

Синтез и магнитные гистерезисные свойства порошкового изотропного магнитотвёрдого сплава Fe – 30 Cr – 20 Co, легированного алюминием

А. С. Устюхин, В. А. Зеленский, И. М. Миляев, М. И. Алымов,
А. А. Ашмарин, А. Б. Анкудинов, К. В. Сергиенко

Методом порошковой металлургии получены магнитотвердые сплавы Fe – 30 Cr – 20 Co, легированные 1 масс. % алюминия. Использованы 2 разных способа легирования: элементный порошок алюминия и железо-хром-алюминиевая лигатура. Исследована плотность образцов, введение добавок алюминия увеличивает пористость материала с 2 – 3 % до 4,5 – 7 %. Наибольшую пористость наблюдали при использовании лигатуры. Обнаружены различия в пористой структуре после спекания при одинаковых условиях в зависимости от источника алюминия. При использовании лигатуры поры имеют разветвленную форму, что указывает на неполное спекание. При использовании элементного порошка алюминия, поры распределены более равномерно, а их форма становится ближе к сферической. Согласно результатам рентгено-фазового анализа при использовании лигатуры после полного цикла обработки в материале присутствуют следы немагнитных γ - и σ -фаз. Показано, что легирование алюминием сплава Fe – 30 Cr – 20 Co не приводит к повышению значений магнитных свойств, а использование лигатуры вызывает снижение магнитных свойств, главным образом — остаточной индукции B_r . Исследованные в работе сплавы оказались чувствительными к условиям термической обработки. Наилучшие показатели магнитных свойств при использовании лигатуры: $B_r = 0,66$ Тл, коэрцитивная сила $H_c = 43,2$ кА/м и максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max} = 10,2$ кДж/м³; а при использовании элементного порошка: $B_r = 0,85$ Тл, $H_c = 46,7$ кА/м и $(BH)_{\max} = 15,1$ кДж/м³. Исследованные в работе сплавы при испытаниях на сжатие деформировались без разрушения вплоть до максимальной степени деформации $\varepsilon = 17,5 - 20$ % и показали высокие значения предела текучести $\sigma_{0,2} = 1050 - 1250$ МПа.

Ключевые слова: порошковая металлургия, Fe – Cr – Co сплавы, пористость, термическая обработка, магнитные гистерезисные свойства, механические свойства.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-11-57-68

Введение

Магнитотвердые деформируемые сплавы занимают значительное место на мировом рынке магнитов. Это обусловлено прежде всего такими их свойствами как высокая температурная стабильность (температурный коэффициент в диапазоне 0,015 – 0,03 % на °С), достаточно высокие рабочие температуры — до 500 °С, хорошая коррозионная стойкость. Кроме того, высокая пластичность в закаленном состоянии позволяет легко обрабатывать материал деформированием и механической обра-

боткой. Высокие значения прочности, твердости и износостойкости сплавы приобретают в результате термической или термомагнитной обработки по специальным режимам [1]. Однако магниты этого класса значительно уступают ряду других магнитов по уровню коэрцитивной сил и максимального энергетического произведения. Стремлением повысить магнитные свойства объясняется все нарастающее в последние годы количество исследований в этом направлении [2 – 5].

Отмечается увеличение числа публикаций по изучению сплавов железо-хром-кобальт, получа-

емых по технологии порошковой металлургии [6 – 9]. Бурное развитие аддитивных технологий, позволяющих изготавливать изделия сложной формы в мелкосерийном и единичном количестве также способствует этому [10]. Как и любой процесс порошковый метод не лишен недостатков. Требуется строгий контроль по чистоте исходных компонентов. Необходимо минимизировать содержание углерода и кислорода в них. Особенно это сложно выполнить при использовании легирующих элементов, склонных к окислению (ниобий, самарий, алюминий). Поэтому чаще всего легирование подобными элементами проводится через лигатуру, от качества которой также зависит уровень магнитных свойств.

Уровень магнитных свойств зависит и от того, насколько полно в материале фиксируется однородное высокотемпературное состояние закалкой от температуры 1200 – 1300 °С. В частности, легирование алюминием литейных сплавов расширяет область существования α -твердого раствора [11]. Структура, определяющая магнитные свойства сплавов системы железо – хром – кобальт формируется в процессе термической обработки. В результате из структуры однородного α -твердого раствора, зафиксированного закалкой, по механизму спинодального распада образуется наноструктура с концентрационной неоднородностью в пределах зерна, и формируются области с повышенным содержанием кобальта и области с повышенным содержанием хрома. Данные области в литературе принято называть α_1 - и α_2 -фазами, соответственно [1, 12]. Добавки алюминия подавляют появление немагнитной σ -фазы в диапазоне температур для термической или термомагнитной обработки.

Из анализа литературы можно сделать вывод о недостаточности исследований алюминия как индивидуального легирующего элемента и его влияния на свойства Fe – Cr – Co сплавов, получаемых порошковым методом.

Цель настоящей работы — сравнительные исследования влияния легирования чистым алюминием и железо-хром-алюминиевой лигатурой на структуру, магнитные и механические свойства порошкового высококобальтового сплава.

Материалы и методика эксперимента

Исследования проведены на сплаве, полученном методом порошковой металлургии с использованием элементных порошков железа (карбонильное железо ВС), хрома ПХС-1 и кобаль-

та ПК-1. Алюминий вводили в сплав Х30К20 двумя способами: 1) добавлением лигатуры в виде порошка сплава на основе железа ПВ-Х25Ю6, получаемого технологией восстановления (содержание алюминия — 6 масс. %); 2) добавлением элементного порошка алюминия АД1 с размером частиц ~ 100 мкм. Полученные способами 1 и 2 сплавы обозначили Ю1 и Ю1* соответственно. Порошки смешивали в течение 300 мин в турбулентном смесителе С2.0 в стеклянной емкости объемом 200 мл с добавлением 200 г стальных шаров диаметром 3 мм на 100 г шихты. Далее проводили одноосное одностороннее прессование шихт на ручном прессе КНУТН НР15 в стальной разъемной цилиндрической матрице диаметром 13,6 мм при давлении 600 МПа. Полученные цилиндрические прессовки высотой ~ 20 мм затем спекали в вакуумной электропечи СШВ-1.2,5/25И1 в вакууме порядка 10^{-2} – 10^{-3} Па в течение 2,5 ч при температуре спекания 1400 °С.

