

Ni-Fe-Nb 及 Ni-Fe-Nb-Al 合金 磁性和结构的初步研究*

戴礼智 王俊健 侯德惠

提 要

对两类合金,即 Ni-Fe-Nb 和 Ni-Fe-Nb-Al 合金的热处理和磁性进行了实验. Ni-Fe-Nb 合金经高温处理后与工业常用的钼坡莫合金同样具有较高的起始磁导率和最大磁导率. 我们对 Ni-Fe-Nb 和 4 钼坡莫合金的物理参数进行了比较.

Ni-Fe-Nb-Al 合金有较高的硬度和电阻率. 经过两次联合处理, 可以达到较为适用的磁导率值.

Ni-Fe-Nb-Al 合金经高温缓慢冷却发生了调幅结构, 调幅结构的周期约 50 单胞(数)或 160 埃. Ni-Fe-Nb-Al 合金经 970°C 加热后快速冷却可以抑制调幅结构. 具有调幅结构的材料硬度较高, 矫顽力也略为增高.

一、引 言

某些镍铁合金在低磁场具有高的磁导率, 其中最感兴趣的为含 Ni¹³ 约 78% 的合金, 它具备小的磁致伸缩和小的磁晶各向异性. 整个二元的 Ni-Fe 系都是固溶体, 在约 78% Ni 出现有序的超结构. 工业上应用的坡莫合金是含 Mo 的 Ni-Fe-Mo 三元合金及含 Cu 和 Mo 或 Cu 和 Cr 的四元合金^[1,2].

作为磁记录的读写磁头, 由于机械抛光或与磁带摩擦所留的应力, 材料的起始磁导率降低很多. 这主要由于上述合金对于应力颇为敏感, 材料的硬度约为维氏 (H_v) 120—140.

近期增量等^[3,4]对 Ni-Fe-Nb 和 Ni-Fe-Ta 系三元合金的高导磁性能进行了研究. 可以看出, 在成分接近于 Ni₃Fe 的合金中加入约 14% 的 Ta, 所得起始磁导率方能相同于含 ~7% Nb 的合金. 在周期表中 Ta 和 Nb 同为 VB 元素, Nb 的原子量为 92.91, Ta 的原子量约倍于 Nb, 即 180.95, 而 Nb 和 Ta 有相等的价电子数. 所以要使作用相同, 需加入 Ta 的量就比 Nb 大得多. 我们曾对 Ni-Fe-Nb 合金进行过有关的实验^[5]. 发现在一定成分范围的合金经适当加工工艺和热处理可以得到优良的起始磁导率 μ_a , 而这个成分范围比较大. 此外, 为了进一步提高 Ni-Fe-Nb 合金的硬度和电阻率, 使其便于在较高频率下用作磁记录的读写磁头, 我们在本实验中加入了约 1.2% Al, 并对 Ni-Fe-Nb-Al 合金的磁性、电阻率和硬度进行了测试. 为了初步了解两类合金的晶体结构, 我们用 X 射线衍射仪对合金进行一些结构分析, 观察到四元合金在缓慢冷却后显示调幅结构.

* 1976 年 5 月 22 日收到.

1) 本文中所举成分, 凡不特别注明者, 都指重量百分数.

二、材料制备和实验过程

用电解镍、工业纯铁和铌条为原料,在真空感应炉中冶炼 6.5 公斤(7 号炉和 8 号炉)的合金锭。稍后,为了供应几家生产厂,冶炼了 25 公斤锭。在本文中选出了几个炉号进行试验。合金锭经热锻、热轧、酸洗、中间退火和冷轧,轧成 0.1, 0.05 和 0.02 毫米厚带材。由于 Ni-Fe-Nb 合金的再结晶温度较坡莫合金为高,中间退火在 900—950℃ 真空中进行。用内径为 25 毫米,外径为 35 毫米的环形叠片进行最后热处理和磁性测试之用。在交流磁性测试中,叠片间用纸隔绝。表 1 列出从合金锻坯上取样的化学成分。

