

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2596166

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТОТВЕРДОГО МАТЕРИАЛА $Sm_2M_{17}N_x$

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

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015132143

Приоритет изобретения 31 июля 2015 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 09 августа 2016 г.

Срок действия патента истекает 31 июля 2035 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Г.П. Ивлиев*





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015132143/07, 31.07.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
31.07.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 31.07.2015

(45) Опубликовано: 27.08.2016 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2531393 C1, 20.10.2014.  
JPH07283058 A, 27.10.1995. JPH0757911 A,  
03.03.1995. JP 2001006959 A, 12.01.2001.  
JPH1012424 A, 16.01.1998.

Адрес для переписки:

195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая,  
29, федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Санкт-Петербургский  
политехнический университет Петра Великого",  
отдел интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Попович Анатолий Анатольевич (RU),  
Разумов Николай Геннадьевич (RU),  
Веревкин Александр Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Санкт-Петербургский  
политехнический университет Петра  
Великого" (ФГАОУ ВО "СПбПУ") (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТОТВЕРДОГО МАТЕРИАЛА  $Sm_2M_{17}N_x$ 

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения магнитотвердых материалов, которые могут быть использованы в электротехнике и машиностроении. Предложенный способ получения магнитотвердого соединения  $Sm_2M_{17}N_x$  позволяет увеличить коэрцитивную силу ( $H_c$ ) и температуру Кюри ( $T_c$ ) конечного продукта, что является техническим результатом изобретения. Способ заключается в поэтапном смешивании порошков железа, нитридообразующих элементов (НОЭ), таких как Ti, Nb, Mo, и самария для образования соединения, например,  $Sm_2Fe_{16}Ti$ ,  $Sm_2Fe_{16.5}Nb_{0.25}Ti_{0.25}$ ,  $Sm_2Fe_{16.5}Mo_{0.5}$ . На первом этапе порошки железа

и одного или двух нитридообразующих элементов Ti, Nb, Mo смешивают, после чего смесь подвергают механическому легированию в инертной атмосфере без содержания влаги в течение 3-5 часов, на втором этапе полученный твердый раствор железа и НОЭ смешивают с порошком самария и полученную механическую смесь подвергают механическому легированию в реакторе с инертной атмосферой без содержания влаги в течение 7-20 часов. Во время механического легирования реактор продувают смесью аммиака и водорода  $NH_3$  - 85-95% и  $H_2$  - 5-15% для азотирования со скоростью 0,5-5 л/мин. В качестве инертной атмосферы можно использовать аргон, гелий и т.п. 1 табл.

RU  
2 596 166  
C1

RU  
2 596 166  
C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*H01F* 1/059 (2006.01)*B22F* 1/00 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2015132143/07, 31.07.2015

(24) Effective date for property rights:  
31.07.2015

Priority:

(22) Date of filing: 31.07.2015

(45) Date of publication: 27.08.2016 Bull. № 24

Mail address:

195251, Sankt-Peterburg, ul. Politehnicheskaja, 29,  
federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya  
"Sankt-Peterburgskij politehnicheskij universitet  
Petra Velikogo", otdel intellektualnoj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Popovich Anatolij Anatolevich (RU),  
Razumov Nikolaj Gennadevich (RU),  
Verevkin Aleksandr Sergeevich (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij  
politehnicheskij universitet Petra Velikogo"  
(FGAOU VO "SPbPU") (RU)

(54) **METHOD FOR PRODUCTION OF HARD-MAGNETIC MATERIAL  $Sm_2M_{17}N_x$** 

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to production of magnetically hard materials, which can be used in electrical engineering and machine building. Method involves staged mixing the powders of iron, nitride-creating elements (NCE), such as Ti, Nb, Mo, and samarium to form a compound, for example,  $Sm_2Fe_{16}Ti$ ,  $Sm_2Fe_{16.5}Nb_{0.25}$ ,  $Sm_2Fe_{16.5}Mo_{0.5}$ . At the first stage the powders of iron and one or two nitride-creating elements Ti, Nb, Mo are mixed, then the mixture is subjected to mechanical alloying in an inert atmosphere without moisture content during 3-5 hours, at the second stage the obtained solid solution of iron and NCE is mixed with the powder of samarium and

the obtained mechanical mixture is subjected to mechanical alloying in the reactor with an inert atmosphere without moisture content during 7-20 hours. During the mechanical alloying the reactor is blown with a mixture of ammonia and hydrogen  $NH_3$  - 85-95 % and  $H_2$  - 5-15 % for nitriding at the rate of 0.5-5 l/min. As the inert atmosphere argon, helium, etc. may be used.

