

JÓZEF GAWROŃSKI, JERZY SOKOŁOWSKI

Katedra Odlewnictwa

BADANIE WŁASNOŚCI FIZYCZNYCH STOPU CuNiFe60
PRZEZNACZONEGO NA ODLEWANE MAGNESY TRWAŁE

Streszczenie. Omówiono metodę badań niektórych własności fizycznych nowego stopu na magnesy trwałe CuNiFe60 , stosowanego od niedawna w technice elektronicznej. W szczególności omówiono technikę i wyniki badań napięcia powierzchniowego, ciężaru właściwego w stanie ciekłym i stałym, współczynnika rozszerzalności liniowej, współczynnika przewodnictwa cieplnego, ciepła właściwego i ciepła krzepnięcia, zakresu temperatur krzepnięcia i własności magnetycznych.

1. Wstęp

Materiały magnetyczne zajęły trwałą pozycję w wielu dziedzinach produkcji przemysłowej i stanowią grupę wyrobów podlegającą ciągłemu dynamicznemu rozwojowi. Istniejący obecnie w kraju stan ciągłego niezaspakajania potrzeb jakościowych w zakresie magnesów trwałych odlewanych, świadczy o obiektywnej konieczności silniejszego tempa badań.

Zasadniczymi właściwościami, które powinny cechować materiał, żeby był on dobrym magnesem trwałym są: zdolność wytwarzania silnego pola magnetycznego i utrzymanie tego pola przez długi okres czasu. Dla spełnienia pierwszego żądania konieczna jest duża wartość pozostałości magnetycznej, zaś spełnienie drugiego warunku możliwe jest, gdy materiał posiada dużą wartość siły koercji.

W przypadku stopu CuNiFe60 podjęto badanie parametrów magnetycznych w kolejnych stadiach procesu technologicznego: po odlaniu, walcowaniu, obróbce cieplnej - przesycaniu i odpuszczaniu. Punktem wyjścia do wykonanych badań było założenie, że w kolejnych etapach procesu technologicznego produkcji magnesów ze stopu CuNiFe60 tkwią znaczne rezerwy, które odpowiednio wykorzystane pozwolą podnieść własności magnetyczne od 20-30% [1].

Rozwój technologii odlewania magnesów trwałych stawia przed projektantem tej technologii konieczność poznania fizycznych i termofizycznych właściwości stopów dla celowego projektowania metalowych form odlewniczych.

Z uwagi na fakt, że charakterystyka fizyczna własności stopów przeznaczonych do odlewania różnych typów magnesów daleka jest od wymagań i po-

trzeb, podjęto badania tych własności, które są niezbędne w cieplnej teorii odlewnictwa.

2. Badania własne

Magnesy trwałe mogą być wytwarzane metodami:

- a) spiekania proszków metalowych;
- b) spiekania sproszkowanych tlenków (ferryty);
- c) odlewania;
- d) odlewania, przeróbki plastycznej i wykrawania.

Większość magnesów trwałych jest wytwarzana przez odlewanie.

Wysokojakościowe odlewane magnesy trwałe ze stopów Alni, Alnico i Cu-Ni-Fe gwarantuje wysoka czystość materiałów wsadowych w procesie topienia w piecach indukcyjnych z kontrolowaną atmosferą i obróbka cieplnomagnetyczna lub cieplna. W czasie topienia, odlewania i obróbki cieplnomagnetycznej istnieje duża możliwość wpływania na parametry magnetyczne stopu nie tylko poprzez modyfikację ciekłego metalu, ale również poprzez odlewania magnesów do form zapewniających stopniowe krzepnięcie w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku pola magnetycznego, stosowanego przy późniejszej obróbce cieplnej w polu magnetycznym.

Stop CuNiFe60 o składzie chemicznym 60% Cu, 20% Ni i 20% Fe stosowany jest jako odlewy kształtowe, drut, taśma lub jako magnesy o złożonych kształtach otrzymywanych przez wytłaczanie. Technologia przygotowania stopu CuNiFe60 przedstawiona została w pracy [1].

