

Порошковые композиционные магнитомягкие материалы для электротехнической промышленности

О. В. Власова, О. А. Панасюк, А. В. Миницкий,
Л. М. Апининская, Н. М. Вергелес, В. Г. Затовский,
А. Н. Грипачевский, В. Я. Куровский

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, E-mail:
panasyuk@ipms.kiev.ua

Исследованы структура и свойства материала на основе капсулированного порошка, полученного химическим восстановлением кобальта на частицы железного порошка из раствора солей. Образующееся покрытие содержит 92—96% (мас.) кобальта и 4—8% (мас.) фосфора. Капсулирование железного порошка кобальт-фосфором и дополнительное легирование бором позволяет повысить электрическое сопротивление железа в 1,5—3 раза, что не всегда сопровождается снижением удельных магнитных потерь.

Ключевые слова: порошковые, композиционные, магнитомягкие материалы, капсулирование.

Изделия на основе магнитомягких материалов, изготовленные из электротехнических и низкоуглеродистых сталей разных марок, широко применяются в электротехнической и автомобильной промышленности, приборостроении и бытовой технике в качестве магнитопроводов, реле, статоров, роторов и т. д. Производство таких деталей характеризуется низким коэффициентом использования металла (0,3—0,7), повышенной трудоемкостью и низкой технологичностью. Поэтому применение безотходной технологии порошковой металлургии является целесообразным как с технологической, так и с экономической стороны и позволяет эффективно решать конструктивные вопросы, что особенно важно в случае конструкционной сложности изделия [1, 2]. Преимуществом технологии порошковой металлургии также является возможность получения материала из капсулированных порошков (частицы исходного порошка покрываются оболочкой легирующего компонента). В настоящее время это перспективное направление при получении материалов с заданными свойствами и структурой [3—7]. Использование капсулированных порошков при изготовлении магнитомягких материалов позволяет снизить токи Фуко, повысить электрическое сопротивление материала и регулировать его магнитные свойства.

Цель представленной работы — разработка и исследование новых магнитомягких композиционных материалов на основе капсулированных кобальт-фосфором порошков железа.

В качестве исходного выбран железный порошок марки ПЖРВ 3.300.30 производства Броварского казенного завода порошковой металлургии фракции $-315+250$ мкм. В работе исследован метод химического восстановления кобальта из раствора его соли с использованием в качестве восстановителя гипофосфита натрия NaH_2PO_2 с комплексообразователем в щелочной среде ($\text{pH} = 8,5\text{—}9,0$). Одновременно с осаждением металлического кобальта на поверхность частиц железного порошка проходит реакция разложения гипофосфита натрия с выделением фосфора. На протекание реакций осаждения влияют состав, температура и концентрация компонентов раствора. В результате проведенных исследований был выбран состав раствора, который содержал $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaH_2PO_2 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ в качестве комплексообразователя; NH_4Cl — для поддержания необходимого pH раствора. Оптимальная температура реакции составила $90\text{—}95$ °С. В процессе реакции восстановления частицы железного порошка капсулируются, при этом покрытие содержит 92—96% (мас.) кобальта и 4—8% (мас.) фосфора. Толщина покрытия регулируется временным фактором.

Для удаления примесей и увеличения сцепления нанесенного покрытия с поверхностью железного порошка его отжигали в водороде при температуре 400 °С. Металлографические исследования морфологии исходных порошков и микроструктуры полученных материалов проводили на рентгеновском микроанализаторе Superprob-733 (“JEOL”, Япония) и металлографическом микроскопе МИМ-8М (рис. 1). Установлено, что в результате капсулирования увеличивается средний диаметр частиц исходного порошка железа (рис. 2).

Толщину осаждаемого покрытия на частицах капсулированного железного порошка определяли металлографическим методом, а также с помощью эталонных образцов-свидетелей. Металлографические исследования капсулированного порошка показали, что толщина покрытия

на большинстве частиц (~80% (мас.)) совпадает с толщиной покрытия эталонных образцов-свидетелей. Однако наблюдаются мелкие частицы, толщина покрытия на которых несколько больше. Технологические и магнитные свойства капсулированных кобальт-фосфором порошков железа представлены в табл. 1 и на рис. 3. Измерения проведены в соответствии с ISO 4490, ДСТУ 19440-94 и ISO 3923.

