

Я.А. Ситник, В.А. Маслюк

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА
Порошковых термомагнитных материалов
на основе железоникелевых сплавов
легированных различными добавками**

Ситник Ярослав Анатольевич – младший научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, yaroslavsytnyk@gmail.com

Маслюк Виталий Арсеньевич – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев

Были изучены процессы формирования и спекания порошковых материалов на железоникелевой основе с целью получения изделий высокой плотности с необходимыми магнитными свойствами. Изучено влияние различных немагнитных добавок (Mo, Cr, Ti) в Fe – Ni основу на условия производства, термомагнитные свойства и твердость порошковых термомагнитных материалов. Установлено, что с увеличением концентрации немагнитной добавки увеличивается количество фазы твердого раствора, которая имеет меньшую индуктивность насыщения. Использование в качестве основного легирующего материала гидрида титана (TiH₂) ускоряет фазообразования и активирует диффузные процессы при синтезе. Для возможности использования порошковых термомагнитных материалов в электрических устройствах в качестве термочувствительного элемента релейных конструкций были проведены их стеновые испытания.

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

ВВЕДЕНИЕ

Термомагнитные материалы используются в электротехнике, электронике и приборостроении главным образом для изготовления магнитных шунтов или магнитных дополнительных сопротивлений. Это обеспечивает компенсацию температурной погрешности, или изменение магнитной индукции в воздушном зазоре магнитной цепи. Несколько реже термомагнитные материалы применяют в индукционных печах для поддержания заданной температуры и в конструкциях реле, момент срабатывания которых зависит от температуры [1].

Основным недостатком литых и прокатанных в ленту термомагнитных материалов является сильная зависимость температуры Кюри от незначительных колебаний их химического состава, что делает их практически непригодными для применения в конструкциях коммутационных устройств (термореле). Это требует корректировки температуры промышленных термомагнитных сплавов путем их переплавки и подшихтовки Ni, Cr, Mn и Al. Технологические операции при производстве ТММ методом литья увеличивают стоимость готовой продукции. Поэтому применение технологии порошковой металлургии имеет очевидные преимущества перед традиционным получением таких сплавов в части точного дозирования и полного сохранения компонентов в процессе их получения и создания новых прецизионных порошковых магнитно-мягких термомагнитных материалов с заданной точкой Кюри. Кроме того, это позволит совместить синтез порошкового термомагнитного материала с непосредственным изготовлением термочувствитель-

ных элементов необходимой конфигурации из него и существенно экономить дорогие и дефицитные металлы (Ni, Cr, Cu) при легировании [2–5].

В связи с этим, целесообразно как с научной так и с прикладной точки зрения проведение исследований по созданию порошковых ТММ на железо-никелевой основе, легированных немагнитными добавками хрома, молибдена, титана.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследований были порошковые сплавы составов, изученных ранее 33Н2Х, 33Н4М и 33Н4Т [2]. Исходными компонентами для получения сплавов служили карбонильные порошки железа, никеля, железо-никелевого сплава 50Н, порошков Мо, Cr, TiH₂. Порошковые смеси готовили путем смешивания в лабораторном смесителе в течение 2 ч. и прессовали при давлении 800 МПа в образцы диаметром 10,5 и высотой 15 мм в закрытой пресс-форме. Пористость образцов составляла 10–14 %. Спекание прессовок проводили в вакууме 10⁻⁴ Па в интервале температур 1200–1350 °С при изотермической выдержке 2 ч. Спеченные при различных температурах образцы, в случае необходимости, зачищались на абразивном круге и обрабатывались на токарно-винторезной станке в диски диаметром 10 и высотой 1 мм.

Определение твердости HRB проводилось на приборе ТК-2М по методу Роквелла путем вдавливания шарика в поверхность образца с соблюдением требований ИСО 4498, диаметр шарика – 1,5875 мм (1/16"), общая нагрузка – 980,7 Н. Исследование микроструктуры полученных материалов проводили с помощью оптического микроскопа ХЛ-17АТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование влияния температуры спекания порошковых терромагнитных сплавов и содержания хрома на усадку показало, что она меняется не однозначно. Из рис. 1 видно, что при содержании хрома 4% – 5% усадка имеет наибольшее значение при обоих режимах спекания. Итак, можно сделать вывод, что плотность существенно зависит от состава смеси.

Так как ход зависимостей усадки от температуры спекания при 1250 и 1300 °С отличаются и, как следует из микроструктур ТММ, в спеченном виде образцы имеют включения частиц хрома, можно сделать выводы, что взаимодействие компонентов в интервале температур 1250-1300 °С не обеспечивает полного растворения включений Cr в Fe матрицы.

