

Mo 元素对激光粉末床熔融 Co-Cr-Fe 合金组织与性能的影响

何亚洲¹, 侯雅青², 米志杉², 王梓宇¹, 路勇超², 李小群², 周栋³, 苏航³

(¹ 华北理工大学 河北钢铁实验室, 河北 唐山 063210)

(² 钢研国际新材料创新中心(深圳)有限公司, 广东 深圳 518045)

(³ 中国钢研科技集团有限公司, 北京 100081)

摘要 采用 Co、Cr、Fe 和 Mo 单质元素混合粉末作为激光粉末床熔融的原材料, 以原位合金化的方式制备了 15Co-25Cr-(60-x)Fe-xMo ($x=0\text{-}5$, wt.%) 的成分梯度样品。研究了不同 Mo 含量试样的成分均匀性、相结构及微观组织。并结合实验结果与第一性原理计算, 研究了 Mo 含量对磁性能的影响。结果表明: 所有样品均实现了合金化且无孔洞或未熔颗粒等缺陷。随着 Mo 元素含量的增加, 试样的磁性能呈现出先增加后降低的趋势。当 Mo 含量为 3 wt.% 时, 试样具有最佳的磁性能, 其矫顽力(H_c)、剩磁(B_r)和最大磁能积($(BH)_{max}$)分别为 26.54 kA/m、0.9 T 和 11.56 kJ/m³。此外, Mo 的添加也提高了试样的显微硬度, 15Co25Cr57Fe3Mo 合金的显微硬度为 424 HV_{0.5}。

关键词 激光技术; 激光粉末床熔融; 原位合金化; Co-Cr-Fe

中图分类号 TG142 文献标识码 A

Effect of Mo Element on the Microstructure and Properties of Laser Powder Bed Fusion Co-Cr-Fe Alloy

He Yazhou¹, Hou Yaqing², Mi Zhishan², Wang Ziyu¹, Lu Yongchao², Li Xiaoqun², Zhou Dong³, Su Hang³

(¹Hebei Iron and Steel Laboratory, North China University of Science & Technology, Tangshan 063210, China)

(² Research Institute of Advanced Materials (shenzhen) Co., LTD, China Iron & Steel Research Institute Group, Shenzhen 518045, China)

(³ China Iron & Steel Research Institute Group Co., Ltd, Beijing 100081, China)

Abstract Compositionally graded 15Co-25Cr-(60-x)Fe-xMo ($x=0\text{-}5$, wt.%) specimens were fabricated via laser powder bed fusion (LPBF) using blended elemental powders of Co, Cr, Fe, and Mo, employing an in-situ alloying strategy. The compositional homogeneity, phase constitution, and microstructure of the specimens with varying Mo content were systematically investigated. Furthermore, the influence of Mo content on the magnetic properties was elucidated by integrating experimental findings with first-principles calculations. The results indicate that all specimens achieved full alloying without defects such as porosity or un-melted particles. The magnetic properties exhibit a non-monotonic trend

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3702501)

通信作者: *E-mail: hangsu@vip.sina.com

作者简介: 何亚洲, 男, 1994 年生, 博士, 讲师, 华北理工大学。E-mail: yzhe@ncst.edu.cn

with increasing Mo content, initially enhancing before deteriorating. Optimal magnetic performance is obtained at 3 wt.% Mo, yielding a coercivity (H_c) of 26.54 kA/m, a remanence (B_r) of 0.9 T, and a maximum energy product ($(BH)_{max}$) of 11.56 kJ/m³. Additionally, Mo incorporation was found to enhance the microhardness of the alloys, with the 15Co25Cr57Fe3Mo sample exhibiting a hardness of 424 HV_{0.5}.

Key words Laser technology; Laser powder bed fusion; In-situ alloying; Co-Cr-Fe

Corresponding author: Su Hang, Ph. D., Professor, China Iron & Steel Research Institute Group Co., Ltd, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 010-62182506, E-mail: hangsu@vip.sina.com

1 引 言

激光粉末床熔融 (LPBF) 技术是最具发展前景的增材制造 (AM) 技术之一，在制备具有复杂几何形状和优异机械性能部件方面显示出巨大的优势^[1, 2]。在该技术中，粉末层以逐层堆叠的方式铺放，并由高速移动的激光束进行瞬间熔化。LPBF 过程中的冷却速率可达 $10^5\sim10^7$ K/s，快速凝固所产生的超细微观结构能让零件具备更优性能^[3, 4]。尽管该技术潜力巨大，但其工业应用仍然受限。一个重大挑战在于，目前已经开发的可打印的材料牌号数量十分有限，与传统材料领域的成熟材料牌号相比不足 1%^[5, 6]。

把两种以上的异质混合粉末作为 LPBF 的原材料，借助 LPBF 的高能激光束，让这些异质混合粉末实现原位合金化，能高效制备出成分各异的合金试样，从而为 AM 的成分设计开辟了新的技术思路。近年来，激光原位合金化技术逐渐成为 LPBF 新材料研究的热点。

Gao 等^[7]以 CoCrFeNi 和 Cu 混合粉末为原料，通过 LPBF 原位制备了 CoCrCuFeNi 抗菌高熵合金，研究结果表明：CoCrFeNi/Cu 粉末混合物的 LPBF 可以实现原位合金化，并表明 LPBF 原位合金化制备的 CoCrCuFeNi 高熵合金比传统铸造冶金工艺制备的相同 CoCrCuFeNi 高熵合金具有更好的抗菌能力。Hou 等^[8]以 Fe、Co、Cr 和 Ni 元素混合粉为原料，采用 LPBF 原位制备了 FeCoCrNi 高熵合金，结果表明：LPBF 原位合金化法制备的样品的力学性能与以预合金化粉末 LPBF 制备的样品相当，且远高于传统电弧熔炼制备的试样。张浩等^[9]通过 LPBF 原位合金化制备了 304L 不锈钢，研究表明原位合金化试样的硬度最高可达 302 HV，比预合金粉末 LPBF 试样提高了 26.4%。

Co-Cr-Fe 合金是 20 世纪 70 年代研制成功的永磁合金，广泛应用于微波通讯、电机工程、电声器件和磁疗等领域^[10, 11]。Co-Cr-Fe 合金的磁性能源于过饱和固溶体 α 相的调幅分解。通过调幅分解生成与 α 相结构相同成分不同的富 Co-Fe 铁磁相(α_1)和富 Cr 的顺磁相(α_2)，从而提高合金的磁性能^[12, 13]。为改善 Co-Cr-Fe 合金的磁性能，研究人员作了大量的工作。

[在此处键入]

研究表明添加合金元素 W、Ti、Nb、Si 元素均可改善 Co-Cr-Fe 合金的磁性能^[14-16]。尚未见 Mo 元素含量对 Co-Cr-Fe 合金磁性能的研究报道。此外，通过轧制、锻造、拉拔以及施加外磁场热处理的方式，可诱发 α_1 相沿着变形或磁场方向在 α_2 相基体上分布（即形状各向异性），从而改善合金的磁性能^[17-19]。目前，通过 LPBF 原位合金化制备永磁合金的研究报道较少。Arneitz 等^[20, 21]研究了 LPBF 工艺参数对 15Co31Cr54Fe (wt.%) 合金的影响，制备的合金均存在未熔的粉末颗粒和孔洞缺陷。经过热处理后试样获得较低的性能，其矫顽力(H_c)和剩磁(B_r)分别为 22 kA/m 和 0.42 T。因此，LPBF 原位合金化 Co-Cr-Fe 合金的工艺和性能尚需进一步优化。

本研究以 Cr、Co、Mo、Fe 元素粉末为原料，依托专用高通量增材制造平台，采用 LPBF 原位合金化技术成功制备了 15Co-25Cr- x Mo-(60- x)Fe ($x=0-5$; wt.%) 合金，系统研究了不同 Mo 含量对合金成分均匀性、相结构、微观组织、磁性能及力学性能的影响规律。

