

Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合材料的组织结构与磁性

孙世清

(河北科技大学, 河北 石家庄 050018)

摘 要: 通过真空熔炼、热轧和大量拉拔变形制备 Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合材料。用 X 射线衍射仪、扫描电镜和透射电镜观察分析结构和形貌, 用 VSM 测试 Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合材料的磁性。结果表明, 随着铁素体纤维细化至亚微米级, 沿丝材轴向 Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合材料表现出显著的磁各向异性, 出现了 Perminvar 效应, 磁滞回线呈峰腰形。随着变形量的增大, Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合丝材的矩形度逐渐提高, 在 $\eta=10.11$ 时达到 0.33。

关键词: 铜基原位复合材料; 变形量; 磁各向异性; Perminvar 效应

中图分类号: TB323

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1594-04

在铜基原位复合材料中 Cu-Fe 系因原材料成本低特别引人注目^[1,2]。随着信息技术的发展, 要求存储介质的记录密度不断提高, 垂直磁记录介质作为一种重要的途径得到广泛的重视。垂直磁记录要求存储单元具有高的剩磁比(矩形度), 合适的矫顽力和足够小的尺寸^[3], 模板合成的铁系纳米线有序阵列可基本满足要求^[4]。最近, 发现 Cu-Fe 系原位复合材料形成了具有磁性的纤维相在铜基体中定向有序排列的复合结构, 并发现该结构具有显著的形状各向异性, 有望成为一种很有发展前景的高密度垂直磁记录介质。因此, 磁学性质是 Cu-Fe 系原位复合材料应用基础研究的一个新领域。

本研究采用 0Cr18Ni9 钢为中间合金熔炼合金, 经过变形加工制备 Cu-Fe-Cr-Ni 系原位复合材料, 考察 Ni 元素在熔铸过程中的再分配现象, 主要目的是研究其加入对 Cu-Fe 系原位复合材料结构与性能的影响。利用振动样品磁强计(VSM)测试其磁滞回线, 分析磁各向异性的成因。

1 实 验

选用纯度为 99.8% 的电解铜为主要原料, 以 0Cr18Ni9 奥氏体不锈钢薄板(厚度为 1 mm)为合金原料, 加入 10%(质量分数)的不锈钢, 经真空熔炼, 在钢模中浇铸成直径 $\phi 80$ mm 的铸锭。铸锭经热轧成 $\phi 7.3$ mm 的棒料, 然后拉拔至 $\phi 4$ mm。经过 550 °C 退火后, 再拉拔成一系列直径的 Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合丝材。所制备丝材的最小直径为 $\phi 0.5$ mm。总变形量达到 $\eta=10.11$, 这里 $\eta=\ln(A_0/A)$, A_0 和 A 分别为铸锭

和变形后丝材的横截面面积。

在 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪上确定组织的相组成。采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜观察组织形貌。选择铸锭和丝材样品轴向平行或垂直于磁场方向放置, 振动样品磁强计(VSM-1500)测试磁滞回线, 所加外磁场约为 $7000 \times 79.6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, 计算得到相应的磁学参数。

2 结果与讨论

2.1 Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合材料的相组成和显微组织

铸态 Cu-Fe-Cr-Ni 的 XRD 图谱见图 1。可见, 第二相为铁素体, 基体为铜的固溶体。由于原料 0Cr18Ni9 不锈钢中的奥氏体形成元素 Ni 在熔炼过程中部分溶入了铜基体, 使得铸态 Cu-Fe-Cr-Ni 组织中的第二相转变为铁素体 F。

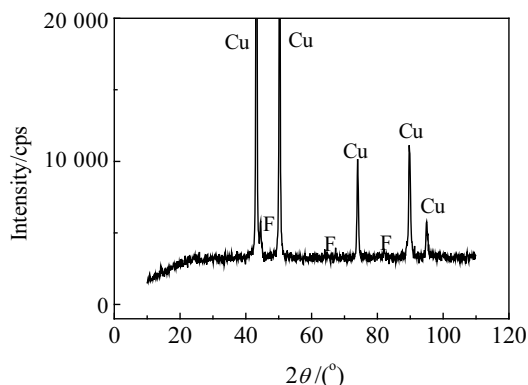


图 1 铸态 Cu-Fe-Cr-Ni 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of as-cast Cu-Fe-Cr-Ni

