



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102899** (13) **C2**
(51) МПК (2013.01)**H01F 7/00****H01F 7/02** (2006.01)**B22F 9/00****B22F 9/04** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД****(21)** Номер заявки: **а 2011 13375****(22)** Дата подання заявки: **14.11.2011****(24)** Дата, з якої є чинними
права на винахід: **27.08.2013****(41)** Публікація відомостей
про заявку: **12.11.2012, Бюл.№ 21****(46)** Публікація відомостей
про видачу патенту: **27.08.2013, Бюл.№ 16****(72)** Винахідник(и):**Булик Ігор Іванович (UA),
Тростянчин Андрій Миколайович (UA),
Дмитришин Василь Михайлович (UA),
Лютий Павло Ярославович (UA)****(73)** Власник(и):**ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г.В.
КАРПЕНКА НАН УКРАЇНИ,
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79061 (UA)****(56)** Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:

UA 71 274 A, 15.11.2004

UA a20100035, 10.01.2011

DE 197 51 367 A1, 02.06.1999

JP 61-114503 A, 02.06.1986

JP 61-203602 A, 09.09.1986

US 6 352 597 B1, 05.03.2002

Вулик І.І., Тростянчин А.М. Гідрування-
диспропорціонування у самарій-
кобальтовому феромагнітному сплаві на
основі Sm₂(Co,Fe,Cu,Zr)₁₇//Фіз.-хім.
механіка матеріалів. Т.39, № 4, 2003. – С.
77-82Тростянчин А.М. Вплив водневої обробки на
структуру і властивості промислових
магнітних сплавів на основі систем Sm-Co і
Dd-Fe-B. Автореф. дис. канд. тех. наук. –
Львів, 2005Saravanan P., Gopalan R., Priya R. at al.
Textured resin-bonded Sm(Co,Fe,Cu)₅
nanostructured magnets exploiting magnetic
field and surfactant-assisted milling//J. Alloys
and Compounds. 2009. 477. P. 322-327**(54) СПОСІБ ГІДРУВАННЯ, ДИСПРОПОРЦІОНУВАННЯ, ДЕСОРБУВАННЯ, РЕКОМБІНУВАННЯ (ГДДР)
ПІД НИЗЬКИМ ТИСКОМ ВОДНЮ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ АНІЗОТРОПНОЇ ДРІБНОЗЕРЕННОЇ СТРУКТУРИ
ПОРОШКІВ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Sm-Co ТА ОТРИМАННЯ ПОРОШКІВ З ТАКОЮ СТРУКТУРОЮ****(57)** Реферат:

Винахід належить до галузі металургії, а саме до способу гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) під низьким тиском водню для формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm-Co з отриманням порошків з такою структурою шляхом послідовного проведення вказаних операцій ГДДР, при цьому перед вказаними операціями ГДДР проводять механохімічне оброблення злитка або порошку сплаву Sm-Co в високоенергетичному млині у водні за таких параметрів, що феромагнітна фаза

UA 102899 C2

вказаного сплаву не диспропорціонує, а в ній формують дефектну мікроструктуру. Перед помелом злиток або порошок вказаного сплаву наводнюють під тиском в кілька атмосфер, мелють під тиском водню до 0,35 МПа з частотою обертання камери млина 100-400 об./хв і тривалістю помелу - від 5 хв. до 1 год. Воднево-вакуумне термічне оброблення проводять у водні пониженого до $\leq 0,4$ МПа тиску при температурі 560-650 °С з витримуванням до 2 год. та у вакуумі від 1 Па до 10^{-3} Па при температурі 650-950 °С. Винахід забезпечує одержання порошку сплаву Sm-Co з високою анізотропністю властивостей та дрібнодисперсністю - розмір його кристалітів складає 70-150 нм, параметр текстури 0,052, коерцитивна сила - до 41 кЕс, а одержані порошки забезпечують виготовлення з них спечених сталих магнітів.

Винахід належить до галузі металургії, а саме до способу виготовлення сталих магнітів на основі сплавів системи самарій-кобальт (Sm-Co), і може бути використаний для отримання магнітних порошків з високодисперсною анізотропною структурою, та для формування високодисперсної анізотропної структури у порошках таких сплавів. Детальніше, спосіб

стосується виготовлення порошків феромагнітних сплавів системи Sm-Co з високодисперсною анізотропною структурою, та для формування високодисперсної анізотропної структури у порошках таких сплавів з використанням водневих технологій, зокрема високоенергетичного помелу у середовищі водню та гідрування, диспропорціонування, десорбції, рекомбінації (ГДДР) за низьких тисків водню.

Відомий та вибраний найближчим аналогом - спосіб виготовлення порошків сталих магнітів на основі сплавів системи Sm-Co [1], в основу якого покладено обробку методом ГДДР, під час якої феромагнітні фази вихідного сплаву насичують воднем (гідрування) і вони диспропорціонують на першому етапі обробки, та наступній обробці у вакуумі, яка супроводжується десорбцією водню та рекомбінацією сплаву. На першому етапі вихідний порошок обробляють або за тисків водню $>1,0$ МПа в інтервалі температур $500-900$ °С, або інтенсивним помелом у середовищі водню за тисків $>0,15$ МПа в температурному інтервалі $50-500$ °С. В обох випадках феромагнітні фази вихідної сполуки диспропорціонують на гідрид самарію та кобальт.

Недоліком даного способу є необхідність застосування високих тисків водню як на першому етапі ГДДР - від $1,0$ до $5,0$ МПа, так і під час помелу у водні - від $0,5$ до $2,5$ МПа, що ускладнює технологію виробництва сталих магнітів у промислових масштабах, є вибухо- та пожежонебезпечно, збільшує експлуатаційне навантаження на технологічне обладнання та підвищує собівартість продукції. Крім того, відомий спосіб передбачає додаткову операцію подрібнення литого сплаву до фракції $160-500$ мкм.

В основу винаходу поставлена задача знизити тиск водню під час отримання порошків феромагнітних сплавів на основі системи Sm-Co з високодисперсною анізотропною структурою шляхом диспропорціонування і рекомбінування, та для формування високодисперсної анізотропної структури у порошках цих сплавів, що дозволить виготовляти високоефективні анізотропні спечені або зв'язані сталі магніти [2].

Поставлена задача вирішується тим, що виготовлення порошків феромагнітних сплавів на основі системи Sm-Co з високодисперсною анізотропною структурою та формування високодисперсної анізотропної структури у порошках цих сплавів, згідно з винаходом, проводять у два етапи. На першому етапі литий сплав, або порошок, на основі системи Sm-Co піддають високоенергетичному помелу у водні, а на другому - порошок обробляють методом солід-ГДДР за тисків водню до $0,5$ МПа з тривалістю диспропорціонування до 2 год.

Поставлена задача вирішується також тим, що на першому етапі обробки підбирають такі параметри - тиск водню, частоту обертання камери млина, тривалість помелу, за яких у частинках порошку сплаву утворюються тріщини або поверхні зсуву, але феромагнітні фази не диспропорціонують.

Отримання оптимального, з точки зору магнітних властивостей, фазово-структурного стану порошків з високим параметром текстури забезпечується на етапі обробки отриманого порошку методом солід ГДДР за низьких тисків водню в певному температурному інтервалі.

Перелік фігур.

Фіг. 1 - Дифрактограма литого сплаву KC37.

Фіг. 2 - Мікроструктура литого сплаву KC37: 1-SmCo₅; 2-SmCo₃.

Фіг. 3 - Мікроструктура порошку сплаву KC37 після помелу його гідриду в планетарному млині в водні з частотою обертання камери млина 100 об./хв і тривалістю 40 хв; початковий тиск під час помелу $0,35$ МПа.

Фіг. 4 - Дифрактограма сплаву KC37 після помелу його гідриду в планетарному млині в водні з частотою обертання камери млина 100 об./хв і тривалістю 40 хв.; початковий тиск під час помелу $0,35$ МПа.

Фіг. 5 - Дифрактограма сплаву KC37, знята на орієнтованому у магнітному полі порошку, після помелу його гідриду в планетарному млині в водні з частотою обертання камери млина 100 об./хв і тривалістю 40 хв; початковий тиск під час помелу $0,35$ МПа.

Фіг. 6 - Дифрактограма сплаву KC37 після обробки методом солід-ГД за тиску водню $0,4$ МПа, температури 640 °С та тривалості витримки 2 год. Умови первинної обробки: помел в планетарному млині в водні з частотою обертання камери млина 100 об./хв і тривалістю 40 хв; початковий тиск під час помелу $0,35$ МПа.

Фіг. 7 - Мікроструктура порошку сплаву KC37 після обробки методом ГД за початкового тиску водню $0,3$ МПа та температури 600 °С: 1 - диспропорціонована область. Умови первинної

Фіг. 20 - Крива гістерезису порошку сплаву KC37 після десорбції водню за температури 950 °C з порошку, обробленого методом солід-ГД за тиску водню 0,4 МПа, температури 640 °C та тривалості витримки 2 год. Умови первинної обробки: помел в планетарному млині в водні з частотою обертання камери млина 100 об./хв і тривалістю 40 хв; початковий тиск під час помелу 0,35 МПа.

