

Вплив легуючих добавок і температури нагрівання на розмагнічування і точку Кюрі порошкових термомагнітних матеріалів на основі залізонікелевих сплавів

Я. А. Ситник, В. А. Маслюк, О. М. Блощаневич, А. І. Стегній

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: yaroslavsytnyk@gmail.com

Досліджено вплив добавок Ti і Cr на температуру розмагнічування і точку Кюрі порошкового термомагнітного матеріалу через визначення зусилля відриву його зразка від постійного магніту. По результатах зняття тягових характеристик термомагнітного елемента з поступовим нагріванням від 25 до 180 °С побудовано залежності їх зміни в умовах нагріву через кожні 10 °С. Встановлено, що матеріал складу 63% (мас.) Fe—33% (мас.) Ni—4% (мас.) Ti (температура спікання 1350 °С) має найкращі термомагнітні властивості у межах температур 20—150 °С, що близько до еталону зі сплаву 33H2X, отриманого методом плавки і вальцювання.

Ключові слова: термомагнітний матеріал, точка Кюрі, реле, електрокомутаційні пристрої, залізонікелеві сплави.

Вступ

Темпи прискорення науково-технічного прогресу в значній мірі залежать від підвищення якості існуючих і створення принципово нових матеріалів, що відповідають вимогам сучасної високоефективної техніки. Серед металевих матеріалів особливе місце займають прецизійні сплави як матеріали із заздалегідь заданими особливими фізичними властивостями. Переважна більшість з них є сплавами на основі металів підгрупи заліза (Fe, Co, Ni). Прецизійні сплави знаходять широке застосування в електроні та радіотехніці, аерокосмічній і ядерній, електронній і приладобудівній промисловості, а також в галузях промисловості, створюючих засоби зв'язку і автоматизовані системи, ЕОМ і мікропроцесори [1].

До прецизійних сплавів відносяться також термомагнітні матеріали (ТММ), особливістю яких є сильна залежність магнітної індукції від температури в певному інтервалі (у більшості випадків близько $-60...+150$ °С). Відомі термомагнітні матеріали на основі залізонікелевих сплавів типу “кальмалой” і “пермалой” досить давно використовуються в електротехніці і приладобудуванні головним чином як термокомпенсатори (магнітні шунти) і в пристроях захисту від неприпустимого нагрівання і струмового навантаження, рідше в конструкціях реле. Основним недоліком литих і прокатаних в стрічку термомагнітних матеріалів є і залишається сильна залежність температури Кюрі від незначних коливань їх хімічного складу, що робить їх практично непридатними для застосування в конструкціях комутаційних пристроїв (термореле). Так, зміна вмісту нікелю лише на 0,25% (мас.) зміщує точку Кюрі на 10 °С. Це

© Я. А. Ситник, В. А. Маслюк, О. М. Блощаневич, А. І. Стегній, 2018

вимагає корегування температури Кюрі промислових термомагнітних сплавів. Досягається це переплавленням з підшихтуванням Ni, Cr, Mn і Al після вальцювання стрічки, що збільшує кількість технологічних операцій і здорожчує вартість виготовлення термочутливих елементів із них. Тому технології порошкової металургії мають очевидні переваги перед традиційним одержанням таких сплавів: точне дозування і повне збереження компонентів в процесі їх отримання і створення нових прецизійних порошкових магнітомагнітних термомагнітних матеріалів із заданою точкою Кюрі. Крім того, це дозволить поєднати синтез порошкового термомагнітного матеріалу з безпосереднім виготовленням термочутливих елементів необхідної конфігурації із нього і суттєво економити дорогі та дефіцитні метали (Ni, Cr, Cu) для легування.

Разом з тим необхідно відзначити, що в науково-технічній літературі практично відсутні роботи по розробці порошкових термомагнітних матеріалів для комутаційних пристроїв. Значно більше публікацій про сплави на основі Fe—Ni з мінімальним температурним коефіцієнтом лінійного розширення, які містять 32—38% (мас.) Ni, типу інвар, що близькі до складу ТММ на залізонікелевій основі (31—36% (мас.) Ni) [2—5].

У зв'язку з цим доцільним є як з наукової, так і з прикладної точок зору проведення досліджень зі створення порошкових ТММ на залізонікелевій основі, легуваних, крім хрому, міді і марганцю, іншими елементами. Серед них, в першу чергу, зацікавленість викликають Ti і Cr.

