

高矫顽力型 FeCrCo 合金相变化的穆斯堡尔谱研究

李 腾[†] 李 卫 李岫梅

(钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081)

(2004 年 12 月 24 日收到, 2005 年 3 月 8 日收到修改稿)

通过穆斯堡尔谱、透射电镜、x 射线和磁测量等手段研究了将普通 FeCrCo 合金中 Cr、Co 元素含量提高, 并加入 Mo、Zr 元素后合金矫顽力的变化, 发现其值 76kA/m 比普通值 40—52kA/m 高 50% 以上. 对该合金不同热处理阶段的穆斯堡尔谱的测试表明, 合金的微观结构与普通 FeCrCo 合金有显著的不同. 固溶处理后合金单相性好, 不产生对磁性起破坏作用的 γ 相. 磁场热处理过程中, 发生原子的重新排布, α_2 相开始出现, 两相结构基本确定. 分级回火后, 调幅分解进行得更彻底, 合金内部完全形成调幅结构. 与低矫顽力合金相比, 铁磁性的 α_1 相更容易形成.

关键词: 穆斯堡尔谱, 调幅分解, 磁超精细场, 同质异能移

PACC: 7600, 7550V

1. 引 言

FeCrCo 永磁合金是以良好的机械性能和耐腐蚀性能而著称的^[1-3], 在很多领域有着重要应用. 冷拉丝材应用于汽车电流表磁钢等领域, 热轧棒材应用于自动化仪表用磁钢等领域. FeCrCo 合金依靠往 FeCr 合金的混溶间隙中加入 Co 元素来实现磁硬化^[4]. 在磁硬化过程中合金的混溶区内发生调幅分解($\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$), 由原先的单一 α 相转变为富 FeCo 的强磁性 α_1 相和富 Cr 的弱磁性 α_2 相, 继而合金就具有永磁性能. 但是普通 FeCrCo 合金的矫顽力比较低^[3], 一般只有 40—52kA/m, 与高性能的稀土永磁相比低一个数量级以上, 很大程度上限制了它的广泛应用. 比如在 FeCrCo 合金的重要应用之一的陀螺仪辐射环中, 常常因为合金的矫顽力过低使磁环的性能受到影响. 因此, 提高合金的矫顽力具有重要意义.

在 FeCrCo 合金中, 对矫顽力值起主要作用的是 Co 元素和其他一些微量元素 Mo、Ti 等. 本工作是通过提高 Cr、Co 在合金中的比重和加入有益微量元素并辅以适当的热处理制度来获得高矫顽力的, 合金最终的矫顽力值比原先提高 50% 以上.

本文的主要目的, 是利用⁵⁷Fe 的穆斯堡尔效应观察高矫顽力型 FeCrCo 合金在不同热处理阶段穆斯堡尔谱的变化情况, 分析各阶段的相析出和相组

成. 配合以电镜和 x 射线衍射等手段, 研究合金两相 α_1 、 α_2 的分离情况, 并对比它与普通 FeCrCo 合金间的区别, 找出矫顽力提高的原因.

2. 实验方法

高矫顽力型 FeCrCo 合金的设计成分为(wt%) Cr 30%—33%, Co 20%—23%, Mo 0—3%, Zr 0—2%, Fe 余, 采用真空感应法熔炼. 样品尺寸为 $\phi 8\text{mm} \times 8\text{mm}$, 固溶处理温度为 1100—1200°C, 保温 20min 后冰盐水淬火; 在 400kA/m 的磁场下于 650°C 进行磁场热处理, 保温 1h; 回火制度是从 620°C 分级缓冷至 540°C, 整个热处理制度如图 1 所示^[5]. 用 NIM-

