

УДК 621.762: 620.22

А.Ю. КЕМ, ЧАН МАНЬ ТУНГ, В.В. КИТАЕВ

МЁССБАУЭРОВСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРЯЧЕШТАМПОВАННОГО ПОРОШКОВОГО МАГНИТНО-МЯГКОГО МАТЕРИАЛА Fe—P

Приведены результаты исследования особенностей формирования магнитных свойств порошковых горячештампованных магнитно-мягких материалов системы Fe—P. Мёссбауэровской спектроскопией установлено наличие неконтролируемой примеси в интерфейсных областях, а также существование искаженной приграничной области, в которой атомы железа имеют локальную симметрию ближайшего окружения ниже кубической.

Ключевые слова: порошки, железо—фосфор, горячая штамповка, пористость, индукция, магнитная проницаемость, коэрцитивная сила, мёссбауэровская спектроскопия.

Введение. Интерес к исследованию магнитно-мягких порошковых материалов системы Fe—P [1, 2] связан с тем, что, с одной стороны, использование методов порошковой металлургии позволяет значительно повысить экономичность производства магнитопроводов электрических машин, с другой — известно, что материалы системы Fe—P более технологичны в сравнении с материалами системы Fe—Si, поскольку фосфор выклинивает гамма-область, способствует росту зерен и повышает электромагнитные свойства¹.

Однако представления о механизме влияния добавок фосфора на магнитные характеристики порошковых материалов в известной нам литературе разнятся. Так, в работе [3] показано, что введение в железный порошок добавки фосфора в пределах около 1 % улучшает магнитные свойства. В то же время, в работе [1] выделением соединения Fe₃P по границам зерен объясняется уменьшение магнитной индукции. В работе [4] установлено, что присадка фосфора к железу, в рассматриваемом интервале концентраций, повышает его электросопротивление в 1,8—2 раза и понижает, соответственно, полные удельные потери. Но полученные автором данные показывают, что статические магнитные характеристики легированной фосфором горячедеформированной стали ниже, чем у нелегированной.

Феномен формирования пониженного уровня магнитных свойств у порошковых пористых материалов объясняется теорией включений², однако до сих пор остается открытым вопрос о влиянии границ зерен и граничных с ними областей (эту совокупность в дальнейшем будем по аналогии с исследованием [5] характеризовать как интерфейсные области) на процесс формирования магнитных свойств порошковых материалов в связи с возможным генерированием примесей, включений и выделений, сегрегированных в интерфейсных областях в зависимости от выбранной технологии консолидации порошковых материалов. Из этого следует, что высказанные ранее положения об особой структуре интерфейсных областей, характеризуемой выделением соединения Fe₃P по границам зерен [1], приводящей к изменению магнитных свойств порошковых материалов, не являются в настоящее время достаточно убедительными и требуют проведения дальнейших экспериментальных исследований.

Цель работы. Исследование особенностей формирования магнитных свойств порошковых магнитно-мягких материалов системы Fe—P путем уточнения структурно-чувствительных характеристик указанного класса материалов и определение влияния технологических параметров процессов порошковой металлургии на уровень магнитных свойств.

¹ Дубров Н.Ф., Лапкин Н.И. Электротехнические стали. — М. : ГНТИЛЧЦМ, 1963. — 264 с.

² Вонсовский С.В. Современное учение о магнетизме. — М. — Л., 1978. — 256 с.

Методика выполнения работы. При исследовании использовали следующие исходные материалы и образцы: распыленный водой железный порошок ASC 100.29 производства фирмы «Höganäs» (Швеция), обладающий высокой прессуемостью и чистотой (внутренний номер образца 00), PASC 60 (внутренний номер образца 0) — железный порошок производства фирмы «Höganäs», полученный на основе порошка ASC 100.29, к которому добавлен хорошо измельченный определенным образом феррофосфор (Fe_3P). Согласно сертификату фирмы «Höganäs», порошок PASC 60 имел следующий химический состав, %: Fe — основа; O_2 (общий) — менее 0,10; C — менее 0,04; P — 0,59; Si — менее 0,02; Mn — менее 0,03; S — менее 0,01.

Для исследований магнитных характеристик использовали образцы-тороиды ($\varnothing 35 \times \varnothing 25 \times 5$ мм). Образец 1 получен холодным прессованием порошка PASC 60 с последующим спеканием прессовки при температуре 1150 °С в течение 2 ч; образец 2 получен по технологии образца 1 с использованием динамического горячего прессования (ДГП) спеченной заготовки, предварительно нагретой до температуры 1100 °С (время остывания заготовки 5—7 мин); образец 3 получен по технологии образца 2 с дополнительным отжигом после ДГП при температуре 1000 °С в течение 2 ч; образец 4 получен холодным прессованием из порошка PASC 60 без спекания, с последующим ДГП при температуре 1100 °С (время остывания заготовки 5—7 мин) и отжигом при температуре 1000 °С в течение 2 ч.

Максимальную магнитную индукцию B_{max} в полях напряженностью H до 2500 А/м, остаточную индукцию B_r , коэрцитивную силу H_c , начальную μ_n и максимальную μ_{max} магнитную проницаемость определяли по ГОСТ 8.377—80 с применением микровеберметра Ф-191. Для контроля методики измерений использовали образцы порошкового пермаллоя 50Н — образец 5.

Для исследования состояния атомов железа в исходных порошках и спеченных материалах, полученных по различным технологическим схемам, нами использован метод мёссбауэровской (ядерной гамма-резонансной (ЯГР)) спектроскопии, позволяющий оценивать значения магнитных полей на атомах при любом типе магнитного упорядочения³. Кроме того, ЯГР-спектроскопия позволяет идентифицировать компоненты, содержащие атомы железа, и определять доли этих атомов

в каждом из компонентов, в том числе при плохой кристаллизации фаз и их микрорасслоении. Это обусловлено влиянием на электронную оболочку атомов железа и сверхтонкую структуру их ядер в первую очередь ближайшего окружения атомов⁴.

В качестве объектов ЯГР-исследований использовали «соскобы» с образцов. ЯГР-измерения выполняли с применением мёссбауэровского спектрометра MC-1104Ем⁵ (рис. 1, а), модифицированного для работы под управлением внешнего персонального компьютера (ПК, ОС Windows XP либо Windows 98 SE). Модулятор спектрометра работал в режиме постоянных ускорений; при суммировании спектров, измеренных при прямом и обратном ходе модулятора, неточность совмещения положений резонансов была менее 0,5 канала спектра. Все измерения выполнены на перемещаемом образце относительно неподвижного источника, что исключало параболические искажения базовой линии спектра и позволяло эффективно использовать гамма-излучение источника. Спектрометр был оснащен сцинтилляционным детектором с фотоэлектромножителем повышенной стабильности типа R-6094 (Hamamatsu); материал сцинтиллятора детектора — специально изготовленный кристалл NaI(Tl) малой толщины (около 0,1 мм), что обеспечивало высокую эффективность регистрации полезного гамма-излучения 14,4

³ Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. — М. : Наука, 1969. — 407 с.