Спосіб здійснюють наступним чином. Злиток сплаву системи Sm-Co, наприклад промисловий сплав KC37 з феромагнітною фазою SmCo_5 , який містить, мас. %, самарію - 37, кобальт - решта (Фіг. 1), поміщають у герметичну камеру планетарного млина разом із молотильними тілами у певному співвідношенні між масами сплаву та молотильних тіл. Камеру вакуумують до тиску в кілька сотень Па, а потім подають водень до тиску в кілька атмосфер ($\geq p_0$, p_0 - рівноважний тиск десорбції водню з гідриду феромагнітної фази сплаву при кімнатній температурі). Сплав поглинає водень, утворюючи гідрид. Взаємодія сплаву з воднем супроводжується проникненням його атомів у порожнечу кристалічної ґратки фаз сплаву і збільшенням їх періодів. При цьому виникають механічні напруження, які призводять до появи тріщин у сплаві і до його механічного руйнування. Після насичення сплаву воднем запускають планетарний млин. Початковий тиск водню під час помелу становить 0,35 МПа, частота обертання камери млина становить 100-400 об./хв, тривалість помелу від 5 хв до 1 год. молотильні тіла завдають ударів по окрихченому гідриду сплаву, чим спричиняють його руйнування на порошок. Крім того, внаслідок помелу крупнодисперсна мікроструктура вихідного сплаву або порошку (Фіг. 2) здрібнюється (Фіг. 3) без фазових перетворень (диспропорціонування) (Фіг. 4). Здрібнення зерен мікроструктури під час помелу спричинене виникненням тріщин та поверхонь зсуву частин кристалітів одна відносно одної під механічною дією молотильних тіл (куль) (внаслідок перетину поверхні зсуву з площиною шліфа на світлинні мікроструктури виникають неправильні лінії - лінії зсуву, Фіг. 2). За вказаних умов утворюється порошок, який орієнтується у магнітному полі з параметром текстури 0,0032 (Фіг. 5, для повністю ізотропного матеріалу параметр текстури дорівнює 1, із зростанням текстурованості матеріалу він наближається до 0). Якщо механохімічне оброблення сплаву або порошку проводити з частотою обертання камери млина вище 400 об./хв, то частинки порошку втрачають анізотропію. Тоді неможливо отримати анізотропний порошок на завершальній стадії процесу. До аналогічного результату призводить механохімічне оброблення тривалістю довше 1 год.

Далі, отриманий порошок піддають воднево-вакуумному термічному обробленню методом солід-ГДДР. При цьому його поміщають у герметичний автоклав, гріють у динамічному вакуумі до температури 560 °C та подають водень до тиску 0,1-0,4 МПа. Нагрів продовжують до температури 640 °C і витримують при цій температурі до 2 год. В результаті такої обробки феромагнітна фаза диспропорціонує на гідрид самарію та кобальт (Фіг. 6). Змінюючи параметри гідрування, диспропорціонування - тиск водню і тривалість взаємодії - дослідили мікроструктуру сплаву. За даними електронної металографії, реакція диспропорціонування починається на міжзеренних границях та лініях зсуву (Фіг. 7). З підвищенням тиску водню області продуктів диспропорціонування на мікроструктурі сплаву поширюються від міжзеренних границь, тріщин та ліній зсуву (Фіг. 8) вглиб зерен до повного диспропорціонування феромагнітної фази (Фіг. 9). Міжзеренні границі, тріщини та лінії зсуву є каналами для проникнення водню в об'єм сплаву. Вони пришвидшують його дифузію і, внаслідок цього, збільшується швидкість ініційованих воднем фазових перетворень (швидкість диспропорціонування). Механохімічне оброблення, крім того, призводить до підвищення концентрації точкових дефектів і, також, до підвищення швидкості дифузії компонентів сплаву під час фазового перетворення. На завершальному етапі отриманий матеріал піддають вакуумній обробці в діапазоні температур 650-950 °C для десорбування водню, рекомбінування феромагнітної фази та формування оптимального фазово-структурного стану матеріалу з високим параметром текстури.

Приклад 1. Злиток сплаву KC37 поміщають у герметичну камеру планетарного млина разом із молотильними тілами у певному співвідношенні між масами сплаву та молотильних тіл. Камеру вакуумують до тиску в кілька сотень Па, подають водень до тиску в кілька атмосфер і підтримують на заданому рівні. Після завершення поглинання сплавом водню задають тиск помелу - 0,35 МПа - і запускають планетарний млин. Частота обертання камери млина становить 100 об./хв, тривалість помелу - 40 хв. Отриманий порошок поміщають у герметичний автоклав, гріють у динамічному вакуумі до температури 560 °C та подають водень до тиску 0,4 МПа. Нагрів продовжують до температури 640 °C і витримують при цій температурі 2 год. Отриманий матеріал піддають вакуумній обробці за температури 650 °C з витримкою 30 хв. Отриманий порошок складається з трьох магнітотвердих фаз - SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ та Sm_2Co_7 ,

кількісний вміст яких становить 25, 33 та 42 об. %, відповідно (Фіг. 10). Порошок не текстується (Фіг. 11). Коерцитивна сила H_c отриманого порошку становить 11,2 кЕ.

Приклад 2. Порошок отримано аналогічно, як у прикладі 1. Температура вакуумної обробки на завершальному етапі становила 700 °С. Фазовий склад порошку - $SmCo_5$, Sm_2Co_{17} та Sm_2Co_7 , кількісний вміст фаз - 24, 37 та 39 об. % відповідно (Фіг. 12). В магнітному полі слабо орієнтується лише фаза $SmCo_5$ (Фіг. 13). Коерцитивна сила H_c отриманого порошку становить 11,7 кЕ.

Приклад 3. Порошок отримано аналогічно, як у прикладі 1. Температура вакуумної обробки на завершальному етапі становила 750 °С. Фазовий склад порошку - $SmCo_5$, Sm_2Co_{17} та Sm_2Co_7 , кількісний вміст фаз - 48, 26 та 26 об. % відповідно (Фіг. 14). В магнітному полі орієнтується лише фаза $SmCo_5$ з параметром текстури 0,066 (Фіг. 15). Коерцитивна сила H_c отриманого порошку становить 16,5 кЕ.

Приклад 4. Порошок отримано аналогічно, як у прикладі 1. Температура вакуумної обробки на завершальному етапі становила 800 °С. Фазовий склад порошку - $SmCo_5$, Sm_2Co_{17} та Sm_2Co_7 , кількісний вміст фаз - 60, 21 та 19 об. % відповідно (Фіг. 16). В магнітному полі орієнтується лише фаза $SmCo_5$ з параметром текстури 0,071 (Фіг. 17). Коерцитивна сила H_c отриманого порошку становить 31,5 кЕ.

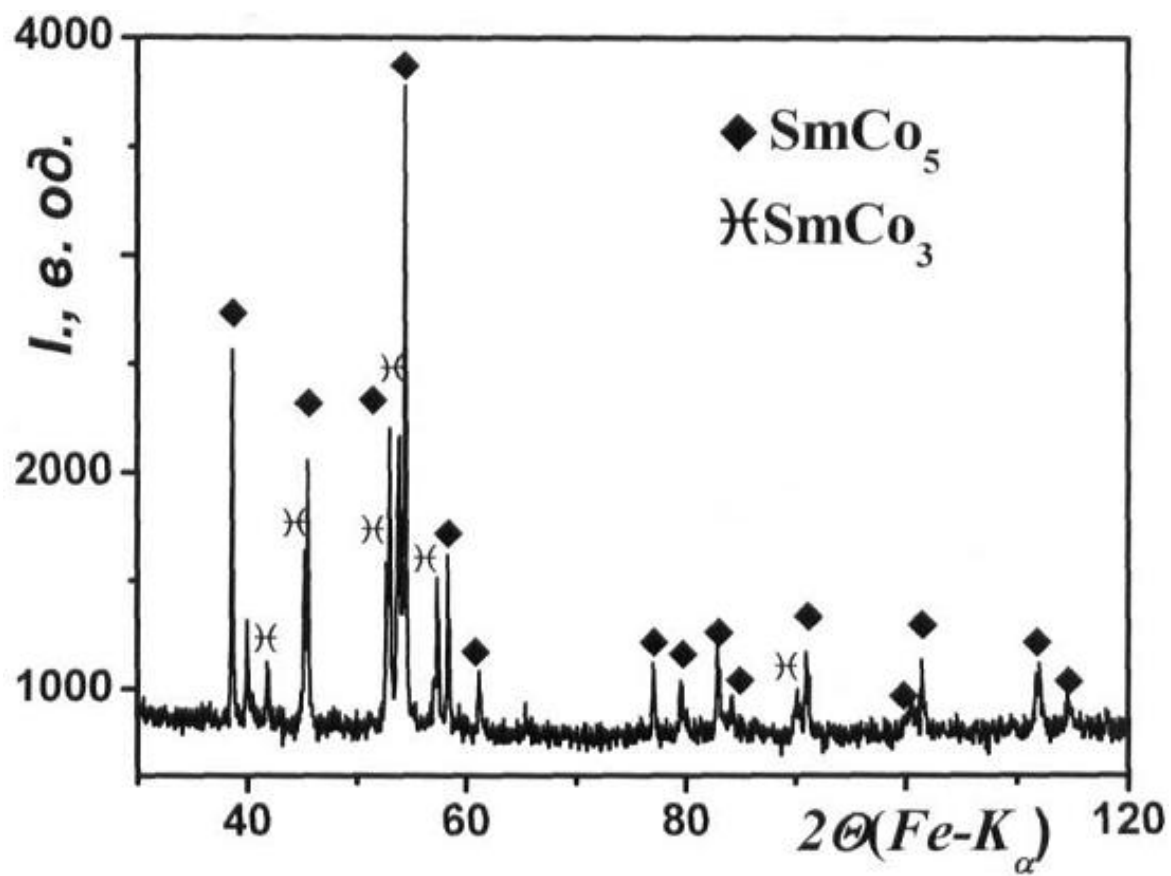
Приклад 5. Порошок отримано аналогічно, як у прикладі 1. Температура вакуумної обробки на завершальному етапі становила 950 °С. Фазовий склад порошку - $SmCo_5$ та Sm_2Co_7 , кількісний вміст фаз - 87 та 13 об. %, відповідно (Фіг. 18). В магнітному полі фаза $SmCo_5$ орієнтується з параметром текстури 0,052 (Фіг. 19). Коерцитивна сила H_c отриманого порошку становить 40,7 кЕ (Фіг. 20).

