

Влияние поверхностно-активных добавок при помоле на процессы прессования, спекания и магнитные свойства порошкового сплава FeCrCoMoW

**М. И. Алымов, А. Б. Анкудинов, В. А. Зеленский,
И. М. Миляев, В. С. Юсупов, Т. А. Вомпе**

Рассмотрено влияние добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) (олеиновой и стеариновой кислоты) при помоле в различных средах (сухой помол, помол в воде и этиловом спирте) на процессы прессования, спекания и магнитные свойства магнитотвёрдого порошкового сплава, в масс. %: Fe – 30 Cr – 20 Co – 2 Mo – 2 W. Добавление стеариновой и олеиновой кислот при сухом и мокром помоле в количествах до 2 масс. % увеличивает плотность прессовки. Применение ПАВ при помоле в воде и этиловом спирте повышает плотность спеченных образцов. Показано, что в результате сухого и мокрого помола шихт с добавлением ПАВ происходит только накопление дефектов в кристаллической структуре частиц, при этом образования дополнительных фаз не обнаружено. Высокие магнитные гистерезисные свойствами образцов получены при помоле в среде этилового спирта с добавлением 1 % стеариновой кислоты.

Ключевые слова: порошковые сплавы, постоянные магниты, поверхностно-активные вещества, помол, прессование, спекание, магнитные свойства, коэрцитивная сила, остаточная индукция, максимальное энергетическое произведение.

The effect of surfactant additives (stearic and oleic acids) with a variety of milling (dry milling, milling in water and ethyl alcohol) on the process of pressing, sintering and magnetic properties of the Fe – 30 Cr – 20 Co – 2 Mo – 2 W powder alloy was studied. The addition of stearic and oleic acids during dry or wet milling up to 2 wt. % increases the density of the pressing sample. The use of surfactant admixture during milling in water and ethanol increases the density of the sintered samples. It was shown by X-ray phase analysis that only accumulation of defects in the crystal structure of the particles and no formation of additional phases occurs during dry or wet milling mixture with the addition of surfactant admixture. The maximum magnetic properties were found during milling in ethyl alcohol with 1 % stearic acid.

Keywords: powder alloys, permanent magnets, surfactant admixture, milling, pressing, sintering, magnetic properties, coercive force, residual induction, maximum energy product.

Введение

Деформируемые магнитотвёрдые материалы (МТМ) системы Fe – Cr – Co применяют преимущественно для производства малогабаритных постоянных магнитов (ПМ). Формообразование магнитов из этих сплавов обычно производят классическими методами обработки металлов давлением (прокаткой, штамповкой, вырубкой и т. д.) из сортового проката, поставляемого заводами металлургической промышленности, либо методом

точного литья по выплавляемым моделям. За прошедшие годы было уделено недостаточно внимания вопросу изготовления ПМ из FeCrCo МТМ методами порошковой металлургии [1]. Это связано с тем обстоятельством, что технологию порошковой металлургии в производстве дисперсионно-твердеющих МТМ используют, как правило, для повышения их механических свойств (прочностных и пластических), а для FeCrCo МТМ эта проблема отсутствует. В [2 – 4] было показано, что ПМ, полученные методами порошковой металлургии,

практически не уступают по своим магнитным гистерезисным свойствам магнитам, изготовленным из проката. Возникший в последнее время интерес к вопросу об использовании методов порошковой металлургии для производства ПМ из МТМ системы Fe – Cr – Co, связан с возможностью использования большей части технологического оборудования предприятий, которые выпускают ПМ из магнито-твёрдых ферритов, редкоземельных сплавов на основе соединений SmCo₅, Sm₂Co₁₇, Nd₂Fe₁₄B, уменьшения объёма механической обработки ПМ и в целом снижения энергозатрат при мелкосерийном производстве ПМ [5 – 8].

