

DOI: 10.18721/JEST.230122

УДК 535–15:543.421/424

*В.А. Кучумов, С.С. Шумкин*

## **АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ИСХОДНОГО СПЛАВА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ ИЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Sm-Co**

Экспериментально доказана возможность и целесообразность применения атомно-эмиссионного спектрального анализа в серийном производстве постоянных магнитов на основе сплавов редкоземельных металлов (РЗМ). Обосновано применение микроволнового плазменного метода при анализе химического состава сплавов на основе РЗМ. Создан и исследован опытный образец спектрометра. Разработана, аттестована и внедрена в производство АО «Спецмагнит» методика компонентного анализа сплавов системы Sm-Co. Изготовлены, исследованы и аттестованы стандартные образцы химического состава сплавов системы Sm-Co. Выявлена зависимость магнитных параметров образцов магнитотвердого материала от химического состава исходного сплава на основе пятикомпонентной системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr. Получены уравнения, описывающие зависимость магнитных свойств от химического состава сплава. На основе полученных уравнений разработана сетчатая номограмма, позволяющая прогнозировать магнитные свойства по результатам анализа химического состава.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ; МИКРОВОЛНОВАЯ ПЛАЗМА; ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ; РЗМ; САМАРИЙ; КОБАЛЬТ; ПОСТОЯННЫЙ МАГНИТ; МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА.

*Ссылка при цитировании:*

В.А. Кучумов, С.С. Шумкин. Анализ химического состава исходного сплава при производстве постоянных магнитов из сплавов системы Sm-Co // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2017. Т. 23. № 1. С. 219–225. DOI: 10.18721/JEST.230122

*V.A. Kuchumov, S.S. Shoomkin*

## **ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE BEARING ALLOY USED IN THE PRODUCTION OF Sm-Co-BASED PERMANENT MAGNETS**

The possibility and feasibility of atomic-emission spectral analysis in serial production of permanent magnets based on rare earth alloys has been proved. The application of microwave plasma method in the analysis of the chemical composition of alloys based on rare-earth metals has been argued and substantiated. A preproduction model of a spectrometer was created. The method of component analysis Sm-Co system alloys was developed, certified and implemented in the production process of «Spetsmagnit» JSC. Standard samples with the chemical composition of the Sm-Co system alloy were manufactured and certified. The dependence of magnetic parameters of magnetic material samples on the original chemical composition of the five-component system Sm-Co-Cu-Fe-Zr-based alloy was investigated. The equations describing the dependence of the magnetic properties of the alloy's chemical composition were discovered. A mesh nomogram based on the equations needed to predict the magnetic properties by chemical composition analysis was created.

SPECTRAL ANALYSIS; MICROWAVE PLASMA; CHEMICAL COMPOSITION; REM; SAMARIUM; COBALT; PERMANENT MAGNET; MAGNETIC PROPERTIES.

*Citation:*

V.A. Kuchumov, S.S. Shoomkin, Analysis of the chemical composition of the bearing alloy used in the production of Sm-Co-based permanent magnets, St. Petersburg polytechnic university journal of engineering sciences and technology, 23 (1) (2017) 219–225, DOI: 10.18721/JEST.230122

## Введение

В практике атомно-эмиссионного спектрального (далее — АЭС) анализа для получения точного компонентного результата наиболее широко используется метод, где в качестве источника возбуждения спектров применяются высокочастотный индуктивно связанный плазменный (далее — ИСП) разряд и значительно реже — микроволновый плазменный (далее — МП) разряд атмосферного давления.

АЭС методы на основе ИСП и МП обладают универсальностью и быстротой, что позволяет одновременно определять содержание свыше 70 химических элементов в различных матрицах. Они легко поддаются автоматизации и не требуют применения взрывоопасных газов, позволяют определять содержание элементов с гораздо большей точностью по сравнению с другими вариантами АЭС и других методов.

Наиболее широкую известность АЭС ИСП метод получил благодаря работам [1, 2]. Приборостроительные компании многих стран мира серийно выпускают АЭС ИСП спектрометры, например «Agilent» или «PerkinElmer».

Широкое применение АЭС ИСП метода в отечественной науке и промышленности ограничивается высокой стоимостью оборудования (зачастую стоимость зарубежных приборов превышает 150 000 USD), его эксплуатационными издержками, которые связаны с затратами на периодическое обслуживание и ремонт, а также на расходные материалы, например на высокочистый аргон (средний расход от 20 до 25 л/мин).

