

На правах рукописи



ИГНАТОВ Андрей Сергеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ГИБКИХ МАГНИТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Nd-Fe-B**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Научный руководитель:

Тарасов Вадим Петрович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Дьяченко Александр Николаевич

доктор технических наук, профессор,
Общество с ограниченной ответственностью
«Институт легких металлов и технологий»,
(ООО «ИЛМИТ»), г. Москва, генеральный
директор

Мельников Сергей Александрович

кандидат физико-математических наук,
АО «Ведущий НИИ Химической Технологии»
Государственная Корпорация «Росатом»,
(ВНИИХТ ГК «Росатом»), г. Москва, началь-
ник лаборатории высокотемпературных про-
цессов

Ведущая организация:

Государственная Корпорация «Росатом»
ОАО Государственный научный центр РФ
«Государственный научно-исследовательский
и проектный институт редкометаллической
промышленности «Гиредмет», г. Москва

Защита диссертации состоится «20» июня 2018 года в 12:00 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д.212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, ул. Крымский Вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
Доктор технических наук


Лобова Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы определяется возможностью создавать магнитные материалы, использование которых в магнитных системах приводит к уменьшению масс-габаритных характеристик, обладающих большой магнитной энергией. Наиболее эффективными для этой цели являются интерметаллические соединения кобальта и неодима с редкоземельными металлами, такие как SmCo_5 , SmPrCo_5 , MM-Co_5 (здесь и далее MM – Мишметалл), $\text{PЗМ}_2\text{-Co}_{17}$ (здесь и далее PЗМ – Редкоземельные металлы). У магнитов PЗМ-Fe-V лучшие механические параметры, более дешевое по сравнению с PЗМ-Co_5 исходное сырье, менее прецизионная технология, что обеспечивает их широкое применение в различных областях техники. Исследования по целенаправленному управлению магнитными свойствами материалов и использованию этих результатов для изготовления изделий различного функционального назначения, например, для изготовления магнитных тканей, представляет большой научный и практический интерес. Наибольший интерес получили полимерные композиционные магнитотвердые материалы – «магнитопласты», «магнитоэласты» или «магнитные резины». Изделия из магнитопластов (с наполнением SmCo_5 , $\text{SrO} \times 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ и другие) легко обрабатываются, обладают высокой ударной прочностью, гибкостью и эластичностью. Несомненное достоинство полимерных магнитов – возможность получения изделий экструзией и каландрированием. Благодаря этому их производство более экономично по сравнению с обычными керамическими и металлическими магнитами. Следует отметить также коррозионную устойчивость, возможность получать изделия сложной формы с высокой точностью, стабильностью размеров и магнитных характеристик.

В настоящее время появляются магнитополимерные материалы нового поколения, основой которых является ткань. Ткань может быть выполнена из волокон различной природы (хлопка, льна или химических волокон) и в сравнении с монолитными магнитополимерными материалами является более технологичной, поскольку изготавливается по традиционной текстильной технологии, также отличается повышенной гибкостью, прочностью и сопротивлением разрушению. Проблемой получения тканых магнитных материалов являются как выбор их состава, так и технология нанесения на ткань.

В работе рассмотрены вопросы получения исходных компонентов (магнитных порошков), их диспергирования, выбор состава связующего полимера, обладающего заданной вязкостью и стабильностью, а также технологии нанесения смеси на ткань. Решение этих задач требует дополнительных теоретических и экспериментальных исследований получения магнитных сплавов заданного состава, способа их нанесения на тканый материал для создания биозащитных магнитных тканей с повышенными термостойкостью и огнестойкостью, обеспечивающих

биосовместимость с организмом человека.

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в соответствии с тематическими планами университета на НИОКР по следующим проектам:

1 Государственный контракт от 2 апреля 2010 г. № 26/2.6.3.11-0313ПБ на выполнение научно-исследовательской работы по теме: «Исследование по созданию биозащитных магнитных тканей на основе магнитных волокнистых нано-материалов, обеспечивающих защитное противодействие внешним тепловым, электромагнитным излучениям и сильнодействующим ядовитым веществам», выполняемого в рамках п. 2.6.3.11 ЕТП НИОКР МЧС России на 2008-2010 годы, утвержденного приказом МЧС России от 27.02.2008 №87.

2 Государственный контракт от 18 июля 2008 г. № 5/1.2.3.10-70502 на выполнение научно-исследовательской работы по теме: «Исследования по созданию волокнистых магнитных материалов, активизирующих защитные и регенерирующие функции организма при воздействии сильнодействующих ядовитых веществ и особо опасных биологических агентов, тепловых, электромагнитных и радиационных излучений», выполняемого в рамках п. 2.6.3.11 ЕТП НИОКР МЧС России на 2008-2010 годы, утвержденного приказом МЧС России от 27.02.2008 №87.

3 Государственный контракт от 19 октября 2010 г. № 11/1.2.3.15-70502 на выполнение опытно-конструкторской работы по теме: «Разработка защитного костюма из волокнистых магнитных материалов, позволяющих активизировать защитные и регенерирующие функции организма при воздействии сильнодействующих ядовитых веществ и особо опасных биологических агентов, тепловых, электромагнитных и радиационных излучений», выполняемого в рамках п. 2.6.3.11 ЕТП НИОКР МЧС России на 2008-2010 годы, утвержденного приказом МЧС России от 27.02.2008 №87.

Целью работы является разработка состава магнитного материала на основе системы РЗМ–Fe–В и способа его нанесения на тканую основу для получения гибкого магнитного материала с необходимыми физико-химическими и магнитными параметрами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– провести термодинамический анализ взаимодействия компонентов шихты для получения магнитов системы РЗМ-Fe-В с кальцием для прогнозирования условий образования соединения $Nd_2Fe_{14}B$, обладающего высокими магнитными характеристиками;

– методом ДТА изучить взаимодействие компонентов системы РЗМ-Fe-В до температуры $1000^\circ C$ и исследовать влияние состава исходной шихты на фазовый состав образующихся продуктов химических реакции;

– исследовать закономерности влияния технологических параметров (состав шихты, температура и продолжительность) на кинетику формирования соединения $Nd_2Fe_{14}B$;

– получить опытные образцы гибкого магнитного материала методами растворения и иммобилизации в ткань наполнителя и исследовать их физико-механические и магнитные свойства;

– провести испытания экспериментальных образцов гибких магнитных материалов на основе системы Nd-Fe-B на ПАО «НПО Магнетон», с целью подтверждения их свойств, полученных в лабораторных условиях.

