

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Шитов Александр Владимирович

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРА СПЕЧЕННЫХ
МАГНИТОВ (Nd,Dy)-(Fe,Co)-В

1.3.12. Физика магнитных явлений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Головня Оксана Александровна

Екатеринбург – 2024

Посвящение

Настоящая диссертационная работа посвящается Александру Гервасиевичу Попову, руководителю группы постоянных магнитов при лаборатории ферромагнитных сплавов Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук. А. Г. Попов внес неоценимый вклад в формирование у автора как фундаментальных основ магнетизма, так и технологических основ изготовления магнитов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, познакомив автора с удивительной и увлекательной темой постоянных магнитов, многолетнее погружение в которую закончилось написанием данной диссертационной работы.

Оглавление

Введение	7
1 Литературный обзор	13
1.1 Основные магнитные свойства соединений $R_2Fe_{14}B$	13
1.2 Термодинамические свойства соединений $R_2Fe_{14}B$	16
1.3 Влияние микроструктуры и фазового состава спеченных образцов на магнитные свойства	19
1.3.1 Микроструктура спеченных образцов Nd-Fe-B.....	19
1.3.2 Механизм формирования коэрцитивной силы в спеченных образцах Nd-Fe-B	20
1.3.3 Частичное замещение железа в соединении $Nd_2Fe_{14}B$	24
1.3.4 Частичное замещение неодима в соединении $Nd_2Fe_{14}B$	26
1.3.5 Влияние малых добавок меди и галлия на межзеренную границу.....	29
1.3.6 Диффузия тяжелых редкоземельных элементов в спеченных образцах Nd-Fe-B	35
1.4 Постановка задачи исследования	40
2 Методика эксперимента	43
2.1 Сплавы, полученные методом разливки в изложницу	43
2.2 Сплавы, полученные методом полосового литья	43
2.3 Сплавы для изготовления диффундантов для проведения диффузионного отжига	47
2.3.1 Проведение диффузионного отжига на спеченных образцах	48
2.3.2 Изготовление спеченных образцов традиционным методом порошковой металлургии	50
2.3.3 Изготовление спеченных образцов без прессования	50
2.3.4 Изготовление спеченных образцов по низкокислородной технологии ..	50
2.4 Методы исследования.....	53
2.4.1 Рентгеноструктурный анализ	53

2.4.2	Исследования микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии	54
2.4.3	Определение массовой доли элементов в сплавах и спеченных образцах	54
2.4.4	Определение гистерезисных характеристик спеченных образцов при комнатной и повышенных температурах.....	55
2.4.5	Определение температурных зависимостей магнитной восприимчивости $\chi(T)$	57
2.4.6	Исследование температурных зависимостей намагниченности на вибрационном магнитометре	58
2.4.7	Определение среднего размера частиц по методу Фишера.....	58
3	Микроструктура и свойства сплавов Nd-Fe-B, полученных методом полосового литья, и изготовленных из них спеченных образцов.....	59
3.1	Внешний вид и удельная намагниченность сплавов.....	59
3.2	Микроструктура сплавов	60
3.3	Микроструктура и свойства спеченных образцов.....	63
3.4	Заключение к главе 3	65
4	Влияние легирования на микроструктуру и магнитные свойства спеченных образцов	67
4.1	Гистерезисные характеристики и микроструктура высокоэнергоемких и высококоэрцитивных спеченных образцов (Nd,Dy)-Fe-B в зависимости от содержания кислорода.....	67
4.1.1	Гистерезисные характеристики спеченных образцов Nd-Fe-B.....	67
4.1.2	Аттестация фазового состава и микроструктуры высокоэнергоемких спеченных образцов в зависимости от содержания диспрозия и кислорода	69
4.1.3	Влияние концентрации Dy на гистерезисные характеристики спеченных образцов.....	74
4.1.4	Микроструктура и фазовый состав высококоэрцитивных спеченных образцов (Nd,Dy)-Fe-B.....	76
4.2	Гистерезисные характеристики спеченных образцов (Nd,Dy)-Fe-B при	

повышенных температурах	81
4.3 Влияние концентрации Со на высокоэнергоемкие спеченные образцы (Nd,Dy)- (Fe,Co)-В с пониженным температурным коэффициентом индукции	82
4.3.1 Микроструктура сплавов, полученных методом полосового литья, с различной концентрацией кобальта	83
4.3.2 Магнитные свойства сплавов с различной концентрацией кобальта и спеченных образцов, изготовленных из этих сплавов.....	85
4.3.3 Фазовый состав и микроструктура спеченных образцов	89
4.3.4 Влияние легирования галлием на магнитные свойства и микроструктуру спеченных образцов.....	94
4.4 Влияние содержания Dy и Ho на структуру и свойства спеченных образцов R- (Fe,Co)-В (R – Nd, Dy, Ho) с низким температурным коэффициентом индукции	97
4.4.1 Фазовый состав и микроструктура спеченных образцов	97
4.4.2 Магнитные свойства спеченных образцов	99
4.5 Заключение к главе 4	102
5 Влияние диффузионного отжига на гистерезисные характеристики спеченных образцов Nd-Fe-В	105
5.1 Диффузионный отжиг тонких пластинок.....	105
5.2 Диффузионный отжиг цилиндрических спеченных образцов	112
5.3 Заключение к главе 5	114
6 Исследование формирования текстуры в спеченных образцах	115
6.1 Получение спеченных образцов Nd-Fe-В без процесса прессования порошков. 115	
6.1.1 Зависимость плотности спеченных образцов от размера частиц и насыпной плотности порошка.....	115
6.1.2 Влияние среднего размера частиц и насыпной плотности порошков на свойства спеченных образцов	118
6.1.3 Влияние длительности и числа импульсов текстурующего поля на свойства спеченных образцов	120
6.1.4 Получение спеченных образцов по низкокислородной технологии	120
6.2 Применение активированного измельчения порошков при изготовлении образцов	

Nd-Fe-B без прессования.....	123
6.2.1 Характеристики порошков	123
6.2.2 Оценка распределения частиц по объемам (массам) в зависимости от их размера.....	127
6.2.3 Исследование зеренной структуры спеченных образцов	131
6.2.4 Плотность и гистерезисные свойства спеченных образцов	133
6.3 Заключение к главе 6	134
Заключение	136
Перспективы и рекомендации для дальнейшей разработки темы	137
Список сокращений и условных обозначений, использованных в диссертации	138
Список работ автора	140
Список литературы.....	142

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Магниты на основе соединения неодим-железо-бор (Nd-Fe-B) имеют рекордные значения максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ до 59.5 МГс·Э [1], что позволяет использовать их в различных приложениях науки и техники, например, в гибридных автомобилях, электротранспорте и ветроэнергетике. При этом низкие значения коэрцитивной силы по намагниченности (H_{cJ}) ограничивают круг их применения. Значение H_{cJ} в магните зависит от значений поля анизотропии (H_A) соединения $Nd_2Fe_{14}B$, а также от микроструктуры магнита. Поле анизотропии является фундаментальным свойством вещества, поэтому его повышают путем замещения Nd на тяжелые редкоземельные элементы (ТРЗЭ), такие как диспрозий (Dy) и тербий (Tb) [2]. Для модификации микроструктуры магнита исходный сплав дополнительно легируют различными элементами, например, такими, как медь (Cu) и галлий (Ga) [3].

Легирование исходного сплава тяжелыми редкоземельными элементами приводит к неизбежному снижению значений остаточной индукции (B_r) магнитов. Для того, чтобы избежать снижения значений B_r в процессе замещения Nd на тяжелые редкоземельные элементы в исходном сплаве, был предложен способ диффузии тяжелых редкоземельных элементов по границам зерен [4], который объединяет идеи первых двух методов. Диффузия атомов тяжелых редкоземельных элементов внутрь магнита происходит главным образом по границам зерен без попадания в основное зерно $Nd_2Fe_{14}B$, что позволяет избежать существенного снижения значений B_r магнитов.

Микроструктура исходного сплава оказывает существенное влияние на микроструктуру магнитов и, соответственно, на формирование основных магнитных характеристик магнитов, в частности, H_{cJ} и B_r . На сегодняшний день стало стандартом изготовление высокоэнергоемких магнитов Nd-Fe-B из сплавов, изготовленных по методу strip casting (метод полосового литья). Внедрение этого метода, с одной стороны, позволило снизить содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) в исходном сплаве [5], что привело к существенному увеличению значений $(BH)_{\max}$ магнитов. С другой стороны, специфическая микроструктура сплава, изготовленного методом литья полосы, создает благоприятные условия для формирования оптимальной микроструктуры в магнитах, а именно – способствует изготовлению магнитов с более высокими значениями остаточной индукции.

Один из основных недостатков магнитов Nd-Fe-B – относительно невысокая температура Кюри соединения $Nd_2Fe_{14}B$ около 300 °С. Однако в последнее время появляется все больше

высокотемпературных применений для спеченных образцов Nd-Fe-B, требующих высокой температурной стабильности, характеризующейся низкими (по модулю) значениями температурных коэффициентов остаточной индукции (α) и коэрцитивной силы по намагниченности (β). Улучшению температурной стабильности соединения Nd-Fe-B способствует замещение части Fe на кобальт (Co) [6], однако это неизбежно влечет за собой снижение значений H_A , и, как следствие, значений H_{cJ} . Чтобы этого избежать, в соединении $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ неодим замещают на такие редкоземельные элементы, как празеодим (Pr), Tb, Dy и гольмий (Ho), тем самым увеличивая поле анизотропии соединения [7]. При этом возникают дополнительные возможности изменения составов и режимов обработок, не исследованные в настоящее время.

Актуальность

В связи с увеличением объемов производства российской промышленности, в частности, ветроэнергетики и авиастроения, необходимо совершенствовать отечественную научную базу по постоянным магнитам на основе соединения Nd-Fe-B. В этом ключе исследование сплавов на основе соединения (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B является актуальным.

Связь работы с научными программами и темами

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Магнит» при поддержке грантов УрО РАН (проект № 09-П-2-1035, проект № 12-П-23-2005, № 12-М-23-2066 и проект ОФИ УРО РАН № 11-23-07-УЭМЗ, проект № 12-М-23-2066, 2016 г. № 15-9-2-19, № 18-10-2-5) и Программы стратегического академического лидерства УрФУ «Приоритет-2030».

Целью работы является разработка методов получения спеченных образцов магнитов (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B с высокими гистерезисными характеристиками и установление связи между их структурными и магнитными свойствами.

Задачи работы заключаются в следующем:

1. Изучить влияние температуры расплава перед разливкой, на микроструктуру материалов на основе системы (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B, полученных методом полосового литья, и гистерезисные характеристики спеченных образцов, изготовленных из этих материалов.
2. Оценить влияние изменения концентрации Dy в исходном сплаве $(Nd_{1-d}Dy_d)_{13,7}Fe_{79,4}Co_{1,1}Cu_{0,1}Ga_{0,1}B_{5,5}$, выплавленном методом полосового литья, на микроструктуру, фазовый состав и гистерезисные характеристики спеченных образцов, изготовленных из этих материалов.
3. Изучить влияние легирующих добавок кобальта на микроструктуру, фазовый состав, гистерезисные характеристики и температурные коэффициенты остаточной индукции в спеченных образцах из сплавов $(Nd_{0,75}Dy_{0,25})_{13,9}(Fe_{1-c}Co_c)_{79,8}Cu_{0,1}Ga_{0,1}B_{6,1}$, изготовленных по методу полосового литья.

4. Изучить влияние легирующих добавок кобальта в сплавах $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{15.1}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{78.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ и гольмия в сплавах $(\text{Nd}_{0.75-h}\text{Ho}_h\text{Dy}_{0.25})_{15.1}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.36})_{78.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$, выплавленных методом разлива в изложницу, на температуру Кюри и температурные коэффициенты остаточной индукции изготавливаемых из этих сплавов спеченных образцов.

5. Изучить влияние отжига спеченных образцов из сплава $\text{Nd}_{14.7}\text{Fe}_{79.2}\text{B}_{6.1}$, отожженных в контакте с порошками Dy, Dy_3Co , DyCu, DyGa, DyN_x ($x = 2.0 - 2.2$), на микроструктуру и гистерезисные характеристики спеченных образцов.

6. Исследовать влияние гранулометрического состава порошков Nd-Fe-B на микроструктуру и гистерезисные свойства спеченных образцов.

Объектами исследования являются спеченные образцы (в общей сложности – 62 образца различного состава), изготовленные из сплавов: $(\text{Nd}_{1-d}\text{Dy}_d)_{13.7}\text{Fe}_{79.4}\text{Co}_{1.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{5.5}$ с содержанием диспрозия от 0 до 0.3;

$(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{6.1}$ с содержанием кобальта от 0 до 0.2;

$(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_8\text{B}_{6.1}$ с содержанием галлия от 0.1 до 0.3;

$(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{15.1}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{78.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ с содержанием кобальта от 0.22 до 0.36;

$(\text{Nd}_{0.75-h}\text{Ho}_h\text{Dy}_{0.25})_{15.1}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.36})_{78.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ с содержанием гольмия от 0 до 0.26.

Предметом исследования являются магнитные свойства и их взаимосвязь со структурой, исследованные на спеченных образцах из указанных сплавов.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые исследованы фазовый состав, микроструктура и гистерезисные характеристики спеченных образцов на основе соединения $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{15.1}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{78.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ с расширенной до 0.36 концентрацией по кобальту. Также для образцов, приготовленных по низкокислородной технологии без процесса прессования порошка получены значения максимального энергетического произведения – до $48 \text{ МГс} \cdot \text{Э}$ (382 кДж/м^3). Научная новизна работы отражена в следующих **положениях, выносимых на защиту**:

1. Разливка сплавов, изготовленных по методу полосового литья, при температуре $1430 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению размера дендритных зерен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ за счет сильного температурного градиента в сплаве. Спеченные образцы из такого сплава имеют более высокие значения остаточной индукции по сравнению с образцами, изготовленными из сплава с температурой разлива $1370 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. Повышение концентрации Dy до 0.2 в спеченных образцах $(\text{Nd}_{1-d}\text{Dy}_d)_{13.7}\text{Fe}_{79.4}\text{Co}_{1.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{5.5}$ приводит к неоднородности межзеренной фазы $(\text{Nd,Dy,Fe,Co,Cu,Ga})\text{O}_y$ по соотношению содержания элементов $\text{Fe}/(\text{Nd}+\text{Dy})$. Такая неоднородность приводит к ухудшению магнитной изоляции некоторых зерен основной фазы

$(\text{Nd,Dy})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$, что является причиной отклонения формы кривых размагничивания спеченных образцов от прямоугольной формы.

3. В процессе отжига порошков Dy_3Co , DyGa и DyN_x в контакте со спеченным образцом состава $\text{Nd}_{14.7}\text{Fe}_{79.2}\text{B}_{6.1}$ в течение 10 ч атомы диспрозия диффундируют преимущественно по межзеренной фазе, обогащенной неодимом, замещая неодим и формируя тонкую оболочку на поверхности зерен основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Такая микроструктура приводит к повышению значений коэрцитивной силы в спеченных образцах примерно на 80 % при снижении значений остаточной индукции не более чем на 5 – 7 %.

4. Значения остаточной индукции в спеченных образцах $\text{Nd}_{14.7}\text{Fe}_{79.2}\text{B}_{6.1}$, изготовленных по методу «процесс без прессования», увеличиваются при применении текстурирования порошков противонаправленными текстурующими импульсами магнитного поля на 3 % по сравнению с текстурированием однополярными импульсами.

Практическая значимость работы

Проведенное систематическое исследование влияния концентрации Dy на гистерезисные характеристики и температурную стабильность магнитов $(\text{Nd,Dy})\text{-(Fe,Co,Cu,Ga)-B}$ позволяет проектировать спеченные образцы с заданной рабочей температурой вплоть до 180 °С.

В ходе выполнения данной работы определены концентрации легирующих элементов Co и Ho, необходимые для достижения значений температурного коэффициента остаточной индукции вплоть до $-0.02 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ в интервале температур 27 – 120 °С.

В процессе исследования влияния концентрации Dy на свойства спеченных образцов были получены образцы со значениями $B_r \geq 13.2 \text{ кГс}$; $H_{cJ} \geq 17.0 \text{ кЭ}$; $(BH)_{\text{max}} \geq 42.0 \text{ МГс}\cdot\text{Э}$, полностью удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к магнитам для ветроэнергетических установок.

О практической значимости работы свидетельствует приведенный выше список грантов и проектов, при поддержке которых выполнялась работа, патент № 2476947 «Способ получения высококоэрцитивных магнитов из сплавов на основе Nd-Fe-B» [8], а также внедрение низкоокислородной технологии изготовления постоянных магнитов Nd-Fe-B на АО «Уральский электромеханический завод».

Методология и методы исследования

Исследование проводили на спеченных образцах, изготовленных из сплавов на основе соединения $(\text{Nd,Dy})_2(\text{Fe,Co,Cu,Ga})_{14}\text{B}$ традиционным методом порошковой металлургии, а также по низкокислородной технологии.

Исследования проводили следующими методами: определение количественного химического анализа – на спектрометре Optima 2000 DV методом индукционно-связанной плазмы, определение количественного содержания кислорода в образцах – восстановительным методом на анализаторе LECO ONH-836, сканирующая электронная микроскопия – на электронном микроскопе MIRA TESCAN, рентгеноструктурные исследования – на рентгеновских дифрактометре высокого разрешения Empyrean (PANanalytical) в $\text{Cu K}\alpha$ излучении, исследование температурных зависимостей магнитной восприимчивости – на индукционном магнитометре, исследование гистерезисных характеристик в температурном интервале от комнатной температуры вплоть до 180°C – на установке Permagraph L.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием метрологически аттестованного оборудования и апробированных методик изготовления и аттестации образцов, надежной воспроизводимостью результатов, применением разнообразных современных взаимодополняющих методов исследования. Результаты исследований согласуются между собой, а также с имеющимися литературными данными.

Личный вклад автора

Постановка цели и задач исследования, а также подготовка публикаций и тезисов докладов проводилась автором совместно с руководителем группы постоянных магнитов Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук А.Г. Поповым и научным руководителем О.А. Головной. Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии. Изготовление сплавов по методам литья полосы и разливкой в изложницу было выполнено при участии автора. Изготовление спеченных образцов, определение основных магнитных характеристик при комнатной и повышенной температурах, а также расчет температурных коэффициентов коэрцитивной силы и остаточной индукции осуществлялись автором. Определение химического анализа сплавов и спеченных образцов было выполнено в химико-технологической лаборатории АО «Уральский электромеханический завод». Исследования методом сканирующей электронной микроскопии выполнены совместно с Подкорытовым К.В., обработка результатов выполнена автором. Рентгенографические исследования были выполнены в Центре коллективного пользования Института физики металлов имени М.Н. Михеева

Уральского отделения Российской академии наук В.С. Гавико. Исследование температурных зависимостей магнитной восприимчивости было выполнено лично автором.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Работа соответствует пункту 3 (Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий) Паспорта специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений (отрасль науки – физико-математические).

Апробация результатов

Результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях: XIX Международная конференция по постоянным магнитам (МКПМ 2013), г. Суздаль, 2013; XX Международная конференция по постоянным магнитам (МКПМ 2015), г. Суздаль, 2015; VI Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (ФНМ 2016), г. Суздаль, 2016; XXI Международная конференция по постоянным магнитам (МКПМ 2017), г. Суздаль, 2017; VIII Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism” (EASTMAG 2022), г. Казань, 2022; XXIII Международная конференция по постоянным магнитам (МКПМ 2022), г. Суздаль, 2022; XXII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-22), г. Екатеринбург, 2022.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 8 статьях в рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень ВАК и индексируемых в международных базах научного цитирования [A1 – A8]. Результаты работы были представлены на 7 международных и российских научных конференциях [A9 – A15]. Получен 1 патент [A16].

Объем и структура диссертации

Работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка использованных обозначений и сокращений, списка публикаций автора по теме диссертации и списка используемой литературы. Общий объем диссертации составляет 151 страница, 91 рисунок, 27 таблиц. Список литературы содержит 113 наименований на 10 страницах.

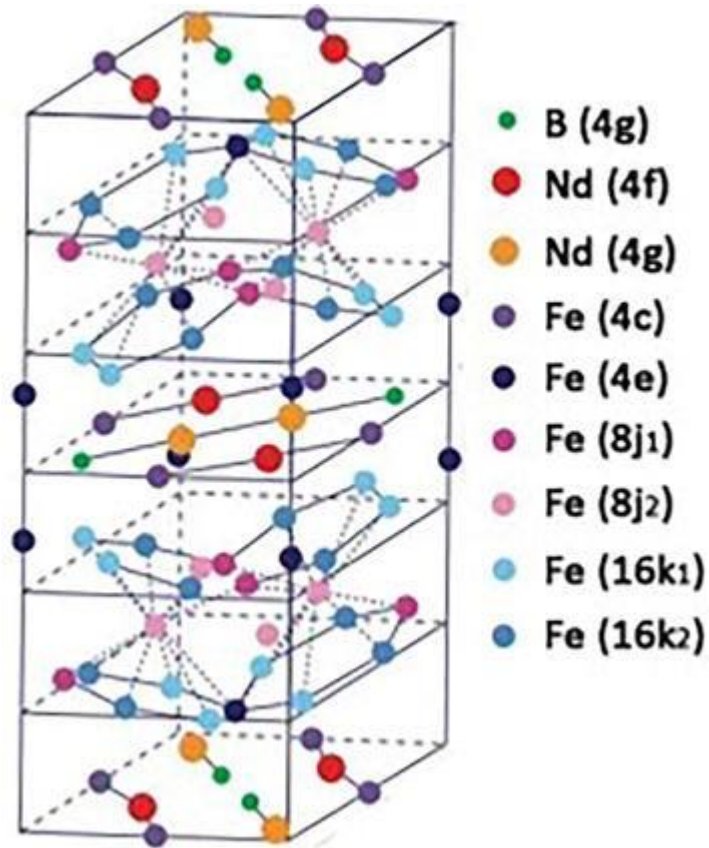
1 Литературный обзор

Соединение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ было обнаружено М. Sagawa с группой исследователей в 1983 году [9]. До этого открытия основным направлением исследований редкоземельных материалов для постоянных магнитов были сплавы на основе фаз SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ [10].

1.1 Основные магнитные свойства соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$

Соединение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ имеет тетрагональную кристаллическую решетку, схематично показанную на рисунке 1.1, пространственная группа $P4_2/mnm$ [11], одна элементарная ячейка содержит в себе 68 атомов (четыре формульные единицы). В структуре существует шесть различных кристаллографических позиций атомов железа: 4c, 4e, 8j1, 8j2, 16k1 и 16k2, две кристаллографические позиции атомов редкоземельного элемента: 4f и 4g и одна позиция атома бора. Значение магнитного момента железа и величина его взаимодействия с другими ионами напрямую зависит от того, какое положение железо занимает в кристаллической решетке, так как в зависимости от этого положения меняется число обменно-связанных ближайших соседей. Магнитный момент соединений типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ можно описать как сумму вкладов подрешеток Fe и редкоземельных элементов.

Для оценки магнитных свойств соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ в таблице 1 приведены значения параметров решетки a и c , температуры Кюри T_C , плотности ρ , поля анизотропии $\mu_0 H_A$, константы анизотропии K_1 и намагниченности насыщения M_s этих соединений. Из таблицы видно, что соединения $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ имеют различные значения T_C , причем наблюдается следующая закономерность: значения T_C монотонно понижаются в ряду тяжелых редкоземельных элементов (ТРЗЭ) от Gd к Lu. Причиной этого является уменьшение параметров элементарной ячейки вследствие лантаноидного сжатия [12].

Рисунок 1.1 – Атомная модель тетрагонального соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Таблица 1 – Фундаментальные магнитные свойства соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при температурах 27 °C и 200 °C

R	a , нм	c , нм	T_C , °C	ρ , г/см ³	$\mu_0 H_A$, Тл		K_1 , МДж/м ³		M_s , Тл		Ссылка на литературу
	27 °C		27 °C	27 °C	200 °C	27 °C	200 °C	27 °C	200 °C		
Y	0.876	1.200	298	7.00	2.0	1.6	1.10	0.63	1.410	1.04	[2]
La	0.882	1.234	257	7.40	2.0	1.2	-	-	1.271	-	[13]
Ce	0.875	1.210	422	7.69	3.0	-	1.44	-	1.170	0.00	[2]
Pr	0.881	1.227	296	7.49	8.7	3.3	5.50	1.48	1.560	1.13	[2]
Nd	0.881	1.221	313	7.58	6.7	3.1	4.50	1.50	1.600	1.22	[2]
Sm	0.882	1.194	347	7.82	-	-	-12.0	-	1.520	1.27	[2]
Gd	0.874	1.194	386	8.06	2.5	2.6	0.90	0.83	0.893	0.80	[2]
Tb	0.877	1.205	347	7.96	22.0	13.5	5.90	3.49	0.664	0.65	[2]
Dy	0.876	1.199	325	8.07	15.0	8.6	4.00	2.35	0.712	0.69	[2]
Ho	0.875	1.199	300	8.12	7.5	3.9	4.80	1.09	0.807	0.70	[2]
Er	0.875	1.199	278	8.16	-	-	-	-	0.899	0.78	[2]
Tm	0.874	1.194	276	8.23	-	-	-	-	0.925	0.89	[2]
Yb	0.874	1.192	272	8.31	-	-	-	-	-	-	[14]
Lu	0.871	1.188	262	8.41	-	-	-	-	1.183	-	[13]

Теоретические расчеты с использованием метода линейаризованных присоединенных плоских волн с использованием приближения молекулярных орбиталей (LAPW-МТО) показали, что в соединении $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ возможно преимущественное заселение атомами Dy позиций 4f, при этом будет происходить выигрыш по энергии в 63 мэВ/атом для Dy [15]. Ранее выполненные

Yelon et al. исследования нейтронной дифракции показали, что атомы Dy преимущественно занимают позицию 4f в кристаллической решетке [16]. Основным параметром кристаллического поля $A_{20}(r^2)$ оказывается больше по абсолютной величине в позиции 4f, чем в позиции 4g, как показано в первопринципных расчетах Н. Moriya с соавторами [17]. Следовательно, для увеличения значений поля анизотропии соединения типа $Nd_2Fe_{14}B$ может оказаться полезным предпочтительное заселение атомами Dy позиции 4f.

Так как в соединениях $R_2Fe_{14}B$ намагниченность анизотропна, то экспериментальное определение энергии анизотропии из кривых намагничивания вдоль трудного направления может быть неоднозначным. Измерения ненасыщенного крутящего момента и константы анизотропии, выполненные М. Yamada с соавторами [18], указали на большой вклад членов высокого порядка в формуле разложения энергии магнитокристаллической анизотропии для решетки тетрагональной симметрии в виде:

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K'_2 \sin^4 \theta \cos 4\varphi + K_3 \sin^6 \theta + K'_3 \sin^6 \theta \cos 4\varphi, (1.1)$$

где θ – угол ориентации вектора намагниченности, отсчитываемый от главной оси [001], φ – угол проекции намагниченности на базисную плоскость (001), отсчитываемый от оси четвертого порядка [100], $K_1, K_2, K'_2, K_3, K'_3$ – константы анизотропии. Во многих измерениях членом $\sin^6 \theta$ пренебрегают. Для соединения $Nd_2Fe_{14}B$ магнитный момент, вращающийся в плоскости (110), уменьшается при температуре около минус 138 °C (135 K), так что $\varphi = \pi/4$ и крутящий момент, измеренный на монокристаллическом диске, вырезанном параллельно плоскости (110), равен:

$$L_{110} = -2K_1 \sin \theta \cos \theta - 4(K_2 - K'_2) \sin^3 \theta \cos \theta. (1.2)$$

Температурная зависимость констант анизотропии, оцененная из измерений крутящего момента, показана на рисунке 1.2.

Поле анизотропии можно определить как магнитное поле, при котором достигается значение намагниченности насыщения вдоль оси трудного намагничивания, в случае одноосной магнитной анизотропии это направление перпендикулярно легкой оси. Однако эмпирическое определение поля анизотропии иногда является нетривиальной задачей, поскольку при наличии даже небольшого расхождения между направлением магнитного поля и направлением, перпендикулярным легкому направлению намагничивания, кривая намагничивания вдоль трудной оси никогда не выходит на насыщение. Через константы анизотропии поле анизотропии выражается как

$$H_A = \frac{2\{K_1 + 2(K_2 + K'_2 \cos 4\varphi)\}}{\mu_0 M_S}. \quad (1.3)$$

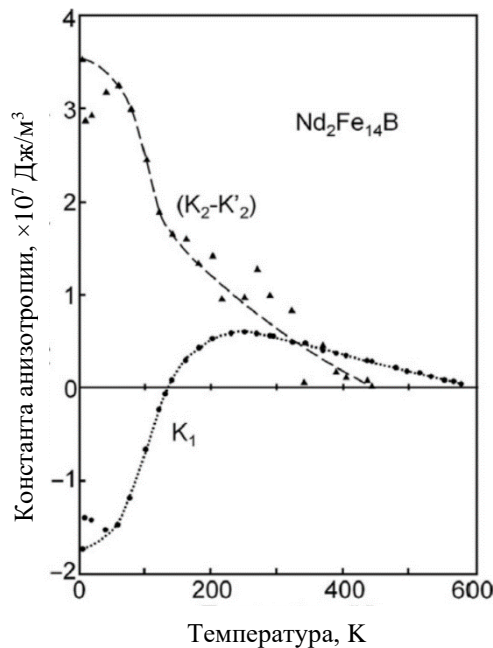


Рисунок 1.2 – Температурная зависимость констант анизотропии, оцененная из измерений крутящего момента [16]

Во многих публикациях член $K_2 + K'_2 \cos 4\varphi$ (который представляет собой $K_2 + K'_2$ для $\varphi = \pi/4$) выражается просто как K_2 .

Второй способ определения поля анизотропии – приравнять его к такому магнитному полю, действующему вдоль легкого направления намагничивания, значение которого дает энергию магнитной анизотропии в форме уравнения (1.1). Эта картина справедлива для малого угла θ и приводит к известному выражению:

$$H_A = \frac{2K_1}{\mu_0 M_S}. \quad (1.4)$$

1.2 Термодинамические свойства соединений $R_2Fe_{14}B$

В сплавах Nd-Fe-B разработчики постоянных магнитов имеют возможность проводить жидкофазное спекание порошков и формирование микроструктуры магнитотвердого материала. После открытия соединения $Nd_2Fe_{14}B$ Y. Matsuura с соавторами изучили фазовую диаграмму и проекцию жидкой фазы тройной системы Nd-Fe-B [19]. На рисунке 1.3 показана фазовая диаграмма системы Nd-Fe-B при комнатной температуре с линиями проекции жидкой фазы [19].

Исследование [19] было сосредоточено на области составов, богатых Fe и Nd, влияющих на термическую обработку спеченных образцов. Помимо бинарных соединений, в системе Nd-Fe-B были обнаружены три тройных соединения, названные T_1 ($Nd_2Fe_{14}B$), T_2 ($NdFe_4B_4$) и T_3 (Nd_2FeB_3), среди которых только T_1 является ферромагнетиком при комнатной температуре.

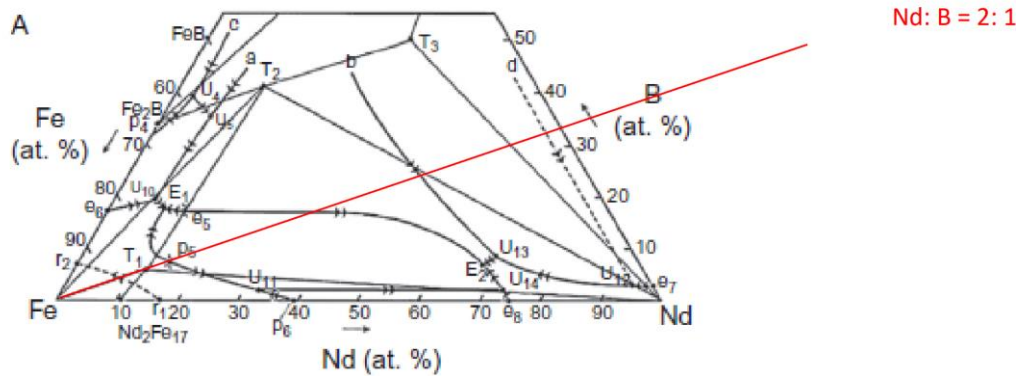


Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма системы Nd-Fe-B при комнатной температуре с линиями проекции жидкой фазы [19]

Рассмотрим вертикальное сечение тройной фазовой диаграммы Nd-Fe-B при постоянном отношении $Nd : B = 2 : 1$, показанное на рисунке 1.4 [19]. Соединение $Nd_2Fe_{14}B$ образуется по перитектической реакции при температуре $1155\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Одновременно с соединением $Nd_2Fe_{14}B$ сосуществует эвтектическая жидкая фаза вплоть до температуры $665\text{ }^{\circ}\text{C}$. При формировании микроструктуры литого сплава $Nd_2Fe_{14}B$ в расплаве присутствуют кристаллы железа, вокруг этих кристаллов из жидкости формируются основные зерна $Nd_2Fe_{14}B$, которые оттесняют оставшуюся жидкую фазу на границы зерен. Эта жидкая фаза затвердевает в последнюю очередь. При изготовлении спеченных образцов в процессе спекания порошков Nd-Fe-B при $665\text{ }^{\circ}\text{C}$ плавится эвтектическая фаза, за счет смачивания поверхности зерен и поверхностного натяжения происходит сближение зерен друг к другу. В процессе спекания при нагреве свыше $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ основная фаза $Nd_2Fe_{14}B$, незначительное количество $NdFe_4B_4$ и жидкая фаза, обогащенная неодимом, пребывают в квази равновесии [19]. При температуре спекания начинается локальное сплавление зерен $Nd_2Fe_{14}B$. По окончании спекания получается микроструктура, которая состоит из мелких зерен $Nd_2Fe_{14}B$ с размером около $5\text{ }\mu\text{m}$, изолированных друг от друга прослойками межзеренной фазы, предотвращающей распространение доменов обратной намагниченности в соседние зерна при перемагничивании. Такая микроструктура позволяет реализовать в объеме спеченного образца высококоэрцитивное состояние.

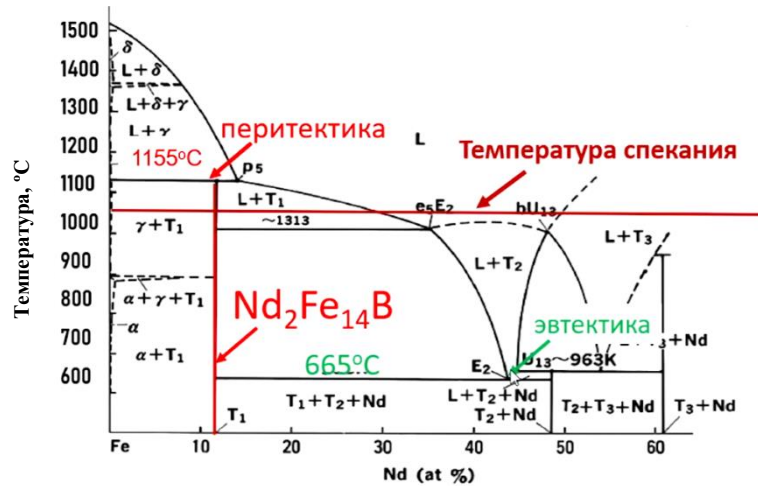


Рисунок 1.4 – Вертикальное сечение тройной фазовой диаграммы Nd-Fe-B вдоль линии Nd : B = 2 : 1 [19]

Для получения спеченных образцов Nd-Fe-B с высокими значениями B_r и H_{cJ} при выплавке исходного сплава используют **метод полосового литья**. Необходимость применения такого метода связана с образованием грубой дендритной структуры α -Fe в сплавах Nd-Fe-B, содержащих менее 15 ат. % Nd. По мере приближения состава сплава к стехиометрическому составу фазы $Nd_2Fe_{14}B$ возрастает концентрация дендритов α -Fe, являющихся магнитомягкой фазой. Полностью удалить дендритное Fe не удастся даже длительным гомогенизирующим отжигом при высоких температурах. С целью подавления дендритной структуры α -Fe японские исследователи при выплавке исходного сплава стали использовать быструю закалку расплава на медное колесо, вращающееся со скоростью движения закалочной поверхности около 0.5 м/с. В пластинках сплавов, полученных таким способом, кристаллы α -Fe не наблюдаются при уменьшении содержания Nd вплоть до 12.6 ат. % [20]. Микроструктура сплавов, полученных методом литья полосы, характеризуется тонким распределением lamellae металлической фазы Nd, внедренных в пластинчатые кристаллы $Nd_2Fe_{14}B$ с направлением роста вдоль плоскости (001). Размер зерен кристаллов основной фазы $Nd_2Fe_{14}B$ – около 10 мкм. Дисперсное распределение lamellae избыточного неодима как по границам, так и внутри зерен $Nd_2Fe_{14}B$ создает благоприятные условия для формирования оптимальной микроструктуры в спеченных образцах. В этом случае достигается однородное и дисперсное распределение обогащенной Nd фазы по всему объему спеченного образца, что облегчает процесс жидкофазного спекания.

1.3 Влияние микроструктуры и фазового состава спеченных образцов на магнитные свойства

1.3.1 Микроструктура спеченных образцов Nd-Fe-B

Рассмотрим особенности микроструктуры спеченных образцов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Спеченные образцы Nd-Fe-B с высокими гистерезисными характеристиками производят путем спекания текстурированных в магнитном поле порошков сплава Nd-Fe-B с составом, слегка обогащенным неодимом по отношению к стехиометрии фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Для достижения высоких значений $(BH)_{\text{max}}$ остаточная намагниченность спеченных образцов должна быть высокой, поэтому доля второстепенных неферромагнитных фаз должна быть минимизирована, а оси легкого намагничивания зерен должны быть строго сонаправлены с направлением намагничивания. Типичный состав сплава спеченных образцов – это $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$, который немного обогащен неодимом по сравнению со стехиометрическим составом фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_{5.9}$ ат. %). Избыток Nd приводит к образованию фаз, обогащенных неодимом, и зернограницных фаз. Фазы, обогащенные неодимом, которые образуются в тройных стыках зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, имеют следующие кристаллические структуры: двойную гексагональную плотно упакованную (ДвГПУ) и гранецентрированную кубическую (ГЦК) ГЦК-Nd, ГЦК-NdO_y, а также Nd_2O_3 с кубической и гексагональной плотно упакованной (ГПУ) решетками – в зависимости от содержания кислорода, как это было показано в различных статьях [21-23]. Типичная микроструктура спеченных образцов показана на рисунке 1.6.

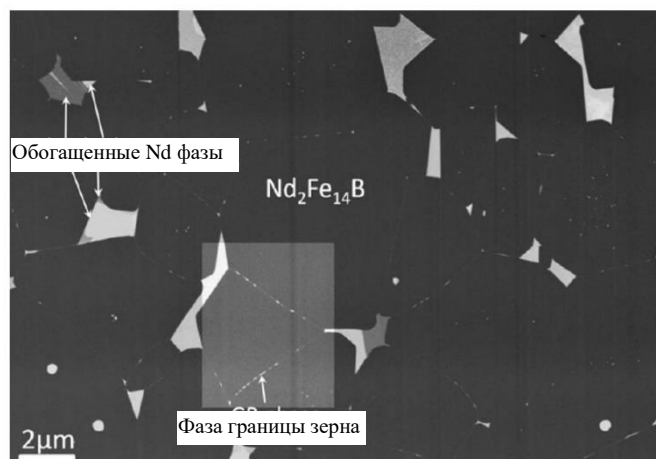


Рисунок 1.6 – Типичное изображение микроструктуры образцов Nd-Fe-B после спекания в обратно отраженных электронах, полученное методом сканирующей электронной микроскопии [24]

Кристаллические зерна основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ наблюдаются с однородным серым контрастом. Ярко-светлые области в тройных стыках границ зерен представляют собой обогащенные неодимом фазы, либо металлические ДвГПУ-Nd, либо и ГЦК-Nd, либо оксиды неодима (ГЦК- NdO_y или Nd_2O_3), которые вызывают различные контрасты в изображении в обратно отраженных электронах (BSE), полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM).

Кристаллическая структура обогащенных неодимом фаз, существующих в спеченных магнитах Nd-Fe-V, зависит от содержания кислорода в зернах, богатых неодимом, как показано на рисунке 1.7. [25]. Фактически, металлический неодим с ГЦК кристаллической структурой также был обнаружен в зонах тройных стыков [22, 23]. Помимо богатых неодимом зерен в типичной микроструктуре спеченных образцов Nd-Fe-V, показанной на рисунке 1.6, вдоль границ зерен можно увидеть тонкий прерывистый слой. Роль этой фазы в границе зерна важна при перемагничивании через смещение доменных границ. Чтобы понять, как микроструктура спеченных образцов Nd-Fe-V связана с коэрцитивной силой, сначала рассмотрим процесс перемагничивания в образцах Nd-Fe-V.

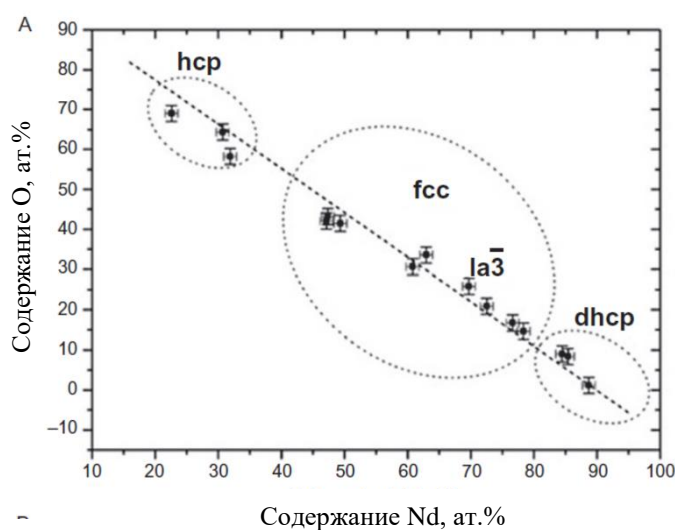


Рисунок 1.7 – Кристаллическая структура зерен, богатых Nd, в спеченных образцах Nd-Fe-V в зависимости от содержания кислорода и неодима в этой фазе, где hcp – структура ГПУ, fcc – структура ГЦК, $\text{Ia}\bar{3}$ – кубическая структура, dhcp – структура ДвГПУ [25]

1.3.2 Механизм формирования коэрцитивной силы в спеченных образцах Nd-Fe-V

Теоретическая формула, описывающая связь между коэрцитивной силой и полем анизотропии, зависит от механизмов формирования коэрцитивной силы. Коэрцитивная сила

является свойством, зависящим от реальной микроструктуры. Часто используется простое эмпирическое выражение:

$$H_{cJ} = \alpha H_A - N_{\text{eff}} M_s, \quad (1.5)$$

где α и N_{eff} – параметры, которые могут быть определены эмпирически из температурных зависимостей H_{cJ} , H_A и M_s путем линейной аппроксимации с использованием выражения

$$\frac{H_{cJ}}{M_s} = \frac{\alpha H_A}{M_s} - N_{\text{eff}}. \quad (1.6)$$

Один из вопросов заключается в том, какое из уравнений (1.3) или (1.4) следует использовать для H_A в этой аппроксимации. По-видимому, для спеченных образцов на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ уравнение (1.4) не работает, потому что температурные зависимости H_{cJ} и $2K_1 / \mu_0 M_s$ различаются из-за значительного вклада членов более высокого порядка в энергию анизотропии. Однако и правомерность применения уравнения (1.3) для подстановки в формулу (1.6) неочевидна, потому что коэрцитивная сила не зависит напрямую от намагниченности насыщения, определяемой вдоль трудного направления намагничивания. Эмпирический способ, который дает относительно линейный график, выраженный формулой (1.6), основан на использовании выражения:

$$H_A^* = \frac{2(K_1 + K_2 + K_3 \cos 4\varphi)}{\mu_0 M_s} = \frac{2(K_1 + K'_2)}{\mu_0 M_s}, \quad (1.7)$$

где член $K'_2 = K_2 + K_3 \cos 4\varphi$ может быть обозначен как K_2 , как это делается во многих литературных источниках. Пример эмпирического графика замены H_A^* на H_A в формуле (1.7) для анизотропного спеченного магнита Nd-Fe-B показан на рисунке 1.8. Произведение $J_s \cdot H_A^*$ может быть связано с барьером энергии анизотропии, который необходимо преодолеть для обратной намагниченности (задан уравнением (1.1) с $\theta = \pi/2$):

$$H_{cJ} \geq 2K_1 / \mu_0 M_s - N_{\text{eff}} M_s. \quad (1.8)$$

Следовательно, H_A^* связано с коэрцитивной силой по механизму задержки смещения доменных границ. Температурные зависимости $H_A = 2K_1 / \mu_0 M_s$ и H_A^* (для $\varphi = \pi/4$) для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ показаны на рисунке 1.9.

На рисунке 1.10 представлены температурные зависимости значений $2K_1 / \mu_0 M_s$, измеренные на монокристаллических образцах серии соединений $R_2Fe_{14}B$ [2]. Эти зависимости показывают, что замещение Nd в соединении $Nd_2Fe_{14}B$ на Dy и Tb увеличивает поле анизотропии соединения во всем температурном диапазоне, а значит, приводит к увеличению коэрцитивной силы. Несмотря на то, что соединение $Pr_2Fe_{14}B$ при низкой температуре имеет высокое поле анизотропии, при температуре выше $97\text{ }^\circ\text{C}$ оно становится ниже, чем у соединения $Nd_2Fe_{14}B$. Таким образом, замена Nd на Pr не способствует улучшению температурной зависимости коэрцитивной силы спеченных образцов Nd-Fe-B.

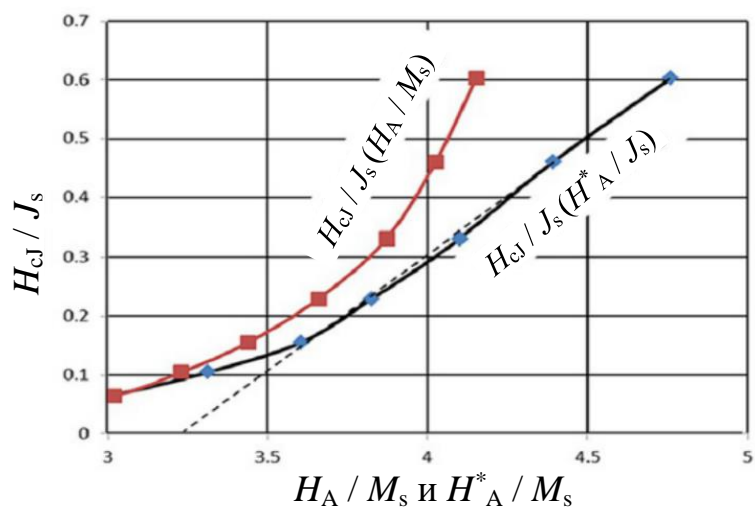


Рисунок 1.8 – Эмпирический график замены H_A^* на H_A в (1.7) для спеченного образца Nd-Fe-B в сравнении с графиком зависимости $2K_1 / J_s$ от H_A [24]

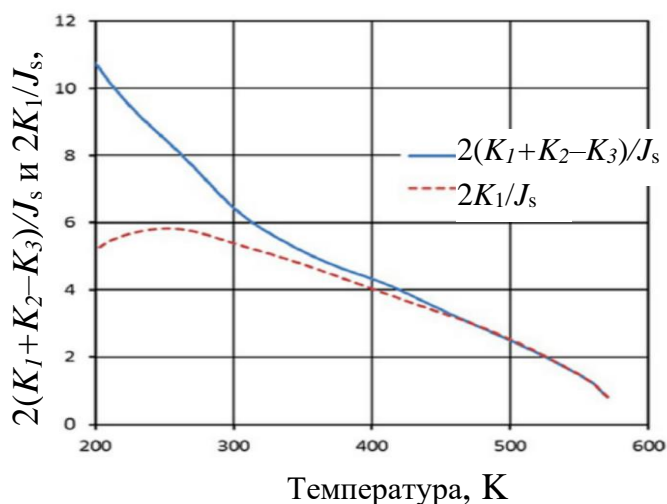


Рисунок 1.9 – Температурные зависимости $H_A = 2K_1 / J_s$ из равенства (1.5) и H_A^* для $\varphi = \pi/4$ спеченного образца Nd-Fe-B [26]

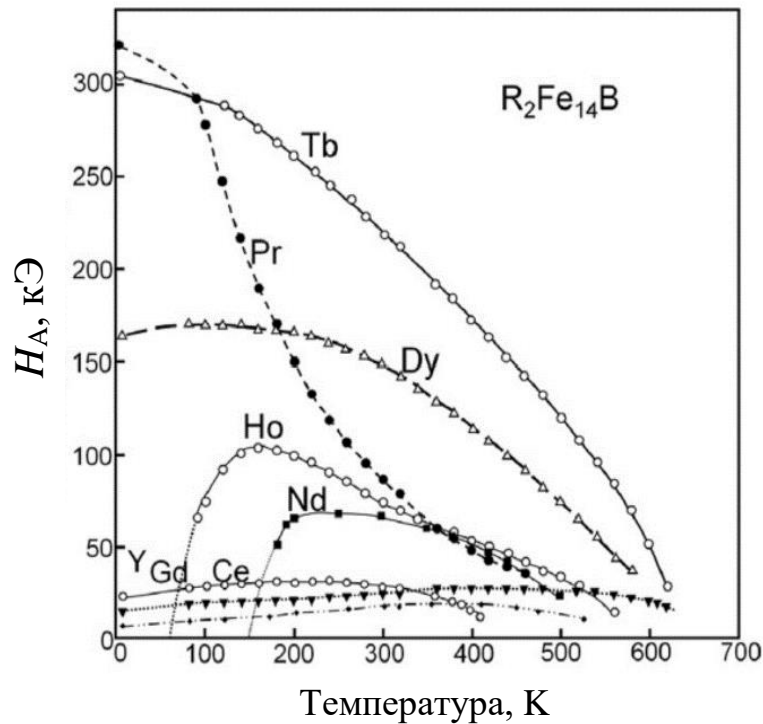


Рисунок 1.10 – Температурные зависимости значений $2K_1 / \mu_0 M_s$, измеренные на серии монокристаллических образцов $R_2Fe_{14}B$ [3]

В качестве основного механизма формирования коэрцитивной силы спеченных текстурованных образцов Nd-Fe-B долгое время считался механизм задержки образования и роста зародышей обратной намагниченности (зародышеобразования) [24], согласно которому зародыши доменов с обратной намагниченностью возникают на дефектах, таких как границы зерен или разориентированные зерна, и влияют на коэрцитивную силу. Этот механизм основан на предположении, что зерна $Nd_2Fe_{14}B$ в спеченных образцах обменно разделены неферромагнитной фазой по границам зерен [27]. При перемагничивании зарождение доменов обратной намагниченности начинается в областях с пониженным полем магнитокристаллической анизотропии. Этими областями могут быть внешняя поверхность спеченного образца, границы раздела фаз, обогащенных неодимом, и зерен $Nd_2Fe_{14}B$, а также тройные стыки зерен. На основе модели задержки образования и роста зародышей обратной намагниченности коэрцитивная сила H_{cJ} спеченных образцов Nd-Fe-B часто выражается соотношением (1.5) [28].

После зарождения магнитных доменов с обратной намагниченностью в этих центрах перемагничивание продолжается путем смещения доменных границ. При смещении магнитных доменных границ существенно возрастает роль фазы по границам зерен. Чтобы избежать каскадного прорыва магнитной доменной границы в соседние зерна, необходимо иметь неферромагнитную фазу границы зерна, которая магнитно изолирует зерна $Nd_2Fe_{14}B$ [28]. Кривая

начального намагничивания, которая резко возрастает до насыщения при слабом магнитном поле, была интерпретирована как свидетельство отсутствия сильных центров задержки смещения доменных границ в спеченных образцах Nd-Fe-B. Однако, если расстояние между центрами задержки смещения доменных границ больше, чем размер многодоменного зерна, на начальной кривой намагничивания не будет наблюдаться никаких признаков задержки смещения доменных границ.

1.3.3 Частичное замещение железа в соединении Nd₂Fe₁₄B

Элемент Co имеет важное значение для улучшения магнитотвердых свойств спеченных образцов Nd-Fe-B. Известно, что Co полностью замещает Fe до конечного тройного соединения Nd₂Co₁₄B, при этом параметры решетки значительно уменьшаются по мере увеличения концентрации Co, и резко увеличивается температура Кюри соединений Nd₂(Fe_{1-c}Co_c)₁₄B со скоростью около 10 °C на ат. % в диапазоне низких концентраций Co (рисунок 1.11) [14]. Намагниченность насыщения соединений Nd₂(Fe_{1-c}Co_c)₁₄B при комнатной температуре немного повышается с увеличением значений *c* до 0.1, но уменьшается выше этой концентрации. Это увеличение *M_s* не дает эффективного повышения остаточной индукции спеченных образцов из-за образования в их микроструктуре немагнитного соединения Nd₃Co.

