The IXth International Scientific and Practical Conference of Young Scientists and Specialists of the Nuclear Industry “KOMANDA-2021”

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР МЕТОДОМ ГИДРИРОВАНИЯ С ВОЗМОЖНОСТЬЮ ПРИМЕНЕНИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

Докладчик:

Аспирант Северского Технологического Института **НИЯУ МИФИ**
Грачев Евгений Кириллович

Куратор:

Профессор Северского Технологического Института **НИЯУ МИФИ**, д.т.н.,
Буйновский Александр Сергеевич

YOUTH SOCIETY

ATOMENERGOPROEKT
ROSATOM

1. Актуальность темы исследования

Одним из основных процессов (переделов) получения магнитных материалов на основе редкоземельных металлов является гидридное диспергирование (измельчение). Гидрирование обладает значительными преимуществами перед методами классического механического измельчения.

Представим некоторые из них:

- Измельчение материалов до размеров 5-10 мкм, что способствует увеличению Коэрцитивности магнитов;
- Отсутствие окисления материалов;
- Отсутствие крупных затрат на электроэнергию (приведение движущих частей механизмов в действие);
- Магнитные материалы, измельченные гидридным диспергированием, показывают наилучшие магнитные характеристики (увеличение характеристик на 5-10%);

При этом, гидрирование, теоретически, можно проводить атомарным водородом, а не молекулярным, как это делается в настоящее время. Это может значительно улучшить качество материалов и модернизировать процесс.

Основные характеристики высокоэнергетических постоянных магнитов на основе РЗМ

Основные магнитные характеристики предъявляемые к сплавам:

- Коэрцитивная сила по магнитной индукции ($H_{св}$);
- Магнитная индукция (**Br**);
- Максимальное энергетическое произведение $(BH)_{max}$;
- Максимальная энергия сплавов;
- Температура Кюри;
- Магнитная восприимчивость и др.

Материал	$(BH)_{max}$, кДж/м^3	B_r, Тл	$H_{св}$, кА/м
Ферриты	28	0,39	250
Sm-Co	200	1,10	780
Nd-Fe-B	280	1,30	850

Табл. 1 Предельный промышленный уровень основных магнитных характеристик постоянных магнитов производимых на территории РФ

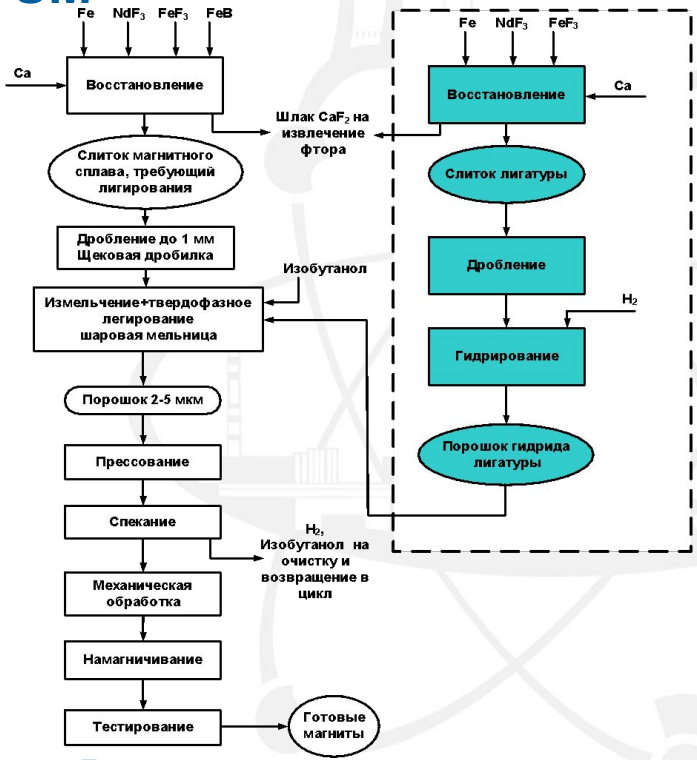


Рис. 2 – Принципиальная технологическая схема получения магнитов методом твердофазного легирования (Голубым – порошковая металлургия)

