

УДК.621.318.2

## УСТОЙЧИВОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ SmCo МАГНИТОВ К ДЛИТЕЛЬНОМУ ХРАНЕНИЮ

Г.П. Станолевич, Н.В. Федосеев,  
С.А. Тимаков, С.Л. Борисов  
(ОАО «Корпорация «ВНИИЭМ»)

*Рассмотрен вопрос устойчивости редкоземельных магнитов к длительному хранению. Определены параметры ускоренных коррозионных испытаний, имитирующих условия хранения редкоземельных постоянных магнитов в течение 9 лет в отапливаемом складском помещении и в полевых условиях в течение 3 лет. Экспериментально определена энергия активации химического процесса, ответственного за коррозию на интерметаллидах  $SmCo_5$  и  $Sm_2Co_{17}$ . Полученные результаты сравнены с устойчивостью магнитов при хранении их в естественных условиях тёплого влажного климата субтропиков. Обсуждены результаты в направлении проведения мероприятий по замедлению коррозионных процессов.*

**Ключевые слова:** постоянные магниты на основе редкоземельных элементов, устойчивость магнитов к длительному хранению.

Эксплуатация редкоземельных постоянных магнитов в качестве активных элементов требует обеспечения высокого уровня надёжности их характеристик в различных условиях эксплуатации. Внешние воздействия (магнитные поля, температура, механические нагрузки, радиация и т.д.), как и само течение времени, в той или иной степени влияют на стабильность свойств редкоземельных магнитов. Изменение магнитных свойств магнитов во времени (магнитное старение) обусловлено изменением магнитной структуры, стремящейся к термодинамическому равновесию. Нестабильность магнитных свойств, в конечном счёте, определяется физическими свойствами магнита (температурой Кюри, константой кристаллографической анизотропии, намагниченностью насыщения), а также в значительной мере зависит от технологических факторов производства этих магнитов.

Для большинства современных магнитных материалов, таких как ферриты бария и стронция, сплавы типа ЮНДК, Pt-Co магниты, различные аспекты стабильности свойств уже подробно исследованы [1], [2]. Этого нельзя сказать о редкоземельных магнитах, для которых имеющих в литературе данных явно недостаточно для полного представления о временной стабильности магнитных свойств этих материалов [3]. К тому же разные типы магнитов, изготовленных из одного материала, имеют различную стабильность характеристик из-за геометрических форм, технологических особенностей их производства, условий эксплуатации и хранения. Кроме того, широко используемые в настоящее время магниты из сплавов Nd-Fe-B не всегда применимы в приборах специального назначения из-за низкой температуры Кюри и коррозионной устойчивости [4]. В связи с этим в работе

были проведены климатические испытания магнитов из сплавов  $SmCo_5$  и  $Sm_2Co_{17}$ , имитирующие гарантийный срок хранения. В качестве исходных материалов использовались редкоземельные постоянные магниты  $SmCo_5$  и  $Sm_2Co_{17}$  с добавками Zr, Cu и Fe (далее  $Sm_2Me_{17}$ ), полученные сплавлением исходных компонентов с последующим жидкофазным спеканием прессованных порошков (21559-76) [5].

Согласно нормативно-техническим требованиям (ГОСТ 21493-76) [6], постоянные магниты для приборов специального назначения должны быть работоспособны после:

- хранения в отапливаемом складском помещении в течение 9 лет;
- хранения в полевых условиях в течение 3 лет.

### Устойчивость магнитов при хранении в отапливаемом помещении в течение 9 лет

Ускоренные коррозионные испытания должны отвечать трём основным требованиям:

- достаточно точно моделировать процесс, протекающий при натуральных условиях хранения и эксплуатации;
- за короткий срок в лабораторных условиях должен осуществляться коррозионный процесс, который в действительности развивается в течение длительного периода времени;
- легко воспроизводиться на практике.