⁴ Химические применения мёссбауэровской спектроскопии / под ред. В.И. Гольданского, Р.Н. Харбера. — М. : Мир, 1970. — 502 с.

⁵ Экспрессный мёссбауэровский спектрометр MC-1104 Ем / В.В. Китаев [и др.] // Тез. докл. VIII междунар. конф. «Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения», 8—12 июля 2002 г., С.-Петербург. — С. 211.

кэВ при низкой вероятности регистрации жесткого (122 и 136 кэВ) фонового излучения, интенсивность которого на порядок выше, чем полезного. Вид окна управляющей программы для задания и контроля режимов работы накопителя мёссбауэровских спектров показан на рис. 1, б.

Мёссбауэровские измерения проведены с применением радионуклидного источника Co-57 в хромовой матрице с активностью $74 \cdot 10^6$ Бк. Для определения канала накопителя, соответствующего нулю скорости (ноль химсдвига), цены деления канала скорости $[(\text{мм} \cdot \text{с}^{-1})/\text{канал}]$ и проверки нелинейности скоростной характеристики спектрометра (процент от максимальной скорости) использовался стандартный образец гамма-резонансного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$ ГСО № 3002-83 толщиной около 27 мкм (21 мг/см^2). Прохождению мёссбауэровского гамма-излучения с энергией 14,4 кэВ подвергали как порошкообразные образцы, так и «соскобы» с массовой толщиной (20 мг/см^2 по Fe). Для улучшения однородности образцов по толщине вводили мелкодисперсный оксид магния в количестве 25 мг/см^2 . Все измерения проведены при комнатной температуре образцов.

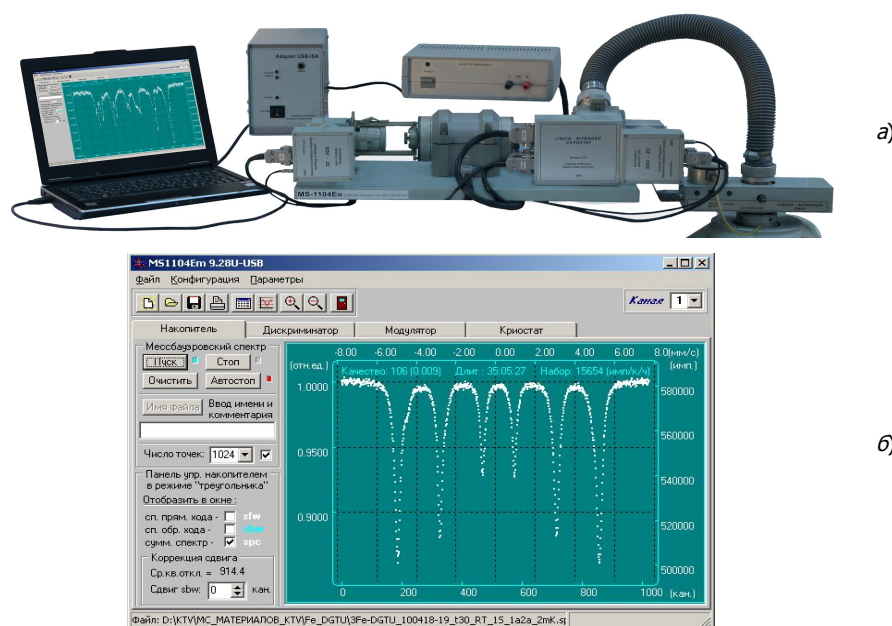


Рис. 1. Общий вид мёссбауэровского спектрометра MC-1104Em (а) и окно управляющей программы спектрометра MC-1104Em для контроля за накоплением мёссбауэровского спектра (б)

Мёссбауэровские спектры и их разложение на отдельные компоненты обрабатывали по методу наименьших квадратов с помощью специальной программы Univem-MS для среды Windows⁶, входящей в комплект поставки спектрометра MC-1104Em. С использованием программы итерационным методом вычисляли параметры парциальных спектров для заданной модели обработки, обеспечивающие минимум функционала, равного нормированной сумме квадратов отклонений экспериментального и расчетного мёссбауэровского спектров по всем его точкам. Качество подгонки расчетного спектра к экспериментальным значениям контролировали по остаточному значению функционала, стремящегося при идеальной подгонке расчетного контура к величине $\chi^2 \approx 1$, обусловленной исключительно статистическим распределением импульсов в каналах накопителя. Визуальным критерием качества подгонки являлась также прямолинейность (в пределах статистических разбросов) кривой разности экспериментальных и расчетных точек спектра.

⁶ Брюгеман С.А. Программа обработки мёссбауэровских спектров «Univem-MS» // Тез. докл. VIII междунар. конф. «Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения», 8—12 июля 2002 г., С.-Петербург. — С. 212.

Результаты исследования и их обсуждение. Основные кривые намагничивания материалов системы Fe—P на основе железного порошка PASC-60, полученных по реализуемым в работе схемам, приведены на рис. 2, а их магнитные характеристики суммированы в табл. 1.

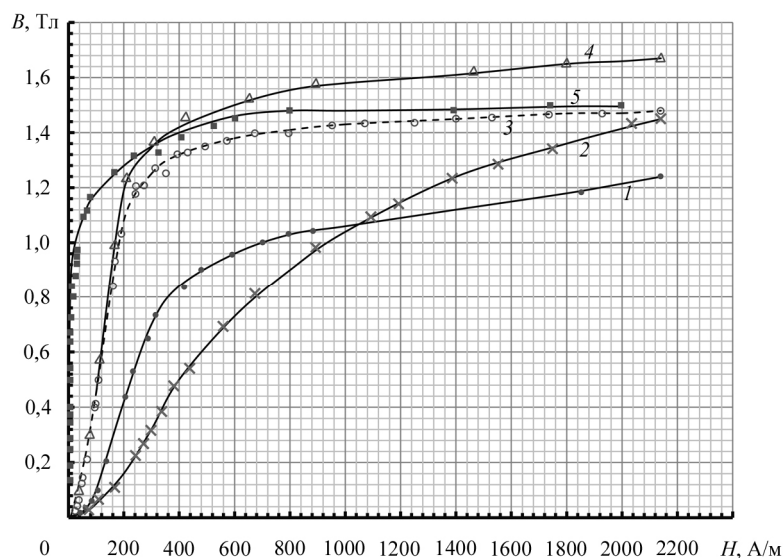


Рис. 2. Кривые намагничивания образцов Fe—P, полученных по различным технологическим схемам