YOUTH SOCIETY

ATOMENERGOPROEKT
ROSATOM

Способы гидрирования сплавов $Nd_2Fe_{14}B$ и их достоинства

$$Nd_2Fe_{14}B + xH_2 \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}BH_{2x}$$

$$Nd_2Fe_{14}BH_{2x} + 2H_2 \rightarrow 12(\alpha\text{-}Fe) + 2NdH_{2+x} + Fe_2B$$

$$12(\alpha\text{-}Fe) + 2NdH_{2+x} + Fe_2B \rightarrow 12(\alpha\text{-}Fe) + 2Nd + Fe_2B + 2H_{2+x}$$

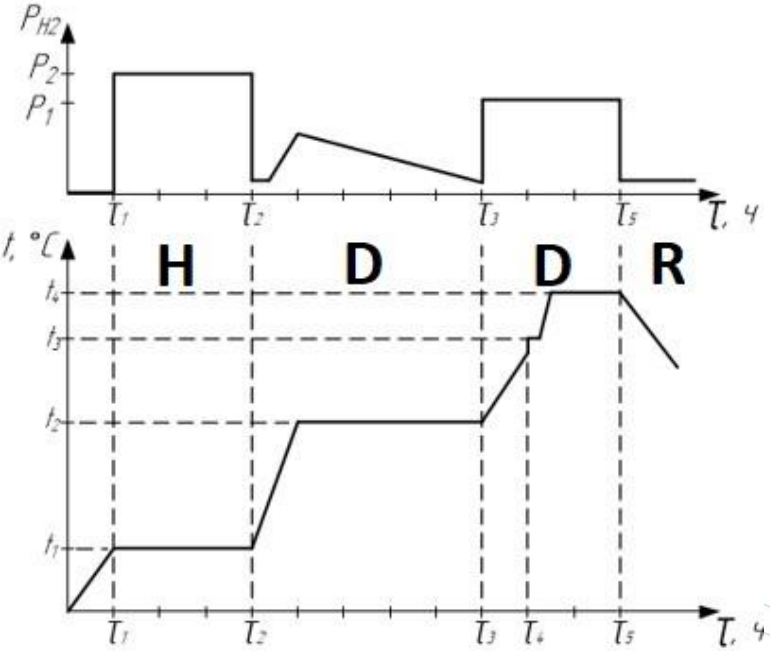


Рис.3 - Схема изменения давления и температуры при проведении водородной обработки по режимам HD, HDD, HDDR

Достоинства методов водородной обработки:

- Высокая производительность и простота процесса измельчения;
- Малая продолжительность измельчения;
- Получаемые порошки стабильно-высокого качества;
- Улучшение магнитных характеристик основной фазы $Nd_2Fe_{14}B$;
- Отсутствие окисления продукта;
- Получение более качественных технологических характеристик на последующих переделах, в отличии от механических способов измельчения.

Недостатки метода HD:

- Взрыво-опасность при работе с водородом.

Способы водородной обработки магнитных материалов:

1. **HD** – hydrogen decrepitation (или простое гидрирование);
2. **HDD** – hydrogen decrepitation-desorption (или режим гидрирование-дегидрирование);
3. **HDDR** – hydrogen decrepitation desorption-recombination (Гидрогенизация, Диспропорционирование, Десорбция, Рекомбинация)

YOUTH SOCIETY

ROSATOM

Атомарный водород – перспективы, проблемы применения

От молекулярного водорода, атомарный, отличается необычайной химической активностью, являясь более активным восстановителем. При рекомбинации атомарного водорода выделяется тепло в ~17 раз большее, чем при сжигании молекулярного водорода.

