

# 高温磁场热处理 Alnico8 永磁合金组织粗化过程的稳定性分叉\*

褚卫国 费维栋 杨德庄

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

**摘要** 采用透射电镜 (TEM) 和 X 射线小角散射 (SAXS) 技术研究了经 800 °C 磁场热处理不同时间 Alnico8 合金组织的粗化行为. 研究表明, 合金分解为富 Fe 和 Co 以及富 Ni 和 Al 相, 其中富 Ni 和 Al 相有序. 总体而言, 组织随处理时间的延长变得愈加均匀细小, 这是棒状富 Fe 和 Co 粒子在磁场热处理初期短时间内迅速粗化至一定尺寸后分解成细小富 Fe 和 Co 粒子的结果. 发生分解的原因是 Alnico8 合金的组织在粗化过程中产生很大的弹性共格畸变能. 这种称之为稳定性分叉的现象首次在成分复杂的 Alnico8 合金中发现. 另外, 棒状富 Fe 和 Co 粒子的长径比随保温时间的增加而增大. 磁性测试表明, 磁场热处理 10min 的合金具有最佳磁性能.

**关键词** Alnico8, 微观组织, 稳定性分叉, 磁性能

**中图分类号** TG113.1, TG132.2

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(1999)12-1253-06

## STABILITY BIFURCATION OF THE MICROSTRUCTURE COARSENING OF Alnico8 ALLOY THERMOMAGNETICALLY TREATED AT HIGH TEMPERATURE

CHU Weiguo, FEI Weidong, YANG Dezhuang

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: CHU Weiguo, Tel: (1451)-6415894

Manuscript received 1999-09-03, in revised form 1999-10-07

**ABSTRACT** The behaviours of the microstructure coarsening of the Alnico8 thermomagnetically treated at 800 °C with time were investigated by means of transmission electron microscopy (TEM) and small angle X-ray scattering (SAXS) technology. The results indicated that, the alloy was decomposed in Fe-Co rich phases, and Ni-Al rich phases in which the Ni-Al rich phase is ordered. The microstructure was coarsened rapidly in a short time at the earlier stage of the treatment. And then with increasing the heating time, the microstructure is further refined and homogenized due to the decomposition of the larger Fe-Co rich particles in smaller ones. This is attributed to the large elastic distortion energy introduced during the microstructure coarsening. It is the first time that the phenomenon called stability bifurcation is observed in Alnico8 with the complex chemical composition. Meanwhile, the aspect ratio of the rod-like Fe-Co rich particles increases with increasing the heating time. In addition, the Alnico8 treated for 10 min has the optimum magnetic properties.

**KEY WORDS** Alnico8, microstructure, stability bifurcation, magnetic property

Alnico 合金具有高 Curie 温度、优异磁稳定性及良好综合性能, 在永磁体工业中曾占有极为重要的地位, 应用十分广泛<sup>[1]</sup>. Alnico 合金的磁性能对组织变化敏感, 但极少有关合金组织变化行为及机制的系统报道. Hütten 等<sup>[2]</sup>的研究表明, Alnico5 合金在 680 °C 发生调幅分解, 形成

强磁性的富 Fe, Co 相及弱磁性的富 Ni, Al 相, 两相均为 bcc 结构, 并且调幅组织随时间粗化, 满足  $t^{0.23}$  动力学. 两细小分解产物的化学成分已由场离子显微镜 (FIM) 及原子探针 (AP) 技术精确测定<sup>[3-5]</sup>. 分解产物是否有序也是人们感兴趣的问题之一. Pfeiffer 研究认为富 Fe, Co 相无序<sup>[6]</sup>, 而 Arbutov 指出富 Fe, Co 相有序<sup>[7]</sup>. Hetherington 等采用 FIM 及 AP 技术研究表明, 富 Fe, Co 相及富 Ni, Al 相均为有序结构, 但难以确定富 Fe, Co 相有序结构的类型<sup>[3]</sup>.

