

简析钢铁材料的磁学性质

李红¹ 顾强²

(北京科技大学¹材料国家级实验教学示范中心;²物理系,北京 100083)

摘要 钢铁制品在日常生活中随处可见;钢铁材料具有磁性也是广为人知的生活常识。实用的钢铁材料种类繁多,磁性的强弱也有显著差别。本文旨在解析这个生活常识背后所涉及的物理知识。总体来看,钢铁材料主要是含有少量碳元素的铁碳合金,此外还可能包含少量其他合金元素。合金元素的含量及种类对钢铁材料磁性的影响很大。本文主要结合铁碳二元合金相图介绍了不同含碳量钢铁材料的组分,并据此对材料磁性的变化进行了定性分析。概括来说,铁磁性主要来自于材料中可能包含的三种组分:铁素体、渗碳体和马氏体,而奥氏体则仅具有顺磁性。其中马氏体是一种处于亚稳状态的非平衡相,无法标记在平衡相图中。本文也可以作为学习和应用相图的一个教学案例。

关键词 磁性;相图;钢铁;铁碳合金

ON THE MAGNETISM OF IRON AND STEEL

LI Hong¹ GU Qiang²

(¹ National Demonstration Center for Experimental Materials Education;

² Department of Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract Iron and steel are among the most widely-used engineering materials. It is our common knowledge that iron and steel have magnetism and their magnetization varies significantly. Steel is mainly an alloy of iron and carbon, which may contain small amounts of other alloying elements. This paper gives a brief introduction and performs some preliminary discussions on the magnetism of iron-carbon alloys with different carbon content or metallographic structures, mainly based on the iron-carbon binary phase diagram. There are three ferromagnetic components in steel: ferrite, cementite and martensite. The latter is a metastable phase which does not appear in the phase diagram. This paper can serve as a teaching case for learning and application of the phase diagram.

Key words magnetism; phase diagram; iron and steel; iron-carbon alloys

铁被称为“金属之王”,是基础建设和工业发展各领域中最不可或缺的原材料,其应用范围之广甚至影响到日常生活的方方面面。比如铁钉、

铁盒、铁锅等等铁制品在日常生活中司空见惯,而这些物品“能够被磁铁所吸引”也几乎是大家共知的生活常识。细心的人还会注意到,同一磁铁对

收稿日期: 2023-12-27; 网络首发日期: 2024-01-24

作者简介: 李红,北京科技大学材料国家级实验教学示范中心工程师,lihong@mater.ustb.edu.cn。

通信作者: 顾强,北京科技大学物理系教授,qgu@ustb.edu.cn。

引文格式: 李红,顾强. 简析钢铁材料的磁学性质[J]. 物理与工程, 2024, 34(3): 186-190.

Cite this article: LI H, GU Q. On the magnetism of iron and steel[J]. Physics and Engineering, 2024, 34(3): 186-190. (in Chinese)

不同铁制品的吸引力会有显著不同。上述现象说明,铁制品具有铁磁性,而且不同钢铁材料的铁磁性是有强弱差异的。为什么会这样呢?下文将从分析钢铁材料的组分入手说明其铁磁性的来源,并对磁性差异的原因进行解释。

实用钢铁材料通常并非纯铁,而是含有少量C元素的Fe-C合金,甚至还可能包含其他的合金元素。为简单起见,下面主要分析以碳为合金元素的钢铁材料。首先依据Fe-C合金二元相图^[1],对碳含量不同的几种处于平衡态的典型Fe-C合金的组分(即物相)及其磁性进行介绍和分析,然后扩展到分析处于亚稳态的Fe-C合金的磁性,举例说明掺杂其他合金元素对材料磁性的影响。二元相图是热力学^[2]和物理化学^[3]等大学本科课程的重要内容;本文的分析和讨论可以作为学习和应用二元相图的一个教学案例。