Спеченные образцы затем закаливали от 1300 °С в воде. Термическую обработку (ТО) проводили в трубчатой печи, внешнее магнитное поле при этом не прикладывалось. Для исследованных сплавов, легированных алюминием, ТО состояла из трех стадий: 1 — изотермическая выдержка при температуре (T_1) в диапазоне 635 – 650 °С в течение 40 мин; 2 — охлаждение на 60 °С со скоростью $v_1 = 20$ °С/ч до 575 – 590 °С в зависимости от T_1 , соответственно; 3 — охлаждение до температуры 500 °С со скоростью $v_2 = 8$ °С/ч и последующее охлаждение до комнатной температуры.

Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Микроскопические исследования проводили на установке JEOL JAMP-9500f, сочетающей в себе опции растрового электронного микроскопа и Оже-микроанализатора. Анализ элементного состава образцов осуществляли с помощью электронно-зондового микроанализатора JEOL JXA-iSP100 EPMA. Магнитные гистерезисные свойства измеряли на гистерезисграфе Permagraph L. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на вертикальном 2θ - θ рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 при комнатной температуре, нормальном атмосферном давлении и влажности в монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{\text{K}\alpha\text{cp}} = (2\lambda_{\text{K}\alpha 1} + \lambda_{\text{K}\alpha 2})/3 = 1,54178$ Å. Кристаллические фазы идентифицировали по базе данных ICDD-2003. Механические испытания на сжатие осуществляли на установке Instron 3382. Размеры цилиндрических образцов для испытаний: диаметр 7 мм, высота 15 мм.

Результаты и обсуждение

Измерение плотности и исследования микроструктуры

Для контроля изменений характеристик получали также образцы чистого нелегированного сплава Х30К20 (базовый сплав) и обрабатывали их по аналогичным режимам. Результаты измерения плотности после спекания представлены в табл. 1. Теоретическую плотность ($\rho_{\text{теор}}$) определяли по принципу аддитивности.

Легирование алюминием заметно снизило значения плотности базового сплава Х30К20 (табл. 1) и увеличило относительную пористость с 2 – 3 % до 4,5 – 7 %. Такое увеличение пористости при использовании добавок Al согласуется со многими исследованиями близких к системе Fe – Cr – Co материалов. Например, добавки Al наряду с Mn используют для получения легких и пористых сталей без добавления в систему порообразователей [13, 14]. В работе [15] при получении пористых материалов системы Fe – Cr – Al показано, что максимальная относительная плотность в таких сплавах при высокотемпературном вакуумном спекании ($T = 1450$ °C) составляет 96 %. Использование лигатуры в качестве источника Al привело к наибольшему снижению значений плотности. На рис. 1 представлены фотографии исходных порошков железа, алюминия и лигатуры, а также микрошлифов сплавов Ю1 и Ю1*.

Согласно рис. 1а порошок карбонильного железа, являющийся основой для шихты, состоит из частиц сферической формы размером менее 5 мкм. Размер частиц порошка алюминия АД1, как уже было отмечено, составляет порядка 100 мкм (рис. 1б). Алюминий склонен к окислению и на поверхности частиц порошка формируется оксидная плёнка Al_2O_3 , которая отличается своими прочностными свойствами, термической и химической стойкостью. Использование дисперсных порошков

с высокой удельной поверхностью способно привести к значительному увеличению исходной доли оксидной фазы, что отрицательно влияет на магнитные свойства материала. Частицы порошка лигатуры ПВ-Х25Ю6 имеют оскольчатую форму (рис. 1с), а их размер варьируется от нескольких до десятков мкм. Подобные отличия формы и размеров в исходных порошках увеличивают размеры межчастичных пор в прессовках и оказывают заметное влияние на процесс спекания. Крупные поры “залечиваются” дольше по сравнению с мелкими. При использовании лигатуры ПВ-Х25Ю6 свою роль также играет тот факт, что в систему вводятся частицы железа и хрома, отличающиеся по характеристикам от элементных порошков, являющихся основой для шихты. Для гомогенизации при этом требуется больше энергии. Различия в пористой структуре наблюдаются на микрошлифах образцов после ТО (рис. 1d, 1e).

У сплава Ю1, в который вводилась лигатура (рис. 1d) форма пор разветвленная и они преимущественно располагаются вдоль границ зерен, как это обычно и происходит в спеченных материалах. Подобная пористая структура является промежуточной и её наличие указывает на неполное спекание. У образца сплава Ю1* поры распределены более равномерно (рис. 1e), а их форма становится ближе к сферической. Такая пористая структура формируется в процессе “залечивания” разветвлённых пор и указывает на лучшую спекаемость материала при одинаковых условиях.

При большем увеличении микроструктуры (рис. 2) видны также различия в самой матрице образцов сплавов Ю1 и Ю1* в зависимости от источника алюминия.

Матрица образцов сплава Ю1* (рис. 2a, 2b) является однородной, в то время как у образцов сплава Ю1 (рис. 2c, 2d) на сером фоне наблюдаются светлые включения диаметром менее 10 мкм. Эти включения, судя по их форме на фотографиях, также как и поры выделяются преимущественно

Таблица 1

Результаты измерения плотности (ρ) образцов сплавов Х30К20, Ю1 и Ю1* после спекания и расчет относительной плотности ($\rho_{\text{отн}}$)

Сплав	Плотность, ρ , г/см ³	Теоретическая плотность, $\rho_{\text{теор}}$, г/см ³	Относительная плотность, $\rho_{\text{отн}}$, %
Х30К20	7,65 – 7,69	7,87	97,2 – 97,8
Ю1	7,3 – 7,37	7,82	93,3 – 94,1
Ю1*	7,45 – 7,48	7,82	95,2 – 95,6

The results of measuring the density (ρ) of samples of Kh30K20, Yu1 and Yu1* alloys after sintering and calculating the relative density (ρ_{rel})

