

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ
«РОСАТОМ»

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМ. АКАДЕМИКА А.А.БОЧВАРА
(АО «ВНИИНМ»)

На правах рукописи

ГЛЕБОВА Елена Михайловна

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АНИЗОТРОПНЫХ МАГНИТНЫХ
ПОРОШКОВ И МАГНИТОПЛАСТОВ ИЗ СПЛАВОВ Nd-Fe-B

2.6.1 – металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: Моломин Владимир Ильич

Москва - 2022

Содержание

Введение	6
ГЛАВА 1 Современное состояние разработок и исследований по технологии получения магнитных порошков (Литературный обзор)	9
1.1 Магнитные порошки для постоянных магнитов и магнитоластов	9
1.2 Спрос и предложение	10
1.3 Структура, свойства и методы получения сплавов системы Nd-Fe-B	13
1.3.1 Диаграмма состояния Nd-Fe-B	12
1.3.2 Структура фазы Nd ₂ Fe ₁₄ B	14
1.3.3 Nd-Fe-B как материал для постоянных магнитов	15
1.3.4 Методы получения магнитных порошков. Сравнительная характеристика	16
1.3.5 Получение постоянных магнитов на основе сплава Nd-Fe-B	19
1.3.6 Влияние состава сплава на магнитные свойства	21
1.3.7 Пути повышения магнитных свойств	25
1.3.8 Коррозионная стойкость магнитных материалов	26
1.4 Комплексная водородная обработка (HDDR-процесс)	28
1.4.1 Варианты HDDR-процессов	31
1.4.2 Аппаратурное оформление HDDR-обработки сплавов Nd-Fe-B	34
1.5 Производство магнитоластов на основе Nd-Fe-B	35
1.5.1 Характеристика магнитов	35
1.5.2 Методы изготовления магнитоластов	37
1.5.3 Новые разработки мировых производителей магнитоластов	38
1.6 Основные выводы из анализа литературы. Постановка цели и задачи работы	39
ГЛАВА 2 Исследование процесса получения магнитных порошков методом водородной обработки	40
2.1 Исходные материалы	40
2.2 Выплавка слитков	40
2.3 Гомогенизирующий отжиг	42
2.4 Опытные установки	43
2.5 Методика проведения процесса гидрирования-дегидрирования	45
2.6 Методика определения характера разрушения сплава	46
2.7 Методика построения диаграмм давление-температура-состав	46
ГЛАВА 3 Исследование процессов, происходящих при взаимодействии водорода со сплавами системы Nd-Fe-B при температуре ниже 600 °С	47

3.1 Низкотемпературное водородное диспергирование	48
3.2 Получение порошков необходимого дисперсного состава	49
3.2.1 Исследование характера разрушения сплава под действием водорода при низких температурах	49
3.2.2 Влияние количества подаваемого водорода на степень разрушения сплава Nd-Fe-B	51
3.2.3 Влияние отжига слитков на характер разрушения материала	53
ГЛАВА 4 Исследование процессов, происходящих при взаимодействии водорода со сплавами системы Nd-Fe-B при температуре выше 600 °С	55
4.1 Особенности установления равновесия при взаимодействии сплавов системы Nd-Fe-B с водородом.	55
4.2 Исследование сплавов системы Nd-Fe-B с водородом при температуре выше 600 °С методом построения изотерм давление-температура-состав (p-T-c)	56
4.3 Сравнение полученных данных с результатами исследований других авторов	59
4.4 Механизм формирования высококоэрцитивного наноструктурного состояния и анизотропии магнитных свойств в зернах крупных порошков сплава Nd-Fe-B при HDDR-обработке	60
ГЛАВА 5 Исследование методом ЯГР образцов сплава Nd-Fe-B в процессе его водородной обработки	62
ГЛАВА 6 Исследование и отработка режимов водородной обработки сплавов (HDDR-процесс)	66
6.1 Изучение и выбор условий высокотемпературной водородной обработки сплавов Nd-Fe-B	66
6.2 Влияние условий гидрирования сплава Nd-Fe-B на магнитные свойства порошка, получаемого методом HDDR-обработки	66
6.3 Влияние условий десорбции водорода на магнитные свойства получаемого магнитного порошка Nd-Fe-B.	70
6.4 Влияние давления водорода на стадии гидрирования на магнитные свойства получаемых порошков сплавов системы Nd-Fe-B.	71
6.5 Влияние условий гидрирования на характеристики анизотропии	74
ГЛАВА 7 Водородная обработка порошков системы Nd-Fe-B на укрупненной опытной установке.	75
7.1 Опытно-промышленная установка для водородной обработки.	75

7.2 Получение анизотропного магнитного порошка на опытно-промышленной установке	76
7.3 Выводы по главе 7	78
ГЛАВА 8 Коррозионная стойкость и защитные покрытия, предотвращающие окисление и наводороживание порошков Nd-Fe-B	79
8.1 Влияние химического состава порошков сплава Nd-Fe-B на коррозионные свойства	79
8.1.1 Исходные материалы и методика исследования	80
8.1.2 Результаты коррозионных испытаний порошков сплавов	80
8.1.3 Фосфатирование магнитных порошков системы Nd-Fe-B	82
8.1.3.1 Исходные материалы	83
8.2.1 Методика приготовления раствора и обработка магнитного порошка фосфатирующим раствором «ацетон - H_3PO_4	84
8.2.2 Приготовление растворов для фосфатирования составов 2-6 (таблица 1)	84
8.2.3 Результаты опытов	84
8.3 Влияние условий фосфатирования на магнитные свойства обработанного порошка	86
8.4 Влияние термообработки в вакууме на магнитные свойства порошка	86
8.5 Результаты испытаний на наводороживание	87
8.6 Выводы по главе 8	88
ГЛАВА 9 Использование анизотропного HDDR-порошка системы Nd-Fe-B в производстве магнитопластов	90
9.1 Исходные материалы для производства анизотропных магнитопластов	90
9.2 Микрокапсулирование и выбор органической связки для магнитопластов.	90
9.3 Выбор эпоксидной смолы	94
9.4 Выбор фракционного состава	95
9.5 Прессование магнитопластов	97
9.6 Определение режимов полимеризации магнитопластов	99
9.7 Взаимодействие магнитного порошка, отвердителя и эпоксидной смолы с компонентами воздуха	101
9.8 Апробация технологии производства магнитопластов из анизотропного нанокристаллического HDDR-порошка для верхней опоры газовой центрифуги с магнитопроводом	101
9.9 Заключение по главе 9	104

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
Список использованных источников	107
ПРИЛОЖЕНИЕ А	119
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	124
ПРИЛОЖЕНИЕ В	126
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	128

Введение

В наше время трудно назвать какую-либо отрасль техники, в которой не применялись бы магнитные материалы. Развитие радио- и электротехники, ядерной и космической техники требует магнитных материалов с совершенно новыми свойствами.

Рекордными свойствами среди освоенных промышленностью магнитов обладают спеченные магниты на основе тройного борида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Однако наряду с главным достоинством - высокой магнитной энергией, (далее - $(\text{BH})_{\text{max}}$), спеченные магниты обладают высокой хрупкостью, поэтому геометрия этих магнитов ограничена простыми формами. Указанных недостатков лишены магнитопласты, изготавливаемые из магнитотвердого (с высоким значением коэрцитивной силы (далее - H_c)), порошка сплава системы Nd-Fe-B на полимерной связке.

Магнитные порошки для постоянных магнитов и магнитопластов получают методами механического измельчения, водородного диспергирования, методами быстрой закалки из расплавов и методом комплексной водородной обработки (далее - HDDR-процесс). Последний, является наиболее эффективным для изготовления анизотропных нанокристаллических магнитотвердых порошков для магнитопластов.

Расширение промышленного применения технологии HDDR-процесса связано с недостатком информации о влиянии технологических параметров процесса получения порошка на магнитные свойства и анизотропию. Поэтому разработка технологии производства магнитных порошков системы Nd-Fe-B остается актуальной и в настоящее время [1]. Магнитные свойства анизотропного порошка, получаемого по гидридной технологии очень чувствительны к условиям проведения процесса. Эти свойства определяются механизмом и кинетикой твердофазных реакций, происходящих в процессе диспропорционирования и рекомбинации основной магнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которые еще в настоящее время недостаточно изучены. Поэтому оптимальные условия осуществления процесса подбираются, как правило, эмпирически.

Целью диссертационной работы является разработка технологии получения анизотропных нанокристаллических порошков для магнитопластов с высокими магнитными характеристиками.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) Исследовать влияние параметров HDDR-обработки (температура, время выдержки и давление водорода на каждой стадии технологического процесса) на структуру и магнитные свойства получаемых порошков Nd-Fe-B;

- 2) Исследовать влияние химического состава и условий подготовки исходного слитка на магнитные свойства порошков сплава системы Nd-Fe-B, получаемых методом HDDR-обработки;
- 3) Изучить и выбрать оптимальные условия низкотемпературной водородной обработки сплавов Nd-Fe-B (температура, давление водорода и время выдержки);
- 4) Изучить условия нанесения на магнитные порошки защитных покрытий с целью предотвращения коррозии и улучшения технологических и эксплуатационных характеристик порошков;
- 5) Исследовать процесс производства изделий из анизотропных магнитных порошков.

Основные результаты работ по теме диссертации доложены на отечественных и международных конференциях

- 1) Доклад на 60-й научной конференции студентов Московского института стали и сплавов, Москва, 2005;
- 2) Доклад на Российской научной конференции «Материалы ядерной техники «От фундаментальных исследований к инновационным решениям»» МАЯТ-ОФИЭ, г. Туапсе, 2006;
- 3) Доклады на международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 2008;
- 4) Доклады на российской научной конференции «Материалы ядерной техники»;
- 5) Участие в Международном Конкурсе научных работ молодых ученых в области нанотехнологий 2008 г.; Участие в форуме РосНаноТех 2008;
- 6) Доклад на XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2011 год.

Участие в конкурсе проектов Правительства Москвы по финансовой и имущественной поддержке развития молодежного предпринимательства для предоставления субсидий на реализацию молодежных предпринимательских проектов.

Автор диссертации призер на Бочваровском конкурсе АО «ВНИИНМ», г. Москва, 2006 и 2008 гг.

Работа отмечена премией Президента Российской Федерации в области науки и инновации для молодых ученых за 2010 год;

Совокупность результатов проведенных исследований позволяет определить их как научно обоснованное технологическое решение, промышленное внедрение которого вносит

существенный вклад в развитие отечественного производства нанокристаллических анизотропных магнитных материалов специального и гражданского назначения.

По теме диссертации опубликовано 6 работ:

1) Доклад на 60-й научной конференции студентов Московского института стали и сплавов “Изучение процесса получения магнитных порошков из сплава Nd-Fe-B методом водородного диспергирования”. Тезисы докладов. - М: П99. Изд-во ПКЦ “Альтекс”, 2005. – 88 с.

2) Доклад на Российской научной конференции «Материалы ядерной техники «От фундаментальных исследований к инновационным решениям»». Тезисы докладов, 2006 – 104 с.

3) Е.М. Потапенко (Глебова), В.И. Моломин, Е.Е. Малюков «Изучение процесса получения магнитных порошков из сплава Nd-Fe-B методом водородного диспергирования». Вопросы атомной науки и техники. Материаловедение и новые материалы. – Выпуск 1(72), 2012.-117 с.

4) Е.М. Потапенко (Глебова), В.И. Моломин, Е.Е. Малюков «Формирование высококоэрцитивного наноструктурного состояния при водородной обработке сплавов системы Nd-Fe-B» Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – Выпуск 1(72), 2012.-123 с.

5) Е.М. Потапенко (Глебова), В.И. Моломин, Е.Е. Малюков «Изучение методом построения диаграмм давление-температура-состав процесса формирования высококоэрцитивного наноструктурного состояния при водородной обработке сплавов системы Nd-Fe-B» // журнал Перспективные материалы -№2, 2008 – 354 с.

6) Е.М. Глебова, В.И. Моломин «Изучение коррозионной стойкости нанокристаллических анизотропных порошков сплавов системы Nd-Fe-B, получаемых методом HDDR», Вопросы атомной науки и техники. Серия Материаловедение и новые материалы. – 2021, Выпуск 1 (107), стр. 47-56.

7) Е.М. Глебова, В.И. Моломин «Получение анизотропных магнитных порошков системы «неодим-железо-бор» с высокими магнитными свойствами на укрупненной опытной установке», Наноиндустрия - 2021, Том 14, №6, стр. 374-380.

Научная новизна полученных в работе результатов состоит в следующем:

1) Предложен механизм формирования высококоэрцитивного наноструктурного состояния и анизотропии магнитных свойств в крупных зернах порошков сплава Nd-Fe-B в HDDR-обработке;

- 2) Разработана конструкция опытной установки для проведения HDDR-обработки с загрузкой до 30 кг.
- 3) Разработаны конструкция и процесс получения высокоэнергетического анизотропного магнитоласта с применением технологии водородного диспергирования.
- 4) Разработаны состав и условия нанесения покрытия для антикоррозионной обработки порошков сплавов Nd-Fe-B.

ГЛАВА 1 Современное состояние разработок и исследований по технологии получения магнитных порошков

1 Магнитные порошки для постоянных магнитов и магнитопластов

В настоящее время нет ни одной отрасли промышленности, ни одного научного и технического направления, где не применяются в том или ином качестве магнитные материалы [1].

Магнитные порошки в настоящее время изготавливаются из бариевого или стронциевого ферритов; из сплавов на основе редкоземельных элементов (неодим-железо-бор, самарий-кобальт, самарий-железо); альнико (далее Al-Ni-Co); используются также смеси этих материалов.

Технология производства магнитопластов была впервые предложена в 1947 году [2]. В качестве магнитотвердых порошков-наполнителей использовали сплавы системы Al-Ni-Co. В этих магнитах высококоэрцитивное состояние достигается термообработкой в магнитном поле. Типичные магнитные характеристики: $B_r = 9-11$ кГс и H_c от 0,5 до 0,9 кЭ. Такие магниты обладают самой высокой температурной и временной стабильностью, но имеют очень высокую стоимость. В настоящее время они применяются лишь в военной промышленности и иногда в некоторых других изделиях, работающих при высоких температурах. Их применение ограничено и достаточно низкой коэрцитивной силой, что приводит к необходимости увеличения массы магнитов с большой величиной соотношения длины к толщине.

В начале 60-х годов порошки Al-Ni-Co были вытеснены с рынка высококоэрцитивными ферритовыми порошками $BaO \cdot Fe_2O_3$ и $SrO \cdot Fe_2O_3$ [3, 4]. Это магниты с величиной остаточной магнитной индукции B_r для анизотропных магнитов около 3 кГс и коэрцитивной силой H_c около 3 кЭ для стронциевого и 2 кЭ для бариевого ферритов. Они изготавливаются из дешёвого сырья – окислов железа – по керамической технологии и технологии порошковой металлургии с прессованием (для анизотропных ферритов – в магнитном поле) и двукратным высокотемпературным спеканием в воздушной среде. Далее во многих случаях необходима шлифовка и резка алмазным инструментом.

Поиски путей миниатюризации технических изделий при сохранении высокой эффективности привели в середине 80-х гг. к открытию нового класса редкоземельных соединений системы РЗМ-Co с рекордными величинами остаточной магнитной индукции 11-12 кГс и коэрцитивной силой $H_c=12-22$ кЭ. Наиболее распространённый способ получения этих магнитов – порошковый.

После открытия высокой магнитной анизотропии соединений RCO_5 (где R-редкоземельный металл) и разработки технологий высококоэрцитивных порошков Sm-Co [5], были предложены способы производства магнитопластов на их основе. Однако ввиду высокой склонности к окислению порошков Sm-Co в тонкодисперсном состоянии, производство из них магнитопластов сопряжено с дополнительными операциями защиты поверхности порошков гальваническими покрытиями.

В последнее время появилась необходимость разработки новых типов постоянных магнитов, в которых бы оптимально сочетались высокая технологичность, однородность и стабильность магнитных характеристик со стоимостью, более низкой по сравнению с редкоземельными магнитами на основе Sm-Co. Такие магниты на основе сплава системы Nd-Fe-B появились за последние десятилетия.

1.2 Спрос и предложение

С точки зрения эксплуатационных свойств у РЗМ магнитов Nd-Fe-B не существует альтернативы до сих пор.

Крупнейший производитель РЗМ-магнитов в настоящее время – Китай (в 2004 г. – 80 % всех выпущенных в мире продуктов). В 2003 г. на производство спеченных Nd-Fe-B магнитов здесь приходилось около 96 % всех выпускаемых в стране редкоземельных магнитов (остальная продукция – Sm-Co магниты и магнитопласты на основе Nd-Fe-B). В 2004 г. выпуск в КНР спеченных магнитов на основе сплава Nd-Fe-B повысился более чем на 80 % и продолжает повышаться до сих пор.

Однако продукция китайской РЗМ-индустрии имеет недостаточно высокие характеристики, не отвечающие требованиям ряда высокотехнологичных конечных сфер потребления редкоземельных магнитов.

До 2000 года на рынке постоянных магнитов лидировала Япония, но в период с 2000 г. по 2003 г. ее доля в мировом производстве магнитов Nd-Fe-B снизилась с 47 до 19 % по количеству и с 60 до 34 % по стоимости [6].

С 2000-х годов никакого революционного и коммерчески привлекательного прогресса в развитии постоянных магнитов не было достигнуто (рисунок 1). У магнитов системы Nd-Fe-B достигнуто значение $55 \text{ МГс}\cdot\text{Э}$ и выше (440 кДж/м^3), при максимально возможном $(BH)_{\text{max}}=64 \text{ МГс}\cdot\text{Э}$ (512 кДж/м^3) [7-19]

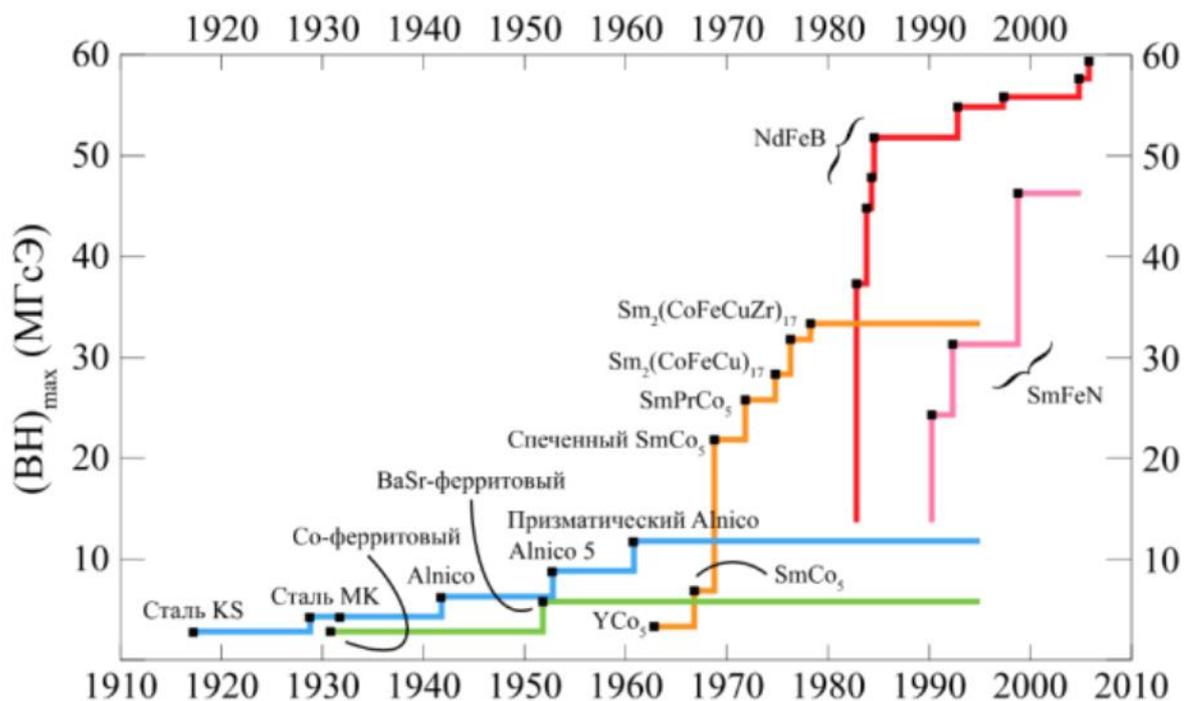


Рисунок 1 – Хронология внедрения (по годам) и характеристики различных постоянных магнитов [10]

В Японии производство спеченных Nd-Fe-B магнитов в 2005 г. составило 8-9 тыс. т, увеличившись по сравнению с 2004 г. на 15%. Рост спроса на эти продукты будет стимулироваться, в частности, расширением их использования в моторах для ветровых генераторов и гибридных электромобилей.

Объем рынка постоянных магнитов в России с каждым годом увеличивается (в 2018 году составил 6 998,4 тонн, что эквивалентно 43 904,3 тыс. \$). Объем импорта в Россию в 2018 г составил 42 958, 3 тыс.\$.

Общее содержание редкоземельных элементов в магнитах Nd-Fe-B примерно 32 %. До недавнего времени одним из важнейших достоинств этих магнитов являлась их относительно низкая цена по сравнению с другими типами магнитных материалов, однако стремительный рост цен на неодим в 2010 -2017 годах лишил сплав данного достоинства и за последние годы цены на постоянные магниты продолжают стремительно расти. По прогнозам до 2025 года рост сохранится (таблица 1).

Таблица – 1 Изменение цен на РЗМ, используемые для производства магнитов в 2007 – 2017 гг. и прогноз до 2025г, долл./кг [11]

Оксид, РЗМ, 99 %	Стоимость магнитов по годам, долл./кг											
	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2025
Pr	1,66	1,59	0,93	2,88	11,6	6,66	5,57	7,15	22,9	46,57	86	103,2
Nd	5,94	5,56	3,19	10,26	48,2	23,5	14,31	12,96	24,3	41,48	70	84
Sm	0,07	0,1	0,1	0,4	2,38	1,36	0,33	0,17	0,59	1,235	2,3	2,76
Dy	0,26	0,36	0,33	0,75	4,71	3,13	1,7	1,26	54,0	133,1	265	318

В России с каждым годом повышается спрос на магнитные материалы. В настоящее время российские производители изделий с использованием магнитов находятся в сильной зависимости от китайских поставок.

Поскольку в нашей стране имеются значительные запасы сырья РЗМ (второе место в мире после Китая), существует потенциальная возможность самостоятельного производства магнитов, однако у нас отсутствуют мощности по производству чистых металлов. Кроме того, производственная база по изготовлению магнитных материалов достаточно устарела и уровень свойств выпускаемых магнитов пока, к сожалению, уступает мировым.

Поэтому разработка и усовершенствование промышленных технологий производства магнитных материалов на основе Nd-Fe-B остается чрезвычайно актуальной.

1.3 Структура и свойства сплавов системы Nd-Fe-B

1.3.1 Диаграмма состояния системы Nd-Fe-B

Впервые описание исследований по фазовому равновесию системы Nd-Fe-B дано в работе [19]. Система Nd-Fe-B характеризуется наличием тройных соединений T_1 - $Nd_2Fe_{14}B$, T_2 - $NdFe_4B_4$ и T_3 - Nd_2FeB_3 (рисунок 2). Наибольший интерес представляет магнитная фаза $Nd_2Fe_{14}B$, которая плавится инконгруэнтно; при охлаждении расплава образование $Nd_2Fe_{14}B$ происходит по перитектической реакции $L + \gamma\text{-Fe} \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B$ при 1453 К (где $\gamma\text{-Fe}$ представляет собой твердый раствор на основе железа с ГЦК решеткой).

В различных источниках, температуры фазовых переходов различаются, т.к. либо различаются температуры, при которых были построены изотермические сечения, либо исследования фазового состава проводили на спеченных постоянных магнитах, исходный материал, которых мог быть загрязнен кислородом.

Данные о фазовых диаграммах системы R-Fe-B приведены в работе [20-23].

Рассмотрим кристаллизацию сплава Nd-Fe-B. На основании [22, 23] фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ образуется по перитектической горизонтали при температуре 1430 К по реакции: $\text{L}+\text{Fe}\rightarrow\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Температура 1370 К соответствует реакции: $\text{L}\rightarrow\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{NdFe}_4\text{B}_4$. Температуры этих реакций выше, соответственно, 1453 К и 1388 К.

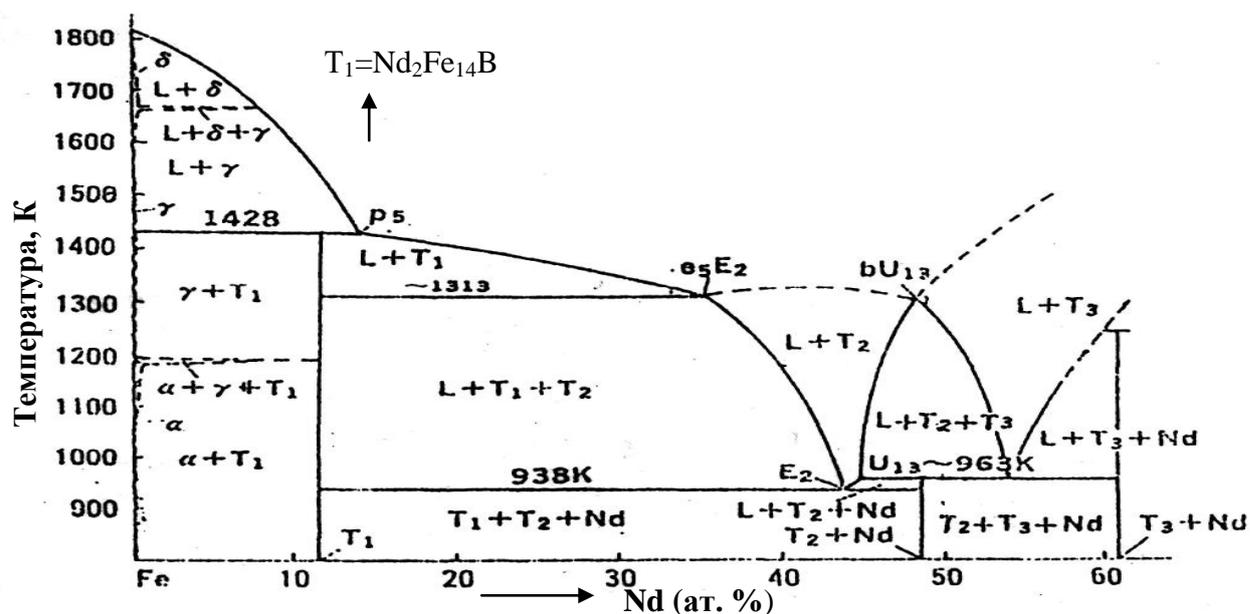


Рисунок 2 – Разрез диаграммы Nd-Fe-B (при 6 ат.% В) [17]

Кристаллизация сплавов, обогащенных неодимом, происходит по следующим реакциям: $\text{L}\rightarrow\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_7 + \text{NdFe}_4\text{B}_4$ при температуре 959 К и $\text{L}\rightarrow\text{Nd} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{NdFe}_4\text{B}_4$ при температуре 923 К. В связи с этим спекание порошковых магнитов при температуре выше 923 К является жидкофазным. Кроме того, выявлена фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{18}\text{B}$, образующаяся по перитектической реакции при температуре 1403 К, что ниже температуры образования фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. При уменьшении температуры до 1380 К наблюдается распад этой фазы с выделением чистого железа: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{18}\text{B}\rightarrow\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+\text{Fe}$. Большой интерес вызывают и обнаруженные эвтектоидные превращения: $\text{L}\rightarrow\text{Fe}+\text{Fe}_2\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{L}\rightarrow\text{Fe}_2\text{B}+\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+\text{NdFe}_4\text{B}_4$, а также факт существования фазы Fe_2B при температуре 1273 К.

Фазовый состав сплава Nd-Fe-B в литом состоянии не является оптимальным для изготовления высококоэрцитивных магнитных порошков, т.к. при кристаллизации слитка не достигается равновесного состояния и содержание элементарного Fe и богатой неодимом эвтектики Nd-Fe в слитке всегда больше, чем должно быть в равновесных условиях. Кроме того, в этой системе возможно образование нескольких десятков равновесных и неравновесных

фаз, что заметно снижает магнитные свойства. Поэтому слиток сплава перед водородной обработкой обычно подвергают гомогенизирующему отжигу при температуре несколько ниже температуры перитектической горизонтали реакции образования $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ из расплавленной эвтектики и твердого Fe или низкотемпературной термообработке при 550-600 °С [24].

1.3.2 Структура фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Рентгено-дифрактометрическими исследованиями структуры фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ установлено, что она является тетрагональной с параметрами элементарной ячейки $a=0,8792$ нм, $c=1,219$ нм, $c/a=1,386$ и описывается пространственной группой $P4_2/mnm$. Она содержит 68 атомов на 4 формульные единицы и состоит из шести слоев. Редкоземельные атомы и атомы бора расположены в базисной плоскости. Второй, третий, пятый и шестой слои элементарной ячейки содержат только атомы железа. Атомы неодима и бора расположены в двух кристаллографически не эквивалентных узлах, атомы железа – в шести. Схематическое изображение кристаллической структуры представлено на рисунке 3 [25-28].

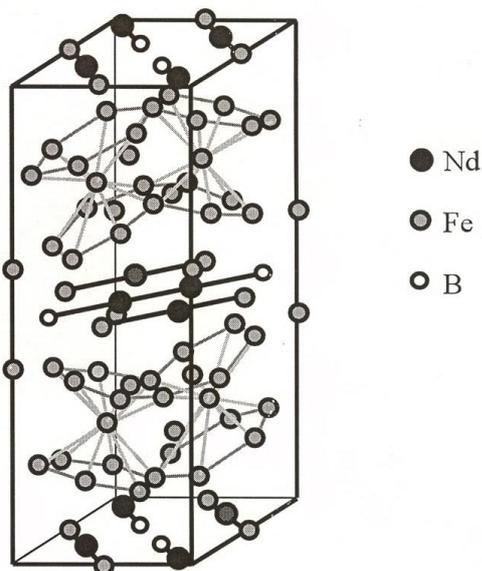


Рисунок 3 - Схематическое изображение кристаллической структуры фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Сложная структура элементарной ячейки основной магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ приводит к сложному виду дифрактограммы, в которой присутствуют более 100 линий, причем абсолютная интенсивность этих линий мала и многие линии накладываются друг на друга.

1.3.3 Nd-Fe-B как материал для постоянных магнитов

История развития исследований и разработок сплавов Nd-Fe-B как материалов для постоянных магнитов подробно изложена в литературе [29-31], монографиях [5, 32-35], справочниках [32,33], обзорах [34-37].

Постоянные магниты на основе сплава Nd-Fe-B были впервые получены в 1983 году [29, 30] и относятся к третьему поколению постоянных магнитов, основанных на РЗМ. Впервые сведения об этих магнитах были опубликованы в Японии и США.

Преимущество материалов для постоянных магнитов третьего поколения, заключается в том, что ферромагнитным компонентом является тройной борид $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, сочетающий рекордно высокие значения магнитной энергии и доступность.

Теоретическое значение магнитной энергии составляет $(BH)_{\text{max}} = 64 \text{ МГс}\cdot\text{Э}$, на практике получают не более $50 \text{ МГс}\cdot\text{Э}$, а серийно выпускаемые имеют $(BH)_{\text{max}} < 30 \text{ МГс}\cdot\text{Э}$, т.е. имеется заметный резерв для повышения магнитных характеристик постоянных магнитов, в состав которых входит соединение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Магниты NdFeB имеют широкий диапазон рабочих температур (от $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ до $+150 \text{ }^\circ\text{C}$), некоторые их виды можно использовать вплоть до $200 \text{ }^\circ\text{C}$, однако, при таких температурах понижаются их магнитные характеристики.

Необходимо отметить, что интерметаллид $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ устойчив вплоть до температуры плавления $1180 \text{ }^\circ\text{C}$ [42].

Температурный коэффициент магнитной индукции изменяется от 0,07 до 0,13 ($\%/^\circ\text{C}$).

Испытания на радиационную стойкость (облучение электронами, протонами, нейтронами и др.) магнитов показали, что при относительно невысоких дозах облучения, которые не приводят к существенному нагреву магнитов (выше допустимой рабочей температуры), не происходит изменения магнитных свойств. При высоких дозах облучения, если при этом не происходит механического разрушения магнитов, этот эффект подобен нагреву образцов выше допустимой температуры, что приводит к необратимым изменениям магнитного параметра (уменьшение поля в рабочей точке) и структурным изменениям (при нагреве выше 625K), приводящим к снижению i_{Hc} [43, 44].

Наряду с большим количеством преимуществ у Nd-Fe-B есть и недостатки. Nd-Fe-B имеет низкую температуру Кюри – $T_{\text{c}}=584 \text{ K}$ (для сплава Sm-Co 973 K), выше которой происходит размагничивание. Этим обусловлена невысокая термостойкость, что ограничивает область применения этих магнитов.

Недостатком магнитов из сплава Nd-Fe-B является также невысокая коррозионная стойкость, поэтому их покрывают цинком, никелем, медью или комбинацией этих материалов. Процесс изготовления проводится в отсутствие воздуха в атмосфера инертного газа.

1.3.4 Методы получения магнитных порошков. Сравнительная характеристика

Магнитные порошки из сплава Nd-Fe-B для постоянных магнитов и магнитопластов можно получать методами механического измельчения, водородного диспергирования, быстрой закалки из расплавов и методом комплексной водородной обработки (HDDR-процесс).

Получение магнитов $Nd_2Fe_{14}B$ с максимальным магнитным произведением во многом связано с получением мелкодисперсных, с однородным гранулометрическим составом порошков, обладающих чистой неокисленной поверхностью. Используемые методы механического измельчения сплавов, несмотря на их универсальность, обладают рядом серьезных технико-экономических недостатков: многостадийность процесса, наличие ценного материало- и энергоемкого оборудования, необходимость использования органических растворителей, при помоле, неизбежное загрязнение порошков материалом диспергатора.

Процессы, основанные на механическом измельчении, относятся к категории вредных и экологически грязных из-за запыления цехов.

Высокая вязкость сплава Nd-Fe-B вследствие наличия в нем дендритных выделений железа и высокая склонность порошков этого сплава к окислению, при продолжительном помоле приводит к значительному повышению в них содержания кислорода и при последующем вакуумном спекании магнитных материалов может привести к необратимой потере изделием заданных магнитных характеристик.

В совокупности все эти факторы выдвигают проблему разработки метода диспергирования, который учитывал бы все перечисленные недостатки.

Для соединений Sm-Co и $Nd_2Fe_{14}B$ был предложен более экономичный и технологически эффективный способ диспергирования, основанный на реакции взаимодействия сплава с водородом.

В 1978 году Харрис [45] запатентовал процесс “водородного охрупчивания” как средство получения порошка для производства спеченных магнитов с полимерным связующим на основе системы РЗМ (Ce,Y)-Co (Ni,Fe). Слиток сплава, содержащий, один или несколько РЗМ, Ce или Y, подвергали нагреву в атмосфере водорода при таких температурах и давлениях, при которых, по крайней мере, часть сплава превращается в гидрид, что приводило к растрескиванию сплава с образованием порошка. Затем порошок выдерживали при

температуре, при которой гидрид разлагается. Из полученного порошка изготавливали магниты известными способами с использованием в процессе формования магнитов ориентирования частиц в магнитном поле. Первоначально этот способ был применен к получению магнитов из SmCo_5 .

