

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»



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»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
В.П. Тарасов

Москва 2018

Содержание

Введение.....	4
1 Анализ современного состояния проблемы.....	11
1.1 Современное состояние производства и рынка постоянных магнитов	11
1.2 Сплавы для постоянных магнитов	14
1.3 Способы получения магнитных сплавов	16
1.3.1 Способы получения боридов редкоземельных металлов	19
1.3.2 Металлотермическое получение магнитных сплавов.....	23
1.4 Магнитополимерные материалы	26
1.5 Выводы	28
2 Физико-химические исследования магнитокомпонентой системы.....	30
2.1 Термодинамические свойства интерметаллидов системы РЗМ–Fe–В.....	30
2.2 Термодинамическое обоснование кальциетермического способа получения соединений РЗМ–Fe–В	38
2.3 Дифференциально-термическое и рентгенофазовое исследование взаимодействия компонентов в системе Nd ₂ O ₃ –Ca–Fe–Fe ₂ B(В)	42
2.4 Изучение кинетики и определение оптимальных условий процесса получения магнитных сплавов на основе Nd–Fe–В	46
2.5 Механизм сплавообразования в процессе кальциетермического получения сплавов системы Nd–Fe–В	55
2.6 Исследование фазового состава и структуры порошков сплава Nd–Fe–В, полученных кальциетермическим методом	58
2.7 Выводы	62
3 Исследование процессов подготовки основных компонентов для создания гибких магнитных материалов	64
3.1 Исследование поровой структуры материала основы	65
3.2 Разработка композиций магнитного наполнителя для создания гибких магнитных материалов	70
3.3 Выводы	77
4 Разработка технологии изготовления образцов гибких магнитных материалов	78
4.1 Диспергирование магнитного наполнителя	78
4.2 Приготовление смеси латекс-наполнитель смешивания полимерного связующего с диспергированным магнитным наполнителем.....	82
4.3 Насыщение смеси, намагничивание и сушка материала.....	85
4.4 Изучение свойств гибких магнитных материалов на волокнистой основе	90
4.4.1 Характеристика поля, создаваемого у его поверхности	90

4.4.2 Механизмы влияния наполнителей на свойства гибких магнитных материалов	95
4.4.3 Физико-химические свойства магнитных композитов на волокнистой основе	101
4.5 Выводы	107
Общие выводы по работе	109
Список использованных источников	111
Приложение А. Акт изготовления объектов испытаний экспериментальных образцов гибких магнитных материалов на основе сплава Nd-Fe-B.....	124
Приложение Б. Акт исследовательских испытаний экспериментальных образцов гибких магнитных материалов на основе сплава Nd-Fe-B.....	125
Приложение В Патент на изобретение RU 2639889 «Способ получения постоянных магнитов на основе сплава редкоземельных металлов с железом и азотом»	126
Приложение Г Патент на изобретение RU 2601149 «Способ получения постоянных магнитов на основе сплава редкоземельных металлов с железом и азотом»	127

Введение

Уровень технического развития общества в значительной степени зависит от тех материалов, которыми оно располагает. Поиск новых материалов, а также выявление и изучение неизвестных свойств существующих материалов дает значительный толчок в развитии науки и техники. С этой точки зрения редкоземельные металлы, их сплавы и соединения представляют большой интерес [1].

Использование уникального сочетания магнитных характеристик, свойственных редкоземельным элементам, дает возможность создавать материалы, использование которых в магнитных системах приводит к уменьшению масс-габаритных характеристик. Сегодня это особенно важно, поскольку главная задача состоит в разработке устройств при минимальном объеме и весе. Наиболее эффективными для этой цели являются интерметаллические соединения кобальта и неодима с редкоземельными металлами, такие как SmCo_5 , SmPrCo_5 , MMCo_5 (здесь и далее ММ – Мишметалл), $\text{PЗM}_2\text{Co}_{17}$ (здесь и далее РЗМ – Редкоземельные металлы), сплавов системы Nd-Fe-B. Соединения типа SmCo_5 одними из первых стали использоваться в качестве магнито жесткого материала, из которых изготавливаются весьма сильные и компактные магниты для различных устройств в электротехнике, радиотехнике, автоматике и др.

Наибольшее внимание среди магнитов, не содержащих кобальт, привлекают сплавы РЗМ–Fe, особенно сплавы, содержащие большое количество распространенных легких РЗМ. Однако, низкая температура Кюри и относительно низкие значения константы одноосной магнитной анизотропии у соединений РЗМ–Fe крайне неблагоприятно сказывается на их магнитных свойствах. В середине 1980-х годов было предложено использовать сплавы системы Nd-Fe-B [2], которые обладают уникальными сочетаниями гистерезисных характеристик, высокими значениями намагничиваемости и энергетического произведения. Препятствием для широкого использования таких магнитов являются низкие температуры Кюри

(примерно 300°C) – это приводит к низкой температурной стабильности магнитов и слабой коррозионной стойкостью. Эти недостатки могут быть легко устранены введением добавок легирующих компонентов [3, 4]. У магнитов РЗМ–Fe–В лучшие механические параметры, по сравнению с РЗМ–Co₅. Поэтому с уверенностью можно сказать, что магниты из сплавов РЗМ–Fe–В нашли широкое применение в различных областях техники, которые со временем будут только расти.

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, еще в большей мере, практический интерес. Наибольшее распространение получили полимерные композиционные магнитотвердые материалы, к которым, как правило, применяют термин – магнитопласты. В отличие от традиционных магнитов, изделия из магнитопластов (с наполнением SmCo₅, SrO×6Fe₂O₃ и другие) легко обрабатываются, обладают высокой ударной прочностью, могут быть сравнительно гибкими, эластичными и возможно получать сложные конфигурации магнитных полей. Несомненное достоинство полимерных магнитов – возможность получения изделий экструзией, 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, например, типа зубчатых колес, изделия с резьбовыми отверстиями и т.д. с высокой точностью геометрии.

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 обладающей заданной вязкости и стабильности, 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 образцов гибкого магнитного материал методами растворения и иммобилизации в ткань наполнителя и исследование их физико-механических и магнитных свойств;

– провести испытания экспериментальных образцов гибких магнитных материалов на основе системы Nd-Fe-В 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, заключающейся 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 получения магнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, включающий восстановление (850°C , 1 ч) смеси (Nd_2O_3 , порошок Fe, порошок лигатуры – 4% В и 96 % Fe, стружка Са), диффузионный отжиг ($1000\text{...}1100^\circ\text{C}$, 1,5...3,0 ч) и извлечение порошка сплава из спека металлургического получения.

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.

В работе использовались методы экспертных оценок и статистических обобщений, экспериментальными проверками и испытаниями, выполненными в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», 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 наименования. Диссертация изложена на 127 страницах и включает 4 приложения, 50 рисунков и 19 таблиц.

1 Анализ современного состояния проблемы

1.1 Современное состояние производства и рынки постоянных магнитов

Основной точкой в истории создания редкоземельных магнитов послужил конец 1960-х годов, когда в лаборатории Air Force Materials Laboratory (США) [5] обнаружили особые магнитные свойства самарий-кобальтовых интерметаллических сплавов (SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$).

Коммерческое производство постоянных магнитов на их основе началось в 1970-х годах [6] и вызвало революционные преобразования во многих отраслях промышленности за счет внедрения мощных и высокостабильных постоянных магнитов с высокими характеристиками и малыми габаритами (остаточной намагниченностью (B_r) не менее 1,20 Тл и коэрцитивной силой (H_{ci}) более 720 кА/м.). Применение данного рода магнитов позволило увеличить мощность устройств при уменьшении их размеров. Рост мировых цен на кобальт послужил толчком для исследования и разработки новых магнитных материалов, из которых производство магнитных сплавов было бы экономически оправдано, в результате чего в середине 80-х годов было налажено промышленное производство постоянных магнитов на основе сплава Nd-Fe-B. Они обладают вдвое большей магнитной силой, чем Sm-Co продукты, а также высокоустойчивы к размагничиванию. Преимуществом магнитов Sm-Co остается возможность работы в более широком интервале температур.

С точки зрения эксплуатационных свойств у редкоземельных магнитов Nd-Fe-B не существуют альтернативы до сих пор. С 2000-х годов никакого революционного и коммерчески привлекательного прогресса в развитии постоянных магнитов не достигнуто (Рисунок 1). У магнитов системы Nd-Fe-B достигнуто значение энергетического произведения $(BH)_{\max}$ – наибольшее из всех известных материалов (440 кДж/м^3 (55 МГсЭ) и выше), при максимально возможном значении $(BH)_{\max} = 512 \text{ кДж/м}^3$ (64 МГсЭ) [7, 8, 9].

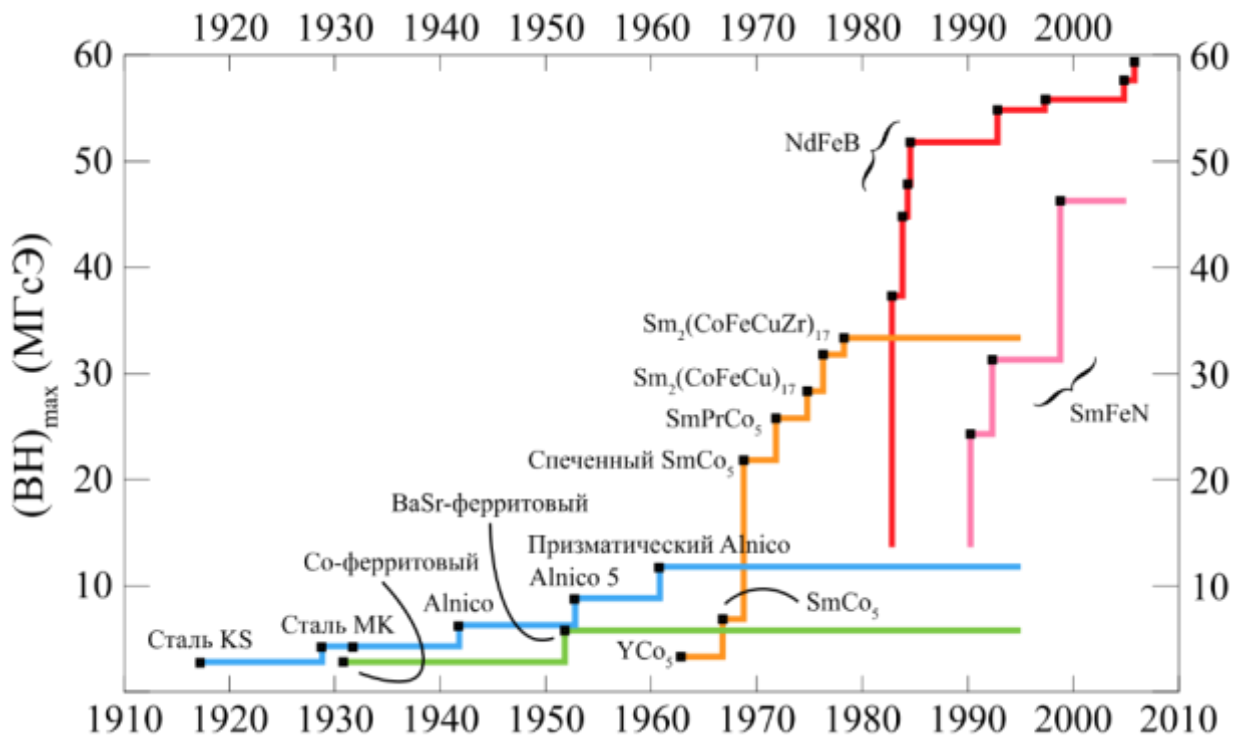


Рисунок 1 – Хронология внедрения (по годам) и характеристики различных постоянных магнитов [10].

Кроме того, магниты системы Nd-Fe-B характеризуются высокой температурой Кюри, составляющей около 160-170°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. До недавнего времени одним из важнейших достоинств Nd-Fe-B 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 РЗМ, которые применяются в создании магнитов, продолжают стремительно расти, и по прогнозам до 2025 года рост сохранится (Таблица 1), из этого следует, что исследования по снижению содержания РЗМ, при сохранении магнитных характеристик, будут только усиливать свою значимость [11].

Таблица 1 – Изменение цен на РЗМ, используемые для производства магнитов в 2007-2017 гг. и прогноз до 2025 г., долл./кг [12]

Оксид РЗМ, 99%	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

На долю РЗМ-магнитов приходится 20-25% потребления редкоземельных металлов в мире, при этом Китай использует около 30%. По данным компании Huidian Research [13], потребление магнитов на основе сплава Nd-Fe-B в Китае может достигнуть к 2020 г. около 150 тыс. т.

Большинство экспертов прогнозируют высокие темпы роста потребления РЗМ для выпуска магнитов (Таблица 2), к 2020 г. доля магнитов увеличится до 27%, к 2030 г. – до 29%.

Таблица 2 – Прогноз потребления РЗМ до 2020 и 2030 гг. по направлениям использования, тыс. т/%

Область использования	2013 г., тыс. т	Рост (CAGR %), 2013-2020	2020 г., тыс. т	Рост (CAGR, %), 2020-2030 гг.	2030 г., тыс. т
Магнитные материалы	28	8,5	50	5	81
Сплавы для батарей	13	6	20	5	32
Металлургия	12	4	16	4	23
Катализаторы крекинга	15	5	21	2,5	27
Автокатализаторы	8	6	12	6	21
Полирующие материалы	18	5	25	5	41
Добавки в стекло и оптику	9	1,5	10	2	12
Люминофоры	6	3	7	2	9
Керамика	7	6	11	5	17
Прочие	6	5	8	6,5	16
Всего:	122	5,7	180	4,5	280

Таким образом необходимо отметить, что потребление РЗМ для производства магнитов будет расти на 5-8% до 2020 г. [14]. При этом большая часть спроса до 2018 гг. будет связана с продолжающимся ростом использования магнитов на основе РЗМ в бытовых электронных устройствах в Китае и Юго-Восточной Азии. После 2020 г. высокие темпы увеличения использования РЗМ магнитов будут связаны с внедрением «зеленых технологий» – использование для ветроэнергетики в качестве альтернативы сверхпроводящих генераторов, а также ведут работы по разработке замены для постоянных магнитов для электрических транспортных средств. Важным ограничивающим фактором в этих областях использования является дефицит легирующих добавок (напр. – Dy, Tb и др.) на фоне роста содержания их в постоянных магнитах [15, 16].

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 [17, 18, 19, 20, 21, 22]. Тенденцией последнего времени являются исследования [18, 23, 24] по переработке отработавших свой срок службы редкоземельных магнитов и внедрения этих разработок в промышленность (Hitachi, Showa Denko, Mitsubishi Materials).

1.2 Сплавы для постоянных магнитов

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.

Как известно [25], химические и большинство физических свойств элементов в основном определяются строением внешних электронных

уровней. Согласно данным [26], все электроны атомов РЗМ можно условно разделить на четыре группы: внутренняя замкнутая оболочка $/1S^22S^22p^6...4d^{10}$ /инертного газа ксенона, некомпенсированная «магнитная» 4f-оболочка, экранирующая $5S^25p^6$ -оболочка и электроны проводимости ($5d^16S^2$). Из-за незаполненности внутренней электронной 4f-оболочки спиновые и орбитальные моменты атомов РЗМ не скомпенсированы, что и определяет замечательные физические свойства этих металлов и соединений на их основе. Локализованный характер 4f-оболочки в кристаллах РЗМ, исключающий возможность прямого f-f-обменного взаимодействия, заставляет предполагать, что в формировании положительного обменного взаимодействия, приводящего к проявлению ярких магнитных свойств РЗМ, активную роль играют электроны проводимости.

В атомах ферромагнетиков группы железа магнитный момент создается непарными спинами электронов 3d-оболочки. Эти «магнитные» электроны образуют наружную оболочку ионов в металле или в соединениях, фактически определяющую расстояние между ионами в кристалле. Они подвержены сильным возмущающим воздействиям соседних ионов и могут участвовать в механизме химической связи.

Редкоземельные металлы превосходят элементы группы железа по магнитному насыщению, но уступают им в значениях температуры Кюри. Задача повышения температуры Кюри РЗМ при сохранении высоких значений намагниченности насыщения и константы анизотропии была решена в результате исследования сплавов РЗМ с ферромагнетиками группы железа. Так магнитотвердые материалы из соединений РЗМ–Co, разработанные в конце 60-х годов, и в настоящее время по своим магнитным параметрам H_C и $(BH)_{max}$ намного превосходят все известные магнитотвердые материалы. Магниты из соединений $SmCo_5$, $(SmPr)Co_5$ и $Sm(Co,Cu,Fe)_{17}$ [27] широко используются в различных областях науки и техники. Однако, стоимость их пока высока, все они содержат значительное количество кобальта – материала достаточно дефицитного и дорогого.

В последние годы большое внимание уделяется сплавам на основе РЗМ–Fe. Благодаря низкой стоимости и высокому магнитному моменту атома, железо служит хорошим заменителем кобальта. Однако, сплавы редкоземельных металлов на основе железа имеют существенные недостатки – отсутствуют устойчивые фазы с композицией Fe₅-РЗМ [28] и наблюдаются структурно-связанные фазы РЗМ₂-Fe₁₇, но они имеют низкую температуру Кюри, а магнитная анизотропия проявляется в виде плоскости легкого намагничивания [29, 30]. Следовательно, эти сплавы нельзя рассматривать как перспективный материал для постоянных магнитов.

Учитывая эти недостатки, материал для магнитов на основе железа стали искать среди соединений с высокой анизотропией за пределами бинарных систем железа с редкоземельными элементами. Наибольшего успеха в этом направлении достигли японские исследователи, предложившие Nd(Pr)–Fe–В сплавы с магнитной энергией, превышающей энергию магнитов SmCo₅ и Sm₂(Co,Me)₁₇ [31].

1.3 Способы получения магнитных сплавов

Одним из способов приготовления магнитных сплавов являются индукционная и дуговая плавка. Для получения магнитных сплавов используется оборудование, применяемое в металлургии стали [32]. Обзор (наиболее распространенных) технологических способов производства сплавов редкоземельных металлов с кобальтом приведен в работе [33].

Индукционным способом плавят большое количество металла, причем, сплав интенсивно перемешивается. Керамический тигель обычно запрессовывают в индуктор и обжигают. Для кристаллизации предусматривается водоохлаждаемый медный разъемный кокиль. Интенсивная циркуляция металла в индукционной печи, вызываемая электромагнитными и тепловыми силами, ускоряет процесс плавки и обеспечивает получение металла однородного состава. Использование индукционного способа для получения магнитных сплавов в отличие от

металлургии стали более удобно, так как не требует высоких температур: цветные металлы обычно легкоплавки. Одним из преимуществ индукционного способа является его универсальность для плавления различных типов сплавов. Поэтому он вполне может быть использован для получения сплавов типа Nd–Fe–В.

Недостатками данного способа являются использование высокие капитальные и энергетические расходы, а также загрязнение сплава материалами тигля. Кроме того, при использовании индукционного способа для производства магнитных сплавов требуется высокая чистота исходных материалов.

Способ индукционной плавки во взвешенном состоянии имеет ряд достоинств [34], которые в отличие от обычных способов получения SmCo_5 , где высокая химическая активность самария вызывает нежелательные загрязнения сплава кислородом и другими примесями из тигля, электромагнитная бестигельная плавка практически полностью исключает возможность загрязнения получаемого сплава. Процесс плавки ведут в электромагнитных полях во взвешенном состоянии, которое достигается благодаря появлению электродинамических сил за счет взаимодействия полей индукторов и вихревого тока в расплаве. Охлаждению и затверждению взвешенного расплава способствует инжекция гелия, предварительно очищенного от кислорода и паров воды. Исходная загрузка представляет собой герметически закрытую цилиндрическую капсулу из кобальта диаметром 1 см с внутренним плотно притертым цилиндром из Sm. Компоненты взяты с избытком самария, обеспечивающим получение SmCo_5 стехиометрического состава. К недостаткам способа следует отнести сложность удержания больших порций металла во взвешенном состоянии, необходимость подбора индуктора для каждого нового сплава и большой расход электроэнергии.

Сплавы готовят, используя дуговой способ плавки. Существует два типа вакуумных дуговых печей: с расходуемым и не расходуемым электродом.

Первый способ в основном используется для крупномасштабного производства, однако данный способ может быть технически применимым и в случае магнитных сплавов [33]. В верхней части плавильной камеры размещают электрод, который легко перемещается (поворачивается или опускается). Наконечником электрода является стержень, изготовленный из вольфрама с добавками оксида тория (ThO_2) или из монокристаллического вольфрама. Вторым электродом представляет собой водоохлаждаемую медную плиту с лунками или чашу-тигель. В другом случае дуга горит между графитовым или металлическим (из тугоплавкого металла) электродом и расплавленным металлом.

Сплавы, полученные дуговым методом, имеют высокую чистоту. При данном способе плавки температура расплава очень высока и не поддается контролю, что приводит к испарению РЗМ. Кроме того, для обеспечения однородности химического состава по объему слитка его приходится переплавлять несколько раз, иногда с дроблением и перемешиванием слитка между переплавами.

В работе [35] сплавы РЗМ (Y, Zr, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd) с переходными металлами (Fe, Co, Ni и Cu) и металлоидами (B, Si, C и P) получали электролизом фторидного или хлоридного расплавов, содержащих оксид РЗМ. В качестве катода использовали жидкий сплав переходного металла с металлоидом; в качестве анода – графит. Для получения сплава на основе Nd–Fe–B применяют хлоридный расплав на основе смеси CaCl_2 , NaCl и KCl, содержащий Nd_2O_3 , катод – FeB, анод – графит. Как метод для производства магнитных сплавов электролиз не нашел широкого применения. Как правило, сплавы, полученные этим способом, обогащены РЗМ. Графит используемый в качестве материала ванны, дорог. Производительность аппаратов сравнительно низка.

Таким образом, способы плавки широко используются для получения магнитных сплавов. В основе выбора одного из методов – метода дуговой плавки, плавки во взвешенном состоянии, плавки в индукционных печах или

печах сопротивления лежит экономическая эффективность—Главным недостатком этих 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 поддаются контролю, что часто приводит к невозпроизводимости результатов при изготовлении магнитов из различных плавок [36] дробление слитка с последующим просеиванием порошка через сита, также плохо поддаются контролю, что приводит к большой неоднородности распределения частиц порошка по размерам. Поскольку соединение Nd–Fe–В относится к классу боридов, ниже рассмотрены способы их получения.

1.3.1 Способы получения боридов редкоземельных металлов

Существует несколько способов получения боридов редкоземельных металлов: синтез из металлов и бора, электролиз расплавленных сред, осаждение из газовой фазы, карботермическое восстановление (восстановление смесей оксидов РЗМ и бора углеродом), борокарботермическое восстановление (восстановление оксидов РЗМ смесью бора и углерода), восстановление оксидов РЗМ карбидом бора, боротермическое восстановление оксидов РЗМ и металлотермическое восстановление смесей оксидов РЗМ и бора.

Синтез из металлов и бора осуществляется либо сплавлением металла и бора (обычно в дуговой или ВЧ-печи), либо спеканием смесей соответствующих металлов с бором. Образование соединения металлов с бором принципиально несложно, при условии использования чистых элементов. Для получения боридов, смесь порошков РЗМ и бора спекают в графитовой печи при температуре 1400...1800°С.

Относительно чистые бориды с одновременным формованием изделий из них можно получить способом горячего прессования [37], однако, при этом трудно избежать загрязнения боридов углеродом.

Электролиз расплавленных солей дает возможность получать бориды в результате электродных реакций как на катоде, так и на аноде. Электролиз осуществляется в графитовых тиглях, служащих одновременно анодом; катод изготавливают из графита или молибдена. Используют также полые железные катоды, охлаждаемые водой. В состав электролита входят оксиды редкоземельных металлов и борный ангидрид с добавками фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, для снижения температуры плавления и вязкости электролита. Температура электролиза составляет обычно 1050...1000°C, напряжение 3...15 В, при плотности тока 0,3...3,0 А/см². Необходимо отметить, что электролиз расплавленных сред при тщательно отработанных режимах дает бориды в форме хорошо откристаллизованных осадков, метод отличается конструкцией электролизера, не требующих сложного аппаратного оформления, доступностью исходных веществ, низкими температурами синтеза. Получаемые бориды загрязнены элементарным бором, выделяющимся на катоде; существует возможность загрязнения готовых продуктов углеродом при распылении графитового анода, что в свою очередь, требует дополнительной очистки боридов.

Осаждение из газовой фазы при термическом разложении смеси паров галоидных соединений бора и РЗМ на раскаленной металлической поверхности позволяет получать достаточно чистые бориды, состав которых зачастую отличается вследствие сложности приготовления боргидридов и взрывоопасности этих соединений, но данный процесс не применим для крупнотоннажных производств.

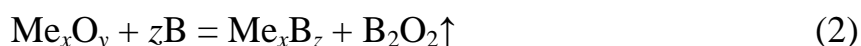
Карботермическое восстановление смесей оксидов металла и бора углеродом по реакции $Me_xO_y + zB_2O_3 + yC \rightarrow Me_xB_z + yCO$ практически не используется для получения боридов редкоземельных металлов, т.к. этот способ дает продукты, сильно загрязненные углеродом, а при использовании борного ангидрида – бором и карбидом бора. Загрязнение углеродом связано с высокой летучестью борного ангидрида при температурах восстановления.

Борокарботермический способ состоит в восстановлении оксида металла смесью бора и углерода по реакции $Me_xO_y + zB + yC \rightarrow Me_xB_z + yCO$ в интервале температур 1500...1800°C в среде водорода или в вакууме. Бориды, полученные этим способом, содержат значительное количество углерода (до 6 масс. %). Это можно объяснить тем, что бор, являясь более сильным восстановителем, чем углерод, играет основную роль в протекании процесса восстановления и образования борида [38]. Восстановление оксидов металлов карбидом бора основано на реакции (1):



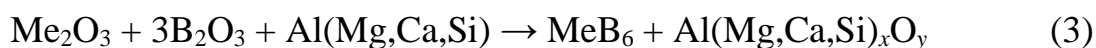
Карбид бора (B_4C) берется стехиометрического состава, что достигается отмывкой производственного карбида от примеси свободного углерода. Шихту тщательно перемешивают и затем прессуют в небольшие брикеты. Процесс получения боридов проводится в вакуумной печи, обеспечивающей разрежение до 1,33 Па при температуре 2000°C. Содержание углерода в бориде редкоземельных металлов, не превышает 0,08 % [39].

Процесс получения боридов редкоземельных элементов осложняется необходимостью использования карбида бора стехиометрического состава B_4C . Отклонения от состава B_4C приводят к повышенному содержанию углерода в конечном продукте. Боротермическое восстановление основано на реакции восстановления оксидов редкоземельных металлов (2) с одновременным образованием борида:



Бор играет роль и восстановителя и борирующего реагента: продуктами твердофазного взаимодействия являются соответствующий борид и субоксид бора B_2O_2 , для удаления которого процесс целесообразно проводить в вакууме (около 1,33...13,3 Па). При этом удаляется часть примесей, содержащихся в

исходных оксидах металлов. Известно [40], что углерод отрицательно влияет на магнитные свойства постоянных магнитов. В этом смысле боротермический способ имеет преимущества для получения магнитных сплавов по сравнению с вышеизложенными методами. Боротермический способ при осуществлении его в безуглеродистой вакуумной печи дает возможность получать бориды стехиометрического состава, не загрязненные углеродом, что очень важно при использовании боридов в катодной электронике и в качестве прецизионных сплавов в других областях. Реакция получения боридов (3) металлотермическим методом может быть записана в виде:



Процесс боридообразования при металлотермическом методе получения боридов проходит через ряд окислительно-восстановительных реакций, в которых исходные вещества участвуют в твердой фазе.

Наиболее перспективным для производства боридов считается магниетермический способ. При получении боридов редкоземельных металлов выделяющийся при восстановлении B_2O_3 бор во вторичной реакции с оксидами металлов восстанавливает их с образованием гексаборидов. Образующийся в результате реакции субоксид бора B_2O_2 остается в основном в конечном продукте, образуя с MgO суббораты магния [41]. Загрязнение гексаборидов соединениями магния препятствует широкому распространению этого метода.

Из анализа проведенных способов получения боридов редкоземельных металлов следует, что метод боротермического восстановления является подходящим для магнитных сплавов. Способ прост в аппаратном оформлении, позволяет получать бориды стехиометрического состава с минимальным содержанием примесей, что очень важно для изготовления постоянных магнитов. При получении Nd-Fe-B сплавов бор является

диффундирующим и восстановительным агентом, процесс – без шлаковый.

1.3.2 Металлотермическое получение магнитных сплавов

Способ металлотермии уже нашел применение для приготовления магнитных сплавов типа Sm-Co [40]. Исходными материалами являются редкоземельные оксиды ($R_3M_2O_3$). Этот технологический процесс известен под названием «процесс восстановления-диффузии» или «процесс совместного восстановления» [33]. Применение в качестве исходных компонентов R_3MO_2 исключает такие операции как приготовление чистых металлов, плавка, отливка слитка из расплава, дробление слитка и проведения гомогенизирующего отжига.

Основы технологического процесса восстановления-диффузии разработаны фирмой «General Electric Company» под руководством Сеча Р.Е. [42]. В основе процесса лежит реакция восстановления, которая протекает при температуре 1150 градусов в атмосфере водорода в течение трех часов. В процессе восстановления–диффузия редкоземельный оксид, порошок кобальта и гранулированный кальций смешивают и помещают в стальной контейнер. Этот контейнер загружают в печь с атмосферой водорода. Содержимое выдерживают при температуре 1150°C в течение 3 ч. После охлаждения получившуюся спеченную массу подвергают обработке влажным азотом с целью перевода избытка Са в гидроксид. Избыток кальция в количестве 150 % сверх стехиометрии требуется из-за неравномерного распределения компонентов перед реакцией и потерь кальция за счет испарения в процессе реакции. Оксид кальция также гидратируется и при этом спек превращается в порошок. Полученный порошок промывают водой и разбавленной уксусной кислотой, отфильтровывают, промывают водой и спиртом, высушивают в вакууме при температуре не выше 50°C.

