

RAZISKAVA MIKROSTRUKTURE IN MAGNETNIH LASTNOSTI V ZLITINI FeCrCo S POVIŠANIM KOBALTOM

F. Vodopivec, D. Gnidovec, M. Torkar, B. Breskvar

KLJUČNE BESEDE: trdomagnetni materiali, zlitine FeCrCo, lastnosti materiala, magnetne lastnosti, razmagnetilne krivulje, duktilnost, mikrostruktura, termična obdelava, eksperimentalne raziskave

POVZETEK: Izdelana je zlitina Fe₃Cr₁₆Co, ki je po termični obdelavi in deformaciji z vlečenjem dosegla 60% pričakovanih magnetnih lastnosti. Za doseglo boljših magnetnih lastnosti je potrebno razširiti temperaturno področje obstojnosti feromagnetne α faze. S preprečitvijo nastanka σ faze v mikrostrukturi je dosežena zadostna duktilnost za deformacijo z vlečenjem 50 do 60%, ko so dosežene najboljše magnetne lastnosti.

RESEARCH OF MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF FECRCo ALLOY WITH INCREASED COBALT

KEY WORDS: hardmagnetic alloys, FeCrCo alloys, materials properties, magnetic properties, demagnetizations curves, ductility, microstructure, thermal treatment, experimental research

ABSTRACT: After thermal treatment and wire drawing deformation 60% of expected magnetic properties were obtained. Magnetic properties will be improved with the increase of the field of stability of ferromagnetic α phase. With the prevention of the formation of σ phase a sufficient ductility was obtained for a 50-60% deformation, which ensured the highest magnetic properties.

1. UVOD

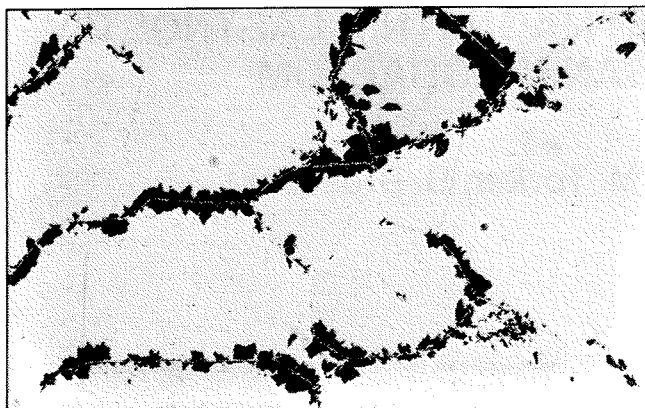
Zlitine železa, kroma in kobalta so učinkovita zamenjava za AlNiCo zlitine, ki predstavljajo večino kovinskih magnetnih materialov. Njihovi prednosti sta cenejša sestava in duktilnost v hladnem in v vročem, kar omogoča, da se proizvajajo po cenениh postopkih. Za AlNiCo zlitine vemo, da se lijejo, so neduktilne in se obdelujejo le z brušenjem.

O FeCrCo zlitinah je mnogo objav in sodeč po njih je izdelava anizotropnih magnetov z vrhunskimi lastnostmi zelo enostavna. Tega praktične izkušnje ne potrjujejo. FeCrCo zlitinam daje lastnost permanentnega magnetizma spinodalna premena, v kateri se feromagnetna α -faza, trdna raztopina kroma in kobalta v železu, pri temperaturi pod 650°C spinodalno razmeša v dve fazi z enako kristalno mrežo, kot jo ima matična faza α . Ena od novo nastalih faz je bogata s kobaltom in je feromagnetna, druga pa je bogata s kromom in je po nekaterih podatkih feromagnetna po drugih pa paramagnetna (1, 2). Posamična področja bogata s kobaltom, literatura jih poimenuje kot fazo α_1 , so elementarne Weisssove (magnetne) domene. Magnetne lastnosti zlitine so odvisne od velikosti in od sestave obeh spinodalnih faz.

V več delih smo analizirali reference o FeCrCo zlitinah in predstavili naše izsledke (3, 4, 5, 6, 7, 8). Spoznali smo tudi, da gredo literaturni podatki mimo dveh za razvoj te vrste materiala zelo pomembnih dejavnikov: eden je inherentna krhkost zlitin, magnetna anizotropija

se namreč dosega s plastično deformacijo, ne pa z dražjim žarjenjem v magnetnem polju, drugi motilni dejavnik pa je prisotnost nemagnetne γ faze pri temperaturah homogenizacije pred žarjenjem za spinodalno premeno in nastanek krhke in diamagnetne σ faze pri temperaturah končne termične obdelave zlitine.

