

[文章编号] 1004-0609(2001)01-0074-05

高温淬火 $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 磁性合金的结构和相转变^①

顾正飞, 刘正义, 曾德长, 钟喜春, 魏兴钊, 罗承萍
(华南理工大学 机电工程系, 广州 510640)

[摘要] 用 X 射线衍射、透射电子显微镜、场致发射扫描电镜和电子探针研究了 $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金在 1 000 °C 均匀化退火 7 d 后, 水淬至室温的相变和相结构。结果表明: 合金由两个相组成, 一个是具有密排六方 (hcp) 结构的基体 Co 固溶体, 其晶格常数 $a=0.2505\text{ nm}$, $c=0.4073\text{ nm}$; 另一个是具有六方 (hex) 结构的第二相石墨, 其晶格常数 $a=0.2465\text{ nm}$, $c=0.6711\text{ nm}$ 。X 射线衍射没有探测到高温 fcc-Co 相的 (200) 衍射峰, 表明 fcc-Co 相已完全转变为 hcp-Co 相, 平衡转变温度在 1 000 °C 以上。在 Co 金属中复合添加 C 和 Si 元素可以容易地获得室温稳定的 hcp 结构。

[关键词] Co-C-Si 合金; 相变; 相结构

[中图分类号] TG 174

[文献标识码] A

在钴和钴基合金中, 通常存在一个同素异构转变。在平衡转变温度以下, 金属或合金具有 hcp 结构, 而在转变温度以上直到熔点则具有 fcc 结构。fcc \rightarrow hcp 的同素异构转变属于无扩散的马氏体相变, 由于在转变温度以下, 可获得的化学驱动力有限, 因此, 这类相转变进行得非常缓慢, 在通常冷却条件下, 高温的 fcc 相常以亚稳态的形式保留至室温。如金属钴的平衡相转变温度为 427 °C, 室温下块体的相结构是 fcc 和 hcp 共存^[1], 薄膜的相结构是 fcc^[2], 粉体的相结构也是 fcc^[3]。添加合金化元素可以改变钴金属和合金的平衡相转变温度, 稳定高温 fcc 结构或低温 hcp 结构^[4]。如在金属钴中添加 C, 可以稳定 fcc 结构, 每加 1% (质量分数) 的 C 可使转变温度下降 190 °C 左右; 在金属 Co 中加 Si 则可稳定 hcp 结构, 每加 1% 的 Si 可使转变温度增加 22 °C 左右, 而加 5% Si 相变温度可达 550~800 °C^[5]。能最有效提高相转变温度的合金化元素是 Ru, Co-30Ru 合金的平衡相转变温度高达 1 100~1 400 °C。在 Co-C-W 硬质合金中, 由于复合添加 C 和 W 元素, 使高温的 fcc 结构十分稳定, 除非受到显著变形, 室温结构均为亚稳态 fcc 结构^[6]。最近, de Saldívar 等人^[7, 8] 研究了 Co-0.05C-0.59Si-27Cr-5Mo 合金的马氏体相变, 发现其平衡相转变温度为 970 °C 左右, 合金从 1 150 °C 和 1 250 °C 淬火至室温, hcp 马氏体的转变量分别为 5% 和 10%,

如果将其在 800 °C 时效约 12 h, 则亚稳态的 fcc 相通过弹性应变驱动力全部转变为 hcp 马氏体。本文作者重点研究了复合添加 C 和 Si 元素对金属钴组织结构的影响以及 $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金在 1 000 °C 均匀化处理发生的 fcc \rightarrow hcp 相转变, 并初步确定了该合金的平衡相转变温度。

1 实验方法

在高纯氩气氛下, 用电弧熔炼法制备 Co-C-Si 合金, 合金的原料选用标称纯度为 99.98% 的金属钴和 > 99% 的碳化硅。铸锭的化学分析成分 (质量分数) 为 88.12% Co, 2.93% C 和 8.95% Si。熔炼后将铸锭封装在真空石英玻璃管内, 在 1 000 °C 均匀化退火 7 d, 然后水淬至室温。用 D/MAX-RC 衍射仪, CuK $_{\alpha 1}$ 辐射, 电压 40 kV, 电流 100 mA 测定了合金的 X 射线衍射谱, 并在部分样品表面涂有纯度为 99.9999% 的 Si 粉薄膜作为内标, 以精确测定晶格常数。用 JEM-100CX II 透射电镜, 工作电压 100 kV, 对合金的薄晶体进行衍衬和衍射分析; 用 XL300FEG 扫描电镜观察了合金的形貌, 并用电子探针能谱仪测定了合金的相成分。

