

Азот в порошковых магнитомягких материалах на основе железа и методы борьбы с ним*

Г. А. Дорогина, О. М. Федорова, В. Ф. Балакирев

Показаны возможности использования азотного газа (96 масс. % N_2 + 4 масс. % H_2), как среды спекания порошковых магнитомягких материалов на основе железа. Предложены методы "блокирования" растворимости азота, во-первых, метод циклического спекания, при котором происходит удаление растворенного азота (старение материала) и диссоциация образовавшихся нитридов; во-вторых, легирование железа фосфором, который препятствует растворению азота.

Ключевые слова: атмосфера спекания, азотный газ, магнитомягкие материалы, растворимость азота, диссоциация.

Possibility of use of nitrogen gas (96% N_2 + 4% H_2) as a sintering atmosphere of powdered magnetic materials based on iron was shown. Moreover, for "blocking" nitrogen solubility firstly uses a cyclic method of sintering at which the removal of dissolved nitrogen (the aging of the material) and the dissociation of the formed nitride; secondly, doping of the iron phosphorus is used for preventing the dissolution of nitrogen therein.

Keywords: atmosphere of sintering, nitrogen gas, soft magnetic materials, the solubility of nitrogen, dissociation.

Введение

Порошковые магнитомягкие материалы обладают рядом преимуществ: практически безотходным использованием металла; возможностью варьирования химического состава в любых соотношениях; использованием отходов металлургического и электротехнического производства. Однако имеются некоторые объективные причины, тормозящие применение этих материалов в изделиях. Одна из основных причин — спекание в дорогостоящих атмосферах, таких как осушенный водород или вакуум.

Замена дорогих сред спекания на более дешевый азотный газ (96% N_2 + 4% H_2) имеет важное практическое значение, так как затраты на операцию спекания порошковых магнитомягких материалов равняются половине стоимости изделия [1]. Азотный газ, как среда спекания, на порядок дешевле водорода

и не взрывоопасен, что дает возможность использовать его в проходных печах.

Известно [2], что азот в железе и сталях образует твердые растворы внедрения, как в аустените, так и в феррите. Азот образует с железом нитриды Fe_4N и Fe_2N [3, 4], а также метастабильный нитрид $Fe_{16}N_2$ [5]. Все эти нитриды в различной степени влияют на физические свойства материалов на основе железа. Растворенный азот значительно повышает коэрцитивную силу железа, что недопустимо для магнитомягких материалов. Поэтому стоит задача поиска блокирования растворения азота в железе, получаемом методами порошковой металлургии.

Цель работы — обобщение полученных результатов исследований по влиянию азота на структуру и физические свойства порошковых материалов на основе железа, а также анализ методов "блокирования" растворения азота в них.

Методы исследований

Порошки железа прессовали в твердосплавной прессформе при нагрузке 600 МПа. Спекание

*Материалы статьи были представлены на научно-практической конференции "Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР" Екатеринбург, 1 – 4 сентября 2013 г.

проводили в среде азота, содержащего до 4% H_2 (азотный газ). Давление газа в печи составляло 1–1,2 атм. После спекания при температуре 1150 °С в течение 2,5 ч, образцы шлифовали до размера $55 \times 10 \times 5$ мм. Исследовали следующие характеристики полученных образцов: коэрцитивную силу H_c , намагниченность насыщения M_s , удельное электро-сопротивление ρ , предел прочности на изгиб σ_H , плотность γ и твердость НВ. Магнитные характеристики (H_c и M_s) и удельное электро-сопротивление определяли методами, описанными в [6], плотность — расчетным методом по ГОСТ 18898-73, предел прочности на изгиб — по ГОСТ 25282-82 и твердость НВ измеряли по ГОСТ 25698-83 на твердомере ТШ-2М шариком $\varnothing 5$ мм с нагрузкой 250 кг. Проводили сравнение физических свойств материалов со свойствами материалов, спеченных в вакууме или в водороде. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu в CrK_{α} -

излучении с использованием Ni-фильтра в диапазоне углов $2\theta \sim 40 - 80^\circ$ и выдержкой в каждой точке 2 с.

Результаты и их обсуждение

Проведен сравнительный анализ свойств 13 железных порошков с различными примесными добавками (табл. 1), спеченных в вакууме и в азоте, в который добавили 4% водорода. Как правило, водород добавляют в атмосферу азота с целью очистки оксидных пленок на поверхности порошка железа. Поскольку оксидная пленка препятствует растворению азота [7], то водород, наоборот, способствует этому процессу. Как видно из табл. 1, порошки имеют достаточно широкий диапазон примесных элементов, плотность образцов из этих порошков варьируется от 6,4 до 7,2 г/см³, в зависимости от химического состава и метода получения.

