

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

*На правах рукописи*

**БЕЛЬТЮКОВА МАРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА**

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ  
КОНЦЕНТРАЦИОННО-НЕОДНОРОДНОГО ПОРОШКОВОГО  
СПЛАВА СИСТЕМЫ Fe-Cr-Co-Mo С ДОБАВКАМИ Sm, Zr, Cu ДЛЯ  
ТОЧНОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ**

2.6.5 Порошковая металлургия и композиционные материалы (технические  
науки)

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор,  
Оглезнева Светлана Аркадьевна

Пермь – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	5
1 Сплавы на основе системы Fe-Cr-Co. Обзор литературы .....	13
1.1 Характеристика магнитотвердых материалов .....	13
1.2 Фазовые превращения и особенности формирования неравновесной структуры, в системе Fe-Cr-Co.....	16
1.2.1 Диаграмма состояния системы Fe-Cr-Co .....	16
1.2.2 Механизм и кинетика высококоэрцитивного состояния.....	18
1.3 Структура и свойства сплавов на основе системы Fe-Cr-Co .....	22
1.3.1 Магнитный гистерезис .....	24
1.4. Получение магнитотвердых порошковых сплавов .....	26
1.5 Влияние легирующих добавок на свойства и структуру сплавов системы Fe-Cr-Co .....	28
1.6 Магнитотвердые сплавы на основе системы Sm-Co .....	29
1.6.1. Фазовые превращения и особенности формирования неравновесной структуры, в системе Sm-Co.....	30
1.6.2. Микроструктура и механизм формирования высококоэрцитивного состояния в сплавах на основе системы Sm-Co .....	32
1.7 Роль легирующих элементов в сплаве системы Sm-Co .....	35
1.8 Растворимость Fe в системе Sm-Co.....	37
1.9 Влияние Sm на фазовый состав и свойства сплава на основе системы Fe-Cr-Co .....	39
1.10 Прогнозирование концентрационной неоднородности порошковых магнитотвердых сплавов.....	40
1.10.1. Оценка концентрационной неоднородности .....	43
1.11 Постановка цели и задач исследования .....	44
2 Материалы и методики исследований и экспериментов .....	47
2.1. Методика изготовления образцов .....	47
2.1.1 Приготовление шихты .....	48
2.1.2. Прессование .....	50
2.1.3. Спекание .....	50
2.1.4. Термическая и термомагнитная обработка .....	50

2.2. Методы исследования .....	53
2.2.1 Определение плотности и пористости .....	53
2.2.2 Определение концентрационной неоднородности .....	54
2.2.3. Определение статистических характеристик.....	54
2.2.4. Оптическая микроскопия .....	56
2.2.5. Электронно-микроскопические исследования .....	56
2.2.6. Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	56
2.2.7. Методика рентгеноструктурного анализа .....	57
2.2.8. Методика дюрOMETрического анализа.....	57
2.2.9 Методика определения механических свойств.....	58
2.2.10. Методика определения магнитных характеристик .....	58
2.2.11 Анализ и обработка экспериментальных данных .....	59
3 Прогнозирование концентрационной неоднородности порошковых магнитотвердых сплавов на основе системы Fe–Cr–Co–Mo–Sm.....	61
3.1. Получение и термическая обработка магнитотвердых сплавов .....	61
3.2 Определение концентрационной неоднородности и построение гомогенизационной модели .....	62
3.3 Зависимость магнитных свойств от температуры спекания .....	76
3.4 Прогнозирование режимов спекания и концентрационной неоднородности. ....	76
Выводы к главе 3.....	79
4 Магнитотвердые сплавы на основе системы Fe–Cr–Co–Mo, легированные сплавом КС25ДЦ.....	80
4.1. Влияние добавки КС25ДЦ на плотность и пористость магнитотвердых сплавов .....	80
4.2 Эволюция структуры и свойств в процессе фазовых превращений в магнитотвердом сплаве с добавкой КС25ДЦ .....	81
4.3 Влияние концентрационной неоднородности на магнитные свойства при старении .....	109
4.4 Фазовые переходы и температурная стабильность свойств магнитотвердых гребневых сплавов .....	115
4.5 Влияние содержания КС25ДЦ на механические свойства .....	125
Выводы к главе 4.....	130

5	Технология изготовления и магнитов для роторов гистерезисных двигателей.....	132
5.1	Электрические двигатели. Сравнительная характеристика синхронных двигателей с постоянными магнитами .....	132
5.2	Устройство и принцип действия электрических синхронных двигателей с постоянными магнитами.....	133
5.3	Требования к постоянным магнитам СДПМ .....	134
5.4	Разработка технологии изготовления магнитов для роторов электрических двигателей .....	136
5.5	Результаты измерений магнитных характеристик .....	137
	Выводы к главе 5.....	140
	ВЫВОДЫ.....	141
	Список литературы .....	143
	Приложение А .....	156
	Приложение Б.....	157
	Приложение В .....	158
	Приложение Г .....	159

## Введение

Развитие прецизионного приборостроения потребовало повышение точности и надёжности работы навигационных приборов, что в свою очередь повлекло за собой создание динамически настраиваемых гироскопов (ДНГ) используемых в качестве датчиков угловых скоростей. С тенденцией миниатюризации в приборостроении к ДНГ предъявляется ряд новых требований: уменьшение массы ротора с повышением частоты его вращения; повышение точности изготовления прибора без снижения ресурса работы и увеличения его стоимости. Эффективность работы ДНГ зависит от параметров магнитотвердых материалов (МТМ), применяемых для разработки роторов гистерезисных двигателей (ГД).

Наиболее прогрессивным и технологичным способом получения МТМ является порошковая металлургия (ПМ) в связи с возможностью более точного контроля и варьирования химического состава в сочетании с высоким коэффициентом использования материала.

Сплавы системы Fe-Cr-Co-Mo обладают сочетанием высоких характеристик надёжности, коррозионной стойкостью, относительно низкой стоимостью, хорошей обрабатываемостью и удовлетворительными магнитными свойствами, и их стабильностью, что позволяет применять их при работе с динамическими и статическими нагрузками в качестве деталей синхронных двигателей навигационных систем. Редкоземельные магниты Sm-Fe-N и SmCo ( $(BH)_{\max}$  до 280 кДж/м<sup>3</sup>), имеющие высокий уровень магнитных свойств, из-за дорогостоящей добычи и переработки редкоземельных элементов, импортных обязательств и экологических ограничений при их производстве кажутся менее предпочтительными. Решением проблемы повышения эксплуатационных характеристик магнитотвердых материалов при незначительном увеличении затрат на производство может быть разработка нового магнитотвердого материала, сочетающего в себе две

системы легирования Fe-Cr-Co-Mo и SmCo, обладающего преимуществами каждой из систем и отвечающего требованиям современного приборостроения. В качестве основы материала был выбран гребневый порошковый сплав 22X15K4MC на основе системы Fe-Cr-Co. Порошковые сплавы на основе системы Fe-Cr-Co (XK), позволяют достигать следующих свойств: сплав 22X15KA  $(BH)_{\max} = 38$  кДж/м<sup>3</sup>,  $B_r = 1,38$  Тл,  $H_{св} = 46$  кА/м (Алымов М.И. и А.Б. Анкудинов и др.). Сплавы XK демонстрируют превосходную температурную стабильность магнитных ( $T_{k(Br)} = 0,028$  в точке  $(BH)_{\max}$ , %/°C при +20°C до +150°C для литого сплава 25X15K по ГОСТ 24897-81) и механических свойств ( $\sigma_B$  до 883 Мпа,  $\sigma_T$  до 680 Мпа по ГОСТ 24897-81), высокую коррозионную стойкость, температуру Кюри до 680°C, высокую пластичность и меньшую стоимость производства при умеренных магнитных характеристиках, в сравнении с магнитотвердыми материалами, содержащими редкоземельные металлы. Системы Fe-Cr-Co и SmCo имеют в составе общий компонент кобальт, у обоих сплавов фазы склонны к растворению при высоких температурах с образованием твердого раствора с высокой степенью однородности. Также определяющим фактором было то, что соединения на основе системы Sm-Co устойчивы в интервале температур спинодального распада твердого раствора сплавов на основе системы Fe-Cr-Co.

### **Степень разработанности темы исследования**

Впервые сплав на основе системы Fe-Cr-Co был получен в 1936 году В. Кестером и Г. Хофманном. В 1971 году японские исследователи Х. Канеко, М. Хомма и К. Накамура представили результаты исследований сплавов с 23-25% кобальта и 30-35% хрома, легированных молибденом с  $(BH)_{\max} > 40$  кДж/м<sup>3</sup> при остаточной индукции  $B_r > 1,1$  Тл и коэрцитивной силе  $H_{св} > 62$  кА/м началось промышленное применение этих сплавов.

Основным направлением исследований сплавов системы Fe-Cr-Co является поиск способов повышения физико-механических свойств при снижении содержания дорогостоящих элементов Cr и Co (Институт физики

металлов УрО РАН, Белозеров Е.В. Мушников Н.В., г. Екатеринбург). Исследование влияния легирующих элементов на температуру спекания, а также проблемы пористости, плотности и концентрационной неоднородности порошковых МТМ системы Fe-Cr-Co активно изучали Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Устюхин А.С., Алымов М.И., Миляев И.М, Кавалерова Л.А., Бурханов Г.С.), Пермский национальный исследовательский политехнический университет (Шацов А.А., Козвонин В.А., Генералова К.Н., Ряпосов И.В.). В ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова, ОАО «Магнит» (Гасанов Б.Г., Шульга Г.И., Ю.Г. Дорофеев) занимались вопросами исследования высококоэрцитивного состояния, изучением триботехнических свойств дисперсионно-твердеющих сплавов системы Fe-Cr-Co, а также их термической и термомагнитной обработкой с целью оптимизации режимов обработки и повышения магнитных свойств. Анализ ведущих мировых изданий показывает, что традиционные системы легирования исчерпывают себя. Актуальным направлением в разработке МТМ системы Fe-Cr-Co с повышенными физико-механическими свойствами является легирование сплава редкоземельными металлами (Университет Цзилианг, Ханчжоу, (Китай), Технологический институт Ибн-и-Сина, (Пакистан), Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (РФ).

**Объектом исследования** является магнитотвердый порошковый сплав на основе системы Fe-Cr-Co-Mo, легированный добавкой редкоземельного магнита состава Sm(Co, Fe, Cu, Zr) (КС25ДЦ).

**Предметом исследования** являются закономерности формирования физико-механических свойств, микроструктуры и фазового состава сплавов Fe-22,5Cr-15Co-4Mo-Si-xSm.

**Цель диссертационного исследования** – достижение повышенных значений Нс, Вг, Кп сплава на основе системы Fe-Cr-Co-Mo, определение закономерностей взаимодействия фаз систем Fe-Cr-Co-Mo и Sm-Co и установление связи между структурным, фазовым состоянием и магнитными

свойствами сплава. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать модель гомогенизации сплава Fe-Cr-Co-Mo-Si-Sm, позволяющую прогнозировать концентрационную неоднородность и режимы обработки порошкового магнитотвердого сплава системы Fe-Cr-Co-Mo-Si-Sm.

2. Определить влияние легирующей добавки KC25ДЦ на формирование гетерогенной структуры и уровень магнитных и механических свойств концентрационно-неоднородных магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co-Mo.

3. Для сплава 22Х15К4МС с добавками KC25ДЦ разработать режимы получения структуры, содержащей анизотропные, однодоменные высококоэрцитивные частицы  $\alpha_1$ -фазы, изолированные между собой парамагнитной матрицей  $\alpha_2$ -фазы и фаз на основе соединения SmCo, с целью достижения повышенных  $H_c$ ,  $B_r$  и  $K_H$

4. Установить кинетические закономерности фазовых превращений в порошковых сплавах системы Fe-Cr-Co-Mo-Si-Sm в исследованном интервале температур.

5. Провести испытания роторов в составе ДНГ из концентрационно-неоднородных сплавов системы Fe-Cr-Co-Mo-Si-Sm.

**Научная новизна** работы состоит в следующем:

1. Впервые установлен асимптотически логарифмически нормальный закон распределения концентраций Cr, Co, Mo в сплаве 22Х15К4МСЧ с 0,5% Sm в интервале температур спекания 1250-1380 °С, позволяющий получать сплав с заданным уровнем концентрационной неоднородности.

2. Разработана модель гомогенизации, позволяющая численно оценивать и прогнозировать уровень концентрационной неоднородности при варьировании температуры в интервале 1250-1380 °С времени спекания 1-8 ч сплава системы Fe-Cr-Co-Mo с добавкой 0,5% Sm.



3. Предложен механизм трансформации морфологии (формы и размеров) фаз в процессе старения, заключающийся в спинодальном распаде  $\alpha$  твердого раствора на твердые растворы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  и ориентации зерен добавки КС25ДЦ вдоль направления приложения магнитного поля, приводящего к возникновению магнитной анизотропии. Показано, что в сплавах, содержащих менее 2,9% КС25ДЦ эффект от добавки на микроструктуру недостаточен, а с добавкой более 4,4% эффект избыточен, что связано с влиянием двух конкурирующих факторов: малого количества и низкой анизотропии поля фаз, образовавшихся при концентрации КС25ДЦ менее 2,9% и пористости, оказывающей отрицательное влияние на магнитные и механические свойства при концентрации добавки выше 4,4% КС25ДЦ.

#### **Практическая и теоретическая значимость:**

Разработан материал с повышенным уровнем физико-механических и магнитных свойств по сравнению со сплавом, не содержащим добавку КС25ДЦ. Установлена связь между концентрацией добавки КС25ДЦ, морфологией фаз и свойствами магнитотвердого порошкового сплава. Результаты исследования предназначены для практического применения в прецизионном приборостроении при разработке двигателей ДНГ.

1. Получена модель гомогенизации сплава системы Fe-Cr-Co-Mo с добавкой 0,5% Sm, позволяющая прогнозировать режимы спекания и концентрационную неоднородность сплавов.

2. В сплаве 22Х15К4МСЧ с 0,5% Sm определены значения коэффициентов вариации концентраций элементов в интервалах: Cr от 0,17 до 0,09, Co от 0,3 до 0,06, Mo от 0,52 до 0,16, обеспечивающие свойства Hс от 3,9 до 33 кА/м, Вг от 0,44 до 0,95 Тл, что открывает возможности для их практического применения в гироскопах.

3. Установлен химический состав сплава с содержанием добавки КС25ДЦ 2,9%, позволяющий получать повышенные магнитные свойства: коэрцитивную силу до 55,6 кА/м, остаточную магнитную индукцию до 1,33

Тл, максимальную магнитную энергию до 41 кДж/м<sup>3</sup> и коэффициент прямоугольности петли магнитного гистерезиса до 0,87.

4. Впервые разработан композиционный порошковый магнитотвердый сплав, содержащий две взаимодействующие магнитные системы Fe-Cr-Co-Mo и Sm-Co и режим его старения с приложением внешнего магнитного поля, что в совокупности с разработанным составом обеспечивает прирост  $H_c$ , кА/м на 43%,  $B_r$  на 15% выше чем у сплава без добавки 22X15K4MC и в 1,5 раза, превосходящего его по характеристикам прочности.

5. Получены новые технологические схемы создания активной части ротора ДНГ из сплава 22X15K4MCЧ, позволяющие повысить момент вращения двигателя, включающие прессование, спекание, ТО и ТМО, механическую обработку (заявка на патент 2023107329, протокол измерений 69/64-2-п ПАО ПНППК).

#### **Методы и методология исследования.**

В работе использовали комплексные теоретические и экспериментальные методы исследований: методики оптической микроскопии, электронно-микроскопических исследований, дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, дюрOMETрического анализа, контроля магнитных характеристик, коэффициента прямоугольности и механических свойств.

#### **Основные положения, выносимые на защиту (соответствуют пунктам паспорта специальности):**

п.2 Исследование и моделирование физико-химических процессов получения полуфабрикатов и изделий из порошковых, композиционных материалов с металлической, углеродной, керамической матрицей и армирующими компонентами различной неорганической природы, разработка оборудования и технологий.

п.5 Изучение структуры и свойств порошковых, композиционных материалов, покрытий и модифицированных слоев на полуфабрикатах и

изделиях, исследование процессов направленной кристаллизации изделий из порошковых и композиционных материалов, разработка технологий и оборудования.

п.6 Разработка и совершенствование технологических процессов производства, контроля и сертификации полуфабрикатов и изделий различного назначения из порошковых и композиционных материалов, а также материалов и изделий с покрытиями и модифицированными слоями.

#### **Достоверность полученных результатов:**

Достоверность результатов подтверждается большим статистическим объемом и современными методиками обработки экспериментальных данных, согласованностью полученных результатов с данными других исследователей.

#### **Личный вклад автора.**

Все результаты, составляющие научную новизну и практическую значимость настоящей работы, получены автором лично. Во всех работах, выполненных в соавторстве, автор непосредственно участвовал в постановке конкретных задач, проведении расчетов и интерпретации экспериментальных данных.

#### **Апробация работы:**

Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: V Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении», г. Пермь 27 сентября - 1 октября 2021 г; VI Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении», г. Пермь 10-14 октября 2022 г; 76 всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов с международным участием, г. Ярославль 19-25 апреля 2023 г.; VII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении» г. Пермь, 23-27 октября

2023 г; VIII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении – ИТММ - 2024», г. Пермь 7-12 октября 2024 г.

### **Публикации:**

По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 4 статьи в журналах, рецензируемых ВАК, из них 3 статьи в изданиях, индексируемых Scopus и WoS, подана заявка № 2023107329 на получение патента.

### **Структура и объем работы:**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы, приложения. Работа включает 67 рисунков и 30 таблиц, 8 формул. Общий объем диссертационной работы составляет 159 страниц, библиографический список включает 153 источника.

Автор выражает глубокую благодарность первому научному руководителю Шацову А.А. за руководство и всестороннюю помощь, действующему научному руководителю Оглезневой С.А. за ценные замечания и подготовку диссертации к защите, а также выражает признательность профессору Спиваку Л.В. и сотрудникам кафедры «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов» Пермского национального исследовательского политехнического университета за активное содействие, плодотворное обсуждение результатов.

# 1 Сплавы на основе системы Fe-Cr-Co. Обзор литературы

## 1.1 Характеристика магнитотвердых материалов

Магнитотвердые материалы (МТМ) - сплавы и химические соединения, относящиеся к классу ферро- или ферримагнетиков и применяемые в качестве постоянных магнитов. Отличительной особенностью от магнитомягких материалов является способность намагничиваться до насыщения в сильных магнитных полях с напряженностью 4-8 кА/м [1]. В МТМ высококоэрцитивное состояние возникает в результате протекания структурных и фазовых превращений в сплаве. Химический состав сплава, термическая и другие виды обработки оказывают значительное влияние на степень протекания превращений. Одной из функций магнитотвердых материалов является, создание требуемого по величине магнитного поля в требуемом объеме. Для этого, кроме магнита, необходим магнитопровод из магнитомягкого материала и воздушный зазор, в котором создается магнитное поле. Для характеристики МТМ необходимо знать величины, определяющие площадь петли магнитного гистерезиса, коэрцитивную силу  $H_c$ , остаточную индукцию  $B_r$  и максимальную магнитную энергию  $(BH)_{max}$  (рис.1). Чем выше значение остаточной индукции, коэрцитивной силы и коэффициента прямоугольности петли магнита, тем больше его максимальная энергия.

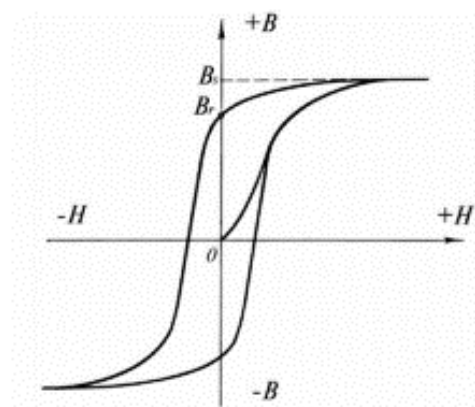


Рисунок 1. Петля магнитного гистерезиса ферромагнетика

Достижение высокой  $H_c$  обуславливается получением структуры, при которой движение доменных стенок затруднено. Для этого применяют

различные методы, сдерживающие этот процесс: закалка сталей на мартенсит, дисперсионное твердение и создание высоких внутренних механических напряжений [2]. Повысить максимальную магнитную энергию возможно за счет увеличения коэффициента выпуклости  $\gamma$  кривой размагничивания. В свою очередь,  $\gamma$  зависит от наличия в материале магнитной или кристаллографической текстуры.

До конца XX века основным требованием к МТМ было создание магнитного поля в заданном объеме, однако, в процессе развития техники, увеличение мощности и нагрузки механизмов и аппаратов, возникла необходимость в обеспечении, наряду с высоким уровнем гистерезисных свойств, еще и необходимым сочетанием характеристик механических свойств. Применение магнитов в области ствольной артиллерии, а также в качестве материала для гистерезисных двигателей, используемых в гироскопических системах наведения и управления морскими судами и летательными аппаратами, требовало создание новых высокопрочных материалов с  $\sigma_{в} \leq 900$  МПа,  $H_{с} \leq 40$  кА/м и  $V_r \geq 1,1$  Тл [3,4].

В 1936 году В. Кестером и Г. Хофманном впервые был получен сплав на основе системы Fe-Cr-Co (ХК) [5], на рисунке 2 показаны сечения области расслоения  $\alpha$ -твердого раствора.

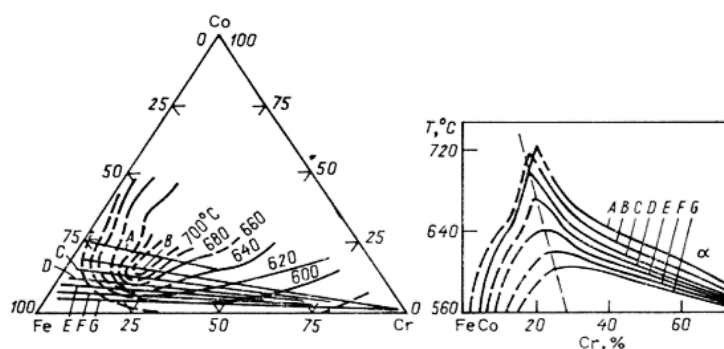


Рисунок 2. Изотермические и политермические сечения области расслоения  $\alpha$ -твердого раствора [6]

Промышленное применение сплавов ХК началось только после 1971 года, когда японские исследователи Х. Канеко, М. Хомма и К. Накамура представили результаты исследований сплавов с 23-25% Со и 30-35% Сг, легированных Мо с  $(BH)_{\max} > 40 \text{ кДж/м}^3$  при  $B_r > 1,1 \text{ Тл}$  и  $H_{cb} > 62 \text{ кА/м}$  [6]. Таким образом, были получены МТМ, по магнитным свойствам близкие сплаву Алнико. Технологическим преимуществом сплавов Fe-Cr-Co является возможность их обработки давлением в однофазном состоянии.

МТМ классифицируют по химическому составу, уровню магнитных свойств, способу получения. На рисунке 3 приведена сравнительная классификация различных групп МТМ.

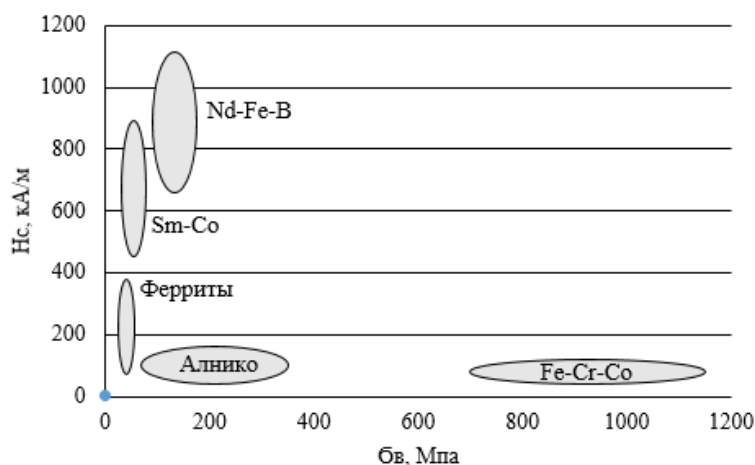


Рисунок 3. Распределение МТМ исходя из их коэрцитивной силы и прочности

Как видно по рисунку 3, все МТМ отличаются между собой уровнем магнитных и механических свойств. Согласно сводным данным таблицы 1.1, максимальными магнитными свойствами обладают сплавы систем Nd-Fe-B и Sm-Co, однако они имеют высокую стоимость, низкую прочность и пластичность и плохо поддаются механической обработке для достижения точных размеров, например, с целью получения прецизионного магнитного зазора в гистерезисных двигателях.

Таблица - 1.1 Магнитные свойства основных групп МТМ

№	Компонентная основа	$H_c$ , кА/м	$B_r$ , Тл	$(BH)_{max}$ , кДж/м <sup>3</sup>	Источник
1	Nd-Fe-B	680-1145	0,94-1,4	150-400	[7, 8]
2	Sm-Co	425-780	0,64-1,1	65-240	[9, 10]
3	Fe-Ni-Al-Co	40-168	0,5-1,4	7,2-88	[11, 3]
4	Ферриты	125-320	0,2-0,45	6-28	[12, 13, 14]
5	Fe-Cr-Co	4-119	0,7-1,5	7-38	[15, 16, 17]

Среди представленных в таблице 1.1 групп выделяется группа МТМ на основе системы Fe-Cr-Co, за счет сочетания магнитных свойств с высокими прочностными характеристиками (рис.3), что позволяет подвергать их прокатке, штамповке, волочению и обработке резанием. В работах [4, 18] было показано положительное влияние интенсивной пластической деформации (ИПД) на прочностные характеристики сплавов 25X15К, 30X8К. Установлен немонотонный характер зависимости напряжения течения сплава 30X8К от температуры деформации. Показано, что предварительно состаренный сплав 30X8К после деформации при 750 °С обладает максимальной пластичностью при комнатной температуре,  $\sigma_B=970$  Мпа,  $\delta=2,1$  %.

Из-за повсеместного использования магнитов в составе измерительных приборов, генераторов, электродвигателей [19, 20], сепараторов, химических и атомных реакторах [21, 22], а также применения в машиностроительной, медицинской [23, 24], нефте- и газодобывающей отрасли [25] объемы производства магнитов постоянно растут [26].

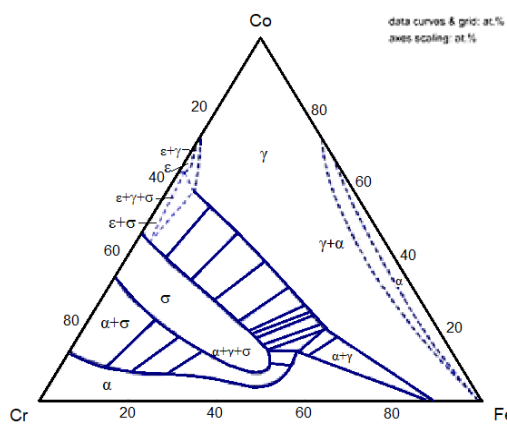
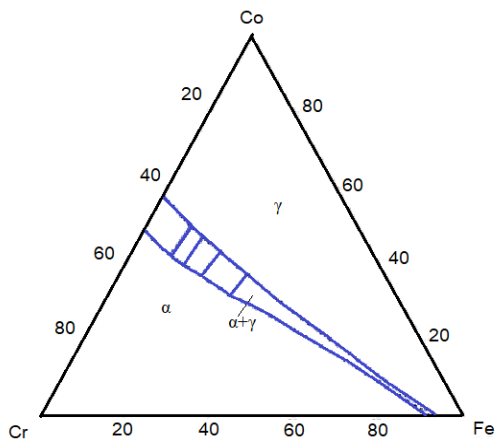
## 1.2 Фазовые превращения и особенности формирования неравновесной структуры, в системе Fe-Cr-Co

### 1.2.1 Диаграмма состояния системы Fe-Cr-Co

Трехкомпонентные диаграммы состояния системы Fe-Cr-Co наглядно демонстрируют влияние температуры на изменение фазового состава сплавов.



Изотермическое сечение диаграммы Fe-Cr-Co (рис.4, а), показывает, что при 1300°C во всех сплавах преобладает  $\alpha$ -область с ОЦК решеткой и  $\gamma$  область с ГЦК решеткой.



а

б

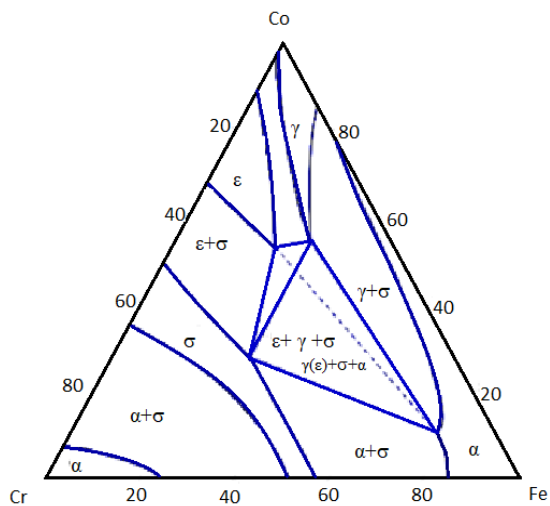


Рисунок 4. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe-Cr-Co при температурах: а - 1300 °С, б - 900 °С, в - 600 [27]

При понижении температуры до  $\approx 900$  °С появляется  $\varepsilon$ -фаза с ГЦК решеткой, возникают двойные области  $\varepsilon+\gamma$ ,  $\gamma+\sigma$ ,  $\varepsilon+\gamma+\sigma$ ,  $\gamma+\alpha$  (рис. 4, б).

При 600 °С тройная диаграмма представляет собой область непрерывных твердых растворов, содержащих в основном  $\sigma$ -фазу [27] (рис.4 в). Большое влияние на процессы высококоэрцитивного распада (ВКР), а, следовательно, и магнитные свойства оказывает содержание кобальта в сплаве. При повышении количества Co в сплаве происходит расширение области существования  $\sigma$  и  $\gamma$  – фаз, при этом повышается температура начала распада  $\alpha$ -твердого раствора (рис.5, а). При закалке требуется нагрев на более высокие температуры и охлаждение с большей скоростью для избегания распада  $\alpha$  - твердого раствора [1].

Для повышения устойчивости  $\alpha$  – твердого раствора и сужения областей существования  $\gamma$ - и  $\sigma$ -фаз проводят сплавов Fe-Cr-Co, элементами, стабилизирующими  $\alpha$  – твердый раствор, например, Ti, Al, Nb, Si, V, Mo. Так, добавка в сплав 1% Nb+ 1% Al сужает области  $\sigma$  и  $\gamma$  фаз (рис. 5 б)

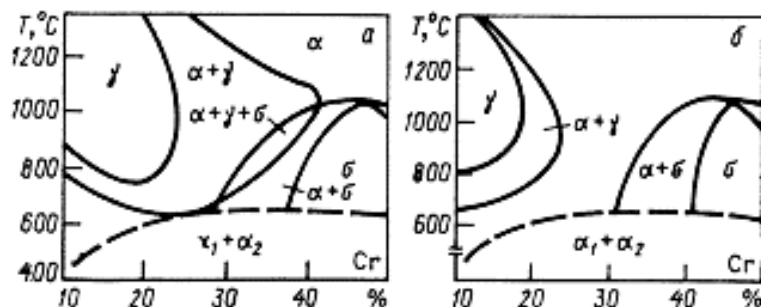


Рисунок 5. Политермический разрез диаграммы железо-хром при содержании Co 15%, а - без ниобия и алюминия (а), б - с 1% ниобия + 1% алюминия [1]

### 1.2.2 Механизм и кинетика высококоэрцитивного состояния

Температура начала расслоения и форма кривой  $\alpha$ -твердого раствора являются важными характеристиками при формировании высококоэрцитивного состояния. Температура и продолжительность высококоэрцитивного расслоения (ВКР) определяют форму и размеры выделений  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ - фаз, форма кривой влияет на изменение соотношения элементов в фазах в процессе охлаждения. Область расслоения  $\alpha$ -твердого раствора имеет асимметричный характер, максимальная температура расслоения (гребень) сдвинута в сторону меньшего содержания хрома (рис. 6) [1].

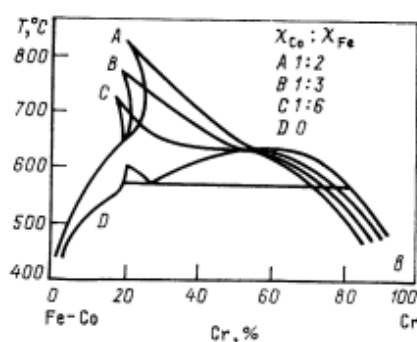


Рисунок 6. Политермическое сечение области расслоения (расчетное)  $\alpha$ -твердого раствора для сплавов с различным соотношением кобальта и железа [1]

Таким образом, согласно кривой (рис.6) распад  $\alpha$ -твердого раствора при высоких температурах вблизи гребня должен происходить на фазы, близкие по составу, а ниже некоторой температуры происходит резкое изменение состава фаз [1].

Исходным состоянием сплавов перед термической обработкой является смесь  $\alpha$  и  $\sigma$ -фаз. Для получения гомогенного  $\alpha$ -твердого раствора сплавы закачивают от температур 1250-1300 °С. Сплавы с повышенным содержанием кобальта (более 20%) охлаждают со скоростью не менее 250 °С/с, для предотвращения появления в структуре нежелательных  $\gamma$ - и  $\sigma$ -фаз [28].

Процесс формирования высококоэрцитивного состояния (ВКС) в сплавах Fe-Cr-Co происходит в интервале температур 500-700 °С, который принято делить на две стадии. На первой стадии при температурах 700-620 °С формируется микроструктура ВКС и морфология выделений  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  фаз. При температурах 620-500 °С протекает вторая стадия, происходит процесс концентрационного разделения фаз, их формы и размеров [29].

В процессе многоступенчатого старения образуется структура, состоящая из двух изоморфных фаз, одна из них обогащена железом и кобальтом –  $\alpha_1$ , а вторая хромом -  $\alpha_2$  (рис.7).

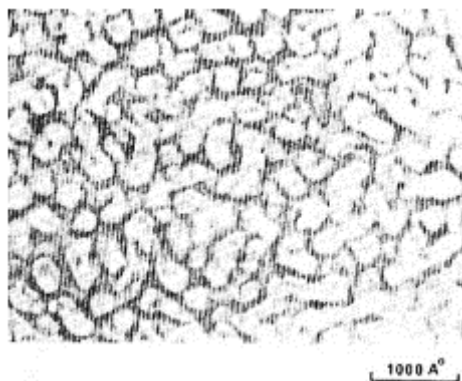


Рисунок 7. Микроструктура сплава 28Fe-10,5Cr-Co, где  $\alpha_1$ -фаза (светлые частицы) в  $\alpha_2$  матрице [30]

Высокие магнитные свойства сплава обусловлены периодическим расположением однодоменных, анизотропных по форме частиц сильномагнитной  $\alpha_1$  – фазы в слабомагнитной  $\alpha_2$  матрице. Ступенчатое снижение температуры сплавов может вызвать резкое отклонение состава фаз от равновесного состояния, поэтому постепенно системе становится выгоден переход к равновесию не только путем обмена компонентами между фазами, но и самостоятельный распад внутри уже сформировавшихся фазовых составляющих, который приводит к дополнительному дроблению  $\alpha_1$  – фазы. Это, в свою очередь, провоцирует снижение коэрцитивной силы на данном этапе. Увеличение коэрцитивной силы может быть вызвано ростом разницы намагниченностей  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  фаз. Решение задачи получения совершенной

(нераздробленной) структуры в процессе термической обработки является одним из путей повышения уровня магнитных свойств сплавов системы Fe-Cr-Co [1].

Также для повышения магнитных свойств ХК применяют термомагнитную обработку (ТМО). Суть ее состоит в создании анизотропии однодоменных анизотропных частиц  $\alpha_1$  – фазы преимущественно вдоль направления внешнего магнитного поля [1].

Существуют классические теории, объясняющие природу эффекта ТМО в гетерофазных сплавах с ферромагнитными фазами. Первая теория Х. Зийлстры основывается на представлениях, что в системах с мелкими ферромагнитными выделениями второй фазы снижение свободной энергии может происходить из-за конкуренции между граничной поверхностной энергией и магнитостатической энергией намагниченных частиц. Если в системе преобладает магнитостатическая энергия, то ферромагнитные частицы удлиняются в направлении вектора намагниченности или действующего магнитного поля, ориентирующего намагниченность так как при этом фактор размагничивания вдоль их длины понижается. Теория Дж. Кана базируется на представлении о спинодальном распаде твердого раствора сплава [96].

В работе [31] были изучены магнитные гистерезисные свойства порошковых сплавов системы Fe-Cr-10 масс.% Co с применением двухступенчатой ТМО. После закалки, выдержки при 720 °С и охлаждения в магнитном поле были получены следующие результаты: наибольшее значение коэрцитивной силы, равное  $H_c = 46,31$  кА/м, было получено на сплаве Fe-28Cr-10Co-3,7Mo-0,5Si, что объясняется повышенным содержанием Mo. Остаточная индукция составляла  $B_r = 1,019$  Тл. Максимальное значение магнитной индукции получили на сплаве Fe-24,7Cr-10Co-2Mo-0,5Si,  $B_r = 1,355$  Тл. Авторами работы [25] было показано, что магнитные свойства магнитотвердых сплавов Fe-26Cr-12Co-3Mo-0,5Si и Fe-26Cr16Co сильно

зависят от температуры начала термомагнитной обработки, а также от скорости охлаждения сплава в магнитном поле. Коэрцитивная сила сплава с 12% кобальта достигала  $H_c = 45$  кА/м, остаточная индукция  $B_r = 1,25$  Тл и максимальное энергетическое произведение  $(BH)_{max} = 29,9$  кДж/м, а на сплаве с 26 % кобальта  $H_c = 54$  кА/м,  $B_r = 1,21$  Тл и  $(BH)_{max} = 30$  кДж/м.

### 1.3 Структура и свойства сплавов на основе системы Fe-Cr-Co

Сплавы системы Fe-Cr-Co являются наноструктурными. Наноструктура сплавов, представляющая слабомагнитную матрицу  $\alpha_2$  фазы богатую Cr и частицы сильномагнитной  $\alpha_1$  фазы, обогащенной Fe и Co размером 50-80 нм, образовавшие в ходе высокотемпературного распада гомогенного твердого раствора  $\alpha$ - фазы. Именно такой размер сильномагнитных частиц обеспечивает их однодоменное состояние, при котором осуществляется высокоэнергетический механизм перемагничивания [ 6, 32, 33].

Еще одной характеристикой МТМ является доменная структура (ДС). ДС представляет собой совокупность объёмов в магнитной подсистеме, связывающих характеристики магнитных свойств микро- и нанообъемов с макроскопическими свойствами сплава в целом. Авторы работы [34] методом порошковых фигур, впервые наблюдали ДС (рис.8). Из-за максимального градиента поля вблизи края доменов, магнитные частицы притягивались к доменным границам.

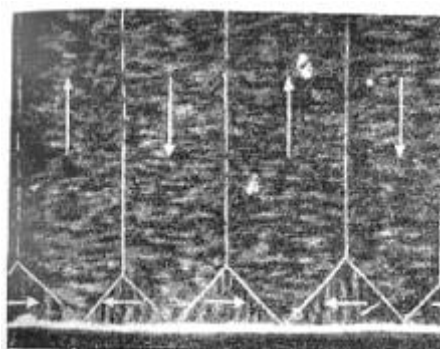


Рисунок 8. Доменная структура в монокристалле железа, выявленная методом порошковых фигур [34]

ДС зависит от множества факторов: формы, размеров, кристаллографической ориентации образцов, внешнего воздействия, например, магнитного поля, температуры и механических напряжений [34]. Доменная граница – это граница раздела двух магнитных фаз, представляющая собой магнитную структуру с постепенным поворотом векторов (рис.9).

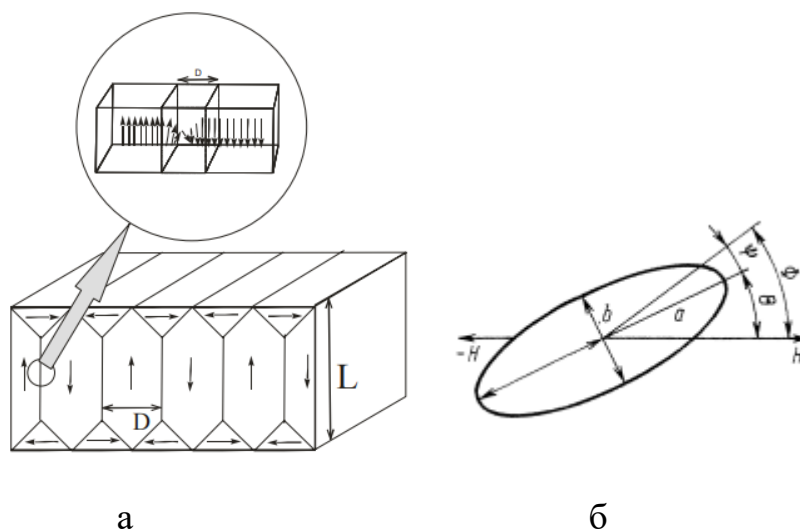


Рисунок 9. а - модель доменной структуры Ландау-Лифшица [34], б - схема перемагничивания эллипсоидальной однодоменной частицы под действием внешнего магнитного поля [1]

Механизм образования доменных границ определен взаимодействием эффективных полей обмена [35], магнитостатического, анизотропии, энергии Зеемана (внешнего магнитного поля) и упругих напряжений.

Процесс намагничивания магнитотвердых материалов происходит, как правило, путем вращения результирующего вектора намагниченности в отдельных доменах. Фактором, лимитирующим этот процесс, является магнитная анизотропия [1, 36]. Процесс поведения малых однодоменных частиц с одноосной анизотропией формы, ориентированных произвольным образом к внешнему магнитному полю, был рассмотрен Вольфартом и Стонером (рис.9, б) [1].

### 1.3.1 Магнитный гистерезис

Для магнитотвердых материалов характерно наличие явления магнитного гистерезиса, заключающегося в зависимости намагниченности  $M$  магнитоупорядоченного вещества от внешнего магнитного поля  $H$  при его циклическом изменении. Возникновение гистерезиса в ферро- и ферримагнетиках может быть связано с: необратимым смещением доменных границ (рис.10); необратимым вращением спонтанной намагниченности, с задержкой образования и роста зародышей перемагничивания [35].

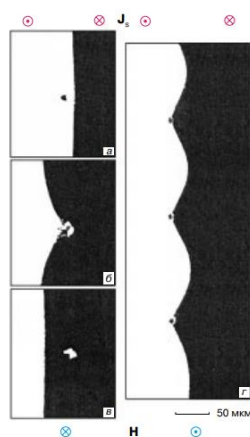


Рисунок 10. Смещение доменной стенки через участок кристалла, содержащий один дефект или несколько дефектов [35]

Величинами, характеризующими петлю гистерезиса, являются коэрцитивная сила и намагниченность.

Стонером и Вольфартом создана классическая модель магнитного гистерезиса, с помощью которой показана проблема поведения малых однодоменных частиц, произвольно ориентированных к внешнему магнитному полю. Согласно модели, процесс перемагничивания отдельного зерна осуществляется за счет вращения вектора намагниченности, не изменяет объемную энергию зерна, изменения происходят лишь во внешнем магнитном поле, в энергии анизотропии и энергии Зеемана [1]. На величину коэрцитивной силы оказывают влияние факторы, связанные с анизотропией формы. Фактор, связанный с анизотропией формы частиц, разориентировки однодоменных



частиц, влияние размера частиц, взаимодействия их между собой и нарушения когерентного вращения векторов намагниченности. Согласно модели Стонера-Вольфарта, высокие значения коэрцитивной силы достигаются, когда отношение длины частицы к ее диаметру больше 10. В реальности, для наибольшего количества частиц это отношение находится в интервале от 3 до 8 [1]. Также отрицательное влияние на коэрцитивную силу и магнитную индукцию оказывают форма и размер частиц, их разориентировка и взаимодействие.

Из теории перемагничивания однодоменных анизотропных по форме частиц методом когерентного вращения вектора намагниченности [1], следует, что  $H_c$  может достигать предельных значений  $H_c = 2\pi I_s$ , где  $I_s$  – намагниченность насыщения, и чем большее значение имеет  $I_s$ , тем большего значения достигнет  $H_c$ . Высокой  $I_s$  в нормальных условиях обладают сплавы на основе системы Fe-Co. Для создания компактных магнитов из однодоменных удлинённых частиц и получения высоких значений  $H_c$  и  $B_r$  требуется выполнение следующих условий: необходимо получать мелкие частицы с высокой анизотропией формы, отношение длины к диаметру частицы  $\geq 20$ , порошковый образец должен обладать магнитной текстурой, т.е. иметь большое количество частиц, ориентированных вдоль одного направления. Между частицами должна быть неферромагнитная прослойка, изолирующая частицы друг от друга и обеспечивающая однодоменный механизм вращения вектора намагниченности.

Повышение магнитных свойств сплавов Fe-Cr-Co достигают с помощью:

1. Увеличения концентрации Co и легирования сплавов Mo, Si, Al, Nb, Ti, Mo, V и другими элементами, стабилизирующими  $\alpha$ -твёрдый раствор [37, 38, 39].
2. Снижения пористости и концентрационной неоднородности сплавов (для порошковых сплавов) [40, 41, 42].

### 3. Применения термической и термомагнитной обработки [24, 29].

#### **1.4. Получение магнитотвердых порошковых сплавов**

Основная сложность при производстве концентрационно-неоднородных магнитотвердых сплавов заключается в достижении высокой степени однородности распределения легирующих элементов и низкой пористости [30]. Наиболее эффективными для производства порошковых материалов с минимальной пористостью являются методы, основанные на горячей обработке давлением, например, динамическое горячее прессование (ДГП) и горячее изостатическое прессование (ГИП) [43, 44]. Методы ДГП и ГИП имеют ряд преимуществ: высокая плотность, низкая неоднородность плотности заготовок в пределах 1-2%. Недостатками методов являются: необходимость применения сложного, дорогостоящего оборудования; низкая производительность процесса (ГИП); для нагревания заготовки перед прессованием требуются дополнительные энергозатраты (ДГП), высокие температуры прессования приводят к повышенному износу инструмента, методы не обеспечивают требуемую чистоту поверхности изделий, поэтому требуется существенный объем механической обработки заготовок [44].

Возможно получение порошкового МТМ на основе системы Fe-Cr-Co с низкой пористостью при добавке в шихту ферросплавов титана и (или) ванадия, кремния, бора в количестве 0,7-2,0%. Задача ферросплавов состоит в активации процессов жидкофазного спекания в заготовке. Температура плавления ферросплава ниже температуры спекания, что приводит к расплавлению добавки, заполнению пор и связыванию примесей, оказывающих отрицательное влияние на магнитные свойства. Способ позволяет добиться повышения магнитных характеристик и ударной вязкости сплавов на основе Fe-Cr-Co, и упрощает технологию изготовления изделий из них [45].

К возможным способам повышения гомогенности и плотности порошковых магнитотвердых материалов также относят:

1. Продолжительное высокотемпературное спекание. В сплавах Fe-26%Cr-16%Co было выявлено; что температура спекания выше 1350 °С понижала остаточную пористость до 2-3%. При снижении температуры спекания до 1200°С наблюдался рост пористости до 4,5-7%. Однако, высокие температуры спекания – до 1420 °С приводили к испарению элементов и неоднородности состава по поверхности, что, в свою очередь, отрицательно сказывается на магнитных свойствах сплавов [46]. Длительное высокотемпературное спекание в интервале температур 1300-1350 °С способствовало получению коэффициента вариации легирующих элементов на уровне 0,04-0,2% [47].

2. Применение карбонильных порошков [48]. Добавка мелких карбонильных порошков к распыленным большей фракции также оказывает положительное влияние на прочность и плотность прессовок за счет более плотной укладки мелких и крупных частичек порошка [49].

3. Механическое легирование порошков [50, 51].

4. Инфильтрация [51, 52].

5. Контактное плавление (КП).

Спекание в присутствии жидкой фазы происходит на границе разнородных компонентов, между которыми при контакте образуется межфазная граница. В процессе взаимной диффузии веществ в месте их контакта образуются пересыщенные твердые растворы, которые легко переходят в жидкое состояние из-за стремления границы к минимальному значению межфазной граничной энергии. Существует и другое мнение о природе и механизме КП, в его основу заложены представления об адсорбционном взаимодействии контактируемых веществ [53]. Метод КП широко используется в порошковой металлургии. В сплавах на основе системы Fe-Cr-Co спекание в присутствии

жидкой фазы [54] приводит к повышению плотности на 15% и гомогенности материала.

### **1.5 Влияние легирующих добавок на свойства и структуру сплавов системы Fe-Cr-Co**

Учеными активно ведется поиск новых материалов, сочетающих высокие гистерезисные и механические свойства [55]. Актуальным направлением в этих исследованиях является снижение содержания дорогостоящих элементов, например, таких как Cr, Co и введение микродобавок Sm, Ga, Mo, W, Nb, Al и др [56].

Легирование магнитотвердых сплавов Fe-Cr-Co приводит к снижению намагниченности насыщения, следовательно, к уменьшению остаточной индукции  $B_r$  и максимального энергетического произведения  $(BH)_{\max}$  [38]. Но, введение добавок Nb, Al, Mo, V, Si, Ti - элементов, расширяющих область существования  $\alpha$ -фазы, позволяет закаливать сплав с более высоких температур и охлаждать до более низких без образования нежелательных фаз, оказывающих отрицательное влияние на магнитные свойства сплава Fe-Cr-Co [40]. Этим, повышается технологичность изготовления сплавов на основе системы Fe-Cr-Co. Так, введение в порошковый сплав 22X15КА 1 % Si способствовало увеличению выпуклости кривой размагничивания, повышению  $(BH)_{\max}$  и  $B_r$ , что обеспечило соответствие магнитных свойств порошкового сплава промышленным литым аналогам [38].

