

Magnetic hysteresis properties of hard magnetic powder of the Fe-27Cr-10Co-1Si-1Ti alloy

I. M. Milyaev^{†,1}, M. I. Alymov^{1,3}, D. M. Abashev², I. N. Bouriakov², V. S. Yusupov¹,
V. A. Zelenskiy¹, N. V. Laysheva¹

[†]imilyaev@mail.ru

¹A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, 49 Leninsky Av., Moscow, 119331, Russia

²Joint stock company "Spetsmagnit", 58 Dmitrovskoe shosse, Moscow, 127238, Russia

³A. G. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS (ISMAN),
8 Academician Osipyan St., Chernogolovka, 142432, Russia

As part of the program of development of low-grade (7-12 wt.% of cobalt) of deform-able hard magnetic alloys of the Fe-Cr-Co system, magnetic hysteresis properties of the hard magnetic alloy Fe-27Cr-10Co-1Si-1Ti (27X10KCT) have been studied. Previously we showed that the triple-hard magnetic alloy Fe-27Cr-10Co had very good hysteretic magnetic properties: residual induction of B_r to 1.35 T, coercive force H_{cB} up to 45 kA/m and maximum energy product $(BH)_{\max}$ up to 42 kJ/m³. It was assumed that additional doping of this triple hard magnetic alloy with silicon and titanium would increase its magnetic hysteresis properties. When optimizing the heat treatment of the alloy under study, a central composite (sequential) plan was used, the most suitable for describing an almost stationary region, which cannot be described by a linear approximation. The selected plan is rotatable and randomized. After optimal heat treatment, the optimal values of B_r 1.3 T, H_{cB} 43.5 kA/m, $(BH)_{\max}$ 42.2 kJ/m³ were estimated using the program Statgraphics Centurion XVI. The experimentally obtained values of B_r , H_{cB} and $(BH)_{\max}$ are 1.34 T, 43.65 kA/m and 39.4 kJ/m³, respectively. The obtained magnetic properties on the low-cobalt hard magnetic alloy 26H10KST do not exceed the similar properties of triple hard magnetic alloy, but nevertheless exceed the analogical properties of the industrial Fe-Cr-Co alloy 25H15KA on average by 10-15 % with a content of cobalt one third less. It is shown that to obtain the optimal values of B_r , H_{cB} and $(BH)_{\max}$, various optimal thermal treatments are required.

Keywords: hard magnetic alloy, residual induction, coercive force, maximum energy product, powder metallurgy, surface response.

УДК: 621.762+669.1

Магнитные гистерезисные свойства порошкового магнитотвёрдого сплава Fe-27Cr-10Co-1Si-1Ti

Миляев И. М.^{†,1}, Алымов М. И.^{1,3}, Абашев Д. М.², Буряков И. Н.², Юсупов В. С.¹,
Зеленский В. А.¹, Лайшева Н. В.¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Ленинский пр., 49, Москва, 119331, Россия

²АО «Спецмагнит», Дмитровское ш., 58, Москва, 127238, Россия

³Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН,
ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432, Россия

В рамках программы разработки низкокобальтовых (7–12 мас.% кобальта) деформируемых магнитотвёрдых сплавов системы Fe-Cr-Co проведено изучение магнитных гистерезисных свойств магнитотвёрдого сплава Fe-27Cr-10Co-1Si-1Ti (27X10KCT). Ранее нами было показано, что на тройном магнитотвёрдом сплаве Fe-27Cr-10Co были получены очень хорошие магнитные гистерезисные свойства: остаточная индукция B_r до 1.35 Тл, коэрцитивная сила H_{cB} до 45 кА/м и максимальное энергетическое произведение до 42 кДж/м³. Предполагалось, что дополнительное легирование этого тройного магнитотвёрдого сплава кремнием и титаном позволит повысить его магнитные