После того, как были получены постоянные магниты третьего поколения Nd-Fe-B, было показано [46], что водород может быть использован и для диспергирования сплава Nd-Fe-B.

Исследование частиц порошка, полученного этим методом, при использовании сканирующей электронной микроскопии показало, что процесс протекает в две стадии. На первой стадии процесса водородного охрупчивания происходит межзеренное растрескивание, а затем внутризеренное.

Основная часть магнитных порошков из сплава Nd-Fe-B в последнее время производится методом быстрой закалки из расплава. Причем распространен метод strip-casting. Различные варианты закалки из жидкого состояния с последующей обработкой для получения нанокристаллической фазы [10, 11] характеризуются не только высокой производительностью, но и высокой чувствительностью к изменению технологических режимов и состава сплава.

Кристаллизационный отжиг быстрозакаленных сплавов Nd-Fe-B является следующей после распыления технологической операцией, от условий проведения которой во многом зависят структурно-фазовое состояние и магнитные свойства получаемых магнитотвердых материалов.

После кристаллизационного отжига исходного аморфного сплава в технологии производства быстрозакаленных порошков Nd-Fe-B обязательно применяется магнитная сепарация [47, 48]. Цель этой операции - отделить магнитомягкую фракцию, ухудшающую магнитные характеристики порошков Nd-Fe-B. Этим методом получают изотропный магнитный порошок.

Некоторые из таких материалов обладают повышенным, по сравнению с теоретическим, значением остаточной намагниченности. Существенное повышение данного параметра характерно для быстрозакаленных сплавов системы Nd-Fe-B, химический состав которых отклоняется от стехиометрического соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ в сторону уменьшения содержания неодима. Эти сплавы помимо магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ содержат и магнитомягкие фазы Fe_3V и α -железо.

Причиной повышения магнитных свойств этих материалов является обменное взаимодействие магнитотвердой и магнитомягкой фаз на границах зерен. Это взаимодействие может происходить при условии когерентности границ и становится существенным в случае значительной протяженности границ, то есть в случае малого размера зерна.

Наиболее эффективным для изготовления анизотропных нанокристаллических магнитотвердых порошков для магнитопластов является метод HDDR (H- гидрирование, D - диспропорционирование, D- десорбция, R –рекомбинация).

Метод комплексной водородной обработки (HDDR-процесс) включает нагревание сплава Nd-Fe-B в атмосфере водорода до 700-800 °С и затем удаление водорода на стадии вакуумной десорбции. При этом происходит диспропорционирование фазы Nd₂Fe₁₄B в атмосфере водорода согласно реакции: $Nd_2Fe_{14}B + 2,9H_2 \rightarrow 2NdH_{2,9} + Fe_2B + 12Fe$ и рекомбинация соединения Nd₂Fe₁₄B в процессе дегидрирования [49-53].

В результате HDDR-обработки сплава Nd-Fe-B происходит переход грубозернистого материала в анизотропный нанокристаллический порошок, с размерами кристаллитов до десятка нанометров [54, 55].

Порошки, полученные по гидридной технологии, имеют кристаллографическую текстуру и ориентируются во внешнем магнитном поле. В направлении магнитной текстуры магнитопласты обладают максимально высокими значениями магнитных параметров [16,56].

По ряду показателей метод комплексной водородной обработки имеет существенные преимущества перед методом быстрой закалки. Сравнительная характеристика методов получения порошков представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнительная характеристика методов быстрой закалки и водородной обработки сплавов Nd-Fe-B

Метод HDDR	Метод быстрой закалки из расплавов
Анизотропные магнитные порошки, благодаря чему уменьшается вес магнита	Изотропные магнитные порошки
Высокие магнитные характеристики	Магнитные характеристики на 30-40 % ниже, чем у анизотропных HDDR-порошков
Нанокристаллическая структура: размер кристаллитов соответствует размеру одного домена.	Высококоэрцитивное состояние возникает после термообработки.
Снижение степени загрязнения материала, за счет измельчения в водороде	
Варьирование размеров частиц за счет выбора условий водородной обработки	Варьирование размеров частиц за счет изменения скорости вращения распылителя.
Высокий выход годного	Часть материала (до 40 %) возвращается на переплавку
Себестоимость порошка ниже, чем при производстве методом быстрой закалки	Высокая себестоимость порошка

1.3.5 Изготовление постоянных магнитов на основе Nd-Fe-B

Спеченные магниты на основе Nd-Fe-B изготавливаются по обычной технологии порошковой металлургии [5]. Данная технология применяется и для производства магнитов на основе Sm-Co. Одним из недостатков спеченных магнитов является высокая хрупкость изделий, которая сочетается с высокими энергозатратами и длительностью производственного цикла. Также данным методом можно изготавливать изделия простых форм: призма, диск, кольцо.

При работе спеченных постоянных магнитов в переменных магнитных полях, из-за возникновения вихревых токов, происходит значительный нагрев магнитов, что может привести к частичному размагничиванию [37].

Полимерные постоянные магниты (магнитопласты) изготавливаются из смеси порошка и связующей полимерной компоненты. Этот вид магнитных материалов имеет существенные преимущества по сравнению с обычными металлокерамическими или керамическими магнитами, получаемыми спеканием, среди которых можно отметить высокую восприимчивость и стабильность магнитных свойств, большой срок службы, меньшие издержки при изготовлении, возможность получать изделия сложной формы с высокой точностью соблюдения заданных размеров, хорошую механическую прочность и пластичность, большую устойчивость к коррозии, меньший вес по сравнению со спеченными магнитами.

В производстве постоянных магнитов, направление магнитопластов является наиболее динамично развивающимся. Изменение динамики темпов производства РЗМ магнитопластов можно проследить по диаграмме на рисунке 4, отражающей мировое производство соответствующего порошка Nd-Fe-B по годам, начиная с 1994 года по 2008 год. Из диаграммы видно, что по сравнению с 2003 годом, мировое производство РЗМ порошка для магнитопластов, к 2008 году удвоилось.

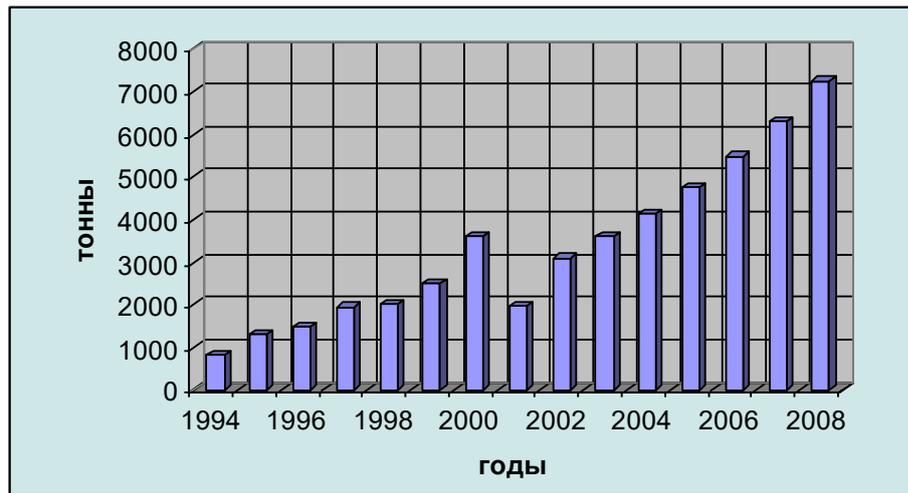


Рисунок 4 - Мировое производство РЗМ порошка для магнитопластов в тоннах по годам

В состав композитов для магнитопластов, как правило, входят: магнитотвердый порошок (90-95 масс.%), полимерное связующее (2-9 масс.%), полимерные добавки, улучшающие технологические и служебные характеристики материала (до 1 масс. %) [57-62]. Однако в связи с большой объемной долей полимерной связки (до 60 об. %), магнитопласты имеют более низкие значения магнитных характеристик по сравнению со спеченными магнитами, в которых 100 % объема материала приходится на магнитную составляющую [58]. Поэтому применение магнитопластов более предпочтительно в том случае, когда форма готового изделия исключает возможность его получения методом спекания. Например, по технологии литья под давлением (экструзии) пластической массы можно получать многополюсные магниты сложной формы, ориентированные под разными углами, тогда как методом спекания это неосуществимо.

Некоторое снижение магнитных характеристик магнитопластов – остаточной индукции и максимального энергетического произведения, за счет уменьшения плотности вызванного наличием полимера, компенсируется улучшением магнитных характеристик материала на единицу объема за счет снижения массы [63].

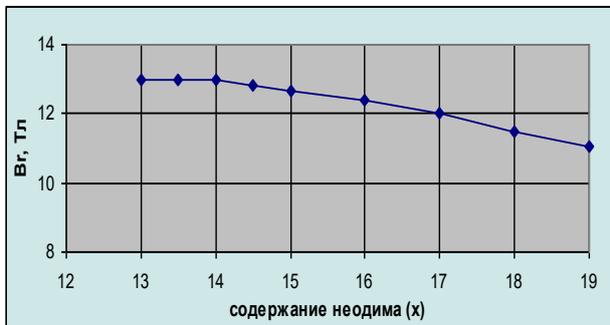
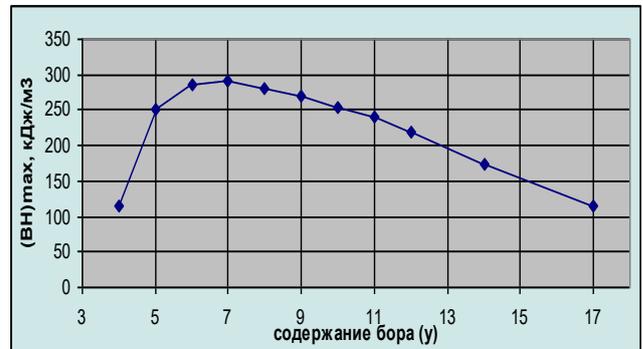
Все магнитопласты, обладают меньшим моментом инерции, что делает их использование, например, в качестве активных роторов для быстро разгоняемых синхронных двигателей, весьма перспективным.

Малый размер частиц анизотропных порошков Nd-Fe-B (полученных по технологии HDDR) и их взаимная изоляция полимером приводят к повышению электрического сопротивления магнитопласта, в то время как в спеченных материалах (металлокерамика) отдельные зерна спекаются, и электропроводность полученного материала мало отличается от металлического сплава. Высокое электросопротивление магнитопластов ведет к уменьшению

потерь на вихревые токи, что вызывает уменьшение нагрева электрических машин, увеличивая их динамические характеристики и срок службы.

1.3.6 Влияние состава сплава на магнитные свойства

При исследовании влияния состава сплава (изменение содержание неодима и бора) на свойства спеченных магнитов было установлено, что остаточная индукция (B_r) зависит от концентрации неодима и бора незначительно, а коэрцитивная сила (jH_c) – в большей степени (рисунок 5). Заметное уменьшение магнитной энергии $(BH)_{max}$ при низком содержании неодима и бора в основном обусловлено быстрым снижением величины jH_c .



а)

б)

Рисунок 5 – Зависимость коэрцитивной силы jH_c , остаточной индукции B_r и магнитной энергии $(BH)_{max}$ в магнитах из сплава Nd-Fe-B от содержания неодима (а) и бора (б)

Легирующие элементы, которые вводятся в сплав Nd-Fe-B, либо занимают наиболее энергетически выгодные узлы в решетке основной магнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, влияя на параметры решетки, химические и магнитные свойства, либо располагаются по границам зерен. Они способствуют образованию новых фаз или подавляют образование некоторых фаз тройной равновесной системы Nd-Fe-B.

Магнитные порошки, получаемые методом HDDR, из сплавов Nd-Fe-B с целью повышения коэффициента анизотропии дополнительно легируют галлием, цирконием, кобальтом, ниобием и другими элементами. Заявленные в патентах составы сплавов для получения таких порошков включают десятки элементов и диапазон концентраций их в сплаве составляет от 0,001 ат.% до 10-15 ат.% [64, 65].

Например, фирмой Aichi Steel Co. запатентован сплав, имеющий состав, ат.-%: Nd 11,0-15,0; Co 0,001-20,0; B 5,5-8,0; Ga 0,1-1,0; Nb 0,1-6,0; Fe-остальное. Сплав может содержать 0,001-5,0 ат.% одного и более элементов (в сумме) из группы: Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, Jn, Sn, Ta, Pb, Si, Al, Ge, Cu, Ni.

В реально используемых сплавах количество легирующих добавок существенно меньше – три или четыре, а пределы концентрации их более узкие [65-78].

Согласно исследованиям [79,80] при введении кобальта в сплав $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и увеличении его концентрации возрастает температура Кюри материала на 200 К [81-83]. Помимо этого, легирование кобальтом обеспечивает защиту от коррозии в кислой среде, атмосферной коррозии и коррозии при контакте с соленой водой и паром [84]. Однако с увеличением содержания кобальта увеличивается размер зерна в фазах $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и α -железа [81], что отрицательно сказывается на коэрцитивной силе. При увеличении содержания бора в сплавах Nd-Fe-B- C_x , коэрцитивная сила восстанавливается при введении Co, например, температурный коэффициент магнитной индукции сплава $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{66}\text{Co}_{17}\text{B}_7$ в области температур 20-100 °C составил – 0,02 %/град (для системы Nd-Fe-B без кобальта - 0,03 %/град). Было выяснено также, что комбинированная добавка кобальта и алюминия к системе Nd-Fe-B улучшает магнитные свойства, особенно в области низких содержаний бора, а также улучшает термические свойства магнитов.

Авторы [85] исследовали влияние легирующих добавок Co, Ga, Zr на кинетику фазовых переходов в сплаве $\text{Nd}_{12,6}\text{Fe}_{81,6}\text{B}_6$. При обработке (рис.6 [86]) сплавов с этими добавками обнаружено, резкое повышение i_{Hc} (пик) при увеличении времени рекомбинации (на начальных стадиях рекомбинации), после прохождения пика Hc плавно уменьшается (рисунок б), однако увеличение Br при этом происходит незначительно.

Типичная картина изменения коэрцитивной силы в зависимости от продолжительности рекомбинации наблюдается для материалов системы Nd-Fe-B, полученных HDDDR-обработкой [85]. При Solid-HDDR-обработке (в условиях без растрескивания) величина пика H_c ниже, чем в обычном процессе.

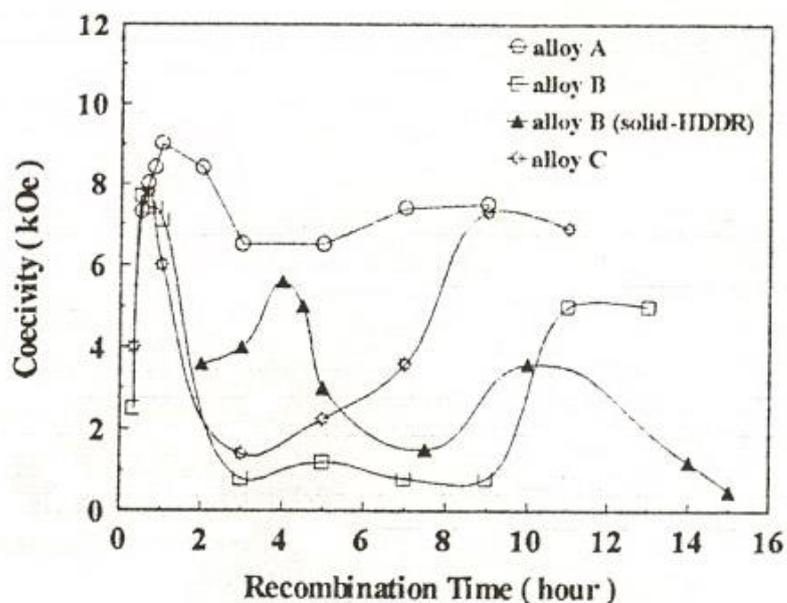


Рисунок 6 – Коэрцитивная сила по насыщению, как функция, зависящая от времени рекомбинации сплавов, где сплав А ($Nd_{12,6}Fe_{81,4}B_6$), сплав В ($Nd_{12,6}Fe_{81,3}B_6Zr_{0,1}$) и С ($Nd_{12,6}Fe_{68,8}Co_{11,5}B_6Ga_{1,0}Zr_{0,1}$)

Добавки Nb и Co приводят к повышению остаточной индукции (~ на 6 %) из-за замедления скорости рекомбинации, за счет чего на стадии диспропорционирования образуется легированный борид $(Fe,Nb)_2H$ [87].

В магнитных материалах Nd-Fe-B при увеличении содержания ниобия уменьшается средний размер зерна фазы α -железа, в результате чего увеличивается коэрцитивная сила [81]. Исследования [88] показали, что атомы ниобия образуют межзеренную аморфную прослойку, которая разрушает обменное взаимодействие между зернами магнитных фаз.

Наряду с ниобием, введение молибдена, вольфрама, ванадия, титана увеличивают коэрцитивную силу за счет образования мелкодисперсных боридов по границам зерен, которые предотвращают рост зерен [89].

Введение галлия в сплав $Nd_2Fe_{14}B$ способствует повышению температуры Кюри материала. Также присутствие галлия существенно влияет на намагниченность насыщения. При его введении нарушается обменное взаимодействие между зернами нанокompозита, т.к. образуется немагнитная аморфная прослойка за счет чего улучшается магнитная изоляция

зерен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в сплавах системы Nd-Fe-B, что приводит к повышению коэрцитивной силы этих материалов [90]. При добавке 0,2 % Ga увеличение коэрцитивной силы объясняется тем, что сдерживается рост зерна и увеличивается степень анизотропии в рекомбинированных зернах. А совместная добавка Ga с Nb усиливает магнитные свойства [87].

Добавка Zr (0,1 %) способствует повышению коэрцитивной силы, которое сопровождается понижением B_r . Это явление объясняется сдерживанием роста зерна вследствие образования ZrB_2 . При добавке Zr повышается температура начала диспропорционирования, а одновременное добавление Zr и Dy к сплавам Nd-Fe-B повышает H_c и степень анизотропии материала. При высоких температурах рекомбинации (выше 800°C) наблюдается резкое увеличение скорости роста зерна, за счет чего уменьшается H_c [91].

Многие исследователи в качестве легирующей добавки вводят алюминий, который способен увеличивать коэрцитивную силу магнита. Мессбауэровские исследования [80] показали, что атомы алюминия замещают атомы железа в решетке сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Легирование сплава такими редкоземельными элементами, как диспрозий и тербий, существенно (в 2-4 раза) увеличивает iH_c , за счет увеличения поля анизотропии и улучшения структуры границ зерен, однако это приводит к снижению B_r и $(BH)_{\text{max}}$.

Необходимо отметить, что коэрцитивную силу (H_c) также можно повысить путем увеличения продолжительности стадии рекомбинации при HDDR-обработке.

1.3.7 Пути повышения магнитных свойств

Повысить магнитные свойства, помимо введения легирующих добавок, возможно путем совершенствования технологического процесса изготовления магнитов путем: сведения к минимуму степени окисления материала в технологическом процессе и содержания балластной боридной фазы типа $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$; уменьшения таких вредных примесей, как редкоземельные металлы (кроме неодима, диспрозия и тербия), кальций, азот и др., увеличения локальной коэрцитивности вблизи границ зерен и полюсов магнитов, улучшения текстуры магнитов, создания заданной магнитной текстуры, отличной от однородной и обеспечивающей положительный эффект в составе магнитной системы.

Все перечисленные условия накладывают повышенные требования, как к чистоте исходных шихтовых материалов, так и к чистоте рабочих газов (аргона, азота, гелия), особенно для случая использования их в качестве охлаждающей и защитной атмосферы.

1.3.8 Коррозионная стойкость магнитных материалов на основе Nd-Fe-B

Существенным фактором, который ограничивает сферу применения постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B, является их высокая склонность к коррозии под воздействием влаги (рисунок 7). Одним из путей повышения коррозионной стойкости постоянных магнитов этого класса является использование защитных покрытий [92-94].



Рисунок 7 – Спеченный магнит $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ подвергнутый испытанию на коррозионную стойкость в течение 158 дней при $T=85\text{ }^{\circ}\text{C}$

Легирование материала NdFeB диспрозием, кобальтом, ниобием, ванадием, галлием (иногда дополнительно вводят хром и никель), ведет к улучшению коррозионной стойкости и стабильности магнита при рабочих температурах. Эти модифицированные магниты могут быть использованы до температур $+220\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Однако введение вышеперечисленных легирующих добавок не всегда возможно из-за существенного уменьшения остаточной магнитной индукции и энергетического произведения. Поэтому лучше всего использовать защитные покрытия. Применительно к магнитам Nd-Fe-B в промышленности используются покрытия различных химических составов. К ним относят лакокрасочные (чаще на базе эпоксидных лаков), гальванические (Ni, Zn, Sn, Cu, Cd – одно или многослойные и сочетание этих элементов), полученные напылением (Al, TiN и др.) покрытия. В настоящее время нет определенного мнения о предпочтительности использования того или иного покрытия также, как и метода его нанесения на магниты. Это связано, видимо с тем, что еще мало исследованы физико-химические процессы, происходящие на поверхности магнита в процессе осаждения защитного покрытия, поэтому выбор ведется эмпирически.

При этом не учитываются химический и фазовый состав, морфология покрываемой поверхности магнита. Поэтому следствием этого может быть отслоение покрытия в процессе эксплуатации даже на магнитах, успешно прошедших предварительные ускоренные испытания. Чаще всего в публикациях, посвященных этому вопросу, сообщается, что в относительно не жестких условиях (при умеренной влажности до 90% и температуре до 375 К) используются эпоксидные лаки, а при более жестких (при относительной влажности более 90 % и температуре более 375 К) – гальванические никелевые покрытия.

Окраска магнитов и покрытие эпоксидной смолой хороши в качестве защиты от окисления, но добавляют лишний слой между магнитом и другими частями изделия. Этот слой вызывает дополнительное магнитное сопротивление. Покрытия никелем и цинком наиболее выгодны из-за возможности нанесения слоя очень малой толщины. Никель особенно эффективно защищает магнит от воздуха и влажности благодаря своей герметичности. Кроме того, это один из наиболее дешевых методов защиты от окисления. Как правило, толщина покрытия никелем не превышает 15-20 мкм.

Авторами работы [95] установлено, что наиболее эффективны покрытия, полученные путем диссоциации тетракарбонила никеля. Покрытия, нанесенные методом электронно-лучевого напыления (Al) также обладают высоким защитным действием, но, в этом случае вероятно наличие непокрытых участков (раковины, поры, теневые зоны). Электролитические покрытия (Ni, Zn, Sn-Bi) менее эффективны. Особенностью этих покрытий является то, что для повышения их защитного действия, а также стабильности магнитных характеристик необходимо проведение термической обработки покрытых магнитов.

Наилучшую сопротивляемость при климатических испытаниях, проявили следующие двухслойные покрытия: цинк-фосфатное + эпоксидное, Ni+Zn, Ni+Sn. При нанесении покрытий следует обращать внимание на качество подготовки поверхности магнитов (в первую очередь, галтовка, обезжиривание, электрополировка, травление), а также предусматривать мероприятия по предотвращению гидрирования магнитов в технологическом процессе. Хотя редкоземельные магниты не предназначены для эксплуатации в водородосодержащей среде, тем не менее, проводились испытания на наводороживание. Наибольшую стойкость в газовой среде, содержащей 50 % водорода и 50 % гелия, при комнатной температуре и атмосферном давлении имели магниты с покрытиями Ni+Cu+Ni или Cd [44].

1.4 Комплексная водородная обработка (HDDR-процесс)

В 1989 году Такешита и Накаяма предложили новый метод водородной обработки HDDR-процесс (гидрогенизация-декомпозиция-десорбция-рекомбинация). Схематичное представление этой технологии изображено на рисунке 8.

HDDR-процесс состоит из 4-х основных стадий (рисунок 8):

На 1-ой стадии происходит абсорбция водорода границами зерен, обогащенных неодимом при комнатной температуре [96];

На 2-ой стадии в атмосфере водорода при повышении температуры до 750-900 °С происходит процесс разложения $Nd_2Fe_{14}B$ на $NdH_{2\pm x}$, α -Fe и Fe_2B ;

На 3-ей стадии в процессе вакуумирования при 750-900 °С водород десорбируется из этих соединений;

На 4-ой стадии при снижении температуры в вакууме $NdH_{2\pm x}$, α -Fe и Fe_2B рекомбинируют, формируя новые частицы фазы $Nd_2Fe_{14}B$.

В результате этих переходов изменяется микроструктура: крупные зерна превращаются в субмикрзерна (0,3-0,5 мкм, размеры которых сопоставимы с размерами магнитных доменов) в результате чего магнитные характеристики значительно повышаются.

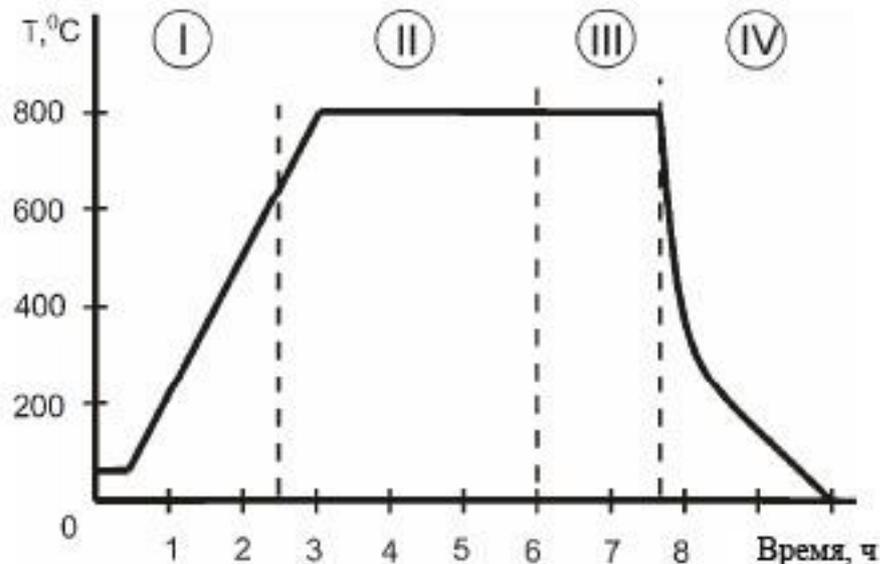


Рисунок 8 – Схематичное представление HDDR-обработки [97]

На 1-ой стадии при комнатной температуре водород проникает в слиток Nd-Fe-B (при условии, что он не окислен). Этот абсорбционный процесс состоит из 2 стадий: абсорбция водорода границами зерен, богатых неодимом, затем абсорбция матричной фазой $Nd_2Fe_{14}B$, за

счет чего происходит растрескивание материала с превращением его в рыхлый порошок с размером частиц, соответствующим размеру зерен в исходном слитке (50-350 мкм).

Условия низкотемпературного гидрирования (I стадия) у разных авторов сильно различаются: в работе [98], например, указывается, что $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{2,7}$ формируется при комнатной температуре и давлении в 50 атм.; в работе [99] полагают, что $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_5$ образуется при комнатной температуре и давлении водорода около 20 атм. с небольшим подогревом.

В [86] абсорбция водорода активизируется при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и при давлении водорода 2 атм. в результате чего получается гидрид $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$. Вышеупомянутые авторы подчеркивают, что водород поглощается на первой стадии (рисунок 6) и может начать десорбироваться в интервале температур от $200\text{ }^\circ\text{C}$ до $400\text{ }^\circ\text{C}$ и процесс десорбции закончится при $650\text{ }^\circ\text{C}$ [97]. Поглощение водорода на второй стадии, происходит в интервале от $650\text{ }^\circ\text{C}$ до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Результатом является разложение материала на высокодисперсную смесь $\text{NdH}_{2\pm x}$, $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_2B [100, 101] по реакции: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + (2\pm x)\text{H}_2 \leftrightarrow 12\alpha\text{-Fe} + 2\text{NdH}_{2\pm x} + \text{Fe}_2\text{B} + \Delta\text{H}$

На 3-ей и 4-ой стадиях при десорбции водорода в вакууме при температуре $\sim 820\text{ }^\circ\text{C}$ [97, 102], гидрид неодима ($\text{NdH}_{2\pm x}$) становится термодинамически неустойчивым и диссоциирует на неодим и водород. Затем неодим рекомбинирует с другими составляющими с образованием более устойчивой исходной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с размером кристаллитов 0,3 мкм. Исходный размер зерен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ составлял 50-350 мкм [97].

Однако Накамура и др. [103] установили, что при высокой скорости вакуумирования, гидрид неодима ($\text{NdH}_{2\pm x}$) диссоциирует до начала рекомбинации из-за недостаточно высокой скорости диффузии атомов металла. Это приводит к получению изотропного материала.

Авторы [103] предложили диаграмму давление-температура-состав (рисунок 9), на которой приведены области существования стабильных фаз (области 1, 2, 3 на рисунке в кружке) и границы, в которых происходят фазовые превращения системы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}\text{-H}_2$.

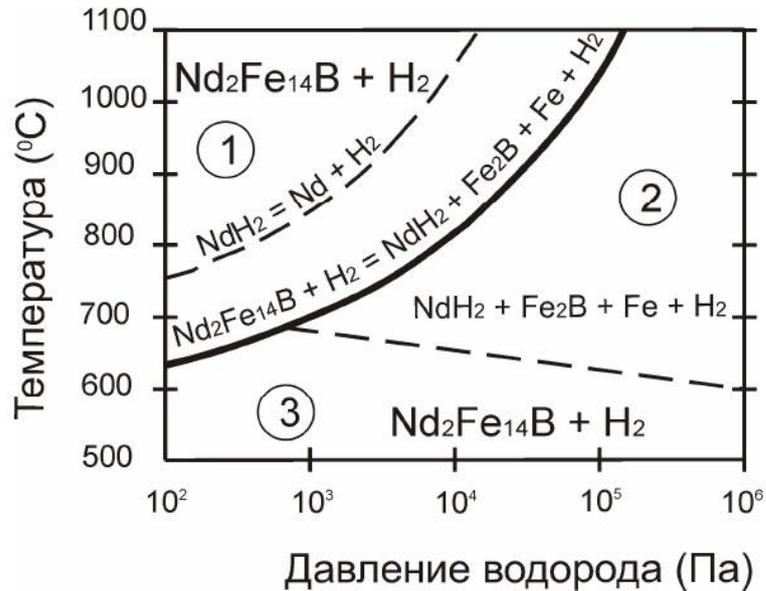


Рисунок 9 – Диаграмма HDDR- процесса получения порошков $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в координатах температура-давление водорода [103]

- 1) Стабильная исходная фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$;
- 2) Стабильная диспропорционированная смесь NdH_{2+x} , $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_2B ;
- 3) Фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ – существует из-за неблагоприятной кинетики реакции диспропорционирования.

Жирная сплошная линия на рисунке 9 обозначает границы области диспропорционирования и рекомбинации. Согласно [104], в обычной гидридной технологии (рис.6) материал Nd-Fe-B последовательно проходит все области (3→2→1) (см. рисунок 9). При десорбции, чтобы предотвратить диссоциацию гидрида (NdH_{2+x}), рекомендуется не переходить за пунктирную линию, т.е. проводить процесс чуть ниже нее, а последующую рекомбинацию выше жирной сплошной линии [103].

1.4.1 Варианты HDDR-процессов

На рисунке 10 приведена схема общепринятого процесса HDDR-обработки: нагрев в среде водорода до 800 - 900 °C (1-ая стадия), изотермическая выдержка при давлении водорода порядка 600 мм рт.ст. (2-ая стадия) в течение 2 часов, изотермическое вакуумирование в течение часа (3-я стадия) и быстрое охлаждение в вакууме (стадия 4). Важно, что на первых двух стадиях необходимо поддерживать давление постоянным (вне зависимости от того

абсорбирует или десорбирует материал водород), чего можно добиться путем продувки камеры водородом [103, 104].

Есть серия публикаций, посвященная усовершенствованию этого способа: предлагается контролировать скорости фазовых превращений, за счет чего можно регулировать свойства получаемого порошка Nd-Fe-B [103].

Авторы [105-107] предложили способ, который состоит из комбинации термообработок, когда давление водорода приближается к давлению диспропорционирования и давлению начала рекомбинации (давление на пограничной жирной линии перехода областей 2 → 1 на рисунке 10. Данный метод отличается от обычной технологии HDDR-обработки более строгим контролем давления водорода во время прохождения всех стадий процесса.

Предложен еще один вариант HDDR-обработки, обозначаемый зарубежными авторами как Solid-HDDR обработка или S-HD-DR- обработка (схематичное изображение представлено на рисунке 8).

Технология Solid-HDDR позволяет получать мелкие магниты без образования трещин. Она включает в себя: нагрев в вакууме до температуры 800-900 °С, гидрогенизацию при заданной температуре и давлении водорода 600 мм рт.ст. (время выдержки 15-180 мин.), медленная рекомбинация при температуре 900 °С (после гидрогенизации давление водорода составляет ниже 75 мм рт.ст.) в течение 30 мин. Последующая стадия десорбции длится 5 минут [108].

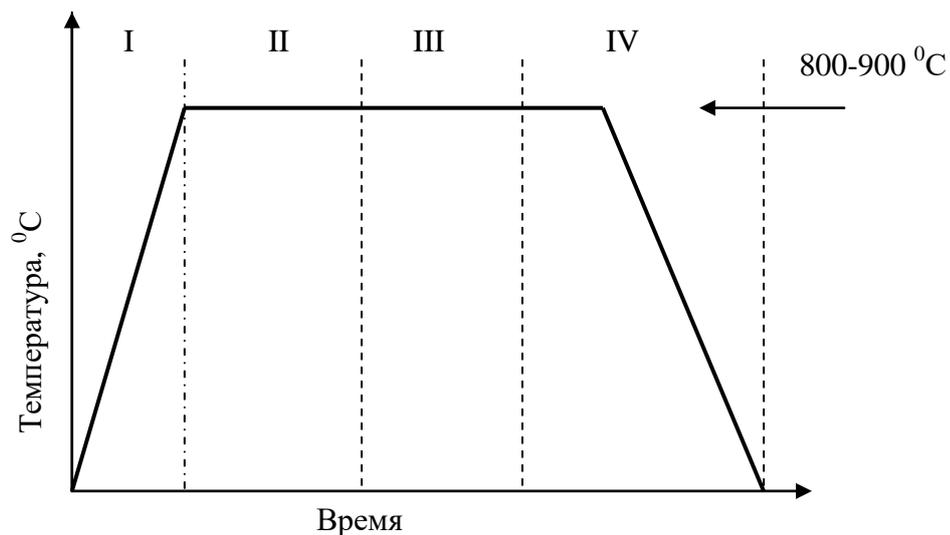


Рисунок 10 – Схематичное представление процесса S-HD-DR: I – Нагрев в вакууме до температуры 800-900 °С, II – Solid – диспропорционирование $P_{H_2}=750$ мм рт.ст., III – медленная рекомбинация при парциальном давлении $P_{H_2}=75$ мм рт.ст., IV - полная десорбция в вакууме

Мишима, Хамада и др. [87] предложили технологию динамического HDDR-процесса, которую назвали d-HDDR. Схематичное изображение процесса указано на рисунке 11.

