

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пермь 2024

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный руководитель: **Оглезнева Светлана Аркадьевна**

доктор технических наук, профессор кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций», Пермского национального исследовательского политехнического университета, доцент

Официальные оппоненты: **Гасанов Бадрудин Гасанович**, доктор технических наук, профессор кафедры «Автомобили и транспортно-технологические комплексы» ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова»

Разумов Николай Геннадьевич, доктор технических наук, профессор НОЦ «Конструкционные и функциональные материалы» ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»

Защита состоится «25» декабря 2024 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.16 по адресу: 614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29, ауд. 423 б.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Пермского национального исследовательского политехнического университета (www.pstu.ru).

Автореферат разослан «___» октября 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д ПНИПУ.05.16, кандидат технических наук

Кульметьева В.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. 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/м³), 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/м³, $B_r = 1,38$ Тл, $H_{св} = 46$ кА/м (Алымов М.И. и А.Б. Анкудинов и др.). Сплавы XK демонстрируют высокую 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 (σ_b до 883 МПа, σ_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/м³ при остаточной индукции $B_r > 1,1$ Тл и коэрцитивной силе $H_{cv} > 62$ 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) (KC25ДЦ).

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 H_c , B_r , K_p 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 22X15K4MC с добавками KC25ДЦ разработать режимы получения структуры, содержащей анизотропные, однодоменные высококоэрцитивные частицы α_1 -фазы, изолированные между собой парамагнитной матрицей α_2 -фазы и фаз на основе соединения SmCo, с целью достижения повышенных H_c , V_r и K_p .

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 22X15K4MCЧ 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 α твердого раствора на твердые растворы α_1 и α_2 и ориентации зерен добавки KC25ДЦ вдоль направления приложения магнитного поля, приводящего к возникновению магнитной анизотропии. Показано, что в сплавах, содержащих менее 2,9% KC25ДЦ, 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 KC25ДЦ менее 2,9% и пористости, оказывающей отрицательное влияние на магнитные и механические свойства при концентрации добавки выше 4,4% KC25ДЦ.

Практическая и теоретическая значимость: разработан материал с повышенным уровнем физико-механических и магнитных свойств по сравнению со сплавом, не содержащим добавку KC25ДЦ. Установлена связь между концентрацией добавки KC25ДЦ, 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 22X15K4MCЧ 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 H_c от 3,9 до 33 кА/м, V_r 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/м³ 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 22X15K4МС и в 1,5 раза, превосходящего его по характеристикам прочности.

5. Получены новые технологические схемы создания активной части ротора ДНГ из сплава 22X15K4МСЧ, 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, дюротрического 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 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, списка использованной литературы и приложений. Работа включает 67 рисунков и 30 таблиц и 8 формул. Общий объем диссертационной работы составляет 159 страниц, библиографический список включает 153 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи. Показаны научная новизна, практическая значимость выполненной работы. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен аналитический обзор литературы по сплавам на основе системы Fe-Cr-Co и Sm-Co. Дана сравнительная классификация различных групп магнитотвердых материалов, показаны преимущества и недостатки системы Fe-Cr-Co в сравнении со сплавами Алнико, ферритами и РЗМ магнитами. Подробно рассмотрены фазовые превращения и особенности формирования неравновесной структуры в системах Fe-Cr-Co и Sm-Co, механизм и кинетика высококоэрцитивного состояния. Показаны способы получения порошковых магнитотвердых сплавов, влияние легирующих добавок на их свойства и структуру. Проведен обзор методов определения концентрационной неоднородности порошковых материалов. На основании анализа литературных источников сделан вывод о крайне малом количестве информации о легировании порошковых сплавов на основе системы Fe-Cr-Co редкоземельными элементами. В имеющихся малочисленных данных роль РЗМ элементов не изучена, кроме того не понятен эффект, производимый на порошковые материалы. Поставлены цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны методы изготовления образцов и методики исследования сплава 22Х15К4МС без добавки и сплавов того же состава с добавками КС25ДЦ от 1,4 до 8,8 %. Прессование образцов проводили на гидравлическом прессе Д2428 (Россия). При спекании заготовок использовали вакуумно-водородную печь TAV TS 16/16/30 с системой управления SCADA. Нагрев под закалку образцов проводили в высокотемпературных печах ПВК 1.4.8, ТМО проводили в воздушной печи электросопротивления, для создания электромагнитного поля использовалась установка ВАКГ – 12/16-3200. Образцы представляли собой цилиндрические заготовки диаметром 20 мм высотой 13 мм, полученные с помощью процесса, включающего следующие стадии: приготовление шихты, предварительное прессование, предварительное спекание, окончательное прессование заготовок и окончательное спекание, гомогенизационный отжиг, термическая и термомагнитная обработка. Описаны методики измерения: плотности по ГОСТ 25281-82; пористости, пористость заготовок вычисляли по ГОСТ 18898-89; концентрационной неоднородности по формуле, $V = \frac{\sqrt{D}}{C}$, где D – дисперсия концентрации элемента, C – средняя концентрация определения статистических характеристик при прогнозировании концентрационной неоднородности. Для выполнения экспериментов использованы оптическая микроскопия (Olympus GX-51 с камерой SIMAGIS 2P-5C) и электронно-сканирующая микроскопия (TESCAN VEGA 3). Измерение твердости проводили на твердомере Роквелла (ТК2М) ГОСТ 9013-59 при нагрузке 150 кг. Испытания на растяжение проводили на осевой машине Instron 5960 (США) по ГОСТ 1497-84. Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на девиатографе STA 449 Jupiter (Германия). Рентгеноструктурный анализ проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance ECO (Bruker). Магнитные свойства определяли на установке гистерезисограф «Permagraph L» с программным обеспечением PERMA, с электромагнитом мощностью 2500 кА/м. Анализ и обработку экспериментальных данных проводили с помощью вычислительной программы Wolfram Alpha (Computational Intelligence). Коэффициент прямоугольности определяли по ГОСТ 19693-74. Расчет критерия Пирсона χ^2 проводили в Microsoft Excel.

