

МАГНИТНО-МЯГКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ

С.Г. Агбалян, Г.А. Василян

Национальный политехнический университет Армении

Разработаны магнитно-мягкие материалы на основе железного порошка с межчастичным покрытием (Fe - Al - Si, Fe - Al - Ti, Fe - Ti - Si), наносимым химико-термической обработкой, т.е. металлизацией. Выбор состава покрытия и технологическое решение обоснованы следующими положениями:

- сохранить определяющие свойства железа, в частности μ_m , H_c , B_S , и повысить ρ путем нанесения на частицы покрытий;
- покрытие должно быть магнитно-проницаемым (прозрачным), чтобы обеспечить замкнутость магнитной цепи в композиционном материале, а следовательно, предотвратить снижение μ_m и B_S , что характерно для магнитодиэлектриков.

Выявлено, что в тройных системах (Fe-Al-Si, Fe-Al-Ti, Fe-Ti-Si) взаимодействия компонентов выражаются экзотермическими эффектами, вызываемыми металлохимическими реакциями. Иницирующими элементами являются Al и Ti. Транспорт газофазных продуктов реакций осуществляется в одностороннем порядке, т.е. от диффузанта (Al, Si, Ti) к Fe, что объясняется сравнительно низкими температурами возгонки хлоридов ($AlCl_3$ - 135°C, $SiCl_4$ - 57°C, $TiCl_4$ - 136°C, тогда как $FeCl_2$ - 1026°C). В этой связи металлизацию выгодно производить при 600...650°C.

Магнитные характеристики полученного композиционного материала Fe-5,4% Al-9,6% Si следующие: $\mu_m = 4920$, $H_c = 85$ А/м, $\rho = 1,0 \cdot 10^{-6}$ Ом.м, $B_S \geq 1,72$ Тл (при $H = 2500$ А/м), $\rho \leq 5,4$ Вт/к² (при $B = 1,5$ Тл).

Не исключается, что вместо железного порошка, принятого за основу матричного металла, могут быть применены и другие порошковые материалы. В этом случае, несомненно, удастся получить гибридные материалы с $\rho = (0,1...1,0)$ Ом.м, т.е. на два-три порядка превышающие удельное сопротивление объемно-легированных сталей. Следовательно, сохраняя определяющие магнитные свойства базового материала на оптимальном уровне, по предлагаемой технологии можно получить магнитопроводы и системы в массивном, т.е. цельнопрессованном, исполнении.

Ключевые слова: магнитно-мягкие материалы, железный порошок, металлическое покрытие, магнитная проницаемость, магнитопровод, удельное сопротивление, магнитодиэлектрики.

Введение. Развитие современной техники непосредственно связано с разработкой новых материалов с заданным комплексом свойств. В этой связи

особый интерес представляют магнитные материалы, получаемые порошковой металлургией, технологические возможности которой позволяют синтезировать разнородные металлы и сплавы, а следовательно, рационально сочетать их свойства. Анализ структуры и свойств магнитно-мягких материалов показывает, что наилучшим из них является железо [1-5]. Однако из-за низкого значения удельного сопротивления $\rho \sim 0,1 \cdot 10^{-6}$ Ом.м его используют для магнитопроводов и полюсов электромагнитов, работающих в постоянных магнитных полях. Что же касается применения переменных полей, характеризующихся большими энергетическими потерями ($P = P_h + P_r + P_n$), то эта проблема решена путем легирования железа и изготовления шихтованных магнитопроводов из листовых сталей. Гистерезисные потери P_h обычно “структурно чувствительны”, т.е. зависят от степени чистоты [6]. Вот почему к технически чистому железу относят склонность к магнитному старению (в процессе эксплуатации, т.е. перемагничивания, выпадают дисперсные частицы в виде нитридов, оксидов, карбидов и др.). Но это объясняется его загрязненностью (\leq): 0,04% С, 0,25% Мп, 0,2% Si, 0,025% Р, 0,03% S, 0,15% Си. Проблема чистоты в порошковой металлургии решается проще, чем в пирометаллургии. Так, магнитопроводы из карбонильного и электролитического порошков железа имеют: $\mu_m = (20 \dots 25) \cdot 10^3$, $H_c = 10 \dots 50$ А/м [7, 8].

За последние годы наметились новые пути получения магнитопроводов [4, 5] в массивном исполнении, минуя трудоемкие и материалоемкие операции прокатки, штамповки и сборки (шихтовки). А это привело к разработке композиционных материалов, обеспечивающих требуемый уровень определяющих магнитных свойств: максимум I_s и ρ , минимум I_r (остаточная намагниченность) и P , т.е. потерь. Одним из перспективных направлений является создание композиционных магнитно-мягких материалов на основе железного порошка с “изолирующей” межчастичной структурой, сохраняющей определяющие свойства железа (матрицы) и повышающей его удельное сопротивление (ρ).

Такие материалы по структуре близки к магнитодиэлектрикам, но по физической природе существенно отличаются от них [9]. Магнитодиэлектрик - материал на основе тонкодисперсных ферро- и ферримагнетиков, частицы которых разделены между собой органическим или неорганическим диэлектриком. В качестве наполнителя используют карбонильное железо, альсифер, пермаллой, ферриты; размеры частиц - 1...100 мкм, коэффициент заполнения - 0,5...0,95. В качестве связки применяют синтетические смолы, жидкое стекло, этилсиликаты и др. Основным достоинством магнитодиэлектриков являются

небольшие частотные (из-за отсутствия электрического контакта между частицами порошка) и гистерезисные (вследствие внутреннего размагничивающего поля) потери. К сожалению, магнитодиэлектрики отличаются низкой проницаемостью ($\mu_n = 10 \dots 150$) и малой индукцией насыщения ($B_s = 0,2 \dots 0,7$ Тл). Разомкнутая магнитная цепь в материале не позволяет получать больших индукций насыщения, а потому область их применения ограничивают слабыми полями. Однако изоляция частиц друг от друга препятствует образованию вихревых токов, а следовательно, исключает потери от них. Это дает возможность использовать магнитодиэлектрики на частотах до сотен мегагерц (МГц). В магнитопроводах из композиционного материала межчастичное покрытие должно быть магнитно-проницаемым. В этом главное отличие их от магнитодиэлектрика.

Постановка проблемы и обоснование методики. В связи с вышеизложенным нами была поставлена задача: выбрать составы покрытий и разработать технологию получения композиционных магнитно-мягких материалов с повышенным уровнем свойств. В основу технологии был положен принцип поверхностного легирования железного порошка химико-термическими методами, т.е. металлизацией.

Выбор композиций для нанесения покрытий (плакирования) основывался на апробированных сплавах Fe-Al и Fe-Si, диаграммы состояния которых достаточно изучены [10, 11]. В качестве альтернативного сплава был взят Fe-Ti. Отметим, что система Fe-Ti имеет замкнутую γ -область ($\sim 1,0\%$ Ti) и характеризуется существованием двух промежуточных фаз (FeTi, Fe₂Ti) и широкой областью твердых растворов Fe в β -Ti и Ti в α -Fe. В α -Fe при 1300°C растворяется до 6,0% Ti, при 20°C – менее 1,0% Ti. На основе бинарных систем (Fe-Al, Fe-Si, Fe-Ti) разрабатывались тройные сплавы, представляющие собой новый класс магнитно-мягких материалов: Fe-Al-Si (типа “сендаст”), Fe-Al-Ti, Fe-Ti-Si.

