

Fe₄₀₋₄₅Cr₃₀₋₃₅Co₂₀₋₂₅Mo₀₋₄Zr₀₋₂合金微观结构 对矫顽力的影响

李 腾[†] 李 卫 潘 伟 李岫梅

(钢铁研究总院功能材料研究所,北京 100081)

(2005 年 3 月 10 日收到,2005 年 4 月 26 日收到修改稿)

研究了高矫顽力型 FeCrCo 合金的磁性和微观结构.实验结果表明,适当的合金成分及热处理条件可以明显提高 FeCrCo 合金的矫顽力.通过透射电镜、x 射线衍射等手段得出结论:主体元素含量的提高和微量元素的掺杂可以有效地控制相的组成,磁场热处理导致强磁性相和弱磁性相的分离,回火后形成起磁硬化作用的调幅结构.该调幅结构中较大的两相成分差有利于提高 FeCrCo 合金的矫顽力.

关键词:矫顽力,调幅分解,磁场热处理,两相结构,成分差

PACC:7600,7550V

1. 引 言

FeCrCo 合金是常用的永磁合金^[1,2],它的最大特点是具有良好的热、冷可加工性和耐氢腐蚀性,在很多特殊领域有重要应用,比如冷拉丝材应用于汽车电流表磁钢,热轧棒材应用于自动化仪表中的磁钢^[2],辐射环用于陀螺仪中. FeCrCo 合金的磁硬化依靠调幅分解($\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$)获得,通常矫顽力只有 40—52kA/m,一定程度上限制了它的进一步推广应用.研究高矫顽力型 FeCrCo 合金具有重要意义.

FeCrCo 合金的成分范围一般为 Cr 20%—25%, Co 12%—20%, Fe 余以及少量的添加元素.为了提高合金的矫顽力,在本研究中调整了合金的成分.大量研究表明^[3,4],矫顽力的高低与 Cr, Co 含量和添加

元素密切相关,本文正是通过增加 Cr, Co 元素在合金中的含量并且加入有益微量元素 Mo, Zr 等来获得高矫顽力合金的.对高矫顽力型 FeCrCo 合金的磁性和微观结构研究表明,它与普通 FeCrCo 合金有明显区别.

2. 实验方法

研究中设计了两种类型 FeCrCo 合金成分,如表 1 所示.采用真空感应法熔炼合金;在 1100—1200℃ 固溶处理 20min 后淬火;分别在 630℃, 640℃, 650℃ 和 660℃ 等温度下进行磁场热处理,所施加磁场大小为 400kA/m,保温 1h;分级回火制度因成分的不同而稍有不同,从 620℃ 缓冷至 540℃^[1,3,5].

表 1 不同矫顽力的两种 FeCrCo 合金的成分

样品	成分/wt%					
	Cr	Co	Mo	Zr	Ti	Fe
普通 FeCrCo 合金	25.5—27	14.5—16	3—3.5	—	0.5—0.8	余
高矫顽力型 FeCrCo 合金	30—35	20—25	0—4	0—2	—	余

透射电镜薄膜样品平行于磁场方向截取,经机械减薄及电解双喷穿孔后用于透射电镜(TEM)观

察;用 x 射线衍射法分析样品的相结构变化;用 NIM-2000 型磁滞回线仪测量样品的磁性能.

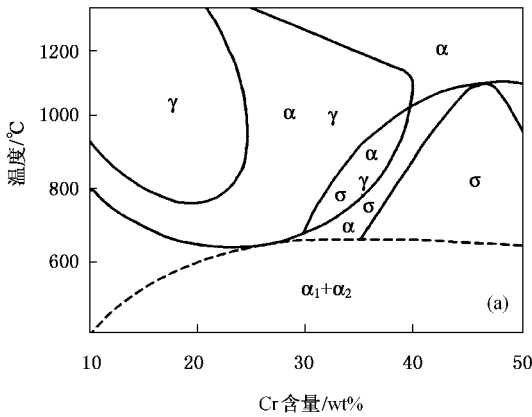
[†]E-mail: liteng7818@sohu.com

3. 结果与讨论

3.1. 磁性能

FeCrCo 合金的热处理通常分为固溶处理、磁场热处理和分级回火三步^[1,6]. 合金在熔炼后通常含有 γ 、 σ 等对磁性起恶化作用的相, 固溶处理可以合金形成单一的体心立方 α 相; 磁场热处理过程中合金发生调幅分解 ($\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$), 产生富 FeCo 的强磁性 α_1 相和富 Cr 的弱磁性 α_2 相; 分级回火使调幅结构得以完善.

