

用磁分析法觀察某些鉄-鎳-鋁合金 的脫溶过程*

王煥元 張壽恭 潘孝碩

(中国科学院)

提 要

用热磁分析方法較仔細地观测了 Fe-Ni-Al 三元系合金沿 $\beta + \beta'$ 两相区内某一結綫上的几个不同成分的合金样品。淬火所得的成分接近 Fe_2NiAl 的过饱和固溶体在較高温度 ($\sim 850^\circ\text{C}$) 分解甚快,在一分鐘内脫溶基本上完成。在 850°C 分出的 β' 相还含鉄約 35at.%, 其居里点在 400°C 附近。在 850°C 經短時間回火繼以水淬的合金,在 $600-700^\circ\text{C}$ 再經适当的回火,則首次回火所生成的 β' 相繼續迅速分解,在不超过十分鐘内損失大量的鉄而变成非鉄磁性的;其在室溫的 H_c 可增到 500 奧斯特。这和 Б. Г. Лившиц 所提出的“繼續脫溶”的假設相符。磁性观测的結果証明: β' 相的繼續脫溶是“可逆的”,就是說,把曾在 $600-700^\circ\text{C}$ 回火的合金重熱至 850°C 时 β' 相能在几分鐘内恢复 850°C 的平衡成分。 Fe_2NiAl 过饱和固溶体在較低温度 (700°C 以下) 分解極慢,并且其过程是明显地“不均匀”的。因此,这种合金不能通过高温淬火繼以較低温度 ($600-700^\circ\text{C}$) 回火的处理来获得高 H_c 的事实可以用单畴粒子的理論加以解釋。

一、引 言

关于鉄-鎳-鋁三元系中的某些合金以及以它們为基而逐渐发展出来的呂泉和呂泉古型永磁合金的所以能获得高矫頑力 (H_c) 的物理本質問題的研究过去的工作非常多,这里不能詳細叙述。現在只把和本工作有关的主要結果簡單地归納为下面的几点。(1)关于平衡图的数据,在簡單的三元合金方面比在复杂的呂泉古合金方面多。虽然不同工作者在三元合金平衡图方面所得的結果有相当的差别,但就重要的相区而言,最近的結果^[1,2]是頗为一致的。能获得高 H_c 的合金分布在成分 Fe_2NiAl 周围的小区域内;在高温下这些合金是單純的体心立方固溶体;在尋常温度的平衡状态,則大部分高 H_c 合金包含两个体心立方相 β 和 β' ; β 的成分近于純鉄, β' 的近于 NiAl ; β, β' 和分解前的过饱和固溶体的点陣常数間差別很小。(2)要使这类合金获得高 H_c , 須給以特殊的热处理,就是,从高温的單純固溶体区域以适当的速率冷下;如果用尋常的高温淬火繼以在較低温度 ($\sim 600-750^\circ\text{C}$) 回火的处理,則所得最大 H_c 要比用控速冷却所得的小得多。对于这一异常現象,Лившиц^[3] 很早就提出了“繼續脫溶”的假設,就是,固溶体在較高温度但已在平衡图的复相区域时分解所生的产物在温度的連續下降中繼續脫溶。Лившиц和Львов^[4]

* 1960年2月11日收到。

新近又用电化学方法把經過不同热处理的、成分近于 Fe_2NiAl 的合金中的富于 Ni 和 Al 的相(NiAl-相)提出,分析其成分,或給以热处理后再分析其成分,以証明这个相的繼續脫溶現象。对三元合金,Лившиц^[3] 也用所謂两步热处理的方法来代替控速冷却法以获得高 H_c , 就是,單純固溶体从高温过冷至 $800-850^\circ\text{C}$, 維持一短時間后淬火,然后在 700°C 回火約半小时。在应用中,呂泉和呂泉古合金一般都須經過控速冷却过程(呂泉古 5 型的則在強磁場中冷却),但 Иванов^[5] 等曾对鐵-鎳-鋁合金作了較全面的观察而发现,只有含鐵較多 ($>40\text{at.}\%$) 的高 H_c 合金需要控速冷却处理,对于更富于 Ni 和 Al 的高 H_c 合金則用寻常的热处理法所得的最大 H_c 值比用控速冷却所得的大。(3) Snoek^[6] 和 Лившиц^[3b] 的工作中都曾发现,成分近于 Fe_2NiAl 的合金不論在高温淬火、控速冷却、或緩冷后的状态下,如再在較低温度回火若干時間,則飽和磁化強度随回火温度增高,約在 600°C 达一最大值,然后下降。Ivanov^[7] 等仔細地重复了这方面的观察而肯定,这种异常現象是由于脫溶分解,而不是早些时所提出过的 NiAl-相的有序无序变化。(4)从1946 年高矫頑力的单畴顆粒理論提出以来,大量的工作很自然地集中到应用电子显微鏡来直接測定合金在脫溶各阶段所包含的相的顆粒的形状、尺寸和分布,或用磁各向异性和磁致伸縮等观测結果来間接地断定合金的高 H_c 。是由于单畴顆粒的轉动反磁化过程和估計导致顆粒的各向异性的主要因素。光学显微鏡和 X 射綫是不能分辨合金在高 H_c 状态是否包含着不同的相的;新近的电子显微鏡观测結果^[8] 則已明晰地显示微弥散的顆粒,并且顆粒的形状和尺寸也大体上符合于理論所要求的。有的工作者指出,电子显微鏡象片并不能肯定所显示的是脫溶所生的新相还是只是單純相中的周期性浓度起伏。但是,無論怎样,这許多实验結果已足够信服地証明单畴顆粒理論的正确性。

从单畴顆粒理論的观点看,磁性不同的相的微弥散混合是产生高 H_c 的主要条件。在所討論的合金的場合,既然这种相的分布状态是由脫溶分解产生的,那末研究这些合金脫溶的动力学过程也就成为很重要的了。磁分析方法虽然不能单独地用于測定合金系統的相图,但对于平衡图已較明确的合金的相变动力学过程的观察則有其独具的一些有利条件。对于鐵-鎳-鋁合金的磁性的观测, Snoek^[6] 和 Sucksmith^[9] 的早期工作虽很丰富,但那时对这类合金的了解不够深,因而所观测的現象还不够詳尽。近来虽又有应用磁分析方法于这类合金的^[10],但所观察的对象是复杂的呂泉古 5 合金,因而对所得的結果的解释比較困难。本工作的目的是用磁分析方法对某些鐵-鎳-鋁合金作較詳細的观测,以便对上述(2)和(3)两点中所涉及的問題有所闡明,同时对現有的关于平衡图的一部分数据提供参証的資料。

二、合金的选择和測量方法

我們所希望观察到的首先是高 H_c 合金 Fe_2NiAl 在脫溶的不同阶段中所包含的鉄磁性相。因此,我們所选择的合金是沿 $\beta + \beta'$ 相区的一条結綫分布的。图 1 示 Bradley^[11] 近年重訂的 Fe-Ni-Al 平衡图的 750°C 截面。图中虛綫与 $\beta + \beta'$ 区的一条結綫相重;虛綫两旁的小圓表示从我們所制合金的化学分析所得的成分。在 Bradley 和 Taylor^[12] 早年所定平衡图的低温截面中, $\beta + \beta'$ 区沒有这样长而其結綫平行于 Fe-NiAl 綫。据 Иванов^[2], 平衡图常温截面中的 $\beta + \beta'$ 区較图 1 所示还要长,其一端很近 NiAl 点,而該区中