Teoretično bi morali pri pravih legirnih kombinacijah osnovnih sestavnih elementov, v glavnem se obravnavajo v literaturi in proizvajajo tri vrste zlitin z osnovo železa in dodatkom 25 - 30% kroma, ena vrsta zlitin ima okoli 10% kobalta, druga okoli 16% in tretja 22 - 24% kobalta (1), dobiti mikrostrukture iz feromagnetnih komponent in naraščajoče magnetne lastnosti. Vendar pa so zlitine izdelane iz tehničnih materialov, ki vsebujejo tudi nekontrolirane elemente, npr. ogljik, dušik, mangan, ki vsi povečujejo stabilnost γ faze. Osnovna zlitina pa je nagnjena k tvorbi σ faze že pri 20% in več kroma. Zato smo se pri dosedanjem raziskovanju teh materialov najdlje ukvarjali s problemi dosega prave fazne sestave, torej mikrostrukture izključno iz feromagnetne faze, ne pa s postopkom termomagnetne obdelave in deformacije, ki zagotovita najboljše magnetne lastnosti. Reševanje prvega problema, torej doseganje enotne mikrostrukture, je daljše in dražje. Da je fazna sestava zelo pomembna kaže naslednji primer: če je bila mikrostruktura zlitine z 10% kobalta po gašenju s 1250°C iz zrn faze z velikostjo okoli 0,5 mm obdanih z 0,002 mm debelo opno γ faze, so se dosegale za okrog 25% nižje vrednosti magnetnih lastnosti, kot jih literatura navaja za enako osnovno sestavo in smo jih mi tudi dosegli potem,



Slika 1: Pov. 50x.
Zlitina s 30,9% kroma in 15,2% kobalta, žarjena 30 minut pri 1250°C in nato žarjena 30 minut pri 650°C. Ob mejah zrn je temna σ faza, v njej pa tanka opna γ faze.

ko smo z dodatki povsem preprečili nastanek γ faze (9, 10). Ko smo te lastnosti dosegli v izotropnem stanju, je bilo mogoče doseči s plastično deformacijo magnetno anizotropijo pri kateri so zrastle vse magnetne lastnosti, najbolj pa energijski produkt $(BH)_m$, ki se je povečal za 2,5-krat (3, 4).

V letu 1990 smo začeli z raziskovanjem zlitine s 16% kobalta in se spet srečali s problemom fazne sestave. Pri kemijskih sestavah zlitine, ki jih priporoča literatura, nismo uspeli preprečiti nastanka γ faze v intervalu temperature homogenizacije 1100-1300°C, pri nizkih temperaturah pa je nastajala σ faza (slika 1). Ta faza se je pojavljala še v temperaturnem intervalu termomagnetne obdelave, zato tudi ni bilo mogoče doseči zadostne duktilnosti, da bi bil material deformabilen z vlečenjem in sprejemljivih magnetnih lastnosti, posebno sta bila zelo nizka energijski produkt in remanenca (11). Težišče nadaljevanja dela je bilo zato usmerjeno v iskanje sestave, ki bi v temperaturnem intervalu homogenizacije 1200-1250°C, ta je potrebna zaradi doseganja remanence (7, 8) zagotovila izključno stabilnost faze in omogočila, da faza ne bi nastajala pod temperaturo cca. 630°C, ki lahko pride v poštev pri termomagnetni obdelavi.

2. EKSPERIMENTALNO DELO

Z upoštevanjem lastnih izkušenj ter znanih podatkov o vplivu različnih elementov na stabilnost faz γ in σ smo v indukcijski talilni peči izdelali več zlitin različne sestave. Mikrostrukturalna analiza je pokazala, da le dve, osnovna sestava 25% kroma in 15,6% kobalta z depresorji elementov za fazi γ in σ izpolnjujeta pogoj enofaznosti pri laboratorijskih preizkusih pri temperaturah spinodalne premene in homogenizacije.

