



Cr含量对FeCrCoSi永磁合金调幅分解组织及其性能的影响

项兆龙^{1,2,3} 张林¹ XIN Yan³ 安佰灵^{1,2,3} NIU Rongmei³
LU Jun³ MARDANI Masoud³ HAN Ke³ 王恩刚¹

1 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室 沈阳 110819

2 东北大学 材料科学与工程学院 沈阳 110819

3 National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University, Tallahassee 32310, USA

摘要 以 $(84-X)\text{Fe}X\text{Cr}15\text{Co}1\text{Si}$ ($X=20, 25, 30, 35$, 质量分数, %)合金为研究对象, 利用具有原子分辨率的扫描透射电子显微镜(STEM)研究了Cr元素对热处理后合金中 α_1 和 α_2 相形态、体积分数、尺寸分布、相成分、合金磁性能和硬度的影响。STEM分析结果表明, 随着Cr含量由20%增加到35%, α_1 相的平均尺寸由26 nm逐渐增加到55 nm; 随着Cr含量由20%增加到25%, α_1 相的体积分数增加了12%, 但Cr含量的继续增加不能进一步改变体积分数。EDS结果表明, 随着Cr含量的增加, 富Fe-Co α_1 相里的Fe含量逐渐降低, 而Cr和Co含量逐渐增加; 同时, 富Cr α_2 相里的Fe和Co含量逐渐降低, 而Cr的含量逐渐增加。调幅分解过程可促使试样的硬度显著上升, 且Cr含量的增加也可提升合金硬度。合金的剩磁、矫顽力和磁能积均随Cr含量的增加而逐渐增大, 3者在Cr含量为25%时均达到最大值, 并随Cr含量的继续增加而降低。分析了磁性能与 α_1 相的尺寸、体积分数、成分以及与 α_1 和 α_2 相成分差之间的关系, 讨论了调幅分解硬化合金的机理, 并分析了Cr含量影响硬度的原因。
关键词 FeCrCoSi合金, 调幅分解, STEM-HAADF, 磁性能, 硬度

中图分类号 TG132.27

文章编号 0412-1961(2022)01-0103-11

Effect of Cr Content on Microstructure of Spinodal Decomposition and Properties in FeCrCoSi Permanent Magnet Alloy

XIANG Zhaolong^{1,2,3}, ZHANG Lin¹, XIN Yan³, AN Bailing^{1,2,3}, NIU Rongmei³
LU Jun³, MARDANI Masoud³, HAN Ke³, WANG Engang¹

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

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

3 National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University, Tallahassee 32310, USA

Correspondent: WANG Engang, professor, Tel: (024)83681739, E-mail: egwang@mail.neu.edu.cn

HAN Ke, Tel: (001850)6684595, E-mail: han@magnet.fsu.edu

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51674083), Programme of Introducing Talents of Discipline Innovation to Universities 2.0 (No.BP0719037), and National Science Foundation of America (Nos.DMR-1157490 and DMR-1644779)

Manuscript received 2021-03-01, in revised form 2021-06-08

资助项目 国家自然科学基金项目No.51674083, 高等学校学科创新引智计划项目2.0 No.BP0719037, 以及美国国家科学基金项目Nos.DMR-1157490和DMR-1644779

收稿日期 2021-03-01 **定稿日期** 2021-06-08

作者简介 项兆龙, 男, 1988年生, 博士生

通讯作者 王恩刚, egwang@mail.neu.edu.cn, 主要从事特种合金凝固、电磁冶金、高强高导合金的研究

HAN Ke, han@magnet.fsu.edu, 主要从事纳米结构材料、磁性材料、热力学模拟、高强高导合金的研究

DOI 10.11900/0412.1961.2021.00094

ABSTRACT FeCrCo permanent magnet alloys draw wide attention because of their excellent machinability. These alloys can be deformed and extruded into thin wires or sheets for various applications, such as electric motors, telephone receivers, printers, and stereo cartridges. In these alloys, the content and distribution of Cr play an important role in improving their magnetic and hardness properties. To optimize both properties of these alloys, the effect of Cr must be studied. This study describes the effect of Cr content on microstructure, *i.e.*, volume fraction, size, and composition of α_1 and α_2 phases in $(84 - X)\text{FeX-Cr15Co1Si}$ ($X = 20, 25, 30, 35$, mass fraction, %) samples using atomic-resolution STEM. The effect of microstructure parameters on both Vickers hardness and magnetic properties was evaluated. STEM images showed that the average size of the α_1 phase increased from 26 nm to 55 nm with an increase in Cr content from 20% to 35%. When the content of Cr increased from 20% to 25%, the volume fraction of the α_1 phase increased by 12%, and when the content of Cr increased beyond 25%, the volume fraction remained the same. EDS results showed that with the increase of Cr content, in the (Fe-Co)-rich α_1 phase, the content of Fe decreased, whereas the contents of Cr and Co increased. By contrast, in the Cr-rich α_2 phase, the contents of Fe and Co decreased but the content of Cr increased. After step aging, hardness increased because of spinodal decomposition and continued to increase with an increase in Cr content. Remanence, coercivity, and magnetic energy product reached their maximum values when the content of Cr was at 25% and decreased as the content of Cr increased. The dependence of magnetic properties on the size, volume fraction, composition of α_1 phase, and difference in composition between α_1 and α_2 phases was discussed. The mechanism for hardening was also discussed, which increased with the Cr content.

KEY WORDS FeCrCoSi alloy, spinodal decomposition, STEM-HAADF, magnetic property, hardness

20世纪70年代研制成功的FeCrCo永磁合金^[1],具备良好的机械加工性能,可以加工成形状复杂、尺寸精密的器件^[2]。因此,广泛应用于电机工程^[3,4]、微波通讯^[5]、磁疗和电声器件等技术领域^[6]。该合金的最大磁能积可达到 $6.37 \times 10^4 \sim 7.96 \times 10^4 \text{ J/m}^3$,超过了铸造AlNiCo5合金的性能^[7]。

FeCrCo合金中的过饱和固溶体 α 相在混溶间隙温度(630~680°C)范围内退火可发生调幅分解,生成与 α 母相晶体结构相同但成分不同的磁性 α_1 相以及弱磁性 α_2 相,从而提高合金的磁性能^[8,9]。FeCrCo合金获得硬磁性所需的热处理过程通常进行如下几步^[10,11]:(1)铸锭在1100~1300°C之间固溶处理,去除有害相,获得单一的 α 相组织;(2)在640°C左右退火处理,使 α 相分解为 α_1 和 α_2 相,获得调幅分解组织;(3)在620~520°C内连续回火或分级回火,优化调幅组织的形态、尺寸与成分。

现有文献报道主要通过以下几个方面改善合金的矫顽力、剩磁和磁能积等磁性能。(1)添加元素法:添加Mo和W元素^[12],添加Mo、Ti和Nb元素^[13],添加Si元素^[14]均可优化合金的磁性能。(2)FeCrCo元素比例优化:Kaneko等^[10]提高了Co和Cr含量,使合金的剩磁、矫顽力以及磁能积均得到提高。(3)改善调幅分解组织中 α_1 相的形态:通过拉拔变形工

