

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАШИН

А.А. Алексеенко, А.А. Бойко, Е.Н. Подденежный, В.И. Лавров, Ф.У. Ашрапов, Д.И. Белый

Представлены результаты исследований в области создания магнитодиэлектрических композиционных материалов прикладного назначения с повышенными магнитными и физико-механическими характеристиками. Рассмотрены вопросы получения клеящих слоев для межвитковой и межпластинчатой изоляции, получаемых с использованием кремнийорганического лака КО-08 и порошкообразных наполнителей типа феррит бария и феррит стронция.

### Введение

Магнитомягкие ферромагнетики характеризуются высокими значениями магнитной проницаемости ( $\mu_{\text{max}}$  достигает  $10^6$ ), узкой петлей магнитного гистерезиса, малыми потерями энергии при перемагничивании, благодаря чему находят широкое применение при изготовлении: магнитопроводов, трансформаторов и магнитных усилителей, дросселей, реле, дефектоскопов, магнитных головок для видео- и звукозаписи, магнитных экранов, а также конструктивных элементов СВЧ-приборов специального назначения [1–3]. В частности, сплавы на основе Fe–Co имеют широкие технологические применения из-за высоких значений магнитной индукции насыщения  $M_s$ , малых потерь и высокой механической прочности [4]. Кроме того, они обладают достаточно высокой температурой Кюри ( $T_c$ ), лежащей в пределах от 700 до 1000°С, в зависимости от состава [5, 6]. Эти свойства обуславливают перспективы применения таких сплавов для создания энергетических машин нового поколения, а также в качестве ферромагнитных наполнителей для лаков и клеев при формировании изделий из порошковых и пластинчатых материалов. В частности, сердечники для трансформаторов и дросселей представляют собой пакеты, состоящие из набора тонких пластин из магнитомягких материалов [3]. В качестве межвитковой и межпластинчатой изоляции для устройств, предназначенных для работы в жестких условиях (повышенная температура, значительные вибрации, сильные магнитные поля), наиболее перспективным является применение компаундов и клеев на основе кремнийорганических смол. Улучшение прочностных и функциональных характеристик таких материалов возможно путем введения различных наполнителей в виде магнитомягких веществ. Так, ферриты и магнитодиэлектрики характеризуются сравнительно небольшими значениями магнитных характеристик (начальная магнитная восприимчивость  $\mu_0 = 5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^4$ ,  $B_c = 0,3 - 0,5$  Тл;  $H_c = 3 \cdot 10^3$  А/м) и высоким удельным электрическим сопротивлением ( $\rho \sim 10^{14}$  Ом·м) [1, 2].

### Экспериментальная часть

Известно [7], что магнитные и электрические свойства магнитодиэлектриков можно регулировать изменением химического состава сплавов и связующего, режимов спекания и термообработки. Для получения объемных изделий из аморфных ферромагнетиков в основном применяют метод формирования порошков со связкой и компактирование последних путем приложения высоких давлений при небольшом нагреве. Для производства магнитных изделий был выбран способ, позволяющий использовать связку в виде мелкого металлического порошка в термопластичной смоле. Общее количество связки не превышало 10%. Сформованные заготовки спекали при температурах, не превышающих температуру термодеструкции аморфного сплава. В процессе проведения работы разработана технология компактирования аморфных порошков с использованием органи-

ческих связей, включающих: формальдегидные смолы, полистирол, полипропилен и т.п. Хорошие результаты были получены для эпоксидной смолы ЭД-20, добавляемой в качестве связки в количестве 4...5 масс.%. Порошок со связкой прессовали при невысокой температуре и давлении 50 МПа (с выдержкой под давлением в течение 1 ч). Образцы после обработки имели гладкую поверхность, 100%-ную плотность, прочность на изгиб около 40 МПа. Магнитодизэлектрики, полученные из аморфных порошков, имели низкие потери и повышенную рабочую частоту.

Проведенные эксперименты по компактированию магнитодизэлектриков из порошков расплавленного железа и сплава «Сендаст» показали, что в композиционном материале, получаемом методом полусухого одноосного прессования без дополнительных способов уплотнения шихты, остается до 25% скрытых пор. С целью получения изделий из магнитомягкого материала повышенной плотности была разработана специальная вакуумируемая прессформа. В результате применения модернизированных прессформ и оптимизации методики прессования заготовок, составов связующих и режимов термообработки были получены магнитодизэлектрические материалы со следующими физико-механическими характеристиками: прочность на разрыв – 80...150 кг/см<sup>2</sup>; ударная вязкость – не менее 20 кДж/м<sup>2</sup>; водостойкость – I класс [8].

