

# O spinodalni premeni v zlitini železa s 5 do 24 % Co in 28 % Cr

F. Vodopivec\*, M. Pristavec\*, J. Žvokelj\*,  
D. Gnidovec\* in F. Grešovnik

UDK: 669.018.58:669.112:620.187  
ASM/SLA: M21e, M22g, M23b, SGAn, N8, 2—60, 3—67

Določena je bila temperatura spinodalne premene faze  $\alpha$  in kinetika te premene z dilatometrijo, elektronsko mikroskopijo, rentgensko spektrometrijo in izotermno evolucijo trdote.

relejnega železa, zato vsebujejo tudi nekaj nečistoč. Količina ogljika in mangana sta pod mejo, ki se navaja kot zgornja dovoljena za te vrste zlitin (12, 13). Silicij je bil v eno od zlitin legiran zato, da se poveča stabilnost faze  $\alpha$ , vanadij pa zato, da se doseže v razponu termične obdelave še izločilna utrditev. Vse zlitine smo s kovanjem pre-

## CILJ DELA

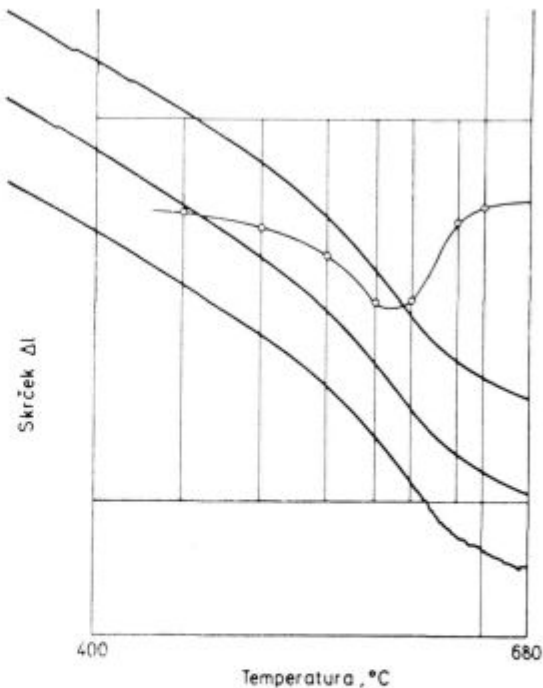
Zlitina železa z 10.5 % Co, 28 %Cr in manjšimi količinami sekundarnih elementov spada med zlitine za permanentne magnetne za masovno rabo. Pred zlitinami AlNiCo, ki dosegajo le nekoliko boljše magnetne lastnosti, se odlikuje po tem, da je predelovalna v toplem in hladnem in je mehansko obdelovalna z odvzemom ostružkov, medtem ko so zlitine AlNiCo obdelovalne le z brušenjem in so nepreoblikovalne.

Sposobnost, da obdrži magnetizem, dobi zlitina tako, da v določenem intervalu temperature  $\alpha$  faza v njej spinodalno razpade na dve komponenti,  $\alpha_1$  in  $\alpha_2$ , ki imata enako kristalno mrežo, vendar imata različno sestavo (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9). Faza  $\alpha_1$  je bogatejša z železom in kobaltom. Termična obdelava obsega več stopenj; najprej žarjenje za homogenizacijo pri temperaturi nad 1000° C, gašenje, segrevanje nad spinodalno temperaturo, ohlajitev na spinodalno temperaturo in počasno kontrolirano ohlajenje ali ohlajenje v magnetnem polju. S temperaturo in trajanjem spinodalne premene se doseže določena velikost spinodalnih faz. Često se ta velikost v literaturi poimenuje kot valovna dolžina, ki vpliva predvsem na remanenco, nato pa se s počasnim ohlajanjem povečuje razlika v sestavi med fazama, pri čemer raste predvsem koercitivna sila. Z ohlajanjem v magnetnem polju se dosegajo boljše lastnosti (6, 10), lastnosti za mnoge namene uporabe pa je mogoče doseči z impulznim magnetenjem po termični obdelavi brez magnetnega polja.

Pri standardni termični obdelavi se dosegajo izotropni magneti, za mnoge namene uporabe pa so bolj primerni anizotropni magneti. Anizotropijo dosežemo tako, da se s hladno deformacijo v velikosti do 60 % spočetka izotropna spinodalna struktura pretvori v tako s podolgovato obliko spinodalnih faz (11). Cilj tega dela je predstaviti nekatera spoznanja in rezultate o spinodalni premeni, ki smo jih dosegli v okviru raziskav, usmerjenih v obladovanje procesa ustvarjanja magnetne anizotropije.

Tabela 1

	Sestava zlitin								
	Elementi 5 %							Fe	
	Co	Cr	C	Mn	Al	Ti	Si		V
1	5.4	28.3	0.022	0.16	1.16	0.54	/	/	razl. do 100 %
2	10.0	27.8	0.025	0.18	1.10	0.55	/	/	razl. do 100 %
3	14.4	27.9	0.026	0.17	1.16	0.51	/	/	razl. do 100 %
4	17.1	28.2	0.023	0.18	1.10	0.58	/	/	razl. do 100 %
5	24.4	27.9	0.028	0.16	1.11	0.57	/	/	razl. do 100 %
6	10.8	29.9	0.032	0.18	/	/	/	/	razl. do 100 %
7	10.2	28.8	0.036	0.17	/	/	0.59	0.07	razl. do 100 %



Slika 1.

Zapisi spremembe dolžine istega vzorca pri treh zaporednih ohlajanjih v dilatometru s temperature 680° C.

Fig. 1

Records of length variations of the same sample in three consecutive coolings in dilatometer from 680° C.