为了提高合金的硬度和电阻率,冶炼了 5.5 公斤重的 Ni-Fe-Nb-Al 合金热锻性良好。在锻坯上取化学分析样,其成分如表 2。

表 1 Ni-Fe-Nb 三元合金的化学成分

炉 号	化 学 成 分(%)						
	Ni	Nb	C	Mn	S	P	Fe
7	79.04	7.75	0.004	0.004	0.003	0.007	余量
8	78.50	8.02	0.002	0.002	0.002	0.007	余量
14	79.85	7.39	0.012	0.064	0.005	0.012	余量
15	79.54	8.00	0.015	0.037	0.003	0.002	余量

表 2 Ni-Fe-Nb-Al 合金的化学成分

炉 号	化 学 成 分(%)						
	Ni	Nb	Al	C	S	P	Fe
28	79.79	8.04	1.16	0.004	0.003	0.002	余量
29	79.48	8.10	1.12	0.001	0.003	0.002	余量
30	79.49	8.10	1.09	0.001	0.003	0.003	余量
31	78.34	7.56	1.08	0.006	0.003	0.002	余量

Ni-Fe-Nb-Al 合金锭经热轧至 3 毫米厚的板材。由于加工后硬化,不易进行冷轧,特取 31 号炉作了条件试验。从板材上取 20 × 30 毫米小块,其硬度约维氏 (H_v) 401° 通过在 900—1200℃ 范围加热后,进行(1)空气中冷;(2)炉冷和(3)淬火三种试验,发现只有在 970℃ 加热之后淬火,材料的硬度最低,这时 $H_v = 320$ 。因此我们选择在 970℃ 保温 30 分钟,然后淬火(投入水中急冷),使硬度略低,就可进行加工。材料经酸洗后冷轧到 0.5 毫米厚。冷轧带材经过去油手续,在 970℃ 氢中保温 40 分钟,通氮气,再行淬火。酸洗后,继续轧到 0.3 毫米厚。最后经去油和真空退火,冷轧到 0.1 毫米厚材料。

三、实验结果

现将 Ni-Fe-Nb 合金的几种测试参数与工业常用的钼坡莫合金首先作一比较,见表 3。

表 3 Ni-Fe-Nb 和钼坡莫合金物理参数

合 金	成 分		居里温度 T_c (°C)	饱和磁感应 $4\pi M_s$ (室温)(高斯)		电阻 ρ (微欧·厘米)	弹性模量 E (室温) (达因/厘米 ²)	维氏硬度 H_v (250 克)	点阵常数 a (高温处理后) (埃)	比 重 d (克/立方厘米)
	重量(%)	原子(%)		测试	计算					
4 钼坡莫合金	Ni-Fe-Mo	Ni-Fe-Mo	460	测试 8700	计算 8500	55	$\sim 2 \times 10^{12}$	120—140	(111)3.5610 (200)3.5596 (220)3.5635	8.72
	79 17 4	79.5 18 2.5								
Ni-Fe-Nb	Ni-Fe-Nb	Ni-Fe-Nb	297	6250	5800	75	2.156×10^{12}	200	(220)3.5710	8.8
	79 13 8	80.4 14.4 5.2								

表 3 中有关钼坡莫合金的物理参数主要选自文献[1], 其中居里温度和饱和磁感应(包括计算值)也见诸报道^[6]. 点阵常数是在本实验中用我们制备的试样用 X 射线衍射仪所测试. 试样于 1000°C 在干氢中加热两小时后缓冷. 关于 Ni-Fe-Nb 合金的参数都是在本实验中所测试的结果. 点阵常数的最后一位数字作为参考数字而列出.

上述 Ni-Fe-Nb 合金于高温纯氢中处理后在低磁场具有较高的起始磁导率 μ_a . 图 1 是任意取自几个炉号的环形试样(0.1 毫米厚, 冲制叠片)用冲击法测得的起始磁导率.