\* 收到初稿日期: 1999-09-03, 收到修改稿日期: 1999-10-07

作者简介: 褚卫国, 男, 1972 年生, 博士生

本文利用 TEM 及 SAXS 技术研究了 Alnico8 合金在 800 °C 保温时组织的粗化行为与机制, 并测试了不同处理状态下合金的磁性能。

## 1 试验材料及方法

研究用 Alnico8 合金化学成分 (质量分数, %) 为: Co 33.2, Ni 16.3, Al 5.3, Ti 3.6, Cu 3.0, Si 1.5, Nb 1.0, Fe 基。Alnico8 合金经 1250 °C 固溶处理 50 min 真空淬火, 随后在 800 °C 下外加 238.74 kA/m 的磁场分别保温 1.5, 3, 5 及 10 min 后真空淬火。厚度为 0.5mm 的试样沿垂直外加磁场方向切取, 将试样磨至厚度约为 30 μm 的薄膜并进行机械抛光, 用于 SAXS 测试。SAXS 试验在日本理学 D/max-rA 型衍射仪上进行。采用四狭缝准直系统, Cu 靶 Ni 滤片, 管流 150 mA, 管压 50 kV, 扫描范围为 0.1°—1°, 步长为 0.02°, 时间常数为 10 s。散射强度扣除背景。SAXS 试验用试样经离子减薄后用于 TEM 观察, TEM 观察采用 JEOL-200CX 型电镜, 操作电压 200 kV。磁性能测试采用振动法在 LDJ9600 型强磁场振动样品磁强计上完成。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 TEM 观察

图 1 示出了淬火态 Alnico8 合金组织的 TEM 照片及相应的电子衍射花样。由图 1 可知, 淬火态组织呈明显的网格状, 具有调幅分解组织特征。Alnico 合金中发生调幅分解已得到了场离子显微镜和原子探针的证实<sup>[2]</sup>。图 2 为在 800 °C 下磁场热处理 1.5 min 后组织的明、暗场像及相应的电子衍射花样。其中图 2c 是图 2a, b 的电子衍射花样, 图 2e 是图 2d 的衍射花样。暗场像采用 (001) 和 (100) 超点阵斑点成像。仔细观察图 2a, b 发现, 明场像中白色区域对应于富 Fe, Co 相, 而黑色区域则为富 Ni, Al 相<sup>[8]</sup>。在暗场像中情况恰恰相反, 由明场像中黑色连续分布的富 Ni, Al 相在暗场像中变为白色可知, 富 Ni, Al 相有序, 但富 Fe, Co 相是否有序难以确定。

由图 2 可知, 富 Fe, Co 相呈棒状, 并且长轴平行于 [001] 方向。图 2b 中除了直径较大的富 Fe, Co 相外, 还存在许多细小的相。X 射线广角衍射研究表明, 与淬火态合金相比, 没有新相生成, 并且细小相的衬度及形貌与尺寸较大的富 Fe, Co 相几乎没有差异, 可知细小相也是富 Fe, Co 相。其中较大富 Fe, Co 粒子的直径约为 23 nm, 细小富 Fe, Co 粒子为 5 nm 左右。图 2b 中箭头示出了一个大的富 Fe, Co 粒子分解为两个或数个细小富 Fe, Co 粒子的情况。许多细小富 Fe, Co 相是由粗大富 Fe, Co 相分解产生的。与淬火态组织相比, 保温 1.5 min 的组织明显粗大, 说明在磁场热处理的初期组织迅速粗化。

图 3 及图 4 示出了在 800 °C 下磁场热处理 5 和 10 min 合金组织的 TEM 照片及相应的电子衍射花样。与 1.5 min 的情况相比, 组织更为均匀和细小。保温 5 和 10 min 的