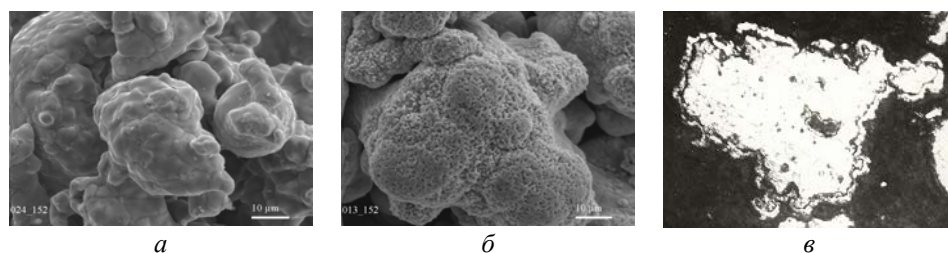


Рис. 1. Морфология поверхности частиц железа (*a* — $\times 1500$) и капсулированного порошка железа (*b* — $\times 1500$; *в* — $\times 360$).

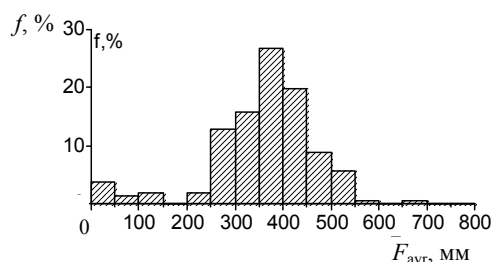
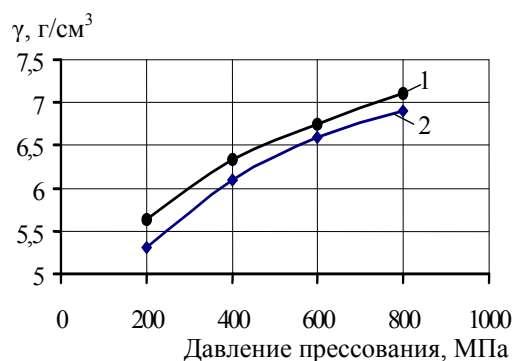


Рис. 2. Гранулометрический состав капсулированного порошка.

Рис. 3. Зависимость плотности от давления прессования образцов из капсулированных железных порошков с толщиной покрытия 12 (1) и 18 мкм (2).



Опытные образцы из полученных порошков были изготовлены двусторонним холодным прессованием при давлении 800 МПа и спеканием в защитной среде при 700—1200 °С с выдержкой 1—3 часа. Было установлено, что покрытие на частицах железного порошка частично сохраняется и после спекания при температуре 1200 °С и выдержке 2 ч. Результаты микрорентгеноспектрального анализа указывают на некоторую неравномерность распределения кобальта. Так, общее содержание кобальта в основе составило 12—15% (мас.), тогда как на границе между частицами его содержание несколько выше и составляет около 25% (рис. 4, *a*).

С целью активации спекания легкоплавкой эвтектики и получения более плотного материала с высокими магнитными свойствами вводили аморфный бор. Исследовались материалы на основе железа, железа с 0,25—1,0% (мас.) бора и капсулированного порошка с 0,25—1,0% (мас.) бора (рис. 4, *b*, *в*).

Кобальт покрытия и железо с фосфором при температурах 1023 и 1048 °С соответственно образуют эвтектические фазы, которых недостаточно, поэтому при температуре 1200 °С проходит твердофазное спекание и диффузия кобальта замедлена (рис. 4, *a*). В присутствии бора спекание при температуре выше 1174 °С сопровождается образованием легкоплавких эвтектик ($\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$, $\alpha\text{-Co} + \text{Co}_3\text{B}$), которые располагаются по границам зерен. Как видно на рис. 5, введение бора способствует снижению пористости материала после спекания при 1200 °С как в вакууме, так и в плавком затворе. Магнитные свойства полученных материалов исследовали как в постоянном, так и в переменном магнитном поле частотой 50 Гц (табл. 2).

Т а б л и ц а 1. Технологические и магнитные свойства капсулированных порошков железа

h , мкм	τ , с/50 г	γ_n , г/см ³	σ_s , А·м ² /кг	H_c , А/м
—	35	2,65	199	400
12	32	2,82	203	600
15	30	2,85	215	660
18	28	2,94	180	680

Примечание: h — толщина покрытия; τ — текучесть;
 γ_n — насыпная плотность; σ_s — намагниченность насыщения;
 H_c — коэрцитивная сила.