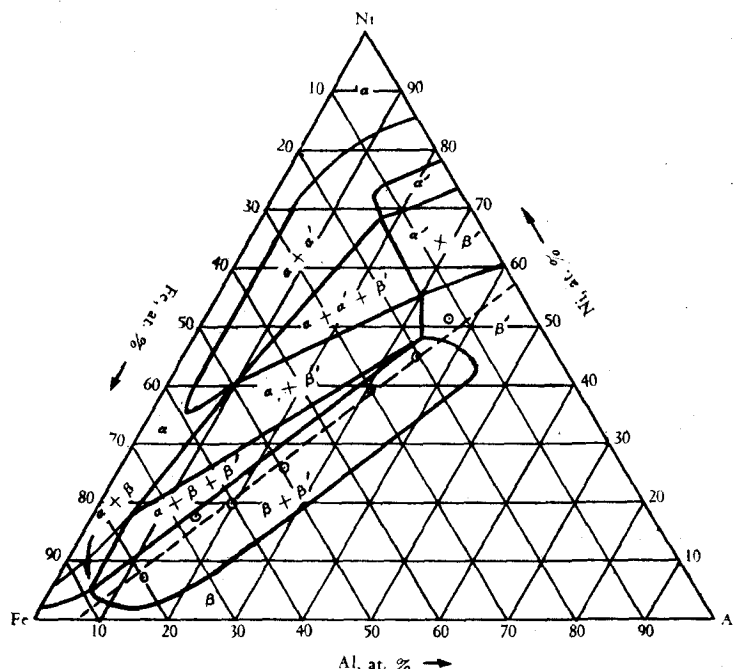


图1. 鉄-鋁-鋁三元系的平衡图的750°C截面 (据 J. A. Bradley). 虛綫是 $\beta + \beta'$ 区的一条結綫, 沿虛綫的小圓代表所观测的合金

的結綫仍与 Fe-NiAl 綫平行。我們所以按 Bradley 的平衡图选择合金倒不是因为我們认为 Bradley 的观测更准确些,而是因为我們发现 Ивано́в 的工作晚了。

据 Bradley, $\beta + \beta'$ 区的等温截面随温度的上升而縮小。图2示通过图1中虛綫的平衡图竖截面;图中实綫即竖平面与 $\beta + \beta'$ 曲面相截的曲綫。据 Ивано́в, 則 $\beta + \beta'$ 区的接近 NiAl 点的部分在到达 800°C 以前退縮极少;图2中虛綫代表 Ивано́в 的平衡图的一个竖截面,这个截面通过连接 Fe 角和 46 at. % Ni-54 at. % Al 点的直綫。

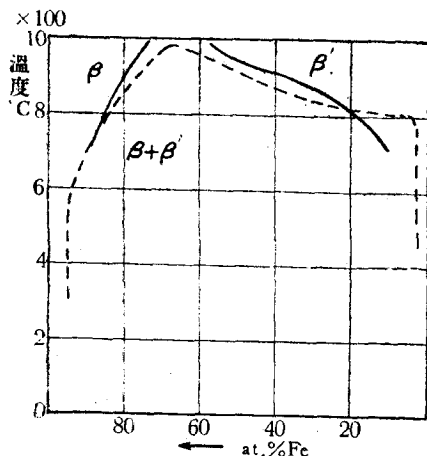


图2. 鉄-鋁-鋁三元系平衡图的竖截面。实綫据 J. A. Bradley, 竖截面通过图1中的虛綫。虛綫据 O. C. Ивано́в, 竖截面通过连接 Fe 角和 46 at. % Ni-54 at. % Al 点的直綫

合金样品是长约4厘米,直径約2.7毫米的圓棍;它們是从长约10厘米,直径約3厘米的鑄錠上切下然后磨成的。样品的热处理一般用竖立的管电炉在氩气中进行。炉管下端伸入一容器所盛的水面;需淬火时可以借輔助装置使样品自由墮入水中。

測量样品的退磁曲綫所用仪器为无定向磁强計;測一退磁曲綫所需時間可以少于5分钟。磁强計的磁化样品的螺綫管内可以装入杜瓦瓶或管形电炉,以便測量可从液体空气温度进行至700°C以上。磁强計的校正常数是从一个用冲击法測量过的、尺寸与合金样品相同的純鉄样品获得的。

螺絲管在短時間中可以产生約 1400 奥斯特的最高磁場。因恐这样强的磁場还不能使样品接近饱和,所以饱和磁感应 ($4\pi I_s$) 的观测另用磁秤在 6000—13000 奥斯特的磁場范围内复核。磁秤所用样品为重 13—26 毫克的小圆盘,就是从上述柱形样品的一端切割下来的。

三、观测結果和討論

我們所计划的观测程序是:首先观测合金系列在高温淬火状态下,也就是过饱和固溶体状态下的饱和磁感应与温度的关系,从而确定饱和磁感应(液体空气温度下的)和居里点与合金成分的关系。其次是观测个别合金,主要是 Fe_2NiAl ,經高温淬火繼以不同温度不同時間的等温处理后的磁性与温度的关系。因所选合金近似地位于一結綫上,把第一部分观测結果和第二部分观测結果总起来看,就有可能确定合金在脫溶各阶段中的相組合的情况,从而对合金的脫溶过程作出結論。

(1) 淬火合金的饱和磁感应和居里点与合金成分的关系

第一部分观测数据的处理有若干困难。

首先,对于含鉄量約 40 和 50 at. % 的合金,水淬(从 1200°C)不能完全抑制脫溶。除上述的淬火手續外,我們也試驗了把水冲入炉管和用手把样品迅速地由炉中抽出并投入水中两种办法;結果証明用手操作比較效果好,但总不能完全抑制脫溶。图 3 示淬火后 Fe_2NiAl 样品的 I_s 和 H_c 与温度(T)的关系;这是淬火比較好的一个例子。图中实綫是升温时測得的,虛綫是降温时測得的(以下这样的图还不少,将一律以同样的方式表示),整个测量过程約需三刻鐘至一小时。根据下述对合金脫溶过程的观测結果,我們可先对图 3 所表現的情况简单地作如下的說明:淬火样品在室温下的 H_c 虽不到 10 奥斯特,但样品的一小部分已經分解了(大概只是晶粒間界附近的局部的分解),分解所生的 β' 相的居里点在 400°C 附近;这个 β' 相是很不稳定的,在观测的升温 and 降温过程中繼續分出富于鉄的 β 相而变成非鉄磁性的,同时样品的 H_c 增高;但是大部分过饱和固溶体并未在这过程中起变化。Буйнов 和 Леринман^[12] 在用电子显微鏡的观察中也发现从 1200°C 淬火的呂泉样品中已有精細結構,这是与我們的經驗相符的。

另一个困难是,含鉄 30 at. % 以下的合金在淬火状态下的 $4\pi I_s-T$ 曲綫的形状很不正常,难以确定其居里点(θ)。图 4 示含鉄量各为 30, 28.5 和 20.5 at. % 三个样品在淬火状态的一些測量結果;含鉄 20.5 at. % 的样品在淬火状态下是非鉄磁性的。 $4\pi I_s-T$ 曲綫的异常形状是否表示过饱和固溶体中鉄的浓度分布有一定程度的起伏則不是本工作中所要解决的問題。

由于上述两点困难, $4\pi I_{s0}$ (在 -200°C 的饱和磁感应)和 θ 与成分的关系曲綫就难于准确地定出。把从磁強計和磁秤所得的数据合并起来,我們可以粗略地繪出图 5(a) 和 5(b) 的两条曲綫。这些曲綫虽只是比較粗略地肯定的¹⁾,但它們一致地显示一个事实,就是,鉄含量減至約 50 at. % 时固溶体的鉄磁性开始較剧烈地減弱。这在 θ -at. % Fe 曲綫上