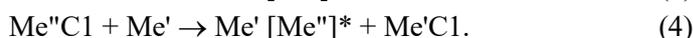
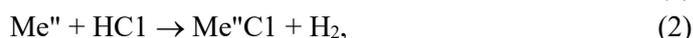
Химико-термическая обработка (ХТО), т.е. металлизация, заключается в диффузионном насыщении поверхностного слоя металла и сплава различными элементами (Fe, Cr, Al, Si, Ti, Mo и т.д.). При этом различают насыщение одним или несколькими элементами одновременно, т.е. имеют в виду однокомпонентную или многокомпонентную металлизацию. В обоих случаях ХТО осуществляется по механизму транспортных реакций [12-14]:

- 1) хлорирование плакируемых металлов (MeГ);
- 2) транспорт MeГ к поверхности частиц Fe порошка;
- 3) адсорбция MeГ и H₂ (среда) поверхностью частиц Fe;
- 4) реакции на поверхности частиц, т.е. в системе Fe–MeГ–H₂, с

образованием атомарного Me^* ;

- 5) десорбция образовавшихся продуктов с реакционной поверхности;
- 6) диффузия атомарного металла Me^* в глубь частицы Fe.

Основные реакции, протекающие при диффузионном насыщении, можно представить в общем виде:



По реакциям (1) и (2) осуществляется хлорирование металлов, а по реакциям (3) и (4) - диффузионное насыщение за счет образовавшихся активных атомов $[Me']^*$ и $[Me'']^*$. В случае применения водородной среды, кроме обменных реакций (3) и (4), ответственных за насыщение, протекают реакции восстановления, дополняющие их:



В многокомпонентной системе диффузионный поток каждого компонента является линейной функцией всех концентрационных градиентов [15]:

$$J_i = - \sum D_{ik} \cdot \frac{\partial c_k}{\partial x} \quad (i=1,2,3,\dots), \quad (7)$$

где D_{ik} - коэффициент диффузии i -го компонента (характеризует скорость диффузии), m^2/c ; c - концентрация вещества (компонента), $кг/м^3$; x - расстояние в направлении диффузии, $м$.

Для трехкомпонентной системы кинетические уравнения диффузии имеют следующий вид:

$$\frac{\partial c_1}{\partial \tau} = D_{11} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial \tau} = D_{21} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}, \quad (9)$$

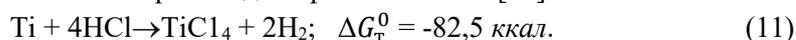
$$c_1 + c_2 + c_3 = 1, \quad (10)$$

где c_1, c_2, c_3 - концентрации элементов 1, 2, 3; $\frac{\partial c_1}{\partial x}, \frac{\partial c_2}{\partial x}$ - градиенты концентраций этих элементов; D_{11}, D_{22} - коэффициенты диффузии элементов 1 и 2; D_{11}, D_{22} - кинетические коэффициенты, учитывающие влияние элемента 1 на диффузию элемента 2 и 2 - на 1; τ - продолжительность процесса, $с$.

Решение системы уравнений (8) - (10) представляет значительные трудности. Ввиду сложности проведения подобных расчетов, к тому же с учетом взаимодействия компонентов покрытия, а также скорости их

диффузии, аналитически установить какие-либо количественные закономерности формирования диффузионного слоя при многокомпонентном насыщении не представляется возможным.

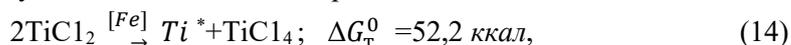
Процессы металлизации путем ХТО достаточно известны [14-17], они сводятся к следующему. Одновременно с термическим разложением $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$ (затем $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$) и хлорированием $\text{Me} + \text{HCl} \rightarrow \text{MeCl} + \text{H}_2$ вступает в действие транспортный механизм металлизации по реакциям (1) - (6). Процессы алитирования и силицирования детально изложены в работах [14-17]. Механизм титанирования почти не изучен, хотя известно, что взаимодействие Ti с HCl происходит при 300...350°C [18]:



Тетрахлорид титана (TiCl_4) в интервале температур 1000...1650°C частично восстанавливается водородом:



Анализ работ [14-18] и постановочные эксперименты позволяют предложить следующий механизм титанирования:



Известно, что дихлорид титана (TiCl_2) - неустойчивое соединение, поэтому на поверхности катализатора (особенно на частицах Fe) он легко диспропорционирует с образованием атомарного титана (Ti). Это объясняется растворимостью Ti в α -Fe и Fe в β -Ti [19, 20]. Затем по реакции (15) осуществляется плакирование, т.е. металлизация.

Трудность исследования реакций титанирования вызвана тем, что H_2 хорошо растворяется в Ti. Водород снижает температуру полиморфного превращения титана с 882,5°C до 319,0°C, сужая таким образом область α -фазы (твердый раствор TiH в α -Ti) и расширяя область β -фазы (твердый раствор TiH в β -Ti). Ниже температуры 319,0°C происходит эвтектоидный распад (β -фазы на α - и γ -фазу) (твердый раствор Ti в TiH). Продуктами взаимодействия Ti и H_2 является не только моногидрид титана (TiH), но и дигидрид титана (TiH_2), содержащий 66,7 ат. % H_2 . При 500°C коэффициент диффузии H_2 в α -Ti составляет $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, что на три порядка превышает коэффициент диффузии металлов друг в друге. Для β -Ti диффузионные процессы значительно активизируются. Однако растворение водорода в титане - процесс обратимый. Так, при 640°C происходит термическая диссоциация: $\text{TiH}_2 \rightarrow \text{Ti} + \text{H}_2$. Дигидрид титана (TiH_2) в среде H_2 устойчив выше 400°C, но в температурном интервале 800...1000°C он разлагается.

Все эти особенности необходимо учитывать при разработке технологии титанирования, если процесс вести в водородосодержащей среде. Между тем процесс титанирования существенно упрощается в среде аргона (Ar). Механизм металлизации аналогичен, т.е. осуществляется по реакциям (14) и (15). Для поддержания реакций (12) и (13) достаточен водород за счет продуктов разложения NH_4Cl , т.е. $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$. При этом не исключается реакция



Результаты исследования. С целью выявления механизма и кинетики диффузионного насыщения и установления температурной области металлизации выполнен комплекс дериватографических исследований (дериватограф Q - 150D, Венгрия). Эксперименты ставили на шести составах, охватывающих основные взаимодействия компонентов в системе двойных (Fe -Al, Fe-Si, Fe-Ti) и тройных (Fe-Al-Si, Fe-Al-Ti, Fe-Ti-Si) сплавов. Исследования проводили при параметрах: $T = 293 \dots 1373 \text{ K}$, $TG = 250$ и 500 мкВ , $DTG = 1 \text{ мкВ}$, $DTA = 100 \text{ мкВ}$, $v_t = 7,5$ и $15,0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, среда - аргон марки А. Некоторые результаты представлены на рис. 1-3.

