



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22C 1/05 (2022.01); H01F 1/0571 (2022.01); H01F 1/0573 (2022.01); H01F 1/0577 (2022.01); B22F 3/162 (2022.01); B22F 3/16 (2022.01)

(21)(22) Заявка: 2021107152, 18.03.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.03.2021

Дата регистрации:
16.03.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.03.2021

(45) Опубликовано: 16.03.2022 Бюл. № 8

Адрес для переписки:

119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

(72) Автор(ы):

Прокофьев Павел Александрович (RU),
Кольчугина Наталья Борисовна (RU),
Дормидонтов Николай Андреевич (RU),
Бакулина Анна Сергеевна (RU),
Русинов Денис Анатольевич (RU),
Железный Марк Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EA 14583 B1, 30.12.2010. RU 2493628
C1, 20.09.2013. RU 2082241 C1, 20.06.1997. RU
2136068 C1, 27.08.1999. US 5147447 A1,
15.09.1992. DE 2305774 A1, 15.08.1974.

(54) Способ изготовления спеченных редкоземельных магнитов из вторичного сырья

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности, к производству спеченных редкоземельных постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B из вторичного сырья. Порошок магнитного материала из вторичного сырья на основе постоянных магнитов системы Nd-Fe-B размагничивают в вакуумной печи и подвергают гидрированию с обеспечением очистки поверхности и предварительного измельчения до 350 мкм. Порошок магнитного материала смешивают с добавками в виде

гидридов РЗМ или сплавов на их основе и подвергают измельчению в шаровой вибрационной мельнице в среде ацетона с получением исходной смеси тонких порошков с размером частиц 3,5-4 мкм. Затем проводят перпендикулярное прессование в магнитном поле с получением заготовки, спекание и термическую обработку. Обеспечивается сокращение количества технологических переделов и возможность управления гистерезисными характеристиками. 3 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22C 1/05 (2006.01)
H01F 1/057 (2006.01)
B22F 3/16 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22C 1/05 (2022.01); *H01F 1/0571* (2022.01); *H01F 1/0573* (2022.01); *H01F 1/0577* (2022.01); *B22F 3/162* (2022.01); *B22F 3/16* (2022.01)

(21)(22) Application: **2021107152, 18.03.2021**(24) Effective date for property rights:
18.03.2021Registration date:
16.03.2022

Priority:

(22) Date of filing: **18.03.2021**(45) Date of publication: **16.03.2022 Bull. № 8**

Mail address:

119334, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN)

(72) Inventor(s):

**Prokofev Pavel Aleksandrovich (RU),
Kolchugina Natalya Borisovna (RU),
Dormidontov Nikolaj Andreevich (RU),
Bakulina Anna Sergeevna (RU),
Rusinov Denis Anatolevich (RU),
Zheleznyj Mark Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN) (RU)

(54) **METHOD FOR PRODUCING SINTERED RARE-EARTH MAGNETS FROM SECONDARY RAW MATERIALS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to powder metallurgy, particularly, to production of sintered rare-earth permanent magnets based on Nd-Fe-B system from secondary raw materials. Powder of magnetic material from secondary raw material based on permanent magnets of Nd-Fe-B system is demagnetised in vacuum furnace and subjected to hydrogenation with provision of surface cleaning and preliminary grinding to 350 mcm. Powder of magnetic material is mixed with

additives in form of hydrides of rare-earth metals or alloys on their basis and subjected to grinding in ball vibration mill in medium of acetone with obtaining of initial mixture of fine powders with particle size of 3.5–4 mcm. Then, perpendicular pressing is performed in magnetic field to produce billet, sintering and heat treatment.

EFFECT: reduced number of process steps and possibility of controlling hysteresis characteristics.

1 cl, 3 tbl, 1 ex

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности к производству постоянных магнитов из спеченных порошков на основе системы Nd-R-Fe-B-T (R=Dy, Pr, Tb), полученных из вторичного сырья (отходы механической обработки резанием и магниты, отработавшие свой ресурс).

