

На правах рукописи



Шумкин Сергей Сергеевич

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ И РАЗРАБОТКА
МЕТОДА КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА МАГНИТОТВЕРДЫХ
МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ
НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Sm-Co-Fe-Cu-Zr**

Специальность 2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва, 2022

Работа выполнена в Акционерном обществе «Спецмагнит».

Научный руководитель: Семенов Михаил Юрьевич
доктор технических наук,
профессор кафедры материаловедения
МГТУ им. Н.Э. Баумана

Официальные оппоненты: Кольчугина Наталья Борисовна
доктор технических наук,
заведующий лабораторией физикохимии
тугоплавких и редких металлов и сплавов
ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН

Перминов Александр Сергеевич
кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры физического материаловедения
НИТУ «МИСиС»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет
«МЭИ»

Защита диссертации состоится «11» 10 2022 г. в 14 час. 30 мин.
на заседании диссертационного совета 24.2.331.01 при Московском
государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана по адресу:
105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1

Ваш отзыв на автореферат в 2-х экземплярах, заверенных печатью, просим
высылать по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и
на сайте www.bmstu.ru. Телефон для справок: 8 (499) 267-09-63

Автореферат разослан « » 2022 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.т.н., доцент



А.И. Плохих

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Хорошо известно, что наиболее высокими эксплуатационными свойствами обладают магнитотвердые материалы (МТМ), содержащие редкоземельные металлы (РЗМ), такие как самарий, неодим и другие. МТМ, содержащие РЗМ, находят широкое применение в современной промышленности, преимущественно в области производства различных электронных устройств и в машиностроении, различные отрасли которого нуждаются в МТМ для изготовления магнитных опор, муфт, электрических двигателей и насосов, а также иных изделий.

В последнее десятилетие экономические условия производства МТМ определяются практически монопольным доминированием КНР на рынке РЗМ. Так как большая часть РЗМ в настоящее время добывается в КНР, а их альтернативным источником в РФ может явиться только использование рециклинговых материалов, извлекаемых из утилизируемых электронных устройств и иных изделий, то в современной отечественной и зарубежной научной литературе большое внимание уделяется научным основам вторичного использования РЗМ. Применение вторичного сырья приобретает особое практическое значение с точки зрения импортозамещения чистых шихтовых материалов, преимущественно, зарубежного происхождения.

Среди МТМ, находящихся применение при изготовлении постоянных магнитов (ПМ), широко применяются сплавы систем Nd-Fe-B и Sm-Co. И те, и другие обладают специфическими свойствами, которые определяют их область преимущественного применения. Так, сплавы системы Nd-Fe-B обладают максимальными магнитными свойствами, но не обладают температурной стабильностью и стойкостью к окислительным и другим агрессивным средам. Сплавы системы Sm-Co несколько уступают по магнитным свойствам, однако могут использоваться при повышенных температурах, а также в окислительных средах и в присутствии сероводорода. Поэтому, именно сплавы системы Sm-Co нашли наиболее широкое применение при изготовлении вентильных электродвигателей электроцентробежных погружных насосов, используемых при добыче нефти. Объем производства таких насосов увеличивается с каждым годом.

Магнитотвердые материалы на основе сплавов системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr или серия сплавов КС25ДЦ в соответствии с требованиями ГОСТ 21559-76, успешно применяются в условиях повышенных температур и агрессивных сред. Улучшение магнитных свойств достигается за счёт оптимизации их структуры в результате термической обработки.

Вместе с тем, в отличие от сплавов систем Nd-Fe-B и Sm-Co, состав, структура и свойства МТМ на основе сплавов системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr, полученных с использованием вторичного сырья, в должной мере не исследованы.

Кроме того, при контроле качества в процессе производства ПМ из МТМ на основе сплавов системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr в настоящее время применяется

их аттестация, связанная с выполнением всех операций, предусмотренных принятым технологическим процессом, в отношении части плавки с последующим проведением измерений магнитных свойств полученного конечного образца. Такая аттестация влечет существенный нерациональный расход материалов, а также большие дополнительные затраты трудовых и энергоресурсов.

В металлургическом производстве высококачественных легированных сталей хорошо себя зарекомендовали методы статистического контроля качества, которые дают возможностькратно сократить объем приемочных испытаний и добиться значительной экономии ресурсов и снижения финансовых затрат. В этой связи, представляется целесообразным внедрить статистические методы контроля качества изготовления МТМ системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr, основанные на установлении зависимости магнитных свойств от химического состава исходных сплавов.

Целесообразность такого подхода обусловлена использованием в качестве шихтовых материалов вторичного сырья, проведение анализа химического состава которого безусловно необходимо. Результаты входного контроля химического состава исходного сплава используются для прогнозирования эксплуатационных свойств конечной продукции.

Таким образом, настоящая работа является актуальной.

В связи с изложенным, поставлена следующая **цель работы**: реализация ресурсосберегающей технологии производства постоянных магнитов из магнитотвердых материалов на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr при использовании вторичного сырья и совершенствовании системы управления качеством.

Для достижения поставленной цели определены следующие **задачи исследования**:

- исследовать микроструктуру, химический и фазовый состав образцов магнитотвердых материалов на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, в которых используются вторичное сырье, в сравнении со сплавами, получаемыми из чистых шихтовых материалов;

- установить корреляционную зависимость между химическим составом сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, в которых используются вторичное сырье, и магнитными свойствами постоянных магнитов, полученных на их основе;

- оценить возможность применения вторичного сырья для серийного производства постоянных магнитов из магнитотвердых материалов на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr;

- разработать инструменты управления качеством постоянных магнитов на основе выявленной статистической зависимости магнитных свойств от химического состава;

- оценить возможность замены аттестации сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr по магнитным свойствам полученных образцов на контрольную операцию анализа химического состава данного сплава и полуфабрикатов

постоянных магнитов на их основе за счет внедрения системы статистического контроля качества продукции;

- проанализировать технологические процессы изготовления постоянных магнитов из магнитотвердых материалов на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr с использованием вторичного сырья с учетом внедрения системы статистического контроля качества и разработать технологические рекомендации.