Поле анизотропии $2K_1 / \mu_0 M_s$ не сильно зависит от концентрации Co в интервале от комнатной температуры до примерно 127 °C (400 K) для низких концентраций Co, как показано на рисунке 1.12 [14]. Выше 127 °C (400 K) значения $2K_1 / \mu_0 M_s$ немного увеличиваются при замещении Fe на Co. Следовательно, часто наблюдаемое снижение *H_{cj}* спеченных образцов с увеличением концентрации Co следует отнести к микроструктурным факторам, таким как формирование интерметаллических соединений на основе Nd-Co.

На рисунке 1.13 приведены зависимости температуры Кюри от концентрации различных элементов, замещающих Fe в фазе Nd₂Fe₁₄B. Видно, что только легирование кобальтом (и в меньшей степени никелем) эффективно для увеличения температуры Кюри. Кроме существенного увеличения *T_C*, частичное замещение железа на кобальт существенно снижает температурный коэффициент индукции спеченных образцов, а также положительно сказывается на коррозионной стойкости образцов за счет появления в составе граничных фаз интерметаллического соединения Nd₃(Fe,Co).

С помощью нейтронного исследования было определено, что Co в структуре типа Nd₂Fe₁₄B занимает позицию *j*₂ [29].

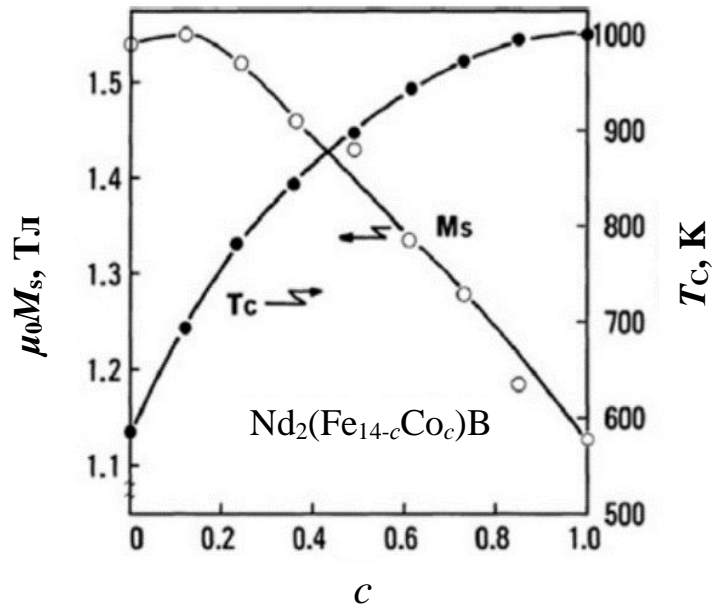


Рисунок 1.11 – Зависимости температуры Кюри и намагниченности насыщения от концентрации кобальта в соединениях $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{14}\text{B}$ [13]

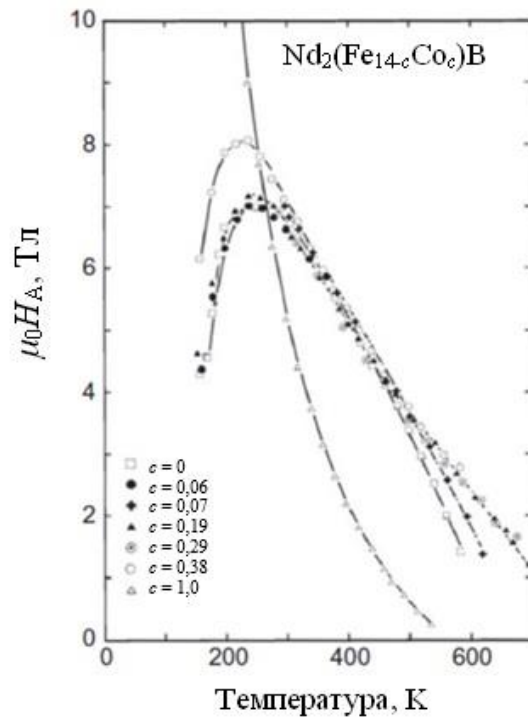


Рисунок 1.12 – Температурная зависимость $2K_1/\mu_0 M_s$ в соединениях $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{14}\text{B}$ [30]

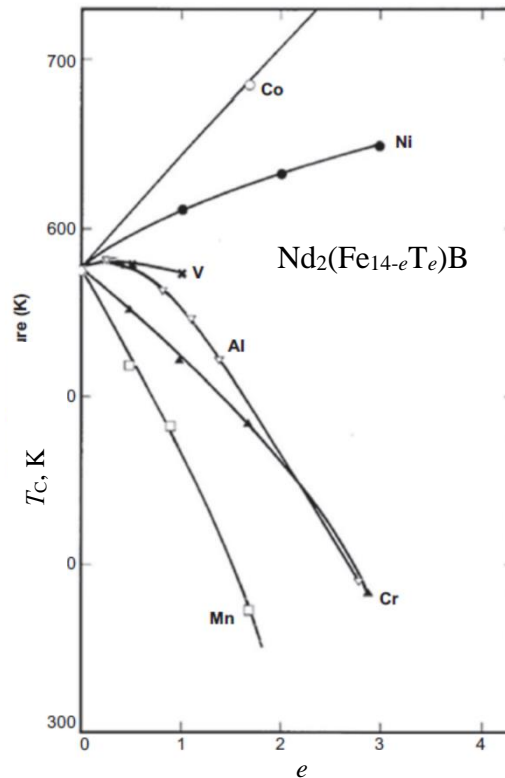


Рисунок 1.13 – Температуры Кюри соединений $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{14-e}\text{T}_e)\text{B}$, где T – Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu [30]

1.3.4 Частичное замещение неодима в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Наиболее часто используемой системой на основе соединения Nd-Fe-B является система $(\text{Nd}_{1-d}\text{Dy}_d)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ из-за того, что соединение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеет низкие значения H_A около 7.5 Тл (75 кЭ) [24], и, как следствие, низкие значения H_{CJ} . М. Sagawa с соавторами показали, что коэрцитивная сила спеченных образцов Nd-Fe-B может быть значительно увеличена путем частичной замены Nd на тяжелые редкоземельные элементы, такие как Tb или Dy, однако такое замещение сопровождается снижением значений B_r [9]. Причина снижения B_r в соединениях типа $(\text{Nd}_{1-d}\text{ТРЗМ}_d)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ была объяснена уменьшением намагниченности из-за антипараллельной связи между магнитными моментами тяжелых редкоземельных ионов и ионов Nd и Fe, а также увеличением значений H_A с увеличением доли d замещения ТРЗМ на Nd.

С увеличением концентрации Dy в соединении $(\text{Nd}_{1-d}\text{Dy}_d)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ поле анизотропии возрастает, как показано на рисунке 1.14 для двух различных методов определения H_A , а именно: величины $2K_1/J_s$ и величины поля, необходимого для намагничивания до насыщения вдоль оси трудного намагничивания [14, 31]. Температурные зависимости H_{CJ} , измеренные для спеченных образцов $(\text{Nd}_{1-d}\text{Dy}_d)_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, показаны на рисунке 1.15 А [14]. Коэрцитивная сила при комнатной

температуре увеличивается за счет добавления Dy, что способствует достижению более высоких значений $H_{с1}$ при повышенных температурах. Температурные зависимости $2K_1/J_s$ и спонтанной намагниченности (в единицах магнетона Бора на формульную единицу) соединений $(Nd_{1-d}Dy_d)_2Fe_{14}B$ показаны на рисунке 1.15 В [14]. Поле анизотропии убывает почти линейно в зависимости от температуры, однако, коэрцитивная сила при повышении температуры более 277 °С (550 К) снижается быстрее, чем μ_0H_A у соединений $(Nd_{1-d}Dy_d)_2Fe_{14}B$.

Таким образом, замена Nd на Dy на сегодняшний день остается наиболее практичным методом увеличения стойкости материала к воздействию размагничивающих полей при повышенных температурах. Чтобы увеличить коэрцитивную силу спеченных образцов для двигателей, 40 % Nd заменяют на Dy в промышленных спеченных образцах, достигая коэрцитивной силы в 3.0 Тл (30 кЭ). Однако коэрцитивная сила спеченных образцов Nd-Fe-B сильно зависит от микроструктуры, поскольку магнитная связь между зернами основной фазы влияет на коэрцитивную силу образцов [32, 33].

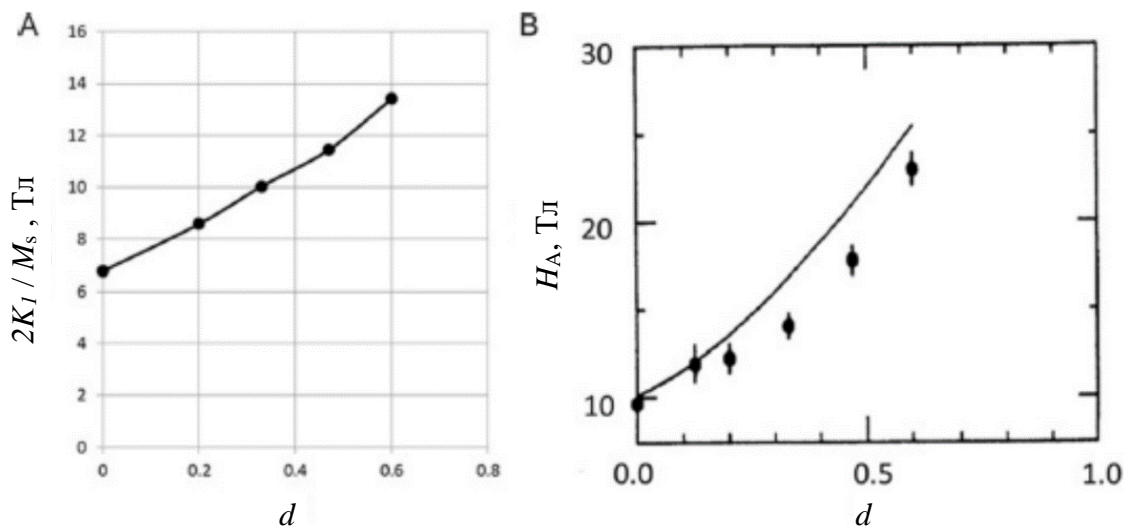


Рисунок 1.14 – Зависимости полей анизотропии $2K_1/M_s$ (А) и полей, необходимых для намагничивания до насыщения вдоль трудной оси (В) от концентрации Dy в соединениях $(Nd_{1-d}Dy_d)_2Fe_{14}B$ при комнатной температуре [14]

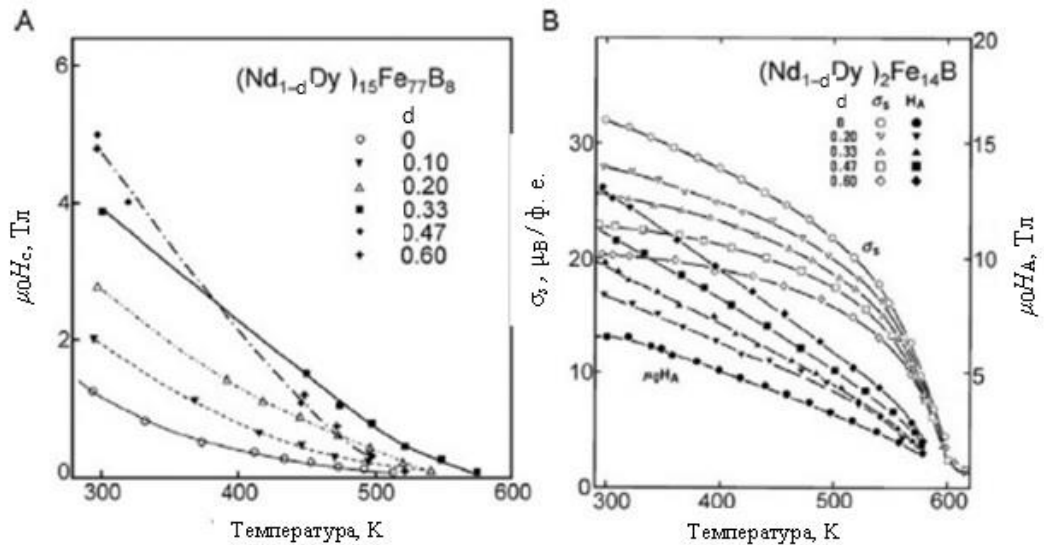


Рисунок 1.15 – Температурные зависимости коэрцитивной силы спеченных магнитов $(Nd_{1-d}Dy_d)_{15}Fe_{77}B_8$ (A) и температурные зависимости $2K_1/M_s$ и спонтанной намагниченности σ_s (в магнетонах Бора на формульную единицу) (B) для соединений $(Nd_{1-d}Dy_d)_2Fe_{14}B$ [30]

1.3.5 Влияние малых добавок меди и галлия на межзеренную границу

К настоящему времени проведен ряд исследований, направленных на установление корреляции между коэрцитивной силой и структурой, а также химическим составом границ зерен [34, 35]. Было известно, что малые добавки таких элементов, как Cu или Ga, и отжиг после спекания эффективны для увеличения H_{cJ} спеченных образцов Nd-Fe-B [36-38]. F. Vial с соавторами [38] сообщили, что образование непрерывного слоя зернограницной фазы связано с увеличением H_{cJ} после оптимального отжига спеченных образцов Nd-Fe-B с добавлением меди. Это также было подтверждено исследованиями методом просвечивающей электронной микроскопии [39]. Один из примеров изменения структуры границ зерен в спеченном образце с небольшим добавлением меди показан на рисунке 1.16 после дополнительного отжига. В этом примере был исследован промышленный спеченный образец с составом $Nd_{11.7}Pr_{2.8}Fe_{75.8}B_{6.0}Co_{1.0}Al_{0.5}Cu_{0.1}O_{2.1}$ ат. %, имеющий $(BH)_{max} = 50$ МГс·Э (398 кДж/м³). После спекания образец отжигали при оптимальной температуре 600 °С в течение 1 часа. На рисунке 1.16 а и в показаны изображения сканирующей электронной микроскопии (SEM) образцов в режиме обратного рассеяния электронов (BSE) после спекания и после отжига [39]. В отожженном образце можно увидеть слабый контраст вдоль границ зерен (рисунок 1.16 б). На рисунке 1.16 с и d показаны изображения SEM в режиме BSE с повышенным контрастом,

увеличенные по сравнению с отмеченными областями на рисунке 1.16 а и в. Эти изображения показывают, что после оптимального дополнительного отжига спеченного образца вдоль границы зерна образуется непрерывная фаза. Изображения тонкого слоя зернограничной фазы в спеченном и оптимально отожженном образцах, выявленные просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) высокого разрешения, показаны на рисунке 1.16 е и f. После отжига спеченного образца Nd-Fe-B было обнаружено образование аморфной фазы по границам зерен с толщиной около 3 нм [39, 40].

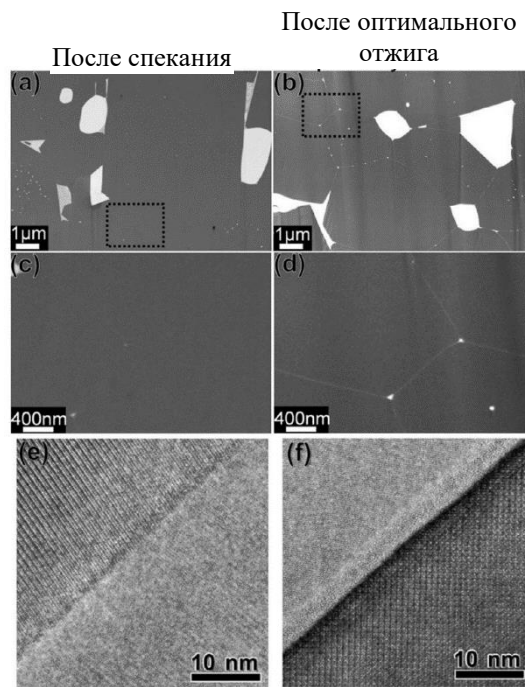


Рисунок 1.16 – Микрофотографии образца после спекания (а), (с) и отжига (b), (d) в обратно отраженных электронах [25]. Изображения тонкой межзеренной границы спеченного образца после спекания (е) и после оптимального отжига (f), полученные просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения [39]

Увеличение коэрцитивной силы в спеченных образцах Nd-Fe-B за счет оптимального отжига приписывали образованию однородной зернограничной фазы. Анализ состава этой фазы был невозможен из-за ограниченных возможностей ранее используемых методик. Развитие лазерной трехмерной атомно-зондовой томографии (3DAP) позволило провести количественный анализ состава слоя зернограничной фазы толщиной около 3 нм. Н. Serpahi-Amin с соавторами [24] определили структуру и химический состав тонкой зернограничной фазы в промышленном спеченном образце Nd-Fe-B, используя 3DAP. На рисунке 1.17 показаны результаты 3DAP зернограничной фазы, полученные для образцов непосредственно после спекания (А) и после

дополнительного отжига (В). Удалось установить, что на границе зерен образца после спекания имеется слабая сегрегация Nd, в то время как после оптимальной термообработки аморфная зернограницная фаза в образце имеет химический состав $\text{Fe}_{65}\text{Nd}_{34}\text{Cu}$ ат. %.

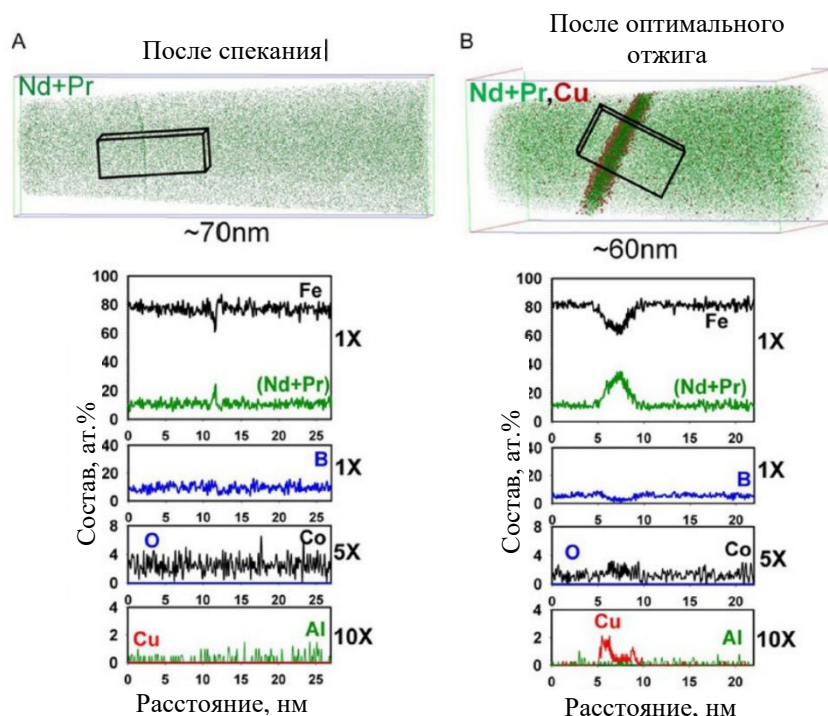


Рисунок 1.17 – Карты распределения концентраций Nd + Pr и Cu, а также концентрационные профили области исследования, перпендикулярной к фазе границы зерна (А) спеченного образца после спекания и (В) после оптимального отжига [24]

Вызывает интерес процесс формирования однородной фазы, обогащенной неодимом, на границах зерен после отжига спеченного образца Nd-Fe-B с добавлением меди. Поскольку после отжига спеченных образцов медь обнаруживается в обогащенной неодимом фазе по границам зерен, то считается, что ответственной за образование зернограницной фазы является низкотемпературная эвтектика в системе Nd-Cu(-Fe) [38-40]. Подробное описание микроструктуры с использованием сканирующей электронной микроскопии и трехмерной атомно-зондовой томографии позволили Н. Sepehri-Amin с соавторами выявить механизм образования этой тонкой межзеренной фазы границы после оптимального отжига в спеченных магнитах с добавлением небольшого количества меди. Согласно изображению SEM BSE на рисунке 1.16, спеченный магнит состоит из зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и обогащенных неодимом фаз, таких как Nd, NdO_y и Nd_2O_3 (рисунок 1.18 А). Оксиды NdO_y и Nd_2O_3 имеют тенденцию находиться в центре тройных стыков и имеют почти сферическую форму. Поскольку эти частицы оксида во

время спекания окружены жидкой фазой, сферическая форма дает минимальную межфазную энергию. Фаза, обогащенная неодимом, имеет тенденцию к нахождению в острых краях тройных стыков, а значит она может заполнить пространство между оксидными частицами и зернами $Nd_2Fe_{14}B$ в тройных стыках. Было обнаружено, что частицы $NdCu$ диспергированы в металлической фазе, обогащенной неодимом, в тройных стыках (рисунок 1.18 А). Отжиг после спекания при температуре выше $520\text{ }^{\circ}C$ вызывает плавление фазы, обогащенной неодимом, в результате эвтектической реакции между Nd и $NdCu$, и расплав, проникая в границу зерна, образует тонкую однородную зернограничную фазу. Поскольку оксиды неодима не плавятся при этой температуре, частицы оксида должны оставаться в центре тройных стыков. Жидкая фаза $Nd-Cu$ растворяет Fe и Co (~ 72 ат. %), присутствующие на границе зерен спеченного образца, что приводит к образованию аморфной фазы $Nd-Fe-Cu$ на границах зерен (рисунок 1.16 f и рисунок 1.17 В). Особенности микроструктуры спеченного образца $Nd-Fe-B$ после спекания и после оптимального отжига, выявленные в результате этих наблюдений микроструктуры, схематически показаны на рисунке 1.18.

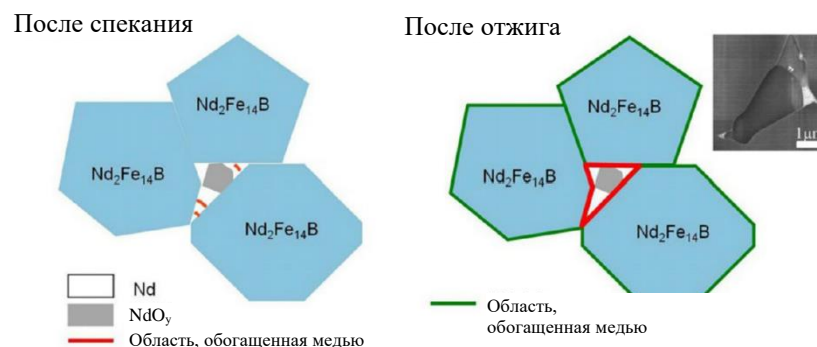


Рисунок 1.18 – Схематическое изображение микроструктуры спеченных образцов $Nd-Fe-B$ (А) после спекания и (В) после оптимального отжига [24]

Основываясь на информации о высокой концентрации Fe (65 ат. %) в фазе по границам зерен оптимально отожженного спеченного образца, Н. Serehri-Amin с соавторами предположили, что она может быть ферромагнитной [24]. Чтобы подтвердить эту гипотезу, они приготовили тонкую пленку с таким же химическим составом, который был определен из анализа 3DAP, и пришли к выводу, что зернограничная фаза является магнитомягким ферромагнетиком. Однако, поскольку ферромагнетизм аморфной тонкой пленки, моделирующей зернограничную фазу, является косвенным измерением, этот вывод не получил широкого признания.

В статье [41] было оценено значение намагниченности зернограничной фазы примерно в 0.85 Тл (8.5 кГс) при комнатной температуре (рисунок 1.19). Также была измерена температурная зависимость намагниченности, и было определено, что температура Кюри зернограничной фазы составляет около 260 °С. Несмотря на то, что коэрцитивная сила при механической полировке спеченных образцов снижается [42], кривая перемагничивания, полученная из данных рентгеновского магнитного кругового дихроизма показывает, что коэрцитивная сила у поверхности такая же, как и у массивного образца.

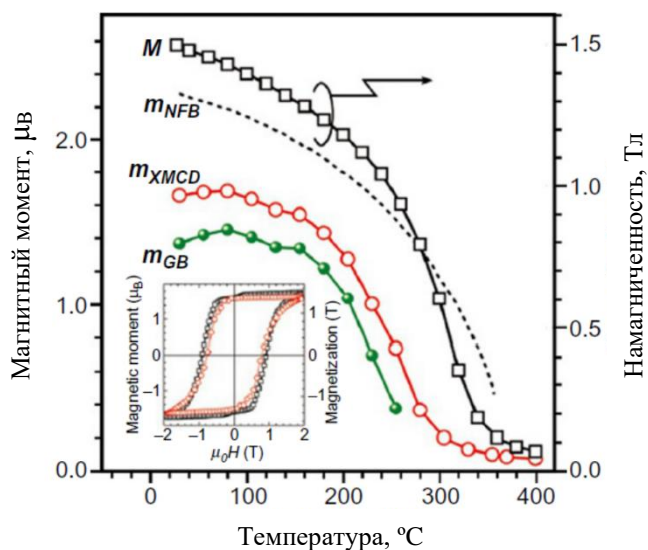


Рисунок 1.19 – Температурные зависимости магнитных моментов Fe в зернограничной фазе (m_{GB}), оцененные для толщины межзеренной границы 3 нм. m_{XMCD} – магнитный момент железа, полученный из данных рентгеновского магнитного кругового дихроизма, m_{NFB} соответствует усредненному магнитному моменту позиций Fe в зерне $Nd_2Fe_{14}B$, M – магнитный момент соединения $Nd_2Fe_{14}B$. На вставке показаны зависимости m_{XMCD} (открытые круги) и M (открытые квадраты), записанные при 30 °С [41]

Отсюда следует, что зерна $Nd_2Fe_{14}B$ сохраняют коэрцитивную силу, когда их поверхность покрыта ферромагнитной зернограничной фазой, и теряют коэрцитивную силу, когда эта фаза удаляется с границы зерна механической полировкой. Это подтверждает важную роль зернограничной фазы в устранении дефектов на поверхности зерен $Nd_2Fe_{14}B$. В работе [43] намагниченность зернограничной фазы оценили примерно в 1.0 Тл (10 кГс).

Все эти экспериментальные результаты убедительно показали, что зернограничная фаза в промышленных спеченных образцах с $(BH)_{max} = 400$ кДж/м³ (50.3 МГс·Э) является

магнитомягкой. Отсюда можно сделать вывод о том, что зерна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в промышленных спеченных образцах имеют обменную связь через магнитомягкий ферромагнитный слой.

В работе [22] обнаружено, что зернограничные фазы в образце бывают двух типов: зернограничные фазы, располагающиеся перпендикулярно оси c , являются кристаллическими с более высокой концентрацией неодима, в то время как аморфные участки зернограничных фаз с более высокой концентрацией Fe обнаруживаются параллельно оси c , как показано на рисунке 1.20 [22]. Более свежие экспериментальные данные А. Sakuma с соавторами, которые были получены при измерении намагниченности пленок сплава $\text{Fe}_{100-n}\text{Nd}_n$, показывают, что зернограничная фаза является парамагнитной при комнатной температуре, когда содержание Nd превышает 70 ат. %, как показано на рисунке 1.21 [44]. Микромагнитное моделирование показало, что, если оба типа зернограничных фаз станут парамагнитными, то это существенно повлияет на увеличение коэрцитивной силы [45]. Эти экспериментальные работы и моделирование показывают, что оптимизация микроструктуры, в частности, проектирование границ зерен, приведет к дальнейшему улучшению коэрцитивной силы спеченных образцов Nd-Fe-B.

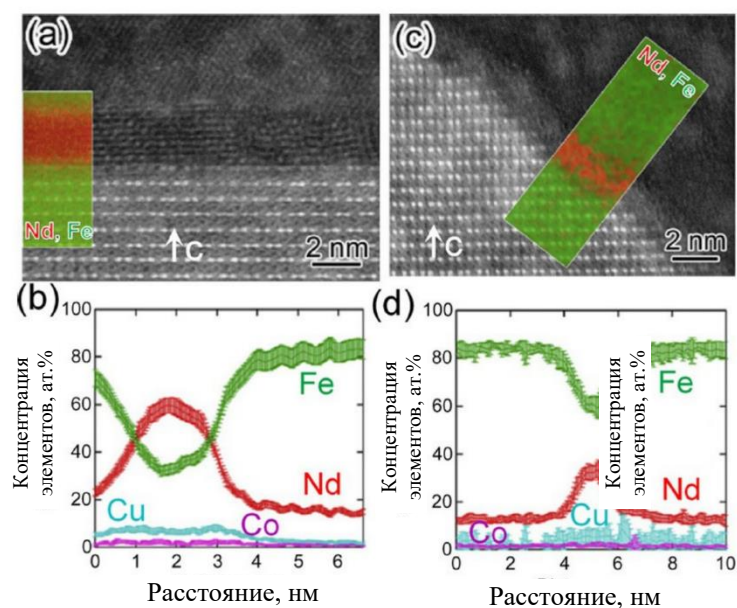


Рисунок 1.20 – Изображения просвечивающей электронной микроскопии в темном поле с большим углом (HAADF), наложенные на карты распределения энергодисперсионной спектроскопии (EDS), и профили составов для карт EDS, показывающие зернограничную фазу в спеченных образцах Nd-Fe-B. (a) – (b) граница расположена перпендикулярно оси легкого намагничивания (ОЛН) зерна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, (c) – (d) граница расположена параллельно ОЛН зерна. Ось c зерна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ОЛН) показана стрелкой [22]

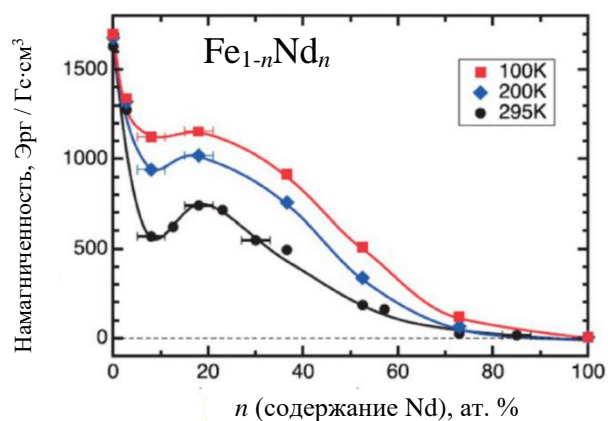


Рисунок 1.21 – Зависимость намагниченности насыщения пленок сплава $\text{Fe}_{100-n}\text{Nd}_n$ от содержания Nd при температурах 373 °С (100 К), 473 °С (200 К), 568 °С (295 К) [44]

Одним из элементов, оказывающих существенное влияние на формирование зернограничных фаз, является Ga. В работе [46] авторы обнаружили, что легирование галлием сплава на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с низким содержанием бора приводит к увеличению значений H_{cJ} спеченных образцов до значений, сопоставимых со свойствами спеченных образцов после легирования Dy. По мере уменьшения содержания бора в спеченных образцах формируется фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, которая является магнитомягкой, что приводит к снижению значений H_{cJ} до 10 кЭ. Легирование исходного сплава галлием приводит к образованию межзеренных границ шириной до 20 нм после термической обработки, тогда как для нелегированных спеченных образцов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ эта ширина составляет 2 – 3 нм [47].

В работах [48-52] продемонстрирована возможность увеличения значений H_{cJ} спеченных образцов (Nd,Pr)-Fe-Cu-Al-B за счет дополнительного легирования исходных сплавов Ga вплоть до 20 кЭ. В тройных стыках спеченных образцов (Nd,Pr)-Fe-Cu-Al-Ga-B с содержанием Ga около 0.1 – 0.5 вес % после термической обработки образуется тетрагональная фаза $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$ (пространственная группа $I4/mcm$) [53-56]. Формирование такой фазы происходит благодаря диффузии значительного количества атомов Fe и Nd из соседних фаз, обогащенных неодимом: NdO_y , Nd_2O_3 , dHcp-Nd , а также из ферромагнитных фаз по границам зерен. Такая фазовая перестройка приводит к увеличению H_{cJ} спеченных образцов за счет уменьшения намагниченности зернограничных фаз, и, как следствие, снижения межзеренного обменного взаимодействия.

1.3.6 Диффузия тяжелых редкоземельных элементов в спеченных образцах Nd-Fe-B

Поскольку замещение Nd на ТРЗМ вызывает значительное уменьшение намагниченности фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, то уменьшение содержания ТРЗМ, не приводящее к снижению коэрцитивной силы, стало основным способом улучшения значений $(BH)_{\text{max}}$ в начале 2000-х годов. Из-за того, что в спеченных образцах Nd-Fe-B перемагничивание начинается с зарождения доменов обратной намагниченности в областях с пониженной энергией магнитной анизотропии, улучшить значения H_{cJ} можно за счет увеличения поля анизотропии областей, где происходит зародышеобразование: границ зерен и интерфейса между обогащенными неодимом фазами и фазой $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Процесс диффузии по границам зерен (ДГЗ) повышает значения коэрцитивной силы за счет формирования специфической микроструктуры ядро-оболочка. В процессе диффузии по границам зерен вокруг основного зерна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ядра) формируется поверхностный слой $(\text{Nd,ТРЗЭ})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (оболочка, обогащенная ТРЗЭ). Благодаря обогащенной **ТРЗЭ оболочке**, фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ сохраняет высокие значения B_r за счет **ядра**, обедненного ТРЗЭ [57].

По сравнению с традиционным процессом изготовления спеченных образцов, после спекания для диффузии по границам зерен необходимо добавить два дополнительных этапа, включая нанесение источника материала для диффузии (диффунданта) и дополнительную термообработку.

С увеличением толщины спеченного образца положительное влияние ТРЗЭ на коэрцитивную силу заметно ослабляется [58-59], поэтому использование эффективных диффундантов представляет большой интерес для обработки крупногабаритных спеченных образцов.

На основе используемых диффундантов в диффузии по границам зерен выделяют три поколения: источники на основе ТРЗЭ, источники на основе легких редкоземельных элементов и диффунданты без редкоземельных элементов [60].

Первое поколение диффузии по границам зерен – использование диффундантов на основе ТРЗЭ.

Началом исследований процесса диффузии по границам зерен стала работа [58], где на тонкий спеченный образец Nd-Fe-B нанесли металлический Dy и термообработали. Был выявлен двукратный прирост коэрцитивной силы обработанного образца по сравнению с исходным. В работе [61] на спеченные образцы наносили покрытия Dy_2O_3 , DyF_3 или TbF_3 , а затем термообработывали при температуре выше температуры плавления фаз, обогащенных Nd. Это привело к увеличению значений H_{cJ} при незначительном снижении B_r за счет обогащения границы спеченного образца Nd-Fe-B диспрозием.

По сравнению со спеченными образцами, изготовленными из сплава Nd-Dy/Tb-Fe-B, диффузия по границам зерен увеличивает H_{cJ} спеченных образцов Nd-Fe-B главным образом за счет замедления зарождения доменов с обратной намагниченностью на поверхности зерен $Nd_2Fe_{14}B$, при этом не улучшая анизотропию зерна в целом.

Второе поколение диффузии по границам зерен – использование диффундантов на основе легких редкоземельных элементов.

Чтобы использовать спеченные образцы с высокой коэрцитивной силой без ТРЗЭ, в 2009 году в качестве диффунданта использовали эвтектический сплав Nd-Cu [59] для значительного улучшения коэрцитивной силы анизотропного магнитного порошка Nd-Fe-B, обработанного способом гидрирование-диспропорционирование-десорбция-рекомбинация (HDDR), что положило начало исследованиям и разработке диффундантов второго поколения на основе сплавов легких редкоземельных элементов.

Третье поколение диффузии по границам зерен – использование диффундантов без редкоземельных элементов. В 2015 году в качестве диффунданта было предложено соединение MgO [60], которое потенциально будет работать в процессе ДГЗ третьего поколения.

Рассмотрим более подробно **первое поколение** диффундантов на основе ТРЗЭ, так как эти соединения чаще применяют для изготовления спеченных образцов Nd-Fe-B.

При температуре диффузионного отжига в спеченных образцах Nd-Fe-B межзеренные фазы, обогащенные редкоземельными элементами и имеющие низкую температуру плавления, находятся в жидком состоянии. В процессе диффузии по границам зерен атомы ТРЗЭ могут диффундировать в жидкую фазу границ зерен, обогащенную Nd. В дальнейшем атомы Nd замещаются атомами ТРЗЭ в поверхностном слое основной фазы с образованием богатой ТРЗЭ оболочки фазы $(\text{ТРЗЭ}, \text{Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ТРЗЭ – Dy, Tb) [2]. В отличие от обычных спеченных образцов (Nd, ТРЗЭ)-Fe-B, в которых ТРЗЭ вводятся вместе с другими элементами во время выплавки слитка и образуют однородное по составу зерно $(\text{ТРЗЭ}, \text{Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в конечном спеченном образце, ТРЗЭ элемент, являющийся диффундантом в процессе диффузии по границам зерен, входит только в фазу границы зерна или в поверхностный слой основного зерна. Это основная причина, по которой ТРЗЭ, введенный в процессе диффузии по границам зерен, меньше снижает остаточную намагниченность по сравнению с традиционным подходом легирования, хотя остаточная намагниченность спеченного образца после ДГЗ все равно немного уменьшится из-за появления немагнитной фазы. Поскольку константа анизотропии K оболочки $(\text{ТРЗЭ}, \text{Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, выше, чем у ядра $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, поле зародышеобразования для доменов с обратной намагниченностью увеличивается [62], что приводит к увеличению значений $H_{\text{с}}$. По сравнению с полем анизотропии соединения $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в 150 кЭ (11940 кА/м), соединение $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеет более высокое поле анизотропии в 220 кЭ (17512 кА/м). Следовательно, для повышения коэрцитивной силы существует больший потенциал при использовании диффунданта с Tb. Однако, стоит учесть, что стоимость Tb существенно превышает стоимость Dy.

Процесс диффузии по границам зерен с диффундантами Dy, Tb, Ce и Gd подробно изучен в [62]. Было выявлено, что диффузия Dy и Tb увеличивает значения $H_{\text{с}}$, тогда как диффузия Ce и Gd приводит к снижению этих значений, как показано на рисунке 1.22. Элементы Dy, Tb, Gd, в отличие от Ce, образовали структуру ядро-оболочка вокруг основной фазы.

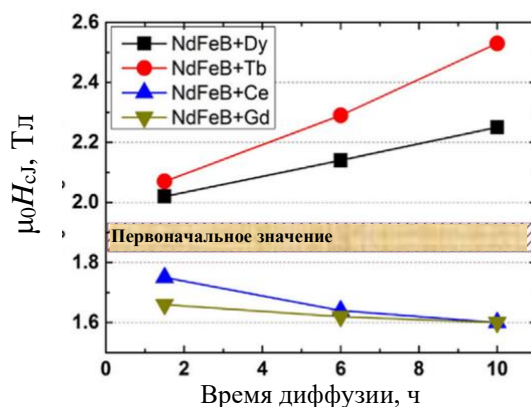


Рисунок 1.22 – Зависимость значений коэрцитивной силы от продолжительности диффузионного отжига спеченного образца Nd-Fe-B в контакте с диффундантами Dy, Tb, Ce, Gd [62]

Механизм образования диспрозиевой оболочки при поверхностном слое толщиной 110 нм во время термообработки объясняется плавлением и затвердеванием фазы, обогащенной ТРЗЭ [61]. Между ядром и обогащенной Dy оболочкой была обнаружена незначительная разница в параметрах решетки, что указывает на эпитаксиальный рост оболочки. По мере увеличения глубины диффузии содержание Dy в оболочке снижается. Распределение Dy во внутреннем объеме спеченного образца (около 1500 мкм от поверхности) существенно отличается от распределения Dy внутри приповерхностной области, что свидетельствует о том, что механизм формирования оболочки, обогащенной Dy, включает объемную диффузию.

Процесс диффузии по границам зерен состоит из нескольких стадий [64]. На стадии 1 происходит реакция частиц диспрозия с фазой, обогащенной неодимом, затем, при температуре выше 650 °С, образуется фаза типа (Nd,Dy)-Fe-B. На стадии 2 происходит диффузия диспрозия в фазу $Nd_2Fe_{14}B$, при этом вокруг зерна образуется оболочка из диспрозия. На стадии 3 происходит гомогенизация состава в процессе спекания.

Зарождение домена обратной намагниченности зависит от толщины оболочки [65]. Положение центра зародышеобразования критически зависит от магнитокристаллической анизотропии края оболочки. Край оболочки определялся как дефектный слой на поверхности оболочки. Низкие значения константы анизотропии на краю оболочки $K^{край}$ приводят к появлению зародышей перемангничивания на поверхности оболочки, а увеличение этой константы анизотропии, наоборот, приводит к увеличению критического поля перемангничивания зерна [66].

Более высокие значения $K^{\text{край}}$ вызывают смещение места зарождения зародыша к ядру, и после этого дальнейшее увеличение $K^{\text{край}}$ не оказывает положительного влияния на критическое поле перемагничивания основной фазы. Формирование асимметричной или чрезмерно толстой оболочки не способствует повышению коэрцитивной силы, но приводит к нежелательному повышенному расходу ТРЗЭ.

По сравнению с легированием сплава ТРЗЭ, процесс диффузии по границам зерен увеличивает коэрцитивную силу только поверхностного слоя спеченного образца, что способствует снижению собственных размагничивающих полей. В процессе размагничивания внутреннее поле спеченного образца неоднородно. Размагничивающие поля на поверхностях, перпендикулярных ОЛН, значительно больше, чем в других областях. Для эффективного использования процесса диффузии по границам зерен необходимо принимать во внимание анизотропию диффузии ТРЗЭ внутри спеченного образца Nd-Fe-B.

Анизотропия является важным свойством процесса диффузии по границам зерен. При исследовании тонких порошков DyN_x в качестве диффунданта было выявлено, что диффузия ТРЗЭ вдоль ОЛН более эффективна, чем вдоль других направлений для спеченных образцов Nd-Fe-B. Коэрцитивная сила спеченного образца при диффузии вдоль ОЛН на ~ 1.75 кЭ (140 кА/м) выше, чем при диффузии в направлении, перпендикулярном ОЛН [66]. Глубина диффузии Dy в направлении, перпендикулярном ОЛН, составляет около 100 мкм, что существенно меньше, чем в направлении, параллельном ОЛН (около 250 мкм) [67]. При диффузии в направлении ОЛН атомы Dy имеют тенденцию диффундировать вдоль границ зерен, что подтверждается более высокой скоростью объемной диффузии через кристалл $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Поскольку зернограничная фаза действует как диффузионный канал для атомов ТРЗЭ, то структура и состав этой фазы существенно влияют на процесс диффузии по границам зерен. Границы зерен состоят из фазы, обогащенной редкоземельными элементами, однако периодически пересекаются тройными стыками зерен, в которых могут присутствовать оксиды РЗЭ. Фаза, обогащенная редкоземельными элементами, обладает высокой смачиваемостью, однако, при отсутствии непрерывных межзеренных границ, процесс диффузии по границам зерен затрудняется. Таким образом, содержание кислорода в спеченных образцах влияет на процесс ДГЗ.

При исследовании образцов, обработанных диффундантом DyN_2 , было выявлено, что при снижении концентрации кислорода в спеченном образце с 3000 до 1500 ppm глубина диффузии Dy увеличивается с 200 до 350 мкм [68]. Снижение концентрации кислорода приводит к уменьшению объема и размера оксидов типа Nd-Dy-O. Образование фазы ГЦК- NdO_y в магните с высоким содержанием кислорода препятствует образованию металлической фазы dHcp-Nd , которая образуется в спеченных образцах с низким содержанием

кислорода [25]. Поэтому для спеченных образцов низкокислородная среда играет важную роль как при спекании, так и при диффузии по границам зерен.

Оксиды, богатые редкоземельными элементами, ухудшают диффузию по границам зерен [69] из-за того, что в оксидах типа Dy-Nd-O, Nd-O или в фазе границы зерна отсутствует стехиометрическое количество атомов редкоземельных элементов. Оксиды соединяются с атомами Dy и препятствуют диффузии по границам зерен. Легирование исходного сплава соединением DyF₃ позволяет модифицировать оксиды во время диффузии по границам зерен с диффундантом DyH₂, что способствует образованию оболочки, обогащенной Dy. Глубина диффузии Dy увеличивается с 250 мкм для нелегированного образца до 600 мкм для образца, легированного соединением DyF₃, что приводит к увеличению коэрцитивной силы. Установлено, что атомы F подавляют образование оксидной фазы редкоземельных элементов и способствуют образованию фазы Nd-O-F. Кроме того, атомы F способствуют образованию чистых и гладких границ интерфейса твердое зерно/фаза границы зерна, что также полезно для диффузии Dy. Коэрцитивная сила спеченного образца возрастает с увеличением содержания соединения DyH_x в композитном диффунданте DyF₃/DyH_x [69]. Различие в диффузионном поведении двух соединений можно объяснить разным влиянием ионов F⁻ и H⁺. Атомы F в DyF₃ увеличивают скорость диффузии Dy в зерна Nd₂Fe₁₄B и уменьшают диффузию вдоль границ зерен. Поэтому использование диффунданта DyH_x больше подходит для создания микроstructures ядро-оболочка в спеченном образце за счет стимулирования диффузии Dy и снижения расхода Dy в процессе диффузии по границам зерен.

1.4 Постановка задачи исследования

Из приведенного выше обзора литературы видно, что с момента открытия ведутся активные работы по исследованию спеченных образцов на основе соединения Nd-Dy-Fe-B. Процесс выплавки методом полосового литья, который позволяет получать материалы для этих образцов, требует детального анализа, так как многие аспекты этого процесса, такие как, например, температура разливки сплава, скорость вращения охлаждающего барабана напрямую влияют на формирование микроstructures исходного сплава, но систематически не исследовались.

Микроstructure исходного сплава оказывает существенное влияние на формирование основных магнитных характеристик спеченных образцов, в частности, коэрцитивную силу и остаточную индукцию спеченных образцов. Увеличение концентрации диспрозия в основной фазе Nd₂Fe₁₄B приводит к повышению значений H_{cJ} спеченных образцов, а легирование Ga и Cu способствует формированию более сложных фаз тройных стыков и межзеренных границ, также

приводящему к увеличению значений коэрцитивной силы. Однако на процесс формирования и изменения фазового состава таких спеченных образцов существенное влияние оказывает и концентрация кислорода, что детально не изучалось.

Процесс диффузии по границам зерен позволяет эффективно модифицировать микроструктуру спеченных образцов. Широкий круг соединений-диффундантов, пригодных для этого метода, позволяет существенно увеличивать значения H_{cJ} спеченных образцов при незначительном снижении остаточной индукции. Поскольку стабильные соединения оксидов и фторидов ТРЗЭ имеют очень высокую температуру плавления, разложение этих соединений с целью отделения атомов ТРЗЭ для последующей диффузии требует достаточно большой энергии активации. В связи с этим в настоящей работе, наряду с металлическим Dy, в качестве источников диффузии было выбрано несколько интерметаллических соединений, богатых диспрозием: Dy_3Co , $DyCu$ и $DyGa$, а также гидрид DyH_x ($x = 2.0 - 2.2$). Легирование сплавов Nd-Fe-B элементами Cu, Ga, Co, которые входят в состав выбранных соединений, также способствуют повышению коррозионной стойкости магнитов, их коэрцитивной силы и температурной стабильности.

Низкая температура Кюри основной фазы $Nd_2Fe_{14}B$ привела к широкому распространению замещения железа в тройной системе Nd-Fe-B на Co. При этом происходит существенное снижение поля анизотропии соединений $Nd_2(Fe_{1-c}Co_c)_{14}B$, что влечет за собой снижение значений H_{cJ} . Такого существенного снижения можно избежать, замещая Nd на элементы $R = Pr, Tb, Dy$ и Ho, тем самым увеличивая поле анизотропии соединения. Однако при этом в соединениях $R-(Fe,Co)-B$ выявлено присутствие большого количества (до 45 %) фаз, обогащенных бором, что приводит к существенному снижению значений B_r и H_{cJ} . Замещение Nd на Pr блокирует образование борсодержащих фаз, способствуя восстановлению гистерезисных характеристик. В связи с этим значительное количество публикаций посвящено соединениям, в которых R представляет преимущественно комбинацию Pr + Dy. Соединениям (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B с высоким содержанием кобальта уделено недостаточно внимания, а представление об их фазовом составе остается дискуссионным вопросом. Настоящая работа расширяет концентрационный интервал по легированию Co до значений $c = 0.36$.

Исходя из приведенного в главе 1 анализа литературных данных, была поставлена цель и сформулированы задачи, приведенные во введении.

2 Методика эксперимента

2.1 Сплавы, полученные методом разлики в изложницу

Сплав № 01, полученный методом разлики в изложницу, химический состав которого представлен в таблице 2, изученный в главе 3, получали методом вакуумной индукционной плавки на печи VMF-1-110 Special.

Таблица 2 – Химический состав сплава № 01

Название сплава	Химический состав (вес. %)		
	Nd	Fe	B
Сплав № 01	32.1	66.8	1.1

Для получения сплава № 01 использовали железо и ферробор с чистотой, указанной в таблице 3.

Таблица 3 – Шихтовые материалы для выплавки литых сплавов

Название материала	Комментарий
Неодим	Примесей – не более 0.3 вес. %
Железо	Примесей – не более 1.0 вес. %
Ферробор	Содержание бора – не менее 17 вес. %

Железо и ферробор помещали в тигель, неодим помещали в дозаторы печи. Железо и ферробор нагревали в вакууме до температуры около 1000 °С. Затем в камеру печи запускали газ Ar и нагревали содержимое тигля до температуры 1550 °С. После этого в тигель добавляли неодим из дозаторов, и нагревали остывший сплав до температуры $T_{\text{разл}} = 1430$ °С, а затем выливали сплав из тигля во вращающуюся водоохлаждаемую медную изложницу.

Сплавы А состава $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{15.1}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{78.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ ($c = 0.2 - 0.35$) и сплавы Б состава $(\text{Nd}_{0.75-h}\text{Ho}_h\text{Dy}_{0.25})_{15.1}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{78.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ ($h = 0.1 - 0.3$) в ат. %, изученные в исследованиях, описанных в разделе 4.4, получали методом индукционной плавки в печи типа ЛЗ-13, работающей на частоте 440 кГц.

Сплав состава $\text{Nd}_{35.0}\text{Fe}_{63.48}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{B}_{1.02}$ (вес. %) для исследований, описанных в разделе 6.2, был изготовлен на ООО «ПОЗ-Прогресс» выплавкой в индукционной печи с последующей разликой в стальную водоохлаждаемую изложницу.

2.2 Сплавы, полученные методом полосового литья

Сплавы JSC-1 и JSC-2, изученные в главе 3, были получены от фирмы SANTOKU Corporation (Япония). Химический состав этих сплавов приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Химический состав сплавов JSC-1 и JSC-2 в вес. %

Название сплава	Nd	Dy	Fe	Co	B	Cu
JSC-1	29.2	-	66.6	-	1.1	-
JSC-2	27.1	5.1	65.2	1.0	1.1	0.2

Сплавы N31 и N32, использованные в работах, описанных главе 5 и разделе 6.1, были получены от фирмы SANTOKU Corporation (Япония). Химический состав этих сплавов приведен в таблице 5.

Таблица 5 – Химический состав сплавов N31 и N32 в вес. %

Название сплава	Nd	Pr	Dy	B	Al	Si	Mn	O	Fe
N31	31.11	0.09	0.01	1.00	0.03	0.04	0.04	0.02	Ост.
N32	32.13	0.13	0.01	0.99	0.04	0.04	0.03	0.02	Ост.

Сплавы (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B, изученные в других разделах настоящей работы, получали методом полосового литья на плавильной печи FMI-I-2R. Схема процесса в соответствии с патентом [70] изображена на рисунке 2.1. Расплав 1 из тигля, находящегося в индукторе, попадает через промежуточный подогреваемый ковш 2 на водоохлаждаемый вращающийся барабан 3. Сплав 4 на барабане застывает и в виде тонких пластинок падает в водоохлаждаемый приемник сплава 5.

Устройство плавильной печи FMI-I-2R представлено на рисунке 2.2.