1) 含鉄 40 at. % 的合金的分解也很难用水淬来完全地抑止,因此图中所示这一合金的数据对曲綫的偏差特別大。

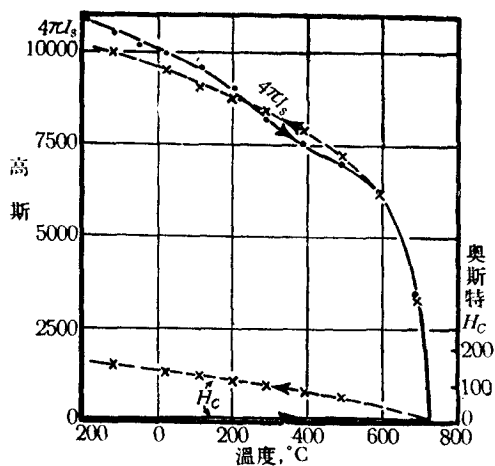


图3. 合金 Fe_2NiAl 的 $4\pi I_s$ - T 和 H_c - T 曲线。
热处理: 从 1200°C 水淬

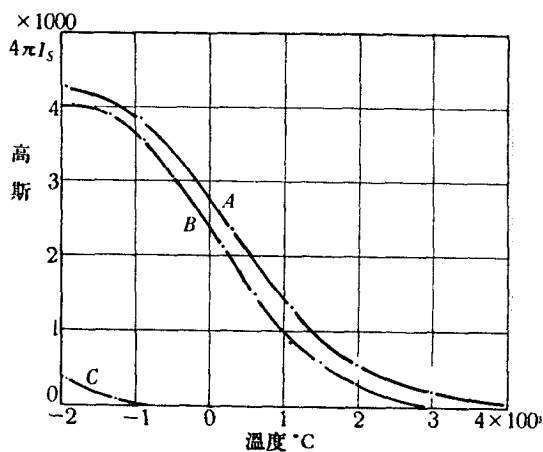
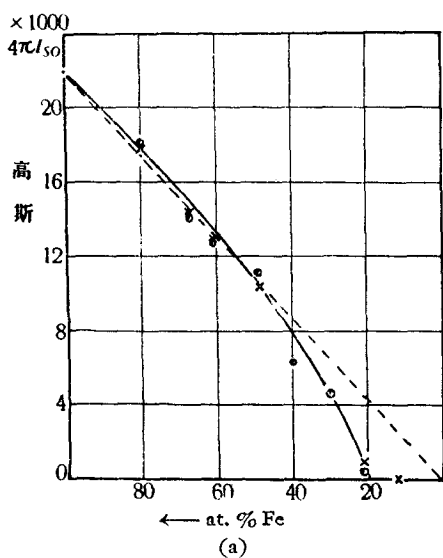


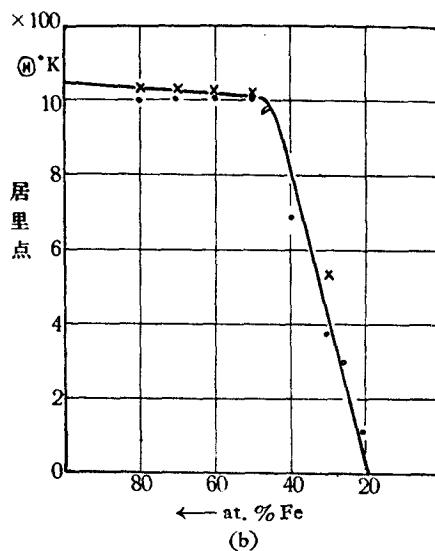
图4. 含铁较少的合金在淬火 (1200°C 水淬) 状态下的 $4\pi I_s$ - T 曲线, 合金的含铁量: (A) 30 at.%, (B) 28.5 at.%, (C) 20.5 at.%

是明显的。在饱和磁感应方面, 如果我们把固溶体中所含的铁的 $4\pi I_{s0}$ 用纯铁的 $4\pi I_{s0}$ 值按比率计算出来(就是假设固溶体中的铁全部脱溶出来), 我们就得到图5(b)中的虚线。含铁量在 50 at.% 以上时, 图5(b)中的实线似略高于虚线, 但我们如果把这一点差别略去, 那末我们就可以近似地说, 在这成分范围内 Ni 和 Al 在一起好象是无磁矩的原子, 它们在固溶体中只是代换掉一部分铁原子但并不影响留存的铁原子间的交换相互作用; 但当 NiAl 的含量超过 50 at.% 时, 它们对铁原子的影响就不光是代换作用了。这一近似的关系我们在下面还要利用到。

我们所选的几个合金虽然不在 Fe-NiAl 线上, 但图5(b)中的曲线还是近于与



(a)



(b)

图5. 过饱和固溶体的饱和磁感应 $4\pi I_{s0}$ (在 -200°C) (a) 和居里点 Θ (b) 与合金含铁量的关系。
图(a)中的虚线表示, 如合金所含的铁全部脱溶出时, 合金应有的 $4\pi I_{s0}$ 值

Snoek^[6] 和 Иванов^[7] 的結果相符的。

(2) 合金 Fe_2NiAl 在 850°C 的等溫分解

觀測的主要部分是對合金 Fe_2NiAl 進行的。為了得到易于解釋的結果，我們對樣品採取了等溫處理。實驗的步驟是：先把樣品從 1200°C 水淬，水淬後在室溫測定其退磁曲線以檢查淬火效果是否良好，然後把樣品在 $850^\circ, 800^\circ, 750^\circ$ 或 650°C 作一定時間的回火，回火後又繼以水淬；其次是對每經一次等溫處理的樣品從約 -190° 至約 700°C 用磁強計測量其退磁曲線，在 400°C 以上時並注意樣品的磁性是否迅速地隨時間變化。樣品的回火也在管形電爐內進行；每次回火必先待爐溫穩定然後把樣品以細鎳絲懸入；由於樣品很小，到達溫度甚速，但 1 分鐘左右的回火時間估計有相當誤差。

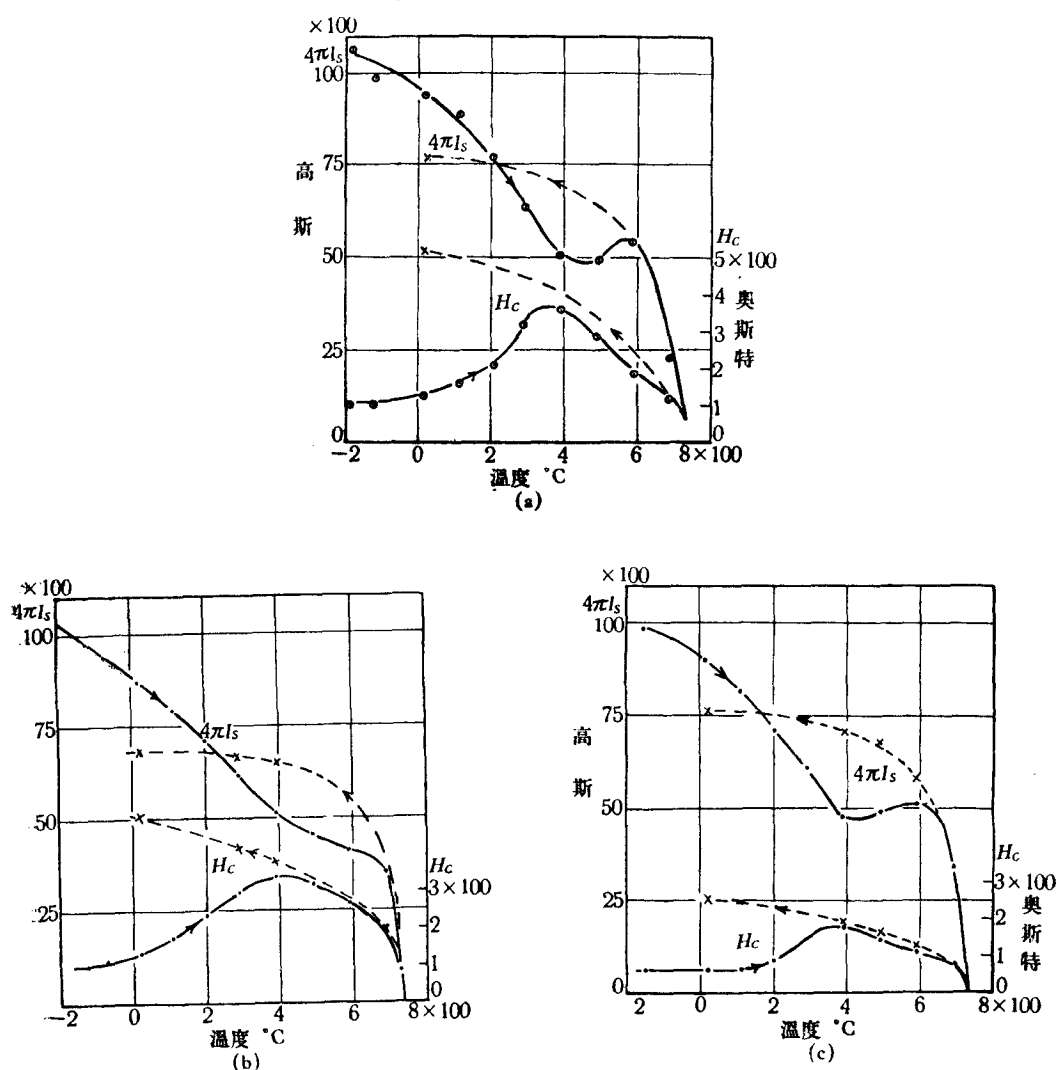


圖 6. 合金 Fe_2NiAl 經從 1200°C 水淬又在 850°C 處理 1 分鐘(a), 3 分鐘(b), 10 分鐘(c) 後的 $4\pi I_s-T$ 和 H_c-T 曲線