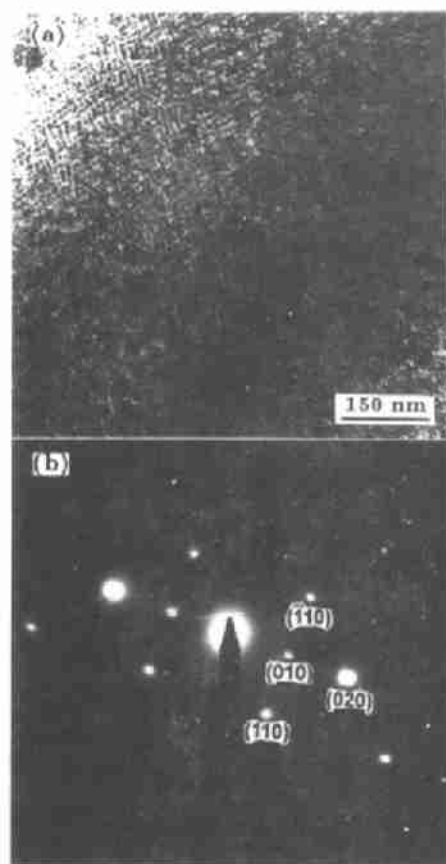


图 1 1250 °C 固溶处理 50 min 的淬火态 Alnico8 合金组织的 TEM 照片及相应的电子衍射花样

Fig.1 TEM photo (a) and diffraction pattern (b) of the quenched Alnico8 solution treated for 50 min at 1250 °C

合金中富 Fe, Co 相的直径分别为 15 和 9 nm 左右, 远大于保温 1.5 min 情况下尺寸为 5 nm 的细小富 Fe, Co 相, 说明在磁场热处理过程中分解形成的细小富 Fe, Co 相也发生了粗化。组织粗化过程为: 在 800 °C 保温较短时间内富 Fe, Co 相迅速粗化, 粗化至一定尺寸时, 具有临界尺寸的富 Fe, Co 相发生分解形成细小的富 Fe, Co 相。比较图 2 和图 3 可知, 这些细小富 Fe, Co 相随着时间的延长也将发生粗化。粗化至一定程度再次发生分解, 10 min 时形成细小均匀的组织。Hütten 等研究 AlNiCo5 合金时发现, 在 680 °C 保温, 组织随时间一直粗化<sup>[2]</sup>。由于 Alnico8 合金在组织粗化过程中产生的弹性共格畸变能远大于 Alnico5 合金<sup>[9]</sup>, 因此在 Alnico5 合金组织粗化过程中不会出现富 Fe, Co 相分解的现象, 组织表现出不同的粗化行为。

NiAl 及 CuCo 合金中已发现与上述类似的现象, 称为组织粗化过程的稳定性分叉<sup>[10,11]</sup>。这种现象可以运用稳定性分叉理论加以解释。首先, 在淬火过程中调幅分解已经发生, 在 800 °C 磁场热处理调幅分解继续进行, 短时内富 Fe, Co 相迅速粗化。同时, 由于维持共格关系, 弹性共格畸变

在短时期内迅速增加, 产生很大的弹性畸变能. 随保温时间的延长, 弹性共格畸变能的增加, 使富 Fe, Co 相粗化愈加困难. 当富 Fe, Co 相粗化至一定尺寸时, 具有临界尺寸的富 Fe, Co 相分解成细小的富 Fe、Co 相. 由于相距很近, 产生强烈的弹性交互作用, 这种交互作用引起的弹性交互作用能为负值, 从而降低系统总能量. 值得注意的是, 这种分解过程不需要克服任何能垒<sup>[12]</sup>, 因此, 在能量上有利. 随着保温时间的延长, 分解形成的细小富 Fe, Co 相也将发生粗

化, 但是随后富 Fe, Co 相是否再次发生分解取决于细小富 Fe, Co 相在粗化过程中产生的弹性共格畸变能的大小. 在本研究中, 5 至 10 min 的时间内, 富 Fe, Co 相再次发生分解, 最终形成细小均匀的组织. 需要指出, 在粗化过程中富 Fe, Co 相的临界尺寸是由界面能和应变能共同决定的. 与 Alnico8 相比, Alnico5 合金组织在粗化过程中产生的弹性共格畸变能小得多, 因此不会发生富 Fe, Co 相分解的情况.