2 实验材料及方法

2.1 样品制备

采用中国钢研科技集团有限公司自主研发的高通量增材制备平台 DLM-120ht 制备试样，该设备的结构示意图如图 1(a)所示。该设备配备有 4 个储粉筒和 4 个粉末分配器，在本实验中 4 个储粉筒依次放入 Co 粉、Cr 粉、Mo 粉和 Fe 粉，粉末原料由高纯氩气输送至混合模块进行高速混合，完成混合的粉末被送至不同的粉末分配器。设备最大的成形体积为 120 mm×120 mm×150 mm（对应于 XYZ 三个方向），在平面上每层可划分为 4 个具有不同粉末成分的区域（对应于 4 个粉末分配器），粉末成分沿着 Z 方向也可以变化^[22]。在打印过程中，4 个粉末分配器将混合粉末取出并释放于铺粉刮刀前方，刮刀将粉末铺展到打印平台上，然后高能量的激光束完成选区熔化，如此往复完成块体试样的制备。采用商用气雾化法制备的高纯 Fe、Cr、Co、Mo 和球形元素粉作为实验原料，粉末粒径尺寸为 15-53 μm ，粉末形貌如图 1(b)-(e)所示。粉末具有较高的形貌完整性、少量的卫星粉和均匀的粒径分布使得粉末具有较高的球形度，适用于 LPBF 工艺的要求。

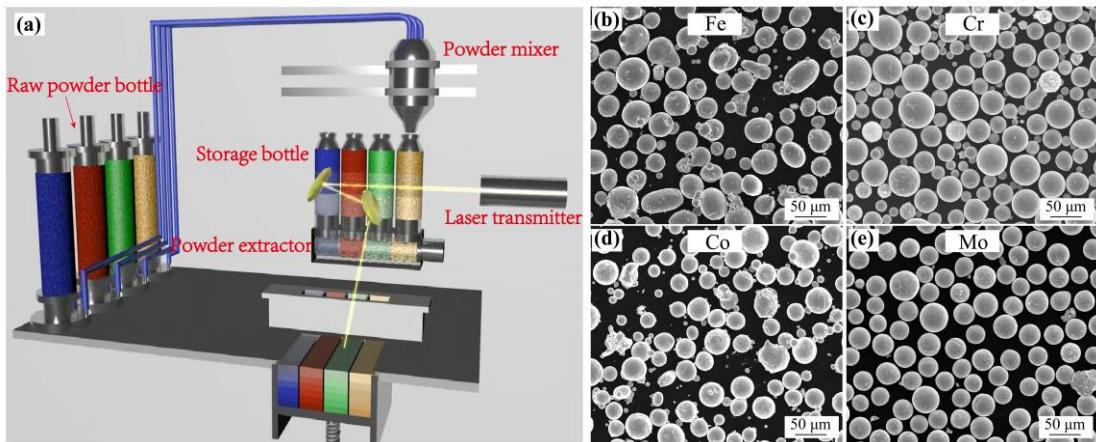


图 1 (a) 高通量制备平台结构示意图; (b) Fe 粉; (c) Cr 粉; (d) Co 粉; (e) Mo 粉
Fig. 1 (a) Schematic diagram of the high throughput synthesis platform; (b) Fe powder; (c) Cr powder; (d) Co powder; (e) Mo powder

本研究制备的试样尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$, 打印基板采用 304L 不锈钢, 制备完成的试样如图 2(a)所示。整个打印过程是在氩气保护气氛下进行的, 氧气浓度控制在 100 ppm 以下。制备过程中所采用的层厚、激光光斑尺寸和扫描间距分别为 $25 \mu\text{m}$ 、 $60 \mu\text{m}$ 和 $100 \mu\text{m}$, 层间旋转角为 90° 。由于 Co、Cr、Mo 和 Fe 四种粉末的熔点差距较大, 为促进各组分的充分熔化和扩散, 在正式制备试样前开展了一系列探索性打印实验。最终, 本研究采用了激光重熔策略, 即结合两组不同的激光功率和扫描速度参数: $200 \text{ W}/900 \text{ mm/s}$ 和 $250 \text{ W}/700 \text{ mm/s}$ 。每层粉末首先以 200 W 、 900 mm/s 的参数扫描两次, 随后再以 250 W 、 700 mm/s 的参数进行两次扫描, 相邻重熔路径间设定 90° 的激光扫描旋转角度。激光重熔工艺的示意图如图 2(b) 所示。

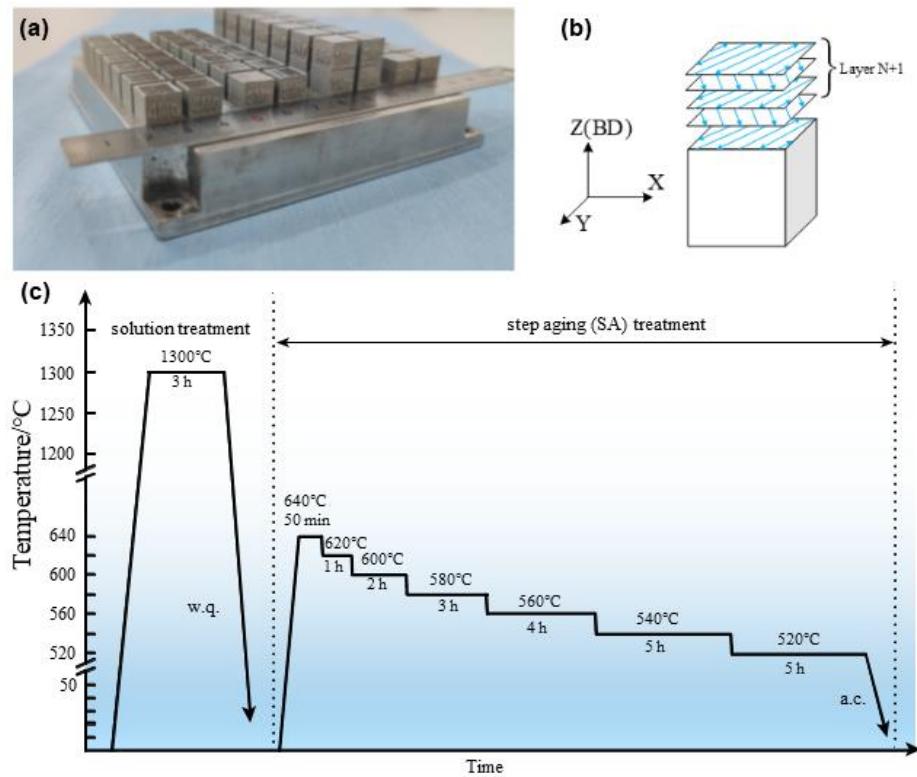


图 2 (a) LPBF 原位合金化 FeCrCo 合金试样; (b) 激光扫描策略; (c) 热处理制度(w.q.-水淬、a.c.-空冷)

Fig.2 (a) LPBF in-situ alloyed FeCrCo alloy specimens; (b) laser scanning strategy; (c) schematic of heat-treatment procedure (w.q.-water quenched, a.c.-air cooling)

2.2 组织表征与性能测试

对原位合金化试样的纵截面进行打磨和抛光，通过配备能谱仪的扫描电子显微镜(SEM, Phenom ProX-SE)测定试样的成分和元素分布情况。Co-Cr-Fe 合金理想的磁性能源于 α 相固溶体的调幅分解，本研究采用了如图 2(c)所示的热处理制度。利用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)分析样品的物相结构，测试时采用的靶材为 Cu 靶。在场发射透射电子显微镜上采用高角度环形暗场扫描透射电镜技术(HAADF-STEM, Thermo Fisher Scientific Talos F200s)及其配备的能谱仪对试样进行微观结构分析和相成分分析。首先将线切割获得的厚度约为 300 μm 的薄片研磨至约 50 μm ，随后在-20 °C 条件下，采用 10% 高氯酸乙醇溶液进行电解双喷，以制备用于 STEM 分析的薄膜试样。使用综合物性测量系统(PPMS, DynaCool-14)中的振动样品磁强计(VSM)模块测量试样的磁性能。用于磁性能测试的试样为 $\varphi 3 \times 3$ mm 圆柱。材料的硬度是在 MH-500 维氏硬度计上测试的，每个试样测试 6 个点，载荷为 500 g，载荷保持时间为 15 s。

为了充分理解 Co-Cr-Mo-Fe 合金的微观结构与磁性能的关系，本文采用第一性原理计算软件(VASP)计算了合金调幅分解相的磁矩和电子态密度。计算时使用 Alloy Theoretic [在此处键入]

Automated Toolkit (ATAT)和特殊准随机结构模型(SQS)生成调幅分解相的 128 个原子的超晶胞无序结构。计算时采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)广义梯度近似(GGA)泛函和投影缀加平面波赝势(PAW)，平面波切断动能采用 500 eV，优化单胞时采用的 k 点网格为 $3 \times 3 \times 3$ ，自洽计算的收敛条件为总能量小于 10^{-6} eV、施加在单个原子上的力小于 0.01 eV/Å。

