

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский технологический университет
«МИСИС» (НИТУ «МИСИС»)

На правах рукописи

САВЧЕНКО Александр Григорьевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОГО
СОСТОЯНИЯ В МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНИТОТВЁРДЫХ
МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Nd-Fe-B**

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ

1.3.8 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ:

доктор физико-математических наук,
профессор ЛИЛЕЕВ Алексей Сергеевич

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	12
ВВЕДЕНИЕ	13
ГЛАВА 1. МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАГНИТОТВЁРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОСТОЯННЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Nd-Fe-B. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ	29
1.1. Технология получения спечённых микрокристаллических постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B	29
1.1.1. Общие сведения	29
1.1.2. Основные этапы порошковой технологии получения СПМ Nd-Fe-B	29
1.2. Вакуумная индукционная плавка	32
1.3. Водородное охрупчивание сплавов Nd-Fe-B	38
1.3.1. Влияние водорода на сплавы системы Nd-Fe-B	38
1.3.2. Фазовый состав и этапы гидрирования-дегидрирования	39
1.3.3. Эффект водородного охрупчивания сплавов Nd-Fe-B	41
1.3.4. Влияние HD- и HDD-процессов на магнитные гистерезисные свойства	43
1.3.4.1. HD-процесс	44
1.3.4.2. HDD-процесс	45
1.3.4.3. Свойства сплава Nd _{15.9} Dy _{1.0} Fe _{74.1} Ti _{1.4} B _{7.6} после HD- и HDD- обработок	46
1.3.5. Влияние температуры дегидрирования на гистерезисные свойства .	48
1.3.5.1. Свойства магнитов после спекания	50
1.3.5.2. Свойства магнитов после термообработки	50
1.4. Измельчение сплавов Nd-Fe-B	53
1.4.1. Влияние среды диспергирования на свойства порошков сплава Nd-Fe-B	55
1.4.1.1. Морфология и распределение частиц порошков по размерам ..	56
1.4.1.2. Результаты рентгеновских дифракционных исследований	61
1.4.1.3. Магнитные гистерезисные характеристики порошков MQP-D после помола	65

1.4.2. Тонкий помол и окисление порошков сплавов Nd-Fe-B	68
1.4.2.1. Влияние длительности тонкого помола на окисление порошков Nd-Fe-B	68
1.4.2.2. Влияние легирования на устойчивости порошков сплавов Nd-Fe-B к окислению	73
1.5. Компактирование порошков сплавов Nd-Fe-B	74
1.5.1. Схемы компактирования и текстурирования порошковых магнитов . .	74
1.5.2. Гистерезисные характеристики магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B	75
1.5.3. Исследование параметров и режимом прессования на магнитные гистерезисные свойства спечённых магнитов из сплавов Nd-Fe-B	76
1.5.3.1. Влияние напряжённости текстурирующего магнитного поля на гистерезисные свойства СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B	77
1.5.3.2. Влияние давления прессования на гистерезисные свойства спечённых магнитов	82
1.6. Спекание пресс-заготовок магнитов Nd-Fe-B	84
1.6.1. Влияние температуры спекания на гистерезисные свойства магнитов из сплавов R-Fe-B	86
1.6.2. Влияние длительности спекания на гистерезисные свойства магнитов из сплавов R-Fe-B	90
1.6.3. Двухступенчатые и циклические режимы спекания	92
1.6.3.1. Влияние повторного спекания (доспекания) на гистерезисные свойства магнитов из сплавов R-Fe-B	92
1.6.3.2. Влияние кратковременного перегрева и циклического спекания на гистерезисные свойства магнитов из сплавов R-Fe-B	96
1.6.4. Микроструктура и фазовый состав спеченных магнитов	99
1.7. Термообработка спечённых магнитов Nd-Fe-B	101
1.7.1. Влияние режимов и условий проведения отжига на H_{ci} магнитов из сплава $Nd_{16.3}Fe_{76.9}B_{6.8}$	105
1.7.1.1. Влияние температуры и длительности отжига на H_{ci} магнитов из сплава $Nd_{16.3}Fe_{76.9}B_{6.8}$	105
1.7.1.2. Влияние среды обработки (вакуум или аргон) на H_{ci} магнитов	106

из смеси сплавов $\text{Nd}_{15.63}\text{Dy}_{0.62}\text{Fe}_{74.61}\text{Co}_{2.28}\text{B}_{6.85} / \text{DyAl}_3$	
1.7.1.3. Влияние режима охлаждения от температуры отжига	108
1.7.2. Обратимость процессов, протекающих при отжиге СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B	110
1.7.3. Обсуждение полученных результатов в сопоставлении с имеющимися в научной литературе данными	112
1.7.3.1. Причины снижения H_{ci} спеченных магнитов из сплавов R-Fe-B после отжига	112
1.7.3.2. H_{ci} и микроструктура магнитов после отжига	114
1.7.4. Фазовый состав и схемы микроструктуры СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B после различных режимов отжига	123
1.8. Заключительные этапы производства спечённых магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B	126
1.8.1. Механическая обработка	126
1.8.2. Защитные покрытия	127
1.8.3. Намагничивание спечённых магнитов Nd-Fe-B	130
1.9. Температурная стабильность гистерезисных свойств СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B	131
1.9.1. Виды и характеристики потерь гистерезисных свойств магнитов . .	131
1.9.2. Практический пример	133
1.10. Заключение и выводы по Главе 1	140
ГЛАВА 2. ЛЕГИРОВАНИЕ МАГНИТОТВЁРДЫХ СПЛАВОВ Nd-Fe-B	143
2.1. Проблемы и решения	143
2.2. Легирование и фундаментальные характеристики интерметаллических соединений со структурой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	144
2.2.1. Замещение Nd в интерметаллическом соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	144
2.2.2. Замещение Fe в интерметаллическом соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	146
2.2.2.1. Общие сведения	146
2.2.2.2. Влияние замещений Fe на температуру Кюри и намагниченность насыщения соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	147
2.2.2.3. Влияние замещений Fe на температуру фазового спин-переориентационного перехода в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	149

2.2.3. Замещение В в интерметаллическом соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	150
2.3. Легирование и микроструктура сплавов Nd-Fe-B и СПМ на их основе	151
2.4. Замещение Nd в сплавах Nd-Fe-B для постоянных магнитов	154
2.4.1. Лёгкие РЗМ: La, Ce, Pr, дидим (Dd), мишметалл (ММ)	154
2.4.1.1. Церий (Ce)	155
2.4.1.2. Празеодим (Pr)	163
2.4.1.3. Дидим (Dd) [14]	167
2.4.1.4. Дидим (Dd), мишметалл (ММ)	168
2.4.2. Тяжёлые РЗМ: Tb, Dy	172
2.4.2.1. Прямое замещение Nd на Dy и/или Tb в сплавах Nd-Fe-B	174
2.4.2.2. Легирование Dy и Tb методом смесей	179
2.4.2.3. Статистический микромагнитный анализ гистерезисных характеристик СПМ из смесей сплавов Nd-Dy-Fe-Co-B/[Dy-Al]	184
2.4.2.4. Легирование магнитов из сплавов Nd-Fe-B Dy или Tb методом диффузии по границам зёрен. Краткий обзор	193
2.5. Замещение Fe в сплавах Nd-Fe-B для постоянных магнитов	196
2.5.1. Общие сведения	196
2.5.2. Легирование магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B алюминием и титаном. Обзор текущего состояния	199
2.5.2.1. Легирование алюминием (Al)	199
2.5.2.2. Легирование титаном (Ti)	205
2.5.3. Механизмы перемагничивания магнитов из сплавов Nd-(Fe,Co,M)- B, где M = Al или Ti. Микромагнитный анализ	206
2.5.3.1. Зависимости H_{ci} магнитов из сплавов Nd-(Fe,Co,M)-B, где M = Al или Ti, от температуры	208
2.5.3.2. Микромагнитные параметры микроструктуры	209
2.5.3.3. Влияние температуры на микромагнитные параметры	211
2.5.3.4. Влияние легирования на микромагнитные параметры	215
2.5.3.5. Влияние длительности тонкого помола на микромагнитные параметры	217
2.5.3.6. Среднеквадратичная погрешность и корреляция	218
2.5.3.7. Заключение	220

2.5.4. Легирование магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B ниобием	221
2.5.4.1. Обзор текущего состояния	221
2.5.4.2. Легирование сплавов Nd-Fe-B ниобием методом смесей	225
2.6. Влияние кислорода на гистерезисные свойства спечённых магнитов из сплавов Nd-Fe-B	229
2.7. Заключение и выводы по Главе 2	231
ГЛАВА 3. ПРИНЦИПЫ «ИНЖИНИРИНГА» ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МТМ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Nd-Fe-B, А ТАКЖЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА «СПРОЕКТИРОВАННЫХ» СПМ	234
3.1. Проблемы и решения на пути повышения (BH)max магнитов из сплавов Nd-Fe-B	234
3.2. Основополагающие принципы моделирования СПМ из сплавов Nd-Fe-B с экстремально высокими гистерезисными характеристиками	241
3.2.1. Группа А. Фундаментальные характеристики МТФ (Nd ₂ Fe ₁₄ B, ф- фаза)	242
3.2.2. Группа В. Фазовый состав и морфология микроструктуры спечённых магнитов Nd-Fe-B	243
3.3. Практическая реализация принципов моделирования СПМ Nd-Fe-B с повышенными гистерезисными свойствами	247
3.3.1. Модель идеальной микроструктуры реальных СПМ Nd-Fe-B	247
3.3.2. Системы легирования сплавов системы Nd-Fe-B. Инженерия границ	249
3.3.3. Заключительные замечания	250
3.4. Примеры практической реализации принципов моделирования и «метода смесей» при получении спечённых магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B с повышенными энергетическими характеристиками	252
3.4.1. Метод смесей	252
3.4.2. Методика эксперимента и образцы	255
3.4.3. Примеры получения с использованием принципов моделирования и легирования СПМ на основе сплавов R-Fe-B, где R = Nd или Dd	255
3.4.3.1. Магниты на основе сплавов Nd-Fe-B	256

3.4.3.2. Магниты на основе сплавов Dd-Fe-B в спечённом состоянии и после низкотемпературного отжига	262
3.4.4. Влияние режимов низкотемпературного отжига на свойства спечённых магнитов Nd-Fe-B, полученных «методом смесей»	263
3.4.4.1. Магниты из сплава с высоким содержанием РЗМ	263
3.4.4.2. Влияние содержания сплава-добавки [Dy-Al] и различных режимов термической обработки на гистерезисные характеристики СПМ Nd-Fe-B	269
3.4.4.3. Эффект «порчи-восстановления» H_{ci} в процессе циклической обработки магнитов Nd-Fe-B, полученных методом смесей	272
3.4.4.4. Заключение	278
3.4.5. Феноменологический анализ концентрационных зависимостей H_{ci} магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B	279
3.4.5.1. Феноменологические микромагнитные модели анализа температурных зависимостей H_{ci}	279
3.4.5.2. Определение микромагнитных параметров	281
3.4.5.3. Экспериментальные зависимости H_{ci} от содержания легирующих добавок	283
3.5. Закономерности влияния различных режимов низкотемпературного отжига на гистерезисные свойства спечённых магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B, полученных методом смесей	285
3.5.1. Методика и результаты исследований	285
3.5.2. Влияние количества сплава-добавки и режимов заключительной низкотемпературной обработки на гистерезисные свойства магнитов из смесей сплавов $(aB)_{100-x}(aC)_x$	286
3.5.2.1. Гистерезисные свойства магнитов из сплавов $(aB)_{100-x}(aC)_x$ после спекания	286
3.5.2.2. H_{ci} магнитов из смесей сплавов $(aB)_{100-x}(aC)_x$ после отжигов по режиму НТ1	287
3.5.2.3. Влияние температуры отжига на H_{ci} магнитов из смеси сплавов $(aB)_{97.5}(aC)_{2.5}$	288
3.5.2.4. Обратимые изменения H_{ci} при термических обработках	288

магнитов из смеси сплавов $(\text{aB})_{97.5}(\text{aC})_{2.5}$	
3.5.2.5. Влияния степени переохлаждения, предшествующего низкотемпературному отжигу, на величину H_{ci} магнитов из смеси сплавов $(\text{aB})_{97.5}(\text{aC})_{2.5}$ после отжига по режиму НТЗ	289
3.5.2.6. Влияние длительности и температуры отжига по режиму НТ1 на H_{ci} магнитов из смеси сплавов $(\text{aB})_{97.5}(\text{aC})_{2.5}$	290
3.5.2.7. Влияние температуры и длительности отжига по режиму НТ2 на H_{ci} магнитов из смеси сплавов $(\text{aB})_{97.5}(\text{aC})_{2.5}$	292
3.5.3. Механизмы формирования ВКС в магнитах из смесей сплавов $(\text{Nd}_{14.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7)_{100-x}(\text{Dy}_{30}\text{Al}_{70})_x$ в процессе низкотемпературного отжига	293
3.5.3.1. «Магнитное твердение»	293
3.5.3.2. «Фазовоструктурное твердение»	294
3.5.4. Гипотетическая метастабильная диаграмма системы Nd-Fe и механизмы «фазовоструктурного твердения» магнитов из смесей сплавов $(\text{Nd}_{14.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7)_{100-x}(\text{Dy}_{30}\text{Al}_{70})_x$ в процессе отжига по разным режимам	297
3.5.4.1. Формирование ВКС в процессе отжига по режиму НТ2	299
3.5.4.2. Формирование ВКС в процессе отжига по режиму НТЗ	300
3.5.4.3. Формирование ВКС в процессе отжига по режиму НТ1	300
3.5.5. Заключение	301
3.6. Процессы намагничивания и перемагничивания СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B с различными гистерезисными характеристиками	302
3.6.1. Механизмы перемагничивания	302
3.6.2. Взаимодействия в магнитных материалах	306
3.6.2.1. Виды взаимодействий	306
3.6.2.2. Уравнение Вольфарта и кривые Хенкеля	307
3.6.3. Методика эксперимента и образцы	310
3.6.3.1. Обозначение и свойства исследованных магнитов	310
3.6.3.2. Методика исследований процессов перемагничивания	312
3.6.4. Исходные данные	313
3.6.4.1. Начальное намагничивание-размагничивание	313

3.6.4.2. Кривые возврата	315
3.6.5. Результаты и обсуждение	316
3.6.5.1. Кривые намагничивания и перемангничивания из термически размагниченного состояния	316
3.6.5.2. Кривые намагничивания и перемангничивания после размагничивания полем обратного знака	319
3.6.5.3. Соотношение Стонера-Вольфарта и кривые Хенкеля	324
3.6.6. Заключение	329
3.7. Заключение и выводы по Главе 3	332
ГЛАВА 4. НАНООКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МТМ И ПОСТОЯННЫЕ	
МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Nd-Fe-B	336
4.1. Общие сведения	336
4.1.1. Получение и систематизация нанокристаллических МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B	336
4.1.2. Микромагнитные модели нанокompозитов Nd ₂ Fe ₁₄ B/(α -Fe, Fe ₃ B). Результаты экспериментов и практические рекомендации	342
4.2. МТМ на основе застехиометрических БЗ сплавов Nd-Fe-B	348
4.2.1. Гистерезисные свойства трёхкомпонентных БЗ сплавов Nd-Fe-B . .	348
4.2.3. Закономерности формирования структуры и магнитные гистерезисные свойства БЗ сплавов системы Nd-Fe-B-Ga после отжигов длительностью 30 мин в интервале температур 560 – 650 °С	355
4.3. МТМ на основе достехиометрических БЗ сплавов Nd-Fe-B – магнитные нанокompозиты типа Nd ₂ Fe ₁₄ B/ α -Fe	367
4.3.1. Влияние частичной замены атомов железа атомами Ti, Zr, Mo, Cr, Cu на процессы кристаллизации БЗ лент Nd ₂ Fe ₁₄ B/ α -Fe	367
4.3.1.1. Структура и свойства сплава Nd ₂ Fe ₁₄ B в литом и БЗ состояниях	369
4.3.1.2. Структура и свойства сплава Nd _{9.5} Fe _{84.5} B ₆ в литом и БЗ состояниях	371
4.3.1.3. Кристаллизация БЗ сплавов Nd _{9.5} Fe ₈₄ B ₆ M _{0.5} , где M = Ti, Mo или Cu	375
4.3.1.4. Кристаллизация БЗ сплавов Nd _{9.5} Fe ₈₄ B ₆ M _{0.5} , где M = Zr или Cr .	376

4.3.1.5. Влияние замещений атомов Fe в сплаве $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ на температуру начала кристаллизации аморфной фазы	378
4.3.1.6. Влияние замещений атомов Fe в сплаве $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ на объёмную долю и размер кристаллитов МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	379
4.3.1.7. H_{ci} порошков БЗ сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$ ($M = \text{Ti, Mo, Cu, Zr}$ или Cr) после кристаллизационных отжигов при разных температурах и её корреляции с их фазово-структурным состоянием . .	381
4.3.1.8. Заключение	384
4.3.2. Структура и магнитные гистерезисные свойства порошков БЗ сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ после интенсивной пластической деформации и отжига	387
4.3.2.1. Методика эксперимента	387
4.3.2.2. Результаты эксперимента и обсуждение	388
4.3.2.3. Заключение	394
4.3.3. Температурные зависимости магнитных гистерезисных свойств нанокпозиционного БЗ сплава $(\text{Nd, Zr})-(\text{Fe, Co})-\text{B}$	395
4.3.3.1. Термомагнитный анализ	395
4.3.3.2. Кривые Хенкеля	405
4.3.3.3. Заключение	410
4.3.4. Диаграммы фазово-структурного состояния и гистерезисные свойства порошков БЗ сплава $(\text{Nd,Zr})-(\text{Fe,Co})-\text{B}$ после термической обработки	411
4.3.4.1. Фазовый состав, структура и свойства сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ после быстрой закалки	412
4.3.4.2. Фазовый состав, структура и свойства БЗ сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ после кристаллизационных отжигов разной длительности	414
4.3.4.3. Заключение	419
4.3.5. Влияние длительности механоактивации на магнитные гистерезисные свойства БЗ сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$	420
4.3.5.1. Методика эксперимента и образцы	420
4.3.5.2. Рентгеновские дифракционные спектры МА порошков	420

Nd _{9.6} Fe _{80.3} Zr _{3.7} B _{6.4}	
4.3.5.3. Влияние длительности механоактивации на морфологию частиц	422
4.3.5.4. Магнитные гистерезисные свойства МА порошков Nd _{9.6} Fe _{80.3} Zr _{3.7} B _{6.4}	423
4.3.5.5. Удельная намагниченность насыщения МТФ	426
4.3.5.6. Обменные взаимодействия и ОСС в МА порошках сплава Nd _{9.6} Fe _{80.3} Zr _{3.7} B _{6.4}	428
4.3.5.7. Заключение	429
4.4. МТМ на основе низконеодимовых, с высоким содержанием бора, БЗ сплавов Nd-Fe-B – магнитные наноконкомпозиты типа Fe ₃ B/Nd ₂ Fe ₁₄ B	430
4.4.1. Общие сведения	430
4.4.2. Магнитные гистерезисные свойства быстроокалённых порошков сплава Nd ₄ Fe ₇₈ B ₁₈ после кристаллизации	433
4.4.2.1. Методика эксперимента и образцы	433
4.4.2.2. Результаты и обсуждение	434
4.4.2.3. Заключение	446
4.4.3. Анализ механизмов ВКС в композиционных магнитах на основе порошков БЗ сплава Nd ₄ Fe ₇₈ B ₁₈	447
4.5. Заключение и выводы по Главе 4	448
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	454
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	461
Приложение А. Намагниченность и температура Кюри интерметаллических соединений R ₂ Fe ₁₄ B	560
Приложение Б. Анализ имеющихся в литературе данных об исследуемых композициях наноструктурированных и нанокристаллических МТМ на основе сплавов систем (Nd,R)-(Fe,M)-B	597
Приложение В. Сравнение кривых намагничивания из термически размагниченного состояния анизотропных микрокристаллических магнитов и изотропных нанокристаллических композиционных магнитов	605

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

БЗ	-	быстрозакалённый [<i>сплав, порошок ...</i>]
ВКС	-	высококоэрцитивное состояние
ДСК	-	дифференциальная сканирующая калориметрия
ЗГФ	-	[<i>обогащённая Nd/PЗМ</i>] зернограничная фаза
ИПДК	-	интенсивная пластическая деформация кручением
МА	-	механоактивация
МКА	-	магнитокристаллическая анизотропия
МММ	-	магнитомягкий(-е) материал(-ы)
ММФ	-	магнитомягкая(-ие) фаза(-ы)
МТМ	-	магнитотвёрдый(-е) материал(-ы)
МТФ	-	магнитотвёрдая фаза
ОКР	-	область когерентного рассеяния
ОЛН	-	ось лёгкого намагничивания
ОСС	-	обменно-связное состояние
ПМ	-	постоянные магниты
ПЭМ	-	просвечивающая электронная микроскопия
РЗМ	-	редкоземельный(-е) металл(-ы)
РСА	-	рентгеноструктурный анализ
РФА	-	рентгеновский фазовый анализ
СПМ	-	спечённые постоянные магниты
СПП	-	спин-переориентационный фазовый переход
СЭМ	-	сканирующая электронная микроскопия
ЭМИ	-	электронно-микроскопические исследования
Am	-	аморфная фаза
$B_r (M_r)$	-	остаточная индукция (намагниченность)
$(BH)_{\max}$	-	максимальное энергетическое произведение
H_A	-	поле анизотропии
H_{cb}	-	коэрцитивная сила по индукции
H_{ci}	-	коэрцитивная сила по намагниченности
M_s	-	намагниченность насыщения
$\sigma_s (\sigma_r)$	-	удельная намагниченность насыщения (остаточная намагниченность)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Актуальность темы исследования обусловлена следующими основными факторами: (1) существующими негативными особенностями состояния в области исследований и разработок редкоземельных магнитотвёрдых материалов (далее – МТМ), а также производства редкоземельных постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B в России; (б) уникальным сочетанием высоких магнитных гистерезисных свойств, эксплуатационных параметров и экономических характеристик МТМ на основе интерметаллического соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; (в) динамикой мирового рынка постоянных магнитов и магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B в частности.

Сегодня общепризнанным мировым лидером в производстве редкоземельных металлов (далее – РЗМ) и их соединений, материалов и изделий на их основе, в том числе редкоземельных постоянных магнитов (далее – РЗПМ) на основе сплавов системы Nd-Fe-B, являются предприятия Китая. При этом именно за счёт импорта из КНР такого рода продукции сегодня почти полностью удовлетворяются потребности российских производителей. Вместе с тем, в условиях складывающейся геополитической обстановки (усиливающиеся санкции «коллективного Запада» после начала специальной военной операции против стратегически важных отраслей отечественной экономики и т.п.), всё более актуальными становятся вопросы скорейшего импортозамещения в этом секторе реальной экономики.

Согласно приказу Минпромторга России от 25.04.2018 г. № 1665 «Об утверждении плана мероприятий по импортозамещению в отрасли цветной металлургии Российской Федерации», утверждён соответствующий план мероприятий, по которому доля импорта редких и редкоземельных металлов в 2020 году должна была снизиться с 90 до 50 %. Однако в части РЗМ этот показатель по объективным причинам так и не был достигнут. В частности, с точки зрения организации производства РЗПМ, причиной являются критические разрывы в цепочке соответствующих переделов: *«руда – концентрат РЗМ – оксиды РЗМ – индивидуальные оксиды РЗМ – смеси и чистые РЗМ – сплавы с РЗМ – РЗПМ – изделия с РЗПМ – конечный продукт»*. 21.10.2021 г. вышел приказ Минпромторга за № 4191 «О внесении изменений в план мероприятий по импортозамещению в отрасли цветной металлургии Российской Федерации, утверждённый приказом Министерства промышленности и торговли от 14 июля 2021 г. № 2591», согласно которому доля

отечественной продукции, в частности, уже только индивидуальных оксидов РЗМ, до 2024 года должна достигнуть 50 % (до начала реализации политики импортозамещения в 2014 году по этим категориям сырья их доля составляла 0 %). Учитывая то, что сегодня горнодобывающая промышленность готова добывать 30 тыс. тонн РЗМ [1], этот приказ возможно будет исполнен, однако проблема отсутствия последующих переделов в цепочке, а именно, «*индивидуальные оксиды РЗМ – смеси и чистые РЗМ – сплавы с РЗМ – РЗПМ – изделия с РЗПМ*», сохраняется. Здесь можно назвать несколько причин, в ряду которых выделяются следующие негативные факторы:

- низкий уровень спроса на РЗМ российской металлургической промышленности на внутреннем рынке (сегодня последней нужно не 30 тыс. тонн РЗМ, а только 1.0 – 1.5 тонны [1], из них производителям РЗПМ – не более 300 кг, что неизбежно влечёт за собой повышение её себестоимости);

- рост конкуренции стран Азиатско-Тихоокеанского региона на международном рынке РЗМ и их соединений (по данным консалтинговой компании *MetalResearch*, в денежном выражении в 2022 году он вырос почти на 59 %, при этом тройка лидеров по продажам РЗМ в 2022 году нарастила свою долю по сравнению с 2021 годом: Китай – с 31.39 % до 36.23 %, Малайзия – с 19.92 до 20.11 %, США – с 15.54 до 17.5 %);

- устаревание материально-технической базы на отечественных предприятиях, выпускающих РЗПМ, и их практически 100%-ная зависимость от импортного оборудования;

- недостаток квалифицированных кадров с необходимыми компетенциями;

- резкое снижение исследовательской активности и объёмов финансирования НИР и НИОКР в сфере разработки новых МТМ на основе РЗМ, новых технологий и современного научно-исследовательского и технологического оборудования, приборов и устройств для производства и контроля РЗПМ и изделий с ними.

В свете вышесказанного, запуск собственных производств указанных высоких переделов, способных обеспечить им конкурентные преимущества на мировом рынке РЗМ-содержащей продукции и РЗПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, в частности, требует огромных капитальных вложений, поэтому очевидно, что без государственного участия, поддержки и координации здесь не обойтись.

В то же время, единственно возможным путём **перехода к импортозамещению** в этой области может быть только возрождение в Российской Федерации производства

РЗПМ на современной научной, технологической и приборно-инструментальной базе, которая позволила бы обеспечить существующие критические потребности отечественных потребителей постоянными магнитами на основе сплавов системы Nd-Fe-B, по меньшей мере, четырёх групп: (1) с повышенными энергетическими характеристиками (максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max} = 360 - 440$ кДж/м³ ($\sim 45 - 55$ МГсЭ)); (2) с повышенной коэрцитивной силой (коэрцитивная сила по намагниченности $H_{ci} > 2$ МА/м (примерно 25 кЭ)), в том числе, работающих при температурах выше 200 °С, (3) экономно легированных, с пониженным содержанием или вообще не содержащих Nd и тяжёлые РЗМ (Dy, Tb), (4) работающих при криогенных температурах. Более того, для сохранения **национального технологического суверенитета**, а также учитывая всё возрастающую роль РЗПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B в развитии высокотехнологичных секторов экономики (электротранспорт: над- и подводный, наземный и воздушный; космическая техника, микро- и нанoeлектроника; зелёная энергетика: приливные, над- и подводные электростанции, ветрогенераторы и т.п.) в Российской Федерации по необходимости (не взирая на затраты и сроки окупаемости) должна быть воссоздана собственная редкоземельная промышленность, включающая всю цепочку соответствующих переделов: от руды до магнитов и критической продукции с постоянными магнитами. В случае возникновения новых вызовов для экономики и безопасности страны, она станет основой для быстрого реагирования на них, а в долгосрочной перспективе – создаст предпосылки для развития частной инициативы и кооперации в этой отрасли.

Учитывая всё вышесказанное, проблема создания теоретических и экспериментальных основ и принципов разработки оптимальных композиций и эффективных методов получения микро- и нанокристаллических МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, базирующихся на закономерностях формирования в них высококоэрцитивного состояния, является очень актуальной задачей. И именно решение этой комплексной научной и технологической проблемы обусловило формулировку цели и задач диссертационной работы.

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является развитие научных основ физики металлов и физического материаловедения МТМ на основе сплавов систем РЗМ-Fe-B, включая установление влияния способов и режимов получения и систем легирования,

теоретическое обоснование и экспериментальную апробацию принципов моделирования фазового состава и микроструктуры МТМ на основе *микрористаллических* сплавов системы Nd-Fe-B с улучшенными гистерезисными свойствами, а также установление закономерностей формирования высококоэрцитивного состояния (далее – ВКС) в *микро- и нанокристаллических* МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B в зависимости от их химического состава, режимов получения и обработки.

Для достижения поставленной цели исследования решали следующие **задачи**:

1. Определение закономерностей влияния на магнитные гистерезисные свойства, фазовый состав и микроструктуру *микрористаллических* спечённых ПМ (далее – СПМ) на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – РЗМ, дидим (Dd), мишметалл (ММ) или их смеси, химического состава, режимов и параметров основных этапов порошковой технологии их получения.

2. Исследование закономерностей влияния на магнитные гистерезисные свойства *микрористаллических* СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B: (а) частичного или полного *замещения* Nd на лёгкие РЗМ (Ce, Pr), Dd, ММ или их смеси, (б) *легирования* сплавов Nd-Fe-B тяжёлыми РЗМ (Dy, Tb) и/или Al, Ga, Sc, Ti, Mo и Nb, а также (в) содержания *кислорода* в сплавах и магнитах.

3. Определение и обоснование базовых принципов моделирования фазового состава и микроструктуры СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B с улучшенными гистерезисными свойствами, исследование закономерностей влияния различных режимов низкотемпературного отжига на коэрцитивную силу, а также процессов намагничивания и перемагничивания СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B для определения природы и механизмов формирования в них ВКС.

4. Установление закономерностей влияния химического состава и режимов получения на процессы формирование ВКС, магнитные гистерезисные свойства, фазовый состав и морфологию микроструктуры трех типов *нанокристаллических* МТМ на основе быстрозакалённых (далее – БЗ) сплавов системы Nd-Fe-B: (а) наноструктурированных сплавов Nd-Fe-B застехиометрического состава (высоконеодимовых); (б) нанокомпозитов типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$, – достехиометрических сплавов Nd-Fe-B (близких по составу к стехиометрии интерметаллического соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), (в) нанокомпозитов типа $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, – сплавов Nd-Fe-B с низким содержанием неодима (менее 6 ат. %) и высоким содержанием бора (более 15 ат. %).

Научная новизна

Наиболее существенными являются следующие **впервые полученные и новые** научные результаты:

1. Впервые на основании анализа соотношений между основными гистерезисными характеристиками МТМ и фундаментальными константами магнитотвёрдой фазы (далее – МТФ) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ сформулированы ключевые принципы, обеспечивающие выбор оптимального состава *микrokристаллических* МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B с улучшенными гистерезисными свойствами, предложена модель идеальной микроструктуры спечённых магнитов Nd-Fe-B, удовлетворяющая этим требованиям, а также композиции сплавов-добавок и способ практической реализации указанных принципов для получения идеальной микроструктуры, – «метод смесей», новизна которого подтверждена получением Патента РФ на изобретение № 2174261 «Материал для редкоземельных постоянных магнитов и способ его получения».

2. Предложена гипотетическая метастабильная диаграмма системы Nd-Fe и схема фазовых превращений в сплавах Nd-Fe, состав которых соответствует составу обогащённой Nd зернограничной фазы (далее – ЗГФ) в МТМ, позволившая при анализе процессов формирования ВКС в СПМ разделить эффекты «магнитного» и «фазово-структурного» твердения, а также непротиворечиво объяснить явление «порчи-восстановления» и сложное немонотонно поведение H_{ci} магнитов Nd-Fe-B после низкотемпературных отжигов при разных температурах и по разным режимам.

3. Впервые построены и проанализированы диаграммы «температура обработки – фазовый состав – магнитные гистерезисные свойства» БЗ сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ после кристаллизационных отжигов в диапазоне температур 380 – 700 °С, 30, 60 и 120 мин, позволившие, во-первых, выявить корреляции между магнитными гистерезисными свойствами и фазовым составом и микроструктурой сплавов, а во-вторых, обнаружить протекание при температурах отжига выше 580 °С твердофазной реакции $(\text{Nd,Zr})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B} \rightarrow \text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{17} + \alpha\text{-(Fe,Co)} + \text{ZrB}$, которая, по-видимому, инициирована присутствием в сплаве большого количества Zr (4 ат.%), – о существовании такого рода превращения (образования значительного количества магнитомягкой фазы (далее – ММФ)) $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{17}$ в СПМ ранее не сообщалось.

4. В результате *in situ* исследований магнитных гистерезисных свойств порошков БЗ сплава $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{6.0}$ в диапазоне температур 27 – 350 °С, анализа

полученных температурных зависимостей H_{ci} в рамках модели *P. Gaunt* (в предположение, что доминирующим механизмом ВКС является закрепление доменных стенок), а также модели зарождения доменов обратной намагниченности (с использованием модифицированного уравнения Брауна для поля зародышеобразования идеальной, однородно намагниченной частицы), изучения процессов намагничивания и перемангничивания, а также характера межзёренных взаимодействий, используя технику $\delta M(H)$ -кривых (кривые Хенкеля) установлено, что в интервале температур от комнатной до 250 °С обменное взаимодействие между соседними зёрнами МТФ, и МТФ и ММФ определяет их ВКС, при этом одновременно реализуются оба механизма формирования ВКС, – и трудное зарождение, и сильное закрепление доменных стенок на дефектах структуры, однако механизм закрепления является доминирующим примерно до 150 °С, а выше – основным становится механизм зарождения, при этом, при температурах выше 250 °С порошки перестают проявлять анизотропию магнитных свойств.

5. По результатам детальных исследований влияния отжига аморфных порошков обогащённого бором, обеднённого неодимом сплава $Nd_4Fe_{78}B_{18}$ в интервале температур 560 – 800 °С в течение 5, 10, 20 и 40 мин на их магнитные гистерезисные свойства, установлено, что, во-первых, в зависимости от температуры кристаллизации, фазовые превращения в аморфных лентах $Nd_4Fe_{78}B_{18}$ могут протекать либо в две стадии: (1) аморфная фаза (далее – Am) $\rightarrow$ Am' + Fe_3B , (2) Am' $\rightarrow$ Fe_3B + $Nd_2Fe_{14}B$, либо в три стадии: (1) Am $\rightarrow$ Am' + Fe_3B , (2) Am' $\rightarrow$ Am'' + Fe_3B + $Nd_2Fe_{23}B_3$, (3) Am'' + $Nd_2Fe_{23}B_3 \rightarrow$ Fe_3B + $Nd_2Fe_{14}B$, во-вторых, на диаграмме «длительность ($\tau_{отж}$) – температура ($T_{отж}$) отжига» присутствуют две области, в которых в процессе кристаллизационных отжигов аморфных порошков сплава $Nd_4Fe_{78}B_{18}$ формируется обменно-связное состояние (далее – ОСС): низкотемпературная ($T_{отж,ср} \approx 580$ °С) и высокотемпературная ($T_{отж,ср} \approx 680$ °С).

6. В результате анализа влияния концентрации Al на H_{ci} СПМ из сплавов Nd-Fe-B, легированных в процессе выплавки, а также методом смесей, аналитически выявлена положительная корреляция в изменении величин микромагнитных параметров c_0 и N_{eff} в феноменологическом уравнении «модели зарождения» доменов обратной намагниченности $H_{ci}(T) = c_0 H_n(T) - N_{eff} M_s(T)$, где M_s – намагниченность насыщения, T – температура, H_n – минимальное поле зарождения доменов обратной намагниченности.

7. Посредством моделирования показано, что, в отличие от замещения Nd на Ce в

соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, замещение Nd на Pr, во-первых, приводит к уменьшению отрицательного влияния низкотемпературного спин-переориентационного фазового перехода (далее – СПП) на величину остаточной индукции (B_r) соединения $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, при этом начало «*раскрытия*» конуса векторов намагниченности смещается в сторону более низких температур и при $x = 0.75$ угол «*раскрытия*» θ_k становится равным нулю, во-вторых, способствует повышению прямоугольности кривой размагничивания и, в-третьих, не оказывает заметного влияния на величину H_{ci} , смещая её максимум по мере увеличения x в область более низких температур.

8. По результатам комплексного анализа экспериментально полученных зависимостей H_{ci} от температуры отжига СПМ Nd-Fe-B, а также имеющихся в научной литературе данных, предложены и качественно охарактеризованы схемы микроструктуры магнитов (с точки зрения её влияния на структурно-чувствительные гистерезисные характеристики H_{ci} , $(BH)_{\max}$, прямоугольность кривых размагничивания), в состояниях после спекания и после отжигов при оптимальной температуре, а также температурах ниже и выше оптимальной.

Научная значимость работы

Полученные в работе результаты вносят существенный вклад в фундаментальное понимание природы ВКС в *микрокристаллических* высокоэнергетических и высококоэрцитивных СПМ, а также в *нанокристаллических* МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B застехиометрического, стехиометрического ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) и достехиометрического составов, и в сплавах с низким содержанием неодима и высоким содержанием бора, полученных методами БЗ расплавов, в установление взаимосвязи «*химический состав – технология получения – фазово-структурное состояние – свойства*» МТМ:

1. Разработаны научные основы (система ключевых принципов) поиска новых композиций СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B с улучшенными гистерезисными характеристиками (высокоэнергетических, высококоэрцитивных), а также экономно легированных, работающих при низких температурах и др.

2. Предложены и апробированы на практике способ и требования, предъявляемые к системам легирования сплавов Nd-Fe-B (составу сплавов-добавок), положенные в основу моделирования морфологии межзёренной фазы и «*декорирования*» поверхности зёрен МТФ. Предполагается, что такой подход может быть использован при разработке других микро- и наноструктурированных композиционных материалов с особыми

физическими свойствами (например, новых высокоэффективных сверхпроводящих, резистивных, фотовольтаических, термо-, магнито- и пьезоэлектрических материалов, мультиферроиков), достигаемыми в результате формирования структур типа «ядро-оболочка», когда зёрна матричной фазы разделены прослойкой контролируемой толщины и состава с наперёд заданными свойствами.

3. Установлено, что анализ *кривых Хенкеля* ($\delta M(H)$ -кривых), при соответствующем учёте особенностей и различий процессов намагничивания и перемангничивания магнитов, состоящих из многодоменных зёрен, может быть эффективно использован для оценки влияния на магнитные гистерезисные свойства микрокристаллических спечённых магнитов Nd-Fe-B их фазового состава, микроструктуры (размеров, формы, степени совершенства и ориентировки зёрен) и характера микроскопических взаимодействий.

4. Показано, что совместный анализ температурных зависимостей H_{ci} с использованием микромагнитных моделей закрепления и зарождения доменов обратной намагниченности, а также техники $\delta M(H)$ -кривых могут быть эффективно использованы для изучения процессов перемангничивания и определения лимитирующих механизмов формирования ВКС в БЗ сплавах Nd-Fe-B.

5. Показано, что применение регрессионных методов для анализа экспериментально полученных зависимостей $H_{ci}(T)$ в рамках впервые использованного в работе расширенного микромагнитного подхода позволяет с высокой степенью определённости судить о характере и степени значимости различий микромагнитных параметров магнитов из сплавов Nd-Fe-B разного состава и различных систем легирования.

Практическая значимость работы

Выявлены закономерности формирования и изменения структуры и свойств микро- и нанокристаллических МТМ на основе сплавов Nd-Fe-B. Полученные в работе результаты могут стать научной основой эффективных технологических решений и разработки композиций, режимов выплавки, водородного охрупчивания, тонкого помола, компактирования порошков в ориентирующем магнитном поле, спекания пресс-заготовок и низкотемпературного отжига *микрокристаллических* спечённых магнитов посредством реализации зернограничного структурирования для повышения свойств магнитов при ресурсосберегающем потреблении тяжёлых РЗМ, а также разработки композиций и режимов БЗ расплавов, кристаллизационных отжигов и/или МА порошков

нанокристаллических МТМ на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – PЗМ, Dd, MM или их смеси, которые возможно осуществить на оборудовании существующих или планируемых к созданию производственных предприятиях.

1. Установлены закономерности влияния на магнитные гистерезисные свойства СПМ из сплавов Nd-Fe-B: длительности мокрого помола; напряжённости текстурующего магнитного поля и плотности пресс-заготовок магнитов; режимов, температуры и длительности спекания пресс-заготовок магнитов; режимов, температуры и длительности низкотемпературного отжига; частичного или полного замещения Nd в сплавах Nd-Fe-B на Pr, Dd, MM или их смеси; легирования сплавов Nd-Fe-B тяжёлыми PЗМ (Dy, Tb), Al, Ga, Sc, Ti, Mo и Nb, а также содержания в них кислорода.

2. Установлены закономерности влияния:

- легирования сплавов Nd-Fe-B на коррозионную стойкость порошков и пресс-заготовок магнитов в процессе их экспозиции на воздухе;

- типа жидкости, используемой в качестве среды измельчения, на морфологию и свойства порошков;

- содержания B и Nd, а также различных легирующих элементов (Co, Ga, Zr, Ti, Al) на склонность к аморфизации, кинетику кристаллизации, фазовый состав, структуру и магнитные гистерезисные свойства *застехиометрических* БЗ сплавов Nd-Fe-B;

- замещения Fe атомами Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ti, V или Zr в *достехиометрическом* сплаве $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$ на фазовый состав соответствующих литых сплавов, а также на многостадийный характер их кристаллизации из перезакалённого состояния и H_{ci} БЗ порошков после отжига в диапазоне температур $T_{кр} + 10\text{ }^{\circ}\text{C} \dots T_{кр} + 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, где $T_{кр}$ – соответствующая температура кристаллизации;

- отжигов разной длительности в интервале температур от 380 до 700 $^{\circ}\text{C}$ на фазово-структурное состояние и гистерезисные свойства порошков БЗ сплава $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}B_{6.4}$, в том числе впервые построенные и проанализированные диаграммы «температура обработки – фазовый состав – магнитные гистерезисные свойства».

3. Показано, что внедрение водородной обработки (водородного охрупчивания) по оптимальному режиму, который включает наводораживание сплавов при температурах 150 – 250 $^{\circ}\text{C}$ и их последующее дегидрирование при 400 – 450 $^{\circ}\text{C}$, как этапа, предваряющего этап измельчения сплавов, в традиционную порошковую технологию получения СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, способствует повышению

максимального уровня гистерезисных характеристик магнитов, а также росту экономической эффективности существующих производств.

4. Установленные закономерности формирования ВКС в микро- и нанокристаллических МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B могут быть использованы при разработке МТМ на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – PЗМ, Y, Th, Dd, MM или их смеси, с наперёд заданными гистерезисными свойствами и эксплуатационными параметрами.

5. Данные по влиянию различных систем легирования на гистерезисные свойства МТМ на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – PЗМ, Dd, MM или их смеси, получаемых *«методом смесей»*, могут быть использованы при получении СПМ с улучшенными гистерезисными характеристиками (высокоэнергетических или высококоэрцитивных) для повышения эксплуатационных характеристик существующих, а также разработки новых, в том числе инновационных изделий и систем с ПМ на их основе.

Положения, выносимые на защиту

1. Модель идеальной микроструктуры, системы легирования (два типа сплавов-добавок), а также способ их реализации на практике (*«метод смесей»*) обеспечивают получение СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B с улучшенными гистерезисными свойствами.

2. В СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, полученных *«методом смесей»*, сосуществуют два механизма формирования ВКС и гистерезисных свойств, – механизмы *«магнитного»* и *«фазово-структурного»* твердения.

3. В основе механизма *«фазово-структурного твердения»* лежат превращения в обогащенной Nd ЗГФ, которые протекают в соответствии с предложенной гипотетической метастабильной диаграммой состояния системы Nd-Fe, и именно они ответственны за сложное поведение H_{ci} спечённых магнитов Nd-Fe-B после низкотемпературных отжигов, а также её обратимость (эффект *«порчи-восстановления»*).

4. Высококоэрцитивное состояние в микрокристаллических МТМ с улучшенными гистерезисными свойствами (высокоэнергетических и высококоэрцитивных) контролируется процессом *зарождения доменов обратной намагниченности*.

5. Фазовый состав, морфология микроструктуры и магнитные гистерезисные свойства СПМ на основе сплавов систем R-Fe-B (где R – PЗМ, Dd, MM или их смеси) определяются их химическим составом, длительностью и условиями мокрого помола,

напряжённостью текстурующего магнитного поля (должно быть не меньше 1 МА/м), температурами спекания пресс-заготовок и отжига спечённых магнитов, легированием или полным замещением Nd на *лёгкие* РЗМ (Ce, Pr), Dd, MM или их смеси, легированием сплавов Nd-Fe-B *тяжёлыми* РЗМ (Dy, Tb), частичным *замещением* Fe на Al, Ga, Sc, Ti, Mo или Nb, а также содержанием *кислорода*.

6. Содержание бора и неодима, а также различных легирующих элементов (Co, Ga, Zr, Ti, Al) влияют на склонность к аморфизации и кинетику кристаллизации *застехиометрических* (обогащённых РЗМ по сравнению со стехиометрией МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), быстрозакалённых сплавов Nd-Fe-B.

7. Замещение 0.5 ат. % Fe атомами Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ti, V или Zr в *достехиометрическом* сплаве $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ (обеднён РЗМ по сравнению с $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) влияет на характер его кристаллизации из аморфного состояния, а именно, кристаллизация быстрозакалённых сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$, где M = Fe, Ti или Cu, имеет одностадийный характер, сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Mo}_{0.5}$ – двухстадийный характер, а сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$, где M = Zr или Cr, – трёхстадийный характер.

8. Обменное взаимодействие между соседними зёрнами МТФ, и МТФ и ММФ определяет ВКС порошков быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{6.0}$ в интервале температур от комнатной до 250 °С, при этом одновременно реализуются оба механизма формирования ВКС: *сильное закрепление* доменных стенок (является доминирующим примерно до 150 °С) и *трудное зарождение* доменов обратной намагниченности (доминирует при температурах выше 150 °С). Выше 250 °С порошки перестают проявлять анизотропию магнитных свойств.

9. Впервые построенные диаграммы «температура обработки – фазовый состав – магнитные гистерезисные свойства» позволяют выявить для быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ количественные корреляции между магнитными гистерезисными свойствами и фазовым составом и микроструктурой порошков сплавов, а также обнаружить протекание при температурах отжига выше 580 °С твердофазной реакции $(\text{Nd,Zr})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B} \rightarrow \text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{17} + \alpha\text{-(Fe,Co)} + \text{ZrB}$.

10. На диаграмме «длительность отжига – температура отжига» *обогащённого бором, обеднённого* Nd аморфного сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ после кристаллизационных отжигов в интервале температур 560 – 800 °С длительностью 5 – 40 мин существуют две области (низко- и высокотемпературная), в пределах которых формируется высококоэрцитивное

обменно-связное состояние.

Достоверность положений, выводов и рекомендаций диссертации

Обеспечена комплексным подходом к исследованиям закономерностей формирования ВКС в микро- и нанокристаллических МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B; использованием большого количества различных, в ряде случаев взаимодополняющих, экспериментальных методов, включая рентгеновскую дифрактометрию поликристаллов, просвечивающую и сканирующую электронную и оптическую микроскопии, мёссбауэровскую спектроскопию, магнитные измерения в замкнутом и разомкнутом магнитных потоках при комнатной, а также *in situ* при повышенных и пониженных температурах, дифференциальную сканирующую калориметрию; применением методов математического моделирования, обработкой полученных результатов с использованием специализированного программного обеспечения; хорошей повторяемостью и воспроизводимостью экспериментальных и расчётных результатов, их непротиворечивостью современным физическим представлениям, а также сопоставимостью полученных результатов с экспериментальными и теоретическими данными других авторов по тематике, близкой к теме диссертационного исследования, известными из научных публикаций и материалов международных и российских конференций.

Личный вклад автора

Диссертационная работа является обобщением результатов многолетних исследований, основная часть которых выполнена лично автором, а часть – при участии сотрудников, аспирантов и студентов кафедры физического материаловедения и лаборатории постоянных магнитов НИТУ «МИСИС». В частности, личный вклад автора состоит: в определении стратегического направления разработки композиций, включая определение оптимальных систем и способов легирования, и методов получения МТМ на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – Nd, Nd-Pr, Nd, Nd-Ce, MM, для высокоэффективных (высокоэнергетических, высококоэрцитивных или с пониженной стоимостью) СПМ, в обосновании выбора необходимых для этого направлений исследований, в формулировании целей и постановке задач исследований, выборе объектов исследований и основных методик проведения экспериментов. Автором самостоятельно выполнены теоретические и экспериментальные исследования, включая полный цикл получения образцов спечённых и быстрозакалённых МТМ из сплавов

систем R-Fe-B и ПМ на их основе, а также, при его непосредственном участии, электронно-микроскопические исследования, рентгеноструктурный анализ, эксперименты по мёссбауэровской спектроскопии.

Автору принадлежит ведущая роль в разработке и обосновании новой (запатентованной) порошковой технологии, основанной на использовании двух и более сплавов-добавок в качестве компонентов порошковых смесей СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, а также физической концепции формирования ВКС на этапе заключительной термической обработки СПМ, кристаллизационных отжигов или механоактивации БЗ сплавов системы Nd-Fe-B. Личный вклад автора включает также обработку, интерпретацию и анализ полученных результатов, научно обобщённых в данной работе, формулировку выводов и защищаемых положений, а также написание статей и докладов, подготовку публикаций с изложением основных результатов исследований.

Апробация результатов работы

Результаты работы были доложены и/или представлены более чем на 80 научных конференциях и семинарах, в том числе на:

IV Совещании по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий (1991, г. Ужгород, УССР); X (1991) и XI (1994) Всесоюзных конференциях по постоянным магнитам (г. Суздаль, Владимирская обл., Россия); 2nd International Symposium on Magnetic Materials (1992, Beijing, China); XII (1997), XIII (2000), XIV (2003), XV (2005), XVI (2007), XIX (2013), XX (2015) и XXI (2017) Международных конференциях по постоянным магнитам (г. Суздаль, Владимирская обл., Россия); 6th International Conference TECHNOLOGIA'99 (1999, Bratislava, Slovakia); Moscow International Symposium on Magnetism – MISM (1999, 2002, 2005, 2011, 2014) (г. Москва, Россия); NATO East-West Workshop (Partnership for Peace) Magnetic Materials for Power Applications (2000, Marathon, Greece); Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» – EASTMAG-2001 (2001, г. Екатеринбург, Россия); Joint European Magnetic Symposia EMMA-MRM (JEMS'01) (2001, Grenoble, France); 7th International Workshop on RE Magnetism and their Application (2002, Newark, Delaware, USA); II Международной научной конференции «Магнитные материалы и их применение» (2002, г. Минск, Беларусь); Russian-Japanese seminar «Material research and metallurgy. Advanced technologies and equipment». MISA-ULVAC Inc. (2003, г. Москва, Россия); 2nd Russian-

Japanese seminar «Perspective Technologies, Materials and Equipments of Solid-State Electronic Components». MISA-ULVAC Inc. (2004, г. Москва, Россия); 18th International Workshop on High Performance Magnets and their Applications. HPMA'04 (2004, Annecy, France); Joint European Magnetic Symposia (JEMS'04) (2004, Dresden, Germany); 16th (2007) & 18th (2009) (Hradec nad Moravici), 21st (2012), 22th (2013), 25th (2016), 28th (2019) & 29th (2020) International Conference on Metallurgy and Materials (Brno, Czech Republic, EU); XIX Международной конференции «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы» (2007, г. Суздаль Владимирской обл., Россия); Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (2008, г. Суздаль Владимирской обл., Россия); 20th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Applications (REPM '08) (2008, Knossos-Crete, Greece); VII Международной Российско-Казахстанско-Японской научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (2009, г. Волгоград, Россия); III (2010), IV (2012), V (2014), VI (2016) и VII (2018) Международных конференциях с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, Владимирская обл., Россия); 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2012) (2012, г. Москва, Россия); XII (2012, г. Суздаль, Владимирская обл., Россия), XIII (2014, г. Суздаль, Владимирская обл., Россия) и XIV (2016, г. Казань, Россия) Международных конференциях «Мёссбауэровская спектроскопия и её применения»; XII International Conference on Nanostructured Materials, NANO 2014 (2014, г. Москва, Россия); 8th EEIGM International Conference on Advanced Materials Research (2015, València, Spain); International Baltic Conference on «Magnetism: Focus on Biomedical Aspects» (2015, г. Зеленоградск, Калининградская обл., Россия); Международной научно-практической школе-конференции «Магнитные наноматериалы в биомедицине: получение, свойства, применение» (2015, г. Звенигород МО, Россия); 6th International Conference NANOCON 2014 (2014, Brno, Czech Republic, EU); 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Nara Kasugano International Forum (2016, Nara, Japan); 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and their Applications (REPM 2016) (2016, Darmstadt, Germany); III Annual Scientific-Practical Conference «Research and Development – 2016» (2016, г. Москва, Россия); International Baltic Conference on Magnetism (2017, г. Светлогорск, Калининградская обл.,

Россия); 10th International Conference on Fine Particle Magnetism – ICFPM 2019 (2019, Gijón, Spain); Научно-технической конференции АО «НПП «Исток» им. Шокина» «СВЧ-электроника – 2023» (2023, г. Фрязино МО, Россия).

Реализация результатов работы

Практически важные результаты работы защищены патентом, а также экспонировались и отмечены дипломами и медалями на различных отечественных и зарубежных выставках. В период 1994-2005 годов практические рекомендации автора, базирующиеся на результатах выполненных исследований, прошли успешную экспериментальную проверку в НПО «Магнетон» (г. Владимир), АО «Композит» (г. Королёв МО), а также в условиях серийного производства спечённых ПМ Nd-Fe-B на магнитном заводе фирмы MAGNEX RT (г. Будапешт, Венгрия). Кроме того, результаты исследований, представленных в диссертации, в настоящее время используются в учебном процессе кафедры физического материаловедения НИТУ «МИСИС» при чтении лекций, проведении лабораторных работ, в научно-исследовательской работе студентов и аспирантов, производственной и преддипломной практике, при подготовке ВКР бакалавров, магистров и НКР аспирантов.

Публикации

По теме диссертации опубликовано более 50 работ, в том числе 48 в журналах, рекомендованных ВАК, а также входящих в базы цитирования WoS и Scopus, получено 3 патента.

Содержание диссертации

Соответствует направлениям исследований Паспорта научной специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния» по пп. 1, 2, 3, 5 и 6.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из расширенного введения, четырёх глав с изложением необходимых аналитических и оригинальных результатов (краткое содержание глав приведено ниже), основных выводов, списка цитируемой литературы и приложений. В конце каждой главы приводится заключение по её основным результатам.

Диссертация изложена на 606 страницах машинописного текста и содержит 222 рисунка, 58 таблиц, 3 приложения на 47 страницах. Список цитируемой литературы содержит 1169 наименований.

Благодарности

Автор считает своим долгом выразить глубокую признательность за многолетнее плодотворное сотрудничество, помощь и поддержку замечательному коллективу проблемной лаборатории постоянных магнитов и, в особенности, лично заведующему лабораторией (сегодня это лаборатория магнитотвёрдых материалов при кафедре физического материаловедения) НИТУ «МИСИС» к.ф.-м.н. Менушенкову В.П. за постоянную поддержку и ценные советы при обсуждении результатов и написании диссертации, соавторам публикаций, моим замечательным ученикам (и персонально Марии Некрасовой, Анне Бакулиной, Игорю Бордюжину, Семаида Ашрафу Масуду Абделхади), коллективу кафедры физического материаловедения, в том числе к.ф.-м.н., доцентам Перминову А.С. и Введенскому В.Ю. за ценные советы по оформлению рукописи, научному консультанту, д.ф.-м.н., профессору Лилееву А.С., коллегам по работе в НИТУ «МИСИС», на кафедре магнетизма МГУ им. М.В. Ломоносова, в УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ИФМ УрО РАН, НИЯУ МИФИ, НПО «Композит», ЗАО «ААИ», во ВНИИХТ, в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН и НПО «Магнетон», на заводе фирмы MAGNEX RT и моим друзьям, которые на протяжении не одного десятка лет, не взирая на мои отговорки, настойчиво подталкивали меня к написанию этой работы.

ГЛАВА 1. МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАГНИТОТВЁРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОСТОЯННЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Nd-Fe-B. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ

1.1. Технология получения спечённых микрокристаллических постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B

1.1.1. Общие сведения

К промышленно значимым технологиям получения магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B относятся технологии *микрокристаллических* МТМ, получаемых традиционными методами порошковой металлургии, а также *нанокристаллических* порошковых МТМ, получаемых методами быстрой закалки расплавов сплавов, высокоэнергетического помола (процессы механоактивации или механосплавления) или методом HDDR¹, для магнитов с полимерной связкой и компактных горячепрессованных и горячедеформированных магнитов. Схематично технологические этапы основных способов получения микро- и нанокристаллических ПМ из сплавов системы Nd-Fe-B приведены на рис. 1.1 [6]. Каждая из этих технологий имеет свои преимущества и недостатки, которые необходимо учитывать, например, в случаях, когда возникает потребность выбрать тот или иной магнит для конкретного применения, однако их общей особенностью является критическая зависимость свойств получающихся ПМ от состава выплавляемых сплавов, возможностей используемого технологического оборудования и точности соблюдения оптимальных режимов осуществления процессов на основных этапах их получения.

1.1.2. Основные этапы порошковой технологии получения СПМ Nd-Fe-B

Спечённые магниты из сплавов системы Nd-Fe-B получают традиционными методами порошковой металлургии, чаще всего, методом жидкофазного спекания. При этом по характеру основных технологических этапов этот процесс не очень сильно отличается от аналогичных технологий получения СПМ на основе интерметаллического соединения SmCo_5 или из сплавов $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_z$, где $z = 7.4 - 8.5$.

¹ HDDR – аббревиатура английского словосочетания «*hydrogen disproportionation-desorption-recombination*», так называемого метод гидрирования-диспропорционирования-десорбции-рекомбинации, широко применяемого при обработке литых сплавов системы Nd-Fe-B [1–5].

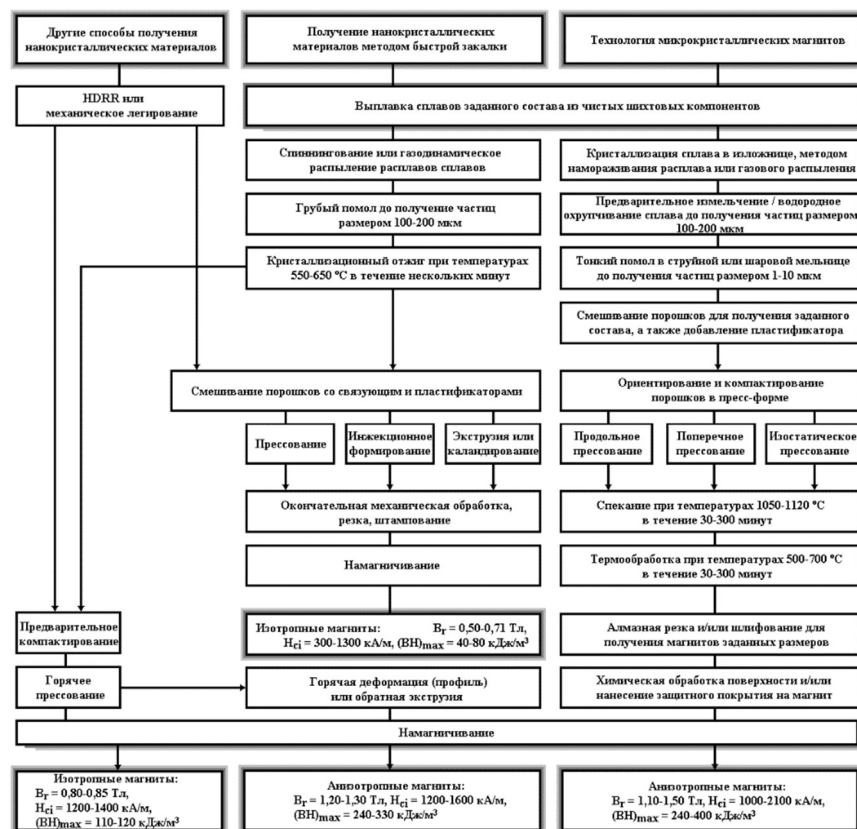


Рисунок 1.1 – Основные схемы получения микро- и нанокристаллических магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B [6].

Как видно на рис. 1.2 [7], процесс производства СПМ Nd-Fe-B начинается с получения сплавов. Обычно это происходит путём сплавления чистых компонентов, взятых в необходимой пропорции, в инертной атмосфере при температурах около 1500 °C. Для исключения возможности сохранения в магнитах первичных кристаллов α -Fe (вследствие незавершённости протекания перитектической реакции образования

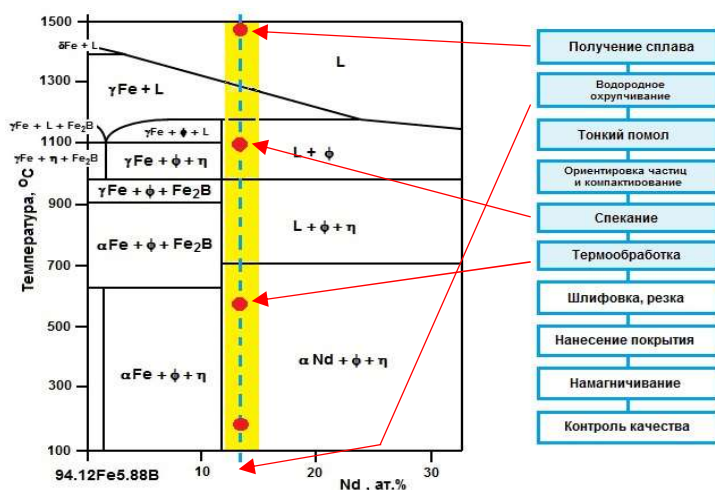


Рисунок 1.2 – Вертикальное сечение псевдобинарной фазовой диаграммы Nd-(Fe_{94.12}B_{5.88}) [8] и основные этапы порошковой технологии получения СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B (технологические этапы, реализуемые в контролируемой атмосфере, выделены цветом).

МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), которые не позволяют достигать высоких значений H_{ci} , а также формирования необходимого количества немагнитной ЗГФ, обеспечивающей, во-первых, реализацию жидкофазного спекания, а, во-вторых, магнитную изоляцию зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, сплавы должны быть в определённой степени переобогащены РЗМ по сравнению со стехиометрией $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (~ 11.8 ат. %). Как следствие, спечённые магниты могут содержать 20 – 30 об. % немагнитных фаз. Однако сегодня, в результате развития технологий и оборудования для выплавки сплавов, переобогащение, а, следовательно, и количество немагнитных фаз совсем не обязательно должно быть таким, как в уже ставших классическими магнитах номинального состава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ [9–16]².

После кристаллизации слитков сплавов Nd-Fe-B, они, после предварительного дробления, подвергаются измельчению. При этом, как показали наши исследования [39–43], весьма эффективным является предложение *I.R. Harris et al.* [9] о включении в число основных этапов порошковой технологии получения спечённых магнитов из сплавов Nd-Fe-B процесса водородного охрупчивания, как этапа, предваряющего этап измельчения сплавов. Эффективность этого процесса оказалась обусловленной способностью сплавов Nd-Fe-B обратимым образом поглощать и выделять водород в процессе водородной обработки слитков. При этом, в результате внедрения операции водородного охрупчивания, существенно повысилась однородность микроструктуры СПМ, заметно улучшились их гистерезисные свойства и технологичность процесса в целом. После водородной обработки сплав измельчают, а затем полученный порошок подвергается тонкому помолу в шаровых или струйных мельницах в инертной атмосфере. После тонкого помола порошки являются монокристаллическими, что позволяет ориентировать

² Как появился этот состав. В период с 1977 по 1982 год, т.е. за несколько лет до открытия магнитотвёрдого интерметаллического соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, начались интенсивные исследования БЗ сплавов РЗМ-переходные металлы (*K.H.J. Bushow et al.* [17–20]), РЗМ-Fe (*J.J. Croat* [21–27], *J.J. Croat and J.F. Herbst* [28,29]), РЗМ-Fe-B (*N.C. Koon et al.* [30–32], *G.C. Hadjipanayis et al.* [33,34] и *R.C. Hazelton et al.* [35]), результатом которых стало получение порошков с H_{ci} более 9 кЭ и $(BH)_{\max} > 13$ МГсЭ (*N.C. Koon and D.N. Das* [32] на БЗ сплавах $\text{La}_2\text{R}_{13}\text{Fe}_{78.3}\text{B}_{6.7}$, где R = Nd или Pr). Столь высокие гистерезисные свойства авторы интуитивно объясняли образованием в процессе кристаллизационных отжигов БЗ сплавов метастабильных интерметаллических соединений. В 1983 г. на конференции в Питтсбурге *J.J. Croat* сообщил о получении на БЗ сплаве $\text{Nd}_{13.5}(\text{Fe}_{94.5}\text{B}_{5.5})_{86.5}$ $(BH)_{\max} > 14$ МГсЭ. Статьи *J.J. Croat et al.* [36,37], в которых представлены результаты этих исследований, вышли в начале 1984 г. При этом в том же номере *Journal of Applied Physics* следом за статьёй *J.J. Croat et al.* [37] была помещена статья *M. Sagawa et al.* [38], в которой они сообщали о получении посредством традиционной технологии спекания, используемой при получении магнитов Sm-Co, магнитов из сплава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ с рекордным $(BH)_{\max} = 36$ МГсЭ. В работе [38] были детально исследованы сплавы номинального состава $\text{Nd}_x\text{B}_y\text{Fe}_{100-x-y}$, где $x = 13 - 19$, $y = 4 - 17$, однако в последствии многочисленными группами исследователей было подтверждено, что сплав номинального состава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ является наиболее технологичным.

их во внешнем магнитном поле. Обычно эту операцию совмещают с компактированием (формованием) порошков. После прессования заготовки магнитов спекают в вакууме при температурах 1050 – 1150 °С и термообрабатывают в интервале температур 500 – 700 °С [44]. После спекания (или отжига, если эти технологические этапы объединены) магниты механически обрабатывают для придания им требуемых размеров и формы, удаления поверхностного дефектного слоя, а также для подготовки к нанесению защитного покрытия, после чего намагничивают и осуществляют контроль качества [45].

Сплавы для ПМ относятся к разряду прецизионных, следовательно, реализация потенциала их функциональных свойств критически зависит от *оптимальности* ключевых параметров основных технологических этапов их получения (на схеме на рис. 1.2 эти этапы выделены цветом, т.е. это те этапы, которые должны реализовываться в контролируемой атмосфере), а значения последних – от характеристик используемого технологического оборудования. В этой связи, используя лабораторное технологическое оборудование, нами проведены систематические исследования по установлению закономерностей влияния на фазовый состав, морфологию микроструктуры и магнитные гистерезисные свойства микрокристаллических СПМ на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – R = Nd, Dd, MM или их смеси, их химического состава, режимов и ключевых параметров основных этапов традиционной порошковой технологии: получения сплавов методом вакуумной индукционной плавки; водородного охрупчивания сплавов; тонкого помол сплавов; компактирования порошков в магнитном поле; спекания пресс-заготовок магнитов; заключительной термообработки (отжига) спечённых магнитов, результаты которых, а также их анализ и сопоставление с аналогичными результатами, полученными другими авторами, приведены ниже.

1.2. Вакуумная индукционная плавка

На этапе получения сплавов на основе системы Nd-Fe-B задаётся их химический состав, формируется фазовый состав и, в конечном итоге, определяются предельные гистерезисные свойства будущих СПМ. Высокая химическая активность РЗМ требует принятия эффективных мер по предотвращению окисления сплавов Nd-Fe-B на всех основных этапах изготовления магнитов по порошковой технологии – они должны проводиться либо в вакууме (спекание, термообработка), либо в защитной атмосфере

инертного газа (выплавка, измельчение, тонкий помол, прессование) [46]. В наших работах [12,47–52], связанных с разработкой технологий получения СПМ на основе сплавов систем R-Fe-B, где R = Nd, Dd, MM или их смеси, процессам получения сплавов уделялось особое внимание. В частности, при получении сплавов на основе указанных систем методом вакуумной индукционной плавки выплавку сплавов заданного состава мы проводили в атмосфере аргона. Выплавка в вакууме не желательна, т.к. может приводить к неконтролируемому испарению Nd и легкоплавких компонентов сплавов. В качестве шихтовых материалов при проведении индукционной плавки сплавов на основе системы Nd-Fe-B мы использовали чистые металлы и/или их смеси и лигатуры, например, лигатуру ферробора – сплав железа с бором, в котором содержится около 20 мас. % В, всевозможные лигатуры R3M-Fe и Fe-M, где M = Al, Ti, Nb и др. [47,48,50,51,53,54].

Как известно, сплавы Nd-Fe-B кристаллизуются *инконгруэнтно* (кристаллизация одних фаз сопровождается растворением других), при этом одной из равновесных фаз, которая первой выпадает из расплава, является γ -Fe (дендриты) [55–59], присутствие которого в магнитах оказывает негативное влияние на их гистерезисные свойства (облегчается зарождение доменов обратной намагниченности, что приводит к снижению H_{ci}). Для подавления выделения первичных кристаллов железа из расплава необходимы высокие скорости охлаждения (более 150 К/мин), что подтверждается результатами нашей работы [12]³, в которой исследовано влияние скорости охлаждения расплавов сплава Nd₁₅Fe₇₇B₈ [9–16,60] в диапазон скоростей от 3 до 96 К/мин и 10⁴ К/мин.

На равновесной тройной диаграмме Nd-Fe-B [56,59,61] этот состав находится в области первичной кристаллизации железа, которое выделяется в интервале температур от температуры ликвидуса ($T_L = 1480$ К) до 1425 К. При 1425 К начинается перитектическая реакция $L + Fe \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B$. По достижении 1405 К эта перитектическая реакция переходит в тройную, в ходе которой железо полностью исчезает, но образуются две фазы: Nd₂Fe₁₄B и Nd₂Fe₁₇. В температурном интервале 1405 – 955 К кристаллизация продолжается с образованием тех же фаз непосредственно из жидкости по эвтектической реакции. При температуре 955 К протекает следующая перитектическая реакция: $L + Nd_2Fe_{17} \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B + Nd$. Кристаллизация заканчивается в точке тройной эвтектики при 930 К с образованием фаз Nd₂Fe₁₄B, Nd_{1.1}Fe₄B₄ и Nd по реакции $L \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B + Nd_{1.1}Fe_4B_4$

³ Беляев И.В., Пикун М.В., Бондаренко О.В., Савченко А.Г. – Влияние скорости охлаждения на кристаллизацию и структуру сплава Nd₁₅Fe₇₇B₈. // Металлы. – 1994. – № 3. – С. 147–152.

+ Nd. Таким образом, при равновесной кристаллизации, когда все реакции протекают до конца, в структуре сплава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ должны присутствовать только три фазовые составляющие: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ и фаза на основе Nd (практически чистый Nd). Однако реальные условия кристаллизации расплавов далеки от равновесных, следовательно, фазовый состав слитков должен зависеть от скорости кристаллизации.

Как показали наши исследования, при скорости охлаждения расплава сплава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ от исходной температуры 1775 К 3 К/мин в сплаве присутствуют первичные дендриты $\alpha\text{-Fe}$, окружённые областями эвтектики тёмно-серой окраски (смесь фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и Nd), которые, в свою очередь, окаймлены сплошной оболочкой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В промежутках этих фаз располагаются огранённые кристаллы фазы $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$. Фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ обнаружить не удалось, возможно, вследствие полного протекания перитектической реакции $\text{L} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}$ или её малого количества и высокой дисперсности, однако по результатам рентгеновского фазового анализа обнаружена фаза NdFe_2 , которую, однако, не наблюдали в работе [61]. Таким образом, уже при скорости охлаждения 3 К/мин структура сплава не является равновесной, – в первую очередь из-за незавершённости перитектической реакции $\text{L} + \text{Fe} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Увеличение скорости охлаждения приводит к дальнейшему ограничению диффузии в твёрдой фазе, и при скорости 48 К/мин происходит её полное подавление. В то же время разделительная диффузия в жидкой фазе в этом интервале скоростей охлаждения, по-видимому, протекает беспрепятственно, т.к. количество железа в сплаве возрастает. Увеличивается и количество эвтектики. Одновременно заметно снижается количество фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Как видно на рис. 1.3, при скорости охлаждения 48 К/мин в сплаве $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ содержится максимальное количества эвтектики (смесь фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и Nd) и минимальное количество фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными о полном подавлении диффузии в твёрдой фазе при скоростях охлаждения порядка нескольких десятков градусов в минуту [62,63].

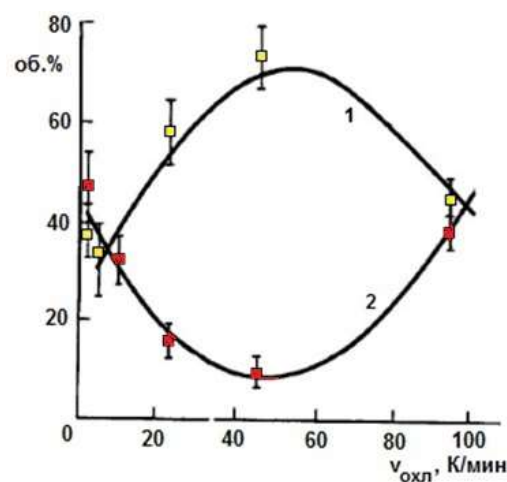


Рисунок 1.3 – Изменения количества тёмно-серой эвтектики (1) и фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (2) в сплаве $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ в зависимости от скорости охлаждения расплавов.

При увеличении скорости охлаждения до 96 К/мин микроструктура сплава заметно изменяется. Все фазовые составляющие измельчаются, количество железа и эвтектики уменьшается, а количество фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, наоборот, увеличивается. Изменения удельной намагниченности σ_{12} в магнитном поле напряжённостью 960 кА/м (таблица 1.1) косвенно подтверждают такой характер изменения содержания железа в сплаве в зависимости от скорости охлаждения расплавов. При этом, как видно из таблицы 1.1, изменение коэрцитивной силы коррелирует с изменением содержания эвтектики в сплавах (кривая 1 на рис. 1.3).

Таблица 1.1 – Гистерезисных характеристик образцов сплава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, в зависимости от скорости охлаждения.

$v_{\text{охл}}$, К/мин	σ_{12}^* , А·м ² /кг	H_{ci} , кА/м
3	97.8	18.4
6	106.0	18.4
24	111.0	36.0
48	113.8	36.0
96	100.0	24.0

* σ_{12} - удельная намагниченность в поле 960 кА/м.

Уменьшение количества первичного железа в сплавах при скоростях охлаждения выше 48 К/мин можно объяснить более полным протеканием перитектической реакции $\text{L} + \text{Fe} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ вследствие уменьшения размеров выпадающих первичных кристаллов железа по причине увеличивающегося переохлаждения расплава перед началом кристаллизации, а также начинающегося ограничения диффузии в расплаве.

Уменьшение объёмной доли эвтектики в сплаве после охлаждения со скоростью 96 К/мин и укрупнение кристаллов фазы $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ указывает на то, что количество расплава, затвердевающего по реакции $\text{L} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, уменьшается, а по реакциям $\text{L} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}$ и $\text{L} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4 + \text{Nd}$ – увеличивается. При этом в значительной мере успевает пройти перитектическая реакция⁴ $\text{L} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} \leftrightarrow$

⁴ О возможности быстрого протекания перитектических реакций сообщалось в работах [64,65]

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}$. При дальнейшем увеличении скорости охлаждения, когда непрерывно уменьшается объём первично выпадающих кристаллов железа, реакция $\text{L} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ должна всё в большей степени подавляться.

Микроструктура сплава, охлаждённого со скоростью 10^4 К/мин, резко отличается от микроструктуры сплавов, охлаждённых с низкими скоростями. Большую часть поля шлифа (86 % площади) занимают крупные дендриты $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, в промежутках между ветвями которых находится высоконеодимовая фаза и фаза $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$. Выделения железа и эвтектика отсутствуют, т.е. фаз осталось только три, как после равновесного затвердевания. Но затвердевание, конечно же, было не равновесным. Можно предположить, что при таких скоростях охлаждения выделение первичных кристаллов оказалось полностью подавленным, соответственно, реакции $\text{L} + \text{Fe} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{L} + \text{Fe} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{L} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{L} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}$ протекать не могут, т.к. расплав пересыщен железом и, не освободившись от него, не может двигаться по равновесным путям кристаллизации. Поэтому кристаллизация начинается с образования фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ прямо из расплава. После этого следует образование двойной и тройной эвтектик согласно реакциям: $\text{L} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ и $\text{L} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4 + \text{Nd}$ соответственно. То есть наблюдающаяся трёхфазная псевдоравновесная структура после охлаждения со скоростью 10^4 К/мин и более формируется в результате нарушения равновесной последовательности выпадения фаз (подавления трёх из шести равновесных реакций) вследствие критического переохлаждения расплава, в результате протекания следующих реакций: $\text{L} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{L}_1$; $\text{L}_1 \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4 + \text{L}_2$ и $\text{L}_2 \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4 + \text{Nd}$.

Таким образом, на основании полученных результатов, учитывая сведения о равновесных и метастабильных фазах в системе Nd-Fe-B, а также современные представления о фазовых превращениях в системе Nd-Fe-B, можно заключить, что необходимое критическое переохлаждение расплавов, по достижении которого в сплавах, близких по составу к $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, подавляется первичная кристаллизация железа и из расплава кристаллизуется фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, должно быть больше разности между температурой ликвидуса и температурой первого перитектического превращения [66] (для исследованного сплава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ – не менее 60 К). Определение критических скоростей охлаждения сплавов других составов можно проводить по схеме, описанной выше, т.е. по микроструктуре в различных частях слитка, строя зависимости,

аналогичные полученным в нашей работе [12], рис. 1.3. Или же по зависимости между скоростью охлаждения $v_{\text{охл}}$ и расстоянием между дендритными ветвями второго порядка (d_2) первичных кристаллов исследуемого сплава. Для сплава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ она хорошо описывается уравнением $d_2 = 157.6 \cdot (v_{\text{охл}})^{-2/3}$.

Следует также отметить, что повышении скорости охлаждения расплава и слитка способствует снижению содержания кислорода в сплаве, что благоприятно сказывается на магнитных гистерезисных свойствах получаемых спечённых магнитов⁵. Однако это не всегда технически реализуемо в обычных вакуумных индукционных печах. Поэтому с точки зрения достижения требуемых скоростей охлаждения на практике более прогрессивным методом выплавки сплавов системы Nd-Fe-B, по сравнению с вакуумной индукционной плавкой, является получивший широкое распространение в последние годы метод «*намораживания расплава*» на медленно вращающемся водоохлаждаемом барабане (так называемый метод «*strip casting*») [46]. Что же касается собственно процесса вакуумной индукционной плавки, которая является первым этапом и процесса «*strip casting*», то в общем случае решающее влияние на качество выплавляемых сплавов систем R-Fe-B оказывают следующие её параметры:

(1) ввиду существенной разницы температур плавления и кипения основных и легирующих элементов сплавов – точный расчёт шихты, правильное распределение шихтовых компонентов между тиглем и дозатором, а также порядок их загрузки в тигель;

(2) ввиду высокой химической активности РЗМ и некоторых легирующих элементов – выбор оптимального термогазобарического режима реализации процесса индукционной плавки, а именно, скорости нагрева и температуры дегазации шихты, остаточного давления и температуры начала заполнения камеры печи инертным газом, температуры и времени выдержки сплава в расплавленном состоянии, порядка введения основных и легирующих компонентов сплава из дозатора;

(3) ввиду сложности реакций, протекающих в сплаве в процессе его затвердевания и определяющих его фазовый состав, а также критическое влияния фазового состава и микроструктуры сплава на магнитные гистерезисные свойства спечённых магнитов, – выбор оптимального переохлаждения расплава, а также скорости охлаждения и кристаллизации расплава сплава.

⁵ Сплавы для исследований в настоящей работе, если это специально не оговаривается, получали методом вакуумной индукционной плавки в печи фирмы «*Leybold Hereays*». Кристаллизацию расплава проводили в чугунной изложнице массой около 10 кг.

1.3. Водородное охрупчивание сплавов Nd-Fe-B

После того, как в 1985 году в работе *I.R. Harris et al.* [9] было показано, что водород можно использовать для охрупчивания слитков сплавов Nd-Fe-B, водородная обработка сплавов для постоянных магнитов, – так называемый процесс водородного охрупчивания (HD- или HDD-процессы⁶), как технологический этап, предваряющий этап тонкого помола сплавов (рис. 1.2), широко применяется в технологическом процессе получения СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B с экстремальными гистерезисными характеристиками [40,67,68–75]. Более того, метод водородного охрупчивания используется также при получении порошков из литых сплавов Nd-Fe-B [9,76], из сплавов Nd-Fe-B, полученных методами быстрой закалки [77–82] или механического легирования [83,84], а также при переработке скрапа магнитов из сплавов Nd-Fe-B [85–87].

1.3.1. Влияние водорода на сплавы системы Nd-Fe-B [42]⁷

В наших работах [40–43], в процессе разработки технологий получения СПМ на основе сплавов систем R-Fe-B, где R = Nd, Dd, MM или их смеси, были исследованы различные режимы водородной обработки (HD- и HDD-процессы) сплавов системы Nd-Fe-B с целью оптимизации их гистерезисных свойств СПМ.

Как отмечается в работе [42], при обсуждении вопросов водородной обработки сплавов системы Nd-Fe-B можно выделить три основных аспекта: (1) влияние водорода на фундаментальные характеристики (температура Кюри, константы МКА, намагниченность насыщения, модули упругости и др.) МТФ Nd₂Fe₁₄B; (2) влияние морфологических особенностей структуры сплавов системы Nd-Fe-B на кинетику процесса водородной обработки и соответствующие изменения параметров всего технологического процесса изготовления СПМ; (3) влияние водорода на фазовые превращения в сплавах системы Nd-Fe-B и использование знаний о закономерностях их изменения для повышения свойств спечённых магнитов (в этой связи особого внимания

⁶ Аббревиатуры английских терминов: HD – *hydrogen decrepitation*, HDD – *hydrogen decrepitation-desorption*.

⁷ Мельников С.А., Савченко А.Г., Верклов М.М., Мельников А.С., Никонов В.И., Паршин А.П., Шаталов В.В., Афанасьев А.А., Кравцов В.А., Кругловская И.А., Лебедь А.Л., Назарова Н.В. – Разработка технологий и оборудования для водородной обработки магнитотвёрдых сплавов системы Nd-Fe-B / Горный информационно-аналитический бюллетень. Тематическое приложение: Функциональные материалы. Особочистые металлические материалы функционального назначения // М.: Изд-во Московского государственного горного университета. – 2005. – С. 33–52.

заслуживает вопрос уяснения закономерностей взаимодействия водорода с основными интерметаллическими фазами, наблюдающимися в сплавах систем R-Fe-B, используемых при получении постоянных магнитов, и интерметаллидом $R_2Fe_{14}B$ в частности⁸).

В части, касающейся первого аспекта, в работе *А.В. Андреева с колл.* [88] было показано, что интерметаллические фазы $R_2Fe_{14}B$ адсорбируют газообразный водород при комнатной температуре и давлении $10^5 - 10^6$ Па. При этом, так как при поглощении водорода происходит перестройка электронной структуры и изменение расстояния между магнитоактивными ионами, наблюдается изменение фундаментальных магнитных характеристик этих соединений. В частности, для соединения $Nd_2Fe_{14}B$ это выражается в росте намагниченности на 7 – 10 %, увеличении температуры Кюри с 595 К до 630 К, существенном снижении константы МКА K_1 – с $49 \cdot 10^5$ кДж/м³ до $7.9 \cdot 10^5$ кДж/м³ и т.д. При максимальном содержании водорода фаза $Nd_2Fe_{14}B$ трансформируется в интерметаллид $Nd_2Fe_{14}BH_{3.8}$, а её параметры решётки a и c увеличиваются с 0.8801 нм до 0.8919 нм и с 1.2205 нм до 1.2345 нм соответственно, т.е. объём элементарной ячейки $Nd_2Fe_{14}B$ заметно возрастает (почти на 3.9 %), что, безусловно, может стать причиной охрупчивания и растрескивания соответствующих наводороженных зёрен $Nd_2Fe_{14}B$. Что же касается других аспектов водородной обработки сплавов Nd-Fe-B, то их краткое рассмотрение, основанное на результатах выполненных нами исследований, при учете результатов других авторов, приведено ниже.

1.3.2. Фазовый состав и этапы гидрирования-дегидрирования

Состав сплавов системы Nd-Fe-B для постоянных магнитов характеризуется заметным обогащением РЗМ по сравнению со стехиометрией МТФ $Nd_2Fe_{14}B$. Как следствие, в структуре сплавов помимо основной магнитотвёрдой фазы $Nd_2Fe_{14}B$ присутствуют обогащённые Nd парамагнитные при комнатной температуре фазы [89]: Nd (с ГПУ структурой), Nd (с ГЦК структурой), эвтектика Nd-(Nd,Fe), $Nd_{1.1}Fe_4B_4$

⁸ В нашей работе [43] впервые исследованы реакции взаимодействия водорода с $Nd_2Fe_{14}B$ (процессы абсорбции и десорбции) методом калориметрии с использованием дифференциального теплопроводящего калориметра типа Тиана-Кальве, соединенного с установкой типа Сивертса. Однако учитывая то, что результаты этих исследований несколько выходят за рамки обсуждаемого здесь вопроса, мы не будем на них подробно останавливаться. Отметим лишь, что в этой работе было показано, что, во-первых, в исследуемой области давлений и температур не происходит образования гидроида на основе интерметаллического соединения $Nd_2Fe_{14}B$ и, во-вторых, внедрение водорода в фазу $Nd_2Fe_{14}B$ происходит в несколько этапов, каждому из которых отвечают различные значения энтальпии реакции. При этом максимальному значению энтальпии $\Delta H(\text{абс.}) = -82.8 \pm 1.5$ кДж/моль H_2 соответствует заполнение водородом тетраэдрических пор 8j-типа, образованную тремя атомами Nd и одним атомом Fe.

(Nd₅Fe₁₈B₁₈), а также оксиды (Nd₂O₃ с гексагональной структурой типа La₂O₃ и NdO_x с ГЦК структурой типа NaCl), которые, как уже говорилось, «предопределяют жидкофазный характер спекания» постоянных магнитов [90]. Для нас же очень важным является то, что наличие нескольких обогащённых РЗМ фаз в структуре сплавов существенно облегчает процесс гидрирования. При этом, из-за разного сродства этих фаз к водороду, его поглощение сплавами происходит как минимум в два этапа.

На *первом этапе*, водород поглощают обогащённые Nd металлические пограничные фазы⁹. Как было установлено в работах [2,91,92], фаза на основе Nd при комнатной температуре и атмосферном давлении начинает взаимодействовать с водородом почти сразу же, с коротким инкубационным периодом продолжительностью 1 – 5 мин, однако наибольшую скорость процесс набирает в интервале температур 100 – 120 °С. В результате образуются устойчивые в широком интервале концентраций гидриды NdH₂ и NdH₃.

Насыщение водородом пограничной фазы (или фаз) сопровождается выделением тепла, увеличением объема решетки и возникновением внутренних напряжений (растягивающих – в фазе с повышенным содержанием РЗМ и сжимающих – в зернах МТФ), которые при превышении известных пороговых значений приводят к зарождению трещин и последующему межкристаллитному растрескиванию. При этом следует отметить, что выделяющееся теплота и появление трещин оказывает каталитическое действие на последующую адсорбцию водорода сплавом.

Второй этап водородной обработки – поглощение водорода МТФ Nd₂Fe₁₄B, максимум которого при нормальном атмосферном давлении наблюдается при температурах 100 – 200 °С. Для этого этапа характерным является транскристаллитное разрушение материала.

Десорбция водорода (дегидрирование) из литого сплава или прессованных заготовок магнитов также очень сложный процесс, рис. 1.4 [2,93–95]. Вначале, в интервале 150 – 250 °С происходит выделение водорода из МТФ Nd₂Fe₁₄BH_x¹⁰, а затем,

⁹ Обогащённая бором фаза Nd₁₁Fe₄B₄ в нормальных климатических условиях с водородом практически не взаимодействует. Для её гидрирования требуется очень жёсткий режим: 900 – 1000 °С и давление около 70 Бар, поэтому при разработке технологий водородной обработки сплавов системы Nd-Fe-B её не принимают в расчёт.

¹⁰ Как показали наши недавние исследования значений энтальпии реакции абсорбции/десорбции водорода фазой Nd₂Fe₁₄B [48,96], этот процесс также многостадийный (зависит от типа заполняемых/освобождаемых водородом тетраэдрических пустот).

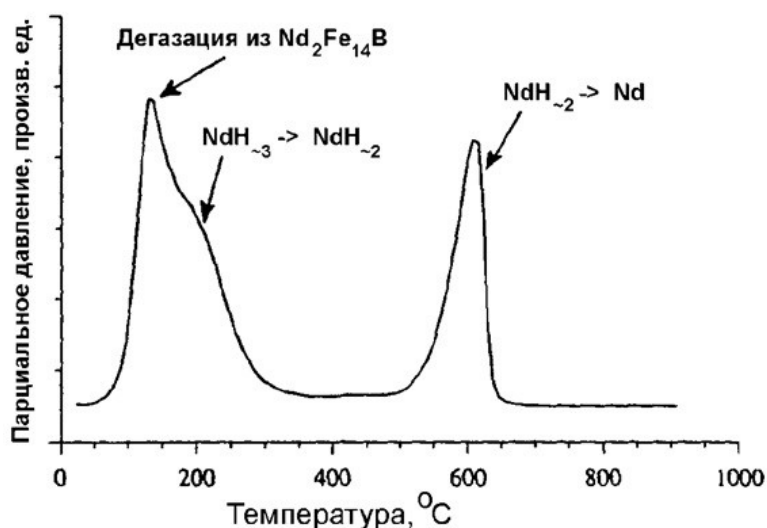


Рисунок 1.4 – Диаграмма десорбции водорода из сплава $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, полученная с помощью масс-спектрометра [95].

примерно при 250 °С, начинается выделение водорода из обогащенной Nd 3ГФ. Последний процесс также протекает в два этапа [95]. В интервале температур 250 – 350 °С тригидрид неодима распадается с образованием дигирида и выделением избыточного водорода, а образовавшийся на воздухе из двуокиси неодима NdO_2 гидроксид распадается с образованием оксида неодима и выделением паров воды, пары воды здесь же взаимодействуют с дигидридом неодима с образованием оксида неодима и выделением водорода, в соответствии с реакциями: (1) $\text{NdH}_3 \rightarrow \text{NdH}_2 + \text{H}_2\uparrow$, (2) $\text{Nd}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}\uparrow$ и (3) $\text{NdH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\uparrow$. При температурах выше 550 °С (а в условиях динамического вакуума уже при нагреве до 500 °С) происходит окончательное освобождение сплава от водорода. Дигидрид неодима разлагается с образованием чистого неодима и выделением водорода: $\text{NdH}_2 \rightarrow \text{Nd} + \text{H}_2\uparrow$.

На практике полное дегидрирование наводороженного сплава Nd-Fe-B может быть осуществлено уже при нагреве до 500 °С в условиях динамического вакуума [97].

1.3.3. Эффект водородного охрупчивания сплавов Nd-Fe-B

Насыщение литых сплавов системы Nd-Fe-B водородом сопровождается их охрупчиванием и разрушением. При этом морфология и распределение по размерам порошков после водородного охрупчивания зависят от структуры слитков. Зерна в слитках после кристаллизации имеют пластинчатую форму из-за дендритной структуры, что существенно облегчает проникновение водорода в них и, как следствие, охрупчивание имеет как межкристаллитный, так и внутрикристаллитный характер. Соответственно, можно ожидать, что распределение зёрен по размерам будет иметь более или менее выраженный бимодальный характер. В состоянии слитков после гомогенизации зёрна по форме близки к равноосным. В этом случае растрескивание имеет

преимущественно межкристаллитный характер, а их распределение по размерам существенно более узкое и одномодальное.

Учитывая сказанное выше, можно ожидать проявления целого ряда положительных эффектов от внедрения этапа водородного охрупчивания в технологический процесс получения СПМ, а именно:

(1) Облегчается процесс измельчения слитков сплавов. В частности, дробление слитков и грубый помол, которые очень трудоёмки, дороги и энергоёмки, существенно упрощаются. Одновременно сокращается время контакта порошков сплава с атмосферой воздуха.

(2) Сокращается длительность тонкого помола и, как следствие, содержание кислорода в порошках. Например, в работе *I.R. Harris* [97] охрупченный сплав Nd-Fe-B после HDD-обработки был доизмельчён в течение 3 минут в шаровой мельнице в среде ацетона (соответствующая оптимальная продолжительность измельчения сплава, не подвергнутого водородной обработке, составляет 70 мин). Магниты, полученные из доизмельчённых порошков, обнаружили высокие гистерезисные свойства: $B_r \sim 1.0$ Тл; $H_{ci} \sim 750$ кА/м, – ни в чём не уступающие параметрам магнитов, полученных по традиционной порошковой технологии, не включающей водородную обработку сплавов.

(3) Увеличивается доля монокристаллических частиц в получающихся порошках, т.к. в процессе водородного охрупчивания растрескивание слитков происходит преимущественно по границам зёрен. А это означает, что текстурирование таких порошков в магнитном поле становится более эффективным. Хотя водород оказывает негативное влияние на анизотропию основной магнитотвёрдой фазы $Nd_2Fe_{14}B$, наводороженный порошок всё ещё обладает магнитной анизотропией, достаточной для его эффективного текстурирования в полях напряжённостью более 1 Тл.

(4) Улучшается спекаемость пресс-заготовок. После водородного охрупчивания получающиеся порошки имеют более чистую и свободную от окислов поверхность. Кроме того, выделяющийся в процессе спекания остаточный водород создаёт эффективную восстановительную атмосферу в печи и предотвращает или существенно уменьшает окисление магнитов на этой стадии.

(5) Существенно повышается чистота сплавов по примесям, т.к. в процессе гидрирования-дегидрирования при повышенных температурах в восстановительной атмосфере водорода происходит их дополнительная очистка.

(6) Облегчается обращение с пресс-заготовками магнитов, которые в значительной мере саморазмагничиваются после прессования, если изготавливаются из наводороженных порошков (константа магнитокристаллической анизотропии K_1 в результате гидрирования уменьшается в 2 – 5 раз).

1.3.4. Влияние HD- и HDD-процессов на магнитные гистерезисные свойства

По результатам анализа литературных данных [92,98–100] можно выделить два основных типа водородной обработки (водородного охрупчивания), применяющихся в настоящее время в технологическом процессе получения СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B. А именно: (1) HD-обработка – гидрирование при температурах не выше 250 °С без последующего удаления водорода; (2) HDD-обработка – гидрирование и последующее дегидрирование сплавов при температуре 550 °С, 1 час. Нами проведено экспериментальное сравнение этих обработок [40,42].

В работе [42] исследования проводили на порошках сплава $\text{Nd}_{15.9}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{74.1}\text{Ti}_{1.4}\text{B}_{7.6}$. Фотографии его микроструктуры в литом состоянии, полученные при увеличениях $\times 100$ и $\times 500$, приведены на рис. 1.5. Как видно (рис. 1.5(б)), сплав в исходном состоянии имеет характерную, ярко выраженную дендритную структуру. Кроме того, методом химического травления шлифа удалось выявить в структуре сплава выделения первичных кристаллов α -Fe. Как мы уже знаем, эта метастабильная фаза представляет собой результат неполного протекания перитектической реакции $L + \alpha\text{-Fe} \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в условиях быстрой (неравновесной) кристаллизации слитка. Из-за относительно слабой травимости, эта фаза хорошо видна на поверхности шлифа после травления.

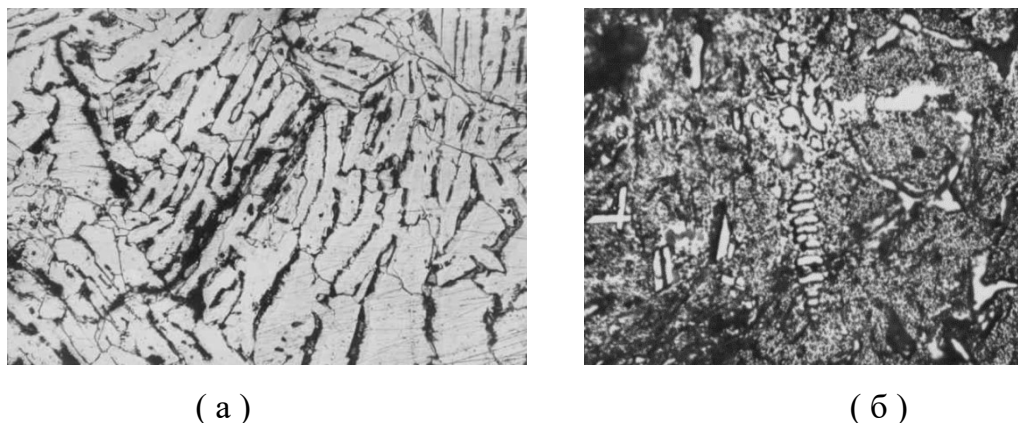


Рисунок 1.5 – Микроструктура литого сплава $\text{Nd}_{15.9}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{74.1}\text{Ti}_{1.4}\text{B}_{7.6}$ при увеличениях $\times 100$ (а) и $\times 500$ (б).

СПМ изготавливали по стандартной порошковой технологии [48,60] из сплава в исходном состоянии, т.е. не подвергнутого водородному охрупчиванию, а также из порошков сплава $\text{Nd}_{15.9}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{74.1}\text{Ti}_{1.4}\text{B}_{7.6}$, обработанного перед тонким помолом по HD- и HDD-режимам. Магнитные гистерезисные свойства, а также плотность спечённых при температурах 1110 и 1125 °С в течение 60 мин образцов ПМ из сплава в литом состоянии приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Магнитные гистерезисные свойства и плотность СПМ из сплава $\text{Nd}_{15.9}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{74.1}\text{Ti}_{1.4}\text{B}_{7.6}$ в литом состоянии.

№	Температура спекания, °С ($\pm 2^\circ$)	Коэрцитивная сила, кА/м (± 0.1)		Остаточная индукция B_r , Тл (± 0.001)	Максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$, кДж/м ³	Плотность ρ , кг/м ³ (± 1.0)
		H_{ci}	H_{cb}			
1	1110	976.5	912.7	1.187	280.1 ± 0.001	7460
2	1125	951.4	896.6	1.173	273.4 ± 0.001	7470

1.3.4.1. HD-процесс. На рис. 1.6 показано изменение давления и температуры в ходе проведения HD-процесса. Как видно, перед напуском водорода сплавы около 40 мин выдерживали при температуре 50 °С в условиях динамического вакуума. Одновременно с повышением температуры до 100 °С в реторту печи напускали водород до избыточного давления 10^5 Н/м^2 . При этом практически сразу, то есть без видимого инкубационного периода, начиналось поглощение водорода. Для ускорения процесса гидрирования сплав нагревали, но не выше 250 °С (превышение этой температуры может инициировать начало десорбции водорода, рис. 1.6).

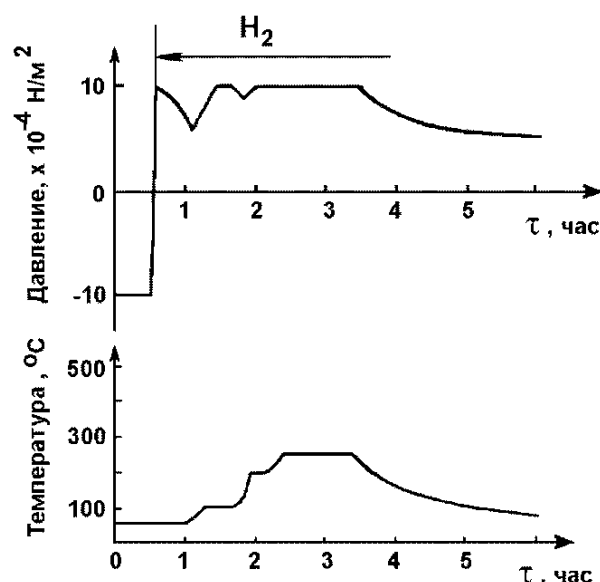


Рисунок 1.6 – Изменение давления и температуры при проведении HD-обработки сплава $\text{Nd}_{15.9}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{74.1}\text{Ti}_{1.4}\text{B}_{7.6}$.

На рис. 1.6 хорошо видно, что поглощение водорода происходит в два этапа: первый – в интервале температур от комнатной до 100 °С, второй – при нагреве сплава от 100 до 200 °С. В то же время, в процессе продолжительной выдержки при температуре 250 °С не наблюдается каких-либо изменений давления водорода, что свидетельствует о завершенности процесса его сорбции сплавом. К тому же, как отмечалось выше, при температуре 250 °С и выше более вероятным является обратный процесс.

1.3.4.2. HDD-процесс. На рис. 1.7 приведено изменение давления и температуры при проведении процесса водородной обработки сплава Nd-Fe-B по режиму гидрирования-дегидрирования. Как и в ранее рассмотренном случае (рис. 1.6), наиболее интенсивное поглощение водорода наблюдается при нагреве сплава от комнатной до 100 °С, менее выраженное – в интервале от 100 до 200 °С. При повышении температуры до 250 °С поглощения водорода не происходит, давление водорода в реторте не изменяется.

Процесс десорбции водорода начинается при нагреве выше температуры 250 °С. Для более полного завершения процесса дегазации сплава, его выдерживали при температуре 550 °С в течение часа в условиях динамического

вакуума. Степень завершенности этого процесса определяли, наблюдая за изменением давления, периодически отсекая вакуумные насосы от рабочего объема реторты. После завершения процесса десорбции, охлаждение сплава до комнатной температуры проводили в среде аргона.

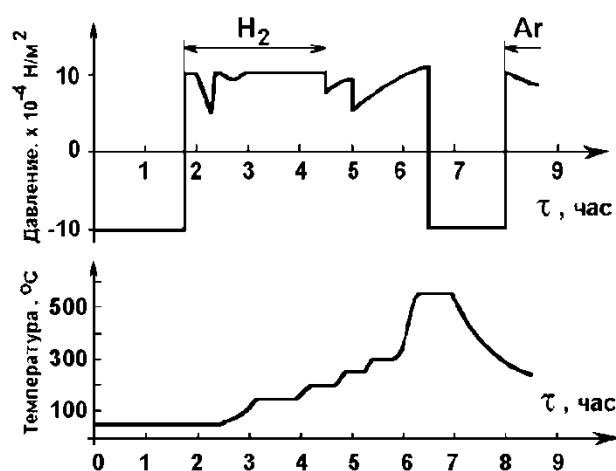


Рисунок 1.7 – Изменение давления и температуры при проведении HDD-обработки сплава $\text{Nd}_{15.9}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{74.1}\text{Ti}_{1.4}\text{B}_{7.6}$.

1.3.4.3. Свойства сплава $\text{Nd}_{15.9}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{74.1}\text{Ti}_{1.4}\text{B}_{7.6}$ после HD- и HDD-обработок. Для количественной оценки эффективности водородного охрупчивания, сплавы после HD- и HDD-обработок измельчали в течение 15 мин и 25 мин (оптимальное время измельчения для сплава без водородной обработки) в шаровой планетарной мельнице в среде изопропилового спирта. Полученные данные о среднем размере частиц после различных длительностей тонкого помола приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Средний размер частиц порошка (мкм) сплава $\text{Nd}_{15.9}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{74.1}\text{Ti}_{1.4}\text{B}_{7.6}$ после помола в лабораторной шаровой планетарной мельнице.

Время измельчения, мин.	Тип водородной обработки	
	HD	HDD
15	1.54 ± 0.03	1.99 ± 0.02
25	1.18 ± 0.04	1.53 ± 0.03

Как видно, после измельчения в течение 15 и 25 мин средние размеры частиц получающихся порошков меньше для сплава после HD-обработки. Т.е. в отличие от результатов ситового анализа порошков тех же сплавов без какого-либо предварительного водородного воздействия на них, сплав после HD-обработки без последующего дегидрирования отличается более высокой хрупкостью и, следовательно, с точки зрения оптимизации длительности тонкого помола, HD-обработка представляется более предпочтительной, чем HDD-процесс.

На рис. 1.8 приведены изменения плотности и гистерезисных характеристик магнитов в зависимости от температуры спекания после водородной обработки сплава $\text{Nd}_{15.9}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{74.1}\text{Ti}_{1.4}\text{B}_{7.6}$ по режимам HD и HDD и тонкого помола в течение 15 и 25 мин.

На рисунках видно, что оптимальная (по совокупности гистерезисных свойств) температура спекания магнитов из сплавов после HD-обработки 1110°C совпадает с таковой для магнитов, полученных по традиционной технологии (таблица 1.2). Это согласуется с результатами исследований, представленными в работе [90] и не подтверждает выводы авторов [92,100], обнаруживших снижение оптимальной температуры спекания в результате введения этапа водородной обработки материала в технологический процесс получения СПМ. Сравнение с результатами, приведёнными в таблице 1.2, показывает, что достигнутые при $T_{\text{сп}} = 1110^\circ\text{C}$ значения плотности магнитов совпадают, коэрцитивная сила по намагниченности (H_{ci}) немного ниже (на 6 – 7 %), остаточная индукция (B_r) и, соответственно, максимальное энергетическое произведение ($(BH)_{\text{max}}$) заметно выше у магнитов из сплавов после HD-обработки, измельчённых в течение 25 мин (оптимальное время измельчения для сплава без водородной обработки).

Что касается влияния продолжительности тонкого помола, то, как видно на рис. 1.8, её уменьшение с 25 до 15 мин слабее всего сказывается на величине H_{ci} спеченных магнитов. Большие различия наблюдаются в значениях B_r , $(BH)_{\text{max}}$ и плотности

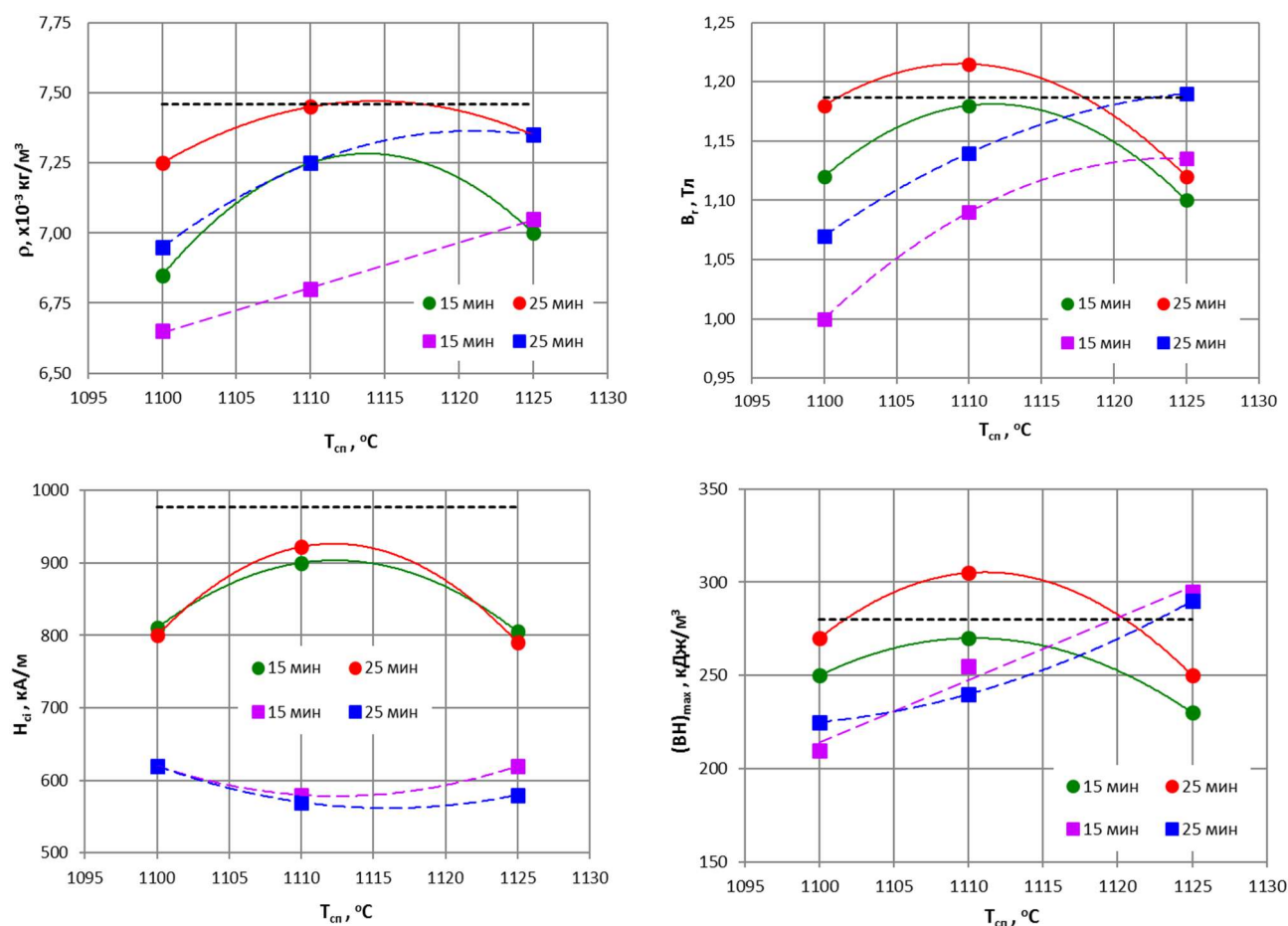


Рисунок 1.8 – Плотность и гистерезисные характеристики СПМ из сплава $Nd_{15.9}Dy_{1.0}Fe_{74.1}Ti_{1.4}B_{7.6}$ после водородной обработки по режиму HD (сплошные кривые) и HDD (пунктирные кривые) и тонких помолов длительностью 15 мин и 25 мин. Точечными горизонтальными линиями на графиках показан уровень свойств спечённых по оптимальному режиму магнитов из сплава, не подвергавшегося водородной обработке.

спеченных магнитов ρ из порошков после HD-обработки. Они гораздо ниже, чем у магнитов из необработанного сплава, полученных по оптимальному режиму. То есть, при изготовлении магнитов из более дисперсных порошков (через 25 мин помола), спекание происходит интенсивнее, что подтверждается повышением плотности. Кроме того, результаты рентгеноструктурного анализа спечённых магнитов из необработанного сплава и сплава после HD-обработки указывают на более высокую степень совершенства кристаллической текстуры у магнитов из сплавов после HD-обработки. Соответственно, учитывая эмпирическое соотношение для остаточной намагниченности $M_r (\equiv B_r)$: $M_r = M_s \cdot (\rho/\rho_0) \cdot (1 - v_{nm}) \cdot \gamma$, где M_s – намагниченность насыщения фазы $Nd_2Fe_{14}B$, ρ – плотность

магнита, ρ_0 – теоретическое значение плотности фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а v_{nm} – объемная доля немагнитных фаз, γ – коэффициент, характеризующий степень ориентировки зёрен (текстуры) основной магнитотвёрдой фазы (изменяется в пределах 0.5 – 1), повышаются и связанные с плотностью и степенью текстуры такие гистерезисные характеристик, как B_r и $(BH)_{\text{max}}$.

Для магнитов из сплавов после HDD-обработки оптимальная температура спекания выше и равняется 1125 °С, при этом наибольшие значения плотности и гистерезисных свойств также получены для магнитов после помола HDD-сплава в течение 25 мин. Плотность соответствующих магнитов после спекания при указанной температуре несколько ниже, чем у магнитов из сплава, не подвергавшегося водородной обработке, остаточная индукция и максимальное энергетическое произведение совпадают или чуть выше, однако H_{ci} существенно (почти на 40 %) ниже.

Результаты рентгеноструктурного анализа спеченных магнитов двух типов указывают на более высокую степень совершенства кристаллической текстуры у магнитов из сплавов после водородной обработки. На рис. 1.9 представлены дифрактограммы спеченных при 1085 °С в течение 1 час магнитов из сплава, не подвергавшегося HD-обработке рис. 1.9(а) и из сплава после HD-обработки рис. 1.9(б). Видно, что у магнитов из сплава после HD-обработки интенсивность линии (006) более высокая, чем у магнитов, изготовленных по традиционной технологии. Одной из возможных причин этого может быть более высокое содержание в HD-порошке монокристаллических частиц, что, как известно, улучшает степень совершенства кристаллической текстуры пресс-заготовок. Для сравнения на рис. 1.9(с) приведена дифрактограмма высокоэнергетического магнита с близкой к намагниченности насыщения величиной остаточной намагниченности (с почти 100%-ной степенью текстуры). Как видно, в этом случае интенсивности линий (006) и (005) практически одинаковые.

1.3.5. Влияние температуры дегидрирования на гистерезисные свойства [40]

Нами исследованы магнитные гистерезисные свойства и плотность магнитов из базового сплава номинального состава $\text{Nd}_{15.9}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{74.1}\text{Ti}_{1.4}\text{B}_{7.6}$ с добавками 2.5 мас. % лигатуры $[\text{Dy}/\text{Al}]$, слитки которого предварительно гомогенизировали при температуре 1070 °С в течение 24 часов, а затем или механически измельчали в инертной среде, или

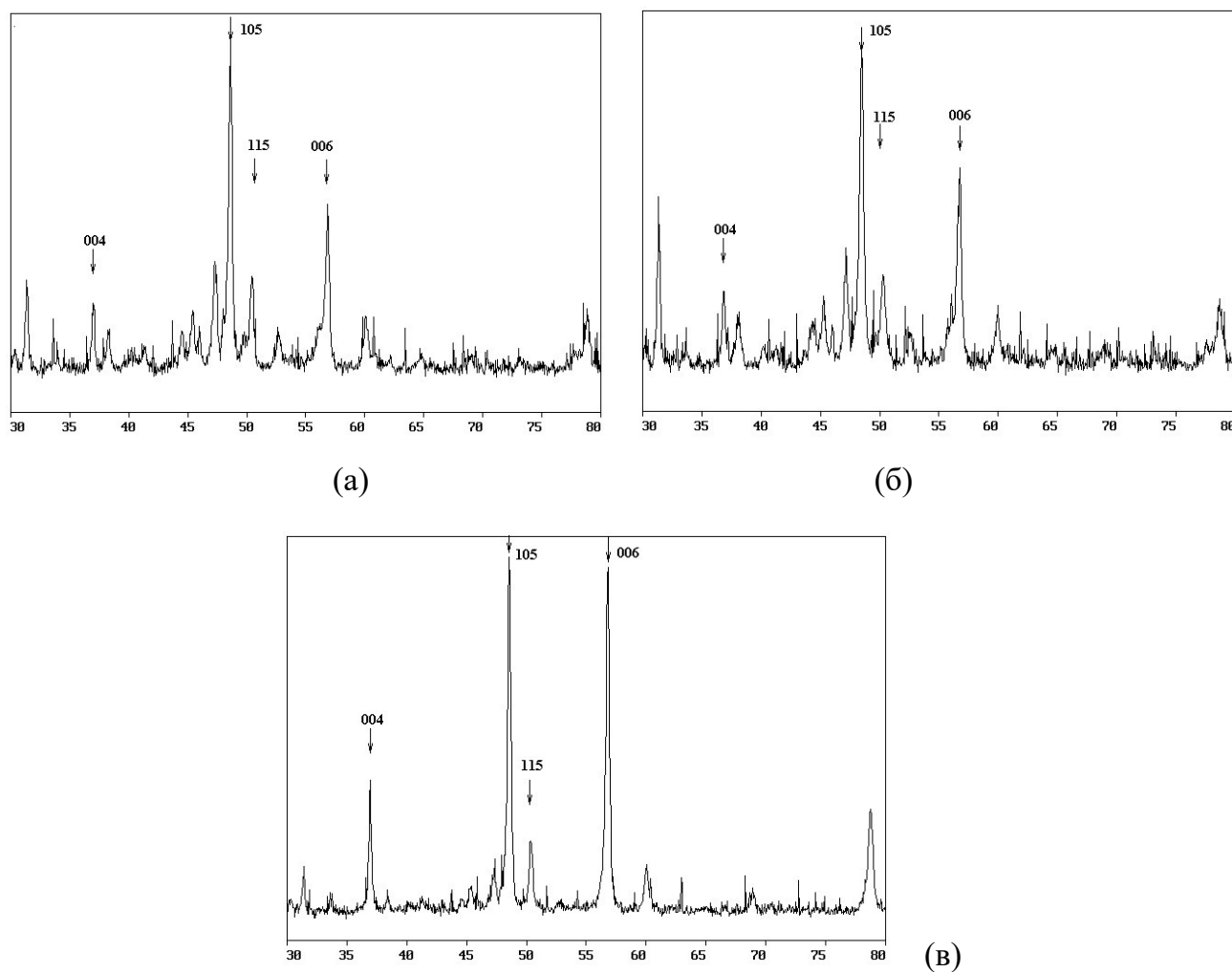


Рисунок 1.9 – Дифрактограммы спеченных при 1085 °С магнитов, полученных из сплава $\text{Nd}_{14.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7$ не подвергавшегося водородной обработке (а), и из того же сплава после HD-обработки (б), а также дифрактограмма высокоэнергетического магнита с почти 100%-ной степенью кристаллической текстуры (с).

же подвергали предварительному водородному диспергированию по одному из трех режимов: (1) HD-обработка – гидрирование без последующего удаления водорода; (2) HDD-обработка – гидрирование и последующее дегидрирование: (2.1) HDD1-обработка – гидрирование и последующее дегидрирование при температуре 450 °С (частичное дегидрирование); (2.2) HDD2-обработка – гидрирование и последующее дегидрирование при температурах 450 °С и 750 °С (полное дегидрирование).

Тонкий помол смесей сплавов, взятых в необходимой пропорции, проводили в шаровой мельнице в среде изопропилового спирта. Размер частиц контролировали по методу Фишера (FSSS). Суспензии порошков сплавов в изопропиловом спирте (средний

размер частиц 3 – 4 мкм) прессовали в магнитном поле напряженностью 850 кА/м, ориентированном перпендикулярно по отношению к направлению приложения давления прессования. Пресс-заготовки магнитов спекали при температурах 1080 – 1100 °С в течение 1 часа. После измерения гистерезисных характеристик магнитов в спеченном состоянии¹¹ их термообработывали в интервале температур 530 – 600 °С в течение 1 часа.

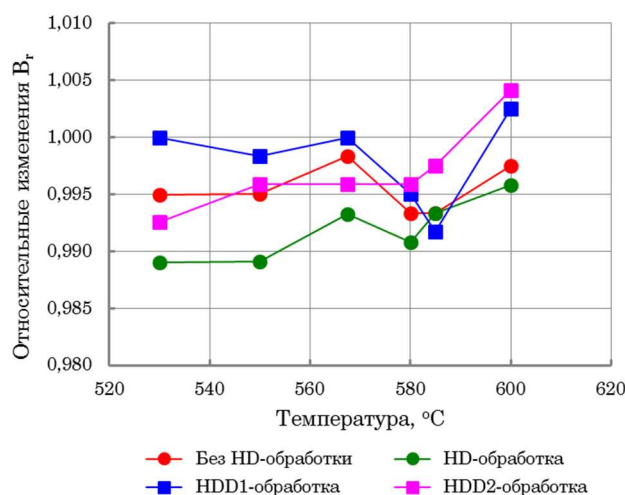
1.3.5.1. Свойства магнитов после спекания. Гистерезисные характеристики и плотность магнитов из исследованной смеси порошков базового сплава $\text{Nd}_{15.9}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{74.1}\text{Ti}_{1.4}\text{V}_{7.6}$ и $[\text{Dy}/\text{Al}]$ после спекания при температуре 1100 °С, 1 час, приведены в таблице 1.4. Сравнение полученных результатов показывает, что после спекания гистерезисные свойства исследованного ряда постоянных магнитов различаются не очень сильно и на этом технологическом этапе трудно выделить какой-либо из процессов предварительного получения порошков. В то же время, магниты после HD-обработки базового сплава имеют сравнительно более низкую плотность, соответственно более низкую остаточную намагниченность и энергетические характеристики. Учитывая высокую химическую активность интерметаллических соединений РЗМ после водородной обработки, можно предположить, что в процессе получения и компактирования соответствующих порошков они активнее взаимодействуют с кислородом. Как следствие, увеличивается степень окисления порошков и объемная доля оксидов в соответствующих компактах, что негативно сказывается на их усадке в процессе спекания и результирующей намагниченности, а также проявляется в сравнительно более низкой прямоугольности соответствующих кривых размагничивания.

1.3.5.2. Свойства магнитов после термообработки. Как видно на рис. 1.10(а), относительные изменения остаточной индукции B_r после отжига в исследованном интервале температур, в основном небольшое снижение, практически для всех исследованных групп СПМ имеет немонотонный характер. Максимальное снижение B_r наблюдается после термообработки при температурах 580 – 585 °С и сильнее выражено для магнитов из порошков базового сплава после HDD1-обработки. В этом же интервале температур отжига аналогичные особенности наблюдаются на зависимостях относительного изменения величины $(BH)_{\text{max}}$, рис. 1.10(б).

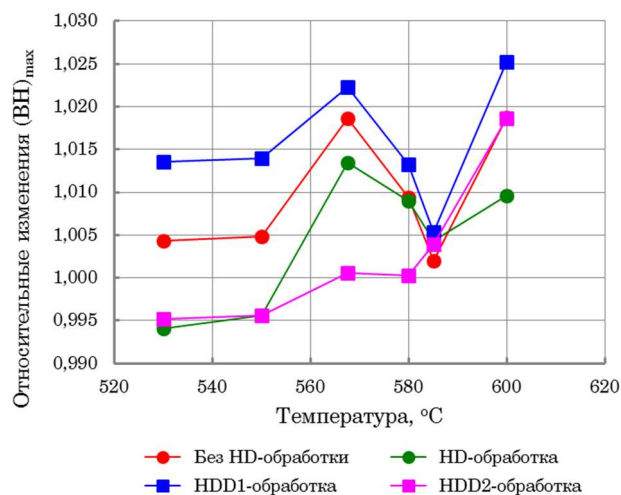
¹¹ Магнитные измерения проводили с помощью гистерезисграфа типа АМН-50 (*Walker Scientific, Inc.*) с относительной погрешностью измерений по каналам Н и В не хуже 0.25 %, на образцах, предварительно намагниченных до насыщения в импульсном магнитном поле напряженностью более 4.8 МА/м. Плотность магнитов определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах.

Таблица 1.4 – Плотность ρ , остаточная индукция B_r , максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$, коэрцитивная сила по намагниченности H_{ci} и по индукции H_{cb} исследованных образцов СПМ из порошков базового сплава после разных обработок.

Характеристика	ρ	B_r	$(BH)_{\max}$	H_{ci}	H_{cb}
Ед. измер. и погрешность	$\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ ± 0.001	$\frac{\text{кГс}}{\text{см}^3}$ ± 0.01	$\frac{\text{Тл}}{\text{см}^3}$ ± 0.001	$\frac{\text{МГсЭ}}{\text{см}^3}$ ± 0.1	$\frac{\text{кДж/м}^3}{\text{см}^3}$ ± 1.0
Без HD-обработки	7.561	12.03	1.203	35.1	279
После HD-обработки	7.511	11.93	1.193	34.2	272
После HDD1-обработки	7.573	12.08	1.208	35.3	281
После HDD2-обработки	7.581	12.08	1.208	35.9	286
				11.9	947
				11.7	931
				11.7	931
				11.6	923
				11.3	899
				11.0	876
				11.2	892
				11.1	884



(а)



(б)

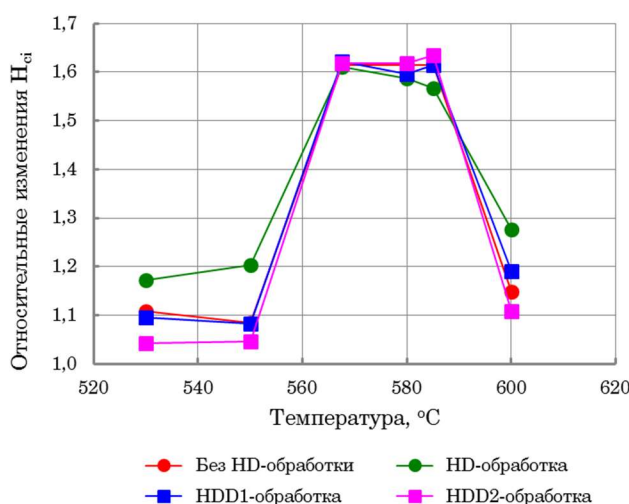
Рисунок 1.10 – Относительные изменения остаточной индукции B_r (а) и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ (б) СПМ из базового сплава $\text{Nd}_{15.9}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{74.1}\text{-Ti}_{1.4}\text{V}_{7.6}$ в различных состояниях, после термообработки в интервале температур 530 – 600 °C, 1 час.

Учитывая то, что температура плавления эвтектики для сплава исследованного состава находится в окрестности 600 °С, можно предположить, что возрастание B_r и $(BH)_{\max}$ после отжига при температурах выше 585 °С имеет фазово-структурный характер. В частности, обусловлено фазовыми превращениями в ЗГФ и соответствующими изменениями в морфологии микроструктуры (детально этот вопрос обсуждается в разделе 2.7). Как мы увидим ниже, эти предположения подтверждаются соответствующими особенностями на зависимостях коэрцитивной силы магнитов от температуры термообработки.

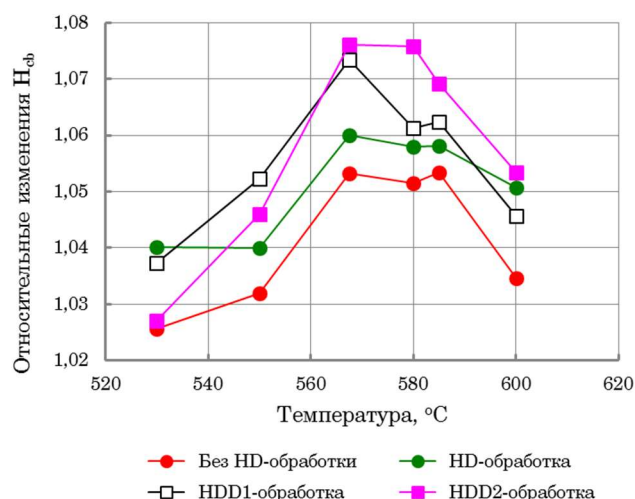
Энергетические характеристики магнитов из полностью дегидрированных сплавов (HDD2-обработка) и из сплавов после водородной обработки без дегидрирования перед измельчением (HD-обработка) обнаруживают сравнительно слабую чувствительность к режимам термообработки при температурах ниже 560 °С и имеют более низкие абсолютные значения. После отжига образцов соответствующих СПМ при температурах ниже 560 °С наблюдается даже снижение величины $(BH)_{\max}$ вследствие ухудшения прямоугольности соответствующих кривых размагничивания.

На рис. 1.11 видно, что характер относительных изменений значений коэрцитивной силы по намагниченности H_{ci} и по индукции H_{cb} соответственно, для спеченных магнитов из сплавов после различных режимов обработки перед измельчением совпадает. Например, после отжига при температурах ниже 550 °С, изменения H_{ci} сравнительно невелики (от 4 до 20 %). Затем наблюдается резкий рост влияния термообработки на коэрцитивную силу и после отжига в интервале 568 – 585 °С H_{ci} возрастает на 62 – 65 %, достигая значений 18.6 – 19.1 кЭ (1480 – 1520 кА/м). При температурах отжига выше 585 °С для всех исследованных образцов СПМ наблюдается резкое снижение эффективности влияния термообработки как на величину H_{ci} , так и на величину H_{cb} , обусловленное, как мы предположили ранее, изменениями в структуре и морфологии выделений обогащенной Nd пограничной фазы [48]. В целом же, как видно на рис. 1.11(б), магниты из сплава, не прошедшего водородную обработку, обнаруживают сравнительно более слабую чувствительность к режимам термообработки.

Анализ величин и характера изменений H_{ci} и H_{cb} в исследованном интервале температур отжига (рис. 1.11) не позволяют выделить какую-либо из технологических схем получения СПМ, как наиболее предпочтительную, однако для магнитов исследованного состава однозначно определяется интервал оптимальных



(а)



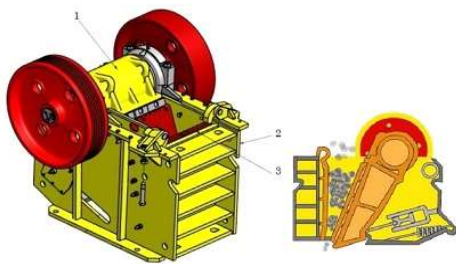
(б)

Рисунок 1.11 – Относительные изменения коэрцитивной силы по намагниченности H_{ci} (а) и по индукции H_{cb} (б) спеченных постоянных магнитов из базового сплава в различных состояниях, после термообработки в интервале температур 530 – 600 °C, 1 ч.

температур отжига: 565 – 570 °C. С другой стороны, по совокупности полученных результатов и, в частности, с точки зрения характера и величины относительного изменения B_r и $(BH)_{max}$ (рис. 1.10), более предпочтительной представляется HDD1-обработка, как один из предварительных этапов измельчения слитков сплавов. Например, наибольшее значение $(BH)_{max} = 36.2$ МГсЭ (~ 288 кДж/м³) получено на образцах соответствующего ряда СПМ после отжига в течение 1 ч при температуре 568 °C.

1.4. Измельчение сплавов Nd-Fe-B

Целью этого технологического этапа при производстве СПМ на основе сплавов РЗМ с переходными металлами группы железа (и сплавов системы Nd-Fe-B в том числе) является получение монокристаллических порошков с выделенными осями магнитокристаллической анизотропии, что способствует созданию магнитной текстуры при прессовании порошка в магнитном поле. Обычно получение таких порошков происходит в несколько стадий, рис. 1.12. Вначале литой сплав дробится на куски размером 1 – 5 мм, для чего применяется обычное механическое оборудование (разного рода дробилки). Затем (обычно, после водородной обработки (охрупчивания) дроблёного сплава), с использованием конусных инерционных дробилок или дисковых истирателей,

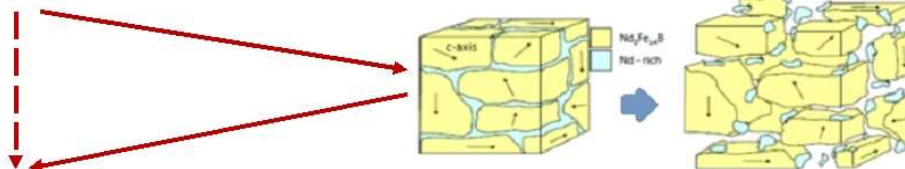


<http://ru.zkeqpt.com/uploads/allimg/160926/1-160926111634929.jpg>
<http://www.ekg-leader.ru/catalog/104911500000.html>

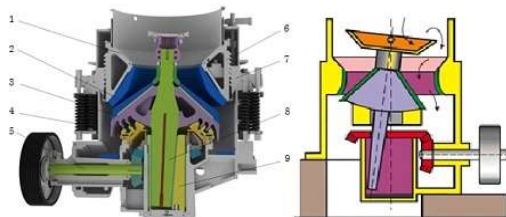
Дробление (1 ... 5 мм)

Щековая дробилка

1 – подвижная щека в сборе, 2 – станина, 3 – неподвижная дробящая плита.



Водородное охрупчивание

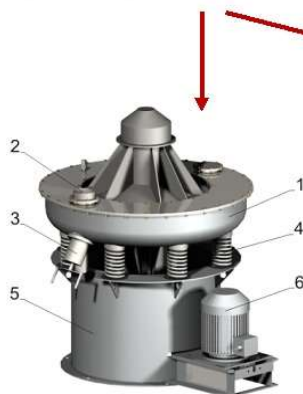


https://studbooks.net/imag/_43/175700/image026.png
<https://totem28.ru/CONSTRUCTIONCS-1.jpg>

Измельчение (0.3 ... 0.5 мм)

Конусная инерционная дробилка

1 – загрузочный бункер, 2 – броня чаши, 3 – броня подвижного конуса, 4 – амортизационная пружина, 5 – вал привода, 6 – регулировочное кольцо, 7 – опорное кольцо, 8 – главный вал, 9 – эксцентрик.

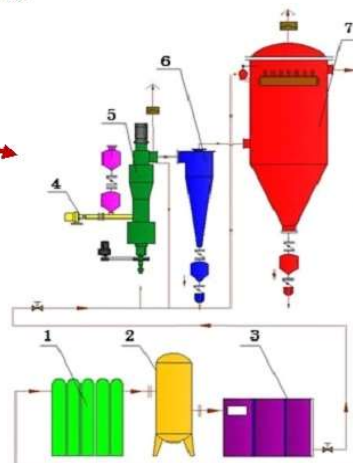


<http://www.vibrocom.ru/device/mills/mv/mv02b2.jpg>

Тонкий помол (< 5 мкм)

Мельница вибрационная

1 – рабочая камера, 2 – патрубок загрузки, 3 – клапан разгрузки, 4 – упругие элементы, 5 – опорная рама, 6 – электродвигатель.



<http://chinamill.ru/1-jet-mill/1-7.jpg>

Струйная мельница

1 – азотный источник, 2 – воздушный резервуар, 3 – компрессор, 4 – система подачи, 5 – струйная мельница, 6, 7 – циклонный и импульсный пылесборники.

Рисунок 1.12 – Стадии получения монокристаллических порошков сплавов системы Nd-Fe-B для спечённых магнитов.

кусочки сплавов измельчаются до получения порошков с размерами частиц 0.3 – 0.5 мм. Заключительной стадией получения порошков сплавов для постоянных магнитов

является их тонкий помол в шаровых («мокрый» помол) или струйных («сухой» помол) мельницах. Окончательный средний размер частиц порошка должен находиться в пределах от 3.1 до 3.8 мкм.

Для предотвращения окисления и возгорания порошка, содержащего эвтектику, обогащенную неодимом, на заключительном этапе измельчение проводят в защитных средах (при «сухом» помоле – в инертных газах (аргон, гелий), при «мокром» помоле – в инертных жидкостях (фреон, циклогексан, толуол, изопропанол, этанол и др.)). В нашей работе все образцы для исследований получали методом «мокрого» помола.

1.4.1. Влияние среды диспергирования на свойства порошков сплава Nd-Fe-B

При получении порошков из сплавов Nd-Fe-B методом «мокрого» помола, т.е. в жидких инертных средах, очень важным представляется вопрос об эффективности этих жидкостей с точки зрения их влияния на кинетику измельчения и гистерезисные свойства получающихся порошков. Оптимальный выбор помольной жидкости особенно важен при получении высокоэнергетических магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B, ввиду их высокой реакционной способности (имеющей взрывной характер при контакте с кислородом воздуха в дисперсном состоянии), и экстремальной зависимости гистерезисных характеристик магнитов от содержания кислорода и других примесей.

Обычно мокрый помол сплавов системы Nd-Fe-B проводится в этиловом или метиловом спиртах, во фреоне, в толуоле, в ацетоне, в гептане и др. ароматических углеводородах, однако до сих пор так и не ясно, какая же из этих жидкостей лучше подходит для этих целей и почему. В этой связи, нами исследовано влияние помолов длительностью 10, 20, 40 и 80 минут в шаровой планетарной мельнице в различных жидких средах (толуол, фреон (марки 141b), этиловый или метиловый спирты), которое проводили на порошках промышленно выпускаемого БЗ сплава $\text{Nd}_{7.66}\text{Pr}_{2.23}\text{Fe}_{82.73}\text{Zr}_{3.80}\text{B}_{3.57}$ марки MQP-D. Как известно, в литом состоянии сплавы Nd-Fe-B имеют пренебрежимо низкую H_{ci} (10 – 20 кА/м), поэтому достоверно выделить в ряду других факторов влияние именно помольной жидкости на её изменения представляется весьма затруднительным. С другой стороны, БЗ порошки, во-первых, обладают высокой коррозионной стойкостью, а, во-вторых, их коэрцитивная сила достаточно высока (в нашем случае $H_{ci} = 830.6 \pm 0,5$ кА/м), чтобы можно было достоверно уловить отличия, проявляющиеся в случае использования той или иной помольной жидкости.

Магнитные гистерезисные свойства порошков MQP-D после помола определяли на

компактных образцах, полученных прессованием и полимеризацией их дозированных смесей с эпоксидной смолой. Некоторые физико-химические свойства жидкостей, которые служили средами проводимых измельчений, представлены в таблицах 1.5 и 1.6.

Таблица 1.5 – Физико-химические свойства исследуемых жидкостей.

Среда измельчения	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Вязкость при 20 °С, сПз	Поверхностное натяжение при 20 °С, Н/м	Химическая формула вещества
Спирт метиловый	791,8	64,509	-97,88	0,54	22,5×10 ⁻³	CH ₃ OH
Спирт этиловый	789,3	78,39	-114,15	1,20	22,4×10 ⁻³	C ₂ H ₅ OH
Толуол	866,9	110,6	-95	0,57	28,5×10 ⁻³	C ₆ H ₅ -CH ₃
Фреон HCFC-141b	1236	31,9	-103,5	0,43	19,3×10 ⁻³	Cl ₂ CF-CH ₃

Таблица 1.6 – Молекулярная масса, а также стандартные энтальпии образования $\Delta H^{\circ}_{обр.}$, стандартные энергии Гиббса образования $\Delta G^{\circ}_{обр.}$ и стандартные энтропии S° исследуемых жидкостей при 298,15 К [101].

Среда измельчения	Молярная масса, г/моль	$\Delta H^{\circ}_{обр., 298.15}$ кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{обр., 298.15}$ кДж/моль	$S^{\circ}_{298.15}$ Дж/моль·К	Химическая формула вещества
Спирт метиловый	32,04	-238,57	-166,27	126,78	CH ₃ OH
Спирт этиловый	46,069	-276,98	-174,15	160,67	C ₂ H ₅ OH
Толуол	92,14	12,01	113,77	220,96	C ₆ H ₅ -CH ₃
Фреон HCFC-141b	116,95	-	-	-	Cl ₂ CF-CH ₃

1.4.1.1. Морфология и распределение частиц порошков по размерам.

Микрофотографии порошков сплава MQR-D после измельчения в метиловом и этиловом спирте, в толуоле и фреоне в течение 10, 20, 40 и 80 мин, полученные нами с помощью СЭМ JEM-100CX II, приведены на рис. 1.13 – 1.16 соответственно.

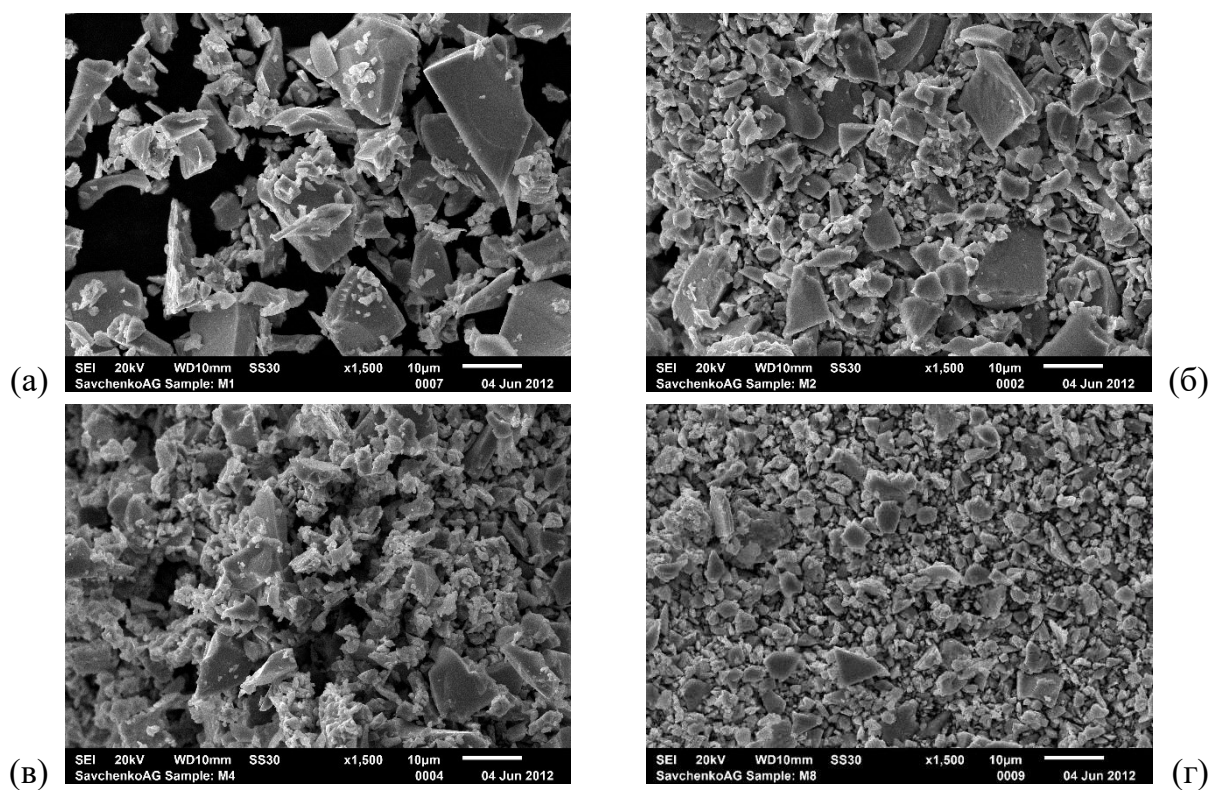


Рисунок 1.13 – Электронно-микроскопические фотографии порошков сплава MQR-D после измельчения в метиловом спирте в течение 10 (а), 20 (б), 40 (в) и 80 (г) мин.

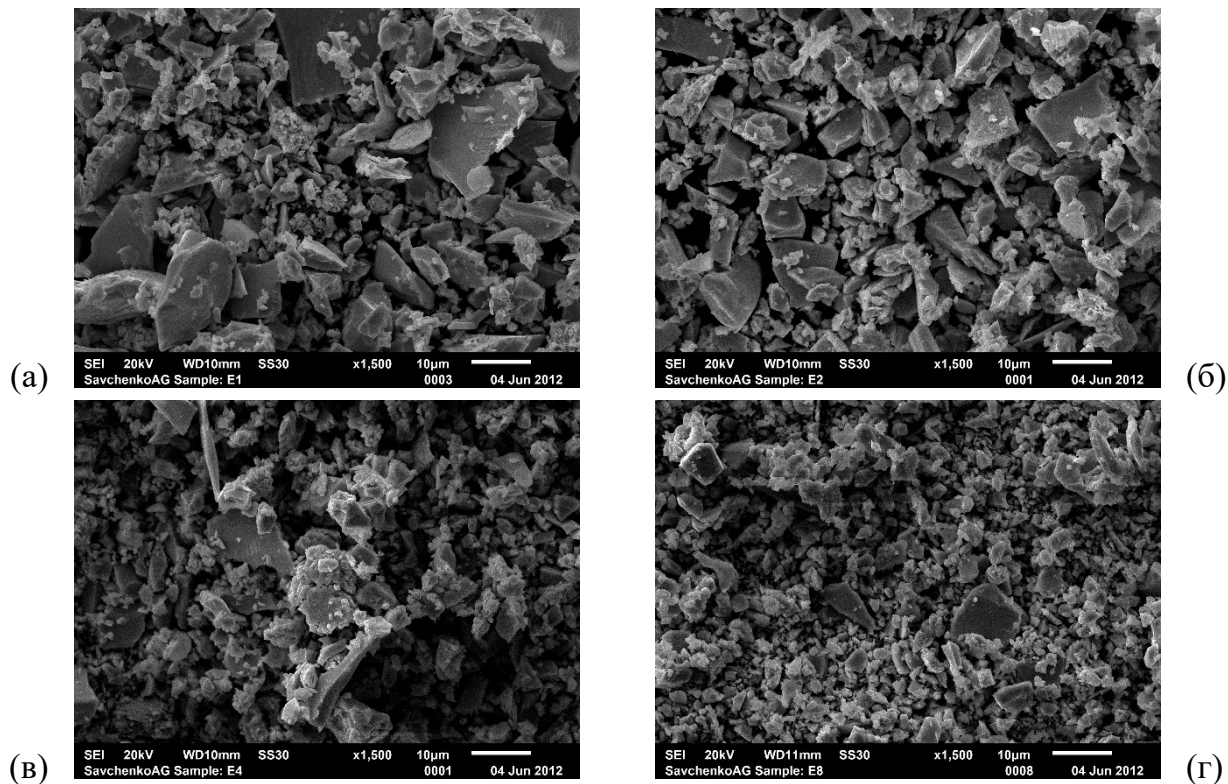


Рисунок 1.14 – Электронно-микроскопические фотографии порошков сплава MQR-D после измельчения в этиловом спирте в течение 10 (а), 20 (б), 40 (в) и 80 (г) мин.

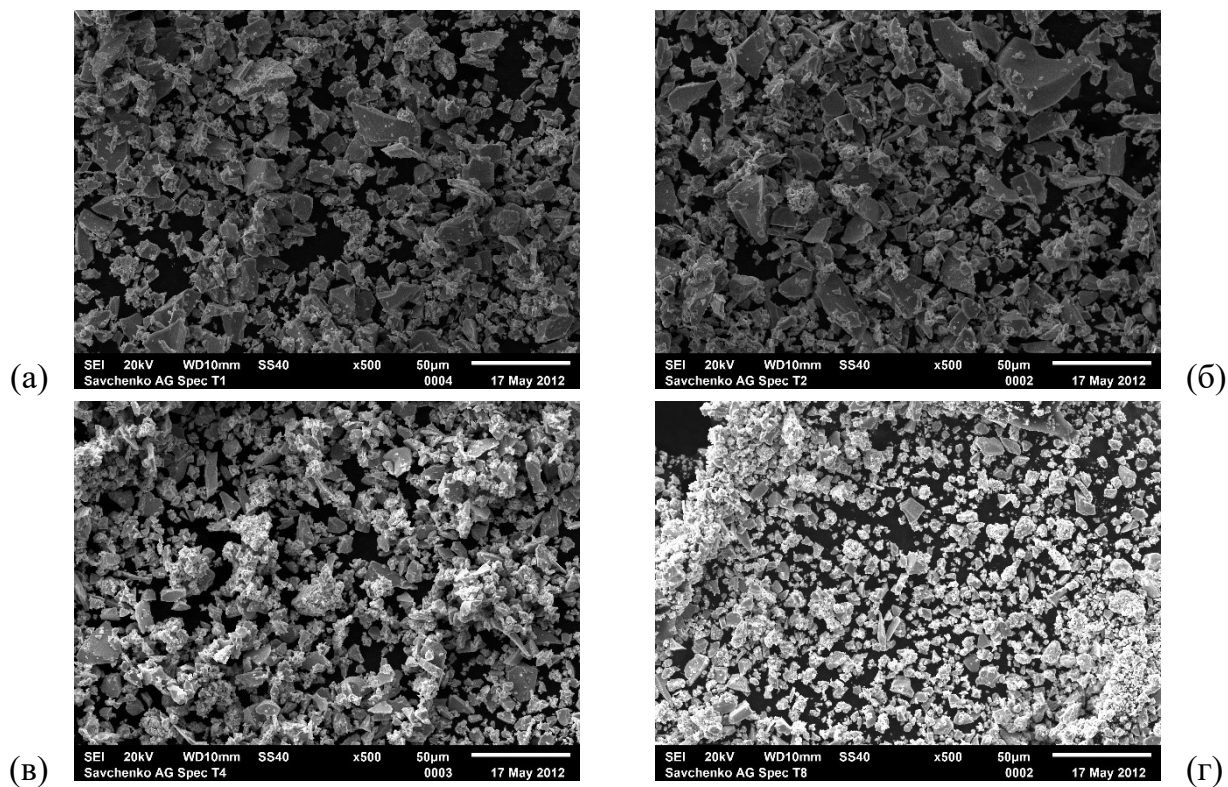


Рисунок 1.15 – Электронно-микроскопические фотографии порошков сплава MQR-D после измельчения в толуоле в течение 10 (а), 20 (б), 40 (в) и 80 (г) мин.

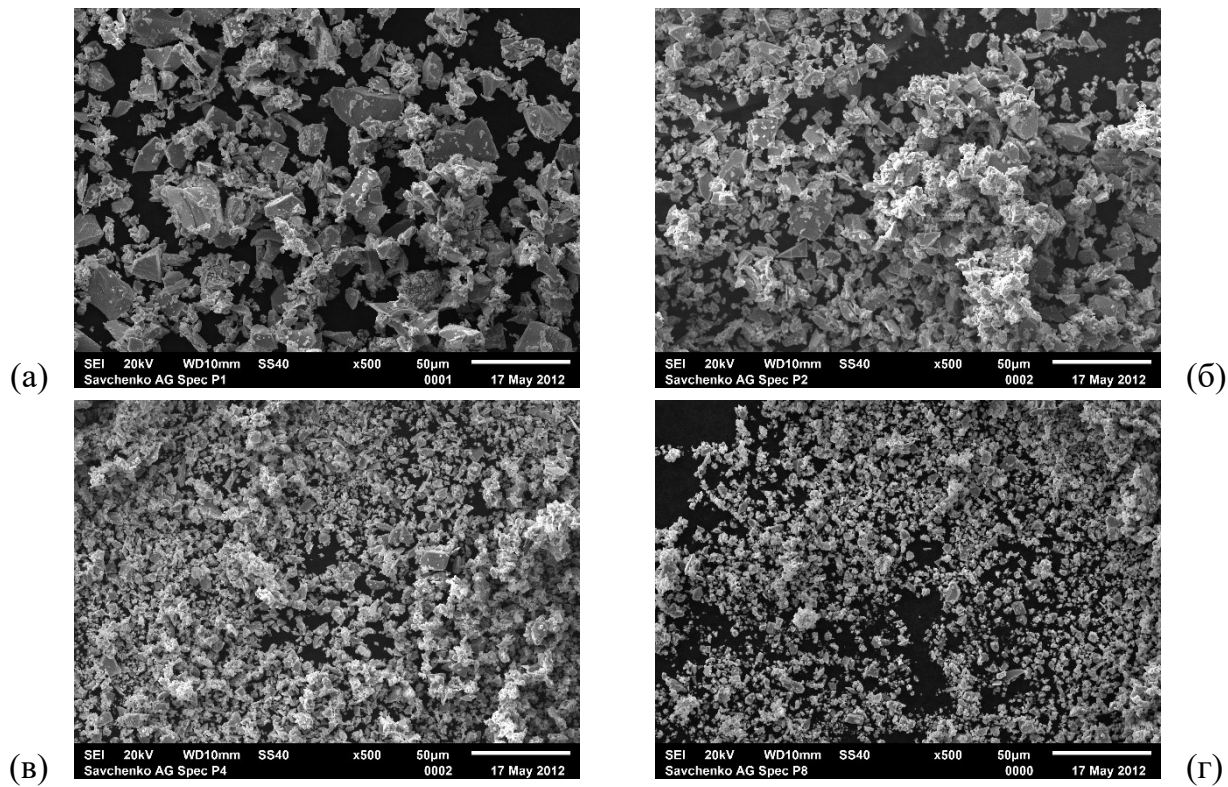
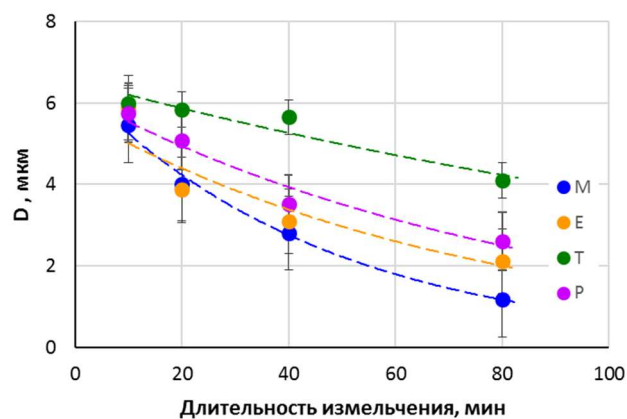


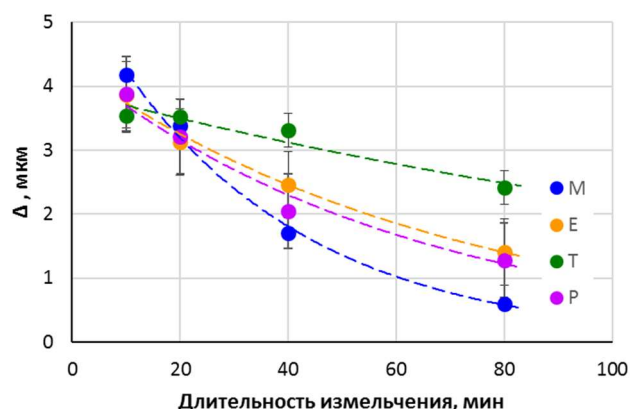
Рисунок 1.16 – Электронно-микроскопические фотографии порошков сплава MQR-D после измельчения во фреоне в течение 10 (а), 20 (б), 40 (в) и 80 (г) мин.