2 结果和分析

2.1 合金的相结构和相组成

① [基金项目] 广东省自然科学基金资助项目(970500); 广东省高教厅重点资助项目(102-B24480)

[收稿日期] 2000-01-23; [修订日期] 2000-06-27

[作者简介] 顾正飞(1958-), 男, 高级工程师, 博士研究生。

$\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金的 X 射线衍射谱如图 1 所示。其中 (b) 是合金在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 均匀化处理 7 d 后水淬至室温样品的 X 射线衍射谱, 经分析鉴定, 它是六方石墨和密排六方 Co 两种物质衍射的迭加, 图中 (100), (002) 和 (101) 衍射峰都是 hcp-Co 的特征衍射峰, 其余的衍射峰均与 hcp-Co 的相关衍射峰吻合, 但在谱线中缺少 (200) 衍射峰, 这可能是添加 C 和 Si 元素后衍射强度太弱所致。对应石墨的特征衍射峰是 $(002)^*$, $(004)^*$, $(101)^*$, 其中 $(004)^*$ 衍射峰 ($2\theta = 54.8^\circ$) 的相对强度很弱, $(101)^*$ 衍射峰与 hcp-Co 的 (002) 衍射峰重叠, 其余的衍射峰因相对强度很弱在衍射谱上未标出。图 2 是 $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金薄晶体的电子衍射图, 经用公式 $Rd = L\lambda$ 计算, 有 $d \approx 0.3382\text{ nm}$ 晶面间距存在。由于 hcp-Co 中不存在面间距为 0.3382 nm 的晶面衍射, 而六方石墨中有 $d \approx 0.3354\text{ nm}$ 的晶面衍射, 因此, 所计算的 $d \approx 0.3382\text{ nm}$ 衍射是石墨物相产生的。经衍射斑点指数化后, 计算相应衍射晶面夹角, 结果与实测角度相符。图 2 中重叠的多晶衍射环, 经计算分析确定是晶体 Co_3O_4 产生的衍射, 这可能是由于样品在离子减薄中, 真空度不高, 导致了薄晶体的氧化。综合上述分析可以认为, $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金由两个相组成, 一个是具有密排六方结构的 hcp-Co 相, 另一个是具有六方结构的石墨相。

图 1(c) 是用 Si 作内标测定 $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 均匀化处理 7 d 后水淬至室温样品的 X 射线衍射谱, 用 Si 的点阵参数 $a = 0.54310652\text{ nm}$ 和衍射波长 $\lambda = 0.15405981\text{ nm}$ 计算了 Si 的各衍射峰对应的衍射角, 结果表明, 计算的衍射角与实测衍射角的绝对误差小于 0.05° , 用 Si 的实测

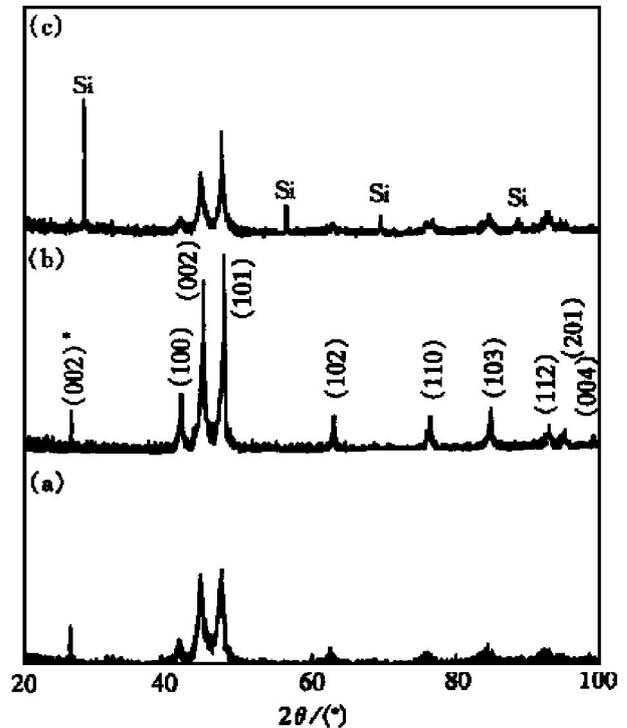


图 1 $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD spectra for $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ alloy
(a) —As-cast; (b) — $1000\text{ }^\circ\text{C}/7\text{ d}$, quenched in water;
(c) —Homogenized sample added Si as internal standard