гистерезисные свойства. После оптимальной термической обработки проведена оценка с использованием программы Statgraphics Centurion XVI оптимальных значений остаточной индукции B_r (1.3 Тл), коэрцитивной силы H_{cb} (43.5 кА/м), максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ (42.2 кДж/м³). Экспериментально полученные значения остаточной индукции B_r , коэрцитивной силы H_{cb} и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ равны 1.33 Тл, 43.65 кА/м и 39.4 кДж/м³ соответственно. Полученные магнитные гистерезисные свойства на низкокобальтовом магнитотвёрдом сплаве 26X10KCT не превышают аналогичные свойства тройного магнитотвёрдого сплава, но тем не менее превышают магнитные гистерезисные свойства промышленного железо-хром-кобальтового сплава 25X15KA (ГОСТ 24897–81) в среднем на 10–15% при содержании кобальта на треть меньше. Статистическая обработка экспериментальных результатов показала, что температура начала проведения термической термомагнитной обработки (ТМО), скорость охлаждения при проведении ТМО и скорость охлаждения от температуры конца ТМО до 500°C, по-разному влияют на получение оптимальных значений параметров магнитных гистерезисных свойств.

Ключевые слова: магнитотвёрдый сплав, остаточная индукция, коэрцитивная сила, максимальное энергетическое произведение, порошковая металлургия, поверхность отклика.

1. Введение

Из-за высокой стоимости кобальта во многих странах за рубежом [–5] в 80-е годы прошедшего столетия интенсивно велись исследования низкокобальтовых (5–10 мас.% Co) магнитотвёрдых сплавов на основе системы Fe-Cr-Co, которые имеют достаточно высокие магнитные гистерезисные свойства (остаточную индукцию B_r , коэрцитивную силу H_c и максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$). Однако, дальнейшего развития эти работы продолжения не получили, что, по-видимому, было связано с уверенностью в том, что потенциал низкокобальтовых магнитотвёрдых Fe-Cr-Co сплавов полностью исчерпан. В России к системному исследованию низкокобальтовых магнитотвёрдых сплавов приступили только в первой половине 10-х годов. На магнитотвёрдом порошковом сплаве Fe-27Cr-10Co [6] были получены значения $(BH)_{\max}$ свыше 40 кДж/м³ при коэрцитивной силе H_{cb} 43–45 кА/м и остаточной индукции свыше 1.3 Тл, что сравнимо с аналогичными значениями литых сплавов ЮНДК24 (ГОСТ 17809–72), содержащих 24 мас.% кобальта, и выше магнитных гистерезисных свойств, полученных в работах [1–5]. Дальнейшее повышение магнитных гистерезисных свойств низкокобальтовых магнитотвёрдых Fe-Cr-Co сплавов, как правило, реализуют путём дополнительного их легирования такими α -образующими элементами как Si, Al, Ti, Mo, W, V. Наиболее благоприятное влияние на магнитные гистерезисные свойства магнитотвёрдых сплавов Fe-Cr-Co оказывают молибден и вольфрам [7,9,10–12,15–17], кремний [8,15,16,18,21], титан [15,19,20], алюминий [15]. Подчёркивая влияние дополнительного легирования на уровень максимальных гистерезисных свойств магнитотвёрдых Fe-Cr-Co сплавов, следует не забывать, что в ряде случаев главную роль не они играют, а имеет решающее значение их сочетание (это особенно важно для гистерезисных двигателей различной мощности, высокоскоростных и сверхвысокоскоростных преобразователей электромагнитной энергии [13,14]). Именно поэтому важны исследования магнитотвёрдых сплавов различных составов.

В данной работе проведено изучение совместного влияния кремния и титана на магнитные гистерезисные

свойства низкокобальтового магнитотвёрдого сплава Fe-27Cr-10Co как с целью возможного повышения его магнитных гистерезисных свойств, так и с целью определения их сочетаний для использования в гистерезисных двигателях и преобразователях электромагнитной энергии.

