

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2531393

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТОТВЕРДОГО
МАТЕРИАЛА $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет" (ФГАОУ ВО "СПбПУ") (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013118593

Приоритет изобретения 22 апреля 2013 г.

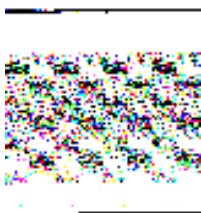
Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 25 августа 2014 г.

Срок действия патента истекает 22 апреля 2033 г.

Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий





(51) МПК
H01F 1/059 (2006.01)
C01B 21/00 (2006.01)
C01F 17/00 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013118593/05, 22.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 22.04.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.04.2013

(45) Опубликовано: 20.10.2014 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 5288339 A, 22.02.1994. RU 2226012 C1, 20.03.2004; . US 2012164019 A1, 28.06.2012; . US 2011074531 A1, 31.03.2011. JP 2004010927 A, 15.01.2004; . MIKIO ITO et al., Sm₂Fe₁₇N_x + α-Fe anisotropic composite powders prepared by Sm evaporation and mechanical grinding in NH₃, Scripta Materialia, 2002, v. 46, p. 695-698.

Адрес для переписки:

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул.,
 29, ФГАОУ ВО "СПбПУ", Отдел
 интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Попович Анатолий Анатольевич (RU),
 Никифорова Оксана Вадимовна (RU),
 Разумов Николай Геннадьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

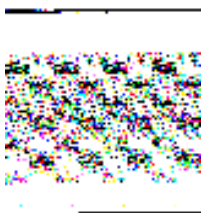
Федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Санкт-Петербургский
 государственный политехнический
 университет" (ФГАОУ ВО "СПбПУ") (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТОТВЕРДОГО МАТЕРИАЛА Sm₂Fe₁₇N_x

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при получении магнитотвердых материалов, используемых в электротехнике и машиностроении. Способ получения магнитотвердого материала Sm₂Fe₁₇N_x включает смешивание порошков Sm и Fe, их механоактивацию и последующее азотирование. Сначала проводят механоактивацию в высокоэнергонапряженной мельнице в инертной атмосфере без содержания влаги в течение 2-3 часов. Для азотирования в реактор мельницы

вводят аммиак и водород в соотношении NH₃ - 85-95%, H₂ - 5-15% и продолжают механоактивацию в течение 5-7 часов. После этого вводят высокомолекулярное соединение полиметилметакрилат (ПММА) в количестве 2-4% от массы исходной порошковой смеси и продолжают процесс механоактивации еще 10-15 минут. Изобретение позволяет сократить время получения магнитотвердого материала и увеличить его коэрцитивную силу. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

H01F 1/059 (2006.01)*C01B 21/00* (2006.01)*C01F 17/00* (2006.01)*C01G 49/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013118593/05, 22.04.2013

(24) Effective date for property rights:
22.04.2013

Priority:

(22) Date of filing: 22.04.2013

(45) Date of publication: 20.10.2014 Bull. № 29

Mail address:

195251, Sankt-Peterburg, Politekhnikeskaja ul., 29,
FGAOU VO "SPbPU", Otdel intellektual'noj
sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Popovich Anatolij Anatol'evich (RU),
Nikiforova Oksana Vadimovna (RU),
Razumov Nikolaj Gennad'evich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij
gosudarstvennyj politekhnicheskij universitet"
(FGAOU VO "SPbPU") (RU)

(54) **METHOD OF OBTAINING SOLID MAGNESIUM MATERIAL $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of obtaining the solid magnesium material $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ includes mixing Sm and Fe powders, their mechanical activation and the following nitration. First, mechanical activation in a high-energy-voltage grinder is carried out in the inert atmosphere without content of moisture for 2-3 hours. For nitration in the grinder reactor introduced is ammonia and hydrogen in a ratio of NH_3 - 85-95%, H_2

- 5-15% and mechanical activation is continued for 5-7 hours. After that, a highly-molecular compound polymethylmetacrylate (PMMA) is introduced in a quantity of 2-4% of the weight of the initial powder mixture and the process of mechanical activation is continued for than 10-15 minutes.

EFFECT: invention makes it possible to reduce the time of obtaining the solid magnesium material and increase its coercive force.

1 tbl

Изобретение относится к области получения магнитотвердых материалов, используемых в электротехнике и машиностроении.

