

Fe-Cr-Co 永磁合金的高温 X 射线衍射研究

唐棣生 张玉苓 易孙圣

林文桂 李国栋

(中国科学院物理研究所)

1981年12月5日收到

提 要

本文用高温 X 射线粉末衍射法研究了成分为 (重量百分比) 62Fe-23Cr-15Co 的可加工永磁合金热处理条件与晶体结构的关系。对高温淬火后只经过时效的样品, 以及经过淬火、磁场热处理和时效的样品摄取了高温德拜·谢乐相, 观察了高温相变的差异, 测量了时效样品点阵常数随温度的变化。我们发现: 只经过淬火和时效的样品在 610℃ 左右出现一新的过渡相 (X 相)。

一、引 言

Fe-Cr-Co 系合金是 70 年代出现的新型可加工永磁材料^[1], 最大磁能积 $(BH)_m \sim 1-10$ 兆高奥。它具有良好的力学性质, 可机械加工, 便于制备磁滞马达、微型继电器和电子计算机等要求尺寸很小、形状复杂的硬磁或半硬磁元件。并且含钴量比一般永磁材料 (如钕镨钴) 少, 成本较低等显著优点, 引起人们很大的兴趣。

近年来, 就 Fe-Cr-Co 系添加少量 Si, Mo, V 或 Ti 等对其磁性的影响, 国内外作了大量的研究。从材料本身性能来看, 仍处于发展阶段^[2]。对该合金结构转变用 X 射线进行的研究还很少^[3,4]。仅曾指出高矫顽力状态的产生是由于在低于 640℃ 以下 α 相的分解所造成。这种带有拐点 (spinodal) 分解特征形成的两相, 一个是富铁相 (铁磁性的), 另一个是富铬相 (顺磁性的)。因此, 如何控制成份和热处理工艺以获得一定形状的铁磁性拐点分解产物是提高合金永磁性能的关键。而了解这类永磁合金的结构变化及其与磁性的关系, 对于探索高磁能积合金材料是很有意义的。

本文用高温 X 射线粉末衍射法初步研究了 Fe-Cr-Co 永磁合金的高温相变过程, 比较了加磁场热处理、再分阶段时效处理与未加磁场热处理只分阶段时效处理的不同样品的相变情况。

二、实 验

样品主要成份为 62Fe-23Cr-15Co (重量百分比), 原材料采用电解钴、化学纯铁和铬。用 ZG-200kg 真空感应炉熔炼后, 轧成圆棒。样品经 1300℃ 固溶处理 15 分钟, 水

中淬火,然后在 660℃ 不加磁场(时效样品)和加约 3000 奥磁场处理同时时效 20 分钟(磁场时效样品),再进行分阶段时效处理。加热程序详见图 1。两种处理的样品,其剩余磁化强度分别为 $B_r \approx 11$ (时效样品)和 16 (磁场时效样品) 千高斯,矫顽力为 $H_c \approx 160$ (时效样品)和 550 (磁场时效样品)奥。从差热分析曲线中选定高温照相的温度。

使用直径 19 厘米,英国制 Unicam 高温 X 射线粉末照相机。样品温度控制均匀、稳定,温度波动小于 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。样品室保持在 10^{-4} 毫米汞柱的真空度。光源用 RU-1000 型转靶 X 射线发生器。输出功率为 50 千伏 $\times$ 800 毫安, CoK_α 辐射和铁滤波片。在室温 (17°C), 400°C , 610°C , 700°C , 800°C 等温度分别以 20 分钟时间摄取了德拜·谢乐相。固溶体晶格参数根据 Nelson-Riley 图解外推法^[5]确定,误差约为 ± 0.0003 埃。用 Carl Zeiss Jena 测微光度计自动记录仪绘出照片上衍射线的黑度曲线。