收稿日期: 2008-09-30

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(205015); 河北省教育厅博士科研基金资助项目(B2004202)

作者简介: 孙世清, 男, 1965 年生, 教授, 河北科技大学, 河北 石家庄 050018, 电话: 0311-86665855, E-mail: hbkdsq@126.com

图2为铸态 Cu-Fe-Cr-Ni 的 SEM 照片。可见, 第二相为颗粒状, 直径在 $5\ \mu\text{m}$ 左右。以往 Cu-bcc 铸态组织中第二相为树枝晶形态, Ni 元素的加入改变了第二相的铸态组织形态, 几乎观察不到典型的树枝晶形态。有研究表明, Ni 元素的加入使 Cu-Co 铸态合金的树枝晶形态几乎消失^[5]。在凝固过程中, 先结晶出奥氏体, Ni 元素同时存在于铜液与奥氏体中, 减小二者之间的界面能, 改善先结晶奥氏体与液态铜的润湿性, 促进奥氏体的大量形核, 有利于颗粒状奥氏体相的结晶。在随后的冷却过程中, 奥氏体转变为铁素体。原始铸态组织的细化, 有利于原位复合材料的组织均匀化, 减小偏析倾向。Hong^[6]研究了 Cu-Fe-Ag 原位复合材料, 发现少量 Ag 的加入, 可以使 Fe 树枝晶细化。

对图2铸态 Cu-Fe-Cr-Ni 组织中的基体(点 a)和第二相(点 b)进行了扫描电镜能谱(EDS)分析, 其结果见表1。可知, 在熔铸过程中, Fe、Ni 等元素溶入了铜基体。过饱和的 Fe 元素还有可能析出, 而与 Cu 无限固溶的 Ni 元素一旦溶入铜中, 则无法析出。第二相中的含铜量较高, 可能与 Ni 元素增加第二相中的铜含量有关, 也可能是第二相尺寸较小造成的测试偏差。

Cu-Fe-Cr Ni 原位复合材料中的第二相经变形加工发展成为与丝材轴向平行的纤维, 丝材经过深度侵蚀后试样的 SEM 照片见图3, 部分纤维的无序分布是由侵蚀过程造成的。可以清楚地观察到蝌蚪状纤维的立体形貌, 其横截面接近圆形, 且随着变形量的增大, 纤维的横截面尺度总体逐渐变小。比较图3a和图3b可以发现, 变形量较小($\eta=6.93$)时, 纤维长度多数大于 $50\ \mu\text{m}$, 变形量较大($\eta=8.76$)时, 纤维长度一般小于 $50\ \mu\text{m}$, 说明大的冷拔变形量可以导致纤维的断裂。

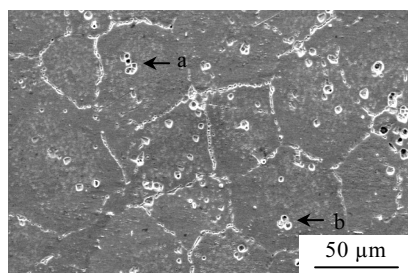


图2 铸态 Cu-Fe-Cr-Ni 的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of as-cast microstructures of Cu-Fe-Cr-Ni

表1 铸态 Cu-Fe-Cr-Ni 的 EDS 分析结果($\omega\%$)

Table1 Analysis results of as-cast Cu-Fe-Cr-Ni by EDS				
Cu-Fe-Cr-Ni	Cu	Fe	Cr	Ni
Matrix	95.79	3.00	0.33	0.89
Second phase	10.46	78.53	7.87	3.14

图4为变形量 $\eta=8.09$ 时由 Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合丝材提取纤维的透射电镜照片。可见, 纤维的横截面为近圆形, 平均直径为 $0.23\ \mu\text{m}$, 达到亚微米级, 长度在 $2\sim 10\ \mu\text{m}$ 之间。

