

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ им. А.А.БАЙКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

УСТЮХИН АЛЕКСЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
ПОРОШКОВЫХ МАГНИТОТВЁРДЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Cr-Co**

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
чл.-корр. РАН Алымов М.И.

Москва – 2019

Содержание

Введение.....	4
1 Магнитотвердые сплавы системы Fe-Cr-Co. Литературный обзор.....	10
1.1 Общая характеристика магнитотвердых материалов (МТМ).....	10
1.2 Фазовые соотношения в системе Fe-Cr-Co.....	13
1.3 Технологии синтеза МТМ на основе системы Fe-Cr-Co.....	18
1.4 Влияние легирующих элементов на магнитные и механические свойства МТМ на основе системы Fe-Cr-Co.....	35
1.5 Области практического применения МТМ на основе системы Fe-Cr-Co.....	41
1.6 Постановка задачи исследования.....	43
2 Материалы, методы получения и исследования.....	45
2.1 Методика изготовления образцов.....	45
2.1.1 Изготовление шихты.....	45
2.1.2 Прессование.....	46
2.1.3 Спекание.....	47
2.1.4 Термическая обработка.....	49
2.1.5 Горячая прокатка.....	49
2.2 Методы исследования.....	51
2.2.1 Определение пористости.....	51
2.2.2 Определение магнитных характеристик.....	52
2.2.3 Оптическая микроскопия.....	54
2.2.4 Сканирующая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ (МРСА).....	55
2.2.5 Определение механических характеристик.....	58
2.2.6 Рентгенофазовый анализ.....	59
2.2.7 Анализ и обработка экспериментальных данных.....	60
3 Влияние условий синтеза на характеристики порошковых МТМ на основе системы Fe-Cr-Co.....	61
3.1 Распределение компонентов сплава после смешивания.....	61
3.2 Зависимость пористости образцов от температуры спекания.....	63
3.3 Магнитные свойства порошковых МТМ на основе системы Fe-Cr-Co.....	67
3.4 Выводы по главе 3.....	79
4 Испарение хрома в ходе спекания и его влияние на магнитные характеристики порошковых магнитов на основе Fe-Cr-Co.....	81

4.1 Выводы по главе 4.....	92
5 Математическое моделирование процессов диффузии и испарения в сплаве Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W	94
5.1 Аналитическое решение задачи.....	94
5.2 Выводы по главе 5.....	100
6 Влияние горячей прокатки на магнитные и механические свойства сплава Fe-26Cr-16Co, полученного низкотемпературным спеканием	101
6.1 Плотность и магнитные свойства образцов порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W после горячей прокатки.....	101
6.2 Изучение фазового состояния прокатанных образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W после закалки.....	106
6.3 Механические испытания на растяжение	111
6.4 Выводы по главе 6.....	117
Общие выводы	118
Список использованных источников.....	120
Список сокращений.....	132
Приложение А Акт об опробовании и внедрении научных результатов.....	133

Введение

Актуальность и степень разработанности темы. Магнитотвердые материалы (МТМ) на основе сплавов системы Fe-Cr-Co были предложены японскими исследователями Х. Канеко, М. Хомма и К. Накамура в 1971 г. [1]. Сплавы обладают уникальным сочетанием хороших магнитных гистерезисных свойств с высокой прочностью, пластичностью, коррозионной стойкостью и достаточно низкой стоимостью за счет отсутствия никеля, редкоземельных материалов и невысокого содержания дорогостоящего кобальта (при сравнении с Fe-Co-V, ЮНДК и РЗМ-сплавами). Вследствие этого МТМ системы Fe-Cr-Co сохраняют свою актуальность, и в настоящее время их исследование активно продолжается.

Сплавы системы Fe-Cr-Co имеют достаточно много потенциальных областей применения. В настоящее время они преимущественно используются в машиностроении, приборостроении для изготовления различных конструкционных деталей, работающих под высокими статическими и динамическими нагрузками, где крайне необходим комплекс высоких магнитных и механических свойств, например, магнитных колец гироскопов, роторов гистерезисных двигателей [2-5], датчиков, высокочувствительных сенсоров [6-9]. Изделия из сплавов системы Fe-Cr-Co также используются в электронной промышленности (бытовая техника, телефоны, электроакустика, сигнализации, громкоговорители, автоматические контрольные счётчики, реле, тахометры, медицинская техника (например, лечение с помощью магнитов)) [10-13].

Тем не менее, по уровню магнитных свойств (коэрцитивная сила H_c и максимальное энергетическое произведение $BH_{(max)}$) сплавы Fe-Cr-Co в большинстве случаев уступают аналогичным материалам типа ЮНДК. В связи с этим мировые потребители постоянных магнитов для работы в обычных условиях, как правило, предпочитают использовать изделия из других магнитотвердых сплавов. Однако необходимо отметить, что новейшие разработки имеют тенденцию к миниатюризации рабочих узлов и механизмов, а для изготовления изделий сложной формы или малогабаритных магнитов сплавы системы Fe-Cr-Co практически незаменимы.

Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время в производстве МТМ системы Fe-Cr-Co используется исключительно технология плавки и литья, несмотря на то, что эта технология имеет свои недостатки. Например, после выплавки производится механическая обработка, при которой используется низкопроизводительный процесс шлифования. Кроме того, при шлифовании и термообработке происходят механические разрушения, что значительно увеличивает брак (в отдельных случаях до 10 % от загрузки) при производстве постоянных магнитов. Метод порошковой

металлургии, в свою очередь, обеспечивает высокий коэффициент использования материала и высокую прецизионность в формовании изделий, значительно уменьшает объемы механической обработки и снижает трудозатраты. В случае мелкосерийного производства, когда требуется получить ограниченное число заготовок небольшой массы, порошковая металлургия становится практически незаменимой, в то время как в литейном производстве для этого требуется выплавлять килограммовые заготовки, что сильно понижает коэффициент использования материала.

Ряд новых исследований по использованию порошковой металлургии при получении Fe-Cr-Co сплавов показал перспективность данного метода [14-20]. Однако в порошковой технологии также существуют и свои недостатки. Например, основным и наиболее характерным минусом метода является наличие остаточной пористости в изделиях. Кроме того, можно выделить использование в производстве порошковых Fe-Cr-Co сплавов высокотемпературных режимов спекания для минимизирования пористости и достижения однородности распределения компонентов, что значительно увеличивает энергозатраты. Поэтому исследование физико-химических основ получения МТМ системы Fe-Cr-Co методом порошковой металлургии является актуальной задачей в настоящее время для общего развития технологии получения и повышения конкурентоспособности сплавов системы Fe-Cr-Co на мировом рынке.

Целью диссертационной работы является разработка способа получения высокоплотных порошковых магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co.

Для исследования был выбран сплав Fe-26Cr-16Co (здесь и далее указано содержание компонентов в масс. процентах) со средними значениями концентраций хрома и кобальта в интервалах: (22 – 30) масс. процента - для хрома, (8 – 24) масс. процента - для кобальта. Данные интервалы указаны в литературных источниках как предельные для получения высоких магнитных свойств на сплавах системы Fe-Cr-Co. Предварительные лабораторные исследования порошковых сплавов системы Fe-Cr-Co со средним содержанием кобальта показали перспективность использования вольфрама и молибдена в качестве легирующих элементов. Для выбранного в работе сплава Fe-26Cr-16Co содержание легирующих добавок составило 2 масс. процента. Для достижения цели диссертационной работы (на примере сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W) решались следующие задачи:

1. Определить зависимость остаточной пористости от температуры спекания образцов сплава Fe-26Cr-16Co в диапазоне температур 1100 – 1420 °С.

2. Установить влияние скорости охлаждения в магнитном поле при термомагнитной обработке (ТМО) на магнитные свойства сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W.

3. Определить совместное влияние остаточной пористости и испарения хрома в ходе вакуумного спекания при различных температурах на магнитные гистерезисные свойства сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W.

4. Описать нестационарный процесс диффузии и испарения хрома с открытой поверхности цилиндрических образцов сплавов системы Fe-Cr-Co при спекании в вакууме, получить аналитическое решение задачи.

5. Установить возможность получения высокоплотных образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W с высокими магнитными свойствами путем низкотемпературного спекания с последующей горячей прокаткой.

Научная новизна

1. Впервые исследован процесс испарения хрома при спекании в вакууме порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W. Определена толщина обедненного хромом слоя, которая составляет около 0,5 мм. Экспериментально установлено, что испарение хрома приводит к снижению магнитных свойств образцов порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W при повышении температуры спекания от 1330 до 1420 °C: коэрцитивной силы H_c и остаточной индукции B_r – на 5 – 10 %, максимального энергетического произведения $BH_{(max)}$ – на 10 – 15 %.

2. Предложена математическая модель для описания нестационарного процесса диффузии и испарения хрома с открытой поверхности в ходе спекания порошковых сплавов Fe-Cr-Co. Получено качественное совпадение теоретических результатов с экспериментальными кривыми распределения концентрации хрома на поверхности и в объеме образца. Установлено, что наибольшая скорость испарения хрома развивается на первых минутах спекания.

3. Для уменьшения негативного влияния испарения хрома на магнитные свойства впервые предложен способ получения плотного технически пригодного магнитотвердого порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, заключающийся в использовании пониженной температуры спекания (1200 °C) с последующей горячей прокаткой. Относительная плотность прокатанного материала имеет величину 97 – 98 %, что сопоставимо с плотностью сплавов такого же состава, спеченных при температурах около 1400 °C, а значения остаточной индукции B_r и магнитного произведения $BH_{(max)}$ на 10% выше.

Практическая значимость работы

1. Определены параметры синтеза (диапазон температур спекания и продолжительность спекания в вакууме) для порошковых магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co со средним содержанием хрома и кобальта на примере сплава Fe-26Cr-

16Co-2Mo-2W, позволяющие получать высокие магнитные свойства, соответствующие мировым стандартам. Показано положительное влияние совместного легирования молибденом и вольфрамом на магнитные свойства порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, приводящее к повышению коэрцитивной силы H_c на 10 – 15 % по сравнению с режимами, где эти легирующие добавки используются отдельно.

2. Показано, что добавление в схему получения порошковых магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co стадии горячей прокатки после спекания при пониженной температуре 1200 °С приводит к повышению остаточной индукции B_r и максимального энергетического произведения $BH_{(max)}$ сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W на 5 – 10 %.

3. Предложена математическая модель, описывающая нестационарный процесс диффузии и испарения хрома с открытой поверхности в ходе спекания сплавов системы Fe-Cr-Co в вакууме. Смоделированные концентрационные профили хрома могут быть использованы для оптимизации режимов синтеза порошковых сплавов системы Fe-Cr-Co.

4. Полученные результаты и опробованные режимы были использованы при разработке способов получения сплавов системы Fe-Cr-Co методами порошковой металлургии с целью повышения эксплуатационных гистерезисных характеристик выпускаемой продукции на предприятии АО «Спецмагнит» (Акт об опробовании и внедрении научных результатов диссертационной работы Устюхина А.С.).

На защиту выносятся следующие результаты и положения

1. Температурная зависимость остаточной пористости образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W после спекания в интервале температур 1100 – 1420 °С.

2. Совместное легирование порошкового сплава Fe-26Cr-16Co двумя процентами молибдена и вольфрама приводит к росту коэрцитивной силы на 10 – 15 % по сравнению со сплавами Fe-26Cr-16Co-2Mo и Fe-26Cr-16Co-2W.

3. Выявленные закономерности изменения магнитных свойств, обусловленных влиянием остаточной пористости и испарения хрома в ходе спекания при различных температурных режимах. В интервале температур спекания 1200 – 1330 °С магнитные свойства возрастают на 10 – 15 % при увеличении относительной плотности от 94 до 98%. В интервале температур спекания 1330 – 1420 °С магнитные свойства снижаются: коэрцитивная сила H_c и остаточная индукция B_r – на 5 – 10 %, максимальное энергетическое произведение $BH_{(max)}$ – на 10 – 15 % из-за испарения хрома.

4. Воспроизводимость магнитных свойств порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного в интервале температур 1300 – 1360 °С, при изменении скорости охлаждения в магнитном поле при ТМО в интервале 40 – 180 °С/ч.

5. Разработанная математическая модель, описывающая нестационарный процесс диффузии и испарения хрома с открытой поверхности цилиндрических образцов сплавов системы Fe-Cr-Co. Аналитическое решение задачи, обеспечивающие качественное совпадение с экспериментальными распределениями концентрации хрома от поверхности вглубь образца.

6. Разработанный режим синтеза, включающий в себя спекание при температуре 1200 °С с последующей горячей прокаткой при температуре 1150 °С, позволяющий получать заготовки с относительной плотностью около 98% и высокими магнитными свойствами.

Достоверность научных результатов и выводов подтверждается применением современных методов исследования свойств, структур и фазового состояния материалов, хорошей повторяемостью экспериментальных результатов и их согласованностью с известными литературными данными.

Личный вклад автора

Автор диссертационной работы участвовал в постановке задач, проводил экспериментальные исследования и анализировал результаты. Экспериментальные данные получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Автор принимал участие в написании статей и сделал несколько устных докладов по теме диссертации на научных конференциях.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 24 печатные работы, в том числе 6 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 3 переводные статьи в журналах, индексируемых в системах SCOPUS и WOS.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и включены в сборники трудов следующих научных конференций:

1. III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (июнь 2012 г., г. Москва).

2. IV Международная конференция с элементами научной школы для молодёжи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (октябрь 2012 г., г. Суздаль).

3. IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физикохимия и технология неорганических материалов" (октябрь 2012 г., г. Москва)

4. X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физикохимия и технология неорганических материалов” (октябрь 2013 г., г. Москва)

5. V Всероссийская конференция по наноматериалам (сентябрь 2013 г., г. Звенигород)

6. XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физикохимия и технология неорганических материалов” (октябрь 2014 г., г. Москва)

7. II Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием “Инновации в материаловедении” (июнь 2015 г., г. Москва)

8. XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физикохимия и технология неорганических материалов” (октябрь 2015 г., г. Москва)

9. VI международная конференция “Деформация и разрушение материалов и наноматериалов” (ноябрь 2015 г., г. Москва)

10. XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физикохимия и технология неорганических материалов” (октябрь 2016 г., г. Москва)

11. VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (ноябрь 2016 г., г. Москва)

12. XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физикохимия и технология неорганических материалов” (октябрь 2017 г., г. Москва)

13. XIV Международный симпозиум по получению взрывом новых материалов: Наука, Технологии, Бизнес и Инновации (EPNM-2018) (май 2018 г., г. Санкт-Петербург)

Результаты диссертационной работы были использованы при выполнении и включены в научные отчеты проекта РФФИ №12-08-31373 «Высокоплотные, высокопрочные, технологичные порошковые магнитотвердые материалы системы Fe-Cr-Co» (2012-2013 гг.) и проекта РФФИ 15-03-04769 «Исследование физико-химических основ синтеза порошковых магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co с высокой химической однородностью состава по объему» (2015-2017 гг.).

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 133 страницах, содержит введение, 6 глав, выводы, 61 рисунок, 23 таблицы и 21 формулу. Список использованных для цитирования литературных источников состоит из 144 наименований

Глава 1. Магнитотвердые сплавы системы Fe-Cr-Co. Литературный обзор.

1.1 Общая характеристика магнитотвердых материалов

К магнитотвёрдым материалам относят сплавы, характеризующиеся высокими значениями коэрцитивной силы H_c - более 4 кА/м [21-24]. Энергия, которую необходимо затратить за один цикл перемагничивания, равняется площади петли гистерезиса (см. рис. 1.1).

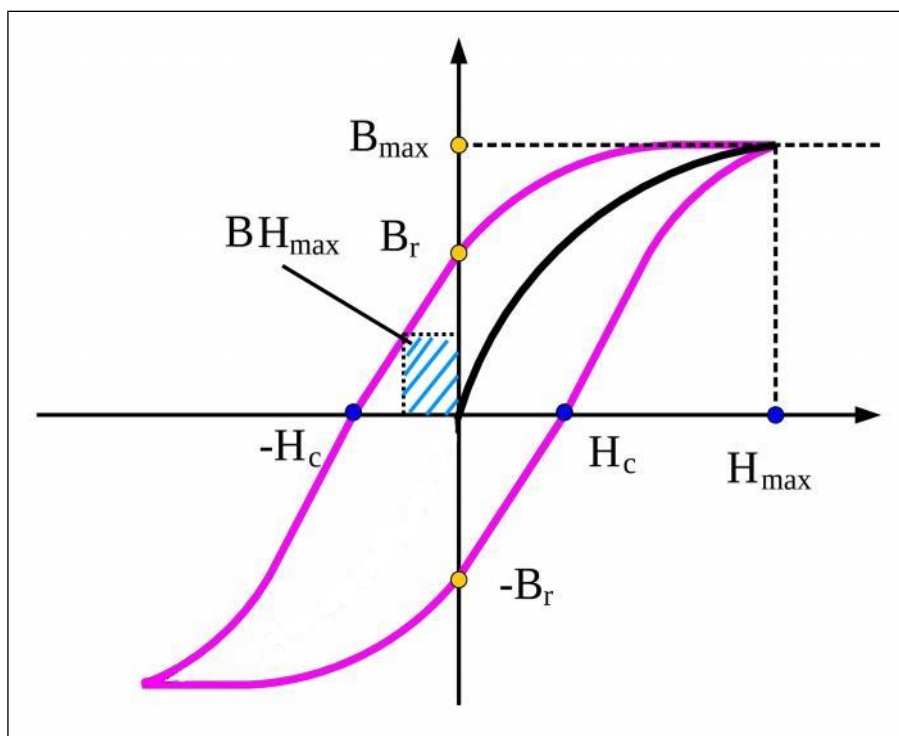


Рис. 1.1. Предельная петля гистерезиса ферромагнетика

Помимо коэрцитивной силы H_c качество МТМ определяют также значения остаточной индукции B_r , максимального энергетического произведения $BH_{(max)}$ и коэффициент выпуклости петли гистерезиса [24-26]. На рис. 1.2 представлена сравнительная характеристика коэрцитивной силы и прочности на растяжение сплавов системы Fe-Cr-Co и других классов магнитотвердых сплавов.

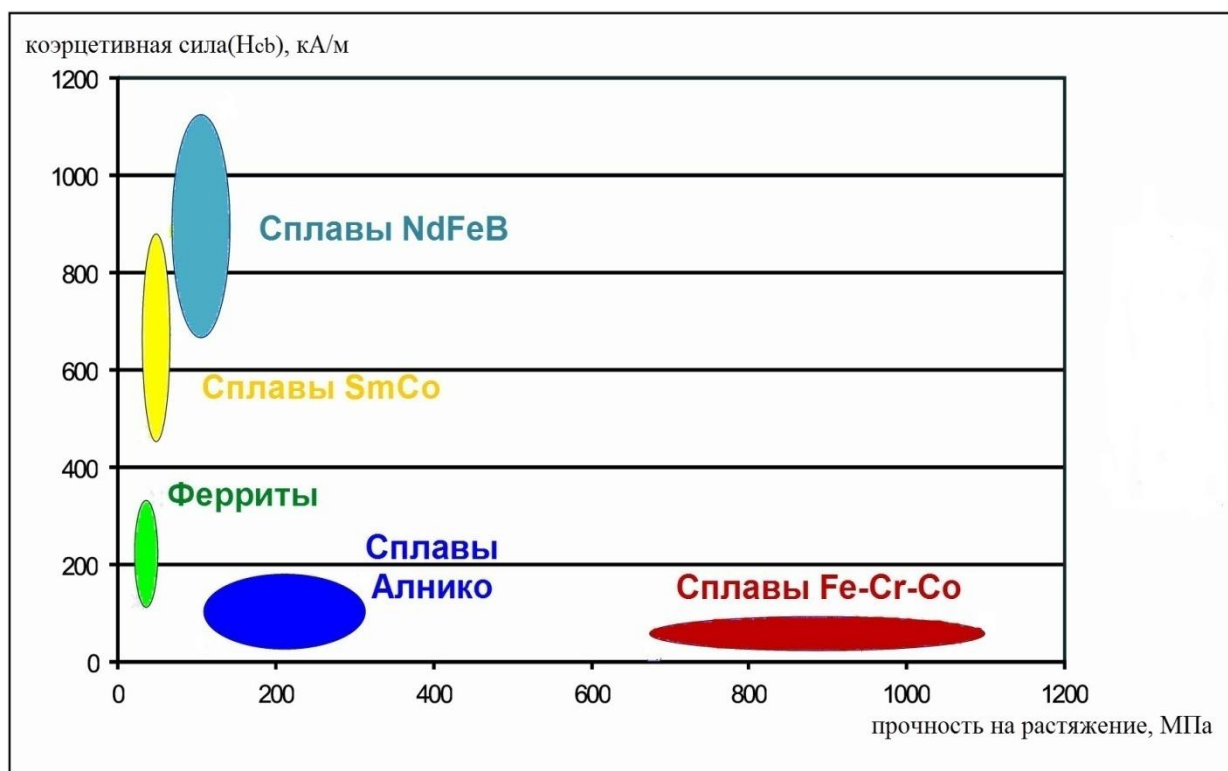


Рис. 1.2. Сравнение коэрцитивной силы и предела прочности на растяжение для различных классов магнитотвердых сплавов.

Основным недостатком практически всех магнитотвердых сплавов являются низкие механические свойства, высокая твердость и хрупкость, что значительно осложняет механическую обработку. Сплавы системы Fe-Cr-Co явно выделяются на этом фоне, но при этом имеют самые низкие показатели коэрцитивной силы.

Таблица 1.1 – Магнитные характеристики основных классов постоянных магнитов

№	МТМ	H_c , кА/м	B_r , Тл	$BH_{(max)}$, кДж/м ³	Литература
1	Nd-Fe-B	680 – 1100	0,95 – 1,5	200 – 420	[33, 34]
2	Sm-Co	320 – 830	0,7 – 1,15	120 – 255	[31, 32]
3	Fe-Ni-Al-Co	40 – 168	0,6 – 1,4	10 – 72	[29, 30]
4	ферриты	125 – 320	0,2 – 0,45	6 – 35	[27, 28]
5	Fe-Cr-Co	4 – 80	0,7 – 1,5	4 – 55	[6, 10, 13, 35]

Как видно из таблицы 1.1 магнитотвердые редкоземельные сплавы систем на основе Sm-Co и Nd-Fe-B обладают наивысшими показателями коэрцитивной силы H_c и максимального энергетического произведения $BH_{(max)}$. Значения остаточной индукции B_r у всех классов МТМ за исключением ферритов находятся примерно на одном уровне (у

сплавов Sm-Co максимально возможные показатели на 20% ниже по сравнению со сплавами Алнико, Nd-Fe-B и Fe-Cr-Co). Бариевые и стронциевые ферриты также имеют наиболее низкие значения $BH_{(max)}$, но их основное преимущество заключается в низкой стоимости изделий при высоких значениях коэрцитивной силы.

Таблица 1.2 – Прочие характеристики МТМ

№	МТМ	T_K , °C	Макс. раб. температура, °C	Твердость, HV кгс/мм ²	Литература
1	Nd-Fe-B	310 – 340	80 – 200	560 – 580	[33, 34]
2	Sm-Co	700 – 850	250 – 300 (для SmCo ₅) 350 (для Sm ₂ Co ₁₇)	450 – 600	[31, 32]
3	Fe-Ni-Al-Co	810 – 865	525 – 550	510 – 640	[24, 29, 30]
4	ферриты	450	250	480 – 580	[27,28]
5	Fe-Cr-Co	620 – 640	500	350 – 380	[6, 10, 24, 35]

Магнитные свойства сплавов Fe-Cr-Co, используемых в промышленном производстве, по государственным стандартам [35] представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3. Материалы магнитотвердые деформируемые (ГОСТ 24897-81)

Марка сплава	Максимальное произведение (BH) _{max} , кДж/м ³	Коэрцитивная сила по индукции H _c , кА/м	Остаточная индукция B _r , Тл
28X10КА	Не менее 26	Не менее 38	Не менее 1,1
22X15КА	Не менее 56	Не менее 47	Не менее 1,5
25X15К	Не менее 10	Не менее 24	Не менее 0,9
25X15КА	Не менее 32	Не менее 40	Не менее 1,2
23X15К5ФА	Не менее 38	Не менее 42	Не менее 1,25
30X23К	Не менее 12	Не менее 50	Не менее 0.75
30X23КА	Не менее 30	Не менее 55	Не менее 1,0

Существует ряд способов повышения магнитных свойств в Fe-Cr-Co сплавах. Например, можно получить анизотропию формы частиц α_1 -фазы, удлиняя их путем магнитного старения [1]. В результате исследователям удалось повысить максимальное

энергетическое произведение для сплава Fe-25Cr-12Co до 61,3 кДж/м³ [36], что сравнимо с максимальным энергетическим произведением для сплава Алнико 5 с содержанием Co 24%. Широко применяются различные легирующие добавки, о которых подробно будет рассказано в главе 1.4. Китайские исследователи в работах [37, 38] использовали ковкость сплавов системы Fe-Cr-Co для разработки режимов деформационного старения путем волочения проволоки из изотропного сплава, в котором произошел спинодальный распад. Указанный способ позволяет гораздо эффективнее получать удлиненные сонаправленные частицы α_1 и α_2 фаз по сравнению с магнитным старением, несмотря на то, что магнитное старение может приводить к увеличению значений максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ почти в два раза. Значение $(BH)_{\max}$ для сплава Fe-35Cr-11,5Co, обработанного вышеуказанным способом, составило 44 кДж/м³, что сравнимо со сплавом Алнико 5 [37, 38].

1.2 Фазовые соотношения в системе Fe-Cr-Co

Фазовые превращения в рассматриваемых Fe-Cr-Co сплавах имеют много общего с аналогами в системе железо-хром [24]. На рис. 1.3 приведена диаграмма состояния системы Fe-Cr [39].

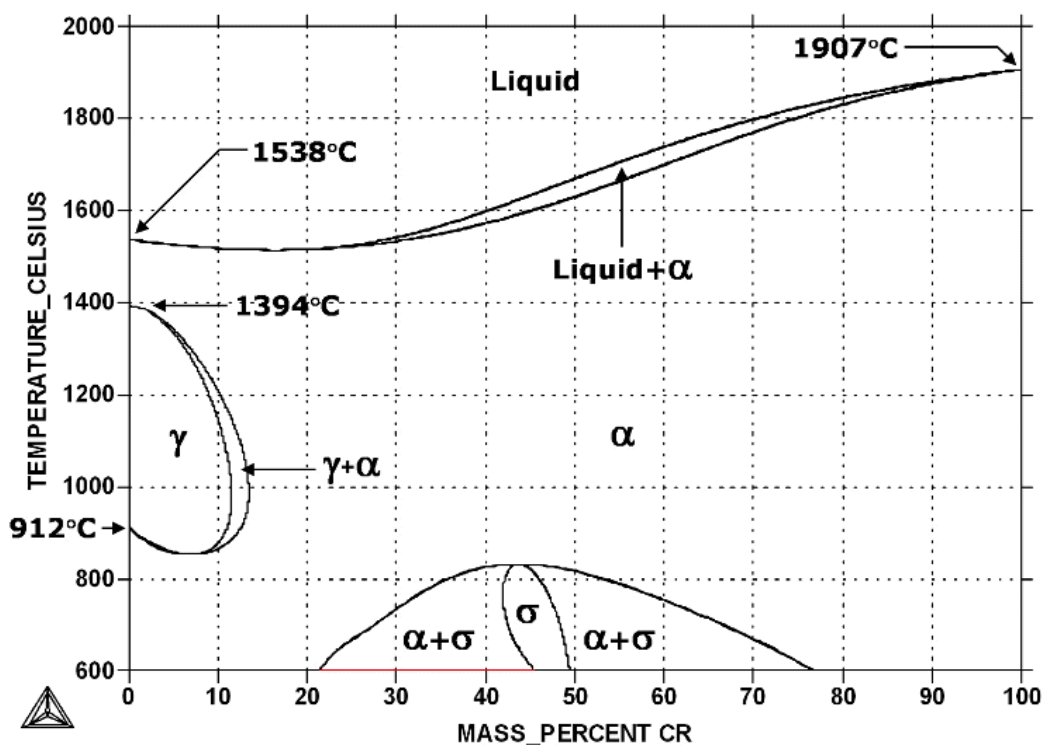


Рис 1.3 Фазовая диаграмма системы Fe-Cr [39]

В высокотемпературной области имеется непрерывный ряд α (ОЦК) твердых

растворов с пределами значений параметров решетки, определяемыми железом и хромом (0,260 и 0,278 нм). В этой системе наблюдается область ГЦК. При температуре ниже 820 °С при молярном содержании хрома 16 – 71 % (массовом - 11,5 – 69,5 %) в структуре появляется промежуточная σ -фаза - хрупкая, немагнитная составляющая. Это интерметаллическое соединение FeCr почти эквиатомного состава, растворяющееся в α -фазе. Элементарная ячейка σ -фазы имеет тетрагональную симметрию; периоды решетки $a=0,879$ нм, $c=0,455$ нм. Выпадение σ -фазы приводит к большим объемным изменениям, в результате чего возрастает твердость, снижаются пластичность и ударная вязкость, а также ухудшаются технологические и магнитные свойства сплавов Fe-Cr. Образование σ -фазы стимулируется следующими элементами: Mo, Si, Ti, Al и Co, а также наклепом при деформации [24]. Такие элементы, как C, N и Ni, а также закалка после гомогенизации уменьшают склонность к ее выделению [24, 39].

Формирование структуры высококоэрцитивного состояния в системе Fe-Cr-Co определяется наличием протяженной области расслоения, которая имеет явный асимметричный характер с ярко выраженным максимумом в районе концентрации хрома 19 – 20 %, что отличает данную область расслоения по сравнению с аналогами в других металлических системах (той же Fe-Cr, например) [24]. Температура этого максимума находится в интервале 690 – 720 °С (см. рис. 1.4) в зависимости от содержания легирующих компонентов. Внутри области расслоения в системе Fe-Cr-Co при контролируемом охлаждении или изотермической выдержке происходит распад высокотемпературной α -фазы на две изоморфные в структурном отношении фазы α_1 и α_2 [40-42] по реакции:



При этом фаза α_1 является ферромагнитной (FM) и обогащена в равновесном (при данной температуре) состоянии железом и кобальтом. Фаза α_2 , в свою очередь, является парамагнитной (PM) и в равновесном (при данной температуре) состоянии обогащена хромом. Как и в случае сплавов Fe-Cr, для тройных сплавов Fe-Cr-Co получены экспериментальные факты, свидетельствующие о спинодальном механизме ($\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$)-превращения [1, 24, 43, 44]. При приложении магнитного поля вдоль осей $\langle 100 \rangle$ происходит удлинение ферромагнитных частиц α_1 фазы вдоль этих осей в процессе распада, что указывает на чувствительность спинодального распада к воздействию магнитного поля [24]. В сплавах содержащих 20% Co распад начинается при температуре 650 °С, причем длительные выдержки приводят к выделению σ -фазы [44]. При более низких температурах σ -фаза не образуется.

По описанному выше механизму в Fe-Cr-Co сплавах формируется гетерогенная структура, представляющая собой чередующиеся в определенном порядке частицы фаз α_1 и α_2 в различных объемных долях. Такая структура характерна для сплавов с высокими значениями коэрцитивной силы. В случае Fe-Cr-Co сплавов, высококоэрцитивное состояние реализуется в довольно узком интервале концентраций хрома и кобальта [42].

Исследованию вопроса о концентрационных границах высококоэрцитивного состояния в рассматриваемых сплавах посвящены многочисленные работы. Например, в работах [45-47] методами тонкого рентгеноструктурного анализа и эффекта Мессбауэра были установлены три типа структурных состояний, реализующихся в сплавах Fe-Cr-Co с 15% Co в зависимости от содержания хрома. При концентрации хрома в сплаве менее 20% реализуется структура, которая состоит из изолированных выделений парамагнитной фазы α_2 в ферромагнитной матрице α_1 . Процесс перемагничивания в этом случае происходит путем смещения доменной границы (ферромагнитная фаза является многодоменной), а значения коэрцитивной силы, достигающие 50-80 Э, обусловлены прежде всего наличием центров закрепления этой границы, таких как включения, линейные дефекты, упругие напряжения [42, 45-47]. Подобная структура в принципе не может обеспечить необходимого уровня коэрцитивной силы, и Fe-Cr-Co сплавы, содержащие менее 20% Cr, как правило, обладают низкими магнитными свойствами.

При содержании хрома в концентрационном интервале 20 – 22 % формируется структура "взаимопроникающих" выделений фаз α_1 и α_2 [42]. В указанном структурном состоянии объемная доля частиц ферромагнитной фазы α_1 возрастает, что, с одной стороны, приводит к увеличению остаточной индукции и намагниченности насыщения, а с другой – к повышению уровня магнитостатического взаимодействия между частицами, что приводит к некоторому снижению величины коэрцитивной силы до 400-600 Э. Данную категорию Fe-Cr-Co сплавов по известной терминологии [42] называют "гребневыми".

При содержании хрома в концентрационном интервале 24 – 26 % формируется совершенно иная структура. В этом случае происходит образование изолированных выделений ферромагнитной α_1 -фазы, которые распределены внутри α_2 -матрицы регулярным образом. Поскольку частицы α_1 -фазы при таком содержании хрома являются дисперсными с размерами меньше верхнего критического размера однодоменности, перемагничивание этих частиц происходит по механизму вращения вектора намагниченности. За счет этого в сплавах Fe-Cr-Co получаются высокие значения коэрцитивной силы (до 600-700 Э). Незначительная доля α_1 -фазы в объеме материала обеспечивает низкий уровень магнитостатического взаимодействия между частицами, что

приближает величину коэрцитивной силы в сплавах Fe-Cr-Co к её теоретическому пределу для данного класса МТМ. По известной терминологии Fe-Cr-Co сплавы с 15% Co, содержащие 24 – 26 % Cr, называются "ординарными"[42].

В работе [48] исследователями были сформулированы необходимые условия для получения МТМ системы Fe-Cr-Co с высоким уровнем магнитных свойств при реализации спинодального распада α -фазы:

1. Ферромагнитные частицы α_1 -фазы должны быть однодоменными, иметь форму эллипсоида с отношением осей 10:1 и быть изолированными друг от друга прослойкой слабомагнитной фазы α_2 ;

2. Частицы α_1 -фазы должны быть ориентированы в одном направлении длинными осями;

3. Разница в величине намагниченностей насыщения, а, следовательно, и в величине концентрационных неоднородностей между фазами α_1 и α_2 , должна быть достаточно велика [48].

Кобальт существенно изменяет соотношение фаз, расширяя области сплавов с аустенитной γ -структурой и σ -фазой. В системе происходит перекрытие этих фазовых областей и сужение важной с практической точки зрения области ОЦК α -твердого раствора [49]. На рис. 1.4 представлено политермическое сечение системы Fe-Cr-Co при постоянном содержании кобальта, равном 15%. На этом разрезе тройной диаграммы приводится область $(\alpha_1+\alpha_2)$ -фаз. В этом сечении при 15% Co для сплавов, содержащих свыше 23% Cr, температура начала распада $\alpha \rightarrow \alpha_1+\alpha_2$ составляет около 650 °С. Хотя α - и $(\alpha_1+\alpha_2)$ -области разделены $\alpha+\gamma$ - и $\sigma+\alpha$ областями, при 15% Co наблюдается достаточно широкое поле α -области по сравнению с ограниченной α -областью в сплавах с более высоким содержанием кобальта [24].

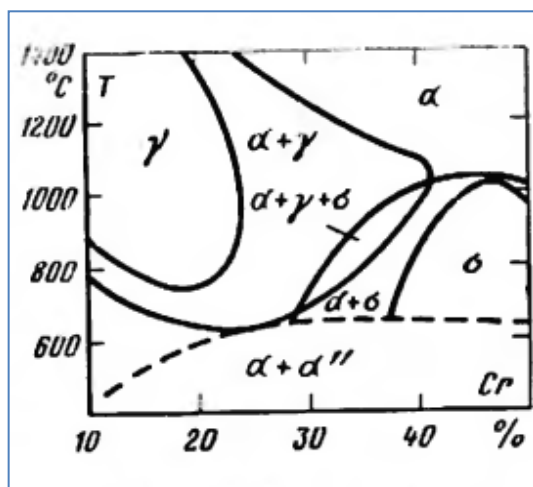


Рис 1.4 Политермическое сечение тройной диаграммы системы Fe-Cr-Co при содержании кобальта, равном 15% [24].

Сплавы, содержащие более 20% Co, имеют однофазное α -состояние лишь в высокотемпературном диапазоне (выше 1250-1300 °C). Сплавы с 15% Co имеют прерывистую α -область, разделенную ($\alpha+\gamma$)- и ($\alpha+\sigma$)-областями. При содержании Co в интервале 10 – 15 % происходит дальнейшее расширение α -области и снижение температуры образования σ -фазы [24]. С уменьшением содержания Co до 5% коэрцитивная сила сплавов резко падает [50].

В процессе выдержек в ($\alpha_1 + \alpha_2$)-области наблюдаются морфологические изменения структурных элементов, определяющие магнитные свойства. Повышение коэрцитивной силы приходится на стадию формирования модулированной структуры [51]. Исследования в данной работе показали, что максимум коэрцитивной силы составляет 9,6 кА/м после отпуска при 640 °C в течение 7,5 ч и 28,8 кА/м после отпуска при 600 °C в течение 80 ч.

Электронно-микроскопические исследования сплавов системы Fe-Cr-Co в высококоэрцитивном состоянии (после оптимальной термомагнитной обработки) [1] выявили наличие удлиненных тонкодисперсных частиц, вытянутых вдоль кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$. Форма дисперсных частиц извилистая, при этом их длина составляет около 100 нм, а толщина – около 25 нм.

Температурные зависимости коэрцитивной H_c и намагниченности насыщения M_s сплава Fe-Cr-Co по своему характеру похожи на соответствующие зависимости для сплавов ЮНДК [24]. Однотипность магнитного поведения этих материалов связана с тем, что с точки зрения теории перемагничивания свойства обеих систем определяются поведением анизотропных по форме ферромагнитных частиц в слабомагнитной матрице.

В сплавах Fe-Cr-Co возможно проявление трех видов анизотропии: кристаллографической, обусловленной ориентированным затвердеванием, магнитокристаллической и наведенной, которая связана с анизотропным характером спиноподобного распада. Установлено, что использование кристаллографической анизотропии при получении магнитов с направленной кристаллизацией или монокристаллов не приводит к повышению магнитных свойств [24]. Более того, оказалось, что магнитные свойства монокристалла практически не зависят от направления поля при ТМО, при этом магнитные свойства монокристаллов не отличаются от свойств, полученных на поликристаллических образцах [52]. Поскольку магнитные свойства не зависят от кристаллографической ориентировки, энергия магнитокристаллической анизотропии невелика.

Наиболее заметно проявляется анизотропия формы продуктов распада, наведенная в результате ТМО. Эффективным оказалось воздействие на индуцированную анизотропию, связанную с тонкодисперсным распадом. Так же, как и в сплавах ЮНДК, легирование сплавов Fe-Cr-Co некоторыми элементами способствовало увеличению анизотропии формы частиц, что привело к значительному повышению коэрцитивной силы. Энергию анизотропии также можно повысить за счет деформирования. На монокристаллах, деформированных после ТМО (до отпуска) в направлении $\langle 100 \rangle$ при 70 %-ном обжатии получена максимальная магнитная энергия = 32 кДж/м^3 [52]. Увеличение магнитных свойств после деформации в направлении терромагнитного текстурирования с последующим отпуском проявляется и на поликристаллических сплавах.

Исследования доменной структуры сплавов данной системы (на примере сплава Fe-28%Cr-23%Co-1%Si) в процессе формирования высококоэрцитивного состояния показали [53], что после изотермической выдержки при $640 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин наблюдается полосчатая вдоль магнитного поля доменная структура вне зависимости от направления приложенного поля, т.е. обычная многодоменная структура. Таким образом, результаты многих исследований показывают схожесть магнитного поведения и структуры сплавов Fe-Cr-Co и ЮНДК.

1.3 Технологии синтеза МТМ на основе системы Fe-Cr-Co

Технология плавки и литья.

Сплавы системы железо-хром-кобальт, в отличие от многих других высококоэрцитивных материалов, могут быть изготовлены по классической металлургической технологии, включающей в себя выплавку, горячий передел (ковку, прокатку, прошивку трубы), холодный передел (прокатку, волочение, экструзию) и конечную термическую обработку, формирующую магнитные свойства [42].

Рассмотрим последовательно все упомянутые выше элементы технологической цепочки.

Выплавка. Для выплавки сплавов Fe-Cr-Co применяют вакуумные или открытые индукционные печи с основной футеровкой. Температура разливки составляет $1600 - 1610 \text{ }^\circ\text{C}$ [24]. При изготовлении используются достаточно чистые шихтовые материалы, поскольку свойства сплавов Fe-Cr-Co могут сильно зависеть от качества исходной шихты. Выбор качественной шихты обусловлен тем обстоятельством, что рассматриваемые сплавы достаточно чувствительны к содержанию примесных γ -стабилизирующих

элементов, в первую очередь таких, как углерод, азот, марганец. Содержание этих элементов регламентируется в пределах 0,02 – 0,03 %. В отдельных случаях (только для "ординарных" сплавов) допускается повышение содержания углерода до 0,05 – 0,06 %, что, впрочем, может привести к снижению величины коэрцитивной силы на 10 – 15 %. В таблице 1.4 приведен пример рекомендуемых шихтовых материалов для качественной выплавки сплавов системы Fe-Cr-Co.

Таблица 1.4. Пример шихтовых материалов, рекомендуемых для качественной выплавки сплавов системы Fe – (21-26)%Cr – 15%Co [42]

Химический элемент	Марка шихтового материала
Железо	Карбонильное (в случае "ординарных" сплавов допускается 03ЖР)
Хром	X99А, X99Б
Кобальт	K0 (в случае "ординарных" сплавов допускается K1)
Ванадий	Металлический ВнМ-1
Молибден	Молибден чистой вакуумной переплавки МЧВП
Титан	Йодидный Ти-1, Ти-2

Раскисление металла перед разливкой проводится титаном или алюминием. Полученные в результате выплавки слитки вследствие низкой теплопроводности сплава, независимо от их веса и размеров, должны пройти медленное охлаждение в песке или направлены на ковку непосредственно горячего посада. В противном случае практически неизбежно произойдет растрескивание слитков при охлаждении.

Технология горячего передела. Деформация называется горячей, если её проводят при температуре выше точки рекристаллизации для получения полностью рекристаллизованной структуры. При таких температурах деформация приводит к упрочнению, которое называют «горячий наклеп». Это упрочнение частично или полностью снимается при рекристаллизации, протекающей при обработке и при последующем охлаждении. Процессы рекристаллизации и полигонизации, происходящие в процессе деформации, называют динамическими [54]. При горячей обработке давлением (прокатке, штамповке, ковке и т. д.) упрочнение в результате наклепа (т.е. за счет повышения плотности дислокаций) непосредственно в ходе деформации непрерывно чередуется с процессом разупрочнения (или уменьшением плотности дислокаций) при динамической полигонизации и рекристаллизации в процессе деформации и охлаждения. Указанные выше процессы определяют основное отличие между динамической и

статической рекристаллизацией и полигонизацией. Для определения температур горячей деформации крайне важно определить температурный интервал пластичности материала. В работе [55] было показано, что интервал горячей пластичности для двух рассматриваемых Fe-Cr-Co сплавов составляет 900 – 1300 °С. Таким образом, температура нагрева под ковку или горячую прокатку составляла около 1200 – 1250 °С, при этом охлаждение слитков при переделе не допускается ниже 950 – 1000 °С. В случае слитков массой 17 – 25 кг горячая прокатка осуществляется на пруток диаметром 8 – 12 мм или лист толщиной 2,0 – 2,5 мм. Впрочем, возможны и другие варианты размеров в зависимости от массы слитка.

Например, было предложено следующее изобретение [56], относящееся к технологии производства сплавов системы Fe-Cr-Co, используемых в электротехнике и приборостроении. Предложенный способ включает в себя нагрев заготовки из Fe-Cr-Co сплава, содержащего 22,5 – 24,4 % Cr, 14 – 15 % Co, 1,0 – 1,1 % Ti, остальное Fe, горячую деформацию полученной заготовки в изотермическом режиме сверхпластичности, закалку в воду с температуры в интервале 950 – 1050 °С и термомагнитную обработку. Деформация проводится в изотермическом режиме при температуре порядка $0,68 - 0,75 T_{пл}$, что для сплава 23Х15КТ составляет 950 – 1050 °С. После завершения процесса горячей деформации полуфабрикат вынимают из штампа. Если полуфабрикат охладился при этом до температуры ниже 950 °С, то его дополнительно подогревают до 950 – 1050 °С, и только после этого производят закалку. Способ позволяет получать постоянные магниты системы Fe-Cr-Co с прочностью на растяжение 910 – 1044 МПа, хорошим уровнем остаточной индукции 0,9 – 1,0 Тл и коэрцитивной силы 60 – 65 кА/м [56].

Ещё один известный способ изготовления МТМ из сплавов системы Fe-Cr-Co [57] включает в себя выплавку, разливку в слитки, гомогенизацию, деформацию путем осадки при высоких температурах, охлаждение заготовки в воде, деформацию осадкой при комнатной температуре, формообразование при температуре порядка 900 – 950°С в диапазоне скоростей горячей деформации 10^{-2} - 10^{-4} с⁻¹, закалку в воду при 1300°С, ТМО и ступенчатый отпуск.

Указанный способ [57] позволяет улучшить деформационную способность сплавов системы Fe-Cr-Co при высоких температурах, что позволяет получать постоянные магниты сложной формы с высокой однородностью магнитных гистерезисных свойств по сечению, благодаря наличию мелкого зерна в заготовке. Однако, данный способ мало технологичен, поскольку включает в себя ряд сложных процессов, таких как изотермическая деформация в интервале температур 1000 – 1300°С, где нецелесообразна

штамповка при малых скоростях деформации из-за низкой стойкости штамповой оснастки, а также осадку при комнатной температуре, при которой пластичность материала заметно хуже. Последнее ограничение не позволяет получать крупногабаритные заготовки указанным способом, поскольку, как было указано выше, для крупногабаритных слитков характерна высокая степень неоднородности структуры, в связи, с чем деформация при комнатной температуре оказывается невозможной.

