

磁场热处理对 FeCrCo 合金组织性能的影响

项兆龙^{1,2}, 张林^{1,3}, 黄明浩^{1,3}, 张孝荣^{1,2}, 贾鹏^{1,3}, 王恩刚^{1,3}

(1. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

(3. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 研究了 Fe-25Cr-12Co 合金在不同拉速下对定向凝固组织以及磁场施加对合金热处理组织及磁性能的影响。用金相显微镜和 TEM 对合金的显微组织和结构进行分析, 用型振动样品磁强计对合金进行磁性能测试。结果表明, 提高拉速有利于减少合金中 σ 析出相但不利于合金的取向生长。磁场热处理有利于促进 α_1 粒子由颗粒转变为长形状, 并且改变合金磁性能, 合金在平行于磁场方向的磁性能好于无磁场条件, 而合金垂直于磁场方向的磁性能低于无磁场条件。

关键词: Fe-Cr-Co 合金; 定向凝固; 强磁场; 调幅分解; 磁性能

中图分类号: TG132.27

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3532-06

Fe-Cr-Co 永磁合金是由 Kaneko 等人^[1]于 20 世纪 70 年代成功研制的一类永磁材料, 广泛应用于电器、仪表、电话听筒、簧片继电器、直流电机及编码器等器件^[2]。该合金具备优异的磁性能, 可以与 AlNiCo 合金相媲美^[3-8]。此外 Fe-Cr-Co 合金适于形变和切削加工, 可用于制备精密原件^[9-11]。Fe-Cr-Co 合金在一定热处理条件下发生调幅分解, 生成富 Co 的 α_1 相和富 Cr 的 α_2 相, 该合金的磁硬化效果取决于亚稳相分离过程中的强磁相 α_1 的成分、尺寸与分布^[12-15]。Fe-Cr-Co 合金的磁性能与 α_1 相的形态及制备工艺密切相关, 有文献报道^[16-19], 通过在保温过程中施加外磁场可以将磁能作用在合金上, 加快调幅分解的完成, 增加 α_1 相粒子的体积分数; α_1 相粒子在长大的过程中受到磁场的作用会沿着磁场方向优先生长、排列, 形成具有一定长径比规则排列的调幅形貌, 这种形貌有效的提高了 Fe-Cr-Co 合金的磁性能。强磁场具有比普通磁场更强的磁化作用, 在 Fe-Cr-Co 合金的退火和回火过程中有利于进一步改善 α_1 相的尺寸和排列分布, 并提高磁性能。

目前, 吕海燕、潘晶等人^[20,21]利用定向凝固技术成功制备了 NdFeB 系永磁材料, 现有文献中未报道采用定向凝固技术制备 Fe-Cr-Co 合金。该合金的易磁化方向为 $\langle 001 \rangle$, 凝固枝晶的优先生长方向也是 $\langle 001 \rangle$ 方向^[22-24]。定向凝固过程有助于增强凝固组织沿 $\langle 001 \rangle$ 方向的织构, 有利于增强 Fe-Cr-Co 合金的磁性能。

本研究将定向凝固与磁场热处理相结合制备 Fe-25Cr-12Co 合金, 分析 2 种机制共同作用下对合金组织和性能的影响。针对 Fe-25Cr-12Co 合金的定向凝固工艺、退火、回火工艺、磁场施加方式等进行了研究, 并分析了合金的组织 and 性能, 探讨不同拉速和磁场施加对调幅组织的影响, 及不同工艺条件下合金性能的变化。

