

Алексей Сергеевич Устюхин,¹

инженер-исследователь,

*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т., 49,
e-mail: fcbneo@yandex.ru*

Татьяна Алексеевна Вомпе,

аспирант, младший научный сотрудник,

*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т., 49,
e-mail: tvompe@gmail.com*

Игорь Матвеевич Миляев,

доктор технических наук

*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т., 49,
e-mail: imilyaev@mail.ru*

Виктор Александрович Зеленский,

кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник,

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН

119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 49,

e-mail: zelensky55@bk.ru

**Исследование магнитных гистерезисных свойств $Fe - 26Cr - 16Co$
порошковых сплавов в зависимости от условий спекания и
термообработки²**

В работе методом порошковой металлургии получали магнитотвердые $Fe - Cr - Co$ сплавы. В качестве легирующих добавок использовались молибден и вольфрам. Выявлено, что вакуумное спекание позволяет получать заготовки с относительной плотностью до 98 %, при этом легирование молибденом способствует лучшему уплотнению. Магнитные гистерезисные свойства сплавов $Fe - 26 \%Cr - 16 \%Co - 2 \%Mo - 2 \%W$ практически не изменяются в зависимости от скорости охлаждения в магнитном поле при термообработке, за исключением образцов, спеченных при 1420 °C. На этих образцах наблюдалось снижение уровня магнитных гистерезисных свойств и их перепады в зависимости от условий термообработки по сравнению с остальными режимами спекания. Это обусловлено возникновением неоднородности химического состава из-за испарения хрома в ходе спекания.

Ключевые слова: порошковая металлургия, магнитотвердые сплавы $Fe - Cr - Co$, спекание, магнитные гистерезисные свойства, термообработка.

¹Личный вклад основного автора включает в себя подготовку и спекание образцов, измерение плотности и обработку экспериментальных данных по магнитным гистерезисным свойствам.

²Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-03-04769-а.

Aleksey Sergeevich Ustyukhin,¹

*Research Engineer,
Institute of Metallurgy and Material Science A. A. Baykov,
the Russian Academy of Science,
49, Leninsky Pr., Moscow, Russia, 119991,
e-mail: fcbneo@yandex.ru*

Tatiana Alekseevna Vompe,

*Postgraduate Student, Researcher,
Institute of Metallurgy and Material Science A. A. Baykov,
the Russian Academy of Science,
49, Leninsky Pr., Moscow, Russia, 119991,
e-mail: tvompe@gmail.com*

Igor Matveyevich Milyaev,

*Doctor of Technical Sciences,
Institute of Metallurgy and Material Science A. A. Baykov,
the Russian Academy of Science,
49, Leninsky Pr., Moscow, Russia, 119991,
e-mail: imilyaev@mail.ru*

Victor Alexandrovich Zelensky,

*Candidate of Physics and Mathematics, Leading Researcher,
Institute of Metallurgy and Material Science A. A. Baykov,
the Russian Academy of Science,
49, Leninsky Pr., Moscow, Russia, 119991,
e-mail: zelensky55@bk.ru*

Investigation of $Fe - 26Cr - 16Co$ Powder Alloys Magnetic Hysteresis Properties Depending on Sintering and Thermal Treatment Conditions²

In present work the hard magnetic $Fe - Cr - Co$ alloys were obtained by powder metallurgy method. Molybdenum, tungsten were used as alloying additives. It was discovered that vacuum sintering provides to obtain specimens with relative density about 98 % and alloying of molybdenum contributes to obtain a better compaction. Magnetic hysteresis properties of the $Fe - 26\% Cr - 16\% Co - 2\% Mo - 2\% W$ alloys almost not change depending on cooling rate in the magnetic field during thermal treatment, except specimens obtained by sintering at $1420\text{ }^{\circ}C$. The reduction of magnetic hysteresis properties and differences depending on thermal treatment conditions have been observed on these specimens compared to other sintering modes. This is due to the emergence of chemical composition in homogeneity caused by chromium evaporation during sintering.