Большое значение в процессе производства порошковых изделий имеет процедура подготовки шихт для прессования, в частности смешение и помол перед последующим прессованием. Известно [9], что одним из основных путей интенсификации процесса помола является применение ПАВ. Тонкое измельчение материалов наиболее энергоёмкий процесс. ПАВ сорбируются на образующихся в результате измельчения твёрдого тела новых поверхностях и понижают величину свободной поверхностной энергии. Работа образования поверхностей при этом уменьшается. ПАВ, адсорбируясь на поверхности измельчаемых материалов, проникают в микротрещины, создают плотные прослойки, понижающие силу притяжения твёрдых частиц, и препятствуют смыканию микротрещин, а также производят расклинивающее действие, что уменьшает работу, затрачиваемую на разрушение твёрдого тела. Создавая пленки на поверхности частиц, ПАВ уменьшают площадь и число контактов между частицами, предупреждают налипание и агрегирование. Поэтому, с учетом энергоёмкости процесса измельчения порошков, применение ПАВ часто является эффективным способом снижения конечной стоимости продукции.

Цель работы — экспериментальное исследование влияния поверхностно-активных добавок в процессе помола при подготовке шихтового материала на консолидацию порошков в процессе прессования и спекания, а также на магнитные гистерезисные свойства магнитотвёрдого порошкового сплава Fe – 30 Cr – 20 Co – 2 Mo – 2 W.

Методика эксперимента

Для экспериментальных исследований при приготовлении порошковых смесей использовали элементные порошки металлов: карбонильного железа марки ВС, хрома ПХС-1, кобальта ПК-1, порошки вольфрама, молибдена и кремния прямого восстановления с размером частиц менее 40 мкм.

Гомогенные порошковые смеси для экспериментов по помолу с применением ПАВ получали в турбулентном смесителе С 2.0. Смешение элементных порошков проводили в стеклянной емкости объемом 200 мл. Вместе с порошками засыпали 200 г стальных шаров диаметром 3 мм из стали ШХ-15. Смешивание проводили в течение 80 минут без промежуточных остановок.

Эксперименты по помолу подготовленных порошковых смесей были выполнены на мельнице Pulverizette-7. Помол проводили в течение 15 мин со скоростью 600 об./мин. Обработку выполняли с добавлением ПАВ, в качестве которых использовали стеариновую и олеиновую кислоты. Кроме сухого помола порошков проводили помол и в жидкой среде: дистиллированной воде и этиловом спирте.

В помольные емкости из закаленной стали объемом 80 мл засыпали обрабатываемую порошковую смесь массой 25 г. Далее к смеси добавляли стеариновую или олеиновую кислоту в количествах 0,3 %, 1 % и 2 % от массы обрабатываемого порошка. Затем засыпали 150 г стальных шаров диаметром 3 мм из стали ШХ-15. В случае обработки в жидкой среде в барабаны заливали по 20 мл соответствующей жидкости. Для минимизации окисления порошков помольные емкости вакуумировали в боксе, которые затем заполняли аргоном высокой чистоты. Этот процесс повторяли дважды. После этой процедуры помольные емкости закрывали крышками, и порошковую смесь обрабатывали в планетарной мельнице. Из всех обработанных порошков были спрессованы и спечены экспериментальные образцы. Часть образцов для сравнения была изготовлена из шихт, подвергнутых помолу без ПАВ.

Прессование шихт проводили на ручном прессе KNUTH-130042 в разъемной матрице диаметром 13,6 мм под давлением 600 МПа. Осуществляли одноосное одностороннее прессование, матрицу перед прессованием обрабатывали порошком стеарата цинка для уменьшения бокового трения. На засыпку брали 10 г порошка шихты. Диаметр всех полученных прессовок составлял около 13,6 мм, высота спрессованных образцов — 10,6 – 13,0 мм (этот параметр зависит от свойств прессуемых порошков и в частности от среды помола и примененного ПАВ и определяет плотность прессовки). Значения абсолютной плотности получали путем деления массы прессовок на объем, определяемый геометрическими характеристиками, которые измеряли с помощью микрометра с ценой деления 0,01 мм. Точность измерения плотности составляла ~0,3 %. Относительную плотность вычисляли делением абсолютной плотности на значение теоретической.