Процесс совместного восстановления оксида ($R_3M_2O_3$) разработан под руководством Х.Г. Домазера в фирме «Гольдшмидт», ФРГ [43]. Так же как в методе восстановления–диффузия, в данном процессе используют оксид R_3M ,

а не чистый металл. Процесс основан на следующем, оксид самария восстанавливают парообразным кальцием и для увеличения термичности в шихту добавляют оксид кобальта или другого переходного металла. В этом случае редкоземельный оксид и оксид кобальта восстанавливаются одновременно, процесс ведется при температуре 1123 градуса, в течение трех часов в вакууме. Прокаленные оксиды РЗМ, порошок Со и гранулированный кальций смешивают до получения однородной массы. Смесь спрессовывают в таблетки и закладывают в контейнер, изготовленный из термостойкой стали, внутренняя поверхность которого футерована спеченным оксидом кальция. Контейнер заваривают, переносят в электропечь сопротивления откуда откачивают воздух. Реакция начинается при температуре выше 850°С, что заметно по сильному повышению температуры смеси. Содержимое контейнера выдерживают при температуре 1000°С в течение 3-х часов. При этой температуре реакция протекает в основном благодаря парам кальция. После охлаждения полученную массу подвергают дроблению и заливают водой для гидратации оксида кальция. Далее, аналогично как в способе восстановления–диффузия, гидроксид кальция растворяется в разбавленной кислоте, а порошок сплава после фильтрации высушивают при 50°С.

Главное преимущество металлотермического метода заключается в простоте, низкой стоимости производственного оборудования. Устраняется необходимость приготовления чистых РЗМ. Преимуществом металлотермии является хорошее моделирование процессов, за счет чего возможен довольно быстрый переход от лабораторных исследований к промышленным испытаниям. Для металлотермического способа характерна высокая скорость процесса и относительно небольшие энергетические затраты. Способ позволяет получать сплавы в виде порошков заданного состава. В результате из схемы технологического процесса исключаются операции получения чистого металла, дробления слитка и проведения гомогенизирующего отжига. Поэтому стоимость получаемых сплавов ниже по сравнению со сплавами, полученными дуговой или индукционной плавкой. Использование

металлотермического получения сплавов позволило снизить стоимость сплава SmCo_5 в 5 раз [44].

Необходимо отметить достоинства металлотермического способа применительно к производству магнитных сплавов [36]. При использовании порошка SmCo_5 , полученного в процессе восстановления, повышается точность контроля таких параметров, как скорость охлаждения расплава, температура реакций восстановления и диффузии; исходный порошок имеет более однородное распределение частиц по размерам. Это способствует повышению воспроизводимости результатов при изготовлении промышленных магнитов.

В настоящей работе проведен анализ различных восстановителей для получения сплава Nd–Fe–B [45]. Известно получение порошков магнитных сплавов восстановлением смеси оксидов металлическим магнием [46]. Магний – относительно дешевый восстановитель, однако, из-за небольшой разницы в энергиях Гиббса MgO и $\text{PЗМ}_2\text{O}_3$ трудно ожидать полноты восстановления. К тому же магний имеет достаточно высокую растворимость в РЗЭ и образует промежуточные соединения (максимальная растворимость Mg в Nd составляет 3,2 ат. % при 550°C) [47]. Следовательно, получаемые сплавы будут загрязнены соединениями магния, что отрицательно скажется на магнитных свойствах. В присутствии бора и его оксидов не исключена возможность образования субборатов и других соединений магния [41], что потребует дополнительной очистки сплава. Главным недостатком магния как восстановителя является высокое давление его паров ($P_{827^\circ\text{C}} = 1,33 \cdot 10^3 \text{ н/м}^2$) [48]. В связи с тем, что гидроксид магния обладает низкой растворимостью в воде при температуре 20°C которая составляет всего 0,002 % (для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 0,01 %) [49], его удаление водной осложняется.

Получить чистые РЗМ восстановлением их оксидов кремнием и алюминием не представляется возможным из-за образования силицидов и алюминидов. Термодинамика процесса восстановления оксидов РЗМ натрием или литием не позволяет их использовать в качестве восстановителя.

Довольно перспективным является процесс восстановления РЗМ из их оксидов углеродов. Этому посвящен ряд работ в России и за рубежом [50, 51]. Получение самария, получившего широкое применение в производстве постоянных магнитов карботермическим способом, является весьма перспективно. Использование в качестве восстановителя углерода приводит к получению самария высокой чистоты. Недостатком карботермического процесса является необходимость использования высокотемпературных установок, а также значительная продолжительность (35...40 часов). Кроме того, карботермический способ не может быть применен для получения редкоземельных металлов с низким давлением пара (кроме Sm, Eu, Tm и Yb) из-за образования карбидов.

Физико-химические свойства кальция определяли его широкое применение как восстановителя многих металлов, в том числе и РЗМ. Кальций – химически активный металл, с кислородом образует очень прочное соединение CaO, растворимость кальция в РЗМ небольшая. В качестве восстановителя оксидов РЗМ используют как кальций, так и его гидрид. В результате процесса восстановления образуется тугоплавкий оксид кальция, который препятствует спеканию порошков. Последующей гидрометаллургической обработкой достигается хорошее отделение порошка от оксида кальция, получают порошки заданного гранулометрического состава. Представляют определенный интерес способы получения магнитных сплавов РЗМ–Fe–В восстановлением галогенидов РЗМ кальцием [52, 53, 54, 55, 56]. К преимуществам способа следует отнести исключение операции приготовления чистых РЗМ. Однако, в результате процесса получается слиток, а не порошок. В технологической схеме появляется дополнительная операция – получения галогенидов РЗМ.

1.4 Магнитополимерные материалы

Полимерные магниты, несмотря на очевидные преимущества, имели ограниченное применение, так как их магнитные свойства были невысоки.

Получают полимерные магниты из композиционных материалов, содержащих магнитный наполнитель (магнитный порошок) и полимерное связующее. Низкие магнитные свойства полимерных магнитов первого поколения были связаны с тем, что магнитный наполнитель, используемый для их получения, требовал дополнительной высокотемпературной обработки изделий. Невозможность такой операции для магнитов на полимерном связующем обуславливала существенное снижение их магнитных характеристик.

Появление нового поколения полимерных магнитов связано с разработкой технологии получения магнитных наполнителей, не требующих высокотемпературного обжига изделий. После этого производство магнитополимерных материалов стало развиваться быстрыми темпами [57, 58, 59, 60]. В отличие от традиционных магнитов, изделия из магнитополимерных материалов легко обрабатываются, обладают высокой ударной прочностью, могут быть сравнительно гибкими и эластичными. Только из таких материалов могут быть изготовлены магнитные профили с сечением сложной конфигурации, листовые магниты. Несомненное достоинство полимерных магнитов – возможность получения изделий давлением, экструзией, каландрированием, что позволяет сделать их производство экономически выгоднее в сравнении с получением обычных керамических и металлических магнитов. Из магнитополимерных материалов можно получать изделия сложной формы (изделия с резьбовыми отверстиями, зубчатые колеса разных типов) отличающиеся высокой коррозионной стойкостью. При этом изделия отличаются высокой точностью, стабильностью размеров и магнитных параметров.

Химические свойства поверхности наполнителей определяют особенности взаимодействия полимера с наполнителем, что соответствующим образом проявляется в изменении физических, механических, кинетических, термодинамических и химических свойств наполненных полимеров. Изменения перечисленных выше свойств является результатом структурной, кинетической и термодинамической активности наполнителей.

Под структурной активностью наполнителя понимают его способность оказывать влияние на структуру полимера посредством изменения характеристик надмолекулярного структурообразования (размер, форма и тип распределения по размерам) на одном или нескольких уровнях молекулярной организации или только в плотности упаковки (изменение соотношения между неупорядоченной и упорядоченной частями полимера). Возможно влияние наполнителя на все указанные структурные характеристики одновременно.

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-V или Sm-Co), а также типа ЮНДКТ [61]. Для магнитомягких полимерных материалов применяют карбонильное железо, соединения Fe, магнитомягкие ферриты, сплавы, альсифер (содержащий алюминия 5,4 %, кремния 9,6 %, железа 85 %) и пермаллой [62].

В настоящее время появляется магнитополимерный материал нового поколения, основой которого является ткань [63]. Ткань может быть выполнена из волокон различной природы, например, а хлопка или льна, а также различных химических волокон. Магнитная ткань в сравнении с монолитными магнитополимерными материалами является более технологичной, поскольку изготавливается по традиционной текстильной технологии, отличается повышенными гибкостью, прочностью, сопротивлением разрушению и комфортностью.

1.5 Выводы

Получения сплавов из оксидов РЗМ уже применяется для изготовления порошков магнитных сплавов (Sm, Ni и другие) в РФ и за рубежом. На практике доказаны его преимущества по сравнению с традиционным методом получения магнитных сплавов. Несмотря на накопленный практический опыт

по получению магнитных сплавов прямым восстановлением [64], перенесение этой технологии для получения сплава системы Nd–Fe–В с необходимыми физико-химическими параметрами, требует дополнительных исследований. Легирующие компоненты в системе Nd–Fe изменяют механизм сплавообразования, что в свою очередь сильно влияет на взаимодействие с полимерным связующим. Учитывая необходимость развития импортозамещающих отечественных технологий производства гибких магнитных материалов широкого функционального назначения, представляется необходимым:

- провести термодинамический анализ вероятности взаимодействия компонентов системы РЗМ-Fe-В с кальцием для прогнозирования условий образования соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{В}$, обладающего высокими магнитными характеристиками;

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

- исследование закономерности влияния технологических параметров (состав шихты, температура и продолжительность) на кинетику формирования соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{В}$;

- получение опытных образцов гибкого магнитного материал методами растворения и иммобилизации в ткань наполнителя и исследование их физико-механических и магнитных свойств;

- проведение испытаний экспериментальных образцов гибких магнитных материалов на основе системы Nd-Fe-В на ПАО «НПО Магнетон», с целью подтверждения результатов, полученных в лабораторных условиях.

2 Физико-химические исследования магнитокомпонентой системы

При переходе от монолитного магнитного материала к порошку его свойства существенно изменяются. Накопленный экспериментальный материал свидетельствует о том, что магнитные и электрические свойства мелких частиц зависят от их размера. При создании гибких магнитных материалов размер частицы магнитного наполнителя должен быть – порядка 1 мкм, а для магнитомягких – примерно 50-250 мкм [57, 65]. Для достижения высоких магнитных характеристик гибких магнитных материалов, необходимо вводить максимально возможное количество Nd-Fe-B порошка [66].

Учитывая эти требования к исходному компоненту в работе проведен термодинамический анализ металлотермического способа получения сплавов типа РЗМ–Fe–В с необходимыми физико-химическими параметрами и сделаны выводы о возможности его осуществления.

2.1 Термодинамические свойства интерметаллидов системы РЗМ–Fe–В

Исследование физико-химических свойств РЗМ и их сплавов предъявляет специфичные и достаточно жесткие требования к экспериментальному оборудованию, подготовке образцов и проведению исследовательских работ. Это связано с высокой химической активностью РЗМ, активным взаимодействием их соединений с большинством известных материалов. Во многом данными факторами обусловлена серьезная ограниченность экспериментальной информации по термодинамическим свойствам РЗМ. Сказанное относится как к свойствам сплавов редкоземельных металлов, так и, в особенности, к характеристикам солевых расплавов, содержащих РЗМ.

Полученные в работе экспериментальные данные позволяют сформировать массив термодинамической информации об энергиях Гиббса, определяемой термодинамической прочностью восстанавливаемых оксидов

РЗМ и получающегося оксида восстановителя, например кальция, при температуре процесса. В отличие от восстановительных процессов до чистых металлов направление реакции металлотермического получения соединений обусловлено также образованием сплавов, а в случае близости значений энергии Гиббса оксидов РЗМ и оксида восстановителя этот процесс определяет сдвиг равновесия реакции вправо. Поэтому для обоснования возможности осуществления процесса металлотермического получения сплавов типа РЗМ–Fe–В необходимо знать их важнейшие термодинамические характеристики: энтальпию, энтропию, теплоемкость и энергию Гиббса. Без проведения соответствующих расчетов нельзя однозначно утверждать, что термодинамика образования сплавов типа РЗМ–Fe–В будет также благоприятна и, учитывая эти задачи, в работе проведен термодинамический анализ металлотермического способа получения сплавов типа РЗМ–Fe–В, и сделаны выводы о возможности его осуществления. Для отдельных соединений РЗМ–Fe имеются экспериментальные значения термодинамических характеристик [67, 68, 69, 70, 71], в этой связи использование расчетных методов не обладающих большой точностью, позволяет провести термодинамический анализ и сделать выводы практического характера. Основной отличительной чертой большинства реакций образования интерметаллидов является малая величина изменения энтропии ΔS_f^0 [72], что позволяет использовать величины ΔH_f^0 вместо энергий Гиббса.

Существует ряд методов, позволяющих рассчитать энтальпию образования интерметаллидов. Хорошо известен метод Кубашевского [73]. Однако, в случае переходных металлов и РЗМ метод дает значительную погрешность в оценках величин энтальпий образования [72]. Другие авторы [74, 75, 76] предложили иной путь решения проблемы вычисления значений теплоты образования бинарных интерметаллических соединений и вообще металлических сплавов. Он показал, что в случае сплавов переходных

металлов величина ΔH_f^0 определяется двумя главными вкладками. Первый отрицательный вклад является следствием выравнивания химических потенциалов электронов в разнородных атомных ячейках при образовании сплава и обусловлен переносом заряда. Он пропорционален квадрату разности электроотрицательности, в качестве меры которых принимаются величины, близкие к работе выхода электрона из чистых компонентов. Природа второго положительного вклада определяется тем, что электронная плотность должна изменяться непрерывно при переходе от ячейки одного типа к ячейке другого типа. Так как электронные плотности на границе ячеек Вигнера–Зейтца чистых компонентов различаются, то выравнивание плотностей при образовании сплава требует затраты энергии. Выражение для ΔH (4) согласно [74], имеет вид:

$$\Delta H = N \cdot f(C_A^S, C_B^S) \cdot g \cdot P \left[-(\Delta\phi^*)^2 + \frac{Q_0}{P} (\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right], \quad (4)$$

где Q_0, R, P – константы, взятые из работ [74, 75, 76];

N – переводной коэффициент в систему СИ;

Δn_{ws} – разница электронной плотности на границе ячеек Вигнера–Зейтца разных типов;

$\Delta\phi$ – разница электроотрицательностей;

f – функция поверхностной концентрации, вид которой зависит от структуры и степени упорядоченности в распределении атомов:

$$f(C_A^S, C_B^S) = C_A^S \cdot C_B^S \left[1 + 8(C_A^S \cdot C_B^S)^2 \right], \quad (5)$$

где C_A^S, C_B^S – поверхностные концентрации компонентов в сплаве;

$$C_{A(B)}^S = \frac{C_{A(B)} \cdot V_{A(B)}^{2/3}}{C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}}, \quad (6)$$

$C_{A(B)}$ – атомные доли компонентов в сплаве;

$V_{A(B)}$ – средние молярные объемы;

g – функция, учитывающая влияние возникновения электродипольного слоя:

$$g = \frac{2(C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3})}{\left\{ (n_{W_s}^A)^{-1/3} + (n_{W_s}^B)^{-1/3} \right\}} \quad (7)$$

Уравнение (7) хорошо подтверждается анализом существующих диаграмм состояния металлических сплавов [77]. При сравнении экспериментальных и расчетных величин следует учитывать, что точность расчета может колебаться в зависимости от соотношения между абсолютными величинами отрицательных и положительных вкладов в ΔH_f^0 . В работе [77] отмечено, что если эти вклады близки, то расчет дает возможность найти только порядок или даже знак величины ΔH_f^0 . При больших же различиях указанных вкладов средняя точность около ± 8 кДж/моль сплава.

Бориды можно рассматривать как сплавы переходных металлов с бором [78]. При этом схема расчета энтальпии образования боридов сохраняется. Пользуясь этим методом, рассчитаны энтальпии образования соединений $R_3M_2Fe_{17}$, R_3MFe_2 , R_3MB_6 , R_3MB_4 . Исходные данные для расчетов взяты из работ [79, 80, 81]. Существует определенная зависимость между значениями теплоты образования бинарных соединений. При образовании в системе нескольких интерметаллидов, соединения с большей температурой плавления будут иметь и большую энтальпию образования [82]. Анализ полученных данных подтверждает это положение. Далее приведены (Рисунок 2) расчетные значения энтальпий образования соединений R_3MFe_2 и $R_3M_2Fe_{17}$.

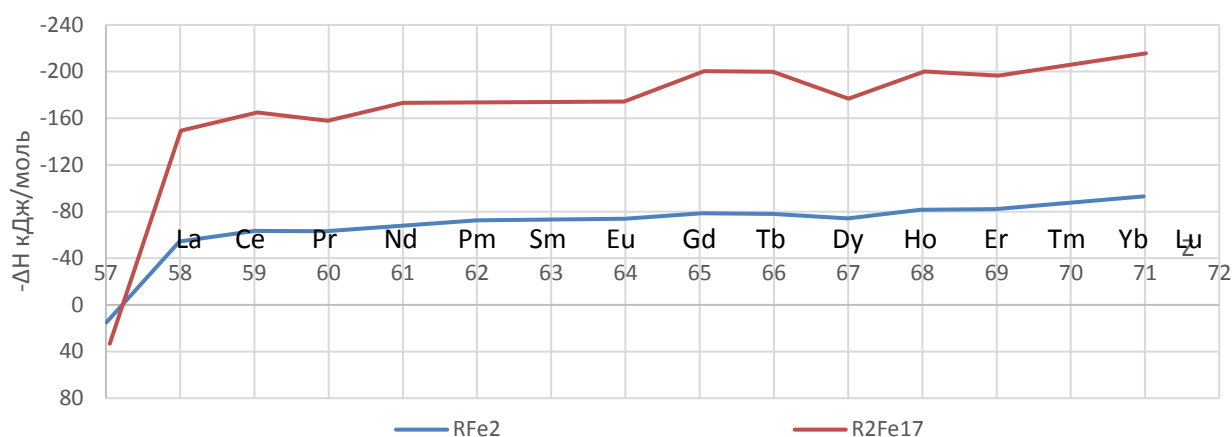


Рисунок 2 – Зависимость энтальпии образования сплавов РЗМ–Fe от атомного номера РЗМ

В системах РЗМ–Fe температуры плавления интерметаллидов R_2Fe_{17} выше, чем для RFe_2 . Эта корреляция позволяет в первом приближении оценить достоверность расчетных данных. Расчетные значения для системы La–Fe указывают на малую вероятность существования интерметаллидов. Это подтверждает и диаграмма состояния La–Fe, в которой нет интерметаллидов, а существуют области весьма ограниченных твердых растворов [83, 84]. Металлы иттриевой подгруппы образуют с железом прочные соединения. Полученные значения энтальпий образования соединений R_2Fe_{17} представлены далее (Рисунок 3).

Согласно известным экспериментальным данным [83] устойчивость гексаборидов монотонно возрастает от церия до лютетия, что находится в соответствии с общими представлениями о лантаноидном сжатии в ряду редкоземельных элементов (Рисунок 3, кривая 1). Такое изменение ΔH_f^0 не вписывается в концепцию Миедемы, согласно которой решающая роль отводится перекоосу заряда. В ряде Ce–Lu электроотрицательность возрастает, что дает уменьшение $\Delta\phi$ и в конечном счете приводит к увеличению ΔH_f^0 .

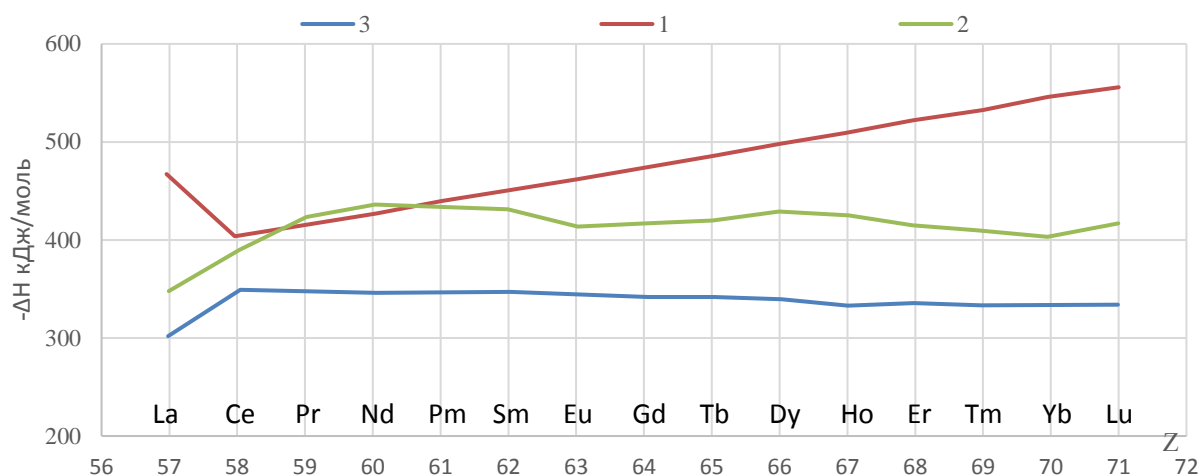


Рисунок 3 – Зависимость энтальпий образования сплавов R_3MB_6 от атомного номера РЗМ: 1 – экспериментальные данные [83]; 2 – данные, полученные при подстановке работ выхода для гексаборидов; 3 – данные, полученные по методу Миедемы

Подобное несоответствие наблюдается для ряда экспериментальных данных соединений переходных металлов с редкоземельными [77]. Авторы работы [77] считают, что в этих случаях природа химической связи более сложная, чем следует из представления о решающей роли переноса заряда. Вместе с тем, необходимо отметить, что надежные экспериментальные данные для боридов переходных металлов существуют не более, чем для 8...10 соединений [38]. Таким образом, монотонное изменение экспериментальных значений ΔH_T [83] кажется сомнительным, т.к. не отражает различие в степени окисления некоторых редкоземельных элементов, а также различие в летучести. Согласно [85], стабильность гексаборидов в ряду La–Nd растет. При интерпретации этих данных авторы [85] исходили из влияния двух параметров – повышения упругости насыщенного пара металла, что способствует снижению стабильности интерметаллида, и усиления связей бор-бор при снижении размеров элементарной ячейки. Согласно Миедеме [74], отрицательный вклад в энергию образования вносит перенос заряда из одной ячейки в другую в соответствии с разностью электроотрицательностей. В первом приближении этот энергетический эффект пропорционален $[(\Delta\phi^*)^2]$. В качестве меры электроотрицательности по методу Миедемы берет

величины, близкие к работе выхода электрона из чистых компонентов. Если в формулу (4) подставить вместо величины $[(\Delta\phi^*)^2]$ экспериментальные данные по работе выхода электронов, соответствующих гексаборидов, получаем большее соответствие с экспериментальными данными (Рисунок 3, кривая 2). В работе [85] также указывается на снижение устойчивости EuB_6 и YbB_6 , что связано со значительной упругостью пара европия и иттербия, а также с ослаблением связи В–В в бориде (Рисунок 3, точки на кривой 2 для EuB_6 и YbB_6 взяты условно). У гадолиния и лютеция в связи с возможностью f-d перехода стабилизация электронной системы подрешетки бора увеличивается и ΔH для GdB_6 и LuB_6 вновь возрастает. Расчетные значения энтальпий образования соединений R_3MB_4 приведены далее (Таблица 3).

Таблица 3 – Энтальпии образования R_3MB_4 (метод Миедымы)

Соединение	f	g	$\Delta\phi$, В	$\Delta n_{W_s}^{1/3}$	H_{298} , кДж/моль
LaB_4	0,341	4,80		0,46	–283,05
CeB_4	0,344	4,97	1,57	0,36	332,26
PrB_4	0,338	4,96	1,56	0,35	327,47
NdB_4	0,336	4,95	1,56	0,35	326,86
SmB_4	0,336	4,94	1,55	0,34	329,66
GdB_4	0,333	4,94	1,55	0,34	326,72
TbB_4	0,334	4,93	1,54	0,33	330,30
DyB_4	0,330	4,92	1,54	0,33	325,68
HoB_4	0,329	4,90	1,53	0,33	320,32
ErB_4	0,328	4,88	1,53	0,32	324,08
TmB_4	0,325	4,86	1,53	0,32	319,8
LuB_4	0,324	4,87	1,53	0,31	325,24

Расчитанные энтальпии образования для FeB и Fe_2B соответственно равны $-72,04$ кДж/моль, $-81,3$ кДж/моль, что близко к справочным данным [86]. Это может служить критерием правильности выбора метода расчета.

В качестве исследуемого тройного сплава взяли соединение $\text{R}_3\text{M}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которое является основой высокоэнергоемких постоянных магнитов. Из R_3M (включая легирующие добавки) были взяты металлы [87, 88], имеющие

перспективное значение для постоянных магнитов. Расчет был проведен по методу Миедемы с использованием правила аддитивности. Полученные значения энтальпии образования $R_3M_2Fe_{14}B$ близки, что указывает на близость свойств редкоземельных металлов (Таблица 4). При сравнении энтальпий образования $R_3M_2Fe_{17}$, R_3MFe_2 , $R_3M_2Fe_{14}B$ можно сделать вывод, что наиболее термодинамически прочными являются соединения $R_3M_2Fe_{17}$.

Таблица 4 – Термодинамические свойства сплавов R_3MFe_2 , $R_3M_2Fe_{17}$, $R_3M_2Fe_{14}B$

Соединение	ΔH_f^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$c_p = a + bT + cT^{-2}$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
LaFe ₂	12,78	106,07	99,97	19,01	–
La ₂ Fe ₁₇	30,40	579,75	682,11	118,10	–
La ₂ Fe ₁₄ B	–99,38	505,86	590,63	105,39	–9,19
CeFe ₂	–66,8	121,11	97,64	22,71	–
Ce ₂ Fe ₁₇	–160,58	609,84	677,45	125,50	–
Ce ₂ Fe ₁₄ B	–104,90	535,95	585,97	112,79	–9,19
PrFe ₂	–74,52	123,21	100,14	13,57	–
Pr ₂ Fe ₁₇	–181,10	614,03	682,45	107,23	–
Pr ₂ Fe ₁₄ B	–105,34	540,14	590,97	94,52	–9,19
NdFe ₂	–74,20	120,28	88,82	39,12	4,473
Nd ₂ Fe ₁₇	–175,56	609,03	659,81	158,50	–
Nd ₂ Fe ₁₄ B	–105,10	534,29	568,33	145,79	–0,24
SmFe ₂	–81,64	118,69	126,72	12,82	–
Sm ₂ Fe ₁₇	–191,34	604,99	753,61	104,72	–
Sm ₂ Fe ₁₄ B	–104,62	531,10	662,13	92,04	–9,19
GdFe ₂	–81,62	117,09	91,44	26,03	–13,26
Gd ₂ Fe ₁₇	–192,18	601,81	666,05	132,14	–26,58
Gd ₂ Fe ₁₄ B	–105,57	527,57	573,57	119,43	–35,77
TbFe ₂	–88,66	122,49	99,32	19,43	–
Tb ₂ Fe ₁₇	–216,22	607,12	680,81	119,8	–
Tb ₂ Fe ₁₄ B	–106,79	529,21	589,33	107,09	–9,19
DyFe ₂	–88,63	123,91	104,77	21,52	–
Dy ₂ Fe ₁₇	–214,15	615,97	691,71	123,11	–
Dy ₂ Fe ₁₄ B	–107,57	542,08	600,23	110,40	–9,19

Расчет энтропии проведен по правилу аддитивности (8) с учетом поправки на неупорядоченность сплавов [82]:

$$S_{A_mB_n} = mS_A^0 + nS_B^0 + \sigma, \quad (8)$$

где S^0 – энтропия металла, Дж/моль·град;

σ – поправка, рассчитанная по формуле (9):

$$\sigma = R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2), \quad (9)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/моль·К;

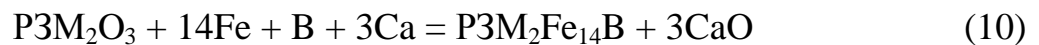
N_1, N_2 – атомные доли компонентов в сплаве.

Зависимости теплоемкости сплавов РЗМ–Fe, РЗМ–Fe–В рассчитаны по правилу аддитивности путем суммирования уравнений температурной зависимости теплоемкостей элементов (Таблица 4), входящих в соединение.

Рассчитанные термодинамические характеристики соединений системы РЗМ–Fe–В использованы для термодинамического обоснования кальциетермического способа получения соединений РЗМ₂Fe₁₄В.

2.2 Термодинамическое обоснование кальциетермического способа получения соединений РЗМ–Fe–В

Реакцию (10) кальциетермического получения соединения можно представить в виде:



Из литературных данных известно [89], что кальций может образовывать с бором соединение состава CaB₆. Образование бориды кальция будет отрицательно сказываться на чистоте получаемого сплава, а удаление данного соединения затруднительно в виду его высокой химической стойкости, в частности, по отношению ко всем кислотам (за исключением азотной), а также к растворам щелочей [89]. Авторы работы [90] наблюдали повышенное содержание кальция в сплаве ЭП-6164 за счет образования

соединения CaB_6 . Лучшие результаты получены при введении бора в виде порошка никель–бор. С другой стороны, в системе РЗМ–Fe–В бор может взаимодействовать с железом с образованием боридов Fe_xB_y . Вероятно, реакция пойдет в сторону образования более термодинамически устойчивого соединения. С этой целью проведен расчет температурных изменений энергии Гиббса реакций (11) и (12):



Исходные данные для расчетов брали из работ [80, 81, 82]. Полученные зависимости изображены далее (Рисунок 4).