В третьей главе представлена модель прогнозирования концентрационной неоднородности порошковых магнитотвердых сплавов на основе системы Fe–Cr–Co–Mo легированной 0,5% SmCo 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. Спекание проводили при температурах 1250, 1300, 1350 и 1380 °С с выдержкой 1, 3 и 8 часов при каждой температуре.

Структура сплавов после спекания содержит σ -фазу в виде пластинок и α -фазу, находящуюся между пластинками σ -фазы. Микроструктура сплава после закалки представляла α -твердый раствор Cr, Co, Mo и Si. Sm находился в виде отдельных включений (рис.1.1, б).

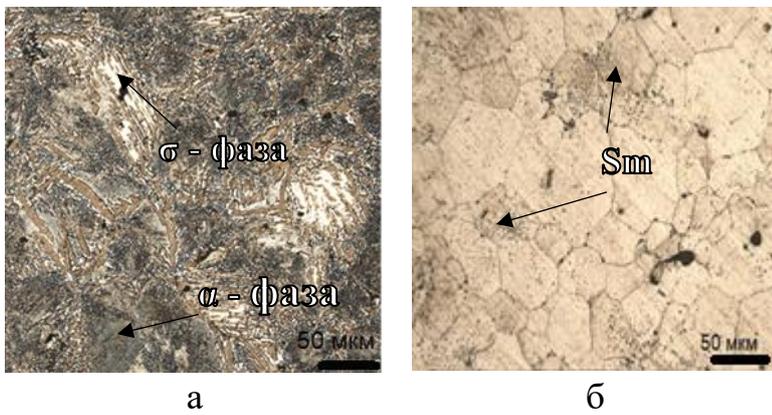


Рисунок 1.1 - Микроструктура сплава 22X15K4МС, легированного 0,5% Sm а - после спекания, б - после закалки

После каждого режима спекания на каждом из 12 образцов с помощью микрорентгеноспектрального анализа в 100 равноудаленных друг от друга точках измерены значения концентрационной неоднородности для Cr, Co, Mo, Sm.

Мерой концентрационной неоднородности принимали относительную флуктуацию

концентрации – коэффициент вариации концентрации V .

Повышение температуры и времени спекания приводило к снижению концентрационной неоднородности Cr, Co и Mo в сплаве (рис.1.2).

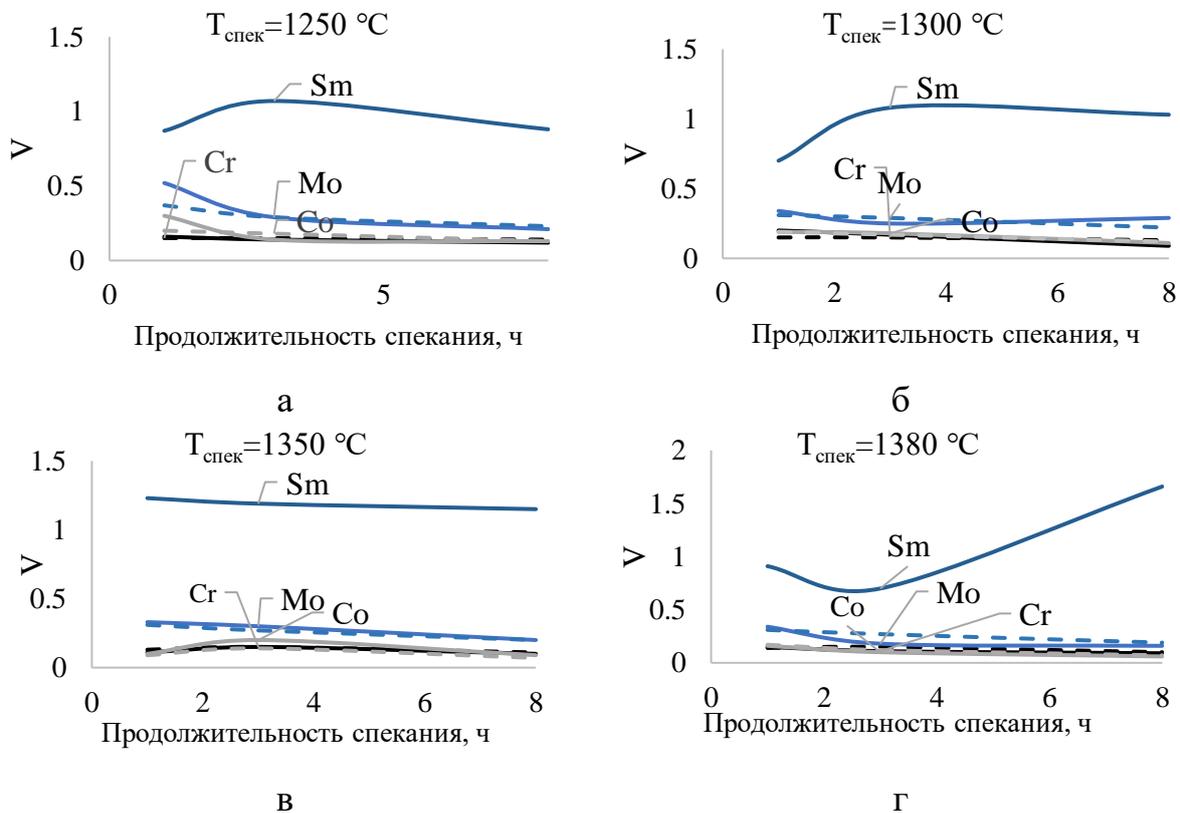


Рисунок 1.2 - Зависимость V от температуры и продолжительности спекания, а - при $T=1250^\circ\text{C}$, б - при $T=1300^\circ\text{C}$, в - при $T=1350^\circ\text{C}$, г - при $T=1400^\circ\text{C}$. Сплошная линия – экспериментальные значения, пунктирная линия – прогнозируемые значения

Из-за неравномерного распределения Sm в структуре его V изменялся немонотонно. Процесс гомогенизации не повлиял на равномерность распределения самария, что, по-видимому, связано с отсутствием растворимости Sm в железе. При повышении температуры и времени спекания V_{Sm} повышается, что связано с процессами его коагуляции.