Спекание образцов проводили в шахтной вакуумной электропечи СШВ-1.2,5/25 И1 в вакууме не хуже 10^{-2} Па. Режим спекания был следующим:

- нагрев 30 – 40 мин до $T = 450$ °С;
- нагрев от 450 °С до температуры спекания 1,5 ч;
- выдержка 2,5 ч при температуре 1300 °С;
- охлаждение до $T = 450$ °С за 1,5 ч;
- медленное охлаждение образцов с печью до комнатной температуры T_k .

Плотность спеченных образцов вычисляли делением их массы на объем, который измеряли гидростатическим методом. Значение случайной ошибки величин абсолютной и относительной плотностей, полученных по такой методике $\sim 0,2$ %.

Магнитные гистерезисные свойства измеряли на гистерезисографе "Permagraph L". Термообработку спеченных порошковых образцов проводили по следующему режиму: закалка от 1250 °С в воде, нагрев до температуры 720 – 730 °С, выдержка в течение 3 – 5 мин, охлаждение в магнитном поле до 620 °С со скоростью 180 град./ч и охлаждение без магнитного поля от 620 до 500 °С со скоростью 8 град./ч. Всю термообработку, включая термомагнитную, осуществляли в лабораторной установке с панцирным электромагнитом, обеспечивающим напряженность магнитного поля $H = 320$ кА/м.

Рентгеноструктурный фазовый анализ проводили на дифрактометре ARLX"TRA, оснащённым детектором Пельтье, в CuK_{α} -излучении в угловом интервале 35 – 125 град. Расшифровку рентгенограмм выполняли путём их сравнения с картотекой PDF-2 международного центра дифракционных данных ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости плотности прессовок и спеченных образцов от количества стеариновой кислоты, введенной в процессе помола при подготовке шихт для прессования. Видно, что добавление ПАВ во всех случаях увеличивает плотность прессовок. Однако при сухом помоле и помол в жидких средах для плотности спеченных образцов существует принципиальное отличие зависимостей — плотность спеченных образцов становится выше, если при помол в жидких средах использовали большее количество стеариновой кислоты. Иная картина наблюдается при сухом помоле — с увеличением процента стеариновой кислоты плотность спеченных образцов уменьшается, хотя в целом имеет достаточно высокий уровень.