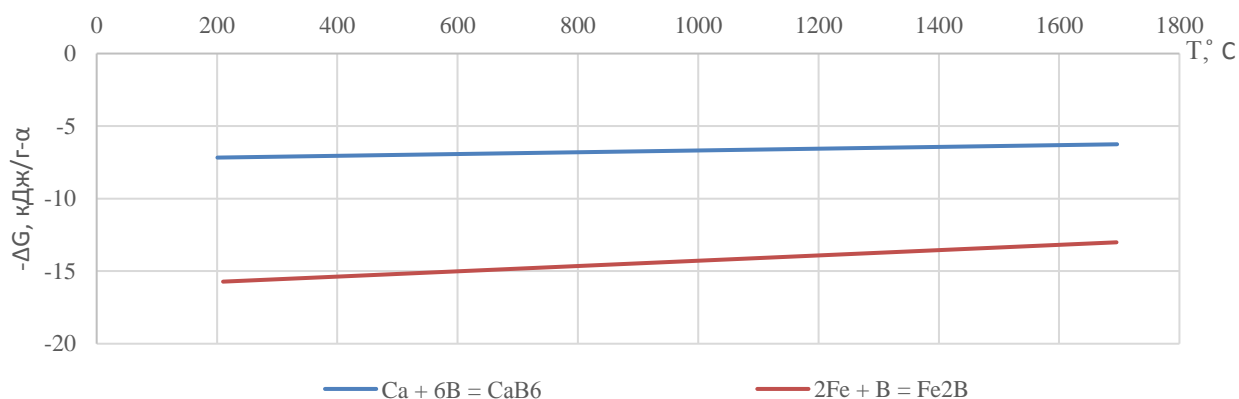


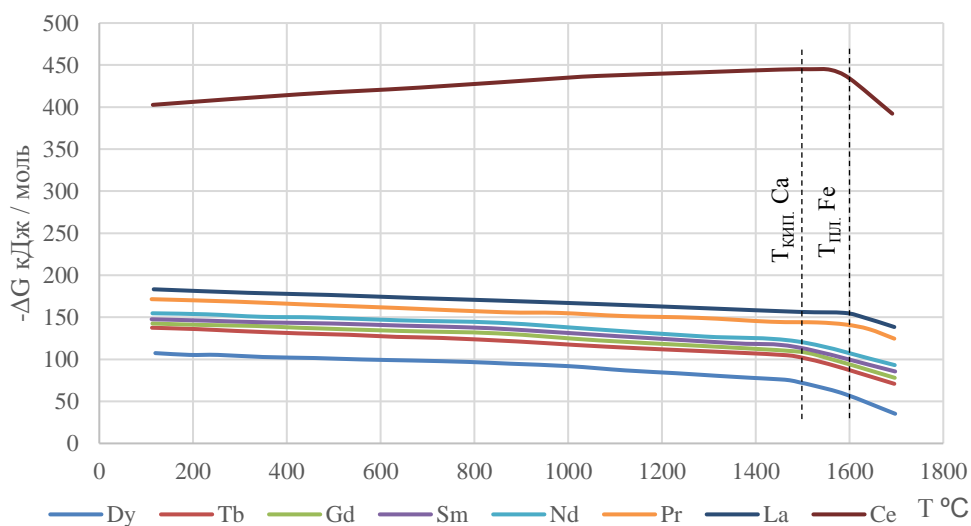
Рисунок 4 – Температурная зависимость ΔG_T реакций образования соединений CaB_6 и Fe_2B

Из полученных данных видно, что разница в энергиях Гиббса реакций образования CaB_6 и Fe_2B невелика и составляет 10 кДж/моль, что свидетельствует о равной термодинамической вероятности образования обоих соединений. Окончательные выводы о преимущественной реакции в системе Ca–Fe–В можно делать только после экспериментальных исследований.

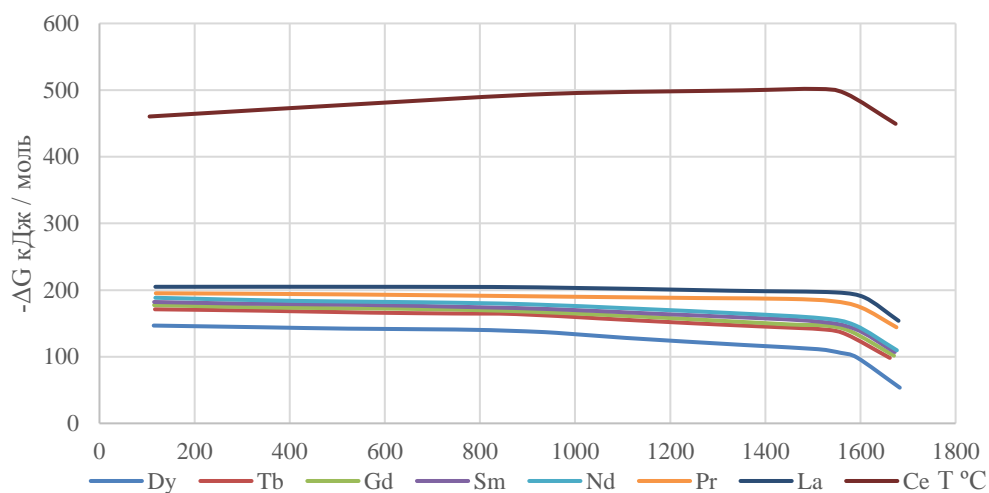
Предотвратить образование CaB_6 можно, используя бор в виде лигатуры Fe–В. Тогда уравнение реакции кальциетермического получения соединения РЗМ₂Fe₁₄В (с использованием лигатуры состава Fe_2B) примет вид:



Для реакций (10) и (13) рассчитаны температурные изменения энергии Гиббса (Рисунок 5, а и б, соответственно).



а



б

Рисунок 5 – Температурная зависимость ΔG_T реакций кальциетермического получения сплавов $P3M_2Fe_{14}B$

Все реакции кальциетермического получения сплавов $P3M_2Fe_{14}B$ экзотермические. Согласно принципу Ле-Шателье повышение температуры

приводит к уменьшению абсолютной величины энергии Гиббса. При температурах агрегатных превращений наклон кривых изменяется. Видно, что фазовые и полиморфные превращения незначительно изменяют ход температурной зависимости величины ΔG_T , поэтому в большинстве расчетов ими можно пренебречь.

Металлотермическое получение $\text{PЗМ}_2\text{Fe}_{14}\text{В}$ по реакции (10) термодинамически более вероятно, чем по реакции (13). Отрицательные значения энергии Гиббса обеих реакций позволяют сделать вывод о возможности получения сплавов PЗМ-Fe-B методом металлотермии.

Тепловой режим процесса восстановления можно регулировать введением в шихту расчетного количества оксида кальция. Уже при небольшом избытке оксида железа (Рисунок 6) тепловые эффекты при получении $\text{PЗМ}_2\text{Fe}_{14}\text{В}$ возрастают настолько, что появляется вероятность получения крупных корольков сплава и даже слитка, что сразу же исключает одно из преимуществ металлотермического получения сплавов (получение порошков). На практике, однако, температуры процесса значительно ниже теоретических.

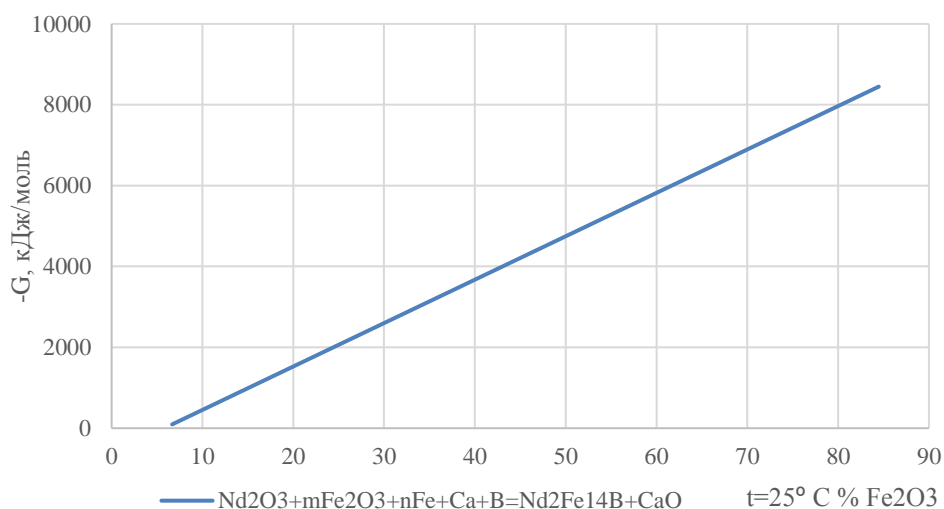


Рисунок 6 – Зависимость ΔG_T реакции восстановления при добавлении в шихту оксида железа

2.3 Дифференциально-термическое и рентгенофазовое исследование взаимодействия компонентов в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Ca--Fe--Fe}_2\text{B(B)}$

Для выяснения характера взаимодействий, происходящих в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Ca--Fe--Fe}_2\text{B(B)}$, проведен дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ различных шихт (Рисунок 7 и Рисунок 8). В качестве исходных материалов брали порошки Fe, Nd_2O_3 , Fe_2B , аморфного бора и стружку Ca. 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. Чувствительность: ДТА – 1/4, ДТG – 1/4. Эндотермические реакции оценивали по пиковым значениям, экзотермические – по температуре начала реакции. Дифференциально-термический анализ проводили на синхронном термоанализаторе SDT Q600. Процесс вели в аргоне, 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.

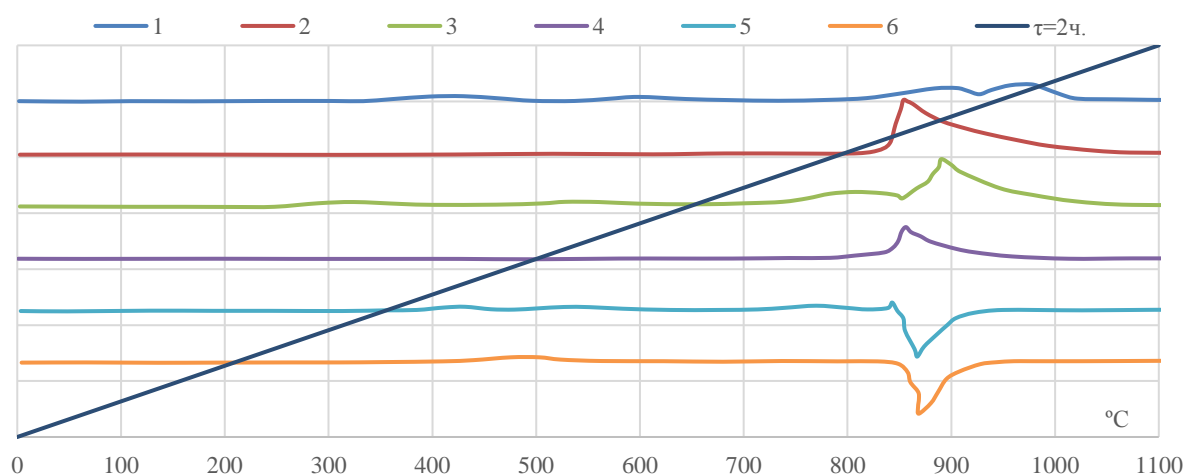


Рисунок 7 – Кривые ДТА: 1 – Fe + B; 2 – Ca + B; 3 – Fe + Ca + B; 4 – Fe_2B + Ca; 5 – Fe_2B + Fe + Ca; 6 – $(\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B})$ + Fe + Ca

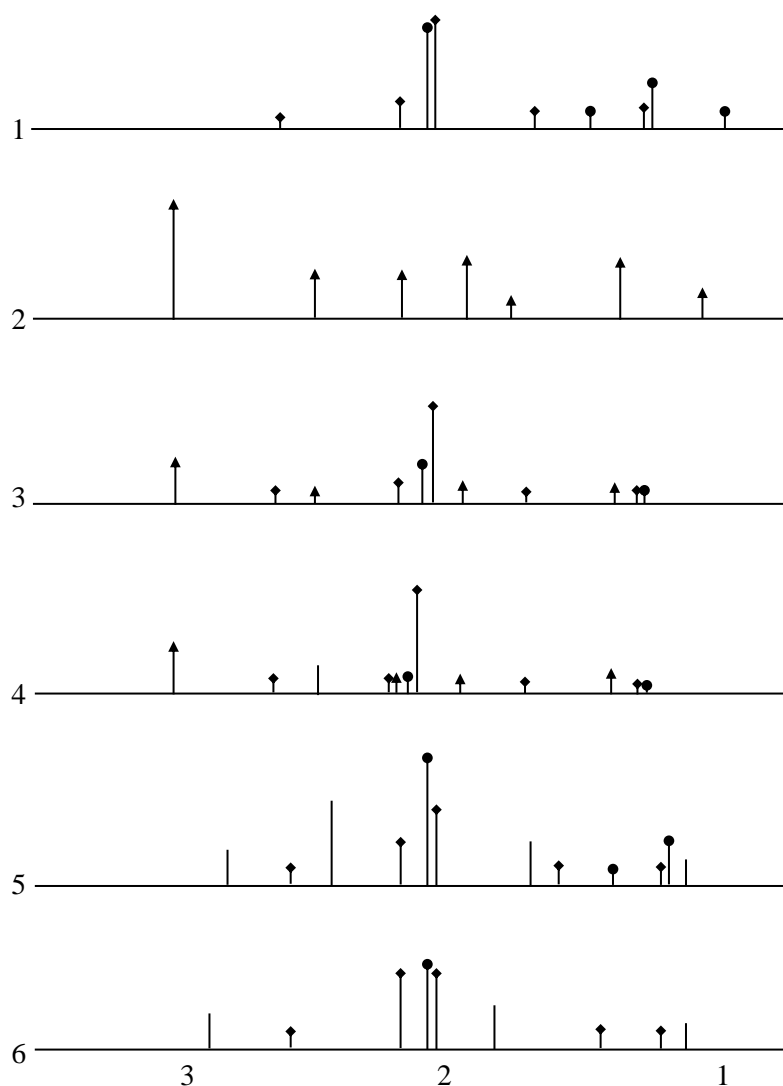


Рисунок 8 – Штрих-рентгенограммы продуктов реакций 1–6: 1 – Fe + B; 2 – Ca + B; 3 – Fe + Ca + B; 4 – Fe₂B + Ca; 5 – Fe₂B + Fe + Ca; 6 – (α-Fe + Fe₂B) + Fe + Ca

Установлено, что взаимодействие бора с железом начинается в твердой фазе (Рисунок 7, кривая ДТА 1). В процессе нагрева происходит уплотнение смеси, что способствует возникновению благоприятных контактов для взаимодействия. При 400°С наблюдается небольшой экзоэффект, который, очевидно, связан с начальным образованием продукта. Дифрактограмма порошка, подвергнутого нагреву до 400°С, не отличается от дифрактограммы исходной смеси. Это свидетельствует о прохождении взаимодействия бора и железа в поверхностных слоях при низких температурах. Дальнейшее прохождение реакции при этих температурах не наблюдается, так как процесс

идет лишь на некоторых благоприятных местах поверхности раздела. 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 Fe_2B . Наиболее выраженный экзоэффект наблюдается при 800°C . Линии соединения Fe_2B становятся более четкими. Значительное увеличение скорости реакции связано с приближением к температуре полиморфного превращения $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ которое характеризуется экзоэффектом при 913°C .

Смесь кальция с бором до температуры 850°C не взаимодействует (Рисунок 7, кривая ДТА 2). При 850°C происходит образование соединения CaB_6 , которое характеризуется экзоэффектом на кривой ДТА. Кривая ДТА 3 (Рисунок 7) характеризует суммарный процесс $\text{Ca} + \text{Fe} + \text{B}$. 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 Fe_2B , второй – соединению CaB_6 . На дифрактограммах присутствуют линии обоих соединений, причем интенсивность линий CaB_6 очень слабая. Образование боридов кальция, очевидно связано с взаимодействием кальция с бором, непрореагировавшим с железом.

Для выявления характера взаимодействия гемборида железа с кальцием проводили исследование шихты $\text{Ca} + \text{Fe}_2\text{B}$ (Рисунок 7, кривая ДТА 4). В интервале температур $100\text{...}1000^{\circ}\text{C}$ зафиксирован один экзоэффект при 860°C . На дифрактограммах присутствуют линии, соответствующие соединению CaB_6 , что свидетельствует о взаимодействии боридов железа с кальцием.

Для теоретического предсказания процессов, происходящих в данной системе, схематично была построена сингулярная триангуляция системы $\text{Ca}\text{--}\text{Fe}\text{--}\text{B}$ (Рисунок 9). Согласно представленной схеме, можно ожидать отсутствие взаимодействия боридов железа с кальцием в присутствии свободного железа (концентрационный $\Delta\text{Fe}\text{--}\text{Fe}_2\text{B}\text{--}\text{Ca}$), так как добавление железа к системе $\text{Fe}_2\text{B}\text{--}$

Ca сдвигает взаимодействие в область, не содержащую борид кальция. Для подтверждения данного вывода с помощью ДТА исследовали шихту, состоящую из порошков железа, бориды железа и стружки кальция.

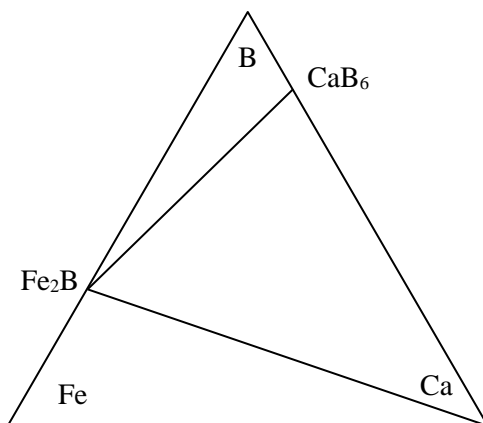


Рисунок 9 – Трёхкомпонентная система Ca–Fe–B

При 850°C наблюдается незначительный экзоэффект, за которым сразу же следует ярко выраженный эндотермический пик. Эндоэффект свидетельствует о расплавлении кальция. Небольшой экзоэффект, вероятно [91], соответствует взаимодействию частиц гемиборида и кальция в местах, не содержащих железо, за счет неидеально смешанной шихты. Отсутствие этого взаимодействия наблюдается при использовании лигатуры на основе эвтектики (α -Fe + Fe₂B). Это объясняется тем, что изначально структура частиц порошка на основе эвтектики уже представляет собой смесь кристаллов α -Fe и Fe₂B (Рисунок 10).

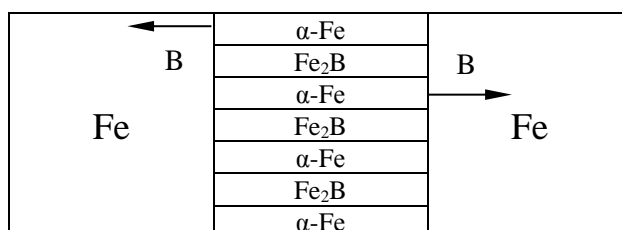


Рисунок 10 – Схема взаимодействия частиц железа и эвтектики (α -Fe + Fe₂B)

Таким образом, из полученных данных следует, 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 гемборида (1407°C) и моноборида (1590°C). Разница между весовыми количествами смешиваемых компонентов Nd_2O_3 , Fe , Fe_xB_y при использовании лигатуры на основе эвтектики уменьшается, что способствует получению более однородной смеси.

В результате дифференциально-термографического анализа установлено, что температура начала реакции восстановления оксида неодима ниже температуры плавления кальция (830°C), что подтверждается выводом в работе [92] о первоначальном восстановлении оксидов РЗМ парообразным кальцием, а при достижении температуры 850°C , как парообразным, так и расплавленным кальцием.

2.4 Изучение кинетики и определение оптимальных условий процесса получения магнитных сплавов на основе Nd–Fe–B

Процесс металлотермического получения магнитных сплавов РЗМ–Ме схематично можно представить в виде следующих последовательных стадий: восстановление оксида редкоземельного металла, диффузионный отжиг и извлечение порошка сплава из спека металлотермического получения.

При проведении процессов использовали шихту следующего состава: оксид неодима, порошки железа (средняя крупность ~ 10 мкм) и лигатуры Fe–B, стружку кальция размером 2–3 мм. Оксид неодима прокаливали на воздухе при температуре 900°C в течение 3-х часов. Исходные материалы взвешивали на лабораторных весах с точностью $\pm 0,01$ г и смешивали в барабанном смесителе. Количество исходных материалов определялось заданным составом сплава (для получения лигатуры – составом лигатуры).

Лигатуру получали спеканием предварительно спрессованных порошков бора и железа ($3...7$ т/см²) в вакууме ($0,133$ Па) при температуре 1100°C в течение 2...3 часов. Образование боридов железа контролировали

рентгенофазовым методом. Перед засыпкой шихты на дно алундового тигля помещали обезвоженный оксид кальция. Шихту загружали послойно со стружкой кальция. Тигель помещали в печь и процесс проводили в аргоне при давлении 13,3 Па. Температуру измеряли с помощью термопары, вводимой непосредственно в шихту. Регулирование температуры осуществляли с помощью высокоточного регулятора температуры с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Скорость подъема температуры – 100 град/мин, скорость охлаждения в интервале (1200...850 $^\circ\text{C}$) – 150 град/мин. Температура процесса поддерживалась автоматически.

Степень протекания процесса образования магнитных сплавов обычно определяют по данным химического, рентгенофазового анализов и измерений магнитных свойств порошков. Так как порошки сплава Nd–Fe–В не обладают магнитными свойствами, метод измерения магнитных свойств порошков не может служить критерием оценки степени протекания процесса образования сплава Nd–Fe–В. Использовать измерения магнитных свойств представляется возможным только на готовых изделиях – магнитах. Охарактеризовать процессы восстановления и образования сплава системы Nd–Fe–В можно лишь по изменению фазового состава порошков на основании данных рентгенофазового анализа. Исследуемый порошок усредняли квартованием, для получения малой пробы – методом квадратования. Анализируемую пробу растирали в агатовой ступке и просеивали без остатка. Полученный порошок плотно запрессовывали с помощью шпателя в предварительно промытую спиртом кварцевую кювету глубиной 0,5 мм, после чего лишний порошок удаляли. Кювету с анализируемым порошком устанавливали в держатель образца гониометра так, чтобы рабочая плоскость проходила через ось гониометра и совпадала с вертикальной плоскостью, проходящей через оси симметрии всех щелей. Фазовый анализ проводили путем сравнения найденных значений межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных линий со стандартными, взятыми из рентгенографической картотеки неорганических соединений ASTM [93].

Рентгенофазовые исследования проводили на спеках кальциетермического восстановления и отмытых порошках. Исследование спеков представлялось нам целесообразным. Недовосстановленный оксид неодима может взаимодействовать с водой и переходить в раствор, что будет сопровождаться отсутствием линий оксида неодима на дифрактограммах и создавать ложное представление о завершенности процесса восстановления. С другой стороны, информация, полученная с помощью рентгенофазового метода спеков кальциетермического восстановления, полезна для изучения влияния различных сред на порошок сплава Nd–Fe–В на этапе гидрометаллургической обработки.

Исследуемое соединение обладает тетрагональной кристаллической решеткой с пространственной группой $P4_2/mnm(D_{4h}^{14})$. Для тетрагональной сингонии выражение (14), связывающее индексы плоскости с межплоскостным расстоянием, представляет собой многочлен:

$$\frac{1}{d^2_{HKL}} = \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}, \quad (14)$$

где H, K, L – индексы интерференции;
 a и c – параметры решетки;
 d_{HKL} – межплоскостные расстояния.

Индексы интерференции [94] определяли по закону погасания для тетрагональной решетки пространственной группы (D_{4h}^{14}) : $K + L = 2n$ для okl -отражений, d_{HKL} рассчитывали для медного излучения ($\lambda = 1,5424 \text{ \AA}$). Расчет проводили до тех пор, пока вычисленные межплоскостные расстояния не стали меньше половины длины волны медного излучения. Программу проверяли на расчете межплоскостных расстояний соединения TiO_2 , обладающего такой же пространственной группой, что и соединение $Nd_2Fe_{14}B$. Для соединения $Nd_2Fe_{14}B$ использовали следующие параметры решетки:

$a = 8,86 \text{ \AA}$ и $c = 12,29 \text{ \AA}$ [31], $a = 8,80 \text{ \AA}$ и $c = 12,19 \text{ \AA}$ [95], $a = 8,792 \text{ \AA}$ и $c = 12,19 \text{ \AA}$ [96, 97]. Достоверность расчетных величин подтверждается более поздними работами авторов [98], интенсивности оценивали визуально по пятибалльной шкале. Расчет шихты проводили на 10 г сплава различного состава: $\text{Nd}_x\text{B}_y\text{Fe}_{100-x-y}$, где $x = 13 \dots 19$ и $y = 4 \dots 10$. Кальций брали с избытком 150 % сверх стехиометрически необходимого количества [99]. В качестве лигатуры использовали порошок, полученный спеканием порошков железа (96 %) и бора (4 %), что соответствует составу $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$, процесс проводился при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов ($t_{\text{сп}} = 1000^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ часа).

Полноту восстановления оценивали по присутствию на дифрактограммах линий [100], соответствующих оксиду неодима. По изменению интенсивностей линий соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ судили о прохождении процесса образования интерметаллида, сверяясь с известными данными [101]. В качестве оценочных линий были приняты наиболее сильные дифрактометрические линии: для фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ – (205), для фазы Nd_2O_3 – (101). Сравнение интенсивностей в данном случае относительно и соответствует полуколичественному фазовому анализу. Вместе с тем изменение интенсивностей на дифрактограммах четко прослеживается (Рисунок 11) и может служить качественной зависимостью прохождения процессов восстановления и образования интерметаллида.

Исследование степени восстановления оксида неодима кальцием в присутствии порошков железа и лигатуры проводили при температуре 850°C в течение 10-60 мин. В качестве объекта исследования использовали спеки восстановления. Полученные результаты представлены далее (Рисунок 12). Исчезновение линии (Рисунок 12, линия 101) фазы Nd_2O_3 наблюдали после часовой выдержки, что свидетельствует о завершении процесса восстановления.

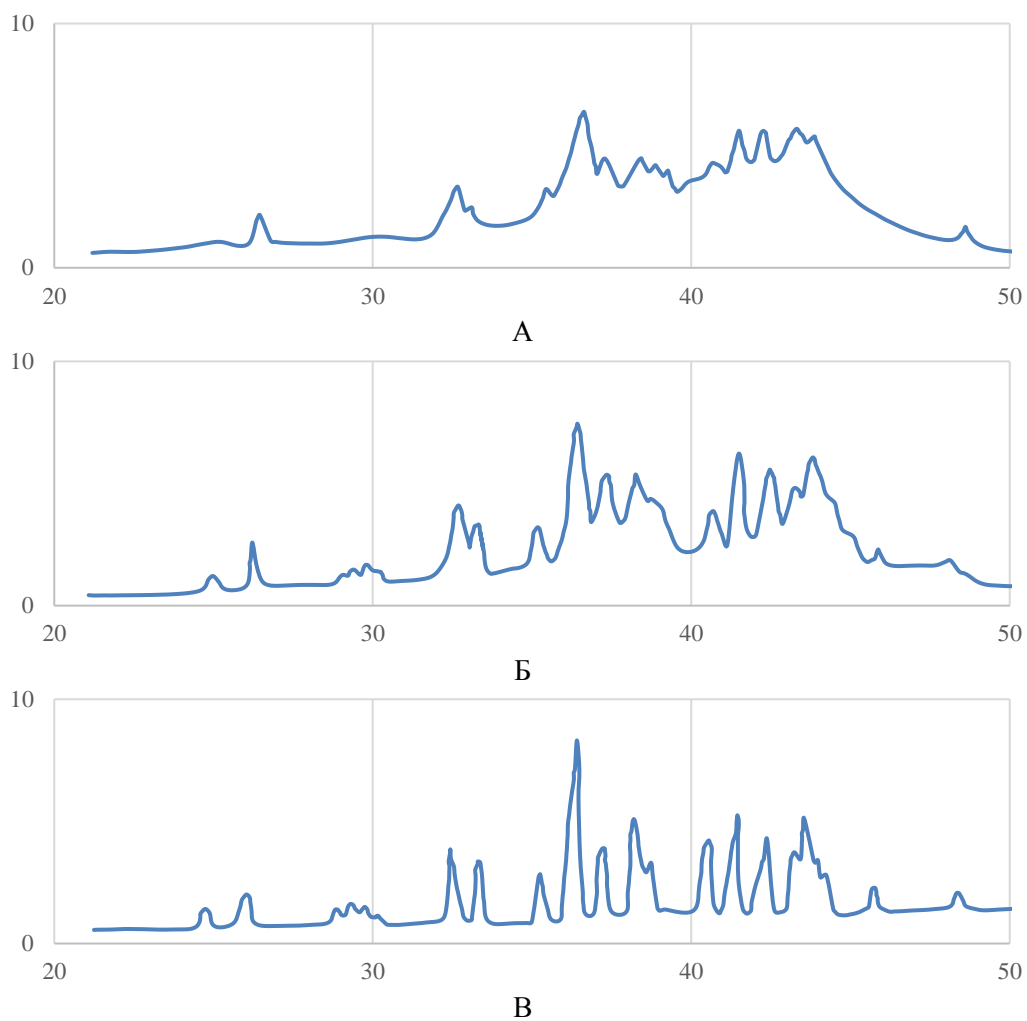


Рисунок 11 – Дифрактограммы соединения $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$, полученного при 1100°C : а – $\tau = 0,5$ ч; б – $\tau = 1$ ч; в – $\tau = 4$ ч

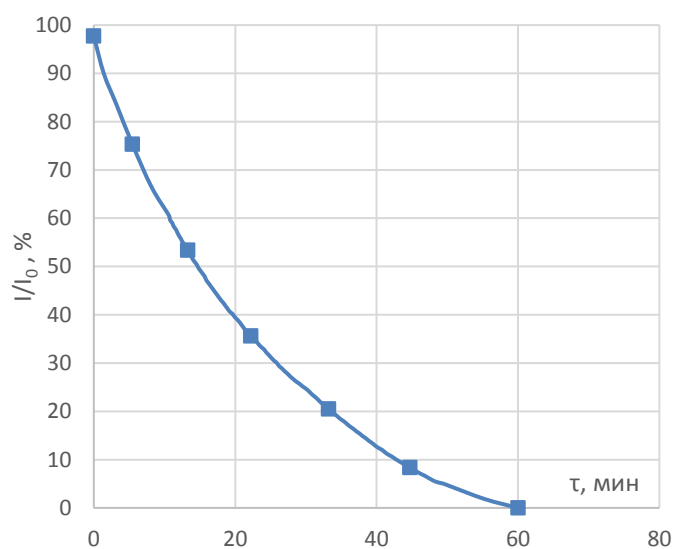


Рисунок 12 – Зависимость высоты дифракционного пика (101) Nd_2O_3 от температуры процесса

Для изучения закономерности изменения объемной доли фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (в отмытом порошке) от температуры, пробы подвергали ступенчатой термообработке: $t_1 = 850^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 1$ час, t_2 варьировали от 900 до 1100°C , $\tau_2 = 1$ час. Полученные результаты представлены далее (Рисунок 13).

