МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

**«Ивановский государственный политехнический университет»**

****

|  |  |
| --- | --- |
| СОГЛАСОВАНО  Генеральный директор  ООО «Стандартпласт»  \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ М.Д. Воскун  «\_\_\_»\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 2021 г. | УТВЕРЖДЕНО  Ректор ФГБОУ ВО  «Ивановский государственный политехнический университет \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Е.В. Румянцев «\_\_\_»\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 2021 г. |

ОТЧЕТ

о выполнении исследований по договору № / от ..2021 г

на тему

**Исследование влияния наполнителей на магнитные свойства битумных вибропоглощающих материалов содержащих феррит бария**

(1 Этап)

Литературный и патентный поиск новых механизмов и способов намагничивания с возможностью управления ориентации частичек феррита в материалах

Иваново 2021

Список исполнителей

Руководитель

зав. каф. СМТ, д.т.н.,

профессор

Акулова М.В.

Исполнители:

к.т.н., каф СМТ

Касаткина Н.К.

Зав. лабораторией

Никитина И.В.

Магистрант

Марусин Р.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Альтернативные способы намагничивания
2. Альтернативные виды магнитных порошков
3. Способы изменения магнитных свойств

Заключение

**Введение**

Магнитопласты - это полимерные постоянные магниты. Они изготавливаются из смеси магнитного порошка с магнитотвердыми свойствами, связующего полимера и различных добавок. Магнитопласты изготавливаются посредством смешения магнитного порошка и какого-либо связующего компонента. В качестве связующего вещества могут применяться каучук, акрил, полиамид, термопластик, пластик, винил, эпоксидная смола, PPS и др. В зависимости от физических свойств связующего полимера магнитопласты могут быть жесткими, пластичными (термопластичными) и эластичными (магнитоэласты). Преимуществами магнитопластов перед спеченными магнитами являются более простая, доступная, высокопроизводительная и дешевая технология изготовления, стойкость к коррозии и, соответственно, большой срок службы, возможность изготовления изделий сложной формы с высокой точностью (размеры с допусками по 3 - 4 классу) и со сложной конфигурацией магнитных полюсов.

При получении магнитопластов из исходной смеси могут использоваться технологии, применяемые для обработки пластмасс: литье под давлением, прессование, экструзия, каландрование.

Магнит изготавливается из смешанной массы следующими способами:

- прокаткой в сплошное полотно посредством прессования между двумя катками (каландрованием).

- нагретая масса формируется путём выдавливания через отверстие определённого сечения (выдавливание).

- нагретая масса впрыскивается в матрицу, где охлаждается до отвердения, затем матрицу открывают и извлекают отливку (метод отливки).

- покрытый магнитный порошок помещается в полость матрицы и плотно сжимается под высоким давлением (прессование под давлением).

Рабочие температуры магнитопластов низки по сравнению с рабочими температурами спеченных магнитов. Использование разных магнитных порошков позволяет получить «гибридный» магнит, обладающий тем или иным набором свойств. Особенно полезны гибриды, представляющие собой смеси ферритового порошка с небольшим количеством редкоземельного порошка, обычно NdFeB. Разное процентное соотношение компонентов такого гибрида позволяет получить необходимые характеристики.

Один из недостатков магнитопластов - верхний температурный предел использования, определяемый температурным состоянием связующего материала. Эта величина обычно составляет от 800С до 2200С. Полифенильный сульфид (PPS) обладает высокой температурой эксплуатации с минимальной абсорбирующей способностью и высоким сопротивлением вредному воздействию масел и других нефтепродуктов. В автомобильной промышленности уже начато изготовление магнитов с применением PPS. Хорошие результаты даёт также использование в качестве связующих компонент Нейлона 6 и 12.

Термоэластичные магнитопласты имеют верхний предел использования по температуре около 800С.

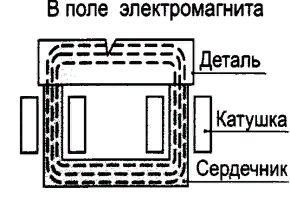
При производстве магнитопластов и магнитоэластов используются порошки NdFeB, ферриты, Альнико и SmCo, а также их различные комбинации.