Добавка в небольших количествах некоторых элементов позволяет добиться сохранения или повышения уровня магнитных и прочностных характеристик при снижении содержания Cr, Co. В работе [57] при уменьшении количества Cr на 30 %, Co на 15% и добавке W и Ga в сплаве Fe-Cr-Co-W-0,5Ga происходит рост удельной намагниченности  $M_m$  в среднем на 30%. Снижение количества Cr и Co также оказало положительное влияние

на характеристики прочности, предельное относительное удлинение  $\delta$ . Согласно полученным результатам, при повышении концентрации W с 3 до 9 %  $H_c$  возрастала на 70%,  $\sigma_{0,2}$  на 21%. При старении в сплавах Fe-Cr-Co происходило локальное обогащение  $\alpha_2$  - фазы хромом и ее состав приближался к  $\sigma$  - фазе. W, в свою очередь, также мигрировал в  $\alpha_2$  -фазу, что в итоге приводило к снижению пластичности. Для снижения порога хрупкости авторами был дополнительно введен Ga, что привело к модифицированию зерна, образованию в сплаве остаточного аустенита и получению более однородной по составу межфазной прослойки, и способствовало росту  $\delta$  в 3 раза.

## 1.6 Магнитотвердые сплавы на основе системы Sm-Co

Впервые в 1966 году группой ученых Strnat's group был создан магнит на основе интерметаллида  $SmCo_5$ , с  $(BH)_{max}=8$  кДж/м<sup>3</sup>. В 1967 году этой же группе удалось повысить  $(BH)_{max}$  до 40,6 кДж/м<sup>3</sup>. После изобретения методов жидкофазного спекания Дасом Д.К., Бенцем М.Г. и Мартином Д.Л. [58] стало возможным получать плотные магниты с энергетическим произведением от 127 до 159 кДж/м<sup>3</sup>. На сегодняшний день максимальная магнитная энергия для магнитов  $SmCo_5$  составляет 200 кДж/м<sup>3</sup>[59], для  $Sm_2Co_{17}$  266 кДж/м<sup>3</sup>[60]. Наилучшие магнитные свойства были получены на сплаве  $Sm(Co_{0,613}Fe_{0,316}Cu_{0,052}Zr_{0,019})_{7,88}$ , с пониженным содержанием Sm, Cu и микродобавкой Zr, но повышенным содержанием Fe [61].

Магниты системы Sm-Co (КС) имеют высокую коррозионную стойкость [62]. Обладая высокой температурой Кюри (727 °С для соединения  $SmCo_5$  и 920 °С для соединения  $Sm_2Co_{17}$ ), КС превосходят магниты Nd-Fe-B по температурной стабильности. Магнитный сплав  $Sm_2(Co, Fe, Cu, Zr)_{17}$ , способен работать при температурах до 550 °С [63].

Однако, магниты типа Sm-Co имеют ряд недостатков: дорогостоящий, долгий процесс добычи самария ведет к высокой стоимости магнитов при

низкой экологичности процесса производства в ряде задач заставляют ученых и производителей обратить внимание на другие группы сплавов [57, 63].

Магниты на основе системы Sm-Co находят широкое применение в составе вентильных двигателей погружных насосов, генераторов, магнитных линз, магнитных муфт, дефектоскопов. В военной промышленности самарий-кобальтовые магниты используют в спутниковых навигационных и оптических системах, стабилизаторах ракетно-бомбового вооружения и систем наведения [64].

### 1.6.1. Фазовые превращения и особенности формирования неравновесной структуры, в системе Sm-Co

В соответствии с равновесной фазовой диаграммой системы Sm-Co (рис.11), важнейшее значение для техники имеют соединения  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Соединение  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  наиболее обогащено Co и имеет полиморфное фазовое превращение,  $\alpha - \text{Co}_{17}\text{Sm}_2$  и  $\beta - \text{Co}_{17}\text{Sm}_2$  [65].

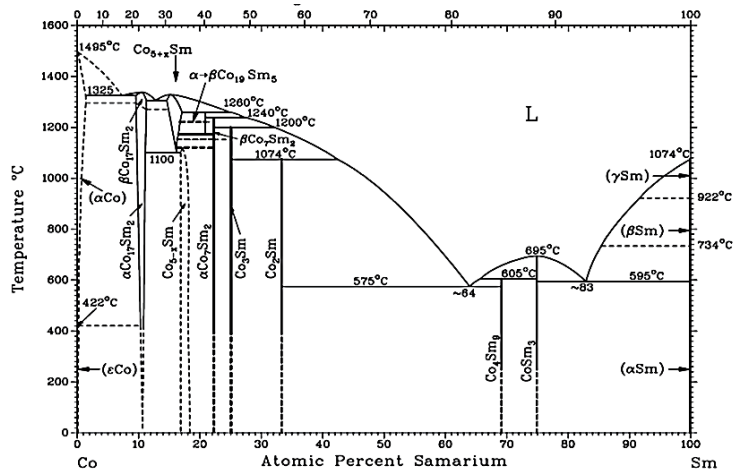


Рисунок 11. Равновесная фазовая диаграмма Co-Sm [65]

На рисунке 12 представлены кристаллические структуры соединений Sm и Co.  $\text{SmCo}_5$  имеет гексагональную кристаллическую структуру (1:5 H, прототип:  $\text{CaCu}_5$ ). В нормальных условиях  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру (2:17 R, прототип:  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ), а при высоких температурах (1300–1340 °C) обладает гексагональной кристаллической

структурой (2:17 H, прототип:  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ). Общей характеристикой всех этих трех кристаллических структур служит то, что их оси с являются направлениями легкого намагничивания. Благодаря одноосной анизотропии  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  оказываются высокоэффективными постоянными магнитами [66].

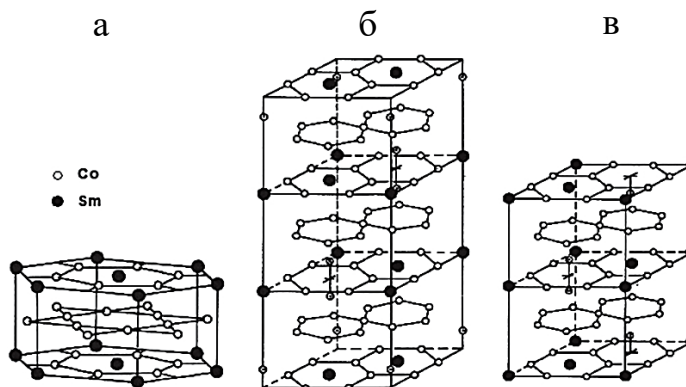


Рисунок 12. Кристаллические структуры: а -  $\text{SmCo}_5$ , б -  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (R) и в -  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (H) [67]

Согласно графику (рис. 13, а) анизотропия поля  $H_a/\text{MA} \cdot \text{m}^{-1}$  имеет наибольшее значение для соединения  $\text{SmCo}_5$ . Аналогичная картина для бинарных соединений 2:17 (рис.13, б), только соединение  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  обладает одноосной магнитокристаллической анизотропией и умеренно большим полем кристаллической анизотропии.

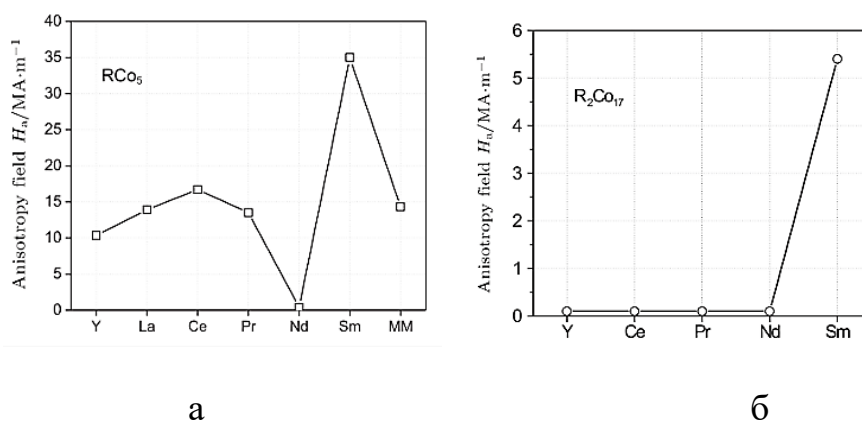


Рисунок 13. анизотропия поля  $H_a$  а - для бинарных соединений  $\text{RCo}_5$ , б - для бинарных соединений  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  (б) [66]

При соединении редкоземельного металла с переходным металлом (РЗМ-ПМ), температура ферромагнитного превращения определяется

подрешеткой ПМ, кристаллическая анизотропия обусловлена в основном решеткой РЗМ, кроме температур близких к точке Кюри, при этом Co имеет самую высокую температуру Кюри, а Sm обеспечивает самую высокую кристаллическую анизотропию среди аналогов, (рис. 13) Исследованиями [66] установлена линейная зависимость между температурой Кюри и содержанием Co (рис.14, а).

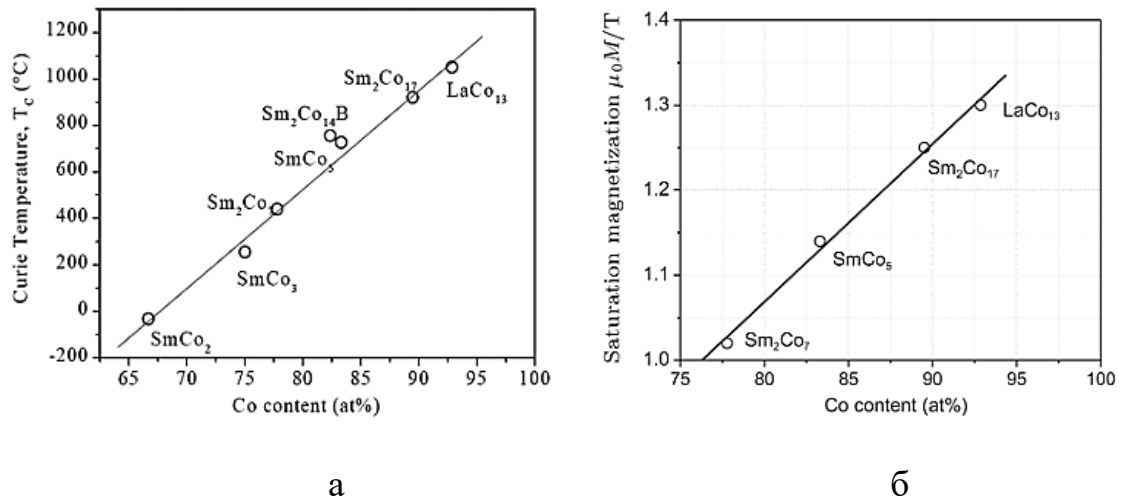


Рисунок 14. а - зависимость температуры Кюри от содержания Co для бинарных соединений Sm–Co, зависимость намагниченности насыщения от содержания Co для бинарных соединений Sm–Co [66]

Также существует линейная зависимость намагниченности насыщения от концентрации Co (рис.14, б).

### 1.6.2. Микроструктура и механизм формирования высокоэрцетивного состояния в сплавах на основе системы Sm-Co

Микроструктура магнитов SmCo<sub>5</sub> представляет собой твердый раствор с включениями оксидов и небольшого количества фазы Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>. Микроструктура сплава Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> имеет более сложное строение. На рисунке 15 представлена микроструктура спеченного магнита Sm<sub>2</sub>(Co, Fe, Cu, Zr)<sub>17</sub>. Шлиф сделан параллельно и перпендикулярно направлению намагничивания. Тело зерен состоит из фазы Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> с ромбоэдрической кристаллической решеткой (КР), межзеренные границы состояли преимущественно из SmCo<sub>5</sub> имеющей



гексагональную КР, обогащенной Sm и Cu и пластинчатая фаза Zr, обогащенной Zr с КР типа  $Ve_2Nb$  [67].

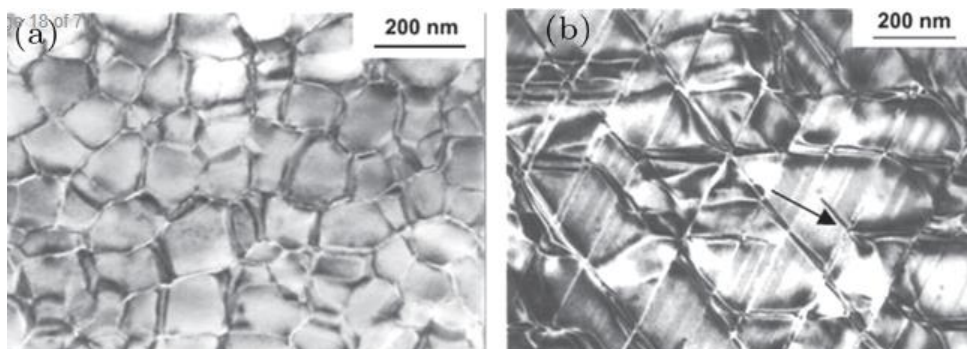


Рисунок 15. ПЭМ-микрофотографии спеченного магнита типа  $Sm_2(Co, Fe, Cu, Zr)_{17}$ , а - сечение, перпендикулярное направлению намагничивания; б - сечение, параллельное направлению намагничивания. Стрелка указывает направление намагничивания [68]

Согласно одной из гипотез «идеальной кристаллической структуры» формирование высококоэрцитивного состояния в сплавах  $SmCo_5$  происходит при термической обработке с уменьшением различного рода дефектов в зернах фазы  $SmCo_5$  и приближение структуры самих зерен к идеальной [69]. При медленном охлаждении или длительном отпуске при температуре около  $800^\circ C$  из-за сужения области гомогенности состав фазы  $SmCo_5$  приближается к стехиометрическому, а зерна становятся бездефектными и близкими к идеальным. Такие зерна должны иметь максимальную коэрцитивную силу, т.к. именно при стехиометрическом составе магнитокристаллическая анизотропия соединения  $SmCo_5$  имеет максимальное значение. Вторая гипотеза высококоэрцитивного состояния, индуцированного фазовыми превращениями, изменяющими состояние поверхности зерен основной фазы, связывает повышение  $H_c$  в спеченных  $SmCo_{5\pm x}$  магнитах с фазовыми превращениями, происходящими при термообработке [70, 71]. В процессе термической обработки на поверхности зерен основной фазы  $SmCo_5$  происходит выделение когерентных фаз  $SmCo_{5-x1}$  и  $SmCo_{5-x2}$  в магнитах, обогащенных Sm, и фазы  $Sm_2Co_{17}$  в магнитах, обогащенных Co. Образование

эпитаксиальных выделений этих фаз, когерентно связанных с основной фазой  $\text{SmCo}_5$ , приводит к сглаживанию поверхности зерен, снижению количества дефектных мест, служащих центрами зарождения доменов обратной намагниченности, и росту  $H_c$  [11].

В работе [60] исследовалась взаимосвязь микроструктуры, магнитных свойств спечённых магнитов  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.784}\text{-Fe}_{0.100}\text{-Cu}_{0.088}\text{-Zr}_{0.028})_{7.19}$  с различными условиями охлаждения и режимами старения. Было установлено, что образец, отожжённый при  $850^\circ\text{C}$  в течение 1 мин с последующей закалкой (закаленный образец), имел отличную микроструктуру от образца, отожженного также при  $850^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и медленно охлажденного со скоростью  $0,7^\circ\text{C}/\text{мин}$  от температуры старения магнита до  $700$ ,  $600$  и  $400^\circ\text{C}$  с последующей закалкой. Было обнаружено что магнит, закаленный при температуре  $850^\circ\text{C}$ , имеет низкие значения коэрцитивной силы, в то время как медленное охлаждение второго магнита до  $700$ ,  $600$  и  $400^\circ\text{C}$  с последующей закалкой приводит к постоянному увеличению коэрцитивной силы, как показано на рисунке 16.

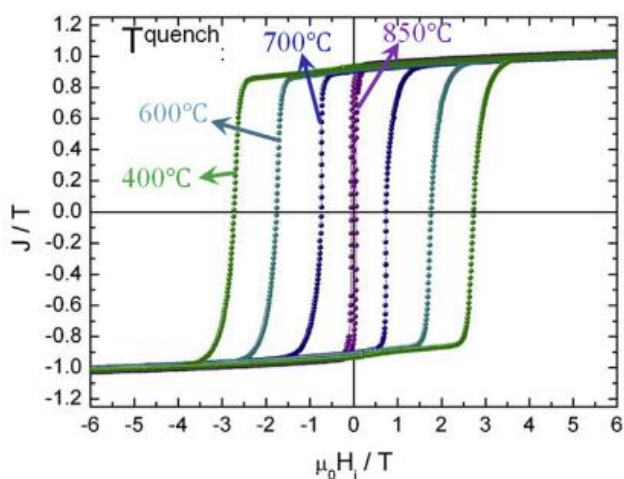


Рисунок 16. Кривые намагничивания повторно отожженных образцов с различным процессом охлаждения [60]

Граница зерна образца, полученного при медленном охлаждении, имеет гладкую и четкую поверхность в отличие от шероховатой и дефектной поверхности границ закаленного образца. Содержание  $\text{Cu}$  для медленно

охлажденного образца выше в 2 раза, чем у закаленного. Кроме того, концентрация Fe в фазе границы ячеек снижается с 7,7 ат. % для закаленного образца, до ~3,0 ат. % для медленно охлажденного образца. Диффузионное распределение Cu в фазе 2:17 приводит к меньшему градиенту магнитокристаллической анизотропии (K1) от границы раздела 2:17/1:5 до фазы на границе ячейки в закаленном образце. Авторы работы [60] считают, что именно обогащение граничной фазы ячейки Fe закаленного образца дополнительно снижает прочность закрепления границ ячейки, которые в свою очередь не могут препятствовать движению стенок магнитного домена. Уменьшение магнитокристаллической анизотропии граничной фазы ячейки и небольшой градиент K1 от границы ячейки до фазы 2:17 являются основными причинами малой прочности фазы границы ячейки, объясняющей большую лабиринтную доменную структуру и практически полное отсутствие коэрцитивной силы в закаленной фазе.

### **1.7 Роль легирующих элементов в сплаве системы Sm-Co**

При изготовлении редкоземельных магнитов системы Sm-Co для формирования структуры, обеспечивающей высокие магнитные свойства сплав дополнительно легируют Fe, Cu и Zr. Добавка Fe позволяет достичь более высоких значений намагниченности насыщения и уменьшить затраты за счет снижения концентрации дорогостоящего кобальта. Легирование медью оказывает влияние на механизм закрепления доменных стенок [72]. Влияние добавки Zr изучено мало, роль его может заключаться в стабилизации фазы  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  и упрочнении механизма закрепления доменных границ [73]. Микроструктура Sm-Co магнита представляет собой зерна, в которых тело обогащено Co и Fe, а граница зерна в основном состоит из Cu и Sm [74]. Стабильность и уровень магнитных свойств SmCo существенно зависят от содержания в них Sm, Fe, Cu, Zr.

Fe в магнитах  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$  играет сложную роль. Оно может стабилизировать ромбоэдрическую фазу  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  за счет взаимодействия с Cu, а с другой стороны, однако, его избыточное количество может вызвать замещение Co в фазе  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  и привести к низкой коэрцитивной силе и снижению температуры Кюри магнитов. Авторами работы был [75] разработан магнит с номинальным составом  $\text{Sm}(\text{Co Fe}_x\text{Cu}_{0.078}\text{-Zr}_{0.033})_{8.3}$ . По мере увеличения содержания Fe с 0 мас.% до 18 мас.% коэрцитивная сила магнита сначала увеличивалась, а затем монотонно снижалась.

В высокотемпературных магнитах  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_z$  содержание Sm или значение  $z$  тесно связаны с коэрцитивной силой. Чем ниже значение  $z$ , тем меньше температурный коэффициент коэрцитивной силы. В работе [75] температурный коэффициент коэрцитивной силы варьировался от - 0,03 до - 0,25 (% $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) при изменении значения  $z$  в диапазоне 6,7–9,1. При более низком значении  $z$ , возникают ячейки с меньшим размером и с более широкой границей, что способствует закреплению дополнительного количества Sm в объеме границы ячейки. Снижение концентрации Co и повышение Sm в объеме границе ячейки приводит к росту постоянной магнитокристаллической анизотропии и снижению температуры Кюри на границе ячейки. Это в свою очередь повышает стойкость к термическому размагничиванию. Высокотемпературный магнит с высоким содержанием Sm обладает более низкой коэрцитивной силой при комнатной температуре, но лучшей коэрцитивной силой при высоких температурах [74].

Медь, как было сказано ранее, повышает коэрцитивную силу путем закрепления доменных стенок в фазе границы ячейки. В работе [76] показано: растворимость Cu в фазе границы ячейки  $\text{SmCo}_5$  была значительно выше, чем в фазе границы ячейки  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . В процессе старения большое количество Cu диффундировало в границы ячеек фазы  $\text{SmCo}_5$ . Достаточное количество меди является необходимым условием для повышения коэрцитивной силы как при комнатной температуре, так и при повышенных температурах.

Функция Zr в магнитах Sm-Co типа  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  аналогична функции Cu. Zr может влиять на коэрцитивную силу как при комнатной, так и при повышенной температуре. В исследовании [77] изучали влияние содержания Zr на микроструктуру и магнитные свойства магнита  $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.088}\text{Zr}_x)_{8.5}$  с концентрацией Zr от 0 до 0,1. В магнитах, не содержащих Zr ячеистая структура не образуется. Микроструктура сплава  $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.088}\text{Zr}_x)_8$  состоит из ячеек фазы  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , окруженных границами ячеек фазы  $\text{SmCo}_5$  и пересекается пластинчатой фазой перпендикулярной оси с. С повышением содержания Zr, увеличивается количество пластинчатой фазы, имеющей структуру  $\text{SmCo}_3$ . Когда содержание Zr превышает 0,08, микроструктура становится неоднородной, имея области со значительным количеством смесей фаз  $\text{SmCo}_3$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . Формирование ячеистой микроструктуры в основном зависит от содержания Cu, наличие пластинчатой фазы может стабилизировать однородную ячеистую микроструктуру с более крупными ячейками и способствовать перераспределению Cu на границах ячеек, значительно повышая коэрцитивную силу. Кроме того, увеличение содержания Zr способствует улучшению прямоугольности кривой размагничивания.

### 1.8 Растворимость Fe в системе Sm-Co

Литературных данных о фазовых равновесиях в тройной системе Sm-Co-Fe имеется довольно мало. Фазовые равновесия литых сплавов системы Sm-Co-Fe были изучены в работе [71] при 1073 К и 1473 К методом диффузионных пар. В ходе исследования было выявлено, что образовывался непрерывный ряд твердых растворов  $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ ,  $\text{Sm}(\text{Co,Fe})_3$  и  $\text{Sm}(\text{Co,Fe})_2$ . из-за неограниченной растворимости компонентов друг в друге. В фазах  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{Sm}_9\text{Co}_4$ , и  $\text{SmCo}_3$  наблюдалась ограниченная растворимость Fe, тройных интерметаллических соединений Sm-Co-Fe не образовывалось. Авторами исследования [78] определено восемь интерметаллических соединений в бинарной системе SmCo:  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ,

$\text{SmCo}_3$ ,  $\text{SmCo}_2$ ,  $\text{Sm}_5\text{Co}_2$  и  $\text{Sm}_3\text{Co}$  и три соединения в системе Sm-Fe:  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ,  $\text{SmFe}_3$  и  $\text{SmFe}_2$ . Растворимость соединения  $\text{SmCo}_5$  в Fe при 1073 К при выдержке 50 суток составила 2,6-5,0 ат.%, а при 1273 К с выдержкой 30 суток 11,7 ат.%. Максимальная растворимость Fe в соединении  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  при 1073 К составляет 17,8 ат.%. При 1273 К растворимость Fe в соединениях  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ , согласно измерениям, составляла 3,8 и 7,8 ат.% Fe соответственно. При отжиге образцов сплава Sm-Co-Fe при температуре 1473 К в течение 7 дней максимальная растворимость Fe в соединениях  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$  составляла 4,7 и 4,0 ат.%, соответственно. В соединении  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  растворимость Fe была равна 3,4 ат.% Fe.

В способе получения [79] механоактивацией с добавлением высокомолекулярное соединение полиметилметакрилата изготавливали порошковые магнитотвердые сплавы  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  с  $H_c=22-25$  кА/см.

В работе [80] авторами были получены изотропные магниты из аморфных порошков  $\text{SmCo}_5$  и чистого Fe, предварительно измельченных, смешанных и уплотненных в вакуумно-индукционной печи горячего прессования и дополнительно спрессованных при температурах от 475 до 600 под давлением 0,5-2 Гпа. Магнит, полученный при температуре 525 °С, обладал оптимальными магнитными характеристиками. При исследовании распределения элементов в микроструктуре были выявлены участки, обогащенные Fe, но обедненные по содержанию Sm. Наблюдалась диффузия Co и Fe. Co, ранее существовавший в фазе SmCo, во время горячей обработки диффундировал в области, обогащенные по содержанию Fe, в результате вместо ранее введенного чистого Fe, в структуре образовывалось соединение Fe(Co), соотношение элементов при этом составляло 1:1. Помимо введенной в сплав магнитотвердой фазы  $\text{SmCo}_5$  в структуре образовывались фазы  $\text{SmCo}_3$ ,  $\text{SmCo}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . В фазах SmCo, содержание Fe составляло 20 ат.%. Диффузии Sm не наблюдалось. Основной причиной, приводящей к высоким магнитным свойствам ( $M_r/M_s=0,78$ , прямоугольность петли гистерезиса  $S=0,47$ ,  $(BH)_{\max}$

=187,8 кДж/м<sup>3</sup>), авторы называют наличие множества фаз с высоким значением магнитной анизотропии поля SmCo<sub>5</sub> (32 Тл), Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> (5,4 Тл). Физическая сущность роста свойств, по мнению авторов, также заключалась в преобладании сильного магнитоэлектронного взаимодействия между изотропными магнитами SmCo/ Fe(Co) и наноразмерной величине зерна.

### **1.9 Влияние Sm на фазовый состав и свойства сплава на основе системы Fe-Cr-Co**

Одними из возможных вариантов замены дорогостоящих и труднообрабатываемых сплавов системы Sm-Co в некоторых условиях эксплуатации могут выступать сплавы на основе системы Fe-Cr-Co [57], обладающие высокой температурной стабильностью, коррозионной стойкостью [81], высокой пластичностью и меньшей стоимостью производства по сравнению с магнитами Sm-Co. Авторами работы [56] установлено, что микролегирование сплава системы Fe-Cr-Co самарием приводило к росту магнитных свойств литого сплава 45-xFe-28Cr-20Co-3Mo-2V-2Ti-xSm. С увеличением содержания Sm от 0 до 2,0 мас. % происходил закономерный рост  $BH_{(max)}$ , кДж/м<sup>3</sup> на 86%,  $B_r$ , Тл на 47% и  $H_c$ , кА/м на 28,7%. Дальнейшее повышение содержания самария до 2,5-3% приводило к ухудшению магнитных свойств. По мнению авторов работы, причинами повышения магнитных характеристик явились образование ультратонких магнитных фаз Fe-Co-V, Cr-Mo-Ti, увеличение количества ферромагнитной фазы и развитие фазовой текстуры. Все это способствовало повышению магнитной анизотропии. Согласно исследованиям [56], в сплаве, содержащем Sm, по сравнению со сплавом без добавок, происходило увеличение объемной доли сильномагнитной фазы  $\alpha_1$ , при уменьшении доли слабомагнитной фазы  $\alpha_2$ . При этом атомы Sm концентрировались в фазе  $\alpha_1$  и вызывали увеличение параметров ее кристаллической решетки. Также, самарий присутствовал в структуре в виде отдельной фазы SmCo<sub>5</sub>, имеющей пластинчатую форму.

Добавка самария в количестве 0,5% в порошковый сплав Fe-30Cr-16Co [82] с применением гомогенизации, закалки и изотермической термомагнитной обработки (ИТМО) также обеспечивает повышение магнитных гистерезисных свойств до уровня  $B_r=1,256$  Тл,  $H_c=55,76$  кА/м,  $(BH)_{\max}=40,4$  кДж/м<sup>3</sup>.

### **1.10 Прогнозирование концентрационной неоднородности порошковых магнитотвердых сплавов**

Для получения сплавов с заданными характеристиками магнитных свойств необходимо установление связи между структурой и свойствами [83]. Пористость и концентрационная неоднородность оказывают существенное влияние на процессы структурообразования и магнитные свойства порошковых сплавов [41, 84, 85], приводя к снижению механических, физических и эксплуатационных характеристик [47, 87].

Важными факторами, оказывающими влияние на процессы гомогенизации порошковых сплавов, являются размеры частиц спекаемых порошков и парциальные коэффициенты гетеродиффузии [88].

В работе [86] исследовано влияние пористости на механические, магнитные и теплотехнические свойства спеченных металлических и керамических материалов с однородной структурой. Влияние пористости на свойства оценивали с помощью эмпирических законов с некоторыми известными параметрами, выведенными из экспериментальных данных. На рисунке 15, а показано применение линейных законов Арчи (Бальшина), закона перколяции, закона Рышкевича, закона Эйдье и закона Ржевского-Новика к данным, полученным для медных компактов при температуре спекания около 1015 °С. Все законы отражают снижение относительного предела прочности при повышении пористости. Наиболее точный результат получен при применении закона перколяции с коэффициентом детерминации ( $R^2$ ) 0,95. Твердость материала (рис.17, б) также является характеристикой механических свойств, коррелирующей с пределом прочности. Согласно



полученным результатам предел прочности, твердость, а также ударная вязкость и усталостная прочность являются характеристиками, чувствительными к наличию и степени пористости.

Тепло- и электропроводность спеченных материалов также снижается из-за наличия пор (или других непроводящих включений). В общем случае эффективная проводимость уменьшается с увеличением пористости.

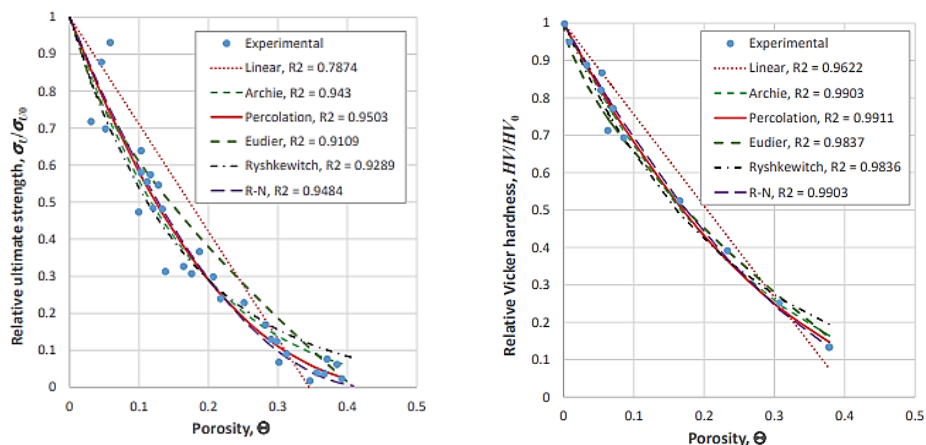
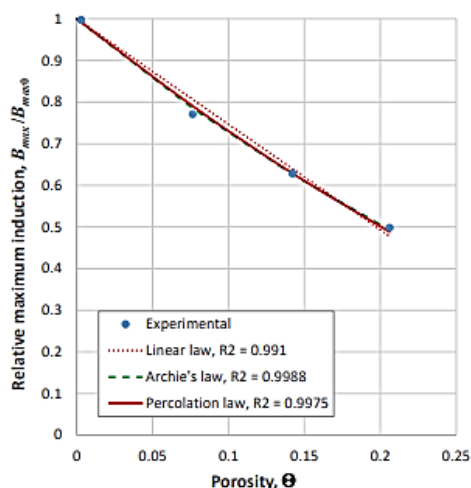


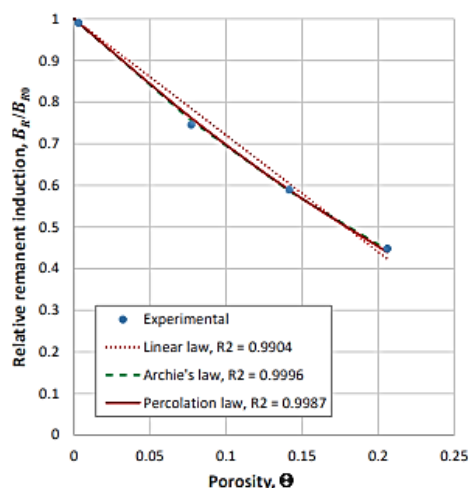
Рисунок 17. Экспериментальные значения зависимости, а - относительного предела прочности от пористости, б - относительной твердости по Виккерсу от пористости [86]

В случае электропроводности это связано с тем, что газовая фаза, заполняющая поры, имеет нулевую электропроводность. Теплопроводность газов также очень мала.

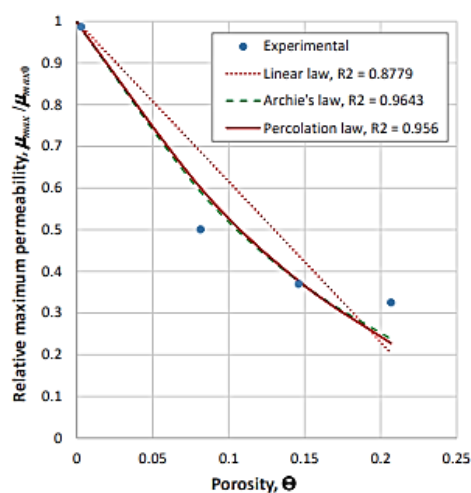
Согласно [84, 85], пористость оказывает значительное влияние на магнитные свойства материалов, хотя и по-разному [89, 90]. Так как индукция насыщения и остаточная магнитная индукция зависят от количества материала в единице объема, то при повышении пористости они будут снижаться. С другой стороны, поры закрепляют стенки магнитных доменов, что ведет к снижению максимальной магнитной проницаемости и повышению коэрцитивной силы (рис.18, г). Большое влияние оказывает морфология пор - чем более неправильная форма пор, тем выше степень сцепления доменных стенок с ними [90].



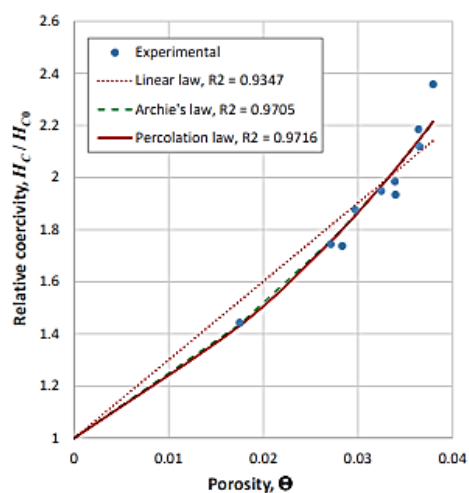
а



б



в



г

Рисунок 18. Экспериментальные значения: а - зависимость индукции насыщения, б - остаточной индукции, в - максимальной проницаемости, г - коэрцитивной силы от пористости [86]

По мнению авторов, [86] большее влияние на магнитную проницаемость и коэрцитивную силу оказывает неоднородность химического состава. Наличие сотых долей процента углерода, азота и кислорода резко приводит к снижению магнитной проницаемости и увеличению коэрцитивной силы.

В работе [92] было экспериментально доказано немонотонное влияние концентрационной неоднородности на магнитные свойства материала. Кроме того, существует подход, основанный на утверждении, что процесс гомогенизации оказывает заметное влияние на свойства за счет изменения

фазового состава и распределения фаз, параллельной трансформации пористой структуры.

### 1.10.1. Оценка концентрационной неоднородности

Концентрационную неоднородность сплавов оценивают с помощью коэффициентов диффузии [93-95], однако, их определение не позволяет с достаточной точностью прогнозировать концентрационную неоднородность, зависящую не только от диффузии, но еще и от ряда других факторов. Исследование диффузии на стадии спекания порошковых материалов проводят на диффузионных парах. Применение данного способа в многокомпонентных системах приводит к большим экспериментальным трудностям [96, 97]. Численные методы решения гомогенизационных уравнений [98 - 100] не учитывают свойства частиц порошка, их форму и дефектность, а модели, основанные на статистической обработке данных о диффузионной гомогенизации, дают лишь качественную информацию о распределении элементов. Одним из современных и эффективных подходов исследования диффузии является экспериментальное изучение закономерностей гомогенизации.

В качестве критерия неоднородности распределения легирующих элементов используют статистическую величину – коэффициент вариации концентрации ( $V$ ). Для расчета  $V$  предварительно на поверхности шлифа с помощью микрорентгеноспектрального метода определяют концентрации элементов, входящих в состав сплава в 100-200 локальных участках.

Для прогнозирования  $V$  используют уравнение гомогенизации, имеющее для  $i$ -го компонента в системе с неограниченной растворимостью при температурах формирования структуры, следующий вид:

$$V_j = \alpha_j * \exp \left\{ -\beta_j * t * c_j^{\frac{2}{3}} \exp \left( \frac{-Q_j}{RT} \right) \right\} \quad (1)$$

– где  $V_j$  и  $c_j$  – коэффициент вариации и средняя концентрация  $j$ -го компонента,  $t$  и  $T$  – время и температура спекания соответственно,  $R$  – газовая постоянная,  $r_j$  – масштаб неоднородности  $j$ -го элемента,  $Q_j$  – эффективная энергия активации гомогенизации в системе  $j$ -й элемент матрицы,  $a_j$  и  $b_j$  – коэффициенты [84].

Методика позволяет определять и прогнозировать неоднородность и распределение элементов, дает критерий для сравнения однородности порошковых сталей и сплавов, позволяет выбрать состав материалов и технологию их получения. Обоснованность данного метода оценки неоднородности была подтверждена работах [84, 101].

### **1.11 Постановка цели и задач исследования**

Увеличение потребительских свойств магнитотвердых порошковых сплавов на основе системы Fe-Cr-Co-Mo является актуальной задачей для современного приборостроения. Для ее решения ведутся исследования в следующих направлениях:

1. Установление зависимостей между структурой и свойствами МТМ. Основными характеристиками, структуры, оказывающими наибольшее влияние на уровень магнитных свойств являются:

- Крупнозернистая структура  $\alpha$  – твердого, способствующая увеличению количества и размера частиц  $\alpha_1$  – фазы, что в свою очередь приводит к росту магнитных свойств [101-103];
- Гетерогенность состаренной структуры, характеризующейся наличием однодоменных вытянутых частиц сильномагнитной  $\alpha_1$ -фазы, расположенных в слабомагнитной матрице  $\alpha_2$ -фазы;
- Процент пористости;
- Отсутствие примесей и дефектов структуры, являющихся центрами зарождения доменов обратной намагниченности;

- Магнитокристаллическая анизотропия и анизотропия формы  $\alpha_1$ -фазы вдоль направления магнитного поля.

2. Снижение содержания дорогостоящих элементов, например, таких как Со и введение РЗМ в небольших количествах позволяет добиться существенного прироста магнитных свойств и при этом сохранить высокую технологичность изготовления деталей прецизионного приборостроения.

Порошковая металлургия является весьма привлекательным способом производства гистерезисных магнитов с микродобавками РЗМ. В сравнении с традиционными технологиями получения магнитных материалов ПМ имеет ряд преимуществ:

1. Точное регулирование концентраций вводимых компонентов, вследствие чего возможность управления свойствами материала;

2. Возможность получения материалов, обладающих новыми уникальными свойствами благодаря формированию анизотропной или изотропной структуры, или сочетания компонентов, несовместимых при изготовлении традиционными методами;

3. Сокращение длительности технологического цикла изготовления изделий, снижение трудоемкости и КИМ.

Следует отметить, что составы разработанных порошковых сплавов и режимы их обработки в литературе не представлены.

Целью работы является повышение уровня магнитных и механических свойств концентрационно-неоднородных магнитотвердых порошковых сплавов системы Fe-Cr-Co-Mo-Si-Sm на основе установленных зависимостей, связывающих структуру и свойства. Для достижения поставленной цели в работе сформулированы следующие задачи:

1. Разработать модель гомогенизации сплава Fe-Cr-Co-Mo-Si-Sm, позволяющую прогнозировать концентрационную неоднородность и режимы обработки порошкового магнитотвердого сплава системы Fe-Cr-Co-Mo-Si-Sm.

2. Определить влияние легирующей добавки KC25ДЦ на формирование гетерогенной структуры и уровень магнитных и механических свойств концентрационно-неоднородных магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co-Mo.

3. Разработать режимы получения низкопористой структуры, содержащей анизотропные, однодоменные высококоэрцитивные частицы  $\alpha_1$ -фазы, изолированные между собой парамагнитной матрицей  $\alpha_2$ -фазы и фаз на основе соединения SmCo, с целью достижения повышенных  $H_c$ ,  $B_r$  и  $K_p$  для сплава 22X15K4MC с добавками KC25ДЦ.

4. Установить кинетические закономерности фазовых превращений в порошковых сплавах системы Fe-Cr-Co-Mo-Si-Sm в исследованном интервале температур.

5. Провести испытания роторов из концентрационно-неоднородных сплавов системы Fe-Cr-Co-Mo-Si-Sm в составе ДНГ.

## 2 Материалы и методики исследований и экспериментов

### 2.1. Методика изготовления образцов

Образцы для исследования изготавливали поэтапно следующем порядке:

1. Приготовление шихты;
2. Предварительное прессование заготовки;
3. Предварительное спекание;
4. Окончательное прессование заготовки;
5. Окончательное спекание;
6. Термическая или термомагнитная обработка заготовок.

С целью исследования влияния добавки КС25ДЦ на остаточную пористость, микроструктуру и магнитные свойства порошкового магнитотвердого сплава на основе системы Fe-Cr-Co-Mo, содержание вводимой добавки варьировали от 1,47 % до 8,8 %. Для исследования были выбраны сплавы следующих составов, представленных в таблице 2.1:

Таблица - 2.1 Химический состав опытных сплавов

№ плавки	Содержание элемента, масс. %					
	Fe	Cr	Co	Mo	Si	КС25ДЦ
1	57,5	22,5	15	4	1	-
2	56,03					1,47
3	54,6					2,9
4	53,1					4,4
5	51,6					5,9
6	48,7					8,8

### 2.1.1 Приготовление шихты

Для изготовления опытных образцов использовали порошки следующих металлов и сплавов: хром ПХ–1С, ТУ 14–5–298–99 со средним размером частиц  $r=10$  мкм и стандартным отклонением  $\sigma=5$  мкм; кобальт ГП–ОК ТУ 1793–008–92  $r=24$  мкм,  $\sigma=13$  мкм; железо ОСЧ 6–2, ТУ 6–09–05808008–262–92  $r=2$  мкм,  $\sigma=2$  мкм; феррокремний ФС50, ГОСТ 1415–93 92  $r=8$  мкм,  $\sigma=4$  мкм; молибден МПЧ – ТУ 48–19–69–80  $r=2$  мкм,  $\sigma=1$  мкм. Химический состав используемых в исследовании порошков представлены в таблице 2.2.

Некондиционные магниты сплава КС25ДЦ ГОСТ 21559–76 предварительно измельчали до состояния порошка и просеивали через сетку с размером ячейки 63 мкм.

Шихту просеивали в вибросите через сетку с размером ячейки 63 мкм (№0063, ГОСТ 3584-73) и усредняли в смесителе со смещенной осью вращения в течение 16 часов.

Феррокремний вводили в количестве 1% для активации процесса жидкофазного спекания.



Таблица - 2.2. Химический состав исходных порошков

Марка порошка	Основа, не менее %	Примеси %, не более							
		O	C	Cu	Ni	Fe	Si	Ca	Mg
Железо ОСЧ 6–2	99,99	-	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-4}$	-	$1 \cdot 10^{-4}$	-	$7 \cdot 10^{-5}$
Хром ПХ–1С	99,74	0,045	0,034	-	0,022	0,09	0,02	0,05	-
Кобальт ГП–ОК	99,95	0,41	0,003	0,01	0,03	0,02	0,02	-	-
Молибден МПЧ	99,93	0,24	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001
Химический состав, %									
Марка порошка	Si	Mn	P	S	Al	Cr	C	-	-
Феррокремний ФС50	45,1	0,24	0,02	0,02	1,23	0,49	0,09	-	-
КС25ДЦ	Sm	Zr	Fe	Cu	Co	-	-	-	-
	24-27	1,5-3,5	13-20	4-6	57,5- 43,5	-	-	-	-

### **2.1.2. Прессование**

Подготовку навесок из приготовленной шихты производили на весах SE-623 С, масса навески составляла 28,1 г. Для прессования использовали разъемную стальную пресс-форму, предварительно смазанную 10% - ным раствором стеарата цинка в спирте. Заготовки образцов получали холодным прессованием с усилием 30-32 тонны давлением 1000 МПа на гидравлическом прессе Д2428, время выдержки под нагрузкой не менее 5 секунд. В результате получали цилиндрические образцы диаметром 20 мм, высотой 13 мм.

Окончательное прессование проводили после подспекания, на гидравлическом прессе Д2428 с давлением 1150 МПа. Масса заготовок после прессования составляла 28 граммов. Внешний вид образцов после окончательного прессования показан на рисунке 19.

### **2.1.3. Спекание**

Для повышения плотности заготовок и снижения пористости операцию спекания проводили в два этапа в вакуумно-водородной печи TAV TS 16/16/30 с ПО SCADA со степенью вакуума  $10^{-2}$  Па. На первом этапе, спекание проводили при температуре 840°C в течение 3 часов, далее образцы повторно прессовали. На втором этапе температуру спекания повысили до 1350 °С, образцы спекали в течение 2-х часов.

### **2.1.4. Термическая и термомагнитная обработка**

Первым этапом проводили 20-ти часовой гомогенизационный отжиг в вакууме при 1250°C с остаточным давлением не выше  $10^{-2}$  Па, с целью получения более однородного распределения элементов в структуре сплава. После отжига образцы нагревали в высокотемпературных печах ПВК 1.4.8 и подвергали закалке от 1250 °С в 15%-ном водном растворе NaCl с барботажем сжатым воздухом. В закаленном состоянии заготовки образцов были пластичными и имели твердость в интервале 18-25 HRC, что позволило

провести токарную обработку на требуемый для измерения магнитных свойств диаметр 14,5 мм.



Рисунок 19. Образцы исследуемых сплавов после окончательного прессования

Далее образцы подвергали термомагнитной обработке в магнитном поле 152 кА/м при температурах, указанных в таблице 2.4. Образцы нагревали в воздушной печи электросопротивления, для создания электромагнитного поля использовалась установка ВАКГ – 12/16-3200 (рис.20).



Рисунок. 20. Внешний вид установки для ТМО

Цель проведения термомагнитной обработки, получение в магнитном сплаве состояния с наведенной магнитной анизотропией и вследствие этого

повышение магнитных свойств в заданном направлении [104, 105]. Образцы укладывали плотно друг за другом в лодочку и помещали в печь (рис.21).



Рисунок 21. Способ укладки образцов для ТМО

Таблица - 2.3. Режим термической обработки образцов

№ ступени	Температура старения, °С	Время выдержки, мин
1	670	30
2	640	40
3	600	40
4	575	40
5	555	30
6	535	30
7	525	30
8	500	30
9	480	30

Таблица - 2.4. Режим термомагнитной обработки образцов №1

Температура старения, °С	Время выдержки, мин	Среда
670	20	на воздухе, температура воздуха 20-25 °С
640	40	
600	40	
575	40	
555	30	
535	30	
525	30	
500	30	

Таблица - 2.5. Режим термомагнитной обработки образцов №2

Температура старения, °С	Время выдержки, мин	Среда
670	20	на воздухе, температура воздуха 20-25 °С
640	40	
600	3-5	

## 2.2. Методы исследования

### 2.2.1 Определение плотности и пористости

Плотность заготовок порошковых магнитотвердых сплавов определяли после прессования и спекания при комнатной температуре. Измерение проводили гидростатическим взвешиванием по ГОСТ 25281-82 на аналитических весах ВЛР-200. Сущность метода заключалась в измерении массы и объема образцов в двух состояниях: на воздухе, после пропитки в парафине. После обработки парафином образец взвешивали на воздухе и в воде. По полученным данным проводили расчет плотности по формуле:

$$\rho = \frac{m_1}{m_2 * m_3} * \rho_B \quad (2),$$

где  $m_1$  – значение массы образца на воздухе,  $m_2$  – значение массы образца, пропитанного парафином,  $m_3$  – значение массы образца в воде,  $\rho_B$  – плотность воды.

Пористость заготовок вычисляли по ГОСТ 18898-89 по формуле:

$$П = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_k}\right) * 100\% , (3)$$

где  $\rho$  – значение плотности, определенное экспериментально г/см<sup>3</sup>,

$\rho_k$  – теоретическое значение плотности компактного материала заданного состава г/см<sup>3</sup>.

### 2.2.2 Определение концентрационной неоднородности

С целью изучения закономерностей изменения концентрационной неоднородности распределения элементов в процессе спекания проводили измерения концентраций Cr, Co, Mo и Sm в 100 точках, равноудаленных друг от друга на поверхности шлифа. Замер концентраций проводили на электронном микроскопе Tescan Mira 3 методом микрорентгеноспектрального анализа. Мерой концентрационной неоднородности принята относительная флуктуация концентрации – коэффициент вариации концентрации  $V$  [47], равная отношению квадратного корня из дисперсии концентрации к ее среднему значению:

$$V = \frac{\sqrt{D}}{C} , (4)$$

– где  $D$  – дисперсия концентрации элемента,  $C$  – средняя концентрация [84].

### 2.2.3. Определение статистических характеристик

При прогнозировании концентрационной неоднородности магнитотвердого сплава Fe-22,5Cr-15Co-4Mo-1C с 0,5% KC25ДЦ

предположение о логнормальности распределений проверяли по критерию Пирсона  $\chi^2$ . Весь диапазон измерений случайной величины разбивали на  $k$  непересекающихся интервалов. В соответствии с заданным разбиением подсчитывали число выборочных значений, попавших  $i$ -й интервал. Число элементов выборки, попавших в  $i$ -й интервал обозначали  $n_i$ . Полученная гистограмма выборочного распределения служила основанием для выбора закона распределения [106]. Величину, характеризующую отклонение выборочного распределения от прогнозируемого, определяли по формуле:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(n_i - np_i)^2}{np_i} \quad (5)$$

где  $k$  – число интервалов;  $n$  – объем выборки;  $p_i$  – вероятность попадания изучаемой случайной величины в  $i$ -й интервал, вычисляемая в соответствии с гипотетическим законом распределением  $F(x)$ .