艺^[15]、轧制工艺^[16]和锻造工艺^[11],可诱发 α_1 相生长成具有一定长径比的磁性相粒子,此种 α_1 相的形态可改善合金的磁性能;Sun等^[17]、Jin和Gayle^[18]以及张小菊等^[19]利用同样的理论,在合金调幅分解的过程中施加外磁场,同样获得了具有一定长径比的椭球状 α_1 相,使合金的磁性能有较大的提高;本课题组^[20]结合定向凝固和磁场热处理在晶界处成功制备了羽毛状的 α_1 相,合金的磁性能有了较大提高。

FeCrCo合金的强度是影响其应用范围的另一个重要性能因素,Jin等^[21]研究发现,FeCrCo发生调幅分解后合金的强度有了显著的提高。然而,有关FeCrCo合金发生调幅分解后强度提高的机理还未见深入报道,推测影响其硬度提高的机理与Fe-Cr合金^[22,23]、Al-Mg合金^[24]、MnCuNiFe(M2052)合金^[25]中发生调幅分解后硬度提高的机理相似,即元素在调幅分解过程中发生了上坡扩散,产生晶格畸变,形成内应力,阻碍了位错的运动,使得合金得到了强化。

Cr元素是FeCrCo合金中的重要组成元素,Kaneko等^[26]研究发现,Cr的变化显著影响合金的磁性能。在不当热处理过程中Cr还会引起合金变脆^[27-29],但是有关Cr元素对合金磁性能及其他性能的影响并未见深入的研究报道。调幅组织的形貌、尺寸以及成分对该合金的磁性能以及力学性能有显

著的影响,尤其 α_1 和 α_2 相的成分是深入分析影响磁性能以及力学性能机理的重要因素。研究者们^[30,31]曾尝试利用透射电镜(TEM)分析FeCrCo合金调幅组织的形貌,利用Mössbauer谱进行 α_1 和 α_2 相的成分分析,但受精度的限制不能精确地分析 α_1 和 α_2 相的成分及原子结构。

本工作采用原子分辨率的扫描透射电镜(STEM)对FeCrCoSi合金的调幅组织形貌和成分进行了表征和分析,利用其中的高角环形暗场像(HAADF)以及能谱(EDS)技术,研究Cr含量对 α_1 和 α_2 相形貌和成分的影响,进一步探讨Cr影响Fe-CrCoSi合金磁性能和硬度的机理,从而为优化设计高性能的FeCrCoSi合金成分提供理论指导。

1 实验方法

实验采用纯度为99.97%的电解Fe、纯度为99.95%的Co块、纯度为99.95%的Cr块及纯度为99.999%的电解Si(质量分数)作为原料,在真空电弧炉内熔铸5次,获得直径为40 mm、Cr含量不同的64Fe20Cr15Co1Si、59Fe25Cr15Co1Si、54Fe30Cr15Co1Si和49Fe35Cr15Co1Si(质量分数,%)母合金铸锭。从每个铸锭上切取2个10 mm×5 mm×5 mm的试样,在Ar气保护电阻炉中对所有试样进行1300℃、2 h固溶处理后水淬,获得不同Cr含量的具有单一 α 相固溶体组织的FeCrCoSi合金试样。其中一组试样,用于X射线衍射(XRD)物相分析;另一组试样,在Ar

气保护电阻炉中进行645℃、1 h退火和620~520℃间不同保温时间的分级回火处理,用于组织成分分析及磁性能和硬度测试。固溶处理、退火和分级回火工艺制度如图1所示。为了后续表达方便,对固溶处理试样以及固溶处理后经过分级回火的试样进行统一编号,如表1所示。

采用Scintag PAD V型X射线衍仪对固溶处理和分级回火处理的试样进行物相分析(Cu靶,波长为0.1540562 nm,扫描范围为40°~120°,步长为0.02°/s)。将分级回火处理的试样切片制成直径为3 mm、厚度为20 μ m的TEM样品,然后使用Gatan PIPS 691离子减薄仪对样品进行减薄,操作电压为3~5 keV,离子束入射角为6°~8°。在分辨率为0.08 nm的JEM ARM200cF型STEM上,采用HAADF和EDS技术对样品进行调幅分解组织观察及成分分析,操作电压为200 kV,图像采集速率为32 pixel/ μ s,束斑大小选择4c,聚光镜孔径为40 μ m。利用Image-Pro Plus软件对调幅组织中 α_1 相的尺寸和体积分数进行测量。采用Tukon 2100硬度计对固溶处理及分级回火处理的试样进行Vickers硬度测量,载荷0.5 kg,停留时间10 s,每个试样测试10次,取其平均值作为硬度测量结果。在297 K条件下,采用Quantum Design公司研发的最大磁场强度为9 T的综合物性测量系统(PPMS)的振动样品磁强计(VSM)对分级回火处理的试样进行磁性能测试。

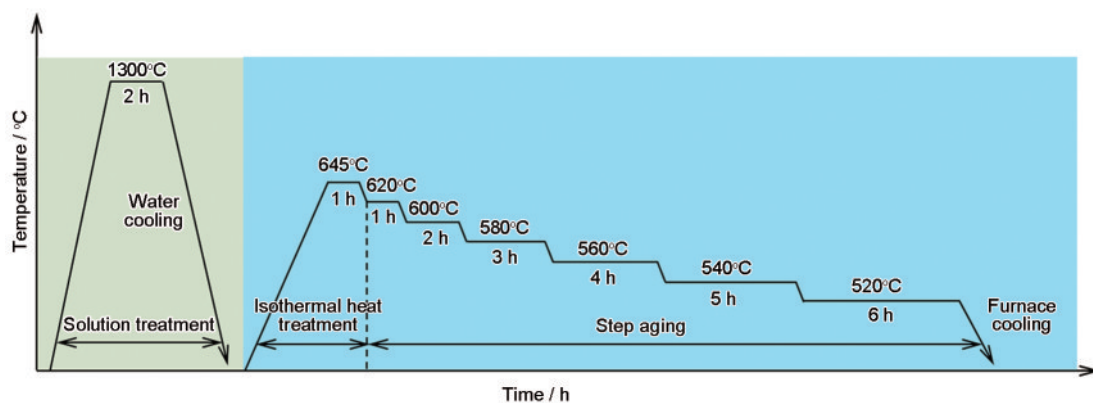


图1 FeCrCoSi试样固溶处理、退火及分级回火工艺示意图

Fig.1 Schematic of solution treatment, annealing, and step aging of FeCrCoSi samples

表1 不同Cr含量的FeCrCoSi试样及其经过不同热处理后的编号

Table 1 Description of FeCrCoSi samples with different contents of Cr after different heat treatments

Heat treatment	64Fe20Cr15Co1Si	59Fe25Cr15Co1Si	54Fe30Cr15Co1Si	49Fe35Cr15Co1Si
Solution treatment	20Cr-ST	25Cr-ST	30Cr-ST	35Cr-ST
Step aging	20Cr-SA	25Cr-SA	30Cr-SA	35Cr-SA

2 实验结果

2.1 XRD分析

图2为固溶处理试样和分级回火处理试样的XRD谱。结果表明,经过固溶处理后试样中均为单一 α 相,并不存在 γ 和 σ 有害相。经过分级回火处理后,衍射峰仍仅表现为 α 相,没有体现出调幅分解的产物 α_1 相和 α_2 相,这是由于调幅分解在几纳米到200 nm范围内发生,并且 α_1 相和 α_2 相保持与 α 相相同的晶体结构,只是在成分上略有差别,XRD很难明显分辨出 α_1 相和 α_2 相。