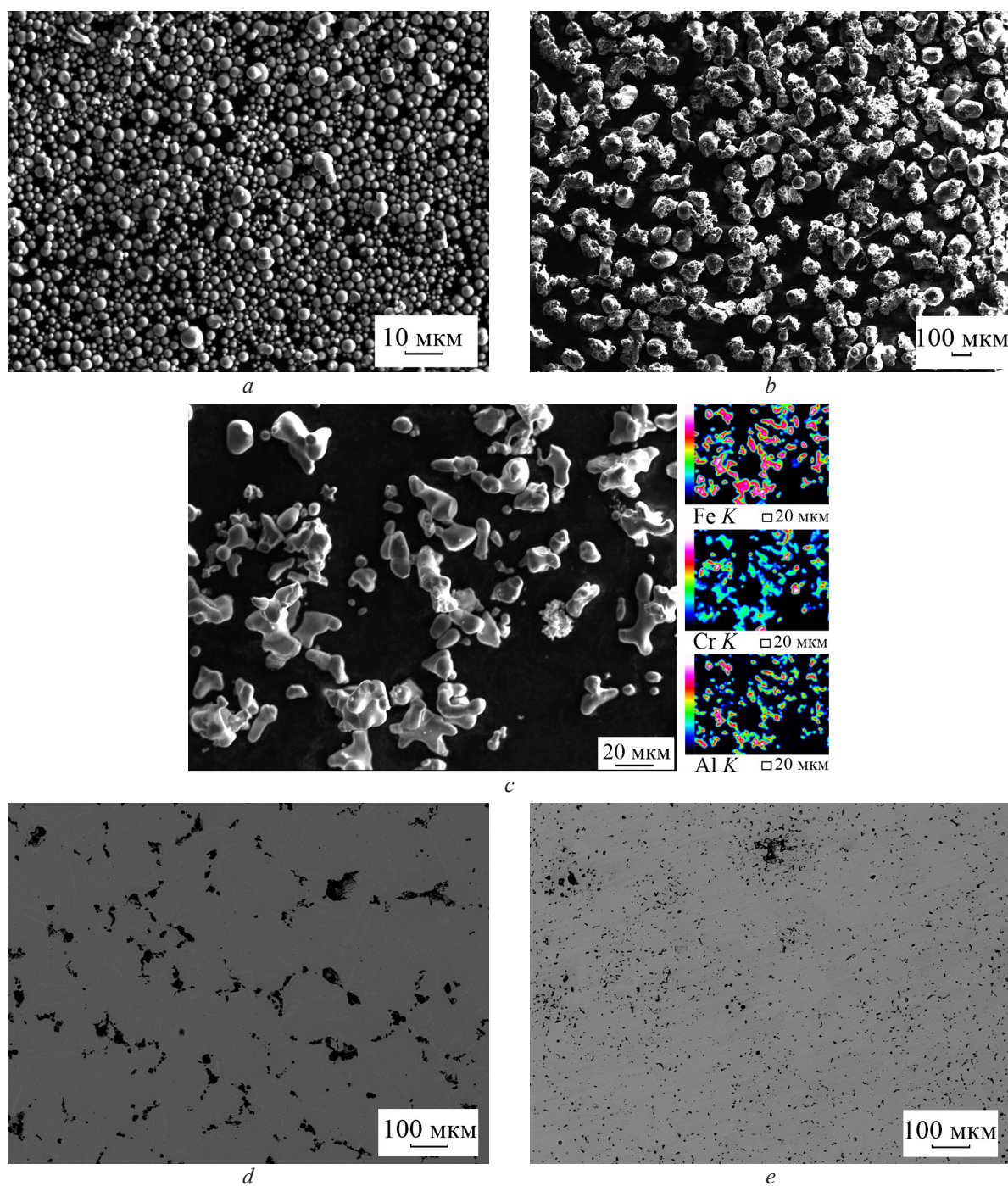


Рис. 1. СЭМ-изображения порошков карбонильного железа ВС (а), алюминия АД1 (b), лигатуры ПВ-Х25Ю6 и карты элементов (с); сплавов Ю1 (d) и Ю1* (e) после полного цикла ТО.

Fig. 1. SEM images of powders of carbonyl iron VS (a), aluminum AD1 (b), alloying composition PV-Kh25Yu6 and maps of elements (c); microsections of Yu1 (d) and Yu1* (e) alloys after a complete HT cycle.

по границам зерен. У обоих сплавов в зависимости от условий ТО отличий в структуре не наблюдается. ЭДС-анализ (табл. 2) показал различия по

концентрациям Cr и Co в матрице и светлых включениях на рис. 3d. В светлых включениях отмечается повышенное содержание кобальта, и снижение