Известен также способ получения постоянных магнитов на основе системы Fe-Cr-Co [24], включающий в себя горячую деформацию изготовленного слитка при температуре в интервале 1150 – 1250°C с охлаждением в процессе деформации до 950°C и степенью деформации порядка 80 – 95 %, закалка на α -твердый раствор (при температуре около 1300°C), изотермический отжиг или контролируемое охлаждение в магнитном поле и, после, ступенчатый отпуск [24]. Данный способ более технологичен и позволяет получать крупногабаритные заготовки, однако полученные таким образом постоянные магниты обладают недостаточным уровнем механических свойств. Указанный выше интервал температур горячей деформации выбирают с целью обеспечения максимальной технологической пластичности материала при формообразовании изделий. Тем не менее, деформация в области максимальной пластичности не позволяет существенно измельчать структуру материала, поскольку для формирования подобной структуры в процессе горячей деформации необходима реализация процесса динамической рекристаллизации, что возможно лишь при определенных температурно-скоростных условиях и только после накопления достаточной степени деформации.

В последние годы сотрудники Института проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук уделяли значительное внимание способам горячей деформации литых Fe-Cr-Co сплавов. Некоторые полученные результаты описаны ниже.

К способам повышения прочностных характеристик сплавов Fe-Cr-Co можно отнести измельчение структуры или формирование композитных структур [58]. Использование деформации на наковальнях Бриджмена также позволяет получить плоские магниты с повышенными механическими свойствами при некотором снижении магнитных характеристик [58-61]. Однако использование наковальни Бриджмена имеет один недостаток – получаемые образцы имеют маленькую толщину (менее 1 мм) [60]. В работе [61] отмечается, что в высококоэрцитивном состоянии зависимость механических свойств сплава 25X15К от степени деформации имеет немонотонный характер. Наилучшими характеристиками обладает сплав со смешанной субмикроструктурной и ячеистой структурой, тогда как формирование нанокристаллической структуры вызывает снижение пластичности [61].

В работе [62] образцы сплавов Fe-25Cr-15Co и Fe-30Cr-8Co в виде цилиндров диаметром 12 мм и высотой 10 мм подвергли деформации при 700 – 900 °С. Эти температуры соответствуют двухфазному ($\alpha+\gamma$) состоянию в сплаве Fe-25Cr-15Co и однофазному состоянию (α) в сплаве Fe-30Cr-8Co. Деформацию проводили на установке, позволяющей комбинировать различные схемы нагрузки, например, напряжение-кручение, кручение-сжатие, с одновременным или пошаговым приложением данных этапов при различных температурах и скоростях деформации. Согласно результатам исследования для сплава Fe-25Cr-15Co оптимальный температурный диапазон процесса деформации методом комплексной нагрузки – 800-900 °С, тогда как для сплава Fe-30Cr-8Co – 750-800 °С. Измельчение структуры происходит преимущественно в приповерхностном слое, в то время как в объеме материала сохраняется структура, обеспечивающая высококоэрцитивное состояние, что позволяет получать материал с высокими магнитными свойствами и повышенной прочностью [62, 63].

В ходе горячей деформации можно управлять процессами упрочнения и разупрочнения материала в процессе динамической рекристаллизации. Наиболее актуальными и перспективными являются методы интенсивной пластической деформации, такие как продольно-поперечная деформация, поперечно-винтовая прокатка, знакопеременный изгиб, различные комбинированные схемы нагружения, которые включают в себя кручение, осадку и растяжение [64]. Для управления изменениями структуры (что определяет и магнитные, и механические свойства) в ходе динамической рекристаллизации необходимо знание зависимости среднего размера зерна от степени и температуры горячей деформации. Для этого необходимо построение соответствующих диаграмм рекристаллизации, что является актуальной задачей в настоящее время [64]. В частности, в работе [64] показано, что оптимальная структура, обеспечивающая наиболее высокие механические свойства, может заметно отличаться в разных сплавах системы Fe-Cr-Co. Например, для сплава Fe-25Cr-15Co средний размер зерна α -фазы для оптимальной структуры составил 0,5 мкм, а для сплава Fe-30Cr-8Co – 5 мкм.

Технология холодного передела. Холодный передел (волочение, прокатка) предусматривает волочение протравленного горячедеформированного металла с диаметра 8,0 до диаметра 0,8 – 1,0 мм с обжатием 15 – 20 % за проход без промежуточной термической обработки. Для получения более тонкой проволоки (до диаметров 0,4 – 0,6 мм) необходима закалка от температуры 900 – 950 °С в холодную воду и последующее травление. По схеме, аналогичной описанной выше, может быть получен тонкий (толщиной до 0,1 мм) холоднокатаный лист [42].

Деформация кручением сплава Fe-25Cr-15Co в высококоэрцитивном состоянии при комнатной температуре позволяет существенно увеличить параметры прочности и пластичности. Помимо этого, за счет использования высокого квазигидростатического давления можно деформировать даже хрупкие материалы без разрушения [59].

Относительно недавно был предложен способ термообработки магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co, состоящий из гомогенизации, закалки, ТМО и многоступенчатого отпуска на получение максимальных магнитных свойств. Кроме того, после многоступенчатого отпуска дополнительно проводят пластическую деформацию сдвигом в условиях гидростатического давления [65].

Поставленная задача была решена для магнитотвердых деформируемых Fe-Cr-Co сплавов путем пластической деформации материала в условиях гидростатического или квазигидростатического давления. Диск диаметром 8 мм и толщиной 0,2 мм из сплава 22Х15КА (ГОСТ 24897-81), прошедшего полный цикл предложенной термической обработки на получение максимальных магнитных гистерезисных свойств, помещали между наковальнями Бриджмена и методом сложного нагружения проводили пластическую деформацию сдвигом (поворот приблизительно на 90°). В результате у материала появляется пластичность (диск выдержал пластическую деформацию путем изгиба приблизительно на 90° без разрушения), в то время как магнитные свойства, хотя и уменьшились приблизительно на 5-10 %, тем не менее, сохранились на достаточно высоком уровне, обеспечивающем все необходимые требования эксплуатации механизмов [65].

В работах [66, 67] получали дисперсионно-твердеющие сплавы Fe-Cr-Co-W-Ga с пониженным содержанием хрома и кобальта путем холодной прокатки со степенью деформации 60 – 80 %. Было показано, что предложенная исследователями обработка приводит к распаду однородного твердого раствора на основе α -железа с выделением дисперсных частиц богатой вольфрамом фазы, которая способствует значительному упрочнению сплавов. Коэрцитивная сила изученных сплавов возрастала одновременно с повышением прочности [66], но оказалась значительно ниже по сравнению с типичными анизотропными Fe-Cr-Co сплавами с модулированной структурой [67]. Характер разрушения сплавов с повышением прочности становился хрупким [66]. Тем не менее, предложенные сплавы обладают более высокими магнитными или механическими свойствами по сравнению с пружинными сталями или сплавом АРНОХРОМ 3 (Fe-Cr-Co сплав с 26 – 30 масс. % Cr и 7 – 10 масс. % Co, изотропный) компании Arnold Magnetic Technologies (США) [68], которые используются для изготовления дисковых роторов высокоскоростных гистерезисных двигателей.

Технология термической обработки. Термическая обработка является ключевым этапом при изготовлении МТМ из сплавов Fe-Cr-Co, поскольку именно на этой стадии происходит формирование структуры материала, обеспечивающей необходимый уровень магнитных свойств. Это создает предпосылки для унификации режимов термической обработки изделий различного сортамента и массы.

Термическая обработка сплавов системы Fe-Cr-Co включает в себя три основных этапа: закалку на высокотемпературный однофазный α -твердый раствор; термомагнитную обработку (ТМО), в результате которой под воздействием внешнего магнитного поля происходит распад высокотемпературной α -фазы на две изоморфные α_1 и α_2 "фазы" (точнее в объеме материала возникают концентрационные неоднородности, обогащенные хромом и кобальтом); дополнительную термическую обработку (ДО), обеспечивающую необходимое перераспределение компонентов сплава между продуктами распада в соответствии с диаграммой равновесия [1, 24, 35, 40, 42, 48-50].

Закалка в воду осуществляется из открытой печи от температур 1200 – 1300 °С в зависимости от содержания хрома и кобальта [24, 35]. Продолжительность выдержки при указанных температурах определяется весом садки и сечением заготовки. При использовании "гребневого" сплава 21Х15К3ФТ [42] в горячедеформированном состоянии операция в высокотемпературной закалке является излишней, так как в этом состоянии сплав отличается однофазностью структуры во всем интервале температур от 1250 °С до температуры начала распада. Однако повышенное содержание углерода в сплаве (0,05 – 0,06 %) может привести к нарушению однофазности и ухудшению магнитных свойств из-за эффекта "перминварности" петли гистерезиса. В холоднокатаном состоянии (с обжатию более 15 %) однофазность сплава не сохраняется и требуется проведение высокотемпературной закалки по описанным выше режимам.

Основным этапом в достижении необходимого уровня магнитных свойств рассматриваемых сплавов является термомагнитная обработка, представляющая собой либо контролируемое охлаждение со скоростью 1,4 – 1,6 °С/мин в интервале температур от начала распада (690 – 720 °С) до 600 – 620 °С, либо изотермическую выдержку при температурах 620 – 640 °С продолжительностью около 40 мин. Напряженность статического магнитного поля, приложенного в процессе ТМО, при изготовлении серийных магнитов не превышает 2,0 – 2,5 кЭ. При изготовлении магнитов сложных форм (например, колец, намагниченных по диаметру) требуется приложение более сильного магнитного поля (до 5 кЭ) [24, 42].

Дополнительная термическая обработка также может выполняться в двух вариантах: контролируемое охлаждение от температуры окончания ТМО (в интервале 600 – 640 °С) до температур 500 – 600 °С со скоростью 8 – 10 °С/ч или серия изотермических выдержек в интервале 500 – 600 °С общей продолжительностью до 20 часов [24, 35, 40, 42, 48-50].

Следует отметить, что сплавы системы Fe – (21-26)%Cr – 15 %Co весьма чувствительны к точности поддержания температуры при проведении термомагнитной и дополнительной обработок. Поэтому электрические печи, используемые для проведения таких обработок, должны быть в обязательном порядке оборудованы высокоточным регулятором температуры, обеспечивающим её поддержание с точностью 2 °С [42].

Для сплавов с 15% Co, содержащих менее 27,5% Cr, оптимальная температура ИТМО составляет 640 °С, для сплавов, содержащих более 27,5% Cr, - 630 °С [49]. Оптимальное время ИТМО образцов размером 15×15×40 мм составляет 40 мин, при этом увеличение времени выдержки до 1 ч не оказывает заметного влияния на свойства после завершающего отпуска, тогда как уменьшение времени обработки приводит к снижению коэрцитивной силы и максимального энергетического произведения [51].

В работе [69] магнитно-структурный анализ показал, что после оптимальной изотермической обработки сплавы Fe-Cr-Co испытывают дополнительное фазовое превращение при замедленном охлаждении или выдержке в интервале температур 400 – 540 °С, которое по-видимому заключается в дораспаде матрицы. В связи с этим после изотермической обработки вышеуказанный температурный интервал должен быть пройден с максимальной скоростью охлаждения.

Существование широкой области гомогенности при температуре выше начала распада в сплавах Fe-Cr-Co, легированных Al и Nb позволяет проводить ТМО при непрерывном охлаждении. При такой обработке сплавы типа X25K15ЮБ охлаждают от 900 до 650 °С примерно за 10 мин, после чего начинается регулируемое охлаждение со скоростью 0,15 – 0,25 °С/мин в магнитном поле до 600 °С с последующей закалкой от 540 °С [49].

Из вышеописанного можно заключить, что каждый магнитотвердый сплав системы Fe-Cr-Co является чувствительным ко всем параметрам термической обработки для создания высококоэрцитивного состояния. Незначительные изменения температуры или времени выдержки на любом этапе обработки могут привести к большим скачкам магнитных свойств, как в положительную, так и в отрицательную сторону.

Порошковая металлургия.

Сплавы системы Fe-Cr-Co помимо традиционного способа получения с использованием технологии плавки и литья также можно получать методом порошковой металлургии, включающим в себя изготовление шихты, холодное прессование, спекание и дальнейшую термическую обработку. Однако можно констатировать, что проблеме получения постоянных магнитов на основе Fe-Cr-Co сплавов методами порошковой металлургии было уделено незначительное внимание. В настоящее время известно лишь несколько научных работ и патентов, где показано, что порошковые постоянные магниты из сплавов системы Fe-Cr-Co практически не уступают магнитам, полученным традиционной технологией плавки и литья [15, 16, 19, 70] по своим магнитным гистерезисным свойствам.

Метод порошковой металлургии значительно снижает объемы механической обработки по сравнению с технологией плавки и литья, обеспечивает лучшую производительность, высокий коэффициент использования материала и высокую прецизионность в формовании изделий, а также снижает трудозатраты. В случае мелкосерийного производства, когда требуется получить ограниченное число заготовок небольшой заданной массы, порошковая металлургия становится практически незаменимой, в то время как в литейном производстве для этого требуется выплавлять массивные килограммовые слитки, что сильно понижает коэффициент использования материала.

Рассмотрим указанные выше этапы технологической цепочки для метода порошковой металлургии.

Приготовление шихты. Подготовка порошков к прессованию является ответственным этапом при изготовлении порошковых изделий, так как качество исходной смеси влияет на свойства готовых изделий. В связи с этим основной задачей приготовления смеси является обеспечение равномерного распределения частиц по объему. Подготовка порошков состоит в очистке их от различного рода примесей, механической обработке (например, дополнительного измельчения), отсеивании порошков на фракции (классификации), грануляции, термической обработке, смешивании и т. п. Очень часто при изготовлении металлические порошки загрязняются различными примесями. Поэтому перед приготовлением смеси порошки подвергают очистке химическими, магнитными или гидромеханическими методами. В отдельных случаях порошки подвергаются специальной механической обработке и отжигу для изменения их химического и гранулометрического составов, а также технологических свойств [71-73].

Механическая обработка заключается в дополнительном измельчении порошков в шаровых, инерционных и других мельницах (дробилках). При данной обработке

происходит наклеп частиц порошков, из-за чего они приобретают высокую твердость и плохо прессуются. Для улучшения прессуемости порошки подвергают отжигу при температурах выше точки рекристаллизации (обычно при температурах 0,4 ... 0,6 от абсолютной температуры плавления металла порошка $T_{пл}$). Дополнительный отжиг порошков используется также для повышения однородности частиц порошков, восстановления оксидов, рафинирования химического состава путем удаления газов, излишков углерода и других примесей. Для химического рафинирования и, особенно, для повышения физико-химической однородности порошков производится отжиг при температурах, составляющих около 0,75 от абсолютной температуры плавления металла $T_{пл}$. Этот отжиг сопровождается укрупнением частиц и их припеканием. Поэтому после высокотемпературного отжига порошки подвергаются размолу и повторному низкотемпературному отжигу. Во всех случаях отжиг производится в защитной или восстановительной атмосфере независимо от температуры [71-73].

С целью получения частиц определенного размера или порошков, состоящих из заданного соотношения различных фракций, производится классификация или рассев порошков. Под классификацией понимается разделение порошков на фракции для последующей точной дозировки смеси по размерам частиц. Классификация порошков крупностью до 40 ... 50 мкм производится с помощью сит, а при величине частиц менее 40 мкм применяют воздушную сепарацию или другие методы разделения. При просеве производится механическая или ручная протирка смеси через сито, если перед просевом в смесь добавляются склеивающие или смазывающие вещества [73].

Одной из ответственных операций при подготовке порошковой смеси является получение путем смешивания компонентов смеси определенного химического и гранулометрического состава. Помимо порошков различных компонентов смешиванию могут подвергаться также и порошки одного и того же металла или сплава, даже если они были получены различными методами и имеют отличающиеся по размеру частицы. Последние два вида смешивания, как правило, улучшают прессуемость смеси, удешевляют себестоимость производства за счет разбавления дорогих по методу получения порошков некоторыми количеством дешевых. Смешивание может производиться механическим или химическим методами. С учетом, что поступающие с завода исходные порошки ГОСТированы, а в технических условиях на их поставку указывается химический и гранулометрический состав, приготовление порошковой смеси при механическом смешивании состоит в подборе необходимых партий порошка в определенных пропорциях. Перемешивание должно быть равномерным, иначе

спрессованные детали будут иметь неверный химический состав, который отразится, как на процессе спекания, так и на свойствах готовой детали.

При механическом смешивании в качестве смесителей широко применяются шаровые и вибромельницы, различные конические и полуконические смесители и т. п. Наиболее широкое распространение получили конусные смесители и смесители со смещенной осью вращения типа «пьяная бочка» [71-73].

Формование порошков. Формование изделий в порошковой металлургии осуществляется путем холодного прессования в металлических формах под большим давлением. В большинстве случаев используются закрытые жёсткие пресс-формы, а пресс-инструмент ориентирован вертикально. Вне зависимости от метода прессования общим требованием является обеспечение прессовкам необходимого уровня прочности для выполнения последующих операций. Структура и свойства прессовок зависят от метода и условий прессования. Заготовки, спрессованные в обычных условиях (холодное прессование), имеют относительно высокую пористость и низкую прочность, но, тем не менее, достаточную для выполнения дальнейших операций. Прессование при высоких температурах (горячее прессование) в большинстве случаев позволяет получать изделия с малой пористостью (0,5 – 6 %) и с высокими механическими свойствами [72].

При прессовании в закрытых пресс-формах необходимо обеспечить получение заготовок заданной формы и размеров с равномерной плотностью и прочностью по всему объему. Для этого в собранную и установленную на плиту пресса пресс-форму засыпается порция порошка и устанавливается пуансон, через который от пресса порошку передается необходимое давление. Под действием этого давления порошок прессуется в заготовку. После выдержки при заданном давлении нагрузку снимают, пресс-форма устанавливается на кольцо и для выталкивания заготовки из пресс-формы снова прикладывается давление на пуансон. Для формования изделий применяется специализированное прессовое оборудование с механическим, пневматическим или гидравлическим приводом. Спрессованная заготовка имеет форму и размеры готового изделия, а также достаточную прочность для транспортировки к печи для спекания [71, 72].

Вследствие снижения давления прессования по высоте прессуемого изделия и наличия внешнего трения возникает неравномерная плотность спрессованной заготовки по ее объему. Силы трения, возникающие на поверхности соприкосновения пуансонов и торцевых поверхностей прессовок, также способствуют формированию неравномерности распределения плотности по объему.

Установлено, что при одностороннем прессовании верхние слои прессовок имеют наибольшую плотность по высоте, поскольку к ним передается давление прессования

непосредственно через пуансон. Наименьшую плотность имеют нижние слои прессовок. Плотность прессовок по диаметру также является неоднородной. В верхних слоях, которые соприкасаются с торцом пуансона, плотность прессовок значительно возрастает от центра к краям (к периферии), в то время как в нижних слоях, наоборот, плотность по диаметру прессовок увеличивается от периферии к центру [71].

Значительное влияние на распределение плотности оказывает отношение высоты h прессуемого изделия к его площади прессования S . Чем больше отношение h/S , тем меньше однородность плотности у спрессованной заготовки. В связи с этим для прессования деталей, у которых высота во много раз больше диаметра, часто применяют двустороннее прессование. Для получения однородных по плотности заготовок применяются различные смазывающие вещества (стеараты, масла и т. п.), вводимые в порошок при смешивании. При этом также важна чистота обрабатываемых стенок пресс-форм и их смазка перед засыпкой порошка. Наличие смазки и хорошая обработка внутренней поверхности деталей пресс-форм приводят к уменьшению коэффициента трения частиц порошка о стенки, а, следовательно, уменьшают разницу давлений прессования по высоте изделия [71, 72].

Спекание. Для повышения механических свойств и придания порошковым изделиям необходимых физико-химических свойств спрессованные заготовки подвергаются спеканию.

Спекание порошковых материалов — это термическая обработка спрессованных заготовок или свободно насыпанного порошка при $0,7 - 0,9$ от температуры плавления $T_{пл}$ в случае однокомпонентной системы или ниже температуры плавления основного компонента в случае порошкового сплава. Спекание любой системы состоит из следующих этапов: нагрев порошка или изделия до заданной температуры, изотермическая выдержка при этой температуре и охлаждение с заданной скоростью до комнатной температуры. В процессе спекания порошковых материалов осуществляется удаление адсорбированных на поверхности частиц и газов, возгонка разного рода примесей, растворение или коагуляция, восстановление оксидных пленок, снятие остаточных напряжений в самих частицах и на контактных участках между частицами, перестройка поверхностного слоя в результате процессов диффузии и переноса металла в виде пара. Оксидный в основной своей массе контакт между частицами в процессе спекания превращается в металлический. Сращивание частиц за счет интенсивного контакта приводит к уменьшению объема пор и снижению пористости.

Спекание является одной из важнейших технологических операций порошковой металлургии, в ходе которой в результате диффузионных, рекристаллизационных и

других процессов из прессованной заготовки или свободно насыпанного порошка создается изделие, обладающее определенной структурой и свойствами [73].

Основными проблемами порошковых материалов (в том числе и МТМ) являются неоднородность плотности (связано с остаточной пористостью) и распределения элементов. Указанные неоднородности отрицательно влияют на магнитные и механические свойства, поэтому физические и эксплуатационные характеристики порошковых материалов, как правило, ниже, чем у традиционных (литых) сплавов [24, 72-74].

Снизить пористость порошковых сплавов системы Fe-Cr-Co можно путем продолжительного спекания в области высоких температур (около 1400 °C) [19]. Вместе с этим повышение температуры спекания, устраняя одну проблему, стимулирует другую. Из-за различных давлений насыщенных паров компонентов сплава вблизи поверхности возникает градиент концентраций, что отрицательно сказывается на магнитных свойствах [73, 74]. На практике неоднородность химического состава приводит к изменению соотношения компонентов в порошковых Fe-Cr-Co сплавах, по сравнению с литыми сплавами [72], что никак не способствует повышению эксплуатационных характеристик порошковых изделий.

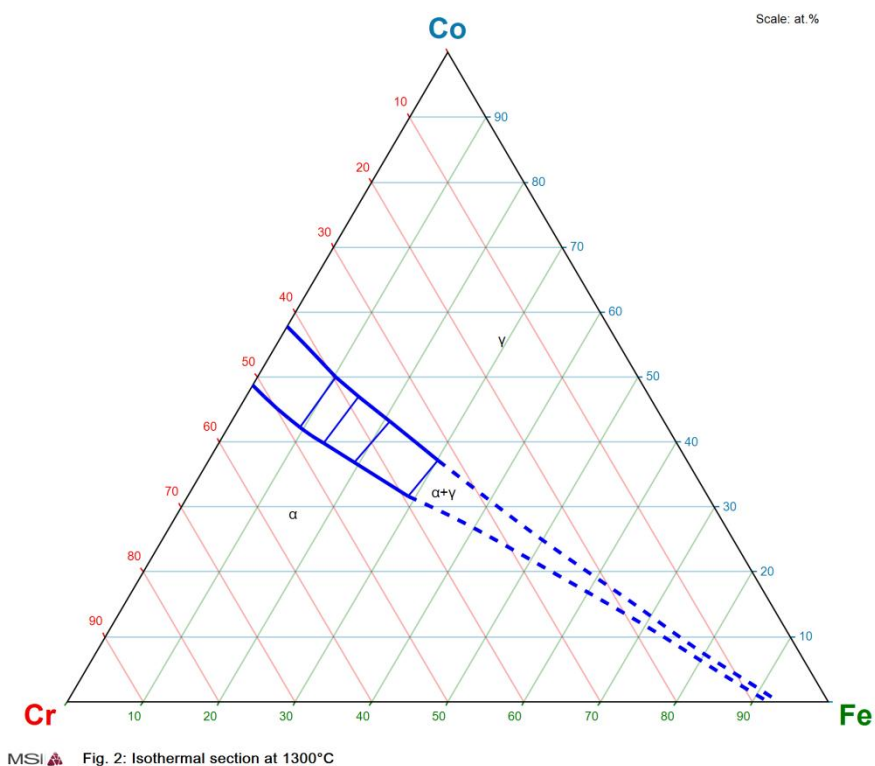
В многокомпонентных сплавах порядок неоднородности распределения компонентов соответствует размеру частиц основного элемента системы. Существует ряд способов достижения однородности химического состава и пористости порошковых магнитотвердых Fe-Cr-Co сплавов. К таким способам относят, например: длительное высокотемпературное вакуумное спекание с использованием “засыпки” или специального колпака для создания эффекта обратного потока и предотвращения испарения отдельных компонентов с поверхности, механическое легирование стандартных порошков [75], использование нанокристаллического порошка одного из компонентов в качестве активатора спекания [76-78], контактное плавление с образованием жидкой фазы в ходе спекания [79].

Образование жидкой фазы при спекании значительно ускоряет диффузионные процессы, что должно эффективно сказываться на повышении гомогенности и плотности материала. Контактное плавление обычно применяют для получения магнитотвердых сплавов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Тем не менее, данный метод не всегда приводит к повышению плотности заготовки. Например, в работе [80] показано, что при жидкофазном спекании порошковых элинваров остаточная пористость материала составляет более 10 %. Жидкофазное спекание Fe-Cr-Co порошковых сплавов осуществляют введением легкоплавких интерметаллидов в состав смеси (в количестве до

60 % (масс.)), содержащих хром и/или кобальт [81]. Другим способом, показанным в работе [15], является использование 1-2 % порошков ферросплавов (ферро-кремний, ферро-бор, ферро-титан), стимулирующих спекание за счет контактного плавления.

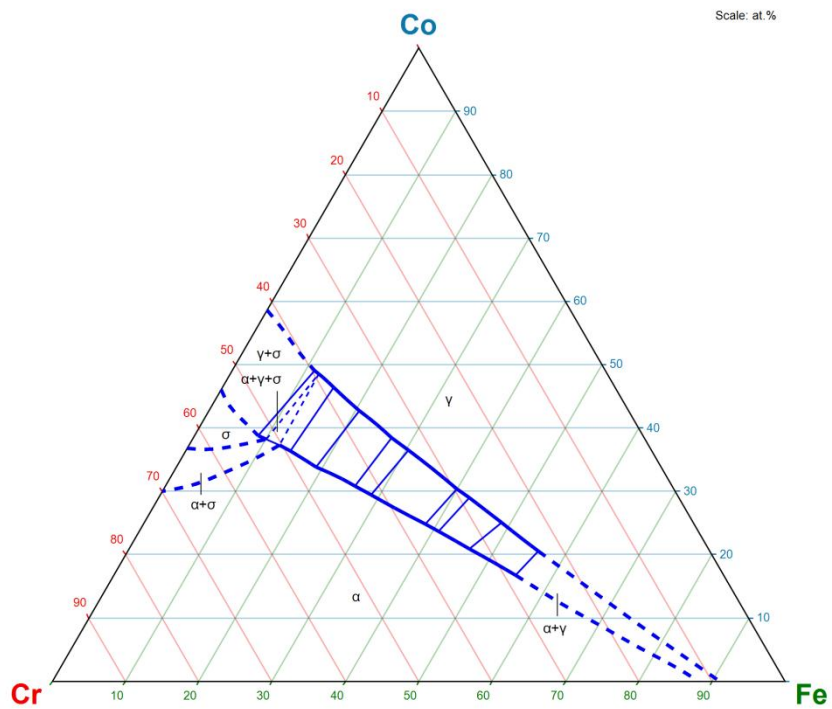
С другой стороны, использование в производстве порошковых МТМ на основе системы Fe-Cr-Co высокотемпературных режимов спекания изделий для минимизирования пористости и достижения однородности распределения компонентов значительно увеличивает энергозатраты. Поэтому одной из наиболее актуальных проблем метода порошковой металлургии является также поиск оптимальных температурно-временных режимов в рамках конкретной задачи.

В процессе поиска особое внимание нужно уделить тройной диаграмме Fe-Cr-Co (см. рис. 1.5) [82], поскольку изменения фазового состава в данной системе при спекании могут воздействовать на коэффициент диффузии также сильно, как и температура.



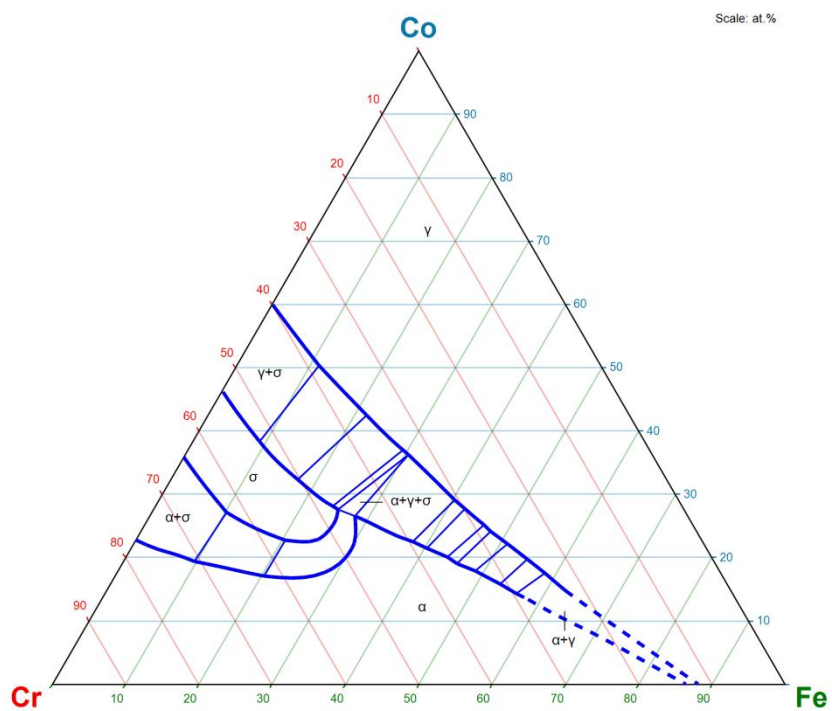
a)

Рис. 1.5 Изотермические сечения тройной диаграммы Fe-Cr-Co: а) 1300 °С, б) 1200 °С, в) 1100 °С [82].



MSI  Fig. 3: Isothermal section at 1200°C

б)



MSI  Fig. 4: Isothermal section at 1100°C

в)

Рис. 1.5 - Продолжение [82].

С понижением температуры область γ -фазы на диаграмме увеличивается. В отличие от α -фазы (ОЦК) γ -фаза (ГЦК) обладает более высокой компактностью решетки, что

значительно понижает коэффициент диффузии [83]. Как видно на рис. 1.5, если при 1300 °С даже высококобальтовые сплавы (например 30Х20К) находятся в α -области, то при 1100 °С в α -области остаются только низкокобальтовые сплавы (содержание кобальта не более 10 %) с содержанием хрома не менее 25 %. Таким образом, помимо температурного фактора, при спекании порошковых Fe-Cr-Co сплавов необходимо учитывать возможность полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \gamma$, что может сильно повлиять как на пористость, так и на гомогенность материала.

Анализ литературных данных показывает, что получению магнитотвердых сплавов Fe-Cr-Co методами порошковой металлургии долгие годы не уделялось достаточно внимания. Известно несколько способов получения изделий из материалов системы Fe-Cr-Co, включающих традиционные операции порошковой металлургии, термическую и термомагнитную обработки. Можно привести несколько примеров использования данной технологии.

Способ, предложенный учеными [84] включает приготовление шихты, содержащей порошки железа, хрома, кобальта, феррокремния и ферромолибдена (или просто молибдена), прессование полученной шихты, спекание и термообработку (в том числе ТМО). При этом суммарная концентрация феррокремния и ферромолибдена или молибдена составляет 0,5-5 мас. %. Технический результат заключается в повышении плотности, магнитных свойств и надежности получаемых магнитов. Для повышения плотности и роста магнитных свойств в поликомпонентную шихту дополнительно вводят порошки сплавов системы Fe-Cr или Fe-Cr-Co [81]. Такие добавки активируют спекание, но при этом их содержание в смеси может достигать 60 %, что отрицательно влияет на технологические свойства, прежде всего на прессуемость. Отсутствие компонентов, часто применяемых в металлургии для связывания примесей, ухудшает магнитные свойства. Кроме того, чтобы использовать эти добавки необходимо специально выплавлять сплавы с высоким содержанием хрома или, соответственно, хрома и кобальта, а затем производить их размол для введения в шихту, что усложняет производство.

В настоящее время проводятся исследования свойств прекурсоров для получения порошковых Fe-Cr-Co сплавов, в частности двойных сплавов Fe-Cr [85], обладающих высокой коррозионной стойкостью. Прекурсоры, полученные путем спекания в атмосфере азота, обладали повышенной коэрцитивной силой по сравнению со спеченными в атмосфере аргона. Отмечается важность контроля параметров синтеза таких материалов во избежание охрупчивания при длительном отжиге [85].

Ещё одним техническим решением является способ изготовления изделий из порошковых материалов системы Fe-Cr-Co, включающий приготовление шихты из порошков хрома, железа, кобальта и порошков ферросплавов титана, ванадия и кремния в количестве 0,7-2,0 масс. процента [86]. Спекание проводится при температурах, обеспечивающих присутствие жидкой фазы и связывание вредных примесей. Это обеспечивает повышение плотности, а, следовательно, и магнитных свойств порошковых сплавов на основе данной системы. Однако даже небольшие добавки ванадия или титана к Fe-Cr-Co сплавам с высокой концентрацией хрома и кобальта (наиболее высококоэрцитивные сплавы данной системы) приводят к образованию хрупких фаз, располагающихся по границам зерен и резко понижающих характеристики прочности и вязкости.

В работе [19] методами порошковой металлургии из элементарных порошков были получены постоянные магниты из сплава 22X15КА с относительной плотностью 95-96 %. Был также определен оптимальный режим спекания порошковых прессовок из сплава 22X15КА: спекание в вакууме при 1405 – 1415 °С в течение 2,5 – 3 ч до достижения максимальной относительной плотности.

В работе [15] для исследования был выбран порошковый сплав, близкий по составу традиционному материалу системы Fe-Cr-Co с лучшим в соответствии с ГОСТ 24897-81 [35] сочетанием магнитных свойств – сплав 30X23КА. Технология приготовления образцов заключалась в приготовлении шихты из исходных компонентов в смесителе со смещенной осью вращения, прессование при давлении 600 МПа, вакуумное спекание при температуре 1350 °С в течении 2 ч (скорость охлаждения 10-15 °С/мин). Образцы закаливали от 1300 °С (0,5 ч) в воде для фиксации ОЦК структуры, а затем проводили термомагнитную обработку при 640 °С, 1 ч и ступенчатый отпуск: 620 °С – 1 ч, 600 °С – 1 ч, 580 °С – 2 ч, 540 °С – 4 ч. Для порошкового сплава 30X23КА с добавками ферротитана, феррованадия и феррокремния после проведения термомагнитной обработки и отпуска получены низкие значения механических характеристик: предел прочности $\sigma_B = 30$ МПа, коэффициент трещиностойкости $K_{IC} = 0,7$ МПа·м^{1/2}, вязкость разрушения $KC = 9$ кДж/м². Введение 3 масс. % молибдена немного увеличивает коэрцитивную силу H_c до 62 – 65 кА/м и снижает остаточную индукцию B_r до 1,10 – 1,15 Тл и максимальную магнитную энергию $(BH)_{max}$ до 32 – 34 кДж/м³.

В работах [20, 87, 88] был предложен способ снижения энергоемкости процесса приготовления исходной порошковой шихты, заключающийся в использовании поверхностно-активных веществ (ПАВ) при смешении и помоле. Использование ПАВ

является одним из основных способов интенсификации процесса помола, поскольку ПАВ понижают величину свободной поверхностной энергии, создают прослойки между частицами, что снижает силу притяжения твердых частиц, препятствует смыканию микротрещин и производит расклинивающее действие. Все эти факторы снижают работу, затрачиваемую на разрушение и измельчение твердого тела. В качестве ПАВ использовались стеариновая и олеиновая кислота. Плотность прессованных образцов Fe-Cr-Co сплавов при использовании ПАВ возрастала, а магнитные свойства сохранялись на одном уровне по сравнению с сухим помолом или помолом в жидких средах (дистиллированная вода или этиловый спирт) [87, 88].

В новейших исследованиях иранских учёных [89, 90] был предложен способ получения сплавов системы Fe-Cr-Co методом искрового плазменного спекания. Исходные порошки железа, хрома и кобальта размалываются в планетарной мельнице в атмосфере аргона, затем осуществляется их отжиг в атмосфере аргона в температурном интервале 600 - 800 °С. После отжига происходит консолидация путем искрового плазменного спекания при температурах 600 и 800 °С и давлении 100 МПа. Образцы получали в форме дисков. После консолидации рентгеновские исследования показали наличие γ - и σ -фаз в нескольких сплавах, что негативно отражается на магнитных свойствах [90].

1.4 Влияние легирующих элементов на магнитные и механические свойства МТМ на основе Fe-Cr-Co

С повышением содержания кобальта и хрома коэрцитивная сила сплавов возрастает [1, 24, 91]. Сплавы, обладающие наибольшими значениями H_c в интервале 56 – 72 кА/м, содержат около 20 – 25 масс. % Co и 35 – 45 масс. % Cr. Исследования влияния состава сплава на его магнитные свойства показывают, что изменение соотношения Cr и Co заметно влияет на уровни остаточной индукции и коэрцитивной силы сплавов. Для промышленного применения в качестве наиболее оптимальных отобраны три группы составов с содержанием кобальта: 8 – 10, 14 – 16 и 22 – 25 масс. % [24, 42]. Стоит отметить, что в большинстве случаев сплавы системы Fe-Cr-Co получают с использованием различных технологических или легирующих присадок алюминия, кремния, ниобия и других элементов.

Различные исследования показали, что зависимость магнитных свойств от содержания хрома в сплавах Fe-Cr-Co имеет максимум. Выявлено, что определенному

содержанию кобальта в сплаве отвечает относительно узкий диапазон допустимого изменения концентрации хрома. Например, оптимальная концентрация хрома в сплаве, содержащем 15% Co, легированном алюминием и ниобием, находится в интервале 25 – 28% Cr, а в сплаве, содержащем 23% Co, в интервале 30 – 32% Cr. Легирование Fe-Cr-Co сплавов кремнием смещает в сторону уменьшения оптимальное содержание хрома [24].

При комплексном легировании сплавов Fe-Cr-Co (содержание Co – 15%) 1% ниобия и 1% алюминия [49] γ - и $(\alpha+\gamma)$ -области сужаются настолько, что за счет этого открывается довольно широкая область α -фазы в пределах 23 – 32 % Cr вплоть до $(\alpha_1+\alpha_2)$ -области расслоения. Сплавы системы Fe-Cr-Co, входящие в эту зону составов, могут быть гомогенизированы при любой температуре выше области расслоения. Схожий эффект вызывает использование присадок ванадия (около 5 %) или V+Ti (3+2 %) [50, 92]. В работе [69] показано, что кремний уменьшает критическую скорость охлаждения Fe-Cr-Co сплавов, содержащих 23 – 25% Co, от 60 до 10 °C/с, а также повышает холодную и горячую пластичность сплавов. В ранних работах по МТМ системы Fe-Cr-Co было указано, что с точки зрения магнитных свойств оптимальное содержание каждой из технологических присадок составляет 1% [24]. Однако дальнейшие исследования показали, что в различных сплавах Fe-Cr-Co системы легирующие элементы могут приводить к разным эффектам.

Например, известно, что добавка 1% кремния улучшает магнитные свойства [93, 94] и работоспособность сплавов [95]. Введение кремния в Fe-Cr-Co сплавы различным образом сказывается на температуре фазовых переходов, например, вызывая понижение температурной области существования α -фазы и снижение температуры Кюри. Область γ -фазы при этом становится узкой, а область σ -фазы - несколько более широкой [96]. В то же время, по данным [97] легирование кремнием (0,91 %) сплава состава Fe–28Cr–15Co–3,5Mo увеличивает его максимальное энергетическое произведение, но при этом понижает коэрцитивную силу. Также в вышеуказанной работе [97] было установлено, что добавки 0,89 % титана и 0,93 % ванадия оказывают большое влияние на спинодальный распад и улучшают магнитные свойства, в особенности коэрцитивную силу.

Анализ многокомпонентных диаграмм состояния сплавов на основе системы Fe-Cr-Co выявил [15], что вводимые легирующие добавки могут расширить область существования σ -фазы (V), стабилизировать σ -фазу (Si) или вызвать выделение прочих нежелательных охрупчивающих фаз (Ti). В отличие от традиционных литых сплавов, где активные компоненты преимущественно связаны в химические соединения, в порошковых сплавах содержание легирующих добавок V, Si, Ti выше и они находятся в

твердом растворе [15]. Для предотвращения формирования σ -фазы и прочих нежелательных соединений содержание порошков феррокремния и ферротитана было снижено до 2 %, а порошок феррованадия исключили из состава шихты. Присутствие порошков ферросплавов кремния и титана обеспечило контактное плавление при выбранных исследователями режимах спекания и присутствие в процессе жидкой фазы. При этом было исключено образование охрупчивающей σ -фазы, о чем свидетельствовали данные рентгенофазового анализа. Дополнительное легирование порошковых сплавов молибденом приводило к заметному уширению рентгенограмм (медное излучение). Добавление 3 % молибдена немного увеличивает коэрцитивную силу $H_c = 62 - 65$ кА/м и снижает остаточную индукцию $B_r = 1,10 - 1,15$ Тл и максимальную магнитную энергию $(BH)_{\max} = 32 - 34$ кДж/м³. Отсутствие иных фаз кроме α_1 и α_2 подтверждают металлографические и рентгенофазовые исследования. Исключение σ -фазы улучшило механические характеристики порошкового сплава 30X23КА: $\sigma_B = 350$ МПа, $K_{IC} = 3,5$ МПа·м^{1/2}, $KC = 110$ кДж/м² при сохранении хороших показателей магнитных свойств: $H_c = 50 - 60$ кА/м, $B_r = 1,15 - 1,30$ Тл и $(BH)_{\max} = 34 - 38$ кДж/м³ [15].

В исследованиях [38, 98] были продемонстрированы преимущества столбчатой структуры зерен в постоянных магнитах системы Fe-Cr-Co. Магнитные свойства материалов со столбчатой структурой вдоль столбцов лучше, чем в равноосном материале вдоль любого направления при оптимальной термической обработке, включая обработку в магнитном поле. Методы производства магнитотвердых материалов со столбчатой структурой известны и широко применяются [99]. Характерной чертой этих методов является высокий температурный градиент в предпочтительном направлении и хорошая теплоизоляция под прямым углом к этому направлению. Формирование столбчатых кристаллов можно описать в положениях современной теории твердения сплавов, с помощью механизма системного переохлаждения, предложенного Руттером и Чалмерсом [100] и схематично описанного Райтом и Томасом [101]. Согласно этой теории формирование столбчатых кристаллов происходит гораздо легче, если область ликвидус-солидус мала. В работе [102] было определено влияние содержания кремния (0 – 4,3 %) и молибдена (3 %) на диапазон ликвидус-солидус в магнитотвердом сплаве состава Fe-28Cr-23Co. Температуры ликвидуса и солидуса исследуемого сплава с добавлением 4,3% кремния и 3% молибдена и без него определили методом дифференциального термического анализа. Значения температур ликвидуса и солидуса для сплава Fe-28Cr-23Co, полученные в работе, хорошо согласовались с данными в известном исследовании Ривлина [103]. При увеличении содержания кремния в сплаве температуры ликвидуса и

солидуса понижаются, причем температура солидуса снижается быстрее ликвидуса. Это означает, что кремний способствует расширению температурного интервала между ликвидусом и солидусом, а, следовательно, кремний не благоприятствует формированию столбчатой структуры. Легирование 3% молибдена приводит к снижению температур ликвидуса и солидуса, но в то же время уменьшает температурный интервал между ликвидусом и солидусом до 40 °С по сравнению с 72 °С в исходном сплаве. Это способствует формированию столбчатой структуры в магнитотвердом материале [102].

Дополнительное легирование и соответствующая корректировка содержания основных компонентов и режимов ТМО обеспечивает получение широкого набора магнитных гистерезисных свойств у сплавов на основе системы Fe-Cr-Co, присущих многим сплавам ЮНДК. Например, введение 3% Мо в сплав Fe-30%Cr-25%Co приводит к повышению коэрцитивной силы до 64 – 80 кА/м. По данным [104] присадка около 0,8% титана и 4,5% ванадия повышает магнитные свойства и улучшает их стабильность. Из анализа литературных сведений о свойствах большинства сплавов системы Fe-Cr-Co следует, что коэрцитивная сила и максимальное энергетическое произведение сплавов легированных молибденом, выше, чем у сплавов схожего состава без молибдена. В работе [105] было установлено, что повышение содержания молибдена в Fe-30Cr-15Co-0,5Ti сплавах от 1 до 5 % сопровождается ростом упругих напряжений между когерентно связанными фазами и их влиянием на форму и ориентацию выделений. Помимо этого происходит изменение количественного соотношения фаз, что в совокупности определяет экстремальную зависимость магнитных свойств исследованных сплавов [105] от содержания молибдена. Предполагается, что в Fe-Cr-Co сплавах с содержанием молибдена порядка 2 – 3 % количественное соотношение и морфология выделений α_1 - и α_2 -фаз будут оптимальными. Чаще всего этот интервал является наиболее оптимальным, поскольку при таком содержании молибдена сплавы системы Fe-Cr-Co имеют максимальные магнитные свойства [105-107]. Легирование сплава Fe-32,4Cr-24,6Co молибденом в количестве 2% способствует снижению температуры старения и увеличению магнитных свойств [108]. Однако, в исследуемом сплаве также наблюдались выделения γ -фазы. Дополнительное легирование 0,25% Ti предотвращает нежелательное образование γ -фазы, но полностью не устраняет её [108].

Таким образом, можно сказать, что добавки кремния, титана, ванадия, алюминия и ниобия используются главным образом в сплавах системы Fe-Cr-Co для расширения области существования α -твердого раствора, а также снижения температуры закалки и улучшения закаливаемости сплавов [49, 50, 93, 94, 109]. Прочие α -стабилизирующие

элементы, такие как молибден и вольфрам, используются преимущественно, чтобы повысить коэрцитивную силу сплавов. При спинодальном распаде Mo и W в основном концентрируются в α_2 -фазе [110]. Поскольку молибден и вольфрам имеют большой атомный радиус, то они, находясь в α_2 -фазе, увеличивают разницу между периодами решеток α_1 и α_2 -фаз. Помимо этого, молибден и вольфрам также способствуют росту частиц α_1 -фазы вдоль направления $\langle 100 \rangle$ и повышают упругую энергию [111]. Все вышеперечисленные факторы приводят к увеличению коэрцитивной силы сплавов системы Fe-Cr-Co. Необходимо отметить, что в исследованиях, посвященных магнитным свойствам сплавов Fe-Cr-Co, много упоминаний об использовании присадок молибдена, и гораздо меньше работ посвящено исследованию вольфрама, как легирующего элемента [18, 66, 67, 112-114].