Таблица 1

Методы получения порошков, содержание примесей в них и плотность спеченных образцов, полученных в разных средах

№ порошка	Марка и метод получения порошка	Содержание легирующих элементов, масс. %	Плотность спеченных материалов, г/см ³	
			$N_2+4\%H_2$	вакуум
1	Чистый железный порошок (хлоридный метод)		7,1	7,2
2	ПЖЭ (электролитический)		6,7	7,2
3	ПЖР 3 (ТУ-14-1-3882-85)		6,7	6,8
4	ПЖЭ + ПРЖФ (50:50)	Cr + V — 0,13 + 0,40	6,9	6,8
5	На основе ПРЖФ (ТУ-14-1-4817-90)	C — 0,18; P — 0,12; Cr + V — 0,10 + 0,42	6,7	6,7
6	На основе ПРЖФ	V — 0,85	6,7	6,6
7	На основе ПРЖФ	Cr + V — 0,51 + 0,55	6,7	6,4
8	На основе ПРЖФ	Cr + V — 0,48 + 0,54	6,6	6,7
9	На основе ПРЖФ	C — 0,15; Cr + V — 0,40 + 0,43	6,5	6,6
10	На основе ПРЖФ	P — 0,17; Cr + V — 0,49 + 0,56	6,6	6,4
11	(гидрометаллургический)	Si — 1,76; Al — 0,52; Ni — 0,48; S — 0,75	5,6	5,7
12	На основе ПРЖФ	Ni — 2,36; Cr + V — 0,44 + 0,53	6,6	6,7
13	На основе ПРЖФ	C — 0,74; P — 1,16; Mn — 5,44; Cr + V — 0,16 + 0,37	6,7	6,5

Таблица 2

Статистическая обработка свойств материалов на основе железа, спеченных в вакууме и в азоте с 4% водорода

Статистические показатели*	Плотность γ , г/см ³	Намагниченность насыщения $M_s \cdot 10^{-4}$, А/м	Коэрцитивная сила H_c , А/м	Удельное электро-сопротивление $\rho \cdot 10^8$, Ом·м	Предел прочности на изгиб σ_H , МПа	Твердость НВ
Спекание в вакууме						
N	6,6	138	275	22	207	60
σ	0,4	14	106	8	50	11
T	16	10	3	3	4	6
Спекание в азоте с 4% водорода						
N	6,6	139	569	20	231	73
σ	0,4	11	134	5	74	11
T	16	12	4	4	3	7

* N — среднее значение конкретного свойства; σ — среднеквадратичное отклонение; T — коэффициент статистического критерия, равный отношению N/s.

В табл. 2 представлены результаты статистического анализа свойств железных образцов, полученных из порошков табл. 1.

Как видно из табл. 2, коэрцитивная сила H_c в два раза больше после спекания в азотном газе, чем в вакууме, что обусловлено растворимостью азота в кристаллической решетке железа. Среда спекания практически не оказывает влияния на плотность γ , намагниченность насыщения M_s и на удельное электросопротивление ρ спеченных образцов.

Механические свойства после спекания в азоте (4% водорода), аналогично H_c , увеличиваются. Растворимость азота в железе способствует созданию напряжений кристаллической решетки, которые положительно влияют на механические свойства.

Плотность имеет максимальный коэффициент статистического критерия, что означает: на плотность материалов, имеющих различную концентрацию примесных элементов в порошках, среда спекания не оказывает существенного влияния, то есть плотность обладает минимальной дисперсией от среднего значения, по сравнению с другими свойствами. Намагниченность насыщения — характеристика, определяющая количество ферромагнитной фазы в единице объема [8]. Как видно из табл. 2, коэффициент статистического критерия T для M_s меньше, чем для плотности. Это означает, что на намагниченность, наряду с преобладающим влиянием плотности, влияет химический состав, который увеличивает дисперсию этой характеристики. Причем, дисперсия намагниченности материалов, спеченных в вакууме больше, чем в азоте.

Таким образом, даже при достаточно большом содержании примесных элементов в железе и достаточно большой плотности образцов, азот способен внедриться в кристаллическую решетку железа и образовать раствор при спекании образцов в азотном газе и повысить коэрцитивную силу и механические свойства.