Мета роботи — дослідити вплив добавок Ti і Cr на температуру розмагнічування і точку Кюрі порошкового ТММ через визначення зусилля відриву його зразка від постійного магніту.

Об'єкти і методика досліджень

Об'єктами досліджень вибрано порошкові сплави Fe—33% (мас.) Ni—1—4% (мас.) легуючих добавок. Вихідними компонентами для отримання сплавів слугували карбонільні порошки заліза, нікелю, залізонікелевого сплаву 50 Н, гідриду титану TiH₂, хрому та хромистих сплавів X13M2 і X20N80. Порошки змішували в лабораторному змішувачі протягом двох годин і пресували з тиском 800 МПа в зразки діаметром 10,5 і висотою 15 мм в закритій прес-формі. Пористість пресовок складала 17—21%. Пресовки спікали в вакуумі $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па в інтервалі температур 1150—1350 °С з ізотермічною витримкою 2 год. Спечені за різних температур зразки у разі необхідності обробляли на токарно-гвинторізному станку в диски діаметром 10 і висотою 1 мм.

Методика вимірювання зусилля відриву від постійного магніту

Вплив температури нагрівання на розмагнічування зразка з ТММ досліджували за спрощеною методикою визначення температури переходу феромагнетика в парамагнітний стан, тобто температури, близької до точки Кюрі. Основною термомагнітною характеристикою ТММ є сильна залежність магнітної індукції (розмагнічуваності) від температури, тому визначати падіння намагнічуваності з підвищенням температури можна, вимірюючи тягове зусилля відриву зразка з ТММ від постійного магніту (SmCo) в заданому інтервалі температур (20—180 °С), яке зменшується по мірі наближення до точки Кюрі. Мінімальне зусилля відриву свідчить про близькість до точки Кюрі ТММ [6].

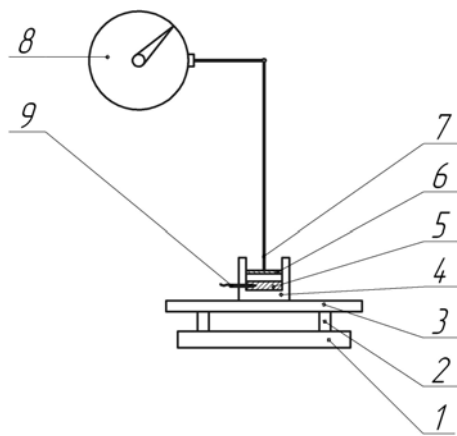


Рис. 1. Схема стенда для визначення зусилля відриву зразка з термомагнітного матеріалу від постійного магніту: 1 — електрична плита; 2 — керамічні ізолятори; 3 — дюралюмінієва пластина; 4 — фторопластова втулка; 5 — магніт; 6 — зразок; 7 — мідна штанга; 8 — грамометр; 9 — термопара.

Для визначення зусилля відриву зразка з порошкового ТММ від постійного магніту був виготовлений спеціальний стенд, схема якого наведена на рис. 1. Відповідно до наведеної схеми методика вимірювань полягала в наступному: на постійному магніті 5 зверху закріплено фторопластову втулку 4 з центральним отвором, відповідним до розміру магніту. У втулку до торцевої частини магніту підводили термопару 9. Втулку кріпили на прямокутну дюралюмінієву пластину 3, яку встановлювали на електричну плиту 1 на керамічних ізоляторах 2. З двох боків пластина закріплювалася двома шамотними елементами. Зразок термомагнітного матеріалу 6 за допомогою заклепки приєднується до мідної штанги 7, яка опускається крізь центральний отвір втулки, до повного дотику з постійним магнітом.

Вимірювання проводили, починаючи з кімнатної температури, за допомогою силового грамометра 8 часового типу. Зразок нагрівали до заданої температури і заміри здійснювали через кожні 10 °С по мірі нагрівання зразка, фіксуючи зусилля відриву зразка з ТММ від постійного магніту за даної температури.