Достоверность полученных в работе результатов.

Достоверность полученных результатов и выводов в диссертационной работе обеспечена использованием современного оборудования, в том числе внесенными в Росреестр и поверенными средствами измерений, использованием лицензионного программного обеспечения, применением установленных методов исследований в соответствии с требованиями национальных, межгосударственных и международных стандартов, а также апробацией результатов работы с получением положительных результатов, соответствующих общепринятым научным представлениям о структуре и свойствах магнитотвердых материалов, содержащих редкоземельные металлы.

Научную новизну настоящей диссертационной работы составляют:

1) Впервые получены результаты комплексного сравнительного исследования магнитных свойств, структуры, химического и фазового состава образцов магнитотвердых материалов на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, полученных при использовании 90 % вторичного сырья и чистых шихтовых материалов.

2) Вновь установлена возможность достижения практически неизменной коэрцитивной силы по намагниченности H_{ci} образцов магнитотвердых материалов на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, полученных при использовании 90 % вторичного сырья, по сравнению с образцами из чистых шихтовых материалов. При этом, в образцах, полученных из рециклинговых материалов, выявлено снижение содержания основной магнитной фазы $Sm_2Co_{17}[R]$ с 97 до 95 %, что приводит к незначительному снижению коэрцитивной силы по индукции H_{cb} на 1 %, остаточной магнитной индукции на 2,7 % и максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ на 3,7 %.

3) Впервые получена регрессионная зависимость максимального энергетического произведения от стехиометрических коэффициентов, характеризующих содержание основных компонентов сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr.

Практическая значимость работы:

1) На основе полученной корреляционной зависимости максимального энергетического произведения от стехиометрических коэффициентов, характеризующих химический состав сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, предложен метод статистического контроля качества постоянных магнитов, включающий в себя средство прогнозирования и регулирования уровня

магнитных свойств постоянных магнитов по результатам анализа химического состава исходного сплава, который внедрен в производственную практику АО «Спецмагнит».

2) Научно и экспериментально обоснованная возможность применения вторичного сырья, содержащего РЗМ, в качестве исходных материалов для серийного производства постоянных магнитов из сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr позволила разработать технологические рекомендации и внедрить их на производственной базе АО «Спецмагнит» с применением в качестве исходных материалов до 90 % вторичного сырья.

3) Применение технологического процесса производства постоянных магнитов на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr с использованием рециклинговых материалов и метода статистического контроля качества позволили снизить длительность технологического цикла производства продукции АО «Спецмагнит» на 18,9 %, а себестоимость производства – на 15 %.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод статистического контроля качества постоянных магнитов из МТМ на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, основанный на корреляционной зависимости между химическим составом данных МТМ и магнитными гистерезисными характеристиками получаемых постоянных магнитов аналитическими выражениями, где в качестве переменных параметров используются стехиометрические коэффициенты a и z общей формулы сплава $Sm(Co_aFe_bCu_cZr_d)_z$.

2. Обоснование внедрения контроля химического состава исходного сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr вместо аттестации сплава при серийном производстве постоянных магнитов.

3. Научно и экспериментально обоснованная возможность применения до 90 % вторичного сырья при серийном производстве постоянных магнитов из МТМ на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr.

Личный вклад автора.

Все изложенные в диссертационной работе результаты являются оригинальными и получены автором лично или при его непосредственном участии. Совместно с научным руководителем автор участвовал в постановке цели и задач исследования. Автором лично выполнено обоснование направления исследования по материалам анализа научно-технической литературы и патентов, осуществлены экспериментальные исследования химического состава, структуры и магнитных свойств образцов МТМ, а также анализ полученных результатов. Автор непосредственно участвовал в разработке технической документации на технологический процесс производства постоянных магнитов.

Апробация работы.

Научные результаты и положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: XIX Международная конференция по постоянным магнитам «МКПМ-2013»,

г. Суздаль Владимирской области, сентябрь 2013 года; V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества «ФНМ-2014», г. Суздаль Владимирской области, октябрь 2014 года; XV Всероссийская конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», ИХВВ РАН, г. Нижний Новгород, май 2015 года; II Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении «ИНМАТ-2015», ИМЕТ РАН, г. Москва, июнь 2015 года; XX Международная конференция по постоянным магнитам «МКПМ-2015», г. Суздаль Владимирской области, сентябрь 2015 года; VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества «ФНМ-2016», г. Суздаль Владимирской области, октябрь 2016 года; Всероссийская научно-техническая конференция «Электротехнические изделия военного и двойного назначения. Направления и перспективы развития. Проблемы стандартизации, унификации и каталогизации», ФГУП «НИИСУ», г. Москва, февраль 2017 года; Научно-техническая конференция «Технология специального приборостроения. Молодежь в науке 2017», ФГУП ФНПЦ ПО «Старт» им. М.В. Проценко», г. Заречный Пензенской области, февраль 2017 года; V Всероссийская конференция «Электроника и микроэлектроника СВЧ», г. Санкт-Петербург, СПбГЭТУ, май-июнь 2017 года; XXI Международная конференция по постоянным магнитам «МКПМ-2017», г. Суздаль, сентябрь 2017 года; VIII Байкальская международная конференция ВИСММ-2018 «Магнитные Материалы. Новые технологии», г. Иркутск, август 2018 года; XXII Международная конференция по постоянным магнитам «МКПМ-2019», г. Суздаль Владимирской области, сентябрь 2019 года; научный семинар кафедры Материаловедение МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2021 год.