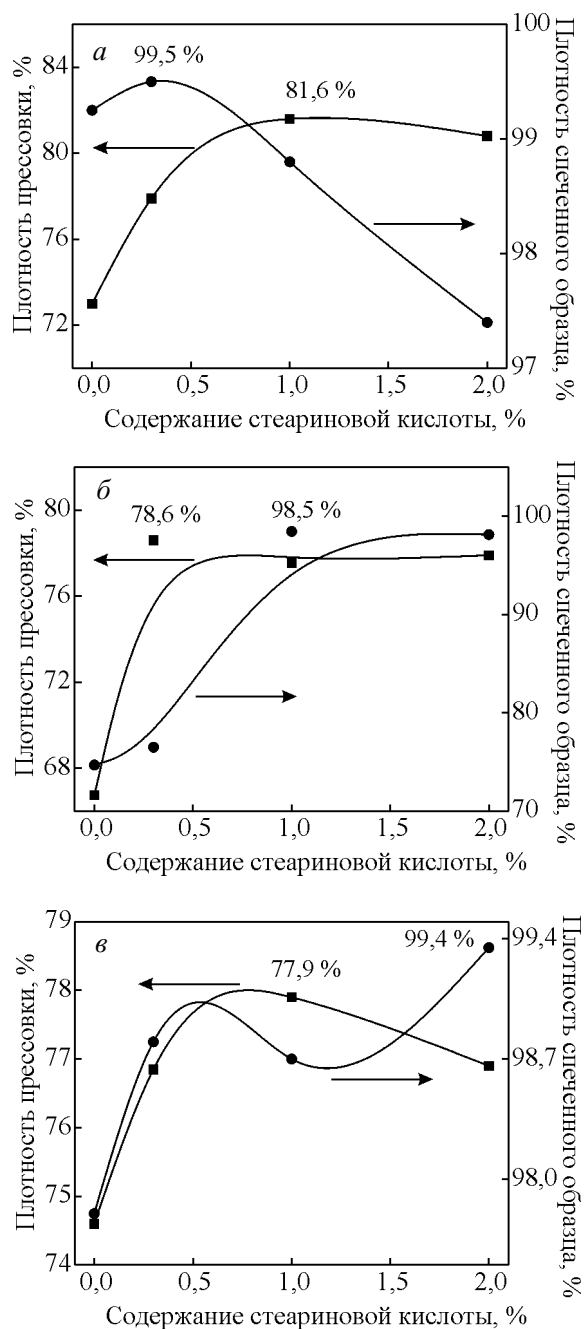


Рис. 1. Зависимость плотности прессовок ρ спеченных образцов от количества стеариновой кислоты: а — сухой помол; б — помол в воде; в — помол в этиловом спирте.

При обработке шихт в жидких средах существует прямая связь между плотностью спеченной заготовки и плотностью исходного порошкового компакта. Прессовки с более высокой плотностью после спекания превращаются в образцы с меньшей пористостью. В случае сухого помола наоборот —

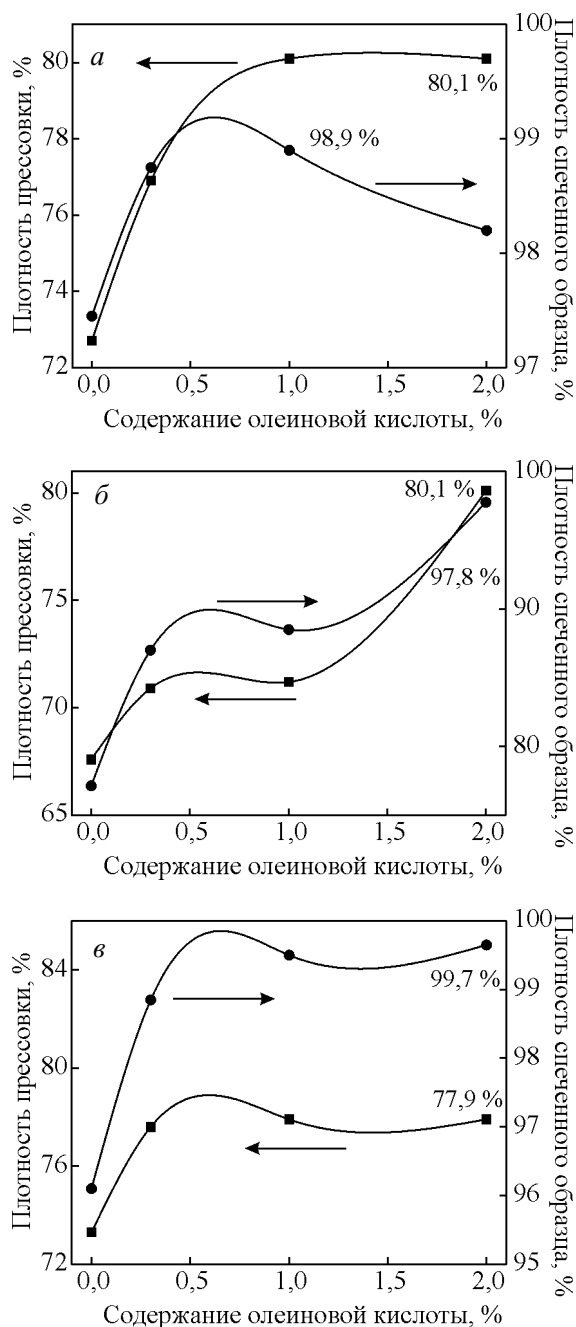


Рис. 2. Зависимость плотности прессовки ρ печенных образцов от количества олеиновой кислоты: *a* — сухой помол; *b* — помол в воде; *v* — помол в этиловом спирте.