衍射角的偏差值校正了其它物相产生的衍射峰的衍射角后, 精确地计算了 hcp-Co 相和六方石墨相的晶格常数、晶胞体积及轴比, 结果如表 1 所示。

2.2 合金的组织、相成分与相转变

$\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 均匀化处理的样品, 其场致发射扫描电镜的二次电子像如图 3 所示。这是 hcp-Co 固溶体与六方石墨的共晶组织, 其中黑色“针”状相是石墨, 它均匀分散在灰白色的连续的 hcp-Co 基体相上。

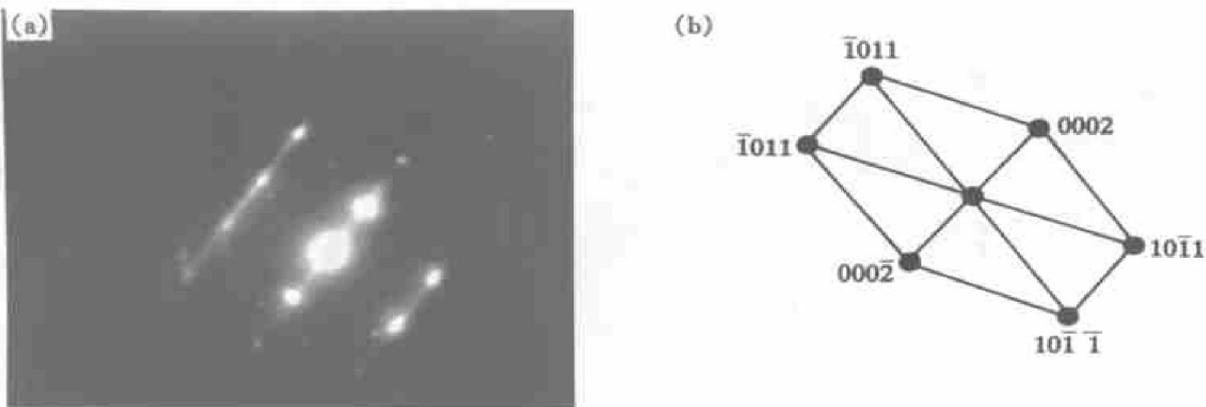


图 2 $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金的衍射花样

Fig. 2 Electron diffraction pattern for $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ alloy
(a) —Electron diffraction pattern $[1\bar{2}10]$; (b) —Schematic diagram

表1 $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金的相结构、相组成、晶格参数、晶胞体积和轴比

Table 1 Structure, phase constituent, lattice parameters, unit cell volume and axis ratio of $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ alloy

Structure of phase	Phase constituent	Lattice parameters		Cell volume / nm^3	Axis ratio c/a
		a/nm	c/nm		
hcp	Co solid solution	0.2505	0.4073	0.0221	1.626
hex	Graphite	0.2465	0.6711	0.0353	2.723

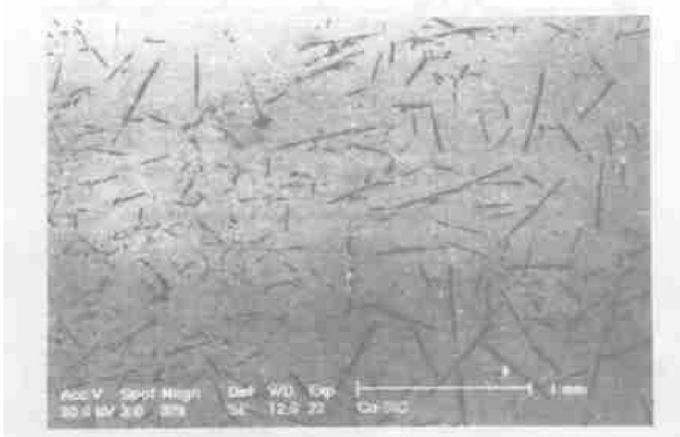


图3 $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金的场致扫描

Fig. 3 Second electron micrograph of EMSEM for $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ alloy

图4是合金薄晶体的透射电子衍衬像，其中(a)是明场像，(b)是用石墨相的(0002)晶面衍射斑点照的暗场像，电子束入射方向为 $[12\bar{1}0]$ 。该衍衬像反映了低倍下的“针”状石墨在高倍下的形貌与特