В случае применения АЭС методов с МП разрядом используют два типа микроволновых разрядов атмосферного давления: безэлектродный индукционный разряд в кварцевой трубке волновода или резонатора и емкостной разряд с торца внутреннего электрода металлического плазмотрона [3].

В настоящей работе приведены результаты, полученные при создании опытного образца спектрометра (далее — спектрометра), разработке методик анализа компонентного состава сплавов пятикомпонентной системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr и апробации на производственной базе АО «Спецмагнит».

## Оборудование и методики

В качестве источника возбуждения эмиссионных спектров атомов и ионов элементов, входящих в исходный сплав, применен МП разряд тороидальной формы с разделенными зонами энерговыведения и возбуждения [4]. Разряд возникает в атмосфере молекулярного газа (азот), в цилиндрическом металлическом плазмотроне, встроенном в прямоугольную волноводную линию, по которой подается энергия от магнетрона. В качестве плазмообразующего газа при МП разряде применяется технический азот с расходом ~10 дм<sup>3</sup>/мин, а для введения раствора пробы — технический аргон с расходом ~1 дм<sup>3</sup>/мин.

Спектрометр представляет собой многоканальный автоматизированный атомно-эмиссионный спектроанализатор, предназначенный для анализа сложнолегированных сплавов, пред-

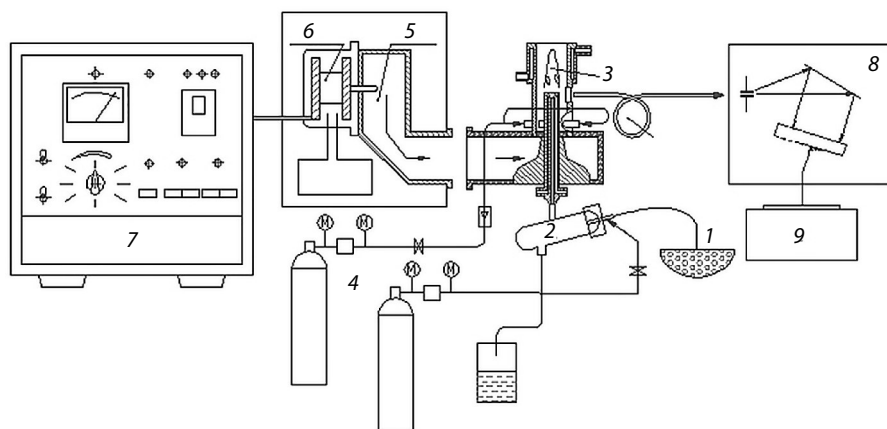


Рис. 1. Функциональная схема спектрометра:

1 — проба; 2 — распылитель и камера; 3 — плазмотрон МП разряда; 4 — система подачи аргона и азота; 5 — волновод; 6 — СВЧ-генератор и магнетрон; 7 — блок питания; 8 — спектроанализатор и ПЗС-детекторы; 9 — ПК

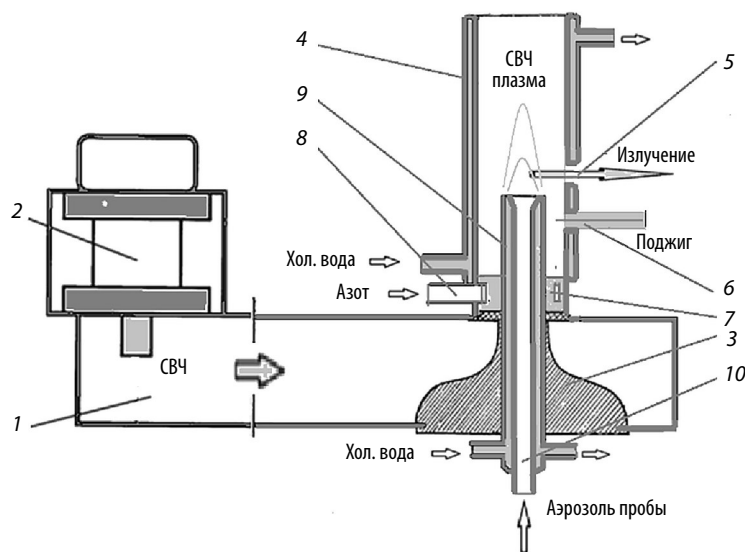


Рис. 2. Схема плазмотрона тороидальной плазмы:

1 — волноводный тракт прямоугольного сечения; 2 — магнетрон; 3 — грушевидный переход прямоугольного волновода в коаксиальный; 4 — цилиндрическая разрядная камера; 5 — отверстие для вывода излучения плазмы к спектрометру; 6 — отверстие для искрового поджига; 7 — завихритель; 8 — патрубок тангенциальной подачи плазмообразующего газа (азота); 9 — центральный полый электрод; 10 — патрубок подачи потока аргона, транспортирующего аэрозоль пробы в плазму; 11 — герметичное уплотнение коаксиальной части плазмотрона; 12 — кварцевое окно

варительно переведенных в раствор. На рис. 1 приведена его функциональная схема.

Спектрометр комплектуется микроволновым генератором МП разряда атмосферного давления, системой подачи и регулирования потоков газов, оптическим дифракционным спектроанализатором средней дисперсии, системой регистрации спектров на основе линейных фотодиодных детекторов с поверхностно-зарядовой связью и персональным компьютером с адаптированным программным обеспечением.

Оптическая схема спектроанализатора собрана по схеме Пашена—Рунге на едином чугунном основании для диапазона длин волн 250—450 нм с фокусом 500 мм и дифракционной решеткой 3600 штр/мм.

На рис. 2 приведена схема плазмотрона.

Принцип действия плазмотрона: СВЧ-энергия посредством грушевидного переходника 3 передается от магнетрона 1 в цилиндрический коаксиальный плазмотрон 4, где благодаря закручиванию потока газа в нижней части камеры возникает МП разряд в зазоре между внешним проводником и торцом центрального

закороченного электрода 9. МП разряд стабилизируются в виде плазмоида, отделенного от холодной стенки камеры, и из-за аксиально направленного потока газа, транспортирующего аэрозоль пробы, приобретает форму тороида.

Исследования пространственного распределения интенсивности излучения различных компонентов плазмы показали, что формируемая плазма пространственно неоднородна. Возбуждение элементов, вводимых в плазму, происходит в узкой центральной области диаметром 4 мм на расстоянии 12 мм от среза электрода.

Измерения температуры возбуждения  $T_{\text{возб}}$  были выполнены по атомным линиям железа, меди, по ионным линиям ванадия и др. элементов. Была также измерена эффективная температура  $T_{\text{эфф}}$ , измеренная по отношению атомного поглощения линий FeI 358,120 нм и FeI 371,994 нм, характеризующая температуру соответствующих атомов в плазме. Эти исследования показали, что  $T_{\text{возб}} \sim 5000$  К.

$T_{\text{эфф}}$  атомов и ионов в плазме ниже  $T_{\text{возб}}$ , и особенно эта разница существенна в приэлектродной области факела МП разряда.

С увеличением высоты факела разница этих температур нивелируется, и значения  $T_{\text{возб}}$  и  $T_{\text{эфф}}$  практически совпадают на высоте факела 25–30 мм от среза центрального электрода и составляют ~ 3800 К. Более низкая температура МП разряда по сравнению с ИСП разрядом ( $T_{\text{возб}}$  ИСП разряда — примерно от 6000 до 10000 К) значительно упрощает спектр плазмы, так как при этих температурах не возбуждаются атомы и ионы элементов с высокими потенциалами возбуждения. Это является основной отличительной особенностью МП разряда в качестве источника возбуждения.

Пределы обнаружения элементов, мг/дм<sup>3</sup>, на спектрометре следующие:

Элемент	Предел обнаружения, мг/дм <sup>3</sup>	Элемент	Предел обнаружения, мг/дм <sup>3</sup>
Алюминий	0,50	Ниобий	0,50
Бор	0,30	Празеодим	0,30
Бериллий	0,10	Палладий	0,10
Ванадий	0,10	Ртуть	0,50
Висмут	1,00	Родий	0,12
Гадолиний	0,10	Рений	0,50
Гольмий	0,20	Рутений	0,15
Германий	8,00	Молибден	0,05
Гафний	0,50	Олово	1,00
Диспрозий	0,05	Свинец	0,03
Европий	0,05	Скандий	0,05
Железо	0,10	Самарий	0,20
Иттрий	0,05	Стронций	0,02
Иттербий	0,05	Тантал	1,00
Натрий	0,03	Титан	0,10
Марганец	0,02	Тербий	0,20
Кальций	0,02	Тулий	0,20
Кобальт	0,10	Уран	0,50
Лантан	0,10	Хром	0,02
Лютеций	0,10	Церий	0,30
Магний	0,02	Цинк	0,50
Медь	0,02	Цирконий	0,50
Никель	0,10	Цезий	0,05
Неодим	0,20	Сурьма	0,50