С целью статистического описания процесса гомогенизации определяли закон распределения концентраций после каждого режима спекания, для этого

рассчитывали критерий Пирсона χ^2 . Согласно рассчитанному χ^2 для Cr только 7 из 12 распределений соответствовали асимптотически логарифмически нормальному закону. Для Co два распределения соответствовали логнормальному закону, для Mo - только три. Распределений, соответствующих нормальному закону, выявлено не было. Закон распределения самария не установлен в связи с тем, что рассматривали процесс диффузионной гомогенизации, а Sm в Fe нерастворим. С повышением температуры и продолжительности выдержки при спекании наблюдаемая правая асимметрия гистограмм усиливалась (рис.1.3).

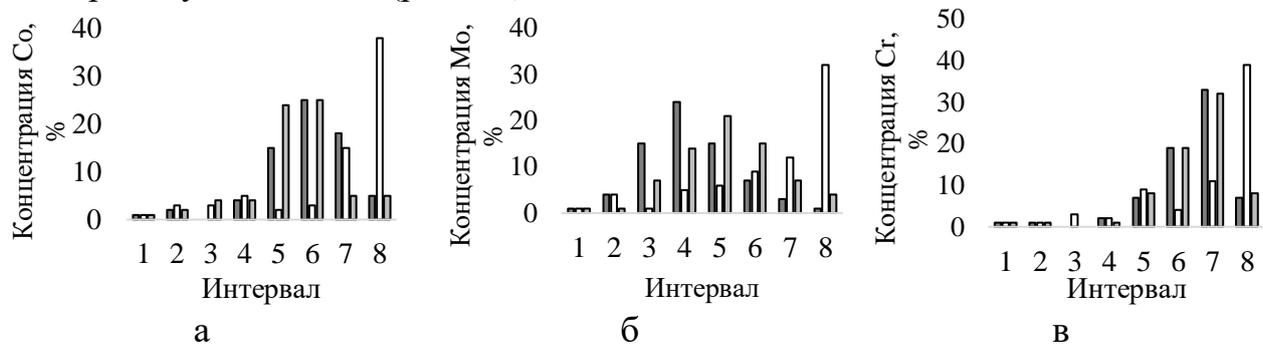


Рисунок 1.3 - Гистограммы распределения концентраций кобальта, молибдена и хрома после спекания при температуре 1250°C – 3 часа, а – Co, б – Mo, в – Cr. Серый столбец – наблюдаемое распределение, белый – распределение по нормальному закону, чёрный – распределение по логнормальному закону

С помощью аппроксимации экспериментальных данных были определены коэффициенты уравнения гомогенизации α_j , β_j и энергия активации гомогенизации Q (табл.1). Полученные значения энергии активации Cr и Mo коррелируют с литературными данными, Q_{Co} получили выше, чем приведено в литературных источниках, что связано с особенностями порошковых материалов¹.

Таблица 1- Энергии активации и коэффициенты уравнений

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

Увеличение температуры и продолжительности спекания способствовало снижению неоднородности и повышению магнитных свойств (рис.1.4). Спекание заготовок при температуре 1250°C способствует получению $V_{Cr}=0,16-0,12$, $V_{Co}=0,3-0,1$, $V_{Mo}=0,5-0,2$ и $V_{Sm}=0,9-1,1$ в зависимости от продолжительности спекания. Повышение температуры спекания до 1380°C привело к повышению однородности: $V_{Cr}=0,15-0,09$, $V_{Co}=0,17-0,06$, $V_{Mo}=0,3-0,16$ и $V_{Sm}=0,9-1,6$.

¹ Павлинов Л.В. Диффузия в двойных и многокомпонентных сплавах на основе железа в области α - и γ -твердых растворов. Обнинск: Физико-энергетический институт, 1976. 38 с.

Отмечено, что V прямо пропорциональна атомной массе элемента. Длительные высокотемпературные режимы спекания отрицательно сказываются на магнитных свойствах магнитов из-за испарения хрома.

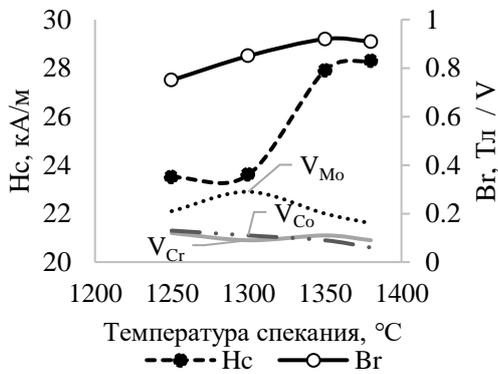


Рисунок 1.4 - Зависимость коэрцитивной силы H_c и магнитной индукции B_r и V от температуры спекания и $V_{Cr, Co, Mo}$

Исходя из вышесказанного, оптимальным режимом спекания для системы Fe-Cr-Co-Sm является $1350\text{ }^\circ\text{C}$ - 1-3 часа, при этом $V_{Cr, Co, Mo} = 0,01-0,06$.

С целью определения адекватности модели проводили расчет продолжительности спекания для выполненных экспериментальных режимов. Согласно прогнозу, требуемый уровень V при режимах спекания $1250\text{ }^\circ\text{C}$, $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (1-8 ч.) и при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ (1-3 ч), $1380\text{ }^\circ\text{C}$ (1 ч) можно достичь за меньшее время (рис.1.5).