1 关于顺磁性和铁磁性的简单介绍

为了理解钢铁材料的磁性,需要首先介绍一下磁性的基本概念。磁性是磁介质所表现出的一种基本属性。所谓磁介质,是指能够与磁场发生作用的物质^[4]。依据磁介质对磁场的响应不同,又可以把磁介质分为铁磁性、顺磁性、抗磁性、反铁磁性和亚铁磁性介质等不同种类^[5,6]。钢铁材料能够被磁铁所吸引,这是铁磁性和顺磁性介质的一种表现。

对于顺磁性介质,可以想象构成介质的每个单元(分子或原子)都携带一个固有磁矩(磁偶极子) μ ,但是这些磁矩的取向是杂乱无章的(可以认为磁矩的杂乱取向是热涨落所导致的,其混乱的程度由熵来衡量),各个磁矩矢量相互抵消,因此总体上并不显示磁性。当存在外磁场时,磁矩与外磁场发生耦合,具有了磁势能: $-\mu \cdot B$,其中 B 是磁场的磁感应强度。当磁矩与外磁场方向有一致取向时,磁势能降低,因此在磁介质中就产生了与外磁场方向一致的净磁矩。这个现象称为磁化^[4]。单位体积 ΔV 介质的总磁矩定义为磁化强

度: $M = \frac{\sum_i \mu_i}{\Delta V}$ 。这种原本不显示磁性,但是在外磁场中被诱导出与外磁场方向一致的磁化强度的

介质,就是顺磁性介质。当外磁场很弱时, M 通常与外磁场强度 H 呈线性关系: $M = \chi H$,其中 χ 称为介质的(顺磁)磁化率。

对于铁磁性介质(即铁磁体),即使没有外磁场,介质中的固有磁矩也已经呈现一致排列的趋势,从而具有了一定的磁化强度: $M \neq 0$ 。这种并非由外磁场诱导的磁化强度,称为自发磁化强度。自发磁化产生的前提是磁矩之间必须存在某种相互作用(本文不讨论该相互作用的微观机制),使得当磁矩一致排列时,磁矩之间的相互作用能会降低。另一方面,磁矩一致排列导致熵减小以及自由能相应增加。磁矩一致排列的程度取决于二者的竞争。显然,自发磁化强度 $M(T)$ 是温度 T 的函数;温度越高,热涨落的影响越大,自发磁化强度 $M(T)$ 越小。 M 趋近于零时所对应的临界温度 T_c ,称为居里温度。居里温度之上,热涨落完全克服了磁矩相互作用能的影响,系统转变为顺磁性介质。自发磁化强度与温度的关系可以由如下公式描述^[2,5,6]

$$m = \tanh m/t$$

其中, $m = M(T)/M(0)$, $t = T/T_c$ 。该公式很好地符合铁、钴和镍等铁磁介质的实验结果^[5,6]。

自发磁化强度 M 和居里温度 T_c 是表征铁磁性强弱的两个重要参数。纯铁的居里温度^[5,6]是770℃(1043K),室温(25℃或298K附近)下的质量磁化强度^[7]约为 $217 \text{ J T}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$,绝对零度的质量磁化强度^[5]约为 $221 \text{ J T}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。质量磁化强度是实验测量中的惯用概念,表示单位质量介质的总磁矩,它与 M 的比值等于物质的密度。

磁化后的介质本身就如同一块磁铁,能够跟其他的磁铁发生作用:同极相斥,异极相吸。力的大小正比于两块磁铁磁化强度的乘积。当磁铁靠近顺磁性介质,在介质中诱导出与磁铁极性方向一致的磁化强度,二者之间也会产生吸引作用。但由于顺磁介质的磁化率 χ 通常很小,诱导出的磁化强度非常微弱,因此与磁铁之间的吸引作用小到可以忽略。