1 实验

采用纯度为 99.97% 的工业纯铁、99.95% 钴块和 99.95% 的铬块作为原料, 以名义成分 Fe-25%Cr-12%Co (质量分数) 进行合金配比在真空感应熔炼炉内熔铸, 经化学成分分析得到实际成分为 62.8%Fe-24.5%Cr-12.5%Co-Bal. 母合金铸锭。线切割切取直径为 8 mm, 高为 100 mm 的合金棒, 在定向凝固炉中进行 Ar 气保护下的感应熔炼, 并以不同的抽拉速度 200、400、1000 $\mu\text{m/s}$ 拉入 GaInSn 液态金属池中凝固。选取一部分定向凝固铸锭, 从中心区域线切割成 6 mm \times 6 mm \times 0.7 mm 的多个薄片, 将合金薄片加热到 1200 $^\circ\text{C}$ 保温 1 h 后进行水冷, 去除有害相, 获得单一的 α 相固溶组织。之后将试样在磁场强度为 12 T 的强磁场进行退火实验。最后在 12 T 强磁场作用下对试样进行 620~540 $^\circ\text{C}$ 一次分级回火、无磁场下进行 610~510 $^\circ\text{C}$ 二次分级回火处理。退火和回火实验均进行了有无磁场下的对照实验。退火及回火试样的在磁场中的摆放如图 1 所示。

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51674083); 中央高校基本科研业务费专项资金 (N130409001); 高等学校学科创新引智计划项目 (B07015)
作者简介: 项兆龙, 男, 1988 年生, 博士, 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-83687139, E-mail: xz15612@163.com

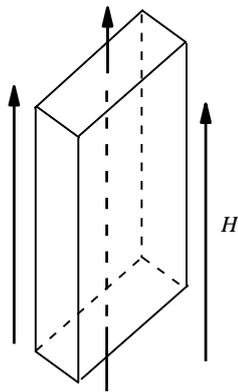


图 1 试样在磁场中的摆放

Fig.1 Orientation of sample in the magnetic field

本研究热处理过程分为 1 次退火，2 次回火 2 个阶段，期间讨论了不同磁场条件对以下几个过程的影响。因工艺复杂，分别用 M0、H0、H12 代表不同的工艺过程。本实验的总热处理工艺，主要分为：640 °C 退火、620 °C 到 540 °C 一次分级回火、610~510 °C 二次分级回火。M0 工艺路线具体为：0 T 磁场中退火炉冷、在 0 T 磁场中在 620~540 °C 之间进行一次回火，接着在 0 T 磁场中在 610~510 °C 之间进行二次回火处理；H0 工艺路线具体为：12 T 磁场中退火炉冷、在 0 T 磁场中在 620~540 °C 之间进行一次回火，接着在 0 T 磁场中在 610~510 °C 之间进行二次回火处理；H12 工艺路线具体为：12 T 磁场中退火炉冷、在 12 T 磁场中在 620~540 °C 之间进行一次回火，继而在 0 T 磁场中在 610~510 °C 之间进行二次回火处理。

凝固试样磨平、抛光处理后，采用体积比 HNO₃:HCl=1:3 腐蚀液侵蚀，在 LeicaDMI 5000M 型光学显微镜下观察金相组织，S550 型扫描电子显微镜 (SEM)

EDS 成分分析。回火后的试样切片制成透射电镜试样，经双喷减薄后（电解液为 HClO₄:C₂H₅OH=1:9，温度为 -20 °C），在 (TEM, FEI-Tecnai G2 20) 型透射电子显微镜下进行观察。采用 JDAW-2000D 型振动样品磁强计对试验试样进行磁性测试。