Увеличение температуры способствует росту интенсивности линии (205) фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Это указывает на увеличение количества соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Результаты показывают, что максимальная интенсивность соответствует температуре 1100°C . Дальнейшее повышение температуры приводило к образованию корольков сплава, а не порошка.

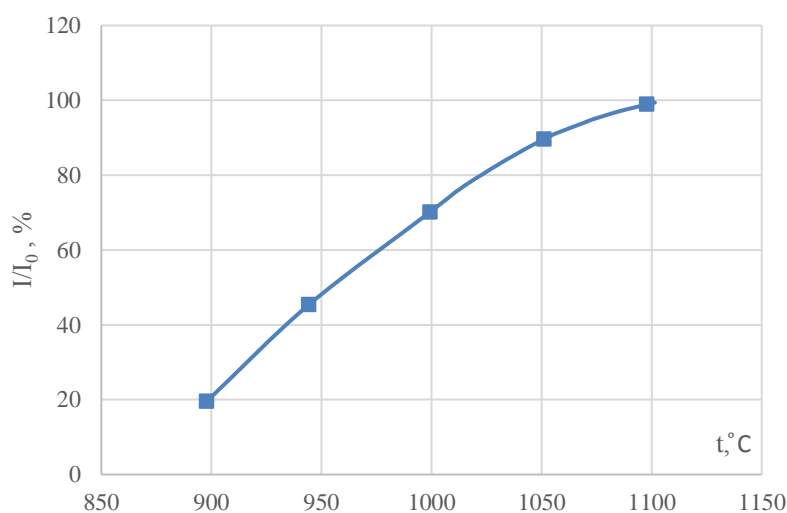


Рисунок 13 – Зависимость высоты дифракционного пика (205) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ от температуры процесса

Для определения закономерности изменения объемной доли фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ от продолжительности отжига пробы подвергали следующей ступенчатой термообработке: $t_1 = 850^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 1$ час, $t_2 = 1000 \dots 1100^\circ\text{C}$, τ_2 варьировали от 0,08 до 6 часов (Рисунок 14, Рисунок 15).

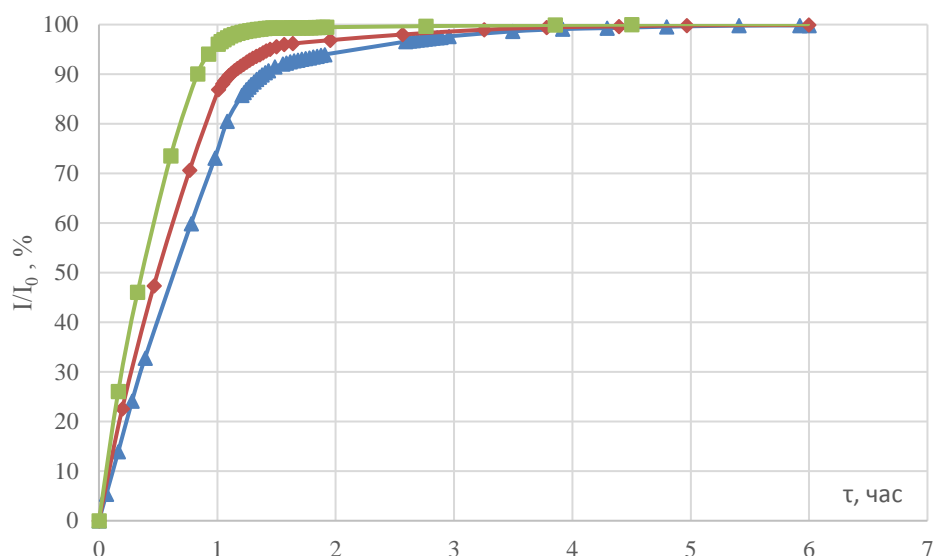


Рисунок 14 – Зависимость высоты дифракционного пика (205) фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ от продолжительности отжига

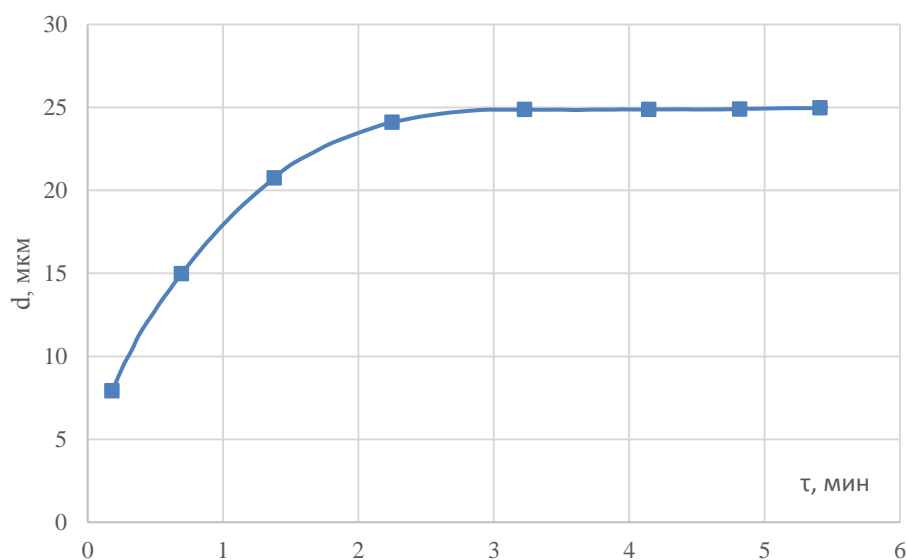


Рисунок 15 – Зависимость средней крупности зерна сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ от продолжительности отжига

Как видно из полученных кривых (Рисунок 14), диффузионные процессы в основном [102] проходят за первые два часа. На это указывает и размер частиц, который при дальнейшем увеличении продолжительности отжига изменяется незначительно (Рисунок 15). Очевидно, по мере уменьшения активной поверхности порошков (за счет покрытия ее пленкой

оксида кальция) влияние продолжительности отжига на количество фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ уменьшается и лимитирующей стадией становится диффузия.

При термообработке идет кристаллизация мелких зерен в крупные (кристаллиты). Об этом свидетельствует размытие дифракционных линий при малых выдержках и сужение линий по мере увеличения времени отжига.

Выход сплава определяли на основании фактически полученного количества сплава с учетом потерь, используя данные рентгенофазового и химического анализов. Потери сплава составили 5 %, т.к. гидрометаллургическая обработка была одинакова во всех опытах. Зависимость выхода сплава состава $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{73}\text{B}_8$ от продолжительности для различных температур приведена далее (Рисунок 16).

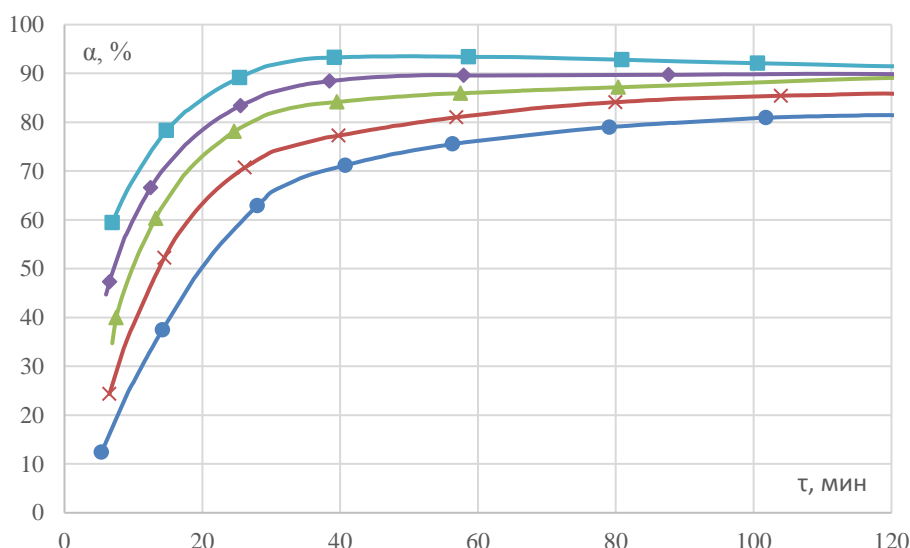


Рисунок 16 – Зависимость выхода соединения $\text{Nd}_{19}\text{Fe}_{73}\text{B}_8$ от продолжительности отжига (от 1100°C до 900°C , с интервалом 50°C)

В результате математической обработки кинетических кривых с использованием зависимости логарифма продолжительности процесса (при достижении выхода сплава в 60 %) от обратной температуры (Рисунок 17) определили кажущиеся энергии активации процесса.

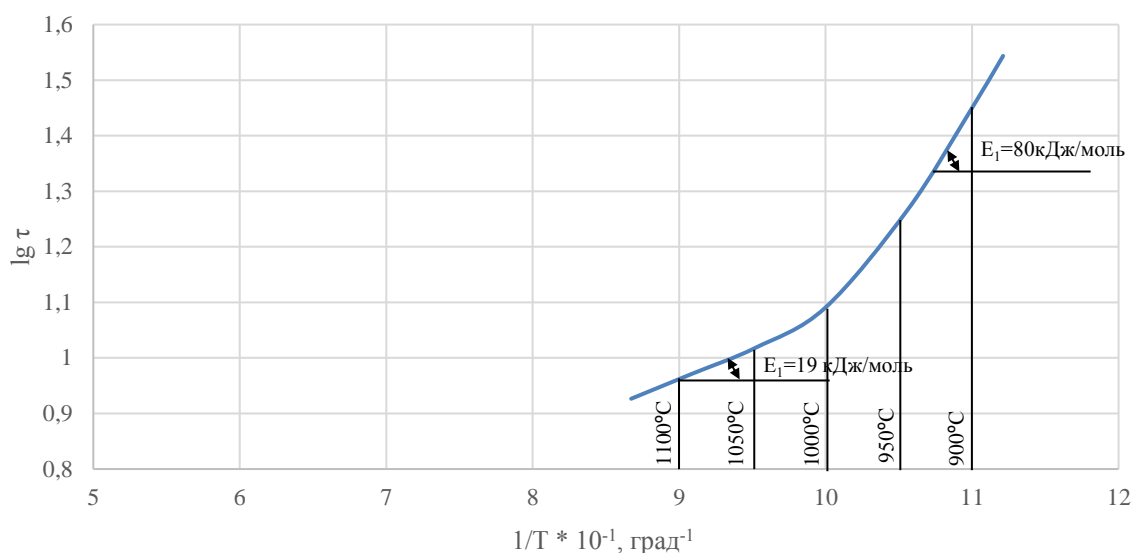


Рисунок 17 – Температурная зависимость $\lg\tau$

В области низких температур процесс лимитирует реакция восстановления: энергия активации процесса 80,0 кДж/моль. В области температур 1000...1100°C лимитирующей стадией является диффузия ($E_a = 19$ кДж/моль). Температурный интервал – 950...1000°C является промежуточной областью.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно предложить следующие технологические условия получения порошков сплавов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$:

- состав шихты: оксид неодима, порошок железа, порошок лигатуры состава (масс. %) 4% В и 96 % Fe, стружка кальция; все компоненты берутся согласно стехиометрии [103], 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.

2.5 Механизм сплавообразования в процессе кальциетермического получения сплавов системы Nd–Fe–B

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 был поставлен модельный эксперимент. При температуре 1100°C в атмосфере аргона в течение одного часа выдерживали образец железа с образцом неодима. Контактные стороны перед спеканием подвергали тщательной шлифовке и полировке, образцы соединяли в боксе с инертной атмосферой и помещали в алундовый тигель.

Исследование зоны взаимодействия неодима и железа проводили с помощью количественного микрорентгеноспектрального анализа (Рисунок 18, Таблица 5). Количественный микрорентгеноспектральный анализ (здесь и далее – МРСА) порошков сплавов Nd–Fe–B и исследование их микроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе (здесь и далее – СЭМ) «CamScan MX2500» (Великобритания) с энергодисперсионной приставкой, в том числе для анализа легких элементов. Полученные порошки в виде спека или отмытого сплава прессовали в таблетки диаметром 1,2 мм, давление прессования 0,4 т/см². Поверхность образцов шлифовали на стекле, затем полировали на батисте. Поверхность доводили до зеркальной обработки. МРСА выполняли методом шагового сканирования, т.е. путем последовательного проведения точечного анализа. При этом в вычислительное устройство вводили начальную точку профиля, число шагов, ширину шага, продолжительность измерения (15 сек) в каждой точке. После стартовой команды прибор выполняет задачу самостоятельно. Результаты МРСА статистически обрабатывали на компьютере. По данной методике ошибка в определении усредненных величин содержания неодима и железа в анализируемом объеме не превышала 0,5...0,8 масс. % в определении содержания бора и кислорода – 0,7...0,9 масс. %.

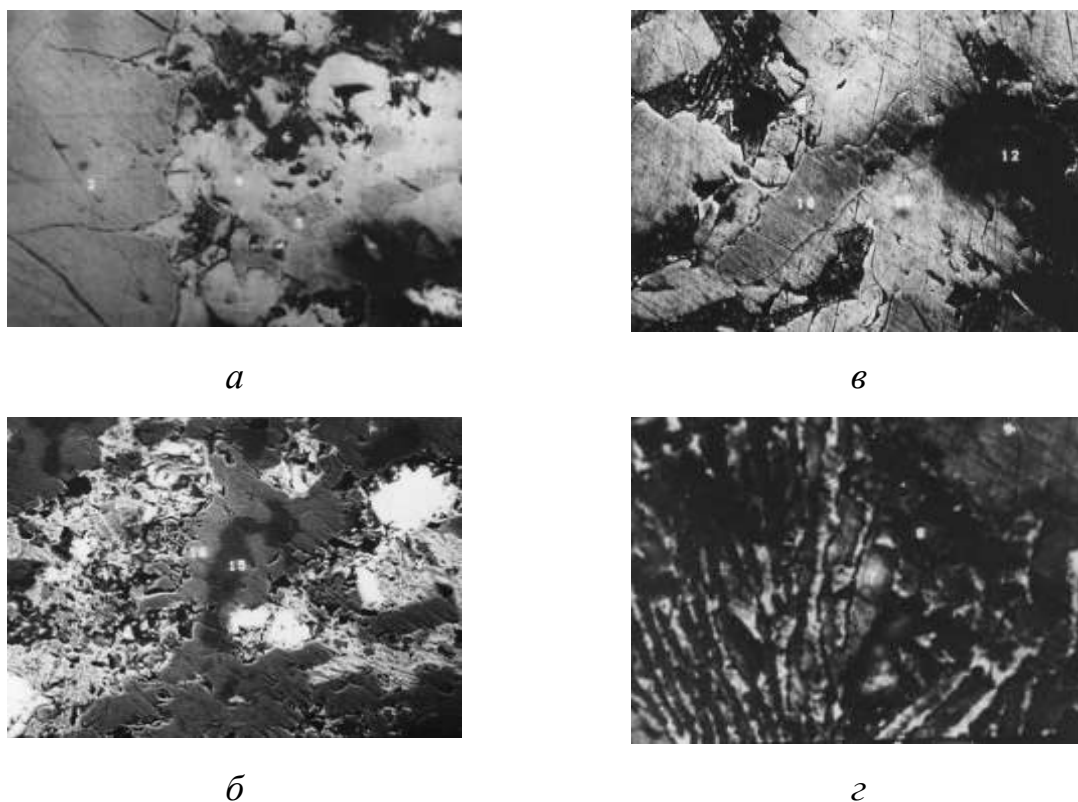


Рисунок 18 – Микроструктура зоны взаимодействия образцов Nd и Fe

Таблица 5 – Химический состав структурных составляющих

Элемент	а		в			б		г		
	№ спектра									
	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	–	–	–

Обнаружено, что растворение железа в неодиме начинается по межзерненным границам. Жидкий неодим разрушает связи Fe–Fe, внедряется в поликристаллическое железо и вырывает его зерна. Согласно анализу химического состава структурных составляющих (Таблица 5) к исследованиям микроструктуры (Рисунок 18) установлено, что спектру 5 соответствует фаза с содержанием железа до 98,4 масс.%. Можно предположить, что за счет наличия градиента концентраций и температур (разницы температуры на дне тигля и поверхности образца) происходит перенос фазы железа в сторону уменьшения градиента. На расстоянии 2,5 мм

(спектр 10) и 5 мм (спектр 15) от границы взаимодействия также присутствует фаза железа. Отсюда можно сделать вывод о большой скорости перемещения железа в расплавленном неодиме (путь, пройденный частицей железа (спектр 15) за 1 час равен толщине образца неодима – 5 мм).

Дальнейшее растворение железа в расплаве приводит к выпадению кристаллов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. При проведении процесса неодим находится в расплавленном состоянии ($t_{\text{пл}} = 1024^\circ\text{C}$), поэтому следовало ожидать преимущественную диффузию неодима в железо. Вследствие ухода неодима из фазы неодим, в последнем должен образовываться источник вакансий. В то же время в фазе железа должен существовать избыток атомов неодима. Результатом этого является гофр на поверхности раздела двух фаз (α , Рисунок 18). Характерно то, что фаза Nd–Fe вблизи границы железо–неодим обеднена по железу (спектр 4), а на расстоянии 2,5 и 5 мм от границы взаимодействия соответствует стехиометрическому составу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. Этот факт также может служить косвенным подтверждением вывода о преимущественной диффузии неодима в железо. Можно предположить, что механизм образования фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при кальциетермическом получении сплавов системы Nd–Fe–B аналогичен механизму образования фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ при сплавлении неодима и железа. Тогда механизм образования фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при взаимодействии кальция с оксидом неодима в присутствии железа и лигатуры на основе эвтектики ($\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$) можно представить следующим образом. Согласно сделанным ранее выводам при нагревании шихты идет спекание частиц железа и частиц эвтектики за счет диффузии бора из твердого раствора $\alpha\text{-Fe}$ в железо. При температуре 830°C начинается восстановление оксида неодима парообразным кальцием, при достижении температуры плавления кальция 850°C процесс восстановления идет с участием как парообразного, так и расплавленного кальция. Восстановленный жидкий неодим начинает растворять железо и борид железа до тех пор, пока не образуется жидкость состава (ат. %): 58,2 Fe, 29,5 Nd, 12,3 B (изотермический разрез при 1000°C). Дальнейшее растворение железа и борида железа в жидкости приводит к

выпадению кристаллов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Растворение частиц порошка железа и бориды железа возможно, как с поверхности, так и по межзеренным границам, так как при получении порошков существует неоднородность распределения состава Fe и Nd, т.е. некоторый концентрационный градиент неодима и железа. Присутствие дендритов соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Рисунок 19) указывает на наличие теплового градиента при получении порошков.

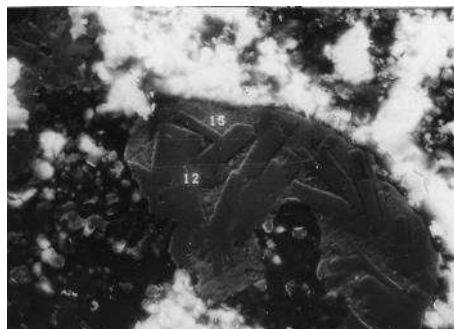


Рисунок 19 – Микроструктура частиц порошка сплава состава $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$; $t = 1100^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ часа

2.6 Исследование фазового состава и структуры порошков сплава Nd–Fe–B, полученных кальциетермическим методом

Поскольку свойства магнитов во многом определяются структурой, фазовым составом сплава [104, 105] и строгим соблюдением технологических процессов, в работе изучали микроструктуру и фазовый состав порошков сплава Nd–Fe–B, полученных кальциетермическим методом.

Исследовали порошки сплавов различных составов, полученные при 1100°C в течение 1...4 часов. Полученные данные указывают на взаимодействие продуктов реакции с материалом тигля Al_2O_3 . Образцы состоят в основном из частиц состава: 48 масс. % Nd, 49 масс. % Fe, остальное – алюминий и бор, что указывает на образование соединения системы Nd–Fe–B–Al. Состав частиц гомогенен. Во избежание взаимодействия с материалом тигля Al_2O_3 на дно помещали порошок обезвоженного оксида кальция, что позволило полностью исключить взаимодействие продуктов реакции с материалом тигля. На диаграмме фазовых

равновесий системы Nd–Fe–В сплав состава $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ лежит на линии Nd–Fe 92 ат. %, в 8 ат. % В (Рисунок 20, точка 1), которая пересекает линии фазовых превращений Fe/ NdFe_4B_4 и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{NdFe}_4\text{B}_4$.

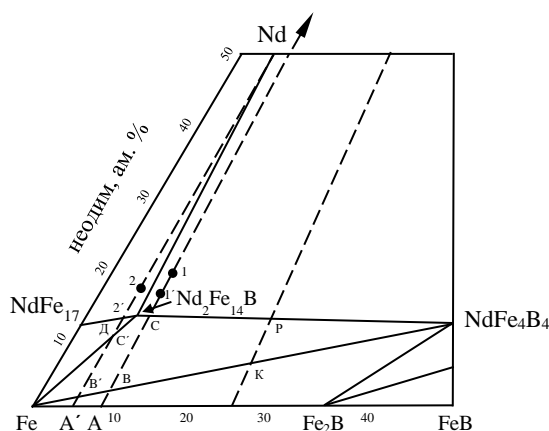
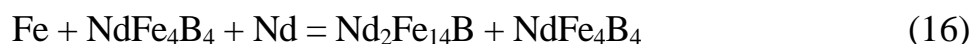


Рисунок 20 – Изотермический разрез при 900°C диаграммы состояния Nd–Fe–В

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



(концентр. $\Delta\text{Fe-Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B-NdFe}_4\text{B}_4$).

Реакции (15) и (16) описаны в работе [106]. С помощью СЭМ было установлено, что непрореагировавшая часть фазы Fe_2B всегда окружена слоем $\alpha\text{-Fe}$, который отделяет ее от растущих продуктов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и NdFe_4B_4 (Рисунок 21).

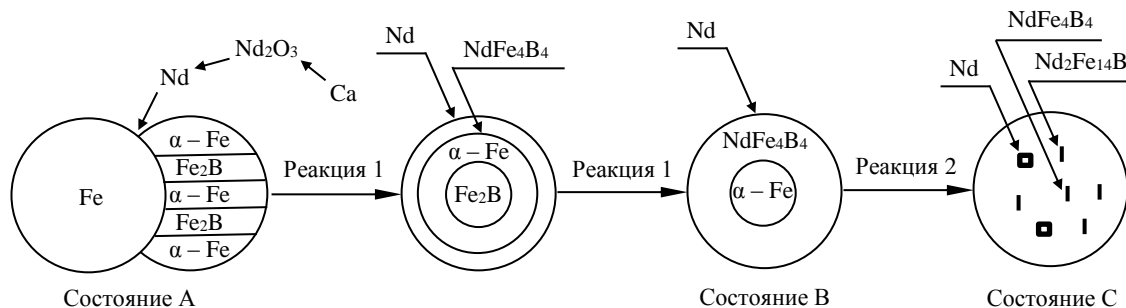


Рисунок 21 – Схематично процесс образования порошка сплава состава $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$

Исследование порошков сплава состава $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$, полученных кальциетермическим способом, показало наличие двух типов частиц, основная масса которых имеет состав, основная масса которых имеет состав (масс. %) 29,6 Nd и 70,4 Fe (Таблица 6, Рисунок 22, а). Согласно представленной схеме (Рисунок 21) данный состав соответствует состоянию С и должен включать три фазы: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Nd, NdFe_4B_4 . Результаты исследований показывают, что вышеуказанные частицы гомогенны и представлены фазой $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Таблица 6, Рисунок 22, б). Отсутствие фаз NdFe_4B_4 , вероятно объясняется ограниченной чувствительностью данного метода из-за малой объемной доли.

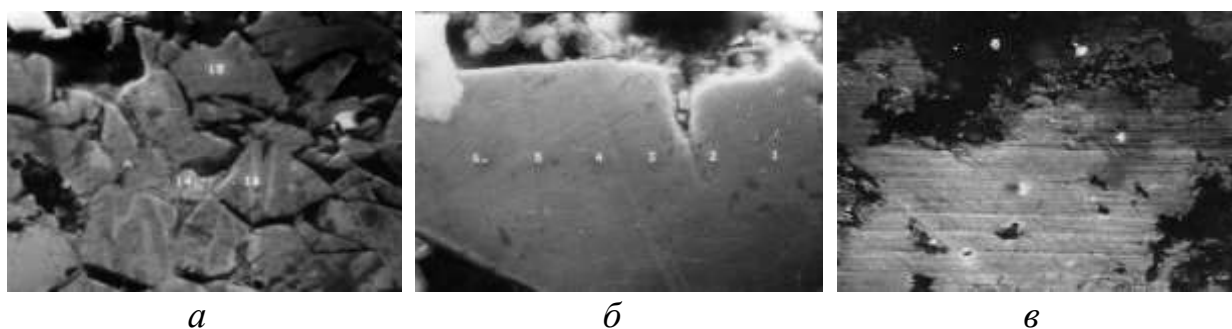


Рисунок 22 – Микроструктура и химический состав структурных составляющих порошков: а – 1100°C , $\tau = 2$ ч; б – 1100°C , $\tau = 2$ ч; в – 1100°C , $\tau = 4$ ч; 3 – 26,7 масс. % Nd, 73,3 масс. % Fe; 4 – 100 масс. % Fe

Таблица 6 – Фазовый состав порошков

Элемент	а			б			в		
	№ спектра								
	14	15	16	1	2	3	4	5	6
Nd	1,58	29,6	29,5	29,5	29,5	29,6	29,6	29,6	29,6
Fe	98,43	70,4	70,5	70,5	70,5	70,4	70,4	70,4	70,4

Фазовый состав порошков сплава $Nd_{17}Fe_{75}B_8$, полученных при $1100^\circ C$ в течение 1,5 часов с увеличением продолжительности отжига не изменяется. Это подтверждает ранее высказанный вывод о прохождении диффузионных процессов за 1...2 часа. На диаграмме фазовых равновесий системы Nd–Fe–B состав $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ лежит на линии Nd–Fe 95 ат. %, B 5 ат. % (Рисунок 20, точка 2), которая пересекает линии фазовых превращений Fe/ $NdFe_4B_4$, Fe/ $Nd_2Fe_{14}B$, $Nd_2Fe_{17}/Nd_2Fe_{14}B$. Реакции фазовых превращений (17), (18), (19) при получении сплавов состава > 12 ат. % Nd, < 6 ат. % B могут быть представлены в виде (Рисунок 23):

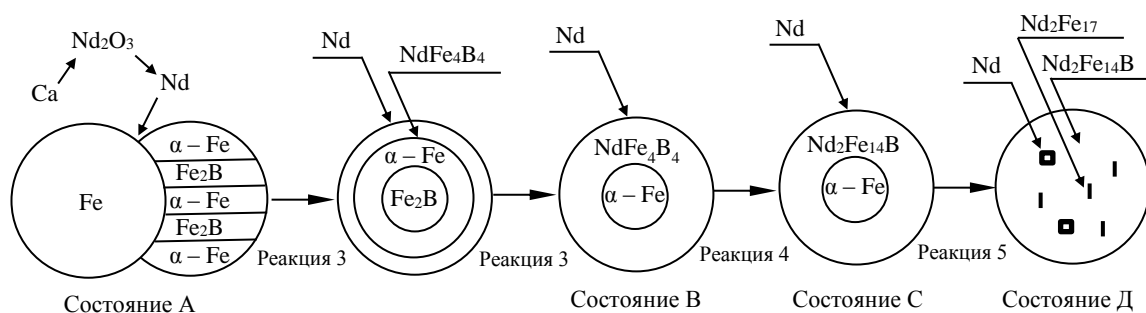
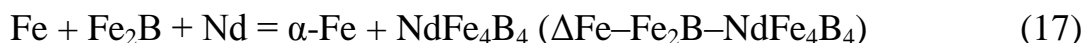


Рисунок 23 – Схематично процесс образования порошка сплава $Nd_{17}Fe_{75}B_8$

Исследование порошков сплава состава $Nd_{17}Fe_{78}B_5$ показало наличие двух типов частиц. В основном порошки имеют двухфазный состав и состоят из твердого раствора на основе железа (Рисунок 22 в, спектр 4) и фазы состава

(масс. %): 26,7 Nd, 73,3 Fe (спектр 3). Согласно представленной схеме (Рисунок 23) данный состав соответствует состоянию С', а не состоянию Д'. Увеличение продолжительности отжига до 8 часов не изменяет состав сплава. Присутствие железа в частицах сплава состава $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_5$ объясняется, вероятно, образованием метастабильной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{18}\text{B}$ (или $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$) состава (ат. %): 85,9 Fe, 9,4 Nd, 4,7 B. Согласно диаграмме состояния Nd–Fe–B линия (95 ат. % Fe, 5 ат. % B–Nd) состава сплава с содержанием бора 5 ат. % проходит через область фазовых превращений Fe– $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ – $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, в которой существует метастабильная фаза. Эта фаза может распадаться с образованием фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и Fe при 1105°C [107]. Присутствие свободного железа нежелательно для промышленных магнитов, поэтому при кальциетермическом получении сплавов Nd–Fe–B содержание бора должно составлять более 6 ат. %. Сплавы с меньшим содержанием бора проходят через область существования метастабильной фазы и могут кристаллизоваться в метастабильной системе.

