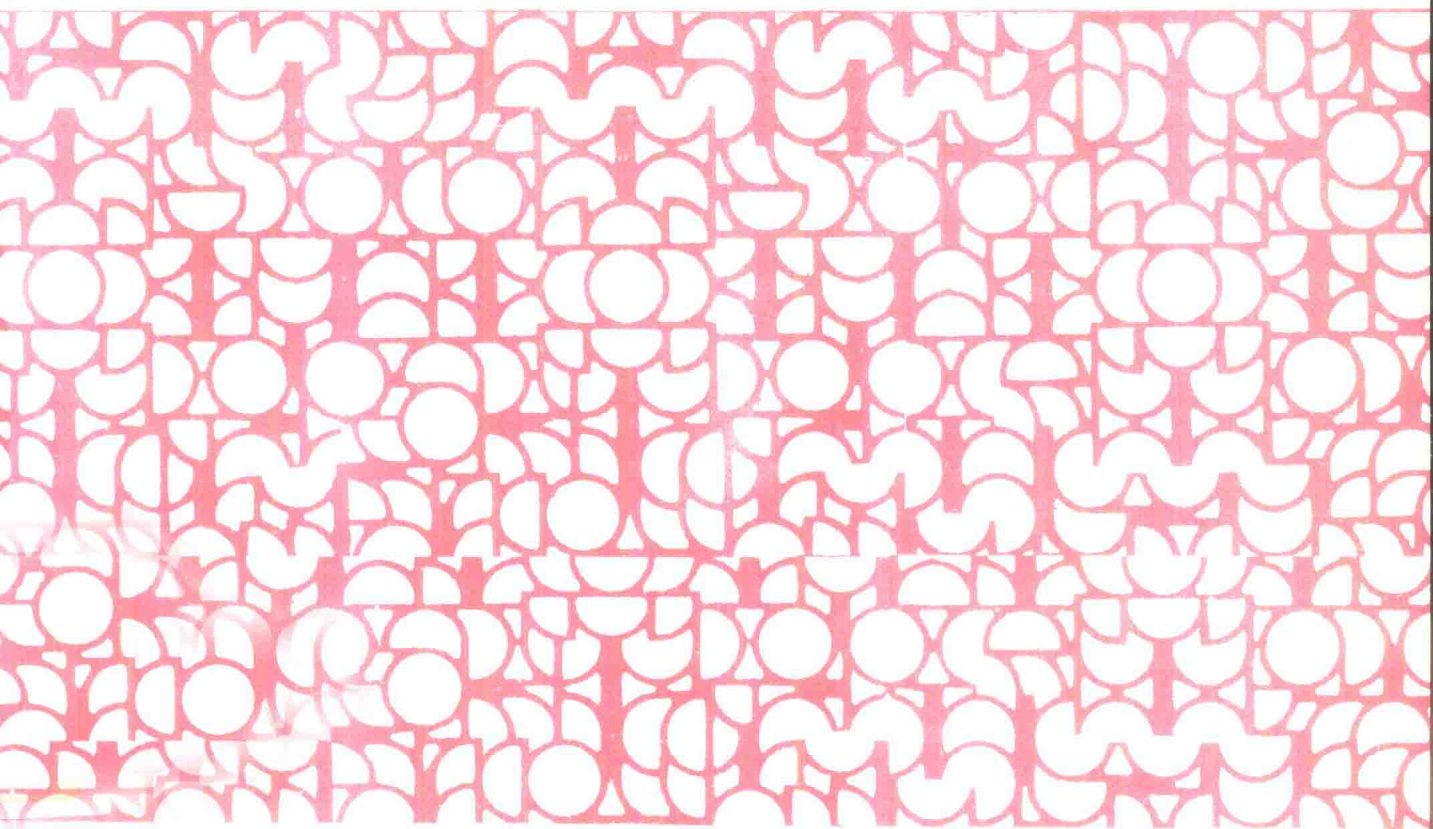


材 料 力 学 测试原理及实验

(第二版)

曹以柏 主编



航空工业出版社

高等学校教学用书

功能材料导论

东北大学 何开元 主编

北 京
冶金工业出版社
2000

图书在版编目(CIP)数据

功能材料导论/何开元主编 —北京:冶金工业出版社,2000.8

高等学校教学用书

ISBN 7 5024 2571-3

I. 功… II. 何… III. 工程材料-高等学校-教学参考资料 IV. TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第28694号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

责任编辑 方茹娟 美术编辑 李 心 责任校对 王贺兰

北京市兴顺印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2000年8月第1版,2000年8月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 12.75印张;303千字,204页;1-1500册

19.80元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

材料科学是一门领域十分宽广的学科,它所涉及的材料主要包括结构材料和功能材料两大类。结构材料是指那些主要作为支撑或牵引之用的一类材料,它们主要追求高强度和高韧性等力学性能,在历史上发展得较早,并且是用量最大的一类材料;除此之外皆可称之为功能材料。

本书所讲的功能材料是指具有特殊物理性能(如磁学、电学、热学和光学性能等)的一类材料,它包括的面很宽,用途多样化,主要在各类电器和仪表中作为能量转换和信息的感知、传输和记录等元件之用。因此在现代科学技术的发展中无疑将起到日益重要的作用。

目前,综合介绍功能材料的书籍尚很少,特别是缺少适合用于教学的课本。本书则主要是作为教材编写的,侧重内容的基础性和启发性,在每章之后附有思考题,不仅对读者理解本书内容有益,而且能促使他们去学会参阅一些课外读物,这是尤其重要的。

本书适合作为大学本科材料专业或相关专业高年级学生专业课的教材或教学参考书,读者应具备有关材料科学及磁学的初步知识,本书也可作为有关工程技术人员的参考书。

本书受到出版字数的限制,不得不略去许多应当包括的内容。为此,我们在每章之后列出适当的参考书籍或文献,以便读者查阅。

全书共分十章,第一章软磁材料,由何开元、程力智编写;第二章永磁材料,由连法增编写;第三章电性材料,由周桂琴编写;第四章弹性及减振合金和第五章膨胀合金,由赵玉华编写;第六章形状记忆合金,由程力智、张雅静编写;第七章储氢材料及第十章光功能材料,由隋曼龄(中科院金属研究所)编写;第八章半导体材料及第九章功能陶瓷材料,由支起铮编写。何开元担任主编。