Ingote smo vroče izvaljali v lamele z debelino 13 mm iz teh lamel nato izdelali z vzdolžnim rezanjem struženjem in brušenjem preiskusne palice za deformacijo z vlečenjem in preizkušance za druge preizkuse in meritve.

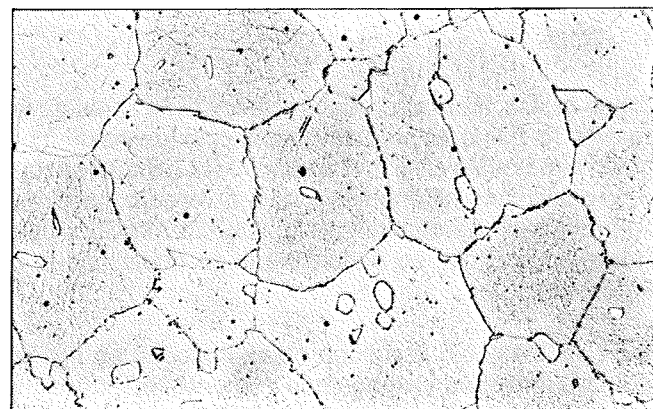
Magnetne meritve so bile izvršene v merilnem laboratoriju Iskra-Magneti.

3. MIKROSTRUKTURA

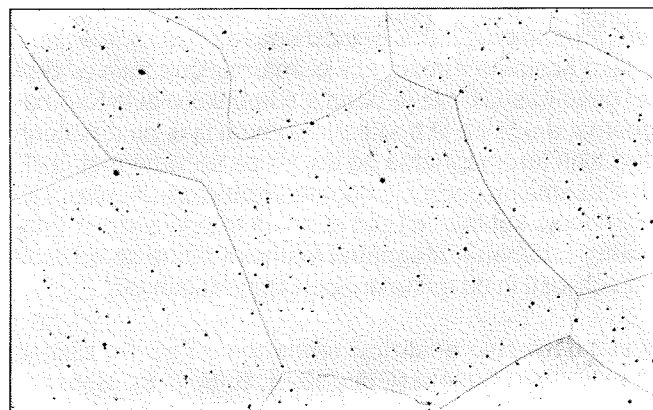
Faza γ se je pojavljala pri temperaturi nad 700°C, pri 950°C pa je bila mikrostruktura iz faz γ in α . Ta mikrostruktura je ostajala do temperature nekoliko nad 1200°C, vendar se je količina γ faze zmanjševala, bila pa je vedno prisotna delno kot opna po mejah zrn faze, delno pa kot majhna izolirana zrna znotraj zrn te faze (slika 2). Pri temperaturi 1250°C je bila mikrostruktura monofazna, izključno iz velikih poliedričnih zrn faze α (slika 3). Pri temperaturi 1300°C pa se je pojavila znova faza γ kot tanka opna po mejah velikih zrn faze α (slika 4). Iz tega sklepamo, da je zelo ozko temperaturno okno za doseganje monofaznosti, torej za nastanek mikrostrukture izključno iz feromagnetne faze α .

4. DUKTILNOST

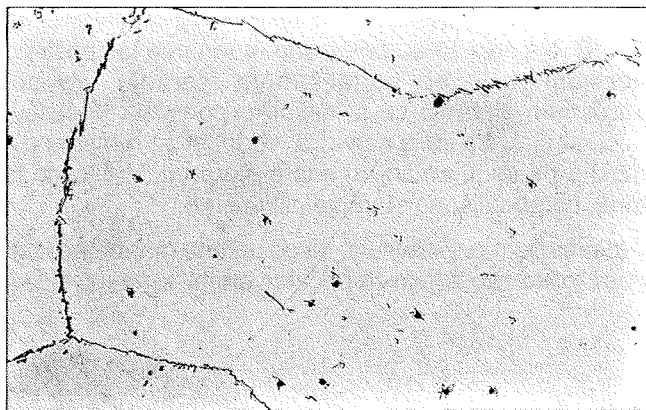
Magnetna anizotropija se doseže s plastično deformacijo zlitine pod temperaturo spinodalne premene. Mikrostruktura iz velikih zrn, ki nastane s homogenizacijo pri visoki temperaturi napravi zlitino inherentno krhko pri sobni temperaturi. Zato je bila izvršena serija raztržnih