Публикации по теме диссертационной работы. Основные результаты исследования опубликованы в пяти печатных трудах в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов, библиографического списка использованной литературы, состоящего из 133 источников, и 1 приложения. Основная часть диссертационной работы изложена на 154 страницах и содержит 77 рисунков и 13 таблиц. Приложение изложено на 1 странице и не содержит рисунков и таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлены результаты анализа современной научной литературы по магнитным материалам, преимущественно, магнитотвердым, которые применяются при изготовлении постоянных магнитов.

В настоящее время в качестве МТМ применяются сплавы без РЗМ систем Al-Ni-Co и Fe-Cr-Co, а также сплавы с РЗМ систем Nd-Fe-B, Sm-Fe-N, Sm-Co, в частности – Sm-Co-Fe-Cu-Zr.

Из указанных сплавов наиболее высокими магнитными свойствами, прежде всего, обладают сплавы Nd₂Fe₁₄B, которым по абсолютной величине коэрцитивной силы H_{ci} практически не уступают сплавы SmCo₅. При этом сплавы SmCo₅ несколько уступают сплавам Nd₂Fe₁₄B по максимальному энергетическому произведению $(BH)_{max}$. Более высокими магнитными свойствами, чем сплавы SmCo₅, обладают разработанные на их основе сплавы Sm₂Co₁₇, характеристики которых конкурируют с аналогами на основе сплавов Nd₂Fe₁₄B.

С точки зрения температурной стабильности абсолютными лидерами являются магниты из литых МТМ на основе сплавов системы Al-Ni-Co, которые могут применяться при рабочих температурах более 500°C. Однако магнитные свойства сплавов данной системы существенно ниже, чем характеристики сплавов с РЗМ. Из последних наиболее высокой температурной стабильностью характеризуются сплавы системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, предельно допустимая рабочая температура которых более 300 °C. Сплавы Nd-Fe-B не могут использоваться при температуре выше 150-200 °C.

Учитывая изложенное, в настоящей работе в качестве объекта исследований выбрали сплавы системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr.

Постоянные магниты из МТМ на основе сплавов, содержащих РЗМ, не могут быть произведены без специального оборудования из-за комплекса химических и физико-химических особенностей входящих в их состав компонентов.

На Рисунке 1 схематично представлен технологический процесс производства постоянных магнитов из МТМ на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr.

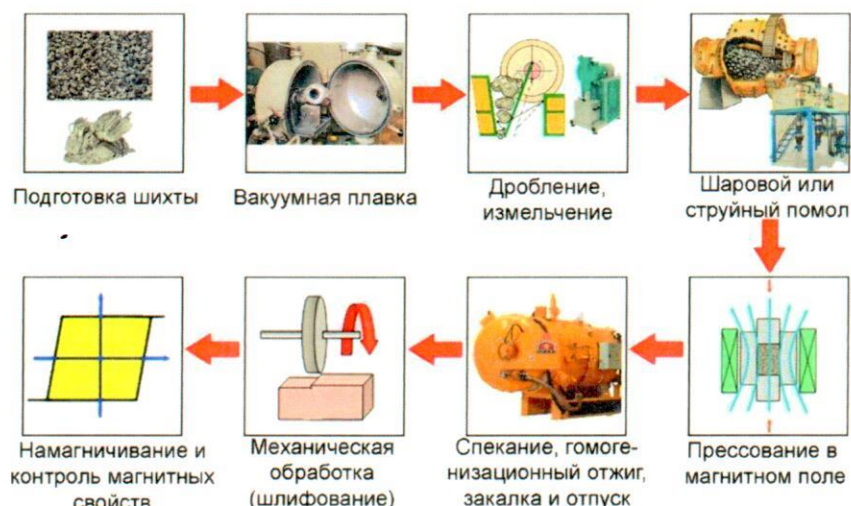


Рисунок 1. Схема технологического процесса изготовления постоянных магнитов из сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr

Важнейшей особенностью представленного технологического процесса является осуществление металлургических переделов в вакууме с использованием защитных сред (инертных газов), что обусловлено сильной пирофорностью используемых РЗМ и склонностью поверхности полуфабрикатов МТМ к интенсивному окислению.

Влияние химического состава вещества на его свойства является определяющим. Для сплавов системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr используется коэффициент z , который характеризует соотношение концентраций переходных d-металлов и самария. Сплавы с более низким значением z или, что эквивалентно, с более высоким содержанием Sm, будут иметь больше граничной фазы $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$, что в свою очередь повышает коэрцитивную силу H_{ci} при комнатной температуре. При содержании Zr около 0,06 ат. % коэрцитивная сила H_{ci} имеет резко выраженный максимум. Установлено, что $z = 8,5$ коэрцитивная сила достигает максимума около 40 кЭ при концентрации Cu, равной 0,088 ат. %. При $z = 7,5$ коэрцитивная сила растет до 0,169 % ат. Cu. Даже незначительное присутствие Si и Al в сплаве существенно отрицательно влияет на магнитные свойства. Поэтому в качестве шихтового материала обычно используется технически чистое железо, которое оказывает положительное влияние на температурную стабильность магнитных свойств.

Вместе с тем, влияние химического состава сплавов Sm-Co-Cu-Fe-Zr на их магнитные свойства изучено недостаточно. В частности, отсутствуют количественные зависимости, характеризующие влияние концентрации легирующих элементов на максимальное энергетическое произведение, которое наиболее удобно в качестве интегральной оценки магнитных свойств МТМ.

