

DOI: 10.3969/j.issn.1000-6826.2013.01.005

α -Fe 的磁性转变与 β -Fe 的身世之谜

The Magnetic Transformation of Alpha-Fe and the Puzzle of Beta-Fe

供稿|余冬梅, 欧尔彪, 付海燕, 张燕辉, 赵丹/ YU Dong-mei, OU Er-biao, FU Hai-yan, ZHANG Yan-hui, ZHAO Dan

内容导读

你知道铁的磁性是怎样产生的吗? 你知道铁的磁性又是如何发生转变的吗? 钢铁和人类一样, 也有家族, 更有秘密。关于钢铁你是否了解过它的秘密呢? 文章针对现在公认的铁-渗碳体二元合金平衡相图中没有 β -Fe存在的现象进行了阐述, 证实 β -Fe与 α -Fe有着相同的晶体结构, β -Fe与 α -Fe之间的主要差别是磁性转变, 并用居里温度成功地解释了 α -Fe向 β -Fe的磁性转变问题。

钢铁概述

钢铁是我们生活中运用最为广泛的金属材料, 它承载着社会的发展和人类的进步。铁器的使用极大地推动了中国农耕文明的发展, 因而铁器时代成为了人类发展史中一个尤为重要的时代, 具有里程碑式的历史意义。不论工业还是农业, 钢铁都是制造工具最基本的金属材料, 与我们的生产和生活密不可分。对于比比皆是的钢铁, 它和人类一样也有家族, 更有秘密。关于钢铁, 你

是否曾经走近过它, 是否了解过它的秘密呢? 世间万物都以其各自的形态呈现着, 正是其多样性丰富着的大千世界。现在就让我们一起走近钢铁, 从微观到宏观来剖析它的结构与性能及其相互间的关系, 揭开其真正的面纱, 洞悉隐藏在背后的秘密。

铁的磁性解析及转变

想必大家都知道铁具有磁性, 小学的自然课本里就有介绍, 或许儿时都有玩过磁铁的经历吧! 对于铁具有磁性, 大家并

不为奇, 可是你知道铁的磁性是怎么产生的吗? 又是否知道铁的磁性还会发生转变? 众所周知, 物质大都是由分子组成的, 分子是由原子组成的, 原子又是由原子核和电子组成的。从哲学角度来看, 世界是由物质构成的, 物质是运动的, 原子也不例外。其实在原子内部, 电子不停地自转, 并绕原子核旋转。电子的这两种运动都会产生磁性。但是在大多数物质中, 电子运动的方向各不相同、杂乱无章, 磁效应相互抵消, 因此大多数物质在正常

作者单位: 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050

情况下,并不呈现磁性。然而,铁、钴、镍或铁氧体等铁磁类物质却有所不同,它们内部的电子自旋可以在小范围内自发地排列起来,形成一个自发磁化区,这种自发磁化区就叫磁畴^[1]。所谓磁畴,是指磁性材料内部的一个个小区域,每个区域内部包含大量原子,这些原子的磁矩都像一个个小磁铁那样整齐排列,但相邻的不同区域之间原子磁矩排列的方向不同^[1]。磁性材料在正常情况下并不对外显示磁性。只有当磁性材料被磁化以后,它才能对外显示出磁性。磁性与非磁性的本质区别在于物质里面的电子是不是在总体上有一定方向性的运动^[1]。例如有些磁性物质,在剧烈撞击后失去磁性就是这个原因。铁磁类物质磁化后,内部的磁畴整整齐齐、方向一致地排列起来,使磁性加强,这就构成磁铁了。磁铁的吸铁过程就是对铁块的磁化过程,磁化了的铁块和磁铁不同极性间产生吸引力,铁块就牢牢地与磁铁“粘”在一起了。我们就说磁铁具有磁性了。

铁-渗碳体相图简介

钢铁是铁与 C (碳)、Si (硅)、Mn (锰)、P (磷)、S (硫) 以及少量的其他元素所组成的合金。其中除 Fe (铁) 外, C 的含量对钢铁的机械性能起着主要作用,故统称为铁-碳合金。铁-碳合金中的碳有两种存在形式:通常情况下形成化合物 Fe_3C (称为渗碳体),但特殊情况下也可形成石墨相。当碳以 Fe_3C 的形式存在时,可以