Результати досліджень та їх обговорення

Для визначення ефективності використання порошкових ТММ як термочутливих елементів і, відповідно, температури спрацювання захисного пристрою проведено дослідження впливу температури нагріву зразка та його складу на зусилля відриву ТММ від постійного магніту з використанням стенда (рис. 1). Зі збільшенням температури нагрівання зразка зусилля відриву знижується за законом, близьким до лінійного (рис. 2). Найбільш різкий спад зусилля відриву для сплаву з вмістом 2% (мас.) Ті спостерігається за температури нагрівання 140 °С, а для сплаву з 4% (мас.) Ті — за 150 °С. Видно (рис. 2), що зусилля відриву зразка зі сплаву з 4% (мас.) Ті за 150 °С складає 1,5 Н, для сплаву з 2% (мас.) Ті — 2,9 Н, тобто момент спрацювання вузла з термоелементом зі сплаву 33Н4Т наступить раніше, ніж спрацювання вимикача з термоелементом зі сплаву 33Н2Т.

Для визначення впливу введення Сг з різних джерел в зразок ТММ на зусилля відриву легуючий елемент вводили зі сплавів Х13М2, Х20Н80 та у вигляді порошку елементарного Сг. Як видно на рис. 3, з підвищенням температури зразка від кімнатної до 150 °С зусилля відриву для усіх складів монотонно зменшується за законом, близьким до лінійного. Більш

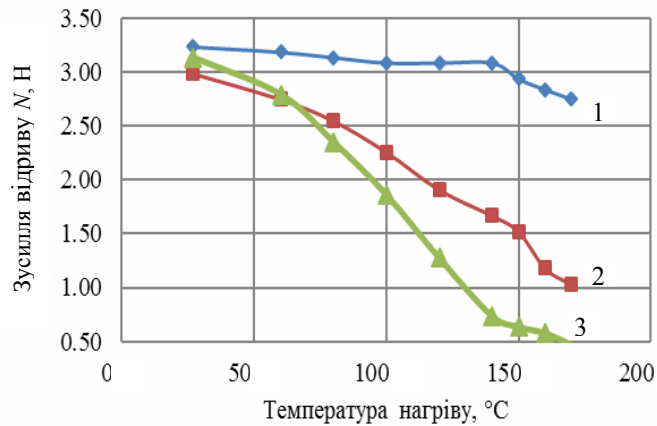


Рис. 2. Залежності зусилля відриву зразка з ТММ від температури випробування за різної концентрації Ті в залізонікелевому сплавi: 1 — 33Н2Т; 2 — 33Н4Т; 3 — еталон (33Н2Х).

круте падіння зусилля відриву спостерігається для зразка з ТММ після 120 °С, в який хром введений у вигляді елементарного порошку. Найближчим до еталонного зразка за зменшенням зусилля відриву, а значить і розмагнічуваності з підвищенням температури, є зразок з ТММ, в який хром був введений у вигляді порошку ніхрому Х20Н80. Це можна пояснити присутністю в сплавi до 80% (мас.) Ni, який, як відомо, позитивно впливає на магнітні властивості залізонікелевих сплавів [5].

Для порівняння досліджено вплив температури нагріву зразка зі сплаву аналогічного складу, отриманого методом індукційної плавки і кування. Залежності зусилля відриву від температури нагріву для зразків сплаву 33Н2Х після плавлення і кування та литих зразків після кування і відпалу ($T = 900\text{ °C}$, $\tau = 2\text{ год}$) наведено на рис. 4. Найбільш крутий спад зусилля відриву для обох сплавів спостерігається за 120 °С. За цієї температури найменше значення зусилля відриву має зразок після плавлення і кування.

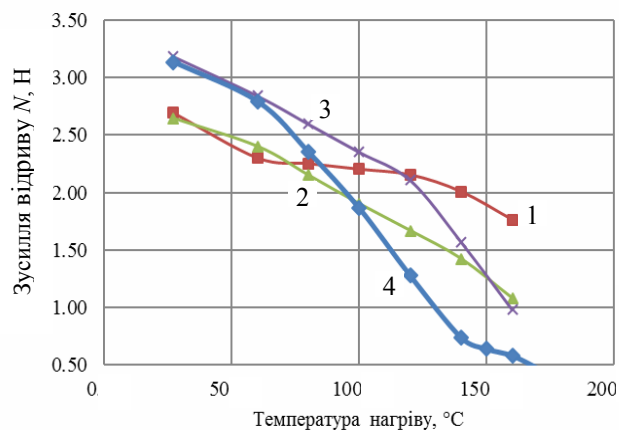


Рис. 3. Залежності зусилля відриву сплаву 33Н2Х від температури нагріву з введенням Cr з різних джерел: 1 — Cr із X13М2; 2 — Cr із X20Н80; 3 — Cr чистий; 4 — еталон (33Н2Х).