Для прогнозирования концентрационной неоднородности использовали уравнение гомогенизации, которое имеет следующий вид:

$$V_j = \alpha_j * \exp \left\{ -\beta_j * t * c_j^{2/3} \exp \left( \frac{-Q}{RT} \right) \right\} \quad (1) \quad [84]$$

– где  $V_j$  и  $c_j$  – коэффициент вариации и средняя концентрация  $j$ -го компонента,  $t$  и  $T$  – время и температура спекания соответственно,  $R$  – газовая постоянная,  $g_i$  – масштаб неоднородности  $j$ -го элемента,  $Q_j$  – эффективная энергия активации гомогенизации в системе  $j$ -й элемент матрица,  $a_j$  и  $b_j$  – коэффициенты [84].

Энергию активации гомогенизации  $Q$  определяли по формуле:

$$Q = \lg \frac{D_0}{A} * RT_c, \quad (6)$$

– где  $D_0$  предэкспоненциальный множитель,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $A$  и  $T_c$  – константы [100].

Энергию  $Q$  активации гомогенизации можно также вычислить из уравнения 1.

#### **2.2.4. Оптическая микроскопия**

Для проведения металлографического анализа на спеченных, закаленных и состаренных образцах в поперечном и продольном виде приготавливали микрошлифы. Для приготовления микрошлифа поверхность образца выравнивали с помощью грубой шлифовки, затем с помощью шкурок различной абразивности и полирования, с алмазной пастой или эмульсиями, добивались получения зеркальной поверхности. Для выявления микроструктуры исследуемые микрошлифы подвергали травлению. Для равномерного травления поверхности шлифа образцы окунали в нагретый до 60-80 °С спиртовой раствор реактива Васильева на 5-60 секунд, после чего промывали в проточной воде и просушивали. Микроструктуру травленых шлифов исследовали на металлографическом микроскопе Olympus GX-51 с камерой SIMAGIS 2P-5C при увеличениях  $\times 500$ ,  $\times 200$ ,  $\times 100$ . Средний размер зерна определяли методом секущих по ГОСТ 5639-82. Разнозернистость  $R$  вычисляли по отношению максимального размера зерна к среднему [107].

#### **2.2.5. Электронно-микроскопические исследования**

Анализ микроструктуры образцов высокого разрешения проводили на цилиндрических образцах диаметром 14,5 мм, высотой 11 мм. Для исследования анизотропии микроструктуры цилиндры разрезали вдоль высоты пополам. Приборами для исследования являлись:

1. электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 ПО Atlas;
2. электронный микроскоп TESCAN MIRA 3 с ПО Atlas;
3. сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 650FEG.

Структуру исследовали при увеличениях  $\times 500$  000-100 000 крат.

#### **2.2.6. Дифференциальная сканирующая калориметрия**

Для изучения и разграничения фазовых переходов в исследуемых порошковых сплавах было предварительно подготовлено 4 образца. Первый



образец - сплав 22Х15К4МС без добавки, второй образец - сплав 22Х15К4МС с 2,9% КС25ДЦ, третий - 22Х15К4МС с добавкой 8,8% КС25ДЦ и четвертый измельченный до состояния порошка магнит сплава КС25ДЦ. Исследуемые образцы массой 3-4 г нагревали и охлаждали со скоростью 10°С/мин. Нагрев проводили в среде аргона до 1100°С. В качестве исследовательского оборудования использовали синхронный анализатор фирмы NETZSCH STA 449 Jupiter с программным пакетом NETZSCH. Принцип работы прибора основан на измерении разницы температуры образца и эталона (пустого тигля) в начальной фазе и при нагреве. В исследуемом образце происходят эндо- или экзотермические процессы, приводящие к изменению его теплоемкости, при этом у пустого тигля теплоемкость неизменна в процессе нагрева, из-за этого образуется различие в температурах (Т) тигля и образца. По величине разницы температур эталона и образца оценивается тепловой поток (Ф) на единицу массы образца. Анализируя кривые зависимости Ф от Т определяют температуры начала и конца фазовых переходов в исследуемом материале.

### **2.2.7. Методика рентгеноструктурного анализа**

Для исследования фазового состава порошковых гистерезисных сплавов был проведен рентгеноструктурный анализ. Суть метода основана на индивидуальности кристаллической структуры соединения и определяет вид его рентгенограммы. Рентгенофазовый анализ образцов проводили методом рентгеновской дифракции на порошковом дифрактометре D8 Advance ESO (Bruker) при следующем режиме: кобальтовое излучение с длиной волны 1,78897Å в диапазоне углов  $2\theta$  ° с шагом 0,019° и выдержкой 1 с на каждом шаге, ускоряющее напряжение 35 кВ, ток накала рентгеновской трубки 25 мА.

### **2.2.8. Методика дюрометрического анализа**

Твердость исследуемых сплавов определяли на образцах диаметром 14,5 мм, высотой 11 мм после спекания, закалки и старения. Замер твердости проводили с помощью твердомера Роквелла по ГОСТ 9013-59 с нагрузкой 150

кг. На каждом образце проводили не менее 5 замеров твердости, после чего рассчитывали среднее арифметическое параллельных измерений.

### **2.2.9 Методика определения механических свойств**

Механические свойства исследуемых образцов определяли методом одноосного растяжения в соответствии ГОСТ 1497-84 на универсальной электромеханической испытательной машине Instron 5969. Использовали плоские образцы с головками, тип I. Расчет основных характеристик прочности, основанных на полученных данных и проводили с помощью Microsoft Excel.

### **2.2.10. Методика определения магнитных характеристик**

Магнитные характеристики исследуемых образцов определяли на образцах диаметром 14,5 мм и высотой 11 мм. Предварительно торцы образцов шлифовали для получения параллельности сторон. Замер свойств проводили на приборе гистерезисограф «Permagraph L» с программным обеспечением PERMA, электромагнитом мощностью 2500 кА/м.

Целью замера было определение основных магнитных характеристик сплавов  $B_r$ , Тл;  $H_c$ , кА/м;  $(BH)_{max}$ , кДж/м<sup>3</sup>. Для определения этих показателей образец зажимают между двумя полюсами электромагнита, так чтобы образовалась замкнутая магнитная цепь. Измерительную катушку с отверстием для образца диаметром 15 мм также помещают в зажиме. Одна из обмоток катушки определяет изменение напряженности магнитного поля через нее, а вторая реагирует на изменение собственной намагниченности образца. Далее, с помощью программного обеспечения PERMA, блок питания производит в зажиме возбуждение, т.е. “намагничивание-размагничивание” образца во всем диапазоне поля. Сигнал с обмоток измерительной катушки поступает на веберметры, выходной сигнал одного из веберметра пропорционален напряженности магнитного поля, а другого - намагниченности образца. В результате измерения строится петля

гистерезиса. Каждый образец измерялся 3 раза, по результатам замера высчитывалось среднее арифметическое значение измерений.

Изменение магнитных свойств при нагреве определяли на установке гистерезисограф «Permagraph L» с программным обеспечением PERMA с применением функции нагрева при температурах 20, 60, 80, 110, 150 °С. Образец помещался в полюсную катушку, затем катушку с образцом зажимали между разогретыми до требуемой температуры полюсами электромагнита и выдерживали не менее 5 минут, далее проводили замер магнитных свойств не менее 3 раз. Температурные коэффициенты коэрцитивной силы, магнитной индукции и магнитной энергии рассчитывали по формуле:

$$TK(x) = \frac{x_i - x_1}{x_1(T_2 - T_1)}, \quad (7) \text{ где}$$

$x_i$  – изменяемая характеристика ( $H_c$ ,  $B_r$ ,  $(BH)_{max}$ ) при 20 °С;

$x_1$  – изменяемая характеристика ( $H_c$ ,  $B_r$ ,  $(BH)_{max}$ ) при повышенной температуре нагрева  $T_1$ ;

$T_1$  – температура в °С;

$T_2$  – температура нагрева в °С [108].

Коэффициент прямоугольности ( $K_p$ ), определяли по формуле согласно ГОСТ 19693-74:

$$K_p = \frac{B_r}{B_{max}}, \quad (8) \text{ где}$$

$B_r$  – остаточная магнитная индукция,  $B_{max}$  – максимальная магнитная индукция.

### 2.2.11 Анализ и обработка экспериментальных данных

При построении модели гомогенизации сплава Fe-22,5Cr-15Co-4Mo-1C-0.5Sm аппроксимацию данных по концентрациям элементов, а также расчет

энергии активации и коэффициентов уравнения проводили с помощью программного обеспечения EVRIKA.

Прогнозирование параметров спекания (температуры и времени) выполняли с помощью вычислительной программы Wolfram Alpha: Computational Intelligence. Расчет критерия Пирсона  $\chi^2$  проводили в Microsoft Excel.

### 3 Прогнозирование концентрационной неоднородности порошковых магнитотвердых сплавов на основе системы Fe–Cr–Co–Mo–Sm

#### 3.1. Получение и термическая обработка магнитотвердых сплавов

Для определения концентрационной неоднородности и построения гомогенизационной модели использовали сплав 22X15K4MC с добавкой самария в количестве 0,5% (масс) марки СММ-1 ТУ 48-4-207-72. Заготовки образцов получали холодным прессованием при давлении 600 МПа и последующим спеканием в вакууме с остаточным давлением  $10^{-2}$  Па по режимам, указанным в таблице 3.1.

Таблица - 3.1 Режимы спекания сплава Fe–Cr–Co–Mo–Sm

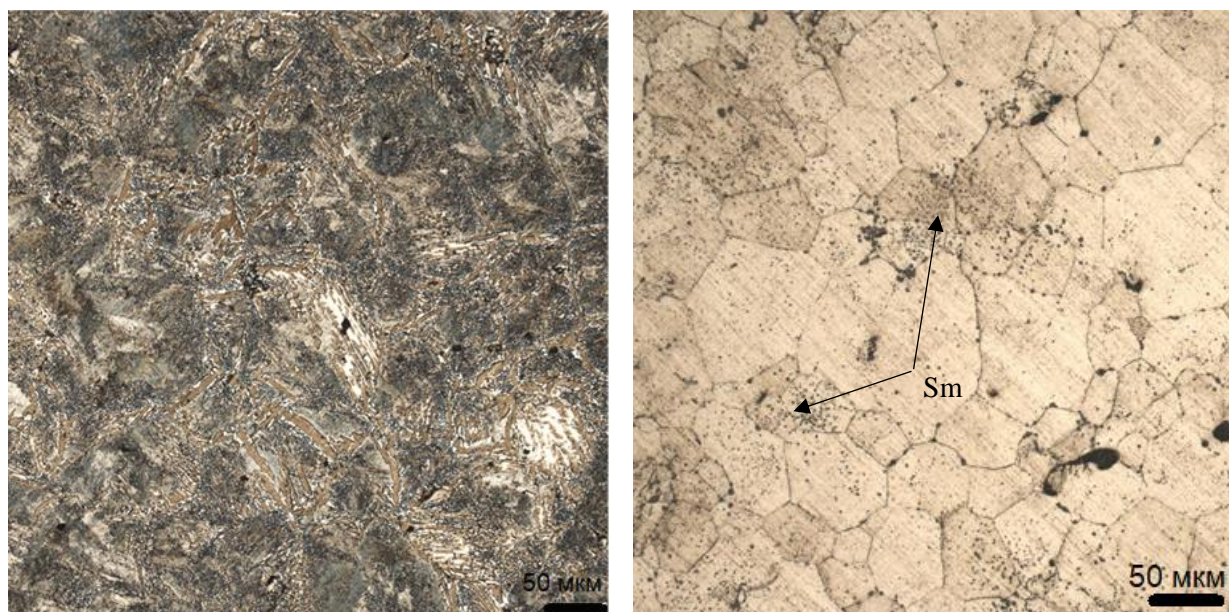
№ образца	Температура спекания, °С	Время выдержки, ч
1	1250	1,3,8
2	1300	
3	1350	
4	1380	

Интервал температур спекания был выбран исходя из рассуждения, что спекание при температурах ниже 1200°С приводит к получению магнитов с выделениями немагнитной  $\gamma$ -фазы. Повышение температуры спекания выше 1380 °С провоцирует испарение хрома с поверхности заготовок. В обоих случаях эти процессы приводят к ухудшению магнитных характеристик сплава [109].

Микроструктура сплава после спекания показана на рисунке 22, а, представляла собой пластинчатую  $\sigma$  – фазу с прослойками  $\alpha$  – фазы и включениями самария.

Структура сплавов после закалки представляла альфа–твердый раствор Cr, Co, Mo и Si. Sm находился в виде отдельных включений, (рис.22, б) с

весьма малой растворимостью в альфа-фазе. Наличие темных областей свидетельствует о наличии остаточной пористости в материале.



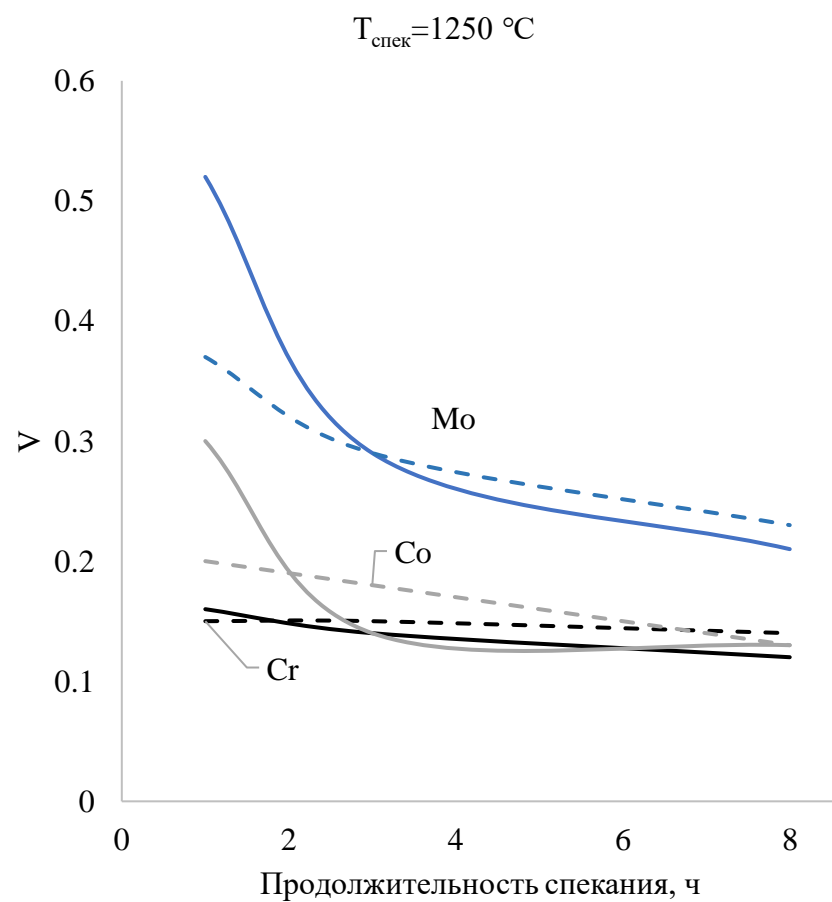
а

б

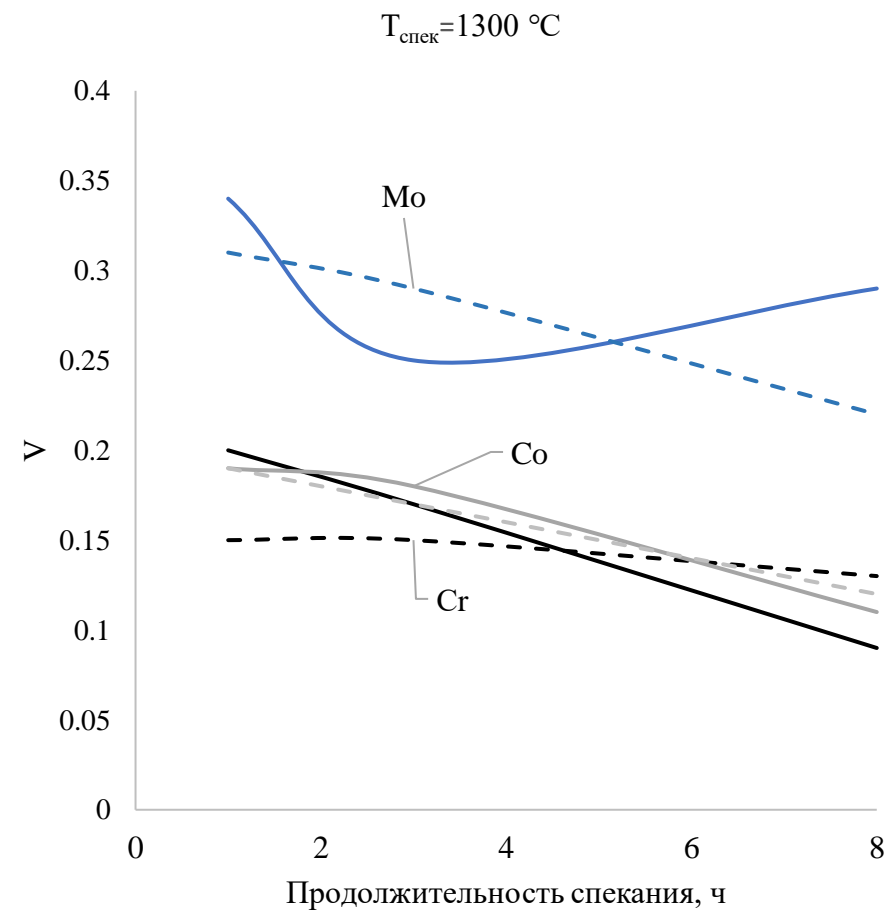
Рисунок 22. Микроструктура сплава 22X15K4МС, легированного 0,5% Sm а - после спекания, б - после закалки

### 3.2 Определение концентрационной неоднородности и построение гомогенизационной модели

На первом этапе были получены значения концентрационной неоднородности для Cr, Co, Mo. С повышением температуры спекания и времени выдержки концентрационная неоднородность снижалась (рис.23).

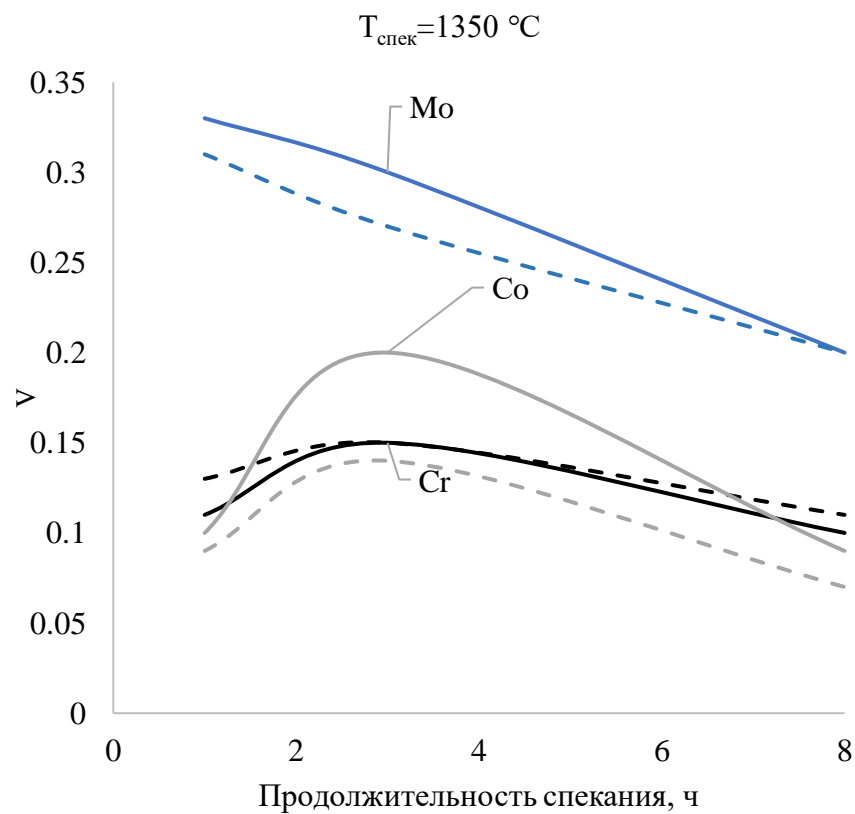


а

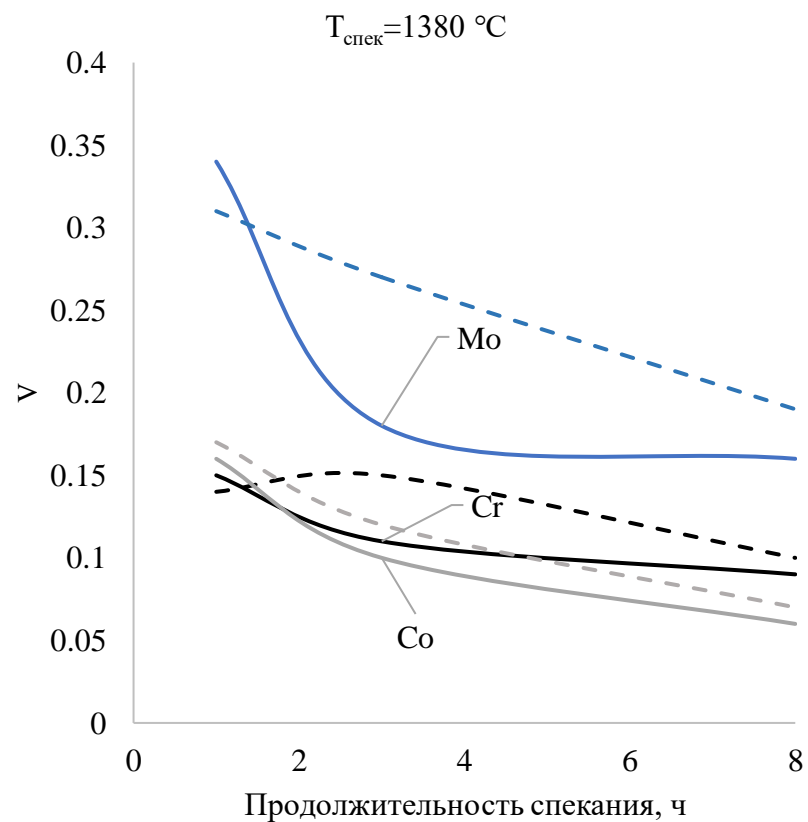


б

Рисунок 23. Зависимости  $V_{\text{Co, Cr, Mo}}$  от температуры и продолжительности спекания, а – при температуре 1250 °С, б – 1300 °С. Сплошная линия – экспериментальные значения, пунктирная линия – прогнозируемые значения



В



Г

Рисунок 23. Зависимости  $V_{\text{Co, Cr, Mo}}$  от температуры и продолжительности спекания, в – при температуре 1350 °C, г – 1380 °C. Сплошная линия – экспериментальные значения, пунктирная линия – прогнозируемые значения продолжение



Концентрационная неоднородность самария была на высоком уровне. Повышение температуры спекания не повлияло на снижение  $V$ , что скорее всего связано с нерастворимостью Sm в Fe [11, 81] (рис. 24).

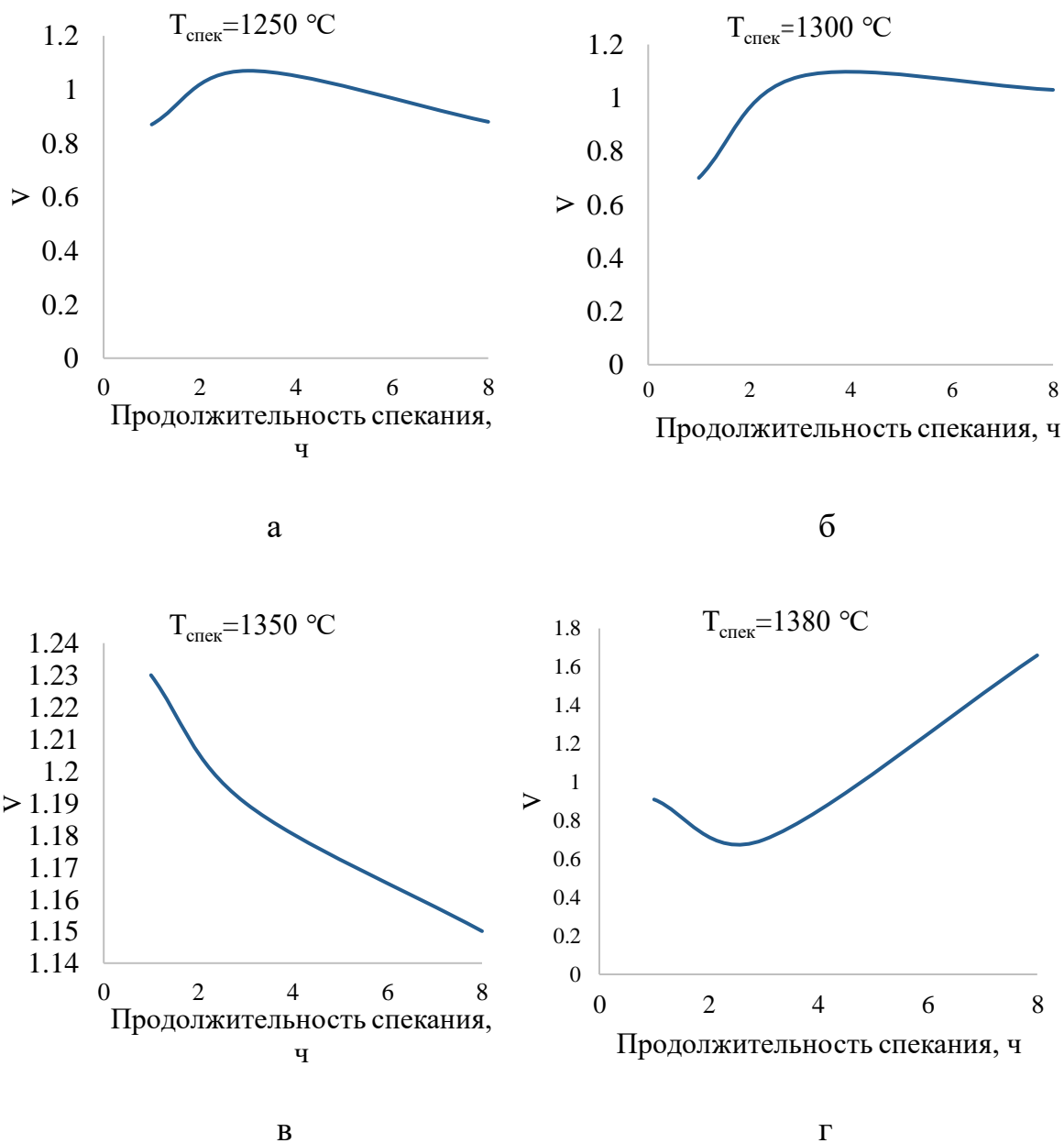


Рисунок 24. Зависимость  $V_{Sm}$  от температуры и продолжительности спекания, а – при температуре 1250 °С, б – 1300 °С, в – 1350 °С, 1380 – °С

При температурах спекания 1250, 1300 °С характер изменения концентрационной неоднородности схож. С увеличением продолжительности спекания концентрационная неоднородность Sm снижается. Наиболее сильное снижение  $V$  происходит при температуре 1350 °С. Снижение может быть

связано с перераспределением самария в структуре. При 1380 °С при низких выдержках сначала происходит снижение  $V$ , а потом ее рост, связанный с коагуляцией частиц Sm (рис 25).

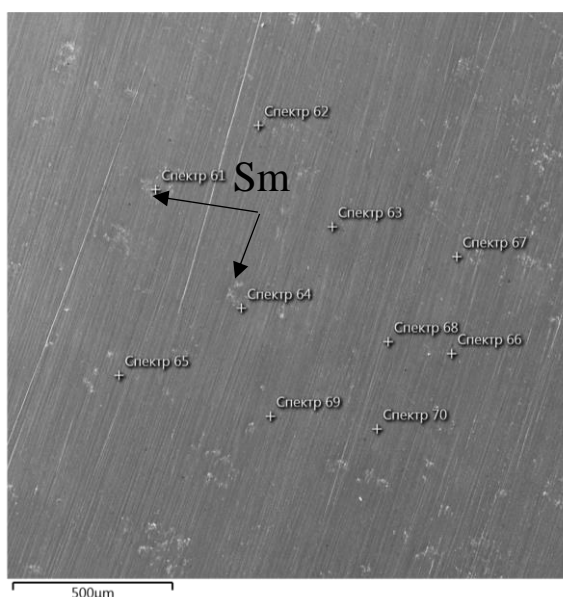


Рисунок 25. Микроструктура сплава после спекания при 1380 °С 8 часов

Для определения закона распределения концентраций после каждого режима спекания рассчитывали критерий Пирсона  $\chi^2$ .

Для хрома распределений, соответствующих нормальному закону, не выявлено (табл.3.2).

Таблица - 3.2. Критерий Пирсона, рассчитанный для нормального и логнормального закона распределения концентраций хрома

		$\chi^2$ хрома			
		Температура спекания, К			
Время спекания, ч	Нормальный/логнормальный				
	1523	1573	1623	1653	
1	<b>68/17</b>	81,4/278,5	<b>66,5/19,8</b>	<b>251,9/16,4</b>	
3	<b>129,9/1,3</b>	127,1/32,3	<b>96,6/9,8</b>	390,7/38	
8	<b>25,07/11,4</b>	129,1/163,3	<b>130,3/14,6</b>	269,7/595	

Логнормальному закону соответствовали 7 из 12 распределений. Согласно авторам работы [100] логарифмически нормальный закон распределения  $V$  обусловлен процессами взаимной диффузии и возникает не скачкообразно, а путем непрерывной трансформации исходной функции плотности вероятности в зависимости от того насколько начатые диффузионные процессы «стерли» следы начального распределения концентраций.

Гистограммы распределения хрома имели правую асимметрию, которая усиливалась по мере повышения температуры и продолжительности спекания (рис.26).

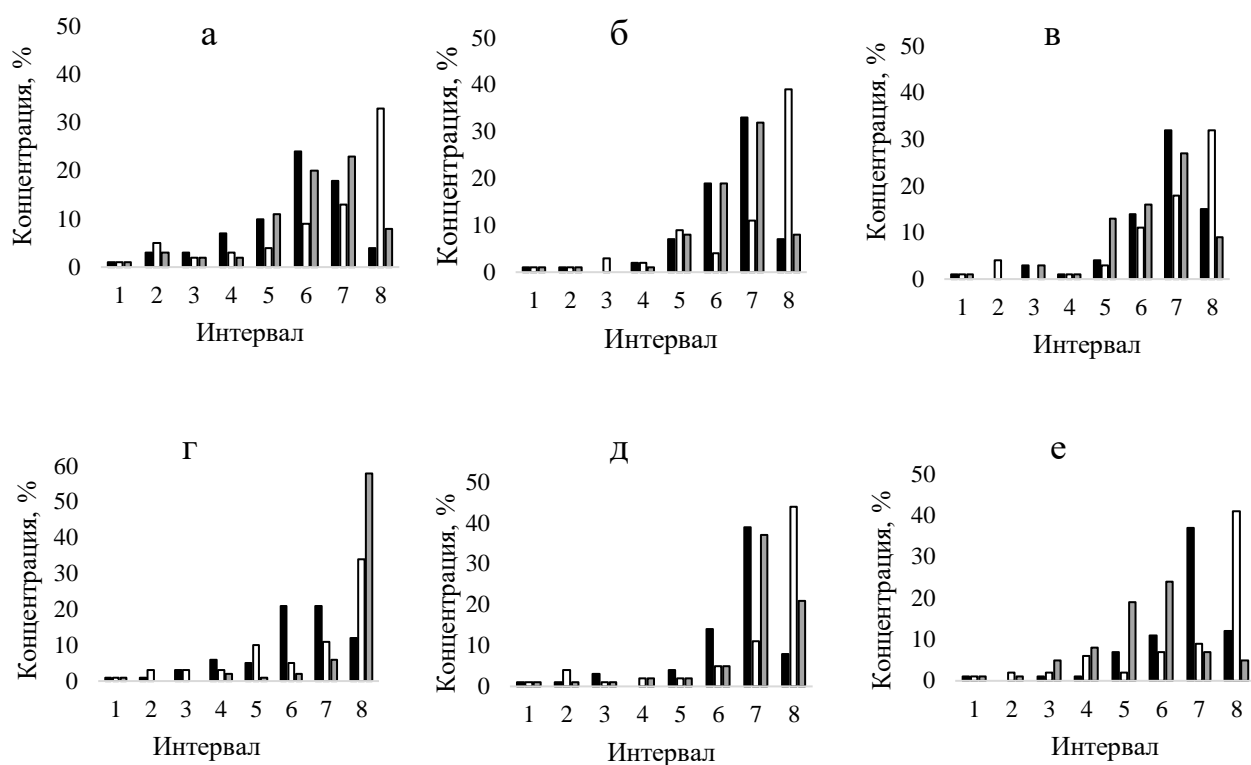


Рисунок 26. Гистограммы распределения концентраций хрома после спекания при температурах а – 1250 °С - 1 ч, б – 1250 °С - 3 ч и в – 1250 °С - 8 ч; г – 1300 °С - 1 ч, д – 1300 °С - 3 ч и е - 1300 °С - 8 ч

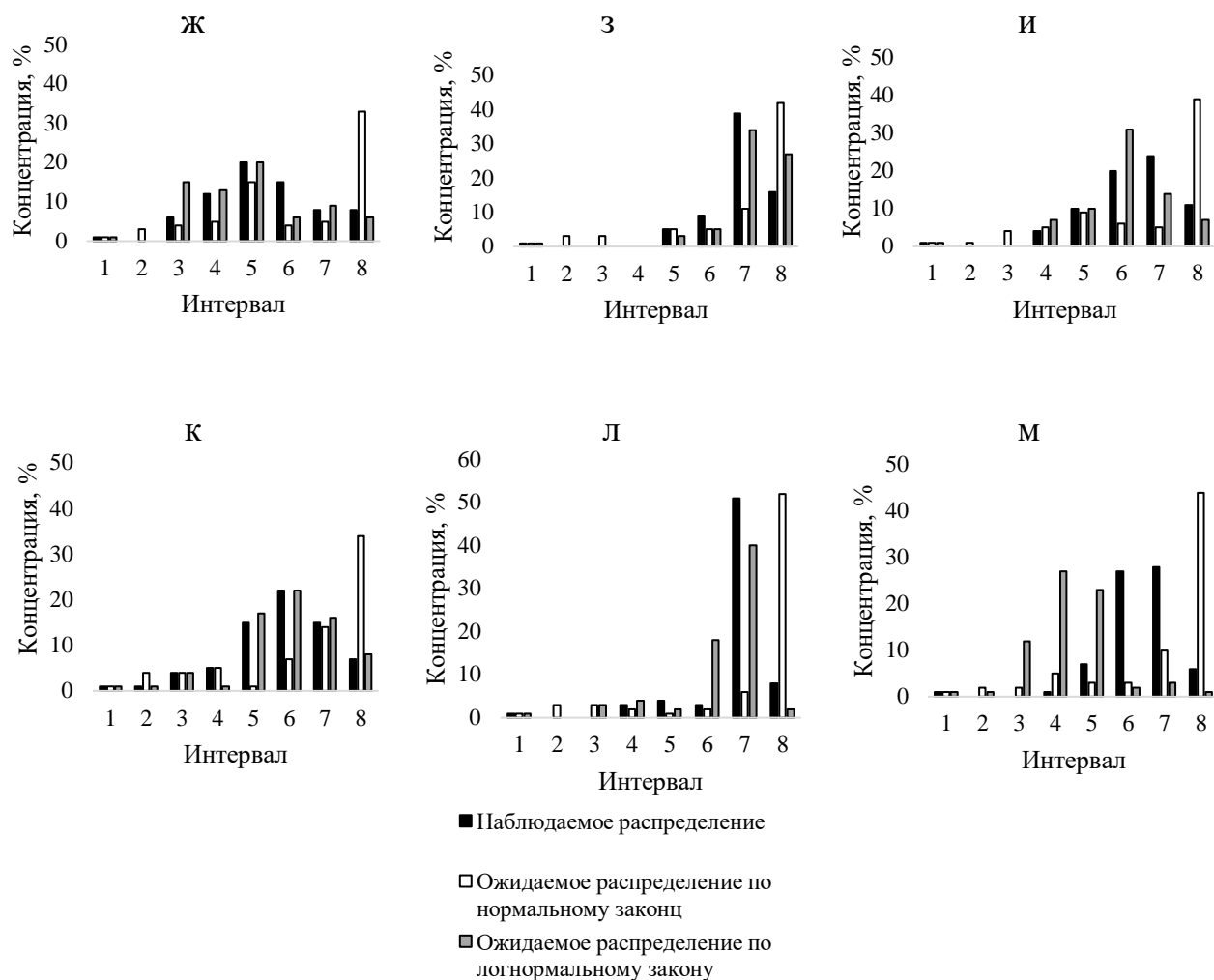


Рисунок 26. Гистограммы распределения концентраций хрома после спекания при температурах ж – 1350 °С -1 ч, з – 1350 °С-3 ч и и – 1350 °С - 8 ч; к – 1380 °С-1ч, л – 1380 °С -3 ч и м – 1380 °С - 8 ч продолжение

При расчете  $\chi^2$  для кобальта (табл. 3.3), наблюдали что только 2 распределения, соответствуют логнормальному закону. Распределений, соответствующих нормальному закону также не выявлено.

Таблица - 3.3 Критерий Пирсона, рассчитанный для нормального и логнормального закона распределения концентраций кобальта

$\chi^2$ кобальта				
Время спекания, ч	Температура спекания, К			
	Нормальный/логнормальный			
	1523	1573	1623	1653
1	2687,0/1311,4	224,4/74,7	73,7/43,7	<b>95,8/0,243</b>
3	278,6/41,2	<b>285,8/15,5</b>	30,9/98,3	73,0/117,7
8	107,3/46,6	86,6/305,3	102,9/198,2	178,8/463,4

Гистограммы распределения концентраций кобальта также имели правую асимметрию, усиливающуюся с повышением температуры и времени выдержки (рис.27).

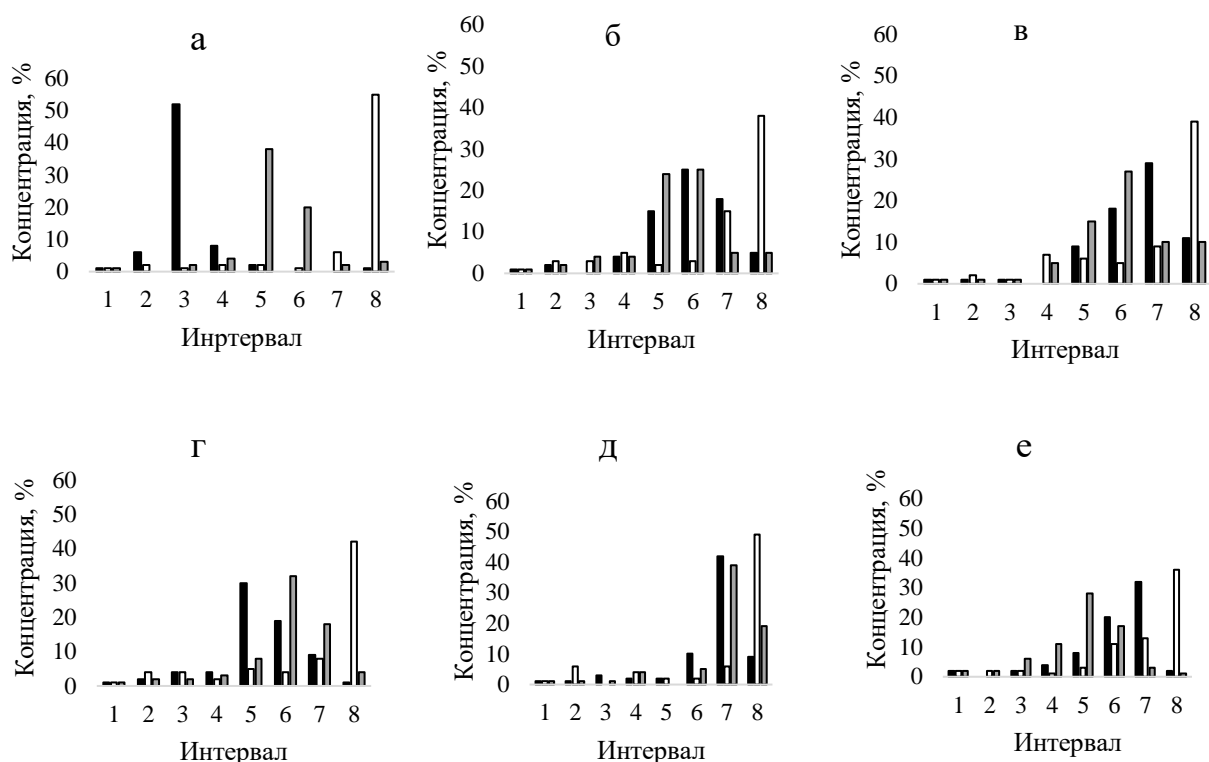


Рисунок 27. Гистограммы распределения концентраций кобальта после спекания при температурах а – 1250 °С - 1 ч, б – 1250 °С - 3 ч и в – 1250 °С - 8 ч; г – 1300 °С - 1 ч, д – 1300 °С - 3 ч и е - 1300 °С - 8 ч

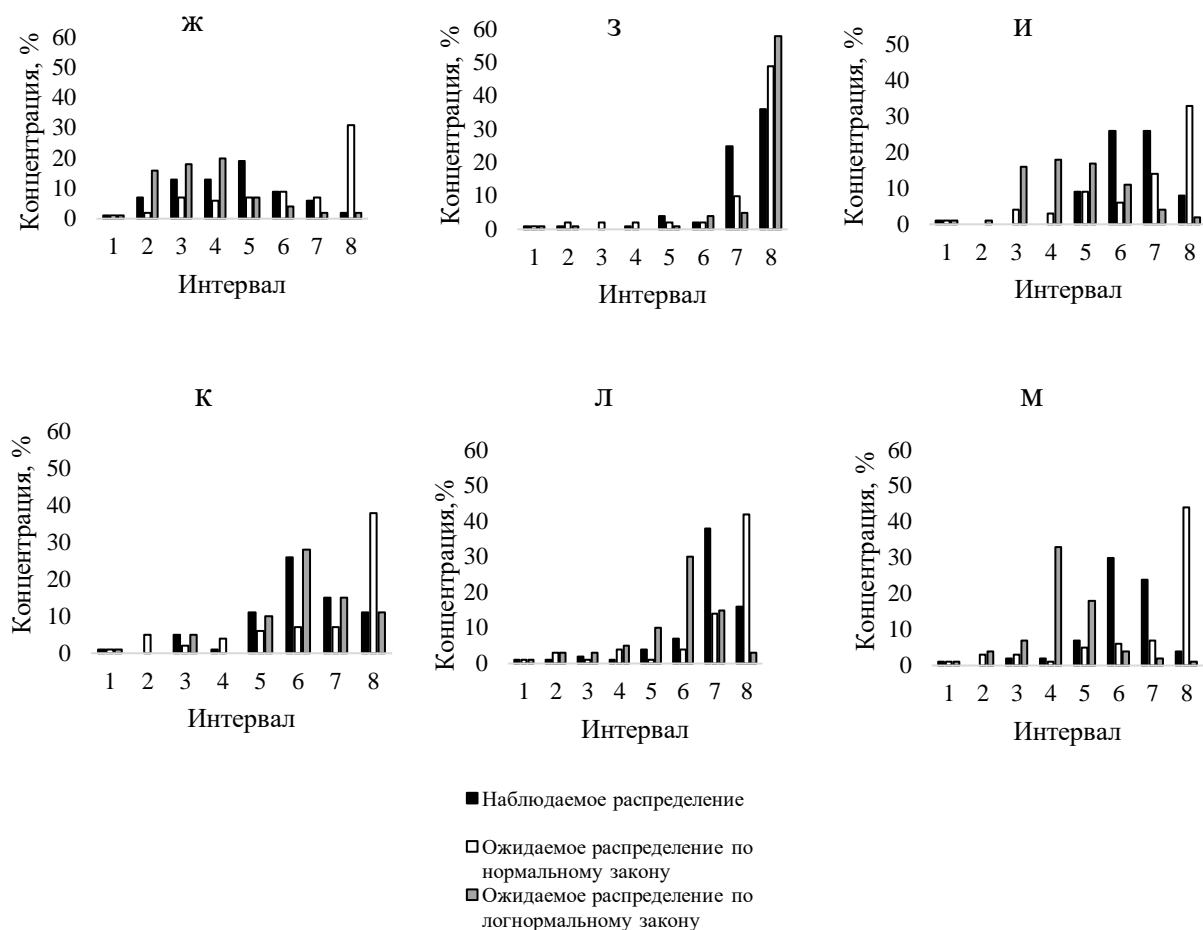


Рисунок 27. Гистограммы распределения концентраций кобальта после спекания при температурах ж – 1350 °С -1 ч, з – 1350 °С-3 ч и и – 1350 °С - 8 ч; к – 1380 °С-1ч, л – 1380 °С -3 ч и м – 1380 °С - 8 ч продолжение

При изучении закона распределения молибдена, наблюдали картину схожую с картиной распределения кобальта. Три распределения из 12 соответствовали логнормальному закону, соответствий нормальному закону не выявлено (табл.3.4).

Таблица - 3.4 Критерий Пирсона, рассчитанный для нормального и логнормального закона распределения концентраций молибдена

$\chi^2$ молибдена				
Время спекания, ч	Температура спекания, К			
	Нормальный/логнормальный			
	1523	1573	1623	1653
1	70/733	172/438	213/523	382/157
3	319/36	<b>244/8</b>	<b>256/4,2</b>	122/381
8	178/25,2	443/108	<b>212/4,6</b>	359/1396

При спекании в течение 1 часа гистограммы распределения концентраций молибдена не отражают какого-либо характера. При повышении температуры и времени спекания гистограммы становятся более симметричными (рис.28).

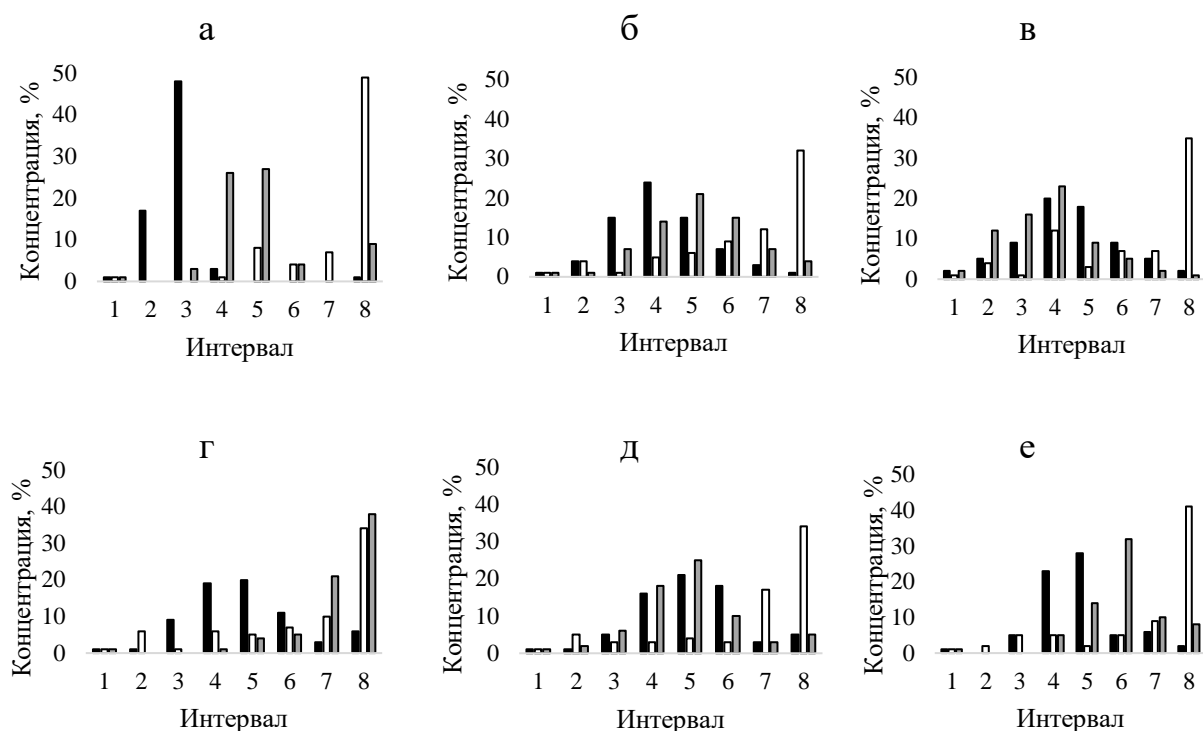


Рисунок 28. Гистограммы распределения концентраций молибдена после спекания при температурах а – 1250 °С - 1 ч, б – 1250 °С - 3 ч и в – 1250 °С - 8 ч; г – 1300 °С - 1 ч, д – 1300 °С - 3 ч и е - 1300 °С - 8 ч

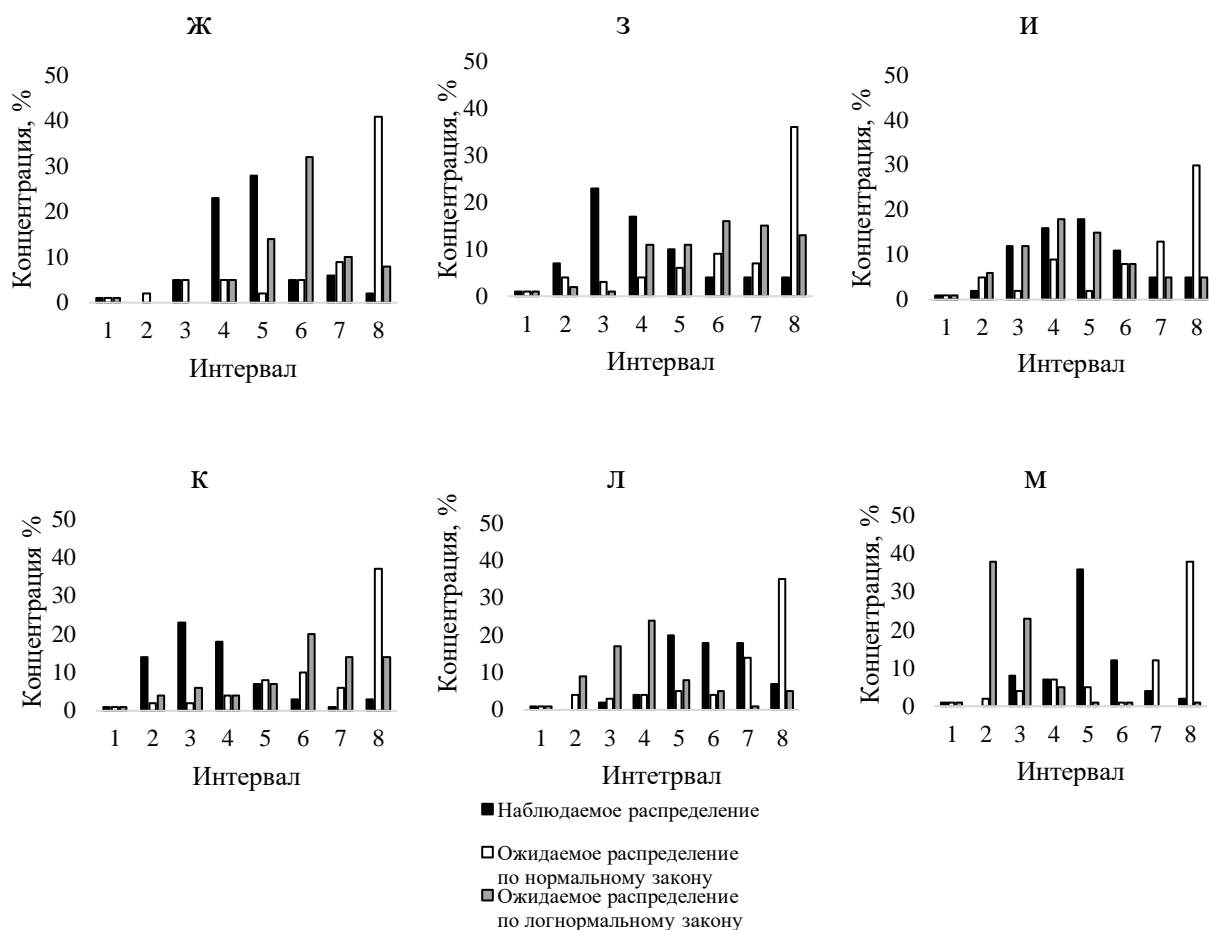


Рисунок 28. Гистограммы распределения концентраций молибдена после спекания при температурах ж – 1350 °С -1 ч, з – 1350 °С-3 ч и и – 1350 °С - 8 ч; к – 1380 °С-1ч, л – 1380 °С -3 ч и м – 1380 °С - 8 ч продолжение

Самарий распределен в структуре неравномерно, поэтому закон его распределения в обозначенных границах эксперимента установить не представляется возможным (рис.29).



