

MIKROSTRUKTURA, DUKTILNOST IN MAGNETNE LASTNOSTI ZLITINE Fe₁₂Co₁₀W

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

KLJUČNE BESEDE: zlitina Fe₁₂Co₁₀W, magnetni materiali, magnetne lastnosti, deformabilnost, mikrostruktura, mehanske lastnosti, raziskava materiala, eksperimentalni rezultati

POVZETEK: Na laboratorijsko izdelanih zlitinah z nekoliko različno sestavo so bile raziskane odvisnosti mikrostrukture od temperature, vpliv temperature in mikrostrukture na deformabilnost z vlečenjem ter magnetne lastnosti. Nastanek magnetne anizotropije je povezan z lego paličastih precipitativ intermetalne faze Fe₃W₂.

MICROSTRUCTURE, DUCTILITY AND MAGNETIC PROPERTIES OF Fe₁₂Co₁₀W ALLOY

KEY WORDS: Fe₁₂Co₁₀W alloy, magnetic alloys, magnetic properties, deformability, microstructure, mechanical properties, materials research, experimental research

ABSTRACT: On laboratory alloys with slightly different composition the influence of annealing temperature on microstructure and deformability by wire drawing as well as magnetic properties were determined. The magnetic anisotropy is connected to the orientation of rod like precipitates of intermetallic phase Fe₃W₂.

1. UVOD

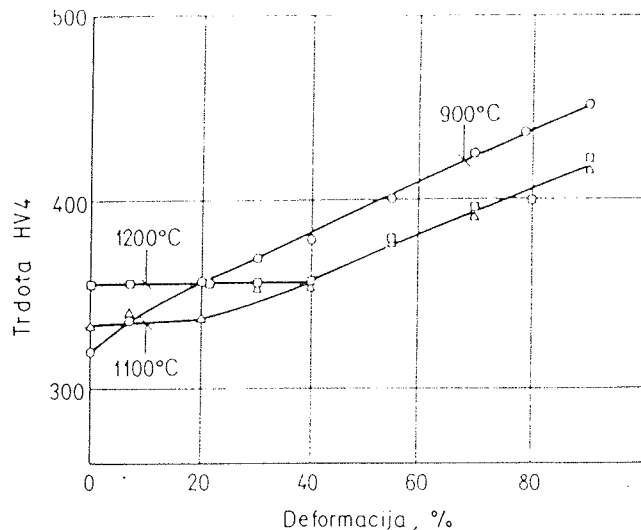
Zlitina železa z 10% W in 12% Co je namenjena za reed releje, kar pomeni, da združuje zadovoljive magnetne lastnosti, sposobnost za vtaljevanje v steklo in zadostno duktilnost za oblikovanje ploščate delovne konice. Po sestavi je cenejša od zlitin na osnovi kobalta (1). Po podatkih iz literature naj bi koercitivna sila dosegla do 32 A/cm, remanenca pa do 1,9 T (2,3,4). Pri naših poizkusih je bila dosežena koercitivna sila 39 A/cm, kar je zadovoljivo, remanenca pa največ 1,05 T, kar je mnogo manj, kljub sestavi, ki jo navaja vir (2), termični obdelavi v širokem razponu časa in temperatur z gašenjem iz 900 do 1200°C, deformaciji z vlečenjem v razponu do 90% in končnem staranju pri 550 do 750°C (5).

2. MIKROSTRUKTURA IN MAGNETNE LASTNOSTI

Zlitina ima različno mikrostrukturo, odvisno od temperature gašenja. Po gašenju s temperature do cca. 1050°C je mikrostruktura iz krogličastih precipitativ faze Fe₂W, nad cca. 1100°C pa iz paličastih precipitativ verjetno intermetalne faze Fe₃W₂, obakrat v matriksu iz faze α . Ni pa bila jasna v začetku raziskave fazna sestava zlitine pri temperaturi žarjenja. Vir 2 navaja, da imajo zlitine železa z volframom in z do 20% Co premensko temperaturo α - γ pri 920°C, iz česar bi se lahko sklepalo, da je pri višji temperaturi v zlitini Fe₁₂Co₁₀W obstojna le faza γ .

