# 强磁场中热处理对钌微观结构的影响

甘 俊<sup>1</sup>,张仁耀<sup>1</sup>,裴文利<sup>2</sup>,周利民<sup>1</sup>,闻 明<sup>1\*</sup> (1. 昆明贵金属研究所,贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用国家重点实验室,昆明 650106;

2. 东北大学 材料科学与工程学院,沈阳 110006)

摘 要:在强度为6T的磁场中,在不同温度下,对真空热压成型的钌进行热处理,测定了样品的 硬度和密度,并进行了X射线衍射(XRD)织构分析和扫描电镜(SEM)表征。结果表明,经强磁场热 处理后钌的密度无变化,硬度增大;在强磁场和热处理温度的的共同作用下,钌内部原子迁移,从 而使其晶粒取向、织构分布发生改变。

关键词:金属材料; 钌靶材; 热处理; 强磁场; 织构

中图分类号: TG146.3<sup>+8</sup> 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2022)01-0034-05

## The effect of heat treatment in strong magnetic field on ruthenium microstructure

GAN Jun<sup>1</sup>, ZHANG Ren-yao<sup>1</sup>, PEI Wen-li<sup>2</sup>, ZHOU Li-min<sup>1</sup>, WEN Ming<sup>1\*</sup>

(1. Kunning Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino Platinum Metals Co. Ltd., Kunning 650106, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110006, China)

**Abstract:** Ruthenium sintered by vacuum hot pressing was further heat-treated at different temperatures in a 6 T strong magnetic field. The hardness and density of Ru were measured. XRD, SEM were used to analyze the texture and structure of Ru before and after treatment. The results showed that the density had no change, and that its hardness increased after treatment. Due to the influence of the strong magnetic field and heat treatment, the migration of atoms inside the sample changes the grain orientation and texture distribution of Ru.

Key words: metal materials; ruthenium target material; heat treatment; strong magnetic field; texture

材料的性能是由其微观结构来决定的,强磁场 具有能量密度高、稳定、可控性较高且可以无接触 加工的特点,能够与材料间发生强烈的相互作用, 可以通过强磁场处理改善材料的组织结构及其晶粒 的取向分布来实现对材料的各向异性的控制<sup>[1]</sup>。作 为改善材料特性的方法,强磁场处理已在许多领域 中得到广泛的应用。在陶瓷材料合成的研究发现, 磁场可以控制晶体取向和晶粒取向<sup>[2]</sup>。对镁合金的 研究表明,磁场处理可以改善微观结构,提高沉淀 物的分布和形态<sup>[3-5]</sup>。 在强磁场中,若材料具有磁各向异性,则材料 的晶体不同的晶体轴与磁场平行时,不同晶粒所受 到的磁化能强度各不相同。若材料的晶体能够自由 旋转,当晶体在磁场中受到磁力矩作用下发生旋转, 直到样品内部晶体受到的磁化能强度最小为止<sup>[6]</sup>。 强磁场应用于金属热处理工艺与普通的热处理工艺 相比,强磁场热处理工艺可控性程度较高,更加节 能环保。可以通过强磁场热处理工艺改善金属材料 的力学性能,当对金属材料施加一定强度的磁场时, 通过对强磁场热处理条件的调控可获得具有特定取

收稿日期: 2021-06-28

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0305503);云南省创新团队项目(2019HC024);云南省基金青年项目(2019FD140);云南省 重大科技专项(202102AB080008-4)

第一作者: 甘 俊, 男, 工程师。研究方向: 稀贵金属合金。E-mail: ganjun@ipm.com.cn

<sup>\*</sup>通信作者: 闻 明, 男, 博士, 研究员。研究方向: 贵金属薄膜及表面科学。E-mail: wen@ipm.com.cn

向组织的金属材料。在金属材料中出现这种特定取 向组织现象的机理可能是强磁场使金属材料中的位 错转变为较低能量状态的位错形式,也可能是强磁 场的存在使金属材料的晶体界面结构和界面能发生 了改变<sup>[7]</sup>。

钌的性能由其微观结构决定,在半导体集成电路工业中使用磁控溅射法制备钌薄膜,钌靶的晶体取向甚至会影响沉积薄膜的质量<sup>[8-9]</sup>。本研究在强磁场条件下对钌进行热处理,对比分析强磁场条件下不同温度热处理对钌密度、硬度等物理性能及晶体取向、织构类型等微观结构的影响,探究强磁场热处理对钌的微观结构影响机理。