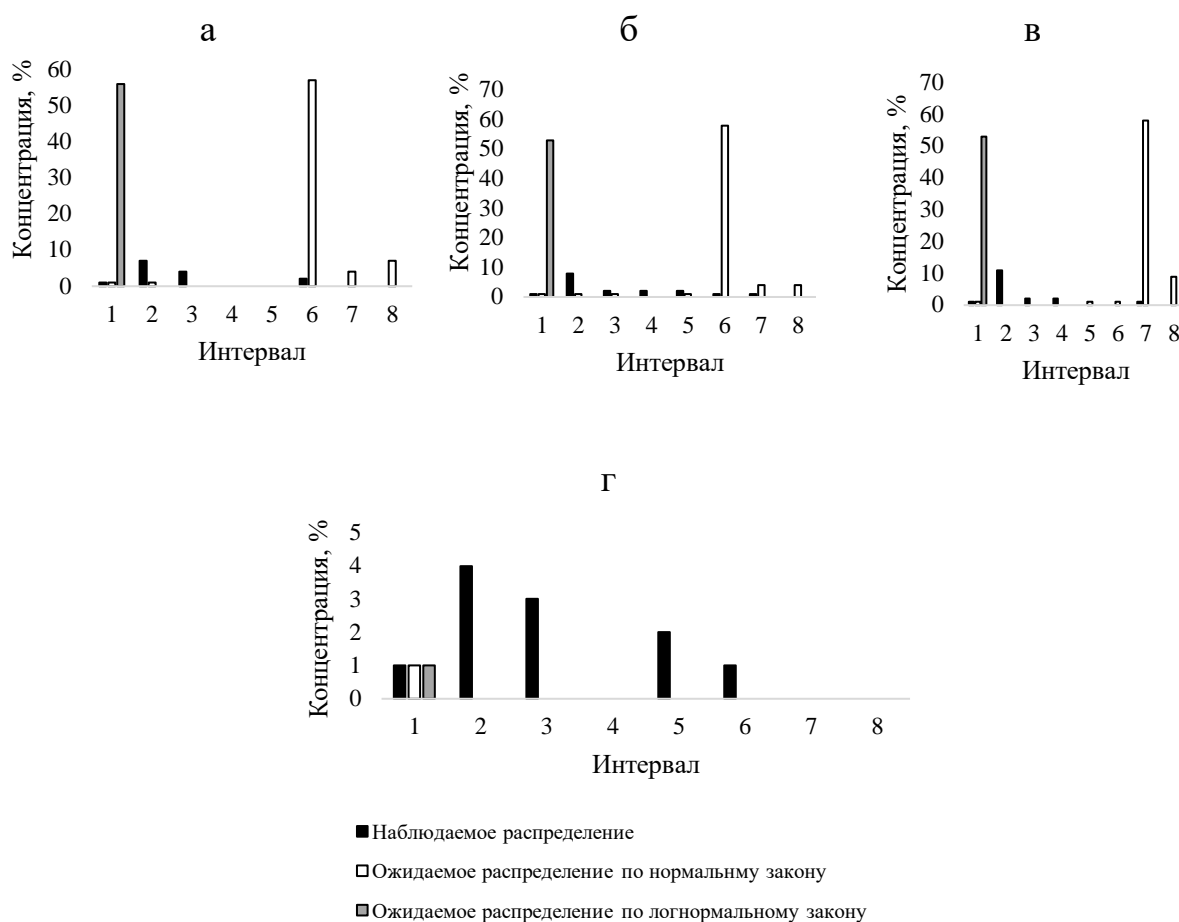


Рисунок 29. Гистограммы распределения концентраций самария после спекания при температурах а - 1250°C - 3 ч, б – 1300°C - 3 ч и в - 1350°C – 3 ч, г – 1380 °C- 3 ч

Аппроксимация экспериментальных данных (приложение 1) позволила определить коэффициенты уравнения гомогенизации  $\alpha_j$ ,  $\beta_j$  и энергию активации  $Q$  (табл.3.5), а также прогнозируемые значения  $V$ , (табл.3.2 знаменатель). Из-за неравномерности распределения самария в структуре и высоких значений концентрационной неоднородности прогноз  $V_{Sm}$  не проводили.

Таблица - 3.5 Энергии активации и коэффициенты уравнений

Q (кал/г*ат.)	Cr	Co	Mo	Sm
	50000	68733	67303	9629
$\alpha$	0,15675	0,207	0,34	0,94
$\beta$	0,2516	5,134	1,19	0,003

Построена зависимость отношения  $V_3$  (экспериментальный) к  $V_{\pi}$  (прогнозируемый) от режима спекания (рис.30). Наиболее близкие  $V_3$  и  $V_{\pi}$  получили при режимах №4, 6, 8, 9, 10, которые соответствуют спеканию при температурах 1300 °С – 1 и 8 ч., 1350°С – 3 и 8 часов и 1380 °С в течение 1–3 ч.

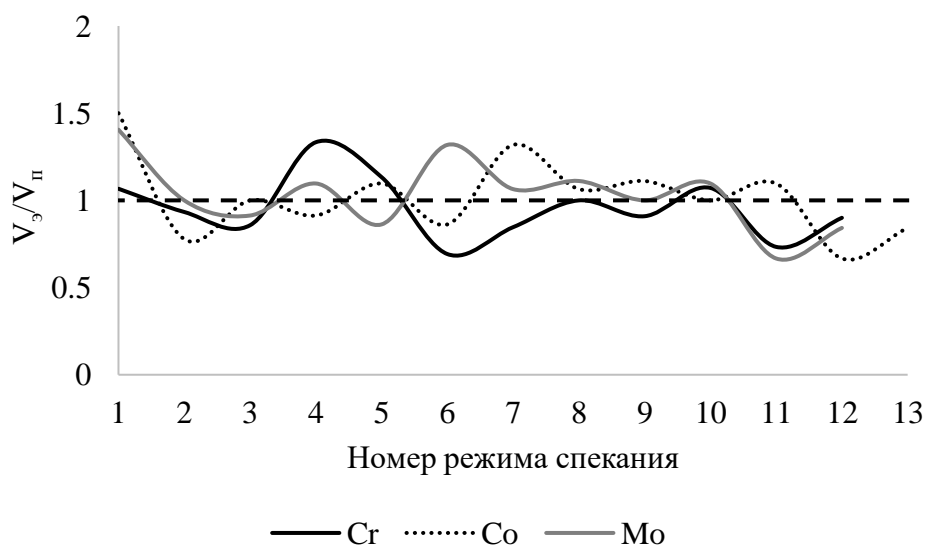


Рисунок 30. Зависимость отношения  $V_3$  (экспериментальный) к  $V_{\pi}$  (прогнозируемый) от режима спекания

Значения  $Q_{Cr}$  соответствуют энергии активации хрома в  $\alpha$ -Fe фазе литого сплава, полученного в работе [110]. Для сплава с 25,8% Cr энергия активации составила  $47200 \pm 2200$  кал/г·атом. что, вероятно, обусловлено образованием

при нагреве труднорастворимых соединений.  $Q_{Co}$  оказалась, выше, чем рекомендуют в литературе [111].

Увеличение температуры и продолжительности спекания приводило к росту однородности,  $V$  уменьшалась.  $Q_{Mo}$  оказалась на уровне энергии активации в двойных сплавах железа с Мо [110], что связано с высокой долей поверхностей и образованием труднорастворимых в процессе нагрева соединений. В сплаве Fe–6% Мо энергия активации находится на уровне 62700 кал/г·атом, в порошковом сплаве  $Q_{Mo}$  составляет 67303 кал/г·атом (табл.3.5).

Спекание при 1250°C позволяет получить  $V$  на уровне 0,16–0,12 для Cr, 0,3–0,1 для Co, 0,5–0,2 для Мо и 0,9–1,1 для Sm, в зависимости от продолжительности спекания. Отмечено, что полученная концентрационная неоднородность прямо пропорциональна атомной массе элемента. Повышение температуры спекания до 1300 °C приводит к снижению  $V$  только при 8-часовой выдержке до 0,09 для Cr и 0,11 для Co, для Мо значения неоднородности сохраняются. Самые низкие значения концентрационной неоднородности получили после спекания при 1380°C в течение 8 часов, 0,09 для Cr, 0,06 – Co и 0,16 для Мо. Дальнейшее повышение температуры спекания требует больших энергозатрат и может приводить к интенсивному испарению хрома с поверхности заготовок, что в свою очередь приведет к неоднородности химического состава между поверхностным слоем и объемом образца и снижению магнитных свойств [47, 112]. Таким образом, для порошковых магнитов из сплава 22X15K4MC, легированного Sm оптимальным является режим спекания при температуре 1350 °C в течение 1–3 часов. Концентрационная неоднородность Cr, Co и Мо в зависимости от продолжительности выдержки меняется в пределах 0,1 (рис.24). Применение закалки после спекания позволяет снизить концентрационную неоднородность хрома и кобальта до уровня  $V=0,06 – 0,08$  [113].

### 3.3 Зависимость магнитных свойств от температуры спекания

Определены магнитные свойства образцов после спекания в течение 8 часов (рис.31), закалки и многоступенчатого старения по режиму, указанному в таблице 2.3, для различных температур спекания. При увеличении температуры спекания от 1250°C до 1380 °C наблюдали повышение уровня магнитных свойств на 16-21%, что связано со снижением концентрационной неоднородности сплава (рис.23).

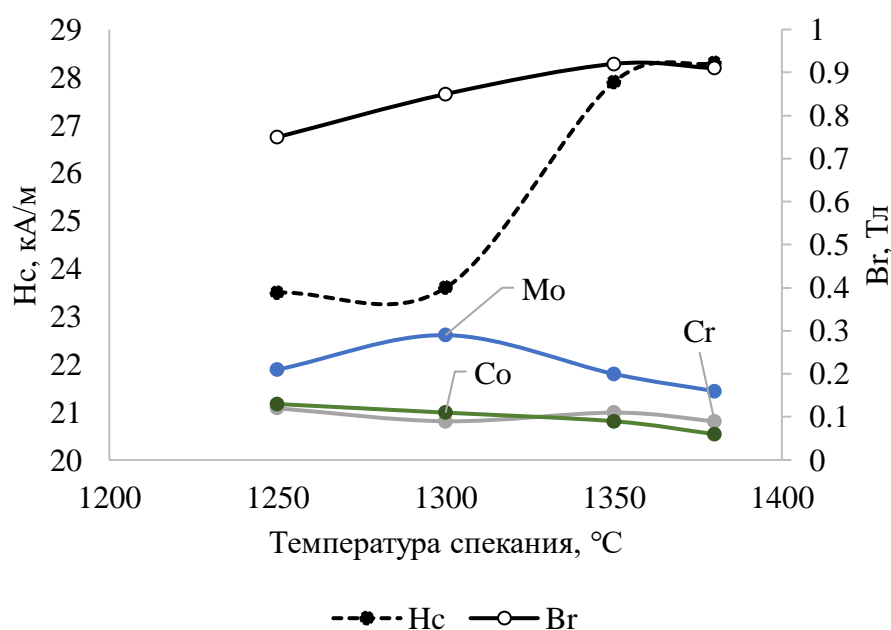


Рисунок 31. Зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  и магнитной индукции  $B_r$  от температуры спекания

### 3.4 Прогнозирование режимов спекания и концентрационной неоднородности.

С целью проверки модели гомогенизации по уравнению 6 был проведен расчет продолжительности спекания для каждого режима и элемента (табл. 3.6). В таблице представлено расчетное время спекания для элемента с наибольшей продолжительностью гомогенизации при данной температуре. Согласно полученным результатам, уровень концентрационной неоднородности при температурах 1250°C и 1300°C, выдержках 1-3 и 8 часов и температурах 1350°C (1–3 ч), 1380°C (1 ч) достигается за меньшее время.

При температурах спекания 1350°C, 1380 °C и выдержках 3–8 ч, расчетная продолжительность спекания значительно превышает фактическое время. Это связано с тем, что энергия активации ( $Q$  кал/г\*ат.) может не совпадать со значением, применяемым в расчете. Используемая эффективная энергия активации применима именно для данного процесса на границе существующей модели.

Таблица - 3.6 Прогнозируемые значения времени спекания

Т спекания, °C	Элемент с наибольшей продолжительностью гомогенизации	V	Время выдержки при спекании фактическое, ч	Время выдержки при спекании расчетное, ч
1250	Co	0,30	1	0,82
	Mo	0,29	3	1,1
	Mo	0,21	8	3,2
1300	Mo	0,34	1	0,61
	Mo	0,25	3	2,1
	Mo	0,29	8	2,9
1350	Mo	0,33	1	0,61
	Mo	0,30	3	0,83
	Cr	0,1	8	11,8
1380	Mo	0,34	1	0,61
	Co	0,1	3	6,9
	Co	0,06	8	13,5

Влияние добавки самария на магнитные характеристики сплава 22X15K4MC оценивали после многоступенчатого старения образцов без самария и с 0,5% самария. На первых трех ступенях старения происходил наиболее быстрый рост магнитных свойств  $B_r$  и  $H_c$  у сплава с 0,5% самария.

На последующих ступенях продолжался рост только  $H_c$ ,  $B_r$ , при этом на 4 ступени старения достигала пика и далее только снижалась (табл. 3.7).

Таблица - 3.7. Магнитные свойства сплава 22X15K4MC с микродобавкой самария после старения

$T_{\text{старения}}, ^\circ\text{C}$	22X15K4MC		22X15K4MC + Sm	
	$H_c$ , кА/м	$B_r$ , Тл	$H_c$ , кА/м	$B_r$ , Тл
670	2,7	0,4	3,9	0,44
640	5,1	0,77	6,5	0,82
600	8,5	0,97	10,7	0,93
575	16,8	0,99	19,5	0,95
555	24,7	0,99	26,4	0,92
535	28,4	0,98	29,7	0,90
525	28,4	0,93	29,4	0,86
500	31,3	0,92	32,9	0,86
480	32,1	0,92	33,0	0,85
$W_{H(\text{max})}$ , кДж/м <sup>3</sup>	12		11	
$K_{\text{п}}$ , при 600°C	0,66		0,73	

Коэффициент прямоугольности петли магнитного гистерезиса имел наибольшее значение после 3 ступени старения (табл. 3.7). В сравнении с исходным сплавом,  $K_{\text{п}}$  легированного сплава выше на 9–11% при данном режиме термообработки.

### Выводы к главе 3

Дано полное статистическое описание распределения Cr, Co, Mo гребневого сплава 22X15K4MC с добавкой самария в количестве 0,5%. На основе экспериментального определения критерия  $V$  получено уравнение гомогенизации, позволяющее численно оценивать влияние режимов спекания на концентрационную неоднородность. Распределения хрома, кобальта и молибдена соответствует асимптотически логарифмически нормальному закону. Самарий распределен в структуре неравномерно, поэтому закон его распределения в обозначенных границах эксперимента установить не представляется возможным. Процесс гомогенизации не повлиял на равномерность распределения самария, что по-видимому, связано с отсутствием растворимости Sm в железе. Для порошковых магнитов из сплава 22X15K4MC, легированного Sm экспериментально был подобран оптимальный режим спекания.

Легирование сплава 22X15K4MC самарием в количестве 0,5% позволяет получать порошковые гистерезисные магниты с коэрцитивной силой в диапазоне от 3,9 до 33 кА/м и остаточной магнитной индукцией от 0,44 до 0,95 Тл при  $K_H$  до 0,73, что является актуальным показателем для прецизионного приборостроения.

## 4 Магнитотвердые сплавы на основе системы Fe–Cr–Co–Mo, легированные сплавом KC25ДЦ

### 4.1. Влияние добавки KC25ДЦ на плотность и пористость магнитотвердых сплавов

В качестве основы использовали магнитотвердый сплав системы Fe–Cr–Co–Mo, обозначенный как 22X15K4MC. Содержание легирующей добавки KC25ДЦ (Sm, Co, Fe, Zr, Cu) в составе сплава варьировали от 1,47 до 8,8%. Оптимизации с построением плана эксперимента и регрессионных моделей не проводили. Выбор параметров и концентраций добавки был осуществлен на основе собственного эксперимента и литературных данных. Концентрации добавки были выбраны исходя из соображений оптимизации магнитных свойств сплава 22X15K4MC. Заготовки образцов были получены холодным прессованием шихты в закрытых пресс-формах. Температура спекания была выбрана на основе данных диаграмм состояния сплавов Fe–Cr–Co–Mo (рис.4) и Sm–Co (рис.11). Жидкофазное спекание было реализовано с помощью введения в шихту ферро-кремния ФС 50 ГОСТ 1415-93.

С целью минимизации пористости и повышения плотности заготовок, прессование и спекание проводили в 2 этапа. Предварительное прессование проводили с усилием 32 тонны/см<sup>2</sup> после чего заготовки предварительно спекали при 840 °С в течение 3 часов в среде водорода. Далее заготовки допрессовывали с усилием 37 тонн/см<sup>2</sup> и окончательно спекали при температуре 1350 °С - 2 часа, также в среде водорода. Применение двухэтапного прессования и спекания способствует увеличению доли металлического контакта между частицами порошка, что способствует росту плотности спеченной прессовки [100].

В исследованном интервале вариации концентрации легирующей добавки установлена прямая зависимость пористости и, соответственно, обратная зависимость плотности от содержания KC25ДЦ (табл.) 4.1.



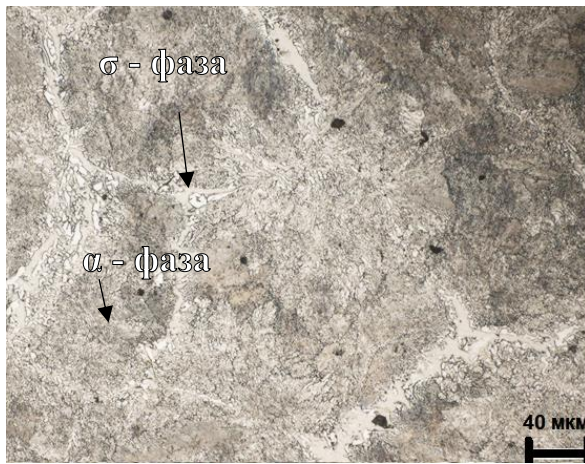
Таблица - 4.1 Плотность и пористость заготовок образцов после спекания

Концентрация КС25ДЦ, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %
0	7,9	0,3
1,47	7,9	0,5
2,9	7,8	1,4
4,4	7,7	2,7
5,9	7,7	2,7
8,8	7,6	4,2

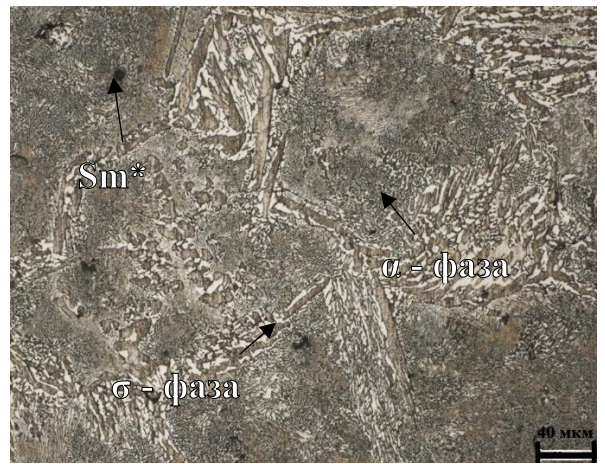
Рост пористости связан с введением нерастворимых частиц сплава КС25ДЦ. Sm, находящийся в добавке КС25ДЦ имеет температуру плавления 1072°C, что ниже температуры спекания образцов. Sm образует усадочные раковины с появлением жидкой фазы, приводящие к росту пористости (рис. 28). Различные коэффициенты взаимной диффузии Sm и Fe приводят к образованию диффузионной пористости.

#### 4.2 Эволюция структуры и свойств в процессе фазовых превращений в магнитотвердом сплаве с добавкой КС25ДЦ

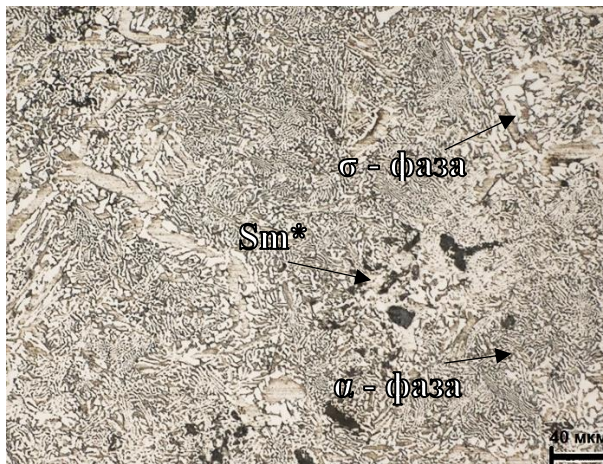
Структура образцов после спекания представляла собой прослойки  $\alpha$ -фазы и пластинчатую  $\sigma$ -фазу в количестве 70-80% об, располагавшуюся по границам зерен (рис. 32). Включения сплава КС25ДЦ (Sm, Co, Fe, Zr, Cu) на фотографиях рис. 32. (б-е) имеют форму темных прерывистых областей, располагающихся преимущественно по границам зерен. С повышением концентрации КС25ДЦ (Sm, Co, Fe, Zr, Cu) объемная доля и протяженность областей увеличивается при 8,8% КС25ДЦ (Sm, Co, Fe, Zr, Cu) непрерывно окантовывает некоторые зерна (рис. 32, е). Повышение добавки КС25ДЦ способствовало увеличению объемной доли  $\sigma$  – фазы, которая при 8,8% КС25ДЦ достигала 90-95 об.%.



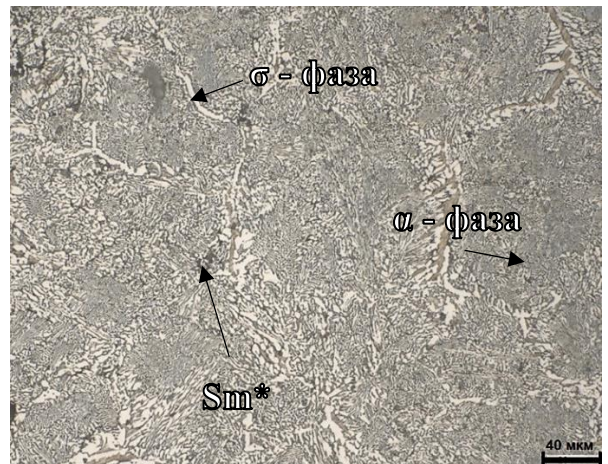
а



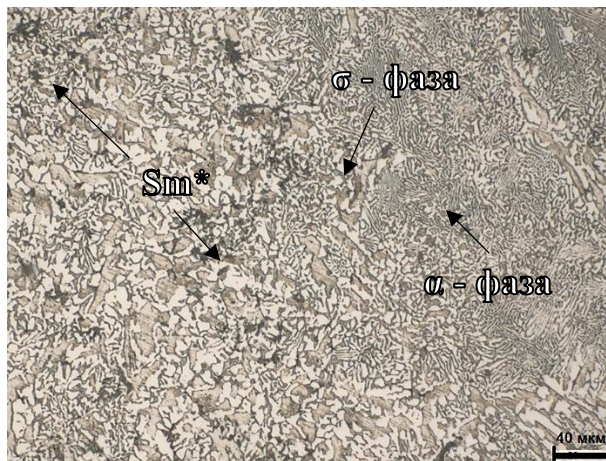
б



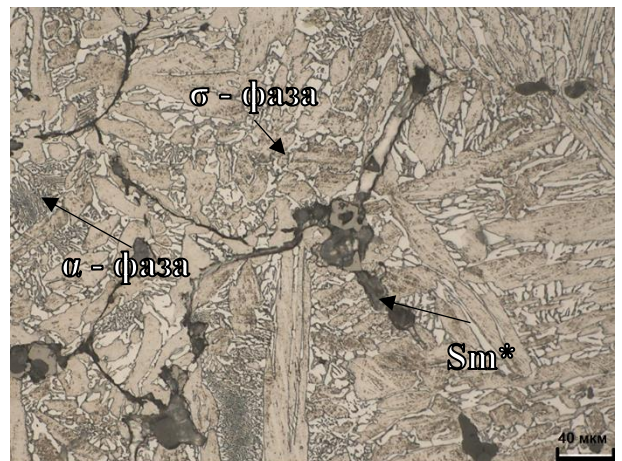
в



г



д



е

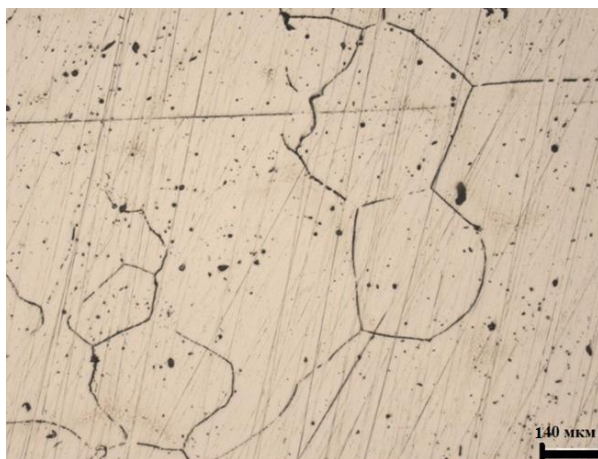
Рисунок 32. Микроструктура образцов после спекания, х500: а - исходный сплав, б - с 1,47% KC25DC (Sm, Co, Fe, Zr, Cu), в - 2,9% KC25DC, г - 4,4 % KC25DC, д - 5,9% KC25DC и е - 8,8 % KC25DC, Sm\* - KC25DC (Co, Fe, Zr, Cu)

При повышении концентрации КС25ДЦ наблюдали монотонное снижение твердости от 42 до 35 НRC при 8,8% КС25ДЦ (табл.4.2), что связано с ростом пористости и с неравномерным характером распределения добавки преимущественно в порах и по границам зерна (рис. 33, е).

Таблица - 4.2 Твердость образцов после спекания

Твердость, HRC	Концентрация добавки, %					
	0	1,45	2,9	4,4	5,9	8,8
	42	41	38	39	38	35

Температуру нагрева под закалку выбирали на основании известных результатов [114, 115] и данных ДСК. Микроструктура сплава без легирующей добавки после закалки представляла  $\alpha$ -твердый раствор (рис. 33, а). В образцах, содержащих КС25ДЦ, помимо  $\alpha$ -фазы, присутствовали нерастворенные включения  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})$  (рис.29, б, г, д, е).

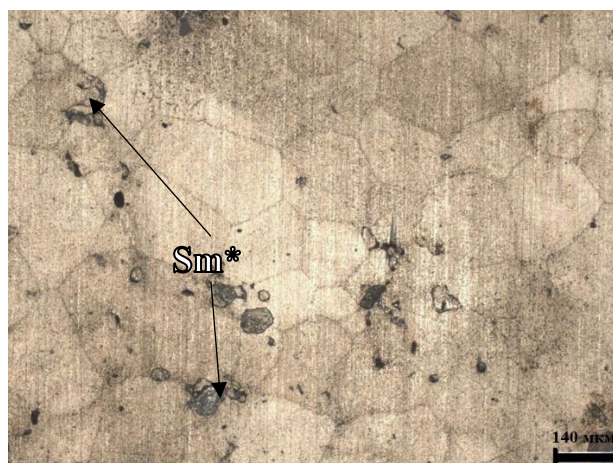


а

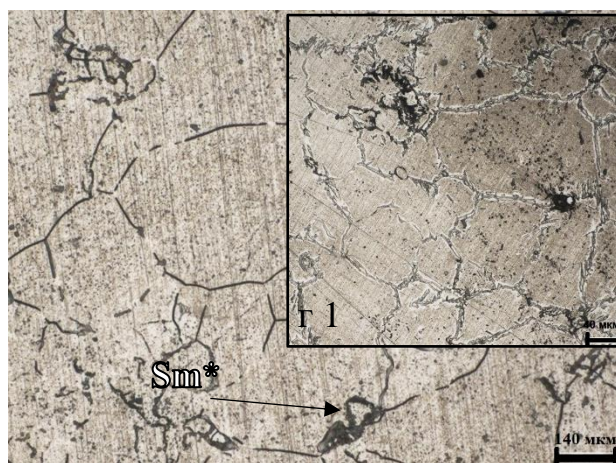


б

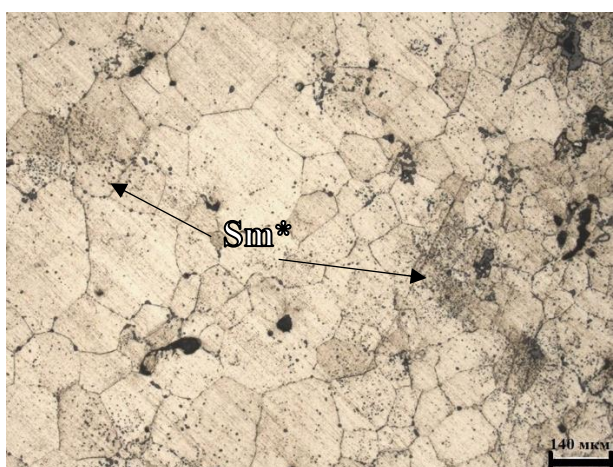
Рисунок 33. Микроструктура образцов после закалки, х200, а -исходный сплав, б - с 1,47% КС25ДЦ (Sm, Co, Fe, Zr, Cu)



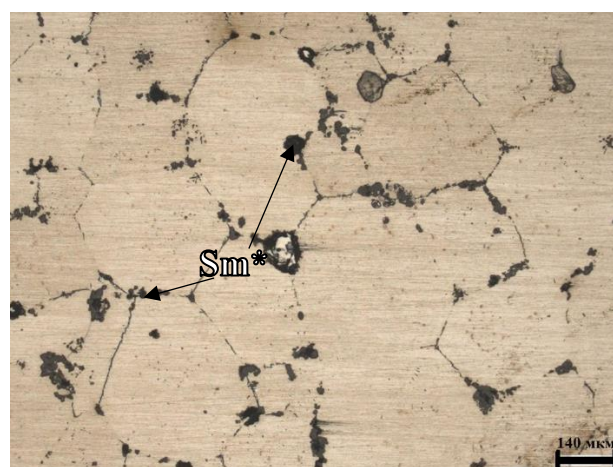
В



Г



Д



е

Рисунок 33. Микроструктура образцов после закалки,  $\times 200$ , в - 2,9% КС25ДЦ, г - 4,4 % КС25ДЦ, д - 5,9% КС25ДЦ и е - 8,8 % КС25ДЦ, Sm\* - КС25ДЦ (Co, Fe, Zr, Cu) продолжение

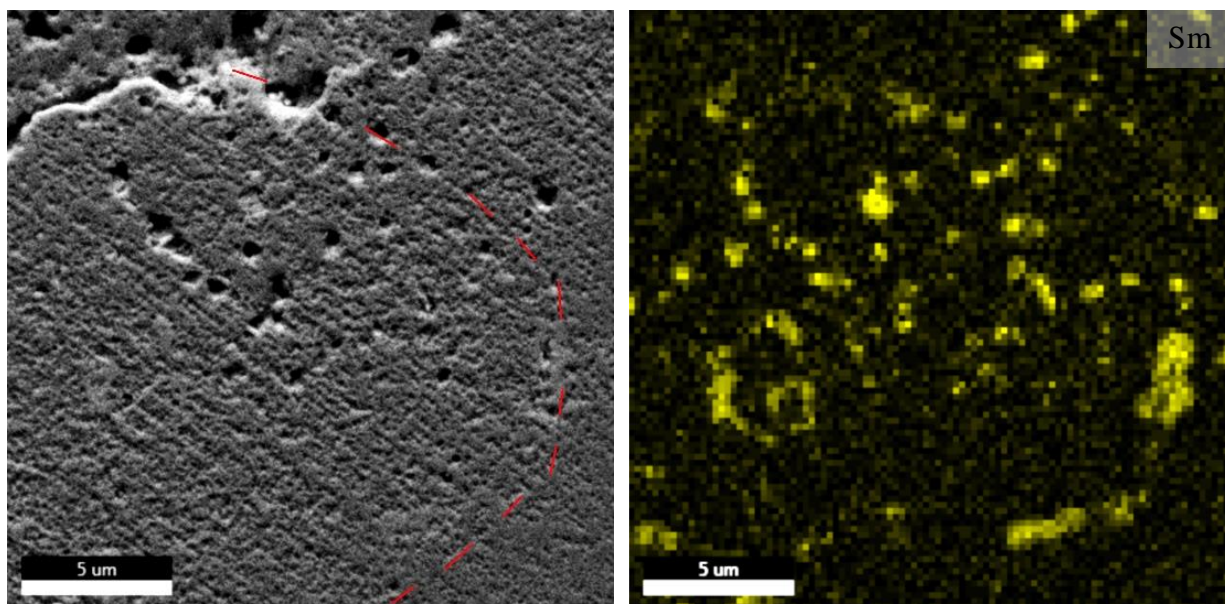
В сплаве с 4,4% КС25ДЦ (рис.33, г1) по границам зерен  $\alpha$ -фазы присутствовала нежелательная  $\sigma$ -фаза, приводящая к охрупчиванию, поэтому для данного образца проводили повторную закалку от повышенной температуры 1260 °С. После повторной закалки  $\sigma$ -фазы не обнаружено (рис.33, г).

Твердость образцов после закалки снижалась с повышением концентрации самария до 20 HRC при 8,8% КС25ДЦ (табл.4.3).

Таблица - 4.3 Твердость образцов после закалки

Твердость, HRC	Концентрация добавки, %					
		0	1,45	2,9	4,4	5,9
	24	22	24	23	22	20

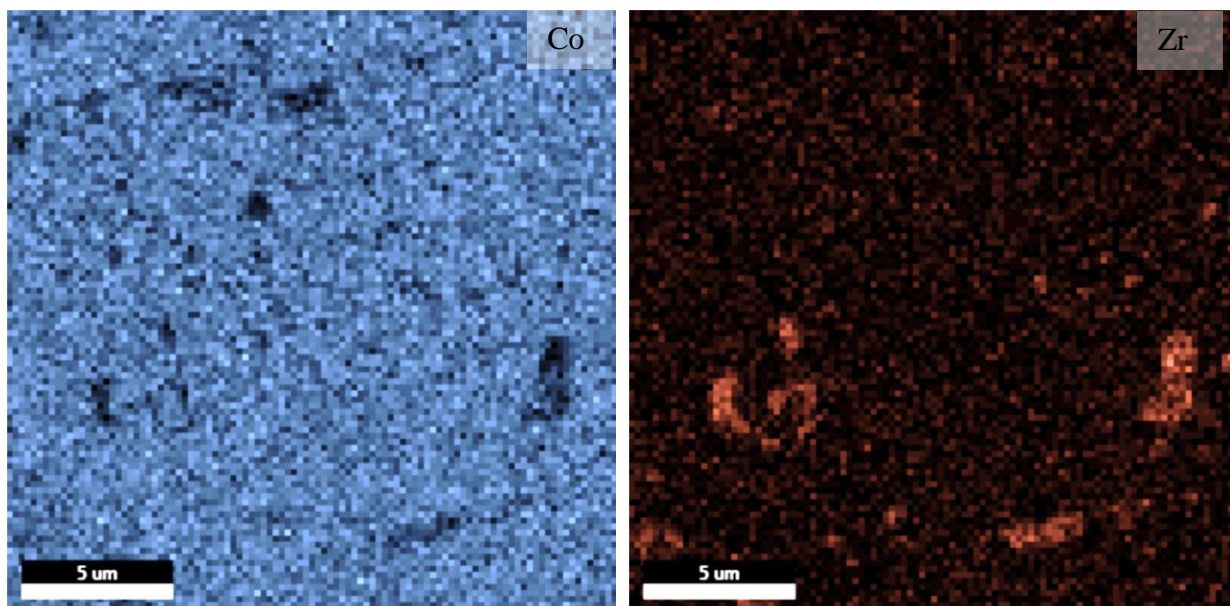
С целью установления характера распределения компонентов добавки сплава КС25ДЦ в структуре сплава 22Х15К4МС было проведено картирование образцов после закалки на сканирующем электронном микроскопе (рис.34). Структура закаленного сплава представляет собой  $\alpha$ -твердый раствор с включениями самария, циркония и кобальта. Самарий вводится в систему Fe-Cr-Co-Mo в виде сплава КС25ДЦ совместно с Co, Fe, Zr, Cu.



а

б

Рисунок 34. Микроструктура сплава а - 22Х15К4МС+2,9% КС25ДЦ после закалки и карты распределения б - Sm



в

г

Рисунок 34. Микроструктура сплава а - 22X15K4MC+2,9% KC25ДЦ после закалки и карты распределения б - Sm в - Co и г - Zr в структуре продолжение

Согласно картам распределения (рис.34, б), Sm распределен в структуре неоднородно, имеются участки его скопления, диффузия в металлическую основу не обнаружена.

При размере включений более 1 мкм в них обнаруживается Sm и Zr (рис.34, б). Скорее всего это связано с замедлением диффузионных процессов перераспределения компонентов. При размере включений до 1 мкм, в них не находили Zr. (рис.34, г). В крупных включениях, обогащенных Sm, обнаружена обедненность по содержанию Co, что говорит о его перераспределении из KC25ДЦ в  $\alpha$ -твердый раствор. Похожее поведение Co в порошковом сплаве системы SmCo/Fe(Co) наблюдали авторы работы [81]. Диффузия Sm во всех образцах сплава SmCo/Fe(Co) не происходила.

Роль Cu и Zr в магнитах Sm(Co, Fe, Cu, Zr) заключается в закреплении ячеек и доменных стенок, что приводит к росту  $H_c$  [11]. В исследуемом сплаве их концентрация варьируется от 0,07 до 0,44 для Cu и от 0,03 до 0,18 для Zr, что скорее всего не оказывает влияния на структуру и уровень магнитных

свойств. Избыточное количество Fe может приводить к замещению атомов Co в фазе  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  и понижать коэрцитивную силу самого магнита КС25ДЦ, что вероятно и происходит при диффузии кобальта в основу [73]. Однако, фаза  $\text{SmCo}$  не полностью обедняется по кобальту, и образовавшиеся в результате соединения, имеют анизотропию поля выше, чем у основы, тем самым повышая количество ферромагнитной фазы и способствуя развитию магнитной текстуры [57].

Согласно [116] сплав КС25ДЦ относится к высокотемпературным постоянным магнитам (НЕРМs). Химический состав сплава в концентрациях основных элементов:  $\text{Sm}=24-27\%$ ,  $\text{Cu}=4-6\%$ ,  $\text{Fe}=13-20\%$  способствует образованию до 30-50% объемной доли фазы  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$  ( $T_{\text{Кюри}}=550\text{ }^\circ\text{C}$ ). Структура магнитов системы  $\text{Sm}(\text{Co-Fe-Cu-Zr})$  после отжига состоит из ячеек, где тело ячейки - фаза  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ , граница тела ячейки - фаза  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$  и включения пластинчатой Z-фазы, образующихся после длительного отжига при температуре около  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Высококоэрцитивное состояние развивается в результате перераспределения элементов между фазами 2:17 и 1:5 в процессе медленного охлаждения с  $850$  до  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Высокая диффузионная подвижность Cu при старении, по мнению авторов [61] обеспечивает разницу параметров фазы ячейки 2:17 и фазы границы ячейки 1:5, вызывая закрепление доменной стенки на границе и рост коэрцитивной силы.

Для достижения высококоэрцитивного состояния и формирования магнитных свойств образцов в исследованных сплавах, проводили многоступенчатое старение по режиму, представленному в таблице 4.4. Параметры многоступенчатого старения были подобраны исходя из результатов ДСК-анализа и на основе данных исследований зарубежных [117-118] и отечественных ученых [29].

Таблица - 4.4 Режим многоступенчатого старения магнитотвердых сплавов с добавкой КС25ДЦ и без нее с приложением внешнего магнитного поля

Температура старения, °С	Время выдержки при старении, мин	Среда
670	20	на воздухе, температура воздуха 20-25 °С
640	40	
600	40	
575	40	
555	30	
535	30	
525	30	

На рисунках 37-39 отображено изменение свойств сплавов 22Х15К4МС и 22Х15К4МСс добавкой 1,47, 2,9, 4,4, 5,9, 8,8 % КС25ДЦ в процессе термомагнитной обработки (ТМО) по разработанному режиму. Режим технологичен: общее время термообработки занимает не более, чем 4,3 часа. Режим обработки управлять уровнем магнитных свойств за счет изменения параметров процесса для получения в итоге образцов с различными параметрами петли магнитного гистерезиса.

Согласно данным [119] в магнитотвердых сплавах Fe-Cr-Co с 15% Со магнитные свойства формируются при температуре старения 640 °С и ниже. Однако, исходя из результатов ДСК (рис. 44) и литературных данных [11, 116] анализа распад  $\text{SmCo}_7$  на фазы  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  происходит при температурах выше 700 °С, поэтому температуру первой ступени подняли до 670 °С.

Экспериментальным путем была подобрана продолжительность выдержки на каждой ступени старения (табл. 2.4). Увеличение времени выдержки при температурах 640, 600, 575 °С до 40 минут приводит к резкому



росту остаточной индукции на всех сплавах. По-видимому, продолжительность выдержки влияет на процессы, приводящие к необратимому изменению морфологии фаз и их состава. Длительные выдержки свыше 40-50 минут не приводили к росту  $V_r$ , а наоборот способствовали ее снижению. Рост коэрцитивной силы происходил при увеличении времени выдержки и ступенчатом снижении температуры старения на протяжении всего режима ТМО.

В сплаве с добавкой 8,8% КС25ДЦ (рис.37) уже после первой ступени  $H_c$  в 4,1 раз, а  $V_r$  в 3,3 раза и  $(BH)_{max}$  в 27,5 раз превышали значения магнитных характеристик исходного сплава без добавок, что может быть связано с повышением концентрации кобальта в твердом растворе (рис. 35). Согласно политермическому сечению области расслоения  $\alpha$ -твердого раствора, повышение концентрации кобальта соответствует более высоким температурам начала расслоения (рис.6).

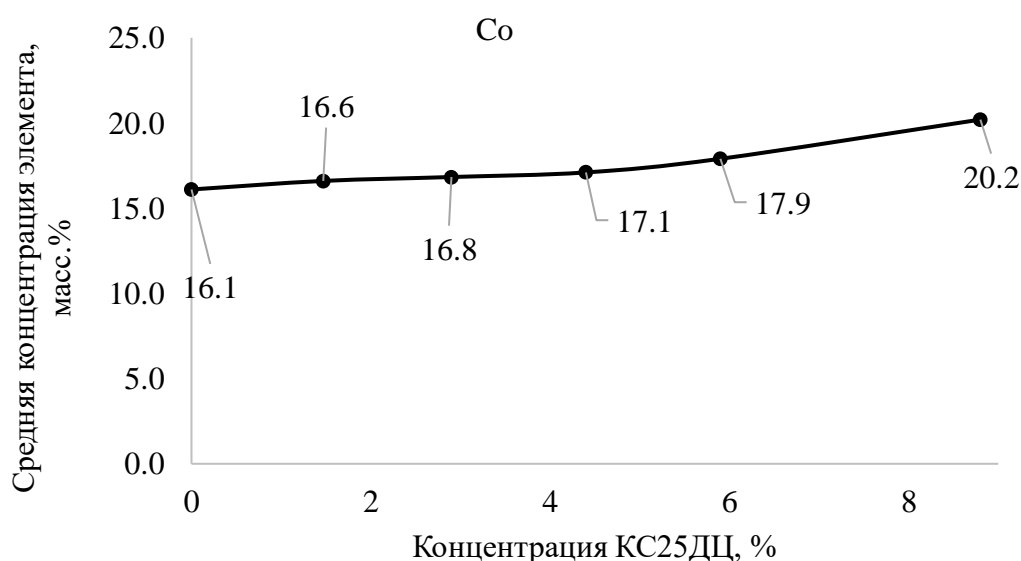


Рисунок 35. Изменение средней концентрации элементов Со в зависимости от содержания добавки КС25ДЦ в твердом растворе после закалки

Максимальное достигнутое значение  $V_r$  получено после 3-й ступени старения у данного сплава составило 1,04 Тл. Проведение последующих

ступеней старения приводило к снижению  $B_r$ .  $H_c$  получили на уровне 36,8 кА/м, что ниже значений исходного сплава 22Х15К4МС.

С повышением концентрации легирующей добавки с 1,4 до 2,9% наблюдали закономерный рост всех магнитных характеристик. При концентрации добавки КС25ДЦ 2,9% свойства достигали максимума:  $H_c=55,6$  кА/м,  $B_r=1,33$  Тл,  $(BH)_{max}=41$  кДж/м<sup>3</sup> (рис.36). При увеличении концентрации добавки от 4,4 до 8,8% свойства ухудшаются из-за укрупнения фаз [57, 120] и замыкания самария по границам зерен (рис.32, 33, е).

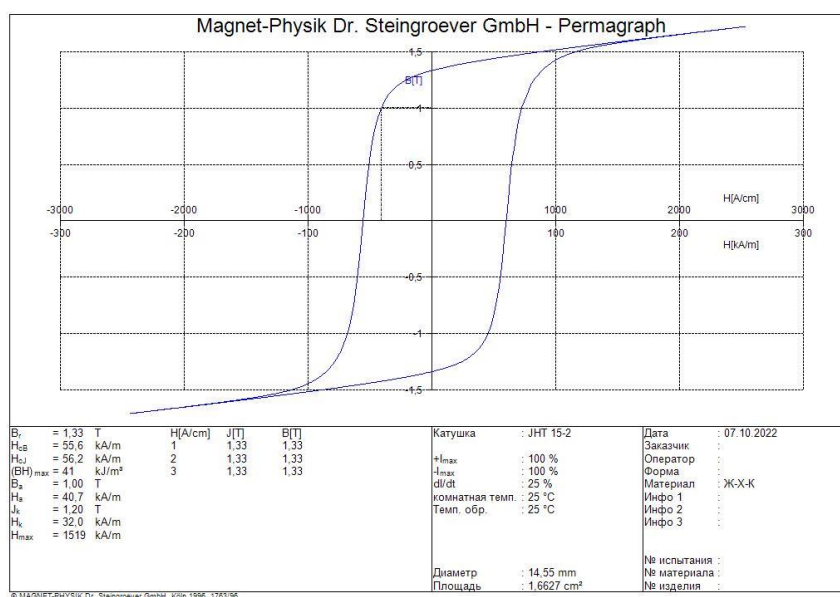


Рисунок 36. Петля магнитного гистерезиса образца с концентрации добавки КС25ДЦ 2,9%

Таким образом, добавка сплава КС25ДЦ в количестве 1,4 до 4,4 % обеспечивает рост магнитных характеристик сплава 22Х15К4МС при разработанном режиме термомагнитной обработки.