把 Fe_3C 看作一个组元,此时的铁-碳相图称为 Fe- Fe_3C 系相图;当碳以石墨形式存在时,铁-碳图称为铁-石墨相图。石墨相的吉布斯自由能比 Fe_3C 相低,故 Fe- Fe_3C 系相图称为介稳系相图;铁-石墨相图为稳定相图。通常,铁-渗碳体体系的介稳系与稳定系相图被叠绘在同一坐标中,这就是所谓的铁-碳“双重”相图(见图 1)。其中实线表示按介稳态转变的 Fe- Fe_3C 相图;虚线表示按稳态转变的铁-石墨相图^[1]。铁与碳组成的重要合金相有铁素体、奥氏体、马氏体、渗碳体及石墨相。碳溶于 α -Fe 和 δ -Fe 中形成的间隙固溶体称为铁素体,具有体心立方结构,分别用 α (或 F) 及 δ 表示;碳溶于 γ -Fe 中形成的间隙固溶体称为奥氏体,具有面心立方结构,以 γ (或 A) 表示;马氏体就

是碳在 α -Fe 中过饱和的间隙固溶体。钢中的马氏体一般有两种类型的结构:一种是体心立方,如含碳极微的低碳钢或无碳合金中的马氏体;另一种也是体心立方,出现在含碳极高的钢中,碳原子呈部分有序排列^[2],体心立方的一个轴会被拉长,形成略有差异的体心正方晶体结构。

铁-渗碳体二元合金相图中 α -Fe 加热时在 770 发生磁性转变,即由低温的铁磁性变为高温的顺磁性状态,这种磁性转变称为 A_2 转变,770 就称为铁素体居里温度 (A_2 点为铁素体居里点)。磁性转变对 α -Fe 的晶体结构不产生影响,故磁性转变不属于相变^[2]。912 以下 α -Fe 的晶体结构均为体心立方结构。

渗碳体 Fe_3C 在低温时略有铁磁性,此铁磁性在 230 以上消失,230 称为渗碳体居里温度^[1]。

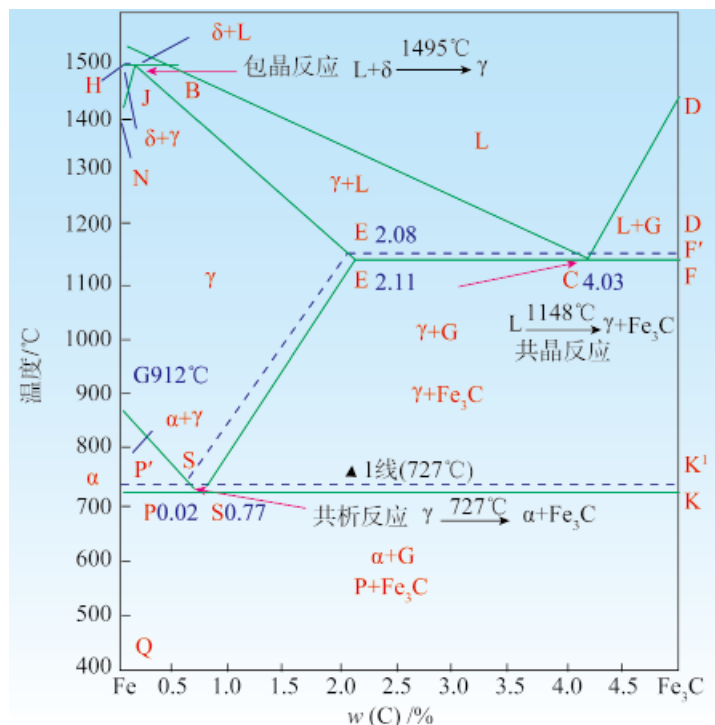


图 1 Fe- Fe_3C 平衡相图

β-Fe 之谜

有些金属有多种同素异构体，为了便于区别，人们就按希腊字母的先后排列顺序给它们取了不同的名字予以标记。希腊字母是英文字母以及大多数欧洲语言字母的前身，类似于中国的甲乙丙丁，也许都是尚古情结吧！α 铁、γ 铁、δ 铁就是铁的三种同素异构体，这不得不让我们掩卷沉思：铁的同素异构体的命名似乎违背了人们的常规命名方式？因为 β 铁的缺失。若只有三种同素异构体，按希腊字母的先后顺序命名的话，应该存在 β 铁而不是 δ 铁。

