

4. **Термодинамика** и кинетика взаимодействия фаз при внепечной обработке. Храпко С.А. *Металлургическая и горнорудная промышленность*, 2002. — № 10. — С. 121–123.
5. **Кожеуров В.А.** Термодинамика металлургических шлаков. — Свердловск: Metallurgizdat, 1955. — 164 с.
6. **Михайлов Г.Г.** Термодинамические принципы оптимизации процессов раскисления стали и модифицирования неметаллических включений. Дисс. докт. техн. наук. 1987.
7. **Корректное** использование параметров Вагнера при описании металлических растворов в широкой области составов. Храпко С.А., Пономаренко А.Г. // *Изв. вузов. Черная металлургия*, 1991. — № 12. — С. 49–52.
8. **Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я.** Теоретические основы электросталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1987. — 272 с.
9. **Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В.** Термохимия сталеплавильных процессов: Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1969. — 252 с.
10. **О построении** автоматизированных систем управления технологическими процессами в металлургии. Старососцкий А.В., Храпко С.А., Скрыбин В.Г., Самборский М.В. *Автоматизация в промышленности*, 2003. — № 6. — С. 32–35.

© Храпко С.А., 2003

РЯБЦЕВ А.Д., ТРОЯНСКИЙ А.А., ПАШИНСКИЙ В.В. (ДОННТУ)

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ НЕОДИМ-ЖЕЛЕЗО-БОР В КАМЕРНЫХ ПЕЧАХ ЭШП

Показана принципиальная возможность получения сплавов неодим-железо-бор в камерных печах ЭШП при использовании флюсов системы $\text{CaF}_2 - \text{Ca}$, Установлена возможность осуществлять одновременное плавление сплава необходимого состава и легирование его редкоземельными металлами (РЗМ) путем восстановления их из оксидов.

В XIX веке сделаны открытия о связи между электричеством и магнетизмом. Эти открытия положили начало веку электричества и вызвали применение постоянных магнитов для создания стабильных магнитных полей в электроизмерительных приборах. Важность использования постоянных магнитов в настоящее время очевидна. Их применение охватывает все области современной науки, промышленности и быта [1].

За последние годы появилось большое количество коммерчески доступных соединений РЗМ с заданной степенью чистоты. Наличие лантаноидов увеличивает количество элементов, которые можно использовать при получении магнитных материалов. Исследования магнитных свойств соединений лантаноидов развивается ускоренными темпами и еще трудно оценить потенциальные возможности использования этих материалов.

РЗМ и элементы группы железа обладают ограниченной взаимной растворимостью. Двойные диаграммы их изобилуют интерметаллидными соединениями, количество которых увеличивается по мере возрастания атомного числа компонентов. Эти диаграммы состояния достаточно сложны. Большинство из них построено по данным ряда параллельно проведенных работ разных авторов. Приведенные в литературе данные, относящиеся к характеристикам соединений, обладающих высокими магнетическими свойствами, носят не всегда определенный характер. Однако предварительно можно рассмотреть свойства соединений пригодных для постоянных магнитов. Сплавы для постоянных магнитов должны быть ферро- или ферримагнитными с относительно высокой точкой Кюри (больше 400°C), анизотропны, обладать кристаллической текстурой, которая определяет высокую кристаллографическую анизотропию в сочетании с высокой магнитной анизотропией [2].

Природные запасы большинства РЗМ достаточны для промышленного использования в широком масштабе. Однако, применение некоторых чистых РЗМ при получении магнитных материалов не очень выгодно, так как они являются дорогостоящими.

В мировой практике при изготовлении медицинских систем изображения широко используют постоянные магниты, изготовленные из сплава железо-неодим-бор ($\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$). Основное поляризующее поле в таких системах создается двумя очень большими магнитами из железо-неодим-бора, с железным ярмом для обратного хода.

