

## Niskokobaltowe stopy Fe-Cr-Co na magnesy trwałe

### 1. WPROWADZENIE

Produkowane dotychczas w kraju materiały magnetycznie twarde to stopy Alnico oraz Ferryty. Technologie wytwarzania magnesów z tych materiałów - w pierwszym przypadku odlewanie kształtek oraz ich szlifowanie i metalurgia proszków w drugim przypadku, stwarzają ograniczenia lub wymagają znacznej pracochłonności przy wytwarzaniu drobnych elementów magnetycznych o skomplikowanych kształtach. Możliwości rozwiązania tych problemów można upatrywać w zastosowaniu na magnesy trwałe stopów Fe-Cr-Co.

Mechanizm utwardzania magnetycznego tego materiału jest podobny do utwardzania stopów typu Alnico. W obu przypadkach jest on oparty na kształtowaniu modulowanej struktury  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  /  $\alpha_1$  - obszary ferromagnetyczne, w których ilościowo dominują Fe i Co,  $\alpha_2$  - obszary słabomagnetyczne bogate w Cr/ powstającej w wyniku rozpadu spinodalnego przesyconego roztworu.

W odróżnieniu jednak od stopów Alnico stopy Fe-Cr-Co cechują się dobrymi właściwościami plastycznymi, co pozwala na znaczne uproszczenie technologii wytwarzania kształtek magnetycznych, a ponadto w porównaniu do produkowanych materiałów magnetycznie twardych osiągają najwyższą indukcję magnetyczną  $B_r$  do 1,56 T [1]/.

Dzięki dobrym właściwościom plastycznym stopy Fe-Cr-Co mogą być przetwarzane np. na druty, blachy, te zaś mogą stanowić półprodukt do otrzymywania magnesów trwałych o różnych kształtach i szerokiej gamie właściwości magnetycznych zbliżonych /w przypadku stopów zawierających powyżej 12% Co/ do właściwości magnetycznych niektórych gatunków Alnico.

W Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej prowadzone są badania zmierzające do opracowania technologii wytwarzania magnesów z niskokobaltowych stopów Fe-Cr-/7-15%/-Co, a ich wyniki stanowią treść niniejszej pracy.



## 2. WYTWARZANIE MAGNESÓW ZE STOPÓW Fe-Cr-Co

Poziom uzyskiwanych właściwości magnetycznych w stopach typu Fe-Cr-Co jest funkcją udziału objętościowego powstających w wyniku rozpadu spinodalnego faz  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  i ich wzajemnego rozmieszczenia, kształtu i wielkości cząstek fazy  $\alpha_1$  oraz składu chemicznego obu faz.

Powyższe elementy geometrii mikrostruktury są ściśle zależne od zastosowanej technologii obróbki.

Znane są trzy metody obróbki przesyconych stopów Fe-Cr-Co:

- starzenie, w wyniku którego uzyskuje się magnesy izotropowe;
- obróbka cieplno-magnetyczna /OCM/ oraz starzenie prowadzące do otrzymania magnesów anizotropowych o strukturze składającej się z wydłużonych cząstek faz  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$ ;
- starzenie odkształceniowe, polegające na obróbce cieplnej oraz mechanicznym wydłużeniu cząstek faz  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  /poprzez odkształcenie plastyczne/, które również pozwala uzyskać magnesy charakteryzujące się anizotropią właściwości magnetycznych.

Na rysunku 1 przedstawiono schematycznie metody obróbki przesyconych stopów Fe-Cr-Co oraz typowe struktury tych stopów po przesycaaniu i po całkowitej obróbce.

Poziom właściwości magnetycznych stopów Fe-Cr-Co charakteryzujących się izotropią strukturalną /na poziomie wydzielań  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$ / i magnetyczną jest niski w stosunku do tego samego materiału poddanego obróbce, w wyniku której są wytwarzane magnesy anizotropowe.

Poniżej przedstawione zostały właściwości magnetyczne dla izotropowych i anizotropowych magnesów Fe-Cr-Co zawierających ok. 11% Co.