3 结果与讨论

3.1 LPBF 原位合金化成形性

将不同 Mo 含量的 LPBF 原位合金化试样，简称为 0Mo、1Mo、2Mo、3Mo、4Mo 和 5Mo 试样，如图 2(a)所制备的试样表面无裂纹或撕裂现象。为了分析 LPBF 原位合金化试样的成分分布情况，对试样进行了面扫描能谱分析，图 3(a)为测试结果。从图 3(a)可以看出，试样中没有未熔化颗粒的存在且 Fe、Cr、Co 和 Mo 元素分布均匀，说明熔点差异较大的四种元素粉末在 LPBF 过程中均实现了熔化并进行了充分的互扩散。在 LPBF 原位合金化中，成分扩散不均匀属常见缺陷，这是因为异质粉末互扩散至均匀依赖熔池高温与长时熔融才能达到扩散均匀。当混合粉末中存在熔点、扩散系数等物理特性差异较大时，需要采用足够高的激光能量输入以确保所有粉末均能熔化并扩散均匀。Fe、Cr、Co 和 Mo 元素熔点存在较大差异，针对这一问题，在本研究中采用了 $200\text{ W}\sim 900\text{ mm/s}$ 和 $250\text{ W}\sim 700\text{ mm/s}$ 两种激光工艺并结合多次重熔的策略，增加熔池内的激光能量，扩大熔池尺寸，并推动熔池内部液体流动，进而保证原位合金化样品成分具有较高的均匀性。

为了测定各试样的成分，在每个试样上随机进行了 10 次点扫描，结果如图 3(b)所示。各试样点扫描成分的平均值与设计值的成分偏差均在 3% 以内，这证实了样品的元素含量与设计相一致。图 3(c)为通过阿基米德排水法测定的各试样的密度，同时也展示了通过 Thermo-Calc 软件计算的各试样的理论密度。因此，可以进一步计算出试样的相对密度，如图 3(c)所示，各试样的相对密度均高于 99.6%，远高于传统烧结工艺制备的试样。例如，烧结工艺制备的 Fe₃₀Cr₁₆Co (wt.%) 试样的相对密度为 93-98%^[11]。

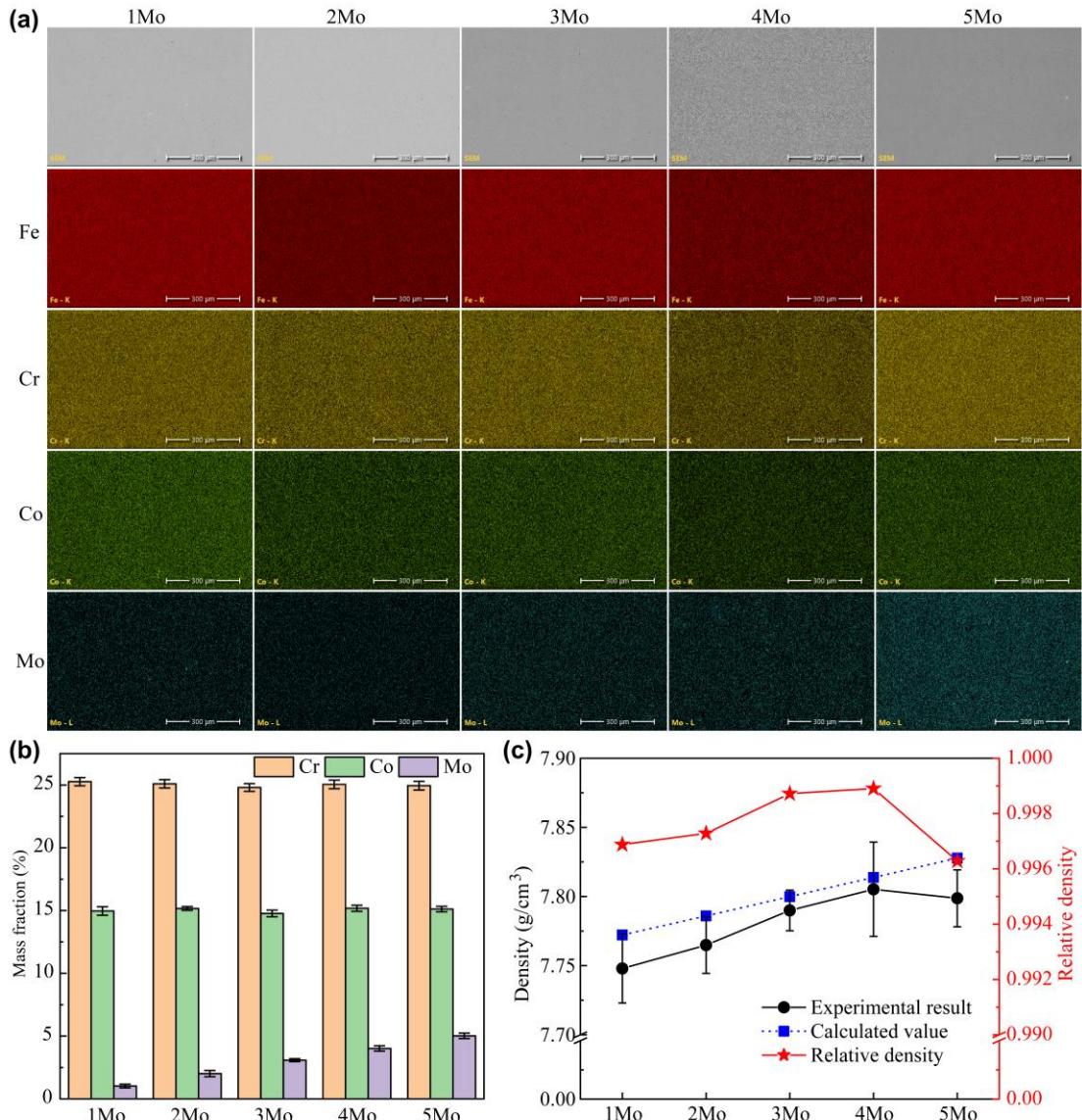


图 3 LPBF 原位合金化 Co-Cr-Mo-Fe 样品的成分、密度测试结果

(a) 面扫描模式下的能谱分析结果; (b) 点扫描模式下的能谱分析结果; (c) 试样的密度

Fig.3 Test results of composition and density of LPBF in-situ alloyed Co-Cr-Mo-Fe alloy specimens.

(a) EDS analysis results in area scan mode; (b) EDS analysis results in point scan mode; (c) the density of the specimen

在我们之前的研究中发现经过高温固溶处理后的 LPBF 原位合金化试样在后续热处理后可以获得更优的磁性能^[23]。因此在本研究中先对 LPBF 原位合金化试样进行在 1300 °C 保温 3 h 的固溶处理，如下图 4 为试样经过固溶处理后的 XRD 图谱。从图 4(a)可知，原位合金化试样均为单一的体心立方 (BCC) α 相，没有出现恶化磁性能的顺磁 σ 相或 γ 相，有利于进一步的时效热处理^[12]。单一 bcc 相的存在，这也进一步表明，经过多次重熔的激光工艺后 Fe、Cr、Co 和 Mo 之间实现了完全的原位合金化。此外，从图 4(b)可以发现，随着 Mo 含量的增加，试样的(110)衍射峰向左移动。由布拉格定律分析可知，当 Mo 含量逐渐增多

时，产生的晶格畸变变大，使晶面间距增大，从而致使 XRD 衍射峰左移。进一步根据 XRD 衍射峰计算试样的晶格常数，如表 1 所示，随着 Mo 含量的增加，试样的晶格常数 α_{BCC} 从 0Mo 试样的 2.8667 \AA 稳步增加到 5Mo 试样的 2.8906 \AA 。进一步的对试样进行时效处理，如图 5 所示为试样经过时效处理后的 XRD 图谱，未能明显观察到 α 相分解为 α_1 与 α_2 两相分离峰，这与之前的研究结果相似^[24]。采用峰拟合的方式计算出经调幅分解后 α 相分解为 α_1 与 α_2 两相的晶格常数，如下表 2 所示。