Стандартная технология производства высокоэффективных магнитов из сплава железо-неодим-бор основана на процессе, разработанном для самарий-кобальтовых магнитов, таких как магнит SmCo_5 . Предварительно из чистых компонентов готовят сплав, затем его измельчают до тонкого порошка, ориентируют в магнитном поле, прессуют, спекают, отжигают, подвергают механической обработке и изделие намагничивают. Хотя в этом процессе много стадий, общая стоимость определяется первым этапом — приготовлением сплава. Для самарий-кобальтовых магнитов процесс восстановления-диффузия (В-Д) является наиболее экономичным подходом, используемым для приготовления сплава. В этом процессе порошок кобальта, гранулированный кальций и порошки оксидов редкоземельных элементов смешиваются и вступают в реакцию в токе водорода при 1423 К. Кальций восстанавливает оксид самария и металлический самарий диффундирует в кобальт. После охлаждения, избыточный кальций и окись кальция удаляются из продуктов реакции путем гидратирования влажным азотом с последующей промывкой водой и разбавленной кислотой. Основное преимущество по стоимости связано с тем, что самарий в исходном состоянии находится в виде оксида, а не чистого металла. Вариант В-Д процесса опробован и для получения постоянных магнитов из сплава железо-неодим-бор. Однако установлено, что управление составом материала и выщелачивание для железо-неодим-бора более дороги и трудны, чем для самарий-кобальта [3]. Это ограничивает промышленное использование этого варианта для производства сплава железо-неодим-бор. В результате, в настоящее время при получении этого сплава применяют отдельные стадии восстановления неодима и плавления сплава в вакуумной плавильной печи. Данный процесс характеризуется сложностью и высокой ценой, получаемого материала. Поэтому существует необходимость создания более дешевого и простого способа получения сплава железо-неодим-бор, необходимого для производства постоянных магнитов

Результаты теоретических и экспериментальных работ, проведенных в ДонНТУ [4–6], показали принципиальную возможность легирования металлов и сплавов редкоземельными элементами из шлака в процессе электрошлакового переплава (ЭШП). На основании полученных предварительных результатов легирования РЗМ предложено использовать технологический вариант КЭШП для получения сплава железо-неодим-бор. В данном процессе можно осуществлять одновременное плавление сплава необходимого состава и легирование его редкоземельными металлами путем восстановления их из оксидов, фторидов или хлоридов более сильными раскислителями.

Анализ свойств оксидов, фторидов и хлоридов неодима показал, что физико-химические свойства этих соединений разнятся в широких пределах (табл. 1) [7]. Наиболее подходящим для восстановления неодима при ЭШП является его хлорид с температурой кипения, соизмеримой с температурой плавления железа. Кроме того, при протекании реакций восстановления возможно образование ряда канцерогенных соединений.

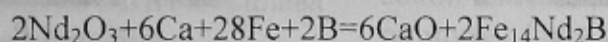
Результаты расчетов показали, что для получения 1 кг кондиционного состава сплава железо-неодим-бор необходимо большое (458 г) количество хлорида неодима. С этой точки зрения более подходящим для восстановления неодима в процессе ЭШП является оксид неодима, которого необходимо всего 307 г.

Табл. 1. Физико-химические свойства соединений неодима

Свойства соединений	Nd_2O_3	NdF_3	$NdCl_3$
Температура плавления, °С	1900	1413	784
Температура кипения, °С	---	2330	1690
Содержание неодима, %	85,714	71,64	57,485
Масса соединения необходимая для получения 1 кг сплава $Fe_{14}Nd_2B$, г	307	368	458

В Nd_2O_3 содержится наибольшее количество неодима и при его восстановлении образуется наименьшее количество продуктов реакции, что очень важно при ЭШП, продукты реакции при котором накапливаются в шлаке и приводят к изменению его химического состава и, как следствие, физико-химических свойств. В настоящее время в промышленности существуют отлаженные технологии производства оксида неодима. В связи с этим, в качестве материала для восстановления неодима мы использовали его оксид промышленного производства с содержанием Nd_2O_3 98,7%.