Повышение содержания бора в сплаве должно благоприятно сказываться на прохождении диффузионных процессов: бор воздействует на железо подобно углероду, делая структуру железа мелкозернистой [108]. В железо с мелким зерном следует ожидать более интенсивное проникновение неодима, так как при мелком зерне возрастает общая протяженность границ зерна. Кроме выше рассмотренных частиц на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ порошок сплавов, полученных кальциетермическим способом, всегда содержит второй тип частиц. МРСА показал, что состав второго типа частиц представлен фазой с содержанием железа 90...98 масс. %, то есть значительно обеднен неодимом.

2.7 Выводы

1. В результате исследования взаимодействия компонентов в системе Nd_2O_3 –Fe–Ca– Fe_2B (B) установлено, что для получения качественных сплавов, необходимо использовать бор в виде лигатуры на основе эвтектики (α -Fe + Fe_2B). В ходе исследования установлено, что присутствие железа препятствует взаимодействию кальция с боридом железа.

2. На основе анализа диаграмм состояния и проведенных исследований предложен механизм образования фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при кальциетермическом получении сплавов системы Nd-Fe-B из смеси порошков оксида неодима, железа и лигатуры на основе эвтектики ($\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$). Процесс включает стадии: восстановление неодима, растворение частиц порошка железа и бориды железа в жидком неодиме с образованием жидкости состава (ат. %): 58,2 Fe, 29,5 Nd, 12,3 B; дальнейшее растворение железа и бориды железа с выпадением кристаллов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

3. В результате исследования взаимодействия неодима и железа при сплавлении показано, что растворение железа в жидком неодиме начинается по межзеренным границам с последующей миграцией зерен железа в расплаве неодима. Растворение частиц порошка железа и бориды железа возможно, как с поверхности, так и по межзеренным границам.

4. Обнаружено, что порошок сплава системы Nd-Fe-B , полученный кальциетермическим способом, 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.

3 Исследование процессов подготовки основных компонентов для создания гибких магнитных материалов

Создание технологии формирования гибкого магнитного материала на волокнистой основе сопряжено с необходимостью решить ряд задач:

- Исследовать особенности поровой структуры волокон и ткани из волокон для выяснения необходимой дисперсности частиц магнитного наполнителя;
- Разработать состав среды, обеспечивающей закрепление частиц магнитного наполнителя в ткани посредством формирования сил взаимодействия не только физической природы, но и химической в системе: волокно-магнитная частица – связующая среда;
- Обеспечить анизотропность расположения частиц магнитного наполнителя в ткани и намагничение их после завершения технологического процесса.

В работе рассматривалось увлажнение волокон посредством насыщенного пара, что позволяет резко сократить время увлажнения. В качестве волокон взяты волокна хлопчатника «Югтекс-1» (Рисунок 24).

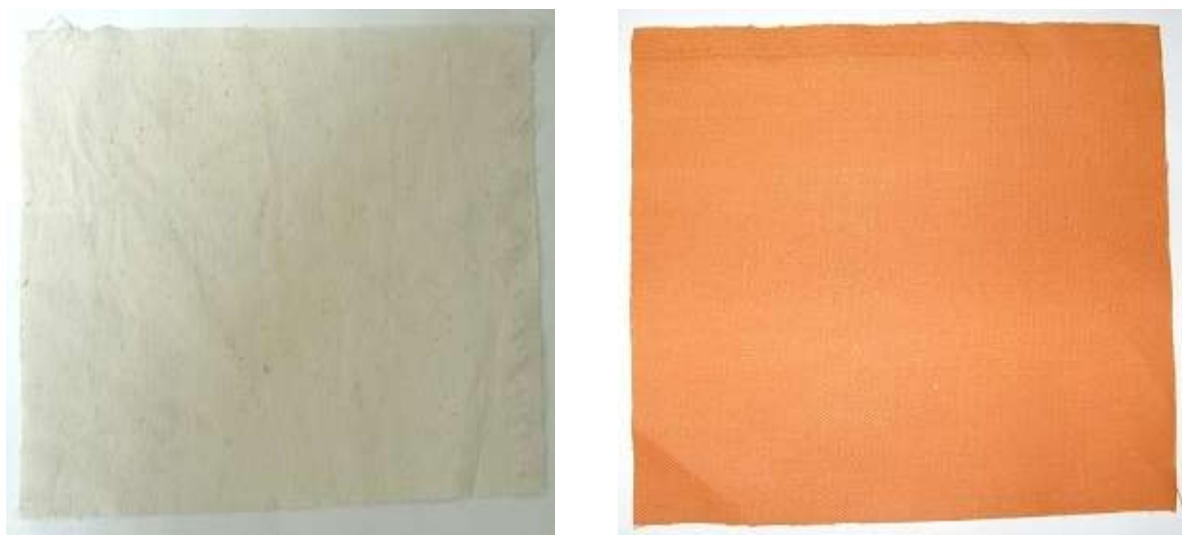


Рисунок 24 – Исходная хлопчатобумажная (слева) и арамидная (справа).

3.1 Исследование поровой структуры материала основы

Поровая структура была исследована у волокон хлопчатника и арамидных волокон, а также у тканей, изготовленных из этих волокон. Волокна хлопчатника выбраны по причине их биосовместимости с организмом человека и комфортности при соприкосновении их с поверхностью его тела. Хлопчатобумажная ткань может, использована в качестве основы магнитной ткани в случае необходимости обеспечения минимального зазора, между высококоэрцитивным слоем на ткани, создающем магнитное поле, и поверхностью тела человека, а значит обеспечения повышенного значения индукции магнитного поля. Арамидные ткани и близкие к ним по свойствам арамидные представляют интерес по причине, их повышенной термо- и теплостойкости.

Параметры поровой структуры волокнистых материалов, определялись по изменению влагосодержания волокон и тканей в ходе их сушки и увлажнения. Общий объем пор волокнистого материала V определяют по формуле (20):

$$V = \frac{W_i}{100 \cdot \rho_{\text{ж}}} \quad (20)$$

где: W_i – влагосодержание волокнистого материала на определенном этапе увлажнения;

$\rho_{\text{ж}}$ – плотность воды.

Принимая поры в виде микроцилиндров и считая, что диаметр пор d , заполненных по механизму мономолекулярной адсорбции равен двум эффективным диаметрам молекулы воды $d = 2 d_{\text{эфф.}}$; получено выражение для диаметра пор d , соответствующие определенному уровню увлажнения материала:

$$d = 2d_{\text{эфф.}} \sqrt{\frac{W_i}{W_o}} \quad (21)$$

где: W_o – базовое влагосодержание, которое часто берут равным влагосодержанию, обусловленному мономолекулярной

адсорбцией. Для расчетов берут молекулярную массу воды равной 18 г/моль, $d_{эфф.} = 3,4 \cdot 10^{-10}$ м, а эффективное сечение молекулы воды $S = 10,6 \cdot 10^{-20}$ м².

Для волокон хлопчатника и арамидных 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 25).

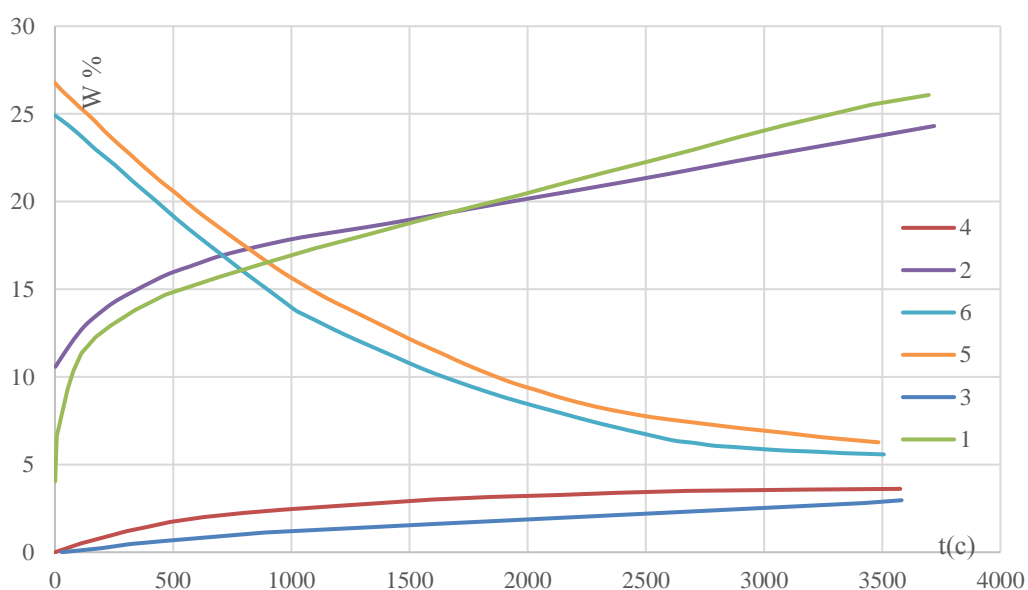


Рисунок 25 – Изменение влагосодержания волокон в различных условиях: 1 и 2 – запаривание сухих и при равновесной влажности волокон; 3 и 4 – выдержка сухих волокон при 5 и 20°C; 5 и 6 – выдержка запаренных волокон на воздухе при 17°C. Состояние до запаривания: сухие и при равновесной влажности.

Исходное состояние волокон было выбрано различным, первый вид волокон – это высушенные при 110°C в течение 40 минут в соответствии с ГОСТ 32720, т.е. высушивание велось до тех пор, пока последующее значение массы отличается от предыдущего не более, чем на 0,1%. Влагосодержание высушенных волокон условно принимали равным нулю, хотя определенное количество влаги, например, химически связанной, в волокне после использованного процесса сушки остается. Второй вид волокон – это волокна,

имевшие в исходном состоянии равновесную влажность при температуре 20 °С и относительной влажности 60%. Величину W определяли весовым методом с точностью 3% при доверительной вероятности 0,95. Возрастание влагосодержания волокон при их запаривании (Рисунок 25, кривые 1 и 2) и выдержке при 5 и 20 °С высушенных волокон на воздухе (кривые 3, 4), а также снижение влагосодержания при выдержке на воздухе предварительно запаренных в течение 1 часа (Рисунок 25, кривые 5, 6) волокон.

Используя полученные в работе данные (Рисунок 25), а также формулы (20), (21), найденные на основе теоретического описания процессов тепломассопереноса в волокнистых материалах [109] и экспериментальных данных, полученных в работе, были рассчитаны размеры пор в исследованных материалах и их распределение по размерам (Таблица 7, Таблица 8).

Таблица 7 – Процентное содержание пор в арамидных и хлопковых волокнах

№ п/п	Вид волокна	Интервалы размеров пор, нм						Общий удельный объем пор в волокнах, мм ³ /г
		0,3-1	1-2	2-3	3-4	4-7	7-9	
		Содержание пор, %						
1	Хлопок	23,5	29,2	19,1	14,0	14,2	—	110
2	Арамидные волокна	21	20,6	14,3	11,9	23,2	9	90

Таблица 8 – Процентное содержание пор в арамидных и хлопчатобумажных тканях

№ п/п	Вид ткани	Интервалы размеров пор, мкм					Общий удельный объем пор в тканях, см ³ /г
		0,025-0,15	0,15-0,3	0,3-0,45	0,45-0,6	0,6-0,75	
		Содержание пор, %					
1	Хлопчатобумажная	18,2	19,7	38,2	17,6	6,3	1,14
2	Арамидная	14,5	27,1	40,2	13,8	4,4	1,28

Как и следовало ожидать, размеры пор внутри волокон находятся в

нанометровом диапазоне, а поры тканей – микронном. Наибольшее процентное содержание пор у обоих видов волокон – это поры размером 0,3-2 нм. В этом интервале поры в волокнах обусловлены колебательно-вращательными движениями различных функциональных групп и звеньев как внутри макромолекул, так и в межмолекулярных зонах. Доля этих пор составляет около 53% у хлопка (Рисунок 26) и около 42% у арамидных волокон (Таблица 7), исследование проводили на атомно-силовом микроскопе Nano-Observer CSI.

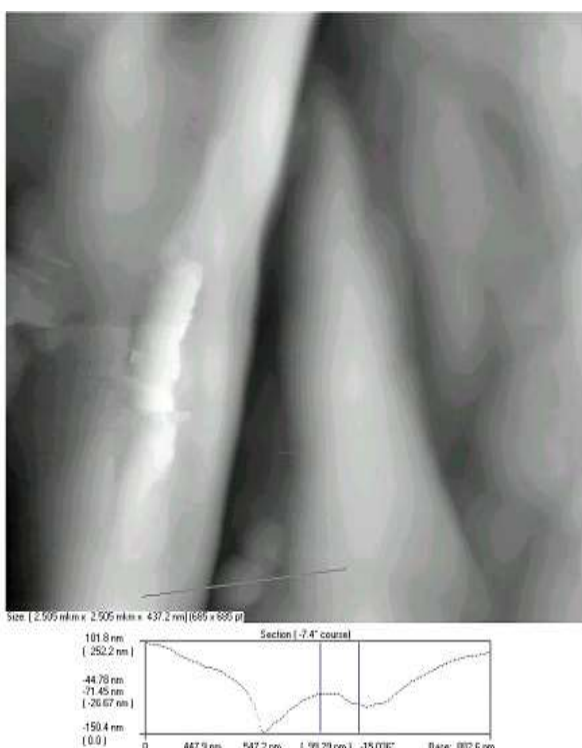


Рисунок 26 – Исходное волокно хлопчатника (2,505 × 2,505 мкм)

Поры размером 2÷4 нм характерны для зон между микрофибриллами, их доля составляет для рассматриваемых волокон (23÷26) % (Таблица 7). Межфибриллярных пор размером 4÷9 нм существенно больше у арамидных волокон – 32% по сравнению с хлопком – 14% (Таблица 7). Причем поры размером 7-9 нм обнаружены только у арамидных волокон (Таблица 7).

Поры в тканях – это пустоты в зонах межволоконистых сопряжений в нитях, а также в зонах сопряжения нитей основы и утка. Как видно ранее

полученных данных (Таблица 7, Таблица 8), размеры этих пор превосходит размеры пор волокон в 10÷150 раз. Именно по этой причине поровая система тканей была разделена на две группы. Кроме этого, в микронном диапазоне общий объем пор в 10-15 раз превышает объем пор нанометрового размера. Это соотношение позволяет количественно анализировать поровую систему тканей без учета объема пор волокон. Основная доля пор тканей имеет размер 0,025-0,45 мкм. Составляют эти поры около 76% у хлопчатобумажных тканей и около 82% у арамидных тканей. Пор же повышенного размера – (0,45-0,75) нм больше на 6% у хлопчатобумажных тканей. Наиболее вероятным фактором, обуславливающим повышенное содержание пор почти микронного размера в хлопчатобумажной ткани – это извитость волокон, достигающая 5-ти на одном миллиметре длины волокна.

В соответствии с литературными данными [110, 111, 112] максимальное значение коэрцитивной силы можно добиться, получив изолированно (в магнитном смысле) расположенные однодоменные частицы. Размер однодоменной частиц железа составляет около 20 нм. Из сопоставления этих данных с результатами (Таблица 7, Таблица 8), следует:

- поры в волокнах имеют недостаточный размер для размещения в них однодоменных частиц. Частицы же размером до 7 нм, т.е. равному размерам пор в волокнах, находятся в заблокированном или парамагнитном состояниях, они не могут обеспечить высококоэрцитивное состояние ткани;
- необходимо учитывать увеличение размера однодоменности частиц при механическом диспергировании их и появлении в них значительной по толщине дефектности поверхностной зоны [113]. Критический размер однодоменности наполнителя в этих условиях, по данным авторов [114, 115], составляет 100÷500 нм и более.
- поры в межволоконных и межниточных зонах настолько велики, что в них можно разместить несколько однодоменных частиц высококоэрцитивного материала;

- при формировании наноструктурированных частиц высококоэрцитивного материала в ткани необходимо решать две задачи: закрепления наночастиц этого материала размером $100 \div 500$ нм и более в зонах расположения пор размером $2 \div 7$ нм, имеющих в одиночных волокнах, или изолирования друг от друга частиц высококоэрцитивного материала в межволоконных и межниточных порах размером $25 \div 750$ нм.

3.2 Разработка композиций магнитного наполнителя для создания гибких магнитных материалов

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 были выбраны латексы акрилатных каучуков, а также водная дисперсия поливинилацетата, которая на сегодняшний день является наиболее доступным, крупнотоннажным и относительно дешевым продуктом. Выбор для проведения дальнейших исследований поливинилацетатной дисперсии, несмотря на недостатки, отмеченные ранее, был продиктован тем, что наполненные системы на ее основе характеризовались высокой агрегативной устойчивостью во времени, текучестью. В ходе дальнейших исследований, для отработки рецептурно-технологических параметров получения гибких магнитных материалов, были 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 [116].

Среди многочисленных латексных технологий, используемых в настоящее время, большой интерес представляют [117]: нанесение покрытий на основу или полуфабрикат, проклейка и пропитка волокнистых материалов.

В случае высоконаполненных систем, обеспечивающих получение материалов с требуемым комплексом свойств, наиболее приемлемым является технологический процесс покрытия тканей латексными композициями. При этом, как было выявлено в ходе экспериментальных работ, при составлении рецептур наполненных композитов, в качестве полимерных связующих целесообразно использовать латексы акрилатных каучуков, применяемые для изготовления адгезивов (клеев), так как они обладают наиболее высокой ферритоемкостью.

Как известно [118], акрилатные клеи удачно сочетают высокие адгезионные характеристики с отличной атмосферо- и повышенной водостойкостью, хорошими физико-механическими свойствами и термостабильностью. Практически все акрилатные дисперсии получают на основе сополимеров двух, трех и даже четырех сомономеров. Это связано с тем, что алкилметакрилаты образуют полимеры с низким модулем упругости, а при их сополимеризации можно получать сополимер с нужными свойствами. В качестве сомономера часто применяют полярные мономеры: акриловую и метакриловую кислоту, производные акриламидов и др. Это повышает морозостойкость латексов, их устойчивость к введению электролитов, и, что наиболее существенно для клеевых соединений, механическую прочность. Чем больше полярность функциональных групп полярного сомономера, тем выше физико-механические и адгезионные характеристики [119]. Это объясняется тем, что гидрофильные полярные группы на поверхности латексных частиц увеличивают толщину гидратных оболочек частиц, а это повышает их способность удерживать воду. В результате пленкообразование замедляется и создаются условия для более плотной упаковки латексных частиц.

Увеличение адгезионного взаимодействия с ростом полярности в зависимости от содержания полярного сомономера может иметь экстремальный характер, что связано с возрастанием остаточных напряжений вследствие увеличения межмолекулярного взаимодействия.

Большое значение имеет не только полярность функциональных групп, но и структура получаемой пленки и зависящая от нее скорость удаления воды. Наибольшее взаимодействие между полярными группами полимера реализуется при фибриллярной структуре. Такую структуру имеет пленка, полученная из дисперсии сополимера метилакрилата с метилакриламидом, которая за 35 суток поглощает 69% воды, в то время как водопоглощение пленки из полиметилакрилата за то же время составляет 133%.

Характер влияния функциональных групп на свойства пленок и клеевых соединений зависит от химического состава и жесткости основной цепи. Например, для дисперсий сополимера бутилакрилата и бутилметакрилата наибольшие значения остаточных напряжений и адгезионной прочности наблюдается при наличии в сополимере амидных групп, а когезионная прочность – при наличии карбоксильных. Это также обусловлено структурой пленок. неоднородная глобулярная структура и малая прочность отмечаются для сополимеров, содержащих амидные и нитрильные группы. Имеет значение также и концентрация полярных групп. Как следует из полученных данных (Таблица 9), с увеличением содержания метакриловой кислоты в акриловой дисперсии БМ-12 симбатно возрастают остаточные напряжения и адгезионная прочность, а при содержании 15% метакриловой кислоты происходит самопроизвольное разрушение покрытий.

Таблица 9 – Влияния содержания метакриловой кислоты (МАК) на свойства пленок из акрилатного латекса

Концентрация МАК, %	Прочность при растяжении МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Адгезионная прочность, МПа	Внутренние напряжения, МПа
4	3,0	700	1,0	0,25
6	4,5	520	1,6	0,30
8	7,5	400	2,0	0,35
10	9,0	350	3,0	0,40
12	8,2	ПО	4,5	0,5
15	—	—	8,0	0,7

Результаты проведенных экспериментальных исследований (Таблица 10, Таблица 11) показали, что использование в качестве полимерной основы магнитоуплотненных композиций акриловых латексов, обеспечивает получение пленочных покрытий, обладающих эластичностью и адгезионной прочностью к текстильным материалам.

Таблица 10 – Характеристика используемых акрилатных латексов

Шифр латекса	Массовая доля сухих веществ, %	Химический состав	рН среды	Вязкость по ВЗ-4, сек	Поверхностное натяжение, мН/м
1	50	Бутилакрилат (91,4%) Акрилонитрил (3,3%) Метакриловая кислота (5,3%)	5,5	20	39
2	48	Бутилакрилат (91,8%) Акрилонитрил (3,6%) Метакриловая кислота (4,6%)	5,5	18	39
3	49	Бутилакрилат (92,1%) Акрилонитрил (4,8%) Метакриловая кислота (3,1%)	5,5	20	38
4	40	Бутилакрилат (92,5%) Акрилонитрил (4,6%) Метакриловая кислота (2,5%)	6,3	18	38
5	40	Бутилакрилат (73,9%) Акрилонитрил (24,5%) Метакриловая кислота (2,5%)	7,5	20	38
6	38	Бутилакрилат (63%) Акрилонитрил (34%) Метакриловая кислота (3%)	7,0	20	37

Образцы латексов (Таблица 10, шифры 1-6), синтез которых осуществлялся методом радиационной эмульсионной полимеризации (РЭП), были предоставлены ГНЦ РФ «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» (г. Обнинск). Акриловая дисперсия «Лакротэн Э-52», представляющая собой продукт водной эмульсионной полимеризации (мет)акриловых мономеров, изготовлена в условиях ООО ПКФ «Оргхимпром» (г. Дзержинск).

На основании сравнительного анализа пленок, полученных из исследуемых латексов, выявлена зависимость влияния химического состава

сополимеров на свойства сформированных пленочных покрытий. Определение физико-механических показателей пленок производилось в соответствии с ГОСТ 12580-78 [120]. Показатель липкости пленок оценивали по ГОСТ 20477-86 [121]. Как следует из полученных данных (Таблица 11, Таблица 12), увеличение звеньев акрилонитрила в цепи полимера способствует снижению липкости пленок, повышению показателей их прочностных свойств.

Таблица 11 – Физико-химические показатели дисперсии «Лакротэн»

Наименование показателей	Норма по ТУ	
	Марка «А»	Марка «Б»
Внешний вид	Молочно-белая жидкость без видимого расслоения	
Массовая доля основного вещества, %	50-52	49-51
Значение показателя активности ионов водорода (рН), усл.ед.рН	4-6	4-6
Устойчивость к механическому перемешиванию (14000 об/мин., 5 мин.)	Отсутствие коагулюма	
Массовая доля остаточного мономера, %, не более	0,05	0,03
Прочность при отслаивании, г/см, не менее	–	500

Таблица 12 – Физико-механические свойства латексных пленок

№ п/п	Показатели свойств	Шифр латекса					
		1	2	3	4	5	6
1	Прочность при растяжении, МПа	1,1	1,05	0,75	1,4	3,66	8,64
2	Относительное удлинение при разрыве, %	783	750	800	653	453	280
3	Остаточное удлинение, %	25	35	50	24	24	19
4	Липкость, сек	163	171	145	142	–	–

Установлено, что наиболее высокой липкостью характеризуются пленки из латексов шифров 1, 2, 3, а также из акриловой дисперсии «Лакротэн Э-52».

Указанные латексы обладают хорошей смачиваемостью с магнитными порошками. Во всех случаях увеличение количественного содержания магнитных наполнителей способствует монотонному снижению липкости при одновременном повышении вязкостных свойств композитов. Согласно литературным данным, для достижения высоких магнитных характеристик эластомеров, необходимо вводить максимально возможное количество магнитных наполнителей. Для повышения агрегативной устойчивости и стабильности высоконаполненных латексных композитов, как на стадии их приготовления, так и переработки, использовались добавки ПАВ, защитных коллоидов, загущающих агентов и других модификаторов. Для достижения равномерного распределения магнитных наполнителей в полимерном связующем, предпочтительно использовать их в виде предварительно приготовленных смесей (паст) с добавками гидрофильных веществ, в частности глицерина, а также высокомолекулярных водорастворимых соединений, как метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза.

Дозировки компонентов, используемых для предварительной обработки порошков, подбирались экспериментальным путем и были подобраны оптимальные соотношения компонентов смеси магнитного наполнителя с различными добавками (Таблица 13, Таблица 14).

Таблица 13 – Рецепты предварительных смесей для приготовления латексных композитов

Наименование компонентов	Количество, масс. г.					
	16	26	36	46	56	66
Магнитный наполнитель	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Глицерин	50,0	25,0	—	—	—	—
Карбоксиметилцеллюлоза (5%-ый раствор)	—	—	50,0	—	—	—
Эмульгатор Е-30 (10%-й раствор)	—	—	—	25,0	—	—
Вода	—	25,0	—	—	—	—
Пластификатор (ДОФ)	—	—	—	—	50,0	25,0

Приготовление смесей магнитного наполнителя с добавками (Таблица 13) компонентов производилось путем смешивания их в различных пропорциях при комнатной температуре, после чего осуществлялось механическое перетирание полученных пастообразных продуктов в фарфоровой ступке в течение 15-20 мин. Как было выявлено по результатам оценки качества готовых смесей (паст), наилучший эффект достигается в случае составов, приготовленных с использованием добавок глицерина, который обладает хорошей смачивающей способностью в силу его гидрофильного характера, обеспечивая тем самым получение однородных маловязких паст с магнитными наполнителями.

Таблица 14 – Рецептуры композиций для покрытия тканей

Наименование ингредиентов	Дозировка, масс. г.			
Акриловая дисперсия «Лакротэн-Э52» (марка Б)	100,0	—	100,0	100,0
Латекс сополимера бутилакрилата, акрилонитрила, метакриловой кислоты	—	100,0	—	20,0
Акрилатный загуститель	5÷10	8,0	—	5,0
Раствор аммиака (25%)	2÷4	1÷3	2,0	2,0
Раствор ПАВ (10%)	0,3÷0,5	0,5÷0,7	—	0,4
Раствор карбоксиметилцеллюлозы (5%)	2÷5	—	—	—
Магнитный наполнитель	300÷500	200÷300	300÷400	300÷500

Установлено, что введение в поливинилацетатную дисперсию магнитного наполнителя в виде пасты с глицерином, оказывает пластифицирующее действие, увеличивает эластичность наполненных композитов, улучшает их переработку.

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 наполнителем ёмкими являются композиции на основе акриловой дисперсии «Лакротэн Э-52» марки Б.

3.3 Выводы

1. Определены характеристики поровой структуры волокнистой основы использован способ определения параметров поровой структуры по изменению влагосодержания волокнистой структуры в ходе увлажнения ее и сушки. Для аналитического описания процессов тепломассопереноса волокно было представлено в виде совокупности микрообъемов, в пределах которых параметры тепломассопереноса постоянны, а при переходе от одного микрообъема к другому они изменяются пропорционально влагосодержанию. Определено, что на первом этапе при формировании слоя процесс увлажнения описан уравнением Ленгмюра. Второй этап увлажнения обусловлен полимолекулярной адсорбцией, капиллярной конденсацией, а также диффузией и связан с различными механизмами взаимодействия молекул воды с волокнами, в т.ч. химическими.

2. Для формирования гибких магнитных материалов были исследованы различные клеевые композиции, являющиеся промежуточной фазой между наполнителем и волокнистой основой. По показателям технологичности, прочностным характеристикам получаемых композитов, в том числе их эластичности; формированию физико-химических связей между наполнителем, полимерным связующим и волокнистым материалом, которые обеспечивают целостность и функциональную пригодность композитов в условиях эксплуатации, например, при повышенных температурах, экологичности и экономичности наиболее приемлемыми оказались клеевые композиции на основе латексов «Лакротэн-Э52».

4 Разработка технологии изготовления образцов гибких магнитных материалов

4.1 Диспергирование магнитного наполнителя

Использована установка (Рисунок 29), в которой предусмотрено заполнение инертным газом рабочего пространства в зоне диспергирования материала (Рисунок 27). Привод узла диспергирования осуществлен от асинхронного электродвигателя через регулируемую клиноременную передачу. Максимальная скорость вращения мельницы достигает 10000 об/мин. Основным рабочим органом узла измельчения мельницы (Рисунок 28) является трехступенчатый корпус с жестко закрепленными отражательными плитами, внутри которого на вертикальном валу смонтирован трехступенчатый ротор с билами. Измельченный материал через загрузочный патрубок поступает в центр быстровращающегося ротора первой ступени. Под действием центробежных сил измельчаемый материал центрифугируется и измельчается на отражательных плитах.

Повторное измельчение материала происходит при соударении частиц с быстровращающимися билами ротора. Пройдя первую степень измельчения, где относительная скорость частиц равна 70 м/с, материал поступает на вторую ступень с относительной скоростью бил до 100 м/с, а затем на третью ступень, где относительная скорость рабочих бил достигает 160 м/с и более. Измельчаемый материал выходит через торцевой выходной патрубок, и далее отделяется от воздуха в циклоне-фильтре, а затем поступает в бункер готовой продукции.