2 固态纯相的磁性

现在开始讨论铁碳合金的磁性。实用钢铁材料中的含碳量通常较低,因此不需要考虑完整的Fe-C二元相图,而是代之以Fe-Fe₃C相图即可,

如图 1 所示^[1]。一般把含碳量质量百分比小于 0.02% 的铁碳合金称为工业纯铁;介于 0.02%~2.11% 之间的铁碳合金称为钢;大于 2.11% 铁碳合金则称为铸铁。由图 1 可见,虽然碳的含量不高,但它参与生成了新的物相(Fe_3C),使得钢铁材料成为两相共存的复相系统^[2,3],从而导致系统的磁性与纯铁相比发生了显著改变。作为分析复相系统磁性的基础,下面首先讨论相图中出现的几个固态纯相。

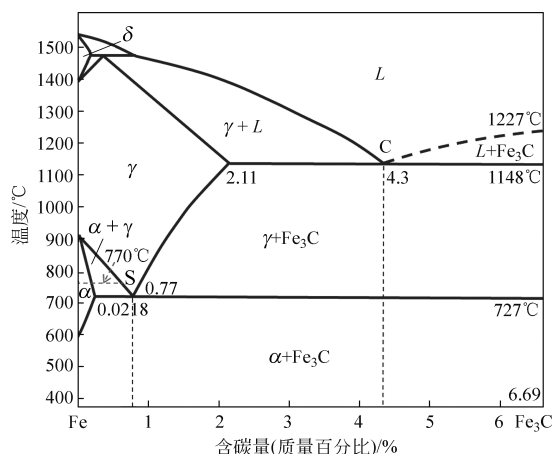


图 1 铁碳合金相图^[1]

图 1 中最左侧的线代表纯铁。随温度由低到高,纯铁先后经历三个固态相^[1]:在 912℃ 以下是体心立方(bcc)结构的 α -Fe 相;在 912~1394℃ 温度区间是面心立方(fcc)结构的 γ -Fe 相;1394~1538℃ 区间是 bcc 结构的 δ -Fe 相。1538℃ 是纯铁的熔点。如前所述,纯铁的居里温度是 770℃,此时处于 α 相。居里温度之上的 α 相以及 γ 相和 δ 相都是只具有顺磁性。 δ 相是高温相,跟常温下铁制品的性质没有关系,后面将不再涉及。

当掺入少量碳元素,碳原子可以填充在 α -Fe 和 γ -Fe 中形成间隙固溶体。固溶体属于单一物相。碳溶于 α -Fe 中形成的固溶体称为铁素体,在相图中标记为 α 区。 α -Fe 的溶碳能力很差;在 727℃ 时溶碳量最大,可达 0.0218% (质量百分比,后文的溶解度均指质量比);随着温度下降溶碳量逐渐减小,在 600℃ 时溶碳量减小到约为 0.0057%;室温下溶碳量更是几乎等于零。一般认为间隙碳原子对铁的磁性影响不大,铁素体的居里温度跟纯铁相近,依旧约为 770℃。碳溶于 γ -Fe 而形成的固溶体称为奥氏体,在相图中标记为 γ 区。 γ

相是 fcc 结构,溶碳能力显著强于 bcc 结构的 α -Fe,最大溶解度可达 2.11%,约为 α -Fe 的 100 倍。奥氏体和纯铁的 γ 相一样,依旧仅仅显示顺磁性。

图 1 最右侧的线代表渗碳体。这是铁与碳形成的一种金属化合物,化学式是 Fe_3C ,碳在其中的占比为 6.69%。渗碳体的结构是复杂的正交晶格,熔点为 1227℃。值得指出的是,渗碳体是具有铁磁性的^[8,9],居里温度是 210℃ (483K),室温下的饱和磁化强度约为 $125\text{J}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。两个参数都大约是纯铁的一半,其铁磁性明显弱于 α -Fe。这是导致平衡状态下铁碳合金的磁性弱于纯铁的主要原因。