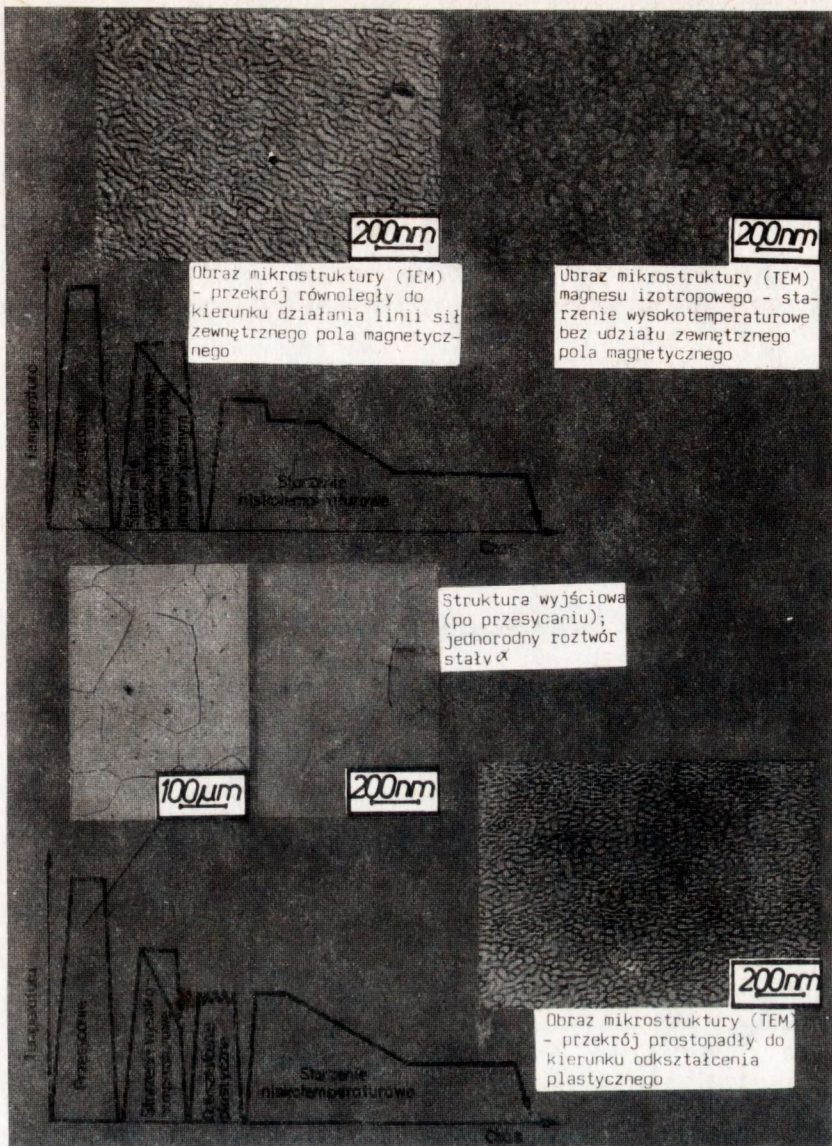
Lp.	Skład stopu	Struktura	$B_r$ [T]	$H_c$ [kA/m]	$BH_{max}$ [kJ/m <sup>3</sup> ]	Lit.
1	Fe-28Cr-10,5Co	izotropowa	1,00	32,0	14,4	[2]
2	Fe-28Cr-12,0Co	anizotropowa	1,28	47,2	38,0	[3]
3	Fe-33Cr-11,5Co	anizotropowa	1,20	61,6	44,0	[4]

W przypadku stopu 2 anizotropowa struktura powstała w wyniku obróbki cieplno-magnetycznej, stop 3 poddany był starzeniu odkształceniowemu. Właściwości magnetyczne handlowych anizotropowych stopów Fe-Cr-Co produkowanych przez firmę Vacuumschmelze w postaci drutów lub blach są następujące [5]:

$B_r$  : 1,20-1,30 T;  $H_c$  : 43-49 kA/m;  $BH_{max}$  : 30-40 kJ/m<sup>3</sup> /10% Co/

$B_r$  : 1,15-1,25 T;  $H_c$  : 46-52 kA/m;  $BH_{max}$  : 32-36 kJ/m<sup>3</sup> /15% Co/.