В 2014–2016 годы в АО «Спецмагнит» была разработана, аттестована и внедрена методика измерений массовых долей самария, кобальта, железа, меди и циркония в слитках, порошках и спеченных магнитах из сплавов серий КС

(сплавы системы самарий-кобальт в соответствии с требованиями ГОСТ 21559–76 [5]). Методика прошла производственную апробацию и применяется в целях штатного производственного контроля. Изготовлены и аттестованы стандартные образцы химического состава сплавов серии КС. Разработаны и проходят производственную апробацию методики примесного анализа сплавов серии КС.

Метрологические характеристики опытного образца спектрометра при проведении компонентного анализа сплавов серии КС25 приведены в таблице.

### Экспериментальная часть

Влияние химического состава магнитотвердого материала на его свойства очевидно и подтверждается результатами исследований [6–10].

При традиционном производстве постоянных магнитов часто применяется так называемая «аттестация»\* сплава вместо анализа химического и/или фазового состава. Среди исследователей и производителей бытует мнение, что оценить магнитные свойства по результатам анализа химического состава невозможно. Ввиду дифференциации постоянных магнитов по сферам их применения разнятся также и предъявляемые к ним требования. Дефакто отказ от «аттестации» сплава позволит производителю экономить колоссальные денежные средства, тем самым существенно снижая производственные издержки.

В качестве исследуемого материала использовались образцы магнитов из сплавов системы Sm-Co-Cu-Fe-Zr (серия сплавов КС25 в соответствии с требованиями ГОСТ 21559–76 [5]).

Для установления возможной связи между химическим составом исходного сплава (в соответствии со стехиометрической формулой  $\text{Sm}(\text{Co}_a\text{Fe}_b\text{Cu}_c\text{Zr}_d)_z$ ) и магнитными свойствами полученных образцов магнитотвердого матери-

\* Термин «аттестация сплава» обозначает подтверждение предъявляемым к конечной продукции техническим требованиям, в частности — по магнитным свойствам. Традиционно «аттестация сплава» заключается в прохождении всей технологической цепочки небольшого объема плавки с последующим получением образца постоянного магнита с целью оценки конечных магнитных свойств. По результатам испытаний образца принимается решение о запуске в производство всего объема выплавленного сплава.

**Характеристики погрешности измерений массовых долей компонентов в сплавах КС25ДЦ ( $P = 0,95$ )**

Определяемый элемент	Диапазон измерений массовых долей, %	Повторяемость параллельных определений $\sigma_r$ , %	Относительная погрешность измерений, %
Самарий	от 20,0 до 40,0	0,4	$\pm 1,0$
Кобальт	от 45,0 до 55,0	0,3	$\pm 1,0$
Цирконий	от 0,1 до 4,0	0,8	$\pm 4,0$
Медь	от 0,1 до 8,0	0,6	$\pm 3,0$
Железо	от 0,2 до 20,0	0,9	$\pm 4,0$

ала (остаточная индукция  $B_r$  и максимальное энергетическое произведение  $(BH)_{\max}$ ) был проведен корреляционный анализ по результатам 80-ти плавок, полученных на производственной базе АО «Спецмагнит» в 2014 году. Анализ выявил наличие «сильной» (корреляционный коэффициент от 1 до 0,75) связи между парами  $Sm - a$ ,  $a - z$ ,  $B_r - (BH)_{\max}$ . Получены уравнения, описывающие зависимость магнитных свойств постоянных магнитов от химического состава исходного сплава:

$$(BH)_{\max} = -0,93a + 81,05; \quad (1)$$

$$(BH)_{\max} = -4,31z + 58,57; \quad (2)$$

$$a = 4,64z + 24,19, \quad (3)$$

где  $(BH)_{\max}$  — максимальное энергетическое произведение,  $a$  и  $z$  — коэффициенты в стехиометрической формуле  $Sm(Co_aFe_bCu_cZr_d)_z$  исходного сплава.