Совместный анализ дериватограмм Fe-Al- NH_4Cl , Fe-Si- NH_4Cl , Fe-Ti- NH_4Cl (не приводятся) показывает, что для всех бинарных систем:

- температурные области хлорирования находятся в пределах $135 \dots 455^\circ\text{C}$;
- температурный интервал диффузионного насыщения составляет $455 \dots 740^\circ\text{C}$ (температуры кипения: $\text{AlCl}_3 \rightarrow 135^\circ\text{C}$, $\text{SiCl}_4 \rightarrow 57^\circ\text{C}$, $\text{TiCl}_4 \rightarrow 136^\circ\text{C}$).

Исходя из этих данных, целесообразно металлизацию осуществлять до температуры 740°C . Во-первых, чтобы избежать ненужных потерь от возгонов, ярко выраженных на кривых DTA и DTG в интервале температур $740 \dots 900^\circ\text{C}$, во-вторых - снизить бессмысленные энергозатраты, а самое главное - упростить технологическое исполнение. Дело в том, что при низкотемпературной металлизации (в интервале $600 \dots 650^\circ\text{C}$) транспорт будет осуществляться в "одностороннем" порядке, т.е. от диффузанта (Al, Si, Ti) к Fe, так как температура плавления FeCl_2 равна 672°C , а кипения (возгонки) - 1023°C . Кроме того, формирование покрытия будет происходить одновременно всеми элементами, что позволит легко управлять составом и структурой.

Особый интерес представляют дериватограммы тройных систем: Fe-Al-Si $\rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ (рис. 1), Fe-Al-Ti $\rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ (рис. 2), Fe-Ti-Si $\rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ (рис. 3). Если в бинарных системах характерными были эндотермические эффекты, то в тройных системах преобладают экзотермические эффекты. Кроме того, в

тройных системах реакции хлорирования протекают при малых термодинамических потенциалах (кривые DTA пологие), что говорит об активности процессов на ранних стадиях.

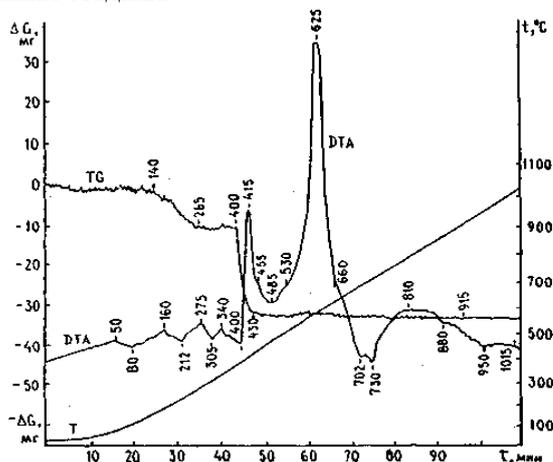


Рис. 1. Дериватограмма Fe -5% Al - 5% Si - 2% NH₄Cl:
TG = 500 мкВ, DTA = 100 мкВ, чувствительность=100 мг,
V_δ= 2,5 мм/мин, V_τ=7,5 °С/мин, P_и=1,4152 г

Дериватограммы Fe-Al-Si (рис. 1) и Fe-Al-Ti (рис. 2) почти схожие. На кривых DTA ярко выражены два экзотермических эффекта: 400...455°C (экстремум 415°C) и 530...660°C (625°C), рис. 1; 330...440°C (экстремум 410°C) и 550...660°C (635°C), рис. 2. Несомненно, “энтальпийные” эффекты (400...455°C и 330...440°C) вызваны комплексными процессами хлорирования, в основном Al-Si и Al-Ti. Поэтому имеет место интенсивная убыль массы смеси (навески), фиксируемая ступенчатым падением кривой TG. Что же касается “энтальпийных” эффектов (530...660°C и 550...660°C), связанных с процессами термодиффузионного насыщения в слое смеси (шихты), то они вызваны металлохимическими реакциями между диффузантами (Al, Si, Ti) и Fe. Убыль массы навески происходит поэтапно и четко заканчивается при 430 и 420°C (рис. 1 и 2, кривые TG).

Эндотермия с экстремумами 730 и 735°C отвечает α-Fe→γ-Fe превращению. Анализ дериватограмм (рис. 1 и 2) показывает, что инициирующим элементом, ответственным за экзотермическую реакцию с экстремумами 625 и 635°C, является Al. Необычная интенсивность экзотермии, не связанной с потерями массы навески, позволяет отнести зафиксированную реакцию к разряду высокотемпературного самораспространяющегося синтеза [21], т.е. к СВС-процессу.

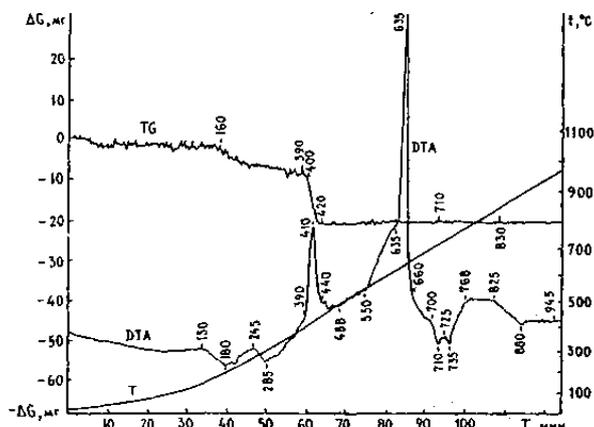


Рис. 2. Дериватограмма Fe - 5% Al - 5% Ti - 2% NH₄Cl:
 TG = 500 мкВ, DTA = 100 мкВ, чувствительность = 100 мг,
 V_δ = 2,5 мм/мин, V_τ = 7,5 °C/мин, P_н = 1,0217 г

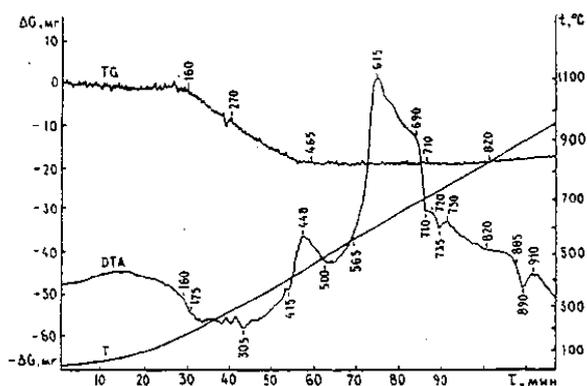


Рис. 3. Дериватограмма Fe - 5% Ti - 5% Si - 2% NH₄Cl:
 TG = 500 мкВ, DTA = 100 мкВ, чувствительность = 100 мг,
 V_δ = 2,5 мм/мин, V_τ = 7,5 °C/мин, P_н = 1,1955 г

Температурный интервал СВС-процесса является наиболее оптимальным для нанесения покрытий, где в полной мере могут быть реализованы энергетические параметры процесса металлизации. Аналогичный экзотермический эффект зафиксирован и на дериватограмме состава Fe-Ti-Si (рис. 3, кривая DTA). Однако его температурный интервал значительно расширен: 565...710⁰C (экстремум 615⁰C). Отсюда можно сделать вывод, что по активности вторым элементом является Ti. Вот почему в системе Fe-Al-Ti (рис. 2, кривая DTA) “энтальпийный” эффект ярко выражен в узком интервале (экстремум 635⁰C).