Азот образует с железом растворы или нитриды, в зависимости от условий отжига и охлаждения [9]. Влияние азота на коэрцитивную силу было отмечено в [10], где показано, что при спекании в азотсодержащей среде происходит растворение азота в железе и увеличивается коэрцитивная сила. Однако, если рассматривать кинетику этого процесса, то оказывается, что влияние азота на железо изменяется сложным образом, в зависимости от времени и температуры спекания (рис. 1). На начальном этапе (2 ч отжига) коэрцитивная сила значительно увеличивается с ростом температуры спекания из-за растворения азота в железе и чем выше температура спекания, тем больше его растворимость. Это

обусловлено, во-первых, $\alpha \leftrightarrow \gamma$ фазовым переходом железа, так как растворимость азота в γ -Fe выше, чем в α -Fe [9]. Во-вторых, любые атомы примесных элементов (особенно азот), создающие растворы внедрения в кристаллической решетке железа, из-за ее напряжений, значительно повышают H_c [11].

При последующих отжигах (4 и 8 ч) замечен обратный процесс, чем выше температура отжига, тем интенсивней уменьшается коэрцитивная сила, что обусловлено, во-первых, ростом кристаллического зерна материала, так как H_c падает с увеличением размера зерна поликристаллического железа [11]. Начало растворения азота в железе происходит по границам зерен [9], количество которых в железных материалах, получаемых методами порошковой металлургии на много больше, чем в литых сталях. Относительно малый размер кристаллического зерна железа на начальном этапе способствует растворению азота. Увеличение длительности и температуры отжига приводит к росту зерен Fe, и как следствие к уменьшению растворимости азота из-за меньшей площади границ зерен. Поэтому при увеличении зерна во втором и третьем отжиге замедляется скорость растворения азота.

Во-вторых, уменьшение коэрцитивной силы при отжигах 4 и 8 ч происходит из-за эффекта старения [12], которому способствует циклическое спекание. При охлаждении и тем более, при вторичном нагреве часть азота выделяется в виде нитридов по границам зерен, которые влияют на коэрцитивную силу меньше, чем растворенный азот, а часть азота улетучивается. Более того, нитриды железа, выделившиеся из раствора азота в α -Fe распадаются при температуре 550 °С [9]. Таким образом, вторичное спекание образцов выше этой температуры приводит к уменьшению концентрации азота в материалах и, следовательно, к понижению коэрцитивной силы, что можно использовать в технологическом процессе спекания магнитомягких материалов в азотном газе (96% N_2 + 4% H_2) циклическим методом. Из рис. 1 видно, что даже после вторичного спекания материала из порошкового железа при 1100 °С, коэрцитивная сила становится равной 120 – 150 А/м, что соответствует H_c чистого железа, спеченного в водороде [13].

Циклическое спекания можно рассматривать как один из методов уменьшающих растворимость азота в железе, когда азот при вторичном отжиге и охлаждении будет “улетучиваться” за счет роста зерна и за счет диссоциации образовавшихся нитридов при охлаждении на начальном этапе.

Положительное влияние растворенного азота на прочность и твердость для железных образцов пока-

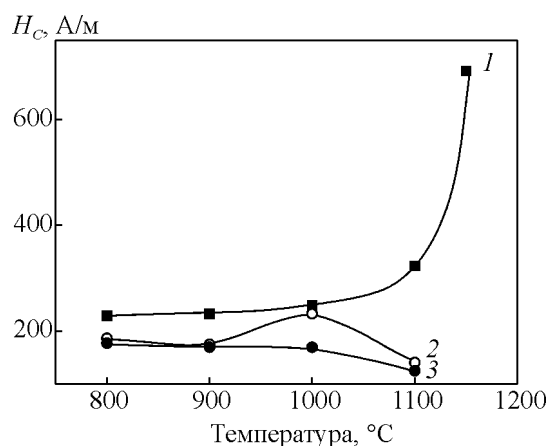


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы железа от температуры спекания его в атмосфере азота + 4 % водорода, время спекания, ч: 1 – 2, 2 – 4, 3 – 8.

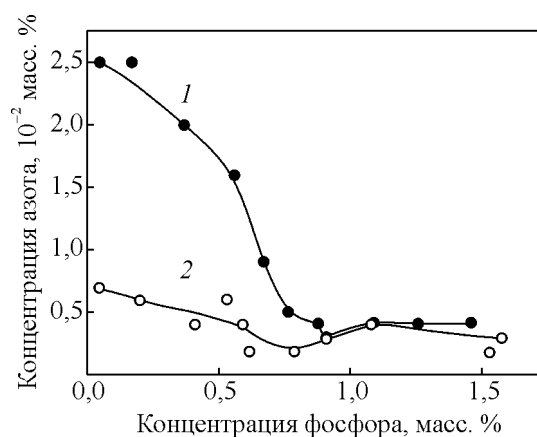


Рис. 2. Зависимость концентрации азота от содержания легирующего фосфора в железе при спекании: 1 – в азотном газе; 2 – в водороде.