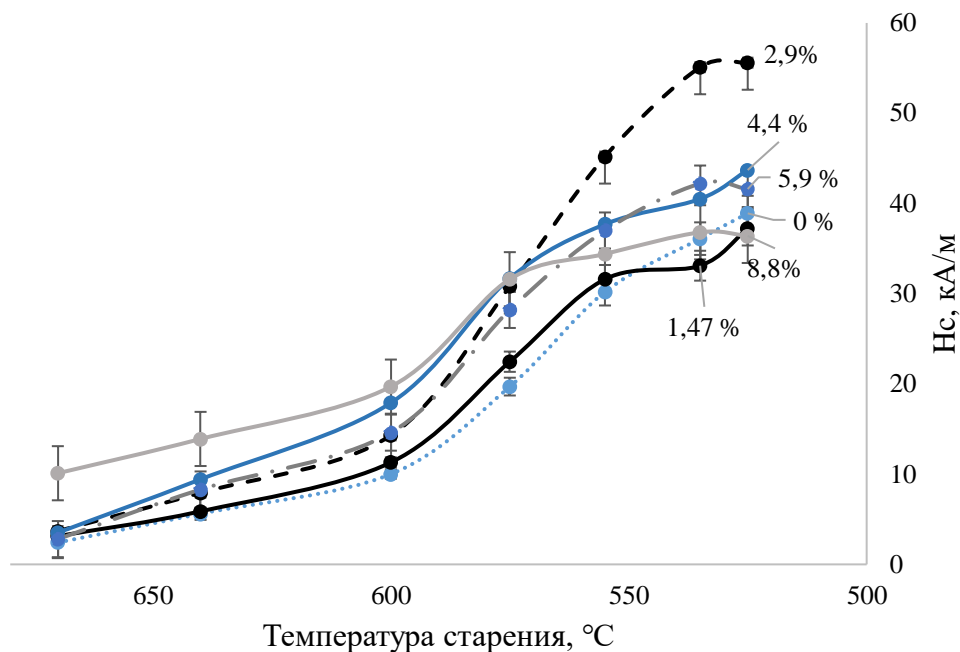


Рисунок 37. Изменение  $H_c$  порошковых гребневых сплавов с добавкой сплава КС25ДЦ и без нее при старении (цифрами указана концентрация добавки, %)

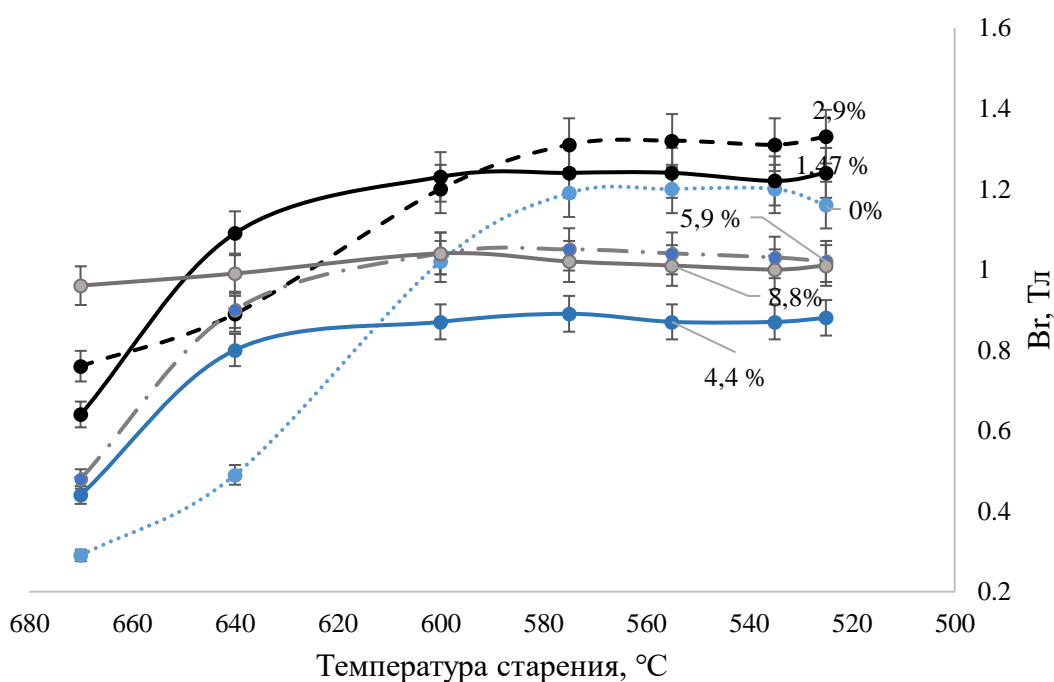


Рисунок 38 Изменение  $V_r$  порошковых гребневых сплавов с добавкой сплава КС25ДЦ и без нее при старении (цифрами указана концентрация добавки, %)

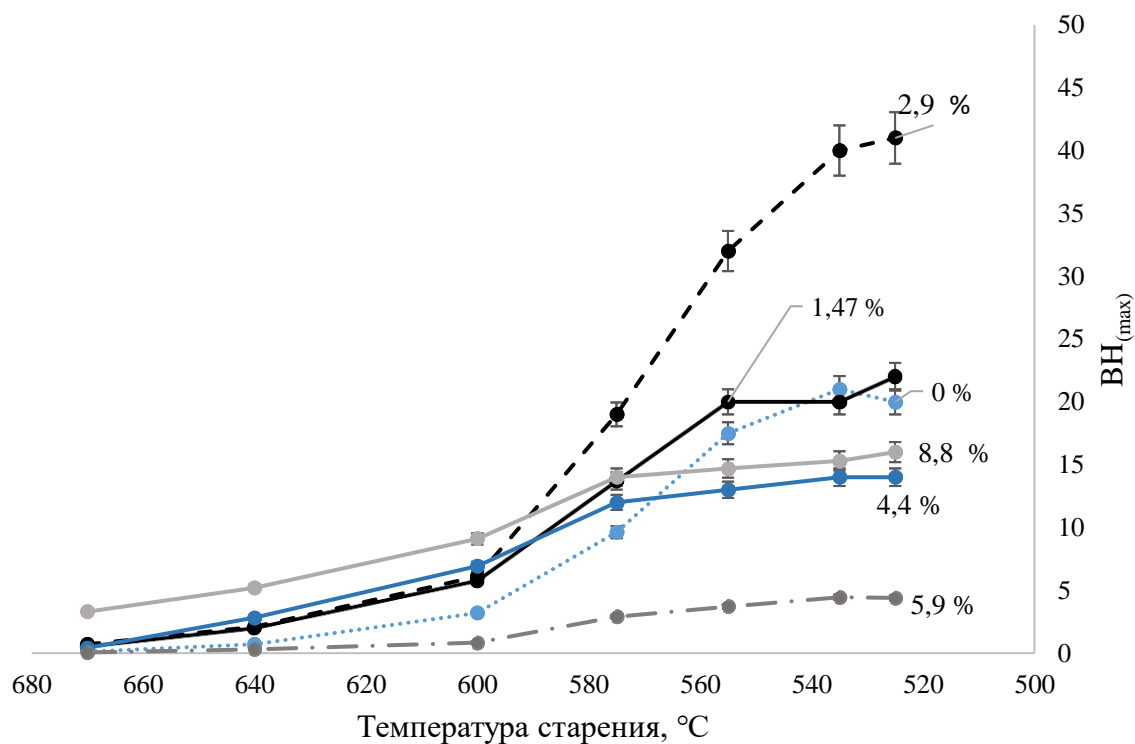


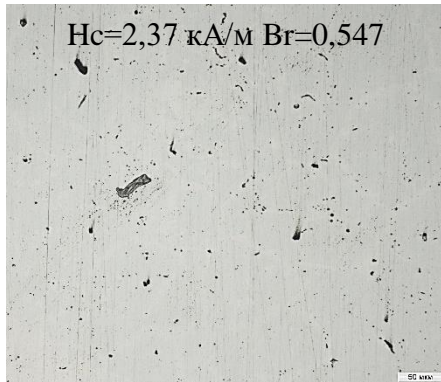
Рисунок 39 Изменение  $(ВН)_{max}$  порошковых гребневых сплавов с добавкой сплава КС25ДЦ и без нее при старении (цифрами указана концентрация добавки, %)

Проведено исследование микроструктуры образцов с 0% КС25ДЦ (а, д, и), 1,47% КС25ДЦ (б, е, к), 2,9% КС25ДЦ (в, ж, л) и 8,8% КС25ДЦ (г, з, м). после старения по режиму ТМО: 670 °C-15 мин., 640 °C-40 мин., 600 °C-15 мин, 575 °C - 5 мин., 555 °C-5 мин, при котором происходит наиболее активный рост магнитных свойств. Согласно результатам исследования, в микроструктуре сплавов без добавки (рис.41, а), и с 1,47, 2,9, 8,8% КС25ДЦ (рис.38, б, в, г), имеются поры и включения фазы с самарием, кроме того наблюдаются мелкие пластинчатые вытянутые частицы, преимущественно располагающиеся по границам зерна, представляющие собой оксид железа (рис. 41 в). Снижение температуры и увеличение выдержки при старении приводит к росту количества пластинчатых частиц и появлению двухфазных областей в микроструктуре образцов [121]. Согласно фотографиям микроструктуры (рис.40, д-з), в образце с максимальным

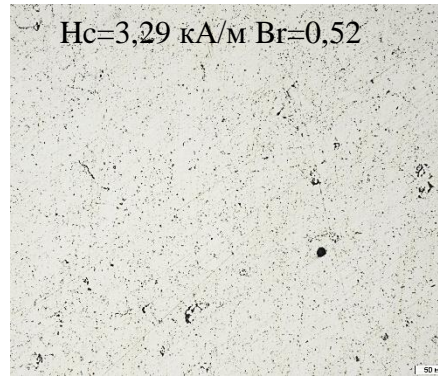
количеством добавки уже после второй ступени старения на всей поверхности шлифа присутствовали двухфазные области (39, з), когда как на образце с 0% они обнаруживались местами, а при концентрациях 1,4-2,9% КС25ДЦ их не наблюдали совсем. Дальнейшее старение приводит к появлению Б-фазы игольчатой формы на границе зерен на образцах с 0% КС25ДЦ и с 4,4-8,8% добавки (рис.39 и, м), что свидетельствует о перестаривании образца и увеличении объемной доли, изменении формы и размеров двухфазных областей.

Повышение концентрации добавки КС25ДЦ, содержащей 25-27% кобальта приводит к росту его концентрации в твердом растворе, что в свою очередь снижает устойчивость последнего и приводит к расширению области существования Б-фазы. Б-фаза в свою очередь неферромагнитна и обладает высокой хрупкостью и твердостью [1].

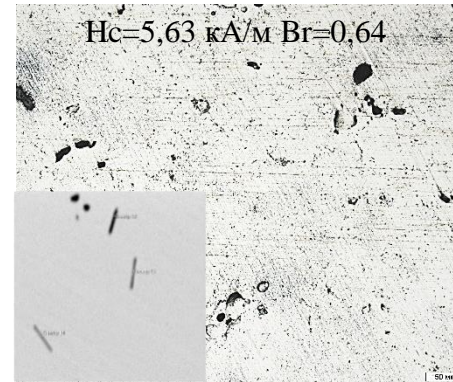
$T_{\text{стар}}=670\text{ }^{\circ}\text{C}$



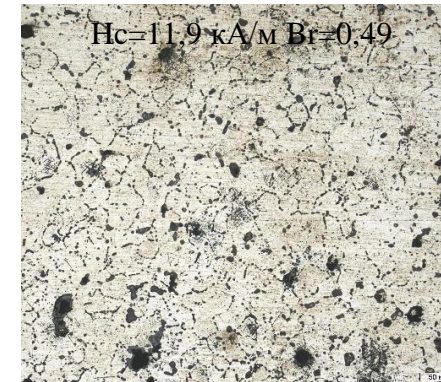
а



б

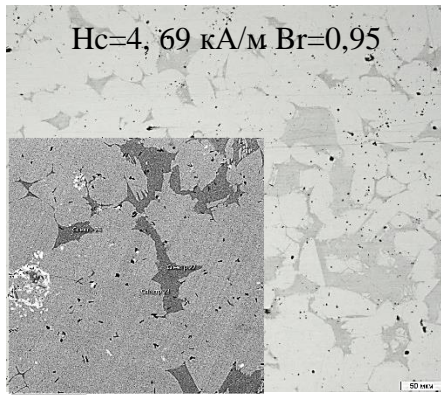


в

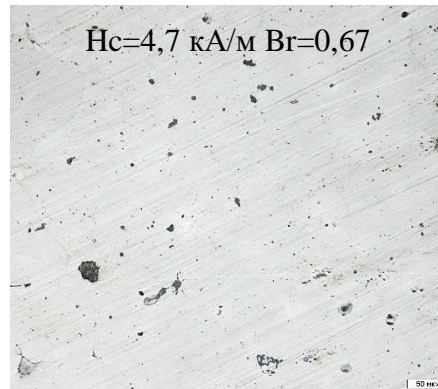


г

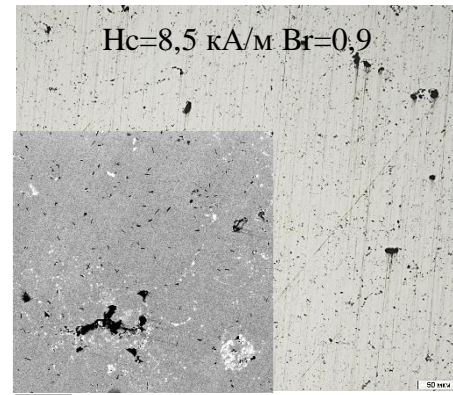
$T_{\text{стар}}=640\text{ }^{\circ}\text{C}$



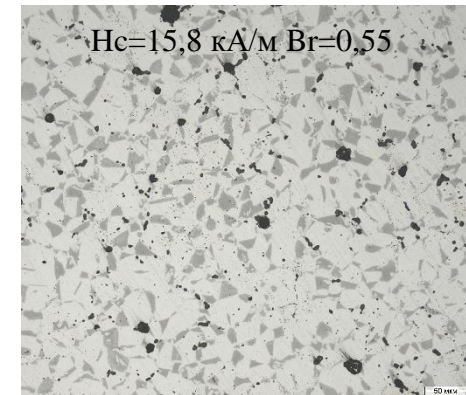
д



е



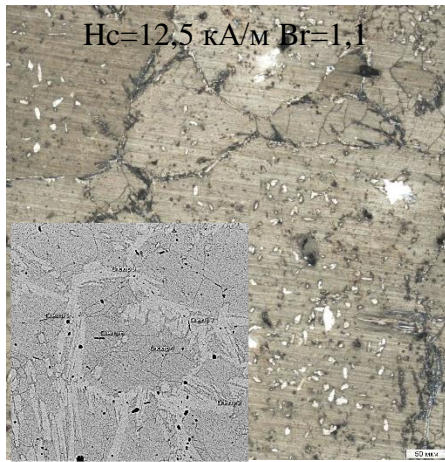
ж



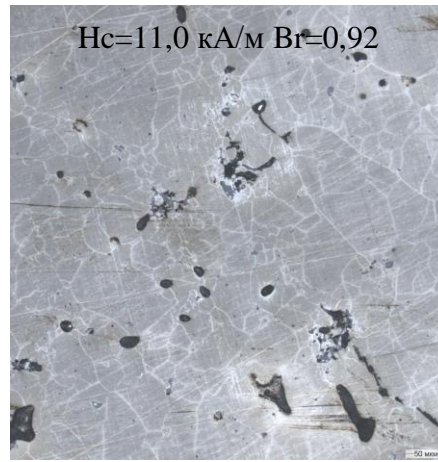
з

Рисунок 40. Микроструктура образцов после старения  $\times 200$  по режиму  $670\text{ }^{\circ}\text{C}-15\text{ мин.}$ ,  $640\text{ }^{\circ}\text{C}-40\text{ мин.}$ ,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}-15\text{ мин.}$ ,  $575\text{ }^{\circ}\text{C}-5\text{ мин.}$ ,  $555\text{ }^{\circ}\text{C}-5\text{ мин.}$ , а, д, и - 0% КС25ДЦ, б, е, к - 1,47 %КС25ДЦ, в, ж, л - 2,9% КС25ДЦ и г, з, м - 8,8%КС25ДЦ

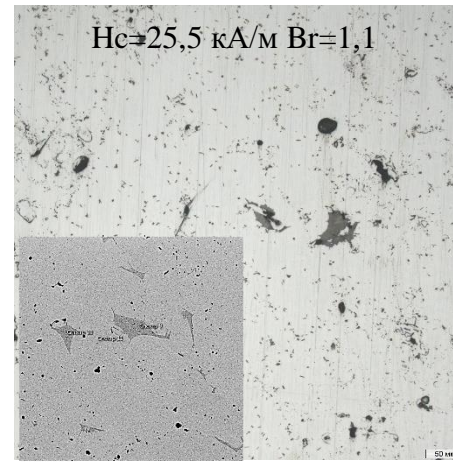
$T_{\text{стар}}=555\text{ }^{\circ}\text{C}$



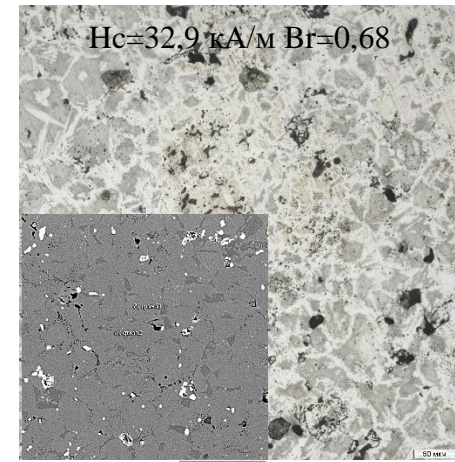
И



К



Л



М

Рисунок 40. Микроструктура образцов после старения x200 по режиму 670 °С-15 мин., 640°С-40 мин., 600°С-15 мин, 575°С - 5 мин., 555°С-5 мин а, д, и - 0% КС25ДЦ, б,е,к - 1,47 %КС25ДЦ, в,ж,л - 2,9% КС25ДЦ и г,з,м - 8,8%КС25ДЦ  
продолжение

Светлые выделения представляют собой – фазу, располагающуюся между прослойками более темной фазы – матрицы. Результаты химического анализа (рис.41, табл.4,5) показали, что темная фаза - матрица обогащена хромом (25,9-33,3%), молибденом (7,1-10,6%) и имеет сниженное содержание кобальта (10,2-14,1%);). Светлые частицы наоборот имеют повышенное содержание кобальта (до 17,4%) и железа (48,4-57,4%). В процессе старения с понижением температуры фазы размыкаются между собой и увеличивается количество прослоек матрицы. Размер светлой фазы уменьшается с 80-100 мкм до 20-30 мкм, контур частиц становится более четким, что может говорить о повышении неоднородности распределения элементов.

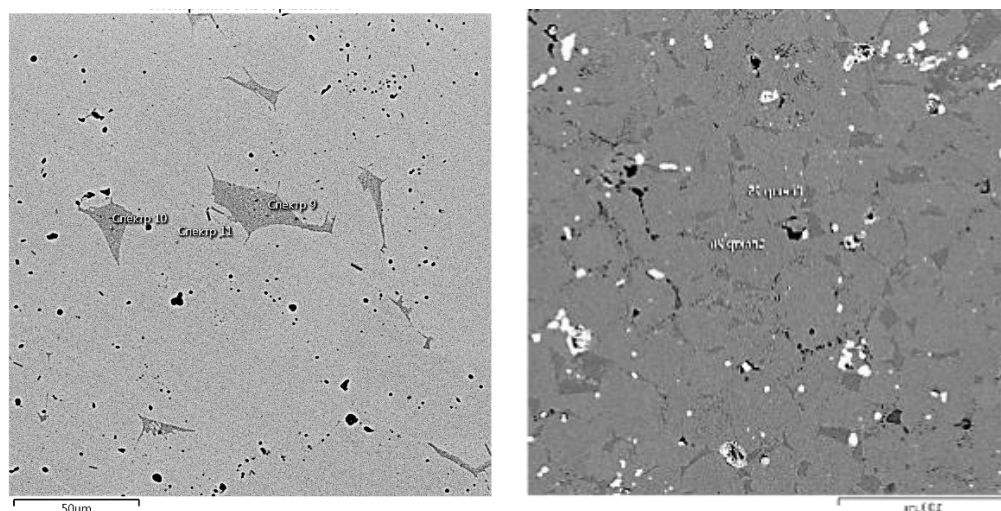


Рисунок 41. Микроструктура сплава 22Х15К4МС+2,9%КС25ДЦ после старения по режиму 670°С-15 мин

Таблица - 4.5 Химический состав включений согласно рисунку 38.

Название спектра	Fe	Cr	Co	Mo	Si	Sm
Спектр 1	48.4	19.8	15.3	3.3	0.7	5,5
<b>Спектр 2</b>	51,0	25,9	<b>14,1</b>	7,1	1,1	-
Спектр 3	54,6	22,6	17,4	3,9	0,8	-
Спектр 4	55,2	22,8	17,4	3,9	0,7	-
<b>Спектр 15</b>	44.6	32.5	<b>11.3</b>	10.2	1.3	-
Спектр 16	57.4	21.9	16.2	3.6	1,0	-
<b>Спектр 17</b>	44.2	33.3	<b>10.2</b>	10.6	1.8	-
Спектр 18	56.3	23.7	14.8	5.3	0	



Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод что на уровень магнитных свойств с добавкой редкоземельного сплава КС25ДЦ в большей степени оказывают влияние два конкурирующих фактора, это количество вводимой добавки и пористость (рис.42). Фазовый состав, отличается лишь тем, что в сплавах с концентрацией добавки выше 4,4% повышенное содержание Со, который снижает устойчивость твердого раствора и приводит к возникновению неферромагнитной  $\beta$ -фазы [1].

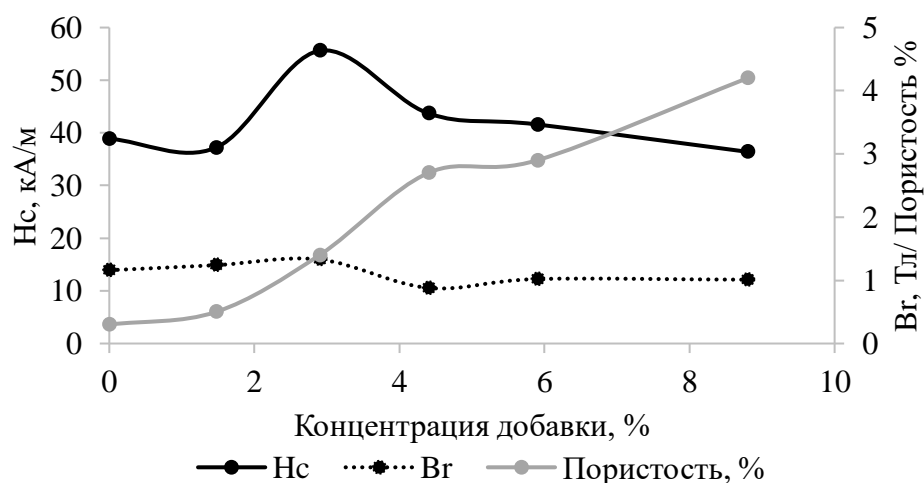
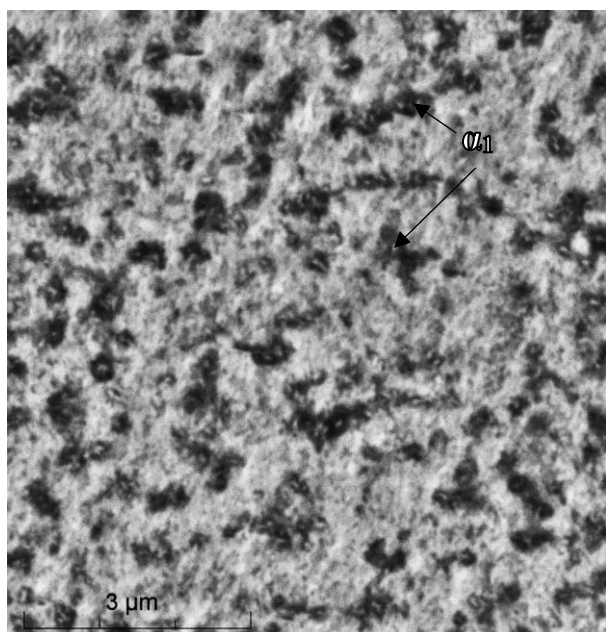
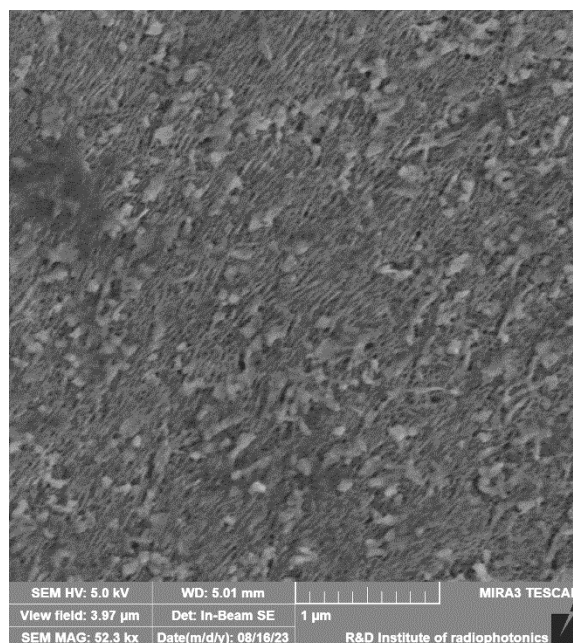


Рисунок 42. График зависимости магнитных свойств и пористости от концентрации добавки КС25ДЦ

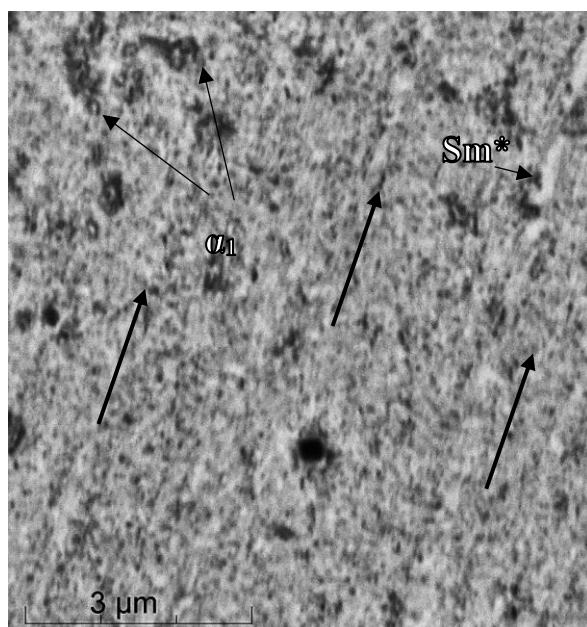
Проведено исследование образцов сплавов 22Х15К4МС и 22Х15К4МС с добавками КС25ДЦ в количестве 2,9 и 8,8 % на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) (рис. 43).



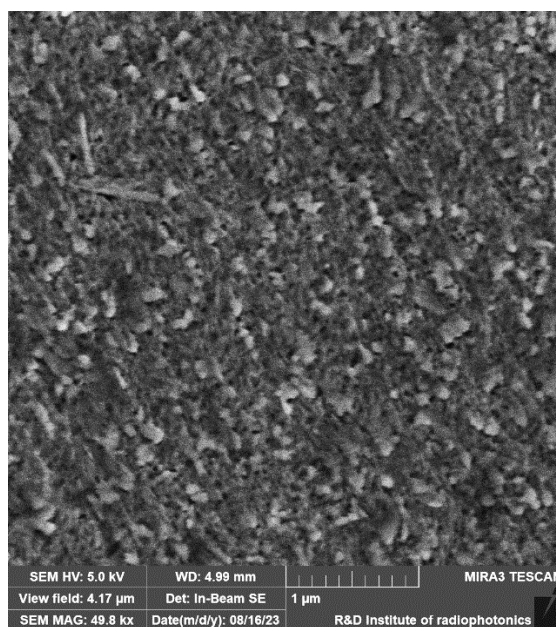
а



б

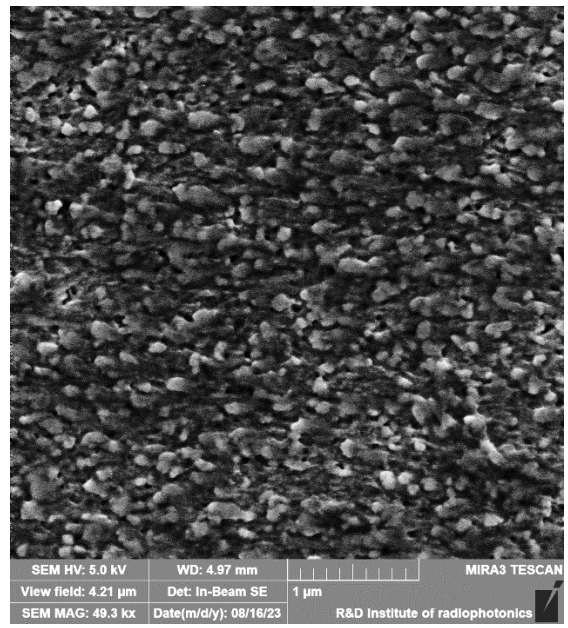
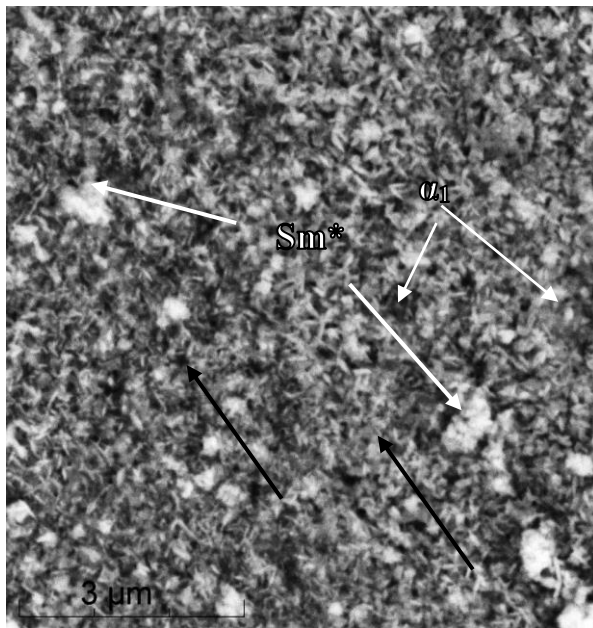


в



г

Рисунок 43. Микроструктура сплава а,б - 22X15K4МС, в, г - 22X15K4МС +2,9 КС25ДЦ после полного цикла старения, таблица 2.4 (а, в, д - продольный шлиф, б, г, е – поперечный шлиф)



д

е

Рисунок 43. Микроструктура сплава д, е - 22Х15К4МС +8,8% КС25ДЦ после полного цикла старения, таблица 2.4 (а, в, д - продольный шлиф, б, г, е – поперечный шлиф, стрелками указано направление приложенного магнитного поля) продолжение

Структура сплава 22Х15К4МС после старения в магнитном поле представляет собой ячеистую структуру с размерами порядка 1 мкм и с включения  $\alpha_1$ -фазы в виде вытянутых пластинок 120 нм в длину и 45 нм в ширину (рис.43, а). Уровень магнитных свойств, соответствующий данной структуре после ТМО по режиму 1 равен  $H_c=38,9$  кА/м,  $B_r= 1,16$  Тл. Структура сплава с добавкой 2,9% КС25ДЦ также содержит включения  $\alpha_1$ -фазы вытянутой формы 120 нм в длину и 40 нм в ширину и обладает более мелкими структурными элементами, в отличие от образца без добавок. Коэрцитивная сила, соответствующая этой структуре равна 55,6 кА/м, магнитная индукция 1,33 Тл. На образцах сделан шлиф в продольном направлении, вдоль приложенного магнитного поля. Самарий присутствует в виде нерастворенных включений, расположенных вдоль направления магнитного поля (рис. 41, в). Структура сплава с концентрацией добавки 8,8% также содержит  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  фазы, кроме них присутствуют скопления (конгломераты)

частиц сплава КС25ДЦ и игольчатые включения  $\sigma$ - фазы, свидетельствующие о перестаривании образца (рис. 43, д). Наличие  $\sigma$ - фазы в сплаве нежелательно, так как приводит к снижению магнитных свойств, прочности и пластичности и повышению хрупкости и твердости материала [1]. В микроструктурах образцов с концентрациями добавки 2,9 и 8,8% КС25ДЦ на нетравленной части шлифа присутствуют фазы: светло-серая фаза, содержащая 82,9% Sm, 1,35% Cr и 15,8% O и матовая серая с составом 37,6 %Fe-21,54%Co-17,7%Sm-14,2%Cr -4.7% Mo-3,13 Si-%-0,92% Cu – (рис.44).

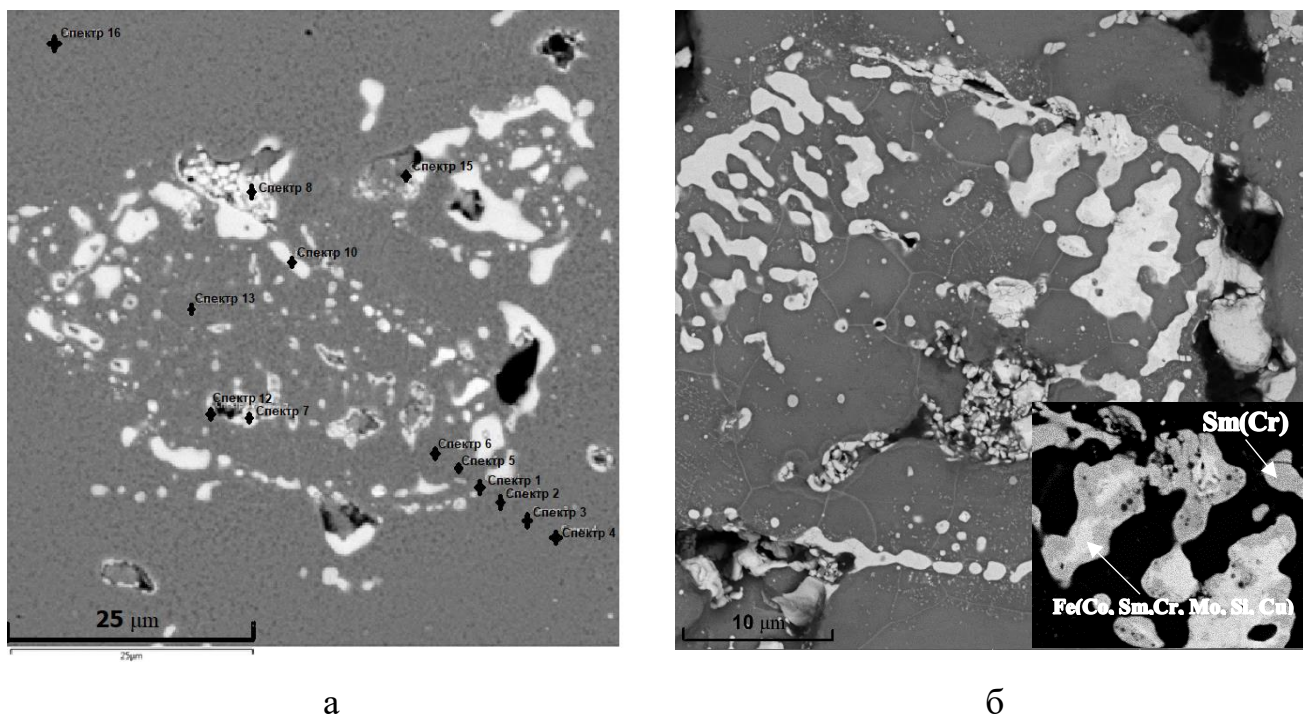
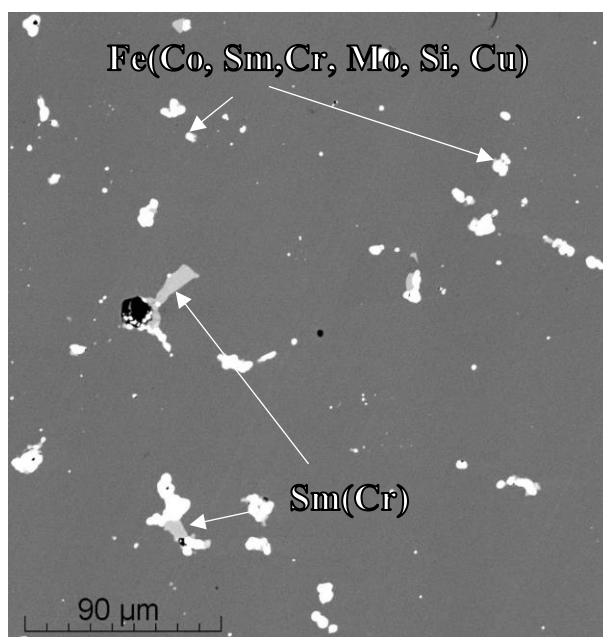


Рисунок 44. Микроструктура сплава, а, б- 22X15K4MC + 2,9 КС25ДЦ, после полного старения (продольный шлиф)



В

Рисунок 44. Микроструктура сплава, в - 22Х15К4МС + 8,8 КС25ДЦ после полного старения (продольный шлиф) продолжение

В процессе термической и термомагнитной обработки происходит перераспределение компонентов в системе, то есть изменение состава фаз, а также изменение морфологии структурных составляющих этих фаз (табл.4,6).

Таблица - 4.6 Химический состав включений согласно рисунку 38, а

Название спектра	O	Si	Cr	Fe	Co	Cu	Zr	Mo	Sm
Спектр 1	3.12	0.98	20.43	44.41	13.35		3.90	5.20	7.90
Спектр 2	1.49	1.05	23.72	53.31	15.89			4.25	
Спектр 3		0.95	24.20	54.82	15.70			4.33	
Спектр 4		1.02	24.03	54.73	15.87			4.36	
Спектр 5		1.06	23.65	51.29	15.04		0.53	3.95	4.12
Спектр 6		1.08	24.86	54.22	15.42			3.94	
Спектр 7	18.04		5.96	3.66	1.22		28.72		41.35
Спектр 8	<b>23.28</b>	<b>7.11</b>	<b>1.33</b>				<b>1.01</b>		<b>65.21</b>
Спектр 10	9.62	1.44	14.15	27.94	8.31	5.63	5.55	3.98	21.87
Спектр 12	3.16	0.89	19.16	38.81	11.19		6.17	5.03	15.08
Спектр 13	7.45	0.70	18.25	40.16	11.81		11.77	3.57	6.30
Спектр 15	14.42	1.13	6.13	8.77	2.87	3.15	19.22	2.36	40.47
Спектр 16		0.97	24.33	54.09	16.06			4.55	

Сплавы с 2,9% и 8,8% КС25ДЦ после ТМО не имеют в структуре вводимых фаз  $Sm_2(Co, Fe)_{17}$ ,  $Sm(Co, Cu)_5$ . В процессе ТМО происходит диффузия

компонентов и фазы обедняются по содержанию Co, Zr и Cu. Вместо этого образуются соединения Fe(Co, Sm, Cr) и Sm(Cr). Согласно данным [1] высокие значения одноосной магнитокристаллической анизотропии порядка  $10^7$  Дж/м<sup>3</sup> обусловлены обменным взаимодействием между спиновыми и орбитальными моментами 4f – электронами РЗМ, и это значение во многом превышает параметр анизотропии ферромагнетиков группы железа. Поэтому, даже образовавшиеся в ходе термической обработки фазы, оказывают значительное влияние повышение уровня магнитных свойств. При высоком содержании добавки включения сферодизируются (рис.37, д) и укрупняются, образуя сетку по границе зерна (рис.31).

Эти процессы оказывают сильное влияние на разность намагниченностей насыщения каждой фазы в структуре [57, 121-123]. Кроме того, ключевую роль в повышении  $H_c$  в магнитотвердых материалах играет сочетание магнитной анизотропии формы, возникающей из-за тонких вытянутых фаз Fe-Co и Fe-Cr и магнитной анизотропии поля фазы SmCo ( $H_A=198-350$  кА/м).

Было проведено исследование микроструктуры исходного сплава 22X15K4MC при высоком разрешении (рис.45) после старения по режиму, представленному в таблице 4.7 без приложения внешнего магнитного поля.

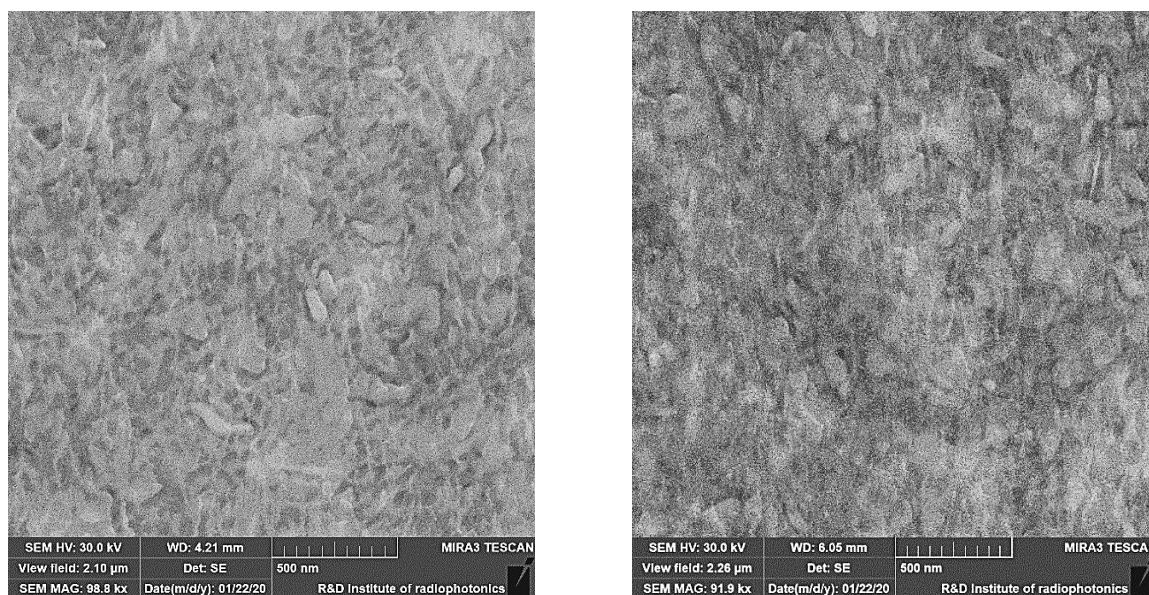
Таблица - 4.7. Режимы термической обработки сплава 22X15K4MC

Режим ТО	№ образца	Температура нагрева под закалку, °С	Температура старения, °С	Время выдержки, мин
1	1	1250	635	120
	2		635,575	120,120
	3		635,575,555	120,120,180
	4		635,575,555,535	120,120,180,180
	5		635,575,555,535,520	120,120,180,180,240

После старения тонкая структура сплава 22Х15К4МС представляет собой вытянутые участки фазы  $\alpha_1$  в матрице из  $\alpha_2$  – фазы. Согласно модели Стонера–Вольфарта, которая объясняет проблему поведения малых однодоменных частиц, произвольно ориентированных к внешнему магнитному полю, высокие значения коэрцитивной силы достигаются, когда отношение длины частицы к ее диаметру больше 10 [124].

После первой ступени старения средние размеры частиц фазы  $\alpha_1$  составляли  $\approx 124$  нм в длину и  $\approx 44$  нм в ширину.

После пятой ступени старения средние размеры частиц фазы  $\alpha_1$  составляли  $\approx 117$  нм в длину и  $\approx 44$  нм в ширину (рис.36, б). Таким образом, ступени старения 2–5 сплава 22Х15К4МС не приводили к росту частиц  $\alpha_1$ –фазы — это значит, что изменение свойств сплава связано, в первую очередь, с перераспределением элементов между фазами, поэтому определяющее значение имеет химический состав фаз, что было ранее показано в работе [122, 126].



а

б

Рисунок 45. Структура высокого разрешения сплава 22Х15К4МС после старения, а - образец №1, б - образец №5, продольный шлиф

На 2–й, 3–й и последующих ступенях старения образцов наблюдали повышение  $H_c$  с увеличением количества ступеней старения (табл.4.8), при этом происходит непрерывное снижение  $B_r$ . При повторном нагреве характерные для данной температуры значения коэрцитивной силы и индукции изменялись незначительно по сравнению с первым (предыдущим) циклом старения. Из этого следует, что воспроизводился химический состав фаз.

Таблица - 4.8 Параметры образцов после 1–5 ступеней старения

№ образца	Режим старения Температура °С/ время выдержки общее, мин	* $\rho$ частиц		Разноразмерность частиц $\alpha_1$ -фазы	$H_c$ кА/м	$B_r$ , Тл	Твердость, $HV_{0,1}$
		Фрагмент 1	Фрагмент 2				
1	635/120	12	18	1,4	13,4	0,89	353
2	635-575/ 240	-	-	-	19,6	0,84	370
3	635-555/420	-	-	-	28,5	0,78	465
4	635-535/600	-	-	-	30,9	0,77	483
5	635-520/840	26	35	1,6	32,5	0,76	500

\* $\rho$  – количество частиц на участке площадью 1  $\mu\text{м}^2$ .

Материал обладает структурной наследственностью, характеризующейся обратимостью магнитных свойств и состава фаз. Ступенчатое снижение температуры старения приводит к росту магнитных свойств. Повышение температуры старения после 2 ступени на температуру предыдущей ступени или на 5-10 °С текущей температуры старения приводит к снижению магнитных свойств. Таким образом, снижая или повышая температуры старения, возможно с высокой точностью – до 1-2 единиц  $H_c$  кА/м и 0,4-0,7 Тл -  $B_r$  – управлять магнитными свойствами сплава.

На первой ступени старения доминирует процесс образования и роста частиц. На второй и третьей ступенях происходит в малой степени



образование новых частиц, изменятся состав фаз [6, 29]. На последних ступенях старения доминируют процессы концентрационного расслоения, которые оказывают большее влияние на величину  $H_c$ . Снижение индукции на ступенях старения 2–5 связано со смыканием частиц  $\alpha_1$ -фазы, что является неблагоприятной конфигурацией частиц [1].

Установлено повышение твердости образцов с увеличением количества циклов старения (табл. 4.8), что в совокупности с анализом размеров частиц  $\alpha_1$ -фазы (рис. 45) указывает на протекание процессов дораспада твердого раствора и повышения уровня напряжений за счет увеличения разницы периодов решетки фаз. [1].

С целью изучения изменения фазового состава сплава 22X15K4MC при легировании 2,9% и 8,8% сплава KC25ДЦ было проведено рентгенофазовое исследование образцов после закалки и старения (рис.46-47).

На рентгенограмме образца исходного сплава после закалки присутствует  $\alpha$  - фаза,  $2\theta=52,2^\circ$ . Многоступенчатое старение приводит к существенному росту магнитных свойств. Фазовый состав после 7 ступеней старения претерпевает некоторые изменения. В процессе старения происходит расслоение пика  $\alpha$  – фазы на две изоморфные:  $\alpha_1$  – фазу, обогащенную FeCo, и  $\alpha_2$  – фазу на основе FeCr. Это хорошо заметно на сплаве 22X15K4MC (рис.46) по увеличению полуширины пиков интенсивности  $\alpha$  – фазы  $52,24^\circ$  и подтверждается результатами микроструктурного анализа (рис. 43, а, б). Однако, увеличение полуширины пиков отсутствует на сплавах с добавкой KC25ДЦ (рис. 47-48). На рентгенограммах сплавов, содержащих добавки KC25ДЦ после закалки и старения, обнаружен пик  $\sigma$ -фазы,  $2\theta=51,36^\circ$ , который отсутствует на исходном образце после закалки (рис.46). Это может свидетельствовать о снижении устойчивости твердого раствора в связи с введением легирующих добавок.