3 复相铁碳合金的磁性

相图中能够显示铁磁性的复相区有两个:727℃ 以上的铁素体与奥氏体的共存区 ($\alpha + \gamma$) 和 727℃ 以下的铁素体和渗碳体共存区 ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$)。两个区都描述了两个物相以某种比例混合的产物,混合比例可以依据“杠杆定则”来计算^[2,3]。衡量系统总体磁化强度的基本思路是根据混合比例不同对两相的磁化强度进行加权求和。以 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 区为例作一下定性分析:铁素体在 727℃ 以下一直具有铁磁性,渗碳体则只有在 210℃ 以下才对铁磁性有贡献。温度越低系统的磁化强度越大。随含碳量增加,铁素体的贡献减少,而渗碳体贡献增加;由于渗碳体的磁化强度远小于铁素体,故系统的总磁化强度是逐渐减小的。由此可以判断,铸铁的铁磁性比钢要弱得多。

下面重点分析两个特殊含碳量的铁碳合金:一个是共析点(S 点,含碳量 0.77%,共析转变温度 727℃)以下形成的共析体,称为珠光体;另一个是共晶点(C 点,含碳量 4.3%,共析转变温度 1148℃)以下形成的共晶体,称为莱氏体。一般来说,共析体和共晶体虽然是两相(或多相)混合物,但跟一般的多相混合物相比,它们的组织结构要更加细密和均匀。

共析点 S 是奥氏体转变为低温相的临界点。奥氏体放出热量,就会有铁素体(含碳量 0.0218%)和渗碳体 Fe_3C 从中同时析出,形成在空间上以特定规律分布的混合物,被称为珠光体,其中大约包含了 88% 的铁素体和 12% 的渗碳体。由于铁素体的居里温度为 770℃,高于共析转变温度,因此

铁素体一旦析出就会显示铁磁性。而渗碳体虽然在低温下具有弱铁磁性,但由于此时温度高于其居里温度,渗碳体尚处于顺磁态。随着温度进一步降低,除了铁素体的磁化强度会逐渐增大,渗碳体也会在温度降到 210°C 时发生磁性相变而进入铁磁态。常温下的铁素体和渗碳体都处于铁磁相,但由于渗碳体的磁性弱于铁素体,因此珠光体的整体磁性也会相应弱于等量的铁素体,而强于渗碳体。

共晶点 C 是液态铁发生凝固的转变点。铁水放出热量,就会有奥氏体(含碳量 2.11%)和渗碳体 Fe_3C 同时结晶,产生的共晶体被称为莱氏体,其中的奥氏体和渗碳体大约各占一半。在 1148°C 和 727°C 之间的奥氏体和渗碳体的机械混合物称高温莱氏体。其中奥氏体和渗碳体都是顺磁性的。在 727°C 时,剩余的奥氏体刚好处于 S 点的状态。继续释放热量,这部分奥氏体发生共析而产生珠光体。这种珠光体和渗碳体的混合物称为低温莱氏体,其本质上依旧是铁素体和渗碳体的混合物。跟珠光体类似,温度高于 210°C ,唯有铁素体对铁磁性有贡献;温度降到 210°C 以下,渗碳体也开始显示铁磁性。总体上莱氏体的铁磁性弱于珠光体。

最后需要指出,上述“加权求和计算磁化强度”的分析方法只是一种粗略的估计,并不十分可靠,因为两相以不同的方式混合,或者说形成不同的金相组织结构,可能会导致总体磁性发生非平庸的变化。而材料的不同热处理方式和加工工艺往往会显著改变其金相结构。

4 非平衡相及多元合金相的磁性

前面分析了处于热力学平衡态的铁碳合金。实用的钢材往往并非处于平衡态,因为钢材在加工过程中会产生很多亚稳结构或亚稳相。在奥氏体向低温相转变的过程中,如果降温速度足够快,使得奥氏体过冷,导致产生一些非平衡的产物^[1]。比如在中温区域(约 $600\sim 200^{\circ}\text{C}$)可以形成碳含量过饱和铁素体和渗碳体的混合物,称为贝氏体,甚至还会有残余的奥氏体被冻结下来。这些非平衡因素自然会影响(通常是削弱)材料的磁性。

