

Mikrostruktura, duktilnost in spinodalno razmešanje v zlitinah Fe₂₈Cr₁₀-16Co

Microstructure, Ductility and Spinodal Decomposition in Fe₂₈Cr₁₀-16Co Alloys

Vodopivec F¹, IMT Ljubljana

Kljub razmeroma enostavni osnovni sestavi so tehnične zlitine železa, kroma in kobalta za permanentne magnete kompleksen material. V njih je mogoče le s kontrolo nečistoč in dodatkom sekundarnih legirnih elementov preprečiti nastanek γ in σ faze in doseči mikrostrukturo iz faze α , ki omogoča doseganje magnetnih lastnosti. Toplotna obdelava daje najbolj primerno spinodalno strukturo, ustvari najboljšo duktilnost, z vlečenjem pa se ustvari magnetna anizotropija in izboljšajo se magnetne lastnosti. Zlitine so pri temperaturi ambienta krhke, deformacija z vlečenjem je mogoča le pri povišani temperaturi, kjer drsenje zamenja dvojčenje.

Ključne besede: FeCrCo zlitine, mikrostruktura, duktilnost, spinodalna premena, magnetne lastnosti

In spite of the relatively simple basic composition technical iron-chromium-cobalt alloys for permanent magnets are a complex material. Only with a careful control of impurities and the addition of secondary alloy elements the formation of phases γ and σ is prevented and a microstructure of ferromagnetic phase α is obtained. A proper combination of thermal treatment for spinodal decomposition and a wire drawing deformation producing magnetic anisotropy gives the best magnetic properties. The alloys are brittle by room temperature and the deformation is performed at increased temperature, where twinning is replaced by shearing deformation.

Key words: FeCrCo alloys, microstructure, ductility, spinodal decomposition, magnetic properties

1. Uvod

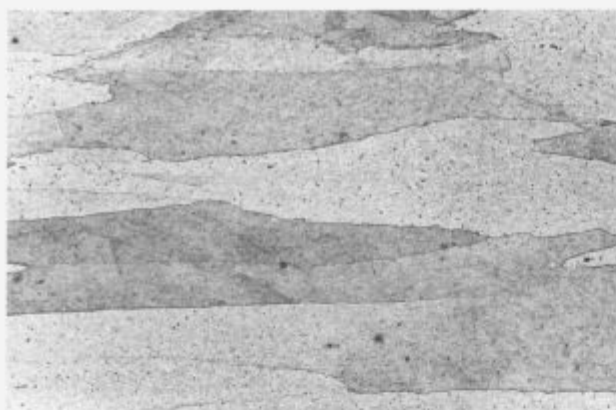
Te zlitine dobijo sposobnost za zadržanje magnetizma, torej permanentno magnetnost s spinodalnim razmešanjem, pri katerem se trdna raztopina kroma in kobalta v železu, torej feromagnetna α faza, razdeli v dve fazi. Obe ohranita osnovno kristalno mrežo, vendar se ena obogati s kobaltom (α_1), druga - matriks, pa s kromom⁽¹⁻¹⁸⁾. Zaradi spremembe sestave se spremeni parameter kristalne mreže, to ustvari notranje napetosti, ki ohranijo usmerjenost elementarnih magnetnih (Weissovih) domen doseženo z zunanjim magnetenjem. Anizotropnost v magnetnih lastnostih, torej boljše lastnosti v aksialni kot v radialni smeri, dosežemo s hladno deformacijo ali pa z ohlajanjem v magnetnem polju, kar spremeni obliko faze α_1 . Podatki iz literature kažejo, da z zelo počasnim ohlajanjem dosežemo zelo dobre magnetne lastnosti. Naše izkušnje kažejo, da dobi zlitina Fe₂₈Cr₁₆Co pri ohlajanju v magnetnem polju, ki se industrijsko uporablja za AlNiCo zlitine, nekajkrat slabše lastnosti kot pri kombinaciji žarjenja za spinodalno razmešanje-deformacija-staranje. Zato prve variante nismo upoštevali pri naših raziskavah. Zadovoljive magnetne lastnosti je mogoče doseči le,

če je začetna mikrostruktura izključno iz feromagnetne faze α in ima zlitina zadostno duktilnost. Pri temperaturah, ki so potrebne za žarjenje za doseg magnetnih lastnosti, je pri zlitinah Fe₂₈Cr₁₆Co obstojna feromagnetna α faza. Kobalt širi polje stabilnosti neferomagnetne γ faze, podoben vpliv imajo tudi nečistoče v tehničnih zlitinah, npr. ogljik, mangan in dušik. Po drugi strani pa je zlitina Fe₂₈Cr₁₆Co naravno malo duktilna in občutljiva za nastanek popolnoma neduktilne σ faze. Zato je potrebno zlitine legirati z elementi, ki odpravijo možnost nastanka γ in σ faze. Članek je pripravljen kot povzetek osnovnih spoznanj o mikrostrukturi, spinodalnem razmešanju in duktilnosti. Poleg podatkov iz literature⁽¹⁻¹⁸⁾ so uporabljeni nekateri že objavljeni podatki⁽¹⁹⁻²⁵⁾ pa tudi še neobjavljeni izsledki.