书中所用的单位皆为国际单位制(SI制),在附录I中列有简表写明主要参数单位的SI制和比较常见的非SI制间的数值关系,以便转换。

书中的合金或化合物中元素含量的百分数,按国家标准的规定,凡是质量百分数皆以 w 表示;凡是原子百分数(摩尔分数)以 x 表示。例如, $w(\text{Ni})=36\%$ 表示Ni的质量百分数为36%。凡用下标表示的百分数,如 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$,指原子百分数。

本书初稿各章经中国科学院金属研究所龙期威研究员和东北大学李见教授、鲜于泽教授审阅,提出了许多宝贵意见,在此深表谢意。

编 者

1999年12月于东北大学

目 录

第一章 软磁材料	1
第一节 概述	1
第二节 电工纯铁及铁硅合金	5
第三节 镍铁合金及铁铝、铁钴合金	10
第四节 非晶态软磁合金	14
第五节 纳米晶软磁合金	17
第六节 铁氧体软磁合金	20
思考题	30
参考文献	31
第二章 永磁材料	32
第一节 概述	32
第二节 铝镍钴系永磁合金	35
第三节 铁铬钴永磁合金	40
第四节 铁氧体永磁材料	42
第五节 稀土钴永磁材料	45
第六节 铁基稀土永磁材料	50
第七节 新型铁基稀土永磁材料	54
第八节 其他永磁材料	56
思考题	58
参考文献	59
第三章 电性材料	60
第一节 概述	60
第二节 电阻材料	62
第三节 电热材料	68
第四节 导电材料	71
思考题	76
参考文献	78
第四章 弹性合金和减振合金	79
第一节 概述	79
第二节 高弹性合金	81
第三节 恒弹性合金	86
第四节 减振合金	93
思考题	96
参考文献	97
第五章 膨胀合金	98

第一节 概述	98
第二节 低膨胀合金	99
第三节 定膨胀合金	103
第四节 热双金属	105
思考题	107
参考文献	109
第六章 形状记忆合金	110
第一节 概述	110
第二节 马氏体相变及热弹性马氏体	110
第三节 形状记忆效应及相变伪弹性	113
第四节 形状记忆合金的晶体结构	116
第五节 形状记忆合金的成分、相变特征及其性能	117
第六节 形状记忆合金的应用	122
思考题	125
参考文献	126
第七章 贮氢材料	127
第一节 概述	127
第二节 贮氢原理	128
第三节 贮氢材料	134
思考题	138
参考文献	139
第八章 半导体材料	140
第一节 概述	140
第二节 半导体的物理基础	141
第三节 元素半导体	146
第四节 化合物半导体	149
第五节 有机半导体	150
第六节 非晶态半导体	151
思考题	154
参考文献	155
第九章 功能陶瓷材料	156
第一节 概述	156
第二节 精密绝缘陶瓷和介电陶瓷	156
第三节 铁电陶瓷	159
第四节 热释电陶瓷	162
第五节 压电陶瓷	163
第六节 半导体陶瓷	166
第七节 快离子导体	171
思考题与习题	174

参考文献	175
第十章 光学、光电子材料	176
第一节 概述	176
第二节 固体激光材料	178
第三节 光导纤维	183
第四节 光功能材料	185
第五节 光致变色材料	189
思考题	190
参考文献	191
附录 I 常用物理量的国际单位制(SI)和 CGS 单位制及其他单位换算表	192
附录 II 常用物理常数表	193

第一章 软磁材料

第一节 概 述

一、软磁材料简况

软磁材料是指那些具有低矫顽力和高导磁率的一类磁性材料。它们多数是在交流磁化状态下应用,因此也要求有低的功率损耗。这种材料可分为两大类,第一类是软磁合金,它们用作各种电磁铁的极头、极靴、磁导体、磁屏蔽、电机的定子和转子、变压器及继电器的铁芯,也用于作各种通讯、传感、记录等工程中的磁性元件。第二类是软磁铁氧体,它们是非金属,是由铁的氧化物组成,电阻率很高,适合用于在高频范围内工作的各种软磁元件。

由于在不同的应用中对材料的要求是不一样的,因此发展出多种软磁材料。就金属软磁材料而言,传统的材料主要有工业纯铁、Fe-Si 合金、Fe-Ni 合金及 Fe-Co 合金等,它们都是晶态合金。近年来又发展出非晶态软磁合金及纳米晶软磁合金,它们组成了软磁合金中的两类新材料。就铁氧体软磁材料而言,本章主要介绍尖晶石型铁氧体,其中包括 Mn-Zn 及 Ni-Zn 铁氧体,它们是软磁铁氧体的典型材料。近年来开关电源等电子器件的应用,促使该类铁氧体材料进一步的改进和发展。此外,并对作为软磁材料应用的平面六角晶系铁氧体作了简要引介,它是用在数百兆赫以上的优质超高频软磁材料。

二、磁学的基本量及软磁材料的性能参数^[1,2,3]

(1) 磁场 磁场可由永磁体产生,也可由通电流的导线产生。磁场的大小可依据通电流的线圈所产生的磁场来标定:对于一个直径为 D 的单匝环行线圈,当通以电流 i 时,在其中心点处的磁场为

$$H = i/D \quad (1-1)$$

式中各量的单位: i 为 A, D 为 m, H 为 A/m。

(2) 磁化强度 一个宏观磁体可看作是由很多微观小磁矩 (M_m) 组成。当其中各个小磁矩作平行排列时,磁体的磁化强度最高,当它们完全紊乱排列时,其磁化强度为零。因此磁化强度定义为单位体积中微观磁矩的向量和,通常用 M 表示

$$M = \Sigma M_m / V \quad (1-2)$$

式中 M 的单位为 A/m。

也可用单位质量物质中磁矩的向量和来表示磁化强度,称为比磁化强度,通常用 σ 表示

$$\sigma = M/d \quad (1-3)$$

式中 d ——物质的密度。

σ 的单位为 Am^2/kg 。

(3) 磁极化强度 磁极化强度定义为单位体积中磁偶极矩的向量和,单位为 T,通常用 J 表示:

$$J = \mu_0 M \quad (1-4)$$

式中 μ_0 ——真空磁导率,其值为 $4\pi \times 10^{-7} \text{H/m}$ 。

用 σ_J 表示比磁极化强度, $\sigma_J = J/d$, 单位为 $\text{Wb} \cdot \text{m/kg}$, 此处 d 为材料的密度。