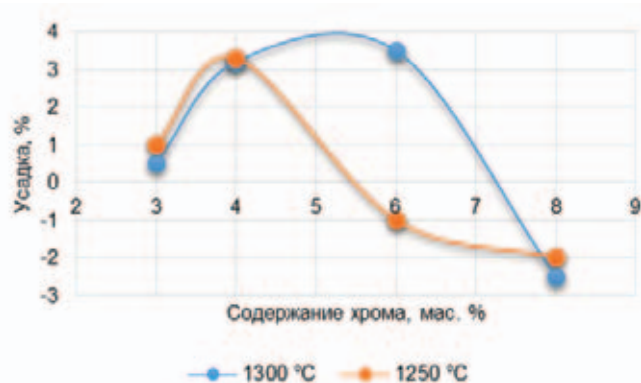
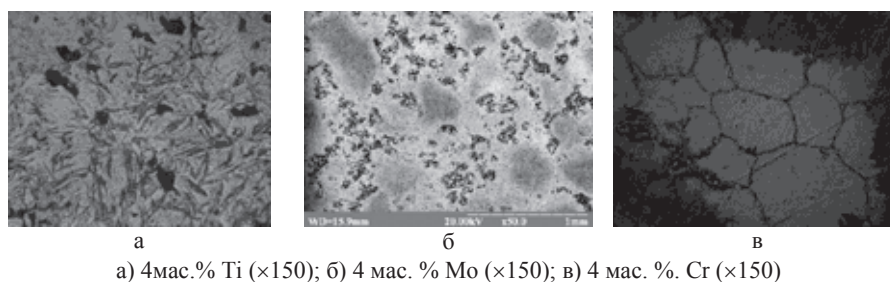


Рис. 1. Зависимость усадки образцов Fe – Ni от содержания Cr и температуры спекания

Микроструктура образцов, которые спекались в вакууме при температуре 1300 °С в течение 2 ч. показана на рис. 2. Как можно увидеть из нижеприведенных рисунков, с повышением температуры спекания уменьшается количество новой фазы – тройного твердого раствора. В диапазоне температур 1200–1300 °С эта фаза распределяется равномерно по всему объему образца; в диапазоне температур 1300–1350 °С объединяется в отдельные участки. Это может быть связано с нарушением однородности твердого раствора Fe в Ni в результате образования интерметаллидов NiTi, Ti₂Ni, NiTi₂ (рис. 2а), о чем свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа. Использование в качестве основного легирующего материала гидроксида титана (TiH₂) ускоряет фазообразования и активизирует диффузные процессы при синтезе, в результате обеспечивает повышенную плотность кристаллической решетки, а также возможность дополнительной очистки межфазных поверхностей за счет атомарного водорода, выделяющегося при распаде гидроксида титана от таких примесей как кислород и хлор [1]. Вакуумное нагревание ведет к десорбции молекул H₂O с поверхности порошка, а атомарный водород, выделяющийся из кристаллической решетки на поверхность – к восстановлению слоя TiO₂. Экспериментально зафиксированное выделение паров HCl в температурном интервале дегидрирования свидетельствует о способности водорода очищать титан от примесей хлора [5]. ТММ состава 33Н4Т при спекании образует иголки мартенсита, что говорит о полном прохождении процесса спекания. Результаты микроструктурного анализа (рис. 2а, б) указали на наличие существенной гетерофазной структуры и заметной остаточной пористости, которая может быть обусловлена незавершенностью процессов уплотнения при спекании, а также фазовыми и структурными преобразованиями. На рис. 2б видно, что Мо концентрируется в темных участках структуры, из чего можно сделать вывод, что не происходит полного растворения молибдена в железоникелевой матрице и отсутствия полноценных диффузионных процессов при спекании. Анализ микроструктур показал, что наиболее удовлетворительная температура спекания для сплавов 33Н2Х и 33Н4Т составляет 1250 °С.



а) 4мас.% Ti (×150); б) 4 мас. % Мо (×150); в) 4 мас. %. Cr (×150)

Рис. 2. Микроструктура спеченных образцов порошкового ТММ системы Fe-Ni с различными добавками

Исследование температуры спекания порошковых термомагнитных сплавов на объемную усадку и плотность проводилось в диапазоне температур 1200–1350 °С. Как видно из рис. 3, объемная усадка образцов при начальной температуре спекания 1200 °С составляет 1–2%. На этой стадии проходит твердофазное спекание, при котором происходит взаимодействие компонентов, укрепление контактов между частицами и уменьшение объема пор.

При повышении температуры спекания до 1350 °С происходит рост усадки до 5,3–9,2%, что объясняется диффузным взаимодействием компонентов, прохождением процесса сплавообразования и, как следствие, образование новой

фазы. Это обеспечивает уменьшение объема пор, объемная усадка образцов достигает до 9%.