Однако смоделировать в камерах искусственного климата влияние всех физико-химических параметров внешней среды на коррозию трудно, поэтому исходя из условий хранения и эксплуатации изделий были выбраны такие параметры, которые в наибольшей степени влияют на развитие коррозионного процесса.

На коррозионный процесс при хранении изделий в отапливаемом складском помещении основное влияние оказывает температура и относительная

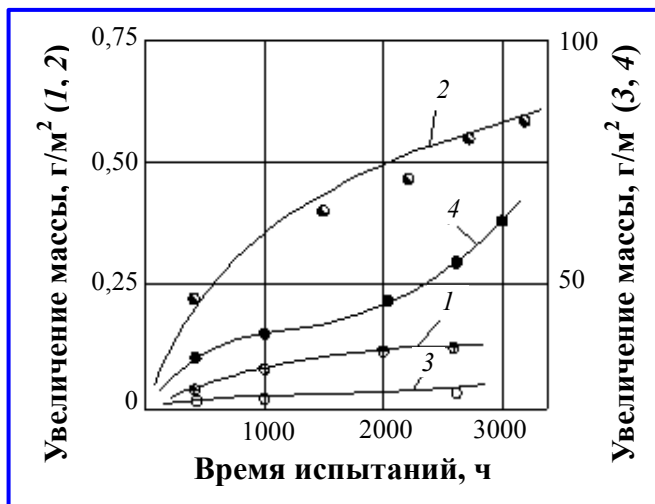


Рис. 1. Кинетические кривые окисления материала магнитов ( $\text{SmCo}_5$ ) во влажном воздухе

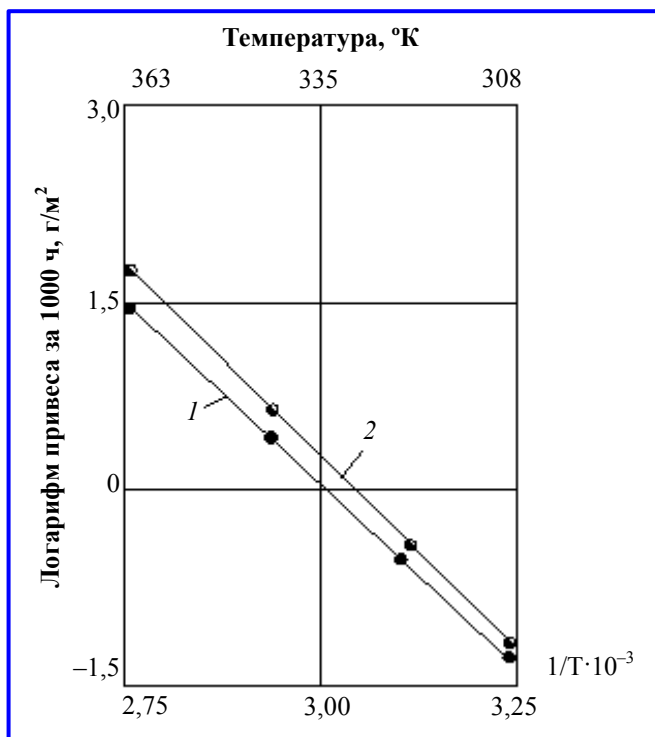


Рис. 2. Температурная зависимость коррозии интерметаллидов  $\text{SmCo}_5$  (1) и  $\text{Sm}_2\text{Me}_{17}$  (2) во влажном воздухе

влажность среды. Ускорения коррозионных процессов можно достичь за счёт повышения этих параметров. Температурно-влажностная характеристика отапливаемого складского помещения приведена в РТМА 5550-73 [6]. Для ускорения коррозионных процессов температура была принята равной  $+55^\circ\text{C}$ , относительная влажность воздуха – 75%. Такое повышение температуры не приводит к изменению механизма коррозионного процесса и значительно сокращает время испытаний.