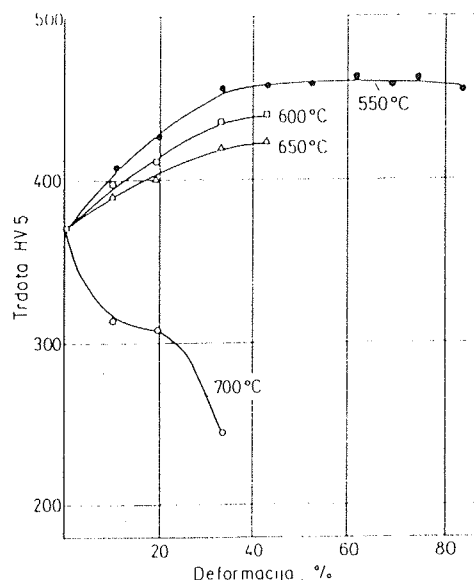
Utrjevanje zlitine pri deformaciji z vlečenjem je anormalno. Utrditve zlitine z mikrostrukturo iz sferičnih precipitativ je približno proporcionalna stopnji hladne deformacije (slika 1), medtem, ko pri zlitini z mikrostrukturo s paličastimi precipitativ pri začetni deformaciji utrditve skoraj ni bilo, nad kritično mejo, ki je odvisna od temperature homogenizacije in je dosegla cca. 40% po gašenju s 1200°C, pa je bila utrditve podobna kot v primeru mikrostrukture s krogličastimi precipitativ. Nenormalno obnašanje zlitine pri deformaciji se je odkrilo pri meritvah trdote, potrdile pa so ga tudi meritve mrežnega parametra v rentgenskem difraktometru in raztržni preizkus. Za nenormalno obnašanje pri deformaciji je predlagana razlaga, ki sloni na predpostavki, da se mrežne napake, ki jih ustvarja deformacija, porabijo za nastajanje proste površine zaradi drobljenja paličastih precipitativ.

Pri zlitini železa s 30% Cr in 10% Co, ki ima podobne magnetne lastnosti in v kateri se magnetna anizotropija in mnogo boljše magnetne lastnosti dosegajo s kombinacijo termične obdelave in hladne deformacije, je bilo ugotovljeno, da raste koercitivna sila proporcionalno z zmanjšanjem debeline vzorca, ki se deformira z vlečenjem, remanenca pa raste proporcionalno s podaljškom, torej z razmerjem kvadratov začetne in končne debeline (6). Ta zlitina doživi pri termični obdelavi pred deformacijo spinodalno premeno, pri kateri se homogena raztopina kroma in kobalta v α fazi razmeša v dve komponenti, ki se razlikujeta po sestavi in parametru kristalne mreže, vendar ohranita matično fazno sestavo (7). Pri vlečenju se obe fazi enakomerno po-

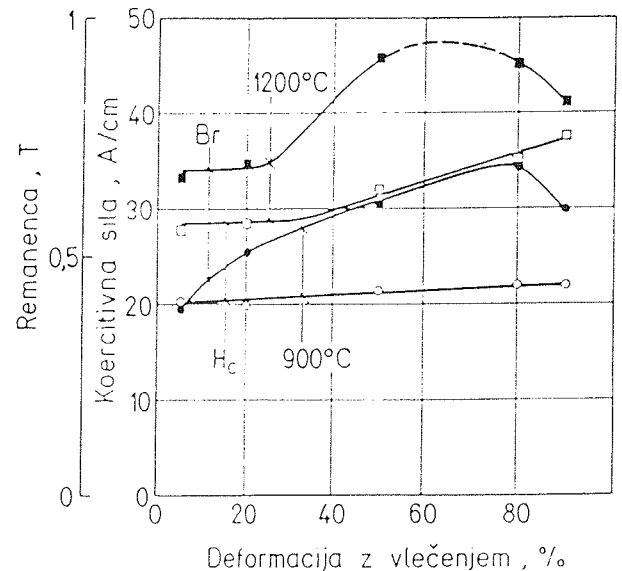


Slika 1: Zlitina A. Vpliv deformacije z vlečenjem pri sobni temperaturi po gašenju s temperature 900, 1100 in 1200 °C na trdoto.