Известен способ получения магнитотвердого материала [Magnetic properties of Sm-Fe(Ti)-C(N)/ α -Fe alloys prepared by mechanical alloying, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) 375-379]. Порошки чистоты 99,9% Sm, Ti, Fe и графит чистоты 99,7% смешивают в различные композиции, запечатывают их в атмосфере аргона в цилиндрические банки из закаленной стали. Закаленные стальные шарики имеют диаметр 12 мм. Размол выполняют в высокоэнергетической шаровой мельнице в течение 5 ч. Далее порошки отжигают при 1123 К и 30 мин в вакуумной печи. Азотирование проводят сразу после отжига в течение 5 часов при температуре 673 К. Недостатки: длительность и многооперационность процесса получения магнитотвердого материала. Содержание азота материала пониженное, в результате получается порошок, размеры которого невозможно контролировать, что оказывает негативное влияние на магнитные свойства.

Известен способ получения порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ - α -Fe [Mikio Ito $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ - α -Fe anisotropic composite powders prepared by Sm evaporation and mechanical grinding in NH_3 Scripta Materialia, 46 (2002), 695-698]. Способ включает в себя приготовление сплава $\text{Sm}_{12,8}\text{Fe}_{87,2}$ индукционной плавкой смеси Sm и Fe порошков и последующего дробления до 45-150 мкм. Порошки были подвержены термообработке при 1273 К для 3.6-18.0 кс в кварцевой трубке. Атмосферное давление NH_3 при использовании в поворотной шаровой мельнице 18,0 кс, а затем проводилось азотирование в проточном газе N_2 при температуре 723 К в течение 21,6 кс.

Недостатком данного способа является невозможность получить содержание азота 3%, а также длительность и сложность процесса.

Известен способ получения магнитотвердого сплава на основе редкоземельного металла (в частности самария) и железа [Патент №US8329056]. В данном способе смешивают исходные компоненты (самарий и железо) в соотношении 11 ат.% Sm и 89 ат.% Fe, проводят механическое легирование и далее азотирование полученного сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. При этом размер частиц $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ составляет 1-10 нм. После чего для улучшения магнитных характеристик частицы покрывают эпоксидным олигомерным слоем при температуре 70-76°C. Толщина такого слоя составляет 30-100 нм.

Недостатком способа является сложность процесса покрытия частиц, а также невозможность получить содержание азота 3%, что значительно влияет на магнитные характеристики сплава.

В качестве прототипа выбран способ получения магнитного материала, основанного на системе Sm-Fe-N [US Патент №5288339A]. Сплав $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ получали механическим легированием, при этом варьировалась интенсивность, материал и диаметр шаров мельницы. В качестве исходных компонентов выбраны порошки самария и железа чистотой не менее 99,5%. Рентгенофазовый анализ после механического легирования показал наличие аморфной фазы и фазы альфа-железа. С целью получения кристаллической структуры проводят нагрев до 700°C. Далее проводили азотирование полученного сплава в две стадии. На первой стадии применялись следующие параметры: температура - 300-400°C, длительность - 10-1000 часов, содержание азота - 1,5%. Параметры второй стадии: температура - 500°C, длительность - 16 часов, содержание азота около 3%. Благодаря двухстадийному процессу азотирования получили стабильный нитрид.

Недостатком данного способа является сложность процесса из-за двухстадийности азотирования, большие временные затраты и невозможность достигнуть содержания

азота около 3%, что приводит к ухудшению коэрцитивной силы - 17-22 кА/см.

Задачей является разработка простого и быстрого способа получения магнитотвердого материала $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, увеличение коэрцитивной силы.

Для решения задачи предложен способ получения магнитотвердого соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, заключающийся в смешивании исходных порошковых компонентов Sm и Fe и их механоактивации в высокоэнергонапряженной вибромельнице в течение 2-3 часов. Механоактивацию проводят в инертной атмосфере без содержания влаги. Далее в реактор вводят аммиак и водород в соотношении NH_3 - 85-95% и H_2 - 5-15% и продолжают процесс механоактивации еще в течение 5-7 часов. После чего в реактор вводят высокомолекулярное соединение полиметилметакрилат в количестве 2-4% от массы исходной порошковой смеси и продолжают механоактивацию еще 10-15 минут. В качестве инертной атмосферы можно использовать аргон, гелий и т.п.

