

# Концентрационно-неоднородные гребневые сплавы на основе системы Fe – Cr – Co

И. В. Ряпосов, А. А. Шацов

---

Исследованы структура и свойства магнитотвердого материала на основе системы Fe – Cr – Co. Применение добавок стандартных ферросплавов приводит к образованию жидкой фазы при спекании, что обеспечивает необходимое распределение легирующих элементов в объеме материала. Найдены температурные интервалы термомагнитной и изотермической обработок, при которых происходит спиновальный распад сплава.

**Ключевые слова:** порошковый материал, спиновальный распад, диффузия, коэффициент вариации концентрации, гомогенизация, концентрационная однородность.

---

Structure and properties of hard-magnetic powder material 23Cr15Co based on system Fe – Cr – Co were examined. Usage of additives of standard ferroalloy leads to formation of liquid phase during sintering that assures necessary distribution of alloying elements in material volume. Temperature intervals of thermomagnetic and isothermal treatments allowed to get complex of characteristics corresponded to deformable ridge alloy.

**Key words:** powder material, spinodal decomposition, diffusion, coefficient of variation of concentration, homogenization, concentration uniformity.

---

## Введение

Сплавы, полученные методом порошковой металлургии из поликомпонентных шихт, имеют неоднородное распределение элементов с масштабом порядка размера частиц основного компонента [1]. Даже при получении высокоплотных сплавов полагают, что оптимальные свойства соответствуют иным составам по сравнению с традиционными материалами [2], а наилучшие характеристики магнитных свойств недостижимы. Для создания конкурентоспособного сплава необходимо решить задачу получения практически беспористого гомогенного материала [3].

Возможно несколько способов получения гомогенного сплава. Это, например высокотемпературное спекание, которое может обеспечить коэффициент вариации концентрации легирующего элемента на уровне 0,04 – 0,2 в зависимости от характеристик исходных частиц [4]. Однако пористость образцов более 6 – 8 % исключает получение прецизионных магнитных сплавов. Применение

дисперсных карбонильных порошков [5] позволяет получить коэффициент вариации порядка 0,11 – 0,15, но пористость остается на уровне 10 % [6]. Механическое легирование способно обеспечить после спекания коэффициент вариации на уровне 0,2 при пористости 12 – 14 % [7]. Введение второго компонента, например никеля в виде наноразмерного порошка позволяет получить коэффициент вариации на уровне 0,55 при пористости 17 % [8, 9]. Технология инфильтрации [10 – 13] обеспечивает понижение коэффициента вариации до 0,11. То есть, без спекания в присутствии жидкой фазы плотный гомогенный материал из поликомпонентной шихты получить практически невозможно [13].

Для получения прецизионных магнитных сплавов с повышенными эксплуатационными характеристиками, в том числе на основе системы Fe – Cr – Co, применяют контактное плавление [14 – 21].

Специфическая особенность сплавов системы Fe – Cr – Co состоит в том, что область распада  $\alpha$ -твердого раствора имеет ассиметричный характер с температурным максимумом, зависящим от

состава. При этом оптимальные магнитные свойства получают при расслоении в области этого максимума или гребня. Сплавы, соответствующие такому составу, принято называть гребневыми.

Цель работы — исследование структуры и ее связи с магнитными свойствами концентрационно-неоднородных гребневых сплавов на основе системы Fe – Cr – Co, полученных с использованием контактного плавления.

### Материалы и методы исследования

Как прототип материала принят деформируемый сплав 23X15КА, с содержанием (в масс.%): Cr — 22,5; Co — 15; V — 0,5; Ti — 1; Si — 0,5, (ГОСТ 24897-81 “Материалы магнитотвердые деформируемые”) с высоким сочетанием магнитных и механических свойств.