Более чем 10-кратное увеличение цен на РЗМ в начале 2010-х годов вызвало повышенный интерес к использованию вторичных ресурсов для изготовления постоянных магнитов из РЗМ. Изучению эксплуатационных свойств МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B посвящена обширная научная литература. Ее появлению способствовала экономическая политика КНР, связанная со стимулированием экспорта готовой продукции, в которой применяются постоянные магниты и магнитные системы на их основе (например, электродвигатели или иное электротехническое оборудование), вместо сырья или магнитотвердых материалов.

Вместе с тем, изучению возможности получения МТМ на основе сплавов системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr из вторичного сырья уделяется недостаточное внимание, что отчасти обусловлено меньшим интересом к ним со стороны китайских производителей в отличие от сплавов системы Nd-Fe-B. При этом стоимость сырья для них выше, а технология производства сложнее.

В связи с изложенным были определены задачи и направления исследований, принятые в настоящей работе.

Во второй главе приведено описание используемых в работе материалов, оборудования и методик экспериментальных исследований, а

также технологического процесса производства ПМ из МТМ на основе сплавов системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr.

Объектами исследований в данной работе явились образцы и готовые изделия из сплавов системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr, полученные как из чистых, так и рециклинговых шихтовых материалов. Химический состав сплавов отличается незначительно (Таблица 1).

Таблица 1. Химический состав исходных сплавов

Шихта	Содержание элементов, масс. %.					
	Sm	Co	Fe	Cu	Zr	Остальное (Ca, Al, La, Ce, Gd, Er, Pr, Dy)
Чистая плавка	25,49	48,98	16,99	5,78	2,75	0,01
Вторичное сырье	25,66	48,51	16,63	5,83	2,83	0,54

Относительная погрешность измерений: Sm $\pm$ 1%, Co $\pm$ 1%, Cu $\pm$ 3%, Fe $\pm$ 4%, Zr $\pm$ 4%, ост. $\pm$ 4%.

На производстве АО «Спецмагнит» МТМ получали путем вакуумной индукционной плавки с дроблением полученных слитков, истиранием и тонким помолом получаемого порошка до частиц размером 4×10^{-6} м. После отжима и сушки порошок подвергали изостатическому прессованию на гидравлическом прессе в магнитном поле напряжённостью 790 кА/м с последующим спеканием в течение 1 ч при температуре 1220 °С в вакуумной печи электросопротивления. Спечённые магниты подвергали в течение 2 ч гомогенизационному отжигу в вакуумной печи электросопротивления при температуре 1180 °С и последующей закалке в потоке гелия при избыточном давлении 150 кПа. Отпуск в течение 16 ч проводили в вакуумной печи электросопротивления в защитной атмосфере аргона при температуре 840 °С с последующим охлаждением до 400 °С в течение 4 ч. Анализируемую поверхность образцов подвергали шлифовке, полировке и травлению известными методами.

Для контроля химического состава исходного сплава, порошка и полуфабрикатов выполняли на опытном образце атомно-эмиссионного спектрометра микроволновой плазмы, разработанном в АО «Спецмагнит». Плотность сплавов измеряли методом гидростатического взвешивания. Металлографические исследования, локальный химический анализ и картирование элементного состава проводили на сканирующем электронном микроскопе. Фазовый анализ образцов выполняли на рентгеновском дифрактометре. Формирование дифракционных картин в обратном пространстве и микроструктуры, формирующей высокие магнитные характеристики в сплавах системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr, проводили на просвечивающем электронном микроскопе. Петли магнитного гистерезиса измеряли в замкнутом магнитном потоке с использованием автоматического гистерезисграфа, управляемого с помощью персонального компьютера с

адаптированным программным обеспечением. Определяли остаточную магнитную индукцию B_r , коэрцитивную силу по намагниченности H_{ci} и максимальное энергетическое произведение $(BH)_{max}$. До снятия кривой размагничивания в оптимальном состоянии (после полной термической обработки образцов) образцы предварительно намагничивали в магнитном поле напряжённостью 4 600 кА/м.

Проведен анализ технологического процесса производства постоянных магнитов из магнитотвердых материалов на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr. Особое внимание уделено соблюдению установленной технологии термообработки. Для формирования оптимальной структуры проводится гомогенизационный отжиг с последующей закалкой и политермическим отпуском. Отжиг направлен на уменьшение химической неоднородности металлов, образующейся в результате рекристаллизации. Оптимальные магнитные свойства МТМ формируются в процессе медленного охлаждения, однако, морфология выделений, а, следовательно, температурная стабильность и предельный уровень магнитных свойств, определяется на стадии изотермического отпуска в процессе распада пересыщенного раствора на стабильные фазы.

В третьей главе приведено описание системы производственного контроля МТМ, традиционно включающей в себя входной контроль шихтовых материалов, контроль плотности спеченных заготовок и финишный контроль магнитных параметров. Производители часто применяют аттестацию сплава вместо анализа химического и (или) фазового состава. Аттестация сплава предусматривает подтверждение соответствия конечной продукции предъявляемым техническим требованиям, в том числе, по магнитным свойствам и заключается в прохождении всей технологической цепочки небольшим объемом плавки с последующим получением образца постоянного магнита с целью оценки конечных магнитных свойств. По результатам испытаний образца принимается решение о запуске в производство всего объема выплавленного сплава.