Из результатов электронномикроскопических исследований (рис. 1.13 – рис. 1.16) и статистической обработки полученных изображений порошков следует, что после измельчения практически во всех исследованных помольных жидкостях в течение 10 – 40 мин порошки характеризуются одномодальным распределением (небольшая бимодальность наблюдается после измельчения в толуоле в течение 10 – 20 мин), однако существенно разнородны по размерам и форме. Наряду с очень мелкими частицами довольно долго сохраняются крупные не измельчённые частицы исходного порошка.

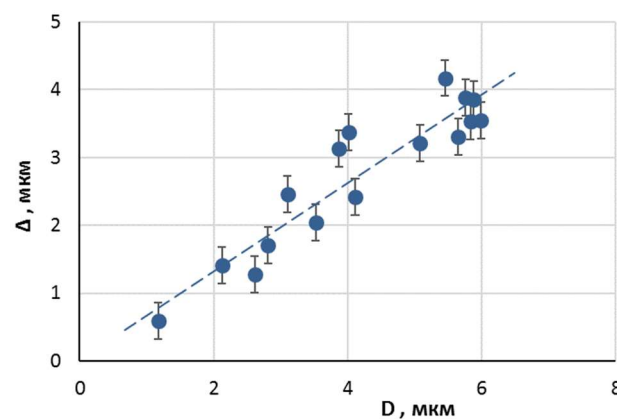
Результаты статистического анализа показывают, и это также хорошо видно на микрофотографиях порошков, полученных при сравнительно небольших увеличениях, что после помолов большой длительности одновременно с уменьшением средних размеров заметно уменьшается и разброс порошков по размерам. Зависимости среднего размера частиц $D_{\text{ср}}$ и соответствующих среднеквадратичных отклонений Δ исследованных порошков от продолжительности измельчения в этиловом спирте, фреоне, толуоле или метиловом спирте приведены на рис. 1.17. На рис. 1.17 видно также, что помимо очевидного влияния вида



(а)



(б)



(в)

Рисунок 1.17 – Изменения среднего размера частиц D (а) и среднеквадратичное отклонение Δ (б) исследованных порошков в зависимости от продолжительности измельчения в метиловом (М) или этиловом (Е) спирте, в толуоле (Т) или во фреоне (Р), а также корреляционная зависимость параметров D и Δ (в).

помольной жидкости на кинетику измельчения, указанные характеристики порошков после помола хорошо аппроксимируются экспоненциальными функциями вида $A \cdot \exp(-t/\tau_A)^{12}$, где A – предэкспоненциальный фактор, равный или среднему размеру частиц D_0 или среднеквадратичному отклонению Δ_0 исходного БЗ порошка сплава МQR-D соответственно, t – длительность измельчения (мин), τ_A ($A = D_{cp}$ или Δ) – параметр (мин), зависящий от вида помольной жидкости, а также линейно коррелируют между собой, рис. 1.17(в). При этом кривые на рис. 1.17(а) и рис. 1.17(б) получены в предположении, что и D_0 и Δ_0 должны быть одинаковыми для всех исследованных помольных жидкостей ($D_0 = 6.2 \pm 0.4$ мкм, $\Delta_0 = 4.5 \pm 0.7$ мкм), а также с соблюдением условия максимизации соответствующих величин достоверности аппроксимации R^2 (значения τ_A и R^2 приведены в таблице 1.7).

Таблица 1.7 – Значения параметров τ_j и соответствующие параметры достоверности аппроксимации R^2 функций, приведённых на рис. 1.17(а) и 1.17(б).

Среда измельчения	τ_D	$R^2(D_{cp})$	τ_Δ	$R^2(\Delta)$
Метиловый спирт	48	0,9964	45	0,9968
Этиловый спирт	77	0,9035	71	0,9956
Толуол	200	0,9234	167	0,9377
Фреон	91	0,9568	63	0,9748

Анализ физико-химические характеристики исследованных помольных жидкостей показывает, что величина обоих параметров τ_A почти линейно зависит от синтетической характеристики – величины произведения молярной массы и температуры кипения. А именно, чем больше это произведение, тем больше соответствующий параметр τ_A и, следовательно, медленнее и скорость диспергирования (параметр τ_D больше), и кинетика гомогенизации (уменьшение дисперсии Δ) порошков исследованного сплава по размерам (больше параметр τ_Δ). Однако вопрос о том, случайной или объективно существующей является выявленная корреляция (т.е. имеет ли физический смысл указанное произведение и от него ли зависит кинетика измельчения) и действительно ли она является линейной, требует более детального изучения. Тем более, что здесь и далее

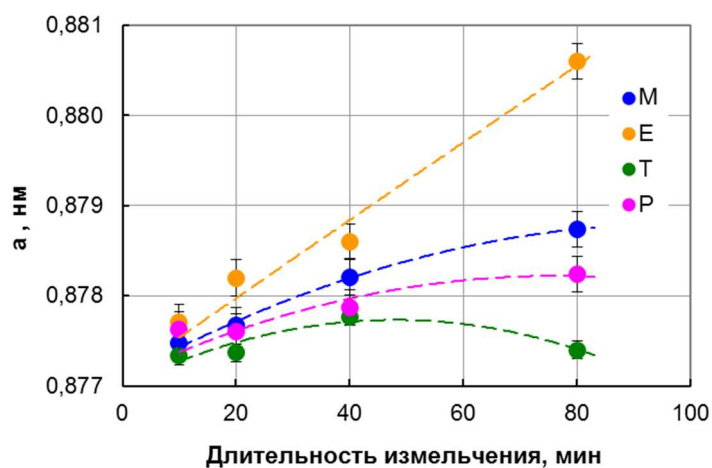
¹² Что также согласуется с результатами исследований *E.L. Périgo et al.* [102].

никаких корреляций параметров структуры, морфологии или коэрцитивной силы полученных порошков ни с одной из приведённых в таблице 1.5 характеристик исследованных помольных жидкостей не выявлено. Тем не менее, полученные результаты позволяют заключить, что с точки зрения скорости диспергирования и качества получающихся порошков (однородность распределения частиц порошка по размерам), измельчение в спиртах представляется более предпочтительным (особенно в метаноле), чем, например, помол в толуоле, рис. 1.17.

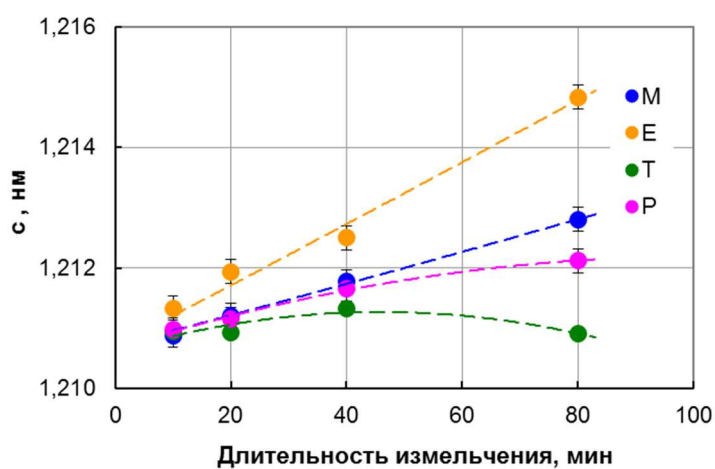
1.4.1.2. Результаты рентгеновских дифракционных исследований. В результате проведённого рентгеновского фазового анализа установлено, что в структуре исходного порошка сплава Nd-Fe-B марки MQP-D присутствует только одна кристаллическая фаза – интерметаллид $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. РФА порошков после помола длительностью 10 – 80 мин показывает, что в них при заданной энергонапряжённости никаких фазовых превращений, активируемых помолом, не происходит. Они остаются рентгеновски однофазными, а соответствующие рентгеновские дифракционные спектры практически ничем не отличаются от спектра исходного порошка.

Параметры решётки фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. На рис. 1.18 приведены изменения параметров решётки a и c основной магнитотвёрдой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в зависимости от продолжительности измельчения в этиловом спирте, фреоне, толуоле или метиловом спирте. В исходном порошке параметры решётки фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ равны соответственно: $a_0 = 0.877$ нм, $c_0 = 1.211$ нм. Однако, как видно на рис. 1.18, по мере увеличения длительности измельчения наблюдается их монотонное возрастание, т.е. решётка как бы набухает. Это «*распухание*» особенно выраженное после измельчения в этиловом спирте (рис. 1.18(в)) – объём элементарной ячейки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ почти линейно возрастает и после 80 мин измельчения увеличивается более чем на 1.14 %.

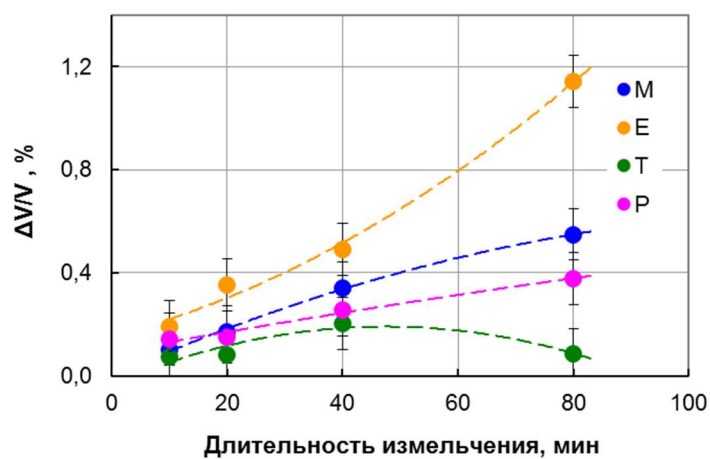
Аналогично, хотя эффект «*распухания*» проявляется почти в два раза слабее, ведут себя порошки сплава после измельчения в метиловом спирте (после 80 мин помола $\Delta V/V \approx 0.55$ %). Минимальные же изменения параметров решётки и объёма элементарной ячейки фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ наблюдаются после измельчения в толуоле. В частности, через 40 мин измельчения объём ячейки возрастает примерно на 0.2 %, однако при дальнейшем увеличении длительности помола объём элементарной ячейки фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ перестаёт изменяться, а через 80 мин помола его изменения составляют даже менее 0.1 %. Возможные причины отмеченного явления будут обсуждены ниже.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 1.18 – Изменения параметров решётки a (а), c (б) и относительного объёма $\Delta V/V$ (в) элементарной ячейки фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в зависимости от продолжительности измельчения в метиловом (М) или этиловом (Е) спирте, в толуоле (Т) или во фреоне (Р).

Размеры областей когерентного рассеяния фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и микродеформация решётки. На рис. 1.19 приведены зависимости размеров областей когерентного рассеяния (ОКР, блоков) d и величины микродеформации решётки $\varepsilon = |\Delta d/d_{hkl}|$, где Δd – среднее по величине изменение межплоскостного расстояния d_{hkl} , обусловленное наличием дефектов решетки, от продолжительности измельчения в исследованных помольных жидкостях, определённые из анализа уширения дифракционных линий рентгеновских спектров модифицированным методом Ритвельда [103,104].

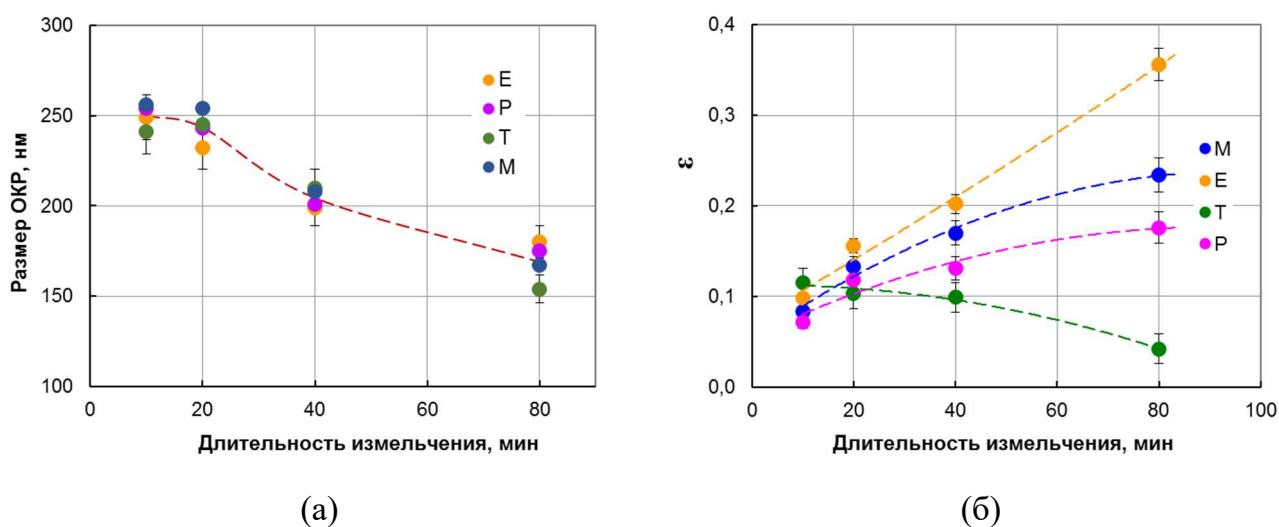


Рисунок 1.19 – Изменения размеров ОКР d (а) и величины микродеформации ε (б) решётки фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в зависимости от продолжительности измельчения в метиловом (М) или этиловом (Е) спирте, в толуоле (Т) или во фреоне (Р).

Как видно на рис. 1.19(а), размеры ОКР практически не зависят от вида среды измельчения (при среднем абсолютных отклонений менее 4 %) и уменьшаются со временем немонотонно. При малых длительностях помола (≤ 20 мин) – медленно (не более, чем на 3 %), в интервале 20 – 40 мин – быстро (примерно на 20 %), наконец, при помолах длительностью более 40 мин – почти линейно, со скоростью примерно 0.9 нм за каждую дополнительную минуту помола.

В отличие от ОКР, величина микродеформации решётки, так же, как и параметры решётки (рис. 1.18), сильно зависит от вида помольной жидкости, рис. 1.19(б). Сравнительно небольшой темп накопления микродеформаций решётки отмечается в процессе измельчения во фреоне, а вот измельчение в толуоле через 80 мин обнаруживает

тенденцию релаксации искажений решётки, накопленных на начальном этапе (за первые 10 мин) помола. Это в какой-то мере удивительный результат, понимание которого требует проведения дополнительных исследований, в том числе с применением прямых методов исследований микронапряжений.

На рис. 1.19(б) видно также, что взаимное расположение кривых аналогично изменениям параметров решётки a и c (рис. 1.18), а именно, наибольшие деформации наблюдаются после помола в спиртах – метиловом и, особенно, этиловом. В связи с этим можно предположить, что изменения микродеформации и изменения параметров решётки в зависимости от длительности измельчения имеют одинаковую природу и между ними должна существовать сильная корреляционная связь, что и подтверждают соответствующие зависимости, приведённые на рис. 1.20. Кстати сказать, косвенным подтверждением достоверности полученных экспериментальных данных, а также выбранных моделей аппроксимации является то, что свободные члены аппроксимационных квадратичных форм, равные соответственно 0.876 нм и 1.210 нм (рис. 1.20), близки по величине к параметрам решётки фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($a_0 = 0.877$ нм и $c_0 = 1.211$ нм) в исходном быстроокалённом порошке (рис. 1.18), учитывая, что в последнем случае средняя микродеформация $\langle \epsilon \rangle$ равна примерно 0.092.

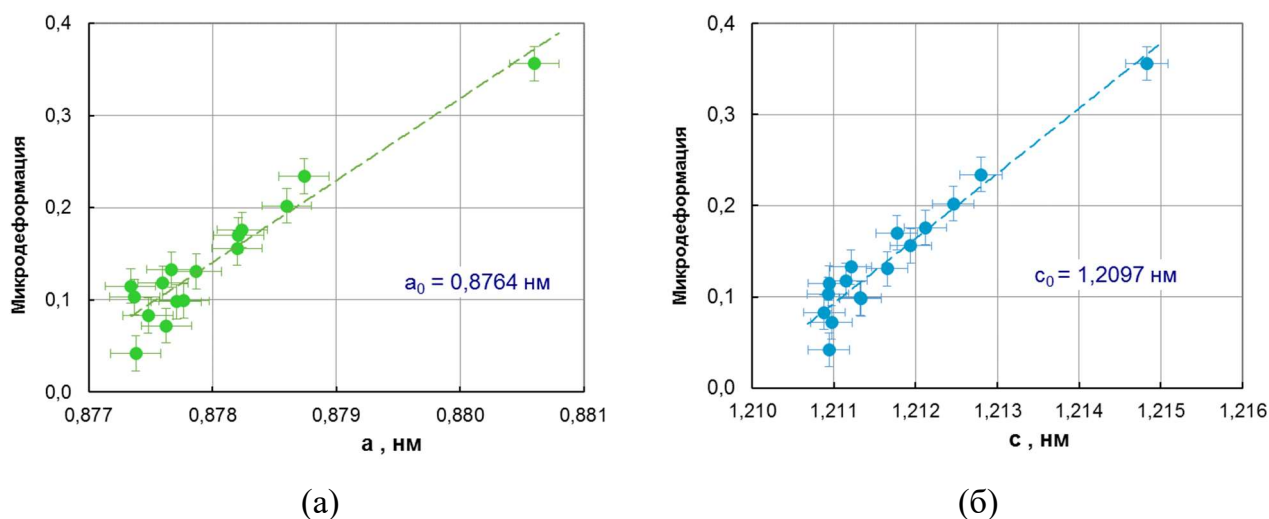


Рисунок 1.20 – Изменения величины микродеформации исследованных порошков после помолов разной длительности в метиловом или этиловом спирте, в толуоле или во фреоне в зависимости от соответствующих параметров решётки a (а) и c (б) фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Таким образом, можно предположить, что наблюдающиеся изменения периодов решётки фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после измельчения в этиловом спирте, фреоне, толуоле или метиловом спирте связаны с накоплением дефектов решётки, образующихся в процессе деформации при измельчении. Например, увеличением числа атомов внедрения (углерод), появляющихся в результате разложения молекул органических жидкостей в области ударного контакта, а также связанного с ним (особенно в случае измельчения в спиртах) окисления Nd. Очевидно, что чем более химически стойким является соединение (как, например, толуол), тем меньше такого рода дефектов в структуре будет образовываться, и тем меньше будут изменения параметров решётки фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

1.4.1.3. Магнитные гистерезисные характеристики порошков MQR-D после помола.

Как уже отмечалось, порошок MQR-D в состоянии поставки имеет коэрцитивную силу около 10.4 кЭ (830.6 кА/м). Изменения H_{ci} после помолов разной длительности в этиловом и метиловом спиртах, во фреоне и в толуоле приведены на рис. 1.21 (в качестве примера на рис. 1.22 приведены кривые размагничивания порошков MQR-D после измельчения в метиловом спирте в течение 10, 20, 40 и 80 мин.). При этом обращает на себя внимание следующая особенность полученных зависимостей: помол в спиртах с

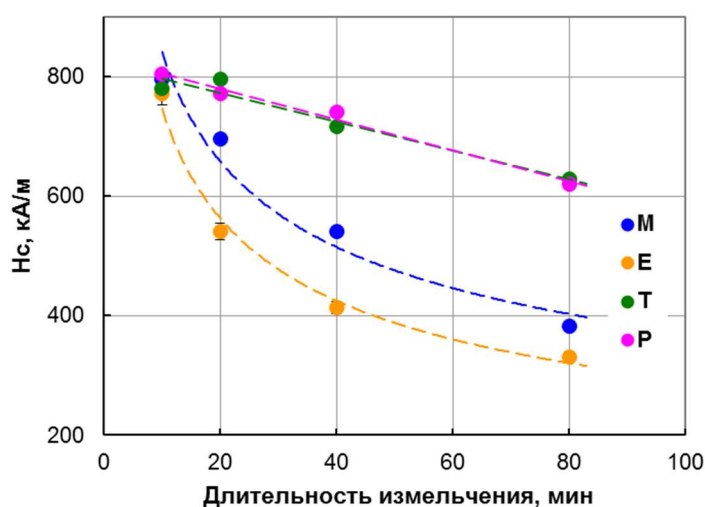


Рисунок 1.21 – Зависимости коэрцитивной силы H_{ci} исследованных порошков от продолжительности измельчения в метиловом (М) или этиловом (Е) спирте, в толуоле (Т) или во фреоне (Р).

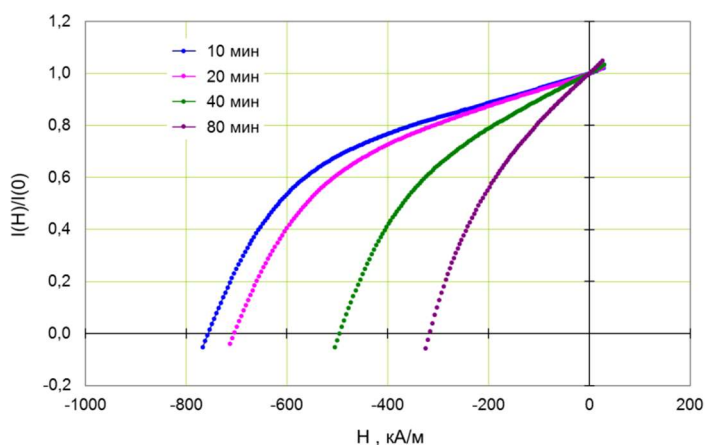


Рисунок 1.22 – Кривые размагничивания порошков сплава MQR-D после измельчения в течение 10, 20, 40 и 80 мин в метиловом спирте.

одной стороны, в толуоле и во фреоне с другой, оказывают существенно различающееся по своему характеру влияние на темп снижения коэрцитивной силы – в первом случае после 80 мин измельчения H_{ci} уменьшается более чем в 2 раза, а в последнем – не более чем на 20%. Причём изменения H_{ci} порошков после помола (рис. 1.21), как и в случае рассмотренных выше изменений средних размеров частиц (рис. 1.17), также могут быть аппроксимированы экспоненциальными функциями вида $H_{ci}(t) = H_{ci}(0) \cdot \exp(-t/\tau_H)$, где $H_{ci}(0) = 830.6$ кА/м – коэрцитивная сила исходного быстрозакалённого порошка MQR-D, t – длительность измельчения (мин), τ_H – некий параметр, зависящий от вида помольной жидкости. Полученные с соблюдением условия максимизации соответствующих величин достоверности аппроксимации значения параметра τ_H и соответствующие параметры достоверности аппроксимации R^2 приведены в таблице 1.8. Здесь же, для сравнения, приведены значения полученных ранее параметров τ_D и τ_Δ .

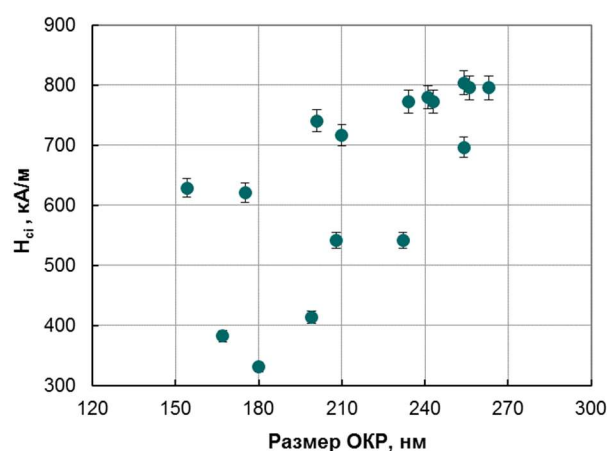
Таблица 1.8 – Значения параметров τ_H и соответствующие параметры достоверности аппроксимации R^2 функций, приведённых на рис. 1.21.

Помольная жидкость	τ_D	τ_Δ	τ_H	R^2
Метиловый спирт	48	45	100	0,9845
Этиловый спирт	77	71	77	0,8088
Толуол	200	167	333	0,9539
Фреон	91	63	333	0,9806

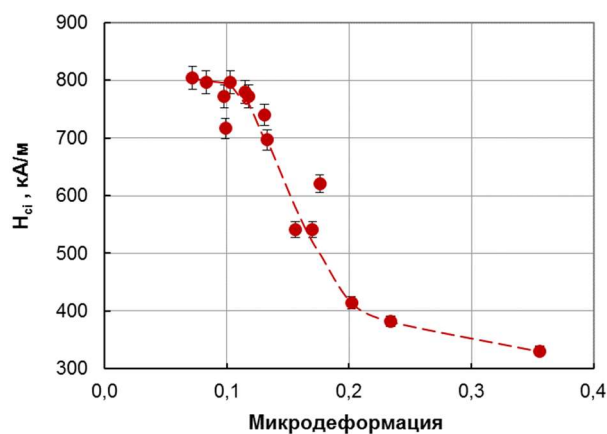
Как видно из данных, приведённых в таблице 1.8, отмеченная выше особенность в темпах изменения $H_{ci}(t)$ в зависимости от вида помольной жидкости имеет чётко определённую количественную меру – параметр τ_H . Относительно небольшим изменениям $H_{ci}(t)$ соответствуют большие значения параметра τ_H и наоборот. Чем быстрее снижается $H_{ci}(t)$, тем меньше τ_H . Однако не стоит искать корреляции значений эмпирического параметра τ_H с физико-химическими характеристиками помольных жидкостей, как в случае анализа распределений частиц по размерам (не исключая, по-видимому, случайное совпадение значений параметров τ_D и τ_H), т.к. H_{ci} – структурно-чувствительная характеристика, тогда как свойства помольных жидкостей определяют в первую очередь морфологические параметры измельчаемых материалов, рис. 1.17.

Иными словами, если не происходит никаких изменений в фазовом составе магнитных частиц, изменения их коэрцитивной силы должны быть обусловлены только изменениями в микроструктуре, которые проявляются в изменениях d и ε . Очевидно, что чем продолжительнее помол, тем мельче частицы, тем больше в них дефектов кристаллического строения, тем меньше локальная анизотропия и, соответственно, ниже коэрцитивная сила. В этой связи представляется уместным проанализировать связь полученных в зависимости от режимов измельчения значений H_{ci} с рассмотренными выше размерами областей когерентного рассеяния d и величин микродеформации решётки ε . Соответствующие зависимости, а также изменения H_{ci} в зависимости от величин, обратных средним размерам частиц D_{cp} , приведены на рис. 1.23.

На рис. 1.23(а) видно, что размер ОКР плохо коррелирует с величиной коэрцитивной силы, что подтверждает высказанное ранее предположение о том, что совпадение значений параметров t_D и t_H является случайным. В тоже время, как видно на рис. 1.23(б), корреляция H_{ci} с величиной микродеформации ε решётки магнитотвёрдой фазы $Nd_2Fe_{14}B$ представляется очевидной. Причём, по форме зависимость $H_{ci}(\varepsilon)$ практически аналогична зависимости размера ОКР от длительности измельчения, рис. 1.19(а). А именно, как и в случае $d(t_{изм})$, на зависимости $H_{ci}(\varepsilon)$ можно выделить три характерных интервала: (1) $\varepsilon < 0.12$ – влияние микродеформаций на величину H_{ci} не критическое, изменения H_{ci} невелики ($\Delta H_{ci}/\Delta \varepsilon \approx 1040$ кА/м), (2) $0.12 \leq \varepsilon \leq 0.20$ – микродеформации влияют критически, H_{ci} уменьша-



(а)



(б)

Рисунок 1.23 – Зависимости коэрцитивной силы H_{ci} исследованных порошков после помолов разной длительности в метиловом или этиловом спирте, в толуоле или во фреоне от размеров ОКР $\langle d \rangle$ (а) и величины микродеформации (б).

ется почти в 2 раза ($\Delta H_{ci}/\Delta \epsilon \approx 4225$ кА/м) и (3) $\epsilon > 0.2$ – влияние микродеформаций на величину H_{ci} становится несущественным ($\Delta H_{ci}/\Delta \epsilon \approx 430$ кА/м). Отсюда следует, что $H_{ci}(0)$ – коэрцитивная сила идеального недеформированного порошка, равна примерно 900 кА/м. Наблюдающаяся разница $H_{ci}(0)$ и коэрцитивной силы исходного БЗ порошка (в состоянии после быстрой закалки и оптимальной термообработки), равной 830.6 кА/м, обусловлена, согласно полученным экспериментальным данным и приведённым выше эмпирическим зависимостям $\epsilon(t)$ (рис. 1.19(б)), остаточными микронапряжениями ($\epsilon = 0.092 \pm 0.005$)¹³. Т.е. наличие даже небольших микронапряжений в решётке МТФ $Nd_2Fe_{14}B$, обусловленных её растяжением вдоль тетрагональной оси всего лишь на 0.025% (рис. 1.18(б)), привело к заметному (почти на 8 %) уменьшению H_{ci} МТМ.

Таким образом, в результате проведённых исследований установлено, что тип помольной жидкости оказывает существенное влияние на темп снижения H_{ci} БЗ порошков по мере увеличения длительности тонкого помола, при этом наименьшее снижение H_{ci} наблюдается после помолов в толуоле или во фреоне (менее 25 % после помола в течение 80 мин, тогда как в спиртах за то же время – более чем в 2 раза), а также то, что существует жёсткая связь величины H_{ci} с геометрическими параметрами порошков (средним размером частиц, в частности), а также, о чём до этого не было известно, со степенью их микродеформации. По совокупности полученных результатов можно заключить, что с точки зрения реакционной способности и качества получающихся порошков измельчение в толуоле или во фреоне представляется более предпочтительным, чем измельчение в спиртах.

1.4.2. Тонкий помол и окисление порошков сплавов Nd-Fe-B

1.4.2.1. Влияние длительности тонкого помола на окисление порошков Nd-Fe-B. Полученный после тонкого помола порошок обладает высокой дисперсностью, что, как уже говорилось, должно обеспечивать его монокристалличность, повышает степень магнитной текстуры и облегчает процесс спекания полученных из них пресс-компактов. С другой стороны, увеличение дисперсности порошков сплавов Nd-Fe-B существенно повышает их реакционную способность, увеличивая степень их окисления, что приводит

¹³ Забегая немного вперёд, заметим, что влияние микронапряжений на H_{ci} можно объяснить локальным уменьшением констант МКА МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ и, как следствие, облегчением процессов образования доменов обратной намагниченности в местах их локализации.

к уменьшению объёмной доли МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в результате образования различных оксидов неодима и появлению вторичных фаз. Как следствие, резко снижаются энергетические характеристики магнитов. Поэтому, для минимизации соответствующих потерь, на этом этапе получения СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B необходимо, во-первых, максимально сократить время предварительного дробления и измельчения сплавов, а, во-вторых, оптимизировать длительность тонкого помола [105]. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, первое может быть достигнуто путём внедрения водородной обработки как этапа, предваряющего этап измельчения сплавов Nd-Fe-B, что же касается длительности тонкого помола, то на этом вопросе остановимся подробнее.

Как показывают наши исследования, а также многочисленные исследования других авторов (например, [60]), сплавы для СПМ на основе системы Nd-Fe-B в исходном (литом) состоянии не имеют необходимой для реализации ВКС микроструктуры: зерна МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеют либо столбчатую форму (рис. 1.24(а)), либо форму сильно разветвлённых дендритов (рис. 1.24(б)), что зависит от состава сплавов и скорости затвердевания расплавов. При этом характеристические размеры дендритов в поперечном направлении составляют 20 – 60 мкм, а в направлении длинной оси могут быть сопоставимы с полушириной изложницы. Как следствие, зависимость свойств СПМ, полученных из сплавов на основе системы Nd-Fe-B, от времени измельчения должна по необходимости носить экстремальный характер. Это следует из того факта, что не обладают заметной коэрцитивной силой как сплав литом состоянии, так и материалы, полученные в результате спекания ультрадисперсных (переизмельчённых) порошков.

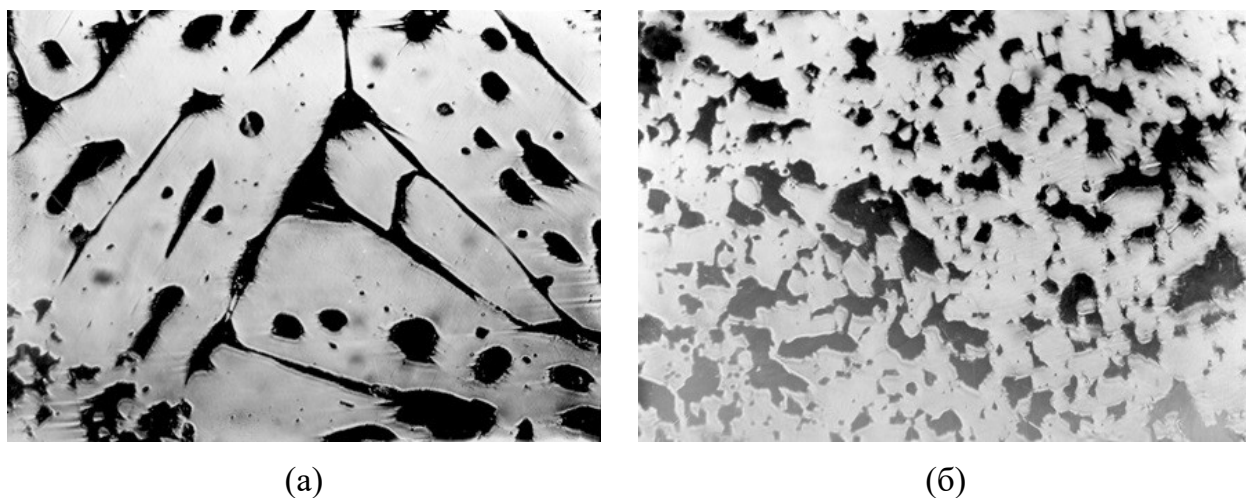


Рисунок 1.24 – Микроструктура сплавов $\text{Nd}_{15.9}\text{Fe}_{76.7}\text{B}_{7.4}$ (а) и $\text{Nd}_{17.0}\text{Fe}_{77.3}\text{B}_{5.7}$ (б).

Сравнив эффективность различных помольных жидкостей и учитывая важность проблемы окисления порошков, а также требования, предъявляемые к порошкам, о которых говорилось выше, нами исследовано влияние длительности тонкого помола на кинетику окисления порошков легированных и не легированных литых сплавов системы Nd-Fe-B. Как было показано в работе *J. Ormerod'a* [60], по мере увеличения длительности тонкого помола и возрастания дисперсности получающихся порошков, наблюдается резкое возрастание содержания кислорода в них, рис. 1.25, сопровождающееся катастрофическим снижением H_{ci} СПМ Nd-Fe-B. Причина этого заключается в том, что, во-первых, фаза с высоким содержанием Nd (ЗГФ) в спечённых магнитах Nd-Fe-B выполняет роль легкоплавкой изолирующей прослойки между зёрнами МТФ, и, в случае её недостатка, зёрна $Nd_2Fe_{14}B$ будут входить в непосредственное соприкосновение, что приведет к возрастанию эффективного размера зерна и облегчению процессов перемангничивания. Во-вторых, при окислении порошка возможно появление на поверхности зёрен $Nd_2Fe_{14}B$ ММФ, таких, как железо и его окислы, являющихся местами облегчённого зарождения и роста доменов обратной намагниченности.

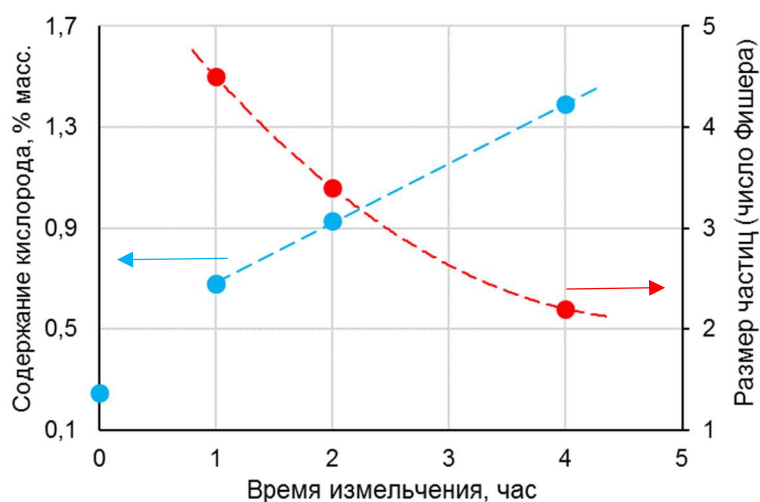
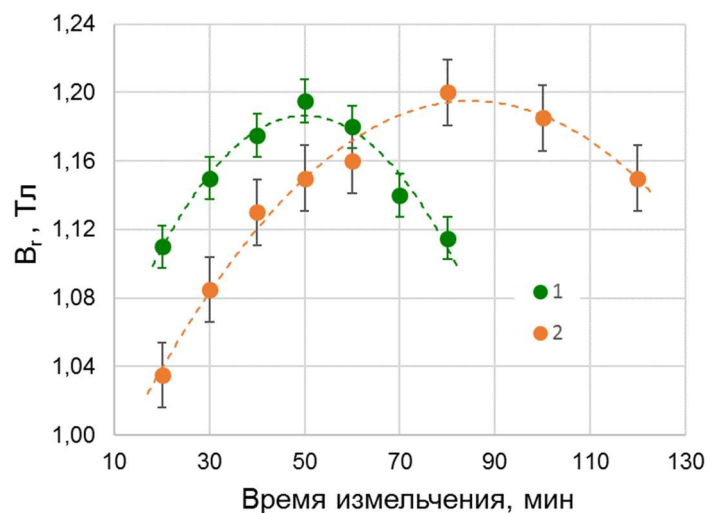


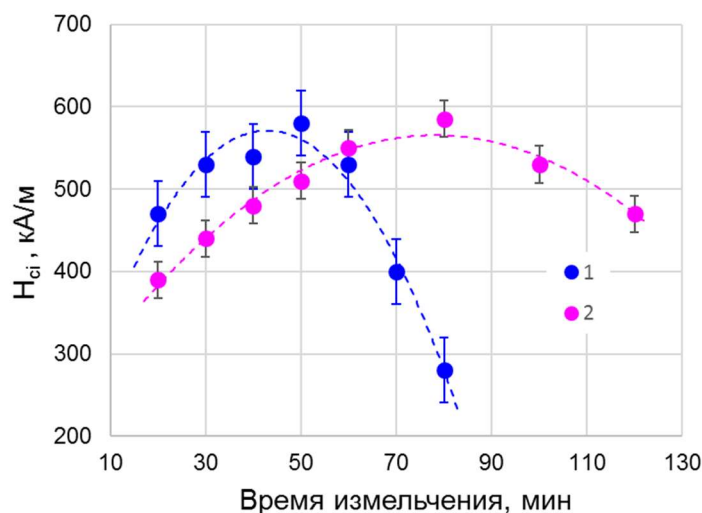
Рисунок 1.25 – Влияние длительности измельчения в шаровой вибрационной мельнице во фреоне на содержание кислорода и средний размер частиц сплава Nd-Fe-B [60].

На рис. 1.26 приведены результаты наших исследования влияния длительности тонкого помола в диапазоне 20 – 80 мин в толуоле на гистерезисные свойства СПМ из легированного ($Nd_{15.82}Fe_{74.85}B_{7.95}Ti_{1.38}$) и нелегированного ($Nd_{15.85}Fe_{76.18}B_{7.97}$) сплавов. Прессование порошков проводили изостатическим методом, напряжённость магнитного поля при прессовании составляла 800 кА/м. Порошки перед прессованием сушили в струе воздуха в течение 60 мин.

Из приведенных на рис. 1.26 зависимостей видно, что максимум свойств магнитов из нелегированного сплава $Nd_{15.85}Fe_{76.18}B_{7.97}$ достигается после измельчения в течение



(а)



(б)

Рисунок 1.26 – Влияние длительности измельчения в шаровой вибрационной мельнице в толуоле на остаточную индукцию (а) и коэрцитивную силу (б) спечённых магнитов из сплава $Nd_{15.85}Fe_{76.18}B_{7.97}$ (кривая 1) и $Nd_{15.82}Fe_{74.84}B_{7.95}Ti_{1.38}$ (кривая 2).

50 мин, при этом зависимость свойств от времени измельчения, как и предполагалось, носит сильно выраженный экстремальный характер, а максимумы B_r и H_{ci} достигаются одновременно. Однако прямоугольность кривых размагничивания СПМ даже после измельчения сплава в течение указанного, на первый взгляд, «*оптимального*» времени (50 мин) невысока. Это означает, что для сплава $Nd_{15.85}Fe_{76.18}B_{7.97}$ при принятых режимах измельчения и последующей обработки максимально возможный уровень гистерезисных свойств не был достигнут (величина $(BH)_{max}$ существенно меньше максимально возможного значения, равного $\mu_0 M_r^2/4$). Порошок имеет широкое распределение частиц

по размерам и уже достаточно сильно окислился. Как следствие, в магнитах присутствуют крупные, плохо текстурованные поликристаллические зёрна МТФ, имеющие низкую H_{ci} , а также большое количество окислов и свободного железа, которые также способствуют снижению H_{ci} . И именно поэтому кривые размагничивания магнитов даже после помола, дающего максимальные свойства, имеют сильный наклон.

Из вышесказанного следует, что для повышения уровня гистерезисных свойств спеченных магнитов необходимо либо изменить технологическую схему получения магнитов таким образом, чтобы контакт дисперсного порошка с воздухом был максимально сокращён, а ещё лучше – исключён полностью¹⁴ (что, однако, трудно реализуемо в рамках используемой технологической схемы), либо повысить стойкость материала к окислению, например, посредством легирования, что и было изучено нами в процессе исследований температурных зависимостей H_{ci} СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B, легированных Ti и Al [106].

Высокая прямоугольность кривых размагничивания и достигнутый уровень свойств магнитов из легированного Ti сплава $Nd_{15.85}Fe_{76.18}B_{7.97}$ свидетельствуют о незначительном влиянии указанных выше негативных факторов и близки к своему максимально достижимому уровню. При этом, как видно на рис. 1.26 (кривые 2), легирование сплава Ti существенно изменяет вид зависимостей гистерезисных свойств СПМ от времени измельчения: при сохранении экстремального характера, зависимости как B_r , так и H_{ci} как бы растягиваются по времени измельчения, достигая максимальных значений только после тонкого помола длительностью 80 мин (после помола такой длительности нелегированного сплава $Nd_{15.85}Fe_{76.18}B_{7.97}$ падение свойств соответствующих СПМ можно назвать катастрофическим (см. кривые 1 на рис. 1.26)). Последующее их уменьшение также происходит более плавно, обнаруживая довольно высокие значения B_r и H_{ci} даже после помола длительностью 120 мин. Необходимо отметить также, что значения H_{ci} магнитов, содержащих титан, после спекания и термообработки по оптимальным режимам примерно на 160 кА/м выше, чем H_{ci} магнитов из нелегированного сплава $Nd_{15.85}Fe_{76.18}B_{7.97}$. При этом относительное увеличение H_{ci} существенно превышает увеличение поля анизотропии соединения $Nd_2Fe_{14}B$ в результате легирования его титаном. Так, при замещении в сплаве 1 мас. % железа титаном H_{ci}

¹⁴ Это возможно, например, при замене, «мокрого» помола в шаровой мельнице на струйный помол. Но в этом случае возникает проблема защиты порошка от окисления на этапах компактирования и хранения пресс-заготовок магнитов до момента их вакуумирования в печи для спекания.

магнитов увеличивается на 20 %, а, согласно [107], в сплаве $\text{Nd}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{Co}_2\text{B}$, т.е. при замещении 5 мас. % неодима титаном, поле анизотропии увеличивается с 5.60 МА/м до 6.16 кА/м, т.е. всего на 10 %. Поэтому наиболее вероятная причина подобного влияния Ti на свойства СПМ из сплавов Nd-Fe-B может заключаться в повышении их коррозионной стойкости. Что и подтвердили наши исследования кинетики окисления на воздухе по изменению веса дисперсных порошков сплавов $\text{Nd}_{31.0}\text{Fe}_{67.75}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{0.2}$, $\text{Nd}_{32.0}\text{Fe}_{66.75}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{0.2}$ и $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.95}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{1.0}$, а также исследования других авторов [108,109].

1.4.2.2. Влияние легирования на устойчивости порошков сплавов Nd-Fe-B к окислению. Очевидно, что наиболее активное окисление сплавов Nd-Fe-B происходит при контакте их дисперсных порошков и соответствующих пресс-заготовок магнитов с воздухом. При этом, чем продолжительнее этот контакт, тем больше содержание кислорода и сопровождающее его снижение магнитных гистерезисных характеристик СПМ. В качестве иллюстрации, на рис. 1.27 приведены полученные нами зависимости изменения веса порошков сплавов $\text{Nd}_{31.0}\text{Fe}_{67.75}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{0.2}$, $\text{Nd}_{32.0}\text{Fe}_{66.75}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{0.2}$ и $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.95}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{1.0}$ после тонкого помола в зависимости от времени их экспозиции на воздухе, а на рис. 1.28 – изменения магнитных гистерезисных характеристик СПМ из сплава $\text{Nd}_{34.5}\text{Fe}_{64.3}\text{B}_{1.2}$ в зависимости от длительности пребывания пресс-заготовок магнитов на воздухе и в толуоле до момента их спекания.

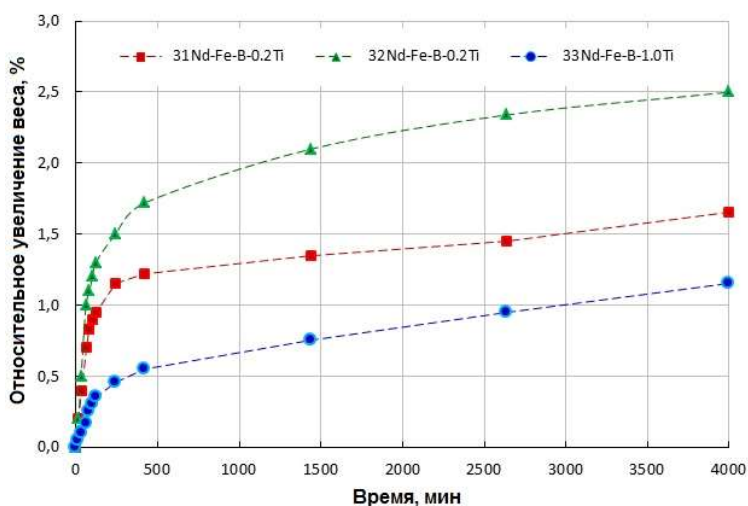


Рисунок 1.27 – Изменение веса порошков сплавов $\text{Nd}_{31.0}\text{Fe}_{67.75}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{0.2}$ (■), $\text{Nd}_{32.0}\text{Fe}_{66.75}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{0.2}$ (▲) и $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.95}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{1.0}$ (●) в зависимости от времени их «вылёживания» (экспозиции) на воздухе.

Как видно на рис. 1.27, с повышением содержания Nd в сплаве скорость взаимодействия порошка с кислородом воздуха, а также интенсивность адсорбции порошками других газов возрастает, однако легирование сплавов Ti может существенно замедлить эти процессы. Отсюда можно заключить, что, во-первых, окисляется в первую очередь обогащённая Nd ЗГФ (её объёмная доля в сплаве с большим содержанием неодима выше), во-вторых, Ti содержится преимущественно в обогащённой Nd ЗГФ, повышая её корро-

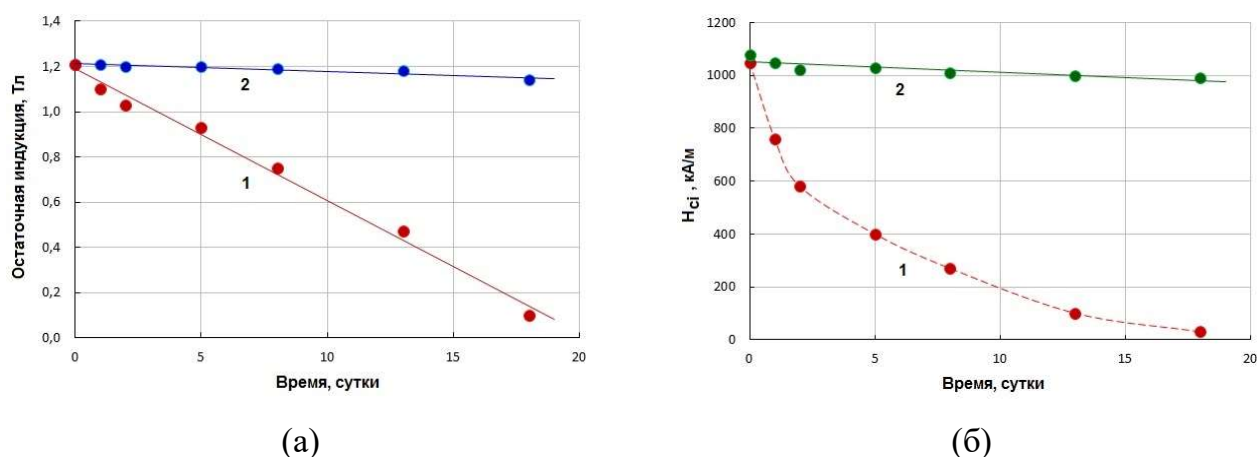


Рисунок 1.28 – Изменение B_r (а) и H_{ci} (б) СПМ из сплава $\text{Nd}_{34.5}\text{Fe}_{64.3}\text{B}_{1.2}$ в зависимости от времени экспозиции пресс-заготовок магнитов на воздухе (1) и в толуоле (2).

зионную стойкость, наконец, в-третьих, посредством подходящего легирования можно существенно повысить коррозионную стойкость магнитов из сплавов Nd-Fe-B.

Анализируя зависимости, приведённые на рис. 1.28, можно отметить, что длительное хранение пресс-заготовок магнитов (даже после «мокрого» прессования) на воздухе также не допустимо, как и экспозиция на воздухе порошков после тонкого помола, и что помольные жидкости, например, толуол в нашем случае, также не могут полностью защитить пресс-заготовки от окисления, хотя, как это видно на рис. 1.28, довольно существенно замедляют этот процесс.

1.5. Компактирование порошков сплавов Nd-Fe-B

1.5.1. Схемы компактирования и текстурирования порошковых магнитов

На этапе компактирования порошков происходит формирование магнитов и создание в пресс-заготовках магнитов магнитной текстуры того или иного типа (*аксиальная* – для призм, дисков и колец, *диаметральная* – для дисков, сегментов, секторов и колец, *радиальная* – для колец, сегментов и секторов). Компактирование может осуществляться разными методами, но наиболее широкое применение нашли три схемы прессования [110-112], рис. 1.29: (а) прямое поперечное прессование в металлической матрице – направление прессования перпендикулярно направлению внешнего магнитного текстурующего поля; (б) изостатическое прессование, например, в резиновой втулке, после предварительного ориентирования порошка в импульсном в магнитном поле; (в)

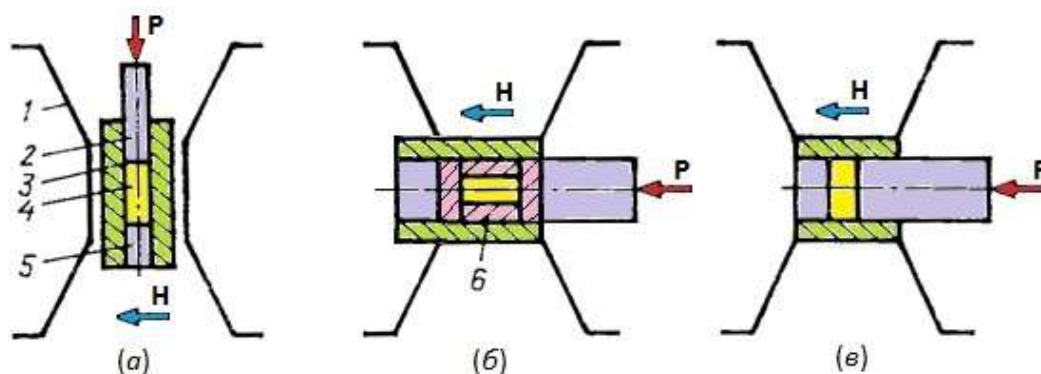


Рисунок 1.29 – Схемы компактирования и текстурирования порошковых магнитов: *а* – усилие прессования P перпендикулярно магнитному полю H ; *б* – прессование в эластичной втулке; *в* – усилие P параллельно полю H . На схеме: 1 – полюса электромагнита; 2 – подвижной пуансон; 3 – металлическая матрица; 4 – пресс-заготовка; 5 – неподвижный пуансон; 6 – эластичная втулка.

прямое продольное (аксиальное) прессование в металлической матрице – направление прессования совпадает с направлением ориентирующего магнитного поля.

1.5.2. Гистерезисные характеристики магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B

На рис. 1.30 приведены зависимости B_r и H_{ci} от параметра ориентировки γ порошков сплава $Nd_{13.7}Dy_{0.2}Fe_{79.7}Mo_{0.4}B_6$ [111], а на рис. 1.31 [113] – зависимость B_r от напряжённости текстурующего магнитного поля при продольной и поперечной схемах прессования.

Как видно на рис. 1.30, B_r и H_{ci} сильно зависят от степени магнитной текстуры в магнитах, изменяясь в противофазе (B_r линейно возрастает, а H_{ci} немонотонно снижается по мере приближения параметра ориентировки γ к 100 %). В свою очередь, значения параметра γ , наряду с морфологическими, реологическими и механическими свойствами порошков, зависят от напряжённости внешнего текстурующего магнитного поля, эффект которого зависит от схемы прессования. В частности, как видно на рис. 1.31, в слабых текстурующих полях с напряжённостью менее 0.8 Тл разница в достигаемых значениях B_r при продольной и поперечной схемах прессования превышает 30 %. Это оказывает решающее влияние на величину максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ соответствующих СПМ, теоретический предел которого является квадратичной функцией B_r . Следовательно, знание закономерностей изменения гистерезисных свойств

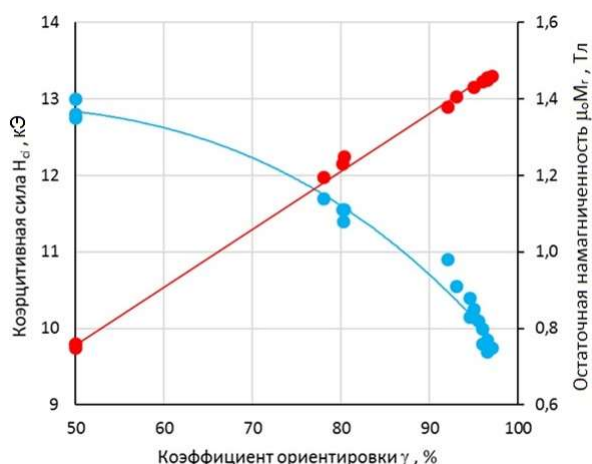


Рисунок 1.30 – Зависимость B_r и H_{ci} от коэффициента ориентировки γ порошков сплава $Nd_{13.7}Dy_{0.2}Fe_{79.7}Mo_{0.4}B_6$ [111]. Для сравнения приведены соответствующие значения для изотропных магнитов ($\gamma = 50\%$).

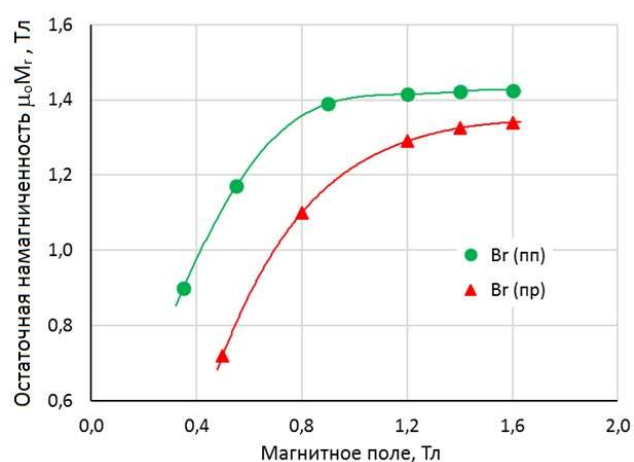


Рисунок 1.31 – Влияние схемы прессования (пп – поперечное прессование, пр – продольное прессование) и напряжённости текстурующего поля на величину остаточной намагниченности ($\equiv B_r$) высокоэнергетических магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B [113].

СПМ в зависимости от параметров процесса получения текстурированных пресс-заготовок (например, напряжённости внешнего текстурующего магнитного поля, схемы и величины давления при прессовании) позволяет повысить эффективность, а также улучшить экономические показатели их производства. Например, как это видно на рис. 1.31, совсем не обязательно при поперечной схеме прессования конструировать намагничивающую систему с максимально возможной напряжённостью магнитного поля. Затраты на её эксплуатацию окажутся несоизмеримо больше достигаемого эффекта.

1.5.3. Исследование параметров и режимом прессования на магнитные гистерезисные свойства спечённых магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B

По своему поведению в процессе прессования механически измельченные порошки сплавов на основе системы Nd-Fe-B похожи на порошки сплава $SmCo_5$ [114], однако между ними имеется одно существенное отличие. А именно, в связи с тем, что поле анизотропии соединения $Nd_2Fe_{14}B$ значительно ниже, чем у $SmCo_5$, влияние одинаково плохой текстуры на свойства спечённых магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B проявляется гораздо сильнее.

Действительно, при одинаковой остроте текстуры и намагниченности насыщения, $(BH)_{max}$ магнитов оказывается тем ниже, чем ниже поле анизотропии материала, так как относительное снижение намагниченности в рабочей точке окажется выше за счет более

сильного отклонения векторов намагниченности от осей легкого намагничивания сильно разориентированных зёрен под воздействием собственного размагничивающего поля и внешних магнитных полей. Поэтому, для достижения одинаковых результатов, с точки зрения энергетических характеристик магнитов, при прочих равных условиях, в процессе прессования порошков сплавов на основе системы Nd-Fe-B необходимо применять более эффективные технологические приемы, чем при прессовании магнитов из порошков сплавов SmCo_5 .

1.5.3.1. Влияние напряжённости текстурующего магнитного поля на гистерезисные свойства СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B. Зависимости остаточной индукции B_r и коэрцитивной силы по намагниченности H_{ci} от напряжённости текстурующего магнитного поля $H_{\text{нам}}$, прикладываемого в процессе мокрого прессования заготовок постоянных магнитов при поперечной схеме прессования, получали для СПМ из сплавов (мас. %) 35.0MM-58.8Fe-5.0Co-1.2B (низкокоэрцитивный, $H_{ci} < 0.5$ МА/м (6.25 кЭ)) и 29.8Nd-3.0Tb-62.2Fe-4.0Co-1.0B (высококоэрцитивный, $H_{ci} > 1.6$ МА/м (20 кЭ)). Гистерезисные свойства магнитов измеряли вдоль направления приложения ориентирующего поля (поперек направления прессования – вдоль текстуры) и поперек направления приложения ориентирующего поля (вдоль направления прессования – поперёк текстуры).

Сплавы указанных составов выбирали с целью экспериментального выявления следующих особенностей. Для сплавов с полем анизотропии порядка 7 Тл (нелегированный сплав Nd-Fe-B) и более (исследованный нами сплав 29.8Nd-3.0Tb-62.2Fe-4.0Co-1.0B) на образцах с плохой текстурой (полученных прессованием порошка в слабых текстурующих полях) измерения гистерезисных свойств в полях до 2 МА/м (даже после предварительного намагничивания магнитов в импульсном магнитном поле напряжённостью более 5 МА/м) могут приводить к не совсем корректным результатам, т.к. невозможно намагнитить до насыщения зёрна МТФ, оси легкого намагничивания которых лежат под большими углами к направлению приложения внешнего магнитного поля. Если же выбрать сплав с низким полем анизотропии, сравнимым с полями, в которых происходит измерение гистерезисных свойств (в нашем случае был выбран сплав 35.0MM-58.8Fe-5.0Co-1,2B), то это позволит выявить и количественно оценить указанную погрешность.

Из результатов, приведённых на рис. 1.32 и рис. 1.33, видно, что при повышении

напряжённости текстурующего магнитного поля ($H_{\text{нам}}$) при прочих равных условиях (длительность и температура спекания, режим охлаждения) остаточная индукция обоих сплавов, измеренная вдоль ($B_{r,\text{пр}}$) и поперёк ($B_{r,\text{пп}}$) текстуры, изменяются в противофазе: $B_{r,\text{пр}}$ – возрастает, а $B_{r,\text{пп}}$ – убывает по мере увеличения $H_{\text{нам}}$, при этом зависимости имеют монотонный характер и выходят на насыщение в полях $\mu_0 H_{\text{нам}} > 1.0$ Тл.

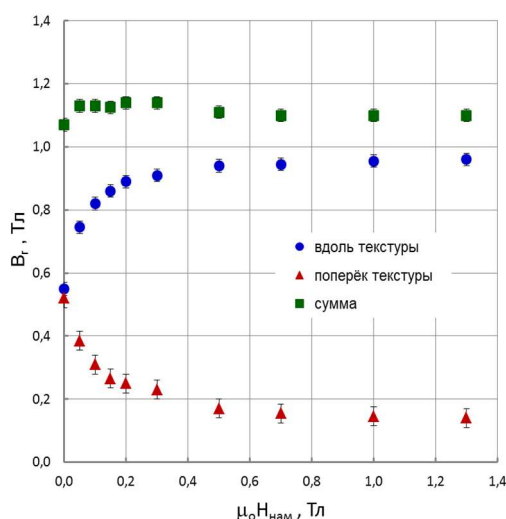


Рисунок 1.32 – Измеренные вдоль и поперёк оси легкого намагничивания магнитов из сплава (мас. %) 35.0MM-58.8Fe-5.0Co-1.2В зависимости B_r от напряжённости текстурующего поля, а также суммы соответствующих величин.

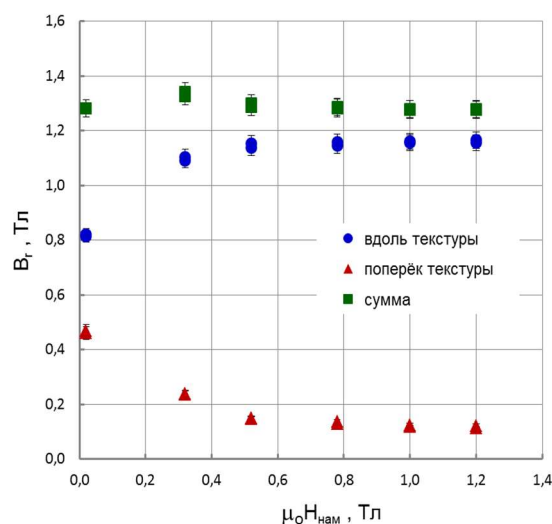


Рисунок 1.33 – Измеренные вдоль и поперёк оси легкого намагничивания магнитов из сплава (мас. %) 29.8Nd-3.0Tb-62.2Fe-4.0Co-1.0В зависимости B_r от напряжённости текстурующего поля, а также суммы соответствующих величин.

Зависимости $H_{ci}(H_{\text{нам}})$ (рис. 1.34 и рис. 1.35) СПМ, измеренные вдоль ($H_{ci,\text{пр}}$) и поперёк ($H_{ci,\text{пп}}$) направления приложения ориентирующего магнитного поля, также имеют монотонный характер, однако при этом в обоих случаях H_{ci} уменьшается. Полученные результаты, если значения $B_{r,\text{пр}}$ ($B_r = B_{r,\text{пр}} - B_{r,\text{пп}}$) и $H_{ci,\text{пр}}$ ($H_{ci} = \frac{1}{2} (H_{ci,\text{пр}} + H_{ci,\text{пп}})$) отложить в зависимости от параметра ориентировки γ ($\gamma = 2 \cdot 100\% \cdot B_{r,\text{пр}}(H_{\text{нам}}) / [B_{r,\text{пр}}(H_{\text{нам,max}}) + B_{r,\text{пп}}(H_{\text{нам,max}})]$ для $\gamma \geq 50\%$ (вдоль текстуры) и $\gamma = 2 \cdot 100\% \cdot B_{r,\text{пп}}(H_{\text{нам}}) / [B_{r,\text{пр}}(H_{\text{нам,max}}) + B_{r,\text{пп}}(H_{\text{нам,max}})] \leq 50\%$ (поперёк текстуры)), порошков сплавов 35.0MM-58.8Fe-5.0Co-1.2В (рис. 1.36) и 29.8Nd-3.0Tb-62.2Fe-4.0Co-1.0В (рис. 1.37), при $\gamma > 50\%$ хорошо согласуются с аналогичными зависимостями, приведёнными в работах [111,115], рис. 1.30.

В конечном итоге, в результате выполненных исследований было установлено, что в процессе «мокрого» поперечного прессования порошков для формирования достаточно острой текстуры в пресс-компактах из порошков и низко- и высококоэрцитивных сплавов

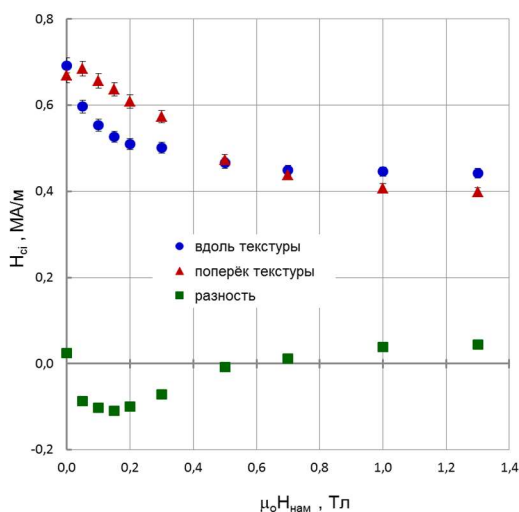


Рисунок 1.34 – Измеренные вдоль и поперёк оси легкого намагничивания магнитов из сплава (мас. %) 35.0MM-58.8Fe-5.0Co-1.2В зависимости H_{ci} от напряжённости текстурующего поля, а также разности соответствующих величин.

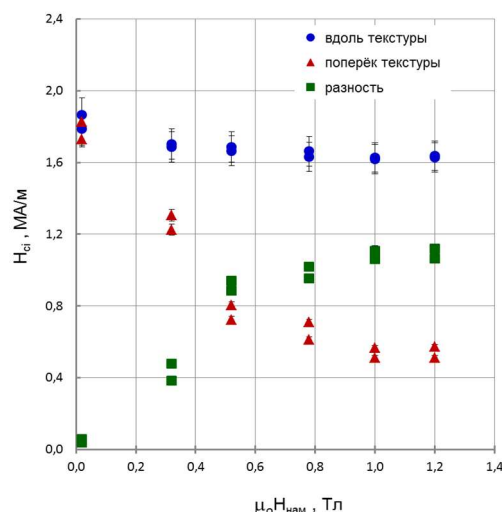


Рисунок 1.35 – Измеренные вдоль и поперёк оси легкого намагничивания магнитов из сплава (мас. %) 29.8Nd-3.0Tb-62.2Fe-4.0Co-1,0В зависимости H_{ci} от напряжённости текстурующего поля, а также разности соответствующих величин.

необходимо прикладывать магнитное поле напряженностью не менее 650 кА/м. При этом различия остаточной индукции магнитов, компактированных в полях напряженностью 0.65 и 1.04 МА/м, составляет чуть больше 1.5%. Однако даже в максимальном из приложенных магнитных полей $H_{nam,max}$ ($= 1.04$ МА/м) B_r СПМ из сплавов обеих исследо-

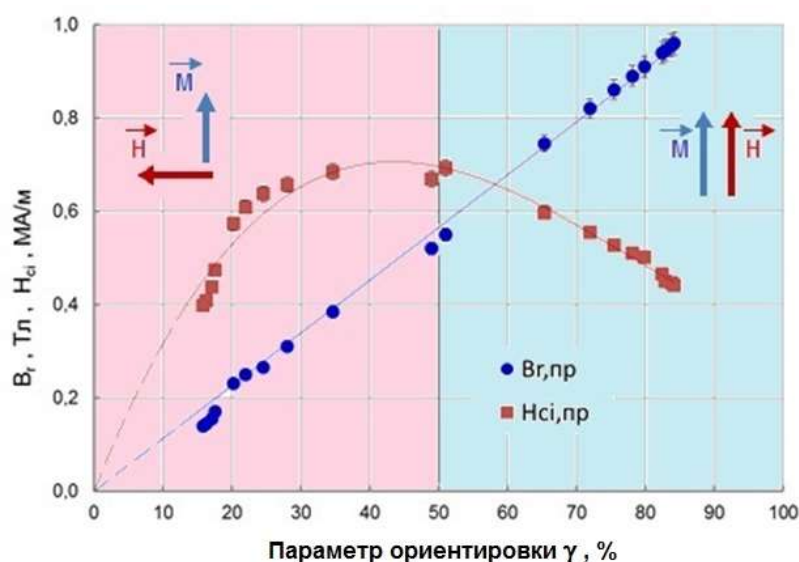


Рисунок 1.36 – Зависимости остаточной индукции B_r и коэрцитивной силы по намагниченности H_{ci} от параметра ориентировки γ порошков сплава (мас. %) 35.0MM-58.8Fe-5.0Co-1.2В.

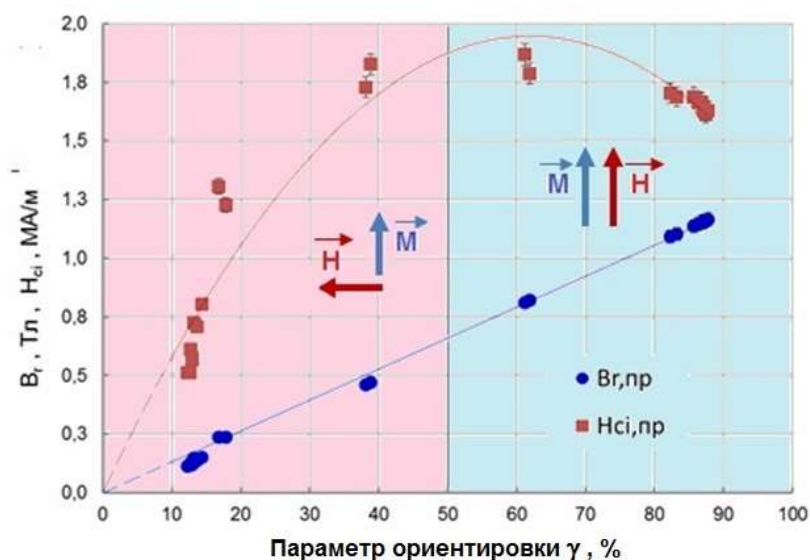


Рисунок 1.37 – Зависимости остаточной индукции B_r и коэрцитивной силы по намагниченности H_{ci} от параметра ориентировки γ порошков сплава (мас. %) 29.8Nd-3.0Tb-62.2Fe-4.0Co-1.0B.

ванных систем, рассчитанная в предположении, что B_r не текстурированного магнита равна $1/2$ от намагниченности насыщения материала, составляет менее 90%. Можно предположить, что эти потери B_r вызваны, по-видимому, не только несовершенством наведенной текстуры, но также и качеством тонкого помола (присутствием в порошке поликристаллических и нанодисперсных частиц). На рис. 1.32 – рис. 1.37 также хорошо видна разница результатов экспериментов по изучению влияния напряжённости текстурующего поля $H_{нам}$ на гистерезисные свойства СПМ из низко- и высококоэрцитивных сплавов.

Во-первых, величины остаточной индукции B_r у магнитов из низко- и высококоэрцитивных сплавов, измеренные вдоль и поперёк текстуры в нулевом (рис. 1.32) или почти нулевом ($\mu_0 H_{нам} < 0.01$ Тл, рис. 1.33) ориентирующем поле, существенно разнятся. Если у магнитов из низкокоэрцитивного сплава 35.0MM-58.8Fe-5.0Co-1.2B (рис. 1.32) разность величин $B_{r,пр}$ и $B_{r,пп}$ не превышает 0.02 Тл, то у магнитов из сплава 29.8Nd-3.0Tb-62.2Fe-4.0Co-1.0B (рис. 1.33) она составляет 0.36 Тл. Т.е. в процессе «мокрого» прессования дисперсные монокристаллические, сильно магнитно-анизотропные порошки даже в отсутствие ориентирующего магнитного поля обладают способностью к текстурированию, как вследствие ориентирующего влияния на своих ближайших соседей посредством размагничивающих полей, так и, возможно, из-за

анизотропии формы монокристаллических частиц после помола (вследствие анизотропии механических свойств магнитотвёрдой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [116]). Последнее косвенно подтверждается результатами фрактографических исследований спечённых магнитов из сплава $\text{Nd}_{28.25}\text{Dy}_{2.75}\text{Fe}_{67.67}\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{B}_{0.98}$, выполненных вдоль и поперёк направления приложения текстурующего поля $\mu_0 H_{\text{нам}} = 2$ Тл (рис. 1.38) в работе *X.G. Cui et al.* [115].

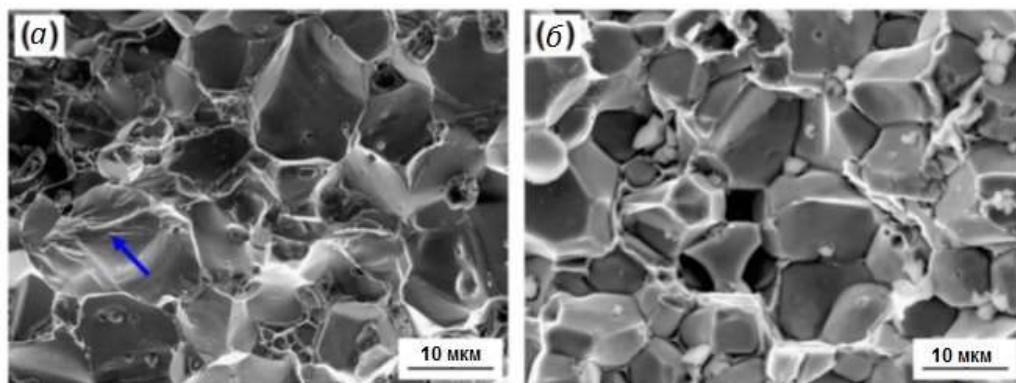


Рисунок 1.38 – Микрофрактограммы спечённых магнитов из сплава $\text{Nd}_{28.25}\text{Dy}_{2.75}\text{Fe}_{67.67}\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{B}_{0.98}$, полученные в направлениях перпендикулярно (а) и параллельно (б) направлению приложения текстурующего поля $\mu_0 H_{\text{нам}} = 2$ Тл [115].

Во-вторых, на зависимостях $H_{\text{ci}}(\mu_0 H_{\text{нам}})$ низкокоэрцитивного сплава 35.0MM-58.8Fe-5.0Co-1.2B (рис. 1.34), в отличие от аналогичных зависимостей для высококоэрцитивного сплава 29.8Nd-3.0Tb-62.2Fe-4.0Co-1,0B (рис. 1.35), имеется особенность в области малых намагничивающих полей ($H_{\text{нам}} < 400$ кА/м), которая становится явной, если взять соответствующую разность H_{ci} , измеренных вдоль и поперёк текстуры: $\Delta H_{\text{ci}}(H_{\text{нам}}) = H_{\text{ci,пр}} - H_{\text{ci,пп}}$. Величина $\Delta H_{\text{ci}}(H_{\text{нам}})$ низкокоэрцитивного сплава изменяется по кривой с минимумом, отражающим фундаментальное свойство повышения H_{ci} при измерениях поперёк текстуры, тогда как у высококоэрцитивного сплава в силу вышесказанного, такая особенность отсутствует, – ΔH_{ci} монотонно возрастает по мере увеличения $H_{\text{нам}}$.

Подводя итогу проведённым исследованиям влияния напряжённости внешнего текстурующего магнитного поля на гистерезисные свойства СПМ, вслед за *K. Makita and S. Takaki* [117], всю последовательность процессов текстурирования магнитного порошка по мере его увеличения можно условно разделить на три интервала, рис. 1.39, где: I – интервал полей, в которых происходит намагничивание частиц путём смещения границ

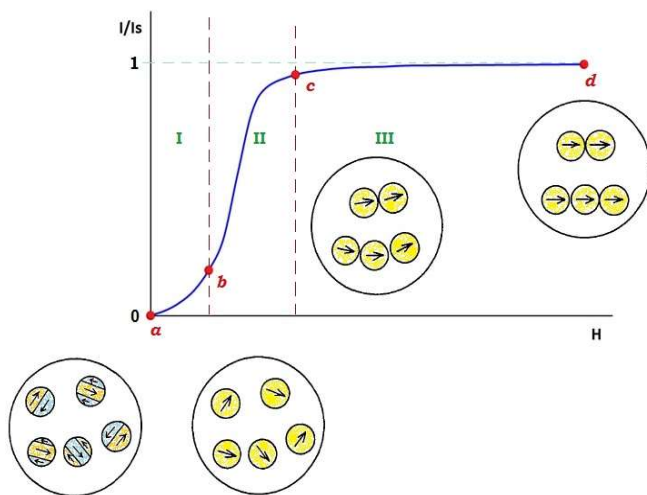


Рисунок 1.39 – Схематическое представление последовательности процессов текстурирования порошка во внешнем магнитном поле [117].

доменов и исчезает доменная структура, – точки *a* и *b*, соответственно, размагниченное состояние порошка и перехода частиц порошка в однодоменное состояние; II – интервал полей, в котором происходит поворот и смещение частиц порошка, точка *c* – начало образования цепочек из частиц порошка; III – интервал полей, в котором происходит ориентирование частиц и цепочек частиц в направлении приложения поля, точка *d* – поле, в котором достигается идеальная магнитокристаллическая

текстура, магнитные моменты всех частиц и оси всех цепочек частиц ориентированы параллельно направлению приложения магнитного поля.

1.5.3.2. Влияние давления прессования на гистерезисные свойства спечённых магнитов. Исследование влияния давления прессования на относительную плотность пресс-заготовок и гистерезисные свойства соответствующих СПМ проводили на порошках сплава номинального состава (мас. %) 34.5Nd-63.2Fe-1.3B-1.0Ti. Для исключения искажения результатов экспериментов из-за ухудшения текстуры при увеличении давления прессования вследствие взаимного перемещения частиц порошка и их взаимодействия друг с другом и со стенками пресс-формы, т.е. выявить истинное влияние плотности прессовок на магнитные свойства СПМ, была выбрана *изостатическая* схема прессования, при которой взаимного перемещения частиц не происходит.

На рис. 1.40 приведена зависимость относительной плотности пресс-заготовок, полученных нами из порошков сплава 34.5Nd-63.2Fe-1.3B-1.0Ti, от давления прес-

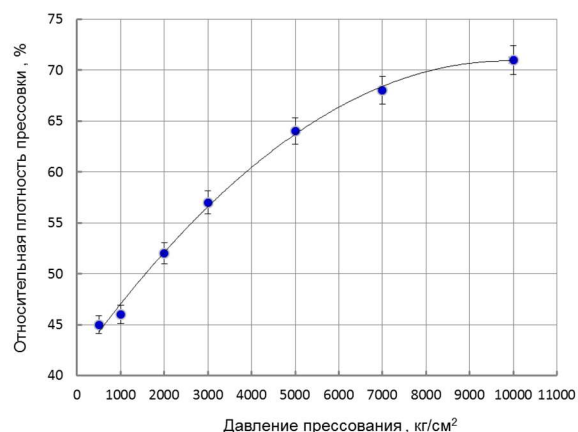


Рисунок 1.40 – Зависимость относительной плотности пресс-заготовок магнитов из сплава 34.5Nd-63.2Fe-1.3B-1.0Ti от давления прессования.

сования. Эта зависимость хорошо описывается квадратичной функцией ($R^2 = 0,9969$): $\eta = 41.344 + 0.006 \cdot p - 3 \cdot 10^{-7} \cdot p^2$, где p – давление прессования (кг/см^2), а η – относительная плотность прессовки (%), откуда следует, что расчётная насыпная плотность порошка (ρ_n) составляет не менее 40% от истинной плотности материала (т.е. получающиеся порошки относятся к категории *весьма тяжёлых, трудно текучих* ($\rho_n > 2000 \text{ кг/м}^3$)).

В таблице 1.9 приведены свойства СПМ, полученных из пресс-заготовок сплава 34.5Nd-63.2Fe-1.3B-1.0Ti разной плотности. Как видно, при увеличении давления в 20 раз (с 500 до 10 000 кг/см^2), относительная плотность пресс-заготовок увеличивается с 45 до 71 %, то есть менее чем в два раза¹⁵. При этом после спекания по оптимальному режиму (1120 °С, 60 мин) оказалось, что B_r и H_{ci} магнитов в пределах погрешности измерений практически не зависят от исходной плотности пресс-заготовок.

Таблица 1.9 – Относительная плотность пресс-заготовок магнитов, полученных при различных давлениях прессования, и свойства соответствующих спечённых магнитов из сплава (мас. %) 34.5Nd-63.2Fe-1.3B-1.0Ti.

Давление прессования кг/см^2	Относительная плотность прессовки, %	B_r , Тл	H_{ci} , кА/м
500	45	12.0	960
1 000	46	12.0	960
2 000	52	11.9	1 000
3 000	57	12.1	940
5 000	64	11.8	980
7 000	68	12.0	920
10 000	71	12.0	940

Полученный результат можно объяснить тем, что т.к. спекание порошков сплавов

¹⁵ В работе А.С. Кононенко с колл. [105] было показано, что в случае не изостатического прессования (давление при поперечном прессовании изменяли от 4 до 16 МПа) и плотность пресс-заготовки магнита и его усадка в процессе спекания имеют анизотропный характер (коэффициент усадки вдоль и поперёк направления приложения ориентирующего магнитного поля при давлении прессования 4 МПа равен соответственно 1.25 – 1.30 и 1.15 – 1.20), однако вырождается «при значительном увеличении давления прессования». В этой связи авторы предполагают, что «при рекристаллизации зёрен, происходящей в процессе спекания, усадка должна в основном происходить в направлении [100], так как в перпендикулярном направлении [110] – преимущественном направлении роста, происходит перенос материала».

Nd-Fe-B происходит по жидкофазному механизму, уплотнение пресс-заготовок магнитов практически до 100%-ной плотности происходит достаточно быстро и не зависит от исходной плотности прессовок. В частности, согласно [118] объемная доля пор на заключительном этапе спекания заготовок с различной исходной плотностью при жидкофазном спекании остается постоянной. А именно, при спекании магнитов до плотности, близкой к 100%, различия в объемной доле пор в магнитах, полученных из прессовок различной плотности, будут составлять менее 1%, т.е. находятся в пределах погрешности методик измерения магнитных свойств и плотности, применяемых в данной работе. Однако при спекании в критических условиях – при *недостатке* жидкой фазы (низкое содержание РЗМ в сплаве и/или низкая температура спекания) плотность пресс-заготовок начинает играть важную роль и для достижения сопоставимых результатов необходимо либо увеличивать длительность процесса спекания (как это сделали *X.G. Cui et al.* [115], спекая пресс-заготовки магнитов из сплава $\text{Nd}_{28.25}\text{Dy}_{2.75}\text{Fe}_{67.67}\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{B}_{0.98}$ при 1067 °С в течение 4 час), либо повышать температуру спекания. При содержаниях РЗМ в сплавах менее 31 мас. % и легировании тугоплавкими металлами возможно придётся делать и то и другое.

1.6. Спекание пресс-заготовок магнитов Nd-Fe-B

Как показано в пп. 1.5.3.2, полученные путём изостатического прессования в магнитном поле текстурованные пресс-заготовки магнитов из сплавов Nd-Fe-B обладают низкой относительной плотностью, всего лишь 0.65 – 0.70 от плотности литого сплава. Окончательное уплотнение заготовок для получения магнитов, пригодных для практического использования¹⁶, осуществляют или механическими методами (холодное или горячее прессование, изостатическое обжатие, компактирование взрывом), или спеканием. Причем наиболее распространенным и экономически эффективным методом уплотнения является спекание (жидкофазное или твёрдофазное). Спекание – основная технологическая операция, определяющая уровень энергетических характеристик спеченных постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B. Хотя термообработка, проводимая после спекания, позволяет повысить H_{ci} , однако, в отличие

¹⁶ Необходимость исключения открытой пористости, которая может привести к окислению и последующей быстрой деградации свойств магнитов Nd-Fe-B в процессе их использования, требует, чтобы их плотность была не менее 95 % от теоретической [60].

от магнитов SmCo_5 , в которых термообработка позволяет увеличить H_{ci} более, чем на порядок (А.Г. Савченко с колл. [119]), в магнитах Nd-Fe-B ее влияние не столь велико.

При спекании пресс-заготовок происходит формирование оптимальной микроструктуры магнитов Nd-Fe-B. При этом помимо увеличения плотности, МТФ освобождается от дефектов, привнесенных в материал в процессе его измельчения и прессования, что приводит, в конечном итоге, при правильно подобранных режимах спекания, к требуемому уровню магнитных свойств. Оптимизация режимов спекания (температура, длительность) позволяет достигать практически 100%-ной плотности магнитов, при этом в них не происходит заметного роста зёрен, нежелательного для перемангничивающихся по механизму зарождения доменов обратной намагниченности МТМ¹⁷.

Обычно спекание пресс-заготовок магнитов из сплавов Nd-Fe-B происходит с участием жидкой фазы (жидкофазное спекание – способ уплотнения порошковых прессовок, содержащих не менее двух фаз, при температуре выше линии солидуса одной из них)¹⁸: вследствие нестехиометричности сплавов Nd-Fe-B для постоянных магнитов в них, по причинам, отмечавшимся в п. 2.1, содержится избыточное количество РЗМ по сравнению с составом интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и всегда присутствует какое-то количество легкоплавкой, обогащённой Nd ЗГФ.

Для реализации жидкофазного спекания компактов из сплавов, близких по составу к стехиометрии интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, к исходному порошку на одном из этапов измельчения добавляют порошок с большей реакционной способностью, который при температурах спекания переходит в жидкое состояние [51,125–140]. В зависимости от

¹⁷ В общем случае, в многодоменном состоянии, зависимость H_{ci} от размера зерна может быть эмпирически выражена следующим соотношением [120]: $H_{ci} = a + b/D$, где a и b – размерные константы, а D – размер зерна. R. Ramesh et al. [121,122] показали, что у МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B H_{ci} увеличивается с уменьшением размера зерна как $1/\ln D^n$ (в работе [123] для $4.5 \leq D \leq 7.5$ мкм было получено, что $H_{ci} [\text{кЭ}] = 24 - 2.6 \ln D^2$). При этом наблюдающиеся отклонения H_{ci} от этой зависимости в сторону более низких значений при размерах зёрен меньше критического размера (~ 3 мкм [122,124]), который зависит от содержания кислорода в спечённом магните, авторы [123,124] объясняют тем, что по мере увеличения дисперсности порошков металлическая, обогащённая Nd фаза, которая необходима для формирования изолирующей межзёренной прослойки, исчезает, трансформируясь в оксиды.

¹⁸ Жидкая фаза, заполняя зазоры между твёрдыми частицами МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, выступает в роли жидкой смазки, облегчая их взаимное перемещение, приводящее к уплотнению прессовки. Это перемещение сопровождается уменьшением свободной поверхности жидкости и происходит под влияние лапласова (капиллярного) давления, обусловленного кривизной поверхности (для дисперсных порошков это давление может достигать десятков атмосфер) [118], и поверхностного натяжения. При равномерном распределении жидкой фазы в объёме прессовки капиллярное давление по влиянию на процесс перегруппировки частиц эквивалентно действию давления всестороннего сжатия [118]. Важную роль при уплотнении играют также поверхностная диффузия вдоль границ зерен и объемная диффузия.

вида жидкофазной добавки спекание пресс-заготовок магнитов из сплавов Nd-Fe-B может проводиться в широком температурном интервале: от 1000 до 1150 °С. При этом скорость жидкофазного спекания сильно зависит от температуры спекания. Небольшое повышение температуры спекания может приводить к значительному увеличению количества жидкой фазы, как следствие, ускоряет диффузионные процессы и скорость уплотнения компактов, но, одновременно, может обуславливать и чрезмерный рост зёрен, что, как уже говорилось, весьма негативно влияет на гистерезисные свойства спечённых магнитов. Пример влияния температуры и длительности спекания на коэрцитивную силу магнитов из сплава $\text{Nd}_{15.1}\text{Fe}_{78.4}\text{B}_{6.1}\text{G}_{0.1}\text{Cu}_{0.3}$ приведён в обзоре *J. Fidler and T. Schrefl* [141].

В связи с тем, что температура и продолжительность спекания (наряду с режимом спекания) являются ключевыми параметрами процессов формирования фазового состава и морфологии микроструктуры спечённых магнитов на основе сплавов систем R-Fe-B, определяющими их гистерезисные свойства, актуальным представляется уяснение основных закономерностей этого влияния.

1.6.1. Влияние температуры спекания на гистерезисные свойства магнитов из сплавов R-Fe-B (R – Ce, Dd, MM)

В связи с расширением сферы применения СПМ на основе магнитотвёрдых интерметаллических соединений со структурой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в изделиях промышленного, бытового и специального назначения, сегодня остро стоит проблема разработки композиций сплавов для постоянных магнитов, обладающих широким спектром эксплуатационных характеристик, и, что, пожалуй, особенно важно – с пониженным содержанием дорогостоящих РЗМ и, соответственно, более низкой стоимостью [142–146]. В этом отношении перспективной представляется полная или частичная замена чистого неодима в сплавах Nd-Fe-B на церий, неодим в растворе с празеодимом (так называемый *дидим* (Dd)) [147–149] или на неразделённую смесь РЗМ цериевой группы (разные *мишметаллы* (MM), в том числе природного¹⁹ состава) [67,148,153–156], что позволяет существенно снизить стоимость магнитов.

¹⁹ Из-за высокой цены и меньшей доступности Nd, вопрос использования недорогих и более распространённых в природе La и Ce, или MM, путём частичного замещения ими Nd в магнитах Nd-Fe-B в последние годы стал горячо обсуждаемой и весьма актуальной темой в исследованиях РЗМ ПМ [150–152]. Например, при получении природного мишметалла (MM, состоящий из 28.0 ат. % La, 52.0 ат. % Ce, 5.1 ат. % Pr, 14.7 ат. % Nd и примерно 0.2 ат. % др. элементов) вообще не требуется разделение элементов (La, Ce, Pr и Nd), что в разы сокращает затраты на его получение и стоимость по сравнению с чистым Nd.

В нашей работе [47]²⁰ исследовано влияние температуры спекания в диапазоне 1020 – 1120 °С, 1 ч на гистерезисные характеристики постоянных магнитов из литых и гомогенизированных в течение 3 ч при температуре 1085 °С сплавов номинального состава (мас. %) 35.0ММ-(65.0-х-у)Fe-хВ-уСо, где ММ – промышленно выпускавшийся в СССР обогащённый Nd цериевый мишметалл, содержащий (мас. %): 6.5La, 24.0Ce, 7.1Pr, 54.8Nd, 3.7Sm, 2.9Gd, 0.8Eu и Ca < 1.0, а (х; у) = (1.1; 5.0) и (1.2; 7.0) соответственно²¹.

На рис. 1.41 приведены полученные зависимости B_r , $(BH)_{\max}$ и H_{ci} от температуры спекания $T_{\text{сп}}$ для образцов постоянных магнитов из сплавов двух исследованных составов

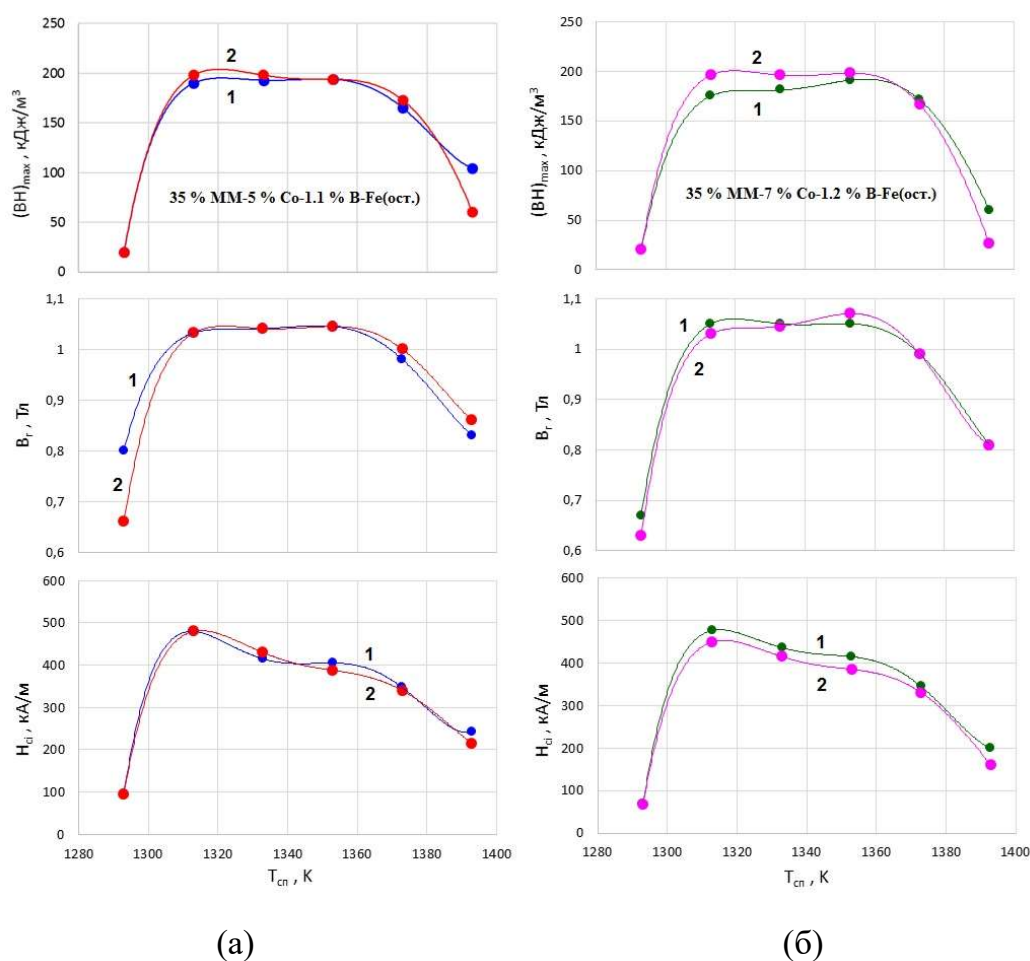


Рисунок 1.41 – Влияние температуры спекания $T_{\text{сп}}$ на гистерезисные характеристики постоянных магнитов из сплава: а – 35 % ММ-5 % Со-1.1 % В-Fe(ост.); б – 35 % ММ-7 % Со-1.2 % В-Fe(ост.). На графиках: 1 – литой сплав; 2 – сплав после гомогенизирующего отжига при 1080 °С, 1 ч. [47].

²⁰ Савченко А.Г., Орешкин М.А., Верклов М.М., Лилеев А.С., Мельников С.А. – Спечённые постоянные магниты из сплавов систем ММ-(Fe, Co)-В // Металлы. – 1996. – № 2. – С. 144–146.

²¹ Методики приготовления образцов постоянных магнитов и исследования их гистерезисных свойств ничем не отличались от описанных в работах [60,149].

в исходном (литом) состоянии и сплавов, предварительно подвергнутых гомогенизирующему отжигу [47]. Как видно, характер зависимостей всех названных гистерезисных характеристик СПМ из сплавов двух составов практически совпадает и качественно очень хорошо согласуется с результатами, полученными *M. Sagawa et al.* [38] для образцов постоянных магнитов из сплава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

Наибольшее достигнутое значение $(BH)_{\text{max}}$ для магнитов из сплавов обоих составов равно примерно $200 \text{ кДж/м}^3 (> 25 \text{ МГсЭ})$ и наблюдается после спекания при $1040 - 1080^\circ\text{C}$. Для магнитов из сплава с бóльшим содержанием бора (1.2 мас. %) имеет место большее отличие $(BH)_{\text{max}}$ для гомогенизированного и не гомогенизированного состояний после спекания при $T_{\text{сп}} \leq 1080^\circ\text{C}$, а для магнитов из сплава с меньшим содержанием бора (1.1 мас. %) – после спекания выше 1100°C . В то же время, в окрестности оптимальной температуры спекания (1060°C) разница полученных значений $(BH)_{\text{max}}$ для образцов постоянных магнитов из гомогенизированных и не гомогенизированных сплавов представляется несущественной (сравнима по величине с погрешностью определения $(BH)_{\text{max}}$, которая на рис. 1.41 для всех гистерезисных характеристик не превышает размеров точек на графиках [47]).

Остаточная индукция B_r образцов СПМ из сплавов обоих исследованных составов также слабо зависит от того, гомогенизировали или не гомогенизировали сплавы перед измельчением. Как и в случае зависимостей $(BH)_{\text{max}}$ от $T_{\text{сп}}$, наибольшее различие B_r магнитов из гомогенизированных и не гомогенизированных сплавов отмечается для сплава, содержащего 1.1 мас. % В, после спекания при температурах выше 1100°C . Наибольшая же из достигнутых $B_r = 1.05 \text{ Тл}$ наблюдается в интервале $T_{\text{сп}} = 1040 - 1080^\circ\text{C}$. Однако после спекания при этих температурах, как видно на рис. 1.41, разность B_r магнитов из сплавов в двух структурных состояниях пренебрежимо мала. Для магнитов из гомогенизированного и не гомогенизированного сплавов с 1.2 мас. % В разница во всём исследованном интервале температур спекания практически не отличается от погрешности эксперимента.

Полученные зависимости $H_{\text{ci}}(T_{\text{сп}})$ (рис. 1.41) также указывают на то, что гомогенизирующий отжиг не оказывает существенного влияния на H_{ci} , т.е. предыстория сплава не сказывается на процессах, протекающих при истинно жидкофазном спекании пресс-заготовок магнитов (когда в сплаве уже изначально имеется достаточное количество легкоплавкой, обогащённой РЗМ фазы) и определяющих их ВКС.

Анализируя зависимости $H_{ci}(T_{сп})$, можно отметить влияние состава сплавов, хотя различие их мало. Как видно на рис. 1.41, для магнитов из сплава с меньшим содержанием бора и кобальта наибольшее из достигнутых значений H_{ci} выше, а зависимость H_{ci} от $T_{сп}$ имеет более острый максимум, чем в сплаве, содержащем 1.2 мас. % В и 7 мас. % Со. Однако в обоих случаях оптимальная с точки зрения достижения наибольших значений H_{ci} температура спекания находится в окрестности 1060 °С, а соответствующие значения H_{ci} для магнитов из сплавов, содержащих 1.1 и 1.2 мас. % В, равны 580 и 490 кА/м.

Сравнивая зависимости $H_{ci}(T_{сп})$, приведённые на рис. 1.41, с аналогичными зависимостями, полученными *M. Sagawa et al.* [38], можно отметить их качественное совпадение, хотя характер изменения H_{ci} вблизи нижних границ исследованных интервалов температур спекания ($T_{сп} = 1020$ и 1040 °С соответственно) представляется принципиально разным. Но это различие кажущееся. Оно исчезает, если на зависимости $H_{ci}(T_{сп})$ на рис. 1.41 [47] не учитывать значение H_{ci} , полученное на образцах магнитов, спечённых при 1020 °С, а рассматривать изменения $H_{ci}(T_{сп})$ только при $T_{сп} \geq 1040$ °С. В работе [38] наименьшая температура спекания (1040 °С) оказалась выше температуры плавления легкоплавкой пограничной фазы на основе Nd (поэтому не был установлен экстремальный характер изменения H_{ci} с ростом $T_{сп}$), тогда как в нашей работе нижнюю границу интервала исследованных температур спекания (1020 °С) мы выбирали с учётом результатов ДСК-анализа – на 10 градусов ниже температуры экзотермического максимума. Т.е. при $T_{сп} = 1020$ °С мы имеем дело не с жидкофазным спеканием, а только с припеканием частиц основной магнитотвёрдой фазы через посредство легкоплавкой фазы [118]. Поэтому после спекания при этой температуре магниты легко крошатся, а их гистерезисные свойства не на много отличаются от свойств исходных пресс-заготовок.

Отсюда можно сделать вывод, что, учитывая зависимость оптимальной температуры спекания от состава сплавов Nd-Fe-B, для каждого нового состава обязательным предварительным этапом исследований по оптимизации $T_{сп}$ должен стать ДСК-анализ сплава или смеси сплавов с целью определения их критических температур. Что же касается основных причин снижения H_{ci} после спекания при температурах выше 1040 °С, то в ряду физических можно назвать возрастание магнитостатического взаимодействия между зёрнами МТФ при их сближении друг с другом, а среди структурных – увеличение среднего размера зерна из-за растворения более мелких зёрен и роста более крупных (*X.D. Xu et al.* [157] и ссылки, приведённые в ней).

Связь между гистерезисными свойствами, микроструктурой и температурой спекания магнитов из сплава $\text{MM}_{14}\text{Fe}_{79.9}\text{B}_{6.1}$ (где MM – мишметалл природного состава) недавно исследована в работе *R.X. Shang et al.* [158]. Была определена температура Кюри фазы $\text{MM}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которая оказалась равной примерно 210 °С, т.е. примерно на 110° меньше, чем у фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а также изменения магнитных гистерезисных свойств и плотности магнитов в зависимости от температуры спекания и режимов термообработки. Полученные в работе [158] результаты очень хорошо коррелируют с полученными нами.

1.6.2. Влияние длительности спекания на гистерезисные свойства магнитов из сплавов R-Fe-B

Влияние длительности спекания исследовано нами на спечённых магнитах, приготовленных из сплавов следующих составов: (1) 35.0Dd-56.8Fe-7.0Co-1.2B; (2) 30.0Dd-5.0Tb-56.8Fe-7.0Co-1.2B; (3) 27.0Dd-10.0Dy-54.9Fe-7.0Co-1.1B и (4) 35.0Dd-58.9Fe-5.0Co-1.1B. Сплавы выплавляли в вакуумной индукционной печи, при этом сплавы (1), (2), (4) выплавляли с использованием лигатур Dd-Fe, содержащих 82.5 – 85.0 мас. % РЗМ, взятых при соотношении Nd:Pr = 62:9. Тербий в сплав (2) вводили в виде лигатуры Fe-74.9 мас. % Tb, а диспрозий в сплав (3) – в виде лигатуры Fe-65 мас. % Dy, полученных внепечным кальций-термическим способом (С.А. Мельников, ОАО «ВНИИХТ»). Длительность спекания составляла 60, 120, 240 или 480 минут. Часть образцов, спеченных за более короткое время, подверглись повторному спеканию, увеличивая тем самым его длительность. Температура спекания составляла 1060 °С.

В результате сравнения гистерезисных свойств образцов спечённых магнитов, не содержащих тяжёлых РЗМ (из сплавов (1) и (4)), таблица 1.10, было установлено, что увеличение продолжительности спекания от 60 до 240 мин приводит к заметному (на 6 и 8 % соответственно) увеличению $(\text{BH})_{\text{max}}$, при одновременном снижении H_{ci} (но не более, чем на 15 %). Доспекание магнитов, спечённых в течение 60 мин, в течении 240 и 480 мин в пределах ошибки измерений не влияло на величину магнитных гистерезисных свойств магнитов. Наибольший уровень свойств у магнитов из сплавов (1) и (4) был достигнут после непрерывного спекания в течении 480 мин, при этом приращение $(\text{BH})_{\text{max}}$ по сравнению с магнитами, спечёнными в течение 60 мин, составило 8 и 11.8 % соответственно. То есть, снижая температуру спекания представляется целесообразным увеличивать его длительность, не прерывая сам процесс спекания.

Таблица 1.10 – Гистерезисные свойства образцов спечённых магнитов из сплавов 35.0Dd-56.8Fe-7.0Co-1.2B, 30.0Dd-5.0Tb-56.8Fe-7.0Co-1.2B, 27.0Dd-10.0Dy-54.9Fe-7.0Co-1.1B и 35.0Dd-58.9Fe-5.0Co-1.1B в зависимости от длительности спекания при 1060 °С.

Продолжительность спекания, мин	B_r , Тл	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³	H_{cb} , кА/м	H_{ci} , кА/м
(1) 35.0Dd-56.8Fe-7.0Co-1.2B				
60	1,05	200	488	512
+ 240 + 480	1,08	208	464	488
120	1,07	200	464	488
+ 240	1,07	200	440	472
+ 480	1,08	208	400	432
240	1,09	212	496	520
+ 480	1,09	216	464	488
480	1,08	216	536	560
(2) 30.0Dd-5.0Tb-56.8Fe-7.0Co-1.2B				
60	0,96	160	688	1256
+ 240 + 480	1,01	192	768	1088
120	0,95	164	688	1120
+ 240	1,02	192	768	1072
+ 480	0,99	184	752	1048
240	0,97	180	740	1168
+ 480	1,02	192	768	1024
480	1,00	192	760	1072
(3) 27.0Dd-10.0Dy-54.9Fe-7.0Co-1.1B				
60	0,92	156	672	1360
+ 240 + 480	0,93	168	720	1088
120	0,90	152	656	1296
+ 240	0,95	168	720	1208
+ 480	0,89	152	680	1120
480	0,87	144	648	1224
(4) 35.0Dd-58.9Fe-5.0Co-1.1B				
60	1,07	204	560	588
+ 240 + 480	1,07	212	520	528

Продолжительность спекания, мин	B_r , Тл	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³	H_{cb} , кА/м	H_{ci} , кА/м
120	1,05	200	468	508
+ 240 + 480	1,03	200	520	560
240	1,09	220	568	608
+ 480	1,09	216	488	512
480	1,13	228	508	536

Гистерезисные свойства магнитов из сплава (2), содержащего 5 % Tb (см. таблица 1.10), изменяются при увеличении длительности спекания в целом также, как и у сплавов (1) и (4), за исключением того, что наблюдается небольшое улучшение прямоугольности кривой размагничивания (прирост величины H_{cb}). Спекание пресс-заготовок магнитов из сплава (3), содержащего 10 % Dy, более 60 мин приводит, в отличие от всех рассмотренных выше сплавов, к снижению всех гистерезисных характеристик.

Исследования микроструктуры магнитов на основе сплавов Dd-Fe-V обнаруживают немонотонную зависимость увеличения размеров зёрен по мере увеличения длительности спекания при оптимальной температуре: быстрое увеличение размеров зёрен в течение первого часа спекания, замедление скорости роста зёрен при спекании в течение последующих 2 – 4 час и почти линейно изменяется в процессе спекания длительностью более 5 час. При этом при спекании пресс-компактов из порошков сплавов Dd-Fe-V с бóльшим средним размером частиц или широким распределением частиц по размерам процесс роста зёрен ф-фазы (фаза со структурой типа $Nd_2Fe_{14}V$) существенно ускоряется, что приводит к большому среднему размеру зёрен и их широкому распределению по размерам в спечённых магнитах. Таким образом, для достижения высоких значений H_{ci} после спекания, средний размер зёрен магнитотвёрдой фазы типа $Nd_2Fe_{14}V$ в спечённых магнитах не должен превышать 8 мкм, а длительность изотермических выдержек при спекании – 2 часов.

1.6.3. Двухступенчатые и циклические режимы спекания

1.6.3.1. Влияние повторного спекания (доспекания) на гистерезисные свойства магнитов из сплавов R-Fe-V [50]. В нашей работе [159] на примере СПМ из сплавов

$(Dd_{1-x}MM_x)-(Fe,Co)-B$, где $x = 0 - 1$, MM и Dd – цериевый мишметалл и дидим соответственно, составы которых приведены выше, было показано, в частности, что для достижения наибольшего уровня гистерезисных характеристик, при фиксированной длительности процесса спекания 1 час, пресс-заготовки магнитов должны быть спечены при температуре 1080 °С. Измерения плотности и остаточной намагниченности постоянных магнитов из сплавов с $x > 0.6$, спечённых при 1060 °С, указывают на то, что они являются «недоспечёнными».

Недоспекание – довольно частое явление при разработке новых композиций МТМ на основе сплавов систем R-Fe-B, однако всилу разных причин случается и в процессе промышленного производства СПМ. В последнем случае оно имеет или случайный характер, – из-за возможных сбоев в работе термического оборудования, ненамеренных нарушений технологического процесса или влияния легирующих элементов на критические температуры сплава, или создаётся намеренно, например, для того, чтобы облегчить последующую механическую обработку магнитов сложной формы. Учитывая практическую важность явления недоспекания, нами было проведено исследование эффектов повторного спекания при более высоких температурах («доспекания») магнитов, спечённых при температурах ниже оптимальной [50].

Методики приготовления исходных образцов СПМ из сплавов $(Dd_{1-x}MM_x)-(Fe,Co)-B$, где $x = 0 - 1$, и определения их гистерезисных характеристик описаны в нашей работе [159]. В процессе экспериментов по «доспеканию», спечённые при 1060 °С магниты повторно спекали при 1080 °С. Были исследованы также гистерезисные свойства магнитов, которые после двухступенчатого спекания подвергали кратковременному (10 мин) гомогенизирующему отжигу при 1055 °С.

Результаты измерений гистерезисных свойств образцов СПМ после различных режимов спекания приведены на рис. 1.42, где цифрами обозначены свойства магнитов в следующих состояниях: 1 – после спекания при 1060 °С, 1 ч + 1080 °С, 1 ч (режим А); 2 – режим А + гомогенизация при 1055 °С, 10 мин; 3 – режим А + отжиг при температуре 520 °С, 30 мин; 4 – режим А + отжиг при температуре 550 °С, 30 мин; 5 – режим А + отжиг при температуре 580 °С, 30 мин; 6 – после спекания при 1080 °С, 1 ч; 7 – после спекания при 1060 °С, 1 ч [50].

Доспекание. Как видно на рис. 1.42(а), B_r доспечённых магнитов (кривые под номером 1 – режим А) во всём интервале составов исследованного ряда сплавов больше,

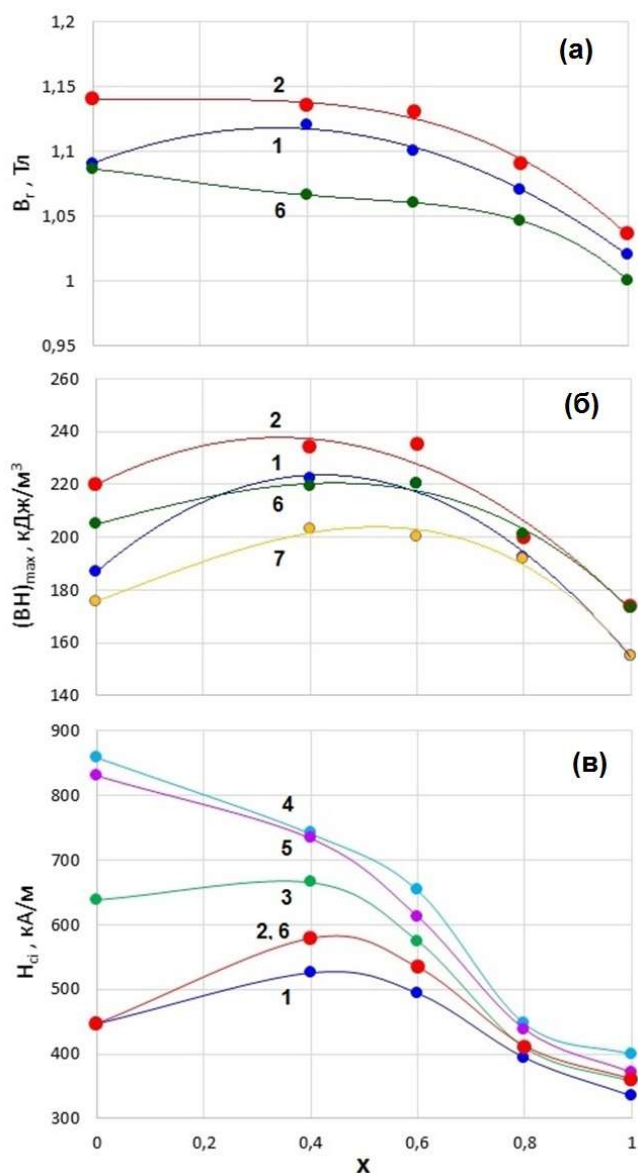


Рисунок 1.42 – Изменения гистерезисных характеристик постоянных магнитов из сплавов $(Dd_{1-x}MM_x)-(Fe,Co)-B$ от их состава и режимов спекания и термообработки. Пояснения к обозначениям кривых приведены в тексте.

видели выше (рис. 1.41), по меньшей мере для сплавов системы $MM-(Fe, Co)-B$ эффект гомогенизации представляется спорным и, кроме того, спечённые магниты с энергией 320 кДж/м³ и более получают из сплавов, которые не подвергали такого рода предварительной обработке [163,164].

Как видно на рис. 1.42, кратковременная выдержка доспечённых магнитов из сплавов $(Dd_{1-x}MM_x)-(Fe,Co)-B$ при 1055 °С (кривые, обозначенные цифрой 2) приводит к небольшому повышению $H_{ci}(x)$ при $x > 0$, однако и B_r и $(BH)_{max}$ магнитов всех

чем у магнитов после одноступенчатого спекания (кривые 6 и 7) и, в отличие от последних, соответствующая зависимость $B_r(x)$ имеет экстремальный характер. $(BH)_{max}$ (рис. 1.42(б)) доспечённых магнитов (кривая 1) при $x < 0,4$ и $x > 0,8$ несколько меньше, чем у магнитов того же состава, спечённых при оптимальной температуре 1080 °С (кривая 6).

Это связано, очевидно, с дополнительным окислением магнитов в процессе доспекания. По-видимому, по этой же причине H_{ci} (рис. 1.42(в)) магнитов после доспекания при 1080 °С (кривая 1) меньше H_{ci} , достигаемой на магнитах исследованного ряда составов после одностадийного спекания при 1080 °С (кривая 6).

Гомогенизация. В ряде публикаций [160–162] сообщалось о том, что высокотемпературный гомогенизирующий отжиг слитков сплавов $R-Fe-B$ перед измельчением приводит к заметному повышению B_r и H_{ci} спечённых магнитов. В то же время, как мы уже

исследованных составов заметно увеличиваются, кроме того, улучшается прямоугольность кривых размагничивания. Форма соответствующей кривой $B_r(x)$ приближается к виду зависимости остаточной индукции от состава магнитов, полученных после одностадийного спекания при 1080 °С (кривая 6 на рис. 1.42).

Принимая во внимание имеющиеся сведения о фазовых равновесиях в тройных и квазитройных системах R-Fe-B [12,56,165], можно предположить, что дополнительные гомогенизирующие выдержки в интервале температур 1000 – 1070 °С способствует более полному протеканию фазовых превращений (фазовый состав магнитов приближается к равновесному), обуславливающих изменение объёмных долей фаз, присутствующих в исследованных образцах постоянных магнитов. В частности, увеличивается объёмная доля МТФ $R_2Fe_{14}B$, что приводит к увеличению намагниченности насыщения и, следовательно, остаточной индукции СПМ. Кроме того, изменяется морфология выделений фаз, обуславливая изменения прямоугольности соответствующих кривых размагничивания. Небольшие изменения H_{ci} , наблюдающиеся после гомогенизации при 1055 °С на фоне указанных позитивных фазово-структурных превращений, могут быть связаны с процессами рекристаллизации (роста зёрен), интенсивно протекающими в сплавах такого типа при температурах выше 900 °С [166].

Подводя итог вышесказанному, можно заключить, что для достижения максимальных гистерезисных характеристик в магнитах из сплавов $(Dd_{1-x}MM_x)-(Fe,Co)-B$ предпочтительным представляется следующий режим спекания пресс-заготовок: (1) предварительное спекание при $T_{сп.2} = T_{сп.опт} - 20$ °С длительностью 30 – 60 мин; (2) доспекание при $T_{сп.1} = T_{сп.опт} + (0 - 10)$ °С в течение 30 – 60 мин; (3) гомогенизация при температуре $T_{сп3} = T_{сп.опт} - (20 - 40)$ °С в течение 10 – 20 мин; (4) отжиг при температуре $T_{отж} = T_{отж.опт}$ в течение 30 – 45 мин. При этом, забегаая вперёд, заметим, что, как это видно на рис. 1.42 (кривые 3 – 5), $T_{отж.опт}$ заключительного низкотемпературного отжига не зависит от режимов спекания и определяется только химическим составом спечённых постоянных магнитов. Что же касается одностадийного процесса спекания, то наши исследования показывают, что оптимальные температуры спекания ($T_{сп.опт}$) пресс-компактов из порошков экономно легированных сплавов $Nd_xB_yFe_{100-x-y}$, где $x = 13 - 16$, $y = 6 - 8$, при длительности выдержки 1 час, находятся в интервале 1080 – 1100 °С. Для сплавов с высоким содержанием Nd ($x = 15 - 16$) температура спекания ниже, с низким содержанием Nd ($x = 13 - 14$) – выше.

1.6.3.2. Влияние кратковременного перегрева и циклического спекания на гистерезисные свойства магнитов из сплавов R-Fe-B. Относительно недавно в работах [167,168] была наглядно продемонстрирована эффективность обратного исследованному нами [50], двухстадийного процесса спекания. Схематично, наряду с рассмотренным выше и традиционным режимами спекания, он представлен на рис. 1.43 (схема 3).

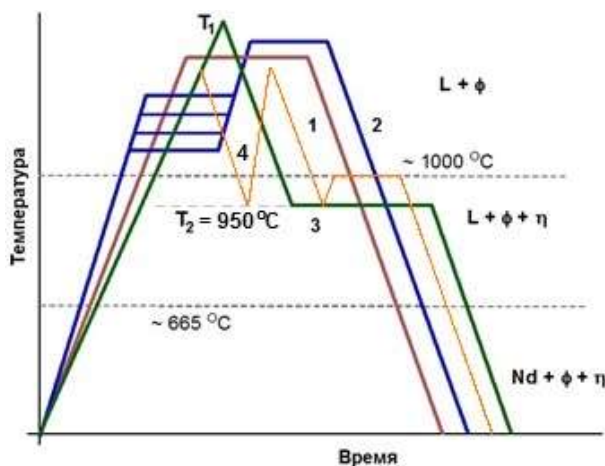
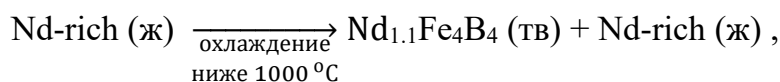


Рисунок 1.43 – Схемы нагрева/ охлаждения в процессе спекания пресс-заготовок магнитов Nd-Fe-B: 1 – традиционный режим спекания, 2 – двухстадийный режим доспекания [50]; 3 – двухстадийный режим с предварительным перегревом [146], 4 – циклическое спекание [169].

Двухстадийное спекание с кратковременным перегревом. В основу предложенного двухстадийного процесса спекания положен тот факт, что, во-первых, в процессе жидкофазного спекания на стадии уплотнения жидкая фаза на основе Nd, благодаря действию капиллярных сил, просачивается в границу между зёрнами фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; во-вторых, по мере выдержки при высокой температуре, вследствие непрерывного растворения, быстрого диффузионного переноса и осаждения хорошо растворимых в жидкой фазе основных компонентов сплава, неизбежно происходит изменение формы, растворение мелких и увеличение размеров крупных зёрен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и, наконец, в-третьих, в соответствии с уравнением Аррениуса [118] и растворимость, и коэффициент диффузии уменьшаются с понижением температуры. Следовательно, процесс спекания при низкой температуре ($T_2 < 1000\text{ °C}$) должен подавлять рост зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ вследствие существенного замедления массопереноса в жидкой фазе, обогащенной Nd, вследствие её трансформации в соответствии с реакцией [80]:



а также закрепления границ зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в результате появления частиц твёрдой фазы $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ по их границам или в тройных стыках.

В работе [167] методом двухстадийного спекания пресс-заготовок магнитов из сплавов $\text{Nd}_{11}\text{Dy}_4\text{Fe}_{76.5}\text{TM}_{2.5}\text{B}_6$ (TM = Co, Cu, Al и Nb: ат. %) по схеме 3 на рис. 1.43 (нагрев до 1070 °C (T_1) со скоростью 10 °C/мин, охлаждение до 950 °C (T_2) со скоростью 60 °C/мин, выдержка при 950 °C в течение 5 час) была достигнута плотность более 99 %, при этом средний размер зёрен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ составлял всего 6.2 ± 1.1 мкм, что привело к повышению H_{ci} по сравнению с изотермически спеченными (1070 °C, 4 часа) магнитами (с 1830 ± 20 до 2080 ± 30 кА/м), в которых средний размер зёрен равнялся 8.4 ± 2.3 мкм.

Увеличение H_{ci} почти на 14 %, полученное авторами [167], представляется весьма существенным, однако спекание в течение 5 часов с практической точки зрения представляется не очень экономичным. В этой связи, учитывая очевидную эффективность предложенной двухстадийной обработки, необходимо проведение более детальных исследований, направленных на оптимизацию температур верхней (T_1) и нижней (T_2) ступеней спекания.

Циклическое спекание. Похожий эффект возрастания H_{ci} был достигнут в работе *J.W. Kim et al.* [169], в которой авторы предприняли попытку оптимизировать процесс спекания магнитов из сплава $\text{Nd}_{13}\text{Dy}_2\text{Fe}_{79}\text{B}_6$ путем применения циклической обработки, чтобы изменить структуру и морфологию обогащенной Nd ЗГФ, которая влияет на коэрцитивную силу и термическую стабильность спеченных магнитов Nd-Fe-B. Они слегка модифицировали процесс спекания с кратковременным перегревом [167], дважды нагревая и охлаждая пресс-заготовки магнитов от 950 до 1050 °C со скоростью 10 °C/мин, а затем выдерживали их при 1000 °C в течение 1 часа в вакууме. Для сравнения проводили изотермическое спекание при 1050 °C в течение 4 час. В результате, посредством циклического спекания была достигнута 99%-ная плотность магнитов, при этом средний размер зёрен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ составил 6.5 ± 0.2 мкм, что привело к повышению H_{ci} на 15 % по сравнению с изотермически спеченными магнитами (с 1954.5 до 2252.8 ± 30 кА/м, т.е.), в которых средний размер зёрен равнялся 7.3 ± 0.2 мкм.

Анализ микроструктуры магнитов с использованием ПЭМ позволил авторам [169] установить, что наблюдающееся возрастание H_{ci} и температурной стабильности магнитов обусловлены тем, что в процессе циклического спекания в тройных стыках зёрен основной магнитотвёрдой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ появляется обогащенная Nd фаза – оксид Nd_2O_3 , который имеет гексагональную структуру, а по границам зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ образуется прослойка обогащенной Nd фазы, которая является аморфной, рис. 1.44.

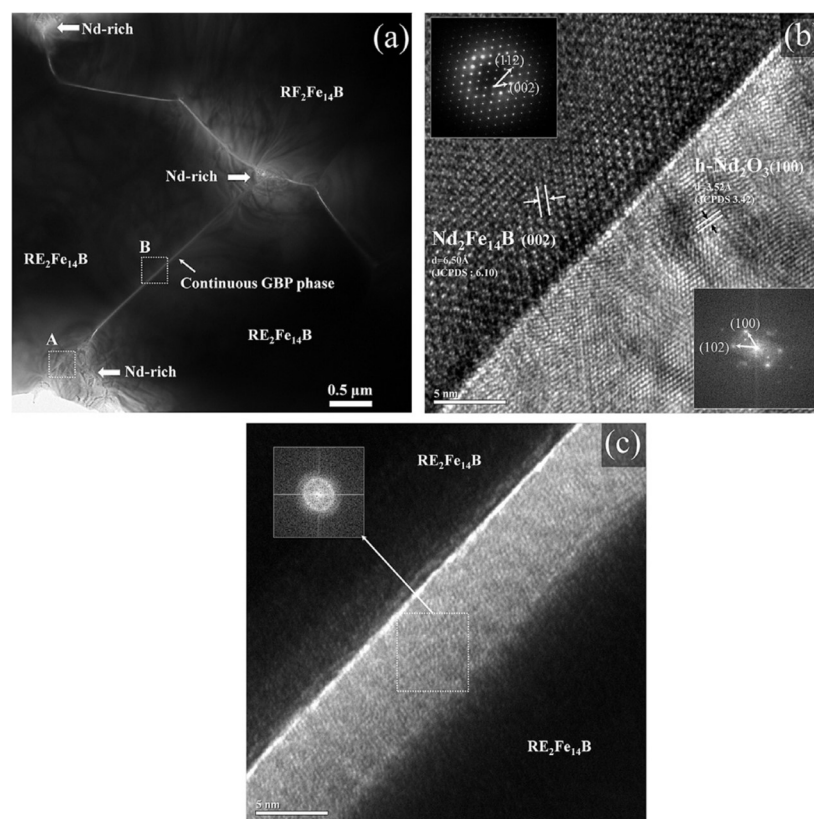


Рисунок 1.44 – ПЭМ-изображения и анализ фаз, присутствующих в тройных стыках и по границам зёрен МТФ Nd₂Fe₁₄B циклически спеченных магнитов из сплава Nd₁₃Dy₂Fe₇₉B₆ [169]: (a) обзорное ПЭМ-изображение с небольшим увеличением; (b) ПЭМ-изображение области А на рисунке (a), полученное с высоким разрешением, а также картины дифракции электронов и преобразования Фурье (FFT-изображение) обогащенных Nd фаз, расположенных в области тройного стыка; (c) ПЭМ-изображение области В на рисунке (a), полученное с высоким разрешением, и соответствующее FFT-изображение обогащённых Nd фаз, расположенных на границе двух зёрен Nd₂Fe₁₄B. На рисунке: *Nd-rich* – обогащённая Nd [фаза], *Continuous GBP phase* – сплошной слой ЗГФ.

Таким образом, с точки зрения повышения H_{ci} СПМ, многостадийные режимы спекания могут стать эффективными методами оптимизации процесса спекания пресс-заготовок магнитов, хотя и не лишены своих недостатков. Например, кратковременный перегрев пресс-заготовок магнитов Nd-Fe-B выше оптимальной (до $T_{сп.1}$) для изотермического (одностадийного) процесса спекания температуры ($T_{сп.опт}$) и последующее их быстрое охлаждение и длительная выдержка при температурах на 50 – 100 °C выше температуры ликвидуса обогащённой Nd ЗГФ ($T_{сп.2}$) [170], или циклический

процесс спекания [169], с двух- и более кратным повторением цикла нагрева спекаемых магнитов до температуры $T_{сп.1} > T_{сп.опт}$ – охлаждения до $T_{сп.2}$, легко реализуемые в лабораторных условиях, в условиях серийного производства СПМ из сплавов Nd-Fe-B: (а) требуют программного управления режимом работы термического оборудования; (б) имеют ограничения по весу и форме магнитов; (в) более ресурсозатратны. Хотя предложенный нами многостадийный процесс (пп. 1.6.3.1) в этом отношении не вызовет особых трудностей при его реализации в условиях серийного производства.

1.6.4. Микроструктура и фазовый состав спечённых магнитов

Как уже отмечалось, спекание магнитов Nd-Fe-B происходит преимущественно как жидкофазное и связано с присутствием обогащенной Nd легкоплавкой немагнитной фазы [165,171] (*n*-фаза). При этом скорость жидкофазного спекания сильно зависит от температуры спекания, а также от эффективности смачивания *n*-фазой зёрен ϕ -фазы. С точки зрения гистерезисных свойств магнитов Nd-Fe-B, соотношение и морфология выделений ϕ -фазы и пограничной *n*-фазы имеют принципиально важное значение. Появление в магнитах Nd-Fe-B прослойки немагнитной фазы между зёрнами магнитотвёрдой ϕ -фазы ($Nd_2Fe_{14}B$), которая изолирует, разделяет и скрепляет их между собой [57], способствует увеличению полей зарождения и начала смещения границ доменов в результате уменьшения полей магнитостатического и обменного взаимодействий между соседними зёрнами (улучшения магнитной изоляции зёрен), что, в конечном итоге, приводит к возрастанию их коэрцитивной силы²².

С другой стороны, присутствие в сплаве магнитомягких фаз, например, α -Fe или обогащенных железом фаз (например, как результат окисления сплава и/или незавершённости перитектической реакции образования ϕ -фазы), в виде отдельных крупных зёрен и/или включений в зёрнах ϕ -фазы, обуславливает резкое снижение H_{ci} , поэтому желательно избегать их появления. Хотя, как известно [60], небольшие по размерам включения, в том числе магнитомягких фаз, внутри зёрен ϕ -фазы, если бы была возможность контролировать их размеры и плотность распределения, могли бы действовать как центры закрепления доменных стенок и способствовали бы повышению

²² В работе [141] на основе микромагнитных вычислений показано, что дипольные взаимодействия уменьшают коэрцитивную силу идеально ориентированных частиц примерно на 20 % по отношению к H_{ci} изолированной частицы, а обменное взаимодействие между ориентированными зёрнами резко понижает коэрцитивную силу до 30 – 40 % от идеального поля зарождения.

Н_{сi}, но, к сожалению, до сих пор нет достоверных сведений о том, что кому-то удалось этого добиться на практике.

В общем случае на фазовый состав и микроструктуру каждого конкретного магнита помимо химического состава сплава, влияют условия и режимы проведения процессов выплавки, измельчения и прессования сплава перед спеканием. Например, содержание кислорода в спеченном магните пропорционально времени измельчения и косвенно пропорционально размеру частиц порошка. Микроструктура магнита зависит также от чистоты шихтовых компонентов, которые были использованы при получении сплава. С целью уяснения механизмов и закономерностей формирования ВКС, микроструктуру и фазовый состав спечённых магнитов Nd-Fe-B изучали различными методами начиная с момента их открытия: с помощью просвечивающей, включая лоренцевскую, электронной микроскопии (ПЭМ) [133,172–186], сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [133,181,187–189], трехмерного атомно-зондового анализа (3DAP) [172,188,190–192], другими прямыми и косвенными физическими методами [180,193–198]. В результате было показано, что в соответствии с равновесной и неравновесной диаграммами состояния системы Nd-Fe-B, в сплавах и СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, имеющих неравновесную структуру, присутствуют: (а) равновесные фазы, (б) фазы, которые должны были бы исчезнуть в процессе тех или иных перитектических реакций (например, тройная эвтектика), а также (в) фазы, которые появляются в результате взаимодействия компонентов сплава с окружающей средой на различных технологических этапах. Было установлено также, что в СПМ Nd-Fe-B встречаются два типа границ зерен: границы зёрен, не содержащие межзёренных фаз (границы первого типа, и границы зерен, образованные немагнитными фазами, обогащенными Nd (границы второго типа). Позднее, в работе *K. Hono and H. Sepehri-Amin* [199], эти наблюдения получили своё экспериментальное подтверждение и дальнейшее развитие. Микрофотография типичной микроструктуры СПМ из сплава Nd₁₄Fe₈₀B₆, полученная ими с помощью СЭМ, приведена на рис. 1.45.

Как видно, кристаллические зёрна основной фазы Nd₂Fe₁₄B имеют однородный серый контраст. Яркие области в тройных стыках границ зёрен Nd₂Fe₁₄B, как предполагается в работе [199], представляют собой обогащенные Nd фазы: ГЦК-Nd и/или оксиды неодима (ГЦК-NdO_x (со структурой типа NaCl ($a = 0.52$ нм), типа ZnS ($a = 0.55$ нм) и пр. гр. Ia $\bar{3}$ ($a = 1.1$ нм)) и Nd₂O₃ (со структурой типа Mn₂O₃, пр. гр. Ia $\bar{3}$) [178,180,188],

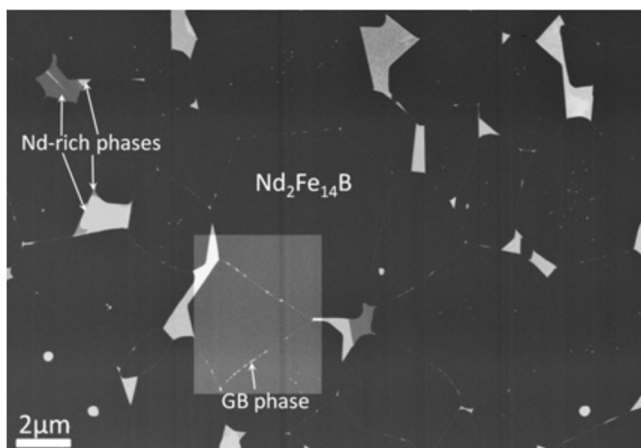


Рисунок 1.45 – Типичное СЭМ-изображение высокого разрешения в обратно рассеянных электронах спечённого магнита из сплава $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ [199].

составом и морфологией фаз, образующихся по границам, а также в тройных стыках зёрен МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [202], к основным из которых относятся (а) обогащенные Nd фазы: фаза Nd с плотноупакованной гексагональной структурой, оксиды NdO_x и Nd_2O_3 , имеющие ГЦК и ГПУ структуры соответственно (нестехиометрия первого была подтверждена экспериментально [180] и детально исследована теоретически [191,192]), (б) обогащённая Fe магнитная фаза (впервые существование обогащённых железом выделений было обнаружено с помощью аналитической ПЭМ в спеченных магнитах, близких по составу к $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ [170,174,175], имеющих небольшой перегиб на кривой размагничивания), а также (в) парамагнитная η -фаза ($\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$). При этом важно отметить, что существенные изменения величины H_{ci} и прямоугольности кривых размагничивания, наблюдающиеся после низкотемпературного отжига спечённых магнитов (см., например, соответствующие результаты и ссылки в обзорах [45,163,164,168,203–207], а также результаты работ [44,89,206]), указывают на то, что содержание и состав вторичных и примесных фаз изменяются не только в процессе спекания, но и после низкотемпературного отжига, о чём более подробно мы будем говорить в следующем разделе.

1.7. Термообработка спечённых магнитов Nd-Fe-B

Важным технологическим этапом получения магнитов Nd-Fe-B, позволяющим повысить их H_{ci} и $(BH)_{\max}$, является термообработка. На этом этапе завершается процесс

которые имеют различные контрасты на СЭМ-изображениях в обратно рассеянных электронах (BSE). Кроме того, вдоль некоторых границ зёрен (GB) можно увидеть тонкий прерывистый слой вторичных фаз, который становится непрерывным после отжига при оптимальных температурах (выше 520°C [200,201]).

Таким образом, сегодня уже доподлинно известно, что H_{ci} спеченных магнитов Nd-Fe-B неразрывно связана с

формирования магнитных гистерезисных характеристик (ВКС) спечённых магнитов.

Наиболее распространённый в настоящее время режим термической обработки магнитов Nd-Fe-B был предложен ещё 1985 г. *M. Sagawa et al.* [38]. Он заключается в закалке магнитов от температуры спекания до комнатной температуры, и их последующем нагреве и изотермической выдержке в течение часа в интервале температур 600 – 700 °С с быстрым охлаждением до комнатной температуры по завершении отжига. Как это видно на рис. 1.46 [38], после отжига по указанному режиму при оптимальной температуре (в интервале температур 600 – 630 °С) H_{ci} магнитов из сплава $Nd_{18}Fe_{77}B_5$ увеличивается более чем в два раза²³. Авторы [38] связывают это явление с эвтектической реакцией в обогащённой Nd пограничной фазе. При дальнейшем увеличении температуры отжига коэрцитивная магнитов сила уменьшается, обнаруживая небольшое плато в интервале 830 – 930 °С²⁴.

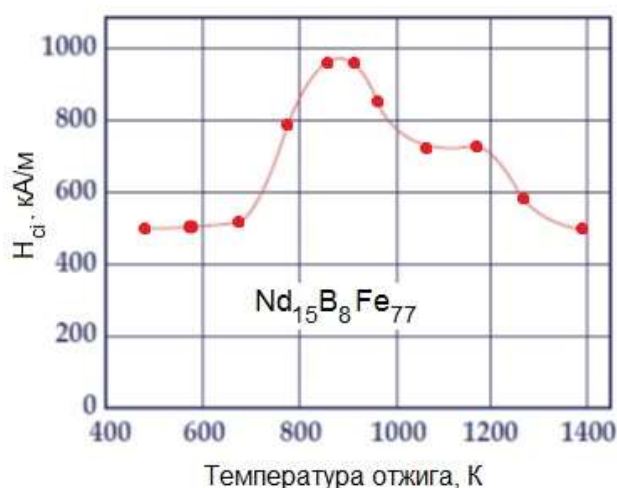


Рисунок 1.46 – Влияние температуры отжига на H_{ci} магнитов из сплава $Nd_{18}Fe_{77}B_5$ [38].

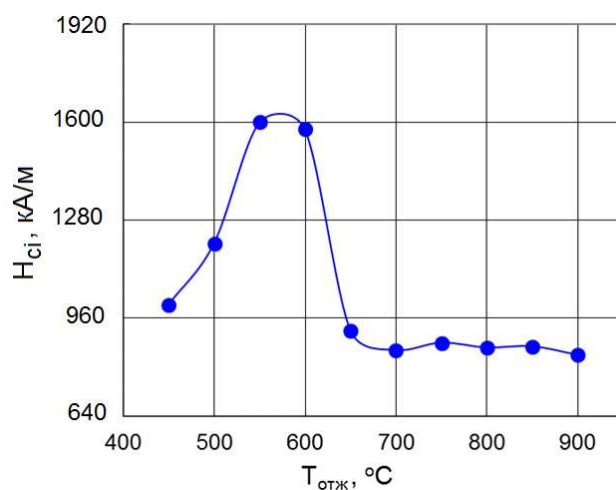


Рисунок 1.47 – Зависимость H_{ci} СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B от температуры низкотемпературного отжига длительностью 45 мин [44].

В нашей работе [44] для спечённых магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B,

²³ В работе *R.X. Shang et al.* [158] было обнаружено, что H_{ci} спечённых магнитов из сплава $MM_{14}Fe_{79.9}B_{6.1}$ после отжига при температуре 520 °С, 2 ч, наоборот, уменьшается почти в два раза по сравнению с H_{ci} спечённых или отожжённых при 900 °С, 2 ч магнитов. Авторы связывают это с «порчей» границ зёрен, однако, на наш взгляд, причиной может быть окисление обогащённой РЗМ ЗГФ в процессе отжига, ускоряющееся по мере снижения плотности магнитов. К сожалению, детальные исследования фазово-структурного состояния спечённых магнитов после различных режимов обработки авторы [158] не проводили, поэтому ни чего более конкретного сказать нельзя.

²⁴ Исследования *M.R. Corfield et al.* [209] показывают, что одной из возможных причин падения H_{ci} после отжига при высоких температурах может быть аномальный рост зёрен МТФ $Nd_2Fe_{14}B$.

изготовленных «методом смесей», получена аналогичная зависимость H_{ci} от температуры отжига (рис. 1.47), которая, как это видно, качественно совпадает с зависимостью, полученной в работе [38], рис. 1.46, если последнюю сдвинуть на 50 °С влево²⁵. Кроме того, на зависимости $H_{ci}(T_{отж})$ на рис. 1.47 отсутствует плато в интервале 830 – 930 °С, а при детальном рассмотрении [44,209–211], имеет более сложный вид (подробно эту зависимость мы будем обсуждать в Главе 3).

В работе *M. Tokunaga et al.* [231] на примере спечённых магнитов из сплавов $(Nd_{0.86}Dy_{0.14})(Fe_{0.92}B_{0.08})_z$, где $z = 4.0, 5.0, 5.4$ и 6.2 , исследованы различные режимы трёхступенчатой обработки, включающей спекание, а также одну (высокотемпературную – при 900 °С, 2 ч), или две (высоко- и низкотемпературную – в интервале температур 440 – 680 °С в течение 1 часа) стадии термообработки. Практически во всех случаях максимальные гистерезисные свойства получены после трёхстадийной обработки.

Исследования микроструктуры магнитов в спечённом состоянии и после отжига по оптимальному режиму показывают [179,180,182,202,231–244], что эффект термической обработки определяется изменениями в морфологии микроструктуры, в частности, формированием непрерывной прослойки между зёрнами МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ из слабомангнитной, обогащенной Nd 3ГФ. Учитывая характер соответствующих процессов, в работе [245] было предложено использовать многоступенчатую обработку. Однако, как оказалось, применение более двух ступеней обработки даёт очень незначительный прирост H_{ci} , тогда как сам процесс термообработки существенно усложняется. К тому же, эффект термической обработки (а значит и структурные изменения) оказался обратимым [246], т.е. «термоциклирование» в принципе не целесообразно. Позднее существование эффекта «порчи-восстановления» в магнитах Nd-Fe-B было прямо показано в работах [214,247], где также было установлено, что в интервале 450 – 650 °С H_{ci} изменяется существенно немонотонно.

Таким образом, на сегодняшний день со всей определённой установлено, что существенно улучшить свойства спечённых магнитов можно путем дополнительной низкотемпературной обработки, заключающейся в отжиге при определенных температурах, зависящих от состава сплавов. Отжиг обычно проводят после спекания.

²⁵ Возможно, в работе [38] не очень корректно выполнена градуировка термопары, т.к. то, что интервал оптимальных температур отжига магнитов из сплава $Nd_{18}Fe_{77}B_5$ находится, по меньшей мере, на 50 °С ниже заявленного (600 – 630 °С), подтверждается результатами не только наших исследований [44,210–221], но также результатами исследований других авторов [133,199,222–230].

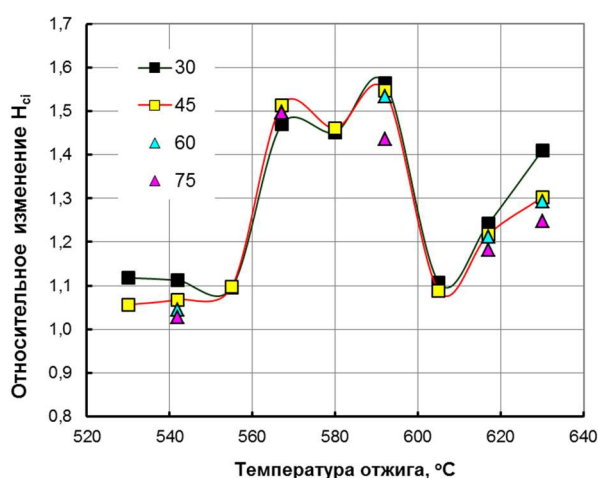
При этом магниты сначала охлаждают от температуры спекания до комнатной температуры ($T_{\text{комн}}$), а затем нагревают до 500 – 650 °С и выдерживают в течение 1 часа. Такая обработка способствует увеличению гистерезисных характеристик (H_{ci} (рис. 1.46 и рис. 1.47, прямоугольность петель гистерезиса, H_{cb} , $(BH)_{\text{max}}$) и эксплуатационных свойств (например, температурной стабильности свойств в рабочем диапазоне температур). Однако, как это было показано в работе *Tokunaga et al.* [231], на прирост H_{ci} магнитов влияет не только температура термообработки и время выдержки при этой температуре, но также и скорости охлаждения магнитов от температуры спекания до температуры термообработки и после термообработки до $T_{\text{комн}}$, хотя есть работы, авторы которых утверждают, что H_{ci} магнитов после отжига не зависит от скорости их охлаждения от температуры спекания.

В этой связи, не вдаваясь в детальное обсуждение природы и механизмов соответствующих изменений в микроструктуре магнитов, которые подробно описаны во многих работах [38,222–227,231] и будут рассмотрены ниже, в нашей работе [221], с целью оптимизации параметров технологического процесса, исследовано влияние различных режимов и условий термообработки на коэрцитивную силу H_{ci} промышленно выпускавшихся ОАО «Композит» СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B. А именно, в первой серии опытов изучено влияние отжига в вакууме длительностью 30 – 75 мин в интервале температур 530 – 630 °С на H_{ci} СПМ из сплава номинального состава $\text{Nd}_{16.3}\text{Fe}_{76.9}\text{B}_{6.8}$. Образцы для исследований получали по традиционной «мокрой» технологии (см. [221]). Спекание пресс-заготовок магнитов проводили в вакууме при температуре 1100 °С, 1 час. Во второй серии опытов исследовано влияния различных режимов и условий термической обработки (отжига фиксированной длительности в вакууме или в среде инертного газа (аргона) в интервале 500 – 610 °С) и охлаждения от температуры обработки на H_{ci} СПМ из смеси сплавов номинального состава (мас. %) 98.5 [$\text{Nd}_{15.63}\text{Dy}_{0.62}\text{Fe}_{74.61}\text{Co}_{2.28}\text{B}_{6.85}$] + 1.5 [DyAl_3]²⁶. Пресс-заготовки магнитов спекали в вакууме при температуре 1090 °С, 1 ч.

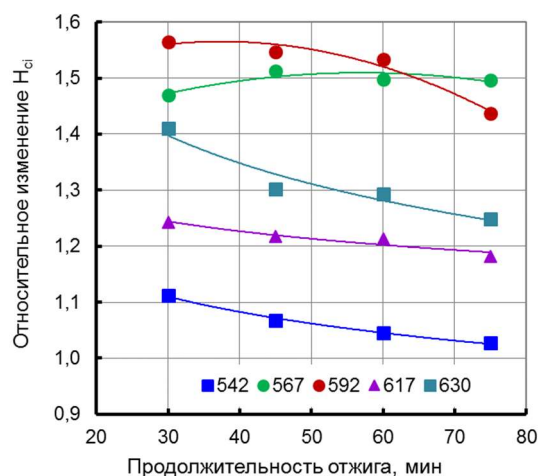
²⁶ О легировании сплавов Nd-Fe-B для СПМ мы будем говорить в Главе 2, здесь же отметим, что для сохранения высоких значений H_{ci} при повышенных рабочих температурах ($T > 150$ °С) сплавы тройной системы Nd-Fe-B обычно модифицируется путём частичного замещения Nd тяжелыми РЗМ, такими как Dy или Tb [142,248]. Это приводит к увеличению поля анизотропии фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и, как следствие, к возрастанию H_{ci} [226]. Другие типичные модификации включают частичное замещение Fe на Co для повышения температуры Кюри и намагниченности насыщения [206], а также небольшие добавки Cu, Al, Ga и др. металлов, например, для улучшения распределения обогащенной Nd межзеренной фазы [206,249].

1.7.1. Влияние режимов и условий проведения отжига на H_{ci} магнитов из сплава $Nd_{16.3}Fe_{76.9}B_{6.8}$ [221]²⁷

1.7.1.1. Влияние температуры и длительности отжига на H_{ci} магнитов из сплава $Nd_{16.3}Fe_{76.9}B_{6.8}$. На рис. 1.48(а) приведены полученные в работе [221] зависимости приведённой H_{ci} (отношение величины H_{ci} после термообработки к величине H_{ci} после спекания) от температуры отжига ($T_{отж}$) разной длительности спечённых при температуре 1100 °С, 1 час магнитов из сплава $Nd_{16.3}Fe_{76.9}B_{6.8}$. Как видно, в исследованном интервале температур 530 – 630 °С, независимо от длительности отжига ($t_{отж}$), изменения приведённой H_{ci} имеют экстремальный характер с двойным максимумом, находящимся в интервале 565 – 695 °С, что вполне согласуется с результатами аналогичных исследований на сплавах других составов (см., например, [247,250,251]). При этом H_{ci} после отжига увеличивается более чем в 1.5 раза: с примерно 675 кА/м (8.45 кЭ) до 1000 – 1050 кА/м (12.5 – 13.2 кЭ). Для определения оптимальной продолжительности отжига полученные зависимости H_{ci} ($T_{отж}$, $t_{отж}$) были перестроены так, как это показано на рис. 1.48(б).



(а)



(б)

Рисунок 1.48 – Изменения H_{ci} СПМ из сплава $Nd_{16.3}-Fe_{76.9}B_{6.8}$ в зависимости от (а) температуры отжига разной длительности (мин) и (б) длительности отжига при различных температурах (°С) [221].

²⁷ Скуратовский Ю.Е., Добрынин Н.А., Моргунов А.С., Шакин А.В., Савченко А.Г. – Влияние низкотемпературного отжига на коэрцитивную силу спеченных постоянных магнитов Nd-Fe-B / Горный информационно-аналитический бюллетень. Спец. вып.: «Функциональные металлические материалы». – Под общей ред. Чл.-корр. РАН Г.С. Бурханова // М.: Изд-во Московского государственного горного университета. – 2007. – № ОВ1. – С. 199–208.

По характеру приведённых на рис. 1.48 зависимостей видно, что процессы, протекающие при температурах отжига, имеют диффузионный характер, а с технологической точки зрения оптимальным представляется отжиг длительностью 40 – 50 мин при температурах $(580 \pm 10)^\circ\text{C}$. В этом случае, например, возможные колебания температуры в камере печи в зависимости от массы садки или в результате изменения условий теплоотвода, не окажут существенного влияния на коэрцитивную силу магнитов, – H_{ci} магнитов в любом случае увеличится не менее чем в 1.5 раза.

1.7.1.2. Влияние среды обработки (вакуум или аргон) на H_{ci} магнитов из смеси сплавов $\text{Nd}_{15.63}\text{Dy}_{0.62}\text{Fe}_{74.61}\text{Co}_{2.28}\text{B}_{6.85} / \text{DyAl}_3$. Нами исследовано влияние среды, в которой проводился низкотемпературный отжиг спечённых при температуре 1090°C , 1 ч магнитов из смеси сплавов (мас. %) $98.5[\text{Nd}_{15.63}\text{Dy}_{0.62}\text{Fe}_{74.61}\text{Co}_{2.28}\text{B}_{6.85}] + 1.5[\text{DyAl}_3]$ [221]. На рис. 1.49 приведены полученные зависимости H_{ci} от температуры отжига длительностью 45 мин в вакууме или в инертном газе (аргон). Как видно, обе они имеют экстремальный характер, однако, во-первых, формы кривых $H_{ci}(T_{\text{отж}})$ существенно разнятся, во-вторых, максимумы на соответствующих кривых $H_{ci}(T_{\text{отж}})$ смещены друг относительно друга на 40°C (в частности, оптимальная температура термообработки в аргоне выше и равняется 570°C), наконец, в-третьих, максимальные значения H_{ci} также различаются (17.35 кЭ (1381 кА/м) и 18.2 кЭ (1451 кА/м) после отжига в вакууме и в аргоне соответственно).