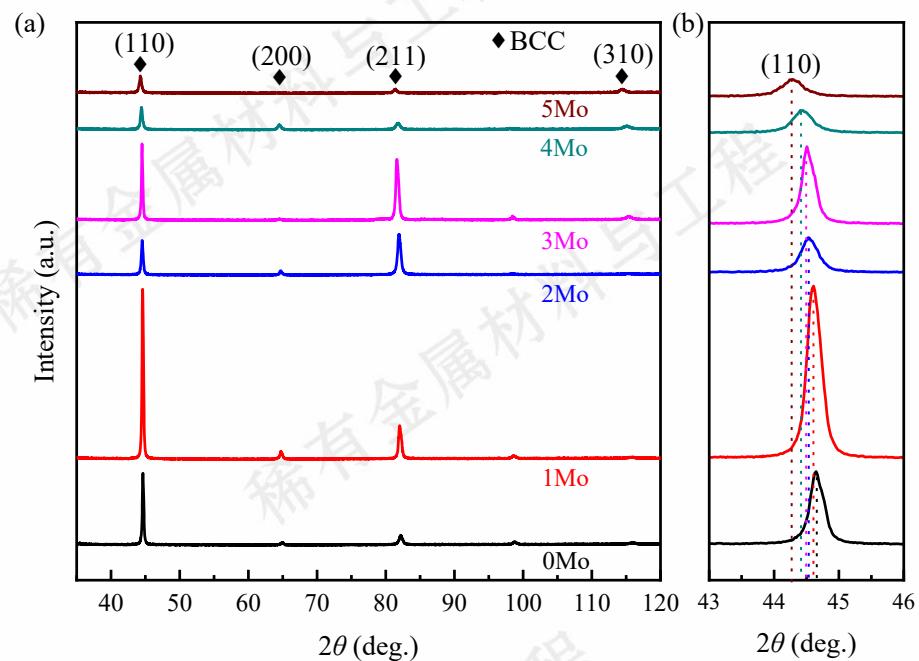


图 4 LPBF 原位合金化 Co-Cr-Fe 合金试样的 XRD 衍射图谱

(a) XRD 衍射图; (b) (110)峰放大图

Fig. 4 XRD diffraction patterns of Co-Cr-Fe alloy samples in-situ alloyed by LPBF

(a) XRD diffraction patterns; (b) amplification diagram of (110) peak

表 1 固溶处理后原位合金化 Co-Cr-Fe 合金试样的晶格常数

Table 1 The lattice constants of in-situ alloyed Co-Cr-Fe alloy after solution treatment

Samples	0Mo	1Mo	2Mo	3Mo	4Mo	5Mo
α_{BCC} (\AA)	2.8667	2.8695	2.8734	2.8754	2.8809	2.8906

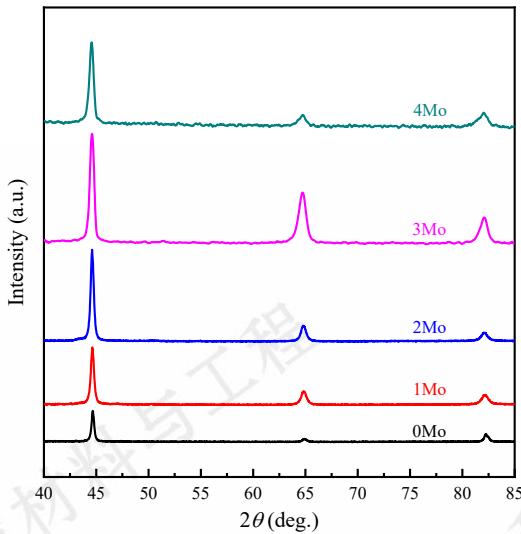


图 5 经时效后 Co-Cr-Fe 合金试样的 XRD 衍射图谱

Fig. 5 XRD diffraction patterns of Co-Cr-Fe alloy samples after aging

表 2 试样 α_1 与 α_2 两相的晶格常数

Table 2 Lattice constants of the α_1 and α_2 phases for each specimen (Å)

	0Mo	1Mo	2Mo	3Mo	4Mo
α_1	2.8648	2.8705	2.8716	2.8858	2.8796
α_2	2.8579	2.8693	2.8710	2.8730	2.8744

3.2 磁性能及第一性原理分析

图 6 展示了 Co-Cr-Fe 合金在多级时效热处理后的磁滞回线。可以看出，随着 Mo 含量的增加，合金的饱和磁化强度逐渐降低。根据 Slater-Pauling 曲线，合金的饱和磁化强度与原子的平均磁矩密切相关^[25]。由于 Mo 原子具有较低的磁矩，随着其含量的增加，合金中原子的平均磁矩降低，从而导致饱和磁化强度下降。由图 6 中可获得各试样的矫顽力(H_c)、剩磁(B_r)和最大磁能积($(BH)_{max}$)，其具体数值列于表 3 中。结果表明，试样的磁性能随 Mo 含量的增加呈现出先上升后下降的趋势。当 Mo 含量为 3 wt.% 时，试样的磁性能达到最佳。进一步增加 Mo 含量，则导致磁性能明显下降。3Mo 试样的 H_c 、 B_r 和 $(BH)_{max}$ 分别为 26.54 kA/m、0.9 T 和 11.56 kJ/m³，相较于 0Mo 试样分别提高约 16.2%、4.7% 和 44.9%。此外，从表 3 可以看出，3Mo 试样的磁性能显著优于其他增材制造工艺制备的 15Co31Cr54Fe (wt.%) 合金试样^[21]。本研究获得的结果亦优于通过粉末冶金制备的各向同性 Fe24Cr15Co3Mo1.5Ti (wt.%) 合金^[17]。已有研究表明，在 FeCrCo 合金中添加 Ti, V 和 Si 等元素有助于提升磁性能^[14, 26]。然而，本研究中 3Mo 试样的磁性能仍低于各向异性 Fe24Cr15Co3Mo1.5Ti (wt.%) 合金，主要原因在于本研究中的热处理过程中未施加外加磁场。已有研究证实，在热处理过程中引入磁场可使 α_1 相粒子沿着磁场方向取向排列，从而显著提升磁性能^[27-30]。

[在此处键入]

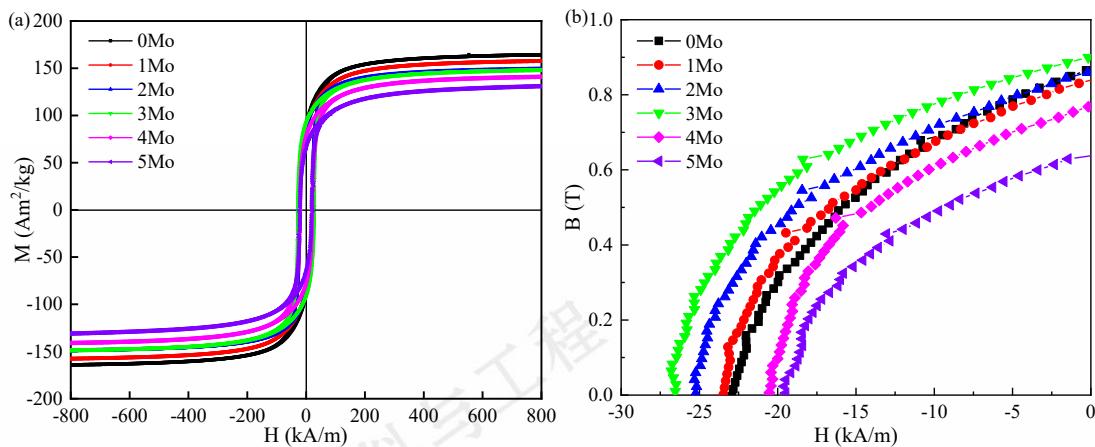


图 6 不同 Mo 含量试样的磁滞回线

Fig.6 Hysteresis loops of samples with different contents of Mo

表 3 LPBF 原位合金化 Co-Cr-Fe 试样的磁性能

Table 3 Magnetic properties of Co-Cr-Fe alloys in-situ alloyed by LPBF

Sample	H_c (Oe)	B_r (Am ² /kg)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	M_s (Am ² /kg)
0Mo	287.4	89.3	7.98	160.4
1Mo	294.9	86.6	8.33	157.6
2Mo	317.3	87.8	10.06	149.1
3Mo	333.5	91.7	11.56	148.4
4Mo	258.1	78.3	7.69	140.9
5Mo	244.8	63.8	5.60	131.0
15Co31Cr54Fe ^[21] (增材制造)	280.1	—	—	—
Fe24Cr15Co3Mo1.5Ti ^[17] (粉末冶金, 各向同性)	279.0	60.0	3.5	—
Fe24Cr15Co3Mo1.5Ti ^[17] (粉末冶金, 各向异性)	530.3	127.0	31.2	—