2 结果与讨论

2.1 定向凝固中不同拉速对合金组织形貌的影响

图 2 为抽拉速度为 200、400、1000 μm/s Fe-25Cr-12Co 合金定向凝固金相组织照片。如图所示，当拉速为 200 μm/s 时，α 基体中有较多的 σ 相，这些 σ 相具有一定的长径比且大部分 σ 相沿着拉速方向生长，经 EDS 分析基体 α 相元素质量分数为 Fe-24.295%Cr-13.438%Co、σ 相元素质量分数为 Fe-25.928%Cr。当拉速为 400 μm/s 时，过冷度增大，合金中的 σ 相消失，合金中有等轴晶粒形成，基体 α 相元素质量分数为 Fe-26.68%Cr-11.22%Co，等轴晶元素质量分数为 Fe-23.69%Cr-12.94%Co。随着拉速的提高，当拉速为 1000 μm/s 时，过冷度继续增大，合金的形貌为典型的铸态组织，合金基本上观察不到 σ 相，从组织照片中可以观察到粗大的一次枝晶臂，垂直于一次枝晶臂的方向规则排列的二次枝晶臂，基体 α 相元素质量分数为 Fe-30.63%Cr-11.30%Co，枝晶元素质量分数为 Fe-24.31%Cr-12.33%Co。综上所述，随着拉速的提高，Fe-25%Cr-12%Co 合金析出相 σ 逐渐减少，方向性也越来越差，当拉速达到 1000 μm/s 时合金基本上无 σ 相，合金的形貌为典型的铸态组织。

2.2 等温退火阶段磁场对 Fe-25Cr-12Co 合金组织的影响

调幅分解过程是一种不经历形核阶段，反应比较迅速的固态相变。一旦满足热力学条件（热处理温度处于调幅失稳区内），合金将迅速发生调幅分解相变。Fe-25Cr-12Co 合金的调幅分解开始温度 T_S~660 °C^[25],

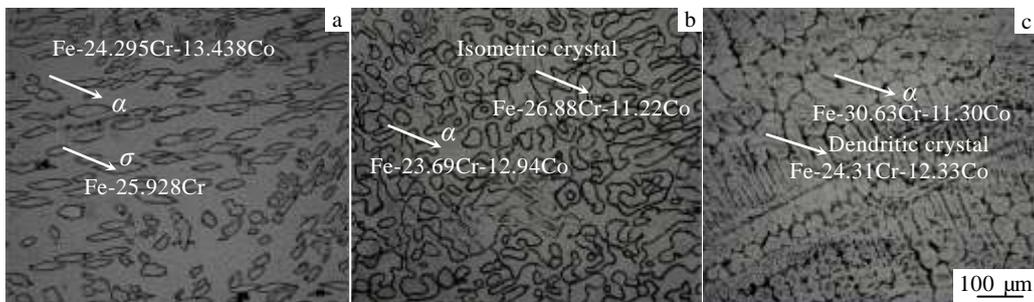


图 2 Fe-25Cr-12Co 合金在不同拉速条件下纵截面的微观组织

Fig.2 Longitudinal microstructure of directionally solidified Fe-25Cr-12Co alloy with different speed: (a) 200 μm/s, (b) 400 μm/s, and (c) 1000 μm/s

在无磁场的条件下发生调幅分解时 $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ ，生成的铁磁相 α_1 粒子为等轴状，无规则排列；在外加磁场的条件下生成的铁磁相 α_1 粒子在外磁场的作用下沿着外磁场的方向有规律的排列生长，形成具有一定长径比的椭球状粒子^[26]。图 3 为抽拉速度为 400 $\mu\text{m/s}$ 的 Fe-25Cr-12Co 合金在 1200 $^\circ\text{C}$ 退火 1 h，并在 640 $^\circ\text{C}$ 有无磁场热处理 1 h 后的调幅分解组织形貌。在顺磁性 α_2 粒子中存在着弥散分布的铁磁性 α_1 粒子。由 α_1 、 α_2 的选区电子衍射花样(图 3a, 3b)分析可知， α_1 、 α_2 均为体心立方结构。无磁场作用下，生成的 α_1 相粒子的形貌为等轴状无规则排列，而在 12 T 磁场作用下，生成的 α_1 相粒子的形貌会受到外磁场的影响，会形成具有一定长径比具有形状各向异性的 α_1 粒子。图 4 为 α_1 粒子在有无磁场作用下长径比的变化规律。如图 4a 所示，在无磁场条件下退火 α_1 的长径比在 1.1~1.2 概率最大并呈正态分布；如图 4b 所示，在 12 T 磁场条件下退火 α_1 的长径比较无磁场下显著拉长，在 2.4~2.8 概率最大并呈正态分布。

