

# 合金元素对单相渗碳体磁性粉体制备及性能的影响

岳超华<sup>1</sup>, 张群<sup>1</sup>, 黄玲惠<sup>1</sup>, 陈曦<sup>1</sup>, 蒋建清<sup>2</sup>, 涂益友<sup>1</sup>

(1. 东南大学, 江苏 南京 211189)

(2. 南京林业大学, 江苏 南京 210037)

**摘要:** 通过机械合金化和真空退火热处理的方法制备了单相渗碳体粉末, 并结合第一性原理计算, 分析了 Mn、Cr 和 Si 对合金渗碳体的成相能力及渗碳体磁性性能的影响。结果表明, 机械合金化+600 °C 真空热处理可获得单相渗碳体。Si 的加入完全抑制了渗碳体的生成, 而加入 Mn、Cr 对渗碳体生成有促进作用。Cr、Mn 合金化的渗碳体的粉末饱和磁化强度及矫顽力较未合金化时纯 Fe<sub>3</sub>C 均有所降低, 且 Cr 元素导致的降低幅度更大。合金渗碳体中 Cr-C, Mn-C, Fe-C 化学键合强度依次减弱, Cr、Mn 合金化渗碳体的结构稳定性优于纯 Fe<sub>3</sub>C。

**关键词:** 机械合金化; 渗碳体; 磁学性能; 第一性原理

中图分类号: TG142

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)01-0167-05

渗碳体是铁与碳形成的金属化合物, 其晶格为复杂的正交晶格, 具有独特的物理性质、化学性质、电学性质和磁学性质, 可应用于生物医学、催化剂、传感器、电磁波吸收材料等方面<sup>[1]</sup>。渗碳体是钢中主要的强化相<sup>[2]</sup>, 钢中渗碳体含量的多少、形状以及分布, 对钢的强度、硬度等均有显著的影响<sup>[3]</sup>。已有研究表明, 珠光体钢丝通过大应变量冷拔来提高珠光体钢强度, 大应变变形会导致渗碳体相分解, 分解后释放的碳原子将固溶到铁素体片层中<sup>[4]</sup>。在随后的热镀锌或发蓝处理过程中, 铁素体中过饱和的碳原子与高密度位错形成大量柯氏气团, 导致钢丝的扭转性能急剧下降, 严重影响钢丝的使用性能<sup>[5,6]</sup>。微合金化被广泛应用于提高珠光体钢的性能, 铬、锰等常用合金化元素在钢中, 易进入渗碳体相, 形成合金渗碳体, 并对钢材使用性能产生显著影响<sup>[7]</sup>。而由于渗碳体是亚稳相, 难以获得单相, 使得渗碳体本身性质的研究难以深入<sup>[8]</sup>。

为此, 本实验尝试通过机械合金化+真空热处理的方法制备单相渗碳体, 并研究 Mn、Cr、Si 等合金元素对渗碳体成相能力的影响。

## 1 实验

采用 QM-3SP4 行星式球磨机进行机械合金化, 配备两个 500 mL 的硬质不锈钢罐, 球磨子采用  $\Phi 10$  mm 的淬火铬钢球。球磨原料(粉状)的纯度和粒度, 以

及球磨工艺参数如表 1 和表 2 所示, 添加 1%硬脂酸分散剂。将球磨后的粉末放入长条槽型刚玉坩埚中, 并真空密封。球磨出料后, 在 600 °C 下进行真空热处理 3 h, 然后采用浓度 3.6%的盐酸进行酸洗。

粉末微观形貌采用 FEI-Siron200 场发射扫描电镜进行观察, 物相组成采用 D8-Discover 型 X 射线衍射仪进行分析。采用美国 Lake Shore 公司的振动磁强计 (VSM) -7407 进行微合金化粉末磁学性能的分析, 磁场强度为 1.5 T。

第一性原理计算利用基于量子力学和密度泛函理论的 VASP 软件。采用 PAW (projector augmented wave) 赝势、GGA (generalized gradient approximation) 交换关联

表 1 实验原料粉末纯度和粒度

Table 1 Purity and particle size of experimental raw material powder

Powder	Fe	C	Si	Cr	Mn
Purity, $\omega/\%$	99.5	99.9	99.9	99.9	99.9
Particle size/ $\mu\text{m}$	20	50	10~40	20	10~50

表 2 球磨的工艺参数

Table 2 Process parameters of ball milling

Ball mill ratio	Chemical formula	Speed/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	Time/h	Gas
10:1	(Fe <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> ) <sub>3</sub> C	400	90	Argon

收稿日期: 2020-02-09

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51201031)