Keywords: powder metallurgy, hard magnetic $Fe - Cr - Co$ alloys, sintering, magnetic hysteresis properties, thermal treatment.

1. Введение Магнитотвердые сплавы системы $Fe - Cr - Co$ относятся к деформируемым сплавам, как в горячем, так и в холодном состоянии, а также обладают довольно редким сочетанием высоких магнитных свойств с пластичностью и коррозионной стойкостью, что весьма хорошо с точки зрения требований, предъявляемых промышленностью к современным постоянным магнитам [1; 2]. Формирование структуры высококоэрцитивного

¹The personal part of the main author includes preparing of specimens, their sintering, density measurements and analysis of experimental magnetic hysteresis properties data.

²This work was supported by grant RFFI 15-03-04769-a.

состояния определяется наличием в системе $Fe - Cr - Co$ протяженной области расслоения, которая в отличие от области расслоения в других металлических системах (например, $Fe - Cr$), имеет ассиметричный характер с ярко выраженным максимумом в районе содержания хрома 19–20 %. Внутри этой области расслоения при изотермической выдержке или контролируемом охлаждении происходит распад высокотемпературной α -фазы по спинодальному механизму на две изоморфные в структурном отношении фазы α_1 и α_2 ; при этом α_1 является ферромагнитной фазой и обогащена в равновесном (при данной температуре) состоянии железом и кобальтом, фаза α является парамагнитной и в равновесном состоянии обогащена хромом. Ключевым этапом в достижении необходимого уровня магнитных гистерезисных свойств сплавов является термическая обработка, которая включает в себя три основных этапа: закалку на однофазный высокотемпературный α -твердый раствор; термомагнитную обработку (ТМО), в результате которой происходит распад α -фазы под воздействием внешнего магнитного поля; дополнительную термическую обработку, обеспечивающую необходимое в соответствии с диаграммой равновесия перераспределение компонентов сплава между продуктами распада [3; 4].

В $Fe - Cr - Co$ сплавах с содержанием кобальта более 12 % выше температуры начала расслоения появляется неферромагнитная σ -фаза [5], которая снижает магнитные свойства и пластичность. В этом случае все параметры ТМО оказывают влияние на магнитные свойства сплава.

Для сплавов системы $Fe - Cr - Co$ основной технологией получения является традиционный метод плавки и литья. Порошковая металлургия хоть и является куда более экономичным и экологичным способом, но для $Fe - Cr - Co$ сплавов существуют ограничения ввиду использования высоких температур спекания (около 1400 °C) с одной стороны [6; 7], что неблагоприятно для промышленного оборудования, а с другой стороны понижение температуры спекания часто приводит к значительному ухудшению магнитных свойств материала из-за остаточной пористости.

Целью данной работы было определение оптимальных температурных условий спекания порошковых магнитотвёрдых сплавов состава $Fe - 26 \%Cr - 16 \%Co$ (масс. %) и режимов термообработки с целью достижения максимально возможных магнитных гистерезисных свойств.

2. Получение образцов Исходные порошковые образцы состава $Fe - 26 \%Cr - 16 \%Co$ с присадками 2 % Mo и 2 % W изготавливали из промышленных высокочистых порошков железа марки ВС с размером частиц 0,05–0,07 мм, хрома ПХС-1, кобальта ПК-1Н, молибдена и вольфрама с частицами < 0,07 мм. Их смешивание осуществляли в турбулентном смесителе С 2.0, прессование проводили на ручном прессе в разъёмной матрице с внутренним диаметром 13,6 мм при давлении 600 МПа. Сырые прессовки имели относительную плотность $\sim 75 - 80$ %. Спекание проводили в вакуумной шахтной печи в вакууме $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ Па с выдержкой 2,5 ч. в температурном диапазоне 1100 – 1420 °C.

3. Результаты и обсуждение Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. В качестве жидкости с известной плотностью использовали дистиллированную воду. Результаты показали (рис. 1), что плотность сплавов системы $Fe - 26 \%Cr - 16 \%Co$, легированных 2 % Mo и 2 % Mo + 2 % W, постепенно растёт с повышением температуры спекания вплоть до 1360 °C, а дальнейшее повышение температуры практически не влияет на плотность.