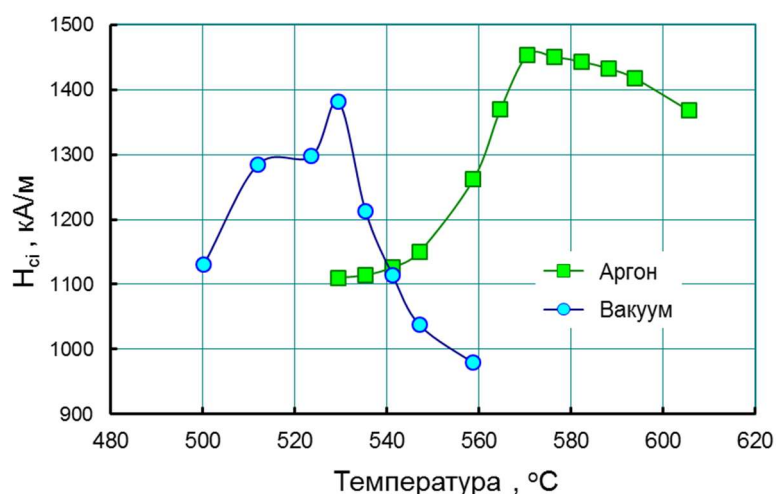


Рисунок 1.49 – Изменения H_{ci} спечённых магнитов из смеси сплавов номинального состава (мас. %) $98.5[\text{Nd}_{15.63}\text{Dy}_{0.62}\text{Fe}_{74.61}\text{Co}_{2.28}\text{B}_{6.85}] + 1.5[\text{Dy}_3\text{Al}]$ в зависимости от температуры обработки в вакууме или аргоне [221].

Отмеченные особенности, в том числе, повышение оптимальной температуры термообработки при отжиге в инертном газе, более высокие значения H_{ci} , а также более пологий и размытый максимум $H_{ci}(T_{отж})$, наблюдаемые после обработки в аргоне, объясняются, если не вдаваться в обсуждение деталей соответствующих изменений в микроструктуре магнитов, различием механизмов нагрева магнитов. В частности, на наш взгляд, разница оптимальных температур отжига, учитывая неизменность геометрии расположения магнитов и измерительной термопары в камере печи, является кажущейся. При термообработке в вакууме нагрев как измерительной термопары, так и магнитов осуществляется преимущественно путём излучения, поэтому количество доставляемого к ним тепла в каждом из опытов будет определяться только их расположением относительно нагревателей и температуры последних. При отжиге в атмосфере какого-либо газа, нагрев осуществляется в основном конвекционным путём, поэтому зависит от установившегося перепада температур газа между нагревателями, термопарой и магнитами, а также их положением по отношению к холодным стенкам печи.

Очевидно, что при отжиге в инертном газе дальше расположенные от нагревателей магниты будут иметь меньшую температуру, нежели термопара, расположенная ближе к нагревателям. Т.е. истинная температура, до которой в действительности нагреваются магниты, ближе к показаниям термопары в случае их обработки в вакууме. С другой стороны, при нагреве путём теплопереноса в газовой фазе однородность прогрева магнитов выше, чем это имеет место в случае обработки в вакууме, когда любое затенение увеличит значимость эффектов теплопроводности и, следовательно, предопределяет наличие определённого градиента температур в пределах садки. По меньшей мере, на этапе установления динамического теплового равновесия в печи. Именно этим можно объяснить более высокие значения H_{ci} магнитов, наблюдающиеся после отжига в аргоне.

Таким образом, установлено, что способ или механизм нагрева магнитов влияет на их свойства и при промышленном производстве магнитов, когда размер обрабатываемой партии достаточно велик, этот фактор необходимо учитывать. Очевидно, что с практической точки зрения предпочтительнее более управляемые процессы. Следовательно, низкотемпературную обработку магнитов удобнее проводить в среде инертного газа. В качестве дополнения отметим, что приведённая на рис. 1.53 зависимость $H_{ci}(T_{отж})$ после отжига в вакууме аналогична зависимостям H_{ci} от температуры отжига, полученным в других наших работах (например, [214,247]).

Учитывая то, что составы базовых сплавов и составы смесей сплавов для постоянных магнитов, исследованных в настоящей работе и в работах [214,247], различаются не очень сильно, полученное совпадение является убедительным свидетельством в пользу воспроизводимости и эффективности «метода смесей», а также подтверждает фундаментальность выявленных в цитируемых работах закономерностей (подробно рассматриваются в Главе 3). Кроме того, различие формы кривых на рис. 1.49 явно указывает на различный характер кинетики протекающих при отжиге магнитов Nd-Fe-B процессов и может быть использовано при изучении их природы.

1.7.1.3. Влияние режима охлаждения от температуры отжига. В этой же серии экспериментов на магнитах из смеси сплавов номинального состава (мас. %) 98.5 $[\text{Nd}_{15.63}\text{Dy}_{0.62}\text{Fe}_{74.61}\text{Co}_{2.28}\text{B}_{6.85}] + 1.5 [\text{Dy-Al}_3]$ исследовано влияния на их H_{ci} режима охлаждения от температуры отжига в интервале 500 – 630 °C в течение 45 мин (А) в вакууме: (а) с печью до 200 °C, а затем, извлекая из печи, на медной плите (схема 1 на рис. 1.50); (б) в аргоне до 200 °C, напуская его в камеру печи до давления 0.8 атм. при температурах(T_{Ar}) в интервале 210 –

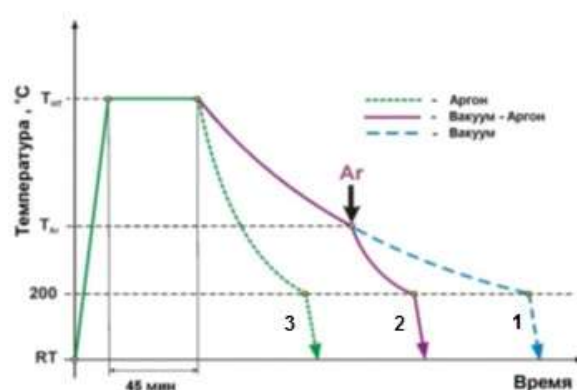


Рисунок 1.50 – Схемы режимов заключительной термической обработки спечённых магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B, полученных методом смесей [221].

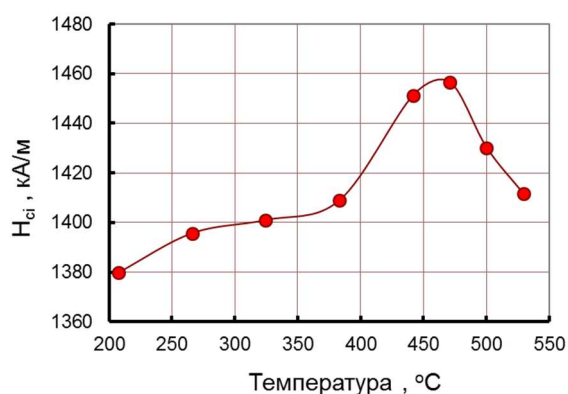


Рисунок 1.51 – Изменения H_{ci} магнитов из смеси сплавов $[\text{Nd}_{15.63}\text{Dy}_{0.62}\text{Fe}_{74.61}\text{Co}_{2.28}\text{B}_{6.85}]/[\text{DyAl}_3]$, отожжённых в вакууме при 570 °C, 45 мин, в зависимости от температуры начала напуска аргона в процессе охлаждения [221].

530 °C (схема 2 на рис. 1.50) или (Б) в атмосфере аргона: (в) с печью до 200 °C, а затем, извлекая из печи, на медной плите (схема 3 на рис. 1.50) [221].

На рис. 1.51 приведена полученная зависимость H_{ci} магнитов, отожжённых в вакууме по оптимальному режиму (570 °C, 45 мин), от температуры начала напуска аргона (до давления 0.8 атм) на этапе их охлаждения $H_{ci}(T_{Ar})$ (схема 2 на рис. 1.50). Как видно, зависимость $H_{ci}(T_{Ar})$ имеет вид кривой с максимумом, который находится в окрест-

ности 460 – 470 °С. При этом максимальное значение H_{ci} совпадает с максимальным значением коэрцитивной силы, достигнутым в процессе оптимизации температуры отжига магнитов в аргоне, рис. 1.49. То есть режим охлаждения магнитов от температуры отжига, как и атмосфера в печи, также влияет на гистерезисные свойства магнитов. При этом в обоих случаях был достигнут максимальный эффект от низкотемпературной обработки для H_{ci} магнитов исследованного состава.

Последнее подтверждается тем, что ни какие другие последующие вариации технологического режима (закалка или охлаждение с печью до комнатной температуры; закалка магнитов от 230 °С на воздухе, на медной плите или в воду; изменение скорости охлаждения магнитов до оптимальной температуры напуска аргона или же вариации скорости охлаждения магнитов до 230 °С после оптимальной (570 °С, 45 мин) термообработки магнитов в аргоне и др.) практически не влияли на максимальную величину H_{ci} , которая по результатам измерения не менее, чем десяти магнитов на точку, оставалась в пределах 1430 – 1465 кА/м (18.0 – 18.4 кЭ). Однако, как показали аналогичные исследования, выполненные нами на магнитах других составов: $Nd_{16}Fe_{76}B_8$, $Nd_{16}Fe_{74.6}Ti_{1.4}B_8$, $Nd_{14.4}Dy_{1.6}Fe_{74.6}Ti_{1.4}B_8$, $Nd_{16}Fe_{71}Co_5B_8$ и $Nd_{16}Fe_{69}Co_5Ga_2B_8$, отождённых при 550 °С, 30 мин, которые охлаждали до комнатной температуры по трем разным режимам: (I) контролируемое охлаждение со скоростью 2 град/мин; (II) охлаждение магнитов вне камеры печи в вакууме; (III) закалка в воду, – степень и характер влияния режима охлаждения от температуры отжига на уровень достигаемой H_{ci} зависят от состава магнитов (таблица 1.11).

Таблица 1.11 – H_{ci} спечённых магнитов после различных режимов обработки

Состав магнитов	H_{ci} , кА/м			
	Спечённые магниты	Спекание + 550 °С, 30 мин и охлаждение по режиму:		
		I	II	III
$Nd_{16}Fe_{71}Co_5B_8$	520	640	640	660
$Nd_{16}Fe_{69}Co_5Ga_2B_8$	560	440	512	592
$Nd_{16}Fe_{76}B_8$	640	752	800	824
$Nd_{16}Fe_{74.6}Ti_{1.4}B_8$	800	868	960	960
$Nd_{14.4}Dy_{1.6}Fe_{74.6}Ti_{1.4}B_8$	1152	1680	1344	1440

Из приведенных в таблице 1.11 данных видно, что скорость охлаждения по-разному влияет на уровень достигаемой коэрцитивной силы. Так, повышение скорости охлаждения (режим (III) – закалка в воду) нелегированных магнитов и магнитов, легированных титаном, приводит к росту H_{ci} , однако при этом ухудшается прямоугольность соответствующих кривых размагничивания. Для магнитов из сплава $Nd_{14,4}Dy_{1,6}Fe_{74,6}Ti_{1,4}B_8$ наоборот, максимальная H_{ci} достигается после медленного охлаждения (режим (I)). H_{ci} и прямоугольность кривой размагничивания магнитов из сплава $Nd_{16}Fe_{71}Co_5B_8$ практически не зависят от скорости их охлаждения после термообработки, однако дополнительное легирование сплава Ga делает H_{ci} магнитов из сплава $Nd_{16}Fe_{69}Co_5Ga_2B_8$ чувствительной к скорости охлаждения, – после относительно медленного охлаждения (режимы (I) и (II)) H_{ci} даже снижается по сравнению с H_{ci} магнитов в спеченном состоянии, и только закалка в воду приводит к небольшому увеличению H_{ci} .

1.7.2. Обратимость процессов, протекающих при отжиге СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B

На практике часто возникает необходимость уточнения режимов термообработки, либо повторной термообработки магнитов при отклонении ее от оптимальной из-за изменения состава магнитов или технологических сбоев. Один из возможных способов «переобработки» магнитов заключается в их нагреве до некоторой температуры, превышающей температуру отжига, с последующей их обработкой по новому режиму.

Нами были проведены исследования по определению условий, при которых полностью снимаются эффекты низкотемпературной термообработки, а также изучена обратимость изменений, проходящих при проведении термообработок спеченных магнитов Nd-Fe-B разного состава. Для исследований были выбраны упоминавшиеся выше спечённые магниты четырёх составов: $Nd_{16}Fe_{76}B_8$, $Nd_{16}Fe_{74,6}Ti_{1,4}B_8$, $Nd_{14,4}Dy_{1,6}Fe_{74,6}Ti_{1,4}B_8$, $Nd_{16}Fe_{71}Co_5B_8$ и $Nd_{16}Fe_{69}Co_5Ga_2B_8$. После отжига при 550 °С, 30 мин магниты всех исследованных составов повторно отжигали в течение 30 мин при постепенно увеличивающихся (с шагом 50 градусов) температурах. После этих обработок магниты охлаждали по режиму (III). Было установлено, что отмеченные выше различия в величинах H_{ci} , возникшие в результате различных скоростей охлаждения магнитов после отжига, нивелируются после переобработки при 650 – 700 °С. Различие же в величинах

H_{ci} магнитов в исходном (после спекания) состоянии и после повторного отжига определяются, по-видимому, изменениями в микроструктуре, происходящими в процессе их переобработки при более высоких температурах. После повторного отжига магнитов из сплава $Nd_{14.4}Dy_{1.6}Fe_{74.6}Ti_{1.4}B_8$ при 1000 °С, уровень их гистерезисных свойств полностью возвратился к уровню свойств спеченных магнитов.

Чтобы определить, являются ли изменения, проходящие при термообработке магнитов из этого сплава обратимыми, была проведена их циклическая обработка (8 циклов), заключающаяся в чередовании 30 мин выдержек при 1000 °С и 550 °С. Как оказалось, после проведения каждого цикла свойства магнитов полностью восстанавливались. Это свидетельствует в пользу того, что все изменения микроструктуры, происходящие при термообработках магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B, имеют обратимый характер (связаны с фазовыми превращениями в пограничной области), а, значит, брак магнитов после отжига является устранимым.

Сравнительно недавно, в связи с развитием экспериментальной техники (SQUID-VSM, HR-TEM, S-TEM, синхротронное излучение и т.п.), эти и другие полученные нами результаты о влиянии разных режимов термообработки на H_{ci} спечённых магнитов ([44,221,247] и др.) получили своё наглядное подтверждение в работах других исследователей (см., например, [89,228,252]). В частности, *T.G. Woodcock et al.* [252] на магнитах 3-х различных составов (мас. %: $Nd_{25.8}Pr_{6.21}Fe_{65.5}Co_{0.92}B_{0.7}Cu_{0.10}Al_{0.21}O_{0.48}$, $Nd_{21.3}Pr_{6.05}Dy_{4.2}Fe_{65.8}Co_{0.87}B_{0.95}Cu_{0.11}Al_{0.22}O_{0.49}$ и $Nd_{29.5}Pr_{0.57}Dy_{3.98}Fe_{63.1}B_{1.25}Al_{0.19}$) исследовали влияние циклической термообработки на коэрцитивную силу. Магниты гомогенизировали при 1050 °С в течение 1 ч, а затем отжигали при 500 °С в течение 1 ч. Эту процедуру, т.е. цикл гомогенизация/отжиг, повторяли трижды. Было установлено, что после низкотемпературного отжига H_{ci} возрастает примерно на 30 %, а после гомогенизации уменьшается на те же 30 %. При этом остаточная индукция и содержание кислорода в магнитах в ходе эксперимента не изменялись. Исследование влияния продолжительности низкотемпературного отжига показали, что при 500 °С уже через 5 мин происходит полное восстановление H_{ci} . На основании результатов исследований методами СЭМ и ПЭМ, включая ПЭМ высокого разрешения, авторы [252] предложили простой (аналогичный высказанному нами) механизм объяснения полученных результатов, который подразумевал различия в распределении обогащённой Nd ЗГФ между состояниями с низкой и высокой H_{ci} , рис. 1.52.

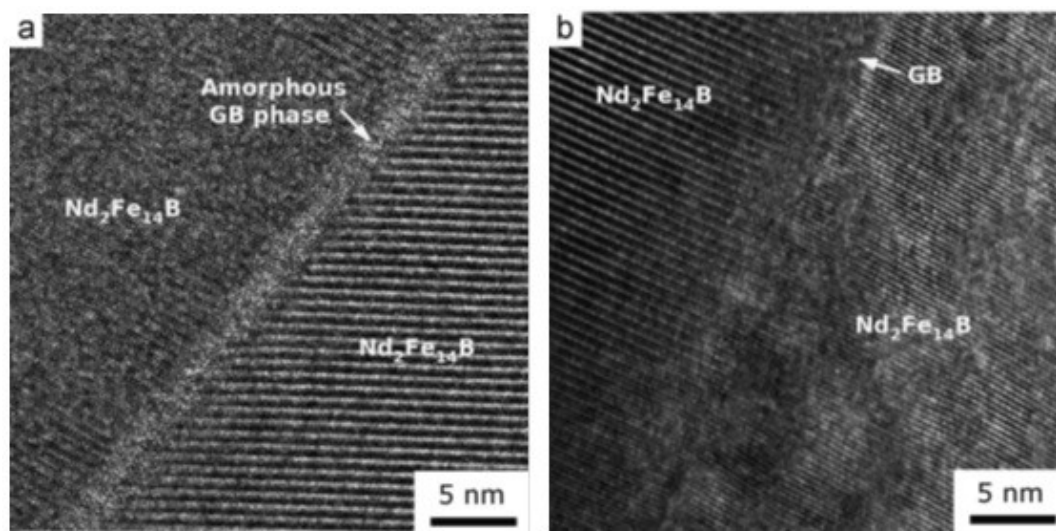


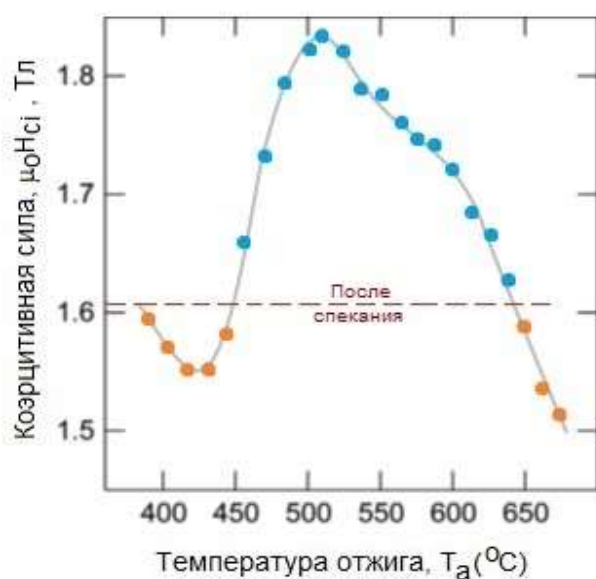
Рисунок 1.52 – ПЭМ-изображения высокого разрешения границы между двумя зёрнами фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в магните номинального состава (мас. %) $\text{Nd}_{25.8}\text{Pr}_{6.21}\text{Fe}_{65.5}\text{Co}_{0.92}\text{B}_{0.7}\text{Cu}_{0.10}\text{Al}_{0.21}\text{O}_{0.48}$ (а) в высококоэрцитивном состоянии (после отжига при 500°C , 1 ч) и (б) в низкокоэрцитивном состоянии (после гомогенизации при 1050°C , 1 ч) [252]. На схеме: GB – граница зёрен, *Amorphous GB phase* – аморфная пограничная фаза.

1.7.3. Обсуждение полученных результатов в сопоставлении с имеющимися в научной литературе данными

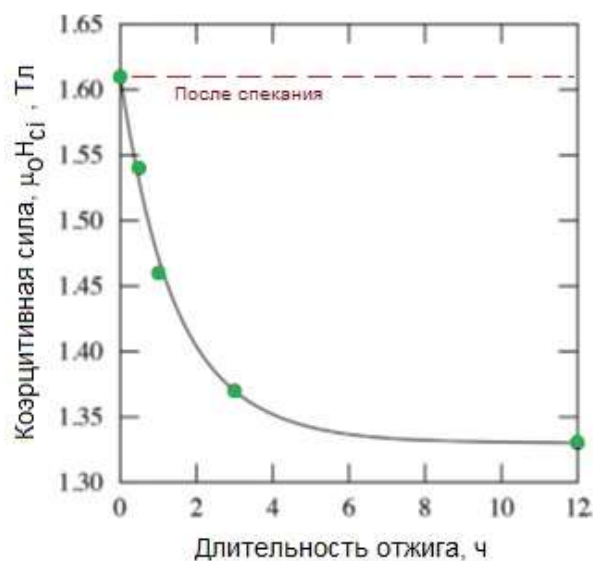
1.7.3.1. Причины снижения H_{ci} спеченных магнитов из сплавов R-Fe-B после отжига. Как мы уже убедились, непродолжительный низкотемпературный отжиг спечённых магнитов Nd-Fe-B при оптимальных температурах (в зависимости от состава сплавов, – в диапазоне от 200 до 800°C [211,213,216,217,219,221,251,253]) может приводить к довольно существенному (в ряде случаев более чем двукратному) повышению их коэрцитивной силы. О возможных механизмах этого повышения мы будем говорить далее (в пп. 1.7.4 и, детально, в Главе 3), здесь же отметим, что существование оптимальной температуры отжига означает, что после отжига при температурах выше и ниже оптимальной эффект термообработки уменьшается [44,221]. Уменьшение прироста H_{ci} при повышении температуры отжига (приближении к оптимальной температуре спекания) можно объяснить тем, что влияние термообработки становится всё более похожим на эффект от увеличения длительности спекания. Этот вопрос мы подробно обсудили в предыдущем разделе. Уменьшение же прироста H_{ci} после отжига при температурах ниже оптимальной (рис. 1.46 – 1.49 и рис. 1.51, например) можно объяснить

замедлением диффузионных процессов²⁸. Однако здесь возникает вопрос, почему в ряде случаев [44,158,221,247,253] после отжига при температурах ниже оптимальной H_{ci} спечённых магнитов становилась заметно ниже, чем до термообработки?

Относительно недавно в работе *T. Akiya et al.* [228] было выполнено систематическое исследование этого вопроса методом трехмерного анализа микроструктуры с использованием сфокусированного ионного пучка и сканирующей электронной микроскопии (FIB/SEM-томография), а также измерения магнитных характеристик спечённых магнитов из сплава $Nd_{27.0}Pr_{4.6}B_{1.0}Cu_{0.10}Al_{0.26}Co_{0.94}Fe_{70.7}/Nd_{11.66}Pr_{2.03}B_{5.76}Cu_{0.10}Al_{0.60}Co_{0.99}Fe_{78.85}$ (мас. %/ат. %) после отжига ниже оптимальной температуры ($T_{a,опт} = 510\text{ }^{\circ}C$). Полученные в работе зависимости коэрцитивной силы $\mu_0 H_{ci}$ от температуры отжига длительностью 30 мин и длительности отжига при температуре $T_a = 420\text{ }^{\circ}C$ приведены на рис. 1.53.



(а)



(б)

Рисунок 1.53 – Зависимости коэрцитивной силы ($\mu_0 H_{ci}$) спечённых магнитов из сплава (ат. %) $Nd_{11.66}Pr_{2.03}B_{5.76}Cu_{0.10}Al_{0.60}Co_{0.99}Fe_{78.85}$ (а) от температуры отжига $T_a = 390 - 675\text{ }^{\circ}C$ длительностью 30 мин и (б) от длительности отжига при $T_a = 420\text{ }^{\circ}C$ [228].

²⁸ На то, что процессы, протекающие при отжиге спечённых магнитов Nd-Fe-B, контролируются диффузией косвенно указывают зависимости H_{ci} от длительности отжига (см., например, рис. 1.48(б)), а на то, что протекают эти процессы в пограничной фазе и/или по границам зёрен $Nd_2Fe_{14}B$ – непродолжительность выдержки (учитывая пути диффузии компонентов), обычно она не превышает 30 – 60 мин, для достижения максимального эффекта.

Как видно на рис. 1.46 – 1.49, рис. 1.51 и рис. 1.53(а), весь диапазон исследованных температур отжига условно можно разбить на три интервала (границы температурных интервалов определяли, сравнивая H_{ci} магнитов после отжига с H_{ci} магнитов после спекания): ниже оптимальных температур ($T_a < 460$ °С), интервал температур оптимума ($T_a = 460 - 600$ °С) и выше оптимальных температур ($T_a > 600$ °С). О возможных механизмах возрастания H_{ci} после отжига при оптимальных и высоких температурах мы говорили выше. Авторы [220] сосредоточили своё внимание на свойствах магнитов после отжига при температурах ниже оптимальных.

В результате проведённых комплексных исследований микроструктуры и магнитных свойств *T. Akiya et al.* [228] установили, что низкокоэрцитивные магниты Nd-Fe-B, отожженные при 420 °С, содержат множество микротрещин, количество которых увеличивается по мере увеличения длительности отжига от 0.5 до 12 ч. При этом в магнитах после отжига при оптимальных температурах трещины практически отсутствуют. На основе проведённого микромагнитного анализа авторы [228] предполагают, что магнитные заряды, возникающие на поверхности микротрещин, в большом числе возникающие после отжига при температурах ниже оптимальной, индуцируют в зёрнах МТФ дополнительные магнитные поля рассеяния, которые обуславливают увеличение эффективного размагничивающего фактора N_{eff} магнитов в феноменологическом уравнении для H_{ci} ($H_{ci} = cH_A - N_{eff}M_s$, где c и N_{eff} – структурночувствительные микромагнитные параметры) и, как следствие, приводит к её снижению [254]. В работе [255] также отмечается снижение на 20 % прочности и сопротивления вязкому разрушению спечённых магнитов после их отжига по оптимальному режиму в результате ослабления прочность границ зерен и снижения сопротивления скольжению трещин между зёрнами $Nd_2Fe_{14}B$, что и приводит к их появлению.

1.7.3.2. H_{ci} и микроструктура магнитов после отжига. *Морфология микроструктуры спечённых магнитов Nd-Fe-B после отжига.* Коэрцитивная сила спечённых магнитов Nd-Fe-B, как структурно-чувствительная характеристика МТМ, определяется морфологией их микроструктуры [38,173,176,187,202,231–233,248,252,256]. Уже в первых работах [38,173,231–233,248] рост H_{ci} спечённых магнитов Nd-Fe-B после термической обработки связывали с превращениями (эвтектической реакцией) в обогащённой Nd 3ГФ, которую *M. Sagawa et al.* [248]

идентифицировали как твёрдый раствор на основе Nd с 3 – 5 ат. % Fe и следами В, имеющий ГЦК-структуру с периодом решётки $a = 0.52$ нм. При этом в подтверждение этого предположения было установлено, что оптимальная температура отжига находится ниже эвтектической температуры, когда происходит разделение фаз. На основании ЭМИ авторы [248] предположили, что увеличение H_{ci} после термической обработки обусловлено исчезновением дефектов на границе раздела зерен и шероховатости самой поверхности зёрен МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ в процессе разделения фаз, составляющих эвтектику. В частности, после отжига на соответствующих ПЭМ-изображениях исчезают шероховатости атомного размера [234], а также периодический деформационный контраст, наблюдавшийся вдоль границ зерен в магнитах после спекания [248], что также подтверждают результаты исследований, представленные в работе А.А. Лукина [225].

В работе *F. Vial et al.* [202] прямо было показано, что в процессе низкотемпературного отжига между зёрнами МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ образуется тонкая непрерывная прослойка обогащенной Nd фазы, тогда как в спечённых магнитах и в магнитах после отжига выше оптимальной температуры этот слой является прерывистым и нечетким, рис. 1.52(б) [252] и рис. 1.54 [234].

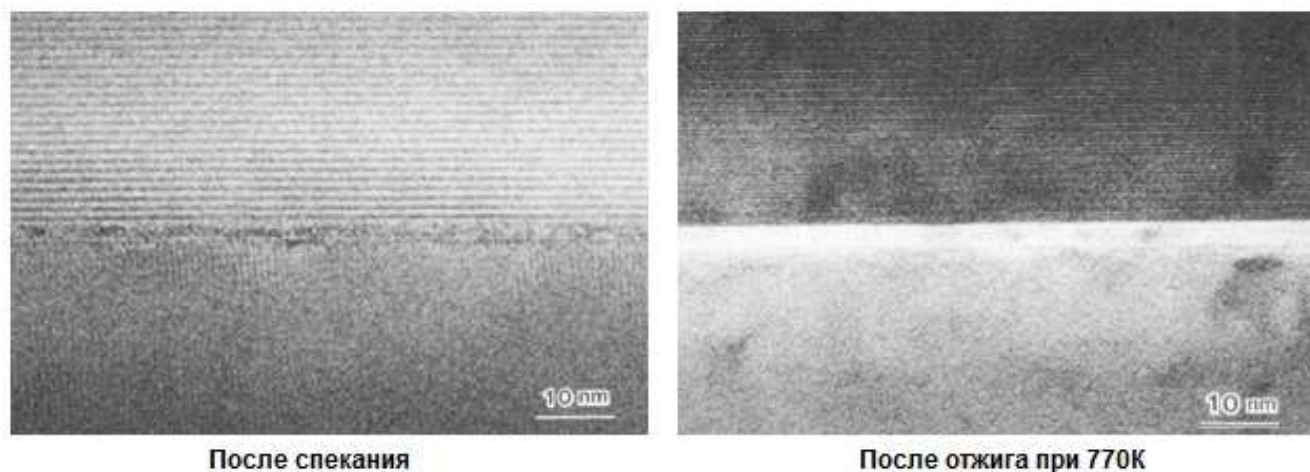


Рисунок 1.54 – Электронно-микроскопические изображения высокого разрешения граничной области (обогащённой Nd фазы) на стыке зёрен $Nd_2Fe_{14}B$ в спеченных (слева) и термообработанных (справа) магнитах $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ [234].

Таким образом, как результат прямых ЭМИ, сегодня уже ни у кого не вызывает сомнений тот факт, что именно формирование на границе раздела зёрен $Nd_2Fe_{14}B$

непрерывной обогащенной Nd зернограницной фазы толщиной $1 - 5 \text{ нм}$ ²⁹ с низкой плотностью дефектов [173,249,251] имеет решающее значение для повышения H_{ci} после отжига спечённых магнитов [179,180,182,202,235–244,257]. При этом в случае, когда прослойка имеет толщину менее 3 нм, она имеет аморфное строение (рис. 1.54(a)) и является немагнитной, что, по мнению авторов [178,182,202,238,250], также способствует увеличению магнитной изоляции зёрен, «залечиванию» дефектов (сглаживаются выступы и впадины) и, как следствие, приводит к трудности зарождение доменов обратной намагниченности и к повышению H_{ci} .

В ряде исследований отмечается [179,180,182,187,239,241,243,249,258,259], что стабилизация в процессе термообработки метастабильных фаз $C\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ($Ia\bar{3}$, $a = 1.108 \text{ нм}$) или ГЦК-NdO_2 ($Fm\bar{3}m$, $a = 0.554 \text{ нм}$) в области тройных стыков зёрен также является весьма существенным вкладом в повышение H_{ci} в результате уменьшения несоответствия параметров решетки на границе раздела обогащенной Nd и МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Однако формирование предпочтительных кристаллографических ориентационных отношений между оксидами Nd и зёрнами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ было исключено в качестве возможного эффекта низкотемпературного отжига исследованиями *T.G. Woodcock et al.* [260]. Тем не менее возможно, что, благодаря исследованиям *T. Akiya et al.* [228], мы теперь знаем, почему это несоответствие всё-таки является значимым, по меньшей мере для магнитов, отожжённых ниже оптимальной температуры.

Таким образом, на сегодняшний день, несмотря на многочисленные усилия по изучению влияния низкотемпературного отжига на H_{ci} спечённых магнитов Nd-Fe-B различного состава [38,44,57,75,133,179,180,182,183,188,202,210–221,225,226,228,230, 233,238–242,245,247,249,251–255,257,261–277], его механизм так до конца и не понятен. Существует целый ряд различных представлений о влиянии термообработки на магнитные свойства, особенно на H_{ci} спечённых магнитов Nd-Fe-B. К ним, в частности, можно отнести: (а) повышение однородности химического состава фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

²⁹ Эта неферромагнитная фаза может существенно уменьшить обменное взаимодействие между зёрнами фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и учитывая тот факт, что обменная длина (L_{ex}) для фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ равна $\approx 2.1 \text{ нм}$, где:

$$L_{ex} = \left(\frac{A_{ex}}{\mu_0 M_s^2} \right)^{1/2},$$

A_{ex} и M_s – константа обменной жёсткости и намагниченность насыщения соответственно. Поэтому, несмотря на то, что дипольное взаимодействие между зёрнами из-за его дальнегодействующего характера сохраняется в любом случае, обменная изоляция может стать одной из причин возрастания коэрцитивной силы магнитов.

[267,273], (б) релаксацию напряжений в фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [202,266,274–276], (в) превращения в межзеренных областях [266,267,273,277], (г) улучшение магнитной изоляции зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ неферромагнитной фазой, обогащенной Nd [38,202,249,277] и (д) изменение кристаллографических ориентационных отношений между $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и обогащенной Nd фазой [226].

Остается дискуссионной и роль межзёренной фазы в повышении H_{ci} магнитов Nd-Fe-B после отжига [38,75,219,269,272,278,279]. Например, ряд авторов полагает, что тонкий пограничный слой с высоким содержанием Nd является немагнитным, что обеспечивает, во-первых, магнитную изоляцию, т.е. отсутствие обменного взаимодействия между зёрнами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, образуя барьер, препятствующий распространению доменных границ между зёрнами, затрудняя их перемагничивание, а, во-вторых, в процессе его образования, благодаря уменьшению шероховатости и «залечиванию» значительной части дефектов на поверхности зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (из результатов ЭМИ и дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) следует, что в спеченных магнитах Nd-Fe-B зерна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ являются довольно совершенными монокристаллами [176,256]), затрудняет процессы образования зародышей перемагничивания на границе раздела между неферромагнитной фазой, обогащенной Nd, и зёрнами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, в которых существуют дефекты с пониженной локальной анизотропией (в том числе микротрещины), на которых зародышеобразование, благодаря полям рассеяния, происходит в намного более низком поле, чем поле анизотропии H_A [57,248,251,258,265–267,278–284] (подробнее это вопрос рассматривается в Главе 3). Однако в ходе недавнего исследования, выполненного *H. Sepehri-Amin et al.* [187] с использованием трехмерного атомного зонда (3DAP, атомно-зондовая томография), было показано, что обогащённый Nd пограничный слой является ферромагнитным, т.е. магнитно отнюдь не изолирует зёрна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и, возможно, с точки зрения формирования ВКС, более важными, чем магнитная изоляция, являются эффекты закрепления доменных границ [187]. Хотя, по мнению авторов [252], это заключение требует тщательной проверки, т.к. влечёт за собой радикальное изменение существующих, практически устоявшихся представлений о механизмах формирования ВКС в магнитах Nd-Fe-B (трудность зарождения доменов перемагничивания).

Вторичные фазы в спечённых магнитах Nd-Fe-B после отжига. На основании проведённых в работе *J. Fidler и K.G. Knoch* [176] исследований микроструктуры и

фазового состава спечённых магнитов Nd-Fe-B было выдвинуто предположение, что очень важную роль в определении механизма формирования ВКС и, в частности, возрастании H_{ci} спеченных магнитов Nd-Fe-B после отжига, играет обогащённая Nd фаза, которая имеет ОЦК (а не ГЦК, как предполагалось ранее [248]) структуру, и которая окружает зерна фазы $Nd_2Fe_{14}B$. В частности, было показано, что в образцах с высокими значениями H_{ci} границы между фазами ОЦК и $Nd_2Fe_{14}B$ очень гладкие, тогда как в магнитах с низкими значениями H_{ci} тонкие пластинки ОЦК-фазы простираются от границы раздела внутрь зёрен $Nd_2Fe_{14}B$. Основываясь на этом наблюдении, в работах [232,233] делается вывод, что эти ОЦК-пластины являются центрами зарождения доменов обратной намагниченности.

В работе *M. Tokunaga et al.* [231] с использованием полевой сканирующей электронной микроскопии (*Field emission scanning electron microscopy* (FE-SEM)), Оже-электронной микроскопии (*Auger electron microscopy* (AES)) и ПЭМ исследована микроструктура образцов спеченных магнитов из сплавов номинального состава $(Nd_{0.86}Dy_{0.14})(Fe_{0.92}B_{0.08})_z$, где $z = 4.0, 5.0, 5.4$ и 6.2 , в спечённом состоянии и после различных режимов низкотемпературного отжига. Было подтверждено, что между обогащённой РЗМ фазой и матричной фазой $R_2Fe_{14}B$ присутствует ОЦК-фаза с $a = 0.29$ нм и что эта ОЦК-фаза когерентно связана с фазой $R_2Fe_{14}B$. Установлено также, что слой ОЦК-фазы, который окружает зерна $R_2Fe_{14}B$, становится толще, когда значение z уменьшается с 5.4 до 4.0, при этом увеличивается H_{ci} . ОЦК-фаза не наблюдалась у магнитов с $z = 6.2$, H_{ci} которых составляет всего ~ 16 кА/м (200 Э). Однако исследования [231] структуры и свойств магнитов $(Nd_{0.86}Dy_{0.14})(Fe_{0.92}B_{0.08})_z$ после отжига показали, что связь между H_{ci} и наличием пластинчатых выделений ОЦК-фазы является не столь очевидной, как это предполагалось. А именно, наличие большого числа пластинчатых выделений ОЦК-фазы не всегда связано с низкими значениями H_{ci} . Более того, существование ОЦК-слоя на поверхности зёрен $Nd_2Fe_{14}B$ вообще было подвергнуто сомнению несколькими исследователями [261,264], и в конце концов *M. Sagawa* и *S. Hirosawa* [234] признали, что ОЦК-фаза является своего рода артефактом, созданным во время процесса ионного утонения, а для того, чтобы получать высокие значения H_{ci} необходимо добиваться атомной гладкости (отсутствия шероховатости атомных размеров) на поверхности зёрен фазы $Nd_2Fe_{14}B$.

Совершенствование техники и методов исследования микроструктуры позволили

установить, что повышение гистерезисных свойств СПМ из сплавов Nd-Fe-B в процессе низкотемпературного отжига так или иначе связаны с обогащённой Nd ЗГФ, при этом стало понятно, что дальнейшая оптимизация режимов отжига невозможна без понимания механизмов этого повышения. Именно это и обусловило резкий рост публикаций, посвящённых такого рода исследованиям [89,133,172,176–191,202,238–240,285–287]. В результате было установлено, что обогащённая Nd ЗГФ, в зависимости от состава сплавов Nd-Fe-B, довольно сложное образование, являющее собой «коктейль» вторичных металлических и оксидных фаз, состав которых зависит от режимов низкотемпературного отжига и, в зависимости от их распределения по границам и в тройных стыках зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (в их числе необходимо назвать металлические фазы на основе Nd с двойной гексагональной плотноупакованной решёткой (ДГПУ- или dhcp-Nd), Nd с ГЦК структурой и эвтектику Nd-(Nd,Fe), а также оксиды, – нестехиометрический оксид неодима с ГЦК структурой типа NaCl (ГЦК- или fcc- NdO_x) и стехиометрический оксид Nd с ППУ структурой типа La_2O_3 (ППУ- или h- Nd_2O_3), и η -фазу $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ($\text{Nd}_5\text{Fe}_{18}\text{B}_{18}$)), может сильно влиять на гистерезисные свойства спеченных магнитов Nd-Fe-B. При этом названные вторичные фазы образуются не только в процессе спекания, но также и во время отжига после спекания, что является принципиально важным для повышения H_{ci} после низкотемпературного отжига.

Изменения структуры обогащённой Nd ЗГФ, вызванные низкотемпературным отжигом, на простых модельных системах исследованы в работах [89,179,182,257,285,286]. Было установлено, что наиболее устойчивая гексагональная фаза Nd_2O_3 (h- Nd_2O_3), образуется вдали от границы раздела [обогащённая Nd пограничная фаза]/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а метастабильная фаза NdO_2 с ГЦК структурой (ГЦК- NdO_2 , $a = 0,54$ нм), связанная с фазой Nd_2O_3 , имеющей кубическую решётку типа Mn_2O_3 (пр. группа $\text{Ia}\bar{3}$, $a = 1.108$ нм), в виде тонких слоёв образуется как раз на границе раздела и наблюдалась в образце, H_{ci} которого повышалась после отжига при 550°C [179,304,305]. Это говорит о том, что метастабильный ГЦК- NdO_2 (или C- Nd_2O_3) может быть стабилизирован энергией границы раздела с фазой $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [201,285,286].

Образование C- Nd_2O_3 в спеченных магнита Nd-Fe-B наблюдалось также в работах [180,239,241,257] при отжиге в интервале $500 - 520^\circ\text{C}$. При этом, замечают авторы [180,239], метастабильный C- Nd_2O_3 образуется, когда в фазу ГЦК- NdO_2 подает

необходимое количество кислорода³⁰. В работах [241,257] было установлено, что образование $C-Nd_2O_3$ в процессе отжига при 500 °C уменьшает несоответствие параметров решетки с фазой $Nd_2Fe_{14}B$ [283], что приводит к уменьшению упругих напряжений и, как следствие, затруднению образования зародышей переметалливания на поверхности зерен $Nd_2Fe_{14}B$. При этом, как отмечается в работе [242], легирование сплавов Nd-Fe-B медью, по-видимому, стимулирует образование фазы $C-Nd_2O_3$. При том, что, как отмечают *Matsuura et al.* [242], образование метастабильной фазы $C-Nd_2O_3$ является необходимым условием повышения H_{ci} в процессе оптимальной термообработки спечённых магнитов. Однако прямая связь между содержанием $C-Nd_2O_3$ и H_{ci} еще не установлена. Если учитывать искажения, связанные с присутствием оксидов Nd, включая $C-Nd_2O_3$, которые используются в качестве входных параметров в микромагнитном моделировании, значения H_{ci} , рассчитанные для спеченных магнитов, приближаются к экспериментальным значениям [283]. С другой стороны, в работе [89] было показано, что даже в сплавах Nd-Fe-B, легированных медью, $C-Nd_2O_3$ появляется при температурах не ниже 700 °C.

N. Tsuji et al. [89] подробно исследовали состав вторичных фаз в СПМ номинального состава (ат. %) $Nd_{13.9}Fe_{78.3}B_{6.0}O_{1.8}$ и $Nd_{13.9}Fe_{78.2}B_{6.2}Cu_{0.1}O_{1.6}$ *in situ* (методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения³¹) в диапазоне 29 – 1027 °C. В результате были построены детализованные диаграммы температурных зависимостей объемной доли всех идентифицированных вторичных фаз в исследованных сплавах (рис. 1.55), позволяющие понять, какие изменения в их составе и количестве происходят в процессе отжига при разных температурах.

В подтверждение вышесказанного, и, как это видно на диаграммах на рис. 1.55, при комнатной температуре в дополнение к основной фазе $Nd_2Fe_{14}B$ были идентифицированы вторичные фазы $dhcp-Nd$, NdO_x , $hcp-Nd_2O_3$ (Nd_2O_3 (I)) и $Nd_5Fe_{18}B_{18}$ ($Nd_{1.1}Fe_4B_4$). Однако металлической фазы, обогащённой Nd (пр. группа $Ia\bar{3}$), о которой сообщалось в работе *T.T. Sasaki et al.* [172], обнаружено не было. На наш взгляд, это связано с существенной разницей химических составов магнитов, исследованных в работах [172] и [89].

³⁰ Например, в работе *W. Mo et al.* [180] методом ПЭМ на образцах СПМ из сплава $Nd_{22}Fe_{71}B_7$ было показано, что кристаллическая структура обогащенной Nd ЗГФ зависит в основном от содержания кислорода в ней. В частности, по мере увеличения содержания кислорода структура обогащённой Nd ЗГФ изменяется в следующей последовательности: $dhcp-Nd \rightarrow C-Nd_2O_3 \rightarrow fcc-NdO_x \rightarrow h-Nd_2O_3$.

³¹ На синхротроне SPring-8 Японского научно-исследовательского института синхротронного излучения (*Japan Synchrotron Radiation Research Institute, SPring-8, Kouto, Sayo, Japan*).

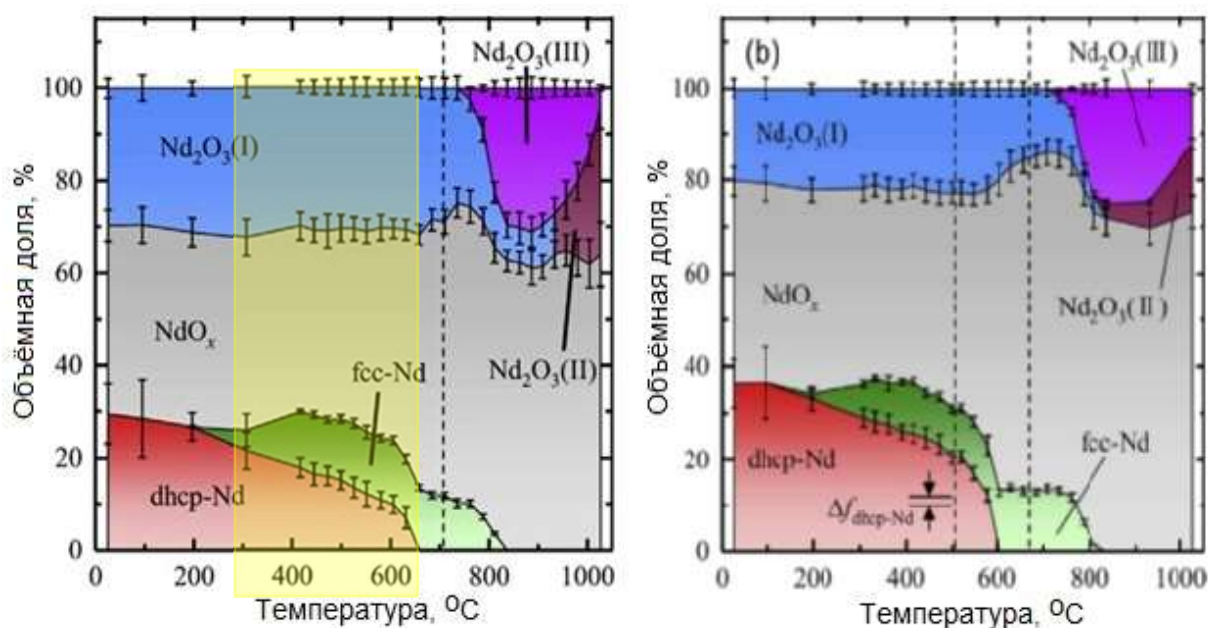


Рисунок 1.55 – Температурные зависимости объемных долей вторичных фаз в спеченных магнитах из сплавов $\text{Nd}_{13.9}\text{Fe}_{78.3}\text{B}_{6.0}\text{O}_{1.8}$ (слева) и $\text{Nd}_{13.9}\text{Fe}_{78.2}\text{B}_{6.2}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{1.6}$ (справа). Пунктирная линия на диаграмме слева обозначает температуру эвтектики (707 °C), пунктирные линии на диаграмме справа обозначают точку эвтектики в системе Nd-Cu (505 °C) и точку тройной эвтектики (673 °C) соответственно. $\Delta f_{\text{dhcp-Nd}}$ указывает расчетную объемную долю фазы dhcp-Nd, реагирующей с Cu в бинарной эвтектической реакции [89].

Как видно на диаграммах на рис. 1.55, фаза dhcp-Nd плавится около 600 °C, что соответствует эвтектической температуре для тройной системы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Nd и $\text{Nd}_5\text{Fe}_{18}\text{B}_{18}$. По результатам выполненных исследований в работе [89] установлено также, что ниже 600 °C на изменение постоянных решетки фазы dhcp-Nd в зависимости от температуры сильно влияют внутренние напряжения от спонтанной магнитострикции фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. При этом разница постоянных решетки фазы dhcp-Nd по сравнению с параметрами решётки металлического Nd также значительна, что, возможно, связано с частичным замещением позиций 4f (по Вайкоффу) в кристаллической решётке dhcp-Nd ионами кислорода. Обоснованность такого сценария подтверждена результатами расчета равновесных параметров решётки dhcp-Nd из первых принципов.

К сожалению, в работе *N. Tsuji et al.* [89] не приводятся данные об изменениях H_{ci} спечённых магнитов из сплавов $\text{Nd}_{13.9}\text{Fe}_{78.3}\text{B}_{6.0}\text{O}_{1.8}$ и $\text{Nd}_{13.9}\text{Fe}_{78.2}\text{B}_{6.2}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{1.6}$ после различных режимов низкотемпературного отжига в исследованном диапазоне температур

(в статье лишь вскользь говорится об измерении их гистерезисных свойств после отжига), а также отсутствует анализ корреляций полученных зависимостей H_{ci} с составом вторичных фаз, поэтому мы сопоставили результаты наших исследований [44,221] (рис. 1.47 и рис. 1.48(a)), а также зависимость H_{ci} от температуры отжига, полученную *T. Akiya et al.* [228], с соответствующим температурным диапазоном диаграммы на рис. 1.56 (выделен жёлтой заливкой). Соответствующее построение также приведено на рис. 1.56.

Как видно на рис. 1.56, в диапазоне оптимальных температур отжига (выделенная

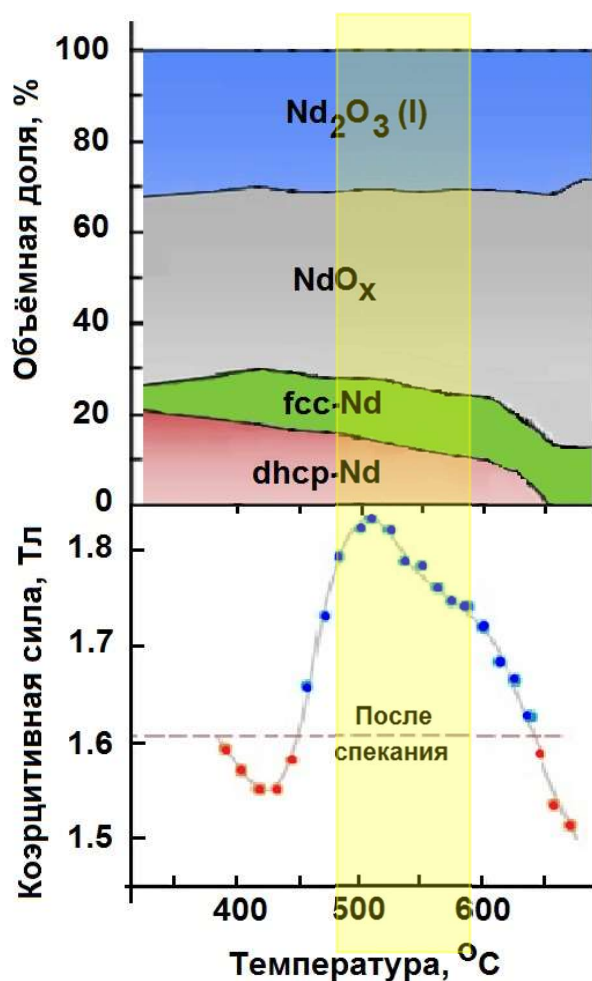


Рисунок 1.56 – Сопоставление состава и объёмного содержания вторичных фаз [89] с изменениями H_{ci} в зависимости от температуры отжига [228].

оптимальной и немного выше оптимальной температурах отжига, способствующее повышению H_{ci} магнитов в результате устранения шероховатости и «залечивания» дефектов кристаллической структуры на поверхности зёрен, а также магнитной изоляции

область) в структуре магнитов состав вторичных фаз практически не изменяется, поэтому можно предположить, что все наблюдающиеся изменения H_{ci} обусловлены изменениями в морфо-логии распределения обогащённых Nd вторичных фаз: ДГПУ- и ГЦК-Nd, NdO_x и hcp- Nd_2O_3 . Учитывая вышесказанное, а также полученные авторами цитирував-шихся выше работ результаты, можно предположить, что в процессе низкотемпературного отжига спечённых магнитов из сплавов Nd-Fe-B действуют следующие, чаще всего конкурирующие между собой, процессы, определяющие их магнитные гистерезисные свойства и H_{ci} , в частности.

Во-первых, формирование ламеллярной структуры (образование под действием капиллярных сил непрерывной прослойки из обогащенных Nd фаз по границам зёрен МТФ $Nd_2Fe_{14}B$) при

(исключения прямого обменного взаимодействия) зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и создания барьера на пути распространения границ доменов перемангничивания между ними.

Во-вторых, изменения морфологии выделения и небольшие вариации объёмного содержания вторичных фаз (ДГПУ-Nd, ГЦК-Nd, NdO_x , $\text{hcp-Nd}_2\text{O}_3$ (Nd_2O_3 (I)) и $\text{Nd}_5\text{Fe}_{18}\text{B}_{18}$ ($\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$)), зависящие от состава сплавов, температуры отжига и концентрации кислорода в сплаве.

В-третьих, при температурах отжига ниже температуры тройной эвтектики – нарастание по мере уменьшения температуры отжига внутренних микронапряжений на границах (в окрестности тройных стыков) зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ из-за несоизмеримости параметров решётки и температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) последних с параметрами решётки и ТКЛР обогащённых Nd и В фаз, а также от спонтанной магнитострикции фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, и их релаксация в результате образования микротрещин, обуславливающая снижение коэрцитивной силы.

1.7.4. Фазовый состав и схемы микроструктуры СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B после различных режимов отжига

Подводя итог выполненным нами исследованиям влияния низкотемпературного отжига на гистерезисные характеристики СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B [44,210–221,247,287–291], а также результатам их сопоставления с имеющимися литературными данными, можно заключить, что оптимальные, с точки зрения величины H_{ci} , режимы и значения параметров низкотемпературной обработки зависят от состава магнитов. При этом сильное влияние оказывают не только содержание основных элементов и системы легирования, но также количество нерегулируемых примесей и, в частности, кислорода. Обобщая результаты обсуждения изменений фазового состава и морфологии микроструктуры СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B после термообработки, на рис. 1.57 в качестве примера приведена зависимость H_{ci} спечённых магнитов из сплава (ат. %) $\text{Nd}_{11.66}\text{Pr}_{2.03}\text{B}_{5.76}\text{Cu}_{0.10}\text{Al}_{0.60}\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{78.85}$ от температуры отжига $T_a = 390 - 675$ °C длительностью 30 мин [228], а также предлагаемые нами схематические изображения микроструктуры спечённых магнитов в состояниях после спекания (А) и после отжига при температурах ниже оптимальной (В), при оптимальной температуре (С) и существенно выше оптимальной температуры (D).

На предлагаемых нами схемах в качестве основных фазово-структурных составля-

ющих, морфология выделений которых оказывает решающее влияние на H_{ci} СПМ из сплавов Nd-Fe-B после отжига, являются: (1) МТФ (ф-фаза) со стехиометрией $Nd_2Fe_{14}B$; (2) обогащенная Nd немагнитная фаза (ДГПУ-Nd, ГЦК-Nd); (3) обогащенная В парамагнитная η -фаза со стехиометрией $Nd_{1-\delta}Fe_4B_4$; (4) оксиды (преимущественно, оксиды Nd: NdO_x и ГПУ- Nd_2O_3) и другие примесные фазы; (5) поры; (6) микротрещины.

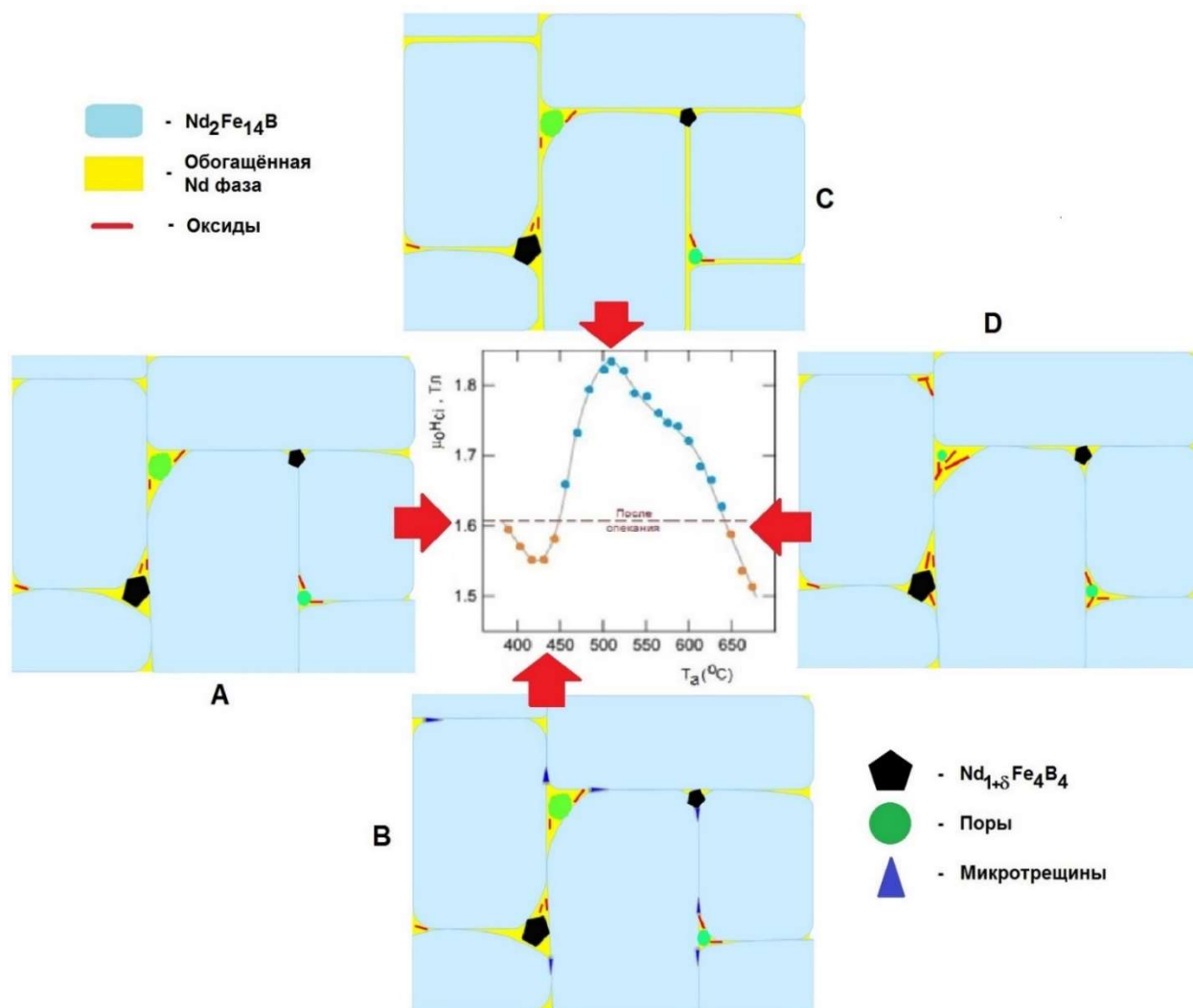


Рисунок 1.57 – Зависимость коэрцитивной силы ($\mu_0 H_{ci}$) спечённых магнитов из сплава $Nd_{11.66}Pr_{2.03}B_{5.76}Cu_{0.10}Al_{0.60}Co_{0.99}Fe_{78.85}$ от температуры отжига T_a длительностью 30 мин [228] и схематическое изображение микроструктуры магнитов в состояниях после спекания (A) и после отжига при температурах ниже оптимальной (B), при оптимальной температуре (C) и существенно выше оптимальной (D). Аморфная фаза и изменения морфологии выделения оксидов Nd не показаны.

При этом четыре вышеназванных состояния магнитов можно охарактеризовать

следующим образом. В состоянии после спекания при оптимальной температуре (схема А на рис. 1.57) плотность магнитов близка к 100%-ной, микротрещины отсутствуют, зерна МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеют шероховатую поверхность и непосредственно контактируют между собой. Поры, обогащенная бором парамагнитная η -фаза, оксиды и другие примесные фазы располагаются преимущественно в области тройных стыков зёрен. Поля рассеяния велики.

В состоянии после отжига при оптимальной температуре (480 – 620 °С, в зависимости от состава сплавов, схема С на рис. 1.57) плотность, по сравнению с исходными спечёнными магнитами, практически не изменяется, зёрна МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ отделены одно от другого тонкой прослойкой из обогащённой Nd ЗГФ, при этом в процессе просачивания последней резко снижается их шероховатость, заживают поверхностные дефекты, как следствие, поля рассеяния невелики. В области тройных стыков по-прежнему находятся обогащенная бором парамагнитная η -фаза, поры и тугоплавкие примесные фазы. При этом объёмная доля МТФ не уменьшается. Микротрещины присутствуют, но их количество пренебрежимо мало и практически не влияет на гистерезисные свойства магнитов.

В состоянии после отжига при температуре существенно выше оптимальной (700 – 900 °С, схема D на рис. 1.57) плотность магнитов немного возрастает (остаточная пористость уменьшается). В ходе реакции растворения-осаждения также исчезают мелкие зёрна фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, резко снижается количество дефектов на поверхности, шероховатость зёрен и улучшается контакт между ними. Поля рассеяния невелики. Обогащённая Nd ЗГФ распределена неоднородно, концентрируясь (коалесцируя) преимущественно в области тройных стыков зёрен магнитотвёрдой фазы. Увеличивается содержание оксидов Nd и как следствие, объёмное содержание вторичных фаз, в основном, магнитомягких.

Наконец, в состоянии после отжига при температуре ниже оптимальной ($\lesssim 450$ °С, схема В на рис. 1.57) плотность магнитов не изменяется. Микроструктура магнитов аналогична микроструктуре магнитов в состоянии после спекания (схема А на рис. 1.57), однако на границах зёрен МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ появляется значительное количество микротрещин. Резко возрастает напряжённость полей рассеяния. Как следствие, гистерезисные свойства спечённых магнитов снижаются, одновременно уменьшается механическая прочность магнитов.

1.8. Заключительные этапы производства спечённых магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B

Завершая описание технологического процесса производства СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B остановимся на кратком рассмотрении его заключительных этапов, к которым относятся различные виды механической обработки, нанесение защитных покрытий, намагничивание и контроль качества магнитов. При этом последние два этапа на практике обычно совмещают.

1.8.1. Механическая обработка

СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B являются очень хрупкими и твёрдыми. Их твердость равна 600 HV (57 – 61С по Роквеллу), предел прочности – 80 МПа. Кроме того, при их получении становятся заметными недостатки порошковой технологии, не существенные при получении этим методом изделий из других материалов или другого назначения. В их ряду, пожалуй, одним из наиболее значительных является невозможность прямого получения магнитов, удовлетворяющих высоким требованиям заказчиков к чистоте их поверхности и точности размеров, без обязательного использования предварительной механической обработки (особенно полюсных плоскостей), – шлифовки алмазными или специальными абразивными кругами или резки алмазными кругами. При том, что все указанные процессы необходимо проводить очень осторожно, чтобы свести к минимуму сколы и образование трещин в магнитах.

При получении СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B, особенно формуемых методом «мокрого» прессования, когда усадка после спекания составляет от 17 до 23 %, применяются все известные виды шлифовки: плоская, круглая, бесцентровая, профильная. Кроме того, в случае мелкосерийного производства, магниты сложной формы можно получать с использованием электроэрозионной резки спечённых заготовок магнитов. Например, цилиндрические заготовки могут быть получены прямым прессованием или вырезаны из блока необходимых размеров и после бесцентровой шлифовки разрезаны на тонкие магниты в форме дисков с помощью алмазных кругов или на многопроволочных электроэрозионных или штрипсовых станках. При производстве большого количества магнитов, обычно более 5000 штук, экономически целесообразным представляется проектирование и изготовление специальной оснастки, чтобы сразу после

шлифовки получать магниты нужной формы и требуемых размеров. В этом случае прессование «*в размер*» минимизирует количество шлиф-отходов и повышает выход годного по материалу.

В конечном итоге, в каждом конкретном случае решение о способе производства будет зависеть от объёма заказа, формы и размеров магнитов, а также сложности их изготовления. Кроме того, срок поставки также может повлиять на принятие решения, поскольку изготовление ограниченных партий из имеющихся на складе заготовок потребует меньше времени, чем проектирование, изготовление и наладка необходимой для *ab initio* изготовления магнитов пресс-оснастки.

После механической обработки «*в размер*» магниты имеют острые кромки, которые очень трудно уберечь от сколов в процессе последующего обращения с ними. Нанесение защитного покрытия вокруг острого края также проблематично, поэтому у серийно выпускаемых магнитов острые кромки и углы скругляют, используя методы галтовки – обработку сыпучими или жидкими абразивными материалами в специальных вращающихся или вибрирующих ёмкостях. Радиус закругления кромки магнитов можно менять в диапазоне от 0.1 до 0.5 мм.

1.8.2. Защитные покрытия

Общие сведения. Хорошо известно, что магниты из сплавов Nd-Fe-B очень плохо сопротивляются коррозии. Это второй их существенный недостаток после низкой температурной стабильностью магнитных гистерезисных свойств (речь о ней пойдёт ниже). Именно по этой причине электрохимическое поведение магнитов Nd-Fe-B было изучено довольно подробно и с разных точек зрения: с позиций электрохимии фаз [46,292,293]; с позиций влияния различных систем легирования на коррозионную стойкость магнитов [294–297]; с позиций эффективности нанесения разного рода покрытий – электростатическим и электролитическим методами, методами ионного напыления и осаждения и др. [46,298]; с позиций влияния лазерной аморфизации поверхностного слоя магнитов [299]; с позиций влияния разного рода органических соединений (лаков и красок) на их коррозионную стойкость [300].

В результате этих исследований было установлено, что в тройных сплавах Nd-Fe-B большинство фаз, например, $\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ и фаза, обогащенная Nd – *электроотрицательны*, следовательно именно они сильнее всего подвержены коррозии. При этом, т.к.

обе эти фазы располагаются по границам зерен МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, одна – в виде отдельных включений ($\text{Nd}_{1+\varepsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$, η -фаза), другая (высоконеодимовая), разбавленный твёрдый раствор на основе неодима – в виде изолирующей прослойки по границам МТФ, в результате коррозии магнит просто рассыпается. Распад ускоряется в результате растворения водорода, который интенсивно поглощается ЗГФ. При этом он поступает не только из воздуха, но также выделяется в процессе взаимодействия ЗГФ с водой. Но здесь всё тоже оказывается не так однозначно. Например, *J.M. Jacobson and A.S. Kim* [301] изучали коррозионное поведение Nd-Fe-B магнитов в сухом ($< 15\%$ относительной влажности) и влажном ($> 95\%$ относительной влажности) воздухе при комнатной температуре и при $150\text{ }^\circ\text{C}$, и при комнатной температуре в дистиллированной воде и в воде, содержащей NaCl. Согласно их результатам, при $T_{\text{комн}}$ привес благодаря окислению во влажном воздухе, как и должно быть, растёт по параболическому закону. Но при высоких температурах привес оказался больше в сухом, а не во влажном воздухе.

Конечно, идеальным решением проблемы защиты магнитов Nd-Fe-B от коррозии представляется разработка такой композиции сплавов, которая обеспечила бы абсолютную устойчивость магнитов к коррозии [296,297]. Однако успехи на этом пути пока весьма и весьма скромны, и надеяться на существенный прорыв в этой области пока не стоит. Поэтому до сих пор единственным эффективным решением проблемы защиты магнитов из сплавов Nd-Fe-B от атмосферной коррозии представляется покрытие, которое может стать непреодолимым барьером на пути коррозии магнитов во влажной атмосфере или под воздействием других реагентов.

Требования, предъявляемые к защитным покрытиям магнитов Nd-Fe-B. Как видно на рис. 1.2, заключительной стадией производственного цикла получения магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B во многих случаях является нанесение защитного антикоррозионного покрытия того или иного типа. При этом обобщённо требования к защитным покрытиям магнитов Nd-Fe-B формулируются следующим образом [46]:

- (1) Покрытие должно обеспечить магниту хорошее сопротивление коррозии.
- (2) Покрытие должно быть максимально тонким, чтобы не оказывать существенного влияния на величину рабочего зазора магнитов, и свободным от разного рода дефектов.
- (3) Покрытие должно хорошо адгезировать с материалом магнитов.
- (4) Покрытие должно быть непроницаемым для газов и паров жидкостей, а также

выдерживать многократный нагрев магнитов до предельных рабочих температур.

(5) При нанесении покрытия должно быть минимизировано охрупчивающее влияние на магниты выделяющегося водорода, т.к. при этом не только ухудшатся свойства магнитов, но также нарушается прочность и свойства самого покрытия.

(6) В ряде случаев покрытие не должно обладать электропроводностью.

(7) Покрытие не должно мешать возможной склейке или другим видам сборки магнитов в крупные блоки, включая пайку.

Виды защитных покрытий магнитов Nd-Fe-B. Самый простой вид защитного покрытия – тонкий окисный слой на поверхности магнитов. Его толщина может варьироваться в пределах 0.6 – 3.5 мкм, но оптимальным представляется слой толщиной 0.9 – 3.0 мкм. К сожалению, нарушение режима получения такого слоя может привести к существенному снижению гистерезисных характеристик магнитов. Тем не менее, по крайней мере, во влажной атмосфере такие оксидированные магниты по коррозионной стойкости превосходят свои не оксидированные аналоги. Обычно оксидирование магнитов осуществляется на стадии окончательной термообработки при температурах 500 – 900 °С. Для этого в печи создаётся остаточное давление кислорода величиной 10^{-7} бар. Или же магниты просто нагреваются на воздухе до 400 °С.

Кроме оксидирования, пассивный слой на поверхности магнитов можно создать с использованием атмосфер азота, окиси углерода или их различных смесей с кислородом [302,303]. Цементацию или азотирование можно проводить также в кислотных ваннах.

В промышленности, кроме оксидирования, азотирования и цементации, широко используются следующие покрытия и методы их нанесения на магниты Nd-Fe-B: (а) органические покрытия (эпоксидные смолы, каучуки), полученные путём катодного осаждения или окрашивания; (б) Al покрытия, полученные ионным осаждением или напылением³²; (в) электролитические Ni, Sn или Zn покрытия; (г) покрытия из TiN или SiO₂ окиси кремния, полученные ионно-плазменным напылением или химико-термическим осаждением соответственно и др.

На магниты могут наноситься также переходные покрытия на основе фосфатов и

³² Металлизация поверхности металлов ионами Al первоначально была разработана для потребностей авиационной промышленности, однако эта технология оказалась пригодной и для магнитов из сплавов Nd-Fe-B. Для того, чтобы достичь лучшего сопротивления коррозии, металлизированные ионами Al магниты обрабатываются хромом, который пассивирует Al слой и закрывает остающиеся дыры на их поверхности. Толщина такого покрытия имеет величину примерно 10 мкм, а основным преимуществом этого процесса является то, что ни на одной фазе нанесения покрытия не происходит выделения водорода.

хроматов цинка, железа или марганца [304]. Их обычно применяют для временной защиты, но переходные покрытия могут выступать и в роли подложки для эпоксидного покрытия или верхнего слоя для усиления защиты, например, покрытия из Al, нанесённого методом ионного осаждения из газовой фазы.

Если попытаться выделить какой-либо один тип покрытий из перечисленных выше, то на практике наилучшие результаты получены для магнитов Nd-Fe-B с Ni покрытием, нанесённым электролитическим методом. Но при этом необходимо помнить, что вредное влияние на сопротивление магнитов коррозии при нанесении электролитических покрытий может оказывать сопровождающее этот процесс растворение водорода в магнитах Nd-Fe-B. При нарушении технологии нанесения электролитического покрытия водород может даже разрушать магниты.

Органические покрытия обычно наносятся путём окрашивания распылением, в барабанах или катодным электроосаждением. Чаще всего в качестве своей основы они имеют эпоксидные смолы, а также другие полимерные композиции. Толщина лакокрасочного покрытия при этом может изменяться в пределах от 25 до 40 мкм. Там, где толщина покрытия не играет существенной роли, может также применяться порошковое окрашивание в барабанах. Чаще всего для этого используются разного рода каучуки. Эта технология также впервые была предложена *M. Sagawa et al.* [305] и включает в себя следующие этапы: (1) формирование слоя невулканизированной резины на поверхности магнитов путём помещения магнитов в раствор каучука в каком-либо органическом растворителе; (2) помещение пигментного порошка в вибрирующий барабан со стальными или керамическими шарами с целью получения мелкодисперсной смеси; (3) Помещение магнитов в барабан с пигментным порошком и внедрение пигмента в каучуковый слой на поверхности магнитов в процессе вибрации; (4) Вулканизация резины, приводящая к повышению адгезионных свойств образующегося покрытия.

1.8.3. Намагничивание спечённых магнитов Nd-Fe-B

Встраивание намагниченных до насыщения магнитов из сплавов Nd-Fe-B в системы – очень трудоёмкая процедура. Она особенно усложняется в связи с наметившейся тенденцией к миниатюризации соответствующих приборов и устройств (при этом, например, весьма хлопотным делом оказывается надлежащее позиционирование магнитов), или в случаях, когда магниты имеют внушительные

размеры и вес (обращение с такими магнитами требует больших физических усилий и зачастую оказывается невозможным без разработки специальных приспособлений). Удобнее, особенно при организации серийного выпуска изделий с постоянными магнитами из сплавов Nd-Fe-B, намагничивать магниты после сборки (в составе систем). При этом не сложно автоматизировать и сам процесс сборки, и последующий процесс намагничивания магнитов. Однако в случае систем с магнитами из сплавов Nd-Fe-B для этого имеются определённые технические ограничения, связанные с конструкцией намагничивающего устройства (в том числе, принципиальной возможностью его изготовления) и максимально достижимой величиной индуцируемого им магнитного поля. Для намагничивания магнитов из сплавов Nd-Fe-B требуются магнитные поля напряжённостью 5 Тл (4 МА/м) и более, которые можно получить либо в импульсном режиме, либо с использованием сверхпроводящих соленоидов. Отсюда следует, что для целого ряда применений способность магнитов к намагничиванию представляется одной из наиважнейших характеристик, а снижение напряжённости намагничивающего поля, необходимого для намагничивания магнитов до насыщения, является весьма актуальной научно-технической проблемой. В этой связи необходимо отметить, что магниты из сплавов Nd-Fe-B, легированных тяжёлыми РЗМ, т.е. обладающие более высокой H_{ci} , намагничиваются до насыщения из термически размагниченного состояния в меньших полях, чем магниты, не содержащие Dy или Tb.

1.9. Температурная стабильность гистерезисных свойств СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B

1.9.1. Виды и характеристики потерь гистерезисных свойств магнитов

В случаях, когда магниты в процессе работы подвергаются циклическим нагревам и охлаждениям (например, в электродвигателях) и/или воздействию сильных магнитных полей, требуется их стабилизация или калибровка³³. В зависимости от области применения, стабилизация и калибровка магнитов осуществляются или посредством их обработки в печи при повышенных температурах, или же воздействием импульсного

³³ *Стабилизация* – процесс предварительной обработки магнитов внутри или вне магнитной системы, чтобы последующее их использование не привело к потере создаваемого ими магнитного потока. *Калибровка* – выполняется для сужения диапазона магнитных гистерезисных характеристик группы магнитов.

размагничивающего поля критической напряжённости в установке для намагничивания.

Температурная стабильность – это устойчивость магнитов к воздействию температурных условий окружающей среды. Она определяется по изменению свойств магнитов (плотности магнитного потока, B_r и H_{ci}) после их выдержки в течение определённого времени при заданной температуре. В общем случае изменения магнитных свойств магнитов в процессе нагрева состоят из *обратимых* и *необратимых* потерь. Последние, в свою очередь, делятся на *возвратные необратимые* потери и *безвозвратные* (структурные) потери. Схематично обратимые и необратимые потери магнитных свойств магнитов в интервале температур от $T_{комн}$ до T_1 приведены на рис. 1.58.

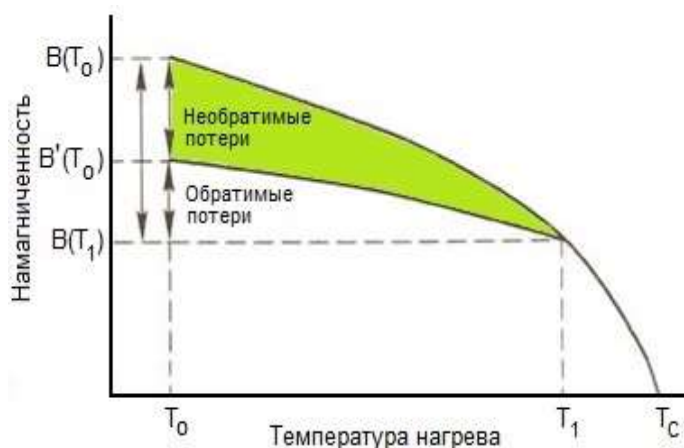


Рисунок 1.58 – Схематическое представление обратимых и необратимых потерь магнитных свойств магнитов в интервале температур.

Из названия различных видов потерь следует, что в общем случае потери магнитных свойств с ростом температуры определяются как изменениями в магнитной структуре (например, процессами перемagnetизации), так и изменениями в кристаллической структуре магнитов [306]. В частности, как видно на рис. 1.58, после нагрева до заданной температуры (верхняя кривая на рис. 1.58) и последующего охлаждения магнитов до комнатной температуры (нижняя кривая на рис. 1.58), часть наблюдавшегося снижения магнитных свойств восстанавливается, – это обратимые потери, а другая часть не восстанавливается, – это необратимые потери. В свою очередь, часть необратимых потерь можно компенсировать повторным намагничиванием магнитов – это *возвратные необратимые* потери, а другая их часть так и не восстанавливается (например, из-за изменений в микроструктуре, вызванных окислением, и т.п.) – это так называемые *безвозвратные* (структурные) потери.

В магнитах из сплавов системы Nd-Fe-B структурные безвозвратные потери связаны в первую очередь с присутствием обогащённой Nd пограничной фазы, которая, как уже отмечалось, обладает повышенной склонностью к окислению, и имеют тенденцию пропорционально возрастать по мере увеличения объёмной доли этой фазы.

Возвратные потери включают в себя обратимые потери, которые пропорциональны намагниченности насыщения МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (которая уменьшается по мере увеличения температуры), а также возвратную составляющую необратимых потерь, которая обратно пропорциональна H_{ci} и, следовательно, возрастают по мере уменьшения H_{ci} магнитов.

В общем случае необратимые потери гистерезисных свойств магнитов можно охарактеризовать численно, воспользовавшись температурными коэффициентами B_r (обычно обозначается как α и измеряется в % на $^{\circ}\text{C}$) и H_{ci} (обозначается как β и также измеряется в % на $^{\circ}\text{C}$), которые определяются следующими выражениями:

$$\alpha = \frac{B_r(T) - B_r(RT)}{B_r(RT) \cdot (T - RT)} \times 100\% ,$$

$$\beta = \frac{H_{ci}(T) - H_{ci}(RT)}{H_{ci}(RT) \cdot (T - RT)} \times 100\% ,$$

где $B_r(T)$ и $H_{ci}(T)$ – соответственно значения B_r и H_{ci} при заданной температуре T , а $B_r(RT)$ и $H_{ci}(RT)$ – значения B_r и H_{ci} при комнатной температуре.

1.9.2. Практический пример [53]³⁴

В развитие начатых нами в работах [45,210,307] исследований, ниже представлены результаты изучения влияния добавок сплава $\text{Dy}-(\text{Al},\text{Co})$ на гистерезисные свойства СПМ на основе четырёхкомпонентного сплава $(\text{Nd},\text{Pr})-\text{Fe}-\text{B}$ при комнатной температуре, а также в интервале температур от комнатной до 120°C [53]. Образцы для исследований получали «методом смесей», путем совместного измельчения базового сплава номинального состава (мас. %) $\text{Nd}_{30.6}\text{Pr}_{5.7}\text{Fe}_{62.65}\text{B}_{1.05}$ с добавками сплава $\text{Dy}-(\text{Al},\text{Co})$ в количестве от 1 до 3 мас. %. Пресс-заготовки магнитов спекали при температуре 1090°C , 1 ч. После определения плотности и гистерезисных характеристик магнитов в спеченном состоянии, их термообработывали при температуре 550°C , 1 час.

Свойства магнитов при комнатной температуре. Некоторые свойства магнитов, измеренные при комнатной температуре на образцах после спекания, а H_{ci} – и после термообработки, приведены в таблице 1.12. Как видно, остаточная индукция, в полном соответствии с правилом аддитивности, монотонно снижается по мере увеличения кон-

³⁴ Савченко А.Г., Мельников С.А., Пискорский В.П., Паршин А.П., Сычёв И.В. – Свойства спечённых постоянных магнитов из сплава $(\text{Nd},\text{Pr})-\text{Fe}-\text{B}$ с добавками сплава $\text{Dy}-(\text{Al},\text{Co})$ // Перспективные материалы. – 2007. – № 3. – С. 49–54.

Таблица 1.12 – B_r , H_{ci} до и после низкотемпературного отжига (ТО) и плотность образцов исследованных магнитов из смесей сплавов $(1 - x)[Nd_{30.6}Pr_{5.7}Fe_{62.65}B_{1.05}] + x[Dy-(Al,Co)]$, где $x = 0, 1, 2, 3$, при комнатной температуре.

Содержание сплава-добавки x , мас. %	Остаточная индукция в рабочей точке B_r , Тл	H_{ci} , кА/м		ρ , г/см ³
		до ТО	после ТО	
0	1.08	589.0	804.0	7.21
1	1.07	676.6	867.6	7.23
2	1.04	772.1	1050.7	7.23
3	1.02	1003.0	1369.1	7.23

центрации (x , %) сплава-добавки ($B_r(x) = 1.080 - 0.005x - 0.005x^2$ [Тл], $R^2 = 1.0$). При этом H_{ci} магнитов в исследованном интервале составов и после спекания [$H_{ci}(s,x)$], и после термообработки [$H_{ci}(h,x)$], также изменяется по квадратичным законам: $H_{ci}(s,x) = 595.4 + 26.3x + 35.8x^2$ [кА/м] ($R^2 = 0.9915$) и $H_{ci}(h,x) = 804.8 - 3.2x + 63.7x^2$ [кА/м] ($R^2 = 0.9999$) соответственно.

На рис. 1.59 представлены зависимости абсолютных ($\Delta H_{ci}(x) = H_{ci}(h,x) - H_{ci}(s,x)$) и относительных ($\delta H_{ci}(x) = \Delta H_{ci}(x) - \Delta H_{ci}(0)$) изменений H_{ci} после термообработки, которые количественно характеризуют протекающие процессы. В частности, зависимость $\Delta H_{ci}(x)$ позволяет в явном виде определить влияние отжига на H_{ci} , а зависимость $\delta H_{ci}(x)$ выявляет эффект усиления влияния термообработки на H_{ci} магнитов по мере увеличения концентрации сплава-добавки Dy-(Al,Co).

Как видно, в отличие от результатов, приведённых в работе [45], влияние термообработки на H_{ci} магнитов в этом случае существенно меньше. После отжига $H_{ci}(x)$ увеличивается на 200 – 360 кА/м (2.5 – 4.5 кЭ). Возможно, это связано с тем, что в рассматриваемом случае сплав-добавка является

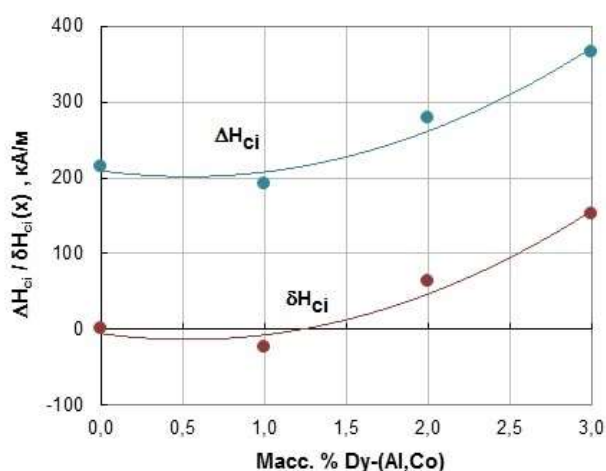


Рисунок 1.59 – Абсолютные ($\Delta H_{ci}(x) = H_{ci}(h,x) - H_{ci}(s,x)$) и относительные ($\delta H_{ci}(x) = \Delta H_{ci}(x) - \Delta H_{ci}(0)$) изменений коэрцитивной силы в зависимости от содержания сплава-добавки.

трёхкомпонентным, а не двухкомпонентным, как в работе [45]. При этом одним из его компонентов является Co, который, как известно, в сплавах системы Nd-Fe-B образует магнитомягкие интерметаллические фазы с Al и Fe. На рис. 1.59 хорошо видно также, что эффект термообработки складывается из двух частей. Первая, которую условно можно назвать «структурной», имеет величину примерно 200 кА/м, и вторая, имеющая химическую природу, и которая, как это следует из зависимости $\delta H_{ci}(x)$, увеличивается от 0 в сплаве с 1 мас. % сплава-добавки, до 160 кА/м в сплаве с 3 мас. % Dy-(Al,Co). Результаты прямых структурных исследований магнитов, о которых мы будем говорить позднее, позволяют выявить механизм этих структурных и фазовых изменений.

Абсолютные изменения B_r , $(BH)_{max}$ и H_{ci} . На рис. 1.60 приведены температурные зависимости B_r , $(BH)_{max}$ и H_{ci} спечённых магнитов всех исследованных составов.

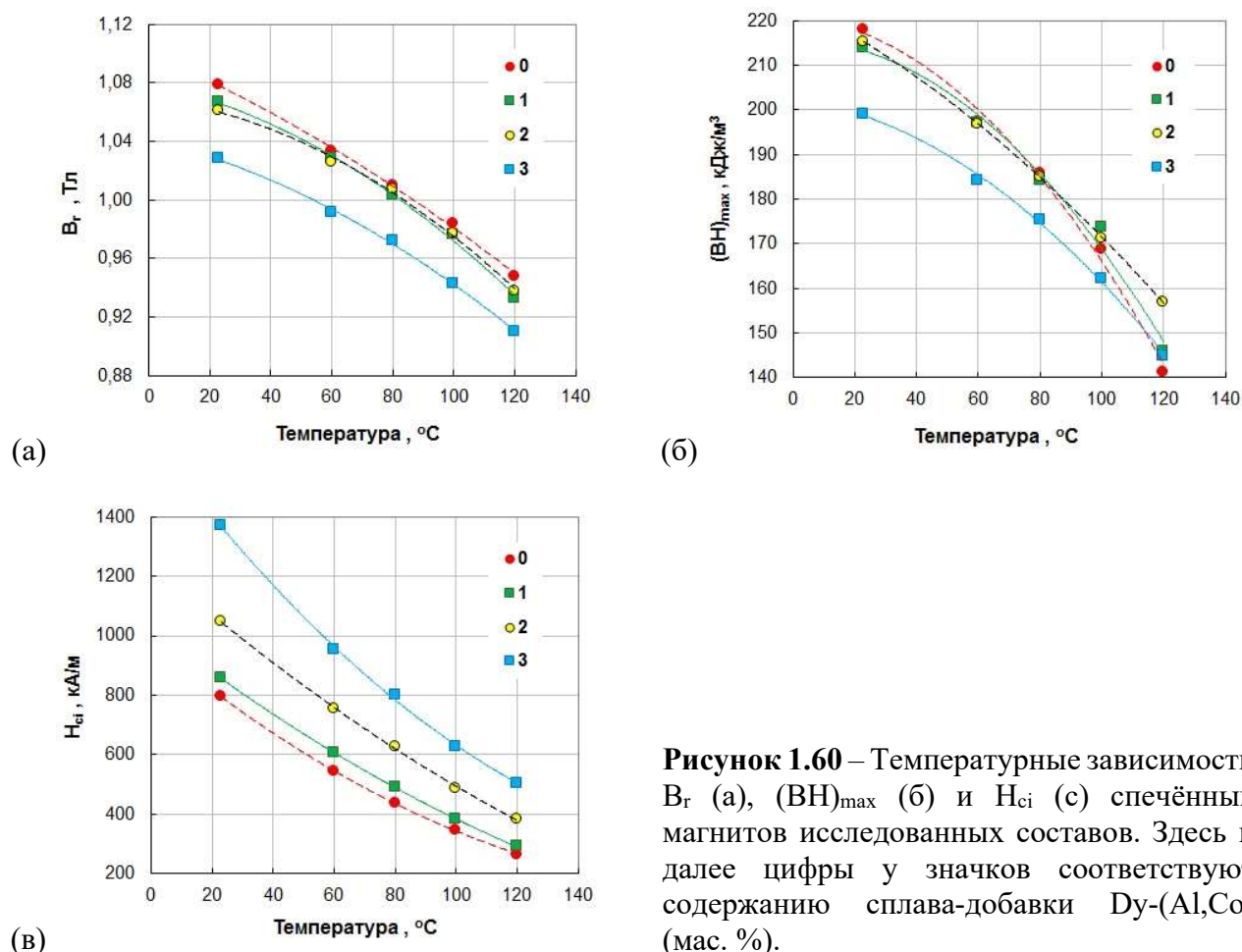


Рисунок 1.60 – Температурные зависимости B_r (а), $(BH)_{max}$ (б) и H_{ci} (в) спечённых магнитов исследованных составов. Здесь и далее цифры у значков соответствуют содержанию сплава-добавки Dy-(Al,Co) (мас. %).

Как видно на рис. 1.60(а), B_r магнитов, содержащих до 2 мас. % сплава Dy-(Al,Co), во всём исследованном температурном интервале не очень сильно отличается от B_r магнитов без добавки, хотя характер этих зависимостей по мере увеличения x всё больше

отклоняется от линейной. Магниты с 3 мас. % сплава Dy-(Al,Co) обнаруживают существенное, почти на 0.05 Тл при комнатной температуре, снижение абсолютного значения B_r , однако характер соответствующей температурной зависимости не изменяется. Аналогичное поведение обнаруживают температурные зависимости $(BH)_{\max}$, рис. 1.60(б). Хотя есть и различия. В частности, при температурах выше 100 °С в магнитах, содержащих не более 1 мас. % Dy-(Al,Co), наблюдается резкое падение $(BH)_{\max}$ и она становится сравнимой по величине с $(BH)_{\max}$ магнитов с 3 мас. % сплава-добавки Dy-(Al,Co).

Температурные зависимости H_{ci} магнитов различного состава обнаруживают более закономерное поведение, рис. 1.60(в). А именно, во-первых, по мере увеличения концентрации сплава-добавки в магнитах увеличиваются абсолютные значения H_{ci} (при комнатной температуре $H_{ci} = 0.80, 0.86, 1.04$ и 1.37 МА/м в магнитах с 0, 1, 2 и 3 мас. % сплава Dy-(Al,Co) и $H_{ci} = 0.26, 0.29, 0.38$ и 0.51 МА/м при 120 °С соответственно), во-вторых, по мере увеличения температуры уменьшается разница между абсолютными значениями H_{ci} в магнитах различного состава (при $T_{\text{комн}}$ в магнитах с 1, 2 и 3 мас. % сплава Dy-(Al,Co) разница с нелегированными магнитами составляла примерно 63, 247 и 573 кА/м, а при температуре 120 °С – 24, 120 и 240 кА/м соответственно). Наконец, в-третьих, характер приведённых на рис. 1.60(в) зависимостей хорошо описывается квадратичными функциями вида $H_{ci}(T) = c_0 - c_1 \cdot T + c_2 \cdot T^2$ [кА/м] с близкими по величине коэффициентами c_0, c_1, c_2 и коэффициентами достоверности аппроксимации R^2 не хуже 0.9992. Изменения абсолютных значений коэффициентов c_0, c_1, c_2 в магнитах исследованных составов приведены на рис. 1.61.

Особенностью всех измеренных зависимостей $B_r(T)$ является то, что на них практически не наблюдаются необратимых структурные изменения. Т.е. даже несмотря на то, что незначительное повышение температуры приводит к уменьшению эксплуатационных характеристик магнитов

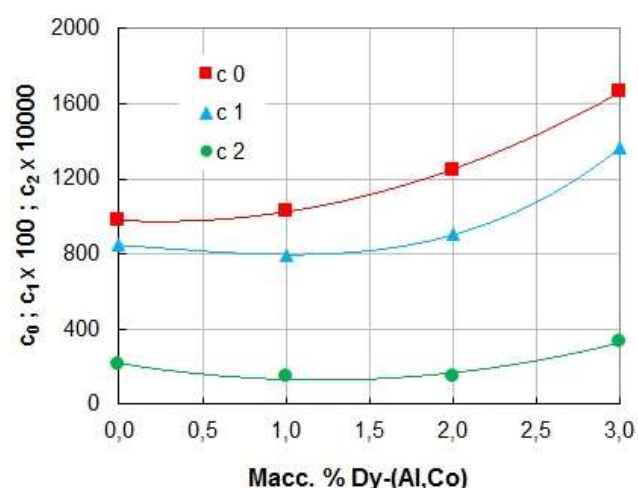


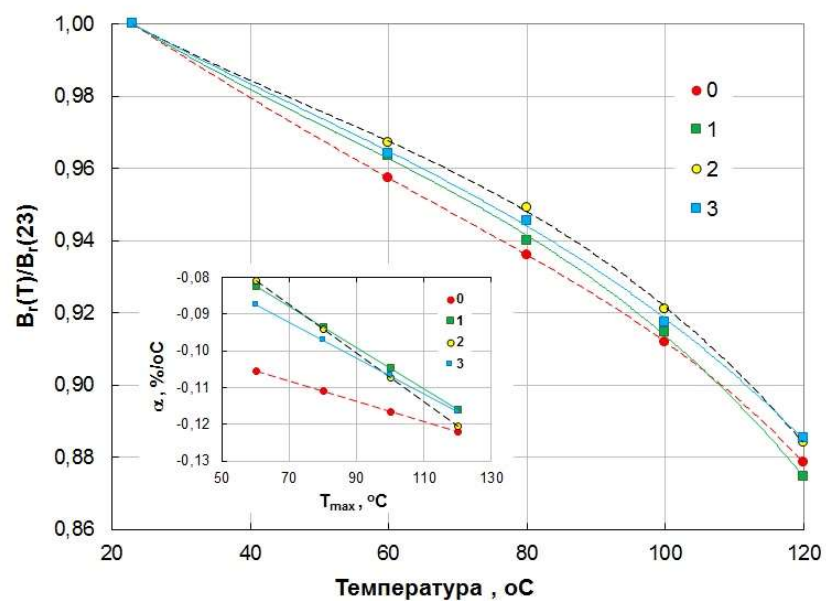
Рисунок 1.61 – Изменения абсолютных значений коэффициентов c_0, c_1, c_2 в магнитах с различным содержанием сплава-добавки Dy-(Al,Co).

исследованных композиций, это уменьшение не является катастрофическим. Однако, если рассматривать всю совокупность гистерезисных свойств, то, в частности, из условия достижения максимума $(BH)_{\max}$ ($\mu_0 H_{ci} > \frac{1}{2} B_r$) следует, что максимальные рабочие температуры магнитов, содержащих 0, 1, 2 и 3 мас. % сплава Dy-(Al,Co) равны 90, 100, 120 и более 130 °C соответственно.

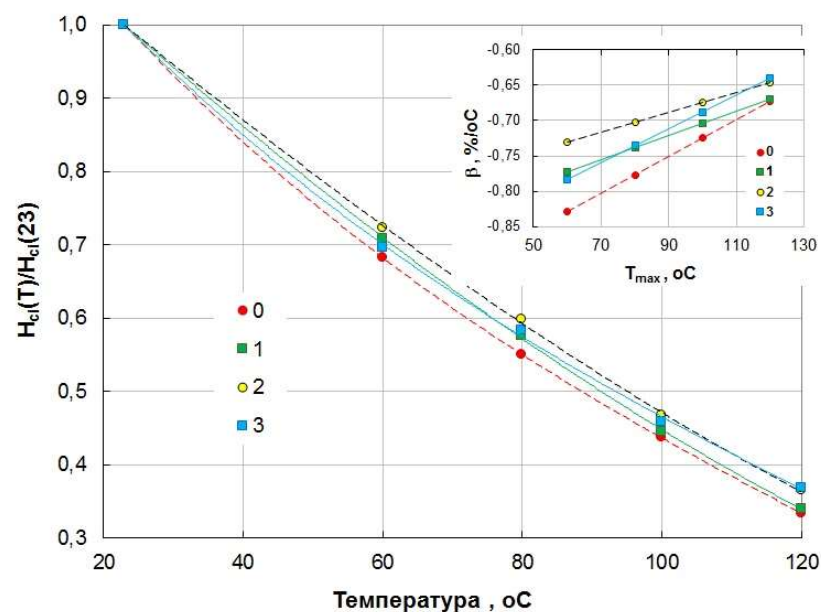
Таким образом, можно сделать вывод, что легирование приводит к повышению температурной стабильности магнитов. Однако связано ли это с изменением фундаментальных свойств, или же вызвано повышением абсолютных значений коэрцитивной силы магнитов, будет показано ниже.

Относительные изменения B_r и H_{ci} – температурные коэффициенты. Анализировать температурные зависимости B_r и H_{ci} (необратимые температурные изменения) СПМ с различным содержанием сплава-добавки Dy-(Al,Co) с целью определения природы повышения температурной стабильности удобно, если сравнивать их относительные изменения. Соответствующие зависимости приведены на рис. 1.62. Там же на вставках представлены изменения величин соответствующих температурных коэффициентов α ($\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) и β ($\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$), рассчитанные в различных температурных интервалах с $RT = 23$ °C и T , равной заданной температуре $T_{\max}$ (60, 80, 100 и 120 °C).

Из результатов, приведённых на рис. 1.60 и рис. 1.62, видно, что B_r , $(BH)_{\max}$ и H_{ci} СПМ из смесей сплавов $\text{Nd}_{30.6}\text{Pr}_{5.7}\text{Fe}_{62.65}\text{B}_{1.05}/\text{Dy}-(\text{Al},\text{Co})$ весьма чувствительны к температурным воздействиям окружающей среды. Однако, как это видно на вставках на рис. 1.62, абсолютные значения температурных коэффициентов остаточной индукции и коэрцитивной силы по намагниченности магнитов практически всех исследованных композиций различаются не очень существенно. В частности, температурные коэффициенты B_r α всех легированных магнитов имеют практически одинаковую величину в очень широком температурном интервале ($T_{\max} = 60 - 120$ °C), а по абсолютной величине меньше α нелегированных магнитов примерно на $0.02 \text{ \%} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (при $T_{\max} = 60$ °C). Однако по мере увеличения $T_{\max}$ до 120 °C наряду с монотонным уменьшением коэффициента ($T_{\max} = 60 - 120$ °C), эта разница практически исчезает. Ситуация с изменениями температурных коэффициентов H_{ci} β для магнитов всех исследованных композиций в какой-то мере аналогична. По абсолютной величине β наибольший в нелегированных магнитах, а минимальный (в интервале $T_{\max} = 60 - 120$ °C) – в магнитах, содержащих 2 мас. % сплава-добавки Dy-(Al,Co). Максимальная разность



(а)



(б)

Рисунок 1.62 – Температурные зависимости приведённых значений B_r (а) и H_{ci} (б).

На вставках к рисункам представлены изменения соответствующих температурных коэффициентов α и β .

соответствующих значений β в два раза меньше, – примерно $0.01 \text{ \%} \cdot \text{°C}^{-1}$, и также, как и в случае с коэффициентом α , наблюдается при $T_{\max} = 60 \text{ °C}$. По мере увеличения $T_{\max}$ до 120 °C эта разница монотонно уменьшается, однако в отличие от коэффициентов α , коэффициенты β всех исследованных магнитов увеличиваются, т.е. величина

необратимого уменьшения H_{ci} уменьшается.

Таким образом, можно заключить, что отмеченное выше повышение максимальной рабочей температуры магнитов по мере увеличения содержания в них сплава-добавки Dy-(Al,Co) обусловлено не изменениями фундаментальных характеристик МТФ, а вызвано в первую очередь, а скорее всего и исключительно, соответствующим возрастанием абсолютных значений H_{ci} . Введение сплава-добавки Dy-(Al,Co), не смотря на высокое содержание в его составе Co, не оказывает существенного влияния на температурную стабильность гистерезисных характеристик (и H_{ci} в частности) спечённых магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B. Температурные коэффициенты остаточной индукции α и коэрцитивной силы β в интервале температур от комнатной до 120 °C остаются на уровне коэффициентов магнитов из нелегированного сплава: минус 0.12 %·°C⁻¹ и минус 0.65 %·°C⁻¹ соответственно. Однако в силу увеличения абсолютных значений H_{ci} , максимальная рабочая температура магнитов, содержащих более 2 мас. % сплава Dy-(Al,Co), может быть существенно повышена (на 40 – 50 °C).

Тем не менее, из приведённых выше результатов следует, что улучшить температурную стабильность спечённых магнитов из сплавов, полученных *«методом смесей»*, можно: (а) повышая температуру Кюри МТФ Nd₂Fe₁₄B посредством частичного замещения Fe на Co; (б) повышая поле анизотропии фазы Nd₂Fe₁₄B, например, путём частичного замещения части Nd на Dy или Tb (о влиянии этих элементов на гистерезисные свойства спечённых магнитов Nd-Fe-B подробнее мы будем говорить в Главе 2); (в) увеличивая H_{ci} магнитов при комнатной температуре путём оптимизации химического состава и содержания в смеси сплава-добавки (подробнее об этом мы будем говорить в Главе 3) и (г) улучшая коррозионные свойства ЗГФ. Однако последнее требование является общим для спечённых магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B, полученных и любым другим методом, так как окисление порошка в процессе изготовления магнитов может оказать катастрофически негативное влияние в том числе и на температурную стабильность их магнитных гистерезисных свойств.

Резюмируя вышесказанное, можно отметить, что оптимальное сочетание в том числе названных выше приёмов оптимизации химического состава сплавов для постоянных магнитов Nd-Fe-B и повышения их коррозионной стойкости, уже сегодня позволяет получать магниты, работающие при температурах до 220 °C достаточно долго без сколь либо заметных безвозвратных потерь магнитных гистерезисных свойств.

1.10. Заключение и выводы по Главе 1

По результатам выполненных исследований по установлению закономерностей влияния на фазовый состав, морфологию микроструктуры и магнитные гистерезисные свойства *микrokристаллических* СПМ из сплавов систем R-Fe-B, где R – Nd, Dd, MM или их смеси, следующих составов:

Nd ₁₅ Fe ₇₇ B ₈ ,	Nd ₁₆ Fe ₇₆ B ₈ ,
Nd ₁₆ Fe ₇₁ Co ₅ B ₈ ,	Nd _{34.5} Fe _{64.3} B _{1.2} ,
Nd _{16.3} Fe _{76.9} B _{6.8} ,	Nd ₁₆ Fe _{74.6} B _{8.0} Ti _{1.4} ,
Nd _{15.85} Fe _{76.18} B _{7.97} ,	Nd ₁₆ Fe ₆₉ Co ₅ B ₈ Ga ₂ ,
Nd _{34.5} Fe _{63.2} B _{1.3} Ti _{1.0} ,	Nd _{13.0} Dy _{2.6} Fe _{75.0} B _{8.0} Ti _{1.4} ,
Nd _{33.0} Fe _{65.95} B _{1.05} Ti _{1.0} ,	Nd _{14.5} Dy _{1.5} Fe ₇₅ Co ₂ B ₇ ,
Nd _{32.0} Fe _{66.75} B _{1.05} Ti _{0.2} ,	Nd _{31.0} Fe _{67.75} B _{1.05} Ti _{0.2} ,
Nd _{14.4} Dy _{1.6} Fe _{74.6} Ti _{1.4} B ₈ ,	Nd _{15.82} Fe _{74.84} B _{7.95} Ti _{1.38} ,
Nd _{13.7} Dy _{0.2} Fe _{79.7} Mo _{0.4} B ₆ ,	Nd _{15.9} Dy _{1.0} Fe _{74.1} B _{7.6} Ti _{1.4} ,
Nd _{15.5} Dy _{0.6} Fe _{73.5} Co _{3.3} B _{7.1} ,	Nd _{29.8} Tb _{3.0} Fe _{62.2} B _{1.0} Co _{4.0} ,
Nd _{34.5...28.5} Dy _{0...6.0} Fe _{71.3} Co _{3.0} B _{1.2} ,	Nd _x B _y Fe _{100-x-y} , где $x = 13 \dots 16$, $y = 6 \dots 8$,
Nd _{35.0} Fe _{57.35} Co ₅ B _{1.15} M _{1.5} , где M = Al или Ti,	
[Nd _{15.63} Dy _{0.62} Fe _{74.61} Co _{2.28} B _{6.85}] _{98.5} + [DyAl ₃] _{1.5} ,	
SmCo ₅ ,	MM _{35.0} Fe _{58.8} Co _{5.0} B _{1.2} ,
MM _{35.0} Fe _{65.0-x-y} B _x Co _y , где $(x; y) = (1.1; 5.0)$ и $(1.2; 7.0)$,	
(Dd _{1-x} MM _x)-(Fe,Co)-B, где $x = 0 \dots 1$,	Dd ₃₅ Fe _{58.8} Co ₅ B _{1.2} ,
Dd _{35.0} Fe _{58.9} Co _{5.0} B _{1.1} ,	Dd _{35.0} Fe _{56.8} Co _{7.0} B _{1.2} ,
Dd _{30.0} Tb _{5.0} Fe _{56.8} Co _{7.0} B _{1.2} ,	Dd _{27.0} Dy _{10.0} Fe _{54.9} Co _{7.0} B _{1.1} ,
Dd _{35.0} Fe _{58.8} Co _{5.0} B _{1.2} + 1.5 мас. % Al, Mo, Nb или Sc,	
[Dd _{35.0} Fe _{58.8} Co _{5.0} B _{1.2}] _{1-x} [MM ₃₅ Fe _{58.8} Co ₅ B _{1.2}] _x , где $x = 0 \dots 1$,	
[Nd _{14.7} R _{1.3} Fe ₇₅ Co _{2.0} B _{7.0}] _{100-x} [R-Al] _x , где R = Tb или Dy, $x = 0 \dots 4$ мас. %,	
[Nd _{30.60} Pr _{5.70} Fe _{62.65} B _{1.05}] _{100-x} [Dy-(Al,Co)] _x , где $x = 0 \dots 3$ мас. %,	
[Nd _{14.5} Dy _{1.5} Fe _{75.0} Co _{2.0} B _{7.0}] _{100-x} [Dy ₃₀ Al ₇₀] _x , где $x = 0 \dots 4.5$ мас. %,	
[Nd _{33.0} Dy _{1.5} Fe _{64.3} B _{1.2}] _{100-x} [Nb-Co] _x , где $0 \leq x \leq 0.5$ мас. %,	

их химического состава, режимов и ключевых параметров основных этапов традиционной порошковой технологии (получения сплавов методом вакуумной индукционной плавки, водородного охрупчивания сплавов, тонкого помола сплавов, компактирования (прессования) порошков сплавов в магнитном поле, спекания пресс-заготовок магнитов и заключительной термообработки (отжига) спечённых магнитов), а также их анализа и сопоставления с аналогичными результатами, полученными другими авторами, можно сделать следующие **выводы**.

1. Установлено, что для подавления первичной кристаллизации железа, когда

МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ кристаллизуется непосредственно из расплава, необходимое критическое переохлаждение расплавов должно быть больше разности между температурой ликвидуса и температурой первого перитектического превращения, которое для сплава номинального состава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ достигается при скоростях охлаждения более 150 К/мин.

2. Показано, что в процессе производства СПМ из сплавов систем R-Fe-B по традиционной порошковой технологии представляется целесообразным (как с точки зрения повышения экономической эффективности производства, так и с точки зрения достижения максимальных гистерезисных характеристик магнитов) внедрение водородной обработки (водородного охрупчивания, HD-процесс) как этапа, предваряющего этап дробления слитков. Установлено, что оптимальной является обработка, включающая наводороживание сплавов при температурах не выше 250 °С и их последующее дегидрирование при температурах 400 – 450 °С.

3. Изучены закономерности влияния: (1) длительности «мокрого» помола на гистерезисные свойства СПМ из сплавов Nd-Fe-B; (2) легирования сплавов Nd-Fe-B – на коррозионную стойкость порошков и пресс-заготовок магнитов в процессе их вылёживания на воздухе; (3) типа помольной жидкости на морфологию и свойства порошков, в частности, что помол во фреоне или в толуоле более эффективен, с точки зрения качества получающихся порошков, чем помол в спиртах (метиловый, этиловый). Средний размер частиц после тонкого помола не должен превышать 3.6 нм.

4. Выявлены закономерности изменения B_r , $(BH)_{\text{max}}$ и H_{ci} СПМ в зависимости от напряжённости текстурующего магнитного поля ($H_{\text{нам}}$) и плотности прессовок (давления прессования). При этом в процессе «мокрого» поперечного прессования порошков для формирования достаточно острой текстуры в компактах необходимо прикладывать магнитное поле $H_{\text{нам}}$ напряженностью не менее 650 кА/м. Прессование порошков в полях напряженностью более 1000 кА/м представляется экономически не обоснованным, т.к. соответствующий прирост B_r магнитов не превышает 2 %. Установлено также, что при спекании по жидкофазному механизму уплотнение пресс-заготовок практически до 100%-ной плотности происходит независимо от их исходной плотности.

5. Определено, что с точки зрения достижения максимально возможных гистерезисных свойств в СПМ из порошков экономно легированных сплавов в диапазоне составов $\text{Nd}_x\text{B}_y\text{Fe}_{100-x-y}$, где $x = 13 - 16$, $y = 6 - 8$, при длительности выдержки при температуре спекания 1 час, оптимальные температуры одностадийного спекания $T_{\text{сп.опт}}$

находятся в интервале 1080 – 1100 °С. Причём для сплавов с $x \geq 15$ температура спекания ниже, а для сплавов с $x < 15$ – выше. Установлено также, что для достижения высоких значений H_{ci} после спекания, средний размер зёрен МТФ в магнитах не должен превышать 8 мкм, а длительность спекания – 2 часов. На примере магнитов из сплавов $(Dd_{1-x}MM_x)-(Fe,Co)-B$, где MM и Dd – цериевый мишметалл и дидим соответственно, показано, что в целях достижения максимальных гистерезисных характеристик предпочтительным является трёхстадийный режим спекания: (1) предварительное спекание при $T_{сп.1} = T_{сп.опт} - 20$ °С длительностью 30 – 60 мин; (2) доспекание при $T_{сп.2} = T_{сп.опт} + (5 - 10)$ °С в течение 30 – 60 мин; (3) гомогенизация при температуре $T_{сп3} = T_{сп.опт} - (20 - 40)$ °С в течение 10 – 20 мин.

6. Показано, что оптимальные, с точки зрения повышения величины H_{ci} спечённых магнитов Nd-Fe-B, полученных по *традиционной* порошковой технологии, режимы и значения параметров отжига зависят от состава сплавов, а также содержания кислорода. В частности, оптимальные температуры и длительности отжига спечённых магнитов из трёхкомпонентных сплавов Nd-Fe-B находятся в интервалах 565 – 590 °С и 40 – 50 мин соответственно. При этом H_{ci} возрастает более чем в 1.5 раза. Оптимальные температуры отжига магнитов, полученных «методом смесей», в вакууме и в аргоне существенно разнятся. Обработка в инертном газе представляется более предпочтительной, т.к. прирост H_{ci} после отжига по оптимальному режиму больше, изменение H_{ci} в окрестности оптимума менее выражены, а режим охлаждения магнитов до комнатной температуры не влияет на величину H_{ci} . H_{ci} магнитов после отжига в вакууме можно повысить до максимально достижимого уровня, однако потребуются оптимизация режима и скорости их охлаждения до комнатной температуры.

7. Установлено, что все изменения микроструктуры СПМ Nd-Fe-B, происходящие при низкотемпературном отжиге, имеют обратимый характер и связаны с фазовыми превращениями в ЗГФ, т.е. брак магнитов после отжига является устранимым.

8. По результатам комплексного анализа экспериментально полученных зависимостей H_{ci} от температуры отжига в диапазоне 350 – 750 °С для СПМ из сплавов Nd-Fe-B разного состава, а также имеющихся в научной литературе данных, предложены схемы и охарактеризованы с точки зрения влияния на гистерезисные характеристики, микроструктуры магнитов в состояниях после спекания при $T_{сп.опт}$ и после отжигов при оптимальной температуре, а также ниже и существенно выше оптимальной.

ГЛАВА 2. ЛЕГИРОВАНИЕ МАГНИТОТВЁРДЫХ СПЛАВОВ Nd-Fe-B

2.1. Проблемы и решения

Выше уже говорилось о том, что, наряду с уникальными магнитными гистерезисными характеристиками при комнатной температуре, магниты из сплавов системы Nd-Fe-B имеют ряд недостатков, существенно ограничивающих их сферы применения: (1) низкая температура Кюри МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($T_C = 312^\circ\text{C}$ [1]) обуславливает низкую температурную стабильность гистерезисных свойств магнитов (высокие значения абсолютных величин температурных коэффициентов B_r и H_{ci} [2–4]) и, как следствие, ограничивает верхнюю границу их применения температурами $80 - 120^\circ\text{C}$; (2) низкая коррозионная стойкость магнитов Nd-Fe-B, обусловленная присутствием обогащённой Nd фазы по границам зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [5–12]; (3) сравнительно высокая стоимость магнитов из-за значительного количества дорогостоящего Nd в их составе [13].

В той или иной мере преодолеть вышеперечисленные недостатки можно. Например, повысить коррозионную стойкость спечённых магнитов из сплавов Nd-Fe-B можно механически, используя различные защитные покрытия, или технологически, воспользовавшись методом быстрой закалки расплавов при получении сплавов Nd-Fe-B для постоянных магнитов, или химически, посредством легирования. Заменяя часть Fe на Co, можно повысить T_C , а частично или полностью заменяя Nd на другие, менее дорогостоящие РЗМ (Dd, MM), существенно понизить стоимость магнитов [14–18]. То есть легирование – наиболее универсальный способ повышения различных эксплуатационных характеристик магнитов (в результате изменения фундаментальных характеристик интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ или физических и физико-химических свойств входящих в состав магнитов фаз, их количества, а также влияя на состав вторичных фаз и микроструктуру магнитов) или снижения их стоимости. Проблема лишь в том, что, достигая посредством легирования положительного эффекта в повышении какой-либо одной характеристики, невозможно не повлиять, и чаще всего в сторону ухудшения, на другие характеристики магнитов. А как показывает практика, в том числе наши многолетние исследования (например, [14,17,19–32]), любое легирование сплавов системы Nd-Fe-B всегда (за исключением очень-очень редких случаев) влечёт за собой ухудшение энергетических характеристик магнитов на их основе.

Проанализировав большинство из исследованных на сегодняшний день систем легирования сплавов для СПМ Nd-Fe-B, учитывая вышесказанное, все легирующие элементы мы условно разделили на три группы. Первая группа – это легирующие элементы, повышающие те или иные фундаментальные характеристики МТФ Nd₂Fe₁₄B. Вторая группа – легирующие элементы, влияющие на микроструктуру магнитов и повышающие те или иные их эксплуатационных характеристик. Наконец, третья группа – легирующие элементы, позволяющие существенно понизить себестоимость производства и цену СПМ этого класса. Вообще говоря, в настоящее время в качестве легирующих элементов для тройных сплавов системы Nd-Fe-B испробованы практически все промышленно доступные элементы периодической таблицы Д.И. Менделеева. Львиная доля из них имеют чисто научное значение, однако есть и такие, что обнаружили значительную практическую полезность, закономерным образом изменяя свойства ПМ. Ввиду известных ограничений, далее наше внимание мы сосредоточим на результатах некоторых наших исследований влияния легирования на магнитные гистерезисные свойства СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B [4,14,16–18,20,22–32], сгруппировав легирующие элементы по замещаемому компоненту соединения Nd₂Fe₁₄B (φ-фаза) и отвечая на следующие вопросы: растворяются они или не растворяются в φ-фазе и/или в обогащённой Nd 3ГФ, а также каков характер и механизм их влияния на свойства СПМ Nd-Fe-B? При этом предварительно мы проанализировали общие закономерности влияния замещений Nd, Fe или B разными легирующими элементами на фундаментальные характеристики интерметаллида Nd₂Fe₁₄B, а также на микроструктуру сплавов системы Nd-Fe-B и СПМ на их основе.

2.2. Легирование и фундаментальные характеристики интерметаллических соединений со структурой типа Nd₂Fe₁₄B

2.2.1. Замещение Nd в интерметаллическом соединении Nd₂Fe₁₄B

МТФ φ-фаза со стехиометрией Nd₂Fe₁₄B образуется в тройных системах R-Fe-B со всеми РЗМ от La до Lu (возможно, за исключением только двухвалентного Eu, размеры ионов которого заметно больше, чем у других РЗМ), а также с Y и Th, таблица 2.1 (в Приложении А рассмотрены основные закономерности изменения намагниченности и T_с интерметаллических соединений РЗМ с переходными металлами группы Fe).

Следовательно, можно с уверенностью утверждать, и это нашло своё подтверждение на практике, что все вышеназванные металлы по отдельности или в различных сочетаниях могут частично или полностью замещать Nd в решётке интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, не изменяя его кристаллической структуры, т.е. искусственно может быть получено огромное количество квазитройных соединений. При этом, как отмечается в обзоре *Herbst J.F.* [1], методами рентгеновской дифракции и нейтронографически было показано, что в структуре интерметаллических соединений $(\text{R}_{2-x}\text{R}')\text{Fe}_{14}\text{B}$ редкоземельный ион R' , имеющий радиус меньше радиуса иона R , замещает преимущественно позиции 4f-типа, так как их объем несколько меньше, чем у позиций 4g-типа. То есть при таких замещениях проявляется *стерический эффект*.

Таблица 2.1 – Температура Кюри и магнитные свойства интерметаллических соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при комнатной температуре [1].

$\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{R} =$)	Температура Кюри* (T_C (T_{sr}), К)	Намагниченность насыщения ($\mu_0 M_s$, Тл)	Константа анизотропии (K_1 , МДж/м ³)	Поле анизотропии (H_A , МА/м)
Y	565	1.41	1.06	1.592
La	530	1.38	...	1.592
Ce	424	1.17	1.7	2.387
Pr	565	1.56	5.6	6.923
Nd	585 (135)	1.60	5.0	5.332
Sm	616	1.52	-12	...
Gd	661	0.89	0.67	1.989
Tb	620	0.70	5.9	17.507
Dy	598	0.71	4.5	11.937
Ho	573 (58)	0.81	2.5	5.968
Er	554 (325)	0.90	-0.03	...
Tm	541 (313)	1.15	-0.03	...
Yb	524 (115)	1.20	...	...
Lu	535	1.17	...	2.070
Th	481	1.41	...	1.592

* В скобках приведена температура спин-переориентационного перехода T_{sr} .

С практической точки зрения вышесказанное означает, что, выбирая различные сочетания Nd с другими РЗМ в $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, можно влиять на его константы МКА, намагниченность, T_C , перемещать вверх или вниз по температурной шкале температуру фазового спин-переориентационного перехода (T_{sr}) или изменять вид температурной зависимости поля анизотропии.

2.2.2. Замещение Fe в интерметаллическом соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

2.2.2.1. Общие сведения. Железо в $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ также может быть частично или полностью замещаться Co или только частично другими элементами с незаполненными p- или d-оболочками, такими, например, как Cr, Mn, Ni, Al, Ga, Cu, Si, Ru, Sc, Ti, V. При этом чаще всего изменения фундаментальных характеристик соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в результате таких замещений сопровождаются существенными изменениями в микроструктуре соответствующих сплавов. Речь об этом пойдёт ниже. Здесь же отметим, что, учитывая относительно низкую температуру Кюри $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (таблица 2.1), которая определяется взаимодействиями в подрешётке Fe, одной из основных целей исследования замещений Fe различными элементами как раз и являлось определение возможности её повышения. Было установлено, в частности, что полное замещение Fe на Co позволяет повысить T_C соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с 585 до 1000 К [1]. Кроме того, исследователей интересовала сама возможность замещения Fe атомами того или иного элемента, а также, в случае её реализации, предпочтения в замещении позиций разных типов в структуре $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, рис. 2.1³⁵. В этой связи в обзоре *J.F. Herbst* [1] отмечается, что по результатам нейтронографии, мессбауэровской спектроскопии и ядерного магнитного резонанса (ЯМР), например, Al, Cr и Mn предпочитают замещать позиции $8j_2$ -типа [33–36], Si занимает 4c-позиции [37], а Ni предпочитает занимать позиции $16k_2$ - и $8j_2$ -типа [38]. При этом отсюда следует очень важный вывод, что предпочтения в замещении позиций разных типов в подрешётке Fe никак не коррелируют с размерами замещающих ионов [39,40], но, вероятнее всего, определяются кристаллохимическими эффектами. Но и в этом случае не всё так просто. Например, частичному замещению Fe на Co посвящено большое количество исследований, выводы которых не очень хорошо согласуются между собой. По результатам нейтронографических исследований *J.F. Herbst* и *W.B. Yelon* [41]

³⁵ Последнее очень важно, так как магнитные моменты ионов Fe могут сильно отличаться в зависимости от типа замещаемых ими в решётке $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 6 неэквивалентных позиций.

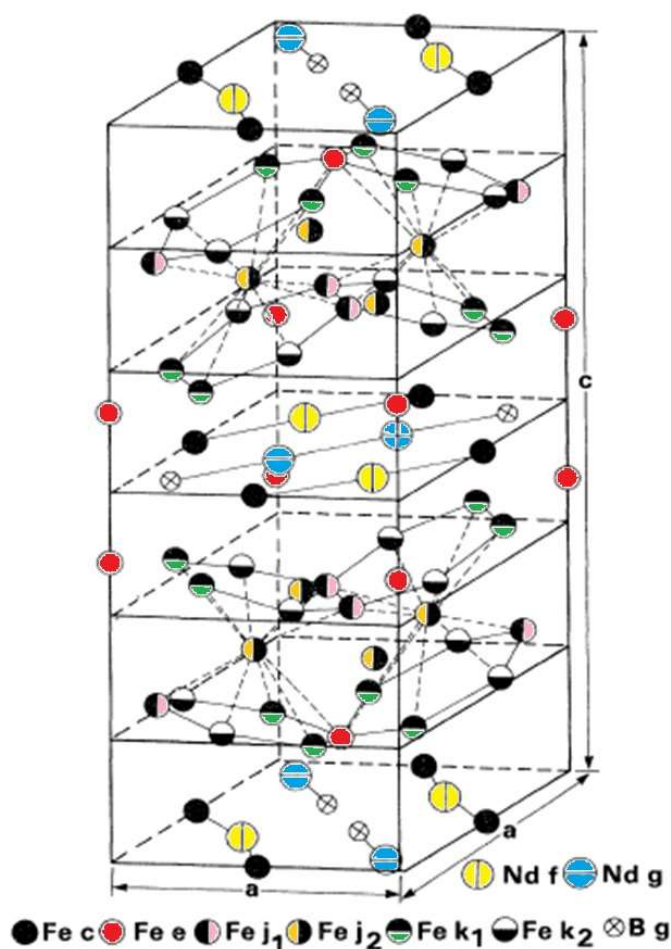
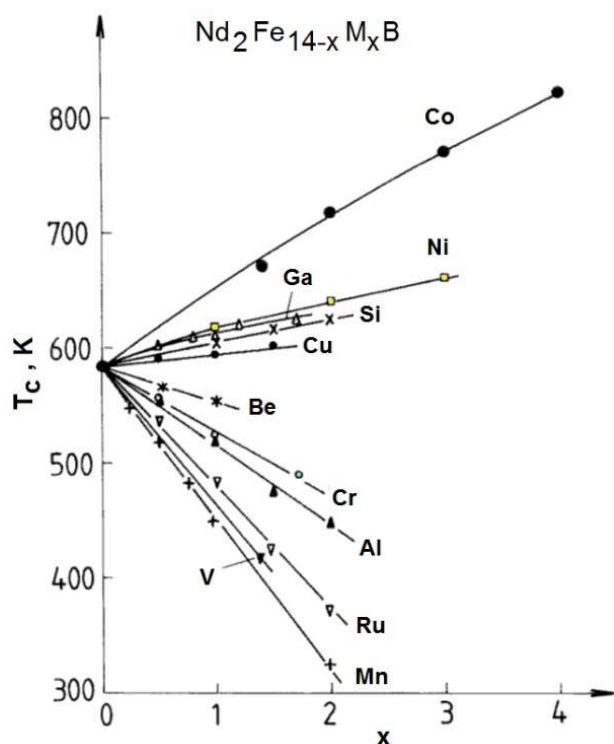


Рисунок 2.1 – Элементарная ячейка тетрагонального интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (пр. гр. $\text{P4}_2/\text{mmn}$) [1]. На рисунке, в целях более наглядного представления гексагональной укладки и наклона сетки атомов Fe, отношение c/a увеличено по сравнению с реальным.

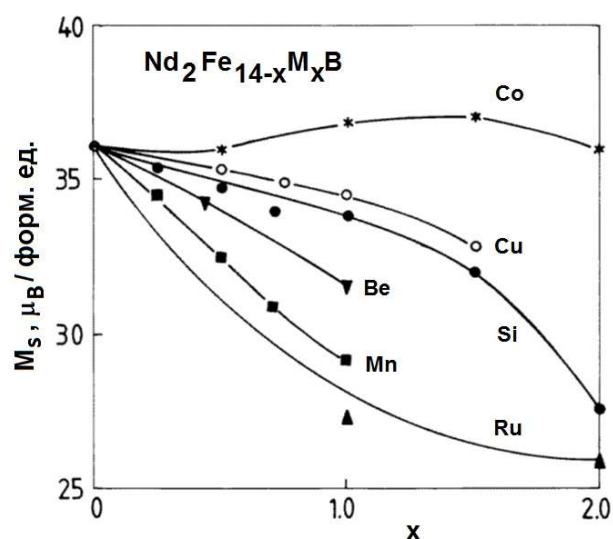
лагается в подрешётке Fe. Однако недавние экспериментальные и теоретические исследования [51,52] позволяют заключить, что предпочтения в распределении атомов Co по узлам подрешётки Fe в кристаллической решётке соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ всё-таки есть и наиболее вероятно, Co предпочитает замещать позиции 4с- и $8j_1$ -типа.

2.2.2.2. Влияние замещений Fe на температуру Кюри и намагниченность насыщения соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В качестве иллюстрации влияния частичного замещения Fe в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на магнитные и немагнитные элементы (М), на рис. 2.2(а) приведены зависимости T_C , построенные *E. Burzo* [53] по результатам исследований [54–61], а на рис. 2.2(б) – зависимости магнитного момента, приходящегося на одну ф.е., измеренные при 4.2 К [54,55,57,60], от состава соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{M}_x\text{B}$.

пришли к заключению, что Co обнаруживает слабо выраженное предпочтение позициям 4е-типа, при практически случайном распределении по $16k_1$ -, $16k_2$ -, $8j_1$ - и 4с-узлам (при том, что для ионов Fe наиболее предпочтительными являются позиции $8j_2$ -типа [42]). Однако мёссбауэровские и ЯМР исследования других авторов не только не подтвердили это заключение, но ещё больше запутали ситуацию. Например, авторы [42–46] полагают, что Co предпочитает позиции $16k_2$ -типа, *D.H. Ryan et al.* [47,48] обнаружили, что Co избегает позиций $8j_2$ -типа и случайным образом распределяется по оставшимся 5 типам позиций, *H. Honma и H. Ino* [49] утверждают, что Co предпочитает позиции $16k_1$ - и $16k_2$ -типа, а *M. Matsui et al.* [50] пришли к заключению, что Co вообще случайным образом распо-



(a)



(б)

Рисунок 2.2 – [53] (а) Изменения температуры Кюри и (б) величины магнитного момента при 4.2 К, приходящегося на одну формульную единицу соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{M}_x\text{B}$, где μ_B – магнетон Бора.

Как видим, T_C возрастают, когда Fe замещается Co, Ni, Si, Cu или Ga, и понижаются, когда железо замещается V, Cr, Mn, Ru, Al, Ge, Be. Магнитный момент (а, значит, и M_s) соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ изменяется немонотонно, с небольшим максимумом при $x \approx 2$. Для всех других элементов на рис. 2.2(б) ($M = \text{Be}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ru}, \text{Si}$) M_s уменьшается. Причём это уменьшение гораздо больше, чем должно быть в случае выполнения простого закона смешения, и может быть обусловлено изменениями в электронной структуре ионов Fe, приводящими к уменьшению его среднего магнитного момента ($M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Si}, \text{Al}$), или, в дополнение к вышесказанному, с формированием микромагнитно-подобного состояния ($M = \text{Ru}$). На рис. 2.2(б) видно, что при замене только одного атома Fe на атом Ru в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ его магнитный момент уменьшается примерно на 8 μ_B .

Ещё одним наглядным подтверждением того, что в рассматриваемых случаях закон простого смешения не работает, является совершенно разный отклик T_C соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при замещении Fe на немагнитные элементы. Как видно на рис. 2.2(а), в случае

$M = \text{Cu, Ga, Si}$ температура Кюри соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{M}_x\text{B}$ повышается, а в случае $M = \text{Al, Be, Ru}$ – наоборот, понижается. В это связи *E. Burzo et al.* [62,63] и *A.T. Pedziwiatr et al.* [57] высказали предположение, что при замене Fe немагнитными или слабо магнитными элементами проявляются два типа эффектов. Во-первых, ослабляются как АФМ, так и ФМ обменные взаимодействия в результате разрыва обменных связей замещающим элементом, даже если магнитные моменты Fe не изменяются по величине. А именно, АФМ обменные взаимодействия ослабляются, что приводит к повышению T_C , если атомы M занимают позиции Fe, у которых соседние атомы железа расположены на расстояниях, меньших примерно 0.245 нм. Если же атомы M занимают позиции Fe других типов, эффект разбавления приводит к ослаблению ФМ обменных взаимодействий и, как следствие, к уменьшению T_C . Во-вторых, наблюдается уменьшение средних моментов железа, рис. 2.2(б), что также приводит к уменьшению энергии ФМ обмена и, как следствие, к уменьшению T_C .

Отсюда следует, что, так как предпочтения атомов разного сорта в замещении позиций Fe разного типа в кристаллической решётке соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и изменения величины магнитных моментов Fe в позициях разных типов определяются разными по своей природе физическими механизмами, наблюдающиеся изменения T_C в результате замещений Fe являются результатом их конкуренции или суперпозиции, а относительный вклад каждого из названных выше механизмов зависит от сорта замещающих элементов. Учитывая сегодняшнее состояние развития физической теории, понятно, что какие-либо численные предсказания *ab initio* здесь, пока, представляются не более чем спекуляцией (в хорошем смысле этого слова), с уверенностью можно говорить только о возможности проведения качественного или полуколичественного феноменологического анализа полученных зависимостей, опирающегося на достоверные эмпирические данные³⁶.

2.2.2.3. Влияние замещений Fe на температуру фазового спин-переориентационного перехода в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Учитывая всё возрастающую важность низкотемпературных применений магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B и памятуя о наличии спин-переориентационного перехода у соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при

³⁶ В работе *А.А. Лукина с колл.* [64] на основе феноменологического анализа было установлено, что, например, уменьшение сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в результате легирования сплава Nd-(Fe,Ti,Al)-B атомами Cu и Ga прямо пропорционально числу электронов на их внешней электронной оболочке и обратно пропорционально числу электронных оболочек добавки, а в случае Hf, V, Nb, Mo, Co, Ni и Cr – числу электронов на внешних незаполненных 3d- и 4d-оболочках.

температуре 136 К, коротко остановимся на анализе влияния замещений Fe на этот фазовый переход.

Как показывают многочисленные исследования [55,57,65–67], замещения Fe и магнитными, и немагнитными элементами оказывает влияние на температуру начала СПП T_{sr} , а также на величину критического угла раствора конуса [66,67]. На рис. 2.3 приведены изменения температуры, при которой наблюдается спиновая переориентация в соединениях $Nd_2Fe_{14-x}M_xB$, где $M = Mn, Co, Ni, Si$ и Ru [68]. Как видно, T_{sr} уменьшается во всех случаях, при этом темп её уменьшения увеличивается в ряду $M = Co, Ni, Si$ и особенно велик в случае $M = Mn$ и Ru .

Как показано в работах [57,68] и [69], замещение Fe на Co или Al соответственно приводит к уменьшению намагниченности подрешётки Fe и ослаблению межподрешёточного 4f-3d обменного взаимодействия. Как следствие, T_{sr} смещается в область более низких температур. При 4.2 К соединения $Nd_2Fe_{14-x}Co_xB$ имеют наклонную магнитную структуру с вектором намагниченности, наклоненным от тетрагональной оси c в направлении оси $[110]$ на угол $\theta = 32^\circ$ для $x = 0$ и на угол $\theta = 12^\circ$ для $x = 14$ [70]. При этом T_{sr} уменьшается со 136 К ($x = 0$) до 32 К у соединения с $x = 14$ [57].

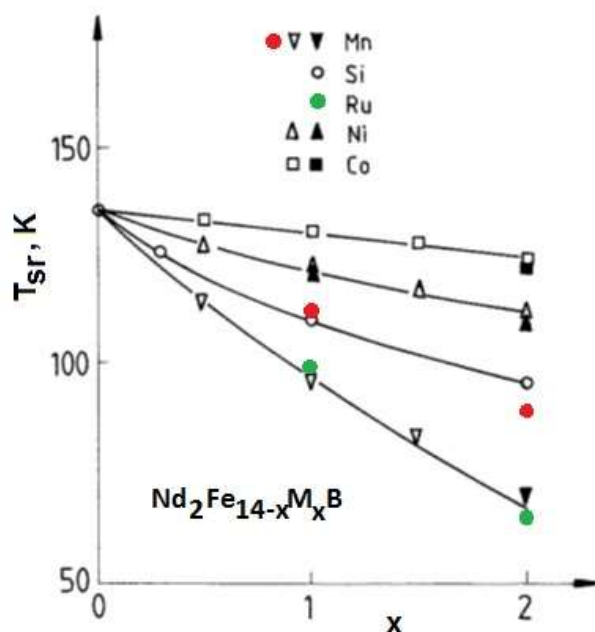


Рисунок 2.3 – [53] Изменения температуры СПП в соединениях $Nd_2Fe_{14-x}M_xB$, где $M = Co, Ni, Si, Ru, Mn$. Значения T_{sr} , обозначенные значками ($\bullet \blacksquare \blacktriangle$), получены *F. Bolzoni et al.* [67], а значком ($\blacktriangledown$) – *M.Q. Huang et al.* [65].

2.2.3. Замещение В в интерметаллическом соединении $Nd_2Fe_{14}B$

Бор в соединении $Nd_2Fe_{14}B$ может быть полностью заменён на углерод или частично на S и P. При этом, как отмечается в обзоре *J.F. Herbst* [1], исследования однофазных сплавов $Nd_2Fe_{14}B_{1-x}C_x$, выполненные авторами [71–74], показывают, что во всех случаях по мере увеличения содержания углерода наблюдается снижение температуры Кюри и намагниченности насыщения (например, температура Кюри в

сплаве с $x = 0.5$ уменьшается примерно на 30 K). Что касается поля анизотропии, то здесь получены противоречивые результаты. В работах [72,74] сообщалось о монотонном увеличении H_A по мере увеличения концентрации углерода, тогда как в работе [73] говорится о небольшом снижении H_A по мере увеличения содержания углерода. Но в любом случае, с точки зрения практических приложений замещение бора в фазе $Nd_2Fe_{14}B$ на углерод или другие неметаллы представляются не только не целесообразным, но даже вредным.

2.3. Легирование и микроструктура сплавов Nd-Fe-B и СПМ на их основе

Как уже говорилось в пп. 1.2, полученные методом вакуумной индукционной плавки литые сплавы Nd-Fe-B имеют достаточно грубую микроструктуру. При этом характеристический размер зерен МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ зависит от многих факторов: чистоты сплава, размеров слитка, типа используемой изложницы и др. Кроме того, так как соединение $Nd_2Fe_{14}B$ плавится инконгруэнтно, внутри зерен фазы $Nd_2Fe_{14}B$ в литых сплавах, применяемых для получения СПМ, есть зерна первичных кристаллов железа [75], что вынуждает проводить гомогенизирующий отжиг слитков для завершения перитектической реакции образования интерметаллида $Nd_2Fe_{14}B$ и их растворения. Но так как пути диффузии в этом случае велики, то велико и необходимое для достижения целей гомогенизационного отжига время. Возможно, используя легирование трёхкомпонентных сплавов Nd-Fe-B, можно добиться формирования такой микроструктуры слитков, которая бы могла облегчить и ускорить процесс гомогенизации [75–77]. Однако нам не известны работы с результатами такого рода исследований. Может быть потому, что внедрение метода «*strip casting*» в процесс получения сплавов для СПМ Nd-Fe-B позволило в какой-то степени снять эту проблему [78–80].

Влияние легирования на микроструктуру спечённых магнитов Nd-Fe-B и, следовательно, на их H_{ci} , гораздо более сложное, чем, например, в случае рассмотренных выше фундаментальных характеристик МТФ $Nd_2Fe_{14}B$. Во-первых, необходимо знать точный состав МТФ в легированных сплавах Nd-Fe-B, чтобы определить влияние добавок на её фундаментальные свойства, такие как константы анизотропии и намагниченность насыщения. Во-вторых, в большинстве случаев следует заново провести оптимизацию всех основных параметров технологического процесса получения СПМ, таких, например,

как длительность тонкого помола, длительность и температура спекания, а также длительность и температура отжига. Наконец, в-третьих, необходимо выявить и установить закономерности изменения в микроструктуре магнитов, вызванные легирующими элементами, включая размер зёрен, их распределение по размеру, распределение и состав вторичных фаз. При этом необходимо учитывать, что даже небольшие добавки двух и более легирующих элементов обуславливают изменения фазового состава и, как следствие, гистерезисных свойств СПМ, которые отнюдь не являются суперпозицией индивидуальных вкладов каждого из них.

Например, в работе *X.J. Yin et al.* [81] методом ПЭМ были исследованы изменения микроструктуры, вызванные легированием Dy, Co и V разработанного *S. Hirosawa (Sumitomo Special metals Co., Ltd.)* сплава номинального состава $\text{Nd}_{14.4}\text{Dy}_{1.6}\text{Fe}_{67}\text{Co}_5\text{V}_4\text{B}_8$ и СПМ на его основе. Было установлено, что в их микроструктуре, как в обогащённой Nd фазе, так и в зёрнах МТФ, присутствуют два типа выделений размером от 0.1 до нескольких микрон округлой и пластинчатой формы соответственно. Как оказалось, это были бориды: борид V и борид V-Fe. Методом дифракции электронов было установлено, что ламеллярная фаза имеет орторомбическую структуру с параметрами решётки $a = 0.291$ нм, $b = 0.278$ нм, $c = 0.7837$ нм и по составу близка к фазе эквиатомного состава VB. Округлые выделения имеют тетрагональную структуру с параметрами решётки $a = 0.53$ нм и $c = 0.30$ нм, и близки по составу к интерметаллическому бориду $\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{B}_2$, наблюдавшемуся *M. Sagawa et al.* [82] в спечённых магнитах из сплава $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{72}\text{V}_4\text{B}_8$.

В работе *X.J. Yin et al.* [81] показано, что Co также образует самостоятельную фазу, близкую по составу к стехиометрии Nd_3Co , выделения которой наблюдаются в обогащённой Nd пограничной фазе. В этой связи возникает вопрос о корректности определения её стехиометрии, т.к. *S. Pandian et al.* [83] в спечённых магнитах из сплавов $\text{Nd}_{36}\text{Fe}_{62.8-x}\text{Co}_x\text{B}_{1.2}$ ($x = 0 - 9$), $\text{Nd}_{32}\text{Dy}_4\text{Fe}_{55.8}\text{Co}_7\text{B}_{1.2}$ и $\text{Nd}_{32}\text{Dy}_4\text{Fe}_{54.8}\text{Co}_7\text{Ga}_1\text{B}_{1.2}$ наблюдали образование Co-содержащих фаз со стехиометрией $\text{Nd}(\text{Co},\text{Fe})_2$ и $\text{Nd}(\text{Co},\text{Fe})_3$. При этом очевидно, что магнитные свойства фаз со стехиометрией 3:1 и 1:2, а, тем более, 1:3 будут существенно различаться (температура магнитного упорядочения будет увеличиваться по мере увеличения содержания Co). И даже несмотря на то, что авторы [83] в процессе ТМА выше T_C МТФ отметили приближение намагниченности сплава $\text{Nd}_{32}\text{Dy}_4\text{Fe}_{55.8}\text{Co}_7\text{B}_{1.2}$ к почти нулевому значению, это совсем не значит, что при комнатной температуре фазы $\text{Nd}(\text{Co},\text{Fe})_2$ и $\text{Nd}(\text{Co},\text{Fe})_3$ не будут магнитно упорядоченными, т.е. не окажут влияния

(вероятнее всего, негативного) на H_{ci} магнитов.

В работе *X.J. Yin et al.* [81] показано также, что наряду с Dy и V, довольно большое количество Co (около 5 ат. %) содержится в МТФ $Nd_2Fe_{14}B$, обуславливая повышение её температуры Кюри до 354 °С. Это значение несколько меньше значения T_C , полученного в работе [83] для сплава $Nd_{36}Fe_{62.8-x}Co_xB_{1.2}$ с аналогичным содержанием Co, однако в исследованных в работе *S. Pandian et al.* [83] сплавах, во-первых, кроме Co нет других легирующих элементов, а, во-вторых, авторы [83] не определяли точное содержание Co в МТФ, хотя, учитывая появление дополнительных Co-содержащих фаз ($Nd(Co,Fe)_2$ и $Nd(Co,Fe)_3$), распределение последнего по фазовым компонентам сплавов является отнюдь не статистическим. В случае легирования сплавов Nd-Fe-B медью, например, она практически полностью концентрируется в зернограничной фазе [84].

Что же касается содержания в СПМ номинального состава $Nd_{14.4}Dy_{1.6}Fe_{67}Co_5V_4B_8$ кислорода и оксидов, то из приведённых в работе [81] данных следует, что аналитические возможности используемого *X.J. Yin et al.* оборудования не позволили им разделить металлическую и оксидную компоненты обогащённой Nd пограничной фазы³⁷. Хотя, в конце 80-х, начале 90-х годов прошлого века возможность позитивного влияния оксидов РЗМ на свойства СПМ Nd-Fe-B даже не предполагалось, а под обогащённой Nd ЗГФ подразумевали твёрдый раствор на основе Nd с небольшим количеством растворённых в нём основных и легирующих компонентов сплава и неконтролируемых примесей [85]. По этой причине общим местом было стремление в максимально возможной степени уменьшить содержание кислорода в исследуемых сплавах системы Nd-Fe-B и в СПМ на их основе, рассматривая присутствие оксидов РЗМ в них как неустранимый атрибут, являющийся следствием невозможности избежать окисления Nd и Nd-содержащих фаз в процессе выплавки сплавов и изготовления СПМ на их основе.

В завершение, в качестве ещё одного примера влияния легирования на фазовый состав сплавов для ПМ, отметим, что в магнитах из сплавов $(Nd_{0.9}Dy_{0.1})(Fe_{0.77}Co_{0.12}Nb_{0.03}B_{0.08})_{5.5}$ и $(Nd_{0.9}Dy_{0.1})(Fe_{0.758}Co_{0.12}Nb_{0.03}Si_{0.012}B_{0.08})_{5.5}$, исследованных в работе *X.K. Sun et al.* [85], состав вторичных фаз отличается не только от приведённого в работе [81]. Он изменяется уже при добавлении четвёртого (Si) легирующего элемента.

³⁷ Только в последние годы, с появлением новых методов исследования фазового состава и структуры материалов и повышением разрешающей способности и чувствительности существующих [84], оказалось возможным увидеть сложный состав и морфологию фаз, составляющих так называемую «обогащённую Nd пограничную фазу» (см. пп. 1.7.6 и ссылки в нём).

2.4. Замещение Nd в сплавах Nd-Fe-B для постоянных магнитов

2.4.1. Лёгкие РЗМ: La, Ce, Pr, дидим (Dd), мишметалл (ММ)

Постоянно растущий спрос на магниты Nd-Fe-B привел к критическому увеличению потребления ряда РЗМ, в первую очередь Nd, Pr, Dy и Tb [86,87], и, как следствие, к чрезмерному росту цен на них в последнее десятилетие, что, в свою очередь, явилось существенным сдерживающим фактором расширения производства магнитов [88]. С другой стороны, оксидов и металлических La, Ce и Y, а также их неразделённых смесей природного состава, называемых «мишметаллами» (La-Ce-мишметалл, Се-мишметалл), получающихся на начальной и промежуточных стадиях разделения концентратов руд РЗМ (например, из бастнезита *Bayan Obo* (таблица 2.2) сначала получается мишметалл Ce-La-Pr-Nd, затем сплавы Ce-La и Nd-Pr (дидим) и, в конце, металлические La, Ce, Nd и Pr [90,91]), за четыре десятилетия накоплено довольно много, но они практически не используются [92,93].

Таблица 2.2 – Содержание редкоземельных элементов в минералах различных месторождений [89].

РЗМ	Бастнезит ³⁸ Mountain Pass, USA	Бастнезит Bayan Obo, China	Монацит ³⁹ Mount Wells, Australia	Латерит ⁴⁰ Longnan, China
Y	0.1	< 0.1	0.3	65.0
La	33.8	23.0	25.5	1.8
Ce	49.6	50.0	46.7	0.4
Pr	4.1	6.2	6.2	0.7
Nd	11.2	18.5	18.5	3.0
Sm	0.9	0.8	2.3	2.8
Eu	0.1	0.2	0.4	0.1
Gd	0.2	0.7	< 0.1	6.9

³⁸ Бастнезит – минерал класса фторкарбонатов.

³⁹ Монацит – минерал, представляющий собой безводную смесь ортофосфатов РЗМ и тория.

⁴⁰ Латерит – красноцветный элювиальный продукт глубокого физико-химического выветривания алюмосиликатных пород в условиях влажного тропического и субтропического климата (похожим по составу к латериту месторождения *Longnan, China* является Y-ксенотима массива Томтор, Якутия).

РЗМ	Бастнезит Mountain Pass, USA	Бастнезит Bayan Obo, China	Монацит Mount Wells, Australia	Латерит Longnan, China
Tb	-	0.1	< 0.1	1.3
Dy	-	0.1	0.1	6.7
Ho	-	< 0.1	< 0.1	1.6
Er	-	< 0.1	< 0.1	4.9
Tm	-	< 0.1	< 0.1	0.7
Yb	-	< 0.1	-	2.5
Lu	-	< 0.1	-	0.4

В этой связи, очевидно, что введение указанных РЗМ в состав сплавов для постоянных магнитов типа Sm-Co и Nd-Fe-B (наши исследования, выполненные в 90-е годы [14–18,94], а также исследования других авторов, выполненные в последнее десятилетие [95–104]) позволяет, во-первых, существенно повысить эффективность и сбалансированность использования имеющихся на земле ресурсов редкоземельных металлов, а, во-вторых, понизить стоимость соответствующих магнитотвёрдых материалов и постоянных магнитов на их основе, расширив, тем самым, спектр их применения.

2.4.1.1. Церий (Ce). *Прямое замещение Nd на Ce в сплавах Nd-Fe-B.* Частичное замещение Nd в сплавах Nd-Fe-B на Ce, самый распространённый в земной коре и дешёвый РЗМ (цена на металлический Ce в настоящее время составляет около 1/10 от стоимости металлического Nd [105]), в последнее время вызывает значительный интерес исследователей с экономической точки зрения [87,99,100,101,103,106–119]. Однако металлургическое поведение, режимы обработки, фундаментальные свойства и магнетизм соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ сильно отличаются друг от друга, хотя, как уже отмечалось выше, эти интерметаллиды имеют одинаковую кристаллическую структуру. Причина в том, что в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Nd является трехвалентным, а Ce в соединении $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, как это предполагалось в 1980-х годах [69,120,121], является четырехвалентным, и, следовательно, ионы Ce не обладают связанным с 4f-электронами магнитным моментом.

На рис. 2.4 схематично представлен состав основных фазовых компонентов в

сплавах систем Ce-Fe-B и Nd-Fe-B для постоянных магнитов. Существование фазы CeFe_2 обуславливает принципиальное различие тройных фазовых диаграмм Nd-Fe-B и Ce-Fe-B. Кроме того, соединение CeFe_2 существенно усложняет фазовые превращения в сплавах Nd-Ce-Fe-B [100,106,109,123], создавая тем самым немало технологических проблем. Температура Кюри и температура плавления интерметаллида CeFe_2 составляют 235K [108] и 1198K соответственно [124]. Следовательно, он является парамагнитным в климатическом интервале температур и обладает более слабой смачивающей способностью по сравнению с обогащенной Nd фазой, имеющей более низкую температуру плавления, что очень важно в случае уплотнения пресс-заготовок в процессе жидкофазного спекания.

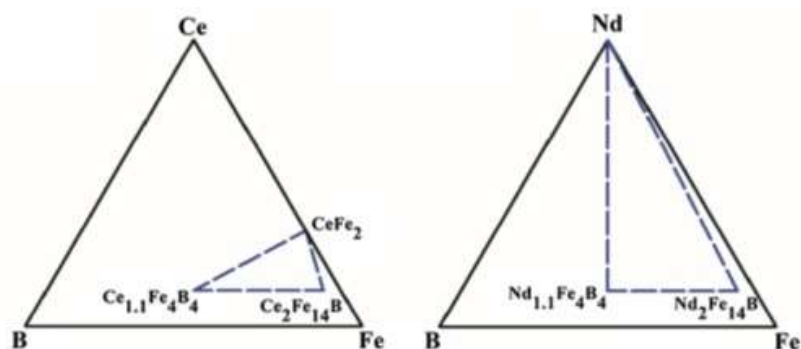


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение основных фазовых компонентов сплавов для постоянных магнитов в тройных системах Ce-Fe-B и Nd-Fe-B [122].

Существует много и других отличий между сплавами R-Fe-B на основе Ce и Nd. Например, в сплавах Nd-Fe-B относительно легко добиться подавления образования первичных кристаллов α -Fe путём их быстрого охлаждения при кристаллизации, поскольку между температурами образования фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ по перитектической реакции (1180 °C) и температурой образования фазы γ -Fe по эвтектической реакции (1173 °C) разница очень невелика. Избавиться же от α -Fe в сплаве Ce-Fe-B довольно трудно, поскольку в этой системе температура эвтектической реакции образования γ -Fe (1173 °C) намного выше температуры перитектической реакции образования $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (982 °C) [53,125].