(4) 磁感应强度 磁感应强度 B 也称磁通密度, 是磁体内单位面积中通过的磁力线数, 单位为 T 。 B 、 H 和 M 存在下列关系:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M = \mu_0 H + J \quad (1-5)$$

材料在外磁场下磁化到饱和时的磁感应强度称为饱和磁感应强度, 以 B_s 表示。

(5) 磁化率 磁化率主要有以下两种, 定义如下:

磁化率(指体积磁化率) χ , $\chi = M/H$, 无量纲

质量磁化率(又称比磁化率) χ_σ , $\chi_\sigma = \sigma/H = \chi/d$, 单位为 m^3/kg 。

(6) 磁导率 磁导率定义为:

$$\mu = B/H \quad (1-6)$$

因为 $B = \mu_0 H + \mu_0 M = \mu_0 (1 + \chi) H$, 因此有 $\mu = \mu_0 (1 + \chi)$, 其单位为 H/m 。而相对磁导率为:

$$\mu_r = \mu/\mu_0 = 1 + \chi \quad (1-7)$$

式中 μ_r 是无量纲的量。在本书中凡未注明单位的磁导率, 皆指相对磁导率而言。

(7) 磁化曲线和磁滞回线 强磁性(铁磁、亚铁磁)材料的 $B-H$ 磁化曲线如图 1-1 所示, 图中的矢量箭头表示磁化的进程。 $OABB_s$ 曲线为磁化曲线, 从 B_s 经 B_r 、 H_c 到 $-B_s$ 再到 B_s 的回线称为磁滞回线。若磁化不到饱和而作成的回线称为小回线。只有在饱和回线上定出的参数才能作为标准数据。以下就 $B-H$ 曲线所涉及的几个磁性参数加以说明。

(8) 饱和磁感应强度 在外磁场的作用下, 当强磁性物质的磁化强度达到饱和时, 所对应的磁感应强度称为饱和磁感应强度 B_s , 如图 1-1 所示。此时应有

$$B_s = \mu_0 H_s + \mu_0 M_s \quad (1-8)$$

式中 H_s ——使物质的磁化强度达到饱和(M_s)时的磁场。对于高导磁的软磁材料来说, $H_s \ll M_s$, 故也可用 $\mu_0 M_s$ 的值作为饱和磁感应强度。

(9) 起始磁导率和最大磁导率 起始磁导率定义为在 $B-H$ 磁化曲线起始处的斜率, 即 $\mu_i = \lim_{H \rightarrow 0} B/H$ (见图 1-1 中的虚线)。但在工业应用中, 为了简便易行, 常规定在某一弱场下的磁导率为 μ_i 。例如规定磁场为 0.08 或 0.4A/m 下的磁导率值为 μ_i , 可分别记作 $\mu_{0.08}$ 或 $\mu_{0.4}$ 。

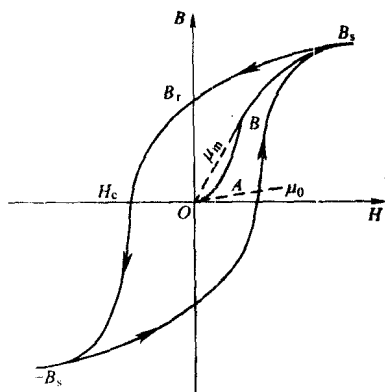


图 1-1 $B-H$ 磁化曲线及磁滞回线

沿一条磁化曲线上, 磁导率之最大值称为最大磁导率, 以 μ_m 表示。它可以从磁化曲线的原点作磁化曲线之切线来确定(见图 1-1)。

(10) 矫顽力 矫顽力 H 是指在 $B-H$ 饱和磁滞回线上, 使 B 变为零所需之反磁化场(图 1-1)。由 $M-H$ 回线确定的矫顽力称为内禀矫顽力, 以 $M H_c$ 表示。对软磁材料而言, H_c 之数值很小, $M H_c$ 和 H_c 之值差别不大, 而对于矫顽力很大的永磁材料来说, 两者的值差别很大。矫顽力的单位为 A/m 。

(11) 剩余磁感应强度 当将磁性材料磁化到饱和和以

后,再将磁化场下降到零,此时磁体中保留的磁感应值称为剩余磁感应强度 B_r ,如图 1-1 所示。其单位为 T。

(12) 交变场中的磁导率 按磁导率的定义, $\mu = B/H$ 。和直流磁化不同,在交流磁化条件下,由于 B 和 H 间存在位相差,因此磁导率须采用复数形式表示,这就是复数磁导率。

在弱交变场中磁化时,若 B 和 H 皆按正弦曲线变化, B 落后于 H 的位相差为 δ 。用复数形式表示,则有

$$H = H_m e^{i\omega t}, B = B_m e^{i(\omega t - \delta)} \quad (1-9)$$

复数磁导率 μ 定义为

$$\mu = B/H = (B_m/H_m) \cos \delta - i(B_m/H_m) \sin \delta = \mu_1 - i\mu_2 \quad (1-10)$$

式中 μ_1 ——实数部分, $\mu_1 = (B_m/H_m) \cos \delta$, 它的物理意义和静态磁导率相同,表示导磁能力,也表示磁体中能量的存储;

μ_2 ——虚数部分, $\mu_2 = (B_m/H_m) \sin \delta$, 它表示能量的损耗。

除了复数磁导率以外,在实用中常采用一些其他的交流磁导率(动态磁导率),以测量软磁材料的性能,如峰值磁导率、阻抗磁导率、脉冲磁导率等,读者可以参考相关书籍^[2,1]。