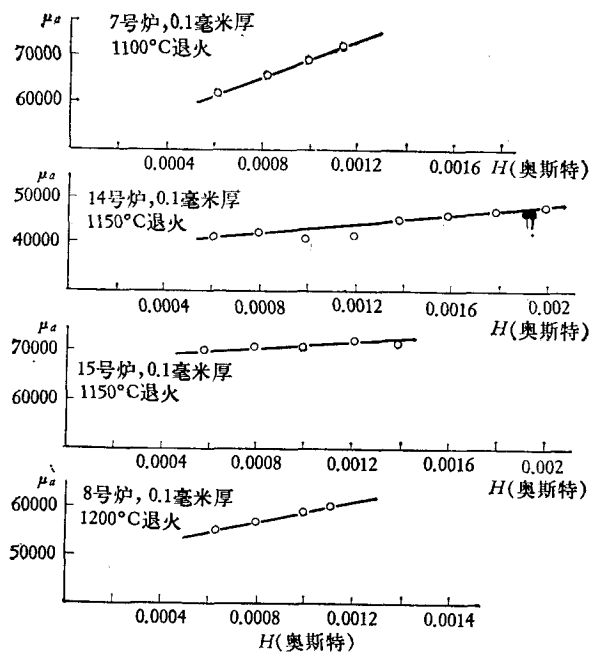


图 1 Ni-Fe-Nb 合金的起始磁导率

用冲击法除测试 μ_a 外, 也很方便地测试试样的最大磁导率 μ_m , 最大磁感应 B_m , 剩磁感应 B_r 和矫顽力 H_c . 现列举几个炉号的试样(厚 0.1 毫米, 经干氢高温处理)的直流磁性如表 4.

有关 Ni-Fe-Nb-Al 四元合金, 如按三元合金的热处理则起始磁导率颇低. 我们采取了两次处理: 先在真空中 1150°C 保温两小时, 炉冷; 然后在氢中 970°C, 保温两小时, 拉至炉口, 炉壁通水快冷. 试样 0.1 毫米厚, 经测试磁性、电阻率和硬度, 如表 5.

表 4 Ni-Fe-Nb 合金的直流磁性

炉 号	最大磁感应 B_m (高斯) ($H=10$ 奥斯特)	剩磁感应 B_r (高斯)	矫顽力 H_C (奥斯特)	起始磁导率 μ_a ($B=50$)	最大磁导率 μ_m
7	6600	4400	0.007	50000	350000
8	5700	3200	0.007	82000	270000
14	6500	3000	0.007	89000	270000
15	6700	3900	0.008	78000	370000

表 5 Ni-Fe-Nb-Al 合金直流磁性、电阻率及硬度

炉 号	B_m (高斯) ($H=10$ 奥斯特)	B_r (高斯)	H_C (奥斯特)	μ_a ($B=50$)	μ_m	ρ (微欧·厘米)	H_v (250 克)
28	5000	2800	0.016	16000	98600	—	—
29	4800	2800	0.018	17000	82000	—	—
30	5200	3000	0.018	19000	98000	87.5	346

用南通无线电厂制造的 CD5 型和 CD6 型高频电桥测试两类合金在 $B=20$ 高斯的高频磁性, 其结果如图 2。由于 Ni-Fe-Nb 合金在直流和较低频率下有较高的 μ_a 值, 因此不难看出, 在 0.1 和 0.05 毫米厚试样和在 500 千周以下它比 Ni-Fe-Nb-Al 合金有较高的复数磁导率 μ_1 , 虽然 Ni-Fe-Nb-Al 合金比 Ni-Fe-Nb 合金有较高的电阻率 ρ , 有兴趣

表 6 Ni-Fe-Nb 和 Ni-Fe-Nb-Al 合金点阵常数

炉 号	成 分	点阵常数(埃)	备 注
14	Ni79-Nb8-Fe13	3.5710	1200°C退火
28	Ni79-Nb8-Al 1.16-Fe	3.5766	1150°C退火
29	Ni79-Nb8-Al 1.12-Fe	3.5785	1150°C, 拉至炉口快冷
30	Ni79-Nb8-Al 1.09-Fe	3.5765	970°C, 拉至炉口快冷