Таблица 1

Магнитные свойства порошковых магнитно-мягких материалов, полученных по различным технологическим схемам

Параметр		Фактические значения свойств образцов				
		1	2	3	4	5 (50H)
Магнитная индукция B , Тл, не менее, при напряженности поля H , А/м	200	0,43	0,16	1,08	1,2	1,27
	300	0,70	0,32	1,24	1,35	1,35
	500	0,91	0,63	1,36	1,47	1,43
	1000	1,06	1,04	1,44	1,57	1,48
	2200	1,25	1,47	1,48	1,69	1,5
	2500	~1,29	~1,54	1,50	~1,72	1,5
Коэрцитивная сила H_c А/м, не более		~166	~312	100	103	5,0
Начальная магнитная проницаемость, не менее		350	250	600	600	4000
Макс. магнитная проницаемость, не менее (наблюдается в поле H , А/м)		1850 при $H = 250$	1050 при $H = 500$	4900 при $H = 150$	5400 при $H = 150$	61000 при $H = 7$

Анализ зависимостей магнитной индукции B от напряженности магнитного поля H (см. рис. 2) показывает, что полученные данные в целом согласуются с современными представлениями [6] об особенностях механизма процесса намагничивания, но указывают на некоторые отличительные особенности изученных материалов. Так, в области слабых магнитных полей не наблюдается линейной зависимости B от H и постоянного значения магнитной проницаемости μ_n .

Для всех образцов магнитная проницаемость достигает максимума при напряженности поля, примерно в 1,5 раза превышающей коэрцитивную силу материала и соответствующей началу области насыщения. Но как следует из полученных данных, уровень магнитных характеристик порошковых материалов Fe—P в значительной степени определяется предысторией их получения. Так, образец 1 (без ДГП) характеризуется относительно невысокой магнитной проницаемостью и максимальной индукцией; у холоднопрессованного образца 2, подвергнутого ДГП без последующего отжига, значение индукции из-за снижения пористости возрастает, но максимальная магнитная проницаемость еще снижается (до 1050), а коэрцитивная сила резко увеличивается (свыше 300 А/м), что связано с особенностями структуры (Fe—P)-порошковых материалов (пористость + субструктура) и их дефектностью. В то же время, применение отжига материалов после ДГП (образцы 3, 4) позволяет не только увеличить значения максимальной индукции материала (для данного $H_{\max}$), его остаточной индукции и магнитной проницаемости, но и существенно (до 100 А/м) уменьшить его коэрцитивную силу. Как следует из полученных данных, магнитные свойства спекаемого материала являются структурно-чувствительными и существенно зависят от технологических режимов изготовления образцов, при этом пористость не является важнейшим фактором, определяющим уровень магнитных свойств.

Установлено, что с изменением технологической схемы наблюдается изменение максимальной и остаточной индукции при заданном максимальном поле, коэрцитивной силы материала и показателя прямоугольности петли гистерезиса $K_p = B_r / B_{\max}$ (табл. 2).

Таблица 2

Параметры частных петель гистерезиса при максимальном магнитном поле $H_{\max}$

Напряженность поля $H_{\max}$, А/м	Магнитный параметр	Номер образца материала				Образец 5 (50Н)
		1	2	3	4	
~330	$B_{\max}$, Тл	0,766	0,418	1,265	1,400	1,283*
	B_r , Тл	0,596	0,260	1,218	1,288	0,750
	H_c , А/м	137	175	92	91	5
	$B_r/B_{\max}$	0,78	0,62	0,96	0,92	0,58
~860	$B_{\max}$, Тл	1,058	0,970	1,411	1,566	1,427*
	B_r , Тл	0,801	0,648	1,309	1,440	0,750
	H_c , А/м	160	265	100	102	5
	$B_r/B_{\max}$	0,76	0,67	0,93	0,92	0,52
~2160	$B_{\max}$, Тл	1,223*	1,432	1,491*	1,676*	1,500*
	B_r , Тл	0,845	0,800	1,345	1,480	0,750
	H_c , А/м	166	312	100	103	5
	$B_r/B_{\max}$	0,69	0,56	0,90	0,88	0,50

Примечание. * — для этих случаев частные петли гистерезиса близки к предельной.

Спекание без применения ДГП (образец 1) приводит к умеренному значению коэрцитивной силы материала, а также к пониженному значению максимальной и остаточной индукции даже для петли, приближающейся к предельной, что обусловлено высокой пористостью образца. Применение ДГП без последующего отжига и перекристаллизации (образец 2) вследствие уплотнения материала и возникновения значительных механических напряжений в нем сопровождается ростом как максимальной индукции, так и коэрцитивной силы материала, что затрудняет намагничивание образцов в умеренных полях (~2200 А/м) до состояния, приближающегося к предельному. Применение после ДГП высокотемпературного отжига (образцы 4, 5) приводит как к дальнейшему росту максимальной и остаточной индукции, так и к резкому снижению коэрцитивной силы материала. Кроме того, с увеличением степени

деформационного и продолжительности термического воздействия на исследуемые материалы, включая нагрев до и после ДГП (образцы 3, 4), показатель прямоугольности петли гистерезиса растет, достигая значения $K_H = 0,96$ в поле $H_{\max} = 330$ А/м (рис. 3). С увеличением напряженности магнитного поля этот показатель несколько снижается, однако остается достаточно высоким ($K_H = 0,88\text{--}0,90$ при $H_{\max} = 2160$ А/м). Представляется, что механизм увеличения прямоугольности петли гистерезиса в исследованных материалах, полученных по различным технологическим схемам, связан с особенностями их кристаллической и доменной структуры. Применение ДГП способствует формированию текстуры деформации, характеризуемой изменением размеров зерна, что должно повышать роль межзеренных границ в торможении движения доменных стенок при перемагничивании и способствовать росту значения K_H . Кроме того, в процессах нагрева и переноса образцов материалов в деформирующий штамп при ДГП возможно окисление границ исходных частиц порошка. Роль кислорода в этом случае является резко негативной, поскольку он, выделяясь в виде неметаллических включений, препятствует перестройке доменной структуры, обусловленной наведением одноосной анизотропии, как это имеет место, например, в сплавах системы Fe—Si [2].