图 6(a), (b), (c) 示样品在 850°C 經 1, 3, 10 分钟回火后的测量结果。三个分图中的 $4\pi I_s-T$ 曲线虽略有出入, 但大体上是一致的, 升温曲线并且与 Sucksmith^[9] 所得的很相似。在升温过程中, $4\pi I_s$ 值先是较迅速地降低, 在 400°C 左右达最小值; 相应于 $4\pi I_s$ 值的下降, H_c 值上升而于到达一最大值后又下降。升温曲线在到达最小或最大以前的这一段所反映的是样品的磁性跟温度的可逆变化, 而并不表示样品起了结构上的变化。因为我们不但在测量过程中密切地注意到样品的磁性在定温下没有显著地跟时间变化的现象, 并且还对回火 1 分、3 分和 10 分钟的样品进行过辅助实验以肯定这一点: 测量迅速地从室温进行到 600°C 附近使样品迅速降温, 待回到室温时重复测量其退磁曲线; 结果证明这条曲线与升温前在室温所测的并无差别。当然, 在 400°C 以上的测量必须迅速地进行。

上述事实显示: 合金 Fe_2NiAl 在 850°C 已在 $\beta + \beta'$ 两相区域, 分解所产生的 β' 相还含相当多的铁, 所以是铁磁性的, 其居里点在 400°C 左右。升温 $4\pi I_s-T$ 曲线的前半的不正常形状可能被看作样品各部分的 β' 相的成分有差别的表现, 但在前面(图 4) 我们已经见过含铁较少的过饱和固溶体的 $4\pi I_s-T$ 曲线正是这样不正常的, 因此我们倾向于断定样品各部分所出现的 β' 相的成分是相当一致的。又从图 6 中三个不同回火时间的 $4\pi I_s-T$ 曲线的近于一致可以推测, 合金在 850°C 的分解过程是很迅速的, 约 1 分多钟就基本完竣了。利用前面所叙述的关于 Ni 和 Al 在一起对于铁的磁性的影响的近似考虑, 我们可以对合金的这一脱溶了的状态作一些定量的估计。图 6 中的升温 $4\pi I_s-T$ 曲线在 400°C 左右达一最小, 这时 β' 相已失去其磁性; 余下的一部分饱和磁感应(约 4800 高斯) 应该是属于脱溶出的 β 相的; 比照纯铁的 $4\pi I_s-T$ 曲线我们可以计算这个相的饱和磁感应应在 -200°C 的值, 我们得到 $4\pi I_{s0} = 5650$ 高斯。合金所含 49at. % 的铁如全部以 β 状态分出, 样品在 -200°C 的饱和磁感应应达 10700 高斯, $5650/10700 = 0.53$ 而 $49\text{at. \%} \times 0.53 = 26\text{at. \%}$, 故样品所含 49at. % 的铁中 26at. % 已在脱溶出的 β 相中, 其余 23at. % 留在 β' 相中。 β' 相的成分不易估计准确; 粗略地取 400°C 为其居里点, 则据图 5(b), 其含铁量约为 35at. %; 因 $23/35 = 66\%$ 而 $66 - 23 = 43\text{at. \%}$, 故知样品所含约 51at. % 的 NiAl 中 43at. % 留在 β' 中, β 中分得 8at. %, 从而求得 β 的含铁量为 77at. %。估计结果与图 2 的平衡图有尚好的符合, 因此我们可以断定样品在 850°C 回火 3 分钟已接近平衡状态。

升温 $4\pi I_s-T$ 曲线在 400°C 以上的段落是不稳定的, 测量时温度愈高就愈易注意到样品磁性的随时间而变, 虽然这对于曲线的陡降部分的形状和位置影响很小。升温测量一般进行到 680°C 左右转为降温测量; 降温测量所得的曲线如图 6 中的虚线。由图可见, 升温过程中所看到的 β' 相在降温过程中消失了, $4\pi I_s-T$ 曲线的形状已近于纯铁的曲线, 同时 H_c 曲线也消失了在中間温度的高峯而变成单调地随温度的下降而增大。这显然是因为 β' 相在较高温度 (500—680°C) 停留的一段时间内 (约十多分钟) 继续排出了铁而变成非铁磁性的, 而这正是 Лившиц 所提出的继续脱溶现象。 β 相是否也同时继续脱溶在这些测量结果中当然是不明显的。降温后样品的 $4\pi I_{s0}$ 值约为 7800 高斯, 占 10700 的 73%, 故样品所包含的 49at. % 的铁现在已有 35.7at. % 在 β 中, 其余的 13.3at. % 应在 β' 中; 假设样品所含 51at. % 的 NiAl 现在全部在 β' 中 (这假设要求 β 相也继续脱溶), 则 β' 的含铁量应为 20.6at. %; 据图 5(a), β' 开始变为非磁性时其含铁量约为 19at. %; 估计值是偏大了一些。

升溫時所觀測到的 H_c 曲線在 β' 的居里點附近出現高峯。這種現象在其它脫溶硬化的鐵磁合金系中,例如 Ni-Au, 也被觀察到,不過在這裡 β' 在降溫過程中變成非鐵磁性的,而 H_c 的高峯也就隨之消失了。以前對這樣的現象的解釋是: β' 的內應力小,因而它的 H_c 也小,而新脫溶出的 β 的內應力大,因而它的 H_c 也大;但必須在 β' 的鐵磁性消失時, β 的較大的 H_c 才能顯現。從單疇顆粒理論的觀點,正如 Шур^[40] 和 Лившиц^[41] 等所指出的,對這種現象的解釋應該是: β' 的鐵磁性的消失使 β 相的顆粒更近於“孤立”,從而它們本質上具有的高 H_c 得以表現出來。不過,目前還沒有直接的實驗事實證明後一種解釋的正確性。圖 6 中還顯示一個事實: H_c 一般地隨樣品在 850℃ 回火時間的增長而降低。對這一現象也一樣可以從上述的兩個觀點解釋為內應力的弛釋或 β 顆粒因長大而失其單疇的特徵。但是,內應力理論的不適於說明這種合金的高 H_c 的來源似乎已不必詳細討論了。

(3) β' 相的繼續脫溶的可逆性

在 850℃ 分出的 β' 相在降溫過程中繼續分解後,如果把溫度再升至 850℃ 繼續分解的產物會不會重複相溶呢? 為了解答這問題,我們把圖 6(b) 所示的在 850℃ 經過 3 分鐘回火並又經過一個測量循環的樣品再迅速地在 850℃ 回火 3 分鐘,隨以水淬,然後重複測量。測量結果見圖 7。圖 7 顯示, β' 的繼續分解大體上是可逆的,只是第二次回火時間似稍嫌短了些,因而樣品還沒有完全(就相的成分計)回復到第一次回火後的狀態。

我們還曾用能夠保證樣品接近平衡的熱處理方法重複了這一實驗。圖 8(a) 所示結果是從一緩冷樣品測量得的,這樣品以 3 小時從 1200℃ 冷至 850℃,在 850℃ 停留 2 小時,然後水淬。這圖中的曲線顯然是和圖 6 中的相近的,不過 H_c 則一般地降低了。圖 8(b) 所示曲線是從同一樣品,在圖 8(a) 所示的測量後,又經過 850℃ 回火 5 分鐘和水淬後測量得的。圖 8(a) 和 8(b) 證明了繼續脫溶的可逆性,同時也證明圖 6 所示在 850℃ 回火幾分鐘的樣品確已接近平衡。可注意的是,圖 8(b) 中的降溫 H_c 曲線高於升溫 H_c 曲線;這顯示,繼續脫溶也能使 H_c 有所增長。

以上所得到的一些結論是根據現象的主

要方面而作的。如果把圖 6 和 8 中的 $4\pi I_s-T$ 曲線仔細地比較起來,仍可發現它們間有一些差別。升溫 $4\pi I_s-T$ 曲線間的差別主要是由於在各次回火中樣品沒有完全達到 850℃ 的平衡狀態,但溫度和時間控制的不够準確和樣品各部分成分的漲落都可能是一部分的原因。降溫 $4\pi I_s-T$ 曲線間的差別則是預期的,因為各個測量循環所需時間雖然相差不多,但我們並沒有有意地嚴格控制測量的速率。還應指出的是,樣品經 850℃ 回火又經測量過程中的升溫和降溫後等於受了一次前面提到過的两步處理;又在圖 6 所示的結果中,在室溫時的最大 H_c 值約為 500 奧斯特,但在其它相同的觀測中我們也曾得到過高達 600 奧斯特的值。