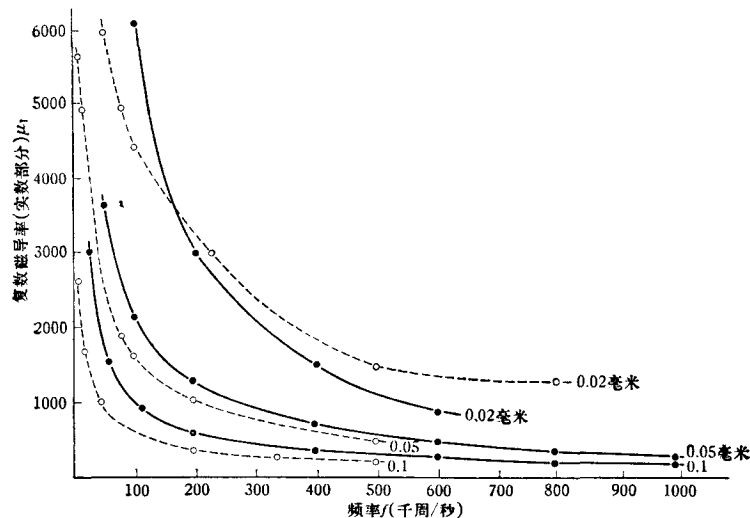


图 2 Ni-Fe-Nb 和 Ni-Fe-Nb-Al 合金不同厚度带材热处理后高频磁特性
(在 $B=20$ 高斯下测试) —●为 Ni-Fe-Nb;○为 Ni-Fe-Nb-Al

的是,当厚度为 0.02 毫米时, Ni-Fe-Nb-Al 合金在高频下显示其由于电阻率提高而带来的优越性;经测试,在 10 兆周, $\mu_1 = 20$.

用 X 射线衍射仪测试两类合金的点阵常数,由外推各晶面的参数作为角 θ 的函数的曲线得出. 表 6 所列点阵常数的最后一位数字仅作为参考.

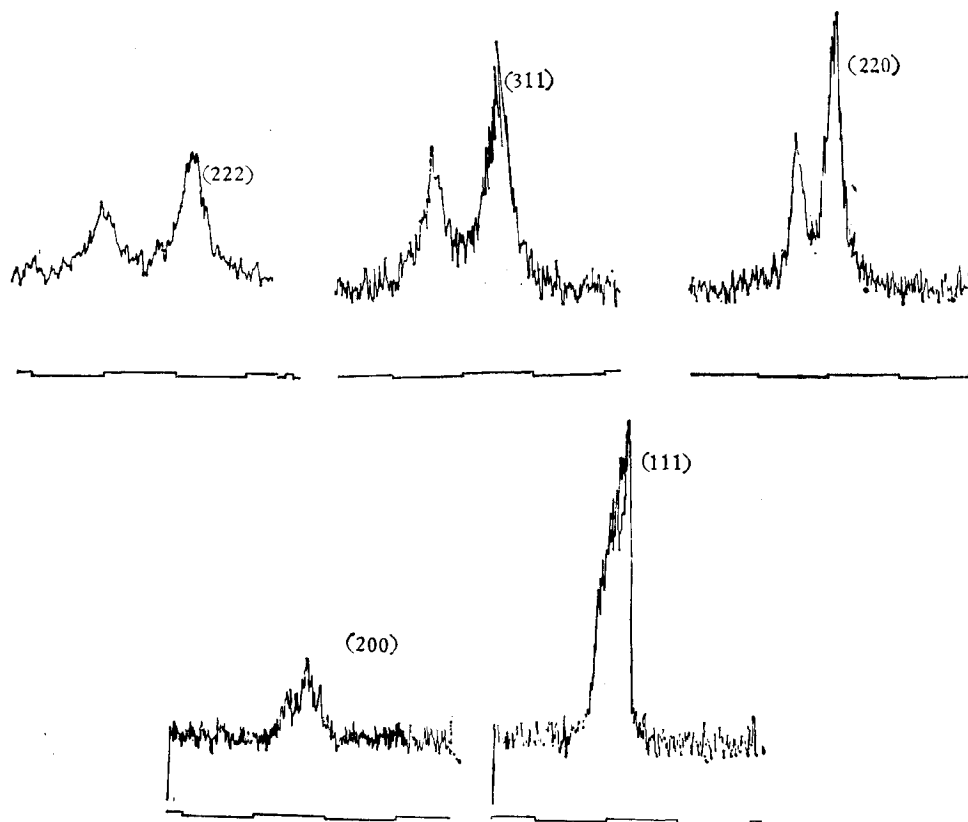


图 3 Ni-Fe-Nb-Al 合金, 30 号炉, 试样于 970°C 氢中保温两小时拉至炉口快速冷却的 X 射线衍射花样

图 3 是 Ni-Nb-Fe-Al 合金, 30 号炉, 在 970°C 保温两小时, 拉炉口冷却的 X 射线衍射花样. 试样用经腐蚀薄的片材, 试验时主要用 Fe 靶. 图 4 是同样成分的试样, 但在 1200°C 氢中保温三小时, 以每小时 150°C 速率冷至 600°C, 然后炉冷至室温的 X 射线衍射花样. 这时图中表示的 (220) 线有明显的调幅结构. 我们知道, 在面心立方合金的 X 射线衍射图相中, (111) 应为一强线. 可是我们找出, 在这合金试样中存在调幅结构时, (111) 线不显出或变弱. 我们用 Ni-Fe-Nb 合金与上述 Ni-Fe-Nb-Al 合金以相同条件在同一个炉中热处理, 得到 X 射线衍射花样如图 5 所示. 图中 (200) 和 (220) 都不显示如图 4 的明晰的调幅结构.