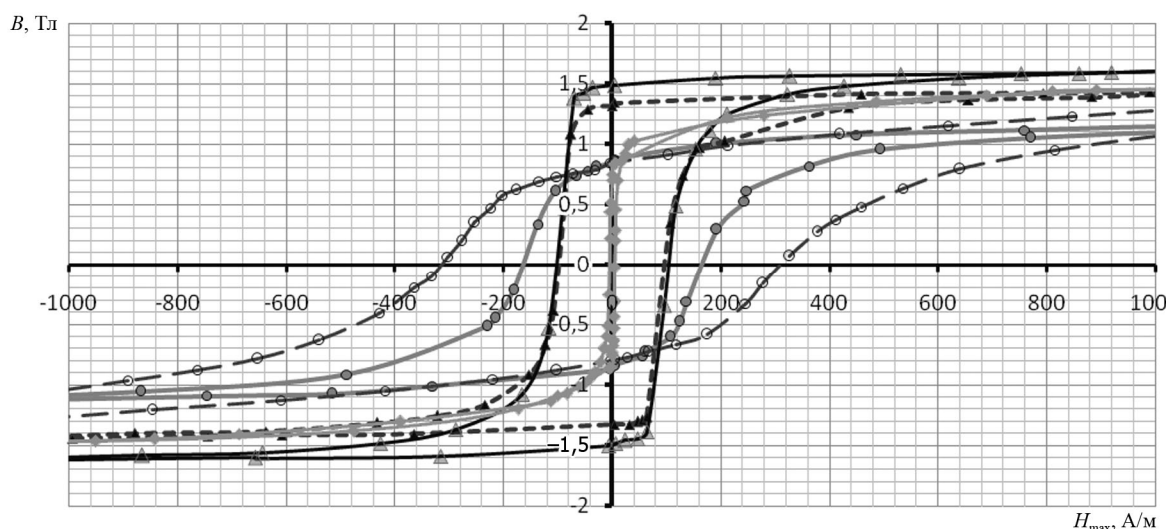


Рис. 3. Фрагмент петли гистерезиса образцов 1—5 при максимальной напряженности магнитного поля ~ 2200 А/м:
 — образец 1; — образец 2; — образец 3; — образец 4; — образец 5 (50Н)

Отмеченные нами особенности формирования магнитных свойств подтверждаются результатами мёссбауэровских измерений. Мёссбауэровские спектры исходных порошков ASC 100.29 (образец 00), PASC 60 (образец 0) и спеченного образца 1 представлены на рис. 4. Спектры образцов 2 и 3 практически тождественны спектру образца 1 и потому на рис. 4 не представлены. Результаты обработки всех спектров с использованием программы Univem-MS суммированы в табл. 3 (химсдвиги компонентов спектра указаны относительно α -Fe), в которой приведены значения параметров для каждого компонента спектра и сведения о доле атомов Fe, отвечающих за данный компонент. Как и ожидалось, для образца 00 (порошок ASC 100.29) мёссбауэровский спектр (секстет 1, см. рис. 4, а) по параметрам тождественен спектру α -Fe (табл. 3). Более того, линии спектра этого образца несколько уже, чем линии спектра стандарта α -Fe (ГСО), что указывает на более однородное окружение атомов и меньший уровень дефектности кристаллической решетки железа в порошке ASC 100.29 в сравнении с ГСО α -Fe.

Основным компонентом ($\approx 82\%$) мёссбауэровского спектра образца 0 (PASC 60), в состав которого входят порошок ASC 100.29 и феррофосфор, являются те же узкие линии α -Fe (секстет 1, см. рис. 4, б), что и в образце порошка ASC 100.29. Однако из рис. 4, б и табл. 3 видно, что

имеется существенная (около 18 % общего количества Fe) примесь линий парамагнитной фазы (дублет 8) и секстетных линий (2—7) с пониженным значением магнитной индукции, которые естественно связать с наличием примеси феррофосфора. Более наглядно вид мёссбауэровского спектра этой примеси показан отдельно на рис. 5, б, полученном «вычитанием» спектра образца 00 из спектра образца 0 при их соответствующей нормировке. Для сравнения на рис. 5, а, кривые А, В, С по данным работы [7] приведены мёссбауэровские спектры аморфных образцов соединения Fe_3P при различной степени кристаллизации, напоминающие спектр на рис. 5, б.

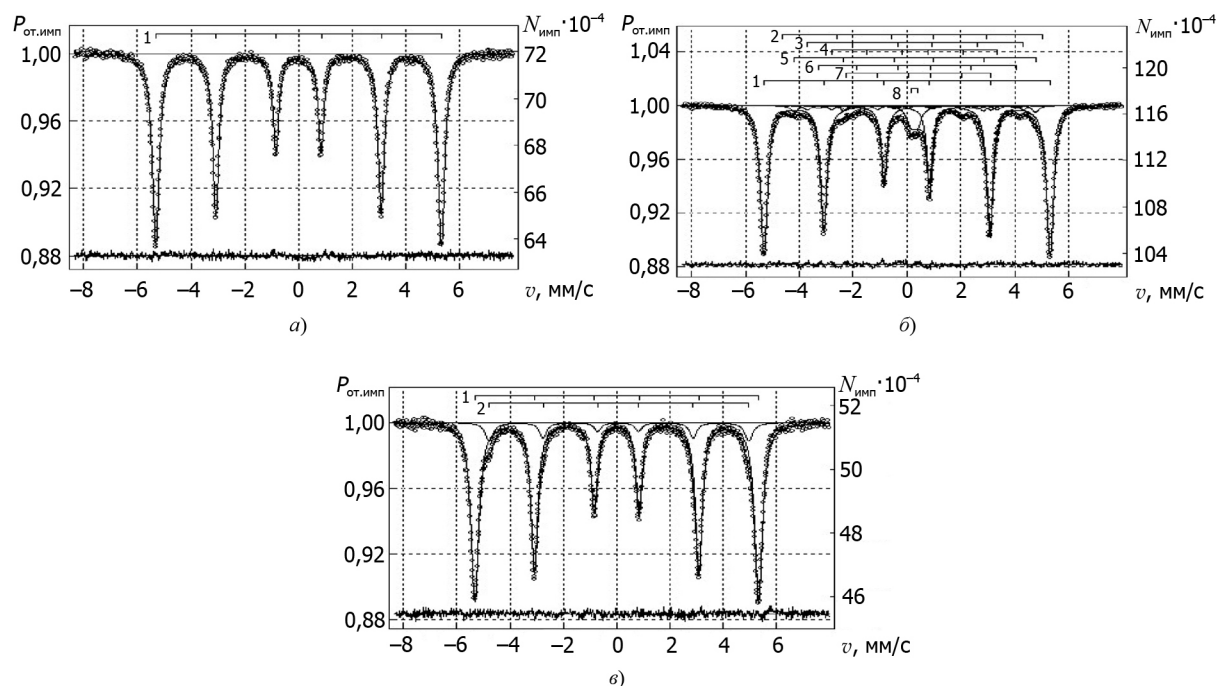


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры образцов, измеренные при комнатной температуре:
а — железный порошок ASC 100.29; б — PASC 60; в — спеченный образец 1 (спектры образцов 2, 3 такие же).
Цифрами у гребенки обозначены системы линий (пояснения см. в тексте)