прессовки с меньшей плотностью дают более плотный материал после спекания.

Все печенные образцы, кроме образцов, изготовленных из шихт, подвергнутых помолу в среде воды, имеют плотность выше 97,4 %. Образцы, приготовленные из шихт и подвергнутые помолу в

среде воды со стеариновой кислотой в количестве ≥ 1 %, сохраняют высокую плотность, величина которой выше 98 %. Однако применение стеариновой кислоты в меньших количествах или полное ее отсутствие снижает плотность печенных образцов до уровня ~ 75 %. Причина такого существенного увеличения пористости не ясна и требует отдельного исследования.

На рис. 2 представлены зависимости плотности прессовок и печенных образцов от количества олеиновой кислоты, введенной в процессе помола при подготовке шихт для прессования. Видно, что использование олеиновой кислоты, также как и добавка стеариновой кислоты, увеличивает плотность прессовок. Однако есть отличие зависимостей для плотности печенных образцов при сухом помолу и помолу в жидких средах. Печенные образцы становятся плотнее, если при помолу шихты в жидких средах используется большее количество олеиновой кислоты. При сухом помолу с увеличением процента олеиновой кислоты величина плотности меняется незначительно, хотя и превышает значение, когда помол проводили без нее.

Из прессовок с более высокой плотностью после спекания образуются образцы с большей плотностью, если при их изготовлении использовали шихты, обработанные в жидких средах. В случае сухого помола с добавками олеиновой кислоты от 0,3 до 2 % плотность печенного материала слабо зависит от плотности прессовки. Все печенные образцы, кроме образцов, изготовленных из шихт подвергнутых помолу в среде воды, имеют плотность выше 96,0 %. Для образцов из шихт, подвергнутых помолу в среде воды, наблюдается сильная зависимость плотности от процента олеиновой кислоты, используемой при помолу шихты, например, плотность ~ 98 % — при 2 % олеиновой кислоты. В случае, когда олеиновая кислота при помолу не использовалась, происходит уменьшение плотности печенных образцов до ~ 77 %. Причина такого существенного увеличения пористости также как и в случае со стеариновой кислотой не ясна. По-видимому, такое явление в обоих случаях имеет одинаковую природу.

Методом рентгеноструктурного фазового анализа были проведены исследования исходной смеси порошков и шихт, обработанных при различных условиях помола. На рис. 3 представлены рентгенограммы исходной порошковой смеси и двух шихт, обработанных с добавлением 1 % стеариновой кислоты в условиях сухого помола и в среде этилового спирта. В результате анализа представленных рентгенограмм установлено, что в структуре