Образцы сплава $Fe - 26 \%Cr - 16 \%Co$, легированного только 2 % W, спекались во всем выбранном температурном диапазоне хуже аналогичных по составу с присадками молибдена. Дальнейшее уплотнение наблюдается даже при температуре 1420 °C. Скорее всего, это связано с тем, что легирование молибденом вызывает понижение температур ликвидуса и солидуса в сплавах на основе системы $Fe - Cr - Co$ [8], что, по всей видимости,

может способствовать лучшей спекаемости материала.

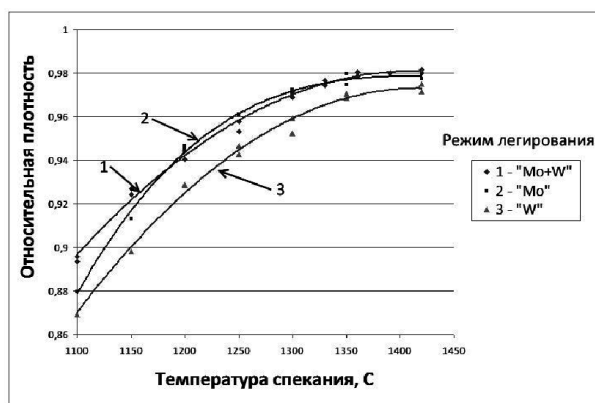


Рис. 1. Зависимость относительной плотности спеченных сплавов системы $Fe - 26 \% Cr - 16 \% Co$ от температурных режимов спекания

Пористость спеченных материалов оценивали с помощью оптической системы анализа изображений на базе микроскопа OLYMPUS PME-3 и программы IA-32. Для металлографического исследования образцы из твердых спеченных сплавов приготавливались в виде микрошлифов. Анализ показал, что при используемых условиях спекания максимальная относительная плотность материала достигает $\sim 98 \%$. Измерение магнитных гистерезисных свойств проводили на гистерезисграфе Permagraph L. Погрешность измерений коэрцитивной силы H и остаточной индукции B_r составляла 3% , магнитного произведения с $(BH)_{max} - 6 \%$.

Изучение влияния термообработки на магнитные гистерезисные свойства исследуемого сплава проводили после закалки образцов от $1250 \text{ }^\circ C$ в воде в зависимости от скорости охлаждения в магнитном поле в температурном интервале $640 - 600 \text{ }^\circ C$, т. е. в температурном интервале формирования высококоэрцитивного состояния. Старение образцов после проведения ТМО проводили путём охлаждения в интервале $600 - 480 \text{ }^\circ C$ со скоростью $8 \text{ }^\circ C/ч$.

Основываясь на предыдущих исследованиях [9], для детального изучения зависимости магнитных гистерезисных свойств от режимов термообработки был взят сплав $Fe - 26 \% Cr - 16 \% Co - 2 \% Mo - 2 \% W$, поскольку он обладает повышенной коэрцитивной силой при схожих показателях остаточной индукции и максимального энергетического произведения по сравнению со сплавами $Fe - 26 \% Cr - 16 \% Co$, легированными только 2% Mo или 2% W. Нужно отметить, что при спинодальном распаде Mo и W преимущественно концентрируются в α_2 -фазе [10]. Поскольку Mo и W имеют большой атомный радиус, то, находясь в α -фазе, они увеличивают разницу между периодами решёток α_1 и α_2 -фаз и, соответственно, при совместном легировании эта разница становится ещё более значительной. Кроме того, они также повышают упругую энергию и способствуют росту частиц α_1 -фазы вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Все вышперечисленные факторы способствуют увеличению коэрцитивной силы $Fe - Cr - Co$ сплавов.

Влияние скорости охлаждения v на магнитные гистерезисные свойства сплава $Fe - 26 \% Cr - 16 \% Co - 2 \% Mo - 2 \% W$ показано на рис. 2. Образцы были спечены при температуре $1300 \text{ }^\circ C$.