征，它们呈层状，层片厚度70~80 nm，长800~900 nm， $\{0001\}$ 晶面族与纸面垂直或接近垂直，处于反射位置的(0002)晶面区在明场像下较暗，而相应的区域在暗场像下则显得白亮(如(b)▲所示)。由此可以认为“针”状石墨由许多取向不同的石墨晶体组成。用场致发射扫描电镜电子探针能谱仪测定了 $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金中两个组成相的成分，结果列于表2。由表2可见，石墨相中没有探测到Si元素。这可从C-Si相图上得到解释^[10]，因为在1000℃时，Si在C中的固溶度为零，而Co可以固溶在石墨中，但固溶度微小。从Co-C相图^[11]上看，C在fcc-Co中的固溶度在1000℃时为0.3% (质量分数)左右，而C在hcp-Co中的固溶度在1000℃时为0.69%左右；Si在Co-Si二元合金中的固溶度，1000℃时，在fcc-Co中是12.7% (摩尔分数)^[12]，而在hcp-Co相中大于13.5% (摩尔分数)。hcp-Co相中C和Si元素的固溶度比它们分别在fcc-Co中的固溶度增加，这可能与复合添加的C和Si元素在hcp-Co中的短程有序分布有关。C的原子半径为0.077 nm，有可能占据hcp-Co中间隙较大的八面体间隙($r \approx 0.052$ nm)，从而造成点阵的弹性膨胀；而Si的原子半径为0.117 nm，它与Co的原子半径相对差为6.4%，因而会置换Co原子形成置换固溶体，造成hcp-Co晶格的弹性收缩^[13]。由于C和Si元素的复合效应，则可能大大降低hcp-Co晶格的畸变程度，降低弹性应变能，导致Co相具有相对较低的自由能，使C和Si的固溶度增加。从测定的hcp-Co相的晶格常数也可知道，由于复合加入了C

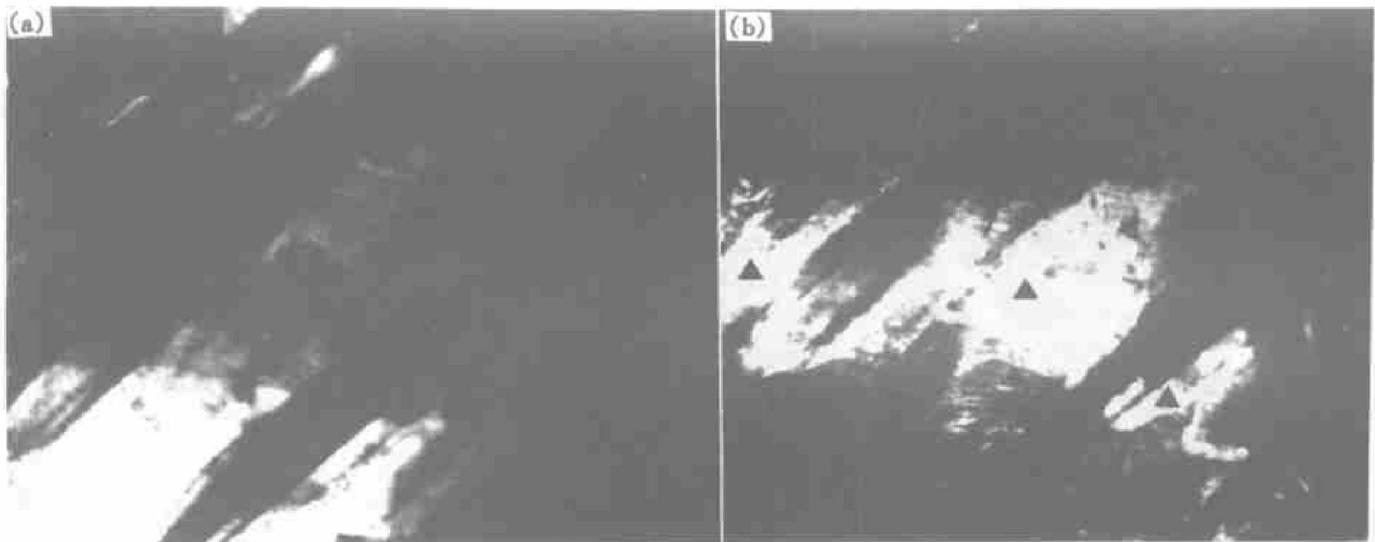


图4 $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金的透射电子衍衬像

Fig. 4 TEM micrographs for $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ alloy