5 Изобретение может найти применение в электронике, в частности в секторе вакуумных СВЧ приборов, комплексов диагностики, акустических преобразователей, систем передачи момента и различных электробытовых приборов.

Известен способ производства магнитов Nd-Fe-B из вторичного сырья, при котором размагничивание исходного сырья происходит в муфельной печи на воздухе с
10 последующим охлаждением в воду для разрушения защитного покрытия с целью подготовки магнитного материала к последующей водородной обработке для получения порошка [Miha Zakotnik, Peter Afiuny, Scott Dunn, Catalina Oana Tudor, Magnet recycling to create Nd-Fe-B magnets with improved or restored magnetic performance US9044834B2].

Недостатком этого способа является повышенная степень окисления исходного
15 сырья за счет применения нагрева в муфельной печи с последующим охлаждением в воду.

Наиболее распространенным является способ производства спеченных магнитов Nd-Fe-B из вторичного сырья, при котором после отделения защитного покрытия (химический способ, механический способ, резкое охлаждение) следует операция
20 гидрирования с последующим отжигом порошкового материала в вакууме для проведения операции дегидрирования с целью подготовки порошка к струйному измельчению. Последующие операции измельчения (порошка основного материала и различных добавок) проводятся на струйных/вибрационных мельницах для получения порошкового материала пригодного для производства спеченных постоянных магнитов
25 [Miha Zakotnik, Peter Afiuny, Scott Dunn, Catalina Oana Tudor, Magnet recycling to create Nd-Fe-B magnets with improved or restored magnetic performance US9044834B2. X.T. Li, M. Yue, W.Q. Liu, X.L. Li, X.F. Yi, X.L. Huang, D.T. Zhang, J.W. Chen Large batch recycling of waste Nd-Fe-B magnets to manufacture sintered magnets with improved magnetic properties].

Недостатком этого способа является:

30 а) Наличие в технологическом цикле операции дегидрирования, что приводит к усложнению и удорожанию технологического процесса из-за необходимости проведения дополнительного технологического передела направленного на подготовку порошкового материала к тонкому помолу и наличия высоковакуумной печи, не задействованной в процессе спекания магнитов. И возможности окисления порошкового
35 материала при перемещении между технологическими операциями.

б) Наличие отдельной стадии технологического процесса, направленной на удаление покрытия на основе никеля путем механической обработки (шлифовка), химического травления или снятия покрытия за счет резкого охлаждения исходного сырья. Наличие
40 данной стадии в технологическом процессе приводит к увеличению времени производства магнитов и дополнительным затратам, связанным с использованием дополнительного оборудования и расходных материалов. И возможности окисления поверхностного слоя магнитов.

в) Предварительное измельчение крупных кусков исходного материала в среде газообразного азота способно приводить в адсорбции газовых примесей на частицах
45 малого размера, получаемых при грубом измельчении, и дополнительному окислению исходного материала с последующим снижением уровня магнитных характеристик.

Наиболее близкими способами изготовления спеченных магнитов Nd-Fe-B являются способы:

1. Заключающийся в изготовлении заготовок по методу бинарных смесей из компонентов порошковой смесей различного состава (основной материал, добавка) [Xiaolian Liu, Mengjie Pan, Pei Zhang, Tianyu Ma, Lizhong Zhao, Lingwei Li Enhanced magnetic properties in chemically inhomogeneous Nd-Dy-Fe-B sintered magnets by multi-main-phase process, Journal of Rare Earths]; и

2. Заключающийся в изготовлении заготовок по методу бинарных смесей [Pavel A. Prokofev, Natalia B. Kolchugina, Katerina Skotnicova, Gennady S. Burkhanov, Miroslav Kurska, Mark V. Zheleznyi, Nikolay A. Dormidontov, Tomas Cegan, Anna S. Bakulina, Yurii S. Koshkidko, and Bedrich Smetana Blending Powder Process for Recycling Sintered Nd-Fe-B Magnets, Materials (Basel). 2020 Jul; 13(14): 3049].

