ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОБСТВЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ

© 2016 г. **И.В. Беляев, А.В. Моисеев, А.А. Степнов, А.В. Кутепов, А.В. Киреев**

Владимирский государственный университет (ВлГУ)

ОАО НПО «Магнетон», г. Владимир

Статья поступила в редакцию 14.05.14 г., доработана 18.06.14 г., подписана в печать 26.06.14 г.

Исследована возможность использования образующихся металлических отходов при изготовлении монокристаллических постоянных магнитов из сплава ЮНДКТ5АА. Поскольку в этих отходах накапливаются вредные примеси, они повторно не вовлекались в производство. Для предотвращения загрязнения сплава примесями применена дополнительная очистка исходных шихтовых материалов при помощи твердых окислителей. Приведен пример расчета необходимого количества твердого окислителя. Осуществлена замена соприкасающегося с расплавом материала промежуточной заливочной чаши из графита на чистый оксид алюминия. Образующиеся металлические отходы после этого имели пониженное содержание вредных примесей. При использовании таких отходов в качестве компонента шихты были изготовлены монокристаллические постоянные магниты. Все магниты удовлетворяли предъявляемым требованиям к качеству, а себестоимость их производства снизилась более чем на 30 %.

Ключевые слова: монокристаллические магниты, металлические отходы, примеси, магнитные свойства, себестоимость.

Беляев И.В. — докт. техн. наук, профессор кафедры технологии функциональных и конструкционных материалов ВлГУ (600000, г. Владимир, ул. Горького, 87). E-mail: belyaev-iv54@yandex.ru.

Моисеев А.В. — начальник эксперим.-произв. комплекса «Монокристалл» ОАО НПО «Магнетон» (600026, г. Владимир, ул. Куйбышева, 26). E-mail: moiseev-84@inbox.ru.

Степнов А.А. — начальник участка напыления ОАО НПО «Магнетон». E-mail: stepnov86@mail.ru.

Кутепов А.В. — зам. ген. директора по науке ОАО НПО «Магнетон». E-mail: ya.kutepow@yandex.ru.

Киреев А.В. — инженер-исследователь кафедры функциональных и конструкционных материалов ВлГУ. E-mail: ariant-tp@mail.ru.

Для цитирования: Беляев И.В., Моисеев А.В., Степнов А.А., Кутепов А.В., Киреев А.В. Использование собственных металлических отходов при производстве монокристаллических постоянных магнитов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 1. С. 10–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-1-10-14.

Belyaev I.V., Moiseev A.V., Stepnov A.A., Kutepov A.V., Kireev A.V.

Use of own waste metal in the production of single-crystal permanent magnets

The applicability of waste metal formed in the manufacture of single-crystal permanent magnets of UNDKT5AA alloy is studied. Since this waste accumulates detrimental impurities, it cannot be re-used in the production. Additional cleaning of initial melting stock with solid oxidants was applied to prevent alloy contamination with impurities. An example was provided for calculating a required solid oxidant volume. The material of graphite intermediate ladle in contact with melt was replaced with pure alumina. Waste metal formed afterwards featured a reduced content of detrimental impurities. Such waste materials were used as a melting stock component in the production of single-crystal permanent magnets. All magnets met quality requirements, while the cost of production dropped by more than 30 %.

Key words: single-crystal magnets, waste metal, impurities, magnetic properties, cost of production.

Belyaev I.V. — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of technology functional and structural materials of the Vladimir State University (600000, Russia, Vladimir, Gorky str., 87). E-mail: belyaev-iv54@yandex.ru.

Moiseev A.V. — director of Department of the experimental and production complex «Monokristal» of Joint Stock Company (JSC) «Research and production company «Mageton» (600026, Russia, Vladimir, Kuibysheva str., 26). E-mail: moiseev-84@inbox.ru.

Stepnov A.A. — chief of site spraying of JSC «Research and production company «Mageton». E-mail: stepnov86@mail.ru.

Kutepov A.V. — deputy general director of science of JSC «Research and production company «Mageton». E-mail: ya.kutepow@yandex.ru.

Kireev A.V. — research engineer of Department of technology functional and structural materials of the Vladimir State University. E-mail: ariant-tp@mail.ru.