2. Материалы и методики проведения экспериментов

Исследование проводили на порошковых образцах в связи с возможностью более точно контролировать состав исследуемого сплава. Для приготовления порошковых образцов сплава были использованы порошки железа (марка ПЖРВ1 ГОСТ 9849–86), хрома (ПХЕ1), кобальта (ПК-1у ГОСТ 9721–79), титана (ПТЧ-2-1) и кремния. Порошки шихты смешивали в турбулентном смесителе С2.0 в течение 2–3 ч. Механоактивацию полученной порошковой смеси проводили путем помола в планетарной мельнице Pulverizette-7 в течение 15 мин со скоростью 600 мин⁻¹. В ряде случаев в порошковую смесь добавляли поверхностно-активные вещества (ПАВ) — стеариновую или олеиновую кислоту. Заготовки образцов получали формовкой на ручном прессе в разъемной матрице с внутренним диаметром 13.6 мм при давлении 600 МПа. Сырые прессовки имели относительную плотность 78–80%. Отформованные прессовки спекали в вакуумной шахтной печи СШВ 1.25/24-И1 в вакууме 10⁻² Па при температуре 1350–1420°C в течение 2.5 ч. После спекания образцы полностью сохраняли форму прессовок, имели плотность 94–96%, но в силу использования схемы одностороннего прессования разница размеров верхнего и нижнего диаметров образцов составляла до 0.2 мм.

Термическую обработку спеченных порошковых образцов проводили в стандартных муфельных печах в контейнере диаметром 60 мм, заполненном металлическим балластом с целью моделирования реальных производственных условий. Температурно-временные режимы термической обработки регулировали с помощью программируемых пропорционально-интегрально-дифференцирующих регуляторов ТРМ251. Для термомагнитной обработки (ТМО) использовали

лабораторную установку с панцирным электромагнитом и магнитное поле $H = 320$ кА/м (>4000 Э).

Магнитные гистерезисные свойства образцов исследуемого сплава измеряли на гистерезисграфе Permagraph L (Германия). Изучение магнитных гистерезисных свойств сплава Fe-27Cr-10Co-1Si-1Ti и оптимизацию режима его термической обработки проводили методами однофакторного эксперимента и планирования эксперимента с построением центрального композиционного плана 2^3 + звездные точки.

Центральный композиционный план применяют, как правило, для описания почти стационарной области, которая не может быть описана с помощью линейного приближения. Этот план хорошо себя зарекомендовал в работах [6–8]. Статистическую обработку полученных результатов проводили с использованием программных пакетов Statgraphics Centurion XVI. Закалку образцов в воде проводили от 1300°C с выдержкой 15 мин, нагрев контейнера до температуры начала ТМО осуществляли в течение 40–50 мин, длительность выдержки при температуре начала ТМО составляла 10 мин.

3. Результаты исследования и их обсуждение

При изучении анизотропных образцов сплава Fe-27Cr-10Co-1Si-1Ti за нулевой (начальный) был принят режим: нагрев до $t_{\text{ТМО}}^H = 670^\circ\text{C}$ + охлаждение в магнитном поле до 580°C со скоростью $v_1 = 15^\circ\text{C}/\text{ч}$ + охлаждение до 500°C без магнитного поля со скоростью $v_2 = 7^\circ\text{C}/\text{ч}$ + дополнительный отпуск при всех последующих режимах термической обработки в температурном интервале $500 - 460^\circ\text{C}$. Варьирование параметров составляло: начальной температуры ТМО $\pm 10^\circ\text{C}$, скоростей охлаждения v_1 и $v_2 \pm 2^\circ\text{C}/\text{ч}$. Результаты

проведенных экспериментов совместно с матрицей планирования приведены в Табл. 1.

Статистический анализ данных Табл. 1, выполненный с помощью программ Statgraphics Centurion XVI, с учетом соответствующих диаграмм Парето (Рис. 1), на которых обозначения горизонтальных отрезков А, В, С, АА, АВ, АС, ВВ, ВС, СС отражают линейные и квадратичные эффекты влияния параметров (факторов) термообработки, дал возможность получить аналитические зависимости в виде регрессионных уравнений остаточной индукции B_r , коэрцитивной силы H_{cB} и максимального энергетического произведения $(BH)_{\text{макс}}$ от выбранных факторов варьирования:

$$B_r = 1.27 \quad (1)$$

$$H_{cB} = 40.14 \quad (2)$$

$$(BH)_{\text{макс}} = 35.3 \quad (3)$$

В уравнениях (1)–(3) статистически значимыми оказались только свободные члены, которые характеризуют средние значения сплава, тогда как линейные и квадратичные члены оказались статистически незначимыми.