2. Mikrostruktura

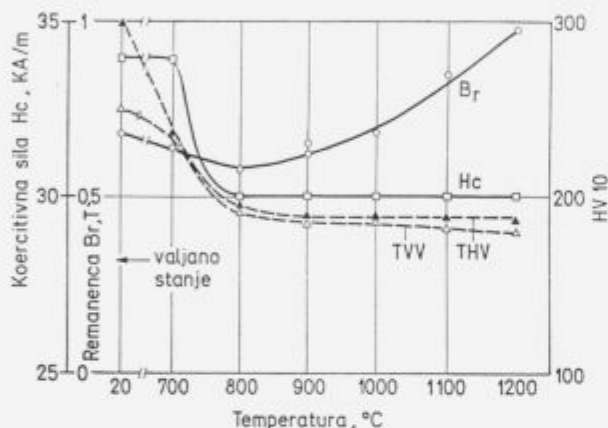
V področju temperature predelave zlitine z mikrostrukturo iz α faze statično rekristalizirajo le, če parcialna deformacija presega ca. 50%⁽²⁵⁾. To je pri valjanju praktično nemogoče doseči, je pa mogoče doseči pri ekstruziji, kjer so aktivni tudi dinamični procesi odprave deformacijske energije. Zato je mikrostruktura po vročem valjanju s temperature 1200°C iz velikih podolgovatih zrn (slika 1). Slika 2 kaže, da s temperaturo žarjenja močno raste remanenca, koercitivnost pa se do ca. 800°C, ko žarjenje

¹ prof. dr. Franc Vodopivec, dipl. inž.
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, 61000 Ljubljana



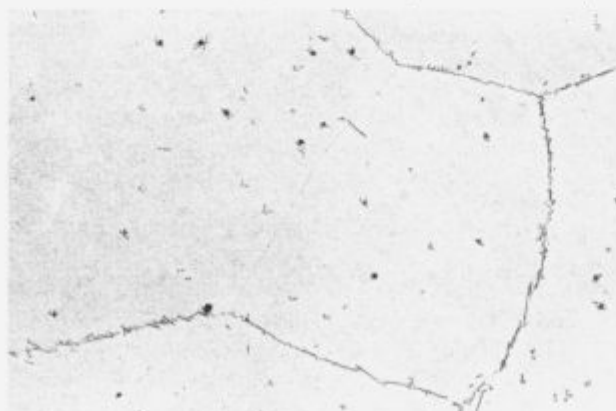
Slika 1: pov. 50x. Mikrostruktura zlitine Fe29Cr11Co po vročem valjanju s temperature 1200°C iz ingota z debelino 60 mm v lamelo z debelino 14 mm

Figure 1: 50x. Microstructure of the alloy Fe28Cr11Co after hot rolling with initial temperature 1200°C from a 60 mm bloc to a 14 mm plate



Slika 2: Vpliv temperature 30 min. žarjenja na trdoto (HV 10), remanenco (Br) in koercitivno silo (Hc). Izhodno stanje, zlitina na **sliki 1**
Figure 2: Influence of 30 min. annealing on hardness (HV 10), remanence (Br) and coercive force (Hc). Initial state alloy on **figure 1**

odpravi vso deformacijsko utrditev, zmanjša na konstantno vrednost. Ker je mogoče koercitivnost povečati z utrditvijo s hladno deformacijo, je razumljivo, da je začetna faza toplotne obdelave homogenizacija pri 1200°C, ki je še tehnološko spre-

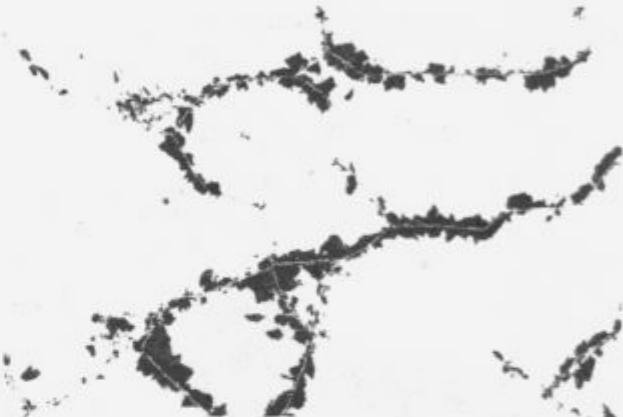


Slika 3: pov. 200x. Zlitina Fe28Cr16Co po 30 min. žarjenju pri 1250°C in gašenju. Opna γ faze po mejah nekaterih zrn α faze