Citation: Belyaev I.V., Moiseev A.V., Stepnov A.A., Kutepov A.V., Kireev A.V. Ispol'zovanie sobstvennykh metallicheskh otkhodov pri proizvodstve monokristallicheskh postoyannykh magnitov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 1. P. 10–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-1-10-14.

Введение

Монокристаллические постоянные магниты на основе системы Fe—Co—Ni—Cu—Al—Ti используют для изготовления современных электрических машин, приборов и специальных функциональных магнитных модулей в различных областях техники. Для получения монокристаллов применяют чистые металлы, в связи с этим себестоимость монокристаллических постоянных магнитов является высокой.

Цель работы — исследование возможности использования собственных металлических отходов производства монокристаллических постоянных магнитов в качестве компонентов шихты и снижение себестоимости изготовления таких магнитов.

Наиболее распространенным магнитотвердым сплавом из системы Fe—Co—Ni—Cu—Al—Ti, применяемым для производства монокристаллических постоянных магнитов, является сплав ЮНДКТ5АА. Его химический состав, регламентированный ГОСТ 17809-72, приведен в табл. 1. Там же представлены марки металлов — компонентов шихты при выплавке этого сплава [1—3].

Известно, что наиболее вредные примеси в магнитотвердых сплавах типа ЮНДКТ — это углерод и азот [1, 2, 4, 5]. Их накопление в сплаве делает невозможным использование собственных металлических отходов в технологии изготовления монокристаллических постоянных магнитов. Источниками примесей при вакуумной плавке и плавке в атмосфере аргона являются шихта и литейная оснастка, в частности материал промежуточной заливочной чаши [1, 6, 7].

В настоящей работе определяли содержание углерода и азота, а также серы в компонентах шихты (хотя сера не является вредной примесью для сплава ЮНДКТ5АА, если ее доля меньше

0,15 мас.%). Измерения проводили с помощью анализатора серы и углерода ELTRA CS-800 (Германия) и анализатора азота LECO TC-600 (США). Содержание примесей в титане дополнительно анализировали методом лазерной масс-спектрометрии [2, 4, 8, 9]. Результаты этих определений приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что основными поставщиками перечисленных примесей из шихты в сплав являются карбонильное железо, кобальт и сернистое железо. При этом реальную опасность для монокристаллических постоянных магнитов представляет примесь углерода ввиду своего значительного содержания в компонентах шихты. Количество азота и серы, вносимое в сплав ЮНДКТ5АА с компонентами шихты, весьма мало и не представляет реальной опасности [10—12].

Для удаления углерода из карбонильного железа и кобальта эти материалы предложено переплавлять в атмосфере аргона с добавкой в расплав твердого окислителя, например оксидов железа (Fe_2O_3 или FeO). Эти вещества, будучи химически слабыми оксидами, являются поставщиками кислорода в расплав. Из углерода, содержащегося в расплаве, образуются газообразные оксиды CO_2 и CO , легко удаляющиеся из расплава. Происходят следующие реакции:

Количество твердого окислителя, необходимого для выведения углерода из расплава, можно рассчитать, зная общую массу переплавляемой шихты (массу металлозавалки), процентное со-

Таблица 1
Химический состав магнитотвердого сплава ЮНДКТ5АА и шихтовые материалы, используемые для его выплавки

Материалы	Содержание, мас. %						
	Co	Ni	Cu	Al	Ti	Fe	S
Сплав ЮНДКТ5АА	34,5—35,5	13,5—14,5	2,5—4,5	7,0—7,5	5,0—5,5	ост.	0,1—0,15
Марка компонента							
Шихта	K0 (ГОСТ 123-98)	H0 (ГОСТ 849-97)	МОк (ГОСТ 859-2001)	A99 (ГОСТ 11069-2001)	Титан иодидный (ТУ 48-4-282-73)	Железо карбонильное рафинированное (ТУ 14-1-1720-76)	Сернистое железо синтетическое (ГОСТ 127.1-93)

Таблица 2
Содержание углерода, азота и серы, мас.%,
в шихтовых материалах

Материал	Углерод	Азот	Сера
Карбонильное железо	0,04	0,0012	0,0015
Кобальт К0	0,05	0,0007	следы
Никель Н0	0,008	0,0007	следы
Медь МОк	0,02	0,0007	следы
Алюминий А99	0,02	0,0005	следы
Титан иодидный	≤0,024	0,0008	следы
Сернистое железо синтетическое	0,424	—	33,2

держание углерода в каждом компоненте шихты, суммарную массу углерода во всей металлозавалке и потребное количество кислорода для перевода всего содержащегося в шихте углерода в CO_2 . Приведем пример такого расчета.