В качестве исходных компонентов использовали порошки железа марки ОСЧ 6-2, хрома — ПХ-1С, кобальта — ПК-1, а для интенсификации спекания в состав шихты вводили порошки стандартных ферросплавов: ферротитана (68% Ti), феррокремния (45% Si) и феррованадия (47% V), просеянных через сито с номером сетки 0063. Порошки смешивали в смесителе со смещенной осью вращения, прессовали холодным способом при давлении — 600 МПа, брикеты спекали при 1350°C в вакууме 10<sup>-2</sup> Па, 2 ч (скорость охлаждения — 10 – 15 град./мин). Далее образцы закаливали от 1300°C для получения ОЦК-структуры и проводили термомагнитную (ТМО) и изотермическую обработки (ИТО): выдержка при 730°C, 0,5 ч, охлаждение до 700°C, ТМО — 700 – 600°C, 1 ч, ИТО — 620°C, 1 ч; 600°C, 1 ч; 580°C, 1 ч; 560°C, 4 ч; 540°C, 5 ч. Порошковый сплав маркировали 23X15КА.

Фазовый состав и структуру образцов изучали методами рентгенофазового (РФА) в кобальтовом излучении и металлографического анализов. Интервал спиноподального распада сплава при термомагнитной и изотермической обработке определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA “Jupiter” 449 фирмы Netzsch. Магнитные свойства измеряли в соответствии с ГОСТ 24897-81. Коэффициенты вариации концентраций хрома ( $V_{Cr}$ ) и кобальта ( $V_{Co}$ ) вычисляли как отношение корня квадратного из дисперсии концентрации ( $D$ ) к ее среднему значению ( $C$ )

$$V = \frac{\sqrt{D}}{C}.$$

Данные получены по результатам рентгеноспектрального анализа 250 – 300 точек на поверхности шлифа.

### Результаты

В спеченном состоянии пористость образцов, вычисленная гидростатическим методом, была ниже 2 %, механические свойства соответствовали требованиям ГОСТ 24897-81 (“Материалы магнитотвердые деформируемые”).

Высокий уровень механических свойств обусловлен отсутствием в структуре охрупчивающей и снижающей магнитные свойства, сигма-фазы (рис. 1). Такой эффект возможен в сплавах системы Fe – Cr – Co только с относительно низкой концентрационной неоднородностью распределения кобальта и хрома. Размер зерен находился в интервале от 10 до 35 мкм.

Оценить допустимый уровень неоднородности распределения легирующих элементов возможно, если принять разброс концентраций в рамках марочного состава за стандартное отклонение  $s = 0,02$ , тогда при содержании компонента в 20 % (0,2) коэффициент вариации составит  $V = 0,1$ . В настоящей работе  $V_{Cr}$  и  $V_{Co}$  были на уровне 0,08 – 0,09 (ниже 0,1), что в несколько раз лучше, чем у легированных

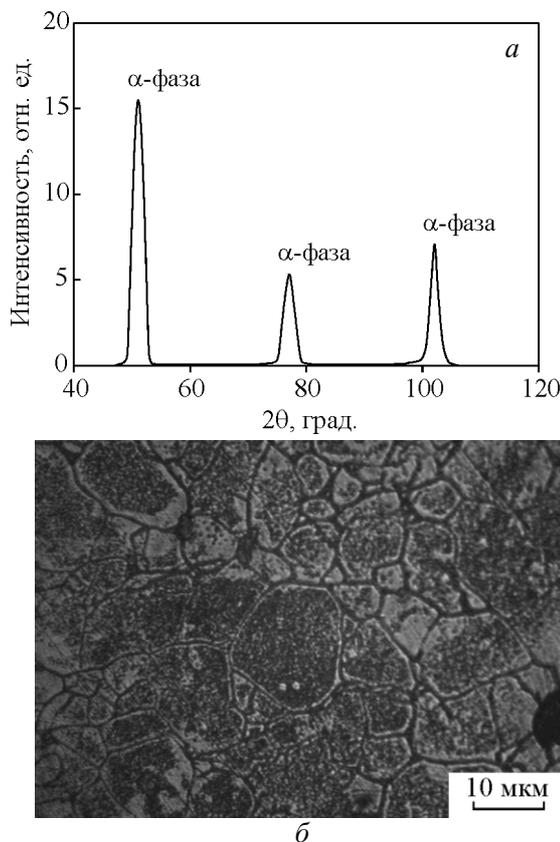


Рис. 1. Рентгеновские исследования фазового состава (а) и микроструктура сплава (б) состава 23X15КА после ТМО и ИТО.