我们取 28 号炉的试样, 于 1150°C 在真空炉内保温两小时, 缓冷到室温, 同样用 X 射线衍射仪记录线条, 如图 6 所示. 我们看出 Ni-Fe-Nb-Al 合金无论在真空或氢中加热后缓冷都可以出现调幅结构.

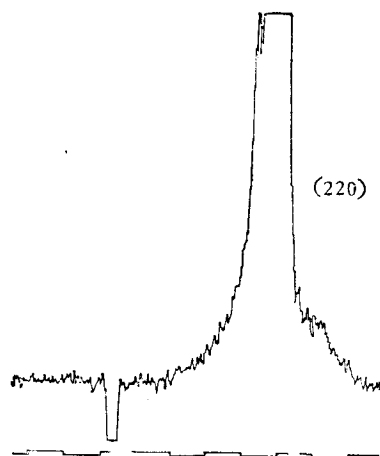


图 4 Ni-Fe-Nb-Al 合金, 30 号炉, 1200°C
氢中保温三小时缓冷后的 X 射线衍射图

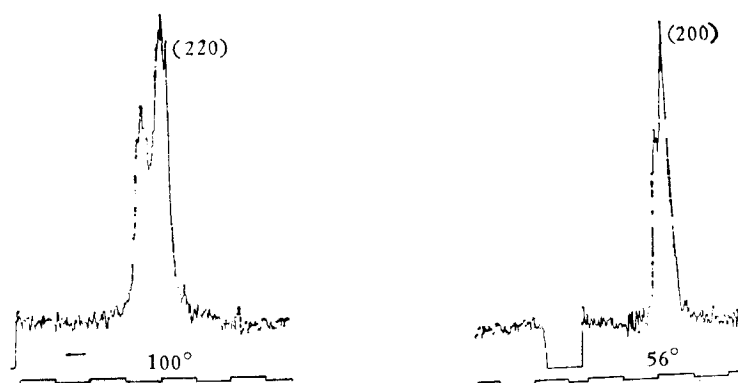


图 5 Ni-Fe-Nb 合金, 22 号炉, 1200°C 氢中
保温三小时缓冷后的 X 射线衍射图

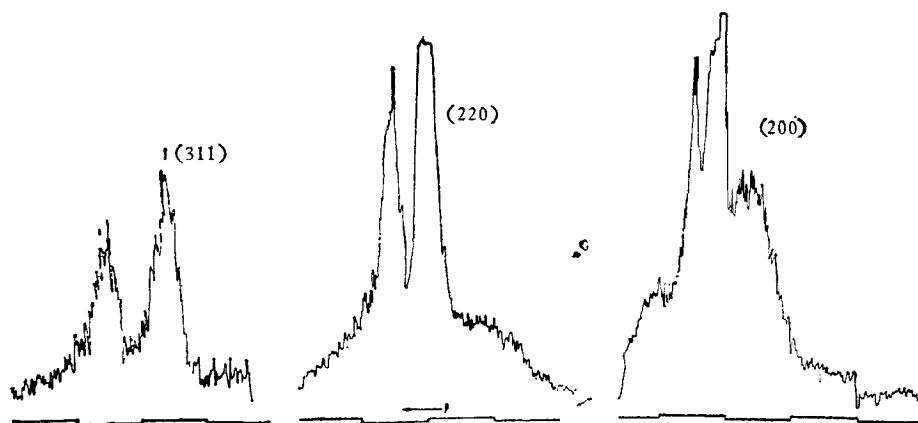


图 6 Ni-Fe-Nb-Al 合金, 28 号炉, 1150°C 真空
保温两小时缓冷的 X 射线衍射图

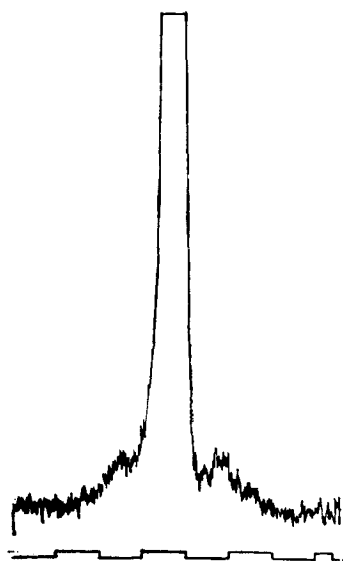


图 7 Ni-Fe-Nb-Al 合金, 30 号炉, 1150℃真空保温两小时缓冷, 用Cr靶记录的(200)X射线衍射图相

用 Guinier 照相机拍摄粉末和薄片材料的衍射记录图可以观察到线条的边带。在缓冷的 Ni-Fe-Nb-Al 合金中业已观察到。图 7 是用 Cr 靶的 X 射线所记录的图相, 试样于 1150℃ 真空中保温两小时缓冷, 同样可以见到(200)线条的调幅。

按 Daniel 和 Lipson^[7] 对 Cu-Fe-Ni 永磁合金分解的 X 射线研究中所用公式计算调幅结构的波长。他们所用的公式是

$$Q = h \tan \theta / N \delta \theta, \quad (1)$$

式中 $N = h^2 + k^2 + l^2$ 。调幅结构的周期 Q 以单胞为单位。得出结果如下:

晶面指数	辐射	$\delta\theta$ (度数)	$\delta\theta$ (弧度)	Q (单胞)	Q_s (埃)	备 注
200	Cr	0.537	0.00937	44.7	159	1150℃退火