Время испытаний рассчитывается по формуле:

$$\tau_y = H \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^K \left( \frac{\varphi_{\Delta j}}{\varphi_y} \right)^n \tau_{\Delta ij} \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_y} - \frac{1}{T_{\Delta i}} \right) \right],$$

где  $T$ ,  $\varphi$ ,  $\tau$  – температура,  $^\circ\text{K}$ ; относительная влажность и время эксплуатации (индекс «э») и ускоренных испытаний (индекс «у»);  $E$  – энергия активации (Дж/моль);  $R$  – газовая постоянная (1,987 кал/моль град);  $j$ ,  $K$  – число градаций температуры и относительной влажности в температурно-влажностных комплексах (табл. 2.1 РТМА 5550-73);  $n$  – порядок реакции (принят равным единице);  $H$  – длительность хранения, год.

Энергия активации  $E$  – экспериментально определяемая условная величина, характеризующая влияние температуры на стабильность свойств материалов.

В работе было проведено экспериментальное определение энергии активации процесса для случая, когда контролирующим фактором коррозии изделия будет коррозионный процесс на интерметаллиде  $\text{SmCo}_5$  или  $\text{Sm}_2\text{Me}_{17}$ . Испытания проводили в воздухе с относительной влажностью 75% и температурах  $35^\circ\text{C}$  (1),  $50^\circ\text{C}$  (2),  $70^\circ\text{C}$  (3) и  $90^\circ\text{C}$  (4) (на рис. 1 и 2).

По тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс при помощи соотношения  $\text{tg}\alpha = E/(2,3R)$ , вычисленное значение энергии активации оказалось равным 24 кДж/моль для сплавов  $\text{SmCo}_5$  и 21,65 кДж/моль для сплавов  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ .

Проведённый по формуле расчёт показал, что длительность ускоренных коррозионных испытаний ( $+55^\circ\text{C}$ , относительная влажность воздуха 75%), моделирующих хранение изделий в отапливаемом складском помещении в течение 1 года, составляет 113 ч.

Проведённые по вышеизложенной методике эксперименты показали, что первые коррозионные изменения на магнитах без покрытия появились после 250 ч испытаний для  $\text{Sm}_2\text{Me}_{17}$  и после 300 ч испытаний для  $\text{SmCo}_5$ , что соответствует ~ 2,5 – 3,0 годам хранения в отапливаемом складском помещении. На магнитах, покрытых клеем ВК-9, за тот же период времени видимых изменений поверхности не замечено.

После имитации 9 лет хранения в отапливаемом складе на поверхности магнитов без покрытия появились порошкообразные продукты коррозии белого (для  $\text{SmCo}_5$ ) и оранжевого (для  $\text{Sm}_2\text{Me}_{17}$ ) цветов, а на торцах произошло отслаивание окисной плёнки. На магнитах, покрытых клеем ВК-9, заметных изменений покрытия не обнаружено. Магнитные свойства не изменились.

### Устойчивость магнитов при хранении в полевых условиях в течение 3 лет

Температурно-влажностная характеристика климатических зон территории России приведена в ГОСТ 16350-80 [8].

При ускоренных коррозионных испытаниях на изделия воспроизводится влияние:

- тепло-влажностного старения;
- изменений температуры и влажности при смене времён года (сезонная циклоустойкость);
- значительного охлаждения (холодостойкость);
- суточных колебаний температуры и влажности (суточная циклоустойкость).

#### Испытание на тепло-влажностное старение

По данным ГОСТ 16350-80 [8], наиболее жёсткие климатические условия по совместному воздействию температуры и влажности имеют место в умеренно-жарком влажном климате. Абсолютный максимум температуры воздуха в этом районе  $+39^{\circ}\text{C}$ .

Для ускорения коррозионных процессов температура испытаний была принята равной  $+55^{\circ}\text{C}$ , а относительная влажность воздуха 95%. Длительность испытаний, рассчитанная по формуле, составила 228 ч.