## 2. MATERIALI IN METODIKA DELA

Preizkuse smo izvršili na več zlitinah s sestavo, ki je navedena v tabeli 1. Vse zlitine smo izdelali s taljenjem v indukcijski peči iz elektrolitskega kroma in kobalta ter iz

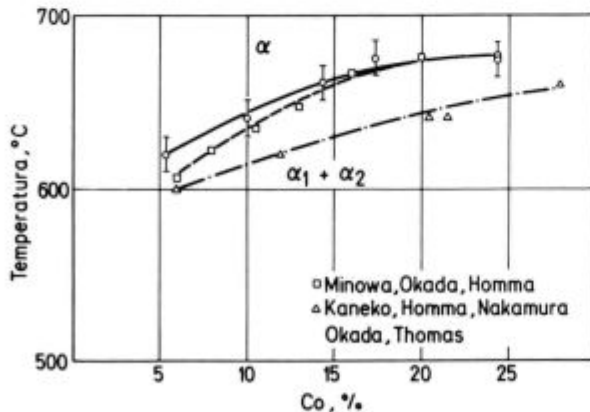
\*1 prof. dr. Franc Vodopivec, dipl. ing. met. — Metalurški inštitut, Ljubljana

delali v palice s premerom okoli 10 mm in iz teh palic izdelali vzorce za preizkuse in preiskave. Dilatometrijske meritve smo izvršili na diferenčnem dilatometru z grafičnim zapisovanjem, mikrostrukturo smo opazovali v optičnem mikroskopu in v presevnem elektronskem mikroskopu. Folije za ta mikroskop smo pripravili z elektrolitskim tanjšanjem.

Termična obdelava je obsegala homogenizacijo z enournim žarjenjem pri 1000 oz. 1200 °C in gašenjem, nato so bili vzorci zadržani 30 min. pri 680 °C, preneseni v peč pri temperaturi 625 do 550 °C in gašeni. **Slika 1** prikazuje dilatometrijske krivulje, posnete pri 3-kratnem ohlajanju istega vzorca. Iz te slike je mogoče zaključiti, da je dilatometrijski zapis ohlajanja zelo razločen in ponovljiv. Z analizo teh in drugih zapisov smo pripravili vse podatke o spinodalni spremeni, ki jih opisujemo v nadaljevanju tega sestavka.

### 3. VPLIV KOLIČINE KOBALTA NA STABILNOST $\alpha$ FAZE

Na **sliki 2** je prikazana odvisnost med količino kobalta in temperaturo, pod katero faza  $\alpha$  ni več obstojna in razpade v obe spinodalni komponenti,  $\alpha_1$  in  $\alpha_2$ . Meja področja faze  $\alpha$ , ki je določena z dilatometrijo, se presenetljivo dobro ujema s tisto, ki je bila določena z elektronsko mikroskopijo in na podlagi magnetnih lastnosti v viru 7. Vrednost te ugotovitve ni samo v potrditvi znane odvisnosti po drugačni metodi, ampak tudi v potrditvi dilatometrije kot metode, primerne tudi za študij spinodalne premene. Na dilatometerskem zapisu je bilo mogoče določiti tudi točko, ki bi jo lahko navidezno razložili kot spodnjo mejo stabilnosti spinodalnih faz  $\alpha_1$  in  $\alpha_2$ . K razlagi tega fenomena se bomo povrnili kasneje. Dilatometrijske analize za pripravo **slike 2** smo izvršili pri hitrosti ohlajanja 300 °C/uro, ki je predpisana za standardna dilatometrijska merjenja, s katerimi se spremlja v jeklih večinoma premena faze  $\gamma$  v fazo  $\alpha$ . Mehanizem spinodalne premene je popolnoma drugačen od alotropske premene, zato smo menili, da je potrebno preveriti, ali je tudi spinodalna premena podvržena podhladitvi. Na **sl. 3** vidimo, da v razponu hitrosti ohlajanja od 60 do 300 °C na uro raste temperatura začetka spinodalne reakcije, torej temperatura stabilnosti faze  $\alpha$ . Podhladitve torej ni zara-

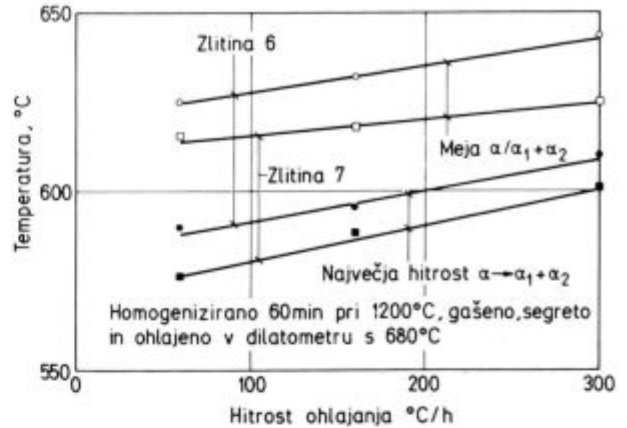


**Slika 2.**

Odvisnost med količino kobalta v zlitinah in temperaturno mejo spinodalne reakcije  $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ . Vrisana sta podatka po virih 7 in 22.

**Fig. 2**

Relationship between the amount of cobalt in alloys and the boundary temperature of spinoidal reaction  $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ . Data from references 7 and 22.



**Slika 3.**

Vpliv hitrosti ohlajanja na temperaturo spinodalne reakcije v zlitinah 6 in 7 (zgoraj) in na temperaturo največje hitrosti spinodalne reakcije (spodaj).

**Fig. 3**

Influence of the cooling rate on the temperature of spinoidal reaction in alloys 6 and 7 (above), and on the temperature of maximal rate of spinoidal reaction (below).

di povečanja hitrosti ohlajanja, temveč se pojavlja pri zmanjšanju hitrosti ohlajanja. Velja še opozoriti, da se isto dogaja tudi v zlitini, ki je legirana s silicijem in vanadijem, ki ima nižje premenske temperature od primerjalne zlitine brez sekundarnih legiranih elementov. Razlika je v obeh primerih visoka in zanesljivo presega ev. nenačnanost merjenja temperature v dilatometru.