Содержание углерода (мас.%) в переплавляемых материалах обычно определяют экспериментально при проведении их входного контроля. Далее легко находится общая масса углерода, вносимого в расплав компонентами шихты. Допустим, что общая масса углерода в шихте (а значит, и в расплаве) $m = 50$ г. Массу кислорода, необходимую для удаления углерода из расплава в виде CO_2 , определяем из соотношения содержания кислорода и углерода в CO_2 следующим образом: 1 моль С = 12 г, 1 моль О = 16 г, 1 моль CO_2 — соответственно $12 + 16 \cdot 2 = 44$ г. Принимая 1 моль CO_2 за 100 %, вычисляем процентное содержание в нем кислорода (А):

$$A = 16 \cdot 2 \cdot 100 / 44 = 72,7 \text{ [\%]}.$$

Процентное содержание углерода в CO_2 составляет $B = 100 - 72,7 = 27,3 \text{ [\%]}$.

Зная процентное соотношение между кислородом и углеродом в CO_2 , вычислим массу необходимого кислорода (Х, г), чтобы весь углерод, находящийся в расплаве (m), перевести в CO_2 :

$$B = 27,3 \text{ \%} \rightarrow m = 50 \text{ г},$$

$$A = 72,7 \text{ \%} \rightarrow X,$$

$$X = Am/B = 72,7 \cdot 50 / 27,3 = 133 \text{ [г]}.$$

Величины А и В являются постоянными, а следовательно, отношение A/B также постоянно: $A/B = 72,7 / 27,3 \approx 2,66$. Поэтому можно записать, что $X = 2,66m = 2,66 \cdot 50 = 133,2 \text{ [г]}$.

Теперь можно подсчитать массу твердого окислителя, который внесет в расплав количество кислорода, необходимое для полного выведения углерода из расплава. Если твердым окислителем является FeO, то расчет производится следующим образом. Исходя из того, что 1 моль Fe = 55,8 г, 1 моль О = 16 г, 1 моль FeO = $55,8 + 16 = 71,8$ г, процентное содержание кислорода в FeO составит

$$X = 16 \cdot 100 / 71,8 \approx 22,3 \text{ [\%]},$$

а требуемая масса FeO

$$Y = 133,2 \cdot 100 / 22,3 \approx 598 \text{ [г]}.$$

Если твердым окислителем является Fe_2O_3 , то расчет выполняется так:

$$1 \text{ моль } \text{Fe}_2\text{O}_3 = (55,8 \cdot 2) + (16 \cdot 3) \approx 159,7 \text{ [г]},$$

процентное содержание кислорода в Fe_2O_3 составит

$$X = 16 \cdot 3 \cdot 100 / 159,7 \approx 30 \text{ [\%]},$$

потребная масса Fe_2O_3 равна

$$Z = 133,2 \cdot 100 / 30 = 443 \text{ [г]}.$$

Таким образом, для полного выведения 50 г углерода из расплава потребуется 598 г FeO или 443 г Fe_2O_3 .

Расчет можно существенно упростить, если ввести следующие буквенные обозначения: М — масса твердого окислителя, г; m — общее количество (масса) углерода в переплавляемом материале, г; Х — массовая доля кислорода в твердом окислителе. Тогда формула для расчета массы твердого окислителя приобретает вид

$$M = (A/B)m/X = 2,66m/X. \quad (1)$$

Если твердым окислителем является FeO, то $X = 22,3 \text{ \%} = 0,223$.