В недавних исследованиях сотрудниками Института физики металлов Российской академии наук [66, 67, 113, 115, 116] установлено, что определенные режимы термической обработки сплава Fe-Cr-Co-W-Ga с пониженным содержанием хрома и кобальта обеспечивают выделение дисперсных частиц парамагнитной фазы, обогащенной вольфрамом, при распаде высокотемпературного однородного α -твердого раствора, что способствует упрочнению сплавов. Дисперсные частицы этой фазы служат препятствием для движения дислокаций, что приводит к упрочнению сплавов. Кроме того, за счёт выделения частиц обогащенной вольфрамом фазы происходит увеличение внутренних напряжений в сплаве и, следовательно, рост вклада упругой энергии в высококоэрцитивное состояние [66, 67, 113, 115, 116].

В работе [66] показано, что галлий также может повышать коэрцитивную силу Fe-Cr-Co сплавов. Однако сама природа увеличения коэрцитивной силы и связь данного процесса со структурой магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co на настоящий момент не имеет конкретного научного объяснения, и вся информация по данному вопросу строится на предположениях. Одним из таких предположений является то, что галлий в процессе распада α -твердого раствора преимущественно мигрирует в α_2 -фазу, обогащенную хромом, тем самым повышая изоляцию частиц α_1 -фазы и, соответственно, влияя на магнитное взаимодействие, что может являться одной из причин повышения коэрцитивной силы [66].

Легирование сплавов Fe-(21-24)Cr-(12-16)Co вольфрамом (в количестве 8 – 11 %) и галлием (0,5 – 3 %) приводит к повышению их пластичности [113]. В процессе старения, необходимого для получения магнитных свойств, данные деформированные сплавы, обладающие значительными прочностными характеристиками ($\sigma_{0,2} = 1300 - 1600$ МПа),

испытывают также хрупкое разрушение. Легирование галлием приводит к измельчению зерна, формированию остаточного аустенита в структуре и межфазной прослойки более однородного состава, что в свою очередь снижает возможность возникновения трещин.

После закалки в сплаве с 0,5% Ga было обнаружено присутствие твердого раствора γ -фазы. Для эффективного избавления от неё рекомендуется проводить холодную прокатку. Кроме того, холодная прокатка приводит к измельчению зерна, а вследствие возникающих деформационных дефектов ускоряется диффузия и спинодальный распад твердого раствора [113].

Сравнение свойств сплавов Fe–22Cr–15Co–9W–0,5Ga и Fe–15Cr–13Co–8W–0,5Ga показало, что концентрации α_1 и α_2 -фаз после термомагнитной обработки зависят от содержания хрома [116]. В материале с повышенным содержанием хрома присутствует в 3 раза больше α_2 -фазы. Это способствует получению высоких прочностных свойств в Fe–22Cr–15Co–9W–0,5Ga сплаве. Для сплава Fe–15Cr–13Co–8W–0,5Ga схожие характеристики можно получить путем повышения степени холодной деформации до 70 – 80 % [116]. Однако в результате дальнейших исследований [67] было обнаружено, что в сплавах с содержанием хрома менее 20% и кобальта менее 15% после оптимальной термомеханической обработки можно получать более высокие значения магнитных и механических свойств (например, $\sigma_B = 2000$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1400$ МПа, и $\delta = 5 - 6$ %). Кроме того, намагниченность насыщения у этих сплавов заметно выше, нежели у сплава 22X15K. Все это дает неоспоримое преимущество данным материалам для производства дисковых роторов и гистерезисных моторов.

К числу вредных примесей, которые непосредственно влияют на характер фазовых превращений в системе Fe–Cr–Co и вызывают резкое снижение магнитных свойств, относятся углерод и азот [24]. Как показало сравнение шихтовых материалов различной чистоты, содержание углерода, являющегося сильным γ -образующим элементом, в Fe–Cr–Co сплавах должно быть менее 0,03%. В зависимости от условий плавки (в вакууме, в аргоне или на воздухе) содержание азота в сплавах системы Fe–Cr–Co может колебаться от 0,01 до 0,45 %. Наличие азота в системе также стимулирует образование немагнитной γ -фазы. При низком содержании азота (около 0,01%) гомогенное α -состояние и высокие магнитные свойства в сплаве Fe-31%Cr-23%Co могут быть получены на крупных деталях, в то время как при высокой концентрации азота немагнитная γ -фаза стабильна вплоть до температуры гомогенизации (1350°C). Различные нитридообразующие элементы Al, Zr, и Ti в количестве до 0,5% используются в сплавах системы Fe–Cr–Co для подавления отрицательного влияния азота [24].

1.5 Области практического применения МТМ на основе системы Fe-Cr-Co

Основными мировыми производителями МТМ и постоянных магнитов из сплавов системы Fe–Cr–Co являются китайские компании: YUXIANG Magnetic Materials Ind. Co., Zhejiang Kaiven Magnet Company, Hangzhou YangYi Magnetics Co., MPCO Magnetic Products Co., Ningbo Haofeng MagTech Co., SDM Magnetics Co. и др. Производством МТМ и постоянных магнитов из Fe–Cr–Co сплавов занимаются также компании: Hitachi Metals, T. Technology Co. (Япония), Arnold Magnetic Technologies (США), АО «Спецмагнит», ОАО НПО «Магнетон» (Российская Федерация) и др.

Сплавы системы Fe–Cr–Co хорошо обрабатываются на промышленном оборудовании за счет своих высоких механических свойств. Данный комплекс характеристик позволяет технологам получать из этих сплавов изделия с широким спектром размеров и форм в виде прутков, труб, стержней, колец, полос, проволоки и т.д. Постоянные магниты из сплавов системы Fe–Cr–Co наряду с бариевыми и стронциевыми ферритами обладают меньшей стоимостью по сравнению с остальными классами магнитотвёрдых материалов благодаря меньшим затратам в процессе формования изделий и низкой стоимости исходных компонентов (за исключением кобальта, но его содержание в Fe–Cr–Co сплавах ниже относительно тех же сплавов ЮНДК) [117, 118].

Сплавы системы Fe–Cr–Co относят к классу деформируемых дисперсионно-твердеющих материалов. Их можно отнести к полутвердым магнитам, которые, например, могут применяться для изготовления дисковых роторов высокоскоростных гистерезисных двигателей (ВД) с высокими скоростями вращения около 100-150 тыс. оборотов в минуту [2-4, 67, 119, 120]. Для этого, материал диска должен обладать хорошим уровнем как магнитных, так и механических свойств, чтобы избежать разрушений диска под действием возникающих центробежных сил в процессе работы. Условный предел текучести $\sigma_{0.2}$, определяющий прочностные свойства ротора, которые необходимы для работы ВД, должен быть не менее 1300-1500 МПа. При этом величина коэрцитивной силы H_c должна составлять не менее 20-40 кА/м [2]. Кроме сплавов системы Fe–Cr–Co ни один из остальных классов МТМ не обладает подобным сочетанием механических и магнитных свойств [1, 24, 35, 37, 38, 42, 66, 67, 86-98, 110-116]. Высокоскоростные гистерезисные двигатели используются в качестве сепараторов в ядерной технике при разделении изотопов, в медицине, биологии и прочих областях техники [2, 3].

Сплавы системы Fe–Cr–Co применяются в машиностроении (электромагнитные муфты, тормоза и т.д.) [121, 122], приборостроении для изготовления конструкционных деталей, от которых требуется комплекс высоких магнитных и механических свойств, в частности, магнитных колец гироскопов [5], датчиков, высокочувствительных сенсоров [6-10, 68, 122, 123]. Гироскопы с магнитами кольцевой формы из Fe–Cr–Co сплавов применяются в военной технике, а именно, в измерительных элементах систем стабилизации и управления реактивных снарядов [5]. Кривые распределения магнитной индукции по окружности Fe–Cr–Co магнита в отличие от прототипов из литейных магнитотвердых материалов (например, ЮНДК-24) имеют гораздо меньшие величины 2-й и 3-й гармоник и, соответственно, малые искажения синусоидальной формы напряжения в сигнальной обмотке. Эти факторы позволяют улучшить точность измерений угловых перемещений реактивных снарядов. Необходимо отметить, что использование сплавов системы Fe–Cr–Co обеспечивает также возможность обработки методом точения и высокую точность выполнения размеров кольцевого магнита, что повышает технологичность изготовления гироскопа и его точность [5]. Мировыми производителями гистерезисных двигателей и гироскопов являются компании: Meggitt's Endevco (США), Magtrol (США и Швейцария), Silicon Sensing Systems Ltd (Великобритания), Sensorog (Норвегия), Xsens (Нидерланды и США) и др.

Изделия из сплавов системы Fe–Cr–Co находят применение также в электронной промышленности (бытовая техника, телефоны, электро-акустика, сигнализации, громкоговорители, автоматические контрольные счётчики, реле, тахометры, медицинская техника, например, для лечения с помощью магнитов) [6, 10-13, 118, 122, 123]. Датчики и сенсоры используются при разведке и разработке нефтяных месторождений, в автомобильной технике, авиационно-космических приборах, морских приборах, поисковых устройствах, компасах и т.д. [6, 10, 13, 68, 122, 123]. Мировыми производителями сенсоров и датчиков являются компании: Infineon (Германия и Сингапур), V&V Electronics (Канада и Ирландия), MultiDimension Technology (Китай и США), Murata (Япония), Littelfuse (США), Okazaki Manufacturing Company (Япония и Великобритания), и др.

Другими словами, в устройствах, где используются изделия из Fe–Cr–Co сплавов, заинтересовано множество мировых компаний, например, крупнейшие производители электроники, автомобильной техники и многие другие. Постоянные магниты из сплавов Fe–Cr–Co часто конкурируют на мировом рынке с другими классами магнитотвердых материалов. При этом из-за более низкого уровня магнитных свойств относительно остальных классов МТМ (коэрцитивная сила H_c и максимальное энергетическое

произведением BH_{max}) предпочтение магнитам из Fe–Cr–Co сплавов отдаётся в основном при необходимости эксплуатации устройства в экстремальных условиях с точки зрения механических нагрузок или коррозии. МТМ системы Fe–Cr–Co также отдается предпочтение при изготовлении малогабаритных магнитов сложной формы либо в случаях, когда требуется сочетание стабильной и долгой работы изделия с его приемлемой ценой [68, 124].

Согласно исследованиям китайских учёных [125] сплавы системы Fe–Cr–Co имеют ещё одну потенциальную область применения в качестве поглотителей радиоактивного γ -излучения при их использовании в спектрометрах, высокоэнергетических ускорителях частиц и синхротронных источниках света нового поколения. Однако, согласно результатам исследования при воздействии γ -излучения магнитотвёрдый сплав частично теряет свои магнитные свойства в зависимости от дозы облучения. При перемагничивании магнитный поток, остаточная индукция и коэрцитивная сила сплава возвращаются на свой первоначальный уровень, но максимальное энергетическое произведение BH_{max} необратимо уменьшается примерно на 10% [125].

В последние годы повысился интерес к Fe–Cr–Co сплавам с низким содержанием кобальта (порядка 8 – 10 масс. %) [126]. В частности, в КНР ведутся исследования сплавов с пониженным содержанием хрома и кобальта [127, 128], которые занимают промежуточное место между магнитомягкими и магнитотвёрдыми материалами. Продолжаются различные исследования влияния легирующих добавок на магнитные и механические свойства Fe–Cr–Co сплавов [129-132].

1.6 Постановка задачи исследования.

Анализ данных из литературных источников показывает, что магнитотвёрдые сплавы системы Fe–Cr–Co имеют ряд преимуществ по сравнению с остальными классами магнитотвёрдых материалов. В частности Fe–Cr–Co сплавы обладают самыми высокими механическими свойствами, высокой коррозионной стойкостью и температурной стабильностью. Однако, по уровню магнитных свойств (коэрцитивная сила и максимальное энергетическое произведение) Fe–Cr–Co сплавы в большинстве случаев уступают остальным классам МТМ. Поэтому МТМ системы Fe–Cr–Co преимущественно используются там, где требуется работа устройства в экстремальных с точки зрения механических нагрузок, температуры или коррозии условиях, либо нужна недорогая себестоимость изделия. Ещё одной причиной ограниченного использования Fe–Cr–Co сплавов можно назвать то, что на данный момент в их производстве используется только

технология плавки и литья. Тем не менее, анализ публикационной активности показывает, что в последнее десятилетие число научных исследований сплавов системы Fe–Cr–Co заметно возросло, что подчеркивает актуальность данной категории МТМ.

Метод порошковой металлургии для получения Fe-Cr-Co сплавов на настоящее время изучен недостаточно хорошо. Как правило, в работах по данной тематике исследователи применяли высокие температуры спекания (около 1400°C) для получения экспериментальных образцов со свойствами, близкими относительно литых аналогов.

Одной из основных целей работы было изучение динамики изменения пористости и магнитных свойств порошковых Fe-Cr-Co сплавов в зависимости от температуры спекания. Диапазон температур спекания был выбран в пределах: 1100 – 1420°C. Содержание хрома и кобальта в исследуемых сплавах было решено выбрать как среднее значение в интервалах: (22 – 30)% - для хрома, (8 – 24)% - для кобальта. Данные интервалы концентраций хрома и кобальта указаны в литературных источниках как предельные для получения высоких магнитных свойств в системе Fe-Cr-Co. Для образцов, полученных при температурах спекания в диапазоне 1300 – 1420°C, было проведено исследование процесса испарения хрома в ходе вакуумного спекания.

Для образцов, полученных при относительно низких температурах спекания (1100 – 1200°C), было решено добавить в схему получения стадию горячей прокатки для уменьшения остаточной пористости и определить влияние этого эффекта на магнитные свойства.

2. Материалы, методы получения и исследования

2.1 Методика изготовления образцов

Используемый в работе метод можно разделить на 4 стадии: 1) приготовление шихты; 2) прессование заготовки; 3) спекание прессовок; 4) термомагнитная обработка. С целью исследования совместного и отдельного влияния молибдена и вольфрама на остаточную пористость и магнитные свойства порошковых магнитов из МТМ на основе системы Fe-Cr-Co были взяты сплавы составов: Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, Fe-26Cr-16Co-2Mo, и Fe-26Cr-16Co-2W (масс. %). Содержание хрома и кобальта в исследуемых сплавах было решено выбрать как среднее значение в интервалах: (22 – 30)% - для хрома и (8 – 24)% - для кобальта.

На следующем этапе работы в технологию получения была добавлена стадия горячей прокатки для уплотнения образцов, полученных спеканием при более низких температурах (1100 – 1200 °С). Таким образом, второй метод включал в себя 5 стадий: 1) приготовление шихты; 2) прессование заготовки; 3) спекание прессовок (при пониженных температурах); 4) горячая прокатка; 5) термомагнитная обработка. Ниже более подробно описаны стадии получения образцов.

2.1.1 Изготовление шихты

Для получения образцов сплавов системы Fe-Cr-Co использовали промышленные высокочистые порошки карбонильного железа марки ВС (ГОСТ 13610-79), хрома ПХС-1 (ТУ 14-1-1474-75), кобальта ПК-1 (ГОСТ 9721-79), вольфрама ПВН (ТУ 48-19-72-92) и молибдена МПЧ (ТУ 48-19-316-80 и ТУ 48-19-69-80) с размером частиц менее 20 мкм. Технические характеристики используемых порошков представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Характеристика исходных порошков

Порошок	Основа, не менее %	Примеси, не более							
		N, %	C, %	O, %	Ni, %	Si, %	Fe, %	Ca, %	W, %
Железо ВС	99,5	0,02	0,05	0,3	0,01	0,01	-	-	-
Хром ПХС-1	99	0,009	0,07	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	-
Кобальт ПК-1У	99,35	-	0,02	0,2	0,14	0,01	0,01	-	-
Вольфрам	99,9	-	0,003	-	0,005	0,003	0,008	0,005	-
Молибден	99,95	-	0,004	-	0,005	0,005	0,01	0,004	0,013

Смешение шихт производили в турбулентном смесителе С 2.0 компании «Турбула» (Россия) в стеклянной ёмкости объемом 200 мл в течение 5 часов. Масса порошковой шихты для одной ёмкости составляла 150 г. Вместе с порошками засыпали 200 г стальных шаров диаметром 3 мм из стали ШХ-15.

2.1.2 Прессование

Подготовленные шихты прессовали в разъёмной цилиндрической стальной матрице с внутренним диаметром 13,6 мм (см. рис. 2.1). Для уменьшения трения боковые стенки матрицы обрабатывали порошком стеарата цинка. Использовали схему одностороннего одноосного прессования. Прессование проводили на ручном гидравлическом прессе KNUTH HP15 компании «KNUTH Werkzeugmaschinen GmbH» (Германия) (см. рис. 2.2), давление прессования составляло 600 МПа, продолжительность приложения нагрузки – 5 мин. После снятия нагрузки получали прессовки цилиндрической формы высотой 22,3 – 22,7 мм, массой 20 г и с относительной плотностью около 75 – 80 %.



а)

б)

Рис. 2.1 Разъёмная цилиндрическая матрица диаметром 13,6 мм в разобранном (а) и собранном (б) состоянии.



Рис. 2.2 Ручной гидравлический пресс KNUTH HP15 [133]

2.1.3 Спекание

Метод спекания является неотъемлемой частью физико-технологического способа изготовления спеченных материалов, который состоит в нагреве прессованного изделия до заданной температуры с последующей выдержкой и охлаждением.

Спекание проводили в вакуумной шахтной печи СШВ-1,25/24-И1 (Россия) (см. рис. 2.3) в вакууме не хуже 10^{-2} Па. Для предотвращения разрушения вольфрамовых стержней печь сначала разогревали в ручном режиме до температуры 450°C в течение 30-40 мин. Процесс спекания состоял из следующих этапов (см. рис. 2.4): нагрев от температуры 450°C до температуры спекания за 90 мин, выдержка 150 мин, охлаждение до температуры 450°C за 90 мин и естественное охлаждение до комнатной температуры.

Регулирование температуры осуществляли с помощью программируемого прибора ВАРТА с терморегулятором ТП703 компании ООО «НПК ВАРТА» (Россия).



а)



б)



в)

Рис 2.3. Вакуумная печь СШВ-1,25/24-И1: а – схема, б – общий вид, в – расположение печи, программатора и прибора ВАРТА с терморегулятором ТП703.

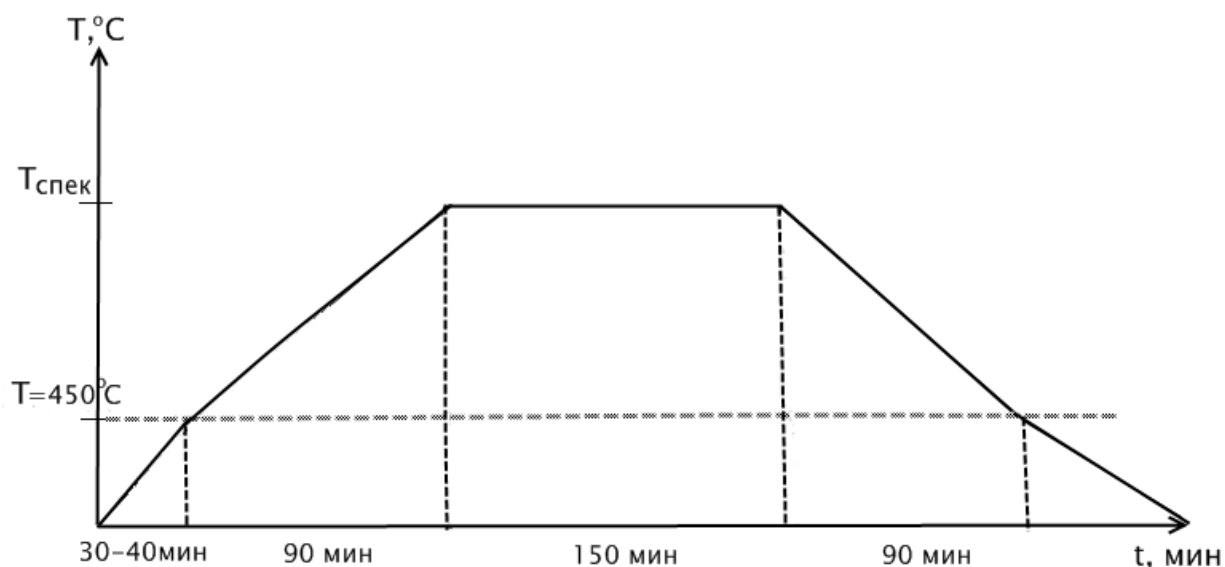


Рис. 2.4. Схема процесса спекания порошковых образцов магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co.

2.1.4 Термическая обработка

Нагрев образцов под закалку (температура = 1250 °С) проводили в высокотемпературной камерной печи Nabertherm НТ 16/16 компании «Nabertherm GmbH» (Германия). Исследование влияния термообработки на магнитные свойства сплавов системы Fe-Cr-Co проводили изменяя скорость охлаждения в магнитном поле в интервале температур 640 – 600 °С, т.е. в температурном интервале формирования высококоэрцитивного состояния. После проведения термомагнитной обработки осуществляли старение образцов путём охлаждения в интервале температур 600 – 480 °С со скоростью 8 °С/час. Вся термообработку, включая термомагнитную, осуществляли на лабораторной установке с панцирным электромагнитом, обеспечивающим напряженность магнитного поля $H = 320$ кА/м. Контроль температуры и её поддержание на требуемом уровне осуществляли с помощью пропорционально-интегрально-дифференциального (ПИД) регулятора ОВЕН ТРМ 251 компании «ОВЕН» (Россия) и хромель-алюмелевой термопары.

2.1.5 Горячая прокатка

Спекание порошковых прессовок при пониженных температурах (порядка 1100 – 1200 °С) приводит к увеличению остаточной пористости. Повышение плотности материала обеспечили последующей прокаткой, в ходе которой пористость заготовок при обжатии уменьшалась. Для прокатного стана цилиндрические образцы диаметром 13,6 мм,

указанные выше, не подходят, поэтому для проведения эксперимента изготавливали образцы в разъемной прямоугольной матрице с размерами 82,3x16,2x9,8 мм (рис. 2.5).



Рис. 2.5 Прямоугольная матрица с размерами 82,3x16,2x9,8 мм.

Прямоугольные прессовки массой 70 г получали с помощью гидравлического прессы П-250 (рис. 2.6) при давлении прессования 250 МПа. Образцы имели относительную плотность около 67 %.

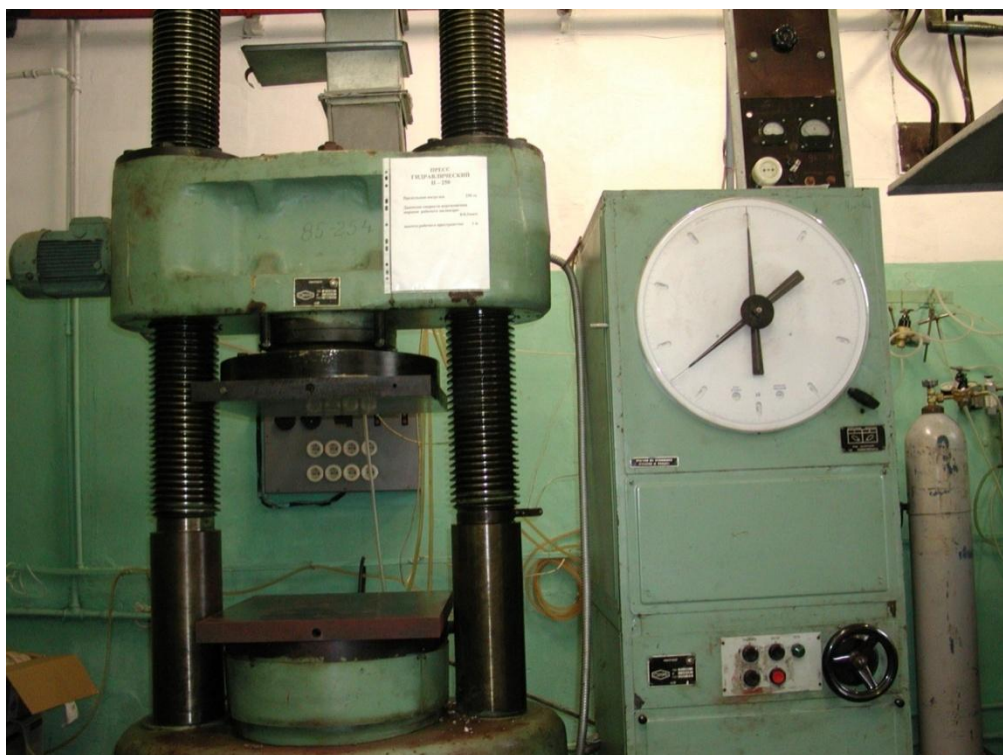


Рис. 2.6 Гидравлический пресс П-250

Процесс спекания проводили при температурах 1100 и 1200 °С согласно схеме, указанной в п. 2.1.3 (рис. 2.4). Далее для увеличения плотности образцы подвергали

горячей продольной прокатке с семикратным обжатием в валках прокатного стана. Нагрев образцов под прокатку осуществляли в камерной печи при температуре 1150 °С на воздухе. Каждое последующее обжатие проводилось при уменьшении величины зазора между валками.

Термообработку прокатанных образцов проводили по режимам, описанным в п. 2.1.4. Скорость охлаждения в магнитном поле температурном интервале формирования высококоэрцитивного состояния, составила 40 °С/ч.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение пористости

Для экспериментального определения плотности вначале находят объем тела. Объем изделий сложной формы определяют методом гидростатического взвешивания. Гидростатическое взвешивание – это метод измерения плотности жидкостей и твёрдых тел, основанный на законе Архимеда. Плотность твёрдого тела определяют его двукратным взвешиванием — сначала в воздухе, а затем в жидкости, плотность которой известна (обычно в дистиллированной воде). Гидростатическое взвешивание в зависимости от требуемой точности производят на технических, аналитических или образцовых весах. При массовых измерениях широко применяют менее точные, но обеспечивающие более быстрые измерения специальные гидростатические весы, предназначенные для определения плотности жидкостей и твёрдых тел.

Если плотность при обычном определении равна $\rho = m/V$, то при гидростатическом определении объема она будет равна:

$$\rho = \frac{M}{M-m} * \rho_{ж} \quad (2.1)$$

где M – масса тела на воздухе, m – масса тела в жидкости, $\rho_{ж}$ – плотность жидкости.

Полученная плотность по выражению (2.1) является кажущейся плотностью, т.е. плотностью материала с порами. Предположив, что истинная (теоретическая) плотность определяется как сумма произведений плотностей компонентов сплава на их массовые доли, соответственно, можно посчитать относительную плотность. Тогда остаточную пористость (Π) образцов после спекания находим по формуле:

$$\Pi = 1 - \frac{\rho}{\rho_{теор}} \quad (2.2)$$

где $\rho_{теор}$ – истинная (теоретическая) плотность.

2.2.2 Определение магнитных характеристик

Магнитные свойства исследуемых сплавов измеряли с помощью гистерезисграфа Permagraph L EP-3 компании «Magnet-Physik Dr. Steingroever GmbH» (Германия) (далее - гистерезисграф). Гистерезисграф предназначен для проведения измерений кривых намагничивания и размагничивания, петель магнитного гистерезиса образцов магнитотвердых материалов в замкнутой магнитной цепи.

Гистерезисграф представляет собой двухканальную измерительную систему, содержащую средства измерений и вспомогательные устройства, осуществляющую операции по управляемому измерению магнитного состояния образца МТМ, сбор, обработку и представление измерительной информации о статических магнитных характеристиках образцов МТМ в графическом и числовом видах. В состав гистерезисграфа входят:

- измерительный и управляющий блок ST-P-L;
- управляемый источник питания SVP2;
- электромагнит EP 5;
- 5 j - компенсированных систем измерительных катушек;
- 2 катушки поля;
- персональный компьютер с программным обеспечением PERMA.

Внешний вид гистерезисграфа и измерительных катушек представлен на рис. 2.7.



а)

Рис. 2.7 - Внешний вид гистерезисграфа (а) с электромагнитом EP 5 (б) и измерительной катушки, подключенной к измерительному блоку ST-P-L (в) [134]



б)



в)

Рис. 2.7 - Продолжение

Принцип действия гистерезисграфа заключается в перемагничивании образца по петле гистерезиса медленно-меняющимся (квазистатическим) магнитным полем в замкнутой магнитной цепи. Контролируемый образец изделия помещается в межполюсный зазор электромагнита так, чтобы образовалась замкнутая магнитная цепь. Вокруг образца располагается измерительная катушка. Одна обмотка катушки реагирует на изменение напряженности магнитного поля через неё, а вторая на изменение намагниченности образца. Образец намагничивается, создаваемым в межполюсном зазоре электромагнита плавно-меняющимся магнитным полем до максимального значения напряженности магнитного поля в электромагните, затем размагничивается плавно-меняющимся магнитным полем. Сигнал с обмоток измерительной катушки поступает на веберметры, выходной сигнал одного из веберметра пропорционален напряженности магнитного поля, а другого - намагниченности образца. Данные с веберметров поступают на компьютер. Управление процессом измерений и обработки измерительных сигналов осуществляется с помощью специализированного пакета программного обеспечения (ПО) сбора данных. Программное обеспечение представляет собой прикладную программу PERMA на базе системы Microsoft Windows. Все элементы программы могут быть активированы либо вводом команды через клавиатуру, либо с помощью мыши. Функциональное назначение операционной программы PERMA состоит в обеспечении контролируемого оператором взаимодействия между отдельными компонентами

измерительной системы и периферийными устройствами (в первую очередь, устройствами ввода или возможностями ввода для оператора). ПО не оказывает влияния на метрологические характеристики гистерезисграфа.

По окончании измерительного процесса на экран компьютера выводится график петли гистерезиса и информация об ее основных параметрах (коэрцитивная сила по индукции H_{CB} (кА/м или Э) и намагниченности H_{CJ} ; (кА/м или Э), остаточная индукция B_r (мТл или Гс), энергетическое произведение $(BH)_{max}$ (кДж/м³ или МГсЭ) и др.). Результаты измерений запоминаются в виде графиков или таблиц и при необходимости могут быть распечатаны.

Некоторые важные метрологические и технические характеристики:

- диапазон измерения напряженности постоянного магнитного поля: 80 – 2500 кА/м;
- пределы допускаемой относительной погрешности измерений напряженности постоянного магнитного поля: $\pm 3,0\%$;
- диапазон измерения магнитного потока: 0,1 – 2560 мВб;
- пределы допускаемой относительной погрешности измерений магнитного потока: $\pm 0,5\%$;
- величина воздушного зазора с установленными полюсами: 0 – 110 мм.

2.2.3 Оптическая микроскопия

Для металлографического исследования образцы спеченных порошковых сплавов системы Fe-Cr-Co приготавливались в виде микрошлифов. Приготовление микрошлифа происходило в следующей последовательности: вырезка образца (выполнялся поперечный срез по середине цилиндрического образца), выравнивание поверхности среза, грубая шлифовка, тонкая шлифовка и полировка. Подготовку поверхности, шлифование и полирование, образцов проводили с помощью абразивных шкур, с размером частиц 75, 34,3, 14,5 и 10,2 мкм. При шлифовании может использоваться как обычная вода, так и эмульсии. Для дальнейшей полировки образцов использовались алмазные суспензии с размером частиц 15, 9, 6, 3 и 1 мкм, на окончательном этапе полировки - 0,05 мкм.

Фотографии структуры получали с помощью оптического микроскопа PME-3 компании «OLYMPUS» (Япония). С помощью компьютерного анализа в системе анализа изображений IA32 компании «LECO Corporation» (США) оценивали остаточную пористость в образцах и размер пор. Система анализа изображений IA32 предназначена для автоматического подсчета доли структурных составляющих и их распределения по

размерам, цвету, форме и т.д. Представляет собой компьютерную систему анализа изображения, получаемого с оптического микроскопа РМЕ-3 «OLYMPUS», возможности которого позволяют изучать микроструктуру при увеличении от $\times 50$ до $\times 1000$ [135].

Для выявления микроструктуры полученные микрошлифы сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W подвергали химическому травлению. В качестве травителей использовали царскую водку и смесь концентрированной соляной кислоты + хлорное железо + этиловый спирт в соотношении 2:3:10.

2.2.4 Сканирующая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ (МРСА).

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) заключается в сканировании исследуемого образца электронным лучом, измерении интенсивности испускаемых квантов и преобразовании измеренной интенсивности в электрический сигнал. Сканирующий электронный микроскоп отображает исследуемый объект за счет тонкого сфокусированного электронного пучка (зонда), который формируется и осуществляет сканирование при помощи колонны микроскопа. Тонкий электронный зонд направляется на анализируемый образец, в результате взаимодействия возникают низкоэнергетичные вторичные электроны, которые отбираются детектором вторичных электронов. Каждый акт столкновения сопровождается появлением электрического сигнала на выходе детектора. Интенсивность электрического сигнала зависит как от природы образца (в меньшей степени), так и от топографии (в большей степени) образца в области взаимодействия. Таким образом, сканируя электронным пучком поверхность объекта, можно получить карту рельефа проанализированной зоны. При взаимодействии зонда с объектом возникают несколько видов излучений, каждое из которых может быть преобразовано в электрический сигнал. В зависимости от механизма регистрирования сигнала различают несколько режимов работы сканирующего электронного микроскопа: режим вторичных электронов, режим отражённых электронов, и др.

Степень смешения порошков исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа “TESCAN VEGA II SBU” фирмы «TESCAN» (Чехия) с приставкой INCA Energy компании Oxford Instruments (Великобритания), позволяющей проводить поэлементное картирование. Для исследования изготавливали цилиндрические прессовки высотой 7-8 мм в разъемной матрице диаметром 13,6 мм по методике, описанной в п. 2.1.2.

Микроскоп “TESCAN VEGA II SBU” является вакуумным прибором с рабочим вакуумом в камере порядка 10^{-8} - 10^{-10} атм. Увеличение прибора варьируется от $\times 4$ до

×1 000 000 при ускоряющем напряжении от 200 В до 30 кВ (с шагом 10 В). Основные требования к образцам:

- высота не более 30 мм;
- ширина не более 50 мм;
- чистая поверхность;
- форма практически любая (балочки, цилиндры, проволоки, гранулы и др.) [135].

Микрорентгеноспектральный анализ (электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ, электронно-зондовый микроанализ) - методика, позволяющая с помощью электронного микроскопа или специального электронно-зондового микроанализатора получить информацию о химическом составе образца в произвольно выбранном участке микроскопических размеров.

Суть методики заключается в том, что исследуемый образец помещается в вакуумную камеру растрового или просвечивающего электронного микроскопа и облучается сфокусированным направленным пучком электронов высокой энергии. Пучок электронов (электронный зонд) взаимодействует с приповерхностным участком образца глубиной обычно менее нескольких микрон. Объем зоны взаимодействия зависит как от ускоряющего напряжения, так и от плотности материала образца и для массивной мишени находится в диапазоне от первых десятых долей до десяти кубических микрон. Генерация рентгеновского излучения является результатом неупругого взаимодействия между электронами и образцом. Рентгеновское излучение появляется в результате двух главных процессов: эмиссии характеристического излучения и эмиссии фонового, или тормозного излучения

Микрорентгеноспектральный анализ был выполнен в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН на рентгеновском микроанализаторе "Superprobe JCXA-733" фирмы «JEOL» (Япония) с приставкой EDA INCA-300 Oxford Instruments (EDA - энергодисперсионный анализ). Система позволяет получать изображение во вторичных электронах, в отраженных электронах и в характеристическом рентгеновском излучении, проводить качественный и количественный элементный анализ с 5В до 92U в точке (5 – 100 мкм²) или площади (до 0,5 см²), получать профили распределения элементов вдоль выбранной линии на образце с заданным шагом или непрерывно. Результаты элементного анализа могут быть представлены в весовых и атомных %. Для изучения процесса испарения хрома методом МРСА использовались спеченные образцы сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, которые были дополнительно закалены на однофазный твердый раствор. Закаленные образцы для исследования приготавливали в виде микрошлифов по методике, описанной в п. 2.2.3.

Система INCA компании Oxford Instruments (см. рис. 2.8) – надежная и наиболее распространенная в мире платформа электронно-зондового микроанализа. Количественный энергодисперсионный микроанализ (ЭДС) позволяет с высокой точностью определять качественный и количественный химический состав основных компонентов (точность до $\pm 0,2$ вес. %). Для выявления примесных элементов (содержание в материале $< 0,5\%$) лучше использовать волнодисперсионный анализ (ВДС), который обеспечивает ещё более высокую точность, но при этом является относительно медленным методом анализа.

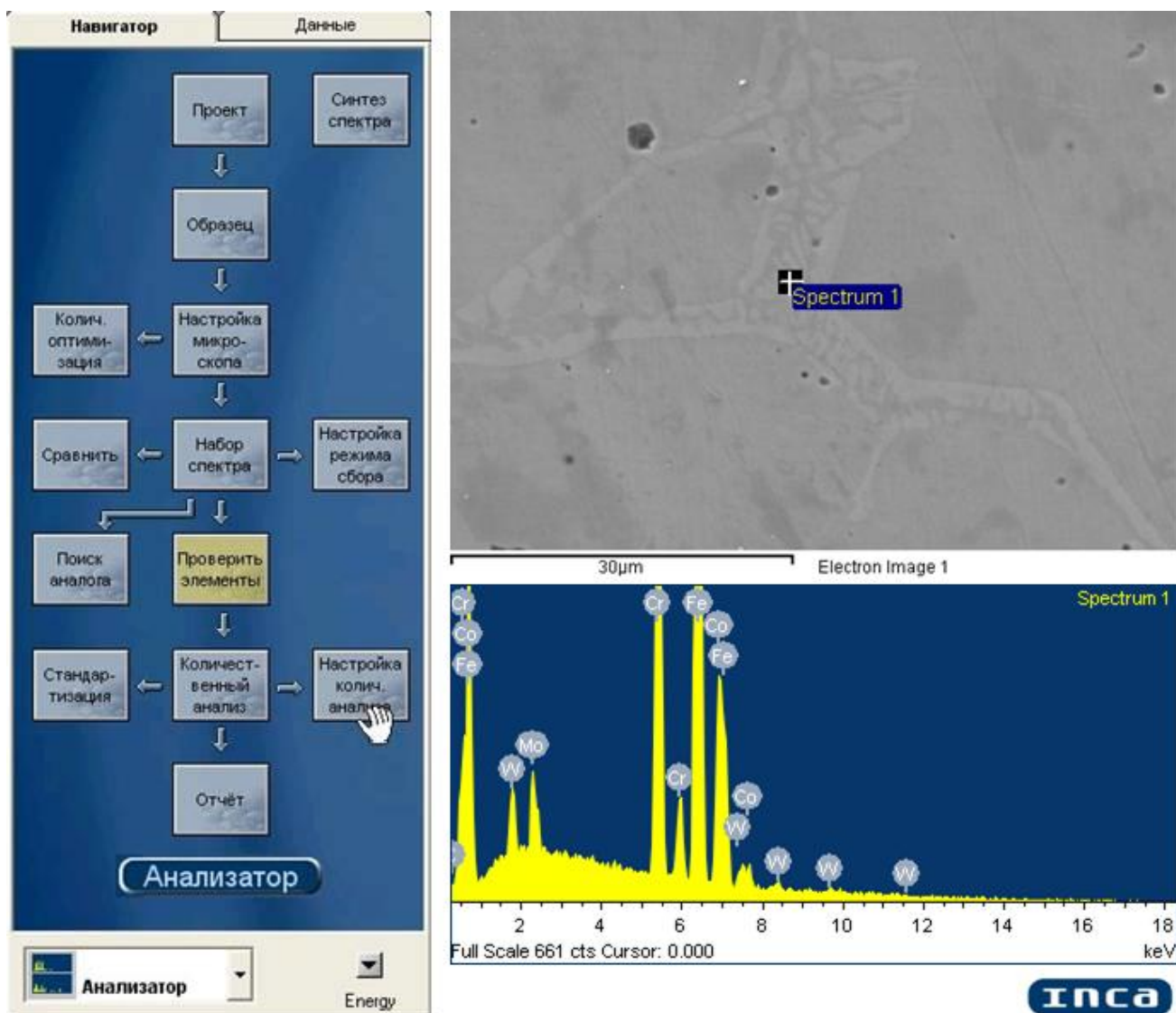


Рис. 2.8. Интерфейс системы INCA.

Система INCA позволяет быстро подготовить отчет об исследовании с использованием готовых или специально созданных пользователем одностраничных шаблонов оформления. Отчет может преобразовываться в формат Microsoft® Word или другие широко используемые текстовые или графические форматы.

2.2.5 Определение механических характеристик

Механические испытания на растяжение прокатанных образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W после закалки на однофазный твердый раствор и полного цикла термообработки проводили на установке Instron 3382 компании «Instron» (США). Для испытаний вытачивали образцы специальной формы (по ГОСТ 1497-84 [136]) (см. рис. 2.9), с параметрами указанными в таблице 2.2.

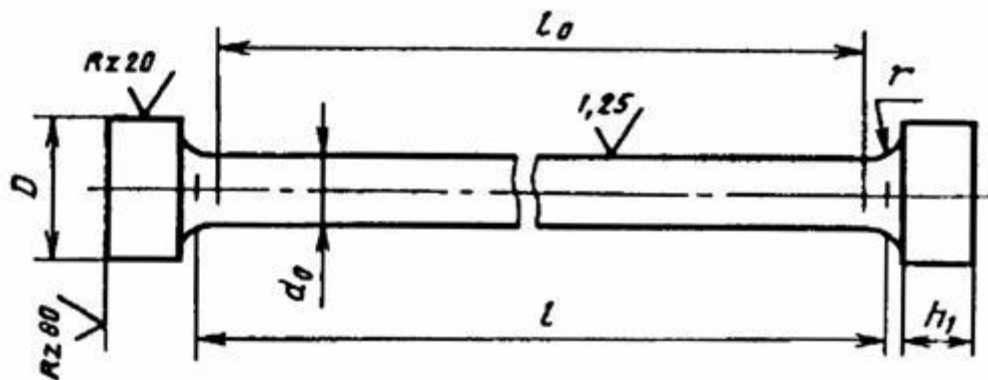


Рис. 2.8. Чертеж образца для испытаний на растяжение [136].

Таблица 2.2. Характерные размеры образца для испытаний на растяжение

Номер образца	d_0	$l_0 = 5d_0$	$l_0 = 10d_0$	l	D	h_1	r
9	3	15	30	$l_0 + (0.5 \dots 2)d_0$	7	7	1,5

Испытательная машина Instron 3382 предназначена для проведения механических испытаний на растяжение, сжатие, трехточечный изгиб, микроизгиб, циклическую трещиностойкость различного типа материалов (металлы, сплавы, полимерные пленки, бумаги, резины, пластмассы, текстиль и др.) в широком интервале температур (от комнатной до 1000 °С) с последующей компьютерной обработкой данных с получением результатов испытаний в виде графиков и таблиц с указанием всех параметров испытаний.

Данная испытательная установка относится к напольному типу серии Instron 3300 и оснащена программным пакетом Series IX Software компании Instron. Пакет Series IX Software – одно из всемирно известных средств программного обеспечения испытаний материалов, идеально подходящее для типовых испытательных процедур. Этот интегрированный пакет прикладных программ, в рамках которого комплексно реализуются функции сбора данных, управления, анализа данных и формирования отчетов по испытаниям на растяжение, сжатие, изгиб, трение, отслаивание и отрыв. Начиная испытание, оператор просто выбирает нужный метод из библиотеки, содержащей

множество методик, и система 3300 оказывается готова к реализации испытательных процедур. После каждого испытания в пакете Series IX Software определяются полученные результаты соответственно сделанному пользователем выбору из библиотеки стандартных вычислительных методов; к вычисляемым результатам испытаний относятся текучесть, различные модули, максимальная нагрузка, разрушающая нагрузка и многие другие показатели. По завершении испытания последнего образца из выборки или серии автоматически распечатывается отчет о результатах испытаний, и формируется информационный файл результатов испытаний.

2.2.6 Рентгенофазовый анализ

Основной задачей рентгенофазового анализа (РФА) является идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Определение вещества в смеси проводится по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме. Основные преимущества рентгенографического анализа заключается в том, что исследуется само твердое тело в неизменном состоянии и результатом анализа является непосредственно определение вещества или его составляющих.

Рентгенофазовый анализ проводили на вертикальном рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 компании «Shimadzu Corporation» (Япония) в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН. Данный прибор предназначен для стандартного рентгеноструктурного анализа поликристаллических материалов, позволяет анализировать параметры структуры и фазовый состав объемных материалов и тонких пленок, управлять процессом рентгеновской съемки и обрабатывать полученные рентгенограммы с помощью компьютера, работать с электронными базами данных рентгеновских спектров. Возможности прибора позволяют выполнять пошаговое сканирование и работу в режимах постоянной скорости вращения. Анализ образцов сплавов системы Fe-Cr-Co проводили в монохроматизированном медном излучении.

Прибор оснащен прецизионным вертикальным гониометром с установкой угла поворота $\pm 0,001^\circ$, позволяющим проводить анализ порошков, тонких пленок, труднорастворимых и легкоплавких образцов. Диапазон углов сканирования (2θ) – от -6° до 163° , скорость сканирования (2θ) – от 0,1 до 50 град/мин. Максимальная толщина образца для анализа – 10 мм, максимальная масса образца – 300 г.

2.2.7 Анализ и обработка экспериментальных данных

Для обработки массивов экспериментальных данных и оформления графического материала в работе использовали программу OriginPro 8 компании «OriginLab Corporation» (США) и средства комплекта Microsoft Office (преимущественно Microsoft Excel) компании «Microsoft» (США). Дополнительную обработку графического материала (обрезка изображений, корректировка контраста и яркости, добавление надписей и т.д.) осуществляли в бесплатном растровом графическом редакторе Paint.NET 4.0 фирмы «dotPDN LLC» (США, основатель и разработчик - Рик Брюстер) для Microsoft Windows.

Для обработки результатов математического моделирования процессов диффузии и испарения при спекании Fe-Cr-Co сплавов в вакууме была написана специальная программа FeCr_Calculator (разработчик - с.н.с. лаб. «Физикохимии поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов» ИМЕТ РАН Гнедовец А.Г.) (см. рис. 2.10).