(a) —Bright field of graphite; (b) —Dark field of graphite

表 2 $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金的相组成和成分

Table 2 Phase constituent and its compositions for

 $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ alloy

Phase constituent	Composition (mass fraction) / %			Composition (mole fraction) / %		
	Co	C	Si	Co	C	Si
Co phase	92.222	0.690	7.088	83.475	3.062	13.463
Graphite phase	1.104	98.896	0	0.227	99.773	0

和 Si, 相对于纯金属 hcp-Co 而言, 其 a 轴仅稍有收缩, 而 c 轴有微小伸长。

比较图 1(a) 和(b) 的谱线可见, 铸态样品和均匀化处理后水淬的样品具有完全相似的衍射谱线, 不同之处是铸态的衍射峰宽化而均匀化处理过的样品衍射峰尖锐, 这是因为铸态样品成分不够均匀, 存在内应力所致^[14]。在这两种样品的衍射谱线中均没有观察到 fcc-Co 的 (200) 晶面衍射。根据 Sage and Gilland 公式

$$f^{\text{hcp}} = \frac{I_{1011}^{\text{hcp}}}{I_{1010}^{\text{hcp}} + 1.5I_{200}^{\text{fcc}}} \quad (1)$$

式中 f^{hcp} 表示由 fcc \rightarrow hcp 的相对转变量, I_{1011}^{hcp} 和 I_{200}^{fcc} 则是测量 (1011) 和 (200) 的 X 射线衍射峰的积分强度。可以利用 X 射线衍射的方法来估算在 fcc \rightarrow hcp 的同素异构转变中, 发生相转变的 hcp 相的相对量和未转变的 fcc 相的相对量 ($1 - f^{\text{hcp}}$)。 $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金在 1000 °C 均匀化退火 7 d 后水淬至室温的样品经 X 射线衍射分析表明, 其 fcc-Co 的 (200) 衍射峰的积分强度 $I_{200}^{\text{fcc}} = 0$, 所以, hcp-Co 的相转变量 $f^{\text{hcp}} = 1$, 表示 fcc 相已完全转变为 hcp 相; 而该合金的铸态样品的 X 射线衍射分析结果 I_{200}^{fcc} 也是零, 这至少可以说明铸态合金中如果存在 fcc-Co 相, 则其未转变的 fcc 相的相对量也是非常少的。依据这些实验分析结果可以认为, $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金中 Co 相的平衡相转变温度超过 1000 °C。根据电子探针 X 射线能谱测定的 hcp-Co 相的成分以及文献[4] 总结的添加元素对相转变温度影响的经验规律, $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金中 Co 相的相转变温度仅为 500 °C 左右, 无论如何不可能达到 1000 °C 以上, 这表明 C 和 Si 两种元素的复合添加作用并不等于这两种元素单独添加时所产生作用的简单迭加。实验结果表明, 同时添加 C 和 Si 元素可以有效而显著地提高 Co 合金发生无扩散马氏体相转变的温度, 扩大室温下稳定的 hcp-Co 相的相区, 使室温下的 hcp 结构更加稳定, 这对于需要获得室温 hcp 结构钴基合金的高矫顽力磁性合金、耐

磨合金等具有十分重要的意义。Si 和 C 元素复合添加对 Co 合金相转变温度影响的机理有待进一步研究。

3 结论

1) $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金在 1000 °C 均匀化处理 7 d 后水淬至室温, 经过无扩散马氏体相转变, 其基体 Co 相具有完全的 hcp 结构, 晶格常数为 $a = 0.2505 \text{ nm}$, $c = 0.4073 \text{ nm}$ 。

2) $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金中复合添加 C 和 Si 元素, 可以有效地提高 Co 相的 fcc \rightarrow hcp 的平衡相转变温度 (大于 1000 °C), 使 hcp 相区扩大, hcp 结构得到稳定。

3) $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ 合金在 1000 °C 均匀化处理 7 d 后水淬至室温, 其第二相石墨的石墨化度为 0.98, 石墨的晶体结构相当完善, 晶格常数 $a = 0.2465 \text{ nm}$, $c = 0.6711 \text{ nm}$, 石墨相中不含 Si, 仅含 1% 左右的 Co。