Z grafičnim diferenciranjem dilatometrijskih krivulj, podobnih tistim na **sliki 1**, smo določili temperaturo največje hitrosti spinodalne premene. Kot vidimo na spodnjem delu **slike 3**, se tudi ta znižuje skoraj linearno s hitrostjo v razponu ohlajanja od 300 do 60 °C. Tudi temperatura največje hitrosti spinodalne reakcije je nižja v zlitini s silicijem in vanadijem.

Da bi lahko pojasnili **slika 3**, moramo najprej razumeti, kakšen signal dilatometer beleži pri ohlajanju zlitine iz področja obstojnosti faze  $\alpha$ . Pri tem ohlajanju nastajata dva signala, ki se odražata na dolžini preizkušanca. Eden je skrajšanje dolžine zaradi znižanja temperature. To je enako nad temperaturnim področjem, v katerem dilatometer zazna spinodalni proces in pod njim. Dokaz za to je paralelnost dilatometrijskega zapisa nad spinodalnim področjem in pod njim. Vir drugega signala je sprememba specifičnega volumna zaradi tega, ker homogena  $\alpha$  faza razpada v spinodalni komponenti  $\alpha_1$  in  $\alpha_2$ . Ti dve fazi imata enako mrežo kot matična faza  $\alpha$ , vendar drugačno sestavo, zato pa drugačno mrežno konstanto in seveda različen specifični volumen. Faza  $\alpha_1$  je bogata z železom in kobaltom, faza  $\alpha_2$  pa je bogata s kromom. Kobalt in krom sta substitucijsko raztopljena v  $\alpha$  fazi in le malo povečujeta njeno trdoto (14, 15). Sprememba mrežne konstante zaradi spremembe sestave se izraža v spremembi specifičnega volumna, ta pa povzroča koherentne napetosti, ki nastanejo pri prilagoditvi dveh kristalnih mrež enakega tipa, z majhno razliko v mrežni konstanti. O tem bomo razpravljali nekoliko kasneje, ko bomo obravnavali evolucijo trdote med izotermnim žarjenjem.

Oblika dilatometrijskega zapisa jasno kaže, da se skrček hitreje zmanjšuje v temperaturnem razponu, kjer naprava zazna spinodalno reakcijo. To pove, da se zaradi spinodalne premene hitreje zmanjšuje specifični volumen, kot zaradi znižanja temperature. Možni sta dve razlagi: ali je manjši specifični volumen obeh spinodalnih

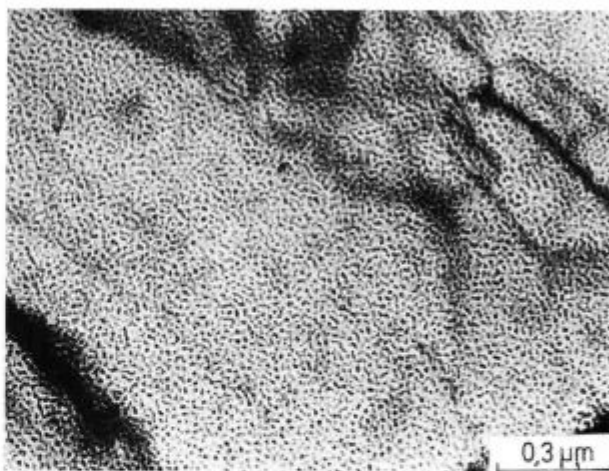
faz ali pa je manjši le specifični volumen tiste faze, ki prevzame vlogo matične faze. Verjetno je to faza  $\alpha_1$ , ki je obogatena z železom in kobaltom ter osiromašena s kromom.

Temelj spinodalne reakcije je prenos elementov iz ene v drugo fazo z difuzijo. To je vzrok, da se pri ohlajanju pod temperaturo največje hitrosti njena hitrost zmanjšuje, čeprav, kot bomo videli kasneje, še ni doseženo ravnotežno stanje. Dokaz za to je približevanje naklona zapisa spinodalne reakcije na **sliki 1** naklonu, ki ustreza temperaturnemu skrčku faze  $\alpha$ . Pod določeno temperaturo dilatometer ne zazna več spinodalne reakcije, zlitina pa tudi pod to temperaturo ohranja strukturo iz spinodalnih faz  $\alpha_1$  in  $\alpha_2$ . Da bi lahko zaznali spinodalno reakcijo v dilatometru, mora v vsakem infinitezimalnem presledku časa spinodalna reakcija povzročiti skrček, ki ga zazna dilatometer. Čim počasnejše je ohlajanje, do tem nižje temperature dilatometer ta skrček zazna. Iz tega sklepamo, da dilatometer zazna spinodalno reakcijo, dokler ni skrček zaradi njenega poteka manjši od skrčka zaradi znižanja temperature, torej dokler je difuzijska mobilnost atomov zadostna, da povzroča določeno izmenjavo atomov med fazama  $\alpha_1$  in  $\alpha_2$ .