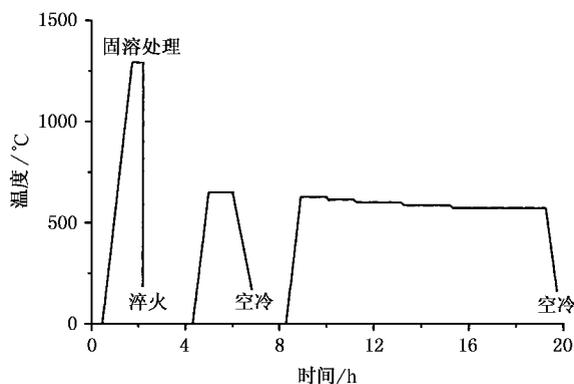


图 1 FeCrCo 合金的热处理工艺示意图

[†]E-mail: liteng7818@sohu.com

2000 型磁滞回线仪测量样品的磁性能 ;用 x 射线衍射法观察合金的相组成 ;用透射电镜观察合金两相的形貌 .

制备观察穆斯堡尔效应所需薄膜的方法为 :先从样品上切下 0.18mm 厚的薄片 ,然后精磨至 0.05mm .室温下用德国 Wissel 等加速驱动型穆斯堡尔谱仪测定样品 ,放射源为 $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$,用 25 μm 厚的 $\alpha\text{-Fe}$ 箔进行速度定标 ,用最小二乘法进行拟合解谱 .

3. 结果与讨论

3.1. 合金的磁性能

常见的 FeCrCo 合金的成分范围是 (wt%) :Cr 20%—27% ,Co 12%—16% ,Fe 余 ,以及 Si ,Mo ,Ti 等元素微量 .因为 Cr ,Co ,Mo 是对矫顽力有益的元素 ,所以将 Cr ,Co 的含量分别大幅提高至 30% 和 20% 以上 ,并且加入了 Mo 元素 .为了抑制淬火过程中易出现的非磁性相 ,还加入了少量 Zr 元素 .

无论矫顽力的高低 ,FeCrCo 合金的热处理制度都分为固溶处理、磁场热处理和分级回火处理三步 .按照设计成分 ,合金在最终热处理之后的性能为 : $B_r = 0.9\text{T}$, $iH_c = 76\text{kA/m}$ ($\text{BH})_{\text{max}} = 32\text{kJ/m}^3$,矫顽力比普通 FeCrCo 合金高 50% 以上 ,其余两项性能下降不多 ,仍保持在较高水平 .

3.2. 不同热处理阶段合金的穆斯堡尔谱的变化

FeCrCo 合金在固溶处理后为单一的体心立方 α 相 ,图 2 所示的是此时高矫顽力合金的穆斯堡尔谱 .该谱是被展宽的铁磁性谱 ,也即磁超精细场的分布较广 ,说明 Fe 原子磁矩在一定的范围内变动 .经解谱后发现 ,该谱可由五条谱线叠加而成 (如图中的五条细线所示) ,此五条谱线都是典型的六线谱 ,对应的磁超精细场 H_{eff} 的大小分别为 19.52 ,22.00 ,15.52 ,13.20 ,17.68MA/m ,代表 Fe 原子的五种配位环境^[6] ,平均磁超精细场大小为 18.08MA/m .这五种晶位都代表磁性 α 相 ,它们的同质异能移 I.S. 分别为 -0.03 ,0.04 , -0.06 , -0.1 , -0.04mm/s .普通 FeCrCo 合金固溶淬火后的超精细场大小约为 20.4MA/m^[7] ,且谱线中心位置常伴随有一个附加的单峰 ,此峰是合金中残余的非磁性 γ 相产生的 ,高矫顽力合金中因含有 Zr 元素而抑制了 γ 相的出现 ,冰盐水淬火也有助于保持相结构的单一性 .