Figure 3: 200x. Alloy Fe28Cr16Co after 30 min. annealing at 1250°C and quenching. A layer of γ phase on the boundaries of grains of phase α

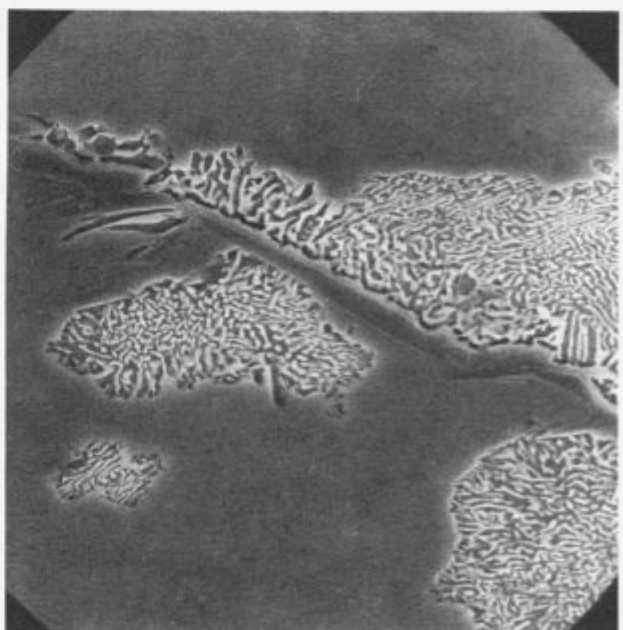
jemljiva. Faza γ se v tehničnih trikomponentnih zlitinah, v katerih sta npr. ogljik in mangan omejena z 0.03% oziroma 0.2%, pojavlja že pri temperaturi okoli 800°C, pri 950°C obsega do 1/3 mikrostrukture, pri 1200°C pa jo najdemo kot fino opno po mejah poligonalnih zrn α faze (**slika 3**), v katere je rekristalizirala mikrostruktura iz **slike 1**. Prisotnost in stabilnost te opne razlagamo z izcejanjem elementov, ki stabilizirajo γ fazo po kristalnih mejah. Že ta zelo majhna količina γ faze, pod 1%, pa zmanjša magnetne lastnosti za skoraj 20%, zato je škodljiva, pa čeprav je ta faza koristna za duktilnost. Od večjega števila preizkušenih, se je kot najbolj učinkovita zavora nastanka γ faze pokazal dodatek ca. 1% aluminija.

Faza σ se pojavlja v večji meri v zlitini Fe28Cr16Co kot v zlitini Fe28Cr10Co. Nastaja pri temperaturah od ca. 625 do 1000°C. Pri najnižjih temperaturah se kaže kot pahljačaste tvorbe po mejah zrn (**slika 4**), ki pri večji povečavi pokažejo spačeno mikromorfologijo lamelnega eutektoida (**slika 5**). Pri temperaturi 850°C je mikrostruktura pretežno iz σ faze, nekaj γ



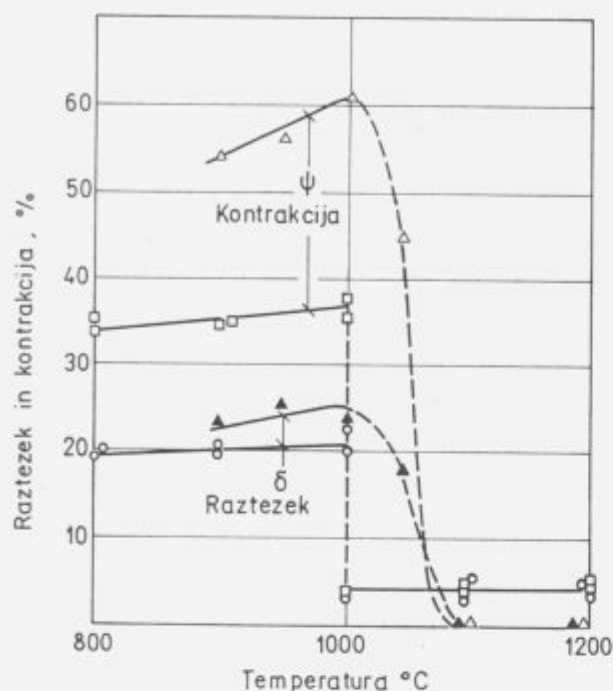
Slika 4: pov. 50x. Zlitina Fe28Cr16Co, gašena s 1200°C in žarjena 30 min. pri 700°C. Peresasta σ faza in tanka opna γ faze po mejah zrn α faze

