МАГНИТОПЛАСТЫ MAGNETOPLASTS

Н.А. МИРОНОВ

N.A. MIRONOV

ООО «Суперпласт», Москва, Россия

Superplast LLC, Moscow, Russia

oreshenkova@polyplastic.ru

Магнитопласты – это класс высоконаполненных полимерных композиционных материалов с наполнителями с ферромагнитными свойствами. Их используют для получения магнитных изделий сложной формы. Величина остаточной магнитной индукции прямо пропорциональна количеству магнитного порошка в матрице в объёмных процентах и растёт с увеличением степени ориентации магнитных частиц. Описана технология получения магнитопластов на базе полиамида 6 и изделий из них. Для реализации максимальных магнитных свойств литье магнитов проводят во внешнем магнитном поле. Введение касторового масла при литье изделий способствует увеличению остаточной магнитной индукции за счёт улучшения условий ориентирования магнитных частиц.

Ключевые слова: магнитопласт, высоконаполненные полимерные композиции, остаточная магнитная индукция, технология

Magnetoplasts are the highly filled polymer composite materials with ferromagnetic filler. They are used to produce magnetic products of complex shape. The value of the residual magnetic induction is directly proportional to volume percentage of magnetic powder in the matrix and grows with an increase in the degree of orientation of the magnetic particles. The technology of obtaining magnetoplastics based on polyamide 6 and products from them is described. To realize the maximum magnetic properties, the moulding of magnets is carried out in an external magnetic field. The introduction of castor oil during the moulding of products helps to increase the residual magnetic induction by improving the conditions for the orientation of magnetic particles.

Keywords: magnetoplast, highly filled polymer composite, residual magnetic induction, technology

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-35-36

Магнитопласты – это класс композиционных материалов, главными компонентами которых являются различные полимеры и наполнители с ферромагнитными свойствами.

Магнитопласты подразделяются на два вида: магнитомягкие и магнитотвёрдые. Магнитомягкие магнитопласты имеют низкое значение коэрцитивной силы и высокое значение магнитной проницаемости. Из магнитомягких полимерных композитов изготавливают сердечники для катушек индуктивности, магнитопроводы, элементы запоминающих устройств ЭВМ, магнитные и электромагнитные экраны.

Магнитотвёрдые полимерные композиционные материалы характеризуются высокими значениями коэрцитивной силы и удельной магнитной энергии и служат в основном для изготовления постоянных магнитов.

Основным преимуществом магнитопластов перед магнитами, получаемыми традиционными способами спекания, является возможность получения из них изделий сложных форм с наличием тонкостенных элементов без дополнительной механической обработки, включая изделия с закладными деталями (валы, втулки и т.д.).

История появления магнитных материалов на полимерном связующем относится к 1955 году, когда во Франции был опубликован один из первых патентов на технологию изготовления магнитов из ферритового порошка и смеси синтетической и природной смолы. Эпоха промышленного использования резиновых магнитов началась с регистрации в 1960 г. патента американской фирмы «Гудрич» на материал для изготовления магнитных прокладок бытовых холодильников. Этот материал был изготовлен на основе поливинилхлорида в смеси с магнитным порошком. В 1962 году в США была запатентована технология изготовления анизотропной смеси ферритового порошка с полимерным связующим, которая после формования прокаткой обеспечивала направленность магнитных свойств материала. В начале 80-х годов появилась технология изготовления изотропных полимерных (ферропластовых)

магнитов методом литья под давлением, которые стали использовать для центрирования электронного луча в телевизионных трубках. В 1980 г. в Японии появилась первая литьевая машина для изготовления анизотропных магнитопластов.

В России первое опытно-промышленное производство магнитопластов было организовано в Москве на Кусковском химическом заводе в 1982 г. Вначале в качестве полимерной матрицы использовали полипропилен, а затем – полиамид 6. Это позволило увеличить температуру эксплуатации полимерных магнитов до 150°C. В качестве ферромагнитного наполнителя использовали феррит бария. Из этого магнитопласта отливали изотропные магниты для центрирующих и сводящих магнитов телевизионных трубок.

Производство анизотропных полимерных магнитов было освоено в 1988 г. на базе НИИПМ им. Г.С. Петрова. В качестве сырья использовали феррит стронция марки 28СА250 производства Оленегорского ГОК со следующими показателями:

- коэрцитивная сила по индукции (H_{CB}), кА/м – 240;
- остаточная магнитная индукция (B_r), мТл – 390;
- произведение $(BH)_{max}$, кДж/м³ – 28;
- средний размер частиц, мкм – 0,7–1,1;
- удельная поверхность, ($S_{уд}$), м²/г – 1,2–1,4.

Перед смешением с полимером феррит пропускали через сито с ячейкой 1 мм для удаления крупных металлических окатышей, остающихся после измельчения феррита в шаровых мельницах с использованием стальных шаров. Затем феррит стронция отжигали при температуре 950°C в течение 10 часов.