daljšujeta in iz faze α_2 nastanejo elipsoidi, ki so tem daljši, čim večje je zmanjšanje preseka, medtem, ko se njihov premer zmanjšuje proporcionalno z zmanjšanjem debeline vlečenega vzorca. Iz teh odvisnosti je bila izpeljana razlaga, da se optimalne magnetne lastnosti dosežejo, če se zaradi deformacije seštejeta anizotropija zaradi nastajanja deformacijske teksture, torej naraščajočega deleža kristalnih zrn, ki imajo smer (100) v smeri osi vlečenja in anizotropija zaradi mikromorfološke teksture, ki nastane s podaljšanjem in aksialnim usmerjanjem spinodalnih faz, ki se ujemajo z elementarnimi Weissovimi domenami. Anizotropija v remanenci je pri tem odvisna od razmerja med dolžino in premerom Weissovih domen, anizotropija v koercitivni sili pa je produkt prilagoditvenih napetosti, oz. njihovega gradienta, ki je tem večji, čim bližje so domene skupaj, torej čim manjši je premer palice in Weissovih domen.



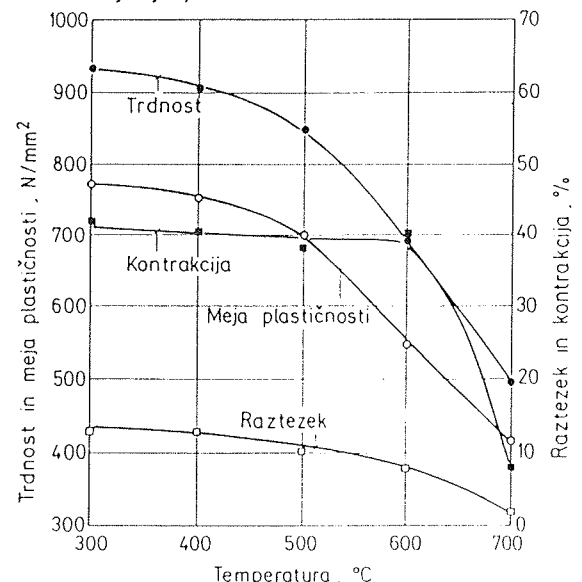
Slika 3: Zlitina B. Vpliv temperature preiskusa na trdnost in duktilnost. Pred preiskusom so bili vzorci gašeni s temperature 1200 °C.



Slika 2: Zlitina A. Vpliv deformacije z vlečenjem pri sobni temperaturi na remanenco in na koercitivno silo po homogenizaciji pri 900 in 1200 °C in gašenju v vodi.

Mikrostrukturne preiskave so pokazale, da pri deformaciji zlitine Fe10W12Co pri sobni temperaturi sferični precipitaci, ki nastanejo pri žarjenju do temperature cca. 1050°C, ohranijo obliko in začetno velikost, paličasti precipitaci pa se drobijo. V nedeformirani zlitini so precipitaci izrazito paličaste oblike z razmerjem dolžina/debelina 5 do 10. Po 40% deformaciji z vlečenjem se najdejo le še redki paličasti precipitaci, po 70% deformaciji pa najdemo le še poliedrične precipitate z velikostjo, ki ustreza njihovi debelini pred deformacijo.

Slika 2 kaže, da se koercitivna sila komaj spreminja z večanjem deformacije po žarjenju pri 900°C, pač pa raste približno proporcionalno deformaciji po žarjenju pri 1200°C, vendar šele, ko je dosežena deformacija nad 20%. Po žarjenju pri 900°C raste remanenca z rastjo



Slika 4: Zlitina B. Vpliv deformacije z vlečenjem pri različnih temperaturah na trdoto. Pred vlečenjem so bili preiskušanci gašeni s temperature 1200 °C.

deformacije do okoli 80%, nato se zmanjša. Po gašenju s 1200°C dosežemo največjo remanenco po deformaciji okoli 70%, kar ni v soglasju s podatkom v viru (2), ki navaja, da remanenca raste do deformacije 97%.