Недостатком первого способа является применение смеси синтезированных сплавов по методу стрип-кастинг из чистых шихтовых компонентов.

Недостатком технологии по второму способу является использование изопропилового спирта в качестве размольной среды, который может содержать до 1% воды, и достаточно узкий диапазон рассматриваемых химических составов основного сплава и добавки к порошковой смеси для производства магнитов.

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является создание полного цикла переработки отходов механической обработки резанием и магнитов, отработавших свой ресурс, различного химического состава за счет использования добавок гидридов РЗМ и сплавов на их основе с возможностью реализации процессов зернограницной диффузии и реструктуризации границ зерен при работе по схеме магнит-в-магнит.

Техническим результатом изобретения является снижение количества технологических переделов при производстве постоянных магнитов и возможность производства магнитов из вторичного сырья различных марок (отличие по химическому составу) по схеме магнит-в-магнит с возможностью управления гистерезисными характеристиками.

Технический результат достигается способом изготовления спеченных редкоземельных магнитов, включающий изготовление заготовок методом порошковой металлургии с применением перпендикулярного прессования, операции спекания и термической обработки, контроль геометрии, намагничивание и контроль магнитных характеристик, отличающийся тем, что в качестве исходного сырья используется порошок магнитного материала из вторичного сырья на основе постоянных магнитов, полученный после водородной обработки, при этом подготовка исходного сырья осуществляется в среде вакуума без предварительной подготовки поверхности, а процесс отделения защитного покрытия осуществляется в ходе процесса получения порошкового материала, не требующего предварительного измельчения перед стадией тонкого помола в среде ацетона.

Проведение операции термического размагничивания партий исходного сырья, различающихся по химическому составу, проводят путем повторения термической обработки для отделения деталей из немагнитного материала. Подготовка порошка к операции тонкого помола путем смешения гидрированных порошков различного химического состава позволяет снизить степень окисленности материала и дает возможность управления гистерезисными характеристиками для получения магнитов различных марок с коммерческим уровнем свойств. Представляемая технологическая цепочка по заявляемому способу содержит на 2 операции меньше, чем представленные в литературе. Отличительной особенностью от способа-прототипа является применение смеси гидрированных порошков, полученных из вторичного сырья.

Гидрированию подвергаются предварительно размагниченные магниты. В ходе

проведения процесса водородной обработки происходит отделения частиц защитного покрытия, удаление с поверхности материала органических загрязнений и предварительное измельчение порошка до размеров до 350 мкм. Такой порошковый материал уже готов к операции тонкого измельчения. На данном этапе производится смешение порошков различного химического состава и введение добавок в виде гидридов РЗМ и сплавов на их основе.

С учетом наличия гидридов РЗМ в фазовом составе порошковой смеси материал является более устойчивым к внешним окислительным факторам. Что улучшает воспроизводимость результатов и позволяет получать магниты с коммерческим уровнем свойств.

Примеры реализации способа.

Объектам реализации способа выбрано вторичное сырье (лом магнитов, отходы гидроабразивной и электроэрозионной резки) на основе Nd-Fe-B для изготовления магнитов с коммерческим уровнем свойств.

Химический состав исходных компонентов (вторичного сырья), использованных при изготовлении магнитов приведен в таблице 1.

Химический состав сплавов проконтролирован методом АЭС МП, путем растворения исходных материалов в соответствии с методикой измерения и внутренних стандартов метода.

Приготовление сплавов-добавок осуществлялось методом электродугового переплава в инертной среде нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поде из чистых шихтовых компонентов в среде аргона.