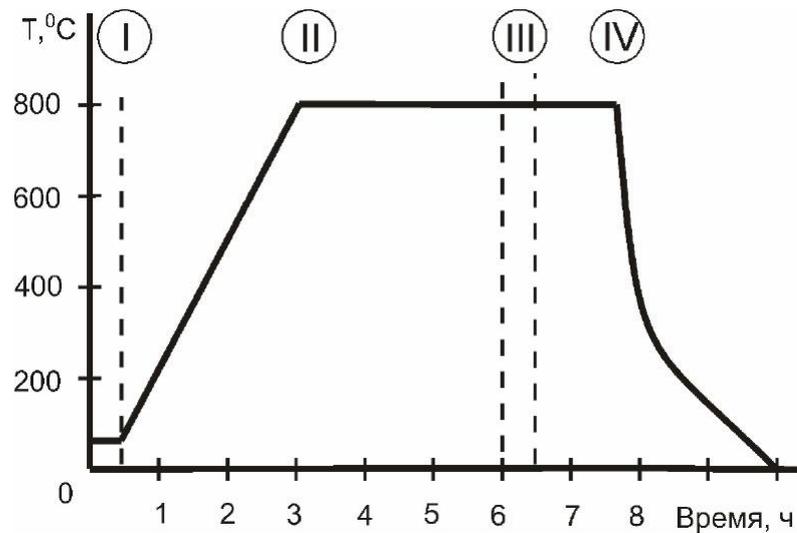


Рисунок 11 – Динамичный d-HDDR-процесс [87]

Предложенный процесс состоит из четырех стадий. На I-стадии происходит гидрирование исходного слитка при давлении 750 мм рт.ст., в результате чего образовывается гидрид Nd-Fe-B. На II-стадии образовавшийся гидрид диспропорционирует при температуре 810 °С на три фазы при постоянном пониженном давлении водорода ~75 - 188 мм рт.ст. Причем на этих двух стадиях водород в систему необходимо подавать порциями. На III –стадии водород частично удаляют из диспропорционированной смеси до остаточного давления водорода ~ 38 мм рт.ст., при этом начинается реакция рекомбинации, а на IV-стадии водород полностью удаляют из рекомбинированного материала вакуумированием [87].

Китайскими учеными [109] предложен способ, в котором гидрирование проводится при температуре 500 °С в течение 2 часов, а дегидрирование при 730 °С и давлении водорода менее $7,5 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. При соблюдении этих технологических параметров авторы получили хорошие магнитные свойства.

Чапман [110] предлагает диспропорционирование проводить при 800-860 °С в течение 15-120 мин., давление водорода при этом должно составлять примерно 600 мм рт.ст.

В материалах корпорации Magnequench и Sumitomo Sp.Met. [111] приведен следующий режим получения анизотропного порошка марки MQA-T: подача водорода в аппарат производится при комнатной температуре, нагрев осуществляется в течение 1 часа до 750-900 °С, выдержка при указанной температуре и давлении водорода 1,0 атм. в течение 1-3 часов, дегидрирование с откачкой водорода при заданной температуре в течение 1 часа; при остаточном давлении 10^{-2} мм рт.ст. аппарат заполняется аргоном и охлаждается.

Маккей [111,112] HDDR-обработку проводит следующим образом: в аппарат на холоду подается водород до давления 750 мм рт.ст., затем осуществляется нагрев до температуры 750-900 °С и делается выдержка в течение 3 часов с поддержанием давления. Десорбция и рекомбинация проводится при той же температуре и давлении 0,01 мм рт.ст. в течение 1 часа. Путем повышения температуры или давления можно ускорить гидрирование, контролируя скорость охлаждения или оптимизируя рекомбинацию для получения приемлемой коэрцитивной силы.

В патентных материалах Aichi Steel Co [64] предлагается проводить процесс гидрирования на холоду, “второе гидрирование” (так указано в тексте) при температуре 700-860 °С и давлении водорода 150-450 мм рт.ст. Условия дегидрирования не сообщаются.

Как видно из представленных выше вариантов осуществления HDDR-обработки, параметры процесса у разных авторов сильно различаются между собой и зачастую достаточно противоречивы. Причины таких различий в литературе не обсуждаются, поэтому продолжение исследования закономерностей получения порошка на основе сплава Nd-Fe-B для выбора оптимальных условий проведения HDDR- процесса остается чрезвычайно актуальной задачей.

1.4.2 Аппаратурное оформление HDDR-обработки сплавов

Большинство опубликованных работ, посвященных изучению процессов HDDR и свойств получаемых порошков, выполнялись с количествами материала в несколько грамм и вопросы аппаратуры для таких количеств проблем не вызывали. При увеличении загрузки до 0,5-1,0 кг уже пришлось преодолевать трудности, связанные с проблемами теплопередачи на стадии рекомбинации, т.к. теплопроводность порошка сплава Nd-Fe-B составляет ~0,5 Вт/м·град., а для осуществления процесса дегидрирования при рекомбинации, в зону реакции нужно подводить большое количество тепла – 200 кДж/моль Nd (48 ккал/моль Nd), что возможно лишь при большом градиенте температуры по сечению загрузки или при уменьшении объема (толщины слоя), поэтому при большой разовой загрузке в аппарате ретортного типа не удавалось реализовать оптимальные условия [113].

По крайней мере, в двух (из доступных) источниках [113, 114] для дегидрирования были применены вращающиеся вакуумные печи с большой площадью контакта порошка с греющей поверхностью.

В НПФ ООО “Эрга” разработана проходная водородная печь для HDDR-обработки сплавов системы Nd-Fe-B. Конструкция этой печи позволяет проводить водородную обработку

без отключения термической камеры на время остывания обработанного материала перед выгрузкой и новой загрузкой [115, 116].

В докладе [117] приведено описание установки, в которой гидрирование при постоянном давлении водорода осуществляется с приложением вибрации и использованием шаров для измельчения. Все процессы осуществляются в одном барабане без перезагрузки.

В Германии фирмой “NKE Powder Technology GmbH” разработана установка “HD 200”, которая позволяет измельчать материал под действием водорода. Схема установки представлена на рисунке 12. Особенностью этой установки является вращающаяся камера, которая позволяющая добиться наибольшего контакта порошка с поверхностью барабана и гомогенности во время проведения процесса. Камера размещена в неподвижном внешнем корпусе. Вращение осуществляется при помощи магнитной муфты.

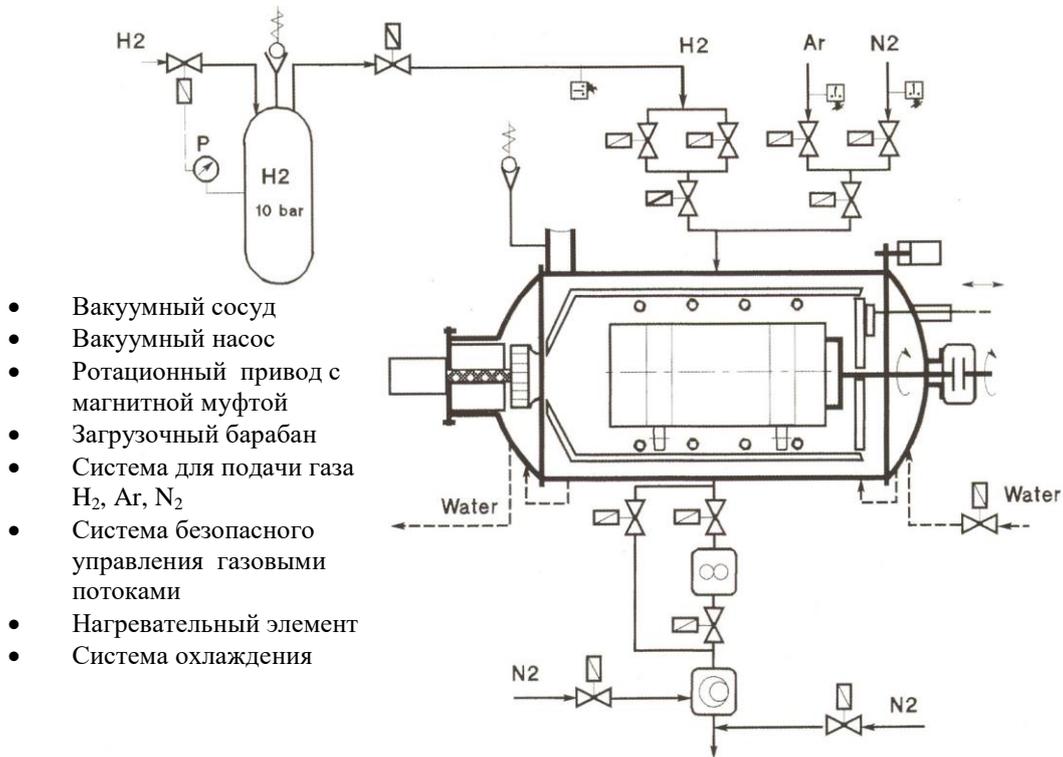


Рисунок 12 – Схема установки “HD 200”

Сведения о том, как решили задачу обеспечения необходимой скорости подвода и отвода тепла при осуществлении процесса на установке HD-200 в литературных источниках отсутствуют.

1.5 Производство магнитопластов

1.5.1 Характеристика магнитов

В последние годы при производстве постоянных магнитов широкое распространение получили композиционные материалы, состоящие из магнитотвердого наполнителя и полимерного связующего, которые получили название магнитопласты.

В России промышленное производство магнитопластов постепенно развивается, но не так стремительно, это тормозит разработку теории формирования заданной структуры и свойств, научные основы технологии, а также выпуск необходимого современного оборудования для формирования изделий различной конфигурации.

В России промышленное производство высоконаполненных магнитотвердых магнитопластов практически отсутствует, и в этой области страна значительно отстает от передовых промышленно развитых стран. Производственное освоение эффективной технологии производства магнитопластов в значительной степени сдерживается недостаточностью теоретической базы, определяющей закономерности формирования эксплуатационных и технологических свойств высоконаполненных магнитопластов и отсутствием необходимого оборудования и дешевой сырьевой базы.

В зависимости от физических свойств связующего полимера, магнитопласты могут быть жесткими, пластичными (термопласты) и эластичными (магнитоэласты).

В качестве наполнителя используются ферриты, сплавы редкоземельных магнитотвердых материалов. В качестве связующего применяются различные полимеры: полиамиды, полиолефины, фенольные и эпоксидные смолы.

Преимуществами магнитопластов перед спеченными магнитами являются более простая, доступная, высокопроизводительная и дешевая технология изготовления, стойкость к коррозии и, соответственно, большой срок службы, возможность изготовления изделий сложной формы с высокой точностью размеров (размеры с допусками по 3-4 классу) и со сложной конфигурацией магнитных свойств.

В таблице 3 приведены сравнения удельной стоимости (стоимость за единицу энергии) спеченных магнитов и магнитов из магнитопластов на основе сплавов Nd-Fe-B по данным, приведенным в рекламном проспекте Тульского завода постоянных магнитов [118].

Таблица 3 – Удельная стоимость спеченных магнитов и магнитопластов на основе сплавов Nd-Fe-B

Наименование магнита Nd-Fe-B	Плотность, г/см ³	Максимальная рабочая температура, °С	Магнитная энергия, МГс·Э	Удельная стоимость, руб/МГс·Э
Спеченные	7,4-7,5	200	От 28 до 52	50,0-100,0
Магнитопласты	5,0-6,0	150	От 5 до 12	100,0-150,0

Магнитопласты из порошков Nd-Fe-B на полимерной основе изготавливают по тем же технологиям, и используют такое же оборудование, что и для переработки пластических масс [16,56,118]. По способу производства магнитопласты классифицируют на прессованные [57, 59, 63, 119 -121], экструзионные [58, 60-62], литые [56, 62, 122-124], каландрованные [56, 60-62].

Типичные доли наполнителя в магнитопластах различного изготовления следующие: прессованные под давлением – 78...80%; экструзионные 65...80 %; литые 60...68 %; каландрованные 65 %.

Сравнительная характеристика этих технологий производства магнитопластов дана в обзорах [125, 126]. Перспективы производства и областей применения магнитопластов описаны в работах [127, 128].

1.5.2 Методы изготовления магнитопластов

Наиболее распространенной в практике является технология, включающая получение порошка магнитного материала, введение в порошок связки путем механического смешивания и формования магнитов в ориентирующем магнитном поле [126].

Наиболее распространенным способом производства композиционных материалов является механическое смешивание [131]. Измельчение наполнителя производится в полимере с целью получения однородной смеси компонентов, но при производстве магнитопластов с содержанием магнитного наполнителя более 90 % применение этого метода затруднено, особенно при применении высокодисперсных частиц, которые могут образовывать агломераты, по этой причине не достигается равномерного распределения наполнителя по объему композиционного материала.

Применяемые методы механического смешивания не позволяют получить композиции на основе полимерных связок с низким показателем текучести материала.

В настоящее время разработаны методы микрокапсулирования порошка магнитного материала с использованием высокоскоростных смесителей, разрушающих агломераты частиц наполнителя. Суть метода состоит в применении высокоэффективной полимерной связки, обеспечивающей оптимальные механические и магнитные параметры при минимальном ее содержании, благодаря использованию оригинальной технологии введения полимерной связки и формования магнитов в магнитном поле [132].

Из отечественных разработок представляют несомненную ценность работы Института материаловедения и эффективных технологий ИМЭТ [133], основанные на реализации принципов микрокапсулирования и самоорганизации структуры, а также Института химической физики РАН – метод полимерного осаждения.

Отмечаются существенные недостатки этих методов – метода осаждения полимера на поверхность наполнителей из раствора и метода полимеризационного наполнения. Они заключаются в образовании в системе устойчивых агрегатов, которые трудно поддаются процессу диспергирования; происходит капсулирование не отдельных частиц, а их агрегатов, что заставляет вводить в композицию специальные дезагрегирующие добавки.

Учеными Саратовского Технологического университета предложен способ поликонденсационного наполнения [134-140]. Способ заключается в замене фенолформальдегидного олигомера (смолы ФФС) на смесь мономеров фенола и формальдегида с катализатором NaOH. Пропитанный этой смесью магнитный наполнитель подвергается термообработке, при которой происходит синтез полимерного связующего как в структуре частиц наполнителя, так и на их поверхности. В результате поликонденсационного наполнения одновременно происходят синтез полимерного связующего на частицах магнитного наполнителя и стабилизация капсулированных частиц в объеме магнитопласта, т.е. синтез и стабилизация частиц магнитного наполнителя в полимерной матрице протекают одновременно.

В публикациях по способам производства магнитопластов не рассматриваются вопросы по созданию покрытий, предотвращающих наводороживание и коррозию, что является существенным фактором, который ограничивает сферу применения постоянных магнитов.

1.5.3 Новые разработки мировых производителей магнитопластов

Daido Steel Co., Ltd. и Magnequench, Inc. разработали и получили два типа новых высокоанизотропных магнитопластов на основе соединения NdFeB - высокоэнергетичный и высокотемпературный. Высокоэнергетичный образец обладает рекордным на сегодняшний день значением энергетического произведения $(BH)_{max} = 22 \text{ МГс} \cdot \text{Э}$, что на 10 % превосходит

соответствующее значение для материалов, используемых в настоящее время при производстве компьютерных жестких дисков. Следует отметить, что новый материал имеет рабочую температуру 100 °С, что на 20 °С выше температурного предела других аналогов. Высокотемпературный образец может использоваться при высоких температурах вплоть до 120 °С и обладает энергетическим произведением 17 МГс·Э (соответствует свойствам применяемых в настоящее время магнитных материалов) [141].

1.6 Основные выводы из анализа литературы. Постановка цели и задачи работы

Несмотря на достигнутый прогресс за последние 50 лет после открытия группы магнитотвердых материалов в понимании природы высококоэрцитивного состояния, а также совершенствовании технологических процессов, многие вопросы остаются не до конца выясненными. Например, какова роль влияния ряда легирующих элементов и параметров термической и термомеханической обработки на природу высококоэрцитивного состояния, влияние особенностей проведения процесса HDDR-обработки на уровень магнитных свойств, особенности формирования высококоэрцитивного состояния при обработке водородом сплава Nd-Fe-B и др.

Итак, для успешного освоения технологии получения анизотропных нанокристаллических порошков системы Nd-Fe-B необходимо понять причины больших различий условий водородной обработки, наблюдаемые у разных авторов. Для этого следует понять и объяснить влияние всех параметров процесса (давление водорода, температуры и продолжительности выдержки) на магнитные свойства сплавов этой системы и расширить представления о механизмах и кинетике формирования наноструктурного состояния.

На основании анализа литературных данных выбраны и поставлены следующие цели и задачи исследования.

Целью диссертационной работы является разработка технологии получения анизотропных нанокристаллических порошков для магнитоластов с высокими магнитными характеристиками.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) Исследовать влияние параметров HDDR-обработки (температура, время выдержки и давление водорода на каждой стадии технологического процесса) на структуру и магнитные свойства получаемых порошков Nd-Fe-B;

- 2) Исследовать влияние химического состава и условий подготовки исходного слитка на магнитные свойства порошков сплава системы Nd-Fe-B, получаемых методом HDDR-обработки;
- 3) Изучить и выбрать оптимальные условия низкотемпературной водородной обработки сплавов Nd-Fe-B (температура, давление водорода и время выдержки);
- 4) Выбрать оптимальные условия обработки материала, в том числе условий нанесения на магнитные порошки защитных покрытий с целью предотвращения коррозии и улучшения технологических и эксплуатационных характеристик порошков;
- 5) Исследовать процесс производства изделий из анизотропных магнитных порошков.

ГЛАВА 2 Исследование процесса получения магнитных порошков методом водородной обработки

2.1 Исходные материалы

Исследование проводилось на образцах из слитков, выплавленных во ВНИИНМ на опытно-промышленной установке. Выплавку слитков Nd-Fe-B осуществляли в индукционной вакуумной печи УППФ-3М в алундовом тигле с литьем в массивную графитовую изложницу. Масса каждого слитка составляла около 25-30 кг.

В качестве исходных материалов при выплавке были использованы неодим марки НМ-1 с содержанием неодима $\geq 99,5\%$ по ТУ 48-4-205-72, ферробор ФБ 20 (ГОСТ 14848-69) с содержанием бора 20 % (масс.) по ГОСТ 14848-69, низкоуглеродистая электротехническая сталь марки Э10895 (ГОСТ 1050-88) с содержанием С $< 0,020$ %, кобальт (ГОСТ 123-98), цирконий (ТУ 95.259-77), галлий (ТУ 48-4-350-84), ниобий металлический (ГОСТ 16099-80).

2.2 Выплавка слитков

Плавку проводили в вакуумной индукционной печи УППФ-3М, в которой могут выплавляться слитки (составы приведены в таблице 4) массой до 30 кг в атмосфере аргона (или гелия).

При расчете шихты учитывали технологические потери при плавлении (испарение, шлакообразование, разбрызгивание металла, разлив и т.д.). Так, например, при использовании чистого неодима потери его при плавке составляли 5 %, а при использовании лигатуры Nd-Fe (с содержанием Nd=70 %) потери увеличивались до 10 %.

Для плавки применяли шихтовые материалы, очищенные от загрязнений, влаги и масла. Неодим металлический очищался от оксида и гидроксида неодима, железные прутки – от окислов и масла, лигатура Nd-Fe от окислов неодима и железа.

Выплавку проводили в алундовых тиглях, покрытых слоем из смеси периклаза (MgO) и цемента (ВГКЦ-70-1) с содержанием Al_2O_3 до 70 %, в соотношении 1:1.

При укладке шихтовых материалов в тигель сначала формировался слой из основного материала (Nd, Fe) и добавок, затем, в верхней части тигля, располагали легкоплавкие присадки.

Таблица 4 Составы сплавов Nd-Fe-B

Сплав	Содержание компонентов, мас. %										
	Nd	Fe	B	Ga	Nb	Al	Ca	Si	Co	Zr	Др.
1	29,50	ост.	1,07	0,47	0,36	0,06	-	-	-	-	-
2	30,00	ост.	1,08	0,40	-	0,05	-	-	8,60	0,12	-
3	29,50	ост.	1,04	0,47	0,36	-	-	-	-	-	-
4	28,50	ост.	1,08	0,31	0,40	0,13	0,31	0,15	-	-	0,30
5	34,30	ост.	1,18	-	-	0,26	-	-	-	-	-

Особенность выплавки слитков № 1-4 заключалась в том, что в составе сплавов присутствовал галлий, который имеет низкую температуру плавления ($29,7^{\circ}\text{C}$) и хорошо смачивает поверхности, в том числе и керамику, поэтому он может проникать в поры тигля и не попасть в слиток. Летучесть паров галлия минимальна.

Для того, чтобы не потерять галлий его вводили двумя способами: первый - в тигель из чистого железа, помещали необходимое количество галлия и завальцовывали его, чтобы галлий не вытек до расплавления железа. Затем загружали его в тигель. Второй способ введения галлия: в болванке из исходного железа высверливали отверстие, в которое вводили необходимое количество галлия, затем закрывали отверстие железной пробкой и загружали болванку в тигель.

Нагрев шихты проводили в вакууме, постепенно увеличивая мощность печи от 20 кВт до 50 кВт и, при появлении первых порций жидкого металла печь заполняли аргоном (или гелием) до давления 0,5 атм. При мощности печи 50 кВт и температуре $1300-1400^{\circ}\text{C}$ все компоненты шихты полностью расплавляются и интенсивно перемешиваются.

Температура расплава, которая составляла 1300°C , перед сливом могла быть снижена на $100-200^{\circ}\text{C}$ по технологическим причинам. Слив расплава осуществляли в графитовую изложницу, с покрытием из смеси периклаза (переплавленного) и цемента (РГКЦ-70-1). Разливку проводили в атмосфере аргона.

При нормальном ходе плавки и разливки в графитовую изложницу слиток имел мелкозернистую структуру по всему объему слитка без шлаковых включений.

Было установлено, что при хранении на воздухе происходит медленное окисление поверхности, продукты коррозии состоят в основном из гидроксида неодима, который легко смывается горячей водой. Оксидов железа (ржавчины) нет, поскольку на поверхности среда щелочная.

Перед загрузкой сплава на водородную обработку для очистки поверхности от этого налета использовали пескоструйную обработку с последующей промывкой в горячей воде.

Анализ сплавов в исходном состоянии подтвердил однородность распределения материалов по всему объему слитка, которая обеспечивалась принятой технологией выплавки.

Компонентный состав сплава был определен эмиссионно - спектральным методом на спектрометре SPECTRO CIROS VISION.

Фазовый состав сплавов контролировался методом ядерного гамма – резонанса (ЯГР). Запись спектров ЯГР производили на автоматизированном мессбауэровском спектрометре «Полон-2331» фирмы «Метронекс» в режиме постоянных ускорений. В качестве мессбауэровского источника использовали Co-57 в хромовой матрице с активностью 750 МБк. Ширина линий на поглотителе из нитропрусида натрия составляла 0,23 мм/с.

2.3 Гомогенизирующий отжиг

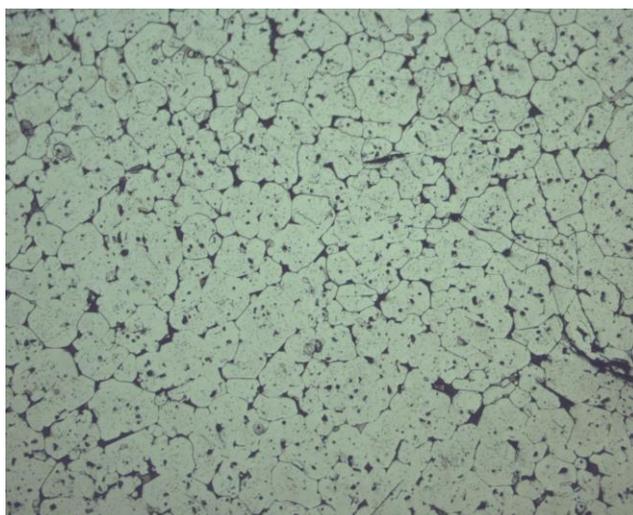
Как было отмечено выше, при кристаллизации слитка не достигается равновесного состояния и содержание элементарного железа и богатой неодимом эвтектики Nd-Fe всегда больше, чем по расчету шихты должно быть в равновесных условиях. Поэтому такой фазовый состав сплава Nd-Fe-V в литом состоянии не является оптимальным для изготовления высококоэрцитивных магнитных порошков [142]. Поэтому слиток сплава перед комплексной водородной обработкой подвергали отжигу при температуре ниже температуры образования $Nd_2Fe_{14}V$ из расплавленной эвтектики и твердого железа. Для сравнения часть слитков оставили в неотожженном состоянии.

Оптимальная продолжительность отжига составляет 25-30 часов.

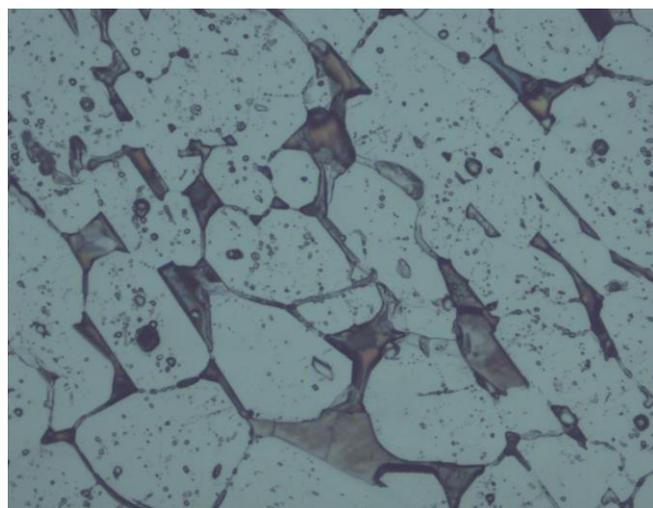
Отжиг проводили в вакуумной печи СНВ-1.3.1/16-И4-УХЛ4.1 при температуре 1050 ± 20 °С в течение 25-30 часов. Куски сплава загружали в контейнер из нержавеющей стали, в крышке которого специально были предусмотрены зазоры с целью его сообщения с вакуумным объемом печи.

После отжига контролировали состав сплава. Было установлено, что в таких условиях проведения процесса потерь неодима за счет возгонки не происходит, содержание неодима после отжига остается практически без изменения.

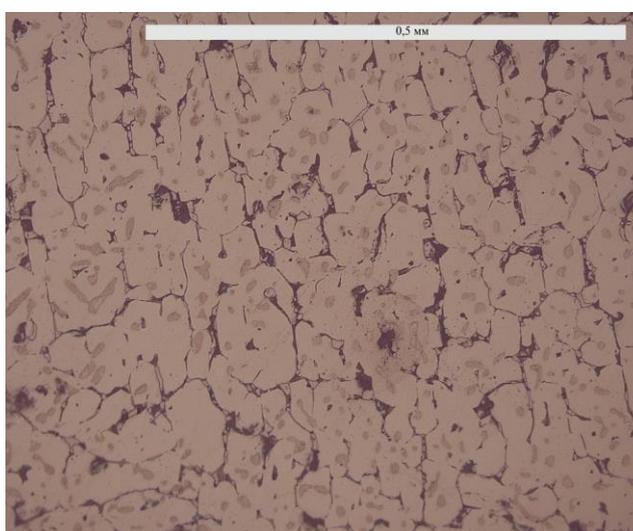
На рисунке 13 приведены микрофотографии образцов сплава №1, которые имеют структуру одинаковую с [143]. Крупные зерна соответствуют матричной фазе $Nd_2Fe_{14}V$. Выделившиеся фазы: $Nd_{1+e}Fe_4V_4$, эвтектика Nd-Fe, $NdFe_2$ - расположены по границам зерен. В отожженном материале эти выделения более крупные, чем в литом (рисунок 14 (б)).



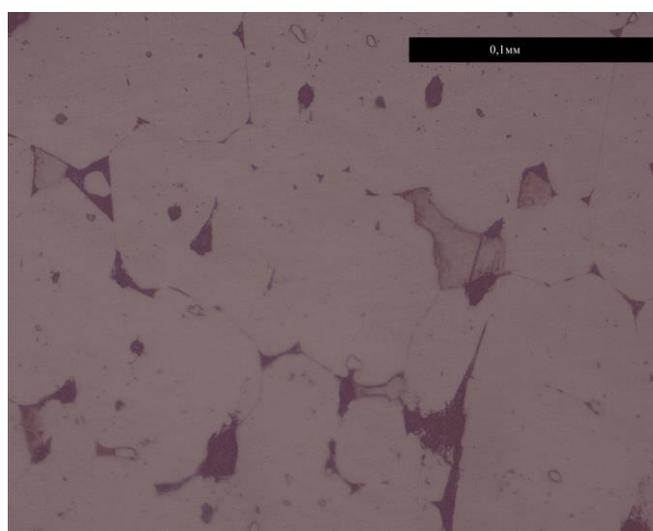
а) увеличение x200



б) увеличение x500



в) увеличение x200



г) увеличение x500

Рисунок 13 - Микроструктуры сплава №1 в исходном (литом), отожженном состоянии до и после гидрирования: а) литое состояние; б) термообработка при $T=1080\text{ }^{\circ}\text{C}$; 24 часа; в) литое состояние + гидрирование; г) термообработка при $T=1080\text{ }^{\circ}\text{C}$; 24 часа + гидрирование

2.4 Опытные установки

Изучение процесса водородной обработки проводилось на лабораторной вакуумной установке (рисунок 14), в состав которой входит ампула из кварцевого стекла для размещения исследуемого материала, обогревается электрической печью; аппарат с гидридом титана, который является источником чистого водорода; ртутный манометр, вакуумный диффузионный и форвакуумный насосы и необходимые коммуникации.



Рисунок 14 – Лабораторная вакуумная установка

Использование кварцевой ампулы необходимо для предотвращения потерь водорода за счет диффузии. Через стенки аппарата, изготовленного из нержавеющей стали, водород при температуре $800-900^{\circ}\text{C}$ уходит с высокой скоростью, поэтому не удастся зарегистрировать равновесие, т.к. происходит постоянное падение давления.

Опытные процессы водородной обработки с целью выбора технологических режимов проводили на укрупненной установке.

Принципиальные схемы лабораторной и укрупненной установок одинаковы, отличие состоит в том, что коммуникации на лабораторной установке выполнены из стекла, а на укрупненной установке – из труб $\text{Ø } 10-20$ мм, изготовленных из нержавеющей стали 12X18H10T. В опытах на лабораторной установке навеска порошка сплава помещалась в стакан

из нержавеющей стали, а в опытах на укрупненной установке применяли вакуумный аппарат объемом $0,05\text{ м}^3$, изготовленный из нержавеющей стали, в который порошок насыпали на 10-16 тарелок, которые устанавливались одна на другую в изотермической зоне реакционного аппарата. Толщина слоя порошка в стакане и на тарелках была одинаковой – до 20 мм.

2.5 Методика проведения процесса гидрирования-дегидрирования и построение диаграмм давление-температура-состав

Навеску порошка сплава массой 15-30 г помещали в кварцевую ампулу, которую подсоединяли к вакуумной установке и откачивали паромасляным насосом до остаточного давления $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст., включали печь и, продолжая откачку, нагревали для удаления адсорбированной влаги и газов до температуры 120-150 °С, после чего испытывали систему на герметичность. Затем в ампулу подавали измеренное количество очищенного на титане водорода, после чего делали выдержку до установления равновесия.

При температуре 150-180 °С начиналось интенсивное поглощение водорода, которое продолжалось и в процессе нагрева. При температуре 450-500 °С поглощенный при более низкой температуре водород частично (на 60-70 %) выделялся и его перепускали в резервную емкость. При температуре 600-650 °С десорбированный водород вновь поглощался навеской порошка.

Равновесие считали установившимся, если в течение 45-60 минут не происходило изменения давления водорода (давление водорода измеряли по ртутному манометру с точностью $\pm 0,5$ мм).

При достижении равновесия подавали следующую порцию водорода и вновь делали выдержку для достижения равновесия; так продолжали до полного прекращения поглощения водорода образцом. Таким же способом измеряли величины равновесного давления и в процессе дегидрирования сплава, удаляя из объема аппарата измеренное количество водорода и делая выдержку до установления равновесия.

Количество водорода, содержащееся в сплаве, рассчитывали, исходя из величин объемов поглощенного или десорбированного водорода, и относили к общему содержанию неода в сплаве. Точность определения при этом составляет $\text{H/Nd}_{\text{общ}} = \pm 0,02$.

В результате проведенных опытов изготовлены образцы материала для исследования, полученным величинам равновесного давления были построены изотермы в координатах: равновесное давление водорода – концентрация водорода в сплаве, выраженная как атомное отношение $\text{H/Nd}_{\text{общ}}$.

2.6 Методики изучения продуктов реакции взаимодействия сплавов системы Nd-Fe-B с водородом

Изучение характера разрушения сплава в процессе гидрирования производилось после поглощения водорода до состава от $H/Nd_{\text{общ}} = 0,1$ до $H/Nd_{\text{общ}} = 1,5$. Образцы осматривали, фотографировали и взвешивали на аналитических весах (определялись доли отслоившихся частей образцов). Проводили металлографический анализ структуры сплавов и характер разрушения (отслаивания), измеряли микротвердость на приборе “ПМТ-3”. Фотографирование микроструктуры образцов проводили на оптическом микроскопе “Leica” при различных увеличениях $\times 200$, $\times 500$, $\times 1000$.

Гранулометрический состав полученных порошков определяли путем отсева на ситах с размером ячеек ситовых полотен от 0,4 до 0,05 мм (по ГОСТ 18318-74)

ГЛАВА 3 Исследование процессов, происходящих при взаимодействии водорода со сплавами Nd-Fe-B при температуре ниже 600 °С

В материаловедении гидридов большое значение имеют диаграммы состав-температура-давление или сокращенно р-Т-с-диаграммы, примерно такое же, как диаграммы плавкости в металлургии. Из-за термической диссоциации гидридов, начинающейся, как правило, задолго до их плавления диаграммы плавкости для большинства гидридов не применяются.

По диаграммам р-Т-с помимо фазового состава еще можно определять условия фазовых переходов (концентрацию, температуру, давление водорода) – данные, необходимые для обоснования выбора условий осуществления процесса водородной обработки сплавов или синтеза гидридных материалов.

Благодаря простоте аппаратного оформления исследование методом построения изотерм металл-водород является наиболее доступным для получения информации об изучаемой системе.

Данные, полученные с помощью диаграмм р-Т-с, могут дополняться рентгеновскими методами исследования, дифференциальным термическим анализом (ДТА), измерением электросопротивления, теплопроводности и др. методами. Указанные методы имеют ряд преимуществ, но и обладают существенным недостатком – они более трудоемки, требуют наличия дорогостоящего специального оборудования и менее информативны по сравнению с методом построения и исследования диаграмм р-Т-с. Так же существенным недостатком данных методов является то, что продукты реакции, как правило, изучаются при комнатной температуре, а не при температуре проведения процесса.

В системах металл-водород особенно важным оказывается теплоперенос. Любой локальный нагрев (или охлаждение) вызывает очень быстрое изменение структуры из-за перераспределения водорода в образце, благодаря его высокой подвижности. Такое перераспределение имеет место при электронной микроскопии металл-водородных систем, где электронный пучок оказывается источником локального нагрева [144]. Эта особенность систем металл-водород часто не учитывается при анализе результатов исследований на электронном микроскопе.

Рентгеновские исследования позволяют изучать лишь поверхность образцов, т.к. толщина проникновения рентгеновского пучка составляет 5-10 мкм.

3.1 Поведение сплава Nd-Fe-B при низкотемпературном водородном диспергировании

По результатам проведенных опытов при гидрировании-дегидрировании были построены изотермы равновесного давления водорода над сплавами системы Nd-Fe-B (рисунок 14). Они представляют собой кривые, монотонно возрастающие с увеличением содержания водорода в сплаве, без “плато” и перегибов [145].