Для получения клеящих изолирующих слоев, исходя из технологических требований, клеящая композиция должна иметь в основе кремнийорганический полимер и ферромагнитный наполнитель. Требования к ферромагнитной композиции включают в себя высокую адгезию по отношению к таким металлам как: кремнистая трансформаторная сталь и аморфные ферромагнитные сплавы. В качестве материала основы использовались кремнийорганические лаки КО-08 или КО-08К, представляющие собой растворы полиметилфенилсилоксановой смолы в толуоле (в частности, покрытия на основе лака КО-08 выдерживают рабочую температуру до 400 °С).

С целью защиты поверхности вводимых наночастиц магнитомягких материалов от окислительного действия воздуха было предложено использовать восстановительные свойства кремнийорганической смолы, содержащей метильные группы CH<sub>3</sub>, а также использовать восстановительные свойства растворителя – метилбензола (толуола) или ксилола, входящего в состав лаков КО-08 и КО-08К. Известно, что метильные группы, присутствующие в макромолекулах силоксановой смолы, имеют тенденцию к отдаче электрона с превращением в метиленовые группы:



Образующийся атомарный водород является энергичным восстановителем. Реакция (1) протекает в присутствии окислителей при температуре 150 °С. Подходящим окислителем и ингредиентом, одновременно содержащим второй компонент сплава Fe-Co, был выбран гидроксид кобальта (II):



Мы полагаем, что образующиеся частицы металлического кобальта образуют координационные связи, способствующие «сшивке» макромолекул силоксановой смолы в отвержденную форму трёхмерной структуры со слабыми магнитными свойствами, что подтверждалось взаимодействием с постоянным магнитом. Такая отвержденная силоксановая смола, модифицированная металлическим кобальтом, обладает высокой механической прочностью, а также большим адгезионным сцеплением со стеклом, фарфором и сталью.

Для системы кремнийорганический лак КО-08 ГОСТ 15081-78 с добавками Ва-феррит и Sr-феррит был изучен ряд прочностных характеристик формируемых покрытий. Адгезионную прочность покрытий определяли качественно – методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78, количественно – методом нормального отрыва «грибков» (испытывались покрытия толщиной 50...100 мкм с содержанием наполнителей 5, 10, 15 и 20 масс. %). В методе решетчатых надрезов покрытия наносились на пластины из листовой стали марки Ст.3 ГОСТ 380-95 размером 50×50 мм<sup>2</sup> и толщиной 3 мм. Образцы с покрытием выдерживались при температуре 20 °С в течение 168 ч после сушки при температуре 100 ± 5 °С в течение 1 ч. На покрытия наносилась решетка с единичным квадратом размером 2×2 мм<sup>2</sup> однолезвийным ножом с углом заточки режущей части 30° и кромкой лезвия толщиной 0,1 мм. Адгезию оценивали в соответствии с таблицей I ГОСТ 15140-78 (по четырехбалльной системе). В методе нормального отрыва проводился равномерный отрыв покрытия, на-

несенного на торец образца с контробразцом. Испытания проводили на образцах, имеющих цилиндрическую форму диаметром 20 мм и высотой 55 мм. Давление на образец при формировании адгезионного соединения равнялось массе контробразца (образцы находились в вертикальном положении). За счет специального центрирующего приспособления обеспечивалось совмещение осей испытываемого образца и контробразца. Образцы с покрытием выдерживались при температуре 20 °С в течение 168 ч после сушки при температуре 100±5 °С в течение 1 ч. Для определения адгезионной прочности использовалась разрывная машина ZDM-2.5/91 при скорости нагружения 5 мм/мин.

Для улучшения ферромагнитных характеристик полимерно-металлических композиций была проведена серия экспериментов со смесью водных растворов  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , взятых в соотношении 40:60 в пересчёте на металлы. При обработке водного раствора вышеуказанных солей 30% раствором КОН образовались гидроксиды кобальта (II) и железа (II). После промывки на фильтре дистиллированной водой до  $\text{pH}=7$  и сушки на воздухе в течение 24 ч, осадок нагревали до 150 °С в сушильном шкафу в течение 120 мин. При этом гидроксиды постепенно переходили в смесь оксидов в двух- и трёхвалентных состояниях (скорее всего, в системе происходило образование смеси оксидов  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ ), которые относятся к сильным ферромагнетикам.