1. **Способы изготовления эластичных постоянных магнитов**

Намагничивающие устройства в зависимости от назначения отличаются между собой конструкцией, размерами, конфигурацией зоны намагничивания и амплитудным значением индукции магнитного поля в этой зоне. Конструкция намагничивающих устройств определяется маркой используемых магнитов и формой изделий, в которых эти магниты применяются. Вообще говоря, для каждого изделия и каждой марки магнита разрабатывается отдельное намагничивающее устройство. Для намагничивания изделий с магнитами из феррита бария, стронция или легированного редкоземельными металлами применяются намагничивающие устройства, позволяющие получать поле с амплитудой магнитной индукции до 1 Тл в зоне намагничивания. Для намагничивания редкоземельных магнитов (РЗМ) состава неодим-железо-бор и самарий-кобальт необходимы намагничивающие устройства с амплитудой индукции до 3 Тл. В некоторых случаях, используя специальный режим предварительной термообработки РЗМ, можно существенно понижать амплитуду магнитной индукции в зоне намагничивания. Это позволяет использовать для намагничивания редкоземельных магнитов устройства, разработанные для намагничивания ферритов.

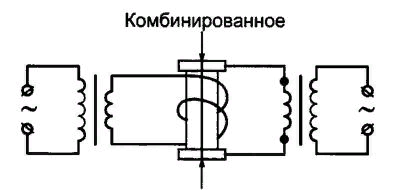
Различают три способа намагничивания: полюсное, циркулярное и комбинированное.

**Полюсным** намагничиванием создают продольное магнитное поле (вдоль детали). Деталь помещают между полюсами электромагнита (постоянного магнита) или в магнитное поле соленоида. Это намагничивание применяют для выявления дефектов, расположенных перпендикулярно к продольной оси детали или под углом к ней не менее 20-25°.



**Циркулярным** намагничиванием создают магнитное поле, магнитные силовые линии которого расположены в виде замкнутых концентрических окружностей. Через деталь пропускают электрический ток. При необходимости обнаружения дефекта на внутренней цилиндрической поверхности ток пропускают через стержень или кабель из немагнитного материала (медь, латунь, алюминий), помещенный в отверстие детали. Это намагничивание служит для нахождения дефектов, расположенных вдоль продольной оси детали или под небольшим углом к ней.

**Комбинированное** намагничивание заключается в одновременном воздействии на деталь двух взаимно перпендикулярных магнитных полей. В результате их сложения образуется результирующее магнитное поле, величина и направление которого зависят от вектора магнитной напряженности каждого из слагаемых. Для получения комбинированного магнитного поля обычно через деталь пропускают электрический ток, создавая в ней циркулярное магнитное поле, и одновременно помещают в соленоид (или электромагнит), создавая продольное магнитное поле.



Магнитные силовые линии результирующего поля направлены по винтовым линиям к поверхности изделия, что позволяет обнаруживать дефекты разной направленности.

1. **Патент №1207629** **«Способ изготовления эластичных постоянных магнитов»**

Данный способ включает смешение дисперсного магнитотвердого феррита с органическим связующим и экструзию полученной смеси при одновременном воздйствии магнитного поля, ориентированного по нормали к направлению экструзии. С целью увеличения анизотропии магнитных свойств, в качестве магнитного поля используют постоянное однонаправленное сканирующее магнитное поле и дополнительно воздействуют на смесь стационарным или сканирующим электрическим полем напряженностью 1-50кВ/см, причем электрическое поле накладываю на экструдируемую смесь с запаздыванием относительно магнитного поля.

1. **Патент №1294479** **«Способ изготовления эластичных постоянных магнитов»**

Целью данного изобретения является увеличение силы магнитного притяжения эластичных магнитов. Предложенный способ заключается в том, что смешивают дисперсный магнитотвердый материал с полимерным связующим и экструзию полученной смеси осуществляют при одновременном воздействии двух или более противоположно направленных постоянных или импульсных неоднородных магнитных полей, создаваемых посредством пропускания по линейным проводникам диаметром 1,5-2мм постоянного тока силой 5-25А или импульсного тока силой 15-100А.