Джерела інформації:

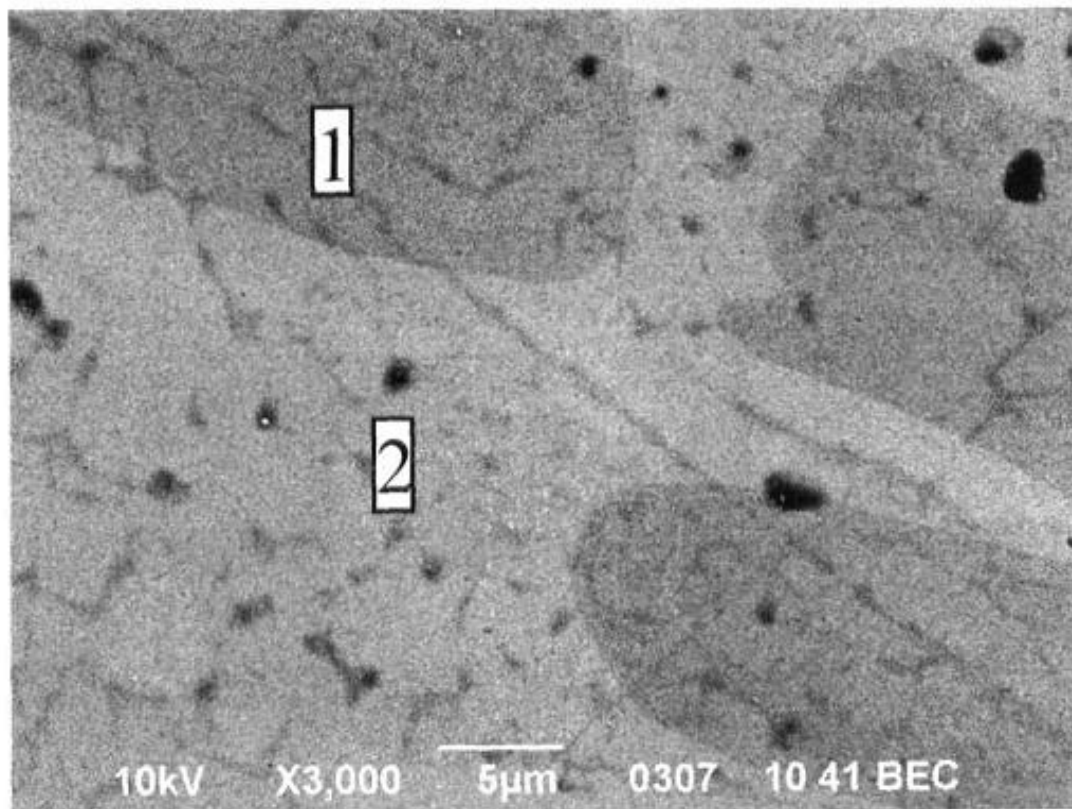
1. USA Patent 6 352 597 B1, 2002. H01F 1/06, Method for production a magnetic alloy powder.
2. Textured resin-bonded $Sm(Co, Fe, Cu)_5$ nanostructured magnets exploiting magnetic field and surfactant-assisted milling / P. Saravanan, R. Gopalan, R. Priya at al. // J. Alloys and Compounds.- 2009.-477-P. 322-327.

ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

1. Спосіб гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) під низьким тиском водню для формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm-Co з отриманням порошків з такою структурою, який полягає у послідовному проведенні гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування під низьким тиском водню, який **відрізняється** тим, що перед ГДДР проводять механохімічне оброблення злитка сплаву системи Sm-Co або порошку сплаву системи Sm-Co в високоенергетичному млині у водні за таких параметрів, що феромагнітна фаза вказаного сплаву не диспропорціонує, а в ній формують дефектну мікроструктуру.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що помел сплаву проводять під тиском водню до 0,35 МПа.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що частота обертання камери млина під час помелу становить 100-400 об./хв, а саме 100 об./хв.
4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що тривалість помелу становить від 5 хв до 1 год., а саме 5-40 хв.
5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що термічне оброблення у водні проводять під тиском водню до 0,4 МПа.
6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що термічне оброблення у водні проводять при температурі до 640 °С, а саме при температурі 560-640 °С.
7. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що тривалість витримання у вакуумі при максимальній температурі нагрівання становить до 2 год.