Rys. 1. Schematy obróbki przesyconych stopów Fe-Cr-Co oraz typowe uzyskane w wyniku tych obróbek mikrostruktury

### 3. BADANIA WŁASNE

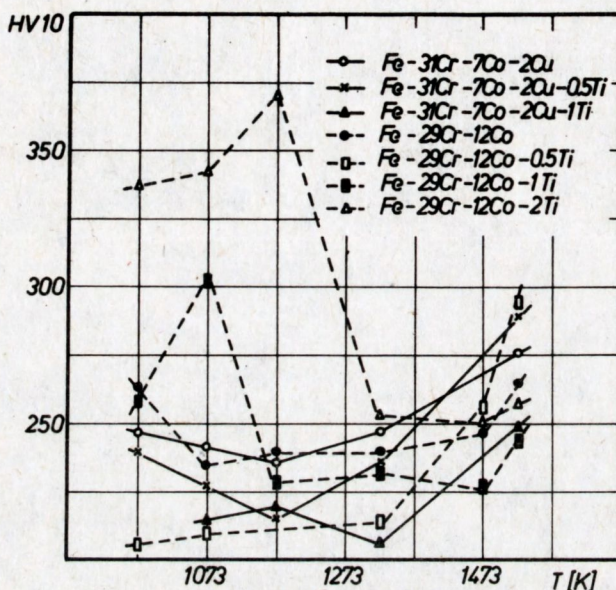
Wybór technologii otrzymywania kształtek na magnesy jest związany ze składem stopu oraz stosowaną metodą kształtowania struktury magnesów /obróbka cieplna, cieplno-magnetyczna, starzenie odkształceniowe/, natomiast możliwy do uzyskania poziom właściwości magnetycznych jest funkcją składu stopu, metody otrzymywania magnesów oraz parametrów stosowanej obróbki cieplnej.



Na rysunku 2 przedstawiono zmiany twardości w funkcji temperatury dla wybranych stopów Fe-Cr-Co.

Uzyskane wyniki wskazują przedziały temperatur, w których prowadzenie zabiegów przeróbki plastycznej, mającej na celu formowanie półwyrobów jest energetycznie uzasadnione. Zakres przedstawionych temperatur kwalifikuje te operacje jako obróbki "na gorąco".

Dla grupy stopów przewidywanych do wytwarzania magnesów trwałych metodą starzenia odkształceniowego właściwością determinującą tę możliwość jest zdolność materiału do odkształcania "na zimno" lub "na ciepło".



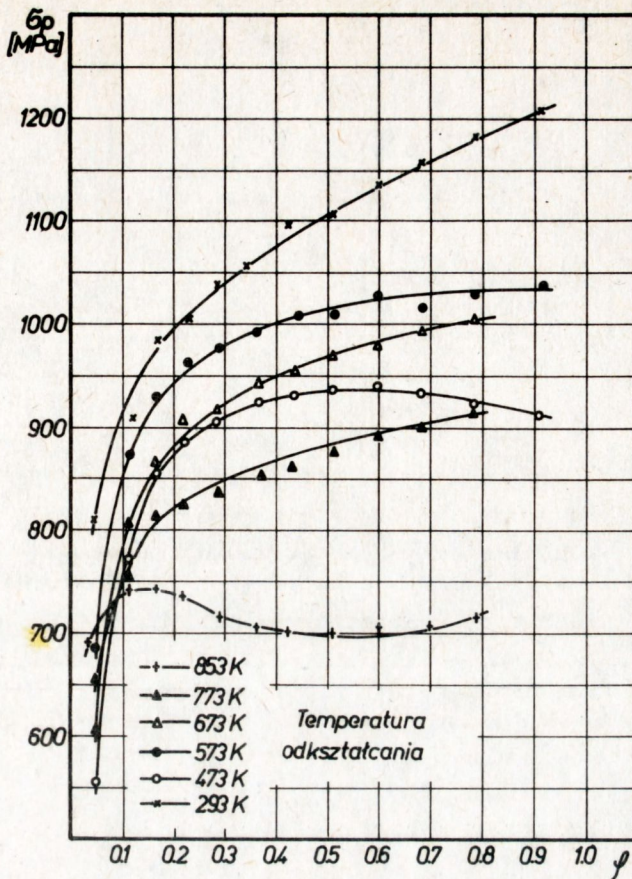
Rys. 2. Twardość stopów Fe-29Cr-12Co-2Cu-xTi /a/ i Fe-31Cr-7Co-2Cu-xTi /b/ wyżarzanych w temperaturach 973 K-1523 K i chłodzonych w wodzie