普通 FeCrCo 合金研究得比较成熟, 经适当的热处理后磁性能为 $(BH)_{\max} = 32\text{--}40\text{kJ/m}^3$, $B_r = 1.2\text{T}$,



$H_c = 52\text{kA/m}$. 可以看出, 合金的 B_r 比较高, 但矫顽力 H_c 很低, 导致 $(BH)_{\max}$ 也不高. 考虑到 Cr, Co, Mo 是对矫顽力有益的元素, 所以本研究中将 Cr, Co 含量分别大幅提高至 30% 和 20% 以上, 并且加入了 Mo; 为了抑制淬火过程中易出现的非磁性相, 还加入了少量 Zr. Zr 是抑制非磁性 γ 相能力最强的元素, 可使 γ 相区缩到最小, 图 1 所示的是 FeCrCo 合金中加入 Zr 后相图的变化情况, 可以看出作用非常明显^[3,7]. 通过试验多种成分配比并借助计算机辅助设计软件对合金成分进行优化组合, 最终将合金的成分确定为表 1 中的成分. 经适当热处理后合金磁性能为 $B_r = 0.9\text{T}$, $H_c = 76\text{kA/m}$, $(BH)_{\max} = 32\text{kJ/m}^3$, 矫顽力比普通 FeCrCo 明显提高, 其余两项性能下降不多.

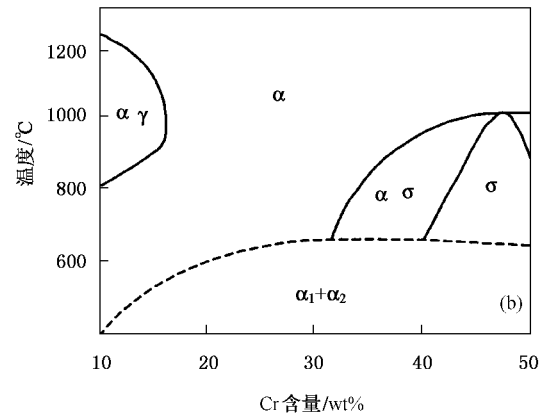


图 1 FeCrCo 合金中加入 Zr 后相图的变化 (a) 不含 Zr 的 FeCrCo 合金相图 (b) 含 Zr 的 FeCrCo 合金相图

在 FeCrCo 的三步热处理工艺中, 固溶处理的作用是为随后的调幅分解奠定基础, 磁场热处理是核心步骤, 对合金的最终性能有决定性影响, 合金的各向异性即产生于此时. 高矫顽力型 FeCrCo 合金分别在 630°C , 640°C , 650°C 和 660°C 磁场热处理并回火后的磁性能如表 2 所示. 矫顽力最佳值出现在 650°C , 偏离此温度 10°C , 性能就有明显降低; 剩磁随温度的变化不大, 与矫顽力的变化趋势基本相反.

表 2 磁场热处理温度对高矫顽力型 FeCrCo 合金性能的影响

磁性能	处理温度/ $^\circ\text{C}$			
	630	640	650	660
剩磁 B_r/T	0.971	0.955	0.879	0.809
矫顽力 $H_c/(\text{kA/m})$	36	49.6	76	56

3.2. 微观结构

3.2.1. 透射电镜分析

图 2 是高矫顽力型 FeCrCo 合金分别在磁场热处理后和分级回火后的 TEM 照片. 磁场热处理后合金的机体上出现了轻微的黑白混杂析出物, 这是调幅 (spinodal) 分解产生的^[8], 白色析出物是 α_1 相, 黑色析出物是 α_2 相. 但此状态下两相的原子扩散还不够彻底, 成分差不大, 所以照片上反差不够分明. 回火的目的是增加 α_1 和 α_2 两相之间的成分差, 从图上可以清楚地看出黑色机体上有明显的白色析出物, 此时合金内部的原子扩散完成, α_1 相的强磁性得到了充分发挥^[9], 而弱磁性的 α_2 相的居里点降到室温以下^[3], 合金由此获得较好的磁性能.