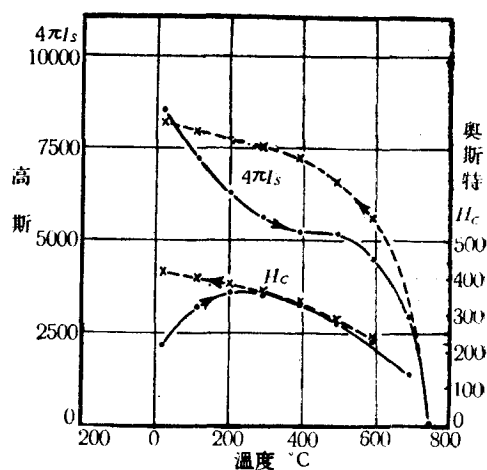


圖 7. 合金: Fe_2NiAl . 處理過程: 1200℃ 水淬 + 850℃ 回火 3 分鐘, 水淬 + 測量過程中的升溫和降溫循環 + 850℃ 回火 3 分鐘, 水淬

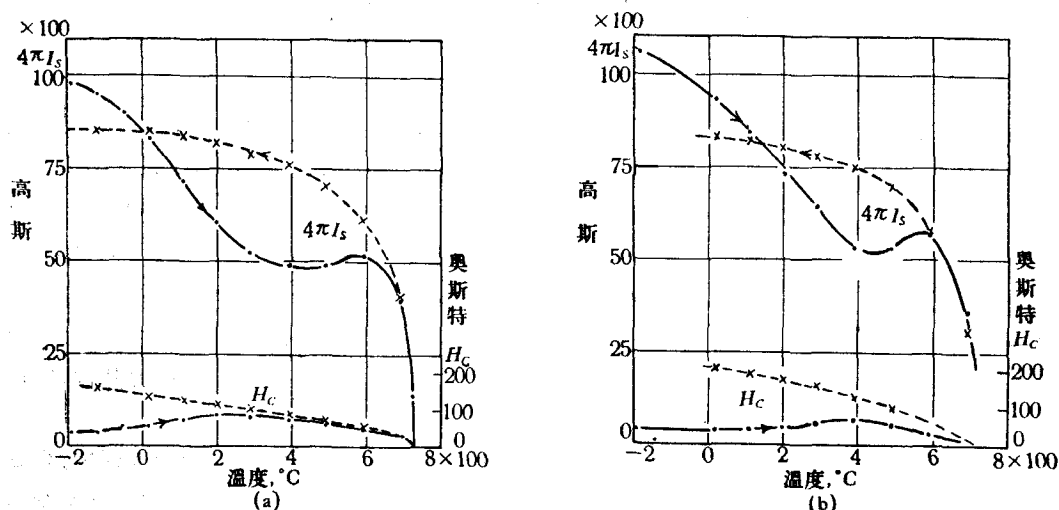


图8. 合金: Fe_2NiAl . 热处理: (a) 以3小时从 1200°C 冷至 850°C , 保温2小时, 水淬; (b) 处理 (a) + 测量过程中的升温 and 降温循环 + 850°C 回火5分钟, 水淬

关于 β' 相的继续脱溶, 我们的结论虽与 Лившиц 的假设相符, 但把我们的观测结果和 Лившиц 和 Львов 用电化学方法的实验结果相比, 则其间还有相当大的分歧。他们所用的实验步骤是: 样品从 1250°C 过冷至 850° 或 800°C , 停留若干时间, 淬火; 然后把样品分成两组, 一组即由电化学方法提出其 β' 相; 另一组再经 700°C 回火 20 或 30 分钟继以速冷, 然后也由电化学方法提出其 β' 相。提出的 β' 相的含铁量虽然和我们前面所估计得的 β' 相的含铁量在同一数量级, 但他们发现: 第一组样品中提出的 β' 相的含铁量随样品在 800°C 停留的时间 (1 分钟至 10 小时) 的增长而减少 (约自 40wt.% 至 20wt.%); 第二组样品中提出的 β' 相的含铁量则随样品在 800°C 停留的时间的增长而增高 (约自 12 至 20wt.%) 又若以我们的观测结果来衡量, 那末他们所观测到的 β' 相的 $4\pi I_s$ (在室温下) 值与它们的含铁量就不相称。要肯定这些分歧的原因似乎还需要更仔细的实验。

(4) 合金 Fe_2NiAl 在其它温度的等温分解

图9至11分别示样品在 800° , 750° 和 650°C 回火不同时间后的测量结果。从图9和图6的比较, 可以看出在 800°C 分出的 β' 相的含铁量要比在 850°C 分出的少些, 但就分解速率讲似乎没有多少差别, 虽然从 $4\pi I_s$ 和 H_c 的很少变化可以断定在 800°C 回火1分钟是远不够使样品全部分解的。图9中, 升温 $4\pi I_s$ - T 曲线的前段的形状似乎更不正常, 而这也使人感觉样品的脱溶是不均匀的, 而这可能就是 H_c 在经过升温 and 降温后不能达到较高的值的原因。

图10(a)显示, 在 750°C 回火1分钟只使样品起了很少的变化。在 750°C 回火3分钟则使升温 $4\pi I_s$ - T 曲线的前半比在较高温度回火后多了一些弯曲 [图10(b)], 这显示样品的分解是很不均匀的; 图10(b)所示的结果并不是偶然的, 因为我们曾重复过这一部分观测而所得结果几乎完全与图10(b)相同。图10(c)显示, 如回火时间增长到10分钟, 则样品的分解状态又变得较均匀了。

图11示样品在 650°C 回火后的测量结果。我们曾进行过一些断片的观察来确定在什

么回火温度开始,分解出来的 β' 是非鉄磁性的;所得温度約为 730°C 。因此,在 650°C 回火的測量結果中我們不能覺察到 β' 相的存在。但是,从图 11 的情形看,可見样品即使回火四个半小时之久也仍基本上沒有分解,这就是說,回火温度从 750° 变到 650°C 时,合金的分解速率有极大的改变。要說明这一判断的正确性,須对合金的 $4\pi I_{s0}$ 在脫溶各阶段中的变化作一些說明。由图 5(b) 可見,成分 50at. %Fe 正是固溶体的 $4\pi I_{s0}$ 与成分的关系曲綫上的分界点。这一成分的合金(Fe_2NiAl)在过饱和固溶体状态和完全脫溶了的状态(只能近似地得到)的 $4\pi I_{s0}$ 值應該是很相近的,但在脫溶的中間阶段 $4\pi I_{s0}$ 值会有很大的降落(參看图 6, 8 等),因为在这样的阶段有相当多的鉄是在磁性較弱的 β' 相中的;最小的 $4\pi I_{s0}$ 值应出現在 β' 相的成分等于它刚开始变成非鉄磁性的成分的时候,即 β 和 β' 的成分約相