Все эти магнитные составляющие ( $\gamma$ -форма  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , феррит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ , металлический кобальт  $\text{Co}$ ) в сумме своей придают ферромагнитные свойства металлополимерному композиту, который образуется при температуре 150 °С методом выдержки в течении 2 ч смеси силиконовой смолы и смеси оксидов железа в весовом соотношении 2:1.

Установлено, что окислительно-восстановительный процесс образования металлополимерной композиции идёт до конца, т.е. с полным использованием потенциалов отверждения и восстановления оксидов кобальта до металла, только при наличии растворителей в объёмном соотношении приблизительно 1:6 (т.е. одна часть смеси смолы КО-08К и шесть частей растворителя). При использовании неполярных растворителей процесс восстановления оксидов идёт около 2 ч с образованием НРЧ. Если же был использован полярный растворитель (ацетон, спирт) процесс восстановления оксидов заканчивается через 30...45 мин, однако, частицы получаются гораздо крупнее, что было установлено визуальным сравнением с помощью оптического микроскопа.

Проведённая серия опытов с использованием оксалатов железа, кобальта, никеля, полученных в результате обменных реакций соответствующих солей с раствором шавелевой кислоты  $(\text{COOH})_2$  в дистиллированной воде при концентрации 7 мас.% и, затем, после сушки внедрённых в качестве дополнительных ингредиентов в смеси смолы и оксидов ферромагнетиков, показала, что оксалаты при температуре 150 °С разлагаются с образованием соответствующих металлов Fe, Co, Ni. Однако реакция разложения идёт гораздо медленнее, чем вышеописанные окислительно-восстановительные процессы.

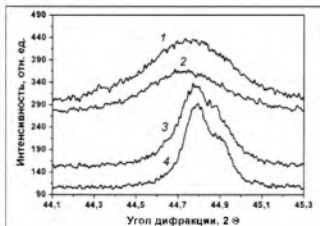


Рис. 1. Рентгенограммы сплава Fe-Co на разных стадиях обработки: 1 – исходный порошок; 2 – порошок после промывки дистиллированной водой; 3 – порошок, отожженный в водороде (800° С, 1 ч) и подвергнутый прессованию; 4 – порошок, отожженный в водороде (800° С, 1 ч)

## Результаты исследований

Для определения технических параметров получаемого материала на основе порошка сплава Fe-Co, проводился его рентгеноструктурный анализ (на аппарате «ДРОН-7»). По результатам анализа установлено, что для улучшения функциональных характеристик последнего необходимо проводить очистку металла от окисла и окалины, а для снятия внутренних напряжений – ввести технологический этап предварительного отжига. Было установлено, что после отжига напряжения снижаются в 3 раза, а последующее прессование увеличивает напряжения лишь в пределах 5%, что существенно не влияет на характеристики полученного композита (рис. 1).

Измерения свойств магнитодиэлектриков проводились в лаборатории кафедры ЭКАО МЭИ. С использованием порошков Fe-Co сплава (60% – Fe, 40% – Co) зернистостью 40...110 мкм (кривая 1), 110...150 мкм (кривая 2), больше 150 мкм (кривая 3) и 40...100 мкм (без обработки в водород) (кривая 5) была достигнута индукция насыщения 1,0 Тл (для отожженного в атмосфере водорода при температуре 870°C в течение 2 ч, при электросопротивлении материала исследуемых образцов в диапазоне 50...100 кОм см) (рис. 2).

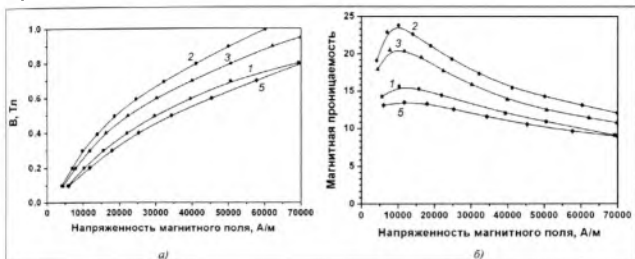


Рис. 2. Кривые намагниченности (а) и относительной магнитной проницаемости (б)

Необходимо отметить, что новый тип магнитомягкого материала с высокими магнитными характеристиками ( $B$ , и  $\mu$ ), а также большим электросопротивлением (для уменьшения вихревых токов) может быть получен путем компактирования порошка Fe-Co сплава с высокой индукцией (~2,4 Тл), полученного посредством распыления водой из расплава и имеющего однодомную структуру (величина зерна в частицах  $\leq 1$  мкм), отожженного в потоке сухого водорода при  $T = 900^\circ\text{C}$ .