世界各国目前对钢铁的研究已经很成熟了。从铁-渗碳体相图(见图 1)中也可以明显看出确实不存在 β 铁，这一问题让人们困惑不解。铁的同素异构体命名中为何没有 β-Fe？郭可信介绍了科学界关于 β-Fe 是否存在以及有关它的本质的学术争论^[3]。1885 年，Osmond 首次提出 β-Fe，并用 β-Fe 标明钢在淬火后的硬化状态，以示与未淬火或淬火前的软的 α-Fe 区别。此时，β-Fe 是由 α-Fe 在淬火过程中转变得出，它仅是钢中的一种淬火组织的代名词，Osmond 之后相继提出了 α-Fe 和 β-Fe 的同素异构转变及其 β-Fe 的硬化理论^[3]。在纯铁中，α 和 β 共存显然违背了相律^[1] ($f = C - P + 2$, C 为系统的组元数； P 为平衡共存的相的数目； f 为自由度)。同时 β-Fe 的硬化理论很自然地引起了钢铁冶金界的强烈反对，钢铁冶金界的碳派人士

认为碳是使钢在淬火后变硬的关键^[3]。争论的双方各执己见，像瞎子摸象一样拘泥于一孔之见。他们始终背着各自沉重的理论包袱，不论正确与否，站在各自的专业视角试图去击垮对方。这种认识科学的偏激态度与行动让人生畏啊！兼收并蓄，博采众长。这才是我们应该对待科学的态度，乃至做人的准则。只有这样才能有助于自身的提高，不至于在自己所挖的坟墓中葬身。对待科学我们的态度更要严谨，善于聆听，审视自我。

Howe 是一位比较客观的学者，他既没提出一种硬化理论的包袱，又兼有理论与实践两方面的知识。他既承认在淬火过程中铁的同素异构转变，也承认碳的作用；前者在低碳钢中起主导作

用，后者在高碳钢中起主导作用。自从 Westgren 在 1921 年用高温 X 射线相机证明 α-Fe 及 β-Fe 有相同的体心立方点阵，β-Fe 这个名词就很少使用了^[3]。尽管 β-Fe 的存在被否定了，但是铁的同素异构转变还是存在的。铁在不同温度下发生同素异构转变(见图 2)，其晶体结构也相应的发生了改变(见图 3)。γ-Fe 是面心立方结构(fcc)，而 α-Fe 和 δ-Fe 属于体心立方结构(bcc)，且 γ-Fe 介于转变的中间，故晶体结构会发生相应转变，这一点也可从铁-渗碳体平衡相图中看出。