Обязательность проведения анализа химического состава образцов исходных шихтовых материалов обусловлена освоением АО «Спецмагнит» технологии, базирующейся на использовании вторичного сырья: различных прямых и побочных отходов производств, переделов и переплавов. Вместе с тем, внедрение анализа химического состава в оптимизированный технологический процесс позволяет на основании установления зависимостей магнитных свойств от химического состава контролировать соответствие магнитных параметров готовых МТМ предъявляемым требованиям без проведения аттестации сплава.

Ключевым звеном разработанной системы статистического контроля магнитных свойств МТМ из вторичных материалов является корреляционная зависимость максимального энергетического произведения, которую приняли в качестве интегральной характеристики магнитных свойств для целей статистического контроля, от химического состава плавки.

Методологической основой для применения статистических методов контроля качества является стабильность параметров всех технологических процессов, применяемых при изготовлении рассматриваемых изделий. В этой связи выполняли сравнительные исследования образцов, как изготовленных из чистых шихтовых, так и из рециклинговых материалов по оптимизированной и отработанной технологии.

Для установления зависимости проанализировали достаточную выборку (из 81 плавки, выплавленной на производственной базе АО «Спецмагнит») образцов сплавов системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr, для которых определили указанными выше способами содержание химических элементов и магнитные свойства.

Для целей контроля содержания компонентов сплава его химический состав записывали в виде: $\text{Sm}(\text{Co}_a\text{Fe}_b\text{Cu}_c\text{Zr}_d)_z$, где a, b, c, d, z – стехиометрические коэффициенты. Результаты корреляционного анализа параметров химического состава (удельная доля самария и стехиометрические коэффициенты) и магнитных свойств (остаточная индукция B_r , максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$, коэрцитивная сила H_{cb} и H_{ci}) представлены в Таблице 2.

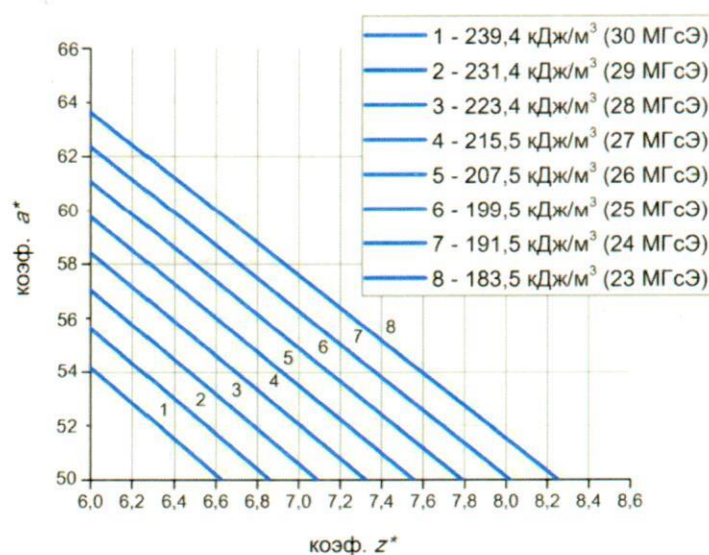
Как показал множественный корреляционный анализ для определения максимального энергетического произведения образцов сплавов статистически значимыми являются только удельное содержание в сплаве самария, определенное в атомных процентах, а также атомная доля кобальта которые могут быть однозначно описаны при помощи стехиометрических коэффициентов a и z . Тогда зависимость $(BH)_{\max}$ от химического состава может быть представлена в виде уравнений:

Таблица 2. Результаты корреляционного анализа

	<i>Sm</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>z</i>	B_r	$(BH)_{\max}$	H_{cb}	H_{ci}
<i>Sm</i>	1	-0,89	0,34	0,41	0,31	-1	0,15	0,14	-0,03	-0,25
<i>a</i>	-0,89	1	-0,62	-0,70	-0,56	0,90	-0,12	-0,11	0,04	0,22
<i>b</i>	0,34	-0,62	1	0,36	0,52	-0,35	-0,04	0,02	0,08	-0,02
<i>c</i>	0,41	-0,70	0,36	1	0,35	-0,43	0,16	0,14	-0,10	-0,20
<i>d</i>	0,31	-0,56	0,52	0,35	1	-0,33	-0,14	-0,23	-0,12	0,07
<i>z</i>	-1	0,90	-0,35	-0,43	-0,33	1	-0,15	-0,15	0,02	0,25
B_r	0,15	-0,12	-0,04	0,16	-0,14	-0,15	1	0,82	0,13	-0,62
$(BH)_{\max}$	0,14	-0,11	0,02	0,14	-0,23	-0,15	0,82	1	0,50	-0,60
H_{cb}	-0,03	0,04	0,08	-0,10	-0,12	0,02	0,13	0,50	1	0,23
H_{ci}	-0,25	0,22	-0,02	-0,20	0,07	0,25	-0,62	-0,60	0,23	1

$$\begin{aligned}(BH)_{\max} &= -0,93a + 81,05; \\ (BH)_{\max} &= -4,31z + 58,57; \\ a &= 4,64z + 24,19.\end{aligned}\tag{1}$$

Для практического использования зависимость представлена в виде сетчатой номограммы (Рисунок 2).



* – в соответствии со стехиометрической формулой $\text{Sm}(\text{Co}_a\text{Fe}_b\text{Cu}_c\text{Zr}_d)_z$

Рисунок 2. Сетчатая номограмма для определения $(BH)_{\max}$

Для оценки достоверности полученных результатов проведен регрессионный анализ по следующим данным: 1) результаты анализа химического состава исходного сплава и значения магнитного произведения $(BH)_{\max}$ образцов магнитов по 81 плавке; 2) прогнозные значения магнитного произведения $(BH)_{\max}$ в соответствии с номограммой.