Определенный интерес представляют микроскопические исследования

металлизированных порошков, выполненные на сканирующем электронном микроанализаторе Сашзап-40 (Франция). По линиям характеристического излучения (известных как ряд линий К-, L-, М- серий) идентифицировали химический состав покрытия. Детектирование и анализ рентгеновских лучей проводили с помощью дисперсионного энергетического спектрометра LZ-5 с обработкой полученных результатов (включая количественный элементный состав с учетом всех поправок) в микрокомпьютере Link-860. Методика микроспектрального количественного анализа основана на определении отношений интенсивностей рентгеновского излучения элемента в покрытии и эталоне. Анализ осуществлялся при следующих параметрах: ускоряющее напряжение - 20 кВ, ток пучка - $2 \cdot 10^{-10}$ А, угол наклона плоскости образца к детектору - 10° . На рис. 4, 5 и 6 приведены некоторые результаты этих исследований. Кинетика формирования покрытия показана в виде диаграмм (рис. 4 и 5), которые иллюстрируют влияние продолжительности насыщения на концентрацию Al и Ti в покрытии (P_t - контрольный элемент прибора).

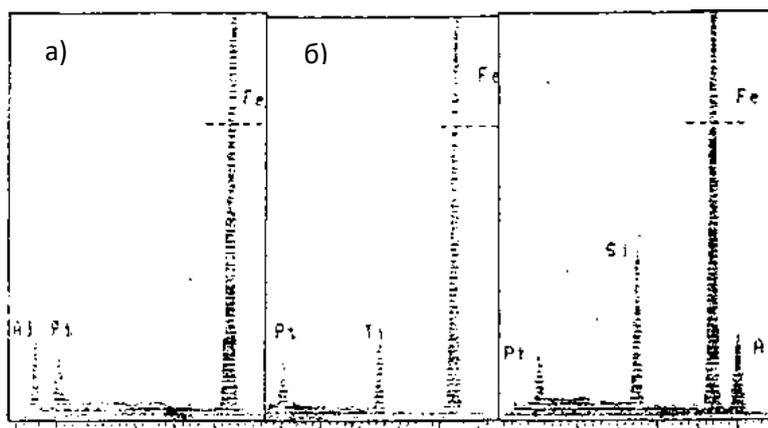


Рис. 4. Дериватограммы формирования покрытия Al и Ti:
 а - Fe-5% Al-1% NH_4Cl ; $\tau=0,5$ ч;
 б - Fe-5% Ti-1% NH_4Cl ; $\tau=0,5$ ч

Рис. 5. Дериватограммы формирования покрытия "Fe-5,4% Al-9,6% Si" железного порошка

Топографические исследования (рис. 6) плакированных частиц железного порошка фрагментально характеризуют механизм формирования покрытия на ранних и последующих стадиях металлизации. Фазовый состав покрытий порошков железа определяли с помощью дифрактометра ДРОН -2,0 в SiK_α -излучении. Как и следовало ожидать, для бинарных и тройных систем преобладает α -Fe, так как концентрации легирующих элементов находятся в пределах растворимости. Только лишь в системе Fe-Al-Si, кроме α -Fe, обнаружена η -фаза (Fe_2Al_5).

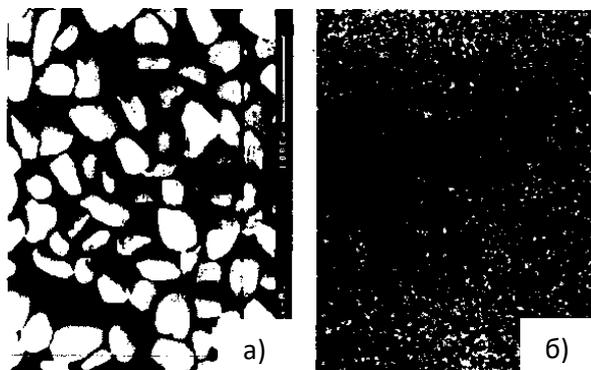


Рис. 6. Покрытие Fe - 2,8% Al - 5,3% Si:
 а - металлизированные частицы, x250,
 б - поверхность покрытия, x900

Изучены адсорбционные свойства металлизированных порошков на установке Акусорб-2100 фирмы Культроникс (Франция) методом низкотемпературной адсорбции азота. Удельную поверхность и адсорбционно-структурные характеристики определяли по формулам

$$S_{уд} = \frac{v_m \cdot N_i}{v} \cdot f \cdot m^2/g, \quad \varepsilon = 14,52 v_m I g c,$$

$$c = 1 + \frac{S}{t}, \quad v_m = \frac{I}{S+i}, \quad S = \frac{y-i}{x},$$

где ε - чистая теплота адсорбции, ккал/г; c - энергетическая константа, характеризует сродство молекул адсорбата с поверхностью покрытия; x , y - показатели замеров; v_m - объем монослоя, мл/г.

Результаты измерений даны в табл. 1, из которой видно, что наименьшей активностью обладают порошки с алюминиевым покрытием, наибольшей - с титановым. С увеличением удельной поверхности порошков возрастают теплота адсорбции ε и объем монослоя v_m . Адсорбционные характеристики необходимы для оценки спекания металлизированных порошков и формирования поверхностей раздела между частицами.

Таблица 1

Адсорбционно-структурные характеристики металлизированных железных порошков

Состав покрытия	$S_{уд}, м^2/г$	$v_m, мл/г$	$E, ккал/г$	c
Fe-Al	55,81	12,82	200,16	12
Fe-Al-Si	0,37	0,09	0,47	1156
Fe-Ti	11,61	2,66	158,20	125001
Fe-Ti-Si	7,14	1,51	72,50	2034

Осуществлен дифференциально-термический анализ (ДТА) металлизированных порошков (рис. 7) с целью установления сохранности покрытия в результате последующей переработки их в изделия спеканием или экструзией. Скорость нагрева навески (образца) брали $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 1400°C , скорость охлаждения - $30^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до комнатной температуры; среда – нейтральная (аргон). На кривых ДТА (рис. 7) в основном зафиксированы полиморфные превращения: при нагреве - $\alpha\text{-Fe}\rightarrow\gamma\text{-Fe}$ ($890\text{...}905^{\circ}\text{C}$), $\gamma\text{-Fe}\rightarrow\delta\text{-Fe}$ ($1330\text{...}1360^{\circ}\text{C}$); при охлаждении - $\delta\text{-Fe}\rightarrow\gamma\text{-Fe}$ ($\sim 1300^{\circ}\text{C}$), $\gamma\text{-Fe}\rightarrow\alpha\text{-Fe}$ ($845\text{...}875^{\circ}\text{C}$). Для частиц с покрытиями Fe-Al и Fe-Al-Si эндотермические эффекты, связанные с $\alpha\rightarrow\gamma$ превращением, менее выражены. По-видимому, это объясняется совмещением тепловых эффектов, вызванных образованием интерметаллических соединений Fe с Al и Si. Кривые ТГ убыли массы не фиксируют. При охлаждении на кривых ДТА четко просматриваются экзоэффекты при 860°C , подтверждающие $\gamma\rightarrow\alpha$ превращение. Как видно из рис. 7, для всех порошков температура эндотермии ($890\text{...}905^{\circ}\text{C}$) при $\alpha\rightarrow\gamma$ переходе выше, чем экзотермии ($845\text{...}875^{\circ}\text{C}$) при $\gamma\rightarrow\alpha$ переходе. Это объясняется различными скоростями нагрева ($15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) и охлаждения ($30^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) навесок. Результаты ДТА показывают, что при длительном нагреве металлизированных порошков до 1200°C происходит диффузия легирующих элементов (Al, Si, Ti) в глубь частиц железа, а следовательно, исчезновение покрытия как такового. Это подтверждают и сканограммы (рис. 8), снятые с помощью рентгеноспектрального микроанализатора IХА - 5 (Япония). Как видно из рис. 8, с увеличением температуры до 950°C концентрация (импульс) Si в покрытии Fe-Al-Si заметно падает, а при 1200°C практически нивелируется.