2.3 回火处理对 Fe-25Cr-12Co 合金组织的影响

图 5 为 Fe-25Cr-12Co 合金经 400 $\mu\text{m/s}$ 拉速定向凝固，以及随后的 M0、H0、H12 热处理工艺下所得到的试样在透射电镜下所观察到的 α_1 相粒子形貌。合金在 M0、H0、H12 工艺路线下保持了退火工艺发生的调质结构，在有无磁场分级回火条件下 α_1 的体积分数较退火条件下明显增大。由图 5a 可见，Fe-25Cr-12Co 合金在无磁场下退火 1 h 后和分级回火后，铁磁性 α_1 粒子是随机分布在顺磁性 α_2 粒子中，所得到的组织为各向同性组织。随着时间的延长 α_1 粒子也会不断长大，当相邻的具有共格结构的 α_1 粒子在保温足够长的时间时，它们会合并生长，形成一个新的 α_1 粒子，如图 5a 中 A 点所示。相比 M0 工艺路线所得到的无取

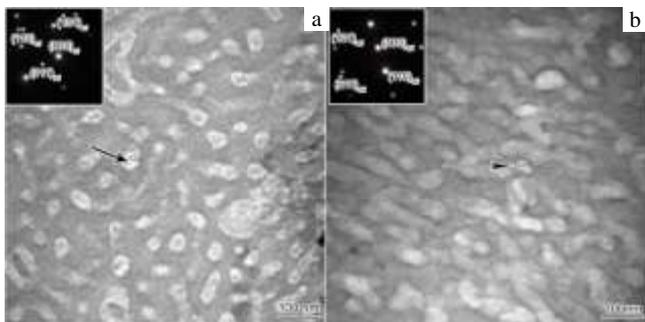


图 3 不同磁场条件下 Fe-25Cr-12Co 合金 640 $^\circ\text{C}$ 退火 1 h 后的组织形貌及选区电子衍射

Fig.3 Microstructures and corresponding SAED patterns of the Fe-25Cr-12Co alloy treated at 640 $^\circ\text{C}$ for 1 h with a different magnetic fields: (a) 0 T and (b) 12 T

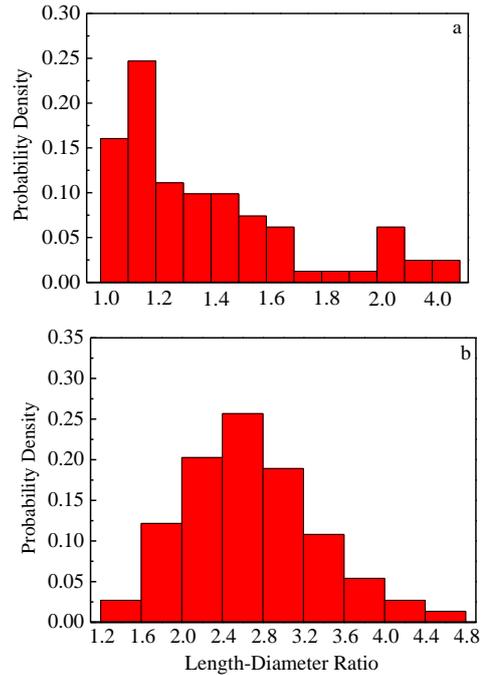


图 4 α_1 粒子在 0 T 及 12 T 退火条件下长径比

Fig.4 Length-diameter ratio of α_1 particles without (a) and with 12 T magnetic field (b)