Na rysunku 3 pokazano przebieg naprężeń uplastyczniających  $\sigma_p$  w funkcji rzeczywistych odkształceń  $\varphi$  w zależności od temperatury, do której nagrzano stop przed odkształcaniem.

Najistotniejszym ogniwem w procesie utwardzania magnetycznego jest obróbka cieplno-magnetyczna, w trakcie której zachodzi rozpad spinodalny przesyconego roztworu  $\alpha$ . Parametry prowadzonej w polu magnetycznym obróbki cieplnej /temperatura i czas wyżarzania izotermicznego, szybkość chłodzenia oraz zakres temperatur obróbki w przypadku stosowania chłodzenia ciągłego/ decydują o poziomie uzyskiwanych właściwości magnetycznych. Długość fali fluktuacji składu chemicznego, będąca funkcją wymienionych parametrów, OCM określa geometrię tworzącej się mikrostruktury, od której zależy poziom  $B_r$ ,  $H_c$  i  $BH_{max}$ . Spostrzeżenia te pokrywają się z wynikami prac [2, 3, 4].

Poziom właściwości magnetycznych stopów Fe-Cr-Co poddanych izotermicznej obróbce cieplno-magnetycznej jest czuła funkcja temperatury wyżarzania w zewnętrznym polu magnetycznym /rys. 4/.





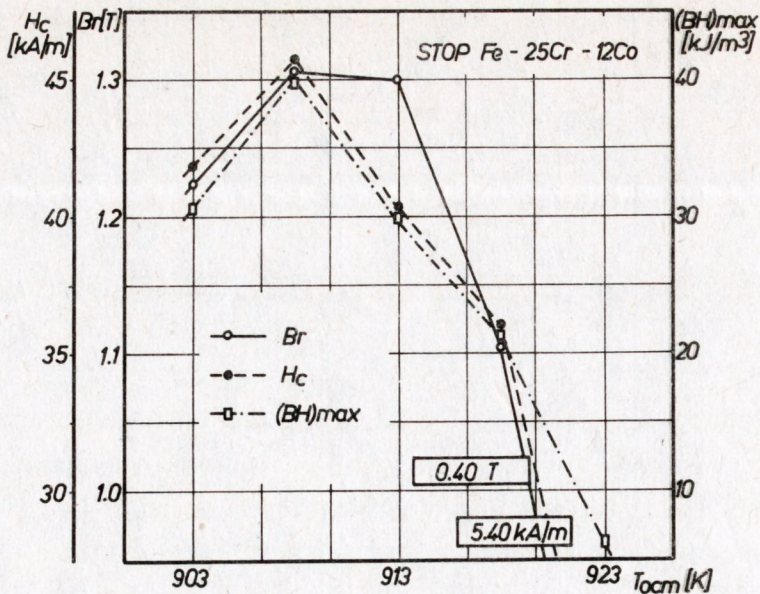
Rys. 3. Krzywe umocnienia stopu Fe-22Cr-15Co-1Ti-1Nb

Odstępstwa od optymalnej /ze względu na uzyskiwany poziom właściwości magnetycznych/ długości fali fluktuacji składu chemicznego powodują znaczne obniżenie  $B_r$ ,  $H_c$  i  $BH_{max}$ . Jeśli rozpad spinodalny zachodzi podczas ciągłego chłodzenia z określoną szybkością, powstaje pewne spektrum długości fali fluktuacji składu chemicznego i nie obserwuje się tak dużego wpływu zmiany parametrów procesu na właściwości magnetyczne, jak w przypadku obróbki izotermicznej [6].