Do badań użyto próbki wycięte z wlewka o wymiarach 15 x 30 x 500 mm odlanego do formy metalowej. W przypadku badania współczynnika przewodnictwa cieplnego jako próbkę pomiarową użyto drut ze stopu CuNiFe60 o średnicy 1 mm.

2.1. Badanie napięcia powierzchniowego

Do najoczęściej stosowanych metod pomiaru napięcia powierzchniowego ciekłych metali należą metody: maksymalnego ciśnienia w pęcherzu gazowym i osadzonej kropli. Do badań wykorzystano zasadę pomiaru maksymalnego ciśnienia w pęcherzyku gazowym, którą ilustruje rysunek 1.

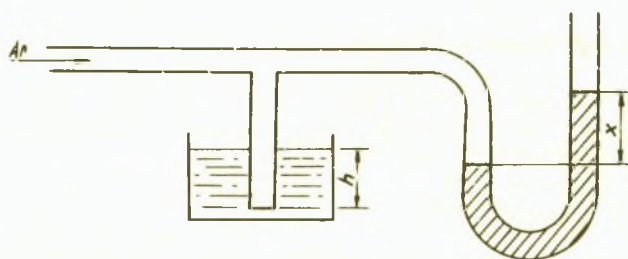
Przez kapilarę zanurzoną w ciekłym stopie przedmucha się argon. Manometr wskazuje ciśnienie, przy którym następuje oderwanie się pęcherzyka gazowego. Napięcie powierzchniowe σ wylicza się ze wzoru:

$$\sigma = \frac{r}{2} \left(P - \frac{2}{3} \rho g r - \frac{1}{3} \rho \frac{2E^2 r^2}{P} \right) \frac{N}{m},$$

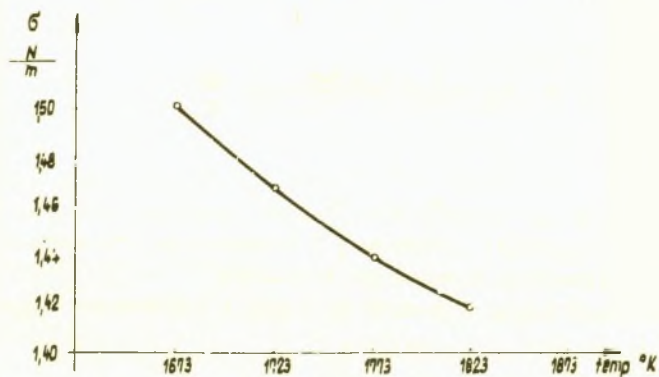
gdzie:

 r - promień kapilary w m; P - ciśnienie w $\frac{N}{m^2}$; ρ - gęstość badanej cieczy w $\frac{kg}{m^3}$; g - przyspieszenie ziemskie w $\frac{m}{s^2}$.

Wyniki pomiarów przedstawia rysunek 2.



Rys. 1. Schemat pomiaru napięcia powierzchniowego stopu CuNiFe60



Rys. 2. Zależność napięcia powierzchniowego stopu CuNiFe60 od temperatury

2.2. Pomiar ciężaru właściwego stopu CuNiFe60 w stanie ciekłym

Pomiary gęstości ciekłego stopu dokonano metodą pomiaru różnicy ciśnienia ΔP potrzebnego do oderwania pęcherzyka gazowego od kapilary, zanurzonej na dużej głębokości w badanym stopie. Do oderwania się pęcherzyka gazowego potrzebne jest ciśnienie P ($\frac{N}{m^2}$) wyrażające się wzorem:

$$P = \rho gh + \frac{2\sigma}{r},$$

gdzie:

- g - przyspieszenie ziemskie w $\frac{m}{s^2}$;
- ρ - gęstość ciekłego stopu w $\frac{kg}{m^3}$;
- h - głębokość zanurzenia kapilary w m;
- r - promień kapilary w m;
- σ - napięcie powierzchniowe w $\frac{N}{m}$.