Реакция одновременного восстановления оксида неодима и формирования сплава железо-неодим-бор может быть записана:



Для осуществления процесса получения сплава железо-неодим-бор методом ЭШП необходимо изготовить исходный электрод, содержащий стехиометрическое количество оксида неодима, бора, железа и кальция. Для этого могут быть использованы как технология прессования порошковых материалов, разработанная для кальцийгидридного хрома [8], так и составные расходоуемые электроды.

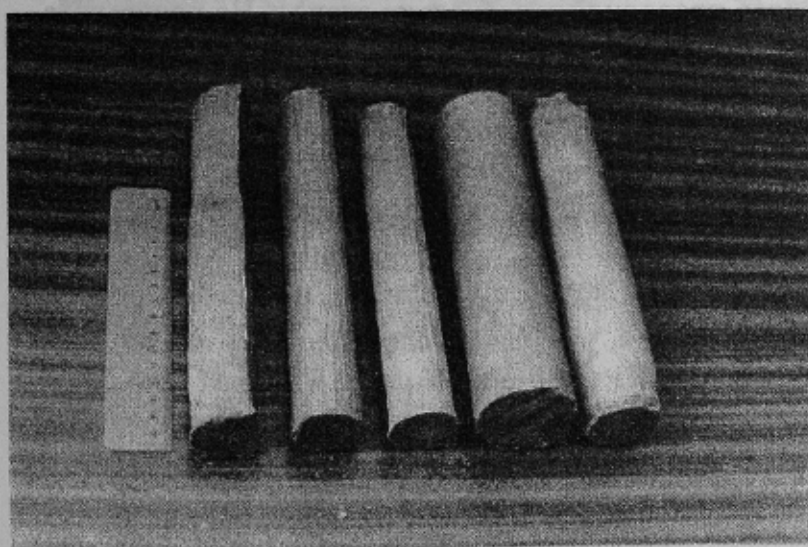


Рис.1. Прессованные электроды из порошков железа, железо-бора и оксида неодима

На первом этапе изготовили партию (рис. 1) прессованных электродов диаметром 32–52 мм и длиной 217 мм из порошков железа, железо-бора и оксида неодима, массовая доля которых соответствовала стехиометрическому составу сплава железо-неодим-бор.

Электроды переплавляли в камерной печи А-550, в медный водоохлаждаемый кристаллизатор диаметром 110 мм в атмосфере аргона [9]. Металлический кальций подавали порционно в процессе ЭШП.

При переплаве прессованных электродов происходило их механическое разрушение в кристаллизаторе. По-видимому, это связано с большим количеством порошка оксида неодима в электроде, что снижает его механическую прочность.

В связи с этим, предложена иная схема подготовки электродов. Их готовили составными из железного прутка и стальных трубок с помещенными в них порошками оксида неодима и железо-бора. В качестве основы электродов для первых экспериментов использовали круглые заготовки из чистого армко-железа диаметром 57 мм и

длинной 290 мм, к которым приваривали две трубы диаметром 34 мм и длиной 270 мм с порошками оксида неодима и железо-бора (рис.2).