Na osnovi tega razmišljanja lahko razložimo, zakaj se temperatura reakcije  $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$  znižuje pri zmanjšanju hitrosti ohlajanja, zakaj prihaja torej do podhladitve pri manjši hitrosti ohlajanja. Začetek spinodalne reakcije ni alotropska reakcija, tudi ni nukleacija, kot pri izločilnem procesu, ampak je razmešanje, ki se v zlitini izvrši po zakonih statistične termodinamike. V začetku so majhne razlike v sestavi med conami, ki se bodo kasneje izoblikovale v fazi  $\alpha_1$  in  $\alpha_2$ , zato je razmešanje nestabilno in je učinkovit tudi proces ponovne homogenizacije. Lahko si predstavimo, da se v začetni fazi izmenjujeta procesa začetka razmešanja in ponovne homogenizacije. Iz dejstva, da se premenska temperatura znižuje pri zmanjšanju hitrosti ohlajanja, sklepamo, da je pri počasnem ohlajanju proces ponovne homogenizacije bolj učinkovit kot pri hitrem ohlajanju, zato nastane stabilno razmešanje šele pri neki nižji temperaturi, ko je zrasla gonilna sila za spinodalno reakcijo. Podoben model lahko uporabimo za razlago, zakaj je temperatura spinodalne premene nižja v zlitini s silicijem in vanadijem, kot v primerjalni zlitini brez teh dveh elementov. Oba elementa sta raztopljena v  $\alpha$  fazi, njuna koncentracija se izraža z določeno termodinamično aktivnostjo, ki v obeh spinodalnih fazah ni enaka. Zato prerazdelitev osnovnih elementov spremlja tudi prerazdelitev vanadija in silicija, skladno s pogojem, da mora biti njuna aktivnost, ne količina, enaka v obeh fazah. Rezultat je, da je za začetek reakcije potrebna večja gonilna sila, ki nastane pri nižji temperaturi.

#### 4. SPINODALNA STRUKTURA

Na **sliki 4** je prikazana spinodalna struktura osnovne zlitine po zadržanju 15 min. pri 615°C. Razločijo se **temni delci v svetlejšem matriksu**. Verjetno je **svetla faza  $\alpha_1$** , ki je bogata s kobaltom in železom. Pripravili smo serijo vzorcev iz primerjalne zlitine, ki so bili po homogenizaciji pri 1200°C gašeni v vodi, nato žarjeni 30 min. pri 680°C, preneseni v peč pri 615°C in držani od 5 minut do 73 ur. Na **sliki 4** in na posnetkih drugih vzorcev smo na površini 100 mm<sup>2</sup> prešteli število termnih točk, ki smo jih ocenili kot fazo  $\alpha_2$ . Na **sliki 5** je prikazana odvisnost med trajanjem žarjenja pri 615°C in številom delcev faze  $\alpha_2$ . Eksperimentalne točke se dobro ujemajo s parabolično kinetiko zmanjšanja števila delcev faze  $\alpha_2$  s časovnim eksponentom 0,395. V prvem približku rast površine delcev opisuje enak zakon. Če upoštevamo, da sta povr-

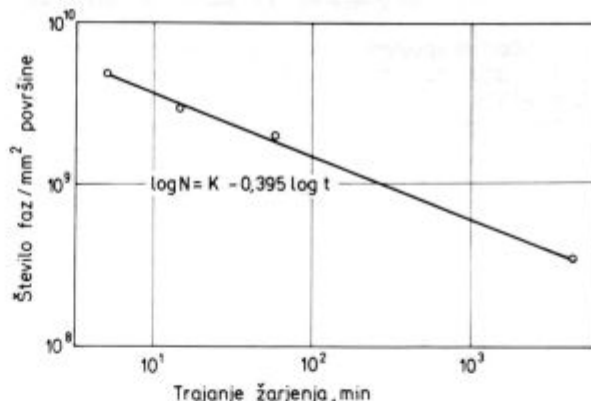


**Slika 4.**

Zlitina 6. Spinodalna struktura po naslednji termični obdelavi: homogenizacija 60 min. pri 1200°C, gašenje, segrevanje 30 min. pri 680°C, prenos v peč pri temperaturi 615°C, zadržanje 15 min. in gašenje. Folija je bila pripravljena z elektrolitskim tanjšanjem.

**Fig. 4**

Alloy 6. Spinoidal structure after the following heat treatment: homogenization annealing 60 min. at 1200°C, quenching, heating 30 min. at 680°C, transfer into furnace at 615°C, holding 15 min., and quenching. Foil was prepared by electrolytic etching.



**Slika 5.**

Vpliv časa zadržanja pri 615°C na število zrn faze  $\alpha_2$  spinodalni mikrostrukturi  $\alpha_1 + \alpha_2$ .

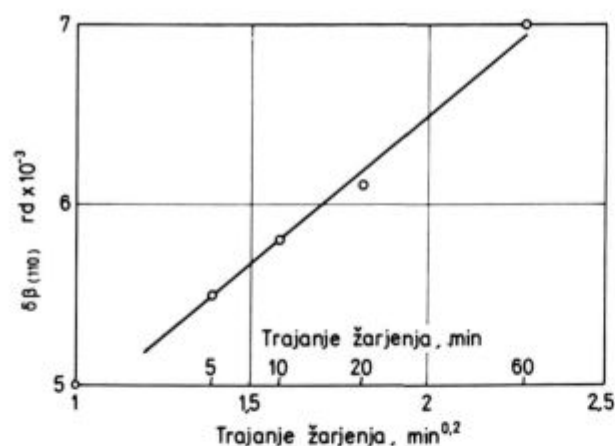
**Fig. 5**

Influence of holding time at 615°C on the number of grains of phase  $\alpha_2$  in the spinoidal microstructure  $\alpha_1 + \alpha_2$ .

šina in premer delcev faze  $\alpha_2$  povezana z razmerjem  $d^2/d$ , dobimo, da je eksponent za linearno rast 0,197. Ta vrednost se dobro ujema s tistimi, ki jih vir 9 navaja za spinodalno dekompozicijo podobne zlitine in za novejšo računalniške simulacije procesa spinodalnega razpada.

Na vzorcih, ki so bili zadržani do 60 minut pri 615°C po standardni termični obdelavi, je bila izvršena analiza na rentgenskem difraktometru. Največja uklonska intenziteta je bila pri črti  $\alpha_{(110)}$ . Širina te črte na polovici intenzitete je bila povezana s trajanjem izotermnega zadržanja s parabolično kinetiko (**sl. 6**) s časovnim eksponentom 0,2, torej praktično z enakim eksponentom, kot pri kinetiki linearne rasti spinodalnih faz.