2.2 FeCrCoSi合金调幅分解组织的STEM-HAADF分析

为了研究Cr含量的变化对FeCrCoSi合金调幅分解组织形貌以及 α_1 和 α_2 相间成分变化的影响,采用STEM-HAADF技术对分级回火处理的试样进行组织分析。图3a1~d1为4种Cr含量的FeCrCoSi合金调幅分解组织。结果表明,4种FeCrCoSi试样均发生了由 α 相分解为 α_1 相和 α_2 相的调幅分解。由于HAADF像中的明暗强度(I)与原子序数(Z)的平方成正比,即 $I \propto Z^{[32]}$,而Fe、Co和Cr的原子序数分别为26、27和24,据此推测亮的 α_1 相为富(Fe-Co)相,暗的

α_2 相为富Cr相。当Cr含量较低时(20%), α_1 相与 α_2 相间的衬度差较小, α_1 相成像不够清晰,说明两相间的成分差较低;当Cr含量增加至25%时, α_1 与 α_2 相间的衬度差变大,使得试样中 α_1 相开始变得清晰,并随着Cr含量的继续增加衬度逐渐增大,这说明随着Cr的增加, α_1 相和 α_2 相之间的成分差逐渐增大。以上合金微观组织分析结果表明,Cr元素的增加可加速FeCrCoSi合金中原子的扩散,促进调幅分解的进行。

图3a2~d2为不同Cr含量FeCrCoSi试样经过分级回火处理后调幅分解组织中的 α_1 相尺寸分布统计图。结果表明, α_1 相的尺寸呈正态分布,且随着Cr含量的增加, α_1 相数量最多的区间尺寸呈逐渐增加的趋势。当试样中Cr的含量增加至35%时, α_1 相的尺寸显著增大,数量最多的区间增加至54~56 nm,并在40~72 nm范围内呈正态分布。对不同Cr含量试样中 α_1 相的平均尺寸进行测量,结果如表2所示。结果表明,随着Cr含量的逐渐增加, α_1 相的尺寸由26 nm逐渐增加至55 nm。上述结果表明,Cr的增加促进了Fe、Cr、Co和Si元素的上坡扩散,加速了 α_1 相的长大。

2.3 FeCrCoSi合金调幅分解组织的原子结构和相内成分起伏

为了分析FeCrCoSi合金发生调幅分解后 α_1 相和 α_2 相的原子结构及其二者之间的成分起伏,对Cr含量为35%的试样在[001]方向进行了原子分辨率的HAADF像分析如图4所示。图4中上方插图为对应的快速Fourier变换图。基于Fe、Co和Cr元素的原子序数可知,图中亮的区域为富(Fe-Co)的 α_1 相,暗的区域为富Cr的 α_2 相。 α_1 相和 α_2 相间的HAADF像分析结果(图4a)表明,2相间保持完全共格关系。从 α_1 相到 α_2 相沿着线段AB分析像衬度(如图4a中左下角插图所示),结果表明,像衬度沿着线段AB从 α_1 相到 α_2 相逐渐降低,且2相间最大的像衬度比为3.2,说明2相间有明显的成分起伏,但是没有明显的界面。 α_1 相的HAADF像分析(图4b)表明,像衬度沿线段CD逐渐降低,在C区域明显高于D区域,且2区域间最大的像衬度比为1.5,说明在 α_1 相内也发生成分起伏。 α_2 相的HAADF像分析(图4c)表明,像衬度沿线段EF逐渐降低,在E区域明显高于F区域,且2区域间最大像衬度比为1.9,说明在 α_2 相内也发生了成分起伏。

2.4 Cr含量对FeCrCoSi合金磁性能和硬度的影响

图5为297 K条件下不同Cr含量的FeCrCoSi试

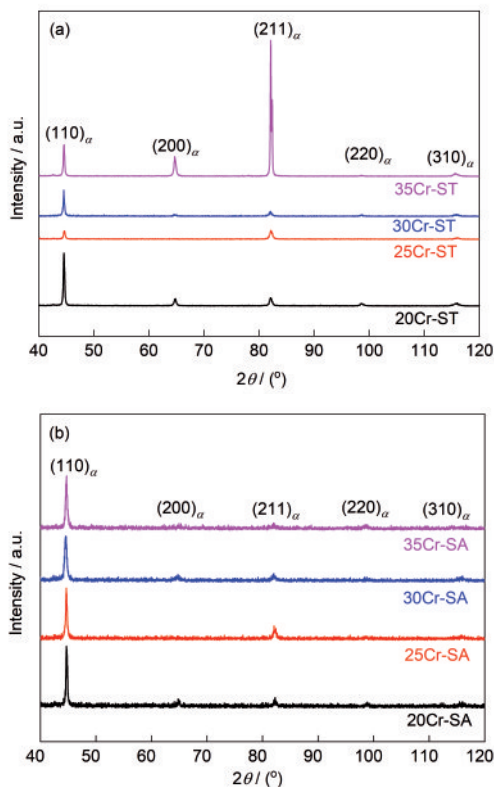


图2 固溶处理和分级回火处理后不同Cr含量FeCrCoSi试样的XRD谱

Fig.2 XRD spectra of solution-treated (a) and step-aged (b) FeCrCoSi samples with different contents of Cr