Из рисунка видно, что равновесное давление водорода над легированным сплавом №2 (табл.4) при одинаковой концентрации водорода в сплавах выше, чем равновесное давление водорода над нелегированным сплавом №1 (табл.4), т.е. изотермы для легированного кобальтом сплава смещаются примерно на $H/Nd \approx 0,1$ в сторону меньших концентраций водорода.

Осуществление процесса гидрирования при высоких давлениях не приводит к существенному повышению концентрации водорода в сплавах, т.к. при температурах от 200 °С до 400 °С увеличение равновесного давления составляет (100-200) мм рт. ст. на каждую сотую часть увеличения атомного отношения H/Nd в сплаве.

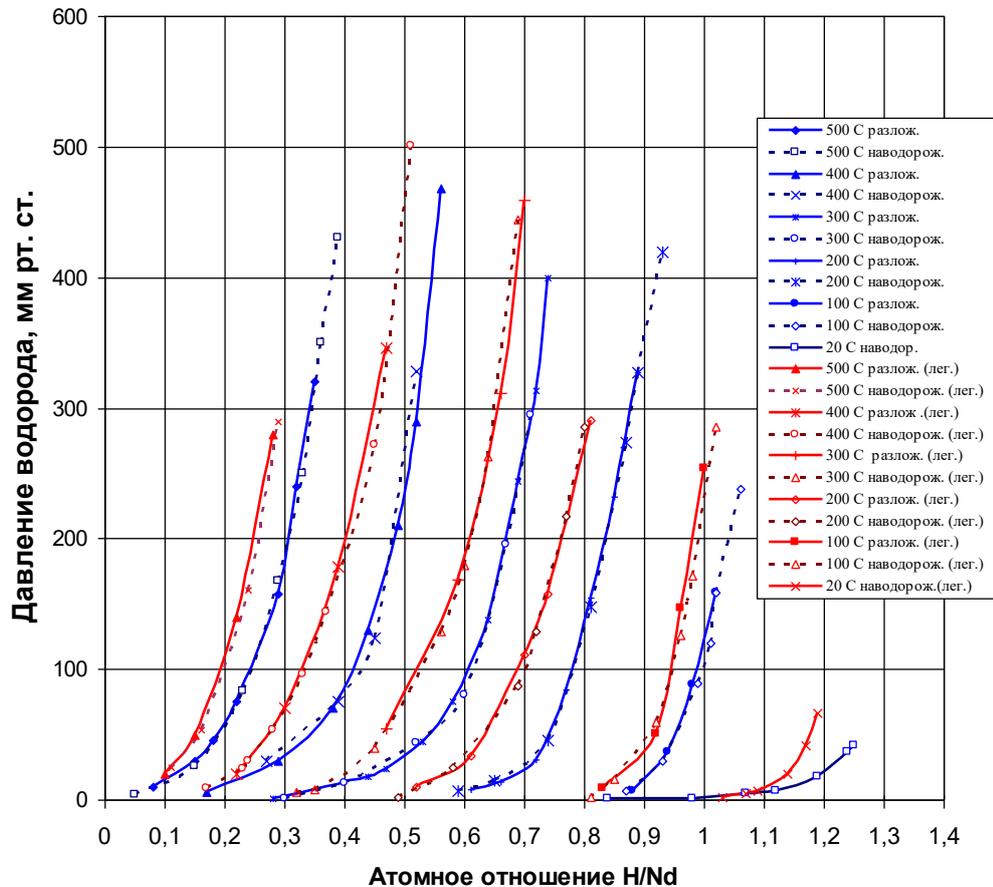


Рисунок 14 - Изотермы равновесного давления водорода над сплавами Nd-Fe-B и Nd-Fe-B-Co

Полученные изотермы равновесного давления (без “плато”) в системе NdFeB-водород характерны для образования твердого раствора водорода в сплаве.

Это подтверждают и данные рентгеновского анализа: при сорбции водорода сплавом при температуре ниже 600 °С происходит увеличение параметров кристаллической решетки интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ без образования новых фаз: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + x\text{H}_2 \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$. Так, например, после внедрения водорода в решетку фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ параметры кристаллической решетки составляют $a=0,8825$ нм, $c=1,241$ нм, тогда как в негидрированном состоянии $a=0,8792$ нм и $c=1,219$ нм [143].

В области низких температур (до 500 °С) гистерезис равновесного давления отсутствует.

Полученные данные показали, что процесс наводороживания может проводиться и при давлении водорода 0,1 МПа (1 атм.) и менее.

В процессе исследования было определено равновесное давление водорода в системе Nd-Fe-B- H_2 , при комнатной температуре: оно может достигать 25 мм рт.ст. и выше. При таком парциальном давлении водорода смесь водорода с воздухом является взрывоопасной. Поэтому, если в технологическом процессе возможен контакт наводороженного сплава с воздухом, образования такой смеси следует избегать и предельное насыщение водородом необходимо ограничить величиной $\text{H}/\text{Nd} = 1,1$ и менее, при которой равновесное давление при комнатной температуре составляет не более 3 мм рт. ст., что существенно ниже нижнего предела воспламенения смесей водород-воздух.

3.2 Получение порошков необходимого дисперсного состава

3.2.1 Исследование характера разрушения слитка сплава Nd-Fe-B под действием водорода при низких температурах

Изучение характера разрушения сплавов, химический состав которых приведен в таблице 4, в процессе гидрирования проводилось после поглощения водорода от состава $\text{H}/\text{Nd}_{\text{общ}} = 0,1$ до $\text{H}/\text{Nd}_{\text{общ}} = 1,5$.

Исследования показали, что Nd-Fe-B очень хорошо абсорбирует водород при комнатной температуре (при условии, что он не окислен) с последующим растрескиванием материала и превращением его в рыхлый порошок. Этот абсорбционный процесс состоит из 2 стадий: абсорбция водорода границами зерен, богатых неодимом, затем абсорбция матричной фазой $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Было установлено, что для того, чтобы водород начал абсорбироваться сплавом,

поверхность которого находилась в контакте с воздухом, необходимо нагревать этот сплав до температуры 160 °С.

Форма частиц порошка, полученного методом водородного растрескивания, зависит от состава и исходного состояния сплава [55].

Полученные данные показали, что характер разрушения сплава Nd-Fe-B при гидрировании больше напоминает разрушение материалов с низкой пластичностью. В процессе взаимодействия сплава с водородом происходит отслоение частиц в виде “луковой шелухи” (рисунок 15).



Рисунок 15 - Общий вид образцов сплава Nd-Fe-B (а) в литом состоянии и (б) после гидрирования (масштаб 2:1)

Такие хлопья получаются, когда в результате наводороживания поверхностного слоя сплава и увеличения его объема на границе его с ненаводороженной подложкой развиваются критические напряжения, превышающие предел прочности сплава, что влечет за собой растрескивание и формирование хлопьевидного материала.

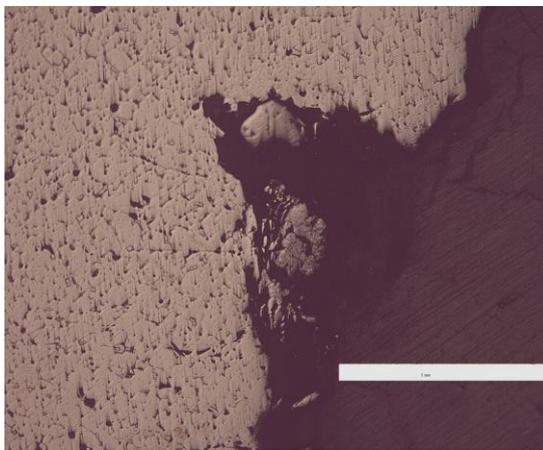
3.2.2 Влияние количества подаваемого водорода на степень разрушения сплава Nd-Fe-B

Была проведена серия опытов, в которых процесс гидрирования прекращали после поглощения 10 %, 25 %, 50 % и 75 % водорода от расчетного количества на образование

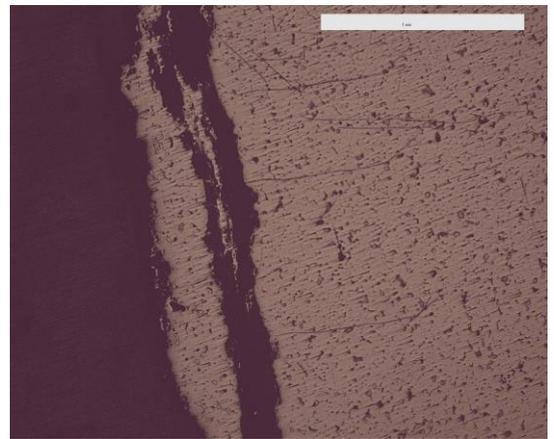
гидрида интерметаллида состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_4$ ($\text{H}/\text{Nd}=2$). Из рисунка 16 следует, что процесс взаимодействия водорода со сплавом идет фронтом.

В процессе гидрирования в результате объемных изменений, как было сказано выше, происходит отслаивание частиц материала с поверхности образцов [142]. Из рисунка 17 видно, что толщина отслоившихся чешуек составляет (4 – 70) мкм.

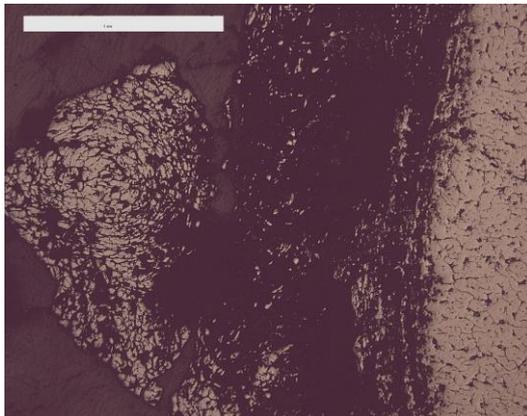
При составе $\text{H}/\text{Nd} \geq 1$ более половины образца рассыпалась в порошок, а оставшаяся, нерассыпавшаяся, центральная часть вся изрезана трещинами. Было установлено, что и нерассыпавшаяся сердцевина сплава легко подвергается измельчению истиранием с приложением незначительного усилия.



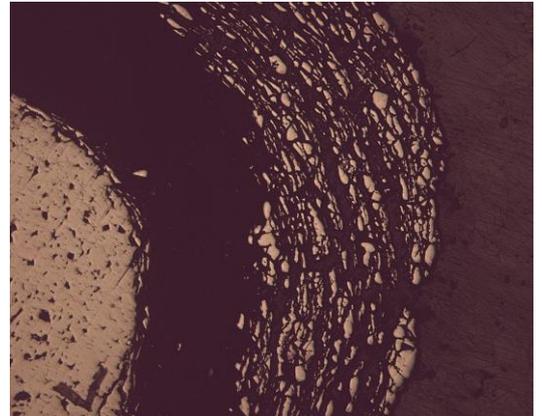
а) x50



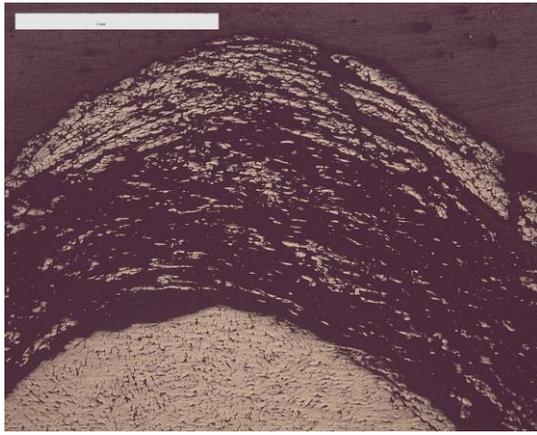
б) x50



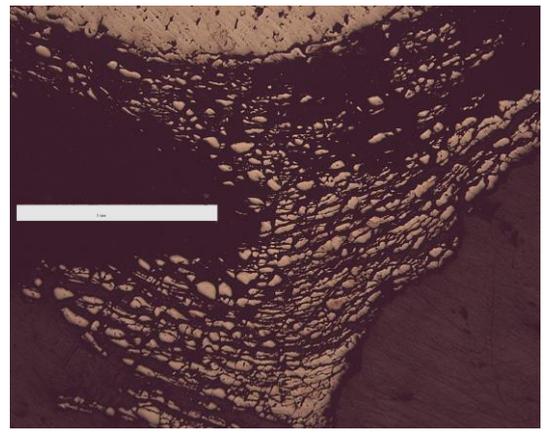
в) x50



г) x50

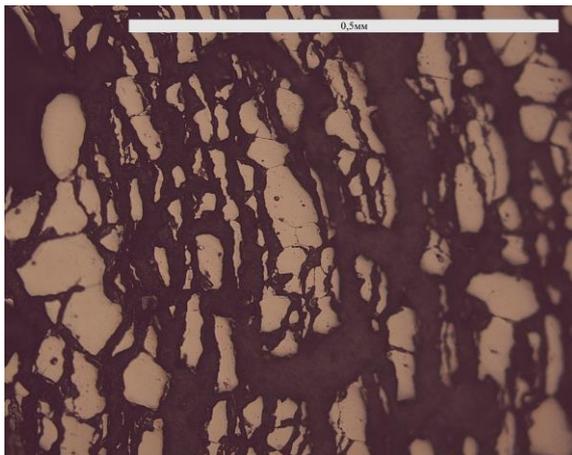


д) x50

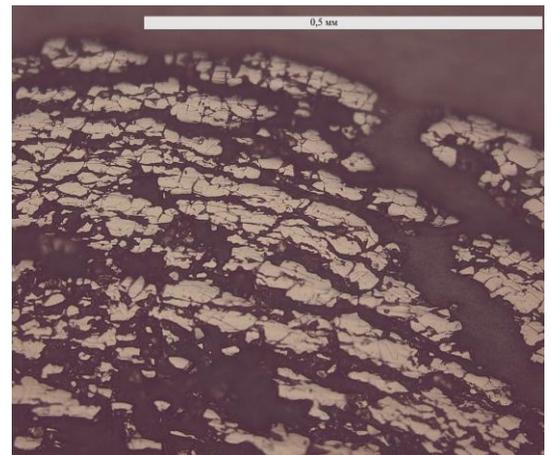


е) x50

Рисунок 16 - Характер разрушения сплавов Nd-Fe-B в литом и отожженном состоянии после гидрирования: а) неотожженный сплав (подана 1/10 часть водорода от расчетного количества); б) отожженный сплав (подана 1/10 часть водорода); в) неотожженный сплав (подана 1/8 часть); г) отожженный сплав (подана 1/8 часть водорода); д) неотожженный сплав (подана 1/4 часть водорода); е) отожженный сплав (подана 1/4 часть водорода от расчетного количества)



x200



x200

Рисунок 17 - Характер разрушения сплавов системы Nd-Fe-B

Это можно объяснить проникновением водорода в нерассыпавшуюся сердцевину. С целью определения степени гидрирования неразрушившейся части образца сплава была измерена микротвердость до и после гидрирования. Полученные данные показали, что центральная часть образца на начальных стадиях гидрирования хотя и остается монолитной, но ее твердость становится значительно выше, чем твердость в исходном состоянии (540 кгс/мм^2 - в исходном состоянии; $(604-770) \text{ кгс/мм}^2$ - после гидрирования). Это объясняется тем, что в центральной части образца присутствует водород. Возможно, что гидрирование сердцевины происходит в результате перераспределения водорода между осыпавшейся частью образца и

центральной его частью, т.к. аппарат во всех опытах охлаждался через 1 час после начала подачи водорода.

3.2.3 Влияние отжига на характер разрушения материала

Для оценки характера разрушения при наводороживании в технологическом процессе водородной обработки исследовали отожженные сплавы и сплавы в литом состоянии. Установлено, что характер разрушения по типу “луковой шелухи” остается одинаковым для отожженного и неотожженного материала, но есть заметные различия в гранулометрическом составе получающихся порошков (рисунок 18).

Из рисунка 18 видно, что отожженный материал диспергируется лучше, чем литой, и выход необходимой фракции (менее 0,4 мкм) больше. Эти результаты также показывают, что в процессе гидрирования сплава Nd-Fe-B не происходит полного диспергирования до необходимой крупности частиц (менее 0,4 мкм) и требуется операция доизмельчения (рисунок 19).

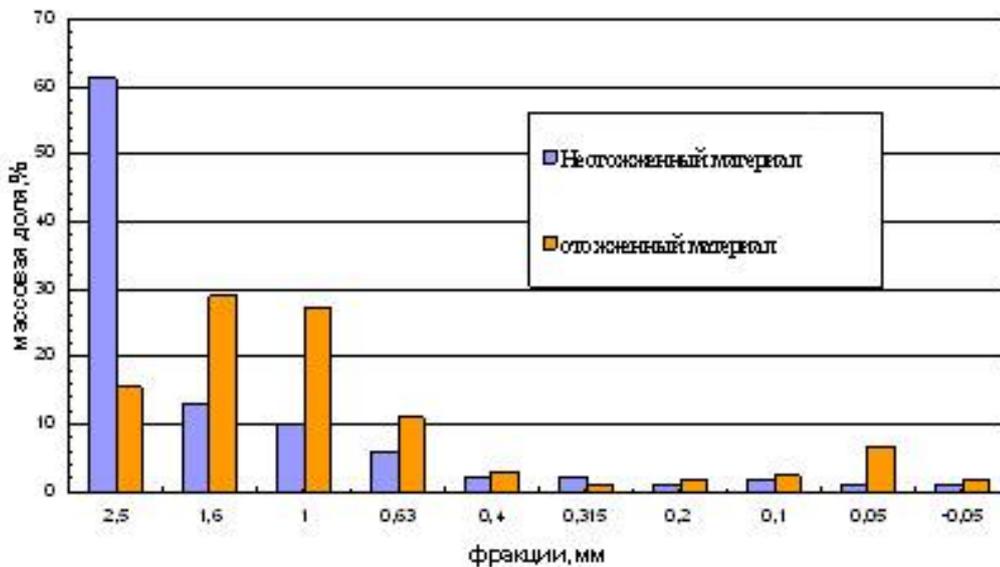


Рисунок 18 - Влияние отжига на гранулометрический состав и измельчаемость гидрированного материала системы Nd-Fe-B

Проведенные опыты показали, что доизмельчение гидрированного отожженного материала происходит в (5 – 10) раз более интенсивно (при одинаковой степени наводороживания), чем неотожженного материала (рисунок 19), соответственно уменьшаются и затраты на доизмельчение [147]. Различие в измельчении, по-видимому, обусловлено

уменьшением спайности между зернами и повышением хрупкости и твердости исходного сплава в процессе отжига.

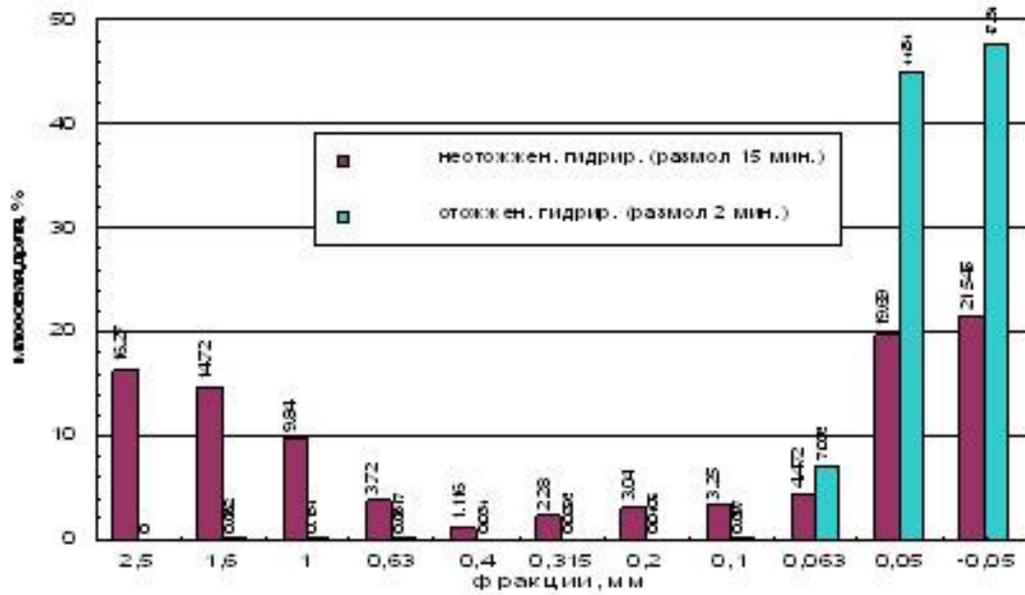


Рисунок 19 – Фракционный состав, получаемый при доизмельчении отожженного и литого материала

Характер разрушения в процессе наводороживания и измельчаемость материала практически не различается и при неполном наводороживании до $H/Nd = 0,25-0,75$, поэтому в технологических процессах целесообразно ограничить степень наводороживания этим пределом. В этом случае исключается образование взрывоопасной смеси при хранении порошка и работе с ним на воздухе.

ГЛАВА 4 Исследование процессов, происходящих при взаимодействии водорода со сплавами системы Nd-Fe-B при температуре выше 600 °С

С целью оптимизации технологии получения порошков Nd-Fe-B методом HDDR было выполнено изучение процессов сорбции и десорбции водорода сплавами системы Nd-Fe-B-H₂ методом построения диаграмм р-Т-с непосредственно при температурах проведения процесса.

В доступных литературных источниках не приводятся диаграммы р-Т-с сплава NdFeB-водород. Имеются лишь указания [55, 148] на то, что такие исследования проводились.

4.1 Особенности установления равновесия при взаимодействии сплавов системы Nd-Fe-B с водородом

В результате проведенных опытов по полученным величинам равновесного давления были построены изотермы в координатах: равновесное давление водорода – концентрация водорода в сплаве, выраженная как атомное отношение $H/Nd_{\text{общ}}$.

Было установлено, что при взаимодействии водорода со сплавом при температуре 850 °С равновесие устанавливается не сразу, как в случае низких температур (до 500 °С) (рисунок 20). В процессе выдержки при заданной температуре сначала устанавливается квазиравновесие (через 0,5-1,0 час), при продолжении выдержки метастабильное состояние переходит в стабильное (при выдержке более 2 часов). Наблюдаемое поведение, скорее всего, связано с большим различием в коэффициентах диффузии в сплаве атомов металла и водорода.

При HDDR-обработке для получения высоких магнитных свойств (высококоэрцитивное состояние) в процессе гидрирования сплавов системы NdFeB продолжительность выдержки в водороде составляет не более 1-2 часов [55, 148-150]. Полученные данные показали, что при такой продолжительности выдержки равновесие еще не достигается. То есть технологический режим необходимо основывать на получении метастабильного состояния системы, на которое большое влияние оказывает химический состав сплавов, наличие примесей и др. По-видимому, по этой причине оптимальные условия проведения процесса водородной обработки, приведенные в литературных источниках, для разных сплавов и у разных авторов сильно различаются (см. главу 1).

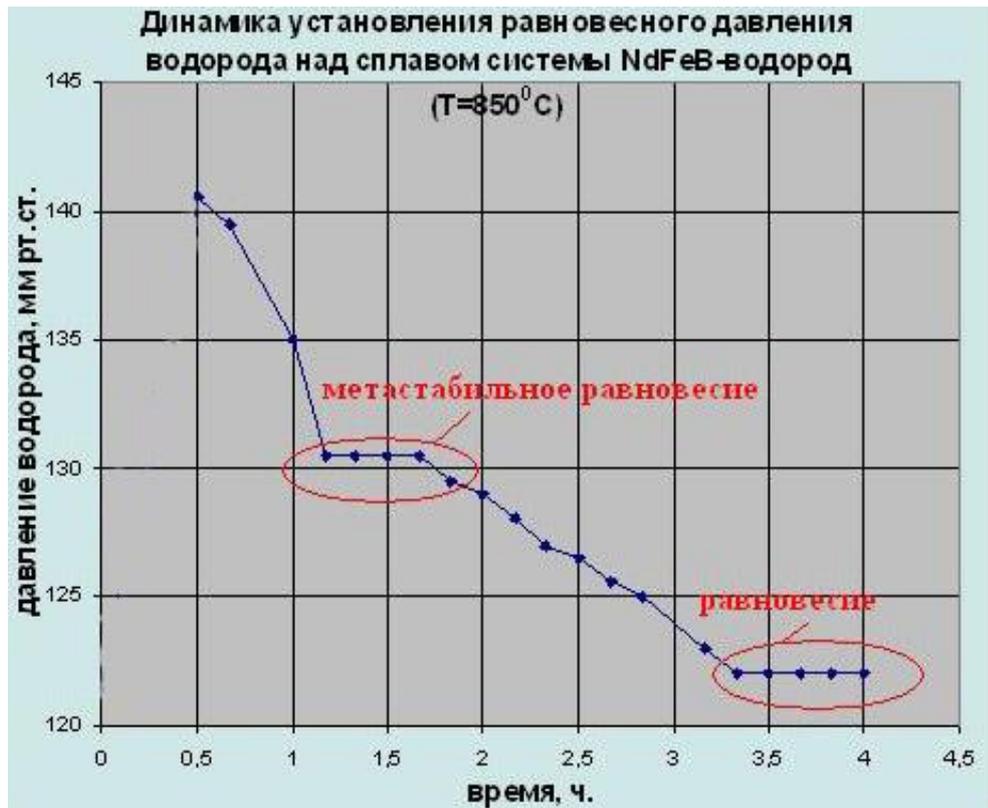


Рисунок 20 – Установление равновесного давления водорода над сплавом системы Nd-Fe-B-H

Следовательно, руководствуясь только литературными источниками, нельзя выбрать режим водородной обработки для конкретного сплава и для выбора оптимальных условий водородной обработки необходимо проводить экспериментальную отработку процесса для каждого состава сплава по отдельности.

4.2 Исследование сплавов системы Nd-Fe-B с водородом при температуре выше 600 °С методом построения изотерм p-T-c

На рисунке 21 приведены изотермы равновесного давления водорода над сплавом №3 (табл.3) системы NdFeB-водород. Изотермы имеют восходящий участок в области низких концентраций водорода, “плато” в области средних концентраций и круто восходящий участок в области высоких давлений водорода в сплаве. Если при низких температурах при всех концентрациях водорода имеет место образование твердого раствора (см. рисунок 14), то при температуре выше 750 °С область существования твердого раствора ограничивается восходящим участком изотерм (до H/Nd=0,3-0,4) [151]. В соответствии с правилом фаз в области концентраций водорода на восходящем участке высокотемпературных изотерм должны существовать только две фазы – водород и интерметаллид. Поскольку образования новых фаз

не происходит, то при поглощении водорода неизбежно должен образоваться твердый раствор водорода в интерметаллиде.

В области “плато” по мере увеличения общего содержания водорода в сплаве появляется еще одна твердая фаза. Количество твердого раствора по мере увеличения содержания водорода уменьшается. Восходящий участок изотерм в области высоких концентраций соответствует исчезновению фазы твердого раствора, т.е. в системе остается гидридная фаза переменного состава.

Из изотерм, полученных при высокотемпературном гидрировании и дегидрировании сплавов системы Nd-Fe-B видно также, что имеет место гистерезис равновесного давления водорода (в отличие от низкотемпературного гидрирования, где гистерезис не наблюдается).

В системах интерметаллид-водород гистерезис равновесного давления явление довольно частое. Гистерезис связывают с затрудненным зародышеобразованием при гидрировании, с различием в коэффициентах диффузии, с возникновением напряжений при гидрировании и дегидрировании, разницей в поверхностных энергиях и др. факторами [152-154].

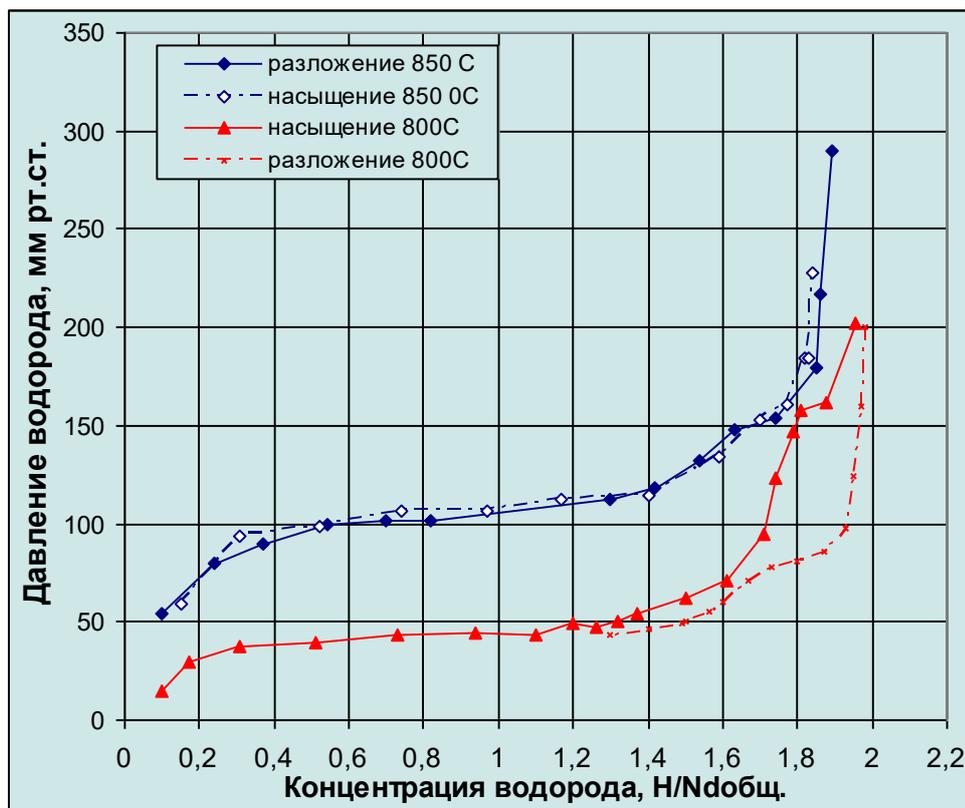


Рисунок 22 - Равновесное давление водорода над сплавами при температуре 800 и 850 °С

Таким образом, наши данные показывают, что в системе NdFeB-водород имеются две области твердых растворов: низкотемпературная (рисунок 14) и высокотемпературная (рисунок 22), отличающиеся большой разницей в величинах давления диссоциации и энтальпии образования, рассчитываемой по изохорам Вант-Гоффа, построенным по полученным величинам равновесного давления при разных температурах (рисунок 23).

Энтальпия образования твердого раствора $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ при низких температурах составляет 36,7 кДж/моль, а при высоких температурах 178,8 кДж/моль.

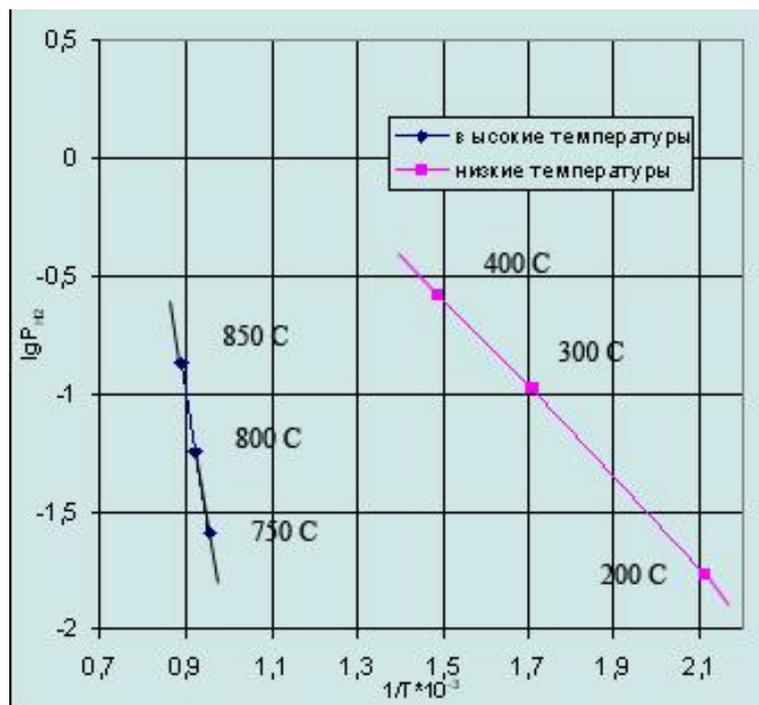


Рисунок 23 – Изохоры Вант-Гоффа, построенные по величинам равновесного давления водорода над низкотемпературными и высокотемпературными твердыми растворами для состава $\text{H}/\text{Nd}=0,45$, (давление выражено в атм.)

Равновесное давление над низкотемпературным раствором уже при 500°C и $\text{H}/\text{Nd}=0,5$ составляет около 500 мм рт.ст., а над высокотемпературным раствором даже при 850°C оно менее 100 мм рт.ст.

Область плато заканчивается при концентрации водорода равной $\text{H}/\text{Nd}=1,6-1,7$.

Согласно общепринятому мнению, при температуре выше 600°C в результате взаимодействия водорода со сплавами Nd-Fe-B (HDDR-процесс) происходит распад (гидрогенолиз) интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ по реакции: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NdH}_2 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$

Вышеприведенные данные показывают, что механизм процесса взаимодействия водорода со сплавами NdFeB сложнее, чем описывалось ранее: в процессе

диспропорционирования почти до предельного насыщения сплава водородом в нем присутствует твердый раствор. При рекомбинации процесс образования $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ проходит также через твердый раствор.

Таким образом, в системе Nd-Fe-V-водород обнаруживается необычная ситуация: две области существования твердых растворов – низкотемпературная и высокотемпературная.

Такое обычно бывает при наличии полиморфного превращения вещества, образующего раствор. В нашем случае это явление можно объяснить, если также допустить существование полиморфного превращения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ при температуре выше $600\text{ }^\circ\text{C}$, которое должно происходить после полного выделения водорода из низкотемпературного твердого раствора.

4.3 Сравнение полученных данных с результатами исследований других авторов

Полученные результаты логически дополняют результаты, полученные при исследовании реакций, происходящих при HDDR-обработке, полученные другими авторами.

Исследованиями с применением электронной микроскопии и рентгеновскими исследованиями [155] показано, что в закаленном от высокой температуры частично наводороженном сплаве NdFeV нет фазы NdH_2 , а наряду с интерметаллидом $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ присутствует новая интерметаллическая водородосодержащая (NIM) фаза (которая, по нашим данным, является твердым раствором), у нее соотношение Nd:Fe:V такое же, как в $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$, но параметры кристаллической решетки сильно отличаются от параметров интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и параметров низкотемпературного твердого раствора $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_x$:

Новая интерметаллидная (NIM) фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_x$ – $a=0,95$ нм, $c=1,450$ нм; пространственная группа $4/mmm$ [155];

Низкотемпературная фаза (твердый раствор) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{VH}_x$ – $a=0,8930$ нм, $c=1,2340$ нм; пространственная группа $P4_2/mnm$ [149].

На существование высокотемпературной водородосодержащей фазы с параметрами кристаллической решетки, отличными от $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$, так же указывается в работе [150].

Из изотерм следует, что предельное содержание водорода в сплаве, при котором исчезает фаза высокотемпературного твердого раствора в зависимости от химического состава сплава NdFeV, составляет от $\text{H/Nd}=1,2$ до $\text{H/Nd}=1,5$.