В качестве полимерного связующего использовали полиамид 6 марки ПА6 210/310. Полиамид сушили в течение 8–10 часов при температуре 90°C. В качестве модифицирующей добавки использовали касторовое масло, которое сушили при 90–100°C в ёмкости с магнитной мешалкой в течение 2–3 часов.

Все эти ингредиенты в определённом соотношении помещали в бетономешалку объёмом 150 литров и перемешивали в течение

30 мин. Затем полученную смесь с помощью дозатора запускали в двухшнековый экструдер ZSK-53 (Werner & Pfleiderer), где расплав полиамида смешивался с ферритом стронция. Грануляцию смеси проводили путём резки на головке при выдавливании расплава из экструдера и охлаждении его водой. Перед литьём магнитов гранулы сушили в вакуумном шкафу при температуре 90°C в течение трёх часов.

Магниты в форме колец различного диаметра и толщины отливали на установке УВЛ СО228М, оборудованной электрокапюшкой. Во время впрыска расплава магнитопласта в форму через катушку пропускали постоянный электрический ток, который создавал в сердечнике катушки анизотропное магнитное поле, в котором происходило намагничивание изделий. Напряженность магнитного поля составляла 2КА/м (16 кЭ), время намагничивания – 3 сек, время впрыска расплава в форму – 1 сек. Температура расплава при впрыске составляла 260–270°C, температура формы – 70–80°C. Через 5–6 сек форму открывали, извлекали готовое изделие. Магнитные свойства, в частности остаточную индукцию B_r измеряли с помощью минитеслометра ЭМЦ 2-21. Таким способом изготавливали кольцевые магниты диаметрам от 13 до 44 мм и толщиной 8–10 мм. Количество феррита стронция в этих изделиях составляло 85,5% масс., что соответствует 58–60% объёмным. Неопределённость в 2% объёмных связана с тем, что при расчёте доли объёмного заполнения ферритом следует использовать не истинную рентгеновскую плотность, а т.н. «кажущуюся плотность» (ГОСТ 2409-2014), которая составляет 4,5–5,1 г/см³. В случае магнитопласта наиболее вероятна величина «кажущейся плотности» 4,5 г/см³, и соответственно, доля объёмного содержания феррита в магнитопласте составляет около 60%.

Экспериментально было установлено, что величина остаточной магнитной индукции прямо пропорциональна количеству магнитного порошка в магнитопласте в объёмных процентах и степени ориентации частиц порошка в образце [1, 2]. Таким образом, увеличение степени наполнения магнитным порошком повышает магнитные параметры материала. Однако избыточное переполнение композиции магнитным порошком приводит к агрегированию частиц порошка и к затруднению их последующей ориентации во внешнем магнитном поле. Это не влияет на магнитные параметры изотропных магнитов, но приводит к их заметному снижению при анизотропии. Поэтому для получения максимально возможных магнитных параметров требуется как высокая концентрация магнитного наполнителя в магнитопласте, так и высокая степень ориентации его частиц.

В нашем случае концентрация 85,5% масс. является оптимальной. При увеличении содержания магнитного порошка до 90% масс. магнитные параметры не увеличиваются, а изготовление изделий становится практически невозможным.

Ориентация магнитных частиц также оказывает существенное влияние на магнитные параметры. В нашем случае ориентация происходит во время литья магнита, когда материал находится в жидком состоянии, однако вязкость расплава полиамида не позволяет всем магнитным частицам принять ориентацию внешнего магнитного поля. Использование касторового масла в качестве технологической добавки частично решает эту проблему. В таблице приведены значения остаточной магнитной индукции образцов магнитов, отлитых из одного материала, но в разных условиях.

Таблица. Остаточная индукция изделия из магнитопласта при разных способах изготовления.

Образец	Свойство	Способ изготовления	Остаточная индукция, мТс
1	изотропный	намагничивание после литья	40
2	анизотропный	литьё в магнитном поле	55
3	анизотропный	литьё в магнитном поле с добавкой касторового масла	62

Образец 1 вначале был отлит, а затем намагничен, образец 2 отлит в магнитном поле, в образце 3 в гранулы магнитопласта перед литьём было добавлено касторовое масло в количестве 1% масс. Из таблицы видно, что добавление касторового масла способствует уменьшению вязкости расплава магнитопласта, что и приводит к увеличению остаточной магнитной индукции.

Таким образом, магнитопласты являются полимерными композитами с высокой степенью наполнения магнитным порошком, и для реализации максимальных магнитных свойств, реализуемых за счёт анизотропии, при литье магнитов во внешнем магнитном поле необходимо обеспечить минимальное агрегирование магнитных частиц и минимальную адгезионную связь с полимерной матрицей.

Литература.

1. Ю.М. Иванов, Э.Н. Ткаленко «Композиционные магнитотвёрдые материалы. Технология и свойства». «Обзоры по электронной технике». Серия 6 «Материалы». М.: ЦНИИ Электроники, 1981, 48с.
2. А.Г. Алексеев, А.Г. Корнев. Эластичные магнитные материалы. Изд. Химия, 1976.