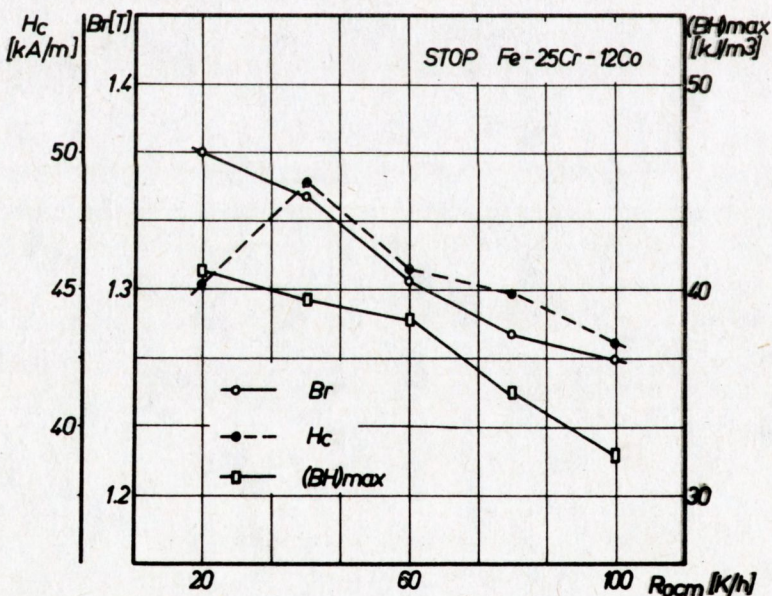
Na rysunku 5 przedstawiono zależność właściwości magnetycznych stopu Fe-25Cr-12Co od szybkości ciągłego chłodzenia w zewnętrznym polu magnetycznym.

Dobierając odpowiednio zakres temperatur oraz szybkość chłodzenia w polu magnetycznym można uzyskać właściwości magnetyczne na tym samym poziomie jak w wyniku izotermicznego wyżarzania wysokotemperaturowego [7]. Dlatego też, w warunkach przemysłowych korzystniejsze jest prowadzenie obróbki cieplno-magnetycznej z chłodzeniem ciągłym.





Rys. 4. Wpływ temperatury izotermicznej obróbki cieplno-magnetycznej na  $B_r$ ,  $H_c$  i  $BH_{max}$  stopu Fe-25Cr-12Co /niskotemperaturowe starzenie: 893 K/1 h - 7 k h - 723 K/5 h/



Rys. 5. Zależność właściwości magnetycznych stopu Fe-25Cr-12Co od szybkości ciągłego chłodzenia w zewnętrznym polu magnetycznym /niskotemperaturowe starzenie: 878 K/1 h - 7 K h - 773 K/5 h/



Ze względu na istniejącą zależność uzyskiwanych efektów od wzajemnego doboru warunków obróbki cieplno-magnetycznej, w czasie której zachodzi rozpad spinodalny i parametrów starzenia niskotemperaturowego, którego celem jest ostateczne ukształtowanie mikrostruktury możliwe jest korygowanie właściwości magnetycznych stopów Fe-Cr-Co przez odpowiednią optymalizację parametrów poszczególnych zabiegów obróbki cieplnej [7].

Zależnie od stosowanych parametrów starzenia niskotemperaturowego /przy określonych warunkach OCM/ możliwe jest uzyskiwanie różnych wielkości  $B_r$ ,  $H_c$  i  $BH_{max}$  na dobrym, właściwym stopom Fe-Cr-Co poziomie.

W tabeli 1 przedstawiono właściwości magnetyczne magnesów ze stopów zawierających 12 i 15% Co otrzymanych w wyniku różnych wariantów obróbki cieplno-magnetycznej i cieplnej.