作者简介: 岳超华, 男, 1994 年生, 硕士, 东南大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189, E-mail: ychaohua5920@163.com

泛函、截断能 500 eV、布里渊区 Monkhorst-Pack K 点网格  $11 \times 9 \times 13$  的计算方法。计算主要包括 3 个步骤：收敛性测试、几何结构优化、结合能和形成能计算。

## 2 结果与分析

### 2.1 机械合金化前后渗碳体粉末的组织变化

图 1 为各原料分别按比例混合均匀后的 SEM 形貌照片，图 2 是对应的 X 射线衍射图谱。从图 1 中可以看出球磨前各粉末之间分离明显，大小分布不均（粒度见表 1）。X 射线衍射图谱显示衍射峰为各种单相粉末原料的简单叠加，其中由于 Mn 与 Cr 衍射峰与 Fe 相近，且其含量少，导致其衍射峰在图谱中

难以清晰辨别。

图 3 为微合金化粉体的 SEM 形貌，图 4 为对应的微合金化前后 XRD 图谱。从 SEM 图中可以看出，经球磨 90 h 后，粉体显著细化，粒度减小至  $1 \mu\text{m}$  左右。然而，从 XRD 图谱可以看出，经过 90 h 的球磨，各组粉体结晶性均明显减弱，但并未发现明显的渗碳体相衍射峰出现，可见仅仅通过机械合金化并不能获得渗碳体相。但粉体中石墨及 Cr、Mn、Si 等合金粉体的衍射峰也基本消失，仅残留衍射峰强较低且宽化的 Fe 衍射峰，说明球磨过程中粉体不仅被破碎，且发生了明显的机械合金化，C 及 Cr、Mn、Si 等合金元素融进了 Fe 粉晶粒中。

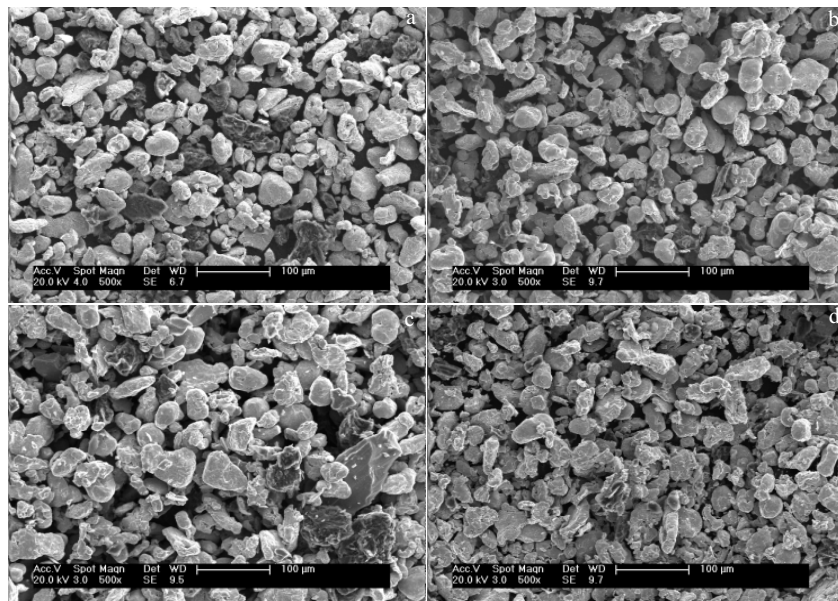


图 1 各粉末分别按比例均匀混合后的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of each powder after uniform mixing in proportion: (a)  $\text{Fe}_3\text{C}$ , (b)  $(\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_3\text{C}$ , (c)  $(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_3\text{C}$ , and (d)  $(\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05})_3\text{C}$

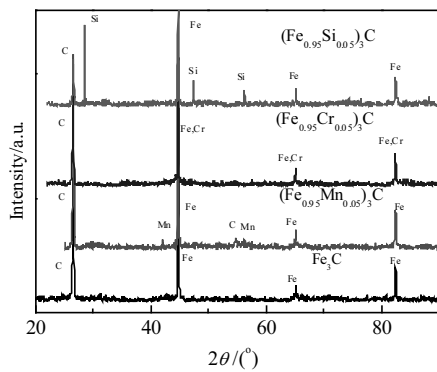


图 2 各粉末分别按比例均匀混合后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of each powder after uniform mixing in proportion