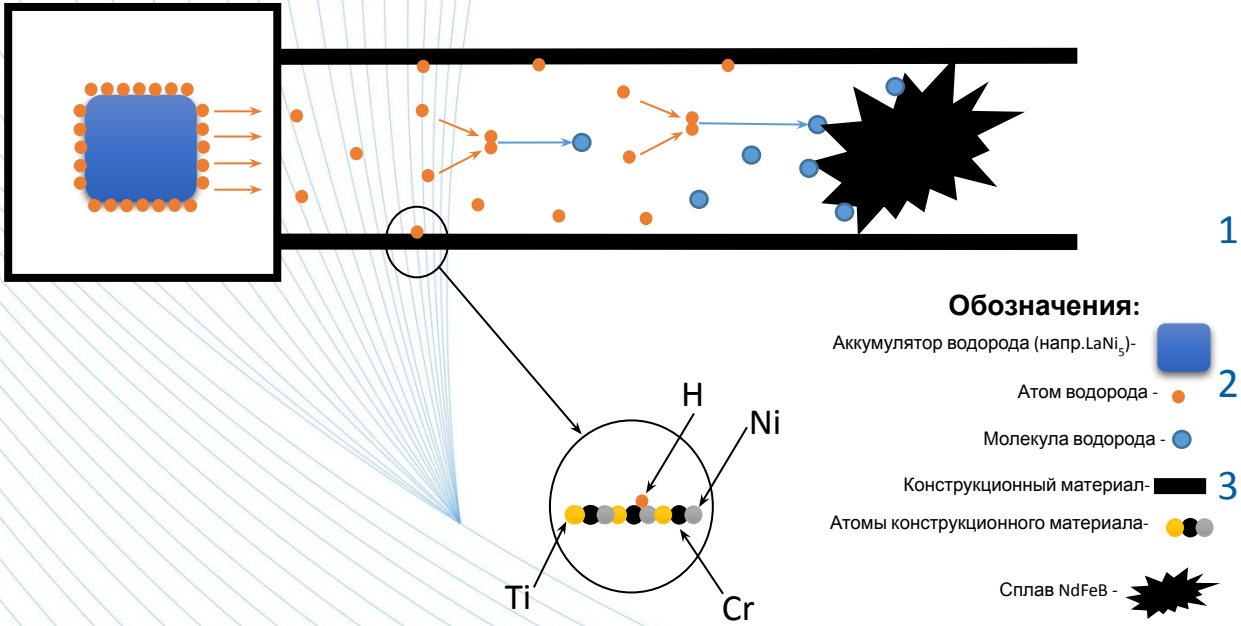


Рис.4 - Наглядная иллюстрация процесса Гидрирования

Ряд основных затруднений применения атомарного водорода:

1) Создание условий для удержания водорода в атомарном виде;
2) Создание глубокого вакуума в системе;
3) Сложность получения водорода в атомарном виде с источника аккумуляции молекул водорода.

YOUTH SOCIETY

ATOMENERGOPROEKT
ROSATOM

Преимущества применения атомарного водорода. Теоретические перспективы

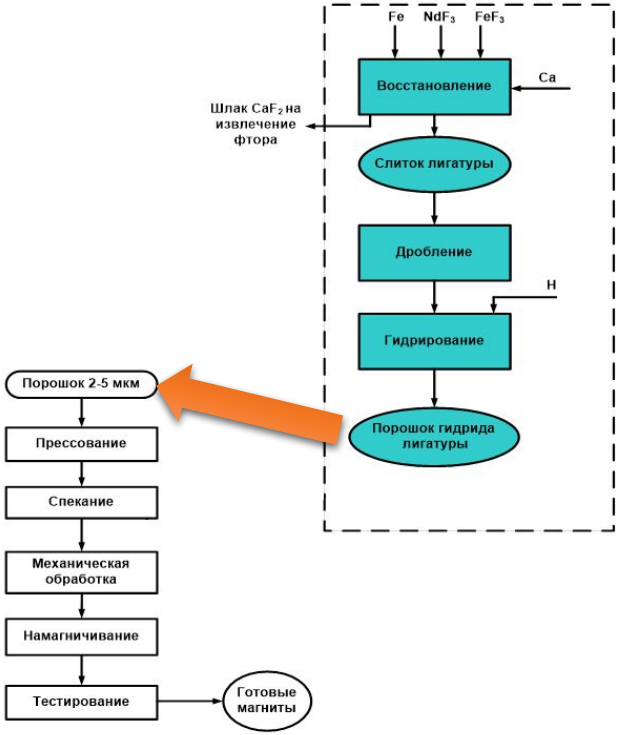


Рис. 5 – Принципиальная технологическая схема получения магнитов методом порошковой металлургии с использованием гидрирования атомарным водородом (Исключается дополнительное измельчение)

- Улучшение магнитных характеристик сплава NdFeB;
- Уменьшение температуры процесса десорбции, вследствие более равномерного распределения фазы, богатой Nd по зернам домена;
- Отказ от высокотемпературного процесса HDDR, после которого наблюдается уменьшение коэрцитивности порошка;
- Исключение дополнительного измельчения сплавов после процесса гидрирования атомарным водородом;
- Получение доменов более мелких размеров частиц;
- Исключению возможности попадания в систему дополнительного количества кислорода, которое снижает магнитные свойства сплава (данный момент у механических способов измельчения и гидрировании молекулярным водородом, существует проблема образования фазы ГПУ оксида неодима, которая значительно снижает магнитные характеристики и которая сохраняется после процесса спекания измельченных-спрессованных порошков).