Tablica 1. Właściwości magnetyczne magnesów ze stopów Fe-Cr-Co otrzymanych w wyniku obróbki cieplno-magnetycznej i niskotemperaturowego starzenia

Skład stopu	Warunki OCM	Całkowity czas obróbki h	$B_r$ T	$H_c$ kA m	$BH_{max}$ kJ m <sup>3</sup>
Fe-29Cr-12Co	i <sup>x</sup>	21,5	1,18	45,5	26,8
	ch.c. <sup>xx</sup>	17,0	1,19	47,0	26,4
	ch.c.	16,5	1,28	41,5	35,7
Fe-25Cr-12Co	i	21,5	1,28	47,5	40,9
	ch.c.	25,5	1,36	46,0	41,2
	ch.c.	23,0	1,35	50,0	39,4
Fe-22Cr-15Co-1,5Ti	i	19,0	1,35	44,0	38,0
	ch.c.	25,0	1,46	46,5	51,6
	ch.c.	16,0	1,40	45,5	41,4
Fe-22Cr-15Co-1Ti-1Nb	i	19,0	1,33	45,5	41,6
	ch.c.	18,0	1,40	47,5	45,8
	ch.c.	16,0	1,34	47,5	42,9

<sup>x</sup>wyżarzanie izotermiczne

<sup>xx</sup>chłodzenie ciągle

Ponieważ zbliżone właściwości magnetyczne uzyskuje się przy różnych warunkach obróbki cieplnej, należy dążyć do ich optymalizacji ze względu na czas trwania procesów /tab. 1/.

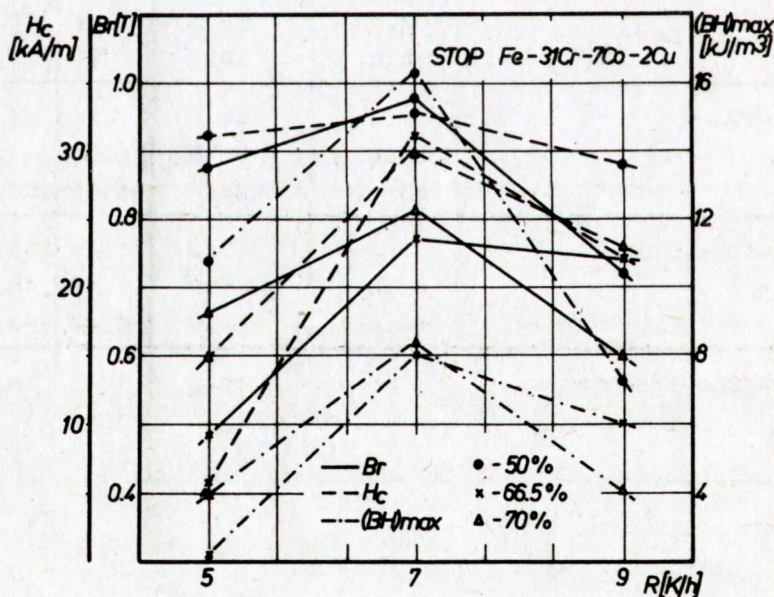


W przypadku stopów Fe-Cr-Co poddawanych starzeniu odkształceniowemu, obok wymienionych powyżej czynników decydujących o poziomie właściwości magnetycznych, pojawia się dodatkowy parametr tj. stopień odkształcenia plastycznego, któremu poddawany jest stop po rozpadzie spinodalnym.

Istotność wpływu parametrów starzenia odkształceniowego /tj. warunki wysokotemperaturowego starzenia oraz stopień odkształcenia plastycznego - rys. 1/ jest porównywalna z wpływem parametrów obróbki cieplno-magnetycznej na właściwości magnetyczne stopów Fe-Cr-Co.

Na rysunku 6 przedstawiono wpływ stopnia odkształcenia plastycznego na właściwości magnetyczne stopu Fe-31Cr-7Co-2Cu. Przeprowadzone badania wykazały, że starzenie odkształceniowe jest w przypadku tego stopu bardziej efektywne niż obróbka cieplno-magnetyczna, pozwala bowiem na uzyskanie wyższych właściwości magnetycznych:  $B_r$  o 22%;  $H_c$  o 12%;  $BH_{max}$  o 47%.

Na uwagę zasługuje fakt szczególnie wysokiego wzrostu poziomu  $BH_{max}$ , co jest zgodne z wynikami prac [8, 9]. Możliwość stosowania materiałooszczędnych obróbek bezwiórowych /tj. wyciskanie, przeciąganie, przepychanie, walcowanie/ w procesie wytwarzania magnesów metodą starzenia odkształceniowego, podnosi atrakcyjność stopów Fe-Cr-Co z uwagi na obniżenia kosztów produkcji oraz możliwość wykonywania szerokiego asortymentu kształtek magnetycznych.