Аналогичная проблема возникает, если для переработки металлизированных порошков в изделиях принять традиционную технологию порошковой металлургии, т.е. отдельное формование и спекание, требующие высоких температур ($1000\text{...}1200^{\circ}\text{C}$) и больших продолжительностей ($0,5\text{...}2,5$ ч). В этом случае данную проблему нельзя решить путем повышения концентрации легирующих элементов или увеличения толщины слоя покрытия ($\delta \gg 2\text{...}4$ мкм). Следовательно, компактирование металлизированных порошков лучше осуществлять либо горячим прессованием, либо горячей экструзией, которые совмещают процессы формообразования и спекания [22-24] при сравнительно меньших температурах ($950\text{...}1050^{\circ}\text{C}$) и выдержках ($0,25\text{...}0,5$ ч).

Одним из решений стабилизации покрытия и формирования на его основе разделительного слоя между частицами железного порошка является частичная оксидация покрытия.

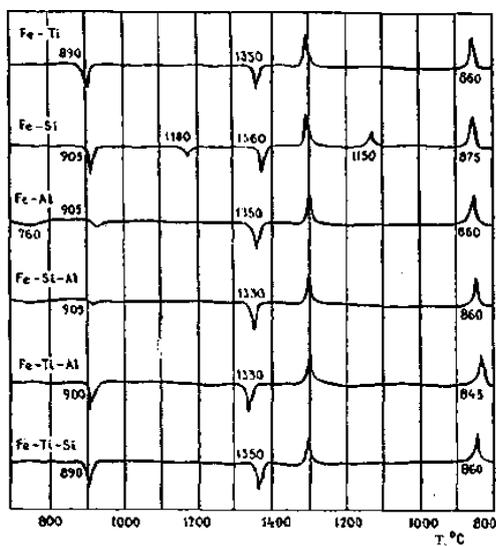


Рис. 7. DTA металлизированных порошков Fe

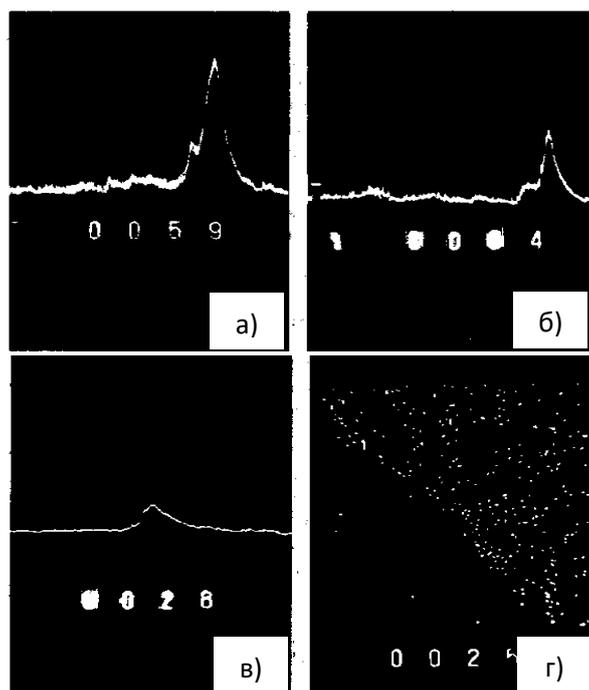


Рис. 8. Сканограммы распределения элементов покрытия Fe-5,4% Al-9,6% Si:
 а - распределение Si в исходном покрытии;
 б, в - распределение Si при 900 и 1200 °С, $\tau = 0,5$ ч;
 г - интенсивность распределения Si на поверхности образца (x 500)

Нами была применена пароксидация во вращающейся печи. Как известно, в системе Fe-O образуются три оксида: Fe₂O₃ - гематит (30,06% O), Fe₃O₄ - магнетит (27,64% O), FeO - вюстит (22,27% O). Точнее, закись Fe_xO при x<1, которую условно можно представить как твердый раствор FeO-Fe₃O₄. При температурах ниже 572°C вюстит неустойчив и распадается: FeO→α-Fe+Fe₃O₄ [25]. Это значит, что если железо окислять ниже 572°C, то FeO не образуется. Что же касается растворимости кислорода в железе, то оно при 700°C составляет ~0,009%, а при 20°C - ничтожно мала [26].

Поскольку оксидация осуществляется в среде (H₂ + H₂O), то рассмотрим равновесный состав газовой фазы (табл. 2) в системе Fe-O-H (рис. 9). Кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют равновесиям: Fe₂O₃-Fe₃O₄, Fe₃O₄-FeO, FeO-Fe, Fe₃O₄-Fe, а области A, B, C, D - фазам: Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, α-Fe и γ-Fe. В точке a существуют Fe₃O₄, FeO, Fe. Из рис. 9 видно, что для обеспечения магнитной фазы (Fe₃O₄) необходимо процесс оксидации вести до точки a (кривая 4), соответственно брать и соотношение H₂O/H₂. С повышением температуры восстановительная активность H₂ возрастает (кривая 3), т.е. его равновесная концентрация в газовой фазе (H₂ + H₂O) уменьшается. Так, для завершающей стадии FeO →Fe:

Таблица 2

Равновесный состав газовой фазы		
T, °C	H ₂ , %	H ₂ O, %
600	71,1	28,9
700	67,3	32,7
800	64,0	36,0
900	60,6	39,4
1000	57,7	42,3

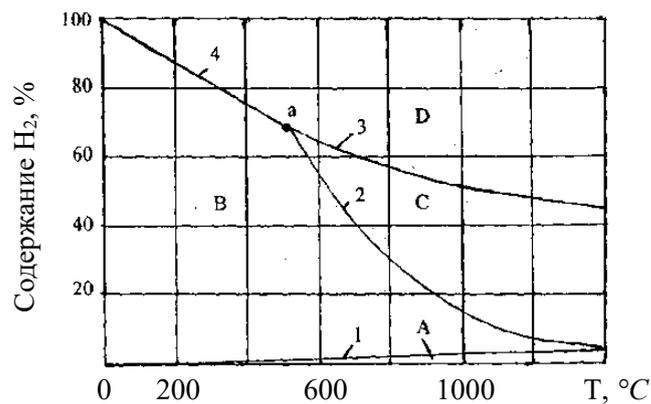


Рис. 9. Кривые равновесия реакций восстановления оксидов железа H₂ (H₂O - до 100% смеси)

Процесс оксидации исследовался с точки зрения фиксации кислородом многокомпонентного покрытия на частицах железного порошка. С этой целью была реализована математическая модель планирования эксперимента типа

$$\delta = K \cdot T^{b_1} \cdot \tau^{b_2} \cdot c^{b_3},$$

где δ - толщина оксидированного слоя, *мкм*; K , b_1 b_2 b_3 - неизвестные параметры, подлежащие определению; T - температура оксидации, $^{\circ}\text{C}$; τ - продолжительность оксидации, *мин*; c - соотношение легирующих элементов в шихте (смеси).