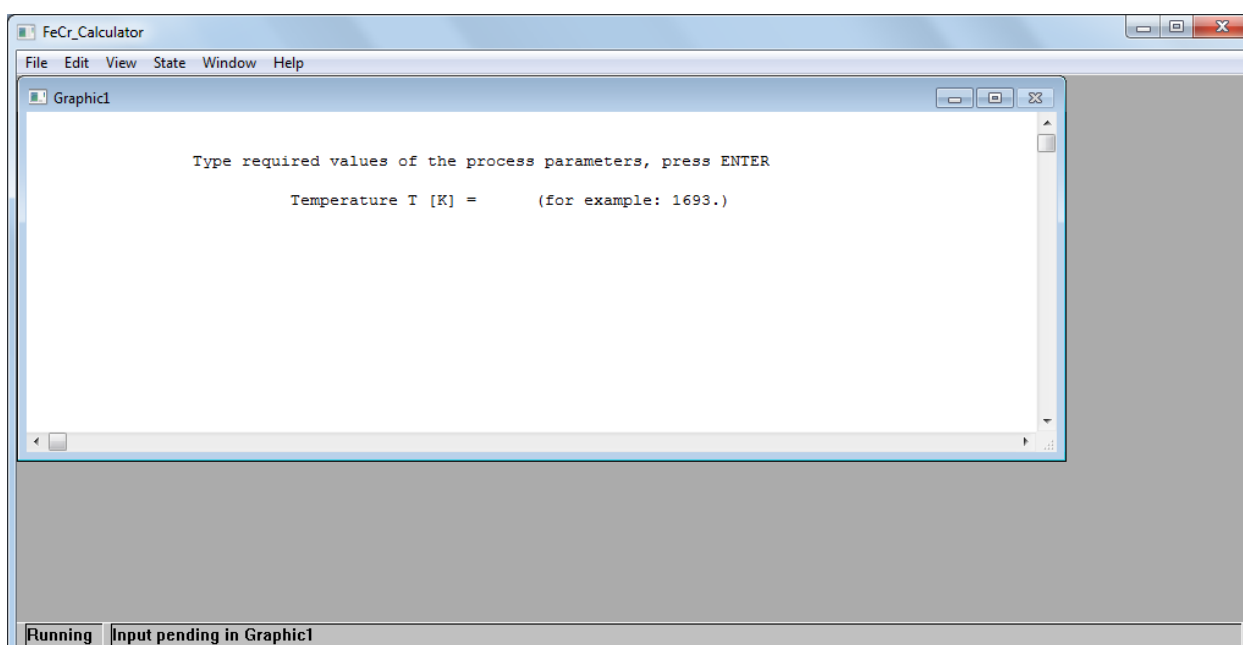


Рис. 2.10. Основное окно программы FeCr_Calculator.

Данная программа решает заданное уравнение и позволяет построить пространственное распределение концентрации элемента от поверхности вглубь образца по нескольким введенным параметрам: температура, время выдержки, коэффициент диффузии, парциальное давление насыщенного пара. После введения всех необходимых параметров программа выдает график зависимости изменения концентрации в относительных величинах (от 0...1) и текстовый файл с массивом данных, который можно обработать в программе OriginPro или Microsoft Excel для построения конечного графика.

3. Влияние условий синтеза на характеристики порошковых МТМ на основе системы Fe-Cr-Co

3.1 Распределение компонентов сплава после смешивания.

Для анализа степени перемешивания исходных порошков железа, хрома и кобальта была сделана электронная микроскопия и поэлементное картирование поверхности прессовок. Сначала посмотрим на распределение компонентов после смешения шихты в течение 1 минуты (см. рис. 3.1).

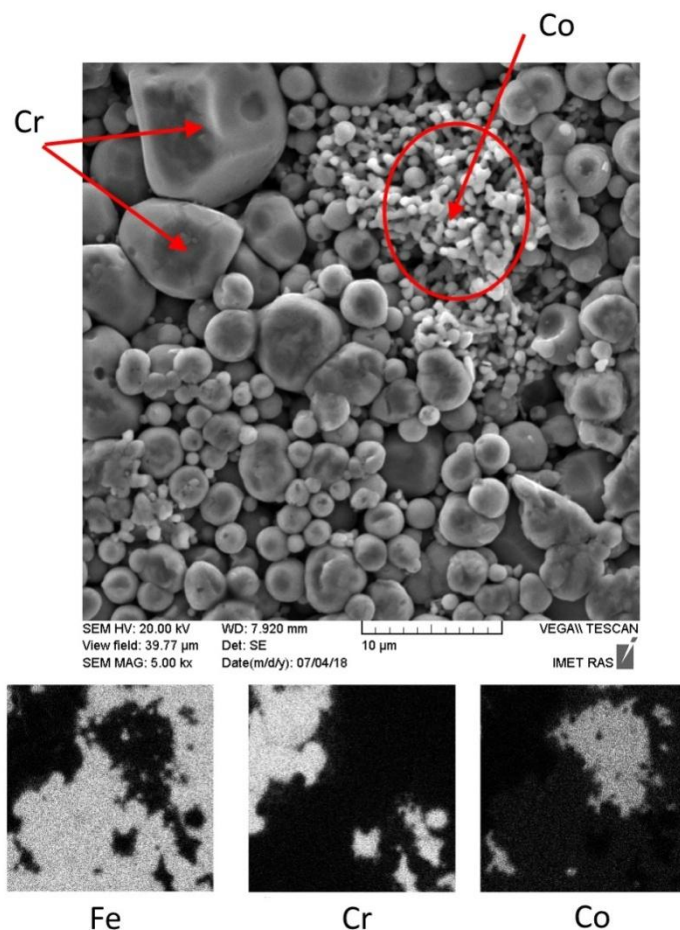


Рис. 3.1. Картирование поверхности прессовки из шихты, смешанной 1 минуту.

В результате сопоставления карт распределения элементов с электронно-микроскопическим изображением удастся идентифицировать составляющие компоненты в объеме образца. Крупные частицы размером 5-15 мкм являются частицами хрома (в левом углу изображения). Правее наблюдается агломерат, состоящий из частиц кобальта. Видно, что размер большинства частиц кобальта не превышает 1-2 мкм, а форма их далека от сферичности, что способствует образованию трудно разбиваемых агломератов. Поэтому смешение порошка кобальта с другими компонентами происходит труднее и в отличие от железа и хрома для смешения кобальтовых частиц часть времени должна быть

потрачена на разбивание агломератов, и только после этого будет происходить равномерное перемешивание их в шихте. Округлые частицы среднего размера идентифицируются как частицы карбонильного железа.

После смешения в течение 5 ч визуально (см. рис. 3.2) можно наблюдать равномерное распределение компонентов Fe-Cr-Co сплава.

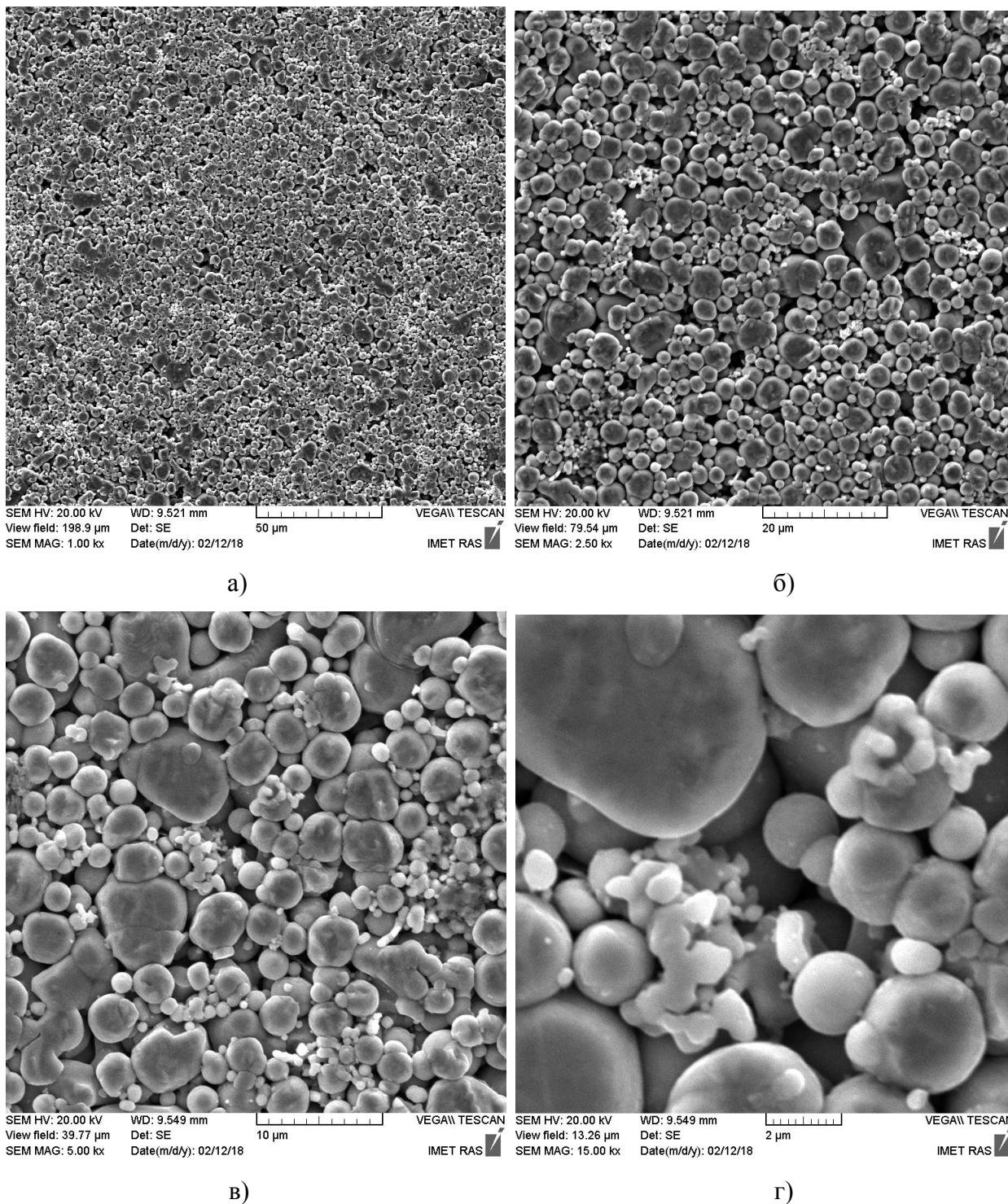


Рис. 3.2. Фотографии поверхности прессовки из шихты, смешанной 5 ч, при разных увеличениях (а-г).

Гомогенность смеси подтверждается и анализом картирования соответствующих элементов шихты (см. рис. 3.3).

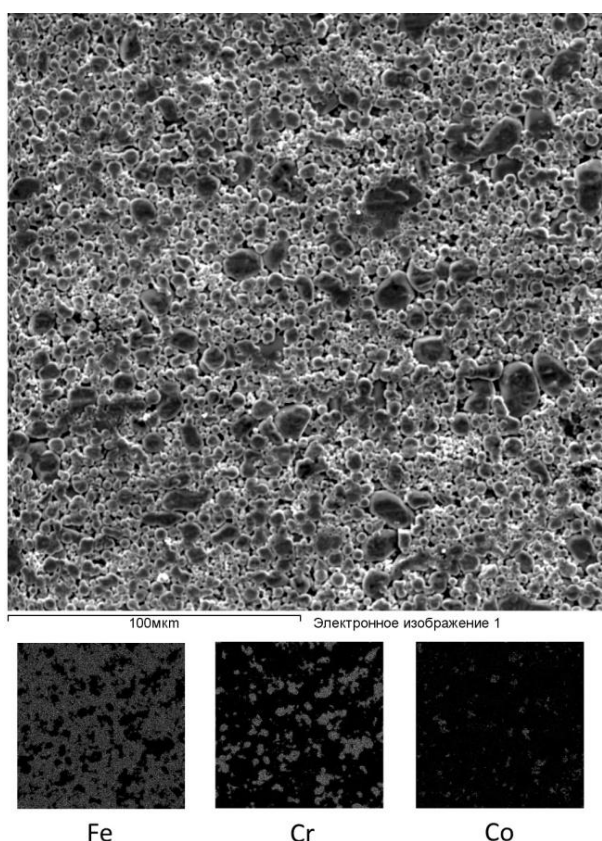


Рис. 3.3. Картирование поверхности прессовки из шихты, смешанной 5 ч.

Нужно отметить, что опытным путем нами было установлено, что для равномерного распределения компонентов в шихте на основе системы Fe-Cr-Co достаточно смешения в течение 1 ч. Однако известно, что при смешивании большого количества одного компонента с малым количеством другого вероятность достижения гомогенного состава смеси при относительно малых временах смешивания уменьшается. Поскольку при получении МТМ на основе Fe-Cr-Co сплавов в подавляющем большинстве случаев используются легирующие добавки (Mo и W в данной работе), содержание которых, как правило, не более 3%, то при получении образцов в данной работе использовался отработанный ранее режим смешивания шихт на основе системы Fe-Cr-Co (время смешения – 5 ч).

3.2 Зависимость пористости образцов от температуры спекания

Результаты измерений плотности образцов сплавов Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, Fe-26Cr-16Co-2Mo и Fe-26Cr-16Co-2W показали (см. табл. 3.1), что плотность всех трех Fe-Cr-Co сплавов постепенно возрастает вплоть до температуры спекания - 1350°C. Дальнейшее

повышение температуры спекания до 1420 °С не оказывает практически никакого влияния на плотность образцов.

Таблица 3.1. Результаты измерения плотности методом гидростатического взвешивания.

Состав	T _{спек} , °С	m, г (после спекания)	ρ, г/см ³
Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W	1100	19,97-19,98	7,21-7,23
	1150	19,95-19,98	7,46-7,48
	1200	19,92-19,95	7,59-7,63
	1250	19,91-19,92	7,68-7,74
	1300	19,78-19,83	7,82-7,84
	1350	19,58-19,66	7,88-7,91
	1420	19,15-19,22	7,9-7,93
Fe-26Cr-16Co-2Mo	1100	19,97-19,99	6,96-6,98
	1150	19,96-19,98	7,21-7,24
	1200	19,92-19,94	7,48-7,5
	1250	19,89-19,92	7,58-7,6
	1300	19,8-19,81	7,67-7,69
	1350	19,62-19,67	7,71-7,74
	1420	19,19-19,25	7,72-7,75
Fe-26Cr-16Co-2W	1100	19,97-19,98	6,98-6,99
	1150	19,96-19,98	7,22-7,24
	1200	19,91-19,93	7,46-7,48
	1250	19,9-19,91	7,58-7,61
	1300	19,81-19,82	7,66-7,71
	1350	19,64-19,67	7,79-7,81
	1420	19,2-19,26	7,81-7,84

Относительная плотность сплавов (RD) была определена по формуле:

$$RD = \frac{\rho_{\text{эксп}}}{\rho_{\text{теор}}} (\cdot 100\%) \quad (3.1)$$

где $\rho_{\text{эксп}}$ – плотность, определенная методом гидростатического взвешивания, г/см³;
 $\rho_{\text{теор}}$ – теоретическая плотность материала, г/см³.

Теоретическая плотность порошковых сплавов была определена по принципу аддитивности:

$$\rho_{\text{теор}} = a_1 \cdot \rho_1 + a_2 \cdot \rho_2 + \dots + a_n \cdot \rho_n \quad (3.2)$$

где $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ – теоретическая плотность отдельных компонентов сплава, г/см³;
 a_1, a_2, \dots, a_n – массовая доля отдельных компонентов в сплаве.

Зависимость относительной плотности от температуры спекания представлена на рис. 3.4.

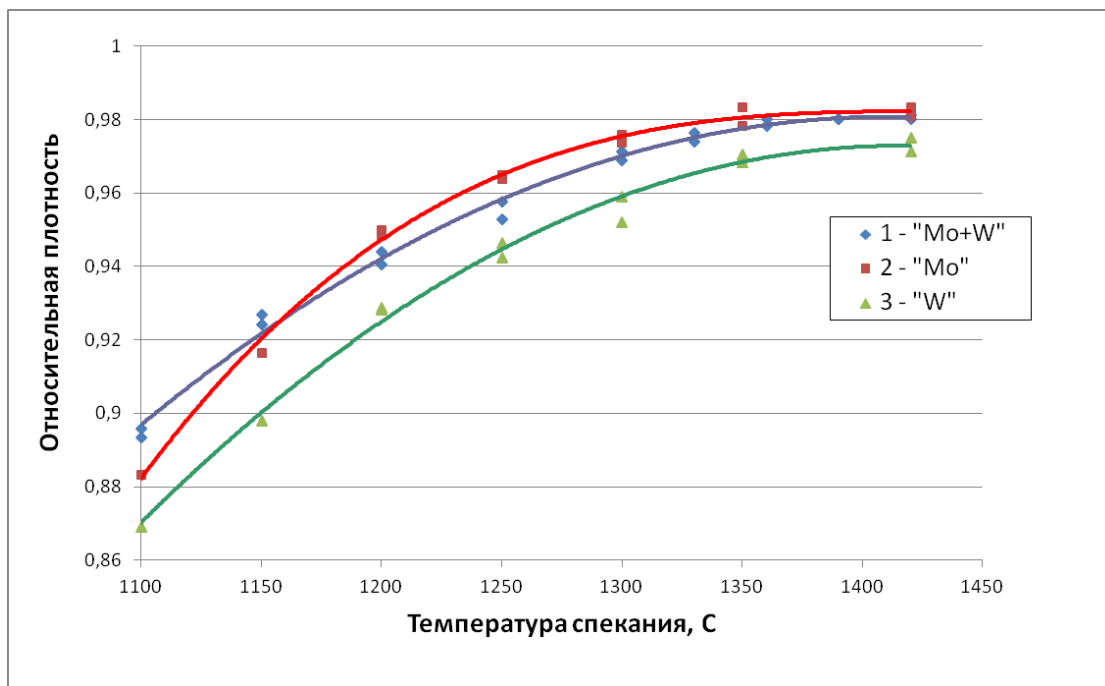


Рис. 3.4. Зависимость относительной плотности сплавов Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, Fe-26Cr-16Co-2Mo, Fe-26Cr-16Co-2W от температуры спекания.

Как видно из таблицы 3.1 и рис. 3.4, вакуумное спекание при температурах в интервале 1350 – 1420 °C позволяет получать образцы всех исследуемых сплавов системы Fe-Cr-Co с остаточной пористостью не более 2 – 3 %. Понижение температуры спекания до 1200 °C приводит к постепенному росту остаточной пористости вплоть до 4,5 – 5 % для сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo, до 5,5 – 6 % для сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W и до 7% для сплава Fe-26Cr-16Co-2W. Согласно таблице 3.1 и рис. 3.4 сплав, легированный только вольфрамом, обладает более высокой остаточной пористостью во всем исследованном диапазоне температур спекания по сравнению с двумя другими сплавами. Меньшая остаточная пористость образцов с молибденом может быть обусловлена известным фактом, что молибден снижает температуры солидуса и ликвидуса в сплавах на основе системы Fe-Cr-Co [102]. При понижении температуры спекания до 1100 °C остаточная пористость всех сплавов увеличивается до 10 % и более. Для металлографического исследования остаточной пористости образцы из сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W приготавливали в виде микрошлифов. Были получены фотографии поверхности шлифа

(рис. 3.5). Черные области на фотографиях – это поры. С помощью компьютерного анализа по программе IA32 оценивали остаточную пористость и размер пор (см. таблица 3.2). Нужно отметить, что метод не является очень точным для количественного измерения пористости. Значения в графе “Пористость” в таблице 3.2 указывают на то, что истинная пористость сплава может составлять порядка 1,5 – 3 %.

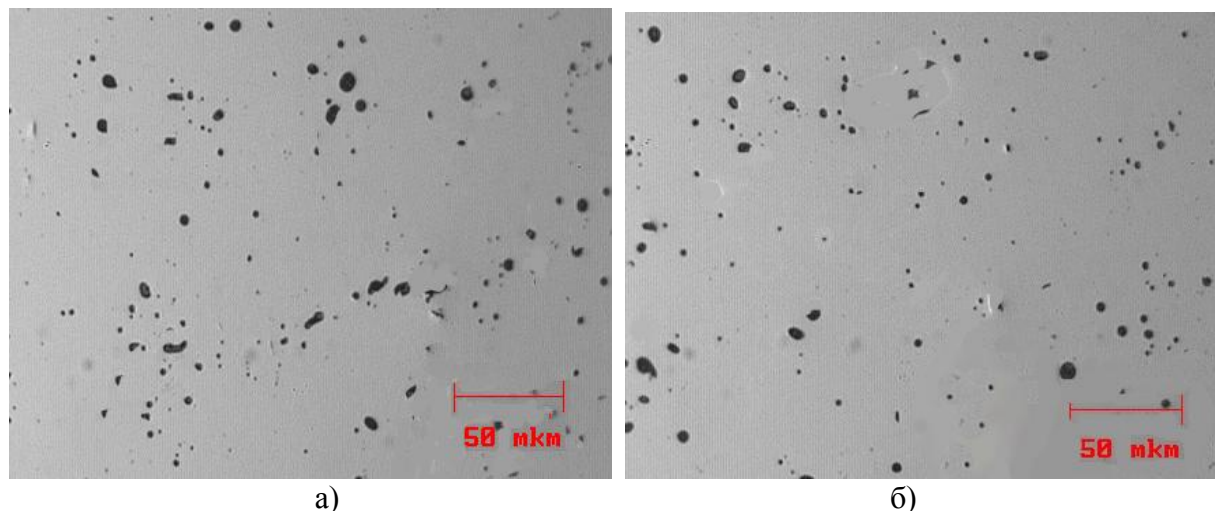


Рис. 3.5. Фотографии разных участков шлифа (а, б) сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при 1420°C, в режиме измерения пористости.

Таблица 3.2. Результаты измерения пористости и размера пор магнитотвердого сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при 1420 °С.

Участок	Пористость, %	Средний размер пор, мкм
1	1,23	5,3
2	0,937	5,38
3	1,57	5,94
4	1,05	5,29
5	1,37	5,65
6	1,9	6,95
7	1,69	6,32
8	1,54	5,99
9	1,79	6,22
10	1,74	6,29
Fields	10	-
Area per field (mm ₂)	0,128	-
Area Surveyed (mm ₂)	1,28	-
Average	1,48	5,93
Max	1,9	6,95
Min	0,937	5,29
StDev	0,324	0,538

Размер пор в образце сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при температуре 1420 °С, согласно таблице 2 варьировался в интервале 5-7 мкм, а распределение пор было равномерным по поверхности шлифа (рис. 3.5).

3.3. Магнитные свойства порошковых МТМ на основе системы Fe-Cr-Co

Изучение влияния термообработки на магнитные гистерезисные свойства исследуемого сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W проводили после закалки образцов от температуры 1250 °С в воде в зависимости от скорости охлаждения в магнитном поле (v) в температурном интервале 640 – 600 °С.

В таблице 3.3 представлены режимы охлаждения в температурном интервале формирования высококоэрцитивного состояния в ходе ТМО.

Таблица 3.3. Режимы охлаждения в температурном интервале 640 – 600°С в ходе ТМО.

Режим	v , °С/час
1	40
2	60
3	80
4	100
5	120
6	180

Результаты измерения магнитных гистерезисных свойств (H_c , B_r и BH_{max}) сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W при различных режимах ТМО представлены в таблице 3.4. Зависимость магнитных гистерезисных свойств (H_c , B_r и BH_{max}) сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W от скорости охлаждения v представлена на рис. 3.6. Образцы были спечены при температуре 1300 °С.

Таблица 3.4. Магнитные гистерезисные свойства сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W в зависимости от режима ТМО

Температура спекания, °С	Режим ТМО	Br, Тл	H _c , кА/м	(BH) _{max} , кДж/м ³
1300	1	1,09	59,4	32,1
	2	1,08	58,1	29,8
	3	1,16	57,9	32,8
	4	1,09	57,1	28,8
	5	1,09	57,8	30,5
	6	1,12	58,0	33,2
1330	1	1,12	58,9	33,0
	2	1,09	55,5	28,5
	3	1,15	56,4	32,0
	4	1,10	56,9	30,6
	5	1,10	56,7	30,1
	6	1,13	56,9	32,8
1360	1	1,13	58,1	30,3
	2	1,10	57,0	27,3
	3	1,12	57,2	29,6
	4	1,13	56,1	28,8
	5	1,08	57,5	27,4
	6	1,15	57,0	32,3
1420	1	1,06	54,1	23,6
	2	1,06	55,9	25,3
	3	1,12	57,0	27,3
	4	1,07	53,0	23,9
	5	1,05	54,8	23,2
	6	1,15	57,1	28,0

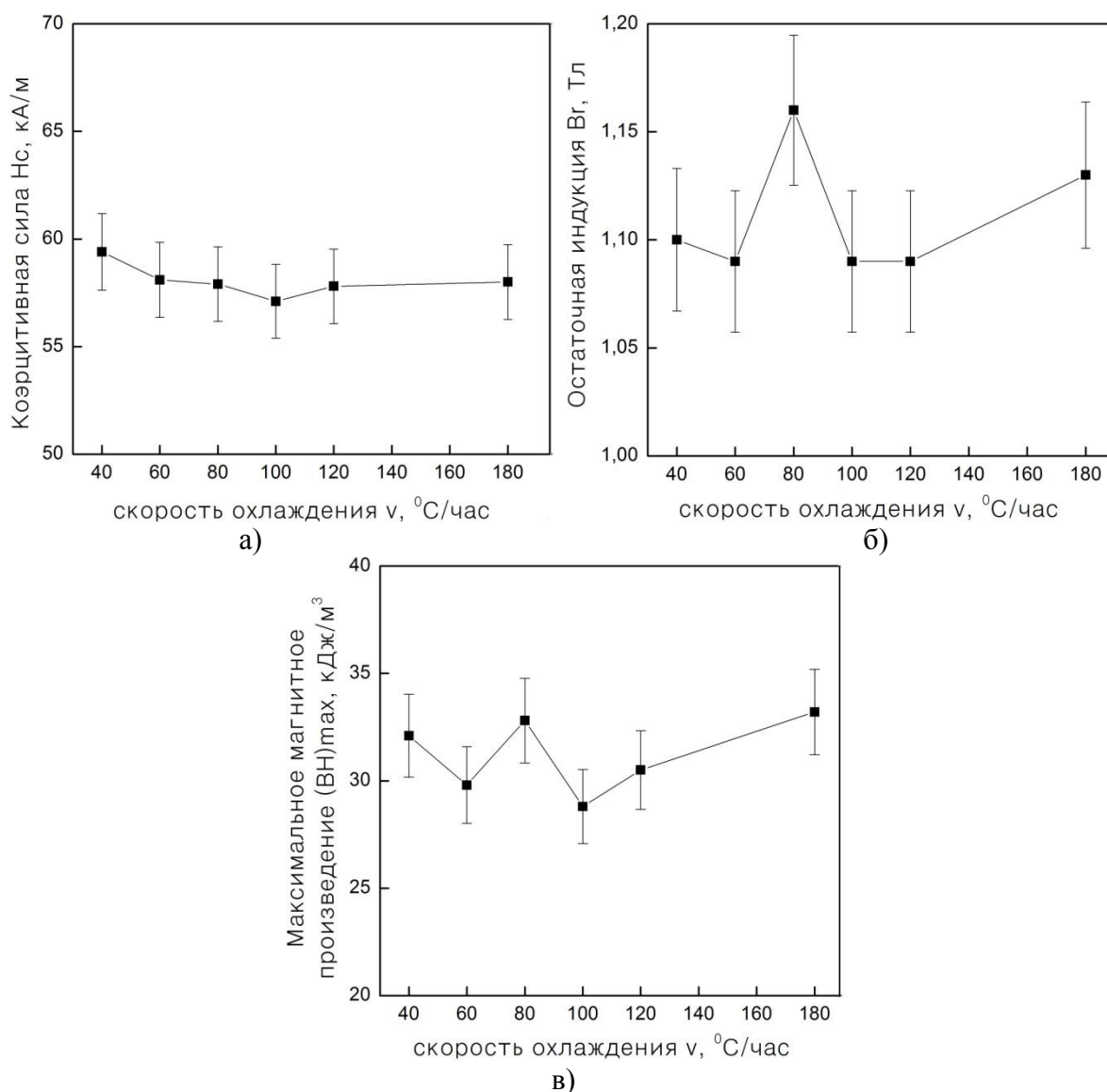


Рис. 3.6. Зависимость H_c (а), B_r (б) и BH_{max} (в) порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W от скорости охлаждения в магнитном поле, температура спекания – 1300 °С.

Из рис. 3.6 видно, что в широком диапазоне скоростей охлаждения (40 – 180 °С/ч), сплав Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченный при температуре 1300 °С, имеет практически идентичные значения коэрцитивной силы H_c с учетом погрешности измерения. Таким образом, скорость охлаждения не оказывает заметного влияния на коэрцитивную силу H_c , что является положительным эффектом и обеспечивает удобство обработки сплава на промышленном оборудовании. Подобный характер зависимости магнитных свойств от скорости охлаждения также наблюдался для сплавов Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченных при температуре 1330 и 1360 °С (таблица 3.4). Максимальные значения остаточной индукции B_r и максимального энергетического произведения BH_{max} сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при температуре 1300 °С, наблюдаются при охлаждении в магнитном поле со скоростью 80 °С/ч.

На сплаве Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченном при температуре 1420 °С, можно наблюдать заметные перепады магнитных гистерезисных свойств в зависимости от скорости охлаждения при ТМО (рис. 3.7).

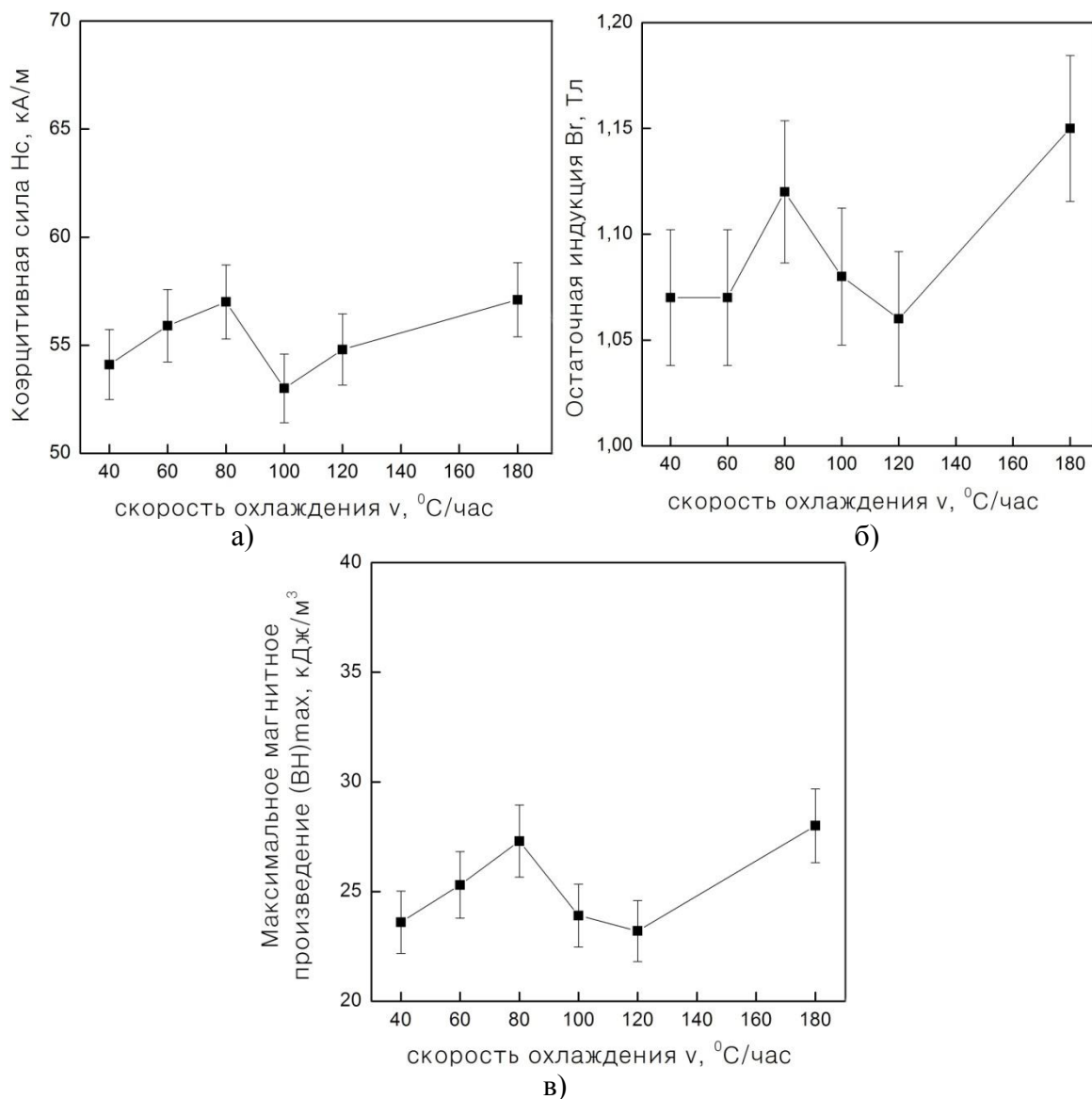


Рис. 3.7. Зависимость H_c (а), B_r (б) и BH_{max} (в) порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W от скорости охлаждения в магнитном поле, температура спекания – 1420 °С.

Как выяснилось далее – эти перепады, вероятнее всего, связаны с интенсивным испарением хрома в ходе спекания сплава при 1420 °С. Об этом процессе подробнее будет рассказано в главе 4. Из-за испарения хрома возникает химическая неоднородность в приповерхностных слоях, что в целом отрицательно сказывается на магнитных свойствах сплава и, в частности, может вызывать резкие перепады при различных условиях термообработки.

Наилучшие магнитные гистерезисные свойства наблюдались на сплаве Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W при следующих режимах ТМО:

1) закалка от 1250°C + 640°C(40 мин) + 40 мин(662°C) + 600°C(30 мин) + 60 мин + 480°C(900 мин) + 200 мин. т.е. $V_{\text{охл в магн. поле}} = 80 \text{ }^\circ\text{C/час}$;

2) закалка от 1250°C + 640°C(40 мин) + 40 мин(662°C) + 600°C(60 мин) + 60 мин + 480°C(900 мин) + 200 мин. т.е. $V_{\text{охл в магн. поле}} = 40 \text{ }^\circ\text{C/час}$.

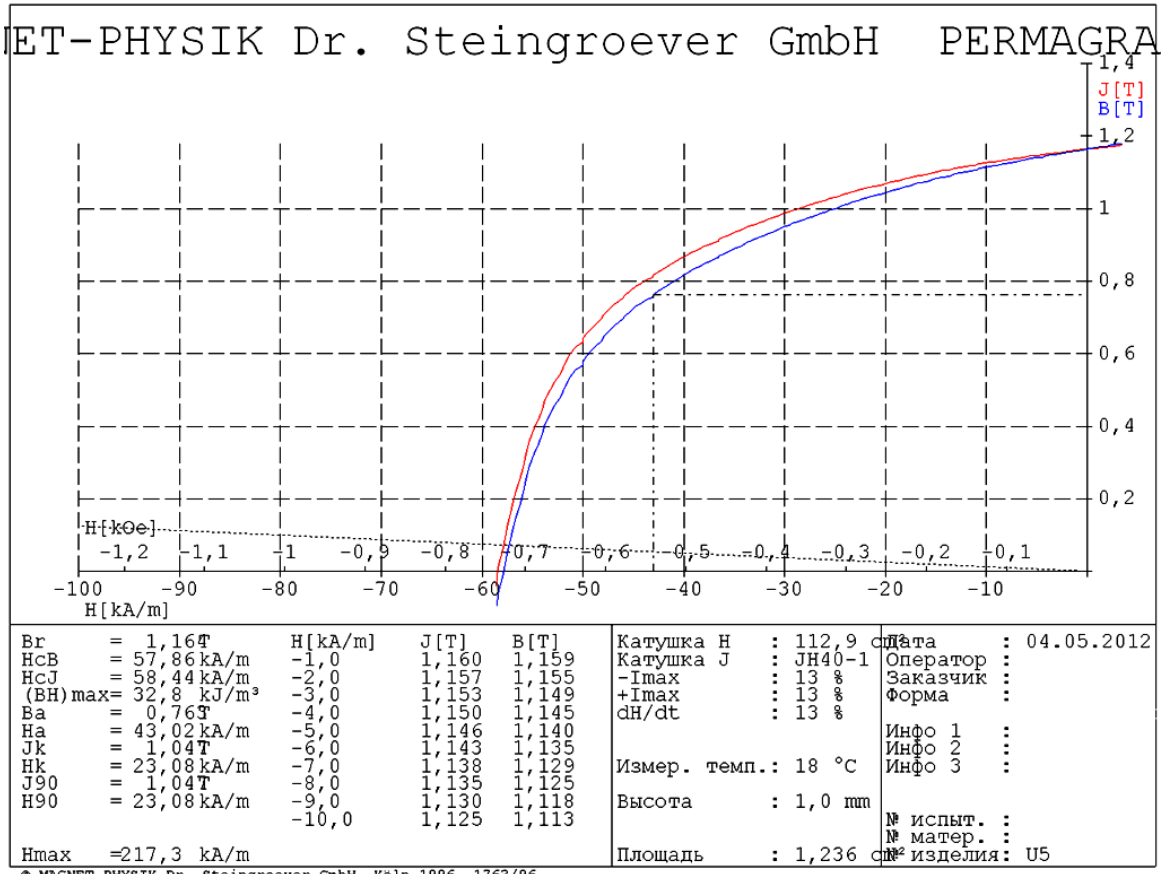


Рис. 3.8. Кривая размагничивания и петля гистерезиса образца магнитотвердого сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при температуре 1300 °C, после полного цикла термообработки с наиболее высоким значением B_r .

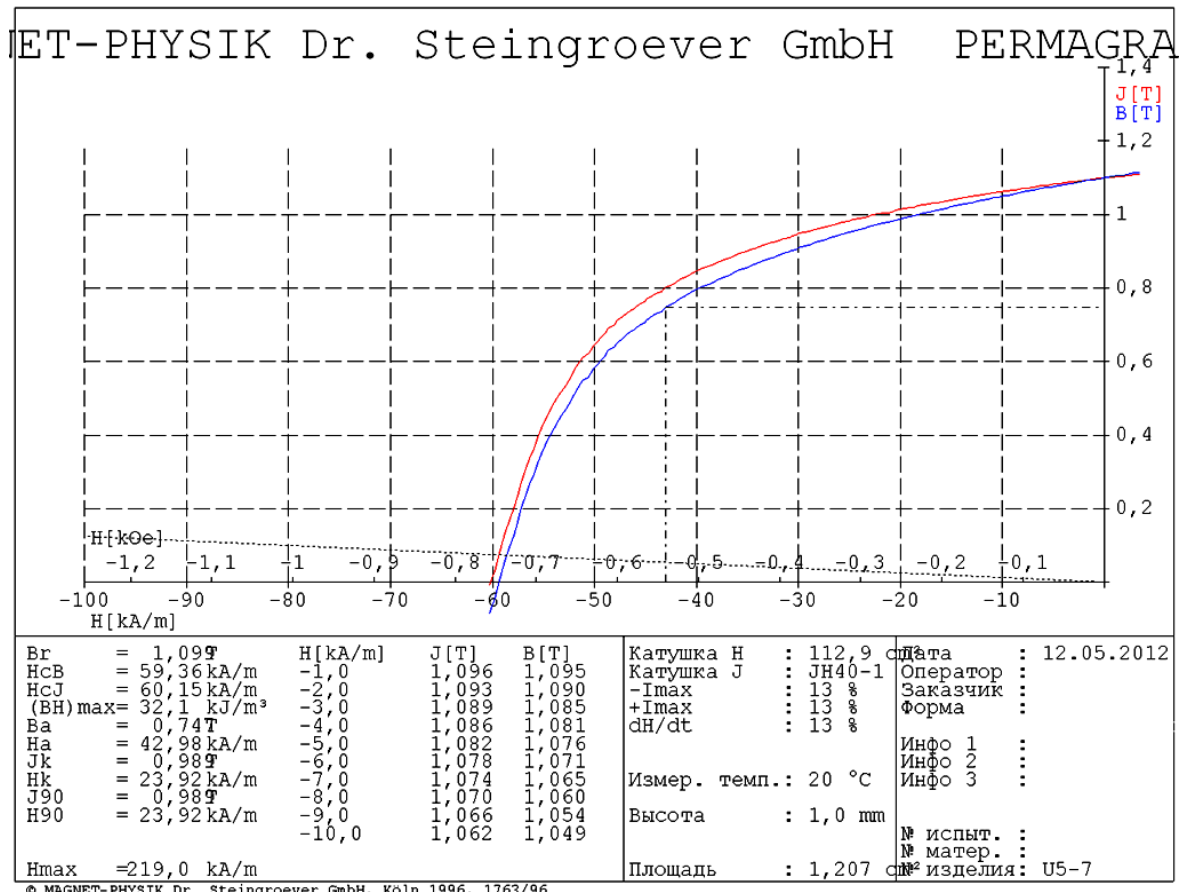


Рис. 3.9. Кривая размагничивания и петля гистерезиса образца магнитотвердого сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при температуре 1300 °С, после полного цикла термообработки с наиболее высоким значением H_c .

Для первого режима на образце, спеченном при температуре 1300°С, получили следующие результаты: $B_r = 1,16$ Тл, $H_c = 57,9$ кА/м и $(BH)_{max} = 32,8$ кДж/м³ (рис. 3.8), а для второго режима: $B_r = 1,09$ Тл, $H_c = 59,4$ кА/м и $(BH)_{max} = 32,1$ кДж/м³ (рис. 3.9). Уровень полученных магнитных свойств порошковых магнитотвердых сплавов Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченных в температурном интервале 1300 – 1420 °С, соответствует

ГОСТ 24897-81 [35] для сплава системы Fe-Cr-Co марки 30X23КА с повышенным содержанием кобальта.

При понижении температуры спекания до 1250 и 1200 °С (см. рис 3.10 и 3.11, соответственно) магнитные свойства сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W несколько снижаются.

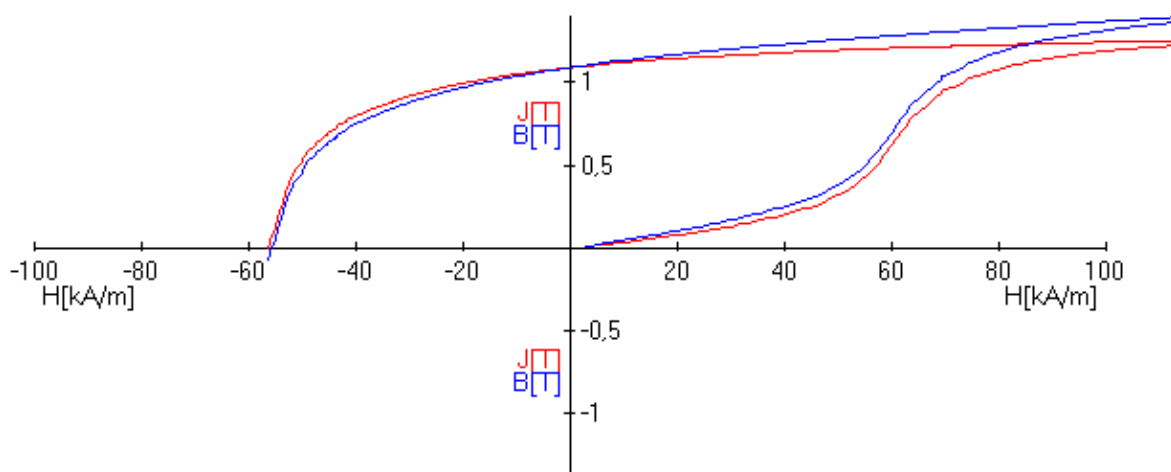
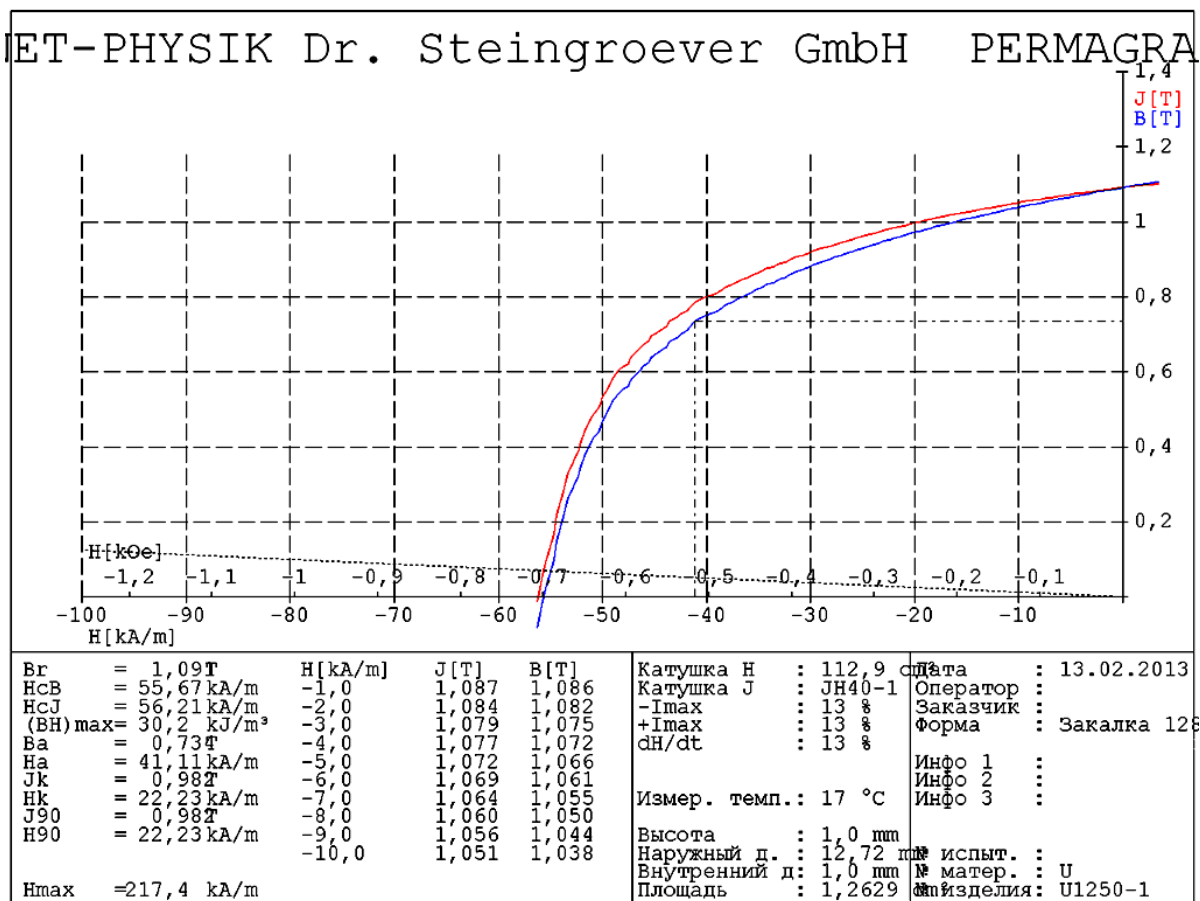
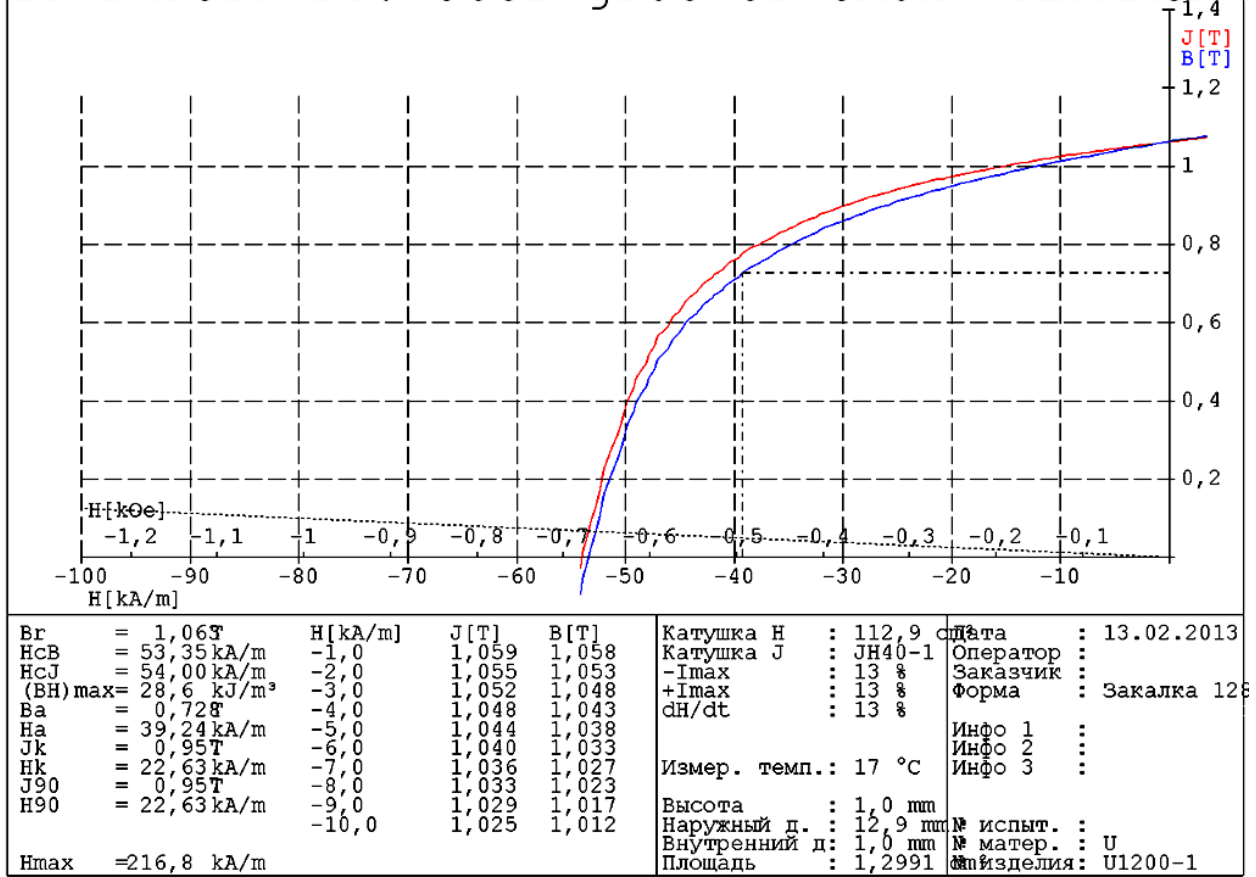


Рис. 3.10. Кривая размагничивания и петля гистерезиса образца магнитотвердого сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спекенного при температуре 1250 °С, после полного цикла термообработки.