4) 合金的 hcp-Co 相中 C 的固溶度在 1000 °C 时为 0.69% 左右, 而 Si 的固溶度则大于 7.1%。

[REFERENCES]

- [1] ZHENG Jian-xuan (郑建宣) and LI Guo-yun (李国运). La-Co-Ni 三元系相图 [J]. Acta Physical Sinica (物理学报), 1982, 31(5): 674.
- [2] Benaissa M, Humbert P, Lefakis H, et al. Structural characterization of Co in sputtered Ta/Co/Ta thin film sandwiches [J]. J Magn Magn Mater, 1995, 148: 15.
- [3] ZHANG Hai-yan (张海燕), HE Yan-yang (何艳阳) and XUE Xin-min (薛新民). 石墨镶嵌 Co 纳米晶的形成及其特性 [J]. J Functional Materials (功能材料), 1999, 30(1): 63.
- [4] Brooks C R. Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Metals (有色金属的热处理、组织与性能) [M]. DING Fu (丁夫), GUO Xie-qu (郭协取) and YANG Xue-han (杨华翰) transl. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988. 246.
- [5] CHEN Guo-min (陈国民). High Temperature Alloys (高温合金) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988. 205.
- [6] Luoshake M. Strength and Life of Hard Alloy (硬质合金的强度和寿命) [M]. HUANG He-zhu (黄鹤翥) transl. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990. 35.
- [7] de Saldivar G A, Mani M A and Salinas R A. Effect of solution treatments on the fcc/hcp isothermal martensitic transformation in Co-27Cr-5Mn-0.05C aged at 800 °C

- [J]. Scripta Materials, 1999, 40(6): 717.
- [8] de Saldivar G A J, Mani M A and Salinas R A. Formation of hcp martensite during the isothermal aging of an fcc Co-27Cr-5Mn-0.05C orthopedic implant alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30A: 1177.
- [9] ZHANG Wen-jie(张文杰) and LI Nan(李楠). Carbon Composite Fireproof Materials(碳复合耐火材料) [M]. Beijing: Science Press, 1990. 70.
- [10] Siwen M V. Structure and Properties for Ceramics(陶瓷的结构与性能) [M]. GUO Jing-kun(郭景坤) transl. Beijing: Science Press, 1998. 167.
- [11] Ishida K and Nishizawa T. The C-Co (Carbon-Cobalt) system [J]. Journal of Phase Equilibria, 1991, 12(4): 417.
- [12] Duvsan Lexa, Kematick R J and Myers C E. The activity of cobalt and silicon in the Co-Si system with special focus on the α -Co solid solution [J]. Metallurgical and Materials Transaction A, 1997, 28A: 909.
- [13] CHEN Yun-gui(陈云贵), CHEN Yuan-fu(陈远富), TU Ming-jing(涂铭旌), et al. 具有巨磁热效应的GdSiGe系磁致冷新材料的介绍 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9(Suppl. 1): 290.
- [14] WU Shi-wei(吴世伟), ZHANG Li-ping(张丽萍), ZENG Ling-min(曾令民), et al. ErCoSn的X射线粉末衍射数据及Rietveld结构精化 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(Suppl. 1): 242.

Structure and phase transformation for $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ magnetic alloy quenched at high temperature

GU Zheng-fei, LIU Zheng-yi, ZENG De-chang, ZHONG Xi-chun, WEI Xing-zhao, LUO Cheng-ping
(Mechanotronic Department, South China University of Technology,
Guangzhou 510640, P. R. China)

[Abstract] The structure and phase transformation were investigated for $\text{Co}_{72.7}\text{C}_{11.8}\text{Si}_{15.5}$ alloy homogenized at 1 000 °C for 7 d, then quenched in water by means of X-ray diffraction, TEM, FESEM and EP. The alloy consists of both hcp-Co as matrix ($a = 0.2505 \text{ nm}$, $c = 0.4073 \text{ nm}$) and hexagonal graphite as the second phase ($a = 0.2465 \text{ nm}$, $c = 0.6711 \text{ nm}$). No (200) reflection of fcc-Co high temperature phase is detected, which shows that the phase transformation from fcc to hcp has been completed, and the transformation temperature in equilibrium is over 1 000 °C. Stable hcp-Co alloy is readily obtained by adding C and Si elements into Co metals.

[Key words] Co-C-Si alloy; phase transformation; structure

(编辑 袁赛前)