С целью создания инструмента прогнозирования магнитных свойств в соответствии с рекомендациями [11] была разработана сетчатая номограмма (рис. 3).

Для оценки применимости номограммы и достоверности полученных результатов проведен регрессионный анализ по следующим данным: результатам анализа химического состава исходного сплава, значениям магнитного произведения  $(BH)_{\max}$  образцов магнитов по 81 плавке, которые были выполнены на производственной базе АО «Спецмагнит» в 2015 году, и прогнозным значениям магнитного произведения  $(BH)_{\max}$  в соответствии с номограммой (см. рис. 3).

Полученная математическая модель достоверна и значима ( $F = 4,27 \cdot 10^{-161}$ ), прогнозные значения обладают достаточной надежностью ( $R^2 = 0,99$ ).

**Заключение**

Создан опытный образец спектрометра, позволяющий осуществлять контроль химического состава исходного сплава и полуфабрикатов при производстве постоянных магнитов системы Sm-Co. Разработана, аттестована и внедрена в производство АО «Спецмагнит» методика компонентного анализа сплавов системы Sm-Co. Изготовлены и аттестованы стандартные образцы химического состава сплавов системы Sm-Co. Методами статистического анализа дан-

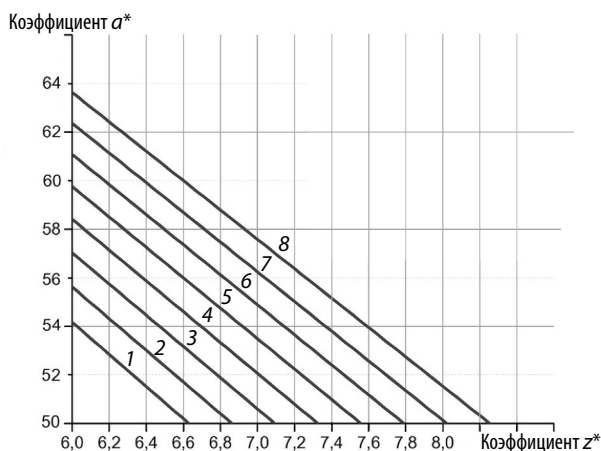


Рис. 3. Сетчатая номограмма:

- 1 — 239,4 кДж/м<sup>3</sup> (30 МГсЭ); 2 — 231,4 кДж/м<sup>3</sup> (29 МГсЭ);
- 3 — 223,4 кДж/м<sup>3</sup> (28 МГсЭ); 4 — 215,5 кДж/м<sup>3</sup> (27 МГсЭ);
- 5 — 207,5 кДж/м<sup>3</sup> (26 МГсЭ); 6 — 199,5 кДж/м<sup>3</sup> (25 МГсЭ);
- 7 — 191,5 кДж/м<sup>3</sup> (24 МГсЭ); 8 — 183,5 кДж/м<sup>3</sup> (23 МГсЭ)

ных получены уравнения, описывающие зависимость магнитных свойств постоянных магнитов от химического состава исходного сплава (стехиометрических коэффициентов). Полученные уравнения позволяют прогнозировать маг-