© MAGNET-PHYSIK Dr. Steingroever GmbH, Köln 1996. 1763/96

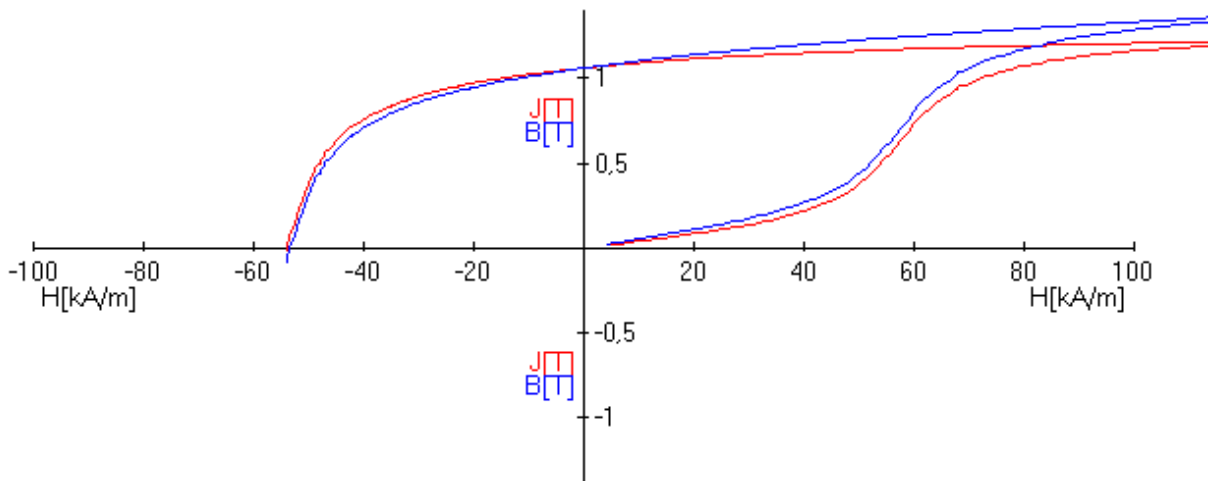


Рис. 3.11 Кривая размагничивания и петля гистерезиса образца магнитотвердого сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при температуре 1200°C, после полного цикла термообработки.

Необходимо отметить, что как на сплаве Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (рис. 3.11), так и на сплавах Fe-26Cr-16Co-2Mo и Fe-26Cr-16Co-2W (см. рис 3.12 и таблицу 3.5) наблюдается высокий уровень магнитных гистерезисных свойств даже после спекания

при относительно низкой температуре – 1200 °С, при которой остаточная пористость в образцах около 5 – 7 %.

Результаты измерения магнитных свойств и сравнительная характеристика B_r , H_c и $(BH)_{max}$ для трёх составов представлены в таблице 3.5 и на рис. 3.11 (а,б).

Таблица 3.5. Зависимость магнитных гистерезисных свойств сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W от температуры спекания

Температура спекания, °С	B_r , Тл	H_c , кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м ³
1100	0,79 - 0,83	38,5 - 44,0	12,5 - 13,5
1150	0,95 - 1,01	42,0 - 47,8	18,5 - 22,3
1200	1,04 - 1,07	51,8 - 53,5	26,6 - 28,6
1250	1,07 - 1,10	53,4 - 55,9	27,1 - 30,2
1300	1,09 - 1,16	57,1 - 59,4	28,8 - 33,2
1350	1,08 - 1,15	56,1- 58,1	27,3 - 32,3
1420	1,06 - 1,15	53,0 - 57,1	23,2 - 28

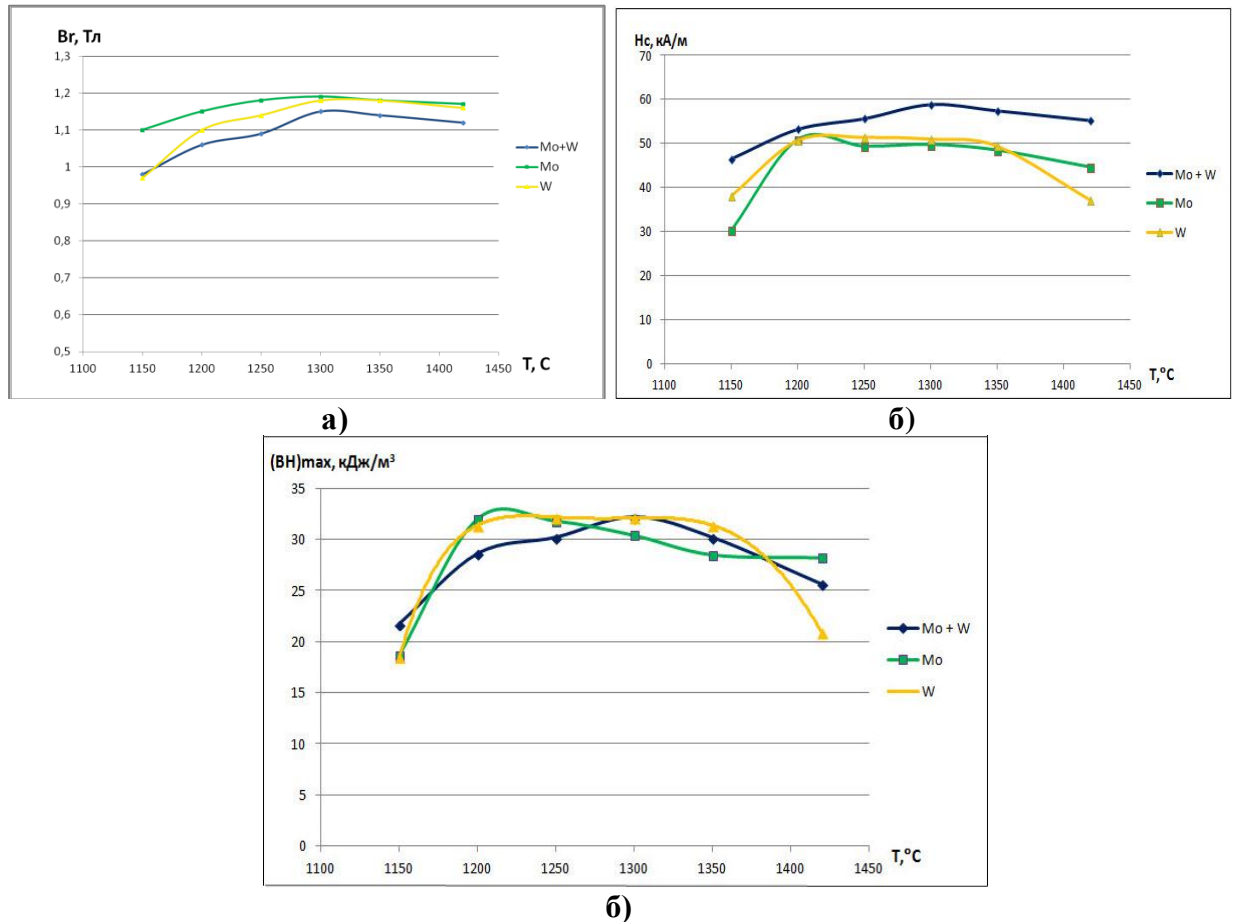


Рис 3.12. Сравнение остаточной индукции B_r (а), коэрцитивной силы H_c (б) и максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ (в) для Fe-26Cr-16Co сплавов в зависимости от температуры спекания.

Как видно на рисунке 3.12, сплав, легированный совместно молибденом и вольфрамом, обладает более высокой (на 10 – 15 %) коэрцитивной силой во всем исследованном температурном интервале спекания по сравнению с двумя другими сплавами при сопоставимом уровне энергетического произведения.

На рис 3.13 и 3.14 представлены петли гистерезиса образцов сплавов Fe-26Cr-16Co-2Mo и Fe-26Cr-16Co-2W, полученные при различных температурах спекания

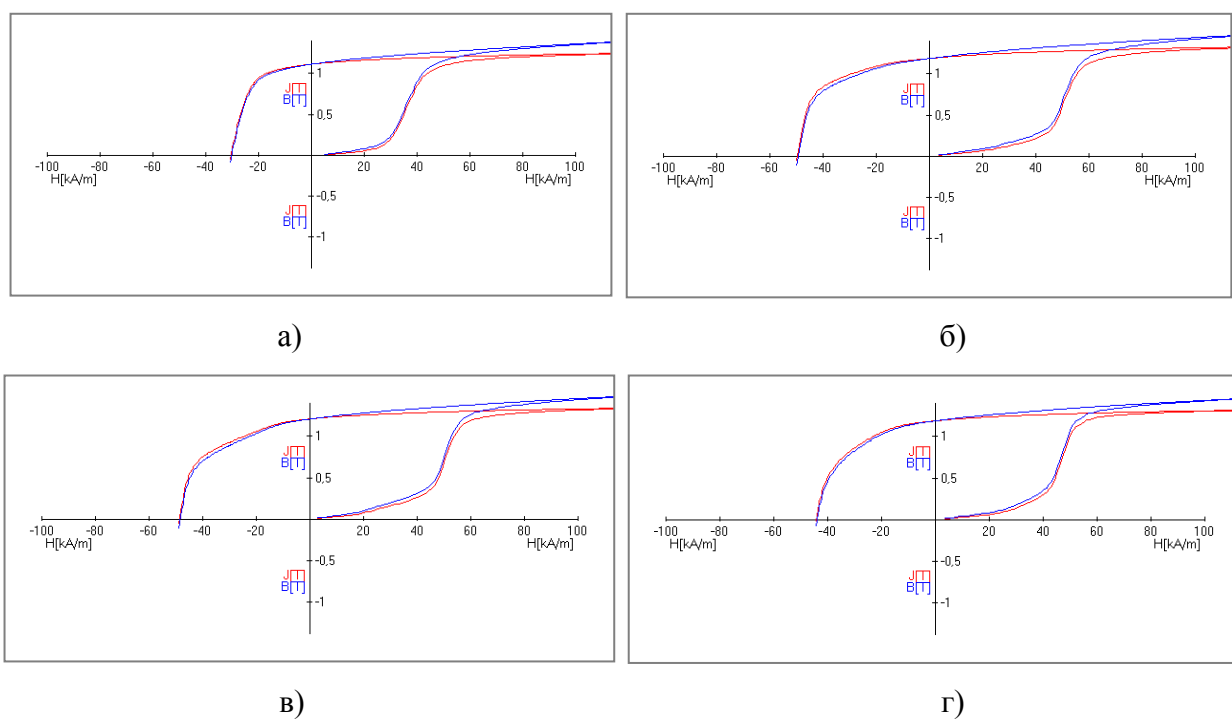


Рис. 3.13. Петли гистерезиса образцов порошкового магнитотвердого сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo, спеченного при температуре: а – 1150 °С, б – 1250 °С, в - 1350°С, г – 1420 °С после полного цикла термообработки.

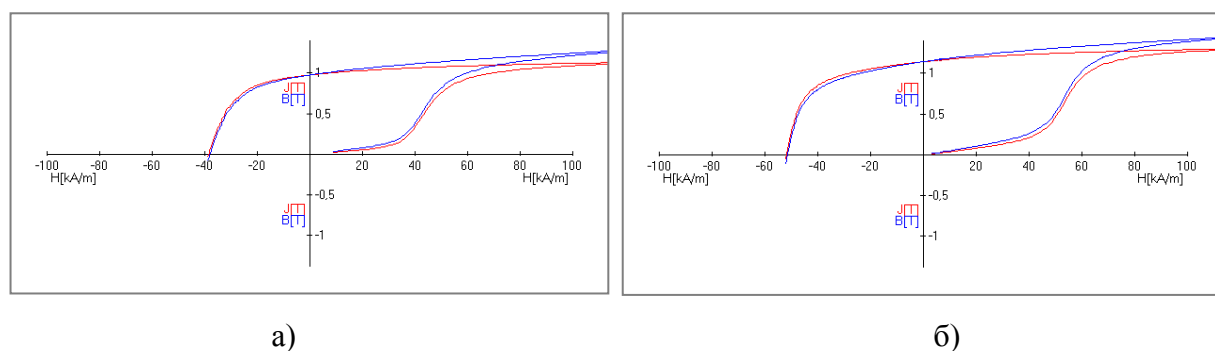


Рис. 3.14. Петли гистерезиса образцов порошкового магнитотвердого сплава Fe-26Cr-16Co-2W, спеченного при температуре: а – 1150 °С, б – 1250 °С, в - 1350°С, г – 1420 °С после полного цикла термообработки.

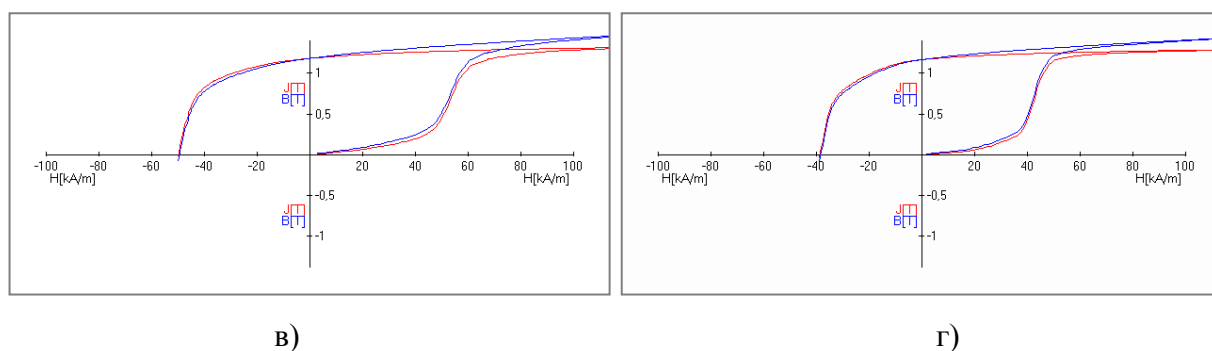


Рис. 3.14 – Продолжение.

Повышенная коэрцитивная сила сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W может быть обусловлена несколькими факторами. Во-первых, известно, что при спинодальном распаде молибден и вольфрам преимущественно концентрируются в α_2 -фазе [110]. Поскольку молибден и вольфрам имеют большой атомный радиус, то они, находясь в α_2 -фазе, значительно увеличивают разницу между периодами решеток α_1 и α_2 -фаз. При совместном легировании, соответственно, эта разница становится ещё более заметной. Во-вторых, также известно, что молибден и вольфрам повышают упругую энергию решетки и способствуют росту частиц α_1 -фазы вдоль направления $\langle 100 \rangle$ в процессе термообработки. Все перечисленные выше факторы способствуют увеличению коэрцитивной силы сплавов системы Fe-Cr-Co [110].

Сплав Fe-26Cr-16Co-2Mo обладает повышенной остаточной индукцией в интервале температур спекания 1150 – 1250 °С, но при повышении температуры до 1300 °С и более значения B_r сплавов выравниваются. Значения остаточной индукции сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W относительно двух других сплавов примерно на 5% ниже во всем исследованном температурном интервале спекания.

Что касается значений максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$, то здесь картина иная: до 1300 °С лучше себя проявляют сплавы, легированные отдельно 2% молибдена и 2% вольфрама, в интервале 1300 – 1350 °С все три сплава имеют примерно идентичные показатели $(BH)_{max}$, при дальнейшем повышении температуры спекания до 1420 °С наибольшими показателями $(BH)_{max}$ обладает сплав, легированный 2% молибдена, в то время как на сплаве с 2% вольфрама наблюдается резкое снижение показателей $(BH)_{max}$.

На сплаве Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, как было сказано ранее, наилучшие магнитные свойства получились при спекании в интервале температур 1300 – 1330 °С, в то время как для сплавов, легированных отдельно молибденом и вольфрамом, максимальный уровень магнитных свойств наблюдается в интервале температур спекания 1200 – 1300 °С.

На рис 3.15 и 3.16 представлены кривые размагничивания и петли гистерезиса образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, полученных при пониженных температурах спекания 1150 °С и 1100 °С.

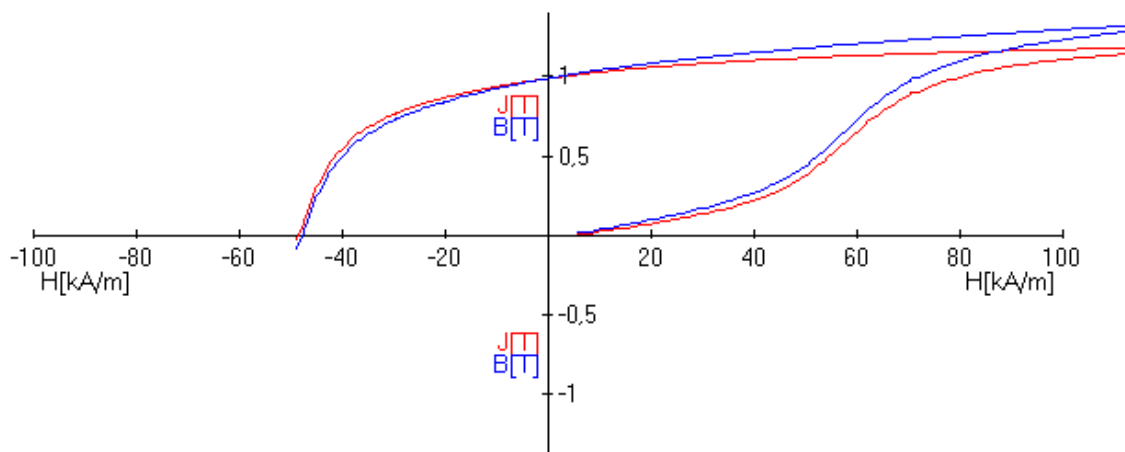
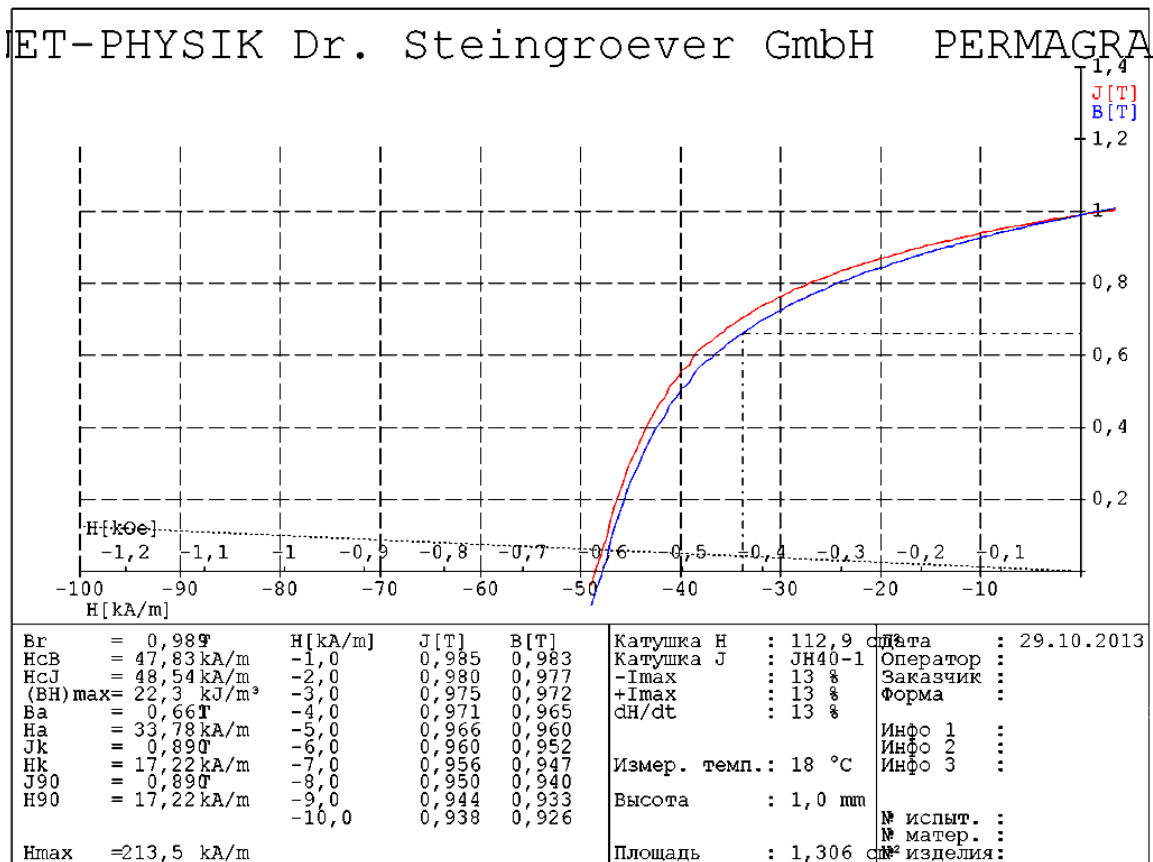


Рис. 3.15. Кривая размагничивания и петля гистерезиса образца магнитотвердого сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спекенного при температуре 1150°С, после полного цикла термообработки.

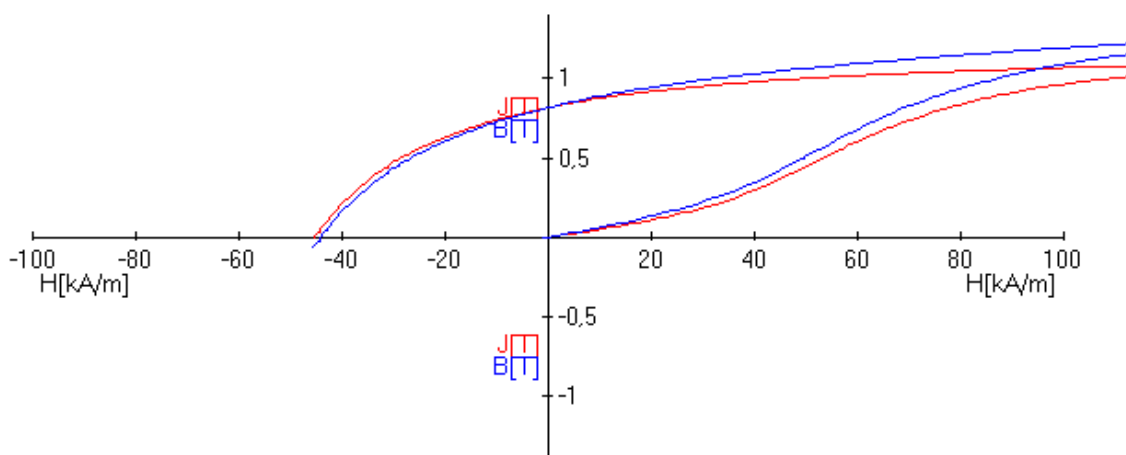
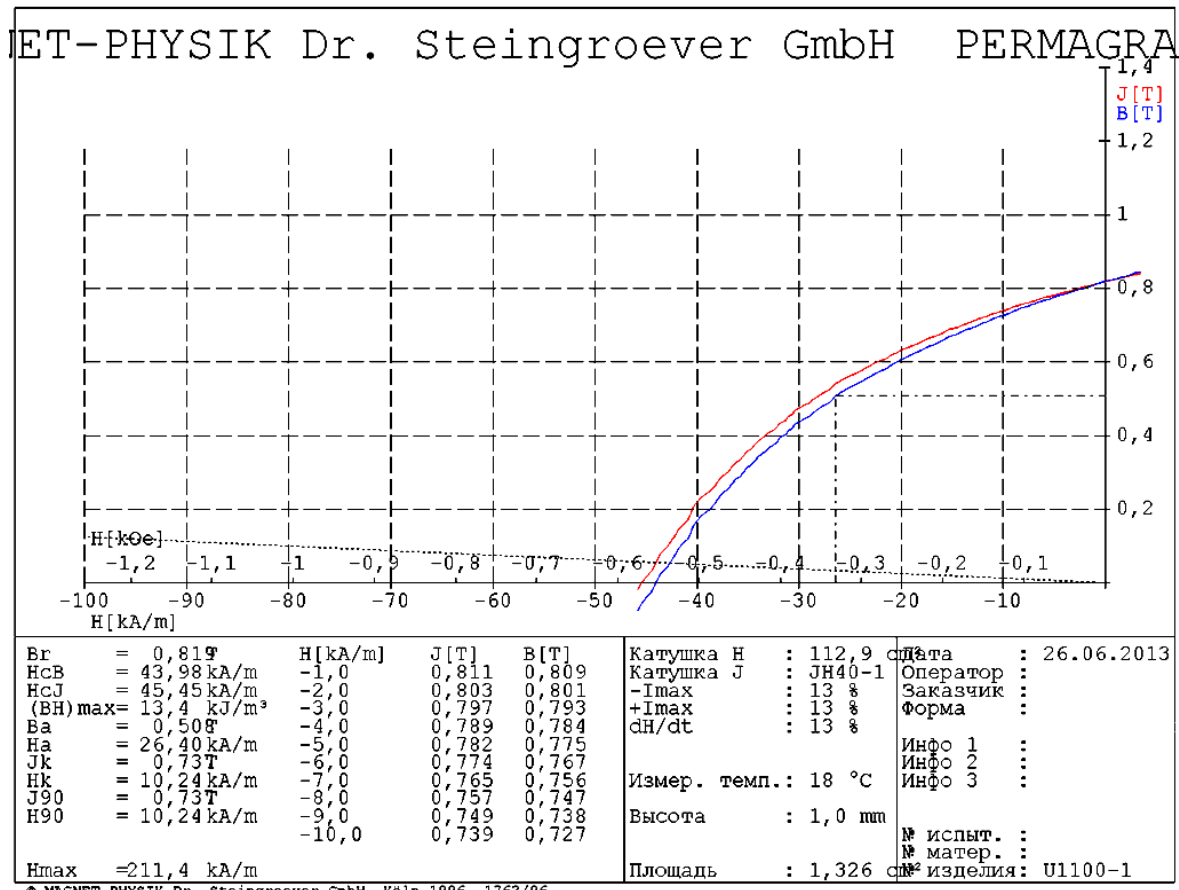


Рис. 3.16. Кривая размагничивания образца и петля гистерезиса магнитотвердого сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при температуре 1100°C, после полного цикла термообработки.

Как видно на рис. 3.12 – 3.16, при снижении температуры спекания до 1150 °C и 1100 °C магнитные характеристики всех исследуемых составов резко ухудшаются.

3.4 Выводы по главе 3.

Установлено, что для равномерного распределения компонентов в шихте на основе системы Fe-Cr-Co достаточно смешения в течение 1 ч. Однако, в Fe-Cr-Co сплавах в

подавляющем большинстве случаев используются легирующие добавки (молибден и вольфрам в данной работе), содержание которых, как правило, не более 3%, что снижает вероятность получения гомогенной смеси при относительно малых временах смешения. Поэтому при получении образцов в данной работе использовался отработанный ранее режим смешения шихт на основе системы Fe-Cr-Co (время смешения – 5 ч).

Экспериментально установлено, что плотность исследуемых сплавов системы Fe-Cr-Co постепенно растет вплоть до температуры спекания 1360°C. Дальнейшее повышение температуры спекания до 1420 °C практически не влияет на плотность образцов. Следует отметить, что сплав, легированный только вольфрамом обладает меньшей плотностью по сравнению с двумя другими сплавами, во всем исследованном диапазоне температур спекания. Вероятно, это объясняется тем фактом, что молибден понижает температуры ликвидуса и солидуса в сплавах на основе системы Fe-Cr-Co [102].

Установлено, что магнитные гистерезисные свойства порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного в интервале температур 1300 – 1360 °C, остаются на одном уровне при изменении скорости охлаждения в магнитном поле при ТМО в широком интервале (40 – 180 °C/ч), что обеспечивает удобство обработки изделий на промышленном оборудовании.

Можно заключить, что для порошковых Fe-26Cr-16Co сплавов остаточная пористость до 5% не оказывает существенного влияния на магнитные гистерезисные свойства, а спекание можно проводить при температурах порядка 1200 – 1250 °C. Уровень магнитных гистерезисных свойств порошковых МТМ системы Fe-Cr-Co в широком интервале температур спекания (1200 – 1420 °C) соответствует государственным стандартам для литых аналогов, в том числе для Fe-Cr-Co сплавов с высоким содержанием кобальта (сплав 30X23КА по ГОСТ 24897-81), являющимся самым дорогим компонентом материала и определяющим его стоимость.

Установлено, что спекание при температурах ниже 1200 °C вызывает резкое снижение магнитных свойств. Сравнение магнитных гистерезисных свойств для трех выбранных режимов легирования (2%Mo + 2%W, 2%Mo и 2%W) показало, что сплав, легированный совместно молибденом и вольфрамом, обладает более высокой коэрцитивной силой (на 10 – 15 %) при одинаковом уровне остаточной индукции и максимального энергетического произведения относительно двух других сплавов. Поэтому сплав Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W был выбран для дальнейших исследований.

4. Испарение хрома в ходе спекания и его влияние на магнитные характеристики порошковых магнитов на основе Fe-Cr-Co

Как уже было сказано в п. 3.2, магнитные свойства сплавов системы Fe-26Cr-16Co в целом оказались ниже после спекания при максимальной выбранной температуре 1420 °С, несмотря на высокую плотность материала. Результаты взвешивания образцов после спекания показали, что с повышением температуры спекания масса образцов снижается, при этом убыль массы достигает порядка 4% при температуре спекания 1420 °С (рис. 4.1). В таблице 4.1 представлены данные для пяти образцов, которые использовались для каждой температуры спекания.

Таблица 4.1. Сравнение массы образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W до и после спекания при различных температурах.

Температура спекания, °С	Масса до спекания, г	Масса после спекания, г
1150	19,97 – 20,01	19,92 – 19,96
1200	19,98 – 20,03	19,91 – 19,95
1250	19,99 – 20,02	19,89 – 19,93
1300	19,98 – 20,03	19,78 – 19,83
1330	19,97 – 20,02	19,70 – 19,75
1360	19,97 – 20,01	19,55 – 19,66
1420	19,98 – 20,01	19,09 – 19,25

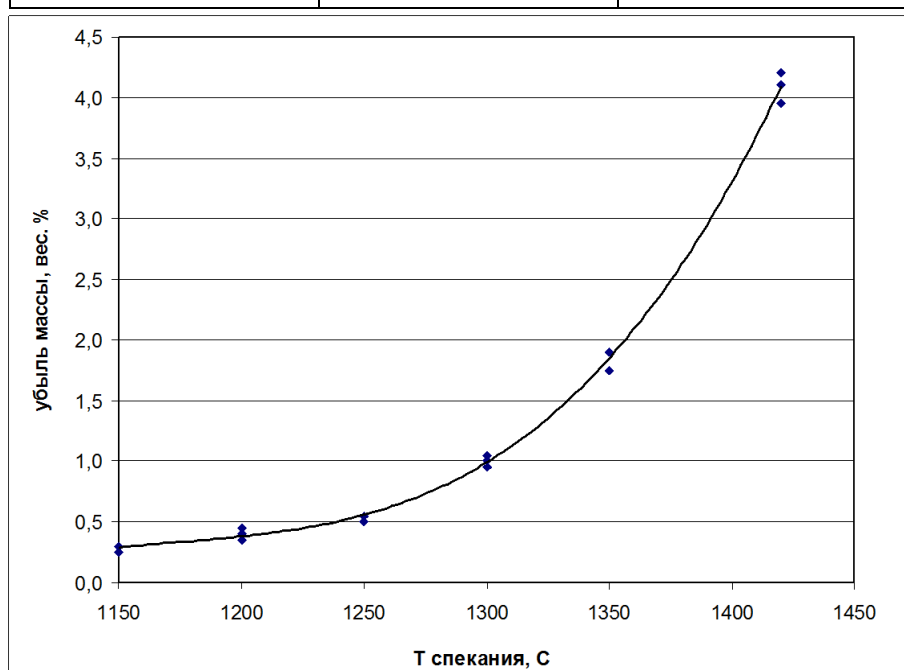


Рис. 4.1. Зависимость убыли массы от температуры спекания в образцах сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W.

При испарении вещества в вакууме над нагретой поверхностью накапливаются молекулы пара, его давление увеличивается и усиливается обратный процесс конденсации. Равновесное давление пара называют упругостью насыщенных паров. Это давление для данного вещества возрастает с температурой: чем выше температура, тем больше скорость испарения, и тем большее давление необходимо, чтобы уравновесить его конденсацией [137].

Известно, что среди элементов сплава наибольшей упругостью пара обладает хром. Его преимущественное испарение с поверхности при спекании в вакууме может служить основной причиной изменения состава сплава в приповерхностном слое. В свою очередь это неблагоприятно сказывается на функциональных свойствах материала. При этом давление пара и скорость испарения сильно зависят от температуры.

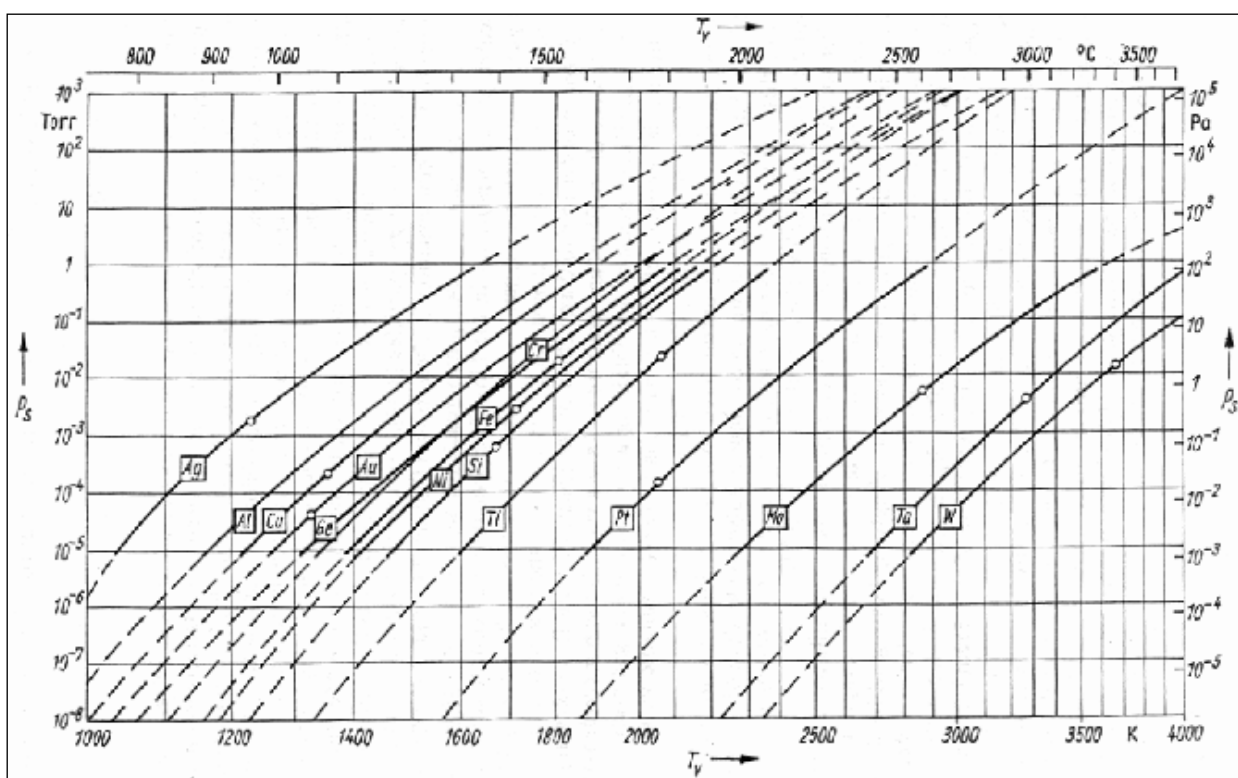


Рис. 4.2. Давления насыщенного пара P_s некоторых чистых химических элементов при испарении в вакуум [138].

Кривые на рис. 4.2 [138] показывают, что при одинаковых температурах давление насыщенного пара хрома примерно в 2,5 – 3 раза выше, чем у железа. Кроме того, сравнение значений давлений насыщенного пара хрома при температурах 1330 и 1420 °C показывает, что в этом температурном интервале давление возрастает примерно в 6-7 раз.

Для экспериментального исследования распределения компонентов были взяты образцы сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, которые были спечены при температуре 1330 °C и

1420 °С (время выдержки - 150 мин). После спекания образцы для анализа закалили на однофазный α -твердый раствор, поскольку в образцах непосредственно после спекания присутствуют также выделения σ -фазы (см. рис. 4.3 - 4.5), в которых содержание компонентов заметно отличается. Для исследования образцы были приготовлены в виде микрошлифов.

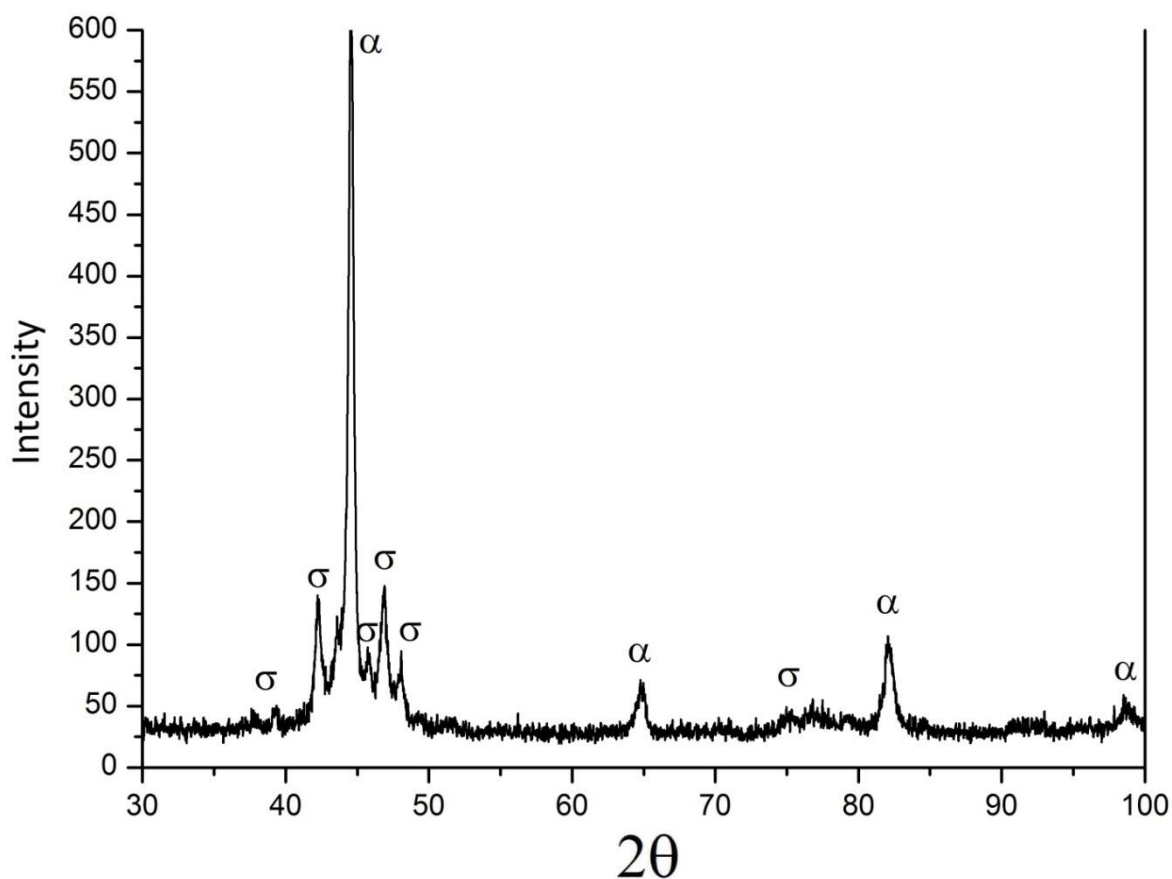
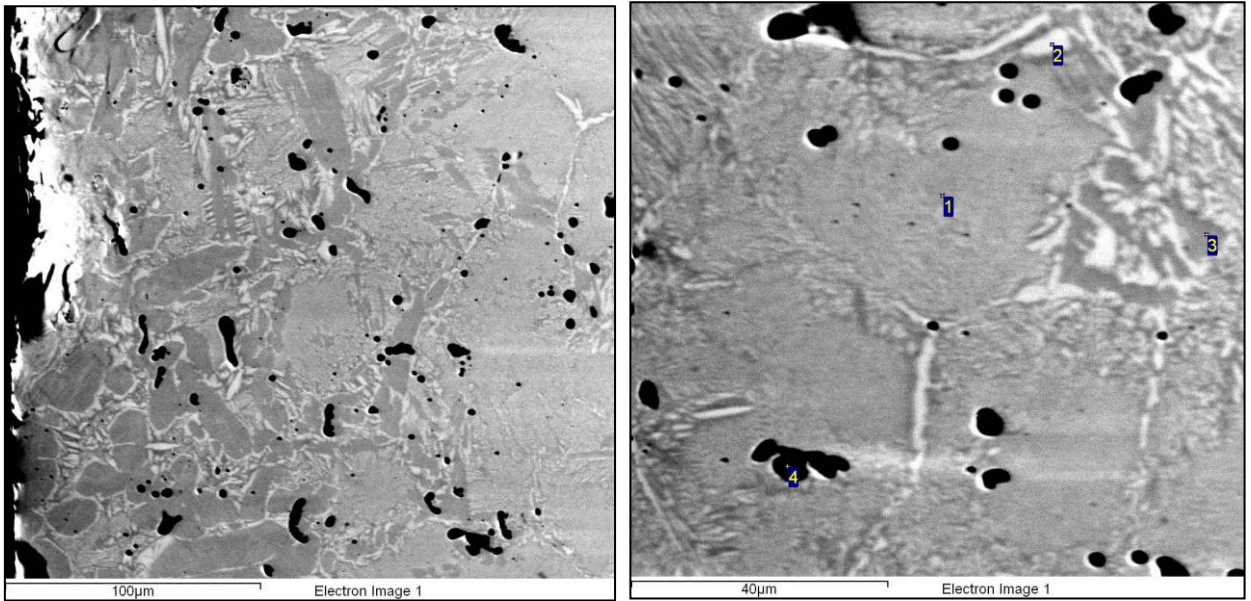


Рис. 4.3. Дифрактограмма образца сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при 1420 °С.