图 3 所示是合金分别在 630°C , 640°C , 650°C 和 660°C 进行磁场热处理并回火后合金的电镜照片.

(a)(b)图中析出粒子的形状各向异性不明显(c),
 (d)图中粒子具有较明显的形状各向异性.粒子尺寸
 与磁场热处理温度的关系很密切,四种粒子尺寸分
 别为 10,15,30,25nm,在 650℃(最佳温度)处理的合
 金粒子尺寸最大.对比表 1 中的矫顽力值,可知矫顽

力是粒子尺寸的函数,矫顽力高的样品具有较大的
 粒子尺寸.黑白两相粒子的明暗反差代表了两相的
 成分差,图 3 中的四种样品的反差相似,说明调幅分
 解进行程度接近.

如前所述,该合金的矫顽力比普通 FeCrCo 合金

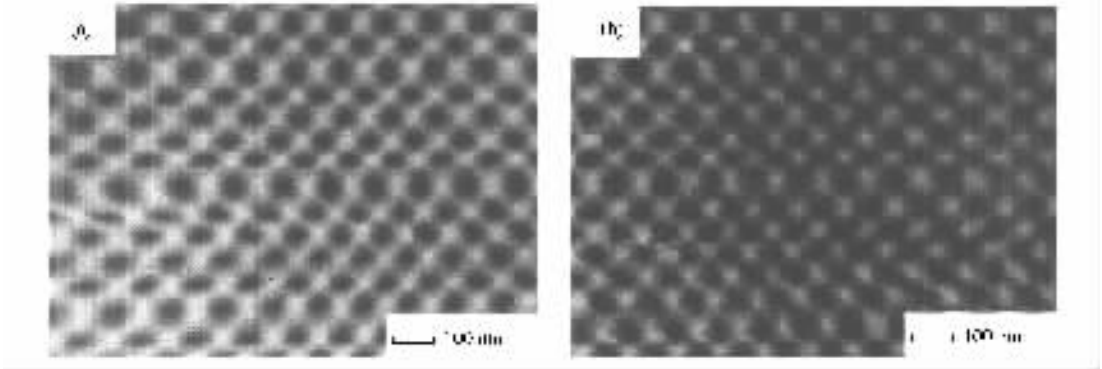


图 2 高矫顽力型 FeCrCo 合金不同热处理状态的 TEM 照片 (a)磁场热处理后状态 (b)回火后状态

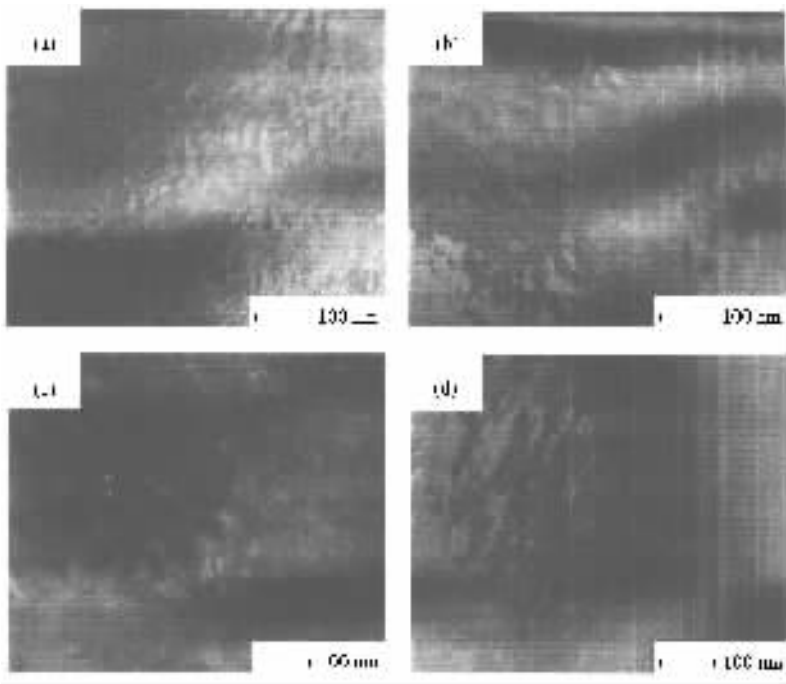


图 3 高矫顽力型 FeCrCo 合金分别在不同温度下进行磁场热处理并回火后的 TEM 照片 (a)30℃ (b)40℃ (c)650℃ (d)660℃

明显偏高,这必然与 α_1 和 α_2 两相调幅结构有关.图
 4 是普通 FeCrCo 合金回火后的 TEM 照片,从衬度反
 差来看不如高矫顽力合金明显,说明合金中两相的
 成分差较小,即两相的饱和磁化强度差较小.

3.2.2. x 射线衍射分析

高矫顽力合金在固溶处理、磁场热处理和回火
 处理后的步进 x 射线衍射图如图 5 所示.在整个相
 变过程中衍射峰位置几乎不变,但峰强和半高宽发

生了变化.(110)和(211)峰逐渐变强,四个峰的半高