Формула (1) в этом случае может быть упрощена:

$$M = 11,95m. \quad (2)$$

Если же твердым окислителем является Fe_2O_3 , то $X = 30 \text{ \%} = 0,30$, а формула (1) приобретает вид

$$M = 8,85m. \quad (3)$$

Подобным образом был проведен расчет требуемого количества твердого окислителя для удаления углерода из карбонильного железа и кобальта (см. табл. 2). В качестве твердого окислителя был выбран оксид железа Fe_2O_3 . После переплава

Таблица 3
Содержание углерода в карбонильном железе и кобальте до и после их переплава с твердым окислителем Fe_2O_3

Материал	С, мас.%	
	до переплава	после переплава
Карбонильное железо	0,04	0,010
Кобальт марки К0	0,05	0,013

Таблица 4
Содержание углерода в сплаве ЮНДКТ5АА при его изготовлении различными способами

№	Вариант технологии	С, мас.%
1	Выплавка без Fe_2O_3 и разливка без вставок из Al_2O_3	0,041
2	Выплавка с добавкой Fe_2O_3 , разливка без вставок из Al_2O_3	0,012
3	Выплавка с использованием Fe_2O_3 , разливка со вставками из Al_2O_3	0,006

Заливочная чаша со вставкой из оксида алюминия

в атмосфере аргона в его присутствии содержание углерода в карбонильном железе и кобальте снизилось в несколько раз, но углерод удалился не полностью, что хорошо видно из табл. 3. Это связано с тем, что расчеты проводились на полный сдвиг реакции вправо в сторону оксидов углерода. В действительности в расплаве в лучшем случае могло быть достигнуто лишь равновесие при определенном остаточном содержании в расплаве кислорода и углерода [13–15].

Как уже было сказано выше, материал промежуточной разливочной чаши тоже может являться причиной загрязнения сплава углеродом. Для устранения прямого контакта расплава с материалом чаши (графитом) были изготовлены специальные защитные вставки из чистого оксида алюминия (см. рисунок). Использование этих вставок совместно с предварительным переплавом карбонильного

железа и кобальта с добавкой твердого окислителя (Fe_2O_3) позволило резко снизить содержание углерода в магнитном сплаве (табл. 4).

Низкоуглеродистые металлические отходы, полученные при изготовлении постоянных магнитов из сплава, выплавленного и залитого в литейную форму по варианту 3 (см. табл. 4), использовали в качестве компонента шихты в технологии производства монокристаллических постоянных магнитов. Было установлено, что даже при 100 %-ной замене чистых металлов на металлические отходы (с пониженным содержанием вредных примесей) получаемые литые поликристаллические заготовки имели крупнокристаллическую структуру и незначительную долю вредных примесей ($\text{C} < 0,03$ мас.%, $\text{N} < 0,002$ мас.%), а следовательно, были вполне пригодны для выращивания монокристаллов. Свойства постоянных магнитов, изготовленных из этих монокристаллов, находились в пределах действующих российских стандартов, а себестоимость их изготовления снизилась на 30 %.

Полученные результаты были использованы для усовершенствования промышленной технологии производства монокристаллических постоянных магнитов в ОАО НПО «Магнетон».

Выводы

1. Применение твердых окислителей и защитных вставок из Al_2O_3 позволяет значительно уменьшить содержание углерода в магнитотвердом сплаве ЮНДКТ5АА, что делает возможным использование собственных металлических отходов в производстве монокристаллических постоянных магнитов в качестве компонентов шихты.

2. Использование собственных металлических отходов в производстве монокристаллических постоянных магнитов способствует снижению себестоимости изготовления этих магнитов на 30 %.

Литература

1. Беляев И.В., Григорович К.В., Кольчугина Н.Б., Шибанов С.С. Влияние чистоты шихтовых материалов по примесям на структуру и свойства постоянных магнитов // Неорг. материалы. 2010. Т. 46. No. 3. С. 341–344.
2. Пикун М.В., Беляев И.В., Сидоров Е.В. Кристаллизация сплавов и направленное затвердевание отливок. Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2002.