220	Fe	0.3125	0.00545	51.0	182	1120℃氢中三小时缓冷

综合实验结果, Ni-Fe-Nb 合金从高温退火后没有出现调幅结构。用电子显微镜作薄膜观察也未发现脱溶现象。试样的矫顽力 H_c 在 0.01 奥斯特以下。Ni-Fe-Nb-Al 合金在高温加热后缓冷, 试样的 X 射线衍射花样显出较明晰的调幅结构。试样的矫顽力 H_c 这时约为 0.04 奥斯特。这数值对于软磁合金是嫌高的。如将合金于 1150℃ 或 970℃ 加热后拉至炉口, 炉口壁通水冷却, 不显示明晰的调幅结构。这时 H_c 约为 0.03 奥斯特, 有的试样的 H_c 为 0.02 奥斯特。四元合金经 1200℃ 真空退火后, 再在氢中加热从 970℃ 拉炉口快冷, H_c 为 0.017 奥斯特。

四、讨 论

Ni-Fe-Nb 合金在低磁场显示高的磁导率。在本文中将已测试的物理参数与常用的含 Mo 的坡莫合金进行了比较。在实验过程中找出 Ni-Fe-Nb 合金较之钼坡莫合金有较高的再结晶温度。Jesso^[8] 认为, 当合金成分接近于 Ni_3Fe 经冷轧和热处理, 合金可以产生长程序, 同时硬度增高。其后有些作者^[9]指出, 合金的短程序似乎对于硬度也有相似的影响。他们指出了合金的形变与处理和所叙述的硬化现象之间的关系, 但这一方面的报道很少, 期待充分的数据。

为了解释 Ni-Fe-Nb 合金经高温处理之后较之钼坡莫合金硬度高的原因, 我们曾设想^[5], 这是由于在成分 Ni_3Fe 附近加 Nb 较之加 Mo 使晶体点阵得到较大扩展。Mo-Ni 系平衡相图与 Ni-Nb 系的相似, 均含有 Cu_3Ti 型结构^[10,11]。Nb 的原子半径为 1.47 埃, 略大于 Mo (约大百分之五), 因此在 Ni-Fe 中加入 Nb 较之加入 Mo 可以发生较大的点阵畸变或点阵扩展。我们的实验结果提供了可参考的数据。

有的研究工作者^[12]认为, 在 Ni-Nb 中 Fe 的存在促使 γ'' 相的脱溶; 而 Al 在 Ni-Fe-Nb 合金中促使 γ' 相的脱溶, 但是在他们所实验的合金中含 Nb 量达到 10 原子%。同时