 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 bcc 结构没有改变,只是晶格常数稍有区别.经
 测定, α_1 相的晶格常数为 0.2864nm, α_2 相为
 0.2876nm,因此衍射峰位不能完全重合,使半高宽增
 加^[10].

将回火后的两种 FeCrCo 合金的 x 射线衍射图

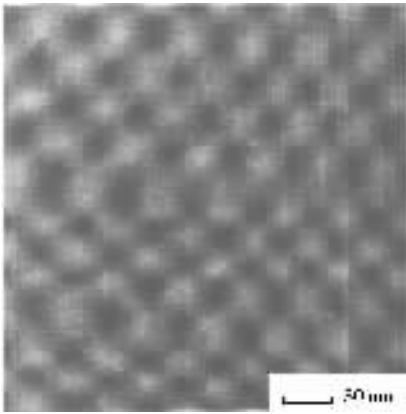


图 4 普通 FeCrCo 合金回火后的 TEM 照片

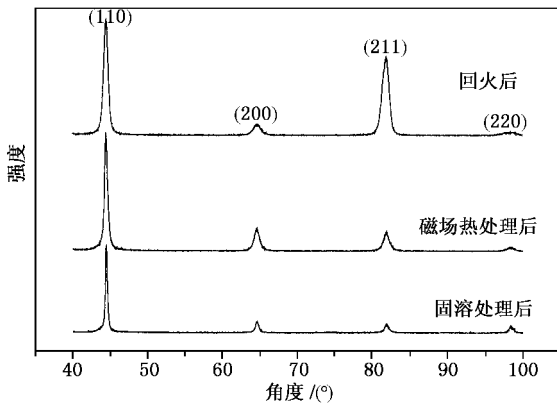


图 5 合金在不同热处理阶段后的 x 射线衍射峰的变化

(如图 6 所示)作对比,发现两种合金的衍射峰的位置是一样的,都是 bcc 结构,但是高矫顽力合金的衍射峰强度低、半高宽大。如前所述,调幅分解过程中相结构不发生变化,只是相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。因为此时两种合金的相组成都是 α_1 和 α_2 两相的叠加^[11],可以肯定,高矫顽力合金中两相的晶格常数差别大,即成分差较大。这与电镜观察结果一致。在 FeCrCo 合金中,Co 对调幅分解起推动作用^[9,12],高矫顽力合金中 Co 含量较高,因此调幅分解进行得彻底。结果就使两相的饱和磁化强度差增大^[13,14]。

3.3. 矫顽力机理讨论

FeCrCo 与 Alnico 在相结构、相变及高矫顽力状态下的相形貌都有共同特征。Alnico 合金获得矫顽力的主要原因是具有形状各向异性的富 FeCo 的强磁性的单畴粒子镶嵌在非磁性的富 NiAl 相的基体上^[15]。因此富 FeCo 的 α_1 相单畴粒子弥散分布在富