1. **Патент США №2999271 «Magnetic material»**
2. **Альтернативные виды магнитных порошков**

Для изготовления магнитного порошка используются феррит бария (стронция), сплавы неодим-железо-бор, самарий-кобальт, алнико, их всевозможные смеси, а также другие материалы. В качестве связующего полимера могут применяться эпоксидные, фенольные и полиэфирные смолы, термопласты (на основе полиамида, поливинилхлорида, полистирола), эластомеры (винил, нитриловая резина, каучук). Содержание магнитного порошка в исходной смеси может достигать 76 % по объему или 94 % по массе. От состава магнитного порошка и его содержания в исходной смеси зависят магнитные характеристики получаемого магнитопласта.

1. **Магниты-алнико AlNiCo**

У него может быть очень высокая остаточная намагниченность Br, изменяющаяся от 6700 до 13500 Г. Температура, при которой материал полностью теряет свои магнитные свойства (Температура Кюри) у этого материала примерно 840 0С, температурная стабильность данного материала очень высока. Температурный коэффициент индукции и других магнитных характеристик составляет 0,02 (% / 0С), меньше чем у многих других доступных материалов. Другим важным свойством алнико является  возможность формирования в материале магнитного поля большой кривизны. Знаменитая форма Алнико – форма подковы,  это  искривленный магнит с северным и южным полюсами, выровненными  так, что они могут, например, поднимать стальной стержень.

Из недостатков нужно отметить, что Алнико очень жесткий и хрупкий материал. Он может быть обработан только полированием, шлифованием или электроэрозионной обработкой. Это создает трудности при использования в составе изделия. Также у Алнико низкая коэрцитивная сила, изменяющаяся в пределах 0.64-1.9 кЭ.

**2. Ферриты (ферриты бария, кобальта, стронция..)**

Самый дешёвый на сегодняшний день магнитный материал - феррит (керамика).

У этого материала умеренно высокие значения Hcb и Hci (от 2,500 до 4,000 G), что значительно выше, чем у Алнико. Его электрическое сопротивление также очень высоко. Керамические материалы обычно являются диэлектриками, тогда как практически все магнитные материалы имеют умеренную электрическую проводимость.

К недостаткам ферритовых материалов можно отнести более низкую температуру Кюри (около 450 0С), а также низкую температурную стабильность. Температурный коэффициент ферритовых материалов составляет 0,2 (% / 0С), т.е. они в 10 раз менее стабильны, чем Алнико (-0,02 (% / 0С)).

Главное  достоинство ферритов это их низкая цена. Но не следует также забывать о высокой химической стабильности к окислению, что  позволяет ферритам сохранять свои свойства и внешний вид без всякого покрытия в течение десятилетий.

**3. Магниты самарий кобальт (SmCo)**

Энергия магнитного поля этого материала оказалась  более высокой, чем у Алнико, а температурная стабильность - замечательной. В то же время, это самый дорогой из имеющихся магнитных материалов.

Достоинством магнитов SmCo является высокая остаточная намагниченность Br (до 11.5 кГ), коэрцитивная сила Hci (от 5,5 до 25 кЭ) и высокая температура Кюри.

Известны две марки SmCo: 1:5 -сплав, у которого температура Кюри 750 0С, и 2:17 - сплав с температурой Кюри 825 0С.

Магниты SmCo обладают хорошей температурной стабильностью 0,035 (% / 0С), их температурный коэффициент индукции  больше, чем у Алнико.

Недостатками магнитов SmCo являются их высокая стоимость и хрупкость.  Высокая цена материала обусловлена использованием в нём дорогих редкоземельных металлов. В частности, технология очистки самария достаточно дорога, так же, как и кобальта достаточно дорога.