Рис. 3. Зависимость объемной усадки образцов сплавов Fe-Ni с немагнитными добавками от температуры спекания

Обработка экспериментальных данных показывает, что при увеличении температуры от 1200 до 1350 °C плотность заготовок также растет, а пористость заметно уменьшается (рис. 4). Это свидетельствует о большей полноте процесса спекания и об образовании жидкой фазы. Наибольшая плотность сплава составляет 7,04 г/см³ при температуре 1350 °C. При повышении концентрации немагнитных добавок наблюдается увеличение как плотности так и усадки. Это можно объяснить тем, что при увеличении концентрации Cr, Mo и Ti увеличивается концентрация новой фазы (тройного твердого раствора), образование которого активирует процесс спекания.



Рис. 4. Зависимость плотности образцов сплава Fe – Ni от температуры спекания

Из графика зависимости твердости от температуры (рис. 5) спекания видим, что с увеличением температуры спекания значения твердости растут, так как количество новой фазы (тройного твердого раствора) возрастает при увеличении хрома. Из этого можно сделать вывод, что твердость тройного твердого раствора значительно меньше твердости железоникелевой основы.

Исследование влияния температуры спекания и состава смеси на усилия отрыва порошковых ТММ от постоянного магнита SmCo[2] показано на рис. 6. Как видно из графика, с уменьшением температуры спекания до 1200 °C разница нагрузок увеличивается, то есть увеличивается угол наклона кривой намагниченности насыщения от температуры. Максимальное значение усилия отрыва достигается при 4% масс. Mo, а минимальное при 2% масс. Cr.

Исходя из анализа зависимости усилия отрыва от температуры спекания и концентрации хрома можно сделать вывод, что самое близкое значение усилия

отрыва к эталонному составу с добавлением хрома достигается при спекании смеси состава Fe (63%) – Ni (33%) – Ti (4%) при температуре 1250 °С с изотермической выдержкой 2 ч. в вакууме.

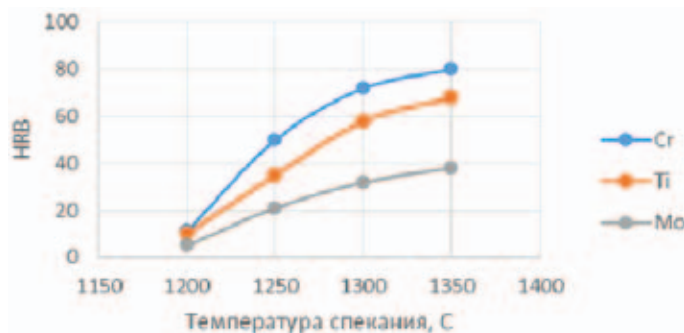


Рис. 5. Зависимость твердости образцов сплава Fe – Ni с немагнитными добавками от температуры спекания



Рис. 6. Зависимость усилия отрыва от температуры спекания и легирующих добавок

Исследование кривых намагничивания образцов терромагнитных порошковых материалов с различным содержанием легирующих добавок (рис. 7) показали, что наибольшей магнитной индукцией наделены образцы с 4% Ti. Причем, наблюдается тенденция к уменьшению магнитной индукции образцов с увеличением концентрации немагнитной добавки. Это можно объяснить тем, что с увеличением концентрации увеличивается количество фазы твердого раствора, которая имеет меньшую индуктивность насыщения. В то же время уменьшается количество фазы на основе железа с более высокой интенсивностью насыщения, что подтверждается микроструктурами образцов терромагнитного порошкового состава (рис. 2).



Рис. 7. Основные кривые намагниченности образцов порошкового терромагнитного сплава с различными добавками

Температура Кюри была определена графически путем экстраполяции температурной зависимости ($B = f(H)$) на ось температур. Графики термомагнитных характеристик образцов порошкового термомагнитного сплава (рис. 8) показывают, что увеличение концентрации элементов приводит к уменьшению температуры Кюри порошковых термомагнитных сплавов. Это объясняется тем, что при увеличении концентрации добавок увеличивается скорость образования тройного твердого раствора, у которого наблюдается температурная зависимость магнитной индукции [5, 6].

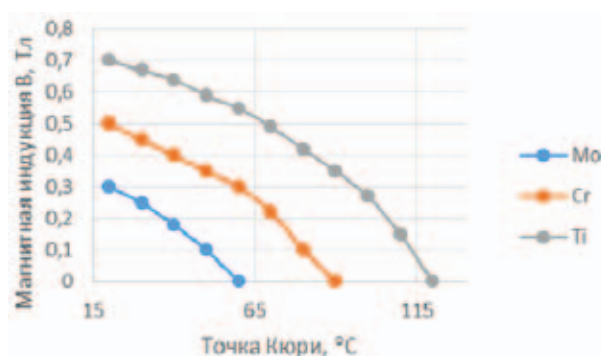


Рис. 8. Термомагнитные характеристики образцов порошкового термомагнитного сплава с различными немагнитными добавками при напряженности внешнего магнитного поля 8кА/м

ВЫВОДЫ

Были изучены процессы формирования и спекания порошковых материалов на железоникелевой основе с целью получения изделий высокой плотности с необходимыми магнитными свойствами.