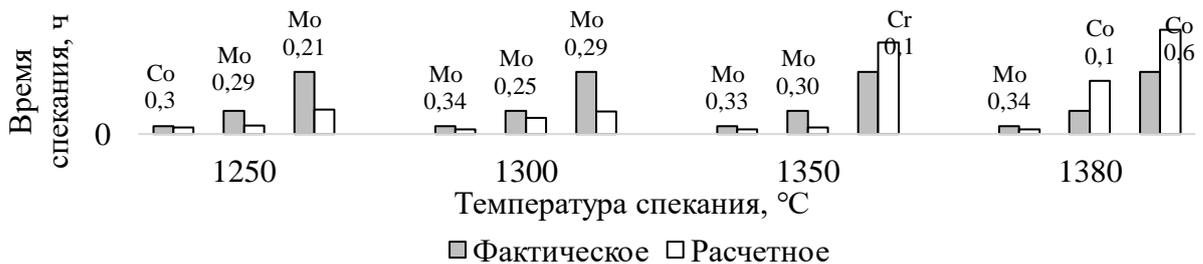


Рисунок 1.5 - Фактические и расчетные значения времени спекания при требуемом уровне V для элементов с наибольшей продолжительностью спекания (цифрами указан V)

В 3 главе дано полное статистическое описание распределения Cr, Co, Mo порошкового гребневого сплава 22X15K4MC с добавкой самария в количестве 0,5%. Исследовано влияние концентрационной неоднородности V после спекания на уровень магнитных свойств (рис.1.4), согласно которому для достижения повышенных H_c , B_r после спекания уровень V должен быть минимальным.

Четвертая глава посвящена результатам разработки порошкового магнитотвердого сплава 22X15K4MC, содержащего добавку редкоземельного магнита KC25ДЦ (Sm, Co, Fe, Zr, Cu), и изучению структуры, физико-механических свойств и фазовых превращений, происходящих в сплаве.

В ходе исследования было разработано 5 составов с различным содержанием добавки KC25ДЦ (1,47, 2,9, 4,4, 5,9, 8,8 %) (табл.2).

Таблица 2 - Характеристики плотности, пористости и твердости исследуемых составов сплавов

Концентрация добавки KC25ДЦ %	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Твердость, HRC, после спекания	Твердость, HRC, после закалки
0	7,9	0,3	42	24
1,47	7,9	0,5	41	22
2,9	7,8	1,4	38	24
4,4	7,7	2,7	39	23
5,9	7,7	2,7	38	22
8,8	7,6	4,2	35	20

Плотность при повышении содержания KC25ДЦ (Sm, Co, Fe, Zr, Cu) снижалась с ростом пористости, что объясняется, в том числе, наличием

диффузионной пористости Fe и Sm, а также образованием усадочных раковин из-за коагуляции включений Sm (табл.2).

Микроструктура сплавов после спекания представляет собой пластинчатую σ - фазу в количестве 70-80%, располагающуюся по границам зерна (рис. 1.6).

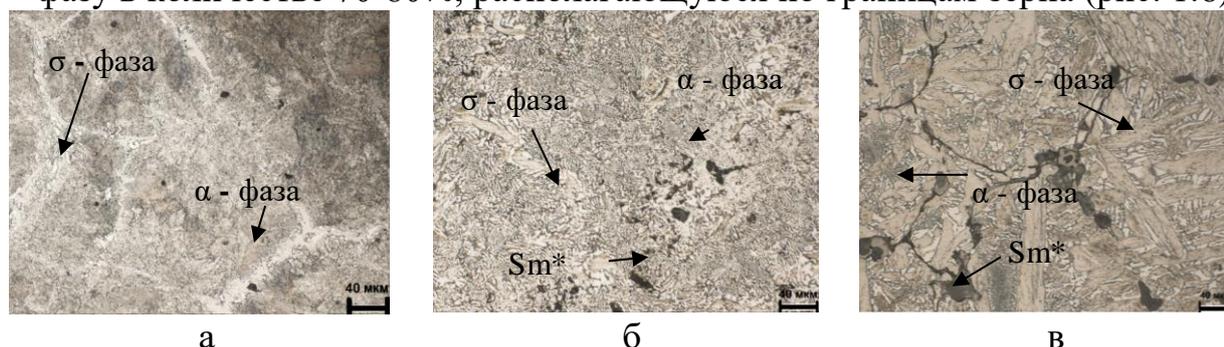


Рисунок 1.6 - Микроструктура сплавов после спекания, х500,

а - сплав 22X15K4MC, б - сплав 22X15K4MC с добавкой 2,9% KC25ДЦ, в - сплав 22X15K4MC с 8,8 % KC25ДЦ, Sm^* - KC25ДЦ (Sm, Co, Fe, Zr, Cu)

Включения сплава KC25ДЦ (Sm, Co, Fe, Zr, Cu) имеют форму темных областей, преимущественно располагающихся по границам зерен. Повышение концентрации KC25ДЦ (Sm, Co, Fe, Zr, Cu) приводило к увеличению объемной доли областей добавки и росту пористости.

Пористость способствовала снижению твердости образцов после спекания и закалки. Закалка сплавов также не приводила к растворению легирующей добавки KC25ДЦ (рис. 1.7).