Размер частиц такого порошка феррокобальта составляет ~40...150 мкм (до 80 % от объема). Для повышения начальной магнитной проницаемости компакта необходимо добавить аморфный сплав (например, 82К3ХСР) с высокой магнитной проницаемостью до  $10^6$  (20% от общего объема), размер частиц которого составляет  $\leq 40$  мкм. С целью снижения пористости конечного материала был применен метод полусухого прессования под вакуумом с предварительным вибрационным уплотнением шихты. Для заполнения остаточных пор сформированного композита вводился этап импрегнирования последнего с помощью специальных высокотемпературных полимеров – анаэробных герметиков, в которые предварительно вводятся наноразмерные частицы Fe-Co.

Известно [1, 2], что феррокобальтовые сплавы (при содержании кобальта 27...30 атм %) обладают максимальной магнитной индукцией (~2,4 Тл). При введении наночастиц таких сплавов в структуру ферромагнитных материалов возможно повышение магнитных характеристик последних в результате процесса заполнения этими наночастицами пространства между частицами железа и связующим веществом, образующими основную матрицу. Предварительные исследования показали, что получение наноразмерных частиц Fe/Co (отношение Fe/Co=7/3 атм %) возможно путем прямого восстановления в водороде хлоридов указанных металлов [8]. Полученный в результате такого восстановления феррокобальт представлял собой мелкодисперсный порошок, легко червоточивый в состоянии коллоидной взвеси путем УЗ-диспергирования в органическом носителе (например, ацетоне).

При компактировании магнитомягких материалов, сформированных по вышеописанной технологии, было установлено, что за счет микрокристаллической структуры частиц Fe-Co сплава, распыленного водой, происходит деформирование (спрессовывание) указанных частиц, в отличие от частиц аморфного сплава (типа 82К3ХСР), которые тверже частиц феррокобальта в 5–10 раз. В результате, в процессе формирования материала в целом, происходило впрессовывание твердых частиц в более мягкие частицы, что позволило получить конечные изделия плотностью 5,7...5,9 г/см<sup>3</sup>.

В случае формирования металлополимерных композиций, полученных путём отверждения (сшивки) олигомеров силоксановой смолы КО-08К с одновременным образованием в объёме полимера (хозяйина) наноразмерных частиц железа и кобальта, а также их оксидов, конечные материалы представляют собой твёрдые вещества темно-коричневого или чёрного цветов, хрупкие, обладающие значительной механической прочностью, плотностью выше 1, нерастворимые в воде и легко растворимые как в полярных, так и неполярных растворителях. Они обладают довольно большой адгезионной прочностью к металлам (стали Ст3, трансформаторной стали) (рис. 3 и 4). Для сравнения были испытаны образцы отвержденной силоксановой смолы КО-08К и металлополимерных композитов на ее основе, с использованием в качестве наполнителя микропорошков Sr гексаферрита (Россия) и Ва гексаферрита (Китай). Результаты испытаний приведены на рис. 3–5.

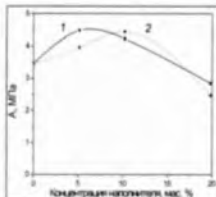


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности покрытия от содержания наполнителя: 1 – Ва/феррит; 2 – Sr/феррит

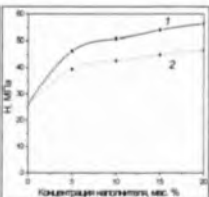


Рис. 4. Зависимость твердости покрытия от содержания наполнителя: 1 – Ва/феррит; 2 – Sr/феррит

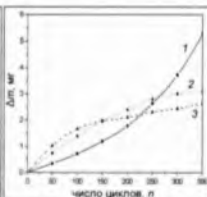


Рис. 5. Изменения массы в результате истирания кремнийорганического покрытия с различными наполнителями: 1 – без наполнителя; 2 – наполнитель в виде Ва/феррит; 3 – наполнитель в виде Sr/феррит