W obliczeniach uwzględnia się również rozszerzalność kapilary i podniesienie zwierciadła cieczy. Praktycznie mierzy się różnicę słupa cieczy manometrycznej (jeżeli różnica ta przy pierwszym zanurzeniu wynosi ΔA , a przy drugim ΔB) oraz gęstość cieczy d . Gęstość ciekłego stopu obliczono ze wzoru:

$$\rho = \frac{d (\Delta B - \Delta A)}{(1 + \alpha \Delta t)(1 + k_w) \Delta h} \frac{kg}{m^3},$$

gdzie:

- α - współczynnik rozszerzalności cieplnej kapilary w deg^{-1} ;
- Δt - różnica temperatury pomiarowej i temperatury otoczenia w $^{\circ}K$;
- Δh - różnica głębokości zanurzenia kapilary;
- k_w - współczynnik wiążący promień kapilary z promieniem tygla.

Wyniki badań zestawiono w tabelicy 1.

Tabela 1

Wyniki badań gęstości w stanie ciekłym stopu CuNiFe60

Temperatura stopu $^{\circ}K$	Gęstość kg/m^3
1673	7600
1723	7460
1773	7460
1825	7370

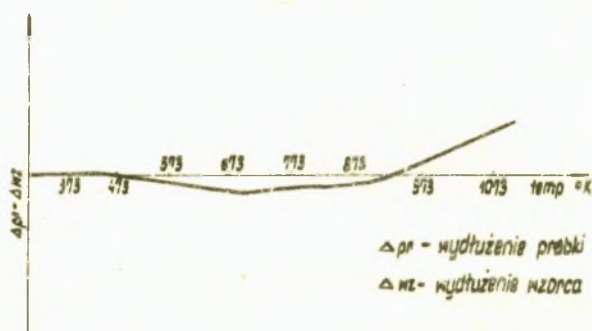
2.3. Pomiar współczynnika rozszerzalności liniowej

Pomiar wykonano na dylatometrze różnicowym systemem Chevenarda typu DP firmy J. Ausler, nagrzewając próbkę z szybkością $0,05 \frac{\text{deg}}{\text{s}}$. Wyniki badań dylatometrycznych zamieszczono w tabelicy 2 i na rys. 3.

Tabela 2

Rozszerzalność liniowa stopu CuNiFe60

Temperatura $^{\circ}\text{K}$	293-373	293-473	293-573	293-673	293-773	293-873	293-973
$\alpha \frac{1}{\text{deg}} \cdot 10^{-6}$	13,55	13,54	13,60	13,96	14,67	15,32	16,17



Rys. 3. Zmiana współczynnika rozszerzalności cieplnej w funkcji temperatury

Skok rozszerzalności cieplnej stopu CuNiFe60 w zakresie temperatur 293-673 $^{\circ}\text{K}$ a 293-773 $^{\circ}\text{K}$ spowodowany jest zmianami własności magnetycznych. W przydzielone temperatur 673-773 $^{\circ}\text{K}$ następuje przegięcie krzywej dylatometrycznej i w tym zakresie znajduje się punkt Curie, co potwierdzają pomiary tej temperatury na magnetometrze.

2.4. Pomiar współczynnika przewodnictwa cieplnego stopu CuNiFe60

Znajomość współczynnika przewodzenia ciepła jest nieodzownym warunkiem projektowania urządzeń do odlewania kokilowego stopu CuNiFe60, gdyż jak wskazują badania [1], najważniejsze własności magnetyczne stopu osiąga się właśnie w odlawach z kokili. W bilansie cieplnym układu odlew-kokila konieczna jest znajomość współczynnika przewodnictwa cieplnego stopu w szerokim zakresie temperatur, szczególnie bliskich temperaturze krzepnięcia. W badaniach wykorzystano metodę podaną przez W.S. Kobuszka, B.A. Merisowa i W.J. Chetkiewicza korzystając z rozwiązania równania różniczkowe-

go na bilans energii cieplnej w długim drucie rozciągniętym w rurze pomiarowej, nagrzewanym prądem elektrycznym [1, 2]. Gdy drut pomiarowy jest umieszczony w próżni i nagrzewany prądem elektrycznym I , to równanie opisujące bilans cieplny z uwzględnieniem przewodzenia ciepła ma postać:

$$\frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{\rho \varepsilon \sigma}{\lambda \cdot S} (T_T^4 - T_0^4) + \frac{I^2 \rho}{\lambda S^2} = 0,$$

gdzie:

- σ - stała Stefana Boltzmana;
- S, ρ - odpowiednio pole przekroju i obwód drutu;
- $\lambda, \rho, \varepsilon$ - współczynnik przewodnictwa cieplnego ($\frac{W}{m \cdot deg}$), opór właściwy Ω cm i całkowita zdolność promieniowania;
- T_0 - temperatura ścianek rury $^{\circ}K$;
- T_T - temperatura pomiarowego odcinka drutu w $^{\circ}K$;

Rozwiązując powyższe równanie, otrzymujemy [1]:

$$L = \frac{1}{j} \sqrt{\frac{\lambda(T_T^4 - T_0^4)}{\rho T_T^3}} \cdot (D - L \alpha),$$

gdzie:

- j - gęstość prądu w A/m^2 ;
- L - całkowita długość drutu;
- D - stała całkowania.

Wielkość:

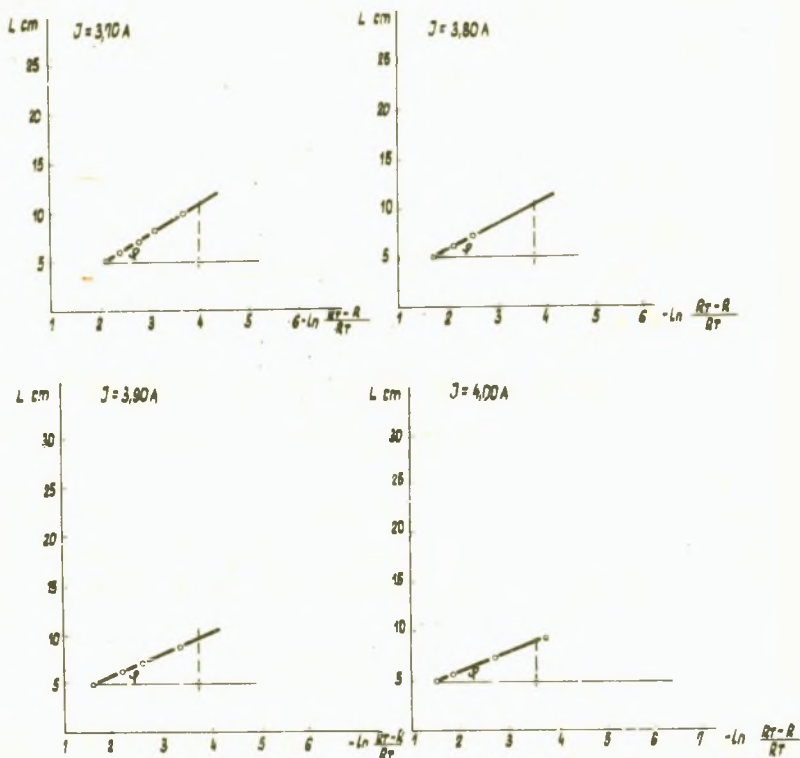
$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{j} \sqrt{\frac{\lambda(T_T^4 - T_0^4)}{\rho T_T^3}}.$$

(rys. 4 i 5) należy traktować jako współczynnik kątowy prostej $L=L(-L\alpha)$ co oznacza, że znając przebieg tej zależności można wyznaczyć λ :

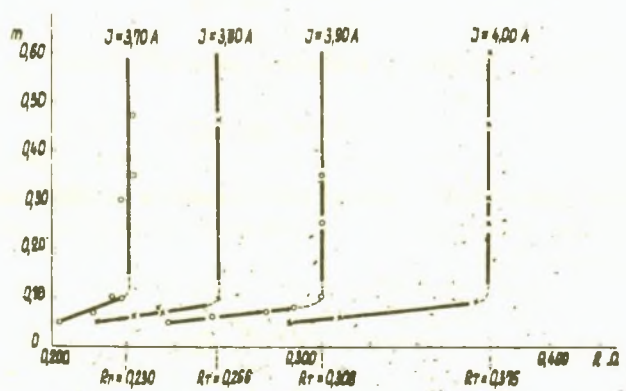
$$\lambda = \frac{I^2 R_T T_T^3}{\Lambda_T \cdot S \cdot (T_T^4 - T_0^4)} \cdot \operatorname{tg}^2 \varphi \quad (\text{rys. 6}),$$

gdzie:

Λ_T - wydłużenie odcinka pomiarowego drutu o temperaturze T_T .