Методики и методы исследований.

В работе использованы современные физико-химические методы исследования: рентгеноструктурный анализ, атомно-эмиссионный спектральный анализ и растровая электронная микроскопия. Исследование количественного состава вещества осуществлялись методом масс-спектрометрии с использованием масс-спектрометров JMS-01-BM2 (Jeol, Япония), 7900 ICP-MS (Agilent Technologies, Япония) и XSeries II (Thermo Scientific, США) с индуктивно связанной плазмой и приставкой для лазерной абляции UP266 MACRO (New Wave Research, США), качественный состав определялся методом рентгеновского фазового анализа на аналитическом комплексе ARL 9900 Workstation IP3600 (Thermo Fisher Scientific, США), гранулометрический состав изучался с помощью лазерного анализатора Микросайзер 201С (ВА Инсталт, Россия) и электронного микроскопа «CamScan MX2500» (Великобритания) с энерго-дисперсионной приставкой. Термодинамические оценки и обработка экспериментальных данных методами математической статистики проведены с применением ЭВМ.

Научная новизна.

1. На основании термодинамического анализа взаимодействия компонентов в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Fe} - \text{Fe}_2\text{B}(\text{B}) - \text{Ca}$ в интервале температур 25 – 1100°C определены условия преимущественного образования интерметаллического соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

2. Изучена кинетика и предложен механизм образования фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при восстановлении смесей $\text{Me}_x\text{O} + \text{Me}_y$ кальцием, заключающийся в растворении эвтектики $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ в жидком кальции при температуре выше 900°C с последующим выделением фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в соответствии с количественным соотношением металлов в исходной смеси.

3. Разработан новый класс гибких магнитных материалов на биосовместимой тканой основе с наполнителем $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, обладающий высокими магнитными и прочностными характеристиками.

Практическая значимость.

1. Разработан способ формирования магнитной ткани, путем диспергирования до наноразмеров магнитного наполнителя ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), и включающий восстановление смеси (Nd_2O_3 , порошок Fe, порошок лигатуры – 4% В и 96 % Fe, стружка Ca) при температуре 850°C и продолжительности 1 ч, диффузионный отжиг полученного продукта (1000...1100°C, 1,5...3,0 ч),

приготовление магнитной латексной композиции, состоящей из акрилатного латекса, раствора аммиака, эмульгатора и частицы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с последующим текстурированием и уплотнением сборки в магнитном поле при температуре 60°C .

2. На опытном участке ПАО НПО «Магнетон» (г. Владимир) изготовлена партия гибких магнитных материалов на основе хлопчатобумажной ткани марки «Юргенс-1» для изготовления опытного образца защитного костюма для испытаний в специализированных частях МЧС России.

На защиту выносятся:

– результаты исследования взаимодействия компонентов в системе « $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Fe} - \text{Fe}_2\text{B}(\text{B}) - \text{Ca}$ » и установленные условия получения магнитного материала на основе интерметаллического соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

– результаты исследований функциональных и эксплуатационных характеристик гибких магнитных материалов.

– результаты испытаний на ПАО НПО «Магнетон» (г. Владимир) магнитных и прочностных характеристик полученных гибких магнитных материалов в качестве основы для изготовления защитного костюма.

Достоверность результатов исследований.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных, использованием современных методов исследования и физическими экспериментами, выполненными на предприятиях - разработчиках и изготовителях магнитных материалов (ПАО НПО «Магнетон», г. Владимир и ОАО «Магнит», г. Новочеркасск), а также комплексными мероприятиями, осуществляемыми в специализированных частях МЧС России по руководству работой в области развития, унификации и стандартизации средств индивидуальной защиты.

Личный вклад.

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученных лично автором. Основная роль автора заключается в организации и проведении научных исследований и лабораторных испытаний способа получения магнитных материалов и их физико-химических характеристик, а также в обработке, интерпретации и обобщении экспериментальных данных. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Апробация результатов работы.

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 7 международных и всероссийских конференциях, семинарах и совещаниях: международной конференции

«Donostia International Workshop on Energy, Materials and Nanotechnology 2015» (г. Сан-Себастьян, Испания) 2015 г.; международной конференции «5th International Conference on Superconductivity and Magnetism» (г. Фетхие, Турция) 2016 г.; V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» ФНМ-2014 (г. Суздаль, Россия) 2014 г.; 4-х научно-технических конференциях, проведенных в ФГУ ВНИИПО ДПСС МЧС России и ФГУ «22 ЦНИИИ Минобороны России». Работа удостоена Премии Правительства РФ в области науки и техники для молодых ученых 2015 года.

Публикации.

Основные результаты диссертации опубликованы в 13 статьях, 7 тезисах доклада, 15 отчетах о НИОКР по заказу МЧС России.

Структура и объем диссертации.

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 126 наименований. Диссертация изложена на 127 страницах и включает 4 приложения, 50 рисунков и 19 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность диссертационной работы и структура диссертации, сформулированы цель исследований, научная новизна, практическая значимость работы и научные результаты, выдвигаемые для защиты.

В Главе 1 представлен анализ применения магнитных материалов нового поколения и исследованиям направлений развития в этой области.

С точки зрения эксплуатационных свойств у редкоземельных магнитов сплава Nd-Fe-B не существует альтернативы до сих пор. С 2000-х годов никакого революционного и коммерчески привлекательного прогресса в развитии постоянных магнитов не достигнуто. У магнитов Nd-Fe-B достигнуто значение энергетического произведения $(BH)_{\max}$ – наибольшее из всех известных материалов ($440 \text{ кДж/м}^3 - 55 \text{ МГсЭ}$), при максимально возможном значении $(BH)_{\max} = 512 \text{ кДж/м}^3 (64 \text{ МГсЭ})$.

Кроме того, магниты Nd-Fe-B характеризуются высокой температурой Кюри, составляющей около $160-170^\circ\text{C}$ с рабочей температурой 80°C . В настоящее время выпускаются марки Nd-Fe-B с рабочей температурой даже до 200°C , что позволяет существенно расширить их область применения. Общее содержание редкоземельных элементов в Nd-Fe-B магнитах составляет около 32%, при этом подавляющая часть приходится на Nd, остальные компоненты – Pr, Dy, Tb. Важным ограничивающим фактором в этих областях использования является дефицит легирующих добавок (Dy, Tb и др.) на фоне роста содержания их в постоянных магнитах. В мире ведутся многочисленные научные исследования наноструктурированных и обменно-связанных магнитных материалов с целью уменьшения содержания РЗМ (или поиска альтернативной замены на иные элементы) в магнитах. Тенденцией последнего времени являются исследования по переработке редкоземельных магнитов и внедрения этих разработок в промышленность (Hitachi, Showa Denko, Mitsubishi Materials).