На рис. 2.5 приведены значения $(\text{BH})_{\text{max}}$ для различных типов постоянных магнитов. Как видно, $(\text{BH})_{\text{max}}$ магнитов на основе сплавов (Nd,Ce)-Fe-B может изменяться в пределах от 5 до 50 МГсЭ, заполняя весь промежуток между ферритами и магнитами

Nd-Fe-B. Поэтому очень актуальными представляются исследования магнитов на основе сплавов (Nd,Ce)-Fe-B, направленные на улучшение отношения (эксплуатационные характеристики / стоимость) с целью возможного заполнения указанного промежутка.

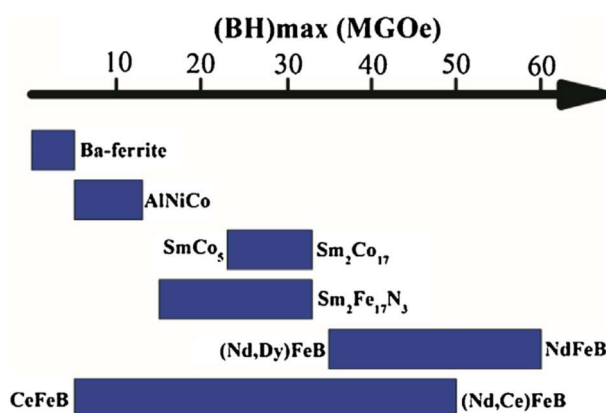


Рисунок 2.5 – $(BH)_{\max}$ различных типов постоянных магнитов [122].

Уже первые полученные результаты показывают, что из-за более низких магнитотвёрдых свойств соединения $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\mu_0 M_s = 1.17$ Тл, $H_A \approx 2070$ кА/м и $T_C = 424$ К [1]) по сравнению с $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, H_{ci} магнитов из сплавов Nd-Ce-Fe-B заметно снижается [99,103,107,110,122]. В то же время, в работе *Z. Li et al.* [126] было показано, что также, как и в случае с La [127], снижение M_s , H_A и, в определённой мере, T_C МТФ в обогащённых РЗМ сплавах $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_{30}\text{Fe}_{69}\text{B}$, где $x = 0 - 0.6$, по мере замещения Nd на Ce происходит относительно плавно. При этом, как отмечается в работах [100,114], коэффициент прямоугольности кривой размагничивания остается высоким, а магнитные гистерезисные свойства остаются на приемлемом уровне, если содержание Ce не превышает 10 ат. % (например, при замещении 45 мас. % Nd на Ce H_{ci} магнитов Nd-Fe-B уменьшается с примерно 955 кА/м до 493.5 кА/м [108]).

Исследования микроструктуры, выполненные в работе [126], показали, что по мере увеличения содержания Ce в сплавах Nd-Ce-Fe-B его концентрация в обогащенной Nd ЗГФ возрастает хотя и быстрее, чем в фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, но не так быстро, как это наблюдается в случае с La [127]. Тем не менее, и в этом случае, учитывая механизм формирования ВКС в магнитах этого класса, можно надеяться на возможность изготовления спечённых магнитов из сплавов Nd-La-Fe-B с высокими значениями H_{ci} , M_s и, следовательно, B_r , по необходимости ограничивая диапазон их применения при $x > 0.3$ климатическим интервалом температур.

Метод смесей. Для снижения негативного влияния замещений Се, в последние годы при получении магнитов из сплавов Nd-Ce-Fe-B широко применяется метод смесей [90,97,108,109,112,113,116–119,123,128–130]. При этом в качестве сплава-добавки к базовым сплавам системы Nd-Fe-B используют как РЗМ-содержащие лигатуры (бинарные и квазибинарные) [112,128,129], так и сплавы Се-Fe-B того же состава, что и базовый сплав на основе Nd (так называемый «метод бинарной матричной фазы») [90,97,108,113,115,116–119,130]. Например, как показано в работе [100], такое замещение позволяет существенно повысить коэрцитивную силу магнитов Nd-Ce-Fe-B одного и того же номинального состава (с 613 кА/м до 1011 кА/м) или, даже при достаточно высоком уровне замещения Се (30 %), получить магниты с $B_r = 1.353$ Тл, $H_{ci} = 759$ кА/м и $(BH)_{max} = 342$ кДж/м³ [131]. При этом более высокие гистерезисные свойства магнитов, полученных методом бинарной матричной фазы, по сравнению с обычными однофазными спечёнными магнитами объясняются неоднородным распределением РЗМ как в пределах отдельного зерна, так и поперёк границы раздела соседних зёрен [109,117] (примерно так, как это показано на схеме на рис. 2.6).

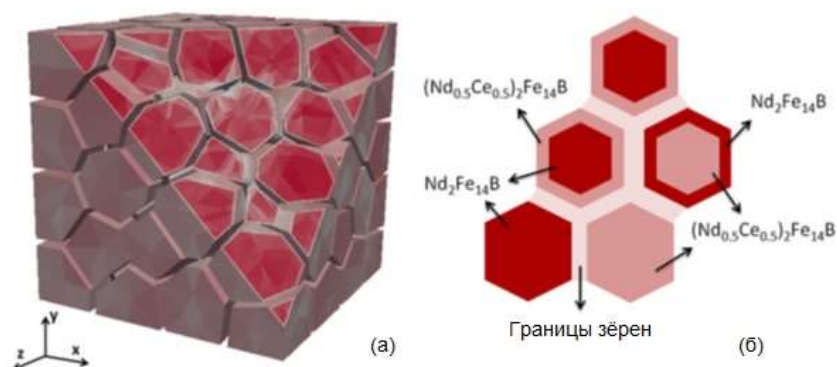


Рисунок 3.6 – (а) Поликристаллическая модель магнитов Nd-Ce-Fe-B с бинарной матричной фазой, построенная из 100 зёрен неправильной формы в виде полиэдров Вороного. (б) Схема двух видов зёрен с распределением Nd/Ce по типу «ядро-оболочка» [117].

Гистерезисные свойства магнитов из сплавов (Nd,Ce)-Fe-B за пределами климатического диапазона температур. Спиновая переориентация. В связи с особым вниманием к изучению возможностей замещения Nd в сплавах Nd-Fe-B на Се, обусловленного экономическими соображениями, а также проблемами рационального

природопользования, в последние годы остро встал ещё одна проблема, в частичном решении которой Ce может оказаться весьма полезным. А именно, магниты на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ находят всё более широкое применение в приборах и устройствах, работающих при низких температурах. Однако, как уже говорилось ранее, для соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ характерен спин-переориентационный фазовый переход (СПП) при температуре $T_{\text{SR}} = 135\text{K}$. Это приводит к тому, что на кривых размагничивания магнитов на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ появляется прогиб, приводящий к резкому ухудшению прямоугольности петли гистерезиса и снижению $(\text{BH})_{\text{max}}$.

При комнатной температуре соединение $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ обладает магнитными свойствами, гораздо более низкими, чем свойства $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, однако при криогенных температурах его поле анизотропии, хотя и не очень высокое (рис. 2.7), заметно выше, чем у $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, и, что особенно важно, у $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ниже температуры магнитного упорядочения отсутствует СПП, поэтому можно предположить, что замещение части Nd на Ce в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ может привести к существенному улучшению гистерезисных характеристик постоянных магнитов на основе квазитройного интерметаллида $(\text{Nd,Ce})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при низких температурах.

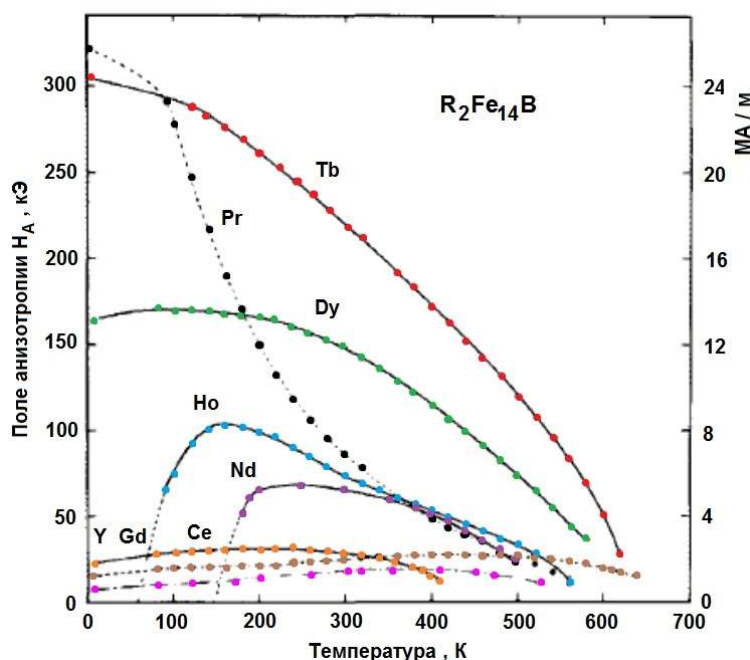


Рисунок 2.7 – Температурные зависимости поля магнитокристаллической анизотропии H_A соединений $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, где $R = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ и Ho , измеренные на монокристаллических образцах в поле 1.5 Тл [69].

Публикации об исследованиях такого рода отсутствуют, поэтому, учитывая их актуальность, используя модель и алгоритм расчета петель гистерезиса, разработанные В.Л. Столяровым [132], нами выполнено моделирование и анализ петель гистерезиса квазитройных соединений $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($x = 0 - 1$) и смесей интерметаллических соединений номинального состава $(1 - v) \cdot \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + v \cdot \text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, где v – объемная доля фазы $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($v = 0 - 1$) в диапазоне температур от 0 до 300 К [133,134]⁴¹.

В результате моделирования процессов перемагничивания и построения петель гистерезиса смесей фаз $(1 - v) \cdot \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + v \cdot \text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, где $v = 0 - 1$, установлено, что даже в соединениях $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на основе церия ($x = 0.6 - 0.95$), во-первых, не удаётся полностью устранить отрицательное влияние СПП на величину M_R (на рис. 2.8 в качестве примера приведены типичные расчетные петли магнитного гистерезиса квазитройных соединений $(\text{Nd}_{0.15}\text{Ce}_{0.85})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при температурах 0 – 300 К), во-вторых, наклон кривой размагничивания, а, следовательно, и коэффициент прямоугольности петли гистерезиса, практически не изменяются. Т.е. легирование Се сплавов Nd-Fe-B не приводит к улучшению их гистерезисных свойств и не позволяет получить постоянные магниты на их основе, пригодные для работы в условиях криогенных температур.

С другой стороны, в результате моделирования процессов перемагничивания и построения петель гистерезиса смесей порошков $(1 - v) \cdot \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + v \cdot \text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, где $v = 0 - 1$, установлено, что, во-первых, увеличение содержания $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в смеси в температурном интервале от T_{SR} до 300 К не изменяет величину отношения $M_R/M_S = 1.0$, тогда как в интервале от 0 К до T_{SR} наклон температурной зависимости нормированной остаточной намагниченности монотонно снижается, а во-вторых, основной вклад в «скругление» петель гистерезиса в отрицательных полях, близких к H_{ci} , происходит благодаря эффекту СПП в $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а ступенька на кривых размагничивания в сильных отрицательных полях наблюдается благодаря вкладу более высокоанизотропного соединения $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (на рис. 2.9 в качестве примера приведены расчётные петли магнитного гистерезиса смеси $0.2 \text{ Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 0.8 \text{ Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при температурах 0 – 300 К).

Таким образом, установлено, что увеличение содержания соединения $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в смеси рассматриваемых фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} / \text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ может способствовать повышению низкотемпературной стабильности гистерезисных характеристик композиционных (на-

⁴¹ Работа выполнена в рамках договора от 26.07.2019 г. № ИМЕТ-81.07.19-В (уникальный идентификатор проекта RFMEFI61618X0093).

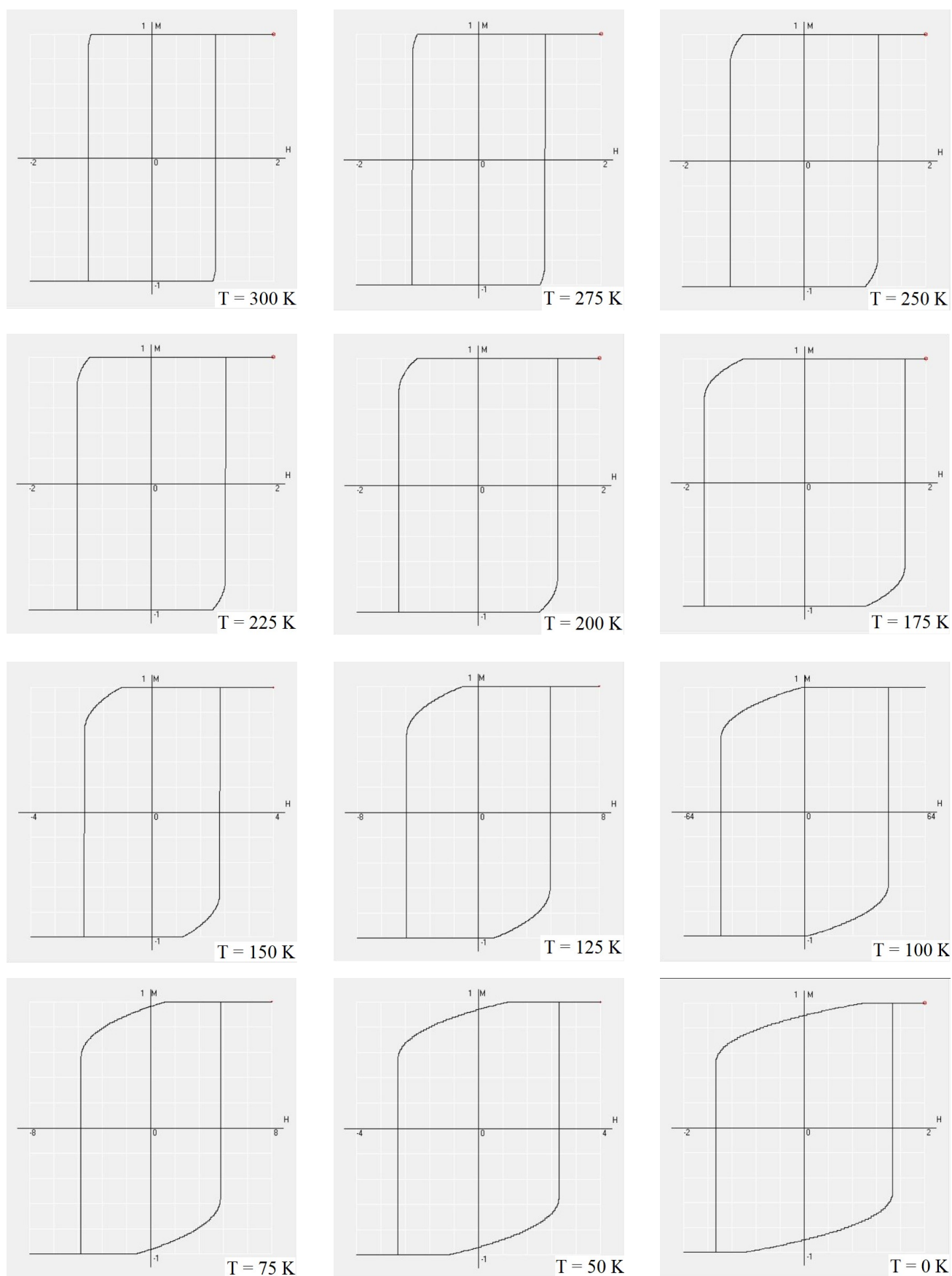


Рисунок 2.8 – Расчетные петли гистерезиса для соединений $(\text{Nd}_{0.15}\text{Ce}_{0.85})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при температурах 0 – 300 К.

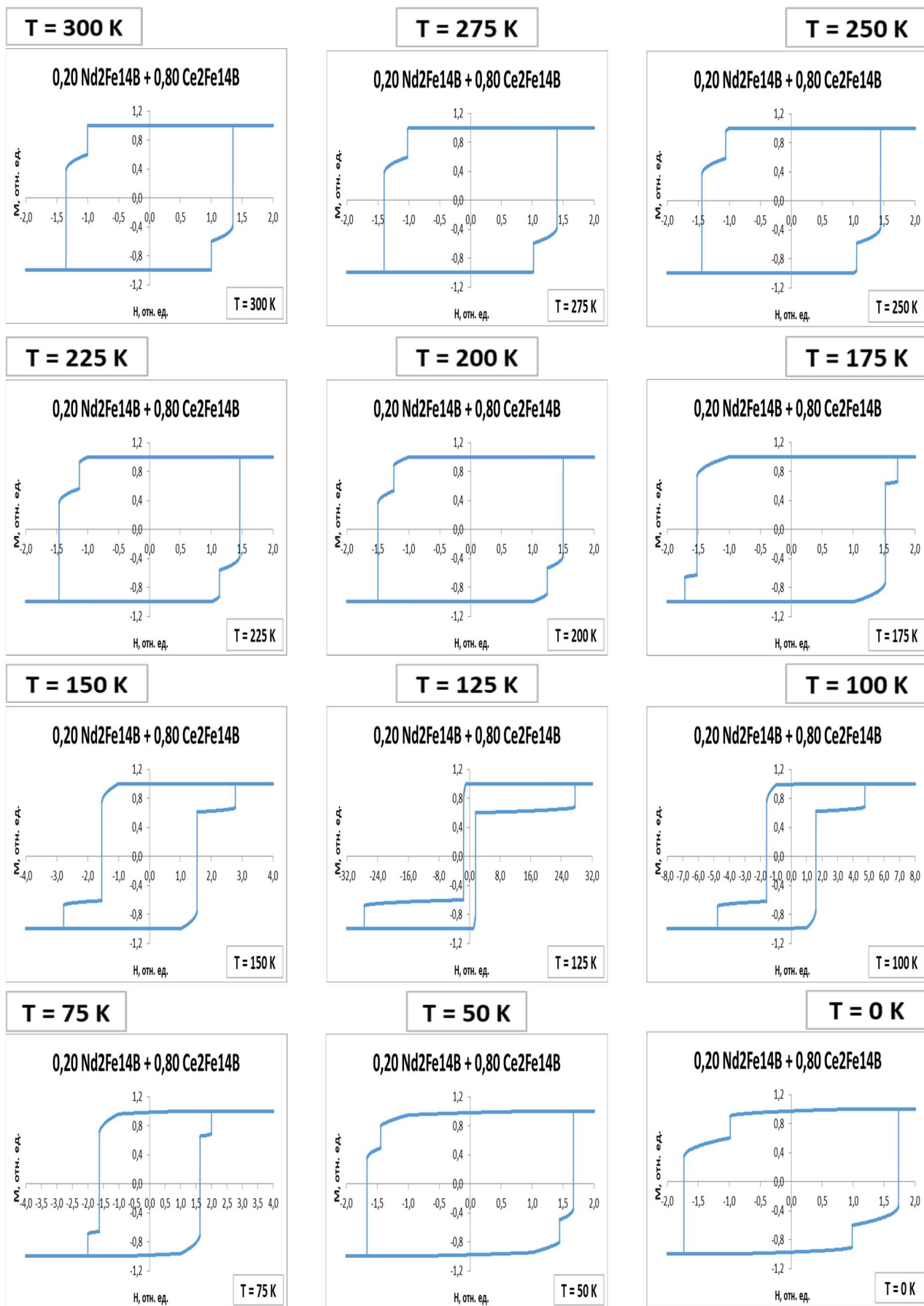


Рисунок 2.9 – Расчетные петли гистерезиса смеси соединений 20% Nd₂Fe₁₄B + 80% Ce₂Fe₁₄B при температурах 0 – 300 К.

пример, с полимерным связующим) магнитов на основе порошков сплавов $(1-v) \cdot \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + v \cdot \text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при достаточно высоких значениях параметра $v \geq 0.90$ и, весьма вероятно, СПМ аналогичных составов, полученных методом бинарной матричной фазы.

2.4.1.2. Празеодим (Pr). *Гистерезисные свойства спечённых магнитов из сплавов (Nd,Pr)-Fe-B.* Празеодим, так же, как и ранее рассмотренные, сопутствующие Nd в рудах, La и Ce, до сих пор редко использовался при производстве СПМ Nd-Fe-B, хотя, во-первых, его содержание, как это видно из таблицы 2.2, довольно велико (составляет примерно 1/3 от содержания Nd), а, во-вторых, Pr очень похож на Nd как в металлическом состоянии, так и в соединениях $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеют тетрагональную структуру (пространственная группа $\text{P4}_2/\text{mmn}$) с одинаковым периодом решётки $a = 0.881$ нм и очень близкими периодами решётки c , равными 1.227 и 1.221 нм соответственно [135]. Температура Кюри $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (586K) аналогична $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (569 K), а намагниченность насыщения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (1.56 Тл) также сопоставима с намагниченностью $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (1.60 Тл) [136]. Существенным отличием является то, что у $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, как уже отмечалось ранее, имеется СПП при температуре 135 – 140 K (таблица 2.1) [1,137], тогда как $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ не обнаруживает спиновой переориентации вплоть до 4.2 K [138] и, следовательно, магниты на его основе, в отличие от магнитов из сплавов Nd-Fe-B, могут работать при низких температурах. Кроме того, как это видно на рис. 2.7, при низких температурах [69] и при температурах ниже примерно $0.7(T/T_C)$ [139] поле анизотропии (H_A) соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ выше, чем у $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. То есть при низких температурах в магнитах из сплавов Pr-Fe-B можно получить более высокие значения H_{ci} по сравнению с аналогичными магнитами из сплавов Nd-Fe-B, что и было показано в работе *Yu.M. Rabinovich et al.* [140], а также в работах других авторов [141,142].

Гистерезисные свойства магнитов из сплавов (Nd,Pr)-Fe-B за пределами климатического диапазона температур. Спиновая переориентация. Сравнимые со свойствами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при комнатной температуре магнитные свойства соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (таблица 2.1), высокое поле анизотропии при низких температурах (рис. 2.7) и отсутствие СПП позволяют предположить, что замещение части Nd на Pr в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ может привести к существенному улучшению гистерезисных характеристик спечённых постоянных магнитов на основе квазитройного интерметаллида $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при низких температурах.

Анализ зарубежной и отечественной литературы по данному вопросу показывает,

что публикации об исследованиях влияния легирования Pr на гистерезисные свойства и температуру СПП соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ практически отсутствуют. В частности, также, как и в случае с Ce, не проводилось моделирование поведения соединений $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с учетом знака и величины их констант МКА. В нашей недавней работе [143], опирающейся на модель и алгоритм расчета петель гистерезиса высокоанизотропных магнитотвёрдых материалов, разработанные В.Л. Столяровым [132], по схеме, описанной выше, выполнено моделирование и анализ петель гистерезиса квазитройных интерметаллических соединений $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($x = 0 - 1$) и смесей интерметаллических соединений номинального состава $(1 - v) \cdot \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + v \cdot \text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, где v – объемная доля фазы $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($v = 0 - 1$) в диапазоне температур от 0 до 300 К.

В результате проведённых исследований было установлено, что легирование соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ празеодимом приводит, во-первых, к уменьшению отрицательного влияния СПП на величину M_r соединения $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, при этом температура начала «раскрытия» конуса векторов намагниченности (появление угла $\theta_k \neq 0$ между осью легкого намагничивания и осью c соединения $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) смещается в сторону более низких температур и при доле атомов празеодима $x = 0.75$ угол θ_k становится равным нулю, во-вторых, уменьшает наклон кривой размагничивания и делает спинку петли гистерезиса более прямоугольной (на рис. 2.10 в качестве примера приведены расчетные петли магнитного гистерезиса соединения $(\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при температурах 0 – 300 К) и, в-третьих, не оказывает заметного влияния на максимальную величину H_{ci} , смещая этот максимум в область более низких температур по мере увеличения содержания Pr. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися немногочисленными экспериментальными данными.

Моделирование процессов перемагничивания смесей магнитотвёрдых интерметаллидов с различным сочетанием констант МКА на примере смесей $(1 - v) \cdot \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + v \cdot \text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, где $v = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ и 1, позволило выявить закономерное изменение формы петель магнитного гистерезиса. При этом показано, что основной вклад в их «скругление» в отрицательных полях, близких к H_{ci} , происходит благодаря вкладу СПП в $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а ступенька на петлях в сильных отрицательных полях – из-за вклада более высокоанизотропного соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (на рис. 2.11 в качестве примера приведены расчетные петли магнитного гистерезиса смеси $0.5 \text{ Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 0.5 \text{ Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при температурах 0 – 300 К).

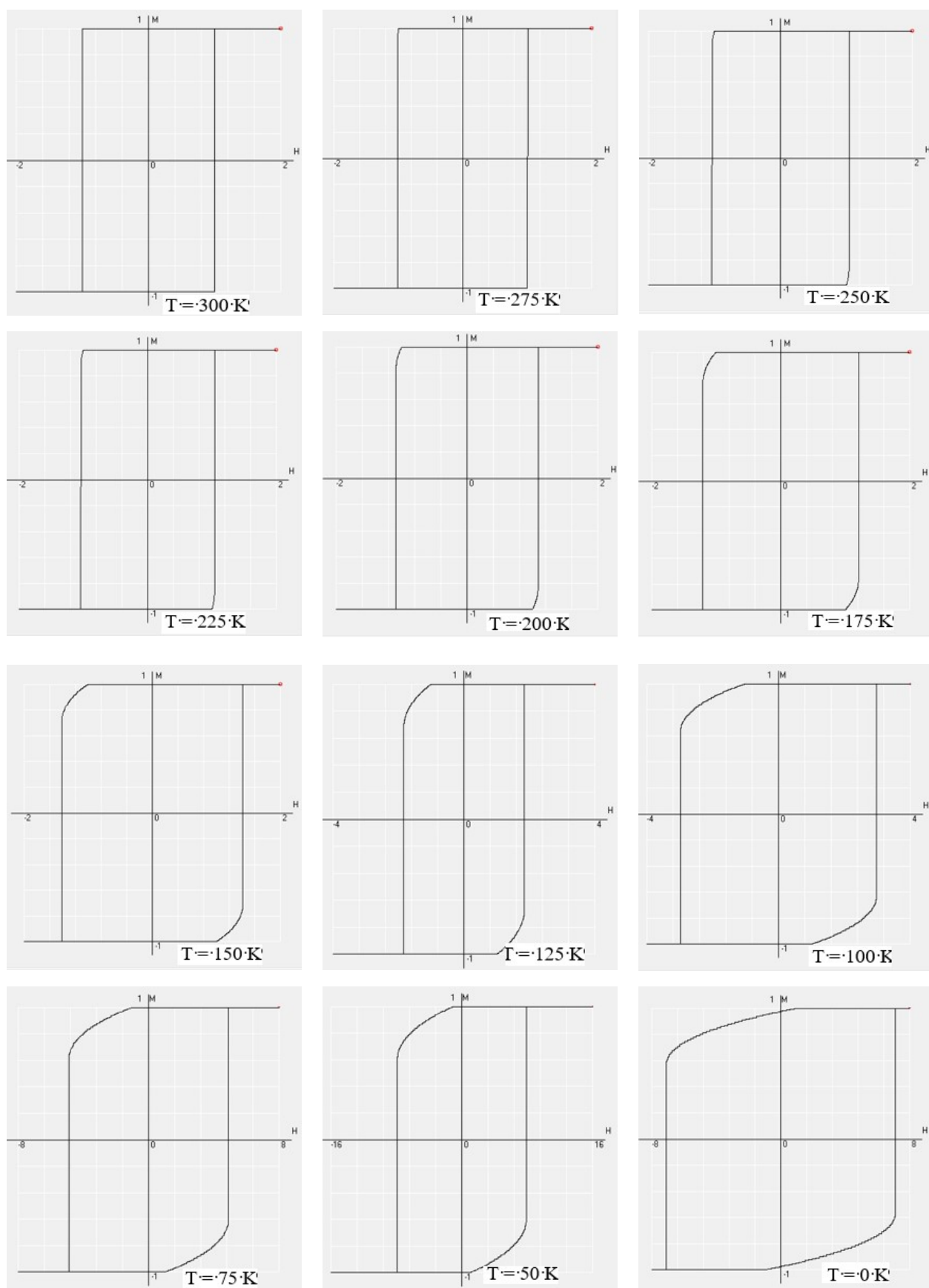


Рисунок 2.10 – Расчетные петли магнитного гистерезиса соединения $(\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при температурах от 0 до 300 K

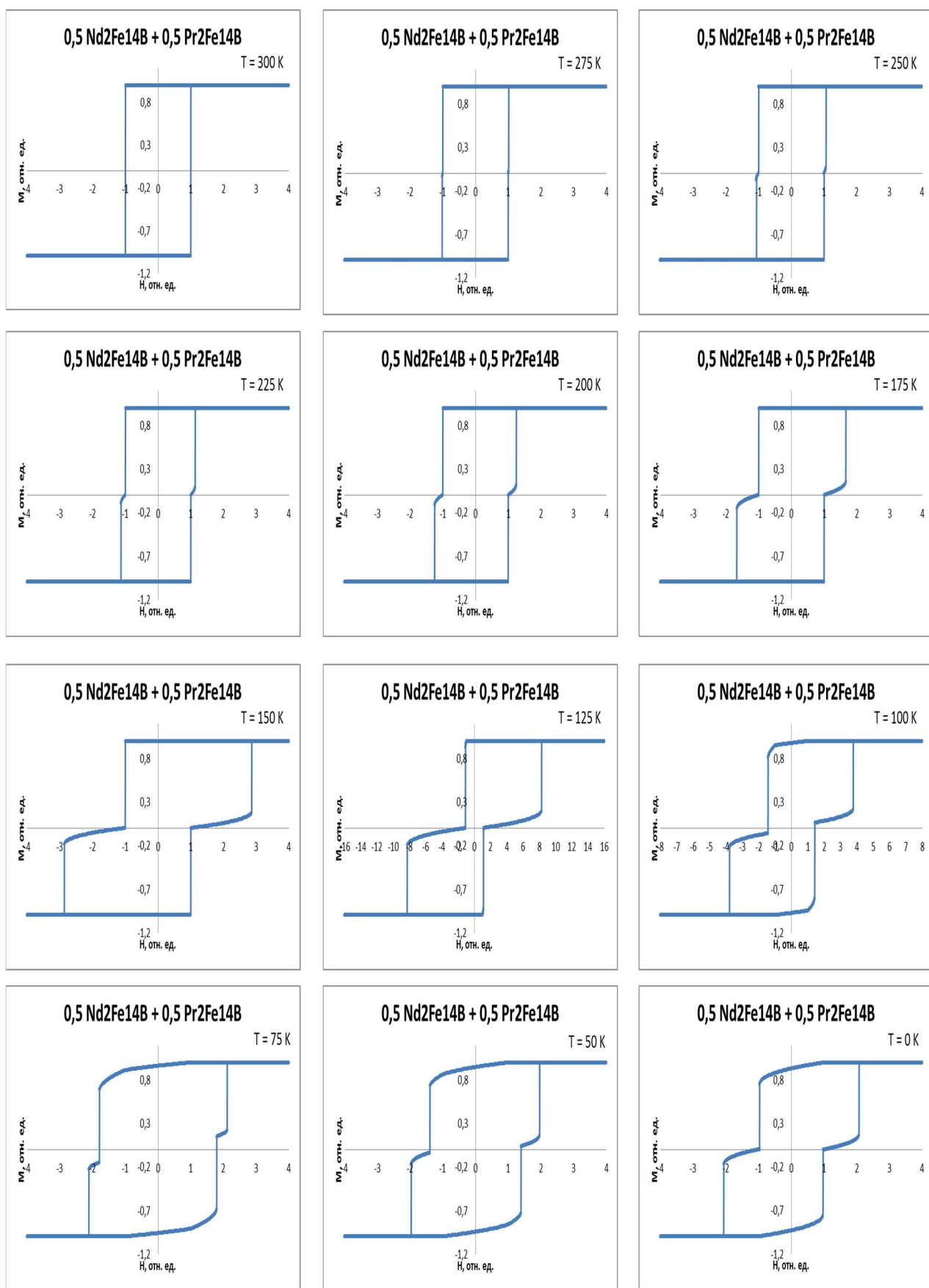


Рисунок 2.11 – Расчетные петли магнитного гистерезиса смеси $0.5 \cdot \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 0.5 \cdot \text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при температурах 0 – 300 К.

Полученные результаты показывают, что увеличение содержания соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в смеси $(1 - \nu) \cdot \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \nu \cdot \text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ может способствовать повышению температурной стабильности гистерезисных характеристик соответствующих композиционных постоянных магнитов (например, магнитопластов) и обеспечить их работу при низких температурах без потери магнитных свойств.

2.4.1.3. Дидим (Dd) [14]⁴². В СПМ из трёхкомпонентных сплавов Nd-Fe-B, работающих в климатическом диапазоне температур и в сравнительно низких размагничивающих полях, самым дорогостоящим компонентом является Nd, поэтому его замена на более дешёвые РЗМ может привести не только к существенному снижению их стоимости, но также значительно расширит сырьевую базу. В качестве вариантов такой замены называются различные природные или синтетические смеси РЗМ, например, дидимы (Dd), природные или синтетические смеси Nd и Pr, или Dd с Ce (например, синтетическая смесь из 80 % Nd, 15 % Pr и 5 % Ce), мишметаллы (ММ) – природные или синтетические смеси лёгких РЗМ [144–147]. Наши исследования магнитных гистерезисных свойств СПМ на основе сплавов Dd-Fe-B [14], ММ-(Fe,Co)-B [15,16], $(\text{Sm}_{1-x}\text{MM}_x)\text{Co}_5$ [94], $(\text{Dd}_{1-x}\text{MM}_x)_{35}\text{Fe}_{58.8}\text{Co}_5\text{B}$ [17,18] также подтверждают возможность такой замены с точки зрения достигаемого уровня эксплуатационных характеристик, на которые в свою очередь можно влиять посредством оптимального легирования.

В развитие этой темы, нами было выполнено исследование влияния частичного замещения 1.5 мас. % Fe на Al, Mo, Nb и Sc на гистерезисные характеристики СПМ из сплавов Dd-Fe-Co-B (массовое отношение Nd : Pr равнялось примерно 5.8), результаты которого приведены в работе [14]. По результатам проведённых исследований можно отметить следующее: (1) на основе легированных указанными элементами сплавов системы Dd-Fe-Co-B могут быть получены СПМ, пригодные для промышленного внедрения; (2) Al резко снижает B_r магнитов и обуславливает повышение оптимальной температуры спекания; (3) Nb не оказывает существенного влияния на гистерезисные характеристики СПМ из сплавов Dd-Fe-Co-B и на параметры технологического процесса их получения; (4) Sc и Mo не ухудшают магнитные гистерезисные свойства СПМ из сплавов Dd-Fe-Co-B, при этом их введение в сплавы Dd-Fe-Co-B приводит к резкому

⁴² Верклов М.М., Мельников С.А., Савченко А.Г. – Гистерезисные характеристики спеченных магнитов из сплавов дидим-железо-бор, легированных алюминием, молибденом, ниобием и скандием / В сб. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Химические проблемы ядерной энергетики // М., 1992, вып.1, стр. 66-69.

снижению оптимальной температуры спекания (с примерно 1060 до 1020 °С).

2.4.1.4. Дидим (Dd), мишметалл (ММ) [17]⁴³. Об экономической эффективности замещения Nd на более дешёвые РЗМ лёгкой группы или их смеси уже сказано достаточно, поэтому завершая эту тему, необходимо отметить, что наибольший эффект, с точки зрения повышения сбалансированности использования имеющихся на земле ресурсов редкоземельных металлов, может быть достигнут в результате использования при производстве постоянных магнитов природных мишметаллов (неразделённых смесей РЗМ природного состава (ММ), содержащих 25 – 35 мас. % La, 45– 55 мас. % Ce, 4 – 10 мас. % Pr, 14 – 18 мас. % Nd), получающихся на начальных этапах разделения концентратов руд РЗМ, или синтетических ММ, получающихся комбинированием Nd или Dd с лёгкими РЗМ и Y. Разработка композиций соответствующих материалов началась давно [149–152], однако особую актуальность и интенсивность приобрела в последние годы [95,153–156].

Продолжая исследования, начатые в работах [14,16], в нашей работе [17] были исследованы гистерезисные свойства спечённых постоянных магнитов на основе смесей сплавов Dd-Fe-B и ММ-(Fe,Co)-B в исходном состоянии (после спекания при 1060 и 1080 °С) и после отжига в интервале температур 490 – 610 °С. Композиции сплавов номинального состава (мас. %) $(Dd_{1-x}MM_x)_{35}Fe_{58.8}Co_5B_{1.2}$, где $x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1 , получали методом смесей, совметсным измельчением базовых сплавов $R_{35}Fe_{58.8}Co_5B_{1.2}$, где $R = Dd$ или MM (их составы приведены выше), взятых в необходимой пропорции (сегодня этот метод называется методом «бинарной матричной фазы»).

Гистерезисные свойства магнитов после спекания. Результаты измерения гистерезисных характеристик образцов СПМ из сплавов $(Dd_{1-x}MM_x)_{35}Fe_{58.8}Co_5B_{1.2}$ приведены на рис. 2.12. Как видно, более высокими энергетическими характеристиками почти во всём интервале изменения x (за исключением $x \approx 1$) обладают магниты, спечённые при 1080 °С. Магниты, спечённые при 1060 °С, имеют более низкую плотность и, следовательно, более низкие энергетические характеристики. Хотя, например, зависимости $B_r(x)$ для магнитов, спечённых при разных температурах, не столь однозначны, рис. 2.12 (*вверху*). При $x < 0.6$ остаточная индукция магнитов, спечённых при

⁴³ Савченко А.Г., Лилеев А.С., Менушенков В.П., Мельников С.А. – Гистерезисные характеристики спечённых постоянных магнитов из сплавов $(Dd_{1-x}MM_x)-(Fe,Co)-B$, где $x = 0 - 1$ // Известия РАН. Металлы. – 1999, № 6, стр. 92-96.

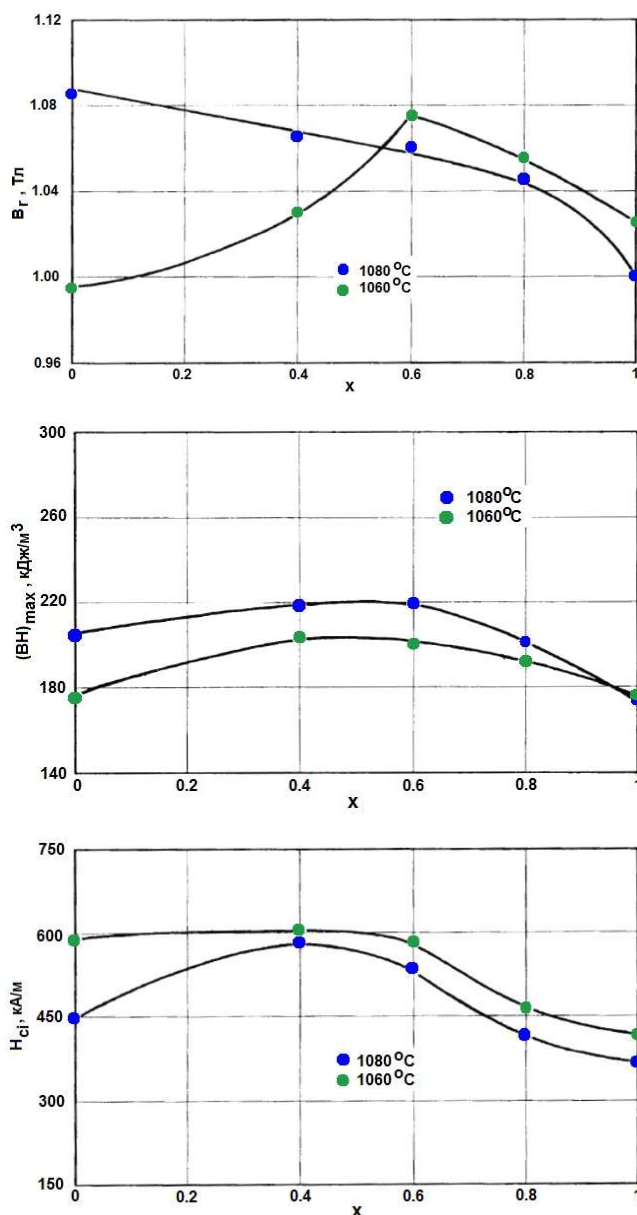


Рисунок 2.12 – Изменения магнитных гистерезисных характеристик спечённых постоянных магнитов из сплавов $(Dd_{1-x}MM_x)_{35}Fe_{58.8}Co_5V_{1.2}$ после спекания при разных температурах.

< 0.6 , спечённых при 1060 °C, а также результаты измерения их плотности указывают на то, что столь выраженное отклонение от закона смешения связано с незавершённостью процесса спекания пресс-заготовок (об этом мы говорили в п. 1.6). Очевидно, оптимальная температура спекания для соответствующих магнитов находится выше 1060 °C, что вполне согласуется с имеющимися данными о соотношении температур плавления сплавов и соединений на основе Dd и MM. У последнего они ниже.

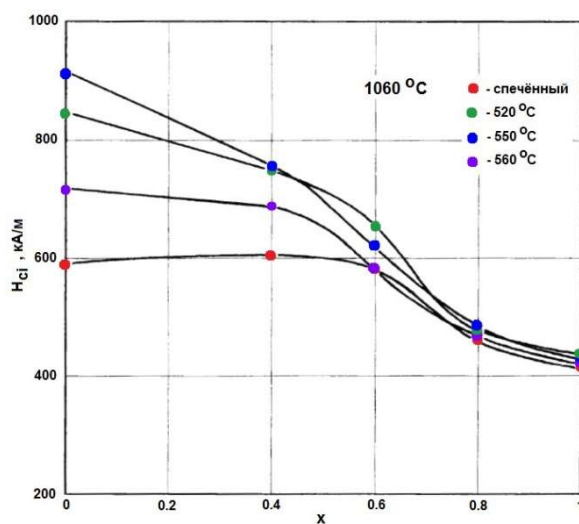
1080 °C, существенно выше, чем у магнитов после спекания при 1060 °C. Однако разность соответствующих значений B_r уменьшается по мере возрастания в смеси сплавов доли базового сплава на основе MM, и у магнитов, содержащих 60 мас. % MM-(Fe,Co)-B, после спекания при 1060 °C остаточная индукция примерно на 0.02 Тл выше, чем у магнитов, спечённых при 1080 °C, практически не изменяется для магнитов из сплавов с $x > 0.6$. Кроме того, в отличие от зависимостей $(BH)_{max}(x)$, для магнитов, спечённых при разных температурах, характер соответствующих зависимостей $B_r(x)$ сильно разнится: B_r магнитов, спечённых при 1080 °C, в зависимости от состава сплавов $(Dd_{1-x}MM_x)_{35}Fe_{58.8}Co_5V_{1.2}$ в интервале $x = 0 - 0.8$ изменяется по линейному закону (в полном соответствии с законом смешения), тогда как зависимость $B_r(x)$ магнитов, спечённых при 1060 °C, имеет вид немонотонной экстремальной функции с максимумом при $x = 0.6$.

Характер изменения $B_r(x)$ магнитов при x

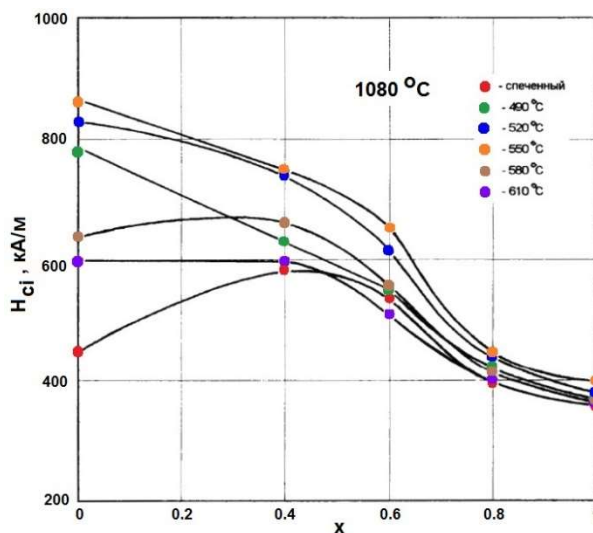
Характер изменения зависимостей $H_{ci}(x)$ для магнитов, спечённых при 1060 и 1080 °С, рис. 2.12, существенных особенностей не имеет. Как и должно быть в случае недоспечённых магнитов, обладающих пониженной плотностью, значения H_{ci} магнитов всех исследованных составов после спекания при 1060 °С выше, чем у магнитов, спечённых при 1080 °С. Вид зависимостей $H_{ci}(x)$ для магнитов, спечённых при разных температурах, подтверждает предположение о снижении оптимальной температуры спекания по мере увеличения концентрации ММ в смеси. После спекания магнитов при 1080 °С на соответствующей зависимости $H_{ci}(x)$ имеется явно выраженный максимум при $x = 0.4$ (соответствующее значение $H_{ci} = 576$ кА/м).

Влияние отжига на гистерезисные свойства спечённых магнитов. Измерения гистерезисных характеристик магнитов из сплавов $(Dd_{1-x}MM_x)_{35}Fe_{58.8}Co_5V_{1.2}$ после отжига в интервале температур 490 – 610 °С показали, что наибольшую чувствительность к его режимам проявляет H_{ci} , тогда как соответствующие изменения B_r и $(BH)_{max}$ относительно не велики (находятся в пределах ошибки эксперимента). Что вполне согласуется с тем, что мы говорили об эффекте термообработки в пп. 1.7.

Результаты исследования влияния температуры отжига на H_{ci} магнитов из смесей сплавов номинального состава $(Dd_{1-x}MM_x)_{35}Fe_{58.8}Co_5V_{1.2}$ приведены на рис. 2.13. Как видно на рис. 2.13(а), характер зависимостей H_{ci} магнитов, спечённых при 1060 °С, практически для всех сплавов $(Dd_{1-x}MM_x)_{35}Fe_{58.8}Co_5V_{1.2}$ не различается, причём



(а)



(б)

Рисунок 2.13 – Изменения H_{ci} магнитов из смесей сплавов номинального состава $(Dd_{1-x}MM_x)_{35}Fe_{58.8}Co_5V_{1.2}$, спечённых при температурах 1060 °С (а) и 1080 °С (б), после отжига длительностью 30 мин при разных температурах.

наибольшее увеличение значений H_{ci} наблюдается после отжига при 550 °С. Однако чувствительность H_{ci} исследованного ряда магнитов к температуре отжига зависит от их состава, что хорошо видно на рис. 2.14. При этом она монотонно снижается по мере увеличения концентрации в смеси сплава на основе ММ.

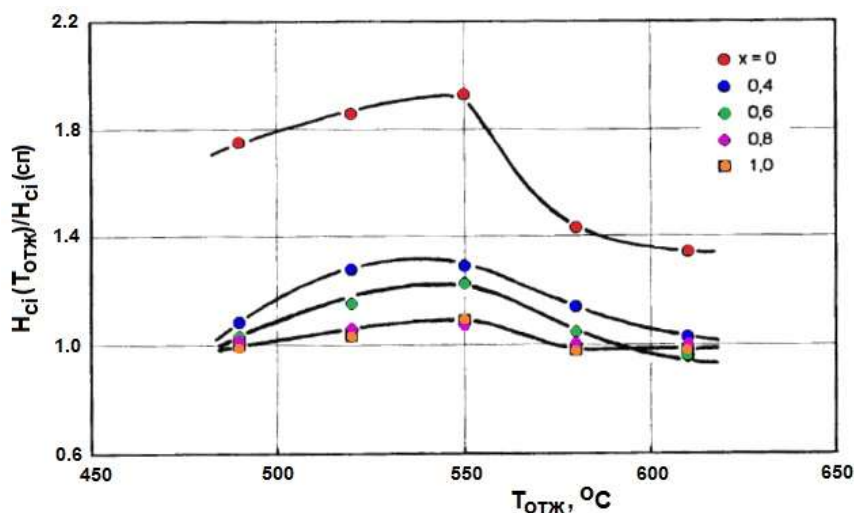


Рисунок 2.14 – Влияние температуры отжига на относительные изменения H_{ci} магнитов из смесей сплавов номинального состава $(Dd_{1-x}MM_x)_{35}Fe_{58.8}Co_5B_{1.2}$, спечённых при температуре 1080 °С.

Необходимо отметить также, что H_{ci} магнитов одинакового состава, спечённых при 1060 °С, после отжига в исследованном интервале температур, рис. 2.13(а), всегда выше, чем у магнитов, спечённых при 1080 °С, рис. 2.13(б), хотя соответствующие относительные изменения H_{ci} магнитов после отжига практически не различаются по абсолютной величине, рис. 2.14. На основании полученных результатов можно заключить, что оптимальная температура отжига СПМ из смесей сплавов исследованного ряда составов равна 550 °С. При этом снижение эффективности отжига при температурах ниже оптимальной имеет, по всей видимости, чисто кинетическую природу, а при температурах выше оптимальной – обусловлена изменениями в микроструктуре магнитов, а именно, окислением и огрублением морфологии выделения фаз в межзёрненной области.

Оптимальная температура отжига находится ниже температуры плавления соответствующей трёхфазной эвтектики (примерно 600 °С), следовательно, можно предположить, что эффективность того или иного режима отжига связана не только с

диффузионной подвижностью атомов в пограничных областях (в жидкой фазе диффузия атомов выше), но и с масштабами происходящих при этом изменений в микроструктуре магнитов. В рамках этого предположения очевидной представляется наблюдавшаяся в работах [157,158] зависимость H_{ci} магнитов на основе сплавов систем R-Fe-B не только от температуры, но и от длительности отжига. Т.е. изменения, о которых идёт речь, связаны с локальными изменениями химического состава и морфологии микроструктуры, имеющими определённую пространственную протяжённость. Такие изменения, сохраняющие неизменной крупномасштабную химическую однородность магнитов (в соответствии с имеющимися представлениями о механизмах формирования ВКС в СПМ на основе сплавов систем R-Fe-B), могут выражаться, как уже говорилось в пп. 1.7, в локальных процессах фазообразования и/или процессах упорядочения (топологического и/или химического) в ЗГФ и поверхностных слоях зёрен МТФ. К ним можно отнести, например, структурирование ЗГФ, растворение дефектов на поверхности зёрен МТФ, совершенствование структуры и полигонизацию зёрен МТФ, релаксацию напряжений или, наоборот, их рост в процессе фазообразования, в том числе, в результате окисления [159,160].

2.4.2. Тяжёлые РЗМ: Tb, Dy

С момента открытия нового класса магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B, при их производстве широкое применение находит частичное замещение Nd на Dy или Tb, направленное на повышение поля МКА фазы $Nd_2Fe_{14}B$, которое, в зависимости от требований, предъявляемых к величине H_{ci} , временной и температурной стабильности магнитов, определяемых объектом применения, может изменяться в широких пределах (рис. 2.15). Однако замещение Nd на Dy и/или Tb, помимо увеличения стоимости (особенно сильно в случае Tb), оказывает негативное влияние на другие гистерезисные свойства магнитов. Как известно, взаимодействие между магнитными моментами ионов тяжёлых РЗМ (Tb и Dy в том числе) и Fe антиферромагнитное. Как следствие, M_s , B_r (рис. 2.15), а значит, и $(BH)_{max}$ магнитов Nd-(Dy/Tb)-Fe-B в результате такого легирования резко снижаются (теоретический предел $(BH)_{max} \sim B_r^2/4$). Тем не менее, повышение H_{ci} , а, следовательно, и температурной стабильности гистерезисных свойств магнитов Nd-Fe-B в течение всего «жизненного цикла» целого ряда инновационных устройств с ними является более важным требованием, чем их рекордные энергетические характеристики.

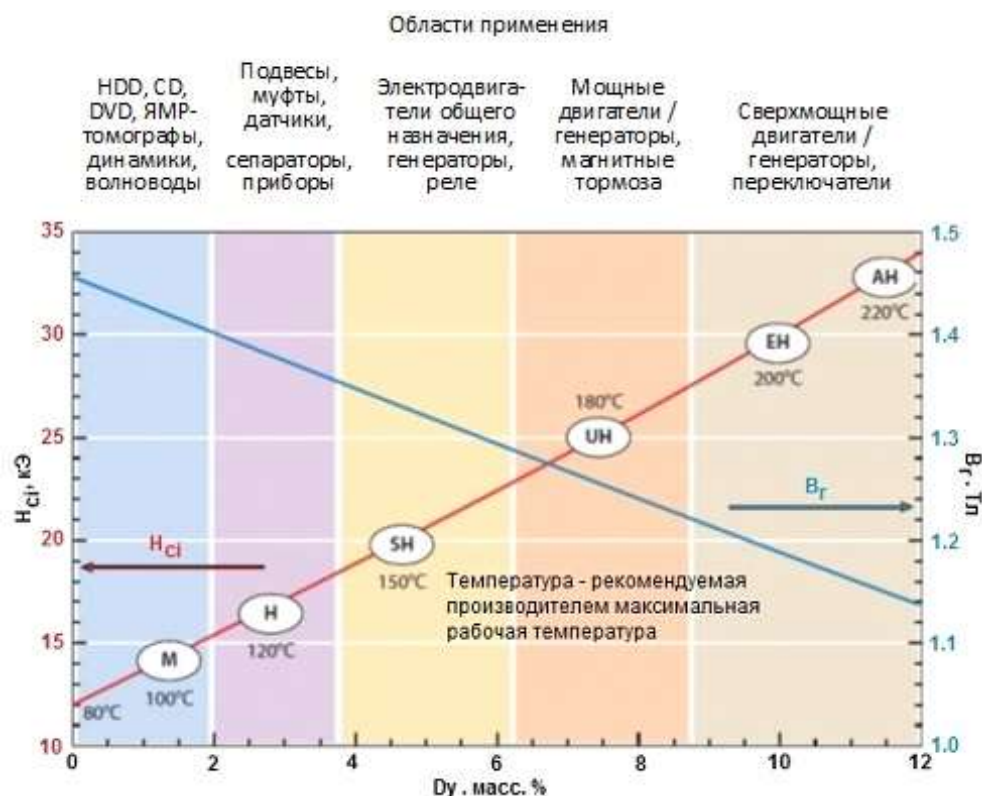


Рисунок 2.15 – Схема влияния Dy на H_{ci} и (B_r) , а также обозначение соответствующих типов промышленно выпускаемых компанией *Arnold Magnetic Technologies* СПМ Nd-Fe-B [161].

Сегодня применяются три способа легирования сплавов Nd-Fe-B тяжёлыми РЗМ.

1. На этапе выплавки сплава («метод прямого замещения») – путём введения чистого Dy/Tb или их лигатур в расплав. При этом Dy или Tb более, или менее равномерно распределяются по объёму слитка.

2. На этапе тонкого помола («метод смесей») – путём добавления к порошку базового сплава Nd-Fe-B порошков сплава (Nd,R)-Fe-B, где R = Dy или Tb, с высоким содержанием R или лигатуры [R-M], где M – переходные металлы (Fe, Co, Ni, Cu или их смеси) или легкоплавкие металлы (Al, Ga или их смеси), или оксидов Dy_2O_3 или Tb_4O_7 . В первом случае Dy или Tb в процессе спекания диффундируют через границу зёрен $Nd_2Fe_{14}B$, концентрируясь вблизи их поверхности и повышая анизотропию поверхностного слоя. В последнем случае в процессе спекания Nd замещает в оксидах Dy или Tb, которые диффундируют в ф-фазу и повышают её анизотропию. При этом очевидно, что с точки зрения достижения одного и того же значения H_{ci} метод смесей эффективнее метода прямого замещения.

3. На этапе термообработки («метод диффузии по границам зёрен») – путём покрытия порошков сплава Nd-Fe-B слоем оксидов R_2O_3 или фторидов RF_3 , где $R = Dy$ или Tb, или напыления Dy или Tb на поверхность магнитов Nd-Fe-B. В процессе сушки и термообработки (в первом случае) или в процессе отжига (во втором случае) происходит диффузия ионов тяжёлых РЗМ, которые концентрируются на границах зёрен. При этом эффективность этого способа легирования в ряде случаев оказывается даже выше, чем в методе смесей. Хотя метод диффузии по границам зёрен имеет определённые ограничения.

Остановимся на результатах некоторых наших исследований влияния замещений Nd в сплавах Nd-Fe-B тяжёлыми РЗМ на гистерезисные свойства спечённых магнитов.

2.4.2.1. Прямое замещение Nd на Dy и/или Tb в сплавах Nd-Fe-B [22]⁴⁴. Прямое замещение Nd на Dy в сплавах Nd-Fe-B исторически первый из исследованных и отработанных способов повышения коэрцитивной силы спечённых магнитов Nd-Fe-B [20–22,85,162–169]. В нашей работе [22] исследовано влияние Dy на гистерезисные характеристики магнитов из сплавов номинального состава (мас. %) [(34.5 – 28.5) Nd – (0 – 6.0) Dy] – (71.3 Fe, 3.0 Co) – 1.2 В в исходном, после спекания при 1090 °С, 1 час, состоянии, а также после термообработки в интервале температур 520 – 580 °С, 30 мин. Образцы постоянных магнитов получали по обычной порошковой технологии [170] методом «мокрого» прессования.

Гистерезисные характеристики магнитов после спекания. Полученные зависимости H_{ci} , а также B_r и $(BH)_{max}$ приведены на рис. 2.16 и рис. 2.17 соответственно. Как видно на рис. 2.16, увеличение содержания Dy в сплавах приводит к резкому увеличению H_{ci} магнитов, причём, в зависимости от скорости изменения H_{ci} , весь исследованный интервал концентраций Dy можно условно разбить на две области. В первой (содержание Dy до 2.5 мас. %) H_{ci} возрастает особенно резко (со «скоростью» примерно 280 (кА/м)/мас. % Dy). Во второй (содержание Dy в сплавах от 2.5 до 6.0 мас. %) «скорость» возрастания H_{ci} постепенно уменьшается, составляя в среднем 65 (кА/м)/мас. % Dy.

Такую немонотонную зависимость H_{ci} от концентрации Dy в сплаве, так же, как и почти двукратное увеличение H_{ci} СПМ в интервале 0 – 3 мас. % Dy, невозможно объяс-

⁴⁴ Савченко А.Г., Мельников С.А., Орешкин М.А., Лилеев А.С. – Гистерезисные характеристики постоянных магнитов из сплавов (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B // Известия РАН. Металлы. 1996, № 2, стр. 147-152.

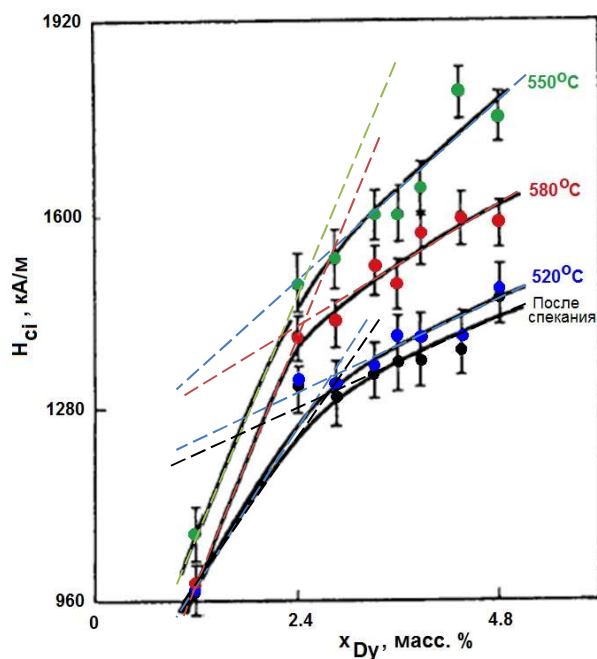


Рисунок 2.16 – Зависимости H_{ci} от содержания Dy в постоянных магнитах из сплавов (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B в спечённом состоянии и после отжига в течение 30 мин при разных температурах (приведены на рисунке).

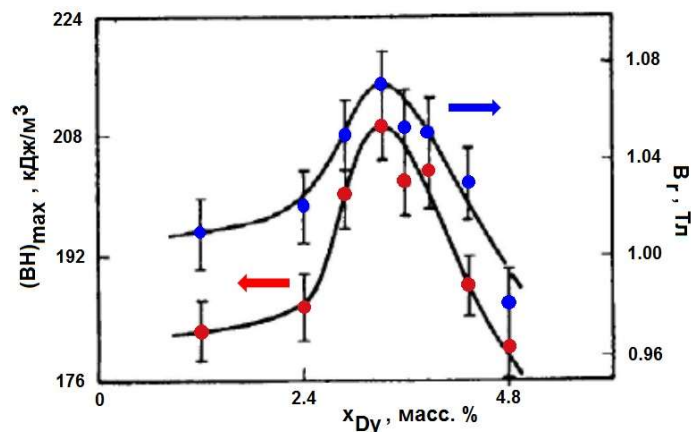


Рисунок 2.17 – Влияние содержания Dy на B_r и $(BH)_{max}$ СПМ из сплавов (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B.

нить с учётом только соответствующих изменений величины поля анизотропии H_A МТФ. Как известно [171], в этом интервале концентраций изменения H_A фазы $Nd_2Fe_{14}B$ при комнатной температуре имеют почти линейный характер и составляют примерно 1.3 % на 1 мас. % Dy. При этом в работе *S. Pandian et al.* [83] было показано, что часть Dy растворяется также в фазе, обогащенной Nd, т.е. эффективная концентрация Dy в ф-фазе даже меньше расчётной. Более того, в работе *W.F. Li et al.* [84] с использованием методов трёхмерного зондового анализа (3DAP), а также высокоразрешающей сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что и в этой пограничной фазе Dy распределяется отнюдь не равномерно. В частности, помимо обогащённой Nd ДГПУ фазы, атомы Dy входят в состав оксидных фаз (ГЦК- и ГПУ-(Nd,Dy) O_x), обнаруживаемых в тройных стыках зёрен (см. пп. 1.7.6) и, кроме того, на некоторых границах раздела обогащённой Nd и Dy фазы и фазы $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ имеется тонкий слой, толщиной около 6 нм, практически чистого Nd. Если проанализировать полученные зависимости H_{ci} с помощью известного эмпирического соотношения, связывающего H_{ci} с H_A и намагниченностью насыщения M_s [163,172,173]:

$$H_{ci} = cH_A - N_{eff}M_s, \quad (2.1)$$

где c – некая структурная константа, а N_{eff} – эффективный размагничивающий фактор, и учесть, что изменения M_s и N_{eff} исследованных постоянных магнитов из сплавов с различным содержанием Dy относительно невелики, то можно предположить, что обнаруженные особенности в изменении H_{ci} обусловлены не только (и даже не столько) изменениями H_A , сколько изменениями в микроструктуре магнитов.

Например, в работе *M. Sagawa et al.* [174] было показано, что обогащение пограничной фазы Dy приводит к измельчению зёрен ф-фазы. При этом известно [175–177], что измельчение зерна МТФ приводит к возрастанию коэффициента c в уравнении (2.1) и соответствующему увеличению H_{ci} . Кроме того, коэффициент c (а значит, и H_{ci}) увеличивается по мере повышения степени магнитной изоляции зёрен $Nd_2Fe_{14}B$, что в решающей степени зависит от магнитных свойств, количества и морфологии выделений обогащённой РЗМ пограничной фазы, а также от её смачивающей способности, которая, в свою очередь, зависит от количества и вида растворённых в ней примесей [178].

Из результатов, приведённых на рис. 2.16 и рис. 2.17 следует, что величины $\mu_0 H_{ci}$ во всём интервале составов исследованных сплавов намного превосходят соответствующие значения B_r , поэтому вполне ожидаемо, что зависимости $B_r(x)$ и $(BH)_{max}(x)$, рис. 2.17, коррелируют между собой. В спечённых постоянных магнитах с $\mu_0 H_{ci} > \frac{1}{2}B_r$ $(BH)_{max}$ определяется только величиной B_r и формой кривой размагничивания.

Однако не совсем понятны причины возрастания B_r СПМ из сплавов, содержащих от 0.6 до 3.3 мас. % Dy. Как известно, в интерметаллических соединениях переходных металлов группы железа с тяжёлыми РЗМ магнитные моменты ионов переходных металлов и ионов РЗМ ориентируются антипараллельно. Поэтому при частичном замещении неодима диспрозием намагниченность насыщения МТФ (а, следовательно, и B_r соответствующих СПМ) должна уменьшаться примерно по следующему закону:

$$\mu_s = 14\mu_T + 2[\mu_{Nd} - x(\mu_{Nd} + \mu_{Dy})] = \mu_0 - 2x(\mu_{Nd} + \mu_{Dy}),$$

где μ_T – средний магнитный момент ионов в подрешётке переходных металлов; μ_{Nd} , μ_{Dy} – магнитные моменты ионов Nd и Dy соответственно, а $\mu_0 = 14\mu_T + 2\mu_{Nd}$ и μ_s – магнитные моменты, приходящиеся на одну формульную единицу нелегированной и легированной Dy МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ соответственно.

В этой связи можно предположить, что наблюдающееся возрастание $B_r(x)$ и,

соответственно, $(BH)_{\max}$ обусловлено особенностями технологии получения СПМ. В частности, в процессе их получения продолжительность тонкого помола, температура и длительность спекания были фиксированными, поэтому, возможно, $T_{\text{сп}} = 1090^\circ\text{C}$ является недостаточно высокой температурой с точки зрения достижения максимальной плотности в пресс-заготовках магнитов из сплавов с низким содержанием Dy. Что вполне согласуется с результатами исследований *M. Sagawa et al.* [174], подтверждаемыми исследованиями микроструктуры *S. Pandian et al.* [83], установивших, что обогащённая Nd и Dy ЗГФ обуславливает измельчение зерна МТФ, способствующего снижению оптимальной температуры спекания. Кроме того, степень окисления образцов ПМ с меньшей плотностью выше, а значит, меньше доля МТФ, меньше соответствующая намагниченность насыщения и ниже B_r .

Влияние низкотемпературного отжига на H_{ci} спечённых магнитов. Результаты, приведённые на рис. 2.16 и рис. 2.17, свидетельствуют о том, что H_{ci} – весьма чувствительна к режимам низкотемпературного отжига, тогда как соответствующие изменения B_r и $(BH)_{\max}$ относительно невелики (находятся в пределах ошибки эксперимента). Поэтому в дальнейшем эти характеристики мы не будем обсуждать. Заметим только, что аналогичное исследование влияния отжига в интервале $520 - 660^\circ\text{C}$ на гистерезисные характеристики СПМ из сплава (Nd,Dy)-(Fe,Co,Nb)-B [179] показало следующее. После отжига изменяется не только H_{ci} , но и B_r , а также и $(BH)_{\max}$ магнитов. Последнее вызывает, конечно, определённое недоумение, так как, по имеющимся сведениям (см., например, [1,175,180]), в процессе отжига СПМ их плотность и объёмная доля МТФ если и изменяются, то весьма незначительно, т.е. практически не должна изменяться и B_r .

Как видно на рис. 2.16, после отжига при разных температурах сохраняется отмеченный ранее для магнитов в спечённом состоянии двухстадийный характер зависимостей $H_{ci}(x)$ с точкой перегиба в окрестности $x = 2.4 \text{ мас. \% Dy}$. Если принять к сведению предположение о его технологической природе, то наличие перегиба на зависимостях $H_{ci}(x)$ становится вполне объяснимым. Небольшие различия в скоростях изменения H_{ci} после отжига СПМ при разных температурах могут быть связаны с соответствующей разницей в кинетике протекающих процессов. В частности, на рис. 2.16 видно, что после отжига при 520°C возрастание H_{ci} хотя и наблюдается, но всё-таки весьма незначительно по абсолютной величине. Однако уже при увеличении

температуры отжига даже на 30 °С (до 550 °С) наблюдается увеличение H_{ci} почти на 25 %. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к снижению его эффективности. Например, после отжига при 580 °С прирост H_{ci} не превышает 10 %, т.е. оптимальная температура отжига СПМ исследованных составов находится в окрестности 550 °С.

Полученные нами экспериментальные данные, обсуждавшиеся выше (в том числе, в Главе 1), а также результаты исследований других авторов [167,181,182], дают основания высказать следующие предположения о природе и механизмах возрастания H_{ci} в процессе отжига, а также о характере влияния Dy на эти процессы в случае прямого замещения Nd на Dy в сплавах Nd-Fe-B.

Во-первых, так как B_r магнитов после отжига почти не меняется, не происходит существенных изменений объёмных долей присутствующих в них магнитных и немагнитных фаз, в том числе МТФ $Nd_2Fe_{14}B$.

Во-вторых, вследствие перемангничивания СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B по механизму зарождения [173,183,184], возрастание H_{ci} после отжига связано с изменением числа потенциальных центров зарождения доменов обратной намагниченности. По-видимому, в процессе отжига происходит удаление примесей из приповерхностных слоёв зёрен матричной МТФ (они растворяются в обогащённой Nd ЗГФ), совершенствуется форма зёрен («залечивается» шероховатость зёрен), уменьшается число структурных дефектов на их поверхности.

В-третьих, то, что оптимальная с точки зрения H_{ci} температура отжига СПМ находится ниже температуры плавления соответствующей трёхфазной эвтектики (550 °С и более 600 °С соответственно), позволяет предположить, что эффективность низкотемпературного отжига связана не только с обеспечением достаточной диффузионной подвижности атомов в пограничных областях (а она в жидкой фазе очевидно более высокая), но и с фазовым составом и морфологией выделения вторичных, обогащённых РЗМ фаз, которые выступают в роли изолирующей прослойки между зёрнами МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ (например, обнаруженных *S. Pandian et al.* [83] в сплавах $(36-x)Nd-xDy-1.2B-Fe$ выделения фаз $(Nd,Dy)Fe_2$ при $x \leq 6$ и $(Nd,Dy)_2Fe_{17}$ при $x > 6 - 9$), а также с числом дефектов кристаллического строения (например, микротрещин) и количеством разного рода примесей. В работах [85,179,181] предполагается также, что возрастание H_{ci} СПМ из сплавов $(Nd,Dy)-(Fe,Co,Nb)-B$ после отжига при температурах ниже 580 °С может быть связано с распадом обогащённой Nd ЗГФ на две фазы близкого

состава. Однако о существовании и роли такого распада в исследованных нами сплавах (Nd,Dy)-(Fe,Co)-В можно судить только после подтверждения протекания аналогичного превращения в них, т.к. в цитируемых статьях речь идёт, скорее всего, не о распаде, а об образовании новых фаз, обусловленном присутствием примесей и легирующих добавок (Si и/или Nb).

2.4.2.2. Легирование Dy и Tb методом смесей [185,186]⁴⁵. «Метод смесей» в технологиях получения термостабильных высококоэрцитивных СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B стал применяться несколько позже метода прямого замещения Nd на Dy или Tb [185–194], хотя к моменту открытия магнитов Nd-Fe-B этот метод уже широко использовался при получении магнитов из сплавов системы Sm-Co [94,195–198]⁴⁶.

Как уже отмечалось, для получения термостабильных СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, работающих при температурах 200 °С и выше, необходимо, чтобы их H_{ci} при комнатной температуре была не ниже 2.4 МА/м ($\mu_0 H_{ci} \geq 3$ Тл) (рис. 2.15) и, как показывают многочисленные исследования [1,22,83,84,162,163,167,170–183], обсуждавшиеся ранее, добиться этого в традиционном порошковом процессе изготовления магнитов можно, замещая более 25 мас. % Nd на Dy. С другой стороны, как показывают наши исследования [23–27,200–205], а также результаты исследований других авторов [199,207–218], используя специальные техники, можно получить такой же результат в плане повышения H_{ci} СПМ, при одновременном почти 50%-ном сокращении количества замещаемого Nd. Например, один из способов повышения эффективности легирования тяжёлыми РЗМ заключается в уменьшении размеров зерен в спеченных магнитах до 2 мкм и менее за счет уменьшения размеров частиц после тонкого помола и рациональным выбором режимом спекания пресс-заготовок магнитов [208,210]. Другим,

⁴⁵ [185] Savchenko A.G., Ryazantsev V.A., Skuratovskii Yu.E., Lileev A.S., Menushenkov V.P. – Influence of Al-R (R = Dy, Tb) additions on the properties of Nd_{14.7}R_{1.3}Fe₇₅Co₂B₇ alloys // Russian Metallurgy (Metally). 2000, No. 3, pp. 125-128. [186] Savchenko A.G., Ryazantsev V.A., Skuratovskii Yu.E., Lileev A.S., Menushenkov V.P. – Influence of annealing and adding simple Al-R alloys (R = Dy or Tb) on the properties of Nd_{14.7}R_{1.3}Fe₇₅Co₂B₇ alloy magnets // Russian Metallurgy (Metally). 2000, No. 4, pp. 145-147.

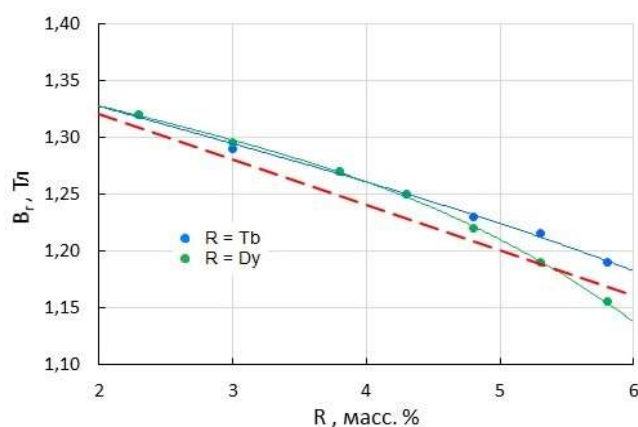
⁴⁶ В этой связи несколько странно выглядит следующее утверждение из статьи X. Li et al. [199]: «Recently, a new approach, named as grain boundary restructuring (GBR), has been widely used to prepare high magnetic performance Nd-Fe-B magnet [13–15]. Through low melting point compound metal addition, this approach can improve the wettability of the Nd₂Fe₁₄B matrix grains, optimize the structure of grain boundary, and form a magnetic hardening shell surrounding Nd₂Fe₁₄B phase grains», при этом авторы ссылаются на статьи, появившиеся после 2012 года. Возможно, в наших работах [23–27,200–205] и патенте [206], а также в работах других авторов [187–194], экономное легирование тяжёлыми РЗМ методом смесей не называлось «grain boundary restructuring», но суть и сформулированные нами принципы метода [201–203,206], речь о которых пойдёт в следующем разделе, от этого нисколько не меняются.

на наш взгляд, более контролируемым и эффективным методом, является локализация Dy по границам зёрен МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, достигаемая посредством применения метода смесей, когда к базовому сплаву, близкому по составу к стехиометрии интерметаллического соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, перед тонким помолом добавляют расчётное количество Dy и/или Tb содержащих легкоплавких сплавов-добавок (например, таких, как Dy-Co, Nd-Dy-Co-Al-Cu-Ga, R-Fe-Ga, Re-Co-Ga, Dy(Tb)-Al(Ga), Dy-Fe, Dy-Fe-Cu, Dy-H, Dy-F, Dy-S, Dy-Al-H, Pr(Nd)-Dy-Cu-H и др.) [25–27, 188–194, 202, 203, 207, 209, 211, 214–216].

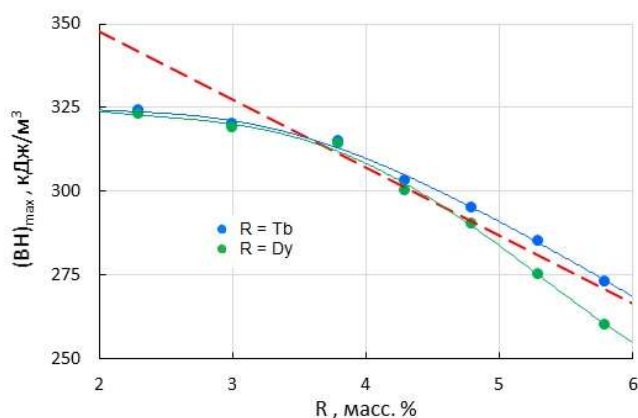
В наших работах [185, 186] исследовано влияние добавок лигатур [R-Al], где R = Tb или Dy, а также режимов термообработки на свойства СПМ из сплавов систем (Nd,R)-(Fe,Co,Al)-B. Образцы для исследований различного состава получали методом смесей, путём совместного измельчения порошков базового сплава $\text{Nd}_{14.7}\text{R}_{1.3}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7$ с порошками лигатур [R-Al], где R = Tb или Dy, взятых в различных пропорциях.

Гистерезисные свойства магнитов из смесей сплавов $\text{Nd}_{14.7}\text{R}_{1.3}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7$ / [R-Al], где R = Tb или Dy, после спекания. Полученные зависимости гистерезисных характеристик ПМ после спекания от содержания тяжёлых РЗМ $x = 2.3 - 5.8$ мас. % R, где R = Tb или Dy, приведены на рис. 2.18. Как видно на рис. 2.18(а), для магнитов из сплавов обеих систем легирования скорость уменьшения остаточной индукции $B_r(x)$ не согласуется с относительными изменениями объёмной доли МТФ (существенно отличается от закона простого смешения), даже при учёте разности плотностей фазовых составляющих. Можно предположить, что в процессе спекания пресс-заготовок постоянных магнитов часть тяжёлых РЗМ и Al, вводимых в исследованные системы в виде лигатур, идёт на замещение Nd и Fe соответственно в решётке $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, обуславливая тем самым уменьшение её намагниченности насыщения и, следовательно, дополнительное снижение B_r . Кроме того, возрастание разности величин $B_r(x)$ при содержании РЗМ $x > 4$ мас. % указывает на то, что ещё одним возможным механизмом снижения в исследованных системах являются процессы фазообразования с участием тяжёлых РЗМ, которые сильнее выражены в системах с Dy.

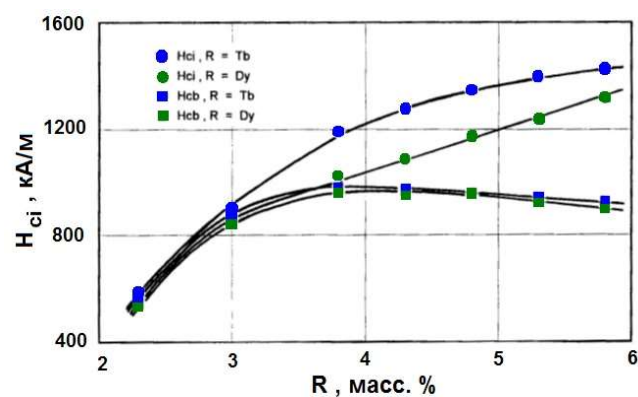
На рис. 2.18(в) видно, что зависимость $H_{ci}(x)$ СПМ из сплавов исследованных систем имеет вид немонотонно возрастающей функции, причём $H_{ci}(x)$ магнитов, легированных Tb, во всём интервале составов больше, чем у магнитов из сплавов с Dy. Соответствующая разность $\Delta H_{ci}(x)$ при содержаниях в сплавах более 3 мас. % тяжёлых РЗМ имеет величину 100 – 200 кА/м. Возрастание $H_{ci}(x)$ СПМ в исследованном интерва-



(а)



(б)



(в)

Рисунок 2.18 – Влияние суммарного содержания Tb и Dy на гистерезисные характеристики спечённых при 1090 °C магнитов из смесей сплавов $\text{Nd}_{14.7}\text{R}_{1.3}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7$ / [R-Al], где R = Tb или Dy. Красные пунктирные линии – расчётные значения.

ле составов сплавов по абсолютной величине довольно значительное: от примерно 570 и 590 кА/м при $x = 2.3$ мас. % R, до 1313 и 1425 кА/м при $x = 5.8$ мас. % R, где R = Tb или Dy соответственно.

Перечисленные выше факторы в той или иной мере могут оказывать влияние на формирование ВКС в процессе спекания пресс-заготовок магнитов из сплавов Nd-Fe-B, при этом степень влияния каждого из них может быть установлено только в результате систематических фазово-структурных исследований и определения распределения легирующих элементов по объёму магнитов. Однако требуемая точность таких исследований оказалась достижимой только несколько лет назад, поэтому мы коротко остановимся на кратком обзоре наиболее важных, на наш взгляд, публикациях на эту тему.

Гистерезисные свойства магнитов из смесей сплавов $\text{Nd}_{14.7}\text{R}_{1.3}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7$ / [R-Al], где R = Tb или Dy, после низкотемпературного отжига. Исследования гистерезисных свойств СПМ из смесей сплавов исследованных составов после различных режимов низкотемпературного отжига показывают, что, например, относительные изменения $B_r(x)$ по сравнению с аналогичными изменениями

$H_{ci}(x)$, рис. 2.19, не велики. Изменения $H_{cb}(x)$ и $(BH)_{\max}(x)$ после отжига в интервале тем-

ператур 550 – 570 °С магнитов также вполне согласуются с соответствующими изменениями $B_r(x)$, поэтому далее мы остановимся на подробном анализе влияния низкотемпературного отжига только на величину H_{ci} . При этом, даже качественный анализ полученных зависимостей $H_{ci}(x)$, приведённых на рис. 2.19, позволяет отметить высокую эффективность низкотемпературного отжига. В зависимости от системы легирования и концентрации компонентов смесей сплавов, H_{ci} СПМ после отжига по оптимальному режиму возрастает в 1.1 – 1.4 раза, рис. 2.20. При этом следует отметить относительно низкую чувствительность к отжигу СПМ из смесей сплавов, содержащих от 3 до 4 мас. % тяжёлых РЗМ. Кроме того, как и в спечённом состоянии, после отжига абсолютные значения H_{ci}

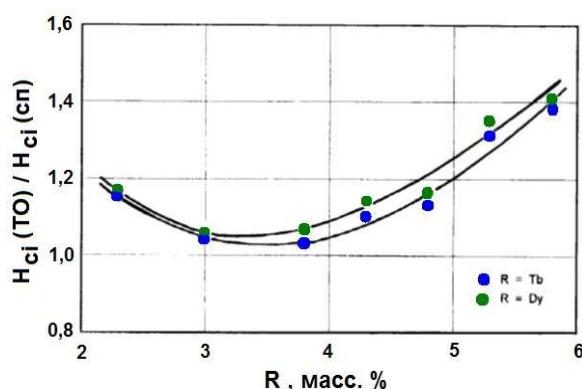


Рисунок 2.20 – Влияние суммарного содержания Tb и Dy на относительные изменения H_{ci} СПМ из смесей сплавов $Nd_{14.7}R_{1.3}Fe_{75}Co_2B_7/[R-Al]$, где R = Tb или Dy после отжига по оптимальному режиму.

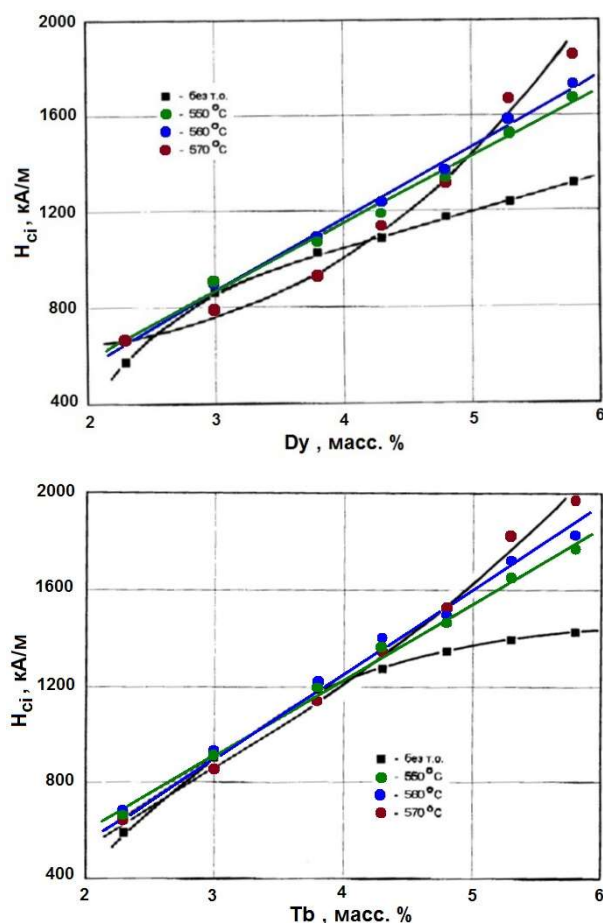


Рисунок 2.19 – Влияние суммарного содержания Tb (внизу) и Dy (вверху) и температуры отжига в диапазоне 550 – 570 °С длительностью 1 час на величину H_{ci} СПМ из смесей сплавов $Nd_{14.7}R_{1.3}Fe_{75}Co_2B_7/[R-Al]$, где R = Tb или Dy.

магнитов, полученных из смесей сплава $Nd_{14.7}Tb_{1.3}Fe_{75}Co_2B_7$ и лигатуры $[Tb-Al]$, больше, чем в магнитах из смесей сплавов $Nd_{14.7}Dy_{1.3}Fe_{75}Co_2B_7$ и $[Dy-Al]$, хотя относительные изменения H_{ci} [$H_{ci}(отж) / H_{ci}(сп)$], как это видно на рис. 2.20, для магнитов из сплавов с Dy выше.

Чтобы объяснить наблюдающееся влияние низкотемпературного отжига на величину H_{ci} СПМ, рассмотрим подробнее, в чем, собственно, в этом случае проявляется влияние термообработки. Во-

первых, следует предположить, что в процессе отжига магнитов из легированных методом смесей сплавов происходит перераспределение РЗМ, – атомы тяжёлых РЗМ замещают атомы Nd в поверхностном слое решётки МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. С одной стороны, это приводит к возрастанию поля анизотропии H_A МТФ и обуславливает увеличение H_{ci} . С другой стороны, вследствие концентрационного размытия, уменьшается градиент H_A на границе раздела МТФ – ЗГФ и, как следствие, величина H_{ci} уменьшается. Во-вторых, как показывают исследования [160], в процессе низкотемпературного отжига совершенствуется форма зёрен МТФ, происходит их полигонизация, уменьшается плотность структурных и других дефектов на поверхности зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, происходит релаксация внутренних напряжений. Как следствие, уменьшается число центров зарождения доменов обратной намагниченности, снижаются эффективные размагничивающие поля [219] и повышается H_{ci} . В-третьих, совершенствование формы зёрен МТФ способствует более равномерному распределению и улучшению изолирующих свойств ЗГФ. В процессе низкотемпературных фазообразующих процессов происходит дальнейшее структурирование ЗГФ [220,221]. Все это приводит к повышению градиента поля анизотропии на границе раздела МТФ – ЗГФ и, как следствие, увеличивается поле зарождения доменов обратной намагниченности и растёт H_{ci} .

Очевидно, что при низкотемпературном отжиге доминирующими являются процессы, протекающие в самой ЗГФ и в очень тонком приграничном слое зёрен МТФ, так как внутризёренная диффузия, связанная с замещениями атомов Nd атомами тяжёлых РЗМ в решетке $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ вдали от поверхности зёрен, при температурах 500 – 600 °С протекает сравнительно медленно и требует для своей достаточно заметной реализации продолжительных выдержек. Поэтому, учитывая вышесказанное, можно предположить, что в процессе низкотемпературного отжига СПМ из смесей сплавов $\text{Nd}_{14.7}\text{R}_{1.3}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7$ / [R-Al], где R = Tb или Dy, в них формируется морфологически упорядоченная матричная МТФ, а также, как это совсем недавно показано в работе X. Liu et al. [217], происходят изменения состава и кристаллической структуры оксидной фазы Nd (NdO_x [ДГПУ] $\rightarrow$ Nd_2O_3 [Ia $\bar{3}$] $\rightarrow$ Nd_2O_3 [ГПУ]), находящейся в области тройных стыков поверхностно «декорированных» тяжёлыми РЗМ зёрен, что также способствует возрастанию H_{ci} .

Что же касается влияния температуры отжига на свойства СПМ, то, как видно на рис. 2.21, в исследованном интервале температур и составов характерным является воз-

растание оптимальной для H_{ci} температуры отжига по мере увеличения x : при $x < 4.3$ мас. % Tb и $x < 5.3$ мас. % Dy максимальные значения H_{ci} достигаются после отжига СПМ при температуре 560 °С, а при больших x (> 4.3 мас. % Tb и > 5.3 мас. % Dy соответственно) оптимальная температура отжига магнитов смещается в область температур выше 570 °С.

Таким образом, полученные результаты являются наглядным подтверждением эффективности метода смесей при получении высококоэрцитивных СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B (с $H_{ci} > 1.6$ МА/м). При этом варьируя состав и количество компонентов смесей сплавов, гистерезисные свойства магнитов на их основе можно изменять в довольно широких пределах, а эффективность сплава-добавки (приращение коэрцитивной силы ΔH_{ci} на 1 ат. % РЗМ), полученная в нашей работе, сравнима с лучшими из достигнутых на сегодняшний день значениями (fig. 6 в работе *Y. Zhang et al.* [216]).

2.4.2.3. Статистический микромагнитный анализ гистерезисных характеристик СПМ из смесей сплавов Nd-Dy-Fe-Co-B/[Dy-Al] [222,223]⁴⁷. Как и в рассмотренном выше случае, образцы для исследований получали методом смесей, путем совместного измельчения базового сплава номинального состава $Nd_{14.5}Dy_{1.5}Fe_{75}Co_2B_7$ с добавками 0 ... 4.5 мас. % немагнитной при комнатной температуре лигатуры [Dy/Al].

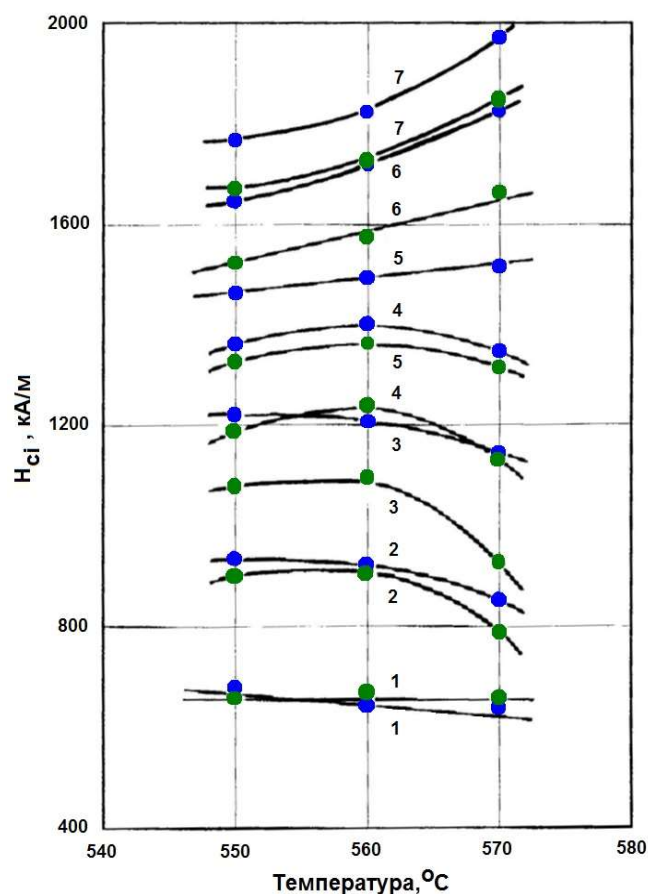


Рисунок 2.21 – Влияние $T_{отж}$ на H_{ci} магнитов с различным содержанием Tb (синие точки) и Dy (зелёные точки), мас. %: 1 – 2.3, 2 – 3.0, 3 – 3.8, 4 – 4.3, 5 – 4.8, 6 – 5.3, 7 – 5.8.

⁴⁷ [222] Савченко А.Г., Лилеев А.С., Менушенков В.П., Скуратовский Ю.Е., Рязанцев В.А. – Спечённые постоянные магниты из сплавов системы Nd-Fe-B. I. Статистический анализ энергетических характеристик // Технология металлов. 2004, № 1, стр. 22-26. [223] Савченко А.Г., Менушенков В.П. – Спечённые постоянные магниты из сплавов системы Nd-Fe-B. II. Статистический и микромагнитный анализ коэрцитивной силы // Технология металлов. 2004, № 2, стр. 20-24.

Остаточная индукция B_r . Как видно на рис. 2.22, по мере увеличения содержания $[Dy/Al]$ в смеси сплавов для ПМ наблюдается монотонное уменьшение B_r . Линейный парный регрессионный анализ экспериментальных данных позволил определить параметры эмпирической зависимости $y(x) = a + b \cdot x$, описывающей связь между величинами B_r и соответствующими значениями x :

$$B_{r,exp}(x) = a_e + b_e x \text{ [Тл]}, |R| > 0.99, \quad (2.2)$$

где $a_e = B_r(0) = 1.2529$ Тл, $b_e = -0.03633$ Тл/мас. % $[Dy/Al]$, R – коэффициент парной корреляции.

Экстраполяция функции $B_r(x)$ (2.2) в область больших значений x показывает, что уже при $x \sim 34.5$ мас. % $[Dy/Al]$ B_r магнитов становится равной нулю, т.е. $B_r(x)$ обнаруживает существенные отклонения от закона простого смешения. Расчётные значения $B_{r,theor}(x)$, полученные в предположении выполнения закона простого смешения с учетом разности плотностей компонентов смесей, а также реальной плотности СПМ, также приведены на рис. 2.22. Регрессионный анализ зависимости $B_{r,theor}(x)$ позволил установить, что $a_s \sim 1.256$ Тл, а $b_s \cong -0.0134$ Тл/мас. % $[Dy/Al]$, где a_s и b_s – коэффициенты в уравнении линейной регрессии, полученные в предположении выполнения закона простого смешения.

Как видно, параметр b_s по абсолютной величине почти в три раза меньше b_e и эта разница никак не может быть обусловлена погрешностями вычислений и/или экспериментов. Вероятность монотонного снижения плотности или возрастания степени разориентировки зерен в СПМ по мере увеличения концентрации $[Dy/Al]$ не подтверждается соответствующими экспериментальными данными, поэтому для объяснения вышеназванной особенности экспериментальной зависимости $B_r(x)$ можно предположить, что по мере увеличения x , во-первых, происходит пропорциональное уменьшение намагниченности насыщения МТФ и, во-вторых, в результате образования

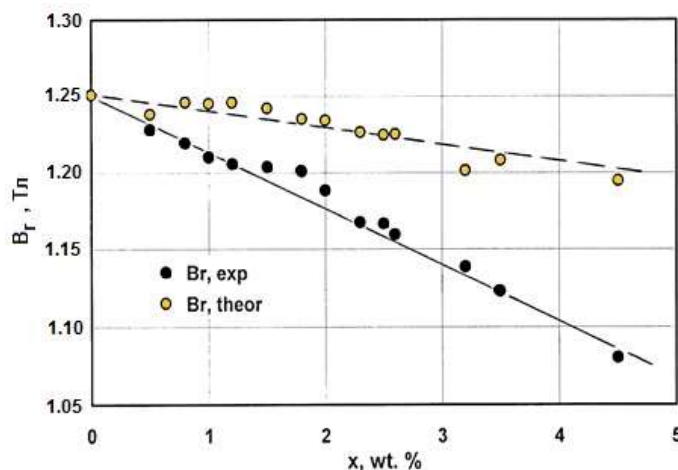


Рисунок 2.22 – Зависимость B_r СПМ от концентрации легкоплавающей добавки $[Dy/Al]$.

или стабилизации дополнительных немагнитных фаз, инициированного возрастающим присутствием легкоплавкой добавки, имеет место дополнительное уменьшение объемной доли МТФ. В аналитической форме эти предположения можно представить таким образом:

$$b_e = b_s + b_m + b_v, \quad (2.3)$$

где b_m и b_v – параметры, характеризующие скорости уменьшения намагниченности насыщения и объемной доли МТФ соответственно.

Уменьшение намагниченности насыщения МТФ, а значит и B_r спеченных магнитов, может быть обусловлено тем, что в процессе жидкофазного спекания часть атомов Dy, поступающего с легкоплавкой добавкой [Dy/Al], замещает атомы Nd в решетке $Nd_2Fe_{14}B$. В частности, при пропорциональном замещении Nd на Dy параметр $b_m = b'_m$ имеет величину примерно -0.0163 Тл/мас. % [Dy/Al]. Реальное значение $b_m = \alpha b'_m$ может быть как больше b'_m по абсолютной величине, в случае преимущественного замещения Nd на Dy в решетке $Nd_2Fe_{14}B$ ($\alpha > 1$), так и меньше b'_m – в отсутствии такого рода предпочтения в распределении атомов РЗМ между фазами ($\alpha < 1$), присутствующими в сплавах. В реальных условиях последнее более вероятно, т.к. при фиксированной температуре и длительности процесса спекания равновесное распределение РЗМ в исследованных системах не достигается и даже в случае преимущественного характера замещений b_m не может быть равно b'_m . Реальное значение b_m зависит как от кинетики спекания и параметров взаимной диффузии Dy и Nd в МТФ, так и от морфологии микроструктуры СПМ (соотношения объемных долей магнитотвердой и пограничной фазы, среднего размера зерен МТФ, плотности пор и т.п.).

С учётом вышесказанного легко получить, что $|b_e| > |b_s + \alpha b'_m|$ даже при $\alpha = 1$ и в соответствии с уравнением (2.3) параметр $|b_v|$ имеет величину не менее 0.0066 Тл/мас. % [Dy/Al]. Это означает, что в процессе спекания имеет место образование дополнительных немагнитных фаз, например, оксидов Nd_2O_3 , NdO_x – в результате окисления обогащенной Nd пограничной фазы [224], Al-содержащих фаз типа $(Fe,Al)_{14}B_6$ [225], μ - или δ -фаза [226], в результате перехода в парамагнитное состояние фазы Лавеса $Nd(Fe,Co)_2$ при растворении в ней Al [227] и т.д.

Таким образом, если предположить, что при спекании имеет место пропорциональный характер замещения Nd атомами Dy ($\alpha = 1$), а объемная доля дополнительных фаз, образующихся по мере увеличения концентрации легкоплавкой

добавки в смеси сплавов для постоянных магнитов, изменяется по линейному закону (что вполне вероятно при малых x), выражение (2.3) можно переписать в таком виде:

$$b_e = b_s + \alpha b'_m + \beta b_v, \quad (2.4)$$

где $b'_m = -0.0163$ Тл/мас. % [Dy/Al], $b_v = -0.0066$ Тл/объемн. %, а коэффициенты $\alpha < 1$ и $\beta > 1$ характеризуют соответственно долю замещений Nd атомами Dy в решетке $Nd_2Fe_{14}B$ и интенсивность образования дополнительных немагнитных фаз при увеличении количества [Dy/Al] в смеси сплавов для постоянных магнитов. Значения коэффициентов α и β в каждом конкретном случае могут быть определены прямыми методами количественного фазового и микроструктурного анализа.

Коэрцитивная сила по индукции H_{cb} . Величина H_{cb} постоянных магнитов определяется формой (наклоном) кривой размагничивания и зависит от соотношения величин B_r и $\mu_0 H_{ci}$. В случае, когда форма кривых размагничивания близка к прямоугольной, зависимость H_{cb} от соотношения B_r и $\mu_0 H_{ci}$ является решающей. А именно, при $\mu_0 H_{ci} < B_r$ изменения $H_{cb}(x)$ коррелируют с изменениями $H_{ci}(x)$, а при $\mu_0 H_{ci} > B_r$ величину $H_{cb}(x)$ определяет $B_r(x)$. При сравнении соответствующих зависимостей $B_r(x)$, $H_{ci}(x)$ и $H_{cb}(x)$ на рис. 2.23 и рис. 2.24 видно, что условие $\mu_0 H_{ci} < B_r$ выполняется в интервале $x = 0 - 2.3$ мас. % [Dy/Al], при этом для H_{cb} можно записать:

$$H_{cb}(x) = \beta_1 H_{ci}(x).$$

Откуда следует, что $\beta = 0.95 - 0.98$.

При $x > 2.3$ мас. % [Dy/Al] выполняется условие $\mu_0 H_{cb} > B_r$ и, как видно на рис. 2.23 и рис. 2.24, справедливо соотношение:

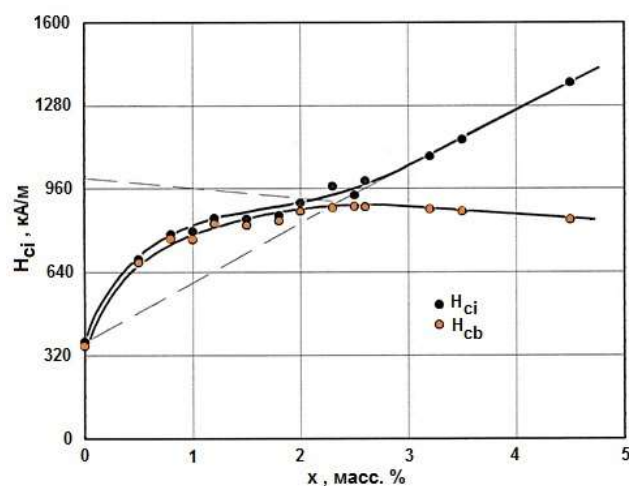


Рисунок 2.23 – Зависимости H_{ci} и H_{cb} от концентрации легкоплавкой добавки [Dy/Al].

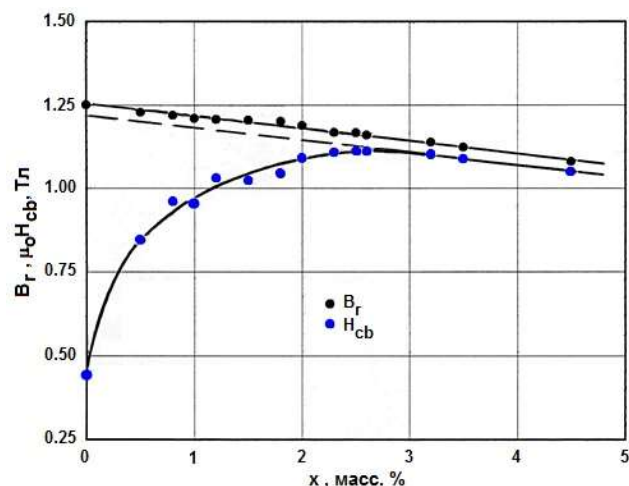


Рисунок 2.24 – Зависимости B_r и H_{cb} от концентрации легкоплавкой добавки [Dy/Al].

$$\mu_0 H_{cb}(x) = \beta_2 B_r(x),$$

и $\beta_2 = 0.95 - 0.98^{48}$.

Максимальное энергетическое произведение $(BH)_{max}$. Зависимость $(BH)_{max}$ СПМ от количества легкоплавкой добавки в смеси сплавов приведена на рис. 2.25. Немонотонный характер ее изменения можно объяснить, учитывая то, что $(BH)_{max}$ является производной характеристикой и также как и H_{cb} , зависит от соотношения величин B_r и $\mu_0 H_{ci}$.

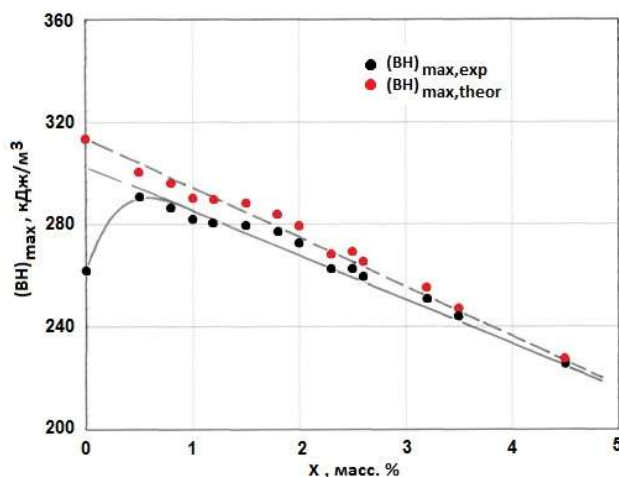


Рисунок 2.25 – Зависимости значений максимального энергетического произведения, полученных экспериментально $(BH)_{max,exp}$ и расчётным путём $(BH)_{max,theor}$, от концентрации легкоплавкой добавки [Dy/Al].

наблюдаются при $x < 0.5$ мас. % [Dy/Al], т.е. там, где, как это видно из сравнения соответствующих зависимостей $B_r(x)$ и $H_{ci}(x)$, приведенных на рис. 2.23 и рис. 2.24, выполняется условие $\mu_0 H_{ci}(x) < B_r(x)/2$. При этом величина коэффициента β_3 в выражении:

$$(BH)_{max}(x) = [\beta_3 B_r(x)]^2/4,$$

равного примерно 0.98, находится в хорошем соответствии с величиной ранее полученных коэффициентов β_1 и β_2 и можно предположить, что, так же, как и они, β_3 характеризует наклон соответствующих кривых размагничивания.

Парный регрессионный анализ экспериментальных результатов подтверждает

В общем случае, теоретический предел $(BH)_{max}$ любого МТМ определяется величиной $\mu_0(M_s/2)^2$, где M_s – намагниченность насыщения МТФ. В реальных магнитах $B_r = \mu_0 M_r < \mu_0 M_s$, поэтому теоретический предел $(BH)_{max}$ ниже, и при выполнении условия $\mu_0 H_{ci} > B_r/2$, равен $B_r^2/4$.

На рис. 2.25 для сравнения, наряду с экспериментально полученными значениями $(BH)_{max,exp}(x)$, приведены расчётные значения $(BH)_{max,theor}(x) = B_{r,exp}^2(x)/4$. Как видно, существенные отклонения зависимостей $(BH)_{max,theor}$ и $(BH)_{max,exp}$

⁴⁸ Из равенства величин коэффициентов β_1 и β_2 , характеризующих наклон кривых размагничивания, зависящий от условий получения СПМ, следует, что во всем интервале исследованных составов он остаётся неизменным, косвенно свидетельствуя об эквивалентности условий получения магнитов.

абсолютную коррелированность изменения $(BH)_{\max, \exp}(x)$ и $(BH)_{\max, \text{theor}}(x)$ в интервале $x = 1.0 - 4.5$ мас. % [Dy/Al], которые имеют вид линейных функций:

$$(BH)_{\max, \exp}(x) = 37.85 - 2.1x \text{ [МГсЭ]}, \quad |R| > 0.99$$

и

$$(BH)_{\max, \text{theor}}(x) = 39.42 - 2.2x \text{ [МГсЭ]}, \quad |R| > 0.99$$

и практически совпадающие по величине коэффициенты при x .

Микромагнитный анализ коэрцитивной силы. Зависимость H_{ci} СПМ от количества легкоплавкой добавки, рис. 2.23, имеет существенно немонотонный характер. В интервале $x = 0 - 0.8$ мас. % [Dy/Al] H_{ci} возрастает в 2.1 раза (с 4.65 кЭ (~ 370 кА/м) до 9.8 кЭ (~ 780 кА/м)), при дальнейшем увеличении x до 2.3 мас. % [Dy/Al] H_{ci} медленно повышается до 963 кА/м (~ 12.1 кЭ) и, наконец, при $x > 2.5$ мас. % [Dy/Al] – изменяется по линейному закону:

$$H_{ci}(x) = 4.78 + 2.77x \text{ [кЭ]}, \quad |R| \sim 0.999 \quad (2.5)$$

где $H_{ci}(0) = 380.5$ кА/м (4.78 кЭ) близко по величине к $H_{ci, \exp}(0) = 370.1$ кА/м (4.65 кЭ).

Аналогичная особенность наблюдается на соответствующей зависимости H_{ci} от H_{eff} , рис. 2.26, где

$$H_{\text{eff}}(x) = [1 - a(x)]H_A(\text{Nd}) + a(x)H_A(\text{Dy}) \quad (2.6)$$

– эффективное поле анизотропии фазы $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $a(x)$ – относительная атомная доля Dy в сплаве, $H_A(\text{Nd})$ и $H_A(\text{Dy})$ – поля анизотропии соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ соответственно при комнатной температуре.

Для $H_{ci}(x)$, где $x = 0, 2.5 - 4.5$ мас. % [Dy/Al], зависимость $H_{ci}(H_{\text{eff}})$ имеет вид линейной функции:

$$H_{ci}(H_{\text{eff}}) = -138.0 + 1.9H_{\text{eff}} \text{ [кЭ]}, \quad R > 0.999.$$

Предположим, что для $H_{ci}(x)$ во всем интервале x выполняется известное эмпирическое соотношение, связывающее между собой H_{ci} , H_{eff} и намагниченность

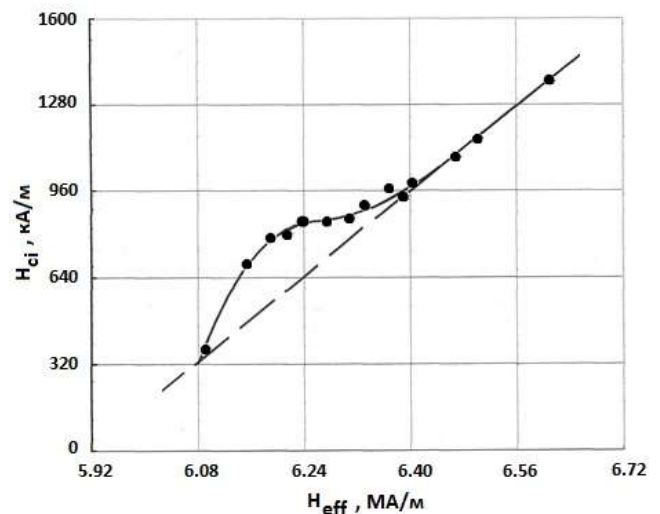


Рисунок 2.26 – Зависимость $H_{ci, \exp}$ от величины эффективного поля анизотропии H_{eff} фазы $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

насыщения M_s МТФ, применяющееся обычно для анализа температурных зависимостей H_{ci} [227,228]:

$$H_{ci}(x) = cH_{eff}(x) - NM_s(x), \quad (2.7)$$

где $c = \pi C$ и N – структурные параметры, определяющие величину полей зарождения доменов обратной намагниченности и внутренние размагничивающие поля соответственно.

Принимая во внимание зависимости для B_r (2.2), полученные ранее, уравнение (2.5), а также выражение для $H_{eff}(x)$ (2.6), представим $H_{eff}(x)$ и $M_s(x)$ в следующей форме:

$$H_{eff}(x) = H_{eff}(0) + hx, \quad h > 0 \quad (2.8)$$

и

$$M_s(x) = M_s(0) - mx, \quad m > 0. \quad (2.9)$$

Величину параметров h и m можно определить из выражения (2.6) и аналогичного по форме соотношения для $M_s(x)$. Они равны соответственно 1.458 кЭ/мас. % [Dy/Al] и 0.016.3 Тл/мас. % [Dy/Al].

После подстановки (2.8) и (2.9) в уравнение (2.7), выражение для $H_{ci}(x)$ можно переписать в таком виде:

$$H_{ci}(x) = H_{ci}(0) + h_c x, \quad (2.10)$$

где

$$H_{ci}(0) = cH_{eff}(0) - NM_s(0)$$

и

$$h_c = ch - Nm. \quad (2.11)$$

В интервале $x = 0, 2.5 - 4.5$ мас. % [Dy/Al] уравнение (2.10) выполняется очень точно (см. уравнение (2.5)), поэтому для соответствующих значений $H_{ci}(x)$ слагаемые уравнения (2.10) можно представить в виде системы уравнений:

$$c_0 H_{eff}(0) - N_0 M_s(0) = 4.78, \quad (2.12a)$$

$$c_0 h + N_0 m = 2.77. \quad (2.12b)$$

После подстановки в уравнения системы (2.12) значений параметров из уравнений (2.8) и (2.9), для c_0 и N_0 получаем следующие значения:

$$c_0 = \pi C_0 = 1.256, \quad C_0 \sim 0.4,$$

$$N_0 = 5.764 \sim 1.84\pi.$$

Значения параметров C_0 и N_0 , полученных усреднением соответствующих величин, рассчитанных непосредственной подстановкой экспериментальных значений $H_{ci}(x)$ в этом же интервале составов в уравнение (2.7), равны соответственно 0.393 и $5.776 \sim 1.84\pi$ и, как видно, близки или даже совпадают по величине с решениями системы (2.12).

Для объяснения полученных результатов исследованный интервал составов смесей сплавов для постоянных магнитов разделим на две области: (а) $x > 2.5$ мас. % [Dy/Al] – интервал линейного изменения функции $H_{ci}(x)$ и (б) $x = 0 - 2.5$ мас. % [Dy/Al] – интервал нелинейного возрастания $H_{ci}(x)$.

Численными методами выше было показано, что в соответствии с предположениями авторов [229], линейное изменение $H_{ci}(x)$ в интервале $x > 2.5$ мас. % [Dy/Al] практически полностью обусловлено «магнитным твердением» (повышением H_A и одновременным уменьшением M_s) МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ в результате замещения части атомов Nd на Dy, однако для объяснения аномального возрастания H_{ci} при малых x требуется более детальный анализ микромагнитных параметров уравнения (2.10).

При прочих равных условиях, отклонения $H_{ci}(x)$ в интервале $x = 0 - 2.5$ мас. % [Dy/Al], рис. 2.23, от линейной зависимости (2.5) могут быть обусловлены «магнитным твердением» (повышением поля анизотропии МТФ) МТФ вследствие того, что при малых x замещения имеют не пропорциональный характер, как мы предполагали ранее для магнитов с $x > 2.5$ мас. % [Dy/Al], а происходят преимущественно в фазе $Nd_2Fe_{14}B$ (т.е. коэффициент $\alpha > 1.0$). При этом параметры h и t в уравнениях (2.8) и (2.9) увеличиваются и, в соответствии с уравнением (2.11), синфазно возрастает h_c , как следствие – возрастает $H_{ci}(x)$. Однако наблюдающееся резкое возрастание $H_{ci}(x)$ при $x < 2.5$ мас. % [Dy/Al] не может быть полностью объяснено только возможными отклонениями зависимостей $H_{eff}(x)$ и $M_s(x)$ от линейных (уравнения (2.8) и (2.9) соответственно).

Можно предположить, что при малых x (< 2.5 мас. % [Dy/Al]) коэффициенты c_0 и N_0 в уравнении (2.7) также не являются постоянными [4], т.е. особенности поведения $H_{ci}(x)$ в интервале $x = 0 - 2.5$ мас. % [Dy/Al] могут быть обусловлены тем, что помимо эффектов «магнитного твердения» фазы $Nd_2Fe_{14}B$ при низких концентрациях легкоплавкой добавки в смеси сплавов для постоянных магнитов имеет место «фазовоструктурное твердение», связанное с изменениями в микроструктуре магнитов.

В частности, коэффициент c_0 может зависеть от магнитных характеристик и структуры магнитов, и в общем случае его можно представить в виде $c_0 = \pi \cdot C_t \cdot (C_d + C_k)$, где C_t – коэффициент, зависящий от степени разориентировки зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (магнитной текстуры), а C_d и C_k – параметры, характеризующие структуру и магнитные свойства поверхностных дефектов кристаллического строения зерен МТФ. Коэффициент N_0 зависит от формы магнитов, формы зерен МТФ и морфологии микроструктуры магнитов (степени магнитной изоляции зерен). В общем случае его можно представить в виде $N_0 = N_e(n_d + n_{ex})$, где N_e – эффективный размагничивающий фактор, n_d и n_{ex} – параметры, характеризующие интенсивность дальнего дипольного и ближнего обменного взаимодействия зерен МТФ соответственно.

Можно предположить, что в результате постепенного (по мере увеличения x) формирования регулярной немагнитной прослойки между зернами МТФ и улучшением их магнитной изоляции, резко уменьшается отрицательный вклад короткодействующей обменной составляющей размагничивающих полей. Как следствие, уменьшается N_0 и возрастает H_{ci} ($n_{ex} \rightarrow 0$, $N \rightarrow N_0 n_d = \text{const}$). По оценкам, при среднем размере зерен более 5 мкм и увеличении объемной доли ЗГФ на 1 % ($x \sim 0.8$ мас. % [Dy/Al]), средний прирост толщины образующейся прослойки в несколько раз превосходит толщину доменных границ $\delta_0 \sim 3$ нм [230] и, следовательно, уже при $x > 1.0$ мас. % [Dy/Al] обменное взаимодействие соседних зерен становится малым.

Отклонения $H_{ci}(x)$ от линейной зависимости (2.5) при $x < 2.5$ мас. % [Dy/Al] могут быть обусловлены также уменьшением отрицательного влияния поверхностных магнитных дефектов вследствие их «магнитного твердения» в результате замещения Nd на Dy в тонком приповерхностном слое зерен МТФ. Как следствие, коэффициент c_0 изменяется по величине вслед за изменениями параметра C_k (параметр C_d предполагается постоянным, т.к. условия образования и природа немагнитных дефектов кристаллического строения остаются неизменными). Зависимость $C_k(x)$ должна иметь вид асимптотической функции x . При малых x коэффициент $C_k(x)$ быстро возрастает, достигая максимума в окрестности $x = 0.8 - 1.0$ мас. % [Dy/Al]. Это соответствует условию полного замещения Nd на Dy в приповерхностных слоях зерен МТФ. При $x = 2.3 - 2.5$ мас. % [Dy/Al], когда ширина замещенного слоя становится больше критического размера однодоменности $d_0 \sim 0.3$ мкм [230] и граница равновесного замещения перемещается внутрь зерна, $C_k(x)$ выходит на насыщение. Как следствие, возрастает c_0 и,

в соответствии с соотношением (2.7), увеличивается H_{ci} .

Оценки критических значений x , выполненные на основе вышеназванных предположений, вполне согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Однако для ответа на вопрос, какие из названных механизмов оказывают решающее влияние на рост H_{ci} , какими из них можно пренебречь, необходимы систематические структурные исследования, а также проведение комплексного анализа температурных зависимостей гистерезисных характеристик исследованного ряда СПМ.

Заключение. Проведённый систематический микромагнитный анализ концентрационных зависимостей гистерезисных свойств СПМ из смесей сплавов $[(Nd,Dy)-(Fe,Co)-B]_{100-x}[Dy-Al]_x$, где $x = 0 - 4.5$ мас. %, полученных методом жидкофазного спекания, свидетельствуют о высокой эффективности применения статистических методов для этих целей. При этом наглядно продемонстрировано, что с его помощью можно получить дополнительную важную информацию о влиянии легирования и легирующих элементов на гистерезисные свойства СПМ и более полно понять природу такого влияния.

Более того, предложенный метод анализа концентрационных зависимостей H_{ci} в сочетании с аналогичным традиционным анализом их температурных зависимостей может явиться эффективным инструментом выявления природы влияния основных компонентов (Nd или B в СПМ системы Fe-Nd-B, Sm – в Sm-Co магнитах и т.д.) или легирующих добавок на гистерезисные свойства магнитов. При этом полученные в результате такого анализа ряды микромагнитных параметров (коэффициенты c_0 и N_0 в уравнениях системы (2.12)) целесообразно представлять в виде 3-х мерных диаграмм «температура-состав-свойство» (x - T - $c_0(N_0)$ -диаграмм), вид которых позволит, на наш взгляд, наглядно отобразить закономерности влияния тех или иных элементов на свойства магнитов. Кроме того, сочетание результатов такого анализа с результатами прямыми структурных исследований будет способствовать уточнению существующих моделей формирования ВКС в редкоземельных ПМ.

2.4.2.4. Легирование магнитов из сплавов Nd-Fe-B Dy или Tb методом диффузии по границам зёрен. Краткий обзор. Диффузия по границам зерен (метод диффузионного легирования) – активно развивающийся в последние годы способ повышения H_{ci} высокоэнергетических магнитов из сплавов Nd-Fe-B с использованием небольшого количества тяжелых РЗМ, таких как Dy и Tb, позволяющий одновременно минимизировать их негативное влияние на намагниченность [231,232].

В 2000 году *Park et al.* [231] на конференции в Сендаи (Япония) представили доклад, в котором сообщили о процессе, в котором на поверхность тонких СПМ из сплава Nd-Fe-B напыляли Dy плёнку толщиной несколько микрон, после чего магниты подвергали высокотемпературному отжигу. Результатом такой обработки явилось почти двукратное увеличение H_{ci} магнитов без сколь либо заметного снижения их B_r . Однако это сообщение хотя и вызвало определённый интерес, не привлекло особого внимания, т.к. исследователи разумно полагали, что этот метод непригоден для внедрения в серийное производство. Как следствие, в 2005 году *Nakamura et al.* [232] сообщили о новом методе, который они называли процесс «диффузии по границам зёрен», посредством которого границы зёрен МТФ в миниатюрных (размером от 4 x 4 x 0.5 мм до 0.25 x 0.25 x 0.1 мм) СПМ Nd-Fe-B оказывались обогащёнными Dy или Tb, при этом существенно возрастала их H_{ci} . Предложенный метод заключался в нанесении дисперсных (1 – 5 мкм) порошков оксидов или фторидов тяжелых РЗМ (Dy или Tb) на поверхность магнитов путём их окунания в соответствующую суспензию в этаноле, сушке и последующей высокотемпературной обработке. Т.е. всё, как у *Park et al.* [231], только исходные магниты меньше, а состав покрытия, содержащего тяжёлые РЗМ, и способ его нанесения – другие. Кроме того *Park et al.* [231] ещё не знали, что способ, который они разработали, называется «диффузией по границам зёрен»⁴⁹.

Как отмечается в обзоре *S. Sugimoto* [234], в 2008 году *H. Nagata* сообщил о разработке нового способа реализации процесса диффузии по границам зёрен, – с использованием вакуумных технологий. Аналогичные исследования были выполнены *D. Li et al.* [207]. Однако, справедливости ради, следует отметить, что годом ранее появилась статья *N. Watanabe et al.* [235], в которой были представлены результаты исследований микроструктуры магнитов Nd-Fe-B с Tb покрытием, полученным путём напыления в вакууме, после диффузионной обработки про 900 °С. Хотя, как при этом изменились гистерезисные характеристики магнитов, авторы не сообщили. В методе, предложенном *H. Nagata*, реакционное покрытие получается путём испарения в вакууме и осаждения Dy из газовой фазы. При этом H_{ci} магнитов после диффузионной обработки может повышаться на 560 кА/м, а количество Dy, необходимое для достижения такого результата, почти в 10 раз меньше, чем это требуется для получения такой же H_{ci} при

⁴⁹ Кстати сказать, такой метод химико-термической обработки материалов уже очень давно применяется при получении диффузионных покрытий [233].

обычном способе легирования. Позднее спектр вакуумных технологий был расширен и дополнен гальваническими (электрофорез) методами, а сам процесс диффузии по границам зерен – модифицированным методом смесей.

В общем, суть метода диффузии по границам зерен состоит в том, что вместо прямого легирования сплавов, тяжелые РЗМ вводятся в магниты посредством диффузии на этапе высокотемпературной обработки, рис. 2.27. При этом Dy или Tb в чистом виде или в виде сплавов и соединений предварительно тем или иным способом наносят на поверхность магнитов Nd-Fe-B⁵⁰.

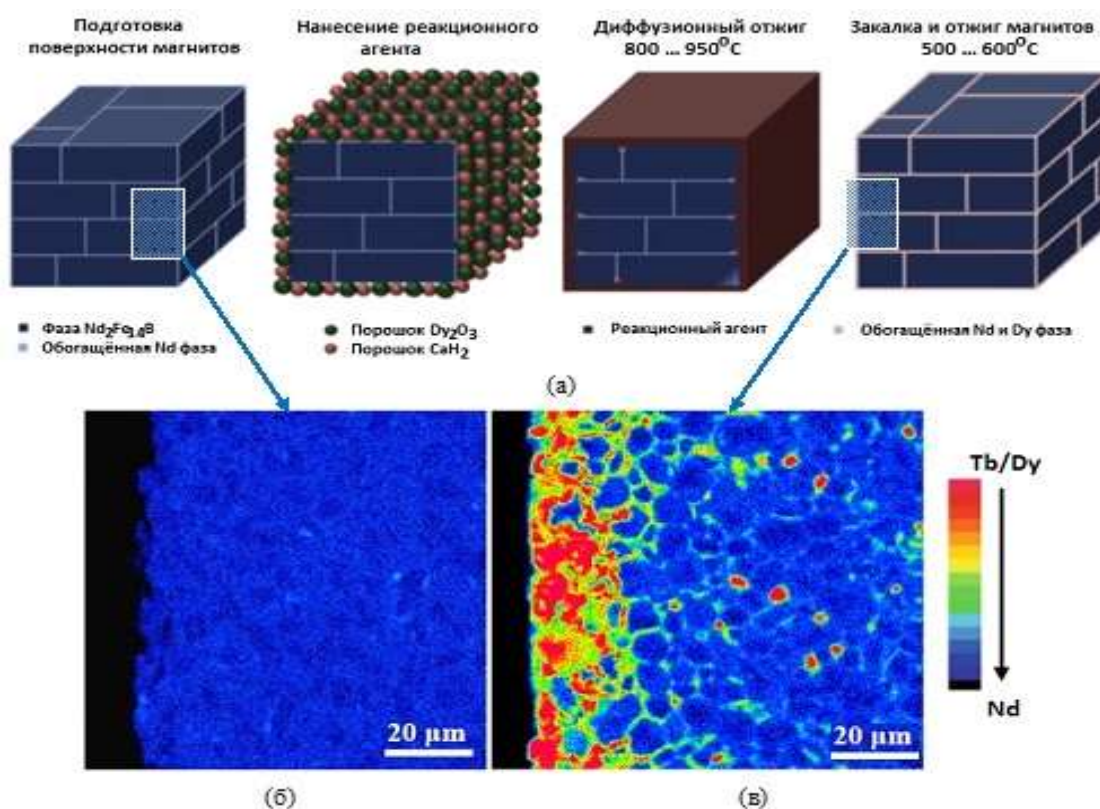


Рисунок 2.27 – (а) Схема, иллюстрирующая изменения в микроструктуре и составе фаз магнитов из сплавов Nd-Fe-B на основных этапах процесса диффузионного легирования [236], а также результаты электронно-зондового микроанализа (б) необработанного магнита и (в) магнита, обработанного методом восстановительной диффузии ($\text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{CaH}_2$) [237].

⁵⁰ На сегодняшний день в качестве реакционных агентов, содержащих тяжелые РЗМ, использовали чистые металлы [238–245], сплавы с низкой температурой плавления, включая эвтектические [246–248], гидриды [246,249–253], а также оксиды [232,237,254] и фториды [232,237,249,250,255]. На поверхность спечённых магнитов их наносили путем напыления [207,235,242,243,245], электрофоретического осаждения [241,256,257], осаждения из паровой фазы [238,240,244,258], окунания и намазывания [246,247–255], или смешивая с порошком базового сплава [236,239,252].

Температура диффузионной обработки (800 – 950 °C)⁵¹ обычно выше температуры плавления обогащённой Nd ЗГФ. Кроме того, по сравнению с Pr, Nd и другими легкими РЗМ, Dy, Tb и другие тяжелые РЗМ с большей вероятностью образуют соединения $R_2Fe_{14}B$ [240]. Поэтому, по мере развития процесса, тяжелые РЗМ сначала легко проникают вглубь магнитов по обогащённой Nd жидкой ЗГФ, а затем диффундируют из неё внутрь зёрен МТФ $Nd_2Fe_{14}B$, замещая Nd в решетке $Nd_2Fe_{14}B$ [259]. Поскольку скорости диффузии этих двух процессов (в жидкой и твёрдой фазе соответственно) различны, Dy и Tb могут быть распределены только в самой внешней области основного зерна.

В результате диффузии по границам зёрен в магнитах Nd-Fe-B формируется структура типа «ядро-оболочка» [255]. Зёрна МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ оказываются в оболочке из квазитройного соединения $(Nd,R)_2Fe_{14}B$, где R = Dy и/или Tb, поле анизотропии которой гораздо выше поля анизотропии фазы $Nd_2Fe_{14}B$, и которая существенно увеличивает H_{ci} магнитов. Кроме того, залечиваются дефекты на поверхности зёрен, что также способствует повышению H_{ci} .

2.5. Замещение Fe в сплавах Nd-Fe-B

2.5.1. Общие сведения

Частичное замещение Fe в сплавах Nd-Fe-B другими элементами, как простой способ воздействия на гистерезисные свойства магнитов на их основе, изучено довольно основательно. В обзорах [1,260,261] более или менее подробно проанализированы накопленные к моменту их написания результаты соответствующих исследований, однако, ключевые выводы в самом общем виде были сформулированы в небольшой работе *M. Leonowicz* [262] по результатам изучения влияния частичного замещения Fe на M = Bi, Cr, Ga, Mo, Nb, Sn, V, W и Zr на свойства магнитов из сплавов $Nd_{16}Fe_{76-x}M_xB_8$ и $Nd_{18}Fe_{74-x}M_xB_8$. В качестве примера полученных экспериментальных данных, на рис. 2.28 приведены зависимости H_{ci} магнитов из сплавов указанных составов.

⁵¹ В этом и заключается принципиальное отличие процесса диффузии по границам зёрен от метода смесей. В последнем случае легирующие добавки вводятся на стадии тонкого помола, перед спеканием, которое проводится при температурах 1070 – 1110 °C. Как следствие, содержание легирующих элементов в зёрнах МТФ не велико, количество легирующих элементов может быть существенно уменьшено и находятся они именно там, где проявляют себя наилучшим образом. Кроме того, нет проблем с неконтролируемым ростом зёрен.

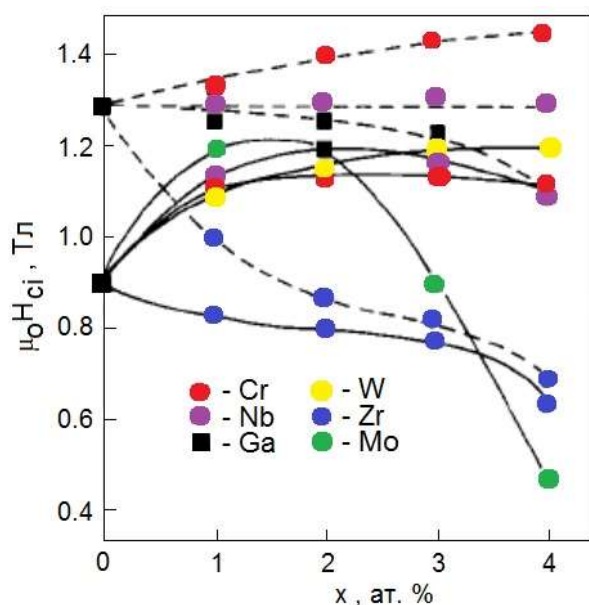


Рисунок 2.28 – Зависимости H_{ci} магнитов из сплавов $Nd_{16}Fe_{76-x}M_xB_8$ (сплошные линии) и $Nd_{18}Fe_{74-x}M_xB_8$ (пунктирные линии) [262].

В качестве способа легирования автор использовал метод гетерогенной диффузии в элементарных порошках, описанный в работе [263], и лишь в некоторых случаях спечённые магниты были получены по обычной порошковой технологии.

Как видно из результатов, приведённых на рис. 2.28 и в таблице 2.3, в магнитах с высоким содержанием Nd (18 ат. %) только легирование Cr приводит к монотонному повышению H_{ci} по мере увеличения его содержания. С увеличением содержания в магнитах других элементов из исследованного ряда H_{ci} уменьшается, – либо монотонно, как в случае Nb, V, W и Ga,

либо довольно резко, как в случае Bi, Sn и Zr. В сплавах с меньшим содержанием Nd (16 ат. %) возрастание H_{ci} с максимумом в окрестности 2 ат. % наблюдается для Nb, Ga, Cr, Mo и Mn (для последних двух с довольно резким последующим падением), непрерывное

Таблица 2.3 – $\mu_0 H_{ci}$ (Тл) магнитов из сплавов $Nd_{16}Fe_{76-x}M_xB_8$ [262].

M	x, ат. %				
	0	1	2	3	4
Nb	0.90	1.14	1.20	1.17	1.10
W	0.90	1.13	1.15	1.20	1.20
V	0.90	1.05	1.08	1.10	1.10
Mo	0.90	1.20	1.20	0.90	0.46
Mn	0.90	1.20	1.10	0.82	0.27
Cr	0.90	1.14	1.14	1.14	1.12
Ga	0.90	0.94	1.10	1.17	0.89
Zr	0.90	0.83	0.80	0.77	0.63
Sn	0.90	0.23	0.29	0.23	0.23
Bi	0.90	0.60	0.17	0.11	0.10

увеличение – для W и V, и довольно резкое снижение для тех же Bi, Sn и Zr. Установлено также, что легирование Cr, Nb или Ga сплава $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ приводит к повышению температурной стабильности H_{ci} соответствующих магнитов, что в сочетании с более высокими её абсолютными значениями при комнатной температуре несомненно является положительным эффектом с точки зрения практического применения магнитов.

То же самое можно сказать и об остаточной намагниченности магнитов B_r . Несмотря на то, что, как было установлено, любое легирование приводит к уменьшению её абсолютной величины при комнатной температуре, в диапазоне температур 300 – 400 К относительные изменения B_r магнитов из сплавов $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ и $\text{Nd}_{18}\text{Fe}_{74}\text{B}_8$, легированных Cr, Nb и Zr, существенно меньше.

Результаты, полученные *M. Leonowicz* [262] для температуры Кюри магнитов из исследованных легированных сплавов $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{M}_x\text{B}_8$ и $\text{Nd}_{18}\text{Fe}_{74-x}\text{M}_x\text{B}_8$, где M – Bi, Cr, Ga, Mo, Nb, Sn, V, W и Zr, не позволяют провести даже качественный их анализ, однако можно отметить ряд закономерностей. А именно, легирование Bi, Ga и Sn приводит к небольшому увеличению T_C , V, W и Nb не влияют на её величину, а Mn, Mo, Zr и Cr обуславливают снижение T_C .

Анализ структуры магнитов из сплавов, легированных Cr, Nb, Mn, Mo, Ga, Sn и W, выполненные *M. Leonowicz* [262], показал, что легирующие элементы присутствуют как в матричной МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, так и во вторичных фазах, обогащённых Fe (Cr, Nb, Mo, W, Mn) или Nd (Ga). Sn присутствует только в обогащённой Nd фазе, приводя к образованию хорошо отличимых Sn-Nd-включений, и совсем не растворяется в матричной фазе, при этом размер этих включений сравним с размерами зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

В конечном итоге, на основании анализа полученных результатов *M. Leonowicz* [262] приходит к заключению, что влияние замещения Fe в сплавах Nd-Fe-B на гистерезисные свойства соответствующих СПМ зависит от содержания Nd и является результатом связанных с легирующими элементами нескольких конкурирующих процессов и явлений. В ряду последних мы можем выделить следующие:

- (а) обогащение сплава Nd в результате образования соединений Fe-M;
- (б) увеличение объёмной доли ММФ в результате образования соединений Nd-M;
- (в) изменение поля анизотропии и уменьшение намагниченности насыщения в случае замещения легирующим элементом Fe в МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Как следствие, во всех случаях замещения Fe в сплавах Nd-Fe-B происходит

уменьшение B_r спечённых магнитов на их основе. Что же касается H_{ci} , то она повышается, если легирующие элементы способствуют образованию:

(а) непрерывной магнитно-изолирующей прослойки из обогащённой Nd фазы на границе зёрен МТФ;

(б) дисперсных немагнитных или слабомагнитных выделений внутри и по границам зёрен МТФ, являющихся эффективными стопорами доменных границ (что также способствует повышению температурной стабильности H_{ci}).

И наоборот, H_{ci} снижается, если в результате легирования (во всех случаях при больших концентрациях М):

(а) уменьшается поле анизотропии фазы $Nd_2(Fe,M)_{14}B$;

(б) облегчается зарождение доменов перемангничивания на крупных выделениях образующихся ММФ Fe-M.

Учитывая это заключение, а также огромную практическую значимость, детальное рассмотрение и закономерности влияния частичного замещения Fe в сплавах Nd-Fe-B различными элементами на магнитные гистерезисные свойства СПМ на их основе проведено в подготовленном нами обзоре, в котором все рассмотренные легирующие элементы сгруппированы по следующему принципу: магнитные переходные 3d-металлы (Co, Mn, Ni), легкоплавкие элементы (Al, Cu, Ga, Pb, Sn, Si, Zn, благородные металлы: Ag, Au) и тугоплавкие элементы (3d-металлы: Cr, Ti, V; 4d-металлы: Mo, Nb, Zr; 5d-металлы: Hf, Ta, W). Далее остановимся на детальном рассмотрении результатов некоторых из выполненных нами исследований, касающихся влияния легирования, а именно, частичного замещения Fe в сплавах Nd-Fe-B на легкоплавкие (Al) или тугоплавкие (Ti, Nb) металлы, на магнитные гистерезисные свойства СПМ из сплавов Nd-Fe-B.

2.5.2. Легирование магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B алюминием и титаном. Обзор текущего состояния

2.5.2.1. Легирование алюминием (Al). Библиография работ, посвящённых исследованию влияния добавок Al на магнитные гистерезисные свойства магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B, довольно обширна и указывает на то, что интерес к этому вопросу не утрачен по сей день [4,25–27,30,32,56,64,112,219–221,264–293]. Во всех работах отмечается положительное влияние Al на их H_{ci} при комнатной температуре, коррелированное с изменениями в микроструктуре. При этом уже 1986 г. *T. Mizoguchi et*

al. [220,266] на основе сплава номинального состава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{62.5}\text{B}_{5.5}\text{Co}_{16}\text{Al}_1$ были получены СПМ с рекордными по тем временам характеристиками: $B_r = 1.32$ Тл, $H_{ci} = 875.6$ кА/м (11.0 кЭ), $(BH)_{\max} = 326.4$ кДж/м³ (41.0 МГсЭ) и $T_c = 500$ °С. Температурный коэффициент B_r равнялся - 0.071%/град, что примерно в два раза меньше, чем у магнитов из сплава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

На ранних этапах исследований предполагали, что Al повышает смачивающую способность фазы, обогащенной Nd, во время спекания, обуславливая более равномерное её распределение по объёму магнитов. Как следствие, улучшается магнитная изоляция зёрен МТФ, заживают дефекты и сглаживаются шероховатости на их поверхности, что и приводит к более высоким значениям H_{ci} легированных Al СПМ [56,226,268–270,272,274,277,294]. По мере накопления экспериментального материала, а также совершенствование приборов и методов исследований, менялись или уточнялись представления о механизмах этого влияния. Например, в процессе электронно-микроскопических исследований *E. Jezierska et al.* [294] было установлено, что в магнитах Nd-(Fe,Al)-В границы, которые представляют собой тонкий слой между зёрнами МТФ, могут быть кристаллографически и морфологически дифференцированы. Тонкий пограничный слой может быть когерентным с матрицей и в этом случае действовать как место зарождения доменов обратной намагниченности. А может быть некогерентно связанным с матричными зёрнами, одновременно затрудняя зарождение и блокируя движение доменных стенок, в том числе, в результате выделения на гладких гранях зёрен немагнитных нанокристаллов вторичных фаз. Именно этим объясняется повышение H_{ci} магнитов из легированных Al сплавов Nd-Fe-B после отжига.

Фазовый состав СПМ из легированных Al сплавов Nd-Fe-B. В работе *P. Schrey* [267] сообщалось, что Al замещает Fe в фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и совсем не растворяется в фазе $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η -фаза), при этом автором обнаружена дополнительная фаза, содержащая Fe и Nd в примерно равных массовых концентрациях, и обогащенная Al. Предполагалось, что эта фаза является результатом перитектической реакции между жидкой фазой и твердой фазой 2:14:1, протекающей во время процесса спекания.

Растворение Al в фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ было подтверждено другими исследователями [265,278]⁵². В частности, в работе [265] методом рентгеновской дифракции было

⁵² В работе *Z. Li et al.* [284] было показано, что Al имеет положительную теплоту смешения с В, поэтому его растворимость в основной фазе, и, тем более, в η -фазе, мала, как следствие, он должен

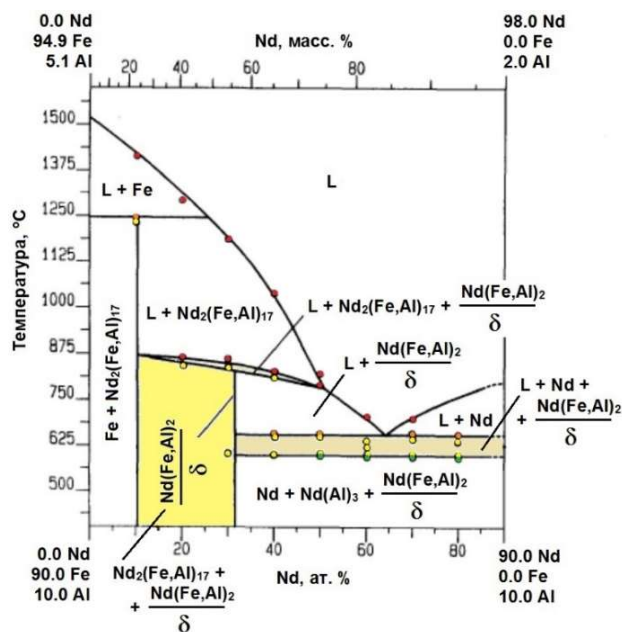
установлено, что отношение параметров решётки c/a в фазе 2:14:1 в сплаве $(\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_{14}\text{Fe}_{76.6}\text{Al}_{1.4}\text{B}_8$ увеличивается примерно до 1.43, тогда как в сплаве без Al $(\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_{14}\text{Fe}_{78}\text{B}_8$ оно равняется примерно 1.38. В этой связи *J. Strzeszewski et al.* [265] предполагают, что такое существенное увеличение отношения c/a обусловлено преимущественным замещением Al позиций $8j_2$ -типа (подтверждение этого предположения было получено нами методом мёссбауэровской спектроскопии [264]). Как следствие, существенно ослабевает обменное взаимодействие между ионами Fe вдоль оси c и уменьшается толщина доменной стенки δ ($\delta \sim \sqrt{A/K}$), что подтверждается уменьшением T_C и M_s и небольшим повышением константы анизотропии K в результате легирования Al. Однако, чем тоньше доменная стенка, тем выше поле зарождения, а, следовательно, и H_{ci} магнитов.

В работах [270–272] сообщалось о присутствии фазы $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Al})_2$ в магнитах из сплавов Nd-Fe-B, легированных Al или Al_2O_3 . Например, *B. Grieb et al.* [271] были изучены зависимости H_{ci} спечённых магнитов из сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Nd}_{20}\text{B}_{6.5}$ (ат. %), легированного Al, а также с добавками порошков Al_2O_3 или AlN, а на основании электронно-зондового микроанализа построен политермический разрез диаграммы состояния тройной системы Fe-Nd-Al при фиксированном содержании Al, равном 10 ат. %⁵³, приведённый на рис. 2.29(а). Как видно на разрезе, в системе уже при малых концентрациях Al появляется стабилизированная Al фаза $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Al})_2$. В спечённых магнитах Fe-Nd-B-Al она стабильна при температурах отжига (500 – 700 °C), при этом её количество довольно велико. При высоких содержаниях Nd в равновесии с фазой $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Al})_2$ находятся фаза NdAl_3 и Nd, а при низких, но в достаточно широком диапазоне концентраций Nd, фаза $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Al})_2$ сосуществует с фазой $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Al})_{17}$.

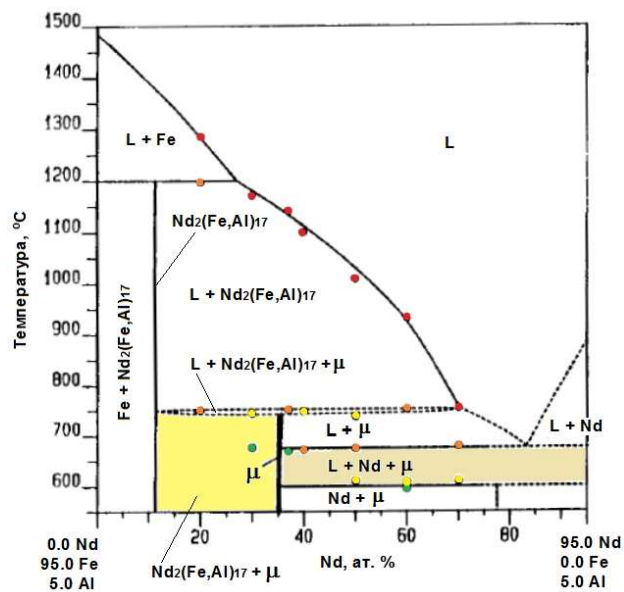
В работе *J. Fidler et al.* [270] в магнитах из сплава $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{73.5}\text{B}_{6.5}\text{Al}_1$, легированного Al_2O_3 (1.48 мас. %), методом ПЭМ установлено, что часть обогащенной Nd межзеренной фазы изменяет свою кристаллическую структуру от ГЦК ($a = 0.52$ нм) до ГПУ ($a = 0.39$ нм, $c = 0.61$ нм), в то время как содержание Fe в ней снижается с 5 – 10 ат. % до 1.5 – 4 ат. %. При этом пластинчатые выделения длиной 1 – 2.5 мкм и толщиной около 0.1 мкм

вступать в реакцию с Nd на границе зерен и, тем самым, влиять на изменение морфологии микроструктуры магнитов.

⁵³ При получении методом смесей лишь сравнительно небольшая часть легирующих элементов, включая Al, успевает продиффундировать в МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ за время спекания, поэтому предположение *B. Grieb et al.* [271], что весь Al содержится в ЗГФ можно считать вполне обоснованным.



(а)



(б)

Рисунок 2.29 – Политермические разрезы диаграммы состояния системы Fe-Nd-Al при фиксированном содержании Al, равном: (а) 10 ат. % (в числителе – по результатам, приведённым в работе [271], в знаменателе – из работы [273]) и (б) 5 ат. % [273].

в обогащённой Nd ЗГФ идентифицированы как фаза $\text{Nd}_5\text{Fe}_2(\text{B},\text{O})$, хотя в процессе обсуждения авторы неоднократно отмечали, что наблюдающееся возрастание H_{ci} магнитов из сплавов Nd-Fe-B с Al или Al_2O_3 целиком обусловлено присутствием фазы $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Al})_2$ и обогащённой Nd фазы с ГПУ решёткой.

Немного позднее в работах [221,226,273,275,276] было установлено, что в сплавах Nd-Fe-B, легированных Al, вместо квазибинарных интерметаллидов $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Al})_2$ и $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Al})_3$, возможно образование двух тройных соединений, рис. 2.29: δ -фазы номинального состава $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70-x}\text{Al}_x$, где $7 < x < 25$, и μ -фазы номинального состава $\text{Nd}_{33}\text{Fe}_{67-x}\text{Al}_x$, где $2.5 < x < 5$. Хотя сравнительно недавно в работах *G. Sadullahoğlu et al.* [289,290] на основании результатов энергодисперсионного анализа состава фаз в горячедеформированных литых сплавах $\text{Nd}_{18}\text{Tb}_1\text{Fe}_{66.5}\text{Co}_5\text{B}_8\text{Al}_{1.5}$ (сплав А) и $\text{Nd}_{18}\text{Tb}_1\text{Fe}_{66.5}\text{Co}_5\text{B}_8\text{Al}_{0.75}\text{Cu}_{0.75}$ (сплав В) сообщалось об образовании фазы $\text{Nd}_3(\text{Fe},\text{Co},\text{Al})$ (в сплаве А) [289] и фазы $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co},\text{Al})_2$ (в сплаве В) [290]. Однако рентгеновских дифракционных исследований, необходимых для подтверждения стехиометрии и структуры указанных фаз, авторы не проводят.

Гистерезисные свойства магнитов из сплавов Nd-Fe-B, легированных Al. В работе *S. Pandian et al.* [281] исследованы гистерезисные свойства спечённых магнитов из сплавов $\text{Nd}_{16.8}\text{Fe}_{75.7-x}\text{Al}_x\text{B}_{7.5}$, где $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1.5, 3$ и 6 . Установлено, что B_r и T_C магнитов снижаются по мере увеличения содержания Al, а H_{ci} имеет вид кривой с максимумом в окрестности $x = 1.5$ мас. %. При $x \geq 3$ наблюдается резкое падение и H_{ci} , и B_r , и T_C . Авторы [281] отмечают, что все исследованные магниты являются многофазными: основной является фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ф-фаза), причём Al частично растворяется в ней, а вторичными фазами являются Al-содержащая фаза (μ или δ), обогащённая Nd фаза, η -фаза и оксиды, которые распределены в межзёрненном пространстве. Объёмная доля межзёрненных фаз увеличивается с увеличением концентрации Al в сплаве. При этом уменьшение H_{ci} магнитов из сплавов $\text{Nd}_{16.8}\text{Fe}_{75.7-x}\text{Al}_x\text{B}_{7.5}$ при $x \geq 3$ ат. % авторы объясняют изменением характера распределения вторичных фаз и магнитными свойствами фаз μ и δ .

В работе *W. Kaszuwara et al.* [278] выполнено систематическое исследование влияние легирования Al и/или Co на гистерезисные свойства магнитов из сплавов $\text{Nd}_{18.5}\text{Fe}_{75}\text{B}_{6.5}$, $\text{Fe}_{70.2}\text{Nd}_{18.5}\text{B}_{6.5}\text{Al}_{4.8}$, $\text{Nd}_{18.5}\text{Fe}_{72}\text{B}_{6.5}\text{Co}_3$ и $\text{Nd}_{18.5}\text{Fe}_{69}\text{B}_{6.5}\text{Co}_6$, порошки которых перед тонким помолом в различных пропорциях смешивали с порошками Al или Co, в спечённом состоянии и после отжига при 600°C в течение 1 час. Полученные результаты приведены на рис. 2.30. Как видно, магниты, содержащие Al и Co, имеют существенно более высокую H_{ci} , чем магниты с добавками только Al или Co. В последнем случае H_{ci} магнитов из сплава $\text{Nd}_{18.5}\text{Fe}_{75}\text{B}_{6.5}$ монотонно снижается по мере увеличения в них содержания Co, рис. 2.30(а), и имеет вид кривой с максимумом при добавлении 4 ат. % Al в состоянии после спекания, рис. 2.30(б). Наибольшая $H_{ci} = 1380$ кА/м была получена после отжига СПМ из сплава $\text{Nd}_{18.5}\text{Fe}_{72}\text{B}_{6.5}\text{Co}_3$, содержащего 3 – 5 ат. % Al, рис. 2.30(в). При этом соответствующая T_C составляла $\approx 330^\circ\text{C}$, что было намного выше, чем для сплава, содержащего только Al. Полученные результаты авторы [278] объясняют уменьшением количества включений магнитомягкой при комнатной температуре фазы $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co})_2$ в результате их перехода в парамагнитное состояние при растворении Al, что также подтверждается результатами исследований *A. Yan et al.* [279].