向组织，图 5b 中 H0 工艺路线下所得到的 α_1 粒子沿外磁场方向排列，说明无磁场回火阶段保持了磁场退火后 α_1 粒子的取向。由于分级回火阶段是在无磁场的条件下进行的， α_1 粒子在各个方向获得的能量是相同的，在局部区域铁磁性 α_1 粒子会倾向于随机长大。因此，取向的棒状 α_1 相会随机生长出分枝，如图 5b 中 B 区域所示。而从图 5c 中的试样在退火和回火段均施加磁场，此种棒状相再转向生长的现象减轻。

2.4 磁场退火对 Fe-25Cr-12Co 合金回火性能的影响

图 6 为 Fe-25Cr-12Co 合金分别经拉速为 200、400、1000 $\mu\text{m/s}$ 定向凝固和 M0、H0、H12 工艺路线，所得的不同试样剩余磁化强度 B_r 及矫顽力 H_c 的变化曲线，其中图 6a、图 6c 为沿着平行于磁场方向，图 6b、图 6d 为沿着垂直于磁场方向。从图 6a、图 6c 中可以看出在 400 $\mu\text{m/s}$ 拉速条件下 H12 工艺路线的剩余磁化强度及矫顽力最大，在磁场条件下退火以及回火形成的条状的 α_1 组织有利于合金磁性的提高，过低抽拉速度形成的 σ 相以及过大抽拉速度形成的粗大枝晶不利于后续热处理磁性能的提高。从图 6b、图 6d 中可以看出在 M0 工艺路线的剩余磁化强度及矫顽力最大，在磁场条件下退火以及回火使 α_1 粒子沿着磁场方向优先生长，使得合金的磁性能在平行于磁场方向增大，垂直于磁场方向减小且低于无磁场条件。平行于磁场

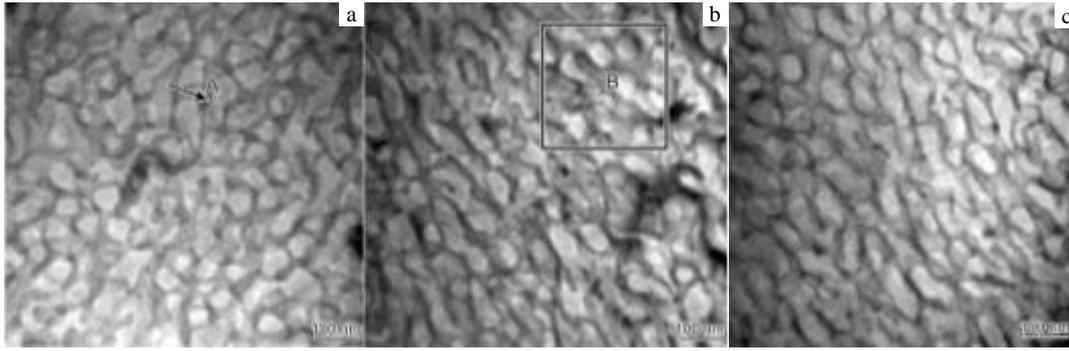


图 5 Fe-25Cr-12Co 在 M0、H0、H12 工艺路线合金的组织形貌

Fig.5 Microstructures of the Fe-25Cr-12Co alloy under M0, H0, H12 process route: (a) M0 (annealed under 0 T, tempered under 0 T); (b) H0 (annealed under 12 T, tempered under 0 T); (c) H12 (annealed under 12 T, tempered under 12 T)