Проведение механоактивации в определенных условиях позволяет исключить взаимодействие со средой и окисление исходных компонентов. Разбавление аммиака водородом повышает азотный потенциал атмосферы и тем самым ускоряет процесс азотирования.

Непрерывная механоактивация способствует ускорению процесса азотирования и улучшению магнитных характеристик материала.

Введение полиметилметакрилата (ПММА) позволяет получать мелкодисперсные порошки с их равномерным распределением по размеру.

Совокупность отличительных признаков является необходимой и достаточной для решения поставленной задачи.

При времени механоактивации менее 2 часов не получаем фазу $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Проводить механоактивацию более 3 часов нецелесообразно из-за сильного окисления компонентов.

Соотношение газов аммиак/водород в диапазоне NH_3 -85 - 95% и H_2 -5 - 15%, а также дальнейшая механоактивация в течение 5-7 часов позволяют получить содержание азота 2,5-3%, что приводит к образованию соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Количество водорода более 15% и аммиака менее 85% в смеси аммиак/водород не позволяет повысить азотный потенциал атмосферы из-за малого количества аммиака, а соответственно и ускорить процесс азотирования. Количество водорода менее 5% и более 95% аммиака нецелесообразно, т.к. является недостаточным для повышения потенциала азота. Времени механоактивации менее 5 часов недостаточно для получения соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, а более 7 часов - нецелесообразно.

Введение высокомолекулярного соединения полиметилметакрилата (ПММА) в количестве 2-4% от количества исходной порошковой смеси и дальнейший размол в течение 10-15 минут приводят к дисперсности порошка менее 40 мкм. Введение ПММА в количестве, меньшем 2%, является недостаточным для достижения равномерности и необходимой дисперсности порошка, добавление ПММА в количестве, большем 4%, нецелесообразно.

Размол менее 10 минут не приведет к равномерной дисперсности порошков, время размола более 15 минут нецелесообразно, т.к. процесс формирования необходимой дисперсности уже завершен.

Для получения магнитотвердого материала $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ выбрана порошковая смесь Sm и Fe для образования соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Проводим механоактивацию в высокоэнергонапряженной мельнице в инертной атмосфере без содержания влаги в течение 3 часов. Для образования инертной атмосферы производят очистку газа аргона

(примеры 1-3) и гелия (примеры 4-5), для чего пропускают газ через титановую и медную стружку в печи при низких температурах и вводят его в мельницу. Для удаления влаги в мельнице используют силикагель. Для азотирования в реактор мельницы вводят аммиак и водород в соотношении: NH_3 - 85% и H_2 - 15%. Процесс механоактивации происходит непрерывно. Продолжаем механоактивацию в течение 6 часов. Вводим высокомолекулярное соединение полиметилметакрилата (ПММА) в количестве 3% от массы исходной порошковой смеси (11% Sm и 89% Fe). Продолжаем процесс механоактивации еще 12,5 минут. Количество азота в материале - 2,95% (таблица)

№	Время механоактивации 1, час.	Соотношение NH_3/H_2	Время механоактивации 2, час.	Количество ПММА, %	Время механоактивации 3, мин.	Количество азота, %
1	3	85/15	6	3	12,5	2,95
2	2	85/15	5	2	10	2,50
3	2,5	95/5	5	4	12,5	2,60
4	2	85/5	7	3	15	2,74
5	3	90/10	6	2	15	2,98

Время получения магнитотвердого материала сокращено за счет одностадийности процесса азотирования и непрерывного процесса механолегирования.

За счет использования смеси аммиака и водорода и непрерывности процесса механолегирования получаем содержание азота ~3%, что приводит к увеличению коэрцитивной силы материала - 22-25 кА/см.

Формула изобретения

Способ получения магнитотвердого материала $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, заключающийся в смешивании порошков Sm и Fe для образования соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, их механоактивации с последующим азотированием, отличающийся тем, что на начальном этапе механоактивацию проводят в высокоэнергонапряженной мельнице в инертной атмосфере без содержания влаги в течение 2-3 часов, для азотирования в реактор мельницы вводят аммиак и водород в соотношении NH_3 - 85-95% и H_2 - 5-15%, продолжают механоактивацию в течение 5-7 часов с последующим введением высокомолекулярного соединения полиметилметакрилата (ПММА) в количестве 2-4% от массы исходной порошковой смеси и продолжают процесс механоактивации еще 10-15 минут.