Установлено, что полученная модель достоверна и значима (критерий Фишера $F = 4,27 \cdot 10^{-161}$); полученная модель и прогнозные значения обладают достаточной надежностью (коэффициент детерминации $R^2 = 0,97$).

С целью определения химического состава образцов МТМ, обеспечивающих оптимальные свойства, по полученным данным в отношении 142 плавок был проведен статистический анализ. Результаты частотного анализа значений максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ сведены в гистограмму и интегральную функцию распределения (Рисунок 3).

Установлены оптимальные интервалы концентраций Co и Sm, а также стехиометрического коэффициента z, при которых обеспечиваются требуемые магнитные свойства (Таблица 3).

Таблица 3. Взаимосвязь прогнозных значений максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ и химического состава сплава Sm-Co-Cu-Fe-Zr для прецизионной шихтовки

$(BH)_{\max}$, МГсЭ	коэф. a – ат. % Co	коэф. z	коэф. при Sm – ат. % Sm
23,3 – 24,9	58,72 – 60,08	7,46 – 7,86	11,63 – 11,94
25,1 – 26,9	58,08 – 59,82	7,34 – 7,69	11,74 – 12,04
27,1 – 28,7	57,58 – 59,20	7,08 – 7,61	11,80 – 12,29

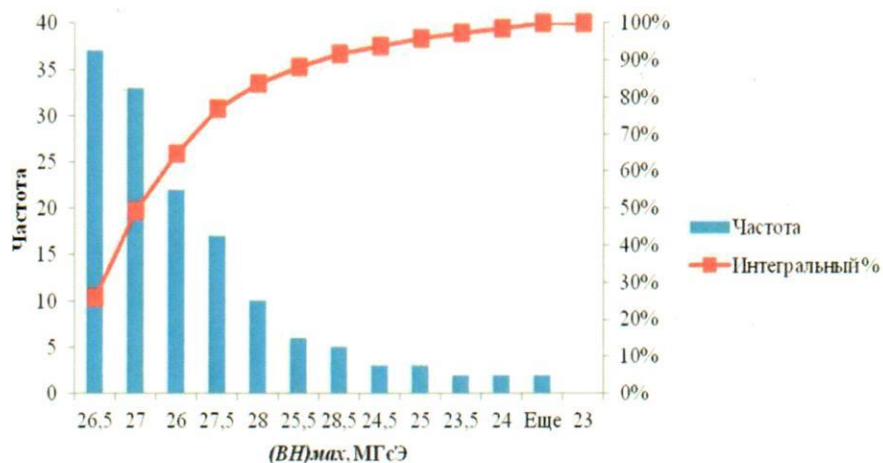


Рисунок 3. Гистограмма распределения значений максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ образцов МТМ из сплава серии КС25ДЦ

В четвертой главе представлены результаты исследований химического и фазового состава образцов МТМ из сплава системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr, полученных из чистых шихтовых и вторичных материалов (образцы № 4 и № 10, соответственно).

При сравнении посредством оптического микроскопа микроструктур образцов сплавов, полученных из чистых шихтовых и рециклинговых материалов, наблюдаются белые включения, которые идентифицируются как чистый самарий (Рисунок 4), что является для сплавов данной системы паразитной фазой. Его появление обусловлено тем, что для компенсации потерь при синтезе сплава и спекании полуфабрикатов, самарий вводится с некоторым избытком. Так как в условиях крупносерийного и массового производства в качестве источника железа применяется электротехническая сталь, то в сплаве также оказывается небольшое количество углерода, который образует ZrC.

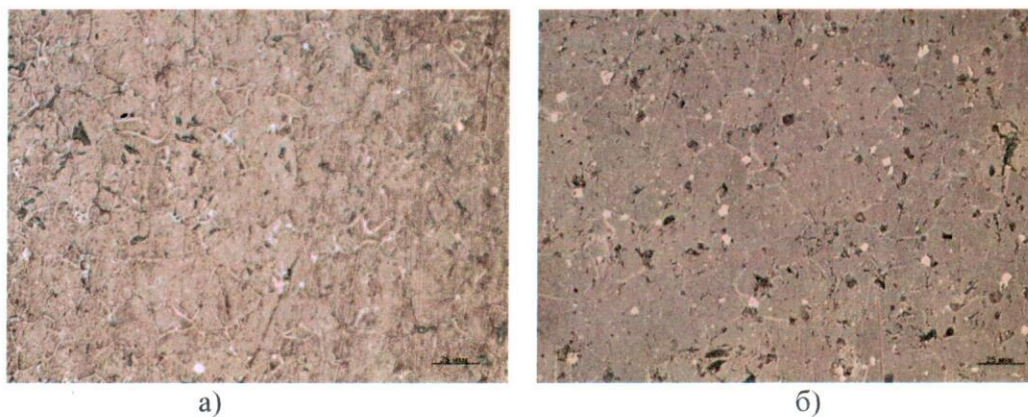


Рисунок 4. Микроструктуры (оптический микроскоп, светлое поле) после травления образцов из сплава системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr после термической обработки, $\times 500$: а) из чистых шихтовых материалов; б) с использованием

вторичного сырья

Присутствие чистого самария в микроструктуре образца из рециклинговых материалов незначительно больше, что соответствует содержанию самария в нем. При этом, в обоих случаях наблюдаем равноосные изолированные зерна, и оба образца характеризуются примерно равной пористостью.

Аналогичные структуры наблюдаем и при использовании СЭМ (Рисунок 5). Идентификация фаз подтверждается результатами локального химического анализа. Элементное картирование также показало, что в образцах, полученных из вторичного сырья, содержание Zr несколько выше.