为了更深入地理解 Mo 含量对样品磁性能的影响, 对试样多级时效后的微观组织及相组成进行了分析。图 7 (a-e)展示了 0Mo、1Mo、2Mo、3Mo 和 4Mo 试样经多级时效处理的 HAADF-STEM 图像。该结构是 Co-Cr-Fe 合金中过饱和 α 固溶体发生调幅分解生成 α_1 相与 α_2 相的结果 (图中红色箭头所示为 α_1 相, 绿色箭头所示为 α_2 相), 且 α_1 与 α_2 相尺寸随着时效时间的增加而变长。元素分布图显示了富 Co、Fe 的 α_1 相分布于富 Cr 的 α_2 基体相中。0Mo-4Mo 试样中 α_1 相的粒径分别(72.6 ± 20) nm, (75.4 ± 19) nm, (67.5 ± 15) nm, (73.8 ± 17) nm 和(64.3 ± 15) nm, 其长径比分为 1.6 ± 0.3 , 1.8 ± 0.3 , 1.9 ± 0.2 , 2.0 ± 0.5 和 1.6 ± 0.4 。此外, 我们 [在此处键入]

进一步计算了 α_1 相的体积分数，如图 7(f)所示，可见样品中 α_1 相均出现致密堆积结构且 α_1 相体积分数相差不大。除了 α_1 相的形貌、尺寸及长径比外， α_1 相和 α_2 相的成分亦对磁性能起决定性作用^[10,31]。因此，采用 HADDF-EDS 对四种样品的 α_1 相和 α_2 相成分进行分析。针对每种样品的 α_1 相和 α_2 相分别选取五个区域进行成分检测，其统计结果如图 8 所示。随着试样中 Mo 含量的逐渐升高，Fe、Co 元素在 α_1 相和 α_2 相中都呈现下降的趋势，尤其在 4Mo 试样中最为明显。4Mo 试样 α_1 相和 α_2 相中的 Cr 元素含量均比其他试样较高。

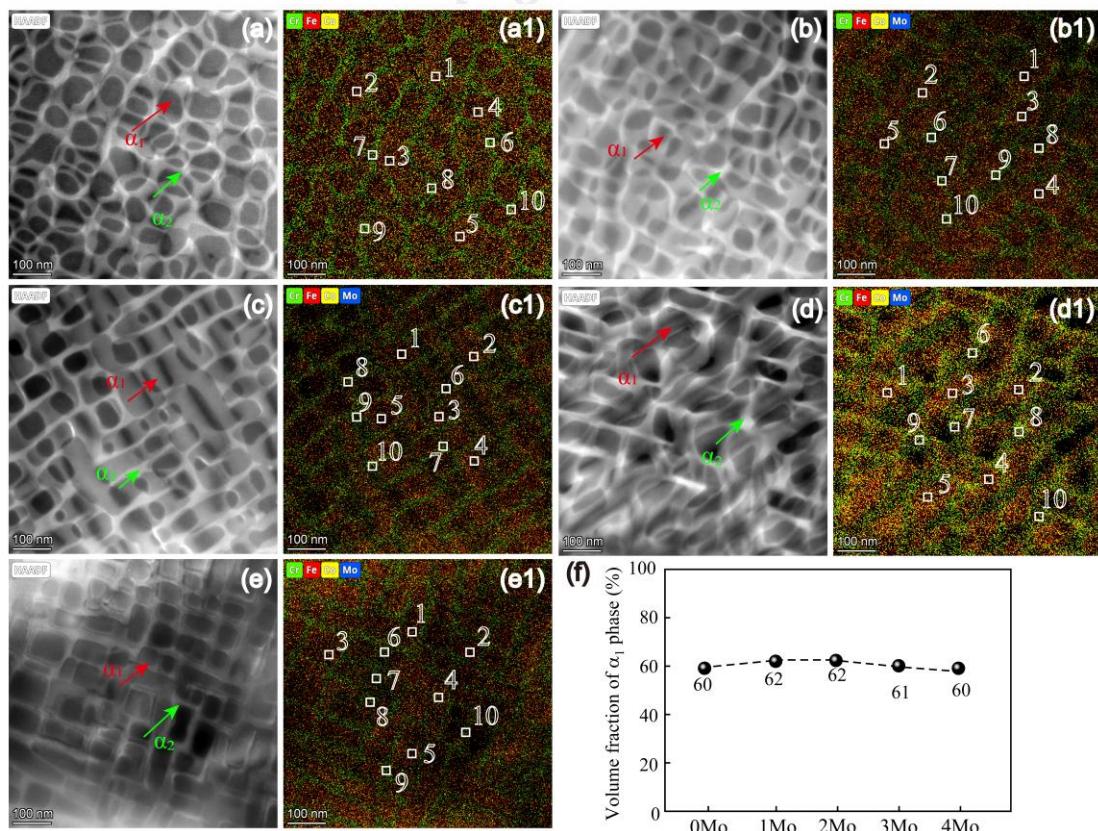


图 7 不同 Mo 含量试样的调幅分解组织 HAADF 图像和成分 EDS 面扫描
(a-a1) 0Mo; (b-b1) 1Mo; (c-c1) 2Mo; (d-d1) 3Mo; (e-e1) 4Mo; (f) α_1 相体积分数

Fig. 7 HAADF images and EDS elemental mapping of the spinodal decomposition structure in samples with different Mo contents. (a-a1) 0Mo; (b-b1) 1Mo; (c-c1) 2Mo; (d-d1) 3Mo; (e-e1) 4Mo; (f) Volume fraction of the α_1 phase

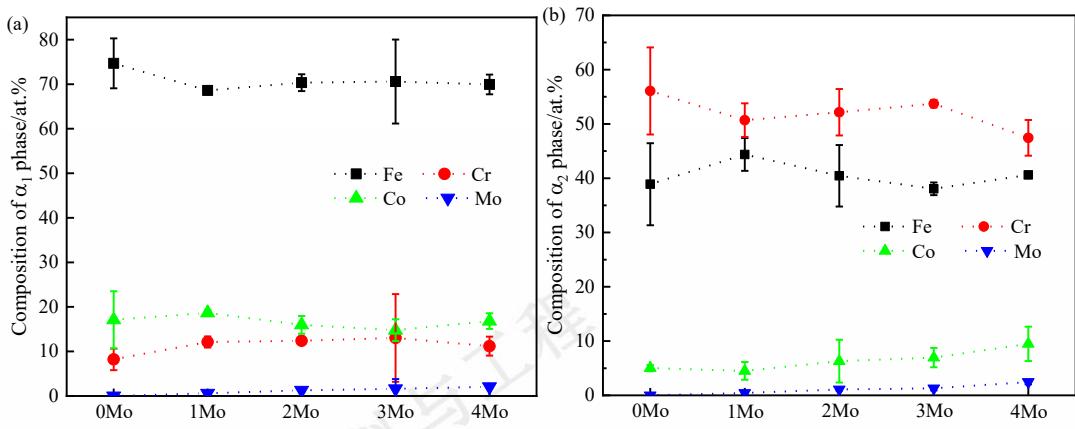


图 8 各试样中 α_1 相和 α_2 相的成分分析

Fig. 8 Composition analysis of α_1 phase and α_2 phase in each sample

调幅分解产生的两相结构会影响材料的磁性能。本文通过实验研究与第一性原理计算相结合的方式揭示 Mo 含量对合金磁性能的影响，以 XRD 和 HADDF-EDS 测定的晶体结构和成分数据为第一性能原理计算的建模输入。图 9 为 0Mo-4Mo 合金中 α_1 相和 α_2 相的总电子态密度图和两相中 Co、Cr、Fe、Mo 原子的分态密度图。从图中的结果可以发现，在两相中，在费米能级以下，0Mo-4Mo 合金中 Co 与 Fe 的自旋向上分布显著自旋向下分布，这表明 Co 和 Fe 对两相的磁矩都有重要的作用。在所有合金中，Cr 原子在 α_1 相中的分态密度图相较于在 α_2 相中的分态密度图呈现出明显的不对称性，表现为更为显著的自旋向下分布，这导致 α_1 相的净磁矩降低。在两相中，Mo 原子的自旋向上与自旋向下的电子数目趋近于对称分布。图 9(e1)、(e2) 分别展示了各合金中 α_1 相和 α_2 相的总电子态密度分布。可见，在两相中自旋向上的电子分布均高于自旋向下电子分布。不同的是 α_1 相中自旋向上电子数量显著超过 α_2 相中自旋向上电子数量，因此 α_1 相的总磁矩要高于 α_2 相。