При снятии изотерм с частотой экспериментальных точек $\text{H/Nd}<0,1$, было установлено, что на восходящем участке изотерм в области высоких концентраций водорода наблюдается еще одна горизонтальная площадка или перегиб (см. рисунок 23), появление

которого может быть связано с появлением еще одной новой фазы. Полученные данные согласуются с результатами работы [155], в которой описано появление такой фазы (II-фаза) в результате гидрирования. Считают, что образование этой фазы является причиной формирования высококоэрцитивного состояния системы.

Таким образом, в результате исследования системы сплав NdFeB-водород методом построения изотерм равновесного давления установлено, что процесс диспропорционирования и рекомбинации сплава в результате водородной обработки, который обычно описывают реакцией $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{NdH}_2 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$, протекает намного сложнее, через стадии образования и распада твердого раствора.

4.4 О механизме формирования высококоэрцитивного наноструктурного состояния и анизотропии магнитных свойств в зернах крупных порошков сплава Nd-Fe-B при HDDR-обработке

Как известно [156-159], распад твердых растворов протекает через стадию выделения наноразмерных частиц новой фазы во всей массе кристалла матрицы. При этом сохраняется строгое ориентационное соответствие между выделениями и матрицей. Внешняя форма и ориентировка кристалла остаются неизменными. При увеличении продолжительности выдержки размеры частиц, выделяющиеся из раствора, укрупняются и их ориентация нарушается.

На основании полученных данных, можно предложить такой же механизм и для формирования высококоэрцитивного структурного состояния и анизотропии магнитных свойств в зернах крупных порошков сплава NdFeB при HDDR-обработке.

В отличие от обычного распада твердого раствора в результате пересыщения при снижении температуры, в нашем случае пересыщение твердого раствора и его распад происходит в изотермических условиях в результате снижения в нем концентрации водорода.

Такие представления о механизме позволяют объяснить наблюдающиеся пики у зависимостей магнитных свойств получаемых порошков NdFeB от температуры, давления и продолжительности выдержки при HDDR-обработке.

Глава 5 Исследование методом ЯГР образцов сплава Nd-Fe-B в процессе его водородной обработки

Ядерный гамма резонанс на протяжении долгих лет используется для исследований магнитных материалов системы Nd-Fe-B. При разработке методики спектр каждой железосодержащей фазы синтезировали исходя из известных параметров: изомерного сдвига, квадрупольного и магнитного дипольного расщепления, а также соотношения интенсивностей спектральных линий. Синтезированные таким образом спектры ЯГР представлены на рисунке 24.

В таблице 5 и на рисунке 24 приведены результаты, полученные при исследовании методом ЯГР образцов сплава Nd-Fe-B на разных стадиях его гидрирования и дегидрирования (фазовый состав и спектры ЯГР).

Таблица 5 – Фазовый состав сплава Nd-Fe-B, рассчитанный по спектрам ЯГР, в исходном и гидрированном состояниях и после полной десорбции водорода

Состояние сплава	Условия водородной обработки		Структурные составляющие, масс. доля %			
	Давление водорода, P _{H2} , атм.	Температура, T, °C	Nd ₂ Fe ₁₄ B	NdFe ₄ B ₄	α-Fe	Fe ₂ B
Исходное			96,0	3,2	0,8	-
Низкотемпературное гидрирование до состава H/Nd=1,75	0,7 атм	20-150				
Высокотемпературное гидрирование до состава H/Nd=1,0	равновесное для H/Nd=1,0	800-820	70,2	3,8	23,0	1,3
Высокотемпературное гидрирование до состава H/Nd=2,0	0,7 атм.	800-820	40,7	4,3	45,8	8,1
Высокотемпературное гидрирование до состава H/Nd=2,2	3 атм.	800-820	11,7	1,3	71,8	14,8
Десорбция водорода до состава H/Nd=1,0		800-820	69,4	5,2	22,7	2,4
Полная десорбция водорода в вакууме		800-820	93,3	5,3	1,4	-

Как следует из данных таблицы 5, в процессе гидрирования сплава и последующей десорбции водорода из него, содержание α -Fe и Fe₂V в продуктах реакции закономерно возрастает или уменьшается по мере изменения концентрации водорода. Содержание фазы NdFe₄V₄ также изменяется в процессе гидрирования-дегидрирования, однако, закономерности этих изменений не вполне ясны.

На спектрах ЯГР, снятых в процессе гидрирования-дегидрирования, см. рисунок 24, нет пиков от каких либо других железо-содержащих фаз, кроме указанных в таблице 5.

Спектр ЯГР сплава Nd-Fe-V, наводороженного при низкой температуре (150 °С) совпадает со спектром ЯГР исходного сплава (см. рисунок 24). Соответственно, фазовый состав наводороженного при 150 °С сплава, рассчитанный из этого спектра, близок к фазовому составу исходного сплава (см. строки 1 и 2 таблица 5).

Эти наблюдения отличаются от данных других авторов: по всем источникам в процессе гидрирования-дегидрирования с NdFe₄V₄ ничего не происходит [160]. По нашим данным – в гидрированном состоянии этой фазы практически нет (1,3 % с учетом немагнитной фазы NdH₂), а при десорбции водорода из сплава Nd-Fe-V количество ее увеличивается до исходного или даже до более высокой концентрации.

Полученные результаты указывают на то, что введение водорода в кристаллическую решетку интерметаллида Nd₂Fe₁₄V при температуре 20-150 °С не изменяет электронного состояния атомов железа в ней. Заметим, что отсутствие влияния водорода на спектры ЯГР в тех случаях, когда наводороживание не приводит к изменению кристаллической решетки, отмечено и для ряда других ферромагнитных сплавов [161].

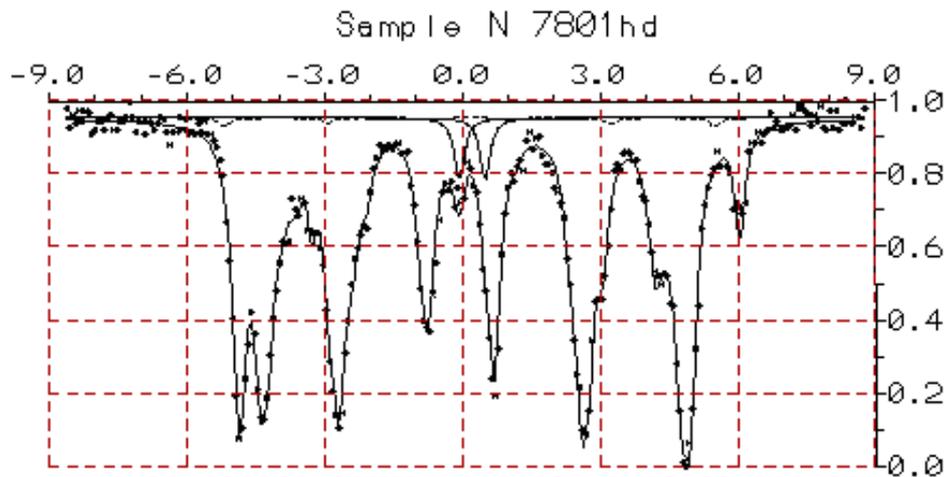
На спектре ЯГР сплава, гидрированного при высокой температуре до H/Nd_{1,8-1,9}, присутствуют пики α -Fe, Fe₂V и NdFe₄V₄ и интенсивные пики интерметаллида Nd₂Fe₁₄V.

Содержание фазы Nd₂Fe₁₄V в сплаве, насыщенном водородом при высокой температуре до полного прекращения его поглощения, оказалось очень высоким: оно составляет более 40 % (см. строку 4 в табл. 5). Однако эти данные характеризуют фазовый состав диспропорционированного сплава в результате перераспределения водорода при охлаждении. Содержание интерметаллида Nd₂Fe₁₄V при температуре 800 °С и более высокой должно быть существенно ниже.

Если принять, что исходный интерметаллид и продукты его реакции с водородом образуют раствор или фазу переменного состава, то концентрация интерметаллида в нем переменная и должна определяться константой равновесия, т.е. давлением водорода. Массовая доля интерметаллида в таком твердом растворе с повышением давления водорода должна снижаться, но какое-то количество его может оставаться и при высоком давлении

водорода. Результаты анализа, полученные при повышенном давлении водорода (3 атм.) продуктов реакции, подтверждают это (см. строку 5 таблицы 5) с повышением давления водорода массовая доля интерметаллида в продуктах реакции понижается до ~11 %.

1)



2)

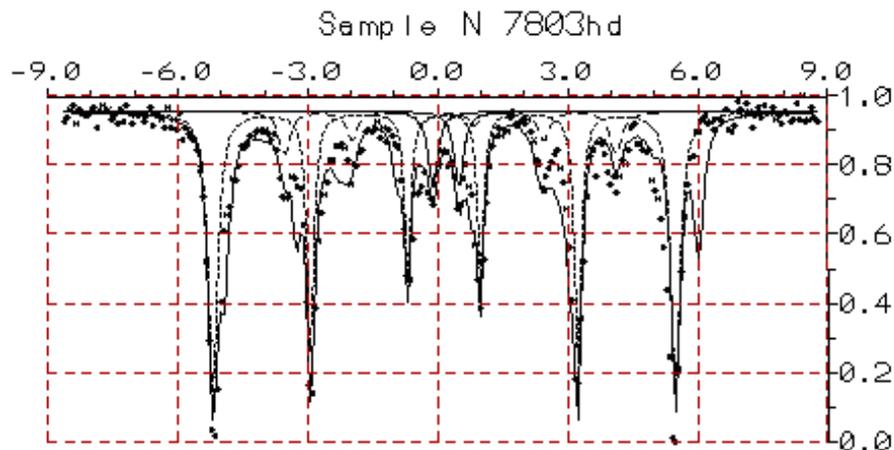


Рисунок 24 – Спектры ЯГР сплава Nd-Fe-V в исходном (1) и наводороженном при 820 °С состоянии (2)

Таким образом, данные исследования системы методом построения изотерм р-Т-с и результаты, полученные при исследовании методом ЯГР продуктов реакции интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ с водородом, указывают на возможность образования при температуре водородной обработки твердого раствора, состоящего из интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и продуктов его реакции с водородом. Образовавшийся твердый раствор может быть как равновесным, так и

неравновесным. При охлаждении сплава, он, по-видимому, распадается, образуя мелкодисперсные выделения NdH_2 и Fe_2B в $\alpha\text{-Fe}$, что и наблюдают на электронном микроскопе при исследовании диспропорционированного сплава при комнатной температуре [162].

Следует заметить, что при температуре 750-900 °С (при которой осуществляется процесс HDDR) выделяющееся при гидрировании сплава элементарное железо частично или полностью должно находиться в гамма-фазе, однако в работах [108, 161-163], посвященных изучению диспропорционированного состояния сплава Nd-Fe-B, влияние фазового перехода $\gamma\text{Fe} \rightarrow \alpha\text{Fe}$ на формирование структуры, наблюдаемой при исследовании на электронном микроскопе, не обсуждается.

ГЛАВА 6 Исследование и отработка режимов высокотемпературной водородной обработки сплавов (HDDR-процесс)

6.1 Изучение и выбор условий водородной обработки сплавов Nd-Fe-B

Условия осуществления процесса водородной обработки варьируются в широком диапазоне температур (от 700 до 900 °С) и продолжительности выдержек на разных стадиях процесса. Диапазон давлений водорода также достаточно велик (см. главу 1). Причем режимы проведения процесса у разных авторов сильно различаются между собой и порой достаточно противоречивы. Причины таких различий в литературе не обсуждаются, поэтому для определения оптимальных температурно-временных характеристик осуществления HDDR-процесса было необходимо исследовать закономерности влияния всех параметров процесса на магнитные свойства порошка на основе сплава Nd-Fe-B и, руководствуясь полученными результатами, выбрать оптимальные.

Были проведены опыты по гидрированию-дегидрированию образцов сплава Nd-Fe-B, в которых варьировались температура, давление водорода и продолжительность выдержки на разных стадиях гидрирования.

Исследования проводились на слитках сплавов, химический состав которых указан в таблице 3.

6.2 Влияние условий гидрирования сплава Nd-Fe-B на магнитные свойства порошка, получаемого методом HDDR-обработки

Методика проведения опытов такая же, как описана в разделе 2 п.2.5. Отличие состоит лишь в том, что при достижении заданной температуры (от 700 до 950 °С) давление водорода в аппарате поддерживалось на примерно постоянном уровне (350-450 мм рт.ст).

Количество поглощенного водорода рассчитывали по изменению его давления в емкостях, объем которых был известен. Содержание водорода после прекращения поглощения соответствовало атомному отношению $H/Nd_{\text{общ}}=1,75-1,85$.

Поглощение водорода обычно заканчивалось к моменту достижения заданной температуры.

Теплота реакции гидрирования составляет около 200 кДж/моль водорода, поэтому повышение температуры навески за счет тепла реакции происходило более интенсивно, чем повышение температуры в печи. Для небольших навесок сплава этот разогрев не затруднял

достижения заданной температуры и ее поддержание во время выдержки. А при гидрировании большой массы сплава, чтобы избежать перегрева, скорость подачи водорода в аппарат необходимо было ограничивать.

Было установлено, что если десорбцию водорода из сплава начинать сразу после прекращения его поглощения, то магнитные свойства порошка после водородной обработки и десорбции будут низкими. То есть процессы перестройки в сплаве Nd-Fe-B, важные для формирования высококоэрцитивного состояния системы, с прекращением поглощения водорода еще не заканчиваются, поэтому при высокой температуре в гидрированном состоянии сплав должен быть выдержан в водороде в течение определенного периода времени. Для определения оптимальной продолжительности выдержки сплава в водороде были проведены опыты, в которых время выдержки изменяли от 0,25 часа до 12 часов.

После окончания назначенной выдержки проводили десорбцию водорода из порошка. В этой серии опытов десорбция осуществлялась по одному и тому же режиму: при температуре 800 ± 10 °С в течение 2 часов. К моменту окончания вакуумирования остаточное давление в системе составляло $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.

Величина остаточной индукции полученных порошков мало зависела от температуры и продолжительности выдержки в водороде и составляла 6,3-6,5 кГс (0,63-0,65 Т).

Коэрцитивная сила и магнитная энергия изменялась в широких пределах в зависимости от температуры и продолжительности выдержки в водороде порошка сплава Nd-Fe-B при одинаковых условиях десорбции.

На рисунках 25 и 26 представлены графики зависимости изменения коэрцитивной силы и максимального энергетического произведения нелегированного магнитного порошка сплавов системы Nd-Fe-B (состав №5 в таблице 3) от температуры и продолжительности выдержки в водороде при одинаковых условиях десорбции водорода (температура 800 °С, выдержка 2 часа).

Представленные кривые имеют восходящий участок с максимумом (положение которого зависит от температуры обработки) и спад, который происходит медленнее, чем подъем на восходящем участке.

Максимальное значение коэрцитивной силы (14-14,5 кЭ) и максимальная магнитная энергия (9,5-10 МГс·Э) достигается при выдержке в водороде при температуре 850-900 °С. Выше или ниже этого интервала температур такие значения магнитных характеристик уже не достигались.

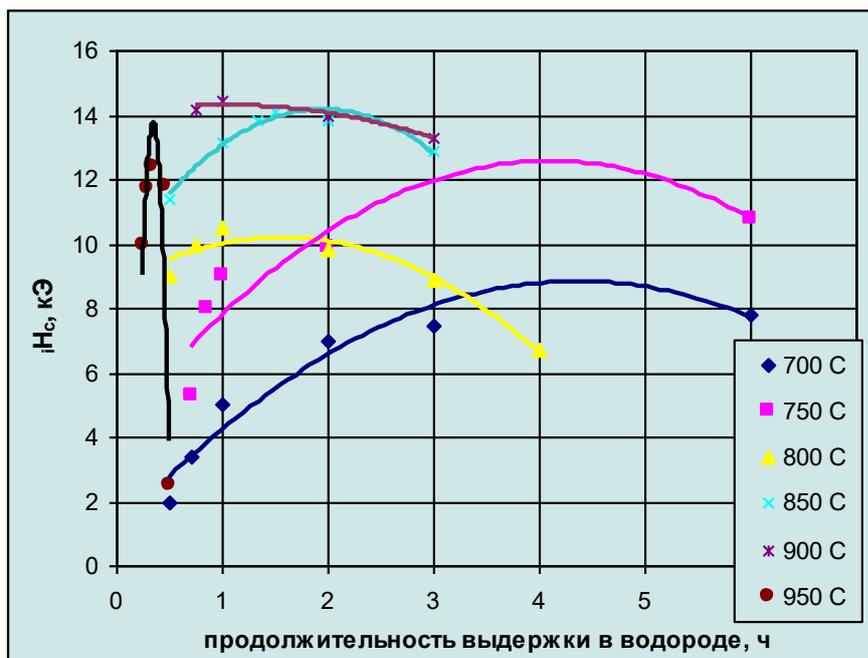


Рисунок 25 – Влияние продолжительности выдержки в водороде при различных температурах на величину коэрцитивной силы

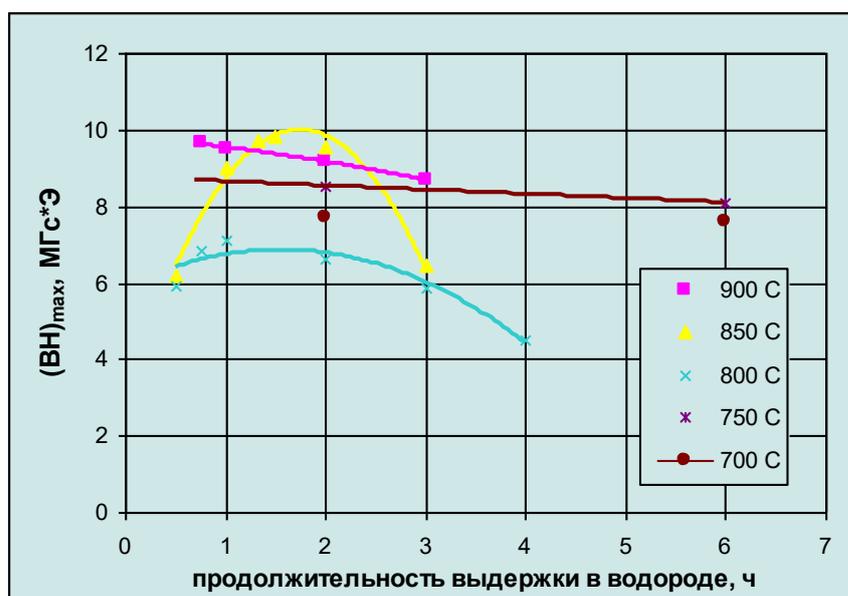


Рисунок 26 – Влияние продолжительности выдержки в водороде при различных температурах на величину максимальной магнитной энергии

Исходя из представленных зависимостей, была определена оптимальная продолжительность выдержки в водороде. Так, например, для температуры 850 °C выдержка должна составлять 1,5-2 часа, а при 900 °C – 0,5-1 час; при увеличении времени выдержки магнитные характеристики снижаются.

Свойства магнитного порошка, полученного методом водородной обработки, оказались очень чувствительными и к перегреву в процессе гидрирования, и к продолжительности выдержки в условиях перегрева. При перегреве до $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ на 15 минут максимум коэрцитивной силы полученного порошка составил 12,5 кЭ, а после выдержки при $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение одного часа коэрцитивная сила понизилась уже до 2-2,5 кЭ.

В процессе HDDR-обработки сплава Nd-Fe-B количество поглощенного водорода при гидрировании и выдержке в водороде, при всех указанных температурах, было примерно одинаковым ($\text{H/Nd}=1,75-1,85$). Пониженные значения магнитных характеристик (H_c и $(BH)_{\text{max}}$), которые были получены в результате выдержки в водороде при температуре $700 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, не могут быть следствием разной степени гидрирования сплава и, по этой причине, его неполного диспропорционирования. Если исходить из развитых в разделе 3 и 4 представлений о механизме формирования высококоэрцитивной структуры, то наблюдающееся снижение магнитных свойств, если гидрирование ведется при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже, может быть связано с неполным переходом продуктов реакции в твердый раствор (может быть и потому, что при более низких температурах система находится в двухфазной ($\alpha+\gamma$) области и не все элементарное железо, выделяющееся при гидрировании находится в γ -фазе).

Снижение коэрцитивной силы и магнитной энергии при температуре $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорее всего, связано с рекристаллизацией и ростом зерна в исследуемом сплаве.

Таким образом, проведенными опытами показано, что условия выдержки в водороде, при которых получаемые методом водородной обработки магнитные порошки из сплавов Nd-Fe-B испытанного состава имеют максимум магнитных свойств при следующих режимах: температура $850-900\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительность выдержки 1,0-2,5 часа. Следует отметить, что при такой продолжительности выдержки система еще не достигает равновесия, а по мере приближения к равновесному состоянию все магнитные характеристики резко ухудшаются.

6.3 Влияние условий десорбции водорода на магнитные свойства получаемого магнитного порошка Nd-Fe-B

Влияние условий десорбции водорода изучали на наводороженных в оптимальных условиях (выбранных на основании описанных выше опытов) порошках сплава системы Nd-Fe-B.

На рисунке 27 приведены построенные по полученным результатам графики изменения коэрцитивной силы и максимального магнитного произведения сплава Nd-Fe-B в зависимости от температуры и продолжительности десорбции водорода из наводороженного сплава.

Как видно из графика 27, высококоэрцитивный магнитный порошок может быть получен из наводороженного в оптимальных условиях сплава Nd-Fe-B при любой температуре вакуумирования в интервале температур от 700 °С до 900 °С. Но, если порошок был гидрирован не в оптимальных условиях, то, независимо от температуры, в результате вакуумирования в этом интервале температур получается порошок с низкими магнитными свойствами.

Установлено, что для каждой температуры существует оптимальная продолжительность выдержки в вакууме, после чего происходит спад магнитных характеристик и тем быстрее, чем выше температура вакуумирования.

В результате проведенных опытов показано, что превышение продолжительности выдержки в вакууме на 10-15 минут от оптимальной при температуре 850 °С и более высокой, уже приводит к значительному снижению величины коэрцитивной силы полученного порошка, а с понижением температуры десорбции водорода оптимальная продолжительность выдержки в вакууме на стадии десорбции водорода увеличивается. Так, например, если при 850 °С она составляет 50-60 минут, то при 800 °С – 2,0-2,5 часа, а при 750 °С - 3,5-4,0 часа и при 700 °С – более 5,0 часов.

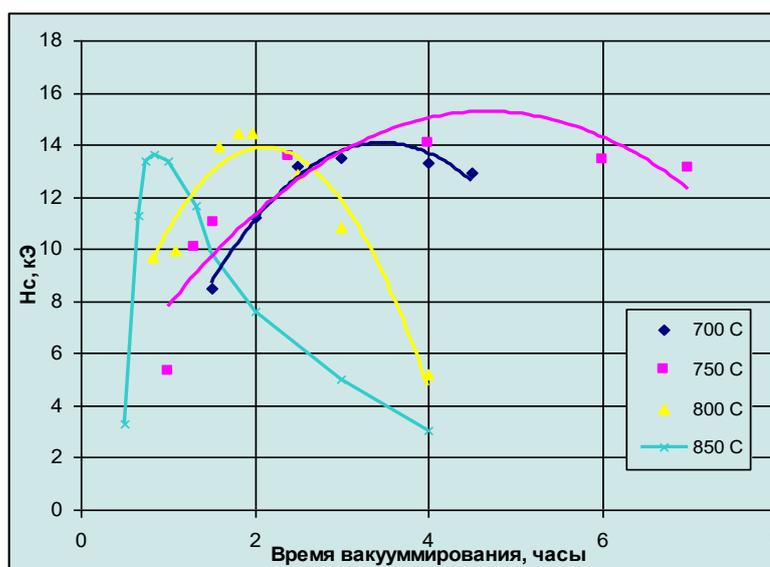


Рисунок 27 – Влияние условий десорбции водорода в вакууме на величину коэрцитивной силы

Высококоэрцитивный магнитный порошок был получен и в результате проведения десорбции водорода (из гидрированного в оптимальных условиях сплава) и при температуре 650 °С, однако для этого потребовалась выдержка с непрерывной откачкой водорода в течение 12 часов и более.

Таким образом, температуру, при которой осуществляется процесс десорбции водорода при водородной обработке сплава Nd-Fe-B, можно изменять в широких пределах (от 650 °С до 850 °С) без ухудшения свойств полученного магнитного порошка, однако должна быть выдержана оптимальная продолжительность вакуумирования для каждой температуры.

6.4 Влияние давления водорода на стадии гидрирования на магнитные свойства получаемых порошков сплавов системы Nd-Fe-B

Влияние давления водорода на стадии гидрирования на магнитные свойства полученного порошка определяли на сплавах состава № 1, 4 и 5 (таблица 3). Опыты проводились при температурах от 750 до 900 °С и по полученным результатам были построены зависимости влияния температуры и давления водорода на магнитные свойства сплавов (рисунок 28).

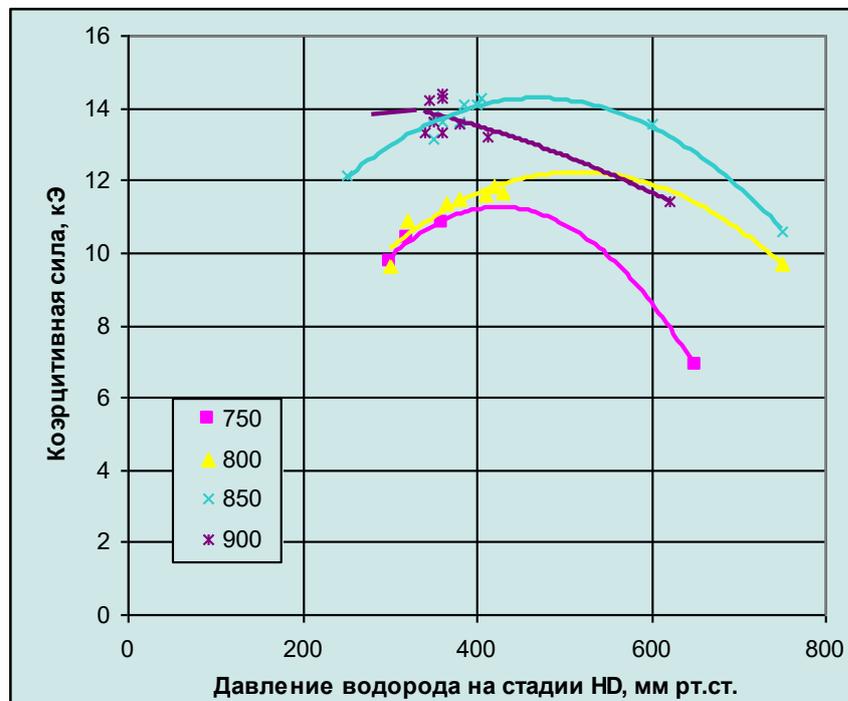


Рисунок 28 – Зависимость коэрцитивной силы от давления водорода и температуры на стадии гидрирования для сплава системы Nd-Fe-B состава №5 (таблица 3)

Из рисунка видно, что при всех температурах на стадии гидрирования кривые имеют восходящий участок, более или менее острый максимум (в зависимости от температуры проведения процесса гидрирования) и спад. Оптимальная величина давления водорода при всех температурах в интервале 750 - 900 °С составляет 400 - 600 мм рт.ст. Спад магнитных характеристик при давлении выше 500 мм рт.ст. трудно объяснить, если не исходить из предложенного в разделе 4 механизма процесса образования и распада твердого раствора.

Наиболее высокие значения коэрцитивной силы были получены при температуре гидрирования 850 °С. Выше и ниже указанного интервала температур такие величины коэрцитивной силы уже не достигались.

На рисунке 31 представлены зависимости коэрцитивной силы от давления водорода при температуре на стадии HD 850 °С для легированных сплавов составов №1, 4 таблица 3, для сравнения приведена кривая для нелегированного сплава состава №5 таблица 3.

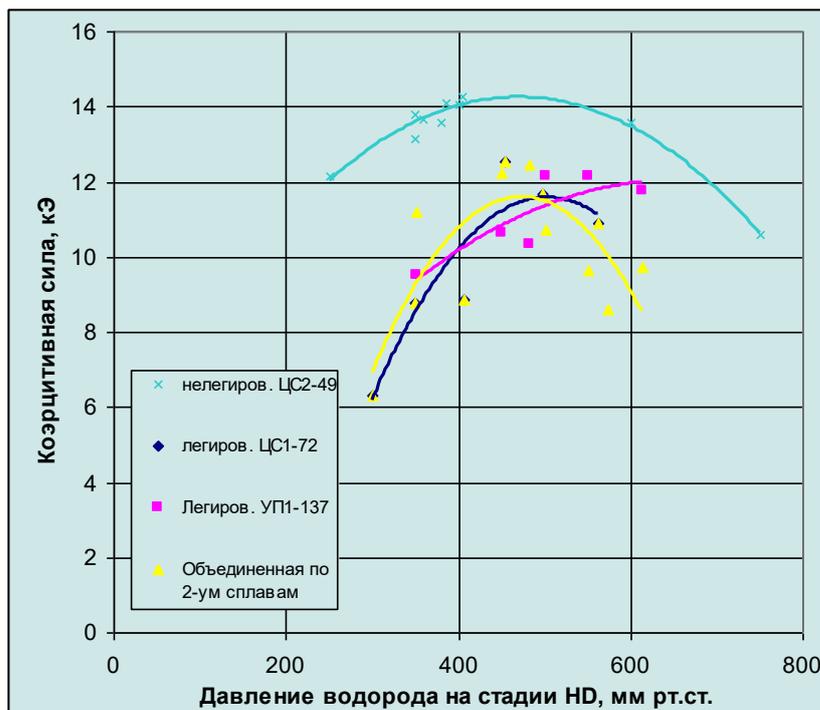


Рисунок 29 – Зависимость величины коэрцитивной силы порошков сплавов, полученных в результате водородной обработки при 850 °С от давления водорода для нелегированного сплава Nd-Fe-B (состав №5) и легированного (состав № 1 и 4) таблица 3

Кривые, которыми описываются изменения магнитных свойств в зависимости от величины давления водорода, для легированных сплавов так же как и для нелегированных, имеют ярко выраженный максимум, величина которого для нелегированного и легированных сплавов совпадает и составляет 400-500 мм рт. ст. при температуре 850 °С.

Было установлено, что для получения высоких магнитных свойств продолжительность выдержки на стадиях гидрирования и дегидрирования при водородной обработке для нелегированного и легированного сплавов совпадают (при соответствующих температурах).

Однако было установлено, что легированные сплавы более чувствительны к давлению водорода на стадии гидрирования, по сравнению с нелегированными: даже небольшие отклонения давления водорода от оптимальной величины уже приводят к значительному ухудшению свойств полученного магнитного порошка.

Таким образом, найдены оптимальные условия гидрирования (давление водорода на стадии гидрирования, температура на стадии гидрирования (HD) и дегидрирования (DR), продолжительность выдержки на разных стадиях HDDR-обработки) для нелегированного и легированных сплавов (химический состав которых указан в таблице 3):

- гидрирование при температуре 850-900 °С и давлении водорода 400-500 мм рт. ст., продолжительность выдержки в водороде 1,5-2,5 часа;
- десорбция водорода при постоянной откачке диффузионным насосом при температуре 800 °С, продолжительность 2 часа; остаточное давление на момент окончания вакуумирования $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.

6.5 Влияние условий гидрирования на характеристики анизотропии

При гидрировании-дегидрировании нелегированного сплава в оптимальных условиях отмечается некоторая анизотропия магнитных свойств.

При водородной обработке легированных Ga, Co, Nb и Zr сплавов получают анизотропные магнитные порошки. Было установлено, что на анизотропию магнитных свойств большое влияние оказывают условия нагревания. При нагреве в атмосфере водорода до заданной температуры и дальнейшей выдержке анизотропия магнитных свойств у полученных порошков практически отсутствует, а при нагреве в вакууме или инертной атмосфере и подаче водорода после достижения температуры выше 800 °С анизотропия магнитных свойств достигает 80 и выше процентов. Эту особенность можно объяснить исходя из представления о возможности полиморфного превращения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и образования и распада твердых растворов.

ГЛАВА 7 Водородная обработка порошков системы Nd-Fe-B на укрупненной опытной установке

7.1 Укрупненная опытная установка для водородной обработки

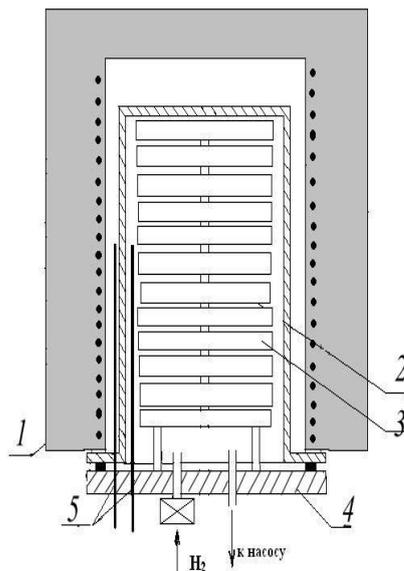
На рисунке 30 и 31 представлены схемы аппарата и укрупненной опытной установки. Реакционный вакуумный аппарат объемом $0,05 \text{ м}^3$ (2), изготовлен из нержавеющей стали. Порошок насыпался на 10-16 тарелок (3), которые устанавливались одна на другую в изотермической зоне аппарата. Толщина слоя порошка в стакане и на тарелках была одинаковой – до 20 мм. Аппарат рассчитан для работы при температурах до $850 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении водорода до $0,17 \text{ МПа}$.

Поддержка заданной температуры в каждой зоне автоклава осуществляется при помощи аналоговых регуляторов Р-133 и тиристорных усилителей РН-1 или РНТ-0. В качестве датчиков использовались вольфрам-рениевые термопары (5).

Измерение температуры по высоте внутри аппарата в зоне расположения загрузки изделий осуществляется вольфрам-рениевыми термопарами ВР 5/20; для контроля температуры используется электронный потенциометр КСП-4.

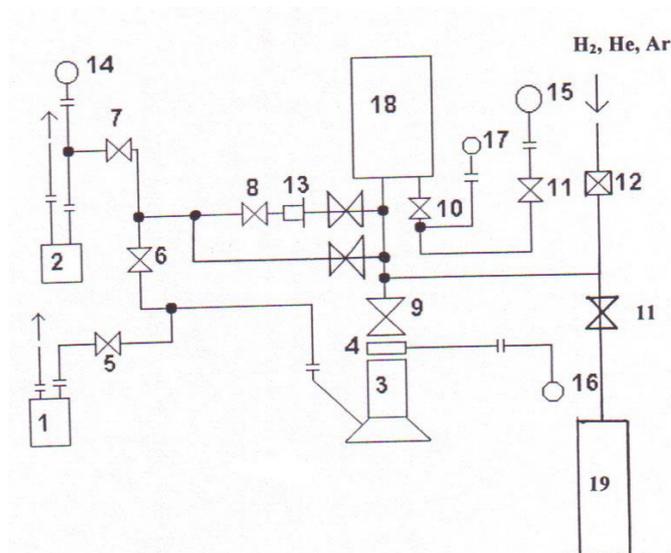
Давление в автоклаве регулируется вручную и контролируется при помощи образцовых манометров. Контроль вакуума осуществляли вакуумметрами ВИТ-3 с датчиками ПМТ-2.

Вакуум в системе создается при помощи насосов АВЗ 20-ДМ, 2НВР-5ДМ и НВДМ-250.



1- электрическая печь; 2-корпус автоклава; 3-тарелки; 4 – крышка автоклава;
5-термопары.