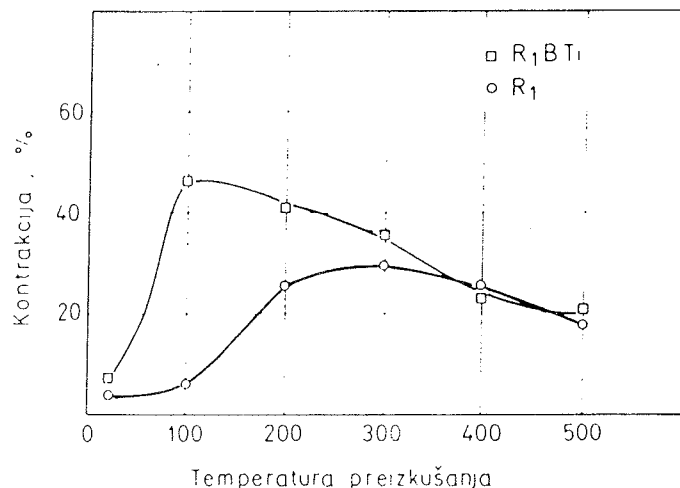
Slika 2: Pov. 100x.
Mikrostruktura po homogenizaciji pri 1200°C, α in γ faza.



Slika 3: Pov. 100x.
Mikrostruktura po homogenizaciji pri 1250°C, α faza.



Slika 4: Pov. 200x.
Mikrostruktura po homogenizaciji pri 1300°C.
Tanka opna faze po mejah zrn faze.



Slika 5: Odvisnost med temperaturo trganja in kontrakcijo za dve zlitini z osnovno sestavo 25% kroma in 15,6% kobalta. Ena zlitina je imela dodatek 0,05% titana.

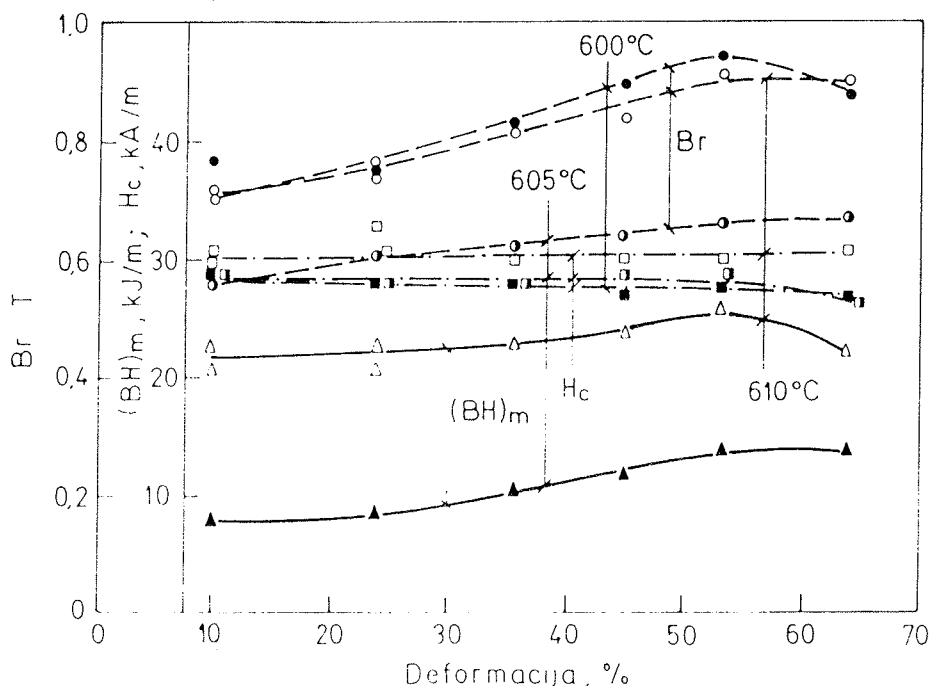
preizkusov v razponu temperature od ambienta do 500°C s ciljem, da se opredeli vpliv temperature na duktilnost. Po homogenizaciji pri 1250°C in pred trganjem so bili preizkušanci žarjeni 30 minut pri 605°C in gašeni, kar je prva faza termomagnetne obdelave, ki zagotovi nastanek spinodalnih faz α_1 in α_2 z določeno velikostjo. Rezultati raztržnih preizkusov so na sliki 5.