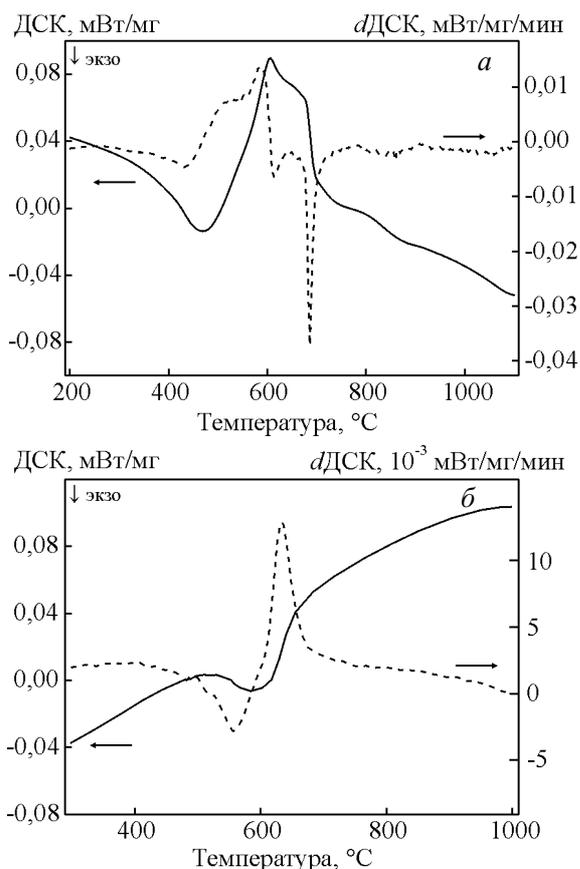


Рис. 2. ДСК-кривые порошкового сплава 23X15KSA при нагреве (а) и охлаждении (б) со скоростью 10 град./мин в интервал температур спинодального распада.

порошковых сталей ( $V=0,5-0,6$  [5, 7]), полученным по аналогичным режимам.

После проведения термической обработки оптической микроскопией и рентгеновским методами обнаружена только альфа-фаза (рис. 1).

ТМО и ИТО приводят к спинодальному распаду высокотемпературного  $\alpha$ -твердого раствора на сильномагнитную  $\alpha_1$ -фазу обогащенную кобальтом, с размерами частиц, близкими к однодоменным, и слабомагнитную  $\alpha_2$ -фазу, обогащенную хромом. Периодическое расположение частиц сильномагнитной и слабомагнитной фаз в матрице обеспечивает высокие магнитные свойства [22].

Для определения температур фазовых превращений при ТМО и ИТО использовали метод ДСК [23]. Нагрев со скоростью 10 град./мин до 1250°C закаленных образцов показал, что спинодальный распад происходит в интервале температур 410 – 710°C, последующее охлаждение с такой же скоростью слабо повлияло на положение температур области упорядочения и расслоения (рис. 2).

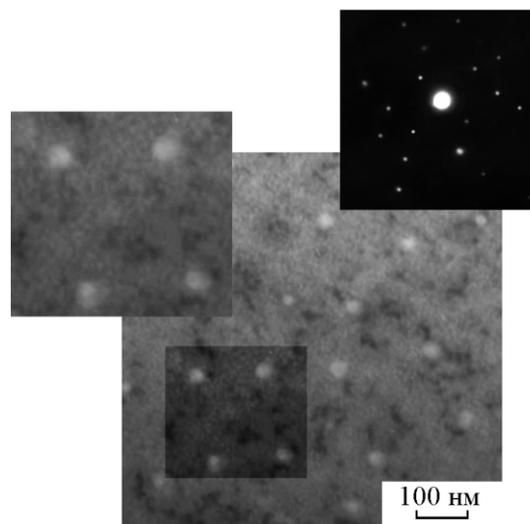


Рис. 3. Тонкая структура порошкового магнита 23X15KSA после ТМО и ИТО.