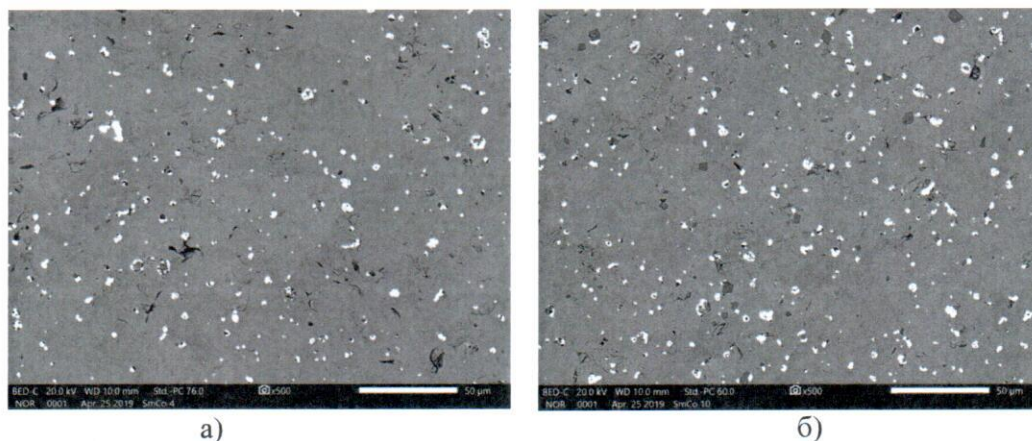


Рисунок 5. Микроструктуры образцов из сплава системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr (BED-C режим, сканирующий электронный микроскоп), $\times 500$: а) из чистых шихтовых материалов; б) с использованием вторичного сырья

Как было установлено путем СЭМ, микроструктура и топология поверхности образцов, полученных из различных исходных материалов, также идентичны.

По результатам рентгенофазового анализа термически обработанных образцов аналитически установлено, что при использовании чистых шихтовых материалов доля основной магнитной фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{R}]$ составляет 97 %, а при применении вторичного сырья – 95 %, что вызвано более высоким содержанием самария.

При применении ПЭМ для обоих образцов была выявлена требуемая ячеистая структура (Рисунок 6), представленная в виде зерен, образованных ромбоэдрической фазой $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{R}]$, с границами на основе гексагональной фазы $\text{SmCo}_5[\text{H}]$. Образцы также содержат z-фазу (гексагональную фазу $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{H}]$), через когерентные выделения которой осуществляется диффузия атомов меди при формировании оптимальной ячеистой структуры.

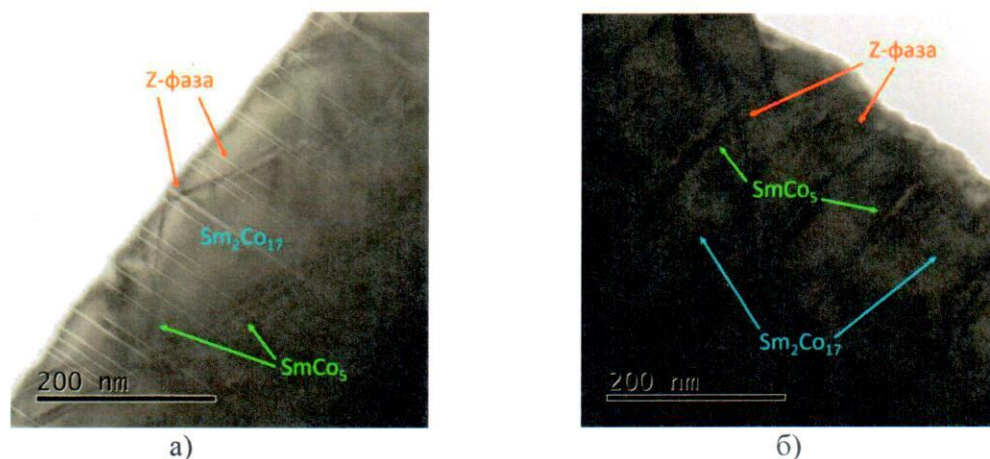


Рисунок 6. Микроструктуры образцов из сплава системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr в высококоэрцитивном состоянии, полученные методом ПЭМ: а) из чистых шихтовых материалов; б) с использованием вторичного сырья

Присутствие z-фазы подтверждается не только исследованиями микроструктуры, но и дифракционной картиной, на которой видно, что рефлексы имеют тяжи. Данное размытие характерно для тонких выделений в виде пластин, что полностью соответствует форме выделений исследуемой z-фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{H}]$. Сходство кристаллической структуры z-фазы и основной магнитной фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{R}]$ позволяет z-фазе легко встраиваться в тело зерна, что минимизирует возникающие внутренние напряжения, обусловленные наличием когерентных границ между фазами $\text{SmCo}_5[\text{H}]$ и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{R}]$.

Таким образом, заметные различия микроструктур, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, а также дифракционных картин в обратном пространстве образцов сплава системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr в высококоэрцитивном состоянии, полученных как без использования, так и с использованием вторичного сырья, отсутствуют, что свидетельствует о практически идентичной ячеистой структуре.

Посредством гистерезисграфа были измерены значения основных магнитных параметров образцов МТМ, полученных из различных материалов – максимального энергетического произведения $(BH)_{\text{max}}$, остаточной магнитной индукции B_r и коэрцитивной силы по индукции H_{cb} и коэрцитивной силы по намагниченности H_{ci} (Таблица 4).