# 1 实验

## 1.1 样品制备

样品制备所使用的设备为强磁场高温加热炉。 超导强磁场系统主要由系统控制和磁体两个部分组 成。控制装置为 IPS120-10 型号的励磁电源控制磁 感应强度,发生装置为 JMTD-12T 型号 φ100 的环 形超导磁体,中心最大磁感应强度为 12 T,10 mm 内磁场均匀度在 1%以内,励磁速度为 12 T/40 min。 强磁场系统控制部分主要控制强磁场的强度及磁场 强度变化速率,强磁场的磁体部分是控制内部的超 导线圈,从而产生强磁场,磁体上有直径 100 mm 的 冷腔。超导强磁场高温加热炉安装在冷腔中,加热 炉为 50 kHz 高频感应加热设备,升温速度 20℃/ min,最高加热温度为 1200℃。

强磁场热处理钌试样为纯度 99.95%的粉末真 空热压制成,尺寸 φ10 mm×5 mm。实验中磁场施加 方向与样品上表面垂直,当样品升温至目标温度后, 选择的处理温度分别为 400℃、600℃和 800℃。保 温 60 min,保温完成后随炉冷却至室温。

# 1.2 测试和表征

采用显微维氏硬度测试仪(上海吴微 HXS-1000A)测量维氏硬度,测定载荷 1000g,同一试样 测试 10 次维氏硬度,并计算其平均值作为最终测 量的维氏硬度值,绘制硬度变化曲线。采用带有密 度测定组件的微准量天平(常州奥豪斯 EX225DZH), 多次测量样品密度,计算平均值绘制密度变化曲线。 采用 X 射线衍射仪(XRD,日本理学 SmartLab TM9kW)对样品的 XRD 衍射峰及织构分布情况进 行分析。采用扫描电子显微镜(日本日立 S-3400N)对 样品断口形貌进行分析。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 显微硬度和密度

表 1 为钌在磁场强度为 6 T,分别在 400℃、 600℃和 800℃条件保温 60 min 热处理后钌试样的 显微硬度和密度值。

#### 表16T强磁场中不同温度处理后钌样品的硬度和密度

Tab.1 Hardness and density of ruthenium samples with different

h	eat-treatment te	mneratures	in	hioh	magnetic	field	of 6	Т
110	cat-incatinent it	mperatures	111	mgn	magnetie	noiu	01.0	1

热处理条件	未处理	400°C	600°C	800°C
HV	473.6	501.2	482.1	541.8
密度(g/cm <sup>3</sup> )	12.19	12.20	12.22	12.21

由表1数据可见,经过强磁场条件下热处理钌 的显微硬度测试结果都比未经热处理的钌硬度大, 处理温度 800℃时,钌的硬度达到三个样品中的最 大值 541.8。表1数据同时表明,在强磁场中热处理 后,钌的密度变化不大。

## 2.2 XRD 衍射峰测试结果分析

在强磁场条件下热处理的钌样品的 XRD 衍射 峰强度变化如图1所示。由图1可见,与未经处理 的样品相比,在强磁场条件下热处理后,(0002)峰积 分强度持续增大,说明随温度升高,钌内部(0002)取 向的晶粒逐渐增多。取向为(1010)的晶粒数量随温 度升高先增加,在温度为600℃时数量达到最大



Fig.1 XRD patterns of ruthenium samples heat-treated by different condition

值,而后在 800°C降低。在磁场强度为 6 T、温度从 400°C升高到 600°C,样品的(0002)衍射峰强度降低, 当温度继续上升至 800°C,(0002)衍射峰的强度增 强,样品的(1011)衍射峰强度随温度增大而减小。已 有研究表明,磁场强度及方向的变化会引起样品晶 粒取向发生改变<sup>[1]</sup>,从本实验结果可以看出,强磁 场热处理可以促使样品晶粒出现择优取向现象,晶 粒取向的改变会对样品的硬度产生影响。

#### 2.3 ODF 织构分析

为分析强磁场下钉的织构取向变化,对其进行 了织构取向表征。图2为系列样品不同条件热处理 后钌织构取向分布函数(ODF)恒 φ2 截面图。

由图 2 可以看出,所有样品内部都存在 {103}<100>类型织构。未经处理的原始钌样品的 XRD 织构类型主要为{103}<100>、{103}<101>。 400°C热处理 60 min,钌内部主要存在{103}<100> 取向织构;热处理温度上升至 600°C,样品内部织 构取向转变为{103}<110>类型织构;800°C热处理 后,样品内部织构主要为{103}<310>类型织构。说 明在磁场强度为 6 T 条件下进行热处理后,钌内部 在热处理过程中的织构取向随烧结温度的升高,织 构取向从{103}<100>向{103}<310>取向转变。