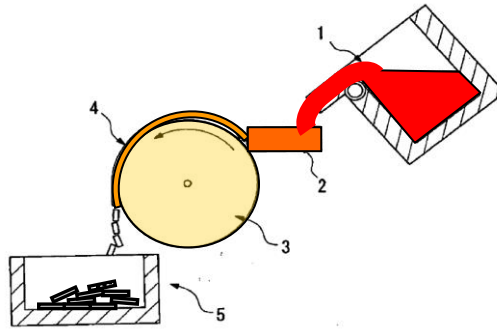


Рисунок 2.1 – Схема процесса выплавки сплава методом полосового литья: 1 – тигель с расплавом, 2 – промежуточный ковш, 3 – водоохлаждаемый медный барабан, 4 – сплав на барабане, 5 – водоохлаждаемый приемник сплава



Рисунок 2.2 – Внешний вид печи FMI-I-2R

Таблица 6 – Шихтовые материалы для выплавки сплавов методом полосового литья

Название материала	Комментарий
Железо	Примесей – не более 0.3 вес. %
Кобальт	Примесей – не более 0.8 вес. %
Ферробор	Содержание бора – не менее 17 вес. %
Неодим	Примесей – не более 0.1 вес. %
Диспрозий	Примесей – не более 0.1 вес. %
Медь	Примесей – не более 0.04 вес. %
Галлий	Примесей – не более 0.0001 вес. %

Перечень исходных компонентов, использованных при выплавке сплава методом полосового литья, представлен в таблице 6. Исходные компоненты Fe, Co, ферробор закладывали в тигель из Al_2O_3 плавильной печи. Исходные компоненты Nd, Dy, Cu и Ga закладывали в два дозатора плавильной печи. После этого печь вакуумировали комбинацией пластинчато-роторного насоса, насоса Рутса и диффузионного насоса до давления $2 \cdot 10^{-5}$ Па. Далее, путем индукционного нагрева, содержимое тигля разогревали до температуры около 1000 °С и в камеру печи напускали газ Ar до давления около 10 Па. Затем содержимое тигля нагревали до температуры 1550 °С и добавляли в образовавшийся в тигле расплав содержимое дозаторов. После достижения в тигле температуры разливки $T_{разл} = 1370 - 1450$ °С проводили разливку содержимого тигля через подогреваемый до температуры 800 °С промежуточный ковш на медный водоохлаждаемый барабан, вращающийся со скоростью $V_6 = 0.8 - 1.2$ м/с. Диаметр медного барабана – 200 мм, ширина закалочной поверхности барабана – 110 мм. Контроль температуры расплава во время процесса плавки проводили с помощью термопары типа, Pt – PtRh, помещенной в защитный кварцевый колпачок. Застывший на барабане сплав в форме пластинок падал в водоохлаждаемый вращающийся приемник сплава, где остывал до комнатной температуры. Полученный после выплавки по методу литья полосы сплав изображен на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Пластины сплава, полученного методом полосового литья, в приемнике сплава после разливки на барабан

Химические составы сплавов, полученные по методу полосового литья и исследованные в главе 3, приведены в таблице 7 вместе с соответствующими значениями параметров выплавки

$T_{\text{разл}}$ и V_6 . А-сплавы – сплавы на основе соединения типа Nd-Fe-B, Б-сплавы – сплавы на основе соединения типа (Nd,Dy)-Fe-B.

Химические составы сплавов, выплавленных методом полосового литья и исследованных в разделе 4.1, приведены в таблице 8 в вес. %.

В разделе 4.3 использовались сплавы следующего состава, выплавленные по методу литья полосы: $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{6.1}$ вес. %, где содержание кобальта $c = 0; 0.10; 0.15$ и 0.20 .

Таблица 7 – Химический состав сплавов, выплавленных методом полосового литья и исследуемых в главе 3

Сплав	$T_{\text{разл}}$, °C	V_6 , м/с	Химический состав, вес. %						
			Nd	Dy	Fe	B	Al	Co	Cu
А - сплавы Nd-Fe-B									
JSC-1	-	-	29.2	-	69.70	1.10	-	-	-
USC-3.0	1430	1.0	30.6	-	66.60	1.10	0.3	1.0	0.2
USC-3.1	1370	0.8	30.2	-	67.50	0.80	0.2	1.1	0.2
USC-3.2	1400	0.8	29.8	-	67.60	1.10	0.3	1.0	0.3
USC-3.3	1430	0.8	30.0	-	67.60	1.00	0.2	1.0	0.2
USC-3.4	1370	1.0	30.2	-	67.30	1.20	0.1	1.0	0.2
USC-3.5	1400	1.0	30.1	-	67.50	1,10	0.1	1.0	0.2
USC-3.6	1430	1.0	29.9	-	67.70	1.10	0.1	1.0	0.2
USC-3.7	1370	1.2	30.0	-	67.75	0.75	0.2	1.1	0.2
USC-3.8	1400	1.2	30.0	-	67.75	0.75	0.2	1.1	0.2
USC-3.9	1430	1.2	30.1	-	67.50	1.00	0.2	1.0	0.2
Б - сплавы (Nd,Dy)-Fe-B									
JSC-2	-	-	27.1	5.1	65.20	1.10	0.2	1.0	0.2
USC-3.0L	1430	1.0	28.3	1.7	67.50	1.00	0.2	1.1	0.2
USC-3.1L	1430	1.0	25.0	5.0	67.60	1.00	0.2	1.0	0.2
USC-3.2L	1430	1.0	24.7	5.1	67.80	1.00	0.2	1.0	0.2
USC-3.3L	1458	0.8	24.7	5.5	67.30	1.00	0.2	1.1	0.2

Таблица 8 – Химический состав и технологические параметры выплавки сплавов по методу полосового литья, исследуемых в разделе 4.1

Содержание элементов, вес. %								
№	Nd	Dy	Fe	Co	Cu	Ga	B	O
Сплавы для высокоэнергетических спеченных образцов								
1	29.1	-	68.59	1.00	0.10	0.10	1.10	0.010
2	29.3	-	68.57	1.00	0.11	0.10	0.90	0.019
3	29.4	-	67.58	1.00	0.10	0.10	0.90	0.016
4	29.7	-	68.00	1.00	0.19	0.19	0.90	0.019
5	29.7	0.1	68.04	1.00	0.10	0.10	1.00	*
6	29.0	0.5	68.37	1.00	0.11	0.10	0.90	0.020
7	29.1	0.5	68.31	0.95	0.11	0.10	0.90	0.029
8	29.5	0.6	67.82	1.00	0.11	0.10	0.90	0.021
9	29.0	1.0	67.56	1.20	0.17	0.09	0.95	0.032
10	29.1	1.0	67.67	1.00	0.10	0.10	1.00	0.033
11	29.9	1.0	66.97	1.00	0.12	0.10	0.90	0.014
Сплавы для высококоэрцитивных спеченных образцов								
12	29.2	1.0	67.66	1,00	0.10	0.10	0.90	*
13	26.0	4.2	67.60	1,00	0.10	0.10	1.00	*
14	25.1	5.9	66.80	1,00	0.10	0.10	0.90	*
15	22.7	8.4	66.70	1,00	0.10	0.10	0.90	*
16	20.7	10.3	66.80	1,00	0.10	0.10	0.90	*

*Содержание кислорода в сплавах № 5 и 12 – 16 не определялось

2.3 Сплавы для изготовления диффундантов для проведения диффузионного отжига

Для выплавки эквивалентных сплавов **DyGa** и **DyCu** из главы 5 использовали Dy, Ga и Cu с чистотой, указанной в таблице 6. При расчете шихты количество Dy превышало расчетное значение на 3 вес. %, чтобы скомпенсировать потери Dy на реакцию с тиглем.

Выплавку сплавов DyGa и DyCu проводили в тиглях из Al_2O_3 в высокочастотной индукционной печи типа ЛЗ-13, работающей на частоте 440 кГц. Воздух из рабочей камеры откачивали с помощью диффузионного насоса, процесс выплавки сплава начинался в вакууме. По мере разогрева шихты вакуум снижался, начиналась ионизация газов. В этот момент останавливали откачку и в рабочий объем запускали газ Ar. Общий процесс выплавки каждого сплава занимал около 30 минут. Соотношение между током анода и током сетки было 0,7 А : 0.15 А. Максимальное рабочее напряжение в первичной обмотке трансформатора в момент расплава составляло 150 В.

После остывания сплавы извлекали из индукционной печи, поверхности слитков зачищали от продуктов реакции с тиглем на наждачном круге. Итоговая масса сплава DyGa составила 36.7 г, а сплава DyCu – 40.2 г.

Для выплавки сплава Du_3Co из раздела 4.2 использовали Du и Co марок, указанных в таблице 6. При расчете шихты количество Du превышало расчетное значение на 1 вес. %, чтобы скомпенсировать потери Du на реакцию с тиглем. Сплав Du_3Co был выплавлен в вакуумной индукционной печи VIM 05. Кобальт помещали в тигель, а Du – в дозатор. Печь вакуумировали до давления 5 Па с помощью пластинчато-роторного насоса и насоса Рутса. После этого нагревали содержимое тигля до температуры около 1000 °С и запускали в камеру газ Ar до давления около $6 \cdot 10^2$ Па. Затем содержимое тигля нагревали до температуры около 1500 °С и добавляли в образовавшийся в расплав содержимое дозатора. После достижения температуры 1420 °С в тигле проводили разливку содержимого тигля в медную водоохлаждаемую изложницу. Полученный сплав остужали до комнатной температуры и извлекали из печи. Масса сплава составила 3758 г.

Гидрид DuH_x был приготовлен путем обработки металлического Du марки, указанной в таблице 6, в атмосфере водорода на установке гидрирования. Куски слитка диспрозия массой около 5 г предварительно подвергали активации в вакууме, нагревая до температуры около 150 °С, после чего охлаждали до комнатной температуры. Затем сплав вновь нагревали до температуры 620 – 640 °С под избыточным давлением водорода порядка 1,5 атм. При температуре 460 °С и давлении свыше 1,2 атм начиналось интенсивное поглощение водорода. Время гидрирования составляло около 40 мин. Концентрацию водорода в полученном гидриде DuH_x определяли путем изменения веса материала после процесса гидрирования. Значения x изменялись от 2.16 до 2.19.

2.3.1 Проведение диффузионного отжига на спеченных образцах

В разделе 4.2 для проведения диффузионного отжига на спеченных образцах в качестве диффунданта использовали Du марки, указанной в таблице 6. При помощи напильника из металлического Du получали порошок путем просеивания через сито с ячейкой 500 мкм. Сплавы Du_3Co и DuH_x для использования в качестве диффундантов измельчали путем растирания в яшмовой ступке с последующим просеиванием порошков через сито с размером ячейки 40 мкм. Сплавы $DuCu$ и $DuGa$ измельчали в вибрационной мельнице в среде толуола в течение 20 и 180 минут с последующей сушкой на воздухе.

Из цилиндрических заготовок спеченных образцов (получение которых описано в разделе 2.3.4) электроискровым методом на станке модели 4531, использующего керосин в качестве рабочей жидкости, были вырезаны образцы либо в форме тонких пластинок размером $4 \times 4 \times 1$ мм (ось текстуры лежала в плоскости пластинки), либо в форме цилиндров диаметром 9 – 20 мм и высотой 3 – 6 мм (ось текстуры лежала вдоль оси цилиндра).

Для запрессовывания спеченных образцов в порошки диффундантов использовали латунную матрицу с диаметром пуансонов 10 мм. Пластинки спеченных образцов, помещенные в матрицу, засыпали порошками диффундантов и запрессовывали на универсальной машине УМЭ-10ТМ. Удельное давление прессования изменялось в диапазоне от 1.2 т/см² до 2.55 т/см².

Диффузионный отжиг запрессованных в порошок пластинок проводили в вакууме в электропечи СУОЛ 0,4.4/12 – М12, при температурах 600 – 850 °С, в течение 0.5 – 10 часов. После диффузионного отжига оболочку из диффунданта удаляли. Если происходило спекание диффунданта со спеченным образцом, то удаление оболочки проводили шлифовкой или электроискровой резкой (пример такого образца показан на рисунке 2.4). Для повышения коэрцитивной силы образцов проводили дополнительную низкотемпературную обработку при температуре 550 °С в течение 30 минут.



Рисунок 2.4 – Образец, спекшийся с порошком Dy₃Co

2.3.2 Изготовление спеченных образцов традиционным методом порошковой металлургии

Спеченные образцы, описанные в разделах 4.4.1 и 6.1 изготавливали традиционным методом порошковой металлургии. После водородного охрупчивания сплавы подвергали измельчению в вибрационной мельнице до порошков со средним размером частиц $D_{\text{ср}} = 3.0 - 5.0$ мкм. Порошки прессовали в гладкостенных матрицах в прессе, в котором усилие прессования сонаправлено с направлением прилагаемого магнитного поля величиной 11 кЭ. Прессовки спекали в вакууме при температурах 1120 – 1140 °С в течение 1 ч, после чего остужали до комнатной температуры в среде аргона. После этого спеченные образцы подвергали двухступенчатой температурной обработке при температурах $T_1 = 900$ °С, $T_2 = 550 - 650$ °С.

2.3.3 Изготовление спеченных образцов без прессования

Спеченные образцы, описанные в разделе 6.1, изготавливали из сплава N32. Сплав N32, изготовленный методом полосового литья (состав приведен в таблице 5), подвергали водородному охрупчиванию на специально созданной установке, после этого проводили вибрационное измельчение в среде толуола в течение 60 – 140 мин. Средний размер частиц порошка, определенный по методу Фишера, составлял 2.0 – 3.9 мкм. Далее порошок сушили на воздухе. Порошками заполняли графитовые или молибденовые контейнеры цилиндрической формы с различной насыпной плотностью ρ_n . Насыпная плотность порошка в полости контейнера составляла от 2.0 до 3.5 г/см³. Ориентирование порошков проводили в импульсном магнитном поле напряженностью от 46 до 70 кЭ, прикладывая импульсы в направлении, параллельном оси цилиндра. После этого контейнеры с текстурованными порошками помещали в лабораторную печь для спекания. Спекание проводили в вакууме при температуре 1090 °С в течение 1 часа. После спекания все образцы были подвергнуты двухступенчатой температурной обработке при 900 °С, 0.5 ч и 550 – 575 °С, 0.5 ч, после чего их остужали до комнатной температуры в среде аргона.

Аналогично изготавливали спеченные образцы, исследованные в разделе 4.4.

2.3.4 Изготовление спеченных образцов по низкокислородной технологии

В главе 5 для изготовления пластинок магнитов использовали спеченные образцы из сплава N32, а в разделе 5.2 – цилиндрические заготовки магнитов из сплава N31 (состав приведен в таблице 5). Сплав был подвергнут водородному охрупчиванию, предварительному

измельчению гидрида в ступе на воздухе, просеиванию измельченного гидрида через сито с ячейкой 0.315 мм, струйному измельчению в мельнице ALPINE AFG 100 до порошка с $D_{\text{ср}} = 3.1$ мкм в атмосфере азота. Тонкий порошок был помещен в герметичный перчаточный бокс с содержанием кислорода не более 4 %, где порошком заполняли эластичные матрицы с внутренней цилиндрической полостью диаметром 20 мм и высотой 17 мм. Насыпная плотность порошка составляла 2.0 г/см³. После заполнения матрицы с порошком извлекали из бокса, помещали в полиэтиленовые пакеты, каждый образец герметизировали с помощью упаковочной машины BOSS NE42 и текстуровали в импульсном магнитном поле напряженностью 40 кЭ семью противонаправленными импульсами. Далее образцы прессовали в установке гидростатического прессования KIP 110 при давлении 1700 кН. Текстурованные пресс-заготовки извлекали из эластичных матриц в герметичном перчаточном боксе с содержанием кислорода не более 4 %, помещали в стальной контейнер. Пресс-заготовки спекали в печи СНВЭ 16/16 при температуре 1050 °С в течение 1 ч, после чего остужали до комнатной температуры в среде аргона. Плотность спеченных образцов составляла 7.57 г/см³. После спекания проводили двухступенчатую низкотемпературную обработку при температурах 900 °С 20 минут и затем 550 °С 20 минут, затем остужали до комнатной температуры в среде аргона.

В разделах 4.1, 4.2 и 4.3 спеченные образцы изготавливали по низкокислородной технологии, включающей в себя следующие этапы: гидрирование, смешение сплавов с лубрикантом, струйное измельчение, смешение порошков с лубрикантом, текстурование и прессование порошков в защищенной атмосфере, спекание пресс-заготовок и термообработка спеченных образцов.

Водородное охрупчивание сплавов

Водородное охрупчивание сплавов, изготовленных методом литья полосы, проводили в печи LLF-5Н. Сплав размещали в 5 стальных контейнерах, образующих единую стопку, вакуумировали печь до давления 1 Па с помощью пластинчато-роторного насоса и насоса Рутса, проводили предварительный подогрев сплава до температуры 100 °С в вакууме, затем создавали в печи давление водорода $1 \cdot 10^4$ Па. Сплав поглощал водород, поэтому каждые 10 минут в камеру печи дополнительно запускали водород до давления $1 \cdot 10^4$ Па. После того, как сплав переставал поглощать водород, его нагревали в вакууме до температуры 580 °С и делали выдержку в течение 1 часа. После выдержки сплав остужали до комнатной температуры в среде аргона, после чего извлекали из печи.

Смешение сплавов с лубрикантом

Сплав после водородного охрупчивания помещали в герметичный контейнер и устанавливали на смеситель типа «пьяная бочка», добавляли в сплав стеарат цинка в количестве 0,02 вес. % от массы сплава после водородного охрупчивания, вакуумировали контейнер с порошком с помощью пластинчато-роторного насоса, затем заполняли контейнер азотом до атмосферного давления. Смеситель приводился в движение и вращался в течение 15 минут.

Струйное измельчение сплавов

Принципиальная схема струйного измельчения приведена на рисунке 2.5. Контейнер с порошком после водородного охрупчивания и смешения с лубрикантом устанавливали на струйную мельницу ALPINE 100 AFG. Порошок из контейнера постепенно поступал в измельчающую камеру, куда непрерывно подавались три струи газообразного азота под давлением в 7 атм, при этом происходило измельчение порошка. Средний размер частиц порошка регулировали путем изменения скорости вращения классификатора от 8000 до 13000 оборотов в мин. Измельченный сплав поступал в герметичный приемный контейнер, заполненный азотом.

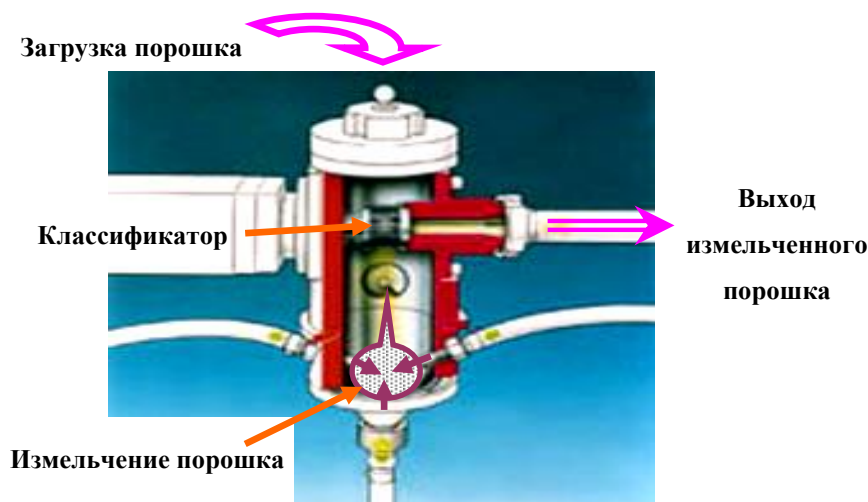


Рисунок 2.5 – Принципиальная схема струйного измельчения

Смешение порошков с лубрикантом

После завершения операции струйного измельчения в приемный контейнер добавляли метиловый эфир капроновой кислоты в количестве от 0.1 до 0.4 вес. % от массы измельченного порошка, после чего ставили контейнер на смеситель, смеситель приводился в движение и вращался в течение 1 часа.

Текстурирование и прессование порошков в защитной атмосфере

Контейнер с порошком после смешения прикрепляли к герметичному боксу, заполненному азотом. Этот бокс соединен с прессом NDS, совмещенным с электромагнитом, усилие прессования в прессе направлено перпендикулярно направлению текстурующего магнитного поля. При этом содержание кислорода в герметичном боксе не превышало 10 ppm. Порошок из контейнера поступал в пресс, где его развешивали на весах, после чего прессовали в постоянном магнитном поле величиной 1.6 Тл. Насыпная плотность порошка составляла около 2 г/см^3 . Пресс-заготовки помещали в молибденовые контейнеры для спекания, а контейнеры для спекания помещали в герметичный транспортировочный бокс.

Спекание пресс-заготовок

Транспортировочный бокс с контейнерами помещали в приемный бокс печи спекания LLF-5S, в котором содержание кислорода составляло не более 0.1 %. Контейнеры с деталями извлекали из транспортировочного бокса и загружали в камеру печи. После вакуумирования камеры печи до давления $9 \cdot 10^{-3}$ Па детали нагревали до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа для удаления лубрикантов из прессовок. Затем заготовки нагревали до температуры $850 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 1 ч для прохождения дегазации деталей, сопровождающейся повышением давления в камере печи вплоть до $5 \cdot 10^1$ Па. После достижения значений давления в камере печи $1 \cdot 10^1$ Па продолжали нагрев заготовок до температуры спекания $1040 - 1070 \text{ }^\circ\text{C}$. После выдержки в течение 2 ч 40 мин на температуре спекания давление в камере печи достигало значений $2 \cdot 10^{-3}$ Па. После выдержки детали остужали до комнатной температуры в аргоне, а затем извлекали из печи.

Термообработка спеченных образцов

Двухступенчатую термообработку образцов проводили в печи СНВЭ 16/16 при температурах $T_1 = 880 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч и $T_2 = 510 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч, после каждой выдержки остужали печь до комнатной температуры в аргоне.

2.4 Методы исследования

2.4.1 Рентгеноструктурный анализ

Определение фазового состава и кристаллической структуры сплавов и спеченных образцов проводили методом рентгеноструктурного анализа с использованием рентгеновских дифрактометров высокого разрешения Empyrean (PANalytical) в $\text{Cu K}\alpha$ излучении с шагом сканирования 0.001° в интервале углов $2\theta = 3 - 100^\circ$ (мощность 3 кВт, напряжение на трубке 50 кВ, ток трубки – 60 мА, радиус гониометра 285 мм, детектор сцинтилляционный или полупроводниковый «D/teX») (разделы 4.1, 4.4), ДРОН-6М в $\text{Cr K}\alpha$ -излучении (раздел 4.3).

Для рентгеновских исследований использовались два типа образцов. Первый тип образцов – порошковые образцы – получали измельчением в ступе исходных сплавов и спеченных образцов с последующим просеиванием через сито с размером ячеек 40 мкм. Второй тип образцов – шлифы спеченных образцов, плоскости которых ориентированы в направлении оси текстуры. Рентгеновский фазовый анализ и расчет размеров областей когерентного рассеяния выполнен в программе HighScore Plus [71] и PowderCell [72].

2.4.2 Исследования микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии

Сплавы, выплавленные по методу полосового литья, и спеченные образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии. Для этого подготавливали шлифы с использованием наждачных бумаг с различной зернистостью, а также алмазных паст. Перед полировкой образцы заливались в эпоксидную смолу. Для выявления зерен в спеченных образцах осуществляли травление полированных образцов в течение 2 – 10 секунд с использованием реактива «Московский» (5 г FeCl_3 + 15 мл HCl + 47.3 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). После полировки или травления на образцы наносили тонкий слой углерода с помощью напылительной установки Quorum 150R, затем образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии с применением электронных микроскопов QUANTA-200 и TESCAN VEGA 2LMN с микроанализаторами.

2.4.3 Определение массовой доли элементов в сплавах и спеченных образцах

Для определения химического состава сплавов и измерения массовой доли неодима, диспрозия, празеодима, железа, бора, кобальта, меди, гольмия, алюминия, галлия применяли метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на эмиссионном спектрометре. Метод основан на измерении интенсивности излучения света, испускаемого на определенных длинах волн атомами, возбужденными индуктивно-связанной аргоновой плазмой. Концентрация элементов (количественная информация) в сплавах связана с количеством электромагнитного излучения, которое испускается, а качественная информация (какие именно элементы присутствуют в сплаве) связана с длиной волны испускаемого излучения.

При определении массовой доли элементов использовали эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой с возбуждением спектра пробы в аргоновой плазме, возбуждаемой с помощью высокочастотного разряда «Optima 2000 DV». Спектрометр

обеспечивает выполнение измерений в диапазоне длин волн от 160 нм до 900 нм со спектральным разрешением не хуже 0.007 нм.

Для определения содержания кислорода в сплавах и спеченных образцах использовали анализатор LECO ONH-836 с погрешностью измерений ± 0.3 %.

2.4.4 Определение гистерезисных характеристик спеченных образцов при комнатной и повышенных температурах

Контроль гистерезисных характеристик, спеченных образцов проводили в замкнутой магнитной цепи на установке Permagraph_L. Паспортные характеристики установки приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Паспортные характеристики установки Permagraph

Наименование метрологической характеристики установки Permagraph_L	Паспортное значение метрологической характеристики
Максимальная напряженность магнитного поля для зазора 10 мм, кА/м (кЭ), не менее: - для стандартных полюсов диаметром 92 мм - для концентрирующих полюсов диаметром 65 мм	1700 (21) 2500 (31)
Относительная погрешность измерений напряженности постоянного магнитного поля, в пределах, %	± 3.0
Диапазон измерения магнитного потока, мВб	0.1 – 2560.0
Относительная погрешность измерений магнитного потока, в пределах, %	± 0.5
Случайная составляющая относительной погрешности измерения, в пределах: - H_{CB} и B_r образца Nd-Fe-B, % - $(BH)_{max}$ образца Nd-Fe-B, %	± 1.5 ± 2.0

Образцы для измерения гистерезисных характеристик имели форму прямых цилиндров или прямоугольных параллелепипедов. Диаметр цилиндров – от 6 до 40 мм. Стороны параллелепипедов в плоскостях, примыкающих к полюсным наконечникам электромагнита – от 5 до 28 мм. Высота измеряемых образцов – от 4 до 10 мм.

После определения площади поверхности, прилегающей при измерениях к плоскости полюсного наконечника электромагнита, образец намагничивали вдоль направления магнитной текстуры в импульсном соленоиде магнитным полем напряженностью 4500 кА/м (57 кЭ).

В электромагнит устанавливали полюсные наконечники диаметром 65 мм для измерений при комнатной температуре, либо подогреваемые полюсные наконечники диаметром 92 мм для измерений при повышенных (до 200 °С) температурах.

Исследуемый образец помещали на нижний полюсной наконечник электромагнита, затем поверх образца устанавливали измерительную катушку нужного диаметра (в зависимости от геометрических размеров образца). Для измерений при комнатной температуре использовали обычные измерительные катушки высотой 2 мм, а для измерений при повышенных температурах (до 200 °С) использовали специальные температурные катушки высотой 4 мм.

После установки образца и измерительной катушки в межполюсной зазор электромагнита полюса электромагнита смыкали и производили калибровку дрейфа. Затем образец дополнительно намагничивали в магнитном поле величиной 10 – 15 кЭ в первом квадранте петли гистерезиса. Затем снимали кривую размагничивания образца в первом и втором квадрантах. Из полученных данных определяли значения B_r , значения коэрцитивной силы по индукции $H_{св}$, $H_{сJ}$, а также $(BH)_{max}$. Зная эти характеристики, измеренные при комнатной и повышенной температурах на одном и том же образце, по формулам (2.1) и (2.2) рассчитывали температурные коэффициенты остаточной индукции и коэрцитивной силы.

$$\alpha = \frac{B_r(T) - B_r(23)}{B_r(23) \cdot (T - 23)} \cdot 100 \% , \quad (2.1)$$

$$\beta = \frac{H_{сJ}(T) - H_{сJ}(23)}{H_{сJ}(23) \cdot (T - 23)} \cdot 100 \% , \quad (2.2)$$

где α – температурный коэффициент остаточной индукции;

$B_r(T)$ – остаточная индукция при повышенной температуре T ;

$B_r(23)$ – остаточная индукция при комнатной температуре 23 °С;

T – значение повышенной температуры;

β – температурный коэффициент коэрцитивной силы (по намагниченности);

$H_{сJ}(T)$ – коэрцитивная сила (по намагниченности) при повышенной температуре;

$H_{сJ}(23)$ – коэрцитивная сила (по намагниченности) при комнатной температуре.

2.4.5 Определение температурных зависимостей магнитной восприимчивости $\chi(T)$

Измерение зависимости восприимчивости от температуры проводилось на индукционном магнитометре [73]. Исследуемый образец помещали в переменное магнитное поле, создаваемое первичной катушкой и изменяющееся по закону

$$H_{AC}(t) = H_{AC} \cdot \sin(\omega t) = H_{AC} \cdot \text{Im}(e^{i\omega t}), \quad (2.3)$$

где $H_{AC} = 10 - 100$ А/м, $\omega = 2\pi\nu$, $\nu = 1 - 104$ Гц. Переменное магнитное поле наводит электродвижущую силу во вторичных катушках $S1$ и $S2$, которые окружают исследуемый образец. Для подавления шумов – магнитного поля Земли, электронного оборудования, поля внешнего постоянного магнита и т. д. – катушка $S1$ включена навстречу идентичной катушке $S2$.

Напряжение U , возникающее на вторичных катушках, подается в блок сравнения, в котором определяется величина напряжения U и разность фаз между напряжениями в первичной и вторичной катушке. Напряжение, наводимое во вторичных катушках, равно

$$U(t) = -d\Phi/dt, \quad (2.4)$$

где Φ – магнитный поток, пронизывающий катушки, и зависящий от конструкции катушек, магнитного момента образца $M_v(t)$, магнитного поля H_{AC} , создаваемого первичной катушкой и магнитного поля Земли. При наложении поля магнитный момент возрастает не мгновенно, а с некоторой задержкой, зависящей от типа магнитного упорядочения исследуемого материала.

В ферромагнетиках увеличение магнитного момента под действием поля сопровождается движением доменных стенок. Время, необходимое для этого, составляет $\sim(10^{-2}-10^{-3})$ с. Если магнитное поле изменяется с частотой $\omega = 100 - 1000$ Гц и более, то магнитный момент M следует за полем H с некоторым отставанием. Чем больше частота ω , тем сильнее будет отставать магнитный момент от поля. Для количественного описания зависимость $M(t)$ представляют в виде разложения в ряд Фурье по гармоникам частоты магнитного поля ω :

$$M(t) = H_{AC} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \text{Im}(\chi_n e^{i\omega t}) = H_{AC} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [\chi'_n \sin(n\omega t) + \chi''_n \cos(n\omega t)], \quad (2.5)$$

$$\chi'_n = \frac{1}{\pi H_{AC}} \int_0^{2\pi} M_v(t) \sin(n\omega t) d(\omega t). \quad (2.6)$$

Мы ограничиваемся рассмотрением только членов первого порядка ($n = 1$). В этом случае динамическая восприимчивость записывается в виде:

$$\chi_{AC} = \chi', \quad (2.7)$$

где χ' (действительная часть χ_{AC}) соответствует дисперсной части магнитной восприимчивости и зависит от температуры, частоты ω , амплитуды H_{AC} и величины приложенного постоянного магнитного поля.

2.4.6 Исследование температурных зависимостей намагниченности на вибрационном магнитометре

Температурную зависимость удельной намагниченности $\sigma(T)$ сплавов измеряли с помощью вибрационного магнитометра Lake Shore 7407 в интервале температур от 20 до 800 °С. Максимальная напряженность магнитного поля вибрационного магнитометра при комнатной температуре составляла 25 кЭ, чувствительность при комнатной температуре – $1 \cdot 10^{-7}$ эрг/Гс [74].

2.4.7 Определение среднего размера частиц по методу Фишера

Сабсивер Фишера работает на принципе проницаемости воздуха через уплотненный порошок, находящийся на пути воздушного потока. Поток воздуха легче проходит через слой крупнозернистого порошка, чем через слой мелкого порошка, который имеет одинаковую форму, видимый объем и процентное содержание пор, но из-за различий в общей зернистости материала (различия в среднем диаметре пор и общей поверхности между порами) получают различные измерения средних размеров частиц.

На весах отвешивали массу измеряемого порошка в граммах, численно равную плотности сплава в г/см³, из которого был сделан измеряемый порошок. Затем этот порошок помещали в металлическую трубку, при этом с обеих сторон трубку закрывали пробками, проводящими воздух. Затем порошок в трубке уплотняли с помощью плунжера и динамометрического ключа. После этого трубка с уплотненным порошком устанавливалась в измерительную часть установки. Воздушный насос создавал постоянный напор воздуха. Под этим напором воздух подавался к трубке с уплотненным порошком. Расход воздуха через этот уплотненный порошок измерялся с помощью калиброванного манометра, в котором уровень жидкости указывал непосредственно на расчетной диаграмме значение среднего размера частиц порошка.

Математические формулы, используемые для калибровки установки, были получены E.L. Gooden и C. M. Smith [75].

3 Микроструктура и свойства сплавов Nd-Fe-B, полученных методом полосового литья, и изготовленных из них спеченных образцов

Микроструктура исходного сплава оказывает существенное влияние на формирование основных магнитных характеристик спеченных образцов, в частности, на коэрцитивную силу и остаточную индукцию. На микроструктуру сплавов, выплавленных по методу полосового литья, существенное влияние оказывают такие параметры выплавки, как температура расплава T_p перед разливкой и скорость вращения поверхности барабана V_6 . В главе 3 исследовано влияния этих параметров на микроструктуру сплавов Nd-Fe-B и (Nd,Dy)-Fe-B, а также на магнитные свойства изготавливаемых из этих сплавов спеченных образцов.

3.1 Внешний вид и удельная намагниченность сплавов

Внешний вид сплавов, полученных методом полосового литья, представлен на рисунке 3.1. Пластинки имели толщину 0.2 – 0.4 мм и ширину 20 – 45 мм. Рентгеноструктурный анализ показал, что в сплавах, полученных методом полосового литья, отсутствуют первичные кристаллы α -Fe, что согласуется с ранее опубликованными данными [76].

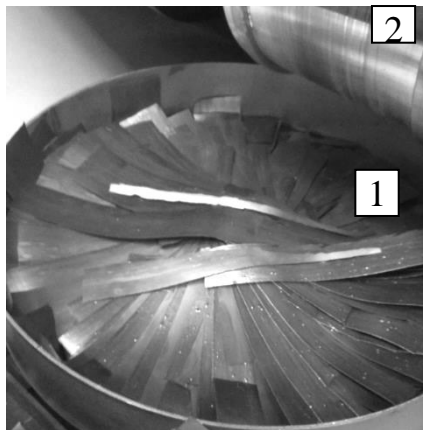


Рисунок 3.1 – Пластинки сплава, полученные методом полосового литья, в приемном лотке печи (1) после разливки на барабан (2)

Данные по содержанию α -Fe в литых сплавах и сплавах, изготовленных методом полосового литья, получали из термомагнитного анализа. На рисунке 3.2 представлены зависимости удельной намагниченности от температуры $\sigma(T)$, измеренные во внешнем магнитном поле напряженностью 9 кЭ для сплавов группы А близкого состава, которые были получены отливкой в изложницу и закалкой на вращающийся барабан. Кривые $\sigma(T)$ соответствуют материалу с двумя ферромагнитными фазами.

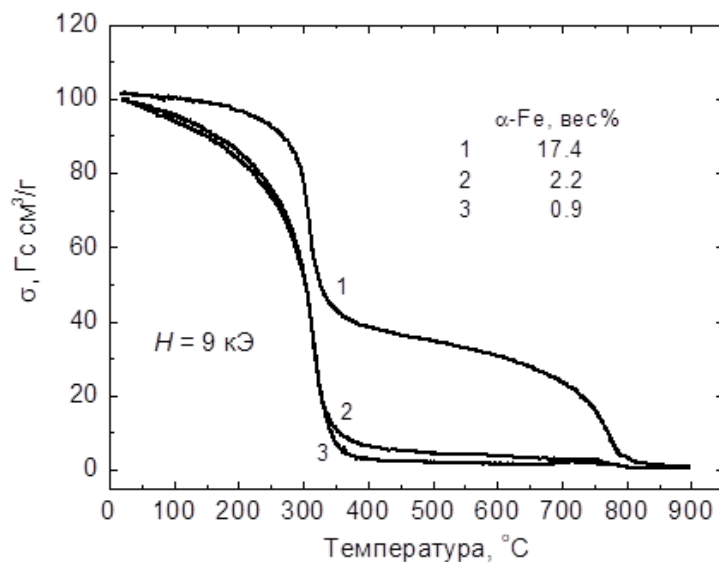


Рисунок 3.2 – Зависимости удельной намагниченности образцов сплавов от температуры $\sigma(T)$ во внешнем магнитном поле 9 кЭ: сплав № 01 в состоянии после разливки (1) и гомогенизированном состоянии (2); 3 – сплав USC-3.6

Основной вклад в намагниченность сплава дает фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с температурой Кюри около 310 °С. Меньший вклад вносит $\alpha\text{-Fe}$ с $T_C = 770$ °С. Содержание фазы $\alpha\text{-Fe}$ в слитке, отлитом в изложницу, оценено в 17.4 вес. % с помощью рентгеноструктурного анализа. После гомогенизации этого сплава при 1050 °С, 5 ч содержание $\alpha\text{-Fe}$ уменьшается до 2.2 вес. %. Количество $\alpha\text{-Fe}$ в пластинках сплава, полученного методом литья полосы, непосредственно после разливки на барабан не превышает 1 вес. %.

3.2 Микроструктура сплавов

На рисунке 3.3 сравнивается микроструктура сплавов, отлитых в изложницу (а, б), и закаленных на вращающийся барабан (в,г). На шлифе сплава, полученного отливкой в изложницу (а), видны дендриты $\alpha\text{-Fe}$, а также светлые области неоднородно распределенной фазы, обогащенной неодимом. После гомогенизации (б) этого сплава количество дендритов $\alpha\text{-Fe}$ снижается, но они все равно присутствуют. Микроструктура сплавов, изготовленных методом литья полосы, (в) более дисперсная. Размер зерен хорошо наблюдается на изломе (г) в сечении, перпендикулярном плоскости пластинки. Зерна фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ вытянуты в направлении теплоотвода и образуют веерообразную структуру. Размер зерен в длину составляет около 50 мкм, а в направлении короткой оси изменяется от 5 до 15 мкм.

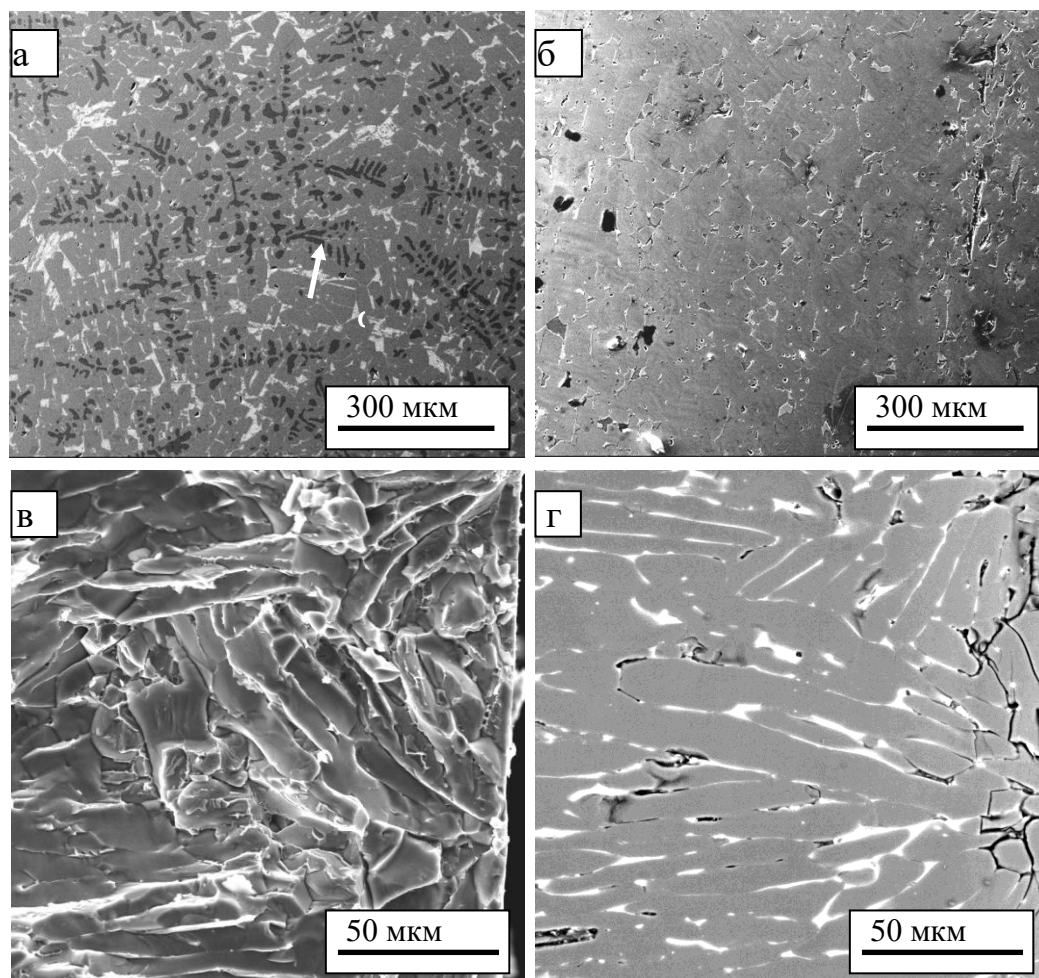


Рисунок 3.3 – Сравнение микроструктуры сплава № 01 в состоянии после разливки (а) и гомогенизированном состоянии (б) и сплава USC-3.0, полученного методом полосового литья: (в) – излом, (г) – шлиф. Контактная поверхность пластинок с правой стороны микрофотографий (в) и (г)

Травленный шлиф в перпендикулярном сечении пластинки (рисунок 3.3 г) показывает, что дендритные зерна $Nd_2Fe_{14}B$ пронизаны ламелями парамагнитной фазы, обогащенной Nd, расстояние между которыми составляет 3 – 10 мкм. Такая микроструктура сплавов, полученных методом полосового литья, выгодно отличается от микроструктуры сплава в состоянии после разливки в изложницу и сплава в гомогенизированном состоянии меньшим размером зерен основной фазы, дисперсным и гомогенным распределением фазы, обогащенной редкоземельными элементами, и полным отсутствием первичных кристаллов α -Fe.

Сопоставление микроструктуры сплавов, приобретенных у фирмы SANTOKU Co., и полученных нами в первых экспериментах показало, что наши сплавы имели более крупные зерна. Поэтому была проведена оптимизация процесса разливки сплавов. Оптимизировали температуру расплава T_p перед разливкой в интервале от 1370 до 1430 °С и скорость вращения

поверхности барабана V_6 от 0.8 до 1.2 м/с. Для сплавов, полученных при различных скоростях вращения барабана, наблюдается общая тенденция – с увеличением температуры расплава уменьшается толщина пластинок примерно от 0.45 до 0.3 мм. Для примера на рисунке 3.4 приведены снимки изломов пластинок сплавов, полученных при $V_6 = 1.2$ м/с и $T_p = 1370, 1400$ и 1430 °С.

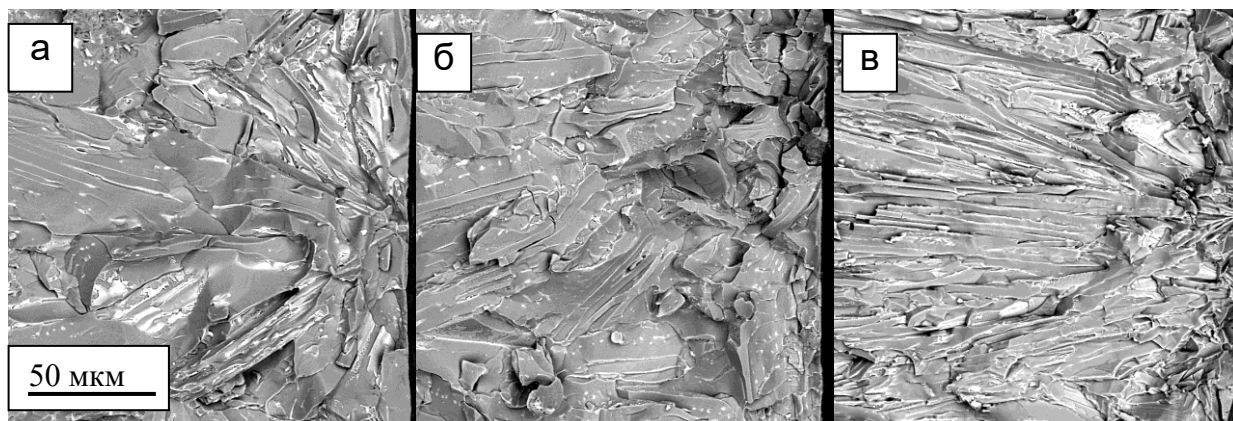


Рисунок 3.4 – Микроструктура сколов (BSE режим) сплавов Nd-Fe-B, изготовленных методом полосового литья, закаленных при скорости вращения закалочной поверхности барабана 1.2 м/с и $T_{\text{разл}} = 1370$ °С (а), 1400 °С (б) и 1430 °С (в).

Наблюдения выполнены в режиме обратно отраженных электронов (BSE режим). Излом пластинок происходит по ламелям фазы, обогащенной неодимом, которая локализуется как по границам зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, так и внутри них. Следы таких ламелей в виде светлых штриховых полосок этой фазы просматриваются на поверхности зерен-дендритов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Практически во всех исследованных пластинках вблизи контактной поверхности (контактная поверхность пластин с правой стороны микроснимков) наблюдается слой толщиной около 50 мкм с очень дисперсной микроструктурой. Он появляется из-за переохлаждения расплава и возникновения множества центров кристаллизации, которые согласно [77] приводят к формированию субмикронных зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с большими углами разориентации осей легкого намагничивания. За зоной сильного переохлаждения следует зона роста столбчатых дендритных кристаллов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, длина которых составляет 50 – 100 мкм, а поперечное сечение 15 – 50 мкм. С увеличением температуры разливаемого расплава уменьшается размер зерен и улучшается выстроенность столбчатой структуры зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Наиболее отчетливо выраженная направленная кристаллизация наблюдается в пластинках сплава USC-3.9, отлитых с высокой температуры ($T_{\text{разл}} = 1430$ °С). По-видимому, наиболее сильный температурный градиент в

тонких пластинках, формирующихся при отливке от высокой $T_{\text{разл}}$, благоприятствует росту параллельно направленным анизотропным зернам фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

3.3 Микроструктура и свойства спеченных образцов

Из всех приготовленных сплавов, изготовленных методом полосового литья, были получены спеченные образцы. Плотность ρ и магнитные гистерезисные характеристики спеченных образцов наряду с параметрами разлива расплава, толщиной пластинок $h_{\text{пласт}}$ и средним размером частиц $D_{\text{ср}}$ порошка представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Свойства спеченных образцов из сплавов USC 3.0 – 3.3L

Сплав	$T_{\text{разл}}$, °C	V_b , м/с	$h_{\text{пласт}}$ мм	$D_{\text{ср}}$, мкм	ρ , г/см ³	B_r , кГс	$H_{\text{св}}$, кЭ	$H_{\text{сJ}}$, кЭ	$(BH)_{\text{max}}$, МГс·Э
А-сплавы Nd-Fe-B									
USC-3.0	1370	0.8	0.36	3.45	7.57	13.67	8.1	8.4	42.9
USC-3.2	1400		0.32	3.50	7.57	13.80	7.7	7.8	42.8
USC-3.3	1430		0.35	3.40	7.59	13.94	8.3	8.5	44.3
USC-3.4	1370	1.0	0.45	3.55	7.59	13.60	9.0	9.2	43.9
USC-3.5	1400		0.40	3.40	7.54	13.64	7.6	7.7	42.9
USC-3.6	1430		0.32	3.50	7.54	13.68	9.3	9.4	44.9
USC-3.7	1370	1.2	0.50	-	-	-	-	-	-
USC-3.8	1400		0.39	3.45	7.57	13.54	7.7	7.8	40.8
USC-3.9	1430		0.35	3.50	7.58	13.84	7.9	8.1	43.6
			3.05	7.51	14.08	8.5	8.7	46.4	
Б-сплавы (Nd,Dy)-Fe-B									
USC-3.0L	1430	1.0	0.39	3.50	7.58	13.58	11.2	11.7	45.3
USC-3.1L	1430	1.0	0.26	3.50	7.63	12.89	11.4	16.3	39.9
USC-3.2L	1430	1.0	0.37	3.50	7.65	12.53	11.1	15.2	35.5
USC-3.3L	1458	0.8	0.36	3.60	7.57	12.65	11.6	14.3	37.2
USC(3.0L+3.2L) + 4%D	-	-	-	3.20	7.61	12.38	11.7	23.7	36.4
USC(3.2L+3.3L) + 3%D	-	-	-	3.30	7.66	11.85	10.9	25.0	31.5
JSC-2	-	-	0.35	3.10	7.62	12.70	12.1	22.0	39.3

Из анализа данных таблицы следует, что с увеличением температуры расплава возрастает B_r спеченных образцов. Однако, увеличение $T_{\text{разл}}$ выше 1430 °C приводит к тому, что при разливе сплав не успевает полностью остыть за время нахождения на барабане. Увеличение B_r спеченных образцов коррелирует с улучшением выстроенности столбчатой структуры дендритов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в пластинках меньшей толщины. Напротив, увеличение скорости вращения барабана сопровождается слабой тенденцией к снижению B_r . Это может быть обусловлено увеличением объемной доли субмикронных зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в контактной области пластин сплавов,

изготовленных методом полосового литья. Оси легкого намагничивания этих зерен в пределах одной частицы порошка ориентированы хаотично. Такие частицы слабо откликаются на ориентирующее действие магнитного поля, и текстура получаемых магнитов снижается. Следовательно, для получения высокоэнергоемких спеченных образцов необходимо либо тщательно оптимизировать V_6 с целью уменьшения объемной доли субмикронных зерен, либо проводить гомогенизирующий отжиг перезакаленных сплавов.

Другой возможный путь увеличения текстуры связан с уменьшением среднего размера частиц порошка для того, чтобы повысить долю монокристаллических зерен в получаемом распределении частиц. Свойства полученных по такой схеме спеченных образцов из сплава USC-3.9 сравниваются в таблице 10. Уменьшение размера частиц от 3.5 до 3.05 мкм позволило не только повысить B_r на 3.3 %, но и увеличить значения H_{cJ} на 7.4 %. К сожалению, дальнейшее уменьшение D_{cp} приводило к резкому снижению коэрцитивной силы спеченных образцов. Это связано с увеличением количества кислорода, адсорбируемого мелкодисперсным порошком, так, что при уменьшении D_{cp} от 3.5 до 3.05 мкм концентрация кислорода в спеченных образцах возрастала от 3340 до 3960 ppm. При $D_{cp} < 3.0$ мкм концентрация кислорода превышает 0.4 вес %, и в образцах из сплавов с содержанием Nd ~ 30 вес. % избыточное количество окислов не позволяет сформировать микроструктуру, необходимую для реализации высококоэрцитивного состояния.

Высококоэрцитивные спеченные образцы изготавливали из сплавов группы Б, в которых часть Nd замещена на Dy. Введение 1,7 вес. % Dy в сплав USC-3.1L позволило повысить H_{cJ} примерно на 25 % без существенного снижения B_r , поэтому полученные из него спеченные образцы правомерно можно отнести к группе высокоэнергоемких. Коэрцитивная сила спеченных образцов из сплавов USC-3.1L – USC-3.3L, содержащих около 5 вес. % Dy, достигла только 16.3 кЭ (USC-3.1L). Причиной не очень высоких значений H_{cJ} является заниженное суммарное содержание редкоземельных элементов (Nd + Dy) ~ 30 вес. % и достаточно большое значение среднего размера зерен ($D_{cp} \sim 3.5$ мкм). Используя смесь порошков и вводя добавочный сплав D ($Dy_6(Fe, Co)_{13}Ga$), обогащенный диспрозием, при уменьшении D_{cp} до ~ 3.2 мкм, удалось повысить H_{cJ} до 25 кЭ, однако при этом значение B_r составило 11.85 кГс. Наилучшее сочетание параметров кривой размагничивания высококоэрцитивного спеченного образца соответствует $B_r = 12.38$ кГс; $H_{cJ} = 23.7$ кЭ; $(BH)_{max} = 36.4$ МГс·Э.

Кривые размагничивания спеченного образца с $H_{cJ} = 24$ кЭ, измеренные при различных температурах, показаны на рисунке 3.5. Температурные коэффициенты остаточной индукции и коэрцитивной силы в интервале 22 – 160 °C составляют соответственно -0.099 %/°C, и -0.49 %/°C соответственно. Линейные участки кривых размагничивания по индукции $B(H)$ во втором

квадранте показывают, что такой спеченный образец может надежно эксплуатироваться в магнитных системах при температурах до 160 °С и рабочей точке $B/H = 1$.