### 2.2 真空热处理+酸洗对渗碳体成相的影响

从以上可知，球磨后并未直接得到单相渗碳体。而经过长时间球磨，各种粉体发生了机械合金化，且形成的粉体中积累了大量形变储存能，处于高能不稳定态，在一定温度下会向系统能量较低的状态转变。机械合金化后的粉末，经  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  真空热处理，并通过酸洗去除杂质，得到的粉末形貌如图 5 所示，其 XRD 图谱如图 6 所示。由图 5 可以看出，真空热处理后，粉体仍为微米级的颗粒状，团聚明显。Cr、Mn 微合金化的样品中渗碳体的结晶性更好，Cr、Mn 对渗碳体的形成有促进作用。由图 6 看出，Si 微合金化样品中未发现明显渗碳体相衍射峰，Si 的加入明显抑制了渗碳体的生成。

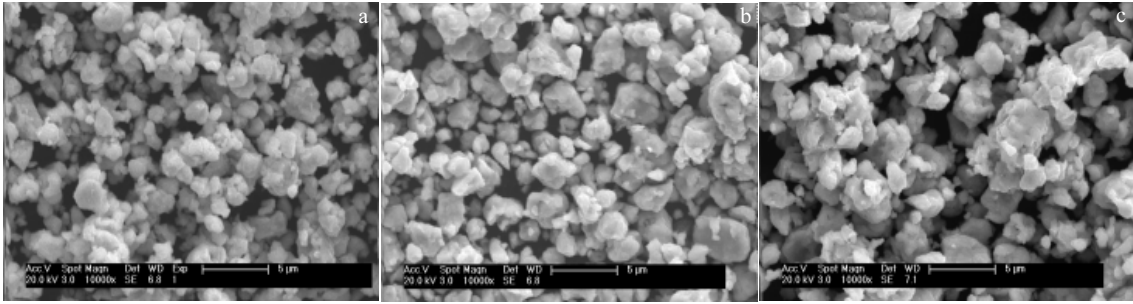


图 3 球磨 90 h 后粉体的微观形貌

Fig.3 SEM morphologies of powder after ball milling for 90 h: (a)  $(Fe_{0.95}Mn_{0.05})_3C$ , (b)  $(Fe_{0.95}Cr_{0.05})_3C$ , and (c)  $(Fe_{0.95}Si_{0.05})_3C$

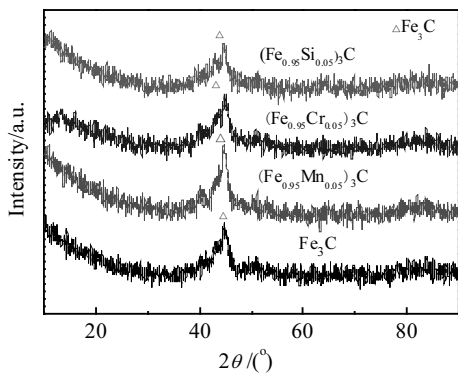


图 4 球磨 90 h 后粉体的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of each powder after ball milling for 90 h

### 2.3 微合金化渗碳体的磁学性能

表 3 为最终酸洗后单相合金渗碳体的饱和磁化强度  $M_s$  及矫顽力  $H_c$ , 图 7 所示为酸洗后单相渗碳体相应的磁滞回线。从结果可知, 单相渗碳体的饱和磁化强度和矫顽力分别为  $103.900 A \cdot m^2/kg$  和  $0.037 T$ 。微合金化后渗碳体饱和磁化强度及矫顽力均降低, 且 Cr 的作用更显著。由于 Mn、Cr 的磁性远远弱于 Fe, 微合金化后降低了渗碳体的磁性。有研究者采用第一性原理计算的方法, 研究发现添加合金元素 Si、Mn、Cr 后, 合金渗碳体磁矩均减小<sup>[9,10]</sup>。在材料各项磁学性能中, 矫顽力的大小受微观组织变化的影响最为强烈。矫顽力随晶粒尺寸的减小及缺陷密度的升高而增大, 在一定范围内矫顽力与晶粒尺寸呈反比。由于添加合金元素 Mn、Cr 后, 球磨混合粉体的成相能力提高, 形成的合金渗碳体纯度高且晶粒较大, 内部缺陷密度低, 因而获得更低的矫顽力。