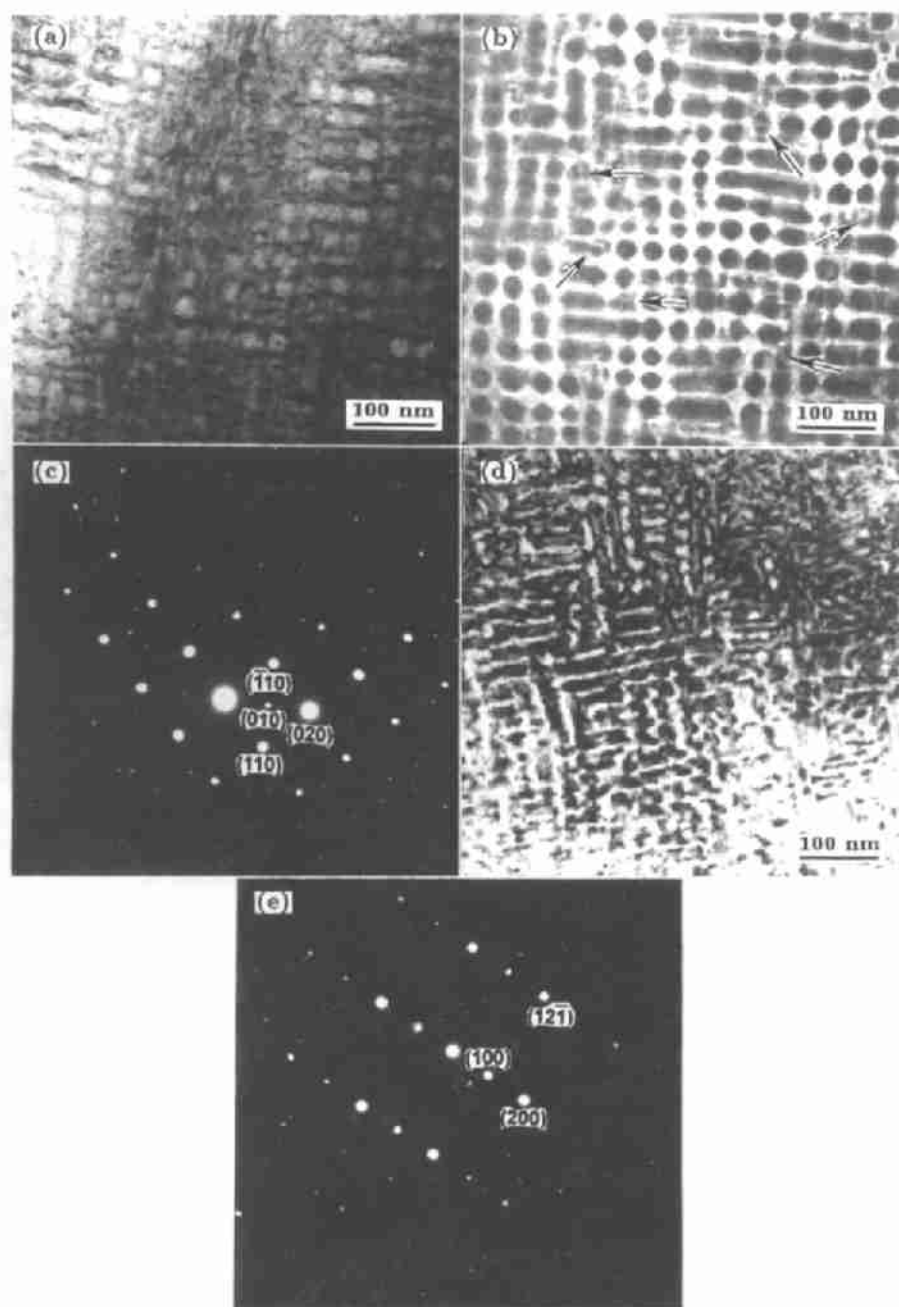


图 2 800 °C 磁场热处理 1.5 min Alnico8 合金组织的 TEM 照片及相应的电子衍射花样

Fig.2 TEM photos of the Alnico8 thermomagnetically treated at 800 °C for 1.5 min

(a) bright field image (b) dark field image (c) SADP from (a) or (b) (d) dark field image (e) SADP from (d)