(13) 趋肤深度 金属磁性材料在交变场中磁化时,由于涡流造成的趋肤效应使测得的磁导率随频率 f 的增高而急剧下降。其原因是由于当金属磁体在磁场 $H = H_0 e^{i\omega t}$ 中磁化时,由涡流产生的磁通量是和磁场的方向相反的,因此使磁场的振幅在进入金属内部以后,随进入深度 z 而按指数形式下降。当磁场的振幅减少到原来振幅 H_0 的 $1/e$ ($e \approx 2.718$) 时的深度称为趋肤深度,以 dz 表示。对于铁磁合金薄板,假定其磁导率为常数 μ ,则可计算出趋肤深度为

$$dz = 503(\rho/\mu f)^{1/2} \quad (1-11)$$

式中 ρ ——材料的电阻率,单位为 $\Omega \cdot m$ 。

若 μ 用相对磁导率值,则算出 dz 值的单位为 m 。

对铁氧体软磁材料而言,由于 ρ 很大,故涡流和趋肤效应都是很小的。

(14) 磁损耗 磁性元件几乎都是由磁化线圈和磁芯 2 部分组成,在线圈中通过交流电进行磁化时要损耗能量,一部分是由线圈中的电阻造成的损耗;另一部分是由于磁性材料本身在磁化及反磁化过程中所损耗的能量,称为磁损耗,也称为铁损。磁损耗功率主要包括磁滞损耗、涡流损耗和剩余损耗功率 3 部分,可写成:

$$P_m = P_h + P_e + P_c \quad (1-12)$$

(15) 磁滞损耗 单位体积的铁磁体在磁化一周时,由于磁滞的原因而损耗的能量称为磁滞损耗,其值等于静态磁滞回线的面积:

$$W_h = \oint H dB \quad (1-13)$$

式中 W_h 的单位为 J/m^3 。

在频率为 f 的交变场中,每秒内的磁滞损耗(损耗功率)为:

$$P_h = f W_h = f \oint H dB \quad (1-14)$$

式中若 H 和 B 都用 SI 单位制,则求得的 P_h 的单位为 W/m^3 (瓦/米³)。

(16) 涡流损耗 当铁磁性材料在交变场中反复磁化时,由于其中磁通量的反复变化而

出现涡流。由涡流造成的损耗和材料的电阻率 ρ 、磁感应强度的幅值 B_m 及磁体的尺寸和形状有关。在一些简单的理想条件下,如薄板、球体、圆柱体磁体,可以算出其中的涡流损耗。例如对于厚度为 d 的平面薄板,假定其磁化均匀,不存在趋肤效应,计算出的涡流损耗功率表达式为

$$P_e = \pi^2 f^2 B_m^2 \cdot d^2 / 6\rho \quad (1-15)$$

式中各量皆用 SI 单位, P_e 的单位为 W/m^3 。

进一步的研究发现,涡流损耗不仅和趋肤效应有关,而且还和磁体中的磁畴结构有关^[1],当磁畴尺寸较大时有较大的涡流损耗。

(17) 剩余损耗 磁性材料的磁损耗 P_m 是可以通过试验测定的。从 P_m 中扣除磁滞及涡流损耗以后,余下的损耗统称为剩余损耗,它是由于磁性弛豫或磁性后效引起的损耗^[3]。这种损耗对金属软磁材料而言所占比例很小,但对铁氧体材料而言所占比例较大。

(18) 磁导率减落 一些软磁材料在交流退磁后,其起始磁导率 μ_i 随时间增加而降低,逐渐达到稳定值。这种现象称为减落(disaccomodation),通常以 DA 表示,其数值按下式计算:

$$DA = (\mu_{i1} - \mu_{i2}) / \mu_{i1} \times 100\% \quad (1-16)$$

式中 μ_{i1} ——试样在交流退磁后经时间 t_1 测得的起始磁导率;

μ_{i2} ——经时间 t_2 测得的值。

此外,还有用减落因数 DF 表示材料的减落性能,其表示式为:

$$DF = (\mu_{i1} - \mu_{i2}) / \mu_{i1}^2 \lg(t_2 / t_1) \quad (1-17)$$

(19) 品质因数 Q 和损耗因子 $\tan\delta$ 软磁铁芯作为电感元件使用时,它的一对重要性指标是其品质因数 Q 和损耗因子 $\tan\delta$ 。对于一个空心电感线圈,若其电感为 L ,电阻为 R ,在频率 $f = \omega / 2\pi$ 下使用,则线圈的品质因数定义为 $\omega L / R$,此值愈大表示线圈的品质愈佳。对于一个绕有 N 匝线圈的磁芯来说,可将它等效成一个由电感 L_m 和电阻 R_m 的串联电路,由此可以计算出磁芯的 L_m 是和复数磁导率的 μ_1 成正比,而 R_m 是和 μ_2 成正比。因此可得磁芯的品质因数为:

$$Q = \omega L_m / R_m = \mu_1 / \mu_2 \quad (1-18)$$

即磁芯的品质因数是其复数磁导率 μ_1 和 μ_2 的比值。它的物理意义是磁能的储存与损耗之比。

根据(1-9)式关于复数磁导率的定义,可知:

$$\tan\delta = \mu_2 / \mu_1 = 1 / Q \quad (1-19)$$

式中 $\tan\delta$ ——损耗因子,它是品质因数的倒数。

(20) $\mu_1 Q$ 积 在软磁铁氧体的技术应用中,常用 μ_1 和 Q 的乘积来表示磁芯材料的技术指标,希望这个乘积愈大愈好。在实际应用中,往往用在磁芯上开气隙的办法来提高器件的 Q 值。显然可见,在 Q 值提高的同时, μ_1 值便下降。可以证明^[2],不论开气隙与否, $\mu_1 Q$ 乘积总是保持常数。这个规律称为斯诺克(Snoek)关系。

(21) 截止频率 软磁材料多数是在交变场下使用的。对于金属软磁材料而言,由于其电阻率低,涡流效应显著,因此使用的频率主要是在音频范围。对于很薄的金属带,能使用的频率也低于 100kHz。对铁氧体软磁材料而言,其电阻率很高,涡流效应可以不计,因此使