нитные свойства конкретной партии магнитов по результатам анализа химического состава исходного сплава, что подтверждено производственными данными в 2015–2016 гг. на предприятии АО «Спецмагнит».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Boumans P.W.J.M.** Ed. Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part I, Methodology, Instrumentation, and Performance. New York: John Wiley & Sons, 1987.
2. **Boumans P.W.J.M.** Ed. Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part II, Applications and Fundamentals New York: John Wiley & Sons, 1987.
3. **Jankowski K. J., Reszke E.** Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry / The Royal Society of Chemistry, 2011.
4. **Kuchumov V.A., Korovin Yu.I., Druzhencov V.V.** Spectral characteristics of the capacitively coupled microwave of atmospheric pressure // IV International Workshop, Microwave discharges: Fundamentals and applications. Yanus. Moscow, 2001. P. 229–234.
5. **ГОСТ 21559–76** Материалы магнитотвердые спеченные. Марки.
6. **Marinescu M., Gabay A.M.** Sm-Co and Pr-Fe-B Magnets with Increased Electrical Resistivity//Original manuscript. Proceedings of 20th International Workshop on rare earth permanent magnets and their applications. Sept. 8–10, 2008. Crete, Greece.
7. **Lili Liu, Tingyan Jin.** High-temperature oxidation resistance and magnetic properties of Si-doped Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>-type magnets at 500°C// Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2012. Vol. 324. P. 2310–2314.
8. **Peng Long, Yang Qiuhui.** Rare earth permanent magnets Sm<sub>2</sub>(Co, Fe, Cu, Zr)<sub>17</sub> for high temperature applications // Journal of Rare Earths. 2008. Vol. 26, No 3. P. 378–382.
9. **Lefevre A., Cataldo L., Cohen-Adad M.Th. [e.a.]** Optimisation of 2/17 permanent magnets using the quinary Sm-Co-Cu-Fe-Zr phase diagram // Journal of Alloys and Compounds. 1998. 275. P. 556–559.
10. **Jianjun Tian, Shengen Zhang.** Behavior of residual carbon in Sm(Co, Fe, Cu, Zr)<sub>z</sub> permanent magnets // Journal of Alloys and Compounds. 2007. № 440. P. 89–93.
11. **Хованский Г.С.** Номография и ее возможности. М.: Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1989. С. 28–30.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**КУЧУМОВ Владимир Алексеевич** — кандидат химических наук начальник сектора химического анализа АО «Спецмагнит». 127238, г. Москва Дмитровское шоссе, д. 58. E-mail: kuchumov@s-magnet.ru

**ШУМКИН Сергей Сергеевич** — заместитель начальника службы развития АО «Спецмагнит». 127238, г. Москва Дмитровское шоссе, д. 58. E-mail: shoomkin@s-magnet.ru

## REFERENCES

1. **Boumans P.W.J.M.** Ed. Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part I, Methodology, Instrumentation, and Performance. New York: John Wiley & Sons, 1987.
2. **Boumans P.W.J.M.** Ed. Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part II, Applications and Fundamentals. New York: John Wiley & Sons, 1987.
3. **Jankowski K. J., Reszke E.** Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry / The Royal Society of Chemistry, 2011.
4. **Kuchumov V.A., Korovin Yu.I., Druzhencov V.V.** Spectral characteristics of the capacitively coupled microwave of atmospheric pressure, IV International Workshop, Microwave discharges: Fundamentals and applications. Yanus. Moscow, 2001. P. 229–234.
5. **ГОСТ 21559–76** Materialy magnitotverdyye spechennyye. Marki. (rus.)
6. **Marinescu M., Gabay A.M.** Sm-Co and Pr-Fe-B Magnets with Increased Electrical Resistivity. *Original manuscript, Proceedings of 20th International Workshop on rare earth permanent magnets and their applications.* Sept. 8–10, 2008. Crete, Greece.
7. **Lili Liu, Tingyan Jin** High-temperature oxidation resistance and magnetic properties of Si-doped Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>-type magnets at 500°C. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2012. Vol. 324. P. 2310–2314.
8. **Peng Long, Yang Qiuhui.** Rare earth permanent magnets Sm<sub>2</sub>(Co, Fe, Cu, Zr)<sub>17</sub> for high temperature applications. *Journal of Rare Earths.* 2008. Vol. 26, No 3. P. 378–382.

9. Lefevre A., Cataldo L., Cohen-Adad M.Th. [e.a.]. Optimisation of 2/17 permanent magnets using the quinary Sm-Co-Cu-Fe-Zr phase diagram. *Journal of Alloys and Compounds*. 1998. 275. P. 556–559.

10. Jianjun Tian, Shengen Zhang. Behavior of residu

al carbon in Sm(Co, Fe, Cu, Zr)<sub>z</sub> permanent magnets. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. № 440. P. 89–93.

11. Khovanskiy G.S. Nomografiya i yeye vozmozhnosti. M.: Glavnaya redaktsiya fiziko-matematicheskoy literatury izdatelstva «Nauka», 1989. S. 28–30.

#### AUTHORS

**KUCHUMOV Vladimir A.** — JSC «Spetsmagnit». 127238, Moscow, Dmitrovskoe ave., 58. E-mail: kuchumov@s-magnet.ru

**SHOOMKIN Sergei S.** — JSC «Spetsmagnit». 127238, Moscow, Dmitrovskoe ave., 58. E-mail: shoomkin@s-magnet.ru

**Дата поступления статьи в редакцию: 09.02.2017.**