

Mn-Al-C永磁合金相变动力学 及 τ 相的稳定性

张荣芬 史振华

(精密合金教研室)

摘 要

本文研究了成分为Mn 69.40%、Al 29.86%、C 0.58% 3元合金的相变动力学和3种不同成分Mn-Al-C合金的恒温转变过程,还用示差热分析法测定了合金在加热过程中相变的临界温度。实验结果表明:合金的恒温转变过程随成分不同而变化,处于亚共析成分时, τ 相分解先析出 γ 相;处于过共析成分时, τ 相分解先析出 β -Mn相。 τ 相的稳定性取决于Mn/C比,含碳量一定,随Mn含量增加, τ 相稳定性降低。必须使合金中的含碳量超过其在 τ 相内的溶解度极限,才能提高 τ 相的稳定性。

关键词: 相变, 共析, 动力学, 永磁合金

The Dynamics of Phase Transformation and Stability of τ Phase for Mn-Al-C Alloy

Zhang Rongfen Shi Zhenhua

Abstract

The dynamics of phase transformation of the ternary alloy which consists of 69.40wt% Mn, 29.86wt% Al, 0.58wt% C, and constant temperature for three types of Mn-Al-C have been researched. The critical temperature of base transformation of the alloys were measured by DTA. It

indicated that the transformation temperature for these alloy varied with the different compositions. In the sub-eutectic composition, phase decomposed, γ -phase precipitated first. But in over-eutectic composition, β -Mn phase precipitated from τ -phase. When the content of C was constant, the stability of τ -phase decreased with the increase of Mn content.

Key words: phase transformation, eutectic, dynamics, magnetic alloy

前 言

Mn-Al-C永磁合金是一种新型的永磁材料, 它不含有稀缺元素Co, 原材料资源丰富, 具有能与AlNiCo永磁合金相媲美的优良磁性能。日本生产的Al_{max}-B各向异性Mn-Al-C永磁合金的磁性能⁽¹⁾为: Br = 5200~6000Gs, Hc = 2000~2600Oe, (BH)_{max} = 5~6MGOe; 研究达到的最高磁特性为: Br = 6080Gs, BHc = 3370Oe, iHc = 3820Oe, (BH)_{max} = 8.1MGOe。北京钢铁学院和武汉冶金研究所等单位共同研制的各向异性Mn-Al-C合金的磁性能, 已达到日本生产水平。

目前, 各向异性Mn-Al-C永磁合金的高性能是用合金化和热挤压成型方法来获得的。加入合金元素C, 提高了亚稳铁磁性 τ 相的稳定性, 使合金能在较高的温度范围内进行热挤压, 通过热塑性变形使 τ 相的晶粒细化并形成晶体结构。显然, 进一步了解 τ 相稳定性与成分、温度的依赖关系, 对制定热挤压工艺是有指导意义的。为此本文研究了Mn 69.40%, Al 29.86%, C 0.58%三元合金的相变动力学及不同Mn含量对 τ 相性的影响。

1 试样制备及实验方法

合金的制备是将电解锰, 0A号铝和石墨在非真空感应炉内冶炼, 在1400~1450℃熔炼30min, 浇注成圆柱形铸件。所研究的合金成分见表1。从铸件上分别切割厚1mm和5mm试样作为X射线和金相观察样品。

样品热处理在空气中进行, 处理后的样品经浸蚀后, 在光学显微镜下观察样品的金相组织。用X-650型电子探针分析微区成分来分辨各相。并用M-V2型定量金相显微镜进行定量分析, 确定各相的体积百分数。在APD-10型X射线仪上, 用Cu靶辐射, 确定合金中不同的相结构。用CR-G高温差热仪, 测定加热过程中 ϵ 相转变过程。

表1 合金成分, wt%
Table 1 Composition of alloy, wt%

No.	16-2	16-6	18-12	15-9
Mn	69.40	70.52	71.06	72.68
Al	29.86	28.49	28.54	26.80
C	0.58	0.54	0.53	0.54