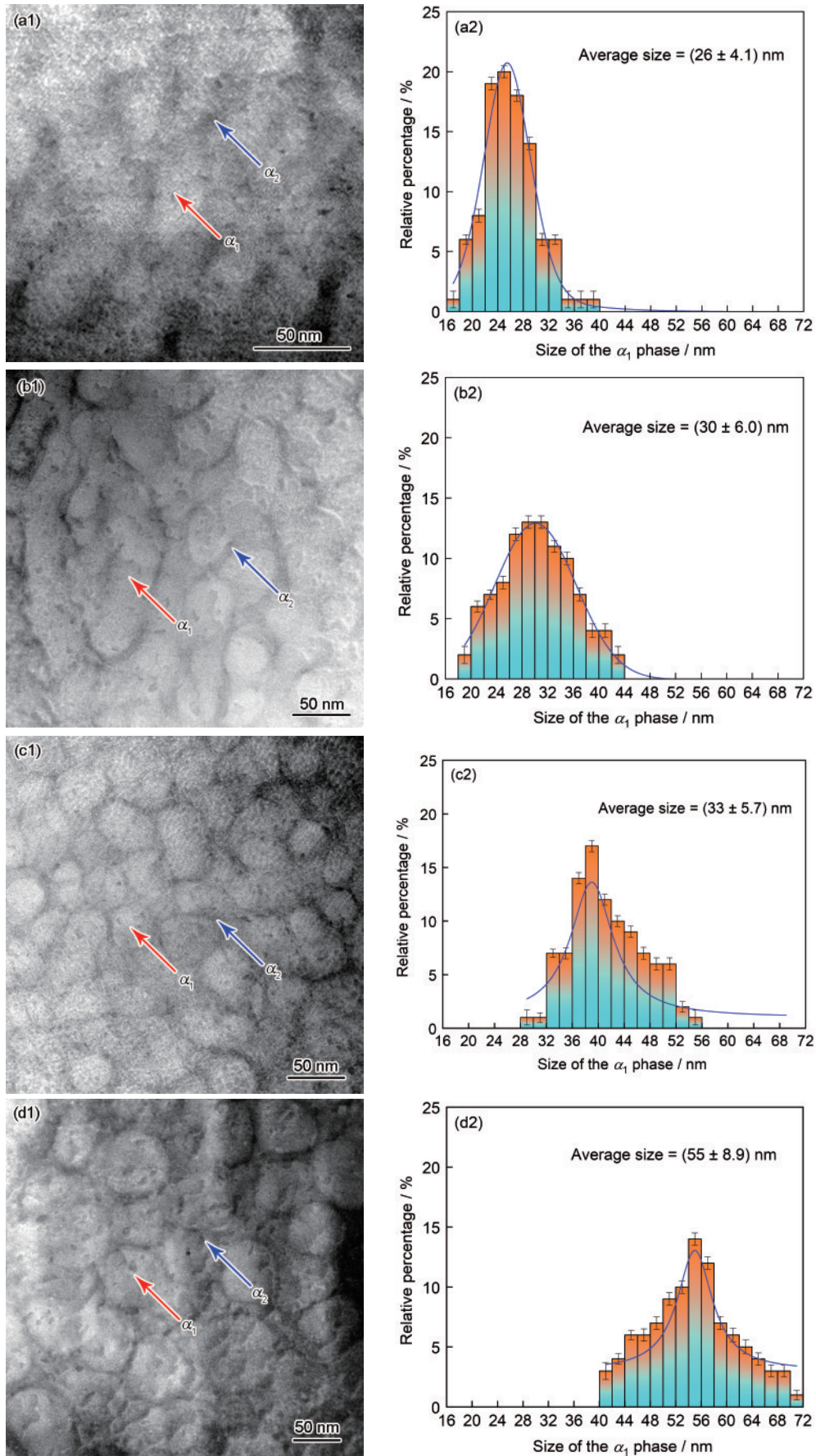


图3 不同Cr含量试样经分级回火后的调幅分解组织HAADF像和 α_1 相尺寸分布统计图

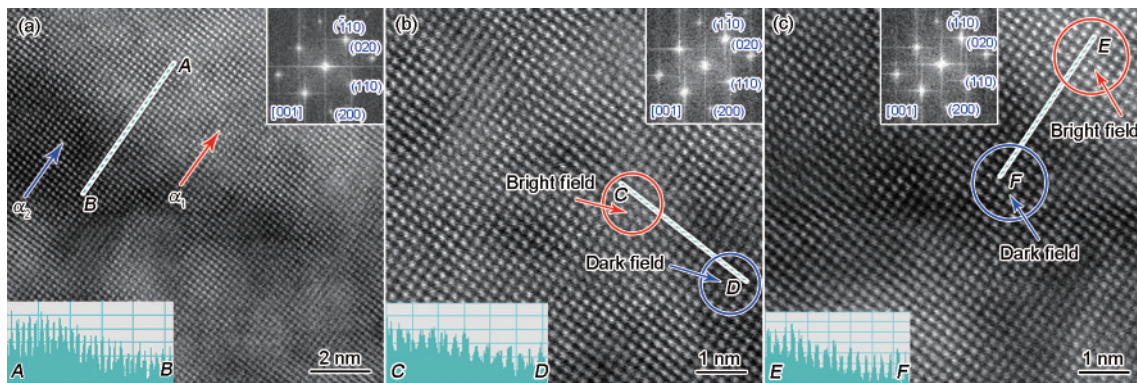
Fig.3 HAADF images (a1-d1) and size distributions of α_1 phase (a2-d2) of spinodal decomposition after step aging in samples 20Cr-SA (a1, a2), 25Cr-SA (b1, b2), 30Cr-SA (c1, c2), and 35Cr-SA (d1, d2)

表2 不同Cr含量试样经分级回火后的磁性能及 α_1 相的尺寸和体积分数、 α_1 和 α_2 相的成分以及2相之间Fe、Cr、Co和Si的成分差的绝对值之和

Table 2 Parameters of magnetic properties, sizes and volume fractions of α_1 phase, compositions of α_1 and α_2 phases, and total values of absolute composition difference of Fe, Cr, Co, and Si between α_1 and α_2 phases of step-aged FeCrCoSi samples with different contents of Cr

Sample	D_{α_1} nm	Magnetic property			Mass fraction / %			V_{α_1} %
		Br T	H kA·m ⁻¹	BH_{max} kJ·m ⁻³	C_{α_1}	C_{α_2}	ΔC_t	
20Cr-SA	26 ± 4.1	0.61	10.2	1.67	69.3Fe12.9Cr16.9Co0.9Si	49.6Fe36.5Cr12.0Co1.9Si	49.2	54
25Cr-SA	30 ± 6.0	0.84	41.7	13.69	67.2Fe11.8Cr20.3Co0.7Si	38.5Fe51.9Cr8.1Co1.5Si	81.8	60
30Cr-SA	33 ± 5.7	0.64	35.3	6.92	60.1Fe16.4Cr22.9Co0.6Si	33.6Fe56.2Cr8.1Co2.1Si	82.6	62
35Cr-SA	55 ± 8.9	0.30	14.5	1.11	57.4Fe19.1Cr23.2Co0.3Si	31.3Fe60.7Cr6.8Co1.2Si	85.0	61

Note: D_{α_1} —average size of α_1 phase; Br —remanent magnetization; H —coercivity; BH_{max} —maximum magnetic energy product; C_{α_1} —composition of α_1 phase; C_{α_2} —composition of α_2 phase; ΔC_t —total value of absolute composition difference of Fe, Cr, Co, and Si between α_1 and α_2 phases; V_{α_1} —volume fraction of α_1 phase



Color online

图4 试样35Cr-SA调幅组织在[001]方向的HAADF像

Fig.4 HAADF images of spinodal decomposition of sample 35Cr-SA, as viewed along [001] direction (The upper insets show fast Fourier transform (FFT) of Figs.4a, b, and c, respectively. The lower insets show the intensity profile of values taken along the lines AB, CD, and EF, respectively)

(a) α_1 and α_2 phases (b) α_1 phase (c) α_2 phase

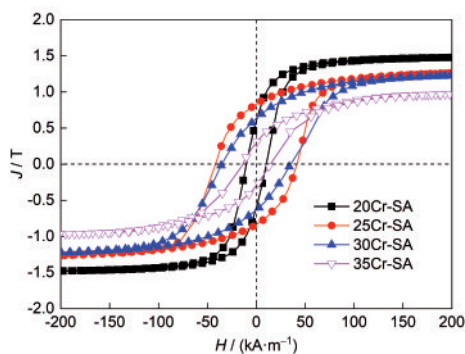


图5 分级回火处理后不同Cr含量试样的磁滞回线

Fig.5 Hysteresis loops of step-aged samples with different contents of Cr (J —magnetic polarization)

样的磁滞回线,从图中读取试样20Cr-SA~35Cr-SA的剩磁(Br)、矫顽力(H)和最大磁能积(BH_{max}),结果如表2所示。结果表明,随着Cr含量的增加, Br 、 H 和