Наглядную и полезную информацию влияния основных факторов на магнитные гистерезисные свойства исследуемого сплава дают графики на Рис. 2, из которых однозначно следует, что для получения более высоких значений остаточной индукции следует повышать фактор А (начальную температуру проведения ТМО) относительно нулевой точки, тогда как для получения максимальных значений коэрцитивной силы и максимального энергетического произведения следует снижать факторы В и С (скорости охлаждения до 580 и 500°C соответственно). В Табл. 2 приведены оптимальные значения факторов А, В и С для получения оптимальных значений параметров B_r , H_{cB} и $(BH)_{\text{макс}}$.

Табл. 1. Режимы термообработки и магнитные гистерезисные свойства анизотропных образцов сплава Fe-27Cr-10Co-1Si-1Ti.

Table 1. Heat treatment modes and magnetic hysteresis properties of anisotropic Fe-27Cr-10Co-1Si-1Ti alloy samples.

№	Температура нагрева под ТМО (фактор А), $^\circ\text{C}$	Скорость охлаждения до 580°C (фактор В), $^\circ\text{C}/\text{час}$	Скорость охлаждения до 500°C (фактор С), $^\circ\text{C}/\text{час}$	B_r , Тл B_r , T	H_{cB} , кА/м H_{cB} , kA/m	$(BH)_{\text{макс}}$, кДж/м ³ $(BH)_{\text{макс}}$, kJ/m ³
	Heating temperature under TMT (factor A), $^\circ\text{C}$	The rate of cooling to 580°C (factor B), $^\circ\text{C}/\text{hour}$	The rate of cooling to 500°C (factor C), $^\circ\text{C}/\text{hour}$			
1	660 (-1)	20 (1)	6 (-1)	1.262	35.55	31.7
2	670 (0)	18 (0)	8 (0)	1.232	38.2	33.0
3	670 (0)	18 (0)	4.64 (-1.68)	1.252	42.2	37.9
4	687 (1.68)	18 (0)	8 (0)	1.33	42.0	37.4
5	670 (0)	18 (0)	8 (0)	1.242	38.36	33.6
6	680 (1)	20 (1)	6 (-1)	1.244	37.35	31.1
7	680 (1)	16 (-1)	6 (-1)	1.272	40.48	35.1
8	670 (0)	18 (0)	11.36 (1.68)	1.281	38.23	33.3
9	653 (-1.68)	18 (0)	8 (0)	1.245	35.75	29.4
10	680 (1)	16 (-1)	10 (1)	1.262	35.55	31.7
11	660 (-1)	16 (-1)	10 (1)	1.255	37.44	32.6
12	670 (0)	21.36 (1.68)	8 (0)	1.242	36.6	31.4
13	660 (-1)	16 (-1)	6 (-1)	1.268	40.0	36.9
14	680 (1)	20 (1)	10 (1)	1.261	37.5	36.1
15	660 (-1)	20 (1)	10 (1)	1.263	38.84	35.4
16	670 (0)	14.64 (-1.68)	8 (0)	1.265	40.38	35.8
17	670 (0)	18 (0)	8 (0)	1.338	43.65	39.4