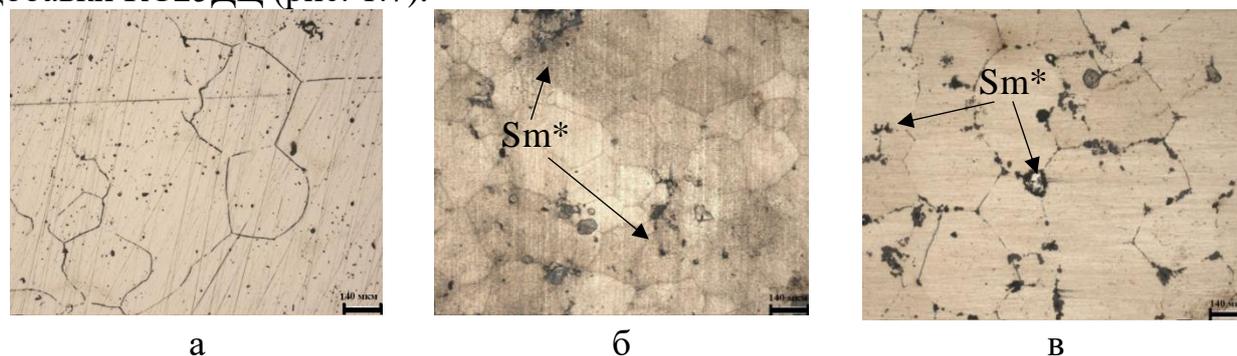


Рисунок 1.7 - Микроструктура сплавов после закалки, х500,

а - сплав 22X15K4MC, б - сплав 22X15K4MC с добавкой 2,9% KC25ДЦ, в - сплав 22X15K4MC с 8,8 % KC25ДЦ, в - Sm^* - KC25ДЦ (Sm, Co, Fe, Zr, Cu)

Карты распределения Sm, Co, Zr в структуре после закалки показывают, что вводимые совместно элементы в виде добавки KC25ДЦ распределены в структуре неравномерно, имеются участки их скопления. Участки распределения Sm и Zr совпадают, когда размер включения составляет несколько мкм (рис.1.8, а, б). Это связано с тем, что в крупных включениях труднее происходит процесс перераспределения компонентов. В включениях размером 1 мкм или менее не обнаруживается Zr (рис.1.8, в). Участки, обогащенные Sm, обеднены по содержанию Co, что также свидетельствует о перераспределении Co в сплаве.

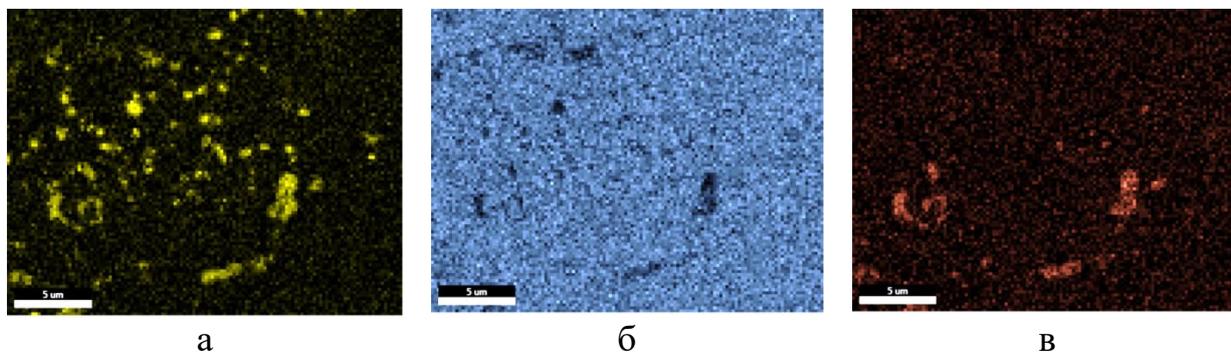


Рисунок 1.8 - Карты распределения элементов в структуре сплава 22X15K4MS+2,9%KS25DC после закалки, а - Sm, б – Co, в - Zr

Вводимые в составе добавки KS25DC элементы Zr, Cu имели низкую концентрацию в добавке (менее 2-4%) и еще более низкую в составе сплава 22X15K4MSЧ (менее 1%), поэтому не оказывали значительного влияния и в дальнейшем не исследовались.

Для достижения высококоэрцитивного состояния и формирования магнитных свойств в сплавах проводили многоступенчатое старение с приложением внешнего магнитного поля 152 кА/м по режиму: 670 °С - 20 мин, 640 °С, 600 °С, 575 °С - 40 мин., 555 °С, 535 °С, 525 °С - 30 мин. на каждой ступени и с охлаждением на воздухе при температуре 20-25 °С.

Введение в сплав 22X15K4MS добавки KS25DC в концентрациях от 1,47 до 8,8% оказывает немонокотное влияние на магнитные характеристики сплава (рис.1.9).

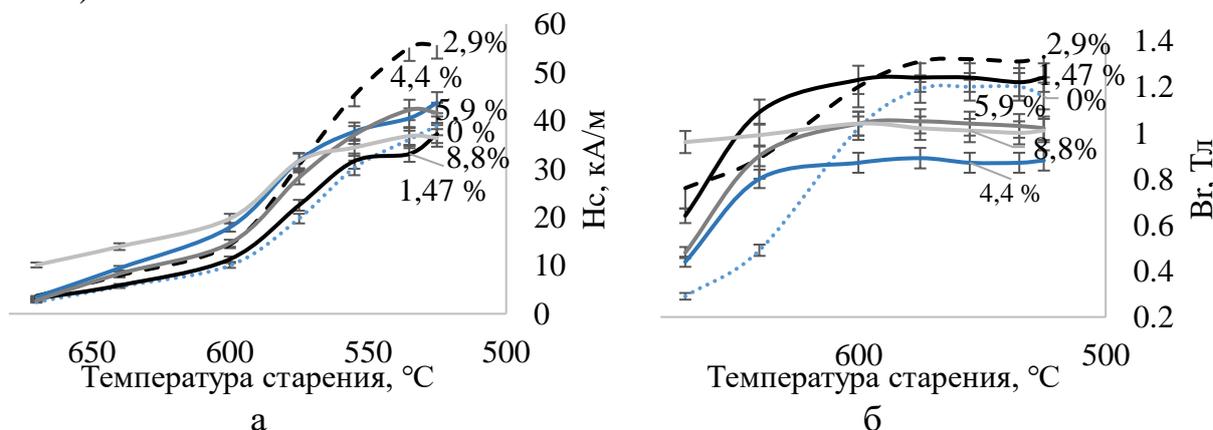


Рисунок 1.9 - Зависимость магнитных свойств сплавов 22X15K4MS от температуры старения и концентрации добавки KS25DC (указана на графиках в %), а - коэрцитивная сила, б - магнитная индукция