BH_{max} 均先增加后降低。Cr含量较低的20Cr-SA试样的 Br (0.61 T)、 H (10.2 kA/m)和 BH_{max} (1.67 kJ/m³)均较低;当Cr含量为25%时,试样25Cr-SA的 Br 、 H 和 BH_{max} 增加至最大值,分别比试样20Cr-SA提高了38%、309%和720%;随着Cr含量继续增加至30%,试样30Cr-SA的 Br 、 H 和 BH_{max} 开始降低,分别比试样25Cr-SA降低了24%、15%和49%;当Cr含量增至35%时,试样35Cr-SA的 Br 、 H 和 BH_{max} 急剧降低,分别比试样25Cr-SA降低了64%、65%和92%。

图6为不同Cr含量FeCrCoSi试样的Vickers硬度。由图可见,在相同Cr含量条件下,FeCrCoSi试样经过分级回火处理发生调幅分解后,其硬度比调幅分解前的试样分别提高了59%、78%、87%和92%;随着Cr含量的增加,调幅分解后试

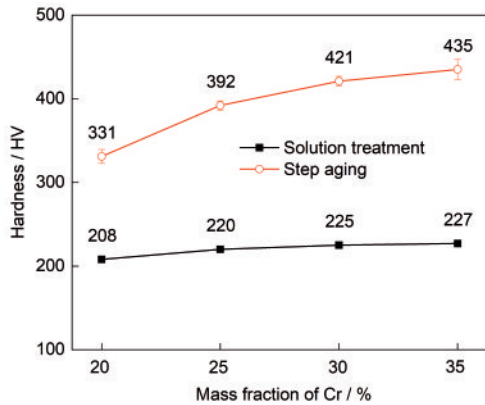


图6 不同热处理状态下不同Cr含量试样的Vickers硬度

Fig.6 Vickers hardnesses of samples with different contents of Cr under different heat treatments

样的硬度由 331 HV (20%Cr) 逐渐增加到 435 HV (35%Cr)。

3 分析与讨论

3.1 FeCrCoSi 合金调幅分解组织中 α_1 相和 α_2 相的成分变化

为了分析 FeCrCoSi 合金分级回火后, Fe、Cr、Co 和 Si 在 α_1 和 α_2 相间分布情况以及 Cr 的变化对 2 相成分的影响, 利用 EDS 技术分别对 4 种 Cr 含量的分级回火处理试样做面扫描分析。图 7 为 4 种试样中 Fe、Cr、Co 和 Si 元素的面扫描 EDS 叠加图, 对每个试样在不同的 α_1 相和 α_2 相内分别取 5 个小的区域做 EDS 面扫描, 并对 α_1 和 α_2 相的成分取平均值可得试样 20Cr-SA~35Cr-SA 中 2 相成分的平均值, 结果如表 2 所示。由图 7 可见, Fe 和 Co 在 α_1 相中富集, 而 Cr 在 α_2 相内富集。虽然图 7 中并不能清晰表明 Si 的富集区域, 但由表 2 中结果可以看出 Si 在 α_2 相内富集。表 2 的结果还表明, 随着 Cr 含量的增加, α_1 相中的 Fe 含量逐渐降低, Cr 含量先降低后增加, 而 Co 含量逐渐增加; 而在 α_2 相中的 Fe 和 Co 含量逐渐降低, 而 Cr 的含量逐渐增加。

利用 α_1 相和 α_2 相的平均成分可计算不同 Cr 含量的试样中 Fe、Cr、Co 和 Si 在 α_1 相和 α_2 相间的成分差的绝对值之和 (ΔC_i), 可表示为:

$$\Delta C_i = \Delta C_{Fe} + \Delta C_{Cr} + \Delta C_{Co} + \Delta C_{Si} \quad (1)$$

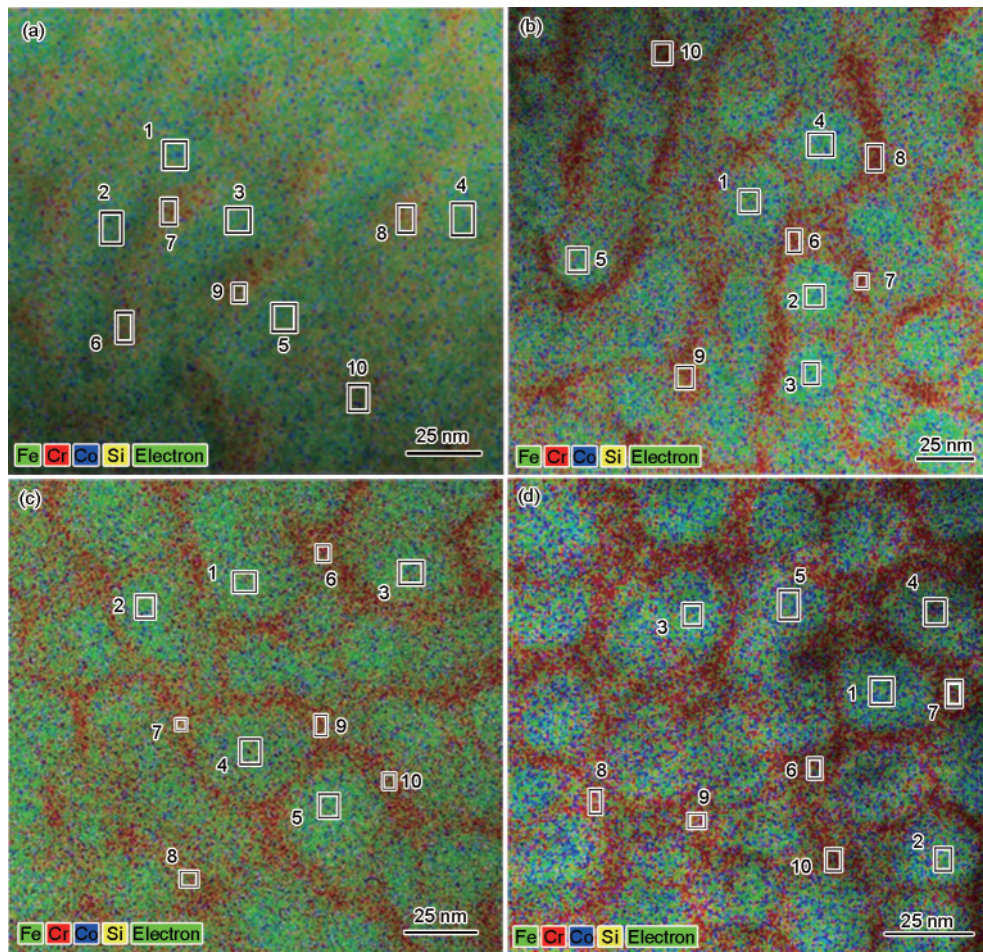
式中, ΔC_{Fe} 、 ΔC_{Cr} 、 ΔC_{Co} 和 ΔC_{Si} 分别为 Fe、Cr、Co 和 Si 元素在 2 相间的成分差的绝对值。计算结果如表 2 所示。结果表明, 当 Cr 含量为 20% 时, 试样 20Cr-SA 中 4 种元素的 ΔC_i 为 49.2%。随着 Cr 含量的增加, 相比试样 20Cr-SA, 试样 25Cr-SA、30Cr-SA 和 35Cr-SA 中 4 种元素的 ΔC_i 分别增加了 66%、68% 和 73%。