2 实验结果及讨论

2.1 Mn-Al-C永磁合金动力学曲线的绘制

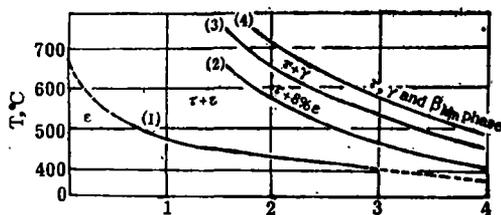
将表1中成分为69.40%Mn, 29.68%Al, 0.58%C的16-2合金样品, 在1150℃固溶2h, 迅速淬火到室温以便获得ε相单相组织(多边形的晶界组织), 然后在400~750℃的范围内, 每隔50℃经不同时间等温回火, 用光学显微镜和定量金相显微镜观察来确定各个回火温度下, τ相、γ相、β-Mn相开始析出的时间和各相的体积百分数, 由此绘出该合金的相变动力学曲线示于图1。

(1) 图1中最下面的①线为ε→τ转变线, 即是τ相转变开始线, 在低于400℃或高于600℃τ相析出线段是外推法求得的。

τ相析出是利用光学显微镜来观察, τ相和ε相在显微镜下的反光能力很近似, 均为白色, 只是τ相较暗, 且呈孪晶。从τ相形成过程⁽²⁾即ε→ε'→τ的相变晶体几何学位间关系上很容易形成孪晶得到解释。故以此作为判据来确定不同温度下τ相开始析出的时间。

(2) 图1中第二条即为②线为ε相转变终了线, 这是由定量金相分析结果, 把还剩余8%体积百分数的ε相, 作为ε相转变结束绘出的曲线。M-V2型定量金相显微镜测量原理是以组织中各种相的衬度不同, 进行分析。若两相的衬度反差大, 则测出的结果准确度高, 反之, 则测量结果存在一定误差。高于650℃τ相更不易测准。

(3) 图1中③为γ相和④为β-Mn相的开始析出线是分别根据金相组织中发现细小的γ相和β-Mn相时绘出的。ε相转变结束后, 在700℃以下较宽的温度范围内有一段稳定存在的区间, 随着回火时间延长, 首先从τ相中分解出γ相, γ相在缺陷处不均匀形成, 析出细小的孤立的白亮质点。有明显的边界, 当回火时间延长到β-Mn相形成时, 往往是紧靠着γ相析出β-Mn相呈白色块状, 但不如γ相光亮, 且无明显边界。在700℃不同时间回火后的组织变化和X射线衍射数据表明, 700℃1h后, 样品出现了γ相衍射线, 金相组织为τ+γ+碳化物如图2; 在同一温度下回火5h后, 除γ相衍射峰强度继续增大外, 同时发现了β-Mn衍射线, 金相组织为τ+γ+βMn+碳化物(图3)。



①τ相开始形成时间; ②ε相转变终了时间(剩8%ε+τ);
③AlMn(γ)开始形成时间; ④β-Mn开始形成时间
图1 69.40%Mn, 29.86%Al, 0.58%C的Mn-Al-C合金相变动力学曲线

Fig.1 Curve of dynamics of phase transformation of Mn-Al-C alloy consisting of 69.40wt% Mn, 29.86wt% Al and 0.58wt% C

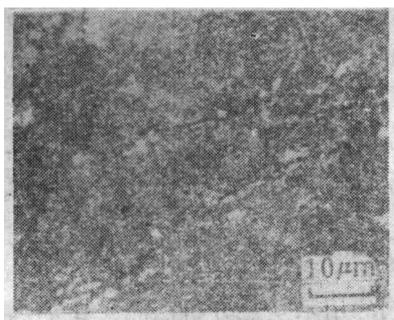


图2 τ+γ+碳化物
Fig. 2 τ-Phase, γ-phase and carbide



图3 τ+γ+βMn+碳化物
Fig.3 τ-phase, γ-phase, βMn-phase and carbide

2.2 不同Mn含量对 τ 相稳定性的影响

为了比较不同成分合金相变动力学的差异, 将表1所列18-12, 15-9 2种合金的样品, 固溶淬火后, 在500~650℃区间进行回火, 观察恒温转变过程的组织变化。结果显示于表2, 并绘制了部分恒温转变图(图4)。