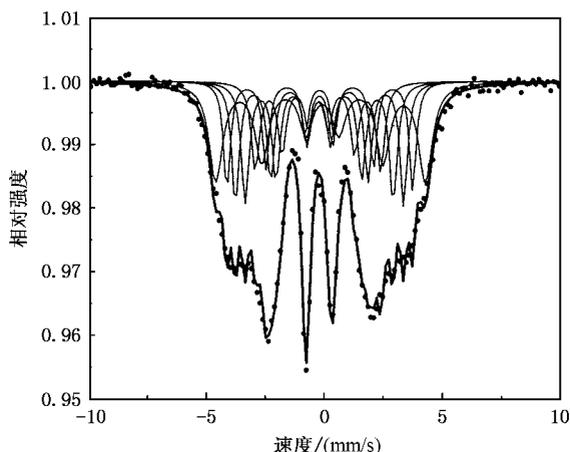


图 2 高矫顽力型 FeCrCo 合金固溶后的穆斯堡尔谱

高矫顽力合金在磁场热处理后初步形成调幅结构 ($\alpha_1 + \alpha_2$) ,此时的穆斯堡尔谱如图 3 所示 .该谱可由四条谱线叠加拟合而成 (如图中的四条细线所示) ,代表此状态下合金中 Fe 原子的四种不同的配位环境 ,其中的三条谱线都是典型的六线谱 ,磁超精细场值分别为 28.24 ,28.16 ,24.48MA/m ,比较接近 ;另外一条谱线 (四条中相对较粗的) 虽然也有六个峰 ,但中间的两峰很突出并有趋于同一的倾向 ,两边的四峰平缓并趋于消失 ,其磁超精细场大小为 10.80kA/m ,比其他三个值明显偏小 .因为富 Co 区域的 Fe 原子的超精细场值大于富 Cr 区域的^[8] ,在穆斯堡尔谱上就体现为六线谱的不同 .图中特殊形状的谱线表明 ,在本阶段热处理过程中 α_2 相开始形成 ,因为该相的成分正是富 Cr 的 和富 FeCo 的 α_1 相有本质不同 ,而且它的峰宽为 0.36mm/s ,高于其他三个峰宽 0.2 ,0.3 ,0.29mm/s ,一定程度上反映了此

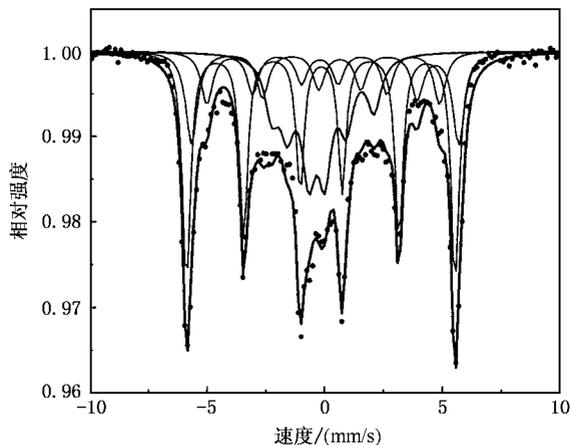


图 3 高矫顽力型 FeCrCo 合金磁场热处理后的穆斯堡尔谱

超精细场的过渡性. 此时四条谱线的同质异能移分别为 $0.01, 0.49, -0.03, -0.04$ mm/s, 其中 0.49 mm/s 值偏大, 说明合金晶格中某些 Fe 原子核处的电荷密度变化大, 这主要是磁场热处理过程中 Cr, Co 原子移位引起的. 在磁场热处理过程中, 超精细场和同质异能移的值保持不变, 只有强度改变^[8].