(a). 原始样品(Origin sample ); (b). 400°C, 6 T; (c). 600°C, 6 T; (d). 800°C, 6 T

图 2 不同条件热处理后钉样品的织构取向分布函数(ODF)恒 φ2 截面图

Fig.2 Texture orientation distribution function (ODF) with constant  $\varphi_2$  of ruthenium sample heat-treated by different conditions

在真空热压烧结过程中,钉会发生塑性变形, 使晶粒内部出现孪晶和小角度晶界等缺陷。随烧结 时间的延长,样品内部晶粒取向及织构类型会发生 改变,内部缺陷会得到一定的改善。已有研究发现, 强磁场会对样品的微观结构和织构分布产生影响, 在强磁场条件下热处理会影响样品的再结晶过程, 从而形成与未经强磁场热处理样品不同的织构<sup>[10]</sup>。 未 经 强 磁 场 热 处 理 处 理 的 钌 内 部 主 要 存 在 {103}<100>、{103}<101>类型的织构,在强磁场下 热处理后,温度从 400℃、600℃、800℃变化时, 样品内的织构分别为{103}<100>、{103}<110>、 {103}<310>。织构类型转变是通过晶界迁移而形成 的,在热处理过程中,强磁场的存在提供了晶界迁 移所需的驱动力<sup>[11-12]</sup>。

在 6 T 强度的磁场中,经过 400℃热处理后 {103}<101>取向织构消失;热处理温度升高至 600℃,织构转变为{103}<110>取向,当温度进一步 升高到 800℃,织构转变为{103}<310>取向。这可 能是因为在热处理过程中,样品中小角度晶界等缺 陷的存在促进了晶粒合并机制,促进样品晶粒出现 取向差异,使样品内部织构取向发生变化<sup>[10]</sup>。这可 能是因为, 钌晶体的磁有序化进程降低了原子迁移 率, 从而阻碍了热处理过程中晶界迁移<sup>[13]</sup>, 从而使 钌内部织构的形成受到抑制<sup>[14]</sup>。

# 2.4 微观形貌的 SEM 分析

为探究强磁场对钌内部微观结构的影响,制备 钌的新鲜断口,对其形貌进行观察,图3为系列样 品断口的 SEM 图像。

从图 3 可以看出钌的断口显示为脆性断裂,说 明钌具有硬脆性,断口上呈现出清晰的晶粒形貌。 这是由于在外力作用时,结合力较低的晶界部位被 弱化成裂纹优先进行扩展的通道,样品的断口表现 为沿晶界断裂,晶粒展示出立体感较强的冰糖状外 观<sup>[15]</sup>。样品晶粒尺寸大小不均匀,晶粒尺寸范围为 0.1~9 μm。从图 3 中可以看出,在强磁场热处理后, 样品内部晶粒尺寸及形貌与处理前变化不大。对比 断口形貌,样品晶粒尺寸及形貌没有明显差别,这 是因为强磁场热处理会对影响样品织构的发展产生 影响,但对样品晶粒的生长无明显影响<sup>[16]</sup>。强磁场 热处理后,样品的显微组织中的缺陷可以得到改善, 可提升样品在室温下的压缩韧性<sup>[17]</sup>。但压缩性能变 化的相关细节还需进一步实验验证。



(a). 原始样品(Origin sample ); (b). 400°C, 6 T; (b). 600°C, 6 T; (b). 800°C, 6 T

图 3 不同条件热处理后钉样品断口 SEM 图像

Fig.3 SEM images of fracture surface of ruthenium sample heat-treated by different conditions

# 3 结论

1) 强磁场热处理,可以增加钌的硬度值。钌初始硬度(HV1.0)为473.6,在6T强磁场中,经400°C、600°C、800°C热处理后,样品的硬度分别为501.2、482.1、541.8,均高于初始硬度值。