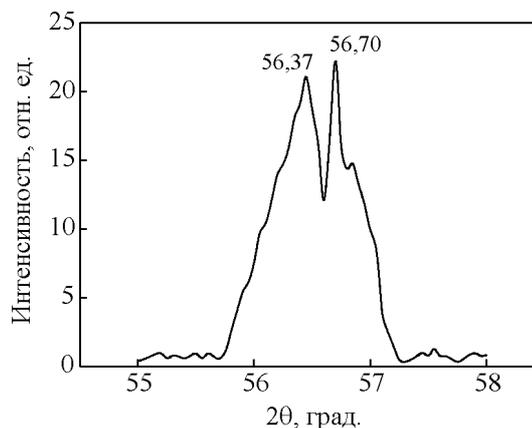


Рис. 4. Рентгенограмма концентрационно-неоднородного сплава при замедленной съемке со скоростью 2 град./мин.

Электронно-микроскопические исследования порошкового сплава на основе Fe – Cr – Co в высококоэрцитивном состоянии (рис. 3) позволили установить, что его структура подобна структуре деформированного сплав 33X20K2Д [24] и имеет подобную ОЦК сингонию.

Для определения типа решетки брали отношение радиус-вектора от центрального до дифрагированного рефлекса первого порядка ( $r_i$ ) к радиус-вектору от центрального до ближайшего дифрагированного рефлекса первого порядка ( $r_1$ ). Из результатов определения  $r_i$  и  $r_1$  находили индексы отражающих плоскостей (НКЛ). Значения НКЛ (110), (211), (420), (310) соответствовали ОЦК-решетке.

Определения параметров решетки по микроэлектроннограммам не позволяет добиться точности

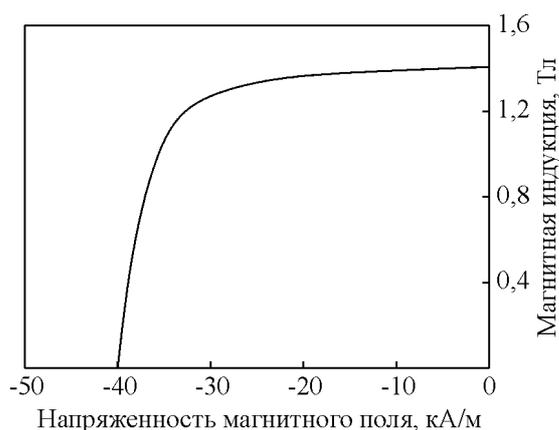


Рис. 5. Кривая размагничивания концентрационно-неоднородного сплава 23X15КСА после окончательной термообработки в поле напряженностью 250 кА/м.

выше  $10^{-2} \text{ \AA}$ , вместе с тем предварительные рентгеновские исследования выявили необычно широкую область углов отражения  $\alpha$ -фазы.

Замедленная съемка в  $\text{FeK}_{\alpha}$ -излучении со скоростью 2 град./мин позволила выявить на образцах, прошедших все этапы обработки, раздвоенные пики  $\alpha$ -фазы на два локальных максимума (рис. 4), с параметрами решетки  $a_1 = 2,0494 \text{ нм}$ ,  $a_2 = 2,0385 \text{ нм}$  для НКЛ (110).

Типичная кривая размагничивания после ТМО и ИТО представлена на рис. 5. После термомагнитной обработки в поле с напряженностью более 250 кА/м и последующей ИТО концентрационно-неоднородный сплав имел магнитные свойства, соответствующие деформируемым гребневым сплавам.

## Выводы

1. Использование небольших (1 – 2 %) добавок порошков ферросплавов позволяет реализовать в поликомпонентных материалах на основе системы Fe – Cr – Co контактное плавление, обеспечивающее интенсификацию усадки и гомогенизации.

2. Электронно-микроскопические, рентгеновские и ДСК исследования показали, что в случае получения требуемой однородности распределения основных компонентов (коэффициент вариации меньше 0,1), порошковые материалы имеют структуру, соответствующую структуре гребневых сплавов.

3. Концентрационно-неоднородные гребневые сплавы на основе системы Fe – Cr – Co с коэффициентом вариации концентрации менее 0,1 не уступают по характеристикам магнитных свойств деформируемым материалам.