当奥氏体被急速冷却(淬火),其中固溶的碳原子来不及扩散出晶胞,会发生一种非扩散型相

变而形成马氏体。因为原子无扩散,仅仅发生迅速和微小的重排,所以由奥氏体转变为马氏体只需要克服很小的能量势垒。马氏体还可以在压力作用下形成,这种方法通常用在特殊的钢种(高强度、高延展性的钢)。马氏体出现的温度低于贝氏体;它是一种典型的非平衡相,无法标记在 Fe-C 相图中。马氏体也可以看作是一种碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的过饱和固溶体,不过跟其他过饱和的铁素体相比,它有相对稳定的晶格结构,是体心正方结构。

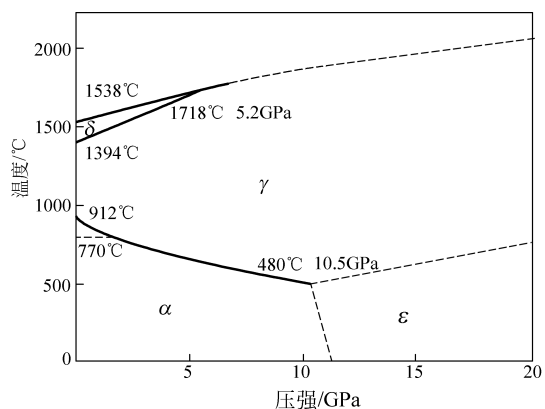
马氏体和铁素体一样具有较强的磁性。由于马氏体是一种非平衡相,如何像对待平衡态的磁性材料那样准确测量其居里温度和磁化强度等磁学性质是一个值得探讨的问题。尚未见到对马氏体饱和磁化强度的直接测量数据,估计与铁素体相近。马氏体转变的起始温度 M_s 大约在 $300\sim 100^{\circ}\text{C}$ 范围,随奥氏体中含碳量的增加而降低;对于碳含量等于共析点碳浓度(0.77%)的过冷奥氏体, M_s 约为 230°C 。 M_s 相对偏低,一般来说马氏体在其产生的时候就已经具有铁磁性了。因此如果存在居里温度,也应高于 M_s 。

在实际应用的钢铁材料中往往还会掺杂少量其他合金元素以改善其力学性能。这类材料家族庞大,难以尽述。这里仅举一例:加入 Ni、Cr 和 N 等元素,可以把高温相奥氏体稳定到低温下。因为奥氏体组织是顺磁的,本身不具有铁磁性,由此可以得到所谓无磁的奥氏体钢。但实际上奥氏体钢不可能完全无磁。奥氏体的结构稳定性较差,容易有部分奥氏体组织转变成马氏体从而增强材料的铁磁性。冷变形加工也会导致奥氏体变成马氏体。通常冷加工变形越大,马氏体越多,铁磁性也越强。而热加工成型的奥氏体不锈钢几乎不带磁性。

5 高压下纯铁的磁性——一个有趣的补充

以上的讨论都限于常压(一个标准大气压)条件。很早就有人研究压强对纯铁磁性的影响^[10],发现压强对 $\alpha\text{-Fe}$ 相的居里温度影响不大,但会导致 $\alpha\text{-Fe}$ 相到 $\gamma\text{-Fe}$ 相转变温度的降低。大约在 1.75GPa ,两相转变温度刚好降到 $\alpha\text{-Fe}$ 相的居里温度(770°C),压强继续增大, $\alpha\text{-Fe}$ 转变为 $\gamma\text{-Fe}$,铁磁性也就随之消失。

图 2 是纯铁的温度-压强相图^[11]。在非常高

图2 纯铁的温度-压强相图^[11]