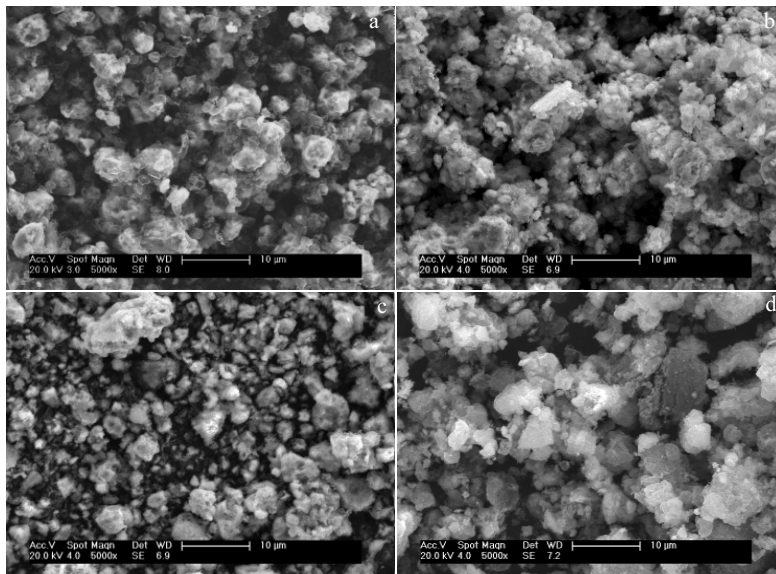


图 5 酸洗后粉体 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of powder after pickling: (a)  $Fe_3C$ , (b)  $(Fe_{0.95}Mn_{0.05})_3C$ , (c)  $(Fe_{0.95}Cr_{0.05})_3C$ , and (d)  $(Fe_{0.95}Si_{0.05})_3C$

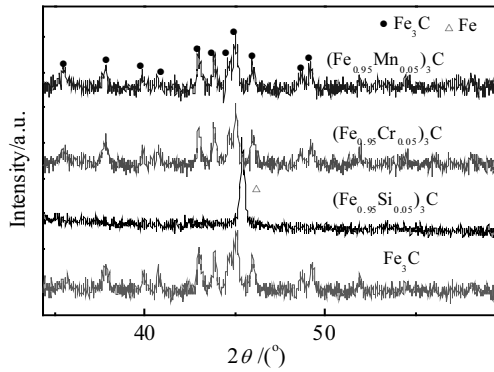


图 6 酸洗后粉体 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of each powder after pickling

表 3 酸洗得到的球磨粉体的磁性

Table 3 Magnetic properties of the powder after ball milling with pickling

Powder	Fe <sub>3</sub> C	(Fe <sub>0.95</sub> Cr <sub>0.05</sub> ) <sub>3</sub> C	(Fe <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> ) <sub>3</sub> C
$M_s/A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	103.900	74.489	89.453
$H_c/T$	0.037	0.024	0.029

2.4 合金渗碳体结合能和形成能的第一性原理计算

为了研究合金渗碳体的稳定性，利用第一性原理计算了不同取代位置的合金渗碳体的结合能和形成能。其中 Mn-C、Cr-C、Fe-C 的结合能是通过计算 Mn、Cr、Fe 和 C 的总能得到的。由于在绝对零度和零压的条件下，原子的振动可以忽略不计，所以在绝对零度和零压下，形成能近似等于形成焓。表 4 所示为(合金)渗碳体的结合能和形成能的计算结果。

从表 4 可以发现，加入合金元素 Cr 和 Mn 后，合金渗碳体的结合能降低，且含 Cr 的合金渗碳体结合能低于含 Mn 的合金渗碳体结合能，这表明化学键的强

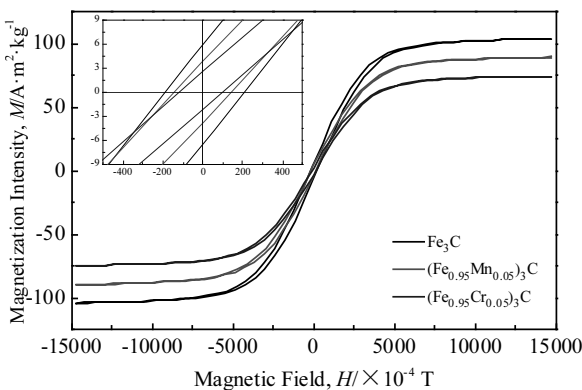


图 7 酸洗后单相渗碳体的磁滞回线

Fig.7 Hysteresis loops of monophase cementite after pickling

表 4 (合金) 渗碳体的结合能和形成能

Table 4 Cohesive energy ( $E_c$ ) and formation energy ( $E_f$ ) of (alloy) cementite

Model	Substitution site	$E_c/eV \cdot atom^{-1}$	$E_f/eV \cdot atom^{-1}$
Fe <sub>3</sub> C	-	-5.857	0.0574
Fe <sub>2</sub> Mn <sub>1</sub> C	4c	-6.609	0.0663
	8d	-6.665	0.0110
Fe <sub>2</sub> Cr <sub>1</sub> C	4c+8d	-6.643	0.0324
	4c	-6.756	0.0257
	8d	-6.752	0.0292
(Fe <sub>11</sub> Si <sub>1</sub> )C <sub>4</sub> <sup>[9]</sup>	4c+8d	-6.745	0.0363
	4c	-	1.4363
	8d	-	1.2815