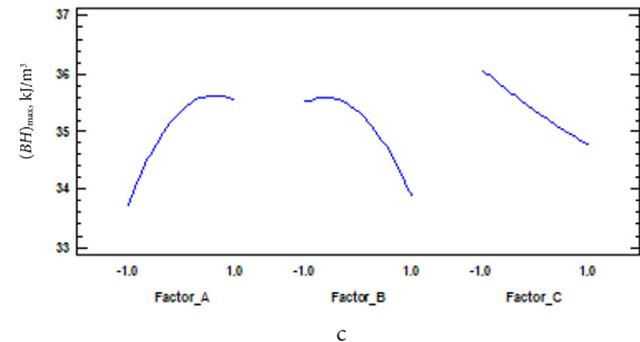
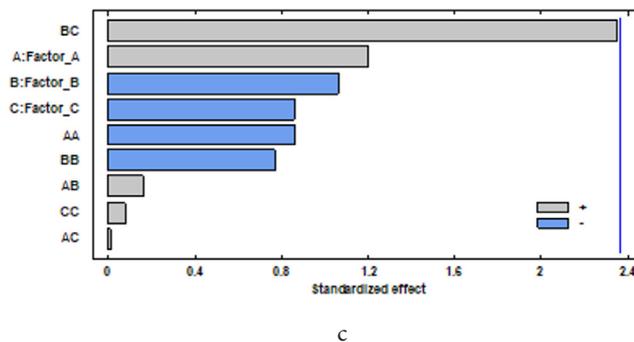
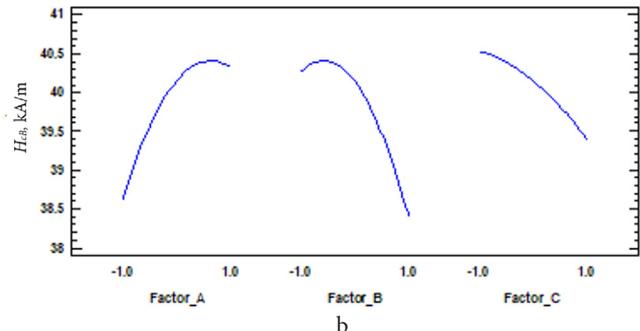
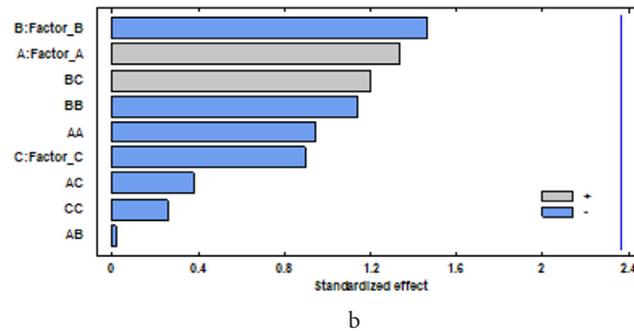
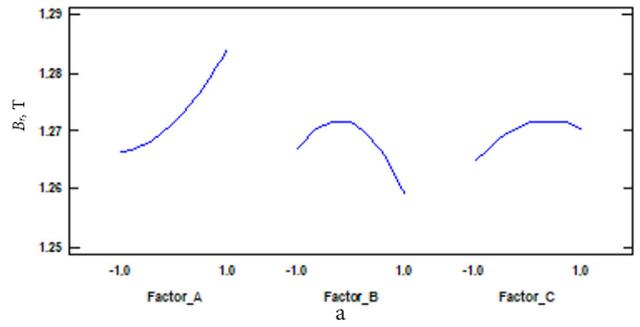
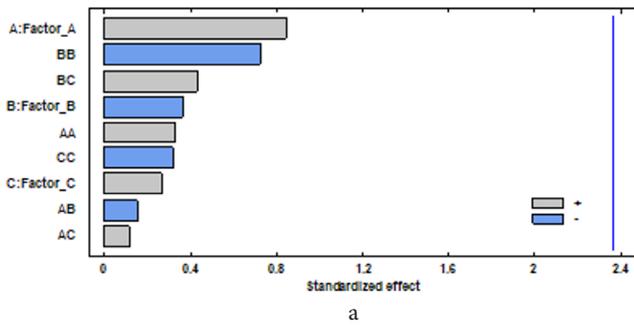


Рис. 1. (Color online) Стандартизованные диаграммы Парето для остаточной индукции B_r (a), коэрцитивной силы H_{cb} (b) и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ (c) порошкового сплава Fe-27Cr-10Co-1Si-1Ti.

Рис. 2. Графическое представление влияния основных факторов на остаточную индукцию B_r (a), коэрцитивную силу H_{cb} (b) и максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ (c) порошкового сплава Fe-27Cr-10Co-1Si-1Ti.

