是铁磁合金中感生各向异性的一个原因,可是目前还没有理论和实验的联系。这就是在引言中所提到了的困难并未完全消失。我们又知道磁场退火效应与成分有相倚关系。这点应与堆垛层错的能量 γ 随成分变化联系起来。

四、其他实验工作概述

从 Néel 和 Taniguchi 的结果看出磁场处理感生的各向异性与退火温度有依赖关系。在第二节中我们曾叙及 Taniguchi 采用 Chikazumi 所得的数据以说明理论与实验可以符合。这时 Taniguchi^[27]已经指出,应当注意 Chikazumi 的实验结果是不能与理论直接相比较的,因为 Chikazumi 所用的为约 22°C/分冷却速率,与理论公式中相应的平衡温度因此是不确定的。Graham^[39]在对磁场热处理进行评述时,也提到用实验与 Néel-Taniguchi 的理论作明晰的比较是颇有困难的,部分由于通常有序与方向序相重叠而大部分由于退火温度值 T_1 在实验中多少是不确定的。下面叙述一些最近的实验工作旨在间接对理论进行证实。在 Graham^[39]评述中已有叙述的实验这里就不再重复。

Hart^[40]用 65% Ni, 35% Fe 合金及含钼的 65 Ni-Fe 合金(1%, 1.5%, 2%, 3%, 4% Mo)(重量百分数)进行实验。65 Ni-35 Fe 合金经磁场处理呈现矩形回线,矫顽力 $H_c \sim 0.01$ 奥斯特,在饱和磁场约 10 奥斯特时 B_r/B_m 为 0.90—0.95(B_r 表示剩磁感, B_m 表示饱和磁感)。他用的试样为环形,先在 1050°C 干氢中加热 15 小时,试样厚 0.05 毫米,置于陶瓷盒内,上绕初级和次级线圈。试样带有热电偶,置于炉内,炉加热至 800°C,首先测量试样的居里点 θ 。炉温控制在居里点下 100°C,然后加 10 奥斯特磁场。测量 B_r/B_m 与 H_c 。当试样性能达到平衡后,冷到室温再行测量。获得结果如下页表。

Hart 指出,从实验结果可粗略地看出,每加 1%(重量)的钼, B_m 减 4%, 居里温度 θ 减约 20°C, 电阻 ρ 增 11×10^{-6} 欧姆·厘米。增高退火温度,在这温度的平衡 B_r/B_m 比降低,最后室温比也如此。这个因子定出处理温度的上限。在 400°C 以下的温度要求长时间达到平衡,这定出低温限。从下页表中看出,似乎含 4% Mo 的合金在 400°C 以下退火方能达到 0.90 的剩磁比,这成为不实际。