用频率可以明显提高;但是由于畴壁共振等原因,其使用频率也存在一个上限,这个使用频率的上限称为截止频率,以 f_c 表示。当频率超过 f_c 以后, μ_1 显著下降,例如对于室温下 $\mu_1 = 800$ 的 Mn-Zn 铁氧体的 f_c 是 6MHz。

(22) 磁致伸缩 铁氧体物质在磁场中磁化时,它沿磁场方向的长度发生伸长或缩短,这一现象称为磁致伸缩。对于长度为 L 的磁体,磁致伸缩系数 $\lambda = \Delta L / L$ 。材料的 λ 值通常随磁化场的增加而增加。当磁化强度达到饱和时, λ 值也达到饱和,称为饱和磁致伸缩系数,以 λ_s 表示。对软磁材料而言,要求其 λ_s 值很小,可降低磁化时的磁弹性能。

(23) 磁各向异性 铁磁晶体沿不同晶轴方向磁化到饱和所需的磁化功不同,称为磁晶各项异性。磁化功最小的方向称为易磁化方向,而最大的方向称为难磁化方向。对于立方晶体,磁晶各向异性是立方对称的,可表示为:

$$E_k = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad (1-20)$$

式中 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ ——磁化强度的方向余弦;

K_1 和 K_2 ——磁晶各向异性常数。一般来说,若物质的磁晶各向异性常数小,则它易于磁化,可作为软磁材料;若物质的磁晶各向异性常数大,则它难于磁化也难于反磁化,可作为永磁材料。

铁磁材料由应力退火或磁场退火可形成单轴对称的磁各向异性,这种单轴磁各向异性称为感生磁各向异性,它对软磁材料性能有显著影响。

第二节 电工纯铁及铁硅合金^[4,1,5]

一、纯铁的物理性质和磁性

作为磁性材料大量应用的纯铁是工业纯铁,由于其电阻率低,故主要应用在直流磁化的场合,如直流电机,电磁铁的铁芯,磁导体等。通常工业纯铁要求其碳的质量分数小于 0.02%~0.04%,而杂质的总质量分数可达 0.2%~0.5%。

不同牌号的纯铁,其中杂质含量是不一样的。很纯的铁,不易大量生产,价格很贵。对于较纯的铁,其物理性能及磁性如下:

密度(20℃)为 $7.87 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,电阻率(20℃)为 $0.097 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$,弹性模量(多晶)为 132GPa,饱和磁感 B_s 为 2.15T。铁的易磁化方向为 $\langle 100 \rangle$,难磁化方向为 $\langle 111 \rangle$,室温下的磁晶各向异性常数 $K_1 = 4.8 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 。铁单晶的磁致伸缩 λ_{100} 和 λ_{111} 的符号是相反的,其绝对值皆随磁化强度的增加而增大。多晶铁的 λ 值比较小,在低磁场下为正,在高磁场下为负,在磁极化强度达到饱和时(2.1T)之 λ 值为约 -4×10^{-6} 。铁的结构敏感磁性能(如磁导率、矫顽力等)和其中杂质含量、内应力大小有十分密切的关系,它们可以在很宽的范围内变化。例如一般工业纯铁的 H_c 为 70~90A/m, μ_m 在 5000~10000 之间,但高纯铁的磁性远优于上述性能,并且由于净化和退火条件不同而有很大差异。

二、电工纯铁及低碳电工钢

1. 电工纯铁

工业纯铁可以用作合金原料,也可用作软磁材料。作为软磁材料应用时称为电工纯铁,这时要求没有磁时效,为此应使铁中含 C 及 N 量很低,因为它们是造成磁时效的根源。在纯铁中加入少量 Al 及 Ti,可和 C、N 形成化合物以降低时效。

获得高性能的电工纯铁,主要通过两种途径,一是去除杂质,二是控制晶粒取向。大量

生产的工业纯铁,一般是用平炉和电炉冶炼的,如用真空重熔则可以进一步降低杂质和气体含量。经过冷轧的纯铁板,经高温退火后发生再结晶而消除应力,可使磁导率增加,矫顽力下降。一般退火热处理可在 800°C 进行。采用湿氢退火可有效地脱碳,能使碳的质量分数降低到 0.002% 。在湿氢退火后,应再进行干氢退火,否则材料变脆。

2. 国产电工纯铁

我国工业生产的纯铁可分为 3 类,一类是合金原料纯铁,有 2 个牌号,即 DT1 和 DT2;另一类是电磁铁用纯铁,有 4 个牌号,即 DT3、DT4、DT5 及 DT6,其中 DT4、DT6 是无磁时效的牌号;再一类是电子管用纯铁,即 DT7 和 DT8。有关这些纯铁的化学成分和磁性,读者可以参考有关资料^[1]。

三、Fe-Si 合金的相图

从 Fe-Si 合金的相图可知,在 400°C 时,硅在铁中的固溶度为 15% 。在含硅量较高的合金中存在 Fe_3Si 有序结构,但含硅量低的 ($w(\text{Si}) < 5\%$) 合金呈无序状态。通常作为硅钢片用的合金中的硅的质量分数皆在 6.5% 以下,因此对本节有用的相图仅在低硅部分,图 1-2 示出这一部分的相图。值得注意的是,图中 $\alpha + \gamma$ 相区的大小和合金中的碳含量关系密切。对于含碳量低 ($w(\text{C}) \leq 0.01\%$) 的合金, $\alpha + \gamma$ 相区很窄,若合金中硅的质量分数超过 2.5% ,则在热处理过程中不会出现 γ 相。当合金中碳的质量分数达到 0.07% 时, $\alpha + \gamma$ 相区便扩展到 $w(\text{Si}) = 6\%$ 的成分范围。可见,为了使硅钢片在高温退火过程中不发生相变,应使其中含有较低的碳。