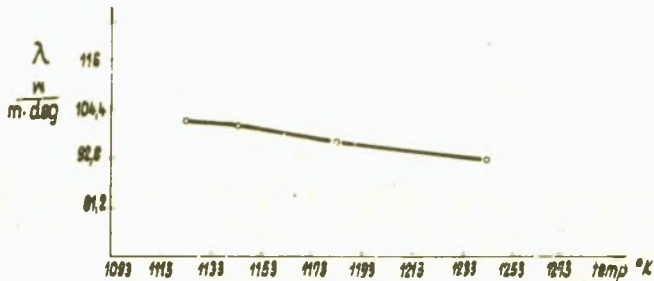


Rys. 4. Proste do obliczenia tg φ



Rys. 5. Zależność oporu środkowego odcinka od długości drutu

Przy wyznaczaniu $L = L(-\ln\alpha)$ wielkość α można wyrazić przez wartość oporu środkowego odcinka drutu - R_T w temperaturze T dla maksymalnej długości drutu oraz kolejno przez wartości oporów odcinka przy zmniejszającej się długości L .



Rys. 6. Zależność współczynnika przewodnictwa cieplnego stopu CuNiFe60 od temperatury

2.5. Pomiar ciepła właściwego w stanie stałym i ciepła krystalizacji

Ciepło właściwe stopu CuNiFe60 wyznaczone metodą kalorymetryczną. Średnia wartość ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu wynosi:

$$c = 443,8 \frac{\text{J}}{\text{kg deg}}$$

Błąd względny obliczony metodą różniczeki zupełnej wynosi 5,4%. Stosując metodę addytywności można obliczyć wartość ciepła właściwego w stanie stałym (w temperaturze otoczenia):

$$c_1 = 418,6 \frac{\text{J}}{\text{kg deg}}$$

a w stanie ciekłym (blisko temperatury krystalizacji):

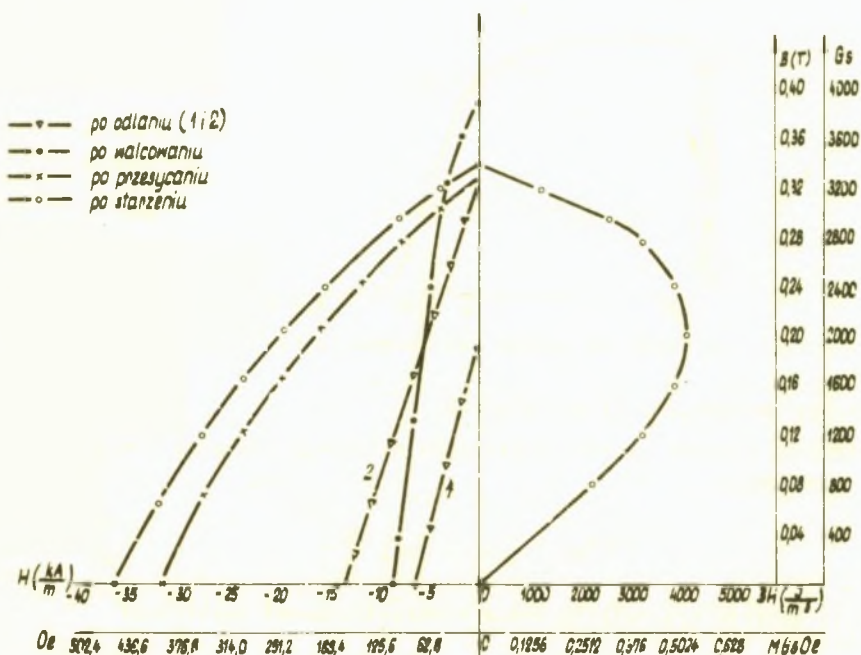
$$c'_1 = 644,7 \frac{\text{J}}{\text{kg deg}}$$