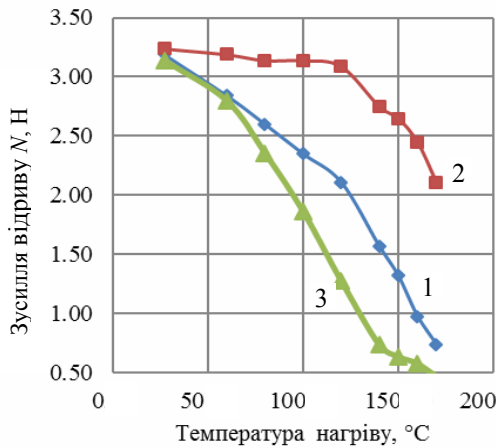


Рис. 4. Залежності зусилля відриву сплаву 33Н2Х від температури нагріву після додаткової обробки: 1 — плавка + ковка; 2 — плавка + відпал (900 °С, 2 год); 3 — еталон (33Н2Х).

Такий хід залежності пояснюється максимальною щільністю плавлених і кованих зразків, які за структурою близькі до еталонного зразка зі сплаву 33Н2Х дослідно-промислового виробництва.

Також проведено дослідження залежності зусилля відриву зразка зі сплаву 33Н4Т від температури спікання. Як видно на рис. 5, з підвищенням температури спікання від 1250 до 1350 °С зусилля відриву зменшується майже в 1,5 рази. З введенням добавок Ті відбувається відхилення від структури ідеального твердого розчину і зростання неоднорідності за складом, в результаті чого має місце круте падіння намагніченості. З цього можна зробити висновок, що більш придатною температурою спікання для сплаву 33Н4Т для досягнення мінімального зусилля відриву є 1350 °С (2 год).

Дослідження впливу вмісту Ті в ТММ на зусилля відриву показали, що зі збільшенням концентрації Ті від 2 до 10% (мас.) зусилля відриву зменшується майже в 6 разів (рис. 6). Це зумовлено порушенням однорідності твердого розчину Fe в Ni в результаті утворення інтерметалідів NiTi, Ti₂Ni, NiTi₂, що підтверджується даними рентгенофазового аналізу.

Для встановлення придатності використання порошкових ТММ як термочутливих елементів і температури спрацювання захисного пристрою проведено дослідження по визначенню точок Кюрі ТММ калориметричним методом [7], легованих немагнітними добавками Ті різного вмісту, які порівнювалися зі сплавом еталонного складу (33Н2Х, T_c = 145 °С). Найбільш близьке значення до еталонного показника має сплав 33Н4Т з

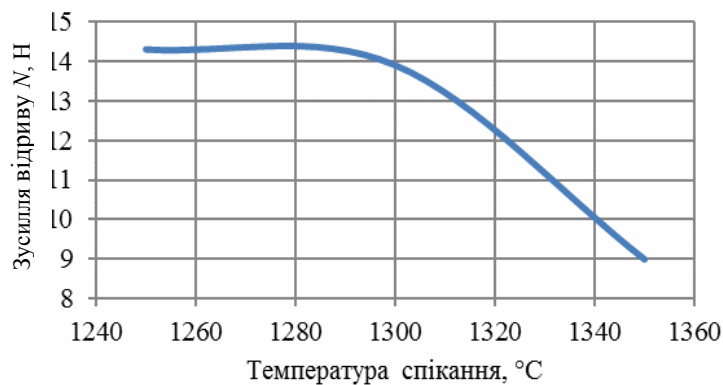


Рис. 5. Залежність зусилля відриву від температури спікання.



Рис. 6. Залежність зусилля відриву від концентрації Ті в ТММ.

точкою Кюрі 152 °С, з чого слідує висновок, що цей термомагнітний матеріал можна рекомендувати до використання як термочутливий елемент в конструкціях реле.

Висновки

Розроблено прецизійні порошкові магнітом'які термомагнітні матеріали на основі системи залізо—нікель, в яких високоточним легуванням порошковими лігатурами, забезпеченням відхилення від структури ідеального твердого розчину та завдяки штучно створеній неоднорідності за складом досягається круте падіння намагніченості в інтервалі робочих температур 120—180 °С.