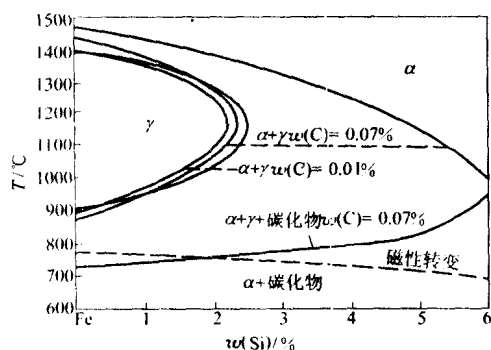


图 1-2 Fe-Si 合金在低 Si 部分的相图

四、Fe-Si 合金的物理性质

合金的抗拉强度和屈服点随 Si 含量增加而增加。当 $w(\text{Si}) > 2.5\%$ 时,延伸率下降, $w(\text{Si}) > 3.5\%$ 时,冷轧已较困难;当 $w(\text{Si}) > 5\%$ 时,延伸率几乎为零。这种脆性使高硅的钢片难于生产。在低硅含量的范围内,合金的电阻率随硅含量的增加而明显增加,这有利于降低涡流损耗。Fe-Si 合金的饱和磁感应强度 B_s 和居里温度 T_c 值皆随 Si 含量的增加而下降。磁致伸缩是各向异性的,单晶体的磁致伸缩随 Si 含量的变化如图 1-3 所示,多晶体 Fe-Si 合金的 λ_s 值约在 $w(\text{Si}) = 6.5\%$ 处为零。关于 Fe-Si 合金的磁晶各项异性常数 K_1 值随 Si 含量的变化如图 1-4 所示。

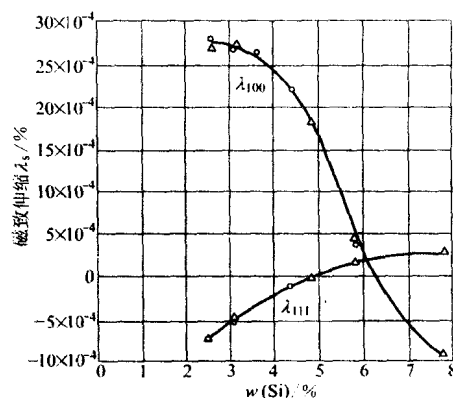


图 1-3 Fe-Si 合金单晶体的磁致伸缩

五、硅钢片的发展

远在 1900 年,英国巴莱特(W.F.Barrett)等人发现,在铁中加硅可以改善磁性。数年后,德、美、英诸国便相继将硅钢片投入生产而取代了过去的碳素钢板。当时采用热轧工艺,

片厚 0.35mm, 在 $f = 50\text{Hz}$, $B = 1\text{T}$ (10kGs) 时损耗为 $P_{10/50} = 1.75 \sim 3.5\text{W/kg}$ 。此后 20 多

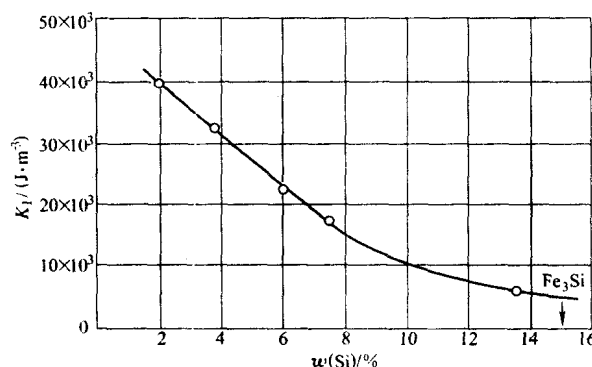


图 1-4 Fe-Si 合金的磁晶各向异性常数随 Si 含量的变化^[6]

年间,人们用增加硅含量($w(\text{Si}) = 4.5\% \sim 5\%$)以及在保护气氛中长时间高温退火的方法使热轧硅钢的磁性得到改善, $P_{10/50}$ 可降低到 0.9W/kg 以下。随着冷轧钢带轧制技术的发展,人们逐渐采用冷轧方法生产硅钢片,在此基础上出现了晶粒取向硅钢片。1934 年,戈斯(Goss)发表了生产晶粒取向硅钢片的专利,这是一种包括中间退火在内的二次冷轧法。此后此项技术以美国阿姆柯公司为中心逐渐发展。1964 年以后日本人田口、坂仓等发展了一次冷轧技术,并于 1968 年在新日铁公司进行商品生产,命名为 HI-B,即高磁感取向硅钢片。由于这种硅钢片的磁感及铁损特性都显著比原有的二次冷轧法优越,因此就顶替了阿姆柯公司的产品,而在世界范围内占优先地位,这在硅钢片的历史上是又一新发展。

六、无取向硅钢片

1. 热轧硅钢片

热轧硅钢片的生产设备投资少,工艺较简单,在历史上发展得较早,但由于其磁损耗比冷轧硅钢片的大得多,因此这种产品已逐步淘汰。热轧硅钢片由于没有明显的晶体织构,各向异性较小,故适合在电机中应用,这时,含硅量可提高到 3% 以上,这样可降低损耗。

2. 冷轧无取向硅钢片

在电机中应用的硅钢片,希望它是各向同性的,使用冷轧无取向硅钢片是最适合的。与热轧硅钢片相比,它不仅磁感高、铁损低,而且板形、表面质量都显著改善。这种硅钢片中硅的质量分数为 1%~3%,其生产方法是:首先要在炼钢中通过精炼去除对磁性有害的碳、硫、氮、氧等。钢中的硫应愈少愈好,不超过 0.01%,以避免形成分散的硫化锰而抑制晶粒长大。钢中应加入适量多的铝,最好使其质量分数在 0.25% 左右,可以促进在退火时再结晶晶粒长大。钢锭经开坯后热轧成 1.5~3.0mm 的钢带,然后可用一次冷轧法或二次冷轧法冷轧成最终厚度。在表 1-1 中列出我国武汉钢铁公司生产的几种牌号无取向硅钢片的磁性(见武钢产品目录)。

表 1-1 几种无取向硅钢片的牌号及性能(YB 73—63)