Фиг. 1



Фиг. 2

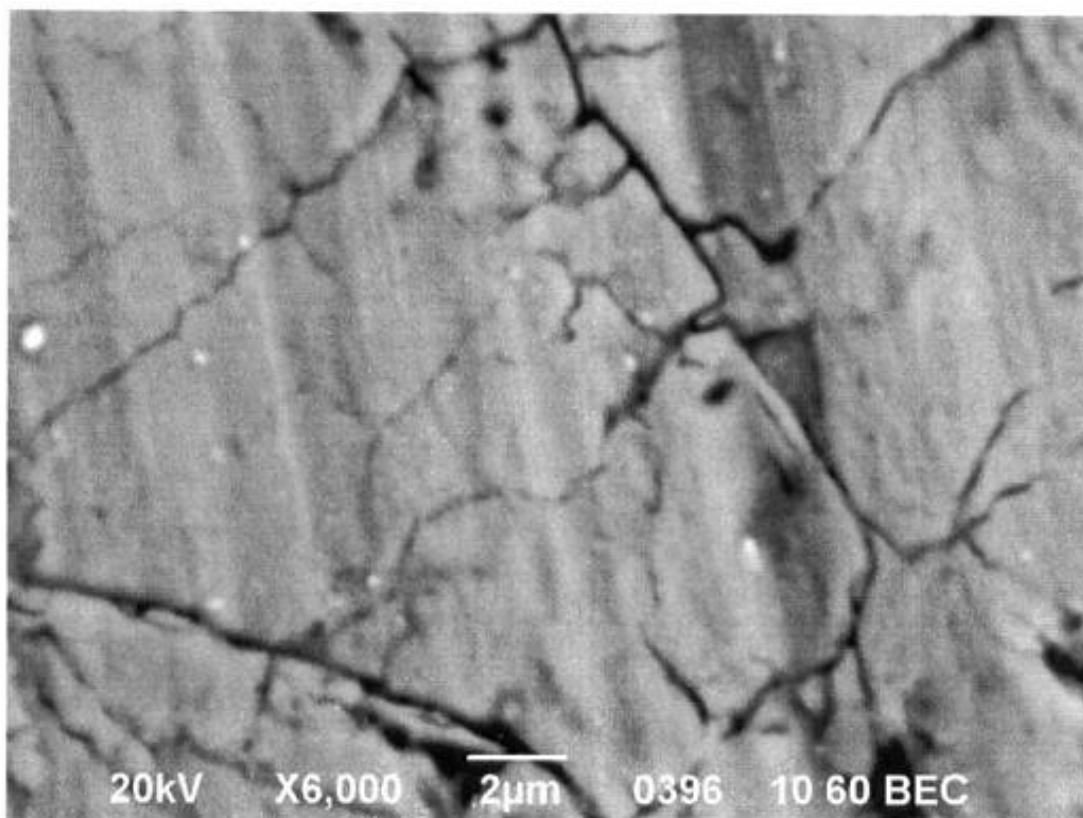


Fig. 3

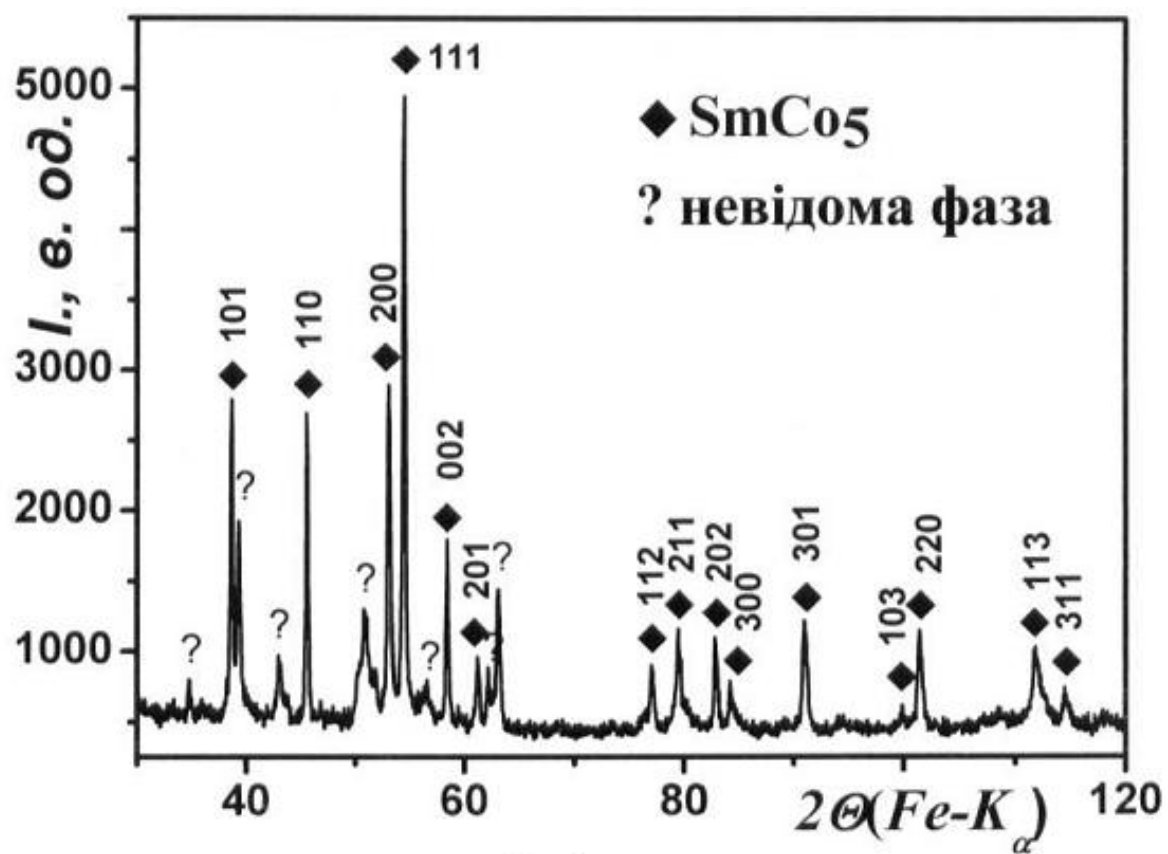
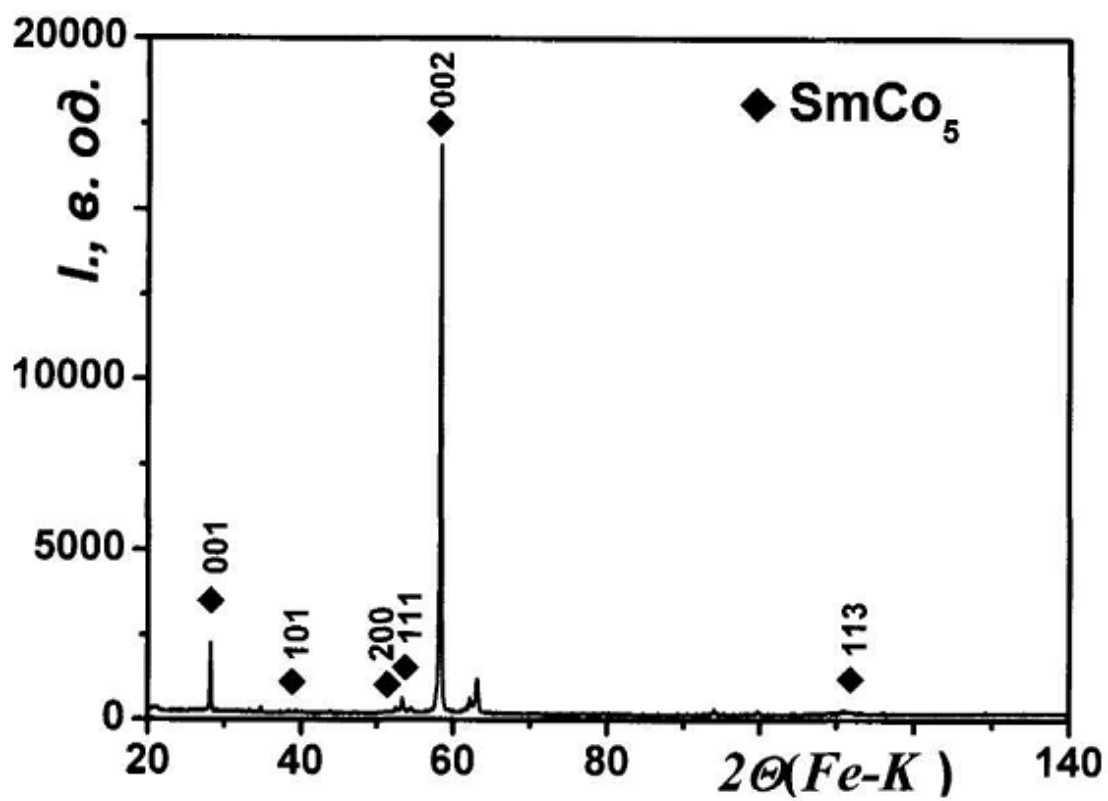
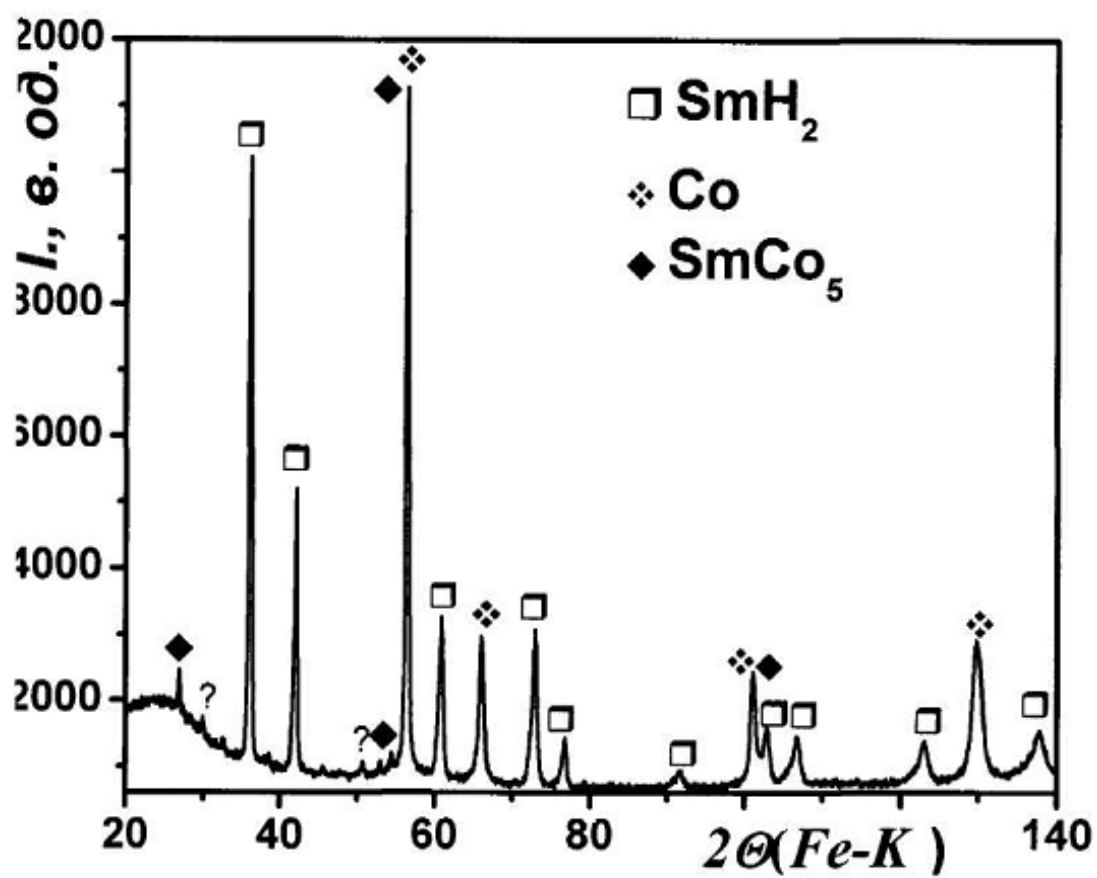