Определена концентрация KS25DC 2,9% (рис.1.9), обеспечивающая минимальное значение пористости 1,4% и позволяющая достичь максимума свойств: $H_c=55,6$ кА/м, $B_r=1,33$ Тл, $(BH)_{max}=41$ кДж/м³. Микроструктура, соответствующая таким свойствам, представленная на рисунке 1.10, содержала включения фазы α_1 –фазы вытянутой формы 120 нм в длину и 40 нм в ширину и обладала более мелкими структурными элементами, в отличие от образца без добавок. Самарий присутствовал в виде нерастворенных включений, расположенных вдоль направления магнитного поля. С повышением концентрации добавки до 8,8% микроструктура представляла $\alpha_1 + \alpha_2$ и скопления (конгломераты) частиц сплава KS25DC и игольчатые включения σ - фазы, свидетельствующие о перестаривании образца.

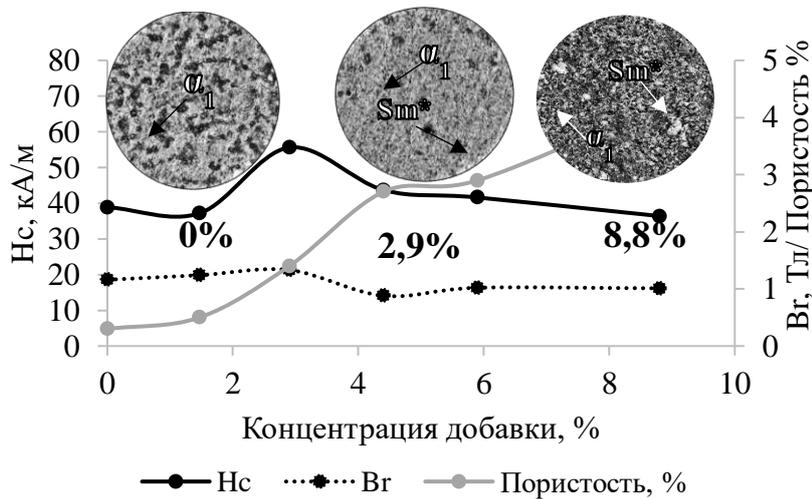


Рисунок 1.10 - Микроструктура сплава 22X15K4MC, 22X15K4MC + 2,9 KC25ДЦ (2,9%), 22X15K4MC + 8,8% KC25ДЦ (8,8%) после полного цикла старения, (продольный шлиф) и изменение магнитных свойств и пористости от концентрации добавки KC25ДЦ

Повышение концентрации добавки от 4,4 до 8,8% приводит к росту пористости и снижению магнитных характеристик (рис.1.10). В микроструктуре образцов с концентрацией добавки 2,9 и 8,8% KC25ДЦ после старения на нетравленной части шлифа присутствовали 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 (Fe*). Их образование свидетельствует о перераспределении компонентов в системе, то есть изменение состава фаз в процессе термической обработки и ТМО (рис.1.11). Перераспределение компонентов добавки KC25ДЦ в процессе ТО происходит по схеме: $Sm_2(Co, Fe)_{17}, Sm(Co, Cu)_5 \rightarrow Fe(Co, Sm, Cr, Mo, Si, Cu)$ и $Sm(Cr)$.

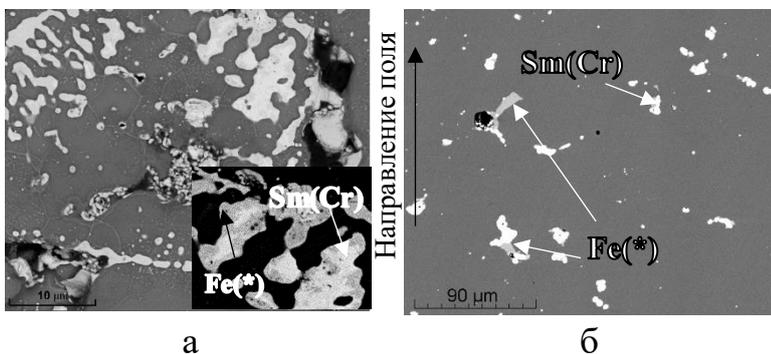


Рисунок 1.11 - Микроструктура сплавов после полного старения, а - 22X15K4MC + 2,9 KC25ДЦ, б - 22X15K4MC + 8,8 KC25ДЦ (продольный шлиф). Стрелкой указано направление магнитного поля

Добавка 2,9% KC25ДЦ не оказывает значительного влияния на кинетику превращений и фазовый состав сплава (рис.1.12). Повышение концентрации добавки до 8,8% приводит к возникновению превращений при температурах 280°C - 300°C не характерных для исходного сплава. Новые значения показателей H_c , B_r ,

$(BH)_{max}$, отличные от ранее известных аналогов, достигнуты благодаря формированию анизотропной по своим свойствам структуры, состоящей из α_1 и α_2 фаз на основе твердого раствора Fe-Cr-Co-Mo-Si с включениями фазы (Sm, Co, Fe, Zr, Cu), располагающейся как по границам, так и в теле зерна металлической основы в направлении приложения внешнего магнитного поля. Кроме того, на уровень магнитных свойств большое влияние оказывают два конкурирующих фактора - количество вводимой добавки и возникающая при этом пористость (рис.1.10). Роль самария заключается в формировании в структуре анизотропных включений, ориентированных вдоль приложения магнитного поля, увеличивающих долю ферромагнитной фазы сплава.