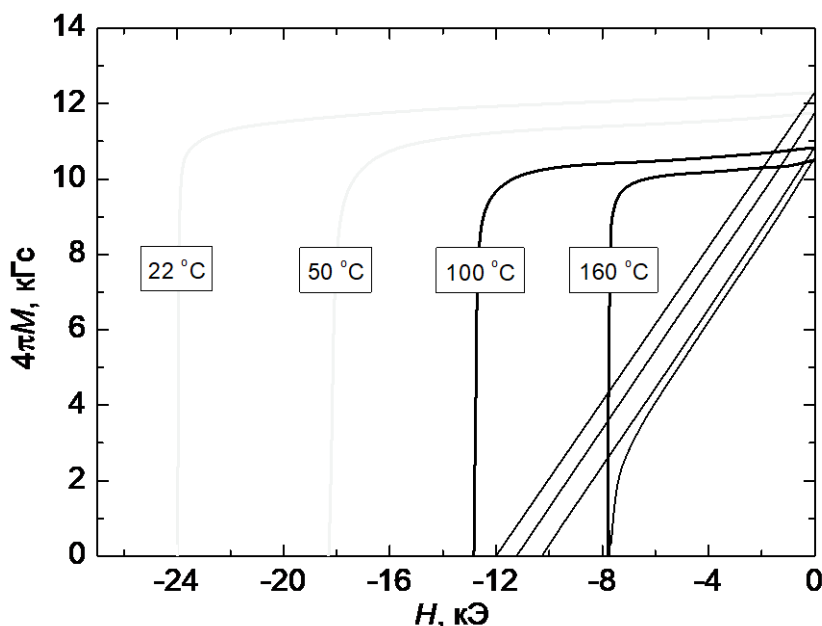


Рисунок 3.5 – Кривые размагничивания спеченных образцов из смеси сплавов USC-3.0L + USC-3.2L + 4 % D, измеренные при различных температурах

3.4 Заключение к главе 3

1. Исследованы фазовый состав и микроструктура сплавов на основе соединения (Nd,Dy)-Fe-B, полученных методом полосового литья, в зависимости от температуры разливки расплава и скорости вращения охлаждающего медного барабана.

2. С повышением температуры расплава от 1370 °С до 1430 °С толщина пластинок сплава уменьшается, в микроструктуре пластинок происходят изменения: дендритные зерна основной фазы Nd₂Fe₁₄B становятся более дисперсными, распределение по размеру – более однородным, а отклонение направления роста зерен от направления теплоотвода уменьшается. Такая микроструктура способствует формированию более высоких значений остаточной индукции в спеченных образцах по сравнению с образцами, изготавливаемыми из сплавов, полученных разливкой в изложницу.

3. При введении в сплав Nd-Fe-B диспрозия, использовании метода смесей и оптимизации среднего размера частиц порошка и режимов термообработок получены высококоэрцитивные спеченные постоянные магниты с коэрцитивной силой по

намагниченности до 25 кЭ, которые могут надежно эксплуатироваться в магнитных системах при температурах до 160 °С и рабочей точке $B/H = 1$.

4. Результаты, представленные в главе 3, опубликованы в работах [А3, А9].

4 Влияние легирования на микроструктуру и магнитные свойства спеченных образцов

4.1 Гистерезисные характеристики и микроструктура высокоэнергоемких и высококоэрцитивных спеченных образцов (Nd, Dy)-Fe-B в зависимости от содержания кислорода

С целью повышения значений H_{c1} спеченных образцов $Nd_2Fe_{14}B$ часть Nd в сплаве замещали на Dy, а также легировали сплав такими элементами как Cu и Ga. Такое легирование способствует формированию более сложных фаз тройных стыков и межзеренных границ. В разделе 4.1 детально исследовано влияние кислорода на формирование фаз тройных стыков в спеченных образцах (Nd,Dy)-(Fe,Co,Cu,Ga)-B с содержанием Dy от 0 до 10.3 вес.%.

4.1.1 Гистерезисные характеристики спеченных образцов Nd-Fe-B

Гистерезисные характеристики спеченных образцов с различным содержанием Dy определяли в замкнутой магнитной цепи гистерезисграфа. На рисунке 4.1 показана зависимость гистерезисных характеристик спеченных образцов от содержания редкоземельных элементов в исходных сплавах.

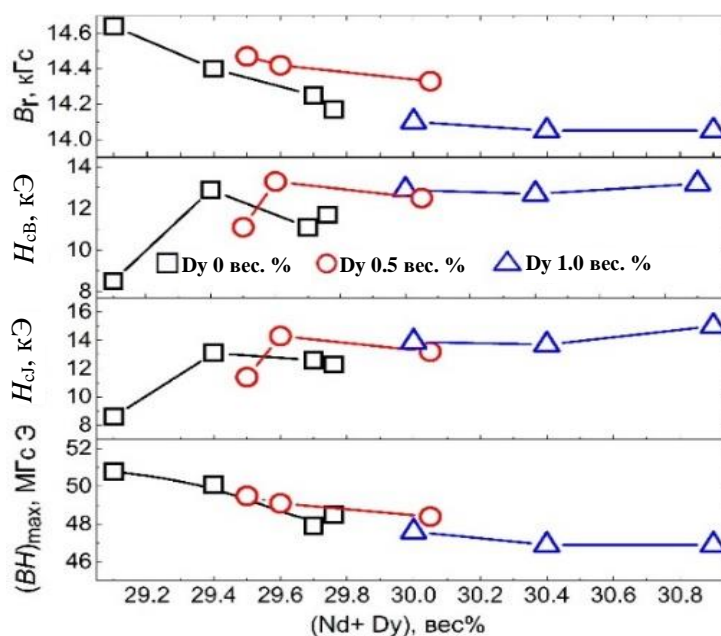


Рисунок 4.1 – Зависимость гистерезисных характеристик спеченных образцов от концентрации редкоземельных элементов в исходных сплавах

Спеченный образец без диспрозия с самым низким содержанием неодима 29.2 вес. % обладает наиболее высокими значениями B_r и $(BH)_{max}$, но самой низкой коэрцитивной

силой. С увеличением содержания неодима коэрцитивная сила по намагниченности H_{cJ} повышается до 12 – 13 кЭ, но значения B_r и $(BH)_{max}$ монотонно снижаются. Для стабилизации коэрцитивной силы спеченных образцов в сплавы добавляли 0.5 и 1.0 вес. % Dy. Такая добавка диспрозия стабилизирует значения H_{cJ} не ниже 13 кЭ, если сумма $R = Nd + Dy > 29.6$ вес%, при этом значения $(BH)_{max}$ образцов с 0.5 вес. % Dy и 29.6 – 30.1 вес. % R изменяются в диапазоне 48.5 – 49.5 МГс·Э, а у образцов с 1.0 вес. % Dy они снижаются до 47 МГс·Э. Кривые размагничивания спеченных образцов без Dy, а также с 0.5 и 1.0 вес. % Dy показаны на рисунке 4.2.

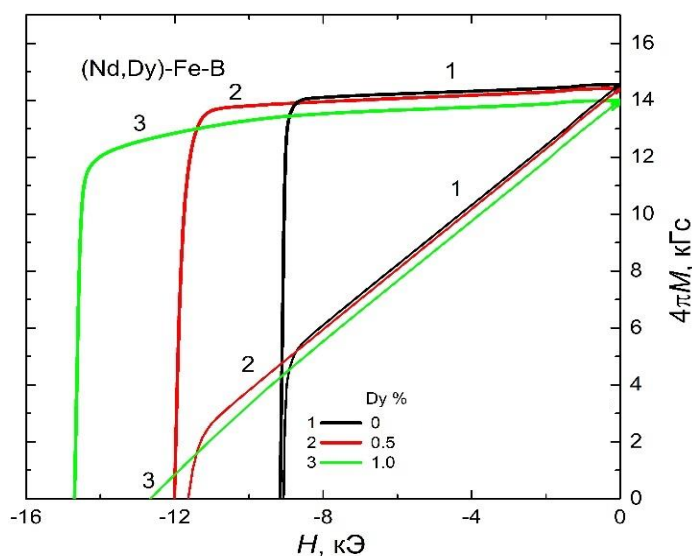


Рисунок 4.2 – Кривые размагничивания высокоэнергоемких спеченных образцов Nd-Fe-B и (Nd,Dy)-Fe-B с 0, 0.5 и 1.0 вес. % Dy

Таким образом, добавка 0.5 вес. % Dy в сплавы с суммарным содержанием редкоземельных элементов около 30 вес% является удобным приемом стабилизации высокого уровня гистерезисных свойств энергоемких спеченных образцов.

Интегральный химический состав, фазовый состав и микроструктура оказывают существенное влияние на структурно-чувствительные гистерезисные свойства спеченных образцов Nd-Fe-B. Кислород, адсорбируемый порошком в процессе его приготовления, при последующем спекании образцов связывает значительную часть избыточного неодима в окислы, формирующиеся между зернами $Nd_2Fe_{14}B$. Влияние концентрации кислорода в спеченных образцах на их свойства показано на рисунке 4.3. Тенденция снижения B_r , H_{cJ} и $(BH)_{max}$ наблюдается как в образцах без Dy, так и в образцах, содержащих 0.5 и 1.0 вес. % Dy. С одной стороны, эта тенденция связана с увеличением содержания РЗЭ в образцах, как показано на

рисунке 4.1, а, с другой стороны, этот результат указывает на то, что чем больше содержание редкоземельных элементов, тем выше концентрация кислорода в спеченных образцах.

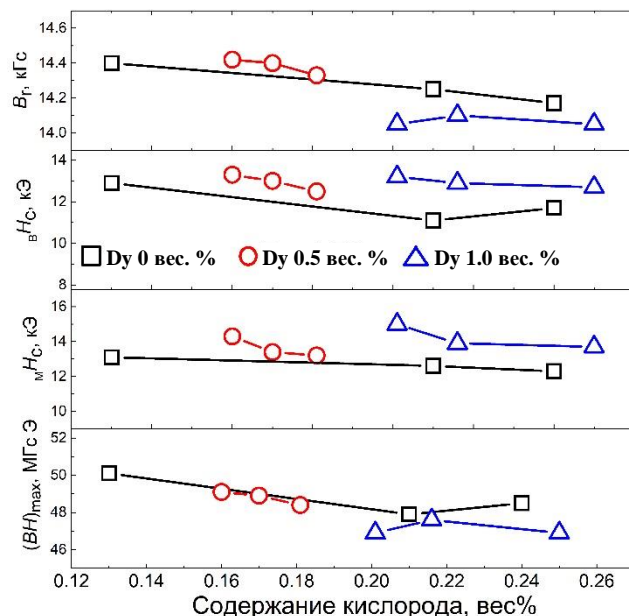


Рисунок 4.3 – Зависимость гистерезисных характеристик спеченных образцов от концентрации кислорода

4.1.2 Аттестация фазового состава и микроструктуры высокоэнергоемких спеченных образцов в зависимости от содержания диспрозия и кислорода

Хорошо известно, что обогащенные неодимом фазы, локализующиеся между зёрнами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, имеют различную кристаллическую структуру, а также отличаются по содержанию кислорода [25]. Чтобы установить корреляцию между магнитными свойствами, фазовым составом спеченных образцов и содержанием в них кислорода были выполнены рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования некоторых спеченных образцов. На рисунке 4.4 представлены дифрактограммы спеченных образцов, изготовленных из сплавов 3 (Dy 0 %), 6 (Dy 0.5 %) и 11 (Dy 1.0 %). Фазовый состав этих образцов приведен в таблице 11. Все спеченные образцы помимо основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ содержат оксид неодима NdO_y с ГЦК структурой типа NaCl (пространственная группа $Fm\bar{3}m$).

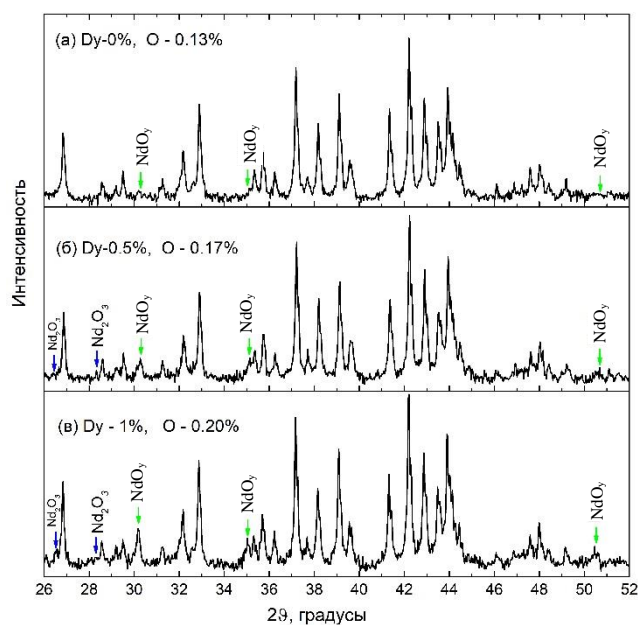


Рисунок 4.4 – Порошковые рентгеновские дифрактограммы спеченных образцов из сплавов 3 (Dy 0%) (а); 6 (Dy 0.5%) (б) и 11 (Dy 1%) (в)

Таблица 11 – Результаты рентгеновского фазового анализа спеченных образцов

№ сплава	Dy вес%	O вес %	Фаза (пространственная группа)	a (Å)	c (Å)	Весовая доля (%)
3	0	0.13	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($I4/mmn$)	8.802	12.196	99.5
			NdO_y ($Fm\bar{3}m$)	5.098	-	0.5
6	0.5	0.17	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($I4/mmn$)	8.801	12.191	98.3
			NdO_y ($Fm\bar{3}m$)	5.096	-	1.7
11	1.1	0.20	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($I4/mmn$)	8.807	12.199	97.6
			NdO_y ($Fm\bar{3}m$)	5.105	-	2.4

В магнитах из сплавов 6 и 11 дополнительно выявлен стабильный оксид Nd_2O_3 , определение количества которого выходит за пределы точности рентгенофазового метода. Несмотря на то, что количественное содержание оксидных фаз выполнено с недостаточно высокой точностью, качественно результат ясно показывает, что их весовая доля тем больше, чем выше интегральная концентрация кислорода в спеченных образцах. Было выполнено подробное исследование микроструктуры тех же образцов, фазовый состав которых был изучен методом рентгеноструктурного анализа (РСА). В качестве примера на рисунке 4.5 показана микроструктура травленного и нетравленного шлифов спеченного образца из сплава 6.

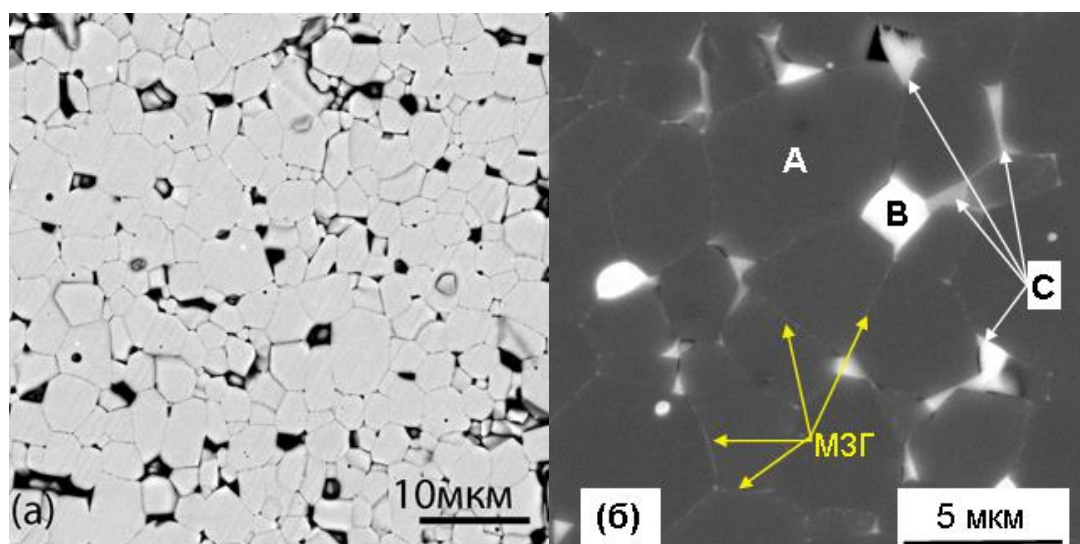


Рисунок 4.5 – Микроструктура спеченного образца из сплава № 6 с 0.5 % Dy: (а) травленный шлиф; (б) нетравленный шлиф, обозначены фазы А, В, С и межзеренные границы (МЗГ)

Плоскость шлифов для исследования микроструктуры выбрана параллельно оси текстуры, которая ориентирована в вертикальном направлении. На микроснимке травленного шлифа (рисунок 4.5 а) отчетливо выявляются границы между зернами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, что позволяет сделать корректную оценку размера зерна. Средний размер зерен $D_{\text{ср}}$ фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в исследованных спеченных образцах с 0, 0.5 и 1.0 вес % Dy слабо зависит от концентрации Dy и укладывается в узкий диапазон 3.5 – 3.8 мкм. На электронно-микроскопических снимках не травленных шлифов (рисунок 4.5 б), полученных в обратно отраженных электронах, наблюдается несколько фаз, которые различаются по контрасту изображения. Зерна основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (А) имеют однородный темно-серый контраст. В тройных стыках зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ локализуются фазы, обогащенные неодимом. Наибольший объем в тройных стыках занимают ярко-светлые включения (В). В соответствии с результатами РСА включения (В) представляют собой фазу NdO_y с ГЦК структурой. Регулярно наблюдается, что вблизи острых краев тройных стыков зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ фаза (В) переходит в светло-серую фазу (С). Идентификация кристаллической структуры этой фазы требует дополнительных исследований. Изредка на шлифах встречается фаза Nd_2O_3 в виде темно-серых округлых включений (D), которые на рисунке 4.5 б не выявлены. Фазовый контраст наблюдаемых областей зависит как от содержания в них основных элементов, так и концентрации кислорода. Результаты микроанализа фаз в спеченных образцах из сплавов 2 (Dy 0 %); 6 (Dy 0.5 %) и 11 (Dy 1 %) представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты микроанализа спеченных образцов Nd-Fe-B

Содержание элементов, вес%									
Магнит /фаза	Nd	Dy	Fe	Co	Cu	Ga	O	B	Формула состава
Спеченный образец Dy 0%, O-0.13%									
X/A	29.30	0.00	69.37	1.00	0.10	0.10	0.13	0.90	$Nd_{2.44}(Fe_{0.97}M_{0.03})_{14}BO_{0.10}$
M/A	30.15	0.13	67.19	1.15	0.17	0.00	1.21	-	$Nd_{2.40}(Fe_{0.98}M_{0.02})_{14}BO_{0.86}$
фаза(A)	27.66	0.16	70.01	1.27	0.13	0.00	0.77	-	$Nd_{2.11}(Fe_{0.98}M_{0.02})_{14}B$
фаза(B)	80.68	0.13	9.57	0.19	0.37	0.00	9.06	-	$(Nd_{0.74}Fe_{0.25}M_{0.01})O_{0.69}$
фаза(C)	54.05	0.00	39.21	3.60	1.77	0.00	1.37	-	$(Nd_{0.32}Fe_{0.61}M_{0.06})O_{0.03}$
Спеченный образец Dy 0.5%, O-0.17%									
X/A	29.50	0.50	68.63	1.00	0.10	0.10	0.17	0.90	$(Nd_{0.99}Dy_{0.01})_{2.49}(Fe_{0.98}M_{0.02})_{14}BO_{0.13}$
M/A	29.84	0.51	66.85	1.50	0.10	0.13	1.07	-	$(Nd_{0.99}Dy_{0.01})_{2.40}(Fe_{0.98}M_{0.02})_{14}BO_{0.76}$
фаза(A)	27.52	0.53	69.82	1.30	0.00	0.00	0.83	-	$(Nd_{0.98}Dy_{0.02})_{2.14}(Fe_{0.98}M_{0.02})_{14}B$
фаза(B)	80.79	1.83	7.73	0.01	0.04	0.13	9.47	-	$(Nd_{0.77}Dy_{0.02}Fe_{0.19}M_{0.03})O_{0.74}$
фаза(C)	46.90	0.80	47.42	0.87	0.11	2.11	1.79	-	$(Nd_{0.26}Fe_{0.70}M_{0.04})O_{0.05}$
фаза(D)	76.64	1.54	6.18	0.00	0.03	0.00	15.62	-	$(Nd_{0.82}Dy_{0.01}Fe_{0.17})_2O_{2.84}$
Спеченный образец Dy 1.0%, O-0.20%									
X/A	29.7	1.10	67.63	1.10	0.16	0.11	0.20	0.90	$(Nd_{0.97}Dy_{0.03})_{2.55}(Fe_{0.98}M_{0.02})_{14}BO_{0.15}$
M/A	29.35	1.06	67.08	1.27	0.09	0.00	1.15	-	$(Nd_{0.97}Dy_{0.03})_{2.40}(Fe_{0.98}M_{0.02})_{14}BO_{0.82}$
фаза(A)	26.62	1.19	69.99	1.38	0.00	0.00	0.83	-	$(Nd_{0.96}Dy_{0.04})_{2.10}(Fe_{0.98}M_{0.02})_{14}B$
фаза(B)	82.91	2.26	6.04	0.00	0.24	0.00	8.56	-	$(Nd_{0.80}Dy_{0.02}Fe_{0.17}M_{0.01})O_{0.68}$
фаза(C)	45.35	1.08	48.35	0.75	2.01	1.32	1.14	-	$(Nd_{0.25}Dy_{0.01}Fe_{0.69}M_{0.05})O_{0.02}$

Приведенные данные о содержании кислорода в фазах по результатам микроанализа (M/A) оказались завышенными на 0.8 – 1.0 вес. %. Это заключение следует из того, что, во-первых, кислорода не должно быть в зернах фазы $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ и, во-вторых, данные (M/A) по определению содержания кислорода с большой площади шлифа интегрального состава магнита оказываются на порядок больше по сравнению с данными химического анализа (X/A) состава этих же спеченных образцов. Причина такого несоответствия заключается, по-видимому, в окислении поверхности шлифов, используемых для микроанализа. Учитывая это несоответствие, при расчете формулы состава фаз была введена поправка, уменьшающая концентрацию кислорода в каждой фазе на величину ошибочно измеренного кислорода в зернах фазы $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ каждого из спеченных образцов.

В фазе (B) NdO_y с ГЦК структурой отношение $y = O/Nd$ составляет ~ 0.7 . Кроме Nd и O в этой фазе выявляется до 10 вес.% железа, а также незначительное количество легирующих элементов M – Co, Cu, Ga, поэтому в таблице 12 фазе (B) приписана обобщенная формула состава $(Nd,Fe,M)O_y$. Отметим, что Li с соавторами [39], исследуя состав фазы NdO_y методом 3-мерной атомной томографии (3DAP), также обнаружили в ней большое количество железа. Согласно результатам этой работы, состав фазы NdO_y соответствовал $Nd_{30.8}Fe_{45}Cu_{1.9}B_{2.8}O_{19.5}$.

В фазе (C), формула состава которой в таблице 12 также представлена обобщенной формулой $(Nd,Fe,M)O_y$, концентрация кислорода незначительна ($y \leq 0.05$). В этой фазе, однако, содержится много железа и отношение $r = Fe/(Nd + Dy)$ может достигать ~ 3 . Кроме того, Cu и/или Ga преимущественно локализируются в фазе (C) с концентрацией, как правило, на порядок

превышающей полную концентрацию каждого из этих элементов в спеченном образце. Фаза (С), локализуемая в области тройных стыков, своими острыми углами соединяется с обогащенными неодимом тонкими светло-серыми слоями межзеренных границ, которые разделяют зерна и хорошо видны на рисунке 4.5 б. В процессе дополнительного отжига спеченных образцов Nd-Fe-B-M (M – Cu, Ga, Co) при 520 – 600 °С фаза (С) выступает в качестве источника жидкофазной диффузии элементов М, смачивающих МЗГ за счет капиллярного эффекта [78-80]. Следует обратить внимание на анизотропию морфологии микроструктуры. Включения фаз, обогащенных неодимом, локализуются преимущественно на гранях зерен Nd₂Fe₁₄B, перпендикулярных оси *c* легкого намагничивания (ось текстуры в вертикальном направлении снимка), в то время как, тонкие межзеренные границы разделяют грани зерен, ориентированные под малыми углами к оси *c*. Структура и химический состав МЗГ детально были исследованы методами электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения и 3DAP в представительной серии работ, выполненных в Японии [22, 39, 40, 81-84]. В этих работах было установлено, что после отжига при 520 – 600 °С ширина межзеренных границ составляет около 3 нм. Межзеренные границы, плоскости которых ориентированы преимущественно перпендикулярно оси *c* зерен Nd₂Fe₁₄B, имеют кристаллическую структуру и обогащены неодимом, а границы, параллельные оси *c*, обогащены железом и имеют аморфную структуру [22]. Химический состав аморфных МЗГ, определенный методом 3DAP, соответствует Nd₃₀Fe₆₆B₃Cu [40, 85]. В этой фазе отсутствует кислород. Медь и галлий, вводимые в исходный сплав в небольшом количестве (около 0.1%), преимущественно концентрируется в этой фазе, причем в виде сегрегаций на интерфейсе МЗГ с зернами Nd₂Fe₁₄B. Специальными методами исследования, включающими спин-поляризованную сканирующую электронную микроскопию [43, 86], было установлено, что эта фаза является ферромагнитной при комнатной температуре с намагниченностью насыщения около 80 Гс·см³/г. Как и следовало ожидать от аморфной структуры, эта фаза оказалась магнитомягкой. Зародыши магнитной фазы с обратной намагниченностью могут возникать в аморфной фазе МЗГ. Однако, поскольку зерна Nd₂Fe₁₄B и магнитомягкие слои МЗГ обменно-связанны, перемагничивание не может происходить достаточно легко на таких интерфейсах. Из-за большого различия в константах магнитокристаллической анизотропии фаз Nd₂Fe₁₄B и МЗГ доменные границы возникших зародышей будут закреплены на интерфейсах с высокими градиентами граничной энергии до тех пор, пока напряженность размагничивающего поля не достигнет значений, близких к коэрцитивной силе, после чего начнется лавинообразный рост зародышей и полное перемагничивание спеченного образца [24, 87]. Таким образом, было сделано заключение, что преимущественным механизмом перемагничивания спеченных образцов Nd-Fe-B с ферромагнитными МЗГ является не задержка возникновения зародышей, а задержка их роста,

т.е. задержка смещения доменных границ. Такое представление о механизме перемещения доменных границ спеченных магнитов Nd-Fe-B хорошо согласуется с данными об угловой зависимости коэрцитивной силы этих магнитов, детально исследованной Y. Matsuura с соавторами [88, 89].

4.1.3 Влияние концентрации Dy на гистерезисные характеристики спеченных образцов

На рисунке 4.6 приведены кривые размагничивания спеченных образцов с различным содержанием Dy после их дополнительного отжига при температурах $T_1 = 880\text{ }^\circ\text{C}$, 1ч и $T_2 = 480 - 550\text{ }^\circ\text{C}$.

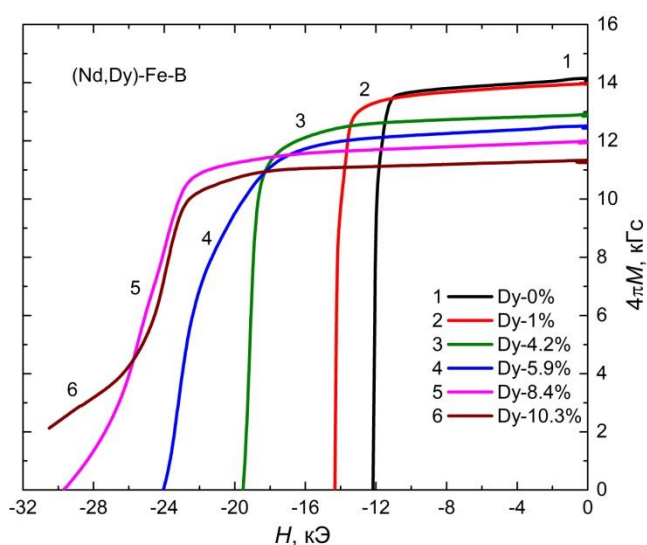


Рисунок 4.6 – Кривые размагничивания спеченных образцов с концентрацией Dy от 0 до 10.3 вес. %

В процессе оптимизации дополнительного отжига было установлено, что максимумы H_{cJ} достигаются при значениях температуры T_2 , которые повышаются от 510 до 550 $^\circ\text{C}$ с увеличением концентрации Dy в спеченных образцах до 10.3 вес. %. На рисунке 4.7 показана зависимость гистерезисных характеристик спеченных образцов (Nd,Dy)-Fe-B от содержания Dy. Значения B_r и $(BH)_{\max}$ практически линейно снижаются при замещении Nd на Dy. Коэрцитивная сила, напротив, линейно возрастает от 12 до 30 кЭ при увеличении содержания Dy до 8 вес. %, однако при последующем повышении концентрации Dy до 10 вес. % прирост H_{cJ} существенно замедляется несмотря на то, что поле анизотропии H_A соединений $(\text{Nd}_{1-d}\text{Dy}_d)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при этой концентрации проявляет тенденцию линейного увеличения [14].

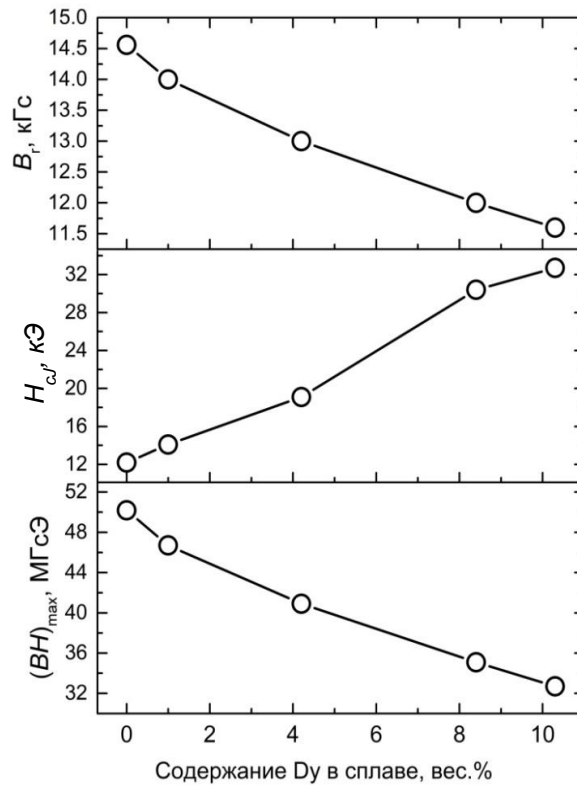


Рисунок 4.7 – Зависимость гистерезисных характеристик спеченных образцов (Nd,Dy)-Fe-B после оптимальной термообработки от концентрации Dy в сплавах

Кроме того, рисунок 4.6 демонстрирует ухудшение прямоугольности кривых размагничивания спеченных образцов с содержанием Dy 5.9 – 10.3 вес.%. По мере повышения концентрации Dy увеличивается неоднородность распределения областей по коэрцитивной силе в объеме образцов, и на кривой размагничивания магнита с 10.3 вес. % Dy отчетливо выявляется перегиб, указывающий на присутствие областей с двумя различными значениями H_{cj} . Чтобы установить причины ухудшения прямоугольности кривых размагничивания, был проведен анализ фазового состава и микроструктуры магнитов (Nd,Dy)-Fe-B.

4.1.4 Микроструктура и фазовый состав высококоэрцитивных спеченных образцов (Nd,Dy)-Fe-B

На рисунке 4.8 в качестве примера приведены электронно-микроскопические изображения шлифов спеченного образца из сплава 5 (8.4 вес. % Dy) после травления и без травления. Средний размер зерен $D_{\text{ср}}$ фазы $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, рассчитанный при обработке изображений микроструктур травленных шлифов спеченных образцов с повышенным содержанием Dy (рисунок 4.8 а), составляет от 3.8 до 4.2 мкм и несколько увеличивается по сравнению с $D_{\text{ср}}$ высокоэнергоемких спеченных образцов (рисунок 4.5).

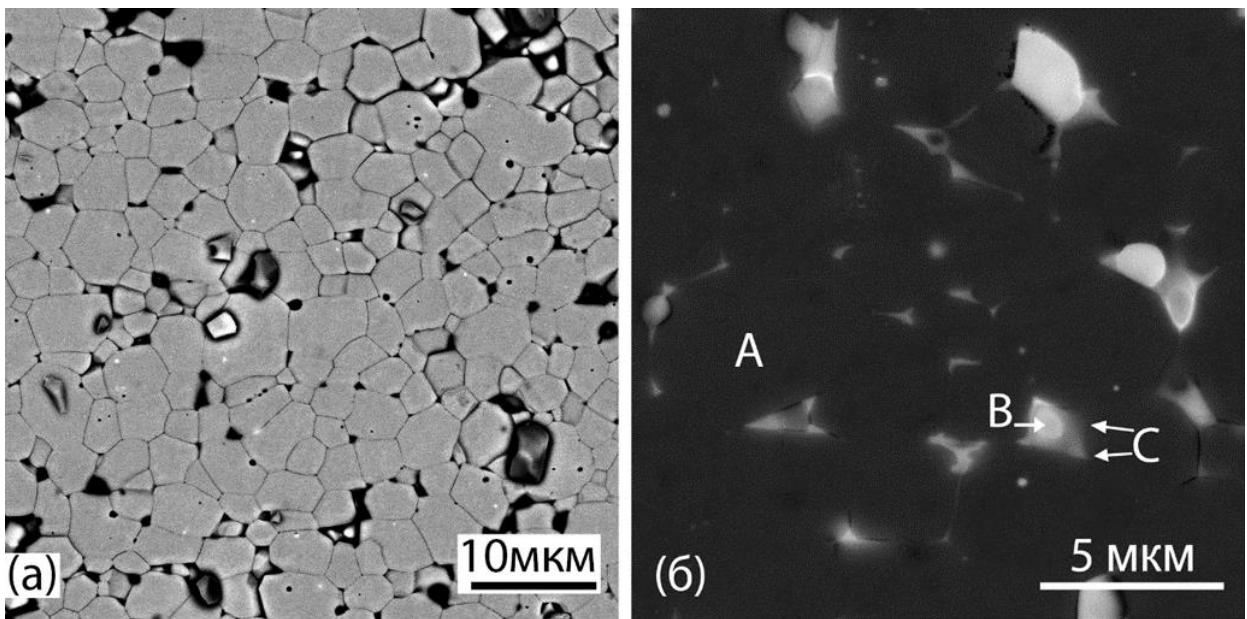


Рисунок 4.8 – Микроструктура спеченных образцов с содержанием Dy 8.4 вес%: (а) травленный шлиф; (б) нетравленный шлиф

Вид микроструктуры нетравленного шлифа (рисунок 4.8 б) качественно воспроизводит морфологию фаз высокоэнергоемких спеченных образцов [22, 40, 91]. Так же выявляются 4 области фаз различного контраста. Зерна (А) основной фазы $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеют однородный темно-серый контраст; ярко-светлые включения (В) оксидов $(\text{Nd,Dy})\text{O}_y$ локализуются преимущественно в центре тройных стыков зерен; сопряженные с фазой (В) светло-серые области фазы (С) клиновидной формы своими острыми краями соединяются с межзеренными границами. На отдельных микроснимках также удавалось наблюдать округлые включения окислов (D) – $(\text{Nd,Dy})_2\text{O}_3$ (отсутствуют на рисунке 4.8 б). Следует, однако, отметить два отличия микроструктур высокоэнергоемких и высококоэрцитивных спеченных образцов. У

высококоэрцитивных спеченных образцов (рисунок 4.8 б), во-первых, выше объемная доля фазы (С) и, во-вторых, практически не выявляются тонкие ламели фазы в межзеренных границах.

В таблице 13 приведены результаты микроанализа фаз спеченных образцов, изготовленных из сплавов 1 (без Dy), 3 (4.2 вес. % Dy), 5 (8.4 вес. % Dy) и 6 (10.3 вес. % Dy). Расчет формулы состава фаз выполнен по той же методике, которая была использована в [91], то есть за вычетом концентрации кислорода, которая определяется в составе зерна фазы $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ из-за окисления поверхности шлифа.

Таблица 13 – Результаты микроанализа спеченных образцов Nd-Fe-B

Содержание элементов, вес. %								Формула состава
Фаза	Nd	Dy	Fe	Co	Cu	Ga	O	
Спеченный образец без Dy, содержание O – 0.13 вес. %								
фаза(А)	27.66	-	70.01	1.27	0.13	-	0.77	$Nd_{2.11}(Fe_{0.98}M_{0.02})_{14}B$
фаза(В)	80.68	-	9.57	0.19	0.37	-	9.06	$(Nd_{0.74}Fe_{0.25}M_{0.01})O_{0.69}$
фаза(С)	54.05	-	39.21	3.60	1.77	-	1.37	$(Nd_{0.32}Fe_{0.61}M_{0.06})O_{0.03}$
Спеченный образец Dy-4.2%, содержание O – 0.25 вес. %								
фаза(А)	24.08	4.18	69.49	1.15	0.13	-	0.97	$(Nd_{0.87}Dy_{0.13})_{2.13}(Fe_{0.98}M_{0.02})_{14}B$
фаза(В)	74.87	9.33	7.35	-	-	0.07	8.38	$(Nd_{0.73}Dy_{0.08}Fe_{0.19})O_{0.62}$
фаза(С)	69.96	4.22	22.13	0.20	0.57	0.45	2.47	$(Nd_{0.52}Dy_{0.03}Fe_{0.43}M_{0.02})O_{0.11}$
Спеченный образец Dy-8.4%, содержание O – 0.26 вес. %								
фаза(А)	20.22	7.45	70.01	1.43	-	-	0.89	$(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_{2.04}(Fe_{0.98}M_{0.02})_{14}B$
фаза(В)	66.50	20.92	3.96	-	0.02	0.35	8.24	$(Nd_{0.69}Dy_{0.19}Fe_{0.11}M_{0.01})O_{0.64}$
фаза(С)	48.23	6.85	40.14	0.92	0.39	0.4	3.07	$(Nd_{0.30}Dy_{0.04}Fe_{0.64}M_{0.03})O_{0.12}$
фаза(Д)	43.24	14.47	21.07	0.23	-	-	20.99	$(Nd_{0.39}Dy_{0.12}Fe_{0.49}M_{0.01})O_{1.31}$
Спеченный образец Dy-10.3%, содержание O – 0.28 вес. %								
фаза(А)	18.84	8.86	69.77	1.37	0.04	0.18	0.95	$(Nd_{0.71}Dy_{0.9})_{2.03}(Fe_{0.98}M_{0.02})_{14}B$
фаза(В)	60.47	22.49	8.83	0.08	0.01	0.08	8.04	$(Nd_{0.58}Dy_{0.19}Fe_{0.22})O_{0.58}$
фаза(С1)	46.31	5.36	39.14	1.35	2.65	2.11	3.07	$(Nd_{0.28}Dy_{0.03}Fe_{0.60}M_{0.09})O_{0.12}$
фаза(С2)	60.34	5.16	25.61	1.07	1.94	2.77	3.11	$(Nd_{0.42}Dy_{0.03}Fe_{0.46}M_{0.09})O_{0.14}$
фаза(Д)	60.62	21.65	5.84	0.08	0.09	0.04	11.68	$(Nd_{0.64}Dy_{0.2}Fe_{0.16})O_{0.91}$

С увеличением концентрации Dy в спеченных образцах, с одной стороны, происходит последовательное повышение его содержания в зернах основной фазы (А), что является основной причиной увеличения коэрцитивной силы, как показано на рисунке 4.6 и рисунке 4.7; с другой стороны, увеличение концентрации Dy сопровождается повышением содержания кислорода в образцах. Это связано с тем, что Dy имеет более сильное сродство к кислороду по сравнению с Nd [87]. Последнее обстоятельство наиболее сильно отражается на изменении состава фазы (С). Как показано в таблице 13, именно в этой фазе последовательно увеличивается содержание кислорода, на что указывает повышение коэффициента $y = O/(Nd,Dy,Fe,M)$ в формуле состава. Кроме того, в этой же фазе наблюдается повышение концентрации Cu и Ga. В некоторых областях фазы (С) в спеченном образце с 10.3 вес. % Dy содержание как Cu, так и Ga превышает

2 вес. %, т.е. оказывается более чем в 20 раз больше по сравнению с концентрацией этих элементов в исходном сплаве. Фаза (С) также становится неоднородной по соотношению $r = \text{Fe}/(\text{Nd}+\text{Dy})$, поэтому в таблице для образца с 10.3 вес. % Dy представлено два варианта состава этой фазы (С1) и (С2). Поскольку клиновидные участки фазы (С) непосредственно соединены с МЖГ и являются донорами и акцепторами атомов Fe и М – (Cu, Ga, Co) при формировании состава границ в процессе отжига спеченных образцов Nd-(Fe,M)-В при 520 – 600 °С, то избыток или недостаток этих элементов в области острых углов тройных стыков зерен приводит к их дефициту в МЖГ или, напротив, к избытку. Наиболее вероятная причина возникновения колебания состава фазы (С) заключается в том, что из-за увеличения концентрации кислорода в некоторых участках образцов повышается температура плавления фазы (С) и вязкость межзеренной жидкости, вследствие чего ухудшается процесс смачивания поверхности зерен $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и возникает избыток Fe и недостаток Cu и Ga в МЖГ. Значительное уменьшение величины r от 1.95 до 1.02 в фазе (С) магнита с 10.3 вес. % Dy приводит к ухудшению магнитной изоляции тех зерен, МЖГ которых находятся в контакте с фазой (С2). На таких МЖГ облегчается зарождение обратной магнитной фазы, и перемангничивание зерен $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, окруженных этими МЖГ, происходит при пониженных значениях магнитного поля. В итоге неоднородное перемангничивание становится причиной существенного ухудшения прямоугловности кривой размагничивания этого спеченного образца.

Согласно литературным данным, светло-серой фазе (С), локализуемой в острых углах тройных стыков зерен, наиболее часто соотносят структуру металлического Nd с двойной плотноупакованной гексагональной решеткой (ДвГПУ-Nd). Тем не менее, наши результаты рентгеноструктурного исследования высокоэнергетических спеченных образцов (рисунок 4.4) не выявили рефлексов фазы ДвГПУ-Nd, и только линии дополнительных фаз ГЦК-NdO_y и ГПУ-Nd₂O₃ были зарегистрированы. На рисунке 4.9 показаны фрагменты порошковых дифрактограмм образцов, приготовленных из сплавов, в которых содержание Dy увеличивается от 0 до 10.3 вес. %.

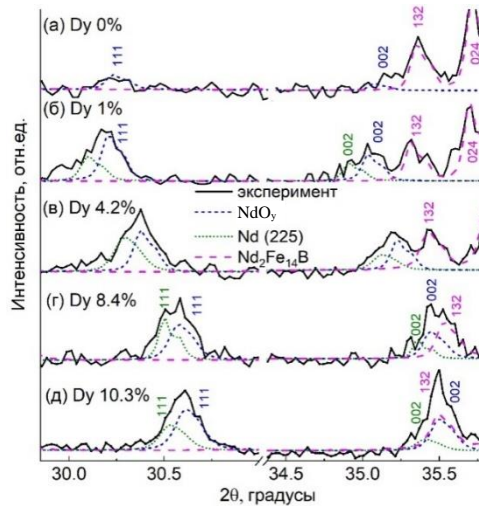


Рисунок 4.9 – Рентгеновские порошковые дифрактограммы спеченных образцов с разным содержанием диспрозия от 0 до 10.3 вес.% в диапазоне углов $30^\circ - 36^\circ$

В узких интервалах углов 2θ , соответствующих $30^\circ - 31^\circ$ и $35^\circ - 36^\circ$, локализируются дифракционные линии (111) и (002), которые в [91] были отнесены к фазе ГЦК NdO_y . Однако, как видно из рисунка 4.9 б, в, г, эти линии имеют либо два максимума, либо асимметричный профиль. Это обстоятельство свидетельствует о том, что рассматриваемые линии являются суперпозицией отражений от двух фаз разного химического состава, но одинаковой пространственной группы симметрии ($Fm\bar{3}m$, группа 225), которые, согласно результатам микроанализа (таблица 13), следует сопоставить фазе (B) – оксиду неодима $(\text{Nd,Dy})\text{O}_y$ с ГЦК-структурой типа NaCl и фазе (C) – раствору металлического неодима Nd (225) с ГЦК-структурой типа CaF_2 [92] соответственно. Фазовый состав спеченных образцов с учетом присутствия фазы ГЦК-Nd приведен в таблице 14. Содержание оксида $(\text{Nd,Dy})\text{O}_y$ тем больше, чем выше интегральная концентрация кислорода в спеченных образцах, которая, в свою очередь, возрастает с увеличением содержания Dy. С увеличением концентрации Dy уменьшается параметр a решеток фаз ГЦК- $(\text{Nd,Dy})\text{O}_y$ и ГЦК-Nd вследствие замещения атомов Nd на Dy, а также на Fe и M, что согласуется с данными микроанализа. Таким образом, более детальный анализ дифрактограмм спеченных образцов с повышенным содержанием Dy позволил наряду с оксидом $(\text{Nd,Dy})\text{O}_y$ также выявить присутствие фазы ГЦК-Nd с такой же кристаллической структурой, но состав которой, судя по изменению параметров кристаллической решетки, соответствует фазе (C).

Отсутствие в наших образцах фазы ДвГПУ-Nd может быть связано с растворением в металлическом неодиме большого количества железа. Еще на стадии жидкофазного

Таблица 14 – Результаты рентгеновского фазового анализа спеченных образцов (Nd,Dy)-Fe-B с учетом присутствия фазы Nd (225)

№ сплава	Dy вес. %	O вес. %	Фаза (пространственная группа)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Весовая доля (%)
1	0	0.13	Nd ₂ Fe ₁₄ B	8.802	12.196	99.5
			NdO _y	5.098	-	0.5
2	1.0	0.20	(Nd,Dy) ₂ Fe ₁₄ B	8.807	12.199	97.6
			(Nd,Dy)O _y	5.105	-	1.3
			Nd (225)	5.123	-	1.1
			(Nd,Dy) ₂ Fe ₁₄ B	8.794	12.172	97.3
3	4.2	0.25	(Nd,Dy)O _y	5.086	-	1.5
			Nd (225)	5.101	-	1.1
			(Nd,Dy) ₂ Fe ₁₄ B	8.786	12.150	97.4
5	8.4	0.26	(Nd,Dy)O _y	5.066	-	1.7
			Nd (225)	5.077	-	0.9
			(Nd,Dy) ₂ Fe ₁₄ B	8.782	12.133	97.1
6	10.3	0.28	(Nd,Dy)O _y	5.050	-	2.1
			Nd (225)	5.063	-	0.9

спекания образцов в жидкости, обогащенной РЗМ, растворено большое количество железа, элементов М, а также кислорода [93, 94]. При охлаждении спеченных образцов от температуры спекания в межзеренном пространстве в первую очередь кристаллизуется тугоплавкий оксид (Nd,Dy)O_y с ГЦК-структурой, забирающий из жидкости основную массу РЗМ и О. Остатки жидкости, обогащенные Fe и М, оттесняются в острые углы стыка зерен (Nd,Dy)₂Fe₁₄B. Кристаллизация оставшейся жидкости, соответствующей составу фазы (С), может происходить по схеме превращений, которая отличается от последовательности фазовых переходов, присущих чистому неодиму: (Жидкость → объёмно-центрированная кубическая кристаллическая решетка (ОЦК) → ДвГПУ кристаллическая решетка) при атмосферном давлении [95, 96], а завершаться на стадии ГЦК-структуры с кристаллической решеткой типа CaF₂ [97]. Это может происходить потому, что фаза (С), располагающаяся в острых углах стыка зерен, испытывает немалое давление со стороны зерен (Nd,Dy)₂Fe₁₄B, которые претерпевают анизотропную дилатацию при переходе через точку Кюри. Как известно [97], под воздействием внешнего давления в металлическом неодиме происходит структурный переход ДвГПУ→ГЦК. Таким образом, возникает вероятность появления фазы (С) с ГЦК-структурой и составом, отличным от оксида (Nd,Dy)O_y. Такую обогащенную неодимом ГЦК-фазу, сосуществующую с оксидом NdO_y и другой кубической фазой неодима (*Ia* $\bar{3}$), обнаружили ранее Т. Sasaki с соавторами [22]. О существовании комбинации фаз ГЦК-Nd, ДвГПУ-Nd и ГЦК оксида NdO_y также сообщили Tsuji с соавторами по результатам исследования фазового состава спеченных магнитов Nd-Fe-Cu-B методом высокотемпературного синхротронного излучения [83].

4.2 Гистерезисные характеристики спеченных образцов (Nd,Dy)-Fe-V при повышенных температурах

Для определения температурной стабильности гистерезисных характеристик спеченных образцов (Nd,Dy)-Fe-V измеряли кривые размагничивания в интервале температур от 23 до 200 °С. Примеры набора кривых размагничивания для образцов с содержанием Dy 0 и 4.2 вес. % приведены на рисунке 4.10. Из такого набора кривых размагничивания для образцов с содержанием Dy 0, 4.2, 5.9, 8.4 и 10.3 вес. % были определены температурные зависимости $B_r(T)$ и $H_{cl}(T)$, представленные на рисунке 4.11 а и рисунке 4.11 б, соответственно.

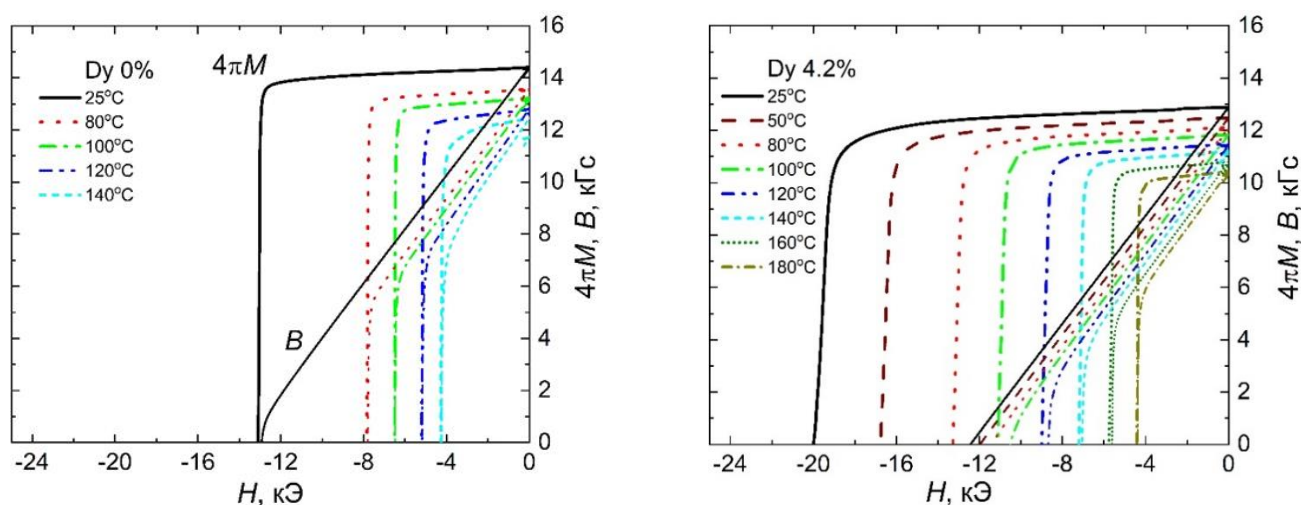


Рисунок 4.10 – Кривые размагничивания $4\pi M(H)$ и $B(H)$ спеченных образцов с 0 и 4.2 вес. % Dy при различных температурах

Температурные коэффициенты α и β для различных интервалов температур от 23 °С до T рассчитаны по формулам (2.1) и (2.2) соответственно. Зависимости коэффициентов α и β от максимальной температуры интервала T приведены на рисунке 4.11 в и рисунке 4.11 г, соответственно. Коэффициенты α и β уменьшаются по модулю с увеличением концентрации диспрозия в спеченных образцах, однако проявляют противоположную тенденцию при увеличении температуры, что определяется различным видом температурной зависимости намагниченности насыщения и поля анизотропии соединений $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ [14]. Спеченные образцы с содержанием Dy 8.4 и 10.3 вес. % имеют прямолинейные участки кривых размагничивания по индукции $B(H)$ во втором квадранте при температурах 180 и 200 °С, соответственно и поэтому могут успешно эксплуатироваться при этих температурах.