Для предотвращения окисления основного сплава (отходы ПМ Nd-Fe-B), его размагничивание проводили в вакуумной печи, путем проведения оптимальной термической обработки в соответствии с химическим составом перерабатываемого сырья. Таким образом, гидрированию подвергалось вторичное сырье (отходы ПМ с оптимальным фазовым составом) и РЗМ или сплавы на их основе. В таблице 2 приведены основные типы добавок для переработки Nd-Fe-B. На данном этапе получены порошки пригодные для тонкого измельчения со средним размером частиц до 350 мкм.

Тонкие порошки основного сплава и добавки, со средним размером частиц 3,5-4 мкм, получали в шаровой вибрационной мельнице, с полным заполнением барабанов высокочистым ацетоном, в качестве протектора окисления.

Порошки формовали методом перпендикулярного прессования в магнитном поле напряженностью 1,5 Тл.

Заготовки термически обработали по режимам:

- спекание в вакууме не хуже 1×10^{-4} мм рт.ст. при 1118°C - 2 ч,
- термическая обработка при 500°C - 2 ч с последующей закалкой газообразным азотом.

Измерения проведены стандартным методом измерения в полностью замкнутой магнитной цепи гистерезисграфа МН-50. Магнитные свойства полученных магнитов приведены в таблице 3.

Можно считать, что основные параметры магнитов, изготовленных по способу-прототипу и заявляемому способу примерно одинаковы. Расхождение параметров для образцов магнитов обоих способов незначительны и связаны с исходным составом основного материала.

Таблица 1.

	Nd	Pr	Tb	Dy	Ho	B	Al	Cu	Co	Zr	Ti	Fe
1	27,57	5,63	≤0.05	≤0.05	≤0.05	0,94	0,12	0,25	0,94	≤0.05	≤0,1	ост
2	25,59	6,99	≤0.05	1,30	≤0.05	0,95	0,13	0,27	0,98	≤0.05	≤0,1	ост
3	25,69	6,85	0,11	1,30	≤0.05	1,00	0,12	0,28	0,98	≤0.05	≤0,1	ост
4	31,59	0,17	1,42	≤0.05	≤0.05	1,00	0,15	0,23	2,65	0,14	≤0,1	ост
5	25,28	6,04	≤0,1	1,11	≤0.05	0,87	≤0,1	0,27	0,43	0,09	≤0,1	ост

Таблица 2.

Тип сплава добавки	Формула
РЗМ	Nd
РЗМ	Dy
РЗМ	Tb
Сплав на основе РЗМ	$R_3(\text{Co,Cu})$, R=Pr, Tb, Dy

Таблица 3.

Способ	Тип магнитов	Основные магнитные параметры			
		Остаточная индукция	Коэциктивная сила по индукции	Коэциктивная сила по намагниченности	Максимальное энергетическое произведение
		B_R , Тл	H_{CB} , кА/м	H_{CJ} , кА/м	$(BH)_{MAX}$, кДж/м ³
известный способ	NdFeB	1.29-1.41	878-1026	902-1663	314-383
изобретение	NdFeB	1.25-1.40	888-1002	882-1455	310-375

(57) Формула изобретения

Способ изготовления спеченных редкоземельных магнитов на основе системы Nd-Fe-B из вторичного сырья, включающий приготовление исходной смеси, содержащей порошок магнитного материала, перпендикулярное прессование упомянутой смеси в магнитном поле с получением заготовки, спекание и термическую обработку, отличающийся тем, что для приготовления исходной смеси используют порошок магнитного материала из вторичного сырья на основе постоянных магнитов системы Nd-Fe-B, который размагничивают в вакуумной печи и подвергают гидрированию путем водородной обработки с обеспечением очистки поверхности и предварительного измельчения до 350 мкм, затем порошок магнитного материала смешивают с добавками в виде гидридов РЗМ или сплавов на их основе и подвергают измельчению в шаровой вибрационной мельнице в среде ацетона с получением исходной смеси тонких порошков с размером частиц 3,5-4 мкм.