Figure 4: 50x. Alloy Fe28Cr16Co quenched from 1200°C and annealed 30 min. at 700°C. Featherlike σ and a thin layer of γ phase at the boundaries of grains of phase α



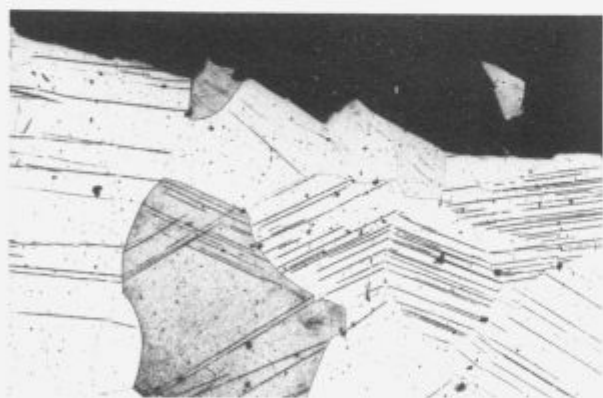
Slika 5: pov. 2000x. Spačeni eutektoidni habitus σ faze na **sliki 4**

Figure 5: 2000x. Degenerated eutectoid habitus of phase σ in **figure 4**



Slika 6: Zlitina vrste Fe29Cr11Co vroče valjana, žarjena 30 min. pri različnih temperaturah v razponu 800 do 1200°C in gašena. Vpliv temperature žarjenja na raztezek in kontrakcijo

Figure 6: Alloy Fe29Cr11Co hot rolled, annealed 30 min. in temperature range 800 to 1200°C and quenched. Influence of annealing temperature on elongation and reduction of area



Slika 7: pov. 200x. Zlitina vrste Fe29Cr11Co žarjena 30 min. pri 1200°C, gašena in pretrgana z nateznim preizkusom. Deformacijski dvojčki ob površini preloma

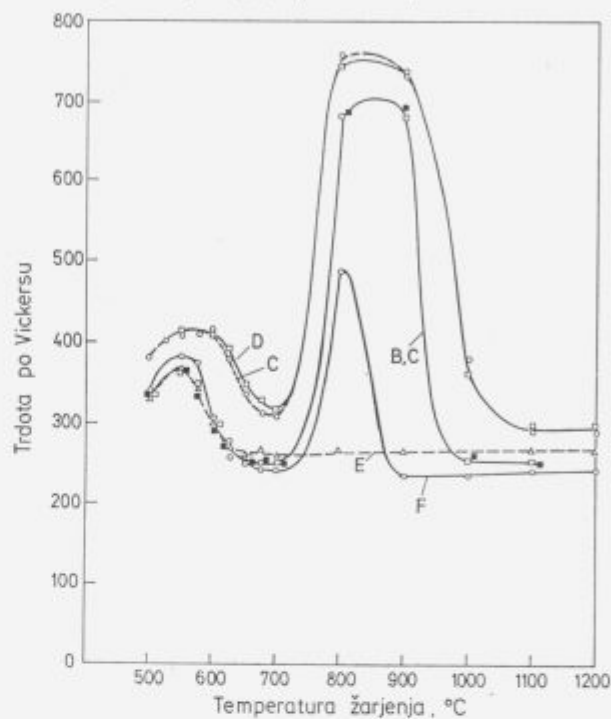
Figure 7: 200x. Alloy Fe29Cr11Co annealed 30 min. at 1200°C, quenched and fractured by tensile test. Deformation twins at the fracture surface

faze najdemo v zrnih in kot opno po mejah. Z dodatkom silicija, molibdena in verjetno tudi titana se stabilnost σ faze celo poveča, dodatek ca. 1% aluminija pa jo popolnoma odpravi.

3. Duktilnost

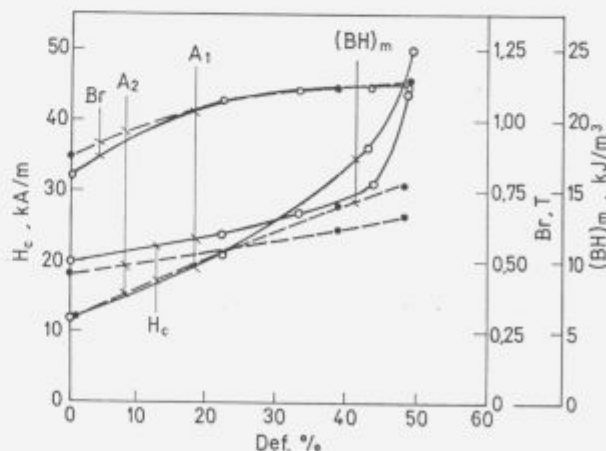
Po vročem valjanju, ki ustvari mikrostrukturo podobno kot na sliki 1, ima zlitina kontrakcijo nad 40%, kar omogoča doseganje zadostne deformacije pri hladnem vlečenju, vendar pa daje taka mikrostruktura slabe magnetne lastnosti. Pri temperaturi med 1000 in 1150°C se izvrši rekristalizacija v poligo-

nalno mikrostrukturo (slika 3), duktilnost pa se močno zmanjša (slika 6). Vzrok je nagnjenost zlitine k deformaciji z dvojčenjem, ki ga kaže slika 7. Širina prehodnega področja in duktilnost po popolni rekristalizaciji sta odvisna od prisotnosti γ faze. Če je v mikrostrukturi ni, zlitini Fe28Cr10Co in Fe28Cr16Co pri sobni temperaturi po žarjenju pri 1200°C praktično nimata kon-