Изучено влияние различных немагнитных добавок (Mo, Cr, Ti) в Fe – Ni основу на условия производства, термомагнитные свойства и твердость порошковых термомагнитных материалов. Для возможности использования порошковых термомагнитных материалов в электрических устройствах в качестве термочувствительного элемента релейных конструкций были проведены их стендовые испытания, которые показали, что ТММ состава 33Н4Т показывает близкие свойства к уже известному материалу 33Н2Х.

Були вивчені процеси формування і спікання порошкових матеріалів на залізо-нікелевій основі з метою отримання виробів високої щільності з необхідними магнітними властивостями. Вивчено вплив різних немагнітних добавок (Mo, Cr, Ti) в Fe – Ni основу на умови виробництва, термомагнітні властивості і твердість порошкових термомагнітних матеріалів. Встановлено, що зі збільшенням концентрації немагнітної добавки збільшується кількість фази твердого розчину, яка має меншу індуктивність насичення. Використання в якості основного легуючого матеріалу гідриду титану (TiH₂) прискорює фазоутворення і активує дифузні процеси при синтезі. Для можливості використання порошкових термомагнітних матеріалів в електричних пристроях як термочувствительного елемента релейних конструкцій були проведені їх стендові випробування.

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

The processes of formation and sintering of powdered materials on a nickel-iron base were studied in order to obtain high-density products with the required magnetic properties. The effect of various non-magnetic additives (Mo, Cr, Ti) in Fe – Ni basis on the production conditions, thermomagnetic properties and hardness of thermomagnetic powder materials was studied. It has

been established that with an increase in the concentration of a nonmagnetic additive, the amount of the solid solution phase increases, which has a lower saturation inductance. The use of titanium hydride (TiH_2) as the main alloying material accelerates phase formation and activates diffuse processes during synthesis.

To use powdered thermomagnetic materials in electrical devices as a thermo-sensitive element of relay structures, their bench tests were carried out.

Key words: thermomagnetic material, Curie point, relay, electro-switching devices, iron-nickel alloys.

- [1] Sytnyk I.A., Masliuk V.A., Kotliar S.B. y dr (2016). Mahnitom'iaki pretsyzijni termomahnitni materialy: otrymannia, vlastyvoli ta zastosuvannia v tekhnitsi (ohliad) [Low-Coercivity Precision Hermomagnetic Materials: Production, Properties, and Application in Engineering (Review)]. *Poroshkova metalurhiia – Powder Metallurgy*, 11/12, 30-40 [in Ukrainian].
- [2] Sytnyk I.A., Maslyuk V.A., Bahlyuk G.A. (2016). Vlyyanye lehyruyushchykh dobavok na vlastyvoli spechenykh termomahnitnykh materialiv [Effect of alloying additives on the properties of sintered thermomagnetic materials]. *Novyye materialy i tekhnologii: poroshkovaya metallurhiya, kompozitsionnyye materialy, zashchitnyye pokrytiya, svarnyye materialy – New materials and technologies: powder metallurgy, composite materials, protective coatings, welded materials*, 12. 158-162 [in Russian]
- [3] Radomysel'skyj Y. D., Serdiuk H. H., Scherban' N. Y. (1985). *Konstruksyionnye poroshkovye materyaly [Structural powder materials]*. Kyiv: Tekhnika [in Russian].
- [4] Minits'kyj A.V., Masliuk V.A., Panasiuk O.O. (2005) Vplyv lehuiuchykh dobavok na strukturu i mahnitni vlastyvoli poroshkovykh materialiv na osnovi zaliza [Influence of alloying additives on the structure and magnetic properties of iron-based powder materials]. *Visnyk Ternopil's'koho Derzhavnoho Tekhnichnoho Universytetu – Bulletin of the Ternopil State Technical University*, 2. 17-22 [in Ukrainian].
- [5] Kekalo Y.B., Samaryn B.A. (1989). *Fyzicheskoe metallovedenye pretsyzionnykh splavov. Splavy s osobymy mahnytnymy svojstvamy [Physical metallurgy of precision alloys. Alloys with special magnetic properties]*. Moskow: Metallurhiya [in Russian].
- [6] Piatin Yu.M. (Eds.) (1982). *Materyaly v pryborostroenyy y avtomatyke [Materials in instrument making and automation]*. Moskow: Mashynostroenye [in Russian].