Fig. 1. (Color online) Standardized Pareto chart for residual induction B_r (a), coercive force H_{cb} (b) and maximum energy product $(BH)_{\max}$ (c) of powder alloy Fe-27Cr-10Co-1Si-1Ti.

Fig. 2. Graphical representation of the influence of the main factors on the residual induction of B_r (a), coercive force H_{cb} (b) and the maximum energy product $(BH)_{\max}$ (c) of powder alloy Fe-27Cr-10Co-1Si-1Ti.

Табл. 2. Оптимальные значения факторов А, В, С и параметров $B_r, H_{cb}, (BH)_{\max}$.

Table 1. Optimal values of factors A, B, C and parameters $B_r, H_{cb}, (BH)_{\max}$.

Параметр Parameter	Фактор Factor			Оптимальное расчётное значение параметра Optimal calculated value of the parameter
	A	B	C	
B_r	1.68	-0.25	0.546	1.3
H_{cb}	1.08	-1.65	-1.68	43.5
$(BH)_{\max} / (BH)_{\max}$	1.23	-1.6	-1.68	42.2

4. Выводы

1. На порошковом магнитотвёрдом сплаве Fe-27Cr-10Co-1Si-1Ti получены средние значения остаточной индукции B_r 1.27 Тл, коэрцитивной силы H_{cb} 40.1 кА/м и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ 35.3 кДж/м³. На отдельных образцах получены B_r, H_{cb} и $(BH)_{\max}$ равные 1.33 Тл, 43.65 кА/м и 39.4 кДж/м³ соответственно. Полученные значения магнитных гистерезисных свойств превышают аналогичные свойства основного промышленного магнитотвёрдого сплава 25X15KA (ГОСТ 24897–81) при меньшем содержании кобальта более чем на 30%.

2. Статистическая обработка экспериментальных результатов, полученных после проведения термической обработки по разным режимам, показала, что такие

факторы, как температура начала проведения термической термомагнитной обработки (ТМО), скорость охлаждения при проведении ТМО и скорость охлаждения от температуры конца ТМО до 500°C, по-разному влияют на получение оптимальных значений параметров гистерезисных свойств B_p , H_{CB} и $(BH)_{\text{макс}}$.

Работа выполнялась по государственному заданию №075-00746-19-00 при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-58-53047 GFEN_a)./The work was carried out according to the state assignment No. 075-00746-19-00 with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (grant 18-58-53047 GFEN_a).