Razširjenje črte  $\alpha_{(110)}$  razlagamo s prerazdelitvijo osnovnih legirnih elementov, ki spremlja spinodalno trans-



Slika 6.

Vpliv časa zadržanja pri 615° C na širino črte  $\alpha_{(110)}$  na polovici intenzitete.

Fig. 6

Influence of holding time at 615° C on the width of line  $\alpha_{(110)}$  on the half intensity.

formacijo. Atomske volumne treh osnovnih sestavnih elementov zlitine železa, kroma in kobalta so:  $V_{Fe} = 11,76 \text{ nm}^3$ ,  $V_{Cr} = 12,001 \text{ nm}^3$  in  $V_{Co} = 11,128 \text{ nm}^3$  (16). Sprememba sestave faz zaradi spinodalne reakcije inducira spremembo specifičnega volumna, ki se izraža v spremembi mrežne konstante in v razliki v izmerjeni širini črte  $\alpha_{(110)}$ .

Identičen eksponent za kinetiko rasti linearne velikosti spinodalnih faz in mrežnega parametra vodi k sklepu, da sta velikost in sestava spinodalnih faz dva neodvisna parametra. Drugače rečeno: določeni velikosti spinodalnih faz je pripisana določena razlika v sestavi, vsaj po kratkih časih izotermnega trajanja spinodalne transformacije, ki so značilni za termomagnetno obdelavo te vrste zlitin.

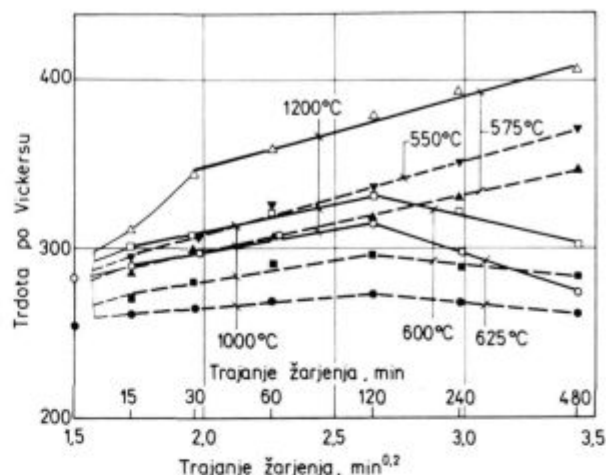
Povedati je potrebno, da je v viru 9 objavljen diagram, ki kaže, da je dosežena konstantna koncentracija kroma v fazi  $\alpha_2$  že po nekaj minutah zadržanja pri 600° C. Ta podatek ni skladen z našimi meritvami mrežnega parametra, in seveda tudi s pravkar predstavljeno razlago soodvisnosti med sestavo in velikostjo spinodalnih faz. Dodaten dokaz, da reakcija še ni končana po nekaj minutah, bo predstavljen v naslednji točki te razprave, kjer bomo videli, da trdota zlitin raste še po večurnem izotermnem zadržanju.

### Evolucija trdote med spinodalno premeno

Za več zlitin je bila določena evolucija trdote med izotermnim zadržanjem v razponu temperature med 525 in 625° C v trajanju od 15 minut do 8 ur (17). Povzemamo le rezultate dveh zlitin, ki se nam zdijo potrebni za boljše spoznavanje kinetike in mehanizma spinodalne premene ter njeno prepletanje z izločilno utrditvijo v intervalu spinodalnih temperatur.

Na sliki 7 je prikazana evolucija trdote pri žarjenju osnovne zlitine v razponu temperatur 625 do 550° C po homogenizaciji pri 1000 in 1200° C. Pri najnižji temperaturi spinodalne premene 525° C je bil porast trdote zelo počasen in ni dal podatkov, ki bi jih lahko uporabili pri razlagi spinodalne premene.

Po homogenizaciji pri 1000° C trdota počasi raste, pri zadržanju pri 625 in 600° C doseže nek maksimum, nato spet počasi pada po kinetiki, ki jo opisuje izraz po-



Slika 7.

Sprememba trdote pri zadržanju zlitine 6 pri temperaturah 625, 600, 575 in 550° C. Termična obdelava: homogenizacija 60 min. pri 1000 oz. 1200° C, gašenje, žarjenje v svinčeni kopeli pri različnih temperaturah in gašenje.

Fig. 7

Hardness variation in holding alloy 6 at 625, 600, 575, and 550° C. Heat treatment: homogenization annealing 60 min. at 1000 or 1200° C, quenching, annealing in lead bath at various temperatures, and quenching.

dobnega tipa. Pri nižjih temperaturah, 575 in 550° C, trdota raste hitreje v vsem časovnem intervalu žarjenja. Pri vseh 4 temperaturah je mogoče naraščanje trdote ( $\Delta H$ ) v odvisnosti od časa žarjenja ( $t$ ) opisati s parabolo oblike  $\Delta H = Kt^{0,2}$ .

Pri izotermnem zadržanju, med katerim poteka spinodalna reakcija, se lahko trdota spreminja iz naslednjih razlogov:

- zaradi razpada faze  $\alpha$  v spinodalni fazi  $\alpha_1$  in  $\alpha_2$ ;
- zaradi spremembe v velikosti spinodalnih faz;
- zaradi naraščanja razlike v sestavi spinodalnih faz in
- zaradi tvorbe karbidov in ogljika, ki se je pri temperaturi homogenizacije raztopil v fazi  $\alpha$ .