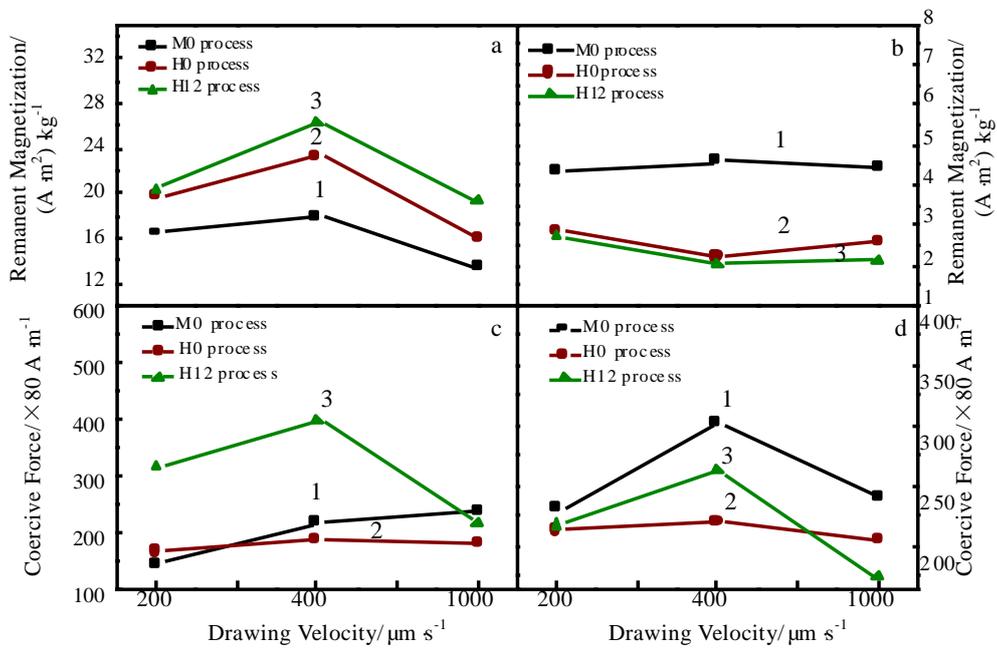


图 6 Fe-25Cr-12Co 合金不同工艺路线下 B_r 、 H_{cj} 变化曲线

Fig.6 Remanence (a, b) and coercivity (c, d) of Fe-25Cr-12Co alloy under different fabrication routes: (a, c) parallel to the direction of magnetic field; (b, d) perpendicular to the direction of magnetic field

方向试样的剩余磁化强度、矫顽力均高于垂直于磁场方向的试样，体现了材料的各向异性。

2.5 强磁场中 Fe-25Cr-12Co 合金磁化的热力学分析

磁场作用下单位体积 Fe-25Cr-12Co 合金磁化做非体积功 δW_M 为^[27]:

$$\delta W_M = -\mu_0 H_{ex} dM \quad (1)$$

式中， $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$ ，为真空磁导率； H_{ex} 为外磁场强度， M 为物质的磁化强度，单位均为 A/m 。负号表

示外磁场使系统磁化。由此引起的体系吉布斯自由能的变化 dG_M 为：

$$dG_M = -\mu_0 M dH_{ex} \quad (2)$$

对于铁磁性物质，外磁场强度从 0 增大至 H_{ex} ，对式 (2) 积分得强磁场中 Fe-25Cr-12Co 合金磁化引起的体系吉布斯自由能的变化 G_M 为：

$$G_M = -\int_0^{H_{ex}} \mu_0 M dH_{ex} = -\frac{1}{2} \mu_0 \chi H_{ex}^2 \quad (3)$$

由式 (3) 可见, 强磁场中 Fe-25Cr-12Co 合金的吉布斯自由能降低。假设一个磁各向异性晶体的 c 轴磁化率的绝对值最大, 晶体分别沿 c 轴和 ab 轴磁化时磁场造成的吉布斯自由能差值为:

$$\Delta G_M = -\frac{1}{2} \mu_0 \Delta \chi V H_{ex}^2 \quad (4)$$

式中, $\Delta \chi = \chi^c - \chi^{ab}$, χ^c 、 χ^{ab} 分别为晶体沿 c 轴、ab 轴磁化的磁化率, V 为晶体的体积。