厚 度/ mm	牌 号	$P_{10/50}/$ $W \cdot kg^{-1}$	$P_{15/50}/$ $W \cdot kg^{-1}$	$B_{25}/$ T	$B_{50}/$ T	填充系数/ %	密 度/ $10^3 kg \cdot m^{-3}$
0.35	W10	1.05	2.65	1.48	1.59	94	7.65
	W14	1.45	3.60	1.50	1.61	94	7.65
	W20	2.05	5.0	1.54	1.65	95	7.75
0.50	W10	1.25	3.10	1.48	1.59	95	7.60
	W14	1.65	4.00	1.50	1.61	95	7.65
	W20	2.30	5.40	1.54	1.65	96	7.75
	W30	3.70	8.00	1.58	1.69	96	7.80

注：表中 $P_{10/50}$ 和 $P_{15/50}$ 表示在 $f=50Hz$, $B=1T$ 和 $B=1.5T$ 时的磁损耗。 B_{25} 和 B_{50} 分别表示磁化场为 $25A/cm$ 和 $50A/cm$ 时的磁感应强度值。

七、取向硅钢片

1. 二次冷轧取向硅钢片

二次冷轧法首先是由戈斯于 1933 年提出的,后又经美国阿姆柯公司多年改进与开发,到 60 年代时已发展得相当完善。

以厚度为 0.35mm 的冷轧变压器钢为例,生产工艺主要流程如下:将 2mm 厚的热轧板坯在 $700 \sim 800^{\circ}C$ 进行脱碳退火,以约 65% 的压下率冷轧到 0.7mm,然后在 $800 \sim 900^{\circ}C$ 中间退火,又以 50%~60% 的压下率冷轧到 0.35mm,再于湿氢中进行连续脱碳退火,卷取成钢卷,在罩式炉中于 $1200^{\circ}C$ 干氢中进行最终退火而制得成品。在二次冷轧法中,采取 MnS 有利杂质作为不利取向晶粒长大的抑制剂,是一项关键技术。用此法在成品中可生成取向度很高的 $\{110\}\langle 001 \rangle$ 晶体结构(也称戈斯织构)。这种取向硅钢片的磁性比无取向的硅钢片显著优越,其在 $H=8A/cm(10Oe)$ 时之磁感值 B_8 可达 1.84T。

关于用二次冷轧工艺形成戈斯织构的微观机制尚不完全清楚,但是通过大量的实验研究,已探明某些重要问题。实验说明,将热轧后的硅钢板以 70% 压下率冷轧后,冷轧织构主要为 $\{100\}\langle 011 \rangle + \{112\}\langle 110 \rangle + \{111\}\langle 112 \rangle$,如果将此试样加热到 $700^{\circ}C$ 以上,则发生一次再结晶,此时除了冷轧织构以外,并出现 $\{110\}\langle 001 \rangle$ 织构组分。很多实验说明, $\{110\}\langle 001 \rangle$ 织构是由 $\{111\}\langle 112 \rangle$ 织构转变形成的。从位相关系来说,在 $\{111\}\langle 112 \rangle$ 基体上绕横向 $\langle 110 \rangle$ 轴旋转 35° 可以得到 $\{110\}\langle 001 \rangle$ 取向。这种取向的晶粒在较高温度退火时,可以长大起来吞并其他取向的晶粒,而形成戈斯织构。但是由于仅仅经过压下率为 70% 的一次冷轧的试样中的 $\{111\}\langle 112 \rangle$ 织构组分很弱,因此初次再结晶时形成的 $\{110\}\langle 111 \rangle$ 取向的晶粒数也很少,所以这样得不到高组分的戈斯织构。如果将试样进行二次冷轧,则可以形成较多的 $\{111\}\langle 112 \rangle$ 组分,而有利于生成完善的戈斯织构。

二次再结晶是在最后高温退火时进行的。促使二次再结晶的动力主要是降低总的晶界能。由于在二次再结晶过程中,晶粒长大,晶界面积减小,因此总界面能降低。但是在此过程中,不仅 $\{110\}\langle 001 \rangle$ 取向的晶粒要长大,其他取向的晶粒也要长大,因此为了获得单一的 $\{110\}\langle 001 \rangle$ 织构,还必须创造一个择优长大的条件。从实验中发现,当退火温度低于 $850^{\circ}C$ 时, $\{100\}\langle 011 \rangle$ 取向的晶粒长大的能力较强;而在大于 $900^{\circ}C$ 时,则 $\{110\}\langle 001 \rangle$ 取向的晶粒可优先长大,通过晶界迁移而吞并 $\{100\}\langle 011 \rangle$ 等其他取向的晶粒。因此如果能用一种方法

使得在加热过程中,在 850~950℃ 以前,所有晶粒长大过程被抑制,而在高于 900℃ 时,开始允许晶粒长大,那就会使得{110}<001>晶粒得以优先长大而创造了发展戈斯取向的择优长大的条件。经大量的实验研究发现,当在硅钢中存在像 MnS 或 AlN 这样的杂质时,可以起到对晶粒长大的抑制作用,因此这种杂质称为有利杂质或抑制剂。二次冷轧法都是以 MnS 作为抑制剂的。具体的办法是在炼钢时加入适量的锰和硫,热轧时提高加热温度使 MnS 固溶,热轧后要快速冷却,经冷轧后退火,MnS 在一次再结晶的晶界上弥散地析出,抑制晶粒长大,当在氢气中退火温度高于 900℃ 时,MnS 溶于基体中,其中硫会与氢化合而排出炉外,此时{110}<001>取向的晶粒优先迅速长大,吞并其他取向的晶粒而形成几乎是单一的{110}<001>织构。

用上述工艺制成的二次冷轧取向硅钢片,其磁感达到的最高水平为 $B_s = 1.84\text{T}$ (在 $H = 8\text{A/cm}$ 或 $H = 10\text{Oe}$ 时之磁感值),在此工艺的范围,内,进一步提高磁感就很困难。

为了获得磁性优良的取向硅钢片,除了利用有利杂质以外,对有害杂质(特别是碳含量)要尽量消除。如果在最终退火前钢中含碳量较高,则二次再结晶的晶粒就难以长大,以后成品的磁时效也会增高。有效的脱碳方法是经二次冷轧后的钢板在湿氢保护气氛下,在 820℃ 左右进行连续退火,这样可使含碳量降到质量分数为 0.0006%~0.0003% 的水平。