YOUTH SOCIETY

ATOMENERGOPROEKT
ROSATOM

Результаты литературного обзора. Патенты описывающие получение водорода и его хранения в атомарном состоянии.

В настоящее время существуют технологии получения водорода и даже его хранения в атомарном состоянии. Данные технологии основаны на воздействии на полученный электролизом или десорбцией водород, импульсным магнитным полем

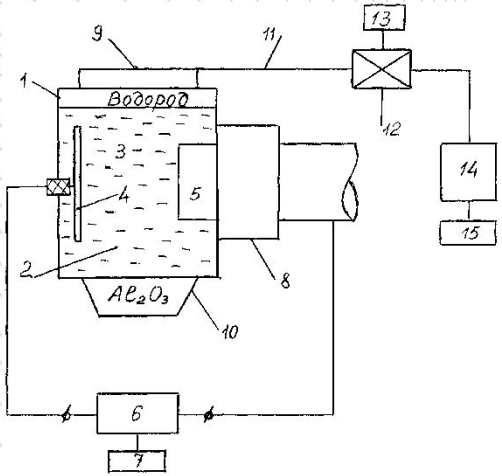


Рис.6 - Патент №216.013.97A0: технологическая схема

В соответствии с принципом Паули электроны атомов водорода, образующих молекулу водорода, должны обязательно отличаться направлением собственного момента количества движения электрона (спином). Если же атомы водорода имеют параллельные спины, то они при взаимодействии упруго отталкиваются друг от друга и не образуют молекулу водорода. Только при взаимодействии атомов водорода с антипараллельными электронными спинами образуется молекула водорода. При генерации водорода в земных условиях магнитное поле Земли нарушает равновероятностный процесс и задает преимущественную ориентацию спина электрона. В результате при температуре выше 273К водород представляет собой смесь: 25% пара- и 75% ортоводорода.

При воздействии магнитного поля величиной 100-120 Гаусс на атомарный водород, возможно его удержание в атомарной форме.

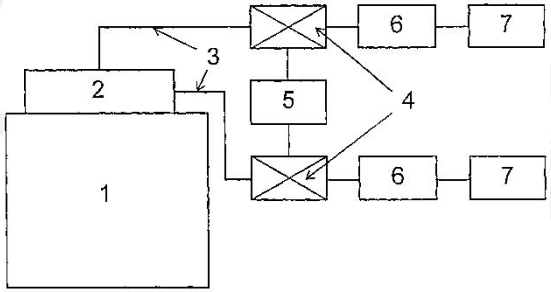


Рис.7 – Патент №216.013.78B8: технологическая схема

YOUTH SOCIETY

ATOMENERGOPROEKT
ROSATOM

2. Цели и задачи исследования

Целью проводимого исследования является создание технологии получения измельченных порошков лигатур и сплавов РЗМ гидридным диспергированием атомарным водородом.

По данной теме научного исследования стоят следующие **задачи**:

- Аналитический обзор технологий гидрирования-дегидрирования;
- Аналитический обзор технологий получения сплавов и лигатур магнитных материалов на основе РЗМ;
- Аналитический контроль исходных материалов для процесса гидрирования-дегидрирования;
- Монтаж экспериментальной установки по проведению процессов гидрирования-дегидрирования, установка системы АСУТП, отработка основных режимов (аргонная промывка коммуникаций установки, гидрирование «в холостую»);
- Создание методики проведения экспериментов по гидрированию молекулярным водородом;
- Проведение экспериментов по гидрированию молекулярным водородом;

- *Модернизация (реконструкция) действующей экспериментальной установки для проведения процесса гидрирования атомарным водородом;*
- *Создание условий для реагирования атомов водорода с РЗМ;*
- *Проведение экспериментов по гидрированию атомарным водородом;*
- *Проведение исследования полученных измельченных порошков на СЭМ, АЭС и РФА, проведение расчетов их термодинамических характеристик и расчет кинетики процесса;*
- *Расчет финансово-экономических характеристик процесса и полученных материалов.*

YOUTH SOCIETY

ATOMENERGOPROEKT
ROSATOM

3. Материалы и методы. Экспериментальная установка для проведения процессов гидрирования-дегидрирования