а)

б)

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Точка	O	Si	Cr	Fe	Co	Mo	W	Сумма
	%	%	%	%	%	%	%	%
1			26.83	54.09	15.61	1.77	1.70	100.00
2			31.67	46.74	14.62	3.92	3.05	100.00
3			22.06	55.82	19.73	1.49	0.90	100.00
4	28.80	29.85	12.66	21.48	6.49	0.72		100.00
Макс.	28.80	29.85	31.67	55.82	19.73	3.92	3.05	
Мин.	28.80	29.85	12.66	21.48	6.49	0.72	0.90	

Рис. 4.4. Фотографии приповерхностного слоя образца сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при 1420 °С при разных увеличениях (а, б) и результаты измерения концентрации компонентов методом МРСА (таблица).

Кроме того, рентгенофазовый анализ показал, что в приповерхностном слое образцов после спекания при 1420 °С присутствуют также выделения фазы, обогащенной кобальтом (γ -фазы, см. рис 4.5).

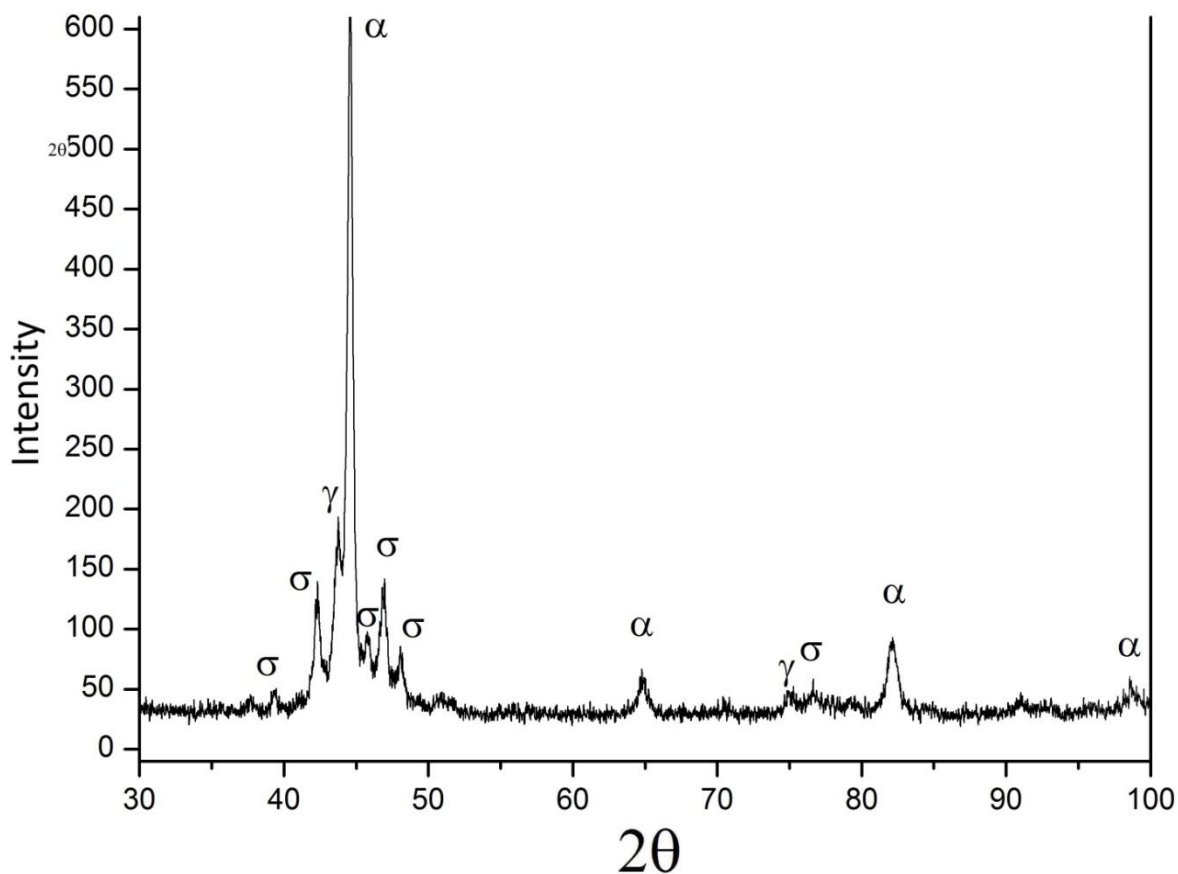
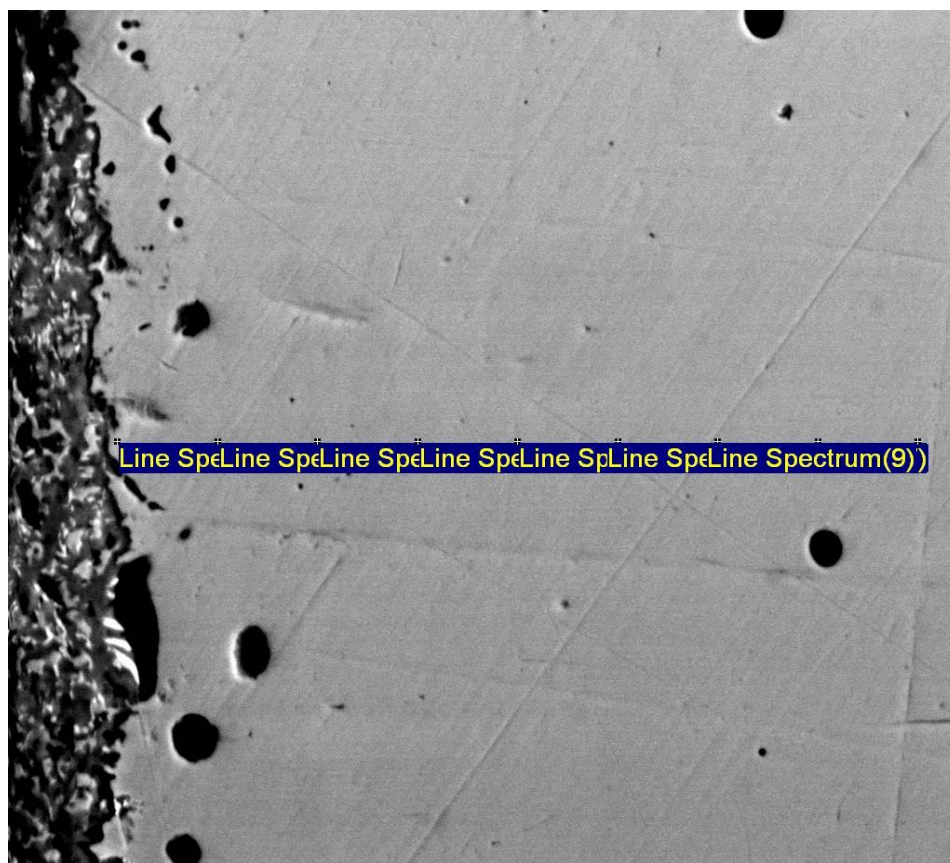


Рис. 4.5. Дифрактограмма образца сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при 1420 °С, снятая в приповерхностном слое.

Выделения γ -фазы в приповерхностных слоях после спекания также косвенно указывают на понижение концентрации хрома в этих участках, поскольку хром является α -образующим элементом в системах на основе железа, в то время как кобальт наоборот является γ -образующим элементом. Снижение концентрации хрома приводит к пропорциональному увеличению содержания других компонентов сплава в приповерхностном слое, в том числе и кобальта, что приводит к выделению γ -фазы.

Анализ образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W после закалки на однофазный твёрдый раствор (температура закалки – 1250 °С) показал, что концентрация хрома на поверхности у образцов, спеченных при 1420 °С (см. рис. 4.6) падает до 10% и ниже, что приводит к образованию оксидного слоя (темный слой слева на рис. 4.6 и 4.7) после закалки толщиной порядка 20-30 мкм (см. рис. 4.7 и таблица 4.2).



40µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed (Normalised)

Точка	Cr	Fe	Co	Mo	W	Сумма
	%	%	%	%	%	%
Line Sp.(1)	10.51	55.52	26.74	3.24	3.99	100.00
Line Sp.(2)	16.73	57.36	20.71	2.62	2.58	100.00
Line Sp.(3)	17.09	57.91	20.84	2.06	2.09	100.00
Line Sp.(4)	18.08	58.50	19.91	1.60	1.91	100.00
Line Sp.(5)	20.14	56.87	17.43	2.79	2.77	100.00
Line Sp.(6)	19.89	56.17	18.09	2.87	2.99	100.00
Line Sp.(7)	20.21	56.95	17.80	2.64	2.40	100.00
Line Sp.(8)	20.26	55.82	18.68	3.16	2.09	100.00
Line Sp.(9)	20.63	56.41	18.18	2.63	2.16	100.00
Среднее	18.17	56.83	19.82	2.62	2.55	100.00
Ст. отклонение	3.23	0.98	2.88	0.51	0.65	-
Макс.	20.63	58.50	26.74	3.24	3.99	-
Мин.	10.51	55.52	17.43	1.60	1.91	-

Рис. 4.6. Результаты измерения концентрации компонентов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при 1420 °С, методом МРСА от поверхности к объему с шагом 10 мкм.

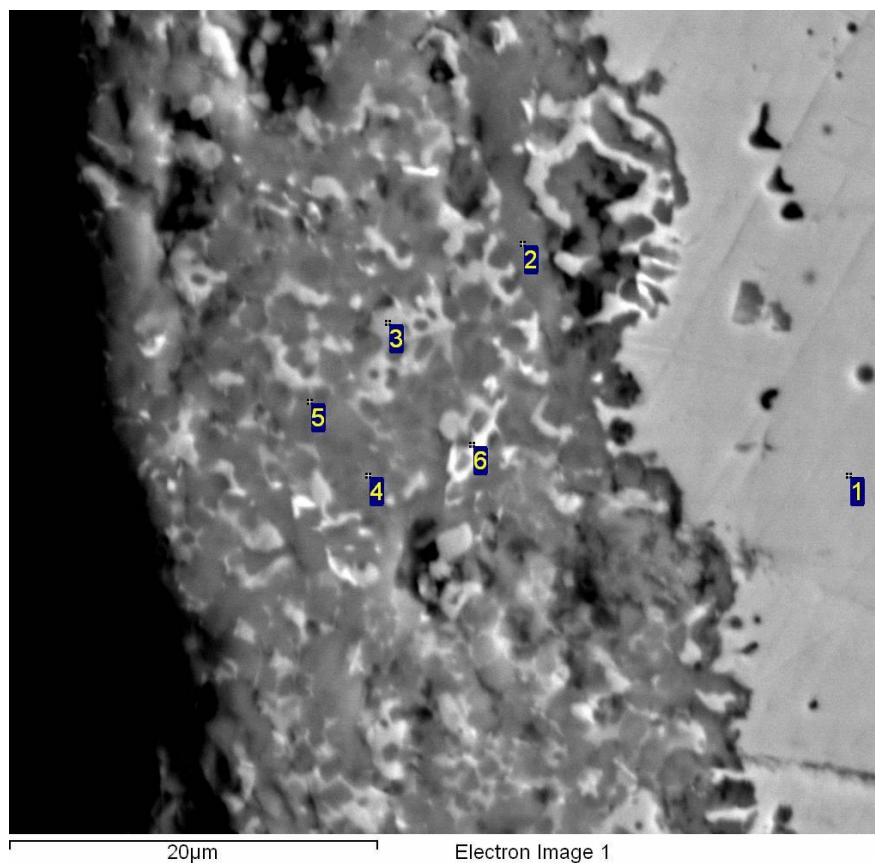


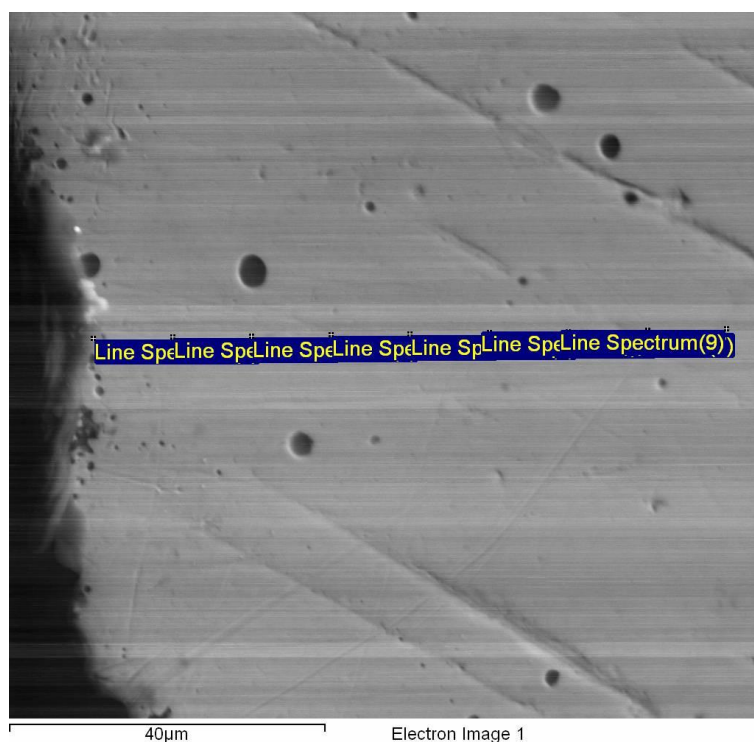
Рис. 4.7. Приповерхностный слой образца сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при 1420 °С.

Таблица 4.2 Результаты элементного анализа приповерхностного слоя (рис. 4.7) образца сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при 1420 °С, методом МРСА.

Точка	O	Si	Cr	Fe	Co	Mo	W	Сумма
	%	%	%	%	%	%	%	%
1	-	-	19.60	57.14	17.03	3.58	2.64	100.00
2	27.38	0.61	40.49	18.29	10.26	2.98	0.00	100.00
3	6.04	0.96	6.25	11.48	73.62	1.64	0.00	100.00
4	27.14	0.98	24.99	20.56	12.95	6.37	7.01	100.00
5	23.98	-	28.96	18.55	20.14	5.19	3.17	100.00
6	17.40	-	13.40	17.27	34.38	2.05	15.51	100.00
Макс.	27.38	0.98	40.49	57.14	73.62	6.37	15.51	-
Мин.	6.04	0.61	6.25	11.48	10.26	1.64	0.00	-

Точки 2-6 на рис. 4.7 соответствуют оксидному слою, а точка 1 - неокисленной внутренней части образца. Элементный анализ образцов, спеченных при температуре 1330 °С (см. рис. 4.8), показал, что падение концентрации хрома в приповерхностном слое

незначительно по сравнению с образцами, спеченными при температуре 1420 °С, а толщина оксидного слоя меньше (см. рис. 4.9 и таблица 4.3).



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Точка	Cr	Fe	Co	Mo	W	Сумма
	%	%	%	%	%	%
Line Sp.(1)	18.60	56.58	18.08	4.41	2.33	100.00
Line Sp.(2)	20.05	57.23	17.27	2.77	2.67	100.00
Line Sp.(3)	20.46	57.03	17.53	2.48	2.51	100.00
Line Sp.(4)	21.10	57.64	17.01	2.47	1.78	100.00
Line Sp.(5)	21.29	57.13	17.13	2.13	2.33	100.00
Line Sp.(6)	21.93	56.79	16.85	2.17	2.27	100.00
Line Sp.(7)	21.98	56.73	17.04	2.58	1.66	100.00
Line Sp.(8)	22.98	55.58	16.94	2.29	2.22	100.00
Line Sp.(9)	23.15	55.98	16.69	1.91	2.27	100.00
Среднее	21.28	56.74	17.17	2.58	2.23	100.00
Ст. отклонение	1.45	0.64	0.42	0.74	0.32	
Макс.	23.15	57.64	18.08	4.41	2.67	
Мин.	18.60	55.58	16.69	1.91	1.66	

Рис. 4.8. Результаты измерения концентрации компонентов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при 1330 °С, методом МРСА от поверхности к объему с шагом 10 мкм.

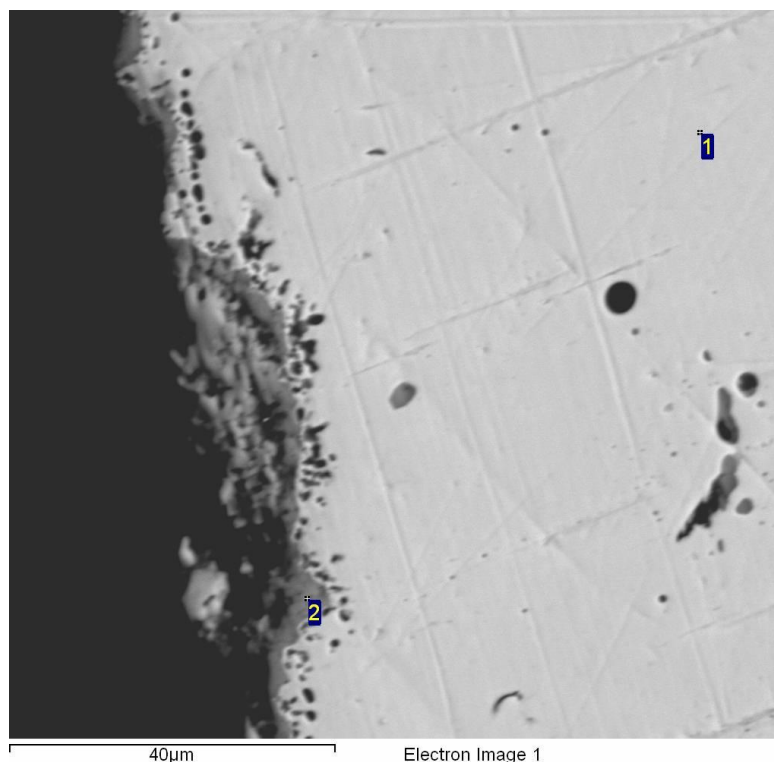
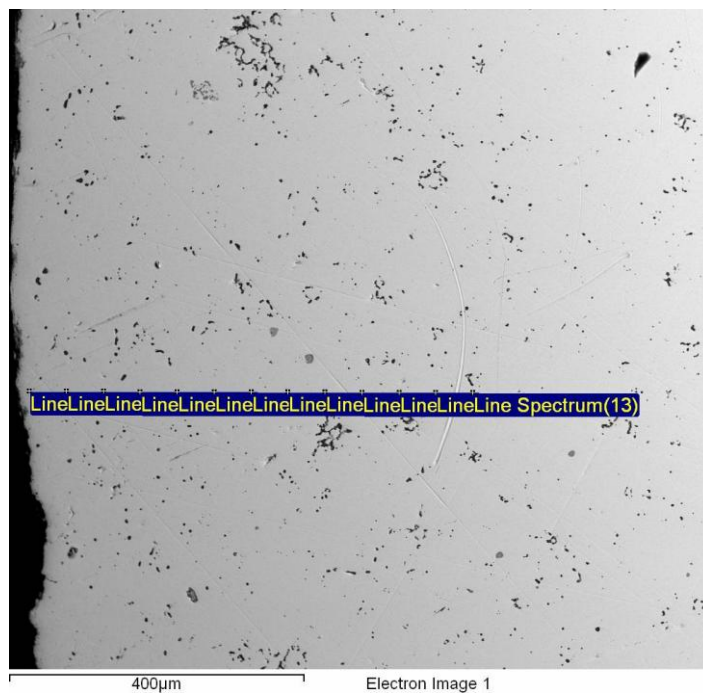


Рис. 4.9. Приповерхностный слой образца сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при 1330 °С.

Таблица 4.3 Результаты элементного анализа приповерхностного слоя (рис. 4.9) образца сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при 1330 °С, методом МРСА.

Точка	O	Si	Cr	Fe	Co	Mo	W	Сумма
	%	%	%	%	%	%	%	%
1	-	-	22.02	56.26	16.96	2.45	2.32	100.00
2	29.58	1.76	41.42	21.74	5.50	-	-	100.00
Макс.	29.58	1.76	41.42	56.26	16.96	2.45	2.32	-
Мин.	29.58	1.76	22.02	21.74	5.50	2.45	2.32	-

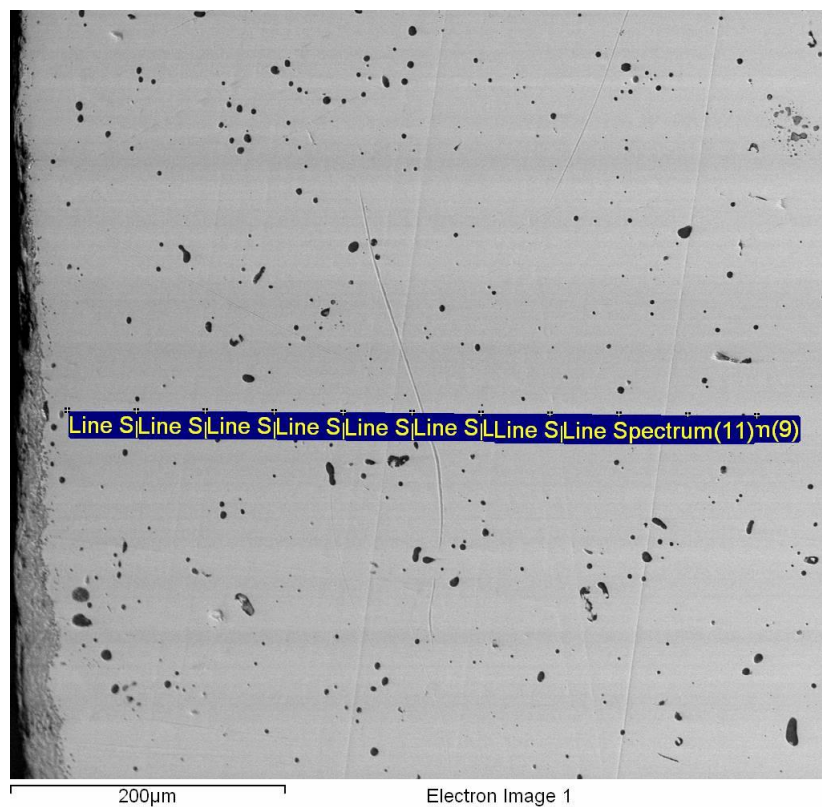
Поскольку известно, что наличие хрома способствует повышению антикоррозионных свойств в системах с элементами, подверженными окислению, то можно предположить, что обеднение поверхностного слоя хромом и приводит к образованию оксидной пленки при термической обработке на воздухе. Визуально интенсивность процесса испарения хрома при 1330 и 1420 °С можно оценить сравнивая толщину оксидного слоя на рис. 4.7 и рис. 4.9, соответственно, где отчетливо видно, что толщина слоя в образце, спеченном при температуре 1420 °С гораздо больше. Результаты элементного анализа с шагом 50 мкм образцов, спеченных при 1330 и 1420 °С, представлены на рис. 4.10 и рис. 4.11.



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Точка	Cr	Fe	Co	Mo	W	Сумма
	%	%	%	%	%	%
Line Sp.(1)	20.89	56.98	17.30	2.35	2.48	100.00
Line Sp.(2)	22.58	56.77	16.88	2.24	1.53	100.00
Line Sp.(3)	23.96	55.52	16.44	2.37	1.72	100.00
Line Sp.(4)	25.04	54.47	16.49	2.12	1.88	100.00
Line Sp.(5)	25.88	54.35	16.08	2.20	1.48	100.00
Line Sp.(6)	26.09	53.94	15.58	2.25	2.14	100.00
Line Sp.(7)	26.56	53.75	15.33	2.34	2.02	100.00
Line Sp.(8)	27.08	53.41	15.41	2.20	1.90	100.00
Line Sp.(9)	27.03	53.40	15.25	2.41	1.92	100.00
Line Sp.(10)	27.12	53.26	15.36	1.98	2.28	100.00
Line Sp.(11)	27.25	53.47	15.65	2.32	1.31	100.00
Line Sp.(12)	27.51	53.05	15.36	1.95	2.12	100.00
Line Sp.(13)	27.27	52.85	15.99	2.38	1.51	100.00
Среднее	25.71	54.25	15.93	2.24	1.87	100.00
Ст. отклонение	2.06	1.36	0.67	0.15	0.35	
Макс.	27.51	56.98	17.30	2.41	2.48	
Мин.	20.89	52.85	15.25	1.95	1.31	

Рис. 4.10. Результаты измерения концентрации компонентов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при 1330 °С, методом МРСА от поверхности к объему с шагом 50 мкм.



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Точка	Cr	Fe	Co	Mo	W	Сумма
	%	%	%	%	%	%
Line Sp.(1)	19.84	57.19	17.80	3.01	2.17	100.00
Line Sp.(2)	20.56	55.36	18.15	2.76	3.17	100.00
Line Sp.(3)	20.53	56.70	18.49	2.59	1.69	100.00
Line Sp.(4)	22.19	55.72	17.16	3.03	1.91	100.00
Line Sp.(5)	24.27	53.61	16.95	2.53	2.63	100.00
Line Sp.(6)	24.44	53.99	17.25	2.08	2.24	100.00
Line Sp.(7)	24.57	56.35	17.28	1.81	0.00	100.00
Line Sp.(8)	25.01	53.83	16.18	2.23	2.75	100.00
Line Sp.(9)	25.91	54.85	15.55	2.13	1.56	100.00
Line Sp.(10)	26.05	54.85	15.01	2.43	1.67	100.00
Line Sp.(11)	26.76	54.69	16.23	2.32	0.00	100.00
Среднее	23.65	55.19	16.91	2.45	1.80	100.00
Ст. отклонение	2.45	1.19	1.08	0.38	1.02	
Макс.	26.76	57.19	18.49	3.03	3.17	
Мин.	19.84	53.61	15.01	1.81	0.00	

Рис. 4.11. Результаты измерения концентрации компонентов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при 1420 °С, методом МРСА от поверхности к объему с шагом 50 мкм.

Сопоставим результаты элементного анализа для хрома при двух температурах спекания на одном графике (см. рис. 4.12).

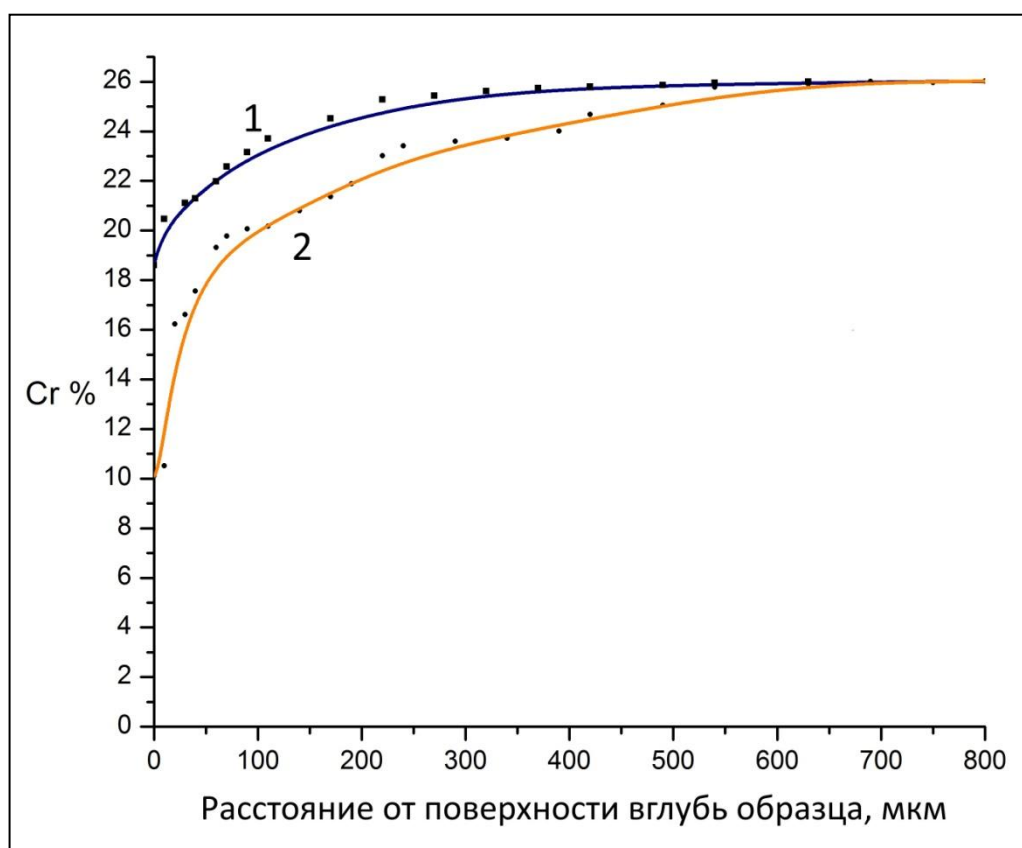


Рис. 4.12. Пространственные распределения концентрации хрома, полученные с помощью метода МРСА после спекания при температурах: 1 – 1330 °C, 2 – 1420 °C.

После спекания при температуре 1420 °C (рис. 4.12, кривая 2) падение концентрации хрома от поверхностного слоя наблюдалось на глубину $\sim 0,5 - 0,6$ мм (диаметр цилиндрического образца после спекания $\sim 12,5$ мм). В остальном объеме образцов химический состав после спекания практически соответствует исходной шихте. Схожий характер изменения концентрации хрома наблюдается также после спекания при температуре 1330 °C (рис. 4.12, кривая 1), но разница в концентрациях хрома в поверхностном слое и в объеме гораздо меньше, а толщина обедненного хромом слоя составила $\sim 0,3$ мм. Из полученных методом МРСА пространственных распределений концентрации хрома следует, что процесс спекания сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W сопровождается интенсивным испарением хрома с поверхности образца.

4.1 Выводы по главе 4.

Было обнаружено, что после спекания образцы порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W испытывают потерю массы, которая увеличивается с ростом температуры

спекания. При максимальной температуре спекания 1420 °С потеря массы составляет около 4%.

Экспериментально выявлено, что вакуумное спекание сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W вызывает частичное испарение хрома с поверхности образцов, которое увеличивается с повышением температуры спекания, что отрицательно сказывается на магнитных свойствах материала. Толщина обедненного хромом слоя после спекания при 1420 °С составила 0,5 – 0,6 мм, наиболее резкое снижение концентрации хрома наблюдается в слое толщиной 0,2 мм.

Схожий характер изменения концентрации хрома в образцах сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W наблюдается и при температуре спекания 1330 °С, однако разница в концентрациях хрома в приповерхностном слое и в объеме гораздо меньше, а толщина обедненного хромом слоя составила ~ 0,3 мм.

5. Математическое моделирование процессов диффузии и испарения в сплаве

Fe-26Cr-16Co

5.1 Аналитическое решение задачи

Уменьшение концентрации хрома в приповерхностном слое образца при спекании в вакууме связано с процессами диффузии и испарения компонентов сплава. Если толщина приповерхностного диффузионного слоя много меньше размеров образца, задача может рассматриваться в одномерной постановке:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (5.1)$$

$$C(x, t = 0) = C_0, \quad (5.2)$$

$$-D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = J_{ev} \quad (5.3)$$

где C – концентрация (кг/м^3), x – пространственная координата (м), t – время (с), D – коэффициент диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$), J_{ev} – плотность потока массы испаренного вещества с поверхности ($\text{кг/м}^2\text{с}$)

Предполагаем, что коэффициент аккомодации равен 1, а активность a_i (делаем допущение, что для нашей системы выполняется закон Генри) пропорциональна мольной доле X_i , и коэффициентом пропорциональности является коэффициент активности γ_i : $a_i = \gamma_i X_i$. Поскольку процесс спекания происходит в вакууме, то поток J_{ev} рассчитывается по формуле Лэнгмюра:

$$J_{ev} = \gamma_i X_i P_i^0 \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} \quad (5.4)$$

где γ_i – коэффициент активности (–), X_i – мольная доля (–), P_i^0 – давление пара чистого компонента i (Па), T – температура (К), M_i – молярная масса (кг/моль), R – газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$)

Согласно данным [139] коэффициент активности хрома (γ_i) в рассматриваемых сплавах при температурах выше 1310 К близок к единице. В рассматриваемом случае не учитывались скорости испарения и диффузии остальных компонентов сплава, поскольку эти показатели в данном температурном интервале ниже аналогичных у хрома в разы и даже на порядки.

Так как плотность хрома ρ_{Cr} и плотность сплава $\rho_{сплав}$ сильно не отличаются, то с достаточной точностью можно записать:

$$X_i \approx \frac{C_i}{\rho} \quad (5.5)$$

где ρ – плотность сплава (кг/м³).

Таким образом, граничное условие (3) можно записать в виде:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial x} \right|_{x=0} + hC_i = 0 \quad (5.6)$$

где введено обозначение $h = K_{ev}/D$, K_{ev} - коэффициент испарения (м/с)

$$K_{ev} = \frac{\gamma_i P_i^0}{\rho} \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} \quad (5.7)$$

Уравнение (5.3) с начальным и граничным условиями (5.2), (5.6) имеет аналитическое решение [140]

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \exp(hx + h^2 Dt) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt}\right) \quad (5.8)$$

При высоких скоростях испарения и больших временах обработки второе слагаемое в правой части (5.8) содержит неопределенность вида $\infty \times 0$. Дополнительная функция ошибок $\operatorname{erfc}(x)$ при больших x асимптотически стремится к $\exp(-x^2)/(x\sqrt{\pi})$. Поэтому при проведении расчетов для таких условий формулу (5.8) полезно представить в виде:

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \frac{1}{\sqrt{\pi}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt}\right)} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (5.9)$$

Теперь необходимо получить пространственные распределения концентрации хрома в сплаве после спекания при различных температурах. Анализ литературных данных показал, что процессы диффузии в тройной системе Fe-Cr-Co мало изучены, а информация по коэффициентам диффузии для рассматриваемой системы отсутствует. Поэтому используем данные по наиболее схожим системам на основе железа. В работах [141, 142] показано, что для систем, близких по составу к изучаемому в данной работе сплаву, в интервале температур 1330 – 1420 °С сохраняется экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии D от температуры:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (5.10)$$

Нужно отметить, что значения коэффициента диффузии хрома сильно зависят также от фазового состава сплава при спекании. Основные параметры для решения поставленной задачи согласно литературным источникам [138, 141, 142] представлены в таблице 5.1:

Таблица 5.1. Параметры для решения уравнения (5.8) для заданных температур (1330 и 1420°C)

Параметры	$D, \text{см}^2/\text{с}$	$P_{Cr}^0, \text{Па}$
$T = 1603 \text{ К (1330 } ^\circ\text{C)}$	$2 \cdot 10^{-8}$	0,38
$T = 1693 \text{ К (1420 } ^\circ\text{C)}$	$4 \cdot 10^{-8}$	1,35

На рис. 5.1 представлено сопоставление экспериментальных точек и рассчитанного по модели (5.6-5.9) пространственного распределения концентрации хрома в процессе спекания при температурах 1330°C (рис. 5.1 (а)) и 1420°C (рис. 5.1 (б)) в течение 150 мин.

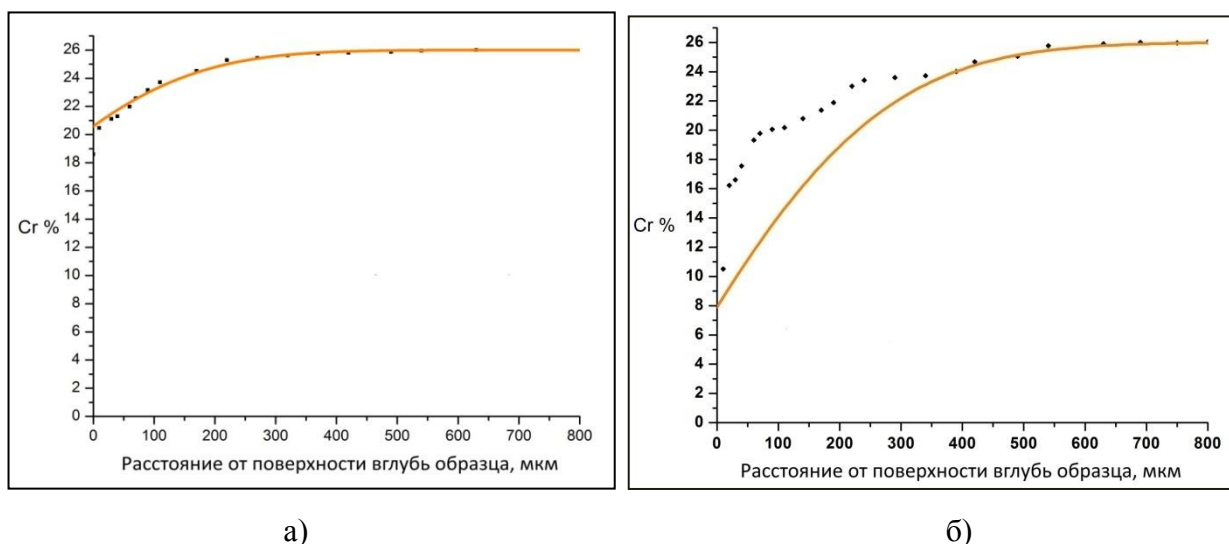


Рис. 5.1. Сравнение результатов аналитического решения (оранжевые кривые) с экспериментальными точками, полученными с помощью метода МРСА, для образцов, спеченных при 1330°C (а) и 1420°C (б) в течение 150 мин.

Аналогично зависимости, полученной с помощью метода МРСА (рис. 5.1, экспериментальные точки), после спекания при температуре 1420 °C (рис. 5.1 (б)) согласно расчетной кривой снижение концентрации хрома наблюдается до глубины ~ 600 мкм. Нужно отметить, что расчетная кривая на рис. 5.1 (б) располагается ниже экспериментальных точек до глубины ~ 400 мкм, в то время как для образца, спеченного при 1330 °C (рис 5.1 (а)), мы получаем хорошее совпадение расчетной кривой и экспериментальных точек.

Качественное совпадение экспериментальных и теоретических результатов при разных температурных условиях спекания подтверждает применимость разработанной математической модели (5.6-5.9) для описания процессов диффузионного переноса и испарения хрома в ходе спекания сплавов системы Fe-Cr-Co.

В модели (5.6-5.9) учитывали только участок изотермической выдержки при спекании. Однако начальный этап охлаждения после изотермической выдержки (когда коэффициент диффузии ещё достаточно высок) приводит к перераспределению и выравниванию концентраций компонентов в системе. Если после спекания при 1330 °С этот процесс практически незаметен, поскольку в течение 5-10 мин после начала охлаждения температура опускается до 1200 °С, при которой коэффициент диффузии хрома уже слишком мал, то при охлаждении с температуры 1420°С картина несколько другая.

Зависимость температуры от времени определяется скоростью охлаждения. Поэтому коэффициент диффузии может рассматриваться как функция времени $D = D(t)$. Уравнение диффузии становится уравнением с переменным коэффициентом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.11)$$

Это уравнение при помощи замены переменной

$$g = \int_0^t D(\tau) d\tau \quad (5.12)$$

приводится к простому виду:

$$\frac{\partial C}{\partial g} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.13)$$

Начальное условие:

$$C|_{g=0} = f(x) \quad (5.14)$$

где $f(x)$ – профиль концентрации, полученный на стадии спекания (см. рис. 5.1).

Если пренебречь потерями хрома на стадии охлаждения, то граничным условием будет

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (5.15)$$

Решение этой задачи записывается так:

$$C(x, \vartheta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\vartheta}} \int_0^{\infty} f(\xi) \left\{ \exp\left[-\frac{(x-\xi)^2}{4\vartheta}\right] + \exp\left[-\frac{(x+\xi)^2}{4\vartheta}\right] \right\} d\xi \quad (5.16)$$

На рис. 5.2 представлено сопоставление экспериментальных точек и пространственного распределения концентрации хрома в процессе спекания при температуре 1420 °С в течение 150 мин с учетом начального этапа охлаждения.

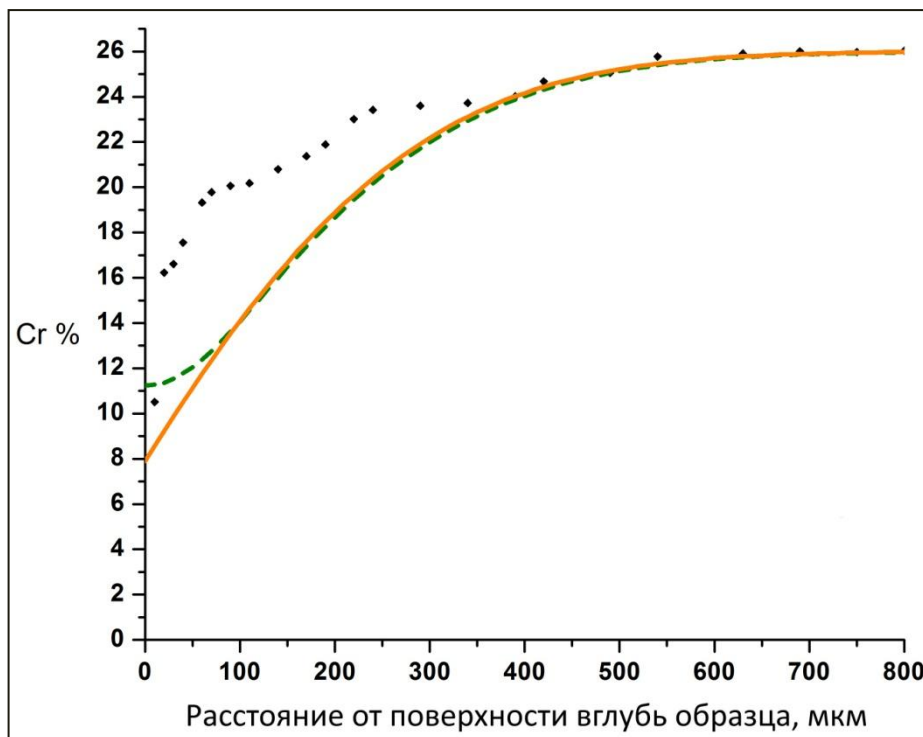


Рис. 5.2. Сравнение результатов аналитического решения с учетом начальной стадии охлаждения (зеленая пунктирная кривая) с экспериментальными точками, полученными с помощью метода МРСА, для образца, спекенного при 1420 °С в течение 150 мин.

Как видно на рис. 5.2, при учете начального этапа охлаждения мы получаем лучшее соответствие расчетной кривой и экспериментальных точек в интервале 0 – 100 мкм. Однако в интервале 100 – 300 мкм картина остается прежней и более близкое совпадение получить не удаётся. Основным ограничением для аналитического способа решения данной задачи является тот факт, что коэффициент диффузии D при расчете остается постоянным и не зависит от концентрации. В системе Fe-Cr-Co снижение концентрации хрома в результате его испарения приводит к изменению состава сплава в приповерхностном слое и, соответственно, повышению доли кобальта. Это, в свою очередь, согласно диаграмме фазовых равновесий системы Fe-Cr-Co приводит к смещению в двухфазную область ($\alpha+\gamma$) [82] и к полиморфному превращению $\alpha \rightarrow \gamma$, которое протекает достаточно быстро в течение нескольких минут. Известно, что

коэффициент диффузии хрома в γ -фазе значительно ниже (примерно на 2 порядка [141, 142]), чем в α -фазе. Как видно на рис. 5.3, экспериментальные точки в интервале 0 – 300 мкм располагаются выше расчётных кривых, что и указывает на снижение коэффициента диффузии D в результате полиморфного превращения и уменьшение скорости подвода атомов хрома к поверхности.

Кроме того, согласно [143] в системе Fe-Cr минимальные значения энергии активации процесса диффузионного переноса хрома наблюдаются в интервале концентраций хрома 23 – 27 %, а при падении его концентрации до 20% и менее происходит резкий рост энергии активации [143], что, соответственно, также понижает коэффициент диффузии хрома.

С помощью разработанной модели была изучена зависимость изменения концентрации хрома от времени спекания образцов (рис. 5.3).

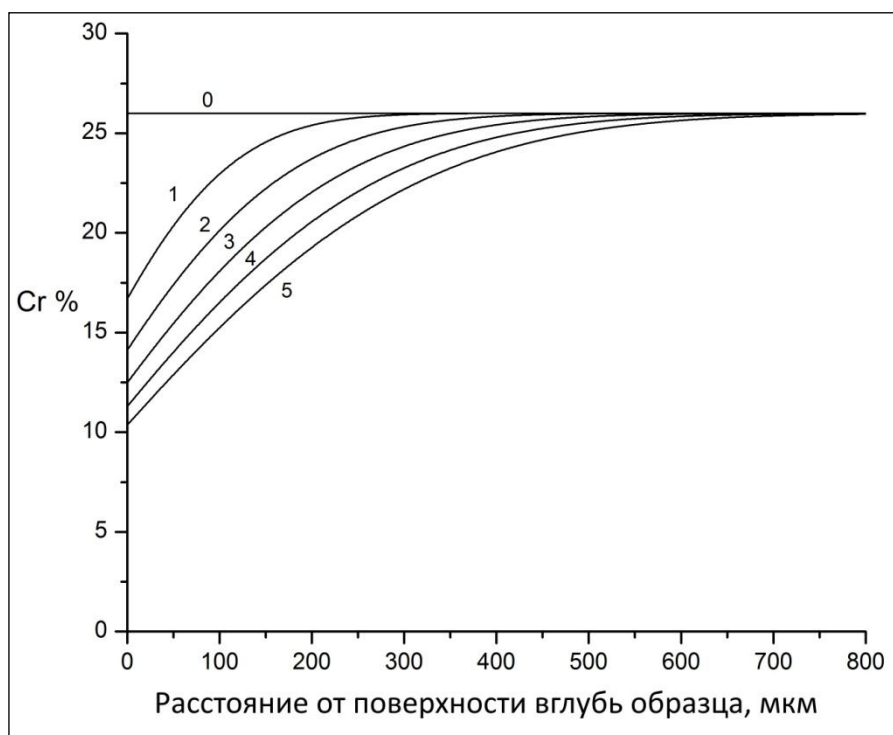


Рис. 5.3. Пространственно-временное распределение концентрации хрома в процессе спекания при $T = 1420^\circ\text{C}$: 0 – начало спекания, 1 – 30 мин, 2 – 60 мин, 3 – 90 мин, 4 – 120 мин, 5 – 150 мин.

Анализ расчётных кривых (рис. 5.3) показывает, что наибольшая скорость испарения хрома с поверхности развивается на первых минутах спекания. Далее концентрация хрома на поверхности за счет его испарения уменьшается и вместе с этим снижается его активность. В результате процесс испарения замедляется, поскольку коэффициент диффузии хрома при данных условиях спекания недостаточно высок и не обеспечивает быстрый подвод атомов хрома к поверхности.

5.2 Выводы по главе 5.