为了充分理解不同 Mo 含量对合金 α_1 相和 α_2 相饱和磁化强度的影响，进一步计算了 0Mo-4Mo 样品中两相内所有原子的磁矩，如图(10)所示。Co 和 Fe 为铁磁性元素在 α_1 相与 α_2 相中都显示出较高的磁矩。然而，在 α_2 相中 Co 和 Fe 的原子磁矩略低于其在 α_1 相中的磁矩。在 α_1 相中 Cr 强烈表现出与 Co、Fe 原子磁矩方向相反的磁矩，说明其为反铁磁性。然而，在 α_2 相中 Cr 表现出近乎为零的平均磁矩。根据每个原子磁矩进一步可计算出 0Mo-4Mo 合金中 α_1 相与 α_2 相的总磁矩，如图 11(a) 所示，可见 α_1 相为硬磁相， α_2 相为软磁相。根据 α_1 相与 α_2 相的总磁矩，当所有试样在时效处理过程中发生调幅分解时，各相的饱和磁化强度值可以用下式计算^[32]：

$$M_{s, \text{phase}} = \frac{\mu_{B, \text{supercell}}}{W_{\text{supercell}}} \quad (1)$$

式中: $\mu_{B, supercell}$ 代表超胞的总磁矩; $W_{supercell}$ 代表超胞的总原子质量。因此基于两相的成分(图 8)和两相的总磁矩(图 11(a))可计算出试样中两相的饱和磁化强度, 如图 11(b)所示。0Mo-4Mo 试样的饱和磁化强度(M_s)可根据混合规则获得^[32, 33]:

$$M_{s, alloy} = V_{\alpha_1} M_{s, \alpha_1} + V_{\alpha_2} M_{s, \alpha_2} \quad (2)$$

式中: V_{α_1} 和 V_{α_2} 分别代表 α_1 相与 α_2 相的体积分数, M_{s, α_1} 和 M_{s, α_2} 分别代表 α_1 相与 α_2 相的饱和磁化强度。因此, 计算得到的 0Mo-4Mo 试样的饱和磁化强度分别为: 155.2 Am²/kg, 155.0 Am²/kg, 153.2 Am²/kg, 151.8 Am²/kg 和 141.4 Am²/kg; 总体呈现出下降的趋势, 与实验结果一致。

基于第一性原理对 α_1 与 α_2 两相总磁矩的计算结果, α_1 相相较于 α_2 相表现出更强的铁磁性, 说明合金的磁性能主要取决于 α_1 相的成分、体积与尺寸。从 α_1 相中 Fe、Cr、Co 和 Mo 原子的分态密度分布可以看出, Fe 和 Co 原子表现出铁磁特性, 而 Cr 和 Mo 原子的磁矩方向则与 Co 和 Fe 相反。这表明 Fe 与 Co 的总含量在 Co-Cr-Fe-Mo 合金的磁性能中起着主导作用。研究 Al-Ni-Co 磁性材料的学者常采用公式(3)估算 B_r 值^[34, 35]。由于 Al-Ni-Co 与 Co-Cr-Fe 合金的磁性能均是通过调幅分解而得到增强, 因为本研究中也采用该公式研究 0Mo-4Mo 样品 B_r 值的变化。

$$B_r = p C^{Fe+Co} M_s \quad (3)$$

式中: p 为 α_1 相的体积分数, C^{Fe+Co} 为 α_1 相中 Fe 和 Co 的浓度, M_s 为合金的饱和磁化强度。因此基于本研究中合金的 α_1 相的体积分数(图 7(f))、上述计算得到的 M_s 值以及由 HADDF-EDS 测定的 α_1 相成分(图 8(a)), 计算得到 0Mo-4Mo 合金的剩磁分别为: 85.5 Am²/kg, 87.1 Am²/kg, 86.8 Am²/kg, 84.6 Am²/kg 和 73.6 Am²/kg。计算结果与实验数据高度一致, 说明在强铁磁相中 Fe 和 Co 的含量是决定 Co-Cr-Fe-Mo 合金剩磁的关键因素。

基于斯通纳-沃尔法特(Stoner-Wohlfarth)对磁化模型中单畴椭球体相互作用的分析^[36], Drápal S 推导出了 Co-Cr-Fe 合金中强磁性 α_1 相与弱磁性 α_2 相之间发生磁化反转的临界场^[37]:

$$H_C = p(1-p)(N_b - N_a) \frac{(M_{s, \alpha_1} - M_{s, \alpha_2})^2}{M_s} \quad (4)$$

式中: p 为 α_1 相的体积分数, N_b 和 N_a 分别表示沿 α_1 相粒子短轴和长轴方向的退磁因子。 M_{s, α_1} 、 M_{s, α_2} 和 M_s 分别为 α_1 相、 α_2 相和合金的饱和磁化强度。可见, 合金的矫顽力与 α_1 相粒子的形状、体积和 α_1 相、 α_2 相的饱和磁化强度密切相关。根据 α_1 相颗粒的长径比, 并结合旋转椭球体两个主要退磁因子之差($N_b - N_a$)与其长径比之间的关系^[38]。本研究中 0Mo-4Mo

合金对应的 $N_b - N_a$ 值分别近似取值为 0.16, 0.18, 0.19, 0.2 和 0.16。在前文中已经通过第一性原理计算得到 α_1 相、 α_2 相和合金的饱和磁化强度数值，因此根据公式(4)计算得到 0Mo-4Mo 合金的矫顽力分别为 282.3 Oe、290.1 Oe、320.0 Oe、336.1 Oe 和 246.6 Oe。计算结果与实验结果略有差异，但总体趋势一致。

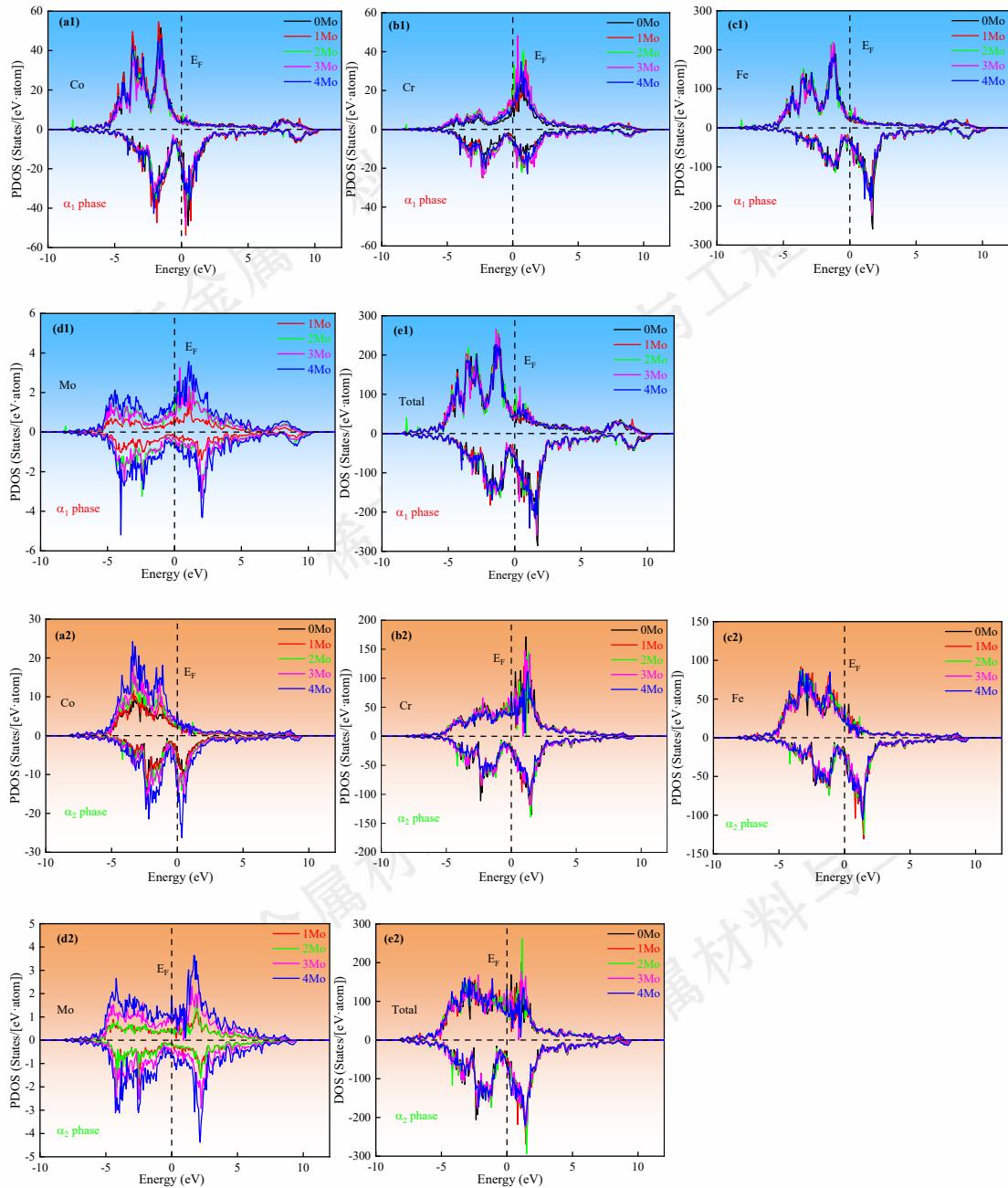


图 9 0Mo-4Mo 合金中 α_1 相和 α_2 相的总电子态密度和各原子的分态密度图: (a1-d1) 分别为 α_1 相中 Co、Cr、Fe 和 Mo 原子分态密度图; (a2-d2) 分别为 α_2 相中 Co、Cr、Fe 和 Mo 原子分态密度图; (e1)(e2) 分别为 α_1 相和 α_2 相的总电子态密度