Slika 8: Zlitine vrste Fe28Cr16Co z dodatki silicija, molibdena, titana in aluminija. Trdota po 30 min. žarjenja pri 1200°C, gašenju, 30 min. žarjenju v razponu temperature 500 do 1100°C in gašenju. Nad ca. 700°C je trdota povečana zaradi nastanka σ faze, pod pa zaradi spinodalnega razmešanja

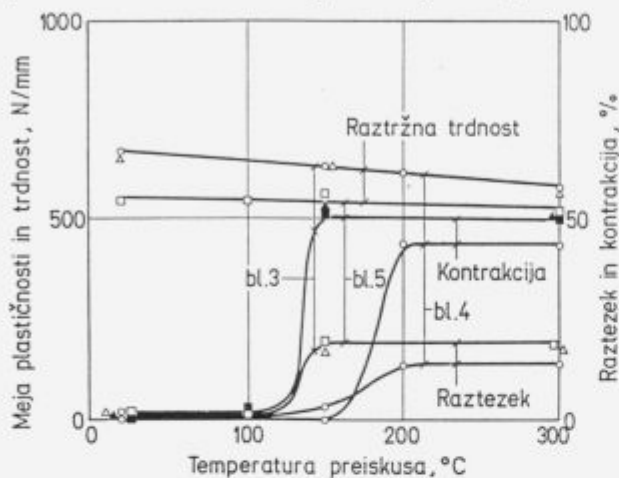
Figure 8: Alloys Fe28Cr16Co with addition of silicon, molybdenum, titanium and aluminium. Hardness after 30 min. annealing at 1200°C, quenching, 30 min. annealing in temperature range 500 to 1100°C and quenching. Above 700°C the hardness is increased because of the formation of phase σ , below it because of the spinodal decomposition



Slika 9: Zlitina vrste Fe28Cr16Co. Vpliv stopnje deformacije z vlečenjem na magnetne lastnosti po delnem spinodalnem razmešanju pri 620 in 630°C in gašenju.

Figure 9: Alloy Fe28Cr16Co. Influence of deformation with wire drawing on magnetic properties after partial spinodal decomposition at 630 and 620°C and quenching

trakcije. Na duktilnost vpliva tudi temperatura spinodalnega razmešanja. Pri zlitini Fe28Cr16Co pomembno zraste, če se spinodalna temperatura poviša od 610 na 620°C. Magnetne lastnosti rastejo s stopnjo deformacije pri vlečenju (slika 9) in v zlitini Fe28Cr16Co pri doseženi ca. 48% deformaciji še niso dosegle maksimuma. Ta je pri zlitini Fe28Cr10Co pri ca. 65-70% deformaciji. Krhkosti se je mogoče izogniti in doseči primerno duktilnost z deformacijo nad temperaturo, pri kateri se



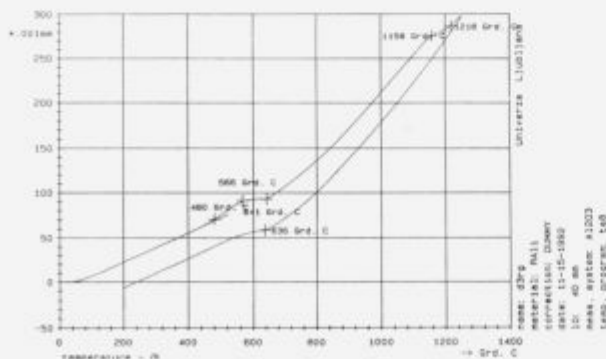
Slika 10: Zlitina Fe29Cr11Co. Vpliv temperature preizkušanja na raztezek in kontrakcijo. Toplotna obdelava: 30 min, 1200°C, gašenje

Figure 10: Alloy Fe29Cr11Co. Influence of testing temperature on elongation and reduction of area. Heat treatment: 30 min, annealing at 1200°C and quenching

aktivira mehanizem deformacije z dvojčenjem (slika 10). Ta temperatura znaša 150 do 250°C, odvisno od sestave zlitine in od velikosti zrn.