Рисунок 30 – Схема реакционного аппарата



1 – Насос НВР-5ДМ; 2- Насос АВЗ-20Д; 3-Насос НВДМ-250; 4- Маслоотражатель; 5-Вентиль ДУ-25; 6- Вентиль ДУ- 63; 7-Вентиль ДУ-63; 8-Вентиль ДУ-25; 9-Затвор ДУ-80; 10- Вентиль ДУ-6; 11- Вентиль ДУ-10; 12-Расходомер; 13 – Фильтр – ловушка водорода; 14-Датчик ПМТ-2; 15- Датчик ПМТ-2; 16- Датчик ПМТ-2; 17-Манометр; 18-Рабочая камера (аппарат); 19-Емкость.

Рисунок 31 – Схема укрупненной опытно-промышленной установки

7.2 Получение анизотропного магнитного порошка на опытно-промышленной установке

Для проведения HDDR-процесса на укрупненной установке был принят следующий режим:

1) Нагрев до температуры $800 - 830\text{ }^{\circ}\text{C}$ под давлением водорода не более $5 - 10\text{ кПа}$ ($0,05 - 0,10\text{ атм.}$) в течение $3 - 3,5$ часов. Водород на этой стадии подается с целью увеличения скорости нагрева автоклава, т.к. в вакууме аппарат нагревается значительно дольше.

2) Подача водорода осуществляется с контролируемой скоростью, при которой поддерживается давление в аппарате в пределах $0,075 - 0,09\text{ МПа}$ (для сплава легированного Ga и Nb) или $0,11 - 0,13\text{ МПа}$ (для сплава легированного Co, Ga и Zr). В результате происходило повышение температуры за счет тепла реакции до $850 - 870\text{ }^{\circ}\text{C}$. Скорость подачи водорода еще уменьшали, если за счет тепла реакции происходило повышение температуры выше указанных пределов.

3) Выдержка под указанным давлением водорода при $850 - 870\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $2,0 - 2,5$ часов.

4) Десорбция водорода при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $2,0-2,5$ часов. Остаточное давление к моменту окончания выдержки в вакууме составляет

$(1-2) \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.

5) Охлаждение аппарата до 300 - 400 °С при обдувке аппарата воздухом в течение 1-1,5 часа, и далее до комнатной температуры, продолжительность не регламентировалась.

При большой разовой загрузке порошка в аппарат десорбцию водорода целесообразно проводить при более низкой температуре 700-750 °С, для которой требуются насосы с существенно меньшей производительностью. В результате оптимальная продолжительность вакуумирования может быть выдержана даже в аппарате, имеющем большую тепловую инерцию, поскольку спад магнитных свойств получаемого порошка из-за превышения оптимальной продолжительности происходит при этих температурах существенно медленнее, чем при 800-850 °С.

На укрупненной опытной установке проводились опытные процессы водородной обработки легированных сплавов № 1 и 3, легированных Ga и Nb, химический состав которых представлен в таблице 1. Масса порошка, загружаемого в аппарат в каждом процессе, составляла около 20-25 кг.

Было проведены четыре процесса получения анизотропных порошков, магнитные характеристики полученных порошков представлены в таблице 5 и 6.

Таблица 6 – Магнитные свойства порошка, полученного из сплавов Nd-Fe-V состава № 1 и 3

Магнитные характеристики		Без поляризации в магнитном поле					С поляризацией в магнитном поле				
		1	2	3	4	Средн. знач.	1	2	3	4	Средн. знач.
Остаточная индукция, B_r	кГс	7,51	7,56	7,23	7,4	7,43	12	11,81	11,79	11,45	11,76
	Тл	0,75	0,76	0,72	0,74	0,74	1,2	1,18	1,18	1,14	1,18
Коэрцитивная сила, H_c	кЭ	9,44	9,81	9,17	9,88	9,58	8,54	9,26	8,4	8,94	8,765
	кА/м	751,6	781	730	786,6	762,7	779,9	737,3	668,8	711,8	697,85
Коэрцитивная сила, H_c	кЭ	4,92	5,03	4,85	5,23	5,01	6,33	6,63	6,36	6,97	6,57
	кА/м	391,7	400,5	386,2	16,4	398,9	504,0	527,9	506,4	554,9	523,1
Энергетическое произведение, $(BH)_{max}$	МГс·Э	9,88	10,14	9,36	10,7	10,02	23,54	24,2	23,48	24,16	23,85
	кДж/м ³	8,6	80,7	74,5	85,2	79,8	187,4	192,6	186,9	192,3	189,85
* в опытах на укрупненной установке использовали порошок, не подвергавшийся отжигу											

Из таблицы 6 видно, что во всех процессах HDDR-обработки порошка сплава Nd-Fe-V получены высокие воспроизводимые результаты. Магнитные характеристики порошка,

полученного в разных процессах, отличаются от среднего значения не более чем на 5 %. По сравнению со свойствами порошка, полученными на лабораторной установке (с разовой загрузкой в 200 раз меньшей), на укрупненной опытной установке был получен порошок, имеющий магнитные свойства не хуже, чем на опытной установке.

Следует отметить, что в опытных процессах на укрупненной опытной установке использовался порошок из неотожженного сплава, поэтому имеется заметный резерв для повышения характеристик магнитного порошка, по сравнению с приведенными свойствами в таблице 2.

7.3 Выводы

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальные условия осуществления процессов водородной обработки сплавов.

Выбрана конструкция аппарата, которая позволяет без ухудшения качества получаемого магнитного порошка увеличить разовую загрузку порошка до 30 кг и более.

Глава 8 Коррозионная стойкость и защитные покрытия, предотвращающие окисление и наводороживание порошков Nd-Fe-B

Существенным фактором, который ограничивает области применения анизотропных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B, является низкая коррозионная стойкость.

Существуют несколько путей повышения коррозионной стойкости: легирование сплавов и нанесение защитных покрытий. Поэтому одним из перспективных направлений научных исследований является поиск элементов для легирования магнитных порошков системы NdFeB, которые способны повысить этот показатель.

Вторым перспективным направлением научных исследований в области материаловедения магнитных порошков на основе системы Nd-Fe-B является пассивация поверхности анизотропных магнитных порошков или нанесение защитных покрытий [164]. Процессы нанесения фосфатных покрытий (фосфатирования) достаточно широко применяются в различных отраслях промышленности, что связано с высокими эксплуатационными свойствами фосфатных слоев (высокая адсорбционная способность, адгезионные и антифрикционные свойства, а также низкая электропроводность, которая препятствует распространению подплёночной коррозии). В данном разделе рассмотрено влияние фосфатных покрытий на магнитные свойства порошков системы Nd-Fe-B сплавов.

8.1 Влияние химического состава порошков сплава Nd-Fe-B на коррозионные свойства

Известно, что такие легирующие добавки, как Ga, Nb, Zr, вводятся в сплавы для повышения анизотропии магнитных порошков, получаемых методом HDDR. Их влияние на коррозионные характеристики изучалось и ранее [164-168]. Однако у разных авторов приводятся противоречивые данные о поведении порошков таких сплавов при выдержке на воздухе. Поэтому работу по уточнению коррозионных характеристик порошков легированных сплавов необходимо продолжать.

В данном разделе были определены коррозионные характеристики полученных порошков в атмосфере влажного воздуха и изменения магнитных свойств в этих условиях порошков сплавов Nd-Fe-B, легированных дополнительно добавками галлия, кобальта, ниобия и циркония.

8.1.1 Исходные материалы и методика исследования

Контроль содержания кислорода и азота в сплавах после выплавки проводили методом вакуумплавления с хроматографическим окончанием, оно составило 0,01-0,02 % кислорода и азота 0,06-0,007 %. После HDDR обработки в порошках сплавов содержание соответствовало 0,1-0,2 % кислорода, 0,01 % азота и 0,004 % водорода.

Для испытания были взяты навески порошков крупностью менее 0,4 мм с содержанием фракции крупностью менее 0,05 мм до 15 %.

Для взвешивания навесок порошков использовали аналитические весы ВЛА-200. Затем навески помещали в лодочки под тягу, далее лодочку перемещали в открытую тигельную печь и нагревали до температуры 100-200 °С с выдержкой 100-600 ч. Влажность воздуха при комнатной температуре (25-30 °С) составляла 50-70 %.

Испытания порошков при температурах 100-200 °С проводились в лодочках, помещаемых в открытые тигельные печи.

Для изучения влияния коррозии на магнитные характеристики порошков (коэрцитивная сила, остаточная индукция и энергетическое произведение), контроль параметров проводили до и после испытаний по результатам не менее трех измерений. Контроль магнитных свойств проводили на вибромагнетометре VSM LDJ-9600 с предварительным импульсным намагничиванием.

8.1.2 Результаты коррозионных испытаний порошков сплавов

До испытаний порошки сплавов хранились в герметичной таре в течение одного года. За время хранения не было отмечено изменений магнитных характеристик порошков.

Были проведены испытания на окисление в контакте с влажным воздухом при комнатной температуре и при нагревании до 100 °С и до 200 °С.

При комнатной температуре и при температуре 100 °С за время выдержки в течение 600 часов не было отмечено изменений массы порошков на величину более ошибки взвешивания ($\pm 0,02$ мг).

При температуре 200 °С уже в результате выдержки продолжительностью 100 часов произошло заметное увеличение массы порошков. Порошок сплава, легированного Co, Ga и Zr (сплав 3 в таблице 1), получил привес 0,6 мг/г, а порошки нелегированного сплава и сплава, легированного Ga и Nb (сплав 2 в таблице 1) – 1,9 мг/г. По расчету, в соответствии с уравнением реакции $\text{Nd} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nd}(\text{OH})_3 + 1,5\text{H}_2$ выделение водорода при этом составило 0,6 и 1,8 см²/г, соответственно.

В [таблице 7](#) приведены магнитные характеристики порошков в исходном состоянии и после испытания во влажном воздухе при температуре 100 °С в течение 100, 300 и 600 часов и при температуре 200 °С в течение 100 часов. Приведены средние значения, по результатам испытаний 2-3 навесок порошков на каждом режиме.

Таблица 7 – Магнитные характеристики порошков сплавов Nd-Fe-B (без поляризации)

Сплавы Nd-Fe-B	Наименование и единицы измерения магнитных характеристик	Исходное состояние	Продолжительность выдержки на воздухе, час			
			100 °С			200 °С
			100	300	600	100
Легированный галлием и ниобием (№2 табл.1)	Коэрцитивная сила, iHc, кЭ	9,0	8,5	8,7	9,1	6,5
	Остаточная индукция, Br, кГс	7,0	6,9	6,8	6,9	6,0
	Энергетическое произведение, (BH)max, МГс·Э	9,2	8,0	7,7	8,0	4,32
Легированный кобальтом, галлием, цирконием (№3 в табл.1)	Коэрцитивная сила, iHc, кЭ	11,7	11,7	11,4	11,4	9,2
	Остаточная индукция, Br, кГс	7,2	7,0	7,0	6,8	6,2
	Энергетическое произведение, (BH)max, МГс·Э	9,8	9,4	9,4	8,4	5,8

Из [таблицы 7](#) следует, что при температуре испытаний 100 °С уменьшение магнитных характеристик (коэрцитивной силы и остаточной индукции) порошков обоих испытанных сплавов за 600 часов составило 3-5 % (снижение величины энергетического произведения – было несколько больше).

При температуре 200 °С уже после выдержки в течение 100 часов наблюдается падение магнитных характеристик порошков на 30 % от исходного состояния (энергетическое произведение уменьшается практически в 2 раза), хотя величина привеса, полученная за время выдержки, была невелика (0,06-0,19 %).

Известно [169], что причиной падения магнитных свойств порошков является коррозионный водород, выделяющийся в результате взаимодействия порошка с влагой воздуха, частично или полностью поглощаемый порошком. Для уменьшения влияния коррозионных процессов на магнитные характеристики целесообразно проводить пассивацию порошков или наносить защитное покрытие на них [164].

Полученные данные необходимо учитывать при выборе условий получения, подготовки и хранения порошков и при изготовлении из них магнитов.

8.1.3 Фосфатирование магнитных порошков системы Nd-Fe-B

Одним из существенных факторов, ограничивающих сферу применения постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B, является их склонность к коррозии под воздействием влажной среды. Для повышения коррозионной стойкости и технологичности изготовления магнитов, наряду с функциональными (повышающими температурную и временную стабильность) добавками Dy, Co, Ti, Nb и др., иногда дополнительно вводят хром и никель. Однако их применение весьма ограничено из-за существенного уменьшения остаточной индукции и энергетического произведения [170]. Поэтому для уменьшения отрицательного влияния коррозии порошков магнитных сплавов и для защиты от других неблагоприятных условий внешней среды целесообразно предусмотреть их пассивацию или использовать защитное покрытие.

В данном разделе было рассмотрено влияние обработки порошков в фосфатных растворах на магнитные свойства магнитных порошков выбранных сплавов.

8.1.3.1 Исходные материалы

В качестве исходных материалов для фосфатирования были исследованы магнитные порошки сплавов Nd-Fe-B, состав которых приведен в таблице 3, глава 2.

На основании анализа рекомендаций из литературных источников выбраны составы растворов для фосфатирования (таблица 8).

Таблица 8 – Составы растворов для фосфатирования порошков сплавов Nd-Fe-B

Состав	Компонентный состав									
	H ₃ PO ₄ , г.	H ₃ BO ₃ г.	ZnO, г.	ПАВ, %	MgO, г.	[Na(PO ₃)] ₆ , г.	Zn(H ₂ PO ₄) ₂ , г.	Zn(NO ₃) ₂ , г.	H ₂ O, мл	Ацетон, мл
1	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	100
2	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	50
3	4,0	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	200	-
4	4,0	0,1	-	0,1	0,1	-	-	-	200	-
5	-	-	-	-	-	0,7	-	-	10	-
6	-	-	-	-	-	-	0,6	0,9	10	-

8.1.3.2 Методика приготовления раствора и обработка магнитного порошка фосфатирующим раствором «ацетон - H_3PO_4 »

Мы задались концентрацией H_3PO_4 , равной 10 г на 100 мл ацетона.

По рекомендациям из литературных источников продолжительность выдержки порошка в растворе при непрерывном и интенсивном перемешивании должна составлять 10-15 минут. После выдержки порошка производили декантацию раствора и высушивание порошка в стакане.

Каждую последующую навеску обрабатывали в том же растворе. Замечено, что после перемешивания в растворе с каждой новой порцией порошка наблюдалось помутнение и появление взвеси в растворе. После последней, четвертой навески, в растворе отмечено даже появление студенистого осадка белого цвета, предположительно, взвесь и осадок является гидроксидом неодима ($\text{Nd}(\text{OH})_3$).

Высохший порошок очень трудно отделялся от стенок химической посуды, что вызвало существенные потери порошка, и количественное определение изменения массы в результате осаждения пленки (покрытия) на порошок было затруднено.

Приготовление растворов для фосфатирования составов 2-6 (таблица 8)

Мы задались раствором с концентрацией ортофосфорной кислоты равной, 1 г на 5 мл ацетона. Вместо обработки порошка большим объемом раствора, принят прием смачивания порошка ограниченным количеством раствора до образования кашицы с последующим интенсивным перемешиванием в течение 20-30 минут. Одну часть порошка промыли в воде, а другую оставили непромытой. Затем порошок сушили на воздухе с подогревом до 180°C . Порошок, предварительно промытый после сушки, легко рассыпался и хорошо отделялся от стенок тигля, в отличие от непромытого.

8.1.3.3 Результаты опытов

В процессе проведения опытов было установлено, что уже в результате обработки порошка фосфатными растворами имеют место изменения магнитных характеристик порошков. Причем эти изменения происходят по-разному в зависимости от составов и условий термообработки после фосфатирования. Кстати, о таких последствиях обработки порошков фосфатирующими растворами в литературных источниках и в патентной литературе никаких сообщений нет.

8.2 Влияние условий фосфатирования на магнитные свойства обработанного порошка

Порошок, обработанный в фосфатном растворе (составы 1-6, таблица 8), приобрел более темный цвет. Сплошность покрытия была исследована на микроскопе МИМ-8. Было отмечено, что фосфатная пленка полностью покрывает каждую частицу порошка. В результате обработки порошка Nd-Fe-B в фосфатном растворе на его поверхности образуются два слоя: тонкий барьерный (первичный) слой, прилегающий к металлу и наружный, кристаллического строения, состоящий из кристаллизованных вторичных и третичных фосфатов. По данным авторов [171, 172], наружный слой формируется на барьерном и растёт в различных направлениях обволакивая поверхность металлического порошка, в результате чего формируется многомерная сетка, которая соединяет фосфатное покрытие с металлом основы.

Образование конгломератов и слипания отдельных частиц не было замечено.

Магнитные характеристики порошков до и после фосфатной обработки приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Магнитные характеристики порошка

Состав растворов покрытия (из табл.8)		Магнитные характеристики порошков		
		(BH)max, МГс·Э	Br, кГс	Hc, кЭ
Исходный порошок		Порошок до фосфатирования		
		23,0	11,2	8,6
После обработки в растворах:				
H ₃ PO ₄ + ацетон		19,2	11,0	8,6
H ₃ PO ₄ + ацетон	без промывки	16,8	10,6	8,0
	с промывкой	15,7	10,8	7,1
H ₃ PO ₄ + H ₃ BO ₃ + ПАВ+ ZnO	без промывки	23,2	12,0	8,6
	с промывкой	22,4	11,9	8,6
H ₃ PO ₄ + H ₃ BO ₃ + ПАВ+ MgO	без промывки	20,6	11,2	8,9
	с промывкой	21,5	11,5	8,4
[Na(PO ₃)] ₆	без промывки	21,8	11,5	8,3
	с промывкой	19,5	11,2	8,2

По данным из литературных источников фосфатирование рекомендуется проводить из растворов с ацетоном. Однако данные, приведенные в таблице 9, показывают, что магнитные характеристики порошка с фосфатным покрытием, нанесенным из растворов с ацетоном (состав 1 и 2 в таблице 9), существенно ниже, чем у исходного, тогда как магнитные свойства порошка после нанесения фосфатного покрытия из водных растворов, не ухудшаются. Наиболее подходящим из испытанных оказался состав 3 (с добавками борной кислоты, оксида цинка и ПАВ).

В случае использования для фосфатирования старого раствора (который простоял 14 суток), магнитные характеристики порошка ухудшаются по сравнению со свойствами порошка, обработанного свежеприготовленным раствором (энергетическое произведение уменьшилось на 13 %, остаточная индукция уменьшилась на 8,4 %, коэрцитивная сила не изменилась). Процессы, происходящие при старении раствора, каким-то образом повлияли на качество покрытия, поэтому покрытие необходимо наносить из свежеприготовленного раствора.

8.3 Влияние термообработки в вакууме на магнитные свойства порошка

При нагреве в вакууме отмечено газовыделение в результате удаления влаги и различных гидратов. Поскольку газовыделение может ухудшать адгезионные свойства при полимеризации магнитопластов, принята операция термообработки порошка перед изготовлением из него магнитопластов. Для термообработки фосфатированный порошок загружали в аппарат, вакуумировали до $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Термообработку проводили при температуре 150 °С и 300 °С, в течение 3 часов.

Взвешиванием порошка после выгрузки было установлено, что порошок потерял в весе, возможно, это связано с частичным разложением пленки фосфатов.

Было установлено, что термообработку для удаления влаги и газов достаточно проводить при температуре 150 °С, поскольку после термообработки при более высокой температуре (300 °С) уже заметно ухудшаются магнитные характеристики.

В таблице 10 приведены магнитные характеристики фосфатированных порошков после термообработки при 150 °С.

Таблица 10 – Магнитные характеристики фосфатированных порошков после термообработки при температуре 150 °С и в вакууме в течение 3 часов

Порошок сплава	Условия фосфатирования	Магнитные характеристики после термообработки		
		(BH)max, МГс·Э	Br, кГс	Hc, кЭ
ЦС1-72	покрытие из раствора H ₃ PO ₄ + ацетон (состав 1)	15,8	9,9	8,2
ЦС1-72	покрытие из раствора H ₃ PO ₄ – вода (состав 3)	20,0	11,1	8,5

Порошок сплава ЦС1-72, обработанный в растворе (H₃PO₄ - вода) состава 3, после термообработки сохранил магнитные характеристики, близкие к исходному сплаву, тогда как в результате обработки в растворе «H₃PO₄ – ацетон» магнитные характеристики порошка после термообработки в значительной степени понизились (таблица 9 и 10). Возможно, это связано с тем, что ацетон образует на поверхности порошка адсорбционный слой, при удалении которого в результате нагрева происходит частичное разрушение фосфатной пленки.

8.4 Результаты испытаний на наводороживание

Хотя магнитопласты не используются для работы в водороде, тем не менее, фосфатные покрытия рекомендуется наносить в качестве барьера для предотвращения поглощения порошком коррозионного водорода, образующегося при взаимодействии порошка с влажным воздухом и водорода из окружающей газовой среды.

Известно, что необработанные порошки поглощают водород даже при комнатной температуре (а если порошок пассивирован при выдержке на воздухе, то он начинает быстро поглощать водород при нагреве до 120 °С после выдержки в течение 1-2 часов).

Были проведены испытания фосфатированных порошков на поглощение водорода при температуре от комнатной до 400 °С.

Образцы порошка после фосфатирования на холоду не поглощали водород в течение 600 часов и более.

В таблицах 11 и 12 приведены результаты опытов по поглощению водорода фосфатированным порошком при нагреве в атмосфере водорода.

Температура начала интенсивного поглощения водорода фосфатированными магнитными порошками приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Температура начала поглощения водорода фосфатированными порошками. Фосфатированными в растворах разного состава

Составы для фосфатирования порошка сплава (из табл.1)	Температура начала поглощения водорода, °С
H ₃ PO ₄ – ацетон (состав 1)	400
H ₃ PO ₄ – вода (состав 3)	400
[Na(PO ₃) ₆] – вода (состав 5)	325

Температура начала поглощения определялась по графику изменения давления водорода с повышением температуры.

За температуру начала поглощения принимали точку, в которой отмечено отклонение графика изменения давления с повышением температуры от линейного на величину в 1 мм рт.ст. Незначительный перегрев (на 10-15 °С) уже приводит к поглощению водорода со скоростью ~ 2,5 см³/г·час.

Однако, незначительный перегрев на 10-15 °С способствовал началу поглощения водорода. За 1 час поглощается 2,5 см³/ч водорода. Даже столь небольшое количество водорода свело к минимуму все магнитные характеристики порошка (для ЦС1-72: HВ=4,0 МГс·Э; Вг=7,0 кГс; Hс=2,6 кЭ)

В таблице 12 приведены магнитные характеристики фосфатированных порошков после выдержки в водороде при 220 °С в течение 30 часов.

Таблица 12 – Магнитные характеристики фосфатированного порошка сплава ЦС1-72 после выдержки в водороде при температуре 220 °С в течение 30 часов

Растворы для фосфатирования (из табл.1)	Магнитные характеристики		
	(ВН)max, МГс·Э	Вг, кГс	Hс, кЭ
H ₃ PO ₄ – ацетон (состав 1)	16,8	10,2	9,0
H ₃ PO ₄ – вода (состав 3)	21,9	11,9	8,5
H ₃ PO ₄ – вода (состав 4)	22,8	12,0	8,5
Порошок в исходном состоянии	23,0	11,2	8,6

Из таблицы 10 видно, что порошок сплава ЦС1-72, обработанный составом 4 имеет наилучшие характеристики после выдержки в водороде в течение 30 часов, практически без

потери его магнитных свойств, а обработка в фосфатном растворе, содержащем ацетон, не дает достаточной защиты от наводороживания.

Таким образом, проведенными опытами показано, что фосфатное покрытие защищает порошок и препятствует поглощению водорода вплоть до предельных температур их использования в составе магнитопластов.

Выводы по главе 8

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано:

1) Магнитные характеристики порошка с фосфатным покрытием (измеренные непосредственно после операции фосфатирования), нанесенным из растворов с ацетоном, получаются существенно ниже, чем у исходного, тогда как магнитные свойства порошка после операции фосфатирования из водных растворов, не ухудшаются.

2) Фосфатное покрытие необходимо наносить из свежеприготовленного раствора, в противном случае магнитные свойства ухудшаются.

3) Выбран способ нанесения покрытия - путем смачивания порошка ограниченным количеством фосфатного раствора.

4) Выбраны условия термообработки, не снижающие магнитные характеристики порошков - температура 150 °С, продолжительность выдержки – 3 часа.

5) Выбраны условия фосфатной обработки, при которых обработанные порошки являются наиболее устойчивыми к температурным воздействиям.

6) Изучено влияние выдержки в водороде на магнитные характеристики порошков сплавов с фосфатным покрытием и без него. Выбраны условия фосфатной обработки при которой образуются покрытия, способные защищать магнитный порошок от воздействия водорода вплоть до температуры 400 °С без потери магнитных свойств после охлаждения.

Полученные данные необходимо учитывать при выборе условий получения, подготовки и хранения порошков и изготовлении из них магнитов.

Глава 9 Использование анизотропного HDDR- порошка системы Nd-Fe-B в производстве магнитопластов

9.1 Исходные материалы для производства магнитопластов

Исследования проводились на образцах, полученных из слитков, выплавленных в АО «ВНИИНМ». Плавка слитков Nd-Fe-B проводилась на индукционной вакуумной печи УППФ-3М в алундовом тигле с литьем в массивную графитовую изложницу.

В качестве исходных материалов при выплавке были использованы неодим марки НМ-1 с содержанием неодима $\geq 99,5\%$ по ТУ 48-4-205-72, ферробор ФБ 20 (ГОСТ 14848-69) с содержанием бора 20 % (масс.) по ГОСТ 14848-69, низкоуглеродистая электротехническая сталь марки Э10895 (ГОСТ 1050-88) с содержанием С $< 0,020$ %, кобальт (ГОСТ 123-98), цирконий (ТУ 95.259-77), галлий (ТУ 48-4-350-84), ниобий металлический (ГОСТ 16099-80). Испытания проводились на сплаве №1 (таблица 3, глава 2, раздел 2.1). Состав сплава приведен в таблице 13.

Таблица 13 - Состав сплава Nd-Fe-B

№ сплава	Содержание компонентов, мас. %					
	Nd	Fe	B	Ga	Nb	Al
1	29,5	68,56	1,04	0,5	0,4	0,06

Однородность выплавленного сплава, которая обеспечивалась выбранной технологией плавки, была подтверждена анализом сплава в исходном состоянии (см. главу 2, раздел 2.2).

Компонентный состав сплава был определен эмиссионно-спектральным методом.

Методом ядерного гамма-резонанса контролировался фазовый состав сплава в исходном состоянии.

9.2 Микрокапсулирование и выбор органической связки для магнитопластов

В настоящее время заменой существующих ферритовых магнитных подвесов на более мощные и компактные магниты на основе редкоземельных интерметаллидов, в соответствии с утвержденной Министром программой модернизации разделительных производств, занимается ряд предприятий: ГУП УЭХК (г. Новоуральск), НТЦ «Центротех-ЭХЗ» (г. С.-Петербург), ПО «Маяк» (г. Озерск), ГП УЭМЗ (г. Екатеринбург), ОАО «Элемаш» (г. Электросталь) и др.

Основное направление этих работ связано с использованием спеченных магнитов неодим-железо-бор, которые на сегодняшний день обладают наибольшей запасаемой магнитной энергией и поэтому могут обеспечить наибольшую подъемную силу при минимальных размерах магнитов.

Однако спеченные магниты обладают рядом недостатков, которые могут ограничить возможность их практического применения. По своей структуре спеченные магниты, как и любая керамика, практически не обладают упругими свойствами и не могут обеспечить требуемого относительного удлинения при растяжении.

Еще одна проблема спеченных магнитов связана с их электропроводностью, которая приводит к возникновению потерь на вихревые токи при высоких скоростях вращения.

Указанных недостатков лишены магниты, получаемые на основе быстрозакаленных (БЗМП) и анизотропных (HDDR) магнитных порошков системы Nd-Fe-B с полимерным связующим, так называемые, магнитопласты.

Технология получения БЗМП разработана и запатентована нашими специалистами, и дочерним предприятием ВНИИНМ – ГУП НТЦ “ВНИИНМ-Прогресс” организовано единственное в России опытно-промышленное производство таких материалов.

Применяемые порошки сплавов получают методами быстрой закалки расплава и, вследствие своей изотропности, невозможно получить магнитопласты с высокой энергией. Однако эти свойства обеспечивают способные к текстурированию анизотропные порошки Nd-Fe-B, получаемые по гидридной технологии.

Процесс прессования в металлических пресс-формах полимеров с магнитным наполнителем малоизучен. Поэтому технологические параметры данного процесса подбирали опытным путем.

Из смесей, приготовленных механическим смешиванием компонентов без разбавления смеси растворителями, получались прессовки, имеющие более высокий разброс плотности и прочности, чем прессовки из капсулированного порошка. Поэтому в дальнейшем для приготовления смесей был принят метод микрокапсулирования (заключение вещества в оболочку из пленкообразующего вещества). При микрокапсулировании, содержание магнитного порошка в исходной смеси может достигать 98 % по массе. Строение микрокапсул представлено на рисунке 32.



Рисунок 32 – Строение микрокапсул

В результате микрокапсулирования получают продукт в виде отдельных микрокапсул размером от долей микрона до сотен микрон.

Практически, при осуществлении одного и того же процесса в пределах каждой партии продукта, размеры микрокапсул и содержание капсулируемого вещества в них подчиняется гауссовому распределению.

В качестве материала и оболочек могут использоваться любые вещества, обладающие пленкообразующими свойствами в условиях капсулирования.

Нами применялся способ микрокапсулирования, который основан на явлении осаждения покрытия из раствора. В качестве пленкообразующего вещества использовали эпоксидные смолы марок ЭД-8 и ЭД-20.

Микроскопическими исследованиями контролировалась сплошность покрытия.

Для полимеризации связующего, следует использовать отвердители, обычно в качестве второго компонента. Это, конечно, не вполне удобно, зачастую смесь смолы и отвердителя имеет ограниченную жизнеспособность, но в то же время перед нами открываются широкие возможности, варьируя состав отвердителя, направленно изменять свойства композиции, тем самым получая материалы с заданными свойствами. Можно сказать, что именно выбор отвердителя является определяющим фактом для обеспечения необходимых технологических и эксплуатационных характеристик материала.

Для выбранных эпоксидных смол испытаны два вида отвердителей: полиэтиленполиамин (ПЭПА) и триэтилентетрамин (ТЭТА).

Известно, что ПЭПА обладает рядом существенных недостатков: непостоянство состава, токсичность, гигроскопичность, возможность карбонизации с образованием карбонатов и карбоматов. Все это ухудшает внешний вид отвержденных материалов. Но главным недостатком этого отвердителя является высокая скорость взаимодействия первичных и вторичных аминогрупп с эпоксидными группами уже при комнатной температуре. Это приводит к тому, что система «застекловывается» раньше, чем израсходуются все эпоксидные группы (степень их конверсии не превышает 65-70 %), отвержденный полимер получается хрупким, и в большинстве случаев требуется введение пластификаторов. В связи с этим от

данного отвердителя мы отказались и для наших исследований применяли отвердитель марки ТЭТА.

С целью исключения взаимодействия отвердителей с воздухом при выполнении всех операций изготовления магнитопластов обеспечивалась минимальная продолжительность контакта отвердителей, смесей и прессонок с воздухом до их термообработки (после термообработки и полимеризации связующего магнитопласты приобретают высокую коррозионную устойчивость на воздухе).

Было определено оптимальное соотношение между количеством смолы и отвердителя, необходимое для получения максимальной прочности магнитопласта (15 весовых частей отвердителя на 85 весовых частей смолы).

Известно, что у разных партий эпоксидной смолы и отвердителя это соотношение может заметно различаться, поэтому для каждой новой партии смолы и отвердителя перед запуском ее в производство полагается проводить экспериментальную проверку (выполнять “технологическую пробу”) нормы добавки отвердителя.

Была проведена серия опытов, где в качестве органического растворителя применяли ацетон (соотношение объема смолы и ацетона 1:1), который образует двумерные поверхностные адсорбционные слои и четырёххлористый углерод (CCl_4). Результаты опытов представлены на рисунке 33.

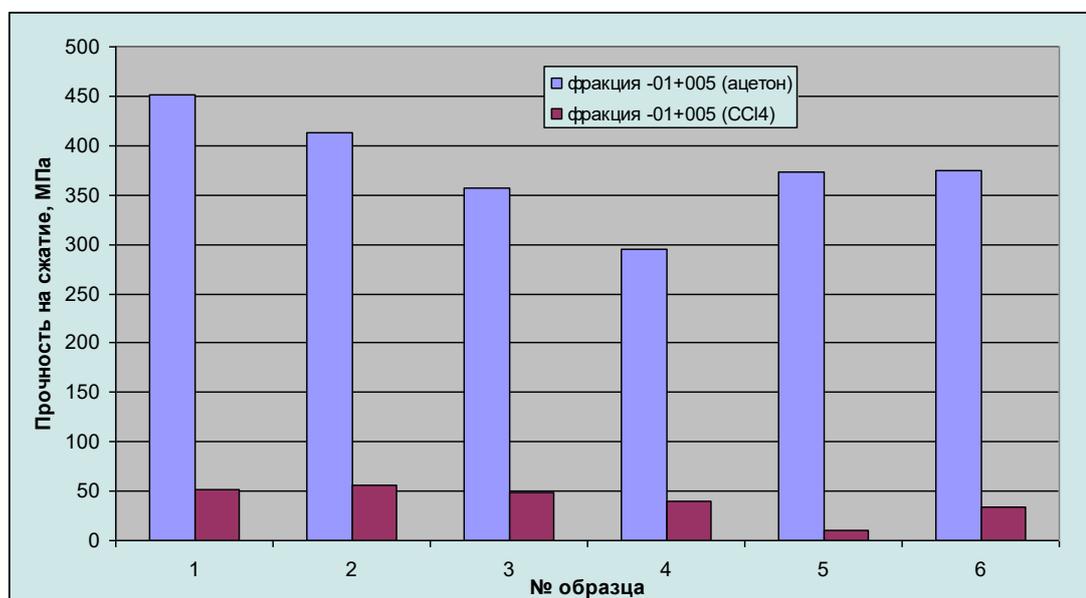


Рисунок 33 – Прочность на сжатие магнитопластов, изготовленных с применением различных растворителей

Из рисунка следует, что образцы, изготовленные с использованием четырёххлористого углерода, показывают низкие прочностные характеристики, по сравнению с ацетоном. Возможно, это связано с тем, что при растворении эпоксидной смолы и отвердителя в CCl_4 изменяются свойства отвердителя и самой смолы из-за выделения свободного хлора. Поэтому в последующих опытах для микрокапсулирования применяли ацетон.

Следует заметить, что магнитные характеристики образцов практически одинаковы (таблица 13).

Таблица 13 – Магнитные свойства магнитопластов Nd-Fe-B, изготовленные с применением различных растворителей

	Магнитные характеристики					
	Нс, кЭ	Bг', кЭ	Bs, кГс	Нсб, кЭ	Bг, кГс	(BH)max, МГс·Э
Сплав 1 Фр.-01+005 CCl_4 2 % связки	7,69	6,35	9,46	4,21	6,85	7,79
	7,64	6,3	9,35	4,19	6,79	7,7
	7,71	6,54	9,67	4,31	7,09	8,24
Сплав 1 Фр. -01+005 Ацетон 2 % связки	7,64	6,13	9,22	4,16	6,58	7,5
	7,62	6,19	9,29	4,15	6,65	7,61
	7,65	6,22	9,28	4,17	6,7	7,49
где: Нс – коэрцитивная сила по намагниченности; Bг' – остаточная намагниченность без учета фактора размагничивания; Bs – намагниченность в поле 20 кЭ; Нсб – коэрцитивная сила по индукции; Bг – остаточная намагниченность с учетом фактора размагничивания; (BH)max – максимальное магнитное произведение.						