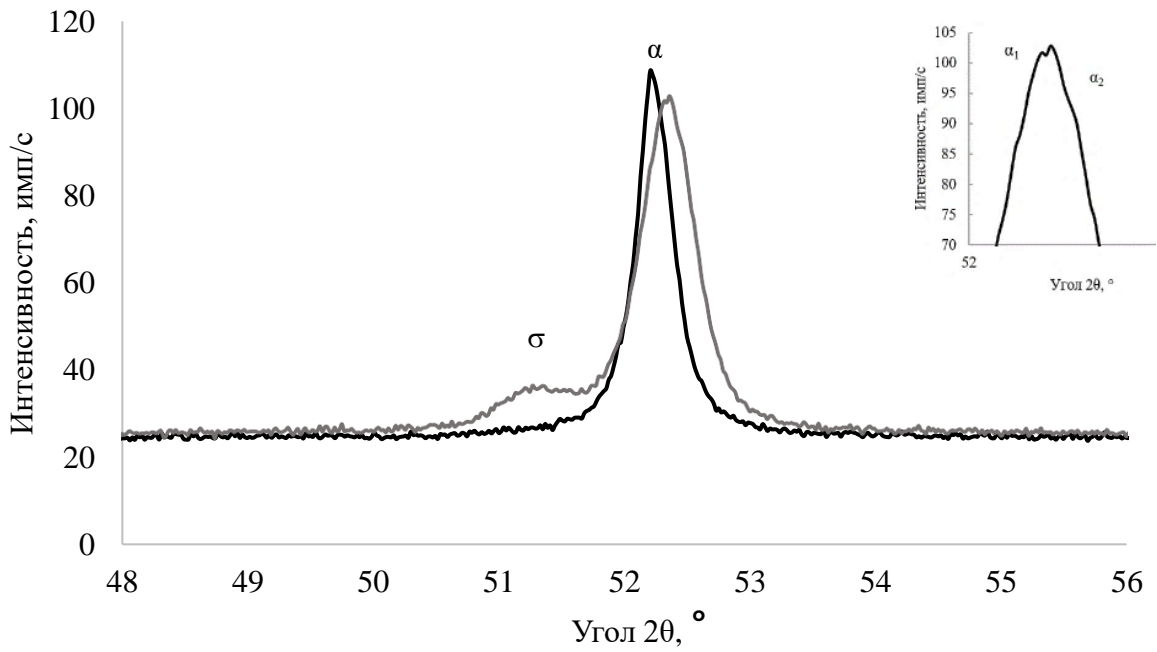


Рисунок 46. Фазовый состав сплава 22X15K4МС после закалки (черная) и ТМО (серая)

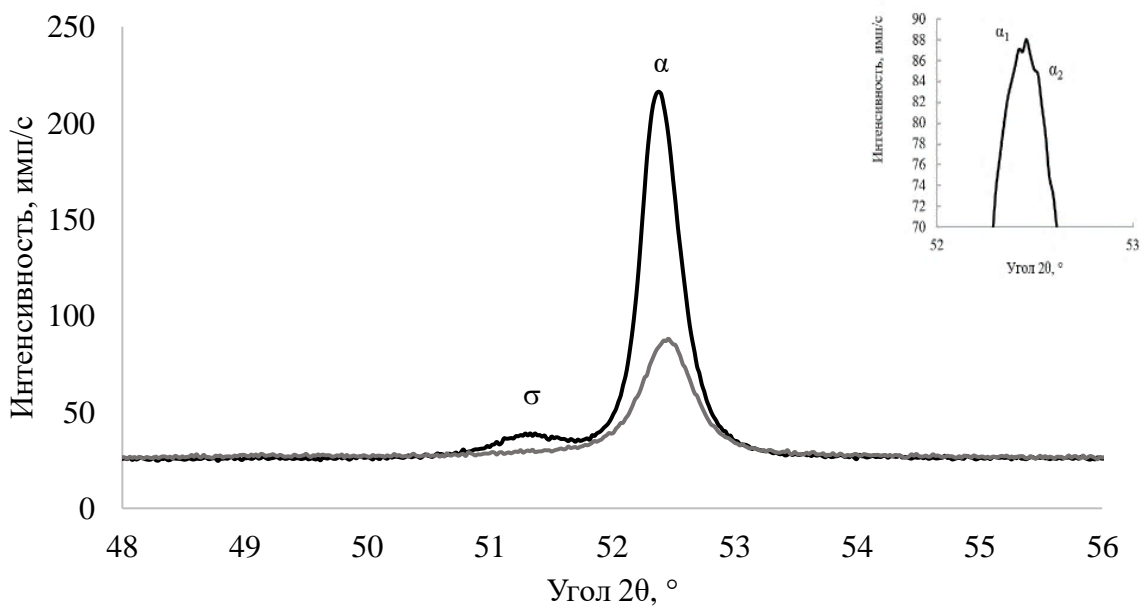


Рисунок 47. Фазовый состав сплава 22X15K4МС + 2,9% КС25ДЦ после закалки (черная) и ТМО (серая)

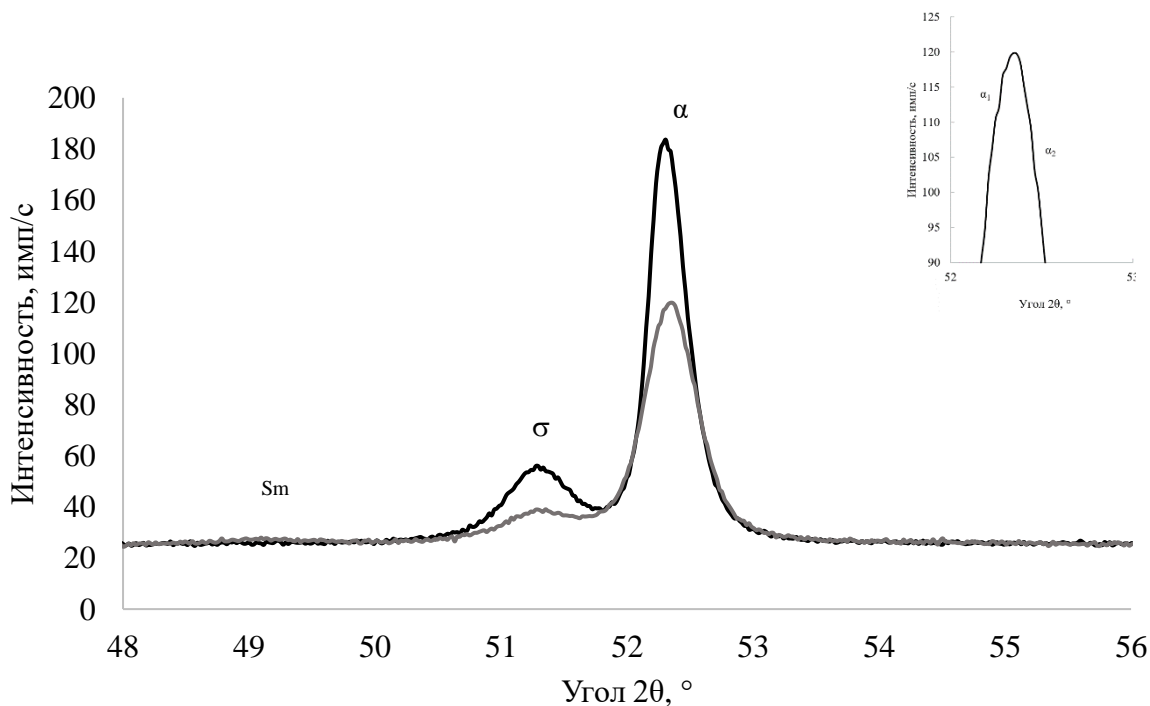


Рисунок 48. Фазовый состав сплава 22X15K4MC + 8,8 % KC25DC после закалки (черная) и ТМО (серая)

«Слабый пик фазы самария с гексагональной кристаллической решеткой показан при  $2\theta=49,2^\circ$ », – объясняется низкой концентрацией Sm в добавке KC25DC (23-25%). Низкое содержание фазы Sm, имеющей при этом высокие значения константы кристаллической анизотропии и намагниченности насыщения, приводит к росту магнитной анизотропии легируемого сплава, что способствует повышению магнитных характеристик [48].

Из данных рентгенофазового анализа таблицы 4.9, видно, что параметры решетки  $\alpha$  – фазы исходного сплава и сплавов с добавками равны и составляют,  $a=2,87 \text{ \AA}$ . Межплоскостное расстояние при легировании сплава 22X15K4MC уменьшается: после закалки  $d$  составляет 2,032, в сплаве с 2,9%KC25DC  $d=2,027$ , в сплаве с 8,8 %KC25DC  $d=2,029$ . Уменьшение параметра решетки и межплоскостного расстояния может говорить о том, что растворения Sm в твердом растворе не происходит.

Таблица - 4.9 Параметры решеток гребневых сплавов

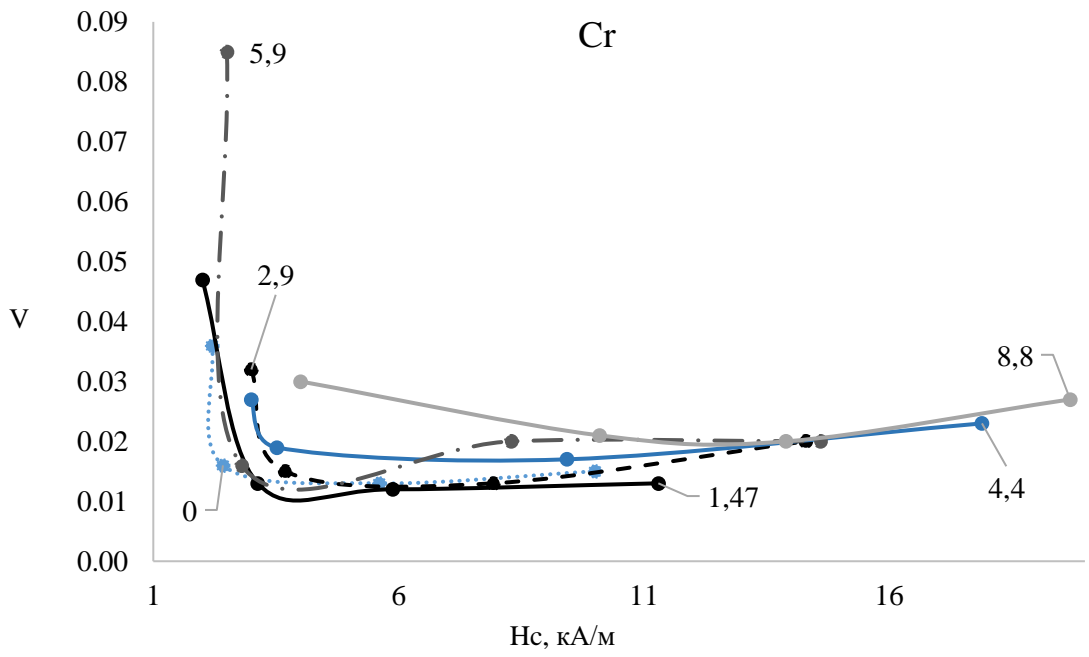
Сплав	Состояние	Фаза	$2\theta$	Межплоскостное расстояние, d	Параметр решетки, a Å
22X15K4MC	Закалка	$\alpha$	52,24	2,032	2,874
	Старение	$\alpha$	52,38	2,027	2,867
	Закалка	$\sigma$	-	-	-
	Старение		51,38	2,066	3,578
22X15K4MC+ 2,9%KC25ДЦ	Закалка	$\alpha$	52,38	2,027	2,866
	Старение	$\alpha$	52,43	2,024	2,861
		Sm	49,2	11,68	3,6199
	Закалка	$\sigma$	51,4	2,066	3,578
Старение	-		-	-	
22X15K4MC+ 8,8%KC25ДЦ	Закалка	$\alpha$	52,32	2,029	2,870
	Старение	$\alpha$	52,34	2,027	2,864
		Sm	49,2	11,68	3,6199
	Закалка	$\sigma$	51,32	2,066	3,579
	Старение		51,45	2,066	3,577

### 4.3 Влияние концентрационной неоднородности на магнитные свойства при старении

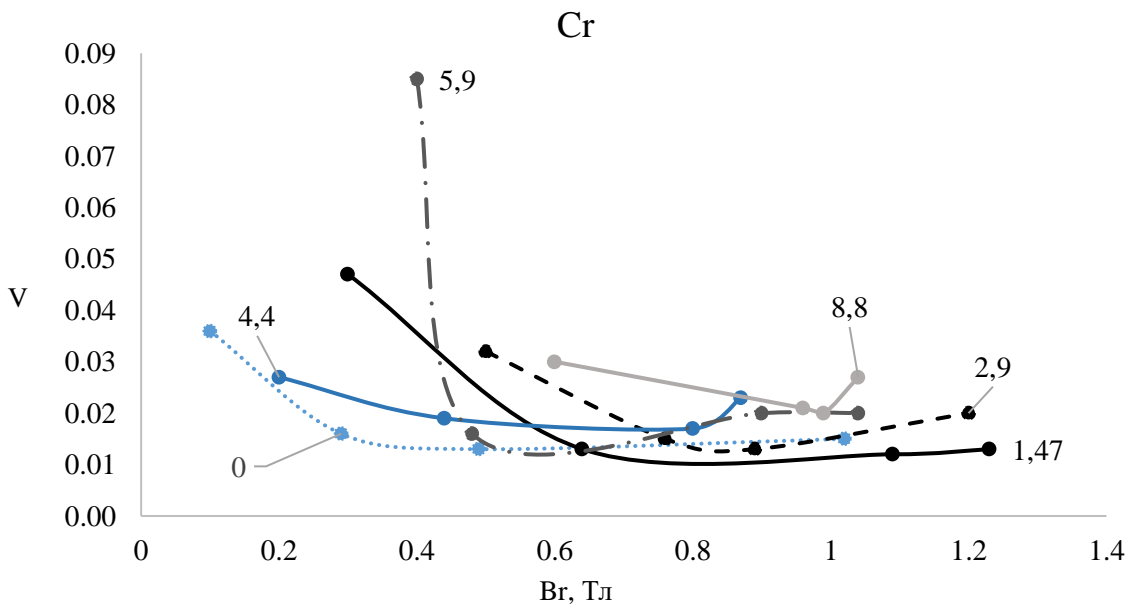
Определены зависимости магнитных свойств исследуемых сплавов от концентрационной неоднородности Cr, Co, Mo, Sm после закалки и ТМО при 670°C-20 мин, 640°C-40 мин, 600°C-40 мин (рис.49-52). Согласно графикам, зависимость магнитных свойств от концентрационной неоднородности немонотонна. После закалки  $V_{Cr}$  у сплава без добавки составляет 0,04, для сплава с 2,9% КС25ДЦ  $V_{Cr}=0,032$ , наибольшая  $V_{Cr}$  у сплава, с 5,9% КС25ДЦ.

На первых ступенях старения происходит снижение  $V$  у всех сплавов и для всех элементов (рис. 49-52). Это может быть связано с несколькими причинами. Во-первых, размер возникающих областей  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  фаз меньше радиуса излучения прибора микрорентгеноспектрального анализатора (МРСА). Во-вторых, их количество незначительно, а метод статистический. В-третьих, на начальном этапе распада  $\alpha$  – твердого раствора происходит образование очень близких по составу фаз  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , что ниже чувствительности метода МРСА [1]. В-четвертых, на начальном этапе старения  $V$  может понижаться, т.к. на процесс расслоения накладывается концентрационная неоднородность, существующая изначально в твердом растворе, поэтому фазам с повышенной концентрацией хрома или кобальта, образовываться энергетически наиболее выгодно в областях где их изначально было больше. Таким образом, содержание элемента в образовавшейся фазе может быть ниже, чем в области с его повышенной концентрацией в твердом растворе.

Ниже некоторой температуры 660-640 °С происходит активное расслоение твердого раствора и резкое изменение состава фаз  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  [1], о чем свидетельствует рост концентрационной неоднородности (рис.49-52).

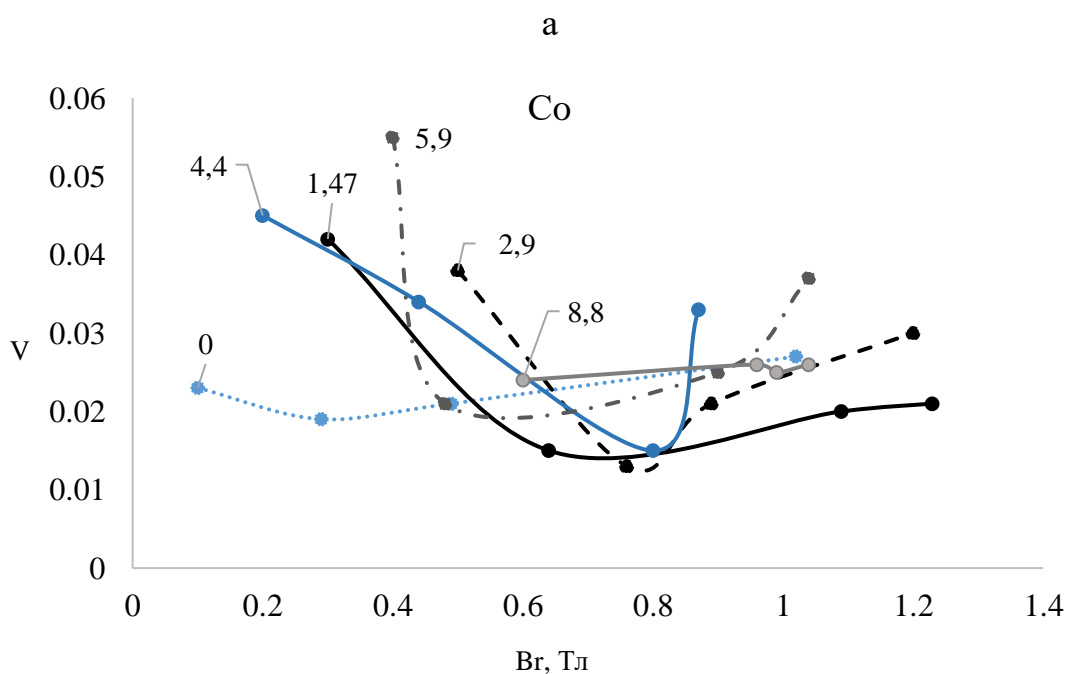
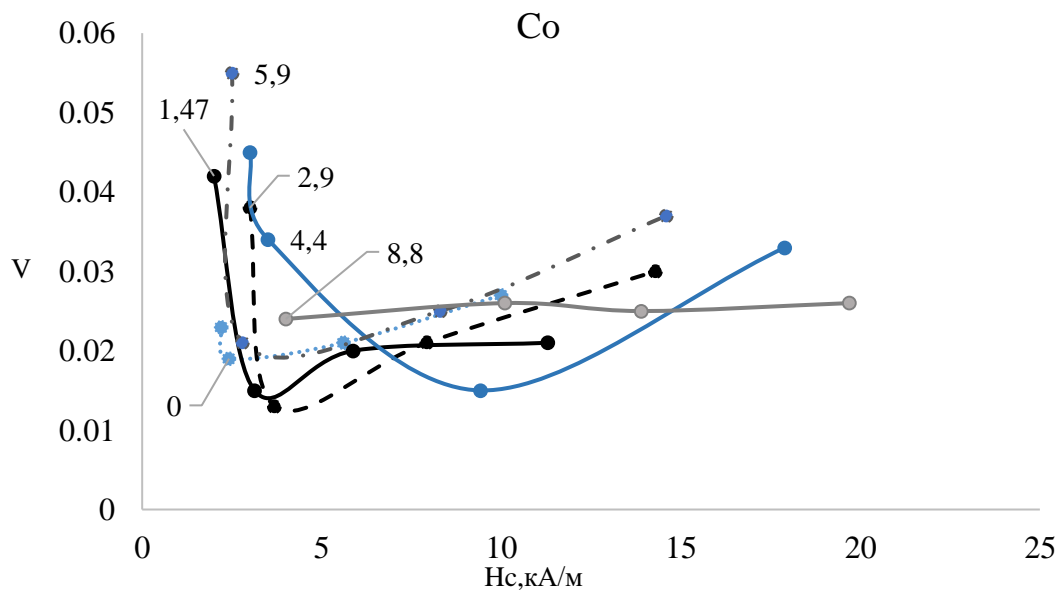


а



б

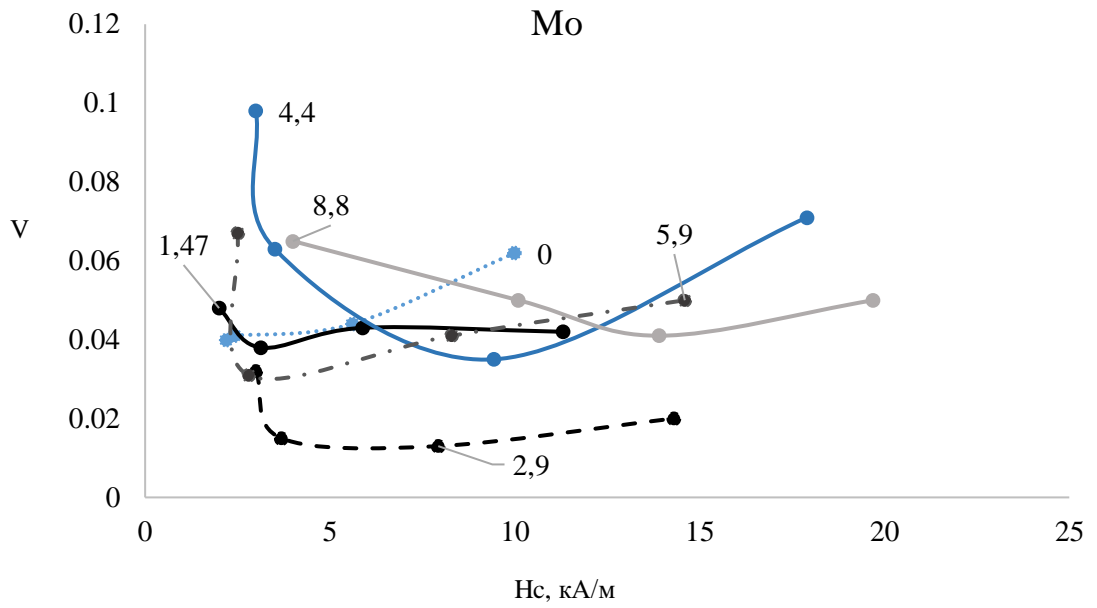
Рисунок 49. Зависимость, связывающая  $H_c$  (а) и  $B_r$  (б) от  $V_{Cr}$  при старении с приложением магнитного поля.



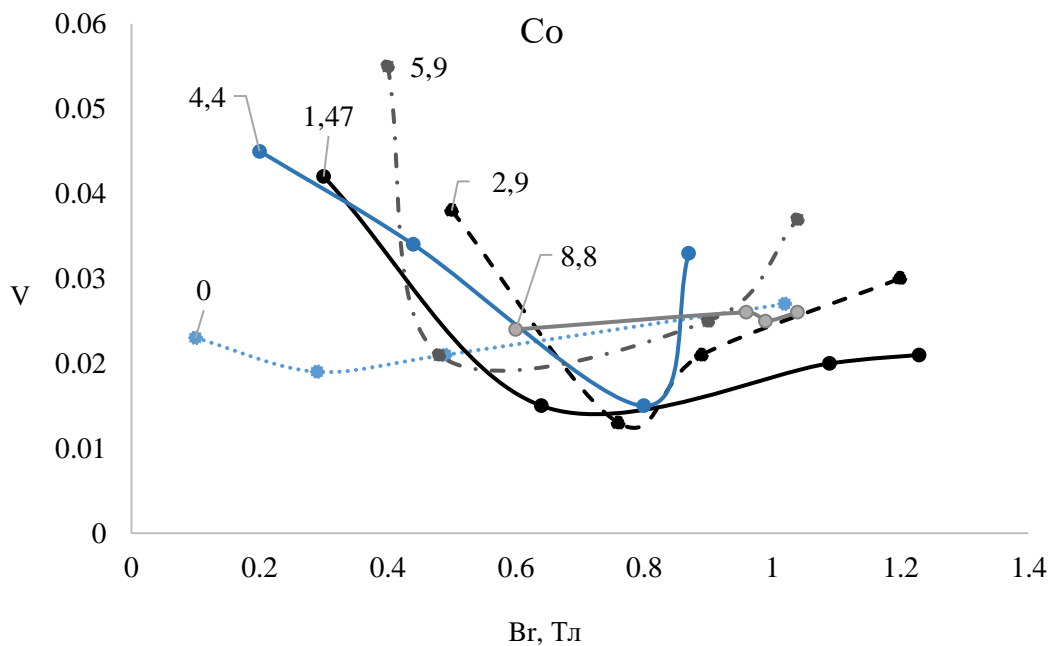
б

Рисунок 50. Зависимость, связывающая, а -  $H_c$  и б -  $V_r$  от  $V_{Co}$  при старении с приложением магнитного поля

Самые низкие значения концентрационной неоднородности молибдена были получены у сплава с 2,9% добавки КС25ДЦ.



а



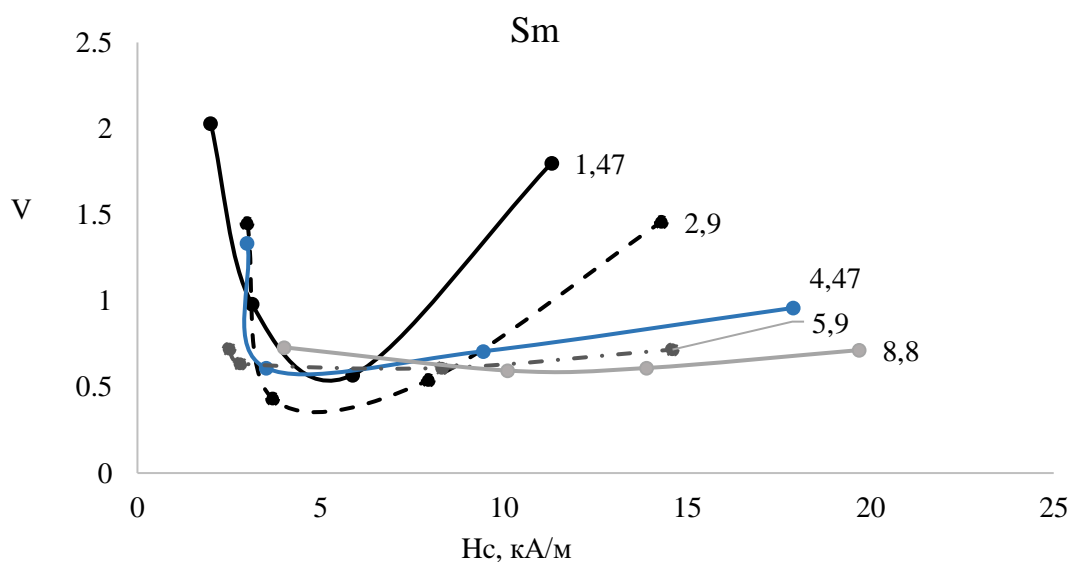
б

Рисунок 51. Зависимость, связывающая, а -  $H_c$  и б -  $B_r$  от  $V_{Mo}$  при старении с приложением магнитного поля

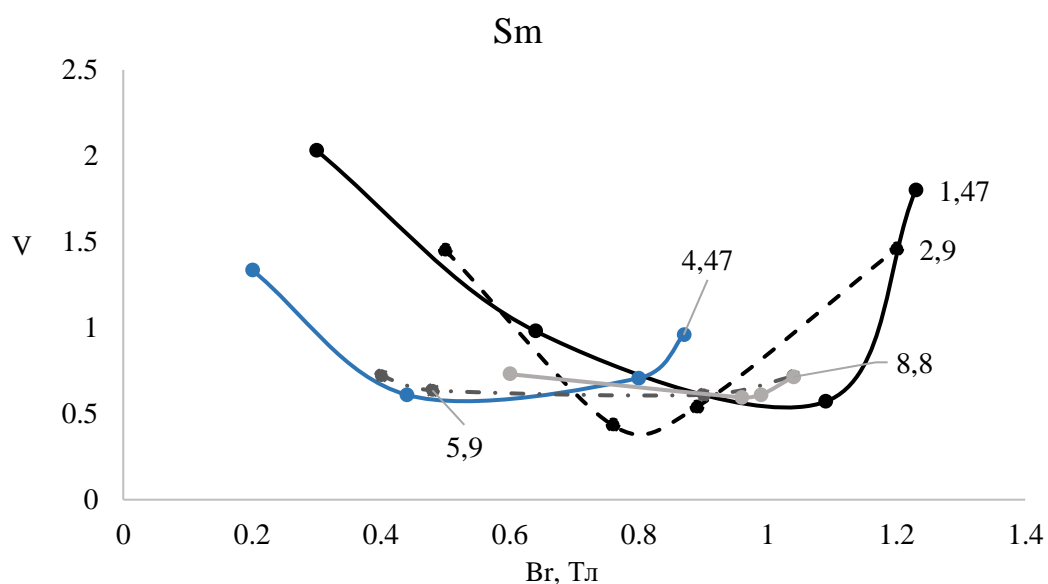
Зависимости магнитных свойств от  $V_{Sm}$  имеет немонотонный характер. Концентрационная неоднородность  $S_m$  после закалки снижается до температуры 640 °С, а после чего снова возрастает. Снижение  $V_{Sm}$  при старении может быть связано с процессами упорядочения, т.е. образования



новой фазы на основе соединений Fe(Co, Sm, Cr) и Sm(Cr). При продолжении процесса старения  $V_{Sm}$  возрастает из-за процессов слияния и сферодизации частиц (рис.37, д). Повышение концентрации добавки КС25ДЦ приводит снижению колебания  $V$  из-за более равномерного распределения добавки в структуре.



а



б

Рисунок 52. Зависимость, связывающая, а -  $H_c$  и б -  $B_r$  от  $V_{Sm}$  при старении с приложением магнитного поля

Таким образом, растворенные в  $\alpha$  – твердом растворе элементы, расположенные однородно, при старении перераспределяются в фазы.  $\alpha_1$ -обогащается кобальтом,  $\alpha_2$  - фаза обогащается хромом, следовательно, где-то их концентрация повышается, а в каких-то областях снижается. В связи с этим процесс старения и перераспределения элементов неизбежно повышают  $V$ .

#### 4.4 Фазовые переходы и температурная стабильность свойств магнитотвердых гребневых сплавов

Для определения кинетики фазовых превращений исследуемых сплавов использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Использование данного метода позволило определить влияние добавок самария на интервал фазовых превращений. ДСК кривые были построены для сплава 22Х15К4МС без добавок (рис.53), сплава с 2,9% КС25ДЦ (рис.54), 8,8% КС25ДЦ (рис.55) и для сплава КС25ДЦ (рис.56).

Тепловые эффекты при нагреве закаленных образцов исходного состава и с добавкой 2,9% КС25ДЦ имеют близкую динамику (рис.53, 54): превращения в обоих сплавах протекают в интервале 500-1100 °С. При температуре 500°С в сплавах начинается спинодальный распад  $\alpha$ -фазы на сильномагнитную и слабомагнитную фазы, характеризующийся поглощением тепла. Интервал температур 555°С – 600 °С относится к процессу максимального роста остаточной магнитной индукции магнитотвердых сплавов. Добавка КС25ДЦ не оказала существенного влияния на положение первого локального экстремума в области 520°С. При 670-680 °С начинается процесс выделения  $\sigma$  фазы из твердого раствора. Соответствующий локальный экстремум у обоих сплавов в области 700°С. Температура третьего локального экстремума для сплава без добавки составляет 830°С для сплава с добавкой 2,9% - 848°С, 8,8% КС25ДЦ – 800 °С соответственно. Для сплава 22Х15К4МС с добавкой 2,9% КС25ДЦ (рис.54) при температуре 300 °С наблюдается перегиб кривой, который отсутствует у сплава без добавки. Такой же пик имеется на ДСК кривой сплава КС25ДЦ (рис.56) при температуре 275 °С. Согласно исследованию [11, 115] распад  $\text{SmCo}_7$  на фазы  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  происходит при температурах 700-750°С, что подтверждается кривой ДСК сплава КС25ДЦ (рис. 56). Высококоэрцитивное состояние в сплаве достигается в результате

перераспределения элементов между фазами  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  и  $\text{SmCo}_5$  в процессе медленного охлаждения от 850 до 400 °С [116].

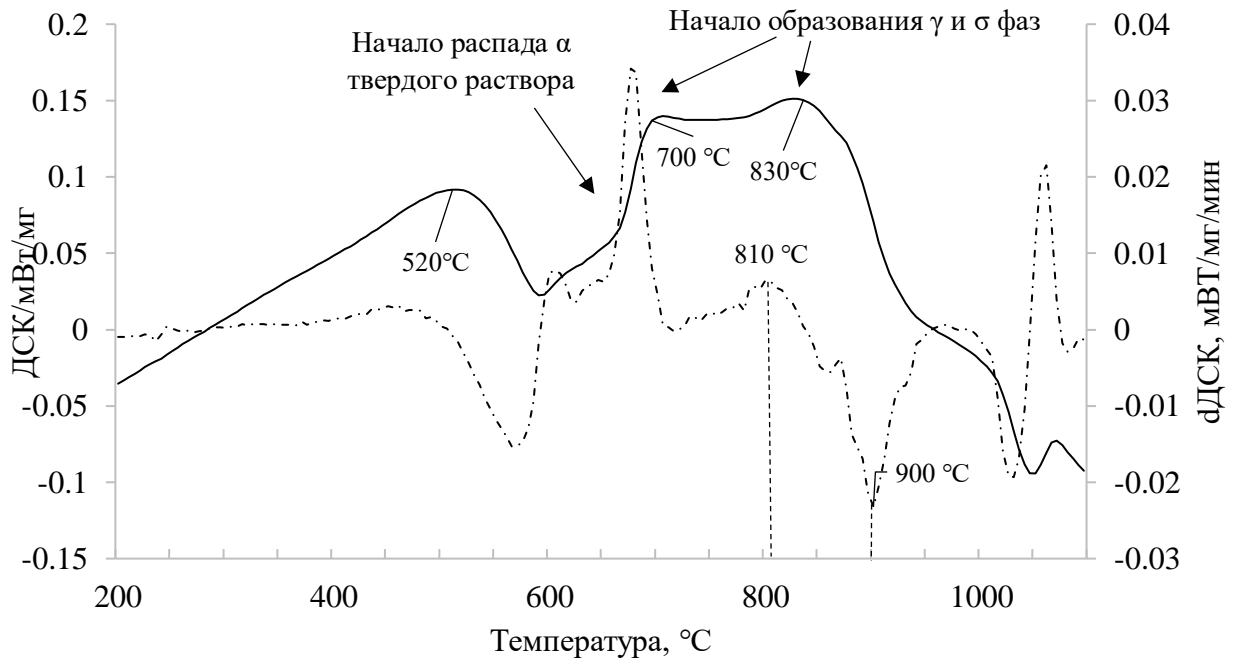


Рисунок 53. Кривые ДСК при нагреве (сплошная) и  $d$ ДСК (штрих-пунктирная) сплава при нагреве со скоростью 10°С/ мин.

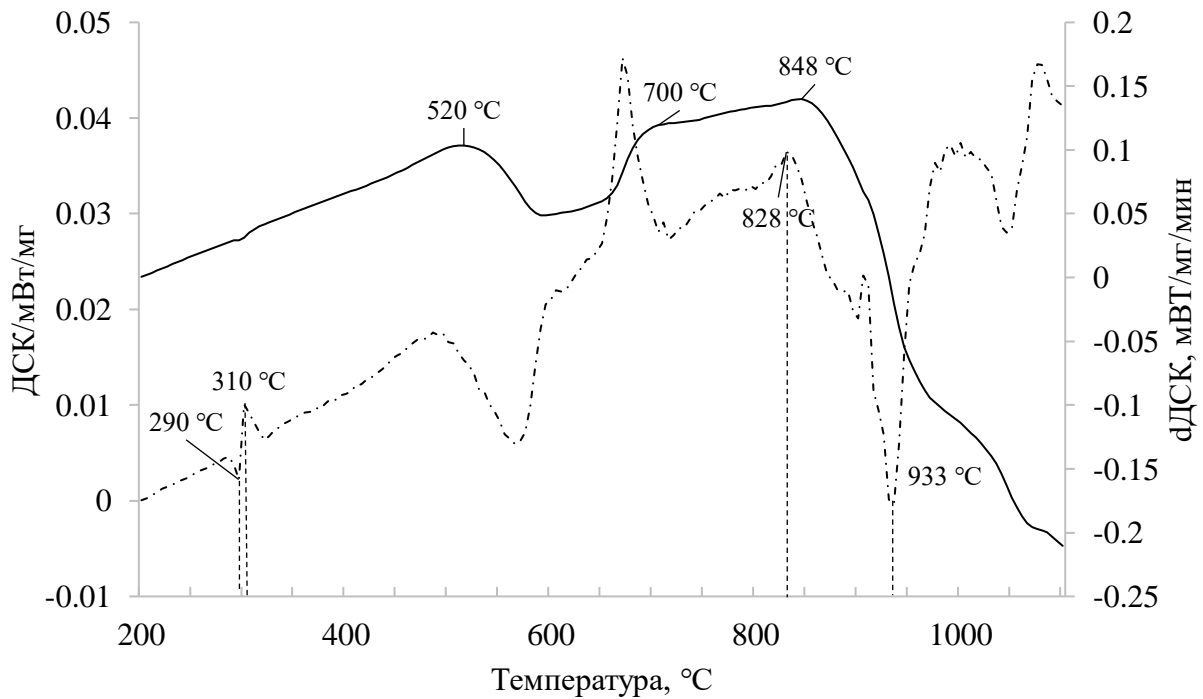


Рисунок 54. Кривые ДСК при нагреве (сплошная) и  $d$ ДСК (штрих-пунктирная) сплава 22X15K4МС + 2,9 %КC25ДЦ при нагреве со скоростью 10°С/ мин.

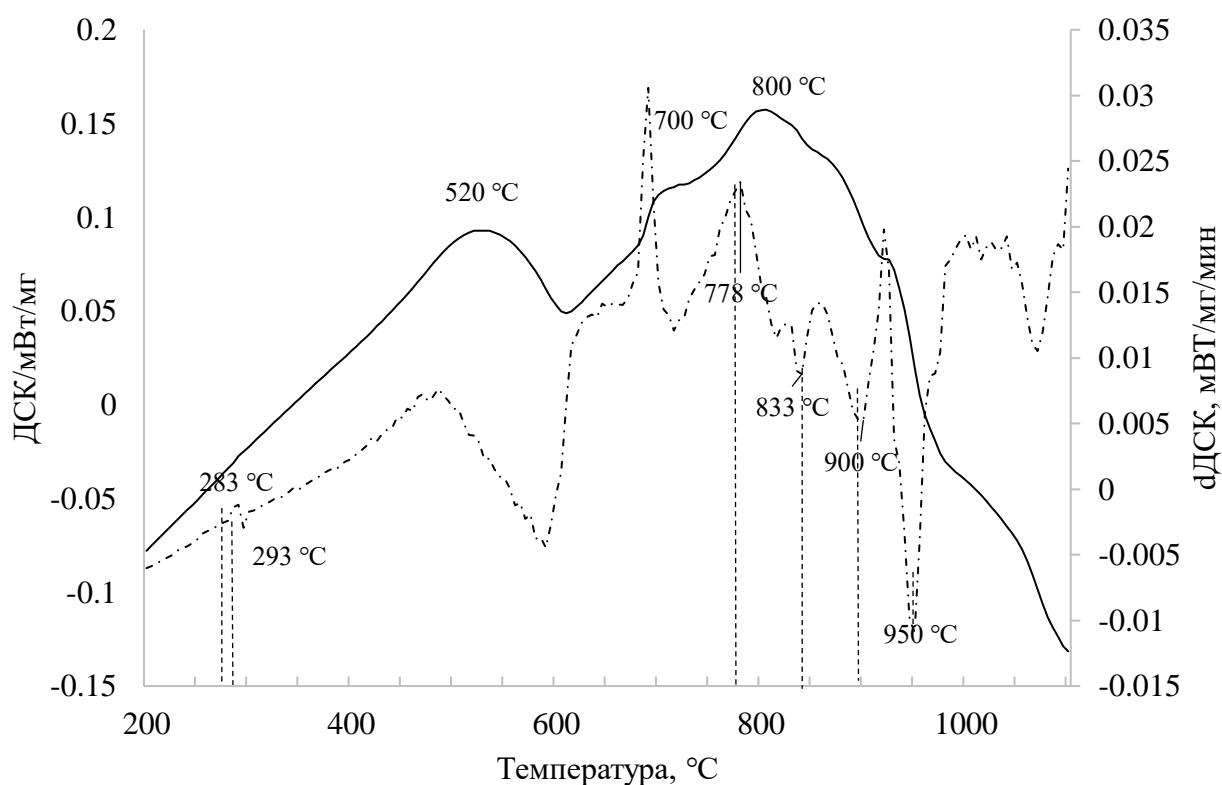


Рисунок 55. Кривые ДСК при нагреве (сплошная) и dДСК (штрих-пунктирная) 22X15K4МС + 8,8%КС25ДЦ при нагреве со скоростью 10°C/МИН.

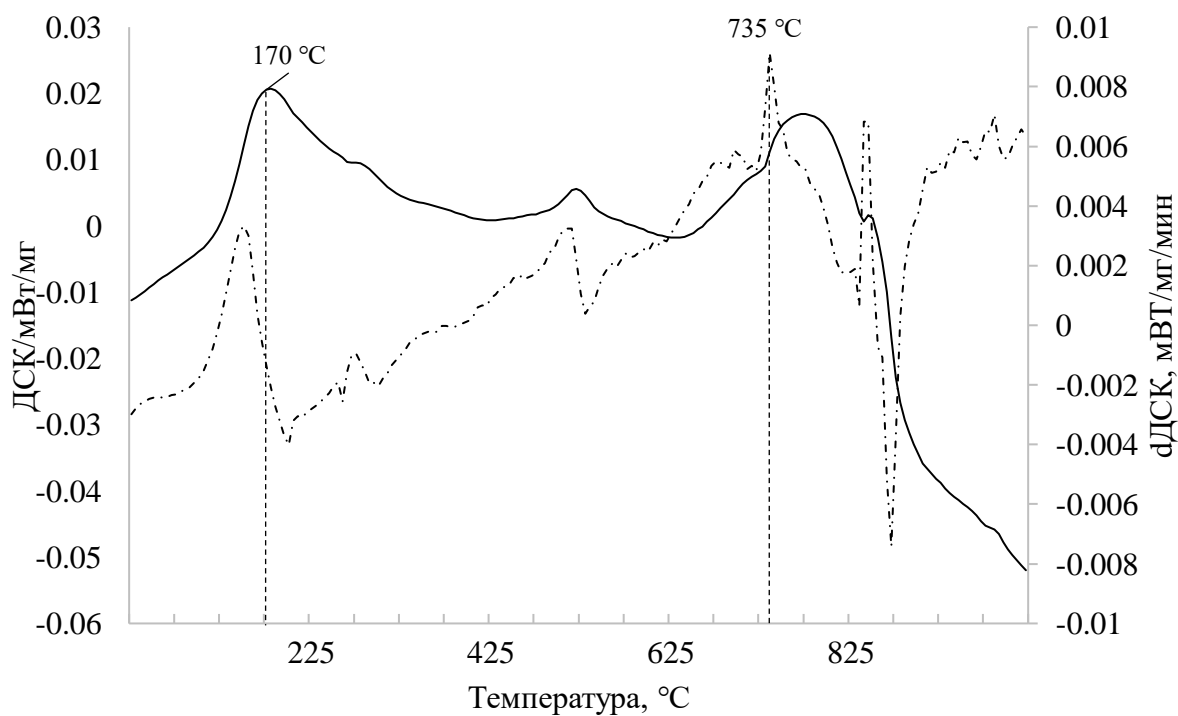


Рисунок 56. Кривые ДСК при нагреве (сплошная) и dДСК (штрих-пунктирная) сплава КС25ДЦ при нагреве со скоростью 10°C/МИН.

В исходном сплаве при температурах 810-900°С происходит превращение, соответствующее выделению  $\sigma$  – фазы. В сплаве с добавками температурный интервал этого превращения смещается для сплава с 2,9% КС25ДЦ до 828-933 °С (рис.54) и до 778-950 °С для сплава с 8,8% КС25ДЦ (рис.55).

Таким образом, добавка КС25ДЦ до 8,8 % не оказывает существенного влияния на температуры распада  $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ , однако, сдвигает температуры превращений в интервале 800-950 °С. Кроме того, добавка КС25ДЦ при 280-310°С приводит к возникновению в сплаве превращений, не характерных для сплава 22Х15К4МС. При соединении переходных металлов (ПМ) с редкоземельным (РЗМ), температура ферромагнитного превращения определяется решеткой ПМ, а кристаллическая анизотропия обуславливается решеткой РЗМ [63], что подтверждают результаты ДСК исследования.

Преобразования в сплаве 22Х15К4МС с добавками являются необратимыми, о чем свидетельствуют кривые охлаждения (рис.57).

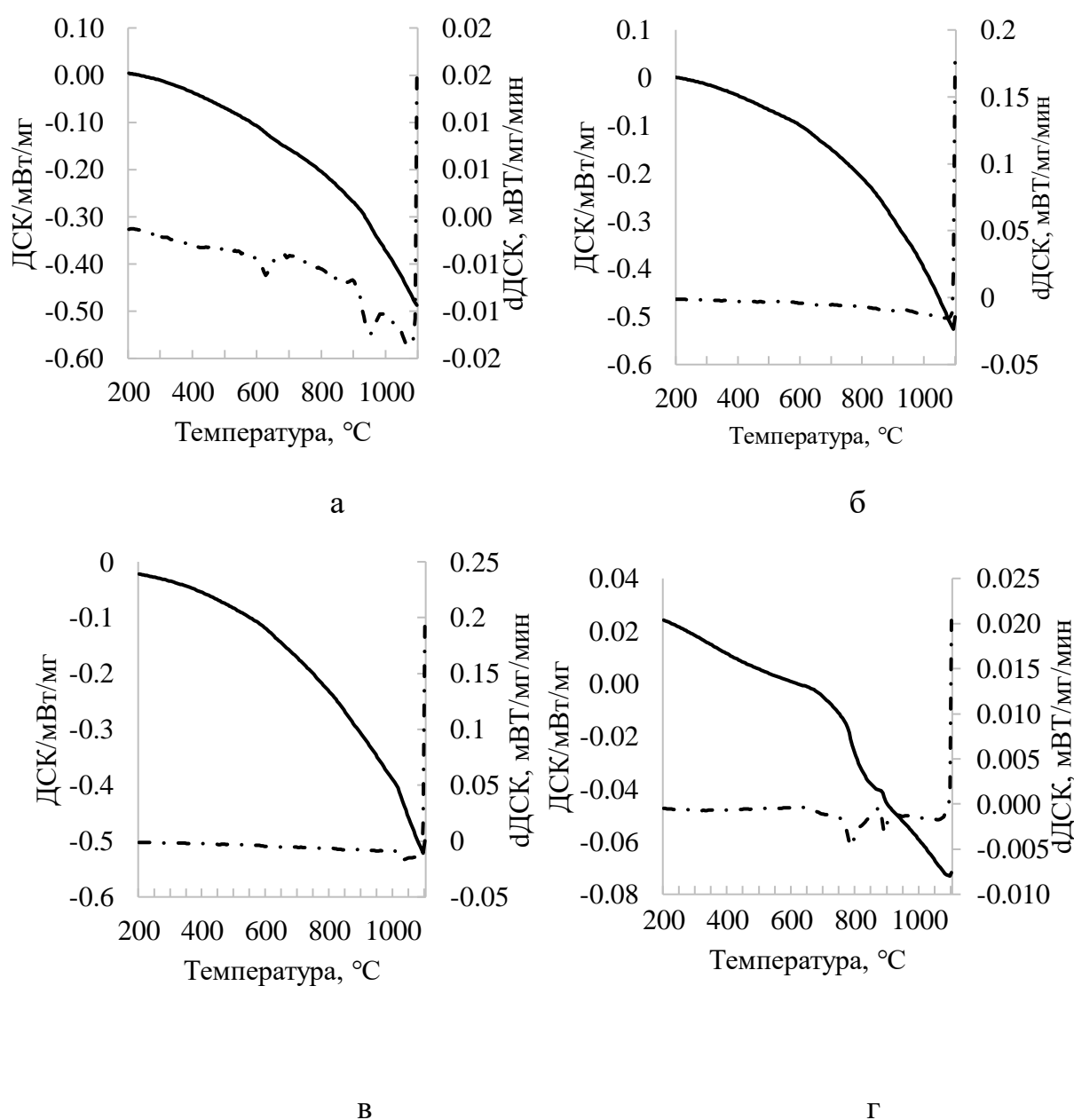


Рисунок 57. Кривые ДСК при охлаждении (сплошная) и dДСК (штрихпунктирная) сплавов, а - 22Х15К4МС, б - 22Х15К4МС+ 2,9 %КС25ДЦ, в - 22Х15К4МС+ 8,8%КС25ДЦ, г - КС25ДЦ

Вопрос стабильности магнитных характеристик сплавов на основе системы Fe-Cr-Co изучен недостаточно [127, 128]. Надежность навигационных приборов, работающих в условиях перепадов температур,

зависит от температурной стабильности магнитных свойств магнитотвердых сплавов, которая определяется температурой Кюри и связана с механизмами перемангничивания и самопроизвольного размагничивания [129]. Большое влияние на стабильность магнитных свойств оказывает доменная структура. В работе [130] было выявлено, что термическое воздействие на при 650 °С в течении 5 минут приводит к упорядочению строения доменной структуры, так как происходит перестройка атомов, вызывающая изменение структуры стенок Блоха [128]. Размагничивающее магнитное поле приводит к разупорядочению структуры и разрушению доменов.

Изучено влияние добавки сплава КС25ДЦ на стабильность основных характеристик магнитных свойств при повышении температуры от 20 °С до 150 °С, (рис. 58-59) [131]. При повышении температуры нагрева наблюдается тенденция роста коэрцитивной силы и магнитной энергии до определенного уровня, что подтверждается и другими исследованиями [132] кроме образцов с 5,9, 8,8% КС25ДЦ. При 110 °С происходит снижение свойств на образцах с 1,47, 5,9, 8,8 % КС25ДЦ. На образцах с 0, 2,9 и 4,4% добавки рост свойств продолжается (рис.58, 60).



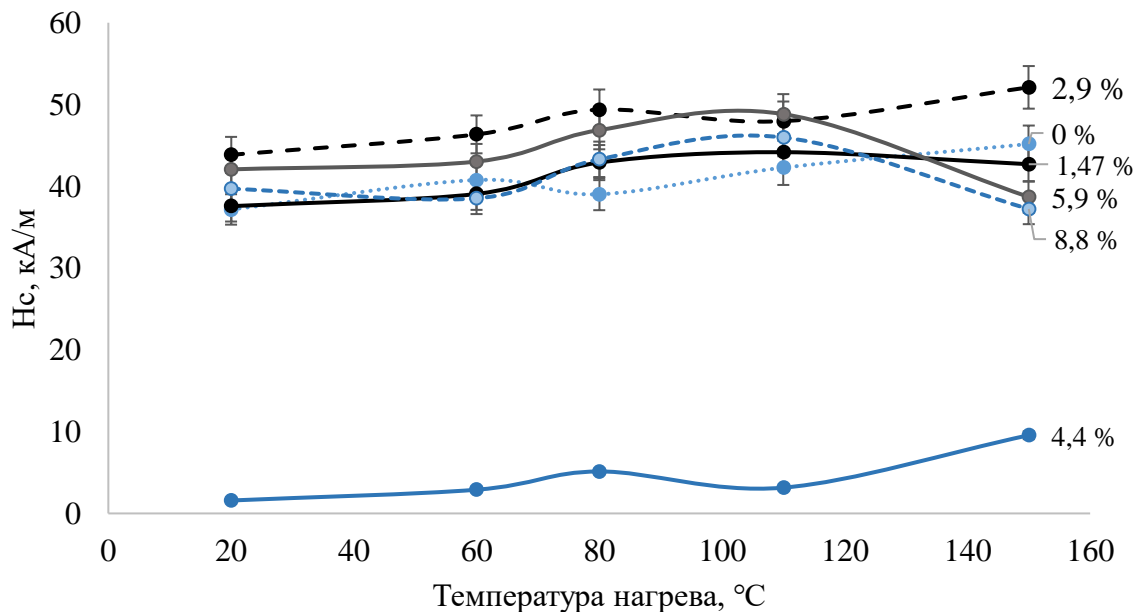


Рисунок 58. Изменение  $H_c$  при нагреве сплавов 22X15K4MC и 22X15K4MCЧ на 20, 60, 80, 110 и 150 °C (цифрами указана концентрация добавки, %)

Магнитная индукция на всех образцах имеет тенденцию снижения при повышении температуры нагрева [133].