Т а б л и ц а 2. Влияние режимов спекания в вакууме на магнитные свойства и плотность материалов

Состав, % (мас.)	B , Тл	μ	γ , г/см ³	$P_{1/50}$, Вт/кг
Температура 1100 °С, 1 ч				
Fe	1,327	2800	7,17	38,66
Fe—Co—P	1,033	670	6,83	21,90
Fe + 0,75B	1,208	1610	6,90	36,30
Fe—Co—P + 0,75B	1,208	850	7,06	18,99
Температура 1100 °С, 2 ч				
Fe	1,322	2806	7,09	38,76
Fe—Co—P	1,048	729	6,78	21,44
Fe + 0,75B	1,185	1599	6,81	37,60
Fe—Co—P + 0,75B	1,307	866	7,41	17,88
Температура 1200 °С, 1 ч				
Fe	1,35	2720	7,15	41,24
Fe—Co—P	1,06	685	6,8	21,20
Fe + 0,75B	1,43	1980	7,28	32,60
Fe—Co—P + 0,75B	1,18	770	7,26	19,52
Температура 1200 °С, 2 ч				
Fe	1,315	3000	7,16	36,64
Fe—Co—P	1,29	1050	6,72	20,92
Fe + 0,75B	1,434	2315	7,26	32,06
Fe—Co—P + 0,75B	1,21	925	7,57	17,46
Температура 1200 °С, 3 ч				
Fe	1,364	3604	7,23	36,24
Fe—Co—P	1,533	1337	7,29	19,92
Fe + 0,75B	1,455	2583	7,52	31,36
Fe—Co—P + 0,75B	1,433	1391	7,58	17,40

Примечание: B — максимальная магнитная индукция в поле 2500 А/м; μ — максимальная магнитная проницаемость; γ — плотность образцов; $P_{1/50}$ — удельные магнитные потери при магнитной индукции 1 Тл и частоте 50 Гц.

Как следует из табл. 2, капсулирование исходного железного порошка, а также введение бора приводит к снижению удельных магнитных потерь, при этом максимальная магнитная проницаемость материала снижается незначительно. Магнитная индукция материалов на основе капсулированного порошка и капсулированного порошка с бором увеличивается после спекания при температуре 1200 °С и выдержке более 3 ч. Спекание при температуре 1100 °С сопровождается образованием недостаточного количества легкоплавкой эвтектики $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{P}$ для повышения плотности образцов и, как следствие этого, материал имеет более низкие свойства.

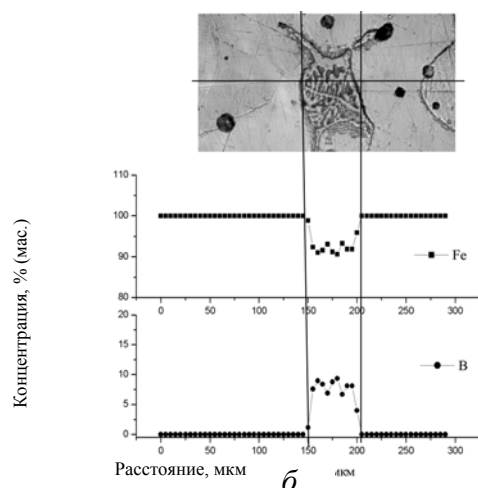
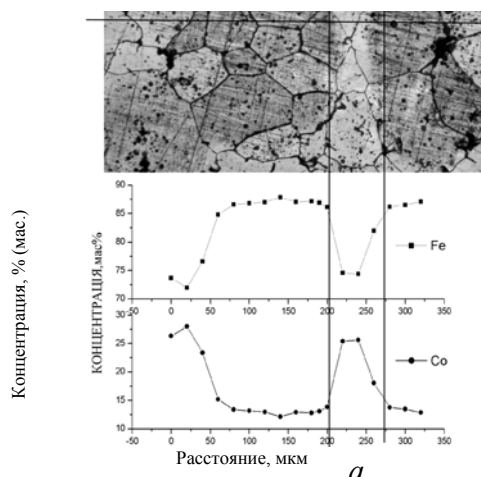


Рис. 4. Структура и распределение железа, кобальта и бора после термической обработки при 1200 °С в вакууме образцов Fe—Co—P (а), Fe—В (б) и Fe—Co—P—В (в).

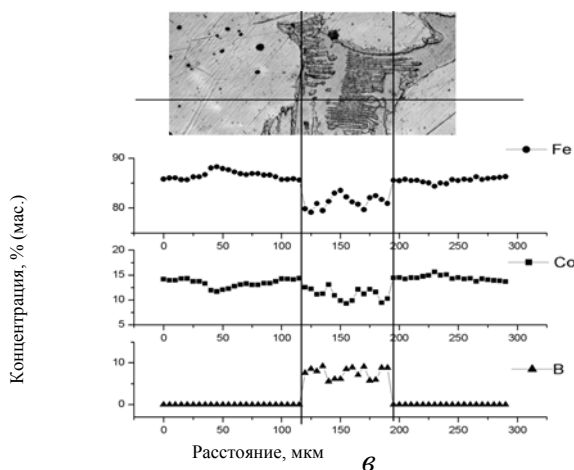


Рис. 5. Зависимость пористости образцов Fe—В (●, ○) и Fe—Co—P—В (▲, Δ) от содержания бора: ●, ▲ — вакуум; ○, Δ — плавкий затвор.