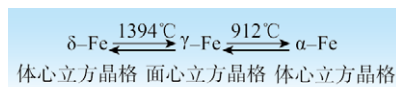


图 2 铁的同素异构转变式

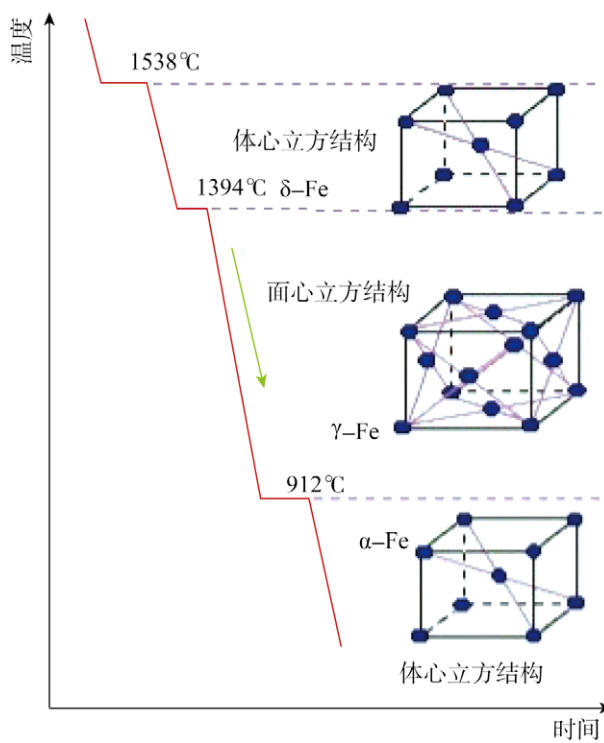


图 3 纯铁随温度发生同素异构转变

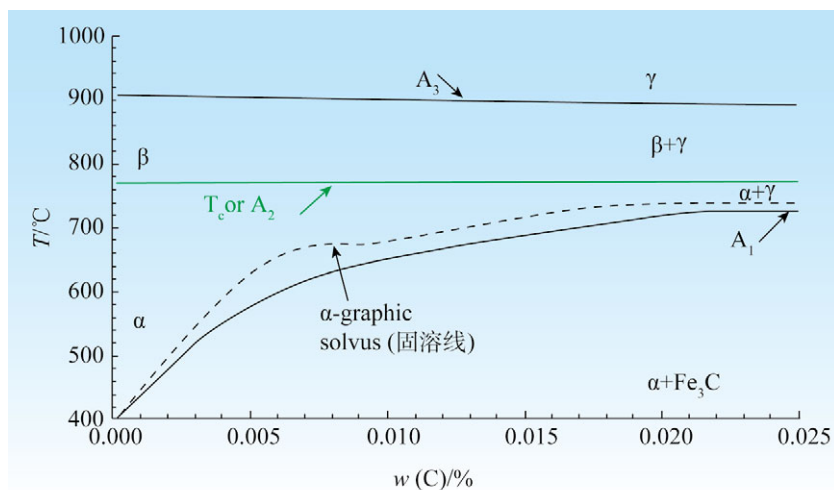


图4 铁-渗碳体相图中的 β 区与 A_2 的临界温度

由此可见， β -Fe只是 α -Fe顺磁体形式的一种过时的术语^[4,5]。室温下低碳或低碳钢及大多数铸铁的初生相就是铁磁性的铁素体(α -Fe)。当铁或铁素体钢被加热到临界温度 A_2 或居里温度770(1043 K)以上时，原子的随机热振动就会超过第三层未配对电子自旋的有向磁矩^[6,7]。 A_2 则形成了相图中 β -Fe区域的低温边界(见图4)。除了磁畴和根据温度所变大的体心立方的晶格参数外， β -Fe有着与 α -Fe相同的晶体结构，所以， β -Fe在钢热处理中所起的作用就微乎其微。为此， β 相通常不再被认为是一种独特的相，而仅仅是 α 相区域高温的顺磁体形态。 β 相的命名其实是铁和钢中希腊字母相(铁素体 α -Fe、 β -Fe，奥氏体 γ -Fe和高温 δ -Fe)发展的延续。

笔者札记

人类认识事物的过程是一个从感性到理性的螺旋式上升过

程，对事物认知的演变有四种境界：境界一、不知道自己不知道；境界二、知道自己不知道；境界三、知道自己知道；境界四、不知道自己知道。其实我们很多时候都处于第一种境界，也就是我们自我感觉比较好的一种境界，正所谓“初生牛犊不怕虎”，“无知者无畏”。第二种境界是我们学习和改变的转折点，可能也是我们自我感觉最不好的时候。当我们到达第三种境界时，通常会有一种“柳暗花明又一村”的感觉，这个时候我们的求知欲比较强烈。第四种境界是随心所欲，“融会贯通、人物合一”，这个时候我们已经把知识真正变成了自己的一部分。

“知之为知之，不知为不知”，我们应该更加坦诚的面对自己，不要怕自己不知道，要有认知自己无知的勇气，从而，去求知探索自己的未知，弥补自己的不足，来提升自己。勤能补拙，俭以养德，说的就是这个道

理。当你知道的东西越多时，你会发现不知道自己知道的更多，因而获得了更多了解和学习知识的机会，也因此才能从“不知道自己不知道、知道自己不知道、知道自己知道、不知道自己知道”这个求知过程中获得成就感与快乐。从不知到知之也是一种求知与探索奥秘，逐步深化我们对事物认识的过程。所谓“知之者不如好之者，好之者不如乐之者”，就是升华自我学习的境界——“知”、“好”、“乐”。

参考文献

- [1] 石德珂. 材料科学基础. 北京: 机械工业出版社, 2008
- [2] 崔忠圻, 覃耀春. 金属学与热处理. 北京: 机械工业出版社, 2007
- [3] 郭可信. 金相学史话(2): β -Fe的论战. 材料科学与工程, 2001, 19(1):2-16
- [4] Bullens D K. *Steel and Its Heat Treatment*, Vol. I. 4th Ed. J. Wiley & Sons Inc., 1938
- [5] Avner S H. *Introduction to Physical Metallurgy*. 2nd Ed. McGraw-Hill, 1974
- [6] ASM Handbook, Vol. 3: *Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 1992
- [7] Cullity B D, Graham C D. *Introduction to Magnetic Materials*. 2nd Ed. IEEE Inc., 2009

作者简介

余冬梅(1986—),女,兰州理工大学材料科学与工程学院
联系人
张建斌(1972—),男,副教授,任职于兰州理工大学材料科学与工程学院,甘肃省有色金属材料省部共建国家重点实验室, E-mail: jbzhangjb@gmail.com