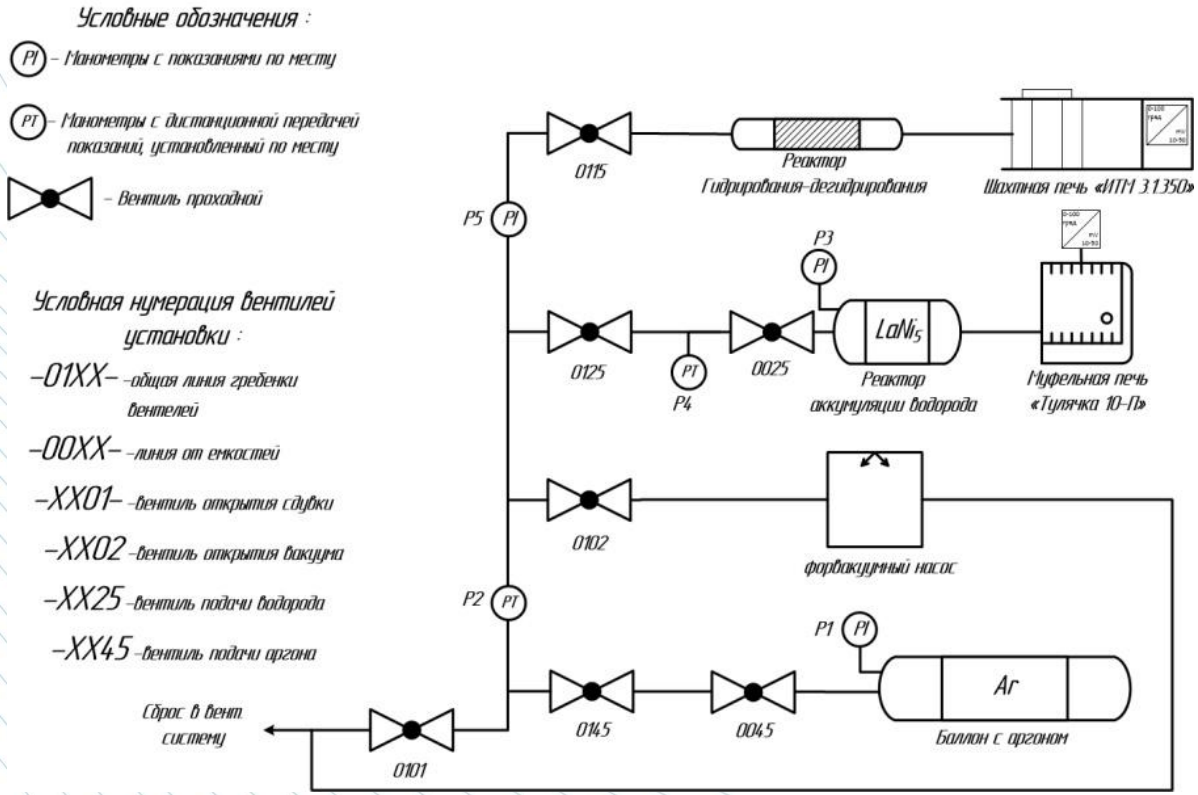


Рис. 8 – Технологическая схема установки гидрирования-дегидрирования

Рис. 9 –Установка гидрирования-дегидрирования

YOUTH SOCIETY

ATOMENERGOPROEKT
ROSATOM

4. Результаты
Эксперимент по гидрированию навески лигатуры Nd-Fe при 25˚С

Рис. 10 – Лигатура Nd-Fe до и после гидрирования

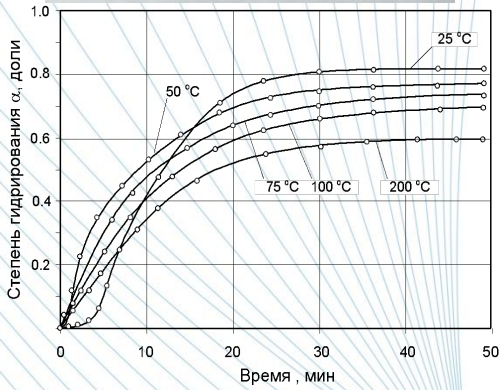


Рис. 11 – Влияние температуры на скорость гидрирования при навеске 3-5 г

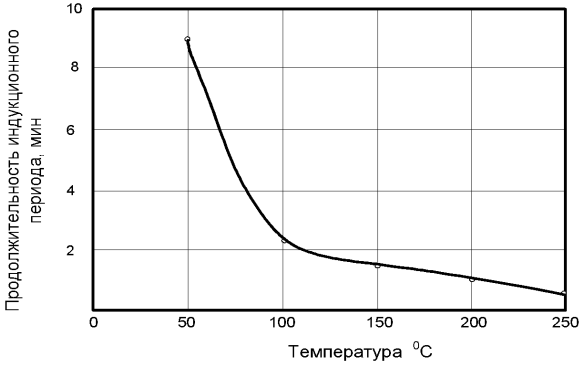
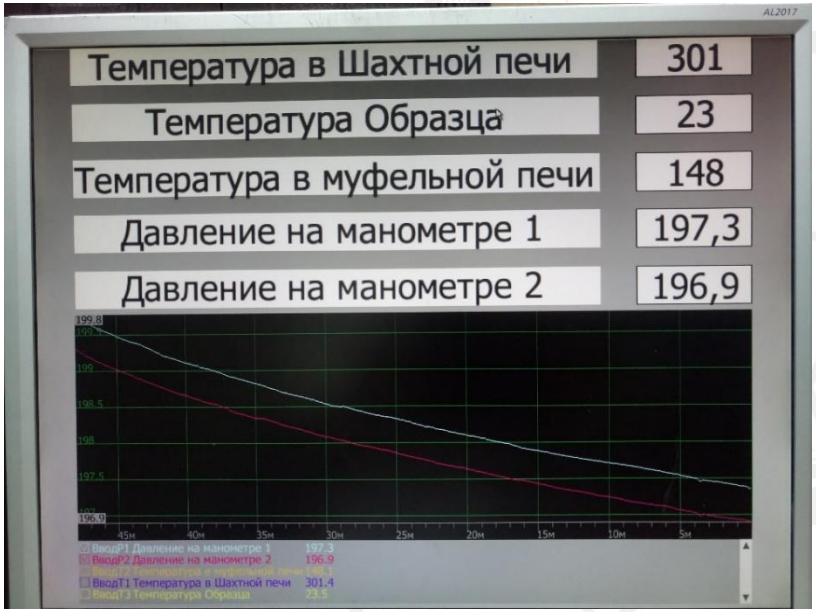