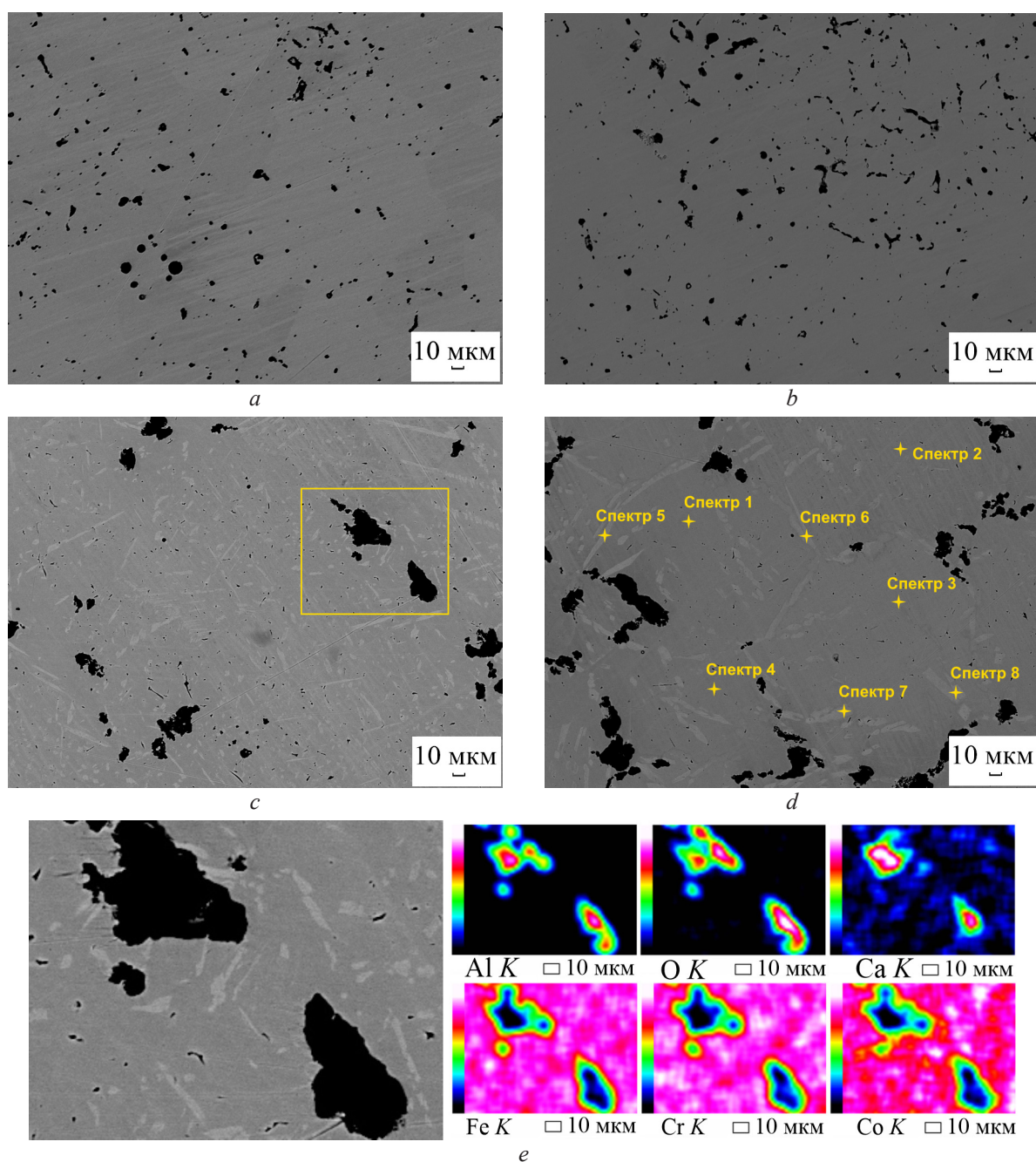


Рис. 2. СЭМ-изображения порошковых сплавов Ю1*: $a - T_1 = 640^\circ\text{C}$, $b - T_1 = 650^\circ\text{C}$; и Ю1: $c - T_1 = 640^\circ\text{C}$, $d - T_1 = 650^\circ\text{C}$ после полного цикла ТО; $e -$ карты элементов в выделенной области на c .

Fig. 2. SEM images of powder alloys Yu1*: $a - T_1 = 640^\circ\text{C}$, $b - T_1 = 650^\circ\text{C}$; and Yu1: $c - T_1 = 640^\circ\text{C}$, $d - T_1 = 650^\circ\text{C}$ after a complete HT cycle; $e -$ maps of elements in the selected area in the image c .

концентрации хрома. Разница в концентрациях Cr и Co между матрицей и включениями составляет 2 – 3 %. Содержание Fe во включениях также больше по сравнению с матрицей, но разница составляет менее 1 %. Согласно результатам анализа

содержание Al как в матрице, так и в светлых включениях меньше 0,5 % при заявленной концентрации в сплавах 1 %.

Матрица образцов Fe – Cr – Co сплавов после ТО должна представлять собой твёрдый раствор

Таблица 2

Результаты ЭДС-анализа в точках, указанных на рис. 2d (масс. %)

Table 2

EDX analysis results at the points indicated in Fig. 2d (wt. %)

Спектр	Матрица				Спектр	Светлые включения			
	Содержание, масс. %					Содержание, масс. %			
	Fe	Cr	Co	Al		Fe	Cr	Co	Al
1	49,46	30,53	19,57	0,44	5	50,16	27,80	21,64	0,40
2	49,39	30,70	19,40	0,50	6	50,26	27,90	21,39	0,45
3	49,36	30,77	19,46	0,40	7	50,30	27,85	21,49	0,37
4	49,78	30,83	19,50	0,38	8	49,98	28,04	21,57	0,41
Средние значения	49,50	30,71	19,48	0,43	—	50,18	27,90	21,52	0,41

α -фазы с ОЦК структурой, а светлые включения с учетом различий в концентрации элементов могут быть следами немагнитной γ -фазы аналогично нашим исследованиям в работе [17]. Подробнее об этом будет сказано далее в разделе РФА.

Алюминий преимущественно концентрируется в темных включениях (рис. 2e), которые представляют собой оксидные фазы, сформированные на месте пор. Обычно подобные включения в Fe – Cr – Co сплавах являются оксидами хрома, однако в данном случае согласно результатам элементного анализа происходит окисление алюминия. При высоких температурах в ходе спекания может проявляться локальный эффект алюмотермии, когда алюминий восстанавливает хром из его оксида и сам переходит в оксид Al_2O_3 . В этих включениях отмечено также присутствие кальция, не входящего в состав исходной шихты. Наличие кальция объясняется тем, что он является примесью в исходном порошке хрома.

Рентгенофазовый анализ

На рис. 3 представлены рентгенограммы образцов сплавов Ю1 и Ю1* после ТО при температуре $T_1 = 640^\circ C$ и $650^\circ C$, а также исходного сплава Х30К20 ($T_1 = 645^\circ C$).

Согласно дифрактограммам (рис. 3) сплавы представляют собой твердый раствор с ОЦК структурой с параметром элементарной ячейки 2,873 Å для сплава Х30К20 и 2,877 Å для сплавов Ю1 и Ю1*. Стоит отметить, что ОЦК-фаз может быть две, однако их параметры элементарной ячейки близки, поэтому выделить их отдельно не представляется возможным. В образце сплава Ю1 при $T_1 = 640^\circ C$ (рис. 3, спектр d) зафиксированы следы фазы на основе железа с ГЦК структурой (γ -фаза) и тетрагональной σ -фазы, однако их содержание

крайне мало. Светлые включения, наблюдаемые на СЭМ-фотографиях сплава Ю1 (рис. 2c, 2d), судя по всему, являются выделениями γ -фазы, аналогично нашим прошлым исследованиям [17], как уже было отмечено выше. На это указывает и повышенное содержание Co в них, так как с увеличением концентрации Co в Fe – Cr – Co сплавах область γ -фазы расширяется. Что касается σ -фазы, то её элементный состав очень близок к α -фазе, а содержание крайне мало, поэтому выявить её наличие можно лишь химическим травлением.

Алюминий является сильным α -стабилизатором в сплавах Fe – Cr и Fe – Cr – Co, а также подавляет формирование σ -фазы при ТО. Однако при использовании лигатуры отмечено появление нежелательных фаз в образцах. Для сплава Х30К20

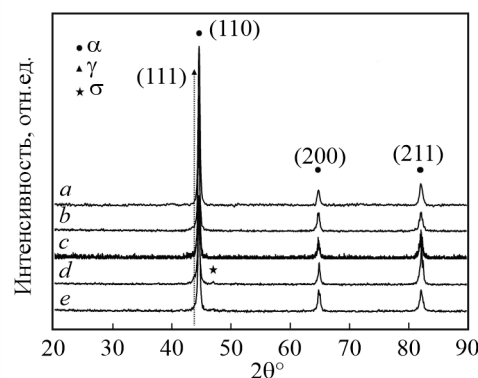


Рис. 3. Дифрактограммы образцов порошковых сплавов Х30К20 (a), Ю1*: b — $T_1 = 640^\circ C$, c — $T_1 = 650^\circ C$; и Ю1: d — $T_1 = 640^\circ C$, e — $T_1 = 650^\circ C$ после полного цикла ТО.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of samples of powder alloys Kh30K20 (a), Yu1*: b — $T_1 = 640^\circ C$, c — $T_1 = 650^\circ C$; and Yu1: d — $T_1 = 640^\circ C$, e — $T_1 = 650^\circ C$ after a complete HT cycle.