Bogatenje železa s kromom ali s kobaltom v raztopini ne povečuje pomembno trdote faze  $\alpha$  (14, 15). Iz tega sklepamo, da razmešanje faze  $\alpha$  v dve komponenti, od katerih ena postaja bogatejša s kromom, druga pa s kobaltom, ne mora povečati trdote v znatni meri samo zato, ker se obe fazi utrjujeta z elementi v trdni raztopini. Če to drži, potem tudi velikost spinodalnih faz ne more direktno vplivati na trdoto, saj se njuna trdota zaradi spremembe v sestavi le malo spreminja. Torej povečanje trdote s podaljšanjem žarjenja ni v zvezi z nastankom in velikostjo spinodalnih faz.

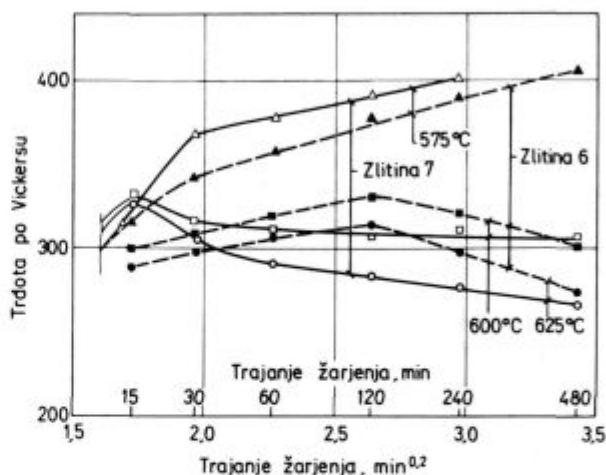
Razmešanje v sestavi, ki spremlja spinodalno premeno, ima za posledico spremembo mrežnega parametra in specifičnega volumna, ki se izraža v popačitvi širine črte  $\alpha_{(110)}$  (sl. 6). Specifični volumen se spreminja, ko se v določenem matriksu nadomeščajo atomi z različnim specifičnim volumnom. Zaradi tega lahko spremljamo spinodalno reakcijo v dilatometru in beležimo s strukturalno analizo razširjenje črte  $\alpha_{(110)}$ . Torej izmenjava elementov povzroča majhne, vendar ne zanemarljive spremembe v mrežni konstanti. Ker ostaja osnovna mreža ista, se obe fazi prilagajata druga drugi, torej ostajata koherentni, tako da na njuni meji nastajajo elastične napetosti, ki so izvor za povečanje trdote. Pričakovati je, da bo kumulativna notranjih napetosti oz. narastek trdote sorazmeren

razliki v mrežnem parametru med obema fazama. Ta raste s parabolno kinetiko z eksponentom 0.2. Logičen je torej sklep, da bo tudi koherentni narastek trdote, v nadaljevanju ga imenujemo spinodalna trdota, opisovala ista parabolna kinetika. Tako kinetiko vidimo na **sliki 7**, kjer je narastek trdote proporcionalen trajanju žarjenja, ki je izraženo v parabolni obliki  $t^{0.2}$ .

V enakih pogojih žarjenja po homogenizaciji pri  $1200^{\circ}\text{C}$  se doseže večja trdota, kot po homogenizaciji pri  $1000^{\circ}\text{C}$ . Te razlike ne moremo razlagati z razliko v velikosti spinodalnih faz iz naslednjih razlogov: Po homogenizaciji pri višji temperaturi najdemo v trdni raztopini v  $\alpha$  fazi več sekundarnih elementov, zato se razlaga efekt temperature homogenizacije z večjo količino sekundarnih elementov v trdni raztopini. Postavlja se, da je po žarjenju pri isti temperaturi dosežena enaka velikost spinodalnih faz, neodvisno od temperature homogenizacije. Indirektno podporo za ta sklep najdemo na **slikah 5 in 7**, kjer vidimo, da manjši velikosti spinodalnih faz ustreza manjši narastek trdote po žarjenju pri določeni temperaturi. Dejstvo, da je trdota višja po žarjenju pri homogenizaciji pri višji temperaturi, zato lahko najverjetneje povežemo z večjo izločilno utrditvijo zaradi tvorbe kromovega karbida, in ne z velikostjo in sestavo spinodalnih faz. Na osnovi **slike 7** ni mogoče odgovoriti na vprašanje, ali se izvrši izločilna utrditev paralelno z spinodalno ali eden od mehanizmov utrditve prehiteva.

S ciljem, da najdemo pravi odgovor, smo opredelili tudi kinetiko utrditve naraščanja trdote v odvisnosti od časa izotermnega žarjenja tudi v zlitini 7 z dodatkom vanadija. Poznano je namreč, da precipitacija kubičnih karbidov ali karbonitridov, na primer vanadijevega in niobijevega karbonitrida, izločilno utrdi ferit, torej fazo  $\alpha$ . Pri enaki sestavi je utrditev obratnosorazmerna kubu volumna precipitativ (18). Kinetika utrditve je odvisna od difuzivnosti vanadija oz. niobija, ker je difuzija teh dveh kovin pri isti temperaturi mnogo počasnejša od difuzije ogljika oz. dušika. Sklepali smo, da bo zaradi dodatka vanadija prišlo do izločilne utrditve, ki bo počasnejša od tiste zaradi precipitacije kromovega karbida, ker je vsebnost vanadija v zlitini mnogo nižja od vsebnosti kroma. Zato morajo atomi vanadija napraviti daljšo pot do izločilnih kalih od atomov kroma, torej bo izločilni proces počasnejši. Na **sliki 8** je prikazana kinetika naraščanja trdote zlitin 6 in 7 po homogenizaciji pri  $1200^{\circ}\text{C}$ . Kinetika utrditve obeh zlitin se jasno razlikuje. Verjetno je absolutna razlika v trdoti odvisna tudi od razlike v sestavi med zlitinama, vendar je tudi jasno, da se pojavi razlika v trdoti, ki jo lahko pripišemo samo tvorbi vanadijevega karbonitrida. Pri visoki temperaturi je dosežen maksimum trdote po kratkem izotermnem zadržanju. V nadaljevanju žarjenja pa se trdota znova znižuje. Pri nizki temperaturi žarjenja trdota enakomerno narašča s podaljšanjem žarjenja in je večja v zlitini z vanadijem, kot v zlitini brez vanadija. Končna trdota po žarjenju pri visoki temperaturi je nižja v zlitini z vanadijem. To seveda pove, da je večja trdota po žarjenju pri nižji temperaturi predvsem posledica izločilne utrditve zaradi vanadijevega karbida. Realna trdota je seštevek spinodalne in izločilne utrditve in je parabolno naraščanje trdote pri obeh zlitinah verjetno le slučajno.