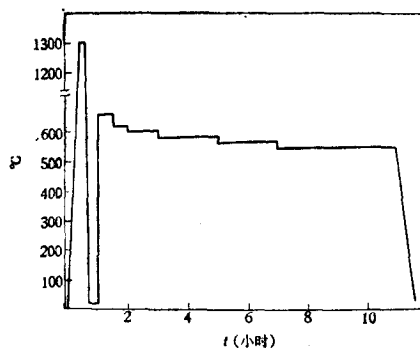


图 1

三、实验结果

1. 相及结构的变化

(1) 本工作所用样品已经时效处理发生了过饱和固溶体的拐点型分解,但室温获得的衍射线未观察到明显的边带(卫星线)。只是在升温过程中“边带”才出现,见图 2。

根据实验测得的“边带”对主衍射线的距离,利用 Daniel-Lipson 公式算出了“调幅结构波长”随温度变化的数值,见表 1。这一结果与调幅波长随时效温度变化的规律是相反的。而且数值偏小。因而我们认为出现的“边带”虽然可以代表此时结构内部是由 $\alpha_1 + \alpha_2$ 形成的共格结构,但未能反映出调幅结构的波长变化。这种情况我们认为这是由于热膨胀的影响,使 α_1 和 α_2 在共格的情况下点阵常数发生了一定的变化而造成点阵畸变,因而在某个温度以上出现了“边带”。超过 610°C 以后“边带”不再消失。

从图 2(110)衍射线随温度变化情况看,磁场时效处理及时效处理两种样品出现了“边带”时的波动幅度不同,经磁场处理的振幅小。这也意味着两种样品中析出物 α_1 和 α_2 的

表 1

温 度 ($^\circ\text{C}$)	θ (度)	$\Delta\theta$ (弧 度)	Q (波长,埃)
17	26.14	0.12	53
400	25.99	0.14	43
610	25.91	0.15	41
700	25.87	0.16	38
800	25.83	0.17	35

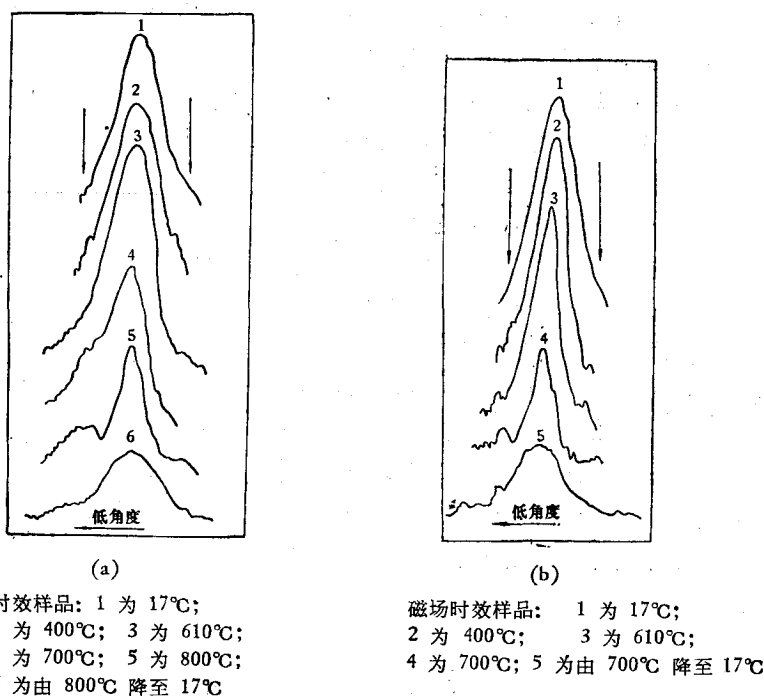


图2 时效、磁场时效样品高温X射线照片上(110) CoK α 衍射的黑度曲线

组成和相对量是不同的。室温下边带弥散的原因,我们认为主要是由于热处理时经过了几个温度分级时效的结果,结构内的 α_1 , α_2 两相的组成不可能前后完全一样。这与李国栋等^[2]对穆斯保尔谱分析认为有两种相近成分的 α_1 相存在是符合的。