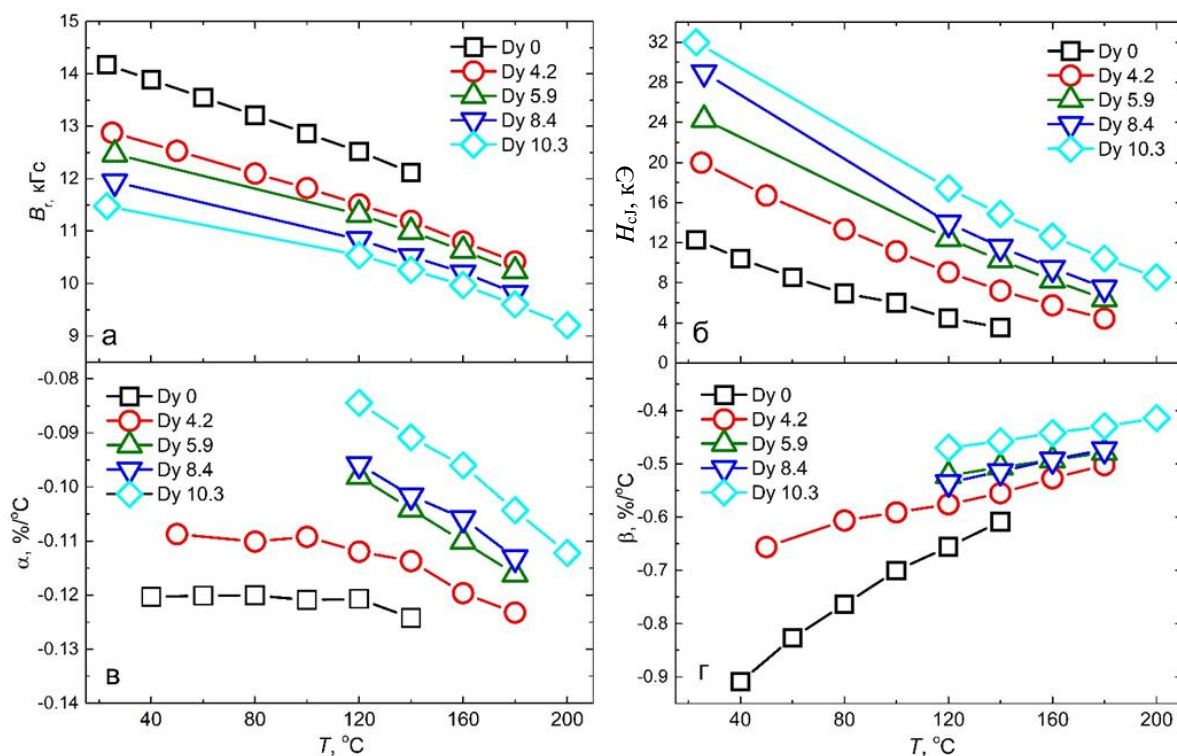


Рисунок 4.11 – Температурные зависимости: (а) остаточной индукции $B_r(T)$, (б) коэрцитивной силы $H_{cJ}(T)$, (в) температурного коэффициента остаточной индукции $\alpha(T)$, (г) температурного коэффициента коэрцитивной силы $\beta(T)$ для спеченных образцов с содержанием Dy от 0 до 10.3 вес.%

4.3 Влияние концентрации Co на высокоэнергоемкие спеченные образцы (Nd,Dy)-(Fe,Co)-В с пониженным температурным коэффициентом индукции

Замещение Fe на Co в соединении Nd-Fe-B приводит к увеличению температуры Кюри исходного сплава. Однако при этом снижается поле анизотропии соединения $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{14}\text{B}$, что влечет за собой снижение значений H_{cJ} спеченных образцов, изготовленных из таких соединений. Для повышения температурной стабильности соединение легируют дополнительными элементами. В разделе 4.3 представлены фазовый состав, микроструктура, и магнитные свойства соединений $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_g\text{B}_{6.1}$, где концентрация Co варьируется от значений $c = 0$ до $c = 0,2$, а концентрация Ga – от значений $g = 0.1$ до $g = 0.3$.

4.3.1 Микроструктура сплавов, полученных методом полосового литья, с различной концентрацией кобальта

Микроструктуру сплавов с составами $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{6.1}$, где значения $c = 0, 0.10, 0.15, 0.20$, полученных методом полосового литья, наблюдали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Пластинки сплавов имели толщину около 0.3 мм. На рисунке 4.12 показана микроструктура таких сплавов в средней части сечения, перпендикулярного плоскости пластинок.

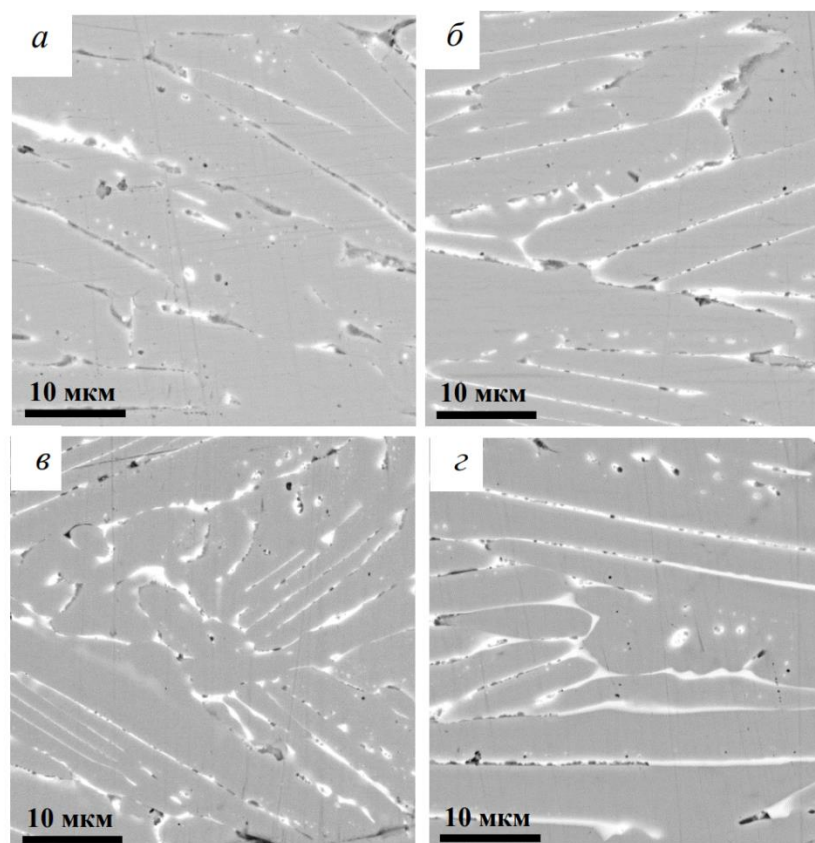


Рисунок 4.12 – Микроструктура сплавов $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{6.1}$, полученных методом полосового литья: $c = 0$ (а), 0.10 (б), 0.15(в), 0.20 (г)

Правая сторона микрофотографий ориентирована к поверхности пластинок, контактирующих при разливке сплавов с закалочным колесом. Наблюдается веерообразная дендритная структура зерен основной фазы серого цвета. Результаты определения химического состава этой фазы, выполненные без учета содержания бора, приведены в таблице 15. Алюминий в составе присутствует из-за реакции расплава с тиглем.

Таблица 15 – Результаты микроанализа сплавов $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{V}_{6.1}$, полученных методом полосового литья

Содержание Co		Фаза	химический состав, вес. %	формула
c	вес. %			
0	0	серая (2:14:1)	$\text{Nd}_{22.1}\text{Dy}_{7.0}\text{Fe}_{70.3}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.5}$	$\text{RM}_{6.5}$
		светлая	$\text{Nd}_{59.8}\text{Dy}_{2.9}\text{Fe}_{29.8}\text{Co}_{1.6}\text{Ga}_{5.1}\text{Al}_{0.8}$	$\text{RM}_{1.5}$
0.10	7.1	серая (2:14:1)	$\text{Nd}_{22.0}\text{Dy}_{7.1}\text{Fe}_{63.8}\text{Co}_{6.6}\text{Al}_{0.5}$	$\text{RM}_{7.1}$
		светлая	$\text{Nd}_{54.3}\text{Dy}_{4.9}\text{Fe}_{30.9}\text{Co}_{9.20}\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.6}$	$\text{RM}_{1.7}$
0.15	10.7	серая (2:14:1)	$\text{Nd}_{22.8}\text{Dy}_{6.5}\text{Fe}_{59.8}\text{Co}_{10.3}\text{Al}_{0.6}$	$\text{RM}_{6.4}$
		светлая	$\text{Nd}_{51.6}\text{Dy}_{4.7}\text{Fe}_{31.3}\text{Co}_{11.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.4}$	$\text{RM}_{2.0}$
0.20	14.2	серая (2:14:1)	$\text{Nd}_{21.4}\text{Dy}_{6.7}\text{Fe}_{57.4}\text{Co}_{14.0}\text{Al}_{0.5}$	$\text{RM}_{6.8}$
		светлая	$\text{Nd}_{46.3}\text{Dy}_{7.8}\text{Fe}_{25.8}\text{Co}_{19.5}\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.40}$	$\text{RM}_{2.2}$

Соотношение суммы редкоземельных ($R = \text{Nd} + \text{Dy}$) к остальным элементам (M) составляет примерно 1:7, и, следовательно, состав фазы соответствует $(\text{Nd,Dy})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{V}$ (2:14:1). Зерна основной фазы разделены светлыми ламелями, обогащенными редкоземельными элементами и обедненными железом. С увеличением содержания кобальта в сплавах наблюдается рост его концентрации как в основной, так и в ламельной фазе (рисунок 4.13).

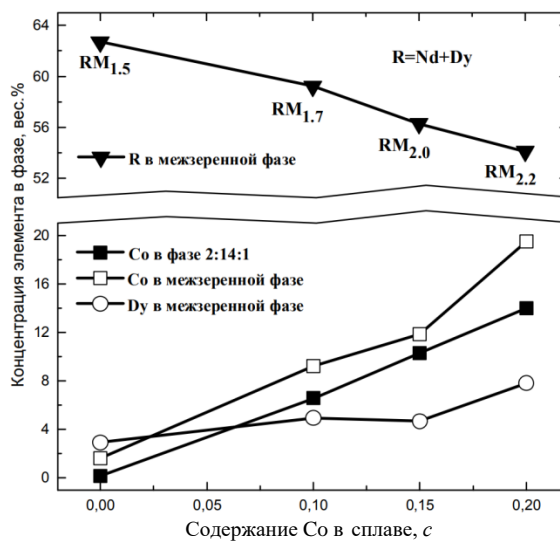


Рисунок 4.13 – Зависимости концентрации элементов в фазе 2:14:1 и ламельной фазе от общей концентрации Co в сплаве

При этом, Co преимущественно локализуется в ламельной фазе и его содержание на 2 – 5 % выше, чем в фазе 2:14:1. Концентрация Dy в ламельной фазе несколько увеличивается, а общее количество редкоземельных элементов уменьшается, и их соотношение R:M приближается к стехиометрии 1:2.

Это согласуется с появлением в рентгеновском дифракционном спектре сплава со значением $c = 0.2$ дополнительных дифракционных линий, соответствующих кубической фазе Лавеса со структурой типа MgCu_2 . Как известно фаза Лавеса не существует в бинарной системе

Nd-Fe, но она стабилизируется в соединениях $(\text{Nd,Dy})(\text{Fe,Co})_2$ с увеличением концентрации как Dy, так и Co [98].

4.3.2 Магнитные свойства сплавов с различной концентрацией кобальта и спеченных образцов, изготовленных из этих сплавов

На рисунке 4.14 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и производной магнитной восприимчивости по температуре $d\chi/dT$ для исходных сплавов и приготовленных из них спеченных образцов. Значения температуры Кюри T_C определяли по минимумам кривых $d\chi/dT$ на рисунке 4.14 б. Исходные сплавы и магниты имеют одинаковое значение $T_C = 327$ °С при $c = 0$. С увеличением концентрации кобальта до $c = 0.2$ температура Кюри растет практически линейно в обоих случаях, увеличиваясь более, чем на 150 °С (рисунок 4.14 в), причем в спеченных образцах она оказывается примерно на 10 °С выше, чем в исходных сплавах, что свидетельствует о перераспределении кобальта между фазами в процессе спекания.

На рисунке 4.15 показаны кривые размагничивания спеченных образцов с содержанием Co от $c = 0$ до $c = 0.2$, измеренные в интервале температур от 23 до 180 °С. Определенные из этих кривых температурные зависимости остаточной индукции B_r и коэрцитивной силы по намагниченности H_{cJ} представлены на рисунке 4.16 а и рисунке 4.16 б, соответственно, а температурные коэффициенты изменения этих величин α и β , рассчитанные для различных интервалов температур в соответствии с формулами (2.1) и (2.2) представлены в таблице 16.

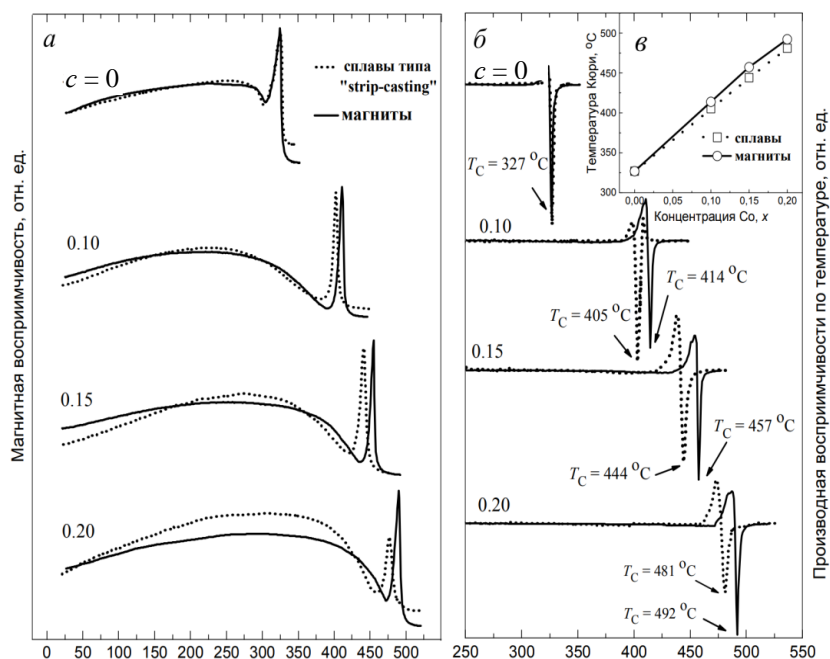


Рисунок 4.14 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и ее производной по температуре (б) для исходных сплавов $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{6.1}$ и спеченных образцов с концентрацией кобальта от 0 до 0.20. Зависимость температуры Кюри от концентрации Co приведена на вставке (в)

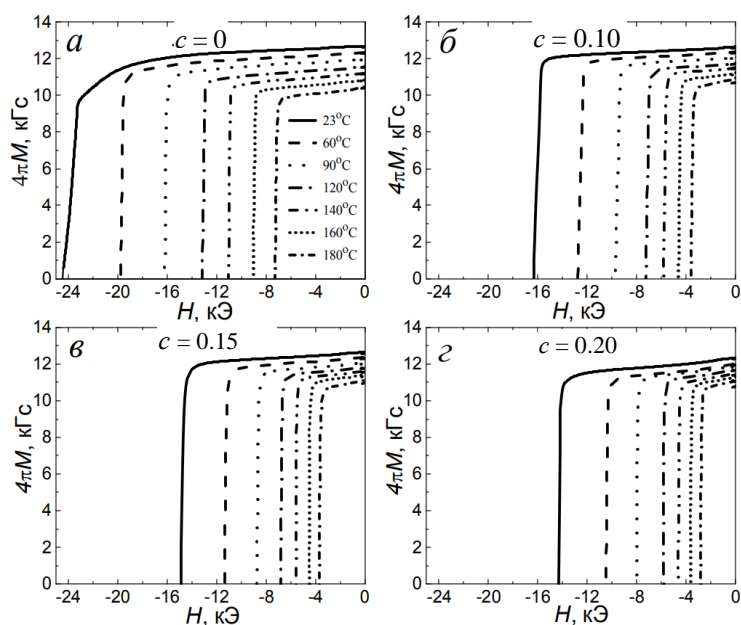


Рисунок 4.15 – Измеренные в интервале температур 23 – 180 °C кривые размагничивания спеченных образцов из сплавов $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{6.1}$, где $c = 0$ (а), $c = 0.10$ (б), $c = 0.15$ (в), $c = 0.20$ (г)

Таблица 16 – Значения температурных коэффициентов α и β для спеченных образцов из сплава $(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_{13.9}(Fe_{1-c}Co_c)_{79.8}Cu_{0.1}Ga_{0.1}B_{6.1}$

Диапазон температур, °C	Концентрация Co в сплаве, c							
	$c = 0$		$c = 0.10$		$c = 0.15$		$c = 0.20$	
	α , %/°C	β , %/°C	α , %/°C	β , %/°C	α , %/°C	β , %/°C	α , %/°C	β , %/°C
23 – 60	-0.073	-0.527	-0.059	-0.596	-0.067	-0.691	-0.030	-0.718
23 – 90	-0.082	-0.510	-0.067	-0.611	-0.072	-0.646	-0.051	-0.648
23 – 120	-0.091	-0.478	-0.072	-0.578	-0.071	-0.580	-0.055	-0.604
23 – 140	-0.099	-0.473	-0.077	-0.553	-0.072	-0.549	-0.060	-0.573
23 – 160	-0.104	-0.460	-0.083	-0.526	-0.074	-0.519	-0.061	-0.539
23 – 180	-0.112	-0.448	-0.087	-0.499	-0.078	-0.489	-0.065	-0.509

В соответствии с увеличением температуры Кюри спеченных образцов уменьшается скорость снижения dB_r/dT (рисунок 4.16 а), что приводит к монотонному снижению модуля α .

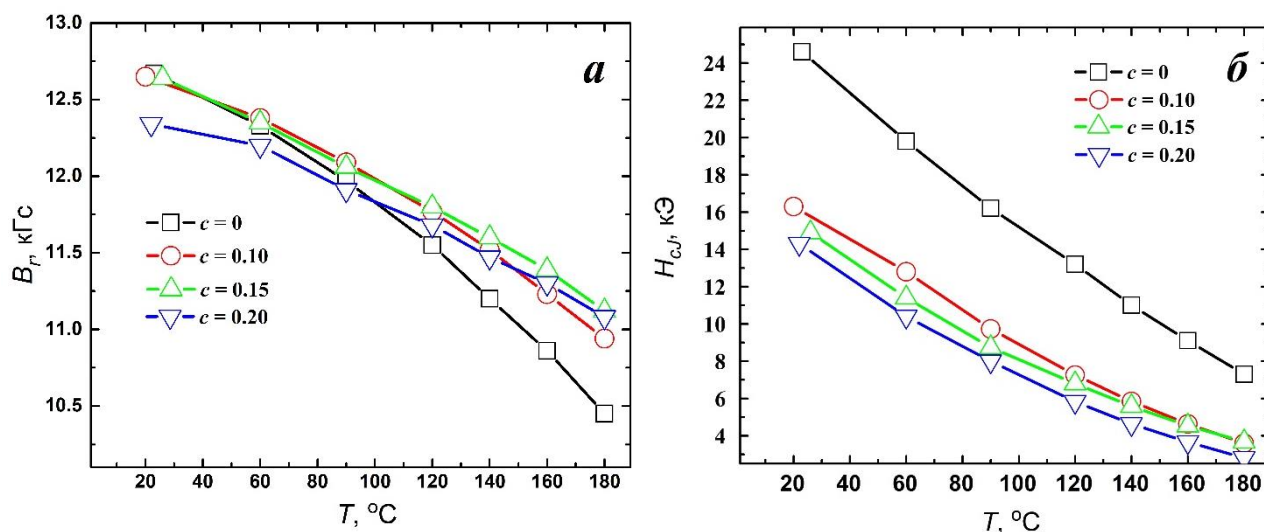


Рисунок 4.16 – Температурные зависимости остаточной индукции (а) и коэрцитивной силы по намагниченности (б) для спеченных образцов из сплавов $(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_{13.9}(Fe_{1-c}Co_c)_{79.8}Cu_{0.1}Ga_{0.1}B_{6.1}$

Например, в практически важном диапазоне температур 23 – 140 °C с увеличением концентрации Co от $c = 0$ до $c = 0.20$ абсолютное значение температурного коэффициента индукции (ТКИ) снижается с 0.099 до 0.060 %/°C. Вместе с тем, значение температурного коэффициента β по абсолютной величине возрастает для всех температурных интервалов. Такое изменение α и β согласуется с представленными на рисунке 4.17 зависимостями B_r , H_{cJ} и $(BH)_{max}$ от концентрации кобальта в сплаве, измеренных при 23 и 140 °C.

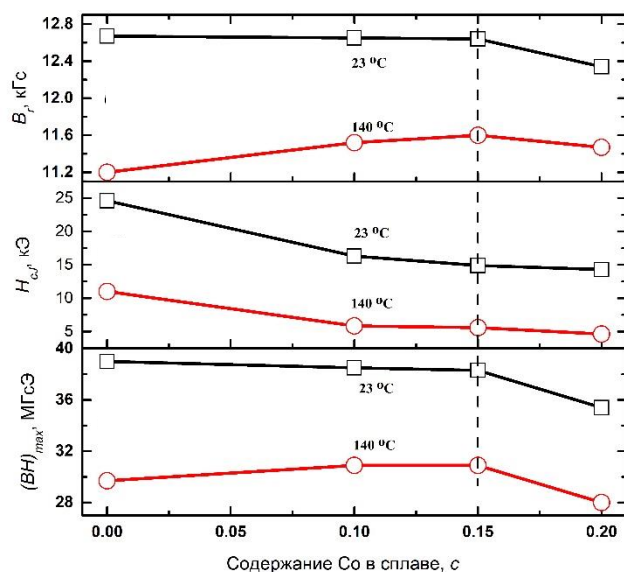


Рисунок 4.17 – Зависимости B_r , H_{cJ} и $(BH)_{max}$ от концентрации кобальта в сплаве, измеренные при 23 и 140 °С

В интервале $0 \leq c \leq 0.20$ значения B_r и $(BH)_{max}$, измеренные при комнатной температуре, постепенно уменьшаются, а эти же величины после измерения при 140 °С возрастают и достигают максимума 11.6 кГс и 30.9 МГс·Э при $c = 0.15$, соответственно.

Значения $H_{cJ}(c)$ монотонно снижаются как при 23 °С, так и при 140 °С на 42 и 58 % соответственно. В результате численные значения H_{cJ} (в системе единиц СГСМ) становятся меньше значений B_r , и это приводит к критическому условию саморазмагничивания спеченных образцов в магнитных системах даже с невысоким размагничивающим коэффициентом $B/H \sim 2$, что ограничивает условия их работы при повышенных температурах.

Сделаем простой качественный анализ причин снижения H_{cJ} при увеличении содержания кобальта на основании формулы, характеризующей перемагничивание магнитов (Nd,Dy)-(Fe,Co)-В по механизму задержки возникновения и роста зародышей перемагничивания по формуле (1.5) [6, 30].

Из литературных данных следует, что значение H_A соединений $Nd_2(Fe_{1-c}Co_c)_{14}B$ при комнатной температуре уменьшается только на 5 % при замещении Fe на Co до $c = 0.20$ [14]. Вклад второго члена в уменьшение коэрцитивной силы в выражении (1.5), связанный с концентрационным увеличением $4\pi M_s(c)$ соединений $Nd_2(Fe_{1-c}Co_c)_{14}B$ может составить только 6 %. Вместе с тем, как показано на рисунке 4.17 б, коэрцитивная сила исследованных спеченных образцов $(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_{13.9}(Fe_{1-c}Co_c)_{79.8}Cu_{0.1}Ga_{0.1}B_{6.1}$, измеренная при 23 °С, с увеличением значений c до 0.20 снижается на 42 %. Таким образом, значения структурно-чувствительных коэффициентов в формуле (1.5) не остаются постоянными. Коэффициент α должен уменьшаться,

а коэффициент N_{eff} – увеличиваться с ростом концентрации кобальта, что, вероятно, предопределяется изменениями в микроструктуре спеченных образцов.

4.3.3 Фазовый состав и микроструктура спеченных образцов

На рисунке 4.18 представлены рентгеновские дифрактограммы порошковых образцов, приготовленных из спеченных образцов $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{6.1}$ со значениями $c = 0$; 0.15 и 0.20. Результаты фазового анализа и параметры решеток фаз приведены в таблице 17.

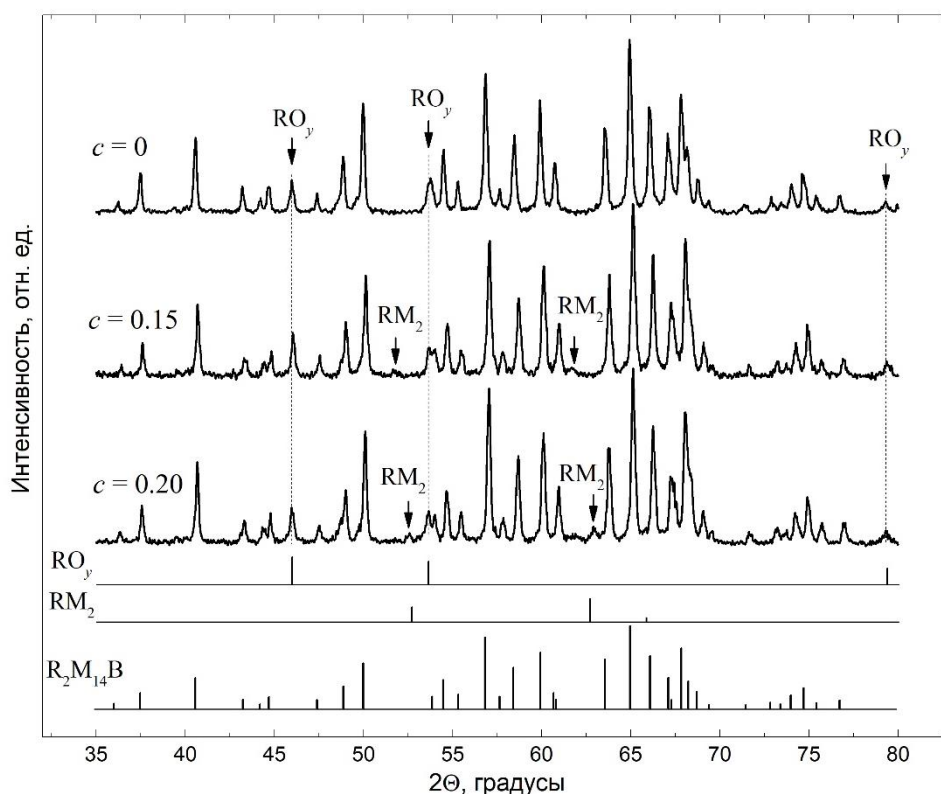


Рисунок 4.18 – Рентгеновские дифрактограммы спеченных образцов состава $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{6.1}$

Параметры решетки a и c основной тетрагональной фазы 2:14:1 уменьшаются с увеличением концентрации Co до значений $c = 0.20$, что согласуется с литературными данными [99]. Вместе с этим объемная доля фазы 2:14:1 снижается с 99 до 95 об. %. Кроме рефлексов фазы 2:14:1 на дифрактограммах всех образцов присутствуют дополнительные рефлексы ГЦК фазы (структура типа NaCl), которую обычно связывают с оксидом RO_y . Параметр решетки $a \approx 5.07 \text{ \AA}$ этой фазы практически не изменяется с увеличением содержания Co.

Ее объемная доля увеличивается от 1 до 2.5 об. % с ростом значений y от 0 до 0.20 соответственно. В спектре спеченного образца со значением $c = 0.15$ появляются рефлексы малой

интенсивности, соответствующие кубической фазе Лавеса со структурой типа $MgCu_2$ (RM_2). С увеличением значений c до 0.20 рефлексы фазы RM_2 сдвигаются в область больших углов 2θ ,

Таблица 17 – Данные рентгеноструктурного анализа спеченных образцов состава $(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_{13.9}(Fe_{1-c}Co_c)_{79.8}Cu_{0.1}Ga_{0.1}B_{6.1}$ ($R = Nd + Dy$; $M = Fe + Co$)

Концентрация Co	Фаза	Параметры решетки, Å	Объемная доля фазы (PowderCell), об. %	Объемная доля фазы (металлография), %
c				
0	$R_2M_{14}B$	$a = 8.811$ $c = 12.123$	99.00	96.40
	RO_y	$a = 5.072$	1.00	3.60
0.15	$R_2M_{14}B$	$a = 8.777$ $c = 12.125$	96.00	88.90
	RO_y	$a = 5.073$	2.15	11.10
	RM_2	$a = 7.385$	1.85	
0.20	$R_2M_{14}B$	$a = 8.770$ $c = 12.116$	95.10	87.70
	RO_y	$a = 5.071$	2.51	12.30
	RM_2	$a = 7.302$	2.39	

указывая на уменьшение параметра решетки a и, следовательно, на повышение концентрации Co в этой фазе.

На рисунке 4.19 показана микроструктура спеченных образцов из сплавов $(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_{13.9}(Fe_{1-c}Co_c)_{79.8}Cu_{0.1}Ga_{0.1}B_{6.1}$. С ростом концентрации Co в области тройных стыков зерен увеличивается количество и размер фаз, обогащенных редкоземельными элементами. При этом микроструктура усложняется. Помимо зерен основной темно-серой фазы (А) в образцах со значениями $c = 0$ и 0.10 присутствует светло-серая фаза (Б), которая локализуется как по границам зерен, так и в тройных стыках (рисунок 4.19 а). В образцах со значениями $c \geq 0.10$ появляются фазы с комбинированной структурой, состоящие из темных включений (В) и окружающих их светлых оболочек (Г) (рисунок 4.19 б – г). По микроснимкам был выполнен количественный анализ содержания основной фазы 2:14:1 и зернограничных фаз методом секущих. Результаты этого анализа представлены в последней колонке таблицы 17. Из сопоставления с данными рентгеноструктурного анализа металлографический метод показывает, что объемная доля основной магнитной фазы на 3 – 12 % меньше, а доля зернограничных фаз в 2 – 3 раза больше. Результаты микроанализа элементного состава фаз приведены в таблице 18.

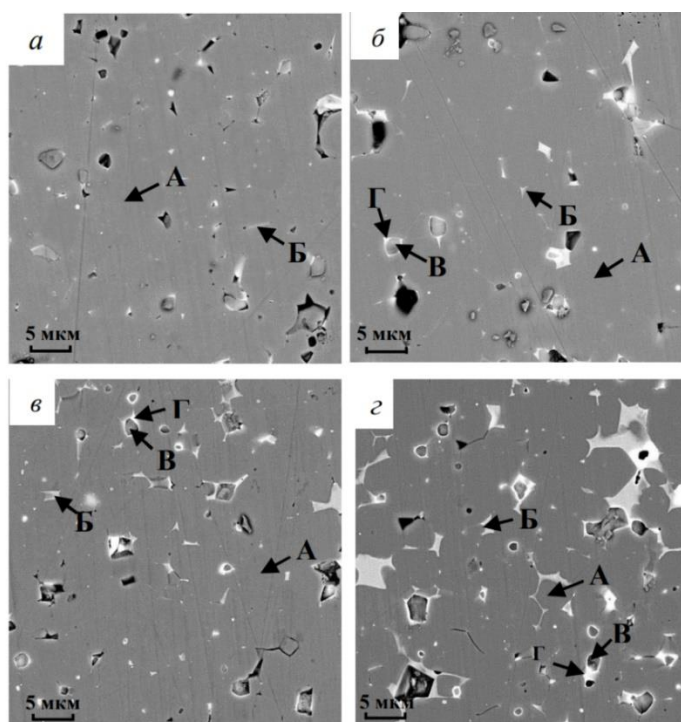


Рисунок 4.19 – Микроструктура спеченных образцов, полученных из сплавов $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{6.1}$ (а: $c = 0$, б: $c = 0.10$, в: $c = 0.15$, г: $c = 0.20$)

Таблица 18 – Результаты микроанализа фаз спеченных образцов, полученных из сплавов $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{6.1}$ (А – зерно, Б – светло-серая фаза, В, Г – комбинированная структура, состоящая из темных включений (В) и окружающих их светлых оболочек)

Концентрация Co		Фаза	Химический состав, вес. %	Формула, ат. %
c	вес. %			
0	0	А (зерно) Б (светло-серая фаза)	$\text{Nd}_{21.4}\text{Dy}_{6.2}\text{Fe}_{69.4}\text{Co}_{1.1}(\text{Cu,Al,Ga})_{1.2}\text{O}_{0.7}$ $\text{Nd}_{51.0}\text{Dy}_{11.5}\text{Fe}_{33.9}\text{Co}_{1.1}(\text{Cu,Al,Ga})_{1.5}\text{O}_{1.0}$	$\text{RM}_{7.4}\text{O}_{0.2}$ $\text{RM}_{1.6}\text{O}_{0.2}$
0.1	7.1	А (зерно) Б (светло-серая фаза) В (темное включение) Г (светлая оболочка)	$\text{Nd}_{21.5}\text{Dy}_{4.3}\text{Fe}_{65.4}\text{Co}_{7.8}(\text{Cu,Al,Ga})_{0.3}\text{O}_{0.7}$ $\text{Nd}_{51.4}\text{Dy}_{7.2}\text{Fe}_{32.2}\text{Co}_{5.6}(\text{Cu,Al,Ga})_{1.6}\text{O}_{1.0}$ $\text{Nd}_{55.6}\text{Dy}_{11.9}\text{Fe}_{23.2}\text{Co}_{4.2}(\text{Cu,Al,Ga})_{1.1}\text{O}_{4.0}$ $\text{Nd}_{50.4}\text{Dy}_{12.9}\text{Fe}_{26.2}\text{Co}_{4.1}(\text{Cu,Al,Ga})_{0.6}\text{O}_{5.8}$	$\text{RM}_{8.0}\text{O}_{0.3}$ $\text{RM}_{1.7}\text{O}_{0.1}$ $\text{RM}_{1.1}\text{O}_{0.5}$ $\text{RM}_{1.3}\text{O}_{0.8}$
0.15	10.7	А (зерно) Б (светло-серая фаза) В (темное включение) Г (светлая оболочка)	$\text{Nd}_{24.2}\text{Dy}_{10.1}\text{Fe}_{53.4}\text{Co}_{10.1}(\text{Cu,Al,Ga})_{1.4}\text{O}_{0.8}$ $\text{Nd}_{42.8}\text{Dy}_{10.2}\text{Fe}_{37.9}\text{Co}_{7.0}(\text{Cu,Al,Ga})_{0.6}\text{O}_{1.5}$ $\text{Nd}_{52.2}\text{Dy}_{12.5}\text{Fe}_{26.2}\text{Co}_{5.0}(\text{Cu,Al,Ga})_{0.9}\text{O}_{3.2}$ $\text{Nd}_{54.6}\text{Dy}_{13.4}\text{Fe}_{20.8}\text{Co}_{5.3}(\text{Cu,Al,Ga})\text{O}_{4.9}$	$\text{RM}_{5.3}\text{O}_{0.2}$ $\text{RM}_{2.3}\text{O}_{0.2}$ $\text{RM}_{1.3}\text{O}_{0.4}$ $\text{RM}_{1.0}\text{O}_{0.7}$
0.20	14.2	А (зерно) Б (светло-серая фаза) В (темное включение) Г (светлая оболочка)	$\text{Nd}_{21.1}\text{Dy}_{4.0}\text{Fe}_{58.8}\text{Co}_{14.8}(\text{Cu,Al,Ga})_{0.6}\text{O}_{0.7}$ $\text{Nd}_{32.6}\text{Dy}_{7.2}\text{Fe}_{40.6}\text{Co}_{17.2}(\text{Cu,Al,Ga})_{1.7}\text{O}_{0.7}$ $\text{Nd}_{50.6}\text{Dy}_{11.0}\text{Fe}_{24.3}\text{Co}_{7.7}(\text{Cu,Al,Ga})_{1.4}\text{O}_{5.0}$ $\text{Nd}_{41.1}\text{Dy}_{9.8}\text{Fe}_{31.8}\text{Co}_{11.7}(\text{Cu,Al,Ga})_{1.5}\text{O}_{4.1}$	$\text{RM}_{8.3}\text{O}_{0.2}$ $\text{RM}_{3.8}\text{O}_{0.1}$ $\text{RM}_{1.4}\text{O}_{0.7}$ $\text{RM}_{2.3}\text{O}_{0.7}$

Из анализа представленных результатов вытекает следующая характеристика фазовых составляющих:

1. Химический состав матрицы для всех исследованных спеченных образцов близок к составу основной магнитной фазы 2:14:1. Количество Co в матрице возрастает с ростом значений c , и его становится больше, чем в зернах исходного сплава.

Суммарное содержание редкоземельных элементов в составе светло-серой фазы (Б), общий состав которой можно обозначить как R-M-O, уменьшается с увеличением содержания Co, снижая стехиометрическое соотношение R:M до 1:2.3 при $c = 0.15$, подобно тому, как это было установлено для ламельной фазы исходных пластинчатых сплавов по данным таблицы 15.

Таким образом, в соответствие с результатами РСА в магнитах стабилизируется межзеренная фаза RM_2 со структурой фазы Лавеса. Однако, кобальта в фазе Б меньше, чем в ламелях исходных сплавов и в основной фазе 2:14:1 спеченных образцов. Перераспределение кобальта из межзеренных фаз в зерна 2:14:1 происходит вероятно в процессе рекристаллизации при спекании из-за того, что часть редкоземельных элементов окисляется с образованием тугоплавких окислов типа R_2O_3 . В результате некоторая часть кобальта, который преимущественно растворялся в ламельной фазе, переходит в зерна основной фазы. С этим согласуется тот факт, что T_C спеченных образцов несколько выше, чем T_C исходных сплавов.

2. В спеченном образце из сплава со значением $c = 0.20$ (рисунок 4.19 г) состав фазы Б резко изменяется, на что указывает уменьшение стехиометрического соотношения R:M от 1:2.3 до 1:3.8. На основании данных микроанализа можно было бы предположить, что, изменяется тип структуры фазы Б от фазы Лавеса RM_2 к структуре RM_4B (тип структуры $CeCo_4B$). Ранее формирование такой фазы наблюдали в сплавах на основе соединений $R_2(Fe_{1-c}Co_c)_{14}B$ с более высоким содержанием Co (значения $c > 0,25$) [100]. По-видимому, вследствие резкого уменьшения количества основной магнитной фазы, происходящего с увеличением содержания Co в спеченном образце, высвобождающийся бор идет на формирование боридной фазы RM_4B . Однако в нашей работе формирование боридной фазы RM_4B методом РСА не было обнаружено. Более вероятным является расширение области гомогенности фазы Лавеса $RM_{2+\delta}$ при обогащении ее Co и Fe [14].

3. Ядро (В) и оболочка (Г) комбинированной фазы содержат наибольшее количество R и кислорода. По-видимому, структура ядра (В) соответствует тугоплавкой фазе R_2O_3 , а оболочка (Г) представляет собой бывшую фазу (Б), с предельно возможной концентрацией растворенного кислорода. Эти фазы растворяют в себе меньше кобальта по сравнению с фазами А и Б.

Из литературных данных известно, что фазы Лавеса состава $(Nd,Dy)(Fe,Co)_2$ являются магнитомягкими ферромагнетиками с температурой Кюри выше комнатной температуры [101, 102]. С целью проверки этого предположения для исследуемых материалов были измерены

температурные зависимости $\chi(T)$ на текстурированных спеченных образцах с приложением поля в направлении, перпендикулярном текстуре. Такой подход позволяет выявить малый вклад от ферромагнитных фаз с небольшой объемной долей и невысокой намагниченностью насыщения. Результаты этих измерений показаны на рисунке 4.20. В образцах со значениями $c = 0.15$ и 0.20 выявлены дополнительные аномалии на кривых $\chi(T)$ при 268 и 388 °С, соответственно, которые можно связать с формированием в межзеренном пространстве фаз, близких по составу к RM_2 и которые ухудшают магнитную изоляцию зерен, что наряду с уменьшением поля анизотропии фазы $2:14:1$ является причиной существенного снижения H_{CJ} в соответствии с выражением (1.5).

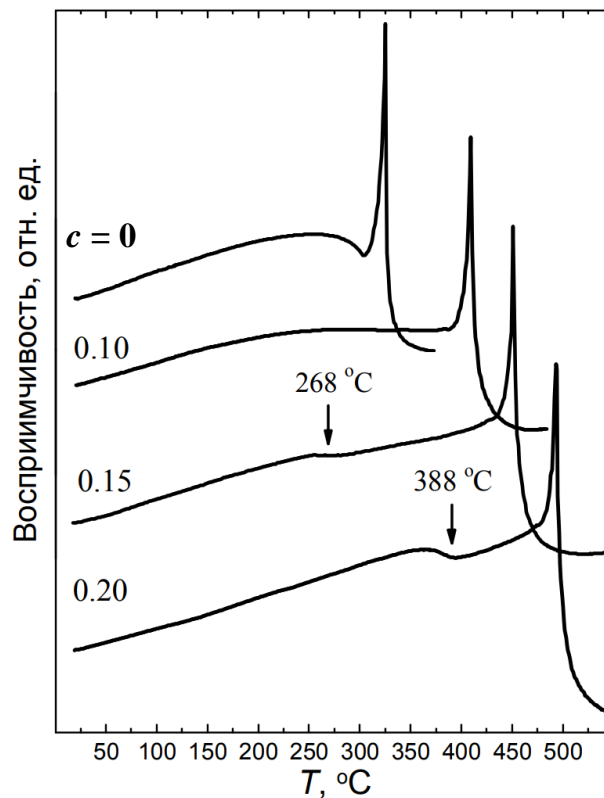


Рисунок 4.20 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренной поперек направления текстуры спеченных образцов $(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_{13.9}(Fe_{1-c}Co_c)_{79.8}Cu_{0.1}Ga_{0.1}B_{6.1}$

4.3.4 Влияние легирования галлием на магнитные свойства и микроструктуру спеченных образцов

Легирование сплавов на основе $R_2(Fe,Co)_{14}B$ небольшим количеством Ga является хорошо известным способом повышения коэрцитивной силы спеченных магнитов [100, 102-104]. Следуя этому подходу, мы приготовили спеченные образцы из сплава $(Nd_{0.73}Dy_{0.27})_{14.5}Fe_{67.1}Co_{11.9}Cu_{0.1}Ga_{0.3}B_{6.1}$ ($c = 0.15$), увеличив содержание Ga до значений $g = 0,3$ % и дополнительно повысив содержание R от 31 до 32.4 вес. %. На рисунке 4.21 а представлены кривые размагничивания такого спеченного образца, измеренные в интервале температур от 22 до 180 °С. Температурные зависимости B_r , H_{cJ} и $(BH)_{max}$ для образцов с $g = 0.1$ и 0.3 сравниваются на рисунке 4.21 б – г. Видно, что кривые $B_r(T)$ и $(BH)_{max}$ расположены ниже, а $H_{cJ}(T)$ – выше соответствующих зависимостей для магнита с содержанием 0,1 % Ga. Абсолютные значения температурных коэффициентов α и β (таблица 19) во всех температурных интервалах меньше для спеченного образца с концентрацией 0.3 % Ga по сравнению с образцом, содержащим 0.10 % Ga.

Таблица 19 – Сравнение значений температурных коэффициентов α и β для спеченных образцов из сплавов $(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_{13.9}(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{79.8}Cu_{0.1}Ga_{0.1}B_{6.1}$ ($g = 0.1$) и $(Nd_{0.73}Dy_{0.27})_{14.5}(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{79.0}Cu_{0.1}Ga_{0.3}B_{6.1}$ ($g = 0.3$)

$T, ^\circ C$	$g = 0.1$		$g = 0.3$	
	$\alpha, \%/^\circ C$	$\beta, \%/^\circ C$	$\alpha, \%/^\circ C$	$\beta, \%/^\circ C$
23 – 120	-0.071	-0.580	-0.061	-0.532
23 – 140	-0.072	-0.549	-0.064	-0.513
23 – 160	-0.074	-0.519	-0.067	-0.493
23 – 180	-0.078	-0.489	-0.071	-0.473

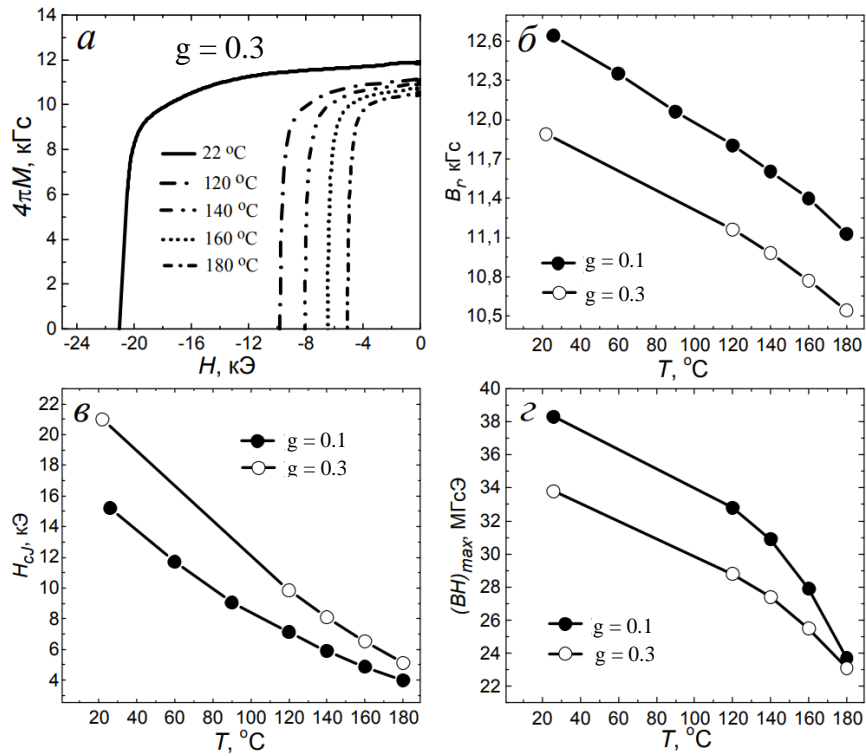


Рисунок 4.21 – Кривые размагничивания спеченного образца из сплава $(Nd_{0.73}Dy_{0.27})_{14.5}(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{79.0}Cu_{0.1}Ga_{0.3}B_{6.1}$ ($g = 0.3$) (а) и сравнение температурных зависимостей B_r (б), H_{cJ} (в) и $(BH)_{max}$ (г) для спеченных образцов из сплавов с $g = 0.1$ и $g = 0.3$

Из сравнения микроструктуры спеченных магнитов с $g = 0.1$ и 0.3 , представленной на рисунке 4.22, видно, что увеличение содержания Ga и R привело к заметному увеличению объемной доли межзеренных фаз.

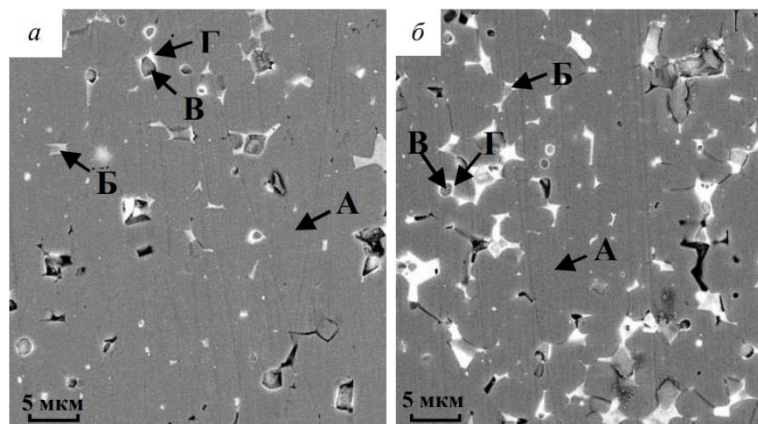


Рисунок 4.22 – Микроструктура спеченных образцов, полученных из сплавов $(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_{13.9}(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{79.8}Cu_{0.1}Ga_{0.1}B_{6.1}$ (а) и $(Nd_{0.73}Dy_{0.27})_{14.5}(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{79.0}Cu_{0.1}Ga_{0.3}B_{6.1}$ (б)

Однако при этом количество кобальта в фазе Б оказывается примерно на 5 вес. % меньше. В результате в межзеренном пространстве магнита с увеличенной концентрацией Ga вместо ферромагнитной фазы $(\text{Nd,Dy})(\text{Fe,Co})_2$, образуется парамагнитная фаза $(\text{Nd,Dy})(\text{Fe,Co,Ga})_2$, на что указывает отсутствие перегиба на кривой восприимчивости магнита со значением $g = 0.3$, измеренной поперек направления текстуры, но который наблюдается у спеченного образца со значением $g = 0.1$ на рисунке 4.23.

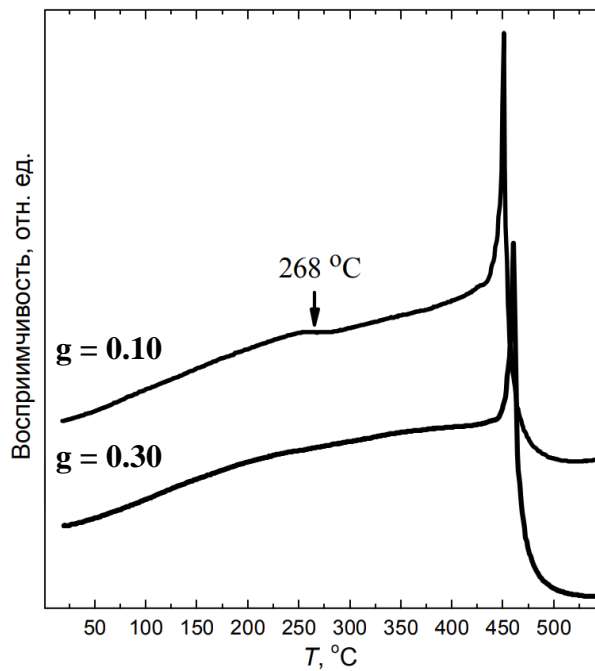


Рисунок 4.23 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренной поперек направления текстуры спеченных образцов $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{6.1}$ ($g = 0.1$) и $(\text{Nd}_{0.73}\text{Dy}_{0.27})_{14.5}(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{79.0}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ ($g = 0.3$)

Таким образом, локализация Ga преимущественно в межзеренной фазе с частичным замещением атомов Fe и Co приводит к улучшению магнитной изоляции зерен фазы 2:14:1 [98, 100, 105]. Другой причиной, способствующей положительному влиянию Ga на магнитную изоляцию зерен, является улучшение смачиваемости их поверхности жидкой фазой при спекании [107]. Обе эти причины способствуют увеличению коэрцитивной силы спеченного образца $(\text{Nd}_{0.73}\text{Dy}_{0.27})_{14.5}(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{79.0}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ в интервале температур 23 – 180 °C.

4.4 Влияние содержания Dy и Ho на структуру и свойства спеченных образцов R-(Fe,Co)-B (R – Nd, Dy, Ho) с низким температурным коэффициентом индукции

С целью дальнейшего исследования влияния Co на температурную стабильность спеченных образцов были выплавлены сплавы состава $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{15.1}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{78.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ с увеличенной концентрацией Co от 0.20 до 0.36, а затем в сплаве с высокой концентрацией кобальта 0.35 часть неодима была замещена на Ho таким образом, что концентрация Ho в соединении $(\text{Nd}_{0.75-h}\text{Ho}_h\text{Dy}_{0.25})_{15.1}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{78.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ составила от $h = 0.10$ до $h = 0.30$.

4.4.1 Фазовый состав и микроструктура спеченных образцов

Спеченные образцы получали из сплавов, полученных разливкой в изложницу. Сплавы подвергались водородному охрупчиванию с последующим измельчением в вибрационной мельнице. По данным РСА спеченные образцы $(\text{Nd}_{0.64}\text{Dy}_{0.36})_{16}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ (рисунок 4.24) имеют следующий фазовый состав: основная фаза $\text{R}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$, редкоземельные оксиды RO_y , интерметаллическая фаза со стехиометрией $\text{R}(\text{Fe,Co})_3$. Аналогичный фазовый состав выявлен для спеченных образцов $(\text{Nd}_{0.64-h}\text{Dy}_{0.36}\text{Ho}_h)_{16}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ (рисунок 4.24 б). Наблюдается тенденция снижения интенсивности дифракционных линий оксидных фаз RO_y , сопровождающаяся увеличением интенсивности линий интерметаллической фазы как при росте концентрации Co (рисунок 4.24 а), так и с увеличением содержания Ho (рисунок 4.24 б).

Микроструктура спеченных образцов, представленная на рисунке 4.25, качественно подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа. Согласно данным микроанализа серая область (1) на микрофотографиях соответствует матричным зернам $\text{R}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$, светло-серые включения (2) – фазе, определяемой как $\text{R}(\text{Fe,Co})_3$, белые включения (3) – оксидам RO_y . Такая микроструктура спеченных образцов $(\text{Nd}_{0.64}\text{Dy}_{0.36})_{16}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ сохраняется в интервале $c = 0.22 - 0.31$ (рисунок 4.25 а и б), а при увеличении концентрации Co до значений $c = 0.36$ (рисунок 4.25 в) дополнительно выявляются темно-серые включения (4), состав которых соответствует фазе со стехиометрическим соотношением $\text{R}_2(\text{Fe,Co})_{17}$. В спеченных образцах $(\text{Nd}_{0.64-h}\text{Dy}_{0.36}\text{Ho}_h)_{16}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ (рисунок 4.25 г) для всего концентрационного ряда $h = 0 - 0.26$ выявляются все четыре структурных составляющих, включая фазу $\text{R}_2(\text{Fe,Co})_{17}$. Отметим, что на рентгеновских дифрактограммах (рисунок 4.24) рефлексов, соответствующих фазе $\text{R}_2(\text{Fe,Co})_{17}$, обнаружить не удалось, по-видимому, из-за ее малой объемной доли.