#### Испытание на холодостойкость

Важную роль в процессах, протекающих при атмосферной коррозии, играет напряжённое состояние, возникающее вследствие различия коэффициентов расширения, макронеоднородности материалов, а также процессов образования и таяния льда.

Температура испытаний на холодостойкость выбиралась применительно к наиболее жёстким по этому параметру климатическим условиям на территории России. Годовой минимум составляет  $-67^{\circ}\text{C}$ , суммар-

ная продолжительность существования температуры ниже  $-60^{\circ}\text{C}$  равна 8 ч. С учётом этих данных температура испытаний была принята равной  $-60^{\circ}\text{C}$  при времени выдержки 8 ч каждый год хранения.

#### Испытание на сезонную циклоустойкость

Испытание на сезонную циклоустойкость включало в себя последовательные нагревы от нижнего до верхнего значения температуры при определённой влажности и обратные переходы с выдержкой после выравнивания температуры. Принятый режим испытаний на 1 год хранения составил:

- температура  $-60^{\circ}\text{C}$ ;
- температура  $+55^{\circ}\text{C}$ , относительная влажность воздуха – 95%.

Время выдержки при каждой температуре – 4 ч (тепловая инертность изделия – 4 ч).

#### Испытание на суточную циклоустойкость

Испытание на суточную циклоустойкость включало в себя последовательные переходы от нижнего к верхнему значению температуры и обратно (циклы) с выдержкой по достижении заданной температуры.

Режим испытания определялся применительно к холодному климатическому району с наиболее жёсткими условиями по числу переходов температуры через  $0^{\circ}\text{C}$  (90 переходов).

Наиболее характерная положительная температура для этого района  $+15^{\circ}\text{C}$  (1031 ч в год), отрицательная ниже  $-15^{\circ}\text{C}$ . Относительная влажность воздуха при температуре  $+15^{\circ}\text{C}$  бралась максимальной 96 – 100 %. Время выдержки при каждой температуре – 4 ч. Количество циклов – 45.

Режимы ускоренных коррозионных испытаний на срок службы суммированы в табл. 1.

Таблица 1

Режимы ускоренных коррозионных испытаний на срок службы

Имитация 1 года хранения	Условия испытаний	Продолжительность испытаний на срок службы
В отапливаемом складском помещении	Температура $+55^{\circ}\text{C}$ Относительная влажность – 75% Время испытаний – 113 ч	1017 ч (9 лет хранения в отапливаемом складском помещении)
В полевых условиях: – тепло-влажностного старения;  – воздействия отрицательных температур;  – суточных колебаний температуры и влажности (45 раз)	Температура $+55^{\circ}\text{C}$ Относительная влажность – 95% Время выдержки – 228 ч  Температура $-60^{\circ}\text{C}$ Время выдержки – 8 ч  Температура $-15^{\circ}\text{C}$ , $+15^{\circ}\text{C}$ Относительная влажность – 95% Время выдержки при каждой температуре – 4 ч Переход через $0^{\circ}\text{C}$ в течение 1 – 2 ч	3 цикла (3 года хранения в полевых условиях)