Рис. 12- Влияние температуры на длительность индукционного периода при начальном давлении 0,2 МПа и навеске 3-5



Исследуемые факторы, влияющие на процесс гидрирования:

- Давление;
- Температура процесса;
- Масса навески;
- Время процесса;
- Степень гидрирования α;
- Количество циклов гидрирования-дегидрирования.

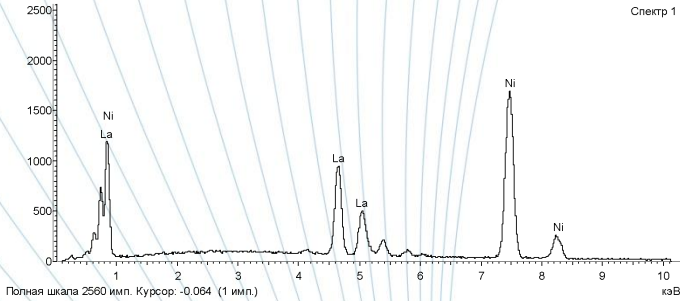
$$\alpha_{Nd} = \frac{\Delta m_{H_2}}{m_{0H_2}}$$

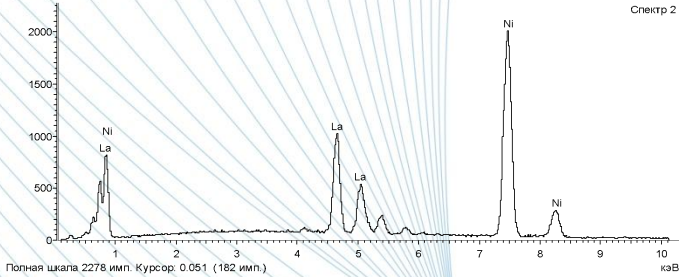
$$\Delta m = \frac{(P_0 - P_i)\cdot V}{R\cdot T};$$