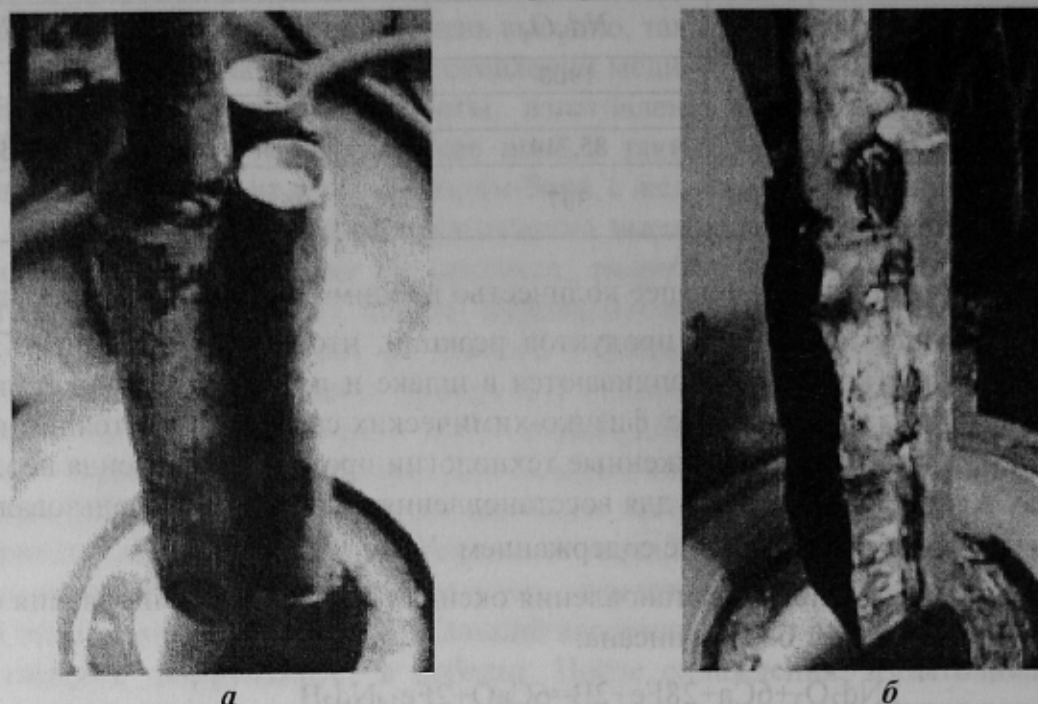


Рис. 2. Составные электроды ЭШП для получения сплава неодим-железо-бор: *а* — основа электрода- армко-железо; *б* — основа электрода -часть слитка, легированного неодимом

Учитывая ограниченные размеры используемого кристаллизатора невозможно ввести сразу количество оксида неодима, необходимое для легирования сплава до кондиционного состава. Поэтому переплав проводили в несколько этапов. На первом этапе получали слитки (рис.3), содержащие в головной и донной частях 1,32–1,51%_{вес.} Nd, соответственно. Слитки разрезали на четыре части. Одну часть использовали для химического анализа и исследования качества металла, а остальные для изготовления составных расходоуемых электродов для второго этапа ЭШП с одновременным долегиrowанием неодимом. После каждого последующего переплава содержание неодима в слитке увеличивалось в среднем на 1,5–1,7%_{вес.}

При этом в трубчатый электрод вводили количество Nd_2O_3 , из расчета получения в слитке 5%_{вес.} неодима. Мы предполагаем, что такое усвоение неодима связано с поведением металлического кальция при ЭШП в камерной печи. Ранее установлено, что равновесное содержание металлического кальция, растворенного в своем фториде, при температурах процесса 1873–1923 К составляет 4–5%_{вес.} [10].

Введение больших количеств металлического кальция приводит к дестабилизации электрического режима и ухудшению протекания процесса ЭШП. Кроме того, высокое значение $T_{пл. Nd_2O_3}$ требует значительного времени для плавления и растворения в шлаке. Это также замедляет скорость восстановления неодима кальцием. Следует учитывать и масштабный фактор эксперимента. В используемых условиях скорость кристаллизации слитка высокая, что не способствует процессам увеличения степени легирования металла неодимом.

Однако, с учетом высокой стоимости сплава неодим-железо-бор вероятно экономическая целесообразность использования даже многократного ЭШП по рассматриваемой схеме для его производства.