Pri temperaturi ambienta je kontrakcija, ki je merilo duktilnosti pri vlečenju, pri obeh zlitinah zelo majhna. S temperaturo preizkušanja zraste, doseže nek maksimum in se nato znova zniža. V zlitini s titanom je max. pri 100°C, v zlitini brez tega elementa pa pri cca. 300°C. Na osnovi diagrama na sliki 5 smo se odločili za defor-

macijo z vlečenjem pri temperaturi 250°C. Pokazalo pa se je, da je le duktilnost zlitine s titanom zadostna za dosego deformacije nad 60%, zato smo delo nadaljevali le na tej zlitini.

5. MAGNETNE LASTNOSTI

Iz podatkov v literaturi in lastnih izkušenj vemo, da je za dosego optimalne remanence (B_r) in koercitivnosti (H_c) potrebna neka optimalna velikost zrn faze 1. V literaturi nismo našli podatkov o tem, pri kateri temperaturi spinodalnega razpada je mogoče to optimalno velikost



Slika 6: Odvisnost med stopnjo hladne deformacije in magnetnimi lastnostmi, remanenco (B_r), koercitivno silo (H_c) in energijskim produktom (BH)_m za tri temperature spinodalne premene.

doseči. Pri začetnih raziskavah sta bili obe lastnosti najboljše po spinodalni premeni pri 605°C (11). Zato smo spinodalno premeno izvršili pri temperaturah 600, 605 in 610°C. Po polurnem zadržanju za premeno so bile palice gašene in nato deformirane z vlečenjem pri 250°C. Po vsakem vleku je bil odrezan valjček, ki je bil nato staran s postopnim znižanjem temperature in podaljšanim časom žarjenja. Pri staranju se večja razlika v sestavi med spinodalnima fazama α_1 in α_2 , rastejo koherentne napetosti in raste koercitivnost. Na tako pripravljenih vzorcih so bile izmerjene magnetne lastnosti, ki so prikazane na sliki 6.

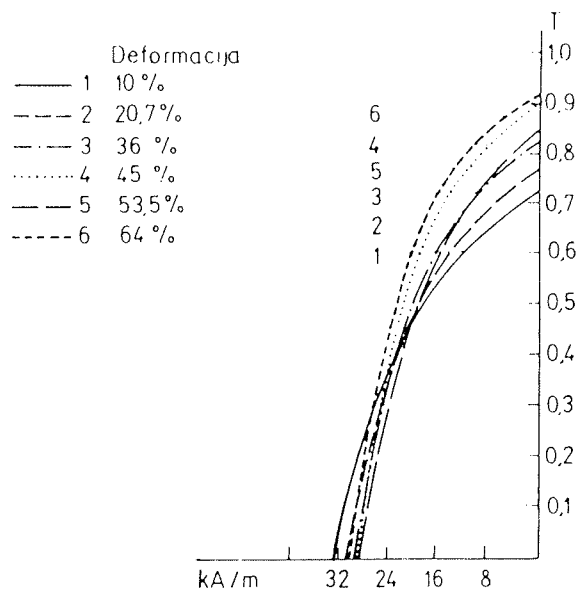
Na slikah 7, 8 in 9 je prikazano kako se s stopnjo deformacije spreminja oblika razmagnetilne krivulje.

Primerjava slik 6, 7, 8 in 9 pokaže, da se že v temperaturnem intervalu spinodalne premene 10°C močno spreminijo magnetne lastnosti. Koercitivnost je največja pri srednji temperaturi, remanenca je najvišja in skoraj enaka pri temperaturah 605 in 610°C, pač pa je daleč največji energijski produkt pri temperaturi 610°C in temu ustrezno najbolj pravokotna oblika razmagnetilne krivulje. Podobno kot pri zlitini z 10% kobalta so najboljše magnetne lastnosti dosežene po cca. 60% deformaciji.