Fig. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

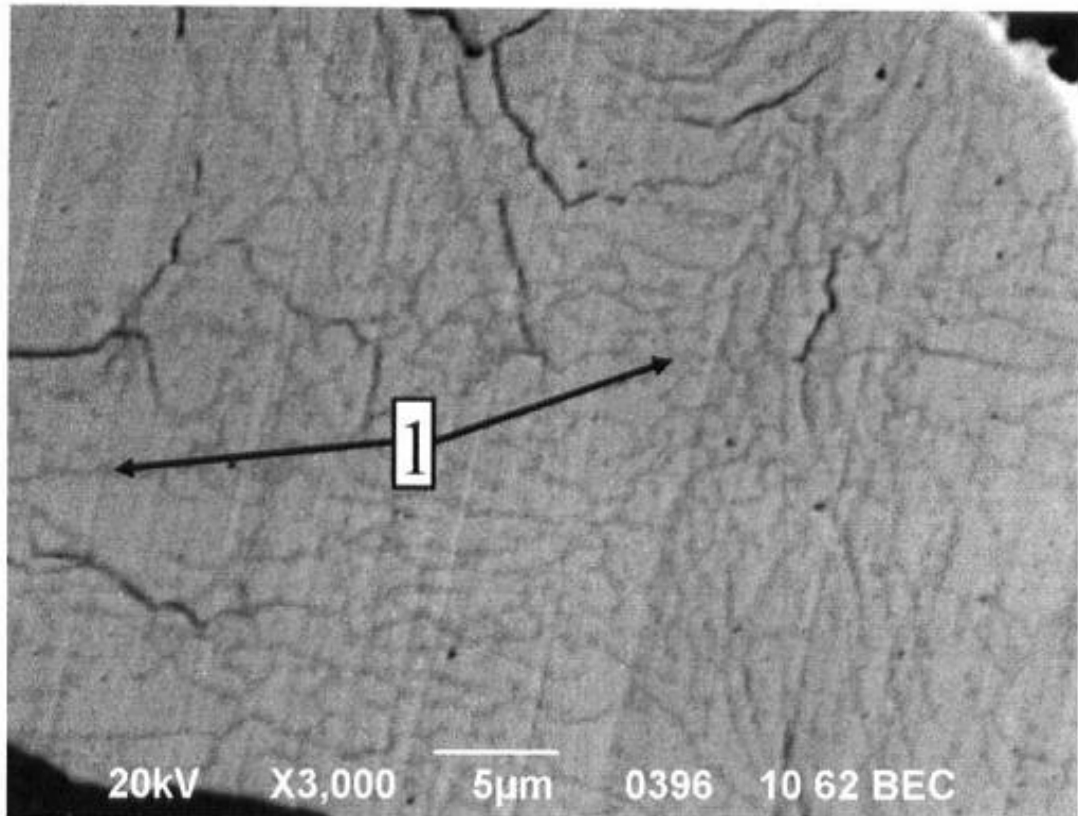


Fig. 7

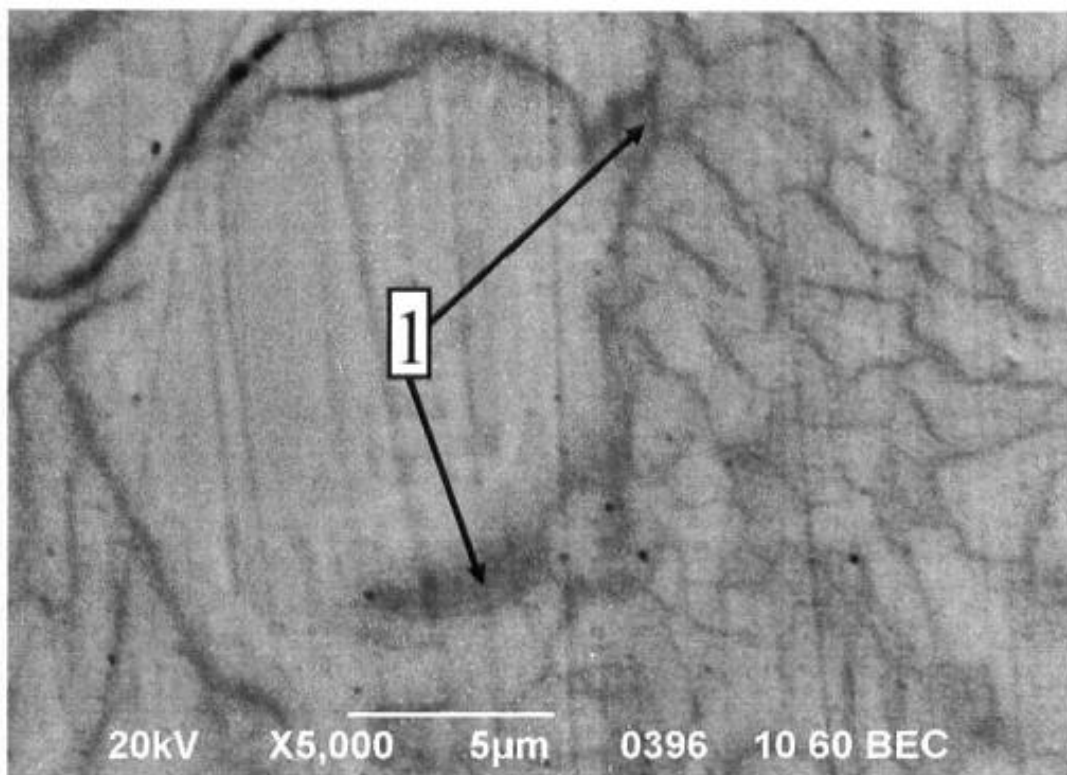


Fig. 8