Pomiar ciepła krystalizacji stopu jest niezwykle trudny, ze względu na wysoką temperaturę krystalizacji. Ciepło krystalizacji obliczone metodą addytywności wynosi [2]:

$$q_{kr} = 23,8 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

2.6. Badanie charakterystycznych wartości magnetycznych

W analizie dobroci magnesu trwałego właściwe jest rozpatrywanie pętli histerezy B w funkcji H . Dobrą wielkością charakterystyczną dla materiałów magnetycznie twardych jest iloczyn $(BH)_{max}$, gdzie B i H leżą w drugiej ćwiartce pętli histerezy (często zwanej krzywą odmagnesowania).

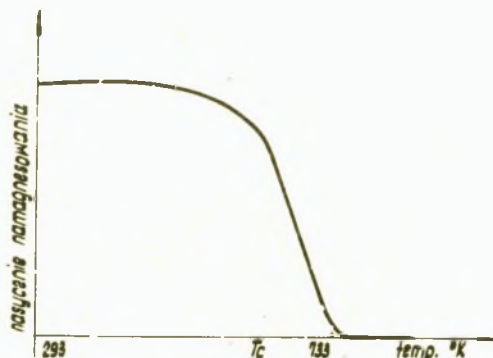


Rys. 7. Krzywe odmagnesowania i iloczynu energii stopu CuNiFe60

Na rys. 7 zestawiono wyniki badań własności magnetycznych po kolejnych etapach procesu. Własności magnetyczne próbek po odlaniu (proste 1 i 2) uzyskano w wyniku zmian wprowadzonych w technologii. Prosta 1 (rys. 7) przedstawia własności magnetyczne stopu odlanego w kokili zapewniającej dużą intensywność stygnięcia. Budowa krystaliczna takiego odlawu jest niekorzystna i nie pozwala uzyskać w dalszych etapach procesu wysokich własności magnetycznych. Prosta 2 (rys. 7) jest krzywą odmagnesowania stopu odlanego do kokili zapewniającej niską intensywność stygnięcia dzięki zabiegom technologicznym. Budowa krystaliczna stopu jest korzystna, dzięki czemu już po odlaniu uzyskano wysokie własności magnetyczne.

2.7. Pomiar temperatury Curie

Pomiar temperatury Curie przeprowadzono na termomagnetometrze systemu Chevenarde typ. TM. Krzywą termomagnetyczną przedstawia rys. 8.



Rys. 8. Krzywa termomagnetyczna

2.8. Zakres krzepnięcia stopu CuNiFe60

Obliczenia cieplne procesu stygnięcia zakładają dokładną znajomość zakresu krzepnięcia:

$$\Delta T_{kr} = T_{lik} - T_{sol} \text{ } ^\circ K.$$

Znaczenie zakresu krzepnięcia można scharakteryzować kryterium:

$$\frac{\Delta T_{kr}}{T_{kr}},$$

gdzie:

T_{kr} - temperatura krystalizacji.

W przypadku gdy:

$$\frac{\Delta T_{kr}}{T_{kr}} \ll 1$$

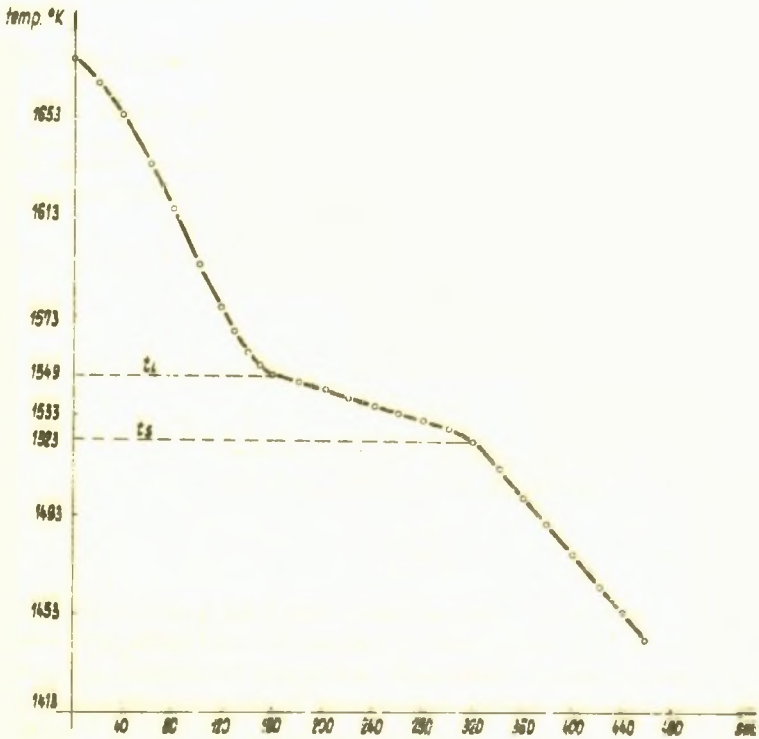
stop praktycznie nie różni się pod względem charakteru procesu krzepnięcia od czystego metalu [1].

Analiza termiczna (rys. 9) pozwoliła stwierdzić, że zakres krzepnięcia stopu CuNiFe60 wynosi:

$$T_{kr} = 1549 - 1523 = 26^{\circ}\text{K}.$$

Zatem:

$$\frac{\Delta T_{kr}}{T_{kr}} = \frac{26}{1536} = 0,016.$$



Rys. 9. Krzywa krzepnięcia stopu CuNiFe60

Z wystarczającą dokładnością, dla obliczeń cieplnych procesu krzepnięcia można zatem przyjąć, że stop CuNiFe60 krzepnie jak czysty metal w temperaturze T_{kr} .

Wnioski

1. Badania potwierdziły, że uzyskanie wysokich własności magnetycznych surowych odlewów jest możliwe dzięki zabiegom technologicznym zmniejszającym intensywność krzepnięcia i stygnięcia wlewków ze stopu CuNiFe60
2. Własności fizyczne stopu, a szczególnie współczynnik przewodnictwa cieplnego, ciepło właściwe oraz ciepło krystalizacji są korzystne i pozwalają zapewnić niską intensywność krystalizacji.

LITERATURA

- [1] Gawroński J., Sokołowski J.: Materiały na zebranie sprawozdawcze Komitetu Hutnictwa, PAN za rok 1970.
- [2] Wiejnik A.I.: Teoria zatwardzania Otlivki, Moskwa 1959 r.
- [3] Kobuszko W.S., Merisow B.A., Chotkiewicz W.J.: Eksperymentalna technika i metody wysokotemperaturowych izmierzrenii, Moskwa 1966 r.
- [4] Morrish A.H.: Fizyczne podstawy magnetyzmu, PWN Warszawa 1970 r.
- [5] Kohlrausch N.: Fizyka doświadczalna W-wa, 1964 r.
- [6] Liwzic U.S.: Fizicheskie svojstva metallov i splawov, Moskwa, Leningrad 1966 r.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА CuNiFe60
ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО НА ОТЛИВКУ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ

Р е з ю м е

В работе представлены исследования некоторых физических свойств нового сплава для постоянных магнитов CuNiFe60 . В частности предложено методику исследования и определено: поверхностное натяжение, удельный вес в твердом и жидком состоянии, коэффициент линейного расширения, коэффициент термического расширения, удельную теплоемкость, удельную теплоту кристаллизации, интервал температур кристаллизации а также магнитные свойства.

INVESTIGATIONS OF PHYSICAL PROPERTIES OF THE CuNiFe60
ALLOY FOR PERMANENT MAGNETS

S u m m a r y

In the paper are discussed the investigating methods and certain physical properties of CuNiFe60 alloy which in recent years was introduced into the market and has found a wide application in electronics. The necessity of further research of physical properties of this arises from a lack of literature data on this subject as well as from the need of continuous improving of these properties by developing new casting methods, and also by the development of more advantageous heat treating processes.