EFFECT: proposed method of producing a hard-magnetic compound of  $Sm_2M_{17}N_x$  increases the coercitive force ( $H_c$ ) and Curie temperature ( $T_c$ ) of the end product, which is the technical result of the invention.

1 cl, 1 tbl

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

Известен способ получения порошков  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x\text{-}\alpha\text{-Fe}$  [Ito M., Yoshioka H, Majima K., Katsuyama S., Nagai H.  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x\text{+}\alpha\text{-Fe}$  anisotropic composite powders prepared by Sm evaporation and mechanical grinding in  $\text{NH}_3$  // Scripta materialia. - 2002. - т. 46. - №. 10. - с. 695-698]. Способ заключается в получении мастер-сплава  $\text{Sm}_{12,8}\text{Fe}_{87,2}$  индукционной плавкой, его последующим измельчением до достижения размера частиц от 45 до 150 мкм, его последующей термической обработкой от 1 до 5 часов в вакуумной печи при температуре 1273 К, его последующим измельчением в шаровой мельнице в течение 5 часов в атмосфере аммиака при давлении 8 атмосфер, его последующим азотированием в токе  $\text{N}_2$  при температуре 723 К в течение 6 часов. Недостатки: невозможно получить содержание азота 13 ат. %, что приводит к низкой коэрцитивной силе ( $H_c$ ).

Известен способ получения магнитного материала на основе системы элементов Sm-Fe-N. [US Патент №5288339 А]. Способ включает получение материала с мелкокристаллической структурой, содержащего интерметаллическую фазу  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , механическим легированием из элементарных порошков Sm и Fe, термическую обработку полученного материала и двухстадийное азотирование для получения магнитного материала на основе системы элементов Sm-Fe-N с магнитотвердой фазой. Рентгенофазовый анализ порошка, полученного после механического легирования, показал наличие  $\alpha$ -железа и аморфной составляющей. Термическая обработка порошка, полученного механическим легированием в диапазоне температур от 650 до 800°C и при длительности от 10 минут до 1 часа к кристаллизации аморфной составляющей и формированию магнитомягкой фазы  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Азотирование полученного материала проводили в две стадии. На первом этапе азотирование проводили от 10 до 1000 часов в диапазоне температур от 300 до 400°C. На втором этапе - при температуре 500°C в течение 16 часов. Благодаря двухстадийному процессу азотирования получили стабильный нитрид. Недостатки: процесс азотирования проходит в две стадии; невозможно получить содержание азота 13 ат. %, что не позволяет получить высокую коэрцитивную силу.

В качестве прототипа выбран способ получения магнитотвердого материала  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  [RU патент №2531393]. Способ заключается 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  $\text{NH}_3$  - 85-95% и  $\text{H}_2$  - 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.

Недостатки: низкая температура Кюри, что приводит к низкой стабильности свойств при повышенной температуре.

Задачей является разработка способа получения магнитотвердого материала  $\text{Sm}_2\text{M}_{17}\text{N}_x$ , с увеличенными коэрцитивной силой ( $H_c$ ), температурой Кюри ( $T_c$ ).

Для решения задачи предложен способ получения магнитотвердого соединения  $\text{Sm}_2\text{M}_{17}\text{N}_x$ , где M - композиция железа и одного или нескольких нитридообразующих элементов. Способ заключается в поэтапном смешивании порошков железа,

нитридообразующих элементов (НОЭ), таких как Ti, Nb, Mo, и самария для образования соединения, например,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16}\text{Ti}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Nb}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Mo}_{0,5}$ .

На первом этапе порошки железа и одного или двух нитридообразующих элементов Ti, Nb, Mo смешивают, таким образом, что на одну часть атомов НОЭ приходится 16 или 33 частей атомов железа -  $\text{Fe}_{16}\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}_{16,5}\text{Nb}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}$ ,  $\text{Fe}_{16,5}\text{Mo}_{0,5}$ . Механическую смесь подвергают механическому легированию, например, в высокоэнергонапряженной вибромельнице в инертной атмосфере без содержания влаги в течение 3-5 часов. На втором этапе полученный твердый раствор железа и НОЭ смешивают с порошком самария. Полученную механическую смесь повторно подвергают механическому легированию в реакторе с инертной атмосферой без содержания влаги в течение 7-20 часов. Во время механического легирования реактор продувают смесью аммиака и водорода  $\text{NH}_3$  - 85-95% и  $\text{H}_2$  - 5-15% для азотирования со скоростью 0,5-5 л/мин. В качестве инертной атмосферы можно использовать аргон, гелий и т.п.