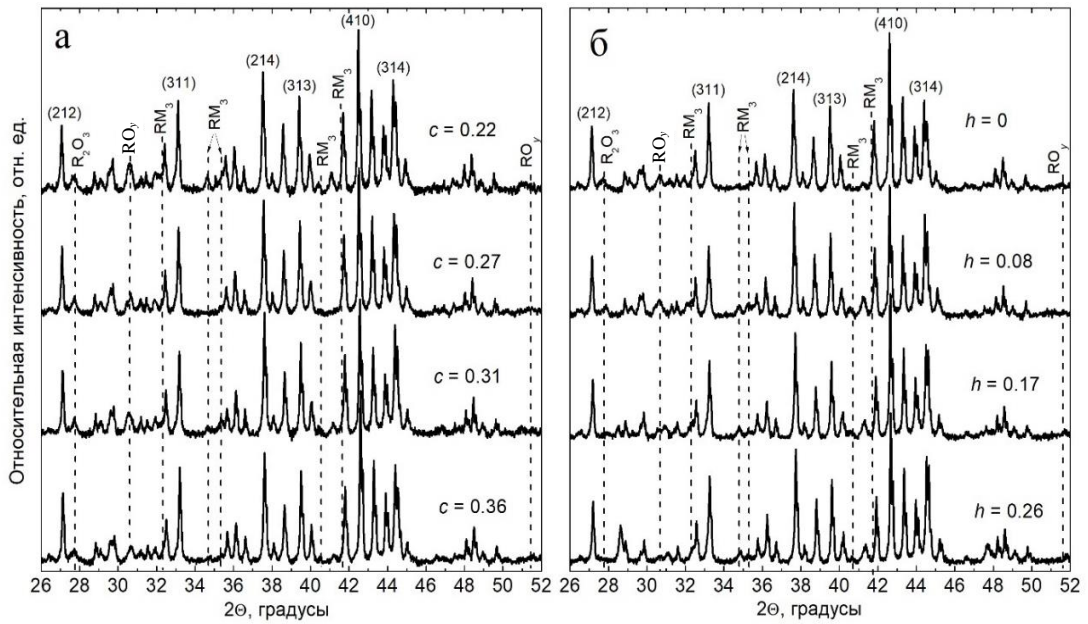


Рисунок 4.24 – Рентгеновские дифрактограммы спеченных образцов (а) $(\text{Nd}_{0.64}\text{Dy}_{0.36})_{16}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ ($c = 0.22$ (1); $c = 0.27$ (2); $c = 0.31$ (3); $c = 0.36$ (4)) и (б) $(\text{Nd}_{0.64-h}\text{Dy}_{0.36}\text{Ho}_h)_{16}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ ($h = 0$ (1); $h = 0.08$ (2); $h = 0.17$ (3); $h = 0.26$ (4))

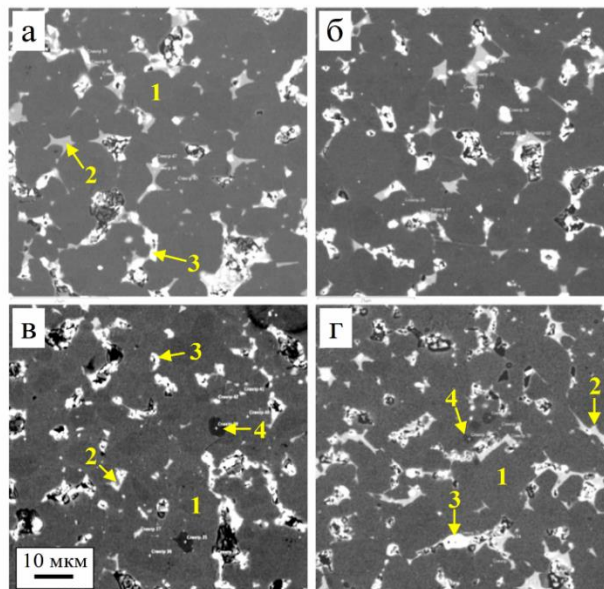


Рисунок 4.25 – Микроструктура спеченных образцов: (а – в) $(\text{Nd}_{0.64}\text{Dy}_{0.36})_{16}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ (а: $c = 0.22$, б: $c = 0.31$, в: $c = 0.36$) и (г) $(\text{Nd}_{0.64-h}\text{Dy}_{0.36}\text{Ho}_h)_{16}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ ($h = 0.26$)

4.4.2 Магнитные свойства спеченных образцов

На рисунках 4.26 а и б представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для спеченных образцов $(\text{Nd}_{0.64}\text{Dy}_{0.36})_{16}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ и $(\text{Nd}_{0.64-h}\text{Dy}_{0.36}\text{Ho}_h)_{16}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$, соответственно.

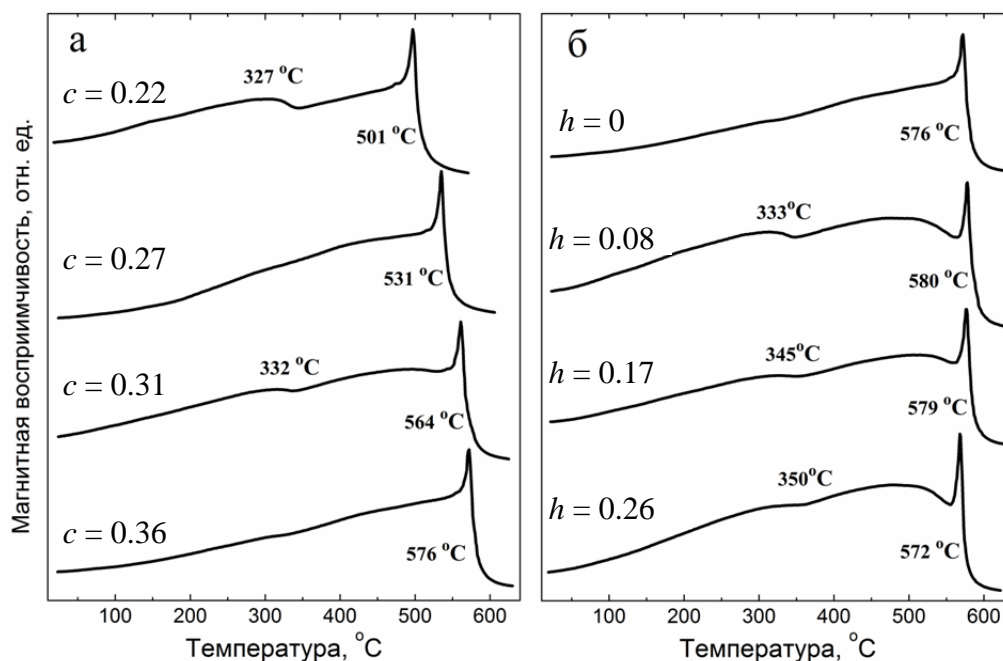


Рисунок 4.26 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости спеченных образцов (а) $(\text{Nd}_{0.64}\text{Dy}_{0.36})_{16}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ ($c = 0.22, 0.27, 0.31, 0.36$) и (б) $(\text{Nd}_{0.64-h}\text{Dy}_{0.36}\text{Ho}_h)_{16}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ ($h = 0, 0.08, 0.17, 0.26$)

Температура Кюри основной фазы $R_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ в спеченных образцах первой системы с ростом концентрации Со монотонно увеличивается практически до 580 °С. Такое же значение T_C (~ 580 °С) имеют спеченные образцы второй системы с Но, содержание Со в которых соответствует $c = 0.36$. На кривых 1, 3 (рисунок 4.26 а) и 2-4 (рисунок 4.26 б) наблюдаются дополнительные слабые аномалии вблизи 330 – 350 °С. Они появляются из-за присутствия ферромагнитной фазы $R(\text{Fe},\text{Co})_3$, которая ухудшает магнитную изоляцию зерен основной магнитной фазы $R_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ и снижает H_{c1} .

На рисунке 4.27 а и б приведены кривые размагничивания, а на рисунке 4.28 а и б показаны зависимости магнитных параметров B_r , H_{c1} и $(BH)_{\text{max}}$ от концентрации Со и Но для спеченных образцов из сплавов группы А и Б соответственно.

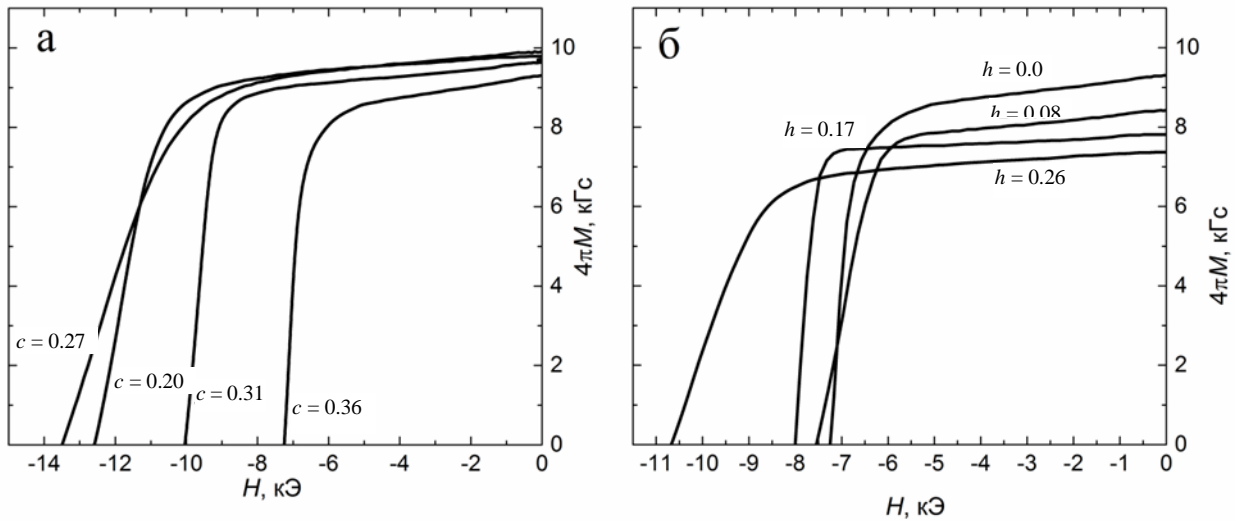


Рисунок 4.27 – Кривые размагничивания спеченных магнитов (а) $(\text{Nd}_{0.64}\text{Dy}_{0.36})_{16}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ и (б) $(\text{Nd}_{0.64-h}\text{Dy}_{0.36}\text{Ho}_h)_{16}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$

Увеличение концентрации Co до значений $c = 0.36$ приводит сначала к небольшому повышению, а затем к резкому снижению всех параметров (рисунок 4.28 а), что качественно соответствует виду концентрационных зависимостей магнитного момента и H_A соединений $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{14}\text{B}$ [6, 30, 99, 106] в этой области концентраций Co. Следует отметить, что снижение B_r в наших спеченных образцах при увеличении концентрации Co от значений $c = 0.22$ до 0.36 составляет не более, чем 5 %, что отличается от результатов публикаций [7, 107], в которых резкое падение B_r и H_{cJ} с ростом содержания Co связывается с появлением боридной фазы $R(\text{Fe},\text{Co})_4\text{B}$. Как показано в предыдущем разделе методом PCA и исследованием микроструктуры в наших спеченных образцах не было выявлено присутствие боридной фазы $R(\text{Fe},\text{Co})_4\text{B}$.

Вследствие того, что магнитный момент атомов Ho ориентируется антипараллельно магнитным моментам Fe и Co, замещение Nd на Ho приводит к резкому снижению значений B_r и $(BH)_{\max}$ на рисунке 4.28 б. Наблюдаемую тенденцию роста H_{cJ} можно связать с более высоким значением поля анизотропии соединения $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ по сравнению с этой величиной у $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Для определения температурного коэффициента α спеченных магнитов измеряли температурную зависимость удельной намагниченности σ в поле 10 кЭ. Результаты для образцов из сплавов группы А и Б представлены на рисунке 4.29 а и б соответственно.

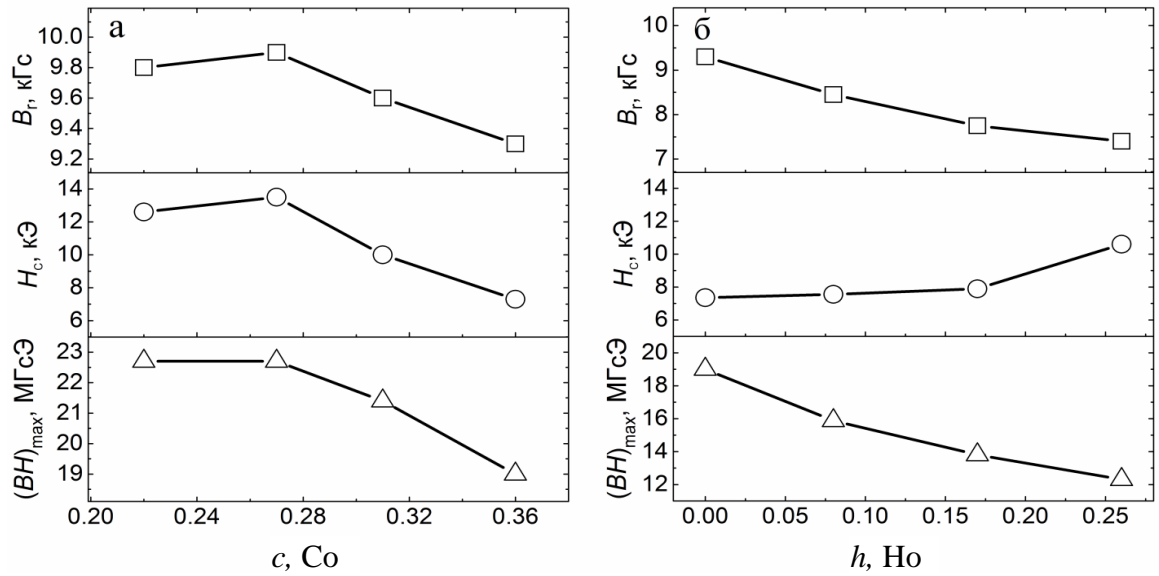


Рисунок 4.28 – Концентрационные зависимости B_r , H_{c1} и $(BH)_{\text{max}}$ для спеченных образцов (а) $(\text{Nd}_{0.64}\text{Dy}_{0.36})_{16}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ от концентрации кобальта и (б) $(\text{Nd}_{0.64-h}\text{Dy}_{0.36}\text{Ho}_h)_{16}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ от концентрации гольмия

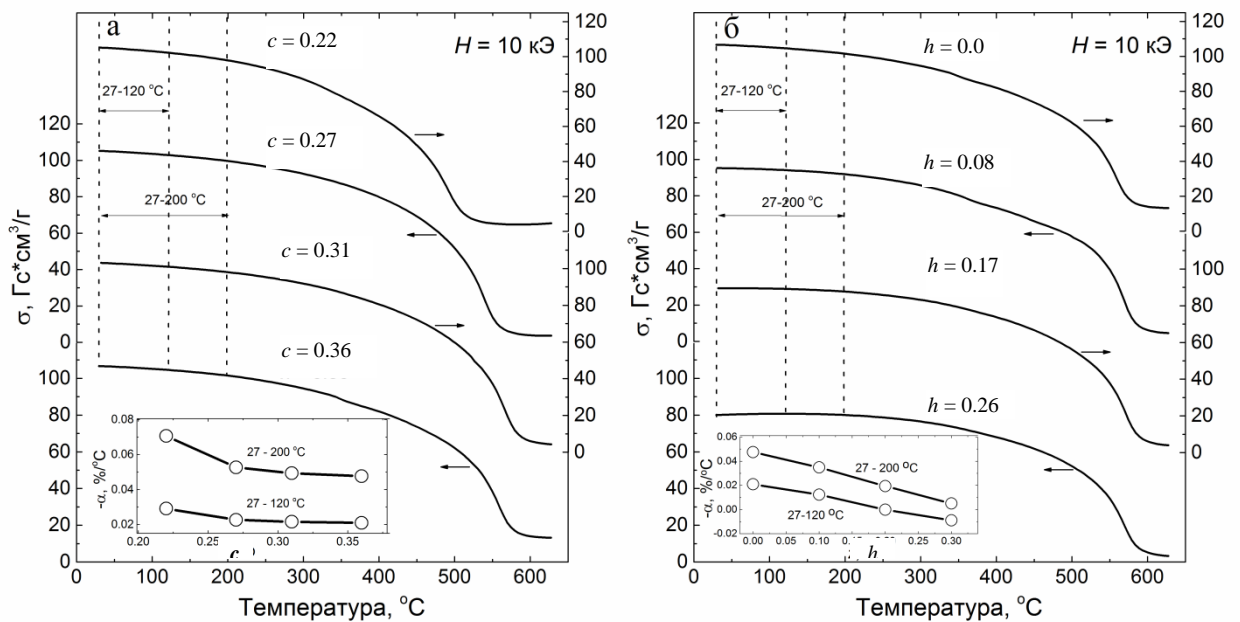


Рисунок 4.29 – Температурные зависимости удельной намагниченности спеченных образцов (а) $(\text{Nd}_{0.64}\text{Dy}_{0.36})_{16}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ ($c = 0.22 - 0.36$) и (б) $(\text{Nd}_{0.64-h}\text{Dy}_{0.36}\text{Ho}_h)_{16}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ ($h = 0 - 0.26$). На вставках рисунка 4.29 а и б приведены зависимости температурных коэффициентов индукции от содержания кобальта и гольмия соответственно.

На вставке рисунке 4.29 а показано, что резкое снижение α происходит при увеличении концентрации Co до значений $c = 0.27$, а затем изменение становится более плавным. Это обусловлено, во-первых, снижением скорости роста T_C основной магнитной фазы $R_2(Fe,Co)_{14}B$ и, во-вторых, увеличением содержания доли межзеренных фаз, на формирование которых расходуется вводимый Co. Практически линейное уменьшение модуля α наблюдается с ростом содержания Ho (вставка на рисунке 4.29 б). Значения α , рассчитанные для спеченных образцов обеих групп и температурных интервалов 27 – 120 °С и 27 – 200 °С приведены в таблице 20. Для спеченных образцов, содержащих гольмий, получено нулевое значение α при $h = 0.17$ и положительное значение α , равное +0.009 %/°С, для $h = 0.26$ в интервале температур 27 – 120 °С.

Таблица 20 – Рассчитанные значения температурного коэффициента индукции для спеченных образцов группы А – $(Nd_{0.64}Dy_{0.36})_{16}(Fe_{1-c}Co_c)_{77.5}Cu_{0.1}Ga_{0.3}B_{6.1}$ и группы Б – $(Nd_{0.64-h}Dy_{0.36}Ho_h)_{16}(Fe_{0.64}Co_{0.36})_{77.5}Cu_{0.1}Ga_{0.3}B_{6.1}$

Значения α магнитов группы А, %/°С			Значения α магнитов группы Б, %/°С		
c (Co)	27 – 120 °С	27 – 200 °С	h (Ho)	27 – 120 °С	27 – 200 °С
0.22	-0.029	-0.071	0.0	-0.021	-0.048
0.27	-0.023	-0.053	0.08	-0.012	-0.035
0.31	-0.022	-0.049	0.17	0.000	-0.019
0.36	-0.021	-0.048	0.26	+0.009	-0.005

4.5 Заключение к главе 4

1. Проведено детальное исследование микроструктуры спеченных образцов на основе соединения (Nd,Dy)-(Fe,Co,Cu,Ga)-B с содержанием Dy от 0 до 10 вес. %.
2. Увеличение концентрации кислорода приводит к снижению значений B_r , H_{cJ} и $(BH)_{max}$ как в спеченных образцах без Dy, так и образцах, содержащих 0.5 и 1.0 вес. % Dy. Большее содержание редкоземельных элементов коррелирует с более высокой концентрацией кислорода в спеченных образцах.
3. Межзеренная фаза с составом $(Nd,Dy,Fe,M)O_y$, где $M = Co, Cu, Ga$, локализуется в острых углах тройных стыков зерен спеченных образцов (Nd,Dy)-(Fe,Co,Cu,Ga)-B и непосредственно контактирует с фазой по границам зерен, влияя на ее состав. С повышением концентрации Dy увеличивается содержание кислорода в спеченных

образцах, причем увеличивается как объемная доля оксида $(\text{Nd,Dy})\text{O}_y$, так и локализация кислорода в межзеренная фаза с составом $(\text{Nd,Dy,Fe,M})\text{O}_y$.

4. У высококоэрцитивных спеченных образцов выше объемная доля межзеренной фазы с составом $(\text{Nd,Dy,Fe,M})\text{O}_y$, в отличие от высокоэнергоемких образцов, а также практически не выявляются тонкие ламели фазы в межзеренных границах.

5. За счет оптимизации фазового состава и микроструктуры спеченных образцов $(\text{Nd,Dy})\text{-Fe-B}$ удалось достигнуть следующих гистерезисных характеристик: $(BH)_{\text{max}} = 48 - 50 \text{ МГс}\cdot\text{Э}$ и $H_{\text{сJ}} = 12 - 15 \text{ кЭ}$. Концентрация кислорода в таких спеченных образцах не превышает 0.2 вес. %.

6. С увеличением концентрации Dy от 0 до 10.3 вес. % в спеченных образцах оптимальная температура отжига T_2 повышается от 510 до 550 °С.

7. Перераспределение кобальта из межзеренных фаз в зерна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ происходит в процессе рекристаллизации при спекании из-за того, что часть редкоземельных элементов окисляется с образованием тугоплавких окислов типа $(\text{Nd,Dy})_2\text{O}_3$. В результате в межзеренном пространстве спеченного образца с увеличенной концентрацией Ga вместо ферромагнитной фазы $(\text{Nd,Dy})(\text{Fe,Co})_2$, образуется парамагнитная фаза $(\text{Nd,Dy})(\text{Fe,Co,Ga})_2$.

8. Замещение Fe на Co в сплавах $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{6.1}$ со значениями от $c = 0$ до $c = 0.2$ позволило увеличить температуру Кюри спеченных образцов от 327 °С до 492 °С, что способствовало увеличению значений температурного коэффициента индукции от -0.099 до $-0.060 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ в интервале температур 23 – 140 °С, соответственно.

9. Причинами снижения $H_{\text{сJ}}$ с увеличением концентрации Co являются как снижение поля анизотропии зерен основной магнитной фазы 2:14:1, так и изменения, происходящие в микроструктуре спеченных образцов, связанные с образованием на границах зерен включений ферромагнитных фаз Лавеса $(\text{Nd,Dy})(\text{Fe,Co})_2$, которые ухудшают их магнитную изоляцию.

10. Дополнительное легирование галлием при небольшом увеличении суммарного содержания редкоземельных элементов приводит к повышению коэрцитивной силы спеченных образцов за счет того, что включения фаз Лавеса становятся парамагнитными. Из сплава $(\text{Nd}_{0.73}\text{Dy}_{0.27})_{14.5}(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{79.0}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ были изготовлены спеченные образцы, имеющие повышенные значения температуры Кюри до 457 °С и повышенные до $-0.066 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ значения температурного коэффициента индукции.

11. Получены спеченные образцы со следующими гистерезисными свойствами: $B_r \geq 12.5 \text{ кГс}$, $H_{\text{сJ}} \geq 15 \text{ кЭ}$ и $(BH)_{\text{max}} \geq 36 \text{ МГс}\cdot\text{Э}$ при комнатной температуре и $B_r \geq 11.3 \text{ кГс}$, $H_{\text{сJ}} \geq 8 \text{ кЭ}$ и $(BH)_{\text{max}} \geq 30 \text{ МГс}\cdot\text{Э}$ при температуре 140 °С.

12. Получены спеченные образцы состава $(\text{Nd}_{0.64-h}\text{Dy}_{0.36}\text{Ho}_h)_{16}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.5}\text{Si}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{V}_{6.1}$ с положительным температурным коэффициентом индукции $+0.009\ \%/^{\circ}\text{C}$, для значений $h = 0.26$ в интервале температур $27 - 120\ ^{\circ}\text{C}$.

13. Результаты, представленные в главе 4, опубликованы в работах [A4 – A7, A10 – A15].

5 Влияние диффузионного отжига на гистерезисные характеристики спеченных образцов Nd-Fe-B

Метод диффузии по границам зерен (ДГЗ) позволяет эффективно модифицировать микроструктуру, и, как следствие, повышать значения H_{c1} спеченных образцов. В связи с этим для проведения диффузионного отжига на спеченных образцах в качестве диффундантов был выбран ряд интерметаллических соединений, богатых диспрозием: металлический Dy, Dy_3Co , $DyCu$, $DyGa$, а также гидрид DyH_x ($x = 2.0 - 2.2$). В главе 5 проведено исследование влияния различных параметров диффузионного отжига на микроструктуру и гистерезисные характеристики спеченных образцов.

5.1 Диффузионный отжиг тонких пластинок

В качестве материала для проведения диффузионного отжига использовали спеченный образец Nd-Fe-B, изготовленный по низкокислородной технологии из сплава N31. Из этого спеченного образца вырезали тонкие пластинки высотой 1 мм и проводили диффузионные отжики в контакте с различными диффундантами.

На рисунке 5.1 сравниваются кривые размагничивания двух пластинчатых образцов, отожженных по однотипному режиму в свободном состоянии без диффузионного контакта (а) и в контакте с порошком Dy_3Co (б).

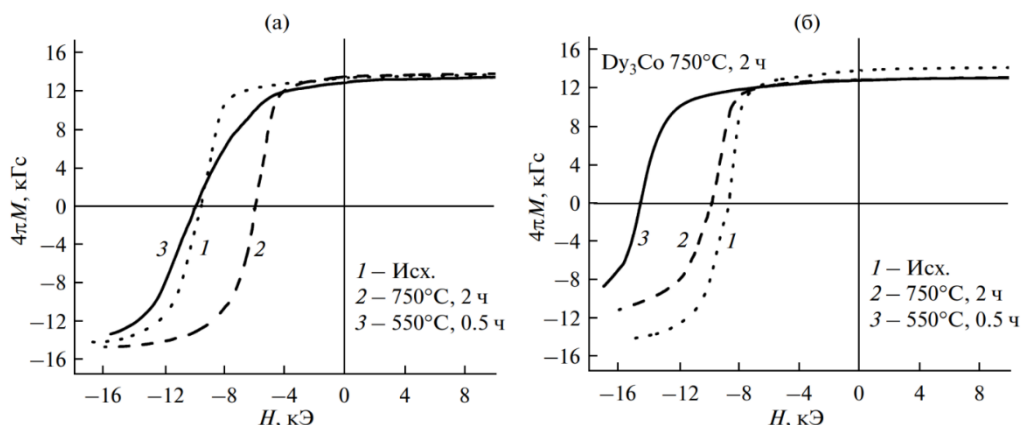


Рисунок 5.1 – Кривые размагничивания пластинчатых образцов Nd-Fe-B, отожженных в свободном состоянии (а) и в контакте с порошком Dy_3Co (б): исходное состояние (кривая 1), после отжига при 750 °С, 2 ч (кривая 2) и после дополнительной низкотемпературной обработки – 550 °С, 0.5 ч (кривая 3)

Кривые намагничивания пластинок измеряли в исходном состоянии (кривая 1), после отжига при 750 °С, 2 ч (кривая 2) и после дополнительной низкотемпературной обработки 550 °С, 0.5 ч (кривая 3). Отжиг образца без диффунданта при 750 °С уменьшает его коэрцитивную силу примерно в два раза. Дополнительный отжиг при 550 °С, 0.5 ч восстанавливает H_{cJ} , но при этом ухудшается прямоугольность кривой намагничивания. Диффузионный отжиг магнита Nd-Fe-V в контакте с порошком Dy₃Co увеличивает H_{cJ} , которая после дополнительной низкотемпературной обработки возрастает до 14.5 кЭ. Остаточная индукция B_r при этом понижается на 7 %, а кривая намагничивания сохраняет хорошую прямоугольность, что свидетельствует об однородной H_{cJ} по всему объему магнита. Следует отметить, что диффузия атомов, входящих в состав спеченных образцов, происходила при отжиге как по схеме (а), так и по схеме (б), однако в дальнейшем под диффузионным отжигом будет пониматься процесс, в результате которого атомы Dy из порошковой оболочки диффундируют в тело спеченного образца.

Влияние времени диффузионного отжига t_{DA} при 750 °С на гистерезисные характеристики пластинок Nd-Fe-V, запрессованных в порошки различного состава, показано на рисунке 5.2.

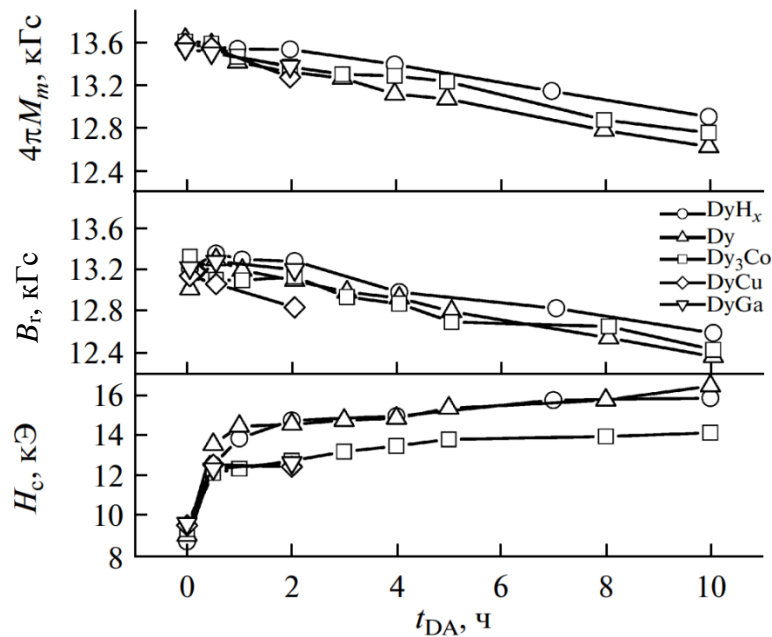


Рисунок 5.2 – Зависимость $4\pi M_m$, B_r и H_{cJ} тонких пластинок Nd-Fe-V, запрессованных в порошки Dy, DyCu, DyGa, Dy₃Co и DyH_x от времени диффузионного отжига t_{DA} при 750 °С

Свойства приведены после дополнительной термообработки при 550 °С, 0.5 ч. Качественно одинаковые зависимости $H_{сл}$, B_r и максимальной намагниченности $4\pi M_m$, измеренной в поле напряженностью 15 кЭ, от t_{DA} получены для всех диффузионных контактов. Коэрцитивная сила резко возрастает при $t_{DA} \leq 1$ ч, а затем монотонно и практически линейно увеличивается со скоростью около 0.2 кЭ/ч. Наименьший прирост $H_{сл}$ обеспечивает контакт с порошком Dy. Это связано с тем, что использовался крупнозернистый порошок металлического Dy ($D \leq 500$ мкм). Наиболее высокие значения $H_{сл}$ достигнуты в магнитах, запрессованных в порошки Dy_3Co и DyH_x . Значения $4\pi M_m$ также слабо изменяются при $t_{DA} \leq 1$ ч, а затем линейно уменьшаются со скоростью примерно 0.09 кГс/ч. Можно предположить, что на начальных стадиях отжига диффузия атомов диспрозия происходит преимущественно в межзеренной обогатненной неодимом фазе. При $t_{DA} \geq 1$ ч диффузия Dy внутрь зерен $Nd_2Fe_{14}V$ является причиной монотонного снижения $4\pi M_m$.

На рисунке 5.3 а показана микроструктура спеченного образца, отожженного при 750 °С, 10 ч в контакте с порошком DyH_x после травления ниталем.

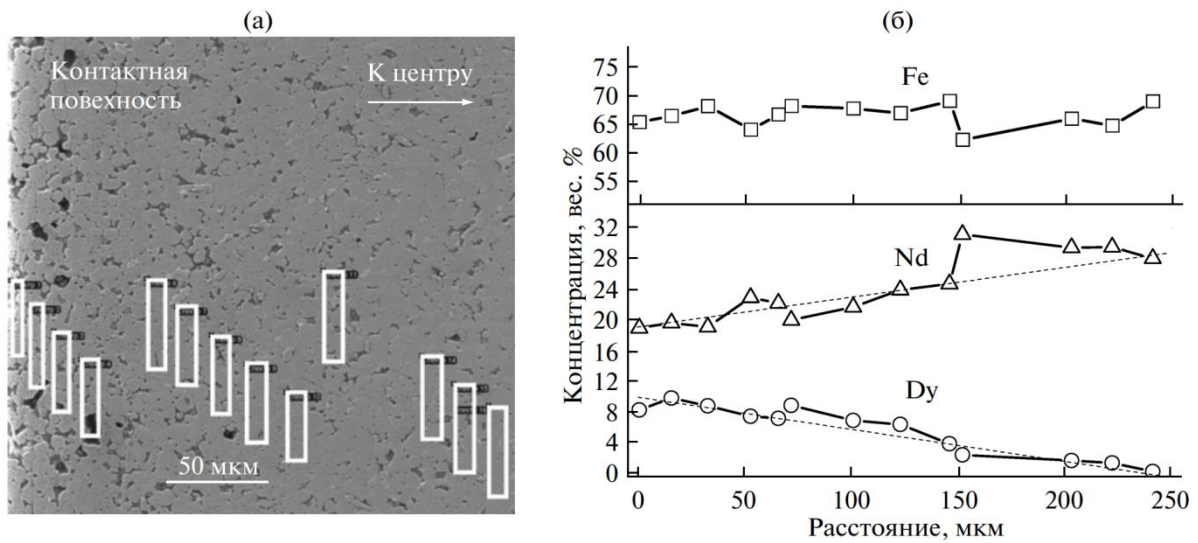


Рисунок 5.3 – Микроструктура спеченного образца, отожженного при 750 °С, 10 ч в контакте с порошком DyH_x (а), и изменение концентрации Fe, Nd и Dy, определенной на выделенных прямоугольных участках шлифа от поверхности пластинки к ее центру

Шлиф приготовлен на сечении, перпендикулярном плоскости пластинки. Левый край микрофотографии соответствует контактной поверхности пластинки. На участках шлифа, выделенных прямоугольниками, была измерена концентрация Fe, Nd и Dy. Изменение концентрации элементов от поверхности пластинки к ее центру представлено на рисунке 5.3 б. Эти результаты относятся преимущественно к содержанию элементов в зернах, поскольку их объем существенно превосходит объем межзеренной фазы, обогатненной Nd и Dy. В слое

толщиной 250 мкм от поверхности пластинки спеченного образца концентрация Dy, замещающего Nd, линейно убывает от 10 вес. % до нуля. Модель линейного изменения концентрации Dy в зернах и соответствующего изменения намагниченности в поверхностных слоях пластинки этого спеченного образца показана на рисунке 5.4 а. Согласно результатам микроанализа, состав поверхностных зерен соответствует $(Nd_{0.67}Dy_{0.33})_2Fe_{14}B$ и оценка значения $4\pi M_m$ на поверхности этого спеченного образца дает 10.0 кГс.

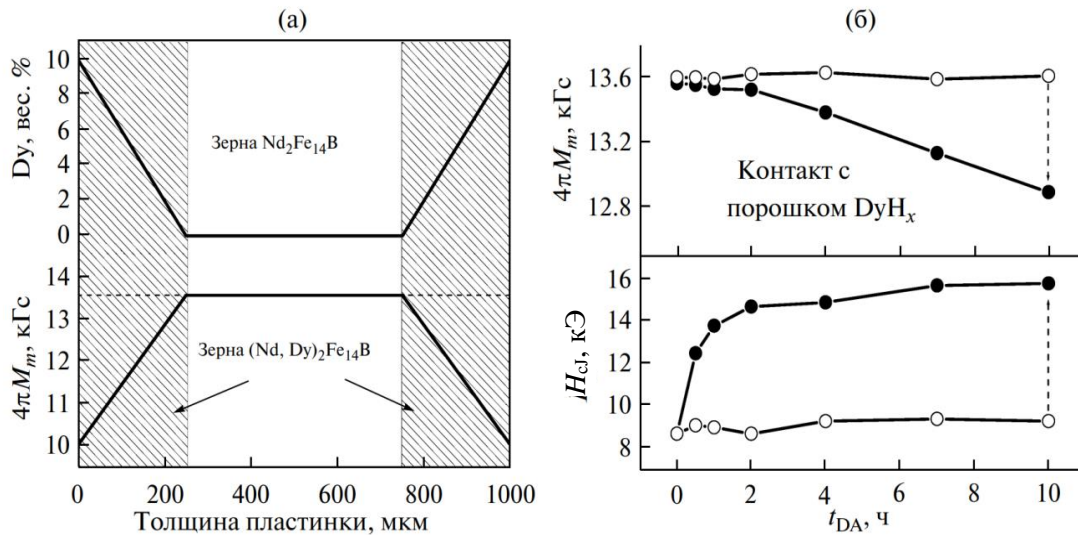


Рисунок 5.4 – Модель линейного изменения концентрации Dy и соответствующее изменение намагниченности в зернах $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ поверхностного слоя пластинки спеченного образца (а); зависимость магнитных свойств спеченных образцов, отожженных в порошке DyH_x от t_{DA} (б) (светлые символы – отжиг пластинки без Dy, темные символы – отжиг пластинки в контакте с порошком Dy)

Поскольку до диффузионного отжига $4\pi M_m$ этого спеченного образца равнялась 13.6 кГс, и только в половине его объема Dy продиффундировал в зерна, уменьшив намагниченность, то можно рассчитать значение $4\pi M_m$ образца после диффузионного отжига из простого соотношения:

$$4\pi M_m = 13.6 \times 0.5 + [10.0 + (13.6 - 10.0) \times 0.5] \times 0.5 = 12.7 \text{ кГс.} \quad (5.1)$$

Эта оценка хорошо согласуется с измеренным значением $4\pi M_m = 12.9$ кГс спеченного образца, отожженного при 750 °С, 10 ч (последняя точка на кривой рисунка 5.4 б).

Изменение концентрации Fe, Nd и Dy вдоль радиуса зерен, расположенных на расстояниях 40, 80 и 130 мкм от поверхности этого спеченного образца, показано на рисунке 5.5.

В зерне, находящемся на расстоянии 40 мкм от поверхности спеченного образца, концентрация Dy постоянна (около 10 вес. %) вплоть до центра зерна. В зерне, расположенном на расстоянии 80 мкм, выявляется диффузионная зона шириной около 2,5 мкм, в которой концентрация Dy уменьшается от 10 вес. % на поверхности зерна до нуля. В зерне на глубине 130 мкм, показанном на рисунке 5.5 г, присутствует оболочка, содержащая не более 8 вес. % Dy и имеющая толщину около 1 мкм. На глубине, большей, чем 250 мкм, Dy в зернах не обнаружен, и он может присутствовать только в межзеренной фазе, обогащенной Nd.

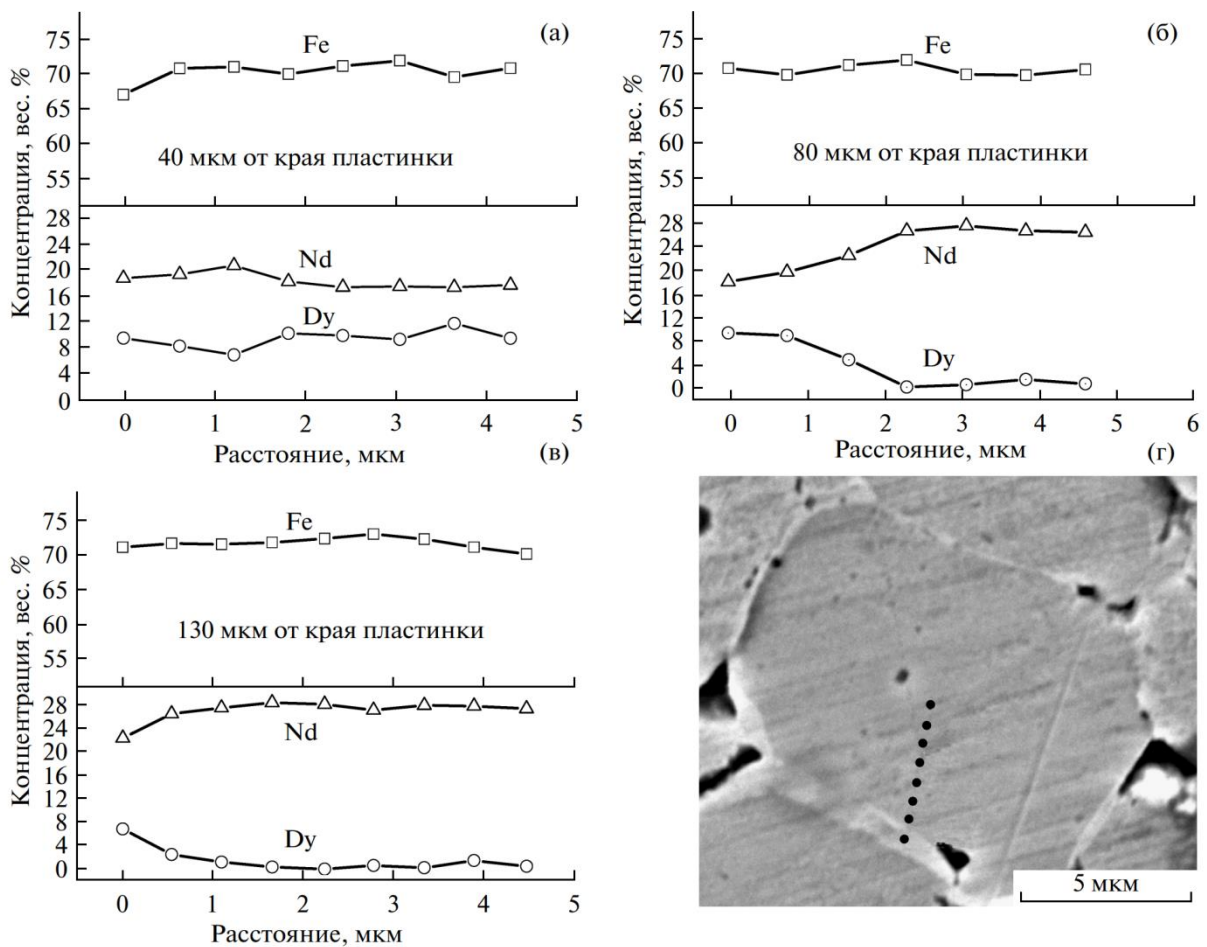


Рисунок 5.5 – Изменение концентрации Fe, Nd и Dy по радиусу зерен, расположенных на расстояниях 40 (а), 80 (б) и 130 (в) мкм от поверхности спеченного образца, отожженного при 750 °С, 10 ч в контакте с порошком DyN_x (а), и микроструктура магнита на глубине 130 мкм от поверхности (г)

Температура диффузионного отжига, а также размер частиц порошков – это параметры процесса, которые должны влиять на изменение свойств спеченных образцов при диффузионном

отжиге. Нижняя граница температур диффузионного отжига, по-видимому, связана с температурой эвтектики межзеренной фазы, обогащенной неодимом (около 650 °С). Ниже этой температуры заметного эффекта прироста значений H_{cl} пластинок, отожженных в контакте с порошком Du_3Co в течение 5 ч, не обнаружено. Верхняя граница температур диффузионного отжига определялась эффектом спекания и диффузионной сварки порошков с пластинками спеченных образцов. Температуры плавления материалов, выбранных для приготовления порошков, составляют 875 °С, 955 °С, 1280 °С и 1412 °С для Du_3Co , $DuCu$, $DuGa$ и металлического Du соответственно [108]. Порошки Du_3Co и $DuCu$ легко спекались и диффузионно сваривались с пластинками $Nd-Fe-V$ при $t_{DA} \geq 800$ °С и 850 °С соответственно.

Удалению оболочки из контактного материала в этих случаях способствовало явление аномальной температурной зависимости коэффициента термического расширения спеченных образцов $Nd-Fe-V$ в области температуры Кюри фазы $Nd_2Fe_{14}V$ [109]. Поскольку оболочки из парамагнитных контактных материалов не имеют такой аномалии КТР, то на границе раздела между поверхностью спеченного образца и спекшимся порошком появлялась трещина, подобная показанной на рисунке 5.6, которая позволяла достаточно просто удалять оболочку. При повышенных температурах в случаях особенно прочной сварки с образцом приходилось применять сошлифовку или электроискровую резку оболочки.

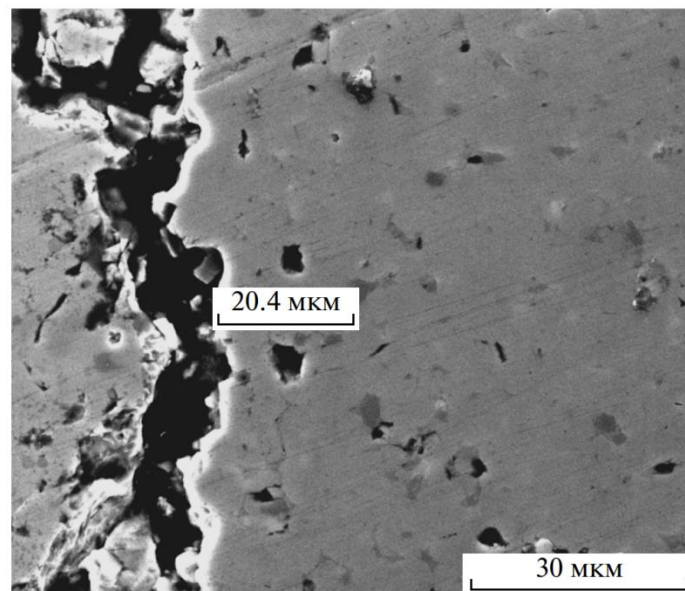


Рисунок 5.6 – Трещина на границе раздела между поверхностью спеченного образца и порошком диспрозия (слева от трещины), спекшимся при 800 °С в течение 5 ч

Установлено, что чем меньше размер частиц порошка, тем лучше диффузионный контакт на поверхности пластинок спеченных образцов. Оказалось, что затруднительно приготовить тонкие порошки из металлического диспрозия вследствие его пластичности, и из литого сплава $DuCu$ вследствие его высокой механической прочности. Влияние температуры диффузионного

отжига и размера частиц порошков на гистерезисные характеристики спеченных образцов показано в таблице 21.

С увеличением температуры и времени диффузионного отжига возрастают значения H_{cJ} и несколько снижаются значения B_r . Наименьший прирост H_{cJ} происходит при диффузионном отжиге с порошком DyCu. Уменьшение размера частиц порошка DyGa от 40 до 2.9 мкм эффективно повышает значения H_{cJ} .

Таблица 21 – Влияние температуры диффузионного отжига и размера частиц порошков на гистерезисные характеристики спеченных образцов

Порошок	D , мкм	t_{DA} , ч	Температура диффузионного отжига, °C									
			750			800			850			
			$4\pi M_m$, кГс	B_r , кГс	H_{cJ} , кЭ	$4\pi M_m$, кГс	B_r , кГс	H_{cJ} , кЭ	$4\pi M_m$, кГс	B_r , кГс	H_{cJ} , кЭ	
DyH _x	<40	0.5	13.6	13.4	12.5	13.5	13.2	13.5	13.4	13.2	15.2	
		2.0	13.5	13.3	14.7	13.2	12.8	16.7	13.3	12.8	15.9	
Dy ₃ Co		0.5	13.4	13.2	13.5	*	*	*	13.1	12.5	13.4	
		2.0	13.3	13.1	14.5	13.2	12.9	13.2	12.9	12.7	17.1	
DyCu	25.0	0.5	13.5	13.0	12.4	13.2	12.9	12.4	*	*	*	
		2.0	13.3	12.8	12.2	13.1	12.6	12.9	*	*	*	
DyGa	<40	2.0	—	—	—	13.5	13.1	12.1	—	—	—	
		9.0	0.5	13.5	13.3	12.3	13.4	13.2	13.0	13.3	12.9	15.4
		9.0	2.0	13.4	13.2	12.6	13.5	13.3	14.9	13.5	13.2	15.9
		2.9	2.0	—	—	—	13.5	13.2	15.1	—	—	—

Отсутствие большого количественного различия в приросте H_{cJ} , полученного в настоящем исследовании и при использовании оксидов и фторидов диспрозия [63], а также одинаковый вид зависимостей H_{cJ} , B_r и $4\pi M_m$ от t_{DA} , показанный на рисунке 5.2, позволяет заключить, что температура плавления контактных материалов не оказывает существенного влияния на процесс диффузии по границам зерен.

Более важным оказывается, что этот процесс происходит выше температуры эвтектического плавления межзеренной фазы, обогащенной неодимом и, по-видимому, это в значительной мере предопределяет энергию активации диффузии диспрозия.

5.2 Диффузионный отжиг цилиндрических спеченных образцов

Данные о влиянии диффузионного отжига на свойства крупногабаритных спеченных образцов представляют практический интерес. Цилиндрические спеченные образцы из сплава N31 диаметром 12 мм и высотой 3, 4 и 6 мм отжигали при 750 °С в течение 2 и 10 ч, а спеченный образец диаметром 20 мм и высотой 6 мм отжигали при 850 °С в течение 20 ч. В обоих случаях в качестве контактного материала использовался порошок Du_3Co . Гистерезисные характеристики магнитов в исходном состоянии и после отжигов приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Гистерезисные характеристики цилиндрических спеченных образцов в исходном состоянии и после диффузионных отжигов (ДО) при 750 °С в контакте с Du_3Co

Высота, мм	Режим ДО	Исходное состояние			После ДО и отжига 550 °С, 30 мин				
		B_r , кГс	H_{cJ} , кЭ	$(BH)_{max}$, МГс·Э	B_r , кГс	$-\Delta B_r$, кГс, (%)	H_{cJ} , кЭ	$+\Delta H_{cJ}$, кЭ, (%)	$(BH)_{max}$, МГс·Э
3	750 °С 2 ч	13.12	7.9	38.9	12.67	0.45 (3.4)	12.4	4.5 (57)	37.3
4		12.87	8.5	37.2	12.44	0.43 (3.3)	12.2	3.7 (43)	35.9
6		13.07	8.1	38.5	12.66	0.41 (3.1)	11.5	3.4 (42)	37.3
3	750 °С 10 ч	13.07	7.6	38.7	12.24	0.83 (6.4)	13.4	5.8 (76)	35.6
4		13.01	8.0	38.0	12.28	0.73 (5.6)	13.1	5.1 (64)	35.4
6		13.18	7.8	39.2	12.42	0.66 (5.0)	12.3	4.5 (58)	36.4
5,5	850 °С 20 ч	13.22	6.5	38.4	12.48	0.74 (5.6)	14.1	7.6 (117)	36.5

Остаточная индукция спеченных образцов диаметром 12 мм снижается не более чем на 3,5 и 6,5%, а значения H_{cJ} возрастают более чем на 40 % и 64 %, соответственно, для образцов, отожженных в течение 2 и 10 ч при 750°С. С увеличением высоты спеченного образца снижение $-\Delta B_r$ оказывается пропорциональным произведению среднего значения остаточной индукции B_x поверхностного слоя L , в котором Du продиффундировал внутрь зерен $Nd_2Fe_{14}B$, и относительному объему этого слоя V_x . Несмотря на то, что величина B_x и толщина поверхностного слоя должны иметь постоянные значения для каждого режима отжига, определить их путем расчета не удалось. Вместе с тем, поскольку зависимости $B_r(t_{DA})$ для пластинок, отожженных в контакте с порошками DuH_x и Du_3Co практически совпадают (рисунок

5.2), есть основания утверждать, что значения B_H и L для цилиндрических образцов, отожженных при $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч, будут составлять соответственно около 11.2 кГс и 250 мкм.

Кривые размагничивания спеченного образца диаметром 20 мм и высотой 6 мм до и после диффузионного отжига при $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 ч и дополнительного отжига при $600\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч показаны на рисунке 5.7 а.

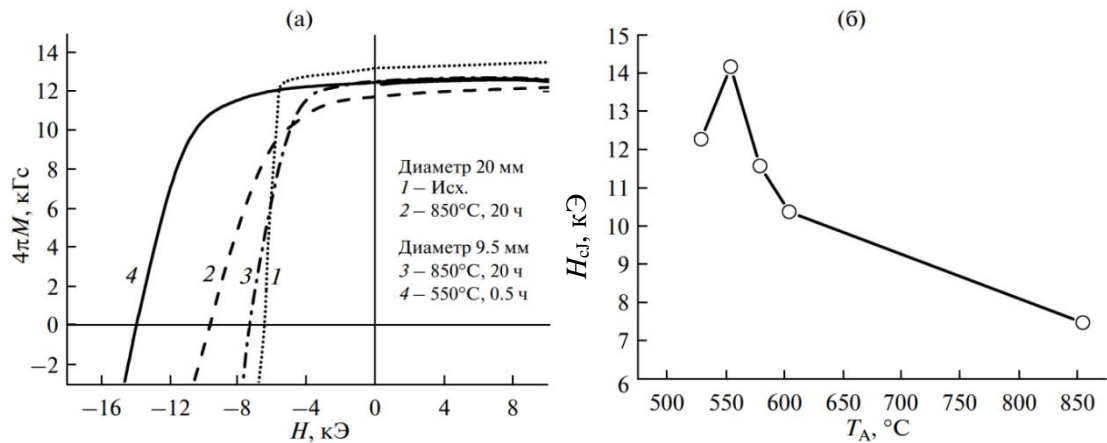


Рисунок 5.7 – Кривые размагничивания спеченного образца, отожженного в контакте с порошком Dy_3Co при $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 ч (а), и зависимость H_{cj} от температуры дополнительного отжига T_A вырезанного из него цилиндра диаметром 9.5 мм (б)

После отжигов спеченный образец имел следующие характеристики: $B_r = 12.19\text{ кГс}$, $H_{cj} = 8.8\text{ кЭ}$ и $(BH)_{\max} = 32.1\text{ МГс}\cdot\text{Э}$. Методом рентгеноспектрального микроанализа было установлено, что толщина поверхностного слоя, в котором Dy обнаруживается в объеме зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, составляет около 650 мкм, а качественный вид зависимостей распределения концентрации диспрозия вдоль радиуса зерен, расположенных на расстояниях 200, 440 и 650 мкм, хорошо согласуется с результатами, представленными на рисунке 5.5 для пластинчатого образца.