зано в табл. 2, и в табл. 3 — на твердость по Бринеллю для железных образцов с 0,65 и 1 масс. % фосфора. Причем, на НВ заметно влияет и количественное содержание фосфора — после спекания в азотном газе при концентрации в образцах 1 масс. % Р значения НВ выше, чем при 0,65 масс. % Р, независимо от среды спекания. Твердость образцов, спеченных в различных средах, изменяется незначительно (табл. 3). Сравнение значений НВ материалов, спеченных в азотном газе и в водороде, показало, что азот практически не повысил твердость не шлифованных образцов, но, после шлифования, когда происходит наклеп на поверхности образцов, более значительный после спекания в азотном газе, твердость образцов увеличивается.

Таблица 3

Твердость по Бринеллю (НВ), спеченных образцов из порошка ПЖР 3 с добавкой фосфора

Содержание фосфора, масс. %	Твердость по Бринеллю (НВ) образцов спеченных	
	В водороде	В азотном газе
Не шлифованные образцы		
0,65	70	69
1,00	72	78
Шлифованные образцы		
0,65	107	123
1, 00	117	134

Существует еще один метод борьбы с растворимостью азота в магнитомягких порошковых материалах — это легирование железа фосфором. В [14] рассматривали динамику изменения коэрцитивной силы от концентрации фосфора, добавленного в железо в виде феррофосфора (15 масс. % Р) после спекания в азотном газе, которая показала, что H_c уменьшается с увеличением концентрации фосфора.

В табл. 4 приведена плотность материалов системы Fe–Р, спеченных в азотном газе и в водороде. Как видно из табл. 4, плотность изменяется не линейно от концентрации феррофосфора: при малом содержании фосфора (до ~0,4 масс.%) она падает для обеих сред спекания, по сравнению с материалом, нелегированным феррофосфором. При малых концентрациях фосфора при 1150 °С его растворимость происходит в γ -области, в которой растворимость не превышает 0,25 – 0,3 ат.% [15]. Поэтому не растворенный Р несколько увеличивает объем материала. В дальнейшем, при большой концентрации фосфора растворение происходит в α -области, где растворимость равна 4,9 ат.% и таким образом плотность материалов увеличивается.

На рис. 2 представлено изменение концентрации азота в материалах системы Fe – Р, спеченных в азотном газе и в водороде, от концентрации фосфора. Прослеживается корреляционная зависимость между уменьшением концентрации азота в материалах с

Таблица 4

Плотность спеченных образцов системы Fe – Р

Среда спекания	Плотность материалов системы Fe – Р, г/см ³ , при легировании феррофосфором (15% Р), масс.%										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Азотный газ	6,71	6,54	6,64	6,76	6,78	6,76	6,75	6,79	6,79	6,74	6,73
Водород	6,80	6,57	6,63	6,67	6,69	6,70	6,64	6,70	6,58	6,50	6,47

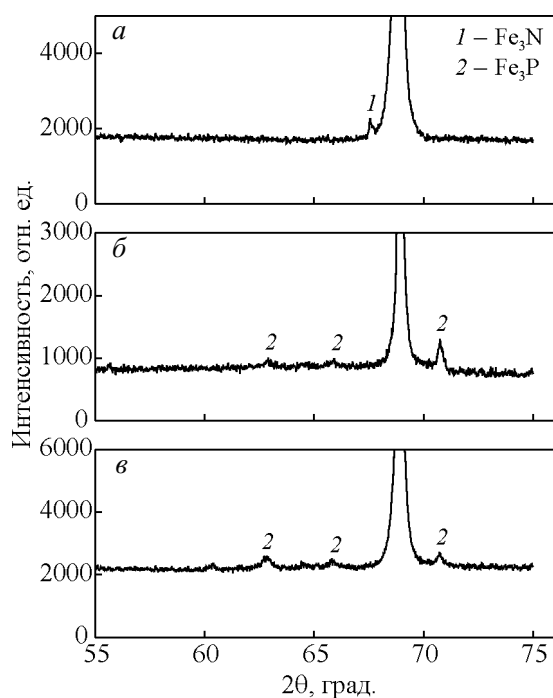


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ материалов на основе железа: а — спекание железа в азотном газе; б — спекание Fe – 2,5 масс.% Р в азотном газе; в — спекание Fe – 2,5 масс. % Р в водороде.

увеличением концентрации фосфора. При малом содержании фосфора концентрация азота в железе составляет до 0,025 масс.%, что является максимальной растворимостью азота. Методом рентгенофазового анализа обнаружена фаза Fe_3N (рис. 3а), которая могла образоваться только из пересыщенного твердого раствора азота в железе при охлаждении после спекания железа в азотном газе.