表2 不同温度下的相变

Table 2 Phase transformation at different temperatures

Tempering temperature ℃	Time for τ -phase starting precipitate min			Time for γ -phase ending precipitate min	Time for β -phase starting precipitate min	
	16-2	18-2	15-9		18-2	15-9
500	5	10	20	2100	1200	1020
550	3	5	12	720	500	380
600	3	5	7	240	180	150
650	-	3	5	100	80	60

由图可见, 含碳量基本相同的几种合金, 由于含Mn量的不同, 而使 ϵ 相恒温转变过程的相变速度、相变产物和 τ 相存在区间发生差异。

(1) 随Mn含量的增加, ϵ - τ 转变速度减缓, 形成 τ 相的时间推迟, 图中 τ 相开始形成曲线, 依次向右移。

(2) 随Mn含量增加, τ 相分解的时间提前, 图中 β -Mn相开始形成曲线左移,

表明 τ 相单相区缩小, τ 相稳定性降低。从18-12, 15-9样品在650℃回火5h后的X射线衍射谱线上可以看到, 15-9样品的 β -Mn衍射线条的相对强度远大于18-12样品的 β -Mn相衍射线条的相对强度, 说明Mn含量增加, β -Mn相生成速度和生成量也都显著增大。前已报导^[3]当含Mn量>73%时, ϵ 相转变开始就同时产生 $\tau + \beta$ -Mn, 不存在 τ 相单相区。

(3) τ 相的分解产物, 随Mn含量的不同发生明显变化, 低Mn成分的16-2样品, 按 $\epsilon \rightarrow \tau \rightarrow \tau + \gamma \rightarrow \tau + \gamma + \beta$ -Mn过程进行相变, Mn含量提高, 16-6、18-12、15-9样品, 按 $\epsilon \rightarrow \tau \rightarrow \tau + \beta$ -Mn $\rightarrow \tau + \beta$ -Mn + γ 过程进行相变。即处于亚共析成分, (69.40%Mn)的样品先共析出 γ 相, 处于过共析成分($\geq 70.5\%$ Mn)的样品先共析出 β -Mn相。金子秀夫^[4]研究含Mn量小于72.2%, Mn-Al 2元合金恒温转变, 得到的相变过程为 $\epsilon \rightarrow \tau \rightarrow$ 共析相($\gamma + \beta$ -Mn), 未指出有先共析产物。本文的结果与文献^[5]研究Mn-Al-C 3元合金的结果相一致。

2.3 加热过程中相变随Mn含量的变化

为了进一步分析Mn含量对 τ 相稳定性的影响, 用示差热分析法测定了加热过程中的相变温度。16-2、16-6、18-12, 15-9样品经过1150℃固溶水淬后, 在CR-G高温差

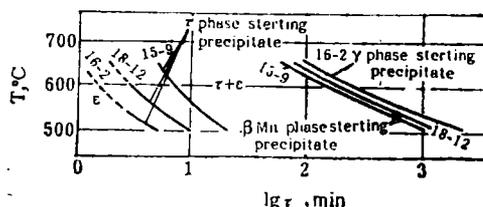


图4 不同合金成分 时间-温度-转变量图
Fig.4 TTT diagram of different alloys

热仪上,以10℃/min的加热速度进行测量,差热量程为20mV,温度量程为20mV,灵敏度±25μV,得到DTPA曲线,曲线上出现两个吸热峰,前者为共析转变,后者为包晶转变。测得的相变温度综合于表3。

从以上结果可见:

(1)随着含Mn量增加,包晶转变温度逐渐提高,与Mn-Al₂元平衡相图吻合。

(2)随着含Mn量增加,共析转变温度逐渐降低,含Mn量愈高,转变温度下降愈明显。

(3)Mn含量提高,ε相区下移,使ε相转变成τ相的速度减缓,缩小了亚稳态τ相的存在区间,这与图4所示的相变动力学曲线相对应。

上述τ相稳定性与Mn含量的依赖关系,实质上是取决于Mn/C比例。实验证实⁽⁶⁾碳在τ相中的溶解度极限为(0.1Mn-6.6),16-2、16-6、18-12、15-9合金中含碳量虽然接近,但碳在τ相中的过饱和程度都不同,对照表4数据表明,共析转变温度随碳在τ相中的过饱和度减少逐渐降低。15-9合金中的含碳量则处于不饱和状态,故共析转变温度迅速下降,τ相稳定性也随之明显恶化。因此,为了提高亚稳铁磁性τ相的稳定性和获得优良的磁性能,合金的含碳量必须超过其在τ相内的溶解度极限。当碳含量大致固定在0.5%时,Mn含量的变化范围是有限的,其上限应小于71%。