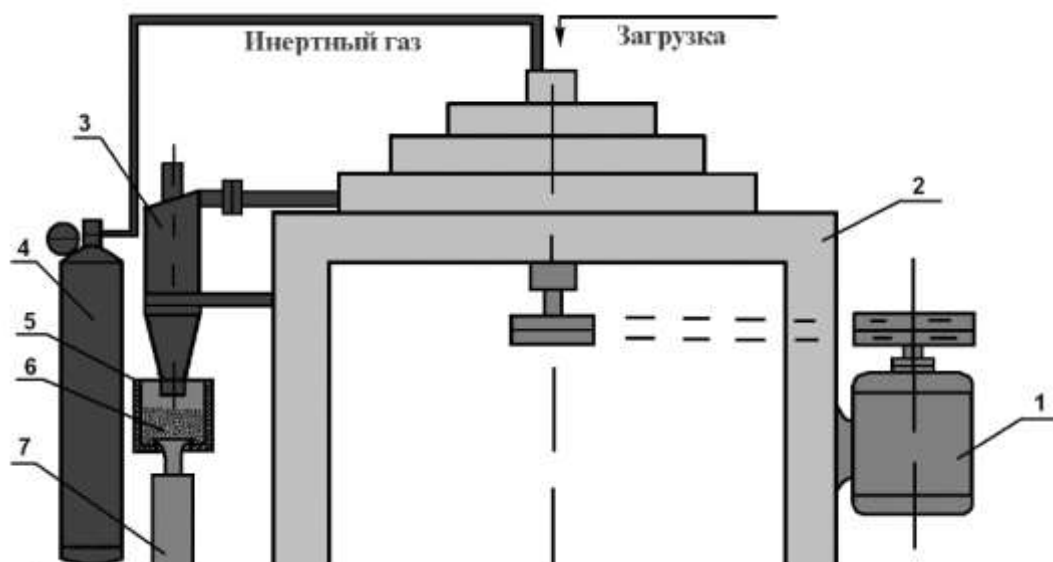


Рисунок 27 – Схема установки для получения порошков: 1 – Двигатель асинхронный; 2 – Мельница трехступенчатая; 3 – Циклон; 4 – Баллон инертным газом; 5 – Бункер приемный; 6 – Порошок диспергированный; 7 – Диспергатор ультразвуковой

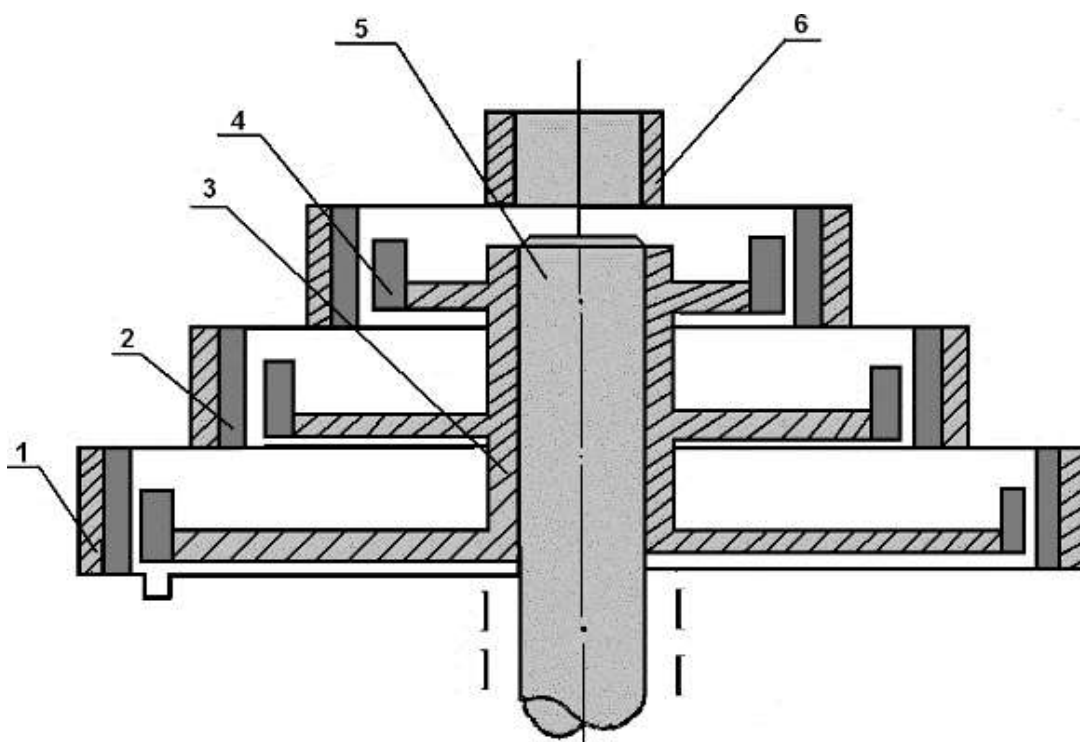


Рисунок 28 – Трехступенчатый узел измельчения: 1 – Многоступенчатый корпус; 2 – Отражательные плиты; 3 – Ступенчатый ротор; 4 – Било; 5 – Вал; 6 – Загрузочный патрубок

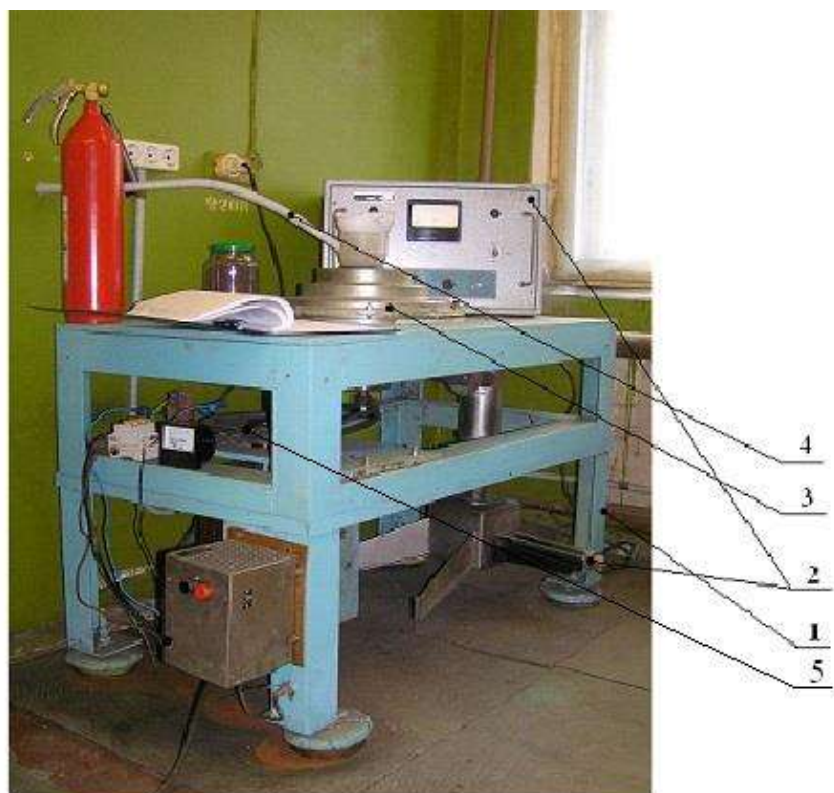


Рисунок 29 – Установка диспергирования магнитного наполнителя: 1 – Корпус установки; 2 – Ультразвуковой диспергатор; 3 – Мельница трехступенчатая; 4 – Шланг подвода инертного газа; 5 – Привод мельницы

Вторичное измельчение материала происходит за счет удара быстро вращающихся бил об отскочившие от поверхности отбойных планок осколки частиц, а также за счет взаимного соударения измельчаемых частиц.

Такая организация процесса помола позволяет получить на выходе измельчителя продукт из частиц необходимого размера. Суммарное время измельчения составляло 10 минут. После первого этапа диспергирования, полученный порошок микронного размера диспергировали на ультразвуковой установке для активации повторного процесса диспергирования в измельчителе. При измельчении высокоактивных порошков металла на втором этапе в загрузочную горловину мельницы параллельно с порошком подается инертный газ с расходом 1-2 л/с для предотвращения окисления и возгорания порошка при диспергировании. Размер частиц магнитного наполнителя после измельчения в течение 10 минут на первом этапе и 7 минут на втором составлял 5-770 нм. После измельчения порошка наблюдается

уменьшение магнитных свойств порошка магнитного наполнителя, что обусловлено аморфизацией материала. Размеры частиц после механического, а затем ультразвукового диспергирования были определены с использованием электронного и оптического микроскопов на выборке (Рисунок 30, Рисунок 31), состоящей из 500-600 частиц.

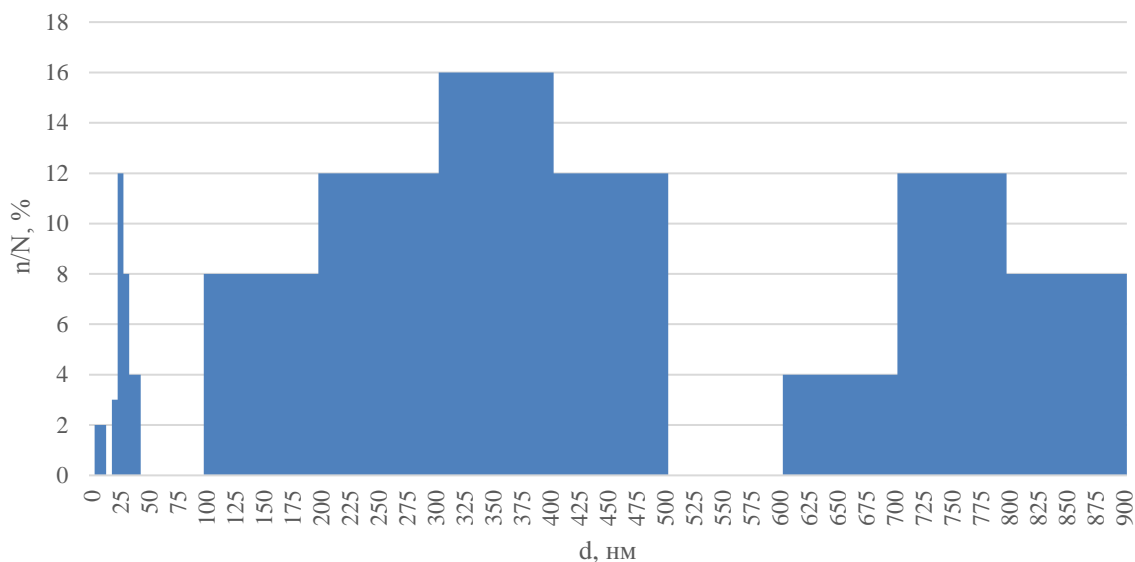


Рисунок 30 – Распределение частиц магнитного наполнителя по размерам после первого помола

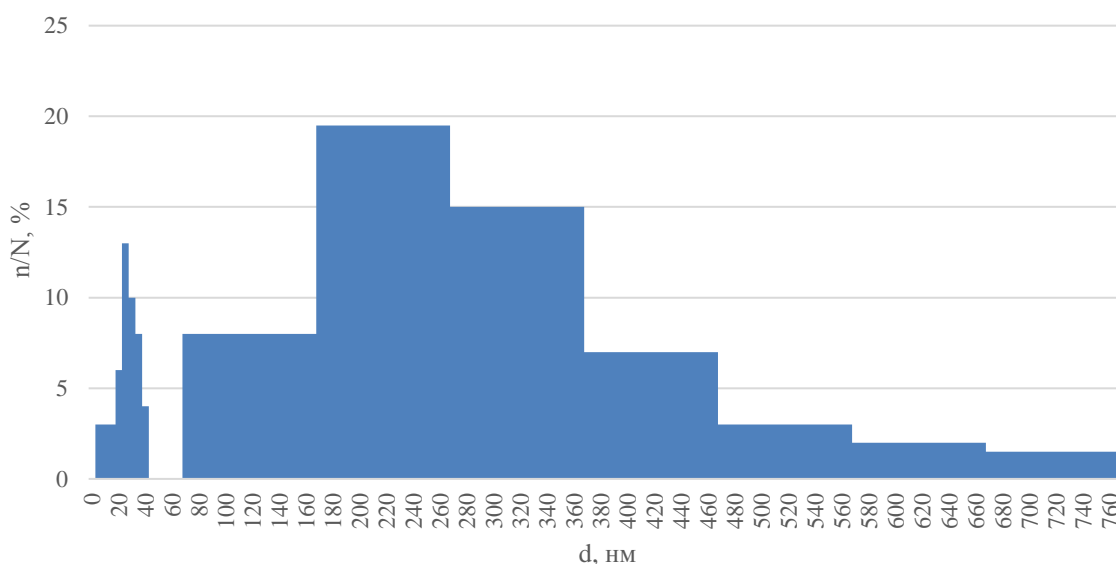


Рисунок 31 – Распределение частиц магнитного наполнителя по размерам после второго помола

4.2 Приготовление смеси латекс-наполнитель смешивания полимерного связующего с диспергированным магнитным наполнителем

Смеси готовили весовым методом. Сначала брали навеску латекса и добавляли к ней рассчитанную навеску наполнителя. Смесь тщательно перемешивали в течение 3-5 мин. Композицию приготавливали предварительным смешиванием в определенной пропорции наполнителей и клеевой основы с модифицирующими добавками (Таблица 15).

Таблица 15 – Количественное содержание компонентов смесей латекс-наполнитель

Количество латекса, масс.ч.	Количество наполнителя, масс.ч	Количество латекса, масс.ч	Количество наполнителя, масс.ч.
БАК-Р		Лакротен-52 с загустителем	
1	2	1	3
1	2,5	1	3,25
1	3	1	3,5
1	3,5	1	3,75
Лакрил-52		1	4
1	3	Лакротен-52 без загустителя	
1	3,2	1	3
1	3,5	1	3,5
1	3,75	1	4
1	4	1	5

Исходные характеристики полученной композиции улучшали диспергированием на УЗ-установке при различных режимах её работы. Для изучения влияние ультразвукового диспергирования на свойства полученных образцов использовали ультразвуковой диспергатор Vibra-Cell VC 750 Sonics и УЗ-установка подготовки наполнителя к смешиванию (Рисунок 32, Рисунок 33).



Рисунок 32 – Ультразвуковой диспергатор Vibra-Cell VC 750 Sonics



Рисунок 33 – УЗ-установка подготовки наполнителя к смешиванию: 1 – сетевой выключатель, 2 – сетевые предохранители, 3 – блок управления, 4 – блок механического вибратора с каналом-питателем порошка никеля, 5 – блок электромагнитного вибратора (ЭМВ) с каналом-питателем порошка порообразователя, 6 – отражатель, 7 – зона смешивания порошков, 8 – стакан ультразвукового смесителя, 9 – узел крепления ультразвукового излучателя, 10 – ультразвуковой излучатель.

Для выявления закономерностей формирования высококоэрцитивной структуры получаемого материала для сравнения были исследованы схожие по типу магнитные наполнители (Таблица 16).

Установлено, что использование ультразвукового диспергатора при смешении компонентов оказывает не существенное влияние на величину остаточной индукции (Таблица 16), при этом смесь латекса и наполнителя становится более однородной. В результате диспергирования увеличивается подвижность частиц наполнителя и повышается текучесть композиции.

Таблица 16 – Влияние диспергирования на полимер-магнитную композицию

Состав наполнителя	Соотношение латекса и наполнителя по массе	УЗ-диспергирования (5 мин)	Магнитная индукция на поверхности В (мТл)
SrO × 6 Fe ₂ O ₃	1:3	–	14
		+	16÷18
Смесь SrO × 6 Fe ₂ O ₃ (1 м.ч) – Nd ₂ Fe ₁₄ B (3 м.ч)	1:3	–	19
		+	23÷25
Nd ₂ Fe ₁₄ B	1:3	–	38
		+	40÷45

В подавляющем большинстве случаев наполнитель представляет собой полидисперсную систему, состоящую из частиц различной крупности. Разброс по размерам сильно изменяет физико-химические свойства материала. Поэтому, кроме средних величин, важно знать гранулометрический состав материала. В работе проведена оценка распределения по размерам частиц магнитного наполнителя в небольших количествах помещенного в клеевую основу (Рисунок 34) и представлена гистограмма распределения частиц магнитного наполнителя по размерам.

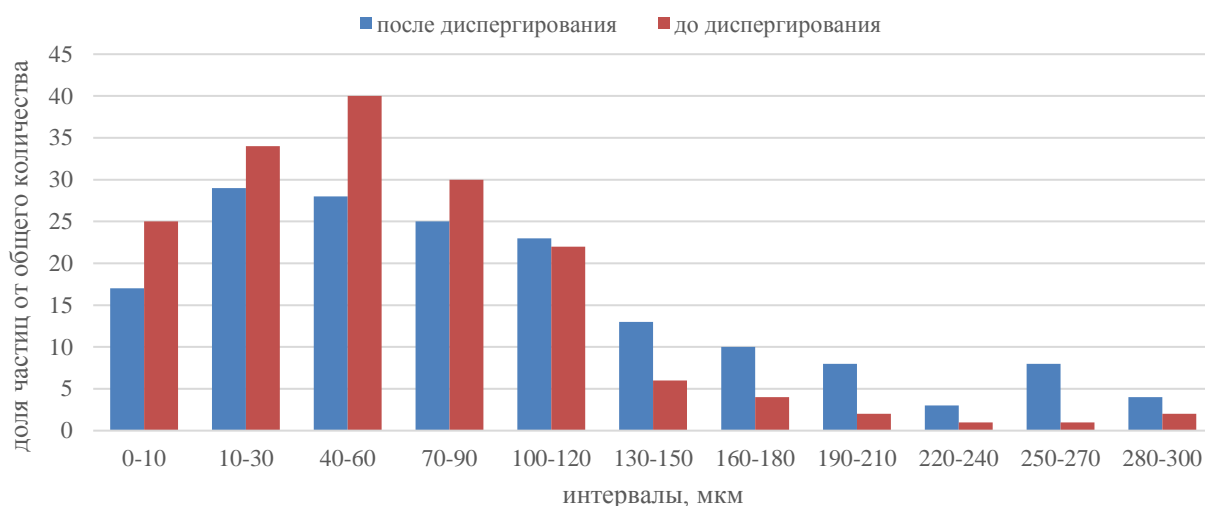


Рисунок 34 – Гистограмма распределения по размерам частиц порошка магнитного наполнителя до и после диспергирования в течение 5 минут

4.3 Насенсение смеси, намагничивание и сушка материала

Текстильную основу закрепляли на лабораторном столе при помощи специальных зажимов (Рисунок 35). Нанесение смеси на основу осуществляли при помощи специальных шаблонов и ножевой ракли, что обеспечивало получение одинаковых образцов для сравнения. Сверху на слой композита укладывался второй слой ткани, плотно прижимался.



Рисунок 35 – Установка прессования и полимеризации композита Lab Ecom

Из двух образцов с одинаковым соотношением латекс-наполнитель и текстильная основа, один подвергли намагничиванию, а второй нет. Образцы помещали в сушильный шкаф для сушки. Рекомендованную температуру сушки для латексных пленок 90 – 100 °С снизили до 60 °С, т.к. при высоких температурах происходит быстрое испарение воды из латекса, а в нашем случае, при достаточно толстых слоях композита быстрое испарение воды приводит к образованию пузырей, что разрушает образцы. Снижение температуры и увеличение времени сушки позволяет высушивать образцы равномерно без разрушения.

После сушки и охлаждения образцы помещали в магнитное поле таким образом, что на поверхности образовывались разные полюса, расстояние между которыми было в пределах 10 мм (Рисунок 36, Рисунок 37, Рисунок 38).

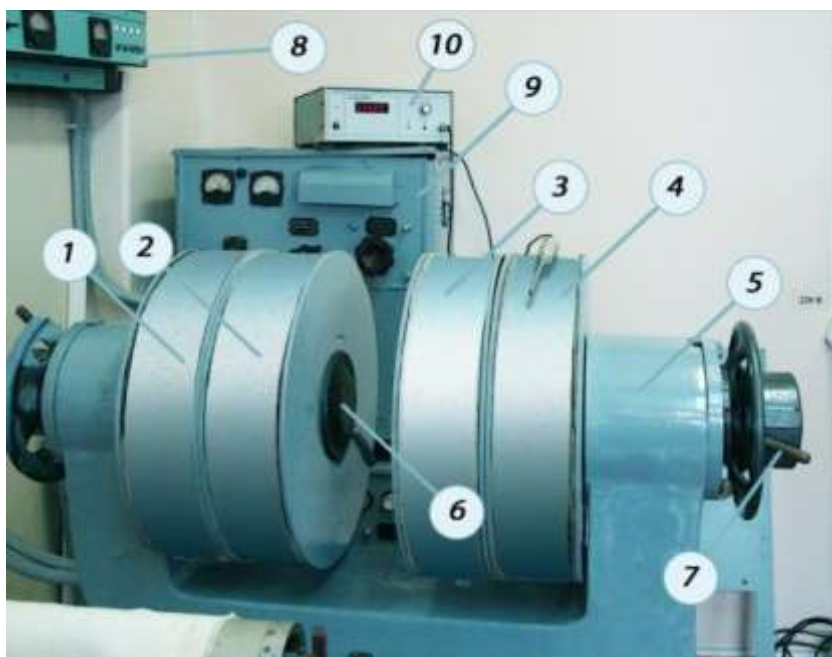


Рисунок 36 – Магнитная установка для текстурирования и намагничивания:
1,2,3,4 – катушки электромагнита; 5 – магнитопровод; 6 – индуктор; 7 – устройство сближения индукторов; 8 – блок управления электромагнита; 9 – регулируемый источник постоянного напряжения; 10 – тесламетр.

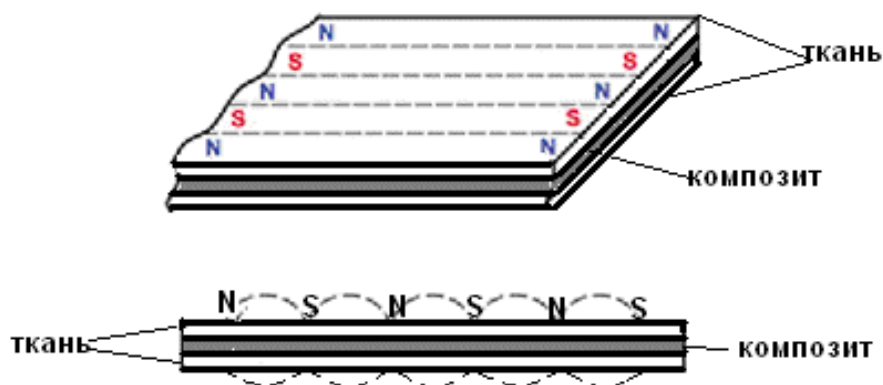


Рисунок 37 – Расположение магнитных полюсов на поверхности образцов

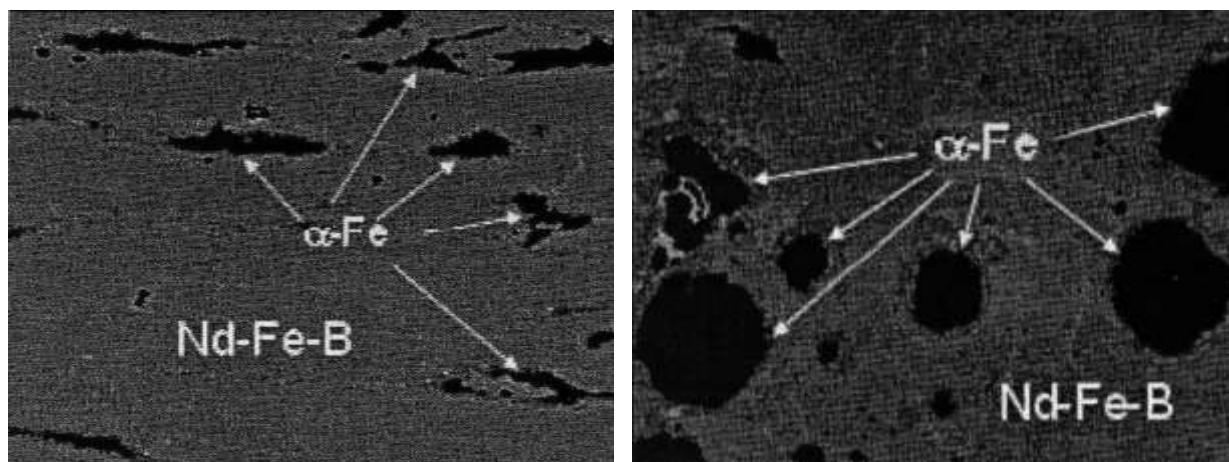


Рисунок 38 – Наноструктурные образования в магнитном материале системы Nd-Fe-B

Результаты полученных данных (Таблица 17) об измерениях величины остаточной индукции проводили с использованием теслометра РШ1-10. Количество наполнителя указано в расчете на сухой остаток полимера в латексе (сухой остаток 50%).

Таблица 17 – Величина остаточной индукции лабораторных образцов

	Количество наполнителя, масс%	Вид текстильной основы	Предвар. ориентация	Толщина слоя, мм	Остаточная индукция, мТл
латекс БАК-Р	80	байка/байка	–	0,4	5÷7
	83,3	байка/бязь	–	0,5	8÷10
	83,3	байка/бязь	+	0,5	13÷15
	83,3	бязь/бязь	+	0,5	14÷16
	85,7	бязь/бязь	+	0,5	16÷18
	87,5	бязь/бязь	+	образец разрушен	

клеевая композиция на основе латекса Лакрил-52	85,7	бязь/байка	–	0,8	12÷14
	85,7	бязь/байка	+	0,8	17÷19
	86,4	бязь/бязь	–	0,8	10÷13
	87,5	бязь/байка	–	0,7	11÷15
	87,5	бязь/байка	+	0,7	13÷20
	88,2	бязь/байка	–	0,8	15÷18
	88,2	бязь/байка	+	0,8	18÷23
	88,9	бязь/бязь	+	образец разрушен	
лакроден с загустителем	85,7	бязь/бязь	–	0,8	13÷17
	85,7	ситец/ситец	+	0,8	15÷17
	85,7	вискоза/вискоза	–	0,7	13÷16
	86,6	ситец/ситец	–	0,6	15÷17
	86,6	ситец/ситец	+	0,6	17÷19
	86,6	бязь/бязь	+	0,7	17÷19
	87,5	ситец/ситец	+	0,8	19÷21
	87,5	вискоза/вискоза	–	1,0	15÷17
	87,5	вискоза/вискоза	+	1,0	19÷23
	88,9	ситец/ситец	–	1,1	20÷23
	88,9	ситец/ситец	+	1,0	25÷28
	88,9	вискоза/вискоза	+	0,9	22÷27
	88,9	вискоза/вискоза	–	1,0	22÷26
	88,9	бязь/бязь	+	1,0	26÷29
клеевая композиция на основе Лакроден-Э-52 без загустителя	85,7	бязь/байка	–	1,0	10÷12
	87,5	бязь/байка	–	0,9	15÷16
	88,9	бязь/байка	+	1,2	18÷21
	90,9	бязь/бязь	образец разрушен		

Из результатов (Таблица 17) видно, что из всех перечисленных латексов наиболее приемлемым является клеевая композиция на основе Лакродена с загустителем. В отличие от бутилакрилатных латексов клеевые композиции характеризуются большей степенью наполняемости без сильной потери эластичности. Природа текстильной основы не влияет на магнитные свойства композита. Все используемые латексы обнаруживают хорошую адгезию к исследуемым тканям.

Определено, что величина магнитной индукции на поверхности образцов зависит от толщины слоя полимер-наполнитель и количественного содержания наполнителя в композите. Зависимость остаточной магнитной индукции от массовой доли магнитного наполнителя в изученных областях наполнения носит линейный характер (Рисунок 39).

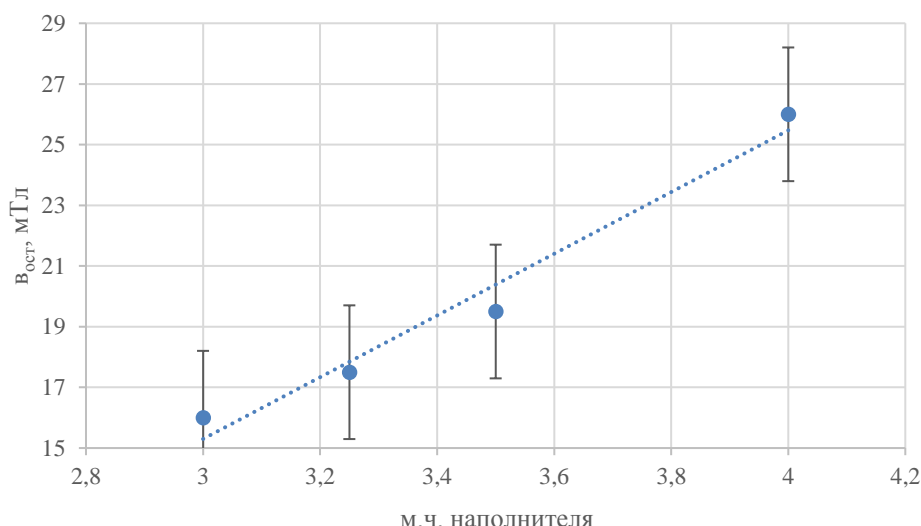


Рисунок 39 – Зависимость величины остаточной магнитной индукции от количества магнитного наполнителя в композите: ткань – ситец с использованием клеевой основы КМС

Следует отметить, что введение более 4 массовых частей наполнителя приводит к резкой потере эластичности образцов. Таким образом, исследованные латексы можно характеризовать «оптимальной степенью наполняемости», которая определяется таким количеством наполнителя, при котором наилучшим образом сочетаются величина остаточной магнитной индукции и эластичность образца.

Использование при смешении ультразвукового диспергатора (Рисунок 33) не оказывает существенного влияния (в пределах погрешности теслометра) на величину остаточной индукции, однако смесь полимера и наполнителя становится более однородной. Анализ экспериментальных данных показывает, что применение предварительной ориентации частиц порошка (намагничивание образца в сыром виде) повышает значение остаточной индукции в среднем на 5 мТл.

4.4 Изучение свойств гибких магнитных материалов на волокнистой основе

4.4.1 Характеристика поля, создаваемого у его поверхности

Магнитное поле создавали с помощью электромагнита, катушки которого были подключены через блок управления независимо друг от друга, создавая разные по мощности магнитные поля (Рисунок 36). Для измерения величины магнитного поля использовался измеритель магнитной индукции РШ-1-10. Были измерены значения магнитной индукции на поверхности образцов после различных режимов обработки их в магнитном поле. Получены значения магнитной индукции (Таблица 18), исследованные на поверхности образцов толщиной 1 мм при различных содержаниях компонентов с предварительным намагничиванием образцов в течение 3 мин.