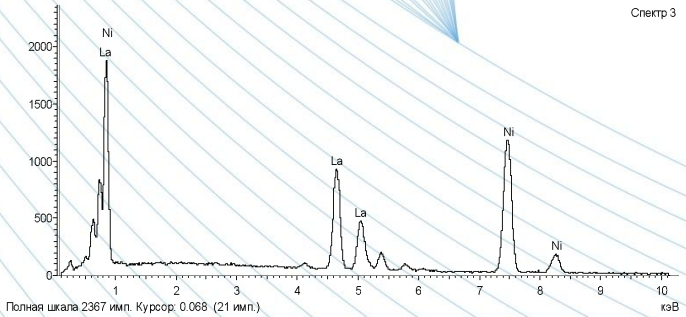
Табл. 2 Экспериментальные данные процесса и расчет степени гидрирования

Массы до и после гидрирования (г.)		Время процесса (сек.)	Изменение давления(атм.)		Δm	α	Температура (К)
До	после		P_0	P_i			
3,4517	3,6584	189	2	1,37	0,127141	0,61509726	298

Анализ поверхности структуры лигатуры методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)







Гидрирование

17.03.2021 16:06:59

Проект: Гидрирование

Автор: Operator

Образец: LaNi5

Тип: Установка по умолчанию

Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов

Спектр	В стат.	Ni	La	Итог
~~Спектр~~	~~Да~~	~~47.49~~	~~32.74~~	~~80.23~~
Спектр 1	Да	57.50	40.26	97.75
Спектр 2	Да	64.56	33.56	98.13
Среднее		56.52	35.52	92.04
Станд. отклонение		8.58	4.12	
Макс.		64.56	40.26	
Мин.		47.49	32.74	

Все результаты в весовых %

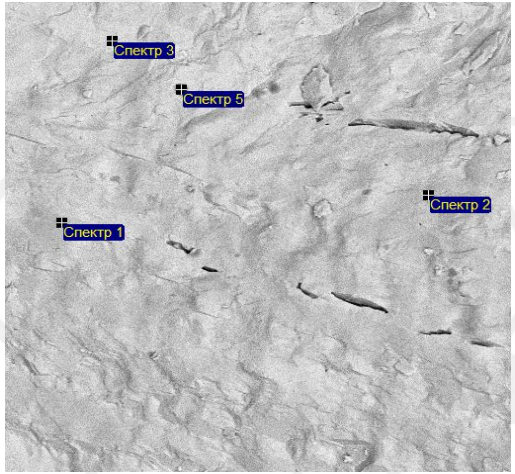


Рис. 14 – Снимок показаний сканирования электронных спектров сплава La-Ni_5

YOUTH SOCIETY

ATOMENERGOPROEKT
ROSATOM

OXFORD INSTRUMENTS
The Business of Science

Анализ поверхности структуры лигатуры методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

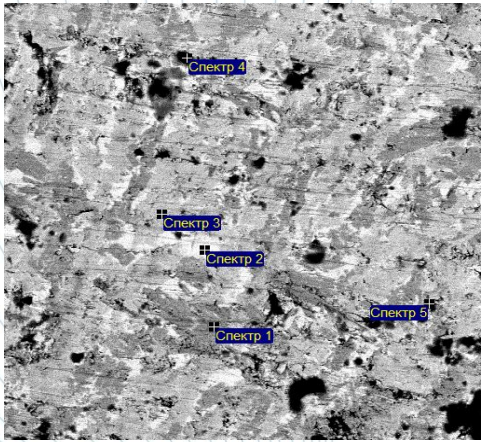


Рис. 14, 15 – Снимок показаний сканирования электронных спектров на лигатуре Nd-Fe