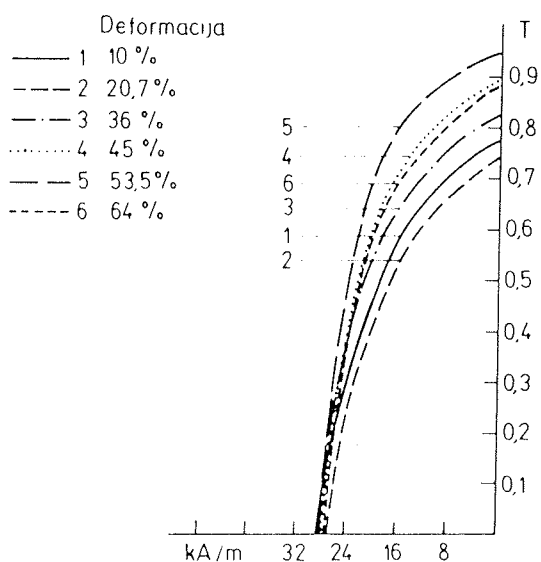
Tudi optimalne magnetne lastnosti zaostajajo za cca. 30% za tistimi, ki jih vir 1 navaja za zlitino podobne sestave. Koercitivna sila je cca. 1/3 manjša od največje dosežene v prvem letu dela, remanenca je nekoliko večja, energijski produkt pa je cca. 3x večji (11). V nadaljevanju smo se zato odločili, da preverimo, ali se da s podaljšanjem procesa kontroliranega ohlajanja (staranja) po deformaciji izboljšati koercitivno silo. Za ta preizkus smo izbrali vzorce z največjim energijskim produktom, torej vzorce po spinodalni premeni pri

610°C. Na sliki 10 so prikazane magnetne lastnosti po normalnem in po podaljšanem staranju. Po podaljšanem staranju se je nekoliko povečala koercitivnost, zmanjšala se je največja vrednost za remanenco, močno pa se je zmanjšal energijski produkt. Očitno je torej, da podaljšano staranje ni koristno.

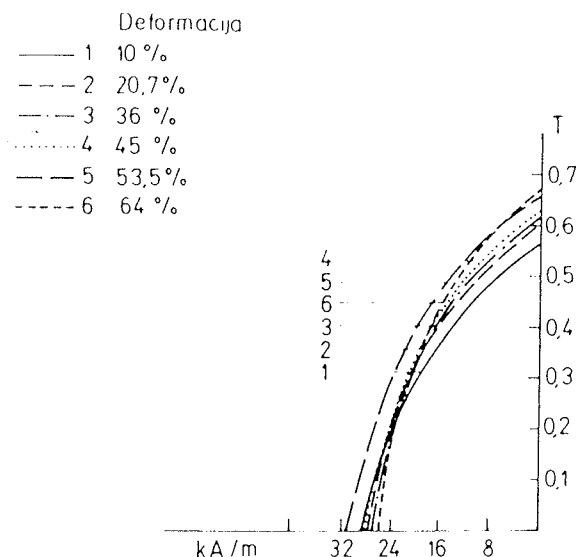
Presenetilo nas je dejstvo, da dosežene magnetne lastnosti toliko zaostajajo za pričakovanimi, ki jih navaja vir



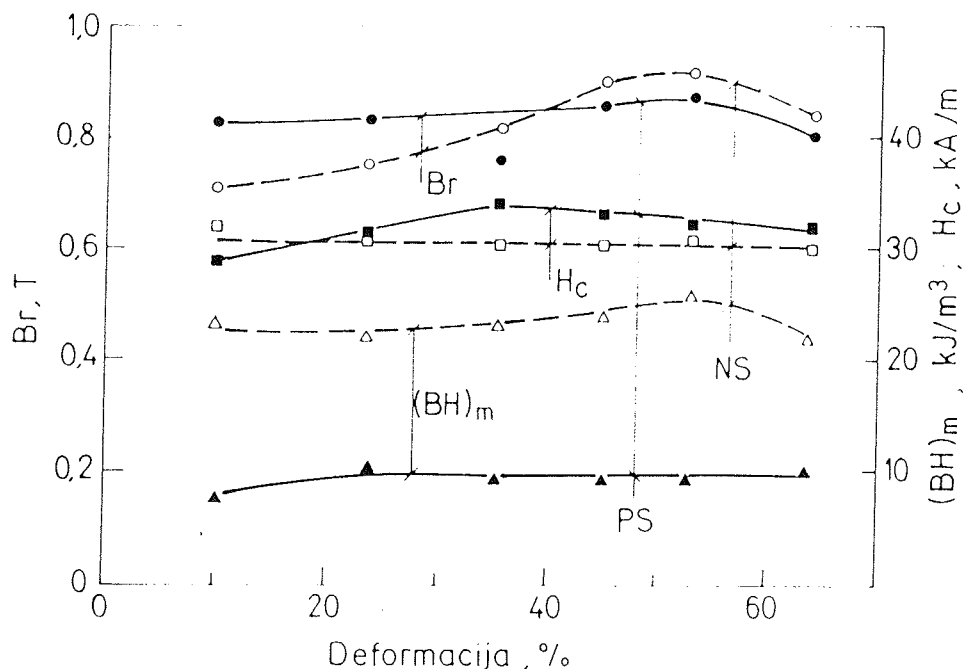
Slika 8: Razmagnetilna krivulja za vzorce, ki so bili po spinodalni premeni pri 605°C različno deformirani in normalno starani.