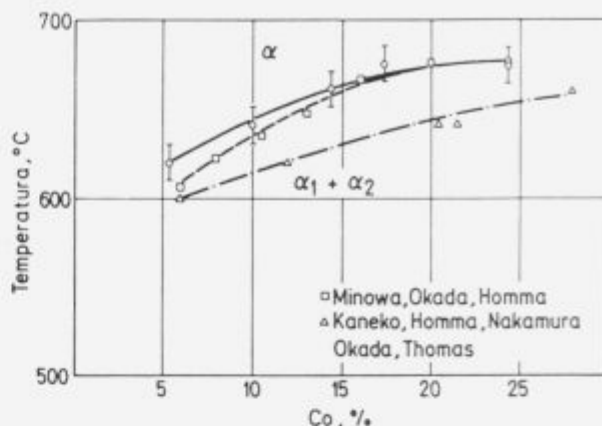
4. Spinodalno razmešanje

Spinodalno razmešanje je temeljna značilnost zlitin te vrste, ker jim daje lastnost permanentnega magnetizma. Temperaturno področje spinodalnega razmešanja je mogoče opredeliti po povečanju trdote pri temperaturi pod 650°C (slika 8), najlažje pa z dilatometrijo. Na dilatometrijskem zapisu se pokaže v zlitini z monofazno α mikrostrukturo razmešanje kot zastoj v enakomernosti spremembe specifične prostornine (slika 11). Z dilatometrijo določena temperatura spinodalnega razmešanja za zlitine Fe28Cr s 5 do 25% Co na sliki 12 se zadovoljivo



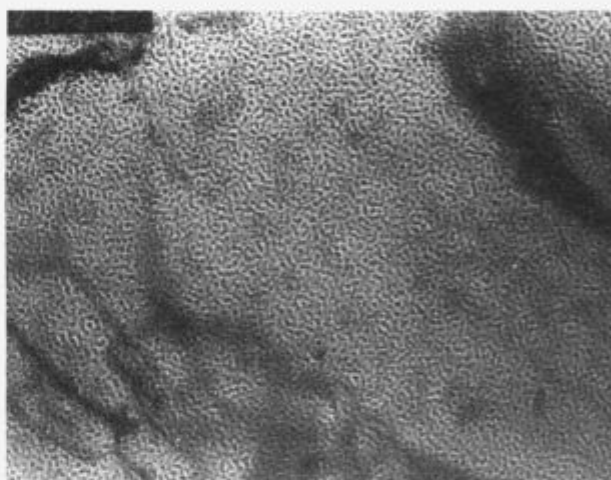
Slika 11: Zlitina vrste Fe28Cr16Co, žarjena 30 min, pri 1200°C in gašena. Dilatometrijski zapis pri segrevanju in ohlajanju

Figure 11: Alloy Fe28Cr16Co annealed 30 min, at 1200°C and quenched. Dilatometric recording by heating and cooling



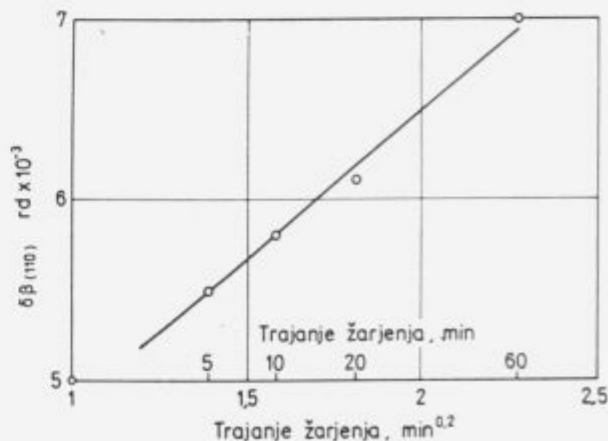
Slika 12: Zlitine vrste Fe29Cr11Co. Vpliv vsebnosti kobalta na temperaturo začetka spinodalnega razmešanja določeno po različnih metodah

Figure 12: Alloy Fe29Cr11Co. Influence of the cobalt content on the spinodal decomposition temperature determined by different methods



Slika 13: Zlitina vrste Fe29Cr11Co. Spinodalna struktura po homogenizaciji pri 1200°C, gašenju, 15 min, žarjenju pri 615°C in gašenju