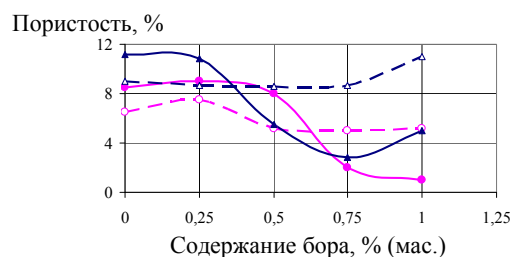
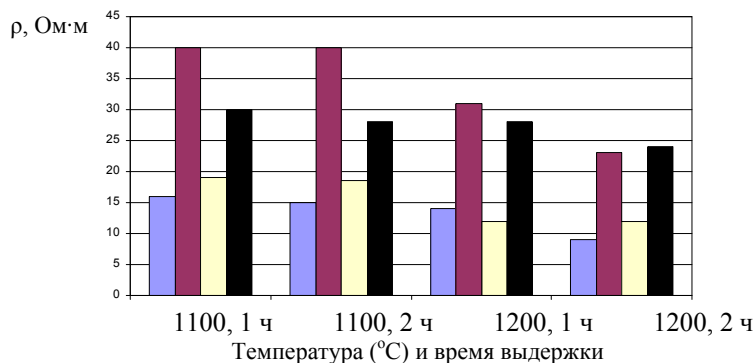


Рис. 6. Влияние температуры и времени выдержки спекания в вакууме на удельное электрическое сопротивление материалов: ■ — Fe; ■ — Fe—Co; □ — Fe + + 0,75% В; ■ — FeCo + 0,75% В.



Капсулирование железного порошка кобальт-фосфором приводит к существенному росту электрического сопротивления ρ материала (рис. 6). При этом наблюдается обратная зависимость удельного электрического сопротивления от температуры спекания и времени выдержки. Такая зависимость, очевидно, объясняется наличием покрытия у исходной частицы железного порошка, которое с возрастанием температуры и времени выдержки истончается вследствие диффузии.

Выводы

Исследован метод химического восстановления кобальта на частицы железного порошка из раствора соли с использованием в качестве восстановителя гипофосфита натрия NaH_2PO_2 с комплексообразователем в щелочной среде ($\text{pH} = 8,5\text{—}9,0$). Образующееся покрытие содержит 92—96% (мас.) кобальта и 4—8% (мас.) фосфора.

Капсулирование железного порошка кобальт-фосфором приводит к существенному повышению электрического сопротивления материала. Легирование железного порошка кобальт-фосфором и бором позволяет увеличить электрическое сопротивление железа в 1,5—3 раза, однако это не всегда сопровождается снижением удельных магнитных потерь за счет роста магнитных потерь на гистерезис.

1. *Sustarsic B., Sirc A., Milyavec D.* SMC materials in the design of small electric motors for domestic application // Euro PM 2004, Proc. conf. PM Functional Materials. — 2004. — 4. — P. 629—635.
2. *Тульчинский Л. Н., Панасюк О. А.* Порошковые магнитомягкие материалы // Порошковая металлургия. — 1995. — № 7/8. — С. 53—67.
3. *Shimada Y. et al.* Development of high performance sintered soft magnetic material // Powder Metall. — 2006. — 53, No. 8. — P. 686—695.
4. *Maslyuk V. A., Panasyuk O. A., Danninger H.* Origination and investigation of properties of powder magnetic-soft materials, based on the iron powders, clad with metal and non-metal components // Euro PM 2004, Austria, 17—21.10.2004, Vienna. — 2004. — 4. — P. 577—581.
5. *Панасюк О. А., Напара-Волгина С. Г., Апининская Л. М. и др.* Влияние среды спекания на магнитные свойства порошкового материала на основе Fe—Co—P—B // Тез. докл. Междунар. конф. “HighMatTech”, 19—23.10.2009, г. Киев, Украина. — С. 166.
6. *Панасюк О. О., Власова О. В., Мініцький А. В.* Магнітні та фізико-технологічні властивості залізного порошку з кобальт-фосфорним покриттям // Металознавство та обробка металів. — 2009. — № 3. — С. 48—52.
7. *Панасюк О. А., Власова О. В., Баглюк Г. А. и др.* Нанесение покрытий на порошки металлов и неметаллов с целью получения магнитно-мягких материалов с регулируемыми свойствами // Тез. доп. 5 Міжнар. конф. “Матеріали и покриття в екстремальних умовах”, 22—26.09.2008 р., Жуковка, Крим, Україна. — С. 125.