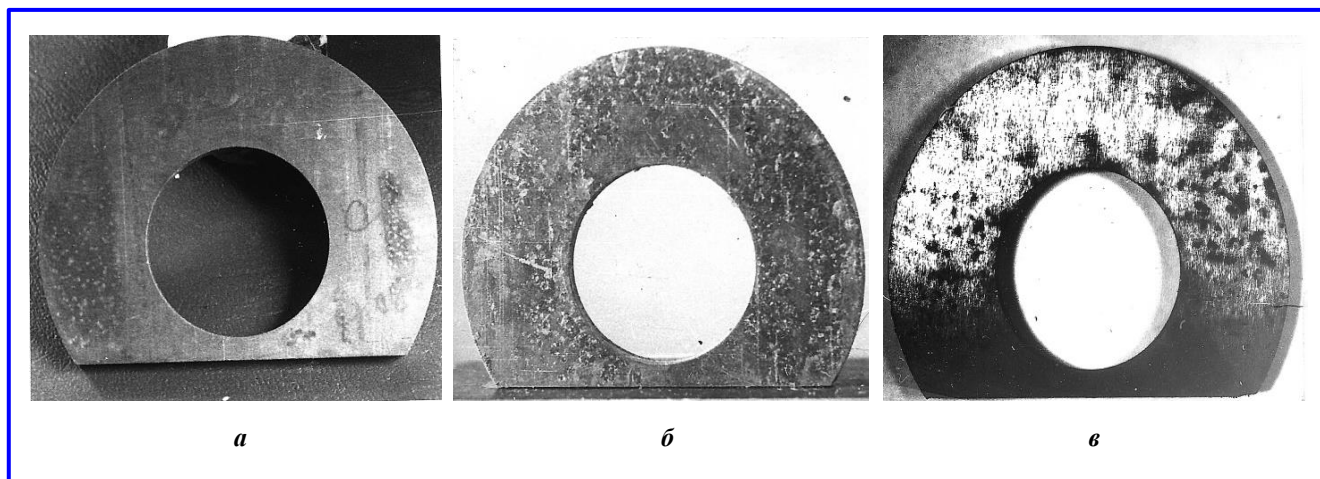


Рис. 3. Внешний вид магнитов после ускоренных климатических испытаний, имитирующих 9 лет хранения в отапливаемом помещении: *a* – магнит из сплава  $\text{SmCo}_5$ ; *b* – магнит из сплава  $\text{Sm}_2\text{Me}_{17}$ ; *c* – магнит из сплава Nd-Fe-B

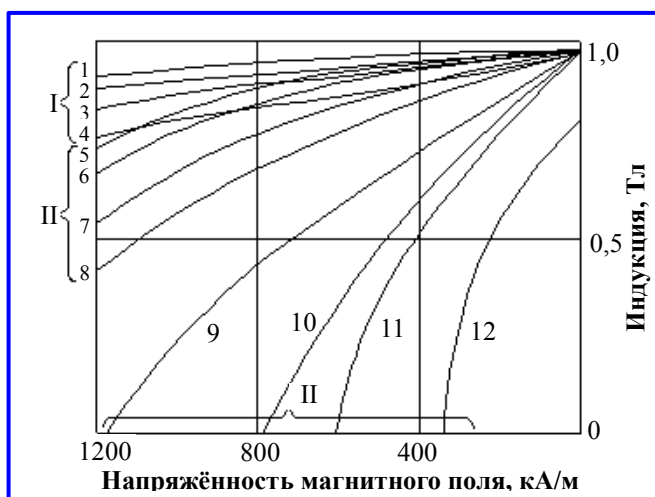


Рис. 4. Кривые размагничивания магнитов

Результаты испытаний показали, что на магнитах без покрытия увеличилось количество порошкообразных продуктов коррозии; на магнитах покрытых клеем, замечено отслоение покрытия в нескольких местах. На оголённых участках имеются продукты коррозии белого, розового и оранжевого цветов. При испытании магнитов только годовыми климатическими циклами, имитирующими полевое хранение, первые заметные изменения внешнего вида наблюдались уже после имитации одного года хранения. Поверхность магнитов без покрытия потемнела, стала матовой, появились осыпающиеся продукты коррозии. На магнитах, покрытых клеем, произошло отслоение покрытия примерно с 20% поверхности, и появились продукты коррозии. Рентгенографический анализ продуктов коррозии показал наличие гидроокиси самария (для магнитов из

сплава  $\text{SmCo}_5$ ) и гидроокисей самария и железа (для магнитов из сплава  $\text{Sm}_2\text{Me}_{17}$ ).