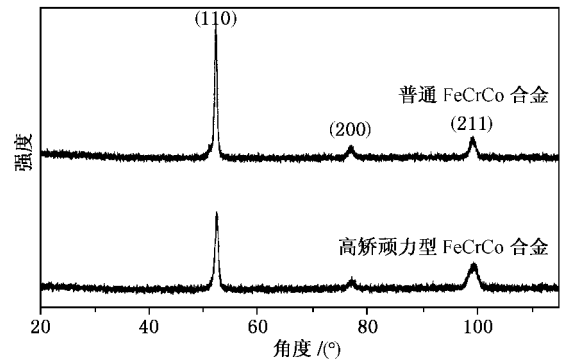


图 6 两种 FeCrCo 合金的 x 射线衍射峰的区别

Cr 的 α_2 相基体上也可看作 FeCrCo 合金矫顽力产生的原因之一。

孤立单畴粒子的矫顽力为

$$H_c = \frac{2K_u}{M_s}, \quad (1)$$

式中 K_u 为各向异性常数,对于伸长型旋转椭球体,形状各向异性常数为

$$K_u = \frac{1}{2}(N_a - N_c)M_s^2, \quad (2)$$

式中 N_a 和 N_c 分别为椭球体横向和纵向退磁因子, M_s 为自发磁化强度。此时伸长型 α_1 相旋转椭球体单畴粒子的矫顽力为,

$$H_c = (N_a - N_c)M_s, \quad (3)$$

可见,矫顽力与粒子的形状和自发磁化强度有关。650℃处理后的合金的粒子具有最大的长径比,即 $(N_a - N_c)$ 取最大值,在 M_s 基本相等的情况下,矫顽力也取最大值。

在块体合金中, α_1 相是强磁性相, α_2 相是弱磁性相。这时合金的矫顽力表达式为

$$H_c = P(1 - P)(N_c - N_a) \frac{(M_{s1} - M_{s2})^2}{M_s}, \quad (4)$$

式中 P 为强磁性相的体积百分数, M_s 为合金的饱和磁化强度, M_{s1} 和 M_{s2} 分别是强磁性相和弱磁性相的自发磁化强度, N_a 和 N_c 分别是单畴粒子的横向和纵向退磁因子。现对高矫顽力型 FeCrCo 和普通 FeCrCo 作一比较。

高矫顽力型 FeCrCo 合金中的强磁性相含量为 87%,普通 FeCrCo 合金中为 67%,经计算可得两合金中 $P(1 - P)$ 的值分别为 0.16 和 0.22,高矫顽力合金小于普通合金。但是高矫顽力合金析出相粒子的长径比约为 3,而普通合金的该值约为 2,根据 N_a 和 N_c 的计算公式

$$\frac{N_a}{4\pi} = \frac{1}{m^2 - 1} \left[\frac{m}{2\sqrt{m^2 - 1}} \cdot \ln \frac{m + \sqrt{m^2 - 1}}{m - \sqrt{m^2 - 1}} - 1 \right], \quad (5)$$

$$N_c + 2N = 4\pi, \quad (6)$$

式中 m 即为长径比, 可得高矫顽力合金的 N_a 和 N_c 分别为 9.8 和 1.38, 差值 $N_a - N_c$ 为 8.42, 普通合金的 N_a 和 N_c 分别为 8.29 和 2.14, 差值 $N_a - N_c$ 为 6.15. 两值相比, 高矫顽力合金明显偏高. 再对比两合金的两相成分差 $M_{s1} - M_{s2}$, 高矫顽力合金也较高, 而(5)式中该项是平方项, 因此高矫顽力合金更高. 高矫顽力合金的 M_s 值虽然小于普通合金, 但该项在分母上. 综合各因素分析可知, 高矫顽力合金的矫顽力较高, 其中起主要作用的是 $(M_{s1} - M_{s2})^2$ 项.