Материал, используемый для изготовления постоянных магнитов, должен удовлетворить целому ряду требований: обладать хорошей температурной стабильностью, высоким энергетическим произведением, достаточно высокими значениями коэрцитивной силы и остаточной индукции, стабильностью при механических и химических воздействиях, возможностью придания разнообразных форм путем механической обработки или спекания, доступностью исходных материалов и т.д.

В основе выбора одного из методов получения сплава лежит экономическая эффективность. Главным недостатком известных способов является использование дорогих чистых РЗМ, дробление слитка сплава. При выплавке сплава такие параметры, как скорость охлаждения расплава, однородность распределения компонентов в слитке, температура плавления плохо под-

даются контролю, что часто приводит к невоспроизводимости результатов при изготовлении магнитов из различных плавок. Дробление слитка с последующим просеиванием порошка через сита также плохо поддаются контролю, что приводит к большой неоднородности распределения частиц порошка по размерам.

В соответствии с типом магнитного наполнителя композиционные магнитные материалы делятся на магнитотвердые и магнитомягкие. Наполнители для магнитотвердых материалов – порошки из бариевого или стронциевого ферритов, сплавов на основе редкоземельных элементов (Nd-Fe-B или Sm-Co), а также типа ЮНДКТ (содержащий Fe-Co-Ni-Al). Для магнитомягких полимерных материалов применяют карбонильное железо, соединения Fe, магнитомягкие ферриты, сплав альсифер (содержащий алюминия 5,4 %, кремния 9,6 %, железа 85 %), и пермаллой.

В результате анализа литературы показана перспективность направления создания гибкого магнитного материала на тканой основе, сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

В Главе 2 представлены результаты исследований факторов, влияющих на получение исходных компонентов (магнитных наполнителей) с заданными физико-химическими параметрами.

В процессе получения интерметаллидов магнитных материалов металлотермическим восстановлением, на фазовый состав полученных материалов существенно влияет способ их получения. Учитывая эти особенности к исходному компоненту, в работе проведен термодинамический анализ возможности образования соединений в системе РЗМ-Fe-B при кальциетермическом восстановлении смесей. В процессе кальциетермического восстановления в зависимости от условий его проведения возможно образования нескольких соединений: $\text{PЗM}_2\text{Fe}_{17}$, PЗMFe_2 , $\text{PЗM}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, т.к. полученные значения энтальпии образования $\text{PЗM}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ близки, что указывает на близость свойств редкоземельных металлов.

Навеску исследуемой смеси (5 г) помещали в алундовый тигель. В качестве эталона использовали Al_2O_3 . Исследование взаимодействия составляющих проводили в интервале температур от 20 до 1000°C. Скорость нагрева составляла 10 град/мин. Дифференциально-термический анализ проводили на синхронном термоанализаторе SDT Q600. Процесс вели в протоке аргона, предварительно очищенного от кислорода пропусканием через титановую стружку при 750°C. Аргон подавался под стакан, надетый на термопары, избыточное давление аргона поддерживалось с помощью воздушного клапана и регулировалось с помощью водяного манометра.

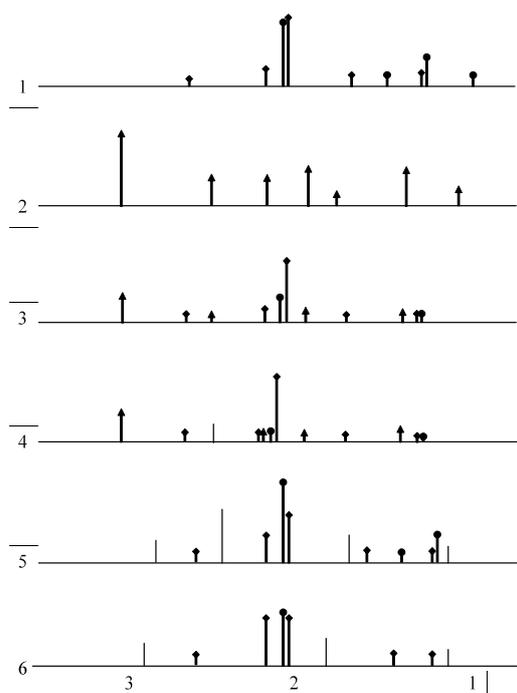


Рисунок 1 – Штрих-рентгенограммы продуктов реакций 1–6: 1 – Fe + B; 2 – Ca + B; 3 – Fe + Ca + B; 4 – Fe₂B + Ca; 5 – Fe₂B + Fe + Ca; 6 – (α-Fe + Fe₂B) + Fe + Ca

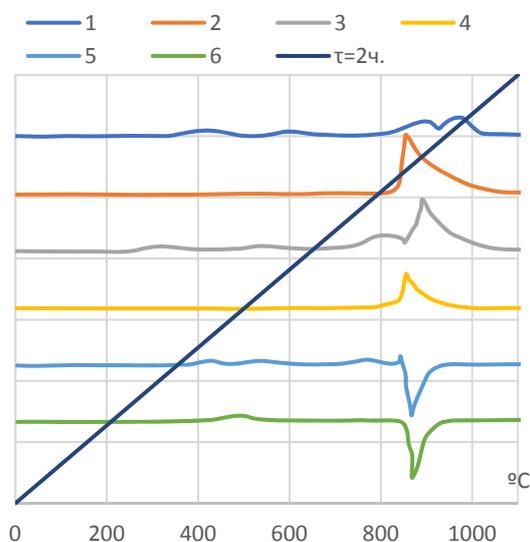


Рисунок 2 – Кривые ДТА: 1 – Fe + B; 2 – Ca + B; 3 – Fe + Ca + B; 4 – Fe₂B + Ca; 5 – Fe₂B + Fe + Ca; 6 – (α-Fe + Fe₂B) + Fe + Ca

В результате рентгенофазового (Рисунок 1) и дифференциально-термографического (Рисунок 2) анализов продуктов взаимодействия в шихте установлено, что взаимодействие бора с железом начинается в твердой фазе (Рисунок 2, кривая ДТА 1). В процессе нагрева происходит уплотнение смеси, что способствует возникновению контактов для взаимодействия. При 400°C наблюдается небольшой экзоэффект, который, очевидно, связан с начальным образованием продукта. Это свидетельствует о прохождении взаимодействия бора и железа в поверхностных слоях при низких температурах. С повышением температуры выше 400°C происходит дальнейшее уплотнение смеси и при 570°C вновь наблюдается небольшой экзоэффект. На дифрактограммах присутствуют слабые линии, соответствующие соединению Fe₂B. Наиболее выраженный экзоэффект наблюдается при 800°C. Значительное увеличение скорости реакции связано с приближением к температуре полиморфного превращения α-Fe → γ-Fe, которое характеризуется экзоэффектом при 913°C.