(2) 衍射照片中(见图3),除主相(立方结构)外,还有接近四方结构的相(弱相)。由于热处理时效的时间较短,我们认为此相尚不是最终的平衡相 σ ,而是接近 σ 相的一个过

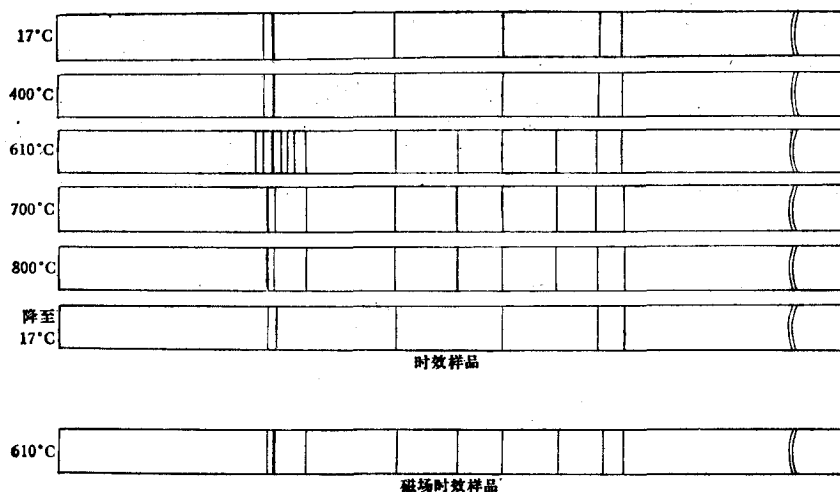


图3 不同温度摄取的衍射照片

渡阶段。故用 σ' 代表。根据 Hargreaves¹⁾ 等的观点, 认为时效过程中出现四方结构的相是由于分解时形成的 α_1 和 α_2 两相在相互未脱离共格关系时形成的。虽然 α_1 和 α_2 都是立方相, 但浓度不同因而点阵参数不同, 为了维持共格而形成了两个相距很近的四方相。而在我们这一例中, 由于时效时形成的 α_1 和 α_2 相成分不恒定, 所以四方相衍射线也很弥散。升温过程中由于前述的热膨胀效应调整了点阵参数, 所以在“边带”出现的同时, 四方相衍射线的强度也有所增加。对于两种样品来说, 都观察到了这种效应, 但时效样品增加显著。

(3) 在时效样品中, 当升温到 610℃ 左右, 观察到一新的过渡相 (X 相)。Houghton^[6] 等也曾报道在类似的温度范围内发现过渡相, 是否一致有待进一步研究。

综上所述, 两种热处理样品在不同温度时的相组成情况如表 2 所示。

表 2 相组成

相 温度(°C)	样 品	时 效	磁 场 时 效
17		$(\alpha_1 + \alpha_2)$ (强) + σ' (极弱)	$(\alpha_1 + \alpha_2)$ (强) + σ' (极弱)
400		$(\alpha_1 + \alpha_2)$ (强) + σ' (极弱)	$(\alpha_1 + \alpha_2)$ (强) + σ' (极弱)
610		$(\alpha_1 + \alpha_2)$ (中强) + σ' (中强) + X	$(\alpha_1 + \alpha_2)$ (强) + σ' (弱)
700		$(\alpha_1 + \alpha_2)$ (弱) + σ' (强)	$(\alpha_1 + \alpha_2)$ (强) + σ' (弱)
800		$(\alpha_1 + \alpha_2)$ (甚弱) + σ' (强)	—
降至 17		$(\alpha_1 + \alpha_2)$ (强) + σ' (极弱)	$(\alpha_1 + \alpha_2)$ (强) + σ' (极弱)