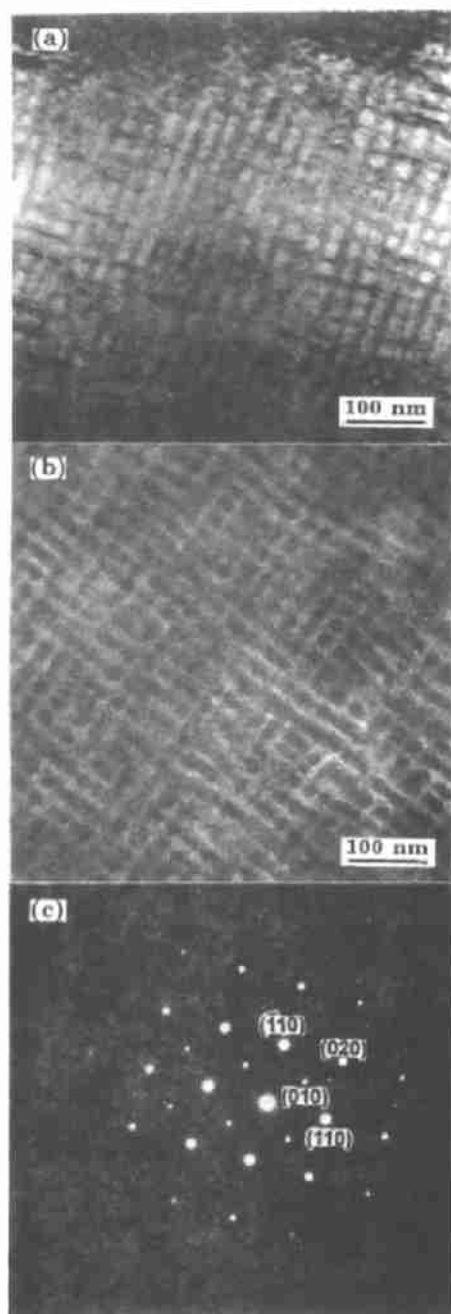


图3 800 °C磁场热处理 5 min Alnico8 合金组织的 TEM 照片及相应的电子衍射花样

Fig.3 TEM photos of the Alnico8 thermomagnetically treated at 800 °C for 5 min

(a) bright field image (b) dark field image (c) SADP

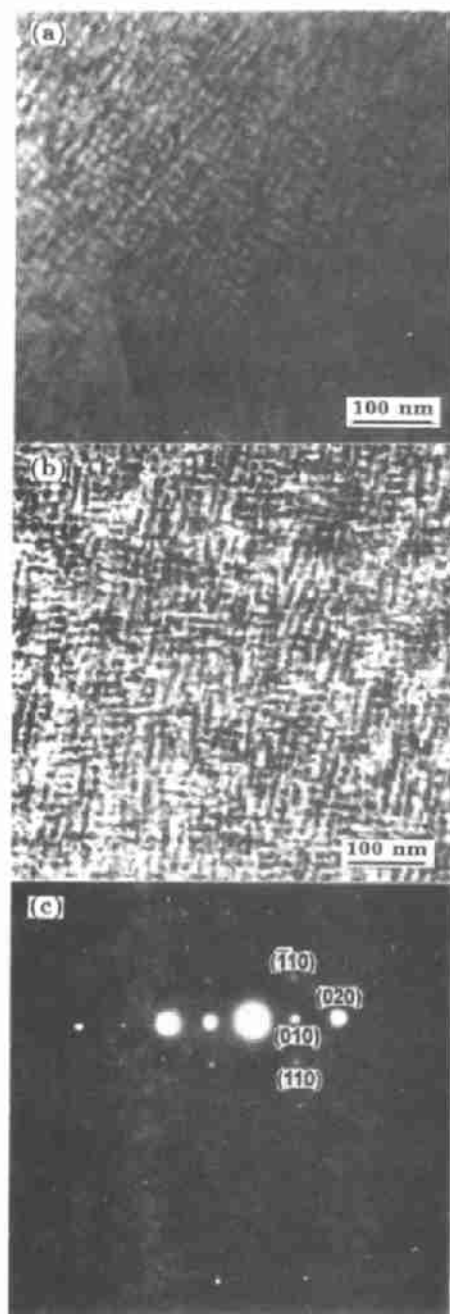


图4 800 °C磁场热处理 10 min Alnico8 合金组织的 TEM 照片及相应的电子衍射花样

Fig.4 TEM photos of the Alnico8 thermomagnetically treated at 800 °C for 10 min

(a) bright field image (b) dark field image (c) SADP