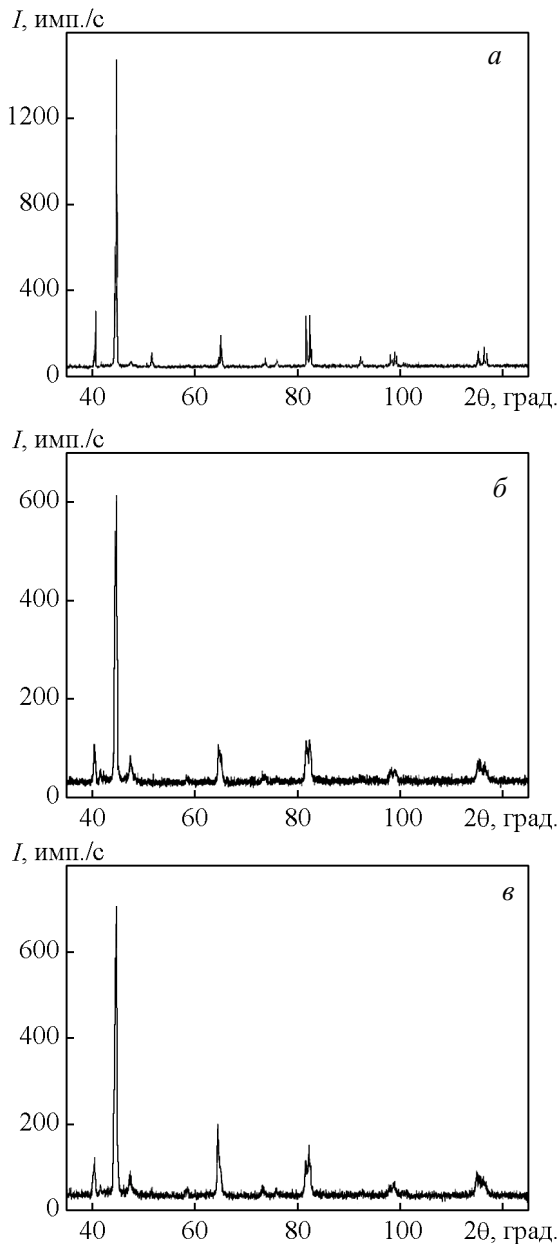


Рис. 3. Рентнограммы: а – исходная порошковая смесь; б – шихта после сухого помола; в – шихта после мокрого помола в среде этилового спирта.

обработанных порошковых шихт образование новых фаз не происходит. Видно, что после помола наблюдается уменьшение интенсивности рентгеновских пиков и эффект уширения линий, соответствующих элементам шихты по сравнению с исходной смесью. Наблюдаемые изменения связаны с уменьшением размеров областей когерентного рассеяния и накоплением дефектов кристаллической структуры частиц.

Таблица 1

Магнитные гистерезисные свойства образцов			
% ПАВ при помоле	B_r , Тл	H_{CB} , кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м ³
Сухой помол со стеариновой кислотой			
2	0,65	62,42	13,8
1	0,40	50,60	6,0
0,3	0,87	66,72	24,4
Без ПАВ	0,96	67,72	27,7
Сухой помол с олеиновой кислотой			
2	0,61	60,37	13,1
1	0,38	49,63	5,6
0,3	0,82	65,02	23,4
Без ПАВ	0,93	65,03	26,5
Помол с водой со стеариновой кислотой			
2	0,57	64,79	13,0
1	0,65	65,75	15,7
0,3	0,62	62,12	13,2
Без ПАВ	0,60	60,24	12,2
Помол с водой с олеиновой кислотой			
2	0,53	61,49	12,2
1	0,61	63,25	14,7
0,3	0,60	61,01	12,1
Без ПАВ	0,61	60,12	12,1
Помол со спиртом со стеариновой кислотой			
2	0,83	69,39	24,4
1	1,0	60,14	32,8
0,3	0,90	68,96	28,0
Без ПАВ	0,91	65,24	26,5
Помол со спиртом с олеиновой кислотой			
2	0,73	66,33	23,4
1	0,91	58,34	29,8
0,3	0,90	58,93	28,9
Без ПАВ	0,81	60,25	23,5

B_r — остаточная индукция, H_{CB} — коэрцитивная сила, $(BH)_{max}$ — максимальное энергетическое произведение.

В табл. 1 приведены значения магнитных гистерезисных свойств (остаточная индукция B_r , коэрцитивная сила H_{CB} и максимальное энергетическое произведение $(BH)_{max}$) образцов, полученных из шихт, обработанных с ПАВ. Видно, что свойства сильно зависят от среды помола, типа и количества использованного ПАВ. Применение воды в качестве среды для мокрого помола приводит к получению образцов с минимальными магнитными гистерезисными свойствами. Наилучшие результаты достигаются при использовании шихты, когда помол проводили в среде этилового спирта с 1 % стеариновой кислоты. Значения магнитных гистерезисных характеристик для этого образца: $B_r = 1,0$ Тл; $H_{CB} = 60,14$ кА/м; $(BH)_{max} = 32,8$ кДж/м³ при плотности $\rho = 98,9$ %. Помол с 1 % олеиновой кислоты также дает высокие характеристики магнитных гистерезисных свойств. Однако эти свойства уступают аналогичным свойствам образца, изготовленного из шихты с применением стеариновой кислоты.