弱顺序为：Cr-C > Mn-C > Fe-C，即(Fe<sub>0.95</sub>Cr<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub>C、(Fe<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub>C、Fe<sub>3</sub>C 的结构稳定性依次降低，Cr 和 Mn 取代渗碳体中的 Fe 原子后，增加了渗碳体的稳定性。同时发现，Cr、Mn 元素加入后使合金渗碳体形成能降低，促进合金渗碳体的形成，而元素 Si 加入使合金渗碳体形成能大幅度增加，Si 置换渗碳体中的 Fe 原子显著抑制合金渗碳体的形成<sup>[9]</sup>。

3 结论

1) 长时间机械合金化可获得纳米 Fe-C 固溶体，结合真空热处理可制备出渗碳体粉体，再经过酸洗可得到单相渗碳体粉体。

2) Si 的加入完全抑制了渗碳体的生成；而加入 Mn、Cr 后对渗碳体生成有促进作用。

3) Cr、Mn 合金化的渗碳体粉末饱和磁化强度及矫顽力均较纯 Fe<sub>3</sub>C 有所降低，且 Cr 元素的影响更大。

4) 第一性原理计算结果表明，合金渗碳体中化学键合强度 Cr-C > Mn-C > Fe-C，Cr/Mn 合金化渗碳体结合能降低，即 Fe<sub>3</sub>C、(Fe<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub>C、(Fe<sub>0.95</sub>Cr<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub>C 的结构稳定性依次提高；Cr/Mn 合金化渗碳体形成能降低，促进合金渗碳体的形成。

参考文献 References

[1] Li Zhongfang(李忠芳). Study on Preparation and Properties of Carburized Magnetic Powder(渗碳体磁性粉体的制备与性能研究)[D]. Jinan: Shandong University, 2012

[2] Gavriljuk V G. Materials Science & Engineering A[J], 2003, 345(1): 81

[3] Sasaki T, Yakou T. Wear[J], 2006, 260(9): 1090

[4] Zhang Xiaodan(张晓丹), Andrew G, Liu Wei(刘伟) et al.

- Metal Heat Treatment*(金属热处理)[J], 2009, 34(9): 1
- [5] Maruyama N, Tarui T, Tashiro H. *Scripta Materialia*[J], 2002, 46(8): 599
- [6] Toshimi Tarui, Naoki Maruyama. *Tetsu-to-Hagane*[J], 2004, 90: 1031
- [7] Umemoto M, Liu Z G, Masuyama K *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2001, 45(4): 391
- [8] Chaira D, Mishra B K, Sangal S. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2009, 474(1): 396
- [9] Jang J H, Kim I G, Bhadeshia H K D H. *Computational Materials Science*[J], 2009, 44(4): 1326
- [10] Lv Z Q, Fu W T, Sun S H *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2011, 323: 915

## Effect of Alloying Elements on Single-Phase Cementite Prepared by Mechanical Alloying

Yue Chao-hua<sup>1</sup>, Zhang Qun<sup>1</sup>, Huang Linghui<sup>1</sup>, Chen Xi<sup>1</sup>, Jiang Jianqing<sup>2</sup>, Tu Yiyou<sup>1</sup>

(1. Southeast University, Nanjing 211189, China)

(2. Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** Single-phase cementite powders were prepared by mechanical alloying and vacuum annealing heat treatment methods. Combined with first-principles calculations, the effects of the addition of Mn, Cr, and Si on the phase formation ability and magnetic properties of cementite were analyzed. Results show that single-phase cementite can be obtained by mechanical alloying+600 °C vacuum heat treatment. The addition of Si completely inhibits the formation of cementite, while the addition of Mn and Cr promotes the formation of cementite. The saturation magnetization and coercive force of Cr and Mn alloyed cementite are lower than those of pure and unalloyed Fe<sub>3</sub>C, and the effect of the reduction range caused by the Cr element is greater. The chemical bonding strength of Cr-C, Mn-C and Fe-C in cementite decreases in turn, and the structural stability of Cr-and Mn alloyed cementite is better than that of the pure Fe<sub>3</sub>C.

**Key words:** mechanical alloying; cementite; magnetic properties; first principles

---

Corresponding author: Tu Yiyou, Ph. D., Associate Professor, Southeast University, Nanjing 211189, P. R. China, Tel: 0086-25-52090634, E-mail: tuyiyou@seu.edu.cn