Slika 7: Razmagnetilna krivulja za vzorce, ki so bili po spinodalni premeni pri 610°C različno deformirani in normalno starani.



Slika 9: Razmagnetilna krivulja za vzorce, ki so bili po spinodalni premeni pri 600°C različno deformirani in normalno starani.



Slika 10: Odvisnost med stopnjo deformacije in magnetnimi lastnostmi, remanenco (B_r), koercitivno silo (H_c) in energijskim produktom $(BH)_m$ po normalnem (NS) in po podaljšanem (PS) kontroliranem staranju.

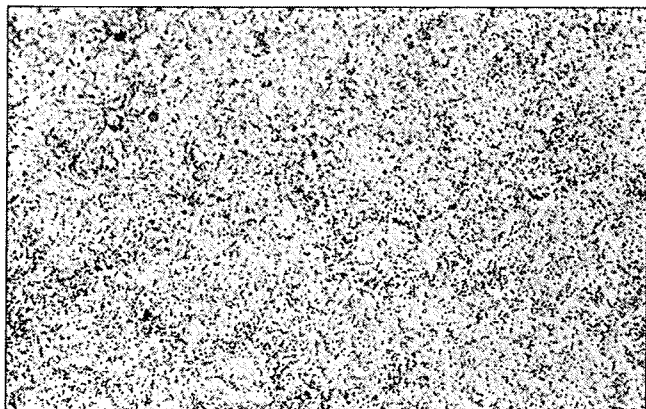
1, pri koercitivnosti pa tudi za že doseženimi. Zato smo preverili mikrostrukturo valjčkov, ki so bili uporabljeni za magnetne meritve.

Pokazalo se je, da je ob površini valjčkov pas močne oksidacije, zlitina ob njem je osiromašena s kromom in ima zato v mikrostrukturi tudi precej γ faze. Oboje je nastalo med žarjenjem za homogenizacijo pri 1250°C. Očitno bo potrebno v bodoče to žarjenje izvršiti v varovalni atmosferi, ali pa palice po žarjenju obrusiti.

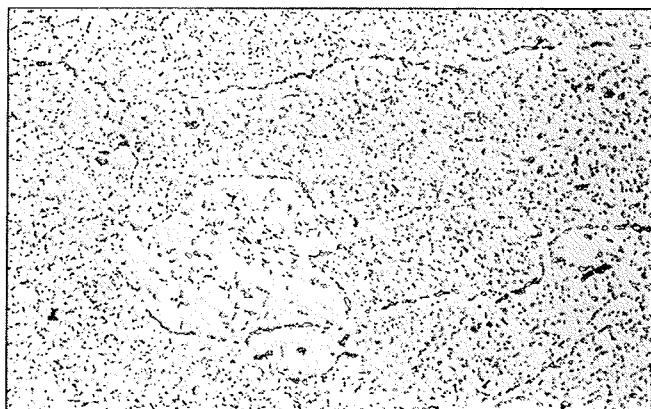
Tudi v notranjosti valjčkov mikrostruktura ni bila povsod monofazna, kot se je pričakovalo. Ponekod je bilo najti

le posamična zrna γ faze, v glavnem po mejah, ki ne bi mogla pomembno vplivati na magnetne lastnosti. Drugod so bila drobna zrna γ faze v notranjosti velikih poliedričnih zrn faze zelo številna (sl. 11 a), spet drugod pa se je našlo tudi nize zrn γ faze po mejah (sl. 11 b). Faza γ ni feromagnetna, zato je pričakovati, da v primeru količine in porazdelitve podobne tisti na sliki 11 a in 11 b, zlitina ne more doseči optimalnih magnetnih lastnosti.