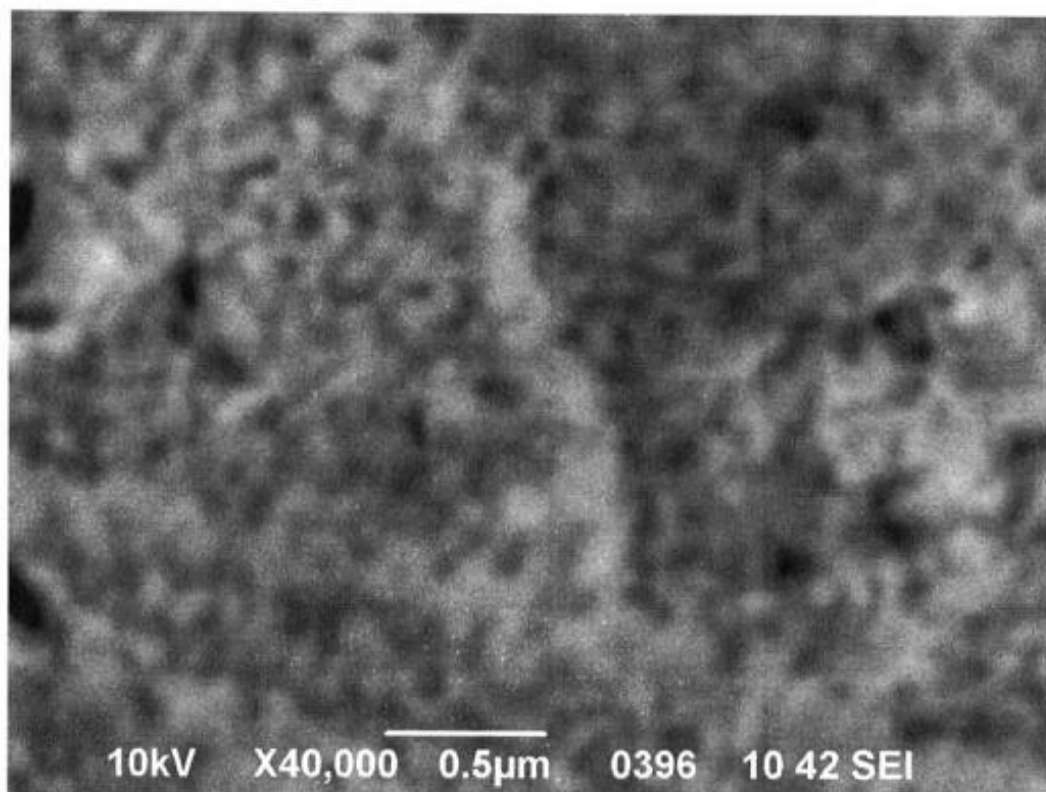


Fig. 9

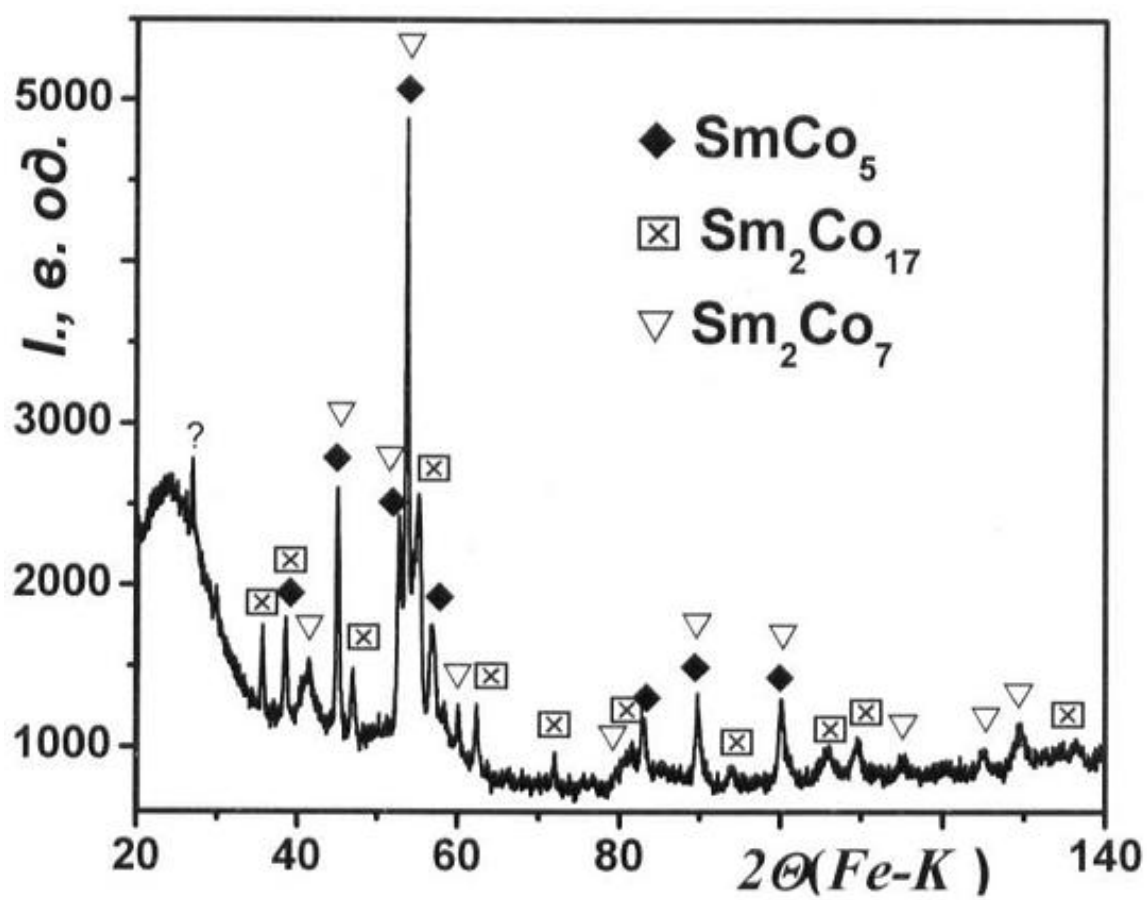
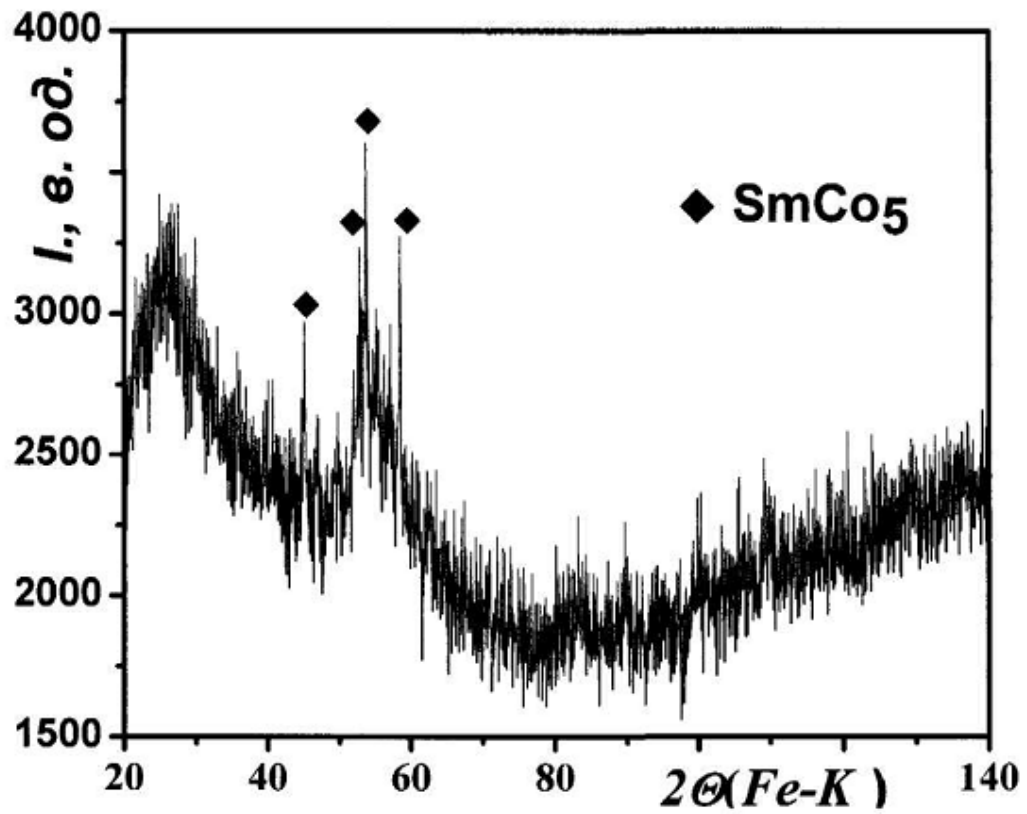
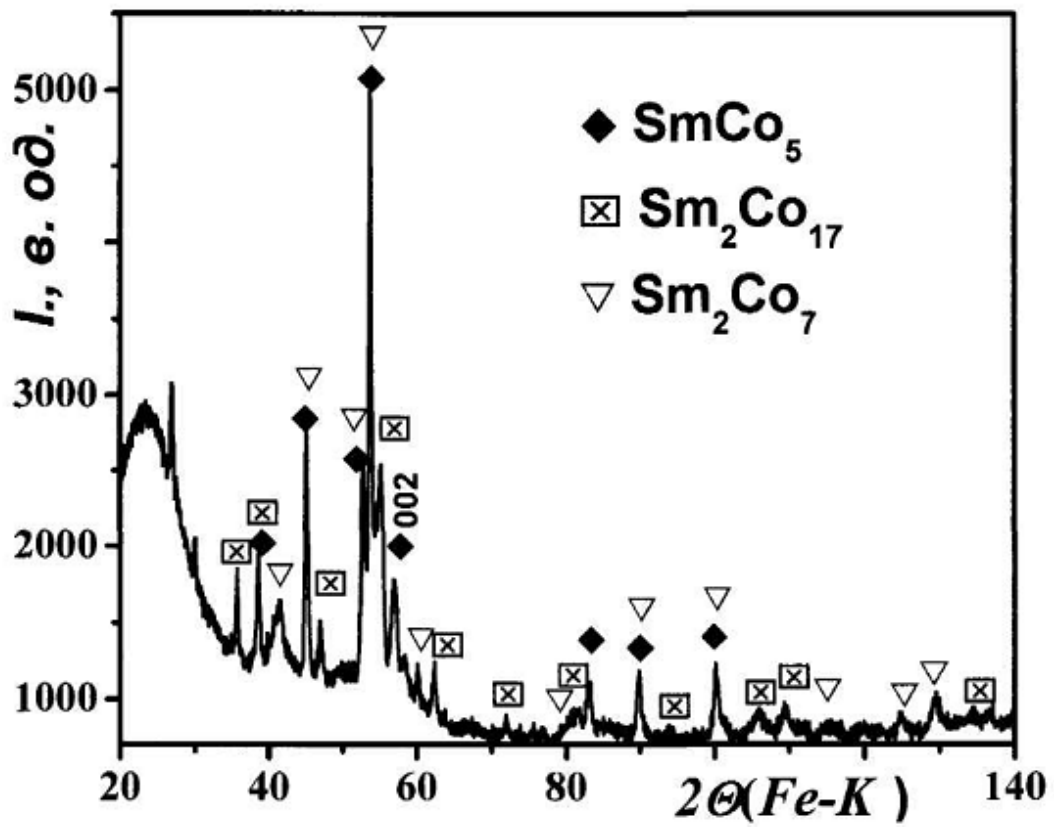