Omenili smo že, da je naraščanje trdote zaradi tvorbe kromovega karbida lahko samo hitrejše od naraščanja trdote zaradi vanadijevega karbida, zato ker imajo vanadijevi atomi daljše difuzijske poti v razredčeni raztopini. Zato je upravičen sklep, da se večji del narastka trdote zaradi tvorbe kromovega karbida izvrši v času, krajšem od 15 minut. Dalje je mogoče zaključiti, da absolutna trdota zlitine brez vanadija predstavlja razliko med



**Slika 8.**

Sprememba trdote pri zadržanju zlitin 6 pri temperaturah 625, 600, 575 in  $550^{\circ}\text{C}$ . Termična obdelava: homogenizacija 60 min. pri  $1200^{\circ}\text{C}$ , gašenje, žarjenje v svinčeni kopeli pri različnih temperaturah in gašenje.

**Fig. 8**

Hardness variation in holding alloy 6 at 625, 600, 575, and  $550^{\circ}\text{C}$ . Heat treatment: homogenization annealing 60 min. at  $1200^{\circ}\text{C}$ , quenching, annealing in lead bath at various temperatures, and quenching.

spinodalno trdoto, ki raste s podaljšanjem časa žarjenja, in izločilno trdoto, ki se zmanjšuje zaradi rasti precipitativ kromovega karbida.

V zlitini 6 raste spinodalna utrditev pribl. do dveh ur žarjenja pri 600 in  $625^{\circ}\text{C}$ . Ko se žarjenje podaljša preko tega časa, prevlada proces mehčanja in trdota se postopoma zmanjšuje. Razlaga ni samo v zmanjšanju izločkov kromovega karbida, ker je to kontinuiran proces, ki se je začel že po najkrajšem žarjenju. Druga razlaga je, da je po približno 2 urah dosežena neka ravnotežna sestava spinodalnih faz, in seveda končna razlika v mrežnem parametru med obema spinodalnima fazama. Nadaljevanje rasti spinodalnih faz lahko le zmanjša koherentne napetosti, ker se zaradi rasti delcev faze  $\alpha_2$  zmanjša površina meje med spinodalnima fazama, kar seveda zmanjšuje kumulativno notranjih napetosti in trdoto. Ker se stalno nadaljuje mehčanje zaradi rasti karbidnih precipitativ, je rezultat relativno hitro manjšanje trdote.

Iz **slike 8** je jasno, da se kinetiki izločilne in spinodalne utrditve razlikujeta. Kinetika naraščanja trdote v zlitini 6 poteka po zakonitosti, ki je značilna za rast spinodalnih faz. Iz tega bi lahko sklepali, da oba mehanizma, spinodalna premena in izločanje karbidov potekata brez medsebojnega vpliva, ki bi se pokazal v trdoti. Kinetika skupne utrditve je seveda odvisna od mehanizma, ki generira večjo trdoto.

## ZAKLJUČKI

1. Z dilatometrijo je bila določena temperatura začetka spinodalne reakcije  $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$  v razponu od 5 do 24 % Co, ki se dobro ujema s tisto, ki je bila določena na osnovi magnetnih meritev in elektronske mikroskopije.

2. Temperatura spinodalne premene se znižuje s **pomembno hitrostjo ohlajanja v intervalu od 300 do 50 K** na uro. Temperatura spinodalne premene je nižja v zlitini, ki vsebuje vanadij in silicij, kot v osnovni zlitini brez teh dveh elementov.

3. Linearna velikost spinodalnih faz raste po parabolni kinetiki z eksponentom 0.2. Po kinetiki z istim ek-

spontantom se večja tudi razlika v mrežnem parametru med spinodalnima fazama  $\alpha_1$  in  $\alpha_2$  zaradi izmenjave elementov s specifičnim različnim atomskim volumnom med njima.

4. Pri izotermnem zadržanju v razponu temperatur med 625 in 550° C raste trdota zlitine po parabolični kinetiki z eksponentom 0,2. Vzrok je rast razlike v specifičnem volumnu med spinodalnima fazama. To ustvarja na meji med obema koherentne prilagoditvene napetosti, ki se manifestirajo v povečanju trdote.