Таблица 3

Результаты измерения магнитных свойств сплавов Х30К20, Ю1 и Ю1* при различных температурах обработки (T_1)

Table 3

The results of measuring the magnetic properties of Kh30K20, Yu1 and Yu1* alloys at different treatment temperatures (T_1)

Сплав	Температура обработки, T_1 , °С	Остаточная индукция, B_r , Тл	Коэрцитивная сила, H_c , кА/м	Максимальное энергетическое произведение, $(BH)_{\max}$, кДж/м ³
Х30К20	635	0,9	27,1	8,1
	640	0,93	37,4	12,9
	645	0,87	45,1	14,4
	650	0,86	48,2	14,6
Ю1	635	0,62	35,6	7,8
	640	0,66	43,2	10,2
	645	0,6	46,5	9,0
	650	0,54	40,3	6,6
Ю1*	635	0,86	35,6	12,2
	640	0,85	46,7	15,1
	645	0,77	48,4	12,9
	650	0,7	41,5	9,1

с повышенным содержанием кобальта появление γ -фазы на стадии спекания при $T = 1400$ °С согласно диаграммам равновесия маловероятно, но возможно, если учитывать недостаточную однородность исходной шихты после смешивания. В областях с повышенным содержанием кобальта в процессе спекания могут формироваться выделения γ -фазы, которые не устроятся при дальнейшей обработке. Появление γ -фазы замедляет диффузионные процессы, поскольку коэффициент диффузии в γ -Fe согласно исследованиям [18] на 2 порядка ниже по сравнению с α -Fe, из-за чего относительная плотность образцов также снижается.

Магнитные свойства

Результаты измерения магнитных свойств сплавов категории Х30К20, легированных алюминием представлены в табл. 3. У сплава Х30К20 при $T_1 = 630$ и 655 °С мы ранее наблюдали заметное уменьшение показателей магнитных свойств, поэтому интервал температур T_1 для всех исследованных сплавов составил $635 - 650$ °С. Сравнительная характеристика показана на рис. 4. Кривые гистерезиса сплавов Ю1 и Ю1* представлены на рис. 5.

Сравнение магнитных свойств образцов сплавов Ю1 и Ю1* с добавками алюминия (табл. 3, рис. 4 и 5) показало, что при использовании элементного порошка АД1 материал обладает лучшими характеристиками по сравнению с порошком лигатуры ПВ-Х25Ю6. Для сравнения, наилучшие показатели магнитных свойств у сплава Ю1 ($B_r = 0,66$ Тл,

$H_c = 43,2$ кА/м и $(BH)_{\max} = 10,2$ кДж/м³), а у сплава Ю1* ($B_r = 0,85$ Тл, $H_c = 46,7$ кА/м и $(BH)_{\max} = 15,1$ кДж/м³) наблюдаются при $T_1 = 640$ °С.

Наибольшая разница между сплавами Х30К20, Ю1 и Ю1* проявляется в значениях остаточной индукции B_r (рис. 4а). Температурные зависимости B_r в целом похожи и носят монотонно-убывающий характер, однако значения B_r у сплава Ю1* ниже на 5 – 15 %, а у сплава Ю1 на 30 – 35% по сравнению со сплавом Х30К20. Можно отметить определенную корреляцию с показателями относительной плотности и появлением следов немагнитных фаз — всё это приводит к снижению значений B_r .

Отличие от B_r зависимости коэрцитивной силы H_c и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ от T_1 имеют преимущественно экстремальный характер с максимумом в районе температур $T_1 = 640 - 645$ °С (рис. 4б, 4с). Показатели H_c в исследованном интервале температур T_1 у сплавов с добавками алюминия, напротив, выше по сравнению со сплавом Х30К20 в трех точках (рис. 4б). Что касается максимальных значений H_c , то они у исследуемых сплавов Х30К20, Ю1 и Ю1* близки — 48,2, 46,5 и 48,4 кА/м, соответственно.

В нашем случае $(BH)_{\max}$ в большей степени зависит от уровня B_r , поэтому максимальное значение у сплава Ю1 (10,2 кДж/м³) также на 30 – 35 % ниже, чем у сплавов Ю1* (15,1 кДж/м³) и Х30К20 (14,6 кДж/м³). У сплава Ю1* было зафиксировано наибольшее значение $(BH)_{\max}$ за счет гораздо более высокой коэрцитивной силы по сравнению со сплавом Х30К20 при $T_1 = 640$ °С.

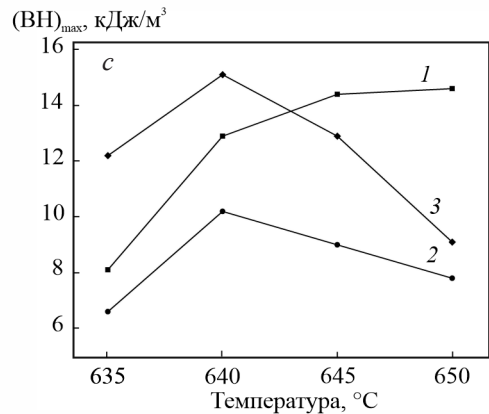
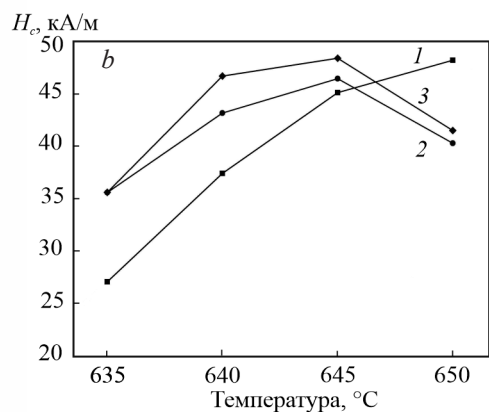
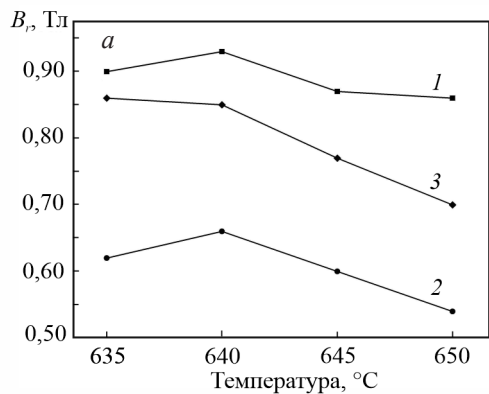


Рис. 4. Зависимости B_r (a), H_c (b) и $(BH)_{max}$ (c) изотропных сплавов X30K20 (1), Ю1 (2) и Ю1* (3) от температуры T_1 .