Fig. 10



Фиг. 11



Фиг. 12

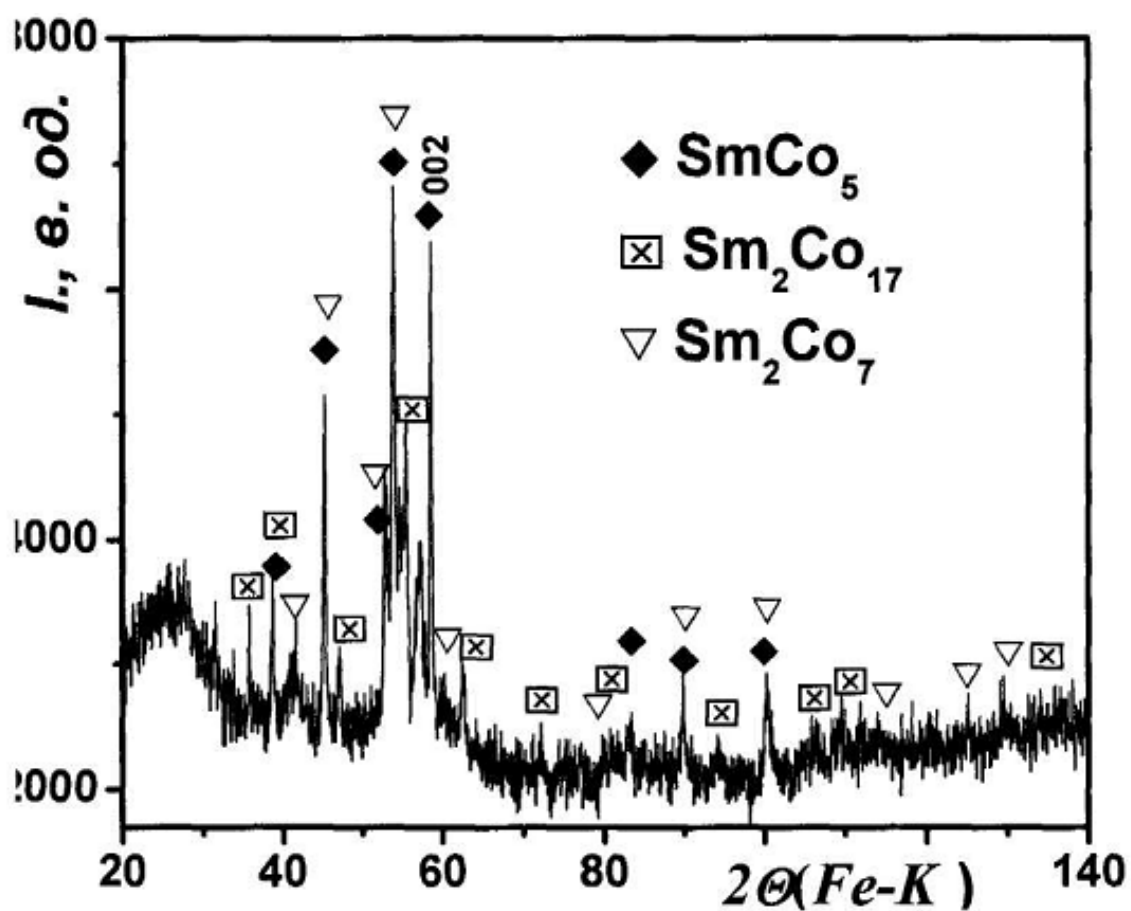


Fig. 13

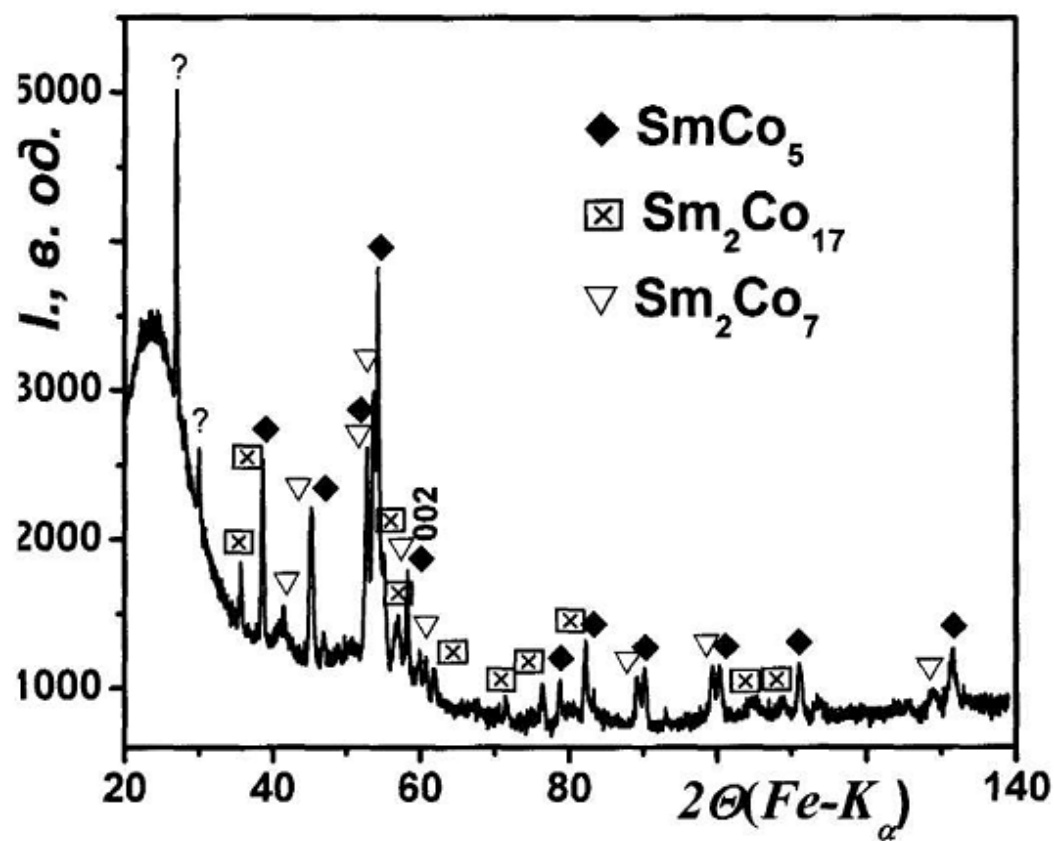
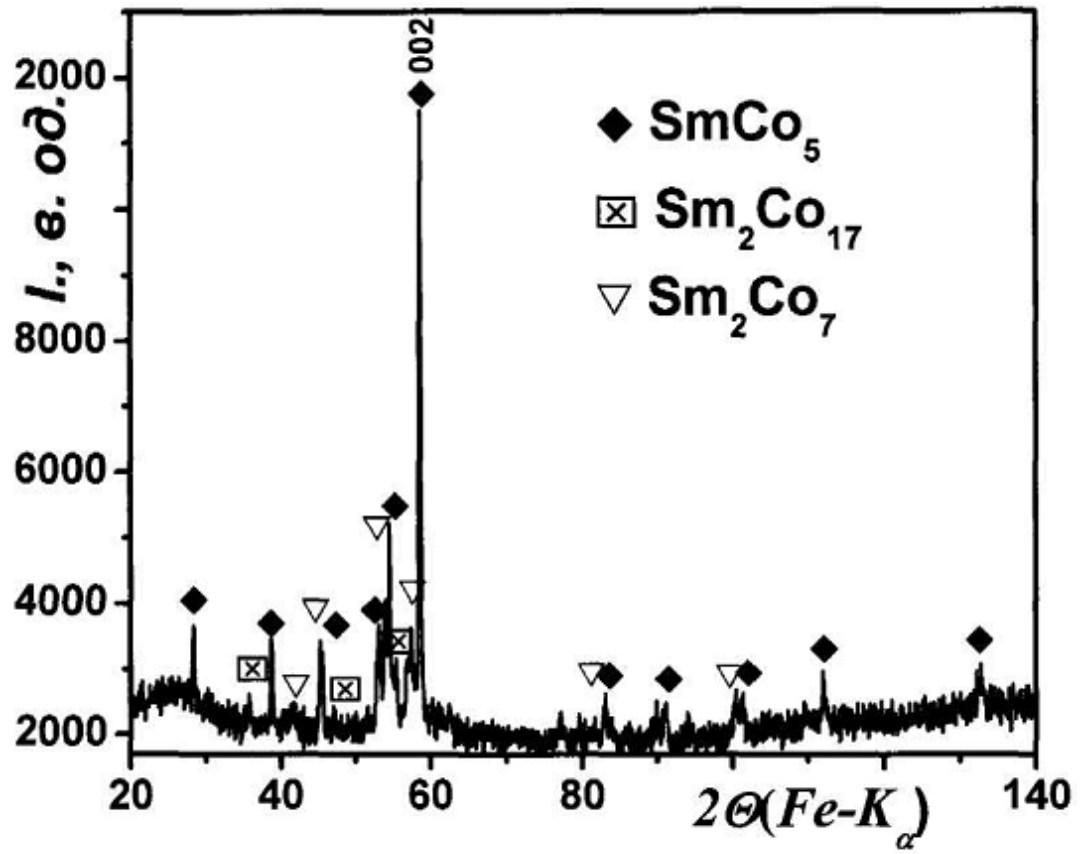
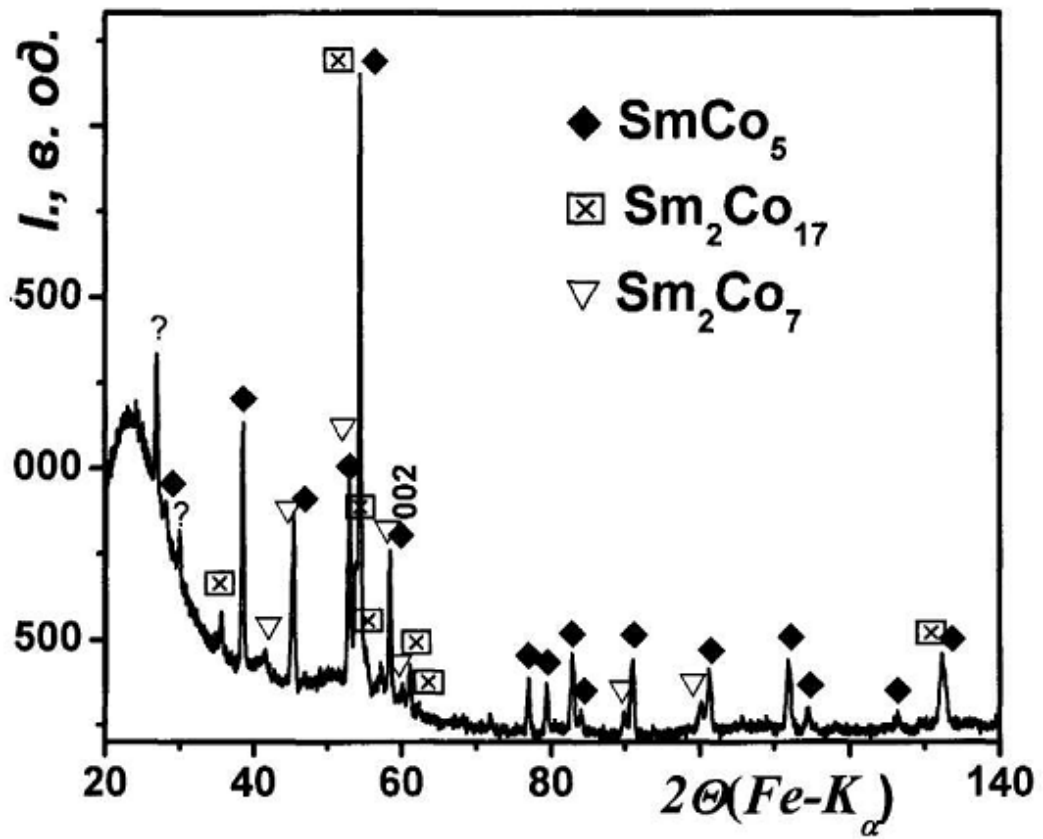