Таким образом, можно заключить, что положительное влияние Al на H_{ci} СПМ из сплавов Nd-Fe-B может быть связано с улучшением магнитной изоляции зёрен ф-фазы в результате, во-первых, более равномерного распределения в процессе спекания обога-

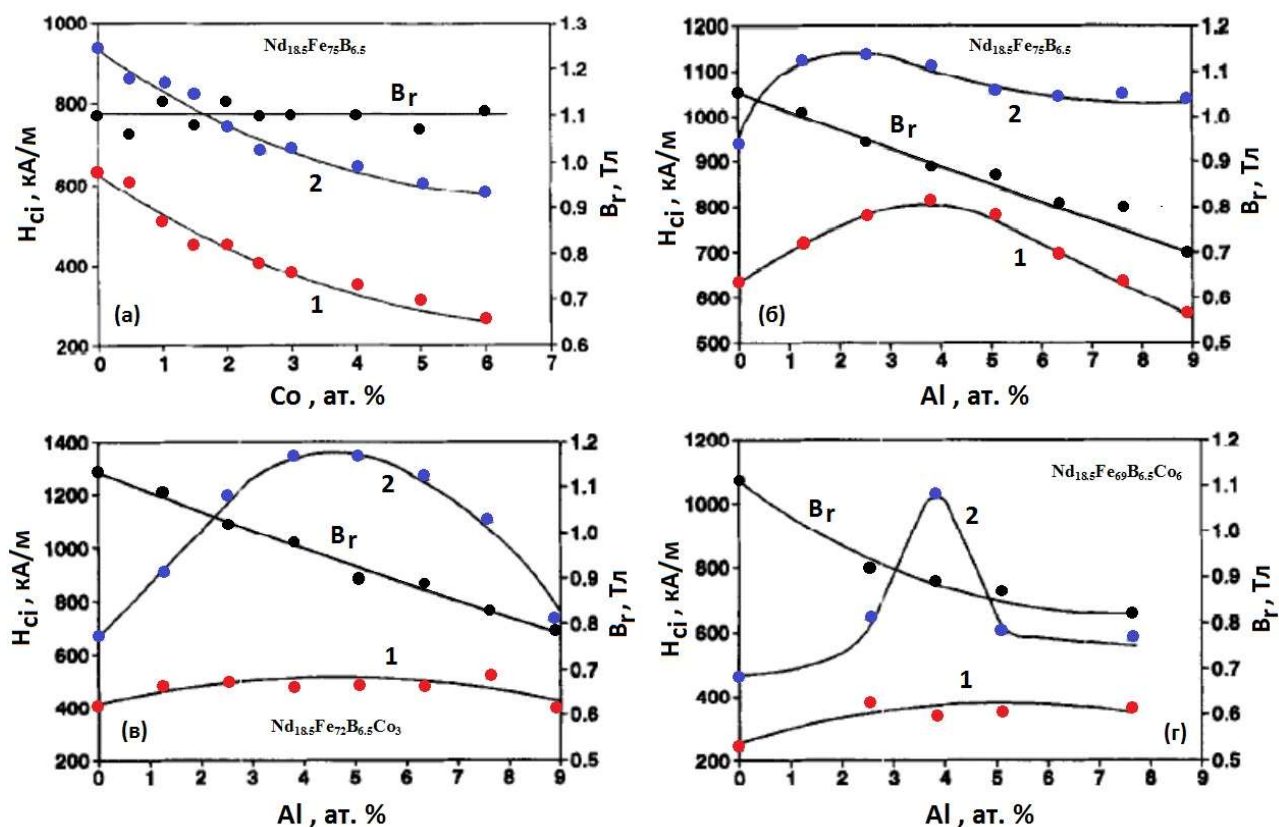


Рисунок 2.30 – Зависимости H_{ci} и B_r от содержания легирующих элементов в магнитах из сплава $Nd_{18.5}Fe_{75}B_{6.5}$, легированного Co (а) или Al (б), и сплавов $Nd_{18.5}Fe_{72}B_{6.5}Co_3$ (в) и $Nd_{18.5}Fe_{69}B_{6.5}Co_6$ (г), легированных Al, в спечённом состоянии (1) и после отжига при 600 °C в течение 1 час (2) [278].

щённой Nd ЗГФ по объёму в результате повышения её смачивающей способности, а также связанного с этим залечивания дефектов и сглаживания шероховатостей на поверхности зёрен МТФ, а, во-вторых, с исчезновением в процессе низкотемпературного отжига метастабильных ферромагнитных фаз в межзеренных областях в результате образования равновесной (см. рис. 2.29(а)) немагнитной δ -фазы (отметим, что при содержаниях Al в сплаве на уровне 0.5 – 1.0 ат. %, его содержание в обогащённой Nd ЗГФ может достигать 7.5 – 9 ат. %), в том числе, в виде тонких когерентных слоёв Al-содержащих фаз на поверхности зёрен ИТФ. Учитывая это, с технологической и экономической точек зрения «метод смесей» представляется наиболее эффективным способом введения Al в СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B с целью повышения их H_{ci} и одновременной минимизации его негативного влияния на энергетические характеристики. Результаты соответствующих исследований приведены, например, в

работах [25–27,30,32,64,280,282,283,285–288,291].

2.5.2.2. Легирование титаном (Ti). Влияние легирования сплавов системы Nd-Fe-B титаном представляется в определённой мере удивительным. Титан практически не влияет на гистерезисные свойства соответствующих СПМ⁵⁴, т.е. полученных традиционными методами порошковой металлургии, но после оптимальной термообработки приводит к существенному возрастанию H_{ci} наноструктурированных (быстрозакалённых [297–299] или механоактивированных [300]) сплавов.

Изучение влияния Ti с использованием эффекта Мёссбауэра на гистерезисные характеристики СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B показало [264], что оно не связано с изменениями фундаментальных магнитных свойств соединения $Nd_2Fe_{14}B$, а целиком обусловлено изменениями в микроструктуре магнитов. Во-первых, Ti в процессе кристаллизации сплавов или спекания магнитов очищает их от различных примесей, растворённых в обогащенной Nd ЗГФ и в зёрнах МТФ, образуя различные вторичные фазы. Во-вторых, Ti взаимодействует с ММФ на основе железа (например, α -Fe, Nd_2Fe_{17}), образуя немагнитную при комнатной температуре фазу Лавеса $TiFe_2$ [301]. Наконец, в-третьих, Ti взаимодействует с бором, образуя тугоплавкий борид TiB_2 [296,302] (т.е. легирование Ti, в целях сохранения объёмной доли МТФ, должно сопровождаться одновременным повышением содержания бора в сплавах).

Выделяясь по границам зерен $Nd_2Fe_{14}B$, образующиеся в легированных Ti сплавах вторичные фазы затрудняют протекание процессов рекристаллизации и роста зёрен, приводя к измельчению микроструктуры и улучшению степени магнитной изоляции зёрен МТФ. Причём первое особенно заметно в комбинированно легированных сплавах. Как показано в работах [302,303], одновременное легирование сплавов Nd-Fe-B титаном и углеродом приводит к тому, что в них образуются мелкодисперсные выделения соединения TiC, при этом практически не изменяется объёмное содержание МТФ, зато заметно повышается H_{ci} и температурная стабильность магнитов. Такое комбинированное легирование выгодно также тем, что выделение карбида титана TiC обычно происходит в виде отдельных высокодисперсных частиц, тогда как борид титана TiB_2 образует достаточно крупные глобулярные структуры.

Во многих случаях Ti вводят в сплавы Nd-Fe-B одновременно с легкоплавкими

⁵⁴ Тем не менее, в работах [295,296] отмечается повышение H_{ci} при комнатной температуре и термостабильности при повышенных температурах магнитов из сплавов Nd-Fe-B с 1 ат. % Ti.

элементами (Al, Ga, Cu). Например, в работе *A. Yan et al.* [304] в переобогащённый Nd сплав номинального состава $\text{Nd}_{22}\text{Fe}_{71}\text{B}_7$ порошок Ti (0.4 – 1.6 мас. %) вводили отдельно или вместе с порошками легкоплавких Al или Cu (0.8 мас. %) на этапе струйного помола и исследовали их комбинированное влияние на микроструктуру и H_{ci} спечённых при 1273 К и отожжённых при 873 К в течение 1 часа магнитов. Было установлено, что при содержании 1 – 2 мас. % Ti коэрцитивная сила магнитов увеличивается на 160 – 170 кА/м, достигая величины ~ 1120 кА/м, однако при больших содержаниях Ti H_{ci} резко снижается, при этом ухудшается прямоугольность кривых размагничивания. Исследования микроструктуры магнитов показали, что в первом случае наблюдается повышением однородности распределения обогащённой Nd ЗГФ и выравниванием границ зёрен, а во втором – наличие аномально крупных зёрен МТФ. Изменения H_{ci} при комбинированном легировании (Ti + Al) и (Ti + Cu) имеют экстремальный характер с максимумом, равным примерно 1440 кА/м, в окрестности композиций с 0.8 мас. % Ti и 0.8 мас. % Al или Cu.

И так, с характером распределения Al и Ti, процессами фазообразования и магнитными гистерезисными свойствами магнитов из сплавов Nd-Fe-B, легированных указанными металлами, всё более или менее понятно. Но влияет ли такое легирование на механизмы перемангничивания магнитов из сплавов Nd-Fe-B, допированных Al или Ti?

2.5.3. Механизмы перемангничивания магнитов из сплавов Nd-(Fe,Co,M)-B, где M = Al или Ti. Микромагнитный анализ [4]⁵⁵

При изучении природы ВКС в СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B большинство исследователей приходят к выводу, что их H_{ci} в окрестности комнатной температуры определяется трудностью зарождения доменов обратной намагниченности. Однако этот вопрос остаётся предметом дискуссий, т.к. в ряде случаев экспериментальные данные не позволяют сделать однозначный выбор в пользу той или иной модели перемангничивания [73,305–307]. В частности, из вышесказанного следует, что механизм закрепления доменных стенок на границах зёрен в магнитах из легированных Al или Ti сплавов Nd-Fe-B тоже нельзя не учитывать. Сложности в определении здесь обусловлены тем, что известные экспериментальные методы не позволяют провести чёткую границу между проявлениями эффектов локального

⁵⁵ Савченко А.Г., Лилеев А.С., Менушенков В.П. – Температурные зависимости коэрцитивной силы спеченных постоянных магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B, легированных Ti и Al // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 1998. – № 4. – С. 27-34.

закрепления доменных границ и зарождения доменов обратной намагниченности на различных несовершенствах структуры. Вместе с тем, все авторы такого рода исследований согласны, что состояние поверхности зёрен МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а также количество и морфология выделений ЗГФ играют важную роль при определении величины H_{ci} .

Обычно в процессе анализа H_{ci} МТМ используют уже не раз упоминавшееся нами известное микромагнитное соотношение [308]:

$$H_{ci} = (2K_1/M_s) - NM_s, \quad (2.13)$$

где M_s – намагниченность насыщения магнитотвёрдой фазы, K_1 – первая константа магнитной анизотропии (в нашем случае, – магнитокристаллической), N – размагничивающий фактор, которое определяет теоретическую верхнюю границу величины H_{ci} МТМ, в которых перемагничивание осуществляется путём когерентного вращения векторов магнитных моментов однодоменных частиц.

При учёте реальной структуры материала уравнение (2.13) изменяется и его записывают в следующем виде [163,172,173,309]:

$$H_{ci} = c_0(2K_1/M_s) - N_{eff}M_s, \quad (2.14)$$

где c_0 и N_{eff} – константы, являющие собой эмпирические микромагнитные параметры, зависящие, соответственно, от флуктуаций величины констант МКА и магнитных взаимодействий, и морфологии микроструктуры реальных магнитов (формы зёрен, шероховатости их поверхности, наличия в структуре магнитов пор, а также выделений вторичных магнитных и немагнитных фаз).

В нашей работе [4] с целью изучения процессов и механизма перемагничивания в рамках микромагнитного подхода исследованы изменения H_{ci} СПМ из сплавов $\text{Nd}-(\text{Fe},\text{Co},\text{M})-\text{B}$, где $M = \text{Al}$ или Ti , в интервале температур от комнатной до 600 К. Полученные зависимости $H_{ci}(T)$ анализировали методом линейной парной регрессии, изменяя температуру верхней границы интервала регрессии.

Сплавы для исследований номинального состава (мас. %) $\text{Nd}_{35.0}\text{Fe}_{57.35}\text{Co}_5\text{M}_{1.5}\text{B}_{1.15}$ получали методом вакуумной индукционной плавки. Порошки сплавов измельчали в среде толуола в течение 30 мин (образцы серий А1, Т1) и 40 мин (образцы серий А2, Т2). Полученные суспензии прессовали в поперечном магнитном поле напряжённостью 1.2 МА/м. Пресс-заготовки магнитов спекали в вакууме при температуре 1080 °С, 1 ч.

Магнитные измерения проводили при $T = 20 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ на вибромагнитометре в полях напряжённостью до 2 МА/м на образцах, предварительно намагничённых до насыщения в импульсном магнитном поле напряжённостью более 5 МА/м . ТМА образцов спечённых магнитов в диапазоне $20 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ проводили с помощью вибромагнитометра в поле напряжённостью 800 кА/м . Используя лабораторную установку медленно изменяющегося магнитного поля, на образцах прямоугольной формы измеряли кривые размагничивания при комнатной температуре.

2.5.3.1. Зависимости H_{ci} магнитов из сплавов Nd-(Fe,Co,M)-B, где M = Al или Ti, от температуры. На рис. 2.31 приведены кривые размагничивания образцов СПМ из сплавов Nd-(Fe,Co,M)-B, где M = Al или Ti, после помолов разной длительности, а в таблице 2.4 – сводные данные о соответствующих гистерезисных характеристиках. На рис. 2.32 в качестве примера приведены кривые размагничивания образца T1, полученные при разных температурах в диапазоне $20 - 260\text{ }^{\circ}\text{C}$. На основании аналогичных данных для всех исследованных образцов построены зависимости относительного изменения коэрцитивной силы $H_{ci}(T)/H_{ci}(\text{комн})$ от температуры, рис. 2.33.

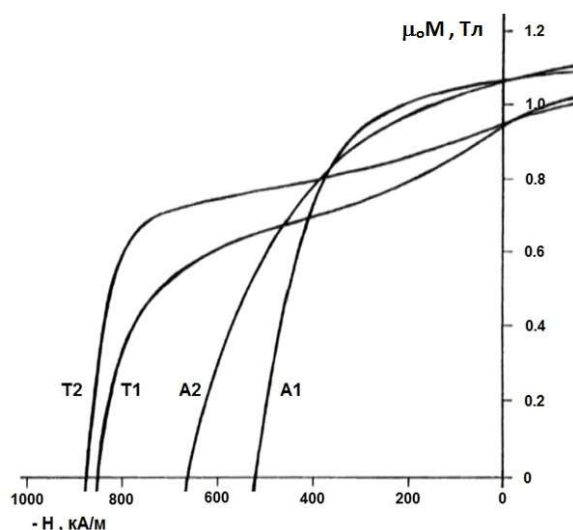


Рисунок 2.31 – Кривые размагничивания СПМ из сплавов Nd-(Fe,Co,M)-B, где M = Al или Ti.

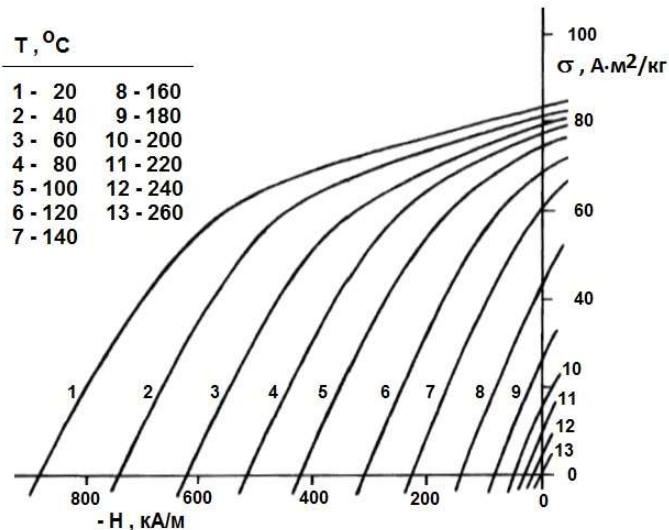


Рисунок 2.32 – Кривые размагничивания СПМ из сплава Nd-(Fe,Co,Ti)-B в интервале температур от комнатной до $260\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Как видно на рис. 2.33, для всех образцов характерно монотонное уменьшение H_{ci} с ростом температуры, совпадающее с аналогичными данными других авторов [59,307,310]. H_{ci} становится пренебрежимо малой при температурах намного ниже соот-

Таблица 2.4 – Гистерезисные свойства СПМ из сплавов Nd-(Fe,Co,M)-B, где M = Al или Ti, при комнатной температуре.

Обозначения образцов	B_r , Тл	H_{ci} , кА/м	H_{cb} , кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м ³	n_0^*
A1	1.06	517	438	167	- 0.198
A2	1.06	652	486	155	- 0.257
T1	0.95	844	502	111	- 0.445
T2	0.95	860	589	134	- 0.404

* n_0 – коэффициент в уравнении (2.16).

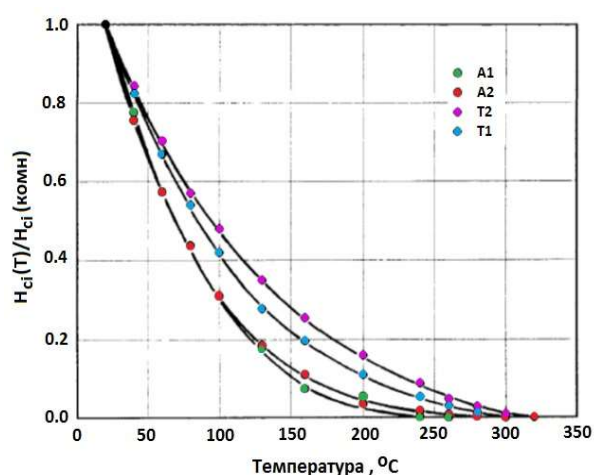


Рисунок 2.33 – Температурные зависимости приведённых значений коэрцитивной силы $H_{ci}(T)/H_{ci}(\text{комн})$ для СПМ из сплавов Nd-(Fe,Co,M)-B, где M = Al или Ti, после помолов разной длительности.

ветствующей температуры Кюри, которая для обоих сплавов равна $\sim 660\text{K}$. Относительные изменения, а, следовательно, и температурные коэффициенты H_{ci} магнитов, легированных Al, несколько выше, чем у магнитов из сплава с Ti, что свидетельствует о различном характере влияния Al и Ti на микроструктуру магнитов и свойства МТФ ф-фазы ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$).

На рис. 2.33 видна также зависимость величины относительного изменения H_{ci} СПМ в исследованном интервале температур от условий их получения – влияние продол-

жительности тонкого помола. Возможные причины этих различий также связаны с различиями микроструктуры соответствующих СПМ [312,313].

2.5.3.2. Микромагнитные параметры микроструктуры. Для количественного анализа изменений H_{ci} по намагниченности с температурой мы воспользовались полуэмпирическим соотношением (2.14). При этом, в целях разделения разного рода факторов, влияющих на величину H_{ci} , учитывая результаты работ [314,315], параметр c_0 был представлен в виде произведения $\alpha_k \alpha_\psi$. Здесь коэффициент α_k зависит от эффектов локального снижения МКА, например, вследствие дефектности поверхности зёрен МТФ

и/или размытия границы между основной и пограничными фазами, а коэффициент α_ψ зависит от степени разориентировки зёрен в текстурованном магните. Коэффициент N_{eff} – эффективный размагничивающий фактор, зависит от формы магнита, формы зёрен МТФ и присутствия в структуре спечённых магнитов пор и выделений вторичных фаз.

Если пренебречь слагаемыми высокого порядка в выражении для энергии МКА, идеальное поле зарождения доменов обратной намагниченности $H_n^{ид}$ для частиц сферической формы можно приравнять к полю анизотропии $H_n^{ид} = 2K_1/M_s$. Кроме того, в работе *L.F. Kiss et al.* [312] было показано, что температурная зависимость H_{ci} СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B хорошо описывается уравнением (2.14), если предположить, что

$$\alpha_\psi H_n^{ид} = H_n^{min},$$

где H_n^{min} – минимальное поле зарождения доменов обратной намагниченности в бездефектном поликристаллическом магните, равное полю зарождения в зёрнах, тетрагональные оси которых (оси лёгкого намагничивания) ориентированы под углом 45° по отношению к направлению приложения внешнего размагничивающего поля, т.е. $\alpha_\psi = 0.5$. Учитывая вышесказанное, уравнение (2.14) можно представить в следующем виде⁵⁶:

$$H_{ci} = \alpha_k H_n^{min} - N_{eff} M_s,$$

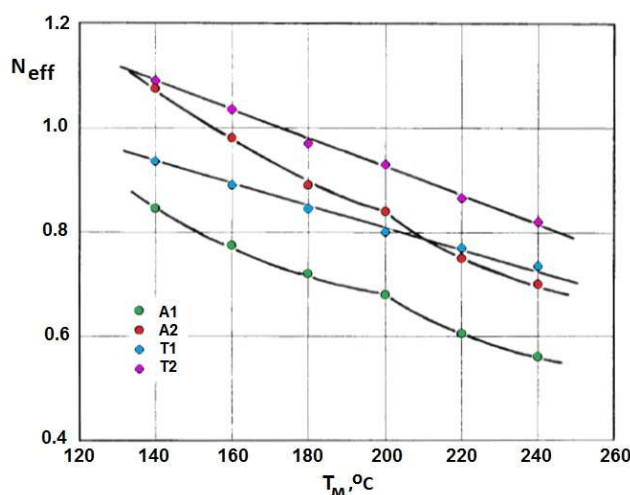
тогда для определения значений параметров α_k и N_{eff} экспериментально полученные зависимости $H_{ci}(T)$ достаточно представить в виде графиков в координатах H_{ci}/M_s от H_n^{min}/M_s . При этом, в соответствии с уравнением

$$H_{ci}(T)/M_s(T) = \alpha_k H_n^{min}(T)/M_s(T) - N_{eff}, \quad (2.15)$$

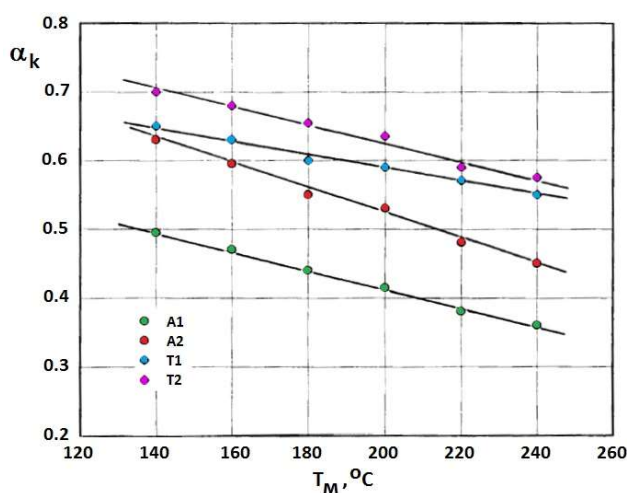
значения $H_{ci}(T)/M_s(T)$ должны попадать на одну прямую, тангенс угла наклона которой равен α_k , а отрезок, отсекаемый этой прямой на оси $H_n^{min}(T)/M_s(T)$, – величине N_{eff} .

Мы провели такого рода анализ зависимостей $H_{ci}(T)$ магнитов из сплавов Nd-(Fe,Co,M)-B, где M = Al или Ti, приведённых на рис. 2.33, для чего воспользовались зависимостями H_A и M_s от температуры, экспериментально полученными в работе *M. Sagawa et al.* [59] для монокристаллов соединений $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$. Рассчитанные значения α_k и N_{eff} в зависимости от температуры верхней границы интервала линейной парной регрессии приведены на рис. 2.34. На рис. 2.35 приведены соответствующие зави-

⁵⁶ Согласно «соглашению Зоммерфельда» $B = \mu_0 (H + M)$.



(a)



(б)

Рисунок 2.34 – Зависимости микромагнитных параметров N_{eff} (а) и α_k (б) от температуры верхней границы интервала регрессии T_B для образцов СПМ из сплавов Nd-(Fe,Co,M)-B, где M = Al или Ti, после помолов разной длительности.

об уменьшение N_{eff} с ростом температуры. Во-вторых, магнитотвёрдый интерметаллид $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ относится к системам, в которых нельзя пренебрегать слагаемыми высокого порядка в выражении для H_A (принимая его равным $2K_1/M_S$, достаточно вспомнить об СПП в этом интерметаллиде, который, как известно [1], связан именно с температурными зависимостями констант МКА высокого порядка), т.к. это заметно влияет на характер изменения последней по мере изменения температуры, и, следовательно, в определённой степени влияет на результаты анализа экспериментально полученных зависимостей $H_{\text{ci}}(T)$. Однако использованные нами для анализа значения $H_A(T)$, экспериментально по-

симости коэффициента парной корреляции R и величины среднеквадратического отклонения S^2 от температуры верхней границы интервала регрессии T_B для исследованных образцов СПМ из сплавов Nd-(Fe,Co,M)-B, где M = Al или Ti, позволяющие провести количественную оценку степени приближения значений $H_{\text{ci}}(T)/M_S(T)$ к прямой (2.15).

2.5.3.3. Влияние температуры на микромагнитные параметры. *Анализ допущений.* Во-первых, в процессе предварительного анализа зависимостей $H_{\text{ci}}(T)$ мы предполагали, что коэффициенты c_0 и N_{eff} в уравнении (2.14) от температуры не зависят. Однако в общем случае это, конечно же, довольно грубое допущение. При исследовании влияния характеристик микроструктуры СПМ Nd-Fe-B на величину H_{ci} , проведённом в работе [173] в рамках теории зарождения, было показано, что параметр c_0 также изменяется по мере изменения температуры, а в работе [309] сообщалось

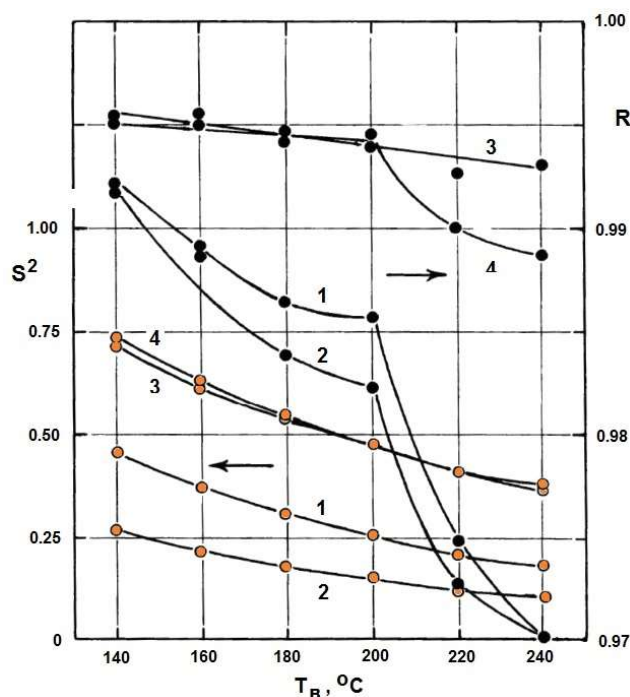


Рисунок 2.35 – Зависимости коэффициента парной корреляции R (а) и величины среднеквадратического отклонения S^2 (б) от температуры верхней границы интервала регрессии T_B для образцов СПМ из сплавов: 1 – Al, 2 – A2, 3 – T1 и 4 – T2.

коэффициентов парных корреляций R и среднеквадратичных отклонений S^2 , рис. 2.35.

В случае магнитов из сплава, легированного Ti, значения коэффициента R близки к 1.0 в широком интервале температур, т.е. степень отклонения экспериментально полученных значений $H_{ci}(T)/M_s(T)$ от расчётных (в соответствии с уравнением (2.15)) не велика. В случае магнитов из Al-содержащего сплава, отклонения R от 1.0 больше, и увеличиваются по мере расширения температурного интервала регрессии, однако не настолько, чтобы можно было с уверенностью говорить о том, что уравнение (2.15) не выполняется: между $H_{ci}(T)/M_s(T)$ и $H_n^{\min}(T)/M_s(T)$ в магнитах из этого сплава тоже прослеживается линейное соответствие, хотя в данном случае, возможно, требуют уточнения температурные зависимости $H_n^{\min}(T)$ и $M_s(T)$, т.к. Al, как уже говорилось ранее, растворяется в решётке соединений $Nd_2Fe_{14}V$.

Зависимость параметра c_0 от температуры. Для уяснения причин изменения параметра α_k , a , значит, и c_0 , в зависимости от температуры, обратимся к полученным в работе [173] результатам теоретического анализа механизмов ВКС в спечённых магнитах

полученные *M. Sagawa et al.* [59] для квазитройного соединения $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}V$, в определённой мере (как известно [267], Al всё-таки растворяется в этой фазе) позволяют абстрагироваться от этой проблемы.

Обнаруженное нами монотонное уменьшение и c_0 и N_{eff} , рис. 2.34, по мере расширения интервала регрессии (смещения его верхней границы T_B в сторону более высоких температур) нельзя объяснить только погрешностями в описании зависимостей $H_A(T)$ и $M_s(T)$, что безусловно является косвенным подтверждением наличия зависимости этих микромагнитных параметров от температуры. Последнее согласуется также с результатами оценок соответствующих значений коэф-

Nd-Fe-B. В этой работе, также, как ранее в монографии У.Ф. Брауна [308], было показано, что значение $c_0 > 0.3$ возможно только при условии реализации в магнитах механизма перемангничивания по типу трудности зарождения доменов обратной намагниченности, тогда как значения $c_0 < 0.3$ допускаются как этим механизмом, так и механизмом закрепления доменных стенок на разного рода несовершенствах структуры магнитов.

Как видно на рис. 2.34, условие $c_0 > 0.3$ ($\alpha_k > 0.6$) не выполняется только для магнитов серии A1, тогда как для магнитов серий A2, T1 и T2 оно выполняется в интервале регрессии с $\max\{T_B\} = 160, 190$ и 220 °С соответственно. В этой связи можно предположить, что в исследованных образцах СПМ при температурах выше комнатной определяющее влияние на формирование ВКС оказывают эффекты трудности зарождения доменов обратной намагниченности. В то же время, полученные нами данные, а также результаты исследования температурных изменений H_{ci} , представленные в работе G.C. Hadjipanayis and A. Keem [305], не позволяют полностью исключить из рассмотрения и эффекты закрепления границ доменов, особенно при повышенных температурах, и в магнитах серии A1 в том числе.

Как показывают исследования [306,309], наиболее эффективным видом дефектов в СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B, на которых собственно и происходит зарождение и/или закрепление доменов обратной намагниченности и доменных стенок соответственно, являются широкие (по сравнению с шириной доменной границы δ_0) плоские дефекты, к числу которых относятся, в частности, межфазные и/или межзёренные границы. В этой связи, в соответствии с выводами авторов [173], можно записать: $c_0 \sim \delta_0/r_0$, где $\delta_0 = \pi(A/K_1)^{1/2}$, r_0 – характерный размер (ширина) дефектов, A – обменный интеграл, K_1 – первая константа магнитокристаллической анизотропии.

Из этого соотношения видно, что изменения параметра c_0 с температурой связаны в первую очередь с температурной зависимостью отношения (δ_0/r_0) . Однако помимо экспоненциального возрастания числа тепловых флуктуаций в системе локализованных магнитных моментов, увеличения ширины доменных границ и изменения степени магнитной изоляции зёрен МТФ с ростом температуры, на зависимость параметра c_0 от температуры оказывают влияние и ряд других факторов. Во-первых, это термически активируемое возрастание линейных размеров дефектных областей (дефектов кристаллического строения и химического состава) на поверхности зёрен МТФ. Во-вторых, упоминавшееся выше усиление роли эффектов закрепления доменных границ,

наконец, в-третьих, возрастающее влияние разориентировки зёрен МТФ⁵⁷.

Зависимость параметра N_{eff} от температуры. Уменьшение N_{eff} с ростом температур, наблюдающееся на рис. 2.34, учитывая природу этого микромагнитного параметра, также связано с изменениями в микроструктуре СПМ, например, с переходом в парамагнитное состояние слабомагнитных фаз, присутствующих в обогащённой Nd ЗГФ, а также с ослаблением влияния дефектов кристаллического строения на поверхности зёрен МТФ. Последнее, в частности, должно приводить к изменению (совершенствованию) «формы» зёрен и, как следствие, к уменьшению их собственного размагничивающего фактора. В обзоре *J.F. Herbst* [1] было показано, что $N_{eff}(T) \sim M_s(T)^{1/2}$, то есть эффективный размагничивающий фактор магнитов должен уменьшаться с ростом температуры ещё и по причине уменьшения намагниченности насыщения.

Однако, анализируя температурные зависимости N_{eff} , нельзя исключать из рассмотрения и наличие определённой корреляции между микромагнитными параметрами c_0 и N_{eff} , которые должны иметь место хотя бы в силу, по меньшей мере частичного, единства их природы [177,316].

Нами было установлено, что между параметрами c_0 и N_{eff} определённая корреляция действительно существует, рис. 2.36, хотя, как оказалось, она имеет иной характер, чем это предполагается, например, в работе [316]. Мы представили зависимость N_{eff} от c_0 в виде линейной функции вида

$$N_{eff} = n_1 c_0 + n_0, \quad (2.16)$$

где n_0 и n_1 – некие феноменологические коэффициенты, зависящие от условий получения магнитов и, следовательно, от их микроструктуры и фазового состава.

Воспользовавшись методом линейной парной регрессии для анализа эмпирических

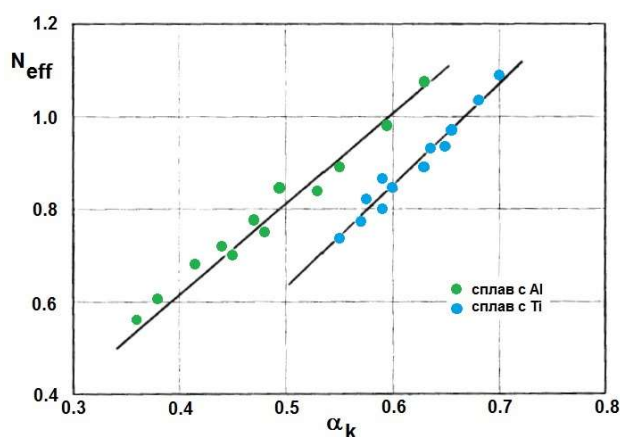


Рисунок 2.36 – Соотношение между микромагнитными параметрами N_{eff} и c_0 для образцов СПМ из сплавов Nd-(Fe,Co,M)-B, где M = Al или Ti, после помолов разной длительности.

⁵⁷ При этом следует ещё раз отметить, что, разделяя вклады локального снижения МКА и разориентировки зёрен, мы полагали $\alpha_\psi = 0.5$, т.е. максимизировали отрицательное влияние последнего фактора на величину N_{ci} , поэтому приведённые на рис. 2.34 значения α_k на самом деле являются нижней границей величины этого параметра.

зависимостей $N_{\text{eff}}(c_0)$ мы установили, что для всех исследованных образцов постоянных магнитов коэффициент n_1 имеет примерно одно и то же значение, равное 2.145. Значения коэффициента n_0 оказались отрицательными и изменялись от образца к образцу (приведены в таблице 2.4). Пока трудно говорить о наличии каких-либо закономерностей в их изменениях, однако довольно чётко прослеживается следующая тенденция: чем выше энергетические характеристики СПМ, тем меньше абсолютное значение n_0 .

После подстановки выражения (2.16) в уравнение (2.15), последнее принимает следующий вид:

$$h_c = c_0(h_n - n_1) - n_0, \quad (2.17)$$

где $h_c = H_{ci}(T)/M_s(T)$, $h_n = H_n^{\text{min}}(T)/M_s(T)$. Причём, если ввести обозначение $h_{\text{eff}} = h_n - n_1$, то по своей форме уравнение (2.17) не отличается от (2.15) и, в соответствии со сказанным выше, можно предположить, что h_{eff} – это приведённое эффективное поле зарождения доменов обратной намагниченности. При этом n_1 является количественной характеристикой степени магнитной изоляции зёрен МТФ, а n_0 – усреднённой характеристикой локальных размагничивающих полей.

2.5.3.4. Влияние легирования на микромагнитные параметры. Как уже говорилось выше, для целей эмпирического микромагнитного анализа экспериментально полученных нами зависимостей $H_{ci}(T)$, рис. 2.33, мы воспользовались данными о температурных зависимостях H_A и M_s , полученных *M. Sagawa et al.* [59] для квазитройных соединений $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$, т.е. *a priori* полагали, что легирование сплавов Nd-Fe-Co-B титаном или алюминием не влияет на состав (а значит, и на свойства) МТФ. В случае сплава, легирования Ti, это предположение подтвердилось. Для образцов соответствующих спечённых магнитов полученные значения R мало отличаются от 1.0, рис. 2.35, являясь косвенным свидетельством истинности принятого допущения. Кроме того, результаты выполненных нами мёссбауэровских исследований [264] показывают, что легирование Nd-Fe-Co-B титаном почти не влияет на сверхтонкие параметры интерметаллического соединения $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$, свидетельствуя о неизменности его химического состава.

На основании полученных результатов можно прийти к заключению, что влияние Ti на гистерезисные характеристики СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B не связано с изменениями фундаментальных магнитных свойств магнитотвёрдого интерметаллида

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а целиком обусловлено изменениями в микроструктуре магнитов (полностью согласуясь с выводами пп. 2.5.2.2). В частности, при образовании мелкодисперсных Ti-содержащих фаз типа $(\text{Ni},\text{Fe})\text{B}_2$ [317] могут существенно измениться кинетика процессов кристаллизации, морфология микроструктуры и свойства обогащённой Nd пограничной фазы. Как следствие, соответствующие изменения претерпевают и структурно-чувствительные характеристики магнитов, в первую очередь H_{ci} . С другой стороны, не совсем понятно, почему вышеназванные фазообразующие процессы не приводят проявлению эффектов закрепления в соответствующих магнитах даже при повышенных температурах?

Для спечённых постоянных магнитов из сплава с Al линейная корреляция между $H_{ci}(T)/M_s(T)$ и $H_n^{\min}(T)/M_s(T)$ оказалась хуже: R заметно отличается от 1.0, рис. 2.35. Для объяснения этой особенности можно предположить, что при легировании сплавов Nd-Fe-Co-B алюминием происходит, по меньшей мере, частичное растворение последнего в магнитотвёрдой фазе $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$, а это, в свою очередь, обуславливает изменение как соответствующих значений H_A и M_s , так и их зависимостей от температуры. Следовательно, использование значений $H_A(T)$ и $M_s(T)$, полученных для четырёхкомпонентного сплава Nd-Fe-Co-B [59], в данном случае является не совсем корректным.

Результаты наших мёссбауэровских исследований [264], проведённых на образцах постоянных магнитов такого же состава, а также исследования других авторов [265,267,278,318] подтверждают предположение о замещении части атомов Fe на атомы Al в решётке МТФ. В частности, для образцов спечённых постоянных магнитов из сплава с Al, по сравнению с результатами аналогичных исследований магнитов из четырёхкомпонентного сплава Nd-Fe-Co-B, нами обнаружено [264] существенное уменьшение эффективных полей на ядрах ^{57}Fe в различных позициях решётки интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а также изменения величин изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений соответствующих элементарных спектров.

Различия в характере влияния Al и Ti на магнитные свойства СПМ из сплавов Nd-Fe-Co-B можно проследить, сравнивая соответствующие значения микромагнитных параметров. Для магнитов с Al характерны меньшие значения c_0 , рис. 2.34. Причиной этого может быть, например, локальное снижение констант МКА на поверхности зёрен МТФ в результате замещения Fe на Al, а также более низкая степень изоляции зёрен МТФ

вследствие относительно низкой концентрации Al и повышенной эффективной концентрации Fe в пограничных областях. Значения параметра N_{eff} близки по величине для магнитов из обоих сплавов, рис. 2.34, что указывает на сходство микроструктуры, размеров и формы зёрен МТФ в них. Как и должно быть при эквивалентности режимов получения (помола, спекания) соответствующих образцов постоянных магнитов. Более того, полученные в настоящей работе значения сравнимы по величине со значениями этого параметра, полученными для СПМ из сплавов Nd-Fe-B других систем легирования, изготовленных по методике, аналогичной нашей [307,311,312,316].

2.5.3.5. Влияние длительности тонкого помола на микромагнитные параметры. Влияние продолжительности тонкого помола на магнитные свойства СПМ из сплавов Nd-(Fe,Co,M)-B, где M = Al или Ti, исследованных составов можно проследить на примере соответствующих кривых размагничивания (рис. 2.31) и гистерезисных характеристик (см. таблицу 2.4). Для магнитов из сплавов одинакового состава при увеличении длительности тонкого помола $\tau_{\text{изм}}$ с 30 до 40 минут неизменными остаются только значения B_r , тогда как соответствующие значения H_{ci} и H_{cb} заметно повышаются, изменяется форма кривых размагничивания, а в случае магнитов из сплава с Ti наблюдается возрастание $(BH)_{\text{max}}$. Небольшие изменения наблюдаются и на соответствующих зависимостях $H_{ci}(T)/H_{ci}(T_{\text{комн}})$, рис. 2.33. Однако наиболее заметно продолжительность тонкого помола влияет на зависимости микромагнитных параметров c_0 и N_{eff} от температуры верхней границы интервала регрессии T_B , рис. 2.34.

Для исследованных магнитов характерны более высокие значения c_0 и N_{eff} после тонкого помола большей длительности. Для того, чтобы уяснить причины таких изменений, обратимся к анализу собственно процесса измельчения. По мере увеличения продолжительности тонкого помола, как уже говорилось в п. 1.4, возрастает дисперсность получающихся порошков, увеличивается количество дефектов в структуре фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, возрастает количество кислорода, адсорбированного на поверхности частиц, уменьшается доля поликристаллических частиц и т.д. [94].

В свете вышесказанного, возрастание c_0 по мере увеличения продолжительности тонкого помола может быть обусловлено как повышением степени текстуры в СПМ (и соответствующим возрастанием α_{ψ}), так и, что более вероятно, более однородным распределением выделений ЗГФ и связанного с этим совершенствованием морфологии зёрен МТФ в процессе спекания (и соответствующим увеличением параметра α_k).

Как уже отмечалось, в случае магнитов из сплава с Ti влияние увеличения продолжительности тонкого помола на относительные изменения H_{ci} в исследованном интервале температур проявляется сильнее, чем для магнитов из сплава с Al, рис. 2.31. Учитывая результаты исследований *D.J. Branagan and R.W. McCallum* [317], высказанные выше предположения (пп. 2.5.2.2) и результаты наших мёссбауэровских исследований [264], можно предположить, что Ti, являясь активным рафинирующим элементом, в процессе спекания очищает зёрна МТФ и/или обогащённую Nd ЗГФ от различных примесей, связывая их в виде вторичных фаз, выделяющихся по границам зёрен МТФ и препятствующих протеканию процессов рекристаллизации. Всё это приводит к измельчению зёрен МТФ и улучшению степени их магнитной изоляции. Как следствие, увеличивается значение параметра s_0 и повышается H_{ci} [299].

Возрастание параметра N_{eff} по мере увеличения продолжительности тонкого помола также может быть связано с улучшением магнитной изоляции и возрастанием шероховатости поверхности зёрен МТФ [319]. Определённое влияние на величину N_{eff} оказывает также изменение среднего размера зёрен МТФ D . По мнению *K.-H. Müller et al.* [313], зависимость $N_{eff}(D)$ имеет следующий вид:

$$N_{eff} = 1/3 + \sigma f(\delta_0/D), \quad (2.18)$$

где σ – нормированные флуктуации полей рассеяния в материале, $f(\delta_0/D)$ – убывающая положительная функция.

В соответствии с выражением (2.18), по мере увеличения средних размеров зёрен МТФ параметр N_{eff} должен приближаться по величине к значению $1/3$, а в случае возрастания дисперсности зёрен МТФ – увеличиваться.

2.5.3.6. Среднеквадратичная погрешность и корреляция. В заключение несколько слов о результатах математической обработки обсуждавшихся выше экспериментальных данных. Как видно на рис. 2.35, по мере расширения интервала регрессии значение S^2 для всех экспериментально полученных зависимостей $H_{ci}(T)/H_{ci}(T_{комн})$ (рис. 2.33) уменьшается. Следовательно, можно предположить, что уравнение (2.15) вполне корректно, а линейная модель вполне подходит для анализа полученных нами экспериментальных данных. Дополнительное подтверждение этому можно получить, анализируя величину и характер соответствующих зависимостей коэффициента корреляции R . Коэффициент корреляции в нашем случае представляет

собой меру линейной связи между двумя случайными величинами. Если $|R| = 1$, то они идеально, положительно или отрицательно (в зависимости от знака R), коррелированы, т.е. все значения $H_{ci}(T)/M_s(T)$ и $H_n^{\min}(T)/M_s(T)$ в соответствующей координатной плоскости лежат на прямой с положительным или отрицательным наклоном. Если $R = 0$, то две случайные величины не коррелируют (в нашем случае линейно не связаны) между собой. Последнее не означает, однако, что эти случайные величины статистически независимы. Значение коэффициента корреляции является не более чем мерой (указывает на силу или степень) линейной зависимости двух рассматриваемых случайных величин.

Линейная модель (2.15) близка к идеальной в случае магнитов из сплава Nd-Fe-Co-V, легированного Ti, в интервале температур от комнатной до 200 °C, рис. 2.35, не смотря на высокие значения S^2 . Для магнитов с A1 отклонения от идеальной коррелированности между $H_{ci}(T)/M_s(T)$ и $H_n^{\min}(T)/M_s(T)$ при $T_B < 200$ °C несколько больше, но в статистическом смысле также не значимы. Выше уже были обсуждены возможные причины их различия. Вызывает недоумение отчётливо выраженная особенность на зависимостях $R(T_B)$ для образцов магнитов A1, A2 и T2 при $T_B = 200$ °C. Можно предположить, что причиной наблюдающегося резкого уменьшения величины R при $T_B > 200$ °C является изменение лимитирующего механизма формирования ВКС. Например, вследствие резкого уменьшения абсолютных значений констант МКА при повышенных температурах существенно облегчаются процессы зарождения доменов обратной намагниченности и, в связи с этим, возрастает влияние эффектов закрепления доменных границ на несовершенствах микроструктуры магнитов. В этом случае, естественно, ослабевает линейная связь между $H_{ci}(T)/M_s(T)$ и $H_n^{\min}(T)/M_s(T)$, и в соответствующем уравнении регрессии появляются, а точнее, «*проявляются*» дополнительные слагаемые.

Если представить уравнение (2.15) в виде:

$$Y_i = a_0 + a_1 X_i^{(1)} + e_i, \quad (2.19)$$

где $Y_i = \mu_0 H_{ci}(T)/M_s(T)$, $X_i = \mu_0 H_n^{\min}(T)/M_s(T)$, $a_0 = N_{eff}$, $a_1 = \alpha_k$, e_i – отклонение значения Y_i от «истинной» прямой, то в аналитической форме сказанное выше можно записать следующим образом:

$$Y_i = a_0 + a_1 X_i^{(1)} + a_2 X_i^{(2)} + e_i. \quad (2.20)$$

Здесь слагаемое с индексом 2 соответствует вкладу эффектов закрепления доменных границ. При этом значения коэффициентов a_i в уравнениях (2.19) и (2.20) в общем случае

не совпадают.

Уравнение (2.20), также, как и (2.19), представляет собой модель первого порядка, однако в ней уже не один, а два предиктора (независимых переменных). Развивая этот подход, можно предположить наличие определённой связи между переменными $X^{(1)}$ и $X^{(2)}$, тогда соответствующая модель будет относиться к моделям второго порядка и может быть представлена в следующей аналитической форме:

$$Y_i = a_0 + a_1 X_i^{(1)} + a_2 X_i^{(2)} + a_{12} X_i^{(1)} X_i^{(2)} + e_i. \quad (2.21)$$

На основании полученных данных, а также результатов исследований других авторов [73,163,305–307,311], представляется весьма вероятным, что для анализа температурных зависимостей H_{ci} с учётом как фундаментальных характеристик МТФ, так и характеристик микроструктуры более подходящей и полной является линейная многопараметрическая модель (2.20), выбранная в предположении реализации в исследованном классе МТМ двух механизмов формирования ВКС, или даже модель второго порядка, в простейшем случае описываемая уравнением (2.21).

Модель, описываемая уравнением (2.19), на наш взгляд, является даже не частным случаем моделей (2.20) и (2.21), а их грубым упрощением. Поэтому, очевидно, в ходе микромагнитного анализа в рамках столь приближённого подхода экспериментально полученных температурных зависимостей H_{ci} магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B исследователи сталкиваются с рядом непреодолимых противоречий, о которых упоминалось выше, затрудняющих однозначную трактовку полученных результатов и вуалирующих реально происходящие процессы перемагничивания, которые на деле представляют собой суперпозицию двух основных механизмов. Причём, один из них (механизм «зарождения») превалирует при относительно низких и умеренных температурах, другой (механизм «закрепления») – при достаточно высоких ($T \gtrsim 0.8 T_c$) температурах.

2.5.3.7. Заключение. В результате выполненного микромагнитный анализ температурных зависимостей H_{ci} спечённых магнитов из сплавов $Nd_{35.0}Fe_{57.35}Co_5M_{1.5}B_{1.15}$, где $M = Al$ или Ti , с использованием метода линейной парной регрессии в зависимости от температуры верхней границы интервала регрессии, было установлено следующее. Во-первых, выявленные различия результатов линейного регрессионного анализа температурных зависимостей H_{ci} магнитов из сплавов Nd-Fe-B двух исследованных

систем легирования указывают на различия в характере влияния Al и Ti на их гистерезисные свойства. Алюминий, по меньшей мере, частично растворяется в решётке МТФ $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$, замещая Fe, обуславливая изменения соответствующих значений $H_A(T)$ и $M_s(T)$. Титан действует как фазообразующий элемент и не оказывает существенного влияния на фундаментальные характеристики соединения $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$, что подтверждается также результатами выполненных нами мёссбауэровских исследований [272]. Во-вторых, полученные результаты со всей очевидностью свидетельствуют о зависимости феноменологических микромагнитных параметров c_0 и N_{eff} от температуры и о недопустимости пренебрежения этими зависимостями при проведении количественного микромагнитного анализа зависимостей $H_{\text{ci}}(T)$. В-третьих, выявлено коррелированное изменение параметров c_0 и N_{eff} в зависимости от продолжительности тонкого помола сплавов для постоянных магнитов, которое, на наш взгляд, является их общей закономерностью. Наконец, в-четвёртых, наглядно продемонстрировано, что применение регрессионных методов для анализа экспериментальных зависимостей $H_{\text{ci}}(T)$ в рамках микромагнитного подхода позволяет с высокой степенью определённости судить о степени значимости различий и сходства микромагнитных параметров постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B разного состава и различных систем легирования.

2.5.4. Легирование магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B ниобием

2.5.4.1. Обзор текущего состояния. Тугоплавкие металлы (к ним можно отнести 3d-металлы: Cr, Ti, V; 4d-металлы: Mo, Nb, Zr; 5d-металлы: Hf, Ta, W) обычно применяются в качестве легирующих элементов сплавов для постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B в сочетании с добавками других легирующих элементов. Как уже было показано выше, на примере Ti, – они практически не растворяются в основных фазах сплавов на основе системы Nd-Fe-B (МТФ со структурой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, обогащённой Nd 3ГФ), образуя разного рода тугоплавкие боридные фазы: Mo_2FeB_2 , $\text{Nb}_3\text{Fe}_3\text{B}_4$, TiB, V_2FeB , VFeB, ZrB_2 и т.д. Оказывая небольшое негативное влияние на фундаментальные магнитные свойства соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, эти фазы, выделяющиеся в виде мелкодисперсных включений по границам и в зёрнах ф-фазы, могут выступать в качестве эффективных центров закрепления доменных границ. Кроме того, нами на примере того же Ti было показано (пп. 1.4.2.1, рис. 1.26, и пп. 1.4.2.2, рис. 1.27), что

тугоплавкие металлы оказывают положительное влияние на коррозионную стойкость обогащённой Nd пограничной фазы, а в сплавах с избыточным, по сравнению со стехиометрией $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, содержанием В, образующиеся по границам зёрен боридные фазы тормозят рост зёрен ф-фазы, что также способствует повышению H_{ci} магнитов и улучшению прямоугольности кривых размагничивания.

Исследования влияния Nb на микроструктуру и гистерезисные свойства магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B, начавшись в 1985 году, не прекращаются и по сей день [320–334]. Причины, помимо чисто практических, возможно, кроются ещё и в том, что в литературе содержатся довольно противоречивые сведения о составе Nb-содержащих фаз и о том влиянии, которое они оказывают на формирование ВКС в магнитах на основе сплавов Nd-Fe-B. Например, авторы [179,320,321,324,325] объясняли увеличение H_{ci} магнитов Nd-Fe-B-Nb присутствием фазы Лавеса NbFe_2 , а также небольшого количества выделений, обогащённых Nb, в зернах МТФ, рис. 2.37(а,б) [325]. Эти выделения когерентно связаны с фазой $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, при этом в спечённых магнитах имеют размеры от 20 до 50 нм, а в быстрозакалённых сплавах – от 5 до 10 нм. Кроме того, методом лоренцевской микроскопии *J. Liu et al.* было показано наличие взаимодействия доменных стенок с этими выделениями (реализация и доминирование механизма «закрепления»), что, по мнению авторов [457], и являлось причиной возрастания H_{ci} как СПМ, так и БЗ сплавов Nd-Fe-B-Nb.

В работах [85,157,187,322,326,327,329] сообщалось об образовании по границам и внутри зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ некогерентных с ними выделений фазы NbFeB , имеющей гексагональную структуру (в работе [148] её структура определена как орторомбическая типа CoNbB), и форму тонких пластинок диаметром от 100 до 500 нм. Как следствие, M_s , T_c и H_A магнитов из сплавов, легированных Nb, практически не изменяются, а H_{ci} , как и в нелегированных магнитах, определяется трудностью зарождения доменов обратной намагниченности. При этом примечательно, что, как отмечается в работе *W. Rodewald and B. Wall* [187], зёрна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ растворяют примерно от 0.5 до 0.7 мас. % Nb, причём растворимость Nb уменьшается по мере уменьшения температуры. Это наблюдение авторов [187] подтверждает выводы *J. Li et al.* [325] и довольно наглядно иллюстрируется предложенными ими рис. 2.37(а) и рис. 2.37(б), на которых схематично представлена микроструктура СПМ из сплава $(\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_{16}\text{Fe}_{75}\text{Nb}_2\text{B}_7$ соответственно после спекания и отжига при 650 °С, 1 ч и непосредственно после спекания [325]. Об уменьшении раство-

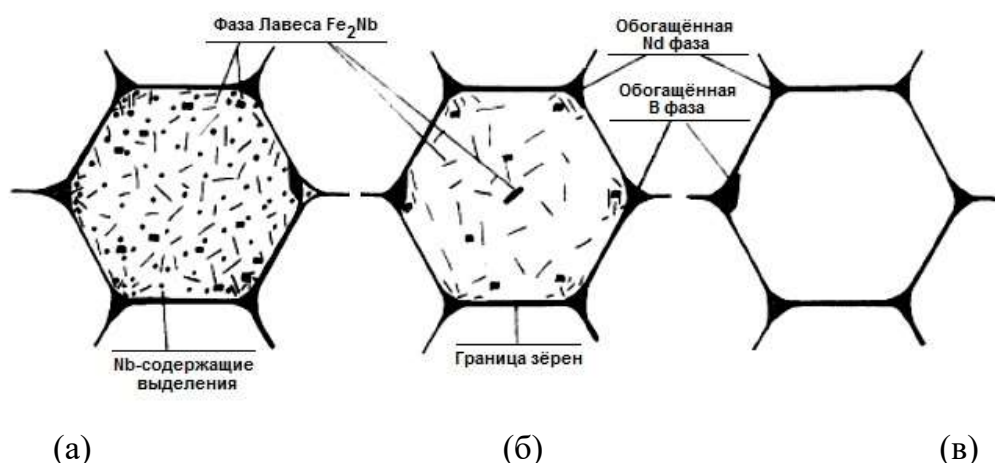


Рисунок 2.37 – Схематичное представление микроструктуры СПМ из сплава $(\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_{16}\text{Fe}_{75}\text{Nb}_2\text{B}_7$ после спекания и отжига при 650 °C, 1 час (а) и после спекания (б), а также, для сравнения, СПМ из сплава $(\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_{16}\text{Fe}_{77}\text{B}_7$ (в) [325].

римости Nb по мере уменьшения температуры ещё раньше сообщалось также в работе *P. Schrey* [322].

В работах *F.M. Ahmed et al.* [328,330] на основании результатов изучения изменений микроструктуры, электросопротивления и микротвёрдости в процессе гомогенизации литых сплавов говорится о том, что в микроструктуре сплавов Nd-Fe-B-Nb ($\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.98}\text{Nb}_{0.02})_{14}\text{B}$ и $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_{5.9}$, $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{81.3}\text{Nb}_1\text{B}_{5.9}$ и $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{80.3}\text{Nb}_2\text{B}_{5.9}$ соответственно) присутствуют четыре фазы: МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, тройная фаза, содержащая Nb (её состав авторы определили, как $\text{Nb}_{26}\text{Fe}_{32}\text{B}_{42}$), обогащённая Nd ЗГФ и $\alpha\text{-Fe}$. После гомогенизации в сплавах сохраняются только первые две фазы, что согласуется с результатами исследований гомогенизированных сплавов номинального состава $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ и $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{78}\text{Nb}_1\text{Co}_1\text{B}_7$ [332], и небольшое количество фазы, обогащённой Nd. При этом показано, что тройная фаза $\text{Nb}_{26}\text{Fe}_{32}\text{B}_{42}$ зарождается в центре первичных кристаллов железа, что в определённой мере, подтверждает положительное влияние Nb, присутствие которого способствует удалению свободного железа из микроструктуры магнитов. В то же время, как отмечается в работе *W.C. Chang et al.* [297], в БЗ сплаве $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{77.5}\text{Nb}_1\text{C}_1\text{B}_{10.5}$ ниобий наоборот, подавляет образование метастабильной фазы Fe_3B в пользу $\alpha\text{-Fe}$. Однако в любом случае дисперсные выделения Nb-содержащих фаз препятствуют росту зёрен МТФ, а также облегчают их зарождение (тем самым увеличивая число равновесных зародышей) в процессе кристаллизации расплавов сплавов [187,310,327,332].

В работах [85,157,179,324,325] было показано, что в сочетании с другими элементами, например, Dy и/или Co, легирование Nb позволяет существенно повысить H_{ci} магнитов Nd-Fe-B. Благоприятным с точки зрения повышения гистерезисных свойств оказывается и совместное легирование сплавов Nd-Fe-B Nb и Zr [323,331,333], Nb и Ga [148,310,326,329], Nb и Si [85] или Nb и Cu [327].

Например, в Nb- и (NbGa)-содержащих магнитах (NdDy)-(FeCo)-B (номинального состава $(Nd_{0.9}Dy_{0.1})(Fe_{0.77}Co_{0.12}Nb_{0.03}B_{0.08})_{5.5}$ и $(Nd_{0.9}Dy_{0.1})(Fe_{0.758}Co_{0.12}Nb_{0.03}Ga_{0.012}B_{0.08})_{5.5}$) была обнаружена фаза (Fe,Co)NbB, имеющая орторомбическую структуру типа CoNbB [148], а в окрестности выделений фазы Лавеса NbFe₂ в (Nb,Ga)-содержащих магнитах были отчётливо видны скопления дислокаций (в легированных только Nb такого рода скопления дислокаций не наблюдали). Как следствие, закрепление доменных стенок на атмосферах Коттрела вокруг дислокаций, а также повышение однородности распределения обогащённой Nd ЗГФ в результате улучшения ей смачивающей способности вследствие растворения Ga, представляются наиболее вероятными причинами и механизмами резкого увеличения H_{ci} в (NbGa)-содержащих магнитах (NdDy)-(FeCo)-B и более высокой температурной стабильностью их гистерезисных свойств (до 120 °C) по сравнению с магнитами, легированными только Nb. По свидетельству *M. Seeger et al.* [329], (NbGa)-содержащих СПМ из сплава Nd-(Fe,Ga,Nb)-B характеризуются полиэдрическими, близкими по форме к сферической, зёрнами со средними размерами около 5 мкм.

В работе *X.K. Sun et al.* [85] исследована микроструктура и магнитные свойства СПМ из сплавов номинального состава $(Nd_{0.9}Dy_{0.1})(Fe_{0.77}Co_{0.12}Nb_{0.03}B_{0.08})_{5.5}$ и $(Nd_{0.9}Dy_{0.1})(Fe_{0.758}Co_{0.12}Nb_{0.03}Si_{0.012}B_{0.08})_{5.5}$. Установлено, что упоминавшаяся выше орторомбическая фаза типа CoNbB, а также обогащённые Nb мелкодисперсные выделения в зёрнах МТФ $(Nd,Dy)_2(Fe,Co)_{14}B$ присутствуют в магнитах из обоих сплавов. Однако в (Nb,Si)-содержащих магнитах в тройных стыках зёрен появилась дополнительная фаза $(Nd,Dy)_2(Fe,Co,Si,Nb,B)_7$ с гексагональной структурой типа Gd₂Co₇. Причём, также как и в (Nb,Ga)-содержащих магнитах, H_{ci} у (Nb,Si)-содержащих магнитов была выше, чем у магнитов из сплава $(Nd_{0.9}Dy_{0.1})(Fe_{0.77}Co_{0.12}Nb_{0.03}B_{0.08})_{5.5}$. С учетом результатов исследований фазового состава и морфологии микроструктуры, авторами [85] проведён микромагнитный анализ и показано, что закрепление доменных стенок является доминирующим механизмом формирования ВКС в магнитах из исследованных сплавов.

2.5.4.2. Легирование сплавов Nd-Fe-B ниобием методом смесей [335]⁵⁸. В нашей работе [335] исследовано влияние легирования Nb, вводимого через сплав-добавку стехиометрического состава NbCo₂ на этапе тонкого помола, а также термической обработки в интервале температур 400 – 900 °С на микроструктуру и магнитные гистерезисные свойства ПМ на основе сплава Nd-Dy-Fe-B.

Влияние весовой доли x добавки на гистерезисные свойства магнитов [Nd-Dy-Fe-B]_{100-x}[Nb-Co]_x ($0 \leq x \leq 0.5$ мас. %) после спекания при 1080 °С показано на рис. 2.38. Как видно, по мере увеличения количества добавки В_г магнитов монотонно снижается от 1.220 до 1.195 Тл, аналогично ведет себя (ВН)_{max}, снижаясь с 300 до 254 кДж/м³. Н_{сi} при увеличении содержания добавки до 0.2 мас. % возрастает с 1035 до 1154 кА/м, а затем уменьшается до 1030 кА/м в сплаве с $x = 0.5$.

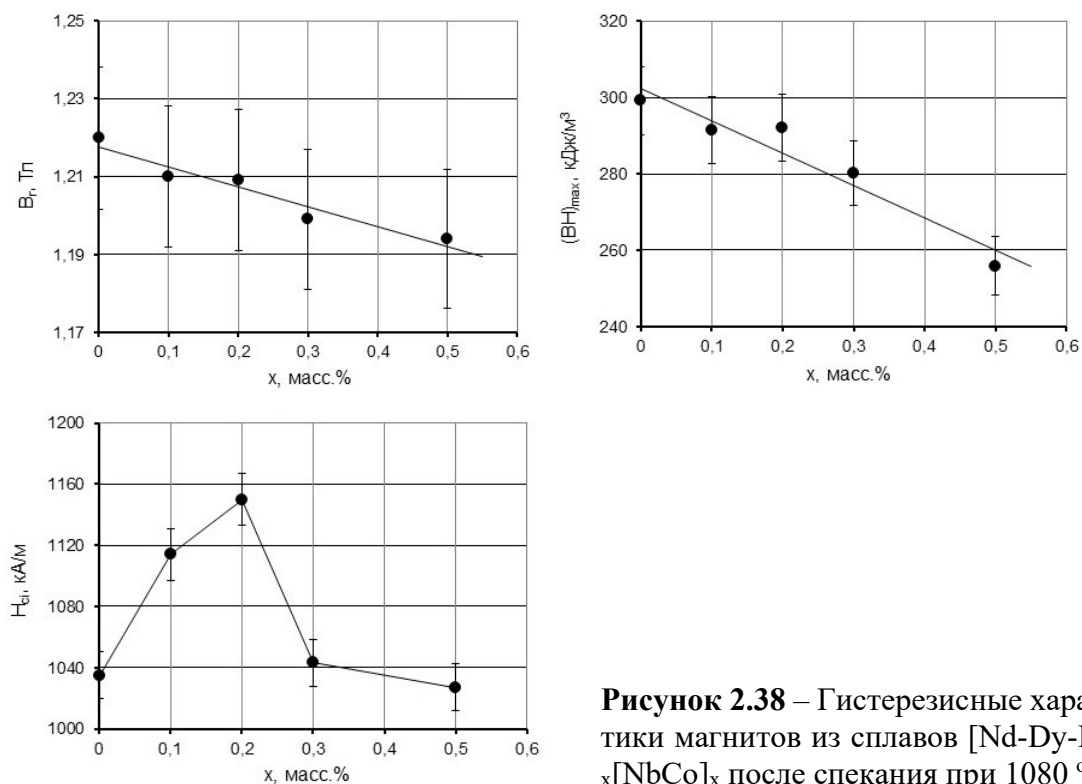


Рисунок 2.38 – Гистерезисные характеристики магнитов из сплавов [Nd-Dy-Fe-B]_{100-x}[NbCo]_x после спекания при 1080 °С, 1 ч.

На рис. 2.39 представлены микрофотографии ПМ различного состава, а также изменение среднего размера зёрен в зависимости от содержания сплава-добавки в них $d_{cp}(x)$. Видно, что средний размер зёрен в ПМ по мере увеличения содержания сплава-

⁵⁸ Менушенков В.П., Назарова Н.В., Крутовская И.А., Савченко А.Г., Нарва В.К. – Магнитные свойства и структура спеченных (Nd,Dy)-Fe-B магнитов, легированных добавкой Nb-Co / в сб. Тезисов XV Международной научной конференции по постоянным магнитам. 19 – 23 сентября 2005 г. // Суздаль, Россия. – 2005. – С. 114.

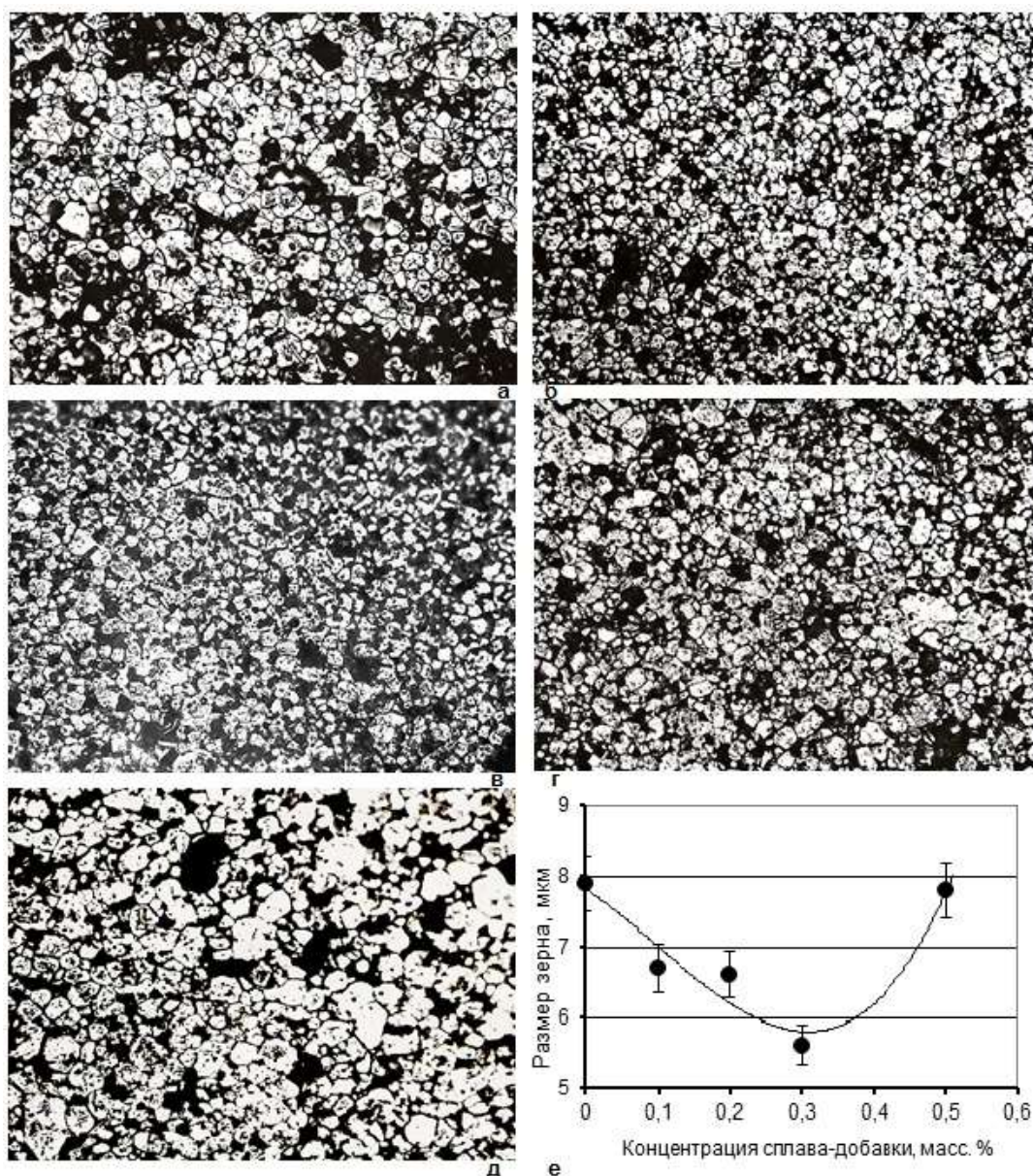


Рисунок 2.39 – Микрофотографии иагнитов с различным содержанием сплава-добавки [Nb-Co]: $x = 0$ мас. % (а), 0.1 мас. % (б), 0.2 мас. % (в), 0.3 мас. % (г), 0.5 мас. % (д, е), $\times 400$, е – зависимость среднего размера зёрен от содержания сплава-добавки.

добавки до $x = 0.3$ уменьшается, а затем, при $x = 0.5$, возвращается к значению, наблюдающемуся в нелегированных магнитах. При этом в микроструктуре магнитов с $x = 0.5$ наблюдаются довольно крупные (размером в несколько десятков микрон) включения, содержащие Nd, Nb и Co.

Как видно на рис. 2.40, зависимости H_{ci} от температуры отжига в интервале температур 450 – 900 °C имеет немонотонный характер. На кривой $H_{ci}(T_{отж})$ нелегированных магнитов наблюдаются два максимума H_{ci} – в окрестности 550 и 700 °C соответ-

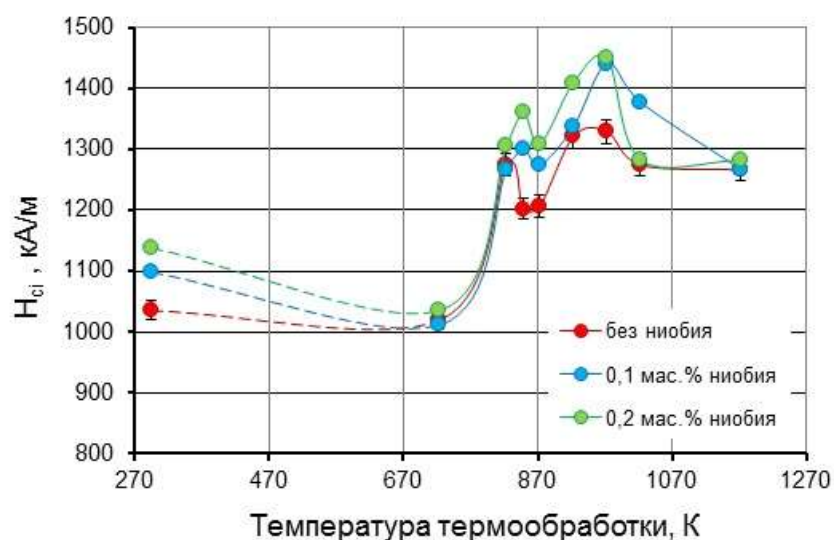


Рисунок 2.40 – Зависимости H_{ci} магнитов из сплавов $[Nd-Dy-Fe-B]_{100-x}[Nb-Co]_x$, где $x = 0, 0.1$ и 0.2 , после отжига в диапазоне температур $450 - 900$ °C, 1 час.

ственно. Аналогичные максимумы отмечены и на зависимостях $H_{ci}(T_{отж})$ магнитов с $x = 0.1$ и 0.2 , однако их положение на температурной шкале смещено в сторону более высоких температур.

Достигнутый после отжига уровень H_{ci} зависит от количества добавки Nb-Co. Наибольшие значения H_{ci} были получены для магнитов из сплавов $[Nd-Dy-Fe-B]_{100-x}[Nb-Co]_x$ с $x = 0.1$ и 0.2 после отжига при 700 °C ($H_{ci} = 1433$ кА/м). Для сравнения, наибольшее из полученных значений H_{ci} у нелегированных магнитов наблюдается после отжига при 650 °C и равняется 1321 кА/м. При дальнейшем повышении температуры отжига до 900 °C наблюдается снижение H_{ci} магнитов всех исследованных композиций до уровня H_{ci} нелегированных магнитов ($H_{ci} = 1274$ кА/м).

Анализ результатов, приведённых на рис. 2.38, позволяет утверждать, что легирование Nb сплавов Nd-Fe-B для ПМ методом смесей представляется более эффективным, чем непосредственное введение Nb в сплав в процессе выплавки. Например, при оптимальном содержании сплава-добавки [Nb-Co] ($x = 0.2$) увеличение H_{ci} по сравнению с нелегированными магнитами составляет более 10% , тогда как уменьшение остаточной индукции чуть больше 0.8% .

Учитывая вышесказанное, можно предположить, что положительное влияние Nb на H_{ci} в рассматриваемом случае связано с образованием в обогащённой РЗМ ЗГФ мелкодисперсных выделений фазы (Fe,Co)NbB, имеющей орторомбическую структуру

типа CoNbB , а также с трансформацией первичных кристаллов $\alpha\text{-Fe}$ в фазу Лавеса $\text{Nb}(\text{Fe},\text{Co})_2$ [324,325]. Эти минорные фазы сдерживают рост зёрен МТФ $(\text{Nd},\text{Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в процессе спекания пресс-заготовок магнитов. Как следствие, после спекания магниты характеризуются значительно более однородной, по сравнению с нелегированными магнитами, мелкодисперсной структурой, рис. 2.39(в), обеспечивающей необходимые условия для повышения их H_{ci} . Однако, при содержании сплава-добавки $[\text{Nb-Co}]$ более 0.2 мас. % H_{ci} резко снижается, хотя, как это видно на рис. 2.39(е), средний размер зёрен МТФ продолжает уменьшаться. Такое поведение может быть обусловлено действием нескольких причин. При $x = 0.3$, как это видно на рис. 2.39(г), в микроструктуре магнитов, которая сохраняет высокую дисперсность, появляются отдельные крупные зёрна ϕ -фазы, что неизбежно должно привести к снижению H_{ci} . При $x = 0.5$ средние размеры зёрен и в легированных Nb и в нелегированных магнитах сравниваются. Можно предположить, что при столь высоком содержании сплава-добавки образующиеся при спекании выделения названных выше Nb-содержащих фаз становятся настолько крупными, что перестают играть роль стопоров для границ зёрен фазы $(\text{Nd},\text{Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и не могут сдерживать их рост при спекании⁵⁹, тогда как количество жидкой фазы, обеспечивающей эффективный диффузионный перенос вещества, увеличивается. Как следствие, микроструктура соответствующих магнитов (рис. 2.39(д)) становится даже более неоднородной, чем у нелегированных магнитов (рис. 2.39(а)), а H_{ci} продолжает уменьшаться.

Результаты исследования влияния термической обработки на магнитные свойства исследованного ряда спеченных магнитов (рис. 2.40) свидетельствуют об эффективности низкотемпературного отжига с точки зрения повышения их H_{ci} . Как видно на рис. 2.40, оптимальной температурой термообработки для магнитов всех исследованных составов можно считать температуру отжига 700 °С. Наибольшее значение $H_{ci} = 1445$ кА/м (18.2 кЭ) было получено на магнитах, содержащих 0.2 мас. % $[\text{Nb-Co}]$. Прирост, по сравнению с состоянием после спекания, составил более 25 %. При этом значения других гистерезисных характеристик практически не изменились.

⁵⁹ Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об отсутствии $\alpha\text{-Fe}$ в структуре спеченных магнитов с 0.5 мас. % $[\text{Nb-Co}]$, а сравнение микротвердости крупных зёрен (670 – 680 кгс/мм²) с микротвердостью фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (680 кгс/мм²) и микротвердостью карбонильного железа (202 – 204 кгс/мм²) показывает, что эти включения не являются также фазой на основе $\alpha\text{-Fe}$. Т.е. крупные зёрна в микроструктуре магнитов с 0.5 мас. % $[\text{Nb/Co}]$ действительно являются аномально большими зёрнами основной магнитотвёрдой фазы.

2.6. Влияние кислорода на гистерезисные свойства спечённых магнитов из сплавов Nd-Fe-B

Практически все сплавы и соединения с РЗМ содержат кислород, чаще всего в виде оксидов РЗМ, который взаимодействует с ними на всех технологических этапах получения изделий на их основе ввиду высокого сродства РЗМ к кислороду. Редкоземельные ПМ не являются исключением [336]. Поверхность магнитов с РЗМ всегда покрыта тонкой плёнкой окисла, которая образуется практически мгновенно даже при нормальных климатических условиях. Одновременно с окислением в решётку интерметаллидов внедряется и водород. Так как небольшое количество кислорода очень трудно обнаружить традиционными методами (это при том, что невозможно исключить вероятность попадания кислорода в магниты в процессе приготовления образцов для исследований, например, электронно-микроскопических), его влияние на свойства получающихся магнитов до сих пор является предметом оживлённых дискуссий и непрекращающихся исследований [259,337–344]⁶⁰. Существует мнение, что присутствие небольшого количества кислорода в сплавах Nd-Fe-B для ПМ (до 0.2 мас. %) является необходимым условием для формирования ВКС в них [337,345,346]. Вполне согласуется с этим и сформулированное нами в пп. 1.7.6.2 предположение, что все наблюдающиеся изменения H_{ci} после низкотемпературного отжига обусловлены изменениями в морфологии распределения обогащённых Nd вторичных фаз, в том числе оксидов NdO_x и $hcr-Nd_2O_3$. С другой стороны, однозначное заключение о том, что регистрируемые обычными методами количества кислорода (> 0.3 мас. %) хотя и повышают коррозионную стойкость, оказывают весьма негативное влияние на гистерезисные свойства магнитов, – уже ни у кого не вызывает сомнений [347,348]⁶¹.

Для определения зависимости магнитных гистерезисных свойств СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B от содержания кислорода в них, нами был проведён следующий

⁶⁰ См. также обсуждение и ссылки на соответствующие работы в пп.1.6.4 и пп. 1.7.5.

⁶¹ Однако, связанный (в виде тех же оксидов РЗМ) кислород, намеренно вводимый в сплавы системы Nd-Fe-B, может быть и полезен. Например, при промышленном производстве магнитов Nd-Fe-B методами порошковой металлургии широко распространено их легирование на стадии тонкого помола оксидами тяжёлых РЗМ (например, Dy_2O_3 [349–351]) или Al_2O_3 [271,312]. Как показывают соответствующие исследования, мелкодисперсные окислы, концентрируясь по границам зёрен, препятствуют неконтролируемому росту зёрен МТФ ф-фазы, способствуя получению высоких значений H_{ci} , также повышая, в определённой мере, коррозионную стойкость магнитов, а, в некоторых случаях, и их температурную стабильность.

эксперимент. Часть слитка сплава $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.95}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{1.0}$ мы сожгли на воздухе. Прирост веса при этом составил 25 мас. %. РФА сожжённого порошка показал присутствие в нём следующих фаз: Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и $\alpha\text{-Fe}$. Фаз, содержащих бор и титан, обнаружено не было. Очевидно, их распределение и объёмное содержание находятся за пределами возможностей и чувствительности метода. Тем не менее, если предположить, что все компоненты сплава в большей (очевидно, что весь Nd перешёл в оксид Nd_2O_3) или меньшей степени окислись, его состав можно описать следующей формулой: $(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{3.85}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{13.83-x-y}\text{Fe}_{9.34+x+y}\text{B}_{3.17-2x}\text{Ti}_{0.68-3y}(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{TiO})_{3y}$, где x и y – коэффициенты, характеризующие степень неопределённости, обусловленную невозможностью прямого количественного определения оксидов бора и титана в окисленном порошке.

После этого мы смешивали окисленный и не окисленный (для простоты полагая, что в нём отсутствует кислород) порошки исследуемого сплава $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.95}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{1.0}$ в различных пропорциях, и полученные смеси использовали для получения СПМ по обычной порошковой технологии. Предполагается при этом, что в процессе спекания прессовок смесей таких порошков, в них протекают следующие реакции: (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{L} \rightarrow \text{Fe} + \text{Nd}_2\text{O}_3$, (2) $\text{Fe} + \text{L} \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, (3) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} \rightarrow \text{Fe} + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \dots$. Последняя реакция не уравновешена по бору, однако для нашего обсуждения это не является принципиальным. Первые две реакции протекают до тех пор, пока в системе ещё имеется жидкая фаза, однако реакция (3) может протекать как в присутствии жидкой фазы, обогащённой Nd, так и без неё. При этом принципиально важно то, что пока в системе присутствует жидкая фаза, исходные кристаллы свободного железа и его окислы являются термодинамически неравновесными и должны полностью исчезнуть в соответствии с этими тремя реакциями.

На рис. 2.41 приведены изменения магнитных гистерезисных свойств полученных СПМ в зависимости от расчётного содержания кислорода в них. Как видно, с увеличением содержания кислорода в магнитах происходит немонотонное, сначала медленное, а затем очень быстрое снижение и B_r , и H_{ci} , а также расчётного значения $(BH)_{\max}$. Из вида приведённых зависимостей следует, что при содержаниях кислорода в магнитах из сплава $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.95}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{1.0}$ более 0.5 мас. % снижение их гистерезисных свойств становится неприемлемо большим, – H_{ci} , в частности, становится равной или почти равной нулю. В частности, при таком содержании кислорода в системе, в результате протекания вышеперечисленных реакций в магнитах отсутствуют и свободное

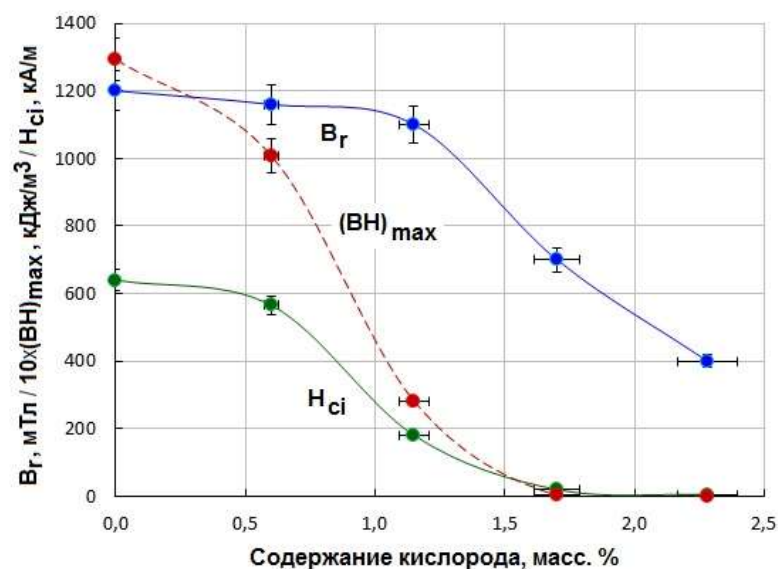


Рисунок 2.41 – Изменение B_r , расчётного значения $(BH)_{max}$ и H_{ci} СПМ из сплава $Nd_{33.0}Fe_{65.95}B_{1.05}Ti_{1.0}$ в зависимости от содержания кислорода.

железо, и его оксиды, а также обогащённая Nd ЗГФ. Следовательно, с точки зрения достижения максимально высоких гистерезисных свойств, в магнитах из сплавов Nd-Fe-B должно содержаться 0.07 – 0.18 мас. % кислорода.

2.7. Заключение и выводы по Главе 2

По результатам выполненного моделирования и экспериментальных исследований по установлению закономерностей влияния частичного или полного замещения Nd в сплавах Nd-Fe-B на лёгкие РЗМ (Ce, Pr), дидим (Dd), мишметалл (ММ) или их смеси, легирования сплавов Nd-Fe-B тяжёлыми РЗМ (Dy, Tb), а также легирования сплавов Nd-Fe-B Al, Ga, Sc, Ti, Mo и Nb, в том числе «методом смесей», на магнитные гистерезисные свойства соответствующих спечённых магнитов, можно сделать следующие **выводы**.

1. Установлено посредством моделирования, что:

1.1 легирование Ce соединения $Nd_2Fe_{14}B$ не позволяет устранить отрицательное влияние наблюдающегося в нём спин-переориентационного фазового перехода (СПП) на величину B_r и форму кривой размагничивания магнитов из квазитройных сплавов $(Nd_{1-x}Ce_x)_2Fe_{14}B$ при криогенных температурах, тогда как такое же легирование Pr приводит, во-первых, к уменьшению отрицательного влияния СПП на величину B_r соединения $(Nd_{1-x}Pr_x)_2Fe_{14}B$.

$x\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, при этом начало «раскрытия» конуса векторов намагниченности смещается в сторону более низких температур и при $x = 0.75$ угол θ_k становится равным нулю, во-вторых, способствует повышению прямоугольности кривой размагничивания и, в-третьих, не оказывает заметного влияния на максимальную величину H_{ci} , смещая этот максимум в область более низких температур по мере увеличения x ;

1.2 увеличение содержания и $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в смесях порошков номинальных составов $(1-v)\cdot\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + v\cdot\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(1-v)\cdot\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + v\cdot\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ способствует повышению низкотемпературной стабильности гистерезисных характеристик композиционных (например, с полимерным связующим) магнитов на их основе даже при достаточно высоких значениях параметра v (≥ 0.9) и, весьма вероятно, спечённых магнитов аналогичных составов, полученных методом «бинарной матричной фазы».

2. Экспериментально показано, что на основе смесей сплавов $\text{Dd}_{35}\text{Fe}_{58.8}\text{Co}_5\text{B}_{1.2}$ и $\text{MM}_{35}\text{Fe}_{58.8}\text{Co}_5\text{B}_{1.2}$, где Dd и MM – дидим и цериевый мишметалл соответственно, номинального состава $(\text{Dd}_{1-x}\text{MM}_x)_{35}\text{Fe}_{58.8}\text{Co}_5\text{B}_{1.2}$, где $x = 0 - 1$, могут быть получены спечённые магниты, пригодные для широкого применения как в промышленности, так и в приборах и изделиях бытового назначения, существенно перекрывающие интервал магнитных гистерезисных свойств и ценовой диапазон между свойствами и ценой магнитов из сплавов Nd-Fe-B и магнитотвёрдых ферритов. Предполагается, что их внедрение будет способствовать повышению сбалансированности использования имеющихся на Земле ресурсов РЗМ.

3. В результате экспериментальных и аналитических исследований влияния легирования сплавов Nd-Fe-B тяжёлыми РЗМ на этапе тонкого помола («методом смесей») установлено, что с точки зрения получения высококоэрцитивных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B с высокими энергетическими характеристиками метод является более эффективным и контролируемым, по сравнению с легированием сплавов Nd-Fe-B тяжёлыми РЗМ на этапе выплавки сплавов. Например, после оптимальной термообработки H_{ci} магнитов из смесей сплавов $[\text{Nd}_{14.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7]_{100-x}[\text{Dy}_{30}\text{Al}_{70}]_x$, где $x = 0 - 4.5$ мас. %, в зависимости от содержания добавки $[\text{Dy}/\text{Al}]$, может изменяться в диапазоне 1200 – 2400 кА/м. При этом, сочетая методы микромагнитного и статистического анализа экспериментально полученных зависимостей гистерезисных свойств, получения новая важная информации о природе и механизмах формирования ВКС в магнитах, полученных «методом смесей».

4. В результате экспериментальных исследований влияния легирования Al и Ti на изменения H_{ci} спечённых магнитов из сплавов Nd-(Fe,Co,M)-B, где M = Al или Ti, в интервале температур от комнатной до 600 К, а также микромагнитного анализа полученных результатов с использованием метода линейной парной регрессии в зависимости от температуры верхней границы интервала регрессии, установлено, что:

4.1 алюминий, по меньшей мере, частично растворяется в решётке МТФ $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$, замещая Fe и обуславливая изменения соответствующих значений $H_A(T)$ и $M_s(T)$, тогда как Ti действует как фазообразующий элемент и не оказывает существенного влияния на характеристики МТФ;

4.2 применение регрессионных методов для анализа экспериментально полученных зависимостей $H_{ci}(T)$ в рамках расширенного микромагнитного подхода позволяет с высокой степенью определённости судить о характере и степени значимости различий и сходства микромагнитных параметров магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B разного состава и различных систем легирования, при этом впервые показано, что микромагнитные параметры c_0 и N_{eff} феноменологического уравнения для H_{ci} зависят от температуры, а также выявлено их коррелированное изменение в зависимости от параметров технологического процесса получения магнитов.

5. На примере магнитов из сплава $Nd_{33.0}Dy_{1.5}Fe_{64.3}B_{1.2}$ показано, что его легирование Nb «методом смесей» (используя сплав-добавку $[NbCo_2]$) представляется более эффективным, чем непосредственное введение Nb в сплав в процессе выплавки. Например, при оптимальном содержании $[NbCo_2]$ (0.2 мас. %) увеличение H_{ci} по сравнению с нелегированными магнитами после оптимальной термообработки (до 1445 и 1321 К/м соответственно) составляет около 9 %, тогда как B_r уменьшается всего лишь на 0.8 % (с 1.21 до 1.20 Тл в легированных магнитах).

6. На примере магнитов из сплава $Nd_{33.0}Fe_{65.95}B_{1.05}Ti_{1.0}$ установлены основные закономерности изменения их гистерезисных свойств в зависимости от содержания кислорода в них. Показано, что с точки зрения достижения максимально высоких гистерезисных свойств и приемлемой коррозионной стойкости в магнитах из сплавов Nd-Fe-B должно содержаться не более 0.18 мас. % и не менее 0.07 кислорода соответственно.

ГЛАВА 3. ПРИНЦИПЫ «ИНЖИНИРИНГА» ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МТМ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Nd-Fe-B, А ТАКЖЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА «СПРОЕКТИРОВАННЫХ» СПМ

В настоящее время перед разработчиками составов и современных эффективных технологий получения СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B стоит несколько задач, в ряду которых можно выделить следующие [1,2]: повышение $(BH)_{\max}$ серийно выпускаемых магнитов; увеличение максимальной рабочей температуры – повышение температурной стабильности магнитов; улучшение коррозионной стойкости магнитов в рабочем диапазоне температур; улучшение способности магнитов к намагничиванию; снижение стоимости магнитов; снижение затрат на окончательную механическую обработку магнитов.

3.1 Проблемы и решения на пути повышения $(BH)_{\max}$ магнитов из сплавов Nd-Fe-B [3a]⁶²

Имеется большое количество работ, авторы которых сосредотачивают своё внимание на проблеме повышения B_r и $(BH)_{\max}$ магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B [2–7], справедливо полагая, что для большинства применений достигаемых значений и величин изменения H_{ci} в климатическом диапазоне температур вполне достаточно. В общем случае, если какой-либо МТМ может обладать достаточной высокой H_{ci} и в нём можно сформировать однородную микроструктуру, остаются три фактора, которые, как это следует из схемы на рис. 3.1, оказывают решающее влияние на величину $(BH)_{\max}$ [4,5]: намагниченность насыщения МТФ, объёмная доля МТФ и степень ориентировки монокристаллических зёрен МТФ. С практической точки зрения для СПМ на основе сплавов Nd-Fe-B всё выглядит ещё «проще». Как замечают Х. Нагата и М. Сагава [8], при получении соответствующих высокоэнергетических СПМ проблема «сводится к решению двух задач: (1) как получить качественный порошок и (2) как получить хорошие

⁶² Савченко А.Г. – Магниты Nd-Fe-B и перспективные технологии их производства / В сб. материалов научно-практического семинара «Научно-технологическое обеспечение деятельности предприятий, институтов и фирм». Под ред. Л.В. Кожитова. МИСиС, 1 июля 2003 г. // М., Изд-во МГИУ. – 2003. – С. 510–546.

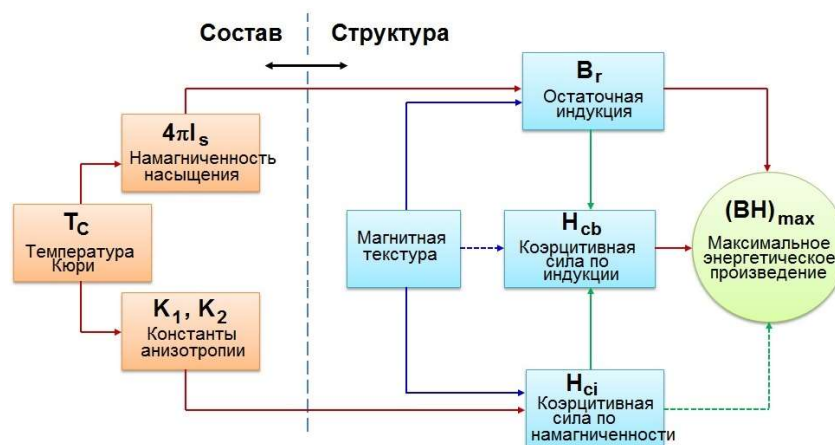


Рисунок 3.1 – Схематичное представление взаимосвязей структурно- и фазово-чувствительных характеристик магнитотвердых материалов [4].

магниты из хорошего порошка». Но порошок получают из сплавов, следовательно, чтобы получить требуемый «качественный порошок» и повысить $(BH)_{\max}$ магнитов, необходимо увеличить объёмную долю МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в сплаве. В настоящее время СПМ номинального состава $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{78}\text{B}_8$, которые содержат только около 89.4 об. % МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, позволяют получать магниты с $(BH)_{\max}$ не более 53 МГсЭ. Это значение всё ещё далеко от теоретического предела $(BH)_{\max}$, равного примерно 64 МГсЭ для чистого интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [9]. Поэтому понятна непрекращающаяся и по сей день исследовательская активность, направленная на приближение характеристик магнитов к этому пределу. Наибольших успехов на этом пути добились специалисты фирм *Sumitomo Special Metals Co., Ltd.* и *NEOMAX Co., Ltd.* Для примера, на рис. 3.2 приведены кривые размагничивания и сводка гистерезисных характеристик спечённого магнита, полученного *Y. Kaneko* [2], с рекордно высокой $(BH)_{\max} = 460 \text{ кДж/м}^3$ (57.8 МГсЭ). Это на 2 – 4 % больше, чем $(BH)_{\max}$ предыдущих рекордных магнитов: 451 кДж/м³ (~56.7 МГсЭ) [7] и 444 кДж/м³ (~55.8 МГсЭ) [6].

Приближение к этому пределу в условиях серийного производства магнитов сопряжено с целым рядом технологических трудностей, о которых мы уже упоминали ранее. В общем виде их можно сформулировать в виде следующих проблем [4–6,10–12]. Во-первых, проблема контроля состава магнитов, которая состоит (а) в минимизации содержания кислорода и углерода; (б) приближении состава сплава к стехиометрии интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при пропорциональном уменьшении объёмной доли немагнитной ЗГФ; (в) исключении присутствия ММФ $\alpha\text{-Fe}$. Во-вторых, проблема оптими-

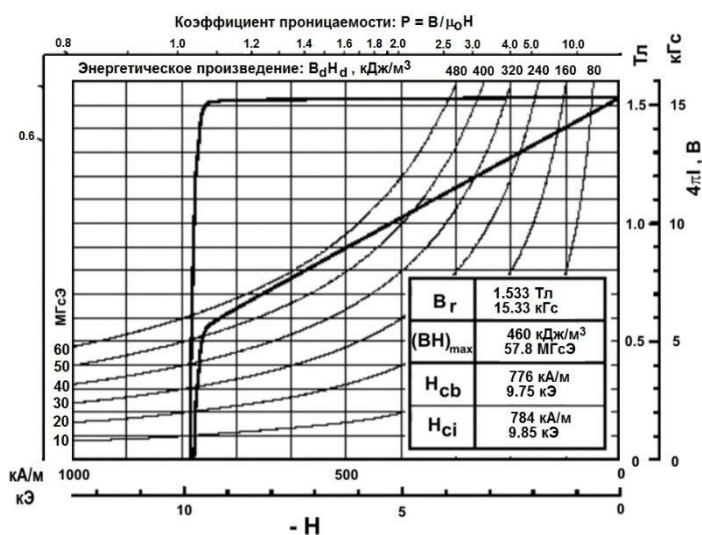


Рисунок 3.2 – Кривые размагничивания магнита из сплава Nd-Fe-B с $(BH)_{\max} = 460 \text{ кДж/м}^3$ [2].

Решение первой и второй проблем сегодня базируется на применении прогрессивных методов получения сплавов, таких как уже упоминавшийся «*strip casting*» (намораживание расплава на медленно вращающийся барабан) [13–18] или, реже, метод *газового распыления* расплавов. Они позволяют обеспечить повышенную скорость кристаллизации сплавов, что не только способствует предотвращению выделений первичных кристаллов α -Fe [19], но также обеспечивает однородное распределение обогащённой Nd ЗГФ по объёму материала. Эти методы разливки сплавов позволяют также существенно снизить суммарное содержание Nd в сплавах Nd-Fe-B и улучшить однородность кристаллического строения сплавов, рис. 3.3. Кроме того, отпадает необходимость в предварительной гомогенизации слитков сплавов и существенно (почти в два раза) сокращается продолжительность тонкого помола сплавов. В частности, как видно на рис. 3.3, по сравнению с обычным слитком сплава Nd-Fe-B, сплав, полученный методом «*strip casting*», имеет очень дисперсную однородную микроструктуру, которая представлена

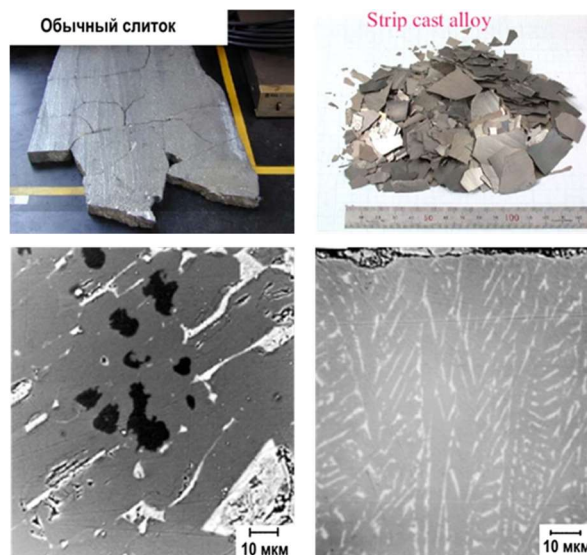


Рисунок 3.3 – Внешний вид и микроструктура сплавов Nd-Fe-B, полученных методом «*strip casting*» (справа) и разливкой в щелевую изложницу (слева) [2].

дендритными выделениями фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ветви которой разделены тонкими пластинчатыми прослойками обогащённой Nd ЗГФ. Как отмечается в работе [8], она представляется практически идеальной при получении порошков требуемой дисперсности с узким распределением частиц по размерам в двухстадийном процессе, включающем этапы водородного охрупчивания и тонкого помола (струйного или с помощью шаровых мельниц). При получении сплава методом «*strip casting*» расплав выливается на медленно вращающийся холодный барабан, при этом происходит его ускоренная кристаллизация и растрескивание искривлённые (в соответствии с формой поверхности закалочного барабана), как черепки от разбившегося кувшина, фрагменты толщиной 0.2 – 0.5 мм. Размеры зёрен в этих «*черепках*» могут изменяться по толщине от 2 мкм вблизи контактной поверхности, до 60 мкм на свободной поверхности [13].

Решение третьей проблемы связано с совершенствованием процессов текстурирования и компактирования порошков. Для получения высокой степени ориентировки частиц, осуществляемой на стадии компактирования порошков, частицам, имеющим размеры 2 – 6 мкм, необходимо сообщить достаточно сильный крутящий момент, который достигается в ориентирующих магнитных полях напряжённостью не менее 1.2 Тл (рис. 1.36, рис. 1.37). При этом в процессе прессования очень важно обеспечить хороший механический контакт между частицами порошка, т.е. максимизировать плотность пресс-заготовок магнитов, чтобы исключить разворот частиц друг относительно друга и соответствующее уменьшение степени магнитной текстуры в заготовках до завершения процесса их окончательного уплотнения в процессе жидкофазного спекания.

Обычно, пресс-заготовки магнитов получают прессованием с использованием поперечной или продольной (аксиальной) схем, рис. 1.33. Продольная схема (АП) прессования позволяет получать магниты различной формы с небольшими припусками на шлифовку, однако степень ориентировки сравнительно не высока, всего лишь 86 – 88 %. При поперечной схеме (ПП) получающаяся степень текстуры выше, 90 – 93 %, однако количество возможных форм магнитов, получающихся таким образом, не велико, кроме того, припуски на шлифовку здесь также заметно больше, чем в предыдущем случае. С целью преодоления всех этих проблем, Х. Нагата и М. Сагава [8] предложили более прогрессивный способ прессования – изостатическое прессование в резиновой втулке (*Rubber Isostatic Pressing*, далее – RIP), который им удалось реализовать на практике с использованием разработанного автоматизированного роторного комплекса, рис. 3.4.



Рисунок 3.4 – Автоматизированный роторный комплекс для сухого квази-изостатического прессования порошков сплавов Nd-Fe-B в резиновой втулке (фото из обзора [3]).

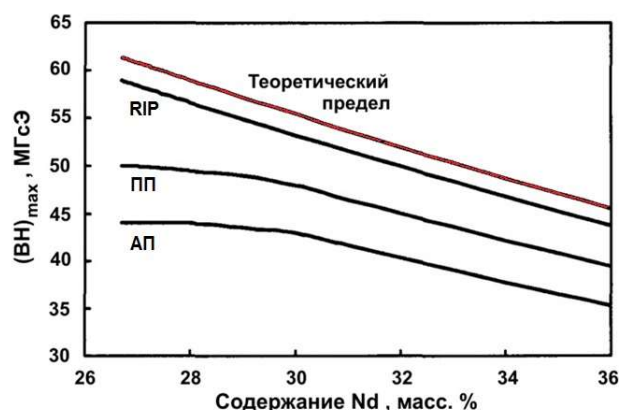


Рисунок 3.5 – Изменения $(BH)_{\max}$ спечённых магнитов Nd-Fe-B, полученных с использованием различных методов прессования, в зависимости от содержания Nd в сплаве [7].

Суть RIP состоит в следующем. Резиновая тонкостенная форма с полостью для заполнения порошком помещается в металлическую матрицу, заполняется порошком и подвергается воздействию серии импульсов постоянного и переменного полей с максимальной напряженностью 3 Тл, а затем сдавливается с помощью верхнего и нижнего пуансонов. В таких квазиизостатических условиях формируется прессовка. Наиболее важным преимуществом этого метода, по сравнению с традиционным прессованием в пресс-формах при получении СПМ Nd-Fe-B, является то, что степень ориентировки порошка в пресс-заготовке может достигать почти предельного значения. На рис. 3.5 для сравнения приведены энергетические характеристики спечённых магнитов Nd-Fe-B, которые были получены с использованием RIP-технологии, а также традиционными методами прессования в поперечной (ПП) и продольной (АП) геометриях соответственно. Как видно, независимо от состава сплавов, лучший результат (степень текстуры достигает 98 %) получается с использованием метода RIP. Например, сочетание методов «*strip casting*» и холодного изостатического прессования позволило получить магниты с $(BH)_{\max} = 444 \text{ кДж/м}^3$ (~55.8 МГсЭ) [6]. В серии таким методом легко получают магниты с энергией около 400 кДж/м^3 (~50 МГсЭ).

Увеличение объёмной доли МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, достигаемое путём уменьшения содержания Nd в сплавах, приводит к увеличению B_r и $(BH)_{\max}$, однако сопровождается резким уменьшением H_{ci} . Казалось бы, предел повышения свойств магнитов Nd-Fe-B достигнут, однако *J. Fidler et al.* [10] показали, что и тут имеется лазейка: необходимо

уделить повышенное внимание поддержанию содержания кислорода в сплаве на определённом уровне, т.к. с одной стороны, избыточное содержание оксида Nd_2O_3 , обусловленное высокой склонностью низконеодимовых магнитов к окислению, может вызвать проблемы с уплотнением магнитов, а с другой, его полное исключение приводит к аномальному росту зёрен и резкому снижению H_{ci} . Например, при снижении концентрации кислорода в высокоэнергетических магнитах с 0.3 до 0.1 мас. % их B_r и плотность возрастают с 1.41 Тл и 7.45 г/см³ до 1.47 Тл и 7.52 г/см³ соответственно, при этом H_{ci} увеличивается почти на 36 %, а $(BH)_{\max}$ – более чем на 16 %.

В заключение, вернёмся ещё раз к магниту с рекордным уровнем $(BH)_{\max} = 460$ кДж/м³ (57.8 МГсЭ), рис. 3.2 [2]. Его $B_r = 1.533$ Тл (15.33 кГс), что составляет почти 96 % от M_s МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а $H_{ci} = 784$ кА/м (9.85 кЭ). Достичь этого результата *Y. Kaneko* удалось, во-первых, путём дальнейшего совершенствования микроструктуры сплава, полученного методом «*strip casting*». При этом, даже несмотря на то, что сплав содержал всего 12.3 ат. % Nd, что очень близко к стехиометрии фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, в нем была получена хорошо ориентированная дисперсная однородная дендритная структура без каких-либо признаков присутствия первичных кристаллов $\alpha\text{-Fe}$. Во-вторых, был существенно усовершенствован процесс текстурования порошков в ходе холодного изостатического прессования (ИП). В частности, для ориентировки частиц авторы использовали переменное импульсное магнитное поле.

Таким образом, что для некоторых названных выше проблем имеются опробованные технологии, практические методы и оборудование для их разрешения. Например, уже привычным становится получение сплавов для постоянных магнитов методом «*strip casting*» [13], результатом исследований, начатых под руководством *M. Sagawa* в 1993 г. [20], стало внедрение автоматизированной технологии холодного изостатического прессования порошков в резиновых втулках (RIP-процесс). Совершенствуются процессы текстурования магнитных порошков [6], а также методы жидкофазного спекания смесей порошков, существенно разнящихся между собой по химическому составу [21,22]. Всё это, безусловно, способствовало тому, что магниты с близкими к рекордным значениям энергетических характеристик уже производятся в промышленных масштабах.

В то же время, из результатов, представленных в предыдущих главах, мы уже знаем, что магнитные гистерезисные свойства СПМ на основе сплавов систем R-Fe-B,

довольно сложным образом зависят от их состава и структуры. Эти зависимости не всегда однозначные, а их функциональный вид чаще всего неизвестен. Кроме того, реализация потенциальных возможностей МТФ – интерметаллического соединения со стехиометрией $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в магнитах из сплавов системы Nd-Fe-B зависит не только от глубины понимания природы и механизмов формирования ВКС в них, но также и от возможностей исключить негативное влияние тех или иных факторов на стадии производства, от степени оптимизации режимов самого технологического процесса. Например, одним из основополагающе критических факторов, влияющих на конечные свойства магнитов, является морфология их микроструктуры (если объединить в этом понятии геометрические характеристики кристаллитов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (средний размер, распределение по размерам, форма и т.п.), а также состав, количество, магнитные свойства и характер распределения по объёму магнитов вторичных фаз). Как ею управлять – однозначного ответа даже на этот вопрос нет. Тем не менее очевидно, что на нынешнем этапе развития физического материаловедения редкоземельных МТМ без предварительной теоретической проработки этого вопроса, моделирования *ab initio* химического и фазового состава сплавов, микроструктуры СПМ, прогресс в этой области потребует значительных материальных затрат⁶³.

Известные соотношения между некоторыми из гистерезисных характеристик магнитов и фундаментальными константами МТМ уже были схематично представлены на рис. 3.1, откуда видно, что моделирование постоянных магнитов с заданным уровнем гистерезисных свойств – сложная многопараметрическая задача. Но в конечном итоге необходимо получить текстурованный материал с высокими значениями температуры Кюри, намагниченности насыщения и констант магнитной анизотропии того или иного типа. В ряду известных ферромагнитных материалов наибольшей намагниченностью насыщения при комнатной температуре обладают магнитомягкие сплавы на основе системы Fe-Co, а также чистое железо. Однако любые попытки повысить их константы

⁶³ В общем случае физические свойства материалов можно разделить на фазово- и структурно-чувствительные. Первые, за небольшим исключением, относятся к фундаментальным характеристикам материалов и зависят только от их химического состава и условий окружающей среды (например, температура, давление), последние же изменяются в зависимости от способов получения материалов и связаны с теми или иными особенностями микроструктуры. Выявление взаимосвязей и взаимозависимостей между ними (рис. 3.1), знание закономерностей их изменения в зависимости от тех или иных внешних факторов и условий получения, открывает перспективу моделирования материалов с наперед заданными эксплуатационными характеристиками. В полной мере всё это относится и к современным редкоземельным магнитотвёрдым материалам.

анизотропии связаны с необходимостью дополнительного легирования, что неизбежно приводит к снижению намагниченности насыщения. Можно отталкиваться от известного факта наличия высокой кристаллографической анизотропии у интерметаллических соединений РЗМ, но тогда оказывается, что, во-первых, их выбор существенно ограничен условием сохранения магнитного порядка хотя бы в климатическом интервале температур, а, во-вторых, мы заранее соглашаемся с тем, что их намагниченность насыщения будет существенно отличаться от максимально возможной, т.к. помимо переходных металлов группы железа в состав интерметаллида будут входить атомы других металлов и металлоидов, или не обладающие магнитными моментами, или же образующие неколлинеарную ориентировку магнитных моментов с магнитным моментом подрешётки переходных металлов. Интерметаллические соединения со структурой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и постоянные магниты на их основе не являются исключением в этом отношении [23,24].

На основании полученных нами результатов и обобщения результатов других авторов, касающихся исследования влияния состава сплавов, систем легирования и режимов получения СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, нами предложена систематизация и теоретическое обоснование основополагающих принципов разработки композиций (включая оптимизацию химического состава по легирующим элементам) и микроструктуры СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, в том числе спечённых магнитов с экстремально высокими гистерезисными свойствами (высокоэнергетические и высококоэрцитивные) [4,5], которые представлены ниже.

3.2. Основополагающие принципы моделирования СПМ из сплавов Nd-Fe-B с экстремально высокими гистерезисными характеристиками [4]⁶⁴

В соответствии со схемой, приведенной на рис. 3.1, система основополагающих принципов (или требований, предъявляемых к МТМ), положенных в основу моделирования состава и структуры МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B с экстремально высокими гистерезисными характеристиками, разделена на две группы. Первая (группа А) связана с фундаментальными характеристиками МТФ (T_C , $4\pi I_s$, K_i),

⁶⁴ Savchenko A.G., Menushenkov V.P. – High-energy-product rare-earth permanent magnets: Fundamental principles of development and manufacturing // The Physics of Metals and Metallography. – 2001. – Vol. 91(Suppl. 1). – P. S242–S248.

вторая (группа В) – с характеристиками, зависящими от условий получения постоянных магнитов (например, H_{ci} , $(BH)_{\max}$, степень магнитной текстуры и др.) [3–5].

3.2.1. Группа А. Фундаментальные характеристики МТФ ($Nd_2Fe_{14}B$, ϕ -фаза)

Принцип А1. Высокая температура магнитного упорядочения (температура Кюри T_C) МТФ. Температура магнитного упорядочения определяет уровень других фундаментальных магнитных характеристик материалов при комнатной температуре (например, $4\pi I_s$ (M_s), K_i), а также характер изменения гистерезисных свойств магнитов при температурах выше комнатной. Относительно низкая T_C интерметаллического соединения $Nd_2Fe_{14}B$ (примерно 320 °С [24]) – основной недостаток магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B, существенно ограничивающий их применение в изделиях, работающих при температурах выше 100 – 120 °С. Частичное замещение Fe на Co позволяет повысить T_C МТФ, однако при этом резко снижаются константы МКА и, как следствие, H_{ci} магнитов [25]. Следовательно, повысить термостабильность магнитов путём увеличения T_C при сохранении высокого уровня энергетических характеристик МТФ нельзя.

Принцип А2. Высокая намагниченность насыщения МТФ. При комнатной температуре намагниченность насыщения интерметаллида $Nd_2Fe_{14}B$ равна примерно 1.61 Тл (16.1 кГс) [24], следовательно, теоретический предел $(BH)_{\max}$ для однофазных магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B равен 515.8 кДж/м³ (примерно 64.8 МГсЭ). Как отмечалось в Главе 2, любое легирование $Nd_2Fe_{14}B$ (за исключением, разве что, в соответствии с кривой Слэтера-Полинга [26], замещения небольшого количества Fe на Co) неизбежно приводит к снижению M_s и, следовательно, к уменьшению $(BH)_{\max}$. Т.к. примеси всегда присутствуют в промышленно получаемых сплавах, для реальных магнитов Nd-Fe-B, даже находящихся в однофазном состоянии, выполняется неравенство $M_s(Nd_2Fe_{14}B) - M_s(\phi\text{-фаза}) > 0$. Следовательно, основной задачей является максимальное уменьшение этой разности и минимизация, даже косвенного, легирования МТФ.

Принцип А3. Высокая одноосная магнитная анизотропия МТФ. При комнатной температуре поле анизотропии H_A фазы $Nd_2Fe_{14}B$ (имеет магнитокристаллическую природу) примерно равно 5.33 МА/м (≈ 67 кЭ) [27]. Однако из полуэмпирического микромагнитного соотношения для H_{ci} ($H_{ci} = cH_A - N_{\text{eff}}M_s$, где $c \sim 0.3$ и $N_{\text{eff}} \sim 8\pi/3 \dots 20\pi/3$ – структурно-чувствительные микромагнитные параметры), а также сильной температурной зависимости H_A ($\approx 2K_1/M_s$) следует, что при увеличении M_s магнитов, для сохранения

требуемого уровня H_{ci} в максимально возможном интервале температур, необходимо стремиться к увеличению параметра c и уменьшению N_{eff} . При этом, в случае успешной реализации принципа A2, приблизиться к теоретическому пределу $(BH)_{max}$ на реальных ПМ можно только в том случае, если выполняются следующие соотношения: $\mu_0 H_{ci} > \mu_0 H_{cb} > B_r/2$ (H_{cb} – коэрцитивная сила по индукции), а остаточная индукция $B_r = \mu_0 M_s$. Для СПМ Nd-Fe-B, работающих при температурах выше комнатной, этот принцип сегодня удовлетворяется частичным замещением Nd на Dy или Tb.

3.2.2. Группа В. Фазовый состав и морфология микроструктуры спечённых магнитов Nd-Fe-B

Принцип В1. Максимальная объемная доля МТФ. Для удовлетворения этого требования, как отмечается в пп. 1.2 диссертации, ключевым является создание технологических условий для критического переохлаждения расплавов (должно быть больше разности между температурой ликвидуса и температурой первого перитектического превращения ΔT_{LP} , т.е. $V_{охл,крит} > \Delta T_{LP}/t_{охл,крит} \approx 150$ К/мин), по достижении которого в сплавах Nd-Fe-B реакция выделения первичных кристаллов железа из расплава будет подавлена, и, в соответствии с неравновесной диаграммой состояния системы Nd-Fe-B, фаза $Nd_2Fe_{14}B$ будет кристаллизоваться непосредственно из расплава.

Принцип В2. Оптимизация фазового состава спечённых магнитов. Минимизация содержания вторичных фаз. Под вторичными подразумеваются все фазы, оказывающие негативное (прямое или косвенное, в соответствии с принципами A2 и В1) влияние на энергетические характеристики спечённых магнитов. По совокупности признаков ко вторичным фазам можно отнести обогащенную бором парамагнитную η -фазу со стехиометрией $Nd_{1+\epsilon}Fe_4B_4$, ферромагнитные выделения α -Fe – остатки первичной дендритной структуры слитков, разного рода промежуточные фазы и фазы Лавеса, а также остаточную пористость спеченных магнитов. Таким образом, если представить объемную долю МТФ в виде $1 - w_m$, где $w_m = w_n + w_v$, а w_n и w_v – объемная доля высоконеодимовой фазы (n -фаза) и вторичных фаз соответственно, то основным требованием этого принципа является выполнение условий: $\lim\{w_v\} \rightarrow 0$, $\lim\{w_n\} \rightarrow opt\{w_n\}$. Это требование вытекает из условия, что в силу выполнения правила аддитивности, намагниченность насыщения сплава M_s будет равна $(1 - w_m) \cdot M_s(Nd_2Fe_{14}B)$. Откуда, в соответствии с вышесказанным, для $(BH)_{max}(теор)$ сплава

получаем $(BH)_{\max, \text{теор}}(w_m) = B_r^2/4 = (1 - w_m)^2(\mu_0 M_s)^2/4 = (1 - w_m)^2 \cdot (BH)_{\max}(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})$. Что же касается оптимизации фазового состава, то здесь подразумевается оптимизация объёмного содержания п-фазы (w_n), количество и морфология выделения которой обеспечивают формирование ВКС в спечённых магнитах. Например, при среднем размере кубических зёрен МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [$(BH)_{\max}(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) = 64.8 \text{ МГсЭ}$] $a = 8 \text{ мкм}$ и полуширине равномерно распределённой пограничной прослойки h , изменяющейся в пределах от 10 до 100 нм, объёмная доля п-фазы увеличивается с 1.37 до 4.66 об. %, а соответствующая $(BH)_{\max, \text{теор}}(w_n)$ уменьшается с 64.3 до 60.1 МГсЭ. Если же в магнитах одновременно присутствует 1 об. % вторичных фаз, то соответствующая $(BH)_{\max, \text{теор}}(w_m)$ при тех же условиях уменьшается с 63.0 до 58.9 МГсЭ. Значение $(BH)_{\max} = 460 \text{ кДж/м}^3$ (57.8 МГсЭ), полученное *Y. Kaneko* [2], очень близко к последнему значению $(BH)_{\max, \text{теор}}(w_m)$.

Принцип В3. Эффективная магнитная изоляция зёрен МТФ – однородное распределение обогащённой Nd зернограничной фазы (ЗГФ, п-фаза) по объёму СПМ. Это требование определяется необходимостью исключения взаимного влияния сильно магнитных зёрен МТФ друг на друга при перемагничивании (например, посредством прямого обменного взаимодействия между соседними зёрнами или же воздействия локальных размагничивающих полей соседних зёрен) и является одним из основных условий формирования ВКС [28]. В спечённых магнитах Nd-Fe-B задачу изолирующей немагнитной прослойки между зёрнами МТФ выполняет обогащённая Nd легкоплавкая эвтектика, присутствующая как следствие незавершённой перитектической реакции образования МТФ типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в пересыщенных РЗМ (по сравнению со стехиометрией $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) сплавах Nd-Fe-B. Следовательно, реализация этого принципа (при одновременном максимально полном удовлетворении принципов В1 и В2) может быть обеспечено либо повышением смачивающей способности п-фазы посредством её направленного легирования, либо заменой обогащённой Nd ЗГФ на более эффективную в этом отношении легкоплавкую фазу, вводя её в магниты на этапе помола в виде сплава-добавки к сплавам Nd-Fe-B, близким по составу к стехиометрическому.

Принцип В4. Минимизация содержания кислорода в СПМ. Роль кислорода в формировании свойств магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B далеко не однозначна [29–33]. По мнению *J. Fidler et al.* [29], присутствие кислорода в спечённых магнитах, состав которых близок к стехиометрии $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (при содержании Nd менее 14 ат. %), в

количестве большем, чем 0.4 ат. % (0.126 мас. %), приводит к резкому ухудшению их энергетических характеристик. Однако, кислород в сплавах Nd-Fe-B находится преимущественно в виде стабильного оксида Nd_2O_3 и препятствует аномальному росту зёрен МТФ, что, по мнению авторов [30], способствует росту H_{ci} магнитов. С другой стороны, исследования *A.S. Kim et al.* [31,32] показывают, что присутствие кислорода в количестве до 0.5 мас. % способствует повышению B_r и H_{ci} магнитов из сплавов системы Nd-Fe-Co-V, но при любых концентрациях негативно сказывается на H_{ci} магнитов из сплавов, не содержащих кобальта. В работе *P. Nothnagel et al.* [33] исследован интервал критических концентраций кислорода в магнитах из сплавов с различным содержанием РЗМ, определяемый по резкому падению их H_{ci} .

Как видно из приведённых на рис. 3.6 данных, они согласуются с наблюдениями авторов [29–31]. Проведённые нами исследования (их методика и результаты обсуждаются в Главе 2 диссертации), рис. 2.41, согласуются с выводами *J. Fidler et al.* [29] и показывают, что присутствие кислорода в количестве $w_{O_2} \leq 0.2$ мас. % приводит к небольшому снижению B_r и H_{ci} спечённых магнитов, однако при больших его содержаниях происходит резкое снижение сначала

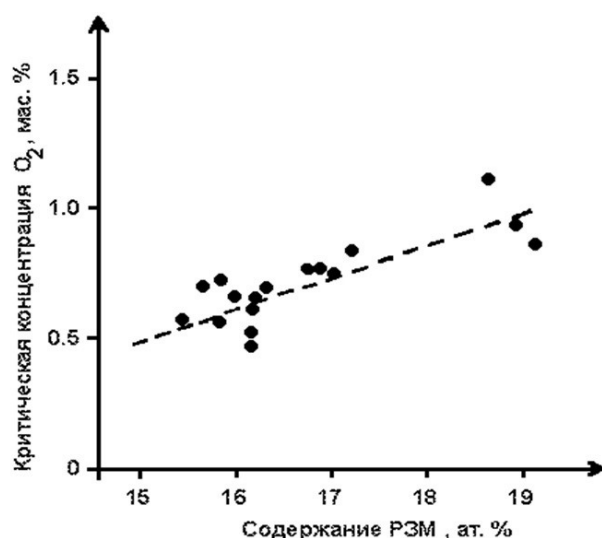


Рисунок 3.6 – Зависимость критической концентрации кислорода от суммарного содержания РЗМ в сплавах R-Fe-B [33]

расчётного значения $(BH)_{max}$, в результате ухудшения прямоугольности кривых размагничивания, затем H_{ci} (при $w_{O_2} > 0.6$ мас. %) и B_r (при $w_{O_2} > 1.0$ мас. %). Но в любом случае, все имеющиеся данные указывают на необходимость контроля и минимизации (не более 0.2 ат. %) содержания кислорода в сплавах для СПМ.

Принцип В5. Скачок поля анизотропии на границе раздела МТФ/ЗГФ в СПМ Nd-Fe-B. Трудность зарождение доменов обратной намагниченности на дефектах и неоднородностях кристаллической структуры (вследствие локального снижения поля анизотропии) является доминирующим механизмом перемагничивания СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B [28,34,35]. Границы зерен МТФ – самый распространенный вид дефектов такого рода. Однако после появления зародыша перемагничивания его рост начнётся

только в том случае, когда поле зарождения превышает поле старта, которое определяется выражением: $H_{ci} = 1/2(M_s \cos \psi_o)(d\gamma/dx)$, где $\gamma = 4(AK_1)^{1/2}$ – энергия доменной границы, приходящаяся на единицу площади, ψ_o – угол между направлением приложения поля и осью лёгкого намагничивания кристалла, A – обменный интеграл, а K_1 – первая константа анизотропии. В противном случае перемагничивание определяется задержкой роста и распространения доменов перемагничивания. Отсюда следует, что направленное повышение $H_A = 2K_1/M_s$ поверхностного слоя зерен ф-фазы, сравнимого по толщине с шириной доменной границ ($\delta_o = \pi(A/K_1)^{1/2}$), посредством соответствующего легирования, позволит компенсировать негативное влияние поверхностных дефектов. Действительно, при условии, что обменный интеграл A и намагниченность насыщения M_s – константы, $(d\gamma/dx) = 2(A/K_1)^{1/2}(dK_1/dx) = (2\delta_o/\pi)(dK_1/dx)$. Откуда для поля старта получаем следующие соотношения: $H_{ci} = (1/2M_s \cos \psi_o)(d\gamma/dx) = (\delta_o/\pi M_s \cos \psi_o)(dK_1/dx) = (\delta_o/2\pi \cos \psi_o)(dH_A/dx)$. То есть, H_{ci} прямо зависит от величины и знака градиента константы анизотропии (который соответствует градиенту поля анизотропии) в области зарождения доменов перемагничивания.

Принцип В6. Формирование максимально близкой к идеальной магнитной текстуры в СПМ. Параллельная ориентировка осей легкого намагничивания (далее – ОЛН) зерен $Nd_2Fe_{14}B$ и оптимизация режимов измельчения с целью получения однородной системы монокристаллических частиц – важное условие получения СПМ с высокими энергетическими характеристиками. Например, если ввести понятие параметра магнитной текстуры e_t с пределами изменения от 1/2 (изотропное распределение ОЛН) до 1 (идеальная магнитная текстура), то для B_r магнитов можно записать: $B_r = e_t \mu_o M_s$, откуда следует, что $(BH)_{\max}(e_t) = B_r^2/4 = (e_t \mu_o M_s)^2/4 = e_t^2 (BH)_{\max}(\text{теор})$. Т.е. предельное значение $(BH)_{\max}$ магнитов является квадратично спадающей функцией степени магнитной текстуры, характеризующейся параметром e_t . Последний зависит, как уже говорилось, от характера распределения частиц по размерам (в том числе, среднего размера и дисперсии) и степени его немонокристалличности, а также от способа компактирования (линейное, изостатическое), напряжённости и характера приложения (статический, динамический, импульсный) ориентирующего магнитного поля.

Принцип В7. Минимальный средний размер частиц после помола и средний размер зёрен после спекания, узкое распределение частиц и зёрен по размерам. Предполагая, что в СПМ перемагничивание происходит по механизму зарождения, *R. Ramesh et al.* [36,37]

пришли к выводу, что H_{ci} увеличивается с уменьшением размера зерна D пропорционально $1/\ln D^n$, что в значительной мере согласуется с имеющимися экспериментальными данными, рис. 3.7. Наблюдающиеся на практике отклонения H_{ci} в сторону меньших значений, когда размер зерна становится меньше критического размера (~ 3 мкм), который на порядок больше критического размера перехода в однодоменное состояние фазы $Nd_2Fe_{14}B$, *Nothnagel et al.* [33] объяснили окислением мелкодисперсных порошков в процессе помола (нарушается принцип В4). То есть в СПМ с размером зёрен ниже критического обогащённая Nd ЗГФ представлена преимущественно оксидами Nd [39] и в процессе спекания в них не получается сформировать однородную «сеть» из металлической фазы на основе Nd (нарушены принципы В2 и В3). Требование максимально узкого распределения частиц порошка после помола и зёрен после спекания по размерам с одной стороны обусловлено необходимостью минимизировать содержание кислорода в СПМ (избежать окисления очень мелких частиц не удастся), а с другой – минимизировать количество поликристаллических частиц в порошке, которые не удастся сориентировать в магнитном поле в процессе компактирования (удовлетворение принципа В6).

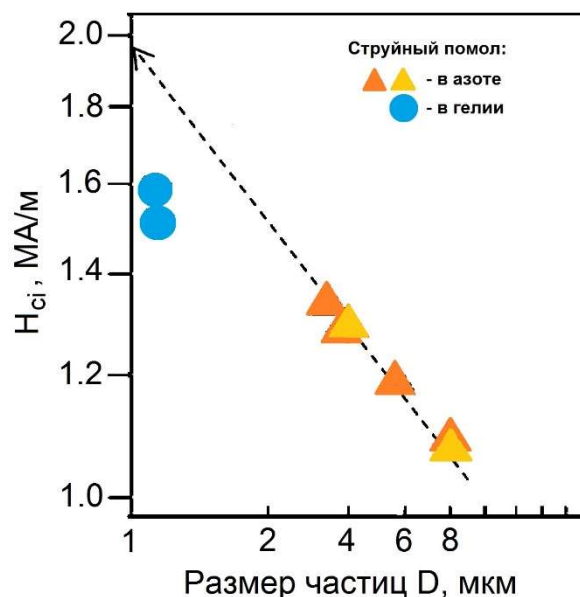


Рисунок 3.7 – H_{ci} спеченных магнитов Nd-Fe-B, полученных из порошков с разным размером частиц [38].

3.3. Практическая реализация принципов моделирования СПМ Nd-Fe-B с повышенными гистерезисными свойствами [40]⁶⁵

3.3.1. Модель идеальной микроструктуры реальных СПМ Nd-Fe-B

Как уже отмечалось в выводах к Главе 2, любое легирование интерметаллического

⁶⁵ *Savchenko A.G., Menushenkov V.P. – Principles of development and processing of high performance (Nd,Pr,Tb)-(Fe,Al)-B sintered magnets using a blending technique / in Proceedings of the 18th Int. Workshop on High Performance Magnets and their Applications. HPMA'04. Ed. by N.M. Dempsey and P. De Rango // Annecy, France. – 2004. – Vol. 1. – P. 143–150.*

соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ неизбежно приводит к ухудшению его фундаментальных магнитных характеристик (и/или): M_s , констант МКА, T_c . Следовательно, учитывая необходимость одновременного выполнения всех принципов группы А, модификацию МТФ (т.е. частичное замещение Nd и/или Fe другими элементами) необходимо исключить или же она должна быть минимально необходимой (например, в Главе 1 мы говорили о положительном влиянии введения небольшого количества Co на процесс плавки, а в Главе 2 – о возможности частичной замены Nd на Pr). Тем более, что сплавы Nd-Fe-B уже не являются трёхкомпонентными, т.к. на практике полностью исключить присутствие вводимых вместе с Nd и Fe примесей невозможно, а дополнительное их рафинирование, например, до 99.9 % представляется экономически не целесообразным, т.к. неизбежно приведёт к существенному увеличению стоимости магнитов.

Совместный анализ вышеперечисленных принципов моделирования СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, их фазового состояния и механизмов формирования ВКС, а также накопленный технологический опыт показывает, что, не смотря на известные трудности, существуют технологические возможности направленного воздействия на ту или иную характеристику или свойство магнитов без существенного влияния на остальные. В частности, для обеспечения одновременного удовлетворения принципов групп В⁶⁶ нами была разработана модель идеальной структуры СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B с повышенными гистерезисными свойствами (высокоэнергетических или высококоэрцитивных), схематично представленная на рис. 3.8(б) [2–5,21,40]. Для сравнения на этом же рисунке схематично представлена структура СПМ Nd-Fe-B, получаемых по традиционной порошковой технологии, рис. 3.8(а). Принципиальное различие между ними состоит в том, что в магните, полученном по традиционной порошковой технологии, во-первых, легирующий тяжёлый РЗМ равномерно распределен по всем фазам, содержащим Nd, включая фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, во-вторых, в составе вторичных фаз, помимо обогащённой РЗМ ЗГФ и пор, имеются неравновесные как немагнитные (оксиды, $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$), так и магнитомягкие ($\alpha\text{-Fe}$) фазы, в-третьих, зёрна фазы $(\text{Nd,R})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеют шероховатую дефектную поверхность, наконец, в-четвёртых, обогащённая РЗМ ЗГФ неоднородно распределена по объёму магнитов и зачастую зёрна фазы $(\text{Nd,R})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ напрямую контактируют между собой. Наобо-

⁶⁶Здесь мы пока за рамками обсуждения оставляем вопросы формирования текстуры, предполагая для простоты, что она идеальная.

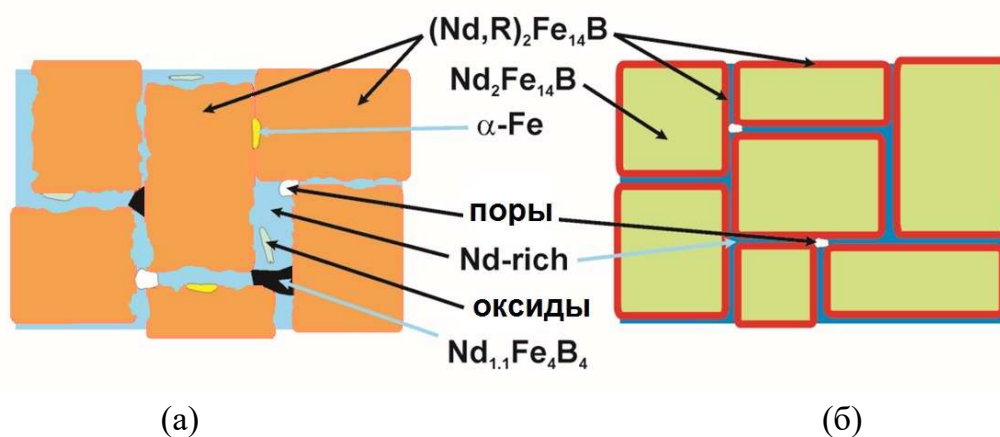


Рисунок 3.8 – Схематичное представление структуры магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B, полученных по традиционной порошковой технологии (а), и идеальная структура СПМ с экстремально высокими гистерезисными свойствами (б).

рот, в модели идеальной структуры СПМ Nd-Fe-B с повышенными энергетическими характеристиками легирующие тяжёлые РЗМ сконцентрированы в тонком поверхностном слое зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которые имеют гладкую поверхность и правильную полигональную форму, образуя структуру типа «ядро-оболочка». Одновременно состав вторичных фаз ограничен контролируемыми количествами п-фазы и оксидов, а также минимальным количеством пор.

3.3.2. Системы легирования сплавов системы Nd-Fe-B. Инженерия границ

В основу разработки способа практического получения магнитов со структурой, максимально приближенной к идеальной (рис. 3.8(б)), нами были положены следующие условия, схема и способы оптимального легирования. Во-первых, легирование с целью повышения H_{ci} СПМ из сплавов Nd-Fe-B должно осуществляться направленно, при одновременной минимизации его негативного влияния на энергетические характеристики магнитов. Добиться этого предполагается путем использования «метода смесей» [21,41–46], путём «декорирования» поверхностных слоёв зёрен МТФ тяжёлыми РЗМ и инжиниринга границ зёрен, их морфологии и фазового состава, посредством надлежащего подбора качественного и количественного состава смесей: базовый сплав + сплавы добавки. Во-вторых, т.к. свойства МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ухудшаются практически при любом легировании, для максимально полного удовлетворения всех принципов группы А, легирование базовых сплавов Nd-Fe-B осуществляется на минимально необходимом

уровне. Например, только с целью повышения коррозионных характеристик, улучшения условий плавки и кристаллизации слитков сплава допускается замещение до 5 мас. % Fe на Co, а также небольшой избыток Nd по сравнению со стехиометрическим составом (до 2.5 мас. %) [21,42–48]. В-третьих, сплавы-добавки выбираются таким образом, чтобы удовлетворялись требования принципов B1, B2, B3 и B5, а также достигалась достаточная механическая прочность готового магнита.

В соответствии с этими условиями и требованиями, по своему влиянию и химическому составу сплавы-добавки были разделены на две группы:

Группа 1 – функциональные легкоплавкие сплавы и соединения на основе тяжелых РЗМ с немагнитными металлами: $[R - (M_1, M_2)]$, $[(R_1, R_2) - M]$, $[(R_1, R_2) - (M_1, M_2)]$, где $M = Al, Ga, Sc, Si, Ti, Cu, Sn, Zn$ и т.п., $R, R_1 = Tb, Dy$; $R_2 = Pr, Nd$, другие РЗМ и их смеси, имеющие состав интерметаллических соединений (в том числе фаз Лавеса) со стехиометрией $R_2M_7, RM_3, RM_2, RM, R_2M, R_6M_{23}$ и призванные, в частности, повысить поле анизотропии поверхностных слоёв зёрен МТФ. Количество этого типа сплавов-добавок в смеси сплавов определяет уровень H_{ci} СПМ и, как показывают результаты наших исследований [42–46], в зависимости от назначения магнитов, может изменяться в очень широких пределах.

Группа 2 – декорирующие легкоплавкие двух- и трехкомпонентные сплавы-добавки на основе РЗМ $[R-T]$, $[R-T-M]$, $[R-T-B]$, где R – РЗМ лёгкой группы, T – один или несколько 3d-переходных металлов, а $M = Al, Ga, Sc, Ti, Nb, Zr, Cu$, обладающие высокой смачивающей способностью, которые, являясь «проводящей» средой, призваны обеспечить формирование немагнитной изолирующей прослойки между зёрнами МТФ, а также направленное диффузионное перераспределение компонентов сплавов-добавок группы 1.

3.3.3. Заключительные замечания

Эффективность метода смесей, когда легирование сплавов системы Nd-Fe-B осуществлялось путём подмешивания к ним порошков легкоплавких сплавов-добавок, подтверждена исследованиями авторов целого ряда работ, представленных на XV Международном симпозиуме по редкоземельным магнитам и их применениям, проходившем в 1998 г. в Дрездене, Германия. Например, *M. Velicescu and P. Schrey* [49] посвятили своё исследование разработке технологии получения СПМ с высокой $(BH)_{max}$.

При этом, по существу, не вдаваясь в обсуждение деталей, интуитивно они исходили примерно из тех же представлений, что и система представленных нами принципов, и в базовых сплавах, близких по составу к стехиометрии интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, заменяли обычную для традиционных сплавов обогащённую Nd пограничную фазу на сплавы-добавки с температурами плавления ниже 1000°C : $\text{RE}_5(\text{Co},\text{Ga})_3$ (температура плавления $T_m = 530 - 620^\circ\text{C}$), $\text{RE}_6(\text{Fe},\text{Co})_{13}\text{Ga}$ ($T_m = 530 - 1080^\circ\text{C}$), Dy_2Co_3 ($T_m \sim 760^\circ\text{C}$) или их смеси. В результате авторами [49] были получены магниты, свойства которых изменялись в диапазоне от $B_r = 1.41$ Тл, $H_{ci} \approx 828$ кА/м до $B_r = 1.46$ Тл, $H_{ci} \approx 725$ кА/м. *F. Vial et al.* [50] наглядно демонстрируют преимущества использованного нами метода смесей при разработке трёх новых групп МТМ, среди которых также присутствуют материалы для магнитов с повышенным уровнем энергетических характеристик. При этом авторы [50] использовали хорошо известный подход, отработанный при получении магнитов SmCo_5 и термостабильных в заданном диапазоне температур магнитов из сплавов $(\text{Sm},\text{R})(\text{Co},\text{Fe},\text{Cu},\text{Zr})_z$, где $z = 7.3 - 7.8$, а R – тяжёлые РЗЭ, смешивая базовый сплав, близкий по составу к стехиометрии интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, номинального состава $(\text{Nd}_{y-x}\text{Dy}_x)_y\text{B}_7\text{Al}_{1.4}\text{Fe}_{91.5-y}$, где $y = 12.5$ и $0.6 < x < 3.1$, и сплав, обогащённый РЗМ, номинального состава $(\text{Nd}_{y-x}\text{Dy}_x)_y\text{Co}_7\text{Fe}_{93-y}$, где $y = 24$ и $0.7 < x < 3.8$. В результате проведённых авторами [50] исследований были разработаны композиции смесей сплавов, позволившие получить СПМ со следующим сочетанием гистерезисных свойств: $(\text{BH})_{\text{max}} \sim 400$ кДж/м³ (~ 50 МГсЭ) и $H_{ci} = 1200$ кА/м (15 кЭ) при комнатной температуре; $(\text{BH})_{\text{max}} = 280$ кДж/м³ (35 МГсЭ), $H_{ci} > 2400$ кА/м (> 30 кЭ) при комнатной температуре и $(\text{BH})_{\text{max}} = 200$ кДж/м³ (24 МГсЭ), $H_{ci} = 960$ кА/м (12 кЭ) при 150°C . Однако уже на XI Международном симпозиуме по магнитной анизотропии и коэрцитивной силе в сплавах редкоземельных металлов с переходными металлами, проходившем в г. Сендаи, Японии в 2000 г., и на XVII Международном симпозиуме по редкоземельным магнитам и их применениям, проходившем в 2002 г. в г. Ньюарке, США, как отмечалось нами в работе [5], «... практически всё внимание специалистов было сосредоточено на новой технологии получения спечённых магнитов, основу которой составляет упоминавшийся выше метод изостатического прессования порошков в резиновой втулке (RIP-метод)». О методе смесей ни в одном из представленных докладов уже практически не вспоминали.

В последнее время, в связи с дефицитом Nd и тяжёлых РЗМ, метод смесей (как с

использованием двух сплавов R-Fe-B, сильно различающихся по составу основных и легирующих компонентов (металлокомпозиты), так и с использованием базовых сплавов, близких по составу к стехиометрии $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, смешиваемых с легкоплавкими легирующими добавками (инжиниринг границ)), опять попал в центр внимания⁶⁷, получил своё развитие и широко применяется при разработке новых композиций экономно легированных сплавов для постоянных магнитов на основе систем (Nd(Pr),La,(Dy))-Fe-B [51,52], (Nd,Ce)-Fe-B [53–62], (Nd,Y,(Dy))-Fe-B [63–66], (Nd,La,Ce,(Y))-Fe-B [67–72], (Nd,Ce,Y)-Fe-B [73], (Nd(Dd),(MM))-Fe-B [74–78] и других, а также традиционных СПМ Nd-Fe-B [79–90].

Тем не менее, на наш взгляд, предложенные нами способ и системы легирования сплавов Nd-Fe-B с целью получения СПМ с экстремально высокими гистерезисными свойствами, основу которых составляет *«инжиниринг границ»* и *«декорирование»* зёрен МТФ, могут быть с успехом использованы при разработке других материалов с требуемыми функциональными параметрами, достигаемыми в результате формирования структур типа *«ядро-оболочка»*, когда зёрна матричной фазы разделены прослойкой контролируемой толщины и состава, или слоистых, волокнистых и ячеистых гетероструктур требуемой дисперсности. Например, новых высокоэффективных сверхпроводящих, резистивных, фотовольтаических, термо-, магнито- и пьезоэлектрических материалов, мультиферроиков, других классов функциональных неорганических и композиционных материалов.

3.4. Примеры практической реализации принципов моделирования и «метода смесей» при получении спечённых магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B с повышенными энергетическими характеристиками [5]⁶⁸

3.4.1. Метод смесей

Основные этапы технологического процесса получения СПМ на основе сплавов

⁶⁷ Опять сработало известное крылатое выражение, ставшее пословицей, когда новое оказалось хорошо забытым старым. Или, как написал в одном из своих стихотворений русский писатель К.М. Фофанов, живший и творивший в XIX веке: *«Ах, экономна мудрость бытия: всё новое в ней шьётся из старья»*.

⁶⁸ Савченко А.Г., Менушенков В.П. – Редкоземельные постоянные магниты: Принципиальные основы разработки и технология производства / В сб. материалов российско-японского семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование». Под ред. Л.В. Кожитова. МИСиС-ULVAC, 25 марта 2003 г. // М., Изд-во МГИУ. – 2003. – С. 125–157.

системы Nd-Fe-B со структурой, максимально приближенной к идеальной (рис. 3.8(б))⁶⁹, базирующегося на «методе смесей», схематично представлены на рис. 3.9 и включают: (1) получение сплавов и лигатур методом вакуумной индукционной плавки (сплавы-добавки могут быть получены другими методами, включая химические) или методом «*strip casting*»; (2) предварительное дробление слитков базового сплава и сплавов-добавок; (3) водородное охрупчивание сплавов-добавок и/или базовых сплавов; (4) предварительное измельчение базовых сплавов и сплавов-добавок; (5) смешивание базовых сплавов и сплавов-добавок в заданной пропорции; (6) мокрый помол в шаровых мельницах, атриторах или тонкий сухой помол в контролируемой газовой атмосфере с использованием струйных мельниц; (7) ориентирование порошков в магнитном поле и изостатическое прессование порошков в резиновых втулках (RIP-процесс) или же мокрое прессование порошков в магнитном поле заданной конфигурации; (8) спекание пресс-заготовок магнитов; (9) заключительная термообработка магнитов; (10) заключительные операции: механическая обработка (и/или шлифование, полирование, алмазная резка, галтовка), нанесение защитного покрытия, намагничивание и контроль эксплуатационных параметров магнитов.

В настоящее время в единый технологический модуль, предлагаемый к реализации *M. Sagawa*, объединены последние четыре технологических этапа, при этом, в зависимости от того, как осуществляется загрузка магнитов в печь для спекания, модуль может работать в автоматическом или полуавтоматическом режиме. Это, на наш взгляд,

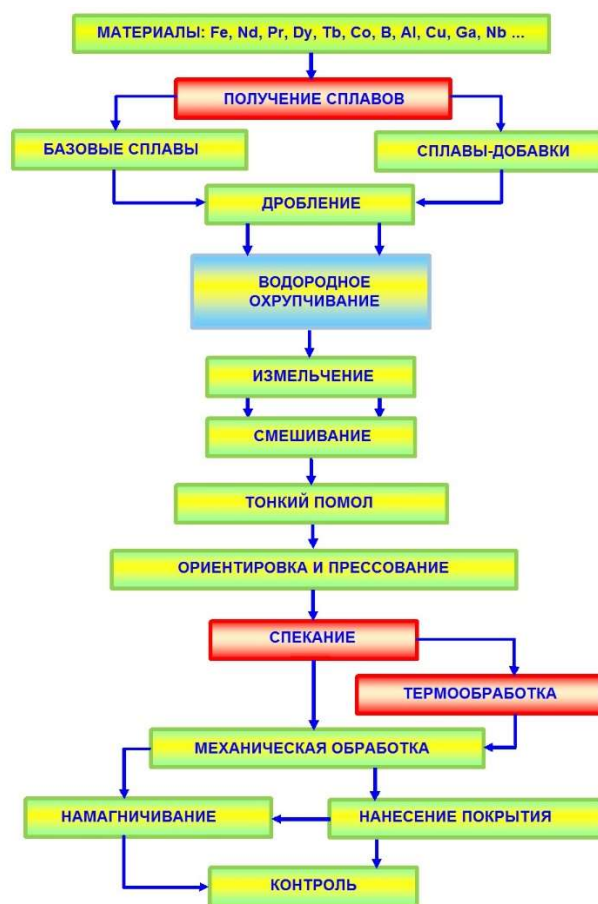


Рисунок 3.9 – Схематичное представление основных этапов технологического процесса получения «методом смесей» спечённых постоянных магнитов Nd-Fe-B.

⁶⁹ В его основе находится традиционная порошковая технология получения магнитов, подробно рассмотренная нами в Главе 1.

огромное достижение и преимущество перед существующими технологическими линиями по производству магнитов из сплавов Nd-Fe-B. С другой стороны, высокая производительность помольного оборудования, используемого в этой технологической схеме (струйные мельницы), накладывает определённые ограничения на его применение, во-первых, в случае необходимости получения небольших партий магнитов, сильно различающихся по свойствам, а, во-вторых, в случае, когда массовая доля вводимых сплавов-добавок не превышает 1 – 2 %.

В 2001 году нами получен Патент РФ № 2174261 [91], в котором на базе сформулированных принципов, используя метод смесей, были разработаны композиции сплавов на основе системы Nd-Fe-B для высокоэнергетических постоянных магнитов, которые были внедрены и прошли успешную апробацию в условиях серийного производства. Суть метода состояла в формировании конечной композиции магнитов на стадии измельчения, путём совместного помола смесей порошков нескольких сплавов и реализация в последующем схемы жидкофазного спекания [41].

В ходе промышленной апробации проявился целый ряд преимуществ метода перед традиционными порошковыми технологиями. Во-первых, предложенный метод весьма эффективен при массовом выпуске магнитов, т.к. позволяет довольно точно выдерживать их состав, а значит и однородность свойств магнитов в течение продолжительных периодов времени без существенных затрат на корректировку технологического процесса. Во-вторых, метод смесей, как способ контролируемого инжиниринга границ, морфологии и фазового состава магнитов, позволяет варьировать их свойства в очень широких пределах без необходимости проведения дополнительных исследований (что весьма проблематично в условиях действующего промышленного производства), основываясь на ограниченном числе предварительно «отработанных» в лабораторных условиях композиций базовых сплавов и сплавов-добавок (при этом их состав может оперативно изменяться как качественно, так и количественно, реагируя на новейшие разработки в этой области, а также потребности рынка), что делает практически бесконечным спектр и комбинации гистерезисных свойств СПМ на основе сплавов Nd-Fe-B, а также их стоимости. Наконец, в-третьих, что также очень важно, уже при выпуске партий магнитов объёмом в несколько килограммов (а не в сотни килограммов или даже тонны, как в случае традиционной порошковой технологии) их себестоимость практически перестаёт зависеть от стоимости материала магнитов.

В качестве иллюстрации действенности приведённых выше принципов о закономерностях формирования ВКС в магнитах на основе сплавов системы Nd-Fe-B⁷⁰, модели идеальной структуры, способов её реализации с использованием метода смесей, далее приведены некоторые примеры практической реализации теоретически разработанных модельных составов на основе сплавов Nd-(Fe,Co)-B для постоянных магнитов [40].

3.4.2. Методика эксперимента и образцы

Сплавы заданных составов выплавляли из чистых компонентов в вакуумной индукционной печи в атмосфере аргона. При этом базовые пятикомпонентные сплавы [(Nd,Pr)-(Fe,Co)-B] содержали от 29.8 до 31.0 мас. % РЗМ. Слитки базовых сплавов гомогенизировали, а затем подвергали HDD1-обработке [92]. Сплавы-добавки, находящиеся в кристаллическом, нанокристаллическом или аморфном состояниях, в качестве которых использовали лигатуры [Nd-Fe], [Nd-Co], [Pr-Fe], а также сплавы со стехиометрией интерметаллического соединения RAI_2 , где R = Pr, Tb или Dy, в зависимости от состава гомогенизировали в интервале температур 600 – 900 °С в течение 4 – 10 часов. После гомогенизации сплавов-добавок и водородного охрупчивания базовых сплавов слитки предварительно измельчали в атмосфере азота. Тонкий помол смесей сплавов, взятых в необходимой пропорции, проводили в шаровой мельнице в среде изопропилового спирта. Суспензии порошков сплавов в изопропиловом спирте прессовали в магнитном поле напряженностью не менее 960 кА/м (12 кЭ), ориентированном перпендикулярно по отношению к направлению приложения давления прессования. В зависимости от химического состава, пресс-заготовки магнитов спекали при температурах 1080 – 1120 °С в течение 1 часа. После измерения гистерезисных характеристик постоянных магнитов в спеченном состоянии их термообработывали в интервале температур 500 – 600 °С в течение 1 часа.

3.4.3. Примеры получения с использованием принципов моделирования и легирования СПМ на основе сплавов R-Fe-B, где R = Nd или Dd

⁷⁰ Разработанная технология была реализована на двух российских магнитных заводах. В начале нового века – в ОАО «НПО «Магнетон» и в 2006 году – в ОАО «Композит». Причём в последнем случае – с использованием далёких от оптимальных по составу коммерческих базовых пятикомпонентных сплавов системы (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B.