Po gašenju s 1200 in 900°C ima zlitina matriks iz faze α , v obeh primerih se torej pri vlečenju razvije enaka deformacijska tekstura. V drugem primeru precipitati ohranijo obliko in velikost, v prvem pa se zaradi drobljenja zmanjšujejo in spreminjajo obliko iz paličaste v zrnato. Ta spoznanja vodijo do sklepa, da je delež kristalografske teksture v magnetni anizotropiji manjši od deleža mikromorfološke teksture, zato ta sila le malo raste pri deformaciji po žarjenju pri 900°C. Bolj raste remanenca, vendar le od neke minimalne do neke maksimalne deformacije. Po žarjenju pri 1200°C raste koercitivna sila praktično proporcionalno z deformacijo nad 20% in mnogo močnejše kot po žarjenju pri 900°C. To je verjetno v zvezi z velikostjo precipitatom, ki so za red velikosti manjši po žarjenju pri 1200 kot pri 900°C in se še zmanjšujejo zaradi drobljenja. Tudi začetna remanenca je večja in raste hitreje od neke minimalne do neke maksimalne deformacije med 60 in 70%, kot po homogenizaciji pri 900°C.

3. DUKTILNOST IN MIKROSTRUKTURA

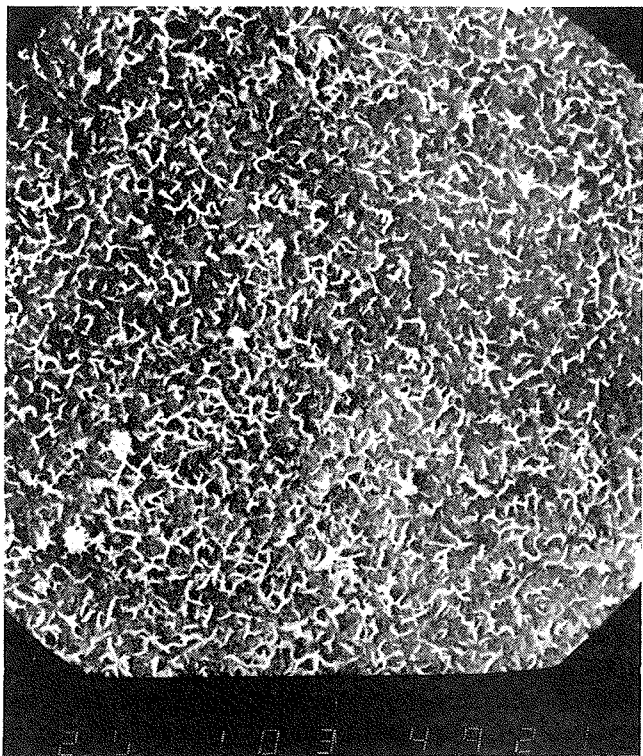
Zlitina z osnovno sestavo 9,8% W in 12% Co je imela veliko duktilnost v vsem razponu temperature~homogenizacije 900 do 1300°C (8), torej v temperaturnem področju stabilnosti krogličastih in paličastih precipitatom. Nenavadno obnašanje pri deformacijski utrditvi zlitine s paličastimi precipitati z odsotnostjo deforma-

cijske utrditve pri začetni deformaciji smo že komentirali v začetku razprave.

Na sliki 3 je prikazan vpliv temperature preizkušanja na trdnost in duktilnost zlitine z 9% W in 11,7% Co (zlitina B). Trdnost se zmanjšuje od temperature 300°C naprej, duktilnost pa zelo močno nad 600°C, ko poteka deformacija tudi z drsenjem zrna ob zrnu in je na prelomu vse več interkristalne površine. Pri vročem vlečenju je bilo mogoče doseči deformacijo okoli 80% pri temperaturi 550°C in okoli 40% pri temperaturah 600 do 700°C (slika 4). Pri temperaturah 500 do 650°C je bil vpliv deformacije na trdoto normalen, pri 700°C pa se je pri naraščanju deformacije trdota celo zmanjševala. Mikrostruktura preiskava je pokazala, da je to posledica poprave matriksa in sferoidizacije paličastih izločkov, ki so nastali pri gašenju zlitine s temperature 1200°C. Pri temperaturah vlečenja 550 do 650°C ni bilo opaziti drobljenja paličastih precipitatom v pomembni meri. Precipitati kljub aksialni deformaciji niso bili aksialno poravnani (slika 5), pogosto pa so bili sprijeti skupaj v obliko kitajskih črk. Pri enaki deformaciji do 650°C je bila trdota celo nekoliko večja, kot pri vlečenju pri sobni temperaturi. To kaže, da praktično ni bilo poprave, razen nad približno 40% deformacije, pa tudi ni bil aktiven mehanizem, zaradi katerega je trdota pri začetni deformaciji pri sobni temperaturi komaj rastla.