表3 加热过程中的相变温度

Table 3 Transformation temperature under heating

No.	Temp. of eutectic transformation	Temp. of eutectic transformation
	℃	℃
16-2	781	1173
16-6	780	1181
18-12	777	1187
15-9	765	1200

表4 碳在τ相中的饱和度

Table 4 Saturation of C in τ-phase

No.	Mn	C	Limit of solubility	Over-solubility
	wt%	wt%	0.1Mn-6.6	of carbon
16-2	69.40	0.58	0.34	+0.24
16-6	70.52	0.54	0.45	+0.09
18-12	71.06	0.53	0.51	+0.02
15-9	72.68	0.54	0.67	-0.13

3 结 论

(1)ε相的恒温转变过程依赖于合金成分,随合金中Mn量变化,相变产物会发生明显差异。含Mn量低(69.4%)处于亚共析成分范围,按ε→τ→τ+γ→τ+γ+β-Mn过程进行相变即先共析出γ相;含Mn量≥70.5%处于过共析成分范围,则按ε→τ→τ+β-Mn→τ+β-Mn+γ过程进行相变,先共析出β-Mn相。

(2)含碳量大致相同(0.55%C左右),含Mn量为69.40~72.68%的合金,

随 Mn 含量增高, $\epsilon \rightarrow \tau$ 转变速度减缓, 形成 τ 相的时间推迟, 而 τ 相分解时间提前, 分解速度加快, 因而缩小了 τ 相单相区。

(3) τ 相的稳定性, 取决于碳在 τ 相中的过饱和程度。当合金的含碳量为 0.5%, Mn 量大于 71%, 则处于不饱和状态, 合金共析转变温度下降, ϵ 相区下移, τ 相稳定性明显恶化。因此, 为了提高 τ 相的稳定性, 必须使合金中的含碳量超过其在 τ 相内的溶解度极限。

致谢

本文的试验样品由武汉冶金研究所一室冶炼, 北京钢铁学院精密合金教研室裘宝琴同志参加了金相制备, 物质结构中心 X 光组协助完成了 X 射线分析, 一并谨致谢意。

王小琴、罗运林参加了本试验研究工作。

参 考 文 献

- [1] Kojime, S.: 日本应用磁气学会志 Vol.6 (1982), 18
- [2] Kojime, S. et al: *AIP Conf. Proc.*, 24 (1974), 768
- [3] 史振华等: 北京钢院学报 1982 年增刊 2 122
- [4] 金水秀夫: 日本金属学会志 Vol.31 12 (1967), 1326
- [5] Willi, H.D. et al. *Menth. IEEE Trans. on Mag.*, Vol.16
3 (1980), 534
- [6] 美国专利 3 976,519

铁路运输露天矿陡帮开采工艺研究

荣获1987年国家科技进步二等奖

我院采矿系与马鞍山矿山研究院, 鞍钢大孤山铁矿和鞍钢矿山研究所等合作, 以大孤山铁矿作为试验点, 开展了铁路运输露天矿陡帮开采的可行性研究, 对陡帮和缓帮开采两个方案进行了技术经济比较, 得出铁路运输开拓时期(至1994年), 陡帮开采比缓帮开采推迟剥岩量4300万吨, 可多获利润净现值5900万元。

通过大孤山铁矿工业试验证明, 铁路运输的露天矿, 在现有设备条件下实现陡帮开采, 技术上是可行的。试验确定的工艺结构参数合理, 试验取得的数据可靠, 对类似的矿山有使用价值。该开采工艺推迟初期剥岩量, 减少建设投资, 推迟最终边坡暴露时间, 从而可获明显的经济效益。该项研究成果填补了我国露天开采工艺的一项空白。