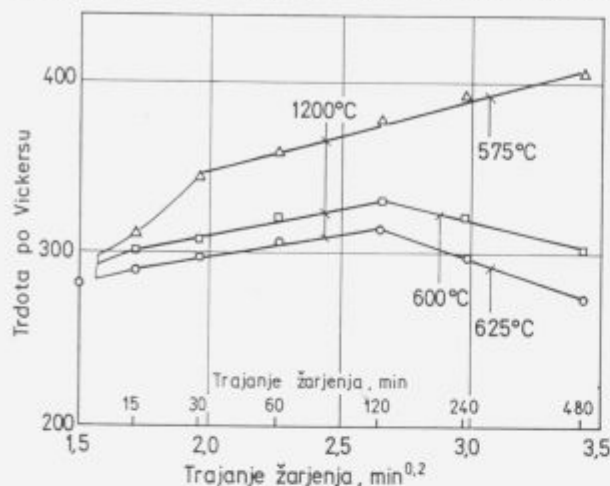
Figure 13: Alloy Fe29Cr11Co. Spinodal structure after homogenisation at 1200°C, quenching, 15 min, annealing at 615°C and quenching



Slika 14: Zlitina vrste Fe29Cr11Co. Vpliv trajanja žarjenja pri 615°C na širino črte $\beta(110)$ na polovici njene višine

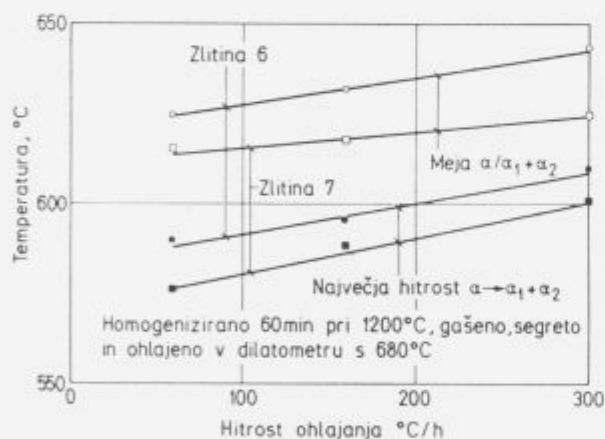
Figure 14: Alloy Fe29Cr11Co. Influence of annealing at 615°C on the width of the $\beta(110)$ line at half height

ujema s tisto, ki je bila določena z bolj zapleteno termomagnetno metodo. Kot je bilo že omenjeno, nastaja pri spinodalnem razmešanju fina struktura, pri kateri so sferične domene faze α obogatene s kobaltom enakomerno porazdeljene v matriksu α_2 (slika 13). Te domene poimenujemo zrna, čeprav



Slika 15: Zlitina vrste Fe29Cr11Co, žarjena pri 1200°C in gašena. Vpliv trajanja žarjenja pri treh temperaturah na trdoto

Figure 15: Alloy Fe29Cr11Co annealed at 1200°C and quenched. Influence of length of annealing by three temperatures on hardness



Slika 16: Zlitina Fe29Cr11Co. Odvisnost med hitrostjo ohlajanja v dilatometru in temperaturo začetka spinodalnega razmešanja

Figure 16: Alloy Fe29Cr11Co. Relationship cooling rate in dilatometer versus the spinodal decomposition temperature

to niso, ker od matriksa niso ločene s fazno mejo, temveč le z nekaj 10 nm širokim gradientnim področjem kroma in kobalta. Velikost zrn α je odvisna predvsem od temperature in manj, vendar ne nepomembno, od trajanja segrevanja ter pomembno selektivno vpliva na magnetne lastnosti. Velja pravilo, da višja temperatura spinodalnega razmešanja koristi remanenci in duktilnosti, nižja pa koercitivnosti. Spinodalno razmešanje povečuje trdoto. Vzrok je sprememba mrežnega parametra zaradi prerazdelitve kobalta in kroma med obe spinodalni fazi, zaradi katere rastejo prilagoditvene elastične napetosti. Znak teh napetosti je na primer sprememba širine $B(H10)$ (slika 14). Spinodalno naraščanje trdote (ΔH) zaradi trajanja žarjenja t opisuje podobna parabola $\Delta H = K + t^{0.2}$ kot kinetiko izotermne rasti velikosti spinodalnih faz (slika 15). Evolucija trdote pri

izotermnem žarjenju pa je odvisna tudi od tvorbe kromovih karbidov in nitridov, ki so se raztopili pri homogenizaciji pri 1200°C.

Velja posebej omeniti nekoliko presenetljivo značilnost spinodalnega razmešanja v teh zlitinah. Kot pri vseh procesih v trdni fazi, je začetna temperatura razmešanja odvisna od hitrosti ohlajanja. Presenetljivo pa se temperatura razmešanja znižuje, torej raste podhladitev, ko se znižuje hitrost ohlajanja (slika 16). Razlaga je naslednja: spinodalna reakcija ni reakcija z nastajanjem in rastjo kalic, kot so alotropske premene in izločilni procesi, je statistično razmešanje. V začetku reakcije so razlike v sestavi med obema fazama majhne in nestabilne, zato je aktiven tudi nasproten proces, ponovna homogenizacija. Zelo verjetno je pri počasnem ohlajanju proces ponovne homogenizacije bolj učinkovit, zato nastane stabilno razmešanje šele pri nižji temperaturi, ko je gonilna sila večja, zato je tudi večja podhladitev.