Из рис. 2 видно, что в широком интервале скоростей охлаждения, сплав имеет практически одинаковые значения коэрцитивной силы H_c с учетом ошибки измерения. Такой сплав удобно обрабатывать на промышленном оборудовании, поскольку скорость охлаждения не сильно влияет на H_c . Максимальные значения остаточной индукции D_r и максимального

магнитного произведения BH_{max} наблюдаются при охлаждении со скоростью $80\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$. Аналогичная зависимость наблюдалась для сплавов спеченных вплоть до температуры $1360\text{ }^{\circ}\text{C}$.

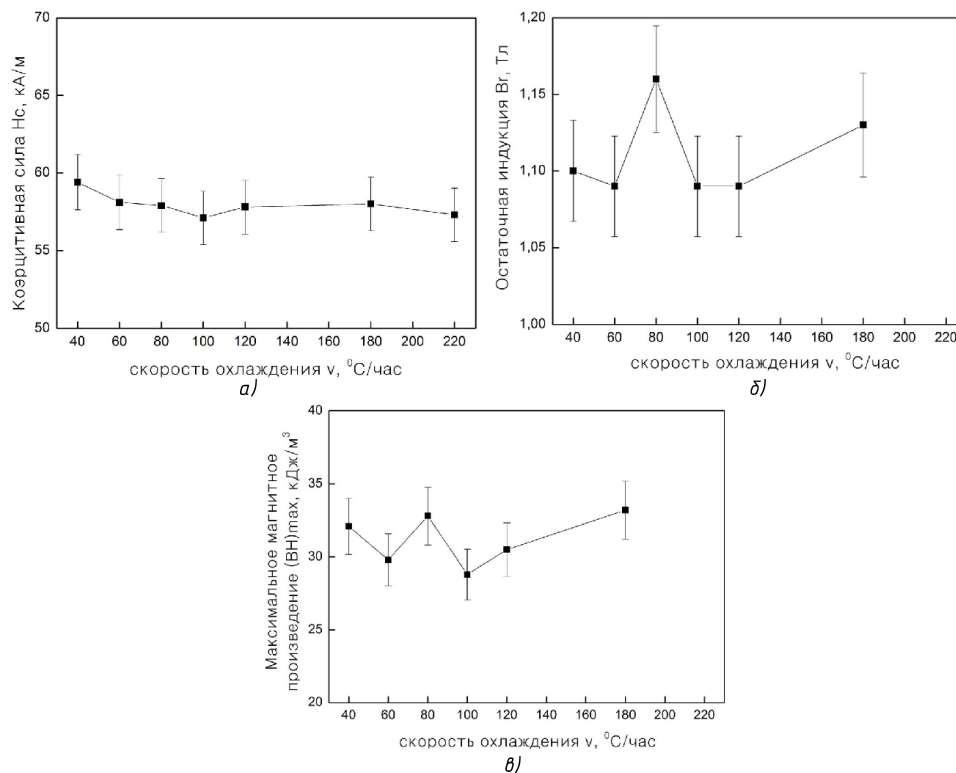


Рис. 2. Зависимость H_c (а), B_r (б) и BH_{max} (в) сплава $\text{Fe} - 26\% \text{Cr} - 16\% \text{Co} - 2\% \text{Mo} - 2\% \text{W}$, спеченного при температуре $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ от скорости охлаждения в магнитном поле

На сплаве, спеченном при температуре $1420\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдаются более резкие перепады магнитных гистерезисных свойств в зависимости от условий ТМО (рис. 3).