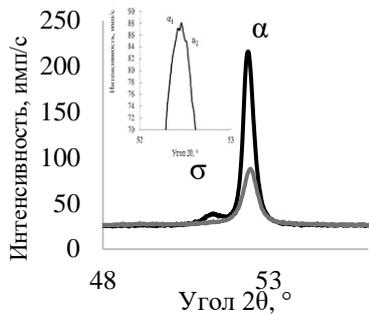


Рисунок 1.12 - Фазовый состав сплава 22Х15К4МС + 2,9% КС25ДЦ после закалки (черная) и ТМО (серая)

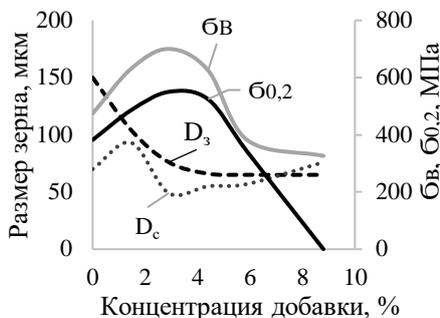


Рисунок 1.13 - Зависимость предела прочности B_v и условного предела текучести $B_{0,2}$ от концентрации добавки КС25ДЦ и размера зерна после D_3 - закалки и D_c - старения

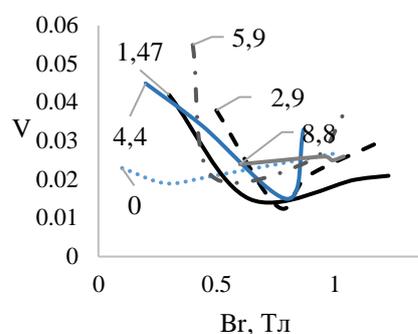


Рисунок 1.14 - Зависимость H_c и B_r от V_{Co} при старении с приложением магнитного поля

Добавка КС25ДЦ в концентрациях от 1,47 до 4,4% способствует росту предела прочности с 474 МПа у исходного сплава до 700 МПа для сплава с 2,9% КС25ДЦ за счет уменьшения размера зерна (рис.1.13).

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.1.14). Согласно графикам, зависимость магнитных свойств от V немонотонна.

На первых ступенях старения V снижается, что связано с размером возникающих областей α_1 и α_2 фаз и их составов, что меньше чувствительности метода МРСА. В некоторых случаях V понижается, так как на процесс расслоения накладывается концентрационная неоднородность, существующая изначально в твердом растворе, поэтому фазам с повышенной концентрацией хрома или кобальта энергетически наиболее выгодно образовываться 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 °C происходит активное расслоение твердого раствора и резкое изменение состава фаз α_1 и α_2 , о чем свидетельствует рост концентрационной неоднородности. В связи с этим чем выше V после старения, тем больше разница составов α_1 и α_2 фаз, что в итоге способствует получению более высоких значений магнитных свойств.

В пятой главе представлен технологический процесс изготовления магнитов для роторов электрических двигателей, включающий в себя подготовку и приготовление шихты, холодное прессование и спекание, гомогенизационный отжиг, закалку, фрезерную и токарную обработку, термомагнитную обработку при температурах 670°C -20 мин, 640 °C - 40 мин, 600 °C - 3-5 мин, контроль магнитных свойств, механическую шлифовку до окончательных размеров и сборка в двигатель.

В таблице 3 представлено сравнение магнитных свойств исходного сплава 22Х15К4МС, полученного по серийной технологии без приложения внешнего магнитного поля, и сплава 22,5%Cr-15%Co-4%Mo-2%(FeSi)-2,9%КС25ДЦ

(22X15K4MCЧ), изготовленного по разработанной технологии с приложением внешнего магнитного поля.

Таблица 3 - Магнитные свойства характеристики деталей «Ротор» из сплава 22X15K4MC и 22X15K4MCЧ, Ч*- добавка редкоземельного металла

Требования КД при $H_m=100$ А/см	H_c , кА/м	B_r , Тл	$(BH)_{max}$, кДж/м ³	Кп
	9-10	$\geq 0,7$	-	-
22X15K4MC	9,94	0,78	2,8	0,70
22X15K4MCЧ	9,01	1,1	3,6	0,87

При измерении детали размагничивали и намагничивали до насыщения, в результате были получены петли магнитного гистерезиса (рисунок 1.15).

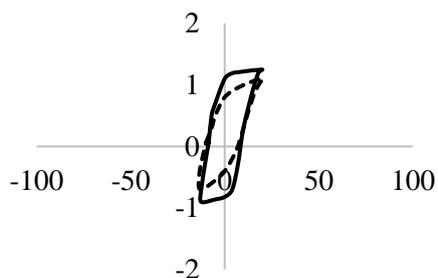


Рисунок 1.15 - Петли магнитного гистерезиса сплава 22X15K4MC (пунктир) и 22X15K4MCЧ (сплошная)

Как видно из рисунка 1.15, ротор из сплава 22X15K4MCЧ имеет более прямоугольную петлю гистерезиса, в отличие от ротора из сплава 22X15K4MC, что также подтверждает рассчитанный коэффициент прямоугольности петли магнитного гистерезиса (табл. 3).

Проведены испытания ротора гиromотора ДНГ (протокол измерений 69/64-2-п ПАО ПНППК) из материалов 22X15K4MC и 22X15K4MCЧ с целью определения его динамических характеристик и их соответствия требованиям нормативно технической документации.

Результаты измерений приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Результаты испытаний ротора из сплавов 22X15K4MC и 22X15K4MCЧ

№ ротора	H_c , А/см	B_r , Тл	Момент пусковой ($M_{пн}$), гс·см ($\geq 1,4$)			Момент вращения при синхронной скорости ($M_{си}$), гс·см ($\geq 1,6$)		
			Режим 1 ($M_{пн1}$)	Режим 2 ($M_{пн2}$)	Режим 3 ($M_{пн3}$)	Режим 1 ($M_{си1}$)	Режим 2 ($M_{си2}$)	Режим 3 ($M_{си3}$)
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

Сплав 22X15K4MCЧ, содержащий 2,9% добавки КС25ДЦ, имеет более высокие пусковой момент ($M_{пн}$, гс·см) и момент вращения при синхронной скорости ($M_{си}$, гс·см) на режиме 3 в сравнении с исходным сплавом без добавки.