Разработана математическая модель, описывающая нестационарный процесс диффузии и испарения хрома с открытой поверхности цилиндрического образца сплавов системы Fe-Cr-Co в ходе спекания в вакууме. Качественное совпадение теоретических результатов с экспериментальными точками, полученными с помощью метода МРСА, подтверждает применимость разработанной математической модели для описания процессов диффузионного переноса и испарения хрома в ходе вакуумного спекания сплавов системы Fe-Cr-Co.

Установлено, что наибольшая скорость испарения хрома развивается на первых минутах спекания. Снижение коэффициента диффузии хрома из-за изменения состава сплава в приповерхностном слое и полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ приводит к уменьшению скорости подвода атомов к поверхности, что, в свою очередь, приводит к снижению активности хрома и уменьшению скорости испарения.

Показано, что начальный этап охлаждения после изотермической выдержки при температуре 1420 °С приводит к перераспределению и выравниванию концентраций компонентов в системе Fe-Cr-Co. В результате мы получаем лучшее соответствие расчетной кривой и экспериментальных точек в интервале 0 – 100 мкм. В остальном объеме материала картина при этом не меняется.

Основным ограничением для аналитического способа решения данной задачи является тот факт, что коэффициент диффузии D при расчете остается постоянным и не зависит от изменения концентрации хрома в результате испарения с поверхности. Для более точного совпадения теоретических расчетов с экспериментальными точками можно использовать численные методы решения, например, метод прогонки [144], где коэффициент диффузии можно представить в виде:

$$D = f(C_{Cr}) \quad (5.17)$$

На данный момент практически невозможно установить зависимость изменения коэффициента диффузии хрома от концентрации в тройной системе Fe-Cr-Co, поскольку в литературе отсутствует информация по этому вопросу.

Разработанная математическая модель способна помочь в определении оптимальных температурно-временных условий спекания для разнообразных сплавов системы Fe-Cr-Co. Это особенно актуально при спекании малогабаритных заготовок, поскольку испарение хрома в этом случае затрагивает значительную объемную долю изделия и может крайне негативно отразиться на функциональных свойствах материала.

6. Влияние горячей прокатки на магнитные и механические свойства сплава Fe-26Cr-16Co, полученного низкотемпературным спеканием

6.1 Плотность и магнитные свойства образцов порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W после горячей прокатки.

Для уменьшения воздействия испарения в настоящих исследованиях температура спекания порошковых прессовок была снижена. Процесс проводили при температурах 1100 и 1200 °С. Недостающую плотность материала, обусловленную пониженной температурой спекания, обеспечили последующей прокаткой, в ходе которой пористость заготовок при обжатии уменьшалась. Прямоугольные прессовки получали при давлении прессования 250 МПа во избежание повреждения оснастки пресса из-за больших нагрузок. Относительная плотность прессовок составила около 67% (таблица 6.1), что значительно меньше плотности цилиндрических образцов (75 – 80 %), описанных в главе 3.1.

Таблица 6.1. Параметры исходных прессовок для изучения горячей прокатки

Размеры образца, мм	Масса, г	Плотность, г/см ³	Относительная плотность, %
82,3x16,2x9,8	69,8 – 69,9	5,34 – 5,35	67

После спекания при температуре 1100 °С плотность образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W имела в среднем значение 86%, а при температуре спекания 1200 °С около 90% (см. таблица 6.2).

Таблица 6.2. Параметры образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W после спекания

Температура спекания, °С	Масса, г	Плотность, г/см ³	Относительная плотность, %
1100	69,6 – 69,7	6,85 – 6,89	85 – 87
1200	69,5 – 69,6	7,24 – 7,31	89 – 91

Далее для увеличения плотности образцы подвергали горячей продольной прокатке с семикратным обжатием в валках прокатного стана при температуре 1150 °С. Каждое последующее обжатие проводилось при уменьшении величины зазора между валками. Коэффициент вытяжки (отношение поперечных сечений до и после прокатки) составил 1,8 – 1,9. В результате плотность образцов была доведена до 97 – 98 % (см. таблица 6.3), что

сопоставимо с порошковыми сплавами такого же состава, спеченными при температуре выше 1300 °С. Следует отметить, что плотность прокатанных образцов оказалась независимой от температуры спекания прессовок.

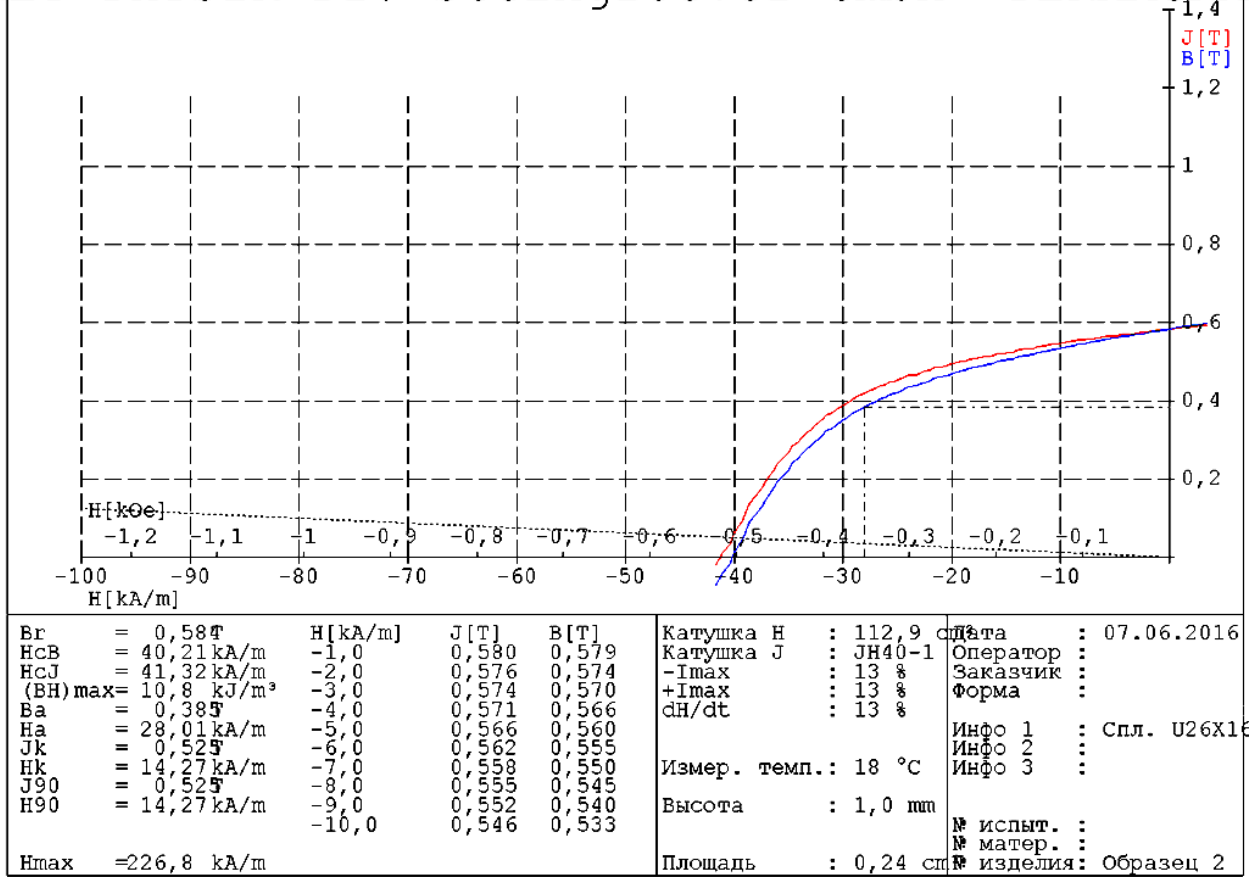
Термообработку прокатанных образцов проводили по режимам, описанным в п. 3.2. Скорость охлаждения в магнитном поле (v) при ТМО составила 40 °С/ч.

Результаты измерения магнитных свойств сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W сведены в таблицу 6.3. Для сравнения в ней также представлены данные по относительной плотности и магнитным свойствам сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W непосредственно после спекания при вышеуказанных температурах и при тех же условиях ТМО.

Таблица 6.3. Относительная плотность и магнитные свойства спеченных и прокатанных образцов

Температура спекания, °С	Прокатка	Относительная плотность, %	B_r , Тл	H_c , кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м ³
1100	без прокатки	85 – 87	0,79 – 0,83	40 - 44	11 – 14
	с прокаткой	97 – 98	0,47 – 0,58	40 - 41	8,8 – 10,8
1200	без прокатки	89 – 91	1,04 – 1,06	51 – 53,5	27,6 – 28,7
	с прокаткой	97 – 98	1,17 – 1,21	42 - 52	29,5 – 31,3

Некоторые кривые размагничивания и петли гистерезиса прокатанных образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W приведены на рисунках 6.1-6.3.



© MAGNET-PHYSIK Dr. Steingroever GmbH, Köln 1996, 1763/96

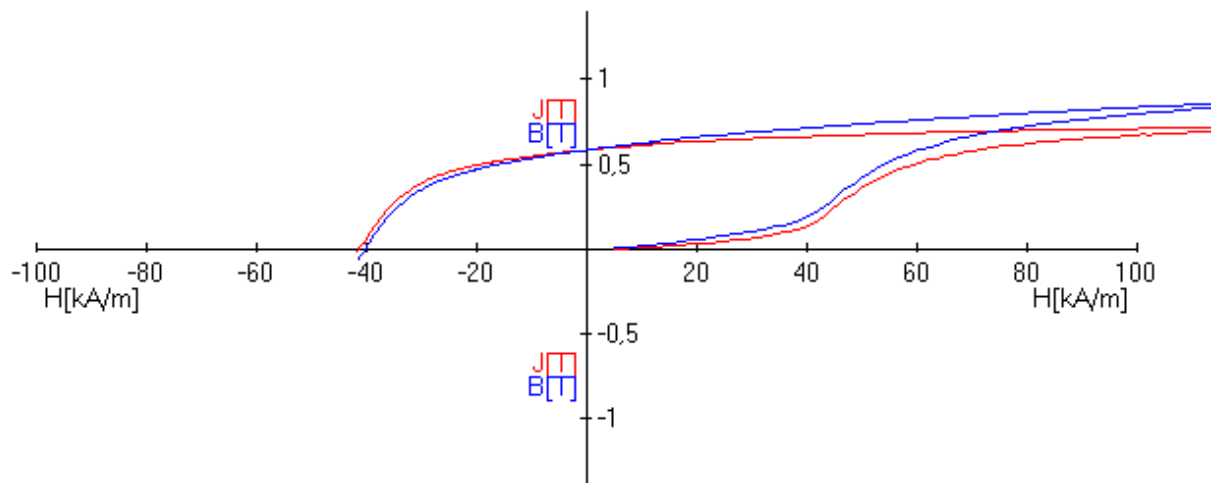


Рис. 6.1 Кривая размагничивания и петля гистерезиса образца магнитотвердого сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (спекание при температуре 1100°C + горячая прокатка) после полного цикла термообработки

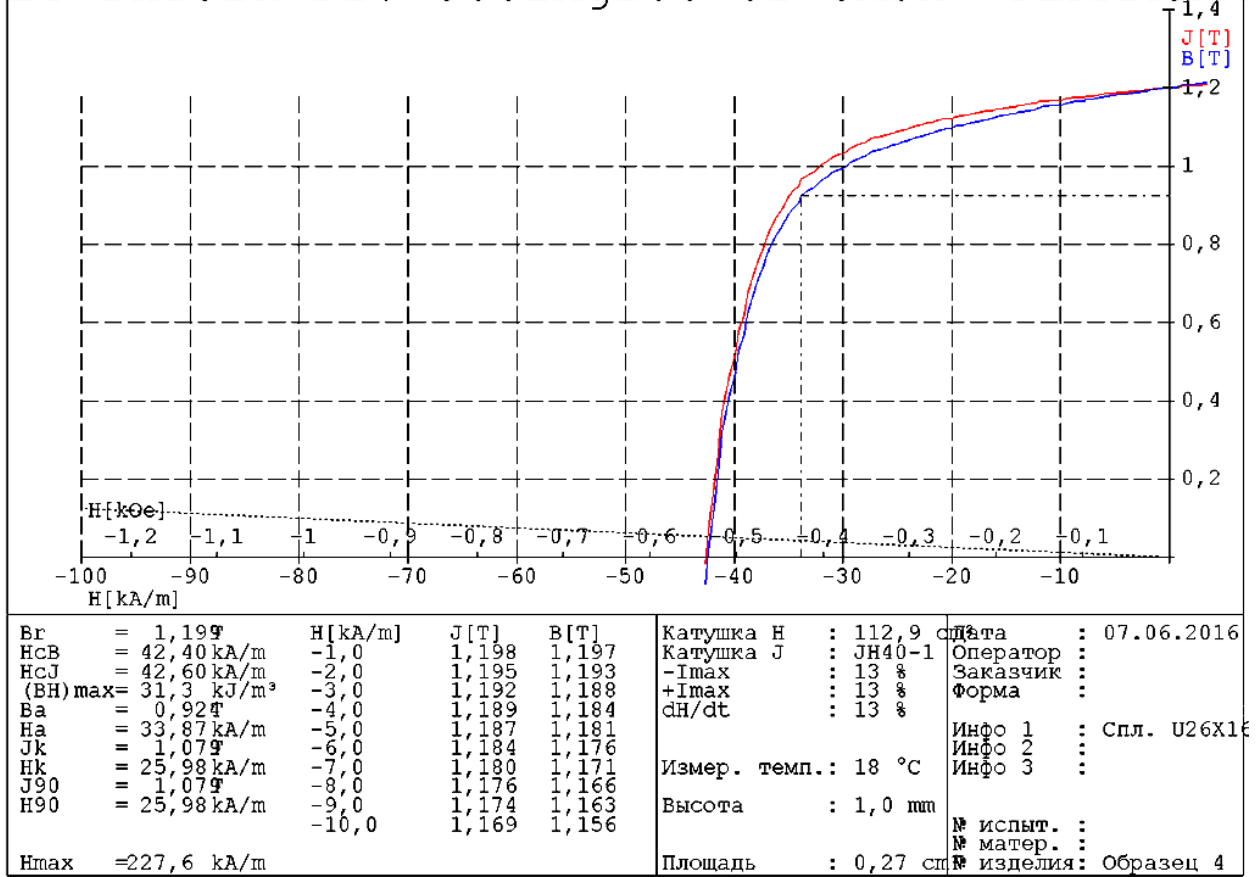


Рис. 6.2 Кривая размагничивания и петля гистерезиса образца магнитотвердого сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (спекание при температуре 1200°C + горячая прокатка) после полного цикла термообработки.

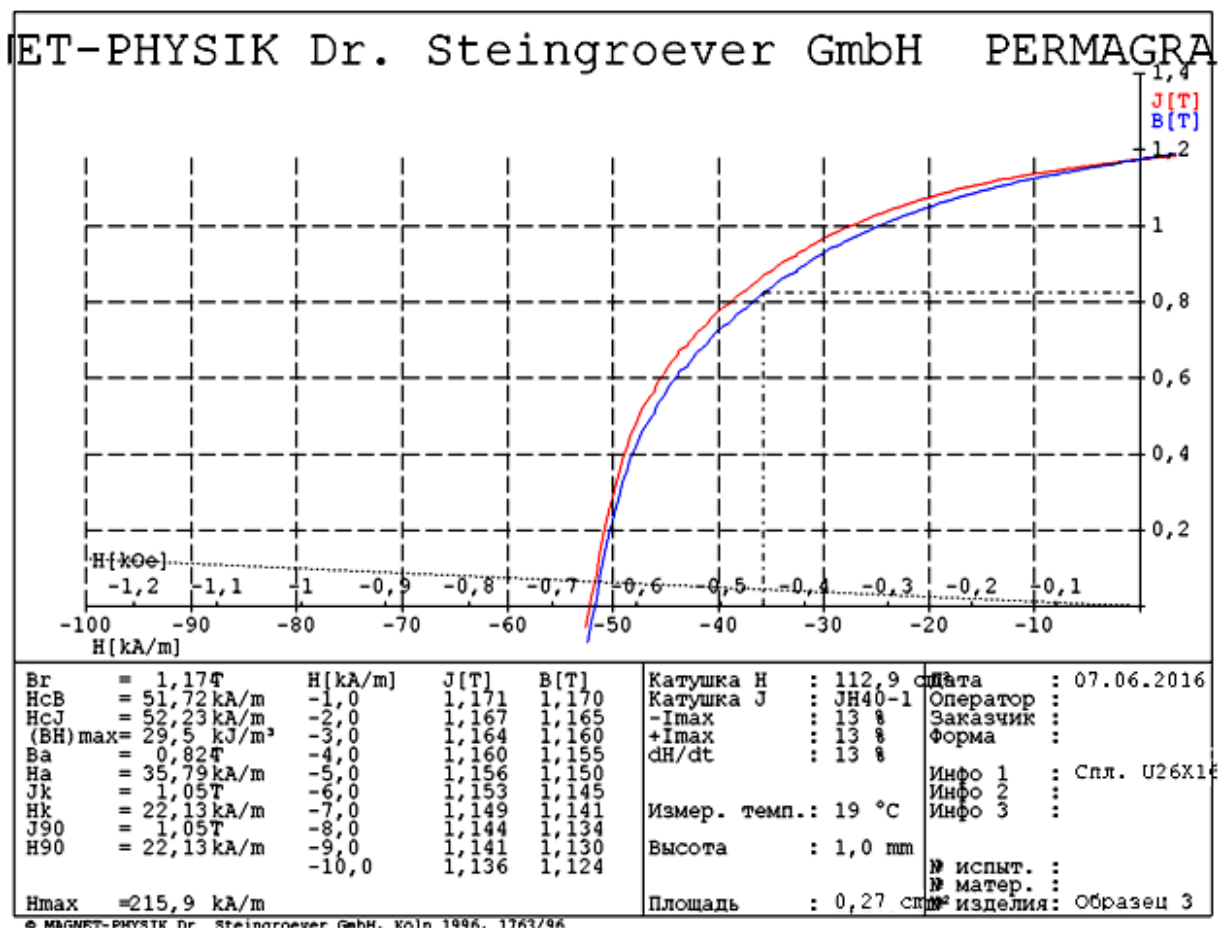


Рис. 6.3 Кривая размагничивания и петля гистерезиса образца магнитотвердого сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (спекание при температуре 1200°C + горячая прокатка) после полного цикла термообработки.

Магнитные свойства всех образцов, спеченных при температуре 1100 °C, имеют невысокие значения (таблица 6.3 и рис. 6.1) независимо от того применялась прокатка или нет. Следует отметить, что прокатка этих образцов только ухудшила магнитные

характеристики, в особенности остаточную индукцию B_r , хотя плотность материала возрастает существенно.

Магнитные свойства образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченных при температуре 1200 °С, имеют приемлемый для технического применения уровень. После прокатки заметно увеличились значения остаточной индукции B_r (таблица 6.3) по сравнению с порошковыми сплавами, которые подвергались только спеканию. Значения коэрцитивной силы H_c варьировались в довольно большом интервале (42 – 52 кА/м), причем образцы с наибольшими измеренными значениями B_r имели меньшие показатели H_c и наоборот (рис. 6.2-6.3). Значения максимального энергетического произведения BH_{max} у прокатанных образцов также оказались на 5 – 10 % выше по сравнению с просто спеченными образцами при температуре 1200 °С.

Было сделано предположение, что такая разница в магнитных свойствах у прокатанных образцов после спекания при температуре 1100 °С и 1200 °С при одинаковой плотности объясняется повышенной долей оксидных включений (после спекания при температуре 1100 °С), которые образовались в процессе горячей прокатки на воздухе.

6.2 Изучение фазового состояния прокатанных образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W после закалки.

На рис. 6.4 представлены фотографии не протравленных шлифов прокатанных образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченных при разных температурах. Образцы были дополнительно закалены на однофазный α -твёрдый раствор.

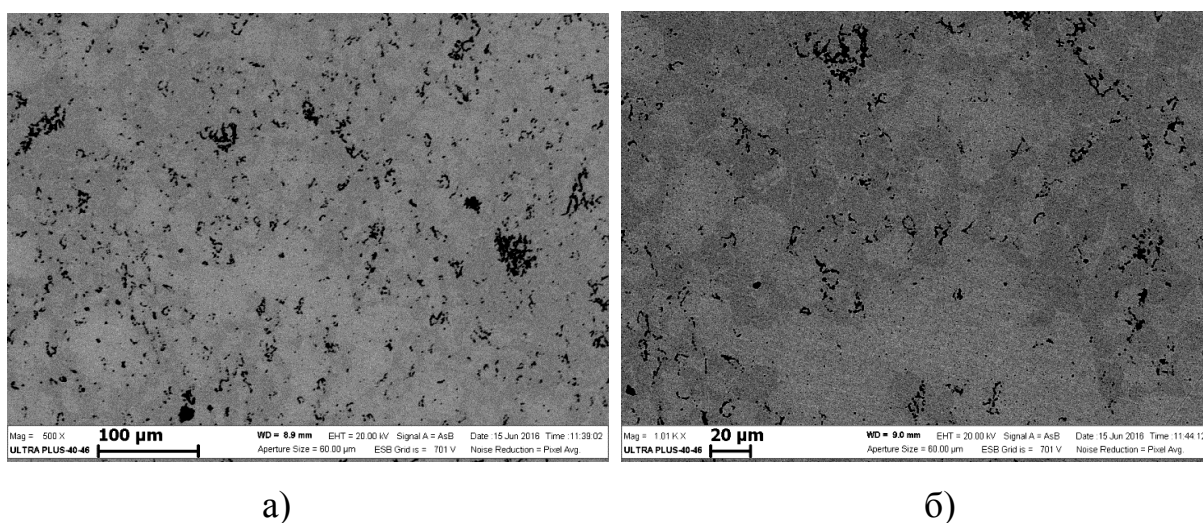
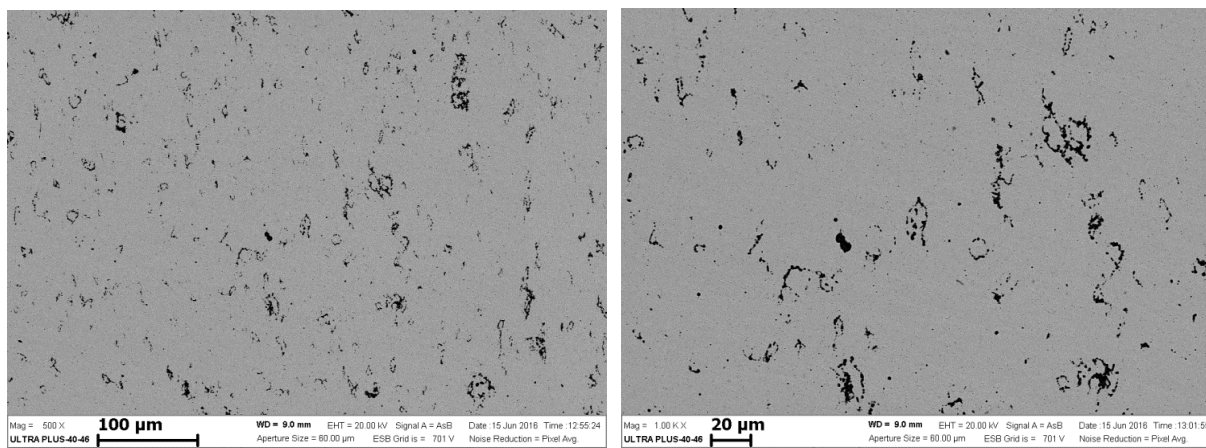


Рис. 6.4. Фотографии поверхности шлифов прокатанных образцов при разных увеличениях (а, б – температура спекания 1100 °С, в, г – температура спекания 1200 °С).



в)

г)

Рис. 6.4 - Продолжение

На светлом фоне на фотографиях заметны темные включения. Светлая матрица в образцах, спеченных при температуре 1200 °С, является однородной (рис. 6.4 (в, г)). Матрица в образцах, спеченных при температуре 1100 °С (рис. 6.4 (а, б)), состоит из участков серого цвета и более светлого. Был проведен МРСА-анализ и поэлементное картирование образцов (см. рис. 6.5 и 6.6).

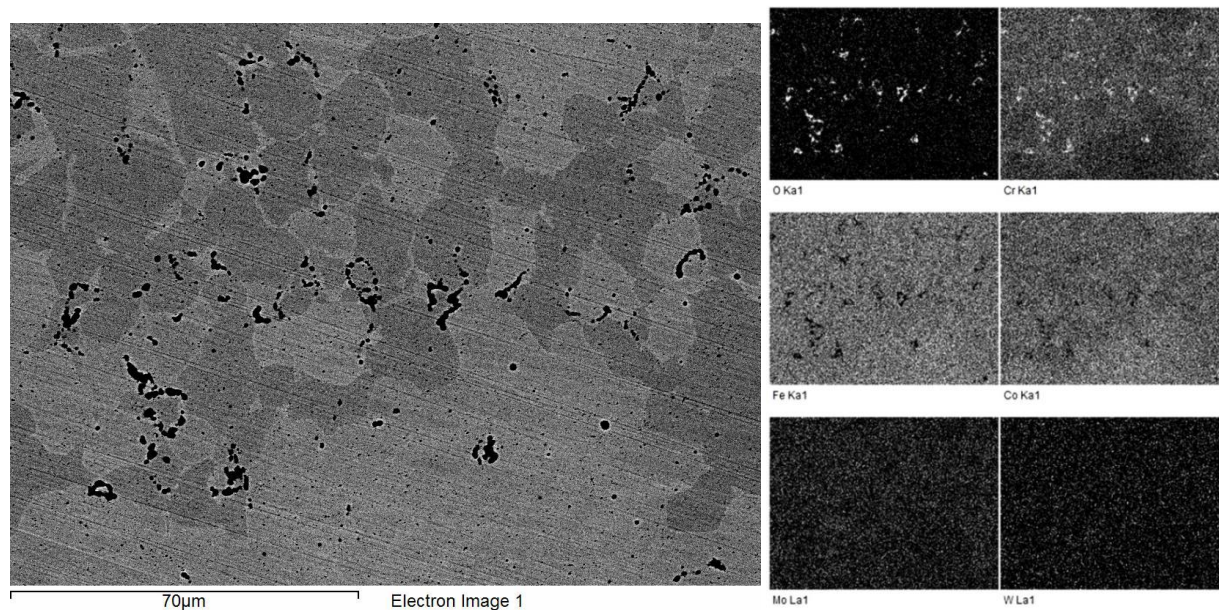


Рис. 6.5. Картирование поверхности шлифа прокатанного образца сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (температура спекания 1100 °С).

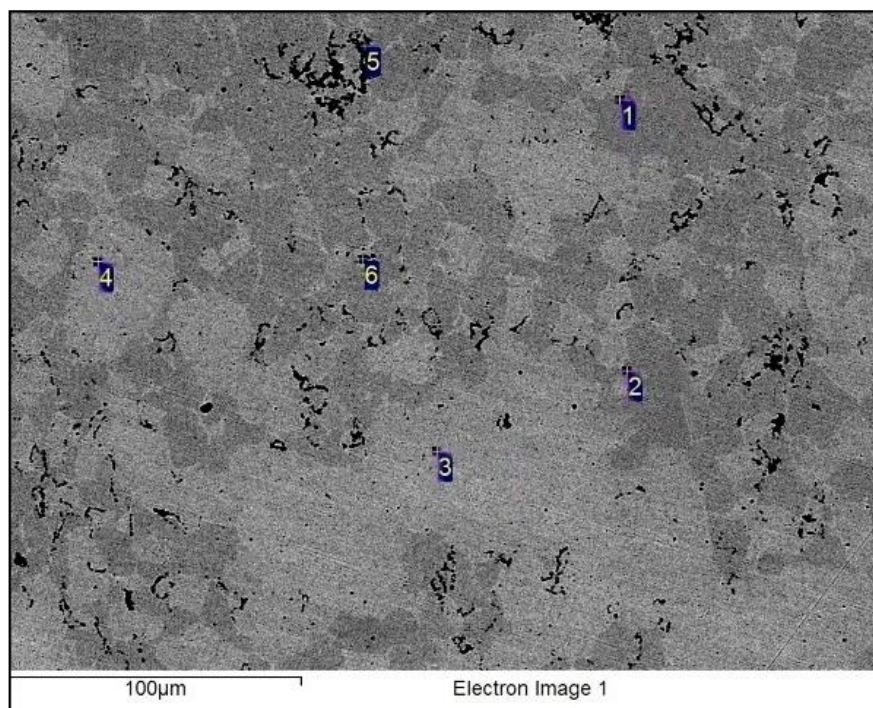


Рис. 6.6. Фотография поверхности шлифа прокатанного образца сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (температура спекания 1100 °С).

Таблица 6.4. Результаты измерения содержания компонентов методом МРСА в магнитотвердом порошковом сплаве Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (рис. 6.6)

Точка	T, °C	O, %	Cr, %	Fe, %	Co, %	Mo, %	W, %	Сумма, %
1	1100	1.04	28.26	52.45	13.29	2.75	2.21	100.00
2		0.82	27.77	53.13	13.99	2.03	2.27	100.00
3		1.11	22.21	55.80	17.09	2.24	1.55	100.00
4		1.33	23.91	54.95	16.04	1.82	1.95	100.00
5		29.98	60.06	7.16	1.83	0.53	0.43	100.00
6		26.51	36.54	27.42	7.90	0.86	0.77	100.00

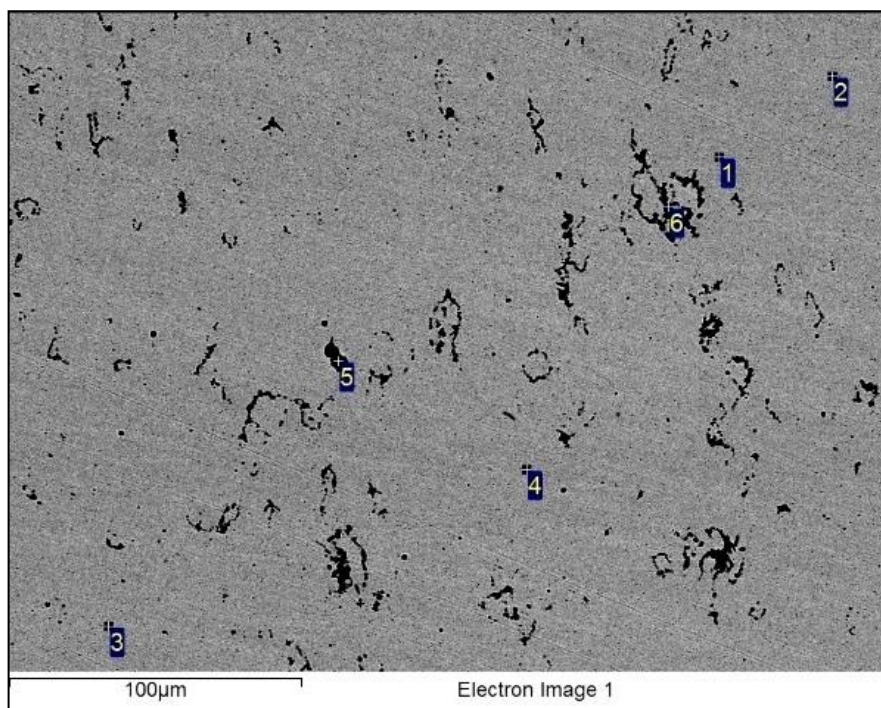


Рис. 6.7. Фотография поверхности шлифа прокатанного образца сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (температура спекания 1200 °С).

Таблица 6.5. Результаты измерения содержания компонентов методом МРСА в магнитном сплаве Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (рис. 6.7)

Точка	T, °C	O, %	Cr, %	Fe, %	Co, %	Mo, %	W, %	Сумма, %
1	1200	1.23	25.40	53.90	14.77	2.28	2.42	100.00
2		1.38	24.91	54.75	14.51	2.11	2.34	100.00
3		1.38	26.31	52.81	14.62	2.66	2.23	100.00
4		1.30	25.85	54.39	14.48	1.98	1.99	100.00
5		26.74	62.76	7.84	1.86	0.01	0.79	100.00
6		24.58	43.26	23.30	6.55	1.06	1.26	100.00

Для удобства при сравнении результатов измерения содержания компонентов усредним данные из таблиц 6.4 и 6.5 и сведём их в одну (таблица 6.6).

Таблица 6.6. Результаты измерения содержания компонентов методом МРСА в магнитном сплаве Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (усредненные значения)

Температура спекания, °С	Участок	O, %	Cr, %	Fe, %	Co, %	Mo, %	W, %	Сумма, %
1100	серый	0.8	27.8	53.1	14.0	2.0	2.3	100.0
	светлый	1.2	23.1	55.4	16.6	2.0	1.7	100.0
	Темные включения	26.5	36.5	27.4	7.9	0.9	0.8	100.0
1200	светлый	1.3	25.8	54.5	14.6	1.9	1.9	100.0
	Темные включения	24.5	43.2	23.4	6.6	1.1	1.2	100.0

Анализ показал, что темные включения являются местами скопления оксидных фаз (рис. 6.5-6.7). Количество включений и содержание кислорода в них незначительно отличается у образцов, спеченных при разных температурах. Это указывает на то, что окисление в процессе горячей прокатки скорее всего не является причиной резкого снижения магнитных свойств сплава, спеченного при температуре 1100 °С. В образцах, спеченных при температуре 1200 °С, наблюдается равномерное распределение компонентов в светлой матрице. Для образцов, спеченных при температуре 1100 °С, заметна разница между серыми (фаза с повышенным содержанием хрома) и светлыми (фаза с повышенным содержанием кобальта) участками.

Был проведен рентгенофазовый анализ образцов, который показал наличие немагнитной γ -фазы в прокатанных образцах, спеченных при температуре 1100 °С в течение 150 мин (рис. 6.8).

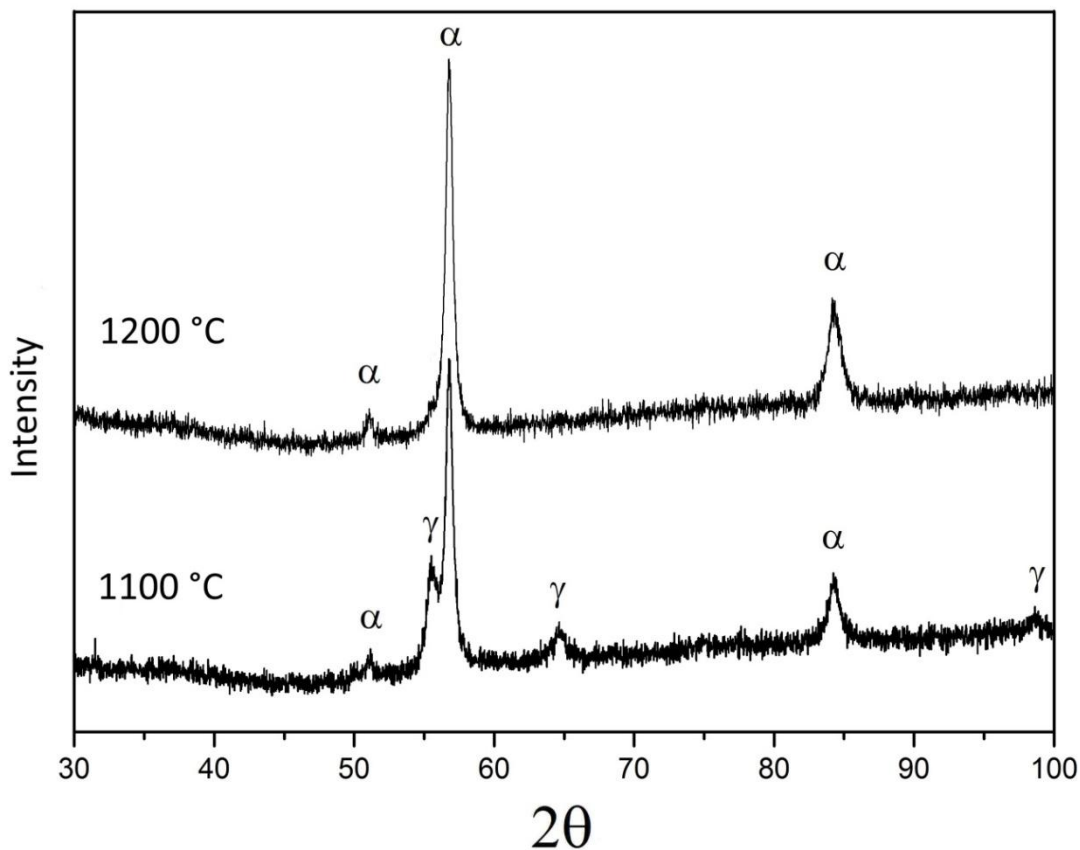


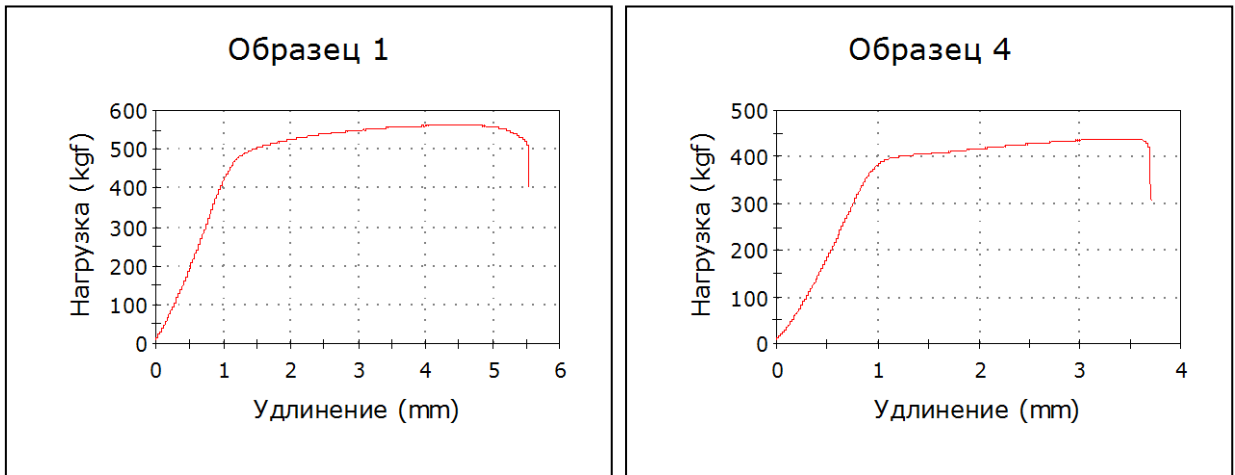
Рис. 6.8. Рентгенофазовый анализ прокатанных образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченных по разным режимам.

По всей видимости при этих условиях не успевают произойти перераспределение компонентов за счет диффузии, и даже после закалки на однофазный α -твёрдый раствор в сплаве сохраняется значительная доля немагнитной γ -фазы. Формирование γ -фазы в порошковых магнитотвердых сплавах системы Fe-Cr-Co при спекании приводит к увеличению остаточной пористости и возникновению химической неоднородности в системе из-за понижения коэффициента диффузии, негативно влияет на дальнейшую ТМО и приводит к значительному снижению магнитных гистерезисных свойств сплава.

Поэтому сплавы состава Fe-26Cr-16Co рекомендуется спекать при температуре 1200 °C и выше. Для спекания при более низких температурах можно использовать порошковые сплавы системы Fe-Cr-Co с низким содержанием кобальта или увеличить содержание хрома в системе, что расширит температурный интервал формирования α -твёрдого раствора.

6.3 Механические испытания на растяжение

Испытания прокатанных образцов на прочность при растяжении проводили после закалки и полного цикла термообработки (включая ТМО и отпуск).

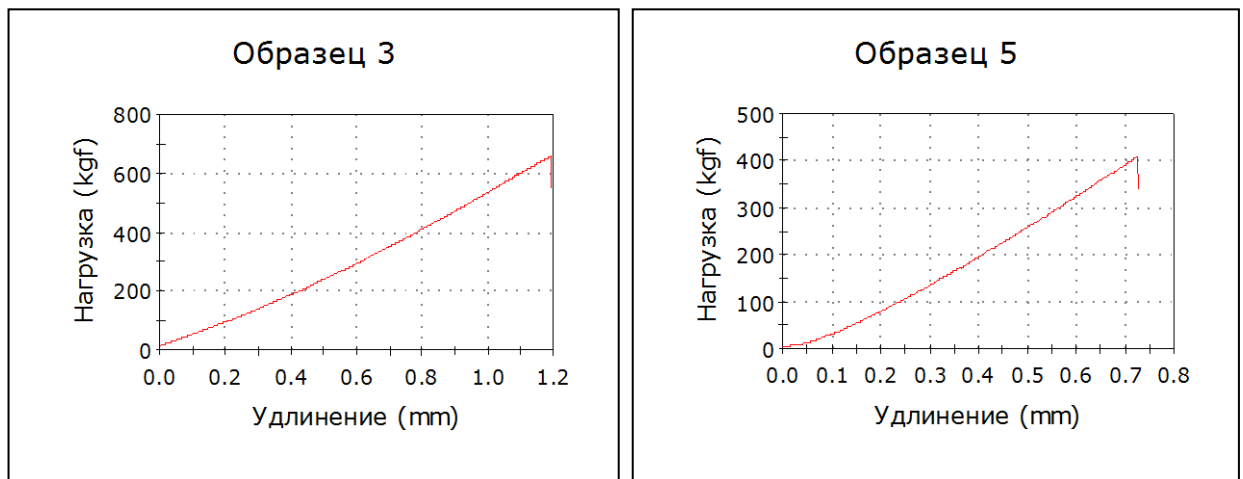


а)

б)

Рис. 6.9. Удлинение образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (после закалки) при испытании на растяжение: а – температура спекания 1100 °С, б – температура спекания 1200 °С.

Как видно на рис. 6.9, образцы сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W в закаленном состоянии обладают хорошей пластичностью, поскольку на диаграмме растяжения можно наблюдать площадку текучести. Иная картина наблюдается на образцах после полного цикла термообработки для создания высококоэрцитивного состояния (рис. 6.10).



а)

б)

Рис. 6.10. Удлинение образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (после полного цикла термообработки) при испытании на растяжение: а – температура спекания 1100 °С, б – температура спекания 1200 °С.

Как видно на рис. 6.10, диаграммы растяжения для сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W после полного цикла термообработки имеют вид характерный для случая хрупкого разрушения, т.е. без площадки текучести. Диаграммы зависимости деформации образцов от напряжения при растяжении представлены на рисунках 6.11-6.14.

Образец 1

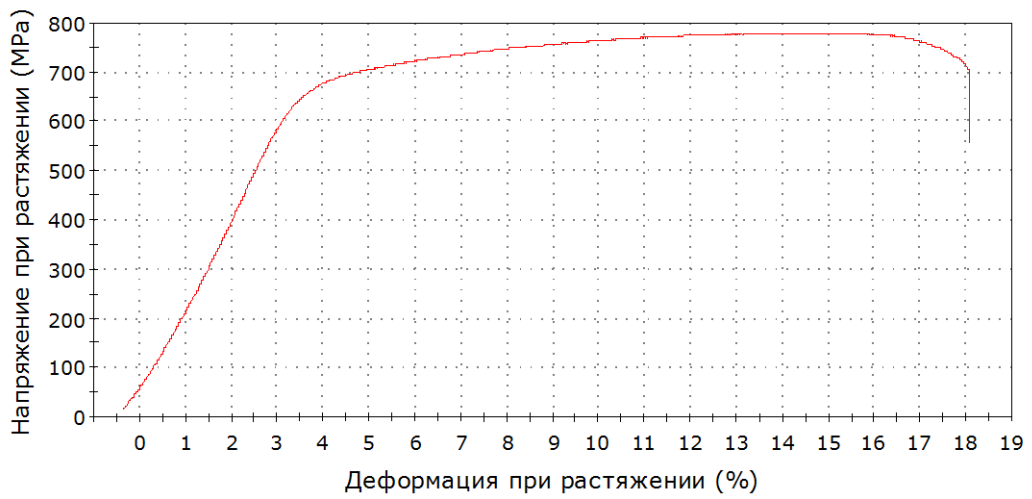


Рис. 6.11. Диаграмма напряжение-деформация образца сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (после закалки) при испытании на растяжение (температура спекания 1100 °С).

Образец 4

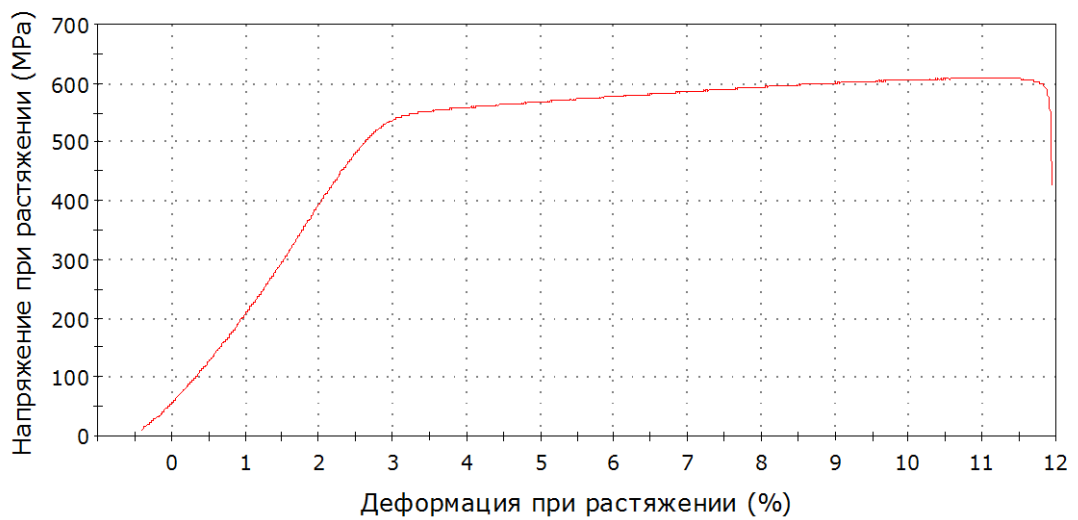


Рис. 6.12. Диаграмма напряжение-деформация образца сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (после закалки) при испытании на растяжение (температура спекания 1200 °С).