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.

Таблица 18 – Магнитная индукция на поверхности образцов с различным содержанием компонентов

Магнитный наполнитель	Клеевая основа, мл	B, мТл	Соотношение латекса и наполнителя по массе
— 12,7 25,4	25 25 25	9 12 14	1:2
— 25,4 50,8	25 25 25	14 23 31	1:3
— 38,1 76,2	25 25 25	18 32 42	1:4
— 50,8 101,6	25 25 25	23 33 45	1:5 Образец теряет гибкость, крошится

При объемном содержании магнитного наполнителя в полимере 75% обеспечена индукция на поверхности образца 18 мТл. Экспериментально было обнаружено, что величина магнитной индукции на поверхности образца зависит от времени действия магнитного поля. Известно, что состояние магнитного материала, связанного с гистерезисом, зависит от его предыстории и не зависит от времени, а зависимость намагниченности от времени действия поля называют магнитной вязкостью. Вследствие магнитной вязкости намагниченность устанавливается после изменения напряженности магнитного поля через время 1×10^{-9} с до десятков минут и даже часов.

В зависимости от структуры ферромагнетика, условий его намагничивания, температуры, магнитная вязкость может вызываться различными причинами. При изменении напряжённости поля в интервале значений, близких к коэрцитивной силе, где изменение намагниченности обычно осуществляется необратимым смещением границ между доменами, вязкостный эффект в проводниках вызывается в основном вихревыми микротоками. Эти токи возникают при изменениях поля, связанных с перемагничиванием доменов. Время установления магнитного состояния в этом случае пропорционально дифференциальной магнитной восприимчивости и для чистых ферромагнитных металлов (Co, Ni и другие) обратно пропорционально абсолютной температуре.

Другой тип магнитной вязкости обусловлен примесями, снижающими свободную энергию междоменных границ. Перемещающиеся вследствие изменения поля доменные границы задерживаются в местах концентрации атомов примеси, и процесс намагничивания прекращается. Со временем, после диффузии атомов примеси в другие места, границы доменов получают возможность двигаться дальше, намагничивание продолжается.

В высококоэрцитивных сплавах и некоторых других ферромагнетиках наблюдается так называемая сверхвязкость, для которой время магнитной релаксации составляет несколько минут и более. Этот тип магнитной вязкости связан с флуктуациями энергии, преимущественно тепловыми.

Флуктуации вызывают перемагничивание доменов, которые при изменении поля получили недостаточно энергии, чтобы сразу перемагнититься.

Диффузионные и флуктуационные процессы существенно зависят от температуры, поэтому магнитная вязкость 2-го и 3-го типов характеризуется сильной температурной зависимостью: с понижением температуры магнитной вязкости возрастает. Четвёртый тип магнитной вязкости характерный главным образом для ферритов, обусловлен диффузией электронов между ионами 2-валентного и 3-валентного железа. Этот процесс эквивалентен диффузии самих ионов, но осуществляется значительно легче, поэтому магнитная вязкость ферритов обычно невелика. В сильных магнитных полях действие магнитной вязкости незначительно. Часто в ферромагнетиках одновременно проявляются несколько типов магнитной вязкости, что затрудняет анализ явления.

С целью выявления зависимости получаемых значений индукции магнитного поля, намагничивание проводилось двумя способами:

- в одну стадию: сначала подготавливалась композиция, состоящая из клеевой основы и наполнителя в соотношении 1:3, состав с помощью ракельного устройства (или с помощью шаблонов) наносился на ткань слоем в 1 мм, затем образцы высушивались в сушильном шкафу и намагничивались в магнитном поле с индукцией 1,3 Тл в течение определенного времени;
- в две стадии: подготовленную композицию наносили на ткань, которую подвергали предварительному намагничиванию в течение 5 с – 30 с, затем образцы высушивали и подвергали вторичному намагничиванию в течении 5 с – 5 мин.

В работе приведены графики (Рисунок 40) зависимости индукции от предварительного намагничивания образцов с одинаковой клеевой основой и разными наполнителями. Время намагничивания высушенных образцов – 3 мин.

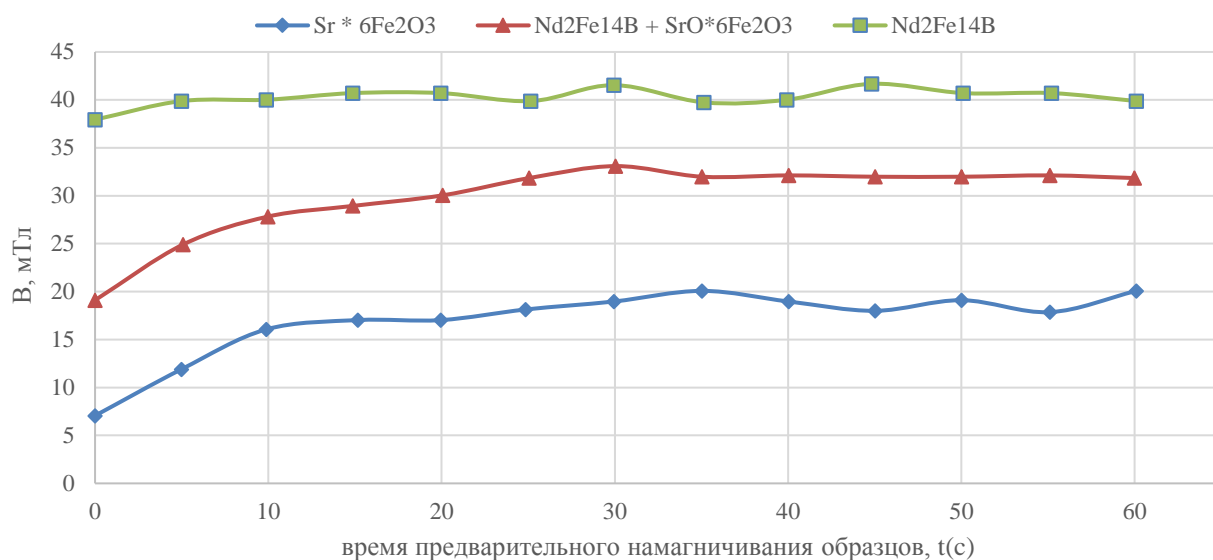


Рисунок 40 – Зависимость магнитной индукции от времени предварительного намагничивания

Без предварительного намагничивания образцов значения магнитной индукции на образце получаются ниже в среднем, на 5 мТл для $Nd_2Fe_{14}B$. Предварительное намагничивание более 30 с приводило к перемещению полимера, толщина образца менялась и возникало неоднородное распределение частиц наполнителя, что в конечном счете приводило к существенно отличию значений индукции на поверхности (от 5 до 40 мТл), при этом ухудшались механические и эксплуатационные свойства.

Полученные временные зависимости магнитных свойств материалов без предварительного намагничивания и с предварительным намагничиванием для материалов с разным содержанием наполнителей приведены далее (Рисунок 41).

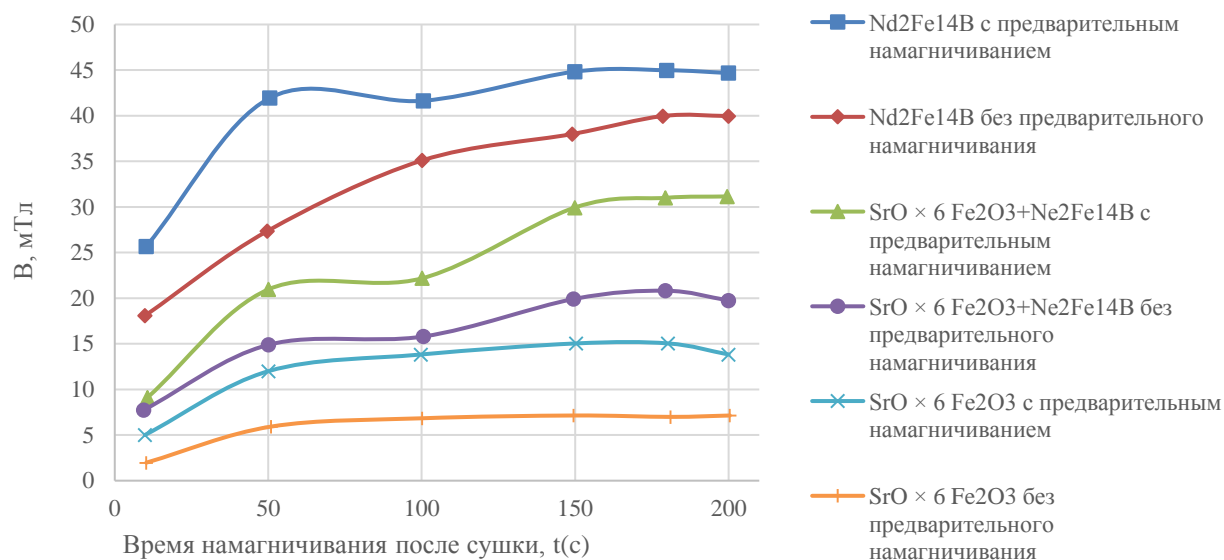


Рисунок 41 – Зависимость магнитной индукции от времени намагничивания

Как видно из графиков, величина магнитной индукции на образцах зависит от времени намагничивания, что объясняется одновременным появлением нескольких типов магнитной вязкости. Контроль магнитной индукции на поверхности образцов и на высоте 0,5 см от поверхности проводился с помощью измерителя магнитной индукции РШ 1-10.

В работе приведены графики (Рисунок 42) зависимости индукции на поверхности и над поверхностью ткани полученной при соотношении клеевой основы и наполнителя 1:3, индукции внешнего магнитного поля 1,3Тл, величины зазора ракля 1 мм, времени предварительного намагничивания 30 с, времени намагничивания после сушки 3 мин.



Рисунок 42 – Измерение магнитной индукции поля над тканью вдоль образца

Величина магнитной индукции наполненных полимерных композитов на тканевой основе зависит как от степени наполнения, так и от ориентации частиц в объеме изделия. Поэтому выбор технологических режимов при изготовлении такого рода изделия оказывает существенное влияние на их эксплуатационные свойства.

4.4.2 Механизмы влияния наполнителей на свойства гибких магнитных материалов

Введение дисперсных наполнителей в полимеры приводит к существенным изменениям их физико-химических и механических свойств (Рисунок 43). Существенные отличия свойств композиционных материалов от свойств исходных полимеров обусловлены большой поверхностной энергией твердых тел, особенно большой удельной поверхностью дисперсных наполнителей, а также наличием на них активных центров.

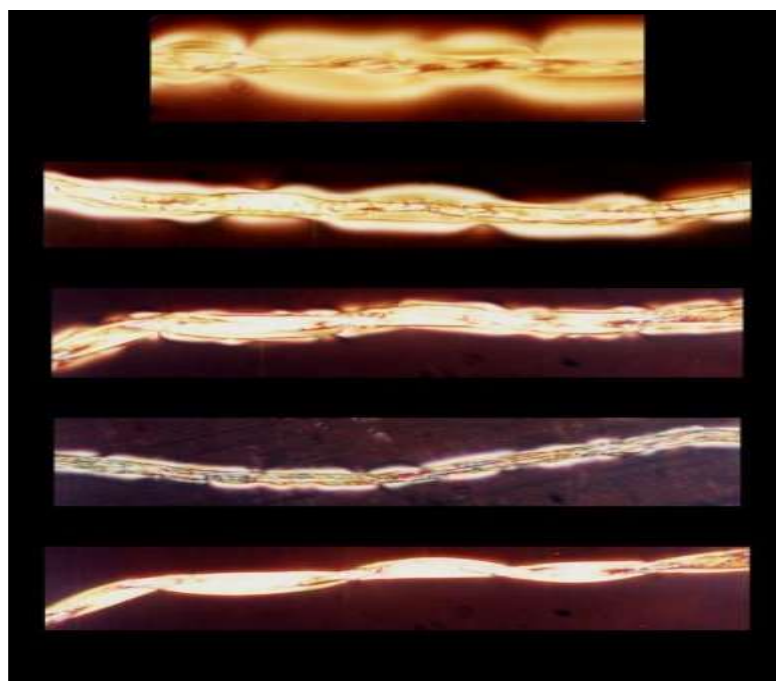


Рисунок 43 – Особенности энергетического состояния волокон исходных и после введения наполнителя

С точки зрения химии поверхности частиц наполнителей, основное значение имеет их свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение), определяющая адгезионные характеристики поверхности и ее смачиваемость. Большое значение имеет также наличие на поверхности тех или иных функциональных групп и их реакционная способность, т.е. возможность вступать в химическое взаимодействие с компонентами связующего или модификаторами поверхности. Введение наполнителей в полимеры приводит к появлению широкого спектра взаимодействий (от слабых физических до химических), возникающих на границе раздела полимер-наполнитель.

Природа этих взаимодействий в значительной мере зависит от химии поверхности наполнителей [122]. Поэтому свойства наполненных композиций зависят во многом от природы наполнителя, размера и формы его частиц, характера и величины адгезионных сил, возникающих между наполнителем и связующим, а также от адсорбционной активности наполнителя, т.е. толщины и характера граничного слоя полимера, связанного с поверхностью наполнителя.

Общепризнанной теории усиления полимеров наполнителями, позволяющей математически описать изменение свойств полимера с изменением степени наполнения, пока не разработано. К одной из основных причин усиливающего действия наполнителя относится ориентирующее влияние активных центров на поверхности его частиц на макромолекулы, приводящее к ограничению их подвижности и образованию в силовом поле вокруг частиц тонких адсорбционных слоев и упорядоченных надмолекулярных структур. Вследствие этого наполнение полимеров сопровождается уменьшением числа возможных конформаций макромолекул в этих слоях, возрастанием средних времен релаксации, расширением релаксационных спектров, повышением температур стеклования, плотности упаковки молекул, изменением условий кристаллизации.

Изменения свойств полимеров при их адсорбции на поверхности наполнителя столь значительны, что наполненный полимер рассматривают как трехкомпонентную систему: полимерная матрица; адсорбированный на поверхности наполнителя полимер, образующий граничный слой с измененными свойствами и наполнитель.

В наполненной системе образовавшиеся связи полимер-наполнитель при деформации разрушаются и вновь восстанавливаются в новом положении, в результате чего происходит выравнивание местных перенапряжений, т.е. усиление полимера. Дополнительный вклад в упрочнение вносит повышенный механический гистерезис, обусловленный снижением подвижности макромолекул у поверхности наполнителя и разрушением связей полимер-наполнитель. Вследствие повышенного гистерезиса степень релаксации напряжений в наполненных полимерах больше, чем в ненаполненных, например, в вершине распространяющейся трещины.

Рассмотренные выше факторы относятся главным образом к усилению эластомеров, т.е. полимеров с гибкими макромолекулами. Упрочнение жесткоцепных полимеров обусловлено в основном не ориентирующим действием наполнителя, а изменением напряженно-деформационного

состояния в устье растущих трещин.

Введение наполнителей способствует реализации в полимере дополнительных видов потерь энергии механических колебаний на границе раздела фаз и в агрегатах частиц наполнителя (Рисунок 44). На примере бутадиеннитрильного каучука, содержащего наполнители различных типов, было показано, что инертный наполнитель существенно изменяет только уровень механических потерь, в то время как активный наполнитель заметно влияет на весь комплекс динамических свойств, включая температуру α – перехода.

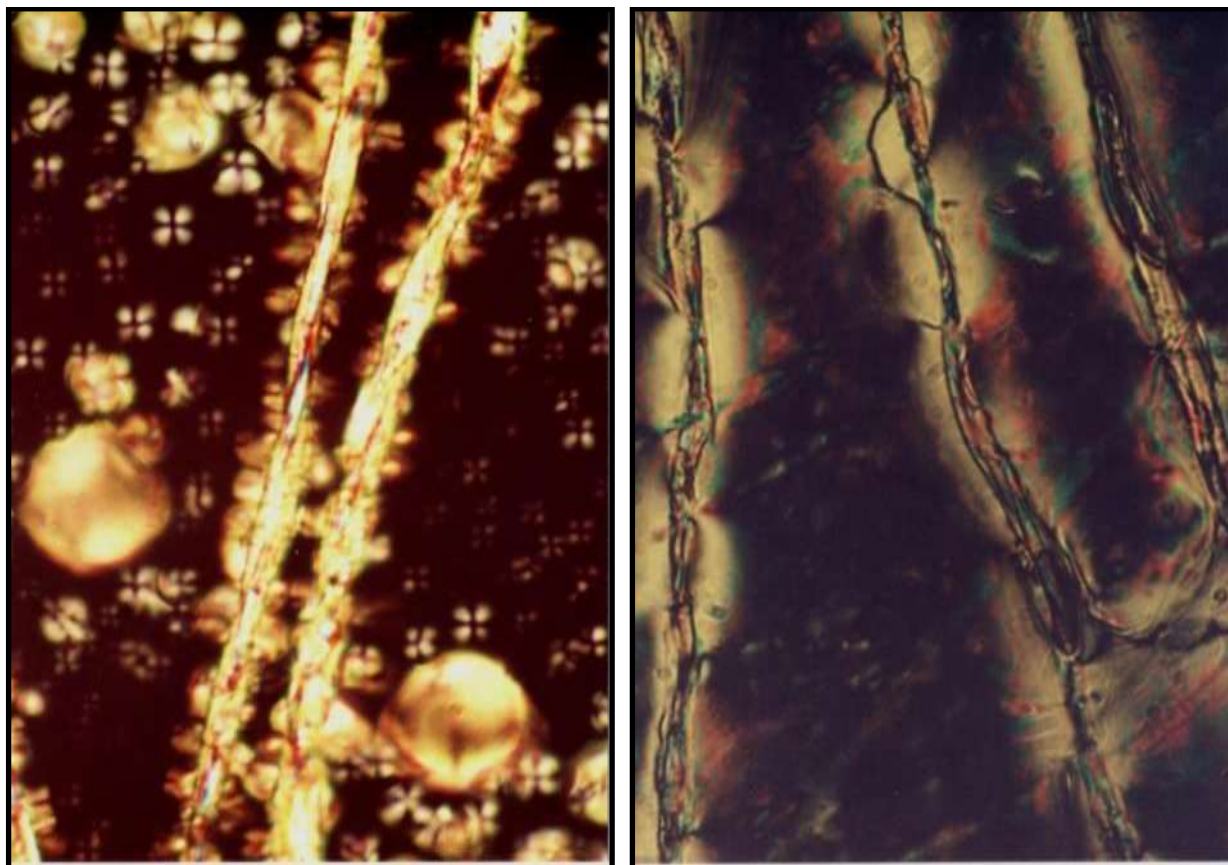


Рисунок 44 – Взаимодействие волокон с наполнителем

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что введение активных наполнителей способствует ограничению сегментальной подвижности макромолекул вследствие перехода некоторой части цепей в граничные слои, с другой стороны, значительное ограничение подвижности

адсорбционно связанных макромолекул (при определенных концентрациях наполнителя) не позволяет реализовать упорядоченное их расположение в граничном слое и в областях, близких к граничному слою, что способствует увеличению их дефектности.

Повышение модуля упругости с увеличением концентрации наполнителя связывают с увеличением доли полимера, находящегося в виде очень тонких пленок между частицами наполнителя. В таких пленках полимер подвержен всестороннему деформированию, а так как модуль всестороннего сжатия много выше линейного модуля упругости, то повышение доли полимера, находящегося в таких прослойках, обуславливает повышение модуля наполненной системы.

Введение неактивных наполнителей в полимер сопровождается повышением его термической стабильности, как правило, за счет двух основных факторов: снижения тепловой подвижности полимерных цепей (влияние кинетической активности наполнителя) и более высокой теплопроводности минеральных частиц. Термоокислительная стабильность наполненного полимера может увеличиваться при условии, что на поверхности наполнителя нет сорбированного кислорода. В реальных полимерных системах, приготовленных в стандартных условиях в воздушной или водной средах, на поверхности наполнителей имеются сорбированные кислород и вода, которые снижают термоокислительную и термическую стабильность полимера, находящегося в граничном слое. При введении в полимеры дисперсных металлов (Рисунок 45), не взаимодействующих химически с макромолекулами, при повышении температуры возможны процессы химического взаимодействия с образованием поверхностных соединений, обладающих повышенной или пониженной термической стабильностью по сравнению с ненаполненным полимером.



Рисунок 45 – Фрагмент магнитной вставки, изготовленной из опытного образца магнитных волокнистых наноматериалов

Однако термостабильность наполненного полимера, как правило, выше за счет снижения кинетической подвижности полимерных цепей, химически связанных с поверхностью. Термоокислительная стабильность полимеров, наполненных дисперсными металлами, как правило, выше, чем ненаполненных вследствие того, что скорость окисления металлов больше, чем полимера, в результате гибели пероксидных и гидропероксидных радикалов на твердой поверхности металлов.

Повышение термической стабильности полимеров, наполненных химически активными наполнителями, возможно при образовании термически стабильных химических связей полимера с поверхностью наполнителя, причем термическая стабильность этих связей должна быть такая же или выше прочности связей в макромолекуле полимера. Образование поперечных связей и пространственной сетки полимера, в узлах которой находятся частицы наполнителя, должно приводить к повышению термостабильности полимера. Термостабильность полимера повышается, когда химически активный наполнитель способствует распаду термически

неустойчивых групп, имеющих в исходном полимере, с образованием более термостабильных связей в самом полимере или с поверхностью наполнителя.

4.4.3 Физико-химические свойства магнитных композитов на волокнистой основе

Термоокислительную деструкцию полимерных материалов исследовали в динамических условиях методом термогравиметрического анализа с использованием электронных микровесов. Скорость нагрева образцов составляла 10°C/мин.

Модуль деформирования и механические потери определяли методом вынужденных резонансных изгибных колебаний консольно-закрепленного образца (Рисунок 46).



Рисунок 46 – Универсальная испытательная машина AG-20kNX (определение динамического модуля)

В ходе экспериментальных работ изучено влияние содержания магнитного наполнителя на вязкоупругие свойства материалов, полученных на основе сополимерных акрилатных и поливинилацетатного латексов.

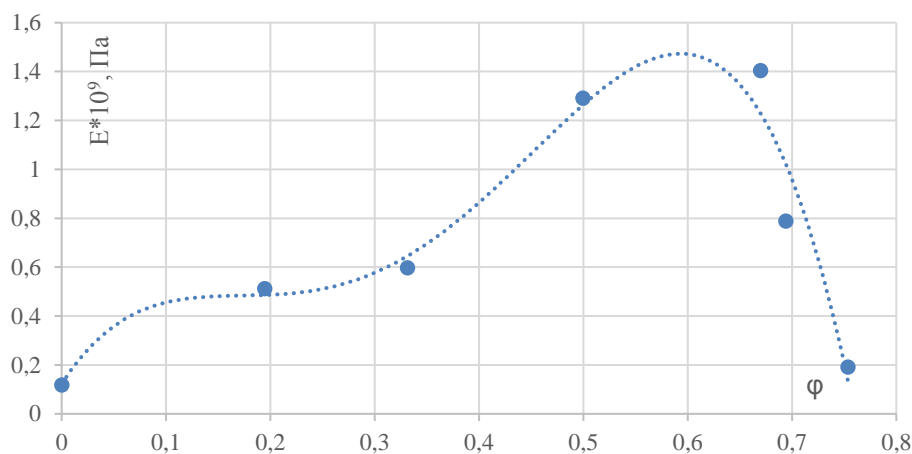


Рисунок 47 – Зависимость модуля деформации композита: Лакротэн–Э52Б–магнитного наполнителя от объемной доли наполнителя

На Рисунок 47 показана, типичная для композита с магнитным наполнителем кривая изменения модуля деформирования от доли наполнителя в магнитном композите, получаемого на основе Лакротэн–Э52Б. Как видно из данных (Рисунок 47), с увеличением доли наполнителя до 0,6 объемных долей наблюдается экспоненциальный рост модуля деформации композита. Выявленный факт свидетельствует о высокой активности магнитного наполнителя как наполнителя данной полимерной системы. Адгезию между наполнителем и полиакрилатной матрицей можно объяснить ионизацией карбоксильных групп в таких полимерах, с одной стороны, которая приводит к образованию отрицательного заряда по всей длине макромолекул, и, с другой стороны, наличием положительного заряда на частицах магнитного наполнителя.

Реализация прочного адгезионного взаимодействия между магнитным наполнителем и полимерным связующим, Лакротэном–Э52Б, в частности, обуславливает существенное изменение физико-химических свойств полимерной матрицы. Образование поперечных связей и пространственной сетки полимера, в узлах которой находятся частицы наполнителя, существенно сказывается на термостабильности полимера.

В результате проведенного термогравиметрического исследования полимерных связующих выявлено (Рисунок 48), что изменение массы

образцов в процессе нагрева в динамическом режиме происходит в несколько стадий.

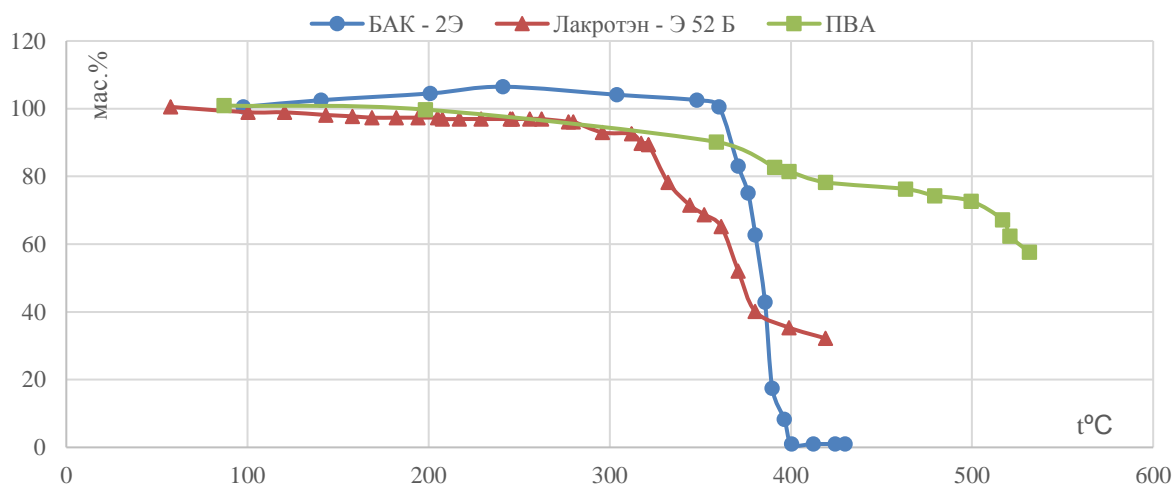


Рисунок 48 – Термогравиметрические кривые связующих полимерных композиций

Как видно (Рисунок 48) термогравиметрические кривые в области температур до 250° у поливинилацетата (ПВА) и Лакротэна – Э52 практически совпадают, а у БАК-2Э кривая расположена по оси выше примерно на 7%. В случае ПВА и Лакротэна наблюдается незначительное и монотонное снижение массы, а у БАК-2Э – незначительный рост, в случае ПВА и Лакротэн-Э52 происходит удаление сорбционно связанной воды.

Увеличение массы у БАК-2Э в диапазоне температур 100-230°C связано, с процессом окисления полимера. Объясняется такое поведение наличием в составе сополимера акрилонитрильных звеньев, которые способны при нагревании в воздушной среде окисляться с образованием N-оксидов полииминового типа. При нагреве БАК-2Э до температур, превышающих 300°C наблюдается резкое снижение массы образца, связанное с деструкцией полимера.

Важнейшими функциональными характеристиками гибких магнитных материалов, являются характеристики их магнитных свойств. Кроме этого, характеристики прочности образцов позволяют судить о виде и уровне

взаимодействия компонентов, входящих в состав ткани (Рисунок 49, Рисунок 50).



Рисунок 49 – Установка для определения прочностных свойств одиночных волокон и нитей (LS1)

В работе были определены (Таблица 19): коэрцитивная сила – H_c , остаточная магнитная индукция – B_r и максимальное значение энергетического произведения – $(BH_c)_{max}$ ткани, а также индукция магнитного поля, создаваемого тканью около ее поверхности – B ; удельное поверхностное электросопротивление ткани – ρ_s ; модуль деформирования – E_g , напряжение разрушения – δ_p и деформация перед разрушением – ε . Методики определения указанных характеристик магнитных, резистометрических, а также прочностных свойств [123, 124, 125].

Таблица 19 – Характеристики функциональных и прочностных свойств опытных образцов магнитной наноструктурированной арамидной ткани*.

№ 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 · 10 ⁻¹⁰ /8,7	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 · 10 ⁻¹⁰ /7,2	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 · 10 ⁻¹⁰ /7,4	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 · 10 ⁻¹⁰ /6,8	2,1	1,20	1,2

* Числитель – среднее значение величины, знаменатель коэффициент вариации, по результатам пяти измерений.

** В Таблице приведено отношение измеренной величины к значению этой величины для исходной ткани.

Из полученных данных (Таблица 19) видно, массовое содержание магнитного компонента в образце существенно больше при использовании метода иммобилизации в сравнении с методом импрегнирования. С точки же зрения технологичности метод импрегнирования более технологичен, т.к. реализовать многократное погружение образца в раствор экстрактов с подсушиванием ее между процессами погружения в производственных условиях легче, по сравнению с ракульным нанесением композиции на ткань с последующей ее полимеризацией.

Пониженное значение коэрцитивной силы при использовании метода импрегнирования (Таблица 19) может свидетельствовать о незавершенности процесса ферритизации при реализации данного метода изготовления наноструктурированной магнитной ткани. Аналогичные соотношения, при использовании указанных выше методов, наблюдаются в значениях остаточной магнитной индукции и максимальной величины энергетического произведения $(BH)_{\max}$ (Таблица 19).