Кальций с бором до температуры 850°C не взаимодействует (Рисунок 2, кривая ДТА 2). При 850°C происходит образование соединения CaB₆, что характеризуется экзоэффектом на кривой ДТА. Кривая ДТА 3 (Рисунок 2) характеризует суммарный процесс Ca + Fe + B. Два небольших экзоэффекта при 300°C и 500°C соответствуют началу взаимодействия бора и железа. Дальнейшее повышение температуры приводит к возникновению экзоэффектов при 730°C и 850°C. Первый соответствует образованию соединения Fe₂B, второй – соединению CaB₆. На дифрактограммах присутствуют линии обоих соединений, причем интенсивность линий CaB₆ очень слабая. Образование бориды кальция, очевидно связано с взаимодействием кальция с бором, непрореагировавшим с железом.

Для выявления характера взаимодействия гемиборида железа с кальцием проводили исследование шихты $\text{Ca} + \text{Fe}_2\text{B}$ (Рисунок 2, кривая ДТА 4). В интервале температур 100...1000°C зафиксирован один экзоэффект при 860°C. На дифрактограммах присутствуют линии, соответствующие соединению CaB_6 , что свидетельствует о взаимодействии борида железа с кальцием.

При 850°C наблюдается незначительный экзоэффект, за которым сразу же следует ярко выраженный эндотермический пик. Эндоэффект свидетельствует о расплавлении кальция. Установлено, что для кальциетермического получения магнитных сплавов Nd–Fe–B целесообразнее использовать бор в виде лигатуры на основе эвтектики ($\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$). Использование лигатуры на основе эвтектики благоприятно и в отношении диффузии, так как ее температура плавления (1177°C) меньше температур плавления гемиборида (1407°C) и моноборида (1590°C). Разница между массовыми количествами смешиваемых компонентов Nd_2O_3 , Fe, Fe_xB_y при использовании лигатуры на основе эвтектики уменьшается, что способствует получению более однородной смеси.

Для установления закономерности изменения объемной доли фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ от продолжительности отжига шихту подвергали следующей ступенчатой термообработке: $t_1 = 850^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 1$ час, $t_2 = 1000\text{...}1100^\circ\text{C}$, τ_2 варьировали от 0,08 до 6 часов. Диффузионные процессы в основном проходят за первые два часа. На это указывает и размер частиц, который при дальнейшем увеличении продолжительности отжига изменяется незначительно. Таким образом, на основе проведенных исследований можно предложить следующие технологические условия получения порошков сплавов системы Nd–Fe–B:

- состав шихты: оксид неодима, порошок железа, порошок лигатуры состава 4% В и 96 % Fe, стружка кальция; все компоненты берутся согласно стехиометрии, кальций – 150 % сверх СНК;
- температура восстановления 850°C, продолжительность процесса – 1 ч;
- температура и продолжительность диффузионного отжига – 1000...1100°C, 1,5...3,0 ч.

На Рисунок 3 (Таблица 1) представлены результаты исследования порошков сплавов различных составов, полученные при температуре 1100°C в течение 1-4 часов. Исследование проводилось на сканирующем электронном микроскопе (здесь и далее – СЭМ) «Camscan MX2500» (Великобритания) с энерго-дисперсионной приставкой, в том числе для анализа легких элементов.

Механизм сплавообразования в системе Nd–Fe–B до конца не изучен. Первоначально полагали, что взаимодействие восстановленного неодима с порошками железа и его борида аналогично взаимодействию массивных образцов. В связи с этим поставлен модельный эксперимент: образцы железа и неодима, подвергнутые шлифовке и полировке, соединяли в инерт-

ной атмосферой и смекали при температуре 1100°C в течение одного часа. Исследования границы раздела с помощью микрорентгеноспектрального анализа показали, что при этих условиях наблюдается преимущественное диффузия железа в неодим (Таблица 1).