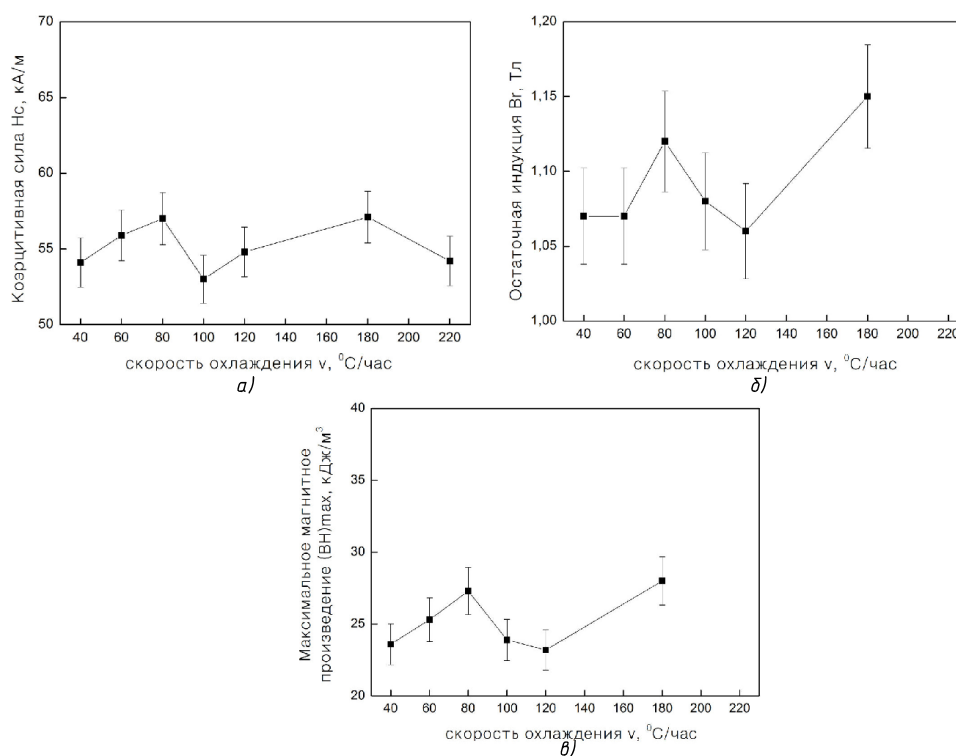


Рис. 3. Зависимость H_c (а), B_r (б) и BH_{max} (в) сплава $Fe - 26\% Cr - 16\% Co - 2\% Mo - 2\% W$, спеченного при температуре $1420^\circ C$ от скорости охлаждения в магнитном поле

Как видно из рис. 2 и 3, уровень магнитных гистерезисных свойств сплава, спеченного при $1420^\circ C$, ниже по сравнению со сплавом, спеченным при $1300^\circ C$. Это связано с частичным испарением хрома в ходе спекания, которое значительно усиливается с повышением температуры. В результате возникает неоднородность химического состава между поверхностным слоем и объемом образца, что отрицательно сказывается на магнитных гистерезисных свойствах [9].

В заключении можно отметить, что наилучшие магнитные гистерезисные свойства были получены на образцах спеченных при температуре $1300^\circ C$, обработанных в магнитном поле со скоростью $80^\circ C/ч$ и $40^\circ C/ч$: $B_r = 1,16$ Тл, $H_c = 57,9$ кА/м и $BH_{max} = 32,8$ кДж/м³, и $B_r = 1,09$ Тл, $H_c = 59,4$ кА/м и $BH_{max} = 32,1$ кДж/м³.

На рис. 4 показаны соответствующие кривые размагничивания образцов магнитотвердого сплава $Fe - 26\% Cr - 16\% Co - 2\% Mo - 2\% W$.