9.3 Выбор эпоксидной смолы

В качестве пленкообразующего связующего применялись диановые эпоксидные смолы марок ЭД-8 и ЭД-20. При микрокапсулировании на поверхности частиц порошка образуется пленка из смолы толщиной 8-10 мкм, которая равномерно покрывает всю порошок (рисунок 32).

Прессование капсулированного порошка проводилось по общепринятой технологии

Исследования показали, что магнитопласты со смолой ЭД-8 имели более низкие прочностные свойства и большой разброс по прочности, невысокую плотность, в отличие от изделий, изготовленных с использованием смолы ЭД-20. Это связано с тем, что прочностные свойства у смолы ЭД-8 ниже, чем у ЭД-20, соответственно и композиции на основе этих смол

имеют различную прочность. Поэтому для производства магнитопластов эту смолу применять не целесообразно.

9.4 Выбор фракционного состава

Для выбора фракционного состава обеспечения высокой прочности и плотности магнитопласта была проведена серия опытов, в которых размер частиц варьировался от 50 мкм до 400 мкм.

Из полученных результатов следует, что требованиям по плотности удовлетворяют магнитопласты, приготовленные из порошка фракции от 100 до 50 мкм (голубая область гистограммы) и фракции от 400 до 100 мкм (сиреневая область гистограммы).

Магнитопласты, приготовленные из фракции от 100 до 50 мкм имеют наивысшую прочность (рисунок 34). Это связано с тем, что поверхность раздела фаз (граничный слой), отличается по своим свойствам и структуре от основной массы полимера [173-176]. Именно через этот слой происходит передача механической нагрузки, а, следовательно, от него зависят механические свойства и сплошность магнитопластов.

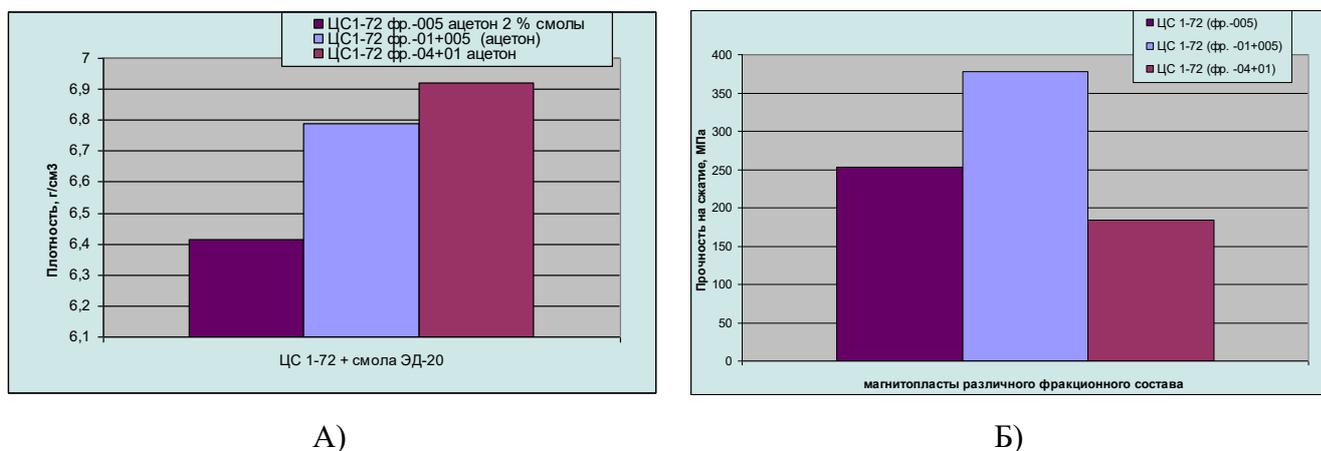


Рисунок 34 – Влияние гранулометрического состава порошка с содержанием связки 2 %:

а) на плотность магнитопластов; б) на прочность магнитопластов;

Кроме изменения свойств полимера и его молекулярной структуры у поверхности наполнителя наблюдается повышенная концентрация макродефектов в виде пор и трещин [177-180]. Появление этих дефектов обусловлено неполнотой смачивания поверхности наполнителя полимером, концентрацией внутренних напряжений и более легким зародышеобразованием газовых пузырьков на границе раздела.

Исходя из этого, наиболее предпочтительно использовать порошок с размером частиц от 50 до 100 мкм.

9.5 Прессование магнитопластов

Процесс изготовления магнитов на полимерной связке проводили следующим образом:

- подготовка порошка с заданным фракционным составом;
- приготовление смеси магнитного порошка с полимерным связующим и отвердителем

(рисунок 35);



Рисунок 35 – Смесители

- загрузка дозированного количества смеси в прессформу;
- ориентирование частиц порошка в магнитном поле;
- прессование в магнитном поле или без наложения магнитного поля (рисунок 36);



Рисунок 36 – Пресс с магнитными катушками

- термообработка прессовки в вакууме или инертной атмосфере для полимеризации связующего (рисунок 37);



Рисунок 37 – Печь для термообработки

- измерение магнитных свойств магнитопласта.

Испытаны составы смесей с массовой долей магнитного порошка от 90 % до 97,5 % (66-88 % об.)

Для прессования навеску порошка помещали в прессформу из немагнитного материала (отожженная сталь X18H10T) и проводилось ориентирование капсулированного порошка в магнитном поле напряженностью 10 кЭ.

Прессование ориентированных смесей проводилось в магнитном поле и без наложения магнитного поля в интервале давления прессования от 3 до 10 т/см².

Плотность прессовок в зависимости от состава смеси и давления прессования приведена в таблице 14.

Таблица 14 - Плотность прессовок в зависимости от состава смеси и давления прессования

Массовая доля магнитного порошка, %	Объемная доля связующего, %	Усилие прессования, т/см ²		
		3,0	6,0	10,0
		Плотность прессовок, г/см ³		
90,0	40,0	4,0	5,0	5,1
95,0	30,0	4,5	5,5	5,5
96,0	20,0	5,0	6,0	6,1
97,0	16,0	5,7	6,1	6,2
97,5	13,0	5,8	6,1	6,2

Из данных таблицы 14 следует, что усилие прессования 6,0 т/см² достаточно для получения магнитоластов заданной плотности (6,0 г/см³).

При приложении усилия прессования в направлении, перпендикулярном магнитному полю, степень поляризации прессовки составила около 80 %. Процесс прессования магнитоласта незначительно изменяет ориентацию частиц предварительно ориентированного порошка. Различие в магнитных свойствах образцов, спрессованных из предварительно ориентированного порошка и с наложением магнитного поля в процессе прессования, составляет 3-5 %.

Определена прочность полимеризованных образцов при испытаниях на сжатие. Она составила от 150 до 400 МПа, в зависимости от состава композиции (прочность полимеризованных образцов эпоксидной смолы, которые были изготовлены в таких же условиях, но без наполнителя, составила 55 МПа).

Магнитная индукция, измеренная на поверхности торцов цилиндрических образцов магнитоластов с массовой долей порошка 97,5 % (имеющих отношение высоты образца к диаметру 0,3), составляет у ориентированных в магнитном поле образцов 180-200 мТл, а у образцов, изготовленных без наложения магнитного поля, 120-140 мТл.

Магнитные свойства образцов магнитоластов находятся на уровне, близком к свойствам магнитоластов, которые приводятся в литературных источниках.

9.6 Определение режимов полимеризации магнитоластов

Известно, что полимеризация связующей смолы происходит в широком температурном и временном интервале. Оптимальные условия полимеризации, приведенные у разных авторов, сильно различаются. Одни авторы предлагают полимеризацию вести в вакууме, другие авторы считают, что полимеризация может проводиться и на воздухе.

Так, например, некоторые утверждают, что оптимальная температура полимеризации магнитоластов составляет 180°C , а выдержка 2 часа. Другие считают, что достаточно при температуре 140°C необходимо выдержать 4 часа.

Смола ЭД-20 с отвердителем марки ТЭТА может отверждаться на воздухе без нагрева. При этом время отверждения составляет от 24 часов и более.

Эспериментальным путем были выбраны режимы полимеризации опытных образцов магнитоластов, изготовленные на связке из смолы ЭД-20.

Поскольку полимеризация смеси эпоксидной смолы и отвердителя начинается уже при комнатной температуре, при продолжительном перерыве между окончанием сушки и прессованием (несколько часов) происходило отверждение части смолы. В результате ухудшалась прессуемость смеси, а получаемые из нее прессовки имели пониженную плотность и прочность. С целью получения максимальной прочности, капсулированный порошок необходимо прессовать сразу же после сушки.

Была проведена серия опытов, где варьировалась температура полимеризации в пределах 180°C - 140°C , результаты которых приведены в таблице 15. Операция проводилась в сушильном шкафу с продувкой аргоном или в вакууме.

Таблица 15 - Магнитные свойства магнитоластов, полимеризованных при различных температурах

Условия полимеризации	Опыт №	Магнитные характеристики					
		Hci, кЭ	Br', кГс	Bs, кГс	Hcb, кЭ	Br, кГс	(BH)max, МГс·Э
Режим 1 180°C , 2 ч.	1	7,3	5,9	9,6	3,7	6,5	6,4
	2	9,0	6,2	9,7	4,1	6,8	7,3
Режим 2 140°C , 4 ч.	1	7,7	6,1	9,5	3,9	6,6	7,0
	2	9,5	6,2	9,4	4,2	6,7	7,5

При повышении температуры термообработки до 200 °С и более высокой отмечены случаи набухания прессовок и “выпотевания” капель смолы на поверхности изделия.

Как видно из таблицы, для получения более высоких магнитных характеристик полимеризация по режиму 2 более предпочтительна, чем режим 1. При режиме 1 получается более высокое значение V_s , в связи с выделением магнитомягкой фазы α -Fe при окислении неодима в сплаве.

Наши наблюдения показывают, что снижение магнитных свойств может происходить по причине поглощения порошком коррозионного водорода (см. раздел 2.2).

Для определения необходимого времени полимеризации процесс осуществляли при различном времени выдержки: 30 минут, 1 час, 1,5 часа и 2 часа (при прочих равных условиях). Результаты проведенных исследований представлены в [таблице 16](#).

Таблица 16 – Плотность образцов при полимеризации $T=150$ °С, $\rho_{пр.}=3,5$ т/см²

	Время выдержки, ч.			
	0,5	1	1,5	2
Плотность, г/см ³	6,73±0,02	6,73±0,05	6,73±0,003	6,8±0,09

Как видно из представленной таблицы, что увеличение времени выдержки при полимеризации не влияет на плотность. Дальнейшие исследования показали, что при выдержке в 30 минут эпоксидная смола полностью отверждается. Исходя из этого, для сокращения времени проведения процесса целесообразнее время выдержки при полимеризации ограничить 30 минутами.

9.7 Взаимодействие магнитного порошка, отвердителя и эпоксидной смолы с компонентами воздуха

С целью предупреждения появления вредных примесей в составе магнитопласта в процессе их изготовления изучено взаимодействие магнитного порошка, эпоксидной смолы и отвердителя с компонентами воздуха.

Отвердители интенсивно поглощают влагу и углекислоту из воздуха, при этом теряя свои свойства.

Было установлено, что взаимодействие отвердителя с компонентами воздуха является причиной неполного отверждения прессовок и их набухания при термообработке.

Проверка образцов на полноту отверждения проводилась путем растворения отвержденной прессовки в ацетоне. Полностью отвержденная прессовка не растворялась.

Потеря массы термообработанного отвержденного образца, изготовленного с использованием выдержанного на воздухе отвердителя, составляла 10 %.

При выполнении операций изготовления магнитопласта на воздухе при комнатной температуре магнитный порошок и эпоксидная смола еще не претерпевают превращений, влияющих на конечные его свойства.

9.8 Апробация технологии производства анизотропных магнитопластов из HDDR-порошка Nd-Fe-B

Известно, что магнитные материалы находят широкое применение во многих областях современного машиностроения. Как правило, в ответственных узлах используют керамические (спеченные) постоянные магниты на базе Nd-Fe-B. Применяемая технология их изготовления (методы порошковой металлургии) энергоемка и требует специального оборудования (глава 1).

Чтобы повысить технологичность процесса производства магнитных систем, нами было предложено заменить спеченные магнитные материалы на высокоэнергетические магнитопласты на основе РЗМ-металлов. Благодаря высоким магнитным свойствам анизотропных нанокристаллических порошков Nd-Fe-B и полимерной основы нам удалось повысить устойчивость к размагничиваемым полям, высоким температурам (до 140 °С) и механическим воздействиям. При этом они обладают высоким значением коэрцитивной силы. Из-за наличия полимера уменьшается плотность, но за счет снижения массы магнита, это компенсируется улучшением магнитных характеристик на единицу объема.

Малый размер частиц HDDR-порошка и их взаимная изоляция полимером приводит к увеличению электрического сопротивления магнитопласта, что ведет к уменьшению потерь на вихревые токи, поэтому нагрев электрических машин сводится к минимуму, при этом возрастает срок службы и динамические характеристики.

Нами было предложено разработать высокоэнергетические анизотропные магнитопласты с применением технологии водородного диспергирования для верхней магнитной опоры газовой центрифуги (рисунок 38). Использование этих материалов по сравнению со спеченными магнитами обеспечивает существенное снижение себестоимости магнитных систем.

При расчете магнитной системы необходимо было обеспечить заданную подъемную силу опоры в рабочем зазоре, которая должна находиться в диапазоне 3,8-4,2 кг. Оценочные расчеты позволили определить основные параметры, которые удовлетворяют заданным

требованиям. Схема разработанной магнитной системы для верхней магнитной опоры газовой центрифуги приведена на рисунке 40.

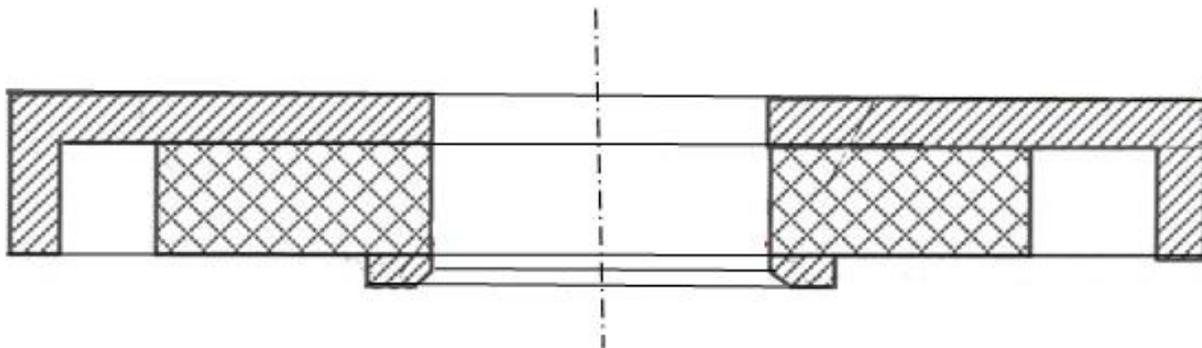


Рисунок 38- Схема разработанной магнитной системы верхней магнитной опоры газовой центрифуги

Для получения магнитопластов с заданной конфигурацией были изготовлены экспериментальные прессформы для литья заготовок под давлением с наложением магнитного поля в 1 Тл, которые обеспечили формирование криволинейной текстуры в магните.

В момент впрыска расплавленной композиции в полость формы частицы анизотропного нанокристаллического порошка Nd-Fe-B под действием магнитного поля разворачиваются в расплавленном полимере осями легкого намагничивания параллельно силовым линиям магнитного поля. После застывания полимера, намагниченные частицы порошка сохраняют свою ориентацию, образуя текстуру.

Наилучшие результаты показала комбинированная прессформа с использованием электромагнита (рисунок 39).



Рисунок 39– Комбинированная прессформа

Показатели текучести расплава полимерной композиции проводили по ГОСТ 1645-73 на установке ИИРТ-4.

В ООО НПО «Эрга» были изготовлены экспериментальные магнитные сборки из анизотропного магнитопласта в количестве 27 шт. и поставлены в ЗАО «ОКБ-Нижний Новгород». Массивный магнитопровод был выполнен в виде диска толщиной 4 мм с юбкой такой же толщины диаметром 90 мм.

Проверка магнитов на стендах ЗАО «ОКБ-Нижний Новгород» показала положительные результаты.

По конструкторской документации, изготовлена опытная партия магнитныхборок (рисунок 40) в количестве 100 шт. и поставлена для проведения промышленных испытаний в ЗАО «ОКБ-Нижний Новгород». Акт сдачи-приемки представлен в приложении Б.



Рисунок 40 – Магниты и магнитные сборки для ВМО.

Результаты работы позволяют рекомендовать анизотропные магнитопласты для использования в ВМО и организации промышленного производства.

9.9 Выводы по главе 9

На основании полученных результатов, выбраны технологические режимы изготовления постоянных магнитов на полимерной связке из анизотропного порошка сплавов Nd-Fe-B, которые применяются для получения опытных партий магнитопластов на установках АО «ВНИИНМ»:

- 1) Подготовка исходных компонентов для магнитопласта;
- 2) Капсулирование из раствора смолы и отвердителя в ацетоне;
- 3) Сушка при комнатной температуре в вакуумном сушильном шкафу с продувкой аргоном. Продолжительность сушки составляет 1,0 час.

Высушенный порошок без промедления должен быть использован для прессования магнитопласта;

- 4) Дозированное количество капсулированного порошка, загружается в прессформу, ориентируется в магнитном поле напряженностью 10 кЭ и прессуется при давлении 6 т/см². Время пребывания прессовки под давлением составляет 5 секунд;

- 5) Термообработка прессовок в вакуумном сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 30 минут.

Разработан технологический регламент на процесс изготовления анизотропных магнитопластов и изготовлена опытная партия магнитопластов на установках АО «ВНИИНМ» (Приложение А).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) В результате проведенных исследований определены условия водородного насыщения (температура, давление водорода, время выдержки, степень насыщения) и режимы водородной обработки (низкотемпературной и высокотемпературной) сплавов Nd-Fe-B нелегированного и легированного Co, Ga и Zr;

2) Выявлен характер разрушения сплава Nd-Fe-B при низкотемпературном гидрировании. В процессе взаимодействия сплава с водородом происходит отслоение частиц в виде “луковой шелухи”, такое разрушение сплава напоминает разрушение материалов с низкой пластичностью;

3) Изучено влияние отжига сплава на результаты водородного диспергирования. Показано, что отожженный материал диспергируется лучше, чем литой. Доизмельчение гидрированного отожженного сплава происходит более интенсивно, при одинаковой степени насыщения водородом, чем литого, что существенно снижает затраты на доизмельчение;

4) Показано, что характер разрушения сплава при полном и неполном наводороживании (до состава H/Nd =0,25-0,75) практически не изменяется, поэтому в технологических процессах целесообразно ограничить степень насыщения этим пределом. При такой концентрации водорода в сплаве исключается образование взрывоопасной смеси при хранении порошка и работе с ним на воздухе;

5) Определены оптимальные условия комплексной водородной обработки - гидрирование при температуре 850-900 °С и давлении водорода 400-500 мм рт. ст., продолжительность выдержки в водороде 1,5-2,5 часа; десорбция водорода при постоянной откачке диффузионным насосом при температуре 800 °С, продолжительность 2 часа (остаточное давление на момент окончания вакуумирования $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.);

а. Методом изотерм давление-температура-состав изучен фазовый состав материала непосредственно при температурах проведения процесса (в диапазоне 750-900 °С), а также процессы, происходящие со сплавом при водородной обработке. Показано, что процесс диспропорционирования и рекомбинации сплава в результате водородной обработки, который обычно описывают реакцией $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{NdH}_2 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ протекает намного сложнее, через стадии образования и распада твердого раствора, с образованием новых фаз;

б) Предложен механизм формирования высококоэрцитивного структурного состояния и анизотропии магнитных свойств в зернах крупных порошков сплава Nd-Fe-B при HDDR-обработке;

7) Определены составы растворов, применяемые для антикоррозионной обработки порошков сплавов Nd-Fe-B, которые не ухудшают магнитные свойства порошков. Выбраны условия термообработки порошков с нанесенным покрытием и определены условия, при которых обработанные порошки являются наиболее устойчивыми к температурным воздействиям;

8) Изучено влияние выдержки в водороде на магнитные характеристики порошков сплавов с фосфатным покрытием и без него. Выбраны условия фосфатной обработки, при которой образуются покрытия, способные защищать магнитный порошок от воздействия водорода вплоть до температуры 400 °С без потери магнитных свойств после охлаждения;

9) Выбранные параметры HDDR-обработки опробованы для получения опытных партий анизотропных порошков на укрупненной установке с разовой загрузкой 30 и более кг. Проведено четыре процесса получения анизотропных порошков на разработанной установке, получены высокие воспроизводимые результаты. Магнитные характеристики полученного порошка отличаются от среднего значения не более чем на 5 %, по сравнению с порошками, полученными на лабораторной установке (с разовой загрузкой в 200 раз меньшей);

10) Обоснованы технологические режимы изготовления постоянных магнитов на полимерной связке, которые внедрены для производства опытных партий магнитоластов на установках АО «ВНИИНМ»;

11) Разработан технологический регламент на процесс изготовления магнитоластов и получена опытная партия магнитоластов на установках АО «ВНИИНМ»;

12) Поставлена опытная партия магнитных сборок для верхней магнитной опоры газовой центрифуги с магнитопроводом в количестве 100 шт. и поставлена для проведения промышленных испытаний в ЗАО «ОКБ-Нижний Новгород».

Список использованных источников

- 1) Менушенков В.П., Савченко А.Г. Основные направления развития высокоэнергетических РЗМ постоянных магнитов и технологий их производства – Тезисы докладов «Военно-технический форум. Армия 2016» -34 с.
- 2) Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое материаловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами – М.: Металлургия.-1989-496 с.
- 3) Займовский А.С. Казарновский Л.Ш., Кифер И.И. Постоянные магниты на полимерном связующем // Вестник электропромышленности – 1947 - № 5-с.19-20.
- 4) Потапенко Е.М. (Глебова), Моломин В.И. Доклад на XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов».
- 5) Croat J.J. The current status and future outlook of the bonded neodymium magnet industrial// China Magnet Symposium – Xi'an, 2004 – p.30-38.
- 6) Несбитт Е., Верник Дж. Постоянные магниты на основе редкоземельных элементов. - М.: Мир, 1977.-168 с.
- 7) Емелина Т., Верещагин Ю. Магнитная основа прогресса// журнал Уральский рынок металлов -№7-8, 2007.
- 8) Глебов В.А., Шингарев Э.Н., Лилеев А.С., Ягодкин Ю.Д. Производство быстрозакаленных нанокристаллических сплавов Nd-Fe-B методом центробежного распыления// Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование: Тез. Докл. II Российско-Японского семинара, М. 2003 – с.186-192.
- 9) Глебов В.А., Сафронов Б.В., Шингарев Э.Н. Перспективы развития технологии получения быстрозакаленных материалов системы Nd-Fe-B/ Тез. Докл. XIV Межд. Конф. По постоянным магнитам – Суздаль, 2003 – с. 30-31.
- 10) Brown D.N., Campbell P The comparison of anisotropic and isotropic powders for polymer bonded rare earth permanent magnets// Rare Earth magnets and Their Applications – Delaware (USA), 2002 – p.62-73.
- 11) S. Yoshizawa, T. Ishikawa, I. Kaneko e.a. Injection molded $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ anisotropic magnet using reduction and diffusion method// IEEE Trans. Magn. – 1999 – vol.35 – p.3340-3342.
- 12) Kawamoto A. Sm-Fe-N powders for polymer bonded magnets//IEEE Trans. Magn. – 1999 – vol.35. – p. 3322-3324.
- 13) Ishikawa T., Ohmori K. Bonded Sm-Fe-N anisotropic magnets// Bonded magnets NATO Seminar. – USA, 2003 – p.62-73.

- 14) Справочник по пластическим массам/ Под редакцией М.И. Гарбара, М.С. Акунина, Н.М. Егорова – М.: Химия, 1967 – Т.1 – 462 с.
- 15) С. Mishima, N. Hamada, H. Mitarai, Y. Honkura Magnetic properties of NdFeB anisotropic magnet powder produced by the d-HDDR method// Proc. Of 16-th Int. Workshop on rare-earth magnets and there applications – Sendai, 2000 – p.873-879.
- 16) Y. Honkura, C. Mishima, N. Hamada, N. Mitarai Anisotropic Neo-Bonded Magnets with High (BH)max// Rare Earth Magnets and their Applications – Delaware (USA), 2002 – p. 52-61.
- 17) Чабан Н.Ф., Кузьма Ю.В., Билонижко Н.С. и др. Тройная системы (Nd-Sm-Gd)Fe-B// Доклады АН СССР. Сер. А. – 1979 - №10 – с.873-876.
- 18) Matura Y., Hirokawa S., Yamamoto H. e.a. Phase diagram of Nd-Fe-B ternary system// Japan J. Appl. Phys. – 1985 – vol.24 – p.L635-L637.
- 19) Rogl P. Phase equilibrium in ternary and higher order system with rare-earth elements and boron// Handbook on the Physics and Chemistry of rare earth – vol.16, Amsterdam Elsevier Science Publishing, 1984 – p.335-534.
- 20) Банных О.А., Дриц М.Е. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник // М. “Металлургия”. 1986. С.16-18
- 21) Spear K.E. Phase diagrams material science and technology //Academic Press. New York. 1976. Vol. 6-IV. P.91.
- 22) Relationships between crystal structure and magnetic properties// Herbst J.F., Croat J.J., Pinheron F.E., Yellow W.B.// Physical Review, 1984 – vol.29, №7 – p.4176-4181.
- 23) Givord D., Li H.C., Moreau J.M. Magnetic properties and crystal structure of Nd₂Fe₁₄B// Solid state Communications, 1984 – vol.50 – p.497-502
- 24) Shoemaker C.B., Shoemaker D.P., Fruchart R. The crystal structure of a new magnetic phase related to the sigma phase Nd₂Fe₁₄B// Acta Crystal, сер. C- 1984 – vol.40 – p.1665-1668.
- 25) Lillywhite S.J., Williams A.J., Davies B.E., Harris I.R. A preliminary electron backscattered diffraction study of sintered NdFeB-type magnets// J. of Microscopy, 2002 – vol.205 – p.270-277.
- 26) Преображенский А.А., Биширд Е.Г. Магнитные материалы и элементы.-М.:Высшая школа, 1986.-352 с.
- 27) Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое материаловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами – М.: Металлургия.-1989-496 с.
- 28) Летюк Л.М, Балбашов А.М., Крутогин Д.Г. и др. Технология производства материалов магнитоэлектроники //Учебник для вузов - М.:Металлургия, 1994. - 416 с.
- 29) Сергеев В.В., Бурыгина Т.И. Магнитотвердые материалы. - М.:Энергия, 1980. - 224 с.
- 30) Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. – Л.: Химия, 1983.-256 с.

- 31) Довгалевский Я.М. Легирование и термическая обработка магнитотвердых сплавов.- М.: Металлургия, 1971. – 176 с.
- 32) Лифшиц Б.Г., Львов В.С. Высококоэрцитивные сплавы на железо-никель-алюминиевой основе.- М.: Металлургия, 1968. – 158 с.
- 33) Постоянные магниты: Справочник/ А.Б. Альтман, Э.И. Верниковский, А.Н. Герберг и др. / под редакцией М.Ю. Пятина – М.: Энергия, 1971 – 376 с.
- 34) Миткевич А.В. Стабильность постоянных магнитов. –Л.: Энергия, 1971. – 128 с.
- 35) Семенов Г.А. Магнитотвердые материалы, используемые в электронике и перспективы их развития// Обзоры по электротехнике. Сер. Материалы. – 1982. – Вып. 6. – с.40.
- 36) Самарин Б.А. Материалы для постоянных магнитов// Материаловедение и термическая обработка. – Сер. Металлургия. – 1966. – Вып. 9. – с. 107-156.
- 37) Кудреватых Н.В., Тарасов Е.Н. Магнитотвердые материалы начала 21 века и их применение// Тез. Докл. XIV Международной конференции по постоянным магнитам. – Суздаль, 2003 – с.28-29.
- 38) Luo Y. Current Status of Global NdFeB Magnets Industry// Proc. Of the 18-th Int. Workshop on High Performance Magnets and Their Applications. HPMA' 04/ - Annecy(France), 2004. – vol.1. - p.28-39.
- 39) Bolzoni F., Gavigan J.P., Givord D., Li H.S., Moze O., Pareti L. 3d magnetism in R₂Fe₁₄B// J. Magn. And Magn.Materials, - 1987,-vol.66, p.158-162.
- 40) Talvitie M. Production and properties of Nd-Fe-B permanent magnets// Acta Polytechnica Scandinavica, J. Appl. Phys. Series - №187 – Helsinki – 1993 – p.38-42.
- 41) Лукин А.А., Дормидонтов А., Егоров С. Перспективные материалы для постоянных магнитов// НПО “Композит” – 1992.
- 42) I.R. Harris, J. Evans, P. Niholm Англ. Патент заявка №1554384 от 15.04.77, опубл. 17.10.79 № 15854177.
- 43) I.R. Harris, C. Noble, T. Boiley, J. Less-Common Met., Vol.106 – 1985 – L1-L4.
- 44) Попова О.И., Глебов А.В., Глебов В.А. и др. Кристаллизационный отжиг быстрозакаленных материалов Nd-Fe-B// Тез. Докл. XIV Межд. Конф. По постоянным магнитам – Суздаль, 2003 – с. 80-81.
- 45) Глебов А.В., Глебов В.А., Шингарев Э.Н. и др. Высокоселективная магнитная сепарация быстрозакаленных порошков Nd-Fe-B// Тез. Докл. XIV Межд. Конф. По постоянным магнитам – Суздаль, 2003 – с. 212-213.
- 46) T. Takeshita, R. Nakayama 10-th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and their applications, - 1989 – p. 551.

- 47) O.Gutfleisch, A.Bollero, A.Handstein, D.Hinz, A.Kirchner, A.Yan, K.-H. Müller, L.Schultz Nanocrystalline high performance permanent magnets// Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 242-245 – 2002-p.1277-1283.
- 48) Shunquan Liu, Jingzhi Han, Honglin Du, Changsheng Wang, Haiying chen, Yingchang Yang Microstructural evolutions of $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ alloys during solid HDDR process// Journal of Magnetism and Magnetic Materials – vol.312 – 2007 - p. 337-341.
- 49) Hae-Woong Kwon, Jung-Hwan Kim - Effect of hydrogen pressure on anisotropy of HDDR-treated Nd–Fe–B-type powder// Journal of Magnetism and Magnetic Materials – vol. 304, Issue 1 - 2006 – p. e222-e224.
- 50) I. I. Bulyk, V. V. Panasyuk, A. M. Trostianchyn et al. - Features of the HDDR process in R–Fe–B ferromagnetic alloys (R is a mixture of Nd, Pr, Ce, La, Dy and others)// Journal of Alloys and Compounds – [Vol. 370, Issues 1-2](#) – p.261-270.
- 51) I.R. Harris Proc. 12-th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, Canberra – 1992 – p.347.
- 52) I.R. Harris, P.J. McGuinness Hydrogen its use in the processing of the NdFeB-type magnets// J. Less-Common Metals, - vol.172-174 – 1991 – p.1273-1284.
- 53) Алексеев А.Г., Корнеев А.Е. Магнитные эластомеры. – М.: Химия, 1987 – 239 с.
- 54) Yamashita F., Watanabe A. New preparation Method of NdFeB-Based Bonded Magnets for Efficient small motors// 2003 Intermag. Conf. – Boston (USA) – 2003, - p.18-22.
- 55) Panchanathan V., Davis D.F. Extruded and calendered bonded magnets an overview// Bonded magnets NATO Seminar. – USA, 2003 – p.45-54.
- 56) Honkura Y. HDDR Magnets and Their Potential use for automotive applications// Workshop on high Performance Magnets and Their Applications – Annecy (France) – 2004, - p.559-565.
- 57) Воскресенский А.М., Голубков И.А. Получение анизотропных полимерных магнитов с повышенными магнитными свойствами методом экструзии// Тез. Докл. XIV Межд. Конф. По постоянным магнитам – Суздаль, 2003 – с. 121-123.
- 58) Голубков А.Г. Физические основы получения анизотропных изделий из магнитопластов// Тез. Докл. XIV Межд. Конф. По постоянным магнитам – Суздаль, 2003 – с. 248-249.
- 59) Голубков И.А. Получение изделий из магнитопластов на базе отходов постоянных магнитов// Тез. Докл. XV Межд. Конф. По постоянным магнитам – Суздаль, 2005 – с. 124-125.
- 60) Михайлин С.В., Житковский В.Д. Новые разработки в области изготовления постоянных магнитов// Тез. Докл. XV Межд. Конф. По постоянным магнитам – Суздаль, 2005 – с. 120-121.
- 61) “Способ изготовления анизотропного магнитного порошка” – Заявка Великобритании - №2357089 заявлена 15.10.1999, публикация 13.06.2001.

- 62) “Магнит из РЗМ-сплава и способ изготовления” Патент США №063302939 Заявлен 01.02.99, публикация 16.10.01 – Magnequench Int. Co. – Авторы: В. Rabin, С. Sellora.
- 63) S. Hirotsava, M. Uehara et.al.// J. Appl. Phys., - 1997, - vol.81, № 8, - p.4821-4826.
- 64) Takeshita T., Nakayama R. 11th Workshop on Rare-Earth Magnets and their Application, Pittsburg (USA) – 1990 – p. W2.1
- 65) C. Torres, M. B. F.VanRaal et.al. Kinetic aspects of the solid hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination process in $\text{Nd}_{13,67}\text{Co}_{15,74}\text{Al}_{10,77}\text{Ga}_{0,27}\text{Zr}_{0,03}\text{Fe}_{62,2}\text{B}_{7,33}$ alloys // J. Appl. Phys., 1998 – vol.84, №7 – p.3786-3791.
- 66) T.Tomida, N.Sano, M.Uehara Orientational memory site in hydrogenation disproportionation – desorption- recombination process of anisotropic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based magnets // J.Appl.Phys., - 1997 – vol.81, № -11 – p.7170-7174.
- 67) Kwon H., Kang D. et.al. Recombination characteristics of the Nd-Fe(Co-)-B(-Ga, Zr)-type anisotropic hydrogenation-desorption-decomposition-recombination alloys// J. Appl.Phys. – 1999- vol.85, №8 – p.4693-4695
- 68) M. Uehara, P.Choi, T.Tomida et.al. // JEE Trans. On Magnetism – 1995 – vol.35, №6 –p.3632-3634.
- 69) O. Gutfleisch, J.R. Harris // J. of Mat. Science, 1995 – vol.30 – p.1397-1409.
- 70) Thompson P., Chapman J., Nicolson W. // J. Alloys and Compounds, - 1998 – vol.281, №1-p.12-16.
- 71) O. Gutfleisch, J.R. Harris // 14th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and their application – San Paulo (Brasil) – 1996 – p.360 – 369.
- 72) O. Ragg, G. Keedom, I.R. Harris, H. Nadel // 14th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and their application – San Paulo (Brasil) – 1996 – p.8-27.
- 73) Лукин А., Дормидонтов А., Егоров С. Перспективные материалы для постоянных магнитов// НПО “Композит” – 1992.
- 74) Croat J // J. Appl.Phys. , - 1997-vol.81, №8- p.4804-4809.
- 75) Jurczuk M. // J. Alloys and Compounds, - 1995 – vol.228, №2 – p.172-177.
- 76) Van Noort H.M., Buschow K.H./ J. Letter on the site Preference of 3d-atoms in Compounds of the $\text{R}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{14}\text{B}$ Type// J. Less-Common Metals, 1985, - vol.113 – L9.
- 77) Савченко А.Г., Менушенков В.П., Лилеев А.С. Эффект Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe в сплавах для постоянных магнитов на основе Nd-(Fe,Co,M)-B, где M-Al или Ti// Металлы – 1996, №1- с.108-113.
- 78) Chen Z., Zhang Y., Ding Y. et. Al. Magnetic properties and microstructure of nanocomposite $\text{R}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Nb})_{14}\text{B}/(\text{Fe}, \text{Co})$ (R=Nd, Pr) magnets// J.Appl. Phys. 1999, vol.85 (8B), №9 – p.5908-5910.