畴壁钉扎作用也对 FeCrCo 合金矫顽力有贡献. 如前所述, 强磁性相 α_1 的形状近似为椭球状. 椭球状 α_1 相对畴壁钉扎的矫顽力为^[16]

$$H_c = \frac{1}{M_s} \cdot \frac{\Delta\gamma}{\delta} \cdot \frac{d}{l}, \quad (7)$$

式中 M_s 为合金的饱和磁化强度, $\Delta\gamma$ 为两相畴壁能之差, δ 为畴壁厚度, d 为椭球状 α_1 相的直径, l 为椭球状 α_1 相的间距. 若视 d, l 为近似相等, 而 FeCrCo 合金的 $\Delta\gamma$ 的最大值不会超过 $0.3\text{J}/\text{m}^2$, 设畴壁厚度 δ 为 10^{-7}m , M_s 约为 $130\text{emu}/\text{g}$, 代入(7)式得矫顽力约为 $13.5\text{kA}/\text{m}$. 可以看出, 该值也对矫顽力有相当贡献, 式中起主要作用的是两相畴壁能之差 $\Delta\gamma$, 最终仍与两相的饱和磁化强度差有关.

4. 结 论

从前面的分析可以得出结论, FeCrCo 合金成分的改变对微观结构产生了明显影响. 与普通 FeCrCo 合金相比, 高矫顽力型 FeCrCo 合金调幅分解进行充分, 最终热处理后两相的成分差较大, 在电镜照片上表现为明暗衬度的加大, 在 x 射线衍射图上表现为衍射峰的展宽, 对合金矫顽力机理分析表明, 析出粒子较大的形状各向异性、两相间较大的成分差、畴壁间较强的钉扎作用是矫顽力提高的主要原因.

- [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] Kaneko H, Homma M, Fukunaga T *et al* 1975 *IEEE Tran. Magn.* **11** 1440
- [4] Sugimoto S, Satoh H, Okada M *et al* 1991 *IEEE Tran. Magn.* **27** 3412
- [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] Ali A, Rao K, Haq A *et al* 1998 *Proceedings of the Asian Conference on Heat Treatment of Materials*, Beijing China 364
- [7] Stolyarov V, Gunderov D, Popov A *et al* 2001 *The Physics of Metals and Metallography* **91** S273
- [8] Gasanov B 1999 *Russian Metallurgy (Metally)* **2** 123
- [9] Olszewski J, Szymura S and Wojcik J 1994 *J. Magn. Magn. Mater.* **132** 62
- [10] Chen M, Wang H, Yan Y *et al* 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 2377
- [11] Eibschütz M, Chin G and Jin S 1978 *Appl. Phys. Lett.* **33** 362
- [12] 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]
- [13] Zhang H W, Zhang S Y and Shen B G 2001 *Chin. Phys.* **10** 1169
- [14] Rong C B, Zhang J, Du X B *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 1969
- [15] Mahajan S, Gyorgy M, Sherwood C *et al* 1978 *Appl. Phys. Lett.* **32** 688
- [16] 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]

Effect of microstructure on the coercivity of $\text{Fe}_{40-45}\text{Cr}_{30-35}\text{Co}_{20-25}\text{Mo}_{0-4}\text{Zr}_{0-2}$ alloy

Li Teng Li Wei Pan Wei Li Xiu-Mei

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

(Received 10 March 2005 ; revised manuscript received 26 April 2005)

Abstract

We have studied the magnetic properties , microstructure , and mechanical properties of a high-coercivity FeCrCo alloy. Based on the experiments , the high-coercivity can be obtained by selecting suitable composition and heat treatment process. According to the TEM and XRD results , we drew a conclusion that the main element and the minor metallic dopants control effectively the conformation of phases. Thermomagnetic treatment induces the separation of the ferromagnetic and paramagnetic phases , and a spinodal structure forms that results in magnetic-hardening. The large composition contrast between the two phases could improve the coercivity of the FeCrCo alloy obviously

Keywords : coercivity , spinodal decomposition , thermomagnetic treatment , two-phase structure , composition contrast

PACC : 7600 , 7550V