3.4.3.1. Магниты на основе сплавов Nd-Fe-B. *Пример 1.* Демонстрирует изменения энергетических характеристик и H_{ci} СПМ в результате направленного воздействия ферромагнитных и парамагнитных сплавов-добавок на немагнитную межзёрненную ЗГФ.

В таблице 3.1 приведены значения плотности и гистерезисные свойства (B_r , H_{ci} , $(BH)_{\max}$) исследованной серии СПМ, изготовленных из смесей трёх сплавов, номинальный состав которых описывается формулой (3.1): $(99 - x)$ мас. % А + x мас. % В_{*i*} + 1 мас. % С, где А – основной ферромагнитный четырёхкомпонентный сплав [Nd-(Fe,Co)-B], С – низкоплавкая трехкомпонентная лигатура [Tb-(Al,Ga)], влияющая на H_{ci} магнитов, $i = 1$ и 2, при этом В₁ – немагнитный двухкомпонентный сплав [Pr-Al], В₂ – ферромагнитный двухкомпонентный сплав [Pr-Fe], а $x = 1 - 3$ мас. %.

Таблица 3.1 – Плотность и гистерезисные характеристики спеченных постоянных магнитов из смесей сплавов, описываемых формулой (3.1).

Сплав-добавка	x , мас. %	ρ , кг/м ³	B_r , Тл (кГс)	H_{ci} , кА/м (кЭ)	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³ (МГсЭ)
В ₁	1	7488	1.390 (13.90)	469.6 (5.9)	338.3 (42.5)
В ₁	2	7385	1.349 (13.49)	605.0 (7.6)	351.8 (44.2)
В ₁	3	7235	1.299 (12.99)	724.4 (9.1)	329.5 (41.4)
В ₂	1	7510	1.399 (13.99)	342.3 (4.3)	300.9 (37.8)
В ₂	2	7524	1.404 (14.04)	350.2 (4.4)	300.1 (37.7)
В ₂	3	7516	1.383 (13.83)	366.2 (4.6)	312.8 (39.3)
Базовый сплав		7477	1.392 (13.92)	334.3 (4.2)	267.5 (33.6)

Как это видно из результатов, приведённых в таблице 3.1, с точки зрения $(BH)_{\max}$ предпочтительным является легирование основной смеси сплавов (А + 1 мас. % С) немагнитным сплавом [Pr-Al]. Однако при введении более 2 мас. % сплава [Pr-Al], не смотря на наблюдающееся возрастание H_{ci} , $(BH)_{\max}$ уменьшается, т.к. заметно снижается B_r магнитов. Добавление магнитного сплава [Pr-Fe] практически не влияет на H_{ci} , поэтому

обусловленное им увеличение B_r не приводит к увеличению $(BH)_{\max}$ (условие $\mu_0 H_{ci} > \mu_0 H_{cb} > B_r/2$ не выполняется). В этом случае, по-видимому, по мере увеличения толщины прослойки между зёрнами фазы $Nd_2Fe_{14}B$ (при увеличении содержания сплава $[Pr-Fe]$ в смеси), возрастает её магнитная проницаемость и, как следствие, магнитная изоляция зерен не улучшается.

Пример 2. Иллюстрирует возможности управления уровнем энергетических характеристик СПМ посредством изменения состава смесей сплавов, как правило, четырехкомпонентных, включающих основной ферромагнитный сплав $Nd-Fe-B$, а также два или три сплава-добавки, состав которых описывается формулой (3.2): $(100 - x - y_1 - y_2)$ мас. % $A + x$ мас. % $B + y_1$ мас. % $C_1 + y_2$ мас. % C_2 , где A – основной сплав номинального состава 31 масс. % $Nd - 1$ мас. % $B - 2$ мас. % $Co - 66$ мас. % Fe , C – немагнитные сплавы номинального состава RAI_2 , где $R = Pr$ (C_1) или Dy (C_2) в количестве 0 – 3 мас. %, а B – магнитный сплав номинального состава $NdFe_2$ ($x = 1 - 3$ мас. %) в аморфном и/или нанокристаллическом состоянии, полученный методом быстрой закалки расплава на быстро вращающемся стальном диске. При этом обязательным компонентом всех исследованных смесей сплавов, кроме основного сплава A , является БЗ ферромагнитный сплав B .

В таблице 3.2 приведены значения плотности и гистерезисные свойства спеченных постоянных магнитов, полученных из трех- и четырехкомпонентных смесей указанного набора сплавов, а также, для сравнения, гистерезисные свойства спечённых магнитов из основного ферромагнитного сплава без каких-либо добавок.

Таблица 3.2 – Плотность и гистерезисные характеристики спеченных постоянных магнитов из смесей сплавов, описываемых формулой (3.2).

Сплав-добавка, мас. %			Гистерезисные свойства				ρ , кг/м ³
Nd-Fe	Dy-Al	Pr-Al	B_r , Тл (кГс)	H_{cb} , кА/м (кЭ)	H_{ci} , кА/м (кЭ)	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³ (МГсЭ)	
1	0	2	1.320 (13.20)	636.8 (8.0)	652.7 (8.2)	339.1 (42.6)	7270.3
1	0	3	1.315 (13.15)	780.1 (9.8)	788.0 (9.9)	339.1 (42.6)	7414.1

Таблица 3.2 (окончание).

Сплав-добавка, мас. %			Гистерезисные свойства				ρ , кг/м ³
Nd-Fe	Dy-Al	Pr-Al	B_r , Тл (кГс)	H_{cb} , кА/м (кЭ)	H_{ci} , кА/м (кЭ)	$(BH)_{max}$, кДж/м ³ (МГсЭ)	
1	1	1	1.352 (13.52)	676,6 (8.5)	684.6 (8.6)	355.8 (44.7)	7540.9
1	1	2	1.303 (13.03)	899,5 (11.3)	907.4 (11.4)	332.7 (41.8)	7376.7
1	2	0	1.336 (13.36)	851.7 (10.7)	859.7 (10.8)	348.6 (43.8)	7522.6
1	2	1	1.294 (12.94)	883.6 (11.1)	891.5 (11.2)	328.7 (41.3)	7447.5
2	0	2	1.337 (13.37)	708.4 (8.9)	716.4 (9.0)	347.9 (43.7)	7422.6
2	0	3	1.322 (13.22)	780.1 (9.8)	780.1 (9.8)	339.9 (42.7)	7464.2
2	1	1	1.347 (13.47)	798.4 (8.9)	708.4 (8.9)	353.4 (44.4)	7540.4
2	1	2	1.293 (12.93)	931.3 (11.7)	947.2 (11.9)	328.0 (41.2)	7422.6
2	2	0	1.332 (13.32)	843.8 (10.6)	891.5 (11.2)	347.1 (43.6)	7530.9
2	2	1	1.298 (12.98)	907.4 (11.4)	923.4 (11.6)	331.1 (41.6)	7514.2
3	0	2	1.334 (13.34)	708.4 (8.9)	708.4 (8.9)	346.3 (43.5)	7443.2
3	0	3	1.299 (12.99)	811.9 (10.2)	811.9 (10.2)	329.5 (41.4)	7451.3
3	1	1	1.305 (13.05)	875.6 (11.0)	883.6 (11.1)	331.9 (41.7)	7377.9
3	2	0	1.332 (13.32)	859.7 (10.8)	883.6 (11.1)	345.5 (43.4)	7564.9
3	3	0	1.286 (12.86)	915.4 (11.5)	931.3 (11.7)	325.6 (40.9)	7464.1
Базовый сплав			1.392 (13.92)	331.9 (4.17)	335.1(4.21)	267.5 (33.6)	7477.0

Пример 3. Аналогичен примеру 2, однако в формуле (3.2) в сплаве-добавке C_2 Dy

заменяли на Tb, а в магнитном сплаве В номинального состава RFe₂, находящемся в аморфном и/или нанокристаллическом состоянии, Nd заменяли на Pr. Плотность и гистерезисные свойства соответствующих СПМ, полученных из трех- и четырехкомпонентных смесей указанных сплавов, приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Плотность и гистерезисные характеристики спеченных постоянных магнитов из смесей сплавов, описываемых формулой (3.2).

Сплав-добавка, мас. %			Гистерезисные свойства				ρ , кг/м ³
Pr-Fe	Tb-Al	Pr-Al	B_r , Тл (кГс)	H_{cb} , кА/м (кЭ)	H_{ci} , кА/м (кЭ)	$(BH)_{max}$, кДж/м ³ (МГсЭ)	
0	1	0	1.383 (13.83)	445.8 (5.6)	445.8 (5.6)	338.3 (42.5)	7487.6
0	2	0	1.349 (13.49)	605.0 (7.6)	605.0 (7.6)	355.8 (44.7)	7384.8
0	3	0	1.299 (12.99)	724.4 (9.1)	740.3 (9.3)	331.1 (41.6)	7235.3
1	0	0	1.399 (13.99)	342.3 (4.3)	342.3 (4.3)	300.9 (37.8)	7510.4
1	1	0	1.378 (13.78)	445.8 (5.6)	453.7 (5.7)	331.1 (41.6)	7507.2
1	2	0	1.339 (13.39)	676.6 (8.5)	684.6 (8.6)	347.9 (43.7)	7399.2
1	3	0	1.314 (13.14)	756.2 (9.5)	764.2 (9.6)	339.1 (42.6)	7393.7
2	0	0	1.404 (14.04)	358.2 (4.5)	366.2 (4.6)	300.1 (37.7)	7524.1
2	1	0	1.375 (13.75)	406.0 (5.1)	421.9 (5.3)	324.8 (40.8)	7480.8
2	2	0	1.331 (13.31)	684.6 (8.6)	684.6 (8.6)	343.9 (43.2)	7371.9
2	3	0	1.303 (13.03)	835.8 (10.5)	859.7 (10.8)	332.7 (41.8)	7405.8
3	0	0	1.383 (13.83)	366.2 (4.6)	366.2 (4.6)	312.8 (39.3)	7515.9
3	1	0	1.367 (13.67)	461.7 (5.8)	469.6 (5.9)	340.7 (42.8)	7481.6

Таблица 3.3 (окончание).

Сплав-добавка, мас. %			Гистерезисные свойства				ρ , кг/м ³
Pr-Fe	Tb-Al	Pr-Al	B_r , Тл (кГс)	H_{cb} , кА/м (кЭ)	H_{ci} , кА/м (кЭ)	$(BH)_{max}$, кДж/м ³ (МГсЭ)	
3	2	0	1.33 (13.32)	740.3 (9.3)	740.3 (9.3)	348.6 (43.8)	7487.8
0	0	2	1.321 (13.21)	851.7 (10.7)	859.7 (10.8)	339.9 (42.7)	7460.7
0	0	3	1.277 (12.77)	995.0 (12.5)	1154.2 (14.5)	324.0 (40.7)	7361.4
1	0	1	1.378 (13.78)	660.7 (8.3)	668.6 (8.4)	363.0 (45.6)	7498.3
1	0	2	1.327 (13.27)	843.8 (10.6)	915.4 (11.5)	343.9 (43.2)	7496.4
1	0	3	1.253 (12.53)	979.1 (12.3)	1138.3 (14.3)	307.3 (38.6)	7249.9
2	0	1	1.349 (13.49)	597.0 (7.5)	605.0 (7.6)	348.6 (43.8)	7487.1
2	0	2	1.316 (13.16)	923.4 (11.6)	947.2 (11.9)	338.3 (42.5)	7447.2
2	0	3	1.264 (12.64)	995.0 (12.5)	1178.1 (14.8)	314.4 (39.5)	7320.7
3	0	2	1.287 (12.87)	979.1 (12.3)	1186.0 (14.9)	323.2 (40.6)	7365.8

Отличительной особенностью СПМ, свойства которых приведены в таблице 3.3, является их высокая коррозионная стойкость на всех этапах обработки и, соответственно, гарантия хорошей повторяемости и высокого уровня гистерезисных свойств магнитов при организации их промышленного производства. Кроме того, как следует из данных, представленных в таблице 3.3, изменяя состав смеси сплавов, можно изменять гистерезисные свойства СПМ в очень широких пределах, а именно: $(BH)_{max}$ – от 300.1 кДж/м³ (37.7 МГсЭ) в магнитах из нелегированного сплава, до 363.0 кДж/м³ (45.6 МГсЭ) в магнитах с 1 масс. % PrAl₂ и 1 мас. % PrFe₂; H_{ci} – от 342.3 кА/м (4.3 кЭ) в магнитах с 1 мас. % PrFe₂ до 1186.0 кА/м (14.9 кЭ) в магнитах без тяжёлых РЗМ, – с 2 мас. % PrAl₂ и 3 мас. % PrFe₂.

Пример 4. Аналогичен примеру 2, однако в формуле (3.2) в сплав-добавке C_1 Pr мы заменили на Nd, а в магнитном сплаве B Fe заменили на Co, при этом состав сплава соответствовал стехиометрии интерметаллического соединения $NdCo_3$. Обязательным компонентом всех исследованных смесей сплавов, помимо базового сплава, является ферромагнитный сплав В. Плотность и гистерезисные свойства соответствующих СПМ, полученных из трех- и четырехкомпонентных смесей указанных сплавов, приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Плотность и гистерезисные характеристики спеченных постоянных магнитов из смесей сплавов, описываемых формулой (3.2).

Сплав-добавка, мас. %			Магнитные свойства				ρ , кг/м ³
Nd-Co	Dy-Al	Nd-Al	B_r , Тл (кГс)	H_{cb} , кА/м (кЭ)	H_{ci} , кА/м (кЭ)	$(BH)_{max}$, кДж/м ³ (МГсЭ)	
1	1	1	1.352 (13.52)	676.6 (8.5)	684.6 (8.6)	355.8 (44.7)	7540.9
1	1	2	1.303 (13.03)	899.5 (11.3)	907.4 (11.4)	332.7 (41.8)	7376.7
2	0	3	1.322 (13.22)	780.1 (9.8)	780.1 (9.8)	339.3 (42.7)	7464.2
2	1	1	1.347 (13.47)	708.4 (8.9)	708.4 (8.9)	353.4 (44.4)	7540.4
2	1	2	1.293 (12.93)	931.3 (11.7)	947.2 (11.9)	328.0 (41.2)	7422.6
2	2	0	1.332 (13.32)	843.8 (10.6)	891.5 (11.2)	347.1 (43.6)	7530.9
2	2	1	1.298 (12.98)	907.4 (11.4)	923.4 (11.6)	331.1 (41.6)	7514.2
3	0	2	1.334 (13.34)	708.4 (8.9)	708.4 (8.9)	346.3 (43.5)	7443.2
3	1	1	1.305 (13.05)	875.6 (11.0)	883.6 (11.1)	331.9 (41.7)	7377.9
3	2	0	1.332 (13.32)	859.7 (10.8)	883.6 (11.1)	344.7 (43.3)	7564.9
Базовый сплав			1.392 (13.92)	334.3 (4.2)	334.3 (4.2)	267.5 (33.6)	7477.0

3.4.3.2. Магниты на основе сплавов Dd-Fe-B в спечённом состоянии и после низкотемпературного отжига [40]. *Пример 5.* Показывает изменения энергетических характеристик и H_{ci} СПМ в результате направленного воздействия на обогащенную РЗМ пограничную фазу базового сплава ферромагнитных и парамагнитных сплавов добавок на основе Pr. В таблице 3.5 приведены гистерезисные свойства (B_r , H_{ci} , $(BH)_{max}$) исследованного ряда спеченных постоянных магнитов из трехкомпонентных смесей сплавов, состав которых в общем виде определяется формулой (3.3): $(100 - x - y)$ мас. % A + x мас. % B + y мас. % C, где A – базовый ферромагнитный четырехкомпонентный сплав [(Nd,Pr)-(Fe,Co)-B], B – ферромагнитный двухкомпонентный сплав [Pr-Fe], $x = 1 - 3$ мас. %, и C – легкоплавкая двухкомпонентная лигатура [Pr-Al], $y = 1 - 3$ мас. %, определяющая величину H_{ci} .

Таблица 3.5 – Гистерезисные характеристики спеченных постоянных магнитов из смесей сплавов, описываемых формулой (3.3), в состояниях после спекания и после оптимальной термообработки.

Сплав- добавка, мас. %		Спечённое состояние			После отжига		
Pr-Al	Pr-Fe	B_r , Тл (кГс)	H_{ci} , кА/м (кЭ)	$(BH)_{max}$, кДж/м ³ (МГсЭ)	B_r , Тл (кГс)	H_{ci} , кА/м (кЭ)	$(BH)_{max}$, кДж/м ³ (МГсЭ)
2	1	1.346 (13.46)	483.2 (6.07)	326.2 (40.98)	1.339 (13.39)	657.5 (8.26)	347.9 (43.70)
3	1	1.327 (13.27)	598.6 (7.52)	340.4 (42.76)	1.314 (13.14)	765.8 (9.62)	336.4 (42.26)
2	2	1.336 (13.36)	498.3 (6.26)	335.9 (42.20)	1.331 (13.31)	685.4 (8.61)	342.4 (43.02)
3	2	1.311 (13.11)	622,5 (7.82)	334.3 (42.00)	1.303 (13.03)	842.2 (10.58)	333.0 (41.84)
1	3	1.373 (13.73)	378.9 (4.76)	319.8 (40.17)	1.367 (13.67)	472.8 (5.94)	340.9 (42.83)
2	3	1.341 (13.41)	548.4 (6.89)	346.6 (43.54)	1.332 (13.32)	741.9 (9.32)	345.3 (43.38)

Пример 6. Аналогичен примеру 4, однако в формуле (3.3) в сплаве-добавке С Pr заменили на Tb. Гистерезисные свойства соответствующих СПМ в состояниях после

спекания и после оптимальной термообработки, полученных из трех- и четырехкомпонентных смесей указанных сплавов, приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Гистерезисные характеристики спеченных постоянных магнитов из смесей сплавов, описываемых формулой (3.3), в состояниях после спекания и после оптимальной термообработки.

Сплав- добавка, мас. %		Спечённое состояние			После отжига		
Tb-Al	Pr-Fe	B_r , Тл (кГс)	H_{ci} , кА/м (кЭ)	$(BH)_{max}$, кДж/м ³ (МГсЭ)	B_r , Тл (кГс)	H_{ci} , кА/м (кЭ)	$(BH)_{max}$, кДж/м ³ (МГсЭ)
1	1	1.373 (13.73)	302.5 (3.80)	279.5 (35.11)	1.368 (13.68)	539.7 (6.78)	346.7 (43.55)
2	1	1.336 (13.36)	657.5 (8.26)	327.4 (41.13)	1.327 (13.27)	887.5 (11.15)	343.2 (43.12)
1	2	1.352 (13.52)	538.1 (6.76)	350.6 (44.05)	1.349 (13.49)	605.8 (7.61)	347.5 (43.65)
2	2	1.321 (13.21)	706.1 (8.87)	337.9 (42.45)	1.316 (13.16)	943.3 (11.85)	338.5 (42.52)
1	3	1.361 (13.61)	392.4 (4.93)	291.0 (36.56)	1.354 (13.54)	470.4 (5.91)	338.6 (42.54)
2	3	1.298 (12.98)	987.8 (12.41)	327.4 (41.13)	1.287 (12.87)	1177.3 (14.79)	323.3 (40.62)

Как видно из примеров 5 и 6 (таблица 3.5 и таблица 3.6 соответственно), наилучшее сочетание гистерезисных характеристик наблюдаются у СПМ из разнородных смесей, когда наряду с Pr в сплавы вводится добавка, содержащая Tb, после термообработки при температуре 550 °С, 1 час. Учитывая закономерности влияния тяжёлых РЗМ на свойства СПМ и способ их введения в магниты, можно утверждать, что это обусловлено формированием высокоанизотропного слоя на поверхности зёрен $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и соответствующим возрастанием градиента поля анизотропии.

3.4.4. Влияние режимов низкотемпературного отжига на свойства спечённых магнитов Nd-Fe-B, полученных «методом смесей»

3.4.4.1. Магниты из сплава с высоким содержанием РЗМ. Магниты для

исследований получали по следующей схеме. Базовый пятикомпонентный сплав системы (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B, использовавшийся в ОАО «Композит» для изготовления СПМ по традиционной порошковой технологии (очень далёкий от оптимальных по составу в части суммарного содержания РЗМ, которое превышало 34.5 масс. %), после водородной обработки (охрупчивания) смешивали с 1.0 мас. % легкоплавкой добавки [Tb-Al]. Смеси порошков измельчали в шаровой вибрационной мельнице в изопропиловом спирте. Полученную суспензию прессовали в поперечном магнитном поле напряжённостью более 1.5 Тл. Пресс-заготовки магнитов спекали в вакуумной печи при температуре 1100 °С, 1 ч. Термообработку магнитов проводили по режимам, схематично представленным на

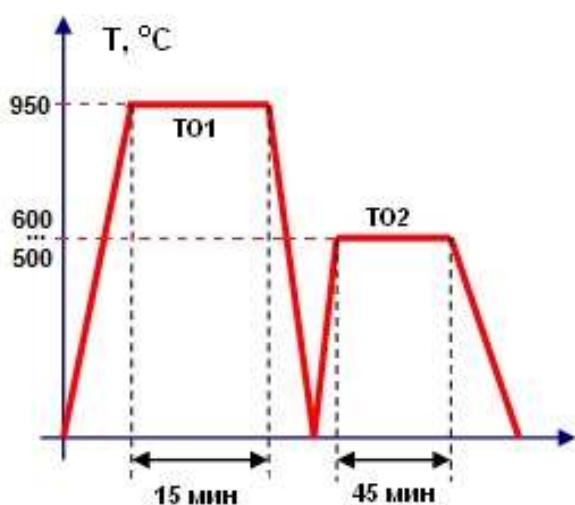


Рисунок 3.10 – Схема термической обработки исследованных СПМ.

рис. 3.10: ТО1 (высокотемпературный отжиг) – нагрев в вакууме до $T_1 = 950$ °С, выдержка при этой температуре в течение 15 мин и медленное охлаждение с печью до комнатной температуры; ТО2 = ТО1 + отжиг в вакууме в интервале температур $T_2 = 500 - 600$ °С, 45 мин, охлаждение с печью до 200 °С и закалка на воздухе. Обозначения и гистерезисные свойства магнитов после спекания при температуре 1100 °С в течение 1 часа приведены в таблице 3.7.

Как видно из результатов, приведённых в таблице 3.7, свойства магнитов в спекённом состоянии достаточно высокие, а соответствующие кривые размагничивания отличаются высокой прямоугольностью. При этом относительные отклонения значений H_{ci} и $(BH)_{max}$ от соответствующих средних не превышали 1 %, а для остаточной индукции – менее 0.5 %.

Свойства некоторых из исследованных спекённых магнитов после ТО1 приведены в таблице 3.8. Как видно, после ТО1 все гистерезисные характеристики спекённых магнитов уменьшаются: B_r – на 0.85 %, расчётное значение $(BH)_{max}$ – на 1.64 %, а H_{ci} – на 13 %. При этом увеличивается как абсолютный, так и относительный разброс их значений, существенно ухудшается прямоугольность кривых размагничивания, а перемагничивание магнитов происходит в интервале полей шириной примерно 80 кА/м (после спекания магниты перемагничиваются в интервале шириной не более 40 кА/м).

Таблица 3.7 – Обозначения, H_{ci} , B_r и расчётное значение $(BH)_{max}$ магнитов после спекания

Обозначение магнита	Остаточная индукция. B_r , Тл (кГс)	Коэрцитивная сила по намагниченности. H_{ci} , кА/м (кЭ)	Расчётное значение $(BH)_{max}$, кДж/м ³ (МГсЭ)
A1	1.265 (12.65)	1086.5 (13.65)	318.4 (40.0)
A2	1.270 (12.70)	1086.5 (13.65)	320.8 (40.3)
A3	1.260 (12.60)	1112.8 (13.98)	316.0 (39.7)
A4	1.280 (12.80)	1086.5 (13.65)	326.4 (41.0)
Г1	1.270 (12.70)	1098.5 (13.80)	320.8 (40.3)
Г2	1.270 (12.70)	1099.5 (13.70)	320.8 (40.3)
Г3	1.265 (12.65)	1110.4 (13.95)	318.4 (40.0)
Г4	1.275 (12.75)	1086.5 (13.65)	323.2 (40.6)
С1	1.278 (12.78)	1099.5 (13.70)	324.8 (40.8)
С2	1.270 (12.70)	1082.6 (13.60)	320.8 (40.3)
С3	1.265 (12.65)	1082.6 (13.60)	318.4 (40.0)
С4	1.275 (12.75)	1082.6 (13.60)	323.2 (40.6)
Среднее	1.270 (12.70)	1092.9 (13.73)	321.0 (40.3)
Ст. отклон.	0.006	10.9 (0.13)	3.0 (0.4)
Отн. ст. откл.	0.47 %	1 %	0.93 %

Результаты исследования гистерезисных характеристик спечённых магнитов после обработки по второму режиму (комбинация обработок ТО1 и ТО2) приведены в таблице 3.9. Как видно, во всём исследованном интервале температур отжига 500 – 600 °С изменения гистерезисных характеристик в зависимости от температуры ТО2 имеют немонотонный характер и, так как их значения колеблются в довольно узких интервалах, мы позволили себе, для удобства сравнения и анализа влияния ТО2, провести их усреднение. Какие особенности при этом можно отметить. Во-первых, по сравнению с ТО1, после ТО1 + ТО2 все гистерезисные характеристики исследованных магнитов немножко увеличились: B_r – на 0.26 %, расчётное значение $(BH)_{max}$ – на 0.51 %, H_{ci} – на 7.33 %, при этом в два раза увеличился разброс значений H_{ci} относительно её среднего значения (следствие широкого диапазона исследованных температур отжига). Во-вторых,

Таблица 3.8 – Обозначения, H_{ci} , B_r и расчётное значение $(BH)_{max}$ магнитов после TO1: 950 °C, 15 мин.

Обозначение магнита	Остаточная индукция. B_r , Тл (кГс)	Коэрцитивная сила по намагниченности. H_{ci} , кА/м (кЭ)	Расчётное значение $(BH)_{max}$, кДж/м ³ (МГсЭ)
A3	1.268 (12.68)	969.5 (12.18)	320.0 (40.2)
A4	1.245 (12.45)	943.3 (11.85)	308.8 (38.8)
Г3	1.272 (12.72)	956.8 (12.02)	321.6 (40.4)
Г4	1.265 (12.65)	945.6 (11.88)	318.4 (40.0)
C1	1.252 (12.52)	932.9 (11.72)	312.0 (39.2)
H4*	1.255 (12.55)	956.8 (12.02)	313.6 (39.4)
Среднее	1.260 (12.60)	950.8 (11.94)	315.7 (39.7)
Ст. отклон.	0.010 (0.10)	12.8 (0.16)	5.0 (0.6)
Отн. ст. откл.	0.83 %	1.35 %	1.59 %

* Магниты, в обозначениях которых присутствуют буквы Н и Х (см. таблицу 3.10), относятся к той же партии, что и магниты, обозначенные буквами А, С и Г.

Таблица 3.9 – Обозначения, температура TO2 длительностью 45 мин, H_{ci} , B_r , расчётное и экспериментально полученные значения $(BH)_{max}$ СПМ после комбинированной обработки по режимам TO1 и TO2.

Обозначение магнита	Температура отжига, °C (45 мин)	H_{ci} . кЭ	B_r . Тл	$(BH)_{max}$, кДж/м ³ (МГсЭ)	
				Теория	Эксперимент
Г4	500	1010.9 (12.70)	1.265	318.4 (40.0)	312.0 (39.20)
H4	520	1054.7 (13.25)	1.255	313.6 (39.4)	307.7 (38.65)
C1	540	1047.5 (13.16)	1.252	312.0 (39.2)	296.9 (37.30)
A4	555	1003.0 (12.60)	1.265	318.4 (40.0)	312.0 (39.20)
A3	570	1021.3 (12.83)	1.268	320.0 (40.2)	307.7 (38.65)
Г3	600	985.5 (12.38)	1.272	321.6 (40.4)	316.0 (39.70)
Среднее		1020.5 (12.82)	1.263	317.3 (39.9)	308.7 (38.65)
Стандартн. отклонение		26.5	0.008	3.7 (0,5)	6.6 (0.83)
Отн. ст. отклонение		2.60 %	0.61 %	1.18 %	2.13 %

так и не был достигнут уровень гистерезисных характеристик, наблюдавшийся у исследованных магнитов после спекания. По сравнению со спечёнными магнитами снижение свойств после TO1 + TO2 составило: B_r – на 0.58 %, расчётных значений $(BH)_{\max}$ – на 1.14 %, H_{ci} – на 6.62 % (примерно на 1 кЭ). В-третьих, резко изменилась форма кривых размагничивания. Из более или менее прямоугольной даже после TO1, она становится заметно более полой и перемагничивание магнитов происходит в интервале полей шириной 200 – 280 кА/м.

Предполагая, что неожиданно отрицательный результат низкотемпературного отжига обусловлен эффектом TO1, мы отказались от его проведения, а также задались целью оптимизировать температуру низкотемпературного отжига, ограничившись температурным интервалом 530 – 590 °С, сохранив ту же длительность TO2 – 45 мин⁷¹. Ожидаемый эффект на спечённых магнитах из исследуемого коммерческого сплава был достигнут. Отжиг по режиму TO2 в указанном диапазоне температур позволил повысить H_{ci} и $(BH)_{\max}$ спечённых магнитов, по меньшей мере, не изменив при этом величины их остаточной намагниченности и не ухудшив прямоугольность кривых размагничивания. Было установлено также, что оптимальная температура низкотемпературного отжига длительностью 45 мин по совокупности гистерезисных характеристик лежит в диапазоне 570 ± 5 °С. Для подтверждения этого, несколько магнитов были обработаны по оптимальному режиму (570 °С, 45 мин). Результаты измерения их гистерезисных характеристик представлены в таблице 3.10.

Как видно из результатов, приведённых в таблице 3.10, после TO2 по оптимальному режиму (570 °С, 45 мин) все гистерезисные характеристики спечённых магнитов повышаются: B_r – на 4.1 %, расчётное значение $(BH)_{\max}$ – примерно на 5.5 %, а H_{ci} – на 3.4 %. При этом как абсолютный, так и относительный разброс их значений если и увеличивается, как в случае $(BH)_{\max}$, то очень незначительно, а в случае H_{ci} его практически нет (т.е. находится за пределами погрешности измерений). Прямоугольность кривых размагничивания также улучшается, – перемагничивание магнитов происходит в интервале полей шириной не более 30 кА/м.

Таким образом, по результатам проведённых исследований можно заключить, что

⁷¹ Накопленные нами данные об эффектах низкотемпературного отжига [93,94] позволяют с большой долей уверенности утверждать, что эта продолжительность низкотемпературного отжига является оптимальной как с экономической точки зрения, так и с точки зрения повышения гистерезисных свойств СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B.

Таблица 3.10 – Обозначения, B_r , H_{cb} , H_{ci} и $(BH)_{max}$ магнитов после обработки по режиму TO2: 570 °C, 45 мин.

Обозначение магнита	Остаточная индукция. B_r . Тл	Коэрцитивная сила по индукции H_{cb} . кА/м (кЭ)	Коэрцитивная сила по намагниченности H_{ci} , кА/м (кЭ)	Максимальное произведение $(BH)_{max}$, кДж/м ³ (МГсЭ)
A1	1.32	1020 (12.8)	1130 (14.2)	340 (42.7)
A2	1.32	1020 (12.8)	1130 (14.2)	340 (42.7)
C2	1.32	1020 (12.8)	1130 (14.2)	340 (42.7)
C3	1.32	1020 (12.8)	1130 (14.2)	340 (42.7)
C4	1.32	1020 (12.8)	1130 (14.2)	340 (42.7)
X1	1.32	1010 (12.7)	1130 (14.2)	335 (42.1)
X2	1.34	1030 (12.9)	1130 (14.2)	345 (43.3)
X3	1.34	1000 (12.6)	1130 (14.2)	345 (43.3)
H2	1.31	1010 (12.7)	1130 (14.2)	330 (41.5)
H3	1.31	1020 (12.8)	1130 (14.2)	330 (41.5)
Среднее	1.32	1017 (12,8)	1130 (14.2)	338.5 (42.5)
Ст. отклон.	0.01	8.2	0	5.3
Отн. ст. откл.	0.78 %	0.81 %	0 %	1.56 %

и отжиг при высоких температурах (TO1), и двухступенчатая термическая обработка (TO1 + TO2) не приводят к повышению гистерезисных свойств спечённых магнитов. Помимо снижения H_{ci} и B_r , после TO1 и комбинированной обработки (TO1 + TO2), наблюдается увеличения разброса их значений, а также резкое ухудшение прямоугольности кривых размагничивания, – увеличивается интервал полей их перемагничивания. В то же время, низкотемпературный отжиг спечённых магнитов (TO2) в интервале температур 565 – 575 °C позволяет повысить их гистерезисные свойства. То есть сплав-добавка и в этом случае работает, хотя эффект оказался не столь уж и значительным (даже несмотря на то, что магниты с энергией более 43 МГсЭ (345 кДж/м³) после TO2 были получены). На наш взгляд, причина не очень выраженного влияния сплава-добавки на H_{ci} магнитов в рассмотренном случае кроется в том, что базовый сплав уже сам по себе содержит значительное количество РЗМ, в том числе более 3 мас. % Dy.

Как следствие, зёрна МТФ уже после спекания хорошо изолированы широкими прослойками пограничной немагнитной фазы, содержащей значительное количество Dy, поэтому добавление 1 мас. % сплава Tb-Al по существу практически не влияет на морфологию этой прослойки, а также на магнитное твердение поверхностных слоёв зёрен фазы 2:14:1. Отсюда вывод: для повышения эффективности сплавов-добавок при получении магнитов с заданными свойствами на основе сплавов системы Nd-Fe-B методом смесей необходимо тщательно подбирать состав базового сплавов.

3.4.4.2. Влияние содержания сплава-добавки [Dy-Al] и различных режимов термической обработки на гистерезисные характеристики СПМ Nd-Fe-B [95]⁷². Спечённые магниты для исследований изготавливали в соответствии со схемой, приведённой на рис. 3.9, в условиях промышленного производства НПО «Магнетон» с использованием серийного сплава номинального состава $\text{Nd}_{14.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7$, используемого на предприятии при производстве магнитов, и сплава-добавки [Dy-Al].

Магниты, содержащие до 4 мас. % [Dy-Al], в состоянии после спекания подвергали термической обработке по одноступенчатому режиму (схема НТ0) – отжиг магнитов при температуре 550 °С, 45 мин (ТО2 на рис. 3.10) и двухступенчатому режиму (схема НТ3) – непродолжительная выдержка магнитов при 950 °С (10 – 15 мин), охлаждение с печью до 550 °С и выдержка при этой температуре в течение 45 мин (ТО1 + ТО2 на рис. 3.10, но без промежуточного охлаждения до комнатной температуры).

Результаты изменения H_{ci} в спечённом состоянии $H_{ci}(сп)$ и после соответствующих термообработок в зависимости от содержания сплава-добавки [Dy-Al] приведены на рис. 3.11. Используя полученные результаты, были определены эмпирические зависимости

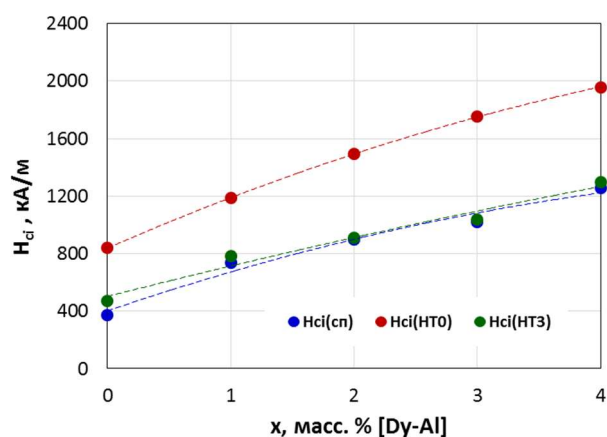


Рисунок 3.11 – Изменения H_{ci} магнитов в спечённом состоянии и после термообработок по схемам НТ0 и НТ3 в зависимости от содержания сплава-добавки [Dy-Al].

⁷² Menushenkov V., Savchenko A., Skotnicová K., Kursá M. – Effects of additions and heat treatment on the microstructure and magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets / – in Proc. of the 22nd Int. Conference on Metallurgy and Materials (METAL'2013). – 15-17.05.2013. – Brno, Czech Republic, EU // Conference Proceedings. – 2013. – 5 pp.

H_{ci} магнитов в спеченном состоянии и после различных режимов отжига от концентрации сплава-добавки [Dy-Al] (на рис. 3.11 показаны пунктирными линиями), которые, как оказалось, хорошо описываются квадратичными по концентрации сплава-добавки [Dy-Al] x функциями ($R^2 > 0.97$): $H_{ci}(сп) \approx -21.8x^2 + 292.2x + 401.5$ ($R^2 = 0.977$), $H_{ci}(HT0) \approx -23.3x^2 + 373.4x + 838.5$ ($R^2 = 1$) и $H_{ci}(HT3) \approx -6.8x^2 + 218.3x + 502.1$ ($R^2 = 0.973$).

Полученные зависимости наглядно показывают, что по мере увеличения содержания сплава-добавки [Dy-Al] в спечённых магнитах в исследованном диапазоне составом увеличивается положительное влияние обработки по схеме HT0 на их коэрцитивную силу (прирост H_{ci} на 1 мас. % [Dy-Al] составляет примерно 373.4 кА/м) и, наоборот, обработка по схеме HT3 уменьшает эффект от введения сплава-добавки даже по сравнению с темпом прироста H_{ci} магнитов в состоянии после спекания (приросты H_{ci} на 1 мас. % [Dy-Al] примерно равны 218.3 и 292.2 кА/м соответственно).

Относительные изменения H_{ci} магнитов после различных режимов термической обработки по сравнению с коэрцитивной силой магнитов в спечённом состоянии (т.е. отношения $H_{ci}(HT0, x)/H_{ci}(сп, x)$ и $H_{ci}(HT3, x)/H_{ci}(сп, x)$), а также соответствующие относительные изменения H_{ci} по сравнению с H_{ci} магнитов без легирующей добавки в спечённом и после термообработок по схемам HT0 и HT3 состояниях (т.е. отношения $H_{ci}(S, x)/H_{ci}(S, 0)$, где $S = сп, HT0$ и $HT3$), в зависимости от концентрации легкоплавкой добавки [Dy-Al] приведены на рис. 3.12 и на рис. 3.13 соответственно.

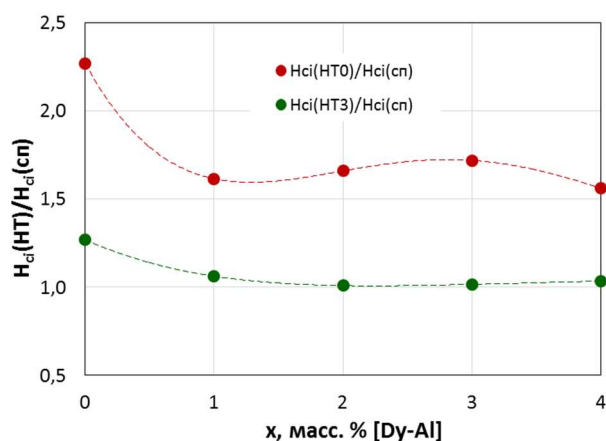


Рисунок 3.12 – Изменения отношений H_{ci} после термообработок по схемам HT0 и HT3 к H_{ci} спечённых магнитов в зависимости от содержания в них сплава-добавки [Dy-Al].

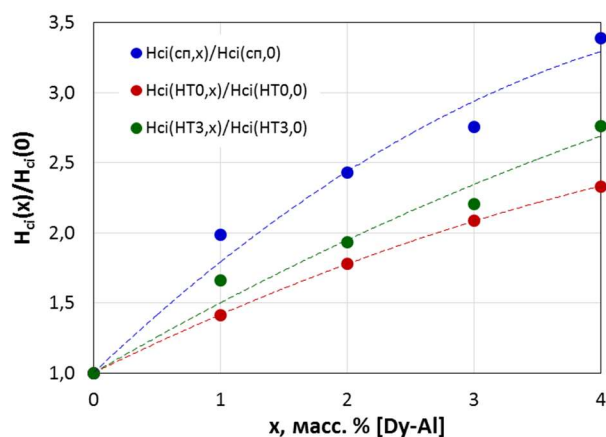


Рисунок 3.13 – Относительные изменения H_{ci} магнитов в спеченном состоянии и после HT0 или HT3 в зависимости от концентрации легкоплавкой добавки [Dy-Al].

Как видно на рис. 3.12 и рис. 3.13, прирост H_{ci} магнитов наблюдается только после обработки по схеме НТ0. Двухступенчатая обработка по схеме НТ3 спечённых магнитов, содержащих сплав-добавку [Dy-Al], практически не влияет на величину H_{ci} , а при содержаниях более 2 мас. % сплава-добавки эффект становится даже отрицательным. Только в магнитах без сплава добавки обработка по схеме НТ3 приводит к небольшому (в 1.27 раза) повышению H_{ci} , хотя для этих магнитов по своему влиянию на H_{ci} обработка по схеме НТ0 оказывается эквивалентной введению в магниты примерно 1.5 мас. % [Dy-Al]. Их H_{ci} увеличивается в 2.27 раза.

На рис. 3.12 видно, что зависимость $H_{ci}(НТ0, x)/H_{ci}(сп, x)$ имеет немонотонный характер, однако в исследованном диапазоне концентраций со 100%-точностью описывается полиномом четвёртой степени: $H_{ci}(НТ0, x)/H_{ci}(сп, x) = 2.2691 - 1.3443x + 0.8981x^2 - 0.2269x^3 + 0.01988x^4$. Учитывая характер этой зависимости, можно предположить, что небольшой минимум в окрестности 1 мас. % [Dy-Al] (т.е. уменьшение влияния обработки по схеме НТ0 на H_{ci}) может быть обусловлен недостаточным количеством сплава-добавки для образования непрерывной сетки изолирующей немагнитной ЗГФ, которая формируется только при содержаниях 2.6 – 3.0 мас. % [Dy-Al], где прирост H_{ci} достигает своего максимума (H_{ci} увеличивается в 1.72 – 1.73 раза). По мере дальнейшего увеличения концентрации сплава-добавки эффект от термообработки по схеме НТ0 начинает снижаться, вероятнее всего, в результате того, что больше никаких качественных изменений в структуре магнитов не происходит и начинают проявляться процессы фазообразования в пограничной фазе, находящейся между зёрнами и в тройных стыках зёрен МТФ. В пп. 3.5 этот вопрос будет рассмотрен подробнее.

Приведённые на рис. 3.13 экспериментально полученные значения относительного изменения (прироста) H_{ci} магнитов по мере увеличения содержания в них сплава-добавки [Dy-Al] $H_{ci}(S, x)/H_{ci}(S, 0)$, где S – состояние магнитов: после спекания (сп) или после отжига по режимам НТ0 или НТ3, идеально описываются полиномами третьего порядка (соответствующие $R^2 \geq 0.9999$), однако, оставаясь в рамках квазихимической модели, мы ограничились квадратичными функциями концентрации (приведены ниже), так как значения соответствующих коэффициентов корреляции R^2 имеют вполне приемлемые значения: $H_{ci}(сп, x)/H_{ci}(сп, 0) \approx -0.07x^2 + 0.86x + 1$ ($R^2 = 0.9748$), $H_{ci}(НТ0, x)/H_{ci}(НТ0, 0) \approx -0.03x^2 + 0.44x + 1$ ($R^2 = 1$) и $H_{ci}(НТ3, x)/H_{ci}(НТ3, 0) \approx -0.03x^2 + 0.53x + 1$ ($R^2 = 0.9697$).

По результатам проведённых исследований можно отметить следующее. Во-

первых, кривые на рис. 3.13 безусловно характеризуют эффект сплава-добавки безотносительно других факторов, указывая на то, что это влияние на H_{ci} является накопительным: H_{ci} легированных магнитов как в спечённом состоянии, так и после термообработок по схемам НТ0 и НТ3 монотонно возрастает по мере увеличения содержания сплава-добавки. Во-вторых, наиболее заметный прирост H_{ci} наблюдается у магнитов в состоянии после спекания. В частности, в магнитах из смеси порошков с 4 масс. % [Dy-Al] H_{ci} увеличивается почти в 3.4 раза, – и даже после термообработки по схеме НТ3, которая практически не изменяет H_{ci} спечённых магнитов, H_{ci} магнитов из смеси порошков с 4 мас. % [Dy-Al] подрастает примерно в 2.76 раза. Наименьшее влияние на прирост H_{ci} сплав-добавка оказывает на спечённые магниты, отождённые по оптимальной схеме НТ0. В магнитах из смеси порошков с 4 мас. % [Dy-Al] H_{ci} увеличивается всего лишь в 2.33 раза.

В этой связи можно отметить, что установленные закономерности изменения H_{ci} в магнитах, полученных из смесей базового сплава с различным весовым содержанием сплава-добавки [Dy-Al] после различных режимов обработки со всей определённостью указывают на то, что в процессе получения магнитов протекает два вида процессов, оказывающих влияние на их H_{ci} . Первый – на этапе спекания, связан заживлением дефектов, совершенствованием микроструктуры и формы зёрен МТФ, чему несомненно способствует возрастающее количество жидкой фазы по мере увеличения содержания в пресс-заготовках магнитов легкоплавкого сплава-добавки [Dy-Al], т.к. лимитирующим механизмом здесь является диффузия в жидкой фазе. Второй – на этапе низкотемпературного отжига, обусловленный формированием за счёт капиллярных эффектов непрерывной изолирующей прослойки из немагнитной ЗГФ, диффузионными процессами на границе жидкость-твёрдая фаза (например, замещением Nd на Dy в приповерхностных слоях зёрен МТФ) и превращениями в самой ЗГФ, которая, как было показано выше, сама по себе представляет из себя довольно сложную композицию из нескольких фаз, различающихся как по составу и структуре, так и морфологически.

3.4.4.3. Эффект «порчи-восстановления» H_{ci} в процессе циклической обработки магнитов Nd-Fe-B, полученных методом смесей [95]. Косвенное подтверждение вышесказанного было получено в процессе исследования так называемого эффекта «порчи-восстановления» H_{ci} в процессе циклической обработки магнитов, полученных методом смесей, но уже более широкого спектра составов. Схема

циклически обработки состояла в следующем: магниты после предварительного низкотемпературного отжига при 550 °С, 45 мин нагревали до 900 °С, выдерживали при этой температуре в течение 15 мин и охлаждали со скоростью 30 – 35 °С/мин до комнатной температуры, после чего нагревали до 950 °С, выдерживали 10 минут и опять охлаждали до комнатной температуры с той же скоростью, затем магниты отжигали при температуре 550 °С, 45 мин и охлаждали до комнатной температуры с печью, после чего повторяли процедуру нагрева-охлаждения до 950 °С с выдержкой 10 мин, а также последующий низкотемпературный отжиг при 560 °С в течение 45 мин. После каждого цикла нагрева-охлаждения проводили измерение магнитных гистерезисных свойств. Учитывая незначительность изменений остаточной индукции (колебания в пределах 1 – 2 %) и отсутствие каких либо корреляций с режимами обработки, в таблице 3.11⁷³ приведены только составы исследованных магнитов (состав и количество сплавов-добавок к базовому серийному сплаву Nd_{14.5}Dy_{1.5}Fe₇₅Co₂B₇) и значения H_{ci} после различных этапов циклической термической обработки. H_{ci,0} и остаточная индукция B_{r,0} магнитов до начала циклической обработки, так же, как и фотографии микроструктуры магнитов серий 1, 4, 7, 9 и 10 (рис. 3.14), наиболее четко характеризующие различия в их морфологии, приведены для сравнения.

Таблица 3.11 – Коэрцитивная сила по намагниченности магнитов разного состава после различных режимов и этапов циклической термообработки.

Номер серии	Состав, масс. %	После предварительной термообработки		H _{ci} , кА/м (кЭ)				
				Режим термообработки				
		B _{r,0} , Тл	H _{ci,0} , кА/м (кЭ)	900 °С, 15 мин	950 °С, 10 мин	550 °С, 45 мин	950 °С, 10 мин	560 °С, 45 мин
1	Базовый сплав	1.090	1365.1 (17.15)	919.4 (11.55)	947.2 (11.9)	1178.1 (14.8)	999.0 (12.55)	1253.7 (15.75)
2	+ 1 % [Dy-Al]	1.040	1170.1 (14.7)	1237.8 (15.55)	1289.5 (16.2)	1580.1 (19.85)	1321.4 (16.6)	1564.1 (19.65)

⁷³ Как видно из таблицы 3.11, химическая природа исследованных добавок к базовому сплаву существенно различается. Кроме уже упоминавшейся легкоплавкой добавки [Dy-Al], исследованы магниты с добавками интерметаллида Nd₃Co с более высокой температурой плавления, сравнимой с температурой плавления МТФ Nd₂Fe₁₄B, традиционной для российских производителей добавки – оксида тербия Tb₂O₃, а также с добавкой смеси сплавов [Dy-Al] и Nd₃Co.

Таблица 3.11 (окончание).

Номер серии	Состав, масс. %	После предварительной термообработки		H _{ci} , кА/м (кЭ)				
				Режим термообработки				
		B _{r,0} , Тл	H _{ci,0} , кА/м (кЭ)	900 °С, 15 мин	950 °С, 10 мин	550 °С, 45 мин	950 °С, 10 мин	560 °С, 45 мин
3	+ 2 % [Dy-Al]	1.015	1814.9 (22.8)	1452.7 (18.25)	1401.0 (17.6)	1456.7 (18.3)	1512.4 (19.0)	1552.2 (19.5)
4	+ 3 % [Dy-Al]	1.015	1846.7 (23.2)	1432.8 (18.0)	1420.9 (17.85)	1592.0 (20.0)	1508.4 (18.95)	1647.7 (20.7)
5	+ 4 % [Dy-Al]	0.970	1970.1 (24.75)	1886.5 (23.7)	1886.5 (23.7)	1842.7 (23.15)	2005.9 (25.2)	1962.1 (24.65)
6	+ 1 % Tb ₂ O ₃	1.090	1309.4 (16.45)	1086.5 (13.65)	1138.3 (14.3)	1504.4 (18.9)	1170.1 (14.7)	1269.6 (15.95)
7	+ 2 % Tb ₂ O ₃	1.055	1424.8 (17.9)	1257.7 (15.8)	1273.6 (16.0)	1731.3 (21.75)	1289.5 (16.2)	1496.5 (18.8)
8	+ 0.5 % Nd ₃ Co	1.115	875.6 (11.0)	951.2 (11.95)	947.2 (11.9)	1257.7 (15.8)	999.0 (12.55)	1281.6 (16.1)
9	+ 1 % Nd ₃ Co	1.115	835.8 (10.5)	827.8 (10.4)	867.6 (10.9)	1213.9 (15.25)	867.6 (10.9)	1154.2 (14.5)
10	+ 1 % Nd ₃ Co + 2 % [Dy-Al]	1.030	1596.0 (20.05)	1265.6 (15.9)	1253.7 (15.75)	1520.4 (19.1)	1305.4 (16.4)	1572.1 (19.75)

В результате металлографического анализа было установлено, что микроструктура спеченных магнитов всех исследованных серий в результате циклической термообработки не изменяется. Однако на рис. 3.14 видно, что микроструктура СПМ закономерно изменяется в зависимости от типа легирующей добавки. В магнитах с добавками Tb₂O₃ зерно существенно мельче (14 – 18 мкм), чем в магнитах с легкоплавкой добавкой [Dy-Al] (30 – 40 мкм). В таблице 3.12 приведены результаты измерения среднего размера зерна <d>, а также плотности ρ магнитов разных серий.

Для удобства анализа значений H_{ci}, приведённых в таблице 3.11, были рассчитаны относительные изменения H_{ci} после различных этапов циклической термической обработки, а также в сравнении с H_{ci} магнитов после предварительной термической обработки при 550 °С, 45 мин, которые приведены в таблице 3.13.

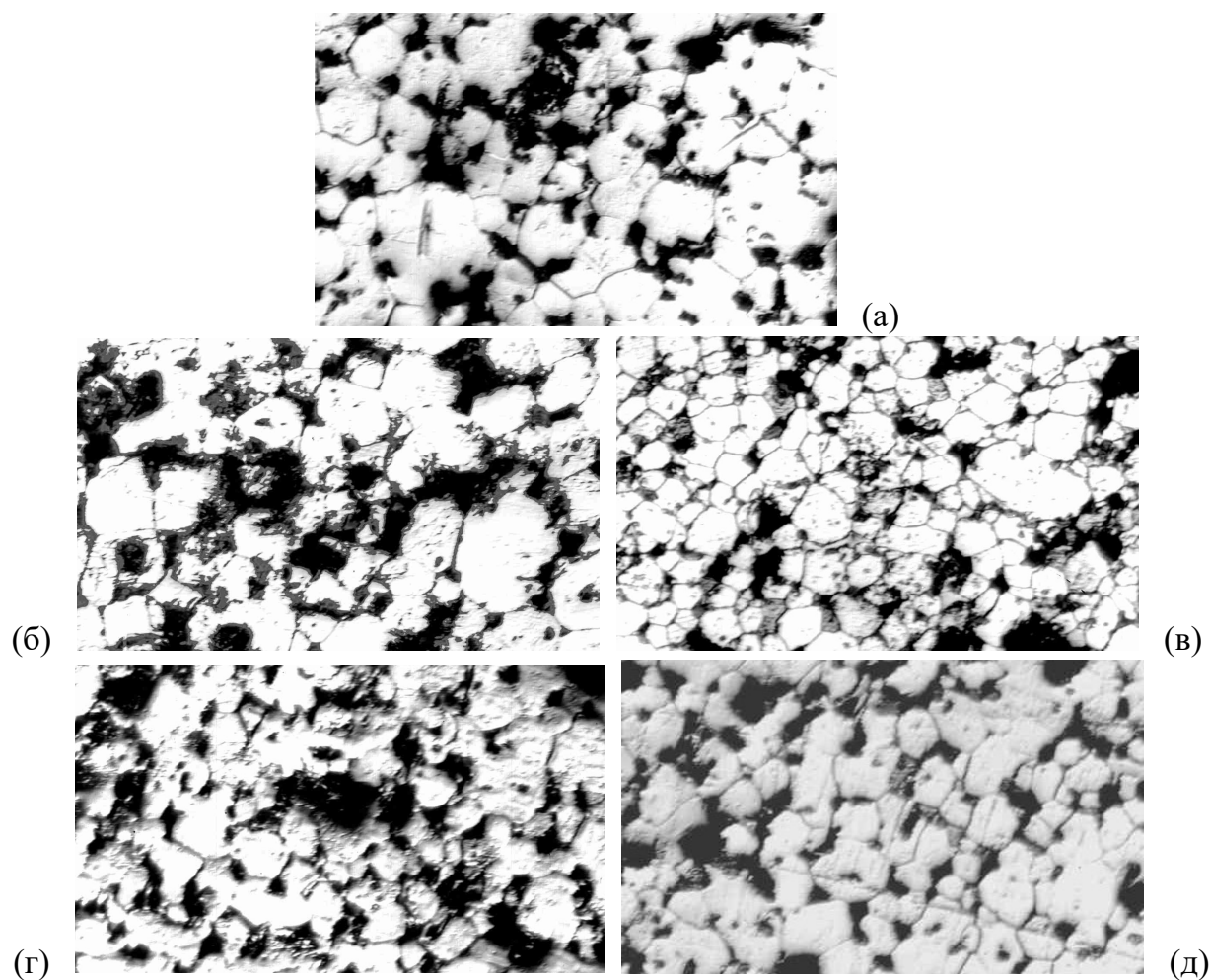


Рисунок 3.14 – Микроструктура магнитов (х 500) (а) серии 1 (средний размер зёрен $\langle d \rangle = 37$ мкм), (б) серии 4 ($\langle d \rangle = 25$ мкм), (в) серии 7 ($\langle d \rangle = 14$ мкм), (г) серии 9 ($\langle d \rangle = 16$ мкм) и (д) серии 10 ($\langle d \rangle = 18$ мкм).

Таблица 3.12 – Средний размер зёрен $\langle d \rangle$ (± 1 мкм) и плотность ρ (± 0.01 г/см³) магнитов разных серий.

Номер серии	Состав, мас. %	$\langle d \rangle$, мкм	ρ , г/см ³	Номер серии	Состав, мас. %	$\langle d \rangle$, мкм	ρ , г/см ³
1	Серийный сплав	37	7.43	6	+ 1 % Tb ₂ O ₃	15	7.34
2	+ 1 % [Dy-Al]	24	7.34	7	+ 2 % Tb ₂ O ₃	14	7.28
3	+ 2 % [Dy-Al]	23	7.37	8	+ 0,5 % Nd ₃ Co	16	7.35
4	+ 3 % [Dy-Al]	25	7.37	9	+ 1 % Nd ₃ Co	16	7.34
5	+ 4 % [Dy-Al]	16	7.19	10	+ 1 % Nd ₃ Co + 2 % [Dy-Al]	18	7.32

Таблица 3.13 – Относительное изменение коэрцитивной силы по намагниченности после различных этапов циклической термической обработки, а также в сравнении с H_{ci} магнитов после предварительной термической обработки при 550 °С, 45 мин

Номер серии	Состав, масс. %	$H_{ci,1}(900)^{74} / H_{ci,0}(550)$	$H_{ci,1}(950) / H_{ci,1}(900)$	$H_{ci,2}(950) / H_{ci,1}(950)$	$H_{ci,1}(550) / H_{ci,1}(950)$	$H_{ci,2}(560) / H_{ci,2}(950)$	$H_{ci,1}(550) / H_{ci,0}(550)$	$H_{ci,2}(560) / H_{ci,1}(550)$
а	б	в	г	д	е	ж	и	к
1	Серийный сплав	0.694	1.042	1.055	1.225	1.184	0.863	0.918
2	+1 % [Dy-Al]	1.058	1.030	1.025	1.244	1.255	1.350	1.337
3	+ 2 % [Dy-Al]	0.800	0.964	1.080	1.040	1.026	0.803	0.855
4	+ 3 % [Dy-Al]	0.776	0.992	1.062	1.120	1.092	0.862	0.892
5	+ 4 % [Dy-Al]	0.958	1.000	1.063	0.977	0.978	0.935	0.996
6	+ 1 % Tb ₂ O ₃	0.830	1.048	1.028	1.322	1.085	1.149	0.970
7	+ 2 % Tb ₂ O ₃	0.883	1.013	1.013	1.359	1.160	1.215	1.050
8	+ 0.5 % Nd ₃ Co	1.086	0.996	1.055	1.328	1.283	1.436	1.464
9	+ 1 % Nd ₃ Co	0.991	1.048	1.000	1.399	1.330	1.452	1.381
10	+ 1 % Nd ₃ Co + 2 % [Dy-Al]	0.793	0.991	1.041	1.213	1.204	0.953	0.985

⁷⁴ $H_{ci,j}(900)$: цифра в скобках – температура обработки, подстрочный индекс j ($= 0, 1, 2$) в формуле – номер цикла термической обработки (0 – соответствует состоянию после предварительной обработки).

Анализ полученных результатов позволяет отметить следующие важные закономерности.

Во-первых, нагрев до 900 °С и выдержка при этой температуре в течение 15 мин приводит к заметному снижению H_{ci} магнитов большинства исследованных серий (столбец *в* в таблице 3.13). Кроме магнитов, легированных 1 мас. % [Dy-Al] (серия 2) и 0.5 мас. % Nd₃Co (серия 8), H_{ci} которых практически не меняется. Однако последнее может свидетельствовать о том, что предварительная термическая обработка магнитов этих серий не является оптимальной, что подтверждается, в частности, возрастанием H_{ci} после последующих низкотемпературных отжигов при 550 и 560 °С.

Во-вторых, повышение температуры высокотемпературного отжига с 900 до 950 °С оказывает незначительное влияние на H_{ci} магнитов (столбец *г* в таблице 3.13), при этом каких-либо корреляций в уменьшении или увеличении соответствующего отношения с изменениями H_{ci} в процессе последующих термообработок не наблюдается.

В-третьих, из результатов, приведённых в столбцах *е* и *ж* таблицы 3.13, видно, что низкотемпературный отжиг магнитов всех исследованных серий и на первом и на втором циклах обработки после 10-минутной выдержки при 950 °С приводит к повышению H_{ci} почти до уровня, который был достигнут после предварительной обработки (при 550 °С, 45 мин), а для магнитов серий 6 – 9 позволяет даже превысить его. Единственным исключением здесь являются магниты серии 5, H_{ci} которых после всех термообработок, – и высокотемпературных, и низкотемпературных, остаётся примерно на одном и том же уровне. Возможную причину этого мы обсуждали выше, предполагая, что всё обусловлено избыточным количеством пограничной прослойки. А именно, все превращения, влияющие на магнитное твердение зёрен МТФ в магнитах этой серии, практически завершились на этапе предварительного низкотемпературного отжига, поэтому в ходе последующих обработок фазовые превращения, протекающие в широких межзёренных прослойках, уже практически не сказываются на величине H_{ci} . Хотя не исключено, что по мере увеличения длительности выдержки при высоких температурах, из-за высокой диффузионной подвижности атомов в жидкой фазе, начнут проявляться эффекты коалесценции минорных фаз. Это может привести к повышению магнитной проницаемости межзёренной прослойки и, как следствие, к уменьшению H_{ci} .

В-четвёртых, как видно из результатов, приведенных в столбцах *е* и *ж* таблицы 3.13, изменения H_{ci} после низкотемпературных отжигов на первом и втором

циклах по отношению к H_{ci} в исходном состоянии хорошо коррелируют между собой, свидетельствуя о том, что для магнитов почти всех исследованных серий (исключая магниты серии 5, легированные 4 мас. % [Dy-Al]) характерен эффект «порчи-восстановления» H_{ci} ⁷⁵, что открывает хорошие перспективы для внедрения циклической обработки в серийное производство магнитов с целью повышения их H_{ci} , «испорченной» в результате неудачно проведённого низкотемпературного отжига или после термического размагничивания магнитов при высоких температурах.

Наконец, в-пятых, вся совокупность полученных результатов указывает на то, что предварительная обработка магнитов серий 6 – 9 при 550 °С, 45 мин не является для них оптимальной, о чём свидетельствует существенное увеличение H_{ci} после отжигов при 550 и 560 °С на первом и втором циклах обработки (столбцы *и* и *к* в таблице 3.13). Для достижения максимального эффекта заключительного низкотемпературного отжига для магнитов указанных серий необходимо провести детальные исследования по оптимизации его режимов, – или повысить температуру отжига (она очевидно должна быть выше 560 °С) или увеличить длительность.

3.4.4.4. Заключение. Таким образом, на основании результатов проведённых исследований по изучению влияния различных режимов термической обработки на H_{ci} спечённых магнитов Nd-Fe-B, полученных методом смесей, можно заключить, что традиционное объяснение влияния термообработки на гистерезисные свойства магнитов, связанное с совершенствованием формы зёрен МТФ, является не совсем убедительным, по меньшей мере для магнитов, полученных методом смесей. Более обоснованным в этом случае является наше предположение, выдвинутое более 20 лет назад в докладе на симпозиуме в Екатеринбурге [94], о том, что возрастание H_{ci} магнитов связано с обратимыми фазовыми превращениями в пограничной, обогащённой РЗМ, фазе. Об этом, в частности, весьма наглядно свидетельствует то, что изменения H_{ci} по намагниченности после циклической термообработки имеют обратимый характер (т.е. имеет место эффект «порчи-восстановления»). Что же касается морфологии микроструктуры, то нами было установлено, что средний размер зёрен МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ в зависимости от состояния магнитов (после спекания, после низкотемпературной или высокотемпературной

⁷⁵ Суть эффекта, как это уже стало понятным из вышесказанного, состоит в том, что отжиг выше 900 °С, даже кратковременный, полностью устраняет эффект низкотемпературного отжига, однако последующая термообработка при 550 – 560 °С опять приводит к существенному (примерно в 1.5 раза) возрастанию коэрцитивной силы.

термообработки и т.д.) и типа сплавов-добавок практически не изменяется после низкотемпературных отжигов (при температурах ≤ 650 °С) длительностью до 2 час и кратковременных (10 – 15 мин) выдержек при 900 – 950 °С. Однако средний размер зёрен МТФ уменьшается (примерно в 1.5 раза) после добавления к базовому сплаву легкоплавкой добавки (например, [Dy-Al]) и особенно сильно (в 2 – 2.5 раза) – после введения сплавов-добавок с высокими температурами плавления (Tb_2O_3 , Nd_3Co).

3.4.5. Феноменологический анализ концентрационных зависимостей H_{ci} магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B

3.4.5.1. Феноменологические микромагнитные модели анализа температурных зависимостей H_{ci} . Определяющее влияние на величину коэрцитивной силы H_{ci} СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B оказывает микроструктура. Дефекты кристаллического строения, химические неоднородности, примесные фазы, неоднородность зёрен по размерам и форме, – всё это причины того, что H_{ci} магнитов, перемагничивание которых контролируется трудностью образования зародышей обратной намагниченности, в действительности оказывается намного меньше, чем это предсказывается микромагнитной теорией Брауна, обычно определяемое как «*парадокс Брауна*» [96–98]. Именно поэтому, как это было показано в Главе 2, с целью повышения H_{ci} , в базовые трехкомпонентные сплавы Nd-Fe-B вводят различные легирующие элементы. Одновременно разрабатываются феноменологические микромагнитные модели, призванные дать теоретическое объяснение экспериментально наблюдающимся температурным зависимостям H_{ci} , которые помогают понять основные механизмы формирования высокой H_{ci} (в общем случае – ВКС), чтобы в условиях реального производства получить возможность целенаправленно влиять на её величину. Применительно к магнитам из сплавов Nd-Fe-B можно говорить о двух наиболее известных моделях.

Во-первых, это так называемая «*традиционная модель*» или «*модель зарождения*» *H. Kronmüller et al.* [99], основанная на представлениях о трудности зарождения доменов перемагничивания, основном лимитирующем механизме формирования высокой H_{ci} . В рамках этой модели зависимости H_{ci} от температуры описываются соотношением:

$$H_{ci}(T) = CH_n(T) - N_{eff}M_s(T) , \quad (3.4)$$

где H_n – минимальное теоретическое поле зародышеобразования (поле зарождения), M_s –

намагниченность насыщения, C – безразмерный микромагнитный параметр, определяющий степень влияния структуры и дефектов структуры на процессы перемангничивания, а N_{eff} – эффективный размагничивающий фактор. При этом параметры C и N_{eff} являются чисто феноменологическими. Первое слагаемое в правой части уравнения (3.4) описывает влияние дефектов на перемангничивание, а второе слагаемое определяет дипольные взаимодействия. Используя упрощённое описание микроструктуры материала, *H. Kronmüller* в своей ранней работе [100] связал параметр C с параметром r_0 , определяющим критический размер дефекта, при котором начинается перемангничивание. При этом автор пришёл к выводу, что перемангничивание определяется когерентным вращением магнитных моментов внутри дефекта.

Во-вторых, «глобальная модель» или «модель роста зародышей перемангничивания» *D. Givord et al.* [101,102], базирующаяся на представлениях о задержке роста зародышей доменов обратной намагниченности. В частности, *D. Givord et al.* [101], отмечая, что экспериментально наблюдаемые важные особенности изменений H_{ci} не согласуются с моделью когерентного вращения, выдвинули гипотезу, что перемангничивание начинается с образования неоднородной магнитной конфигурации, напоминающей доменную стенку. И это тоже вполне обоснованно, ведь перемангничивание части объёма материала путём образования такой магнитной неоднородности требует минимальных энергетических затрат. Учитывая, что перемангничивание – термически активируемый процесс, т.к. требует для своей реализации преодоления определенного энергетического барьера, авторы вводят понятие объема активации, в котором и происходит образование такой магнитной неоднородности [103,104]. Его величину определяют по изменению намагниченности в результате термически активируемых процессов, а именно, если изменение намагниченности равняется Δm , то объем активации равен $v = \Delta m / M_s$ и для зависимости H_{ci} от температуры можно записать:

$$M_s H_{\text{ci}} v = \alpha \gamma s - N_{\text{eff}} M_s^2 v ,$$

где γ – энергия доменной стенки, а s – площадь поверхности объёма активации. Если предположить, что s пропорционально $v^{2/3}$, для H_{ci} получаем:

$$H_{\text{ci}} = \frac{\alpha \gamma}{M_s v^{1/3}} - N_{\text{eff}} M_s .$$

В упрощённом виде температурные зависимости H_{ci} в рамках «глобальной модели»

описываются выражением:

$$H_{ci}(T) = \frac{A}{M_s(T)} - N_{eff} M_s(T) , \quad (3.5)$$

где A – некий феноменологический параметр, зависящий от размеров зародышей перемангничивания и удельной энергии доменной границы в идеальных бездефектных зёрнах МТФ.

В наших работах [105,106], с целью понимания характера влияния различных легирующих элементов на условия формирования ВКС в спеченных магнитах Nd-Fe-B, было предложено распространить описанные выше феноменологические подходы на зависимости H_{ci} от концентрации легирующих элементов. В частности, не меняя вида уравнений (3.4) и (3.5), мы заменили в них температуру на концентрацию легирующего элемента. После чего, используя результаты статистического анализа концентрационных зависимостей H_{ci} специально приготовленных нами для этих целей магнитов в состояниях после спекания и после различных режимов низкотемпературного отжига, а также концентрационные зависимости H_{ci} , приведённые в работе *E. Rozendaal* [107], провели сравнение двух вышеупомянутых моделей, а также проанализировали возможности использования различных приближений для описания микромагнитных параметров моделей. Результаты проведённых исследований приведены далее.

3.4.5.2. Определение микромагнитных параметров. Очевидно, что при малых концентрациях легирующих элементов в сплавах Nd-Fe-B выполняется *правило аддитивности*, так как большая часть используемых на практике легирующих элементов замещают или Nd, или Fe в магнитотвёрдой фазе $Nd_2Fe_{14}B$. Соответственно, можно предположить, что и изменения H_{ci} в зависимости от концентрации легирующего элемента, и изменения фундаментальных характеристик МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ также подчиняются линейному закону и могут быть представлены в таком виде:

$$H_{ci}(x) = H_{ci}^0 + h_c x , \quad M_s(x) = M_s^0 + m x , \quad H_n(x) = H_n^0 + h_a x , \quad (3.6)$$

где x – концентрация легирующего элемента, H_{ci}^0 – коэрцитивная сила не легированных магнитов, M_s^0 и H_{eff}^0 – намагниченность насыщения и поле анизотропии МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ соответственно, а h_c , m и h_a – коэффициенты, характеризующие темпы изменения H_{ci}^0 , M_s^0 и H_{eff}^0 соответственно.

Нулевое приближение. В нулевом приближении предполагается, что микромагнитные параметры в модифицированных уравнениях (3.4) и (3.5) не зависят от

концентрации легирующих элементов. Как следствие, после подстановки выражений (3.6) в феноменологическое уравнение (3.4) «модели зарождения» получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} H_{ci}^0 = CH_n^0 - N_{eff}M_s^0, \\ h_c = h_a C + mN_{eff}. \end{cases} \quad (3.7)$$

Решая эту систему, находим в явном виде выражения для микромагнитных параметров C и N_{eff} :

$$N_{eff} = - \frac{h_c - H_{ci}^0 \frac{h_a}{H_n^0}}{m - M_s^0 \frac{h_a}{H_n^0}}, \quad (3.8a)$$

$$C = \frac{H_{ci}^0}{H_n^0} - \frac{M_s^0}{H_n^0} \frac{h_c - H_{ci}^0 \frac{h_a}{H_n^0}}{m - M_s^0 \frac{h_a}{H_n^0}}. \quad (3.8b)$$

Следует отметить, что вид уравнений системы (3.7) и уравнение (3.8б) явно указывают на наличие корреляций между параметрами C и N_{eff} . Ранее такая связь экспериментально была обнаружена и обсуждалась в работах [108,109].

Статистический анализ «глобальной модели» в предположении, что параметры A и N_{eff} являются константами, показал, что в этом случае система уравнений, аналогичная (3.7), является переопределённой и не имеет единственного решения.

Линейное приближение. В линейном приближении предполагается, что параметры C и A в модифицированных уравнениях (3.4) и (3.5) линейно зависят от концентрации легирующего элемента и могут быть представлены в таком виде: $C(x) = c_0 + c_1x$ и $A(x) = a_0 + a_1x$, а $N_{eff} = const$. Однако, анализ уравнения (3.4) «модели зарождения» в этом случае показывает, что экспериментально полученные значения H_{ci} должны быть представлены в виде квадратичной функции $H_{ci}(x) = H_{ci}^0 + h_{c1}x + h_{c2}x^2$. Тогда, после соответствующих замен и подстановок, решая полученную систему уравнений, для коэффициентов разложения параметра C (c_0 и c_1) и параметра N_{eff} получаем следующие выражения:

$$N_{eff} = - \frac{h_{c1} - H_{ci}^0 \frac{h_a}{H_n^0} - h_{c2} \frac{H_n^0}{h_a}}{m - M_s^0 \frac{h_a}{H_n^0}}, \quad (3.9a)$$

$$c_o = \frac{H_{ci}^0}{H_n^0} - \frac{M_s^o}{H_n^o} \frac{h_{c1} - H_{ci}^o \frac{h_a}{H_n^0} - h_{c2} \frac{H_n^o}{h_a}}{m - M_s^o \frac{h_a}{H_n^o}}, \quad (3.96)$$

$$c_1 = \frac{h_{c2}}{h_a}. \quad (3.9в)$$

В случае «глобальной модели», анализ модифицированного уравнения (3.5) не требует представления зависимостей $H_{ci}(x)$ в виде квадратичной функции. Поэтому после подстановки линейных уравнений (3.6) и аналогичного линейного уравнения для параметра $A (= a_0 + a_1x)$ в уравнение (3.5), получаем довольно простые соотношения для определения микромагнитных параметров этой модели:

$$N_{eff} = -\frac{h_c}{m}, \quad (3.10a)$$

$$a_0 = M_s^o \left(H_{ci}^o - h_c \frac{M_s^o}{m} \right) \quad (3.10б)$$

$$a_1 = m \left(H_{ci}^o - h_c \frac{M_s^o}{m} \right). \quad (3.10в)$$

3.4.5.3. Экспериментальные зависимости H_{ci} от содержания легирующих добавок. Образцы для исследований готовили методом смесей, добавляя на этапе тонкого помола к порошкам сплава номинального состава $Nd_{14.5}Dy_{1.5}Fe_{75}Co_2B_7$ 1.8 – 4.5 мас. % сплава-добавки [Dy-Al]. На рис. 3.15 [110] приведены зависимости H_{ci} магнитов от содержания сплава-добавки в состояниях после различных режимов обработки: (1) после спекания при 1090 °С, 1 ч; (2) после отжига по схеме НТ0 – нагрев до 560 °С, выдержка при этой температуре в течение 1 ч, охлаждение с печью до комнатной температуры; (3) после отжига по схеме НТ3 – нагрев до 900 °С, выдержка 30 мин, охлаждение со скоростью 20 °С/мин до 560 °С, выдержка при этой температуре в течение 1 ч и охлаждение с печью до комнатной температуры. Кроме того, как уже говорилось выше, в рамках предложенной модифицированной феноменологической модели проанализировано влияние Al на H_{ci} спечённых магнитов, полученных легированием на этапе выплавки сплава $Nd_{16}Fe_{76}B_8$, близкого по содержанию РЗМ и переходных металлов к составу нашего базового сплава, путём введения в расплав либо алюмоферробора [Fe-Al-B] (сплав А), либо металлического Al (сплав В), рис. 3.16 [107].

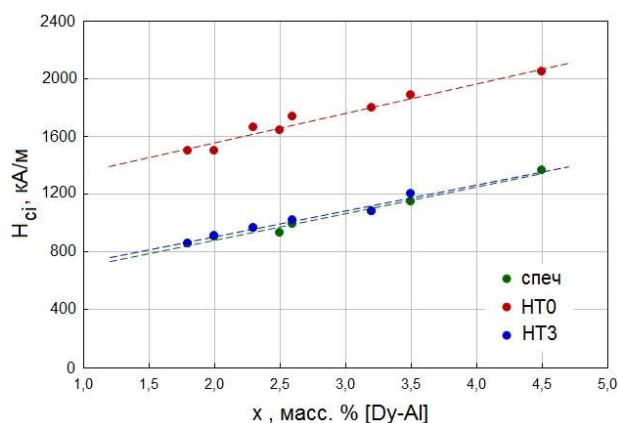


Рисунок 3.15 – Изменения H_{ci} магнитов из сплава $Nd_{14.5}Dy_{1.5}Fe_{75}Co_2B_7$ в спечённом состоянии и после термообработок по схемам НТ0 и НТ3 в зависимости от содержания сплава-добавки [Dy/Al].

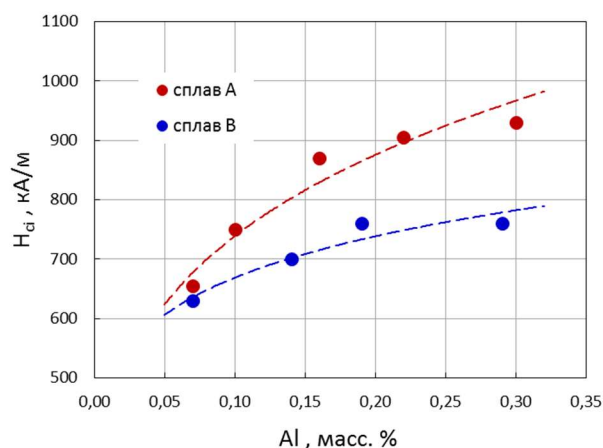


Рисунок 3.16 – Изменения H_{ci} магнитов из сплава $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ в зависимости от содержания Al, вводимого при плавке в виде алюмоферробора [Fe-Al-B] (сплав А) или в виде металлического Al (сплав В) [107].

В процессе анализа экспериментально полученных зависимостей $H_{ci}(x)$, приведённых на рис. 3.15 и рис. 3.16, мы воспользовались нулевым приближением для «модели зарождения» (уравнения (3.8)) и линейным приближением (уравнения (3.10)) для «глобальной модели». Соответствующие значения микромагнитных параметров C , N_{eff} и A (a_0 и a_1) приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Значения микромагнитных параметров «традиционной» (3.4) и «глобальной» (3.5) моделей, используемых для феноменологического описания экспериментально полученных зависимостей H_{ci} , приведённых на рис. 3.15 и рис. 3.16.

№	Состояние	Модель зарождения		Глобальная модель		
		C	N_{eff}	a_0	a_1	N_{eff}
1	После спекания	0.286	1.03	3.904	- 0.512	1.24
2	НТ0	0.414	1.21	5.658	- 0.743	1.50
3	НТ3	0.288	1.02	3.928	- 0.516	1.22
4	Сплав А	0.359	1.62	16.235	- 4.089	8.795
5	Сплав В	0.178	0.51	8.034	- 2.024	4.063

Как видно из результатов, приведённых в таблице, значения параметра N_{eff} , полученные для магнитов №№ 1 – 3 в рамках обеих моделей, примерно совпадают и

имеют физически реальный смысл, поэтому, чтобы сделать выбор в пользу одной из них, требуется детальный анализ полученных значений параметров C и $A = a_0 + a_1x$. С другой стороны, значения параметра N_{eff} , полученные для магнитов № 4 и № 5 (из сплавов А и В [107] соответственно) со всей определённостью указывают на то, что, во-первых, «глобальная модель» в этом случае не применима, во-вторых, с точки зрения формирования ВКС более эффективным является введение Al в сплавы в виде комплексной лигатуры, наконец, в-третьих, соответствующие различия зависимостей $H_{ci}(x)$ обусловлены различиями в морфологии микроструктуры магнитов [109].

3.5. Закономерности влияния различных режимов низкотемпературного отжига на гистерезисные свойства спечённых магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B, полученных методом смесей [112]⁷⁶

В наших работах [43–45, 93–95, 110–115] были выполнены детальные исследования влияния количества легкоплавкой добавки $[Dy/Al]$ и различных режимов низкотемпературного отжига на гистерезисные характеристики СПМ из сплавов (Nd,Dy)-Fe-B. С целью выяснения и более глубокого понимания структурного механизма формирования ВКС в спеченных магнитах проведено сопоставление характера изменений H_{ci} в процессе различных низкотемпературных обработок с возможными фазовыми превращениями в двойных (Nd-Fe) и тройных (Nd-Fe-B) сплавах.

3.5.1. Методика и результаты исследований

Образцы для исследований получали методом смесей, путем совместного измельчения базового сплава номинального состава $Nd_{14.5}Dy_{1.5}Fe_{75}Co_2B_7$ (далее – аВ) с добавлением 0 – 3.4 мас. % легкоплавкой лигатуры $[DyAl_2]$ (далее – аС). При этом, слитки базового сплава гомогенизировали при температуре 1070 °С в течение 24 часов, а затем подвергали водородному диспергированию, что существенно сокращало время их последующего дробления и измельчения. Пресс-заготовки магнитов спекали при температуре $T_{\text{сп}} = 1090$ °С в течении 1 ч. После спекания магниты термообработывали по

⁷⁶ Менушенков В.П., Савченко А.Г. – Термообработка, микроструктура и коэрцитивная сила спечённых магнитов на основе (Nd,Dy)-Fe-B / В сб. материалов российско-японского семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование». Под ред. Л.В. Кожитова. МИСиС-ULVAC, 25.03.2003г. // Москва. Изд-во МГИУ. – 2003. – С. 158-185.

следующим режимам, рис. 3.17: (1) одноступенчатая термообработка НТ0 = отжиг в диапазоне температур $T_2 = 300 - 700$ °С, 5 – 135 мин и охлаждение с печью до 200 °С; (2) двухстадийная термообработка НТ1 = отжиг при $T_1 = 950$ °С, 5 мин, охлаждение до комнатной температуры, нагрев и отжиг при $T_2 = 400 - 700$ °С, 0 – 135 мин и последующее охлаждение с печью до 200 °С; (3) двухсту-

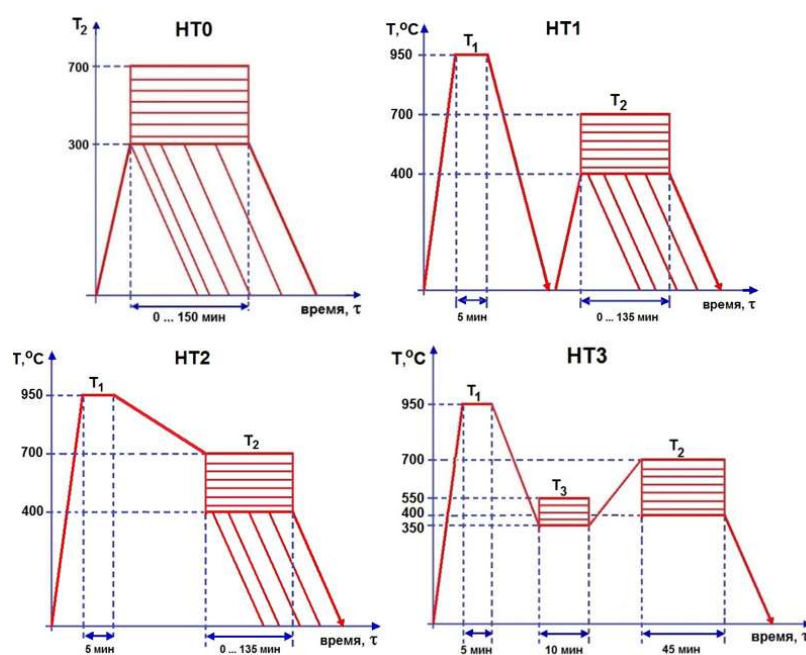


Рисунок 3.17 – Схематическое изображение исследованных режимов термических обработок магнитов.

пенчатая термообработка НТ2 = отжиг при $T_1 = 950$ °С, 5 мин, охлаждение до $T_2 = 700 - 400$ °С с печью, отжиг при температуре $T_2 = 400 - 700$ °С, 5 – 45 мин и охлаждение с печью до 200 °С; (4) трехступенчатая термообработка НТ3 = отжиг при $T_1 = 950$ °С, 5 мин, охлаждение до $T_3 = 550 - 350$ °С с печью, отжиг 10 мин, нагрев до $T_2 = 550$ °С и выдержка при этой температуре 45 мин, далее охлаждение с печью до 200 °С.

3.5.2. Влияние количества сплава-добавки и режимов заключительной низкотемпературной обработки на гистерезисные свойства магнитов из смесей сплавов $(aB)_{100-x}(aC)_x$

На рис. 3.18 приведены зависимости гистерезисных свойств магнитов из смесей сплавов $(aB)_{100-x}(aC)_x$, где $x = 0 - 3.4$ мас. %, спечённых при 1090 °С, 1 час, а на рис. 3.19 – зависимости H_{ci} для магнитов в спечённом состоянии и после отжига по режимам НТ1 и НТ2 от количества весовой фракции x легкоплавкой добавки [Dy/Al].

3.5.2.1. Гистерезисные свойства магнитов из сплавов $(aB)_{100-x}(aC)_x$ после спекания. Как видно на рис. 3.18, возрастание $H_{ci}(x)$ от 370 до 1194 кА/м по мере увеличения x от 0 до 3.4 мас. % сопровождается заметным снижением B_r : от 1.23 до 1.03 Тл. При этом максимум $(BH)_{max}$ приходится на интервал быстрого роста H_{ci} : $x = 0 - 0.5$ мас. % [Dy/Al], тогда как максимум $H_{cb}(x)$ находится в интервале 1.6 – 2.0 мас. % [Dy/Al].

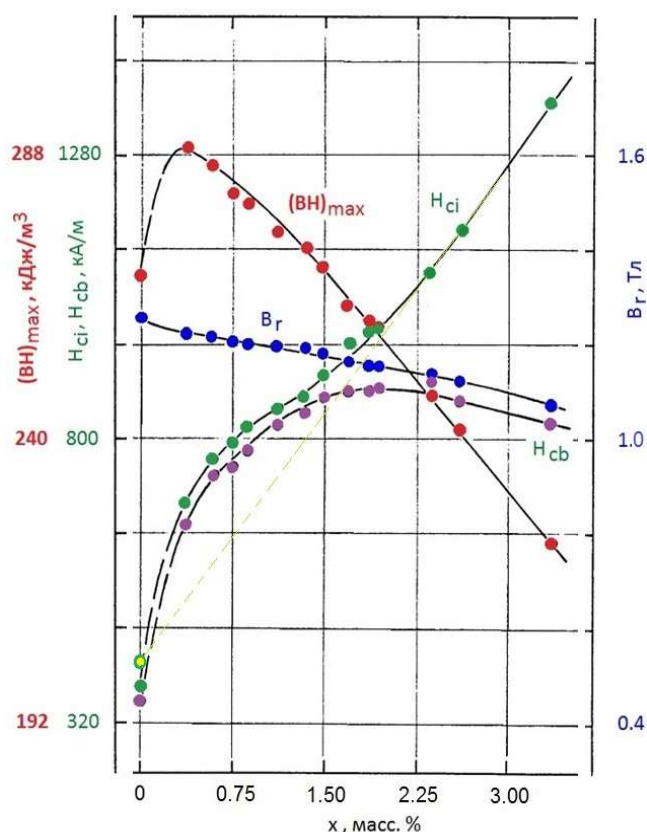


Рисунок 3.18 – Зависимости гистерезисных свойств спеченных магнитов из сплавов $(aB)_{100-x}(aC)_x$ от весовой доли x легкоплавкой добавки $[Dy/Al]$.

тов в 1.4 – 2.3 раза, в зависимости от содержания сплава-добавки $[Dy/Al]$: при $x = 0$ после отжига при $T_2 = 550$ °С, 45 мин H_{ci} спечённых магнитов повышается в 2.3 раза: от 370 до 836 кА/м; в интервале $x = 0 - 0.9$ мас. % $[Dy/Al]$ H_{ci} после НТ1 повышается от 836 до 1353 кА/м, а при $x > 1.0$ мас. % H_{ci} изменяется по линейному закону, достигая при $x = 3.4$ мас. % $[Dy/Al]$ значения 2030 кА/м. В то же время отжиг при 550 °С, проведенный после отжига при 950 °С без промежуточного охлаждения до комнатной температуры (НТ2), практически не влияет на H_{ci} спечённых магнитов. Только при $x < 1$ мас. % $[Dy/Al]$ H_{ci} магнитов после НТ2 чуть выше, чем у соответствующих маг-

Зависимость $H_{ci}(x)$ магнитов в спечённом состоянии имеет немонотонный характер: в интервале $x = 0 - 0.9$ мас. % H_{ci} быстро увеличивается от 370 до 836 кА/м (в 2.26 раза), при дальнейшем повышении x H_{ci} меняется довольно незначительно, а при $x > 2.3$ мас. % H_{ci} опять начинает быстро увеличиваться, но уже практически по линейному закону.

3.5.2.2. H_{ci} магнитов из смесей сплавов $(aB)_{100-x}(aC)_x$ после отжигов по режиму НТ1. На рис. 3.19 представлены зависимости H_{ci} от количества легкоплавкой добавки $[Dy/Al]$ для магнитов в спечённом состоянии и после термических обработок по режимам НТ1 и НТ2. Одноступенчатая термообработка (НТ1) приводит к повышению H_{ci} магни-

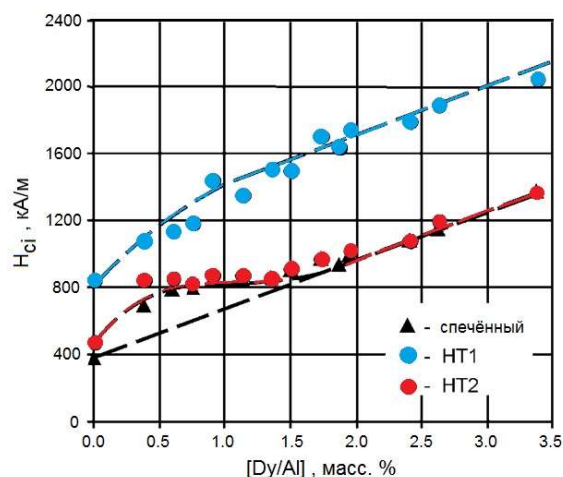


Рисунок 3.19 – Зависимости H_{ci} спечённых и термообработанных магнитов из сплавов $(aB)_{100-x}(aC)_x$ от весовой доли легкоплавкой добавки $[Dy/Al]$.

нитов в спечённом состоянии.

Обобщая результаты, приведённые на рис. 3.18 и рис. 3.19, можно заключить, что оптимальное сочетание гистерезисных свойств у магнитов из сплавов $(\text{aB})_{100-x}(\text{aC})_x$ достигается при $x = 1.3 - 1.7$ мас. %. Соответствующие магниты характеризуются высокими значениями H_{ci} (1500 – 1600 кА/м) и $(BH)_{\max}$ (275 – 265 кДж/м³). Учитывая это, при проведении последующих экспериментов были использованы спечённые магниты номинального состава $(\text{aB})_{97.5}(\text{aC})_{2.5}$.

3.5.2.3. Влияние температуры отжига на H_{ci} магнитов из смеси сплавов $(\text{aB})_{97.5}(\text{aC})_{2.5}$. Серия образцов спеченных магнитов указанного состава была подвергнута отжигам при 450 – 900 °С в течение 45 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры вместе с печью. На рис. 3.20 представлена полученная зависимость H_{ci} . Как видно, H_{ci} растёт по мере увеличения температуры отжига от 450 °С и увеличивается почти вдвое после отжигов при 550 – 600 °С. После отжигов при более высоких температурах наблюдается резкое снижение H_{ci} до уровня, характерного для магнитов после спекания.

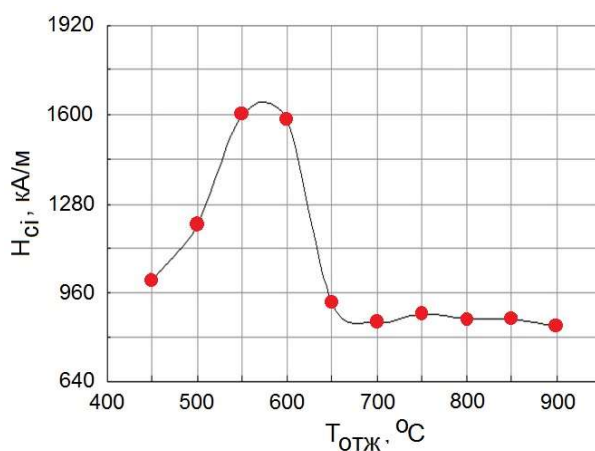


Рисунок 3.20 – Зависимость H_{ci} спеченных магнитов из смесей сплавов номинального состава $(\text{aB})_{97.5}(\text{aC})_{2.5}$ от температуры отжига длительностью 45 мин.

3.5.2.4. Обратимые изменения H_{ci} при термических обработках магнитов из смеси сплавов $(\text{aB})_{97.5}(\text{aC})_{2.5}$. Серия образцов спечённых магнитов с $H_{ci} = 880 - 950$ кА/м, прошедших оптимальную низкотемпературную обработку (рис. 3.20, отжиг при 550 °С, 45 мин) и имевших после низкотемпературного отжига H_{ci} , равную 1500 – 1600 кА/м, была подвергнута высокотемпературному отжигу при различных температурах в интервале $T_1 = 750 - 1150$ °С в течение 5 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры вместе с печью. Как оказалось, как это видно на рис. 3.21, H_{ci} магнитов после отжига при всех исследованных T_1 понизилась до уровня, характерного для магнитов в исходном спечённом состоянии. Однако повторный низкотемпературный отжиг при $T_2 = 550$ °С, 45 мин приводит к практически полному восстановлению H_{ci} магнитов до уровня $H_{ci} = 1500 - 1600$ кА/м (кривая 3 на рис. 3.21).

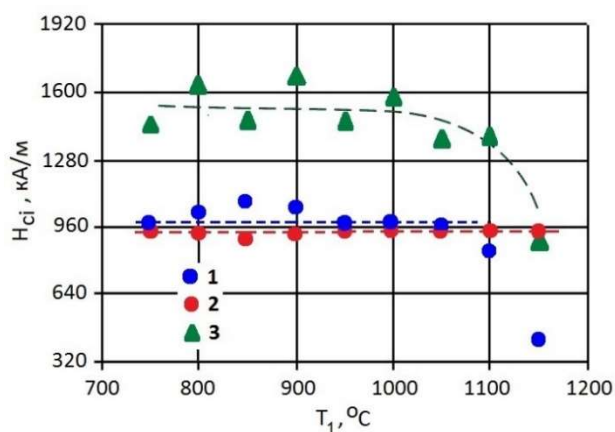


Рисунок 3.21 – Зависимость H_{ci} магнитов номинального состава $(aB)_{97.5}(aC)_{2.5}$ от температуры отжига T_1 : 1 – после спекания; 2 – 1 + отжиг при $550\text{ }^\circ\text{C}$, 45 мин + высокотемпературный отжиг при T_1 ; 3 – 2 + низкотемпературный отжиг при $550\text{ }^\circ\text{C}$, 45 мин.

спечённых магнитов ($H_{ci} = 800 - 960\text{ кА/м}$), т.е. положительный эффект от низкотемпературного отжига при $550\text{ }^\circ\text{C}$ не проявляется.

3.5.2.5. Влияния степени переохлаждения, предшествующего низкотемпературному отжигу, на величину H_{ci} магнитов из смеси сплавов $(aB)_{97.5}(aC)_{2.5}$ после отжига по режиму НТ3. Единственным отличием термообработки магнитов по режиму НТ2 от термообработки по режиму НТ1 является отсутствия стадии охлаждения магнитов до комнатной температуры перед низкотемпературным отжигом при $550\text{ }^\circ\text{C}$. Наши исследования показали, что это отличие оказывает существенное влияние на уровень H_{ci} , поэтому представляется весьма важным изучение влияния температуры переохлаждения магнитов после отжига при $T_1 = 950\text{ }^\circ\text{C}$, 5 мин, на величину H_{ci} магнитов после низкотемпературного отжига при оптимальной температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 3.22 приведены зависимости H_{ci} от температуры промежуточного охлаждения T_3 после термообработки по режиму НТ3. Видно, что промежуточное охлаждение от T_1 до $T_3 > 500\text{ }^\circ\text{C}$ (время выдержки при T_3 равно 10 мин) не влияет на величину H_{ci} при последующем отжиге магнитов при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ ($H_{ci} = 800 - 960\text{ кА/м}$). Когда же температура переохлаждения магнитов T_3 после гомогенизирующего отжига становится меньше $500\text{ }^\circ\text{C}$, последующая обработка при $550\text{ }^\circ\text{C}$, 45 мин позволяет повысить H_{ci} до $1500 - 1600\text{ кА/м}$, т.е. до максимальных значений, полученных для маг-

Таким образом, установлена обратимость изменений H_{ci} спечённых магнитов из смеси сплавов номинального состава $(aB)_{97.5}(aC)_{2.5}$ при чередовании высокотемпературного и низкотемпературного отжигов. При этом следует отметить, что положительный эффект низкотемпературного отжига при термообработке по схеме НТ1 практически не зависит от температуры T_1 в диапазоне $750 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$. С другой стороны, как это видно из рис. 3.19, после термической обработки по двухступенчатой схеме НТ2 ($T_1 = 900\text{ }^\circ\text{C}$, 5 мин плюс $T_2 = 550\text{ }^\circ\text{C}$, 45 мин) H_{ci} остается на уровне

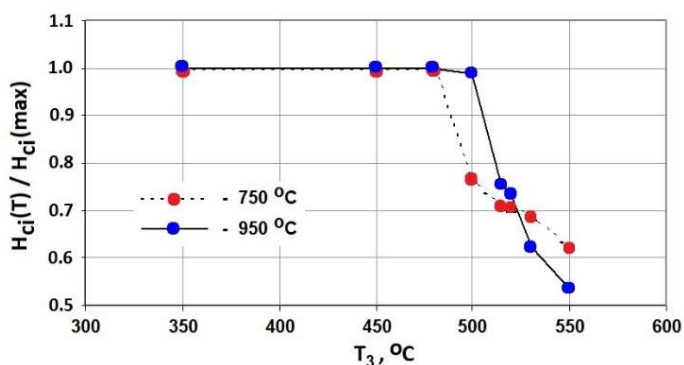


Рисунок 3.22 – Зависимость H_{ci} отожжённых магнитов номинального состава $(aB)_{97.5}(aC)_{2.5}$ от температуры переохлаждения T_3 при термической обработке по схеме НТЗ для $T_1 = 750$ и 950 °C.

положные тенденции изменения, – после отжига ниже 600 °C H_{ci} растёт по мере приближения температуры отжига к этому значению и наоборот, H_{ci} резко падает до уровня, характерного для магнитов в спечённом состоянии, когда температура отжига превышает 680 °C; (2) наибольшие значения H_{ci} достигаются после отжига магнитов в интервале $550 - 600$ °C при условии, что этому отжигу предшествовало промежуточное охлаждение магнитов от температуры спекания или температуры промежуточного отжига $T_1 > 750$ °C до температуры ниже 500 °C; (3) чередование термообработок при $T_1 > 750$ °C и $T_2 = 550$ °C с промежуточным охлаждением магнитов до температур ниже 500 °C приводит к обратимым изменениям H_{ci} .

Для выяснения причин такого необычного поведения H_{ci} в зависимости от режимов отжига нами выполнено детальное исследование влияния параметров термических обработок на поведение H_{ci} спеченных магнитов.

3.5.2.6. Влияние длительности и температуры отжига по режиму НТ1 на H_{ci} магнитов из смеси сплавов $(aB)_{97.5}(aC)_{2.5}$. Серия спеченных магнитов из смеси сплавов номинального состава $(aB)_{97.5}(aC)_{2.5}$ была подвергнута термической обработке по схеме НТ1. На первом этапе образцы, предварительно прошедшие высокотемпературный отжиг при 925 °C в течении 5 мин с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры (скорость охлаждения в холодильнике составляла около 40 К/мин), нагревали в вакууме до температуры T_2 в диапазоне $320 - 750$ °C и, сразу после достижения заданной температуры, перемещали в холодильник. После измерения при комнатной температуре магнитных гистерезисных свойств магниты вновь помещали в

нитов данного состава.

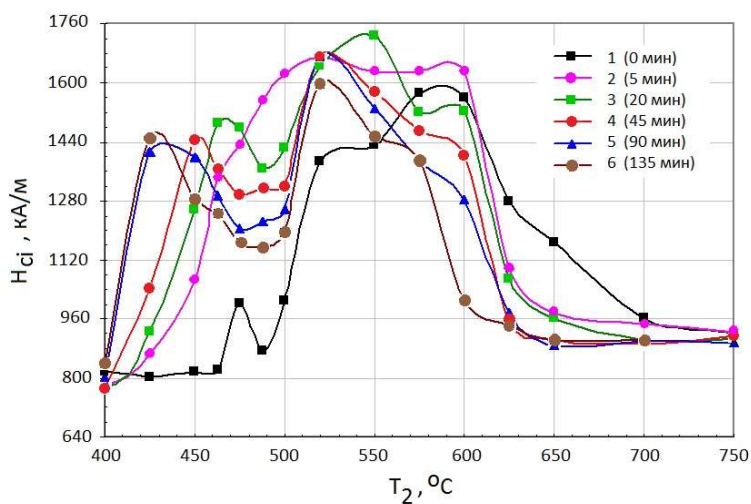
На основе полученных результатов можно сформулировать следующие предположения и заключения об особенностях поведения H_{ci} магнитов из смеси сплавов $(aB)_{97.5}(aC)_{2.5}$ номинального состава $(Nd_{14.5}Dy_{1.5}Fe_{75}Co_2B_7)_{97.5}(Dy_{30}Al_{70})_{2.5}$ при низкотемпературном отжиге: (1) H_{ci} после отжига при температурах выше и ниже $600 - 650$ °C имеет противо-

вакуумную камеру и подвергали последующему нагреву до той же температуры, таким образом постепенно увеличивая суммарную продолжительность термообработки.

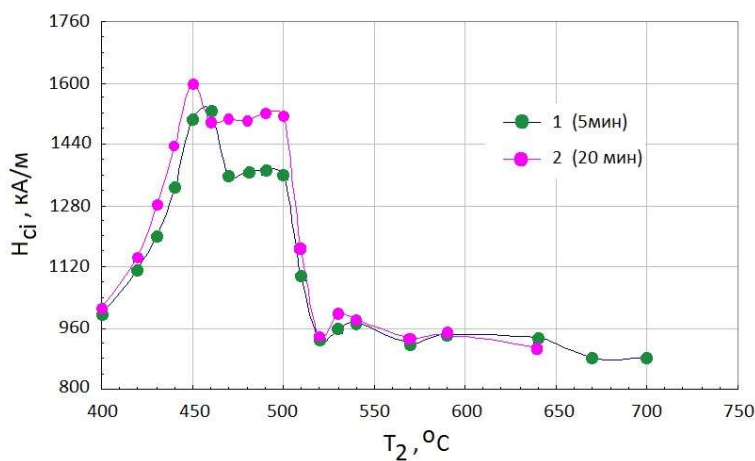
В результате проведённых исследований было установлено, что низкотемпературный отжиг при температурах $T_2 = 320 - 400$ °C в течение $0 - 135$ мин практически не влияет на величину H_{ci} спечённых магнитов (H_{ci} остаётся на уровне $830 - 840$ кА/м). При температурах отжига выше 400 °C изменения H_{ci} становятся заметными, и не только после продолжительных выдержек. Например, уже просто нагрев магнитов до температуры T_2 (в диапазоне $475 - 650$ °C) и последующее охлаждение в холодильнике приводит к быстрому росту H_{ci} , которая при $T_2 = 520 - 600$ °C достигает значений $1274 - 1433$ кА/м.

По мере увеличения длительности изотермических выдержек при температурах 425 и 450 °C наблюдается немонокотное повышение H_{ci} с максимумами на уровне 1440 кА/м в окрестности 140 и 45 мин соответственно. После отжигов при температурах $500 - 600$ °C в течении $t = 5 - 10$ мин H_{ci} магнитов достигает своих предельных значений ($H_{ci} \approx 1600$ кА/м), однако при дальнейшем увеличении длительности отжига наблюдается ее постепенное снижение до некоторого промежуточного уровня. Совсем иначе ведет себя H_{ci} магнитов после изотермического отжига при температурах, превышающих 600 °C: её снижение относительно уровня, достигнутого после нагрева до заданной температуры и последующего охлаждения, наблюдается сразу, даже после очень кратковременной изотермической выдержки.

Зависимости H_{ci} спеченных магнитов, термообработанных по режиму НТ1, от температуры T_2 приведены на рис. 3.23(а). На рисунке кривая 1 характеризует изменения H_{ci} в зависимости от температуры нагрева при времени выдержки $t_{отж} = 0$ мин. Как видно, в том случае, когда T_2 превышает 450 °C закалка магнитов уже только после нагрева до этой температуры фиксирует высокие значения H_{ci} . Причем, максимальное значение H_{ci} ($= 1515$ кА/м) достигается сразу после нагрева магнитов до 575 °C. При более высоких температурах T_2 (≥ 600 °C) H_{ci} относительно монотонно снижается по мере увеличения температуры нагрева. После изотермического отжига при $T_2 = 500 - 600$ °C (при $t = 5$ мин) величина H_{ci} увеличивается вдвое по сравнению с уровнем H_{ci} магнитов в спеченном состоянии (кривая 2 на рис. 3.23(а)). При длительностях изотермических отжигов свыше 20 мин (кривые 3 – 6) на зависимостях $H_{ci}(T_2)$ наблюдаются минимум H_{ci} в интервале $470 - 490$ °C и максимум H_{ci} при температурах отжига ниже 475 °C. Причём максимум H_{ci}



(а)



(б)

Рисунок 3.23 – Зависимости H_{ci} от температуры T_2 низкотемпературного отжига магнитов из смеси сплавов (aB)_{97.5}(aC)_{2.5} по режиму НТ1 (а) и НТ2 (б).

из смеси сплавов (aB)_{97.5}(aC)_{2.5}. В качестве примера, характерные зависимости H_{ci} СПМ, термо-обработанных по режиму НТ2, от температуры низкотемпературного отжига для двух длительностей выдержки $t = 5$ и 20 мин представлены на рис. 3.23(б).

Из сравнения кривых на рис. 3.23(а) и рис. 3.23(б) ясно видно, что зависимости $H_{ci}(T_2)$ магнитов после термообработок по режимам НТ1 и НТ2 существенно отличаются друг от друга. На кривой $H_{ci}(T_2)$ для НТ2 наблюдаются только два сильных максимума H_{ci} – при 450 и 490 °С и два очень слабых – в районе 530 и 590 °С. То есть, в отличие от термообработки по режиму НТ1, термообработка НТ2 при температурах выше 500 °С не приводит к заметному повышению H_{ci} спечённых магнитов. Однако, как уже было отмечено ранее, единственным различием режимов НТ1 и НТ2 является промежуточное

смещается от температуры 470 °С после выдержки в течение 5 мин к температуре 430 °С при увеличении длительности выдержки до 135 мин.

Анализ вида кривых на рис. 3.23(а) позволяет предположить, что немонотонный ход зависимостей $H_{ci}(T_2)$ указывает на три возможных фазовых превращения в микроструктуре магнитов при температурах, которым, по нашему мнению, соответствуют три явно выраженных максимума на зависимостях $H_{ci}(T_2)$: в интервале температур 430 – 470 °С, а также в окрестности температур 535 °С и 590 °С, соответственно.

3.5.2.7. Влияние температуры и длительности отжига по режиму НТ2 на H_{ci} магнитов

охлаждение магнитов после высокотемпературного отжига до комнатной температуры при проведении термообработки по типу НТ1, которое отсутствует при проведении термообработки по типу НТ2. Отсюда следует вывод, что структурные изменения, происходящие в процессе промежуточного охлаждения магнитов до комнатной температуры, оказывают существенное влияние на характер фазово-структурных превращений, происходящих при последующем низкотемпературном отжиге, и определяющих формирование ВКС в магнитах в процессе отжига.

3.5.3. Механизмы формирования ВКС в магнитах из смесей сплавов $(\text{Nd}_{14.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7)_{100-x}(\text{Dy}_{30}\text{Al}_{70})_x$ в процессе низкотемпературного отжига

На наш взгляд, причины столь существенного различия между уровнем H_{ci} магнитов, термообработанных по режимам НТ1 и НТ2, представляются важными для понимания механизма формирования ВКС в Nd-Fe-B магнитах, а также роли низкотемпературной обработки в этом процессе. В частности, из вида зависимостей на рис. 3.18 и рис. 3.19 следует, что низкоплавкая добавка как таковая оказывает определяющее влияние на H_{ci} и спечённых и отожжённых магнитов только при $x < 2.0$ мас. %, при больших же содержаниях $[\text{Dy}/\text{Al}]$ возрастание H_{ci} обусловлено увеличением содержания Dy в МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и связанным с этим увеличением её констант и поля анизотропии. При этом сохраняются неизменными (на уровне ~ 400 кА/м) сопутствующие эффекты от уменьшения количества поверхностных дефектов и магнитной изоляции зёрен возросшим качеством распределения немагнитной ЗГФ.

3.5.3.1. «Магнитное твердение». Зависимость H_{ci} спеченных магнитов $H_{ci}(x)$ от количества немагнитной легкоплавкой добавки $[\text{Dy}/\text{Al}]$, как видно на рис. 3.18, имеет существенно немонотонный характер. Однако при повышенных концентрациях $[\text{Dy}/\text{Al}]$ ($x > 2.3$ мас. %) $H_{ci}(x)$ изменяется по линейному закону (пунктирная линия на рис. 3.18): $H_{ci}(x) = 380.5 + 220.5x$ ($R \approx 0.999$), где величина $H_{ci}(0) = 380.5$ кА/м близка к экспериментально измеренному значению $H_{ci,exp}(0) = 370.2$ кА/м. В то же время, ранее нами было показано (см. пп. 2.4.2.3), что линейная функция является хорошим приближением для зависимости эффективного поля анизотропии фазы $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ от концентрации Dy: $H_{A,eff}(x) = [1 - a(x)]H_A(\text{Nd}) + a(x)H_A(\text{Dy})$, где $a(x)$ – относительная доля атомов Dy в подрешётке Nd фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а $H_A(\text{Nd})$ и $H_A(\text{Dy})$ – поля анизотропии соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ соответственно при комнатной температуре.

Следовательно, учитывая вид этих уравнений, а также феноменологическое микромагнитное соотношение $H_{ci}(x) = cH_{A,eff}(x) - NM_s(x)$, можно ожидать, что зависимость $H_{ci}[H_{A,eff}(x)]$, где $x = 0$ и $2.3 - 3.4$ мас. % $[Dy/Al]$, также является линейной функцией x . То есть, наблюдающийся на рис. 3.18 линейный рост $H_{ci}(x)$ при повышенных концентрациях $[Dy/Al]$ ($x > 2.3$ мас. %) может быть полностью обусловлен «магнитным твердением» МТФ, проявляющимся в увеличении её поля анизотропии $H_{A,eff}$ и одновременного уменьшения M_s в результате замещения в фазе $Nd_2Fe_{14}B$ атомов Nd и Fe на атомы Dy и Al соответственно.

Изменение $H_{ci}(x)$ при $x \leq 2.3$ мас. % (рис. 3.19) имеет более сложный характер. При низких содержании $[Dy/Al]$ наблюдается превышение экспериментальных значений $H_{ci,exp}(x)$ над значениями, полученными экстраполяцией линейных зависимостей $H_{ci}(x)$ и $H_{ci}[H_{A,eff}(x)]$. Следовательно, в этом диапазоне концентраций наряду с эффектом «магнитного твердения» $Nd_2Fe_{14}B$ фазы происходит дополнительный прирост H_{ci} , вызванный изменениями в микроструктуре спечённых магнитов. Очевидно, что введение легкоплавкой добавки $[Dy/Al]$ способствует образованию межзёренной, обогащенной Nd , фазы. При спекании эта фаза, находящаяся в жидком состоянии, растекается вдоль границ зерен основной фазы, одновременно «залечивая» дефекты на их поверхности. Кроме того, формирование немагнитной межзёренной прослойки приводит к ослаблению прямого обменного и магнитостатического взаимодействия между соседними зёрнами фазы $Nd_2Fe_{14}B$, что в совокупности и приводит к повышению H_{ci} .

3.5.3.2. «Фазово-структурное твердение». После отжига магнитов из смесей сплавов $(Nd_{14.5}Dy_{1.5}Fe_{75}Co_2B_7)_{100-x}(Dy_{30}Al_{70})_x$ по режиму НТ1 зависимость $H_{ci}(x)$ имеет, как это видно на рис. 3.19, монотонный характер. Причём, при $x > 1.5$ мас. % $[Dy/Al]$ у зависимости $H_{ci}(x)$ почти такой же наклон, как и у зависимости $H_{ci}(x)$ магнитов после спекания, т.е. прирост H_{ci} после НТ1 приблизительно одинаковый для всех магнитов. Можно предположить, что вклад от «магнитного твердения» фазы $Nd_2Fe_{14}B$ в величину H_{ci} магнитов после изотермически-изохронного низкотемпературного отжига ($T_2 = 550$ °С, 45 мин), также, как и для спечённых магнитов, описывается такой же линейной функцией. Однако только «магнитным твердением» объяснить увеличение H_{ci} магнитов после НТ1 более чем в два раза невозможно. По всей видимости, в этом случае существенны и тоже примерно постоянным по величине во всем исследованном интервале концентраций легирующей добавки $[Dy/Al]$ ($0 < x \leq 3.4$ мас. %) является вклад

от «*фазово-структурного твердения*», обусловленного изменениями в микроструктуре магнитов. Очевидно, что эти структурные изменения могут происходить как в МТФ (например, продолжается диффузия Dy из пограничной фазы вглубь зерна), так и в межзеренных, обогащенных Dy и Nd, областях.

На рис. 3.24 приведена фотография микроструктуры одного из исследованных магнитов номинального состава $(\text{Nd}_{14.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7)_{97.5}(\text{Dy}_{30}\text{Al}_{70})_{2.5}$, прошедшего термическую обработку по режиму НТ1. Видно, что достаточно крупные зёрна МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ разделены хорошо различимыми тонкими прослойками межзеренной фазы, обо-

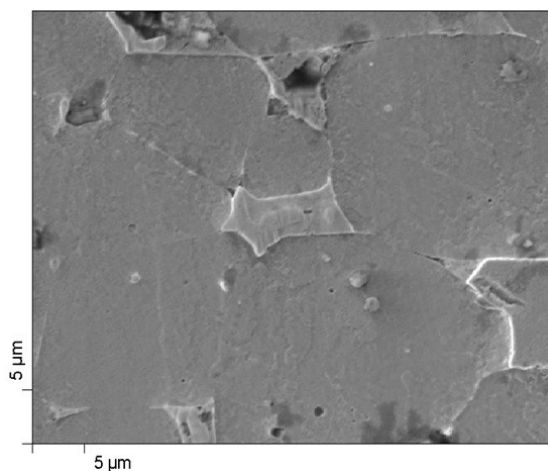


Рисунок 3.24 – Фотография микроструктуры спеченного магнита номинального состава $(\text{Nd}_{14.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7)_{97.5}(\text{Dy}_{30}\text{Al}_{70})_{2.5}$ после термической обработки по режиму НТ1.

гащенной Nd и Dy. На стыках зёрен МТФ располагаются зёрна обогащённой Nd фазы, форма которых наглядно подтверждает жидкофазный характер процесса спекания. Причём внутри этой межзёренной фазы видна сложная субструктура, имеющая, по всей видимости, эвтектический характер. Однако сравнение микрофотографий микроструктуры магнитов в спечённом состоянии и после различных режимов термической обработки не позволили нам выявить каких-либо видимых различий между ними. Более того, нами выполнены прецизионные измерения

параметров кристаллической решётки МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а также получены температурные зависимости электросопротивления магнитов в спечённом состоянии и после различных режимов термообработки. Оказалось, что и параметры кристаллической решётки, и электрическое сопротивление спеченных магнитов и магнитов после различных режимов низкотемпературного отжига практически не различаются (все различия находятся в пределах экспериментальной погрешности). Отсутствие фиксируемых изменений микроструктуры и параметров кристаллической решетки фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в спеченных и термообработанных магнитах отмечалось и в других работах [116].

Полученные разными методами экспериментальные данные позволяют предположить, что изменения микроструктуры спечённых магнитов из смесей сплавов номинального состава $(\text{Nd}_{14.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7)_{100-x}(\text{Dy}_{30}\text{Al}_{70})_x$, ответственные за их «*фазово-*

структурное твердение» в процессе низкотемпературного отжига, вызваны фазовыми превращениями, протекающими преимущественно в обогащенных РЗМ прослойках по границам зёрен. К таким превращениям, учитывая вышесказанное, можно отнести гомогенное зарождение и рост в процессе кристаллизации эвтектики когерентно связанных с первичными зёрнами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ дополнительного количества фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, обогащённой Dy. При этом, учитывая то, что фаза $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$, образующаяся по эвтектическому механизму в процессе охлаждения после спекания, при низких температурах не участвует в фазовых превращениях, при последующих низкотемпературных обработках спечённых магнитов фазово-структурные превращения в межзеренных областях будут проходить уже без участия фаз, содержащих бор, а сами межзёренные области будут представлять собой обогащённые Nd участки квазибинарного (легированного Dy, Co и Al) сплава Nd-Fe. В частности, т.к. концентрация Al в оставшейся пограничной фазе Nd-Fe относительно велика (растворимость Al в Nd не превышает 2.12 ат. %), в процессе кристаллизации эвтектики возможно образования равновесных λ -и/или δ -фаз (рис. 3.25), выделяющихся в том числе, в виде тонких когерентных слоёв на поверхности зёрен МТФ, а также трансформация метастабильных, обогащённых Fe и Co ферромагнитных фаз, в немагнитные фазы [117].

Таким образом, внутри обогащённой Nd пограничной фазы могут сосуществовать различные кристаллические фазы, характерные как для стабильной, так и для метастабильной диаграмм состояния системы Nd-Fe (не говоря уже о разного рода оксидах). Но поскольку её объём сравнительно мал (1.5 – 2.0 об. %) и распределена она преимущественно

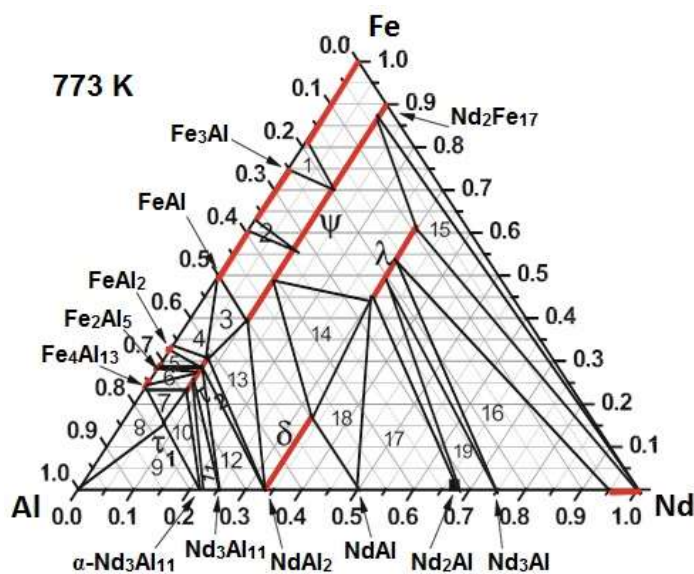


Рисунок 3.25 – Изотермический разрез диаграммы состояния Al-Fe-Nd при температуре 773 K [117]. Области на диаграмме: 1 – Fe + ψ + Fe_3Al , 2 – ψ + Fe_3Al + FeAl , 3 – ψ + FeAl + τ_2 , 4 – FeAl_2 + FeAl + τ_2 , 5 – Fe_2Al_5 + FeAl_2 + τ_2 , 6 – Fe_2Al_5 + $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ + τ_2 , 7 – $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ + τ_2 + $\text{NdFe}_2\text{Al}_{10}$, 8 – Al + $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ + $\text{NdFe}_2\text{Al}_{10}$, 9 – Al + $\text{Nd}_3\text{Al}_{11}$ + $\text{NdFe}_2\text{Al}_{10}$, 10 – $\text{Nd}_3\text{Al}_{11}$ + $\text{NdFe}_2\text{Al}_{10}$ + τ_2 , 11 – $\text{Nd}_3\text{Al}_{11}$ + NdAl_3 + τ_2 , 12 – NdAl_3 + τ_2 + δ , 13 – δ + τ_2 + ψ , 14 – δ + λ + ψ , 15 – Nd + λ + ψ , 16 – Nd + λ + Nd_3Al , 17 – λ + Nd_2Al + NdAl , 18 – NdAl + λ + δ , 19 – λ + Nd_3Al + Nd_2Al .

в виде тонких (~ 100 нм и меньше) прослоек между зёрнами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, прямое изучение фазовых превращений внутри этой фазы связано с большими экспериментальными трудностями, поэтому наше видение этих процессов мы представим, основываясь на имеющихся литературных данных и полученных нами зависимостях H_{ci} спечённых магнитов, термообработанных по разным режимам.

3.5.4. Гипотетическая метастабильная диаграмма системы Nd-Fe и механизмы «фазово-структурного твердения» магнитов из смесей сплавов $(\text{Nd}_{14.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7)_{100-x}(\text{Dy}_{30}\text{Al}_{70})_x$ в процессе отжига по разным режимам [112]

В соответствие с ранними исследованиями фазовых и структурных превращений в системе Nd-Fe [118–124], при температуре $T_{\text{эвт}} \approx 640^\circ\text{C}$ протекает эвтектическая реакция $L \leftrightarrow F + \text{Nd}$. При равновесных условиях кристаллизации F-компонентой эвтектики служат или стабильное соединение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, или второе стабильное в системе Nd-Fe соединение $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ [118–120]. При быстром охлаждении в неравновесных условиях в сплавах Nd-Fe может быть зафиксирована метастабильная эвтектика $L \leftrightarrow A + \text{Nd}$ [123,124]. При этом состав метастабильной A фазы смещен в сторону обогащения Nd, по сравнению со стехиометрией интерметаллидов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$. При последующих термических обработках в области температур, не превышающих температуру эвтектики $T_{\text{эвт}}$, неравновесные компоненты метастабильной эвтектики могут претерпевать структурные превращения в соответствии с метастабильной или стабильной диаграммами состояния. С другой стороны, при температурах нагрева, превышающих $T_{\text{эвт}}$, неравновесные эвтектические области должны перейти в жидкое состояние. В этом случае при последующем охлаждении до комнатной температуры в сплавах фиксируется первоначальная неравновесная микроструктура.

В наших с В.П. Менушенковым работах [93,111,112] была предложена гипотетическая метастабильная диаграмма системы Nd-Fe (соответствует обогащённой Nd пограничной фазе в спечённых магнитах из сплавов Nd-Fe-B), приведённая на рис. 3.26. В соответствие с этой диаграммой, в сплавах Nd-Fe при температурах между 900 и 640°C возможно протекание серии перитектических реакций с образованием последовательного ряда метастабильных фаз (на рисунке обозначены как фазы $F_1 \dots F_3$). Эта серия превращений заканчивается реакцией $F_3 + L \leftrightarrow A$, которая протекает при температуре примерно 670°C . Немного ниже, при $\approx 640^\circ\text{C}$, наблюдается эвтектическое превращение

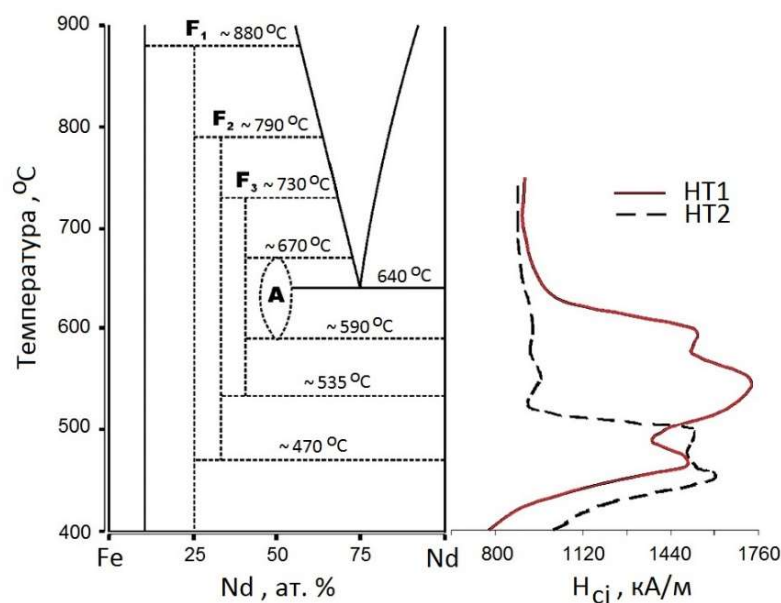


Рисунок 3.26 – Гипотетическая метастабильная диаграмма состояния для обогащённой Nd 3ГФ в СПМ из сплавов Nd-Fe-B, а также изменения H_{ci} магнитов после различных режимов термообработки [112].

$L \leftrightarrow A + Nd$ [118–124], в результате которого формируется метастабильная эвтектика.

При температурах ниже 640 °С в свою очередь происходит серия эвтектоидных распадов: метастабильная А-фаза распадается на фазу F_3 и Nd, фаза F_3 – на фазу F_2 и Nd и, наконец, фаза F_2 – на фазу F_1 и Nd, т.е. по мере понижения температуры обработки состав образующихся F_i фаз постепенно смещается в сторону железного угла диаграммы Fe-Nd. В виду отсутствия достоверных данных, составы метастабильных фаз F_i на рис. 3.26 показаны условно. Что касается температур перитектических и эвтектоидных превращений, то их примерное положение на шкале температур было определено по данным термоманитного анализа и ЭМИ высокого разрешения, выполненного *V.P. Menushenkov et al.* [123,124] на серии образцов литых сплавов Nd-Fe. Кристаллическая структура и точный состав метастабильных F_i фаз, так же, как и фазы A^{77} , до настоящего времени так и не установлены. Но предполагается, что некоторые из них могут быть аналогами известных в литературе метастабильных высокоанизотропных фаз A_1 и A_2 , обнаруженных в сплавах систем Nd-Fe и Nd-Fe-B методом ТМА [123].

⁷⁷ Средний состав А фазы находится вблизи состава $Fe_{50}Nd_{50}$, а состав твердого раствора на основе Nd изменяется в пределах от 85.5 до 98.5 ат. % Nd. Сама А фаза на микроскопическом уровне представляет собой нанокристаллическую смесь А-фазы и β -Nd [123].

Если предположить, что, во-первых, пограничные области содержат не менее 80 ат. % РЗМ (Nd плюс небольшое количество Dy)⁷⁸, во-вторых, зарождение новых фаз внутри этих областей, учитывая их микроскопические размеры, происходит по гетерогенному механизму, а именно, на поверхности разделяемых её зерен МТФ Nd₂Fe₁₄B, в-третьих, количество и морфология выделений образующихся метастабильных фаз определяется как температурой отжига, так и предысторией термической обработки спечённых магнитов⁷⁹, то, используя предложенную В.П. V.P. Menushenkov et al. [123,124] схему метастабильных фазовых превращений в двойных сплавах Nd-Fe, можно достаточно просто и непротиворечиво описать механизмы «*фазовоструктурного твердения*» СПМ из смесей сплавов номинального состава (Nd_{14.5}Dy_{1.5}Fe₇₅Co₂B₇)_{100-x}(Dy₃₀Al₇₀)_x в процессе низкотемпературных отжигов по разным режимам. Для удобства сопоставления предполагаемых фазовых превращений в микроструктуре магнитов и поведения коэрцитивной силы, на рис. 3.26 справа от гипотетической диаграммы приведены температурные зависимости H_{ci}(T₂), соответствующие отжигу длительностью 20 мин при T₂ по режимам НТ1 и НТ2.

3.5.4.1. Формирование ВКС в процессе отжига по режиму НТ2. Рассмотрим последовательность предполагаемых структурных превращений в микроструктуре магнитов при проведении термообработки по схеме НТ2. После гомогенизирующего отжига при T₁ = 925 °С и охлаждения до температуры термообработки T_{эвт} > T₂ > 535 °С внутри межзёренных Nd-обогащенных областей формируется метастабильная эвтектика (А-фаза + Nd). Согласно схеме на рис. 3.26, при отжиге в интервале температур 590 °С > T₂ > 535 °С структурная составляющая метастабильной эвтектики, – А-фаза претерпевает распад на F₃ фазу и Nd. Однако образующиеся в этом высокотемпературном интервале крупные выделения фазы F₃ не способствуют улучшению состояния поверхности зёрен Nd₂Fe₁₄B и, как следствие, не приводят к повышению H_{ci} магнитов. При охлаждении магнитов от T₁ = 925 °С до температур отжига T₂, лежащих ниже температуры 535 °С, и в процессе изотермической выдержки в этом температурном интервале фаза А испытывает

⁷⁸ Что подтверждается результатами многочисленных исследований других авторов.

⁷⁹ Например, при высоких температурах отжига зародышей новых фаз мало, выделения этих фаз сравнительно крупные и далеко отстоят друг от друга. Как следствие, они сами выступают в качестве «*шероховатостей*» на поверхности зёрен Nd₂Fe₁₄B, обуславливая локальное увеличение полей рассеяния и, тем самым, оказывают негативное влияние на H_{ci} магнитов. Напротив, при низких температурах отжига выделяющиеся фазы могут формироваться в виде тонких непрерывных слоев на поверхности зёрен Nd₂Fe₁₄B, делая её более гладкой, что, несомненно, должно способствовать росту H_{ci}.

последовательный распад вначале на фазы F_3 и F_2 , а при температурах ниже $535\text{ }^{\circ}\text{C}$ – на F_1 фазу и Nd. При этом, формирование метастабильных фаз в виде непрерывных эпитаксиальных слоев может привести к сглаживанию поверхности зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ фазы и, как следствие, повышению H_{ci} магнитов.

3.5.4.2. Формирование ВКС в процессе отжига по режиму НТ3. В процессе термообработки СПМ по режиму НТ3 в их микроструктуре развиваются практически те же самые процессы, что и при НТ2. При охлаждении магнитов от температуры гомогенизирующего отжига (T_1) до температур T_2 в интервале $640 - 535\text{ }^{\circ}\text{C}$ и их кратковременной выдержке (10 мин) при этих температурах, в микроструктуре межзёренных областей происходят начальные стадии распада ($A \rightarrow F_3 \rightarrow F_2$). При последующем повышении температуры до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и изотермическом отпуске в течение 1 часа в результате процесса коалесценции формируются отдельные крупные выделения фазы F_2 , практически не оказывающие (по названным выше причинам) влияния на величину H_{ci} . В том случае, когда охлаждение магнитов от температуры гомогенизирующего отжига заканчивается при температурах ниже $535\text{ }^{\circ}\text{C}$, в межзёренных областях развиваются более поздние стадии распада ($F_3 \rightarrow F_2 \rightarrow F_1 + \text{Nd}$). Как следствие, в результате такой предварительной «подготовки», при последующем нагреве и изотермическом отжиге магнитов при температуре $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 час в них происходит формирование оптимальных по размеру и морфологии выделений фазы F_1 на поверхности зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, необходимых для формирования ВКС и получения максимально высоких значений H_{ci} , рис. 3.22.

3.5.4.3. Формирование ВКС в процессе отжига по режиму НТ1. Промежуточное охлаждение магнитов от температуры гомогенизирующего отжига ($T_1 = 925\text{ }^{\circ}\text{C}$) до комнатной температуры выполняет ту же роль, что и переохлаждение магнитов ниже $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ при термообработке по режиму НТ3. А именно, в процессе охлаждения происходит предварительная «подготовка» микроструктуры магнитов, заключающаяся в появлении в их микроструктуре продуктов протекания последовательного ряда процессов распада ($F_3 \rightarrow F_2 \rightarrow F_1 + \text{Nd}$), которая приводит к тому, что в результате даже очень кратковременного изотермического отжига ($t = 0 - 5$ мин) в широком интервале температур ($480 - 610\text{ }^{\circ}\text{C}$) наблюдается интенсивный рост H_{ci} до высоких значений ($\approx 1600\text{ кА/м}$). Однако, по мере увеличения длительности выдержки на каждом очередном этапе изотермического отжига (напомним, что после каждого этапа изотермической

выдержки магниты охлаждали до комнатной температуры и измеряли их магнитные гистерезисные свойства), в результате развития процессов коалесценции накапливаются такие структурные изменения (увеличиваются внутренние напряжения, появляются микротрещины, растёт шероховатость поверхностей зёрен), которые оказывают всё возрастающее негативное влияние на величину H_{ci} . Т.е. увеличение продолжительности изотермических отжигов при низких температурах эквивалентно отжигам меньшей длительности, но при более высоких температурах. На кривых $H_{ci}(T_2)$ эти процессы находят свое отражение в появлении и закономерном смещении максимумов H_{ci} , соответствующих переходу фазового состояния межзёренных областей из низкотемпературных фазовых областей в высокотемпературные, рис. 3.23.

3.5.5. Заключение

В результате выполненных систематических исследований магнитных гистерезисных свойств установлены закономерности формирования ВКС в СПМ, полученных из смесей сплавов номинального состава $(Nd_{14.5}Dy_{1.5}Fe_{75}Co_2B_7)_{100-x}(Dy_{30}Al_{70})_x$, после различных режимов низкотемпературного отжига. Показано, что ВКС спечённых магнитов в основном определяется «магнитным твердением» МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ и эффективностью формирования немагнитной прослойки между зёрнами МТФ, тогда как дальнейшее повышение H_{ci} в процессе низкотемпературного отжига целиком обусловлено «фазовоструктурным твердением», связанным с фазовыми превращениями и изменениями в морфологии микроструктуры магнитов. Установлена обратимость «фазовоструктурного твердения»: высокотемпературный отжиг магнитов, находящихся в ВКС (после низкотемпературного отжига при 550 – 600 °C), снижает величину H_{ci} до уровня, получаемого сразу после спекания. Однако повторный низкотемпературный отжиг по оптимальному режиму полностью восстанавливает H_{ci} магнитов. При этом зависимости H_{ci} от длительности отжига по разным режимам имеют вид, характерный для процессов, при которых изменения структурно-чувствительных свойств обусловлены распадом твердого раствора.

Определено, что структурные превращения, ответственные за обратимость и сложное поведение H_{ci} при термообработках СПМ, имеют наноразмерный масштаб. По данным микроанализа, межзёренная фаза не содержит бора, обогащена Nd и, по существу, представляет собой сплав Nd-Fe, который при термообработках претерпевает

превращения в соответствии с предложенной неравновесной диаграммой состояния двойной системы Nd-Fe. В частности, предположено, что превращение при 640 °C соответствует метастабильной эвтектической реакции $L \leftrightarrow A + Nd$, продуктами которой являются аморфоподобная фаза (средний состав $Nd_{50}Fe_{50}$) и твердый раствор на основе Nd. Превращения при более низких температурах соответствуют серии последовательных эвтектоидных распадов $A \leftrightarrow F_i + Nd$, $F_i \leftrightarrow F_{i+1} + Nd$, $i = 1, 2$, приводящих к образованию F_i фаз, состав которых постепенно сдвигается в сторону обогащения железом. В межзеренных прослойках предпочтительным местом зарождения F_i фаз служит поверхность соседних $Nd_2Fe_{14}B$ зерен. При этом размер и морфология выделяющихся F_i фаз определяются температурой отжига и его предысторией. Образование отдельных крупных выделений огрубляет поверхность зёрен МТФ и снижает эффективное поле зародышеобразования. Наоборот, формирование тонких приповерхностных слоев выделяющейся фазы сглаживает поверхность зёрен $Nd_2Fe_{14}B$, залечивает микротрещины и, тем самым, уменьшает количество центров зарождения доменов перемангничивания и повышает H_{ci} термообработанных магнитов.

3.6. Процессы намагничивания и перемангничивания СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B с различными гистерезисными характеристиками [34,35]⁸⁰

3.6.1. Механизмы перемангничивания

В общем случае все реальные поликристаллические МТМ по механизмам намагничивания и размагничивания можно разделить на две большие группы [125]. А именно, материалы группы А, в которых эти процессы контролируются процессами зарождения доменов обратной намагниченности, и материалы группы В – лимитирующим звеном в перемангничивании которых являются процессы закрепления границ доменов. Определить, к какому типу относится конкретный МТМ можно

⁸⁰ [34] Savchenko A.G., Menushenkov V.P. – Magnetization processes in Nd-Fe-B-based Sintered Permanent Magnets / Proceedings of the Third Moscow International Symposium on Magnetism. 25-30 June // Moscow. – 2005. - P. 236–240.

д2 [35] Савченко А.Г., Бакулина А.С. – Процессы намагничивания и перемангничивания спечённых постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B с различными гистерезисными характеристиками / В сборнике материалов IV российско-японского семинара «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники». МИСиС-ULVAC.Inc.-АГУ, 22-23 мая 2006 г. // Астрахань. – 2006. – Часть 2. – С. 55–88.

экспериментальным путём, анализируя кривые начального намагничивания, а также зависимости M_r и H_{ci} от пиковой напряжённости намагничивающего поля. Их характерный вид схематично представлен на рис. 3.27.

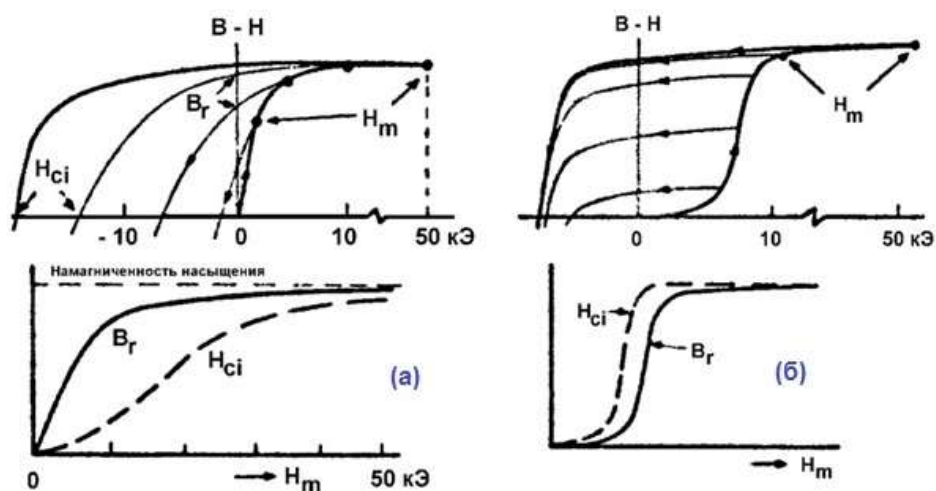


Рисунок 3.27 – Схематическое представление кривых намагничивания и размагничивания для магнитов, перемагничивающихся по механизму (а) зарождения (группа А) и (б) закрепления (группа В) доменных границ [125].

С другой стороны, как отмечается в обзоре *K.J. Strnat and R.M.W. Strnat* [125], рассмотренное выше деление является в значительной степени условным и в действительности нельзя со всей определённой уверенностью утверждать, что тот или иной МТМ можно охарактеризовать только одним механизмом. На практике возможна ситуация, когда магниты перемагничиваются по некоему гибриднему механизму, т.е. относятся к материалам третьей группы С. Этот механизм является суперпозицией первых двух и представляется как бы переходным от одного к другому. Такое возможно, например, при изменении температуры проведения испытаний (см. пп. 4.3.3) или в магнитах из одного и того же материала, но полученных по разным режимам.

В общем случае магниты группы А характеризуются тем, что существующие в термически размагниченных магнитах доменные границы перемещаются достаточно легко, однако после их намагничивания до насыщения, когда доменная структура исчезает совсем, зарождение доменов обратной намагниченности происходит с большим трудом и требует приложения довольно-таки сильных размагничивающих полей. Как следствие, кривая начального намагничивания таких магнитов из термически

размагниченного состояния характеризуется очень высокой начальной проницаемостью (верхний рисунок на рис. 3.27(a)).

В магнитах группы А практически в каждом зерне (кстати сказать, свободном от структурных дефектов) имеются доменные границы, которые легко движутся в их пределах под воздействием даже очень слабых магнитных полей. Когда же намагничивающее поле от своего пикового значения H_m уменьшается до нуля, а затем увеличивается в отрицательном направлении, получающиеся частные кривые размагничивания указывают на преимущественно обратимый характер смещения доменных границ и характеризуются низкими значениями частных остаточной намагниченности $M_r(H_m)$ и коэрцитивной силы $H_{ci}(H_m)$ (верхний рисунок на рис. 3.27(a)). Соответственно, по мере увеличения пикового значения H_m , возрастание M_r происходит сравнительно быстро, а H_{ci} – медленно. Зёрна постепенно очищаются от доменных границ и домены обратной намагниченности в них должны образовываться в полях сравнительно более высоких, чем поле, в котором произошло освобождение от них. Заметим при этом, что в СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B большая часть зёрен намагничивается и перемагничивается независимо друг от друга, т.е. доменные границы, из-за наличия немагнитной изолирующей прослойки, не могут переходить из одного зерна в другое. Из вида зависимостей $M_r(H_m)$ и $H_{ci}(H_m)$, приведённых на рис. 3.27(a), следует, что для получения предельной кривой размагничивания для магнитов группы А необходимо приложить очень сильное намагничивающее поле.

Следует отметить, что ввиду отсутствия исчерпывающего объёма экспериментальных данных и законченного теоретического описания, детали так называемого «процесса зарождения» до сих пор не ясны. Одно можно утверждать наверняка, при перемагничивании или действительно новые зародыши доменов обратной намагниченности образуются в намагниченных до насыщения зёрнах (магниты группы А типа 1 или, просто, типа A1), или же перемагничивание начинается с рудиментарных доменов, оставшихся от состояния предыдущей намагниченности в обратном направлении и застопорившихся на дефектах вблизи границы зерна (магниты типа A2) [126]. То, что в поведении магнитов типа A1 и A2 имеются различия, подтверждается результатами исследований, приведёнными в работе [127]. В частности, D.C. Crew et al. было показано, что наличие сильных внутренних дипольных (магнитостатических) полей может обуславливать стабилизацию рудиментарных доменов обратной намагниченности

даже после намагничивания магнитов до насыщения. Однако по мере увеличения степени текстуры в магнитах их число существенно уменьшается⁸¹.

Весьма наглядным свидетельством присутствия рудиментарных доменов в материалах, перемагничивающихся по типу зарождения, могут явиться эксперименты по исследованию кривых возврата в интервале температур. В работе [127] на примере спечённых магнитов из сплава Pr-Fe-B было показано, что при повышенных температурах влияние рудиментарных доменов на процессы перемагничивания весьма существенно (критические поля зарождения намного меньше внутренних магнитостатических полей). Однако при температурах ниже комнатной присутствие рудиментарных доменов практически не проявляется, и в материалах имеет место чистое перемагничивание по доминирующему механизму (путём зарождения доменов обратной намагниченности).

На рис. 3.27(а) видно, что функция $H_{ci}(H_m)$ не является ступенчатой. Т.е. существует интервал намагничивающих полей H_m , в котором происходит постепенное увеличение H_{ci} . При этом природа распределения значений $H_{ci}(H_m)$ для магнитов типа A1 и A2 также различна. В частности, в случае магнитов типа A1 каждое зерно даёт свой уникальный вклад в это распределение, обнаруживая вполне определённое по величине поле зарождения доменов обратной намагниченности. Наоборот, в магнитах типа A2 каждое изолированное зерно МТФ имеет распределение значений $H_{ci}(H_m)$, аналогичное таковому для магнита в целом.

МТМ группы В, рис. 3.28(7), характеризуются тем, что в них домены обратной намагниченности или присутствуют во всех зёрнах, или же легко образуются уже в слабых размагничивающихся полях. Однако перемещение границ доменов в пределах зёрен МТФ таких магнитов сильно затруднено из-за разного рода препятствий (дефекты структуры, дисперсные выделения вторичных фаз и т.п.), встречающихся на их пути. По этой причине магниты группы В часто называют *«дисперсионно (объёмно) твердеющими»*. В ряду известных типов редкоземельных постоянных магнитов к этой группе относятся магниты на основе интерметаллических соединений со стехиометрией R_2T_{17} (в частности, магниты из сплавов $Sm(Co,Fe,Cu,Zr)_z$ [128]).

Характерной особенностью кривой начального намагничивания магнитов группы

⁸¹ О наличии рудиментарных доменов обратной намагниченности можно судить, в частности, по кривым возврата (см. схему на рис. 3.28). Очевидно, что чем меньше рудиментарных доменов (качественнее постоянный магнит, выше поле анизотропии МТФ), тем меньше возврат и наоборот.

В из термически размагниченного состояния является очень низкая начальная восприимчивость, а сама кривая, как видно на нижнем рисунке рис. 3.27(б), имеет S-образную форму. В слабых намагничивающих полях намагниченность магнитов практически не изменяется, затем происходит её резкое возрастание и в относительно узком интервале полей H_m магнит намагничивается практически до насыщения. Если же после намагничивания магнита в некотором поле H_m поле уменьшается до нуля, а затем включается поле обратного знака, то, как видно на верхнем рисунке рис. 3.27(б), достигнутая в поле H_m намагниченность изменяется очень слабо до напряжённости полей, сопоставимых по величине с максимальной H_{ci} магнита. Характеристические зависимости $M_r(H_m)$ и $H_{ci}(H_m)$, определяемые по частным кривым размагничивания, также, как и кривая начального намагничивания (нижний рисунок на рис. 3.27(б)), имеют S-образную форму. Вначале, с ростом H_m , и M_r и H_{ci} остаются пренебрежимо малыми, однако по мере дальнейшего повышения H_m происходит скачкообразное их возрастание, и они достигают значений, близких к «предельным». В намагничивающем поле, лишь немного превышающем H_{ci} , соответствующие магниты намагничиваются до насыщения, и мы получаем предельную кривую намагничивания. Таким образом, по сравнению с магнитами группы А, магниты группы В намагничиваются гораздо легче. Что же касается упоминавшихся выше дисперсных выделений внутри МТФ, то, как показывают многочисленные экспериментальные данные и теоретические модели, где бы они ни располагались, именно они являются центрами торможения границ доменов. Необходимо только, чтобы эти выделения удовлетворяли определённым требованиям, а именно: (а) были кристаллографически когерентно связаны с матрицей, (б) обладали магнитными свойствами, существенно отличающимися от свойств матричной МТФ, наконец, (в) имели оптимальные размеры, форму, объёмную плотность и распределение.

3.6.2. Взаимодействия в магнитных материалах

3.6.2.1. Виды взаимодействий. Взаимодействия между зёрнами в поликристаллических магнитных материалах можно разделить на дальнodelствующее магнитостатическое (дипольное) взаимодействие и обменное взаимодействие между примыкающими зёрнами. В общем случае оба этих взаимодействия снижают H_{ci} магнитов. Однако степень влияния каждого из факторов определяется микроструктурой и состоянием намагниченности магнита [129]. Дальнodelствующее магнитостатическое

взаимодействие возникает в результате появления поверхностных зарядов на границах раздела (например, границах зёрен) и объёмных зарядов, обусловленных неоднородным распределением магнитных моментов, т.е. состоит из собственного размагничивающего поля NM_s , где N – размагничивающий фактор зёрен, а M_s – намагниченность насыщения МТФ, и дипольного размагничивающего поля, создаваемого соседними зёрнами. Отсюда следует, что сила магнитостатического взаимодействия в магнитах зависит от размера, формы и ориентировки зёрен.

Обменное взаимодействие между зёрнами определяет коллинеарную ориентировку их магнитных моментов и в какой-то мере снижает эффект МКА. Сила обменного взаимодействия зависит от размера и степени взаимодействия зёрен. Для магнитов, состоящих из дисперсных (нанокристаллических) и сильно взаимодействующих зёрен, обменное взаимодействие способствует возрастанию M_r и приводит к уменьшению H_{ci} , что особенно выражено в магнитах со случайной ориентировкой кристаллитов.

В спечённых магнитах системы Nd-Fe-B зёрна МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ довольно крупные, при этом они разделены немагнитной или слабомагнитной фазами. Как следствие, эффект обменного взаимодействия между зёрнами выражен слабо, однако магнитостатическое взаимодействие должно быть сильным. Взаимодействия между зёрнами в поликристаллических магнитных материалах можно изучать, анализируя процессы намагничивания и размагничивания постоянных магнитов. В частности, изменения остаточной намагниченности магнита $M_r(H_m)$ после его намагничивания из термически размагниченного состояния в магнитном поле возрастающей напряжённости H_m , определяемые по частным кривым размагничивания, являются мерой необратимых изменений намагниченности (необратимого намагничивания). С другой стороны, частичное размагничивание во внешнем магнитном поле напряжённостью – H_m предварительно намагниченного до насыщения магнита и определение по кривым возврата соответствующей остаточной намагниченности $M_d(H_m)$ позволяет получить аналогичную информацию о процессах необратимого размагничивания магнитов.

4.6.2.2. Уравнение Вольфарта и кривые Хенкеля. В 1958 г. для ансамбля невзаимодействующих одноосных однодоменных частиц *E.P. Wohlfarth* [130] было получено соотношение, связывающее между собой $M_r(H_m)$ и $M_d(H_m)$:

$$M_d(H_m) = M_r(\infty) - 2M_r(H_m) , \quad (3.11)$$

где H_m – размагничивающее/намагничивающее поле, $M_r(\infty)$ – остаточная намагниченность магнита после его намагничивания до насыщения из термически размагниченного состояния. Позднее в работе [131] на примере магнитов PtCo было показано, что это соотношение выполняется также и для многодоменных ферромагнетиков в том случае, когда доменные стенки испытывают влияние центров закрепления одинаковой плотности и распределения как при намагничивании из термически размагниченного состояния, так и при размагничивании намагниченных до насыщения магнитов.

Для удобства анализа и возможности последующего сравнения экспериментальных результатов для магнитов различного состава и/или полученных различными методами можно пронормировать значения $M_r(H)$ и $M_d(H)$, разделив их на $M_r(\infty)$, т.е. ввести параметры $m_r(H_m) = M_r(H_m)/M_r(\infty)$ и $m_d(H_m) = M_d(H_m)/M_r(\infty)$, тогда уравнение (3.11) примет следующий вид:

$$m_d(H_m) = 1 - 2m_r(H_m) . \quad (3.11a)$$

В работе *О. Henkel* [132] впервые было показано, что экспериментально получаемые зависимости $M_d(H)$ от $M_r(H)$ представляют собой характеристические кривые (сегодня известны как «*графики или кривые Хенкеля*»), которые могут отклоняться от вольфартовского предела⁸², задаваемого уравнениями (3.11) или (3.11a), как в положительную, так и в отрицательную сторону. Если учесть, что в многочастичных системах, коими являются реальные МТМ, имеют место разного рода взаимодействия между зёрнами МТФ, уяснение их природы и степени влияния позволяет получить разумное объяснение обнаруженной нелинейности кривых Хенкеля. Более того, величину этих взаимодействий можно оценить количественно, определяя степень этой нелинейности с помощью следующего соотношения [133]:

$$\delta M(H_m) = m_d(H_m) - [1 - 2m_r(H_m)] . \quad (3.12)$$

Понимание роли магнитных взаимодействий между зёрнами очень важно при разработке нового класса нанокристаллических МТМ на основе сплавов и соединений редкоземельных металлов, поэтому в настоящее время графики Хенкеля являются одним

⁸² Вольфартовский предел соответствует невзаимодействующей системе частиц и описывается линейным графиком с тангенсом угла наклона -2.