Таблица 3

Результаты обработки мёссбауэровских спектров исследованных образцов

Образец	Фаза	Номер системы линий	Параметры системы линий					Ссылка
			δ , мм/с	ΔE_Q , мм/с	$B_{\text{эф}}$, Тл	$\Gamma(1, 6)$, мм/с	S , %	
Fe ГСО № 3002-83	$\alpha\text{-Fe}$, 100 %	1	0,0 00(1)	0,0 03(1)	32, 97(1)	0,3 31(2)	100 ,0	—
00	$\alpha\text{-Fe}$, 100 %	1	0,0 00(1)	0,0 02(1)	32, 99(1)	0,3 12(2)	100 ,0	—
0	$\alpha\text{-Fe}$, 81,7 %	1	0,0 00(1)	0,0 03(1)	33, 01(1)	0,3 14(2)	81, 7	—
	Fe_3P , 12,8 %	2	0,1 90	0,0 10	29, 90	0,3 14(2)	0,7	[9]
		3	0,3 00	0,0 00	24, 90	0,3 14(2)	2,4	
		4	0,2 90	— 0,020	19, 10	0,3 14(2)	2,3	
		5	0,2	0,0	27,	0,3	3,6	

			70	60	80	14(2)		
		6	0,3 30	0,1 20	22, 80	0,3 14(2)	1,7	
		7	0,4 40	— 0,040	16, 70	0,3 14(2)	2,6	
	Среднее для Fe ₂ P, 5,1 %	8	0,2 78(4)	0,2 56(7)	—	0,3 66(15)	5,1	—
1	α -Fe, 90,6 %	1	0,0 02(1)	0,0 03(1)	33, 05(1)	0,3 60(2)	90, 6	—
	P: α -Fe, 9,4 %	2*	0,0 69(4)	0,0 33(8)	30, 20(3)	0,3 60(2)	9,4	—
2	α -Fe, 90,1 %	1	0,0 02(1)	0,0 03(1)	33, 11(1)	0,3 50(2)	90, 1	—
	P: α -Fe, 9,9 %	2*	0,0 56(4)	0,0 08(7)	30, 33(3)	0,3 50(2)	9,9	—
3	α -Fe, 90,6 %	1	0,0 02(1)	0,0 03(1)	33, 10(1)	0,3 57(2)	90, 6	—
	P: α -Fe, 9,4 %	2*	0,0 63(3)	0,0 16(6)	30, 30(3)	0,3 57(2)	9,4	—

Примечания. 1. *Для твердого раствора фосфора в α -Fe.

2. Измерения при комнатной температуре, химсдвиг приведен относительно α -Fe.

3. В скобках приведена погрешность параметров, связанная только со статистической точностью обработки.

4. Реальная погрешность определения химсдвига и индукции, учитывающая нестабильность нуля скоростной шкалы спектрометра и цены деления канала скорости, может составлять дополнительно $\pm 0,002$ мм/с и $\pm 0,3$ % ($\pm 0,05... \pm 0,1$ Л) соответственно.

Согласно исследованиям [8], соединение Fe₃P является ферромагнетиком с тетрагональной структурой типа «Дое», в котором атомы железа занимают три неэквивалентные кристаллографические позиции. Но в этом исследовании плохо разрешенный мёссбауэровский спектр Fe₃P описывается системой из четырех секстетов. В работе [9] методами дифракции нейтронов, мёссбауэровской спектроскопии и магнитных измерений показано наличие в структуре Fe₃P ионов Fe с тремя значениями магнитного момента (2,12; 1,25 и 1,83) магнетона Бора, дающих в мёссбауэровском спектре при комнатной температуре шесть секстетов напряженностью магнитного поля на ядрах атомов ⁵⁷Fe 284 и 273 кЭ* (для Fe_I), 173 и 175 кЭ (для Fe_{II}), 230 и 250 кЭ (для Fe_{III}). В работе [7] мёссбауэровский спектр Fe₃P также описывался шестью секстетами, различные значения параметров которых в целом приближаются к данным исследования [9]. Поэтому данные работы [7], как наиболее подробные, были использованы с фиксированными значениями химического сдвига спектра δ , квадрупольного расщепления спектра ΔE_Q и эффективного магнитного поля на ядрах $H_{\text{эф}}$ (см. табл. 3) для разложения на компоненты (секстеты 2—7) магнитоупорядоченной части спектров феррофосфора (см. рис. 4, б и рис. 5, б).

Заметим, что сплавы Fe_xP_{100-x} при $x > 50$ % (в том числе Fe₂P, FeP и FeP₂) при комнатной температуре являются парамагнитными⁷. Их мёссбауэровские спектры представляют собой суперпозиции дублетов с параметрами, описанными в работе [8]. В частности, полученные в указанной работе параметры парамагнитного дублета (дублет 8 на рис. 4, б и рис. 5, б) $\delta = 0,278 \pm 0,004$ относительно α -Fe, $\Delta E_Q = (0,256 \pm 0,007)$ мм/с (см. табл. 3), являются приемлемым усреднением параметров двух дублетов для Fe₂P из работы [8]: Fe_I — $\delta = 0,141 \pm 0,006$ (пересчитано от стандарта SNP к α -Fe), $\Delta E_Q = (0,201 \pm 0,007)$ мм/с; Fe_{II} — $\delta = 0,545 \pm 0,006$ (пересчитано от стандарта SNP к α -Fe), $\Delta E_Q = (0,545 \pm 0,007)$ мм/с.

⁷ Local atomic structure in amorphous Fe—P alloys / R.L. McCally [et al.] // J. of Applied Physics. — 1988. — 63 (8). — p. 4124—4126.

*Эрстед (Э) — внесистемная единица измерения магнитного поля. 1 Э = 79,5775 А/м (СИ). Примеч. ред.

Относительно низкая статистическая точность разностного спектра образцов 0 и 00 (рис. 5, б) не дает возможности уточнять разложение мёссбауэровского спектра феррофосфора на отдельные системы линий, но в целом обработка мёссбауэровского спектра образца 0 (PASC 60) и разностного спектра образцов 0—00 (добавка феррофосфора в PASC 60) согласуется с имеющимися сведениями о системе Fe—P и позволяет утверждать, что в составе исследованного образца 0 (PASC 60) около 82 % Fe находится в составе α -Fe (перешло из ASC 100.29); 13 % Fe присутствует в составе Fe_3P и 5 % Fe — в составе Fe_2P (из феррофосфора).