注: 1. X 代表新相(结构未知)。

2. 根据 Kaneko 等所作相图分析, 本工作中的样品经拐点分解得出的 $(\alpha_1 + \alpha_2)$ 是以 α_1 (富铁的铁磁相) 为主, α_2 (富铬的顺磁相) 量甚少。从衍射线无法进行测量。

2. 时效样品点阵常数随温度的变化及热膨胀系数

为了消除样品的偏心误差, λ 射线的径向发射度以及吸收问题, 依据 Nelson-Riley 图解外推法 $\frac{\Delta a}{a} = K \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ 关系, 把从每条衍射线所求得的 a 值对 $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ 标绘, 当 $\cos^2 \theta \rightarrow 0$ 时, $(\Delta a/a) \rightarrow 0$ 。用此方法测定点阵常数能得到的准确度约为 $1/30000$ ^[5,7]。图 4 示出时效样品基体点阵常数随温度的变化是线性的。因此, 可以求出其热膨胀系数为每度 41×10^{-6} 。由于时效样品尚未脱离共格状态, 所以虽然此时样品基体为 $(\alpha_1 + \alpha_2)$ 两相, 但主衍射线可以代表共格的基体, 我们是据此计算的。

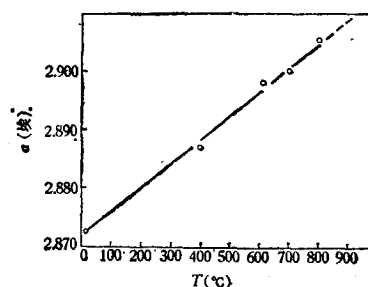


图 4

1) M. E. Hargreaves, *Acta Cryst.*, 4(1951), 301.

四、结 束 语

本工作获得的初步结果是:

1. 磁场时效处理的样品, 在随后升温处理时, 其结构始终以原先析出的($\alpha_1 + \alpha_2$)弥散共格状态为主. σ' 相增加较少. 说明 α_1, α_2 两相的互作用很强.
2. 在未经磁场处理的时效样品中, 在 610°C 左右观察到一新的过渡相(X相), 它的结构既非立方也非四方, 尚待进一步确定.
3. 测量了点阵常数随温度的变化, 计算了时效样品基体的热膨胀系数每度 (41×10^{-6}).

本工作得到梁敬魁同志的指导和肖楠同志的帮助, 天津冶金研究所提供了样品, 在此表示深切感谢。

参 考 文 献

- [1] H. Zijstra, *IEEE Tran. on Mag.*, **MAG-14** (1978), 661.
- [2] 李国栋等, 物理学报, **30**(1981), 254.
- [3] J. M. Marar, *ΦMM*, (1975).
- [4] H. Kaneko *et al.*, *IEEE Tran. on Mag.*, **MAG-13** (1977), 1325.
- [5] 陆学善, 物理学报, **29**(1980), 273.
- [6] M. E. Houghton. *et al.*, *J. Mater. Sci.* **13** (1978), 155.
- [7] L. V. Azareff, M. J. Buerger, *The Powder Method in X-ray Crystallography*, McGraw Hill, New York, (1958).

STUDY OF THE HIGH TEMPERATURE X-RAY DIFFRACTION
OF A Fe-Cr-Co PERMANENT MAGNETIC ALLOY

TANG DI-SHENG ZHANG YU-LING YI SUN-SHENG
LIN WEN-GUI LI GUO-DONG

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

A deformable permanent magnetic alloy, with composition of 62Fe-23Cr-15Co (in wt %), has been studied by high-temperature X-ray diffraction method. Debye-Scherrer photographs of samples treated with aging in magnetic field and also of those treated without magnetic field were taken. It has been observed that the transformation process with rising temperature up to 800°C is different in the two classes of samples. The lattice parameters of the samples without a treatment in magnetic field have been measured at various temperatures; and it has been found that in these samples a transitional phase unknown before appeared at 610°C , which was unstable at other temperatures.