Magnetne lastnosti po vlečenju pri temperaturah 550 do 650°C niso bile boljše kot po vlečenju pri sobni temperaturi, po vlečenju pri 700°C pa so bile celo slabše.

Odstopanje v utrditvi pri deformaciji pri temperaturi ambiente in pri povišani temperaturi razlagamo z dejstvom,



Slika 5: Zlitina B. Paličasti precipitati po 43% deformaciji z vlečenjem pri 600°C.



Slika 6: pov. 100x. Zlitina A. Posneto v SEM. Mikrostruktura po gašenju s temperature 1200°C.

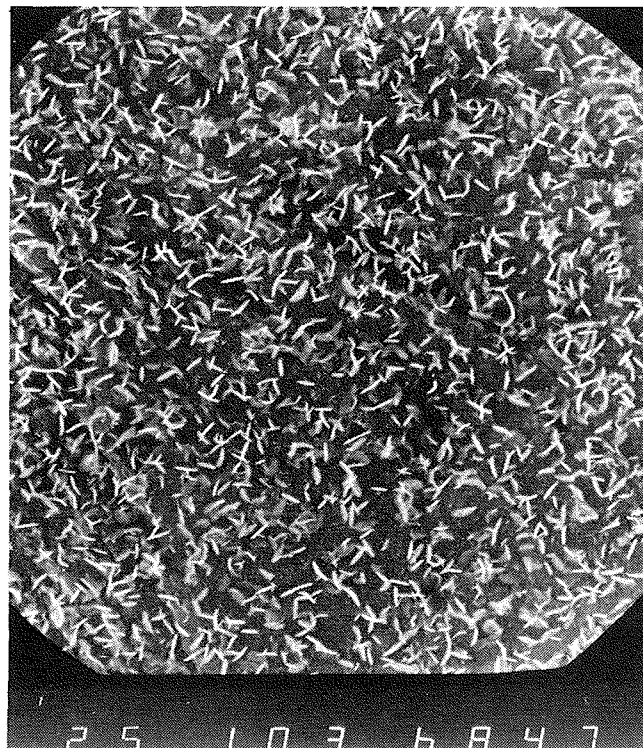


Slika 7: pov. 100x. Zlitina B. Posneto v SEM. Mikrostruktura po gašenju s temperature 1200°C.

da pri povišanih temperaturah praktično ni drobljenja paličastih precipitátov, zato tudi ne nastajajo v pomembni meri proste površine, ki bi absorbirale napake, ki jih v kristalni mreži ustvari deformacija.

Ponoven in pazljiv pregled mikrostrukture je med zlitinama A in B pokazal nekoliko razlike. V obeh pri opazovanju v SEM pri majhni povečavi vidimo temno in svetlo fazo, ki se po mikromorfologiji ne razlikujeta, pač pa se razlikujeta po količini obeh faz (sliki 6 in 7). Pri večji povečavi najdemo le v svetli fazi paličaste precipitate (slika 8). Ti precipitati, ki po jedkanju štrlijo nad ravnino matriksa, generirajo mnogo več sekundarnih elektronov, zato je SEM slika svetlejša. Analiza mikrostruktur na slikah 6 in 7 je pokazala, da je v zlitini A po gašenju s 1200°C okoli 65%, v zlitini B pa okoli 50% svetle faze. V zlitini A je analiza na dilatometru pokazala pri segrevanju pri 915°C premeno $\alpha \rightarrow \gamma$. To se zadovoljivo ujema tudi s podatkom v viru 2, s tem virom se ujema tudi temperaturni razteznostni koeficient v razponu temperature 20 do 600°C. Analiza z elektronskim mikroanalizatorjem je pokazala, da je v svetli fazi 5% manj kobalta in 12% več volframa kot v temni fazi. Iz vseh podatkov in iz dejstva, da je kobalt depresor za α fazo, volfram pa depresor za γ fazo, sklepamo, da predstavljajo svetla zrna del zlitine, ki je bil pri temperaturi 1200°C stabilna α faza, temni del pa stabilna γ faza. Iz tega izhaja zelo pomemben sklep, da nastajajo paličasti precipitati le v delu zlitine, ki ga sestavlja α faza stabilna pri temperaturi homogenizacije 1200°C.