- 79) Chang W.C., Wu S.H., Ma B.M. et.al. Magnetic Properties Enhancement of α -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -type nanocomposites by Co substitution// J. Appl. Phys., 1998 – vol.83, №4 – p.2147-2151.
- 80) Miao W.F., Ding J., McCormick P.G. et.al. Magnetic and structural properties of high remanence $\text{Nd}_8(\text{Fe},\text{Co})_{88}\text{B}_4$ prepared by mechanical milling// J. Appl.Phys., 1997- vol.82, №9 - p.4439-4444.
- 81) Pawlowska G., Bala H., Szymura S. Corrosion behavior of Nd-Fe-B Magnets containing Co and Cr. – Warsaw – Polish Academy of Science. Inst. Of Chemical Physics. – Materials of the 4 National Corrosion Conference Corrosion'93 – 1993, vol.616 – p.279-282.
- 82) A. Bollero, B. Gebel, O. Gutfleisch, K.-H. Müller, L.Schultz, P.J. MsGuinness, G. Drazic NdDyFeBZr high-coercivity powders prepared by intensive milling and HDDR-process // J. Alloys and Compounds – vol.315- 2001-p.243-250.
- 83) J.M. Cadogan, J. M.D. Coye// J. Appl. Phys. – vol.48, №6 – 1986 – p.442.
- 84) C. Mishima, N. Hamada, H. Mitarai, Y. Honkura Magnetic properties of NdFeB anisotropic magnet powder produced by the d-HDDR method// Proc. Of 16th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and their applications – Sendai, 2000 – p. 873-879.
- 85) Zern A., Seeger M., Bouer J., Kronmuller H. Microstructural Investigations of Exchange coupled and decoupled Nanocrystalline Fe-Nd-B Permanent Magnets. Magnetic hysteresis in Novel Magnetic Materials kluser Academic Publishers,- 1997.- p.631-637.
- 86) Takeshita T. Present status of the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process of applied to the production of magnets// J. Alloys and Compounds – 1993, vol.193 – p.231-234 JALCOM 2044.
- 87) Tsutai A., Sakai I., Mizoquchi T. et.al. Nd-Fe-B based magnets with high Cure Temperature// J. Magn. Soc. Japan, - 1989 - vol.13, №4 – p.547-550.
- 88) Пат. США №4.917.778
- 89) Пат. США №4.942.098
- 90) Сыркин Б.Г. Газофазная металлизация через карбонилы – М.:Металлургия – 1985 – 248 с.
- 91) Дегтярева Г.П. Инкин В.В., Комаров М.В., Малинов Г.И., Молоканкин Н.В. // Бюллетень “Магнитное общество” – т.5, №1 – 2004.
- 92) Chapman J., Harris I.R. Final Report on EPSCR Projects GR/L 83928 and GR/L 90366, - Glasgow (Birmingham) – 2004 – UK
- 93) Cannesan N., Harris I.R. Aspects of NdFeB HDDR powders: fundamentals and processing// Bonded magnets NATO Seminar – USA, 2003 – p.13-36.
- 94) Harris I.R., Noble C., Bailey T. Investigation of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ hydriding-dehydriding kinetics// J. Less-Common Met. – 1985 – vol. 106 – p.10-14.
- 95) K. Oesterreicher, H. Oeserreicher Phys. Status Solid A. – vol.85 – 1984 – K61.

- 96) Ph. l'Heritier, P. Choudouet, R. Madar, Pouault A. Senateur J.P. and Fruchart R., Acad C.R. – Sci. (Paris) – vol.299, №2 – 1984 – p.849
- 97) L'Heritier P.H., Chadouet P. High temperature decomposition of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compound in the hydrogen environment// Cr. Acad. Sci. – 1984 – vol. 299, № 13 – p.849-860.
- 98) Takeshita T., Nakayama R. Investigation of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ recombination reaction during the HDDR process// Proc. Of 12-th Int. workshop on Rare-Earth magnets and there applications – Canberra, 1992 – p.670-679.
- 99) Nakamura H., Sugimoto S., Tanaka T. Influence of outgassing velocity on the development of the magnetic anisotropy during the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ recombination in the HDDR route// J. Alloys and Compounds – 1995 – vol.222- p.136-142.
- 100) Oeserreicher H., Abache C. Preparation of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase with fine grained microstructure fthrough the high temperature recombination of decomposition products// Proc. Of 4th Int. Symp. On Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys – Dayton, - 1985 – p. 507-512.
- 101) Takeshita T., Nakayama R. Shinjo (Ed) Proceeding of 10th Int. Workshop on RE Magnets and their applications// Kyoto, Japan – 1989 – p.551.
- 102) Nakamura H., Kato K., Book D. Influence of the hydriding-dehydriding kinetics on the magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // J. Magn. Soc. Japan – 1999 – vol.23 – p. 300-308.
- 103) Nakamura H., Okada M., Homma M. Variation of magnetic properties of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase under the influence the temperature and heating velocity in the hydrogen atmosphere// IEEE Trans. Mag. – 1999- vol. 35. – p. 3274-3279.
- 104) Sugimito S., Nakamura H., Kagotani T. Influence of the temperature and pressure at the disproportionation stage on the demagnetizing curve shape of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ powders// J. Alloys and Compounds – 1999- vol. 862 – p. 293-295.
- 105) O. Gutfleisch, M. Matzinger, M. Verdier, I.R. Harris Phase transformations during the disproportionations stage in the solid HDDR process in $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ alloy.
- 106) Shi Yorgjin, Leng Chaogman et.al. // Rare Met. Mat. And Eng. 1998, - vol. 27, №2 - p.42-46.
- 107) J.R. Chapman Control and characterization of nanostructure for improved bonded and hot pressed HDDR NdFeB magnets// Final report on EPSRC Projects GR/L83929 and GR/L95366.
- 108) Mackey T.M. Update of HDDR anisotropic powder and Magnets // Conf. “Nd-Fe-B’97” – Chicago – 1997.
- 109) T.M. Mackey Update of HDDR anisotropic powder and magnets // Neomet Corporation. – USA – Conf. “Nd-Fe-B-97”.

- 110) Actis F., Cohen G. et.al. 14th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their application, - 1996 – San Paulo (Brasil) – p.174-183.
- 111) Автореферат диссертации Шумаков Д.А. “Структура и свойства гидридных порошков системы Nd-Fe-B для анизотропных магнитоластов”
- 112) Патент РФ по заявке №2005108040/02 (009606) “Способ получения материала для анизотропных магнитоластов” Котунов В.В, Шумаков Д.А., Котунов С.В. – 2005.
- 113) Mottram, V.A. Yartys, I.R. Harris Application of Hydrogen vibration milling in the processing of NdFeB and (Nd,Pr) FeB permanent magnets// 5th Int. Conf. “Hydrogen materials and chemistry hidriding metals” 97 – p.185
- 114) Рекламный проспект Тульского завода постоянных магнитов
- 115) Г.Ф. Грузнов – Машины для переработки пластических масс// М.-Л.: Машиностроение – 1966.-226 с.
- 116) J. Liv, M. Walmer – Bonded rare earth magnets produced by hot pressing// Bonded magnets NATO Seminar.-USA. - 2003. - p. 55-72.
- 117) В.А. Беляев, А.П. Лосото - Перспективы промышленного производства магнитоластов// Тезисы докладов XIV Международной конференции по постоянным магнитам. – Суздаль, 2003. – с.222-223.
- 118) Development of Nd-Fe-B anisotropic bonded magnet with 27 MGOe// N. Hamada, C. Mishima, H.Mitarai, Y. Honkura// IEEE Trans. Magn. -2002. – vol.30 – p.3350-3352.
- 119) С.Г. Бодров, Г.П. Михалькова, Н.П. Юзвак Ферритовые порошки-наполнители и магнитоласты на их основе// Металлы.- 1996.-№2-с.91-96.
- 120) С.Г. Бодров, В.К. Кривошеев, Г.П. Михалькова Изделия из магнитоластов с анизотропной структурой// Металлы, 1996-№2 – с.97-102.
- 121) Injection molded Sm₂Fe₁₇N₃ anisotropic magnet using reduction and diffusion method/ S. Yoshizawa, T. Ishikawa, I. Koneko et al. // IEEE Trans. Magn. -1999.-№3-р. 3-8.
- 122) А.П. Лосото, И.В. Миляев, А.Н. Миронов, В.А. Сеин Современные тенденции в области разработки и производства магнитотвердых магнитоластов// Пластические массы – 1999-№2.- с.3-8.
- 123) M. Gronefeld Review on bonded magnets // Bonded magnets NATO Seminar – USA.-2003.- p.1-12.
- 124) У.Г. Харт Тенденции развития и структура мирового рынка постоянных магнитов со связующими // Тезисы докладов XIII Международной конференции по постоянным магнитам. – Суздаль, 2000 – с.28-29.

- 125) J.J. Croat The current status and future outlook of the bonded neodymium magnet industrial// China Magnet Symposium – Xia'an, 2004 – p.30-38.
- 126) Постоянные магниты / под редакцией Ю.М. Пятина, - М., Энергия, - 1980. – с.342-343.
- 127) Д.В. Иванюков, М.Н. Фридман Полипропилен. – М.: Химия, 1974.
- 128) патент 1769625 РФ. Способ изготовления постоянных магнитов/ С.В. Михайлин, В.Ф. Денисова. -1993.
- 129) В.П. Ефимова, О.К. Фролов Магнитные композиционные материалы – новые возможности и перспективы развития// Строительные материалы.-1998. - №5. - с.6-7.
- 130) С.Е. Артеменко, М.М. Кардаш Физико-химические основы малостадийной технологии полимерных композиционных материалов// Хим. Волокна. -1995. - №6.- с.15-18.
- 131) S.E. Artemenko, M.M. Kardash Alternative technology of polymeric composite materials based of chemical fibres// CHISA – 96 Full text of the paper 12th International Congress of Chemical and Engineering, Praha, Czech Republic, 1996, p.8.
- 132) S.E. Artemenko, M.M. Karash, O.E. Taraskina Phisicochemical foundation of alternative technology of polymeric composite materials// The First European Congress of Chemical Engineering. –Florence. Italy. Esse, 1997.
- 133) Физико-химические основы альтернативной технологии магнитопластов и рациональные области их применения. Обзор// С.Е. Артеменко, С.Г. Кононенко, А.А. Артеменко, Л.Л. Семенов - Химические волокна. – 1998.-№3.-с.45-50.
- 134) А.А. Артеменко, С.Г. Кононенко, С.Е. Артеменко, Н.Л. Зайцева Технология высокоэффективных магнитопластов поликонденсационного способа наполнения// Пластические массы.-1999. - №9.-с.21-26.
- 135) М.М. Кардаш, С.Е. Артеменко, Физико-химические особенности процесса получения ПКМ при поликонденсационном наполнении// Пластические массы - №1.- 2008.- с.6-8.
- 136) Н.Л. Зайцева, С.Е. Артеменко, С.Г. Кононенко, А.А. Артеменко Исследование эффективности модификации магнитопластов, сформированных способом поликонденсационного наполнения// Пластические массы - №1.-2001.-с.11-14.
- 137) Бюллетень магнитного общества №4, т.3, 2002.
- 138) G. Schneider, E. Heuid, G.Petrov, H. Stadelnaiez, Z. fur Metallkunde, 1986, 17, №11, p.751.
- 139) С.Е. Rodriguez Torres, M.B. Fernandez van Raap, F.H. Sanchez, and L. Mendoza Zelis Kinetic aspects of the solid hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination process in $Nd_{13,67}Co_{15,74}Al_{0,77}Ga_{0,27}Zr_{0,03}Fe_{62,2}B_{7,33}$ alloys / Journal of Applied Physics. – 1998. - V. 84. - №7 – p.378-379.

- 140) Г. Алефельд, И. Фёлькль - Проблемы прикладной физики. Водород в металлах. 2 Прикладные аспекты // Мир, Москва, 1981 г. 358 с.
- 141) Schober T., Phys. Stat. Sol., (a) 29, 395 (1975).
- 142) С.В. Романенко, И.В. Жилин, О.Ю. Растягаев, И.Д. Кособудский Гидридное диспергирование Nd-Fe-B в технологии изготовления постоянных магнитов / Тезисы. - X всероссийская конференция по постоянным магнитам. – Суздаль. – 1991. - стр.111.
- 143) В.А. Яртысь, И.И. Булык и др. Гидридное диспергирование ферромагнитного сплава РЗМ / Тезисы. - X всероссийская конференция по постоянным магнитам. – Суздаль. – 1991. - стр.90.
- 144) O.M. Ragg, G.Keegan, H.Nadel, I.R. Harris - The HD and HDDR processes in the production of Nd-Fe-B permanent magnets // Int. J. Hydrogen Energy, vol.22, №2/3, p.333-342, 1997.
- 145) Е.М. Потапенко, В.И. Моломин, Е.Е. Малюков «Изучение процесса получения магнитных порошков из сплава Nd-Fe-B методом водородного диспергирования». Вопросы атомной науки и техники. Материаловедение и новые материалы. – Выпуск 1(72), 2012.-117 с.
- 146) D.Book, I.R.Harris - Hydrogen absorption/desorption and HDDR studies on Nd₁₆Fe₇₆B₈ and Nd_{11,8}Fe_{82,3}B_{5,9}// J.of Alloys and Compounds, vol.221 (1995), p.187-192.
- 147) S. Sugimoto, N.Koike, D.Book, T.Kagotani, M.Okada, K.Inomata, M.Homma - An improved HDDR treatment for the production of anisotropic NdFeB ternary powder // J. of Alloys and Compounds, vol. 330-332, 2002, p. 892-896.
- 148) Hae-Woong Kwon, Jung-Hwan Kim - Effect of hydrogen pressure on anisotropy of HDDR-treated Nd-Fe-B-type powder // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 304, Issues 1, 2006, p. 222-224.
- 149) А.А. Шилов - Особенности фазовых переходов I рода в гидридных системах // Сб. Химия неорганических гидридов, Москва, Изд. “Наука”, 1990, с.219-233.
- 150) К.Б. Герасимов, Т.Г. Констанчук, С.А. Чижик – “Гистерезис” при взаимодействии нанодисперсного магния с водородом // Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам “НАНО-2007”, 13-16 марта 2007, Новосибирск.
- 151) Е.М. Потапенко, В.И. Моломин, Е.Е. Малюков «Формирование высококоэрцитивного наноструктурного состояния при водородной обработке сплавов системы NdFeB» Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – Выпуск 1(72), 2012.- 123 с.

- 152) G.Yi, J.N. Chapman, D.N. Brown, I.R. Harris - Intermediate phases in the hydrogen disproportionated state of NdFeB-type powder // J. of Applied Physics, 2001, vol.90, №4, p. 1924-1930.
- 153) Ю.Б. Кузьма, Н.Ф. Чабан “Двойные и тройные системы, содержащие бор”// справочник, Москва, 1990.
- 154) А. Гинье - Неоднородные металлические твердые растворы // изд. Иностранной литературы, Москва, 1962, с.48, 87, 145.
- 155) Л.С. Даркен, Р.В. Гурри - Физическая химия металлов // Metallurgizdat, Москва, 1960, с. 435
- 156) А.Н. Иванов, Л.М. Крюкова, В.М. Чернов - Особенности состояния твердого раствора и фазообразование в сплаве V-4Cr-4Ti при термическом и деформационном старениях // Сб. Вопросы атомной науки и техники. Серия Материаловедение. Новые материалы, вып. 2(71), 2008.
- 157) В.Н. Быков, И.И. Руднев. Физика металлов и металловедение, т.31, 1971, стр. 1322.
- 158) В.Н. Быков, И.И. Руднев, В.И. Щербак. Физика металлов и металловедение, т.34, 1972, № 4, стр. 856.
- 159) S.Hirosava, M.Uehara, S. Mino et.al. J. Appl. Phys. 81(8), 1997, p. 4821-4826.
- 160) M. Matzinger, J. Fidler, O. Gutfleisch, I.R. Harris. JEE Transactions in magnets, 31, 1995, №6, p.3635.
- 161) P.J.McGuinness, X.J. Zhang, et. Al. J. Less Common Metals. 162, 1990, p.379-387.
- 162) T. Tomida, N. Sano, M.Uehara. J. Appl. Phys. 81(8), 1997, p.7170-7174.
- 163) Адамсон А. Физическая химия поверхностей. Пер. с англ. / под ред. З.М. Зорина. М, Мир, 1979. 568 с.
- 164) А.Д. Белкина, В.В. Инкин и др. Повышение коррозионной стойкости постоянных магнитов. X Всесоюзная конференция по постоянным магнитам, 1991 г. Тезисы докладов, с. 77
- 165) В.В. Петров, А.С. Кононенко. Кинетика окисления порошка сплава Nd-Fe-B. X Всесоюзная конференция по постоянным магнитам, 1991 г. Тезисы докладов, с. 60.
- 166) O. Gutfleisch, A.M. Elaris et. al. Investigation of the corrosion behavior of Pressed Magnets. J. All. and Comp., 2001, 311.112, p.299.
- 167) А.С. Лилеев, В.П. Менушенков и др. Разработка сплавов Nd-Fe-B. Известия академии наук. Металлы, 1996, №2, с. 74.
- 168) А.Г. Дормидонтов, А.Л. Лукин и др. Влияние внешних воздействий на эксплуатационные характеристики магнитов Nd-Fe-B. XVI Международная конференция по постоянным магнитам, 2003 г., Суздаль. Тезисы докладов, с. 114.

- 169) J. Harris, A. Williams et. al. The effect of density on the Corrosion of Nd-Fe-B magnets. *J. Alloys and Comp.*, 1999, vol. 292, p. 266-274
- 170) Лукин, Дормидонтов и Дегтярева, Инкин (Бюллетень Магнитное общество, т.5, №1, 2004)
- 171) Spenser L.F. Fundamental Considerations in Polishing and Buffing // *Metal Finishing*. 1960. V. 57. No. 9. P. 60-68.
- 172) Sathyanandham B., Balakrishnan K. A Critical Survey of Phosphating Processes // *Metal Finish*. 1967. V. 65. No. 8. P. 48-52.
- 173) Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. Пер. с англ./под ред. Ю.К. Годовского. М., Химия, 1979., 438 с.
- 174) Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. 2-е изд. М., Химия, 1977. 304 с.
- 175) Broutman L.I., Bhagman A. – *Polymer Eng. A.Sci.*, 1974, vol.14, N8, p.581-587.
- 176) Мельниченко В.П., Безрук Л.И., Липатов Ю.С. Синтез и физико-химия полимеров. Киев, Наукова Думка, 1971, N9, с.119-123.
- 177) Bascom W.D., Romans I.V. – *Industr. Eng. Chem., Prod. Res. Devel.*, 1968, vol.7, N3, p.172-184.
- 178) Zorel U. – *Adhäsion*, 1972, Bd 16, N9, S.302-305.
- 179) Жердев Ю.В., Королев А.Я. – *Пласт. Массы*, 1968, N10, с.66-68.
- 180) Попова Н.Г., Носалевич И.М. – Синтез и физико-химия полимеров. Киев, Наукова Думка, 1971, N9, с.121-124.

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА
(ОАО «ВНИИНМ»)

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора отделения
ОАО «ВНИИНМ»

_____ С.И. Иванов
« ____ » _____ 2012 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

№ ТР 13-730-12

на изготовление анизотропных магнитопластов

Москва 2012 г.

Введение

Настоящий технологический регламент распространяется на процесс изготовления магнитопластов на опытной установке ОАО «ВНИИНМ».

Магнитопласт представляет собой изделие (магнит) из композиционного материала – капсулированного эпоксидной смолой анизотропного магнитного порошка сплава неодим – железо – бор.

Положительные качества магнитопластов: высокая геометрическая точность изготовления магнитов сложной формы, возможность прессования в размер без дополнительной механической обработки изделия, высокое электросопротивление, позволяющее снизить потери на вихревые токи в электродвигателях, обусловили применение их в газовых центрифугах в качестве магнитных подвесов, в высокоскоростных электродвигателях, в микроэлектродвигателях компьютерной техники, в системах навигации, в автомобильной и др. отраслях промышленности и в бытовой технике.

Исходный материал для изготовления магнитопластов – магнитный порошок из сплава неодим – железо – бор также производится на опытной установке ОАО «ВНИИНМ».

1 Исходные материалы

1.1 Порошок сплава Nd – Fe – В, проект ТУ 700/730-2011.

Состав (мас. %): Nd – 29,50, В - 1,08, Al – 0,05, Ga – 0,45, Nb -0,40, Fe – остальное.

Крупность частиц: минус 0,20 мм.

Магнитные свойства: коэрцитивная сила, iH_c , 80 кА/м, остаточная индукция, B_r , 1,3 Тл, энергетическое произведение, $(H \cdot B)_{max}$, 200 кДж/м³

Опытная партия порошка получена на укрупненной опытной установке ОАО «ВНИИНМ» методом водородной обработки (HDDR) слитка сплава Nd – Fe – В, выплавленного в индукционной вакуумной печи УППФ-3М.

1.2 Эпоксидная диановая смола ЭД 20

1.3 Амидный отвердитель полиэтиленполиамид (ПЭПА), ТУ 2413-357-93

1.4 Аппрет-отвердитель триэтаноламинотитанат (ТЭАТ-1),
ТУ 6.09.11.2119-03

1.5 Ацетон, хч, ТУ 6.09.3513-86.

1.6 Спирт этиловый, ГОСТ 18300-87

1.7 Четыреххлористый углерод, ГОСТ 20288-74

1.8 Аргон чистый, ГОСТ 10157-79

2 Оборудование и технологическая оснастка

- 2.1 Шкаф вытяжной, 2ШНЖ
 - 2.2 Шкаф сушильный вакуумный
 - 2.3 Стол лабораторный
 - 2.4 Весы технические электронные, ПВ-15
 - 2.5 Весы аналитические, ВАР-20
 - 2.6 Блендер (смеситель), VT-156 SR
 - 2.7 Анализатор ситовой
 - 2.8 Установка для прессования в магнитном поле
 - 2.9 Набор прессформ
 - 2.10 Измерительный инструмент (штангенциркуль, микрометр, цена деления 0,05 мм)
 - 2.11 Вибромагнетометр, LDI-9600
 - 2.12 Установка импульсного намагничивания, «Мишень»
 - 2.13 Машина для механических испытаний магнитопластов, МР-500
 - 2.14 Контейнеры или емкости для порошков, растворов и отходов
- 3 Описание технологического процесса изготовления магнитопласта

3.1 Процесс получения магнитопласта включает следующие операции:

- подготовка исходных материалов;
- капсулирование;
- прессование;
- термообработка прессовки для полимеризации связующего и отверждения;
- измерение размеров и магнитных характеристик, определение механических свойств;
- маркировка и окрашивание.

3.2 Подготовка исходных материалов

На ситовой анализатор устанавливается набор сит 02 и 005. Порошок сплава выгружается из контейнера на сито 02 и производится рассев. Фракция плюс 0,2 мм направляется на доизмельчение, фракции минус 0,2 мм и минус 0,05 мм в объемном отношении 7:1 используются для капсулирования. Проводится взвешивание порошка и рассчитывается добавка эпоксидной смолы - 2,5 % масс. от массы порошка и отвердителя – 15 % от массы смолы и производится взвешивание расчетного количества смолы и отвердителя.

3.3 Капсулирование

Капсулирование осуществляется из раствора смолы и отвердителя в ацетоне. Операция проводится в вытяжном шкафу с применением средств индивидуальной защиты при соблюдении всех требований пожарной безопасности. Для приготовления раствора берется объем ацетона примерно равный объему смолы. После соединения смолы, отвердителя и ацетона делается выдержка с перемешиванием в течение 5 минут для полного растворения смолы и отвердителя в ацетоне и раствор выливается в контейнер с навеской порошка и проводится перемешивание. Получается тестообразная смесь, которую высушивают до сыпучего состояния.

Операция сушки проводится при комнатной температуре в вакуумном сушильном шкафу с продувкой аргоном. Продолжительность сушки составляет 1,0 час. Высушенный порошок без промедления должен быть использован для прессования магнитопласта.

Использованная химическая посуда, контейнеры, приспособления после проведения капсулирования порошка должны быть отмыты от остатка эпоксидной смолы четыреххлористым углеродом и спиртом до отверждения смолы.

3.4 Прессование

Для каждого типоразмера магнитопласта предварительно опытным путем подбирается необходимый объем капсулированного порошка и изготавливается контейнер для дозировки по объему.

Дозированное количество капсулированного порошка загружается в прессформу, прессформа устанавливается на стол установки для прессования магнитопластов в магнитном поле и проводится ориентирование порошка наложением магнитного поля напряженностью 10 кЭ, после чего включается пресс и проводится прессование усилием 6 т/см². Время пребывания прессовки под давлением составляет 5 секунд.

3.5 Термообработка для полимеризации связующего

Термообработка проводится в вакуумном сушильном шкафу при температуре 150 °С, продолжительность выдержки составляет 30 минут.

3.6 Измерение магнитных характеристик и испытания на прочность

Магнитные характеристики исходных материалов и магнитопластов измеряются по ГОСТ 8.268-77 и Межведомственной инструкции № 223.13.17.169/2009. Для измерения магнитных свойств используется вибромагнетометр LDJ-9600. Испытания на прочность проводятся на испытательной машине.

4 Свойства магнитопластов

Основные свойства магнитопластов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства магнитопластов

Характеристики	Обозначение	Единица измерения	Величина
Максимальное энергетическое произведение	(BH)max	кДж/м ³	65,0
Остаточная индукция	B _r	Тл	0,7
Коэрцитивная сила	iH _c	кА/м	80
Максимальная рабочая температура	-	°С	120
Плотность материала	-	г/см ³	6,0
Предел прочности на сжатие	-	МПа	180

5 Требования безопасности и охраны окружающей среды

По ГОСТ 12.1. 007-76 порошок сплава неодим –железо-бор относится к третьему классу опасных веществ, а эпоксидная смола, отвердители и четыреххлористый углерод относятся к второму классу опасных веществ.

По пожарной опасности, согласно ГОСТ19433-88, порошок сплава отнесен к легко воспламеняющимся твердым веществам, воспламеняющимся от трения, класс 4.1. Эпоксидная смола и отвердители являются легко воспламеняющимися жидкостями.

При выполнении работ должны выполняться требования ГОСТ12.3.047-98, ГОСТ 12.1.007-76, ГОСТ 12.1.005-88, Межотраслевых правил по охране труда при работе с эпоксидными смолами и материалами на их основе ПОТ Р М-024-2002.

Рабочие места должны быть обеспечены приточно-вытяжной вентиляцией. Работа выполняется с использованием средств индивидуальной защиты (в халате, в резиновых перчатках, в респираторе). Отходы эпоксидной смолы и растворы нельзя сливать в канализацию, твердые отходы и материалы, загрязненные эпоксидной смолой, должны собираться в отдельный контейнер и направляться на уничтожение путем сжигания.

При попадании эпоксидной смолы на открытые части тела следует проводить ее удаление мягкими бумажными салфетками, промыванием горячей водой с мылом. Разрешается использовать для очистки рук этилцеллозольв или минимальные количества ацетона.

Начальник отдела 710

Б.В. Сафронов

Начальник отдела 720

А.В. Глебов

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора отделения
ОАО «ВНИИНМ»_____
С.И. Иванов
« ____ » _____ 2012 г.АКТ № 700/730-11-2012
об изготовлении опытной партии магнитопластов

г. Москва

30 октября 2012 г.

Комиссия в составе: председатель комиссии, начальник отдела 710 Сафронов Б.В., члены комиссии: ведущий научный сотрудник Моломин В.И., ведущий инженер-технолог Зинченко Б.Г. рассмотрела результаты анализа и измерения свойств опытной партии магнитопластов, изготовленной на опытной установке ОАО «ВНИИНМ».

1 Комиссия отмечает:

1.1 Материал магнитопластов: анизотропный порошок сплава неодим –железо – бор Nd-Fe – В, проект ТУ уч. № 700/730-2011, 2011 г.

Состав (мас. %): Nd – 29,50, В - 1,08, Al – 0,05, Ga – 0,45, Nb -0,40, Fe – остальное.
Крупность частиц: минус 0,20 мм.

Магнитные свойства: коэрцитивная сила, iH_c , 80 кА/м, остаточная индукция, B_r , 1,3 Тл, энергетическое произведение, $(HB)_{max}$, 200 кДж/м³

1.2 Опытная партия порошка получена на укрупненной опытной установке гидрирования методом водородной обработки (HDDR) слитка сплава Nd –Fe – В, выплавленного в индукционной вакуумной печи УППФ-3М.

1.3 Магнитопласты изготовлены из порошка, капсулированного эпоксидной смолой ЭД20, методом прессования усилием 6,0 т/см² с последующей полимеризацией при температуре 150 °С.

1.4 Свойства магнитопластов

Характеристики	Обозначение	Единица измерения	Величина
Максимальное энергетическое произведение	(BH)max	кДж/м ³	65,0
Остаточная индукция	B _r	Тл	0,7
Коэрцитивная сила	iH _c	кА/м	80

1.5 Размеры магнитопластов, мм: диаметр, – 20, высота – 5.

1.6 Количество, шт. – 30.

1.7 Магнитная индукция, измеренная на поверхности торцов цилиндрических магнитопластов с массовой долей порошка 97,5 % составляет у ориентированных в магнитном поле 180 – 200 мТл, а у магнитопластов, изготовленных без наложения магнитного поля, 120 – 140 мТл.

Магнитные свойства магнитопластов находятся на уровне, соответствующем уровню свойств изделий из анизотропного порошка по ТУ И 700/730 – 2011.

2 Комиссия постановляет: принять опытную партию магнитопластов для опробования в экспериментальных элементах магнитных систем.

Председатель комиссии

Б.В. Сафронов

Члены комиссии

В.И. Моломин

Б.Г. Зинченко

Наименование исполнителя:

ОАО «ВНИИНМ»
 123098, г. Москва, ул. Рогова, 5а
 ИНН 7734598490, КПП 773401001,
 р/с 40702810492000002811
 ОАО «Газпромбанк», г. Москва
 к/с 30101810200000000823
 БИК 044525823,
 ОГРН 5087746697198,
 ОКАТО 45283587000,
 ОКПО 07625329,
 ОКОНХ 95120, ОКВЭД 73.10

Наименование заказчика:

ЗАО «ОКБ-Нижний Новгород»
 603004, Нижегородская область,
 г. Нижний Новгород, пр. Ленина, 88
 ИНН 5256065824, КПП 525601001
 р/с 40702810942043001794
 в филиале ОАО «Сбербанк России»-
 автозаводское отделение № 6056
 к/с 30101810900000000603
 БИК 042202603

АКТ № 2

сдачи-приемки научно-технической продукции
 по договору № 300-3/720-27-2013 от 04.07.2013 (тема 020.00.00.13.72027)

30 ноября 2013 г.

Наименование научно-технической продукции и этапа работ:
 «Разработка технологии изготовления магнитных систем на основе анизотропных магнитопластов Nd-Fe-B»

Этап 2 (01.08.2013 – 30.11.2013) – по календарному плану.

Мы, нижеподписавшиеся, представитель Заказчика Мочалов П.В. с одной стороны, и представитель Исполнителя Иванов В.Б., с другой стороны, составили настоящий акт в том, что научно-техническая продукция удовлетворяет условиям договора и в надлежащем порядке оформлена.

Краткое описание научно-технической продукции: опытная партия магнитных сборок в количестве 100 штук (накладная ООО НПО «ЭРГА» № 95 от 25.11.2013), технический отчет № ТО-720/4.

Договорная цена составляет по договору – 10 000 000 руб. (Десять миллионов рублей 00 коп), в том числе НДС - 00,00 руб.

Этап 2 – 7 000 000 руб. (Семь миллионов рублей 00 коп), НДС не облагается.

Сумма аванса, перечисленная за выполненную работу, составила: 00,00 руб.

Следует к перечислению – 7 000 000 руб. (Семь миллионов рублей 00 коп), НДС не облагается

Объем работ по этапу 2 договора выполнен полностью.

От исполнителя

Генеральный директор
 ОАО «ВНИИНМ»



В.Б. Иванов

От заказчика

Генеральный директор
 ЗАО «ОКБ-Нижний Новгород»

_____ П.В. Мочалов

М.П.

ООО «ЭРГА»

"УТВЕРЖДАЮ"
 Генеральный директор, к.т.н.
 Котунов В.В.
 " 17 " 04 2011 г.

А К Т
 об использовании результатов
 кандидатской диссертационной работы
 Глебовой Елены Михайловны

Научно-техническая комиссия в составе: председатель: Генеральный директор Котунов В.В., члены комиссии: Проскочило А.Н.-гл.технолог, Соловьев А.Г.-ст.н.с. констатирует, что результаты диссертационной работы "Разработка научных основ производства анизотропных магнитных порошков и магнитопластов из сплавов NdFeB" посвященная изучению процесса производства анизотропных магнитных порошков методом HDDR и магнитопластов из них, по своему содержанию рассматривает вопросы научного и производственного характера, соответствующие одному из направлений работы ООО «Эрга».

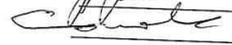
Результаты проведенной работы способствовали решению важной задачи – разработке технологии получения анизотропных нанокристаллических магнитных порошков методом HDDR и магнитопластов на их основе, состоящей из следующих основных стадий: выплавка слитка, его термообработка, водородное диспергирование, высокотемпературный HDDR-процесс, классификация, микрокапсулирование, прессование/литье в магнитном поле с полимерным связующим, нанесение покрытия на магнитопласты. В результате получены изделия для использования в атомной промышленности, в частности для разработки магнитной системы верхней опоры газовой центрифуги ГЦ-9, магнитопластов для магнитолазерных аппаратов типа «Милта» и др.

Апробирование приведенных в диссертационной работе результатов теоретических и практических исследований показало положительный эффект при изготовлении магнитных порошков и магнитопластов по предложенной технологии. Так была выпущена опытная партия магнитных систем для ГЦ-9 с положительными испытаниями в изделии. Для реализации технологии изготовления магнитных порошков из сплавов системы NdFeB и магнитопластов из них на ООО «Эрга» рекомендовано использование имеющегося оборудования, в частности горизонтальной водородной печи и пресса для шликерного литья магнитопластов в магнитном поле.

Председатель комиссии

 . Котунов В.В.

Члены комиссии:

 Проскочило А.Н.
 Соловьев А.Г.