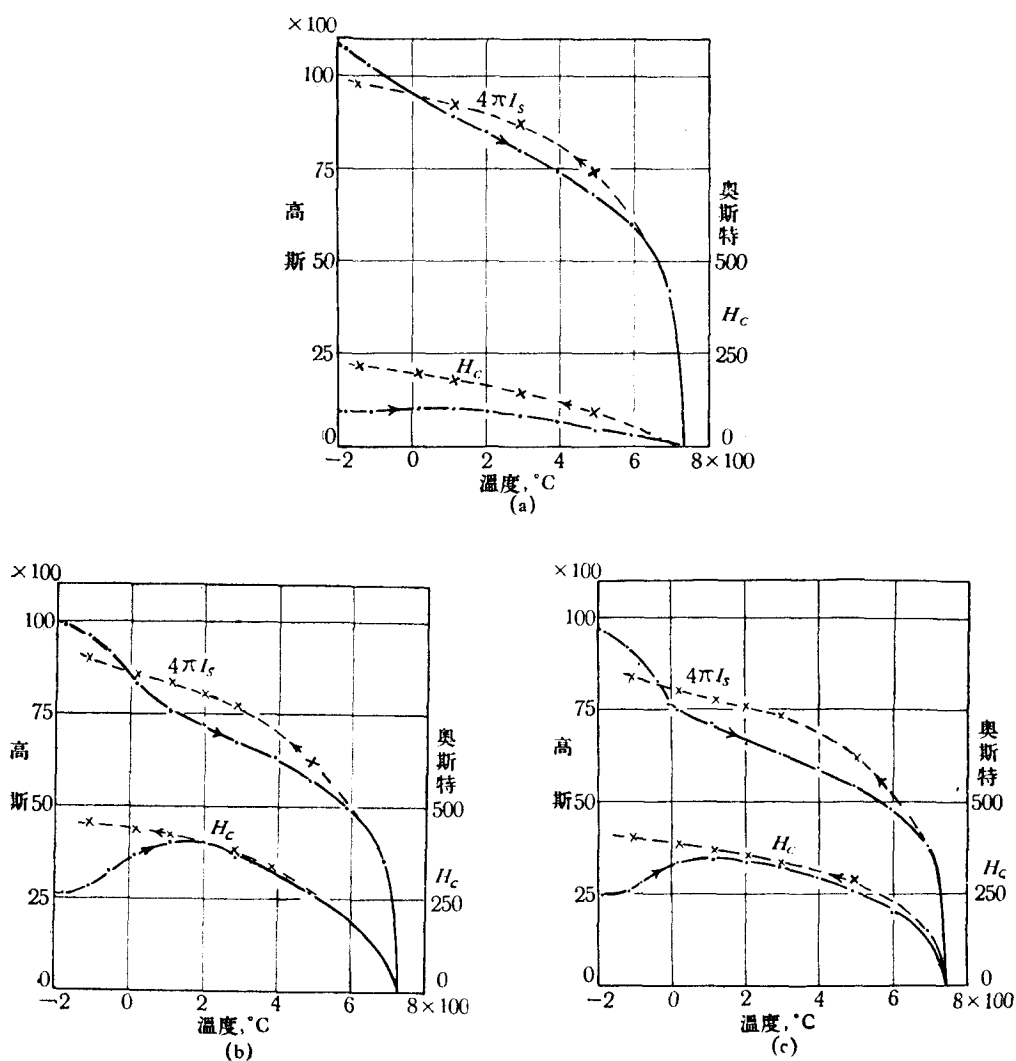


图 9. 合金: Fe_2NiAl . 热处理: (a) 1200°C 水淬 + 800°C 回火 1 分鐘, 水淬; (b) 1200°C 水淬 + 800°C 回火 3 分鐘, 水淬; (c) 1200°C 水淬 + 800°C 回火 10 分鐘, 水淬

应于 730°C 的平衡状态的时候。从图 11 可见,样品在 650°C 的三次不同时间的回火中, $4\pi I_{s0}$ 和 H_c 没有巨大的改变,并且每次回火后在测量时的升温(至 690°C)和降温过程中 $4\pi I_{s0}$ 续有所降低而 H_c 有所增大,因此推知样品在回火过程中没有大分解。以上的讨论也说明,对于这个合金如要根据其 $4\pi I_{s0}$ 和 H_c 值来判断其脱溶程度,就必须非常小心。有些工作者曾认为,成分近于 Fe_2NiAl 的合金从 1200°C 以上淬火后在 500°C 回火数小时至十余小时就完全分解了;但据我们的经验, Fe_2NiAl 和普通的吕鼻合金从 1200°C 水淬后可以在 500°C 回火几十小时而一点不起变化。

(5) 合金 Fe_2NiAl 的控速冷却

为了对我们的合金有全面的观察,我们也用 Fe_2NiAl 样品进行了控速冷却的实验。图 12 示样品以 34 秒和 115 秒从 1200°C 冷至 500°C 后的测量结果。现在样品在室温的

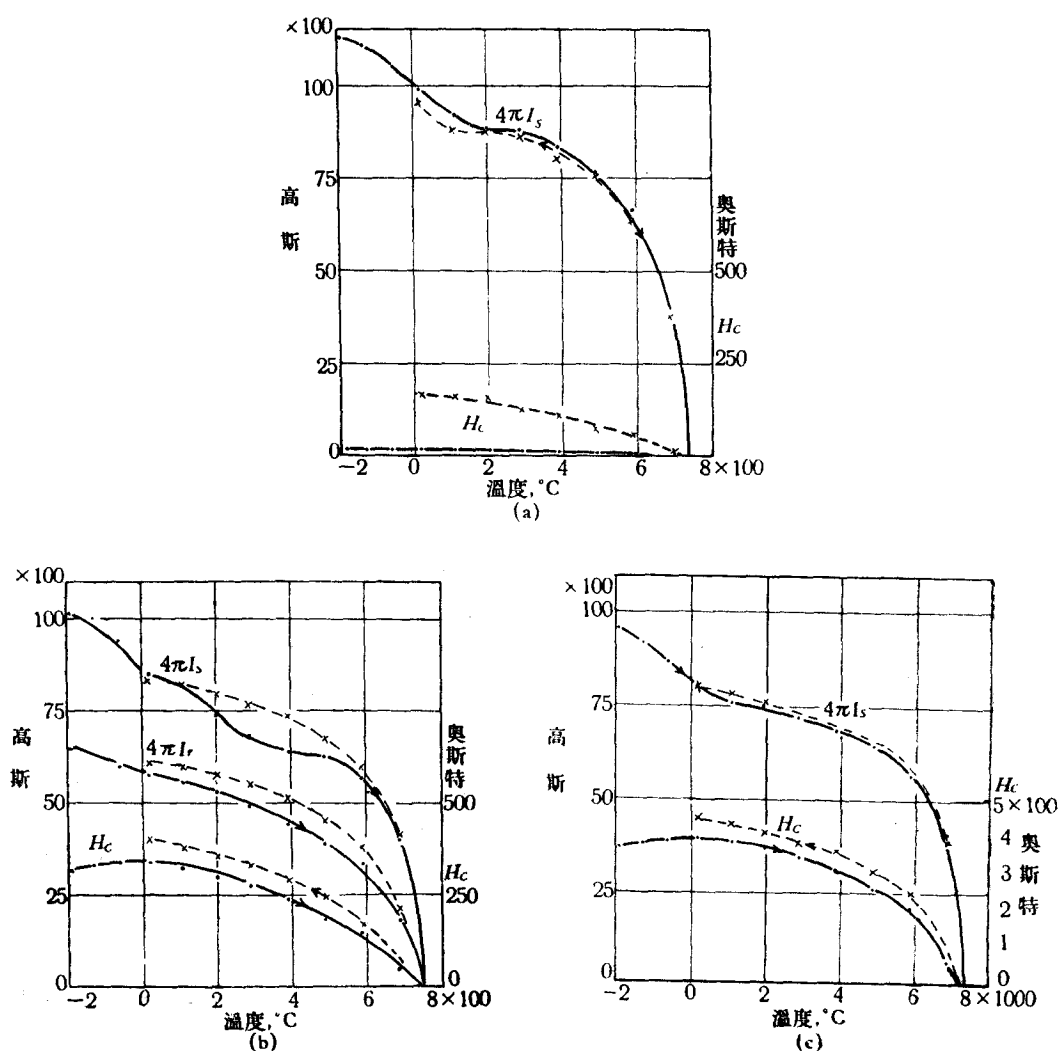


图 10. 合金: Fe_2NiAl . 热处理: (a) 1200°C 水淬 + 750°C 回火 1 分钟, 水淬; (b) 1200°C 水淬 + 750°C 回火 3 分钟, 水淬; (c) 1200°C 水淬 + 750°C 回火 10 分钟, 水淬

H_c 高达 600 奥斯特以上, 而 $4\pi I_s$ - T 曲线形状正常, 几乎一点也看不到 β' 相存在的迹象。在 300°C 以下 H_c 大体上与 $4\pi I_s$ 成正比, 在 300°C 以上则 H_c 的随温度上升而下降较 $4\pi I_s$ 为速。测量过程中的升温 and 降温还能使 H_c 和 $4\pi I_s$ 略为增大, 这说明在这样高的冷速中 β' 相没有机会达到常温的平衡态。图 12 中两样品在冷却后的 $4\pi I_{s0}$ 值各为 8000 和 8300, 占 10700 的 75 和 78%, 从而推知原固溶体中所含的铁在这样短的时间内已有 75—78% 被排出在 β 相中了! 与图 12 相似的曲线也曾在 Nesbitt^[13] 的工作中发表过。