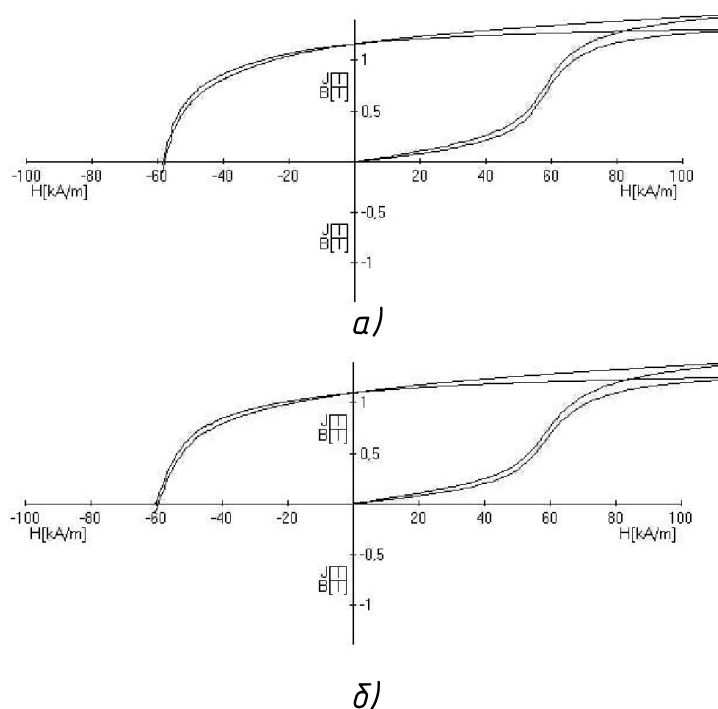


Рис. 4. Кривые размагничивания образцов магнитотвердого сплава $Fe - 26\% Cr - 16\% Co - 2\% Mo - 2\% W$, спеченного при $1300^\circ C$, после полного цикла термообработки со скоростями охлаждения в магнитном поле $- 80^\circ C/ч$ (а) $40^\circ C/ч$ (б)

4. Выводы Вакуумное спекание порошковых магнитотвердых сплавов состава $Fe - 26\% Cr - 16\% Co$ позволяет получать образцы с относительной плотностью до 98 % в зависимости от температурных условий, при этом легирование молибденом способствует уплотнению сплавов и при более низких температурах.

Магнитные гистерезисные свойства сплава $Fe - 26\% Cr - 16\% Co - 2\% Mo - 2\% W$, спеченного в температурном интервале $1300 - 1360^\circ C$, практически не меняются в зависимости от скорости охлаждения в магнитном поле при ТМО, что обеспечивает удобство обработки заготовок на промышленном оборудовании.

Наилучшие магнитные гистерезисные свойства были получены на сплаве $Fe - 26\% Cr - 16\% Co - 2\% Mo - 2\% W$, спеченном при $1300^\circ C$ и $1330^\circ C$: $B_r = 1,09$ Тл, $H_c = 57,9 \div 59,4$ кА/м, $BH_{max} = 32,1 \div 33,2$ кДж/м³.

Несмотря на рост относительной плотности в ходе спекания при температуре выше $1360\text{ }^{\circ}\text{C}$, магнитные гистерезисные свойства падают с повышением температуры спекания. Это происходит из-за возникновения в сплавах неоднородности химического состава между поверхностным слоем и объемом образца в связи с испарением хрома. Наибольшее испарение наблюдается для сплавов $Fe - 26\% Cr - 16\% Co$, легированных $2\% Mo$ и $2\% W$ при температуре $1420\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для сплавов данного состава в температурном интервале спекания $1300 - 1420\text{ }^{\circ}\text{C}$ испарение хрома отрицательнее сказывается на магнитных гистерезисных свойствах по сравнению с относительной пористостью.