Выводы

1. Методами порошковой металлургии из элементных порошков, обработанных совместно с ПАВ (олеиновая и стеариновая кислоты) в различных средах (сухой помол, помол в воде и этиловом спирте), получен магнитотвёрдый сплав Fe – 30 Cr – 20 Co – 2 Mo – 2 W. Высокие магнитные гистерезисные свойствами получены при помоле в среде этилового спирта с добавлением 1 % стеариновой кислоты: $B_r=1,0$ Тл; $H_{cb}=60,14$ кА/м; $(BH)_{\max}=32,8$ кДж/м³, при плотности $\rho=98,9\%$.

2. Использование стеариновой и олеиновой кислот при сухом и мокром помоле в количествах до 2 масс. % увеличивает плотность прессовок. Применение ПАВ при помоле в воде и этиловом спирте повышает плотность спеченных образцов.

3. Показано, что в результате сухого и мокрого помола шихт с добавлением ПАВ происходит накопление дефектов в кристаллической структуре частиц, в то время как образования дополнительных фаз не обнаружено.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта №14.513.11.0028.

Литература

1. Kaneko H., Homma M., Nakamura K. New ductile permanent magnet of Fe – Cr – Co system. AIP Conference Proceedings “Magnetism and Magnetic Materials”, 1971, no. 5, p. 1088 – 1092.
2. Green M.L., Sherwood R.C. and Wong C.C. Powder metallurgy processing of CrCoFe permanent magnet alloys containing 5 – 25 wt. % Co. Journal of Applied Physics, 1982, v. 53, no. 3, p. 2398 – 2400.
3. 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 – 37.
4. Миляев И.М., Алымов М.И., Юсупов В.С., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Миляев А.И. Влияние кремния и молибдена на магнитные гистерезисные свойства магнитотвёрдого порошкового сплава 22X15KA. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2011, № 4, с. 54 – 57.
5. Рясосов И.В., Шацов А.А. Особенности легирования, структура и свойства порошкового магнитотвёрдого сплава с повышенными эксплуатационными характеристиками. Перспективные материалы, 2009, № 1, с. 57 – 61.
6. Шацов А.А. Порошковые материалы системы Fe – Cr – Co. Металловедение и термическая обработка металлов, 2004, № 4, с. 17 – 20.
7. Шацов А.А. Способ изготовления магнитов из порошковых материалов на основе системы железо – хром – кобальт. Патент РФ 2 334 589. VRB B22F 3/12. Заявл. 11.10.2006 г., опубл. 20.04.2008 г.
8. Шацов А.А. Способ изготовления порошковых материалов системы Fe – Cr – Co для постоянных магнитов. Патент РФ 2 038 918. МКИ B22F 1/00; B22F 3/12 H01. Заявл. 22.10.1991 г., опубл. 09.07.1995 г.
9. Saryanarayana C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, 2001, v. 46, p. 1 – 184.

Статья поступила в редакцию 2.12.2013 г.

Алымов Михаил Иванович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), доктор технических наук, заведующий лабораторией, специалист в области порошковых наноматериалов. E-mail: alymov@ultra.imet.ac.ru.

Анкудинов Алексей Борисович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), старший научный сотрудник, специалист в области порошковых наноматериалов, прочности и пластичности материалов. E-mail: a-58@bk.ru.

Зеленский Виктор Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области порошковых материалов. E-mail: zelensky55@bk.ru.

Миляев Игорь Матвеевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области постоянных магнитов (магнитотвердых материалов). E-mail: imilyaev@mail.ru.

Юсупов Владимир Сабитович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), доктор технических наук, заведующий лабораторией, специалист в области пластической деформации. E-mail: yusupov@aport2000.ru.

Вомпе Татьяна Алексеевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), и.о. младший научный сотрудник, специалист в области магнитотвердых материалов. E-mail: tvompe@gmail.com.