Rys. 6. Wpływ stopnia odkształcenia plastycznego na właściwości magnetyczne stopu Fe-31Cr-7Co-2Cu w funkcji szybkości ciągłego chłodzenia w czasie niskotemperaturowego starzenia w zakresie temperatur 873 K - 773 K



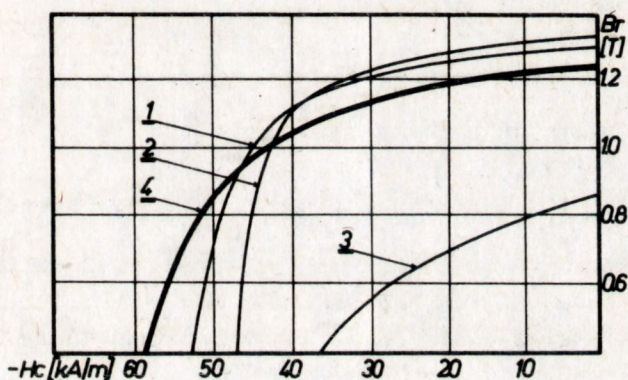
#### 4. PODSUMOWANIE

Niskokobaltowe stopy Fe-Cr-Co ze względu na porównywalne do niektórych gatunków Alnico /zaw. 24% Co, 14% Ni, 8% Al, 3% Cu/ właściwości magnetyczne oraz dobre właściwości plastyczne, umożliwiające wytwarzanie drobnych elementów magnetycznych, mogą stać się w pewnych obszarach zastosowań ich pełnowartościowym zamiennikiem.

W wyniku prowadzonych w IIM badań opracowano podstawy technologii wytwarzania magnesów ze stopów Fe-Cr-Co /12 i 15%/ metodą obróbki cieplnej w polu magnetycznym [6]. Na rysunku 7 przedstawiono przykładowo krzywe odmagnesowania tych stopów oraz dla porównania krzywą odmagnesowania stopu Alnico 550 produkcji Huty Baildon.

Obecnie w IIM są kontynuowane prace badawcze zmierzające do opanowania technologii starzenia odkształceniowego niskokobaltowych stopów Fe-Cr-Co zawierających 7-10% Co /krzywa 3 na rys. 7/.

Wprowadzenie do produkcji tych stopów pozwoliłoby na znaczne zmniejszenie zużycia deficytowego kobaltu.



Rys. 7. Przykładowe krzywe odmagnesowania magnesów ze stopów Fe-Cr-Co: Fe-22Cr-15Co-1Ti-1Nb /1/ Fe-25Cr-12Co /2/ wykonanych metodą obróbki cieplno-magnetycznej, Fe-31Cr-7Co-2Cu /3/ otrzymanego metodą starzenia odkształceniowego oraz Alnico 550 /4/ produkcji Huty Baildon

#### LITERATURA

1. Homma M., Horikoshi E., Minowa T., Okada M.: Appl. Phys. Lett. 37, 1980, 92
2. Jin S., Chin G.Y., Wonsiewicz B.C.: IEEE Trans. on Magn. 16, 1980, 139
3. Chin T.S., Wu T.S., Chang C.Y.: J. Appl. Phys. 54, 1983, 4502
4. Chin G.Y., Jin S., Green M.L., Sherwood R.C., Wernick J.H.: J. Appl. Phys. 52, 1981, 2536
5. Vacuumschmelze, Crovac, M 044
6. Chróst K., Kłodaś J.: Sprawozdanie z pracy wykonanej w ramach CPBR 2.4 "Opracowanie podstaw technologii wytwarzania anizotropowych magnesów Fe-Cr-Co /12-15%/ metodą obróbki cieplnej w polu magnetycznym" IIM, PW, 1987
7. Chróst K., Kłodaś J.: Archiwum Hutnictwa, będzie opublikowane
8. Jin S., Gayle N.V., Bernardi I.E.: IEEE Trans. on Magn. 16, 1980, 1050
9. Jin S., Gayle N.V.: IEEE Trans. on Magn. 16, 1980, 526