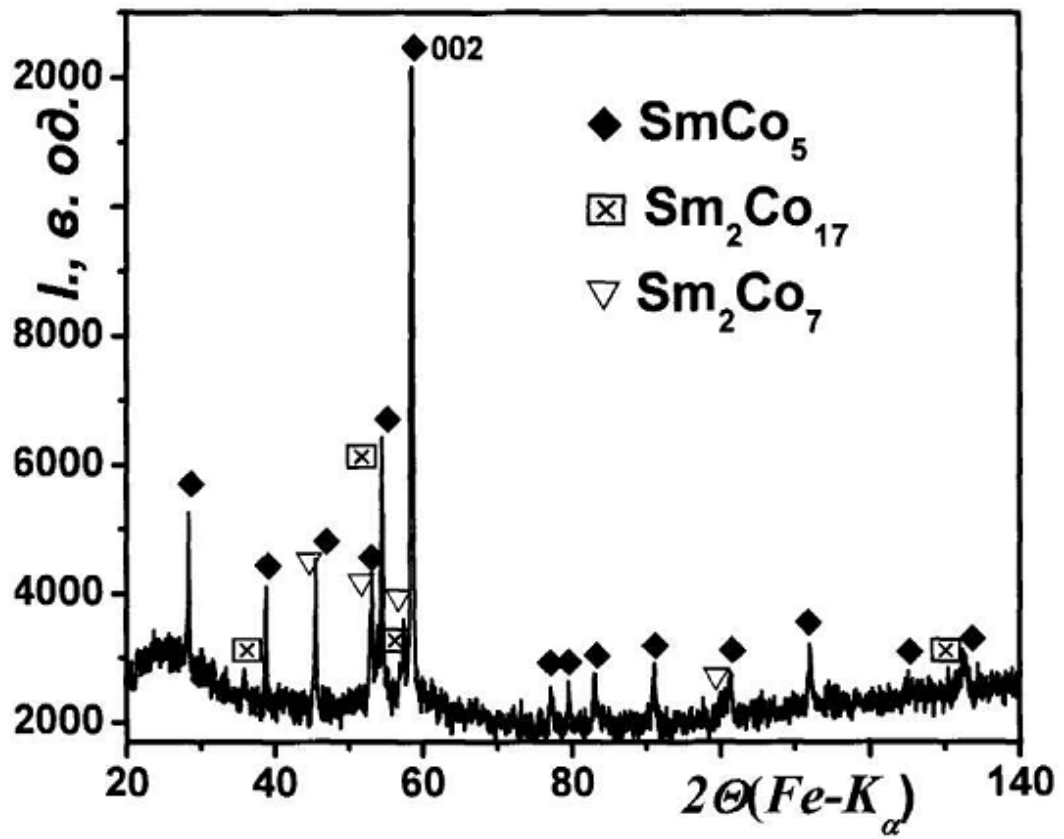
Fig. 14



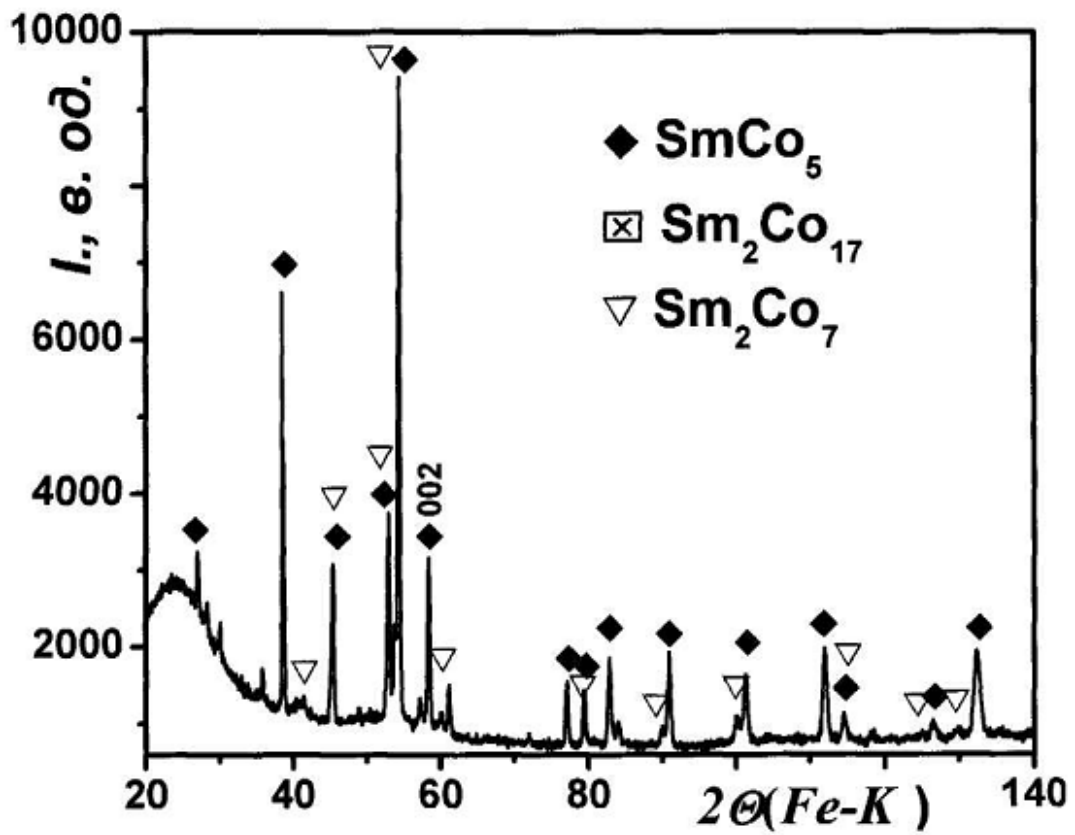
Фиг. 15



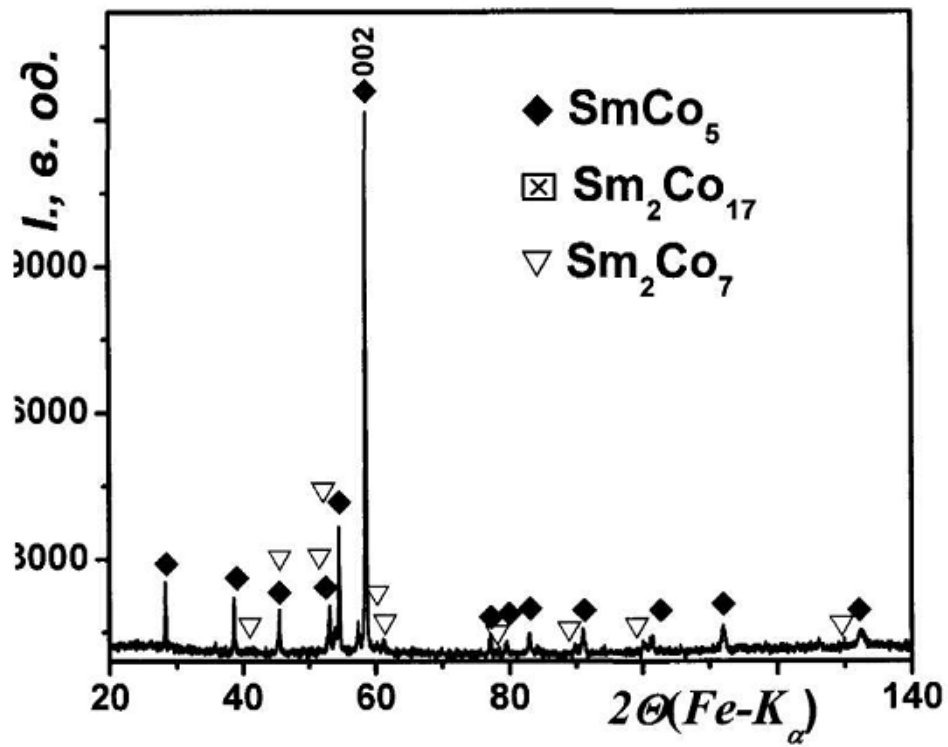
Фиг. 16



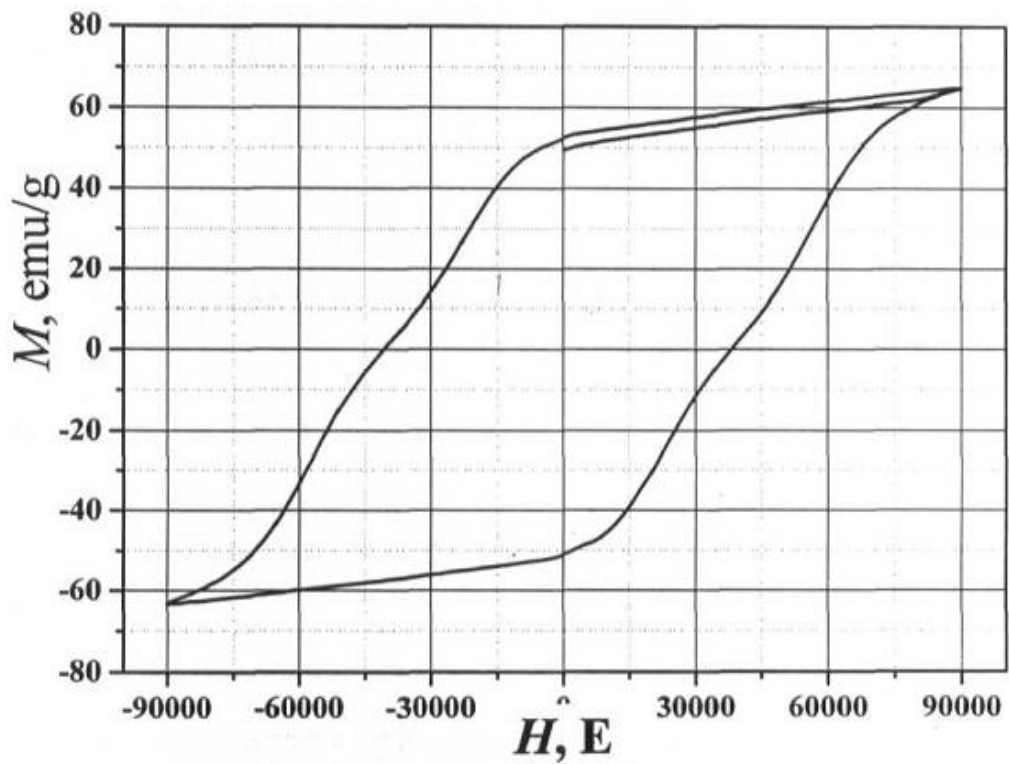
Фиг. 17



Фиг. 18



Фіг. 19



Фіг. 20

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601