对 4 种不同 Cr 含量试样中 α_1 相的体积分数测量, 结果如表 2 所示。结果表明, 当 Cr 含量由 20% 增加至 25% 时, 试样中 α_1 相的体积分数由 54% 增加至 60%, 但 Cr 含量的继续增加不再明显改变 α_1 相的体积分数。

3.2 Cr 对 FeCrCoSi 合金磁性能影响的机理分析

由实验结果可知, 随着反铁磁性元素 Cr 含量的增加试样的磁性能先增加后减少, 在 25% 时磁性能达到最佳。经测量, 当 Cr 含量由 20% 增加到 25% 时, 磁性 α_1 相的体积分数由 54% 增加到 60%, Co 元素平均含量由 16.9% 增加到 20.3%, 反铁磁性元素 Cr 的含量达到最小值(表 2), 这是 25Cr-SA 试样磁性能提高的重要原因之一。即 α_1 磁性相的体积分数和磁性元素 Co 是影响合金磁性能显著提高的重要因素^[33,34]。另一方面, 铁磁相和弱磁相之间的交换耦合阻碍磁畴壁的运动也会提高合金的磁性能^[35,36]。 α_1 相为富 Fe 和 Co 相(Fe 和 Co 为铁磁性元素), 可认为其铁磁性比富 Cr 的 α_2 相强。因此 α_1 相的磁化强度要优于 α_2 相。2 相的成分差越大, 表明 2 相的磁化强度差越大, 则 2 相之间的交互耦合作用越大, 从而有利于改善合金的磁性能。相对于 20Cr-SA 试样, 25Cr-SA 试样中 Fe、Cr、Co 和 Si 元素在 α_1 相和 α_2 相间的 ΔC_i 增加(表 2), 表明这些元素发生上坡扩散越充分, 导致 2 相的磁化强度差越大, 使得 α_1 和 α_2 相之间磁畴壁运动的阻力增大, 合金的磁性能得到增强。这是合金磁性能提高的另一个原因。因此, 当 Cr 含量由 20% 增加到 25% 时, 合金的磁性能有显著的提高(表 2)。

当 Cr 含量继续增加至 35% 时, 试样的 Br 、 H 以及 BH_{max} 均降低。由表 2 中的结果可知, 试样中 α_1 相的体积分数基本保持不变, 2 相中元素的 ΔC_i 增加已经不显著, 所以这 2 种因素对磁性的影响减弱很多。另一方面, α_1 相中 Cr 的含量有较大的提高(Fe 和 Co 所占比例降低), 这是磁性能下降的重要原因。此外, 2 相磁性的交互耦合和粒子尺寸也有很大关系^[37,38]。磁性 α_1 相粒子细化会阻碍磁畴壁的运动, 也会提高合金的磁性能^[39]。但不同交互耦合系统里最佳尺寸不同^[39], 表 2 中结果表明, 随着 Cr 含量增加, 试样 20Cr-SA、25Cr-SA、30Cr-SA 和 35Cr-SA 中 α_1 相尺寸由 26 nm 分别增加至 30、33 和 55 nm。对比磁性能结果可以看出, FeCrCoSi 的磁性能和 α_1 相尺寸之间在 30 nm 左右存在一个尺寸临界值。当 α_1 相尺寸超过临界值时磁性能开始降低。Cr 含量由 30% 增加至 35% 时, α_1 相尺寸显著粗化, 这是磁性能显著



Color online

图7 不同Cr含量试样经分级回火后调幅组织中Fe、Cr、Co和Si元素EDS面扫描叠加图

Fig.7 Superimposed EDS maps of Fe, Cr, Co, and Si after step aging in samples 20Cr-SA (a), 25Cr-SA (b), 30Cr-SA (c), and 35Cr-SA (d)

降低的另一个重要原因。所以对本研究的系统而言,就磁性能来说,最佳尺寸在30 nm左右。

3.3 Cr对FeCrCoSi合金调幅分解后硬度提高的机理分析

现有理论研究^[23]认为,合金中元素发生了上坡扩散,引起晶格畸变,产生内应力,阻碍位错的运动,从而显著提高其硬度。Fe-Cr合金在高温服役过程中由于发生调幅分解,Cr元素发生了上坡扩散,产生了贫Cr和富Cr区,使其硬度得到了提高^[23]。本工作中的25Cr-SA~35Cr-SA试样的EDS分析结果证实了Cr元素发生上坡扩散,产生了贫Cr和富Cr区,而且Co和Si也发生了扩散,从而使FeCrCoSi合金发生调幅分解后的硬度显著提升(图6)。

Kato^[40]提出了通过计算临界分切应力增量(ΔCRSS)来估算Fe-Cr合金调幅分解后强度增加的理论公式:

$$\Delta\text{CRSS} = A\eta Y / 2 + 0.65\Delta Gb / \lambda \quad (2)$$

式中, $A\eta Y / 2$ 为原子错配引起的强度增量; $\Delta Gb / \lambda$

为成分起伏引起的弹性模量增量。

在 $A\eta Y / 2$ 项中, A 为调幅分解振幅(即,调幅分解后某种元素的浓度减去调幅分解前的浓度的最大差值); η 为内应力引起晶格畸变的常数,可表示为:

$$\eta = \Delta a / (2Aa_0) \quad (3)$$

式中, a 是晶格常数, a_0 为调幅分解前晶格常数, Δa 为调幅分解前后晶格常数差; Y 为弹性系数,可表示为:

$$Y = E / (1 - \nu) \quad (4)$$

式中, E 是Young's模量, ν 是Poisson比。

在 $\Delta Gb / \lambda$ 项中, λ 为调幅分解波长(即, a_1 相的大小加上邻近 a_2 相的大小); b 为位错Burgers矢量模; ΔG 为剪切模量的振幅,可表示为:

$$\Delta G = \Delta C(G_A - G_B) \quad (5)$$

式中, ΔC 是某种元素富集区和贫瘠区的成分差, G_A 和 G_B 分别是元素 A 和 B 的剪切模量。

由于FeCrCoSi为四元合金,其合金强度的提高

分别来自于 Cr、Co 和 Si 元素的贡献。因此,基于式(2)计算 Fe-Cr-Co-Si 合金 $\Delta CRSS$ 的公式可表示为:

$$\Delta CRSS_{Fe-Cr-Co-Si} = \Delta CRSS_{Fe-Cr} + \Delta CRSS_{Fe-Co} + \Delta CRSS_{Fe-Si} \quad (6)$$

式中,

$$\Delta CRSS_{Fe-Cr} = A_{Cr} \eta Y / 2 + 0.65 \Delta G_{Fe-Cr} b / \lambda \quad (7)$$

$$\Delta CRSS_{Fe-Co} = A_{Co} \eta Y / 2 + 0.65 \Delta G_{Fe-Co} b / \lambda \quad (8)$$

$$\Delta CRSS_{Fe-Si} = A_{Si} \eta Y / 2 + 0.65 \Delta G_{Fe-Si} b / \lambda \quad (9)$$

因此,基于式(6)~(9)以及 HAADF/EDS 测量的 FeCrCoSi 合金调幅分解组织的特征参数(表 2),可以理论分析 FeCrCoSi 合金的硬度随 Cr 含量的变化规律。