Во всех экспериментах принято соотношение $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}=64/36$, рекомендованное в работе [27]. Выбор продолжительности и температуры оксидации увязывался с данными [28] и рис. 9. Как и следовало ожидать, самое сильное влияние оказывает температура (T), затем продолжительность оксидации (t) и соотношение легирующих элементов в шихте (c). Сравнивая степени оксидации железного порошка (без покрытия) и металлизированных порошков, видим, что последние менее подвержены оксидации. Это закономерно, так как оксидация сплавов протекает труднее, чем чистых металлов [26, 27].

Методом электронной ОЖЕ - спектроскопии исследован состав границ раздела "покрытие - матрица (железо)", т.е. приповерхностного слоя. Спектры ОЖЕ - электронов легких элементов располагаются в области низких энергий (несколько электрон-вольт), поэтому легко поддаются расшифровке. Порошки препарировали в индий и подвергали электронно-лучевой обработке. Спектры снимали после стравливания сорбированного слоя пучком ионов аргона на толщину 50... 100 Å . Зонд сканировал от матрицы (Fe) к покрытию (Fe -Al-Si). Количественную оценку давали по амплитуде колебания. На рис. 10 приведены ОЖЕ - спектры приповерхностного слоя железного порошка с оксидированным покрытием Fe-Al-Si. Как видим, очертания границ раздела четкие (ступенчатый переход от Fe-матрицы к слою). В процессе оксидации практически во всех покрытиях формируется легированный магнетит типа: $(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_4$, $(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})_3\text{O}_4$, $(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Si})_3\text{O}_4$. ОЖЕ - спектры не обнаружили самостоятельных оксидов Al, Ti, Si. Подтверждением четкой фиксации покрытий в результате пароксидации являются концентрационные кривые, снятые с помощью микроанализатора 1ХА-5 (рис. 11). Цвет оксидированных порошков матовый, такой цвет в процессе оксидации железа и его сплавов в среде ($\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) был получен Хауффеи Бенардом [27, 28].

По оптимальным режимам металлизации и оксидации были получены опытные партии железных порошков с покрытиями Fe-Al-Si, Fe-Al-Ti, Fe-Ti-Si. Отметим, что при горячих методах компактирования продолжительность нагрева в основном зависит от структурообразования материала

изготавливаемого изделия. В нашем же случае надобность в длительной выдержке отпадает, так как покрытие структурно сформировано. Поэтому нагрев заготовок необходимо довести до рабочей температуры, после чего осуществить штамповку, экструзию, прокатку и т.д.

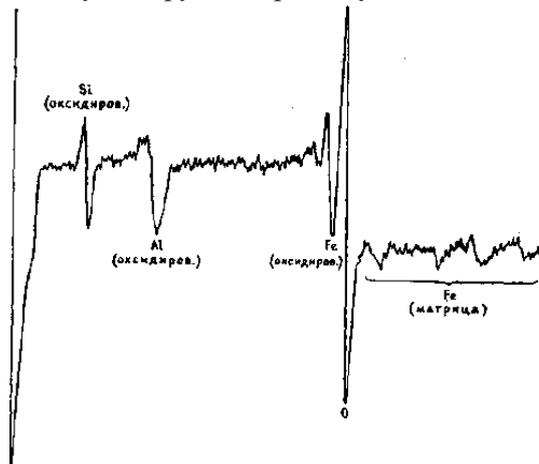


Рис. 10. ОЖЕ-спектры железного порошка с покрытием Fe-Al-Si (приповерхностный слой, "0-" граница). Состав покрытия: ~ 6,5% Al, ~ 8,6% Si, 28,1% O

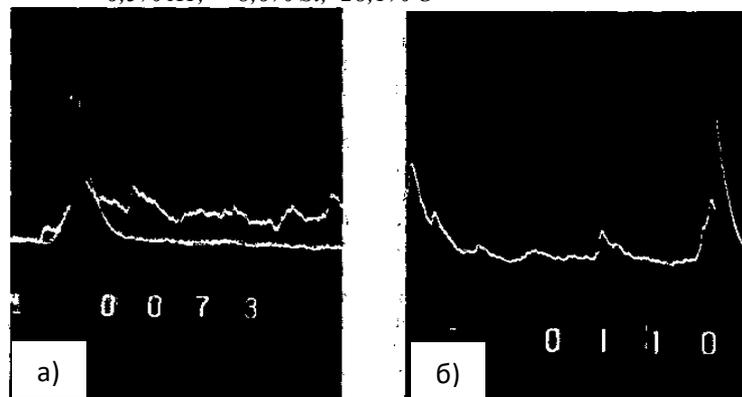


Рис. 11. Концентрационные кривые распределения элементов покрытия:
 а - Fe - Al - Si, кривые Al и Si;
 б - Fe - Ti - Si, кривая Si

На рис. 12 показаны микроструктуры горячештампованных образцов из порошков со стабилизированными оксидацией покрытиями. Как видим, частицы порошка четко изолированы друг от друга слоем покрытия. На отдельных частицах просматриваются сферообразные поры (темного фона), которые образуются при распылении жидкого металла. Внутренняя пористость (пустоты) частиц присуща процессу распыления, если нарушены

технологические параметры [29, 30]. К сожалению, они отрицательно влияют на магнитные характеристики, поэтому при выборе распыленных порошков необходимо учитывать это обстоятельство.

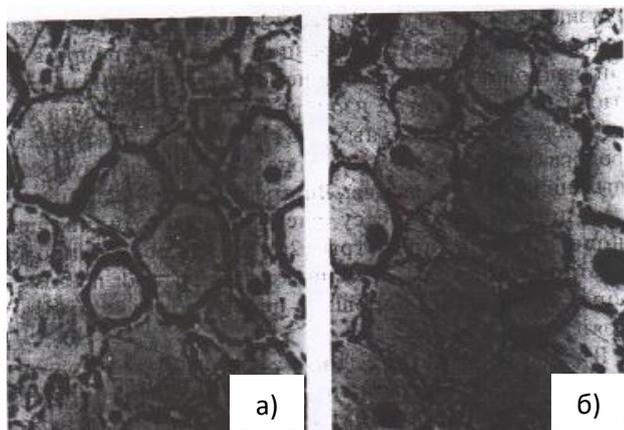


Рис. 12. Микроструктуры образцов:
а - покрытие Fe-Al-Si, $\times 200$;
б - покрытие Fe-Ti-Si, $\times 200$

В табл. 3 приведены основные магнитные характеристики композиционных материалов из железного порошка с модифицированными покрытиями. Контролируемыми свойствами являются магнитная индукция при напряженности магнитного поля 2500 А/м (B_{2500}) и удельные потери ($P_{5/50}$) при магнитной индукции $B=1,5 \text{ Тл}$. Анализ данных табл. 3 показывает, что покрытие действительно сохраняет высокие магнитные свойства железного порошка, в частности μ_m и B . Увеличение H_c незначительное, что объясняется магнитной проницаемостью (прозрачностью) самого покрытия, тогда как “покрытие – диэлектрик” существенно повышает H_c . Заметно возрастает ρ при столь малом межчастичном легировании. Оно в 1,5...2,0 раза выше, чем при объемном легировании динамных сталей. В результате этого, т.е. локализации действия вихревых токов, существенно снижаются удельные потери (5,4 и 6,9 Вт/кг). Таким образом, по основным свойствам композиционные материалы превосходят лучшие электротехнические стали, регламентированные ГОСТ 21427.2-83.