Fig. 9 The total electron density of states and the partial density of states of each atom of α_1 phase and α_2 phase: (a1-d1) The partial density of states of Co, Cr, Fe and Mo atoms in α_1 phase, respectively; (a2-d2) The partial density of states of

Co, Cr, Fe and Mo atoms in α_2 phase, respectively. (e1) (e2) The total electronic density of states of α_1 phase and α_2 phase, respectively

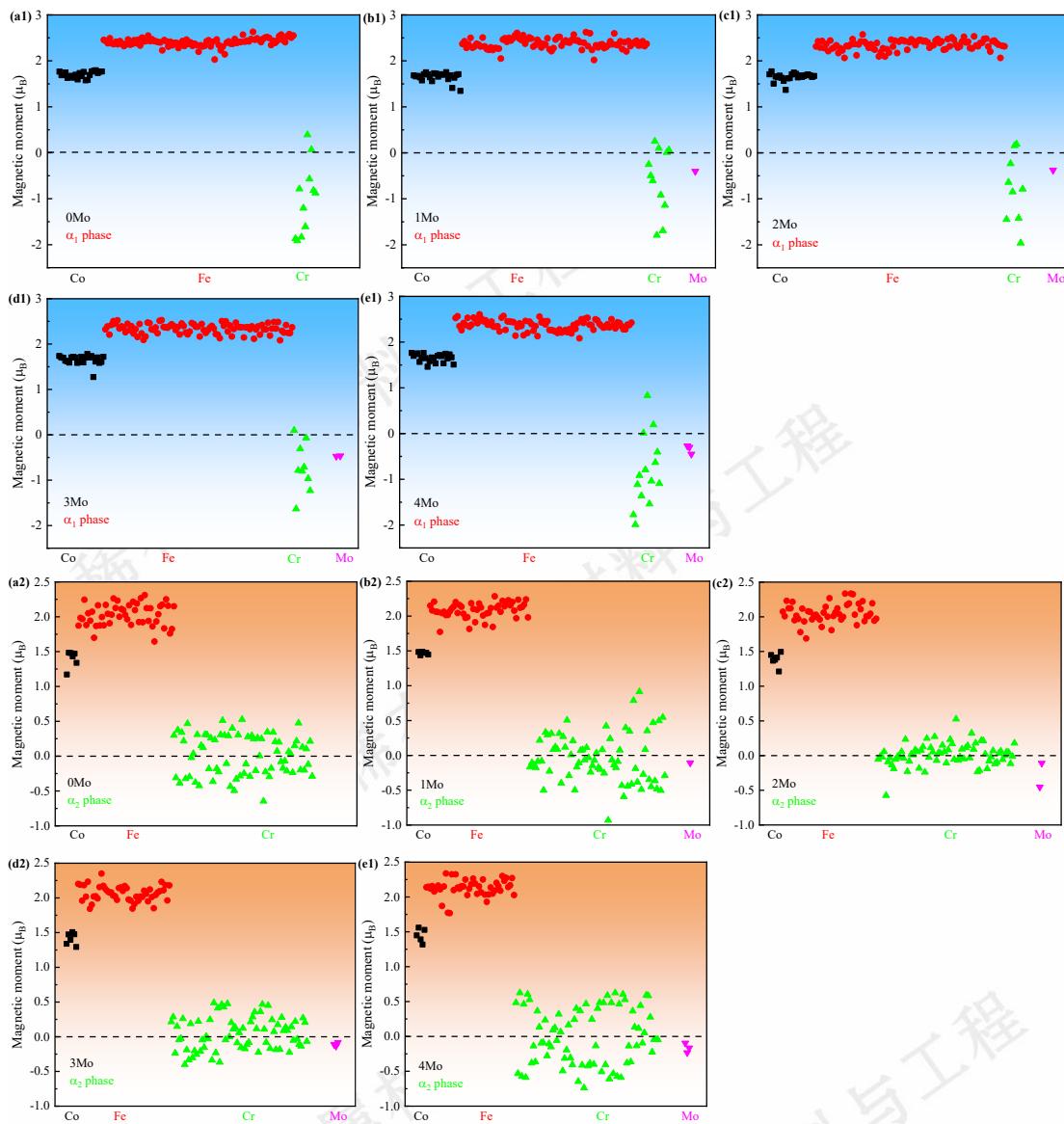


图 10 (a1-e1) 0Mo-4Mo 合金中 α_1 相中各原子磁矩; (a2-e2) 0Mo-4Mo 合金中 α_2 相中各原子磁矩
Fig.10 (a1-e1) Atomic magnetic moments in the α_1 phase of the 0Mo-4Mo alloy; (a2-e2) Atomic magnetic moments in the α_2 phase of the 0Mo-4Mo alloy

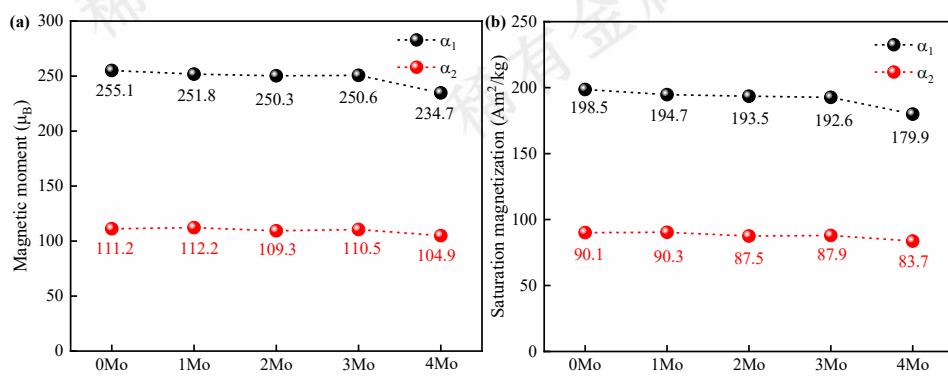


图 11 第一性原理计算得到的 α_1 相与 α_2 相的磁矩(a)和饱和磁化强度(b)

Fig. 11 Magnetic moment (a) and saturation magnetization (b) of α_1 and α_2 phases calculated by first-principles method

[在此处键入]

3.3 显微硬度

图 12 为打印态 Co-Cr-Fe 合金经固溶和时效后的显微硬度变化。固溶态试样和时效态试样的硬度均随着 Mo 含量的增加而升高。由图 4 中试样的 XRD 结果可知，当 Mo 含量逐渐增多时，试样中产生的晶格畸变逐渐增大，因此在 Mo 原子的固溶强化作用下试样的显微硬度逐渐升高。时效处理后，试样发生调幅分解。在此过程中，原子的上坡扩散促使 α_1 和 α_2 两相结构形成，这两种相结构引起晶格失配，在材料内部产生内应力，进而发挥强化作用，使得试样的硬度显著提升。调幅分解在 Fe-Cr 合金、Al-Mg 合金中均对材料有强硬化作用^[39, 40]。在本研究中，经时效后，3Mo 试样的维氏硬度为 424 HV 比 0Mo 试样的硬度提高了约 32%。显然，Mo 元素的添加显著提高了 Co-Cr-Fe 合金的硬度。