Более существенное влияния на значение характеристик, магнитных свойств тканей оказывает процесс текстурирование частиц магнитного материала: более чем на 20% возрастает остаточная индукция, на 40% – максимальное значение энергетического произведения $(BH)_{\max}$. Наиболее значительный рост $(BH)_{\max}$ видимо обусловлен не только увеличением значений B_r и H_c , но и изменением процесса перемагничивания магнитной фазы. Индукция магнитного поля, создаваемого гибким магнитным материалом около его поверхности, при использовании иммобилизационного метода превышает значение этой величины при использовании метода импрегнирования по причине более высокого содержания (по массе) магнитного компонента в ткани при реализации метода иммобилизации (Таблица 19).



Рисунок 50 – Установка для определения фрикционных свойств опытных образцов волокнистых магнитных материалов (ASTM D1894, MXD-01A)

Повышенные, в случае использования метода импрегнирования, по сравнению с методом иммобилизации, характеристики прочности, особенно модуля деформирования, а также более высокое значение деформации образцов перед их разрушением свидетельствуют о возникновении более прочных связей между магнитной фазой и волокнистым материалом. В целом характеристики функциональных и прочностно-деформированных свойств, полученных опытных образцов магнитных наноструктурированных тканей, соответствуют требованиям, предъявляемым к их условиям эксплуатации и назначению [126].

4.5 Выводы

1. В качестве высококоэрцитивного наполнителя в волокнистую основу выбран $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (высокая коэрцитивная сила и, при этом, приемлемая стоимость: по сравнению с аналогичными материалами).

2. В качестве волокнистой основы магнитных тканей выбраны хлопчатобумажная ткань (площадь капилляров и пор в них достигает более 100 м^2 на 1 г волокна), которой характерна биосовместимость с организмом человека и низкая цена, а также арамидная, отличающаяся повышенными термостойкостью и огнестойкостью.

3. Для аналитического описания процессов тепломассопереноса волокно было представлено в виде совокупности микрообъемов, в пределах которых параметры тепломассопереноса постоянны, а при переходе от одного микрообъема к другому они изменяются пропорционально влагосодержанию. Определено, что в волокнах размеры пор находятся в пределах $3 \div 90$ нм и обусловлены они различными видами движений функциональных групп как внутри молекул, так и в межмолекулярных зонах. В случае же получения наночастиц механическим диспергированием критический размер однодоменности может достигать $100 \div 500$ нм.

4. Предложены технологические принципы формирования магнитной ткани с механически диспергированным до наноразмеров магнитного наполнителя.

5. Проведены опытно-промышленные испытания получения магнитотвердых материалов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в ПАО НПО «Магнетон» (г. Владимир).

Общие выводы по работе

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 B_r – 0,24-0,31 Тл и энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ – 14,8-18,9 Дж/м³, что превышает по свойствам аналогичные магнитопласты (с наполнением $SmCo_5$, $SrO \times 6Fe_2O_3$ и другие).

Результаты работы внедрены в разработку серийно изготавливаемых образцов:

– 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 электромагнитных;

– высококоэрцитивная магнитная ткань на основе арамидной волокнистой основы (ТИ № 9026701.121.00.00014), используемой для изготовления костюма, обеспечивающего защитное противодействие внешним тепловым и электромагнитным излучениям;

– актом 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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Robert U. Ayres, Laura Talens Peiró, "Material efficiency: Rare and critical metals," *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Том 371, Выпуск 1986, январь 2013. — с. 1-21.
2. Nakamura, H., Hirota, K., Shimaо, M., Minowa, T., Honshima, M., "Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets," *IEEE Transactions on Magnetics*, Том 41, Выпуск 10, октябрь 2005. — с. 3844-3846.
3. Schultz, L., El-Aziz, A.M., Barkleit, G., Mummert, K., "Corrosion behaviour of Nd-Fe-B permanent magnetic alloys," *Materials Science and Engineering A*, Том 267, Выпуск 2, июль 1999. — с. 307-313.
4. Ishii, R., Miyoshi, T., Kanekiyo, H., Hirosawa, S., "High-coercivity nanocomposite permanent magnet based on Nd-Fe-B-Ti-C with Cr addition for high-temperature applications," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Том 312, Выпуск 2, май 2007. — с. 410-413.
5. Science and Technology The Making of the Air Force Research Laboratory / W., Duffner Robert. — Alabama, USA Air University Press, 2000. — с. 128.
6. Постоянные магниты: Справочник, 2nd ed. / Альтман А.Б., Герберг А.Н., Гладышев П.А. и др.; Пятина Ю.М. — Москва — Энергия, 1980. — с. 488.
7. Shi D., Zhang W., Nagata H. 2015 IEEE International Magnetics Conference, INTERMAG 2015 // Magnetic properties and microstructure of high (BH)_{max} Nd-Fe-B sintered magnet with grain boundary diffusion treatment. — Beijing, 2015.
8. Kuniyoshi F., Nakahara K., Kaneko Y., "Developing of 460kJ/m³ Nd-Fe-B magnets," *Funtai Oyobi Fummatsu Yakin/Journal of the Japan Society of*

- Powder and Powder Metallurgy*, Том 51, Выпуск 9, September 2004. — с. 698-702.
9. David Brown, Bao-Min Ma, Zhongmin Chen, "Developments in the processing and properties of NdFeb-type permanent magnets ," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Том 248, 2002. — с. 432–440.
 10. Harris Rex, Williams A.J., "Attractions of rare earth magnets," *Materials World*, Том 7, Выпуск 8, август 1999. — с. 478-481.
 11. Toyota corp. Разработка термостойких магнитов с пониженным содержанием неодима. [Электронный ресурс], <https://www.chemstation.com/chemistenews/2018/02/toyota.html>, (дата обращения: 8.3.2018).
 12. amm.com. [Электронный ресурс], <http://www.amm.com>, (дата обращения: 1.март.2018).
 13. Magnetism Magazine. [Электронный ресурс], <http://www.magnetismmag.com/main/in-depth-analysis-and-forecast-of-china-re-permanent-magnet-industry-2013-2017/>, (дата обращения: 5.3.2018).
 14. Череповицын А.Е., Федосеев С.В., Тесля А.Б., Выболдина Е.Ю., "Анализ производства и потребления редкоземельных металлов в странах ЕС и БРИКС ," *Цветные металлы*, Том 5, Выпуск 869, май 2015. — с. 5-10.
 15. W. McCallum, L.H. Lewis, R. Skomski, M. J. Kramer, I.E. Ann, R. Andorson, "Practical Aspects of Modern and Future Permanent Magnets," *Rev. Meter. Res.*, Том 44, 2014. — с. 451-77.
 16. R. Skomsky, P. Manchanda, P. Kumar, B. Balamurugan, A.Kashyap, D.J. Sellmyer, "Predicting the Future of Permanent-Magnet Materials," *IEEE Transactions on Magnetism*, Том 49, Выпуск 7, July 2013. — с. 3215-3220.

17. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю., "Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства," *Успехи химии*, Том 74, Выпуск 6, июль 2005. — с. 539-574.
18. Önal M.A.R., Borra C.R., Guo M., Blanpain B., Van Gerven T., "Hydrometallurgical recycling of NdFeB magnets: Complete leaching, iron removal and electrolysis," *Journal of Rare Earths*, Том 35, Выпуск 6, June 2017. — с. 574-584.
19. Jin J., Bai G., Zhang Y., Peng B., Liu Y., Ma T., Yan M., "Novel hydrogen decrepitation behaviors of (La, Ce)-Fe-B strips," *AIP Advances*, Том 8, Выпуск 5, May 2018. — с. 056233.
20. Gutfleisch O., Willard M.A., Brück E., Chen C.H., Sankar S.G., Liu J.P., "Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient," *Advanced Materials*, Том 23, Выпуск 7, February 2011. — с. 821-842.
21. Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Hono K., "The mechanism of coercivity enhancement by the grain boundary diffusion process of Nd-Fe-B sintered magnets," *Acta Materialia*, Том 61, Выпуск 6, Октябрь 2013. — с. 1982-1990.
22. Li Z.B., Shen B.G., Zhang M., Hu F.X., Sun J.R., "Substitution of Ce for Nd in preparing R₂Fe₁₄B nanocrystalline magnets," *Journal of Alloys and Compounds*, Том 628, Октябрь 2015. — с. 325-328.
23. Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Van Gerven T., Yang Y., Walton A., Buchert M., "Recycling of rare earths: A critical review," *Journal of Cleaner Production*, Том 51, Декабрь 2013. — с. 1-22.
24. Lee C.-H., Chen Y.-J., Liao C.-H., Popuri S.R., Tsai S.-L., Hung C.-E., "Selective leaching process for neodymium recovery from scrap Nd-Fe-B magnet," *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, Том 44, Выпуск 13, 2013. — с. 5825-5833.

25. Спектральный анализ, 3rd ed. / И.М., Кустанович; Орешенкова Е.Г. — Москва, СССРВысшая школа, 1972. — с. 352.
26. Магнетизм / Вонсовский, С.В. — МоскваНаука, 1971. — с. 1032.
27. Ray, Alden E., "Research and Development of Rare Earth Transition Metal Alloys as Permanent Magnet Materials," *NTIS*, Том AD-750 746, August 1972.
28. Common Metals / К.Н.У. Buschow, Y. Zess. — , 1966. — с. 204.
29. J.J.M. Franse, F.R. de Boer, P.H. Frings, R. Gersdorf, A. Menowsky, F.A. Muller, R.J. Radwanski, S. Sinnema, "Magnetic transitions in single-crystal Ho₂Co₁₇ studied in high magnetic fields," *Physical Review B*, Том 31, Выпуск 7, 1985. — с. 4347-4349.
30. E. Burzo, H. Kirchmayr, "Landolt-Börnstein NS," Том 3, Выпуск 19d, to be published.
31. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, "New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited)," *Journal of Applied Physics*, Том 55, Выпуск 6, March 1984. — с. 2083.
32. Электрометаллургия стали и ферросплавов / Поволоцкий, Д.Я. — МоскваМеталлургия, 1984. — с. 550.
33. H.G. Domaser, C. Herget, "Methods for the production of Rare Earth – 3d-Metal alloys," *Goldshmidt Informiert*, Том 35, 1975. — с. 3-33.
34. Bunsh, R.P., "Melting, casting and distillation techniques which minimize crucible contamination," *Techniques of materials preparation and handling. Interscience publ.*, Выпуск 2, 1968. — с. 660–682.
35. Имаидзуми Новдо, Тамура Йосихиа, Намики Сэйямизу, "Получение сплавов РЗМ и переходных металлов," заявка 60-228692, Nov. 13, 1985.
36. В.В. Сергеев, С.И. Шахиджанова, А.С. Кононенко, В.И. Ермолин, "Изготовление магнитов из порошков сплава SmCo₅, полученного

- методом прямого восстановления," *Электротехнические материалы*, Выпуск 12, 1977. — с. 13–15.
37. Glaser, Frank W., "Contribution to the Meta I-Carbon-Boron Systems," *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, Том 4, Выпуск 4, April 1952. — с. 391–396.
38. Бориды / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. — МоскваАтомиздат, 1975. — с. 331.
39. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами / Г.В., Самсонов. — МоскваМеталлургия, 1964. — с. 240.
40. Материалы для постоянных магнитов / В.В. Сергеев, Т.И. Булыгина. — МоскваИнформэлектро, 1974. — с. 63.
41. Марковский Л.Я., Векшина Н.В., "Магний-термический способ получения боридов," *Прикладная химия*, Том 40, Выпуск 8, 1967. — с. 1824–1826.
42. R.E., Cech, *Journals of Metals*, Том 26, 1974. — с. 32-38.
43. Магниты из сплавов редкоземельных металлов с кобальтом / Домазер Х.Г., Стрнат К.Дж.. — : Получение и магнитные свойства новых Sm–Co сплавов с замещением части самарияМосква, 1973. — с. 210–222.
44. Физика и химия редкоземельных элементов. Справ. изд. / К. Гшнайнднер, Л. Айринг. — МоскваМеталлургия, 1962. — с. 335.
45. Термодинамический анализ процессов восстановления и практика получения РЗМ и их сплавов / Данилова М.А., Кулифеев В.К., Станолевич Г.П. — Деп. в ЦНИИ цветмет, 1985. — с. 22.
46. Yoshio Tawara, Ken Ohashi, "Method for the preparation of a rare earth-cobalt based permanent magnet," Патент US4497672A, Feb. 05, 1985.
47. Магниты / Самсонов, Г.В. — Научная мысль НАН Украины, 1971. — с. 343.

48. Физико-химические свойства элементов. Справ. изд. / Самсонов, Г.Б. — КиевАН УССР, 1965. — с. 209.
49. Курс химии, ч. 2. Учебник для Вузов / Г.П., Лучинский. — МоскваВысшая школа. — с. 216 – С. 47.
50. Восстановительные процессы в производстве ферросплавов / В.А. Гладких, О.И. Люборец. — М.: Наука, 1977. — с. 164–167.
51. Male, G., "Hautes temperatet refract," *Rev. Int.* , Том 14, Выпуск 3, 1977. — с. 179–192.
52. Кадзухиро, Ямамото, "Получение неодимового сплава," заявка 60-82628, May 10, 1965.
53. Francoise Seon, Bernard Boudot, "Alloys of neodymium and method for making," Патент FR2551769A2, Mar. 15, 1985.
54. Tokunaga Masaaki, Uchida Kimio, Hiraki Akitoshi, "Method of producing neodymium-iron-boron permanent magnet," Патент JP6184340, Apr. 28, 1986.
55. Schmidt Frederich A., Peterson David T., Wheelock Y.T., "Металлотермический способ получения сплавов РЗМ с Fe," Патент 4612047, Sep. 16, 1986.
56. Hiroshi Saito, Mitsunobu Tanaka, "Manufacture of rare earth metal alloy," Патент JPS61157646A, July 17, 1986.
57. В.И., Ролдугин, "Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях," *Успехи химии*, Том 73, Выпуск 2, 2004. — с. 123-156.
58. Андриевский, Р.А., "Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений ," *Успехи химии*, Том 63, Выпуск 5, 1994. — с. 411–427.
59. Гусев, А.И., "Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях," *Успехи физических наук*, Том 168, Выпуск 1, январь 1998. — с. 55–83.

60. Ворох А.С., Ремпель А.А., "Атомная структура наночастиц сульфида кадмия," *Физика твердого тела*, Том 49, Выпуск 1, 2007. — с. 143.
61. "ГОСТ 17809-72. Материалы магнитотвердые литые," ИПК Издательство стандартов, М.: , Межгосударственный стандарт 1974.
62. "ГОСТ 10160-75. Сплавы прецизионные магнитно-мягкие. Технические условия," ИПК Издательство стандартов, М.:, Межгосударственный стандарт 1976.
63. J. H. Warner, S. Djouahra, R. D. Tilley, "Controlled formation of CdS semiconductor nanocrystal superlattices," *Nanotechnology*, Том 17, 2005. — с. 3035.
64. Okamoto, H., "Co-Si (Cobalt-Silicon)," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Том 29, Выпуск 3, June 2008. — с. 295–295.
65. Третьяков, Ю.Д., "Процессы самоорганизации в химии материалов ," *Успехи химии*, Том 72, Выпуск 8, 2003. — с. 731-763.
66. В.В. Котунов, Д.А. Шумаков, "Высокоанизотропные порошки сплавов системы Nd-Fe-B с магнитной энергией до 27 МгсЭ, полученные методом гидрирования - дегидрирования," *Металловедение и термическая обработка металлов*, Том 4, 2005.
67. Fe-Based Bulk Metallic Glasses. Understanding the Influence of Impurities on Glass Formation / Stoica, Mihai. — Springer, 2017. — с. 125.
68. Wu Yiemin, Wang Longmei, Du Ting, "Thermodynamics of rare earth elements in liquid iron," *Journal of the Less Common Metals*, Том 110, Выпуск 1-2, August 1985. — с. 187-193.
69. Goncharuk L.V., Sidorko V.R., "Thermodynamics of interaction of rare-earth metals with d-metals. The scandium - Iron system," *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Том 40, Выпуск 7-8, 2001. — с. 354-361.

70. Pan F., Zhang J., Chen H.-L., Su Y.-H., Su Y.-H., Hwang W.-S., "Thermodynamic Calculation among Cerium, Oxygen, and Sulfur in Liquid Iron," *Scientific Reports*, Том 6, Выпуск 1, October 2016. — с. 358-431.
71. Термодинамика реальных процессов / А.И., Вейник. — МинскНаука и техника, 1991. — с. 576.
72. Могутнов В.М., Шварцман Л.А., "Термодинамика интерметаллических соединения переходных и редкоземельных металлов," *ЖФХ*, Том 54, Выпуск 3, 1980. — с. 568–578.
73. O., Kubashewski National physical Laboratory (NPL), Symposium, #9 // The physical chemistry of metallic solutions and intermetallic compounds.. — London, 1959. — с. 2–12.
74. A.R., Miedema, "The electronegativity parametre for transition metals. Heat of formation and charge transfer in alloys," *Y. of Less-Common Metals*, Том 32, Выпуск 1, 1973. — с. 117–136.
75. A.R., Miedema, "On the heat of formation of solid alloys," *Y. of the Less-Common Metals*, Том 46, Выпуск 1, 1975. — с. 67–83.
76. Borses R., Borson G., Herro R., "Thermochemistry of binary alloys of rare earths: A comparison between experimental and calculated heats of formation," *Y. of the Less-Common Metals*, Том 70, Выпуск 2, 1980. — с. 213–216.
77. Термодинамика сплавов железа / Могутнов Б.М., Томилини И.А., Шварцман Л.А. — МоскваМеталлургия, 1984. — с. 207.
78. A.K. Niessen, F.R. de Boer, R. Boom, P.F. de Châtel, W.C. M.Mattens, A.R. Miedema, "Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II," *Calphad*, Том 7, Выпуск 1, January–March 1983. — с. 51-70.
79. Miedema A.R., Boer F.R., Boon R., "Predicting heat effects in alloys," *Physica*, Том BC 103, Выпуск 1, 1981. — с. 67–81.

80. Свойства элементов. Справочник / Дриц, М.Е. — МоскваМеталлургия, 1985. — с. 671.
81. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Самсонов Г.В., Борисова А.Л. и др. — МоскваМеталлургия, 1978. — с. 472.
82. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др. — МоскваАтомиздат, 1965. — с. 458.
83. Металловедение редкоземельных металлов / Савицкий Е.М, Терехова В.Ф. — МоскваНаука, 1975. — с. 271.
84. IRON—Binary Phase Diagrams / Kubaschewski, O. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1982. — с. 185.
85. Бор – получение, структура и свойства / Эторно Ж., Меркурио Ж.П., Наслен Р., Хагенмюллер П.. — : Термическая стабильность тетраборидов и гексаборидов редкоземельных металловМосква, 1974. — с. 228–232.
86. Металлургическая термохимия / Кубашевский О., Олкокк С.Б. — МоскваМеталлургия, 1982. — с. 392.
87. Тишин, А.М., "ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ ЭЛЕКТРОПРИВОДАХ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. К 100-ЛЕТИЮ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ В ТЕХНИКЕ," *Инноватика и экспертиза*, Том 19, Выпуск 1, Январь 2017. — с. 175-192.
88. А.М., Тишин XXI Международная конференция по постоянным магнитам // Новые области применения редкоземельных постоянных магнитов. — Суздаль, Россия, 2017.
89. Кальций, его соединения и сплавы / Родякин, В.В. — МоскваМеталлургия, 1967. — с. 185.

90. Применение, обработка и свойства стали и чугуна / Корнеев Л.И., Спесваков Ю.С., Корнеев Ю.И.. — : Получение легированных порошков совместным восстановлением окислов, их свойства и применение, 1977. — с. 110–114.
91. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3-х томах, 1st ed. / Лякишев, Н.П. — МоскваМашиностроение, 2001. — с. 992.
92. Термодинамические характеристики интерметаллических соединений в системе самарий–кобальт и термодинамика реакций восстановления / Станолевич Г.П., Кулифеев В.К., Гаврилина Т.Н., Некрашевич С.Н.. — : Тугоплавкие и редкоземельные металлы. Науч. труды МИСиС №131Москва, 1981. — с. 103–110.
93. Compendium of Chemical Terminology / ASTM (International Union of Pure and Applied Chemistry). — ASTM International, 2014. — с. 1622.
94. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. — МИСиС, 2002. — с. 357.
95. L.F. Herbst, J.J. Croat, F.X. Pinkerton and W.P. Yelon, *Phys. Rev. B*, Том 29, Выпуск 77, 1984. — с. 4176.
96. Gignoux D., Givord F., "Magnetic properties of A DyNi₂ single crystal," *Solid State Communications*, Том 21, Выпуск 5, February 1977. — с. 499-502.
97. Givord F., Lemaire R., "Proprietes cristallographiques et magnetiques des composes entre le cobalt et le lutecium," *Solid State Communications*, Том 9, Выпуск 5, March 1971. — с. 341-346.
98. Chen, Y.L., "Transmission electron microscopy study of high energy product Fe–Nd–B ribbons," *IEEE Trans. Magn*, Том mag-21, Выпуск 5, september 1985. — с. 1967–1969.
99. Станолевич Г.П., Кулифеев В.К., Данилова М.А., Кокшаров Б.В. Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по постоянным магнитам.

- ЦНИИТЭИ приборостроения // Кинетика металлотермического получения сплавов в системе Nd–Fe–B. — Москва, 1985. — с. 99–100.
100. Качественный рентгенофазовый анализ. Методические указания / Кузнецова, Г.А. — Иркутск, Россия ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ, 2005. — с. 28.
101. Новый справочник химика и технолога, 1st ed. / Д.А. Векки, А.В. Москвин, М.Л. Петров, А.Н. Резников, Н.К. Скворцов, Ю.Г. Тришин. — Москва, Россия АНО НПО "Мир и Семья", 2002. — с. 1280.
102. Кинетическая теория фазовых превращений / Б.Я., Любов. — Москва Металлургия, 1969. — с. 264.
103. Неорганическая химия / Рипан Р., Четяну И. — Москва Мир, 1971. — с. 560.
104. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справ. изд. / Банных О. А., Будберг П. Б., Алисова С. П. и др. — Москва Металлургия, 1986. — с. 440.
105. Matsuura, Yutaka, "Phase Diagram of the Nd-Fe-B Ternary System," *Japanese Journal of Applied Physics*, Том 24, Выпуск 8, 1985. — с. 635-637.
106. H.H. Stadelmaier, N.A. Elmasry and S.R. Stallard, "Alternative method of preparing high-coercivity neodymium–iron–boron magnets," *Journal of Applied Physics*, Том 57, Выпуск 8, April 1985. — с. 4149.
107. Gerhard Schneider, Ernst-Theo Henig, Bernd Grieb, Gerhard Knoch, "Phase Equilibria in Fe-Nd-B and Related Systems and Microstructure of Sintered Fe-Nd-B Magnets," *Concerted European Action on Magnets (CEAM)*, Том 11, 1986. — с. 755-761.
108. Самсонов Г.В, Н.Я. Цейтина, *ФММ*, Том 1, Выпуск 2, 1955. — с. 303.
109. Высокопористые материалы. Структура и тепломассоперенос / Жуков, Алексей. — МГСУ, 2014. — с. 208.

110. *Advances in Chemical Physics*, Volume 98 / J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronce; Stuart A. Rice Ilya Prigogine. — Wiley, 1997, Том 98. — с. 623.
111. J.I Martín, J Nogués, Kai Liu, J.L Vicent, Ivan K Schuller, "Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Том 256, Выпуск 1-3, January 2003. — с. 449-501.
112. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Т.Б. Хомутов, Т.Ю. Юрков, "Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства," *Успехи химии*, Том 74, 2005. — с. 1-36.
113. В.И. Николаев, В.И. Шипилин, "О влиянии обрыва обменных связей на точку Кюри," *Физика твердого тела*, Том 45, Выпуск 6, май 2003. — с. 1029.
114. Matsui M., Sadeh B., Yamada Y., Iwata K., Doi M., Asan H., "Magnetic properties and polar Kerr effect of [-Fe/Cu] multilayers," *Journal of Applied Physics*, Том 493, Выпуск 1-3, November 2001. — с. 737-743.
115. De Los Santos F., Tasinkevych M., Tavares J.M., Teixeira P.I.C., "Deposition of magnetic particles: a computer simulation study," *Journal of Physics: Condensed Matter*, Том 15, Выпуск 15, April 2003. — с. S1291-S1304.
116. В.П. Тарасов, А.С. Игнатов, "Методика получения опытных образцов магнитотвердых композитов в дискретном и непрерывном режимах," НИТУ МИСиС, Москва, Методика МИ 1-10, 2010.
117. Е.И., Кордикова, "Пропитка волокнистых материалов расплавами термопластичных полимеров," Минск, Автореферат 05.17.06, 2000.
118. Полимерные водные клеи / А.С., Фрейдин; Колодкин А.А. — Москва, СССРХимия, 1985. — с. 144.

119. Tadao Inuzuka, Satoshi Koizumi, Kazuhiro Suzuki, "Epitaxial growth of diamond thin films on foreign substrates," *Diamond and Related Mater.*, Том 1, Выпуск 2-4, March 1992. — с. 175-179.
120. "ГОСТ 12580-78. Пленки латексные. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении," ИПК Издательство стандартов, М.: , Межгосударственный стандарт 1980.
121. "ГОСТ 20477-86. Лента полиэтиленовая с липким слоем. Технические условия," ИПК Издательство стандартов, М.: , Межгосударственный стандарт 1987.
122. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов / А.М. Кутепов, А.Г. Захаров, А.И. Максимов. — Москва: Наука (РАН, Институт химии растворов), 2004. — с. 496.
123. Изгородин А.К., Семикин А.П., "Электризация волокнистых материалов," *ИГТА*, 2002. — с. 200.
124. Изгородин А.К., Семикин А.П., "Структурная обусловленность некоторых технологических и потребительских свойств волокнистых материалов," *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*, Том 2, 2002. — с. 23-32.
125. А.К., Изгородин Тезисы докладов Международной конференции «Химия 99». Институт химии растворов РАН // Изменение структуры и свойств волокон кубанского хлопчатника при воздействии низкотемпературной плазмы. — Иваново, 1999. — с. 206.
126. Гульбин В.Н., Колпаков Н.С., Поливкин В.В. НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ НПМ-2014 // РАДИО- И РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАНОСТРУКТУРНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ. — Волгоград, 2014. — с. 41-42.

**Приложение А. Акт изготовления объектов испытаний
экспериментальных образцов гибких магнитных материалов на основе
сплава Nd-Fe-B**

СОГЛАСОВАНО
Проректор по науке, инновациям
НИТУ МХФ


г. Владимир
М.П.

УТВЕРЖДАЮ
Технический директор
ПАО «НПО «Магнетон»
Ю.В. Булкин
«10» ноября 2017 г.
М.П.

АКТ
изготовления объектов испытаний
экспериментальных образцов гибких магнитных материалов
на основе сплава Nd-Fe-B

«10» ноября 2017 г.

г. Владимир

Комиссия в составе:

Председатель

Руководитель работ

Федяшин Игорь Иванович

члены комиссии

Начальник УРЗМ ПАО НПО «Магнетон» Булкин Владимир Геннадьевич

Заместитель заведующего кафедры
ЦМиЗ НИТУ МИСиС

Игнатов Андрей Сергеевич

в период с «24» октября 2017 г. по «10» ноября 2017г. проверила факт изготовления объектов испытаний.

1. Комиссии предъявлены: Экспериментальные образцы гибких магнитных материалов на основе сплава Nd-Fe-B (далее - объекты испытаний) в количестве 10 шт. Технологическая инструкция изготовления образцов гибких магнитных материалов на основе сплава Nd-Fe-B ЛТИ 12-15-1.

2. В результате проверки установлено: Объекты испытаний изготовлены ПАО «НПО «Магнетон» в период с «24» октября 2017 г. по «10» ноября 2017 г. в соответствии с технологической инструкцией изготовления образцов гибких магнитных материалов на основе сплава Nd-Fe-B ЛТИ 12-15-1 в комплектности, установленной Техническими требованиями на их изготовление.

3. Вывод

Объекты испытаний пригодны для проведения исследовательских испытаний.

Председатель комиссии

Члены комиссии



И.И. Федяшин

В.Г. Булкин

А.С. Игнатов

**Приложение Б. Акт исследовательских испытаний
экспериментальных образцов гибких магнитных материалов на основе
сплава Nd-Fe-B**

СОГЛАСОВАНО
Проректор по науке, технологиям и инновациям
НИТУ «МХК-С»
10 ноября 2017 г.
В.П.

УТВЕРЖДАЮ
Технический директор
ПАО «НПО «Магнетон»
Ю.В. Рудницкий
10 ноября 2017 г.
Ю.В.



АКТ
исследовательских испытаний
экспериментальных образцов гибких магнитных материалов
на основе сплава Nd-Fe-B

10.11.2017 г.

г. Владимир

Комиссия в составе:

Председатель: Технический директор

Рудницкий Юрий Викторович

члены комиссии:

От НИТУ МИСиС:

Тарасов Вадим Петрович

Игнатов Андрей Сергеевич

провела исследовательские испытания экспериментальных образцов гибких магнитных материалов на основе сплава Nd-Fe-B. Испытания проводились в ПАО «НПО Магнетон».

1. Цель испытаний: Проверка соответствия объекта испытаний образцов гибких магнитных материалов на основе сплава Nd-Fe-B требованиям ТЗ.

2. Комиссии предъявлены: Экспериментальные образцы гибких магнитных материалов на основе сплава Nd-Fe-B (далее – объект испытаний) в количестве 10 шт. Техническая документация в составе: Акт изготовления объекта испытаний от 10.11.2017 г.; Техническое задание.

3. Результаты испытаний

3.1. Объект испытаний исследовательские испытания выдержал.

3.2. Объект испытаний соответствует ТЗ.

Председатель комиссии

Ю.В. Рудницкий

Члены комиссии

В.П. Тарасов

А.С. Игнатов

**Приложение В Патент на изобретение RU 2639889 «Способ
получения постоянных магнитов на основе сплава редкоземельных
металлов с железом и азотом»**



**Приложение Г Патент на изобретение RU 2601149 «Способ
получения постоянных магнитов на основе сплава редкоземельных
металлов с железом и азотом»**