По результатам исследований разработана технология получения композиционных магнитно-мягких материалов, в основу которой положены процессы металлизации железных порошков и горячие методы их компактирования (штамповка, прокатка, экструзия). Магнитопроводы могут быть изготовлены как в шихтованном, так и в цельнопрессованном

исполнении.

Таблица 3

Магнитные характеристики композиционных материалов из железного порошка с модифицированными покрытиями в поле частотой 50 Гц

Наименование материалов	μ_m	H_c , А/м	P , $\times 10^{-6}$, Ом.м	Магнитная индукция B , Тл, при $H=2500$ А/м	Удельные потери P , Вт/кг, при $B=1,5$ Тл
				не менее	не более
Спеченное железо (без покрытия)	4950	75	0,11	-	-
Fe-5,4% Al-9,6% Si-O	4920	85	1,60	1,72	5,4
Fe-12,0% Al-1,5% Ti - O	4740	115	1,45	1,50	13,8
Fe-2,0% Ti-6,4% Si-O	4900	95	1,40	1,65	6,9
Электротехническая сталь (ГОСТ 21427.2-83)	4500	80	0,50	1,55	6,1

Заключение. Разработаны композиционные магнитно-мягкие материалы на основе железного порошка с межчастичным покрытием, наносимым химико-термической обработкой, т.е. металлизацией.

Выбор состава покрытия и технологическое решение обоснованы следующими положениями:

- сохранить определяющие свойства железа, в частности μ_m , H_c , B_s , и повысить ρ путем нанесения на частицы покрытий;
- покрытие должно быть магнитно-проницаемым (прозрачным), чтобы обеспечить замкнутость магнитной цепи в композиционном материале, а следовательно, предотвратить снижение μ_m и B_s , что характерно для магнитодиэлектриков.

В тройных системах (Fe-Al-Si, Fe-Al-Ti, Fe-Ti-Si) взаимодействия компонентов выражаются экзотермическими эффектами, вызываемыми металл-химическими реакциями. Иницирующими элементами являются Al и Ti.

Транспорт газофазных продуктов реакций осуществляется в одностороннем порядке, т.е. от диффузанта (Al, Si, Ti) к Fe, что объясняется сравнительно низкими температурами возгонки хлоридов ($AlCl_3-135^\circ C$, $SiCl_4-57^\circ C$, $TiCl_4-136^\circ C$, тогда как $FeCl_2-1026^\circ C$). В этой связи металлизацию выгодно производить при $600...650^\circ C$.

Обоснована целесообразность применения горячих способов компактирования, совмещающих процессы формования и спекания. Сравнительно невысокие температуры и небольшие продолжительности нагрева заготовок обеспечивают сохранность покрытия при высокоскоростных методах

компактирования, т.е. при штамповке, прокатке и экструзии. С целью стабилизации покрытия может быть применена частичная оксидация. Но лучше использовать оксидацию для повышения удельного сопротивления ρ .

Развитие исследований в этом направлении открывает широкие перспективы как по выбору составов покрытий, так и по процессам плакирования, а также по совершенствованию технологии получения композиционных магнитно-мягких материалов. Так, целесообразно использовать скоростные методы нагрева: индукционный, электрический, в расплавах солей, а также электроразрядное спекание.

Не исключается, что вместо железного порошка, принятого за основу матричного металла, могут быть применены и другие порошковые материалы. В этом случае, несомненно, удастся получить гибридные материалы с $\rho = (0,1 \dots 1,0) \text{ Ом}\cdot\text{м}$, т.е. на два-три порядка выше, чем удельные сопротивления объемно-легированных сталей. Следовательно, сохраняя определяющие магнитные свойства базового материала на оптимальном уровне, по предлагаемой технологии можно получить магнитопроводы и системы в массивном, т.е. цельнопрессованном, исполнении.

Литература

1. **Reinboth H.** Technologie und Anwendung magnetischer Werkstoffe VEB Verlag Technik.- Berlin, 1969.- 483 p.
2. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. **Ю.В. Корицкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева.**- Том 3.- Л.: Энергоатомиздат, 1988.- 726 с.
3. **Плетнев С.В.** Магнитное поле: свойства, применение: Научное и учебно-методическое справочное пособие.- СПб.: Гуманистика, 2004.- 624 с.
4. **Говор Г.А., Вечер А.К., Митюк В.И.** Композиционные магнитно-мягкие материалы на основе порошков железа и перспективы их применения в технике // Металлофиз. новейшие технол.-2012.- Т. 3, N 4.- С. 439-444.
5. **Дорофеев Ю.Г., Михайлов В.Е., Кривошеинов В.О.** Магнитно-мягкий композиционный материал на основе железа для работы в переменных полях // Известия вузов Северо-Кавказского региона.- Технические науки.- 2011.- N 4.- С. 107-109.
6. **Zimmermann R., Guntez K.** Metallurgie und Werkstofftechnik in Wissensspeicher.- Leipzig, 1982.- 655 p.
7. **Панасюк О.А.** Порошковые магнитные материалы: Сборник научных трудов.- Киев: ИМП АН Украины, 1984. - 142 с.
8. Порошковая металлургия / **В.Н. Анциферов, Г.В. Бобров, Л.К. Дружинин, С.С. Кипарисов и др.**- М.: Металлургия, 1987.- 792 с.
9. Ферриты и магнитодиэлектрики: Справочник / Под ред. **Н.Д. Горбунова и Г.А. Матвеева.**- М.: Советское радио, 1968. -176 с.

10. Геллер Ю.А., Рахштад А.Г. Материаловедение.- М.: Металлургия, 1984.- 384 с.
11. Kubaschewski O. Iron – Binary Phase Diagrams.- Dusseldorf, 1982.- 183 p.
12. Hauffe K. Reaktionen in und an festen Stoffen.- Berlin, 1955.- 696 p.
13. Benson S. The foundations of chemical Kinetics.- London, 1960.- 736 p.
14. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник / Под ред. Л.С. Ляховича.- М.: Металлургия, 1981.- 424 с.
15. Ляхович Л.С., Ворошнин Л.Г., Панич Г.Г., Щербаков Э.Д. Многокомпонентные диффузионные покрытия.- Минск: Наука и техника, 1974.- 288 с.
16. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов.- М.: Машиностроение, 1965.- 491 с.
17. Земсков Г.В., Коган Р.Л. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов.- М.: Металлургия, 1978.- 208 с.
18. Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах.- М.: Машиностроение, 1979.- 244 с.
19. Zwicker U. Titan und Titanlegierungen.- New York, 1974.- 510 p.
20. Корнилов И.И. Титан.- М.: Наука, 1975.- 310 с.
21. Мержанов А.Г. Физикохимия СВС-процесса: Сборник.- М.: Химия, 1983.
22. Порошковая металлургия: Справочник / И.М. Федорченко, И.Н. Францевич, И.Д. Радомысельский и др.- Киев: Наукова думка, 1985.- 624 с.
23. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / В.Н. Анциферов, Г.В. Бобров, Л.К. Дружинин и др.- М.: Металлургия, 1987.- 792 с.
24. Манукян Н.В. Технология порошковой металлургии.- Ереван: Айастан, 1986.- 232 с.
25. Кубашевский О.И., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов.- М.: Металлургия, 1965.- 428 с.
26. Kofstad P. High- Temperature oxidation of Metals.- New York, 1966.- 340 p.
27. Benard J. Oxydation des Metaux. T. I. Processus fondamentaux.- Pariz, 1962.- 522 p.
28. Hauffe K. Oxidation von Metallen und Metallegierungen.- Berlin, 1957.- 460 p.
29. Ничипоренко О.С., Найда Ю.И., Медведовский А.Б. Распыленные металлические порошки.- Киев: Наукова думка, 1980.- 240 с.
30. Силаев А.Ф., Фишман Б.Д. Диспергирование жидких металлов и сплавов.- М.: Металлургия, 1983.- 144 с.