Из сплавов - 1:5 и 2:17 – менее дорогим (на 10-15 %) является сплав 2:17, поскольку в нем небольшая часть  кобальта замещена железом, и содержание самария  меньше, чем в чистом сплаве 1:5. Выпуск магнитов из сплава 2:17 пока на 50 % выше, чем из сплава 1:5. Разработанные из сплава 2:17 магнитные системы имеют большую магнитную энергию, при этом сплав 2:17 производит ту же работу, что и сплав 1:5, и имеет меньшую стоимость.

 Второй  недостаток материала SmCo – это его хрупкость. Заказчикам обычно советуют иметь магниты SmCo с фасками радиусом скругления в 1 мм.

Однако, во многих военных разработках, где требуется стабильность и надёжность, а цена имеет меньшее значение, магниты SmCo сменили Алнико.

**4. Магниты неодим железо бор (NdFeB)**

Производители стали искать магнитный материал, который обладал бы такой же магнитной энергией, как SmCo, но имел существенно более низкую стоимость. Было установлено, что у сплавов NdFeB очень высокое энергетическое произведение - вплоть до 50-55 MG∙Oe- при значительно меньшей цене, чем цена SmCo.

Магниты  NdFeB обладают широким диапазоном рабочих температур (от -400С до +1500С), некоторые их виды можно использовать вплоть до 2000С.

Температурная стабильность магнитов NdFeB меньше, чем у магнитов SmCo – их температурный коэффициент магнитной индукции изменяется от 0,07 до 0,13 (% / 0С) (для сравнения  0,035 (% / 0С) у SmCo). Вследствие этого при температурах более 1800С магниты SmCo могут создавать большие значения магнитного поля, чем магниты NdFeB.

Чтобы избежать  коррозии, сплав NdFeB  покрывают цинком, никелем, медью или комбинацией этих материалов. Кроме того, во избежание возникновения химически нестабильных соединений в структуре сплава процесс изготовления проводится в отсутствие воздуха.

NdFeB имеет низкую температуру Кюри – примерно 3100С, которая может быть повышена добавлением кобальта. Однако, использование кобальта ведет к удорожанию материала.

Подверженность коррозии NdFeB вынуждает наносить на магниты покрытие. Окраска, покрытие эпоксидной смолой хороши в качестве защиты от окисления, но добавляют лишний слой между магнитом и другими частями изделия. Этот слой вызывает дополнительное магнитное сопротивление в цепи, подобно сопротивлению в электрической цепи. Покрытия никелем и цинком наиболее выгодны из-за возможности нанесения слоя очень малой толщины. Никель особенно эффективно защищает магнит от воздуха и влажности благодаря своей герметичности. Кроме того, это один из наиболее дешевых методов защиты от окисления. Как правило, толщина покрытия никелем не превышает 15-20 мкм.

В настоящее время магниты NdFeB могут производиться с присадками из различных материалов, такими как диспрозий, кобальт, ниобий, ванадий, галлий и т.д., что ведет к улучшению стабильности магнита с температурной и коррозионной точек зрения. Эти модифицированные магниты могут быть использованы до температур +2200С.

1. [**Карбонильное железо**](https://chem21.info/info/16252)

В [настоящее время](https://chem21.info/info/1707373) [карбонильное железо](https://chem21.info/info/16252) находит [широкое применение](https://chem21.info/info/1524291) в качестве ферромагнитной основы [магнитодиэлектрических сердечников](https://chem21.info/info/1677854) катушек индуктивности, используемых в современной радиотехнике. [Низкое значение](https://chem21.info/info/918517) [магнитных потерь](https://chem21.info/info/195654), [высокая температурная](https://chem21.info/info/1288806), амплитудная и временная стабильность [магнитодиэлектрических сердечников](https://chem21.info/info/1677854) на [основе карбонильного](https://chem21.info/info/1544581) железа дают особенно большой выигрыш при использовании [этих элементов](https://chem21.info/info/1207376) на высоких частотах. [Высокие электромагнитные](https://chem21.info/info/1045976) показатели карбонильного железа, чистота порошков и возможность варьировать их свойства в [процессе получения](https://chem21.info/info/24937) обусловили широкое его применение в радиотехнике, автоматике, отчасти в металлургии, а также в [феррографии](https://chem21.info/info/1548435) и магнитной дефектоскопии.