## Литература

1. Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н. Гомогенизация концентрационно-неоднородных материалов. Физика металлов и металловедение, 1985, т. 59, № 3, с. 539 – 549.
2. Федорченко И.М., Францевич И.Н., Радомысельский И.Д. и др. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник. Киев: Наук. Думка, 1985, 624 с.
3. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск, Наука, 1991, 184 с.
4. 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.
5. Carbonyl Iron Powder: Its production and New Developments. Metal Powder Report, 1990, no. 2, p. 117 – 119.
6. Шацов А.А., Латыпов М.Г. Гомогенизация концентрационно-неоднородных трипстелей. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2001, № 12, с. 28 – 31.
7. Анциферов В.Н., Боброва С.Н., Шацов А.А. Структура и свойства механически легированной стали ПК50Н2М. Порошковая металлургия, 1998, № 3 – 4, с. 30 – 35.
8. Оглезнева С.А. Диффузия и активация спекания в сплаве из порошков микроразмерного железа и наноразмерного никеля. Металлы, 2010, № 1, с. 68 – 73.
9. Оглезнева С.А., Буланов В.Я., Крашенинин В.А. Стали, легированные наноразмерными порошками. Конструкции из композиционных материалов, 2006, № 4, с. 110 – 114.
10. Svilar M., Berry D., Klar E. High impact strength copper infiltrated PM Steels. Metall Powder Report, 1987, no. 4, p. 278 – 282.
11. Катанов С.М., Шацов А.А. Метастабильные псевдосплавы сталь-медь с твердосплавным упрочнением. Перспективные материалы, 2008, Специальный выпуск № 6, Часть 2, с. 308 – 311.
12. Шацов А.А. Особенности структуры метастабильных псевдосплавов “сталь-медь”. Металловедение и термическая обработка металлов, 2007, № 6, с. 21 – 24.
13. Анциферов В.Н., Шацов А.А., Смышляева Т.В. Трансформация поверхности псевдосплавов сталь-медь при контакте с абразивом. Физика и химия обработки материалов, 1997, № 2, с. 79 – 88.
14. Adams E., Hubbard W.M. Sintered magnetic alloy and method of production. Патент США № 298806.
15. Боброва С.Н., Вакутин А.П., Тимохова А.П., Шацов А.А. Спеченные магнитно-мягкие сплавы на основе системы железо-кремний-бор. Порошковая металлургия, 1998, № 9/10, с. 35 – 43.
16. Шацов А.А. Порошковый сендаст. Вестник ПГТУ. Аэрокосмическая техника, 2002, № 12, с. 122 – 127.
17. Шацов А.А. Порошковые магнитно-мягкие материалы на основе системы Fe – Si – Al. Металловедение и термическая обработка металлов, 2006, № 3, с. 23 – 26.

18. Шацов А.А. Порошковые элинвары. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2008, № 7, с. 38 – 43.
19. Патент США № 4601876, 1986.
20. Шацов А.А. Порошковые материалы системы железо-хром-кобальт. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2004, № 4, с. 17 – 20.
21. Ряпосов И.В., Шацов А.А. Особенности легирования, структура и свойства порошкового магнитотвердого сплава с повышенными эксплуатационными характеристиками. *Перспективные материалы*, 2009, № 1, с. 57 – 61.
22. Кекало И.Б., Самарин Б.А. *Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами*. М.: Металлургия, 1989, 496 с.
23. Овчинников В.В., Звигинцев Н.В. Исследование старения сплавов Fe – Cr – Co методами калориметрии и ядерного гамма-резонанса. *Физика металлов и металловедение*, 1976, № 2, с. 310 – 317.
24. Колчин А.Е., Кондрашенко А.В., Менушенкова Н.В., Самарин В.А. Влияние предварительной обработки на структуре и фазовый состав Fe – Cr – Co – Cu – Nb сплавов. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1991, № 2, с. 40 – 42.

*Статья поступила в редакцию 23.05.2011 г.*

***Ряпосов Иван Владимирович*** — Пермский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент. Специалист в области металловедения и порошковой металлургии. E-mail: riv@mail.ru.

***Шацов Александр Аронович*** — Пермский государственный технический университет, доктор технических наук, профессор. Специалист в области металловедения и порошковой металлургии. E-mail: shatsov@pstu.ru.