Список литературы

1. Zhen Liang, Sun Xue-yin, Xu Cheng-yan, Gao Run-sheng, Xu Ren-gen, Qin Lu-chang // Transactions of Non-ferrous Metals Society of China. 2007. Vol. 17. P. 346–350.
2. Kubota T., Wakui G., Itakagi M. Hysteresis motor using magnetically anisotropic $Fe - Cr - Co$ magnet // IEEE Transactions on Magnetics. 1998. Vol. 34(6). P. 3888–3896.
3. Либман М. А. Магнитотвердые сплавы на основе системы Железо–Хром–Кобальт. // Материаловедение. 2010. № 9. С. 58–64.
4. Kaneko H., Homma M., Nakamura K. New ductile permanent magnet of $Fe - Cr - Co$ system // AJP Conference Proceedings. 1972. № 5. P. 1088.
5. Вомпе Т. А., Дьяконова Н. П., Миляев И. М., Пруцков М. Е. Кинетика выделения σ -фазы в деформационно-стареющем магнитотвердом сплаве 33X12K2Д // Металлы. 2012. № 1. С. 69–71.
6. Миляев И. М., Алымов М. И., Юсупов В. С., Зеленский В. А., Анкудинов А. Б., Миляев А. И. Влияние кремния и молибдена на магнитные гистерезисные свойства магнитотвердого порошкового сплава 22X15КА // Известия вузов «Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 4. С. 54.
7. Алымов М. И., Анкудинов А. Б., Зеленский В. А., Миляев И. М., Юсупов В. С., Устюхин А. С. Влияние легирования и режима спекания на магнитные гистерезисные свойства $Fe - Cr - Co$ порошкового сплава // Физика и химия обработки материалов. 2011. № 3. С. 34–38.
8. Szymura S., Sojka L. // Journal of Materials Science Letters. 1984. № 3. P. 897–898.
9. Устюхин А. С., Алымов М. И., Миляев И. М. Магнитные гистерезисные свойства Fe-26Cr-16Co порошковых магнитотвердых сплавов // Письма о материалах. 2014. Т. 4. № 1. С. 59–61.
10. Malinina R. I., Shubakov V. S., Zhukova E. Kh., Zhukov D. G. Heat Treatment and Properties of Plastically Deforming, Highly Coercive Iron Alloy (30 % Cr, 15 % Co, 2 % W, 1 % Mo, and 1 % Ti) // Steel in Translation. 2013. Vol. 43. № 5. P. 270–273.

References

1. Zhen Liang, Sun Xue-yin, Xu Cheng-yan, Gao Run-sheng, Xu Ren-gen, Qin Lu-chang // Transactions of Non-ferrous Metals Society of China. 2007. Vol. 17. P. 346–350.

2. Kubota T., Wakui G., Itakagi M. Hysteresis motor using magnetically anisotropic $Fe - Cr - Co$ magnet // IEEE Transactions on Magnetics. 1998. Vol. 34(6). P. 3888–3896.
3. Libman M. A. Magnitotverdye splavy na osnove sistemy Zhelezo – Hrom – Kobal't // Materialovedenie. 2010. № 9. S. 58–64.
4. Kaneko H., Homma M., Nakamura K. New ductile permanent magnet of $Fe - Cr - Co$ system // AJP Conference Proceedings. 1972. № 5. P. 1088.
5. Vompe T. A., D'jakonova N. P., Miljaev I. M., Pruckov M. E. Kinetika vydelenija σ -fazy v deformatsionno-starejushhem magnitotverdom splave 33H12K2D // Metally. 2012. № 1. S. 69–71.
6. Miljaev I. M., Alymov M. I., Jusupov V. S., Zelenskij V. A., Ankudinov A. B., Miljaev A. I. Vlijanie kremnija i molibdena na magnitnye gisterezisnye svojstva magnitotverdogo poroshkovogo splava 22H15KA // Izvestija vuzov «Poroshkovaja metallurgija i funkcional'nye pokrytija. 2011. № 4. S. 54.
7. Alymov M. I., Ankudinov A. B., Zelenskij V. A., Miljaev I. M., Jusupov V. S., Ustjuhin A. S. Vlijanie legirovanija i rezhima spekanija na magnitnye gisterezisnye svojstva $Fe - Cr - Co$ poroshkovogo splava // Fizika i himija obrabotki materialov. 2011. № 3. S. 34–38.
8. Szymura S., Sojka L. // Journal of Materials Science Letters. 1984. № 3. P. 897–898.
9. Ustjuhin A. S., Alymov M. I., Miljaev I. M. Magnitnye gisterezisnye svojstva Fe-26Cr-16Co poroshkovyh magnitotverdyh splavov // Pis'ma o materialah. 2014. T. 4. № 1. C. 59–61.
10. Malinina R. I., Shubakov V. S., Zhukova E. Kh., Zhukov D. G. Heat Treatment and Properties of Plastically Deforming, Highly Coercive Iron Alloy (30 % Cr, 15 % Co, 2 % W, 1 % Mo, and 1 % Ti) // Steel in Translation. 2013. Vol. 43. № 5. P. 270–273.

Статья поступила в редакцию 10.06.2015