из наиболее интенсивно развиваемых инструментов эмпирического анализа взаимодействий и механизмов их перемагничивания [134,135].

Форма $\delta M(H_m)$ -кривой (кривой Хенкеля), описываемой уравнением (3.12), указывает на тип и интенсивность доминирующего механизма взаимодействия между зёрнами. В соответствии с модельными представлениями *E.P. Wohlfarth* [130], положительные значения функции $\delta M(H)$ указывают на то, что межзёренное взаимодействие стабилизирует намагниченное состояние, а обменное взаимодействие является доминирующим. Т.е. перемагничивание благодаря обменному взаимодействию между зёрнами являет собой кооперативный эффект. В этом случае соответствующие кривые размагничивания обладают высокой прямоугольностью. Кроме того, будучи намагниченной до насыщения, такую систему обменно взаимодействующих частиц очень трудно размагнитить. Даже в полях, сравнимых по величине с H_{ci} , её M_r , определяемая по кривым возврата, продолжает оставаться довольно большой.

В работах [136–139] кривые Хенкеля были получены для микрокристаллических БЗ сплавов системы Nd-Fe-B. Наблюдающиеся в этом случае положительные отклонения $\delta M(H)$ -кривых авторы также объясняют взаимодействием между соседними зёрнами МТФ. С другой стороны, на примере магнитов $MnAlC$ в работе [131] было показано, что положительные отклонения $\delta M(H)$ -кривой от вольфартовской прямой обуславливает возрастание количества центров закрепления, активируемых при намагничивании, и которые не проявляются при размагничивании (т.е. поведение магнитов при намагничивании и размагничивании различается).

Отрицательные значения $\delta M(H_m)$ -кривой означают, что межзёренные взаимодействия делают более устойчивым размагниченное состояние магнита (например, в результате образования зёренных кластеров с замкнутым магнитным потоком – нулевой результирующей намагниченностью) и, следовательно, доминирующим в этом случае является магнитостатическое взаимодействие между зёрнами [133,140]. Такого рода поведение обнаруживают, в частности, порошки, используемые для магнитной записи [141], а также нанокристаллические композиционные сплавы номинального состава $Nd_4Fe_{77}B_{19}$, исследованные в работе *J. Schneidera et al.* [142]. Полученные в этих работах графики Хенкеля с отрицательной кривизной как раз и объяснялись наличием в объёме порошков областей с замыканием магнитного потока.

Изменение кривизны графика Хенкеля от положительной к отрицательной

наблюдалось в работе *K. O'Grady et al.* [133] для плёнок CoNiCr по мере увеличения толщины Cr подслоя от 10 до 200 нм. Авторы объяснили это постепенным усилением и доминированием в конечном итоге дипольных взаимодействий над обменными. В работах [143,144] на материалах для магнитной записи на основе бариевого феррита прямо было показано, что если частицы магнитного порошка укладываются в стопку, то намагниченное состояние стабилизируется и это выражается в положительной кривизне графиков Хенкеля. Если же магнитные порошки образуют кластеры с замыканием магнитного потока и нулевой результирующей намагниченностью, то соответствующие графики Хенкеля имели отрицательную кривизну. Всё это может служить наглядной иллюстрацией и подтверждением представленных выше феноменологических представлений о причинах положительной или отрицательной кривизны графиков Хенкеля.

В нашей работе мы воспользовались техникой $\delta M(H_m)$ -кривых для исследования процессов намагничивания и перемagnetивания, а также изучения межзёрнных взаимодействий в СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, полученных методом смесей [145] с использованием различных систем и способов легирования, а также традиционным порошковым методом, и обладающих существенно различающимися гистерезисными характеристиками. При этом помимо очевидной актуальности интереса к процессам перемagnetивания магнитов этого класса вообще, мы надеялись получить ответы на следующие вопросы: (1) Можно ли технику $\delta M(H_m)$ -кривых использовать для изучения процессов перемagnetивания СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B? (2) Как влияет «качество» магнитов на вид кривых Хенкеля? (3) Какие взаимодействия в поликристаллических СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B влияют на форму $\delta M(H_m)$ -кривых, если предположить, что обменное взаимодействие между зёрнами МТФ, разделённой немагнитными прослойками, пренебрежимо мало?

3.6.3. Методика эксперимента и образцы

3.6.3.1. Обозначение и свойства исследованных магнитов. В таблице 3.15 приведены обозначения и предельные гистерезисные характеристики исследованных магнитов при комнатной температуре, измеренные на образцах, предварительно намагниченных до насыщения в импульсном магнитном поле напряженностью более 4.8 МА/м (60 кЭ). Магниты серии К получены на одном из российских магнитных заводов по

традиционной порошковой технологии. Магниты остальных серий изготавливали методом смесей. При этом базовые четырёх-, пяти- или шестикомпонентные сплавы $[(\text{Nd,Dy})-(\text{Fe,Co,Al})-\text{B}]$ содержали от 29.8 до 31.0 масс. % Nd, а легкоплавкие двухкомпонентные сплавы-добавки имели состав одного из интерметаллических соединений на основе редкоземельных металлов (Nd_3Co или DyAl_2). Их точные составы и методика приготовления подробно описаны в нашей работе [35].

Таблица 3.15 – Гистерезисные свойства исследованных образцов СПМ при комнатной температуре в состояниях после спекания (числитель) и после оптимальной термообработки (знаменатель)

Обозначение магнита	B_r , кГс	H_{ci} , кЭ	H_{cb} , кЭ	$(BH)_{\max}$, МГс·Э
A	- / 10.25	- / 19.43	- / 9.80	- / 24.90
B	12.65 / 12.70	6.78 / 11.47	5.88 / 10.71	36.23 / 38.70
C	- / 12.98	- / 6.66	- / 6.38	- / 37.00
E	- / 11.00	- / 8.26	- / 8.04	- / 28.70
H	11.42 / -	14.48 / -	10.82 / -	31.00 / -
K	10.15 / 10.21	5.30 / 7.20	5.05 / 6.85	22.12 / 24.25
P	11.15 / 11.38	14.79 / 19.82	10.75 / 11.05	30.00 / 31.20
X	11.60 / 11.65	14.80 / 17.73	10.85 / 11.03	32.10 / 33.05

Из приведённых в таблице 3.15 данных видно, что магниты, обозначенные буквами К и Е, и буквами А и Р, можно отнести к категории низкоэнергетических низкокоэрцитивных и высококоэрцитивных магнитов соответственно. Магниты серий В и С отличаются повышенными значениями B_r и $(BH)_{\max}$. Аналогично, магниты, обозначенные буквами Х и Н, можно отнести к категории магнитов с оптимальным сочетанием всей совокупности гистерезисных характеристик.

Предварительный анализ результатов, приведённых в таблице 3.15, показывает, что: (1) после оптимальной термообработки H_{ci} магнитов заметно повышается; (2) магнитные гистерезисные свойства магнитов, полученных традиционным методом порошковой металлургии (магниты серии К), существенно ниже свойств магнитов, полученных методом смесей (магниты остальных серий); (3) увеличение концентрации

легирующей добавки, содержащей в качестве одного из своих компонентов тяжёлый РЗМ, приводит к существенному возрастанию H_{ci} магнитов (магниты серий Р, Н и А) и (4) использование в качестве добавки лигатуры, имеющей состав Nd_3Co (магниты серии Е), оказывает более слабое влияние на свойства магнитов, по сравнению с добавками такого же количества лигатуры $DyAl_2$ (магниты серии Н) или даже этой же добавки в сочетании с лигатурой $DyAl_2$ (магниты серий А и С).

3.6.3.2. Методика исследований процессов перемagnetизирования. Остаточная намагнитченность магнитов и коэрцитивная сила магнитов после их намагнитчивания в полях возрастающей напряжённости, кривые возврата, а также кривые размагнитчивания после намагнитчивания магнитов в импульсном магнитном поле напряжённостью 4.8 МА/м измерены с помощью лабораторного гистерезисграфа в полях 40 – 2000 кА/м (0.5 – 25 кЭ). Схема проведения измерений гистерезисных характеристик магнитов в различных состояниях, а также обозначение характерных точек на кривых намагнитчивания и размагнитчивания представлены на рис. 3.28.

Для изучения влияния качества и технологической предыстории магнитов на процессы перемagnetизирования из каждой группы магнитов мы отобрали по одному (магниты серий Х, В, К и Р) и для них исследовали процессы намагнитчивания и перемagnetизирования в обоих состояниях: в исходном – после спекания, и после соответствующей оптимальной термооб-

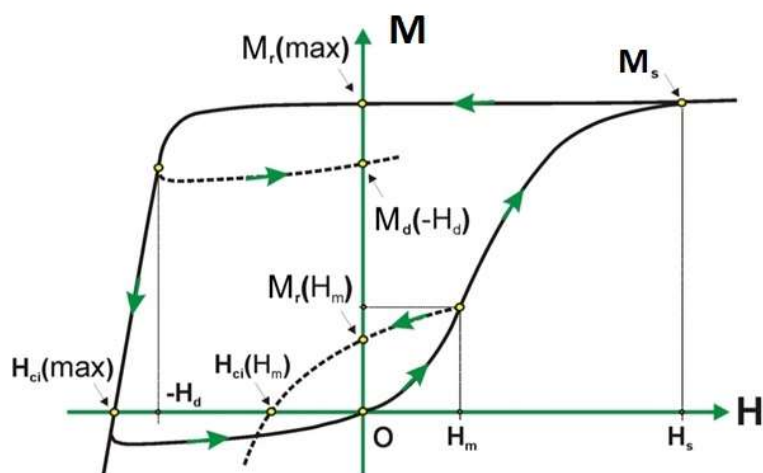


Рисунок 3.28 – Схема измерений и обработки результатов экспериментов: (1) $O-4\pi I_s$ – кривая начального намагнитчивания (из термически размагнитченного состояния). На кривой: $M_r(H_m)$ и $H_{ci}(H_m)$ – остаточная намагнитченность и коэрцитивная сила после намагнитчивания магнитов в поле H_m из термически размагнитченного состояния. (2) Верхняя кривая – кривая размагнитчивания. На кривой: $M_d(H_d)$ – остаточная намагнитченность (намагнитченность возврата) после размагнитчивания предварительно намагнитченного до насыщения в поле, большем поля насыщения H_s , магнита в поле H_d . (3) Нижняя кривая со стрелкой вправо – кривая размагнитчивания магнитов полем обратного знака. $4\pi I_s (= M_s)$, $M_r(max)$ и $H_{ci}(max)$ – намагнитченность насыщения, остаточная намагнитченность намагнитченного до насыщения магнита и коэрцитивная сила по намагнитченности, соответственно.

работки. Процессы намагничивания и перемангничивания магнитов серий А, С, Е и Н исследованы только в одном каком-либо состоянии (после спекания – магниты серии Н, или после оптимальной термообработки – остальные).

3.6.4. Исходные данные

3.6.4.1. Начальное намагничивание-размагничивание. На рис. 3.29 и рис. 3.30 в качестве иллюстрации представлены изменения намагниченности магнитов серии Р (магнитов с высокой H_{ci}) в спечённом состоянии (здесь и далее вторая буква W в обозначении магнита) и после оптимальной термической обработки (вторая буква Т в обозначении магнита) в зависимости от напряженности намагничивающего поля $M(H_m)$, а также соответствующие частные кривые размагничивания $M(H_r)$ после частичного намагничивания магнитов, находящихся в термически размагниченном состоянии, рис. 3.29, и размагниченных полем обратного знака⁸³, рис. 3.30. Для образцов постоянных магнитов остальных серий были получены алогичные зависимости.

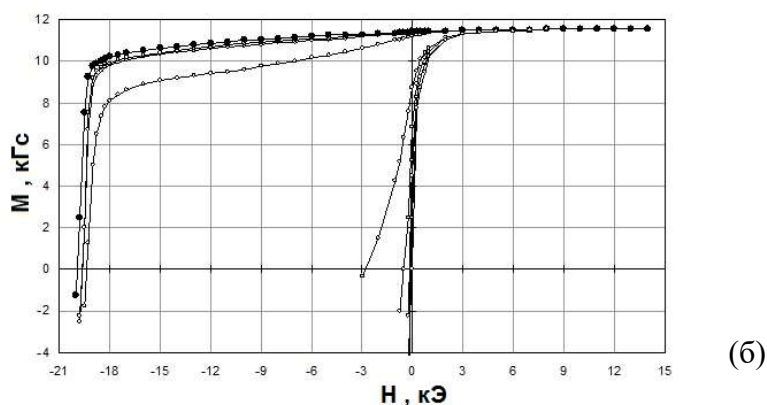
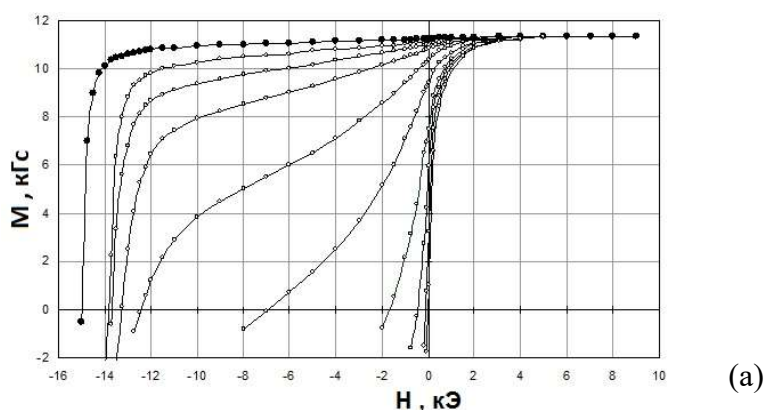
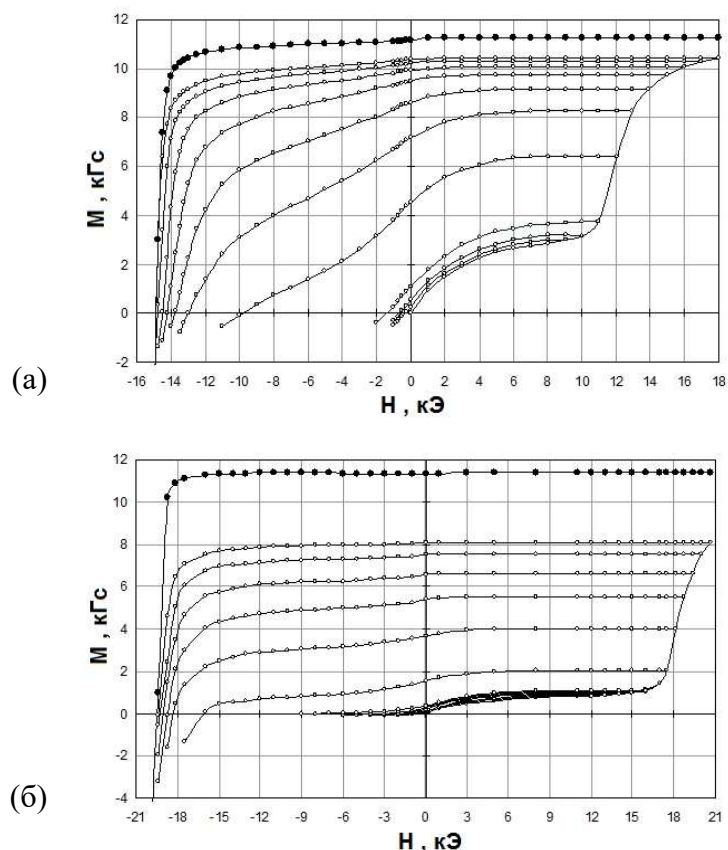


Рисунок 3.29 – Кривые намагничивания магнита серии Р (а) в спечённом состоянии (PW) и (б) после оптимальной термической обработки (PT) из термически размагниченного состояния и соответствующие кривые размагничивания после частичного намагничивания в полях 40 – 2000 кА/м (0.5 – 25 кЭ).

⁸³ Перед каждым циклом размагничивания магниты намагничивали до насыщения в импульсном магнитном поле напряжённостью более 4.8 МА/м (60 кЭ).

Рисунок 3.30 – Кривые намагничивания магнита серии Р (а) в спечённом состоянии (РW) и (б) после оптимальной термической обработки (РТ) из состояния размагничивания полем обратного знака и соответствующие кривые размагничивания после частичного намагничивания в полях 0.5 – 25 кЭ (400 – 2000 кА/м).



На рис. 3.29 и рис. 3.30 хорошо видно, что «история» магнита (т.е. его технологическое состояние – спечённый или термообработанный, а также способ размагничивания из намагничённого до насыщения состояния – путём нагрева выше температуры Кюри или же приложением поля обратного знака) оказывают существенное влияние на характер кривых начального намагничивания, а также на вид зависимостей $M(H_m)$ и $M(H_r)$, где H_m и H_r – намагничивающее и размагничивающее поле соответственно. Во-первых, в зависимости от способа размагничивания принципиально изменяется ход кривой начального намагничивания в полях $H_m < H_{ci}$. После термического размагничивания магниты обнаруживают очень высокую начальную проницаемость (кривая $M(H_m)$ идет резко вверх при приложении даже небольшого намагничивающего поля H_m), тогда как после размагничивания полем обратного знака в слабых намагничивающих полях проницаемость относительно не велика и только в полях, сравнимых по величине с H_{ci} , наблюдается её резкий подъём. Во-вторых, в состояниях после спекания и после оптимальной термообработки намагничивание и размагничивание магнитов также существенно разнятся. В частности, после термообработки частные кривые размагничивания магнитов обладают высокой прямоугольностью и уже после намагничивания сравнительно слабым полем (независимо

от способа размагничивания) H_{ci} достигает значений, близких к своему предельному значению, тогда как после спекания возрастание H_{ci} происходит более или менее монотонно.

3.6.4.2. Кривые возврата. Предельные кривые размагничивания и кривые возврата ($M(H_d)$) для магнитов серий Р и К в спечённом состоянии приведены на рис. 3.31. Аналогичные зависимости получены и для остальных исследованных образцов постоянных магнитов, как в спечённом состоянии, так и после оптимальной заключительной термической обработки.

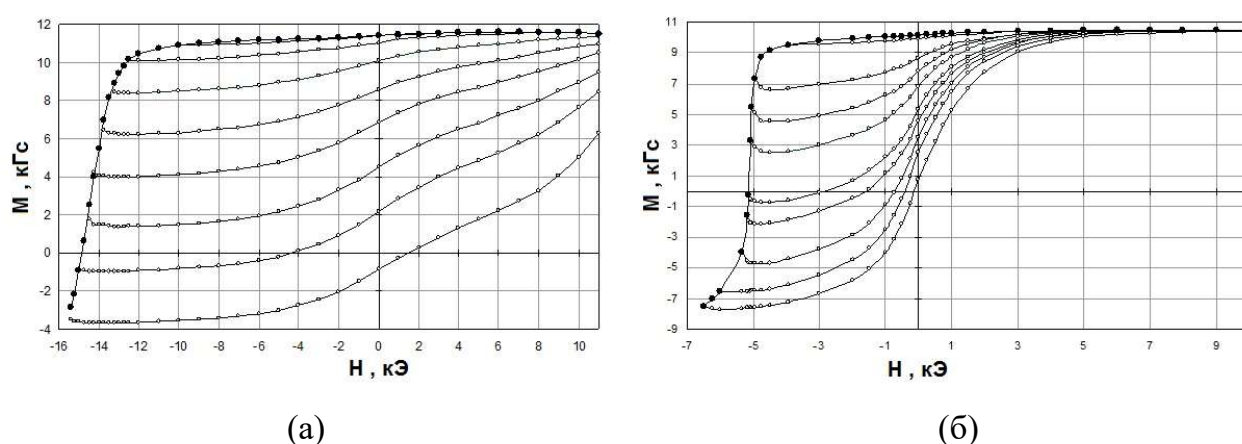


Рисунок 3.31 – Предельные кривые размагничивания и кривые возврата для магнитов серии Р (а) и К (б) в спечённом состоянии после намагничивания в импульсном магнитном поле напряжённостью 60 кЭ.

Как известно, кривые возврата характеризуют долю обратимых изменений намагниченности при перемагничивании намагниченного до насыщения магнита. Чем больше возврат, т.е. чем больше разность $|M(-H_m) - M_d|$, тем выше доля обратимо перемагничивающихся частиц (микрообъемов) в материале. С другой стороны, возврат, как структурно чувствительная характеристика, зависит от структурного состояния материала (а, следовательно, технологической предыстории магнита) и вида доминирующих взаимодействий внутри зёрен и между зёрнами. В общем случае между магнитными зёрнами существует дальноедействующее взаимодействие лоренцевского типа, однако при наличии контакта между кристаллитами с ним начинает конкурировать прямое короткодействующее обменное взаимодействие. Структурно более однородные магниты после термообработки обнаруживают существенно меньший возврат

(соответственно, взаимное влияние зёрен друг на друга в таких магнитах мало), что очень хорошо видно, как при сравнении кривых возврата на рис. 3.31, так и из сравнения абсолютных значений возврата для магнитов четырёх основных групп в состояниях после спекания и термообработки соответственно, приведенных на рис. 3.32.

На рис. 3.32 видно, что в спечённых магнитах эффект возврата становится заметным уже в полях порядка $0.9H_{ci}$, тогда как после термообработки этих же магнитов, возврат не велик даже в ближайшей окрестности H_{ci} . Исключение составляют лишь магниты с относительно невысокими гистерезисными характеристиками (магниты серий К и В), что, очевидно, связано со значительным количеством разного рода дефектов (химической, кристаллической, морфологической природы) в их структуре.

Как следствие этой дефектности микроструктуры внутренние размагничивающие поля в магнитах могут достигать заметной величины, что, по-видимому, и предопределяет существенную неравновесность процессов перемагничивания, проявляющуюся в величине возврата.

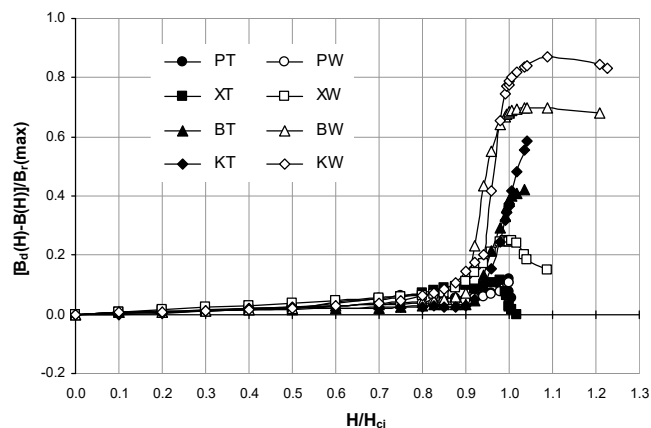
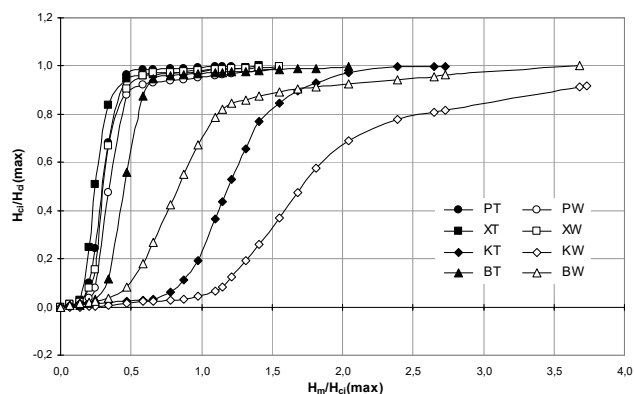


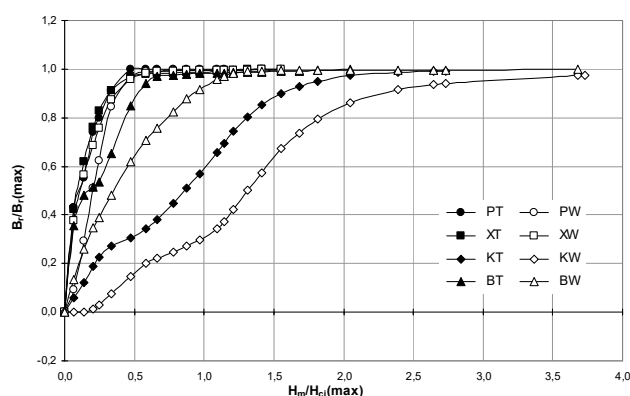
Рисунок 3.32 — Относительные изменения величины возврата в зависимости от относительной напряжённости размагничивающего поля в магнитах исследованных серий в состояниях после спекания (светлые значки) и после оптимальной термообработки (тёмные значки).

3.6.5. Результаты и обсуждение

3.6.5.1. Кривые намагничивания и перемагничивания из термически размагниченного состояния. На рис. 3.33 приведены зависимости приведённых значений коэрцитивной силы $h_c(h_m) = H_{ci}(H_m)/H_{ci}(max)$ и остаточной намагниченности $m_r(h_m) = M_r(H_m)/M_r(max)$ от приведённого намагничивающего поля $h_m = H_m/H_{ci}(max)$ термически размагниченных магнитов серий Р, Х, К и В в исходном (после спекания) состоянии и после оптимальной термообработки. Форма кривых $m_r(h_m)$ и $h_c(h_m)$ указывает на то (см. соответствующие кривые на рис. 3.27(а) [125]), что во всех исследованных магнитах доминирующим в формировании ВКС является механизм зарождения доменов



(а)



(б)

Рисунок 3.33 – Приведённые коэрцитивная сила $H_{ci}/H_{ci}(max)$ (а) и остаточная намагниченность $M_r/M_r(max)$ (б) термически размагниченных магнитов в зависимости от относительной напряжённости намагничивающего поля $H_m/H_{ci}(max)$.

обратной намагниченности. Во-первых, быстрый рост намагниченности в слабых магнитных полях, наблюдающийся для большинства исследованных термически размагниченных магнитов, свидетельствует о высокой подвижности доменных границ. Наличие доменной структуры в термически размагниченных СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B не вызывает сомнений (по имеющимся в литературе данным [24,125–128], зёрна МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ практически свободны от каких-либо дефектов), поэтому доменные стенки легко перемещаются в их пределах и или аннигилируют на границах (и тогда при перемагничивании магнит ведёт себя по типу A1), или же «задерживаются» на несовершенствах структуры, которые локализованы преимущественно на поверхности зёрен (тогда при перемагничивании магнит ведёт себя по типу A2). Как следствие – быстрый рост намагниченности и высокая M_r даже после приложения небольшого намагничивающего поля. Во-вторых, об этом также свидетельствует отсутствие характерной ступеньки на зависимостях $m_r(h_m)$ (последнее очень хорошо видно на зависимостях $m_r(h_m)$ для магнитов серий P, X и, отчасти, серии B, рис. 3.33(а)), а также относительно резкое возрастание $h_c(h_m)$, наблюдающееся для этих же магнитов, в сравнительно более слабых полях, чем соответствующие $H_{ci}(max)$. С другой стороны,

кривые начального намагничивания $m_r(h_m)$ магнитов серии ВТ и, особенно, магнитов серии К (в спечённом состоянии и после оптимальной термообработки) отличаются от аналогичных кривых для магнитов других серий. На зависимостях $m_r(h_m)$, рис. 3.33(а), магнитов серий КТ и КВ наблюдается перегиб в окрестности намагничивающего поля $h_m \approx \frac{1}{2} H_{ci}(\max)$, а для магнитов серии ВТ – в окрестности $h_m \approx 0.2 H_{ci}(\max)$. Т.е. в окрестности этих намагничивающих полей доля намагниченного объёма как бы стабилизируется (остаётся почти неизменной) при продолжающемся возрастании намагничивающего поля. Поле возрастает, однако его недостаточно, чтобы заставить двигаться доменные стенки и намагнитить очередную «порцию» зёрен (или объёма магнита в общем случае). Более того, зависимость $m_r(h_m)$ магнитов серии КВ в слабых намагничивающих полях обнаруживает особенность (в поле до $0.2 H_{ci}(\max)$ M_r остаётся равной нулю), характерную для материалов, контролируемых процессами закрепления доменных границ на несовершенствах структуры (см. соответствующие кривые на рис. 3.27(б)).

В работе [126] было показано, что в спечённых магнитах систем Nd-Fe-B и Pr-Fe-B с повышенным содержанием бора аналогичное закрепление доменных границ является следствием особенностей их микроструктуры и, в частности, наличием сильных локальных размагничивающих полей и/или полей рассеяния. Зависимости обратимой компоненты намагниченности (доли размагничивающегося объёма магнитов после снятия намагничивающего поля), приведённые на рис. 3.34, являются наглядной иллюстрацией и подтверждением вышесказанного. Как видно, у магнитов с более компактной упаковкой магнитотвёрдых зёрен (с более совершенной структурой, более низким уровнем размагничивающих полей и полей рассеяния) эта функция более узкая и острая вследствие того, что для них характерно перемагничивание не отдельных зёрен, а целой их совокупности (коллективное перемагничивание). В частности, на рис. 3.34

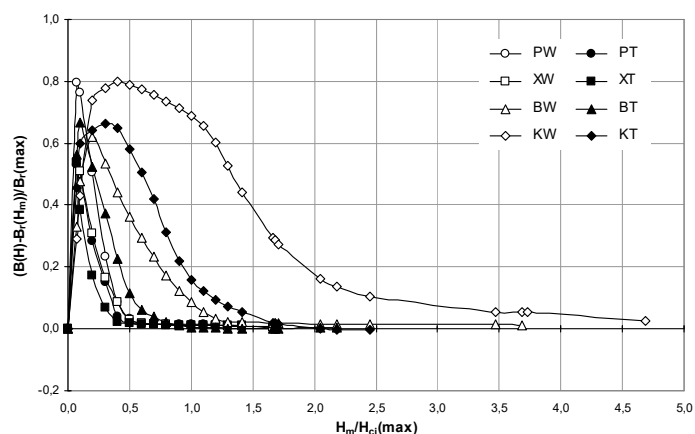


Рисунок 3.34 — Относительные изменения величины обратимой компоненты намагниченности магнитов, размагниченных термически, в зависимости от относительной напряжённости намагничивающего поля.

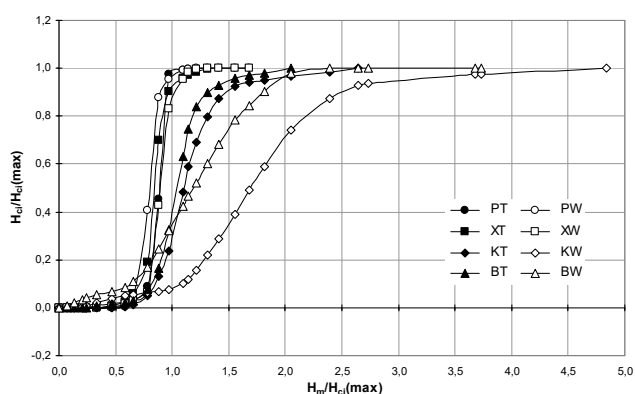
видно, что для магнитов серий Р, Х и В (для последнего – в состоянии после оптимальной термической обработки) процессы обратимого намагничивания из термически размагниченного состояния уже в полях выше $0.5H_{ci}(\max)$ становятся несущественными.

На рис. 3.33(б) видно, что значения начальной приведенной коэрцитивной силы $h_c(h_m)$ для всех исследованных магнитов сильно зависят от величины намагничивающего поля. После приложения небольших намагничивающих полей $h_c(h_m)$ или почти не изменяется, или изменяется весьма незначительно, особенно для магнитов серии К. Однако при достижении некоего критического поля H_{ci} магнитов начинает быстро увеличиваться. Для магнитов серии ВТ это критическое намагничивающее поле близко по величине к напряженности поля, при котором на кривых $m_r(h_m)$ наблюдается перегиб, что также является свидетельством того, что в этих магнитах проявляются эффекты закрепления доменных границ. В тоже время, быстрый (почти ступенчатый) рост H_{ci} практически с начала намагничивания у магнитов серий Р и Х свидетельствует о том, что доменные границы в этих магнитах движутся, преимущественно, не встречая сопротивления, и уже в полях $0.25 - 0.45 H_{ci}(\max)$ перемагниченные зёрна свободны от доменных границ. Можно предположить, что доменные границы в этих магнитах не просто «стекают» к границам зёрен, а именно аннигилируют (исчезают рудиментарные домены), поэтому для перемагничивания этих зёрен требуется зарождение новых доменов обратной намагниченности (следовательно, их можно отнести к магнитам группы А типа 1).

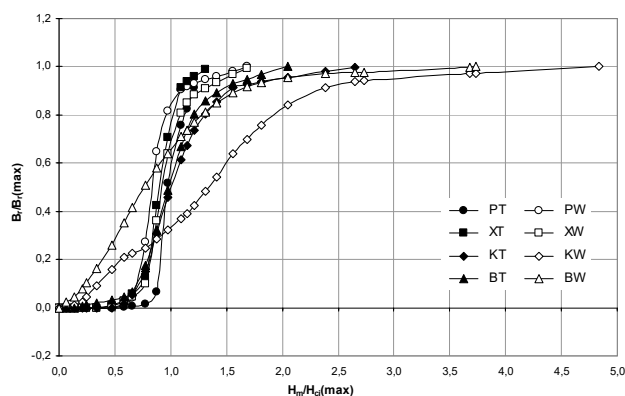
Аналогичные исследования, проведенные *S. Hirose and M. Sagawa* [126] на СПМ систем Nd-Fe-B и Pr-Fe-B, показывают, что такого рода особенности зависимостей $H_{ci}(H_m)$ также являются свидетельством сильного влияния размагничивающих полей – требуются большие намагничивающие поля, чтобы компенсировать их. Последнее подтверждается тем, что особенно отчётливо они проявляются в магнитах из сплавов, содержащих 35 ат. % бора, и возникают вследствие магнитной изоляции зёрен МТФ. В таких магнитах, в соответствии с диаграммой состояния системы Nd-Fe-B [24], значительную долю объёма занимает парамагнитная η -фаза ($R_{1+x}Fe_4B_4$). То есть, даже при намагничивании магнитов между полюсами электромагнита внутри них не происходит замыкания магнитного потока и на поверхности зёрен МТФ образуются полюса.

4.6.5.2. Кривые намагничивания и перемагничивания после размагничивания полем обратного знака. Исследования, аналогичные описанным в предыдущем пункте,

были проведены и на магнитах, размагниченных полем обратного знака. На рис. 3.35 представлены соответствующие зависимости приведенной коэрцитивной силы $h_r(h_m) = H_{ci}(H_m)/H_{ci}(\max)$ и приведенной остаточной намагниченности $m_r(h_m) = B_r(H_m)/B_r(\max)$ от относительной напряжённости намагничивающего поля $H_m/H_{ci}(\max)$. Проанализируем состояния, в которых оказываются магниты после термического размагничивания и размагничивания полем обратного знака, а также после частичного или полного намагничивания магнитов из этих состояний.



(а)



(б)

Рисунок 3.35 – Приведённые коэрцитивная сила $H_{ci}/H_{ci}(\max)$ (а) и остаточная намагниченность $M_r/M_r(\max)$ (б) магнитов, размагниченных полем обратного знака, в зависимости от относительной напряжённости намагничивающего поля $H_m/H_{ci}(\max)$.

Порядок измерений состоял в том, что, как это показано на рис. 3.28, магниты сначала намагничивали до насыщения в импульсном магнитном поле напряжённостью более 4.8 МА/м, затем помещали между полюсами электромагнита гистерезисграфа и, подмагнитив максимальным положительным полем электромагнита (около 2000 кА/м), подбирали такое размагничивающее поле, после воздействия которого намагниченность магнита оказывалась равной нулю. После этого магнит намагничивали в полях постепенно возрастающей напряжённости H_m , регистрируя соответствующую кривую размагничивания. При этом каждому циклу частичного намагничивания-размагничивания предшествовало намагничивание исследуемых магнитов до насыщения в

импульсном магнитном поле.

Здесь, как и в ранее рассмотренном случае (пп. 3.5.5.1), низкокоэрцитивный магниты серии В и нелегированные магниты серии К выделяются из общего ряда, особенно, находясь в спеченном состоянии. Если же говорить в целом, то зависимости, приведенные на рис. 3.35, вполне

согласуются с выводами предыдущего раздела и служат дополнительным подтверждением определяющего влияния механизма зарождение доменов обратной намагниченности на формирование ВКС в исследованных СПМ.

Для сравнения и большей наглядности на рис. 3.36 приведены зависимости соответствующих обратимых компонент намагниченности, которые показывают, что,

как и в случае термически размагниченных магнитов, основные процессы намагничивания протекают в интервале полей, меньших соответствующих значений $H_{ci}(\max)$, т.е. подвижность имеющихся доменных границ достаточно высока и эффекты закрепления проявляются только в «не очень качественных» магнитах – серий КW, КТ и ВW.

Ранее экспериментально было показано [146], что в магнитах, ВКС которых контролируется процессами зарождения, в термически размагниченном состоянии все зёрна, имеющие размеры более 1 мкм, даже если они магнитно изолированы одно от другого, находятся в многодоменном состоянии. При этом подвижность доменных границ внутри зерен очень высокая и их равновесные конфигурации определяются только условием минимизации магнитостатической энергии. Соответственно, при приложении магнитного поля вдоль оси текстуры начинают расти домены, намагниченность которых совпадает по направлению с ним.

Конечное положение доменных границ, соответствующее новому равновесному состоянию, определяется величиной прикладываемого намагничивающего поля. А именно, при приложении намагничивающего поля доменные границы начинают

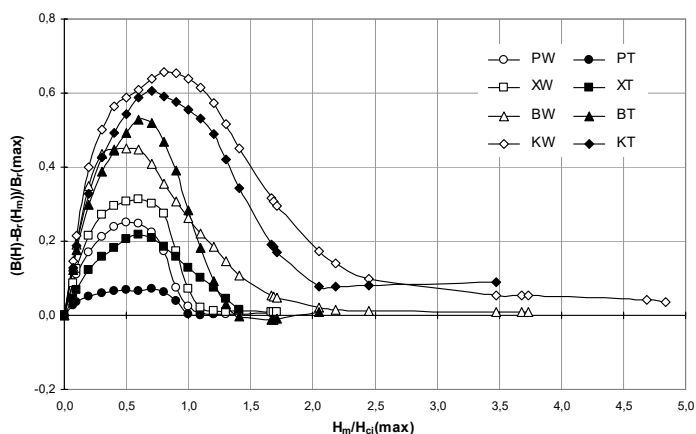


Рисунок 3.36 – Относительные изменения величины обратимой компоненты намагниченности магнитов, размагниченных полем обратного знака, в зависимости от относительной напряжённости намагничивающего поля.

двигаться и то, как далеко они «уезжают» от первоначального положения, определяется только конкуренцией намагничивающего поля (зеемановской энергии – энергии магнита в магнитном поле, определяемой произведением магнитного момента магнита на величину намагничивающего поля) и возрастающего размагничивающего поля перемагниченного объема (магнитостатической энергии). В намагниченном до насыщения состоянии доменные границы в зёрнах отсутствуют, каждое из них (в предположении идеальной магнитной текстуры) ориентирует свой результирующий магнитный момент в направлении намагничивающего магнитного поля. После выключения этого намагничивающего поля такое состояние (ориентировка) сохраняется.

Если начать перемагничивать (приложить размагничивающее поле, противоположное по направлению намагничивающему) такой магнит, то этот процесс будет происходить следующим образом. Для перемагничивания зёрен МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ необходимо появления зародыша обратной намагниченности (МКА интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ очень высока – H_A при комнатной температуре имеет величину около 64 кЭ (более 5 МА/м) [24], поэтому переворот (однородное вращение) магнитных моментов зёрен в тех реально достижимых полях, о которых идёт речь (до 2 МА/м), представляется маловероятным), но уж если зародыш домена обратной намагниченности появился в каком-то зерне, из-за отсутствия тормозящих движение доменных границ центров закрепления такое зерно моментально (практически, скачком) меняет ориентировку своего магнитного момента на противоположную (перемагничивается). Таким образом, в состоянии полного размагничивания, в магнитах имеется два типа зёрен, намагниченных до насыщения, – в одних зёрнах сохраняется ориентировка магнитных моментов в направлении приложения поля первоначального намагничивания (они так и не перемагнитились обратным полем), в других магнитные моменты имеют противоположную ориентировку.

Здесь очень важно отметить, что в магнитах, размагниченных обратным полем, в зёрнах нет доменной структуры, как в состоянии после термического размагничивания. Но это в идеале. В реальных магнитах во многих зёрнах имеются дефекты, поэтому граница, зародившись, может задержаться на них, и тогда у нас появятся зёрна в третьем, смешанном состоянии (с доменными границами внутри). Однако и в этом случае мы можем различить результат процессы размагничивания полем и температурой. При повторных намагничиваниях-размагничиваниях (при точном повторении циклов) в

размагниченных полей обратного знака магнитах определённая конфигурация доменной структуры будет воспроизводиться раз за разом почти в неизменном виде.

С учётом вышесказанного становится понятным принципиальное различие в форме кривых на рис. 3.33(б) и рис. 3.35(б). Очевидно, что в магнитах, размагниченных полей обратного знака, зависимости $m_r(h_m) = B_r(H_m)/B_r(\max)$ должны иметь ступенчатый вид, причём ступенька эта должна располагаться в окрестности $H_{ci}(\max)$. Это обусловлено тем, что в зёрнах с меньшей «силой» стопорящих дефектов доменных границ нет.

Как видно на рис. 3.35(б), для всех магнитов, кроме магнитов серий К и В, находящихся в исходном, до окончательной термообработки, состоянии это так и есть. То есть предположение о доминирующем влиянии процессов зарождения работает. Что же касается исключения, то можно предположить, что магниты серий К и В после спекания имеют, по всей видимости, очень дефектную структуру и после размагничивания полей обратного знака в них мы как раз и имеем дело с сосуществованием трёх вышеназванных типов зёрен [147].

То, что структура этих магнитов очень дефектная, подтверждается положительным влиянием заключительной термообработки на характер полученных зависимостей. Отжиг уменьшает количество дефектов, как следствие, свойства магнитов серии В, например, становятся похожими на свойства остальных «хороших» магнитов. Однако, по-видимому, в магнитах серии К характер дефектов таков (они имеют преимущественно химический (выделения вторичных фаз) и/или морфологический характер), что низкотемпературный отжиг не позволяет полностью устранить их негативное влияние – их проявления сохраняются.

Вид зависимостей $h_r(h_m) = H_{ci}(H_m)/H_{ci}(\max)$, рис. 3.35(а), только подтверждает эти предположения. Для того чтобы перейти от метастабильного состояния с заблокированными доменными границами (устранить влияние зёрен, разделённых на магнитные домены) к стабильному состоянию намагничивания до насыщения необходимо приложить очень большие намагничивающие поля («сила» блокирующих центров может в несколько раз превышать H_{ci} магнитов). Кстати сказать, отсюда становится понятным и объяснимым часто упоминаемый в литературе факт [1]: для намагничивания низкокоэрцитивных магнитов необходимо прикладывать поля, в несколько раз превышающие величину H_{ci} , тогда как высококоэрцитивные «качественные» магниты с прямоугольной кривой размагничивания намагничиваются до

насыщения уже в полях, соизмеримых по величине с $H_{ci}(\max)$.

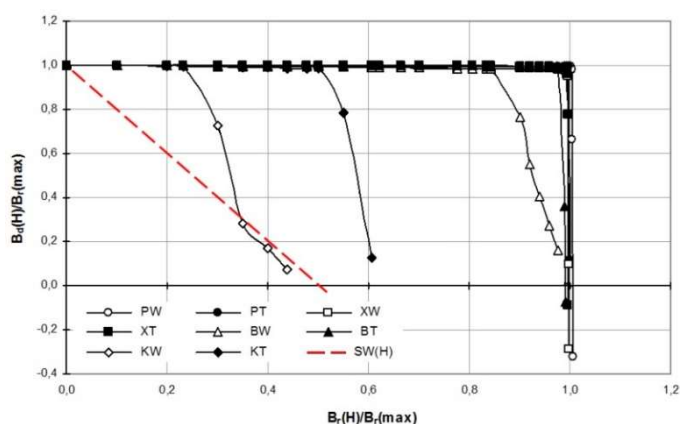
Если попытаться обобщить вышесказанное, то, сравнивая процессы намагничивания термически размагниченных магнитов и магнитов, размагниченных полем обратного знака, как видно на рис. 3.29 и рис. 3.30, предложенное объяснение вполне согласуется с имеющимися в литературе данными [142,148]. А именно с тем, что восприимчивость первых гораздо выше, чем у вторых. В частности, в этом случае авторы аналогичных исследований подчёркивают, что здесь необходимо принимать во внимание то, что при одинаковой подвижности доменных границ – в термически размагниченных магнитах их больше. При этом и поле насыщения термически размагниченных магнитов меньше – оно имеет величину порядка среднего размагничивающего поля зерна: $H_{разм} = N_{eff}M_s$, где N_{eff} – эффективный размагничивающий фактор зерна. В свою очередь $H_{разм}$ складывается из собственного размагничивающего поля зерна и усреднённых полей рассеяния (поле Лоренца), создаваемых соседними зёрнами. Различие же между полями насыщения магнитов, размагниченных термически и полем обратного знака, определяется флуктуациями локальных размагничивающих полей: $H_{лок} = N_{лок}M_s$, где $N_{лок}$ – локальный размагничивающий фактор, отличный от N_{eff} из-за различий в состояниях намагничивания (ориентировках магнитных моментов) соседних зёрен.

3.6.5.3. Соотношение Стонера-Вольфарта и кривые Хенкеля. Используя полученные в нашей работе экспериментальные данные для СПМ всех исследованных серий (таблица 3.15) были построены диаграммы остаточной намагниченности Стонера-Вольфарта (уравнение (3.11a)) и кривые Хенкеля ($\delta M(H)$ -кривые, уравнение (3.12)).

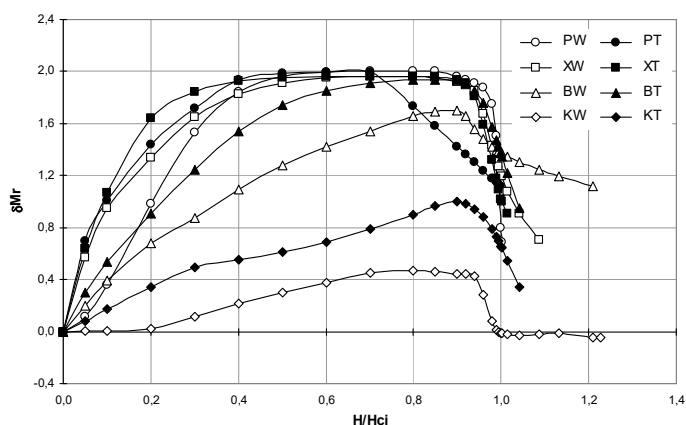
Как уже говорилось, $\delta M(H)$ -кривые используются для определения доминирующих типов взаимодействий между частицами в магнетиках или их отсутствие. Однако в случае многодоменных частиц отклонения от зависимости (3.12) могут означать также, что механизмы намагничивания магнитов, размагниченных термически и полем обратного знака, различаются [131,150]. Соответственно, строя зависимости M_d , определяемой по кривым возврата намагниченных до насыщения магнитов от M_r магнитов после частичного намагничивания термически размагниченных магнитов и от M_r после частичного намагничивания магнитов, размагниченных полем обратного знака (диаграммы Стонера-Вольфарта и Хенкеля), можно провести количественное сравнение процессов намагничивания и размагничивания. Определить, насколько их механизмы совпадают. Проанализируем с этих позиций полученные нами экспериментальные

данные, чтобы попытаться получить ответы на поставленные в пп. 3.5.2.2 вопросы.

Диаграмма остаточной намагниченности и кривые Хенкеля, полученные для магнитов, размагниченных термически, приведены на рис. 3.37. Как уже отмечалось, несмотря на то, что уравнение Стонера-Вольфарта (3.28а) было получено для ансамбля однодоменных когерентно перемагничивающихся невзаимодействующих частиц, последующий анализ показал, что оно «работает» и в случае частиц, перемагничивающихся некогерентным вращением, а также в случае многодоменных частиц, перемагничивающихся посредством перемещения границ доменов [133,139,149,151]. Следовательно, в соответствии с общими представлениями, отклонения от уравнения (3.11а) или (3.12) будут свидетельствовать о наличии магнитных взаимодействий или между однодоменными частицами (в случае рассмотрения их ансамбля), или между однодоменными зёрнами, или же о различии процессов и механизмов намагничивания и размагничивания многодоменных зёрен в реальных магнитах [151], к числу которых относятся и исследованные в нашей работе спечённые постоянные магниты на основе сплавов системы Nd-Fe-B.



(а)



(б)

Рисунок 3.37 – Кривые, полученные из соотношения Стонера-Вольфарта (уравнение (3.11а)) (а) и соответствующие кривые Хенкеля (уравнение (3.12)) (б), для термически размагниченных магнитов (пунктирная прямая на верхнем рисунке соответствует системе однодоменных невзаимодействующих частиц).

Как видно на рис. 3.37(а), экспериментально полученные диаграммы остаточной намагниченности обнаруживают существенные положительные отклонения от зависимости Стонера-Вольфарта (уравнение (3.11а)), а $\delta M(H)$ -кривые на рис. 3.37(б) – от соотношения Хенкеля (уравнения (3.12)). Это особенно сильно проявляется в случае магнитов серий Р, Х и магнитов серии В после оптимальной термической обработки. Для магнитов серии К и магнитов серии В в спечённом состоянии эти отклонения также существенны, но соответствующие зависимости имеют более сложный характер.

В целом можно отметить, что, как видно на рис. 3.33(б) и рис. 3.37, в слабых полях магниты перемагничиваются довольно-таки легко. Это связано с тем, что, как уже говорилось, все зёрна МТФ находятся в многодоменном состоянии и, следовательно, практически не оказывают влияния на перемагничивание соседей. Наоборот, после намагничивания магнитов до насыщения процессы образования зародышей перемагничивания в них затруднены, т.к. коллинеарная ориентировка магнитных моментов соседних зёрен препятствует этому. Зато после перемагничивания отдельных зёрен зародышеобразование в соседних зёрнах облегчается, и перемагничивание в этом случае принимает почти коллективный характер.

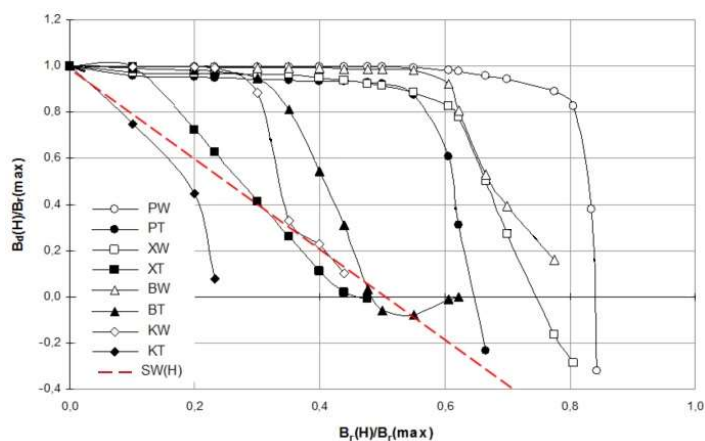
В магнитах с низкой остаточной намагниченностью (соответственно, степень магнитной текстуры не очень высока) или при существенной магнитной изоляции зёрен МТФ (в магнитах с повышенным содержанием РЗМ по сравнению со стехиометрическим составом интерметаллида $Nd_2Fe_{14}B$) такого рода взаимодействия ослаблены. Как следствие, и намагничивание и, особенно, перемагничивание в каждом зерне таких магнитов происходят независимо от других, а соответствующие зависимости $b_d(H) = f\{b_r(H)\}$ приближаются к пунктирной прямой на рис. 3.37(а). Напомним, что эта прямая описывается уравнением (3.11а) и соответствует случаю отсутствия каких-либо взаимодействий в системе.

Как видно на рис. 3.38(а), уже в полях, имеющих величину $0.3H_{ci}(\max)$ и $0.6H_{ci}(\max)$, кривые Стонера-Вольфарта для магнитов серии К в спечённом и термообработанном состояниях соответственно пересекают пунктирную линию, которая отвечает состоянию с отсутствием каких-либо взаимодействий в системе. Т.е. тип доминирующего взаимодействия в этом магните вроде бы изменяется. Однако если судить по кривым Хенкеля для магнитов серии К, рис. 3.37(б), в действительности этого не происходит ($\delta M(H)$ по-прежнему больше нуля). Таким образом, не смотря на

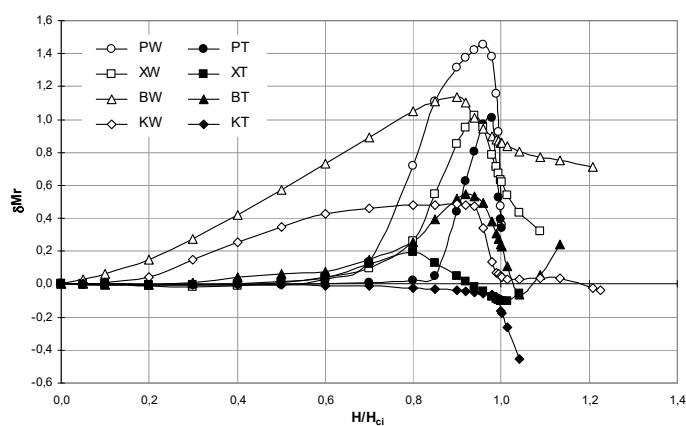
кажущуюся идентичность, диаграммы Стонера-Вольфарта и графики Хенкеля отнюдь не одно и то же. Если ориентироваться на последние (что более логично), то тип доминирующих взаимодействий в магнитах серии К такой же, как и у остальных магнитов, хотя по величине эти взаимодействия гораздо слабее – отклонения $\delta M(H)$ -кривых от нуля для магнитов, обладающих более высокими гистерезисными свойствами (магниты серий Х и Р) выше, чем у магнитов с худшими характеристиками. Последнее согласуется с наблюдениями других авторов. Однако в отличие от результатов *R.W. Gao et al.* [149], например, мы видим, что максимумы на $\delta M(H)$ -кривых, рис. 3.37(б), ни для одного из исследованных магнитов не совпадают с соответствующими значениями H_{ci} .

В общем случае анализ вида приведённых на рис. 3.37 зависимостей позволяет заключить, что доминирующими во всех исследованных магнитах являются межзёренные взаимодействия, стабилизирующие их намагниченное состояние, а интенсивность этих взаимодействий зависит от их структурного состояния и состояния намагниченности. Однако очевидно, что обменное взаимодействие между зёрнами, ответственное за положительный знак $\delta M(H)$ -кривых в классической теории Стонера-Вольфарта, в исследованных нами магнитах пренебрежимо мало. Например, при изготовлении магнитов серий Х, Р и В для улучшения их гистерезисных свойств была целенаправленно сформирована немагнитная (что подтверждается их высокой H_{ci}) прослойка, изолирующая друг от друга зёрна МТФ. Поэтому у нас нет оснований считать, что в исследованных магнитах между ними может возникнуть сильное обменное взаимодействие. Если же оставаться на позициях классической теории, то нам остается предположить, что единственным видом обменного взаимодействия, которое может иметь место в наших магнитах, является обменное взаимодействие между доменами разного знака в многодоменных зёрнах. Хотя здесь также имеется несоответствие: почему, если судить по интенсивности этих взаимодействий, таких зёрен должно быть больше в качественных магнитах, а не наоборот?

Ниже, на рис. 3.38, представлены диаграммы Стонера-Вольфарта и кривые Хенкеля для магнитов, размагниченных полем обратного знака. Сравнивая между собой кривые на рис. 3.37(б) и рис. 3.38(б), можно отметить, что форма $\delta M(H)$ -кривых для магнитов, размагниченных полем обратного знака, заметно отличается от аналогичных зависимостей для тех же магнитов, но размагниченных нагревом выше соответствующей температуры Кюри.



(a)



(б)

Рисунок 3.38 – Кривые, полученные из соотношения Стонера-Вольфарта (уравнение (3.1a)) (а) и соответствующие кривые Хенкеля (уравнение (3.12)) (б), для магнитов, размагниченных полем обратного знака (пунктирная прямая на верхнем рисунке соответствует случаю однодоменных невзаимодействующих частиц).

Как видно на рис. 3.38(б), после размагничивания полем обратного знака в полях напряжённостью до $0.6H_{ci}(\max)$ величина $\delta M(H)$ остаётся равной нулю и только затем начинает быстро изменяться, достигая максимального значения чуть ниже $H = H_{ci}(\max)$. Здесь также, как и в случае термического размагничивания, магниты серий К и В в спечённом состоянии выбиваются из общего ряда. Уже в слабых полях у этих магнитов величина $\delta M(H) > 0$ и монотонно увеличивается без каких либо резких скачков.

Совсем иначе ведут себя магниты серии К после термической обработки (обозначены буквами КТ на рис. 3.38(б)). В полях напряжённостью примерно до $0.8H_{ci}(\max)$ соответствующая $\delta M(H)$ также равна нулю, однако затем начинает монотонно снижаться, т.е. у этих магнитов $\delta M(H) < 0$. Можно предположить, что в магнитах серии КТ в окрестности H_{ci} проявляются магнитостатические взаимодействия между зёрнами МТФ, приводящие к их кооперативному перемагничиванию. Связано это может быть, как уже говорилось ранее, во-первых, с большим количеством неустраняемых дефектов в их структуре (и на поверхности зёрен в частности) и, во-вторых, наличием широкой изолирующей прослойки между зёрнами МТФ (магниты серии К достаточно сильно обогащены и Nd и В по сравнению со стехиометрией соединения $Nd_2Fe_{14}B$).

3.6.6. Заключение

В результате проведённых исследований процессов намагничивания и перемагничивания СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, полученных как традиционным методом, так и методом смесей, и существенно различающихся по своим гистерезисным характеристикам, установлено, что ВКС в них контролируется процессами зарождения доменов обратной намагниченности. При этом предполагается, что выявленные различия в форме зависимостей M_r и H_{ci} от напряжённости намагничивающего поля, кривых Хенкеля и др. связаны с особенностями их микроструктуры и распределения намагниченности по объёму магнитов. В частности, препятствуют аннигиляции зародышей перемагничивания, а также облегчают их зарождение в магнитах с низкими гистерезисными свойствами (низкой H_{ci} прежде всего) локальные размагничивающие поля и поля рассеяния, возникающие на разного рода дефектах поверхности зёрен МТФ.

Полученные результаты позволили объяснить известный экспериментальный факт, что для намагничивания низкокоэрцитивных магнитов и магнитов с относительно слабой магнитной текстурой требуются поля гораздо большей напряжённости, чем для намагничивания высококоэрцитивных и высокоанизотропных магнитов. При этом в полном соответствии с результатами, полученными в работе *S. Hirosawa and M. Sagawa* [126], результаты наших исследований показывают, что структурная и/или химическая модификация поверхности зёрен МТФ на глубину нескольких десятков нанометров (в нашем случае речь идёт о магнитах, полученных методом смесей, – магниты серии Р, Х и В) может радикально повлиять на их ВКС.

Что же касается диаграмм Стонера-Вольфарта и кривых Хенкеля, приведённых на рис. 3.37 и рис. 3.38, то здесь необходимо отметить, что, как известно, в СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B не наблюдается явление обменного усиления намагниченности. Уже более чем тридцать лет назад в одном из наших исследований было показано, что M_r изотропных спечённых магнитов из сплавов Nd-Fe-B в точности равна $\frac{1}{2}M_s$ идеально текстурованного магнита (см. пп. 1.5.4.1). Что вполне согласуется с уже известными нам сведениями о микроструктуре спечённых магнитов, которая представляет собой смесь как минимум двух фаз – МТФ и немагнитной ЗГФ, обогащённой Nd. Последняя служит изолирующей прослойкой и исключает прямое взаимодействие магнитных моментов соседних зёрен. Следовательно, причиной положительных значений $\delta M(H)$, не может

быть короткодействующее обменное взаимодействие между зёрнами (характерная длина этого взаимодействия примерно 10 нм [152]), как это предполагается в классической теории Вольфарта.

Ещё одной особенностью полученных нами кривых Хенкеля является то, что, как видно на рис. 3.38(б), изменение $\delta M(H)$ по мере увеличения размагничивающего поля может означать, что интенсивность взаимодействия, имеющего место в магнитах, связана с изменениями состояния их намагниченности, которое, в свою очередь, зависит от способа размагничивания магнитов.

Как отмечается в работе [149], положительный характер $\delta M(H)$ -кривых спечённых магнитов уже в слабых магнитных полях аналогичен поведению $\delta M(H)$ -кривых в нанокристаллических БЗ однофазных порошках из сплава $Nd_{13}Fe_{79.3}Al_{0.7}B_6Si$, что может свидетельствовать в пользу доминирования обменного взаимодействия между зёрнами. Однако полученные нами результаты наглядно свидетельствуют о том, что то, что верно для нанокристаллических МТМ, совсем не годится для спечённых магнитов той же системы. Нет ни каких оснований допустить наличие сколь либо заметного обменного взаимодействия между изолированными зёрнами МТФ, даже если ЗГФ обладает слабыми ферромагнитными свойствами (такое может наблюдаться в магнитах серии В, легированных в том числе и магнитомягким сплавом номинального состава Nd_3Co). Обнаруженное несоответствие наталкивает на вывод о том, что классическая теория кривых Хенкеля пригодна только для магнитов, состоящих из однодоменных частиц или зёрен, и требует серьёзной корректировки и учёта различий процессов намагничивания и перемагничивания магнитов в случае её приложения к микрокристаллическим магнитам Nd-Fe-B, имеющим в своей структуре после термического размагничивания значительную долю многодоменных зёрен.

С другой стороны, как уже говорилось ранее, отмеченные особенности кривых Хенкеля могут, во-первых, свидетельствовать о том, что механизмы намагничивания магнитов, размагниченных термически и полем обратного знака, различаются, а, во-вторых, «макроскопическое» обменное взаимодействие в спечённых магнитах всё-таки может иметь место. За положительные значения $\delta M(H)$ может быть ответственно обменное взаимодействие между доменами с противоположно ориентированными магнитными моментами в пределах отдельных крупных зёрен. В пользу этого говорит тот факт, что в магнитах, размагниченных полем обратного знака, максимум на $\delta M(H)$ -

кривых, рис. 3.38(б), находится в окрестности полей, равных H_{ci} магнитов. В размагничивающем поле, равном H_{ci} магнитов, намагниченность равна нулю, т.е. проекции магнитных моментов всех зёрен на направление приложения размагничивающего поля взаимно компенсируют друг друга. Следовательно, размагничивающее влияние соседних зёрен друг на друга очень мало и значимыми остаются только эффекты ненулевого обменного взаимодействия. Именно по этой причине мы имеем положительный максимум на $\delta M(H)$ -кривых.

Важно также отметить, что форма $\delta M(H)$ -кривых зависит от качества магнитов. В относительно слабо текстурированных магнитах (в нашем случае это магнит серии К), а также в магнитах с возможно слабомагнитной, а не парамагнитной межзёренной прослойкой (магниты серии В) кривые Хенкеля, полученные после намагничивания-перемагничивания размагниченных полем обратного знака образцов, более размыты. Предполагая значимыми эффекты обменного взаимодействия, это можно объяснить тем, что параллельная ориентировка магнитных моментов соседних зёрен способствует усилению обменного взаимодействия между ними, и наоборот. Дополнительное негативное влияние на эффекты обмена оказывают также более крупные зёрна в магнитах К и В серий (результаты изучения микроструктуры нелегированных магнитов и магнитов различных систем легирования приведены в работе [153]).

Наконец, нельзя не отметить влияние заключительной оптимальной термической обработки магнитов на кривые Хенкеля. Исходя из имеющихся представлений о механизмах влияния термообработки на свойства магнитов, её позитивное влияние на кривые Хенкеля (как видно на рис. 3.38(б), они становятся более чёткими, с хорошо выраженными максимумами) связано, по всей видимости, с ослаблением магнитостатического взаимодействия между зёрнами (сглаживаются выступы на поверхности зёрен, залечиваются дефекты, зёрна приобретают форму правильных полиэдров). Как следствие, опять более выраженными становятся эффекты обменного взаимодействия. Исключением и здесь являются магниты серии К. После их термообработки соответствующие $\delta M(H)$ становятся отрицательными. Причина этого, на наш взгляд, кроется в том, что в этих магнитах в процессе термообработки «шероховатость» зёрен практически не меняется, зато обогащённая РЗМ ЗГФ сосредотачивается в тройных стыках. Как следствие, не ослабляется, а усиливается магнитостатическое взаимодействие между зёрнами. Оно становится доминирующим.

3.7. Заключение и выводы по Главе 3

На основании обобщения экспериментально полученных данных, подробно представленных и обсуждавшихся в предыдущих главах диссертации, сопоставления их с имеющимися в научной литературе данными, анализа установленных закономерностей изменения магнитных гистерезисных свойств и параметров структуры СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B от состава, режимов получения и обработки, анализа существующих проблем повышения $(BH)_{\max}$ высокоэнергетических и высококоэрцитивных магнитов из сплавов Nd-Fe-B, а также предложенной и обоснованной системы принципов, положенных в основу моделирования химического и фазового состава, структуры МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B с экстремально высокими гистерезисными свойствами, и способа их практической реализации («метод смесей»), выполненных исследований по практической реализации результатов моделирования МТМ на основе указанных принципов, а также результатов детальных исследований закономерностей влияния различных режимов низкотемпературного отжига на гистерезисные свойства СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, полученных методом смесей, и процессов намагничивания и перемангничивания СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B с различным уровнем гистерезисных свойств, можно сделать следующие **выводы**.

1. Показано, что магнитные гистерезисные свойства спечённых постоянных магнитов на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – РЗМ, Dd, MM или их смеси, и магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B в частности, довольно сложным образом зависят от их состава и структуры. В этой связи, реализация потенциальных возможностей МТФ – интерметаллического соединения со стехиометрией $Nd_2Fe_{14}B$ в магнитах из сплавов системы Nd-Fe-B зависит не только от глубины понимания природы и механизмов формирования ВКС, но также и от возможностей исключить негативное влияние тех или иных факторов на стадии производства, от степени оптимизации режимов самого технологического процесса.

2. На основании соотношения между основными гистерезисными характеристиками магнитов и фундаментальными константами МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ выполнена систематизация ключевых принципов (требований), предъявляемых к составу и микроструктуре МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, а также модель идеальной

микроструктуры СПМ Nd-Fe-B и способ практической реализации указанных принципов и модельной микроструктуры, – «метод смесей», обеспечивающие получение на их основе магнитов с широким спектром гистерезисных свойств, в том числе экстремально высокими (высокоэнергетических или высококоэрцитивных). На конкретных примерах (трёхкомпонентных смесях сплавов $(100 - x - y) [A] + x [B] + y [C]$, где [A] – базовый четырёх-, пяти- или шестикомпонентный сплав $[(Nd,R)-(Fe,Co,M)-B]$, [B] – функциональные легкоплавкие сплавы и соединения на основе тяжелых РЗМ с немагнитными металлами, [C] – декорирующие легкоплавкие двух- и трехкомпонентные сплавы-добавки на основе РЗМ лёгкой группы с одним или несколькими 3d-переходными металлами) продемонстрированы преимущества метода смесей, как наиболее эффективного способа практической реализации принципов моделирования при получении спечённых магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B с повышенными энергетическими характеристиками.

3. Предполагается, что предложенные способ и системы легирования базовых сплавов Nd-Fe-B, основу которых составляет инжиниринг границ и «декорирование» поверхности зёрен МТФ, могут быть использованы при разработке других наноструктурированных композиционных материалов с особыми физическими свойствами (например, новых высокоэффективных сверхпроводящих, резистивных, фотовольтаических, термо-, магнито- и пьезоэлектрических материалов, мультиферроиков, других классов функциональных неорганических и композиционных материалов), достигаемыми в результате формирования структур типа «ядро-оболочка», когда зёрна матричной фазы разделены прослойкой контролируемой толщины и состава, или слоистых, волокнистых и ячеистых гетероструктур требуемой дисперсности.

4. Установлено на примере СПМ из смесей сплавов номинального состава $[Nd_{14.5}Dy_{1.5}Fe_{75}Co_2B_7]_{100-x}[DyAl_2]_x$, что наблюдающиеся изменения H_{ci} обусловлены эффектами «магнитного» (пропорционального содержанию Dy увеличения H_A поверхностного слоя МТФ) и «фазовоструктурного» (связанного с фазовыми превращениями в ЗГФ) твердения. При этом, при $x \leq 2$ мас. % возрастание H_{ci} обусловлено преимущественно эффектами «фазовоструктурного» твердения, а при $x > 2$ мас. % – исключительно эффектом «магнитного» твердения. Очевидно, что в СПМ на основе базовых сплавов с большим суммарным содержанием РЗМ интервал проявления эффектов «фазовоструктурного» твердения будет уже, а с большим суммарным

содержанием РЗМ – шире полученного для сплава $\text{Nd}_{14.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7$.

5. В результате анализа влияния легирования Al на H_{ci} спечённых магнитов из сплавов Nd-Fe-B, полученных в процессе выплавки, а также методом смесей, в рамках феноменологических моделей, предложенных *H. Kronmüller et al.* [99] $H_{ci} = CH_n - NM_s$ («традиционная модель» или «модель зарождения») и *D. Givord et al.* [101,102] $H_{ci} = AM_s^{-1} - NM_s$ («глобальная модель» или «модель роста зародышей перемангничивания»), где H_n – минимальное теоретическое поле зародышеобразования (поле зарождения), C и A – микромагнитные параметры, определяющие степень влияния структуры и дефектов структуры на процессы перемангничивания, а N – эффективный размагничивающий фактор, и призванных дать теоретическое объяснение экспериментально наблюдающимся температурным зависимостям H_{ci} , установлено, что:

5.1 микромагнитные параметры, полученные в процессе анализа концентрационных зависимостей H_{ci} в рамках «традиционной модели» и «глобальной модели» для СПМ разного состава, полученных методом смесей, и после различных термообработок, имеют вполне «физические» значения, причём значения параметра N , полученные в рамках обеих моделей, примерно совпадают по величине, что не позволяет сделать выбор в пользу одной из них и, по-видимому, свидетельствует об одновременной реализации обоих механизмов формирования ВКС в реальных магнитах Nd-Fe-B;

5.2. без каких-либо дополнительных предположений, аналитически выявлены положительные корреляции в изменении микромагнитных параметров C и N «модели зарождения», которые ранее наблюдались нами и некоторыми авторами в экспериментах по исследованию температурных зависимостей H_{ci} .

6. Предложена гипотетическая метастабильная диаграмма системы Nd-Fe, которая соответствует обогащённой Nd 3ГФ в магнитах из сплавов Nd-Fe-B. В соответствии с этой диаграммой, в сплавах Nd-Fe при температурах между 900 и 640 °С возможно протекание серии перитектических реакций с образованием последовательного ряда метастабильных фаз (обозначены как фазы $F_1 \dots F_3$), которая при ≈ 670 °С заканчивается реакцией $F_3 + L \leftrightarrow A$ (где A – нанокристаллическая смесь фазы Fe-Nd приблизительно эквиатомного состава и твёрдого раствора на основе β -Nd, состав которого изменяется в пределах от 85.5 до 98.5 ат. % Nd), при ≈ 640 °С происходит эвтектическое превращение $L \leftrightarrow A + \text{Nd}$, в результате которого формируется метастабильная эвтектика, а при температурах ниже 640 °С – серия эвтектоидных распадов: метастабильная A -фаза

распадается на фазу F_3 и Nd, фаза F_3 – на фазу F_2 и Nd и, наконец, фаза F_2 – на фазу F_1 и Nd, т.е. по мере понижения температуры обработки состав образующихся F_i фаз постепенно смещается в сторону железного угла диаграммы Fe-Nd.

7. Сформулировано и обосновано предположение о том, что фазово-структурные превращения («*фазовоструктурное*» твердение), ответственные за обратимость (т.е. эффект «*порчи-восстановления*») и сложное поведение (например, бимодальный характер зависимости) H_{ci} спечённых Nd-Fe-B магнитов после низкотемпературных отжигов при разных температурах и по разным режимам, имеют наноразмерный масштаб и происходят в обогащенной Nd ЗГФ, разделяющей зёрна $Nd_2Fe_{14}B$, которая представляет собой сплав Nd-Fe, претерпевающий при термообработках превращения в соответствии с метастабильной диаграммой состояния двойной системы Nd-Fe.

8. В результате анализа процессов намагничивания и перемагничивания СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, существенно различающихся по своим гистерезисным свойствам, установлено, что ВКС в них контролируется процессами *зарождения* доменов обратной намагниченности и зависит от структуры и фазового состава магнитов.

9. Наглядно продемонстрировано, что технику $\delta M(H)$ -кривых можно использовать для оценки влияния на магнитные гистерезисные свойства микрокристаллических магнитов Nd-Fe-B их фазового состава, микроструктуры (размеров, формы, степени совершенства и ориентировки зёрен) и характера микроскопических взаимодействий, однако при соответствующем учёте особенностей и различий процессов намагничивания и перемагничивания магнитов, состоящих из многодоменных зёрен. В частности, выявленные различия кривых начального намагничивания исследованных магнитов в термически размагниченном состоянии и после размагничивания полем обратного знака связаны с особенностями их микроструктуры и распределения намагниченности по объёму магнитов. Препятствуют аннигиляции зародышей перемагничивания, а также облегчают их зарождение в магнитах с низкими гистерезисными свойствами локальные размагничивающие поля (поля рассеяния), возникающие на разного рода дефектах поверхности зёрен МТФ, что объясняет известный экспериментальный факт, что для намагничивания низкокоэрцитивных магнитов и магнитов с относительно слабой магнитной текстурой требуются поля гораздо большей напряжённости (не менее H_A МТФ $Nd_2Fe_{14}B$), чем для намагничивания высококоэрцитивных и высокоанизотропных магнитов.

ГЛАВА 4. НАНООКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МТМ И ПОСТОЯННЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Nd-Fe-B

4.1. Общие сведения

4.1.1. Получение и систематизация нанокристаллических МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B [1]⁸⁴

Нанокристаллические МТМ – самостоятельный класс материалов для постоянных магнитов. Формирование ВКС в них связано с дисперсностью кристаллической структуры (характерные структурные элементы имеют размеры порядка десятков нанометров) и определяется обменным взаимодействием нанокристаллитов МТФ с соседними наноразмерными зёрнами магнитотвёрдой (*однофазные обменно-связные материалы*) или магнитомягких (*композиционные обменно-связные материалы*) фаз.

При разработке технологий получения нанокристаллических МТМ, начавшейся практически сразу же после сообщения *R. Coehoorn'a, D.B. de Mooij'a и D. de Waard'a* [2] об их получении и создания *E.F. Kneller'ом и R. Hawig'ом* [3] теоретических основ формирования ВКС в нанокристаллических композиционных МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, за основу были взяты известные технологии получения МТМ на основе высоконеодимовых сплавов системы Nd-Fe-B в существенно структурно неравновесных состояниях. В первую очередь речь идёт о методе быстрой закалки (спиннинговании) расплавов [4-6], который характеризуется высокой степенью промышленного освоения, хорошо зарекомендовал себя и на тот момент уже широко применялся при производстве быстрозакалённых (далее – БЗ) микрокристаллических сплавов системы Nd-Fe-B. Достоинства и недостатки этого метода достаточно хорошо изучены, поэтому отработку процесса получения нанокристаллических МТМ с его помощью можно вести целенаправленно, с полной уверенностью в существовании возможностей их быстрого промышленного освоения. Большое внимание уделяется также экспериментам по адаптации технологии водородного диспропорционирования-десорбции-рекомбинации литых сплавов Nd-Fe-B [7] (так называемый HDDR-процесс) для получения нанокристаллических МТМ. Преимуществом этого метода, как показывает практика,

⁸⁴ Савченко А.Г. – Нанокристаллические магнитотвёрдые материалы: Обзор текущего состояния / in Proc. of 2nd Russian-Japanese seminar «Perspective Technologies, Materials and Equipments of Solid-State Electronic Components». MISA-ULVAC Inc., 2004 // Moscow, MISA Publ. – 2004. – P. 280–332.

является возможность получения анизотропных порошков, однако критическим параметром HDDR-материалов является их низкая температурная стабильность. Всё больше внимание исследователей привлекает метод механического легирования [8], суть которого заключается в получении неравновесных структурных состояний сплавов различных систем путём совместного измельчения порошков компонентов сплавов в высокоэнергетических шаровых мельницах. Этот метод также достаточно хорошо апробирован при получении аморфных и микрокристаллических сплавов R-Fe-B, однако его промышленное освоение пока ограничивается сравнительно низким выходом годного (не более 70 %), невысокой производительностью, а также высокой реакционной активностью получающихся порошков.

Вообще говоря, за прошедшие с момента выхода работы *Kneller'a и R. Hawig'a* [3] более тридцати лет многие теоретические прогнозы в этой области были реализованными на практике, в сферу внимания исследователей оказались вовлечёнными сплавы практически всех систем «РЗМ – 3d-металлы группы желез», ранее исследовавшиеся на предмет возможности их использования при получении постоянных магнитов. Поэтому основываясь на представлениях об идеальной микроструктуре и принципах формирования ВКС в высокоэнергетических редкоземельных постоянных магнитах, связи микроструктуры с гистерезисными характеристиками магнитов, а также имеющихся сведениях о метастабильной диаграмме состояния сплавов системы Nd-Fe-B [9], можно выделить три группы нанокристаллических МТМ [10].

Группа I (*застехиометрические*) – на основе сплавов, обогащённых РЗМ по сравнению со стехиометрическим составом магнитотвёрдого интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (суммарное содержание РЗМ больше 11.76 ат. %). В этих сплавах кристаллиты $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ отделены один от другого тонким слоем обогащённой РЗМ парамагнитной ЗГФ. Как следствие, между зёрнами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ отсутствует обменное взаимодействие, и они перемагничиваются независимо друг от друга. H_{ci} магнитов из таких сплавов довольно высока, однако вследствие магнитной изоляции и отсутствия взаимодействия между зёрнами их остаточная намагниченность ограничена Стонер-Вольфартовским пределом: $M_r \leq 0.5 M_s$ [11].

Группа II (*стехиометрические*) – на основе сплавов стехиометрического состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В этих сплавах зёрна МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ находятся в непосредственном контакте друг с другом, поэтому их магнитные свойства определяются межкристаллитным

обменным взаимодействием. Это так называемые «однофазные обменно-связные нанокристаллические магнитотвёрдые материалы». Если размеры кристаллитов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ меньше 50 нм, то, благодаря обменному взаимодействию между ними, материалы этой группы могут обнаруживать остаточную намагниченности по величине намного большую, чем указанный выше Стонер-Вольфартовский предел [12–14], при одновременном сохранении высоких значений H_{ci} . По мере уменьшения средних размеров зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ниже определённого предела, остаточная намагниченность M_r материала продолжает увеличиваться, однако вследствие возрастания объёмной доли обменно связанных областей и образования доменов взаимодействия, охватывающих несколько зёрен, происходит резкое снижение коэрцитивной силы H_{ci} , что негативно сказывается на энергетических характеристиках МТМ.

Группа III (*достехиометрические*) – на основе сплавов, обеднённых РЗМ, по сравнению со стехиометрией магнитотвёрдого интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Это так называемые «магнитотвёрдые нанокompозиты» или «обменно-связные нанокompозиционные магнитотвёрдые материалы». «Нанокompозитами» эти МТМ называются потому, что их микроструктура представляет собой гетерогенную смесь наноразмерных зёрен фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и Fe_3B и/или $\alpha\text{-Fe}$, существенно различающихся по своим магнитным характеристикам. При этом свойства этих магнитотвёрдых нанокompозитов определяется обменным взаимодействием между зёрнами МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и ММФ Fe_3B и/или $\alpha\text{-Fe}$, вынуждающем магнитные моменты в ММФ сохранять ориентировку, параллельную намагниченности соседних зёрен МТФ [3,15,16]. Характерной особенностью обменно-связных нанокompозитов является то, что их кривые размагничивания аналогичны наблюдающимся в однофазных МТМ, т.е. выпуклые и гладкие [3,15].

Быстрозакалённые МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, близкие по составу к стехиометрии интерметаллического соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, были разработаны *J.J. Croat et al.* [4], причём статья с сообщением об этом предшествовала статье *M. Sagawa et al.* [17], в которой сообщалось об открытии нового класса спечённых постоянных магнитов на основе сплава этой же системы (см. сноску к пп. 1.1.2).

Авторами [4] было показано, что микроструктура и магнитные свойства БЗ лент (чешуек) сплавов Nd-Fe-B очень чувствительны к скорости закалки⁸⁵, что очень наглядно

⁸⁵ В качестве количественной характеристики скорости закалки обычно выступает поверхностная скорость вращения закалочного барабана v_s

иллюстрируют кривые размагничивания, приведённые на рис. 4.1. При высоких скоростях закалки ($v_s > 30$ м/с) ленты имеют аморфную структуру и ведут себя как МММ с пренебрежимо низкой H_{ci} (это так называемое «перезакалённое состояние») [18]. В случае оптимальных скоростей закалки ($v_s \sim 19 - 21$ м/с) получаются ленты с наибольшими значениями H_{ci} . Они состоят из почти сферических зёрен $Nd_2Fe_{14}B$ диаметром 20 – 100 нм, разделённых тонкими прослойками обогащённой Nd ЗГФ [19]. При скоростях закалки ниже оптимальной ($v_s < 19$ м/с), относительно низкая скорость охлаждения приводит к тому, что получающиеся ленты имеют крупнозернистую структуру и, как следствие, низкую H_{ci} («недозакалённое состояние»).

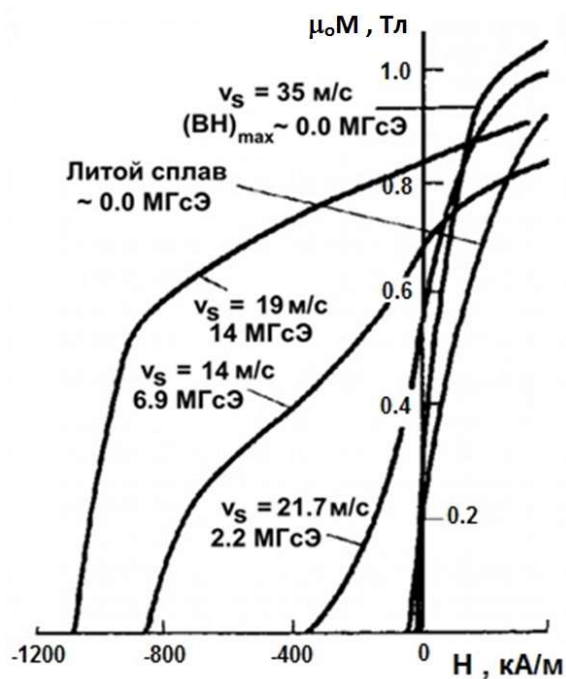


Рисунок 4.1 – Кривые размагничивания быстрозакалённого сплава $Nd_{13.5}-(Fe_{0.945}B_{0.055})_{86.5}$ после закалки с различными скоростями [4].

Одна на практике, по крайней мере, при сегодняшнем уровне развития техники и технологий, воспроизвести такую микроструктуру в условиях реального производства практически невозможно. Учитывая же то, что практически во всех известных на сегодняшний день системах магнитотвёрдых нанокompозитов ММФ являются более устойчивыми и образуется в первую очередь, при высоком их объёмном содержании ($> 50\%$) избежать контакта кристаллизующихся зёрен ММФ или предотвратить аномальный рост некоторых из них физически не представляется возможным. Следовательно, пока приходится жертвовать какой-то из характеристик получающихся МТМ: или B_r , при сохранении относительно высоких значений H_{ci} – уменьшая объёмную долю ММФ, или же H_{ci} , добиваясь максимизации B_r , – приближая объёмное содержания ММФ к 50 %. На практике же низкая H_{ci} получаемых в настоящее время редкоземельных обменно-связных нанокompозитов обусловлена в первую очередь неоднородным распределением обменного взаимодействия между магнитотвёрдыми и магнитомягкими зёрнами. Как показывают многочисленные исследования (см. ссылки в обзоре [6]), порошки сплавов в «перезакалённом состоянии» можно термообработать так, что в конечном итоге их

магнитные гистерезисные свойства могут и не отличаться или даже превосходить свойства оптимально закалённых сплавов того же состава. При этом анализ кинетики кристаллизации показывает, что в интервале оптимальных температур отжига аморфных сплавов зародышей зёрен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ образуется так много и они растут настолько медленно, что ультрадисперсная однородная структура с зёрнами размером 20 – 50 нм, отвечающими ВКС [12,20], образуется за хорошо контролируемое время. А это значит, с технологической точки зрения открываются перспективы разработки новых МТМ на основе высококоэрцитивных изотропных порошков сплавов систем R-Fe-B разных составов, находящихся в обменно-связном состоянии (далее – ОСС)⁸⁶, т.е. с остаточной намагниченностью, заметно превосходящей упоминавшийся выше Стонер-Вольфартовским предел. При этом существенно упрощается процесс изготовления магнитов, т.к. из процесса исключается этап магнитной ориентировки (формирования магнитной текстуры), а сами магниты могут быть намагничены в любом направлении.

Известны две принципиально различных группы нанокристаллических МТМ в ОСС: однофазная (материалы группы II) и многофазная (материалы группы III), соответственно. Но для обеих групп характерный масштаб длины, необходимый для реализации ОСС (обменного усиления M_r), равен толщине доменных границ в МТФ [21]:

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad , \quad (4.1)$$

где A – энергия обменного взаимодействия, K_1 – первая константа МКА.

В качестве справочного материала значения основных параметров и магнитных характеристик ферромагнитных при комнатной температуре переходных металлов, а также некоторых магнитомягких и магнитотвёрдых соединений приведены в таблице 5.1. Заметим, что практически для всех интерметаллидов РЗМ и толщины доменных границ δ , и соответствующие обменные длины $l_{\text{обм}}$ имеют одинаковый порядок величины, так что характерный размер зёрен должен также должен быть сопоставим и равен примерно 10 нм. То есть, для реализации ОСС необходимо, чтобы поверхность раздела занимала заметную долю объёма образца.

О явлении обменного усиления M_r в однофазной системе (материалы группы II) впервые сообщили *R. W. McCallum et al.* [21], обнаружив это явление в БЗ порошках спла-

⁸⁶ Например, содержащих около 4 ат. % РЗМ, т.е. существенно меньше, чем в сплавах стехиометрического состава ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$).

Таблица 4.1 – Некоторые фундаментальные магнитные характеристики ферромагнитных металлов, магнитомягких и магнитотвёрдых соединений.

Соединение	A , пДж/м	K_1 , МДж/м ³	δ , нм	$\mu_0 M_s$, Тл	$\mu_0 M_s^2/4$, кДж/м ³	$r_{обм}$, нм
Nd ₂ Fe ₁₄ B	9	4.9	4.2	1.61	516	2.1
Fe ₃ B	12.5	- 0.32	-	1.62	(522.3)	2.4
Fe ₂₃ B ₆	17	0.01	130	1.70	(575.1)	2.7
α -Fe	25	0.048	40	2.15	(919.9)	1.5
Ni	3.4	-0.0048	(74.0)	0.61	(74.0)	3.4
Co	10.3	0.53	(616.4)	1.76	(616.4)	2.0
SmCo ₅	22	17	3.7	1.05	219	4.9
Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃	12	8	3.6	1.52	460	2.6
Sm ₂ Co ₁₇	12	3.3	8.6	1.3	336	3.5
Sm ₂ Co ₇ , SmCo ₃	8.6	12	227.8	1.07	227.8	3.1
BaFe ₁₂ O ₁₉	6.1	0.33	14	0.47	44	5.9

вов Nd-Fe-B, легированных Si или Al. Как следует из этой работы, легирование Si или Al способствует формированию наноразмерной кристаллической структуры. Позднее *H.A. Davies et al.* [22] показали, что это явление можно наблюдать в БЗ сплавах без каких-либо легирующих добавок, если только размеры кристаллитов в них имеют величину примерно 20 нм и если их состав исключает появление немагнитной, обогащённой Nd, пограничной фазы, которая ослабляет обменное взаимодействие между соседними кристаллитами. Парадокс в том, что именно эта обогащённая Nd ЗГФ обеспечивает формирование ВКС в процессе жидкофазного спекания микрокристаллических магнитов Nd-Fe-B.

Вторая группа нанокристаллических МТМ, обнаруживающих явление обменного усиления M_r , это двухфазные нанокомпозиты (материалы группы III), состоящие из кристаллитов МТФ, обменно взаимодействующей с кристаллитами ММФ (например, α -Fe), обладающей более высокой намагниченностью. Впервые о них сообщили *R. Coehoorn et al.* [2], обнаружив явление обменного усиления M_r в низконеодимовых БЗ сплавах системы Nd-Fe-B, структура которых была представлена кристаллитами МТФ Nd₂Fe₁₄B и ММФ Fe₃B. Позднее состав этих сплавов был оптимизирован *S. Hirosawa et*

al. [23]. Особенностью этих обменно-связных наноструктур является наличие обратной корреляции между изменениями величин M_r и H_{ci} . Соответствующие зависимости $(BH)_{\max} = f(H_{ci})$ для БЗ сплавов системы Nd-Fe-B приведены на рис. 4.2 [3]. Как видно, с увеличением остаточной намагниченности H_{ci} падает гораздо быстрее, поэтому надо стремиться к тому, чтобы МТФ в системе обладала максимально возможной МКА, а ММФ имела как можно большую M_s .

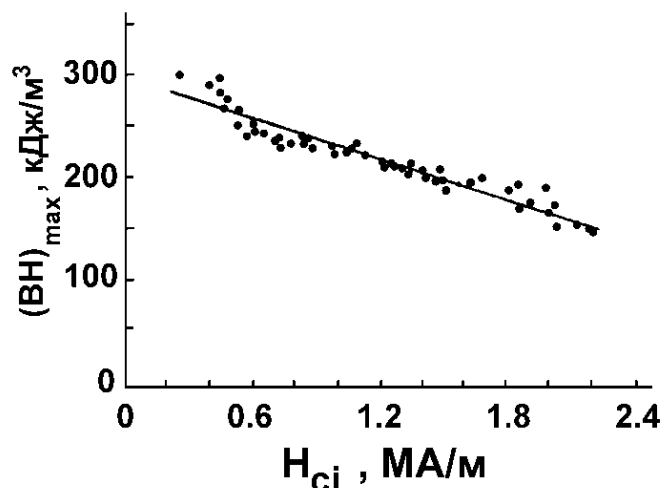


Рисунок 4.2 – Изменения $(BH)_{\max}$ БЗ сплавов системы Nd-Fe-B в зависимости от H_{ci} [3].

Компьютерное моделирование блочных структур [24] или более реалистичных двумерных и трёхмерных ячеистых структур [25] подтверждает предположение о том, что в идеальном случае размеры магнито-мягких зёрен должны иметь величину, равную примерно двойной толщине доменной границы γ . А аналитические расчёты двухфазной систем [26], в которой оси анизотропии МТФ предполагались сориентированными в одном направлении, позволили получить аналитическое выражение для максимального энергетического произведения:

$$(BH)_{\max} = \mu_o \langle M_s \rangle^2 \left[1 - \mu_o (M_{s1} - M_{s2}) \frac{M_{s2}}{2K_1} \right], \quad (4.2)$$

где M_{s1} , M_{s2} – намагниченность насыщения ММФ и МТФ соответственно.

4.1.2. Микромагнитные модели нанокompозитов $Nd_2Fe_{14}B/(\alpha\text{-Fe}, Fe_3B)$.

Результаты экспериментов и практические рекомендации

То, что обменное взаимодействие между соседними магнитомягкими и магнитотвёрдыми зёрнами должно приводить к усилению M_r системы произвольно ориентированных зёрен, было известно давно [2,20,21]. Однако впервые обменно-связное («exchange-spring») поведение МТМ было описано в работе *E. Kneller and R. Hawig* [3]. Позднее микромагнитные расчёты позволили авторам [27–37] выявить и количественно описать определяющий механизм, управляющий всеми свойствами нанокристаллических

МТМ. В частности, было установлено, что магнитные наноструктурные композиты, состоящие из магнитомягкой и магнитотвёрдой фаз, обнаруживают свои удивительные свойства благодаря возможности увеличения их M_r за счёт высокой намагниченности насыщения ММФ. Если к тому же обе эти фазы достаточно сильно взаимодействуют между собой посредством прямого обменного взаимодействия, получающиеся МТМ обладают высокой H_{ci} . Нанокристаллические однофазные магнитотвёрдые сплавы системы Nd-Fe-B с изотропной ориентировкой зёрен также обнаруживают увеличение M_r более чем на 40 % по сравнению с M_r системы невзаимодействующих частиц, если размер зёрен имеет величину 10 – 30 нм. Соответствующие численные микромагнитные расчёты *T. Schrefl et al.* [25,38–41] подтвердили, что взаимосвязь магнитостатических и обменных взаимодействий между соседними зёрнами оказывает существенное влияние на H_{ci} и M_r нанокристаллической системы.

Резюмируя результаты теоретических исследований закономерностей формирования свойств нанокристаллических композиционных МТМ, следует отметить, что сегодня имеется огромное количество работ, в которых предсказывается явление возрастания M_r и снижение H_{ci} в нанокристаллических МТМ [3,24,26,28,37,42–64]. Эти предсказания сделаны на основе численных микромагнитных расчётов с использованием различных двух- и трёхмерных моделей, а также различных методов (конечных элементов, конечных разностей и т.п.). В то же время, экспериментальная проверка теоретических построений, выполненная *S. Liu et al.* [42], показывает, что в действительности свойства получающихся нанокристаллических порошков существенно отличаются от теоретических предсказаний. Например, наблюдается заметное снижение H_{ci} , которое объясняется в первую очередь невозможностью воспроизвести на практике необходимую остроту распределения и среднюю величину размеров кристаллитов (возрастание средних размеров зёрен ММФ вызывает катастрофическое снижение H_{ci}). В крупных зёрнах ММФ под воздействием даже сравнительно слабых размагничивающих полей очень быстро образуются домены обратной намагниченности, которые, легко перемещаясь, быстро перемагничивают весь объём нанокомпозита.

Обменное взаимодействие по своему характеру является короткодействующим и, следовательно, наиболее сильно проявляется на границе раздела зёрен магнитомягких и магнитотвёрдых фаз. Даже если зёрна ММФ достаточно малы для того, чтобы предотвратить зарождение доменов обратной намагниченности, магнитные моменты

атомов в центре этих зёрен будут легко поворачиваться в слабых магнитных полях. Отсюда следует, что при получении магнитотвёрдых нанокompозитов необходимо стремиться минимизировать их размер, чтобы максимально затруднить процессы такого рода вращения. По оценкам *R. Fischer et al.* [59,60], для максимизации эффекта обменного усиления оптимальной является структура, в которой средний размер зёрен ММФ не превышает половины от размера зёрен МТФ, при этом зёрна МТФ должны быть достаточно малы по размерам, чтобы в размагничивающих полях в них самих исключалось образование зародышей доменов обратной намагниченности.

Из вышесказанного следует, что идеальная микроструктура нанокompозиционных МТМ может быть представлена в виде однородно распределённых дисперсных зёрен МТФ и ММФ, причём ближайшими соседями зёрен ММФ являются только зёрна МТФ и наоборот. Такой своеобразный идеальный двухкомпонентный «твёрдый раствор», в котором в качестве компонентов выступают нанокристаллиты фаз с сильно различающимися магнитными свойствами. Альтернативной может быть другая модель магнитотвёрдого нанокompозита – с ячеистой структурой, когда кристаллиты ММФ как бы внедрены в магнитотвёрдую матрицу. Вопрос лишь в том, как любая из этих идеальных структур может быть реализована на практике.

В работах *H. Fukunaga and H. Nakamura* [61,62] и в нашем обзоре [1] было показано, что с точки зрения энергетических характеристик магнитотвёрдых нанокompозитов максимальная объёмная доля ММФ в нём не должна превышать 50 %. В этом случае, как это видно из результатов, приведённых в таблице 4.2, теоретические значения $(BH)_{\max}$ достигают значений в интервале от 398.4 кДж/м³ (~50 МГсЭ) в нанокompозите SmCo₅/Co до 737.4 кДж/м³ (92.64 МГсЭ) в Sm₂(Co_{0.7}Fe_{0.3})₁₇/Co_{0.7}Fe_{0.3} (для нанокompозитов Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe, содержащих 50 % фазы α -Fe, теоретическое значение $(BH)_{\max} = 722.2$ кДж/м³ (90.73 МГсЭ)). Последнее значение намного превосходит величину $(BH)_{\max} = 460$ кДж/м³ (57.8 МГсЭ), достигнутую в лабораторных условиях на СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B [63]. Таким образом, основной задачей разработчиков новых нанокристаллических МТМ на основе сплавов РЗМ является сохранение и передача им фундаментальных свойств МТФ, таких как высокая T_c , высокая $\mu_0 M_s$ (> 1 Тл), большое поле анизотропии H_a , посредством разработки эффективной технологии получения.

Теоретически можно себе представить микроструктуру, в которой зёрна ММФ равномерно и с достаточно высокой плотностью распределены по объёму магнитотвёр-

Таблица 4.2 – Намагниченности насыщения и теоретические значения $(BH)_{\max}$ анизотропных нанокристаллических МТМ с различным объёмным содержанием ММФ в системах $Nd_2Fe_{14}B/(\alpha-Fe, Fe_{23}B_6, Fe_3B)$, $SmCo_5/Co$, Sm_2Co_{17}/Co , $Sm_2Fe_{17}N_x/\alpha-Fe$ и $Sm_2(Co_{0.7}Fe_{0.3})_{17}/Co_{0.7}Fe_{0.3}$ [1].

Материал	$\mu_0 M_s$ композитов с различным содержанием магнитомягкой фазы, Тл			$(BH)_{\max}$ композитов с различным содержанием магнитомягкой фазы, кДж/м ³ (МГсЭ)		
	20 %	30 %	50 %	20 %	30 %	50 %
$Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$	1.73	1.79	1.91	594.2 (74.65)	635.5 (79.84)	722.2 (90.73)
$Nd_2Fe_{14}B/Fe_{23}B_6$	1.63	1.64	1.66	527.4 (66.26)	533.3 (67.00)	545.1 (68.48)
$Nd_2Fe_{14}B/Fe_3B$	1.61	1.61	1.62	517.1 (64.96)	517.8 (65.05)	519.0 (65.20)
$SmCo_5/Co$	1.21	1.28	14,2	290.4 (36.48)	324.5 (40.77)	398.4 (50.05)
Sm_2Co_{17}/Co	1.35	1.40	15,1	363.8 (45.70)	391.7 (49.21)	450.7 (56.62)
$Sm_2(Co_{0.7}Fe_{0.3})_{17}/Co_{0.7}Fe_{0.3}$	1.64	1.74	1.93	535.2 (67.24)	599.0 (75.25)	737.4 (92.64)
$Sm_2Fe_{17}N_x/\alpha-Fe$	16,8	17,5	18,8	561.7 (70.57)	606.0 (76.13)	699.6 (87.89)

дой матрицы. Одна на практике, по крайней мере, при сегодняшнем уровне развития техники и технологий, воспроизвести такую микроструктуру в условиях реального производства практически невозможно. Учитывая же то, что практически во всех известных на сегодняшний день системах магнитотвёрдых нанокompозитов ММФ являются более устойчивыми и образуется в первую очередь, при высоком их объёмном содержании ($\geq 50\%$) избежать контакта кристаллизующихся зёрен ММФ или предотвратить аномальный рост некоторых из них физически не представляется возможным. Следовательно, пока приходится жертвовать какой-то из характеристик получающихся МТМ: или M_r , при сохранении относительно высоких значений H_{ci} – уменьшая объёмную долю ММФ, или же H_{ci} , добиваясь максимизации M_r , – приближая объёмное содержания ММФ к 50 %. На практике же низкая H_{ci} получаемых в настоящее

время редкоземельных обменно-связных нанокompозитов обусловлена в первую очередь неоднородным распределением обменного взаимодействия между магнитотвёрдыми и магнитомягкими зёрнами. Подтверждением вышесказанного являются ретроспективные сводные данные о составах и магнитных гистерезисных свойствах некоторых из исследованных на сегодняшний день обменно-связных нанокompозитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B, сгруппированные по содержанию бора, приведенные в таблице 4.3⁸⁷. Из приведённых данных видно, что почти за 30 лет непрерывных исследований, успехи практической реализации потенциала (см. таблицу 5.2), заложенного в наноструктурированных обменно-связных композитах систем Nd₂Fe₁₄B/(α -Fe и/или Fe₂₃B₆, Fe₃B), выглядят весьма и весьма скромно.

Таблица 4.3 – Составы и магнитные гистерезисные свойства некоторых из исследованных обменно-связных нанокompозитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B, сгруппированные по атомному содержанию бора.

Год	H _{ci} , кА/м	(BH) _{max} , кДж/м ³	Материал	Ссылка
B ≤ 6.5 ат. %				
1993	485	158	Nd ₉ Fe ₈₅ B ₆	64
1995	358	41	Nd ₄ Tb ₂ Fe ₈₆ Nb ₂ B ₆	65
1995	250	120	Nd ₇ Fe ₈₉ B ₄	66
1997	270	54	Pr ₇ Fe ₈₆ Nb ₂ B ₅	67
1998	512	143	Nd ₈ Fe ₇₆ Co ₈ Nb ₂ B ₆	68
1998	692	121	Nd ₁₀ Fe ₈₄ C ₂ B ₆	69
1999	525	135	Pr ₇ Dy ₁ Fe ₈₆ B ₆	70
2002	432	115	Nd ₈ Fe ₈₆ B ₆	71
2003	500	140	(Nd _{0.75} Pr _{0.25}) ₁₀ (Fe _{0.9} Co _{0.1}) _{81.5} Nb _{2.5} B ₆	72
2006	287	136	Pr ₄ Fe ₇₆ Co ₁₀ Nb ₃ Cu ₁ B ₆	73
2006	478	131	Nd ₉ Fe ₈₅ B ₆	74

⁸⁷ В Приложении Б приведены результаты выполненного нами анализа более 480 публикаций за период с 1985 по 2021 год об исследуемых в лабораториях композициях наноструктурированных и нанокристаллических МТМ на основе сплавов систем (Nd,R)-(Fe,M)-B, полученных различными методами: закалкой расплава на быстро вращающемся диске (спиннингование), HDDR-обработка сплавов, высокоэнергетический помол (механоактивация) порошков сплавов.

Таблица 4.3 (продолжение).

Год	H_{ci} , кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м ³	Материал	Ссылка
2009	597	85	$Nd_{10.5}Fe_{82}Nb_{1.5}B_6$	75
2010	272	34	$Nd_{9.4}Pr_{0.6}Fe_{bal.}Co_6Ga_{0.5}Ti_{1.5}C_{1.5}B_6$	76
2010	255	91	$Nd_7Fe_{90}B_3$	77
2010	614	146	$Nd_{9.5}Fe_{81}Zr_3B_{6.5}$	78
2010	1048	170	$Nd_{11.8}Dy_{0.5}Fe_{79.7}Zr_{0.8}Nb_{0.8}Cu_{0.4}B_{6.0}$	79
2012	517	119	$Nd_{10.5}Fe_{82}Ga_{1.5}B_6$	80
2012	687	129	$Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$	81
2012	692	139	$[Nd_{0.8}(Dy_{0.5}Y_{0.5})_{0.2}]_{10}Fe_{54}B_6$	82
2012	563	146	$Nd_{11}Dy_{0.5}Fe_{80.4}Nb_2B_{6.1}$	83
2014	814	115	$[Nd_{0.8}(Dy_{0.5}Y_{0.5})_{0.2}]_{10}Fe_{82}Zr_2B_6$	84
2014	575	139	$[Nd_{0.8}(Dy_{0.5}Y_{0.5})_{0.2}]_{10}Fe_{84}B_6$	84
2015	495	190	Nd-Fe-B-P-Zr	85
2018	769	133	$[Nd_{0.8}(Dy_{0.5}Ce_{0.5})_{0.2}]_{10}Fe_{82.5}Zr_{1.5}B_6$	86
2021	880	129	$Nd_{26.7}Fe_{72.3}B_1$	87
2021	840	150	$Nd_{25.4}Fe_{68.85}B_{0.95}/Alnico_{4.8}$	87
2021	589	261	$(Pr_{0.25}Nd_{0.75})_2Fe_{13.25}Co_{0.1}Ti_{0.05}Cu_{0.6}B_1$	88
$8 \leq B \leq 12$ ат. %				
1998	820	112	$(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78}Cr_2B_{10.5}$	89
1999	955	80	$(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{73.5}Co_5Nb_8B_{10}$	90
2005	296	74	$Nd_3Dy_1Fe_{66}Co_{10}B_{10}$	91
2006	912	140	$(Nd_{0.75}Pr_{0.25})_{10}Fe_{78}Nb_2B_{10}$	92
2006	1042	123	$(Nd_{0.75}Pr_{0.25})_{10}(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{78}Nb_2B_{10}$	93
2006	868	104	$Nd_9Fe_{74}Ti_4CB_{12}$	74
2009	931	115	$Nd_{9.4}Fe_{75.6}Ti_4B_{11}$	94
2015	1160	108	$[Nd_{0.8}(Dy_{0.5}Y_{0.5})_{0.2}]_{11}Fe_{79.5}Zr_{1.5}B_8$	95
2015	792	128	$[Nd_{0.8}(Dy_{0.5}Y_{0.5})_{0.2}]_9Fe_{79.5}Zr_{1.5}B_{10}$	95
2019	428	101	$(NdPr)_{9.5}(FeNbCo)_{79.5}(BC)_{11}$	96
$14 \leq B \leq 18.5$ ат. %				
1989	238	93	$Nd_4Fe_{78}B_{18}$	97
2006	271	127	$(Nd,Pr)_{4.5}Fe_{73.8}Nb_{0.8}Ti_1Co_3Cu_{0.2}B_{16.5}$	73
2006	291	127	$(Nd,Dy)_{4.5}Fe_{77.5}B_{18}$	73
2006	242	129	$(Nd,Dy)_{4.5}Fe_{75.5}Nb_{1.2}Cu_{0.3}B_{18.5}$	73

Таблица 4.3 (окончание).

Год	H_{ci} , кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м ³	Материал	Ссылка
2006	239	138	$Nd_{4.5}Fe_{73.8}Nb_{0.8}Cr_{0.5}Co_{1.5}Cu_{0.2}B_{18.5}$	73
2009	263	62	$Nd_4Fe_{78}B_{18}$	75
2009	220	85	$Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$	98
2010	923	99	$Nd_8Y_1Fe_{72}Ti_2Zr_2B_{15}$	99
2011	613	55	$Nd_{9.5}Fe_{71.5}Ti_{2.5}Zr_{0.5}Cr_1Co_{0.5}B_{14.5}$	100
2011	270	111	$Nd_4Fe_{77.5}B_{18.5}$	101
2012	972	143	$Nd_8Fe_{74}Ti_4B_{14}$	102
2014	279	41	$Nd_{4.5}Fe_{76.5}Nb_{0.5}B_{18.5}$	103
2018	1440	-	40% $Nd_{85}Al_{15}$ 60% + $Nd_4Fe_{77.5}B_{18.5}$	104
B ≥ 21 ат. %				
2007	382	43	$Nd_5Y_4Fe_{68}Zr_2B_{21}$	105
2012	764	57	$Nd_5Y_4Fe_{64}Mo_4B_{23}$	106
2012	962	65	$Nd_{6.6}Y_{3.9}Fe_{64}Nb_{2.7}B_{22.8}$	107
2013	1175	21	$Nd_{9.2}Fe_{61.64}Nb_8B_{21.16}$	108
2014	1110	50	$Nd_7Fe_{67}Mo_3Zr_1B_{22}$	109
2018	861	82	$Nd_{6.8}Fe_{63.3}Nb_{4.0}Co_{1.3}Cr_{1.1}Zr_{0.9}B_{22.6}$	110

Результаты наших исследований нанокристаллических МТМ на основе БЗ сплавов Nd-Fe-B различного состава приведены далее. В разделе 4.2 анализируются особенности структуры и свойств МТМ на основе застехиометрических (высоконеодимовых) БЗ сплавов Nd-Fe-B. В разделе 4.3 приведены результаты исследований магнитных нанокомпозитов типа $Nd_2Fe_{14}B/\alpha\text{-Fe}$, – на основе достехиометрических БЗ сплавов Nd-Fe-B. В разделе 4.4 приведены результаты исследований магнитотвёрдых нанокомпозитов типа $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$, – на основе низконеодимовых, с высоким содержанием бора, БЗ сплавов Nd-Fe-B.

4.2. МТМ на основе застехиометрических БЗ сплавов Nd-Fe-B

4.2.1. Гистерезисные свойства трёхкомпонентных БЗ сплавов Nd-Fe-B [6]⁸⁸

⁸⁸ Савченко А.Г. – Постоянные магниты на основе быстрозакаленных сплавов системы Nd-Fe-B. 1. Структура и магнитные свойства быстрозакаленных лент // Известия вузов. Черная металлургия. – 1992. – № 1. – С. 59–86.

Магнитные гистерезисные свойства БЗ трёхкомпонентных сплавов Nd-Fe-B изучены довольно подробно (см., например, [111–115]). При этом в их ряду особое место занимают исследования, проведенные под руководством *J.J. Croat* [4,111,116,117]. Их отличает системный подход и широта «спектра» составов исследованных сплавов. В качестве иллюстрации на рис. 4.3 приведены полученные *J.J. Croat* [112,116] зависимости H_{ci} от v_s , а также построенные нами [6] топограммы «свойство–состав–скорость закалки» (ССС-топограммы) для сплавов Nd-Fe-B с различным содержанием основных компонентов.

На рис. 4.3 видно, что по мере увеличения содержания В и Nd в сплавах, их H_{ci} изменяется немонотонно. Кроме того, она очень сильно зависит от скорости закалки, о чем мы уже говорили ранее. При низких скоростях закалки ($v_s \leq 10$ м/с) H_{ci} всех исследованных в работах [112,116] сплавов невысока, однако по мере увеличения v_s быстро возрастает, проходит через максимум в интервале $v_s = 15 - 20$ м/с, а затем опять убывает. По свидетельству *J.J. Croat* [112], что также подтверждается результатами исследований других авторов [113,114,118–121], такое поведение H_{ci} в зависимости от скорости закалки является характерной особенностью всех содержащих бор редкоземельных МТМ и, как уже говорилось, связано с изменениями микроструктуры и фазового состава БЗ сплавов. В частности, снижение H_{ci} при $v_s > 20$ м/с может быть обусловлено увеличением объёмной доли аморфной фазы в получающихся лентах [112–114,122] или, по меньшей мере, формированием мелкодисперсной кристаллической структуры ($d < 20$ нм) [118,119], вызывающей проявление суперпарамагнитных эффектов [120,123]. Детальный анализ перезакалённых лент показывает, что в них возможно также присутствие ММФ на основе железа [124,125]. *J.M. Cadogan et al.* [124] выявили её, исследуя БЗ ленты методами рентгеновской дифракции и ядерной гамма-резонансной спектроскопии.

С другой стороны, уменьшение H_{ci} лент при низких скоростях закалки обусловлено огрублением микроструктуры. Средний размер зёрен становится больше критического размера однодоменности, и они имеют в основном многодоменную структуру, что существенно облегчает процессы их перемагничивания. Кроме того, в них присутствуют дефекты и/или примеси, а также, возможно, выделения ММФ, которые облегчают перемагничивание лент (снижают высоту энергетического барьера на пути образования и роста доменов обратной намагниченности) и приводят к снижению H_{ci} [113].

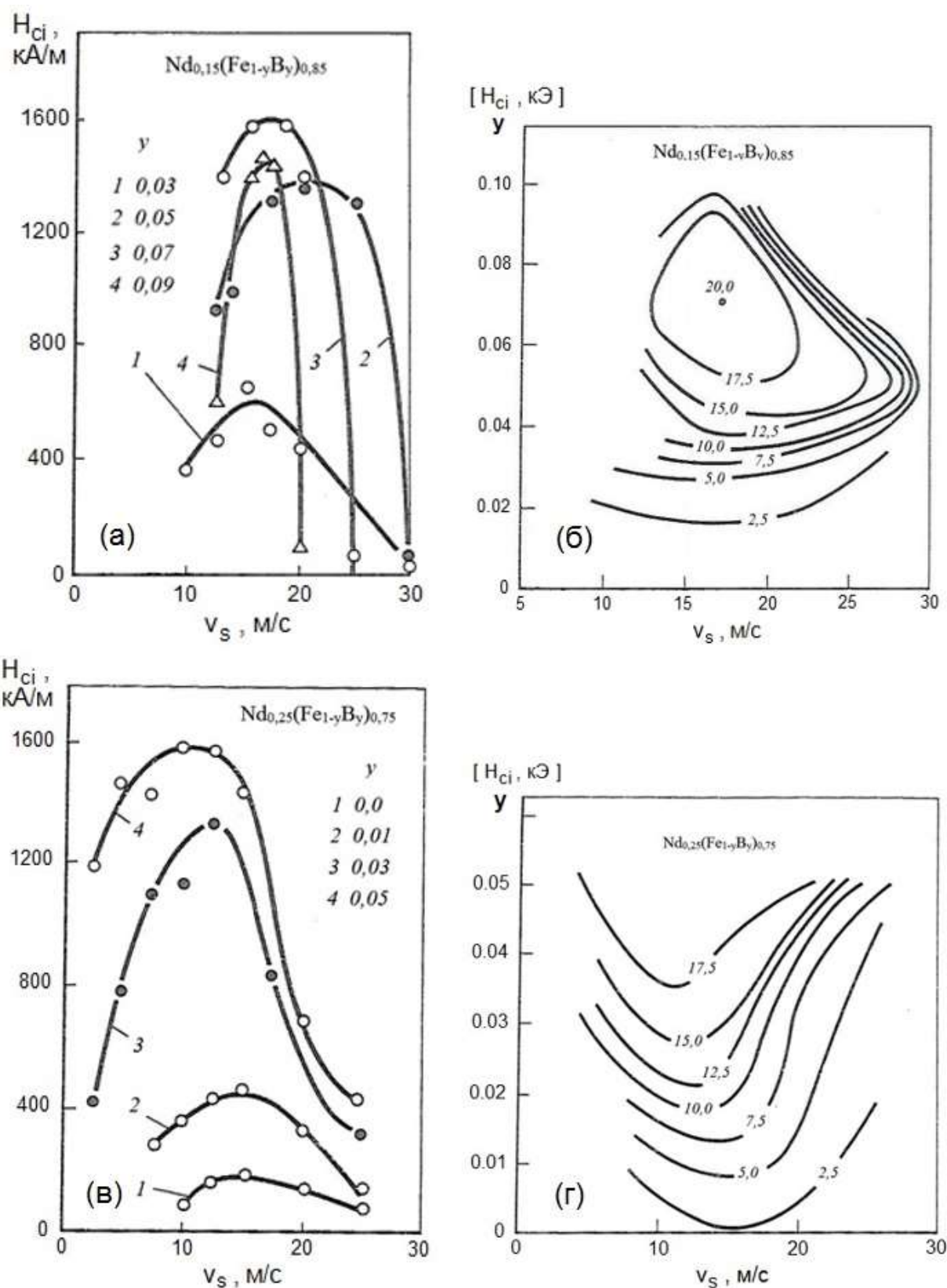


Рисунок 4.3 – (начало) Зависимости H_{ci} БЗ сплавов $Nd_{0.15}(Fe_{1-y}By)_{0.85}$ (а), $Nd_{0.25}(Fe_{1-y}By)_{0.75}$ (в), $Nd_{0.4}(Fe_{1-y}By)_{0.6}$ (д) $Nd_{1-x}(Fe_{0.95}B_{0.05})_x$ (ж) от линейной скорости закалочного барабана v_s (а) и соответствующие ССС-топограммы (б), (г), (е) и (и) [6,116].

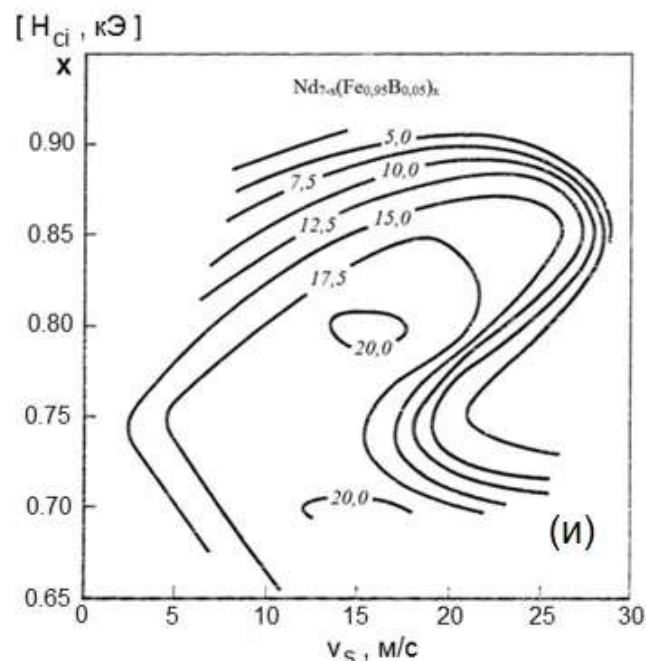
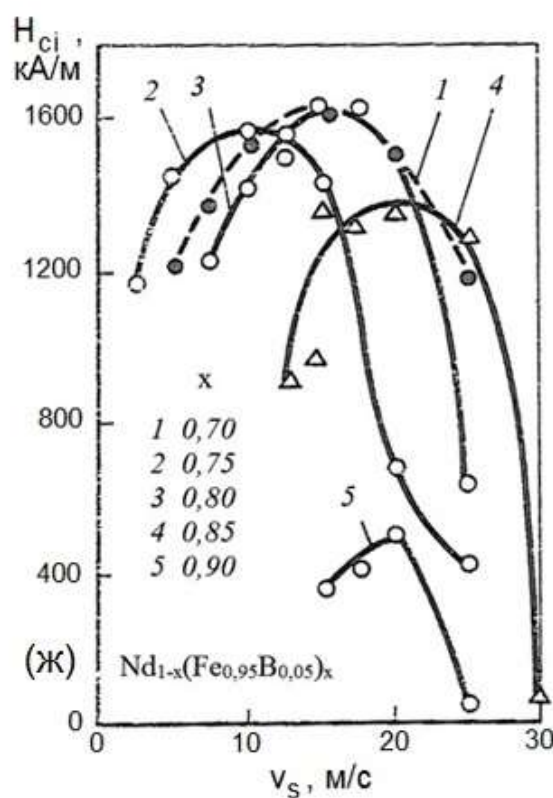
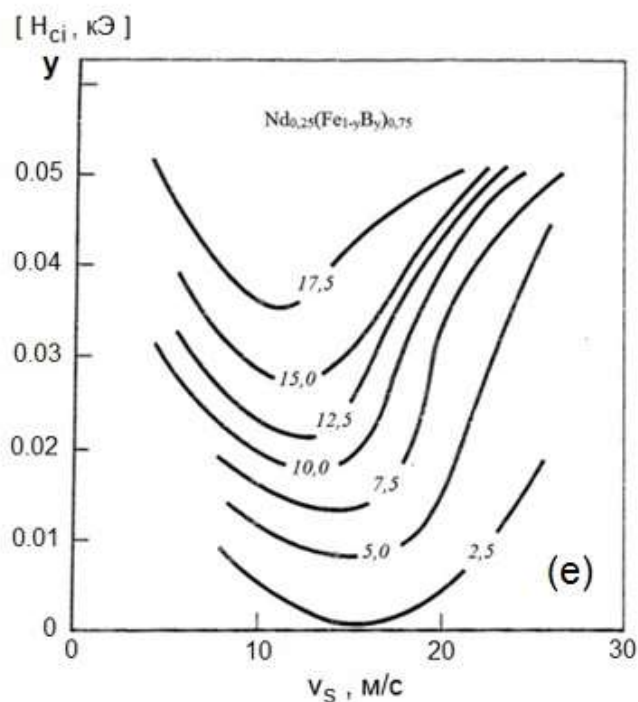
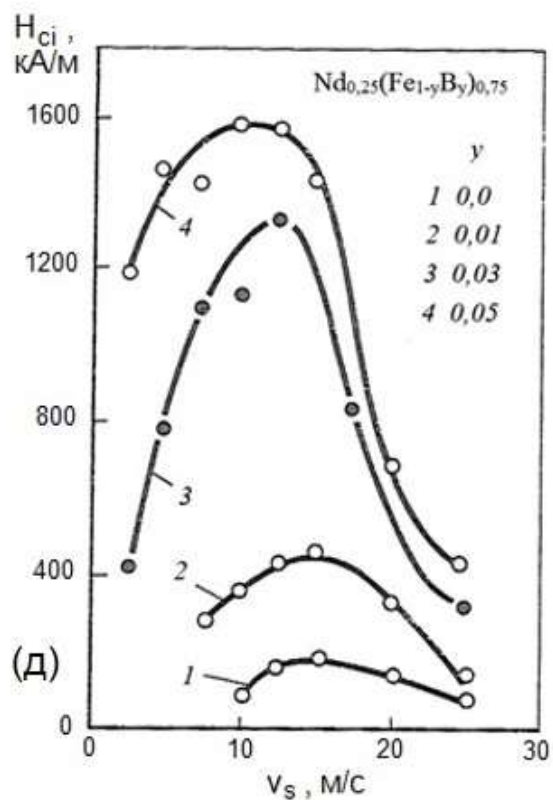


Рисунок 4.3 – (окончание) Зависимости H_{Ci} БЗ сплавов $Nd_{0.15}(Fe_{1-y}By)_{0.85}$ (а), $Nd_{0.25}(Fe_{1-y}By)_{0.75}$ (в), $Nd_{0.4}(Fe_{1-y}By)_{0.6}$ (д) $Nd_{1-x}(Fe_{0.95}B_{0.05})_x$ (ж) от линейной скорости закалочного барабана v_s (а) и соответствующие ССС-топограммы (б), (г), (е) и (и) [6,116].

В работах [119,126] обращается внимание на влияние других параметров процесса спиннингования на магнитные гистерезисные свойства получающихся лент. В частности, *J. Wecker and L. Schultz* [119] установлено, что максимум H_{ci} , который для сплава $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ наблюдается в окрестности $v_s = 15$ м/с, становится более размытым, а сама кривая $H_{ci}(v_s)$ – более пологой, при уменьшении диаметра сопла от 0.5 до 0.3 мм. Максимальное значение H_{ci} при этом тоже уменьшается с примерно 1808 кА/м (22.6 кЭ) до 1320 кА/м (16.5 кЭ), т.е. почти на треть. В работе *Y. Xu et al.* [126] экспериментально показано, что температура Кюри сплава $Nd_{14}Fe_{80}B_6$, закалённого с $v_s = 20$ м/с, линейно возрастает по мере увеличения диаметра сопла с 0.25 до 0.8 мм. При этом уменьшается объёмная доля аморфной фазы в сплаве. В работе [126] анализируются и другие параметры процесса быстрой закалки, которые, возможно, оказывают влияние на магнитные свойства конечного продукта.

На основании этих результатов можно сделать вывод, что оптимизация режима спиннингования БЗ сплавов Nd-Fe-B с точки зрения реализации ВКС – многофакторная задача (так же, как и в СПМ этой системы, о чём подробно говорилось в Главе 3), и одного знания химического состава сплава и скорости закалки в общем случае недостаточно для того, чтобы иметь возможность сравнивать их магнитные свойства.

На рис. 4.3 видно, что с ростом содержания Nd в сплавах снижение H_{ci} при высоких скоростях закалки растягивается на большой интервал v_s . Кроме того, при одновременном увеличении концентрации Nd и B максимумы на зависимостях $H_{ci}(v_s)$ смещаются в область более низких скоростей закалки (рис. 4.3(а),(в),(д)). В сплавах с низким содержанием бора зависимости H_{ci} от скорости закалки имеют более пологий вид, а наибольшие из достигаемых значений H_{ci} сравнительно невелики. Можно предположить, что это обусловлено специфическим фазовым составом соответствующих БЗ сплавов. Так, например, по данным РФА [112,116,117,127] в сплаве $Nd_{15}Fe_{85}$ наблюдается смесь фаз, представленных интерметаллидом Nd_2Fe_{17} и небольшим количеством свободного Nd. И только в сплавах $Nd_{15}(Fe_{1-y}B_y)_{85}$ при $y \geq 0.05$ соответствующие пики на дифрактограммах полностью заменяются на линии МТФ $Nd_2Fe_{14}B$. Существенная разница фазовых составов этих сплавов подтверждается и данными, полученными в работе [116] методом ДСК. Анализ кривых размагничивания сплавов $Nd_{15}(Fe_{1-y}B_y)_{85}$, закалённых со скоростями, соответствующими максимальным значениям H_{ci} , показывает, что наибольшего значения $(BH)_{max}$ достигает в сплаве с $y =$

0.05 (4.25 ат. % В). И несмотря на то, что H_{ci} БЗ сплавов с $y \geq 0.05$ продолжает увеличиваться, $(BH)_{max}$ снижается. Уменьшение $(BH)_{max}$ в сплаве с $y > 0.05$, по наблюдениям [112,116], происходит вследствие снижения намагниченности в результате увеличения объёмной доли парамагнитной фазы $Nd_{1+y}Fe_4B_4$. Её присутствие проявляется на кривых нагрева сплавов с $y \geq 0.09$ и подтверждается результатами исследований других авторов [119,124,128–130].

В работе *J. Wecker and L. Schultz* [131] также исследованы гистерезисные свойства БЗ сплавов $Nd_{2x}Fe_{100-3x}B_x$ в зависимости от концентрации бора. На тройной диаграмме Nd-Fe-B эти сплавы расположены на линии, соединяющей твердый раствор α -Fe и фазу $Nd_2Fe_{14}B$. Было установлено, что в сплавах, обогащённых Fe, H_{ci} имеет относительно низкую величину (< 400 кА/м (≈ 5 кЭ)). Однако при попадании состава сплавов в трёхфазную область, образованную ϕ -фазой, обогащённой бором η -фазой и фазой на основе Nd (твердый раствор), H_{ci} соответствующих БЗ лент увеличивается примерно в пять раз. Авторы [131] предполагают, что такое поведение H_{ci} является следствием образования в лентах метастабильных фаз. А именно, пересыщенного твердого раствора Fe-Nd, который остается в обогащённых железом сплавах после выделения из расплава фазы $Nd_2Fe_{14}B$, а также межзёренной, обогащённой Nd фазы, которая представляет собой твердый раствор на основе Nd (он застывает последним в процессе быстрой закалки сплавов из трёхфазной области). Обе эти фазы однозначно выявлены в сплавах соответствующего состава методом полевой ионной микроскопии [119,130], а также методом РФА и с помощью эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe [128,132].

Исследование влияния Nd на магнитные свойства сплавов $Nd_{1-x}(Fe_{0.95}B_{0.05})_x$, закалённых с различными скоростями [112], позволили выявить существование двух концентрационных интервалов, в которых H_{ci} достигает наибольшей величины (это особенно хорошо видно на ССС-топограмме; рис. 4.3(и)). Причем, что характерно, и для высоконеодимового ($x \approx 0.7$) и для низконеодимового ($x \approx 0.8$) составов оптимальная скорость закалки не изменяется и равна примерно 15 м/с.

Для сплавов $Nd_{1-x}(Fe_{0.95}B_{0.05})_x$, где $0.7 \leq x \leq 0.9$, закалённых со скоростями, соответствующими наибольшим из достигаемых значений $(BH)_{max}$, в работе *J.J. Croat* [112] приведены кривые размагничивания. Отмечается, что в сплавах, обогащённых железом, несмотря на возрастание B_r , в интервале $0.87 \leq x \leq 0.90$ происходит резкое снижение H_{ci} . Исследования микроструктуры показывают, что при этом в сплавах

увеличивается объёмная доля ММФ, и они становятся похожими на обычные легированные магнитомягкие металлические стекла на основе Fe [133] (в работе [115] отмечается, что в сплавах с $x > 0.92$ МТФ вообще отсутствует). Тем не менее наибольшее значение $(BH)_{\max}$ получено для сплава из переходной области составов ($x = 0.87$, $(BH)_{\max} \approx 112.8$ кДж/м³ (14.1 МГсЭ)). В качестве дополнения к вышесказанному заметим, что слитки литого сплава с $x = 0.87$ состоят из МТФ Nd₂Fe₁₄B и небольшого количества фазы на основе Nd. По данным РФА эти же фазы присутствуют и в БЗ лентах [112], т.е. метастабильные фазы в пределах чувствительности метода не обнаружены.

Влияние Nd на магнитные свойства БЗ сплавов Nd-Fe-B исследовано также в работах [111,113,115,131,134–136]. Их результаты подтверждают и дополняют результаты исследований *J.J. Croat et al.* Авторами [135], например, получены зависимости удельной намагниченности и H_{ci} аморфных сплавов (Fe_{1-x}Nd_x)₉₄B₆ для $x = 0 - 1$. Рассчитаны изменения среднего магнитного момента и магнитных моментов Fe и Nd в зависимости от состава. Получены температурные зависимости H_{ci} в интервале 1.5 – 300 К. В работе [136] приведены данные о температурах Кюри, намагниченности и H_{ci} сплавов (Fe_{1-x}Nd_x)_{82.5}B_{17.5}, где $x = 0 - 0.25$, исследован эффект Мёссбауэра на ядрах ⁵⁷Fe.

J. Wecker and L. Schultz [131] исследовали магнитные свойства БЗ сплавов Nd_xFe_{95-x}B₅ ($x = 5 - 27.5$) и Nd_xFe₆₇B_{33-x} ($x = 17 - 28$). Было установлено, что в сплавах Nd_xFe₆₇B_{33-x} остаточная намагниченность M_r практически не зависит от концентрации Nd в исследованных пределах, тогда как для сплавов Nd_xFe_{95-x}B₅ характерным является её уменьшение с увеличением x , что вполне согласуется с результатами авторов [112] и объясняется увеличением объёмной доли немагнитной, обогащённой неодимом, фазы. Авторы [115] исследовали магнитные свойства БЗ сплавов Nd_xFe_{93-x}B₇ и установили, что высокая H_{ci} в этом ряду составов наблюдается при $x = 10 - 22$, а максимум $H_{ci} = 1280$ кА/м получен для сплава Nd₁₆Fe₇₇B₇. Полученные результаты также очень хорошо согласуются с приведёнными на рис. 4.3 данными.

Таким образом, при увеличении содержания бора в сплавах Nd-Fe-B повышается их склонность к стеклованию в процессе быстрой закалки из жидкого состояния, что приводит к снижению величины оптимальной скорости вращения закалочного барабана. Кроме того, в сплавах увеличивается содержание немагнитной η-фазы (Nd_{1+x}Fe₄B₄), которая, по всей видимости, не оказывает существенного влияния на H_{ci} [132], однако обуславливает снижение M_s (и, следовательно, M_r и $(BH)_{\max}$).

Возрастание H_{ci} по мере увеличения концентрации Nd в сплавах застехиометрического состава является косвенным подтверждением определяющего влияния обогащённой неодимом фазы на формирование ВКС в быстрозакалённых лентах [128]. Однако при этом происходит также и снижение M_r , так что на тройной диаграмме имеется вполне определенный оптимум содержания Nd с точки зрения получения наибольших энергетических характеристик. Иллюстрацией к вышесказанному могут служить приведённые в таблице 4.4 значения H_{ci} и M_r сплавов Nd-Fe-B различного состава после закалки с оптимальной скоростью [119] (температура кристаллизации аморфных образцов T_x измерена при нагреве со скоростью 160 К/мин).

Таблица 4.4 – Значения H_{ci} и $\mu_0 M_r$ сплавов Nd-Fe-B различного состава, кристаллизованных из аморфного состояния, а также температуры кристаллизации T_x аморфной фазы [119]

Состав сплава (шихтовой)	H_{ci} , кА/м / кЭ	$\mu_0 M_r$, Тл	T_x , К
$Nd_{11,8}Fe_{82,3}B_{5,9}$	352 / 4.4	0.82	903
$Nd_{14}Fe_{80}B_6$	1080 / 13.5	0.75	890
$Nd_{17}Fe_{77}B_6$	1536 / 19.2	0.64	881
$Nd_{27,5}Fe_{67,5}B_5$	1880 / 23.5	0.47	866
$Nd_{14}Fe_{81}B_5$	912 / 11.4	0.73	887
$Nd_{15}Fe_{77}B_8$	1808 / 22.6	0.71	898
$Nd_{17,5}Fe_{67,5}B_5^*$	1392 / 17.4	0.53	893

4.2.2. Закономерности формирования структуры и магнитные гистерезисные свойства БЗ сплавов системы Nd-Fe-B-Ga после отжигов длительностью 30 мин в интервале температур 560 ... 650 °С [137]⁸⁹

Учитывая полученные в нашей работе [138] результаты, а также то, что выводы о характере и эффективности влияния легирования Ga на структуру и магнитные

⁸⁹ Shchetinin I., Aggrey P., Bordyuzhin I., Savchenko A., Gorshenkov M., Zhelezniy M., Menushenkov V., Mogil'nikov, P. – Phase formation and magnetic properties of melt spun and annealed Nd-Fe-B based alloys with Ga additions // Metals. – 2019. – Vol. 9(5). – Art. No 497.

гистерезисные свойства БЗ сплавов Nd-Fe-B представляются весьма противоречивыми (см., например, [27,139–146]), в нашей работе [137], с использованием различных по своей физической природе методов исследования (ДСК, РФА, ПЭМ, магнитные измерения, мёссбауэровская и рентгенофлуоресцентная спектроскопия) детально изучено влияние легирования Ga на фазово-структурное состояние, магнитные гистерезисные свойства и его распределение в застехиометрических БЗ сплавах номинальных составов Nd_{16.2}Fe_{65.9}Co_{9.9}Ga_{0.5}B_{7.5} (СГ1: СГ1.1 – $v_s = 10$ м/с, СГ1.2 – $v_s = 20$ м/с) и Nd_{15.0}Fe_{75.7}Ga_{2.0}B_{7.3} (СГ2: СГ2.1 – $v_s = 10$ м/с) в исходном (после спиннингования) состоянии и после отжигов в интервале температур 560 – 650 °С, 30 мин. Химический состав исследуемых порошков БЗ сплавов СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1 приведён в таблице 4.5. Как видно, содержание В, Ga и Со во всех исследованных порошках практически совпадает с номинальным, а присутствие в сплавах примесей Ni, Cu и Dy (в сплаве СГ2) можно объяснить примесным составом промышленно выпускаемого ферробора ФБ20. Наличие примерно 0.1 масс. % Dy в сплаве СГ1 и следов Dy в сплаве СГ2 обусловлено примесным составом Nd марки НМ-1.

Таблица 4.5 – Химический состав порошков БЗ сплавов СГ1 и СГ2.

Образец	Содержание элементов (Fe – основа), масс. %						
	Nd	Co	Ga	B	Dy	Ni	Cu
СГ1.1	34.7 ± 0.5	8.7 ± 0.3	0.5 ± 0.1	1.2 ± 0.1	0.11 ± 0.05	0.10 ± 0.05	0.09 ± 0.05
СГ1.2	34.6 ± 0.5	8.7 ± 0.3	0.4 ± 0.1	1.3 ± 0.1	0.10 ± 0.05	0.11 ± 0.05	0.08 ± 0.05
СГ2.1	32.8 ± 0.5	0.10 ± 0.05	2.1 ± 0.2	1.2 ± 0.1	< 0.05	0.10 ± 0.05	0.10 ± 0.05

Порошки БЗ сплавов СГ1 и СГ2 в исходном, после закалки, состоянии состоят из кристаллической фазы Nd₂Fe₁₄B (по результатам ПЭМ, размер зерен фазы Nd₂Fe₁₄B составляет около 10 нм, рис. 4.4) и аморфной фазы в количестве от 20 до 50 об. % (соответствующие дифракционные спектры приведены на рис. 4.5, а результаты их фазово-структурного анализа – в таблице 4.6).

Сравнивая фазовый состав порошков СГ1.1 и СГ1.2, полученных при разных ско-

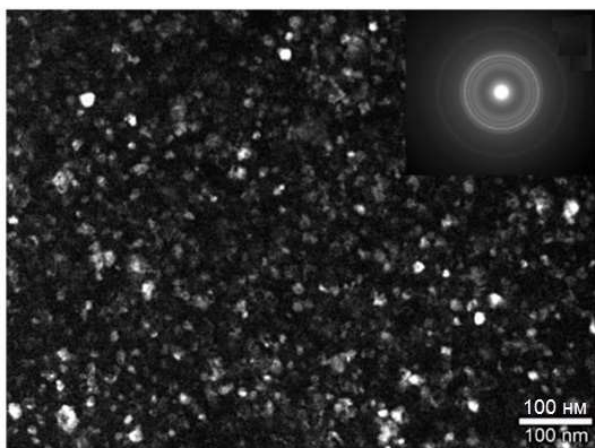


Рисунок 4.4 – Темнопольное изображение БЗ порошка СГ1.1.

решётки этой фазы в БЗ порошках сплава СГ1 и параметрами решётки тройного соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Можно предположить, что это увеличение связано с увеличением содержания Ga в решётке интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, пропорциональным его содержанию в сплаве СГ2.

В таблице 4.6 приведены также магнитные гистерезисные свойства порошков СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1 в состоянии после закалки. Как это следует из анализа полученных значений H_{ci} , она фактически линейно коррелирует с объёмным содержанием аморфной фазы w_a : $H_{ci}(w_a) = 412.92 - 7.95 \cdot w_a$ [кА/м], – соответствующий коэффициент корреляции равен 0.9997, т.е. не очень сильно отличается от 1. Хотя конечно, эта корреляция не является отражением какой-либо общей физической закономерности, т.к. составы сплавов СГ1 и СГ2

пусть и незначительно, но всё-таки различаются. Тем не менее, определяющее влияние аморфной ММФ на H_{ci} БЗ сплавов Nd-Fe-B-Ga полученная зависимость демонстрирует.

ростях закалки, можно отметить возрастание объёмной доли аморфной фазы по мере увеличения скорости закалки и неизменность параметров решётки МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

В порошках СГ2.1 аморфной фазы заметно меньше, чем в закалённых с такой же скоростью порошках СГ1.1 (то есть Ga понижает склонность сплава Nd-Fe-B к аморфизации), при этом наблюдается заметное увеличение параметров решетки фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ по сравнению с параметрами

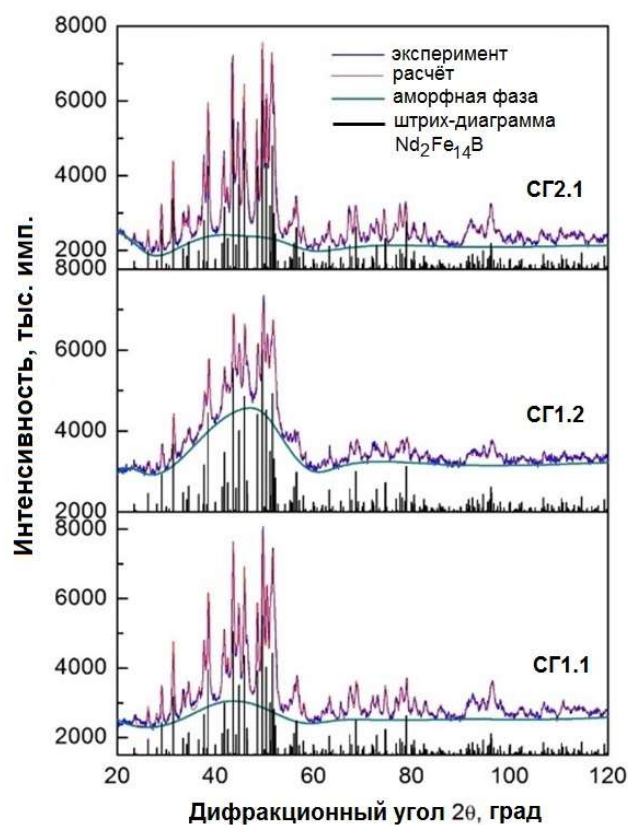


Рисунок 4.5 – Дифрактограмма порошков СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1 после закалки расплава.

Таблица 4.6 – Фазовый состав, параметры решётки фазы Nd₂Fe₁₄B и магнитные гистерезисные свойства порошков БЗ сплавов СГ1 и СГ2.

Образец	Фазовый состав, об. %		Параметры решётки фазы Nd ₂ Fe ₁₄ B, нм	Гистерезисные свойства		
	Nd ₂ Fe ₁₄ B	Аморфная		H _{ci} , кА/м (кЭ)	σ _r , А·м ² /кг	σ _s , А·м ² /кг
СГ1.1	65 ± 5	35 ± 5	$a = 0.8782$ $c = 1.2192$	136.9 (1724)	19.9	79.2
СГ1.2	50 ± 5	50 ± 5	$a = 0.8782$ $c = 1.2192$	14.3 (180)	12.7	106.1
СГ2.1	80 ± 5	20 ± 5	$a = 0.8823$ $c = 1.2251$	252.8 (3176)	27.7	93.8

Температуры кристаллизации аморфной фазы в порошках исследованных БЗ сплавов определяли методом ДСК. Соответствующие кривые приведены на рис. 4.6. Как видно, на всех полученных ДСК-кривых наблюдаются чёткие экзотермические пики, связанные с кристаллизацией аморфной фазы, что подтверждается тем, что их площади коррелируют с объёмными долями аморфной фазы в соответствующих сплавах. Определены температуры начала, максимума и завершения процессов кристаллизации. В частности, для порошков СГ1.1 и СГ1.2 температуры начала кристаллизации аморфной фазы очень близки и равны соответственно 529 и 534 °С (температура завершения процессов кристаллизации совпадает и равна примерно 584 °С). Причём сам процесс является двухстадийным. У порошков СГ2.1 процесс кристаллизации одностадийный, а температура его начала значительно выше и равна 572 °С (соответствующая температура завершения процесса кристаллизации равна примерно 613 °С). Что очевидно связано с более высоким содержанием Ga в сплаве СГ2 и подтверждает ранее высказанное предположение о том, что Ga понижает склонность сплавов Nd-Fe-B к аморфизации.

Как уже говорилось выше, отжиг порошков БЗ сплавов СГ1 и СГ2 проводили в интервале температур 560 – 650 °С в течение 30 мин. В результате систематических РФА установлено (рис. 4.7), что в процессе отжига порошков СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1 во всём исследованном диапазоне температур происходила кристаллизация присутствующей в них аморфной фазы и после отжига в них наблюдается две кристаллические фазы: магни-

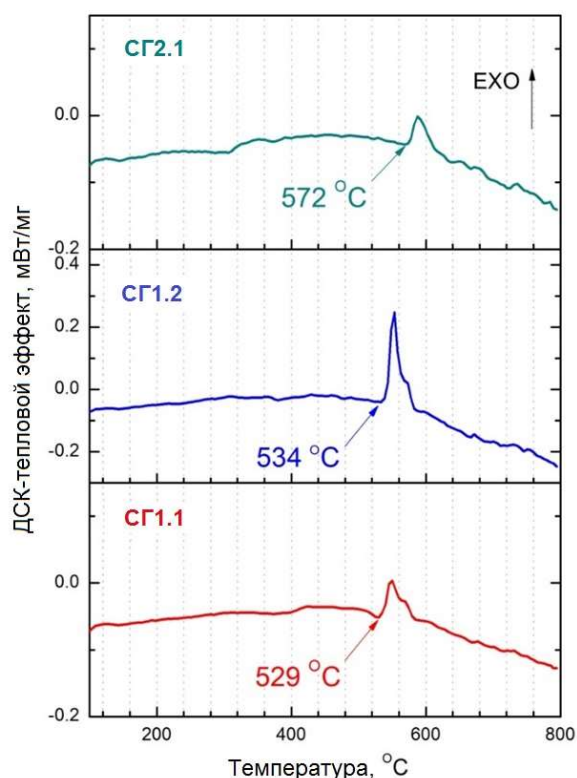


Рисунок 4.6 – ДСК-кривые порошков СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1 после закалки расплава.

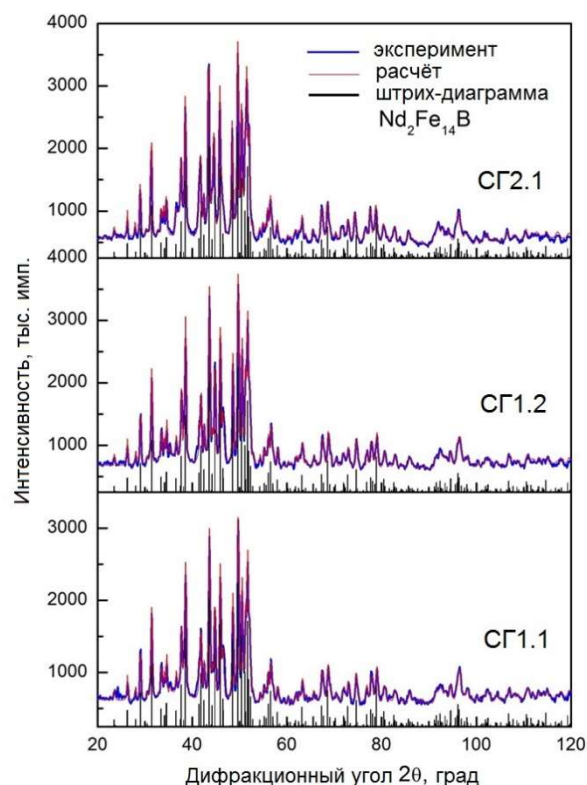


Рисунок 4.7 – Дифрактограммы порошков СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1 после отжига при 560 °С, 30 мин.

тотвёрдый интерметаллид $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и фаза с ГПУ-структурой. Учитывая состав исследованных сплавов (таблица 4.5), а также имеющиеся в литературе данные (например, [147,148]), фаза с ГПУ-структурой – это обычная для застехиометрических сплавов системы Nd-Fe-B обогащённая Nd фаза, выделяющаяся по границам зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Как видно из результатов, приведённых в таблице 4.7, в порошках СГ1.1 и СГ1.2 максимальная объемная доля обогащённой Nd фазы достигается после отжига при 580 °С, выше которой начинает быстро снижаться. В порошках СГ2.1 максимум содержания обогащённой Nd фазы наблюдается после отжига при 560 °С, после чего также резко уменьшается. В этой связи можно предположить, что это уменьшение на самом деле является кажущимся и никакого нарушения материального баланса не происходит. Во-первых, как уже говорилось в Главе 1, в процессе отжига происходит неизбежное окисление обогащённой Nd фазы с образованием мелкодисперсных оксидов неодима (к сожалению, не идентифицируемых методом рентгеновской дифракции), что действительно приводит к некоторому уменьшению объёмной доли фазы с ГПУ-решёткой. Но, во-

Таблица 4.7 – Результаты количественного фазового анализа порошков СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1 после отжига в интервале температур 560 – 650 °С в течение 30 мин.

Образец	Температура отжига, °С	Содержание фаз, об. %		Параметры фазы Nd ₂ Fe ₁₄ B		
		Nd ₂ Fe ₁₄ B	Обогащённая Nd фаза	Размер ОКР, нм	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм
СГ1.1	560	90 ± 2	10 ± 1	39 ± 3	0.8773	1.2194
	580	89 ± 2	11 ± 1	39 ± 3	0.8774	1.2185
	600	97 ± 2	3 ± 1	37 ± 3	0.8779	1.2199
	625	100 ± 3	< 3	40 ± 2	0.8791	1.2201
	650	100 ± 3	< 3	47 ± 2	0.8784	1.2186
СГ1.2	560	94 ± 3	6 ± 2	35 ± 2	0.8774	1.2187
	580	92 ± 3	8 ± 2	37 ± 2	0.8774	1.2186
	600	97 ± 3	3 ± 1	37 ± 2	0.8779	1.2199
	625	100 ± 3	< 3	40 ± 2	0.8791	1.2201
	650	100 ± 3	< 3	47 ± 2	0.8784	1.2186
СГ2.1	560	95 ± 1	5 ± 2	37 ± 3	0.8787	1.2251
	580	97 ± 2	3 ± 1	36 ± 2	0.8786	1.2242
	600	100 ± 3	< 3	42 ± 3	0.8793	1.2250
	625	100 ± 3	< 3	47 ± 3	0.8804	1.2242
	650	100 ± 3	< 3	44 ± 3	0.8799	1.2249

вторых, и это основная причина, повышение температуры отжига приводит к изменению морфологии микроструктуры, – одновременно с увеличением среднего размера зёрен МТФ Nd₂Fe₁₄B, обогащённая Nd фаза всё более и более равномерно распределяется (растекается) между ними.

Как это следует из результатов ЭМИ (пример ПЭМ-изображения микроструктуры отожжённого порошка СГ1.1 приведён на рис. 4.8(а)), размер зёрен фазы Nd₂Fe₁₄B после отжига при 600 °С, 30 мин, составляет 50 – 70 нм⁹⁰, т.е. в несколько раз больше, чем в состоянии после закалки. При этом, как это видно на ПЭМ-изображении высокого разрешения, рис. 4.8(б), между зёрнами и в тройных стыках зёрен МТФ Nd₂Fe₁₄B видна

⁹⁰ Если сравнивать эти значения с размерами ОКР фазы Nd₂Fe₁₄B, приведёнными в таблице 4.7, то очевидным является то, что зёрна Nd₂Fe₁₄B имеют внутреннюю структуру, т.е. состоят из блоков.

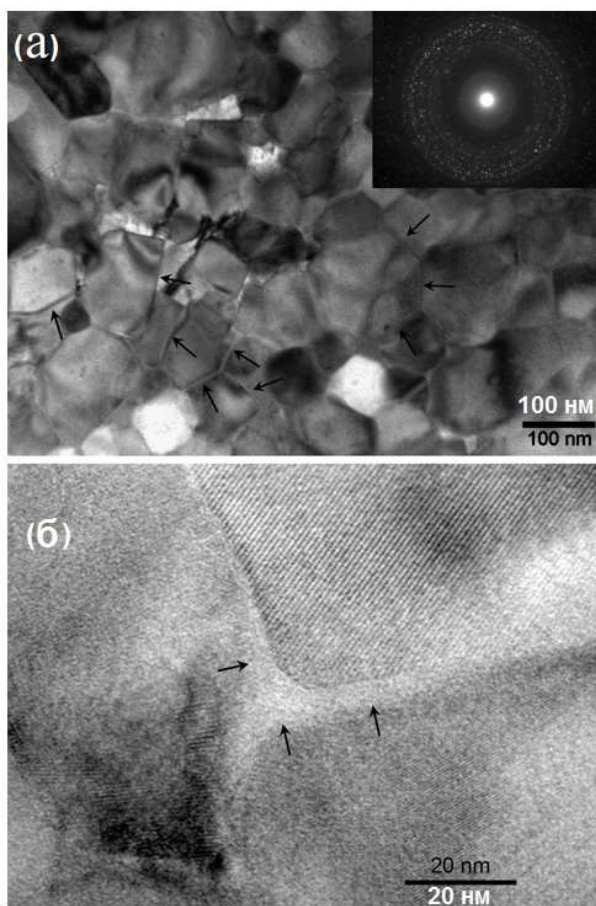


Рисунок 4.8 – Светлопольное ПЭМ-изображение микроструктуры с дифракционным спектром (а) и высокого разрешения (б) изображениями (обогащенная Nd фаза отмечена стрелками) образца СГ1.1 после отжига при 625 °С, 30 мин.