合金在分级回火处理过程中两相 α_1, α_2 成分差进一步扩大, 形成较完善的调幅结构, 此时的穆斯堡尔谱如图 4 所示. 该谱也可由四条谱线叠加拟合而成(如图中的四条细线所示), 其中的三条是典型的六线谱, 磁超精细场值分别为 $28.72, 27.04, 16.08$ MA/m; 另外一条是单线谱(四条中相对较粗的). 结合图 3, 可以清楚地看出单线谱的形成正是上图中特殊的六线谱所代表的弱磁性的 α_2 相的不断发展完善的结果^[9], 该谱的面积占总体的 13.3% ; 三条六线谱中, 有两条峰位很接近, 分别对应的磁超精细场值为 $28.72, 27.04$ MA/m, 代表了 α_1 相的大量存在; 另一条谱线的磁超精细场值只有 16.08 MA/m, 代表调幅分解不完全的残留相, 它只占总体的 13% . 此四条谱线的同质异能移分别为 $0.05, 0.05, 0.11, -0.1$ mm/s, 其中 0.11 mm/s 值稍大的原因与前

文提及的 0.49 mm/s 值偏大的原因类似.

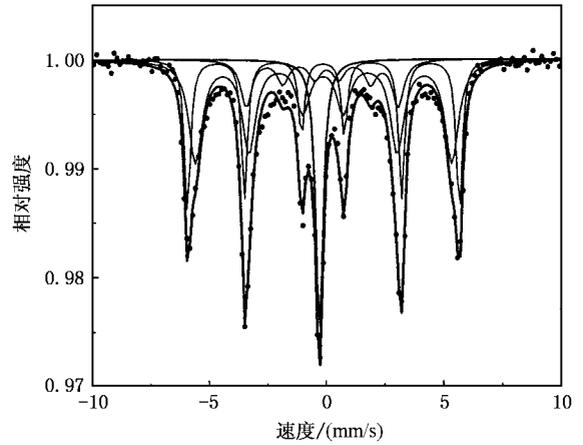


图 4 高矫顽力型 FeCrCo 合金回火后的穆斯堡尔谱

高矫顽力型 FeCrCo 合金在磁场热处理和分级回火后调幅分解的发生情况也可从图 5 透射电镜照片上清楚地看出. 磁场热处理后合金的两相结构还处于萌芽状态, 仅有轻微的 α_1 和 α_2 析出, 回火后两相得以充分发挥, 在形貌上表现为黑白相间的完善的调幅结构.

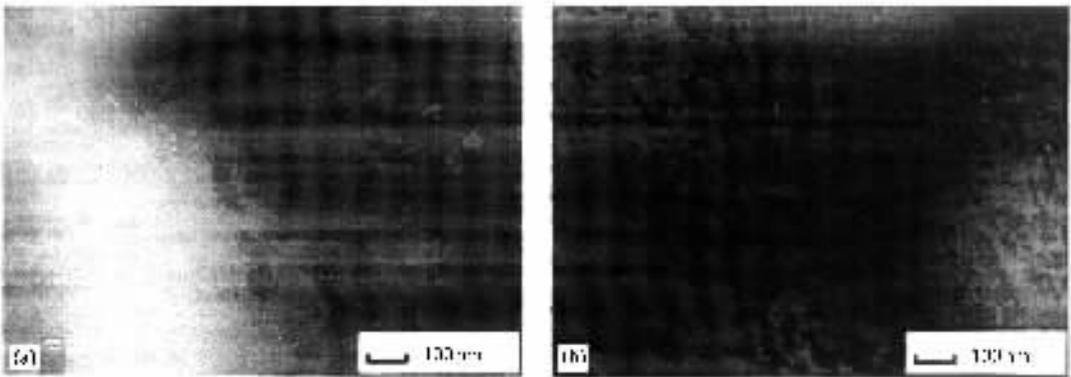


图 5 高矫顽力型 FeCrCo 合金的透射电镜照片 (a) 磁场热处理后 (b) 分级回火后

高矫顽力合金在固溶处理、磁场热处理和回火处理后的 x 射线衍射图分别如图 6 所示. 在整个相变过程中衍射峰的位置几乎不变, 但是相对峰强和半高宽发生了较大的变化. (110) 和 (200) 峰逐渐变弱 (211) 峰逐渐变强, 三个峰的半高宽都逐渐变大. 峰位的一致性是由 bcc 结构决定的, 虽然 α 相中的原子通过扩散形成不同的 α_1 和 α_2 两相, 但其铁素体 α 结构没有改变. 峰强和半高宽的变化是由调幅分解 ($\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$) 引起的, 随着分解的进行, 两相 α_1, α_2 不断产生. 由于两相晶格常数不同, 因此衍射峰位不能完全重合, 降低了衍射峰强度, 并且相应的增加了半