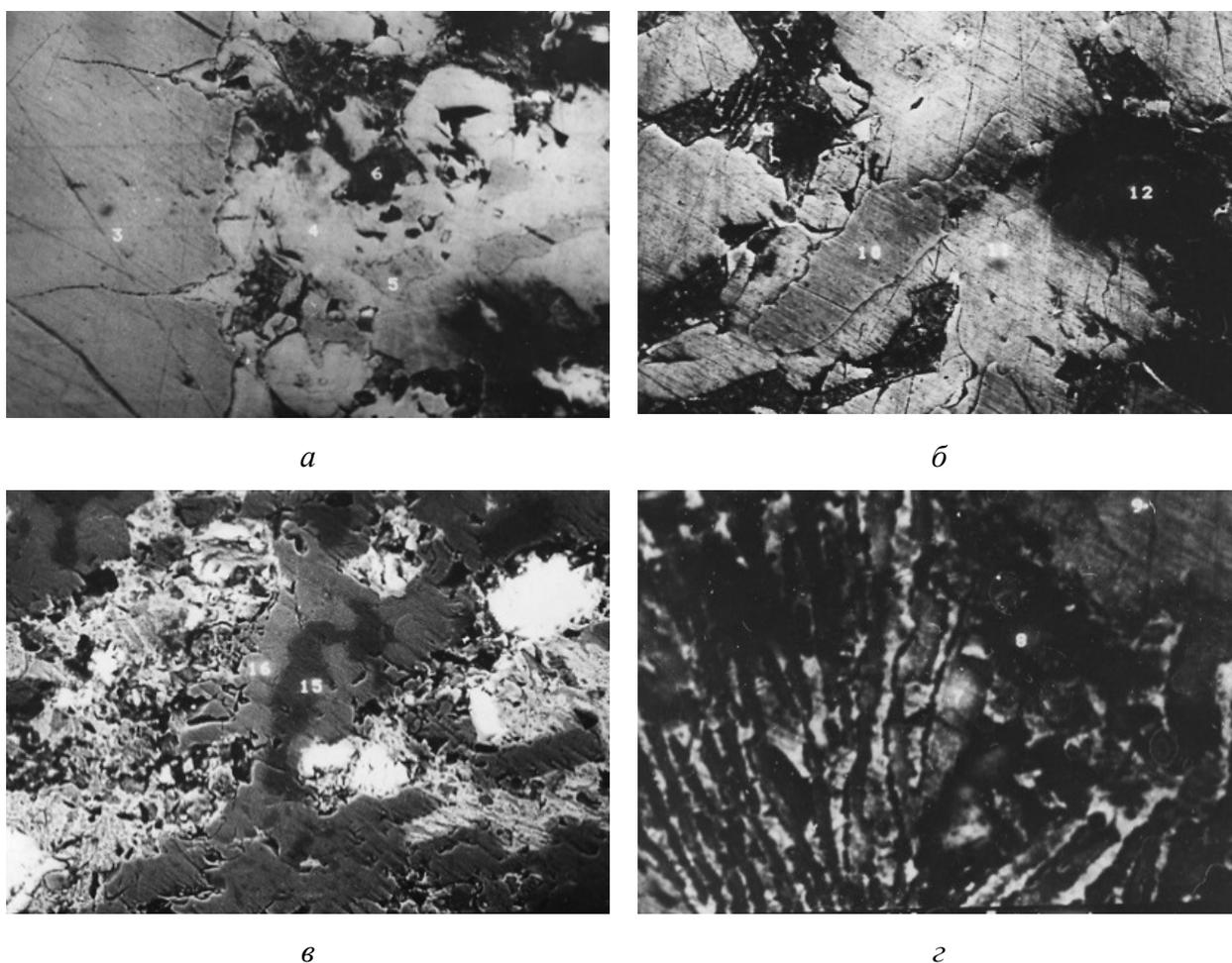


Рисунок 3 – Микроструктура зоны взаимодействия образцов Nd и Fe

Таблица 1 – Химический состав структурных составляющих

Элемент	№ спектра (на рис. 3)									
	3	4	5	10	11	7	8	9	15	16
Nd	–	29,39	1,55	–	23,39	57,42	91,14	25,51	2,46	25,78
Fe	100	70,61	98,46	100	70,61	41,19	–	74,49	97,54	74,22
O ₂	–	–	–	–	–	1,39	8,86	–	–	–

Поскольку свойства магнитов во многом определяются структурой, фазовым составом сплава и строгим соблюдением технологических процессов, в работе изучали микроструктуру и фазовый состав порошков сплава Nd–Fe–B, полученных кальциетермическим методом. Установлено, что непрореагировавшая часть фазы Fe₂B всегда окружена слоем α-Fe, который отделяет ее от растущих продуктов Nd₂Fe₁₄B и NdFe₄B₄ (Рисунок 4).

Реакции фазовых превращений, основанные на диаграмме состояния Nd–Fe–B при получении сплавов состава > 12 ат. % Nd, > 6 ат. % B могут быть представлены следующим образом:

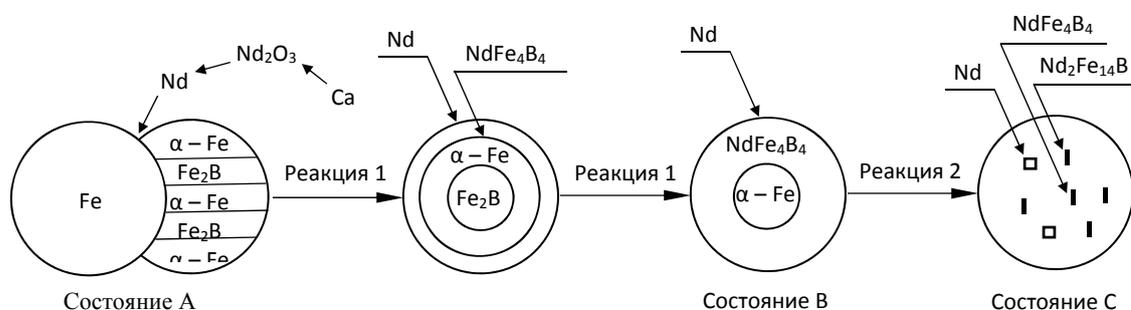


Рисунок 4 – Схематично процесс образования порошка сплава состава

Обнаружено, что продукт, полученный кальциетермическим восстановлением, содержит два типа частиц: частицы на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и частицы фазы Nd_xFe_y обогащенной неодимом. Установлено, что при содержании бора менее 6 ат. % частицы порошка сплава двухфазны и состоят из фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и твердого раствора на основе железа.

В главе 3 приведены результаты исследования процессов подготовки основных компонентов для создания гибких магнитных материалов.

Предварительно исследовано влагосодержание тканевой основы различного происхождения (хлопковая и арамидная) с целью оценки поровой структуры, обеспечивающий высокую эффективность ее пропитки латексной композицией, содержащий магнитный наполнитель $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Увлажнение волокон проводили посредством пар, для различных типов волокон, а также тканей, приготовленных из этих волокон, получены экспериментальные данные по изменениям влагосодержания их при увлажнении в среде с повышенной влажностью, при запаривании и в ходе их сушки (Рисунок 5).

В силу ценного комплекса свойств, присущих полимерам акриловой природы, а также многофункциональности применения (пропитка, проклейка, отделка), в качестве полимерной основы при разработке составов и процесса получения композиционных магнитных материалов выбраны латексы акрилатных каучуков, а также водная дисперсия поливинилацетата, которая на сегодняшний день является наиболее доступным, крупнотоннажным и относительно дешевым продуктом.

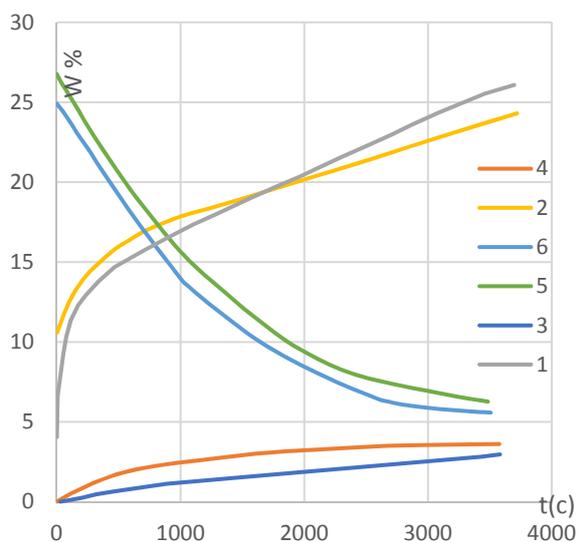


Рисунок 5 – Изменение влагосодержания волокон в различных условиях: 1 и 2 – запаривание сухих и при равновесной влажности волокон; 3 и 4 – выдержка сухих волокон при 5 и 20°C; 5 и 6 – выдержка запаренных волокон на воздухе при 17°C. Состояние до запаривания: сухие и при равновесной влажности.