Стоимость магнита почти всегда является основным критерием выбора. Цена является одной из основных величин, характеризующих магнит вместе с такой информацией, как тип материала, размер, форма, направление намагниченности и т.д.

Предлагается следующая схема выбора магнита:

- В первую очередь рассматривайте ферритовые магниты из-за их низкой стоимости

- В том случае, если особенно важна эффективность, используйте редкоземельные магниты на основе NdFeB.

- В том случае, если необходима высокая надежность и стабильность, применяйте магниты на основе SmCo или монокристаллические магниты AlNiCo.

- Если магниты должны быть длинными (относительно их диаметра или ширины), выбирайте Алнико. Короткие магниты делайте из ферритов и семейства редкоземельных магнитных материалов.

1. **Патент №1247229** **«Суспензия для крепления деталей магнитным полем»**

Данная суспензия содержит карбонильное железо, ПАВ и жидкую основу. С целью повышения надежности крепления деталей из немагнитного материала путем повышения сидементационной устойчивости, в нее введен магнитожесткий материал, а компоненты суспензии имеют следующее соотношение, масс.%: Карбонильное железо – 60-80

Магнитожесткий материал – 6-12

ПАВ – 4-8

Жидкая среда – 10-20.

Предложенный состав имеет наилучшие характеристики при закреплении деталей.

1. **Патент №960052** **«Композиция для изготовления вибропоглощающего материала»**

Целью данного изобретения является обеспечение несползания матриала по вертикальной металлической поверхности. Эта цель достигается тем, что композиция включающая битум, асбест и латекс, дополнительно содержит стирольно-инденовую смолу и барритовый концентрат, при следующем соотношении компонентов, вес.%:

Батум – 25-27

Асбест – 13-15

Латекс – 1-2

Стирольно-инденовая смола – 4-6

Барритовый концентрат – 50-57.

Феррит бария заменен на барритовый концентрат ввиду высокой стоимости первого.

1. **Патент №637879 «Эластичный магнитный материал на основе феррита бария»**

Целью данного изобретения является повышение электрического сопротивления и обеспечение толщины магнитов порядка 0,2мм. Цель достигается тем, что предлагаемый материал дополнительно содержит сплав самария с кобальтом при следующем соотношении компонетов, вес.%:

Сплав самария с кобальтом – 4-15

Эластичное связующее –10-15

Феррит бария – Остальное.

1. **Способы изменения магнитных свойств**
2. **Патент №2110852** **«Многослойный шумозащитный материал с магнитными свойствами»**

Сущность данного изобретения заключается в создании шумозащитного материала с магнитными свойствами на основе органического связующего с минеральным наполнителем, в качестве которого используются микросферы, являющиеся выделенной фракцией золы-унос ТЭЦ, работающих на каменном угле, и магнитный слой на основе органического связующего с добавлением феррита бария. Указанные микросферы в общем объеме имеют магнитные свойства, что обеспечивает экономию дорогого феррита бария за счет использования дополнительных магнитных свойств наполнителя, повышения зукоизолирующих свойств за счет исключения перераспределения (всплывания) наполнителя в шумоизолирующем слое.

**Рекомендации**

На основе проведенного патентного поиска рекомендуем провести эксперименты:

1. С частичной заменой феррита бария на карбонильное железо.
2. С полной заменой феррита бария на баритовый концентрат.
3. С добавлением в композицию эластичного магнитного материала сплава самария с кобальтом (для изготовления тонкой магнитной пленки толщиной 0,2мм). Рассмотреть возможность соединения полученной пленки с основным (не магнитным) вибропоглощающим материалом.
4. С добавлением в качестве наполнителя микросфер золы-унос ТЭЦ.
5. Использовать электромагнит для предварительного намагничивания материала на стадии экструдирования.