2.2 Cu-Fe-Cr Ni 原位复合材料的磁性

图5为不同变形量时 Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合材料的磁滞回线。由图5a可见, 铸态 Cu-Fe-Cr-Ni 铸锭样品轴向平行(\parallel)或垂直(\perp)于外磁场方向的磁滞回线几乎完全重合, 表现出磁各向同性。由图5b、5c、5d可见, Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合丝材轴向平行(\parallel)或垂直(\perp)于外磁场方向的磁滞回线并不重合, 表现出磁各向异性。而且, 随着变形量的增大, 磁各向异性更

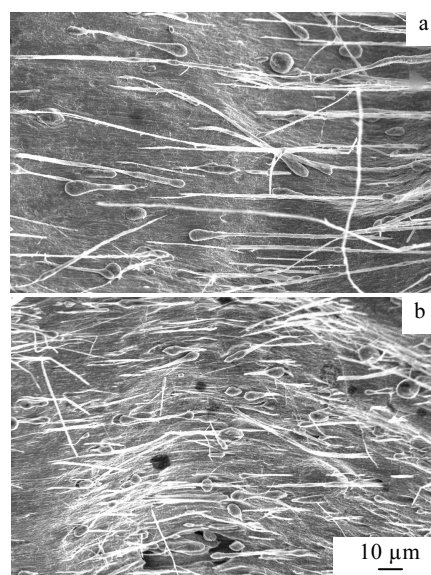


图3 不同变形量下深度侵蚀 Cu-Fe-Cr-Ni 丝材的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of microstructures of Cu-Fe-Cr-Ni wires(deeply etched): (a) $\eta=6.93$ and (b) $\eta=8.76$

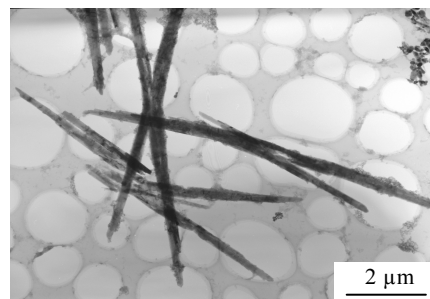


图4 冷拔变形量 $\eta=8.09$ 时提取纤维的透射电镜照片

Fig.4 TEM image of filaments extracted from Cu-Fe-Cr-Ni wire at $\eta=8.09$ (degree of cold drawing deformation)

加显著。由磁滞回线(//)可见,复合丝材均可在最大外磁场作用下达到饱和磁化强度 M_s ,且随着变形量的增大,复合丝材可在较小的外磁场作用下达到饱和值 M_s ,即饱和场 H_s 逐渐减小。