Учитывая число атомов железа в каждом из компонентов феррофосфора, полученное распределение железа соответствует молярным долям отдельных фаз в PASC 60: 0,923 Fe, 0,049 Fe_3P и 0,028 Fe_2P . Это значит, что массовое содержание фосфора в такой смеси составляет примерно 3,6 % против общего содержания фосфора в порошке по сертификату 0,59 %. Отсюда следует, что отсеянная для мёссбауэровского анализа мелкая фракция PASC 60 (менее 45 мкм, содержание 25 % по сертификату) содержит феррофосфора примерно в 6 раз больше, чем порошок PASC 60 в среднем. Это значит, что распределение фосфора по объему достаточно неравномерно.

Мёссбауэровские спектры полученных по различным технологиям образцов 1, 2, 3 (рис. 4, в) в пределах погрешностей определения параметров для всех трех образцов практически не отличаются (см. табл. 3). Какие-либо следы мёссбауэровских спектров богатых фосфором фаз (Fe_3P , Fe_2P и т. д.) в пределах статистической точности (чувствительность по этим фазам около 2 % общего количества Fe) не выявлены.

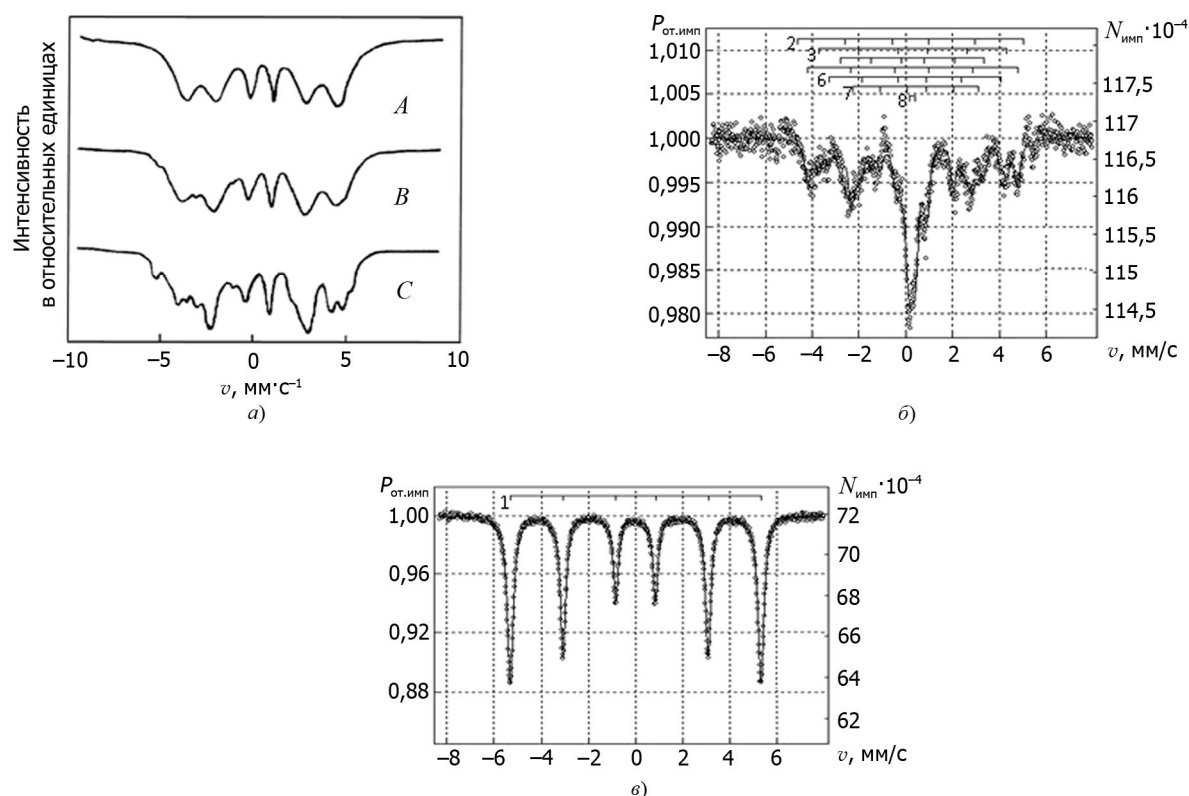


Рис. 5. Общий вид мёссбауэровского спектра аморфного сплава состава Fe_3P (а, кривая А), сплава Fe_3P в процессе (кривая В) и после кристаллизации (кривая С) по данным [8]; порошка PASC 60 (б); альфа-Fe (в)

Спектры образцов 1—3 представлены суперпозицией двух секстетов. Интенсивный секстет 1 включает $(90,4 \pm 0,3)$ % общего количества железа и по параметрам соответствует их атомам в

α -Fe, однородность окружения которых в сравнении с исходным порошком нарушена вследствие влияния дефектов решетки либо атомов примесей во второй координационной сфере. На это указывает увеличение примерно на 15 % ширины линий резонансов в сравнении со спектром α -Fe исходного порошка.

Слабый секстет 2^* , содержащий около 9,5 % Fe, следует, по-видимому, связывать с атомами железа твердого раствора фосфора в α -Fe, имеющими один атом фосфора в первой координационной сфере, на что указывают результаты сравнения параметров этого секстета (см. табл. 3).

с результатами исследования соответствующих твердых растворов (табл. 4 [11]). Для секстета 2^* в образцах 1—3 (см. табл. 3) увеличение химсдвига относительно секстета 1 составило $\Delta\delta_1 = 0,061(8)$ мм/с, а снижение эффективного поля — $\Delta H_1 = (28,1 \pm 0,4)$ кЭ, что соответствует данным [11]. Разложение спектра Fe_3P соответствует исследованию [8]. Приведен также спектр α -Fe (рис. 5, в). Средние (по обоим секстетам) значения химсдвига и эффективного поля составляют для образцов 1—3, соответственно, $\delta = (0,0078 \pm 0,0008)$ мм/с и $H = (328,1 \pm 0,4)$ кЭ, т. е., согласно табл. 4, попадают в область массового содержания фосфора в сплаве 0,5—0,7 %, что не противоречит данным о его составе (0,59 %).

Полученные для образцов 1—3 данные о вхождении атомов фосфора в состав твердого раствора с α -Fe не противоречат также сведениям о предельной растворимости фосфора в α -Fe: 4,52 ат. % при температуре 1048 °С; 1,65 ат. % при температуре 745 °С [10], что соответствует массовой доле фосфора 2,57 и 0,87 % соответственно. Из полученных данных следует, что в порошке ASC 100.29 атомы железа в составе α -Fe имеют однородное окружение и низкий уровень дефектности кристаллической решетки; в феррофосфоре, добавляемом в порошок PASC 60, около 70 % атомов железа присутствуют в форме Fe_3P и около 30 % — в форме Fe_2P .