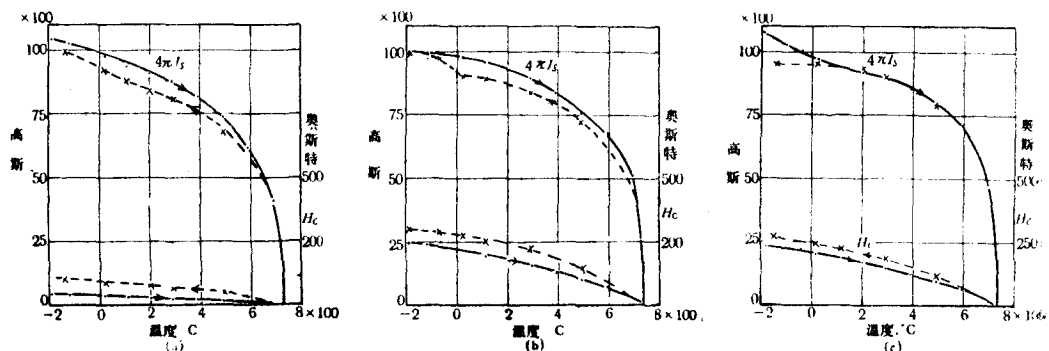


图 11. 合金: Fe_2NiAl . 热处理: (a) 1200°C 水淬 + 650°C 回火 10 分钟, 水淬; (b) 1200°C 水淬 + 650°C 回火 1½ 小时, 水淬; (c) 1200°C 水淬 + 650°C 回火 4½ 小时, 水淬

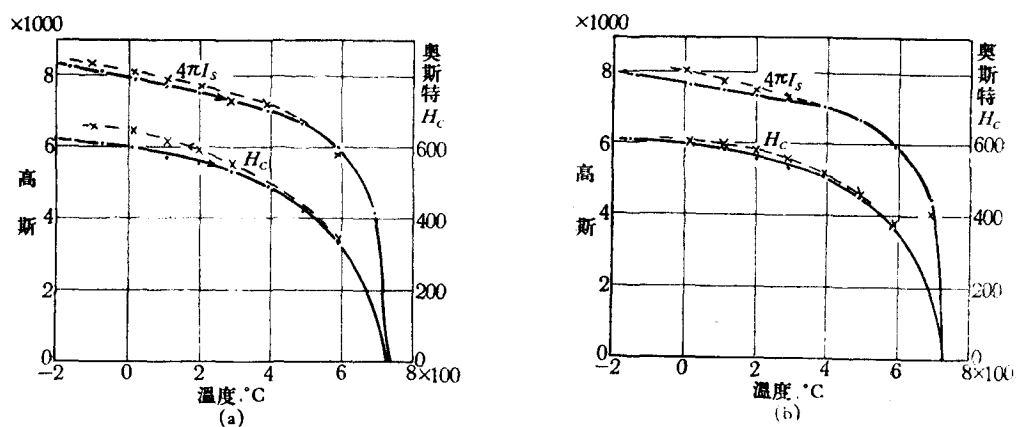


图 12. 合金 Fe_2NiAl . 热处理: 控速冷却, 从 1200°C 至 500°C 的时间为 (a) 34 秒, (b) 115 秒

(6) 含鉄較少的合金的脫溶过程

关于 β' 相的继续脱溶的特征可以提出这样一个问题, 就是, 它的这种特异的行为是否是复相合金中的弥散状态所引起的。为了解答这个问题, 我们比较了含鉄 28.5 和 49at.% 两样品在 450°C 回火的情形, 前一样品是从 1200°C 水淬的, 后一样品则是从近于 850°C 的平衡状态水淬的。观测结果见图 13。从图 13a 可见, 含鉄 28.5at.% 的固溶体的分解情况是寻常所谓均匀的脱溶; 鉄原子在固溶体中逐渐集中, 使整个样品的饱和磁感应和居里点逐渐上升。图 13(b) 所示只是 $4\pi I_s$ - T 曲线在 370°C 以下的段落。从图 13(a) 和图 13(b) 的比较, 大体上可以说 β' 的继续脱溶是与含鉄較少的合金相似的, 但似乎比较迟缓一些。

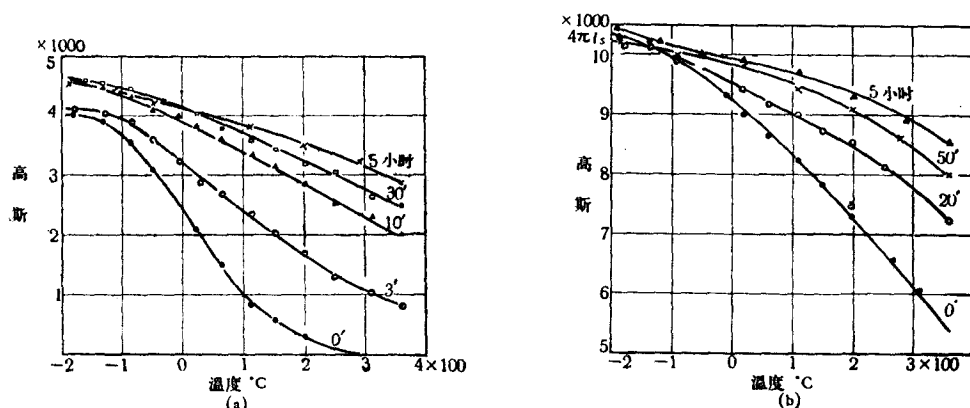


图 13. (a) 含铁 28.5at.% 的合金从 1200°C 水淬, 又在 450°C 回火不同时间后其 $4\pi I_s-T$ 曲线的变化. (b) 从 1200°C 缓冷至 850°C 然后水淬的 Fe_2NiAl 合金的 $4\pi I_s-T$ 曲线前半段在 450°C 回火时间的变化

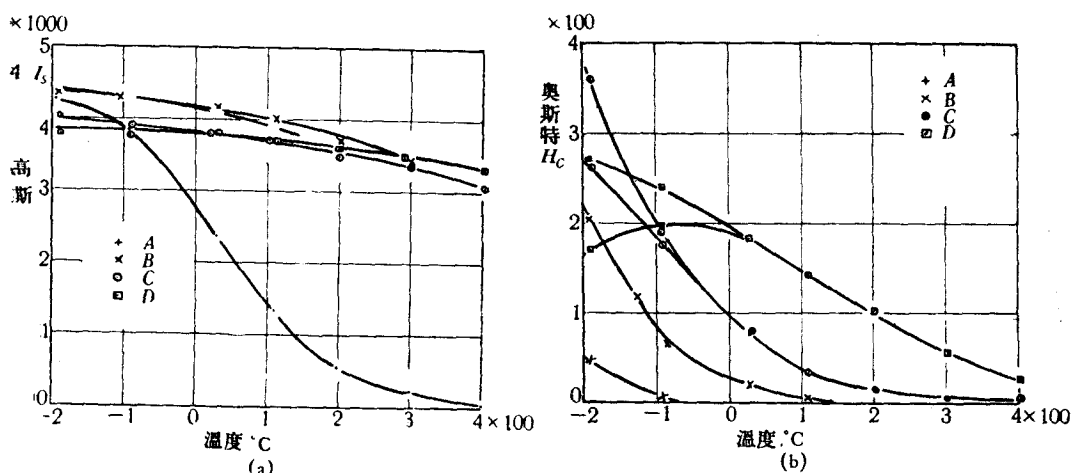


图 14. 含铁 30at.% 的合金从 1200°C 水淬后, 其 $4\pi I_s-T$ 曲线 (a) 和 H_c-T 曲线 (b) 跟在 500°C 和 550°C 回火时间的变化. A—500°C 回火 1 小时, B—500°C 回火 5 小时, C—500°C 回火 5 小时 + 550°C 回火 1 小时, D—处理 C + 550°C 回火 4 小时