而观察磁滞回线(\perp),在施加的最大外磁场作用下复合丝材的磁化强度也未达到饱和,称其为最大磁化强度 M_M 。

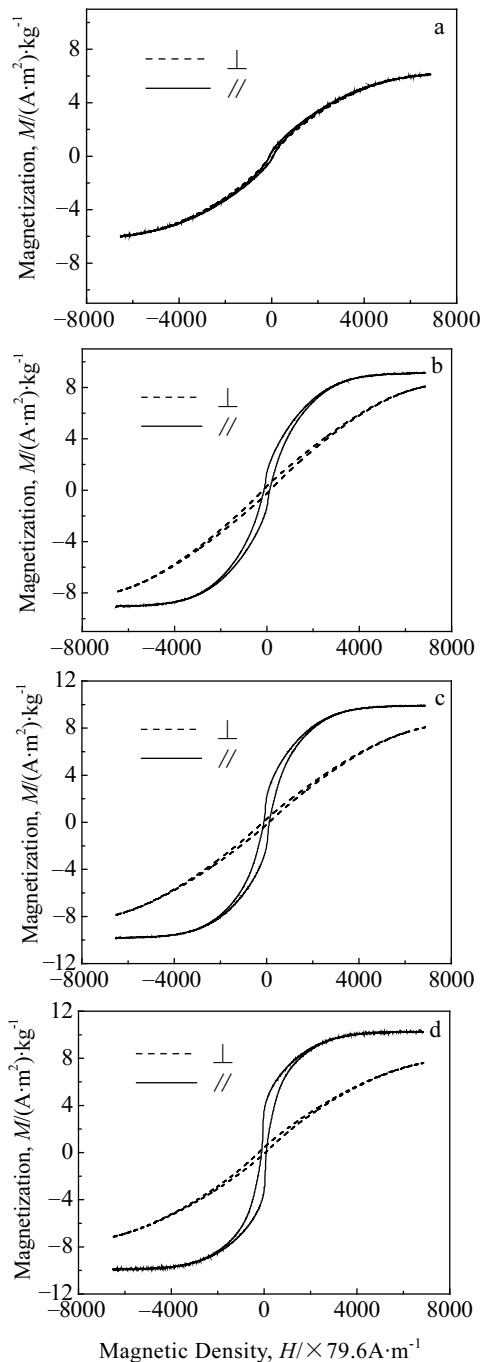


图 5 不同变形量时 Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合材料的磁滞回线

Fig.5 Hysteresis loops of Cu-Fe-Cr-Ni in situ composite wires at different degrees of deformation: (a) 0, (b) 6.60, (c) 7.93, and (d) 10.11

图 6 为不同变形量时 Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合材料的磁性。由图 6 可见, Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合丝材比饱和磁化强度 M_s 值基本保持在 9~10 (A·m²)/kg 之间, M_s 值的波动受复合丝材中磁性纤维含量变化的影响。随着复合丝材变形量的增大, M_s 值有增加趋势,说明纤维化促进了形状各向异性发展,在同样的磁场强度的作用下,可以达到稍高的饱和磁化强度。 M_M 值随着变形量的增大而减小,这是由于纤维的横截面尺度逐渐变小(图 3),因退磁场变大(当纤维很长时横向退磁因子 $N \approx 1/2$)而难以磁化。

图 7 为 Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合丝材的矫顽力与变形量的关系。由图 7 可见,随变形量的增加, Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合丝材的矫顽力出现波动式下降的趋势。观察图 5 复合丝材的磁滞回线(//)可见,显示呈蜂腰特征,即出现了 Perminvar 效应^[7],这可以解释随变形量的增大,矫顽力呈总体下降现象。观察图 3 可以发现,随着变形量的增大,纤维出现伸长、细化和断裂现象。当纤维的长径比较大时,例如 $\eta=6.93$ (图 3a),矫顽力较高;当纤维的长径比较小时,例如 $\eta=8.76$ (图 3b),矫顽力较小。

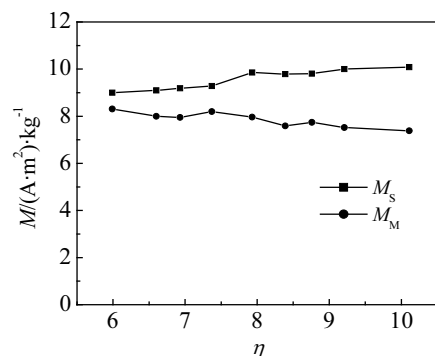


图 6 Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合材料的磁性与变形量的关系
Fig.6 Magnetic properties of Cu-Fe-Cr-Ni in situ composite wires at different degrees of deformation

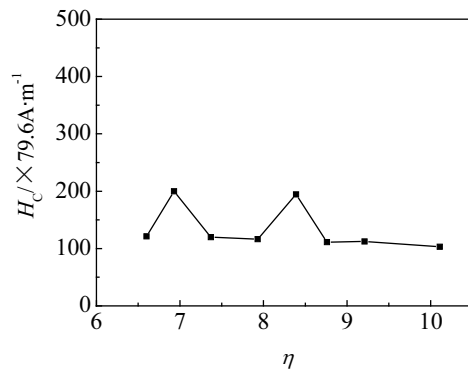


图 7 Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合丝材的矫顽力与变形量的关系
Fig.7 H_c of Cu-Fe-Cr-Ni in situ composite wires at different degrees of deformation