Поэтапное смешивание приводит к тому, что азот из-за наличия НОЭ лучше проникает в кристаллическую решетку материала, что приводит к ее расширению (увеличение параметра решетки), что приводит к увеличению коэрцитивной силы. Предварительное получение твердого раствора железа и нитридообразующих элементов позволяет избежать образования нитридов этих элементов. Наличие НОЭ элементов приводит к увеличению температуры Кюри, что позволяет использовать материал при повышенных температурах. Продувка реактора смесью аммиака и водорода в соотношении  $\text{NH}_3$  - 85-95% и  $\text{H}_2$  - 5-15% позволяет интенсивнее проводить азотирование. В результате повышения давления в реакторе во время механического легирования реакция  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$  смещается в сторону образования аммиака по принципу Ле Шателье.

При времени механического легирования менее 3 часов не происходит растворения НОЭ в железе. Проводить механическое легирование более 5 часов нецелесообразно, т.к. процесс растворения проходит полностью. При времени механического легирования менее 7 часов не происходит растворения самария в твердом растворе железа с НОЭ. Проводить механическое легирование более 20 часов нецелесообразно, т.к. процесс растворения происходит полностью.

При скорости продувки менее 0,5 л/мин реакция взаимодействия азота с порошковой смесью происходит не полностью, проводить продувку со скоростью более 5 л/мин нецелесообразно по экономическим соображениям: происходит не полное разложение аммиака.

Порошок железа (95,051 масс. %) смешивают с порошком молибдена (4,949 масс. %). Подвергают механическому легированию в мельнице в течение 5 часов в инертной атмосфере без содержания влаги. Образуется твердый раствор молибдена в железе. Полученный твердый раствор молибдена в железе смешивают с самарием для образования соединения  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16,5}\text{Mo}_{0,5}$ . Повторяют механическое легирование в мельнице твердого раствора железа и молибдена с самарием 7 часов. Во время механического легирования продуваем реактор смесью  $\text{NH}_3$ -90% и  $\text{H}_2$ -10% для азотирования со скоростью 5 л/мин (см. табл. 1).

Таблица 1

№ п/п	Содержание элемента, ат. %					Время механического легирования, ч		Скорость продувки, л/мин	Соотношение NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> , %	Содержание азота, ат. %	H <sub>c</sub> , кА/м	T <sub>c</sub> , °C
	Sm	Fe	Ti	Mo	Nb	МЛ1 <sup>1</sup>	МЛ2 <sup>2</sup>					
1	10.53	86.84	2.63	0	0	3	7	0.5	85/15	7.72	1098	470
2	10.53	86.84	2.63	0	0	3	15	1	85/15	8.70	2091	550
3	10.53	84.21	0	5.26	0	5	20	0.5	95/5	7.09	1075	490
4	10.53	84.21	0	5.26	0	5	7	5	95/5	7.90	2339	540
5	10.53	84.21	0	0	5.26	4	15	1	90/10	6.17	1476	459
6	10.53	84.21	0	0	5.26	4	7	5	90/10	6.40	2223	495
7	10.53	84.21	2.63	0	2.63	4	7	5	90/10	6.85	2070	538
8	10.53	84.21	2.63	2.63	0	4	7	5	90/10	13.52	2989	570
9	10.53	84.21	0	2.63	2.63	5	7	5	90/10	5.74	1937	528

1 — время механического легирования на первом этапе

2 — время механического легирования на втором этапе

За счет нитридообразующих элементов удалось достигнуть высокого содержания азота до 13,52 ат. %, что привело к увеличению температуры Кюри до 570°C, коэрцитивной силы H<sub>c</sub> до 2500-3000 кА/м в магнитотвердом материале Sm<sub>2</sub>M<sub>17</sub>N<sub>x</sub>,

### Формула изобретения

Способ получения магнитотвердого материала Sm<sub>2</sub>M<sub>17</sub>N<sub>x</sub>, заключающийся в поэтапном смешивании железа и самария, их обработке в инертной атмосфере без содержания влаги, для азотирования реактор продувают смесью аммиака и водорода в соотношении NH<sub>3</sub> - 85-95% и H<sub>2</sub> - 5-15%, отличающийся тем, что на первом этапе железо смешивают с одним или двумя нитридообразующими элементами Mo, Ti, Nb, проводят механическое легирование полученной механической смеси 3-5 часов, после чего на втором этапе смесь смешивают с самарием, повторяют механическое легирование 7-20 часов, при этом продувку осуществляют постоянно со скоростью 0,5-5 л/мин.