Внешний вид магнитов после ускоренных климатических испытаний, имитирующих 9 лет хранения в отапливаемом складском помещении и 3 года в полевых условиях, показан на рис. 3. Для сравнения здесь же приведён внешний вид магнита Nd-Fe-B.

#### Стабильность магнитных свойств

Магнитные свойства измеряли как на образцах свидетелях по ГОСТ 21559-76 [5] с погрешностью  $\pm 3\%$  с доверительной вероятностью 0,95%, так и непосредственно на изделиях по их потребительскому параметру (магнитному потоку) с погрешностью  $\pm 2,5\%$ , с доверительной вероятностью 0,95%.

Анализ изменения магнитных характеристик постоянных магнитов из соединений РЗМ-Со в течение срока службы показал (рис. 4), что все магниты по стабильности магнитных свойств могут быть разделены на три группы:

1. Магниты устойчивые к климатическим воздействиям.

2. Магниты, подверженные климатическим воздействиям, но сохраняющие магнитные свойства в пределах необходимых требований.

3. Магниты со значительным падением магнитных характеристик в процессе ускоренных испытаний.

Материал магнитов первой группы характеризуется прямоугольной петлёй гистерезиса и большим значением коэрцитивной силы по намагниченности  $H_c \geq 25$  кЭ (рис. 4).



Магниты второй группы имеют незначительное (5 – 10) % отклонение петли гистерезиса и характеризуются большим значением коэрцитивной силы ( $H_c \geq 25$  кЭ).

Магниты третьей группы характеризуются явно выраженным отклонением петли гистерезиса от прямоугольности и низким значением коэрцитивной петли.

Независимо от величины остаточной индукции магниты первой группы устойчивы по магнитным свойствам к климатическим воздействиям. Магнитный поток таких магнитов практически не изменяется в процессе испытаний.

Магниты второй группы менее устойчивы к климатическим воздействиям. У них во время испытаний наблюдается частичное снижение величины магнитного потока на 1 – 2 %, поэтому для сохранения проходного параметра согласно требованиям технических условий в течение срока гарантии такие магниты должны иметь исходный магнитный поток на 2 – 3 % выше требований технических условий.

Магниты третьей группы практического интереса для нужд специальной техники не представляют.

Таким образом, проведённые исследования показали, что постоянные магниты на основе самария с кобальтом устойчивы к длительному хранению при повышенных и пониженных температурах. Однако, так как ускоренные испытания лишь имитируют условия естественного хранения, исследования были продолжены в направлении изучения устойчивости магнитов в естественных условиях их хранения в тёплом влажном климате г. Поти в течение 12 лет по следующей методике: 9 магнитов без защиты и 9 магнитов, покрытых клеем ВК-9, проходят испытания на полный срок хранения (12 лет), 9 лет в неотапливаемом хранилище (жалюзийная будка), обеспечивающего совокупность климатических факторов, характерных для тёплого, влажного климата при отсутствии воздействия атмосферных осадков, прямого солнечного излучения и ветра (ГОСТ В 20.39.403-80) [9] и 3 года под навесом (ГОСТ В 9.003-80) [10]. После 9 лет хранения в жалюзийной будке по 3 магнита (без защиты и с клеем ВК-9) снимаются с испытаний, а остальные 6 магнитов переносятся под навес, и испытания продолжают ещё 3 года. После окончания испытаний с магнитов снимаются характеристики.

6 магнитов без защиты и 6 магнитов, покрытых клеем ВК-9, проходят 3-летнее хранение под навесом. Через 3 года все магниты снимаются с испытаний.

15 магнитов в защищённой таре (ГОСТ В 20.39.403-81) [9] проходят испытания на полный срок хранения: 9 лет в неотапливаемом хранилище (жалюзийная будка) и 3 года (ГОСТ В 9.003-80) [10] на открытой площадке.