## 2.2 SAXS 试验及分析

富 Fe, Co 相的长径比变化对高矫顽力 Alnico 合金的磁性能影响较大。因此,测定不同处理状态下富 Fe, Co 相的长径比尤为重要。应用 SAXS 技术测定富 Fe, Co 相的回转半径,同时结合 TEM 观察,能够计算出不同处理状态下富 Fe, Co 相的长径比。

由于富 Fe, Co 相和富 Ni, Al 相构成了两相系,在近似条件下,可以运用稀疏两相系统的散射强度公式进行处理<sup>[13]</sup>,即

$$I = I_e n^2 N e^{-h^2 R_G^2 / 3} \quad (1)$$

其中,  $I$  为点准直系统的散射强度,  $I_e$  为一个电子的散射强度,  $n$  为一个粒子内含有的电子数,  $N$  为照射试样体积

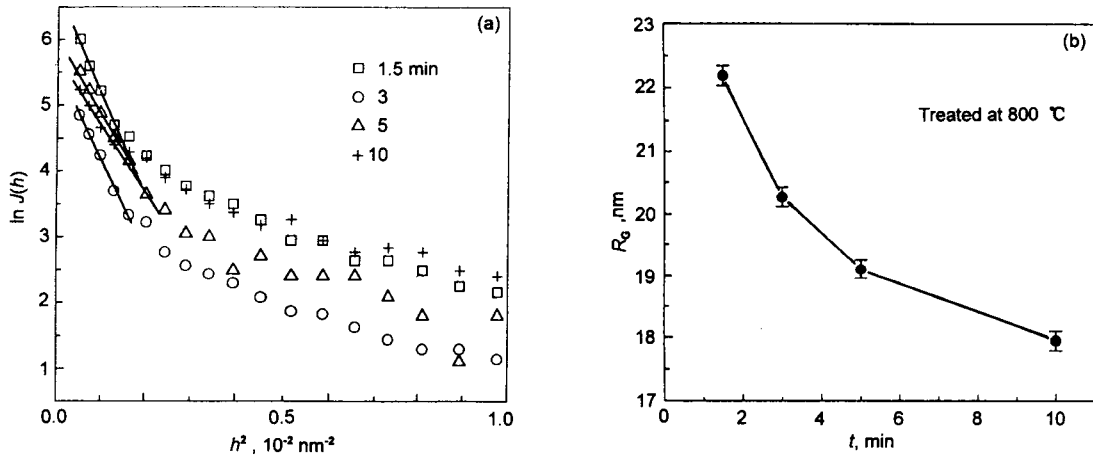


图 5  $\ln J(h)-h^2$  曲线和回转半径随保温时间的变化  
 Fig.5  $\ln J(h)-h^2$  curves (a) and dependence of the gyration radius  $R_G$  on heating time  $t$ (b)