5. Sklep

V članku so kratko opisani dejavniki, ki vplivajo na mikrostrukturo in duktilnost in predstavljene so osnovne značilnosti procesa spinodalnega razmešanja trdne raztopine kroma in kobalta v α železu. Kljub razmeroma enostavni sestavi so tehnične zlitine železa, kroma in kobalta za permanentne magnetne zapleten material. V njih je mogoče le s kontrolo nečistoč in dodatkom sekundarnih legirnih elementov preprečiti nastanek neželenih γ in σ faze. Sprejemljive magnetne lastnosti je mogoče doseči pri mikrostrukturi iz faze α s pravo kombinacijo toplotne obdelave in deformacijo z vlečenjem. Zlitine so zaradi osnovne fazne sestave krhke pri temperaturi ambience, zato je deformacija z vlečenjem mogoča le pri povišani temperaturi.

Pri raziskovanju so sodelovali: B. Arzenšek, B. Breskvar, D. Gnidovec, F. Grešovnik, Z. Lengar, M. Pristavec, M. Torkar in J. Žvokelj, ki se jim za pomoč zahvaljujem. Zahvaljujem se tudi Ministrstvu za znanost in tehnologijo, ki je raziskovanje materialno podprlo.

6. Literatura

- H. Kaneko, M. Homma and T. Minowa, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 12, 1976, 977-979
- G. Y. Chin, J. T. Plewes and B. C. Wonsiewicz, *J. Applied Physics*, 49, 1978, 2046-2048
- M. Okada, G. Thomas, M. Homma and H. Kaneko, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 14, 1978, 245-252
- B. C. Wonsiewicz, J. T. Plewes and G. Y. Chin, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 15, 1979, 950-956
- S. Yin, G. Y. Chin and B. C. Wonsiewicz, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 16, 1980, 139-146
- M. L. Green, R. C. Sherwood, G. Y. Chin, J. H. Wrenick and J. Bernardini, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 16, 1980, 1053-1055
- T. Minowa, M. Okada and M. Homma, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 16, 1980, 529-533
- W. Ervens, *Techn. Mitt. Krupp-Forsch. Ber.* 40, 1982, 109-116
- F. Zhu, P. Haasen and R. Wagner, *Acta Metall.* 34, 1986, 457-463
- S. Yin and N. V. Gayle, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 16, 1980, 526-528
- S. Yin, V. Gayle and J. E. Bernardini, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 16, 1980, 1050-1052
- T. S. Chin, C. Y. Chang and T. S. Wu, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 18, 1982, 781-788
- T. S. Chin, C. Y. Chang, T. S. Wu, T. K. Hsu and Y. H. Chang, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 19, 1983, 2035-2037
- H. Kaneko, M. Homma, N. Nakamura, M. Okada and G. Thomas, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 13, 1977, 1325-1327

- ¹⁵ H. Zijlstra, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 14, 1978, 661
- ¹⁶ M. Homma, M. Okada, T. Minowa in E. Hirikoshi, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 17, 1981, 3473
- ¹⁷ K. Chrost and J. Kladaš, *J. Magn. Magn. Mater.* 80, 1989, 359
- ¹⁸ S. Jin and G. Y. Chin, *IEEE Transactions on Magnetics Mag.* 23, 1987, 3187
- ¹⁹ F. Vodopivec, M. Pristavec, J. Žvokelj, D. Gnidovec and F. Grešovnik, *Z. Metallkunde*, 79, 1988, 648-653
- ²⁰ F. Vodopivec, D. Gnidovec, B. Arzenšek, M. Torkar and B. Breskvar, *J. Magn. Magn. Mater.* 81, 1989, 369-373
- ²¹ F. Vodopivec, D. Gnidovec, B. Arzenšek, M. Torkar and B. Breskvar, *Železarski zbornik*, 23, 1989, 73-78
- ²² F. Vodopivec, D. Gnidovec, J. Žvokelj, D. Kmetič and A. Rodič, *Z. Metallkunde*, 81, 1990, 877-883
- ²³ F. Vodopivec, D. Gnidovec, M. Kmetič, A. Rodič and B. Breskvar, *Železarski zbornik*, 24, 1990, 91-97
- ²⁴ F. Vodopivec, D. Gnidovec, M. Torkar and B. Breskvar, *Informacije MIDEA*, 22, 1992, 3-8
- ²⁵ F. Vodopivec, J. Žvokelj, B. Breskvar, D. Gnidovec, A. Rodič and M. Torkar, *Z. Metallkunde*, 85, 1994, 207-212
- ²⁶ F. Vodopivec: MIEL-SD 94 ZREČE, september 1994