Гидрирование

26.03.2021 15:31:43

Проект: Гидрирование

Автор: Operator

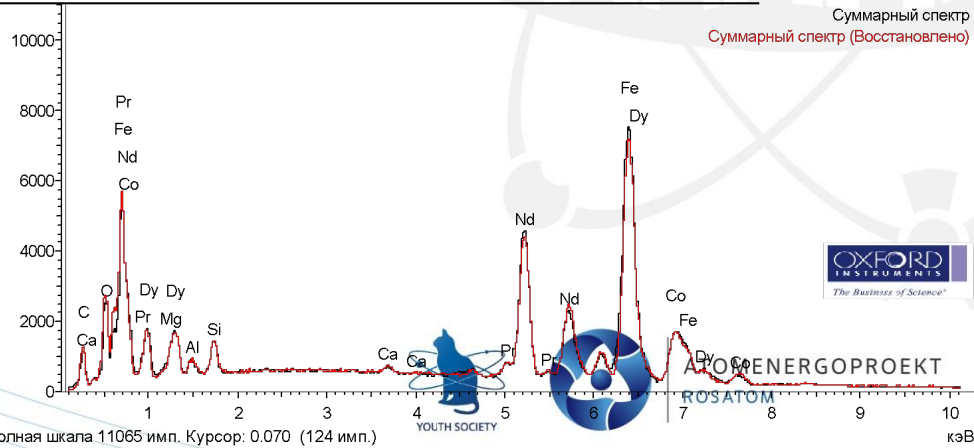
Образец: NdFe (исх) №2

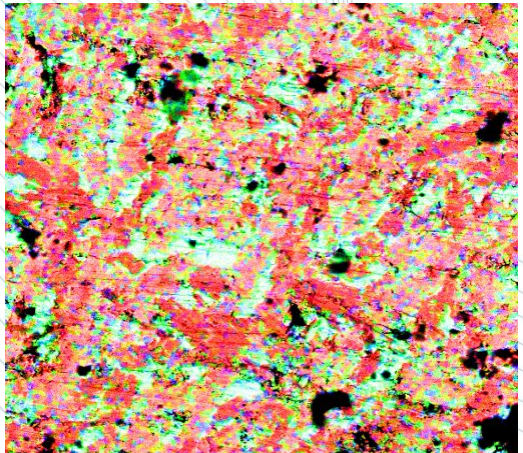
Тип: Установка по умолчанию

Параметры обработки:Выполнен анализ всех элементов

Спектр	В стат.	C	O	Mg	Al	Si	Fe	Co	Pr	Nd	Dy	Итог
Суммарный спектр	Да	2.88	2.15	0.45	0.48		25.51	7.14	2.73	30.77		72.12
Спектр 2	Да		1.78	1.73	0.36		33.20	8.23		25.27	17.15	87.71
Спектр 3	Да		1.57	2.10	0.00		31.47	9.15		22.08	20.90	87.28
Спектр 4	Да		1.97		0.40	0.41	32.68	8.71		23.93	19.99	88.08
Спектр 5	Да		19.15		8.61	6.23	16.00	6.68	3.88	37.07	9.43	107.05
Макс.		2.88	19.15	2.10	8.61	6.23	33.20	9.15	3.88	37.07	20.90	
Мин.		2.88	1.57	0.45	0.00	0.41	16.00	6.68	2.73	22.08	9.43	

Все результаты в весовых %





Fe – красный

Nd – зеленый

Pr - синий

5. Заключение

В будущем, исследовательской группой планируется приобретение нового, более чистого сырья и дальнейшее проведение процессов гидрирования, для отработки технологии гидрирования молекулярным водородом, с последующей модернизацией установки для проведения экспериментов по гидрированию атомарным водородом.

Будущие задачи исследовательской группы:

- *Модернизация (реконструкция) действующей экспериментальной установки для проведения процесса гидрирования атомарным водородом;*
- *Создание условий для реагирования атомов водорода с РЗМ;*
- *Проведение экспериментов по гидрированию атомарным водородом;*
- *Проведение исследования полученных измельченных порошков на СЭМ, АЭС и РФА, проведение расчетов их термодинамических характеристик и расчет кинетики процесса;*
- *Расчет финансово-экономических характеристик процесса и полученных материалов.*

YOUTH SOCIETY

ATOMENERGOPROEKT
ROSATOM

6. Команда проекта

Докладчик:

Аспирант
СТИ НИЯУ МИФИ
Грачев Евгений Кириллович

Куратор:

Профессор
СТИ НИЯУ МИФИ,
Д.Т.Н.
Буйновский Александр Сергеевич

Состав исследовательской группы:
Доцент, К.Т.Н. Карташов Евгений Юрьевич;
Доцент, К.Т.Н. Молоков Петр Борисович;
Доцент, К.Х.Н. Муслимова Александра Валерьевна;

YOUTH SOCIETY

ATOMENERGOPROEKT
ROSATOM

Спасибо за внимание

Докладчик:
Аспирант
СТИ НИЯУ МИФИ
Грачев Евгений Кириллович

Контакты:
E-mail: **e.k.grachev@gmail.com**

YOUTH SOCIETY

ATOMENERGOPROEKT
ROSATOM