他们认为,当 Ni-Fe-Nb-Al 合金的点阵常数达到 3.589 埃时可以发生 γ' 或 $\gamma'+\gamma''$ 相脱溶。我们对所实验的两类合金的点阵常数都曾给以注意,但测试数据还不充分。可以说明的是,在我们的实验中两类合金经高温处理后都没有出现脱溶相,点阵常数也没有达到 3.589 埃这一个限值。

在我们的实验中,没有如 Duerden 和 Hume-Rothery^[11]对 Ni-Nb 系所指出的那样,当含 Nb 达到 4.2 原子%在室温发生脱溶相;虽则我们的实验中所用的是三元合金,但含 Nb 量已超过 5 原子%。对此,我们期待对 Ni-Nb 和 Ni-Fe-Nb 系中的固溶限和过饱和现象作进一步的实验。

从实验结果看出,在 Ni-Fe-Nb-Al 合金由高温缓冷出现调幅结构。当调幅结构出现时,合金的矫顽力 H_c 和硬度 H_v 均有所增加。在适当的淬火过程(高温加热后将试样快速冷却)可以抑制调幅结构的出现,这时材料的矫顽力可以达到较低的值。

在本实验中,Al 和 Nb 原子是在 Ni-Fe 基体的面心立方点阵中作为代置原子。主要由于这类原子的扩散引起了点阵缺陷,在这里表现为调幅结构。调幅结构的出现是由于相邻晶面之间的距离发生周期性的变化,其方向往往垂直于位移的点阵面。在记录的主线两侧,有时不但察见 $\delta\theta_1$,也可以量出 $\delta\theta_2$ 。因此同时计算出 Q_1 和 Q_2 , $Q_2 < Q_1$ 。在调幅结构中,间距振幅可以按贝塞耳函数表示。

另一有兴趣的实验结果是,当调幅结构在 Ni-Fe-Nb-Al 合金出现时,(111)线条不出现或减弱。这可能是由于当一部分原子发生了一维的位移,明显地就不能维持原有的点阵框框。

参 考 文 献

- [1] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism* (1951).
- [2] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (1972).
- [3] H. Masumoto *et al.*, *Trans. Jap. Inst. Metals*, **13**(1972), 182.
- [4] H. Masumoto *et al.*, *Trans. Jap. Inst. Metals*, **16**(1975), 49.
- [5] 戴礼智、侯德惠, *科学通报*, **20** (1975), 134.
- [6] E. D. Enoch, A. D. Fudge, *Brit. Journal Appl. Phys.*, **17**(1966), 623.
- [7] V. Daniel, H. Lipson, *Proc. Roy. Soc.*, **A181**(1943), 368.
- [8] E. Jesso, *Rev. Métall.*, **49**(1952), 727.
- [9] A. E. Vidoz, D. P. Lazarevic, R. W. Cahn, *Acta Met.*, **11**(1963), 17.
- [10] M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed. (1958).
- [11] I. J. Duerden, W. Hume-Rothery, *Journal Less-Common Metals*, **11**(1961), 381.
- [12] W. E. Quist, R. Taggart, D. H. Polonia, *Metallurgical Trans.*, **2**(1971), 225.

A PRELIMINARY STUDY OF THE MAGNETIC PROPERTIES AND STRUCTURES OF Ni-Fe-Nb AND Ni-Fe-Nb-Al ALLOYS

TAI LI-CHI WANG JUN-JIAN HOU DE-HUI

ABSTRACT

The magnetic properties of two kinds of alloys (Ni-Fe-Nb and Ni-Fe-Nb-Al) after various heat-treatments are studied. The initial and maximum permeabilities are high and can be compared with those of the technical Mo-permalloys. Some of the physical parameters of Ni-Fe-Nb and 4Mo-permalloy are tabulated here for comparison.

The quaternary Ni-Fe-Nb-Al alloy possesses higher Vickers hardness and electrical resistivity. Curves of a. c. magnetic permeabilities of the Ni-Fe-Nb-Al alloy specimens are presented.

In the specimens of Ni-Fe-Nb-Al after slow cooling from high temperature, modulated structures are developed with a wave-length of about 160 Å. Rapid cooling from 970°C suppresses the formation of the modulated structure. The material with a modulated structure possesses higher hardness as well as higher coercive force.