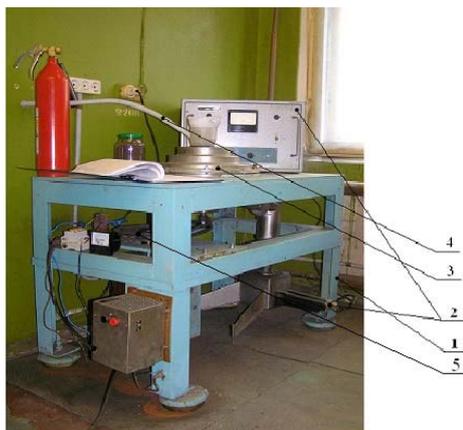


Рисунок 6 – Установка диспергирования магнитного наполнителя: 1 – Корпус установки; 2 – Ультразвуковой диспергатор; 3 – Мельница трехступенчатая; 4 – Шланг подвода инертного газа; 5 – Привод мельницы

Размеры частиц после механического, а затем ультразвукового диспергирования определены с использованием электронного микроскопов на выборке (Рисунок 7, Рисунок 8), состоящей из 500-600 частиц.

Для отработки рецептурно-технологических параметров получения гибких магнитных материалов, опробованы различные варианты композиций, а также режимы и условия их формирования на волокнистых основах как природного, так и синтетического происхождения, в процессе работы разработана лабораторная методика опытных образцов магнитотвердых композитов в дискретном и непрерывном режимах, а также параметры изготовления материала применительно к имеющемуся оборудованию.

По результатам экспериментальных работ установлено, что при создании высоконаполненных композиций на основе водных дисперсий акриловых полимеров, лучшие технологические свойства композитов достигаются в случае использования в рецептурах загущающих агентов, которые наряду с обеспечением требуемой вязкости позволяют регулировать глубину пропитки волокнистых основ и предотвратить оседание частиц магнитных порошков. Выявлено, что наиболее емкими являются композиции на основе акриловой дисперсии «Лакротэн Э-52».

В главе 4 приведены результаты исследований разработки способа изготовления образцов гибких магнитных материалов. Использована установка (Рисунок 6), в которой предусмотрено заполнение инертным газом рабочего пространства в зоне диспергирования материала.

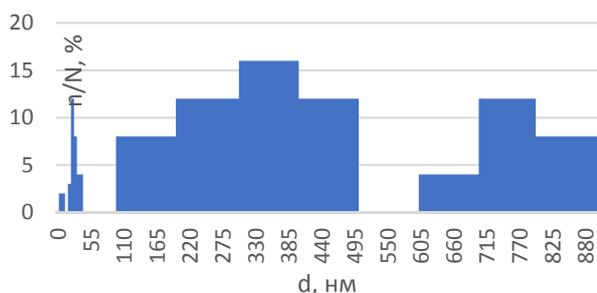


Рисунок 7 – Распределение частиц магнитного наполнителя по размерам после первого помола

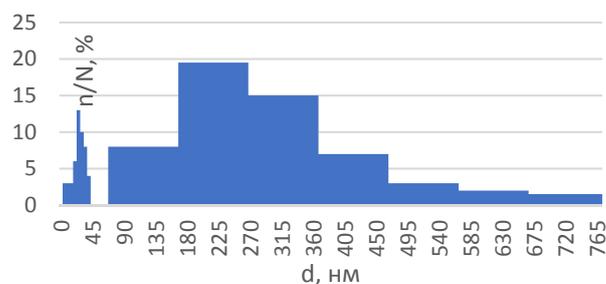


Рисунок 8 – Распределение частиц магнитного наполнителя по размерам после второго помола

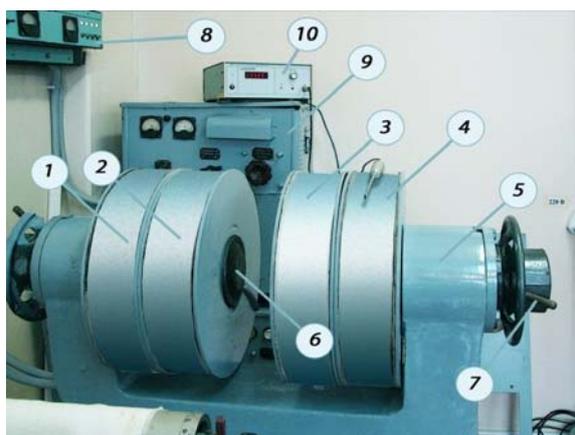


Рисунок 9 – Магнитная установка для текстурирования и намагничивания: 1,2,3,4 – катушки электромагнита; 5 – магнитопровод; 6 – индуктор; 7 – устройство сближения индукторов; 8 – блок управления электромагнита; 9 – регулируемый источник постоянного напряжения; 10 – тесламетр.

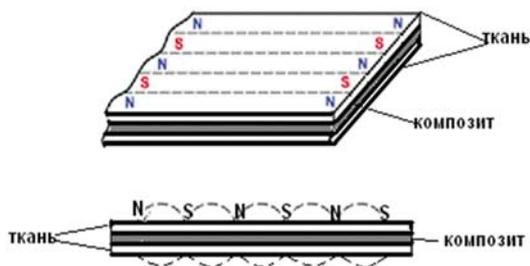


Рисунок 10 – Расположение магнитных полюсов на поверхности образцов

мин (Таблица 2).