Для того чтобы получить представление о влиянии диффузионного отжига на свойства объемов, удаленных от поверхности, из спеченного образца диаметром 20 мм и высотой 6 мм на расстоянии 3 мм от боковой поверхности был вырезан цилиндр с диаметром 9,5 мм и исходной высотой. Только поверхностные слои с торцов этого спеченного образца должны оказывать влияние на снижение его B_r . Зависимость H_{cj} от температуры дополнительного отжига T_A этого образца показана на рисунке 5.7 б. Коэрцитивная сила спеченного образца повышается при последовательном понижении температуры отжига, достигая максимума при $T_A = 550\text{ }^\circ\text{C}$. Кривые размагничивания непосредственно после вырезки и в состоянии с максимальной коэрцитивной силой сравниваются с кривыми размагничивания исходного спеченного образца на рисунке 5.7 а, а параметры кривых размагничивания представлены в последней строчке

таблицы 22. Прирост $H_{сJ}$ спеченного образца по отношению к исходному состоянию составил 117 %, что, конечно, не может быть объяснено влиянием только поверхностных слоев на торцах, объемная доля которых составляет только около 20 %. Следовательно, диффузия диспрозия по границам зерен спеченных образцов большого объема также распространяется на глубину, значительно превышающую толщину поверхностного слоя L .

5.3 Заключение к главе 5

1. Проведен процесс диффузионного отжига спеченных образцов в контакте с соединениями Dy, Dy₃Co, DyGa, DyCu, DyH_x.

2. На начальных стадиях диффузии по границам зерен атомы диспрозия диффундируют преимущественно по межзеренной фазе, обогащенной неодимом, замещая Nd и формируя тонкую оболочку на поверхности зерен Nd₂Fe₁₄B. С увеличением времени отжига до 10 ч толщина оболочки, обогащенной Dy, увеличивается, а в зернах поверхностных слоев магнита Dy равномерно распределен по их объему. В области шириной 250 мкм от поверхности пластинки спеченного образца концентрация Dy, замещающего Nd в зернах, линейно убывает от 10 вес. % до нуля. Это сопровождается снижением значений B_r спеченных образцов на 5 – 7 %.

3. Коэрцитивная сила пластинок спеченных образцов Nd-Fe-B, запрессованных в порошки DyGa, Dy₃Co и DyH_x после диффузионного отжига при 750 – 800 °С в течение 0.5 – 2 ч и дополнительного отжига при 550 °С повышается на 4 – 6 кЭ без существенного снижения B_r .

4. Величина прироста коэрцитивной силы после процесса диффузии по границам зерен зависит от размера частиц порошков. Порошки с меньшим размером частиц способствуют более быстрому протеканию диффузии по границам зерен.

5. Температура плавления диффундантов не оказывает существенного влияния на процесс диффузии по границам зерен.

6. Качественное изменение свойств в зависимости от времени и температуры диффузионного отжига оказывается подобным для тонких пластинок и крупногабаритных спеченных образцов. Уменьшение остаточной индукции пропорционально произведению относительного объема поверхностного слоя, δ , и среднего значения остаточной индукции этого слоя. Диффузионный путь диспрозия по границам зерен значительно превышает толщину поверхностного слоя, в котором Dy продиффундировал внутрь зерен Nd₂Fe₁₄B.

7. Результаты, представленные в главе 5, опубликованы в работах [A1, A16].

6 Исследование формирования текстуры в спеченных образцах

6.1 Получение спеченных образцов Nd-Fe-B без процесса прессования порошков

Процесс изготовления спеченных образцов, исключая стадию прессования (ПБП), имеет ряд преимуществ, таких как упрощение технологии из-за исключения громоздких пресс-электромагнитов, возможность выполнить герметизацию оборудования более простым способом для осуществления низкокислородной технологии, а также возможность добиться очень однородного распределения плотности порошков в контейнере для спекания, что способствует получению изделий, наиболее близких к своей конечной форме и не требующих дальнейшей механической обработки.

ПБП включает в себя несколько стадий, которые требуют тщательного взаимного согласования. В связи с этим в разделе 6.1 решались две основные задачи: (1) оптимизация размеров частиц порошка и его насыпной плотности, обеспечивающих как предельную плотность, так и совершенную текстуру спеченных образцов, (2) выбор оптимальных условий текстурования порошков в импульсном магнитном поле.

6.1.1 Зависимость плотности спеченных образцов от размера частиц и насыпной плотности порошка

Образцы, приготовленные из сплава N32, выплавленного по методу полосового литья, изготавливали следующим образом: измельчение сплава в вибрационной мельнице с последующей сушкой на воздухе. На рисунке 6.1 представлены зависимости плотности таких спеченных образцов ρ от насыпной плотности порошков ρ_n , изготовленных традиционным методом порошковой металлургии из сплава N32.

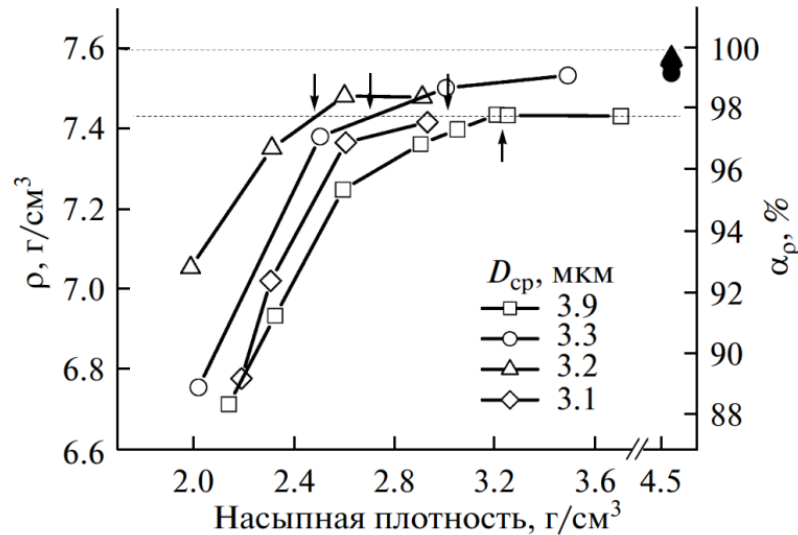


Рисунок 6.1 – Зависимости плотности ρ и относительной плотности α_ρ спеченных образцов, полученных традиционным методом порошковой металлургии, от насыпной плотности порошка ρ_n

Для каждого размера частиц порошка $D_{ср}$ зависимости $\rho(\rho_n)$ имеют качественно одинаковый вид: плотность магнитов монотонно увеличивается, асимптотически приближаясь к плотности образцов свидетелей, полученных с применением прессования, относительная плотность α_ρ которых превышает 99 % от плотности литого сплава (7.6 г/см^3). С уменьшением размера частиц до $D_{ср} = 3.2 \text{ мкм}$ спекаемость порошков улучшается, и высокие значения плотности спеченных образцов ($\rho > 7.45 \text{ г/см}^3$; $\alpha_\rho \geq 98 \%$) достигаются при все меньших значениях насыпной плотности, отмеченных стрелками. Однако при $D_{ср} \leq 3.1 \text{ мкм}$ спекаемость порошков начинает ухудшаться, что связано с увеличением количества адсорбированного кислорода от 0.47 до 0.80 вес. % и повышением содержания окислов в спеченных образцах.

Высокие значения плотности магнитов, полученных по технологии ПБП, достигаются за счет механизма жидкофазного спекания. Объем порошка, загруженного в контейнеры, при спекании уменьшался более чем в три раза. На рисунке 6.2 а показано изменение диаметра образца после спекания порошка, засыпанного в молибденовый контейнер.

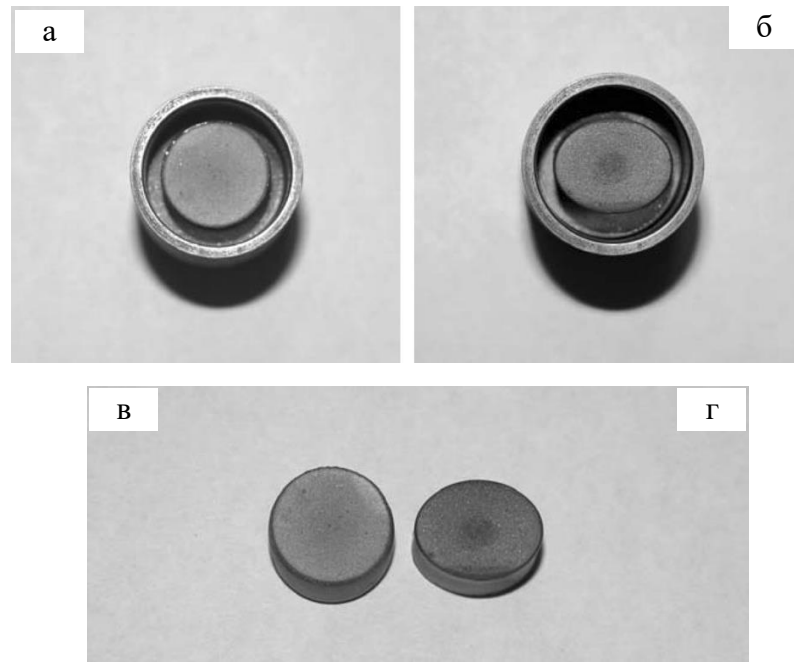


Рисунок 6.2 – Анизотропия усадки магнитов при спекании: а, в – текстура вдоль оси цилиндра; б, г – текстура вдоль короткого диаметра спеченного образца

В таблице 23 представлены данные об относительном изменении высоты $\Delta h/h$, диаметра $\Delta D/D$ и объема $\Delta V/V$ спеченных порошков в зависимости от насыпной плотности и среднего размера их частиц. Для всех размеров порошков по мере увеличения ρ_n уменьшается величина усадки при спекании. Усадка по объему при малой насыпной плотности $2.0 - 2.2 \text{ г/см}^3$ достигает $70 - 73 \%$. Наблюдается существенная анизотропия изменения линейных размеров спеченных образцов в зависимости от направления текстуры. Усадка по высоте (вдоль направления текстуры) достаточно большая, и составляет около 40% в магнитах, в которых $\alpha_p \geq 98 \%$ достигается при наименьшей насыпной плотности. Величина усадки по диаметру составляет $24 - 30 \%$. Отметим, что усадка при спекании пресованных заготовок существенно меньше и составляет вдоль направления текстуры $16 - 18 \%$ и поперек направления текстуры – $13 - 15 \%$.

Таблица 23 – Степень усадки порошков магнитов при спекании, текстурированных вдоль оси цилиндрического контейнера

$D_{\text{ср}},$ МКМ	3.1				3.2				3.3				3.9			
$\rho_n,$ Г/СМ ³	2.19	2.31	2.61	2.93	2.99	2.27	2.60	2.82	2.02	2.50	3.0	3.49	2.32	2.59	2.90	3.21
$\rho_s,$ Г/СМ ³	6.78	7.02	7.37	7.42	7.06	7.35	7.48	7.48	6.76	7.38	7.50	7.53	6.94	7.25	7.36	7.44
$\Delta h/h$	0.36	0.40	0.40	0.35	0.46	0.46	0.42	0.40	0.42	0.41	0.37	0.29	0.44	0.43	0.42	0.36
$\Delta D/D$	0.30	0.30	0.28	0.27	0.30	0.29	0.24	0.24	0.30	0.27	0.24	0.22	0.27	0.25	0.24	0.23
$\Delta V/V$	0.69	0.68	0.66	0.62	0.73	0.70	0.66	0.62	0.71	0.67	0.62	0.55	0.67	0.65	0.62	0.59

Анизотропия усадки наглядно показана на рисунке 6.2 б на примере спеченного образца, в котором направление текстуры порошка было создано перпендикулярно оси цилиндра. В отличие от образца (а), в котором текстура направлена вдоль оси цилиндра и который после спекания в основании сохранил круглую форму контейнера, образец (б) после спекания приобрел форму эллипса. Короткий диаметр эллипса D^{\parallel} совпадает с направлением текстуры. Анизотропия усадки такого спеченного образца при спекании $\Delta D^{\perp}/\Delta D^{\parallel} \sim 1.74$. Природа анизотропии усадки при спекании, вероятно, связана с двумя причинами. С одной стороны, существует сильная анизотропия коэффициента термического расширения (КТР) соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которая, в свою очередь обусловлена анизотропным вкладом в КТР магнитоупругих взаимодействий ниже температуры Кюри [108], что при нагреве приводит к неодинаковым контактным усилиям между частицами порошка в зависимости от направления текстуры и последующему анизотропному спеканию. С другой стороны, известно, что существует анизотропия роста зерен соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ как при кристаллизации [109], так и при собирательной рекристаллизации [110].

Таким образом, показано, что чем выше насыпная плотность порошков и меньше средний размер их частиц, тем лучше происходит спекание. Однако вследствие повышения содержания кислорода в порошках с $D_{\text{ср}} \leq 3.1$ мкм плотность спеченных образцов начинает уменьшаться, поэтому для приготовления порошка традиционным методом порошковой металлургии оптимальный размер частиц составляет 3.2 мкм, а нижняя граница насыпной плотности – 2.5 г/см³.

6.1.2 Влияние среднего размера частиц и насыпной плотности порошков на свойства спеченных образцов

На рисунке 6.3 показаны зависимости B_r , $H_{\text{сJ}}$ и максимального энергетического произведения $(BH)_{\text{max}}$ спеченных образцов от насыпной плотности порошков сплава N32, полученных традиционным методом порошковой металлургии.

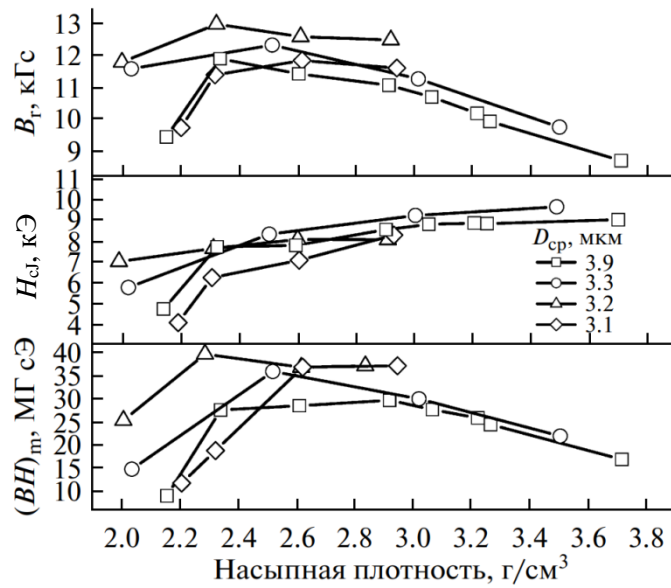


Рисунок 6.3 – Свойства спеченных магнитов в зависимости от насыпной плотности для различных размеров частиц

Наличие максимума на кривых $B_r(\rho_n)$ спеченных образцов из этих порошков обусловлено, с одной стороны, тем, что порошки с малой насыпной плотностью хуже спекаются, а с другой стороны, при высокой насыпной плотности они плохо текстуруются. Величина максимума меняется с размером частиц. По мере уменьшения D_{cp} до 3.2 мкм максимальные значения B_r возрастают, но при $D_{cp} = 3.1$ снова уменьшаются, что коррелирует с тенденцией зависимости плотности магнитов от ρ_n на рисунке 6.1.

Коэрцитивная сила спеченных образцов монотонно возрастает по мере увеличения насыпной плотности. Это вызвано ухудшением текстуры магнитов и известной эмпирической закономерностью повышения H_{cj} с увеличением угла разориентации осей легкого намагничивания зерен в магнитах Nd-Fe-B [109]. Зависимости значений $(BH)_{max}$ от насыпной плотности определяются поведением как коэрцитивной силы, так и остаточной индукции. Поскольку значения H_{cj} монотонно возрастают, а $B_r(\rho_n)$ имеет максимум, то максимум появляется на кривых $(BH)_{max}(\rho_n)$. Наиболее высокие значения $B_r = 13.05$ кГс, $H_{cj} = 7.9$ кЭ и $(BH)_{max} = 38.9$ МГс·Э при плотности $\rho = 7.35$ г/см³ были получены для магнита, приготовленного из порошка с $D_{cp} = 3.2$ мкм, загруженного в контейнер с насыпной плотностью 2.27 г/см³ и текстурированного тремя импульсами одинакового направления магнитного поля с $H_m = 46$ кЭ.

6.1.3 Влияние длительности и числа импульсов текстурующего поля на свойства спеченных образцов

Текстурирование порошков со средним размером частиц 3.2 мкм и $\rho_n = 2.5$ и 3.0 г/см³ проводили в двух соленоидах с длительностью импульса $\tau_{\text{имп}} = 3,6$ и $6,5$ мс при максимальной величине текстурующего поля $H_m = 46$ кЭ. Порошки ориентировали, прикладывая три противоположно направленных импульса. Для спеченных образцов с $\rho_n = 3.0$ г/см³ выявлен существенный прирост B_r , который при повышении $\tau_{\text{имп}}$ от 3.6 до 6.5 мс составил 0.7 кГс. Таким образом, можно сделать вывод о том, что длительность импульса 3.6 мс не достаточна для формирования хорошей текстуры в спеченном образце. С повышением насыпной плотности требуется увеличение $\tau_{\text{имп}}$.

В таблице 24 представлены зависимости свойств спеченных образцов от количества N однополярных и противоположно направленных текстурирующих импульсов с $H_m = 46$ кЭ и $\tau_{\text{имп}} = 6.5$ мс. С увеличением числа однополярных импульсов свойства спеченных образцов изменяются очень слабо. Более заметный прирост как B_r , на ~ 2.8 %, так и $(BH)_{\text{max}}$ на 5.5 %, наблюдается при увеличении N противоположно направленных импульсов. Значения коэрцитивной силы, напротив, несколько уменьшаются.

Таблица 24 – Зависимости магнитных свойств спеченных образцов от количества текстурирующих однонаправленных и противоположно направленных импульсов

N	Однонаправленные импульсы					Противоположно направленные импульсы			
	ρ_n , г/см ³	ρ , г/см ³	B_r , кГс	H_{cJ} , кЭ	$(BH)_{\text{max}}$, МГс·Э	ρ , г/см ³	B_r , кГс	H_{cJ} , кЭ	$(BH)_{\text{max}}$, МГс·Э
1	2.8	7.50	12.61	8.10	37.0	7.43	12.73	9.10	38.2
3	2.8	7.51	12.60	8.14	36.9	7.42	12.95	8.78	39.4
5	2.8	7.50	12.64	8.03	36.8	7.45	13.08	8.77	40.1
7	2.8	7.50	12.73	7.90	36.7	7.42	13.18	8.12	40.3

6.1.4 Получение спеченных образцов по низкокислородной технологии

Используя сплав N31, содержащий 31 вес. % Nd, были приготовлены спеченные образцы по низкокислородной технологии. Порошки со средним размером частиц $D_{\text{ср}} = 2.5; 3.1$ и 3.3 мкм загружали в графитовые контейнеры с $\rho_n = 2.0; 2.2; 2.4$ и 2.6 г/см³ и затем их текстурировали в импульсном поле с $H_m = 40$ кЭ и $\tau_{\text{имп}} = 10$ мс, прикладывая 7 импульсов с противоположно направленной ориентацией вектора напряженности магнитного поля. Порошки спекали при 1070 °С в течение 1 ч. Показанные на рисунке 6.4 пунктирными линиями зависимости плотности

спеченных образцов от ρ_n сравниваются с наилучшей кривой плотности образцов, полученных из сплава N32 по традиционной технологии порошковой металлургии при $T_{\text{сп}} = 1090$ °С (см. рисунок 6.1). Зависимости $\rho(\rho_n)$ магнитов, полученных по низкокислородной технологии (НКТ) из порошков с $D_{\text{ср}} = 3,1$ и $3,3$ мкм почти совпадают с кривой для магнитов, полученных традиционным методом порошковой металлургии из порошка с $D_{\text{ср}} = 3,2$ мкм, но при $T_{\text{сп}}$ более высокой на 20 °С. Плотность магнитов из порошков сплава N31 с $D_{\text{ср}} = 2,5$ мкм и $\rho_n \geq 2,2$ г/см³, спеченных при 1070 °С, превышала $7,5$ г/см³.

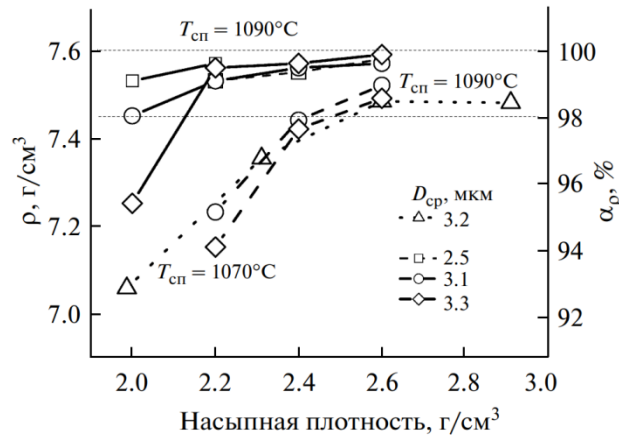


Рисунок 6.4 – Зависимости плотности спеченных образцов ρ , полученных по низкокислородной технологии, от насыпной плотности порошка ρ_n . Пунктирные линии – спекание при температуре 1070 °С, сплошные линии – повторное спекание при температуре 1090 °С

Все спеченные образцы, приготовленные по низкокислородной технологии, плотность которых оказалась меньше $7,5$ г/см³, были дополнительно спечены при 1090 °С в течение 1 ч. Их зависимости $\rho(\rho_n)$ показаны на рисунке 6.4 сплошными линиями, а магнитные свойства, полученные после дополнительного двухступенчатого отжига: 900 °С, 1 ч + 600 °С, 1 ч суммированы в таблице 25.

После спекания при 1090 °С плотность всех спеченных образцов из порошков с $\rho_n \geq 2,2$ г/см³, стала более $7,5$ г/см³, и только два образца № 5 и № 9 имели плотность $7,45$ и $7,25$ г/см³ соответственно. Значения ρ и коэрцитивной силы $H_{\text{с1}}$ несколько увеличиваются с ростом ρ_n , а остаточная индукция имеет максимум при $\rho_n = 2,2$ г/см³ для всех значений $D_{\text{ср}}$. Наиболее высокие значения B_r достигаются при использовании порошков с $D_{\text{ср}} = 3,1$ мкм. Кривые размагничивания спеченных образцов, полученные из порошков с $D_{\text{ср}} = 2,5$ и $3,1$ мкм, показаны на рисунке 6.5.

Таблица 25 – Свойства спеченных образцов, приготовленных по низкокислородной технологии из сплава N31

№ магнита	D_{cp} , мкм	ρ_n , г/см ³	$T_{сп}$, °С	ρ , г/см ³	Содержание О, вес. %	B_r , кГс	$H_{сВ}$, кЭ	$H_{сJ}$, кЭ	$(BH)_{max}$, МГсЭ
1	2.5	2.0	1090	7.53	-	13.7	7.3	8.2	33.8
2		2.2	1090	7.57	0.484	13.9	7.6	8.4	40.4
3		2.4	1070	7.55	0.467	13.9	8.5	9.3	45.3
4		2.6	1070	7.58	-	13.1	8.6	9.9	40.3
5	3.1	2.0	1090	7.45	-	13.8	7.6	7.8	43.2
6		2.2	1090	7.53	0.360	14.3	8.1	8.2	47.9
7		2.4	1090	7.56	-	13.6	8.4	8.6	42.7
8	3.3	2.6	1090	7.57	-	13.6	8.5	9.2	40.0
9		2.0	1090	7.25	-	13.1	6.1	9.7	28.3
10		2.2	1090	7.56	0.370	14.1	7.9	8.1	45.8
11		2.4	1090	7.57	-	13.7	8.2	8.7	43.2
12	2.6	1090	7.59	7.59	-	13.3	8.3	9.1	40.4
Образец – свидетель									
13	3.3	2.5	1090	7.58	-	13.4	8.2	9.28	39.4

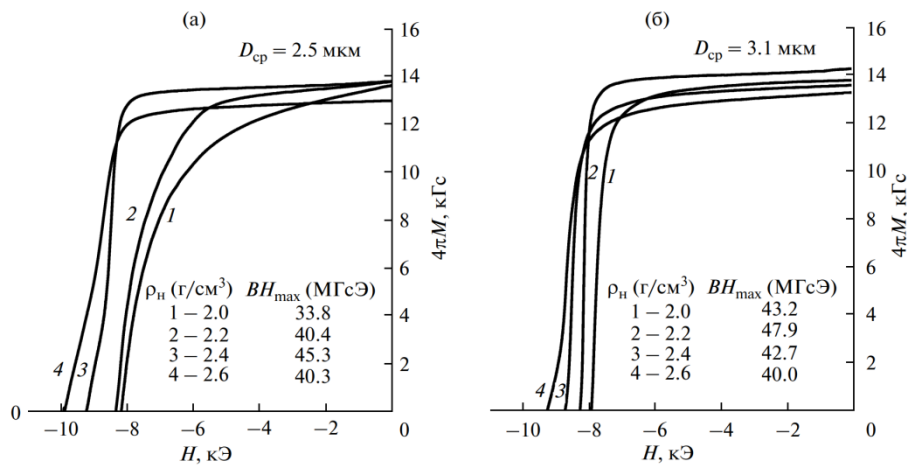


Рисунок 6.5 – Кривые размагничивания спеченных образцов, полученные по НКТ из порошков сплава N31 с $D_{cp} = 2.5$ и 3.1 мкм.

Плохая прямоугольность кривых размагничивания спеченных образцов из порошков с $D_{cp} = 2.5$ мкм при $\rho_n = 2.0$ и 2.2 г/см³, по-видимому, связана с высоким содержанием кислорода в этих образцах (таблица 25) и, как следствие, недостаточно однородным распределением межзеренной фазы, обогащенной неодимом, по объему образцов. Спеченные образцы из порошков со средним размером частиц 3.1 и 3.3 мкм содержат меньше кислорода и имеют более прямоугольные кривые размагничивания. В спеченном образце из порошка с $D_{cp} = 3.1$ мкм и наиболее высоким значением $B_r = 14.3$ кГс удалось реализовать $(BH)_{max} = 47.9$ МГс·Э.

Сравнение свойств спеченных образцов № 11 и № 12, полученных по методу ПБП, и образца-свидетеля № 13, полученного с применением изостатического прессования порошка с $D_{\text{ср}} = 3.3$ мкм и близкими значениями насыпной плотности, имеют практически одинаковые гистерезисные характеристики. При этом следует отметить, что спеченные образцы, полученные по методу ПБП, имели форму совершенных цилиндров при всех использованных значениях $D_{\text{ср}}$ и $\rho_{\text{н}}$ в то время, как спекание прессованных заготовок с $\rho_{\text{н}} = 2.5$ г/см³ приводит к заметному короблению их формы из-за нарушения однородного распределения насыпной плотности порошка после прессования.

6.2 Применение активированного измельчения порошков при изготовлении образцов Nd-Fe-B без прессования

Одним из способов повышения качества изготавливаемого пресс-порошка является применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) при измельчении. ПАВ способны снижать поверхностную энергию твердого тела, существенно понижая его прочность, что приводит к более интенсивному измельчению порошков в вибрационной мельнице. В разделе 6.2 выполнено исследование гранулометрического состава порошков, измельченных в вибрационной мельнице как с использованием ПАВ (силоксан), так и без него.

6.2.1 Характеристики порошков

Исходный сплав, полученный методом разливки в изложницу, после гидрирования измельчали в вибрационной мельнице в среде ацетона. Измерение $D_{\text{ср}}$ осуществляли по методу Фишера. Результаты измерений $D_{\text{ср}}$ порошков, измельченных с добавкой и без добавки силоксана, от времени измельчения $t_{\text{изм}}$ приведены на рисунке 6.6. Линии представляют собой аппроксимацию экспериментальных точек функцией экспоненциального затухания

$$y = y_0 + A \exp(-x/t). \quad (6.1)$$

С добавкой силоксана измельчение происходит интенсивнее, и при одинаковых значениях $t_{\text{изм}}$ значения $D_{\text{ср}}$ порошков, измельченных с введением 0.5 % силоксана, на начальном этапе становятся меньше примерно на 0.5 мкм, а с увеличением времени измельчения разница составляет примерно 0.25 мкм.

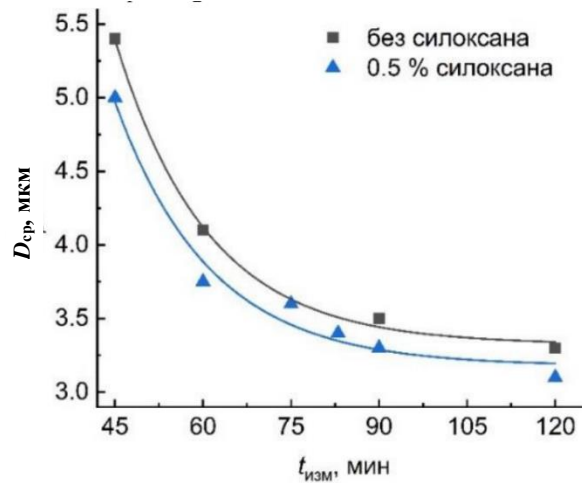


Рисунок 6.6 – Зависимость среднего размера частиц порошка, определенного по методу Фишера, от времени измельчения

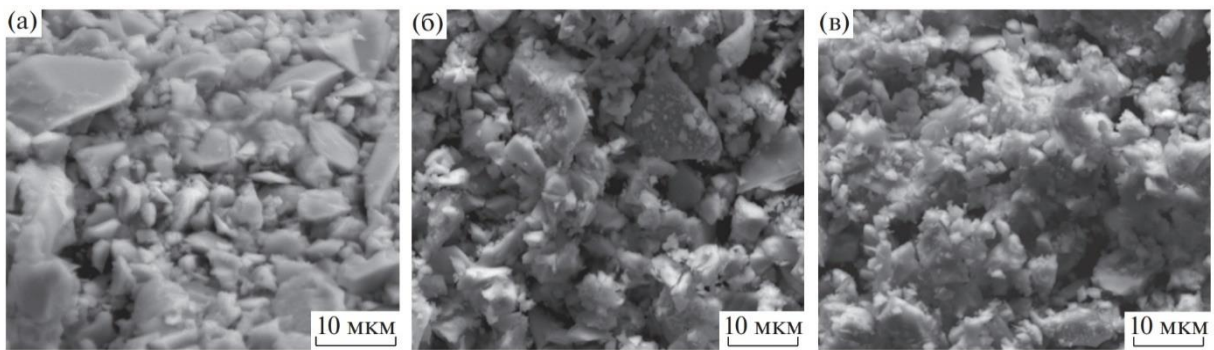


Рисунок 6.7 – Микроснимки порошков, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: (а) $t_{изм} = 45$ мин, 0.5 % силиоксана, $D_{ср} = 5.0$ мкм; (б) $t_{изм} = 90$ мин, 0.5 % силиоксана, $D_{ср} = 3.3$ мкм; (в) $t_{изм} = 120$ мин, без силиоксана, $D_{ср} = 3.4$ мкм

Электронно-микроскопические снимки порошков, измельченных с добавкой силиоксана и без него, приведены на рисунке 6.7. Отчетливо видно, что в обоих случаях происходит уменьшение размера частиц с увеличением времени измельчения. Также видно, что распределение частиц по размерам достаточно широкое, присутствуют как крупные, так и очень мелкие частицы.

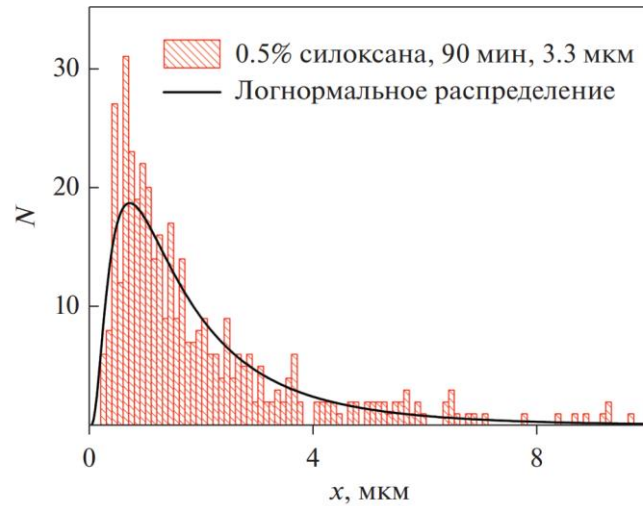


Рисунок 6.8 – Гистограмма распределения частиц по размерам

Далее по массиву из 500 частиц были построены частотные гистограммы распределений частиц по размерам x (рисунок 6.8, N – число частиц). Поскольку распределение частиц по размерам подчиняется логнормальному закону, была проведена аппроксимация гистограмм логнормальным распределением [112]:

$$y = \frac{A}{wx\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{|\ln \frac{x}{x_c}|^2}{2w^2}}, \quad (6.2)$$

где при аппроксимации вычисляются следующие параметры: x_c – медиана распределения, w – логарифмическое стандартное отклонение, A – площадь под кривой распределения. Для таких распределений среднее значение μ и стандартное среднеквадратическое отклонение σ рассчитываются как

$$\mu = \exp(\ln(x_c) + \frac{1}{2}w^2), \quad (6.3)$$

$$\sigma = \exp(\ln(x_c) + \frac{1}{2}w^2) \sqrt{\exp(w^2) - 1}. \quad (6.4)$$

Нормализованные на площадь под гистограммой частотные распределения f частиц по размерам – плотности распределений – приведены на рисунке 6.9. Видно, что они отличаются только логарифмическим стандартным отклонением, смещение пиков практически не наблюдается. Наиболее вероятное значение размера соответствует моде распределения и составляет примерно 1 мкм.

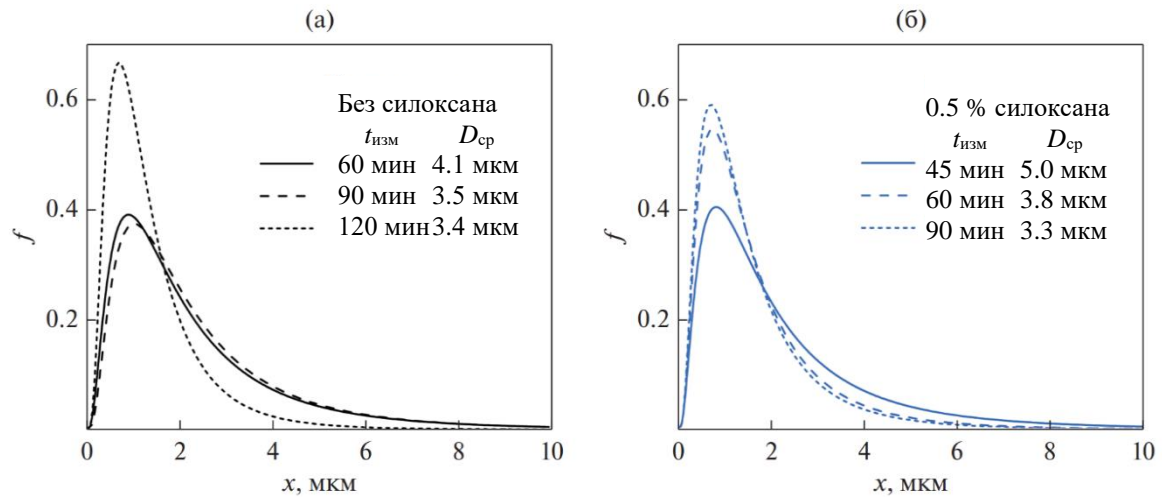


Рисунок 6.9 – Сравнение плотностей распределения частиц по размерам f при измельчении без силиксана (а) и с силиксаном (б)

Таким образом, наблюдается существенное отличие в результатах анализа размера частиц методом Фишера и по обработке электронно-микроскопических изображений. Причина заключается, во-первых, в отличии определяемых величин. При измерении размера частиц методом Фишера происходит измерение объемного среднего значения, а в методе анализа изображений – оценка математического среднего значения размера исследованных частиц.

В таблице 26 приведены параметры распределения, полученные из массивов данных и графиков рисунка 6.9, такие как средний размер частиц, логарифмическое стандартное отклонение w , среднемассовый диаметр x_{VM} и среднеобъемный диаметр x_{NV} .

Таблица 26 – Параметры распределения

Время измельчения $t_{изм}$, МИН	Содержание силиксана, %	Средний размер $x_{ав}$, МКМ	x_c , МКМ	w , МКМ	$x_{VM} = \sqrt[3]{\frac{\sum x^4 dN}{\sum x^3 dN}}$, МКМ	$x_{NV} = \sqrt[3]{\frac{\sum x^3 dN}{\sum dN}}$, МКМ
45	0.5	2.75	1.68 ± 0.05	0.84 ± 0.03	5.44	5.41
60	-	2.38	1.75 ± 0.04	0.81 ± 0.02	6.13	4.62
60	0.5	2.40	1.30 ± 0.04	0.75 ± 0.02	6.84	4.59
90	-	2.71	1.87 ± 0.05	0.77 ± 0.02	6.93	4.59
90	0.5	2.18	1.21 ± 0.03	0.73 ± 0.02	6.41	4.43
120	-	1.90	1.12 ± 0.02	0.67 ± 0.02	6.99	3.74

6.2.2 Оценка распределения частиц по объемам (массам) в зависимости от их размера

Для сравнения результатов измерения размера частиц методом Фишера и микроскопическим методом можно построить функцию объема частиц порошка от их размера. В предположении, что частицы порошка можно описать твердыми сферами, были построены зависимости объема V частиц порошка от их размера и нормированы на площадь под кривой функции объема. На рисунке 6.10 приведены нормализованные функции объема V для разных длительностей измельчения без силоксана (рисунок 6.10 а) и с силоксаном (рисунок 6.10 б). При переходе к такой функции максимумы распределений смещаются (относительно рисунка 6.9) в область более крупных частиц и соотносятся с измерениями по методу Фишера (рисунок 6.6). Видно, что как с силоксаном, так и без него, при увеличении времени измельчения происходит смещение пика в область малых частиц, т.е. уменьшается средний размер частиц. Кроме того, распределения сужаются.

Зависимости размеров частиц порошка, определенных по методу Фишера (заполненные символы), и размеров частиц DV (пустые символы), соответствующих максимумам функций их объема (рисунок 6.10), от времени измельчения сопоставляются на рисунке 6.11. Результаты по определению размера частиц порошка без добавки силоксана количественно не согласуются с данными, полученными из метода Фишера, однако качественно ход кривой для измельчений длительностью до 90 мин совпадает.

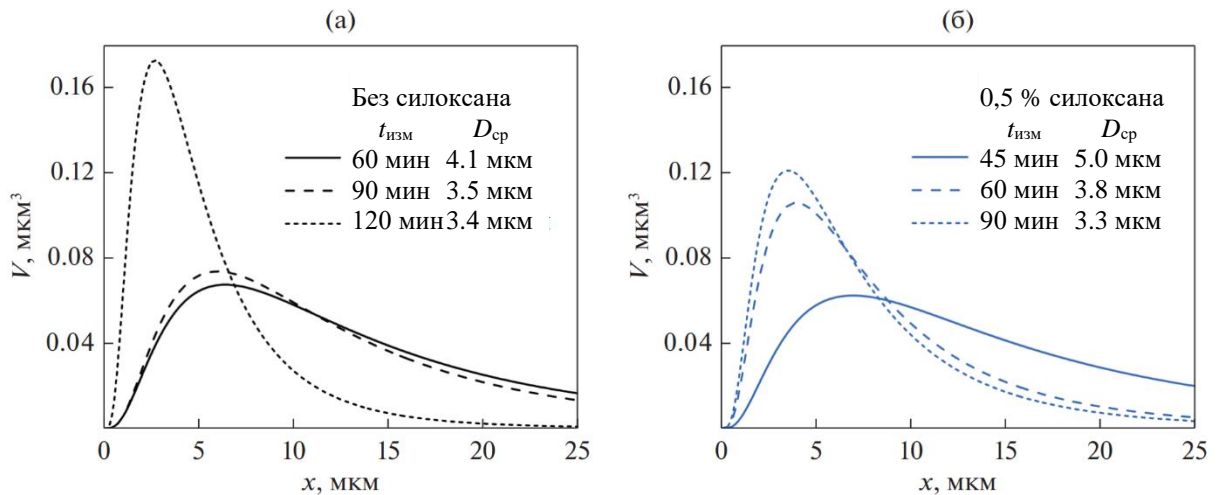


Рисунок 6.10 – Сравнение функции объема фракции заданного размера при измельчении без силоксана (а) и с силоксаном (б)

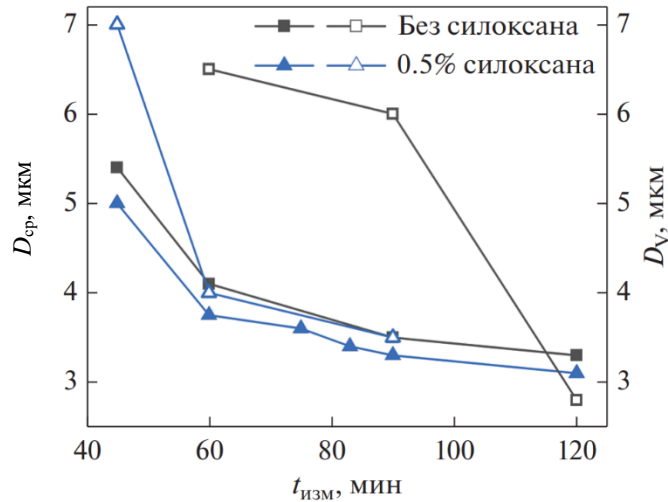


Рисунок 6.11 – Зависимость среднего размера частиц порошка от времени измельчения, полученная по методу Фишера (заполненные символы) и из функции объема (пустые символы)

Отличия в количественных значениях могут присутствовать, так как метод Фишера – калибровочный. В калибровочном методе для настройки прибора используются стандартные порошки, чаще всего правильной формы и с узким распределением частиц по размерам. Распределение частиц по размерам в реальных порошках может оказывать влияние на точность результатов измерений. Рассогласование хода зависимостей говорит о появлении дополнительных факторов, качественно отличающих распределения по размерам частиц исследуемых порошков от калибровочных порошков. Одним из таких факторов может быть появление новой фракции частиц, подчиняющейся новому распределению.

Одно из свойств логнормального распределения (рисунок 6.12 а) состоит в том, что при переводе оси абсцисс в логарифмическую шкалу, форма распределения принимает вид нормального распределения (рисунок 6.12 б). Если при таком переходе появляется некорректность описания, то распределение имеет несколько мод, т.е. описывается несколькими логнормальными распределениями. Именно такая ситуация наблюдается на некоторых порошках, например, на рисунке 6.12 а показаны гистограмма и кривая распределения для порошка, полученного после 90 минут измельчения с 0.5 % силиксана.

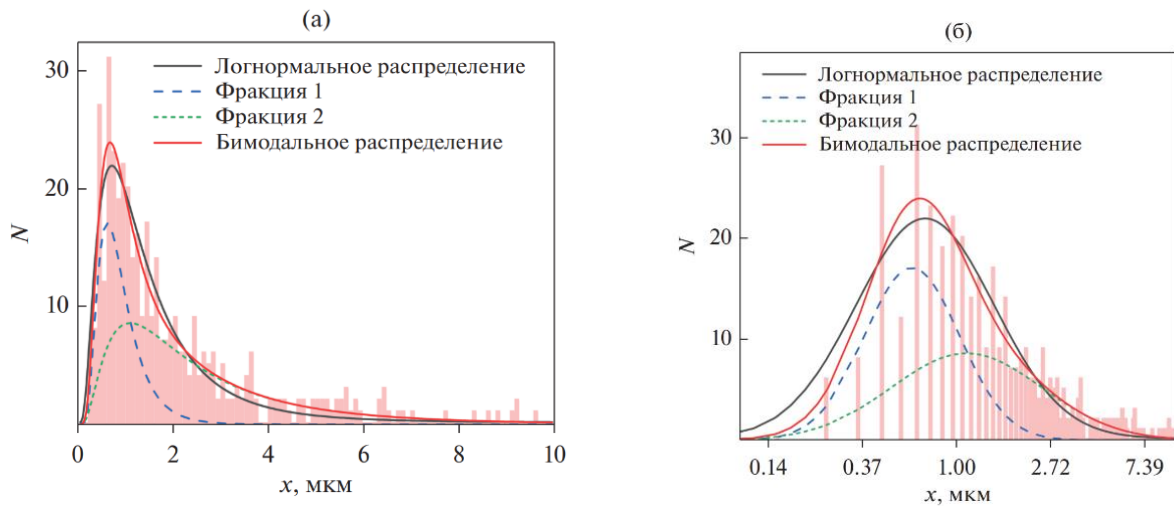


Рисунок 6.12 – Обработка гистограмм распределения частиц порошка по размерам: (а) обработка гистограммы одним и двумя логнормальными распределениями; (б) логнормальное распределение с логарифмической шкалой размера частиц

Левое крыло соответствующего гауссовского купола (рисунок 6.12 б) не описывает экспериментальную гистограмму. Кроме того, на рисунке 6.12 показано описание этого распределения с помощью одного и двух логнормальных распределений. Видно, что с введением второго распределения описание становится более корректным.

Для проверки гипотезы бимодальности было проведено рентгеноструктурное исследование порошков после измельчения в течение 60 мин без добавки силоксана. Фрагмент дифрактограммы показан на рисунке 6.13. Видно, что пики дифрактограммы асимметричны слева, что дает основания говорить о присутствии двух фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в образце. В таблице 27 приведены результаты фазового анализа: фазовый состав, параметры решетки и размер областей когерентного рассеяния (ОКР) фаз.

В порошке после измельчения присутствует две фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. У основной фазы, доля которой достигает 82 об. %, размер ОКР составляет примерно 2.8 мкм, что коррелирует с размером частиц порошка. ОКР дополнительной фазы составляет примерно 0.1 – 0.5 мкм и, по-видимому, соответствует фракции мелких частиц. Величина ОКР дополнительной фазы определяется со значительной погрешностью, которая вызвана как малым количеством фазы, так и накопленными при размоле напряжениями.

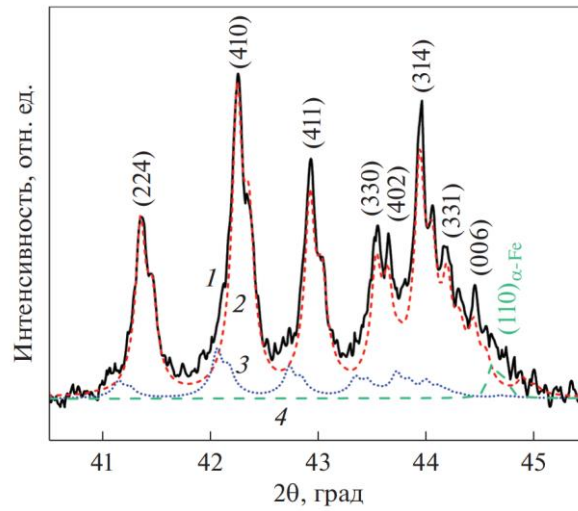


Рисунок 6.13 – Порошковая дифрактограмма сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после размала в вибрационной мельнице: 1 – эксперимент, 2 – расчет для основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 3 – расчет для дополнительной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 4 – расчет для фазы $\alpha\text{-Fe}$

Таблица 27 – Фазовый состав, параметры решетки, и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) сплавов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Фаза	Доля, вес. %	a , нм	c , нм	ОКР, мкм
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B-1}$	82	8.801	12.205	2.8
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B-2}$	11	8.838	12.270	0.1
$\alpha\text{-Fe}$	1	2.866	-	-
Nd	5	3.662	11.793	-
NdO_2	1	5.469	-	-

Таким образом, в таких порошках можно проводить оценку присутствия двух фракций порошка, каждая из которых подчиняется своему логнормальному закону с разными средними размерами частиц. Площадь под каждым распределением будет соответствовать числу частиц N каждой фракции.

6.2.3 Исследование зеренной структуры спеченных образцов

Электронно-микроскопическое изображение травленного шлифа образца, спеченного из порошка, который измельчали 45 мин с добавкой 0.5 % силоксана, показано на рисунке 6.14 а. Гистограмма распределения зерен по размерам d_g этого спеченного образца представлена на рисунке 6.14 б в логарифмической шкале, N_g – число зерен. Видно, что построенная гистограмма бимодальна и хорошо описывается двумя логнормальными распределениями. Такой вид распределения зерен по размерам говорит о присутствии двух фракций зерен в спеченном образце. Зависимости наиболее вероятных значений размеров (мод) этих фракций ($d_{\max 1}$ и $d_{\max 2}$) и среднего размера зерна D_g от среднего размера частиц порошка по методу Фишера приведены на рисунке 6.15 а. С увеличением среднего размера частиц порошка происходит практически линейное увеличение среднего размера зерен спеченного магнита, коэффициент пропорциональности составляет 1,9. При этом размер $d_{\max 2}$ фракции мелких зерен увеличивается более медленно. Площадь, ограниченная кривой распределения, представляет собой общее число зерен фракции. Отметим, что отношение мод практически не зависит от среднего размера частиц порошка и составляет примерно 2.

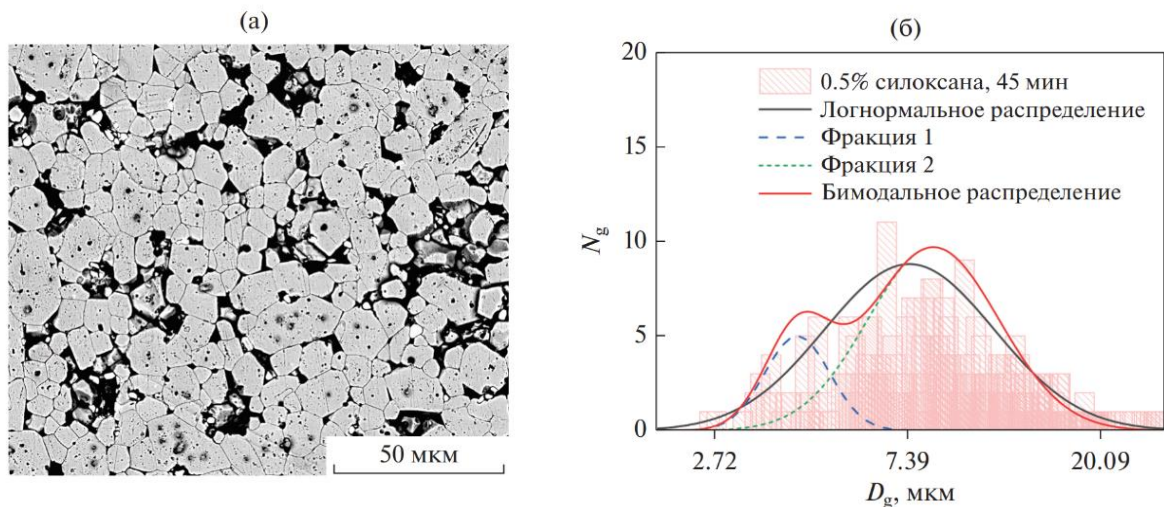


Рисунок 6.14 – Изображение образца, полученного с 0.5 % силоксана, время измельчения 45 мин (а) и гистограмма распределения зерен по размерам в логарифмических координатах (б)

На рисунке 6.14 б приведена зависимость доли зерен фракции мелких частиц от среднего размера по методу Фишера. С уменьшением среднего размера частиц порошка происходит рост числа мелких зерен спеченных образцов вплоть до среднего размера 3.5 мкм.