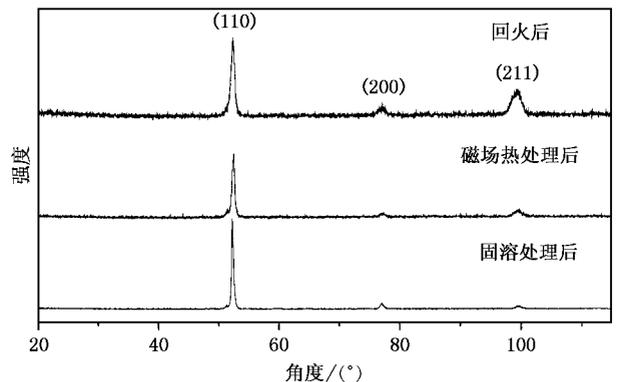


图 6 合金在不同热处理阶段后的 x 射线衍射峰的变化

高宽^[10]. 这与穆谱的观测结果一致.

成分为(wt%):Cr 25.5%—27%, Co 14.5%—16%, Mo 3%—3.5%, Ti 0.5%—0.8%, Fe 余的普通 FeCrCo 合金在最终分级回火后的穆斯堡尔谱如图 7 所示. 该谱是由六条谱线叠加拟合而成(如图中的细线所示), 其中的五条都是典型的六线谱, 另外一条是单线谱(六条中相对较粗的), 同质异能移分别为 0.04, 0.03, 0.04, 0, -0.04, -0.12mm/s. 单线谱的面积占总体的 32.7%, 与高矫顽力合金中的 13.3% 相比高出许多, 说明 α_2 相的形成更加容易(其中包含约 8% 淬火后就存在的 γ 相). 六线谱峰与上图相比, 强度很低, 磁超精细场值分别为 29.60, 26.72, 28.56, 24.64, 22.48MA/m, 分布范围较广, 且总共所占的比重也较小; 其中所占百分比最大的磁超精细场 26.72MA/m 对应的峰宽为 0.36mm/s, 也是所有峰宽中最大的, 这些都说明 α_1 相的形成不完善^[10, 11]. 总的来说, 该合金的调幅分解进行得不彻底, α_1 和 α_2 两相的成分差不够大. 正因为如此, 合金的磁性能为 $(BH)_{\max} = 32\text{—}40\text{kJ/m}^3$ (320—400MGA/m), $B_r = 1.2\text{T}$, $iH_c = 52\text{kA/m}$, 矫顽力明显偏低.