Исследования структуры сплава после различных видов термической обработки проводили методом оптической микроскопии при увеличениях $\times 100$ – $\times 1000$ на микро-

скопе «Neophot-21». Коэрцитивную силу измеряли на образцах пластинчатой формы на коэрцитиметре ИКОС-1.

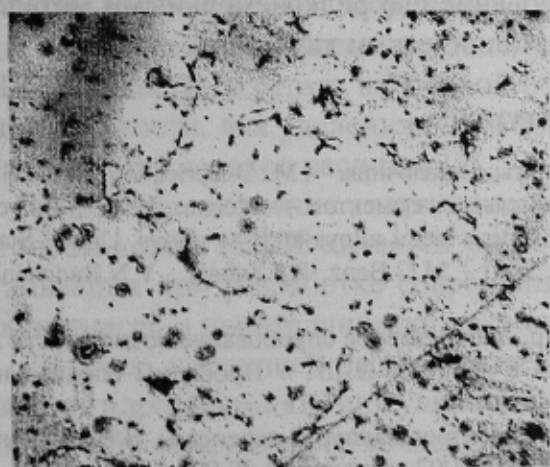


Рис 3. Общий вид слитка ЭШП из сплава железо-неодим-бор

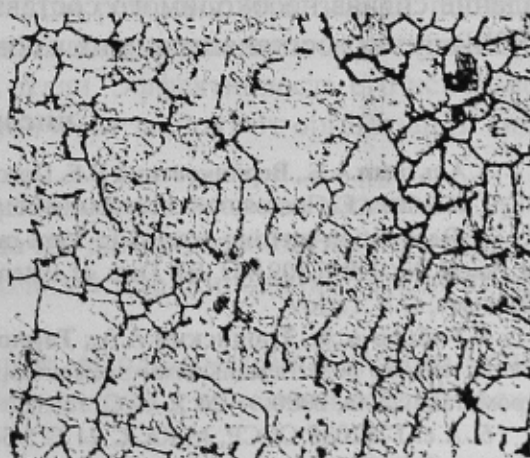
ры A_{C1}) и высокотемпературному нагреву выше точки A_{C3} для ферритной матрицы. Часть образцов после нагрева охлаждали с печью, а другие подвергали ускоренному охлаждению в воде.

Установлено, что структура литого сплава представляет собой ферритную матрицу с равномерно распределенными включениями второй фазы глобулярной формы. Они расположены, в основном, по границам зерен (рис. 4, а). Эти включения идентифицированы как выделения интерметаллида железо-неодим. При последовательных переплавах количество таких частиц увеличивается пропорционально возрастанию концентрации неодима в сплаве.

Поскольку материал кристаллизуется в водоохлаждаемой изложнице небольшого сечения с достаточно высокой скоростью, полученная структура может быть неравновесной. Поэтому образцы сплава подвергали низкотемпературному отжигу (ниже температуры



а



б

Рис. 4. Структура сплава железо-неодим-бор после различных видов термической обработки, $\times 125$: а — низкотемпературный отжиг 600°C ; б — закалка в воде с температуры 940°C

Исследование структуры после отжига при 600°C в течение 1–3 час. показало, что структура остается неизменной, хотя коэрцитивная сила возросла на отожженных образцах на 20–30%. При этом абсолютные значения коэрцитивной силы остались невысокими, что может быть связано с невысокой объемной долей интерметаллида в структуре. Нагрев в аустенитную область с замедленным охлаждением также не привел к существенным изменениям структуры и свойств материала.

Закалка образцов из аустенитного состояния привела к существенным изменениям в морфологии выделений второй фазы. Ускоренное охлаждение вызывает фиксацию выделений по границам зерен в виде непрерывной сетки. При этом зерна металлической матрицы имеют округлую форму, что может быть связано с поверхностной активностью интерметаллида, содержащего РЗМ, по отношению к аустениту. Внутреннее строение зерен матрицы характеризуется наличием развитой субструктуры, что может быть результатом сдвигового превращения при ускоренном охлаждении. Изменение морфологии интерметаллидной фазы привело к резкому скачку коэрцитивной силы (в 5–6 раз по сравнению с низкотемпературным отжигом). Учитывая, что в качестве матрицы сплава использовали магнитомягкое армко-железо, такой рост магнитных характеристик может быть связан с формированием в пространственной структуре ускоренно охлажденного материала замкнутой сетки выделений интерметаллидной фазы с высокими магнитными характеристиками (рис. 4, б).