因此可以说, β' 的继续脱溶的特征并非弥散状态所致。

在对一含铁 30at.% 的合金的断片观测中, 我们曾注意到一些特殊现象。测量结果见图 14。从饱和磁化强度看, 样品在 500°C 回火 1 小时后脱溶已接近完竣, 但 H_c 只在低温下才比较大。增加回火时间对 $4\pi I_s$ 没有什么影响, 但 H_c 继续增大。续在 550°C 回火 1 小时, 则 $4\pi I_s$ 稍稍降低, 表示 β 和 β' 的成分有了改变, 而 H_c 则继续有增加。再在 550°C 回火 4 小时后, $4\pi I_s$ 不变, 但在室温以上的 H_c 值则仍有增加。在 550°C 回火后的两条 H_c-T 曲线的室温以下的部分各有两支; 测定较高的一支时, 样品是从剩磁状态出发被从室温下冷的; 测定较低的一支时, 则样品是从退磁了的状态下冷的。这现象显示, 样品内 β 相的颗粒大小和形状很不均匀; 有些颗粒在低温下的内禀 H_c 超过测量所用的最高磁场值, 即约 1400 奥斯特, 以致当样品是从退磁状态下冷时它们的存在就不能在退磁曲线中表现出来。

四、總 結

綜合上述對於幾種鐵-鎳-鋁三元合金的磁分析的結果以及最近的關於這一合金系的平衡圖的一部分數據, 我們可以对成分近于 Fe_2NiAl 的高矯頑力合金的脫溶過程的特征作如下的結論:

1. 从 1200°C 水淬所得的 Fe_2NiAl 過飽和固溶體在較高溫度 ($\sim 850^\circ\text{C}$) 分解極速, 脫溶能在 1 分鐘內基本上完竣。在 850°C 分出的 β' 相還含鐵約 35at. %, 其居里點在 400°C 附近。在 850°C 經短時間回火繼以水淬的合金雖然應該保有微彌散的相分布, 但是它的 H_c 值在室溫下是不大的; 不過 H_c 隨溫度的上升而增大, 在 β' 相的居里點出現高峯。从單畴顆粒理論的观点, 這是在 β' 相未失去其鐵磁性以前兩個相的顆粒間存在着磁相互作用, 以致顆粒的單畴特征不能表現出來。合金在 850°C 回火的時間如超過 3 分鐘, H_c 值就一般地劇烈下降; 這从單畴顆粒理論的观点只能用分出相的凝聚速率較大, 顆粒迅速地超過單畴結構的臨界大小來定性地說明。

2. 過飽和固溶體在較高溫度 ($\sim 850^\circ\text{C}$) 分解所生的 β' 相在 $600-700^\circ\text{C}$ 間能迅速地續行分解 (繼續脫溶), 在十多分鐘內就失去足夠的鐵而變成非鐵磁性的。因此, 曾在 850°C 短時間回火的合金在 $600-700^\circ\text{C}$ 再經適當的回火 (兩步處理) 後, 其室溫 H_c 值可增至 500—600 奧斯特。這種繼續脫溶現象大体上與 Лившиц 所提出的假設相符。磁性觀測的結果並且證明, β' 的繼續脫溶是“可逆”的, 就是說, 把曾在 $600-700^\circ\text{C}$ 回火的合金重熱至 850°C 時, β' 相能在幾分鐘內恢復 850°C 的平衡成分。 β' 相的續分解是一個“均勻”脫溶的過程, 大体上與成分相同的整塊合金的分解過程相同。从合金 Fe_2NiAl 經不同處理後的低溫飽和磁感應值的变化粗略地判斷, 高溫分解所生的 β 相也應有繼續脫溶現象。

3. 過飽和固溶體在較低溫度 ($\sim 700^\circ\text{C}$ 以下) 的分解要比在較高溫度慢得很多, 並且其過程是比較明顯地“不均勻”的。由於這一原因, 可以推測, 在這樣的溫度固溶體的分解和分出相的凝聚以相近的速度進行, 以致復相合金不能達到中肯的彌散狀態。因此, 這種合金不能通過高溫淬火繼以較低溫度回火的處理來獲得高 H_c 。

4. 合金 Fe_2NiAl 如以中肯速率 (相應於 H_c 的最大值) 从 1200°C 下冷, 則分出的 β' 相已經是非鐵磁性的了。在這狀態, 合金的 H_c 的溫度变化大致是與飽和磁感應的溫度变化成正比的; 這顯示, 控制 H_c 值的主要因素是 β 相顆粒的形狀各相異性。從這狀態的低溫飽和磁感應值推斷, 這時合金所含的鐵已有 70% 以上分出在 β 相中了。

參 考 文 獻

- [1] Bradley, J. A., *J. Iron Steel Inst.* **163** (1949), 19; **168** (1951), 233; **171** (1952), 41.
- [2] Иванов, О. С., *ДАН СССР* **78** (1951), 1157.
- [3] Лившиц, Б. Г., (а) *ЖТФ* **10** (1940), 1981; (б) “Высококоэрцитивные Сплавы”, Металлургия-дат, 1945.
- [4] Лившиц, Б. Г. и Львов, В. С., *ФММ* **1** (1955), 455.
- [5] Иванов, О. С., Казимиров, Ю. М. и Новикова, О. А., *ДАН СССР* **81** (1951), 231.
- [6] Snoek, J. W., (а) *Die Probleme der technischen Magnetisierungskurve* (R. Becker 編), Springer, 1938; (б) *Physica* **6** (1939), 321.
- [7] Иванов, О. С. и Казимиров, Ю. М., *ДАН СССР* **81** (1951), 35.

- [8] (a) Kronenberg, K. J., Z., *Metallkde* **45** (1954), 440; (b) Schulze, D., *Exptl. Tech. Phys.* **4** (1956), 193; (c) de Jong, J. J., Smeets, J. M. G. and Haantra, H. B., *JAP* **29** (1958), 297.
- [9] Sucksmith, W., *Proc. Roy. Soc. (London)* **171A** (1939), 525.
- [10] (a) Шур, Я. С. и Баранова, Н. А., *Труды института физики металлов, уральский филиал АН СССР* **15** (1954), 19.
 (b) Pawlek F. & Reichel, K., *Z. Metallkde* **46** (1955), 308.
 (c) Clegg, A. G. and McCaig, M., *Proc. Phys. Soc. Lond.* **B70** (1957), 194.
 (d) Баранова, Н. А. и Шур, Я. С., *Изв. АН СССР сер. физ.* **22** (1958), 1272.
- [11] Bradley, A. J. and Taylor, A., *Proc. Roy. Soc. (London)* **166A** (1938), 353.
- [12] Буйнов, Н. Н. и Лерияман, Р. М., *ДАН СССР* **79** (1951), 1.
- [13] Nesbitt, E. A., Williams, H. J. and Bozorth, R. M., *JAP* **25** (1954), 1014.

A MAGNETIC STUDY OF SOME IRON-NICKEL-ALUMINUM ALLOYS

WANG HUAN-YUAN CHANG SHOU-KUNG PAN SHIAO-THUR
 (Academia Sinica)

ABSTRACT

A detailed thermomagnetic analysis was carried out on a number of alloys along a tie-line in the two-phase ($\beta + \beta'$) region of the Fe-Ni-Al ternary system. The supersaturated solid solution, obtained by quenching an alloy close to the composition Fe_2NiAl , broke up very fast at relatively high temperatures ($\sim 850^\circ\text{C}$), precipitation being completed in a little more than a minute. The β' phase formed at 850°C still contained about 35 at. % iron, with a Curie point near 400°C . When this alloy, after going through such a short tempering at 850°C followed by quenching, was heated up to $600\text{--}700^\circ\text{C}$ again, the β' phase formed during the first tempering continued to decompose rapidly, losing enough iron to become nonmagnetic in not much more than ten minutes. This caused the room-temperature coercive force of the alloy to rise to about 500 Oe. Such a phenomenon is in agreement with Б. Г. Лившиц's suggestion of "post-precipitation". The magnetic measurements showed, moreover, that the post-precipitation of the β' phase was "reversible", that is, when the alloy was brought up to 850°C again after quenching from the second tempering at $600\text{--}700^\circ\text{C}$, the β' phase could recover its equilibrium composition for 850°C in a few minutes. Decomposition of the supersaturated solid solution Fe_2NiAl at relatively low temperatures (below 700°C) was quite slow, and, furthermore, there was considerable evidence that the process was "non-uniform". On the basis of the above findings, the fact that high coercive force in the alloy Fe_2NiAl cannot be obtained by quenching from above the solution temperature plus tempering at relatively low temperatures ($600\text{--}700^\circ\text{C}$) is interpreted in the light of the single-domain particle theory.