Fig. 4. Dependences of B_r (a), H_c (b) and $(BH)_{max}$ (c) of isotropic alloys X30K20 (1), Yul (2) and Yul* (3) on temperature T_1 .

Таким образом легирование алюминием не приводит к увеличению магнитных свойств. Большую роль в этом, судя по всему, играет повышенная остаточная пористость порошковых магнитотвердых сплавов. Максимальные значения H_c и $(BH)_{max}$ у сплавов Ю1* и X30K20 практиче-

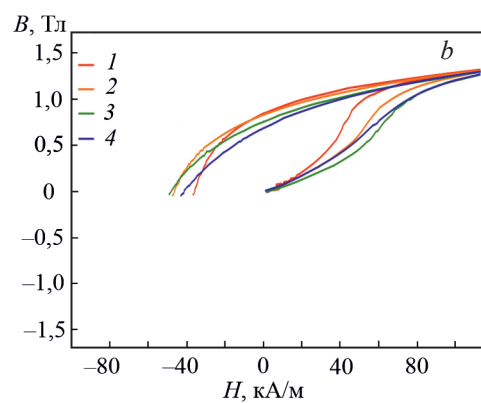
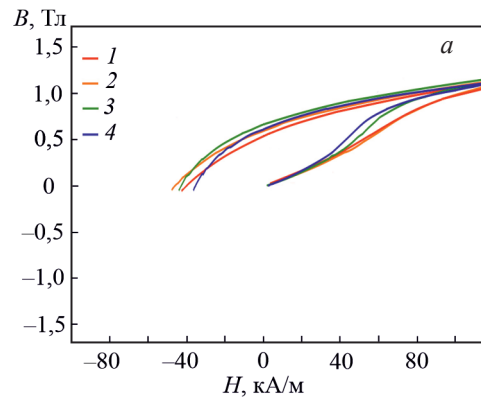


Рис. 5. Кривые гистерезиса образцов сплавов Ю1 (a) и Ю1* (b) при различных режимах ТО: 1 — 635 °C, 2 — 640 °C, 3 — 645 °C, 4 — 650 °C.

Fig. 5. Hysteresis curves of samples of Yul (a) and Yul* (b) alloys under different HT modes: 1 — 635 °C, 2 — 640 °C, 3 — 645 °C, 4 — 650 °C.

ски идентичны, и при этом лишь немного отличаются температурные зависимости, а по уровню B_r сплав X30K20 обладает наилучшими показателями. Использование лигатуры ПВ-Х25Ю6 приводит к снижению магнитных свойств, главным образом — остаточной индукции.

Механические свойства

Исследования механических свойств сплавов X30K20, Ю1 и Ю1* проводили на образцах после полного цикла ТО. Для испытаний были отобраны образцы с максимальным или оптимальным набором магнитных свойств (X30K20 — $T_1 = 650$ °C; Ю1 и Ю1* — $T_1 = 640$ °C). Максимальную нагрузку при испытании в зависимости от образца варьировали от 6 до 8 т. Кривые деформирования представлены на рис. 6. Значения предела текуче-

Таблица 4

Результаты определения предела текучести $\sigma_{0,2}$, прочности на сжатие σ_c и деформации при разрушении ϵ_f образцов сплавов X30K20, Ю1 и Ю1*

Table 4

Results of determining the yield strength $\sigma_{0,2}$, compressive strength σ_c , and fracture strain ϵ_f for samples of Kh30K20, Yu1, and Yu1* alloys

Сплав	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа	Прочность на сжатие, σ_c , МПа	Деформация при разрушении ϵ_f , %
X30K20	1100 ± 30	> 1800	> 20
Ю1	1050 ± 30	> 1770	> 20
Ю1*	1250 ± 30	> 1670	> 17,5

сти $\sigma_{0,2}$, прочности на сжатие σ_c и деформации при разрушении ϵ_f представлены в табл. 4.

Анализ кривых нагружения (рис. 6) показывает, что все исследуемые сплавы X30K20, Ю1 и Ю1* являются достаточно пластичными и деформируются без разрушения как минимум до 17,5 – 20 % степени деформации ϵ . Исследованные сплавы обладают высокими значениями предела текучести $\sigma_{0,2}$ (табл. 4). Различия предела текучести сплавов Ю1 и Ю1* в зависимости от источника алюминия скорее всего определяются разницей в пористой структуре (рис. 1d, 1e). Более крупные поры в сплаве Ю1 приводят к снижению значений $\sigma_{0,2}$. При этом наличие оксида Al_2O_3 может оказывать упрочняющий эффект, в результате чего сплав Ю1* имеет самое высокое значение $\sigma_{0,2}$.

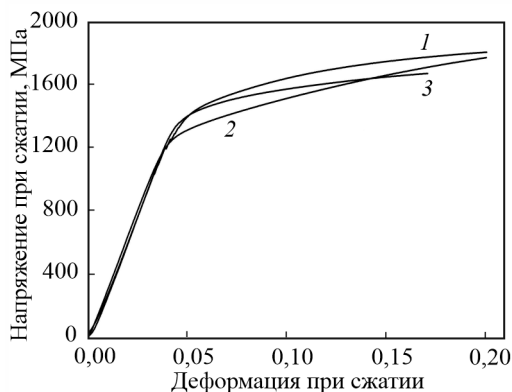


Рис. 6. Кривые нагружения при испытании на сжатие образцов сплавов X30K20 (1), Ю1 (2) и Ю1* (3) с оптимальными магнитными свойствами.

Fig. 6. Loading curves during compression tests of Kh30K20 (1), Yu1 (2) and Yu1* (3) alloy samples with optimal magnetic properties.