Таблица 4

Среднее значение напряженности магнитного поля H и химсдвига $\bar{I}$, изменения ΔI_1 и магнитного поля ΔH_1 в твердом растворе сплава $\text{Fe}_{100-x}\text{P}_x$ [11]

x	H_r (kOe)	ΔH_r (kOe)	$\bar{I}$, mm/s	ΔI_1 , mm/s
0	331	0	0	0
1,15	329	-26,3(4)	0,0085	0,064(4)
1,5	328,2	-27,2(3)	0,0105	0,066(3)
1,9	327,3	-27,6(2)	0,0142	0,066(3)
2,8	326,6	-27,6(1)	0,0163	0,068(1)
3,4	325	-27,4(3)	0,0255	0,074(3)

Примечание. При $x = 0; 1,15; 1,5; 1,9; 2,8; 3,4$ массовое содержание фосфора в сплавах $\text{Fe}_{100-x}\text{P}_x$ составляет соответственно: 0; 0,64; 0,83; 1,06; 1,57; 1,91 %

В исследованной мелкодисперсной фракции (менее 45 мкм) порошка PASC 60 массовая доля железа в составе Fe_3P и Fe_2P около 18 %, но эта фракция, по-видимому, существенно обогащена феррофосфором в сравнении со всей массой порошка. В спеченных образцах 1—3 из порошка PASC 60 следов соединений Fe_3P и Fe_2P в пределах чувствительности метода (около 2 %) не выявлено.

Фосфор в этих образцах находится в виде твердого раствора с α -Fe, при этом около 9,5 % атомов железа имеют один атом фосфора в первой координационной сфере, что приводит к увеличению химического (изомерного) сдвига в мёссбауэровском спектре этих атомов железа и к снижению эффективного магнитного поля на их ядрах. Некоторое (на 15 %) увеличение ширины линий в спектрах этих образцов относительно ширины линий исходных порошков связано с ухудшением однородности окружения атомов железа вследствие влияния дефектов решетки либо атомов примесей во второй и более дальних координационных сферах. Особенно следует отметить, что в пределах погрешности измерений и статистической обработки во всех случаях линии мёссбауэровского спектра сохраняют свое положение на скоростной шкале и являются

симметричными, других компонентов в мёссбауэровском спектре образцов 1—3, изготовленных по различным технологическим схемам, не выявлено. Единственное наблюдаемое отличие — это некоторое небольшое уширение линий «Г».

Обсуждая результаты ЯГР-измерений, можно предположить, что на мёссбауэровские спектры и магнитные параметры порошковых материалов, полученных по различным технологическим схемам, оказывают влияние поверхность частиц и интерфейсные области, т. е. сумма площадей границ зерен и приграничных с ними областей. По данным работы [5] их влияние осуществляется двумя способами: сегрегированием примесей в каждую из областей или вследствие того, что эти области имеют особые структурные и, следовательно, особые магнитные свойства. Оценки, сделанные в работе [5] для частиц со средним размером 40 мкм, позволяют утверждать, что влиянием поверхностного слоя на структуру, на магнитные свойства и мёссбауэровские спектры порошковых материалов после консолидации можно пренебречь. Следовательно, речь может идти о существовании вблизи границы зерна зоны с искаженной структурой, простирающейся всего на несколько атомных слоев. По-видимому, именно по этой причине в мёссбауэровском спектре появляется слабый секстет в образцах, подвергнутых ДГП. Анализируя обнаруженное уширение линий спектра, можно предположить следующие две причины этого эффекта. Первая — возможное наличие неконтролируемой примеси в интерфейсных областях, вторая — существование искаженной приграничной области, в которой атомы железа имеют локальную симметрию ближайшего окружения ниже кубической. В случае искаженной структуры угол между осью легкого намагничивания [100] и направлением [111], связывающий ближайшие атомы железа, неконтролируемым образом может быть как больше, так и меньше значения $54^{\circ}30'$, в связи с чем будет меняться знак анизотропного вклада. В этом случае будет иметь место наблюдаемое симметричное уширение линий мёссбауэровского спектра без изменения их положения по оси скоростей. В данном исследовании не установлено какая из рассматриваемых причин имеет большую возможность реализации, поэтому предполагается, что они обе имеют равновероятные возможности.

Выводы. 1. Установленные в процессе исследования особенности формирования магнитных свойств горячештампованных порошковых магнитно-мягких материалов системы Fe—P обусловлены предысторией их получения, влияющей на дефектность структуры. Показано, что снижение коэрцитивной силы, повышение максимальной и остаточной индукции и коэффициента прямоугольности петли гистерезиса обусловлено формированием текстуры деформации и возможным окислением границ зерен исходных порошков в процессе термомеханического воздействия при горячей штамповке.

2. Изменение технологии изготовления образцов исследованных материалов не приводит к каким-либо существенным изменениям в мёссбауэровском спектре. Во всех случаях линии мёссбауэровского спектра сохраняют свое положение на скоростной шкале и являются симметричными. Наблюдаемое уширение крайних линий может быть объяснено либо возможным наличием неконтролируемой примеси в интерфейсных областях, либо существованием искаженной приграничной области, в которой атомы железа имеют локальную симметрию ближайшего окружения ниже кубической. По-видимому, именно по этой причине в мёссбауэровском спектре появляется слабый секстет 2^* в образцах, подвергнутых ДГП.

3. Применение технологии горячей штамповки в сочетании с последующим высокотемпературным отжигом позволяет получать магнитно-мягкие материалы с достаточно высокими магнитными параметрами.

Библиографический список

1. Структурно-чувствительные характеристики порошковых материалов системы Fe—P / Г.А. Дорогина [и др.] // Физика металлов и металловедение. — 2001. — Т. 92, № 6. — С. 32—36.