Поступила в редакцию 30.06.2025.

Принята к опубликованию 25.12.2025.

ԵՐԿԱԹԻ ՀԻՄՔՈՎ ՄԱԳՆԻՍԱՓՈՒԿ ԿՈՆՊՈԶԻՏՍԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐ

Ս.Գ. Աղբալյան, Գ.Ա. Վասիլյան

Մշակվել են մակերևութային ծածկութապատված (Fe-Al-Si, Fe-Al-Ti, Fe-Ti-Si), երկաթափոշու հիմքով մագնիսափափուկ նյութեր, որոնք ստացվել են ջերմաքիմիական մշակմամբ, այսինքն՝ մետաղապատմամբ: Ծածկույթի բաղադրության ընտրությունն ու տեխնոլոգիական լուծումները հիմնավորվում են հետևյալ դրույթներով՝

■ պահպանել երկաթի հիմնական հատկությունները, մասնավորապես՝ μ_m , H_c , B_s և բարձրացնել ρ , հատիկների վրա ծածկույթների նստեցմամբ,

■ ծածկույթը պետք է լինի մագնիսապես թափանցելի (անցանելի), որպեսզի ապահովի փակ մագնիսական շղթայի ստացում կոմպոզիտային նյութում և այդպիսով կանխի μ_m և B_s ցուցանիշների նվազումը, ինչը բնորոշ է մագնիսադիէլեկտրիկներին:

Բացահայտվել է, որ եռակի համակարգերում (Fe-Al-Si, Fe-Al-Ti, Fe-Ti-Si) բաղադրիչների փոխազդեցություններն ուղեկցվում են էկզոթերմիկ էֆեկտներով, որոնք առաջանում են մետաղաքիմիական ռեակցիաների արդյունքում: Գործարկող տարրերն են Al-ը և Ti-ը: Ռեակցիաների արդյունքում առաջացած արգասիքների՝ գազային ֆազերի, տեղափոխումը տեղի է ունենում միակողմանի՝ Al, Si, Ti-ից՝ դիֆուզիոն նյութեր, դեպի Fe, ինչը բացատրվում է այս տարրերի քլորիդների ցածր ջերմաստիճանային ցնդմամբ ($AlCl_3$ - 135°C, $SiCl_4$ - 57°C, $TiCl_4$ - 136°C, իսկ $FeCl_2$ - 1026°C): Այդ պատճառով մետաղապատման գործընթացն արդյունավետ է իրականացնել 600...650°C ջերմաստիճանում:

Ստացված կոմպոզիտային նյութի (Fe-5,4%Al-9,6%Si) մագնիսական բնութագրերն են՝ $\mu_m = 4920$, $H_c = 85$ Ա/մ, $\rho = 1.0 \times 10^{-6}$ Օմ.մ, $B_s \geq 1.72$ Տլ ($H = 2500$ Ա/մ), $\rho \leq 5,4$ Վտ/կգ ($B = 1.5$ Տլ):

Չի բացառվում, որ երկաթի փոշու փոխարեն որպես մայրակի նյութ կարող են օգտագործվել նաև այլ մետաղների փոշիներ: Այս դեպքում միանշանակ կարելի է ստանալ հիբրիդային նյութեր, որոնց տեսակարար էլեկտրադիմադրությունը կլինի հավասար $\rho = (0.1...1.0)$ Օմ.մ: Դրոնք 2...3 կարգով կգերազանցեն սովորական պողպատներին, որոնք լեգիրված են ամբողջ ծավալով: Այսպիսով, պահպանելով մայրակի նյութի հիմնական մագնիսական հատկությունները պահանջվող մակարդակով՝ այս տեխնոլոգիայի միջոցով հնարավոր է ստանալ մագնիսալարեր և ամբողջ ծավալով մամլված զանգվածային համակարգեր:

Առանցքային բառեր. մագնիսափափուկ նյութեր, երկաթափոշի, մետաղական ծածկույթ, մագնիսական թափանցելիություն, մագնիսալար, տեսակարար դիմադրություն, մագնիսադիէլեկտրիկներ:

IRON – BASED MAGNETICALLY SOFT COMPOSITE MATERIALS

S.G. Agbalyan, G.A. Vasilyan

Iron powder - based magnetically soft materials have been developed with interparticle coatings (Fe-Al-Si, Fe-Al-Ti, Fe-Ti-Si) applied by chemical-thermal treatment, i.e., metallization. The choice of the coating composition and technological approach is based on the following considerations:

■ to retain the essential magnetic properties of iron — specifically magnetic permeability (μ_m), coercive force (H_c), and saturation induction (B_s) — while increasing the resistivity (ρ) by applying coatings to the particles;

■ the coating should be magnetically permeable (transparent) to ensure a closed magnetic circuit in the composite material, thus preventing the reduction of μ_m and B_s values, which is typical of magnetic dielectrics.

It has been found that in ternary systems (Fe-Al-Si, Fe-Al-Ti, Fe-Ti-Si), component interactions exhibit exothermic effects caused by metallochemical reactions. The initiating elements are Al and Ti. The transport of gaseous reaction products occurs unidirectionally - from the diffusing elements (Al, Si, Ti) toward Fe. This is explained by the relatively low sublimation temperatures of their chlorides ($\text{AlCl}_3 - 135^\circ\text{C}$, $\text{SiCl}_4 - 57^\circ\text{C}$, $\text{TiCl}_4 - 136^\circ\text{C}$, whereas $\text{FeCl}_2 - 1026^\circ\text{C}$). Therefore, metallization is advantageous at temperatures 600...650°C.

The magnetic properties of the resulting composite material Fe-5.4% Al-9.6% Si are as follows: $\mu_m = 4920$, $H_c = 85 \text{ A/m}$, $\rho = 1,0 \times 10^{-6} \text{ Ohm.m}$, $B_s \geq 1,72 \text{ Tl}$ (at $H = 2500 \text{ A/m}$), $\rho \leq 5,4 \text{ W/kg}$ (at $B = 1,5 \text{ Tl}$).

It is also possible to use other powdered metals instead of iron powder as the base matrix material. In that case, it would be feasible to produce hybrid materials with resistivity $\rho = (0,1 \dots 1,0) \text{ Ohm.m}$, i.e., 2...3 orders of magnitude higher than bulk-alloyed steels. Thus, by maintaining the key magnetic properties of the base material at optimal levels, this technology enables the production of magnetic cores and systems in a solid, i.e., monolithically pressed, form.

Keywords: magnetically soft materials, iron powder, metallic coating, magnetic permeability, magnetic core, specific resistivity, magnetic dielectrics.