Izhajajoč iz tega spoznanja in ob upoštevanju dejstva, da se obnašajo kot permanentni magnet le zrna s paličastimi precipitati, ker v temnih zrnih ni ničesar, kar

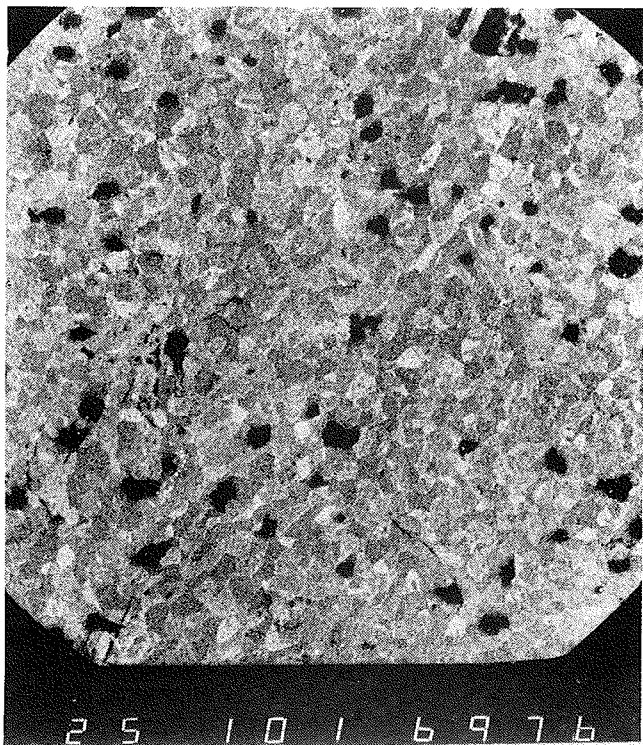


Slika 8: pov. 10000x. Zlitina A. Paličasti precipitati v svetlih zrnih na sliki 6.

bi zadrževalo usmeritev Weisssovih domen nastalo pri magnetenju, smo menili, da bo mogoče dobiti bistveno boljše magnetne lastnosti pri sestavi zlitine, ki bo pri temperaturi homogenizacije zagotovila izključno prisotnost faze α . Zato smo izdelali novo zlitino (zlitina C), ki je imela pri 9,6% W in 12% Co in dodatki depresorjev faze γ po homogenizaciji pri 1200°C nad 95% α faze (slika 9). Premena $\alpha \rightarrow \gamma$ je pri segrevanju bila pri temperaturi 929°C, kar je višje kot pri zlitini A.

Začetna remanenca je bila pri tej zlitini okoli 50% večja kot pri zlitini A, pri koercitivni sili pa je bila razlika majhna. Po hladni deformaciji bi torej lahko pričakovali tudi večjo remanenco, ki bi se bolj približala vrednosti v ref. 2, če pa bi uspeli z deformacijo uvrstiti precipitate v aksialni smeri, bi verjetno to vrednost (1,9 T) celo dosegli.

Pri preizkusih deformacije z vlečenjem v razponu temperature 20 do 600°C se je pokazalo, da je zlitina C zelo malo deformabilna, mnogo premalo, da bi lahko dosegli pomembno deformacijo in magnetno anizotropijo. Zato je bila izvršena serija poskusov s ciljem, da se ugotovi duktilnost zlitine C z raztržnim preizkusom v razponu temperature 20 do 600°C. Rezultate preizkusov prikazuje slika 10. Pri temperaturah 300 do 500°C ima zlitina neko duktilnost, vendar je poprečna vrednost več meritev relativno majhna, trosenje rezultatov posamičnih meritev pa zelo veliko. Zato ni pričakovati uspešne deformacije z vlečenjem. Trosenje razlaga tudi, zakaj so se pri vlečenju pri 400°C nekatere palice odtrgale že pri prvem vleku, druge pa pri drugem vleku po 15% deformaciji. Očitno je torej, da daje mikrostruktura iz zrn faze α z zelo številnimi paličastimi precipitati zlitini zelo majhno deformacijsko sposobnost.