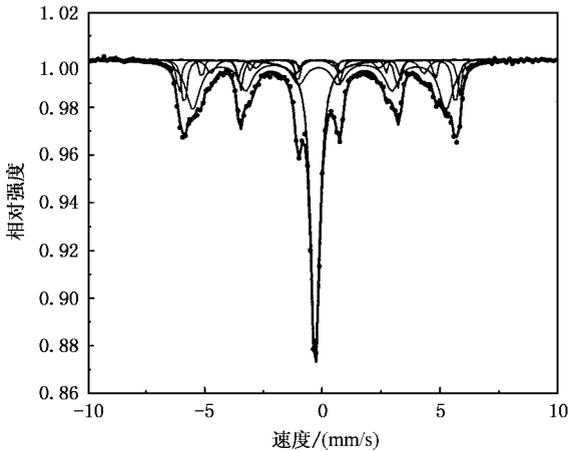


图 7 低矫顽力型 FeCrCo 合金回火后的穆斯堡尔谱

将最终状态下高、低两种矫顽力的 FeCrCo 合金的 x 射线衍射图(如图 8 所示)作对比, 发现两种合金的衍射峰的位置是一样的, 说明都是 bcc 结构, 但是下方的衍射峰强度低、半高宽大^[12]. 如前所述, 调幅分解过程中相结构是不发生变化的, 只是相的成分和晶格常数不同. 晶格常数的差别越大, 衍射峰的重叠部分就越少, 衍射强度也越低, 半高宽越大^[13, 14]. 因此可推断出高矫顽力合金中的晶格常数差大, 也即两相成分差大. 这也印证了穆谱的观测

结果.

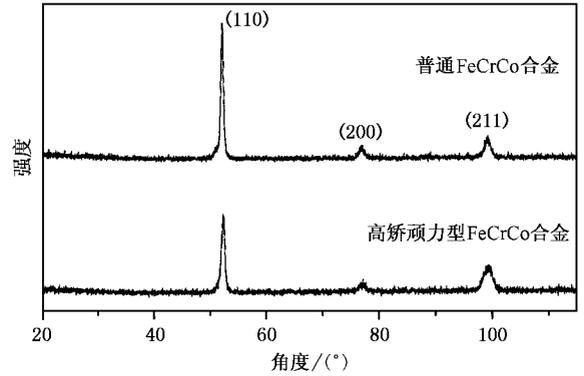


图 8 两种 FeCrCo 合金的 X 射线衍射峰的区别

Co 是对矫顽力的提高起主要作用的元素^[15], 另有对穆斯堡尔谱的研究结果表明^[9], Co 含量的增加对相分解的控制作用更有效, 使合金更易形成调幅结构. α_1 和 α_2 两相饱和和磁化强度差增大使畴壁运动受到的阻碍作用也增大^[16, 17], 畴壁钉扎作用更加明显, 这对矫顽力的提高有益^[18, 19].

磁矩转动机理也依赖于两相的饱和磁化强度差, 此时矫顽力可表示为

$$H_c = P(1 - P)(N_a - N_b)(M_1 - M_2)/M_s^{[10]}, \quad (1)$$

这里 P 是 α_1 相所占的体积分数, N_a, N_b 分别是调幅分解中产生的条形单畴粒子的径向和轴向的退磁因子, M_1, M_2 分别是强磁性和弱磁性两相的磁化强度, M_s 是合金的饱和磁化强度. 在 P, N_a, N_b 等参量基本确定的情况下, M_s 的变化量也很小, 所以 H_c 主要依赖 $(M_1 - M_2)$ 项. 只有调幅分解进行得足够彻底, 才能够形成完善的调幅结构, 使 $(M_1 - M_2)$ 值达到最大, 相应的获得高矫顽力^[20, 21].

因此含 Co 量不同的 FeCrCo 合金矫顽力差别明显.

4. 结 论

从以上的分析得知, 由于成分的改变, 高矫顽力型 FeCrCo 合金微观结构表现出特殊性, 与普通 FeCrCo 明显不同. 固溶后合金单相性较好, 不产生对磁性起破坏作用的 γ 相, 为最终获得优良磁性能奠定了基础. 磁场热处理过程中, 发生原子的重新排布, α_2 相开始出现, 两相结构基本确定; 分级回火后, 合金内部完全形成调幅结构, 与低矫顽力合金相

比,调幅分解进行得更彻底,矫顽力也有大幅提高.