2.6 强磁场中不同 Fe-25Cr-12Co 磁性晶体旋转取向的机理模型

假设 Fe-25Cr-12Co 磁性粒子在磁场中磁化的方向与外磁场方向不一致, 那么受到磁力矩 L_V 的大小为^[28]:

$$L_V = -\frac{1}{2} \Delta \chi V H_{ex}^2 \sin \theta \quad (5)$$

式中, θ 为粒子磁化率绝对值最大的晶轴与磁场方向的夹角。

图 7 为不同磁性晶体在磁场中旋转取向的机理模型。由图可见, 磁各向异性的铁磁性单轴晶体和顺磁性晶体趋向以磁化率最大的晶体轴平行磁场方向取向, 而抗磁性晶体趋向以磁化率绝对值最大的晶体轴垂直磁场取向。这个规律与目前已知的实验结果符合得很好。由于 Fe-25Cr-12Co 为磁各向异性的铁磁性单轴晶体, 所以在生长过程中会趋于磁化率最大的晶体轴平行磁场方向生长, 这与在透射电镜下观察到的现象相符合。

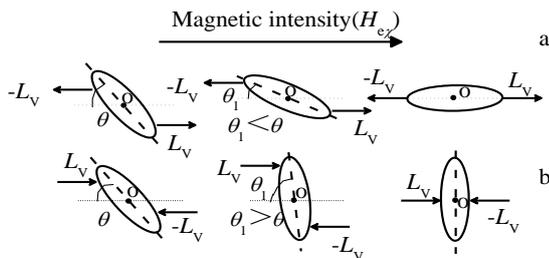


图 7 强磁场中不同磁性的磁各向异性晶体磁化和旋转取向模型
Fig.7 Models of magnetization and rotating orientation of anisotropic crystals in a high magnetic field: (a) ferromagnetic crystal with single axis or paramagnetic crystal and (b) diamagnetic crystal

3 结 论

1) Fe-25Cr-12Co 合金在不同的抽拉速度条件下具有不同的显微组织, 抽拉速度为 200 $\mu\text{m/s}$ 时, 合金中

有较多的 σ 相析出, 随着抽拉速度的提高 σ 相析出受到抑制, 合金发生成分偏析, 当拉速为 1000 $\mu\text{m/s}$ 时, 合金产生粗大的枝晶组织。

2) 磁场在退火和回火阶段均促进 α_1 粒子沿外磁场方向优先生长, 形成具有一定长径比的 α_1 粒子, 增强合金的各向异性。并促进调幅分解的进行, 使 α_1 粒子的体积分数增加。

3) 抽拉速度和热处理中的磁场条件均对 Fe-25Cr-12Co 合金磁性能有较大的影响, 本实验中, 沿平行于磁场方向的剩磁及矫顽力最大的试样所用工艺为 400 $\mu\text{m/s}$ 拉速的定向凝固结合 12 T 强磁场下的退火和分级回火。沿垂直于磁场方向的剩磁及矫顽力最大的试样所用工艺为 400 $\mu\text{m/s}$ 拉速的定向凝固结合无磁场下的退火和分级回火。

参考文献 References

[1] Kaneko H, Homma M, Nakamura K. *AIP Publishing*[J], 1971(5): 1088

[2] Jin Ruixiang(金瑞湘). *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2001(4): 26

[3] Yang Yuchun(杨遇春). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 1988, 17(6): 44

[4] Homma M, Okada M, Minowa T et al. *IEEE Trans Magn*[J], 1981, 17(6): 3473

[5] Li Teng(李 腾), Chen Minqin(陈敏勤), Jin Ruixiang(金瑞湘) et al. *Rare Metals*(稀有金属)[J], 2015, 27(5): 558

[6] Kaneko H, Homma M, Fukunaga T et al. *IEEE Trans Magn*[J], 1975, 11(5): 1440

[7] Ushakova O A, Dinislamova E H, Gorshenkov M V et al. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2014, 586(586): 291

[8] Alymov M I, Ankudinov A B, Zelenskii V A et al. *Inorganic Materials: Applied Research*[J], 2014, 5(5): 530