内的粒子数,  $R_G$  为粒子回转半径,  $h=4\pi\sin\theta/\lambda$  为散射矢量模。

由实验结果作出  $\ln I - h^2$  曲线, 可以得到低角部分直线的斜率为  $\alpha$ , 根据 (1) 式, 有  $R_G = \sqrt{-3\alpha}$ , 则可以求出回转半径。为了研究方便, 运用长狭缝准直系统的实验散射强度  $J(h)$  代替  $I$ , 计算所得回转半径误差不超过 2%<sup>[13]</sup>。不同处理状态试样的  $\ln J(h)-h^2$  曲线示于图 5a 中, 图 5b 给出了富 Fe, Co 相粒子的回转半径随保温时间的变化。

由图 5a 可知, 在低角部分直线段非常短, 这是棒状富 Fe, Co 相粒子偏离球形的结果, 而且直线段越短说明棒状粒子偏离球形越严重, 长径比越大。图 5b 显示出粒子回转半径随时间增加而减小。与此类似, TEM 观察表明, 棒状富 Fe, Co 相的直径随保温时间的增加也减小。

在计算粒子的长径比时, 可以将棒状富 Fe, Co 相粒子视为长、短半轴的长度分别为  $\omega a$  和  $a$  的回转椭球体<sup>[13]</sup>,  $\omega$ ,  $a$  及  $R_G$  存在如下关系

$$R_G = a \left( \frac{\omega^2 + 2}{5} \right)^{1/2} \quad (2)$$

根据 TEM 观察, Alnico8 合金经磁场热处理后, 富 Fe, Co 相粒子定向排列, 很容易测定出棒状粒子的短半轴长度  $a$ 。由  $a$  及  $R_G$  值, 可以计算出保温 1.5, 5 和 10 min 合金中的富 Fe, Co 相粒子的长径比  $\omega$ , 见图 6。可见, 长径比随保温时间的延长而增加。根据图 2 可以测定保温 1.5 min 的富 Fe, Co 相粒子的长径比约为 3.6 左右, 而由 SAXS 测定的值为 4.0, 两者较为吻合。说明这种近似处理可行。

### 2.3 磁性能的测定

Alnico8 合金经 800 °C 磁场热处理 3, 5 及 10 min, 随后在 650 °C 时效 13 h, 在 560 °C 时效 12 h。三种不同处理时间的试样分别记为 No.1, No.2, No.3。磁性能测试结果示

于表 1 中。其中,  $M_s$  为饱和磁化强度,  $B_r$  为剩余磁感应强度,  $H_c$  为矫顽力,  $(BH)_{max}$  为最大磁能积。由表 1 可知, 800 °C 磁场热处理 10 min 的合金具有最佳磁性能。TEM 观察表明, 保温 10 min 的 Alnico8 合金的组织非常细小, 细小富 Fe、Co 相容易形成单畴, 有效地被富 Ni, Al 相分割, 从而提高合金的矫顽力。同时, 较大的长径比也增加了富 Fe, Co 相的形状各向异性。此外, 随着保温时间的延长, 富 Fe, Co 相和富 Ni, Al 相之间的成分差异增大导致两相间饱和磁化强度的差异增大, 也会提高合金的矫顽力。对于 Alnico8 合金, 体积分数随保温时间延长而有所降低<sup>[8]</sup>。体积分数的降低引起合金饱和磁化强度的降低作用大于由化学成分差异的增加引起的饱和磁化强度的增加, 因此合金的饱和磁化强度随保温时间增加而略有降低。