При дальнейшем уменьшении размера частиц порошка происходит резкое уменьшение числа мелких зерен. Согласно наиболее распространенной модели спекания порошковых образцов в применении к спеченным образцам Nd-Fe-B [113], процесс жидкофазного спекания (ЖФС) порошков состоит из последовательных стадий по мере повышения температуры:

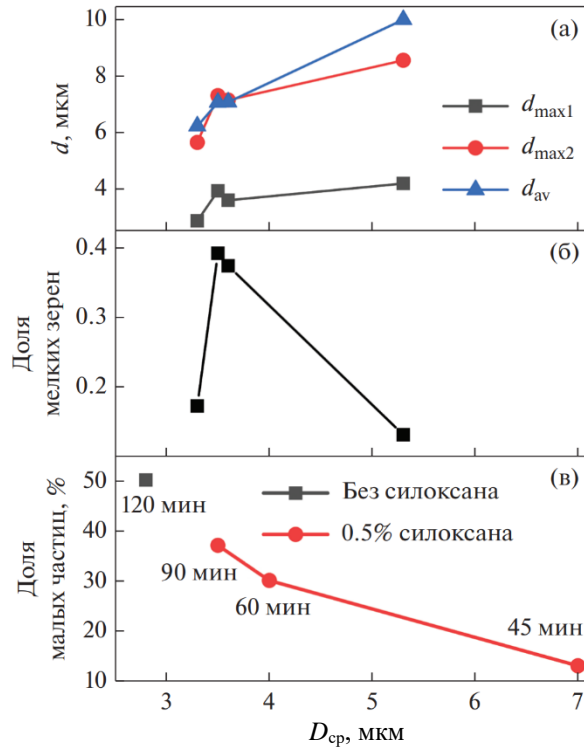


Рисунок 6.15 – Параметры измельчения от среднего размера частиц по методу Фишера: зависимость мод распределений фракций зерен спеченного образца и среднего размера зерна (а), доля фракции мелких зерен (б), зависимость доли мелких частиц (в)

(1) На первой стадии образование жидкости приводит к уплотнению частиц порошка под действием капиллярных сил, оказываемых жидкостью на частицы; этот начальный этап называется «перегруппировкой». Стремясь к состоянию наименьшей свободной энергии, сначала жидкость будет заполнять меньшие капилляры. Когда ее станет недостаточно для заполнения всех пор, она будет стягивать частицы вместе, приводя к перегруппировке частиц.

(2) При дальнейшем повышении температуры перегруппировка замедляется, а растворимость мелких частиц в окружающей жидкости и диффузия начинают определять скорость уплотнения. В процессе второго этапа ЖФС самые мелкие частицы $Nd_2Fe_{14}B$ растворяются в жидкости, однако по мере ее обогащения железом и бором материал осаждается на более крупных зернах $Nd_2Fe_{14}B$.

(3) Третья, и последняя, стадия характеризуется ростом зерен, вся стадия управляется твердофазной диффузией и заканчивается после образования твердого каркаса.

Исходя из такой модели ЖФС, резкое уменьшение числа мелких зерен при уменьшении размера частиц порошка можно объяснить образованием очень большого числа мелких частиц порошка и их перегруппировкой и растворением на первом и втором этапах жидкофазного спекания.

Другим распространенным объяснением считается эффект конгломерации мелких частиц порошка и дальнейшее их спекание в одну крупную частицу. Несмотря на недоказуемость обеих гипотез без дополнительных исследований, авторам представляется вторая гипотеза менее вероятной, поскольку в рамках этой гипотезы изменяется ход стадий модели ЖФС, что противоречит его механизмам, управляемым минимизацией поверхностной энергии. На рисунке 6.15 в показана зависимость доли мелких частиц от среднего размера частиц порошка и видно, что с увеличением времени измельчения и уменьшением размера частиц действительно происходит практически линейный рост фракции мелких частиц порошка. Таким образом, по всей видимости, существуют некоторые критические размеры частиц порошка и доля мелких частиц, при которых дальнейшее измельчение приводит к повышенному растворению мелких частиц.

Кроме того, при сравнении рисунка 6.15 в и рисунка 6.11 видно, что по достижении доли мелких частиц 50 % от общего числа частиц зависимости размера от времени измельчения перестают согласовываться. По-видимому, в этом случае необходимо учитывать появление фракции мелких частиц.

6.2.4 Плотность и гистерезисные характеристики спеченных образцов

Зависимости плотности ρ , B_r , H_{cl} и $(BH)_{max}$ от среднего размера частиц порошка, определенного по методу Фишера, приведены на рисунке 6.16. Напомним, что зависимость среднего размера зерен спеченных образцов от среднего размера частиц практически линейна (см. рисунок 6.15 а). Отметим, что на графике зависимости с добавкой силоксана наблюдается резкое уменьшение плотности при увеличении размера частиц свыше 3.6 мкм. Поскольку на графике зависимости плотности магнитов без добавки этого не наблюдается, по-видимому, силоксан затрудняет процесс спекания. Остаточная индукция повторяет поведение плотности за исключением размера частиц порядка 3.3 мкм, где наблюдается ее снижение. Поскольку уменьшение плотности не зафиксировано, такое поведение должно объясняться понижением текстуры магнита при спекании. Коэрцитивная сила практически линейно увеличивается с уменьшением размера частиц.

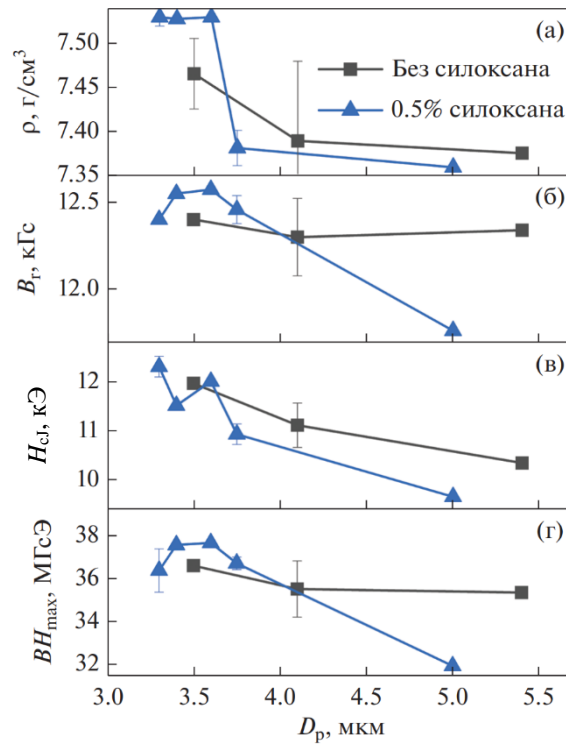


Рисунок 6.16 – Плотность и гистерезисные характеристики спеченных образцов

Такое поведение коэрцитивной силы может косвенно свидетельствовать о свойстве силиксана как антиоксиданта, потому что тонкий порошок более подвержен окислению, а оксиды приводят к резкому падению коэрцитивной силы спеченных образцов. Значения $(BH)_{\max}$ зависят от изменения обеих величин B_r и H_{c1} . Поведение B_r повторяет поведение доли зерен мелкой фракции (рисунок 6.15 в). При уменьшении среднего размера частиц порошка по Фишеру ниже 3.5 мкм число мелких частиц превышает 30 %, в процессе спекания эти частицы перегруппируются и растворяются (для уменьшения поверхностной энергии), что приводит к развороту крупных зерен относительно изначально текстурированного направления [116]. В результате наблюдается резкое уменьшение фракции мелких зерен и снижение остаточной индукции.

6.3 Заключение к главе 6

1. Изучены условия спекания порошков в технологии, исключаяющей процесс прессования порошков. Оптимальный размер частиц $D_{ср}$, обеспечивающий хорошую спекаемость порошков, составляет 3.2 мкм для традиционного метода порошковой металлургии и 2.5 мкм для низкокислородной технологии. При меньших значениях $D_{ср}$ порошки адсорбируют избыточное

количество кислорода, которое препятствует достижению высокой плотности спеченных образцов ($\alpha_p > 98 \%$).

2. Значения насыпной плотности порошка ρ_n , обеспечивающие оптимальное соотношение между плотностью ρ и остаточной индукцией спеченных магнитов, составляют 2.5 – 3.0 и 2.2 г/см³ для традиционного метода порошковой металлургии и низкокислородной технологии, соответственно. При меньших значениях ρ_n не достигается необходимая плотность спеченных образцов после спекания, а при больших значениях – формируется низкая остаточная индукция. Для образцов, приготовленных по низкокислородной технологии без процесса прессования порошка получены значения максимального энергетического произведения до 48 МГс·Э.

3. С повышением напряженности текстурующего импульсного поля остаточная индукция спеченных образцов возрастает. При одной и той же величине текстурующего поля противоположно направленные импульсы позволяют достигать на более высоких (на 3 %) значений остаточной индукции по сравнению с однонаправленными импульсами. С увеличением числа импульсов V_f спеченных образцов монотонно возрастает (слабо при однополярных импульсах и более существенно при противоположно направленных импульсах магнитного поля).

4. Длительность текстурующего импульса $\tau_{\text{имп}} = 3.6$ мс не достаточна для формирования хорошей текстуры в спеченном без процесса прессования образце. При $\tau_{\text{имп}} \geq 6.5$ мс достигаются более высокие значения V_f спеченных образцов.

5. Продемонстрирована разница в определении размера частиц порошка методом Фишера и микроскопическим методом. Показано качественное согласие результатов измерений этими методами, однако появление таких факторов, как присутствие в порошке двух фракций частиц, приводит к отличиям в рассчитанной величине размера частиц.

6. Добавка силоксана при вибрационном измельчении способствует более интенсивному измельчению порошка, при этом препятствует образованию частиц более мелкой фракции в критических количествах, влияющих на точность определения размера частиц методом Фишера.

7. Распределения частиц порошка и зерен спеченного образца по размерам бимодальны и описываются суперпозицией двух логнормальных распределений.

8. Результаты, представленные в главе 6, опубликованы в работах [A2, A8, A14].

Заключение

1. При повышении температуры расплава сплавов, изготовленных по методу полосового литья, от 1370 °С до 1430 °С дендритные зерна основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в сплаве становятся более дисперсными, их распределение по размеру – более однородным, что способствует формированию более высоких значений остаточной индукции в спеченных образцах по сравнению с образцами, изготавливаемыми из сплавов, полученных методом разливки в изложницу.

2. Повышение концентрации Dy от 0 до 0.3 в сплавах $(\text{Nd}_{1-d}\text{Dy}_d)_{13.7}\text{Fe}_{79.4}\text{Co}_{1.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{5.5}$, выплавленных по методу полосового литья, приводит к появлению в микроструктуре спеченных образцов фаз $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, оксидов $(\text{Nd,Dy})\text{O}_y$, фаз $(\text{Nd,Dy,Fe,Co,Cu,Ga})\text{O}_y$, локализуемых в тройных стыках зерен и соединяющихся с межзеренными границами. Такая микроструктура приводит к увеличению значений коэрцитивной силы спеченных образцов с 12 до 32 кЭ при снижении значений остаточной индукции с 14.5 до 11.5 кЭ.

3. Повышение концентрации кобальта от 0 до 0.2 в сплавах $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{13.9}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{79.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_{6.1}$ приводит к формированию в тройных стыках зерен спеченных образцов магнитомягких фаз $(\text{Nd,Dy})(\text{Fe,Co})_2$, что является причиной снижения коэрцитивной силы с 24 до 15 кЭ. Увеличение концентрации Ga до 0.3 в исходном сплаве приводит к формированию вместо фаз $(\text{Nd,Dy})(\text{Fe,Co})_2$ парамагнитных фаз $(\text{Nd,Dy})(\text{Fe,Co,Ga})_2$, что позволяет при концентрации кобальта 0.15 достигать значений коэрцитивной силы до 21 кЭ. Значения температурного коэффициента индукции в таких магнитах составляет $-0.06 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ в интервале температур от 23 до 140 °С.

4. Увеличение концентрации кобальта от 0.22 до 0.36 в спеченных образцах сплавов $(\text{Nd}_{0.64}\text{Dy}_{0.36})_{16}(\text{Fe}_{1-c}\text{Co}_c)_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$, полученных методом разливки в изложницу, приводит к увеличению температуры Кюри от 501 до 580 °С. Значение температурного коэффициента остаточной индукции в таких магнитах составляет $-0.02 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ в интервале температур 27 °С – 120 °С.

5. Увеличение концентрации гольмия от 0 до 0.26 в спеченных образцах сплавов $(\text{Nd}_{0.64-h}\text{Dy}_{0.36}\text{Ho}_h)_{16}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$, полученных методом разливки в изложницу, приводит к снижению температуры Кюри от 580 до 572 °С. Значение температурного коэффициента остаточной индукции в таких магнитах составляет $+0.009 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ в интервале температур 27 °С – 120 °С.

6. В процессе отжига спеченных образцов сплава $\text{Nd}_{14.7}\text{Fe}_{79.2}\text{B}_{6.1}$ в контакте с порошками Dy, Dy_3Co , DyCu, DyGa, DyH_x , при температурах 750 °С – 850 °С в течение 0.5 – 2 ч на поверхности зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ формируется диспрозиевая оболочка. Такая микроструктура приводит к увеличению значений коэрцитивной силы на 40 % (отжиг с порошками Dy_3Co , DyCu, DyGa) и на 60 % (отжиг с порошками Dy, DyH_x) при снижении значений остаточной индукции не более чем на 2 %.

7. Наличие двух фракций порошка состава $\text{Nd}_{35.0}\text{Fe}_{63.48}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{B}_{1.02}$ с двумя различными средними размерами частиц в пресс-порошке после вибрационного измельчения приводит к неоднородности микроструктуры спеченного образца по среднему размеру зерен и, как следствие, к снижению значений остаточной индукции спеченных образцов.

Перспективы и рекомендации для дальнейшей разработки темы

К перспективным направлениям дальнейшего развития темы диссертационной работы можно отнести следующие аспекты:

(а) Исследовать влияние легирования галлием в концентрации от 0.1 до 1.0 вес. % на микроструктуру и магнитные свойства спеченных образцов сплавов (Nd,Pr)-(Fe,Co)-Cu-Ga-B.

(б) Исследовать магнитную текстуру в спеченных образцах (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B, изготовленных методом порошковой металлургии и по низкокислородной технологии, методом магнитных измерений, методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурным методом.

(в) Осуществить внедрение метода изготовления постоянных магнитов (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B, исключающего процесс прессования, в производственный процесс изготовления спеченных образцов по низкокислородной технологии.

Список сокращений и условных обозначений, использованных в диссертации

c – концентрация кобальта

d – концентрация диспрозия

g – концентрация галлия

h – концентрация гольмия

$h_{\text{пласт}}$ – толщина пластинки сплава, полученного по методу литья полосы

n – концентрация неодима

x – концентрация водорода

y – концентрация кислорода

3DAP – лазерная трехмерная атомно-зондовая томография

BSE – изображение в обратно отраженных электронах

B_r – остаточная индукция текстурованного образца, измеренная вдоль направления оси легкого намагничивания

$(BH)_{\text{max}}$ – максимальное энергетическое произведение

$D_{\text{ср}}$ – средний размер частиц порошка

H_A – поле анизотропии

$H_{\text{св}}$ – коэрцитивная сила по индукции

$H_{\text{сн}}$ – коэрцитивная сила по намагниченности

K_1, K_2, K_3 – константы анизотропии

$K_{\text{край}}$ – константа анизотропии на краю оболочки, сформированной в процессе диффузии по границам зерен

L – толщина поверхностного слоя магнита

M_m – намагниченность, измеренная в поле напряженностью 15 кЭ

M_s – намагниченность насыщения в системе единиц СИ

N_{eff} – эффективный размагничивающий фактор

SEM – сканирующая электронная микроскопия

T_A – температура дополнительного отжига, проводимого после диффузионного отжига

T_C – температура Кюри

$t_{\text{ДА}}$ – время диффузионного отжига

$T_{\text{ДА}}$ – температура диффузионного отжига

$T_{\text{разл}}$ – температура разливки сплава

V_6 – скорость вращения поверхности барабана

R – редкоземельный элемент

α – температурный коэффициент остаточной индукции

- α_p – относительная плотность спеченного образца
 β – температурный коэффициент коэрцитивной силы по намагниченности
 ρ – плотность спеченного образца
 ρ_n – насыпная плотность порошка
 σ – удельная намагниченность образца
 χ – магнитная восприимчивость
ГПУ – гексагональная плотноупакованная
ГЦК – гранецентрированная кубическая
ДвГПУ – двойная гексагональная плотноупакованная
ДГЗ – диффузия по границам зерен
М/А – данные микроанализа
МЗГ – межзеренная граница
ОЛН – ось легкого намагничивания
ПАВ – поверхностно-активное вещество
ПБП – процесс без прессования
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
РЗЭ – редкоземельные элементы
РСА – рентгеноструктурный анализ
ТРЗЭ – тяжелые редкоземельные элементы
Х/А – данные химического анализа

Список работ автора

- A1** Влияние диффузионного отжига на гистерезисные свойства спеченных магнитов Nd-Fe-B / А. В. Шитов, А. Г. Попов, Д. Ю. Василенко, Т. З. Пузанова, А. В. Власюга. – Текст: непосредственный // Физика металлов и металловедение. — 2011. Т. 111, №5. — С. 493-501.
- A2** Получение спеченных магнитов Nd-Fe-B без процесса прессования порошков / А. В. Шитов, А. Г. Попов, Е. Г. Герасимов, Д. Ю. Василенко, М. Ю. Говорков, Д. Ю. Братушев, В. П. Вяткин, К. Ю. Шуняев, Т. Л. Михайлова. – Текст: непосредственный // Физика металлов и металловедение. — 2012. — Т. 113, №4. — С. 352.
- A3** Микроструктура и свойства сплавов состава Nd-Fe-B, полученных методом «Strip Casting», и изготовленных из них постоянных магнитов / А. В. Шитов, Д. Ю. Василенко, А. В. Власюга, А. Г. Попов, Н. В. Кудреватых, Н. В. Печищева. – Текст: непосредственный // Металловедение и термическая обработка металлов. — 2014. — №11 (713) — С. 10-16.
- A4** Высокоэнергоемкие магниты (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B с пониженным температурным коэффициентом индукции / А. В. Шитов, А. Г. Попов, Д. А. Колодкин, В. С. Гавико, Д. Ю. Василенко, А. В. Власюга, М. Ю. Говорков, Д. Ю. Братушев. – Текст: непосредственный // Физика металлов и металловедение. — 2017. — Т.118, №10. — С. 981-992.
- A5** Структура и свойства постоянных магнитов R-(Fe,Co)-B (R – Nd,Dy,Ho) с низким температурным коэффициентом индукции / А. В. Шитов, Д. Ю. Василенко, Д. Ю. Братушев, А. Г. Попов, Д. А. Колодкин. – Текст: непосредственный // Металловедение и термическая обработка металлов — 2018. — №8 (758). — С. 42-47.
- A6** Магнитные гистерезисные свойства и микроструктура высокоэнергоемких магнитов (Nd,Dy)-Fe-B с низким содержанием кислорода / А. В. Шитов, Д. Ю. Василенко, Д. Ю. Братушев, К. И. Подкорытов, В. С. Гавико, О. А. Головня, А. Г. Попов. – Текст: непосредственный // Физика металлов и металловедение. — 2022. — Т. 122, №12. — С. 1261-1270.
- A7** Магнитные гистерезисные свойства и микроструктура высококоэрцитивных магнитов (Nd,Dy)-Fe-B с концентрацией Dy до 10 вес.% и низким содержанием кислорода / А. В. Шитов, Д. Ю. Василенко, А. Г. Попов, В. С. Гавико, Д. Ю. Братушев, К. И. Подкорытов, О. А. Головня. – Текст: непосредственный // Физика металлов и металловедение. — 2022. — Т. 123, №2. — С. 158-168.
- A8** Применение активированного измельчения порошков при изготовлении магнитов Nd-Fe-B методом PLP / О. А. Головня, К. А. Кручинина, А. В. Протасова, Д. А. Колодкин, А. В. Шитов, Л. А. Сташкова, А. В. Огурцов, Д. В. Таранов. – Текст: непосредственный // Физика металлов и металловедение — 2023. — Т. 124, №5. – С. 347-356.
- A9** Исследование микроструктуры и свойств сплавов Nd-Fe-B типа Strip Casting и получаемых из них постоянных магнитов / А. В. Шитов, Д. Ю. Василенко, М. Ю. Говорков, В. П. Вяткин, А. В. Власюга, А. Г. Попов, Н. В. Печищева // XIX международная конференция по постоянным магнитам (МКПМ 2013), Суздаль, 23-26 сентября, 2013: тезисы докладов. – стр. 126-127.

- A10** Получение высококоэрцитивных магнитов (Nd,Dy)-Fe-B по низкокислородной технологии / А. В. Шитов, Д. Ю. Василенко, М. Ю. Говорков, В. П. Вяткин, А. Г. Попов // XX международная конференция по постоянным магнитам (МКПМ 2015), Суздаль, 21-25 сентября, 2015: тезисы докладов. – стр. 92-93.
- A11** Высокоэнергоемкие постоянные магниты (Nd,Dy)-Fe-B с рабочей температурой до 180 °С / А. В. Шитов, Д. Ю. Василенко, М. Ю. Говорков, Д. Ю. Братушев, Д. А. Колодкин, А. Г. Попов // XXI международная конференция по постоянным магнитам (МКПМ 2017), Суздаль, 18-22 сентября, 2017: тезисы докладов. – стр. 122-123.
- A12** Phase transformations upon sintering of Nd-Dy-Fe-B powders studied by in-situ DSC / A. V. Shitov, O. A. Golovnia, L. A. Stashkova, A. V. Protasov, A. V. Ogurtsov, M. K. Sharin, A. G. Popov, K. A. Kruchinina // VIII Euro-Asian Symp. «Trends in MAGnetism» (EASTMAG 2022), Kazan, 22-26 августа, 2022: –V. 2, – 223 с.
- A13** Study of alignment degree of Nd-Dy-Fe-B sintered magnets by different methods / A. V. Shitov, O. A. Golovnya, V. S. Gaviko, A. G. Popov, D. Yu. Vasilenko // VIII Euro-Asian Symp. «Trends in MAGnetism» (EASTMAG 2022), Kazan, 22-26 августа, 2022: –V. 2, – 253 с.
- A14** Применение активированного измельчения порошков при изготовлении магнитов Nd-Fe-B методом PLP / А. В. Шитов, О. А. Головня, А. В. Протасов, Д. А. Колодкин, А. Г. Попов, К. А. Кручинина, Д. В. Таранов, А. В. Огурцов, М. К. Шарин. // XXIII международная конференция по постоянным магнитам (МКПМ 2022), Суздаль, 27-30 сентября, 2022: тезисы докладов – 94 с.
- A15** Высококоэрцитивные магниты (Nd,Pr)-(Fe,Co,Cu,Ga)-B без тяжелых редкоземельных элементов для генераторов ВЭУ / А. В. Шитов, Д. Ю. Братушев, Д. Ю. Василенко, А. Г. Попов, О. А. Головня, Д. А. Колодкин, А. В. Протасов // X международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли «КОМАНДА» (КОМАНДА 2023), Санкт-Петербург, 27-30 июня, 2023: тезисы докладов, – стр.145-146.
- A16** Патент № 2476947 Российская федерация, МПК H01F 1/053 (2006.01), H01F 41/02 (2006/01). Способ получения высококоэрцитивных магнитов из сплавов на основе Nd-Fe-B : N2011123182/07 : заявл. 08.06.2011 : опубликовано 27.02.2013 / Попов А. Г., Василенко Д. Ю., Шитов А. В. – 14 с. ил. – Текст: непосредственный.

Список литературы

1. Matsuura, Y. Recent development of Nd-Fe-B sintered magnets and their applications / Y. Matsuura. – Текст: непосредственный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Т. 303, № 2. – С. 344-347.
2. Magnetization and magnetic anisotropy of $R_2Fe_{14}B$ measured on single crystals / S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, H. Yamauchi. – Текст: непосредственный // Journal of Applied Physics. – 1986. – Т. 59. – С. 873-879.
3. Fidler J. Overview of Nd-Fe-B magnets and coercivity / J. Fidler, T. Schrefl. – Текст: непосредственный // Journal of Applied Physics. – 1996. – Т. 79, № 8. – С. 5029-5034.
4. Park H. S. Effect of metal coating and consecutive heat treatment on coercivity of thin Nd- Fe-B sintered magnets / H. S. Park, K. Hiraga. – Текст: непосредственный // Proceedings of 16th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications – Sendai, Japan, 2000. – С. 257.
5. Microstructural analysis of strip cast Nd-Fe-B alloys for high $(BH)_{max}$ magnets / J. Bernardi, J. Fidler, M. Sagawa, Y. Hirose. – Текст: непосредственный // Journal of Applied Physics –1998. – Т. 83. – С. 6396-6398.
6. Herbst J. F. $R_2Fe_{14}B$ materials: intrinsic properties and technological aspects / J. F. Herbst. – Текст: непосредственный // Reviews of Modern Physics. – 1991. – Т. 63. – С. 819-898.
7. Влияние диспрозия и кобальта на температурную зависимость намагниченности и фазовый состав материала системы Nd-Dy-Fe-Co-B / Е. Н. Каблов, А. Ф. Петраков, В. П. Пискорский, Р. А. Валеев, Н. В. Назарова. – Текст: непосредственный // МиТОМ. – 2007. – С. 3-10.
8. Патент № 2476947 Российская федерация, МПК H01F 1/053 (2006.01), H01F 41/02 (2006/01). Способ получения высококоэрцитивных магнитов из сплавов на основе Nd-Fe-B : N2011123182/07 : заявл. 08.06.2011 : опубликовано 27.02.2013 / Попов А. Г., Василенко Д. Ю., Шитов А. В. – 14 с. ил. – Текст: непосредственный.
9. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds / M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, K. Hiraga. – Текст: непосредственный // IEEE Transactions on Magnetics. – 1984. – Т. 20. – С. 1584-1589.
10. Strnat K. J. Rare earth-cobalt permanent magnets / K. J. Strnat, R. M. W. Strnat . – Текст: непосредственный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1991. – Т. 100, № 1. – С. 38-56.
11. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: a new class of high-performance permanent magnets / J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, F. E. Pinkerton. – Текст: непосредственный // Journal of Applied Physics. – 1984. – Т. 55, № 6. – С. 2078-2082.

12. Sankar S. G. Origin of spin reorientation in rare earth-iron-boron permanent magnets / S. G. Sankar, K. S. V. L. Narasimhan. – Текст: непосредственный // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1986. – Т. 54-57. – С. 530-532.
13. Magnetic properties of ternary rare-earth compounds of the type $R_2Fe_{14}B$ / S. Sinnema, R. J. Radwanski, J. J. M. Franse, D. B. de Mooij, K. H. J. Buschow . – Текст: непосредственный // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1984. – Т. 44, № 3. – С. 333-341.
14. Nd–Fe–B Permanent Magnet Materials / M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, Y. Matsuura . – Текст: непосредственный // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1987. – Т. 26, № 6R. – С. 785.
15. Liu X. B. The partitioning of Dy and Tb in NdFeB magnets: a first-principles study / X. B. Liu, Z. Altounian. – Текст: непосредственный // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Т. 111, № 7. – С. 07A701.
16. Spin reorientation in $(NdDy)_2Fe_{14}B$ / W. B. Yelon, B. Foley, C. Abache, H. Oesterreicher. – Текст: непосредственный // *Journal of Applied Physics*. – 1986. – Т. 60, № 8. – С. 2982-2984.
17. Moriya H. First principles calculation of crystal field parameter near surfaces of $Nd_2Fe_{14}B$ / H. Moriya, H. Tsuchiura, A. Sakuma. – Текст: непосредственный // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Т. 105, № 7. – С. 07A740.
18. Crystal field theory of magnetism in $R_2Fe_{14}B$ / M. Yamada, H. Kato, H. Hiroyoshi, H. Yamamoto, Y. Nakagawa. – Текст: непосредственный // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1987. – Т. 70, № 1. – С. 328-330.
19. Phase diagram of the Nd-Fe-B ternary system / Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, K. Osamura. – Текст: непосредственный // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1985. – Т. 24, № 8A. – С. L635.
20. Microstructure of strip cast alloys for high performance NdFeB magnets / Y. Hirose, H. Hasegawa, S. Sasaki, M. Sagawa // *Proc. of 15th Int. Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications, Dresden, Germany*. – 1998. – С. 77-86.
21. Fidler J. Permanent magnets — new microstructural aspects / J. Fidler, J. Bernardi, T. Schrefl. – Текст: непосредственный // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1995. – Т. 33, № 10. – С. 1781-1791.
22. Sasaki T. T. Structure and chemical compositions of the grain boundary phase in Nd-Fe-B sintered magnets / T. T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono. – Текст: непосредственный // *Acta Materialia*. – 2016. – Т. 115. – С. 269-277.
23. Woodcock T. Multi-phase EBSD mapping and local texture analysis in NdFeB sintered magnets / T. Woodcock, O. Gutfleisch. – Текст: непосредственный // *Acta Materialia* – 2011. – Т. 59. – С. 1026-1036.

24. Grain boundary and interface chemistry of an Nd-Fe-B-based sintered magnet / H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima, K. Hono. – Текст: непосредственный // *Acta Materialia*. – 2012. – Т. 60, № 3. – С. 819-830.
25. Dependence of the crystal structure of the Nd-rich phase on oxygen content in an Nd-Fe-B sintered magnet / W. Mo, L. Zhang, Q. Liu, A. Shan, J. Wu, M. Komuro. – Текст: непосредственный // *Scripta Materialia*. – 2008. – Т. 59, № 2. – С. 179-182.
26. Sepehri-Amin H. *Advances in Nd-Fe-B Based Permanent Magnets* / H. Sepehri-Amin, S. Hirosawa, K. Hono – Текст: непосредственный // *Handbook of Magnetic Materials*. Brück E. Elsevier. – 2018. – С. 269-372.
27. Fidler J. Micromagnetic modelling – the current state of the art / J. Fidler, T. Schrefl. – Текст: непосредственный // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Т. 33, № 15. – С. R135.
28. Durst K. D. The coercive field of sintered and melt-spun NdFeB magnets / K. D. Durst, H. Kronmüller. – Текст: непосредственный // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1987. – Т. 68, № 1. – С. 63-75.
29. Herbst J. F. *Rare Earth-Iron-Boron Materials: A New Era in Permanent Magnets* / J. F. Herbst, R. W. Lee, F. E. Pinkerton. – Текст: непосредственный // *Annual Review of Materials Research*. – 1986. – Т. 16, № Volume 16. – С. 467-485.
30. Dependence of coercivity on the anisotropy field in the Nd₂Fe₁₄B-type sintered magnets / M. Sagawa, S. Hirosawa, K. Tokuhara, H. Yamamoto, S. Fujimura, Y. Tsubokawa, R. Shimizu. – Текст: непосредственный // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – Т. 61, № 8. – С. 3559-3561.
31. High-field magnetization process and spin reorientation in (Nd_{1-x}Dy_x)₂Fe₁₄B single crystals / D. W. Lim, H. Kato, M. Yamada, G. Kido, Y. Nakagawa. – Текст: непосредственный // *Physical Review B*. – 1991. – Т. 44, № 18. – С. 10014-10020.
32. Kronmüller H. Theory of nucleation fields in inhomogeneous ferromagnets / H. Kronmüller. – Текст: непосредственный // *Physica Status Solidi (b)*. – 1987. – Т. 144, № 1. – С. 385-396.
33. Crew D. C., McCormick P. G., Street R. Isomagnetic reversal in sintered NdFeB // *Applied Physics Letters*. – 1999. – Т. 74, № 4. – С. 591-593.
34. Fidler J. Transmission electron microscope characterization of cast and hot-worked R-Fe-B:Cu (R=Nd,Pr) permanent magnets / J. Fidler, J. Bernardi. – Текст: непосредственный // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – Т. 70. – С. 6456-6458.
35. Mishra R. K. Microstructure of melt-spun Nd-Fe-B magnequench magnets / R. K. Mishra. – Текст: непосредственный // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1986. – Т. 54-57. – С. 450-456.
36. Engelmann H. J. Microstructure and magnetic effects of small Cu additions to (Nd,Dy)FeB magnets / H. J. Engelmann, A. S. Kim, G. Thomas. – Текст: непосредственный // *Scripta Materialia*. – 1997. – Т. 36, № 1. – С. 55-62.

37. Mottram R. S. The effects of blending additions of copper and cobalt to $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ milled powder to produce sintered magnets / R. S. Mottram, A. J. Williams, I. R. Harris. – Текст: непосредственный // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2001. – Т. 234, № 1. – С. 80-89.
38. Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment / F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga, K. T. Park. – Текст: непосредственный // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – Т. 242-245. – С. 1329-1334.
39. Li W. F. Effect of post-sinter annealing on the coercivity and microstructure of Nd-Fe-B permanent magnets / W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono. – Текст: непосредственный // *Acta Materialia*. – 2009. – Т. 57, № 5. – С. 1337-1346.
40. Bernardi J. Preparation and transmission electron microscope investigation of sintered $\text{Nd}_{15.4}\text{Fe}_{75.7}\text{B}_{6.7}\text{Cu}_{1.3}\text{Nb}_{0.9}$ magnets / J. Bernardi, J. Fidler. – Текст: непосредственный // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Т. 76, № 10. – С. 6241-6243.
41. Direct observation of ferromagnetism in grain boundary phase of Nd-Fe-B sintered magnet using soft x-ray magnetic circular dichroism / T. Nakamura, A. Yasui, Y. Kotani, T. Fukagawa, T. Nishiuchi, H. Iwai, T. Akiya, T. Ohkubo, Y. Gohda, K. Hono, S. Hirosawa. – Текст: непосредственный // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Т. 105, № 20. – С. 202404.
42. Fukagawa T. Influence of $\text{Nd/Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ interface microstructure on the coercivity of surface $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains in Nd -sputtered Nd-Fe-B sintered magnets / T. Fukagawa, S. Hirosawa. – Текст: непосредственный // *Scripta Materialia*. – 2008. – Т. 59, № 2. – С. 183-186.
43. Magnetism of ultrathin intergranular boundary regions in Nd-Fe-B permanent magnets / Y. Murakami, T. Tanigaki, T. T. Sasaki, Y. Takeno, H. S. Park, T. Matsuda, T. Ohkubo, K. Hono, D. Shindo. – Текст: непосредственный // *Acta Materialia*. – 2014. – Т. 71. – С. 370-379.
44. Magnetism of Nd-Fe films as a model of grain boundary phase in Nd-Fe-B permanent magnets / A. Sakuma, T. Suzuki, T. Furuuchi, T. Shima, K. Hono. – Текст: непосредственный // *Applied Physics Express*. – 2016. – Т. 9, № 1. – С. 013002.
45. High-coercivity ultrafine-grained anisotropic Nd-Fe-B magnets processed by hot deformation and the Nd-Cu grain boundary diffusion process / H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, S. Nagashima, M. Yano, T. Shoji, A. Kato, T. Schrefl, K. Hono. – Текст: непосредственный // *Acta Materialia*. – 2013. – Т. 61, № 17. – С. 6622-6634.
46. Abstract of Spring meeting of Japan Institute of Metals / T. Yamazaki, S. Sudo, M. Horikita, R. Muraoka, K. Nakajima, H. Hasegawa. – Текст: непосредственный // *Abstract of Spring meeting of Japan Institute of Metals* – 2014. – Т. S7. – С. 21.
47. Formation of non-ferromagnetic grain boundary phase in a Ga -doped Nd -rich Nd-Fe-B sintered magnet / T. T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, T. Sato, A. Kato, Y. Kaneko, K. Hono. – Текст: непосредственный // *Scripta Materialia*. – 2016. – Т. 113. – С. 218-221.

48. Microstructure of a Dy-free Nd-Fe-B sintered magnet with 2 T coercivity / X. D. Xu, T. T. Sasaki, J. N. Li, Z. J. Dong, H. Sepehri-Amin, T. H. Kim, T. Ohkubo, T. Schrefl, K. Hono. – Текст: непосредственный // *Acta Materialia*. – 2018. – Т. 156. – С. 146-157.
49. Enormous improvement of the coercivity of Ga and Cu co-doping Nd-Fe-B sintered magnet by post-sinter annealing / Q. Huang, Q. Jiang, Y. Shi, S. Rehman, X. Wei, Z. Li, D. Shi, D. Xu, Z. Zhong. – Текст: непосредственный // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Т. 894. – С. 162418.
50. The influence of Gallium doping on the magnetic performance and microstructure of Nd-Fe-B sintered magnets / Q. Huang, Q. Jiang, Y. Shi, S. Ur Rehman, D. Shi, G. Fu, Z. Li, D. Xu, D. Chen, Z. Zhong. – Текст: непосредственный // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2022. – Т. 552. – С. 169242.
51. Effects of Nd-Ga intergranular addition on microstructure and magnetic properties of heavy-rare-earth-free Nd-Fe-B sintered magnets / J. Zhu, G. Ding, L. Jin, Z. Jin, B. Zheng, S. Guo, R. Chen, A. R. Yan. – Текст: непосредственный // *Journal of Rare Earths*. – 2022. – Т. 40, № 6. – С. 924-929.
52. Effects of Grain Boundary Phase on Coercivity of Dysprosium-Free Rare Earth Magnet / Y. Enokido, M. Miwa, S. Goto, Y. Fujikawa. – Текст: непосредственный // *MATERIALS TRANSACTIONS*. – 2016. – Т. 57, № 11. – С. 1960-1965.
53. Coercivity enhancement in Dy-free sintered Nd-Fe-B magnets by effective structure optimization of grain boundaries / G. Ding, S. Guo, L. Chen, J. Di, J. Song, R. Chen, D. Lee, A. R. Yan. – Текст: непосредственный // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Т. 735. – С. 795-801.
54. Relationship between the microstructure, local magnetism and coercivity in Ga-containing Nd-Fe-B sintered magnets / D. Billington, H. Okazaki, K. Toyoki, Y. Kotani, Y. Takada, T. Sato, Y. Kaneko, A. Kato, T. T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nakamura. – Текст: непосредственный // *Acta Materialia*. – 2021. – Т. 205.
55. Most frequently asked questions about the coercivity of Nd-Fe-B permanent magnets / J. Li, H. Sepehri-Amin, T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono. – Текст: непосредственный // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2021. – Т. 22, № 1. – С. 386-403.
56. Significantly enhancing the coercivity of NdFeB magnets by ternary Pr-Al-Cu alloys diffusion and understanding the elements diffusion behavior / H. Zeng, Z. Liu, W. Li, Z. Sheng, L. Zhao, X. C. Zhong, H. Y. Yu. – Текст: непосредственный // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Т. 471.

57. Liu Z. Significant progress of grain boundary diffusion process for cost-effective rare earth permanent magnets: a review / Z. Liu, J. He, R. Ramanujan. – Текст: непосредственный // *Materials & Design*. – 2021. – Т. 209. – С. 110004.
58. Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets / H. Nakamura, K. Hirota, M. Shima, T. Minowa, M. Honshima. – Текст: непосредственный // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2005. – Т. 41, № 10. – С. 3844-3846.
59. Coercivity enhancement of hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination processed Nd-Fe-B powders by the diffusion of Nd-Cu eutectic alloys / H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi, S. Hirosawa, K. Hono. – Текст: непосредственный // *Scripta Materialia*. – 2010. – Т. 63, № 11. – С. 1124-1127.
60. Properties improvement and structural optimization of sintered NdFeB magnets by non-rare earth compound grain boundary diffusion / Q. Zhou, Z. Liu, X. C. Zhong, G. Zhang. – Текст: непосредственный // *Materials & Design*. – 2015. – Т. 86. – С. 114-120.
61. Coercivity enhancement by the grain boundary diffusion process to Nd-Fe-B sintered magnets / K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa, M. Honshima. – Текст: непосредственный // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2006. – Т. 42, № 10. – С. 2909-2911.
62. Grain boundary diffusion of different rare earth elements in Nd-Fe-B sintered magnets by experiment and FEM simulation / K. Loewe, D. Benke, C. Kübel, T. Lienig, K. P. Skokov, O. Gutfleisch. – Текст: непосредственный // *Acta Materialia*. – 2017. – Т. 124. – С. 421-429.
63. Coercivity, microstructure, and thermal stability of sintered Nd-Fe-B magnets by grain boundary diffusion with TbH₃ nanoparticles / W. Liu, C. Chang, M. Yue, J. S. Yang, D. T. Zhang, J. X. Zhang, Liu Y. Q. . – Текст: непосредственный // *Rare Metals*. – 2014. – Т. 36.
64. Experimental and computational analysis of magnetization reversal in (Nd,Dy)-Fe-B core shell sintered magnets / T. Helbig, K. Loewe, S. Sawatzki, X. B. Xu, O. Gutfleisch. – Текст: непосредственный // *Acta Materialia*. – 2017. – Т. 127. – С. 498-504.
65. Coercivity enhancements of Nd-Fe-B sintered magnets by diffusing DyH_x along different axes / T. Ma, X. Wang, X. B. Liu, C. Wu, M. Yan. – Текст: непосредственный // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2015. – Т. 48, № 21. – С. 215001.
66. Anisotropic diffusion mechanism in grain boundary diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnet / T. H. Kim, S. R. Lee, S. J. Yun, S. Lim, H. Kim, M. W. Lee, T. S. Jang. – Текст: непосредственный // *Acta Materialia*. – 2016. – Т. 112. – С. 59-66.
67. Effect of oxygen content of Nd-Fe-B sintered magnet on grain boundary diffusion process of DyH₂ dip-coating / K. H. Bae, S. R. Lee, H. Kim, M. W. Lee, T. S. Jang. – Текст: непосредственный // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – Т. 118. – С. 203902.

68. Simultaneous application of Dy-X (X = F or H) powder doping and dip-coating processes to Nd-Fe-B sintered magnets / T. H. Kim, S. R. Lee, H. Kim, M. W. Lee, T. S. Jang. – Текст: непосредственный // *Acta Materialia*. – 2015. – Т. 93.
69. Magnetic and microstructural characteristics of DyF₃/DyH dip-coated Nd-Fe-B sintered magnets / К. Н. Вае, Т. Н. Kim, S. R. Lee, H. Kim, M. W. Lee, T. S. Jang. – Текст: непосредственный // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Т. 612. – С. 183-188.
70. Sasaki S., Hasegawa H., Nakajima K. R-T-B type alloy, production of R-T-B type alloy flake, fine powder for R-T-B type rare earth permanent magnet, and R-T-B type rare earth permanent magnet / . – Текст: непосредственный // 2007.
71. The HighScore suite / T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert. – Текст: непосредственный // *Powder Diffraction*. – 2014. – Т. 29. – С. 13-18.
72. PowderCell instruction manual. / Nolze G.: Federal Institute for Materials Research and Testing, 2017.
73. Физика и инженерия постоянных магнитов. / Пискорский В. П., Королев Д. В., Валеев Р. А., Моргунов Р. Б., Куницына Е. И.: М.: ВИАМ, 2018. – 392 с.
74. Магнитометр вибрационный 7407 VSM. Методика поверки. / Маслова Т. И., Волегова Е. А.: ФГУП "УНИИМ", 2015.
75. Gooden E. L. Measuring average particle diameter of powders / E. L. Gooden, C. M. Smith. – Текст: непосредственный // *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*. – 1940. – Т. 12. – С. 479-482.
76. Опыт получения высококачественных магнитов из сплавов типа Nd-Fe-B, приготовленных по методу strip casting / А. Г. Попов, Н. В. Кудреватых, В. П. Вяткин, Д. Ю. Василенко, Д. Ю. Братушев, Т. З. Пузанова, В. С. Гавико, А. В. Огурцов. – Текст: непосредственный // *Перспективные материалы*. – 2008. – Т. 6. – С. 348-353.
77. Microstructural Evaluation of Nd-Fe-B Strip Cast Alloys / T. Hattori, N. Fukamachi, R. Goto, N. Tezuka, S. Sugimoto. – Текст: непосредственный // *Materials Transactions*. – 2009. – Т. 50, № 3. – С. 479-482.
78. Grain boundary oxide layers in NdFeB-based permanent magnets / A. Mazilkin, B. B. Straumal, S. G. Protasova, S. Gorji, A. B. Straumal, M. Katter, G. Schütz, B. Barezky. – Текст: непосредственный // *Materials & Design*. – 2021. – Т. 199. – С. 109417.
79. Grain boundary wetting in the NdFeB-based hard magnetic alloys / B. B. Straumal, Y. Kucheev, I. Yatskovskaya, I. Mogilnikova, G. Schütz, A. Nekrasov. – Текст: непосредственный // *Journal of Materials Science*. – 2012. – Т. 47. – С. 8352-8359.

80. Observation of Pseudopartial Grain Boundary Wetting in the NdFeB-Based Alloy / B. B. Straumal, S. G. Protasova, G. Schütz, A. B. Straumal, B. Baretzky. – Текст: непосредственный // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2016. – Т. 25.
81. Transmission electron microscopy study on Nd-rich phase and grain boundary structure of Nd-Fe-B sintered magnets / Y. Shinba, T. Konno, K. Ishikawa, K. Hiraga, M. Sagawa. – Текст: непосредственный // Journal of Applied Physics. – 2005. – Т. 97.
82. Temperature dependence of the crystal structures and phase fractions of secondary phases in a Nd-Fe-B sintered magnet / N. Tsuji, H. Okazaki, W. Ueno, Y. Kotani, D. Billington, A. Yasui, S. Kawaguchi, K. Sugimoto, K. Toyoki, T. Fukagawa, T. Nishiuchi, Y. Gohda, S. Hirosawa, K. Hono, T. Nakamura. – Текст: непосредственный // Acta Materialia. – 2018. – Т. 154.
83. Quantitative identification of constituent phases in a Nd-Fe-B-Cu sintered magnet and temperature dependent change of electron density of Nd₂Fe₁₄B studied by synchrotron X-ray diffraction / H. Okazaki, D. Billington, N. Tsuji, W. Ueno, Y. Kotani, S. Kawaguchi, K. Sugimoto, K. Toyoki, T. Fukagawa, T. Nishiuchi, K. Hono, S. Hirosawa, T. Nakamura. – Текст: непосредственный // Acta Materialia. – 2019. – Т. 181.
84. Microstructure and coercivity of grain boundary diffusion processed Dy-free and Dy-containing Nd-Fe-B sintered magnets / T. H. Kim, T. T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, A. Kato, Y. Kaneko, K. Hono. – Текст: непосредственный // Acta Materialia. – 2019. – Т. 172.
85. Distribution of Dy in high-coercivity (Nd,Dy)–Fe–B sintered magnet / W. F. Li, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, N. Hase, K. Hono. – Текст: непосредственный // Acta Materialia. – 2011. – Т. 59. – С. 3061-3069.
86. Magnetism in grain-boundary phase of a NdFeB sintered magnet studied by spin-polarized scanning electron microscopy / T. Kohashi, K. Motai, T. Nishiuchi, S. Hirosawa. – Текст: непосредственный // Applied Physics Letters. – 2014. – Т. 104. – С. 232408-232408.
87. Hono K. Prospect for HRE-free high coercivity Nd-Fe-B permanent magnets / K. Hono, H. Sepehri-Amin / . – Текст: непосредственный // Scripta Materialia. – 2018. – Т. 151. – С. 6-13.
88. Matsuura Y. Relation between Nd₂Fe₁₄B grain alignment and coercive force decrease ratio in NdFeB sintered magnets / Y. Matsuura, J. Hoshijima, R. Ishii. – Текст: непосредственный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – Т. 336. – С. 88-92.
89. Angular Dependence of Coercivity in Isotropically Aligned Nd-Fe-B Sintered Magnets. / Y. Matsuura, T. Nakamura, K. Sumitani, K. Kajiwara, K. Osamura. – Текст: непосредственный // AIP Advances. – 2018. – Т. 8. – С. 056236-1-6.
90. Hono K. Strategy for high-coercivity Nd-Fe-B magnets / K. Hono, H. Sepehri-Amin. – Текст: непосредственный // Scripta Materialia. – 2012. – Т. 67. – С. 530-535.

91. Sasaki T. Microstructure of Nd-Fe-B Sintered Magnets Structure of Grain Boundaries and Interface / T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono. – Текст: непосредственный // Journal of the Japan Institute of Metals. – 2017. – Т. 81. – С. 2-10.
92. Ragg O. M. A study of the effects of heat treatment on the microstructures and magnetic properties of Cu-added Nd-Fe-B type sintered magnets / O. M. Ragg, I. R. Harris. – Текст: непосредственный // Journal of Alloys and Compounds. – 1994. – Т. 209, № 1. – С. 125-133.
93. Davies B. E. Recent developments in the sintering of NdFeB / B. E. Davies, R. S. Mottram, I. R. Harris. – Текст: непосредственный // Materials Chemistry and Physics. – 2001. – Т. 67, № 1. – С. 272-281.
94. Jayaraman A. Solid-liquid and solid-solid transformations in the rare-earth metals at high pressures / A. Jayaraman. – Текст: непосредственный // Physical Review. – 1965. – Т. 139, № 3A. – С. A690-A696.
95. Nakaue A. Studies on the pressure-temperature phase diagram of Nd, Sm, Gd and Dy / A. Nakaue. – Текст: непосредственный // Journal of the Less Common Metals. – 1978. – Т. 60, № 1. – С. 47-58.
96. Strain measurements from Nd₂Fe₁₄B grains in sintered magnets using artificial moiré fringes / Y. Murakami, T. T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono. – Текст: непосредственный // Acta Materialia. – 2015. – Т. 101. – С. 101-106.
97. Effect of Co, Dy and Ga on the magnetic properties and the microstructure of powder metallurgically processed Nd-Fe-B magnets / S. Pandian, V. Chandrasekaran, G. Markandeyulu, K. J. L. Iyer, K. V. S. Rama Rao. – Текст: непосредственный // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Т. 364, № 1. – С. 295-303.
98. Magnetic properties of the Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B system / Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa. – Текст: непосредственный // Applied Physics Letters. – 1985. – Т. 46. – С. 308-310.
99. Fiddler J. E., Groiss C., Tokunaga M. The influence of Ga-substitution on the coercivity of Nd-(Fe,Co)-B sintered permanent magnets / . – Текст: непосредственный // . – 1990.
100. Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances. / Wohlfarth E. P., Buschow K. H. J.: North-Holland Publishing Company, 1988. – Т. 4.
101. Effect of Ga addition to NdFeCoB on their magnetic properties / A. Tsutai, I. Sakai, T. Mizoguchi, K. Inomata. – Текст: непосредственный // Applied Physics Letters. – 1987. – Т. 51, № 13. – С. 1043-1045.
102. Improvement of thermal stability of Nd-Dy-Fe-Co-B sintered magnets by additions of Al, Nd and Ga / M. Tokunaga, H. Kogure, M. Endoh, H. Harada. – Текст: непосредственный // IEEE Transactions on Magnetics. – 1987. – Т. 23, № 5. – С. 2287-2289.

103. Ga added Nd-Fe-B sintered and die-upset magnets / M. Tokunaga, Y. Nozawa, K. Iwasaki, M. Endoh, S. Tanigawa, H. Harada.– Текст: непосредственный // IEEE Transactions on Magnetics. – 1989. – Т. 25, № 5. – С. 3561-3566.
104. Upgraded Nd-Fe-B-AD (AD=Al,Ga) magnets: wettability and microstructure / K. G. Knoch, B. Grieb, E. T. Henig, H. Kronmuller, G. Petzow.– Текст: непосредственный // IEEE Transactions on Magnetics. – 1990. – Т. 26, № 5. – С. 1951-1953.
105. Ма В. М. Temperature dependence of magnetic properties of Nd-Fe-B magnets / В. М. Ма, К. S. V. L. Narasimhan. – Текст: непосредственный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1986. – Т. 54-57. – С. 559-562.
106. Роль бора в формировании магнитных свойств спеченных материалов Nd-Dy-Fe-Co-B с высоким содержанием кобальта / Е. Н. Каблов, В. П. Пискорский, Р. А. Валеев, О. Г. Оспенникова, И. И. Резчикова.– Текст: непосредственный // Металлы. – 2014. – С. 35-36.
107. Massalski T. B. Binary alloy phase diagrams. / Massalski T. B., Murray J. L., Bennett L. H., Baker H., 1986.
108. Тепловое расширение и магнитострикция соединений $R_2Fe_{14}B$ ($R = Y, Nd, Sm$) / А. В. Андреев, А. В. Дерягин, С. М. Задворкин, С. В. Терентьев.– Текст: непосредственный // Физика твердого тела. – 1985. – Т. 7. – С. 1641-1645.
109. Hot-working behavior of cast Pr-Fe-B magnets / T. Shimoda, K. Akioka, O. Kobayashi, T. Yamagami, T. Ohki, M. Miyagawa, T. Yuri.– Текст: непосредственный // IEEE Transactions on Magnetics. – 1989. – Т. 25, № 5. – С. 4099-4104.
110. Tenaud P. Texture in Nd-Fe-B magnets analyzed on the basis of the determination of $Nd_2Fe_{14}B$ single crystal easy growth axis / P. Tenaud, A. Chamberod, F. Vanoni. – Текст: непосредственный // Solid State Communications. – 1987. – Т. 63. – С. 303-305.
111. Particle Size Measurement, Surface Area and Pore Size Determination. / Т. А.; Под ред. Edition t.: Chapman and Hall, 1997.
112. Davies B. E., Williams A. J., Harris I. R. The use of contact dilatometry to assess the effect to rare-earth content on the sintering characteristics of NdFeB magnets /. – Текст: непосредственный // Proc. 18th International Work. High Perform. Magnets Their Appl. . – Т. 1 – Annecy, France, 2004. – С. 103-105.
113. Review on modeling techniques for powder bed fusion processes based on physical principles / B. Soundararajan, D. Sofia, D. Barletta, M. Poletto.– Текст: непосредственный // Additive Manufacturing. – 2021. – Т. 47. – С. 102336.