2. Дорогина Г.А., Эстемирова С.Х., Балакирев В.Ф. Исследование кинетики растворения фосфора в железе, спеченном в азотном газе (96 % N₂ + 4 % H₂) физическими методами // Изв. РАН. Сер. физ. — 2005. — Т. 69, № 7. — С. 973—976.
3. Большеченко А.Г., Радомысльский И.Д. Технология получения магнитно-мягких изделий из крупного железного порошка // Порошковая металлургия. — 1973. — № 5. — С. 54—58.
4. Гасанов Б.Г. Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых сплавах / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. — Новочеркасск : ЮРГТУ, 2002. — 113 с.
5. Мёсбауэровские и магнитные исследования нанокристаллического железа, полученного механическим измельчением в аргоне / Е.П. Елсуков [и др.] // Физика металлов и металловедение. — 2001. — Т. 91, № 3. — С. 46—53.
6. Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. — М. : Металлургия, 1989. — 496 с.
7. Study of the crystallization kinetics in amorphous Fe₈₃P₁₇ alloy / A. Cserei [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters. — 1994. — N 187(1). — P. 33—45.
8. Mossbauer spectroscopy of iron phosphide powder / V.V. Nemoshkalenko [et al.] // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 1982. — Vol. 21, N 1. — P. 50—53.
9. Studies of the magnetic structure of Fe₃P / E. J. Lisher [et al.] // J. of Physics C: Solid State Physics. — 1974. — Vol. 7, N 7. — P. 1344.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. Т. 2. / под ред. Н.П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 1997. — 1023 с.
11. S.M. Dubiel. ⁵⁷Fe NMP and Mossbauer-effect study of Fe—P alloys // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 48, N 6. — P. 4148—4151.

References

1. Strukturno-chuvstvitel'nye harakteristiki poroshkovykh materialov sistemy Fe-P / G.A. Dorogina [i dr.] // Fizika metallov i metallovedenie. — 2001. — Т. 92, № 6. — С. 32—36. — in Russian.
2. Dorogina G.A., Estemirova S.H., Balakirev V.F. Issledovanie kinetiki rastvoreniya fosfora v jeleze, spechenom v azotnom gaze (96 % N₂ + 4 % H₂) fizicheskimi metodami // Izv. RAN. Ser. fiz. — 2005. — Т. 69, № 7. — С. 973—976. — in Russian.
3. Bol'shechenko A.G., Radomysel'skii I.D. Tehnologiya polucheniya magnitno-myagkih izdelii iz krupnogo jelezhnogo poroshka // Poroshkovaya metallurgiya. — 1973. — № 5. — С. 54—58. — in Russian.
4. Gasanov B.G. Vzaimnaya diffuziya i gomogenizatsiya v poroshkovykh splavah / Yuj.-Ros. gos. tehn. un-t. — Novocherkassk : YuRGTU, 2002. — 113 s. — in Russian.
5. Messbauerovskie i magnitnye issledovaniya nanokristallicheskogo jeleza, poluchennogo mehanicheskim izmel'cheniem v argone / E.P. Elsukov [i dr.] // Fizika metallov i metallovedenie. — 2001. — Т. 91, № 3. — С. 46—53. — in Russian.
6. Kekalo I.B., Samarin B.A. Fizicheskoe metallovedenie precizionnykh splavov. Splavy s osobymi magnitnymi svoystvami. — М. : Metallurgiya, 1989. — 496 s. — in Russian.
7. Study of the crystallization kinetics in amorphous Fe₈₃P₁₇ alloy / A. Cserei [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters. — 1994. — N 187(1). — P. 33—45.
8. Mossbauer spectroscopy of iron phosphide powder / V.V. Nemoshkalenko [et al.] // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 1982. — Vol. 21, N 1. — P. 50—53.
9. Studies of the magnetic structure of Fe₃P / E. J. Lisher [et al.] // J. of Physics C: Solid State Physics. — 1974. — Vol. 7, N 7. — P. 1344.
10. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem : spravochnik. Т. 2. / pod red. N.P. Lyakisheva. — М. : Mashinostroenie, 1997. — 1023 s. — in Russian.

11. S.M. Dubiel. ^{57}Fe NMP and Mossbauer-effect study of Fe—P alloys // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 48, N 6. — P. 4148—4151.

Материал поступил в редакцию 17.06.10.

A.Y. KEM, CHAN MAN TUNG, V.V. KITAYEV

MOSSBAUER AND MAGNETIC RESEARCH OF HOT-STAMPING POWDER SOFT MAGNETIC MATERIAL OF Fe-P SYSTEM

Research results of magnetic properties of powder hot-stamp soft magnetic materials of system Fe-P are considered. Presence of uncontrolled impurity in the interface areas, and existence of the deformed frontier area in which iron atoms have local symmetry of the nearest environment below the cubic were established by the Mossbauer spectroscopy.

Key words: *powders, ferrum-phosphorus, hot stamping, porosity, induction, permeability, coercive force, Mossbauer spectroscopy.*

КЕМ Александр Юрьевич (р. 1949), заведующий кафедрой «Технология конструкционных материалов» Донского государственного технического университета, доктор технических наук (2003), профессор (2005). Окончил РИСХМ (1972). Изобретатель СССР. Награжден серебряной медалью ВДНХ СССР.

Область научных интересов — процессы порошковой металлургии.

Автор более 200 научных работ, 2 монографий, 15 учебных и учебно-методических пособий. Имеет 40 авторских свидетельств и патентов.

akem@dstu.edu.ru

ЧАН Мань Тунг (р. 1979), магистр, аспирант кафедры «Технология конструкционных материалов» Донского государственного технического университета. Окончил Волгоградский государственный технический университет (2006).

Область научных интересов — процессы порошковой металлургии.

Автор 11 научных работ.

tungvolga79@yahoo.com

КИТАЕВ Владимир Васильевич (р. 1942), заведующий лабораторией «Мёссбауэровской микроскопии» НИИ физики Южного федерального университета, кандидат технических наук (1988). Окончил Ростовский государственный университет (1964). Изобретатель СССР. Награжден серебряной медалью ВДНХ СССР.

Область научных интересов — физика твердого тела.

Автор около 50 научных работ, 5 учебных и учебно-методических пособий. Имеет 2 авторских свидетельства.

ktv2001@mail.ru

Alexander Y. Kem (1949), Head of the Structural Materials Technology Department, Don State Technical University. Ph.D. in Science (2003), professor (2005). He graduated from Rostov Institute of Agricultural Engineering (1972). Soviet inventor, awarded with a silver VDNKh-USSR Medal.

Research interests — powder metallurgy processes.

Author of more than 200 scientific publications, 2 monographs, 15 manuals and 40 certificates of authorship.

akem@dstu.edu.ru

Chan Man Tung (1979), Master of Science, Postgraduate student of the Structural Materials Technology Department, Don State Technical University. He graduated from Volgograd State Technical University (2006).

Research interests — powder metallurgy processes.

Author of 11 scientific publications.

tungvolga79@yahoo.com

Vladimir V. Kitayev (1942), Head of the Mossbauer Microscopy Laboratory, Physics Research Institute of South Federal University. Candidate of Science in Engineering (1988). He graduated from Rostov State University (1972). Soviet inventor, awarded with a silver VDNKh-USSR Medal.

Research interests — solid-state physics.

Author of about 50 scientific publications, 5 manuals and 2 certificates of authorship.

ktv2001@mail.ru