Таким образом, результаты структурных исследований подтвердили данные химического анализа о легировании железа неодимом из его оксида в процессе камерного ЭШП при использовании в качестве восстановителя металлического кальция. При этом наблюдается формирование выделений интерметаллидов в металлической матрице сплава. Форма этих выделений приближается к изолированной глобулярной в равновесном состоянии. Ускоренное охлаждение из аустенитной области фиксирует интерметаллидную фазу в виде замкнутой сетки по границам зерен, что сопровождается ростом коэрцитивной силы.

Полученные результаты показали принципиальную возможность получения сплавов неодим-железо-бор в камерных печах ЭШП при использовании флюсов системы $CaF_2 - Ca - Nd_2O_3$. При этом процессе, возможно, осуществлять одновременное плавление сплава необходимого состава и легирование его редкоземельными металлами (РЗМ) путем восстановления их из оксидов металлическим кальцием.

Список литературы

1. Альтман А.Б., Верниковский Э.Е. Посоянные магниты: Справочник. — М.: Энергия, 1971. — 74 с.
2. Несбитт Е. Постоянные магниты на основе редкоземельных элементов. — Москва, 1977. — 342 с.
3. **Reduction-melting process to form rare earth-transition metal alloys and the alloys**. United States Patent Patent №: US 6,309,441 B1 Date of Patent: Oct. 30, 2001 / M.G.Benz, R.J.Zabala, V.N.Radchenko, A.D.Riabtsev, O.V.Tarlov
4. Рябцев А.Д., Троянский А.А., Тарлов О.В. и др. Лабораторное опробование возможности легирования титана редкоземельными элементами из шлака в процессе ЭШП // Проблемы специальной электрометаллургии, 2000. — № 2. — С. 11–15.
5. А.с. 1782035 СССР, М.Кл. С 21 С 5/54. Флюс для электрошлакового переплава. В.Н.Радченко, О.В.Тарлов, В.В.Супруненко, А.Д.Рябцев, и др. (СССР)№ 4867134/02 заявлено 14.09.90, не публ.
6. Корзун Е.Л., Радченко В.Н., Рябцев А.Д. и др. Электрошлаковый переплав стали под флюсом системы CaF_2 -фториды РЗМ// Пробл. спец. электрометаллургии, 1995. — № 2,(40). — С. 14–20.
7. Гороновский И.Г., Назаренко П.Н., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. — Киев, Наукова думка, 1987. — С. 830.
8. Способ получения расходуемых электродов для выплавки переходных металлов и их сплавов: А.с. 1307680 СССР / Л.И. Корнеев, В.В. Родионов, В.Г. Мизин, Т.П. Волкова, Г.В. Баранов, В.Н. Радченко, А.Г. Пономаренко, А.Д. Рябцев, Ю.А. Данилович. №3780498; Заявлено 15.08.1984;
9. Рябцев А.Д. Установка для электрошлакового переплава высокорреакционных металлов и сплавов под активными кальцийсодержащими флюсами в контролируемой атмосфере или вакууме. Сборник научных трудов ДонГТУ. Metallurgy. Выпуск 14 / Донецк, ДонГТУ, 1999. — С. 58–60.
10. Рябцев А.Д. Разработка технологии глубокого рафинирования хрома и сплавов на его основе методом ЭШП под активными флюсами: Автореф. Дис... канд.т.н.:051602 / Донецкий пол. инст. — Донецк, 1987. — 24 с.