Выводы

Проведены сравнительные исследования влияния легирования чистым алюминием и железо-хром-алюминиевой лигатурой на структуру, магнитные и механические свойства порошкового высококобальтового сплава X30K20.

Показатели относительной плотности порошкового сплава X30K20 снижаются с 97 – 98 % до 93 – 95,5 % при легировании алюминием. Отмечены различия в пористой структуре после спекания при одинаковых условиях в зависимости от источника алюминия. У сплава Ю1, в который вводили лигатуру ПВ-Х25Ю6, форма пор разветвленная, а сами поры гораздо крупнее, что указывает на неполное спекание. При использовании лигатуры свою роль в ухудшении спекаемости также играет тот факт, что в систему вводятся частицы железа и хрома, отличающиеся по характеристикам от элементных порошков, являющихся основой для шихты. У сплава Ю1*, легированного элементарным порошком алюминия, поры распределены более равномерно, а их форма становится ближе к сферической.

Легирование алюминием не приводит к улучшению магнитных свойств сплава X30K20: максимальные значения H_c и $(BH)_{max}$ у них практически идентичны, а по уровню B_r сплав X30K20 обладает наилучшими показателями. Использование лигатуры ПВ-Х25Ю6 снижает магнитные свойства, главным образом B_r . Основными причинами вероятнее всего служат понижение относительной плотности и появление следов немагнитных фаз.

Оптимальный интервал температур T_1 при ТО для исследованных в работе изотропных сплавов оказался достаточно узким, а сами сплавы — чувствительными к условиям ТО. Для нелегированного сплава X30K20 оптимальный интервал температур T_1 составляет 645 – 650 °С. Легирование алюминием смещает оптимальный интервал температур T_1 в сторону более низких температур порядка 640 – 645 °С.

Исследованные сплавы X30K20, Ю1 и Ю1* обладают высокими значениями предела текучести $\sigma_{0,2} = 1050 - 1250$ МПа при испытаниях на сжатие. Все сплавы деформировались без разрушения вплоть до максимальной степени деформации при испытании $\epsilon = 17,5 - 20$ % и являются достаточно пластичными.

Индивидуальное легирование алюминием, с точки зрения пористости и конечных свойств порошковых Fe – Cr – Co сплавов, является скорее нежелательным. Для снижения пористости алю-

миний возможно стоит применять совместно с добавками молибдена, который заметно улучшает спекаемость. Аллюминий в этом случае может играть роль в повышении прочности и пластичности материала.

Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ РАН № 075-01176-23-00

Литература/References

1. Kaneko H., Homma M., Nakamura K. New Ductile permanent magnet of Fe–Cr–Co system. AIP Conference Proceedings, 1972, v. 5, no.1, pp. 1088 – 1092.
2. Tao S., Ahmad Z., Khan I.U. et al. Effects of Sm on structural, textural and magnetic properties of Fe–28Cr–20Co–3Mo–2V–2Ti hard magnetic alloy. Journal of Alloys and Compounds, 2020, v. 816, art. 152619.
3. Tao S., Ahmad Z., Zhang P. et al. Enhancement of magnetic and microstructural properties in Fe–Cr–Co–Mo–V–Zr–Y permanent magnetic alloy. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, v. 484, pp. 88 – 94.
4. Han X. H., Bu S. J., Wu X. et al. Effects of multi-stage aging on the microstructure, domain structure and magnetic properties of Fe–24Cr–12Co–1.5Si ribbon magnets. Journal of Alloys and Compounds, 2017, v. 694, pp. 103 – 110.
5. Sud'enkov Yu.V., Sarnatskii V.M., Smirnov I.V. Orientation magnetic phase transition induced by shock loading of the Fe–Cr–Co alloy. Physics of the Solid State, 2017, v. 59, pp. 287 – 291.
6. Generalova K.N., Ryaposov I.V., Shatsov A.A. Effect of Mo and W additions on the magnetic hysteresis properties of a powder ridge alloy. Metal Science Heat Treatment, 2020, v. 61, no. 9 – 10, pp. 657 – 662.
7. Amini Rastabi R., Ghasemi A., Tavvoosi M., Sodaee T. Magnetic characterization of nanocrystalline Fe_{80-x}Cr_xCo₂₀ (15 ≤ x ≤ 35) alloys during milling and subsequent annealing. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, v. 416, pp. 174 – 180.
8. Мариева М.А., Шацов А.А. Управление гистерезисными свойствами в порошковых сплавах на основе системы Fe–Cr–Co. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2021, № 3, с. 14 – 21.
- Marieva M.A., Shatsov A.A. Upravlenie gisterезисnymi svoistvami v poroshkovih splavah na osnove sistemi Fe–Cr–Co [Control of hysteretic properties in powder alloys based on the Fe–Cr–Co system]. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeny. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya [Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings], 2021, no. 3, pp. 14 – 21. (In Russ.).
9. Ustyukhin A.S., Ankudinov A.B., Zelensky V.A. et al. Synthesis, thermal treatment, and characterization of sintered hard magnetic Fe–30Cr–16Co alloy. Journal of Alloys and Compounds, 2022, v. 902, art. 163754.
10. Ефремов Д.Б., Герасимова А.А. Получение магнитов из материала системы Fe – Cr – Co методами селективного лазерного спекания. Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия, 2021, т. 64, № 10, с. 721 – 727.
- Efremov D.V., Gerasimova A.A. Production of Fe–Cr–Co-based magnets by selective laser sintering. Steel in Translation, 2021, v. 51, no. 10, pp. 688 – 692.
11. Kaneko H., Homma M., Okada M., Fukunada T. Fe–Cr–Co permanent magnet alloys containing Nb and Al. IEEE Transactions on Magnetics, 1975, v. 11, no. 5, pp. 1440 – 1442.
12. Mukhamedov B.O., Ponomareva A.V., Abrikosov I.A. Spinodal decomposition in ternary Fe–Cr–Co system. Journal of Alloys and Compounds, 2017, v. 695, pp. 250 – 255.
13. Zhuang C., Xu Z., Huang S. et al. In situ synthesis of a porous high-Mn and high-Al steel by a novel two-step pore-forming technique in vacuum sintering. Journal of Materials Science & Technology, 2020, v. 39, pp. 82 – 88.
14. Xu Z., Liang J., Chen Y. et al. Sintering of a porous steel with high-Mn and high-Al content in vacuum. Vacuum, 2022, v. 196, art. 110746.
15. Bon-Uk Koo, Su-in Lee, Dahee Park et al. Fabrication of Fe–Cr–Al porous metal with sintering temperature and times. Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, 2015, v. 22, no. 2, pp. 100 – 104.
16. Ustyukhin, A.S., Zelenskii, V.A., Milyaev, I.M. et al. Studies of properties of isotropic hard magnetic powder alloys Fe–30Cr–20Co–2Mo (Kh30K20M2) doped with niobium. Steel in Translation, 2022, v. 52, no. 10, pp. 996 – 1002.
17. Устюхин А.С., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., и др. Исследование фазового состава порошковых магнитотвердых сплавов Fe-30Cr-(8-24)Co, спеченных при различных температурных режимах. Доклады Академии Наук. Серия: Физическая химия, 2018, т. 483, № 2, с. 170 – 174.
- Ustyukhin A.S., Ankudinov A.B., Zelensky V.A. et al. Phase composition of powder hard magnetic Fe–30Cr–(8–24)Co alloys sintered under different temperature conditions. Doklady Physical Chemistry, 2018, v. 482, pp. 140 – 144.
18. Alberry P.J., Haworth C.W. Interdiffusion of Cr, Mo, and W in iron. Metal Science, 1974, v. 8, no. 1, pp. 407 – 412.