Образец 3

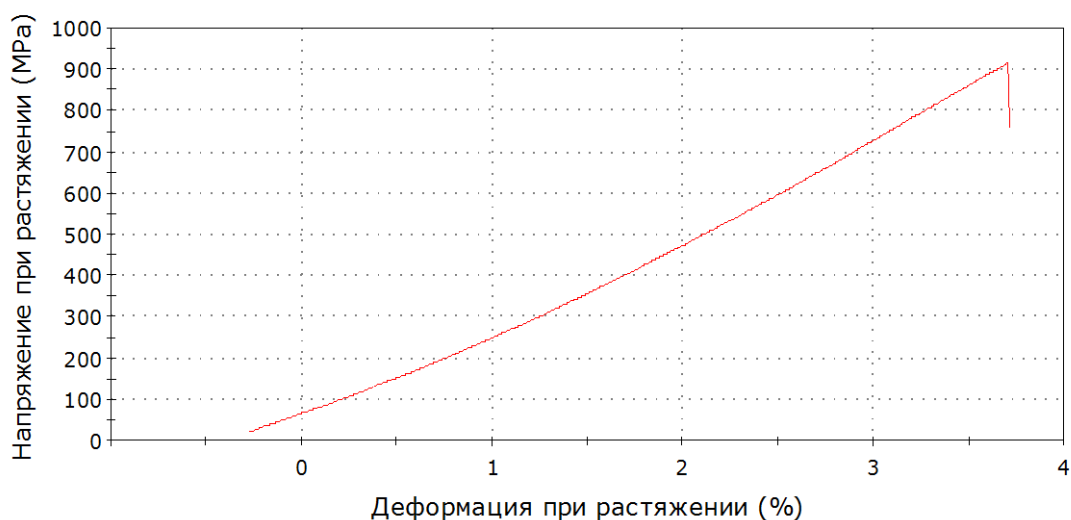


Рис. 6.13. Диаграмма напряжение-деформация образца сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (после полного цикла термообработки) при испытании на растяжение (температура спекания 1100 °С).

Образец 5

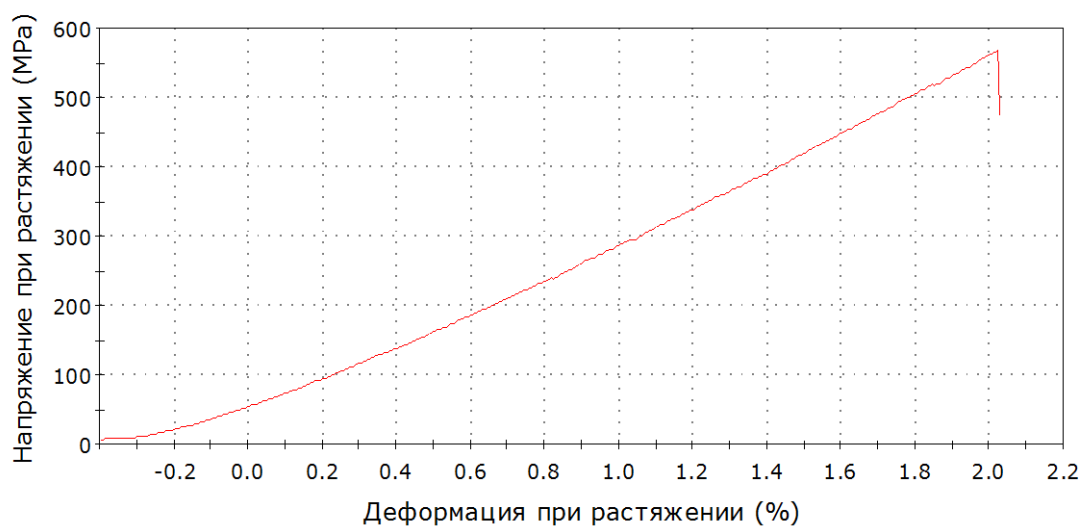


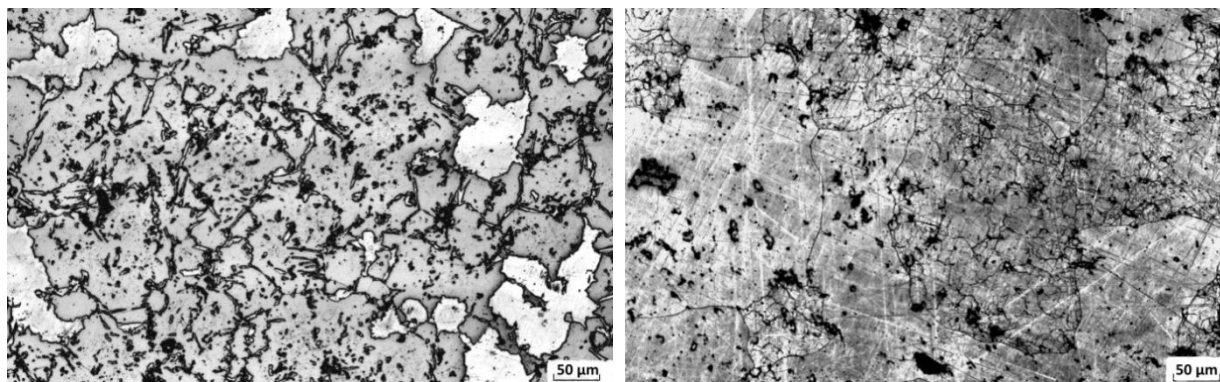
Рис. 6.14. Диаграмма напряжение-деформация образца сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (после полного цикла термообработки) при испытании на растяжение (температура спекания 1200 °С).

Результаты измерений прочности при растяжении показали существенное влияние температуры спекания на прочность образцов (см. таблица 6.7). Прочность на растяжение у образцов, спеченных при температуре 1100 °С, оказалась выше (720 – 920 МПа) по

сравнению с показателями для образцов, спеченных при температуре 1200 °С (560 – 590 МПа).

Таблица 6.7. Результаты измерения механических свойств прокатанного магнитотвердого сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W

№	Температура спекания, °С	Режим обработки	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Удлинение при 98,95% разрыва, мм
1	1100	Закалка	631	779	5,47
2	1100	Полный цикл ТМО	667	728	1,00
3	1100	Полный цикл ТМО	845	916	1,18
4	1200	Закалка	534	609	3,66
5	1200	Полный цикл ТМО	515	568	0,72
6	1200	Полный цикл ТМО	530	590	0,69



а)

б)

Рис. 6.15. Микроструктура сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W после полного цикла термообработки. Режимы спекания: а – температура спекания 1100 °С, б – температура спекания 1200 °С.

Причина понижения прочности прокатанных образцов, спеченных при температуре 1200 °С, по-видимому, объясняется структурой материала, в которой при этой температуре наблюдается рост зерна. На микрофотографии сплава, спеченного при температуре 1100 °С (рис. 6.15 (а)), можно наблюдать как зерна размером порядка 50 – 100 мкм, так и более крупные. Микроструктура сплава, спеченного при температуре 1200

°С (рис. 6.15 (б)), в основном состоит из зерен размером не менее 300 – 500 мкм. Вероятно, этим фактом и объясняется меньшая прочность на растяжение, прокатанного сплава, спеченного при температуре 1200 °С.

Таблица 6.8. Сравнение магнитных гистерезисных свойств порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W с литыми аналогами.

№	Fe-Cr-Co сплав	H _c , кА/м	B _r , Тл	BH _(max) , кДж/м ³
1	Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (спекание при 1330 °С)	56 – 59	1,1 – 1,16	30 – 33
2	Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (спекание при 1200 °С + горячая прокатка при 1150 °С)	42 – 52	1,17 – 1,21	29 – 31
3	Сплав 25X15КА (литой) (Предприятие АО Спецмагнит, РФ)	40 – 44	1,2 – 1,25	32 – 36
4	Сплав 30X23КА (литой) (Предприятие АО Спецмагнит, РФ)	55 – 60	1,0 – 1,05	30 – 32
5	Сплав FeCrCo24/6 (литой) (компания MPCO Magnetics, Китай)	56 – 66	0,9 – 1,1	24 – 30
6	Сплав FeCrCo-28/5 (литой) (компания MPCO Magnetics, Китай)	49 – 58	1,1 – 1,25	28 – 36
7	Сплав FeCrCo-30/4 (литой) (компания YUXIANG Magnetic Materials, Китай)	40	1,15	30
8	Сплав TFCC-5 (литой) (компания T.Technology Co, Япония)	49 – 59	1,1 – 1,23	29 – 38
9	Сплав TFCC-6 (литой) (компания T.Technology Co, Япония)	57 – 66	0,9 – 1,1	24 – 32

Согласно данным таблицы 6.8 магнитные гистерезисные свойства порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (№1 и №2 в таблице 6.8), исследованного в данной работе, соответствуют уровню свойств литых аналогов системы Fe-Cr-Co, производящихся известными мировыми предприятиями.

6.4 Выводы по главе 6.

Были получены образцы порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W с использованием технологии низкотемпературного спекания и последующей горячей прокатки. После стадии горячей прокатки относительная плотность материала имеет величину 97 – 98 %, что сопоставимо со сплавами такого же состава, спеченными при температурах около 1400 °С.

На спеченном сплаве с последующей горячей прокаткой, получены следующие магнитные гистерезисные характеристики: $B_r = 1,2$ Тл, $H_c = 51$ кА/м, $(BH)_{\max} = 30$ кДж/м³. Это соответствует государственным стандартам для литых аналогов.

Показано, что применение температуры спекания 1100 °С ухудшает магнитные гистерезисные свойства прокатанного материала. С помощью метода МРСА и рентгенофазового анализа установлено, что при этих условиях спекания в сплаве присутствует значительная доля немагнитной γ -фазы после закалки на однофазный α -твёрдый раствор, что отрицательно сказывается на магнитных свойствах порошкового материала.

Показано, что формирование γ -фазы в порошковых магнитотвердых сплавах системы Fe-Cr-Co при спекании приводит к увеличению остаточной пористости и возникновению химической неоднородности в системе из-за понижения коэффициента диффузии, поэтому сплавы состава Fe-26Cr-16Co рекомендуется спекать при температуре 1200 °С и выше. Для спекания при более низких температурах можно использовать порошковые сплавы системы Fe-Cr-Co с пониженным содержанием кобальта и повышенным содержанием хрома.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что диаграмма растяжения прокатанного сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W после полного цикла термообработки имеет вид, характерный для случая хрупкого разрушения. Предел прочности на растяжение прокатанного материала, спеченного при температуре 1200 °С, имеет достаточную для технического применения величину (530-590 МПа).

Общие выводы

1. Экспериментально установлено, что магнитные свойства исследованного в работе порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W в широком интервале температур спекания (1200 – 1420 °С) удовлетворяют уровню, предъявляемому государственными стандартами для литых аналогов (Сплавы 25X15КА и 30X23КА по ГОСТ 24897-81). Наиболее высокие магнитные свойства на сплаве Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W были получены после спекания при температуре 1300 и 1330 °С: $B_r = 1,1 - 1,16$ Тл, $H_c = 56 - 59$ кА/м и $(BH)_{max} = 30 - 33$ кДж/м³, что соответствуют уровню свойств литых аналогов системы Fe-Cr-Co, производящихся известными мировыми предприятиями, а также для Fe-Cr-Co сплавов с высоким содержанием кобальта, являющимся наиболее дорогим компонентом и определяющим стоимость материала.
2. Установлено, что магнитные гистерезисные свойства порошкового сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного в температурном интервале 1300 – 1360 °С, сохраняются на одном уровне в пределах приборной погрешности при изменении скорости охлаждения в магнитном поле в ходе ТМО в интервале 40 – 180 °С/ч, что обеспечивает удобство обработки заготовок на промышленном оборудовании.
3. Сравнение магнитных гистерезисных свойств для трех режимов легирования (2%Mo + 2%W, 2%Mo и 2%W) показало, что сплав, легированный совместно молибденом и вольфрамом имеет коэрцитивную силу H_c на 10 – 15 % выше по сравнению с двумя другими режимами легирования.
4. Показано, что вакуумное спекание порошкового сплава состава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W вызывает частичное испарение хрома с поверхности образцов, которое увеличивается с повышением температуры спекания, что негативно отражается на магнитных гистерезисных свойствах материала.
5. Разработана математическая модель, описывающая нестационарный процесс диффузии и испарения хрома с открытой поверхности цилиндрического образца сплавов системы Fe-Cr-Co в ходе спекания в вакууме. Качественное совпадение теоретических результатов с экспериментальными точками, полученными с помощью метода МРСА, подтверждает применимость предложенной математической модели для описания процессов диффузионного переноса и испарения хрома в ходе вакуумного спекания сплавов системы Fe-Cr-Co.

Установлено, что наибольшая скорость испарения хрома развивается на первых минутах спекания.

6. Разработанная математическая модель способна помочь в определении оптимальных температурно-временных условий спекания для разнообразных сплавов системы Fe-Cr-Co. Это особенно актуально при спекании малогабаритных заготовок, поскольку испарение хрома в этом случае затрагивает значительную объемную долю изделия и может крайне негативно отразиться на функциональных свойствах материала.
7. Показано, что плотный технически пригодный магнитотвердый порошковый материал состава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W возможно получать при пониженной температуре спекания (1200 °C), если после спекания применять горячую прокатку. Плотность материала имеет величину 97 – 98 %, что сопоставимо со сплавами такого же состава, спеченными при температурах около 1400 °C, а значения остаточной индукции B_r и максимального энергетического произведения $BH_{(max)}$ сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W на 5 – 10 % по сравнению с просто спеченными образцами при температуре 1200 °C.
8. Установлено, что формирование γ -фазы в порошковых магнитотвердых сплавах системы Fe-Cr-Co при спекании приводит к увеличению остаточной пористости и возникновению химической неоднородности в системе из-за понижения коэффициента диффузии, поэтому сплавы состава Fe-26Cr-16Co рекомендуется спекать при температуре 1200 °C и выше. Для спекания при более низких температурах можно использовать порошковые сплавы системы Fe-Cr-Co с пониженным содержанием кобальта и повышенным содержанием хрома.
9. Проведенные экспериментальные исследования показали, что диаграмма растяжения прокатанного сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, спеченного при 1200 °C, после полного цикла термообработки имеет вид, характерный для случая хрупкого разрушения. Предел прочности на растяжение прокатанного материала (560 – 590 МПа) имеет достаточную для технического применения величину.

Список использованных источников

1. Homma M., Kaneko H., and Nakamura K. New ductile permanent magnet of Fe-Cr-Co system // AIP Conference Proceedings. – 1972. – Vol. 5. – P. 1088-1092.
2. Патент. RU 2405059 С1. Дисперсионно-твердеющий магнитотвердый сплав / Белозеров Е. В., Мушников Н. В., Уймин М. А. № 2009135489 заявл. 23.09.2009; опубл. 27.11.2010.
3. Патент. RU 2303644 С1. Дисперсионно-твердеющий магнитотвердый сплав / Белозеров Е. В., Ермаков А. Е., Уймин М. А. № 2005138471 заявл. 09.12.2005; опубл. 27.07.2007.
4. Artamonov E. V., Libman M. A., and Rudanovskii N. N. Magnetically Hard Materials for the Motors of Synchronous Hysteresis Electric Motors // Steel in Translation. – 2007. – Vol. 37, № 6. – P. 547-551.
5. Патент. RU 2310163 С1. Гидродинамический гироскоп / Осин В. К., Калганов В. И., Батаев А. А., Кириллов Л. К., Макаровец Н. А., Денежкин Г. А., Семилет В. В., Трегубов В. И., Королева Н. Б., Зайцев В. Д. № 2006132884 заявл. 14.09.2006; опубл. 10.11.2007.
6. FeCrCo magnets // [Электронный ресурс] URL: <http://smi-mag.com/FeCrComagnets.html> (дата обращения: 10.09.2019).
7. Patent. CN 101457285 A. Magnetic field treatment process of Fe-Cr-Co deformable permanent magnetic alloy material / Qinglian Yu, Wenfang Li № 200710150834 заявл. 10.12.2007; опубл. 17.06.2009.
8. Patent. CN 101640086 A. Multipurpose FeCrCo semi-hard magnetic material and manufacturing method thereof / Zheng Xie № 200910023330 заявл. 15.07.2009; опубл. 03.02.2010.
9. Патент. RU 2317893 С1. Композиционный материал на основе системы Fe-Cr-Co / Ковнеристый Ю. К., Миляев А. И., Юсупов В. С., Миляев И. М. № 2006118121 заявл. 26.05.2006; опубл. 27.02.2008.
10. FeCrCo magnet // [Электронный ресурс] URL: <http://www.fecrco.com/fecrco-magnet.html> (дата обращения: 27.09.2019).
11. S. Jin, G.Y. Chin, Wonsiewicz B.C. A Low Cobalt Ternary Cr-Co-Fe Alloy for Telephone Receiver Magnet Use // IEEE Transactions on Magnetism. – 1980. – Vol. 16, № 1. – P. 139-146.
12. Jin, S.; Chin, G.Y. Fe-Cr-Co magnets // IEEE Transactions on Magnetism. – 1987. – Vol. 23, № 5. – P. 3187-3192.

13. FeCrCo // [Электронный ресурс] URL: <https://www.mpcomagnetics.com/fecrco/> (дата обращения: 04.10.2019).

14. Патент. RU 2533068 С1. Способ получения порошковых магнитотвердых сплавов на основе системы железо-хром-кобальт / Алымов М.И., Миляев И.М., Юсупов В.С., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Миляев А.И. № 2013120187 заявл. 06.05.2013; опубл. 20.11.2014.

15. Ряпосов И.В., Шацов А.А. Особенности легирования, структура и свойства порошкового магнитотвердого сплава с повышенными эксплуатационными характеристиками // Перспективные материалы. – 2009. – №1. – С. 57-61.

16. Миляев И.М., Юсупов В.С., Алымов М.И., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Миляев А.И. Влияние кремния и молибдена на магнитные гистерезисные свойства магнитотвёрдого порошкового сплава 22Х15К // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 4. – С. 53-57.

17. Вомпе Т.А., Миляев И.М., Юсупов В.С. Магнитные свойства магнитотвёрдых сплавов Fe–Cr–10 масс. % Co // Перспективные материалы. – 2013. – № 4. – С. 59-63.

18. Alymov M. I., Ankudinov A. B., Zelenskii V. A., Milyaev I. M., Yusupov V. S., Vompe T. A. The effect of surfactant admixture during milling on pressing, sintering, and magnetic properties of FeCrCoMoW alloy // Inorganic Materials: Applied Research. – 2014. – Vol. 5, № 5. – P. 530-535.

19. 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.

20. Алымов М.И., Сычев А.Е., Капустин Р.Д., Петров Е.В., Сайков И.В., Гордополова Л.В., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Миляев И.М., Юсупов В.С. О влиянии механоактивации на структуру и свойства порошковой смеси Fe-Cr-Co // Деформация и разрушение материалов. – 2014. – № 6. – С. 2-5.

21. Дубинин Г. Н., Авраамов Ю. С. Конструкционные, проводниковые и магнитные материалы. - М.: Машиностроение, 1973. - 296 с.

22. Пятин Ю.М. Материалы в приборостроении и автоматике: Справочник – 2 изд., перераб. и доп. - М.: Машиностроение, 1982. - 528 с.

23. Афонин В. К. и др. Металлы и сплавы: Справочник – под ред. Ю. П. Солнцева. Спб.: Професионал, 2003. - 1092 с.

24. Сергеев В.В., Булыгина Т.И. Магнитотвердые материалы. - М.: Энергия, 1980. 224 с

25. Постников В.С. Физика и химия твердого состояния. - М.: Metallurgy, 1978. - 544 с.
26. Алексеев А.Г., Корнев А.Е. Эластичные магнитные материалы. - М.: Химия, 1976. - 200 с.
27. Neodymium Magnets // [Электронный ресурс] URL: <https://www.mpcomagnetics.com/neodymium-magnets/> (дата обращения: 10.09.2019).
28. ГОСТ Р 52956-2008 Материалы магнитотвердые спеченные на основе сплава неодим-железо-бор. Классификация. Основные параметры. – М.: Стандартинформ, 2008. – 12 с.
29. Sm-Co Magnet // [Электронный ресурс] URL: <http://t-technology.co.jp/smco-english.html> (дата обращения: 10.09.2019).
30. ГОСТ 21559-76 Материалы магнитотвердые спеченные. Марки. Технические требования и методы контроля. – М.: Издательство стандартов, 1976. – 43 с.
31. Al-Ni-Co magnet // [Электронный ресурс] URL: <http://t-technology.co.jp/alnico-english.html> (дата обращения: 10.09.2019).
32. ГОСТ 17809-72 Материалы магнитотвердые литые. Марки. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 7 с.
33. Ferrite Magnets // [Электронный ресурс] URL: <https://www.mpcomagnetics.com/ferrite-magnets/> (дата обращения: 10.09.2019).
34. ГОСТ 24063-80 Ферриты магнитотвердые. Марки и основные параметры. – М.: Издательство стандартов, 1980. – 14 с.
35. ГОСТ 24897-81 Материалы магнитотвердые деформируемые. Марки. Технические требования и методы контроля. – М.: Издательство стандартов, 1981. – 14 с.
36. Minowa T., Okada M., Homma M. Further studies of the miscibility gap in an Fe-Cr-Co permanent magnet system // IEEE Transactions on Magnetics. – 1980. – Vol. 16, № 3. – P. 529-533.
37. Jin S. Deformation-induced anisotropic Cr-Co-Fe permanent magnet alloys // IEEE Transactions on Magnetics. – 1979. – Vol. 15, № 6. – P. 1748-1750.
38. Jin S., Gayle N. V., Bernardini J. E. Deformation-aged Cr-Co-Cu-Fe permanent magnet alloys // IEEE Transactions on Magnetics. – 1980. – Vol. 16, № 5. – P. 1050-1052.
39. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: Пер. с англ., т.1. – М.: Metallurgy, 1962. – 608 с.
40. M. Okada, G. Thomas, M. Homma, H. Kaneko. Microstructure and magnetic properties of Fe-Cr-Co alloys // IEEE Transactions on Magnetics. – 1978. – Vol. 14, №4. – P. 245-252.

41. Alleg S, Bouzabata B, Greneche J M. Study of the local environment during the phase decomposition of Fe-30.8Cr-12.2Co alloy by Mossbauer spectrometry // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2000. – Vol. 312, № 1-2. – P. 265-272.
42. Либман М.А. Магнито-твердые сплавы на основе системы железо-хром-кобальт (обзор) // *Материаловедение*. – 2010. – №9. – С. 58-64.
43. Винтайкин Е.З., Колонцов В. Ю., Медведев Э.А. Низкотемпературная часть диаграммы состояния Fe-Cr // *Известия АН СССР. Сер. Металлы*. – 1969. – № 4. – С. 169.
44. Винтайкин Е.З., Урушадзе Г.Г., Беляцкая И.С., Сухарева Е.А. О структуре магнитных сплавов железо-хром-кобальт // *Физика металлов и металловедение*. – 1974. – Т. 38, Вып. 5. – С. 1012-1015.
45. Винтайкин Б.Е., Кузьмин Р.Н. Об особенностях фазового равновесия в высококоэрцитивных Fe-Cr-Co-Mo сплавах // *Физика металлов и металловедение*. – 1987. – Т. 64, Вып. 1. – С. 101-106.
46. Винтайкин Б.Е. Дополнительные данные о структуре магнито-жестких сплавов Fe-Cr-Co-Mo // *Металлофизика*. – 1988. – Т. 10, № 6. – С. 104.
47. Винтайкин Б.Е., Кузьмин Р.Н. О типах когерентного сопряжения фаз в высококоэрцитивных сплавах Fe-Cr-Co-Mo // *Физика металлов и металловедение*. – 1988. – Т. 65, Вып. 6. – С. 1163-1168.
48. Малинина Р.И., Ушакова О.А., Полев И.Е., Фрадкин С.В. Особенности формирования высококоэрцитивного состояния в нанокристаллических сплавах для постоянных магнитов на основе Fe-Cr-Co-Mo // *Сборник материалов XVII Международной конференции по постоянным магнитам*. – 2009. – С. 82-84.
49. Kaneko H., Homma M., Okada M., Fukunada T. Fe-Cr-Co permanent magnet alloys containing Nb and Al // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1975. – Vol. 11, № 5. – P. 1440-1442.
50. Kaneko H., Homma M., Minowa T. Effect of V and V+Ti additions on the structure and properties of Fe-Cr-Co ductile magnet alloys // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1976. – Vol. 12, № 6. – P. 977-979.
51. Магат Л.М., Иванова Г.В., Лакина Т.П., Солина Л.В., Шур Я.С. Структурные превращения и магнитные свойства высококоэрцитивного сплава Fe-Cr-Co-Si. // *Физика металлов и металловедение*. – 1975. – Т. 40, Вып. 1. – С. 55-60.
52. Kaneko H., Homma M., Okada M., Nakamura K., and Ikuta N. Fe-Cr-Co ductile magnet with $(BH)_{\max} = 8 \text{ MG}\cdot\text{Oe}$ // *AIP Conference Proceedings*. – 1976. – Vol. 29. – P. 620-621.

53. Лужинская М.Г., Шилова Н.Ф., Шур Я.С. Наблюдения доменной структуры на сплаве Fe-Cr-Co-Si. // Физика металлов и металловедение. – 1975. – Т. 40, Вып. 4. – С. 748-752.
54. Дорофеев Ю.Г., Гасанов Б.Г., Дорофеев В.Ю., Мищенко В.Н., Мирошников В.И. Промышленная технология горячего прессования порошковых изделий. – М.: Металлургия, 1990. – 206 с.
55. Либман М.А., Эйдинов А.Я. Опыт изготовления магнитотвердых сплавов на Fe-Cr-Co основе для постоянных магнитов // Сталь. – 1993. – № 2. – С. 81-84.
56. Патент. RU 2044064 C1. Способ изготовления магнитов системы железо-кобальт-хром / Столяров В.В., Салимгареев Х.Ш., Корзников А.В. № 4799987 заявл. 07.03.1990; опубл. 20.09.1995.
57. Патент. СССР 1296600 A1. Способ изготовления магнитов из сплавов системы железо-хром-кобальт / Валиев Р.З., Кайбышев О.А., Столяров В. В., Миляев И.М., Корзников А.В., Кавалерова Л.А. № 3917631 заявл. 28.06.1985; опубл. 15.03.1987.
58. Корзникова Г.Ф. Формирование градиентной структуры в магнитотвердом сплаве Fe-30%Cr8%Co при деформировании различными методами сложного нагружения // Перспективные материалы. – 2011. – Спец. вып. № 12. – С. 249-253.
59. Korznikova G.F., Noskova N.I., Korneva A.V., Korznikov A.V. Mechanical and magnetic properties of Fe-Cr-Co hard magnetic alloys subjected to severe plastic deformation // The Physics of Metals and Metallography. – 2004. – № 98. – P. 107-114.
60. Korznikova G.F., Korznikov A.V. Gradient submicrocrystalline structure in Fe-Cr-Co system hard magnetic alloys // Materials Science and Engineering: A. – 2009, Vol. 503, № 1-2. – P. 99-102
61. Корзникова Г.Ф., Миронов С.Ю., Корзникова Е.А. Повышение пластичности в магнитотвердом сплаве 25X15K после деформации на наковальнях Бриджмена // Физическая мезомеханика. – 2013. – Т. 16, № 5. – С. 79-85.
62. Корзникова Г.Ф., Корнева А.В., Корзникова Е.А. Формирование градиентной структуры в магнитотвердых сплавах на основе системы Fe-Cr-Co при комбинированном нагружении // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 14, № 5. – С. 99-106.
63. Корзникова Г.Ф., Корнева А.В., Кашаев Р.М., Миляев И.М., Корзникова Е.А. Особенности трансформации структуры в сплаве Fe-30%Cr-8%Co при комбинированном нагружении по схеме растяжения с кручением // Физическая мезомеханика. – 2012. – Т. 15, № 5. – С. 69-76.

64. Корзникова Г.Ф. Применение комбинированных схем нагружения для получения ультрамелкозернистой структуры в магнитотвёрдых сплавах системы Fe-Cr-Co // Физическая мезомеханика. – 2017. – Т. 20, № 4. – С. 63-68.
65. Патент. RU 2281339 С1. Способ обработки магнитотвердых сплавов на основе системы железо-хром-кобальт / Корзников А. В., Ковнеристый Ю. К., Корзникова Г.Ф., Миляев А. И. № 2005101254 заявл. 20.02.2005; опубл. 10.08.2006.
66. Белозеров Е.В., Уймин М.А., Ермаков А.Е., Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Иванова Г.В. Влияние вольфрама и галлия на структуру, магнитные и механические свойства сплавов системы Fe-Cr-Co. // Физика металлов и металловедение. – 2018. – Т. 106, № 5. – С. 489-497.
67. Belozеров E.V., Mushnikov N.V., Ivanova G.V., Shchegoleva N.N., Serikov V.V., Kleinerman N.M., Vershinin A.V., Uimin M.A. High-strength magnetically hard Fe-Cr-Co-based alloys with reduced content of chromium and cobalt // The Physics of Metals and Metallography. – 2012. – Vol. 113, № 4. – С. 319-325.
68. Arnokrome® Magnetic Alloys // [Электронный ресурс] URL: <https://www.arnoldmagnetics.com/materials/arnokrome-magnetic-alloys> (дата обращения: 27.09.2019).
69. Kaneko H., Homma M., Nakamura K., Miura M. Fe-Cr-Co permanent magnet alloys containing silicon // IEEE Transactions on Magnetics. – 1972. – Vol. 8, № 3. – P. 347-348.
70. Green M. L., Sherwood R. C., Wong C. C. Powder metallurgy processing of CrCoFe permanent magnet alloys containing 5 – 25 wt. % Co // Journal of Applied Physics. – 1982. – Vol. 53, №.3. – P. 2398-2400.
71. Порошковая металлургия. Исходные материалы и прессование порошковых материалов (статья, 59 с.) // [Электронный ресурс] URL: <http://metallischekiy-portal.ru/articles/porochmet> (дата обращения: 19.09.2019).
72. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. – М.: Металлургия, 1980. – 496 с.
73. Бабич Б.Н. и др. Металлические порошки и порошковые материалы: Справочник. – Под ред. Ю.В. Левинского. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 520 с.
74. 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.
75. Анциферов В.Н., Боброва С.Н., Шацов А.А. Структура и свойства механически легированной стали ПК50Н2М // Порошковая металлургия. – 1998. – № 3-4. – С. 30-35.

76. Шацов А.А., Латыпов М.Г. Гомогенизация концентрационно-неоднородных трипсталей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. – № 12. – С. 28-31.
77. Оглезнева С.А. Диффузия и активация спекания в сплаве из порошков микроразмерного железа и наноразмерного никеля // Металлы. – 2010. – № 1. – С. 68-73.
78. Анциферова И.В. Зависимость процесса уплотнения при спекании с использованием наноразмерных металлических порошков (научный обзор) // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2015. – Т. 17, № 2. – С. 13-20.
79. Романов Г.Н. Жидкофазное спекание порошковых сплавов на основе алюминия // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2009. – № 4. – С. 20-24.
80. Шацов А.А. Порошковые элинвары // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2008. – № 7. – С. 38-43.
81. Patent. US 4601876A. Sintered Fe-Cr-Co type magnetic alloy and method for producing article made thereof / Yamashita M., Fujimura S. № US06/640,111 заявл. 13.08.1984; опубл. 22.07.1986.
82. MSI Eureka in SpringerMaterials. Co-Cr-Fe Ternary Phase Diagram Evaluation. // [Электронный ресурс] URL: https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_010212_01 (дата обращения: 30.09.2019).
83. Мальцева Л.А., Гервасьев М.А., Кутьин А.Б. Материаловедение: учебное пособие. – Е.: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. – 339 с.
84. Патент. RU 2334589 С2. Способ изготовления магнитов из порошковых материалов на основе системы железо-хром-кобальт / Шацов А.А. № 2006136074 заявл. 11.10.2006; опубл. 20.04.2008.
85. Vedmid L. V. and Dorogina G. A. Iron–Chromium Precursors for Hard-Magnetic Fe–Cr–Co Alloys // Russian Metallurgy (Metally). – 2018. – № 2. – P. 114-117.
86. Патент. RU 2038918 С1. Способ изготовления порошковых материалов системы железо-хром-кобальт для постоянных магнитов / Шацов А.А. № 5006584 заявл. 22.10.1991; опубл. 09.07.1995.
87. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Миляев И.М., Юсупов В.С., Вомпе Т.А. Влияние поверхностно-активных добавок при помолле на процессы прессования, спекания и магнитные свойства порошкового сплава FeCrCoMoW // Перспективные материалы. – 2014. – № 4. – С. 51-57.
88. Алымов М.И., Миляев И.М., Ковалёв Д.Ю., Корнеев В.П., Морозов Ю.Г., Юсупов В.С., Вомпе Т.А. Механоактивация порошковой шихты магнитотвердого Fe-Cr-Co сплава // Металлы. – 2014. – № 4. – С. 61-67.

89. Amini Rastabi R., Ghasemi A., Tavoosi M., Sodaee T. Magnetic characterization of nanocrystalline $\text{Fe}_{80-x}\text{Cr}_x\text{Co}_{20}$ ($15 \leq x \leq 35$) alloys during milling and subsequent annealing // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – Vol. 416. – P. 174-180.
90. Amini Rastabi R., Ghasemi A., Tavoosi M., Ramazani M. Magnetic features of Fe-Cr-Co alloys with tailoring chromium content fabricated by spark plasma sintering // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Vol. 426. – P. 744-752.
91. Stel'mashok S.I., Milyaev I.M., Yusupov V.S., Milyaev A.I. Magnetic and mechanical properties of hard magnetic alloys 30KH21K3M and 30KH20K2M2V // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2017. – Vol. 58, № 9-10. – P. 622-627.
92. Belli Y., Okada M., Thomas G., Homma M. and Kaneko H. Microstructure and magnetic properties of Fe-Cr-Co-V alloys // *Journal of Applied Physics*. – 1978. – Vol. 49, № 3. – P. 2049-2051.
93. Szymura S., Sojka L. J. Magnetic hardening and mechanical properties of Fe-28Cr-24Co-1Si permanent magnets // *Journal of the Less Common Metals*. – 1986. – Vol. 115, № 1. – P. 57-63.
94. Szymura S., Sojka L. The effect of silicon on the structure and properties of Fe-Cr-Co permanent magnet alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1986. – Vol. 53, № 4. – P. 379-389.
95. Heinemann W., Thielmann R. Thyssen Edelsthal, Tech. Ber. – 1982. – № 8. – P. 64.
96. Szymura S., Sojka L. Thermoanalytical studies on liquidus-solidus gaps and phase transformations of magnetically hard $\text{Fe}_{48-x}\text{Cr}_{28}\text{Co}_{24}\text{Si}_x$ alloy // *Journal of Thermal Analysis*, 1989. – Vol. 35. – P. 15-25.
97. Ahmad Z., ul Haq A., Husain S.W., Abbas T. Magnetic properties of isotropic Fe-28Cr-15Co-3.5Mo permanent magnets with additives // *Physica B*. – 2002. – Vol. 321. – P. 54-59.
98. Homma M., Horikoshi E., Minowa T, Okada M. High energy Fe-Cr-Co permanent magnets with $(\text{BH})_{\text{max}}=8-10$ MGOe // *Applied Physics Letters*. – 1980. – Vol. 37, № 1. – P. 92-93.
99. Makino N., Kimura Y. Techniques to Achieve Texture in Permanent Magnet Alloy Systems // *Journal of Applied Physics*. – 1965. – Vol. 36, № 3. – P. 1185-1190.
100. Rutter J.W., Chalmers B. A prismatic substructure formed during solidification of metals // *Canadian Journal of Physics*. – 1953. – Vol. 31, № 1. – P. 15-39.
101. Wright W., Thomas A. Influence de l'aluminium et du titane sur la structure de solidification des alliages magnetiques du type Alnico // *Cobalt*. – 1961. – № 13. – P. 24-28.

102. Szymura S., Sojka L. The effect of silicon and molybdenum on liquidus-solidus gaps in an Fe-Cr-Co alloy. // *Journal of Materials Science Letters*. – № 3. – 1984. – P. 897-898.
103. Rivlin V. G. // *Inter. Met. Rev.* – 1981. – № 5. – P. 269.
104. McCalg M. Stability of Cr-Fe-Co permanent magnet alloys // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1975. – Vol. 11, № 5. – P. 1443-1445.
105. Cherednichenko I., Shubakov V., Malinina R., Perminov A., Menushenkov V. Structure formation of the highly coercive state in Fe-Cr-Co-Mo alloys // *Steel in Translation*. – 2010. – Vol. 40, № 1. – P. 93-97.
106. Чередниченко И.В., Малинина Р.И., Шубаков В.С., Перминов А.С., Менушенков В.П., Динисламова Э.Х. Влияние содержания молибдена и термомагнитной обработки на структуру и магнитные свойства магнитотвердых Fe-Cr-Co сплавов // *Физика и химия обработки материалов*. – 2011. – № 3. – С. 78-86
107. Вомпе Т.А., Миляев И.М., Юсупов В.С. Магнитные свойства магнитотвёрдых сплавов Fe-Cr-10 масс.% Co // *Перспективные материалы*. – 2013. – № 4. – С. 59-63
108. Ahmad Z., Ali A., ul Haq A., Khan A. Q. and Abbas T. Effect of thermo-magnetic treatment on magnetic properties and microstructure of Fe_{40.75}Cr_{32.4}Co_{24.6}Mo_{2.0}Ti_{0.25} alloy // *Conference: 1st Regional Conference on Magnetic and Superconducting Materials*. – 1999. – P. 1068-1074.
109. Szymura S., Sojka L. Microstructure and magnetic properties of Fe-Cr-Co-(Si) permanent magnet alloys // *Materials Chemistry and Physics*. – 1986. – Vol. 15, № 5. – P. 439-446.
110. 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.
111. Беязцкая И.С. О закономерностях формирования высококоэрцитивного состояния в сплавах на основе Fe-Cr-Co // *Магнитные материалы*. – М.: Металлургия, 1985. – С. 39-49.
112. Belyatskaya, M.S., Arabei, E.V., Umpelova, A.I. // *Fiz. Met. Metallov*. – 1982. – Vol. 53, № 5. – P. 906-910.
113. Иванова Г. В., Щеголева Н. Н., Сериков В. В., Клейнерман Н. М., Белозеров Е. В., Уймин М. А., Гавико В. С., Мушников Н. В. Структурные превращения в высокопрочных магнитотвердых сплавах Fe-Cr-Co-W-Ga // *Физика металлов и металловедение*. – 2010. – Т. 109, № 5. – С. 474-482.

114. Zhukova E. Kh., Shubakov V. S., Savchenko A. G., Zhukov D. G. Effect of Tungsten Additive on Structural Transformations in Alloys of the Fe – Cr – Co – Ti System // Metal Science and Heat Treatment. – 2015. – Vol. 57, № 3. – P. 136-142.

115. Ivanova G.V., Shchegoleva N.N., Serikov V.V., Kleinerman N.M., and Belozero E.V. “Structure of a W-Enriched Phase in Fe–Co–Cr–W–Ga Alloys // Journal Alloys Compound. – 2011. – Vol. 509. – P. 1813-1818.

116. Belozero E.V., Ivanova G. V., Shchegoleva N.N., Serikov V.V., Kleinerman N.M., Vershinin A. V., Gaviko V. S., and Mushnikov N. V. The Role of Plastic Deformation in the Creation of High Strength in Hard Magnetic Alloys Fe–Cr–Co–W–Ga // The Physics of Metals and Metallography. – 2012. – Vol. 113, № 3. – P. 312-318.

117. Akbar S., Awan M. S., Aleem M. A., Sarwar M. N. Development of Mo Containing Fe-Cr-Co Permanent Magnets by Modified Single Step Thermomagnetic Treatment // IEEE Transactions on Magnetics. – 2014. – Vol. 50, № 8. – P. 1-4.

118. Magnetic Materials - Iron Chrome Cobalt FeCrCo // [Электронный ресурс] URL: <https://www.eclipsemagnetics.com/na/magnetic-materials-iron-chrome-cobalt-fecrco/> (дата обращения: 27.09.2019).

119. Kubota T., Wakui G., Itagaki M. Hysteresis motor using magnetically anisotropic Fe-Cr-Co magnet // IEEE Transactions on Magnetics. – 1998. – Vol. 34, № 6. – P. 3888-3896.

120. Миляев А.И., Ковнеристый Ю.К., Ефименко С.П., Корзникова Г.Ф. Магнитные свойства деформируемого магнитотвёрдого FeCrCo сплава с 8 мас. % кобальта // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – №3. – С. 86-88.

121. Гарганеев А.Г., Кюи Д.К., Кашин Е.И., Сипайлова Н.Ю. Гистерезисные муфты на основе материала Fe-Cr-Co // Горное оборудование и электромеханика. – 2018. – № 4. – С. 33-38.

122. Fe-Cr-Co Magnet - T.Technology // [Электронный ресурс] URL: <http://technology.co.jp/fecrco--english.html> (дата обращения: 27.09.2019).

123. Various Magnets (Al-Ni-Co/Fe-Cr-Co/Sm-Co/Nd-Fe-B/Ferrite) // [Электронный ресурс] URL: <http://www.mmtc.co.jp/en/products/metalmagnets.html> (дата обращения: 27.09.2019).

124. Zhang L., Xiang Z., Li X. and Wang E. Spinodal Decomposition in Fe-25Cr-12Co Alloys under the Influence of High Magnetic Field and the Effect of Grain Boundary // Nanomaterials (Basel) . – 2018. – Vol. 8, № 8. – Art.578 (14 p.).

125. Gao R.S., L. Zhen, Li G.A., Xu C.Y., Shao W.Z. Effect of g-ray irradiation on the magnetic properties of NdFeB and Fe–Cr–Co permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 302. – P. 156-159.

126. Vompe T. A., Milyaev I. M., Yusupov V. S. Magnetic Properties of Hard Magnetic Alloy Fe – 28% Cr – 13.4% Co – 2% Mo – 0.5% Si // Metal Science and Heat Treatment. – 2017. – Volume 58, № 9–10. – P. 614-618.
127. Qiuzhi Gao, Minglong Gong, Yingling Wang, Fu Qu and Jianeng Huang. Phase Transformation and Properties of Fe-Cr-Co Alloys with Low Cobalt Content // Materials Transactions. – 2015. – Vol. 56, №. 9. – P. 1491-1495.
128. Qiuzhi Gao, Yanyan Wang, Minglong Gong, Fu Qu, Xiaoping Lin. Non-isothermal austenitic transformation kinetics in Fe–10Cr–1Co alloy // Appl. Phys. A. – 2016. – Vol. 122, №. 2. – Art.56 (10 p.).
129. Shatsov A. A., Ryaposov I. V., Kozvonin V. A. Concertation-Inhomogeneous Hard Magnetic Alloys of the Fe – Cr – Co System with Elevated Content of Cobalt and Boron // Metal Science and Heat Treatment. – 2017. – Vol. 59, № 1–2. – P. 45-49.
130. Milyaev I.M., Yusupov V.S., Milyaev A.I., Laysheva N.V., Ostanin S.Y., Stelmashok S.I. Magnetic hysteresis and mechanical properties of hard magnetic Fe–27Cr–15Co–2Mo–Si–Ti–V alloy // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – Т. 9, № 3. – С. 523-529.
131. Абашев Д.М., Миляев И.М., Алымов М.И., Буряков И.Н., Юсупов В.С., Зеленский В.А., Лайшева Н.В. Магнитные гистерезисные свойства порошкового магнитотвердого сплава Fe-27Cr-10Co-1Mo // Металлы. – 2018. – № 6. – С. 32-37.
132. Миляев И.М., Юсупов В.С., Останин С.Ю., Чуи Ш., Чжу Ч., Миляев А.И., Лайшева Н.В. Магнитные гистерезисные и механические свойства сплава 31X20K3M с повышенным содержанием углерода // Металлы. – 2018. – № 2. – С. 21-27.
133. HP 15 - Гидравлический пресс // [Электронный ресурс] URL: <https://knuth-industry.ru/catalog/pressoshtampovochnoe-oborudovanie/pressyi-i-otbortovochnyie-stanki/gidravl.-pressyi-s-elektroprivodom/hp-15> (дата обращения: 30.09.2019).
134. Гистерезисграф Permagraph L // [Электронный ресурс] URL: <https://all-pribors.ru/opisanie/59000-14-permagraph-l-63135> (дата обращения: 30.09.2019).
135. Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук. Справочник научно-исследовательского оборудования. – М., 2012. – 225 с.
136. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. – М.: Стандартиформ, 2005. – 24 с.
137. Глазков А.А., Милованова Р.А. Учебная лаборатория вакуумной техники. – М.: Атомиздат, 1971. – 278 с.

138. Schiller S., Heisig U. Panzer S. Electron Beam Technology. – NY.: Wiley & Sons, 1982. – 508 p.
139. Kuwano H. Mössbauer effect study on the miscibility gap of the iron-chromium binary system // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1985. – Vol. 26, № 7. – P. 473-481.
140. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. – М.: Наука, 1964. – 488 с.
141. Bowen A.W., Leak, G.M., Solute diffusion in alpha- and gamma-iron // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1970. – Vol. 1, № 6. – P. 1695-1700.
142. Alberry P.J., Haworth C.W. Interdiffusion of Cr, Mo, and W in Iron // Metal Science. – 1974. – № 8. – P. 407-412.
143. Мирзаев Д.А., Мирзоев А.А., Окишев К.Ю., Созыкина А.С. Коэффициент диффузии хрома и ближний порядок в сплавах Fe-Cr // Вестник ЮУрГУ. – 2009. – Т. 14. – С. 49-52
144. Самарский А.А. Теории разностных схем. – М.: Наука, 1972. – 653 с.

Список сокращений

МТМ – магнитотвердые материалы

ТМО – термомагнитная обработка

ДО – дополнительная термическая обработка

ПАВ – поверхностно-активные вещества

МРСА – микрорентгеноспектральный анализ

Приложение А Акт об опробовании и внедрении научных результатов



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
СПЕЦМАГНИТ

127238, г. Москва, Дмитровское шоссе, 58
Тел./факс (495) 482.00.08
Тел. (499) 488.67.10; (495) 482.34.39
www.s-magnet.ru E-mail: s-magnet@mail.ru

ИНН 7713752430 / КПП 771301001 / ОГРН 1127746619692

АКТ

об опробовании и внедрении научных результатов диссертационной
работы Устюхина А.С.

Настоящим подтверждаем, что результаты диссертационной работы Устюхина А.С.: «Синтез и исследование свойств порошковых магнитотвёрдых сплавов системы Fe-Cr-Co» обладают актуальностью, представляют практический интерес и были использованы при разработке способов получения магнитотвердых Fe-Cr-Co методами порошковой металлургии.

С Уважением,
Генеральный директор



И.Н. Буряков