Смеси готовили следующим образом: в латекс вводили полученный магнитный порошок, смесь тщательно перемешивали в течение 3-5 минут при использовании ультразвукового диспергатора до получения однородной смеси. Текстильную основу закрепляли на лабораторном столе при помощи специальных зажимов и наносили смесь при помощи ножевой ракли. После сушки и охлаждения текстильную основу помещали в магнитное поле таким образом, что на поверхности образовывались разные полюса, расстояние между которыми в пределах 10 мм (Рисунок 9, Рисунок 10). Магнитное поле создавали с помощью электромагнита, катушки которого подключены через блок управления независимо друг от друга, создавая разные по мощности магнитные поля (Рисунок 9). Для измерения величины магнитного поля использовался измеритель магнитной индукции РШ-1-10, полученные на поверхности образцов толщиной 1 мм при различных содержаниях компонентов с предварительным намагничиванием образцов в течение 3

Таблица 2 – Магнитная индукция на поверхности образцов с различным содержанием компонентов

Магнитный наполнитель	Клеевая основа, мл	B, мТл	Соотношение латекса и наполнителя по массе
12,7	25	12	1:2
25,4	25	14	
25,4	25	23	1:3
50,8	25	31	
38,1	25	32	1:4
76,2	25	42	
50,8	25	33	1:5
101,6	25	45	

Наличие прослойки полимера между частицами наполнителя и отсутствие между ними прямого контакта позволяет использовать для получения требуемых свойств магнита смесь разнородных наполнителей, отличающихся как магнитными свойствами, так и химической природой. Величина магнитной индукции на поверхности образца зависит от воздействия магнитного поля.

Как показали сравнительные результаты исследований зависимости магнитных свойств материалов с наполнителями различного состава без предварительного и с предварительным намагничиванием (Рисунок 11), что наибольшей магнитной индукцией обладает материал, содержащий порошок $Nd_2Fe_{14}B$ с предварительным намагничиванием. Как видно из графиков, величина магнитной индукции на образцах зависит от времени намагничивания, что объясняется одновременным появлением нескольких типов магнитной вязкости.

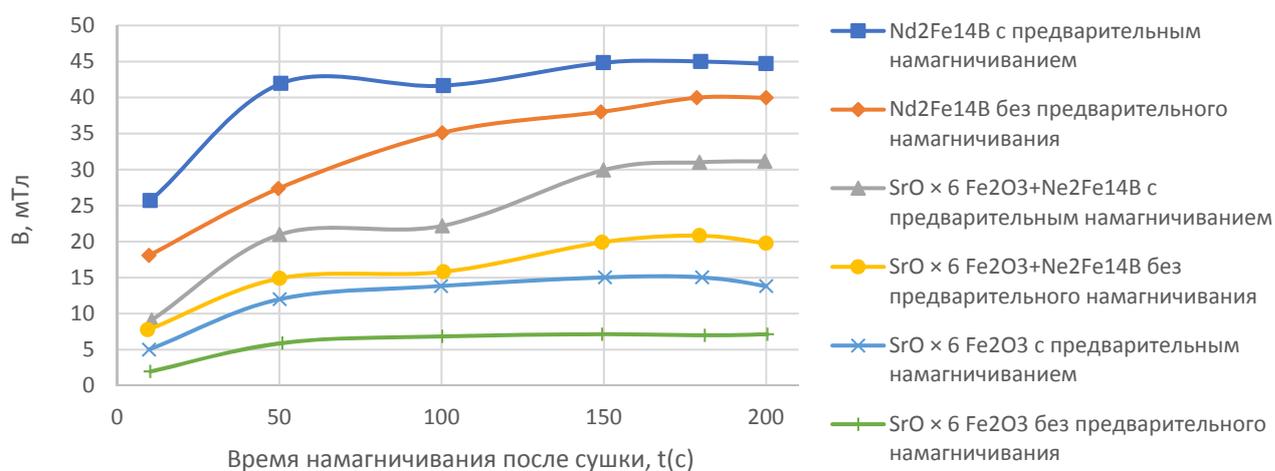


Рисунок 11 – Зависимость магнитной индукции от времени намагничивания

В работе получены данные (Таблица 3): коэрцитивная сила – H_c , остаточная магнитная индукция – B_r и максимальное значение энергетического произведения – $(BH_c)_{max}$ ткани, а так-

же индукция магнитного поля, создаваемого тканью около ее поверхности – В; удельное поверхностное электросопротивление ткани – ρ_s ; модуль деформирования – E_g , напряжение разрушения – δ_p и деформация перед разрушением – ε .

Таблица 3 – Характеристики функциональных свойств образцов гибкого магнитного материала.

№ П/П	Способ формирования магнитной наноструктурированной ткани и анизотропность магнитных компонентов		Массовое содержание магнитного компонента, % от массы исходной ткани	Характеристики магнитных свойств ткани			Индукция магнитного поля около поверхности ткани, мТл	Электропроводность ткани, См	Относительные характеристики прочности ткани при растяжении**		
				коэрцитивная сила, кА/м	остаточная магнитная индукция, Тл	максимальное значение энергетического произведения, (ВН) _{max} , кДж/м ³			модуль деформирования	напряжение разрушения	деформация перед разрушением
1	Иммобилизационный	Изотропные выделения	280	190/10,4	0,35/8,7	24,1/7,4	53,2/9,2	$6,8 \cdot 10^{-10}$ /8	1,50	0,85	0,95
		Анизотропные выделения	270	210/10,0	0,44/7,5	36,2/6,3	61,8/7,1	$5,9 \cdot 10^{-10}$ /7	1,65	0,90	1,0
2	Метод импрегнирования	Изотропные выделения	180	185/9,8	0,28/8,2	21,4/7,1	52,1/8,6	$2,8 \cdot 10^{-10}$ /7	1,85	1,15	1,1
		Анизотропные выделения	195	218/8,7	0,35/7,8	34,6/5,8	59,5/7,8	$2,2 \cdot 10^{-10}$ /6	2,1	1,20	1,2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поставленная в работе цель по разработке состава магнитного материала на основе системы РЗМ–Fe–В и способа его нанесения на тканую основу для получения гибкого магнитного материала с необходимыми физико-химическими и магнитными параметрами, достигнута на основе теоретических и экспериментальных исследований. В диссертации решены следующие научно-технические задачи:

1. В результате термодинамического анализа возможности взаимодействия компонентов в системе «Nd₂O₃ – Fe – Fe₂V(B) – Ca» и экспериментальных данных установлено, что для преимущественного образования интерметаллического соединения Nd₂Fe₁₄V необходимо использовать бор в виде лигатуры на основе эвтектики α-Fe + Fe₂V.

2. Выявлены закономерности влияния условий кальциетермического восстановления, состава смеси Me_xO + Me_y, температуры и продолжительности отжига на степень выхода магнитной фазы Nd₂Fe₁₄V.

