

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 650 652** ⁽¹¹⁾ ⁽¹³⁾ **C1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[B22D 11/112 \(2006.01\)](#)[C21D 8/12 \(2006.01\)](#)[H01F 1/032 \(2006.01\)](#)[B82Y 40/00 \(2011.01\)](#)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: действует (последнее изменение статуса: 27.04.2018)

(21)(22) Заявка: [2016146875](#), 29.11.2016(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.11.2016Дата регистрации:
16.04.2018Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 29.11.2016(45) Опубликовано: [16.04.2018](#) Бюл. № [11](#)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2348485 C2, 20.02.2008. RU 2337975 C2, 20.06.2008. JP 08-260112 A, 08.10.1996. US 7431070 B2, 07.10.2008. **ПОПОВ А.Г. и др. Интенсивная пластическая деформация быстрозакаленного сплава Nd9Fe85B6. Физика металлов и металловедение. 2007, т.104, N3, с.251-260.**

Адрес для переписки:
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина, Центр интеллектуальной
собственности, Поморцевой Н.Ю.

(72) Автор(ы):

**Кудреватых Николай Владимирович (RU),
Терёшина Ирина Семёновна (RU),
Добаткин Сергей Владимирович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНИТОТВЕРДОГО МАТЕРИАЛА ИЗ СПЛАВА СИСТЕМЫ (Nd, Ho)-(Fe, Co)-B

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству аморфных и нанокристаллических металлических сплавов путем сверхбыстрой закалки расплавов. Способ получения нанокристаллического магнитотвердого материала из сплава системы (Nd, Ho)-(Fe, Co)-B включает плавление сплава в тигле и выдавливание расплава через отверстие в тигле на поверхность вращающегося охлаждающего барабана с пропусканием постоянного электрического тока через струю жидкого металла и охлаждающий барабан. Выдавливание расплава осуществляют на поверхность охлаждающего барабана, вращающегося со скоростью, обеспечивающей достижение максимума коэрцитивной силы в материале, полученный материал подвергают интенсивной пластической деформации кручением под давлением 4 ГПа при температуре 20°C и

последующему отжигу в вакууме при температуре $T=750^{\circ}\text{C}$ в течение 15 минут. Полученный нанокристаллический магнитотвердый материал из сплава системы (Nd, Ho)-(Fe, Co)-В имеет высокий комплекс физико-механических свойств, а также высокие значения коэрцитивной силы. 6 ил., 1 табл.

Изобретение относится к металлургии и может быть использовано при производстве однородных по структуре нанокристаллических материалов, получаемых в исходном состоянии в форме металлической ленты по методике спиннингования расплава (СР) (закалки струи жидкого расплава компонент на холодной поверхности быстро вращающегося массивного закалочного барабана).

Структура материала, подвергаемого СР, может меняться в широких пределах, от микрокристаллической, с размером зерна в несколько микрон, до аморфной, для которой характерно отсутствие химического и топологического порядка.

Наноструктурное состояние материала во всем его объеме может быть реализовано как непосредственно после закалки расплава за счет подбора оптимальной линейной скорости движения закалочной поверхности закалочного барабана, так и через стадию его первоначальной полной аморфизации. В последнем случае материал требуется подвергнуть дополнительному отжигу при оптимальных температуре и продолжительности отжига, в результате которых можно сформировать необходимую наноструктуру, обеспечивающую необходимые функциональные свойства материала.

Недостатком первого из перечисленных подходов является то, что материал, получаемый непосредственно после закалки расплава при оптимальных скоростях вращения барабана, является в значительной степени неоднородным по размеру зерен, по толщине ленты, что препятствует достижению максимально возможных функциональных свойств у сформировавшегося материала. Основным недостатком второго варианта изготовления нанокристаллического материала является необходимость обеспечения очень высоких скоростей охлаждения расплава для достижения аморфного состояния во всем объеме металлической ленты, что обычно реализуют за счет значительного увеличения скорости движения поверхности закалочного барабана. Указанные скорости могут быть технически не достижимы.