В заключении сформулированы **основные выводы** по диссертации.

В приложении приведены протокол измерения и заявка на патент.

Основные результаты работы

1. Проведено полное статистическое описание распределения химических элементов Cr, Co, Mo в гребневом сплаве 22X15K4MC с добавкой самария в количестве 0,5% Sm. $V_{Cr, Co, Mo}$ 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 °С до 1380 °С, соответственно. Установлен асимптотически логарифмически нормальный закон распределения Cr, Co, Mo. V_{Sm} 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 22Х15К4МС, легированного Sm, был экспериментально подобран оптимальный режим спекания.

2. Установлена прямо и обратно пропорциональная зависимость пористости и плотности от содержания КС25ДЦ. Значения плотности изменяются с 7,9 до 7,6 г/см³, пористости - с 0,3 до 4,2% с повышением концентрации КС25ДЦ, что связано с образованием при спекании усадочных раковин в результате плавления и консолидации соединений на основе Sm.

3. Микроструктура образцов с добавкой КС25ДЦ после закалки представляет собой α -твердый раствор с включениями самария, циркония и кобальта, которые распределены неравномерно. После старения микроструктура сплавов с добавкой состоит из ячеистой структуры с включениями α_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 $Sm_2(Co, Fe)_{17}$, $Sm(Co, Cu)_5$ 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 α_1 и α_2 фаз на основе твердого раствора Fe-Cr-Co-Mo-Si с включениями фазы (Sm, Co, Fe, Zr, Cu). Показано малое влияние добавки КС25ДЦ, 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 22Х15К4МС.

4. Определена концентрация КС25ДЦ 2,9%, позволяющая достигнуть максимальных свойств: $H_c=55,6$ кА/м, $B_r=1,33$ Тл, $(BH)_{max}=41$ кДж/м³, 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 КС25ДЦ в концентрациях от 1,47 до 4,4% также способствует росту предела прочности до 700 МПа для сплава с 2,9% КС25ДЦ за счет уменьшения размера зерна.

5. Разработанные 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.

Основные положения диссертации отражены в следующих публикациях:

Основные научные труды, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК (по специальности 2.6.5):

1. Мариева (Бельтюкова) М. А. Управление гистерезисными свойствами в порошковых сплавах на основе системы Fe-Cr-Co / М. А. Мариева (Бельтюкова), А. А. Шацов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2021. - Т. 15, № 3. - С. 14-21; (ВАК)

Marieva (Belytkova) 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. (Web of Science, Scopus)

2. Мариева (Бельтюкова) 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 / М. А. Мариева (Бельтюкова), А. А. Шацов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2023. -Т.17, №1. - С.12–20; (ВАК)

Marieva (Belytkova) M.A., Shatsov A.A. Prediction of the concentration inhomogeneity of powder magnetic hard alloys based on the Fe-Cr-Co-Mo system and the effect of Sm additions on their magnetic properties. // Powder Metallurgy and Functional Coatings.- 2023.-V. 17(1). - P. 12-20. (Web of Science, Scopus).

3. Бельтюкова, М.А., Оглезнева С.А. Влияние добавки KC25ДЦ 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; (ВАК)

4. Бельтюкова М.А. Шацов А.А. Особенности фазовых превращений, формирования микроструктуры и магнитных свойств гистерезисного сплава на основе системы Fe-Cr-Co-Mo легированного Sm, Zr и Cu. / М. А. Мариева (Бельтюкова), А. А. Шацов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. -2024. -Т.18, №4. - С.35-44; (ВАК).

Belytkova 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. (Web of Science, Scopus).

Прочие научные статьи

1. Мариева (Бельтюкова) М. А. Повышение прямоуглоности петли магнитного гистерезиса магнитотвердого сплава на основе системы Fe-Cr-Co за счет легирования Sm / М. А. (Бельтюкова) Мариева, В. А. Козвонин, А. А. Шацов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2021. – Т. 23, № 3. – С. 39-46;

2. Мариева (Бельтюкова) М. А., Шацов А. А. Обратимые изменения магнитных свойств в сплавах на основе системы Fe-Cr-Co //Уральская школа молодых металловедов. Екатеринбург. – 2020. – С. 312-315.

3. Мариева (Бельтюкова) М. А., Шацов А.А. Влияние добавки самария на гистерезисные свойства порошкового магнитотвердого сплава на основе системы Fe-Cr-Co // Физическое материаловедение. Актуальные проблемы прочности: Сборник материалов X Международной школы, посвященной 10-летию лаборатории "Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы" и LXIII Международной конференции. Тольятти. Тольяттинский государственный университет, 2021. – С. 127-129.

4. Мариева (Бельтюкова) М.А., Козвонин В.А., Шацов А.А. Влияние легирования интерметаллидами Sm₂Co₁₇ и SmCo₅ на гистерезисные свойства порошкового магнитотвердого сплава на основе системы Fe-Cr-Co-Mo // Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении». Пермь. –2022. Пермь: – С. 388-394.

5. Мариева (Бельтюкова) М.А., Шацов А.А., Козвонин В.А. Влияние добавки самария на кинетику превращений и гистерезисные свойства порошкового магнитотвердого сплава на основе системы Fe-Cr-Co-Mo // Сборник материалов конференции. 76 всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов с международным участием. Ярославль: ЯГТУ, 2023. – С.285-291.

6. Бельтюкова М.А., А.А. Шацов Роль добавки KC25ДЦ в формировании микроструктуры и магнитных свойств сплава на основе системы Fe-Cr-Co-Mo // Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении». Пермь. – 2023. – С. 22–27.