По даних зняття тягових характеристик термомагнітного елемента з поступовим нагріванням від 25 до 180 °С побудовано залежності їх зміни в умовах нагріву через кожні 10 °С.

Встановлено, що матеріал 63% (мас.) Fe—33% (мас.) Ni—4% (мас.) Ті (температура спікання 1350 °С) має найкращі термомагнітні властивості в інтервалі температур 20—150 °С. Це близько до еталону зі сплаву 33Н2Х, отриманого методом плавки і вальцювання.

Порошковий матеріал 63% (мас.) Fe—33% (мас.) Ni—4% (мас.) Ті може бути рекомендований до використання в конструкціях електрокомутаційних пристроїв нового покоління.

1. Ситник Я. А. Магнітом'які прецизійні термомагнітні матеріали: отримання, властивості та застосування в техніці (огляд) / [Я. А. Ситник, В. А. Маслюк, С. Б. Котляр и др.] // Порошковая металлургия. — 2016. — № 11/12. — С. 30—40.
2. Мініцький А. В. Вплив легуючих добавок на структуру і магнітні властивості порошкових матеріалів на основі заліза / А. В. Мініцький, В. А. Маслюк, О. О. Панасюк // Вісник Тернопільського державного технічного ун-ту. — 2005. — № 2. — С. 17—22.
3. Кекало И. Б. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами: (Учебник для вузов) / И. Б. Кекало, Б. А. Самарин. — М. : Металлургия, 1989. — 496 с.
4. Пат. 25995 України. Температурне реле / В. М. Дарда, О. В. Бурковський, Г. І. Котенко. — Опубл. 26.02.1999 р.

5. Пат. 44862 України. Сигнальне температурне реле / [Г. І. Котенко, А. М. Шпрехер, Ю. Л. Ломакін та ін.] — Опубл. 12.10.2009 р.
6. *Материалы в приборостроении и автоматике*: (Справ.) / Под ред. Ю. М. Пятинина. — М. : Машиностроение, 1982. — 528 с.
7. Тихонович В. И. ТММ материалы, их разработка и применение / В. И. Тихонович, О. И. Коваленко, В. А. Локтионов. — Киев : Знание, 1980. — 142 с.

**Влияние легирующих добавок и температуры нагрева
на размагничивание и точку Кюри порошковых
термомагнитных материалов
на основе железоникелевых сплавов**

Я. А. Ситник, В. А. Маслюк, А. М. Блощаневич, А. И. Стегний

Исследовано влияние добавок Ti и Cr на температуру размагничивания и точку Кюри порошкового ТММ, определены усилия отрыва его образца от постоянного магнита. По результатам снятия тяговых характеристик термомагнитного элемента при постепенном нагревании от 25 до 180 °С построены зависимости их изменения в условиях нагрева через каждые 10 °С. Установлено, что материал 63% (мас.) Fe—33% (мас.) Ni—4% (мас.) Ti (температура спекания 1350 °С) имеет лучшие термомагнитные свойства в пределах температур 20—150 °С, что близко к эталону из сплава 33Н2Х, полученного методом плавки и вальцовки.

Ключевые слова: термомагнитный материал, точка Кюри, реле, электрокоммутационные устройства, железоникелевые сплавы.

**Effect of dopants and heating temperatures
on demagnetization and curie point of thermomagnetic powder
materials based on iron-nickel alloys**

I. A. Sytnyk, V. A. Maslyuk, O. M. Bloshchanevich, A. I. Stehni

In this research, the influence of Ti and Cr additives on the demagnetization temperature and the Curie point of powder TMM was determined by estimating the force of detachment of its sample from a permanent magnet. The dependency of changes of tractive characteristics in the heating conditions was illustrated every 10 °C by measuring tractive characteristics of the thermomagnetic element with gradual heating from 25 to 180 °C. It was established that the material 63% (mass.) Fe—33% (mass.) Ni—4% (mass.) Ti (sintering temperature 1350 °C) has the best thermomagnetic properties within the temperature range of 20—150 °C, which is close to the standard of 33H2X alloy obtained by the method of melting and rolling.

Keywords: thermomagnetic material, Curie point, relays, electromotor devices, iron-nickel alloys.