В тоже время при выплавке сплавов и процедуре СР часто применяют различные виды физического воздействия на расплав на стадии формирования конечного продукта (магнитное поле, электрический ток, ультразвуковые (УЗ) колебания и т.д.). Указанные воздействия решают задачи улучшения однородности и повышения свойств получаемых материалов или технологичности их изготовления.

Например, известно техническое решение по получению аморфных лент методом разливки расплава на поверхность быстро вращающегося барабана с использованием электрического тока и постоянного магнитного поля, приложенного перпендикулярно разливочному отверстию (ЕР 0386394, В22D 11/06; В22D 41/60; С21D 8/12, от 1990.09.12). В результате взаимодействия проходящего через расплав электрического тока и перпендикулярного ему магнитного поля жидкому металлу сообщается дополнительная движущая сила, способствующая выходу металла из отверстия в тигле.

Известен способ получения аморфных лент (US 4967828, В22D 11/06; В22D 41/08, от 1990.11.06), при котором расплавленный в высокочастотном индукторе металл выливается из резервуара через прорезь сопла на поверхность охлаждающего барабана, движущегося с большой скоростью. Лента формируется в точке соприкосновения струи расплава с поверхностью закалочного диска из образовавшейся здесь лужицы расплавленного металла, являющейся локальным резервуаром, из которого непрерывно вытягивается лента. При этом для стабилизации формы лужицы расплава на барабане используется воздействие на нее механического поверхностного эффекта, вызванного переменным магнитным полем, приложенным как вдоль плоскости ленты, так и поперек. Такое воздействие ограничивается глубиной проникновения поля из-за скин-эффекта.

Технологический прием с пропусканием тока по струе расплава, в момент процесса СР (метод ЭСР), реализован авторами патента РФ №2348485 «Способ получения нанокристаллического сплава», который выбран в качестве прототипа. Технический результат в известном решении достигается тем, что в известном способе, включающем плавление сплава в тигле, выдавливание расплава через отверстие в тигле на поверхность вращающегося охлаждающего диска и пропускание через струю расплава жидкого металла и диск постоянного электрического тока, дополнительно подбирают величину плотности тока и направление его протекания (полярность) такими, чтобы изменение скорости охлаждения расплава на диске, вызванное пропускаемым током, позволяло формировать наноструктурное состояние с

требуемым размером зерна и его минимальной дисперсией для получения соответствующих максимальных функциональных свойств конечного продукта.

Такой подход, хотя и позволяет при должных подборках режима спиннингования (т.е. скорости вращения барабана, скорости вытекания струи жидкого металла, силы и полярности пропускаемого по струе расплава электрического тока) формировать в закаленном продукте области с требуемым размером нанозерен, в целом не обеспечивает должной однородности морфологической структуры во всем объеме полученного продукта. Получаемые ленты или их фрагменты - флейксы имеют по своей толщине значительный градиент размерности зерен требуемой фазы: как правило - весьма малый размер зерен (или вообще рентгеноаморфный слой) со стороны контактной поверхности ленты (т.е. непосредственно прилегавшей к поверхности закалочного барабана) и достаточно крупный со стороны «свободной» поверхности. Такая структура материала не способствует достижению экстремально высоких его свойств, реализующихся только в случае монодисперсности нанозерен фазы вещества, определяющей эти характеристики.

В заявленном техническом решении технический результат достигается тем, что в способе ЭСР, включающем плавление сплава в тигле, выдавливание расплава через отверстие в тигле на поверхность вращающегося охлаждающего диска и пропускание через расплав жидкого металла и диск постоянного электрического тока, сформировавшийся продукт - фрагменты ленты (флейксы) дополнительно подвергают интенсивной пластической деформации кручением под давлением в системе наковальня - плунжер (верхний «боек» - нижний «боек» (см. фиг. 2)) при приложенном давлении и числе оборотов плунжера, обеспечивающих его аморфизацию или измельчение крупных зерен материала, а затем полученный материал отжигают кратковременно при температуре, вызывающей рекристаллизацию деформированных объемов материала до требуемого размера зерен основной фазы.