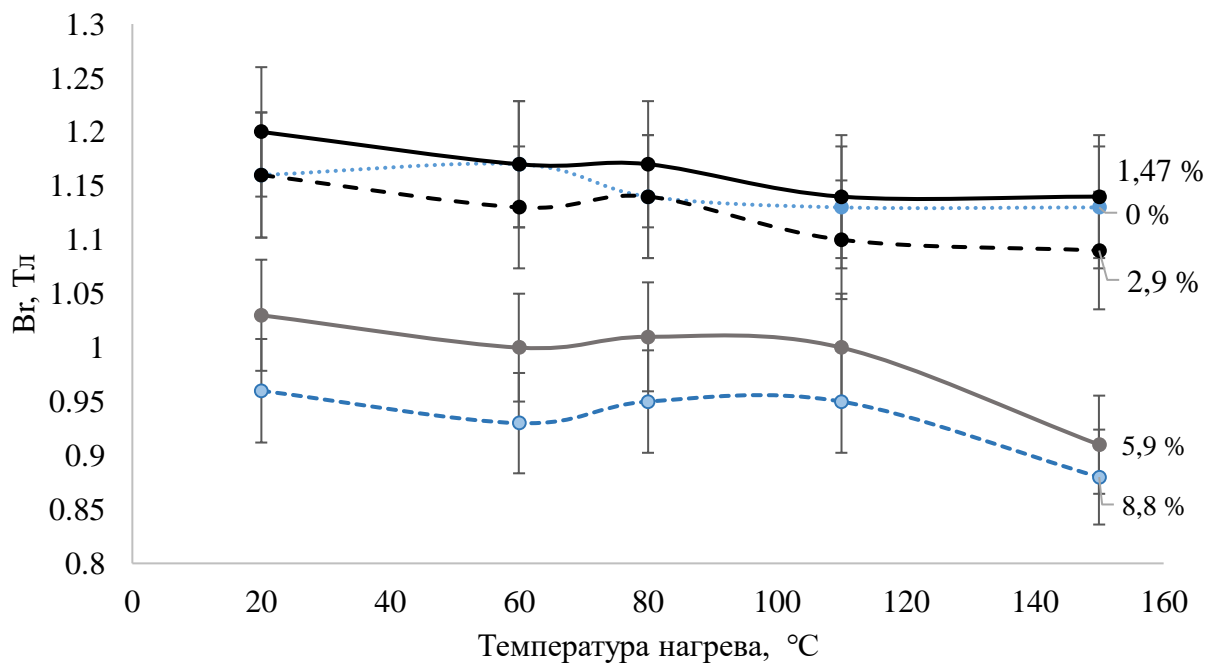


Рисунок 59. Изменение  $B_r$  при нагреве сплавов 22X15K4MC и 22X15K4MCЧ на 20, 60, 80, 110 и 150 °C (цифрами указана концентрация добавки, %)

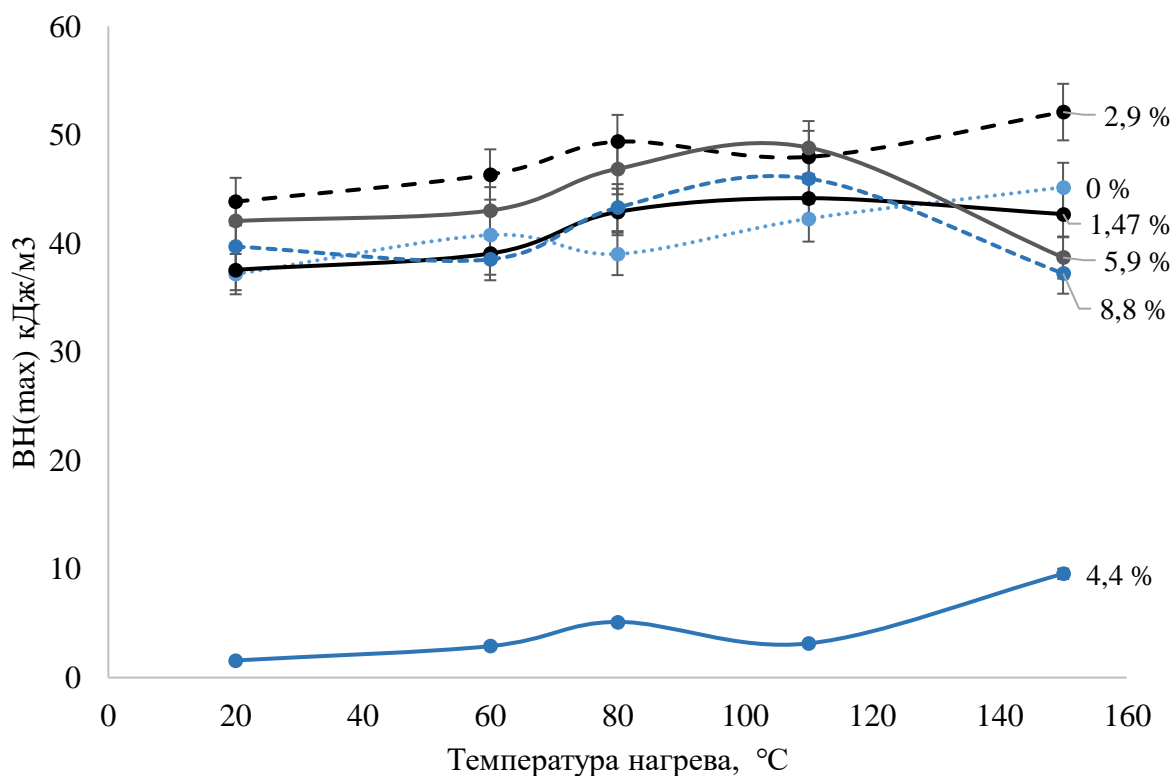


Рисунок 60. Изменение  $(BH)_{max}$  при нагреве сплавов 22X15K4MC и 22X15K4MCЧ на 20°C, 60°C, 80°C, 110°C и 150 °C (цифрами указана концентрация добавки, %)

По мнению авторов работы, [134] изменение магнитных свойств при нагреве не связано с трансформацией формы и размеров  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  фаз, а происходит из-за увеличения разницы их составов, а именно миграции Cr.

Одним из способов повышения температурной стабильности магнитов может быть комбинирование материалов с разными температурными коэффициентами индукции (ТКИ) [135]. Известно, что магниты на основе системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr и Sm-Co, имеющие ТКИ на уровне -0,035%/°C при 300 °C [135, 136] и превосходящие магниты системы Nd-Fe-B [137], должны способствовать повышению стабильности магнитных свойств сплава 22X15K4MC.

По методике, представленной в работе [138], для исследуемых сплавов были рассчитаны температурные коэффициенты коэрцитивной силы ( $TK(H_c)$ ),

% / °C), остаточной магнитной индукции ( $TK(B_r)$ , % / °C) и максимальной магнитной энергии ( $TK(BH)_{max}$ , % / °C).

Влияние добавки на  $TK(B_r)$  имеет немонотонный характер и зависит от температуры испытаний (рис.62). При температуре испытаний 60 °C повышение концентрации добавки с 1,47 до 8,8 % приводило к снижению  $TK(H_c)$  и соответственно к росту стабильности коэрцитивной силы сплава (рис.61). При 80°C  $TK(H_c)$  сплавов с добавкой в 1,5 – 2 раза выше  $TK(H_c)$  чем у исходного сплава 22X15K4MC. При температуре 110°C наиболее стабильно показал себя сплав с 2,9 % KC25ДЦ при 150°C с 5,9 и 8,8% KC25ДЦ.

Температурный коэффициент магнитной энергии при 60°C снижался с введением добавки KC25ДЦ, при остальных температурах нагрева увеличивался с повышением концентрации добавки KC25ДЦ до 5,9% (рис.63).

Таким образом, добавка KC25ДЦ приводит к небольшому повышению температурных коэффициентов магнитной индукции и магнитной энергии, однако при некоторых температурах снижает  $TK(H_c)$ .

При всех температурах испытаний температурный коэффициент коэрцитивной силы сплавов с повышением концентрации KC25ДЦ снижался.

Для материалов системы Fe-Cr-Co, применяемых при изготовлении деталей точных приборов, величина  $TK(H_c)$  находится в интервале 0,3-0,5 %/°C [135]. Таким образом установлено, что сплавы, полученные с концентрацией добавки от 1,47 до 2,9% и от 5,9 до 8,8%, не только удовлетворяют этим требованиям, но и имеют еще более низкие значения температурного коэффициента коэрцитивной силы. Температурный коэффициент магнитной индукции сплава 22X15KA ГОСТ 24897-81 в точке  $(BH)_{max}$  %/°C в температурном интервале в интервале 20 до 150 °C составляет -0,022, что выше показателей сплава 22X15K4MC и сплава с 1,47% KC25ДЦ (рис.62).

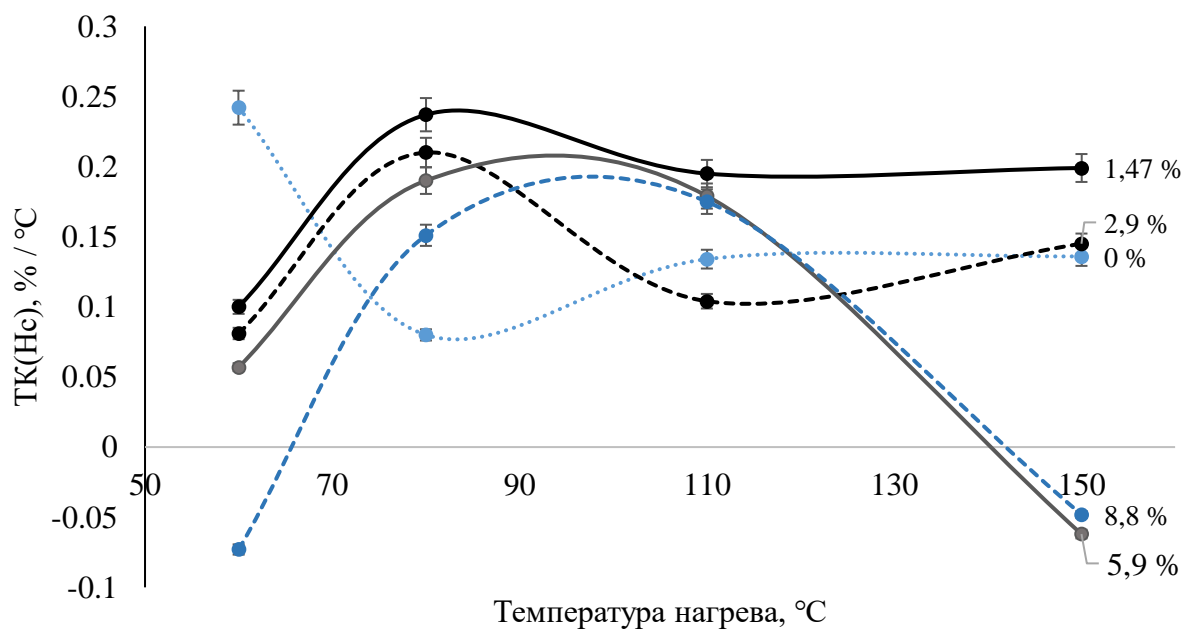


Рисунок 61. Изменение ТК(Hc), % / °С сплавов 22X15K4MC и 22X15K4MCЧ при повышении температуры с 20°С до 150 °С

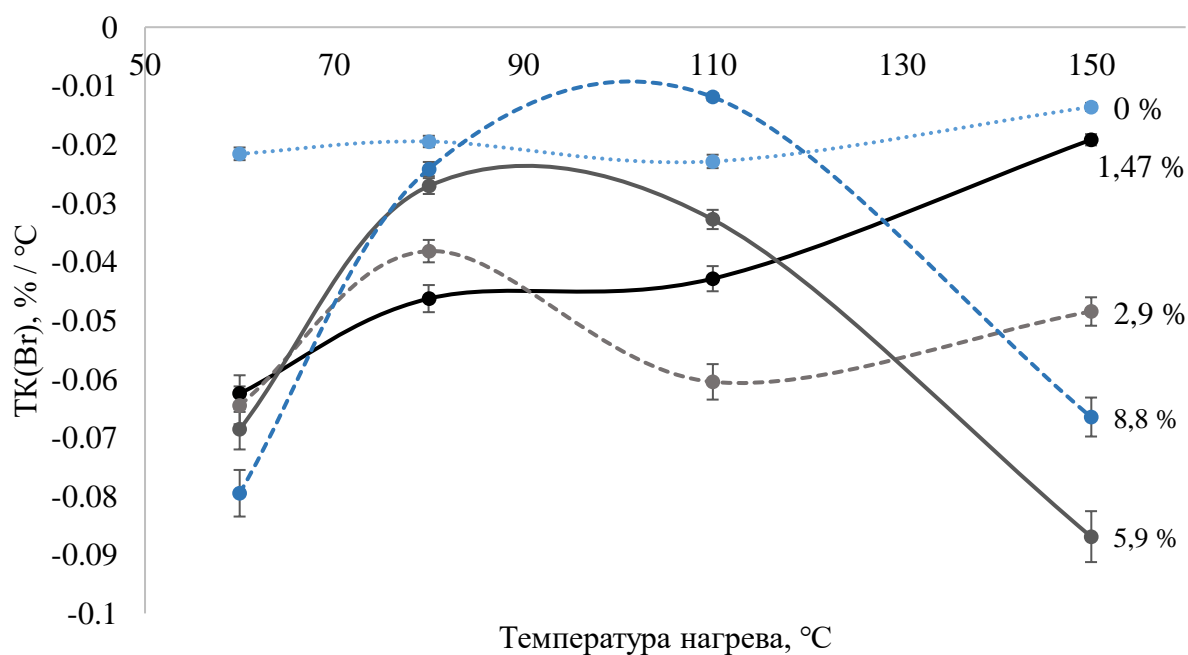


Рисунок 62. Изменение ТК(Br), % / °С сплавов 22X15K4MC и 22X15K4MCЧ при повышении температуры с 20 °С до 150 °С

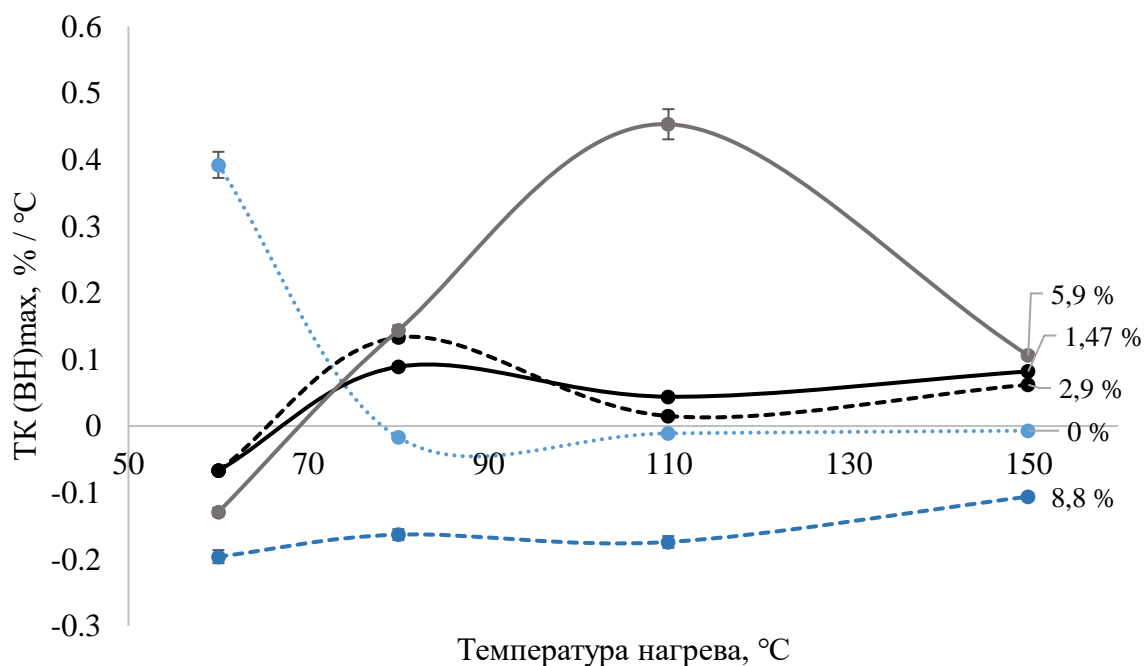


Рисунок 63. Изменение ТК (ВН)<sub>max</sub>, % / °С сплавов 22X15K4МС и 22X15K4МСЧ при повышении температуры с 20 °С до 150 °С

Температурный диапазон испытания приборов установлен от -60 °С до 80 °С. Сплав с концентрацией легирующей добавки 4,4% не соответствует требованиям по температурной стабильности и имеет низкий уровень магнитных свойств, что связано с его структурным состоянием, характеризующимся наличием большого количества  $\sigma$  – фазы.

#### 4.5 Влияние содержания КС25ДЦ на механические свойства

Сплавы на основе системы Fe-Cr-Co зарекомендовали себя как материал, обладающий высокими характеристиками прочности и надежности, хорошо поддающийся механической обработке ( $\sigma_{0,2} \approx 930-1080$  МПа) [139-141]. Однако, такими свойствами сплав обладает только после закалки. Старение сплава, сопровождаемое спинодальным распадом твердого раствора, приводит к повышению его хрупкости [142] что может затруднять последующую механическую обработку.

С целью определения уровня механических свойств, исследуемые сплавы испытывали одноосным растяжением после старения (табл. 2.4) согласно ГОСТ 114-97-84 на испытательной машине INSTRON 5969 (методика 2.2.9). Результат измерений рассчитывали, как среднее арифметическое замеров трех образцов (табл.4.10).

Максимальное значение предела прочности и относительного предела текучести было получено у сплава с 2,9 %КС25ДЦ. Диаграмма растяжения представлена на рисунке 64. При повышении концентрации добавки уровень механических свойств снижался. При концентрации добавки КС25ДЦ 8,8% диаграммы растяжения образцов не имели площадки текучести, поэтому  $\sigma_{0,2}$  не определен.

Таблица - 4.10 Механические свойства сплава 22Х15К4МС с добавкой КС25ДЦ после старения по режиму №2

Содержание добавки КС25ДЦ в %	Средний размер зерна, после закалки мкм	Средний размер зерна, после старения мкм	HRC	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
0	150	70	34	474	382	0,2
1,47	104	93	38	631	486	0,3
2,9	76	49	40	700	550	0,3
4,4	66	55	36	625	524	0,5
5,9	65	57	20	381	340	0,2
8,8	65	76	30	326	-	-

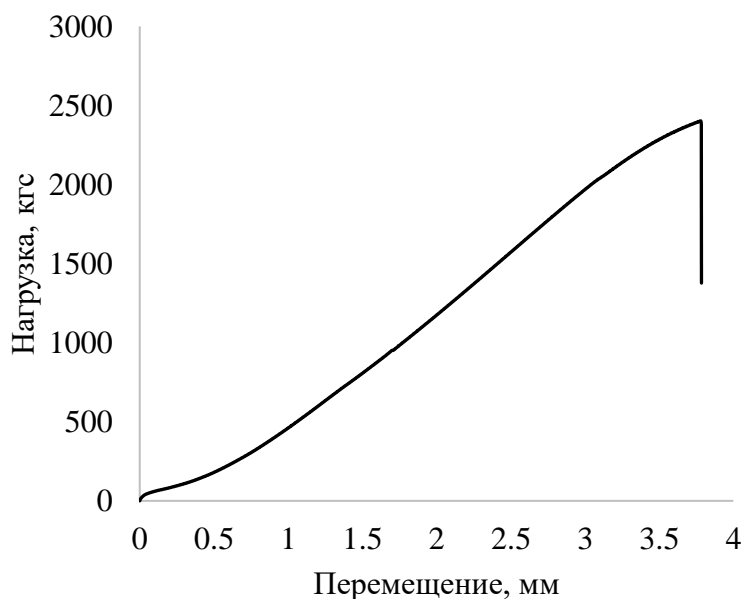
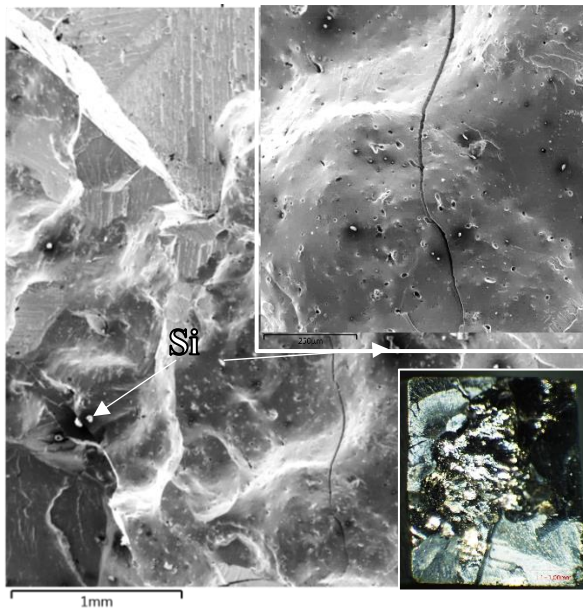
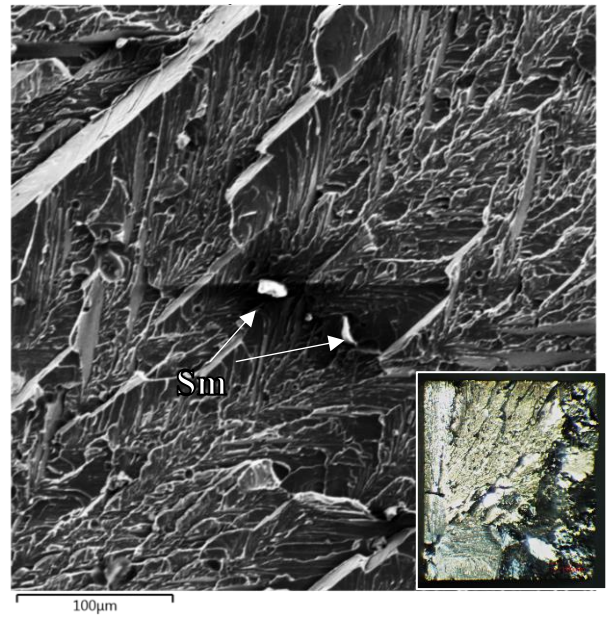


Рисунок 64. Диаграмма растяжения сплава 22Х15К4МСЧ с 2,9% добавки КС25ДЦ

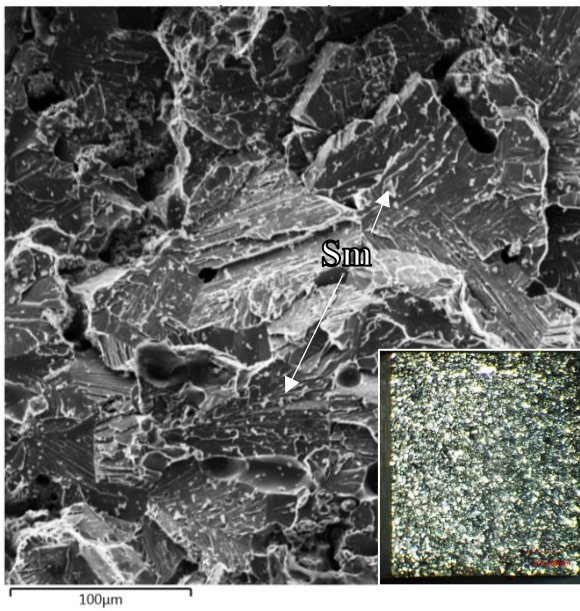
Исследование поверхности разрушения образцов испытанных на растяжение на СЭМ показало, что в микромасштабе характер разрушения является хрупким. Вид излома кристаллический, на поверхности разрушения присутствуют ступеньки – фасетки скола, придающие излому ручьистый узор (рис. 65, а, б, в, е). Особенно заметен ручьистый узор на образце 22Х15К4МС с 1,47% КС25ДЦ. Образец сплава 22Х15К4МС имеет крупное зерно порядка 250-300 мкм (рис.65), разрушение образца является интеркристаллитным. Образцы, содержащие добавку КС25ДЦ, имели более мелкое зерно – порядка 50-90 мкм, что связано с расположением включений КС25ДЦ по границам зерна или в порах, препятствующих его росту. Образцы (рис.65) а, б, в, е имели блестящую ровную поверхность излома, в отличие от г, д с 4,4 и 5,6% добавки КС25ДЦ соответственно, поверхность которых была окислена с темно-серым матовым оттенком и большим количеством пор. Добавка КС25ДЦ в сплавах с 4,4 и 5,6% в поверхности излома располагается как в виде отдельных сферических включений, так и в виде сплавленных участков (рис.65, г, е).



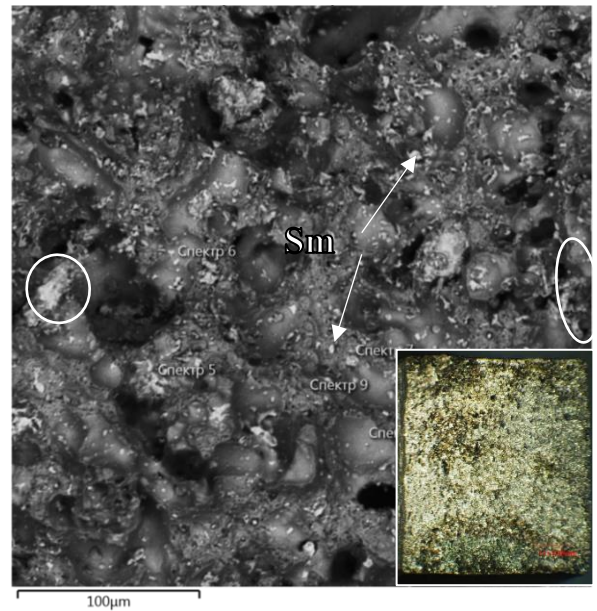
а



б



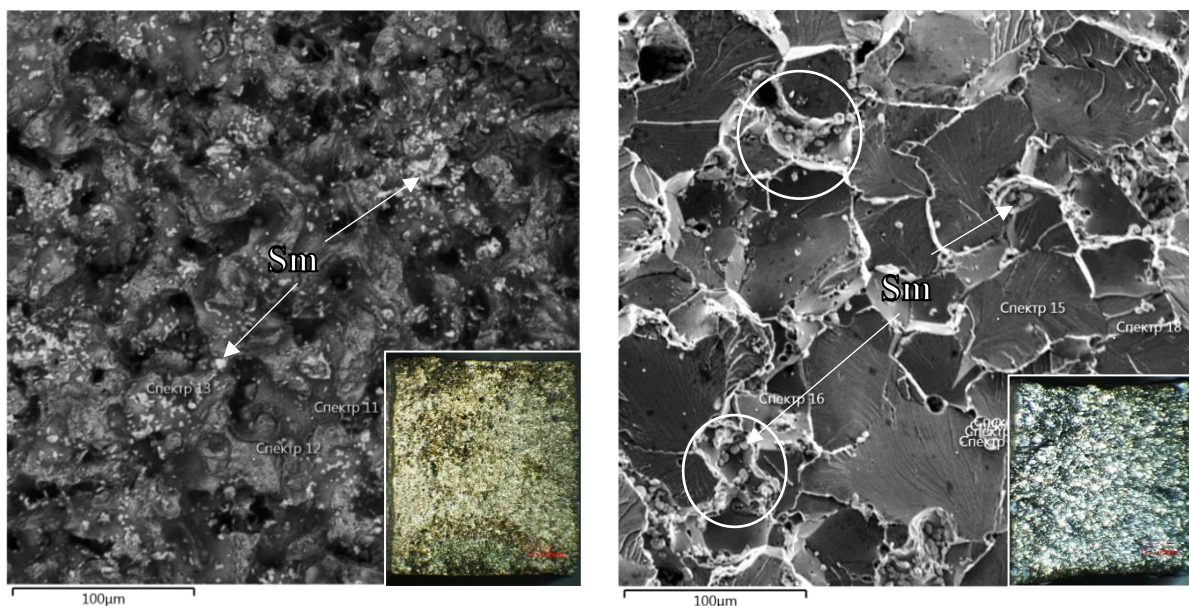
в



г

Рисунок 65. Поверхность разрушения образцов после старения по режиму 2: а - исходный сплав, б - с 1,47 KC25ДЦ (Sm, Co, Fe, Zr, Cu), в - 2,9% KC25ДЦ, г - 4,4 % KC25ДЦ





д

е

Рисунок 65. Поверхность разрушения образцов после старения по режиму 2: д - 5,9% КС25ДЦ и е - 8,8 % КС25ДЦ продолжение

Таким образом, введение в сплав 22Х15К4МС добавки КС25ДЦ в концентрациях 1,47-4,4% способствует измельчению зерна в связи с образованием новых границ раздела между фазами  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  при старении и росту прочностных характеристик сплавов на основе системы 22Х15К.

## Выводы к главе 4

Установлена прямо- и обратно пропорциональная зависимость пористости и плотности от содержания КС25ДЦ. Значения плотности изменяются с 7,9 для исходного сплава до 7,6 г/см<sup>3</sup> для сплава, содержащего 8,8% КС25ДЦ.

Микроструктура образцов с добавкой КС25ДЦ после закалки представляет собой  $\alpha$ -твердый раствор с включениями самария, и циркония, и кобальта, которые распределены неравномерно. Часть кобальта, вводимого совместно с самарием, перераспределяется в твердый раствор, диффузии самария не происходит. После старения микроструктура сплавов с добавкой представляет собой ячеистую структуру с включениями  $\alpha_1$ -фазы в виде вытянутых пластинок 120 на 40 нм и включениями самария, расположенных вдоль направления магнитного поля. В процессе термической и термомагнитной обработки происходит перераспределение компонентов в системе, то есть изменение состава фаз, а также изменение морфологии структурных составляющих этих фаз. Сплав с 8,8% КС25ДЦ после ТМО не имел прироста магнитных свойств из-за того, что вводимые фазы  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ ,  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$ , в процессе ТМО коагулируют и укрупняются, а также обедняются по содержанию Co, Zr и Cu. Вместо этого образуются соединения  $\text{Fe}(\text{Co}, \text{Sm}, \text{Cr})$  и  $\text{Sm}(\text{Cr})$  со значениями магнитной анизотропии поля ниже, чем у исходных фаз.

Введение в сплав 22Х15К4МС добавки КС25ДЦ в концентрациях от 1,47 до 8,8% оказывает немонотонное влияние на магнитные характеристики сплава. Концентрация КС25ДЦ 2,9%, позволяет достичь сочетания свойств:  $H_c=55,6$  кА/м,  $B_r=1,33$  Тл,  $(BH)_{\max}=41$  кДж/м<sup>3</sup>. Повышение концентрации добавки от 4,4 до 8,8% приводит к снижению характеристик магнитных свойств, в особенности остаточной магнитной индукции.

Добавка КС25ДЦ от 1,47 до 8,8 % не оказывает существенного влияния на температуры распада  $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ , однако приводит к возникновению превращений, не характерных для сплава 22Х15К4МС.

Добавка в концентрациях от 1,47 до 4,4% способствует росту механических свойств за счет сдерживания роста зерна. Разработанный режим ТМО в совокупности с химическим составом сплава позволяет при сокращении времени изготовления достигать более высокого уровня свойств.

## **5 Технология изготовления и магнитов для роторов гистерезисных двигателей**

### **5.1 Электрические двигатели. Сравнительная характеристика синхронных двигателей с постоянными магнитами**

Электрические двигатели (ЭД) – электромеханическое устройство, преобразующее электрическую энергию в механическую. ЭД классифицируют в зависимости от типа входного сигнала (однофазные или трехфазные) [143]. Системы электроприводов имеют в своей конструкции источники постоянного тока, инверторы, аналоговые или цифровые контроллеры и датчики [144]. Синхронные двигатели с постоянными магнитами (СДПМ) нашли широкое применение при низких и средних мощностях, в робототехнике, электрических транспортных средствах, компьютерном оборудовании и в конструкции точных приборов с регулируемым электроприводом [145]. Преимущества СДПМ заключается в наилучших массогабаритных показателях, потому, что поле возбуждения, которое необходимо для работы электрической машины, создается компактными, но мощными магнитами  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  и  $\text{NdFeB}$ . Высокие значения КПД СДПМ обусловлены отсутствием потерь возбуждения в отличие от вентильно-индукторного реактивного двигателя с самовозбуждением (ВИРД) и асинхронного двигателя (АД) [146]. Еще одним достоинством синхронного двигателя с постоянными магнитами является его перегрузочная способность. Ее оценивают по кратности пускового и максимального моментов по отношению к номинальному. Перегрузочная способность зависит от типа двигателя и обеспечивает статическую и динамическую устойчивость работы двигателя при увеличении нагрузки на валу или снижении напряжения питания. Недостатками СДПМ являются трудоемкость изготовления из-за оснастки для сборки и разборки роторов с магнитами и необходимости сложного контроля качества магнитов, и высокая базовая стоимость двигателей [147]. Также синхронные двигатели имеют наименьший диапазон постоянства мощности, возбуждение двигателя нерегулируемое, при

увеличении скорости свыше номинальной нет возможности ослабления поля. По характеристикам удельной мощности и момента СДПМ занимают первое место [148].

## 5.2 Устройство и принцип действия электрических синхронных двигателей с постоянными магнитами

СДПМ в своей конструкции имеет ротор – вращающуюся часть и статор – неподвижную часть. Ротор представляет собой постоянный магнит, статор состоит из корпуса и сердечника с обмоткой (рис.66).

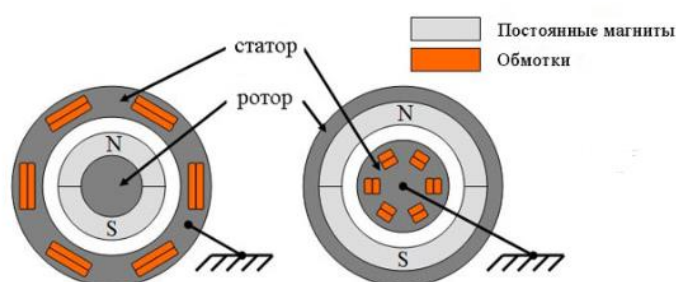


Рисунок 66. Конструкции синхронного двигателя с постоянными магнитами: слева - стандартная, справа обращенная

Принцип работы синхронного двигателя основывается на взаимодействии магнитного поля ротора с синхронным переменным током обмоток статора [149]. Крутящий момент, заставляющий ротор вращаться возникает вследствие действия закона Ампера: на проводник с током в магнитном поле действует сила  $F=IlB\sin\alpha$ , где  $F$  – сила, Н;  $I$  – сила тока, А;  $l$  – длина проводника, м;  $B$  – магнитная индукция, Тл;  $\alpha$  – угол между направлением тока и вектором магнитной индукции, град. Направление силы определяется по правилу левой руки.

СДПМ представляют собой устройства с двойным возбуждением, то есть к ним подключены два электрических входа. На обмотку статора подается трехфазное питание, на обмотку ротора постоянный ток. Обмотка статора, пропускающая трехфазные токи, создает трехфазный вращающийся магнитный поток, ротор в свою очередь питаемый постоянным полем, создает

постоянный поток. Трехфазный вращающийся поток совершает 50 оборотов за 1 секунду. При одинаковой полярности ротора и статора создается сила отталкивания, при разной полярности – сила притяжения.

Расположенные на роторе постоянные магниты создают постоянное магнитное поле. Если скорости вращения ротора и поля статора синхронны, то полюса ротора сцепляются с вращающимся магнитным полем статора, и возникает проблема самостоятельного запуска СДПМ от сети трехфазного тока. Изначально СДПМ не имеют самозапуска, им требуются внешние устройства (первичный внешний двигатель, обмотка демпфера) для приближения их скорости к синхронной [143].

### **5.3 Требования к постоянным магнитам СДПМ**

Освоение промышленных постоянных магнитов ПМ – в качестве индукторов электромеханических преобразователей (ЭМП) началось в 20-х годах XX века. Достоинства использования ПМ заключались, в том что ЭМП не требовалось подводить из сети энергию на возбуждение, из-за чего повышение КПД, не требуется подвод энергии через скользящие контакты; ЭМП с ПМ имеет более простую конструкцию индуктора в отличие от электромагнита, а также более технологичен в изготовлении. Основными требованиями к характеристикам постоянных магнитов являются: требования высоких и стабильных значений коэрцитивной силы, магнитного потока и температурного коэффициента магнитной индукции. Магнитные характеристики чувствительны к превышению силы тока в статоре и превышению рабочей температуры двигателя [149]. Температура Кюри ( $T_K$ ) является одной из характеристик, оказывающих влияние на стабильность магнитных свойств. Важным свойством ПМ являются высокие значения характеристик надежности из-за необходимости механической обработки магнитов, а также устойчивости магнитных свойств к механическому воздействию.

Наиболее важными характеристиками ПМ, влияющими на работу электрических машин, являются остаточная магнитная индукция  $B_r$  и выпуклость и прямоугольность петли магнитного гистерезиса. Чем выше  $B_r$ , тем больше поток, при том же крутящем моменте электродвигателю требуется меньший ток якоря КПД при этом повышается. Под действием размагничивающего фактора значение индукции в рабочей точке меньше  $B_r$ , поэтому важным требованием является обеспечение максимально возможной выпуклости петли гистерезиса. Чем ближе форма петли к прямоугольной, тем быстрее происходит перемагничивание из состояния с максимальной магнитной индукцией в противоположное состояние, и тем ближе значение индукции в рабочей точке к остаточной индукции [150].

Литые магниты ЮНДК имеют свойства  $B_r = 0,9...1,33$  Тл и  $H_c = 500...900$  А/см, но являются неудобными в использовании из-за своего механизма перемагничивания доменной структуры. Для сохранения свойств после намагничивания, требуется магнитная стабилизация в составе двигателя, при которой происходит потеря намагниченности магнитов. Это провоцирует снижение индукции в рабочем зазоре ЭМП. Применение ферритовых магнитов ограничено их уровнем свойств:  $H_c = 1200-2500$  А/см, но  $B_r = 0,25-0,4$  Тл [151]. Главное достоинство магнитотвердые материалов на основе редкоземельных элементов — более высокие значения  $H_c$  и  $B_r$ . Магниты  $SmCo_5$  имеют  $H_c = 8000...13\ 000$  А/см и остаточной индукцией  $B_r = 0,8...0,9$  Тл,  $Sm_2Co_{17}$  имеет более низкое содержанием Sm и более высокие гистерезисные характеристики:  $B_r = 1,15...1,2$  Тл и  $H_c = 10\ 000...16\ 000$  А/см [152]. Однако эти сплавы имеют высокую хрупкость, низкие характеристики надежности и высокую стоимость, что ограничивает область их применения. Магнитные сплавы на основе системы NdFeB широко применяются в бытовой технике, имеют меньшую стоимость в сравнении с магнитами SmCo при свойствах  $B_r = 1,0-1,3$  Тл при коэрцитивной силе  $H_c = 10\ 000-20\ 000$  А/см.

Недостатком таких магнитов является низкий температурный коэффициент индукции ( $-0,12\% / ^\circ\text{C}$ ) и склонность к объёмной коррозии [152].

Оптимизация химического состава порошкового сплава на основе системы Fe-Cr-Co-Mo редкоземельным магнитом SmCo, с высоким уровнем магнитных характеристик, может способствовать расширению области применения сплава и повысить технологичность изготовления и эксплуатационные характеристики СДПМ.

#### **5.4 Разработка технологии изготовления магнитов для роторов электрических двигателей**

Технологический процесс изготовления порошковых магнитов аналогичен тому, который применялся для изготовления опытных образцов и включал следующие этапы:

1. Подготовка и приготовление шихты. Вибрационное просеивание порошков железа, хрома, кобальта, молибдена, кремния через сетку с размером ячейки 63 мкм. Смешивание шихты в смесителе со смещенной осью вращения 16 часов, в пропорции, рассчитанной для получения состава сплава 22,5%Cr-15%Co-4%Mo-2%(FeSi)-2,9% KC25ДЦ.
2. Холодное прессование и спекание. Прессование шихты в стальной закрытой пресс-форме на гидравлическом прессе в два этапа с промежуточной операцией спекания. Первый этап – прессование с усилием 30-32 тонны/ см<sup>2</sup>, второй этап – подсекание при температуре 840-860<sup>o</sup>C в течение 3-х часов с остаточным давлением 10<sup>3</sup> Па. Калибрование образцов с усилием 35-37 тонн/см<sup>2</sup>, спекание в вакууме с остаточным давлением 10<sup>3</sup> Па по режиму 1350<sup>o</sup>C в течение 4-х часов. Получение цилиндрических заготовок диаметром 20 мм, высотой 13 мм, с плотностью  $\geq 7,7$  г/см<sup>3</sup>. Садка до 15 шт.
3. Гомогенизационный отжиг в течение 20 ч при температуре 1350<sup>o</sup>C в вакууме с остаточным давлением 10<sup>3</sup> Па.



4. Закалка заготовок. Предварительный нагрев до 800°C, выдержка 30 мин., окончательный нагрев 1260 °С и выдержка 60 мин., закалка в 15%-водном растворе NaCl с применением барботажа сжатым воздухом. Время переноса в закалочную среду не более 5 с. Садка не более 10 шт.
5. Фрезерная и токарная обработка с припуском 0,2 мм.
6. Термомагнитная обработка в воздушной печи электросопротивления с приложением внешнего магнитного поля 150 Тл при температурах 670°C -20 мин, 640 °С - 40 мин, 600 °С -3-5 мин. Садка 5 шт, охлаждение на спокойном воздухе.
7. Контроль магнитных свойств.
8. Механическая шлифовка до окончательных размеров.
9. Вклеивание ротора в оправу. Сборка двигателя в состав прибора.

### 5.5 Результаты измерений магнитных характеристик

Контроль магнитных характеристик ротора до окончательной механической обработки проводили на установке гистерезисограф «Permagraph L» с программным обеспечением PERMA производства Magnet-Physics в соответствии с методикой 2.2.10. Результат измерений свойств рассчитывали, как среднее арифметическое трех измерений. Коэффициент прямоугольности петли магнитного гистерезиса ГОСТ 19693-74 рассчитывали по формуле

$$K_{\Pi} = \frac{B_r}{B_{\max}} \quad (8), \text{ где}$$

$B_r$  – остаточная магнитная индукция Тл,  $B_{\max}$  – максимальная магнитная индукция, Тл.

В таблице 5.2 представлено сравнение магнитных свойств исходного сплава 22Х15К4МС, полученного по технологии [153] без приложения внешнего магнитного поля и сплава 22,5%Cr-15%Со-4%Мо-2%(FeSi)-2,9%КС25ДЦ (22Х15К4МСЧ), изготовленного по разработанной технологии с приложением внешнего магнитного поля.

Таблица - 5.1 Магнитные свойства характеристики деталей «Ротор» из сплавов 22Х15К4МС и 22Х15К4МСЧ\*

Требования КД при $H_m=100$ А/см	$H_c$ , кА/м	$B_r$ , Тл	$(BH)_{max}$ , кДж/м <sup>3</sup>	$K_H$
	9-10	$\geq 0,7$	-	-
22Х15К4МС	9,94	0,776	2,8	0,7
22Х15К4МСЧ	9,01	1,1	3,6	0,87

\*Ч – редкоземельный металл.

При измерении детали размагничивали и намагничивали до насыщения. в результате были получены петли магнитного гистерезиса (рис. 67). Как видно из рисунка 45 ротор из сплава 22Х15К4МСЧ имеет более прямоугольную петлю гистерезиса в отличии от ротора из сплава 22Х15К4МС, что также подтверждает рассчитанный коэффициент прямоугольности петли магнитного гистерезиса (табл. 5.1).

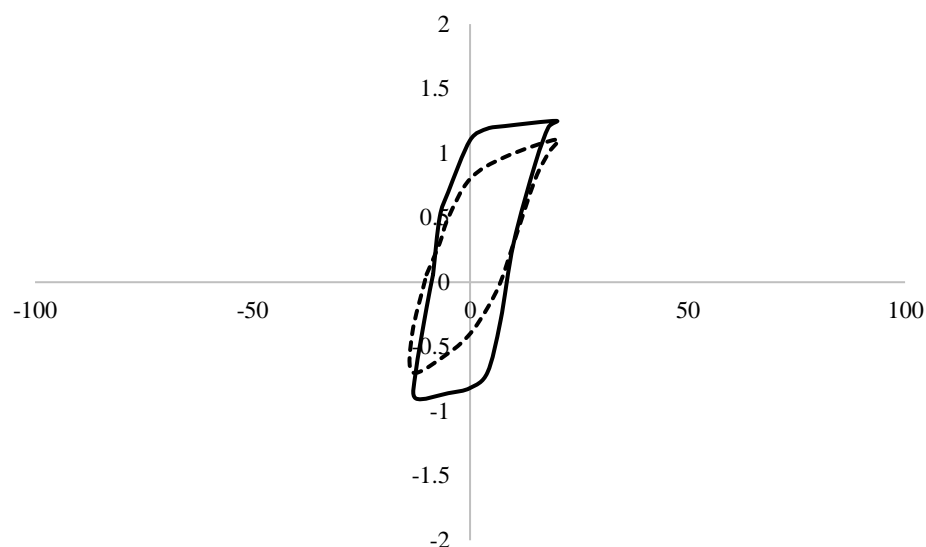


Рисунок 67. Петли магнитного гистерезиса сплава 22Х15К4МС (пунктир) и 22Х15К4МСЧ (сплошная)

С целью определения его динамических характеристик и их соответствия требованиям нормативно технической документации проведены испытания ротора гиromотора ДНГ (протокол измерений 69/64-2-п ПАО ПНППК) из

материалов 22X15K4MC и 22X15K4MCЧ. Результаты измерений приведены в таблице 5.2:

Таблица - 5.2 Результаты испытаний ротора гиromотора из сплавов 22X15K4MC и 22X15K4MCЧ

№ ротора	H <sub>c</sub> , А/см	Br, Тл	Момент пусковой (МПИ), гс·см (≥1,4)			Момент вращения при синхронной скорости (МСИ), гс·см (≥1,6)		
			Режим 1 (МПИ1)	Режим 2 (МПИ2)	Режим 3 (МПИ3)	Режим 1 (МСИ1)	Режим 2 (МСИ2)	Режим 3 (МСИ3)
Материал 22X15K4MC								
32	68	0,87	4,94	4,98	9,55	3,80	3,84	3,39
37	78	0,90	5,15	5,19	10,52	2,27	4,58	4,24
39	73	0,81	4,68	4,68	9,57	3,56	3,41	3,23
Материал 22X15K4MCЧ								
7	63	0,74	4,20	4,19	8,41	3,08	3,00	3,74
23	81	0,78	4,91	4,88	11,18	1,76	4,34	5,76
24	90	0,80	4,91	4,90	11,43	4,39	4,35	5,90

Исходя из полученных данных, динамические характеристики деталей ротора гиromотора сплавов 22X15K4MC и 22X15K4MCЧ соответствуют требованиям нормативно технической документации при данных режимах работы и напряженности магнитного поля. Сплав 22X15K4MCЧ, содержащий 2,9% добавки КС25ДЦ в сравнении с исходным сплавом без добавки имеет более высокие пусковой момент (МПИ), гс·см и момент вращения при синхронной скорости (МСИ), гс·см на режиме 3. Однако, порошковый сплав имел показатели ниже, чем у серийного ротора, изготавливаемого из склеенных листов и имеющего определенную магнитную текстуру. В связи с этим дальнейшие работы направлены на создание анизотропной структуры в порошковом сплаве 22X15K4MCЧ с целью повышения магнитных свойств в направлении магнитного потока прибора.

## Выводы к главе 5

Разработанные химический состав сплава и технология его получения и термомагнитной обработки позволяет достичь сочетание высоких значений  $H_c$ ,  $B_r$ ,  $(BH)_{max}$  и  $K_p$ . Повышение остаточной магнитной индукции за счет анизотропной по своим свойствам структуры, состоящей из  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  фаз на основе твердого раствора Fe-Cr-Co-Mo-Si, с включениями фазы (Sm, Co, Fe, Zr, Cu), может улучшить характеристики прибора, а именно пусковой момент и момент вращения ротора.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено полное статистическое описание распределения химических элементов Cr, Co, Mo в гребневом сплаве 22X15K4MC с добавкой самария в количестве 0,5% Sm. VCr, Co, Mo снижалась с 0,16 до 0,09, с 0,3 до 0,06 и с 0,52 до 0,16 при повышении температуры спекания с 1250 °C до 1380 °C, соответственно. Установлен асимптотически логарифмически нормальный закон распределения Cr, Co, Mo. VSm находился на высоком уровне 0,7-1,66 и изменялось немонотонно в зависимости от продолжительности и температуры спекания. Процесс гомогенизации не повлиял на равномерность распределения самария, что, по-видимому, связано с отсутствием растворимости Sm в железе. Полученное уравнение гомогенизации позволяет численно оценить влияние режимов спекания на концентрационную неоднородность сплава. Для порошковых магнитов из сплава 22X15K4MC, легированного Sm, был экспериментально подобран оптимальный режим спекания.

2. Установлена прямо и обратно пропорциональная зависимость пористости и плотности от содержания KC25ДЦ. Значения плотности изменяются с 7,9 до 7,6 г/см<sup>3</sup>, пористости - с 0,3 до 4,2% с повышением концентрации KC25ДЦ, что связано с образованием при спекании усадочных раковин в результате плавления и консолидации соединений на основе Sm.

3. Микроструктура образцов с добавкой KC25ДЦ после закалки представляет собой  $\alpha$ -твердый раствор с включениями самария, циркония и кобальта, которые распределены неравномерно. После старения микроструктура сплавов с добавкой состоит из ячеистой структуры с включениями  $\alpha 1$ -фазы в виде вытянутых пластинок 120 на 40 нм и включениями самария, расположенными вдоль направления магнитного поля. В процессе термической и термомагнитной обработки происходит перераспределение компонентов в системе, то есть изменение состава фаз, а также изменение морфологии структурных составляющих этих фаз. Вводимые фазы Sm<sub>2</sub>(Co, Fe)<sub>17</sub>, Sm(Co, Cu)<sub>5</sub> в процессе ТМО обедняются по содержанию

Co, Zr и Cu, вместо них образуются соединения Fe(Co, Sm, Cr, Mo, Si, Cu) и Sm(Cr). Рост магнитных свойств обусловлен анизотропной по своим свойствам структуры, состоящей из  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  фаз на основе твердого раствора Fe-Cr-Co-Mo-Si с включениями фазы (Sm, Co, Fe, Zr, Cu). Показано малое влияние добавки KC25ДЦ, в количестве 2,9%, на кинетику превращений и фазовый состав легируемого сплава. Повышение концентрации добавки до 8,8% приводит к возникновению превращений не характерных для сплава 22X15K4MC.

4. Определена концентрация KC25ДЦ 2,9%, позволяющая достигнуть максимальных свойств:  $H_c=55,6$  кА/м,  $B_r=1,33$  Тл,  $(BH)_{max}=41$  кДж/м<sup>3</sup>, при пористости 1,4%. Установлено, что повышение концентрации добавки от 4,4 до 8,8% приводит к снижению магнитных характеристик, в особенности остаточной магнитной индукции и росту пористости до 4,2%. Добавка KC25ДЦ в концентрациях от 1,47 до 4,4% также способствует росту предела прочности до 700 МПа для сплава с 2,9% KC25ДЦ за счет уменьшения размера зерна.