Для сравнительной оценки внешнего вида магнитов в процессе натурального хранения по 3 эталонных магнита (без защиты и покрытых клеем ВК-9) хранятся в течение всего срока экспонирования в эксикаторах с силикагелем-осушителем и силикагелем-индикатором.

В настоящее время магниты из сплавов SmCo<sub>5</sub>, Sm<sub>2</sub>Me<sub>17</sub> и Nd-Fe-B прошли испытания в течение 3-х лет хранения по ГОСТ В 20.39.403-81 [9] в условиях тёплого влажного климата субтропиков. Результаты испытаний, кроме магнитов из сплавов Nd-Fe-B, были положительные.

### Выводы

Результаты коррозионных испытаний показали, что Sm-Co магниты подвержены коррозии, как при хранении в полевых условиях, так и в отапливаемом складском помещении, однако магнитные свойства изменяются незначительно (~1 – 2 %). Анализ продуктов коррозии показал наличие гидроокиси самария (для магнитов из сплава SmCo<sub>5</sub>) и гидроокиси самария и железа (для магнитов из сплава Sm<sub>2</sub>Me<sub>17</sub>).

Наибольшие изменения, как по магнитным свойствам, так и по коррозии, происходят в первый год хранения, причём магниты из сплавов SmCo<sub>5</sub> более устойчивы к длительному хранению, чем магниты из сплавов Sm<sub>2</sub>Me<sub>17</sub>.

### Литература

1. Страт К. Дж. Обзор и анализ промышленных магнитов из редкоземельных металлов с кобальтом : в кн. Магниты из сплавов редкоземельных металлов с кобальтом / К. Дж. Страт. – М. : Металлургия, 1978. – С. 11 – 33.
2. Постоянные магниты : справочник / Под ред. Ю. М. Пятинина, М. : Энергия, 1980. – 488 с.
3. Бородулин И. Н., Шмыков И. Н. Исследование влияния процессов окисления на термовременную стабильность свойств постоянных магнитов системы РЗМ-Co / И. Н. Бородулин, И. Н. Шмыков // Электронная техника. Серия Материалы. – 1979. – Выпуск 1. – С. 26 – 30.
4. Илларионов Ю. А. Повышение температурной и коррозионной стойкости магнитных систем на основе сплавов Nd-Fe-B в эксплуатации / Ю. А. Илларионов // Элек-

- тротехнические комплексы и системы управления. – 2013. – № 1. – С. 8 – 13.
5. ГОСТ 21559-76 Материалы магнитотвердые спеченные. Марки. – Введ. 1977 – 07 – 01. – М. : Издательство стандартов, 1976. – 36 с.
6. ГОСТ 21493-76 Изделия электронной техники. Требования по сохраняемости и методы испытаний. – Введ. 1977 – 01 – 01. – М. : Издательство стандартов, 1976. – 14 с.
7. РТМА 5550-73 Характеристика склада.
8. ГОСТ 16350-80 Климат СССР. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей. – Взамен ГОСТ 16350-70; введ. 1981 – 07 – 01. – М. : Издательство стандартов, 1981.
9. ГОСТ В 20.39.403-81 Комплексная система общих технических требований. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические военного назначения. Требования по надежности (жалюзийная будка). – Введ. 1982 – 01 – 01. – М. : Издательство стандартов, 1981.
10. ГОСТ В 9.003-80 Единая система защиты от коррозии и старения. Общие требования к условиям хранения (открытая площадка).

*Поступила в редакцию 04.04.2014*

*Геннадий Петрович Станолевич, д-р. техн. наук, начальник лаборатории, т. (495) 366-32-11.*

*Николай Владимирович Федосеев, начальник группы контроля, т. (495) 366-01-44.*

*Сергей Александрович Тимаков, инженер-технолог, т. (495) 366-32-22.*

*Сергей Леонидович Борисов, инженер-технолог, т. (495) 366-32-22.*

*E-mail: vniiemsto@mail.ru.*