试样 20Cr-SA~35Cr-SA 的 E 、 Y 、 ΔC_{Cr} 、 ΔC_{Co} 和 ΔC_{Si} 参数的计算结果如表 3 所示。其中, E 由 Fe、Cr、Co 和 Si 的 Young's 模量(分别为 211、279、209 和 47 GPa),按照合金成分比例计算所得; Y 由式(4)计算所得; ΔC_{Cr} 、 ΔC_{Co} 和 ΔC_{Si} 由表 2 中的 EDS 测量结果计算所得

由于 Fe、Cr、Co 和 Si 在 α_1 和 α_2 相里的振幅不同,计算结果取其在 2 相中的平均值。由表 2 中 EDS 的分析结果,计算获得不同 Cr 含量 FeCrCoSi 合金调幅分解的振幅,结果如图 8a 所示。基于图 3 中 HAADF 结果测量 α_1 和 α_2 相的尺寸,计算获得不同 Cr 含量 FeCrCoSi 合金调幅分解的波长,结果如图 8b 所示。结果表明,Cr 与 Co 及 Si 元素的 A 之和以及 λ 均随 Cr 含量的增加逐渐增加。

由式(6)~(9)可知 $\Delta CRSS$ 与 λ 成反比,与 A 、 η 、 Y 和 ΔG 成正比。因此,随着试样中 Cr 含量的逐渐增加,合金发生调幅分解后的波长增加(图 8b),会促进合金硬度的下降。但是,由于合金发生调幅分解后

表 3 试样 20Cr-SA~35Cr-SA 的 E 、 Y 、 ΔC_{Cr} 、 ΔC_{Co} 和 ΔC_{Si} 参数

Table 3 Parameters of E , Y , ΔC_{Cr} , ΔC_{Co} , and ΔC_{Si} of samples 20Cr-SA~35Cr-SA

Sample	E / GPa	Y / GPa	ΔC_{Cr} / %	ΔC_{Co} / %	ΔC_{Si} / %
20Cr-SA	223	333	24	2	1
25Cr-SA	226	338	40	12	0.8
30Cr-SA	229	342	40	15	1.5
35Cr-SA	233	348	42	16	0.9

Note: E —Young's modulus, Y —elastic constant, ΔC_{Cr} —composition difference of Cr between Cr-rich and Cr-poor regions, ΔC_{Co} —composition difference of Co between Co-rich and Co-poor regions, ΔC_{Si} —composition difference of Si between Si-rich and Si-poor regions

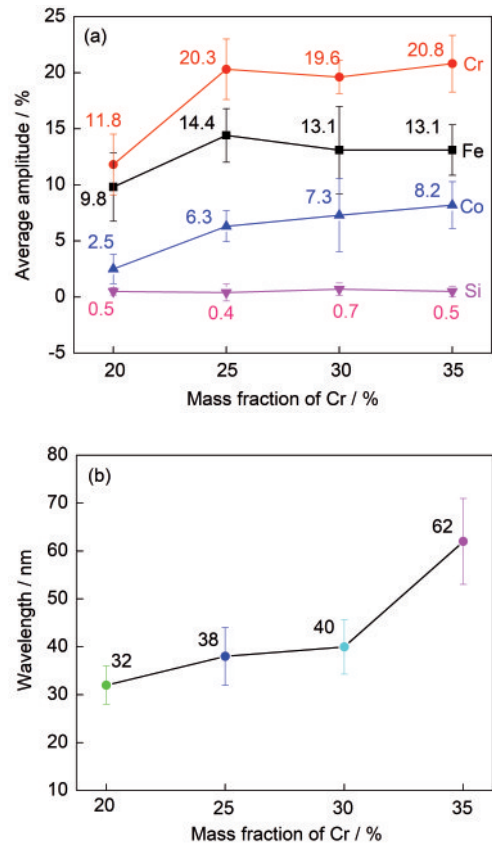


图 8 分级回火处理后不同 Cr 含量试样中调幅分解的振幅和波长

Fig.8 Average amplitudes (a) and wavelengths (b) of spinodal decompositions in step-aged samples with different contents of Cr

Cr 与 Co 及 Si 元素的 A 之和、 Y 和 ΔG 都逐渐增加(表 3),且随着 Cr 含量的增加,2 相中元素的 ΔC_i 也逐渐增加(表 2),表明晶格畸变常数 η 逐渐增大,导致合金发生调幅分解后,硬度随着 Cr 含量的增加逐渐增大。

4 结论

(1) 不同 Cr 含量的 FeCrCoSi 合金经分级回火处理后,均发生由 α 相分解为 α_1 相和 α_2 相的调幅分解。当 Cr 含量由 20% 增加到 25% 时,调幅分解后 α_1 磁性相的体积分数由 54% 增加到 60%,磁性元素 Co 含量由 16.9% 增加至 20.3%,且 α_1 和 α_2 相间的成分差的绝对值之和增加,使得合金的剩余磁化强度、矫顽力和最大磁能积分别提高了 38%、309% 和 720%,达到最大值。但是,当 Cr 含量继续增至 30% 和 35% 时,合金中 α_1 磁性相的体积分数基本保持不变,且 α_1 和 α_2 相间的成分差的绝对值之和增加已经不显著,但 α_1 相尺寸显著粗化, α_1 相中铁磁性元素 Fe 含量的降低、反铁磁性元素 Cr 含量的逐渐增加,使得合金的剩余磁化强度、矫顽力和最大磁能积逐

渐降低。

(2) FeCrCoSi 合金经分级回火处理发生调幅分解后,不同Cr含量合金的硬度增加59%~92%,且较高Cr含量的合金硬度增幅更大。这是由于合金调幅分解后振幅、弹性系数、2相之间的成分差和晶格畸变的增加,抵消掉调幅分解后波长的逐渐增加促使合金硬度下降的影响作用。

致谢 感谢美国国家强磁场实验室 Robert E. Goddard 工程师和 Siegrist Theo 教授在实验过程中提供的帮助。感谢国家留学基金委(CSC)对项兆龙在美国留学期间提供的资助。