Литература/References

1. S. Jin, G. Y. Chin, B. C. Wonsiewicz. IEEE Transactions on Magnetics, MAG-16. 1, 139 (1980). [Crossref](#)
2. M. L. Green, R. C. Sherwood, G. Y. Chin, J. H. Wernick, J. Bernardini. IEEE Transactions on Magnetics, MAG-16. 5, 1053 (1980). [Crossref](#)
3. M. L. Green, R. C. Scherwood, C. C. Wong. Journal of Applied Physics. 53 (3), 2398 (1982). [Crossref](#)
4. S. Jin, N. V. Gayle. IEEE Transactions on Magnetics. . MAG-16. 3, 526 (1980). [Crossref](#)
5. T. S. Chin, T.-H. Chen, C.-Y. Chen. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 50, 214 (1985). [Crossref](#)
6. I. M. Milyaev, D. M. Abashev, I. M. Alymov, I. N. Bouryakov, V. S. Yusupov, V. A. Zelensky. МИТОМ. 3 (765), 17 (2019). (in Russian) [И. М. Миляев, Д. М. Абашев, М. И. Алымов, И. Н. Буряков, В. С. Юсупов, В. А. Зеленский. МИТОМ. 3 (765), 17 (2019).]
7. Patent US № 3806336, 27.04.1974. Magnetic Alloys. Int. Cl. C22c 39/16; H01F 1/0. US Cl. 75 –122.
8. D. M. Abashev, I. M. Milyaev, M. I. Alymov, I. N. Bouryakov, V. S. Yusupov, V. A. Zelensky, G. Yu. Lazorenko. Naukoemkie tehnologii. 19 (7), 49 (2018). (in Russian) [Д. М. Абашев, И. М. Миляев, М. И. Алымов, И. Н. Буряков, В. С. Юсупов, В. А. Зеленский, Г. Ю. Лазоренко. Наукоёмкие технологии. 19 (7), 49 (2018).]
9. D. M. Abashev, I. M. Milyaev, M. I. Alymov, I. N. Bouryakov, V. S. Yusupov, V. A. Zelensky, N. V. Laysheva. Russian Metallurgy (Metally). 11, 1041 (2018). (in Russian) [Д. М. Абашев, И. М. Миляев, М. И. Алымов, И. Н. Буряков, В. С. Юсупов, В. А. Зеленский, Н. В. Лайшева. Металлы. 11, 1041 (2018).] [Crossref](#)
10. I. M. Milyaev, M. I. Alymov, I. N. Bouryakov, V. S. Yusupov, D. M. Abashev. Conf. Series materials Science and Engineering. 347, 012053 (2018). [Crossref](#)
11. I. M. Milyaev, V. S. Yusupov, S. I. Stelmashok, A. I. Milyaev. Pribory. 7, 34 (2016). (in Russian) [И. М. Миляев, В. С. Юсупов, С. И. Стельмашок, А. И. Миляев. Приборы. 7, 34 (2016).]
12. I. M. Milyaev, D. M. Abashev, M. I. Alymov, V. S. Yusupov, I. N. Bouryakov, V. A. Zelensky. Pribory. 3, 30 (2019). (in Russian) [И. М. Миляев, Д. М. Абашев, М. И. Алымов, В. С. Юсупов, И. Н. Буряков, В. А. Зеленский. Приборы. 3, 30 (2019).]
13. I. M. Milyaev, S. Yu. Ostanin. Izvestiya RAS. Sektsiya fizicheskaya. 82 (3), 244 (2018). (in Russian) [И. М. Миляев, С. Ю. Останин. Известия РАН. Серия физическая. 82, 244 (2018).]
14. I. M. Milyaev, S. Yu. Ostanin, T. Shumei, V. Go. Izvestiya RAS. Sektsiya fizicheskaya. 82 (8), 1025 (2018). (in Russian) [И. М. Миляев, С. Ю. Останин, Ц. Шумей, В. Го. Известия РАН. Серия физическая. 82 (8), 1025 (2018).]
15. F. Vodopivec, J. Zvokelj, B. Breskvar, D. Gnidovec, A. Rodie, M. Torkar. Z. Metalkunde. 85 (3), 207 (1994).
16. I. M. Milyaev, M. I. Alymov, V. S. Yusupov, V. A. Zelenskiy, A. B. Ankudinov, A. I. Milyaev. Poroshkovaya metallurgiya i funktsionalnye pokrytiya. 4, 54 (2011). (in Russian) [И. М. Миляев, М. И. Алымов, В. С. Юсупов, В. А. Зеленский, А. Б. Анкудинов, А. И. Миляев. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 4, 54 (2011).]
17. T. Katoh, K. Kusaka, T. Furuga. Elec. Furnace Steel. 2, 113 (1982).
18. H. Kaneko, M. Homma, K. Nakamura, H. Miura. IEEE Transactions on Magnetics. 8(3), 347 (1972). [Crossref](#)
19. S. Sugimoto, M. Okada, Y. Ohtani, T. Tanaka, M. Homma. J. Appl. Phys. 57 (1), 4167 (1985). [Crossref](#)
20. Yu. I. Kozlov, Z. A. Rakitina, A. A. Babanov, I. V. Belik. МИТОМ. 9, 41 (1983). (in Russia) [Ю. А. Козлов, З. А. Ракитина, А. А. Бабанов, И. В. Белик. МИТОМ. 9, 41 (1983).]
21. L. M. Magat, G. V. Ivanova, T. P. Lapina, L. V. Solina, Ya. S. Shur. FMM. 4 (1), 55 (1975). (in Russia) [Л. М. Магат, Г. В. Иванова, Т. П. Лапина, Л. В. Солина, Я. С. Шур. ФММ. 40 (1), 55 (1975).]