图 8 为复合材料矩形度与变形量的关系。可见, 随变形量的增大, 矩形度 R 呈上升趋势。这种具有蜂腰回线的材料若在磁场中退火可以得到很好的矩形回线^[8,9], 可望成为矩形度高、矫顽力合适、尺寸小的垂直磁记录介质。

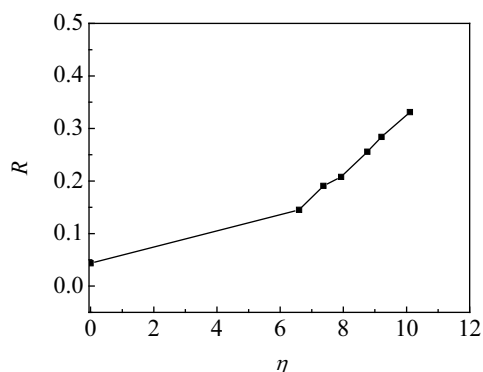


图 8 Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合材料的矩形度 $R=M_R/M_S$ 与变形量的关系

Fig.8 The ratios of M_R to M_S of Cu-Fe-Cr-Ni in situ composites at different degrees of deformation

3 结 论

1) Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合材料由铜基体和铁素体相组成, 铸态 Cu-Fe-Cr-Ni 第二相为颗粒状, 变形加工使原位复合材料中的铁素体相纤维化至亚微米级。

2) 铁素体纤维形状各向异性是引起 Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合材料磁各向异性的主要原因, 易磁化方向平行于丝材轴向。复合丝材的磁滞回线显示呈蜂腰特征, 出现了 Perminvar 效应。

3) 随着变形量的增大, Cu-Fe-Cr-Ni 原位复合丝材的饱和磁化强度有增加趋势, 而剩磁和矩形度逐渐增大。

参考文献 References

- [1] Hong S I, Song J S. *Metall Mater Trans A*[J], 2001, 32A(4): 985
- [2] Biselli C, Morris D G. *Acta Mater*[J], 1996, 44(2): 493
- [3] Wang Chengwei(王成伟), Peng Yong(彭 勇), Pan Shanlin(潘善林) et al. *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 1999, 48(11): 2146
- [4] Jiang Guowei(姜国伟), Yao Lianzeng(姚连增), Jin Chuangui(晋传贵) et al. *Acta Phys Chim Sin*(物理化学学报)[J], 2003, 19(7): 597
- [5] Sun Z B, Song X P, Hu Z D et al. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2001, 11(5): 655
- [6] Song J S, Hong S I, Kim H S. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2001, 113: 610
- [7] Tebble R S, Craik D J. Translated by a Group from Institute of Metallurgy Beijing (北京冶金研究所《磁性材料》翻译组译). *Magnetic Materials*(磁性材料)[M]. Beijing: Science Press, 1979: 558
- [8] O'handley R C, Translated by Zhou Yongqia (周永洽). *Modern Magnetic Materials Principle and Application* (现代磁性材料原理和应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 505
- [9] He Zhengming(何正明), Xu Shiyue(许士跃), Zhong Minjian(钟敏建) et al. *Functional Materials*(功能材料)[J], 2001, 32(5): 470

Microstructure and Magnetic Properties of Cu-Fe-Cr-Ni *in-Situ* Composites

Sun Shiqing

(Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Cu-Fe-Cr-Ni *in-situ* composite wires were manufactured by inductive melting, casting, hot rolling and heavily cold drawing. The structure and morphology were analyzed by XRD, SEM and TEM. The magnetic properties were examined by vibrating sample magnetometer. With the ferrite fibers are fined down to submicrometer, obvious magnetic anisotropy and the Perminvar effect were found along the axis of wires. After deformation of higher amount, the rectangle degree increases gradually to a value of 0.33 at $\eta=10.11$.

Key words: copper based *in-situ* composite; deformation amount; magnetic anisotropy; Perminvar effect

Biography: Sun Shiqing, Professor, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, P. R. China, Tel: 0086-311-86665855, E-mail: hbkdsq@126.com