3. ГОСТ 17809-72. Материалы магнитотвердые литые. Марки и технические требования. М.: Изд-во стандартов, 1974.
4. *Сергеев В.В., Булыгина Т.И.* Магнитотвердые материалы. М.: Энергия, 1980.
5. *Лякишев Н.П., Бурханов Г.С.* Металлические монокристаллы. М.: ЭЛИЗ, 2002.
6. *Пикун М.В.* Плавка металлов, кристаллизация сплавов, затвердевание отливок. М.: МИСиС, 2005.
7. *Курдюмов А.В., Белов В.Д., Пикун М.В., Чурсин В.М., Герасимов С.П., Моисеев В.С.* Производство отливок из сплавов цветных металлов / Под ред. В.Д. Белова. М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
8. *Григорович К.В.* Фракционный газовый анализ — новое направление в контроле качества материалов // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. No. 3. С. 244—251.
9. *Нисельсон Л.А.* Физико-химические основы получения высокочистых веществ // Высокочистые вещества. 1991. No. 4. С. 14—30.
10. *Belyaev I.V., Kireev A.V., Moiseev A.V., Kutepov A.V.* Gas-forming impurities in the ЮНДКТ5АА hard-magnetic alloy prepared from pure metals of various grades // Neorgan. Mater. 2014. Vol. 50. P. 494—498.
11. *Grigorovich K., Burkhanov G., Shibaev S., Dolmatov A., Belyaev I., Kolchugina I.* Fractional gas analysis procedure for determining the contents of oxide and nitride phases in AlNiCO alloys // Metallurgiya. 2009. Vol. 48. No. 3. P. 187—191.
12. Новые материалы: Сборник / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: Metallurgiya, 2002.
13. *Кулифеев В.К., Крощачев А.Н., Тарасов В.П.* Термодинамические расчеты вакуумных окислительно-восстановительных процессов // Технол. металлов. 2013. No. 10. С. 3—10.
14. *Куликов И.С.* Раскисление стали. М.: Metallurgiya, 1975.
15. *Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.* Краткий курс физической химии. М.: Metallurgiya, 1979.
3. GOST 17809-72. Materialy magnitotverdye litye. Marki i tekhnicheskie trebovaniya [Materials the magnetofirm cast. Brands and technical requirements]. Moscow: Izd-vo standartov, 1974.
4. *Sergeev V.V., Bulygina T.I.* Magnitotverdye materialy [Magnetosolid materials]. Moscow: Energiya, 1980.
5. *Lyakishev N.P., Burkhanov G.S.* Metallicheskie monokristally [Metal monocrystals]. Moscow: ELIZ, 2002.
6. *Pikunov M.V.* Plavka metallov, kristallizatsiya splavov, zatverdevanie otlivok [Melting of metals, crystallization of alloys, hardening of castings]. Moscow: MISIS, 2005.
7. *Kurdyumov A.V., Belov V.D., Pikunov M.V., Chursin V.M., Gerasimov S.P., Moiseev V.S.* Proizvodstvo otlivok iz splavov tsvetnykh metallov [Production of castings from alloys of non-ferrous metals]. Moscow: Izd. Dom MISIS, 2011.
8. *Grigorovich K.V.* Fraktsionnyi gazovyi analiz — novoe napravlenie v kontrole kachestva materialov [Purity influence the shikhtovykh of materials on impurity on structure and properties of permanent magnets]. *Analitika i kontrol'*. 2000. Vol. 4. No. 3. P. 244—251.
9. *Nisel'son L.A.* Fiziko-khimicheskie osnovy polucheniya vysokochistykh veshchestv [Physical and chemical bases of receiving high-pure substances]. *Vysokochistye veshchestva*. 1991. No. 4. P. 14—30.
10. *Belyaev I.V., Kireev A.V., Moiseev A.V., Kutepov A.V.* Gas-forming impurities in the UNDKT5AA hard-magnetic alloy prepared from pure metals of various grades. *Neorgan. Mater.* 2014. Vol. 50. P. 494—498.
11. *Grigorovich K., Burkhanov G., Shibaev S., Dolmatov A., Belyaev I., Kolchugina I.* Fractional gas analysis procedure for determining the contents of oxide and nitride phases in AlNiCO alloys. *Metallurgiya*. 2009. Vol. 48. No. 3. P. 187—191.
12. Novye materialy [New materials]. Ed. Yu.S. Karabasov. Moscow: Metallurgiya, 2002.
13. *Kulifeev V.K., Kropachev A.N., Tarasov V.P.* Termodinamicheskie raschety vakuumnykh okislitel'no-vosstanovitel'nykh protsessov [Thermodynamic calculations of vacuum oxidation-reduction processes]. *Tekhnologiya metallov*. 2013. No. 10. P. 3—10.
14. *Kulikov I.S.* Raskislenie stali [Steel deoxidation]. Moscow: Metallurgiya, 1975.
15. *Zhukhovitskii A.A., Shvartsman L.A.* Kratkii kurs fizicheskoi khimii [Course of physical chemistry]. Moscow: Metallurgiya, 1979.

References