- [1] Kaneko H , Homma M and Nakamura K 1971 *AIP Conf. Proc.* **5** 1088
- [2] Jin S and Chin G 1987 *IEEE Tran. Magn.* **23** 3187
- [3] Zhu Y J , Zhao H X and Jiang S Y 1983 *Instrument Materials* **14** 76 (in Chinese) [朱幼君、赵惠兴、姜书英 1983 仪表材料 **14** 76]
- [4] Homma M , Okada M and Minowa T 1981 *IEEE Tran. Magn.* **17** 3473
- [5] Li T , Chen M Q , Li W *et al* 2003 *Chinese Journal of Rare Earth* **27** 558 (in Chinese) [李 腾、陈敏勤、李 卫等 2003 稀有金属 **27** 558]
- [6] Eibschütz M , Chin G and Jin S 1978 *Appl. Phys. Lett.* **33** 362
- [7] Tahara R , Nakamura Y , Inagaki M *et al* 1975 *Proc. of the International Conf. on Mössbauer Spectroscopy , Cracow* **1** 107 (unpublished)
- [8] Olszewski J , Szymura S and WOJCIK J 1994 *J. Magn. Magn. Mate* **132** 62
- [9] Chen M , Wang H , Yan Y *et al* 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 2377
- [10] Jin S , Brasen D and Mahjan S 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 4300
- [11] Ma R Z and Xu Y T 1998 *Mössbauer spectroscopy* (Beijing : Science Press) p371 (in Chinese) [马如璋、徐英庭 1998 穆斯堡尔谱学 (北京 科学出版社) 第 371 页]
- [12] Li A H , Dong S Z and Li W 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2320 (in Chinese) [李安华、董生智、李 卫 2002 物理学报 **51** 2320]
- [13] Sugimoto S , Satoh H , Okada M *et al* 1991 *IEEE Tran. Magn.* **27** 3412
- [14] Ali A , Rao K , Haq A *et al* 1998 *Proceedings of the Asian Conference on Heat Treatment of Materials* , Beijing China 364
- [15] Chen R J , Rong C B , Zhang H W *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4341 (in Chinese) [陈仁杰、荣传兵、张宏伟等 2004 物理学报 **53** 4341]
- [16] Zhang H W , Zhang S Y and Shen B G 2001 *Chin. Phys.* **10** 1169
- [17] Rong C B , Zhang J , Du X B *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 1969
- [18] Stolyarov V , Gunderov D , Popov A *et al* 2001 *The Physics of Metals and Metallography* **91** S273
- [19] Gasanov B 1999 *Russian Metallurgy (Metally)* **2** 123
- [20] Vintainkin B , Golikov V and Dudarev V 2000 *Russian Metallurgy (Metally)* **2** 141
- [21] Vintainkin B , Vintaikin E and Mikke K 2002 *The Physics of Metals and Metallography* **94** 177

Mössbauer spectra study on phase variation in a high-coercivity FeCrCo alloy

Li Teng Li Wei Li Xiu-Mei

(Division of Functional Materials , Central Iron & Steel Research Institute , Beijing 100081 , China)

(Received 24 December 2004 ; revised manuscript received 8 March 2005)

Abstract

Variation of the coercivity induced by increasing Cr and Co contents and adding impurities of Mo and Zr in FeCrCo alloys was investigated using Mössbauer spectra , transmission electron microscopy , x-ray diffraction , and magnetic measurement . A coercivity as high as 76kA/m is obtained , which is one and half times higher than that (40—52kA/m) of the common alloy . Mössbauer spectra shows that the microstructure of the high-coercivity alloy is apparently different from that of the traditional FeCrCo alloy . The alloy is single-phase after solution treatment , the non-magnetic γ phase , which weakens the magnetic properties , does not appear . During the thermomagnetic treatment , the atomic distribution is rearranged , and leads to the formation of the α_2 phase , the spinodal structure with the two-phase ($\alpha_1 + \alpha_2$) in the alloy fully forms after step-tempering . It might be beneficial for forming the high coercivity in alloy . Compared with the low-coercivity case , more of the α_1 phase exist in the spinodal structure .

Keywords : Mössbauer spectra , spinodal decomposition , magnetic hyperfine field , isomer shift

PACC : 7600 , 7550V