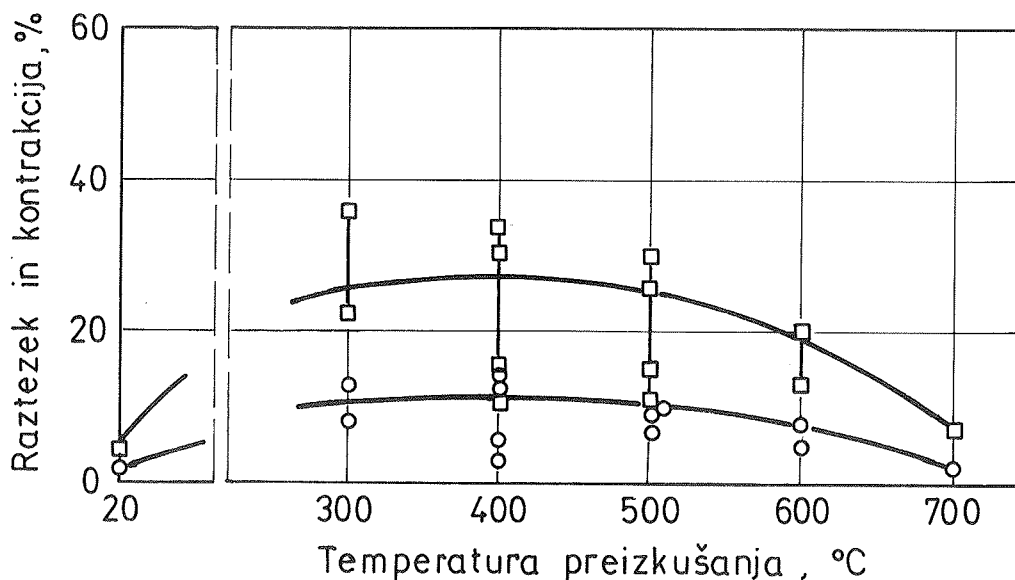
Slika 9: pov. 100x. Zlitina C. Posneto v SEM. Mikrostruktura po gašenju s temperature 1200°C.

Končno spoznanje dela je, da mikrostruktura, ki zagotavlja dobre izhodne magnetne lastnosti, ne zagotavlja duktilnosti. To vodi v sklep, da je potrebno nadaljevanje raziskav usmeriti v možnosti, ki jih daje vroča ekstruzija, ki bo paličaste precipitate usmerila aksialno in bo tako zadoščeno pogoju mikromorfološke anizotropije in v iskanje kompromisa med količinama faz α in γ pri temperaturi homogenizacije obstojnosti paličastih izločkov, ki bi omogočila deformacijo z vlečenjem pri sobni, ali pa pri povišani temperaturi ter zagotovila po deformaciji okoli 70% tudi zadostno duktilnost za izdelavo ploščatih konic delov relejev.

4. SKLEPI

Na treh zlitinah z osnovno sestavo Fe₁₂Co₁₀W, ki so se nekoliko razlikovale po sestavi, so bile izvršene mikrostrukturne, mehanske in magnetne preiskave ter preizkusi deformacije z vlečenjem pri temperaturah med 20 in 700°C. Zaključki preiskav in preizkusov so naslednji:

- ☐ mikrostruktura je odvisna od sestave in od temperature homogenizacije. Pri temperaturi 900°C nastanejo krogličasti, pri temperaturi 1200°C pa paličasti precipitati dveh intermetalnih faz iz binarnega sistema Fe-W;
- ☐ paličasti precipitati nastajajo le v fazi, ki je bila identificirana po sestavi in dilatometriji kot faza α obstojna pri temperaturi 1200°C;
- ☐ začetna remanenca in koercitivna sila sta večji v zlitini po homogenizaciji pri 1200°C, kot po homogenizaciji pri 900°C. V obeh primerih se magnetne lastnosti povečujejo z deformacijo z vlečenjem. Pri tem koercitivna sila preseže, remanenca pa močno zaostaja za vrednostmi, ki jih navaja literatura;
- ☐ manjšo remanenco razlagamo s preveliko količino paramagnetne faze v zlitini, ki je bila deformirana z vlečenjem in z odsotnostjo aksialne usmerjenosti paličastih precipitativ, ki bi zagotovili povečanje magnetne anizotropije za delež, ki je odvisen od mikromorfološke anizotropije;
- ☐ s primerno sestavo je mogoče doseči, da je pri temperaturi 1200°C nad 95% zlitine iz faze α , torej iz faze, v kateri nastajajo paličasti precipitati. Začetna remanenca te zlitine je za okoli 50% večja kot v zlitini z okoli 55% faze pri temperaturi homogenizacije 1200°C, vendar pa je zlitina praktično nedeformabilna z vlečenjem v razponu temperature 20 do 600°C. To pomeni, da je nosilec duktilnosti delež mikrostrukture, ki je tvoril fazo pri temperaturi homogenizacije;



Slika 10: Zlitina C. Vpliv temperature preizkušanja na duktilnost izraženo z raztezkom in kontrakcijo.

- izboljšanje magnetnih lastnosti zlitin, torej zadostna remanenca in koercitivna sila ob hladni deformabilnosti, ki je potrebna za deformacijo z vlečenjem in za oblikovanje ploščate konice relejnih elementov, bo mogoče doseči bodisi z ekstruzijo zlitine pri temperaturi obstojnosti paličastih precipitativ, to bo zagotovilo aksialno uravnanost teh precipitativ in ustrezno duktilnost s pravim razmerjem količine faz α in γ , ali pa z deformacijo zlitine z vlečenjem ob pogoju, da bo to razmerje zagotovilo zadostno duktilnost zlitine in količino faze α s paličastimi precipitativ, ki je potrebna, da se dosežejo pričakovane magnetne lastnosti.

5. VIRI

1. M.R. Pennel: Magnetic Materials for Dry Reed Contacts: IEEE Transactions on Magnetism, Mag. 12, 1976, 789-794.
2. K. Kumasaka in K. Ono: Low Cobalt FeCoW Semihard Magnetic Alloy for Remanent Reed Switch Applications: IEEE Transactions on Magnetism, Mag. 18, 1982, 941-944.
3. S. Jin, T.H. Tiefel, J.E. Bennett in W.E. Archer: New FeCrMo Glass Sealable Magnet Alloys for Remanent Reed Contacts: IEEE Transactions on Magnetism, Mag. 18, 1982, 1454-1458.

4. O. Kawa, T. Soda in T. Yano: New Semihard Magnetic Alloys and its Application to Remanent Reed Switches: Proceedings of the 31. Relays Conference, Stillwater, USA, 1983, 10.1-10.9.

5. F. Vodopivec, D. Gnidovec, B. Breskvar in F. Grešovnik: Mikrostruktura, duktilnost in magnetne lastnosti železove zlitine z 12% Co in 10% W za hermetične releje: XI. jugoslovanski vakuumski kongres, Gozd Martuljek, april 1990, zbornik del str. 434-440.

6. F. Vodopivec, D. Gnidovec, B. Arzenšek, M. Torkar in B. Breskvar: Magnetic Anisotropy in a 32% Cr, 10,5% Co Iron Alloy: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 81, 1989, 369373.

7. F. Vodopivec, M. Pristavec, J. Žvokelj, D. Gnidovec in F. Grešovnik: On the Spinodal Decomposition in Iron Alloys with 5,4 to 24% Co, 28% Cr and Minor Additions of other Elements: Zeitschrift für Metallkunde 79, 1988, 10, 648-853.

8. D. Gnidovec, F. Vodopivec, B. Breskvar in M. Torkar: Poročilo MI Ljubljana, št. 90-002.

dr. F. Vodopivec, dipl. ing.

Mag. D. Gnidovec, dipl. ing.

Mag. J. Žvokelj, dipl. ing.

B. Breskvar, dipl. ing.

Mag. M. Torkar, dipl. ing.

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

Prispelo: 19.05.92

Sprejeto: 20.07.92