Таблица 4. Значения плотности и магнитных параметров полученных сплавов

Исходные материалы	$(BH)_{\text{max}}$, МГс·Э	B_r , кГс	H_{cb} , кЭ	H_{ci} , кЭ	ρ , г/см ³
Чистые шихтовые материалы (образец 4)	27,1	10,8	9,8	26,4	8,27
С использованием вторичного сырья (образец 10)	25,9	10,5	9,7	26,4	8,26

Таким образом, при применении вместо чистых шихтовых материалов 90 % вторичного сырья максимальное энергетическое произведение снизилось на 3,7 %, остаточная магнитная индукция снизилась на 2,7 %, коэрцитивная сила по индукции снизилась на 1 %, а коэрцитивная сила по намагниченности не изменилась. Следовательно, в настоящей работе впервые установлено, что наблюдаемое при использовании вторичного сырья снижение количества фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ с 97 до 95 % не оказывает значимого влияния на эксплуатационные свойства магнитного материала. Значения магнитных параметров МТМ, полученным с использованием рециклинговых материалов и с применением чистых шихтовых материалов, полностью соответствуют значениям магнитных параметров сплава КС25ДЦ210 по ГОСТ 21559-76.

В заключении подведены итоги данной работы, представлены основные выводы и результаты, показаны перспективы дальнейших исследований.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1) Выполнен анализ технологических процессов производства постоянных магнитов из магнитотвердых материалов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr с точки зрения роли этих процессов в формировании требуемой структуры постоянных магнитов, а также проанализирована система производственного контроля материалов в процессе изготовления постоянных магнитов. Обоснованы возможность и экономическая целесообразность использования вторичного сырья в условиях производства постоянных магнитов.

2) Установлены уравнения, характеризующие корреляции между коэффициентами a и z в формуле $\text{Sm}(\text{Co}_a\text{Fe}_b\text{Cu}_c\text{Zr}_d)_z$, определяющей химический состав магнитотвердого материала, и максимальным энергетическим произведением $(BH)_{\max}$ получаемого спеченного ПМ. Аналитические зависимости позволяют надежно прогнозировать магнитные свойства конкретной партии ПМ на основе результатов анализа химического состава исходного сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr.

3) Разработан метод статистического контроля качества магнитов из сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr на основе прогнозирования результирующего максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ по химическому составу исходного сплава, которая является эффективным средством управления качеством постоянных магнитов. Показано, что данный метод может успешно применяться вместо аттестации сплава в условиях серийного производства. Метод реализован в виде технологических рекомендаций, внедренных в производственную практику АО «Спецмагнит».

4) Показано, что при производстве МТМ системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr с использованием до 90 % вторичного сырья обеспечивается химический и фазовый состав сплава, аналогичный МТМ указанной системы, полученным из чистых шихтовых материалов при использовании того же технологического процесса. При получении постоянных магнитов с использованием вторичного сырья имеет место пониженное содержание (95 масс. %) основной магнитной фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{R}]$, что вызвано незначительным повышением содержания в сплаве самария; кроме того, обнаружено значительное количество включений

карбида циркония, присутствие которых обусловленных использованием лома магнитов.

5) Установлено, что при использовании до 90 % вторичного сырья вместо чистых шихтовых материалов коэрцитивная сила по намагниченности H_{ci} практически не изменяется, а коэрцитивная сила по индукции H_{cb} снижается незначительно на 1 %; при этом имеет место снижение максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ МТМ на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr на 3,7 % и остаточной магнитной индукции B_r на 2,7 %. Значения магнитных параметров образцов МТМ на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, полученных с использованием вторичного сырья, соответствуют требованиям, предъявляемым к маркам сплава КС25ДЦ210 в соответствии с ГОСТ 21559-76.

6) Изменения в существующем традиционном технологическом процессе производства постоянных магнитов из МТМ на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, связанные с использованием до 90 % вторичного сырья, а также внедрением метода статистического контроля качества продукции, позволили снизить длительность технологического цикла производства на 18,9 %, а себестоимость изготовления постоянных магнитов – на 15 %. Таким образом, применение рециклинговых материалов для производства МТМ при условии соблюдения принятой технологии допустимо с точки зрения получаемых свойств и в полной мере отвечает требованиям современной ресурсосберегающей и безотходной технологии.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Шумкин С.С., Шпер В.Л. Зависимость магнитных свойств постоянных магнитов из сплавов системы SmCo от химического состава исходного слитка // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2017. № 2. С. 95-99 (0,31 п.л. / 0,24 п.л.).

2. Кучумов В.А., Шумкин С.С. Анализ химического состава исходного сплава при производстве постоянных магнитов из сплавов системы Sm-Co // Научно-технические ведомости Государственного Санкт-Петербургского политехнического университета. Естественные и инженерные науки. 2017. Т. 23. № 1. С. 219-225 (0,44 п.л. / 0,22 п.л.).

3. Шумкин С.С., Семенов М.Ю. Определение химического состава металлических постоянных магнитов, содержащих редкоземельные металлы, обеспечивающего оптимальные магнитные свойства // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2018. № 3. С. 96-100 (0,31 п.л. / 0,24 п.л.).

4. Shumkin S.S., Prokof'ev P.A., Semenov M.Yu. Production of Permanent Magnets for Magnetically Hard Alloys Using Rare-earth Metals //Metallurgist. 2019. Vol. 63. Nos. 5-6. P. 462-468 (0,37 п.л. / 0,28 п.л.).

5. S.S. Shumkin et al Composition and Operating Properties of Hard Magnetic Materials Based on Alloys of the Sm – Co – Cu – Fe – Zr System Obtained with the Use of Recoverable Resources //Metal Science and Heat Treatment. – 2022. Vol. 63. P. 479-485 (0,43 п.л. / 0,25 п.л.).