[9] Tahara R, Nakamura Y, Inagaki M et al. *Physica Status Solidi*[J], 1977, 41(2): 451

[10] Kaneko H, Homma M, Nakamura K et al. *IEEE Trans Magn* [J], 1977, 13(5): 1325

[11] Kaneko H, Homma M, Nakamura K et al. *IEEE Trans Magn* [J], 1972, 8(3): 347

[12] Cahn J W. *J Appl Phys*[J], 1963, 34(12): 3581

[13] Kaneko H, Homma M, Minowa T. *IEEE Trans Magn*[J], 1976, 12(6): 977

[14] Jin S, Chin G, Wonsiewicz B. *IEEE Trans Magn*[J], 1980, 16(1): 139

[15] Okana M, Thomas G, Homma M. *IEEE Trans Magn*[J], 1978, 14: 245

- [16] Jin S. *IEEE Trans Magn*[J], 1979, 15(6): 1748
- [17] Minowa T, Okada M, Homma M. *IEEE Trans Magn*[J], 1980, 16(3): 529
- [18] Zijlstra H. *IEEE Trans Magn*[J], 1978, 14(5): 661
- [19] Jin S, Gayle N. *IEEE Trans Magn*[J], 1980, 16(3): 526
- [20] Lu Haiyan(吕海燕), Li Shuangming(李双明), Zhong Hong(钟宏) *et al. Rare Metals*(稀有金属)[J], 2015, 39(2): 111
- [21] Pan Jing(潘晶), Liu Xincan(刘新才). *J Magn Mater Device*(磁性材料及器件)[J], 2003, 34(4): 1
- [22] Yan Jie(闫洁), Zheng Lijing(郑立静), Xiao Zhixia(肖志霞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 1032
- [23] Gao Ka(高卡), Li Shuangming(李双明), Fu Hengzhi(傅恒志) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(11): 2762
- [24] Hu Hanqi(胡汉起). *Principles of Metal Solidification*(金属凝固原理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2000: 128
- [25] Kobayashi R, Warren J A, Carter W C. *Physica D Nonlinear Phenomena*[J], 1998, 119(3): 415
- [26] Sun Xueyin(孙学银). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007
- [27] Morikawa H, Sassa K, Asai S. *Materials Transactions-Jim*[J], 1998, 39(8): 814
- [28] Mikelson A E, Karklin Y K. *J Cryst Growth*[J], 1981, 52(4): 524

Microstructure and Performance of FeCrCo Alloys Fabricated by Heat Treatment under Magnetic Field

Xiang Zhaolong^{1,2}, Zhang Lin^{1,3}, Huang Minghao^{1,3}, Zhang Xiaorong^{1,2},
Jia Peng^{1,3}, Wang Engang^{1,3}

(1. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(3. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Fe-25Cr-12Co alloys were fabricated by directional solidification combined with heat treatment under magnetic field. The influence of drawing speed and magnetic field on the microstructure and magnetic performance of the alloys was investigated. The microstructure was characterized by Metallurgical Microscopy and Transmission Electron Microscopy (TEM). The magnetic properties were also tested by a magnetometer. The results show that the increment of drawing speed of directional solidification can decrease the precipitation of σ phase, but it is harmful to the directional regular arrangement of microstructure. Annealing treatment under magnetic field promotes the formation of long-rod-shaped α_1 particles, and changes the remanence and coercivity of alloys. The alloy parallel to the magnetic field shows better magnetic performance than that under 0 T magnetic field; however, the alloy perpendicular to magnetic field exhibits worse magnetic performance than that under 0 T magnetic field.

Key words: Fe-Cr-Co alloy; directional solidification; high magnetic fields; spinodal decomposition; magnetic performance

Corresponding author: Wang Engang, Ph. D., Professor, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83681739, E-mail: egwang@mail.neu.edu.cn