 2) 钉在强磁场条件下热处理后,其密度几乎保 持不变。经强磁场热处理后的钌断口为脆性断裂, 钌的晶粒尺寸及形貌在热处理前后无明显差异。

3) 强磁场热处理会对钌内部织构类型产生影响,初始钌内部存在{103}<100>、{103}<101>取向 织构。在强磁场下,随热处理温度从 400°C、600°C、 800°C变化,钌晶粒向(0002)择优取向,织构取向由 {103}<100>转变至{103}<110>,最后向{103}<310> 类型转变。

# 参考文献:

- 李桂荣,曹健峰,王宏明,等.电磁技术在金属材料科 学与工程中的应用[J].材料导报,2006,20(8):58-61.
   LI G R, CAO J F, WANG H M, et al. The application of electromagnetic technology in metallic materials science and engineering[J]. Materials Review, 2006, 20(8): 58-61.
- UCHIKOSHI T, SUZUKI T S, IIMURA S, et al. Control of crystalline texture in polycrystalline TiO<sub>2</sub> (Anatase) by electrophoretic deposition in a strong magnetic field[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(4/5): 559-563.
- [3] LIU X, CUI J, WANG E, et al. Influence of a lowfrequency electromagnetic field on precipitation behavior of a high strength aluminum alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 402(1/2): 1-4.
- [4] ZHANG X, LI T, XIE S, et al. Microstructure analysis of rheoformed AZ91 alloy produced by rotating magnetic fields[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 461(1): 106-112.
- [5] SHENG L Y, GUO J T, ZHOU L Z, et al. The effect of strong magnetic field treatment on microstructure and room temperature compressive properties of NiAl-Cr (Mo)-Hf eutectic alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 500(1/2): 238-243.
- [6] 陈东风,曹志强,杨淼,等. 强磁场在材料科学中的应 用现状及理论分析[J]. 钢铁研究, 2007, 35(3): 58-62.
   CHEN D F, CAO Z Q, YANG M, et al. Application situation and theoretical analysis of high magnetic field in

material science[J]. Research on Iron and Steel, 2007, 35(3): 58-62.

- [7] 王强, 王恩刚, 赫冀成. 静磁场在材料生产过程中的应用研究评述[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(4): 590.
  WANG Q, WANG E G, HAO J C. State of art materials processing using static magnetic fields[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2003, 21(4): 590.
- [8] 沈月,余登德,王书明,等.磁控溅射沉积钌薄膜的微观结构及生长过程[J].贵金属,2020,41(3):44-52.
   SHEN Y, YU D D, WANG S M, et al. Microstructure and growth of ruthenium films deposited by magnetron sputtering[J]. Precious Metals, 2020, 41(3): 44-52.
- [9] WANG C J, CHEN J L, WEN M, et al. Microstructure and crystallographic evolution of ruthenium powder during biaxial vacuum hot pressing at different temperatures (*in English*)[J]. Precious Metals, 2021, 42(1): 51-60.
- [10] MASAHASHI N, MATSUO M, WATANABE K. Development of preferred orientation in annealing of Fe-3.25%Si in a high magnetic field[J]. Journal of Materials Research, 1998, 13(2): 457-461.
- [11] MOLODOV D A, GOTTSTEIN G, HERINGHAUS F, et al. True absolute grain boundary mobility: Motion of specific planar boundaries in bi-bicrystals under magnetic driving forces[J]. Acta Materialia, 1998, 46(16): 5627.
- [12] MULLINS W W. Magnetically induced grain-boundary motion in bismuth[J]. Acta Metallurgica, 1956, 4(4): 421.
- [13] ZHANG Y, VINCENT G, DEWOBROTO N, et al. The effects of thermal processing in a magnetic field on grain boundary characters of ferrite in a medium carbon steel [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(4): 903-908.
- [14] HUTCHINSON W B. Development of textures in recrystallization[J]. Metal Science, 1974, 8(1): 185-196.
- [15] GANDHI C, ASHBY M F. Fracture-mechanism maps for materials which cleave: f.c.c., b.c.c. and h.c.p. metals and ceramics[M]. ASHBY M F, BROWN L M. Perspectives in Creep Fracture, Elsvier, 1983: 33-70.
- [16] BACALTCHUK C M B, CASTELLO-BRANCO G A, EBRAHIMI M, et al. Effect of magnetic field applied during secondary annealing on texture and grain size of silicon steel[J]. Scripta Materialia, 2003, 48(9): 1343.
- [17] SHENG L Y, GUO J T, REN W L, et al. Preliminary investigation on strong magnetic field treated NiAl-Cr(Mo)-Hf near eutectic alloy[J]. Intermetallics, 2011, 19(2): 143-148.