Минимальное содержание азота достигается при концентрации фосфора 0,9% при спекании в азотном газе и 0,8% — при спекании в водороде (рис. 2). Эта концентрация наиболее близка к максимальной растворимости фосфора. Некоторое увеличение концентрации азота (до 0,004 %) в образцах с содержанием более 0,9 масс. % Р обусловлено возникающими микротрещинами [16] из-за разницы коэффициента термического расширения фосфида железа Fe_3P и ферритной матрицы. Это приводит к увеличению площади поверхности образца, способствует дополнительному растворению азота и уменьшает плотность.

По данным рентгенофазового анализа в образцах спеченных в азотном газе и спеченных в водороде с содержанием 2,5 масс.% фосфора присутствует фаза Fe_3P (рис. 3б, в).

Выводы

При использовании азотного газа (96% N_2 + 4% H_2) в качестве среды спекания порошковых магнитомягких материалов, следует “блокировать” растворение азота в железе.

Предложены два метода решения этой задачи: 1 — использование метода циклического спекания, при котором растворенный в кристаллической решетки железа азот при вторичном отжиге и охлаждении будет “улетучиваться” за счет роста зерна и за счет диссоциации образовавшихся нитридов при охлаждении на начальном этапе; 2 — предварительное легирование железа фосфором, который “блокирует” растворение азота при спекании материалов в азотном газе.

Работа выполнена по проекту ОХНМ РАН №2 “Создание новых металлических, керамических, стекло-полимерных, композиционных материалов” с использованием оборудования центра коллективного пользования “Урал-М”.

Литература

1. Дорогина Г.А., Балакирев В.Ф., Горкунов Э.С. Физико-химический анализ в технологии получения порошковых магнитомягких материалов на основе железа. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013, 183 с.
2. Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М. Особенности сталей легированных азотом. Металловедение и термообработка, 2000, № 12, с. 3 – 6.
3. Аверин В.В., Ревякин А.В., Федорченко В.И., Козина Л.Н. Азот в металлах. М.: Металлургия, 1976, 221 с.
4. Морозов А.И. Водород и азот в сталях. М.: Металлургиздат, 1968, 280 с.
5. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Порошковая металлургия, 1998, № 11/12, с. 32 – 36.
7. Буланов В.Я., Дорогина Г.А., Кузнецов И.А. Влияние среды спекания на физические свойства материалов из железных порошков с предварительно окисленным поверхностным слоем. Физика и химия обработки материалов, 1999, № 6, с. 52 – 56.
8. Китиль Ч. Физическая теория ферромагнитных областей самопроизвольной намагниченности. В сб. Физика ферромагнитных областей. М.: Иностранная литература, 1951, с. 19 – 116.
9. Гудремон Э. Специальные стали. Т. 2. М.: ГНТИЛЧЦМ, 1966, 540 с.
10. Hajmrle K. Capus J.M. Sintering atmospheres and dc magnetic properties of iron. Powder Metallurgy, 1980, v. 23, no. 2, p. 95 – 99.
11. Хек К. Магнитные материалы и их техническое применение. М.: Энергия, 1973, 301 с.

12. Лившиц Б.Г. Металлография. М.: Металлургия, 1990, 236 с.
13. Дорогина Г.А., Балакирев В.Ф. Способ получения магнитомягкого материала. Патент №2296382. Заявка №2005123144, приоритет 20 июля 2005 г., зарегистрирован 27 марта 2007 г.
14. Дорогина Г.А., Балакирев В.Ф., Путилина М.В. Сравнительный анализ свойств и структуры порошковых материалов системы Fe – P, спеченных в азотном газе (4% H₂) и водороде. Физика и химия обработки материалов. 2003, № 5, с. 66 – 71.
15. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник. Под ред. О.А. Банных, М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1986, 440 с.
16. Weglinski B., Kaczmar J . Effect of Fe₃P addition on magnetic properties and structure of sintered iron. Powder Metallurgy, 1980, v. 37, no. 4, p. 210 – 216.

Статья поступила в редакцию 22.11.2013 г.

Дорогина Галина Анатольевна — Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области магнетизма и магнитных материалов. E-mail: ga-dorogina@uranex.ru.

Федорова Ольга Михайловна — Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физико-химического анализа многокомпонентных систем. E-mail: fom55@mail.ru.

Балакирев Владимир Федорович — Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург), член-корреспондент РАН, доктор химических наук, главный научный сотрудник, специалист в области физической химии и химии твердого тела. E-mail: vfbal@mail.ru.