的压强下,铁还存在第四种同素异形体,它具有密排六方(hcp)结构,被称为 ϵ -Fe相。在室温下的临界压强大约是11.5 GPa;在480℃和10.5 GPa,是 α -Fe相、 ϵ -Fe相和 γ -Fe相的三相共存点。 ϵ -Fe不具有铁磁性。因此,在高压下, α -Fe相与 γ -Fe相的相边界以及 α -Fe相与 ϵ -Fe相的相边界同时也是铁磁相与顺磁相的相边界。

说到 ϵ -Fe,一个有趣的研究结果不能不提。长期以来,由于超导电性的抗磁性,人们一直以为铁是不可能具有超导电性的。2001年,首次发现了 ϵ -Fe在15~30 GPa之间会展示超导电性,超导转变温度约为-271℃(2K)^[12]。

6 结语

本文主要以铁碳合金为例分析了钢铁材料的磁学性质。概括地说,实用钢铁材料铁磁性的来源主要归因于三个物相:铁素体、渗碳体和马氏体(非平衡相),其自发磁化强度的排序为:铁素体 $\approx$ 马氏体 $>$ 渗碳体。它们在材料中所占的比例决定了材料的整体磁性,导致了不同含碳量材料的磁性差别显著;它们的混合方式也是一个影响磁性的重要因素(这个问题还有待深入研究)。此外并非所有的钢铁材料都有铁磁性,比如奥氏体钢就是顺磁性的。

对于钢铁材料,化学组分和加工工艺对材料

的金相组织结构有重要影响。这种影响不仅仅限于引起各种物相的混合方式显著改变,还会导致各种非平衡相的出现,因而形成了五花八门、变化多端的金相结构。因此要完全讲清楚钢铁材料的磁学性质并非易事。由于应用的需要,人们已经对材料的不同金相结构与力学性能的关系进行了深入而广泛的研究。相比而言,对其磁性的认识还不够深入和全面,尚需要进行更多细致的探索。

致谢:感谢强文江教授和柳祝红教授的有益讨论和建议。

参 考 文 献

- [1] 胡庚祥,蔡珣,戎咏华. 材料科学基础[M]. 3版. 上海:上海交通大学出版社,2010.
- [2] 汪志诚. 热力学统计物理[M]. 6版. 北京:高等教育出版社,2020.
- [3] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等. 物理化学(上册)[M]. 5版. 北京:高等教育出版社,2005.
- [4] 赵凯华,陈熙谋. 新概念物理学教程(电磁学)[M]. 北京:高等教育出版社,2003.
- [5] 基特尔 C. 固体物理导论[M]. 项金钟,吴兴惠,译. 北京:化学工业出版社,2005.
- [6] 姜寿亭,李卫. 凝聚态磁性物理[M]. 北京:科学出版社,2003.
- [7] CRANGLE J, GOODMAN G M. The magnetization of pure iron and nickel[J]. Proc Roy Soc Lond A, 1971, 321: 477.
- [8] TSUZUKI A, SAGO S, HIRANO S I, et al. High temperature and pressure preparation and properties of iron carbides Fe_7C_3 and Fe_3C [J]. J Mater Sci, 1984, 19: 2513.
- [9] MITSUI Y, IKEHARA Y, TAKAHASHI K, et al. $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ binary phase diagram in high magnetic fields[J]. J Alloys Comp, 2015, 632: 251.
- [10] LEGER J M, LORIER-SUSSE C, VODAR B. Pressure effect on the Curie temperatures of transition metals and alloys[J]. Phys Rev B, 1972, 6: 4250.
- [11] SWARTZENDRUBER L J. The Fe(iron) system[J]. Bull Alloy Phase Diagr, 1982, 3: 161.
- [12] SHIMIZU K, KIMURA T, FUROMOTO S, et al. Superconductivity in the non-magnetic state of iron under pressure[J]. Nature, 2001, 412: 316.