Таким образом, можно сделать вывод, что в обоих случаях при концентрации наполнителя порядка 10 масс. % имеется своеобразный устойчивый «максимум» прочностных характеристик сформированных покрытий как для адгезионной стойкости, так и для твердости (см. рис. 3 и 4, соответственно). Такой эффект может быть результатом возможности совмещения формируемой структуры лака при его высыхании с физико-химическими свойствами неорганического наполнителя данного типа (при концентрациях последнего до 10...15 масс. %). Очевидно, что химическая природа наполнителя влияет, как и следовало ожидать, на различие твердости формируемых композиционных металлополимерных слоев (см. рис. 4). Необходимо отметить, что еще одним физико-механическим параметром, проявляющимся при добавлении нанопорошков, является существенное повышение износостойкости покрытий (см. рис. 5), т.е. наполнители Ва-феррит и Sr-феррит в малых количествах не только улучшают магнитные и физико-механические свойства, но и триботехнические.

■ Синтезированные опытным путем магнитодиэлектрические материалы могут быть применены для изготовления высокочастотных инверторов: магнитопроводов, трансформаторов и магнитных усилителей, дросселей, реле и т.п., работающих при повышенных частотах и нагрузках (благодаря отсутствию индукционных токов за счет высокого электрического сопротивления и применению магнитомягких материалов).

Разработана методика формирования металлополимерных композиций на основе олигомеров силоксановой смолы КО-08К с одновременным образованием в объёме полимера (хозяйина) частиц железа и кобальта, а также их оксидов. Установлено, что металлополимерные композиции обладают значительной адгезионной прочностью по отношению к магнитомягким материалам (стали Ст3, трансформаторной стали).

Проведенные предварительные сравнительные испытания на разрыв пленочных образцов композитов, полученных на основе смолы КО-08К, а также смесей смолы КО-08К и микро-

порошков Sr гексаферрита (при концентрациях последнего 15...20 масс. %), продемонстрировали некоторое ухудшение механических характеристик экспериментальных образцов металлополимерных композитов, что связано, по-видимому, с недостаточно оптимизированным соотношением полимер/наночастицы ферромагнетика.

Необходимо отметить, что в дальнейшем планируется провести тестовые испытания опытных образцов материалов, синтезированных с применением оригинальных технологических приемов и наработок, что позволит создать высокоэффективную и конкурентоспособную технологическую схему по выпуску изделий для современного энергомашиностроения.

## □ Литература

1. Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф.Е. Люборского. – М.: Металлургия, 1987.
2. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов. – М.: Металлургия, 1986.
3. Золотухин И.В., Бармин Ю.В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. – М.: Металлургия, 1991.
4. Shang Chang-He et al. Microstructure and Hall-Petch behavior of Fe-Co-based Hipereo@ alloys. – P. Mater. Res. 2000, №4(15), pp. 835–837.
5. Yu R. H. et al. Magnetic domains and coercivity in FeCo soft magnetic alloys. – J. Appl. Phys. 1999, №28(5), pp. 6034–6036.
6. Hanlunmyuang Y.P. et al. Bragg-Williams model of Fe-Co order-disorder phase transformations in a strong magnetic field. – J. Appl. Phys. 2006, №21(99), pp. 1–3.
7. Патент №4431604 США. МПК B22F 3/20, 1/02. Process for producing hard magnetic materials / T.Sata, M.Takamura, T.Hoshi, заявитель и патентообладатель Nippon Gakki Seizo Kabushiki Kaisha (JP) - №06/226,923; заявл. 1981.01.21, опубл. 1984.02.14, United States Patent.
8. Белый Д.И. и др. Наноструктурированные магнитодieleктрические материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками – Материалы IV научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Исследования и перспективные разработки в авиационной промышленности», 24-26 октября, 2007. – Москва, Россия, 2007, с. 944-951.

Поступила 16 июля 2008 г.

## THE FEATURES OF MAGNETO-DIELECTRIC MATERIALS PREPARATION FOR NEW GENERATION POWER ENGINES

A.A. Alexeeenko, A.A. Boiko, E.N. Poddenezhny, V.I. Pavlov, F.U. Ashrapov, D.I. Bely

The results of investigations in the domain of creation magneto-dielectric composite materials of applied function with increased magnetic and physical – mechanical characteristics, realized in Sukhoy Gomei State Technical University. The development of magnetic – soft functional materials was realized on the base of existing principles supplemented by original technological solutions. The questions of adhesive layers preparation for spring coils and spring plates isolation designed using silicon – organic lacquer KO 08 and powdered fillers like barium ferrite and strontium ferrite were considered.