*Статья поступила в редакцию — 10.05.2023 г.
после доработки — 01.06.2023 г.
принята к публикации — 02.06.2023 г.*

Устюхин Алексей Сергеевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, младший научный сотрудник, специалист в области порошковой металлургии и наноматериалов. E-mail: fcbneo@yandex.ru.

Зеленский Виктор Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области порошковой металлургии и наноматериалов. E-mail: zelensky55@bk.ru.

Миляев Игорь Матвеевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области материаловедения и магнитотвердых материалов. E-mail: imilyaev@mail.ru.

Алымов Михаил Иванович — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (142432, Московская обл, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, д. 8), директор Института, чл.-корр. РАН, доктор технических наук, специалист в области порошковой металлургии и наноматериалов. E-mail: alytov.mi@gmail.com.

Ашмарин Артем Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), заведующий лабораторией, кандидат технических наук, специалист в области рентгеноструктурных исследований. E-mail: ashmarin_artem@list.ru.

Анкудинов Алексей Борисович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), старший научный сотрудник, специалист в области порошковой металлургии и наноматериалов. E-mail: a-58@bk.ru.

Сергиенко Константин Владимирович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), младший научный сотрудник, специалист в области металлургии титановых сплавов. E-mail: shulff@ya.ru.

The synthesis and magnetic hysteresis properties of aluminum doped powder isotropic hard magnetic Fe – Cr – Co alloy

**A. S. Ustyukhin, V. A. Zelensky, I. M. Milyaev, M. I. Alymov, A. A. Ashmarin,
A. B. Ankudinov, K. V. Sergienko**

In the present work, hard magnetic Fe – 30 Cr – 20 Co alloys with aluminum doping in an amount of 1 wt. % were obtained. Two different sources of aluminum were used: elemental aluminum powder and iron-chromium-aluminum alloying composition. Density studies have shown that the addition of aluminum increases the porosity of the material from 2 – 3 % to 4.5 – 7 %. The greatest porosity was observed when using the alloying composition. Differences were found in the pore structure after sintering under the same conditions depending on the aluminum source. When using the alloying composition, the pores have a branched shape, which indicates incomplete sintering. When using elemental aluminum powder, the pores are more evenly distributed, and their shape becomes closer to spherical. According to the XRD results, when using the alloying composition the material contains traces of non-magnetic γ and σ phases after a complete treatment cycle. Studies of the magnetic properties have shown that aluminum doping of the Fe – 30 Cr – 20 Co alloy does not lead to an increase in the values. When using the alloying composition, magnetic properties, mainly the residual induction (B_r), are decreased. The alloys studied in the present work turned out to be sensitive to heat treatment conditions. Optimum values of magnetic properties when using the alloying composition: $B_r = 0.66$ T, $H_c = 43.2$ kA/m and $(BH)_{\max} = 10.2$ kJ/m³; and when using elemental powder: $B_r = 0.85$ T, $H_c = 46.7$ kA/m and $(BH)_{\max} = 15.1$ kJ/m³. The alloys studied in the work during compression tests were deformed without destruction up to the maximum degree of deformation $\epsilon = 17.5 - 20$ % and have high values of the yield strength $\sigma_{0.2} = 1050 - 1250$ MPa.

Keywords: powder metallurgy, Fe – Cr – Co alloys, porosity, heat treatment, magnetic hysteresis properties, mechanical properties.

Ustyukhin Alexey — Baikov Institute of Metallurgy & Materials Science, RAS (Leninskii Prospekt 49, Moscow 119334), PhD (Eng), junior researcher, specialist in the field of powder metallurgy and nanomaterials. E-mail: fcbneo@yandex.ru.

Zelensky Victor — Baikov Institute of Metallurgy & Materials Science, RAS (Leninskii Prospekt 49, Moscow 119334), PhD (Phys and Math), leading researcher, specialist in the field of powder metallurgy and nanomaterials. E-mail: zelensky55@bk.ru.

Milyaev Igor — Baikov Institute of Metallurgy & Materials Science, RAS (Leninskii Prospekt 49, Moscow 119334), Dr Sci (Eng), leading researcher, specialist in the field of materials science and hard magnetic materials. E-mail: imilyaev@mail.ru

Alymov Mikhail — Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (Academician Osipyan str., 8, Chernogolovka, Moscow Region, 142432), director of Institute, professor, corresponding member of Russian Academy of Sciences, specialist in the field of powder metallurgy and nanomaterials. E-mail: alymov.mi@gmail.com.

Ashmarin Artem — Baikov Institute of Metallurgy & Materials Science, RAS (Leninskii Prospekt 49, Moscow 119334), head of laboratory, PhD (Eng), specialist in the field of X-ray diffraction studies. E-mail: ashmarin_artem@list.ru.

Ankudinov Alexey — Baikov Institute of Metallurgy & Materials Science, RAS (Leninskii Prospekt 49, Moscow 119334), senior researcher, specialist in the field of powder metallurgy and nanomaterials. E-mail: a-58@bk.ru.

Sergienko Konstantin — Baikov Institute of Metallurgy & Materials Science, RAS (Leninskii Prospekt 49, Moscow 119334), junior researcher, specialist in the field of titanium alloys metallurgy. E-mail: shulff@ya.ru.