Rezultati mikrostrukturne preiskave palic kažejo, da je pri uporabljeni sestavi temperaturno okno, ki zagotovi po žarjenju za homogenizacijo odsotnost γ faze, pre-



a



b

Slika 11: Pov 500x. Mikrostruktura zlitine v dveh palicah, ki sta bili žarjeni 30 minut pri 1250°C, gašeni, deformirani 35% z vlečenjem in termično obdelani za spinodalno premeno.

preči pa tudi nastanek te faze med ohlajanjem, zelo ozko. V nadaljevanju dela bomo to pomankljivost odpravili s spremembo sestave zlitine. Povečali bomo delež kroma v njej in vanjo v večji količini legirali titan. Ta element bo imel dva pozitivna učinka. Že v talini bo vezal ogljik in dušik, oba sta pospeševalca γ faze, v stabilne vključke, ki so netopni pri temperaturi homogenizacije, ker pa je depresor za γ fazo po svoji fizikalno metalurški naravi, bo tudi direktno stabiliziral α fazo pri žarjenju za homogenizacijo.

6. ZAKLJUČKI

1. Po več poizkusih je bila izdelana zlitina, ki je po termični obdelavi in hladni deformaciji dosegla cca. 60% optimalnih magnetnih lastnosti, ki jih literatura navaja za dosegljive za podobno osnovno sestavo;
2. Močan vpliv spinodalne premene med 600 in 610°C, ko se poveča energijski produkt od 8 na 26 kJ/m³ kaže, da je potrebno temperaturno področje prve stopnje termične obdelave, torej temperature spinodalne premene raziskati bolj sistematično;
3. V zlitini je preprečen nastanek σ faze pri temperaturah pomembnih za termično obdelavo. Interval obstojnosti γ faze pri segrevanju za homogenizacijo pa je preozek in ne garantira monofazne sestave pri žarjenju palic, ki se uporabljajo za preizkuse vlečenja. V industrijskih pogojih bi ta pomanjkljivost zlitine prišla še bolj do izraza;
4. Nadaljevanje raziskav te vrste zlitine je potrebno usmeriti v iskanje sestave, ki bo zagarantirala 100% prisotnost feromagnetne α faze v širšem razponu temperature homogenizacije in hitrosti ohlajanja po homogenizaciji ter bo seveda odporna tudi proti nastanku σ faze.

7. LITERATURA

1. S. Jin in G.Y. Chin: IEEE Transactions on Magnetism, Mag. 23, 1987, 3187-3192
2. K. Chrost in J. Klodaš: J. Mag. Mat. 80, 1989, 359-366
3. F. Vodopivec, M. Pristavec, J. Žvokelj, D. Gnidovec in F. Grešovnik: Zeitschrift für Metallkunde 79, 1988, 648-653
4. F. Vodopivec, D. Gnidovec, B. Arzenšek, M. Torkar in B. Breskvar: J. Mag. Mat. 81, 1989, 369-373
5. F. Vodopivec, J. Žvokelj, D. Gnidovec, M. Pristavec in F. Grešovnik: Železarski zbornik 23, 1989, 65-71
6. F. Vodopivec, D. Gnidovec, B. Arzenšek, M. Torkar in B. Breskvar: Železarski zbornik 23, 1989, 73-78
7. F. Vodopivec, D. Gnidovec, D. Kmetič, A. Rodič in B. Breskvar: Železarski zbornik 24, 1990, 91-97
8. F. Vodopivec, D. Gnidovec, J. Žvokelj, D. Kmetič, A. Rodič: Zeitschrift für Metallkunde 81, 1990, 877-883
9. F. Vodopivec in D. Gnidovec: Poročilo MI Ljubljana 84-074, 1984
10. F. Vodopivec, D. Gnidovec, M. Torkar in B. Breskvar: Poročilo MI Ljubljana 88-001, 1988
11. F. Vodopivec, D. Gnidovec, B. Breskvar in M. Torkar: Poročilo MI Ljubljana 90-001, 1990

*Dr. F. Vodopivec, dipl. ing.
Mag. D. Gnidovec, dipl. ing.
Mag. M. Torkar, dipl. ing.
B. Breskvar, dipl. ing.*

*Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, Ljubljana*

Prispelo: 29. 03. 92

Sprejeto: 01. 06. 92