Заявляемый способ получения нанокристаллического сплава не требует высоких скоростей охлаждения расплава (т.е. скоростей вращения барабана с $V_S > 30$ м/сек) и (или) дополнительных физических воздействий на струю расплава при СР (ультразвук, магнитное поле и т.п.).

Конкретным примером реализации заявляемого способа являются технологические приемы получения по методу быстрой закалки (спиннингования) высококоэрцитивных магнитотвердых материалов из сплавов системы (Nd, Ho)-(Fe, Co)-В застехиометрического по фазе типа $Nd_2Fe_{14}B$ состава - $((Nd_{0,55}Ho_{0,45})_{2,7}(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{14}B_{1,2})$, где максимум магнитотвердых свойств (состояния с максимальной магнитной энергией $W=(BH)_{max}$), определяемой из петли магнитного гистерезиса $B=f(H)$) достигается при наноразмерном ($d_{cp} \approx 80$ нм) и монодисперсном их состоянии. При этом, чем меньше размерная дисперсия нанозерен, тем выше магнитные гистерезисные свойства этого материала (его энергоемкость). Структуру полученных лент контролировали двумя методами: рентгеноструктурным и методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-2 на $Cr K\alpha$ -излучении. Магнитные измерения образцов проводили на СКВИД-магнитометре в постоянном магнитном поле с индукцией до 7 Тл. Магнитные измерения выполняли на образцах, предварительно намагниченных импульсным магнитным полем с пиковым значением магнитной индукции 5 Тл.

Схемы устройств, реализующих предлагаемый способ, приведены на фиг. 1 и фиг. 2.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1. Схема установки, реализующей метод электротокowego спиннингования расплава для получения быстрозакаленных сплавов в форме металлической ленты: 1 - тигель, 2 - нагреватель, 3 - металлический расплав, 4 - охлаждающий диск, 5 - электрод, 6 - металлическая лента, 7 - контактная щетка, 8 - источник тока.

Фиг. 2. Схема установки, реализующей интенсивную пластическую деформацию фрагментов ленты (флейксов) кручением под высоким давлением: 9 - обрабатываемый быстрозакаленный материал, 10 - наковальня (нижний боек), 11 - верхний боек.

Фиг. 3. Зависимость величины коэрцитивной силы закаленного сплава $((Nd_{0,55}Ho_{0,45})_{2,7}(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{14}B_{1,2})$ по методу электротокowego спиннингования от скорости движения поверхности закалочного барабана (V_S). Плотность постоянного электрического тока - 5 А/см^2 при положительном потенциале закалочного барабана.

Фиг. 4. (а) - Петля гистерезиса образца сплава $(Nd_{0.55}Ho_{0.45})_{2.7}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{14}B_{1.22}$, закаленного по методу электротокowego спиннингования при скорости движения поверхности закалочного барабана $V_s=15$ м/сек, измеренная при $T=25^\circ C$; (б) - микроструктура его поперечного скола, визуализированная методом СЭМ.

Фиг. 5. (а) - Петля гистерезиса образца сплава $(Nd_{0.55}Ho_{0.45})_{2.7}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{14}B_{1.22}$, закаленного по методу электротокowego спиннингования при скорости движения поверхности закалочного барабана $V_s=15$ м/сек и подвергнутого ИПД, измеренная при $T=25^\circ C$; (б) - микроструктура его поперечного скола, визуализированная методом СЭМ.

Фиг. 6. (а) - Петля гистерезиса образца сплава $(Nd_{0.55}Ho_{0.45})_{2.7}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{14}B_{1.22}$, закаленного по методу электротокowego спиннингования при скорости движения поверхности закалочного барабана $V_s=15$ м/сек, подвергнутого ИПД и последующему отжигу в вакууме при $T=750^\circ C$ в течение 15 мин, измеренная при $T=25^\circ C$; (б) - микроструктура его поперечного скола, визуализированная методом СЭМ.