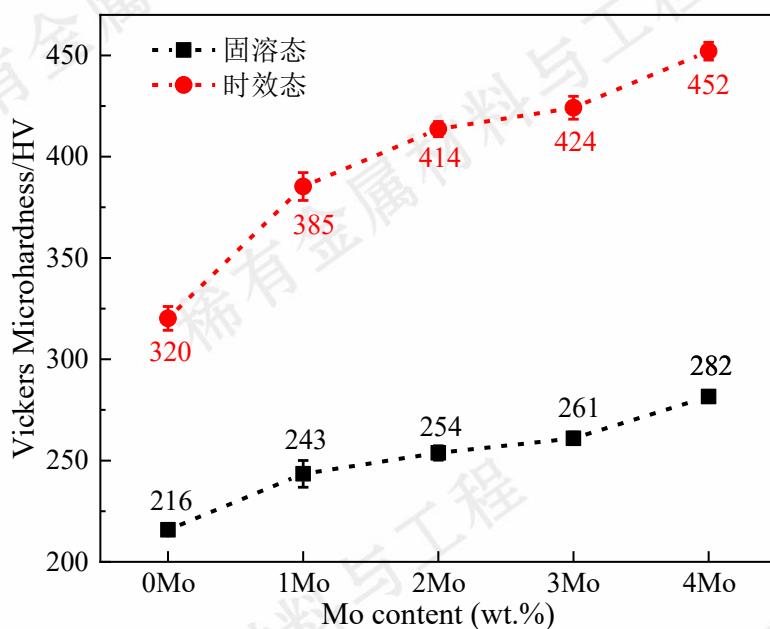


图 12 不同 Mo 含量 Co-Cr-Fe 合金样品的显微硬度

Fig.12 Microhardness of Co-Cr-Fe alloy samples with different Mo content

硬度是衡量材料抵抗磨损能力的重要指标。Co-Cr-Fe 合金硬度的提高意味着其耐磨性能增强。在实际应用中，如电子设备的磁头、精密仪器的零部件等，较高的硬度可以减少因摩擦导致的磨损，延长部件的使用寿命，提高设备的稳定性和可靠性。本研究探索了不同 Mo 含量下增材 Co-Cr-Fe 合金磁性能及硬度变化规律，可为材料的应用提供相关的成分优化参考依据。

4 结 论

以纯 Co、Cr、Fe 和 Mo 元素粉末为原材料，通过动态混粉的 LPBF 原位合金化技术制备了 Co-Cr-Fe-Mo 合金，系统研究了不同 Mo 元素成分含量下试样的化学成分、相组成、磁

性能及显微硬度的变化规律。

梯度成分样品具有良好的成形性，其化学成分均匀性良好，成分含量符合预设的要求。XRD 图谱显示所有成形试样均呈现单一 BCC 结构。调幅分解后 α 相分解为富 Fe-Co 的 α_1 相和富 Cr 的 α_2 相。Mo 含量差异显著影响了两相的成分、尺寸和形态，进而调控合金的磁性能。第一性原理计算表明样品中 α_1 相为硬磁相， α_2 相为软磁相。同时计算了合金的矫顽力、剩磁和饱和磁化强度，计算结果与实验数据相当。当 Mo 元素的添加量为 3 wt.% 时，试样的磁性能显著增加。同时 Mo 元素的添加有效提升了样品的显微硬度。 $15\text{Co}25\text{Cr}57\text{Fe}3\text{Mo}$ (wt.%) 合金的 H_c 、 B_r 和 $(BH)_{max}$ 分别为 26.54 kA/m、0.9 T 和 11.56 kJ/m³，显微硬度为 424 HV_{0.5}。本研究所获得的 Co-Cr-Fe 合金的磁性能显著高于其他通过激光粉末床熔融制备的 $15\text{Co}31\text{Cr}54\text{Fe}$ (wt.%) 合金，同时也优于其他通过粉末冶金制备的各向同性的材料，但其性能要低于各向异性的材料性能。因此后续的研究工作可进一步聚焦于磁场热处理对于该增材磁体的性能影响研究。本研究中采用的制备方法及得到的研究结果可应用于新型 Co-Cr-Fe 合金的设计与制备。

5 参考文献

- [1] SAINATH K, PRABAGARAN S. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2025, 54(6): 1478-1488.
- [2] Lin Chunfa(蔺春发), Li Xiang(李响), Han Yuqiang(韩雨蔷), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2025, 54(2): 524-532.
- [3] Wang Nan(王楠), Li Jinguo(李金国), Liu Jide(刘纪德), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J]. 2024, 53(1): 257-269.
- [4] Zhao Yanchun(赵燕春), Song Haizhuan(宋海转), Ma Huwen(马虎文), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(1): 102-112.
- [5] GU D, SHI X, POPRAWE R, et al. *Science*[J]. 2021, 372(6545): eabg1487.
- [6] HOU Y, LI F, CAI W, et al. *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2024, 127: 184-95.
- [7] GAO J, JIN Y, FAN Y, et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 102: 159-65.
- [8] HOU Y, SU H, ZHANG H, et al. *Metals*[J], 2021, 11(6): 942.
- [9] Zhang Hao(张浩), Hou Yaqing(侯雅青), Wang Xuandong(王炫东), et al. *Chinese Journal of Lasers*[J], 2023, 50(04): 7-17.
- [10] USHAKOVA O A, DINISLAMOVA E H, GORSHENKOV M V, et al. *Journal of Alloys Compounds*[J], 2014, 586: S291-S3.
- [11] USTYUKHIN A S, ANKUDINOV A B, ZELENSKY V A, et al. *Journal of Alloys Compounds*[J], 2022, 902: 163754.
- [12] MUKHAMEDOV B O, PONOMAREVA A V, ABRIKOSOV I A. *Journal of Alloys Compounds*[J], 2017, 695: 250-6.
- [13] IWAIKAWA H, OKUGAWA M, SAITO K, et al. *ISIJ International*[J], 2022, 62(6): 1268-74.
- [14] KANEKO H, HOMMA M, MINOWA T. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1976, 12(6): 977-9.
- [15] AHMAD Z, HAQ A U, HUSAIN S W, et al. *Physica B: Condensed Matter*[J], 2002, 321(1): 54-9.

[在此处键入]

-
- [16] TAO S, AHMAD Z, KHAN I U, et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2019, 469: 342-8.
 - [17] VOMPE T A, MILYAEV I M. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*[J], 2020, 848(1): 012096.
 - [18] KORZNIKOVA G F. *Metal Science and Heat Treatment*[J], 2006, 48(1): 76-80.
 - [19] KORZNIKOVA G, KORNEVA A, KORZNIKOVA E. *Reports in Mechanical Engineering*[J], 2020, 1(1): 1-9.
 - [20] ARNEITZ S, BUZOLIN R, RIVOIRARD S, et al. *European Journal of Materials*[J], 2022, 2(1): 475-97.
 - [21] MAIRHOFER T, ARNEITZ S, HOFER F, et al. *Journal of Materials Science*[J], 2023, 58(16): 7119-35.
 - [22] ZHANG H, SU H, HOU Y, et al. *Materials Letters*[J], 2023, 330: 133255.
 - [23] HE Y, ZHANG H, SU H, et al. *Metals*[J], 2022, 12(10): 1634.
 - [24] HAN X-H, BU S-J, WU X, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694: 103-10.
 - [25] CULLITY B D, GRAHAM C D. *Introduction to Magnetic Materials* [M]. 2nd edition, Wiley-IEEE press, New Jersey, 2009.
 - [26] WU X, BU S, HAN X, et al. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2017, 53(4): 1-8.
 - [27] ZHEN L, SUN X, XU C Y, et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2007, 17: 346-50.
 - [28] LIN Z, ZHAOLONG X, XIAODI L, et al. *Nanomaterials*[J], 2018, 8(8): 578.
 - [29] SUN X Y, XU C Y, ZHEN L, et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2006.
 - [30] Xiang Zhaolong(项兆龙), Zhang Lin(张林), Huang Minghao(黄明浩), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(11): 3532-7.
 - [31] XIANG Z, ZHANG L, AN B, et al. *Materials Characterization*[J], 2023, 199: 112764.
 - [32] JUNG C, KANG K, MARSHAL A, et al. *Acta Materialia*[J], 2019, 171: 31-9.
 - [33] KAO Y-F, CHEN S-K, CHEN T-J, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(5): 1607-14.
 - [34] LIN Z, MILLER M K, PING L, et al. *Acta Materialia*[J], 2014, 74: 224-33.
 - [35] SAJJAD UR R, CHEN W, QINGFANG H, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 857: 157586.
 - [36] STONER E C, WOHLFARTH E P. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1991, 27(4): 3475-518.
 - [37] DRÁPAL S. *Czechoslovak Journal of Physics B*[J], 1987, 37(10): 1174-82.
 - [38] MCCURRIE R A. *Ferromagnetic materials: structure and properties* [M]. Academic Press, 1994.
 - [39] VOJTECH V, BASU I, WHEELER J M, et al. *Acta Materialia*[J], 2023, 261: 119355.
 - [40] TANG Y, GOTO W, HIROSAWA S, et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 131: 57-64.