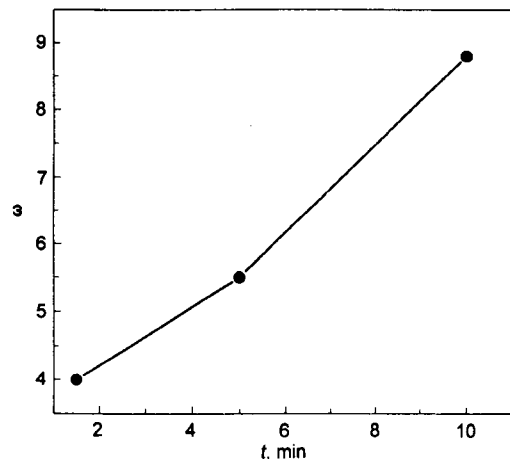


图 6 长径比  $\omega$  随处理时间  $t$  的变化  
 Fig.6 Dependence of the aspect ratio  $\omega$  on heating time  $t$

表 1 经磁场热处理不同时间后 Alnico8 合金的磁性能

Table 1 Magnetic properties of the three heat treated Alnico8 alloys after thermomagnetic treated at 800 °C for various times

No.	Treated time min	$M_s$ T	$B_r$ T	$H_c$ kA/m	$(BH)_{max}$ kJ/m <sup>3</sup>
1	3	1.310	0.967	94.70	30.80
2	5	1.308	0.858	88.33	24.11
3	10	1.303	1.131	116.98	69.23

### 3 结论

(1) Alnico8 合金在 800 °C 磁场热处理时, 组织随处理时间的延长愈加均匀和细小. 这是富 Fe, Co 相在磁场热处理初期短时内粗化至一定尺寸继而分解成细小富 Fe, Co 粒子的结果. 发生分解的原因是 Alnico8 合金的组织在粗化过程中产生较大的弹性共格畸变能.

(2) TEM 研究表明, 富 Ni, Al 相有序. 棒状富 Fe, Co 粒子的长径比随保温时间增加而增大, 增加了富 Fe, Co 相的形状各向异性, 改善了磁性能.

(3) 800 °C 磁场热处理 10 min 的 Alnico8 合金具有最佳的磁性能. 这与细小富 Fe, Co 粒子容易形成单畴, 被富 Ni, Al 相有效分割及棒状富 Fe, Co 粒子长径比较大密切相关.

### 参考文献

- [1] McCurrie R A In: Wohlfarth E P, ed, *Ferromagnetic Met*, Amsterdam: Springer-Verlag, 1982; 3: 107
- [2] Hütten A, Haasen P. *J Phys Colloq*, 1986; (C7): 205
- [3] Hetherington N G, Cerezo A, Jakubovics J P, Smith G D W. *J Phys Colloq*, 1984; (C9): 429
- [4] Zhu F, Alvensleben L V, Haasen P. *Scr Metall*, 1984; 18: 337
- [5] Hütten A, Grüne R. *Scr Metall*, 1986; 20: 551
- [6] Pfeiffer J. *Cobalt*, 1969; 44: 115
- [7] Abruzov M P, Pavlyukov A A. *Met Metalloved*, 1965; 20: 724  
(А б р у з о в М П, П а в л ю к о в А А. *Phys Met Metallog*, 1965; 20: 724)
- [8] Cowley S A, Hetherington M G, Jakubovics J P, Smith G D W. *J Phys*, 1986; C7: 211
- [9] Pashkov P P, Fridman A, Granovsky E. *IEEE Trans Magn*, 1970; 6: 211
- [10] Miyazaki T, Seki K, Doi M, Kozakai T. *J Mater Sci Eng*, 1986; 77: 125
- [11] Miyazaki T, Imamura H, Kozakai T. *J Mater Sci Eng*, 1982; 54: 9
- [12] Haasen P. Liu Z G et al transl. *Phase Transformation in Materials*. Beijing: Science Press, 1998: 251  
(Haasen P 著. 刘治国等译. 材料的相变. 北京: 科学出版社, 1998: 251)
- [13] Meng Z F. *The Theory of Small Angle X-ray Scattering and Its Application*. Changchun: Jilin Press of Science. 1996: 14, 21  
(孟昭富. 小角 X 射线散射理论及应用. 长春: 吉林科学出版社, 1996: 14, 21)