Металлический сплав помещают в тигель - 1 с отверстием для стока расплава, и плавят с помощью нагревателя - 2. Расплавленный металл - 3 выдавливают инертным газом под высоким давлением на внутреннюю поверхность вращающегося диска - 4. Электрод - 5 помещают непосредственно в расплав перед самой разливкой, с которым он контактирует в течение всего времени процесса. Одновременно, с попаданием струи расплава на диск - 4, электрическая цепь замыкается, и с источника тока - 8 идет постоянный электрический ток. Струя расплава затвердевает, образуя ленту - 6. На фиг. 2 приведена схема установки, реализующей интенсивную деформацию фрагментов ленты (флейксов) - 9 кручением под высоким давлением в системе наковальня - 10 - плунжер - 11 (нижний «боек» - верхний «боек») при приложенном давлении - Р. Первоначально были изготовлены быстрозакаленные ленты из этого сплава по способу спиннингования, описанному в патенте РФ №2348485 при различных линейных скоростях диска. Зависимость коэрцитивной силы материала от линейной скорости поверхности диска приведена на фиг. 3. Как видно, коэрцитивная сила имеет максимум в области скорости 15 м/с.

Реализовавшиеся при этой скорости петля магнитного гистерезиса и морфологическая структура поперечного скола фрагмента ленты показаны на фиг. 4. Как видно, несмотря на максимум коэрцитивной силы полученного материала его структура не однородна по толщине. Это обстоятельство отражается на форме петли магнитного гистерезиса образцов такого материала, имеющих недостаточную прямоугольность - прогиб «спинки» в области слабых отрицательных магнитных полей. Как было установлено, дополнительные отжиги таких образцов не способствуют улучшению прямоугольности спинки, а наоборот снижают величину коэрцитивной силы.

Повысить прямоугольность «спинки» у фрагментов ленты удалось за счет их дополнительной обработки по следующей схеме: интенсивная пластическая деформация кручением под давлением 4ГПа при температуре $20^\circ C$ (5 полных оборотов) и последующий отжиг в вакууме при $T=750^\circ C$ в течение 15 минут.

Получаемые в результате таких воздействий на первичный быстрозакаленный материал его фазовый состав, микроструктура и гистерезисные характеристики представлены соответственно в таблице 1 и на фиг. 5 и 6. Как видно, после таких воздействий в материале формируется более однородная структура зерен (меньшая размерная дисперсия), чем в исходных быстрозакаленных лентах, что находит свое прямое отражение в повышении прямоугольности спинки петли магнитного гистерезиса и почти 30% росте величины $(BH)_{max}$ магнитотвердого материала по сравнению с его значением для исходного сплава непосредственно после ЭСР.

Таким образом, заявляемый способ получения нанокристаллического сплава позволяет сформировать в нем наноструктурное состояние с самой высокой степенью однородности зерен по размерам, то есть добиться наименьшей размерной дисперсии зерен фазы типа $Nd_2Fe_{14}B$. Основные магнитные характеристики магнитотвердых материалов, реализующиеся на разных этапах обработки сплава $(Nd_{0.55}Ho_{0.45})_{2.7}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{14}B_{1.2}$, приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Состояние материала	Коэрцитивная сила по намагниченности (H_c), кА/м	Удельная остаточная намагниченность (σ_R), Ам ² /кг	Максимальное энергетическое произведение $(BH)_{max}$, кДж/м ³
Исходный слиток	4	~2	~0
После процедуры ЭСР	1790	55,0	~ 32
После ЭСР и ИПД	175	36,0	~0
После ЭСР, ИПД и ТО	1830	57,5	~ 48

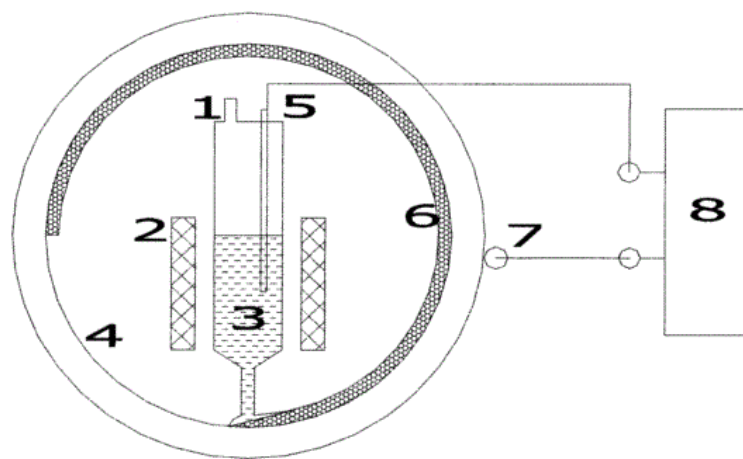
Предлагаемый способ получения нанокристаллических сплавов типа РЗМ-3d-металл-бор позволяет изготавливать порошковые наполнители для магнитопластов с высоким комплексом физико-механических свойств.