2. 高磁感取向硅钢片

这里所述的高磁感取向硅钢片主要是指它在磁场为 8A/cm 左右时的磁感值比用前述戈斯专利所能获得的更高的一类硅钢片。典型的材料便是由日本人首先发展起来的 HI-B 硅钢片。

HI-B 是经过大量实验的产物,其制备工艺是采用一次大压下率冷轧法,并用氮化铝作为晶粒长大的抑制剂。所谓一次冷轧,是将厚度为 3mm 左右的热轧板用 83%~92% 的压下率一次冷轧到成品厚度而不经中间退火。实验证明,在钢中添加少量铝(质量分数为 0.02% 左右)对形成戈斯织构起很大作用。对于不含铝的试样,在最终退火时,初次再结晶的晶粒随退火温度的提高而逐渐长大,而这些晶粒的取向往往不是戈斯取向,因此最终退火后的试样,晶粒取向度不高。但对于含少量铝的试样,铝可和钢中的氮形成分散的氮化铝,它们会抑制初次再结晶的晶粒在较低温度下的长大,而使得在较高温度退火时,发生取向为{110}<001>的二次再结晶。这些晶粒迅速长大,吞并了不利取向的晶粒而使最终产品具有集中的戈斯取向。因此这种一次冷轧法控制取向的原理和二次冷轧法基本相似,只是抑制不利取向发展的方法不是利用硫化锰而是利用氮化铝。在表 1-2 中列出我国武汉钢铁公司用一次冷轧法生产的几种高磁感取向硅钢片的磁性。表中 $P_{15/50}$ 及 B_8 等表示的意义见表 1-1 的说明。

表 1-2 国产高磁感取向硅钢片几种牌号的典型磁性

牌 号	厚 度/ mm	铁损 $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$		磁感/T	
		$P_{15/50}$	$P_{17/50}$	B_8	B_{25}
Q ₈ G	0.30	0.85	1.15	1.92	1.96
Q ₉ G	0.35	0.97	1.28	1.92	1.96
Q ₁₀	0.35	1.00	1.42	1.84	1.91
Q ₁₁	0.35	1.05	1.52	1.84	1.90

属于高磁感的硅钢片,除了日本的 HI-B 以外,在国外尚有川崎制铁的 RGH 和美国通用电气公司生产的含硼硅钢片。在今后的发展中,新工艺的出现还是可能的,但由于目前高牌号的取向硅钢片中的织构度已很高,因此从晶粒取向度的提高来改进磁性的潜力已不是很多了,而用细化磁畴的方法以降低涡流损耗还有较多潜力。近年来已研究用激光或机械方法在硅钢片表面刻痕,可以细化磁畴,对降低损耗有较好效果。另一降低涡流损耗的途径是降低钢片厚度,目前的 HI-B 钢已有厚度为 0.28mm 和 0.23mm 的产品。

第三节 镍铁合金及铁铝、铁钴合金

一、概况

作为软磁合金,镍铁系合金的主要特点是在较弱磁场下有较高的磁导率,这一特点首先是由埃尔门(Elmen)等于 1913 年开始的工作中发现的(见文献[5]P.109)。当时研究的目的是希望发现新的合金材料代替硅钢片,用在电话通讯系统中。他们发现,含 $w(\text{Ni}) = 78\%$ 的二元 Ni-Fe 合金,经过高温退火以后,再加热到 600°C ,然后将试样置于铜板上快冷,可以获得十分高的磁导率(μ_i 达 7000, μ_m 超过 50000)。当时将这种合金称为坡莫合金(Permalloy),意即导磁合金。

由于含 Ni 较高的 Ni-Fe 合金都具有较好的软磁特性,因此现在习惯上把这一类合金统称为坡莫合金。坡莫合金可以说是软磁合金中最有代表性的合金,它可以通过改变成分,附加元素,采用磁场热处理,控制晶粒取向或进行冷加工方法来控制合金的磁化特性,以适应不同的应用要求。

铁铝系软磁合金有高电阻率及价廉的特点,铁钴合金有高饱和磁感的特点,它们都有一定的用途;但由于本章的篇幅所限,对此两系合金只能作简短的引介。

二、二元 Ni-Fe 合金

1. 结构

Ni-Fe 合金的结构可用相图加以概括,但其平衡相图仅在十分缓慢冷却的条件下才能获得。由于低 Ni 的 Fe-Ni 合金的热滞现象十分严重,故在通常加热或冷却的速率下测定出来的相界和平衡相图有很大出入,并且加热和冷却时的相界是不可逆的。图 1-5 示出 $w(\text{Ni}) = 35\%$ 以下合金的实用状态图。这个状态图是在通常工业中可以实现的冷却和加热速度下测定的(冷却速度不低于每天 10°C),因此说是实用的。由此图可见,在一般实用的冷却条件下, $w(\text{Ni}) = 30\%$ 以上的合金,在室温时都为单相的面心立方结构(γ 相)。

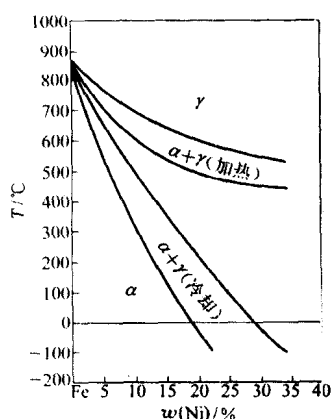


图 1-5 在低 Ni 区 Fe-Ni 合金的实用状态图

实际上 $w(\text{Ni}) = 30\%$ 附近的二元 Fe-Ni 合金的单相结构很不易稳定,因此在实用的 Fe-Ni 软磁合金中, $w(\text{Ni})$ 一般都在 36% 以上。

2. 磁性

Ni-Fe 合金的内禀磁性,居里温度 T_C 和饱和磁感应强度 B_s 随成分的变化如图 1-6 所示。由图可见在 $w(\text{Ni}) = 30\%$ 附近,由于 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 相变而出现性能的异常变化。在 γ 相成