5. Разработанный химический состав сплава и технология его получения и термомагнитной обработки позволили достигнуть сочетания высоких значений  $H_c$ ,  $B_r$ ,  $(BH)_{max}$  и  $K_p$ , улучшить характеристики ДНГ и сократить потребление дорогостоящего металла Co за счет применения рециклинга бракованных магнитов.

## Список литературы

- 1 Кекало И. Б., Самарин Б. А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. - Москва: Металлургия, 1989. - 469 с.
- 2 Костин Д.В., Жуков С.Ю., Самборук А.Р. Классификация магнитотвердых материалов и их использование в МИМ-технологии // Современные материалы, техника и технологии. - 2018. - №2(17). - С. 67-72.
- 3 ГОСТ 17809-72. Материалы магнитотвердые литые. М.: Изд-во стандартов, 2001. 7 с.
- 4 Корзникова Г. Ф. Формирование структуры при горячей деформации сжатием магнитотвердого сплава Fe-30% Cr-8% Co // Физическая мезомеханика. - 2015. - Т18. №2. - С. 89-94.
- 5 Ervens W. Chrom-Eisen-Cobalt-Werkstoffe: Neue ver formbare dauermagnete //Techn. Mitt. Krupp Forsch. Berichte. - 1982. - Vol. 40. - №. 3. - P. 109-116.
- 6 Н. Kaneko, М. Homma, К. Nakamura. Phase diagram of Fe-Cr-Co permanent magnet system. IEEE Transactions on Magnetics. -1977. - Vol.13. - № 5.-P.1325-1327.
- 7 Kaneko H., Homma M., G. Nakamura K. New ductile permanent magnet of Fe-Cr-Co system. AIP Conference Processings "Magnetism and Magnetic Materials".1971.- Vol 5. -№. 5, - P. 1088-1092.
- 8 ГОСТ Р 52956-2008 Материалы магнитотвердые спеченные на основе сплава неодим-железо-бор. Классификация. Основные параметры. – М.: Стандартиформ, 2008. 12 с.
- 9 Евстратов Д. А., Ханцевич Н. Л., Нефедов С. С. Современные магнитные материалы // Беларусь: БГАТУ, 2021
- 10 ГОСТ 21559-76 Материалы магнитотвердые спеченные. Марки. Технические требования и методы контроля. – М.: Издательство стандартов, 1976. 43 с.
- 11 Менушенков В. П. Структурные превращения и коэрцитивная сила в сплавах для постоянных магнитов. Часть 1. Литые сплавы на Fe-(Co)-Ni-Al и Fe-Co-Cr основе // ГИАБ (научно-технический журнал),. - 2007. - №12. - С. 150-162.
- 12 Миляев И. М., Миляев А. И., Юсупов В. С. О механизме формирования высококоэрцитивного состояния в наноструктурированных магнитотвердых сплавах системы Fe-Cr-Co и Fe-Ni-Al-Co-Cu // Металлы. – 2009. – №. 3. – С. 83-86.
- 13 ГОСТ 24063-80 Ферриты магнитотвердые. Марки и основные параметры. – М.: Издательство стандартов, 1980. 14 с.
- 14 Смит, Я. Ферриты. Физические свойства и практическое применение. / Я. Смит, Х. Вейн - М. : Изд-во иностранной литературы, 1962. - 504 с.

- 15 ГОСТ 24897-81. Материалы магнитотвердые деформируемые. Марки, технические требования и методы контроля. М. 1981
- 16 Влияние режимов терромагнитной обработки на магнитные гистерезисные свойства магнитотвердых порошковых Fe-Cr-Co сплавов с содержанием кобальта 12 и 16 масс. % / Т. А. Вомпе, А. С. Устюхин, И. М. Миляев, В. А. Зеленский // Ученые записки Забайкальского государственного университета. Сер. Физика, математика, техника, технология. - 2016. - Т. 11. - № 3. - С. 77–84.
- 17 Деформируемые наноструктурированные магнитотвёрдые материалы системы Fe-Cr-Co / И. М. Миляев, В. С. Юсупов, А. И. Миляев // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: Материалы докладов IX Международной конференции с элементами научной школы для молодежи, Суздаль, 03–07 октября 2022 года. – Суздаль: Общество с ограниченной ответственностью "Буки Веди".- 2022. - С. 26-28.
- 18 Корзникова Г. Ф. Применение комбинированных схем нагружения для получения ультрамелкозернистой структуры в магнитотвердых сплавах системы Fe-Cr-Co // Физическая мезомеханика. - 2017. - Т. 20. - №. 4. - С. 63-68.
- 19 Майоров А.А., Сафин А.Р. Возможность применения в электродвигателях постоянных магнитов без редкоземельных элементов // Известия вузов. Проблемы энергетики. - 2022. - №4. – С.116-129.
- 20 Морозов, Д. С. Применение неодимовых магнитов для электродвигателей // Актуальные проблемы науки и техники. Инноватика: Сборник научных статей по материалам II Международной научно-практической конференции. - Уфа: Вестник науки, 2020. - С. 115-119.
- 21 Вознесенский М. В. Актуальность вопроса об эксплуатационной стойкости постоянных магнитов под действием нейтронного потока и высокой температуры // Энергетика Беларуси-2023: материалы Республиканской научно-практической конференции, 25-26 мая 2023 г. - Минск : БНТУ, 2023. - С. 47-53.
- 22 Гусев Б. А., Москвин Л. Н. Высокоградиентные магнитные фильтры для очистки водного теплоносителя от продуктов коррозии // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. - 2019. - №. 4. - С. 66-80.
- 23 Абдрасилова, В. О. Применение ферромагнетиков в современной медицине / В. О. Абдрасилова, Г. С. Якубаева, Н. Е. Орысбаева // Альманах мировой науки. - 2016. - № 3-1(6). - С. 8-9.
- 24 Гунько Т. И., Корнев Н. В., Гунько И. И. Светооптические изменения в костной ткани челюсти животных после применения эластичных магнитов // Современная стоматология. - 2020. - №. 2 (79). - С. 73-78.



- 25 Лешкович Н. М. Повышение эффективности борьбы с парафиноотложениями на анастасиевско-троицком месторождении с использованием устройств постоянного магнитного поля // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). - 2020. - №. 1.- С. 183-200.
- 26 Король, В. И. Обзор российских производителей постоянных магнитов из магнитотвердых материалов / В. И. Король, И. М. Ланкин, М. В. Ланкин // Вестник молодёжной науки России. - 2020. - № 5. - С. 1-8.
- 27 Г. Эффенберг MSI Eureka in Springer Materials. Co-Cr-Fe Ternary Phase Diagram Evaluation [Электронный ресурс]: информационный ресурс Springer Materials. - Режим доступа: [https://materials.springer.com/msi/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_010212\\_01](https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_010212_01). - 2022.03 августа.
- 28 Kaneko, H. New ductile permanent magnet of Fe-Cr-Co system / H. Kaneko, M. Homma, K. Nakamura // AIP Conf. Proc. 1972. V.5. №1. P.1088—1092.
- 29 Генералова К.Н., Ряпосов И.В., Шацов А.А Порошковые сплавы системы Fe-Cr-Co, термообработанные в области «гребня» // Письма о материалах. – 2017.- №2(26).- С.133-136.
- 30 Jin S., Chin G.Y. Fe-Cr-Co magnets (invited) // IEEE Trans. Magn. .- 1987. Т. 23. - № 5.- С. 3187–3192.
- 31 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.
- 32 Miller M.K, Camus P.P., Hetherington M.G. Atomic level characterization of the morphology of phases in chromindur magnetic alloys // Magnetic Materials: Microstructure and Properties. MRS Online Proceedings Library. – 1991. –Vol. 232.- P. 59-64.
- 33 Практика и дальнейшие перспективы промышленного использования высокопрочных наноструктурных магнитотвердых сплавов системы Fe–Cr–Co / Г. С. Бурханов, А. Г. Дормидонтов, И. М. Миляев, В. С. Юсупов [Электронный ресурс]: информационный ресурс Нанотехнологическое общество России. - Режим доступа: <http://www.ntsр.info/science/library/3201.htm/>. - 2021.12 декабря.
- 34 Памятных Л.А. Руководство к лабораторным и практическим занятиям «Магнитооптическая установка для изучения доменных и микромагнитных структур в постоянных и переменных магнитных полях» / Л.А.Памятных, В.Е. Иванов, Г.С.Кандаурова. – Екатеринбург: УрГУ им. Горького, 2007. –57с.
- 35 Кандаурова Г.С., Оноприенко Л.Г. Основные вопросы теории магнитной доменной структуры. Свердловск: УрГУ, -1977. -120с.

- 36 Розин П. А., Акимов А. В. Применение магнитотвердых материалов в электрических машинах на транспортных средствах // Известия МГТУ. 2014. №2 (20).
- 37 Миляев И.М., Алымов М.И., Юсупов В.С., Влияние кремния и молибдена на магнитные гистерезисные свойства магнитотвердого порошкового сплава 22Х15КА // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2011.- № 4.- С. 54-57.
- 38 Влияние вольфрама и галлия на структуру, магнитные и механические свойства сплавов системы Fe Cr Co / Е. В. Белозеров, М. А. Уймин, А. Е. Ермаков, В. В. Сериков, Клейнерман, Н. М., Г. В. Иванова // Физика металлов и металловедение. -2008. -Т. 106. -№ 5. - С. 489-497.
- 39 Kaneko H. et al. Fe-Cr-Co permanent magnet alloys containing Nb and Al //IEEE Transactions on Magnetics. - 1975. -Vol. 11. -№. 5. - P. 1440-1442.
- 40 Поляков В.В., Егоров А.В., Турецкий В.А. Влияние структуры пористых металлов на магнитные характеристики // Известия АлтГУ. -1996. - №1.- С. 45-49.
- 41 Influence of the total porosity on the properties of sintered materials—A review / F. Ternero, L.G. Rosa, P.Urban, J.M. Montes, F.G. Cuevas // Metals. - 2021. - Vol. 11. - №. 5. - P. 730.
- 42 Мариева М.А., Шацов А.А. Прогнозирование концентрационной неоднородности порошковых магнитотвердых сплавов на основе системы Fe–Cr–Co–Mo и влияние добавок Sm на их магнитные свойства // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2021. - Т. 15. - № 3. - С. 14-21.
- 43 Гасанов Б. Г. Теоретические основы структурообразования, свойства и принципы выбора параметров технологии производства горячедеформированных порошковых магнитных материалов: автореф. дис. доктора технических наук. – Ростов-на-Дону.1998. - 32 с.
- 44 Огаджанян О.И. Изготовление машиностроительных деталей из порошков металлов // Механика и машиностроение.- 2017.- № 1 (31).- С.43-47.
- 45 Шацов А.А Научно-производственное объединение «СТ» Способ изготовления порошковых материалов системы Fe-Cr-Co постоянных магнитов. Патент № 2038918 РФ, МПК<sup>6</sup> В22 F1/00,. № 5006584/02; Заявл.22.10.91; Оpubл. 09.07.1995.
- 46 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.

- 47 Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н., Шацов А.А. Диффузионная гомогенизация порошковых материалов системы Fe-Ni-Cr-Mo // Известия вузов. Черная металлургия. - 1987. - № 9. - С. 65-68.
- 48 Лопатин В. Ю., Еремеева Ж. В., Нгуен Н. Д. Исследование влияния добавок карбонильных железных порошков на уплотняемость и спекание материалов на основе распыленного железного порошка // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка. - Минск: Республиканское унитарное предприятие "Издательский дом "Белорусская наука", 2019. - С. 65-68.
- 49 Н.И. Веткасов., А.И. Капустин., В.В. Сапунов. Исследование процесса механического легирования алюминия наноразмерными аллотропными модификациями углерода // Вектор науки ТГУ. - 2017.- № 3 (41).- С.24-34.
- 50 Анциферов В.Н., Боброва С.Н., Шацов А.А. Структура и свойства механически легированной стали ПК50Н2М // Порошковая металлургия. - 1998. - № 3-4. - С. 30-35.
- 51 Дьячкова Л. Н., Витязь П. А. Закономерности формирования структуры псевдосплавов системы порошковая сталь – медный сплав, получаемых инфильтрацией // Доклады Национальной академии наук Беларуси. -2012. -Т. 56.- №5. - С.106-114.
- 52 Шацов А.А. Особенности структуры метастабильных псевдосплавов «сталь-медь» // Металловедение и термическая обработка металлов. -2007. -№ 6. - С. 21- 24.
- 53 Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск, Наука, 1991.- 184 с.
- 54 Козвонин В.А., Шацов А.А., Ряпосов И.А. Поликомпонентные концентрационно-неоднородные сплавы на основе системы Fe-Cr-Co-Si-V повышенной плотности. -2016.-Т.18.- №4.- С.188-201.
- 55 Tanaka I., Yashiki H. Magnetic and mechanical properties of newly developed high-strength nonoriented electrical steel // IEEE Trans. Magn. - 2010. -Vol. 46. -P. 290–293.
- 56 Effects of Sm on structural, textural and magnetic properties of Fe-28Cr-20Co-3Mo-2V-2Ti hard magnetic alloy / S. Tao, Z. Ahmad , P. Zhang, X. Zheng , S. Zhang // Journal of Alloys and Compounds. - 2019. - Vol.816.- P.1-7.
- 57 Белозеров Е. В., Мушников Н. В., Иванова Г. В. Высокопрочные магнитотвердые сплавы на основе Fe–Cr–Co с пониженным содержанием хрома и кобальта // Физика металлов и металловедение. - 2012. - Т.113.- № 4. - С. 339–346.
- 58 Benz M. G., Martin D. L. Cobalt-samarium permanent magnets prepared by liquid phase sintering //Applied Physics Letters. - 1970. - Vol. 17. - №. 4. – P. 176-177.

- 59 LIU J., Vora P., Walmer M. Overview of recent progress in Sm-Co based magnets //Journal of Iron and Steel Research, International. - 2006. -Vol. 13. - P. 319-323.
- 60 Correlation of microchemistry of cell boundary phase and interface structure to the coercivity of Sm (Co<sub>0.784</sub>Fe<sub>0.100</sub>Cu<sub>0.088</sub>Zr<sub>0.028</sub>)<sub>7.19</sub> sintered magnets/ H. Sepehri-Amin, J. Thielsch, J.Fischbacher, T. Ohkubo, T. Schrefl, O. Gutfleisch, K. Hono // Acta Materialia. - 2017. - Vol. 126. - P. 1-10.
- 61 Liu S., Ray A. E. Sm<sub>2</sub>(Co, Fe, Cu, Zr)<sub>17</sub> magnets with higher Fe content //IEEE Transactions on Magnetism. - 1989. -Vol. 25. - №. 5. - P. 3785-3787.
- 62 Studies on the Sm-Co Magnet as a Dental Material/ H. Tsutsui, Y. Kinouchi, H. Sasaki, M. Shiota, T. Ushita // Journal of Dental Research. - 1979.-№58(6).- P.1597-1606.
- 63 Витязь П., Федосюк В., Янушкевич К. Редкоземельные элементы в производстве и материаловедении //Наука и инновации. - 2023. - №. 5. - С. 38-43.
- 64 Король, В. И. Применение постоянных магнитов в разных отраслях / В. И. Король, И. М. Ланкин, М. В. Ланкин // Вестник молодёжной науки России. – 2020. – № 5. – С. 13.
- 65 Liu S. Sm–Co high-temperature permanent magnet materials //Chinese Physics B. – 2019. – Т. 28. – №. 1. – С. 1-20.
- 66 Strnat K. J. Rare earth-cobalt permanent magnets //Handbook of Ferromagnetic Materials. – 1988. – Vol. 4. – С. 131-209
- 67 Fidler, J., Schrefl, T., Hoefinger, S. Hajduga, M Recent developments in hard magnetic bulk materials // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2004. - No 16. – P.455
- 68 De Campos, M. F., Landgraf, F. J. G., Saito, N. H., Romero, S. A., Neiva, A. C., Missell, F. P., Jalnín, B. V. Chemical composition and coercivity of SmCo<sub>5</sub> magnets //Journal of applied physics. – 1998. – Vol. 84. – №. 1. – P. 368-373.
- 69 The crystal structure and coercive force of SmCo<sub>5</sub> permanent magnets/ V. P. Menushenkov, T. A. Sviridova, E. V. Shelekhov, L. M. Belova, A. P. Menushenkov, R. V. Chernikov, O. V. Grishina //J. Magn. Magn. Mater. – 2005. - Vol. 290. - №. 291. - P. 1274-1277.
- 70 Menushenkov V. P. et al. Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Magnetic Properties of As-Cast SmCo<sub>5</sub>-Based Alloys //Solid State Phenomena. - 2012. - Vol. 190. - P. 204-207.
- 71 Schneider, G., Henig, E. T., Lukas, H. L., Petzow, G. Phase relations in the samarium-poor Sm-Co-Fe system //Journal of the Less Common Metals. – 1985. – Vol. 110. – №. 1-2. – P. 159-170
- 72 Ray A. E. Metallurgical behavior of Sm (Co, Fe, Cu, Zr)<sub>z</sub> alloys //Journal of applied physics. – 1984. – Vol. 55. – №. 6. – P. 2094-2096.

- 73 Wang C., Zhu M. G. Overview of composition and technique process study on 2: 17-type Sm–Co high-temperature permanent magnet //Rare Metals. – 2021. – Т. 40. – С. 790-798.
- 74 Liu J. F., Ding Y., Hadjipanayis G. C. Effect of iron on the high temperature magnetic properties and microstructure of Sm (Co, Fe, Cu, Zr) z permanent magnets //Journal of applied physics. – 1999. – Vol. 85. – №. 3. – P. 1670-1674.
- 75 Microstructure and high temperature magnetic properties of Sm (Co, Cu, Fe, Zr) z (z= 6.7–9.1) permanent magnets/ J. F. Liu, Y. Zhang, D. Dimitrov, G. C. Hadjipanayis //Journal of applied physics. – 1999. – Vol. 85. – №. 5. – P. 2800-2804.
- 76 The microstructure of sintered Sm (Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.20</sub>Cu<sub>0.055</sub>Zr<sub>0.025</sub>)<sub>7.5</sub> permanent magnet studied by atom probe / X. Y. Xiong, T. Ohkubo, T. Koyama, K. Ohashi, Y. Tawara, K. Hono //Acta Materialia. – 2004. – Vol. 52. – №. 3. – P. 737-748.
- 77 Tang W., Zhang Y., Hadjipanayis G. C. Effect of Zr on the microstructure and magnetic properties of Sm (Co bal Fe 0.1 Cu 0.088 Zr x) 8.5 magnets //Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 87. – №. 1. – P. 399-403.
- 78 Experimental study and thermodynamic calculation of the Sm-Co-Fe system / P. P. Liu, F. L. Dai, L. Luo., D. K. Chen, Q. R. Yao, J. Wang, H. Y. Zhou //Calphad. – 2022. – Vol. 78. – P. 102447.
- 79 Попович А.А., Никифорова О.В., Разумов Н.Г. ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Способ получения магнитотвердого материала Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>. Патент РФ 2531393/22.04.2013 МПК<sup>51</sup> H01F 1/059,. № 2№2013118593/05; Заявл.22.04/2013; Опубл. 20.10.2014 Бюл.№29.
- 80 High energy product of isotropic bulk Sm-Co/ $\alpha$ -Fe (Co) nanocomposite magnet with multiple hard phases and nanoscale grains/ S. Li, L. Ma, J. Fan, J. Yang, Q. Zheng, B. Bian, J. Du //Journal of Materials Science & Technology. – 2021. – Vol. 88. – P. 183-188.
- 81 Biedenkopf P., Spiegel M., Grabke H. J. The corrosion behavior of Fe-Cr alloys containing Co, Mn, and/or Ni and of a Co-base alloy in the presence of molten (Li, K)-carbonate //Materials and Corrosion. – 1997. – Т. 48. – №. 11. – С. 731-743.
- 82 Миляев И.М., Алымов М.И., Миляев А.И. ФГБУ ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова Российской академии наук Способ термической обработки порошкового магнитотвердого сплава Fe-30Cr-16Co-0,5Sm. Патент РФ №2022104988/2022.02.25 МПК<sup>51</sup> B22 F 3/24,. № 2022104988; Заявл.25.02.22; Опубл. 28.02.2023.
- 83 Либенсон, Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В Процессы порошковой металлургии. - Том 2. Формование и спекание изд. - М: МИСиС, 2002. - 318 с.

- 84 Анциферов, В. Н., Летюк, Л. М., Андреев, В. Г. Проблемы порошкового материаловедения. Часть II. Екатеринбург: УрО РАН, 2002.-262 с.
- 85 Yamashita M., Fujimura, S. Sintered Fe-Cr-Co type magnetic alloy and method for producing article made thereof. Pat. 4601876 (USA). 1986.
- 86 Ternero, F., Rosa, L. G., Urban, P., Montes, J. M., Cuevas, F. G. Influence of the total porosity on the properties of sintered materials—A review// Metals. - 2021. -Vol. 11.-№ 5. P. 1-21.
- 87 Гасанов Б.Г. Взаимная диффузия и гомогенизации в порошковых сплавах: монография / Юж.-Рос. гос. техн. ун.-т. Новочеркасск, 2002. 113 с.
- 88 Magnetic properties and microstructure of high density sintered iron by warm compaction using die wall lubrication / S.Tajima, T.Hattori, M. Kondoh, H. Okajima, M. Sugiyama, T. Kikko //Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2004. – Т. 51. – №. 7. – P. 542-547.
- 89 Гомогенизация среднелегированной порошковой стали/ Б. Г. Гасанов, Н. Т. Жердицкий, П. В. Сиротин, А. М. Юханаев // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2013. – №. 3 (172). – С. 25-28.
- 90 Hansen P., Gagne M., Truddel Y. Soft magnetic properties of high density P/M materials //Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1993. - Т. 6. - P. 251-261.
- 91 Jiles D. C., Owen C. V., Spitzig W. A. Magnetic properties of porous iron compacts //Journal of Nondestructive Evaluation. – 1987. – Т. 6. – №. 3. – P. 119-127.
- 92 Боброва С.Н. Спеченные магнитно-мягкие сплавы на основе системы железо – кремний – бор // Порошковая металлургия. -1998. - №. 9/10. - С. 35–43.
- 93 Zhang B. Calculation of self-diffusion coefficients in iron //AIP Advances. -2014. - Vol. 4. -№ 1. - P. 017128.
- 94 Machine learning assisted design of FeCoNiCrMn high-entropy alloys with ultra-low hydrogen diffusion coefficients / Y. Z. Xiao, J Z. i-Hua, W. Yuan, Y. Xu-Sheng, L.Turab, W.Hong-Hui // Acta Materialia. -2022. -Vol. 224. -P.117535.
- 95 Serin, B., Ellickson R. T.Determination of diffusion coefficients // The Journal of Chemical Physics. -1941. -№. 9.10. -P.742-747.
- 96 Amorphous alloy formation by mechanical alloying and consecutive heat treatment in Fe50B50 powder mixture / J. Balogh, T.Kemény, I.Vincze, L. Bujdosó, L. Tóth, G.Vincze // Journal of applied physics.-1995. -Vol. 77. -№. 10. -P. 4997-5003.
- 97 Diffusion during powder metallurgy synthesis of titanium alloys. Defect and Diffusion Forum / O. M. Ivasishin, D. Eylon, V. I Bondarchuk. D.

- G. Savvakina // Trans Tech Publications Ltd. -2008. -Vol. 277. -P. 177-185.
- 98 Dash A., Paul A. Body Diagonal Diffusion Couple Method for Estimation of Tracer Diffusion Coefficients in a Multi-Principal Element Alloy // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. -2017. -№ 39 (1). –P.1-18.
- 99 Purdy G. R., Kirkaldy J. S. Homogenization by diffusion //Metallurgical Transactions. -1971. Vol. 2. -№. 2. P. 371-378.
- 100 Анциферов В. Н., Пещеренко С. Н., Курилов П. Г. Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых материалах. М: Metallurgy, 1988.
- 101 Ряпосов И. В., Клейнер Л. М., Шацов А. А. Концентрационно-неоднородные прецизионные магнитно-мягкие сплавы на основе системы Fe-Si-Al // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. - 2011. -№3. -С 92-101.
- 102 Development of Mo containing Fe-Cr-Co permanent magnets by modified single step thermomagnetic treatment/ S.Akbar, M. S. Awan, M. A. Aleem, M. N. Sarwar //IEEE Transactions on Magnetics. – 2014. – Vol. 50. – №. 8. – P. 1-4.
- 103 Федорченко И. М., Францевич И. Н., Радомысельский И. Д. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения. - Киев: Наукова Думка, 1985. - 624 с.
- 104 Поволоцкий Е.Г. Термомагнитная обработка магнитотвердых сплавов: Сб. ст. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1987. - 168 с.
- 105 Вомпе Т. А., Миляев И. М. Влияние режимов термической обработки на магнитные свойства сплава Fe-28% Cr-10% Co-0.5% W //новые материалы и перспективные технологии. – 2020. – С. 56-57.
- 106 Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978.- 319 с.
- 107 Горелик С. С., Добаткин С. В., Капуткина Л. М. Рекристаллизация металлов и сплавов. 3-е изд. – М.: МИСИС, 2005. – 432 с
- 108 Альтман А.Г., Герберг А.Н., Гладышев П.А., ред. Пятин Ю. М. Постоянные магниты: справочник. - 2-е изд. - М: Энергия, 1980. - 488 с.
- 109 Исследование фазового состава порошковых магнитотвёрдых сплавов Fe–30Cr–(8–24) Co, спечённых при различных температурных режимах/ А. С.Устюхин, М. И. Алымов, А. А. Ашмарин, И. М. Миляев, В. А. Зеленский // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение» Российская академия наук. -2018. –Т. 483. -№. 2.-С. 140-144.
- 110 Блантер М. Е. Теория термической обработки. М.: Металлургия. 1984. – 328 с.
- 111 Павлинов Л.В. Диффузия в двойных и многокомпонентных сплавах на основе железа в области  $\alpha$ - и  $\gamma$ -твёрдых растворов. Обнинск: Физико-энергетический институт, 1976. 38 с

- 112 Устюхин А. С., Анкудинов А. Б., Зеленский В. А. Эффект повышения магнитных свойств при горячей прокатке спеченного порошкового сплава системы Fe-Cr-Co // Доклады Академии наук. - 2017. -Т. 476. -№ 6. С. 656-659.
- 113 Marieva M.A., Shatsov A.A. Control of hysteretic properties in powder alloys based on the Fe–Cr–Co system. Powder Metallurgy and Functional Coatings. -2021; -№ 3. –P.14-21.
- 114 Корзников А. В., Дмитриев С. В., Корзникова Г. Ф. Влияние режима термообработки на структуру и физико-механические свойства магнитотвердого сплава 23Х15КТ // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т.57. - №10. С. 10-14
- 115 Phase transformation in anisotropic nanocrystalline SmCo<sub>5</sub> magnets / A Shizhong., L. Wuhui, S.Kexing, Z.Tianli, J.Chengbao, // Journal of Magnetism and Magnetic Materials.-2019. – Vol. 469.- P. 113-118.
- 116 Development of high-coercivity state in high-energy and high-temperature Sm-Co-Fe-Cu-Zr magnets upon step cooling / A. G. Popov, O. A. Golovnia, V. S. Gaviko, D. Y. Vasilenko, D. Y. Bratushev, V. N. Balaji, R. Gopalan //Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 820. – С. 153103.
- 117 J. Wojcik. Thermal investigation of magnetically hard Fe-Cr-Co alloy // Journal of thermal analysis. – 1990. -Vol.36. P. 2157-2160.
- 118 Altafi M., Sharifi E. M., Ghasemi A. The effect of various heat treatments on the magnetic behavior of the Fe-Cr-Co magnetically hard alloy //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Т. 507. – С. 166837.
- 119 Processing of silicon added Fe-Cr-Co hard magnetic alloy by two stage thermomagnetic treatment technique / A. Haider, S. H. I. Jaffery, A. N. Khan, M. Khan //Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture. -2022.-Vol.237 – С.2150-2159.
- 120 Beltykova M.A., Shatsov A.A. Phase transformation, microstructure formation, and magnetic properties of a hysteresis alloy based on the Fe-Cr-Co-Mo system doped with Sm, Zr, and Cu. // Powder Metallurgy and Functional Coatings. –2024.- V.18(4) - P. 35-44.
- 121 Структурные превращения и магнитные свойства высококоэрцитивного сплава Fe-Cr-Co-Si Л. М. Магат, Г. В. Иванова, Т. П. Лапина, Л. В. Солина, Я. С.Шур // Физика металлов и металловедение. - 1975. - Т.40. - №.1. - С.55-60.
- 122 Черданцева В.В. Исследование фазовых превращений в сплаве Fe-24%Cr-15%Co-0,7%V-0,5%Ti // Молодежь в науке: новые аргументы. - 2017.- С.37-39.
- 123 Миляев И. М., Юсупов В. С., Миляев А. И. О концепции самоорганизации высококоэрцитивного состояния в



- магнитотвердых сплавах AlNiCo и FeCrCo // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). – 2014.-№ 4. -С.129-131.
- 124 Stoner E. C, Wohlfarth, E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogenous alloys // Phil. Trans. Royal Soc.-1948. –P.599–642.
- 125 Magnetic Stability of Fe–Cr–Co Permanent Magnet Materials at High Temperature/ Z.Y. Zhong, H. Saka, T.H. Kim, E.A. Holm, Y.F. Han , X.S. Xie // Materials Science Forum. - 2005. P. 2135–2138.
- 126 Marieva M.A., Shatsov A.A. Control of hysteretic properties in powder alloys based on the Fe–Cr–Co system // Powder Metallurgy and Functional Coatings. –- 2021. – V. 15, № 3. – P. 14-21.
- 127 Fulton H., Bohlmann M. Temperature effects in Cu-Ni-Fe and Fe-Cr-Co magnets //IEEE Transactions on Magnetics. – 1979. – Т. 15. – №. 6. – P. 1751-1753.
- 128 McCurrie R. A. The structure and properties of alnico permanent magnet alloys //Handbook of ferromagnetic materials. – 1982. – Т. 3. – С. 107-188.
- 129 Физика и инженерия постоянных магнитов: / учеб. пособие / В.П. Пискорский, Д.В. Королев, Р.А. Валеев [и др] ; Учеб.-метод. Об-ние по направлениям электротехника. Изд-во. НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2018. - 396 с.
- 130 Синтез постоянных магнитов 22Х15К и исследование их свойств в условиях эксплуатации в магнитных и термических полях/ А. С. Жуков, В. В. Бобырь, И. В. Шакиров, А. В. Олисов, Б. К. Барахтин, В. А. Сеин // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2023. -№5. P. 36-41.
- 131 Hubert A., Schafer R. Magnetic Domains: The analysis of Magnetic Microstructures. New York: Springer. 1998. 216 p.
- 132 Бельтюкова, М.А., Оглезнева С.А. Влияние добавки КС25ДЦ на стабильность магнитных свойств и механические характеристики сплава на основе системы Fe-Cr-Co-Mo / М.А. Бельтюкова, С.А. Оглезнева // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение. Материаловедение. – 2024. – Т. 26, № 2. – С. 57-65
- 133 Перминов А. С. Методика определения параметров температурной стабильности магнитных свойств сплавов Fe-Cr-Co / Перминов, О. И. Лаврентьева, Д. Г. Зугаева // Перспективные материалы. – 2011. – № 11. – С. 290-294.
- 134 Gao R. S. Magnetic stability of Fe-Cr-Co permanent magnet materials at high temperature // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd.- 2005. -Т. 475. - С. 2135-2138.
- 135 Дашкин А. Р. Типы постоянных магнитов, используемые в высокооборотных электромеханических преобразователях энергии //научные революции: сущность и роль в развитии науки и техники. – 2017. – С. 16-19.

- 136 Liu J. F., Walmer M. H. Thermal stability and performance data for SmCo<sub>2:17</sub> high-temperature magnets on PPM focusing structures //IEEE Transactions on Electron Devices. – 2005. – Т. 52. – №. 5. – С. 899-902.
- 137 Haavisto M., Paju M. Temperature stability and flux losses over time in sintered Nd–Fe–B permanent magnets //IEEE Transactions on Magnetics. – 2009. – Т. 45. – №. 12. – С. 5277-5280.
- 138 Винтайкин Б. Е., Либман М. А., Потапов Н. Н. О температурной стабильности гистерезисных свойств магнитно-твердых сплавов на Fe-Cr-Co основе //Физика металлов и металловедение. – 1991. – №. 6. – С. 104.
- 139 Сравнение магнитных и механических свойств порошкового сплава Fe-30Cr-8Co при различных температурах спекания / А. С. Устюхин, В. А. Зеленский, И. М. Миляев, А. Б. Анкудинов // Новые материалы и перспективные технологии. – 2020. – С. 248-249.
- 140 Comparison of magnetic and mechanical properties of powder Fe-Cr-Co alloys with different cobalt content obtained at various sintering temperatures / A. S. Ustyukhin, V. A. Zelensky, I. M. Milyaev, A. B. Ankudinov, V. S. Shustov // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – Vol. 1942. – №. 1. – P. 012014.
- 141 Mohseni Zonoozi E., Kianvash A. Microstructure, magnetic and mechanical properties of Fe–28Cr–15Co–1Si cast magnets containing Mo and Ti additives //Applied Physics A. – 2020. – Т. 126. – С. 1-9.
- 142 Jin S., Mahajan S., Brasen D. Mechanical properties of Fe-Cr-Co ductile permanent magnet alloys //Metallurgical and Materials Transactions A. – 1980. – Т. 11. – С. 69-76.
- 143 Манапов, Р. Р. Синхронные двигатели: применение, методы запуска и принцип работы / Р. Р. Манапов, Д. Т. Турлубеков // Агропромышленный комплекс в условиях современной реальности: Сборник трудов международной научно-практической конференции. -2023. - С. 262-267.
- 144 Гуляев И. В. Сравнительный обзор синхронного двигателя с постоянными магнитами и бесколлекторного двигателя постоянного тока при непосредственном управлении моментом / И. В. Гуляев, А. В. Волков, А. А. Попов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2015. – № 6. – С. 123-128.
- 145 Виноградов А. Б. Векторное управление электроприводами переменного тока / ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина». – Иваново: Изд-во ИГЭУ. - 2008.- 298 с.
- 146 Птах Г.К. Сравнительная оценка электрических двигателей переменного тока асинхронного и синхронного типов с целью применения их в гребных электроустановках ледоколов большой мощности // Изв. вузов. Электромеханика. -2019. -Т. 62. -№ 5. -С. 24-30.

- 147 Петров Т.И. Модификация генетического алгоритма для комплексной топологической оптимизации ротора синхронных двигателей // Известия вузов. Проблемы энергетики. -2021. -№3. – С 70-79.
- 148 Авдеев, М. А. Принцип работы синхронного двигателя // Профессия инженер: сборник материалов Молодежной научно-практической конференции. Орел: Орловский государственный аграрный университет имени Н.В. Парахина. - 2019. - С. 13-18.
- 149 Горобец Н.М. Исследование современных сервоприводов на базе синхронного двигателя с постоянными магнитами. [Электронный ресурс]: Донецкий национальный технический университет. - Режим доступа: [Электронный ресурс]: информационный ресурс Нанотехнологическое общество России. - Режим доступа: <http://masters.donntu.org/2009/eltf/gorobets/report/index.htm>. 16.09.2023
- 150 Нагайцев В. И., Сергеев С. В., Сизякин А. В. Эволюция требований к свойствам материалов постоянных магнитов для электрических машин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Энергетика. – 2021. – Т. 21. – №. 1. – С. 99-108.
- 151 Кунцевич, А.В. Ферриты: Энциклопедический справочник. Т. 1: Магниты и магнитные системы / А.В. Кунцевич, А.В. Подольский, И.Н. Сидоров. – СПб.: Лик, 2004. – 358 с
- 152 Лилеев, А.С. Эволюция требований к свойствам материалов постоянных магнитов для электрических машин // Прикладные публикации сотрудников. – Группа АМТ&С. - 2007. –Т. 21. –С. 1-6.
- 153 Андреев А.Г. ПАО "Пермская научно-производственная приборостроительная компания". Магнитотвердый изотропный сплав для гистерезисных двигателей и технология термической обработки. Патент РФ . №2 707116 С 1 МПК<sup>51</sup> В 22 F 3/24, С 21 D 6/02, № 2018139238; заявл. 2018.11.06; опубл. 2019.11.22, Бюл. № 33 – 5 с.

## Приложение А

Таблица -1 Расчетные и экспериментальные значения коэффициента  
концентрационной неоднородности при различных режимах спекания

№ Режима спекания	Температура спекания, °С	Время выдержки при спекании, ч	V			
			Cr	Co	Mo	Sm
1	1250	1	$\frac{0,16}{0,15}$	$\frac{0,30}{0,20}$	$\frac{0,52}{0,37}$	$\frac{0,87}{-}$
2		3	$\frac{0,14}{0,15}$	$\frac{0,14}{0,18}$	$\frac{0,29}{0,29}$	$\frac{1,07}{-}$
3		8	$\frac{0,12}{0,14}$	$\frac{0,13}{0,13}$	$\frac{0,21}{0,23}$	$\frac{0,88}{-}$
4	1300	1	$\frac{0,2}{0,15}$	$\frac{0,19}{0,19}$	$\frac{0,34}{0,31}$	$\frac{0,7}{-}$
5		3	$\frac{0,17}{0,15}$	$\frac{0,18}{0,17}$	$\frac{0,25}{0,29}$	$\frac{1,08}{-}$
6		8	$\frac{0,09}{0,13}$	$\frac{0,11}{0,12}$	$\frac{0,29}{0,22}$	$\frac{1,03}{-}$
7	1350	1	$\frac{0,11}{0,13}$	$\frac{0,10}{0,09}$	$\frac{0,33}{0,31}$	$\frac{1,23}{-}$
8		3	$\frac{0,15}{0,15}$	$\frac{0,20}{0,14}$	$\frac{0,30}{0,27}$	$\frac{1,19}{-}$
9		8	$\frac{0,1}{0,11}$	$\frac{0,09}{0,07}$	$\frac{0,20}{0,20}$	$\frac{1,15}{-}$
10	1380	1	$\frac{0,15}{0,14}$	$\frac{0,16}{0,17}$	$\frac{0,34}{0,31}$	$\frac{0,91}{-}$
11		3	$\frac{0,11}{0,15}$	$\frac{0,1}{0,12}$	$\frac{0,18}{0,27}$	$\frac{0,7}{-}$
12		8	$\frac{0,09}{0,1}$	$\frac{0,06}{0,07}$	$\frac{0,16}{0,19}$	$\frac{1,66}{-}$

## Приложение Б

Таблица - 2 Магнитные свойства порошковых гребневых сплавов с добавкой сплава КС25ДЦ и без нее.

Режим старения	22Х15К4МС			22,5Х15К4МС+1,47 КС25ДЦ			22,5Х15К4МС+2,9 КС25ДЦ			22,5Х15К4МС+4,4 КС25ДЦ			22,5Х15К4МС+5,9 КС25ДЦ			22,5Х15К4МС+8,8 КС25ДЦ		
	Нс, кА/м	Вг, Тл	(ВН) <sub>мах</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	Нс, кА/м	Вг, Тл	(ВН) <sub>мах</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	Нс, кА/м	Вг, Тл	(ВН) <sub>мах</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	Нс, кА/м	Вг, Тл	(ВН) <sub>мах</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	Нс, кА/м	Вг, Тл	(ВН) <sub>мах</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	Нс, кА/м	Вг, Тл	(ВН) <sub>мах</sub> , кДж/м <sup>3</sup>
670°С 20 мин.	2,42± 0,02	0,29± 0,001	0,12 ±0,3	3,13± 0,2	0,64± 0,02	0,54± 0,1	3,69±0, 11	0,76± 0,08	0,7±0,0 02	3,51±0, 04	0,44±0, 01	0,42±0, 001	2,8±0,1 003	0,48±0, 003	0,3±0,0 06	10,1±0, 1	0,96±0, 09	3,3±0,2 3
640°С 40 мин.	5,61± 0,02	0,49± 0,01	0,71 ±0,0 5	5,88± 0,13	1,09± 0,02	2,0±0 ,1	7,93±0, 01	0,89± 0,001	2,1±0,0 5	9,43±0, 2	0,8±0,0 3	2,83±0, 7	8,3±0,3 07	0,9±0,0 2	2,9±0,0 2	13,9±0, 1	0,99±0, 02	5,2±0,3 3
600°С 40 мин.	10,0± 0,1	1,02± 0,02	3,2± 0,1	11,3± 0,1	1,23± 0,01	5,77± 0,13	14,3±0, 07	1,2±0 ,002	6,1±0,3 17,9	0,87±0, 001	6,93±0, 2	14,6±0, 3	1,04±0, 02	7,3±0,0 6	19,7±0, 4	1,04±0, 001	9,1±0,3 3	
575 °С 40 мин.	19,7± 0,1	1,19± 0,01	9,63 ±0,7	22,46 ±0,4	1,24± 0,1	13,7± 0,3	30,8±0, 2	1,31± 0,005	19,0±0, 2	31,7±0, 1	0,89±0, 003	12±0,0 001	28,2±0, 3	1,05±0, 001	16±0,0 1	31,6±0, 3	1,02±0, 01	14±0,0 1
555 °С 30 мин	30,2± 0,9	1,2±0 ,001	17,5 ±0,0 2	31,6± 0,4	1,24± 0,01	20±0, 9	45,2±0, 3	1,32± 0,002	32±0,0, 32±0,0,	37,7±0, 01	0,87±0, 008	13±0,0 001	37,0±0, 01	1,04±0, 001	19±0,0 1	34,4±0, 7	1,01±0, 01	14,7±0, 3
535 °С 30 мин	36,1± 0,9	1,2±0 ,01	21,0 ±1	33,1± 0,1	1,22± 0,001	20±0, 9	55,1±0, 06	1,31± 0,002	40±0,0 3	40,5±0, 2	0,87±0, 01	14±0,0 001	42,2±0, 01	1,03±0, 001	20±0,0 1	36,8±0, 1	1,0±0,1 1	15,3±0, 7
525 °С 30 мин	38,9± 0,1	1,16± 0,001	20±0 ,001	37,2± 0,1	1,24± 0,001	22±0, 5	55,6±0, 05	1,33± 0,001	41±0,0 04	43,7±0, 2	0,88±0, 01	15±0,0 1	41,6±0, 01	1,02±0, 001	19±0,0 1	36,4±0, 1	1,01±0, 1	16±0,0 01

Таблица - 3 Магнитные свойства сплавов 22Х15К4МС и 22Х15К4МСЧ при 20, 60, 80, 110 и 150 °С.

Температура, °С	Магнитные свойства	Концентрация КС25ДЦ, %					
		0	1,47	2,9	4,4	5,9	8,8
20	H <sub>c</sub> , кА/м	37,17±0,1	37,57±0,1	43,85±0,4	1,58±0,1	42,07±0,1	39,7±0,1
	B <sub>r</sub> , Т	1,16±0,01	1,20±0,01	1,16±0,01	-	1,03±0,01	0,96±0,01
	(BH) <sub>max</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	17±0,2	25,0±0,2	25,0±0,2	-	19,3±0,2	17,0±0,2
60	H <sub>c</sub> , кА/м	40,77±0,1	39,07±0,6	46,35±0,6	2,9±0,6	43,03±0,6	38,53±0,2
	B <sub>r</sub> , Т	1,17±0,01	1,17±0,01	1,13±0,01	-	1,0±0,01	0,93±0,01
	(BH) <sub>max</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	19,7±0,1	24,3±0,4	24,3±0,4	-	18,3±0,6	15,7±0,1
80	H <sub>c</sub> , кА/м	39,03±0,2	42,9±0,4	49,37±0,6	5,13±0,4	46,87±0,5	43,30±0,3
	B <sub>r</sub> , Т	1,14±0,01	1,17±0,01	1,14±0,01	-	1,01±0,01	0,95±0,01
	(BH) <sub>max</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	17,7±0,1	26,3±0,2	27,0±0,3	-	21,0±0,3	18,7±0,2
110	H <sub>c</sub> , кА/м	42,28±0,4	44,17±0,4	47,97±0,4	3,15±0,4	48,83±0,4	45,97±0,4
	B <sub>r</sub> , Т	1,13±0,01	1,14±0,01	1,10±0,01	-	1,0±0,01	0,95±0,01
	(BH) <sub>max</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	19,0±0,1	26,0±0,3	24,7±0,3	-	22,0±0,3	19,7±0,4
150	H <sub>c</sub> , кА/м	45,17±0,6	42,7±0,3	52,10±0,6	9,56±0,4	38,70±0,6	37,23±0,3
	B <sub>r</sub> , Т	1,13±0,01	1,14±0,01	1,09±0,01	-	0,91±0,01	0,88±0,01
	(BH) <sub>max</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	20,7±0,6	27,7±0,2	27,0±0,7	-	22,0±0,3	14,7±0,2

## Протокол испытаний в составе прибора ДНГ

Центральная заводская лаборатория, Завод базовых элементов, ПАО «ПНППК»			Протокол измерений № 69/64-2-п					
614007, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106, тел. (342) 245-23-36, факс 245-12-19			Контроль магнитных свойств порошковых деталей «Пакет ротора» и моментных характеристик гиromоторов ДНГ.					
<ol style="list-style-type: none"> <li>Заказчик: СГТ, ПАО «ПНППК».</li> <li>Объект измерений: ротор гиromотора ДНГ.</li> <li>Цель измерений: определение динамических характеристик гиromоторов ДНГ и их соответствия требованиям нормативной технической документации</li> <li>Дата измерения магнитных свойств: 06.10.2023 г.</li> <li>Дата измерения характеристик гиromоторов: 14.11.2023 г.</li> <li>Средства измерения: гистерезисграф Magnet Physik Permagraph L, моментомер M50-MT</li> <li>Результаты измерений приведены в таблице:</li> </ol>								
№ ротора	H <sub>c</sub> , А/см	V <sub>r</sub> , Тл	Момент пусковой (M <sub>пн</sub> ), гс·см (≥ 1,4)			Момент вращения при синхронной скорости (M <sub>си</sub> ), гс·см (≥ 1,6)		
			Режим 1 (M <sub>пн1</sub> )	Режим 2 (M <sub>пн2</sub> )	Режим 3 (M <sub>пн3</sub> )	Режим 1 (M <sub>си1</sub> )	Режим 2 (M <sub>си2</sub> )	Режим 3 (M <sub>си3</sub> )
Материал 22X15K4MC								
32	68	0,87	4,94	4,98	9,55	3,80	3,84	3,39
37	78	0,90	5,15	5,19	10,52	2,27	4,58	4,24
39	73	0,81	4,68	4,68	9,57	3,56	3,41	3,23
Материал 22X15K4MCЧ								
7	63	0,74	4,20	4,19	8,41	3,08	3,00	3,74
23	81	0,78	4,91	4,88	11,18	1,76	4,34	5,76
24	90	0,80	4,91	4,90	11,43	4,39	4,35	5,9
<ol style="list-style-type: none"> <li>Рекомендации по результатам измерений: <ol style="list-style-type: none"> <li>Повысить минимальные требования к магнитным свойствам для порошковых роторов: H<sub>c</sub>=75 А/см, V<sub>r</sub>=0,80.</li> <li>Проработать возможность повышения моментных характеристик порошковых роторов в режимах работы 2 и 3 до средних значений серийных деталей (M<sub>пн2</sub>=7,5 гс·см, M<sub>си2</sub>=6 гс·см, M<sub>пн3</sub>=13 гс·см) за счет повышения прямоугольности петли магнитного гистерезиса в полях до 90 А/см с целью получения унифицированного решения.</li> </ol> </li> </ol>								
Результаты измерений актуальны только для деталей, предоставленных на измерения.						Всего экземпляров 2		
						Всего листов 1		
Утверждаю: Зам. главного технолога – – начальник ЦЛ  Ю. В. Корсун 			Исполнители:  М.А. Бельтюкова Согласовано: Главный инженер ЗБЭ  А.Г. Самойлова Начальник МФЛ  В.А. Козвоини			18 января 2024г.		

## Заявка на изобретение

Федеральная служба по интеллектуальной собственности  
 Федеральное государственное бюджетное учреждение  
 «Федеральный институт промышленной собственности» (ФИПС)  
 Бирюковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993  
 Телефон (8-499) 240-60-15, Факс (8-499) 531-63-18  
 На № 91/0-65 от 17.05.2023  
 Наш № 2023107329/05(016003)  
 При переносе сроков составляется на номер заявки  
 Исполнения корреспонденции от 16.06.2023

Форма № 91 ИЗ-2017  
 910,371

ПАО «Пермская научно-производственная компания»  
 ул. 25 Октября, 106  
 г. Пермь  
 614007

### УВЕДОМЛЕНИЕ

о положительном результате формальной экспертизы на изобретение

- (21) Заявка № 2023107329/05(016003)  
 Дата поступления документов заявки 25.05.2023  
 (22) Дата подачи заявки 25.05.2023  
 (71) Заявитель(и) Публичное акционерное общество «Пермская наукоприборостроительная компания», RU  
 (54) Название изобретения Порошковый магнитотвердый сплав для двигателей и способ его получения

Федеральная служба по интеллектуальной собственности  
 Федеральное государственное бюджетное учреждение

Форма № 10 ИЗ-2017  
 100,181,401

«Федеральный институт промышленной собственности» (ФИПС)  
 Бирюковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993  
 Телефон (8-499) 240-60-15, Факс (8-499) 531-63-18

ПАО «Пермская научно-производственная компания»  
 ул. 25 Октября, 106  
 г. Пермь  
 614007

На № 91/0-39 от 23.05.2024  
 Наш № 2023107329/05(016003)  
 При переносе сроков составляется на номер заявки  
 Исполнения корреспонденции от 16.07.2024

### ЗАПРОС экспертизы по существу

- (21) Заявка № 2023107329/05(016003)  
 (22) Дата подачи заявки 25.05.2023  
 (71) Заявитель(и) Публичное акционерное общество «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», RU  
 (51) МКП  
 B22F3/16 (2006.01) C22C33/02 (2006.01) H01F1/08 (2006.01)  
 B22F3/24 (2006.01) H01F1/053 (2006.01) C22C38/30 (2006.01)

2	ДПМ 25.05.2023 ППД 25.05.2023	200117
---	----------------------------------	--------

2	ДОМ 03.06.2024 ИЗФ 03.06.2024	057126
---	----------------------------------	--------