Несмотря на то что реализация способа представлена на примере получения магнитотвердого материала из сплава $(Nd_{0.55}Ho_{0.45})_{2.7}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{14}B_{1.2}$, данный способ можно использовать и при получении наноматериалов из других сплавов, где степень монодисперсности напрямую определяет уровень их функциональных параметров.

Формула изобретения

Способ получения нанокристаллического магнитотвердого материала из сплава системы (Nd, Ho)-(Fe, Co)-B, включающий плавление сплава в тигле и выдавливание расплава через отверстие в тигле на поверхность вращающегося охлаждающего барабана с пропусканием постоянного электрического тока через струю жидкого металла и охлаждающий барабан, отличающийся тем, что выдавливание расплава осуществляют на поверхность охлаждающего барабана, вращающегося со скоростью, обеспечивающей достижение максимума коэрцитивной силы в материале, полученный материал подвергают интенсивной пластической деформации кручением под давлением 4 ГПа при температуре 20°C и последующему отжигу в вакууме при температуре $T=750^\circ\text{C}$ в течение 15 минут.

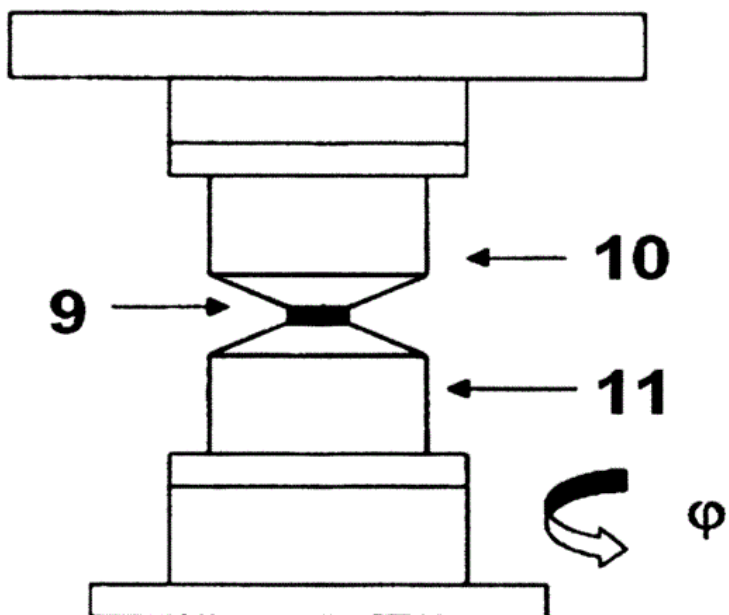
1



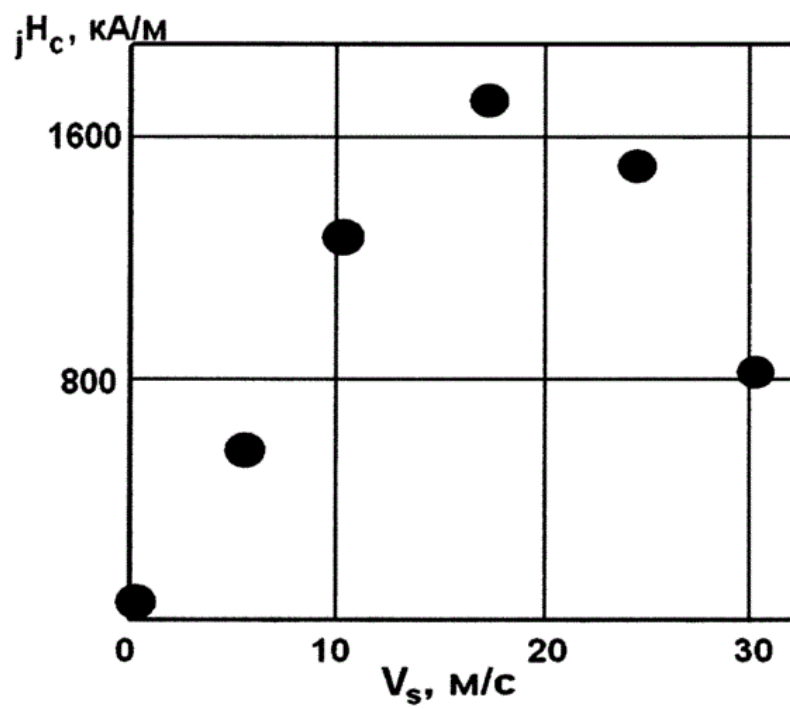
Фиг. 1

2

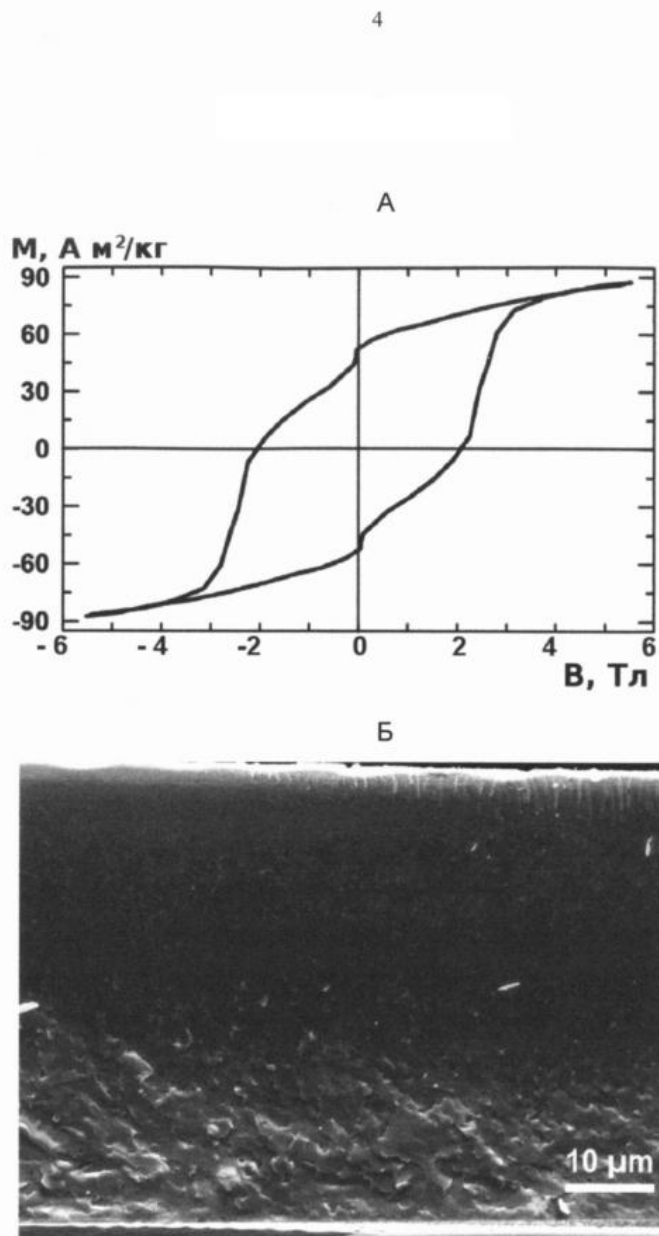




Фиг. 2

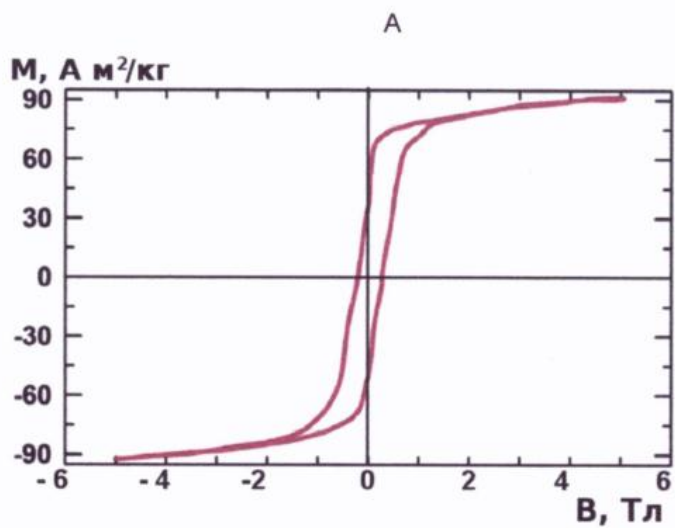


Фиг. 3

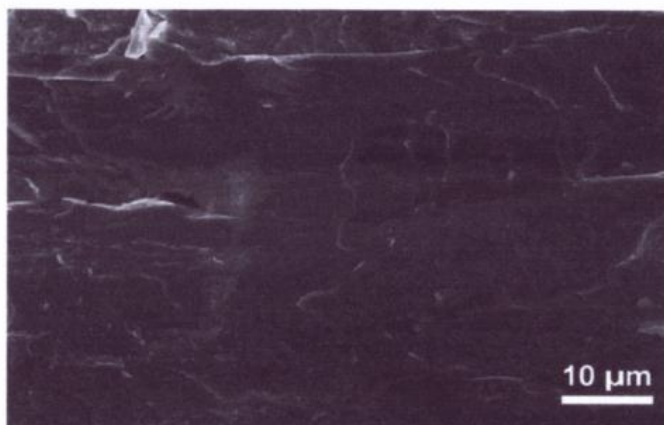


Фиг. 4

5

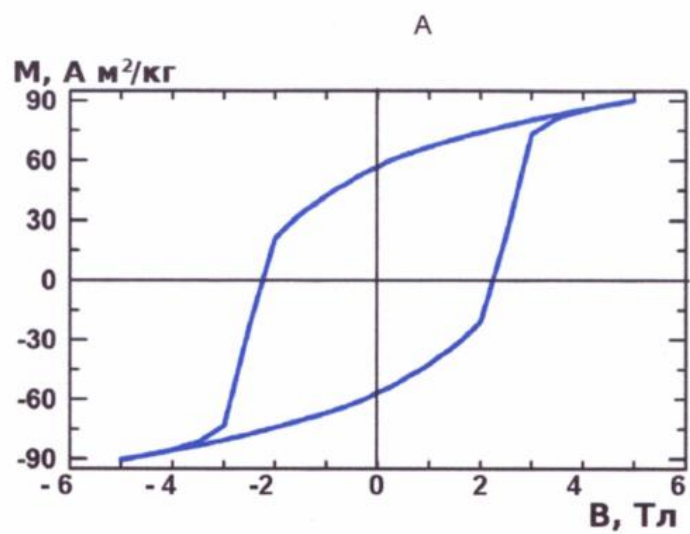


Б

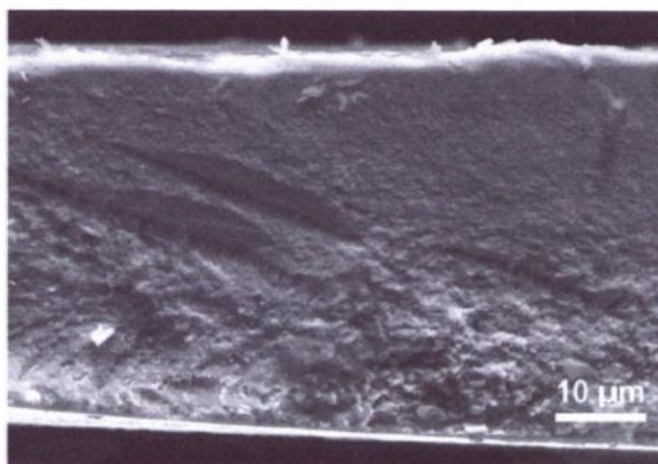


Фиг. 5

6



Б



Фиг. 6