#### LITERATURA

1. H. Kaneko, M. Homma in T. Monowa: Effect of V and V+Ti additions on the structure and properties of FeCrCo ductile magnet alloys; IEEE Transactions on Magnetism Mag. 12, 1976, 977–979.
2. G. Y. Chin, J. T. Plewes in B. C. Wonsiewicz: New ductile CrCoFe permanent magnet alloys for telephone receiver applications; J. Applied Physics 49(3), 1978, 2046–2048.
3. M. Okada, G. Thomas, M. Homma in H. Kaneko: Microstructure and magnetic properties of FeCoCo alloys; IEEE Transactions on Magnetism Mag. 14, 1978, 245–252.
4. B. C. Wonsiewicz, J. T. Plewes in G. Y. Chin: Cold formable CrCoFe alloys for use in the telephone receiver; IEEE Transactions on Magnetism Mag. 15, 1979, 950–956.
5. S. Yin G. Y. Chin in B. C. Wonsiewicz: A low cobalt ternary CrCoFe Alloy for telephone receiver magnet use; IEEE Transactions on Magnetism Mag. 16, 1980, 139–146.
6. M. L. Green, R. C. Sherwood, G. Y. Chin, J. H. Wrenick in J. Bernardini: Low cobalt CrCoFe and CrCoFe-X permanent magnet alloys; IEEE Transactions on Magnetism Mag. 16, 1980, 1053; 1055.
7. T. Minowa, M. Okada in M. Homma: Further studies on the miscibility gap in an FeCrCo permanent magnet system; IEEE Transactions on Magnetism Mag. 16, 1980, 529–533.
8. W. Erwens: Chrom-Eisen-Cobalt-Werkstoffe: Neue verformbare Dauermagnete; Techn. Mitt. Krupp-Forsch. Ber. 40, 1982, 109–116.
9. F. Zhu P. Haasen in R. Wagner: An atom probe study of the decomposition of FeCrCo permanent magnet alloys; Acta Metall. 34, 1986, 457–463.
10. S. Yin in N. V. Gayle: Low cobalt CrCoFe magnet alloys obtained by slow cooling under magnetic field; IEEE Transactions on Magnetism Mag. 16, 1980, 526–528.
11. S. Yin, N. V. Gayle in J. E. Bernardini: Deformation aged CrCoCuFe permanent magnet alloys; IEEE Transactions on Magnetism Mag. 16, 1050–1052.
12. T. S. Chin, C. Y. Chang in T. S. Wu: The effect of carbon on magnetic properties of an FeCrCo permanent magnet alloy; IEEE Transactions on Magnetism Mag. 18, 1982, 781–788.
13. T. S. Chin, C. Y. Chang, T. S. Wu, T. K. Hsu in Y. H. Chang: Deteriorating effect of manganese on magnetic properties of FeCrCo permanent magnet alloys; IEEE Transactions on Magnetism Mag. 19, 1983, 2035–2037.
14. E. Hornbogen: Verfestigungsmechanismen in Stählen (Steel Strengthening Mechanisms), Climax Molybdenum Company, 1970, Greenwich, USA, 1–15.
15. C. Strassburger: Entwicklung zur Festigkeitsteigerung von Stählen; Verlag Staheisen mbH, Düsseldorf, 1976.
16. W. B. Pearson: The crystal chemistry and physics of metals and alloys, Wiley Interscience, New York, 1972.
17. F. Vodopivec, D. Gnidovec, J. Žvokelj in M. Grašič: Uticaj sekundarnog legiranja na magnetske osobine legura FeCrCo za permanentne magnete; Rudarstvo, Geologija i Metalurgija 37, 1986, 975–979.
18. R. B. G. Yeo, A. G. Melville, P. E. Repas in J. M. Gray: Properties and control of hot rolled steels; Journal of Metals 20, 1968, 33–43.
19. H. Kaneko, M. Homma, N. Nakamura, M. Okada in G. Thomas: Phase diagram of FeCrCo permanent magnet alloys; IEEE Transactions on Magnetism Mag. 13, 1977, 1325–1327.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Umwandlung ist mittels der dilatometrischen, elektronenmikroskopischen, röntgen diffraktometrischen Methoden, so wie durch die isotherme Evolution der Härte untersucht worden. Die Temperaturgrenze an welcher die spinodale Reaktion verläuft, und die mit dem Dilatometer bestimmt worden ist, stimmt sehr gut überein mit der, die in der Literatur angegeben wird, und ist durch andere Methoden bestimmt worden.

Die Temperatur der spinodalen Umwandlung ist niedriger bei kleinerer Abkühlungsgeschwindigkeit, niedriger wird aber auch durch die Beimengen sekundärer Legierungselemente.

Bei isothermer Haltedauer bis 60 min, wachsen die Grösse der spinodalen Phasen, und der Unterschied im Parameter des Kristallnetzes nach der parabolischen Kinetik mit dem Zeitexponent 0,2. Auch die Härte wächst nach der parabolischen Abhängigkeit mit dem Zeitexponent 0,2. Daraus kann entnommen werden, dass sie von den koherenten Spannungen zwischen den spinodalen Phasen abhängig ist die wegen der verschiedenen spezifischen Volumen beider Phasen entstehen und eine Folge der Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung sind.

#### SUMMARY

The transformation was studied by dilatometry, electron microscopy, X-ray diffraction, and isothermal evolution of hardness. The transformation temperature of spinodal reaction determined by dilatometer is in good agreement with that given in references and determined by other methods. The temperature of spinodal transformation is lower at lower cooling rates and it is lowered also with additions of secondary alloying ele-

ments. In isothermal holding up to 60 min. the size of spinodal phases and difference in lattice parameter follow the parabolic kinetics law with time power of 0.02. Also the increase of hardness follows such a law. Thus the conclusion can be made that hardness depends on the coherent stresses between the spinodal phases which occur due to various specific volumes of the both phases, as a consequence of composition variation.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переходы мы исследовали при помощи дилатометрии, электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и изотермической эволюции твёрдости. Температурный предел где протекет спинодальная реакция, которая определена при помощи дилатометра хорошо согласуется с той температурой, которая приводится в литературе, и была определена другими методами. Температура спинодального перехода более низка при меньшей скорости охлаждения, её снижают также примеси вторичных легированных элементов. При изотермической задержки до 60-ти минут

растёт величина спинодальных фаз и разница в параметре кристаллической сети по параболической кинетики с временным показателем 0.2. Также и твёрдость по параболической зависимости с временным показателем 0.2. Из этого можно заключить, что параболическая зависимость зависит от когерентных напряжении между спинодальными фазами, которые образуются вследствие различных специфических объёмов обеих фаз, которые представляют собой разницу в составе сплава.