参考文献

- [1] Kaneko H, Homma M, Nakamura K. New ductile permanent magnet of Fe-Cr-Co system [J]. AIP Conf. Proc., 1971, 5: 1088
- [2] Rastabi R A, Ghasemi A, Tavooosi M, et al. Magnetic features of Fe-Cr-Co alloys with tailoring chromium content fabricated by spark plasma sintering [J]. J. Magn. Magn. Mater., 2017, 426: 744
- [3] Ushakova O A, Dinislamova E H, Gorshenkov M V, et al. Structure and magnetic properties of Fe-Cr-Co nanocrystalline alloys for permanent magnets [J]. J. Alloys Compd., 2014, 586(suppl.1): S291
- [4] Kaneko H, Homma M, Minowa T. Effect of V and V + Ti additions on the structure and properties of Fe-Cr-Co ductile magnet alloys [J]. IEEE Trans. Magn., 1976, 12: 977
- [5] Zijlstra H. Trends in permanent magnet material development [J]. IEEE Trans. Magn., 1978, 14: 661
- [6] Altafi M, Mohammad Sharifi E, Ghasemi A. The effect of various heat treatments on the magnetic behavior of the Fe-Cr-Co magnetically hard alloy [J]. J. Magn. Magn. Mater., 2020, 507: 166837
- [7] Homma M, Horikoshi E, Minowa T, et al. High-energy Fe-Cr-Co permanent magnets with $(BH)_{\max} \approx 8-10$ MG Oe [J]. Appl. Phys. Lett., 1980, 37: 92
- [8] Minowa T, Okada M, Homma M. Further studies of the miscibility gap in an Fe-Cr-Co permanent magnet system [J]. IEEE Trans. Magn., 1980, 16: 529
- [9] Kaneko H, Homma M, Nakamura K, et al. Phase diagram of Fe-Cr-Co permanent magnet system [J]. IEEE Trans. Magn., 1977, 13: 1325
- [10] Kaneko H, Homma M, Nakamura K, et al. Fe-Cr-Co permanent magnet alloys containing silicon [J]. IEEE Trans. Magn., 1972, 8: 347
- [11] Samarin B A, Kolchin A E, Kal'Ner Y V. Effect of prior aging and flat rooling on the structure and magnetic properties of alloys of the Fe-Cr-Co-Cu system [J]. Met. Sci. Heat Treat., 1986, 28: 690
- [12] Stel'Mashok S I, Milyaev I M, Yusupov V S, et al. Magnetic and mechanical properties of hard magnetic alloys 30Kh21K3M and 30Kh20K2M2V [J]. Met. Sci. Heat Treat., 2017, 58: 622
- [13] Tao S, Ahmad Z, Khan I U, et al. Phase, microstructure and magnetic properties of 45.5Fe-28Cr-20Co-3Mo-1.5Ti-2Nb permanent magnet [J]. J. Magn. Magn. Mater., 2019, 469: 342
- [14] Han X H, Bu S J, Wu X, et al. Effects of multi-stage aging on the microstructure, domain structure and magnetic properties of Fe-24Cr-12Co-1.5Si ribbon magnets [J]. J. Alloys Compd., 2017, 694: 103
- [15] Jin S. Deformation-induced anisotropic Cr-Co-Fe permanent magnet alloys [J]. IEEE Trans. Magn., 1979, 15: 1748
- [16] Sugimoto S, Okada M, Homma M. The enhancement of the magnetic properties of Fe-Cr-Co-Mo polycrystalline permanent magnet alloys by cold rolling and annealing [J]. J. Appl. Phys., 1988, 63: 3707
- [17] Sun X Y, Xu C Y, Zhen L, et al. Evolution of modulated structure in Fe-Cr-Co alloy during isothermal ageing with different external magnetic field conditions [J]. J. Magn. Magn. Mater., 2007, 312: 342
- [18] Jin S, Gayle N. Low-cobalt Cr-Co-Fe magnet alloys obtained by slow cooling under magnetic field [J]. IEEE Trans. Magn., 1980, 16: 526
- [19] Zhang X J, Xu R G, Wu W H, et al. The influences of magnetic heat-treatment on the microstructure and magnetic properties [J]. Electr. Eng. Mater., 2002, (2): 31
(张小菊, 徐仁根, 吴危航等. 磁场热处理对 Fe-Cr-Co 合金组织与性能的影响 [J]. 电工材料, 2002, (2): 31)
- [20] Zhang L, Xiang Z L, Li X D, et al. Spinodal decomposition in Fe-25Cr-12Co alloys under the influence of high magnetic field and the effect of grain boundary [J]. Nanomaterials (Basel), 2018, 8: 578
- [21] Jin S, Mahajan S, Brasen D. Mechanical properties of Fe-Cr-Co ductile permanent magnet alloys [J]. Metall. Mater. Trans., 1980, 11A: 69
- [22] Suzudo T, Takamizawa H, Nishiyama Y, et al. Atomistic modeling of hardening in spinodally-decomposed Fe-Cr binary alloys [J]. J. Nucl. Mater., 2020, 540: 152306
- [23] Takahashi A, Suzuki T, Nomoto A, et al. Influence of spinodal decomposition structures on the strength of Fe-Cr alloys: A dislocation dynamics study [J]. Acta Mater., 2018, 146: 160
- [24] Tang Y P, Goto W, Hirotsawa S, et al. Concurrent strengthening of ultrafine-grained age-hardenable Al-Mg alloy by means of high-pressure torsion and spinodal decomposition [J]. Acta Mater., 2017, 131: 57
- [25] Yan J Z, Li N, Fu X, et al. The strengthening effect of spinodal decomposition and twinning structure in MnCu-based alloy [J]. Mater. Sci. Eng., 2014, A618: 205
- [26] Kaneko H, Homma M, Fukunaga T, et al. Fe-Cr-Co permanent magnet alloys containing Nb and Al [J]. IEEE Trans. Magn., 1975, 11: 1440
- [27] Han K, Xin Y, Walsh R, et al. The effects of grain boundary precipitates on cryogenic properties of aged 316-type stainless steels [J]. Mater. Sci. Eng., 2009, A516: 169
- [28] Downey S, Han K, Kalu P N, et al. A study of submicron grain boundary precipitates in ultralow carbon 316LN steels [J]. Metall. Mater. Trans., 2010, 41A: 881
- [29] Sims J R, Schillig J B, Boebinger G S, et al. The U.S. NHMFL 60 T long pulse magnet [J]. IEEE Trans. Appl. Superconduct., 2002,

- 12: 480
- [30] Yang L, Sun X Y, Zhen L, et al. Hyperfine structure variations in an Fe–Cr–Co alloy exposed to electron irradiation: Mössbauer spectroscopy characterization [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect., 2014, 338B: 52
- [31] Belozerov E V, Mushnikov N V, Ivanova G V, et al. High-strength magnetically hard Fe–Cr–Co-based alloys with reduced content of chromium and cobalt [J]. Phys. Met. Metallogr., 2012, 113: 319
- [32] Yang X, Jiang Z, Li J B, et al. Identification of the intrinsic atomic disorder in ZrNiSn-based alloys and their effects on thermoelectric properties [J]. Nano Energy, 2020, 78: 105372
- [33] Pathak A K, Khan M, Gschneidner K A Jr, et al. Magnetic properties of bulk, and rapidly solidified nanostructured $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Fe}_{14-y}\text{Co}_y\text{B}$ ribbons [J]. Acta Mater., 2016, 103: 211
- [34] Pathak A K, Khan M, Gschneidner K A, et al. Cerium: an unlikely replacement of dysprosium in high performance Nd–Fe–B permanent magnets [J]. Adv. Mater., 2015, 27: 2663
- [35] Drápal S. The origin of anisotropy in Fe–Cr–Co alloys [J]. Czech. J. Phys., 1987, 37B: 1174
- [36] López-Ortega A, Estrader M, Salazar-Alvarez G, et al. Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles [J]. Phys. Rep., 2015, 553: 1
- [37] Cui B Z, Han K, Garmestani H, et al. Enhancement of exchange coupling and hard magnetic properties in nanocomposites by magnetic annealing [J]. Acta Mater., 2005, 53: 4155
- [38] Tan X H, Li H Y, Xu H, et al. A cost-effective approach to optimizing microstructure and magnetic properties in $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$ alloys [J]. Materials (Basel), 2017, 10: 869
- [39] Ren K Z, Tan X H, Li H Y, et al. The effects of the addition of Dy, Nb, and Ga on microstructure and magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite permanent magnetic alloys [J]. Microsc. Microanal., 2017, 23: 425
- [40] Kato M. Hardening by spinodally modulated structure in b.c.c. alloys [J]. Acta Metall., 1981, 29: 79

(责任编辑:毕淑娟)