3. Изучена кинетика и предложен механизм образования фазы Nd₂Fe₁₄V при восстановлении смесей Me_xO + Me_y кальцием, заключающейся в растворении эвтектики α-Fe + Fe₂V в жидком кальции при температуре выше 900°С с последующим выделением фазы Nd₂Fe₁₄V в соответствии с количественным соотношением металлов в исходной смеси.

4. Исследовано влагосодержание тканевой основы различного происхождения (хлопковая и арамидная) с целью оценки поровой структуры, обеспечивающей высокую эффективность ее пропитки латексной композицией, содержащий магнитный наполнитель Nd₂Fe₁₄V.

5. Предложен способ формирования магнитной ткани, путем диспергирования до наноразмеров магнитного наполнителя и введение его с использованием магнитной латексной композиции, приготовление суспензий из акрилатного латекса, раствора аммиака и эмульгатора, содержащей частицы Nd₂Fe₁₄V и последующее текстурирование и уплотнение сборки при температуре 60°С. Получен гибкий магнитный материал со следующими характеристиками: коэрцитивная сила 160-230 кА/м, остаточная индукция В_r – 0,24-0,31 Тл и энергетическое произведение (ВН)_{max} – 14,8-18,9 Дж/м³, что превышает по свойствам аналогичные магнитопласты (с наполнением SmCo₅, SrO×6Fe₂O₃ и другие).

Результаты диссертации применены для разработки:

– защитный костюм из волокнистых магнитных материалов КЗБМ-400 (ТУ 8633-001-81315503-2011), предназначенного для защиты участников ликвидации ЧС от воздействия вредных факторов окружающей среды, возникающих при проведении аварийно-спасательных работ, связанных с тушением пожаров, а также от неблагоприятных воздействий сильнодействующих ядовитых веществ и особо опасных биологических агентов, тепловых и электромаг-

нитных;

– высококоэрцитивной магнитной ткани на основе арамидной волокнистой основы (ТИ № 9026701.121.00.00014), используемой для изготовления костюма, обеспечивающего защитное противодействие внешним тепловым и электромагнитным и электромагнитным излучениям.

Составлен Акт от «29» декабря 2016 г. о совместной разработке, производстве и эксплуатации продукции с учетом технологических возможностей, и особенностей организации реального сектора экономики. Результаты работы прошли опытно-промышленные испытания получения магнитотвердых материалов $Nd_2Fe_{14}B$ в ПАО НПО «Магнетон» (г. Владимир).

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. V.P. Tarasov, A.S. Ignatov, "Study of homogenization effect on the phase composition of $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ alloys," *Non-ferrous Metals*, Выпуск 2, декабрь 2016. — с. 44-46.
2. E.V. Kostitsyna, S.A. Gudoshnikov, A.V. Popova, M.I. Petrzhik, V.P. Tarasov, N.A. Usov, A.S. Ignatov, "Mechanical properties and internal quenching stresses in Co-rich amorphous ferromagnetic microwires," *Journal of Alloys and Compounds*, Том 707, Июнь 2017. — с. 199-204.
3. A.V. Kutepov, V.P. Tarasov, A.S. Ignatov, "Optimization of Nitriding Regimes for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Alloy Powder," *Metallurgist*, Том 60, Выпуск 11-12, Март 2017. — с. 1262-1266.
4. V.P. Tarasov, A.S. Ignatov, D.A. Kutepov, "Development of Methods to Improve Corrosion Resistance of Hard-Magnetic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ Materials," *Metallurgist*, Том 60, Выпуск 11-12, Март 2017. — с. 1183–1185.
5. S. Gudoshnikov, A. Ignatov, V. Tarasov, S. Gorbunov, V. Molokanov, T. Chueva, N. Usov, "Magnetoelastic properties of Co-based amorphous ferromagnetic microwires," *Physica status solidi (A)*, Том 213, Выпуск 2, Февраль 2016. — с. 368–371.
6. Афанасьев А.С., Игнатов А.С., Криволапова О.Н., "Моделирование структуры волокнистых магнитных защитных конструкционных материалов на молекулярном и надмолекулярном уровнях," *Военная электроника и электротехника. Научно-технический сборник – ФГУ «22 ЦНИИИ Минобороны России»*, Том 1, Выпуск 62, 2010. — с. 10-12.
7. Афанасьев А.С., Игнатов А.С., Тарасова Е.В., "исследование свойств наноструктурированных магнитных материалов на основе лигатур неодим-железо-бор при воздействии тепловых, электромагнитных и радиационных излучений," *Военная электроника и электротехника. Научно-технический сборник – ФГУ «22 ЦНИИИ Минобороны России»*, Том 2, Выпуск 63, 2011. — с. 53-60.
8. Афанасьев А.С., Игнатов А.С., Тарасова Е.В., "Критерии оценки эффективности применяемых магнитотвердых материалов для получения магнитных тканей, используемых при производстве индивидуальных средств защиты," *Военная электроника и электротехника. Научно-технический сборник – ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России*, Том 2, Выпуск 64, 2012. — с. 30-36.
9. Кутепов А.В., Игнатов А.С., Тарасов В.П., "Способ получения постоянных магнитов на основе сплавов редкоземельных металлов с железом и азотом," Патент RU2639889, Dec. 25, 2017.
10. Кутепов А.В., Игнатов А.С., Тарасов В.П., "Способ получения постоянных магнитов на основе сплавов редкоземельных металлов с железом и азотом," Патент RU2601149, July 24, 2015.
11. Тарасов В.П., Игнатов А.С., "Исследование и оптимизация фазового состава магнитотвердого материала $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$," *Цветные металлы*, Выпуск 12, Декабрь 2015. — с. 76-79.
12. Тарасов В.П., Игнатов А.С., Дубынина Л.В., "Функциональные свойства тканевых магнитных материалов с наполнителями на основе частиц феррита стронция," *Цветные металлы*, Том 2015, Выпуск 3, Март 2015. — с. 27-29.
13. Тарасов В.П., Игнатов А.С., "Исследование и выбор наиболее эффективных легирующих добавок для повышения магнитных характеристик магнитотвердых материалов Nd — Fe — В," *Цветные металлы*, Том 2015, Выпуск 3, Март 2015. — с. 24-26.
14. Российская газета - Федеральный выпуск №6598 (27). Распоряжение Правительства Российской Федерации от 30 января 2015 г. N 129-р г. Москва "О присуждении премий Правительства Российской Федерации 2014 года в области науки и техники для молодых ученых". [Электронный ресурс], <https://rg.ru/2015/02/11/premiya-dok.html>