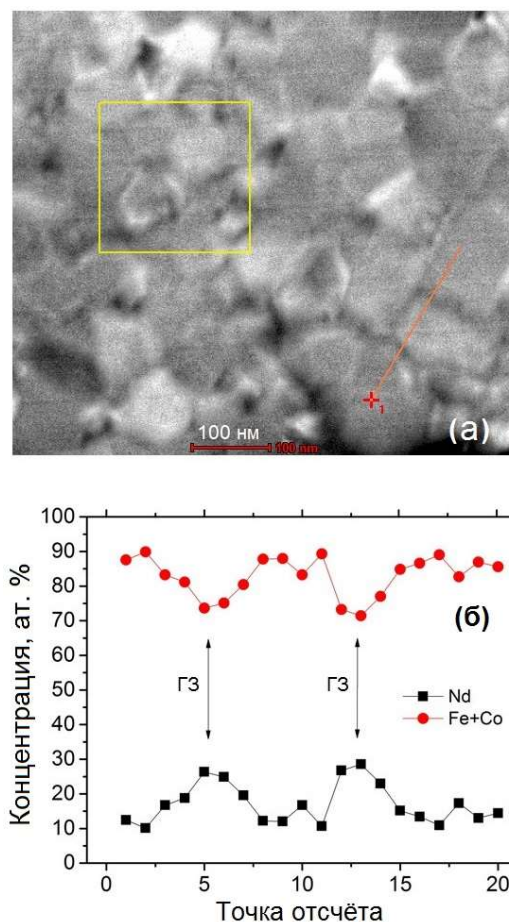


Рисунок 4.9 – (а) Светлопольное ПЭМ-изображение микроструктуры и (б) изменение содержания основных компонентов сплава (Nd и Fe+Co) вдоль красной линии образца СГ1.1 после отжига при 625 °С, 30 мин.

вторая фаза, которая, по данным аналитической просвечивающей микроскопии (EDX-анализа), рис. 4.9, как раз и является обогащённой Nd фазой.

Детальный анализ химического состава этой граничной фазы методом аналитической ПЭМ (рис. 4.9(б)) показал, что концентрация Nd в окрестности границ зёрен (на рис. 4.9(б) середины границ зёрен обозначены двухсторонними стрелками с буквами ГЗ), увеличивается с 10 – 12 ат. % до 30 ат. %. К сожалению, из-за малого содержания Ga изменений его концентрации при переходе из зерна в границу достоверно установить не удалось. Анализ результатов РСА (таблица 4.7) и исследований методом ПЭМ и аналитической электронной микроскопии порошков СГ1.2 и СГ2.1 после различных температур отжига показывает, что в них протекают аналогичные процессы и наблюдаются те же закономерности, что и в порошках СГ1.1. Кроме того, как это видно

из результатов, приведённых в таблице 4.7, после отжига при всех исследованных температурах, также, как и в случае порошков в состоянии после закалки, параметры решетки фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в порошках СГ2.1 заметно выше, чем в порошках из сплава СГ1, что свидетельствует о значительной растворимости Ga в фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Петли магнитного гистерезиса порошков СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1, отожженных в течение 30 мин при 600 °С, 30 мин, и зависимости H_{ci} СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1 от температуры отжига приведены на рис. 4.10. Сводные данные об изменениях магнитных гистерезисных свойств, а также объёмном содержании основных фаз в порошках СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1 после отжигов длительностью 30 мин в диапазоне температур 560 – 650 °С приведены в таблице 4.8. Как видно, наибольшие магнитные гистерезисные свойства получены на порошках СГ1.2, отожженных при 600 °С, 30 мин: $H_{ci} = 1\,839\text{ кА/м}$ (23.1 кЭ), $\sigma_r = 65.8\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, $\sigma_s = 130.6\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. При этом сравнивая петлю гистерезиса этого порошка с петлями гистерезиса порошков СГ1.1 и СГ2.1, отожженных в течение 30 мин при тех же 600 °С, можно отметить их существенное различие. Петля порошка СГ1.2 является почти односвязной, что указывает на стонер-вольфартовский характер процессов его перемангничивания (соответствующая $\sigma_r/\sigma_s \approx 0.5$), тогда как на петлях магнитного гистерезиса порошков СГ1.1 и СГ2.1 в окрестности $H = 0$ наблюдается «ступенька», особенно высокая у порошка СГ2.1.

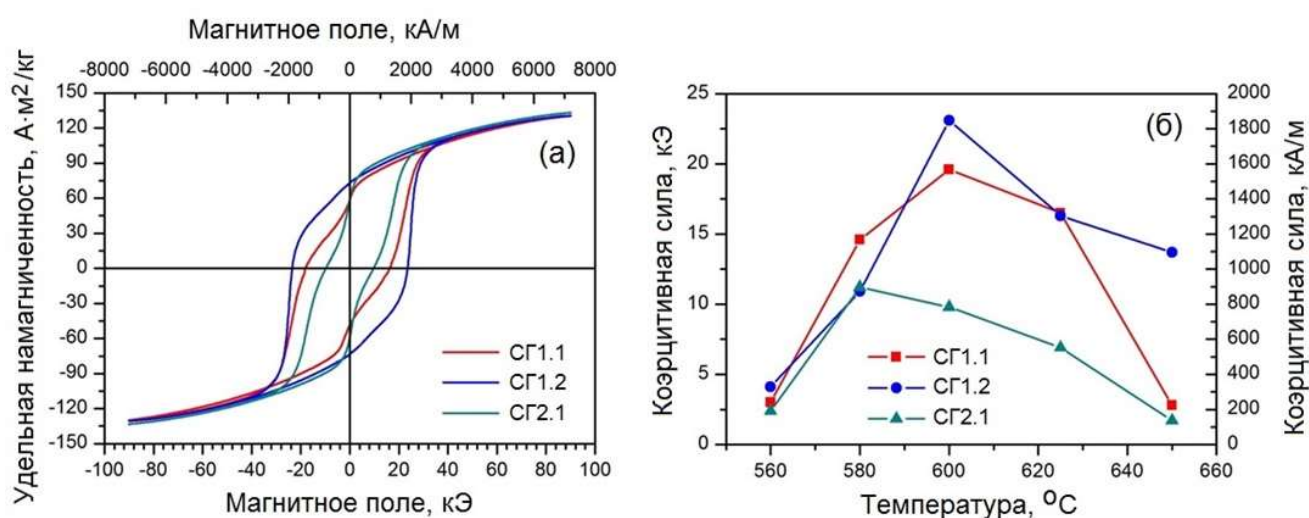


Рисунок 4.10 – (а) Петли гистерезиса порошков СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1, отожженных при 600 °С, 30 мин, и (б) зависимости H_{ci} порошков СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1 от температуры отжига.

Таблица 4.8 – Магнитные гистерезисные свойства и объёмное содержание основных фаз в порошках СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1 после отжига длительностью 30 мин в диапазоне температур 560 – 650 °С.

Образец	Температура отжига, °С	Содержание фаз, об. %		Гистерезисные свойства		
		Nd ₂ Fe ₁₄ B	Обогащённая Nd фаза	H _{ci} , кА/м (кЭ)	σ _r , А·м ² /кг	σ _s , А·м ² /кг
СГ1.1	560	90 ± 2	10 ± 1	239 (3.0)	65.5	130.3
	580	89 ± 2	11 ± 1	1162 (14.6)	65.4	127.5
	600	97 ± 2	3 ± 1	1560 (19.6)	64.9	130.3
	625	100 ± 3	< 3	1313 (16.5)	65.5	129.5
	650	100 ± 3	< 3	223 (2.8)	65.5	128.7
СГ1.2	560	94 ± 3	6 ± 2	326 (4.1)	52.0	130.2
	580	92 ± 3	8 ± 2	868 (10.9)	65.2	129.8
	600	97 ± 3	3 ± 1	1839 (23.1)	65.8	130.6
	625	100 ± 3	< 3	1298 (16.3)	67.2	129.7
	650	100 ± 3	< 3	1091 (13.7)	66.6	130.9
СГ2.1	560	95 ± 1	5 ± 2	191 (2.4)	50.3	127.7
	580	97 ± 2	3 ± 1	892 (11.2)	64.9	130.6
	600	100 ± 3	< 3	780 (9.8)	58.9	133.3
	625	100 ± 3	< 3	549 (6.9)	62.3	133.3
	650	100 ± 3	< 3	135 (1.7)	63.9	131.2

Эта «ступенька» указывает на наличие в порошках двух магнитных фаз, – магнитомягкой и магнитотвёрдой, которые очень слабо взаимодействуют между собой. Что это за фазы, если по результатам РФА в порошках присутствует только одна магнитная фаза – магнитотвёрдый интерметаллид Nd₂Fe₁₄B? Здесь возможны варианты. Во-первых, в случае очень сильного разброса зёрен фазы Nd₂Fe₁₄B по размерам⁹¹, часть из них имеют размеры, превышающие критический размер однодоменного состояния, т.е.

⁹¹ Это в определённой мере подтверждается фотографиями микроструктуры, приведёнными на рис. 4.8(а) и рис. 4.9(а), а также тем, что наибольшая H_{ci} порошка СГ2.1 заметно ниже (в дополнение к её уменьшению, обусловленному снижением поля анизотропии в результате замещения Fe на Ga в решётке Nd₂Fe₁₄B [58]), чем у порошков СГ1.1 и СГ1.2, и наблюдается она после отжига при температуре 580 °С, т.е. не на 70 – 75 °С (с учётом скорости нагрева), как у порошков СГ1.1 и СГ1.2, а всего на 10 – 15 °С выше температуры начала кристаллизации аморфной фазы.

становятся многодоменными. Как следствие, они легко перемангничиваются (играют роль магнитомягкой компоненты системы) и, за счёт магнитостатического взаимодействия, облегчают перемангничивание соседних однодоменных зёрен. Во-вторых, можно предположить, что в процессе кристаллизации аморфной фазы происходит образование локальных выделений фазы на основе α -Fe, которые «шунтируют» соседние зёрна МТФ, облегчая их перемангничивание, вместе также образуя магнитомягкую компоненту системы. Большая высота «ступеньки» у порошков СГ2.1 согласуется с этим предположением, т.к. в процессе замещения Fe на Ga в решётке $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ количество «высвобождаемого» таким образом железа в порошках СГ2.1 должно быть, как минимум в 4 раза больше (при условии пропорционального замещения), чем в порошках СГ1.1. Наконец, в-третьих, магнитомягкая компонента появляется в системе в результате комбинации двух рассмотренных выше эффектов.

Как видно из результатов, приведённых в таблице 4.8, σ_s всех исследованных порошков практически не зависит от температуры отжига, хотя по данным РФА, по мере увеличения температуры отжига объёмная доля фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ возрастает на 5 – 10 %. Отсутствие каких-либо корреляций между этими параметрами порошков является косвенным подтверждением высказанного нами ранее предположение о том, что основным результатом увеличения температуры отжига БЗ сплавов системы Nd-Fe-B-Ga, находящихся в аморфно-кристаллическом состоянии, являются существенные изменения в морфологии их микроструктуры. σ_r порошков СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1 в зависимости от температуры отжига изменяется коррелировано с изменениями σ_s . При этом почти для всех порошков и режимов обработки идеально выполняется стонер-вольфартовское отношение $\sigma_r/\sigma_s = 0.5$, что свидетельствует об изотропности порошков и отсутствии взаимодействия между зёрнами МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Нами выполнены мёссбауэровские исследования порошков СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1 после отжига при 600 °С, 30 мин. Соответствующие мёссбауэровские спектры приведены на рис. 4.11, а результаты их разложения – в таблице 4.9. Как оказалось, спектры хорошо аппроксимируются суперпозицией одного парамагнитного дублета (на рис. 4.11 выделены оранжевой заливкой) и шестью элементарными секстетами, соответствующими фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, исходные значения сверхтонких параметров которых были взяты из работы *M.M. Raja et al.* [149].

Сравнивая сверхтонкие параметры мёссбауэровских спектров порошков СГ1.1,

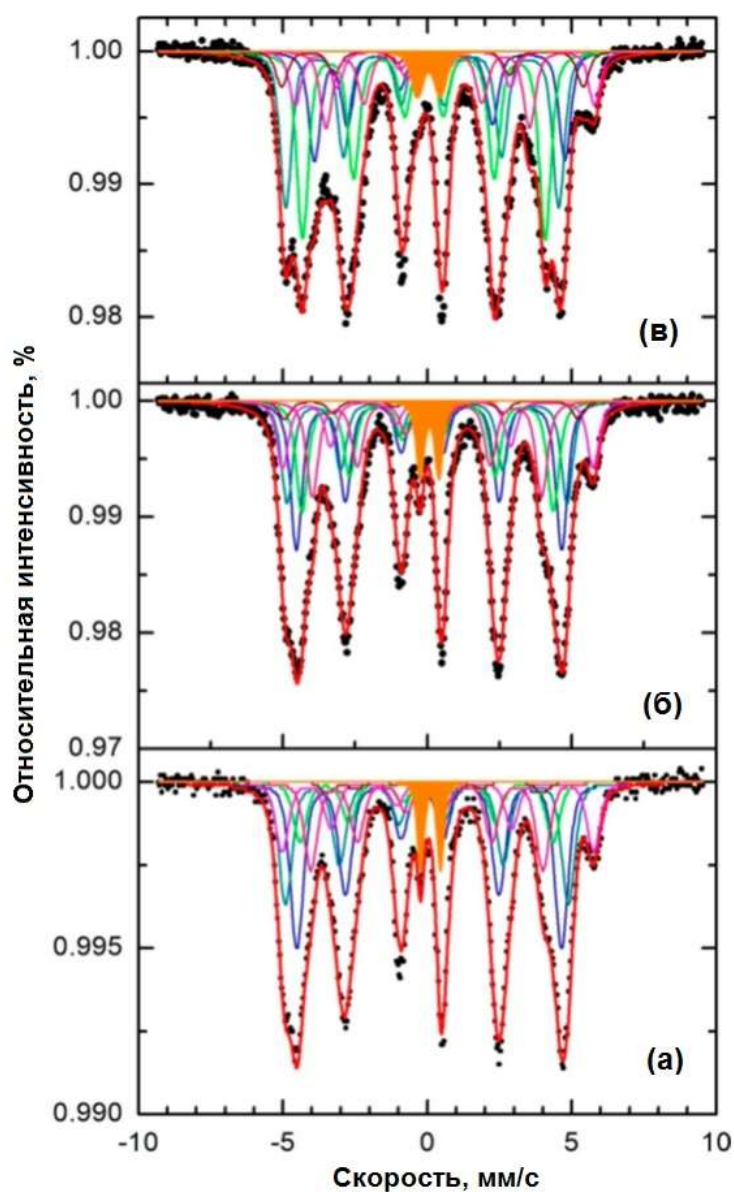


Рисунок 4.11 – Мёссбауэровские спектры порошков СГ1.1 (а), СГ1.2 (б) и СГ2.1 (в) после отжига при 600 °С, 30 мин. Цветом на спектрах выделен парамагнитный дублет.

ющие сверхтонкие параметры и парамагнитных дублетов, и элементарных секстетов порошков СГ1.1 и СГ1.2 очень схожи, что является косвенным подтверждением правильности выполненного разложения экспериментально полученных мёссбауэровских спектров. В-третьих, относительно малая площадь элементарных секстетов Fe в позициях (с) и (е) решётки интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ позволяет предположить возможное преимущественное заселение этих позиций атомами Ga. Наконец, в-четвёртых, отсутствие на спектрах порошков СГ1.1, СГ1.2 и, особенно, СГ2.1

СГ1.2 и СГ2.1 (таблица 4.9), можно сделать ряд важных заключений. Во-первых, площади парамагнитных дублетов хорошо согласуются с данными РФА об объёмном содержании обогащённой Nd ЗГФ в порошках СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1 после отжига при 600 °С, таблица 4.7, являясь их косвенным подтверждением. Во-вторых, параметры парамагнитных дублетов порошков СГ1.1 и СГ2.1, также, как и параметры соответствующих элементарных секстетов, заметно различаются между собой, что указывает на закономерное изменение (соответственно, возрастание) концентрации Ga в обогащённой Nd ЗГФ и в МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ в зависимости от его содержания в сплавах СГ1 и СГ2. То есть, содержание Ga в этих фазах возрастает по мере увеличения его концентрации в сплавах. Наоборот, соответству-

Таблица 4.9 – Параметры мёссбауэровских спектров: сверхтонкое поле на ядрах ^{57}Fe (H_{hf}), изомерный сдвиг (δ), квадрупольное расщепление (Q) и относительная площадь i -го элементарного спектра ($S_i = A_i/A \cdot 100\%$), порошков СГ1.1, СГ1.2 и СГ2.1, отожженных при 600 °С, 30 мин.

Параметр	Образец	Позиция Fe						Дублет
		k_1	k_2	j_1	j_2	c	e	
H_{hf} , кЭ	СГ1.1	284.4	304.0	272.1	334.9	249.4	231.0	-
	СГ1.2	285.1	305.8	273.2	333.9	250.1	246.0	-
	СГ2.1	260.7	293.3	269.0	321.6	324.0	218.5	-
δ , мм/с	СГ1.1	-0.06	-0.111	-0.104	0.074	-0.061	-0.040	0.112
	СГ1.2	-0.062	-0.107	-0.083	0.063	-0.087	-0.067	0.08
	СГ2.1	-0.12	-0.173	0.085	0.237	-0.009	-0.070	0.055
Q , мм/с	СГ1.1	0.243	0.190	0.141	0.560	0.082	0.588	0.687
	СГ1.2	0.236	0.184	0.152	0.597	0.106	0.449	0.649
	СГ2.1	-0.002	-0.014	0.685	0.730	0.359	0.166	0.801
S_i , %	СГ1.1	30.78	22.58	11.16	12.87	16.27	2.07	4.27
	СГ1.2	26.12	22.9	15.4	11.8	4.2	16.8	4.7
	СГ2.1	29.15	24.41	17.03	8.39	5.5	11.91	3.6

секстета с $H_{\text{hf}} \sim 330$ кЭ указывает на отсутствие в исследованных порошках выделений α -Fe (или твёрдого раствора на его основе) крупнее 2 – 3 нм. Таки образом, при объяснении происхождения «ступеньки» на петлях гистерезиса (рис. 4.10(а)) остаётся только первая гипотеза, которая объясняет присутствие в порошках двух магнитных фаз, – очень сильным разбросом зёрен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ по размерам.

Таким образом, в результате проведённых комплексных исследований фазово-структурных превращений и изменения магнитных гистерезисных свойств порошков сплавов $\text{Nd}_{16.2}\text{Fe}_{65.9}\text{Co}_{9.9}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{7.5}$ (СГ1) и $\text{Nd}_{15.0}\text{Fe}_{75.7}\text{Ga}_{2.0}\text{B}_{7.3}$ (СГ2), полученных спиннингованием расплава со скоростью 10 м/с (СГ1.1, СГ2.1) и 20 м/с (СГ1.2), в закаленном состоянии и после отжига в интервале температур 560 – 650 °С, 30 мин, установлено, что степень аморфизации сплавов возрастает по мере увеличения скорости закалки, а склонность к аморфизации уменьшается по мере увеличения содержания Ga.

Последнее подтверждается также тем, что температура начала кристаллизации аморфной фазы в БЗ порошках сплава СГ1 очень близки и равны 529 °С (СГ1.1) и 534 °С (СГ1.2), а у БЗ порошков сплава СГ2, содержащего 2 ат. % Ga, она значительно выше и равна 572 °С (СГ2.1). В состоянии после закалки все исследованные порошки состоят из аморфной фазы и кристаллической фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($P4_2/mnm$). Отжиг порошков в интервале температур 560 – 650 °С в течение 30 минут приводит к кристаллизации аморфной фазы и образованию нанокompозитной структуры с зёрнами магнитотвёрдого интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ размером 50 – 70 нм, разделёнными обогащённой Nd ЗГФ, содержащей около 30 ат. % Nd. Зависимости H_{ci} исследованных порошков от температуры отжига имеют экстремальный характер с максимумом при 600 °С для порошков СГ1.1 и СГ1.2 и 580 °С для порошков СГ2.1, при этом установлено, что морфология микроструктуры, т.е. распределение зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и их средний размер, а также характер распределения обогащённой Nd фазы играют решающую роль в формировании ВКС. Наибольшее значение $H_{ci} = 1\,839$ кА/м (23.1 кЭ) получено на порошках СГ1.2, отожженных при 600 °С, 30 мин, при этом зёрна фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в этих порошках имеют средний размер около 50 нм и хорошо изолированы одно от другого тонкими прослойками обогащённой Nd фазы. По сравнению с порошками СГ1.1 и СГ1.2, порошки СГ2.1 обладают более низкими значениями H_{ci} , что напрямую связано с особенностями их микроструктуры: большим разбросом кристаллитов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ по размерам и нарушением их магнитной изоляции. Однако для всех порошков в ВКС практически идеально выполняется стонер-вольфартовское отношение $\sigma_T/\sigma_s \approx 0.5$, что свидетельствует об их изотропности и отсутствии взаимодействия между зёрнами МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Наконец ещё одним важным результатом наших исследований является вывод о том, что Ga растворяется пропорционально его содержанию в сплаве как в обогащённой Nd фазе, так и в фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Соответствующие данные РСА и аналитической микроскопии были подтверждены результатами мёсбауэровских исследований.

4.3. МТМ на основе достехиометрических БЗ сплавов Nd-Fe-B – магнитные нанокompозиты типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$

4.3.1. Влияние частичной замены атомов железа атомами Ti, Zr, Mo, Cr, Cu

на процессы кристаллизации БЗ лент $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ [150]⁹²

До настоящего времени не прекращаются исследования, направленные на изучение влияния легирования теми или иными элементами на фазовый состав и структуру достехиометрических (содержащих меньше Nd, чем в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) БЗ сплавов системы Nd-Fe-B [151], поскольку и в этом случае характер легирования является одним из решающих факторов, влияющих на их гистерезисные свойства. Однако очень часто такие исследования носят несистемный характер. Например, исследуются сплавы с тремя и более легирующими элементами [76,84,95,152–158], что, по существу, делает невозможным определение влияния на структуру и магнитные свойства каждого из них. В этой связи нами проведено исследование влияния частичной замены (0.5 ат. %) железа атомами Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ti, V или Zr на процессы кристаллизации достехиометрических $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ нанокмпозиционных сплавов в процессе их быстрой закалки и последующих отжигов⁹³.

Литые сплавы номинального состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$, где $\text{M} = \text{Ti}, \text{Mo}, \text{Cu}, \text{Zr}, \text{Cr}$, а также Al, Co (4 ат. %) и V, получали методом вакуумной индукционной плавки, после чего по 7 – 10 г каждого сплава подвергали закалке из жидкого состояния на медное колесо, поверхностная скорость вращения которого составляла 40 м/с. Спиннингование расплава проводили в атмосфере аргона. Температуру кристаллизации ($T_{\text{кр}}$) исследованных БЗ сплавов определяли методом ДСК в атмосфере Ar при скорости нагрева образцов 20 К/мин, используя Netzsch DSC 404 калориметр. Изотермический отжиг порошков (чешуек) БЗ сплавов, помещённых в танталовый контейнер, длительностью 20 мин, проводили в атмосфере Ar при температурах $T_{\text{кр}} + 10\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кр}} + 50\text{ }^\circ\text{C}$ и $T_{\text{кр}} + 100\text{ }^\circ\text{C}$. Данная температурная шкала была выбрана для получения возможности сравнения результатов исследований разных сплавов, отличающихся температурой кристаллизации $T_{\text{кр}}$. Кроме того, ранее нами было показано [159], что термообработка порошков БЗ сплавов в температурном интервале $T_{\text{кр}} \dots T_{\text{кр}} + 100\text{ }^\circ\text{C}$ оказывает существенное влияние на их структуру и фазовый состав, которые определяли методами РСА и РФА порошковых образцов на дифрактометре

⁹² Видманов И.М., Бордюжин И.Г., Савченко А.Г., Менушенков В.П., Любина Ю.В. – Влияние частичной замены атомов Fe атомами Ti, Zr, Mo, Cr, Cu на процессы кристаллизации быстрозакаленных лент $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ // *Металловедение и термообработка металлов*. – 2011. – № 11. – С. 24–30.

⁹³ Часть работы выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», Государственный контракт от 30.07.2009 года № П-418.

Phillips X-pert с использованием монохроматизированного $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Количественный фазовый анализ проводили методом Ритвельда с использованием программного пакета Phan% [160]. Реализация данного метода предполагает съемку «полнопрофильной» дифракто-граммы (во всем диапазоне углов 2θ) и нахождение параметров, определяющих дифрактограмму, из условия минимума функции рассогласования экспериментального и расчетного спектров. Средний размер нанокристаллитов фаз $\langle D \rangle$, который в этом случае совпадал с размерами ОКР, определяли из анализа уширения дифракционных линий⁹⁴. В соответствии с результатами исследований Ю.Д. Ягодкина с колл. [162], чувствительность фазового анализа составляла 1 об. %, статистическая ошибка определения содержания фаз – 0.5 – 2.0 об. %, а ошибка определения размера нанокристаллитов, найденная из анализа уширения рентгеновских линий, составляла 10 – 20 %.

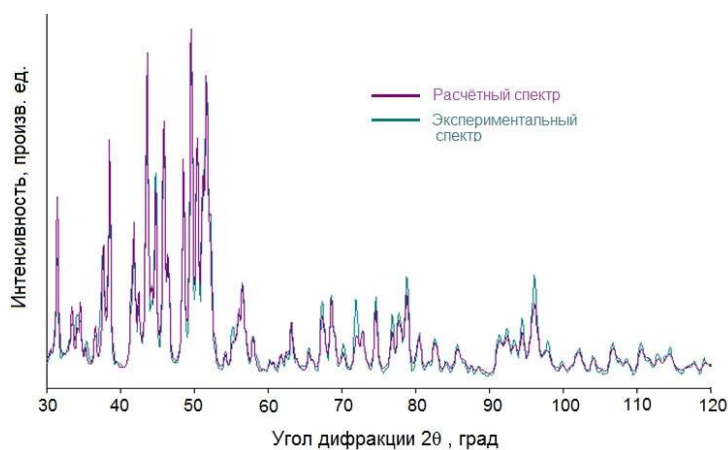
4.3.1.1. Структура и свойства сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в литом и БЗ состояниях. По результатам РФА литого сплава стехиометрического состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ установлено, рис. 4.12(а), что он находится в однофазном состоянии. Это подтверждается также результатами исследований его локального химического состава. На рис. 4.12(б) приведена фотография микроструктуры литого сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с нанесёнными на ней точками и областью, в которых был проведён микрорентгеноспектральный анализ химического состава.

В соответствии с результатами РФА в исходном, после быстрой закалки, состоянии порошки сплава стехиометрического состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, рис. 4.13, являются рентгеновски аморфными. Отжиг порошков при температуре выше температуры кристаллизации $T_{\text{кр}} = 600 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁹⁵, определённой по результатам ДСК анализа, приводит к исчезновению аморфной фазы. При этом установлено, что в структуре указанных порошков присутствует только фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а средний размер кристаллитов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ по мере повышения температуры кристаллизационного отжига от $T_{\text{кр}} + 10 \text{ }^\circ\text{C}$ до $T_{\text{кр}} + 100 \text{ }^\circ\text{C}$ увеличивается с 30 до 80 нм.

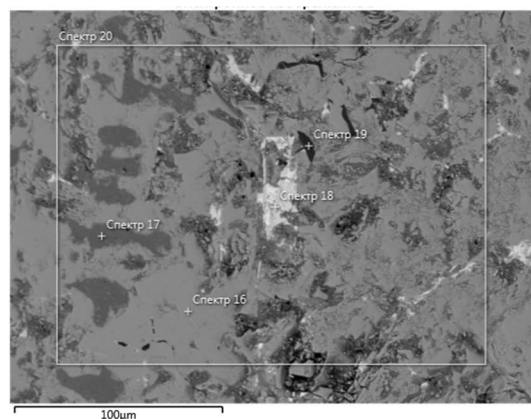
Кривые намагничивания и размагничивания закристаллизованных при температу-

⁹⁴ Действительно, в соответствии с результатами работ [161] можно считать, что в нанокристаллических сплавах Nd-Fe-B значение $\langle D \rangle$, найденное из анализа уширения дифракционных линий, практически совпадает с минимальным размером нанокристаллитов, определенных по результатам ЭМИ.

⁹⁵ Полученное значение $T_{\text{кр}}$ хорошо согласуется со результатами, полученными в работах других авторов (см., например, [163,164]).

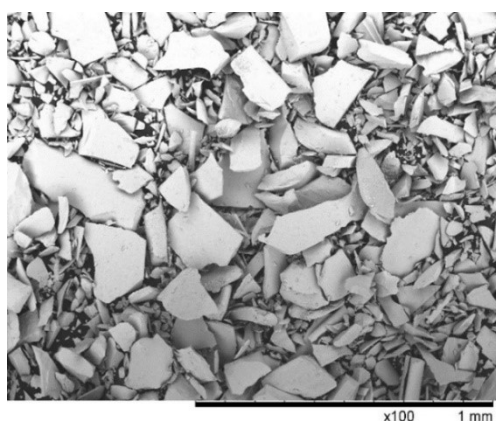


(a)

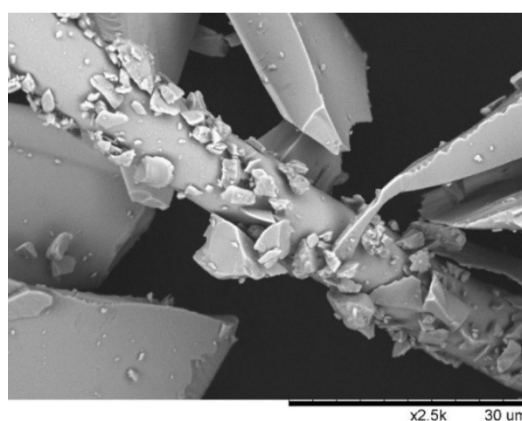


(б)

Рисунок 4.12 – Дифрактограмма (а) и фотография микроструктуры (б) литого сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.



(a)



(б)

Рисунок 4.13 – Микрофотографии порошков БЗ сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

рах $T_{\text{кр}} + 10^\circ\text{C}$ и $T_{\text{кр}} + 100^\circ\text{C}$ порошков сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ приведены на рис. 4.14. Как видно, они имеют характерный для однофазных наноматериалов гладкий (односвязный) вид, а достигаемые значения H_{ci} составляют приблизительно 930 кА/м. Можно предположить, что в результате отжига порошков БЗ сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в них формируется изотропная нанокристаллическая структура. Как известно, в соответствии с моделью Стонера-Вольфарта [9], остаточная намагниченность изотропно-ориентированного ансамбля невзаимодействующих однодоменных частиц не должна превышать $M_s/2$ – это так называемый Стонер-Вольфартовский предел. Как видно на рис. 4.14, в подтверждение нашего предположения, это условие находится в хорошем согласии с полученными экспериментальными результатами: $\mu_0 M_r \approx 0.8$ Тл при $\mu_0 M_s(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) = 1.61$ Тл.

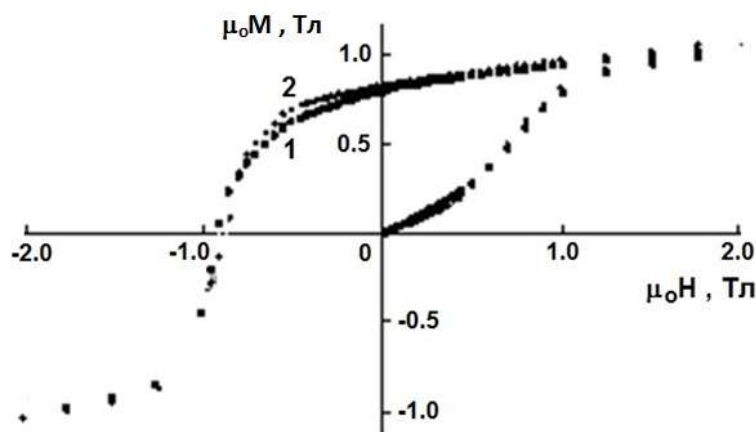


Рисунок 4.14 – Кривые намагничивания и размагничивания отожженных при $T_{кр} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1) и $T_{кр} + 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2) порошков БЗ сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$.

4.3.1.2. Структура и свойства сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ в литом и БЗ состояниях.

Фазовый анализ литого сплава номинального состава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ показал, что он находится в двухфазном состоянии и, в соответствии с фазовой диаграммой, его основными фазовыми составляющими являются кристаллиты магнитотвёрдого интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и магнитомягкого $\alpha\text{-Fe}$. При этом объемная доля фазы $\alpha\text{-Fe}$ составляет $28 \pm 1.5\text{ об. \%}$, что также подтверждается результатами анализа микроизображений, рис. 4.15, полученных с помощью СЭМ.

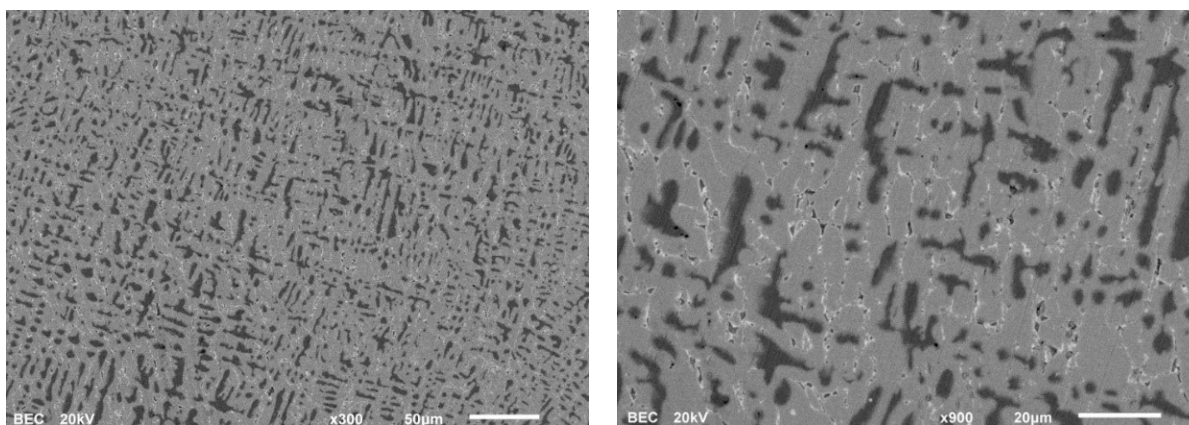


Рисунок 4.15 – СЭМ-изображения микроструктуры литого сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ при разных увеличениях (композиционный контраст в отраженных электронах).

В процессе быстрой закалки с поверхностной скоростью закалочного барабана 40 м/с этот сплав становится аморфным, что подтверждается характерным видом рентгеновского дифракционного спектра, приведённого на рис. 4.16(а), а также отсутст-

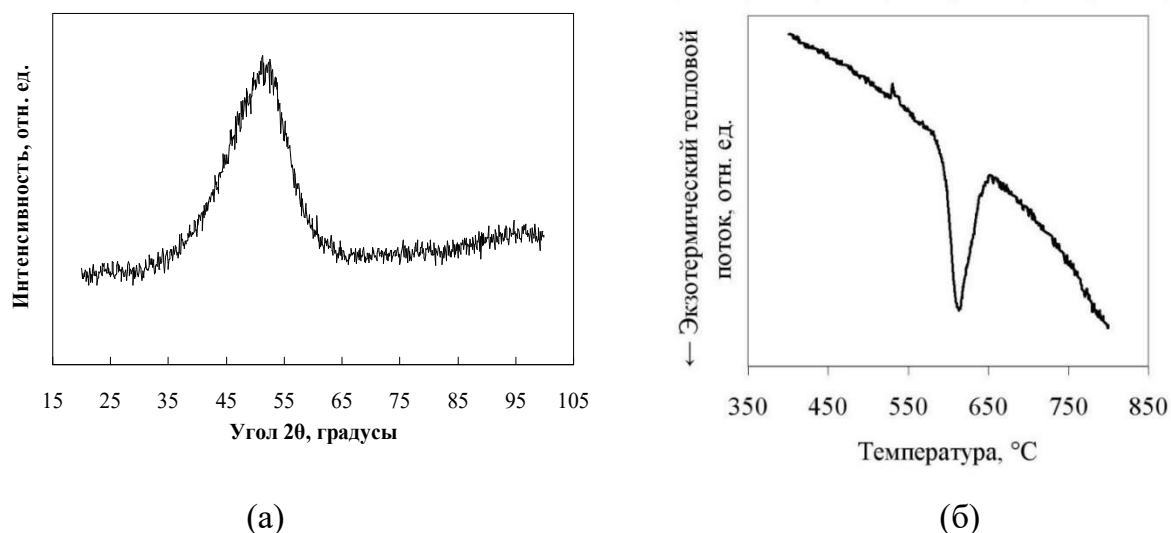


Рисунок 4.16 – Дифрактограмма (а) и ДСК кривая (б) БЗ сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$.

вием какого-либо превращения (эндотермического) на ДСК кривой в процессе охлаждения, аналогичного экзотермическому пику на ДСК кривой нагрева, приведённой на рис. 4.16(б). Форма последнего при этом указывает на то, что переход из аморфного состояния в кристаллическое происходит в одну стадию, что в принципе характерно для процессов образования интерметаллических соединений при кристаллизации из аморфного состояния [165]. Температура кристаллизации ($T_{\text{кр}}$) аморфной фазы сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$, определённая по температуре соответствующего экзотермического пика, рис. 4.16(б), равна $613(\pm 5)^\circ\text{C}$.

Для изучения закономерностей кристаллизации аморфной фазы БЗ порошки сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ подвергали изотермическому отжигу при температурах $T_{\text{кр}} + 10^\circ\text{C}$, $T_{\text{кр}} + 50^\circ\text{C}$ и $T_{\text{кр}} + 100^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. В результате анализа дифрактограмм отожженных образцов было установлено, что в процессе термообработки в БЗ порошках сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ формируется двухфазная структура, представленная нанокристаллитами $\alpha\text{-Fe}$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Объемная доля ММФ $\alpha\text{-Fe}$ составляет для $T_{\text{отж}} = T_{\text{кр}} + 10^\circ\text{C}$ – 18.5 ± 1.7 об. % (что более, чем на треть меньше, чем в литом образце), при этом соотношение объёмных долей указанных фаз практически не меняется по мере увеличения температуры отжига. Последнее позволяет предположить, что кристаллизация из твёрдого аморфного состояния в значительной степени отличается от кристаллизации из жидкого состояния, например, по характеру фазовых превращений. Это подтверждается также тем, что, например, с ростом температуры отжига от $T_{\text{кр}} + 50^\circ\text{C}$ до $T_{\text{кр}} + 100^\circ\text{C}$ наблюдается увеличение среднего размера нанокристаллитов

α -Fe от 10 ± 1 нм до 30 ± 3 нм и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ – от 48 ± 5 нм до 60 ± 6 нм. Таким образом, процесс кристаллизации сплава номинального состава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ имеет одностадийный характер и в интервале температур $T_{\text{кр}} \dots T_{\text{кр}} + 100$ °C может быть описан уравнением вида [166]:



где Am – исходная аморфная фаза.

Кривые намагничивания и размагничивания закристаллизованных при температурах $T_{\text{кр}} + 10$ °C и $T_{\text{кр}} + 100$ °C порошков сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ приведены на рис. 4.17. Как видно, так же, как и в случае сплава стехиометрического состава, они имеют характерный для однофазных материалов гладкий вид, без перегиба в области малых полей, а достигаемые значения H_{ci} имеют величину более 160 кА/м.

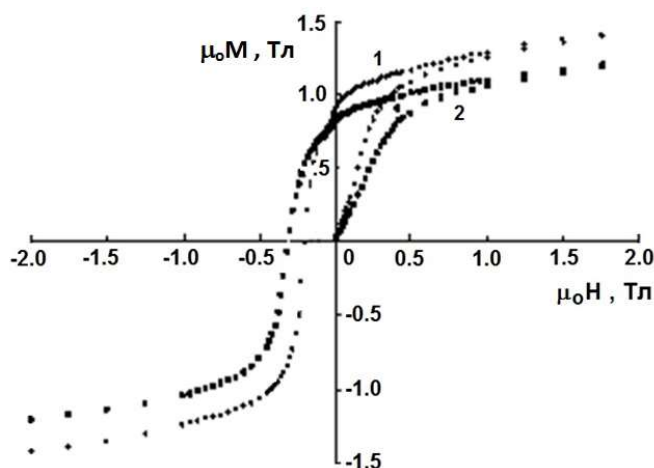


Рисунок 4.17 – Кривые намагничивания и размагничивания отожженных в течение 20 мин порошков сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$. Температура отжига: $T_{\text{кр}} + 10$ °C (1), $T_{\text{кр}} + 100$ °C (2).

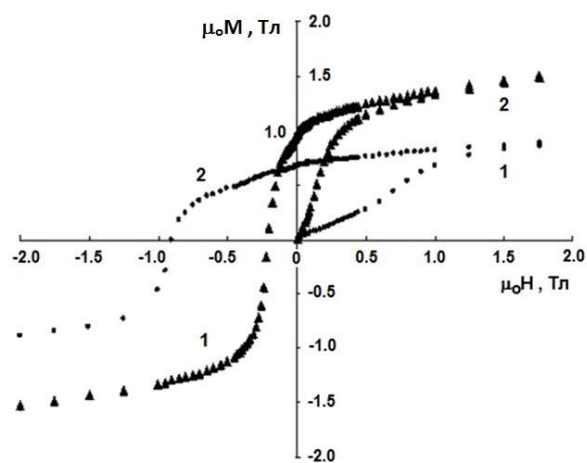


Рисунок 4.18 – Кривые размагничивания БЗ сплавов стехиометрического состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (1) и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ (2) после отжига при температурах 610 и 625 °C, 20 мин соответственно.

Для сравнения, на рис. 4.18 наложены кривые размагничивания БЗ сплавов стехиометрического состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и состава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ после отжига длительностью 20 мин при температурах 610 и 625 °C соответственно, которые, как видно, существенно разнятся по своему виду. В этой связи можно отметить, что сплавы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ различаются не только количеством фазовых составляющих, но и, благодаря этому различию, разными механизмами процессов перемангничивания, что и обуславливает различие их гистерезисного поведения. Лимитирующим звеном механизма перемангничивания однофазного сплава стехиометрического состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

является трудность перемагничивания однодоменных частиц $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ вращением вектора намагниченности и образованием зародышей перемагничивания в частицах с размером, большим критического размера однодоменности. Низконеодимовый сплав $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$, в структуре которого присутствуют две фазы, магнитотвердая – $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и магнитомягкая – $\alpha\text{-Fe}$, находятся в ОСС. Именно это взаимодействие и обеспечивает наблюдающийся достаточно высокий уровень H_{ci} сплава. Подтверждением этого является то, что теоретический предел намагниченности насыщения для сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$, объемная доля железа в котором, по результатам рентгеновского фазового анализа, составляет ~ 20 об. %, приблизительно равна 1.72 Тл [$0.8\mu_0 M_s(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) + 0.2\mu_0 M_s(\alpha\text{-Fe})$]. В таком случае, отношение M_r/M_s для порошков сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ после отжига при $T_{\text{кр}} + 100$ °С, рассчитанное с использованием экспериментально полученной величины M_r и значения $\mu_0 M_s = 1.72$ Тл, имеет величину 0.58, что заметно превышает значение $M_r/M_s = 0.5$, рассчитанное по теории Стонера-Вольфарта для ансамбля невзаимодействующих изотропно-ориентированных частиц. Конечно, одной из возможных причин такой величины отношения M_r/M_s может быть наличие в порошках кристаллической текстуры. Однако, очевидно, что основной причиной является всё-таки обменное взаимодействие между магнитными моментами нанокристаллитов магнитотвердого интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и ММФ $\alpha\text{-Fe}$.

На рис. 4.19 приведены зависимости гистерезисных свойств БЗ сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ от температуры кристаллизационного отжига длительностью 20 мин. Видно, что M_r изменяется по кривой с максимумом. Немонотонная зависимость $M_r(T_{\text{отж}})$ может быть объяснена фазово-структурными изменениями, происходящими в сплаве. Начальный рост M_r связан, по-видимому, с завершением процесса кристаллизации (распадом остаточной аморфной фазы), происходящим в интервале температур от $T_{\text{кр}}$ до $T_{\text{кр}} + 50$ °С, а последующее снижение M_r в интервале температур отжига от $T_{\text{кр}} + 50$ °С до $T_{\text{кр}} + 100$ °С – с отмечавшемся выше

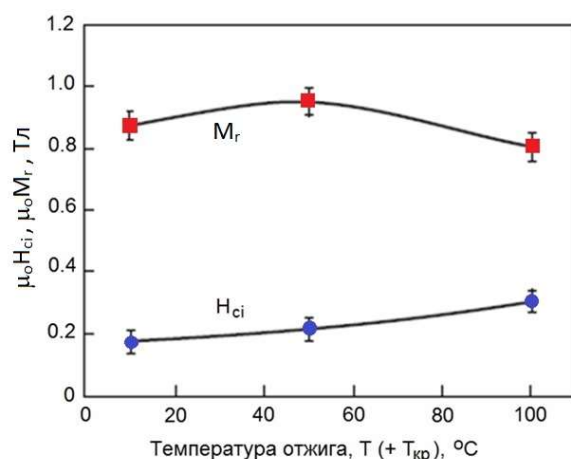


Рисунок 4.19 – Зависимость гистерезисных свойств БЗ сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ от приведенной температуры отжига (0 °С на графике соответствует $T_{\text{кр}}$, температура 100 °С соответствует $T_{\text{отж}} = T_{\text{кр}} + 100$ °С).

увеличением среднего размера нанозёрен. При этом, как видно, H_{ci} порошков после отжига в интервале $T_{кр} + 10\text{ }^{\circ}\text{C} \dots T_{кр} + 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ монотонно увеличивается со 145 до 240 кА/м. Наибольшее значение $(BH)_{max}$, полученное на сплаве $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$, равняется примерно 56 кДж/м^3 и достигается после отжига при температуре $T_{кр} + 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 мин.

4.3.1.3. Кристаллизация БЗ сплавов $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6M_{0.5}$, где $M = Ti, Mo$ или Cu . В результате фазового анализа литых сплавов $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6M_{0.5}$ (где $M = Ti, Mo$ или Cu) установлено, что также, как и базовый трёхкомпонентный сплав $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$, исследованные образцы сплавов находятся в двухфазном состоянии: основными фазами в них являются $Nd_2Fe_{14}B$ и $\alpha\text{-Fe}$. Однако, если в сплаве, легированном Mo , объёмная доля $\alpha\text{-Fe}$ составляет $30.4 \pm 1.7\text{ об. \%}$, то в сплавах, легированных Ti и Cu , объёмная доля фазы $\alpha\text{-Fe}$ не превышает $21.5 \pm 1.4\text{ об. \%}$, то есть немного выше, чем в нелегированном сплаве.

После быстрой закалки, как это следует из дифракционных экспериментов, а также из анализа ДСК-кривых нагрева (рис. 4.20), в сплавах $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Ti_{0.5}$, $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Mo_{0.5}$ и $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Cu_{0.5}$ формируется аморфная структура. Температуры кристаллизации аморфной фазы ($T_{кр}$) в сплавах, легированных Ti , Mo или Cu , определённые по температурам соответствующих наиболее интенсивных экзотермических пиков на ДСК-кривых (рис. 4.20), равны соответственно 583, 615 и $602 (\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом, как видно на рис. 4.20, кристаллизация сплавов $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Ti_{0.5}$ и $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Cu_{0.5}$, также, как и нелегированного трёхкомпонентного сплава $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$, имеет одностадийный характер и, очевидно, описывается уравнением (4.3), а на ДСК кривой сплава $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Mo_{0.5}$ име-

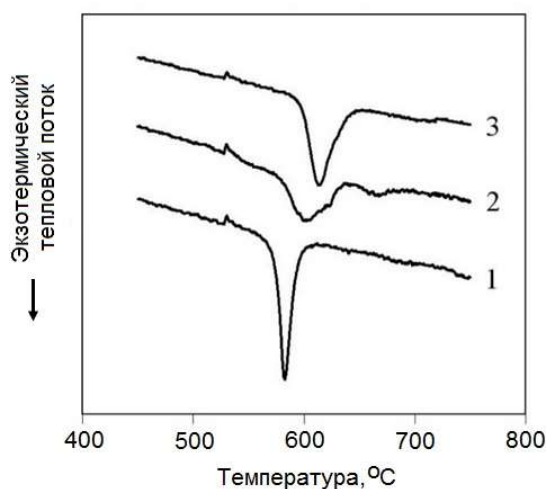


Рисунок 4.20 – ДСК кривые БЗ сплавов: 1 – $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Cu_{0.5}$; 2 – $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Mo_{0.5}$; 3 – $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Ti_{0.5}$.

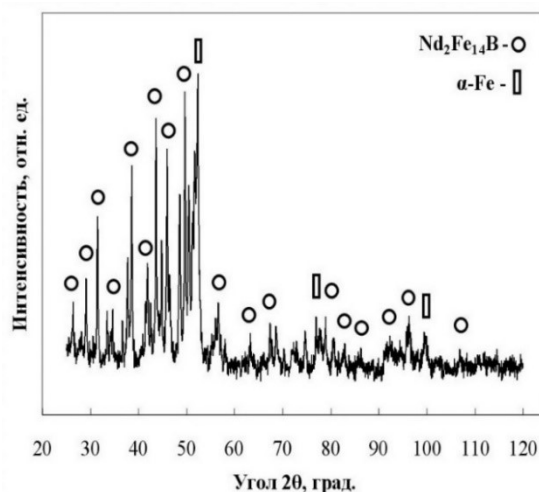
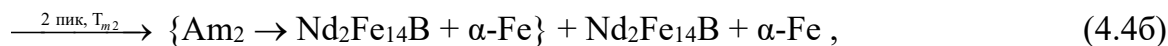
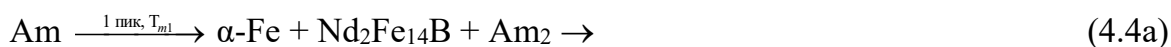


Рисунок 4.21 – Дифрактограмма БЗ сплава $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Cu_{0.5}$ после отжига при $T_{отж} = T_{кр} + 100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ется второй, более слабый экзотермический максимум на кривой ДСК при температуре около 670 °С, указывающий на двухстадийный характер процесса кристаллизации, который можно описать следующим образом:



где Am – исходная аморфная фаза, а Am₂ – остаточная аморфная фаза, обогащённая Fe.

В качестве примера на рис. 4.21 приведена дифрактограмма порошков сплава Nd_{9.5}Fe₈₄B₆Cu_{0.5} после кристаллизационного отжига в течение 20 мин при температуре T_{кр} + 100 °С. Из анализа дифракционных данных следует, что в структуре исследованных сплавов после всех режимов отжига присутствует только две фазы: α-Fe и Nd₂Fe₁₄B. При этом точно так же, как и в трёхкомпонентном БЗ сплаве Nd_{9.5}Fe_{84.5}B₆, наблюдается уменьшение примерно на треть, по сравнению с соответствующими литыми сплавами, объёмной доли ММФ α-Fe, а также увеличение среднего размера нанокристаллитов по мере увеличения температуры кристаллизационного отжига.

4.3.1.4. Кристаллизация БЗ сплавов Nd_{9.5}Fe₈₄B₆M_{0.5}, где M = Zr или Cr. Фазовый анализ литых сплавов Nd_{9.5}Fe₈₄B₆M_{0.5}, где M = Zr или Cr, показывает, что они находятся в двухфазном состоянии: основными фазами являются Nd₂Fe₁₄B и α-Fe, при этом объёмная доля фазы α-Fe составляет примерно 35 – 38 об. % (± 1.5 %).

В результате РФА и ДСК экспериментов установлено, что в процессе спиннингования в исследованных сплавах формируется аморфная структура. Соответствующие ДСК-кривые БЗ сплавов Nd_{9.5}Fe₈₄-B₆Cr_{0.5} и Nd_{9.5}Fe₈₄B₆Zr_{0.5} приведены на рис. 4.22. На рис. 4.22 видно также, что при нагреве порошков БЗ сплавов, легированных Zr или Cr, в отличие от ранее рассмотренных случаев, имеют место три различающиеся по тепловым эффектам экзотермические реакции [167].

На рис. 4.23 приведены дифрактограммы БЗ порошков сплава Nd_{9.5}Fe₈₄B₆Zr_{0.5} после кристаллизационных отжигов в течение 20 мин при температурах T_{кр} + 10 °С и T_{кр} + 100 °С. Видно, что с увеличением температуры отжига происходит существенное изменение величины и числа дифракционных максимумов, что свидетельствует об изменении фазово-структурного состояния сплава Nd_{9.5}Fe₈₄B₆Zr_{0.5}. Кроме того, с увеличением температуры отжига происходит увеличение среднего размера нанокристаллитов.

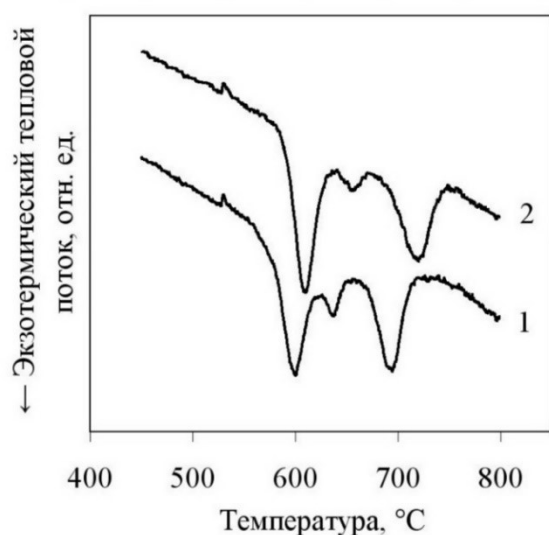


Рисунок 4.22 – ДСК кривые БЗ сплавов: $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cr}_{0.5}$ (1); $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}$ (2).

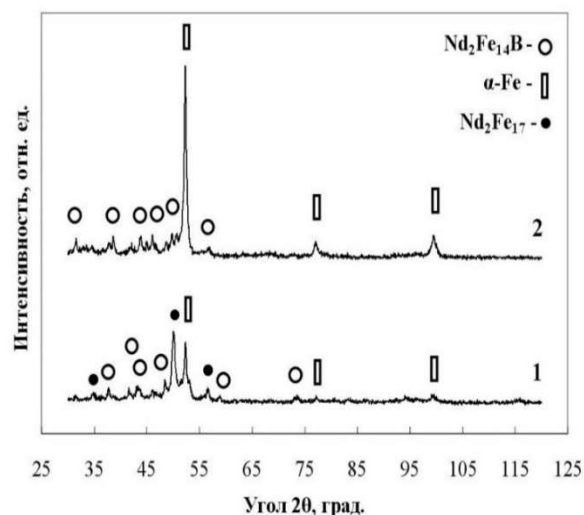


Рисунок 4.23 – Дифрактограммы БЗ сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}$ после отжига при $T_{\text{кр}} + 10^\circ\text{C}$ (1) и $T_{\text{кр}} + 100^\circ\text{C}$ (2).

Для однозначной идентификации образующихся в процессе отжига фаз было проведено сопоставление дифрактограмм сплава стехиометрического состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}$ после быстрой закалки и последующего отжига при температуре $T_{\text{кр}} + 10^\circ\text{C}$, рис. 4.24. Оказалось, что дифракционный максимум в диапазоне углов $2\theta = 49 - 51^\circ$ на дифрактограмме БЗ сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}$ (сплошная линия) может соответствовать метастабильной фазе со структурой типа $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ [154,168–170]. При этом на дифрактограмме однофазного БЗ сплава стехиометрического состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (пунктирная линия) в этом же интервале углов наблюдается два дифракционных максимума.

Таким образом, корректно описать экспериментальные

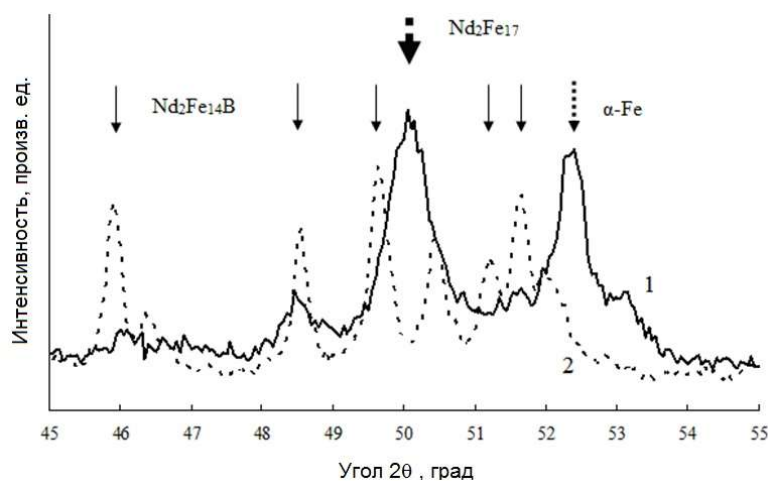


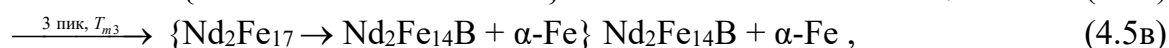
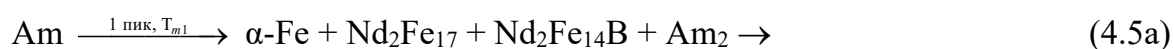
Рисунок 4.24 – Дифрактограммы сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}$ (1) и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (2) после быстрой закалки и последующего отжига при температуре $T_{\text{кр}} + 10^\circ\text{C}$ в диапазоне углов $2\theta = 49 - 51^\circ$.

спектры БЗ сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cr}_{0.5}$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}$, отожженных при температуре

$T_{кр} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, используя только дифракционные спектры фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$, не представляется возможным. Можно предположить, что в структуре сплавов, легированных Cr или Zr, после быстрой закалки и последующего отжига при температуре $T_{кр} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ присутствует по меньшей мере три фазы: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$ и метастабильная фаза со структурой типа $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$. *W.C. Chang et al.* [65] фазу с такой структурой наблюдали в БЗ сплавах $\text{Nd}_{9.5}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{85.5}\text{B}_5$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$), причём её количество увеличивалось по мере увеличения содержания кобальта.

По результатам качественного фазового анализа порошки БЗ сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}$, отожженные при температуре $T_{кр} + 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, содержат меньшее количество фазы со структурой типа $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ (в случае сплава, легированного Cr, дифракционные линии этой фазы не наблюдаются вовсе) по сравнению с порошками, отожженными при температуре $T_{кр} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ [170]. После отжига при более высокой температуре ($T_{кр} + 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) фазовый состав сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cr}_{0.5}$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}$ представляет собой смесь из фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$.

На основании вышесказанного можно предположить, что, возможно, метастабильная фаза со структурой типа $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ может образовываться в окрестности $T_{кр}$ (а, возможно, и на начальных этапах процесса кристаллизации аморфной фазы при более высоких температурах), однако, с увеличением температуры отжига (развития процесса кристаллизации в изотермических условиях) может распадаться на стабильные фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$. Как следствие, процесс кристаллизации сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cr}_{0.5}$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}$ можно описать, как имеющий трёхступенчатый характер, с помощью следующих уравнений:



где Am – исходная аморфная фаза, а Am₂ – остаточная аморфная фаза, обогащённая Fe.

4.3.1.5. Влияние замещений атомов Fe в сплаве $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ на температуру начала кристаллизации аморфной фазы. В таблице 4.10 приведены сводные данные о температурах экзотермических пиков на ДСК кривых нагрева порошков БЗ сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$, где M = Ti, Mo, Cu, Zr или Cr. При этом, как уже говорилось выше, температура начала первого пика T_{m1} выбрана за начало кристаллизации аморфной фазы $T_{кр}$.

Таблица 4.10 – Число и температуры экзотермических пиков на ДСК кривых порошков БЗ сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$ (где М = Ti, Mo, Cu, Zr, Cr)

Сплав	Температура экзотермического пика, (± 5) °C		
	$T_{m1} = T_{кр}$	T_{m2}	T_{m3}
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$	613	-	-
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cu}_{0.5}$	583	-	-
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Ti}_{0.5}$	615	-	-
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Mo}_{0.5}$	602	668	-
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cr}_{0.5}$	600	638	695
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}$	611	656	720

Из результатов, приведённых в таблице 4.10, видно, что частичное замещение Fe в базовом сплаве $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ во всех случаях приводит к изменению температуры начала кристаллизации. При этом в случае Mo, Cu, Zr и Cr наблюдается её уменьшение, и только легирование Ti обуславливает увеличение температуры первого кристаллизационного пика. Кроме того, в случае замещения 0.5 ат. % Fe в базовом сплаве на Cr или Zr процесс кристаллизации из аморфного состояния и фазообразование (формирование фазово-равновесного состояния) происходят в три этапа.

4.3.1.6. Влияние замещений атомов Fe в сплаве $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ на объёмную долю и размер кристаллитов МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Объёмные доли и размеры нанокристаллитов МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в сплавах $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$, где М = Ti, Mo, Cu, Zr или Cr, в литом состоянии, а также после различных режимов термической обработки приведены в таблице 4.11 и в таблице 4.12 соответственно. Как видно из результатов, приведённых в таблице 4.11, в литом состоянии объёмная доля МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в сплаве $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ в зависимости от природы замещающего металла изменяется в интервале от 62.1 ± 1.5 об. % до 78.7 ± 1.2 об. %. При этом наименьшее количество фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ наблюдается в сплавах, легированных тугоплавкими металлами Cr (62.1 ± 1.5 об. %) и Zr (65.1 ± 1.5 об. %), а наибольшее – в сплавах, легированных Cu (78.7 ± 1.2 об. %) и Ti (78.6 ± 1.4 об. %).

После отжига БЗ сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$, где М = Ti, Mo, Cu, Zr или Cr, в течение 20 мин при температурах $T_{кр} + 10$ °C, $T_{кр} + 50$ °C и $T_{кр} + 100$ °C характер из-

Таблица 4.11 – Объёмная доля МТФ типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в сплавах $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$, где $\text{M} = \text{Ti}, \text{Mo}, \text{Cu}, \text{Zr}, \text{Cr}$, в литом состоянии, а также после кристаллизационных отжигов при температурах $T_{\text{кр}} + 10\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кр}} + 50\text{ }^\circ\text{C}$ и $T_{\text{кр}} + 100\text{ }^\circ\text{C}$, об. %

Сплав	В литом состоянии	$T_{\text{кр}} (\pm 5),\text{ }^\circ\text{C}$	После кристаллизационного отжига при температуре		
			$T_{\text{кр}} + 10\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{кр}} + 50\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{кр}} + 100\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$	72.0 ± 1.5	613	81.5 ± 1.5	81.5 ± 1.5	81.5 ± 1.5
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cu}_{0.5}$	78.7 ± 1.2	583	84.2 ± 1.2	87.3 ± 1.2	85.3 ± 1.2
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Ti}_{0.5}$	78.6 ± 1.4	615	84.8 ± 1.4	82.9 ± 1.4	77.3 ± 1.4
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Mo}_{0.5}$	69.6 ± 1.5	602	78.9 ± 1.5	81.3 ± 1.5	79.3 ± 1.5
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cr}_{0.5}$	62.1 ± 1.5	600	43.3 ± 1.5	65.3 ± 1.5	61.8 ± 1.5
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}$	65.1 ± 1.5	611	43.9 ± 1.5	47.3 ± 1.5	47.8 ± 1.5

Таблица 4.12 – Размеры нанокристаллитов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в БЗ сплавах $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$ (где $\text{M} = \text{Ti}, \text{Mo}, \text{Cu}$) после кристаллизационных отжигов при температурах $T_{\text{кр}} + 10\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кр}} + 50\text{ }^\circ\text{C}$ и $T_{\text{кр}} + 100\text{ }^\circ\text{C}$, нм

Сплав	$T_{\text{кр}} (\pm 5),\text{ }^\circ\text{C}$	Температура кристаллизационного отжига		
		$T_{\text{кр}} + 10\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{кр}} + 50\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{кр}} + 100\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$	613	48 ± 5	50 ± 5	60 ± 6
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cu}_{0.5}$	583	48 ± 5	52 ± 5	57 ± 6
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Ti}_{0.5}$	615	35 ± 4	40 ± 4	47 ± 5
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Mo}_{0.5}$	602	30 ± 3	41 ± 4	52 ± 5

менения объёмной доли МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ принципиально не изменяется. Однако, как уже говорилось ранее, количественные соотношения и кинетика изменения объёмных долей фаз в результате кристаллизационных отжигов для различных систем легирования разные. В частности, в сплаве $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cu}_{0.5}$ наблюдается наибольшее подавление образования первичных кристаллов железа, при этом в интервале температур отжига $T_{\text{кр}} \dots T_{\text{кр}} + 100\text{ }^\circ\text{C}$ объёмная доля фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ изменяется незначительно. Кристаллизационный отжиг в указанном интервале температур также слабо влияет на объёмную долю фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и в порошках сплавов, легированных Ti и Mo , количество

которой остаётся относительно высоким (77 ± 1.5 об. %).

В БЗ сплавах, легированных Cr и Zr, в процессе проведения кристаллизационных отжигов в окрестности $T_{кр}$ образуется метастабильная фаза со структурой типа Nd_2Fe_{17} , что, как видно из результатов, приведённых в таблице 4.11, обуславливает резкое уменьшение содержания МТФ $Nd_2Fe_{14}B$. В частности, в сплаве $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Cr_{0.5}$ после отжига при температуре $T_{кр} + 10$ °C объёмная доля фазы $Nd_2Fe_{14}B$ составляет всего лишь 28.4 ± 1.5 об. %, а в сплаве $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Zr_{0.5}$ – 37.3 ± 1.5 об. %.

После кристаллизационных отжигов порошков этих сплавов в интервале температур $T_{кр} + 50$ °C ... $T_{кр} + 100$ °C с образованием рентгеновски двухфазного состояния (фаза со структурой типа Nd_2Fe_{17} на рентгеновских дифракционных спектрах не идентифицируется), объёмная доля фазы $Nd_2Fe_{14}B$ увеличивается, однако остаётся существенно более низкой, чем в соответствующих литых сплавах. Например, как видно из таблицы 4.11, объёмная доля МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ в БЗ порошках сплава $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Zr_{0.5}$ после отжига в течение 20 мин при температуре $T_{кр} + 100$ °C составляет 47.8 ± 1.5 об. % (в литом состоянии – 65.1 ± 1.5 об. %), а в сплаве $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Cr_{0.5}$ – всего лишь 34.7 ± 1.5 об. % (против 62.1 ± 1.5 об. % в литом состоянии). Понимание указанных аномалий требует проведения дальнейших фазово-структурных исследований, в том числе, так как это магнитные материалы, с привлечением методов магнитного фазового анализа.

4.3.1.7. H_{ci} порошков БЗ сплавов $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$ и $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6M_{0.5}$ ($M = Ti, Mo, Cu, Zr$ или Cr) после кристаллизационных отжигов при разных температурах и её корреляции с их фазово-структурным состоянием [171]⁹⁶. В таблице 4.13 приведены значения H_{ci} порошков БЗ сплавов $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$ и $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6M_{0.5}$ ($M = Ti, Mo, Cu, Zr, Cr$) после отжигов длительностью 20 мин при температурах $T_{кр} + 10$ °C, $T_{кр} + 50$ °C и $T_{кр} + 100$ °C. Как видно, в первом приближении все соответствующие зависимости $H_{ci}(T_{отж})$, за исключением $H_{ci}(T_{отж})$ для сплавов с $M = Cu$ и Cr , имеют почти линейный характер. При этом значения H_{ci} с ростом температуры отжига для всех сплавов, кроме сплава, легированного Ti, увеличиваются. Наибольшие значения H_{ci} получены на порошках сплавов с Mo и Cu после отжига при $T_{отж} = T_{кр} + 100$ °C: 424 кА/м (5.5 кЭ) и 456 кА/м (5.7 кЭ) соответственно.

⁹⁶ Бордюжин И.Г., Видманов И.М., Савченко А.Г., Менушенков В.П., Любина Ю.В. – Магнитные свойства и фазовый состав наноконпозиционных быстрозакаленных лент $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6M_{0.5}$ ($M = Ti, Zr, Cr, Mo, Cu$) // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2012. – №7(685). – С. 13-18.

Таблица 4.13 – H_{ci} сплавов $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$ и $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6M_{0.5}$, где $M = Ti, Mo, Cu, Zr, Cr$, после кристаллизационных отжига длительностью 20 мин при температурах $T_{кр} + 10\text{ }^{\circ}C$, $T_{кр} + 50\text{ }^{\circ}C$ и $T_{кр} + 100\text{ }^{\circ}C$

Сплав	$T_{кр} (\pm 5),\text{ }^{\circ}C$	$H_{ci},\text{ кА/м}$		
		$T_{кр} + 10\text{ }^{\circ}C$	$T_{кр} + 50\text{ }^{\circ}C$	$T_{кр} + 100\text{ }^{\circ}C$
$Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$	613	144 ± 1	176 ± 1	240 ± 1
$Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Cu_{0.5}$	583	192 ± 1	192 ± 1	424 ± 1
$Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Ti_{0.5}$	615	288 ± 1	240 ± 1	240 ± 1
$Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Mo_{0.5}$	602	336 ± 1	392 ± 1	456 ± 1
$Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Cr_{0.5}$	600	32 ± 1	208 ± 1	208 ± 1
$Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Zr_{0.5}$	611	64 ± 1	112 ± 1	144 ± 1

Снижение H_{ci} сплава, легированного Ti , при повышении температуры кристаллизационного отжига связано, по-видимому, с особенностями изменения его фазово-структурного состояния. Выше мы отмечали (таблица 4.11), что легирование Ti , в отличие от остальных исследованных легирующих элементов, приводит к небольшому повышению температуры кристаллизации аморфной фазы, по сравнению с исходным сплавом без добавок. Но поскольку скорость кристаллизации при более высоких температурах выше, можно предположить, что это небольшое повышение температуры кристаллизации, а также собственно легирование Ti изменяют кинетику кристаллизации аморфной матрицы таким образом, что существенно меняется морфология формирующейся микроструктуры. Тем более, что, как это видно из результатов, приведённых в таблице 4.11, увеличение температуры кристаллизационного отжига в интервале $T_{кр} + 10\text{ }^{\circ}C \dots T_{кр} + 100\text{ }^{\circ}C$ сопровождается уменьшением объемной доли МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ с 84.2 до 77.3 (± 0.4) об. %. То есть, объемная доля ММФ возрастает. В этой связи можно предположить, что все эти факторы как раз и являются причиной деградации оптимального с точки зрения H_{ci} фазово-структурного состояния сплава (в частности, в результате образования крупных выделений ММФ), которое, по-видимому, формируется уже при температуре кристаллизации, близкой к T_{cr} , приводя к наблюдаемому изменению (уменьшению) H_{ci} порошков по мере увеличения температуры отжига.

Из результатов, приведённых в таблице 4.13, видно, что наименьшей H_{ci} после

отжига при $T_{кр} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ обладают порошки сплавов, легированных Cr и Zr ($H_{ci} = 32\text{ кА/м}$ и 64 кА/м соответственно). Приведённые значения существенно ниже наблюдаемых в порошках трехкомпонентного сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ после отжига вблизи температуры начала кристаллизации $T_{кр}$ ($H_{ci} = 144\text{ кА/м}$) и в 5 – 10 раз ниже, чем у порошков сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Mo}_{0.5}$. В этой связи можно отметить следующее. Как было показано выше (таблица 4.11), в этих сплавах после отжига при $T_{кр} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ не является основной. Её объёмная доля чуть больше 43 об. %, однако в примерно равной пропорции присутствуют ММФ на основе $\alpha\text{-Fe}$ и интерметаллического соединения со структурой типа $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$. При этом последняя оказывает весьма негативное влияние на H_{ci} . В порошках сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cr}_{0.5}$ после отжига при $T_{кр} + 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ она отсутствует, что указывает на её метастабильность, и соответствующая H_{ci} возрастает до 208 кА/м . В сплаве $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}$ после отжига при $T_{кр} + 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ её количество уменьшается, но она присутствует, поэтому H_{ci} хоть и возрастает, но не так существенно (только до 112 кА/м). После отжига БЗ порошков сплавов с Cr и Zr при $T_{кр} + 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ фаза со структурой типа $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ не наблюдается, однако H_{ci} порошков сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cr}_{0.5}$ не изменяется, а у порошков сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}$ увеличивается незначительно, – примерно на 30 % (до 144 кА/м). Следовательно, можно предположить, что в этом случае сравнительно низкие значения H_{ci} обусловлены высоким содержанием $\alpha\text{-Fe}$, а также огрублением микроструктуры – увеличением размеров зёрен ММФ и МТФ.

Влияние объёмного содержания МТФ и присутствия или отсутствия фазы со структурой типа $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ можно проследить на примере H_{ci} закристаллизованных порошков сплавов с Cu и Mo. Из результатов, приведённых в таблице 4.11, видно, что в структуре сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cu}_{0.5}$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Mo}_{0.5}$ присутствуют фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$. То есть фаза со структурой типа $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ отсутствует. При этом объёмная доля МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в сплаве, содержащем Cu, в зависимости от температуры кристаллизационного отжига, изменяется в пределах $84.2 - 85.3 (\pm 1.2)$ об. %, а в сплаве, содержащем Mo, – в пределах $78.9 - 79.3 (\pm 1.2)$ об.%. В порошках трехкомпонентного сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$, отожженных в исследованном интервале $T_{кр} + 10\text{ }^{\circ}\text{C} \dots T_{кр} + 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, содержание фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ практически не меняется и составляет 81.5 ± 1.2 об. %, при этом H_{ci} возрастает от 144 до 240 кА/м , следовательно, при прочих равных условиях, более высокое содержание фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ может быть основной причиной возрастания H_{ci} порошков сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cu}_{0.5}$ по мере увеличения температуры отжига (со 192 до 424 кА/м).

Однако положительное влияние Mo на H_{ci} (следовательно, на фазово-структурное состояние), которая в указанном интервале температур отжига возрастает с 336 до 456 кА/м, становится понятным из анализа уширения линий дифрактограммах. В этом сплаве размер ОКР (кристаллитов) фазы $Nd_2Fe_{14}B$ (таблица 4.12) составляет ~30 нм, а фазы α -Fe – 25 – 30 нм, то есть размеры кристаллитов этих фаз заметно (почти в полтора раза) меньше, чем в исходном сплаве (48 нм и 35 нм соответственно). Следовательно, легирование Mo приводит к формированию нанокристаллического состояния, характеризующегося меньшими размерами зёрен МТФ и ММФ, что обеспечивает более сильное обменное взаимодействие между ними и, как следствие, возрастание H_{ci} [172].

4.3.1.8. Заключение. Таким образом, по результатам выполненных исследований влияния замещения 0.5 ат. % Fe атомами Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ti, V или Zr в сплаве номинального состава $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$ на характер кристаллизации соответствующих БЗ сплавов и H_{ci} БЗ порошков после отжига, можно отметить следующее.

1. Во всех исследованных сплавах в литом состоянии их фазовый состав представлен фазами $Nd_2Fe_{14}B$ и α -Fe, то есть взятые в количестве 0.5 ат. % легирующие элементы не сегрегируют и не образуют дополнительных фаз на их основе. При этом, как это видно из результатов, приведённых в таблице 4.14, легирующие элементы оказывают существенное, но различное влияние на количественное соотношение между указанными фазами. В частности, наибольшее содержание МТФ $Nd_2Fe_{14}B$ наблюдается в литом сплаве стехиометрического состава и в литых сплавах, легированных Cu, Ti и V, тогда как при добавлении Zr, Co и Al образуется значительное количество ММФ α -Fe.

2. После быстрой закалки с поверхностной скоростью закалочного барабана 40 м/с все исследованные сплавы находятся в аморфном состоянии.

3. В процессе отжига порошков БЗ сплавов в диапазоне температур $T_{кр} + 10$ °C ... $T_{кр} + 100$ °C происходит кристаллизация аморфной фазы с образованием двухфазной структуры с наноразмерными зёрнами. Средние размеры нанокристаллитов фазы $Nd_2Fe_{14}B$ после отжига при температурах $T_{кр} + 10$ °C изменяются в диапазоне от 30 ± 3 (для сплава $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Mo_{0.5}$) до 48 ± 5 нм (для сплавов $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$ и $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Cu_{0.5}$) и в диапазоне от 47 ± 5 (для сплава $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Ti_{0.5}$) до 60 ± 6 нм (для сплава $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$) после отжига при температурах $T_{кр} + 100$ °C.

4. Показано, что для БЗ сплавов $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$ и $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6M_{0.5}$, где M = Ti или Cu, процесс кристаллизации имеет одностадийный, а для сплава $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Mo_{0.5}$ – двухста-

дийный характер, при этом во всём исследованном интервале температур отжига состав образующихся фаз не изменяется. При кристаллизации всех перечисленных аморфных сплавов наблюдается уменьшение содержания фазы α -Fe по сравнению с его содержанием в этих же сплавах в литом состоянии. Наибольшие значения $H_{ci} = 424$ кА/м и 456 кА/м получены на порошках сплавов $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Cu_{0.5}$ и $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Mo_{0.5}$ соответственно после отжига при $T = T_{кр} + 100$ °С. H_{ci} порошков сплава $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$ после отжига при соответствующей температуре $T_{кр} + 100$ °С равна 240 кА/м.

Таблица 4.14 – Результаты фазового анализа и микроструктура литых сплавов $Nd_2Fe_{14}B$, $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$ и $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6M_{0.5}$, где M = Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ti, V или Zr

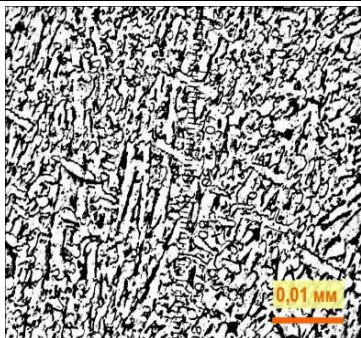
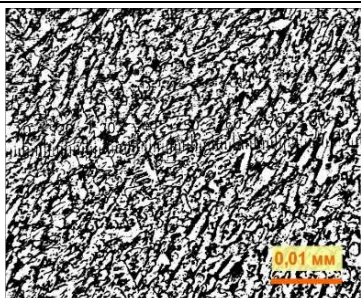
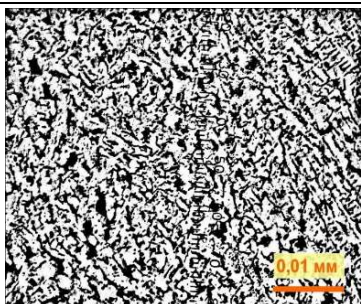
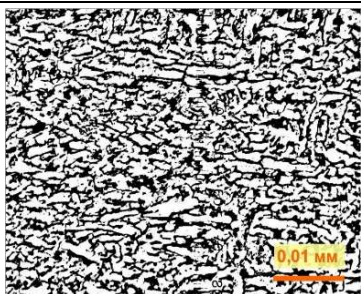
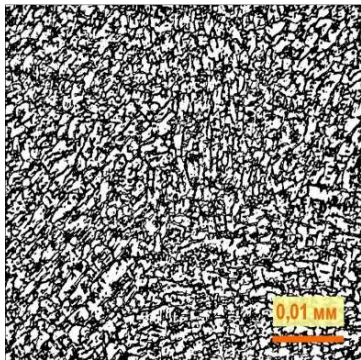
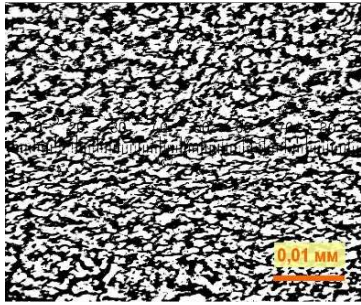
Химический состав сплава	Объемная доля фаз, %		Микроструктура сплава в литом состоянии
	α -Fe	$Nd_2Fe_{14}B$	
$Nd_2Fe_{14}B$	12.1	87.9	-
$Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6Ti_{0.5}$	21.4	78.6	
$Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6Cu_{0.5}$	21.3	78.7	
$Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6V_{0.5}$	21.7	78.3	
$Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$	28.0	72.0	-

Таблица 4.14 (окончание)

Химический состав сплава	Объемная доля фаз, %		Микроструктура сплава в литом состоянии
	α -Fe	Nd ₂ Fe ₁₄ B	
Nd _{9.5} Fe _{84.5} B ₆ Mo _{0.5}	30.4	69.6	
Nd _{9.5} Fe _{84.5} B ₆ Zr _{0.5}	34.9	65.1	
Nd _{9.5} Fe _{84.5} B ₆ Co _{0.5}	42.7	57.3	
Nd _{9.5} Fe _{84.5} B ₆ Al _{0.5}	45.8	54.2	

5. В сплавах, легированных Zr и Cr, процесс кристаллизации протекает в три стадии. При этом, по данным рентгеновских дифракционных исследований, при кристаллизации в окрестности $T_{кр}$ (а, возможно, и на начальных этапах процесса кристаллизации при более высоких температурах) в порошках БЗ сплавов Nd_{9.5}Fe₈₄B₆Zr_{0.5} и Nd_{9.5}Fe₈₄B₆Cr_{0.5} образуется метастабильная фаза со структурой типа Th₂Fe₁₇, однако, по мере увеличения температуры отжига (или развития процесса кристаллизации в

изотермических условиях) она распадается на стабильные фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$. Трёхстадийный характер кристаллизации и связанное с ним образование метастабильной фазы со структурой типа $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ и пониженное содержание основной МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ обуславливают низкие значения H_{ci} по сравнению с H_{ci} порошков трёхкомпонентного сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$.

4.3.2. Структура и магнитные гистерезисные свойства порошков БЗ сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ после интенсивной пластической деформации и отжига [173]⁹⁷

4.3.2.1. Методика эксперимента. Для получения нанокompозитов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$, наряду с широко используемым методом закалки из жидкого состояния, применяются методы интенсивной пластической деформации. Например, интенсивная пластическая деформация кручением под высоким давлением приводит к формированию метастабильной, частично аморфизированной структуры, содержащей большое количество нанокристаллитов $\alpha\text{-Fe}$, которые могут служить центрами кристаллизации при последующем отжиге деформированного сплава и способствовать получению однородной нанокompозитной структуры, обеспечивая формирование ВКС [174–176]. Нами проведено исследование магнитных свойств во взаимосвязи со структурными превращениями, происходящими в литом сплаве под воздействием ИПДК и последующего кристаллизационного отжига.

Из исходного литого сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ были приготовлены образцы в виде тонких дисков диаметром 8 мм и толщиной 0.5 мм, которые подвергали ИПДК при комнатной температуре под давлением 8 ГПа, при этом количество оборотов бойка варьировали от 5 до 30. РСА проводили на дифрактометре Rigaku SmartLab с использованием $\text{Cu } K\alpha$ -излучения и рентгеновской оптики, сжимающей первичный пучок до диаметра 0,4 мм. Объемную долю аморфной фазы определяли с помощью кристаллического эталона $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. РФА и определение параметров тонкой кристаллической структуры проводили с использованием программного пакета PDXL

⁹⁷ Менушенков В.П., Щетинин И.В., Черных С.В., Савченко А.Г., Горшенков М.В., Жуков Д.Г. – Структура и магнитные свойства сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ после интенсивной пластической деформации и отжига // Деформация и разрушение материалов. – 2017. – № 8. – С. 18–23 [Исследование является частью работы, выполненной при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках мероприятия 1.2 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», соглашение о предоставлении субсидии от 27.06.2014 г. № 14.575.21.0043 (уникальный номер соглашения RFMEFI57514X0043)].

(Rigaku). Температуру кристаллизации образцов определяли по кривым ДСК, полученным на установке NETZSCH STA 449 F3 Jupiter в атмосфере аргона при нагреве до 800°C со скоростью 10 °C/мин. Образцы после ИПДК отжигали в интервале температур 550 – 650 °C в течение 15 мин. Для предотвращения окисления перед нагревом каждый образец помещали в кварцевую трубку, которая была откачана до 10^{-5} мбар и затем заполнена Ar. Магнитные измерения проводили на вибромагнитометре комплекса PPMS-9 при температурах от 5 до 350 К в намагничивающем поле до 9 Тл (90 кЭ). Образцы для исследования с помощью ПЭМ вырезали методом фокусированного ионного пучка. Структурные исследования на микроскопе JEOL JEM 1400 проводили с использованием термоэмиссионной электронной пушки с катодом из LaB₆ и ускоряющим напряжением 120 кВ при максимальном увеличении 300 тыс. и максимальном разрешении 1 нм в режимах светлого поля, темного поля и микродифракции.

4.3.2.2. Результаты эксперимента и обсуждение. На рис. 4.25 приведены соответственно дифрактограммы литого сплава и образцов, подвергнутых ИПДК при 5, 10, 20 и 30 оборотах бойка.

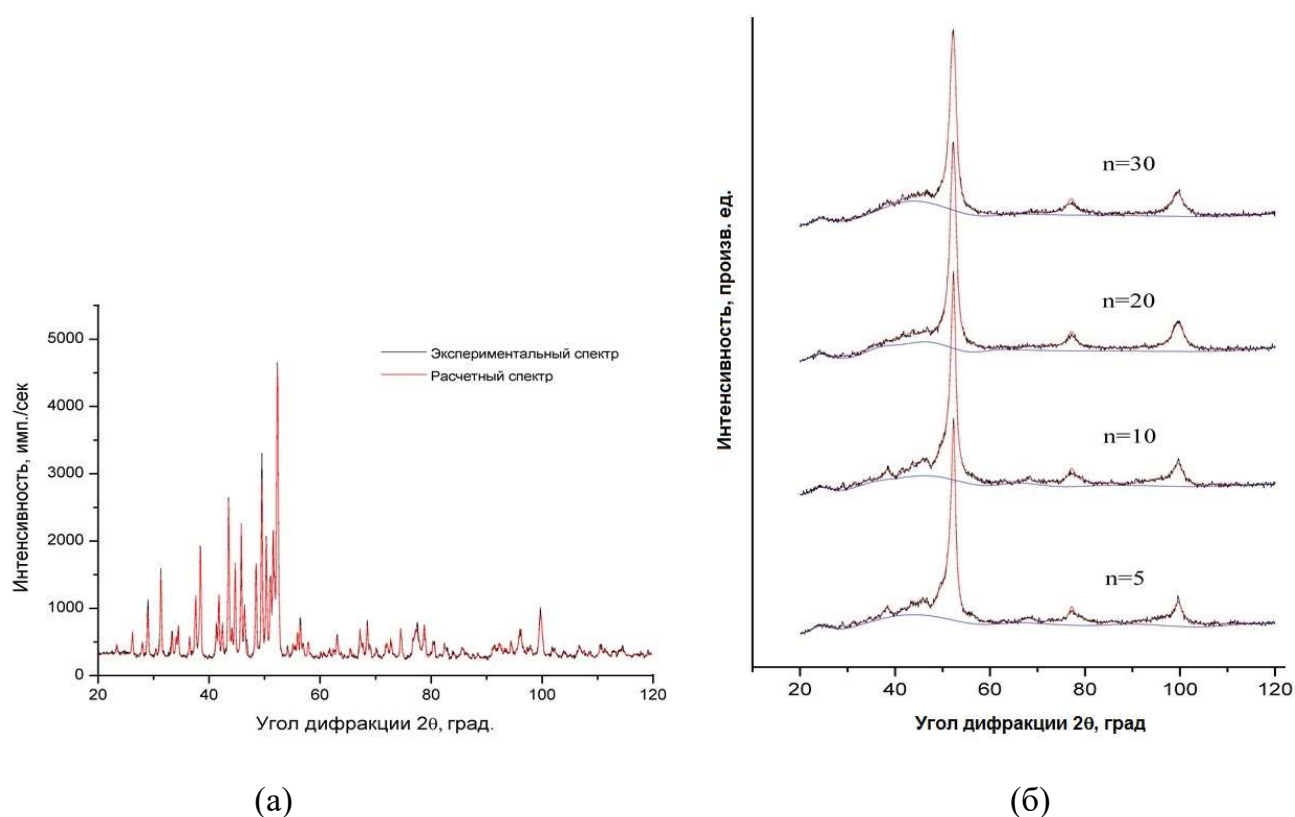


Рисунок 4.25 – Дифрактограмма литого сплава Nd_{9.5}Fe_{84.5}B₆ (а) и образцов литого сплава Nd_{9.5}Fe_{84.5}B₆, подвергнутых ИПДК с числом оборотов бойка n = 5, 10, 20 и 30 (б).

Расчет дифрактограмм показал, что в исходном литом состоянии образец состоит из фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$, а в процессе ИПДК происходит аморфизация фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и образование нанокристаллов фазы $\alpha\text{-Fe}$, средний размер которых, оцененный по уширению рентгеновских линий, составляет 30 – 40 нм. В таблице 4.15 приведены результаты количественного фазового анализа литого сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ и образцов после ИПДК с различным числом оборотов бойка (n). Как видно, уже после 5 оборотов наблюдается резкое снижение доли $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, увеличение доли $\alpha\text{-Fe}$ и появление аморфной фазы. При дальнейшем увеличении n (= 10 – 30) доля аморфной фазы остается практически постоянной (около 30 % масс.), а доля $\alpha\text{-Fe}$ увеличивается с 59 до 67 % масс.

Таблица 4.15 – Результаты количественного фазового анализа образцов после ИПДК с различным числом оборотов n.

Число оборотов, n	Массовая доля фаз, %		
	Fe ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$)	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{P4}_2/\text{mmn}$)	Аморфная
-	15 ± 1	85 ± 3	-
5	58 ± 2	17 ± 2	25 ± 3
10	59 ± 2	11 ± 1	29 ± 3
20	63 ± 2	8 ± 1	29 ± 3
30	67 ± 2	4 ± 1	29 ± 3

Температуры кристаллизационного отжига аморфизированных ИПДК-образцов определяли методом ДСК. Соответствующие кривые приведены на рис. 4.26. Как видно, на них наблюдается более или менее выраженный экзотермический максимум при температурах 525 – 528 °C (n = 5 – 10) и около 563 °C (n = 20 – 30). Начало превращения по мере увеличения n смещается в сторону более низких температур (от, примерно, 450 °C (n = 5) и 435 °C (n = 10) до 420 °C при n ≥ 20), а окончание для всех образцов приходится на 600 °C. В соответствие с этими данными, кристаллизационный отжиг деформированных образцов проводили в вакууме в температурном диапазоне 550 – 650 °C в течение 15 мин.

На рис. 4.27 представлены дифрактограммы деформированных образцов после отжига при 600 °C, 15 мин. Видно, что дифракционные линии стали уже, а их интенсив-

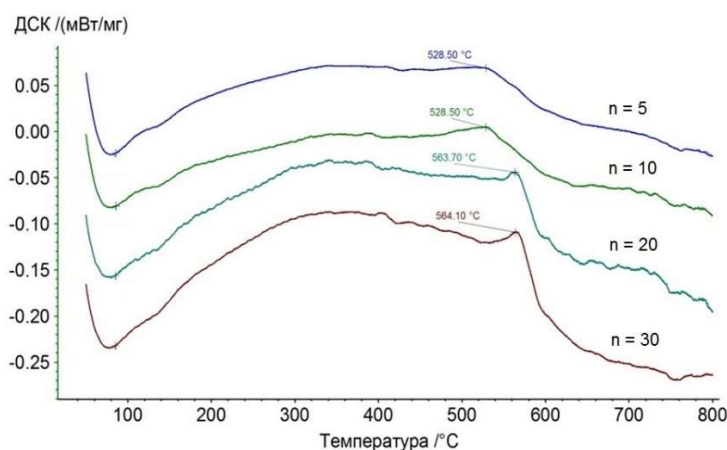


Рисунок 4.26 – ДСК-кривые сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$, после ИПДК с $n = 5, 10, 20$ и 30 .

вности увеличились по сравнению с соответствующими линиями деформированных образцов, рис. 4.25(б). Анализ этой и других дифрактограмм показал, что после отжига в температурном диапазоне $550 - 650^\circ\text{C}$ аморфная фаза в образцах отсутствует, а в их структуре наблюдаются только фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$.

Особенностью полученных результатов РСА является то, что на спектре образца с $n = 20$ обнаружено наличие сильной текстуры типа (101). Об этом, в частности, свидетельствует резко возросшая относительная интенсивность семейства линий ($l0l$), рис. 4.27.

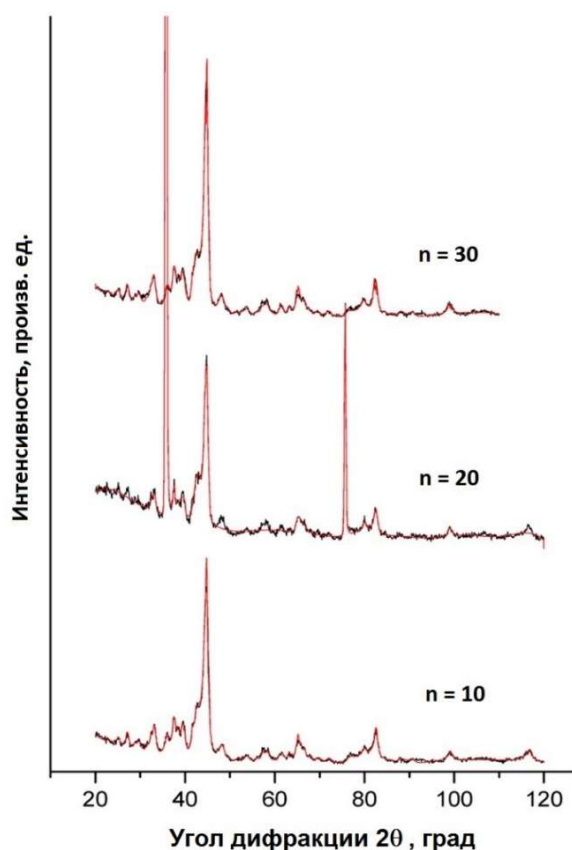


Рисунок 4.27 – Дифрактограммы образцов сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ после ИПДК с $n = 10, 20$ и 30 оборотах бойка и последующего отжига при 600°C , 15 мин.

Фотография микроструктуры образца после ИПДК при $n = 20$ и отжига при 600°C , 15 мин представлена на рис. 4.28. Как видно, она представляет собой ультрадисперсную смесь фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$. При этом средний размер зёрен $\alpha\text{-Fe}$ составляет $20 - 30$ нм, а $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ – $30 - 40$ нм, что очень хорошо согласуется с результатами анализа соответствующего рентгеновского дифракционного спектра. На рис. 4.28 видно также, что в текстурированном образце наблюдаются как области хаотически ориентированных зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, так и области зёрен с определенной кристаллографической ориентировкой.

Учитывая результаты РСА, можно предположить, что хаотически распределенные и ориентированные зёрна фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

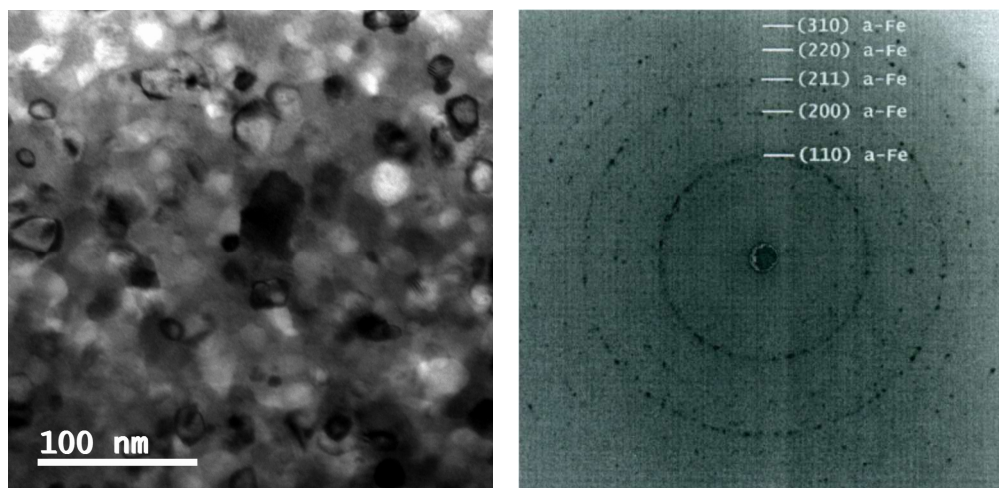


Рисунок 4.28 – Микроструктура и электронограмма образца сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$, полученного ИПДК с $n = 20$, после отжига при $600\text{ }^\circ\text{C}$, 15 мин.

имеют различное происхождение. А именно, первые образовались, по-видимому, в результате кристаллизации аморфной фазы, а вторые (ориентированные) зёрна – в результате рекристаллизации насыщенных дефектами кристаллического строения и ориентированных в процессе ИПДК зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

С точки зрения магнитных свойств, литой сплав $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ ведет себя как МММ с очень низкой коэрцитивной силой ($H_{ci} = 16\text{ кА/м}$ (около 0.2 кЭ)). Что же касается деформированных образцов, то на рис. 4.29 в качестве примера представлены петли магнитного гистерезиса ИПДК образцов с $n = 5$ и 30 после отжига при $600\text{ }^\circ\text{C}$, 15 мин. Петли получены при комнатной температуре в намагничивающем поле 7 Тл . Как видно, удельная намагничённость насыщения исследованных образцов превышает $150\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, т.е. заметно выше, чем у фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Причем даже в максимальном намагничивающем поле 9 Тл насыщение так и не было достигнуто.

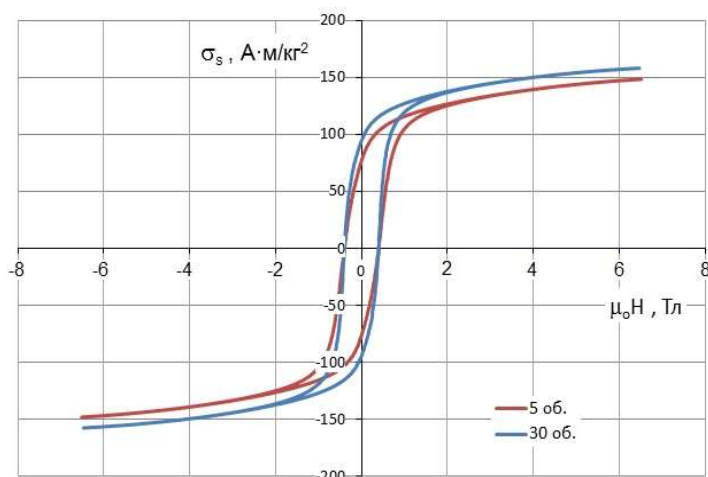


Рисунок 4.29 – Петли магнитного гистерезиса образцов сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ после ИПДК с $n = 5$ и 30 , измеренные при комнатной температуре в намагничивающем поле до 7 Тл .

Аналогичное поведение намагниченности в сильных полях характерно и для БЗ сплавов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Nd}_{10,4}\text{Zr}_{4,0}\text{Fe}_{79,2}\text{B}_{6,4}$ [176], а также для двойных сплавов Nd-Fe, в которых заметный вклад в их суммарную намагниченность в сильных намагничивающих полях (особенно при измерениях ниже 100К) вносит фаза на основе Nd [176–178].

На рис. 4.30 приведены зависимости величины H_{ci} и σ_r образцов сплава $\text{Nd}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6$ после отжига при 600 °С, 15 мин от числа оборотов бойка при ИПДК. Видно, что лучшее сочетание магнитных свойств, а именно, H_{ci} ($= 360$ кА/м (~ 4.5 кЭ)) и $(BH)_{\max}$ ($= 166$ кДж/м³ (~ 20.85 МГсЭ)), получено на образце, подвергнутому ИПДК с $n = 20$. Для сравнения, в предыдущем разделе было показано (таблица 4.13), что наибольшая $H_{ci} = 240$ кА/м (~ 3.0 кЭ) на порошках БЗ аморфного сплава $\text{Nd}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6$ была получена после кристаллизационного отжига при температуре 615 °С, 10 мин, которая, даже не смотря на более высокое σ_r , не позволяет получить $(BH)_{\max}$ больше 120 кДж/м³. То есть сочетание ИПДК сплава $\text{Nd}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6$ в литом состоянии с оптимальной термической обработкой позволяет получать гораздо более высокие гистерезисные свойства. Результаты исследования магнитных гистерезисных свойств образцов сплава $\text{Nd}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6$ с разной степенью деформации ($n = 5, 10, 20, 30$) после отжига длительностью 15 мин при температурах в диапазоне 550 – 650 °С приведены в таблице 4.16.

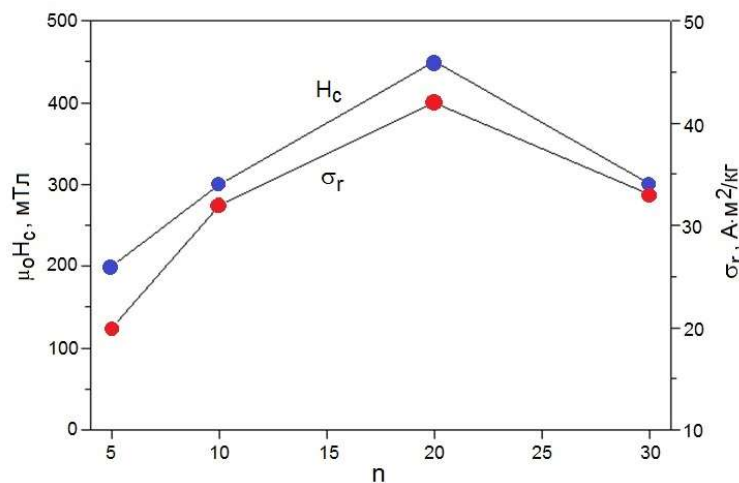


Рисунок 4.30 – Зависимости σ_r и коэрцитивной силы H_{ci} образцов сплава $\text{Nd}_{9,5}\text{Fe}_{84,5}\text{B}_6$, подвергнутых ИПДК и отжигу при 600 °С, 15 мин от числа оборотов бойка (n)

Следует отметить, что коэффициент прямоугольности петли гистерезиса у всех образцов превышает Стонер-Вольфартовский предел $0.5\sigma_s$. Это указывает на то, что в

Таблица 4.16 – Магнитные гистерезисные свойств образцов сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ после ИПДК с $n = 5, 10, 20, 30$ и отжига при температурах 550 – 650 °С, 15 мин.

Температура отжига, °С	Коэрцитивная сила H_{ci} , кА/м	Удельная остаточная намагниченность σ_r , $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	Удельная намагниченность насыщения σ_s , $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса
$n = 5$				
600	403.2	75.8	148.2	0.51
650	208.9	73.9	160.0	0.46
$n = 10$				
550	373.0	87.9	162.5	0.54
600	354.3	81.7	157.1	0.52
650	315.1	81.1	156.0	0.52
$n = 20$				
550	362.3	99.6	160.6	0.62
600	420.3	95.8	151.4	0.63
650	425.9	81.8	150.2	0.54
$n = 30$				
550	404.1	97.8	157.7	0.62
600	423.4	88.7	154.5	0.57

отожженных образцах действует обменное взаимодействие между контактирующими нанозёрнами МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и ММФ $\alpha\text{-Fe}$, способствующее взаимной параллельной ориентировке векторов их результирующих магнитных моментов при намагничивании и сохранению этого направления после выключения намагничивающего поля, что, естественно, приводит к повышению σ_r и увеличению прямоугольности петли. Сводные данные о магнитных гистерезисных характеристиках образцов при различных температурах представлены в таблице 4.17.

Из приведенных в таблице 4.17 данных следует, что при понижении температуры измерений H_{ci} вначале растет, достигает максимума при 150 К, т.е. в районе магнитного фазового превращения соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а затем незначительно снижается. σ_s в поле 9 Тл при понижении температуры постепенно увеличивается до $162.2 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, однако так и не достигает насыщения. σ_r при снижении температуры от 350 до 5К увеличивается бо-

Таблица 4.17 – Магнитные свойства образца литого сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ после ИПДК ($n = 20$) и отжига при 600 °С, 15 мин, измеренные при различных температурах.

Температура, К	Коэрцитивная сила H_{ci} , кА/м (кЭ)	Удельная остаточная намагниченность σ_r , $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	Удельная намагниченность насыщения σ_s , $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	Коэффициент прямоугольности петли
350	402.0 (5.05)	99.0	146.5	0.63
300	473.6 (5.95)	99.0	150.9	0.66
250	557.2 (7.00)	103.3	152.9	0.68
200	641.6 (8.06)	101.7	154.4	0.66
150	731.5 (9.19)	111.3	156.1	0.71
100	699.7 (8.79)	127.3	159.7	0.80
50	628.8 (7.90)	139.9	161.8	0.86
25	631.2 (7.93)	140.1	162.2	0.86
5	635.2 (7.98)	140.2	162.2	0.86

лее чем на 40% (с 99.0 до 140.2 $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$), что приводит к существенному росту отношения σ_r/σ_s (с 0.63 до 0.86) и повышению прямоугольности петель гистерезиса. При этом ни на зависимости σ_s (в поле 9 Тл), ни на зависимости σ_r от температуры не наблюдаются проявления СПП, имеющего место в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при низких температурах.

Что же касается увеличения σ_r и прямоугольности петель гистерезиса, наблюдающееся при температурах ниже 100К, то это со всей определённой свидетельствует о том, что нанокристаллиты ММФ $\alpha\text{-Fe}$, также, как и МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, при выключении намагничивающего поля сохраняют направление векторов намагниченности, параллельное намагничивающему полю. Можно предположить, что наблюдающееся магнитное твердение образца связано с корреляционным обменным взаимодействием между контактирующими нанозёрнами ММФ $\alpha\text{-Fe}$ и МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и, в частности, увеличением радиуса этого корреляционного взаимодействия при понижении температуры.

4.3.2.3. Заключение. Методами РСА, ПЭМ и ДСК, в сочетании с измерениями магнитных гистерезисных свойств, выполненными на вибромагнитометре, исследовано влияние ИПДК и последующего отжига на структуру и магнитные свойства литого сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$. Показано, что в результате воздействия ИПДК на образцы литого сплава

$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ в них формируется сильно деформированная структура, состоящая из $\alpha\text{-Fe}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ фазы и аморфной фазы, сформировавшейся в результате превращения части объема $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ фазы. Последующий отжиг деформированных образцов в течение 15 мин при 550 – 650 °С приводит к кристаллизации аморфной фазы и формированию высокодисперсной смеси нанозёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$. В образце, подвергнутом ИПДК с $n = 20$ и отжигу при 600 °С, обнаружено формирование текстуры типа (101). На этом же образце получены наибольшие значения H_{ci} и $(BH)_{\max}$: 360 кА/м (~4.5 кЭ) и 166 кДж/м³ (~20.85 МГсЭ), соответственно. Анализ петель гистерезиса, измеренных в диапазоне 5 – 350 К, показывает, что увеличение σ_r и прямоугольности петель гистерезиса при температурах ниже 100К, по-видимому, связано с увеличением радиуса корреляционного обменного взаимодействия между контактирующими нанозёрнами ММФ $\alpha\text{-Fe}$ и МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которые при выключении намагничивающего поля сохраняют направление векторов намагниченности, параллельное намагничивающему полю.

4.3.3. Температурные зависимости магнитных гистерезисных свойств нанокпозиционного БЗ сплава (Nd, Zr)-(Fe, Co)-B⁹⁸

4.3.3.1. Термомагнитный анализ. Нами детально исследованы особенности температурного поведения гистерезисных характеристик порошков БЗ сплава номинального состава (ат. %) $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{6.0}$ в процессе их нагрева в интервале температур от комнатной до 350 °С. Сплав для исследований получали методом вакуумной индукционной плавки и подвергали быстрой закалке на вращающемся с поверхностной скоростью $v_{\text{вр}} = 35$ м/с медном диске. Полученные путём измельчения в агатовой ступке порошки быстрозакаленного сплава, рис. 4.31, отжигали при температуре 600 °С в течение 10 мин в вакууме, после чего охлаждали в холодной зоне печи. Магнитные гистерезисные свойства быстрозакаленных порошков в диапазоне температур 27 – 350 °С измеряли на вибромагнитометре комплекса PPMS EverCool-II (*Quantum Design*) в поле напряжённостью до 9 Тл.

⁹⁸ Результаты раздела частично получены в рамках прикладных научных исследований (ПНИ), выполненных в НИТУ «МИСИС» под руководством А.Г. Савченко по договору от 04.08.2014 г. № 140804/1 с ЗАО «Ассоциация Аэрокосмических Инженеров» (ЗАО «ААИ») в рамках ПНИ, финансируемых за счёт соглашения о предоставлении субсидии от 22.07.2014 г. № 14.579.21.0038, заключённого между Минобрнауки РФ и ЗАО «ААИ» на выполнение прикладных научных исследований для государственных нужд в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (уникальный номер соглашения RFMEF157914X0038).

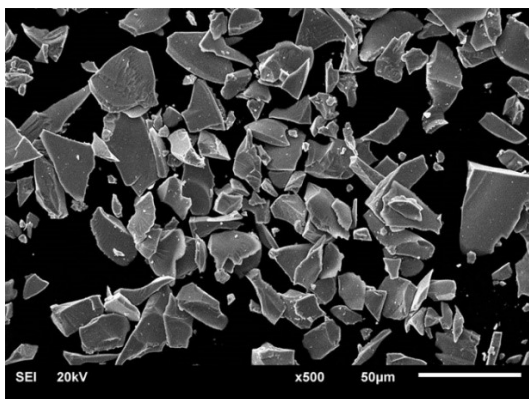
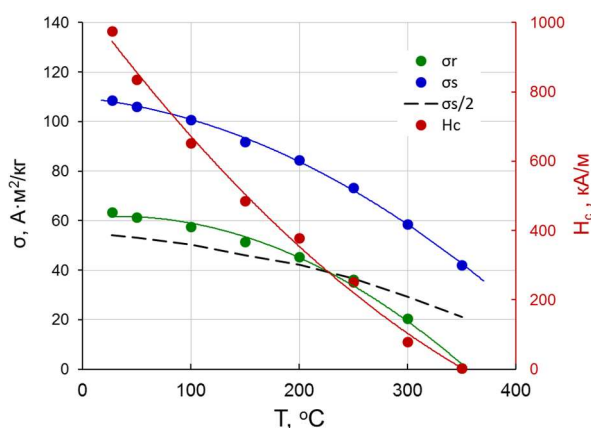
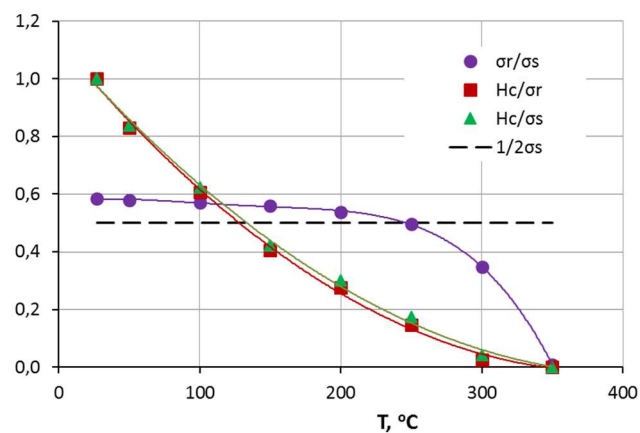


Рисунок 4.31 – Микрофотография порошков сплава (Nd,Pr,Zr)-(Fe,Co,Al)-В после закалки из жидкого состояния (спиннинговое).

экспериментов и мёссбауэровских исследований, в порошках помимо МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ присутствует заметное количество ММФ $\alpha\text{-Fe}$.



(а)



(б)

Рисунок 4.32 – Изменения абсолютных (а) и относительных (б) значений σ_s , σ_r и H_{ci} порошков БЗ сплава $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{6.0}$ в интервале температур 27 – 350 °С. Пунктиром показана кривая, соответствующая значениям $1/2\sigma_s$ и определяющая границу магнитной анизотропности/изотропности порошков.

H_{ci} и механизмы перемagnetизации. Как видно из результатов, приведённых на рис. 4.32, по мере увеличения температуры наблюдается монотонное снижение H_{ci} порошков БЗ сплава $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{6.0}$. Предположим, что доминирующим механизмом формирования ВКС в нашем случае является закрепление доменных стенок. Согласно *P. Gaunt* [179], в случае сильного закрепления доменных стенок H_{ci} как функция

температуры определяется выражением:

$$\left(\frac{H_{ci}}{H_o}\right)^{1/2} = 1 - \left(\frac{75k_B T}{4bf}\right)^{2/3} \quad (4.6)$$

где H_o – эффективное критическое поле в отсутствие термической активации доменных границ, k_B – постоянная Больцмана, $4b$ – радиус действия центра закрепления, приравняемый к ширине доменной стенки δ_w ($= \pi(A/K)^{1/2}$), f – максимальная стопорящая сила, приходящаяся на один центр закрепления.

Если переписать уравнение (4.6) в таком виде:

$$\begin{aligned} (H_{ci})^{1/2} &= (H_o)^{1/2} \left[1 - \left(\frac{75k_B}{4bf}\right)^{2/3} T^{2/3} \right] = \\ &= g_o (1 - aT^{2/3}) = g_o - ag_o T^{2/3}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

где $g_o = (H_o)^{1/2}$, а коэффициент $a = (75k_B/4bf)^{2/3}$, то, как видно на рис. 4.33(а), зависимость между полученными нами значениями $(H_{ci})^{1/2}$ и $T^{2/3}$ в диапазоне температур 27 – 350 °С демонстрирует очень хорошее согласие с моделью сильного закрепления *P. Gaunt*, но только если весь диапазон исследованных температур разбить на два: ниже и выше 250 °С. При этом соответствующие зависимости $(H_{ci})^{1/2}$ от $T^{2/3}$ имеют следующий вид:

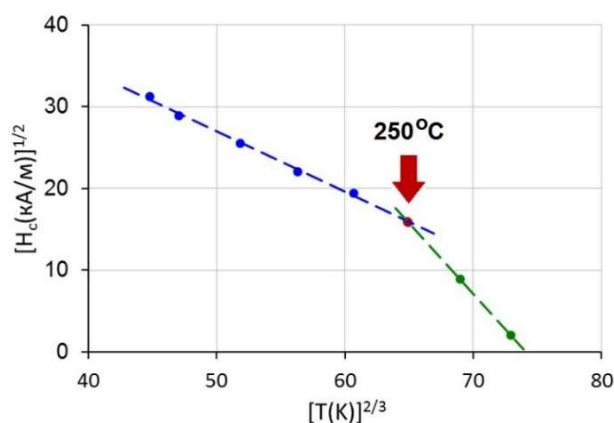
(а) при $T = 27 - 250$ °С ($R^2 = 0.9974$)

$$(H_{ci})^{1/2} \approx 64.18 - 0.74 \cdot T^{2/3} \approx 64.18 \cdot (1 - 1.16 \cdot 10^{-2} \cdot T^{2/3}), \quad (4.8a)$$

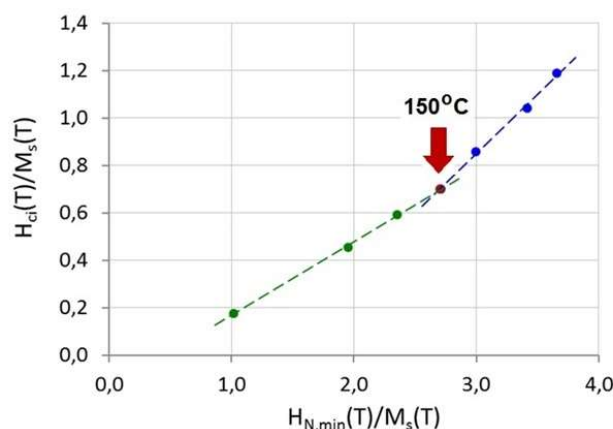
(б) при $T \geq 250$ °С ($R^2 = 1$)

$$\begin{aligned} (H_{ci})^{1/2} &\approx 128.01 - 1.73 \cdot T^{2/3} \approx 128.01 \cdot (1 - 1.35 \cdot 10^{-2} \cdot T^{2/3}) \approx \\ &\approx 64.18 \cdot (1.99 - 2.69 \cdot 10^{-2} \cdot T^{2/3}) \approx \\ &\approx 2 \cdot 64.18 \cdot (1 - 1.14 \cdot 10^{-2} \cdot T^{2/3}). \end{aligned} \quad (4.8b)$$

Как видно из уравнений (4.8), при высоких температурах, во-первых, эффективное критическое поле в отсутствие термической активации в четыре раза превосходит по величине H_o в низкотемпературном интервале (при $T \leq 250$ °С), а, во-вторых, соответствующее произведение радиуса действия стопорящих центров на их плотность почти в два раза меньше. Следовательно, можно предположить, что выше 250 °С ширина доменной стенки становится настолько большой, а энергия их закрепления соизмеримой по величине с тепловой энергией, что при своём перемещении доменные стенки переста-



(a)



(б)

Рисунок 4.33 – Зависимость $(H_{ci})^{1/2}$ от $T^{2/3}$ (а) и графики зависимости $H_{ci}(T)/M_s(T)$ от $H_{N,min}(T)/M_s(T)$ (б) в диапазоне температур 27 – 350 °С для порошков БЗ сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$.

ют чувствовать фазовую неоднородность порошков и реагируют только на качество межзёренных границ (почти аналогичные результаты получены в работе *H. Li et al.* [180], однако авторы сверху ограничились температурой 500 К (227 °С), и, вероятно, поэтому получили только низкотемпературную часть зависимости $(H_{ci})^{1/2}$ от $T^{2/3}$). Из уравнения (4.8б) следует также, что температура Кюри исследованных порошков БЗ сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$ равна примерно 365 °С.

Как известно, на величину H_{ci} магнитов решающее влияние оказывают разного рода дефекты структуры: форма и несовершенство поверхности зёрен МТФ, внутренние напряжения, вторичные фазы, дефекты и несоответствия, присутствующие на границе зёрен. В этой связи, для понимания влияния микроструктуры и обменных взаимодействий между зёрнами на H_{ci} ,

был проведен анализ полученной нами температурной зависимости H_{ci} в рамках модели зарождения с использованием модифицированного выражения Брауна для поля зародышеобразования идеальной, однородно намагниченной частицы [13,14,141,172,180–183]:

$$H_{ci}(T) = \alpha_K \alpha_{ex} H_{N,min}(T) - N_{eff} M_s(T), \quad (4.9)$$

где коэффициенты α_K , α_{ex} и N_{eff} – микромагнитные параметры, связанные с проявлениями неидеальности микроструктуры реального магнетика. В частности, параметр α_K описывает эффект снижения анизотропии на границах зёрен, краях и других дефектах кристалла, который зависит от природы и размера дефектной области, в которой происходит зарождение доменных границ, а коэффициент α_{ex}

описывает негативное влияние на H_{ci} обменной связи между соседними зёрнами (чем сильнее эта связь, тем меньше значение α_{ex}). Параметр N_{eff} является локальным эффективным коэффициентом размагничивания. Он определяет наибольшую величину локального внутреннего поля рассеяния ($-N_{eff}M_s$) на границе и выступах зёрен, которое соответствует наибольшему полю размагничивания в области, где преимущественно и зарождается домен обратной намагниченности.

Минимальное поле зарождения H_{min} в рамках модели Стонера–Вольфарта [11] определяет величину поля зарождения наиболее неблагоприятно ориентированных зёрен с углом разориентировки около 45° . В нашей работе для определения температурной зависимости H_{min} мы воспользовались зависимостью, приведённой на *fig. 6* в работе *G. Martinek and H. Kronmüller* [182], рассчитанную авторами с использованием температурных зависимостей констант МКА $K_1(T)$, $K_2(T)$ и $M_s(T)$, измеренных *S. Hirosawa et al.* [184] на монокристалле $Nd_2Fe_{14}B$.

Для удобства анализа уравнение (4.9) мы представили в таком виде:

$$\frac{H_{ci}(T)}{M_s(T)} = \alpha_K \alpha_{ex} \frac{H_{N,min}(T)}{M_s(T)} - N_{eff}. \quad (4.10)$$

Тогда, в соответствии с уравнением (4.10), график зависимости $H_{ci}(T)/M_s(T)$ от $H_{N,min}(T)/M_s(T)$ должен иметь вид прямой с наклоном $\alpha_K \alpha_{ex}$ и пересечением с осью ординат в точке N_{eff} .

Как видно на рис. 4.33(б), как и в случае модели сильного закрепления доменных стенок *P. Gaunt* [179], рис. 4.33(а), полученная нами зависимость являет собой суперпозицию двух линейных зависимостей, соответственно для температур выше и ниже $150^\circ C$, то есть лимитирующим процессом перемагничивания порошков БЗ сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$ во всём исследованном интервале температур является зарождение доменов обратной намагниченности. Полученные путем линейной подгонки данных к уравнению (4.10) значения параметров $\alpha_K \alpha_{ex}$ и N_{eff} ниже (коэффициент корреляции $R^2 = 0.9965$) и выше ($R^2 = 0.9991$) $150^\circ C$ равны соответственно 0.50 и 0.31 для параметра $\alpha_K \alpha_{ex}$ и 0.66 и 0.14 для параметра N_{eff} . При этом так же, как и в случае выполненного ранее анализа полученной нами температурной зависимости H_{ci} в рамках модели сильного закрепления *P. Gaunt* [179], значения произведения $\alpha_K \alpha_{ex}$ и параметра N_{eff} очень близки к значениям соответствующих параметров, полученных в работе *H. Li et al.* [180] (0.67 и 0.58

соответственно) для диапазона температур 300 – 500 К, т.е. в низкотемпературной области. Однако и полученные нами значения параметров $\alpha = \alpha_K \alpha_{ex}$ и N_{eff} , и значения этих параметров, полученные в работе [180], почти на порядок отличаются от результатов исследования *M. Rajasekhar et al.* [185], что может быть следствием систематической погрешности проведённых авторами [185] вычислений.

По одной температурной зависимости N_{ci} определить по отдельности значения коэффициентов α_K и α_{ex} невозможно, однако, как отмечается в работе [185], известно, что в обычных (обменно не связных) БЗ нанокристаллических порошках на основе фазы $Nd_2Fe_{14}B$ с практически идеальной поверхностью зёрен $\alpha_K = 0.8$ [140]. Следовательно, полагая $\alpha_K \approx const (= 0.8)$, любое изменение значения произведения $\alpha_K \alpha_{ex}$ можно связать преимущественно с изменением параметра обменной связи α_{ex} , при этом меньшие значения $\alpha_K \alpha_{ex}$ будут указывать на более сильную обменную связь. То есть значения α_{ex} , равные примерно 0.63 и 0.39 соответственно ниже и выше 150 °С, свидетельствуют об усилении обменной связности фаз в порошках БЗ сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$ при повышении температуры и о сильном влиянии обменного взаимодействия на N_{ci} , что в целом косвенно подтверждает ранее высказанное предположение. Благодаря усилению межзёренного обменного взаимодействия (увеличения критического радиуса обменной связи) перемангничивание порошков при повышенных температурах происходит как коллективный процесс зарождения обратных доменов в ансамблях обменно связанных зёрен МТФ и ММФ на фоне усреднённой по ансамблю МКА. При этом очевидно, что в результате усреднения эффективная константа анизотропии ансамбля зёрен существенно снижается, что приводит к уменьшению поля зародышеобразования в МТФ, уменьшению параметра $\alpha_K \alpha_{ex}$ и, как следствие, к снижению N_{ci} . В свою очередь, симбатность температурных зависимостей $N_{ci}(T)/\sigma_s(T)$ и $\sigma_r(T)/\sigma_s(T)$, рис. 4.32(б), косвенно указывает на то, что σ_r порошков БЗ сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$ также зависит от величины $\alpha_K \alpha_{ex}$.

Как следует из полученных нами результатов, с уменьшением параметра $\alpha_K \alpha_{ex}$ при температурах выше 150 °С происходит одновременное резкое уменьшение параметра N_{eff} (с 0.66 до 0.14), что в общем случае указывает на «совершенствование» микроструктуры порошков. Однако понятие «совершенствование» приходится брать в кавычки, т.к. очевидно, что в исследованном нами температурном диапазоне ни каких

изменений в реальной микроструктуре порошков происходить не может и её «совершенствование» обусловлено чисто физическими, а не физико-химическими явлениями и процессами (например, контролируемыми диффузией процессами массопереноса, приводящими к устранению шероховатости поверхности зёрен и совершенствованию их формы). Значение параметра N_{eff} снижается по мере того, как форма зерен в наноструктурированных материалах, включая магнитные нанокompозиты, к числу которых относятся порошки исследованного нами БЗ сплава $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{6.0}$, приближается к сферической. Полученное нами при температурах выше $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ значение $N_{\text{eff}} = 0.14$ в 4.7 раза меньше значения N_{eff} , полученного в низкотемпературной области, а также значений, характерных для обычных микрокристаллических порошков и спеченных магнитов на основе сплавов Nd-Fe-B, у которых N_{eff} имеет величину порядка 1 (см. рис. 3.37(а), а также результаты работ [140,141,186]). Уменьшение параметра N_{eff} означает снижение влияния полей рассеяния на процессы перемангничивания в обменно-связных нанокompозитах. В этой связи можно предположить, что при повышенных температурах структурной единицей, в которой происходит зарождение доменов перемангничивания, являются не отдельные зёрна со своими специфическими дефектами и шероховатостью, а их ансамбли, о которых мы говорили выше, образованные межзёренным обменным взаимодействием, с усреднённой по ансамблю МКА. В таком случае, во-первых, дефекты отдельных зёрен в ансамбле уже не дают вклада в локальные поля рассеяния, а, во-вторых, эффективная форма таких ансамблей приближается к сферической, что и приводит в конечном итоге к резкому снижению параметра N_{eff} .

Таким образом, на основании проведённого анализа полученной нами температурной зависимости H_{ci} в рамках модели закрепления *P. Gaunt* [179], и модифицированной модели зарождения *W. Brown* [13,14,141,172,180–183], рис. 4.33(б), можно заключить, что, во-первых, в порошках БЗ сплава $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{6.0}$ одновременно реализуются оба механизма ВКС, – и трудность зародышеобразования, и сильное закрепление доменных стенок на дефектах структуры. Во-вторых, как это видно на рис. 4.33, оба эти механизма по-разному реализуются в низко- и высокотемпературной областях: механизм *закрепления* является доминирующим примерно до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, а выше, примерно до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, – основным становится механизм *зарождения*.

Удельная намагниченность насыщения и остаточная намагниченность. Как видно из результатов, приведённых на рис. 4.32(а), при 300 °С σ_s порошков снизилась меньше, чем на половину, по сравнению с σ_s порошков при комнатной температуре, т.е. остаётся довольно-таки высокой. При этом почти до 300 °С БЗ порошки обладают заметной H_{ci} , сохраняя магнитотвёрдые свойства. σ_r порошков при тех же 300 °С уменьшилась примерно в 3 раза. Кроме того, на рис. 4.32(б) видно, что только при температурах выше 250 °С порошки перестают проявлять анизотропию магнитных свойств ($\sigma_r < \frac{1}{2}\sigma_s$), а соответствующие петли магнитного гистерезиса перестают быть односвязными в результате обусловленного высокой температурой перехода из ОСС в состояние магнитостатически взаимодействующих кристаллитов МТФ, и МТФ и ММФ.

Температурные коэффициенты σ_r , σ_s и H_{ci} . Немонотонный характер изменения обнаруживают полученные зависимости для температурных коэффициентов удельной намагниченности насыщения (α_s), удельной остаточной намагниченности (α_r) и коэрцитивной силы (β) порошков БЗ сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$ в интервалах температур от комнатной до 100, 150, 200, 250, 300 и 350 °С соответственно, приведённые на рис. 4.34. Как видно, температурные коэффициенты α_s и α_r порошков БЗ сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$ в интервале температур 27 – (100 - 150) °С быстро уменьшаются, после чего это снижение прекращается и примерно до 250 °С (как было показано выше, это температурная граница существования ОСС) их значения остаются неизменными, – на уровне -0.12 %/°С и -0.15 %/°С соответственно, которые, однако, заметно больше по абсолютной величине, чем в этом же диапазоне температур мы получили для спечённых магнитов (см. пп. 3.5.3.1, рис. 3.36). Это различие можно объяс-

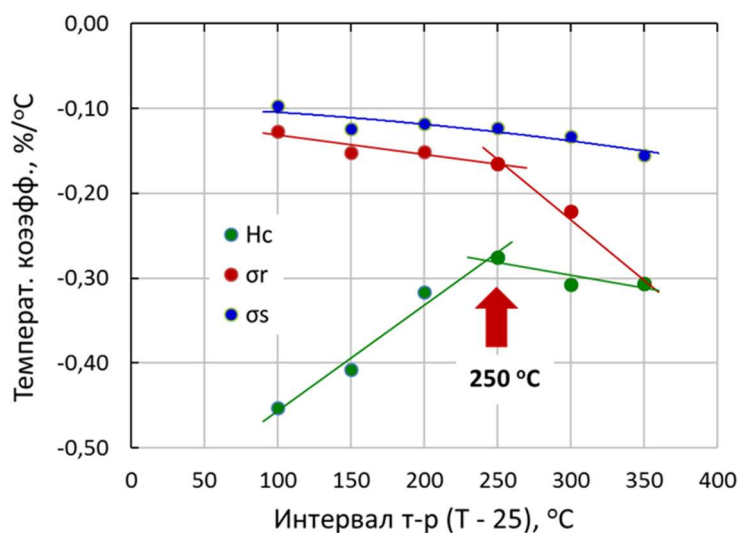


Рисунок 4.34 – Температурные коэффициенты удельной намагниченности насыщения (α_s), удельной остаточной намагниченности (α_r) и коэрцитивной силы (β) порошков БЗ сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$ в интервалах температур от комнатной до 100, 150, 200, 250, 300 и 350 °С соответственно.

снить разницей в лимитирующих механизмах формирования ВКС – закрепление в БЗ и трудность зарождения доменных границ в СПМ. Выше 250 °С (вследствие доминирования термической активации процессов) начинается монотонное уменьшение коэффициентов α_s и α_r , при этом темп уменьшения α_r примерно в 2 раза выше, чем у α_s . При 300 °С их значения становятся равными соответственно -0.15 %/°С и -0.31 %/°С.

Температурные коэффициенты коэрцитивной силы (β) монотонно увеличивается с -0.453 %/°С в интервале 27 – 100 °С, достигая максимума, равного -0.276 %/°С в интервале 27 – 250 °С, а затем стабилизируется на уровне примерно -0.3 %/°С в интервале температур 27 – (300 - 350) °С, в принципе хорошо согласуясь с результатами проведённого выше анализа температурных зависимостей H_{ci} .

Результаты термомагнитного анализа. Термомагнитные кривые порошков БЗ сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$, снятые в поле 1 Тл в интервале температур от комнатной до 1000 К при нагреве и охлаждении, приведены на рис. 4.35. Как видно, они имеют принципиально разную форму. При нагреве удельная намагниченность порошка в поле 1 Тл (10 кЭ) монотонно уменьшается, вначале (до, примерно, 380 °С) – быстро, а затем (до, примерно, 550 °С) – медленно, после чего начинает увеличиваться ($\Delta\sigma_I(502\text{ °С}) = 21.7 - 11.0 = 10.1\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$). При охлаждении удельная намагниченность вначале медленно (примерно до тех же 380 °С), а затем быстро увеличивается, хотя при комнатной температуре её значение меньше удельной намагниченности порошка в исходном состоянии ($\Delta\sigma_I(27\text{ °С}) = 100 - 90.2 = 9.8\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$).

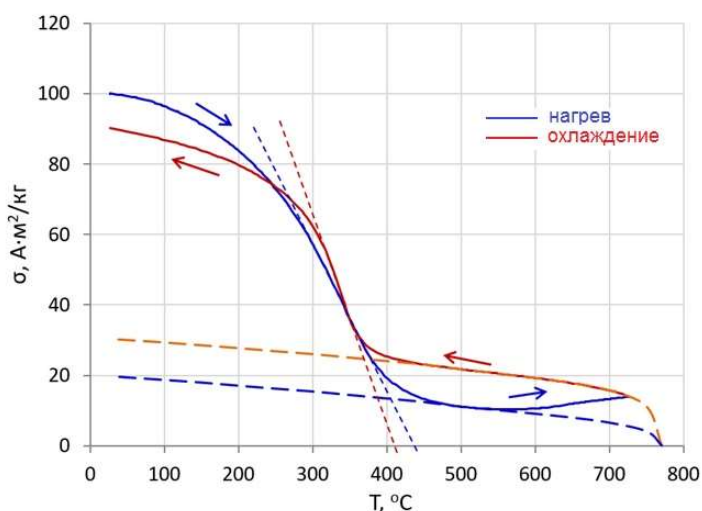


Рисунок 4.35 – Температурные зависимости удельной намагниченности порошков БЗ сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$ в поле 1 Тл в интервале температур от комнатной до 1000 К при нагреве и охлаждении, а также схематичные температурные зависимости удельной намагниченности ММФ α -Fe (пунктирные кривые) в состоянии до (синяя кривая) и после (красная кривая) кристаллизации аморфной фазы.

Отмеченные особенности температурного поведения удельной намагниченности в поле 1 Тл порошков БЗ сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$ представляются не

связанными между собой, однако рассматривая всю совокупность экспериментальных данных (результаты ДСК, РФА, мессбауэровской спектроскопии, ЭМИ) можно выявить определённую закономерность.

Во-первых, сравнение петель гистерезиса, полученных при 300 °С в процессе ступенчатого нагрева и в процессе охлаждения после нагрева до 1000 К, указывает на то, что они, имея различный вид, принадлежат материалам, имеющим разную морфологию микроструктуры. Для наглядности на рис. 4.36 приведён фрагмент петли магнитного гистерезиса (в интервале полей от минус 2 до 4 Тл), полученной после нагрева порошка до 1000 К. Этот фрагмент со всей определённой свидетельствует о присутствии в порошках смеси МТФ и ММФ.

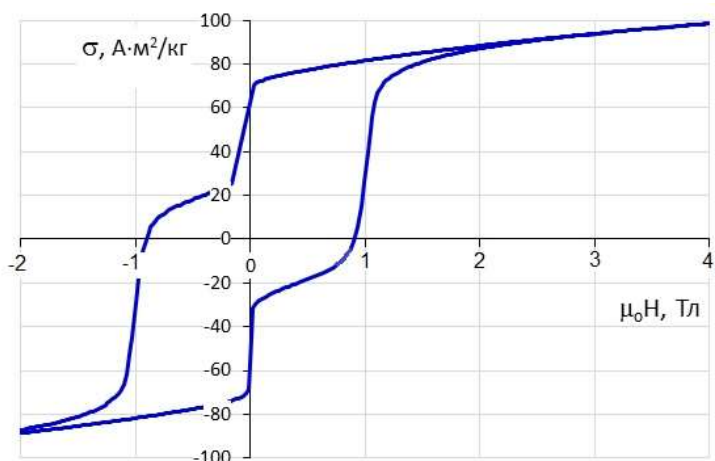


Рисунок 4.36 – Фрагмент петли магнитного гистерезиса порошков БЗ сплава $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{V}_{6.0}$, измеренной в полях до 9 Тл при температуре 300 °С в процессе охлаждения после кратковременного нагрева до 1000 К.

Во-вторых, разность формы термомагнитных кривых, полученных при нагреве и охлаждении, рис. 4.35, является кажущейся. Следует отметить, что и нагрев, и охлаждение порошков проводили в поле напряжённостью 1 Тл (10 кЭ), однако в процессе нагрева в интервале температур 50 – 350 °С через каждые 50 °С мы проводили измерение петель гистерезиса в полях напряжённостью ± 9 Тл (90 кЭ). Таким образом, каждый раз, после измерений, образец оказывался в поле 1 Тл после предварительного намагничивания до насыщения в поле 9 Тл, тогда как при охлаждении от температуры 1000 К поле оставалось неизменным и равнялось 1 Тл (после измерения петли гистерезиса при 300 °С, прежде чем продолжить охлаждение, образец был практически полностью размагничен полем). Как следствие, и это подтверждает величина намагниченности σ_1 этого образца в поле 1 Тл после намагничивания до насыщения в поле 9 Тл, которая на 21 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ больше полученного на термомагнитной кривой значения, при комнатной температуре, после соответствующей корректировки, σ_s должна быть равна не 90.2 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, а больше. Прибавляя указанную разницу, получаем величину

111.2 А·м²/кг, т.е. на (111.2 – 100.0 =) 11.2 А·м²/кг больше, что очень близко к соответствующей величине прироста намагниченности при 502 °С ($\Delta\sigma_1(502^\circ\text{C}) = 21.7 - 10.6 = 11.1$ А·м²/кг), рис. 4.35.

Таким образом, можно предположить, что, не смотря на отсутствие аморфной фазы в порошках БЗ сплава Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0} согласно результатам РФА, она присутствует в количестве около 10 об. %. Её трудно зарегистрировать, т.к. распределена она в виде очень тонких (менее 1 нм толщиной) прослоек между кристаллитами МТФ Nd₂Fe₁₄B и α -Fe, а также на стыках нескольких зёрен этих фаз. В таком виде аморфная ММФ не мешает обменному взаимодействию между соседними зёрнами и не проявляется на кривых размагничивания, которые, благодаря последнему, сохраняю односвязный вид.

При нагреве выше 500 °С, как это следует из результатов ДСК анализа, аморфная фаза начинает кристаллизоваться по гетерогенному механизму, соответственно, когерентно декорируя уже имеющиеся кристаллиты МТФ и ММФ α -Fe. Как следствие, ввиду выделения α -Fe, обладающего большей удельной намагниченностью, чем аморфная фаза и фаза Nd₂Fe₁₄B, на зависимости удельной намагниченности от температуры наблюдается её увеличение с ростом температуры, рис. 4.35.

Предполагая, что при температурах в окрестности 1000К, одновременно с завершением процесса кристаллизации аморфной фазы, протекают процессы рекристаллизации, можно ожидать, что зёрна ММФ α -Fe укрупнятся. Это приведёт к нарушению их обменной связи с зёрнами МТФ Nd₂Fe₁₄B. Как следствие, после охлаждения до 300 °С, петля магнитного гистерезиса, снятая при этой температуре, приобретает вид, типичный для магнитно двухфазного композита, что и было установлено в ходе наших экспериментов.

4.3.3.2. Кривые Хенкеля. Для изучения процессов намагничивания и перемагничивания, а также межзёренных взаимодействий в порошках БЗ сплава Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0} в интервале температур от комнатной до 200 °С мы воспользовались техникой $\delta M(H_m)$ -кривых (кривые Хенкеля) [187], определяемых соотношением $\delta M(H_m) = [2M_r(H_m) + M_d(H_m)]/M_{rs} - 1$, где $M_r(H_m)$ – остаточная намагниченность после намагничивания образца из термически размагниченного состояния в магнитном поле напряжённостью H_m (необратимое намагничивание), $M_d(H_m)$ – остаточная намагниченность предварительно намагниченного до насыщения образца после его размагничивания в обратном поле напряжённостью H_m , а M_{rs} – остаточная

намагниченность намагниченного до насыщения образца. Эта техника детально описана в Главе 3 (в частности, схема проведения измерений гистерезисных характеристик магнитов в различных состояниях и обозначение характерных точек на кривых намагничивания и размагничивания представлены на рис. 3.29). При этом помимо очевидной актуальности интереса к процессам перемагничивания магнитов этого класса вообще, мы надеялись получить ответы на следующие вопросы:

(1) Можно ли технику $\delta M(H_m)$ -кривых использовать для изучения процессов перемагничивания БЗ сплавов на основе системы Nd-Fe-B?

(2) Как влияет температура на вид кривых Хенкеля БЗ сплавов?

(3) Какие взаимодействия в порошках БЗ сплавов системы Nd-Fe-B влияют на форму $\delta M(H_m)$ -кривых, если учесть, что они представляют собой суперпозицию мелкодисперсных магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз?

Остаточная намагниченность порошков БЗ сплава $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{6.0}$ в интервале температур от комнатной до 200 °С, размагниченных в поле обратного знака (M_d), остаточная намагниченность (M_r) и H_{ci} магнитов после их намагничивания в полях возрастающей напряжённости, кривые возврата, а также кривые размагничивания после намагничивания магнитов в импульсном магнитном поле напряжённостью 9 Тл измерены в полях напряжённостью 0.01 – 2.4 Тл.

Как видно на рис. 4.37, в порошках БЗ сплава $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{6.0}$ в интервале температур от комнатной до 200 °С во всём исследуемом интервале полей намагничивания / размагничивания $\delta M > 0$. То есть межзёренные взаимодействия делают более устойчивым их намагниченное состояние (при этом большие положительные

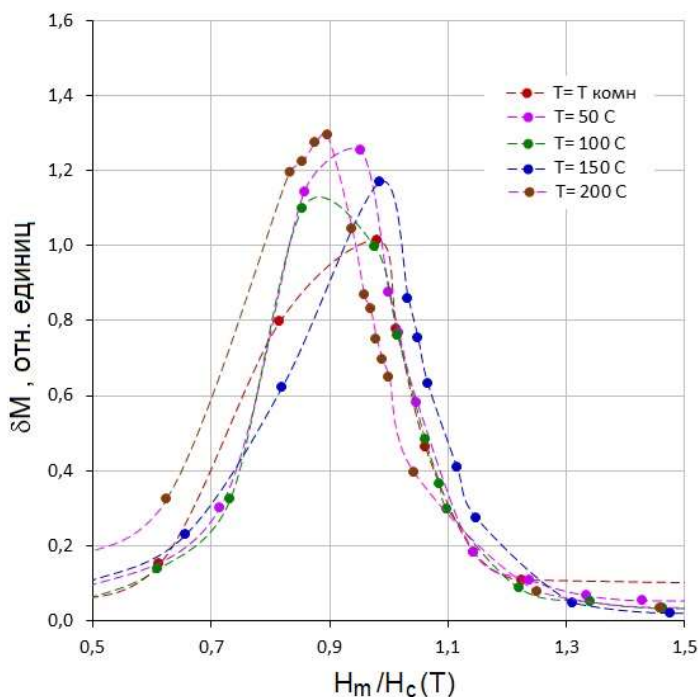


Рисунок 4.37 — Кривые Хенкеля (δM -кривые) порошков БЗ сплава $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{6.0}$ в интервале температур от комнатной до 200 °С в зависимости от приведённой к соответствующему значению H_{ci} напряжённости намагничивающего (размагничивающего) поля.

значения $\delta M(H)$ наблюдаются в полях несколько меньших H_{ci} , что исключает возможность однородного закрепления доменных границ в качестве единственного основного механизма коэрцитивности, так как в этом случае в одноосных магнетиках $\delta M = 0$ [129]) и, следовательно, доминирующим в этом случае является обменное взаимодействие между соседними магнитотвёрдыми или магнитомягкими и магнитотвёрдыми зёрнами [54,172,188–191]. И это понятно, ведь, как это следует из температурных зависимостей гистерезисных свойств (в том числе формы петель гистерезиса при различных температурах, результатов рентгеновских дифракционных экспериментов, а также видно на фотографиях микроструктуры порошков (рис. 4.38), дисперсные зёрна МТФ $Nd_2Fe_{14}B$, магнитомягкого α -Fe и магнитомягкая аморфная фаза достаточно равномерно распределены по объёму материала и имеют размеры меньше или порядка двух характеристических длин обменной связи (≤ 20 нм). Последнее обеспечивает сильное обменное взаимодействие между зёрнами, приводящее в конечном итоге к образованию ансамблей с усреднённой МКА зотропией обменно связанных магнитомягких и магнитотвёрдых зёрен и их коопе-

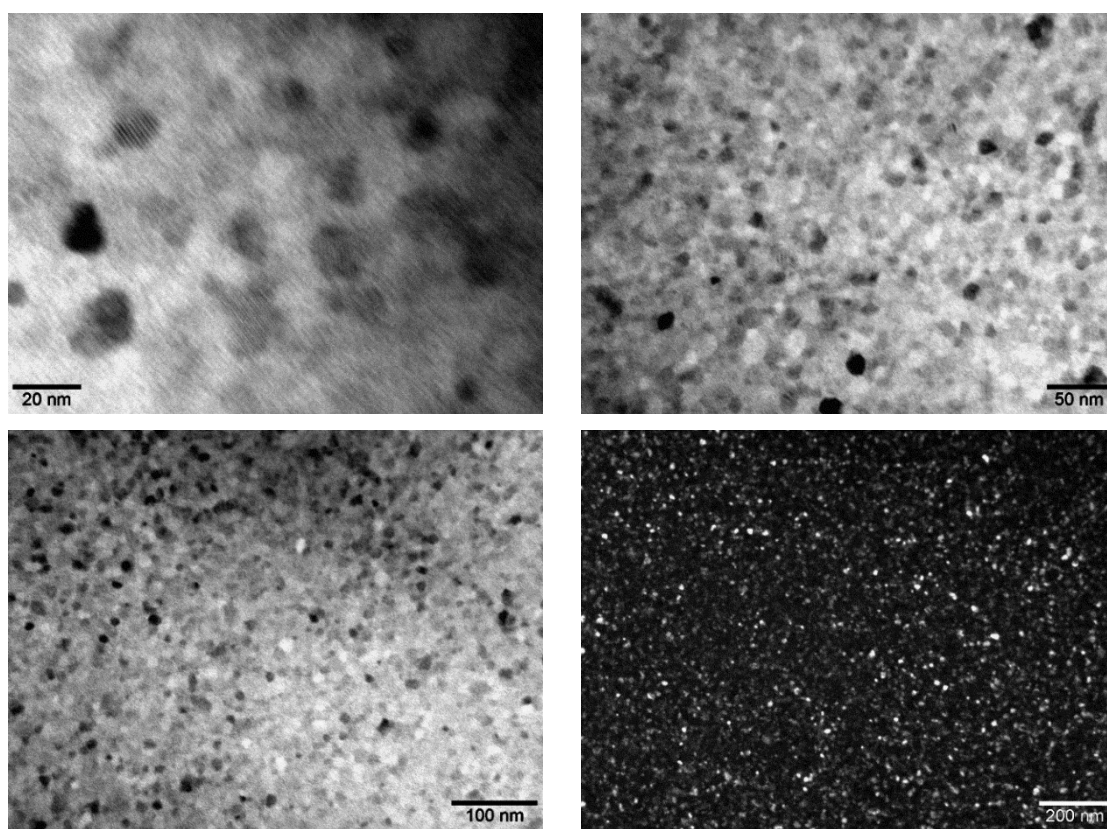


Рисунок 4.38 – ПЭМ-изображения микроструктуры порошков быстроокалённого сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$, полученные при разных увеличениях.

ративному переманчиванию. Что косвенно подтверждается односвязностью (отсутствием каких-либо особенностей, – перегибов, скачков и т.п., в окрестности нулевых полей) кривых размагничивания исследованных порошков, даже при температурах существенно выше комнатной.

Соотношение между полученными при разных температурах значениями $m_d(H_m)$ и $m_r(H_m)$ приведено на рис. 4.39. Рисунок наглядно демонстрирует, что и при высоких температурах (в рассматриваемом случае это 200 °С) обменное взаимодействие между соседними магнитотвёрдыми или магнитомягкими и магнитотвёрдыми зёрнами в порошках сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$ превалирует над магнитостатическим (дипольным) взаимодействием.

Таким образом, полученные в результате анализа кривых Хенкеля результаты очень хорошо согласуются с результатами, рассмотренными в пп. 3.3.4.1, а также коррелируют с изменениями (по мере увеличения температуры) критического размера кристаллитов ММФ d_c , определяемого соотношением [3,192]:

$$d_c = \pi \sqrt{(A_s/2K_h)}, \quad (4.11)$$

где A_s – константа обмена магнитомягкой фазы, а K_h – константа анизотропии магнитотвёрдой фазы.

Из уравнения (4.11) следует, что так как с ростом температуры константа анизотропии МТФ убывает гораздо быстрее, чем обменный параметр ММФ, то с ростом температуры d_c кристаллитов ММФ, участвующих в обменном взаимодействии и

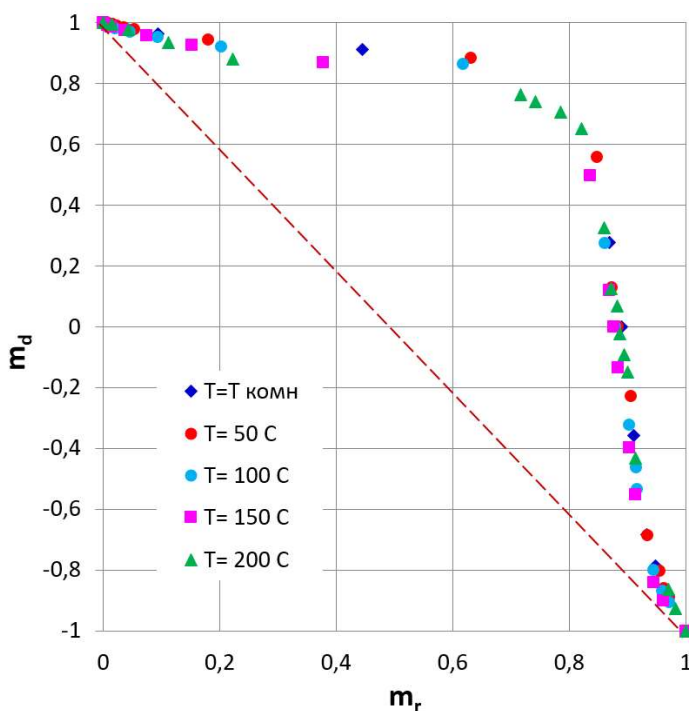


Рисунок 4.39 – Изменения приведённой M_r после размагничивания в поле $-H_m$ намагничённых в поле 9 Тл образцов ($m_d(H_m) = M_d(H_m)/M_{rs}$) в зависимости от приведённой M_r , полученной при увеличении намагничивающего поля H_m размагниченных полей образцов ($m_r(H_m) = M_r(H_m)/M_{rs}$) (соотношения Стонера-Вольфарта $m_d(H_m) = 1 - 2m_r(H_m)$, уравнение (4.1a)). Пунктиром показан случай отсутствия взаимодействия в дисперсной системе.

образующих с соседними зёрнами МТФ однородно намагниченные ансамбли (ввиду усреднения констант МКА в них), возрастает, одновременно увеличивается объёмная доля таких кристаллитов в порошках. Соответственно, уменьшается доля кристаллитов ММФ, определяющее влияние на ориентировку магнитных моментов в которых оказывают размагничивающие поля, напряжённость которых, пусть и медленно, но также уменьшается с ростом температуры пропорционально M_h^2 (квадрату намагниченности насыщения МТФ). Вышесказанное позволяет объяснить и сравнительно высокие значения δM порошков БЗ сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$ при температурах существенно выше комнатной.

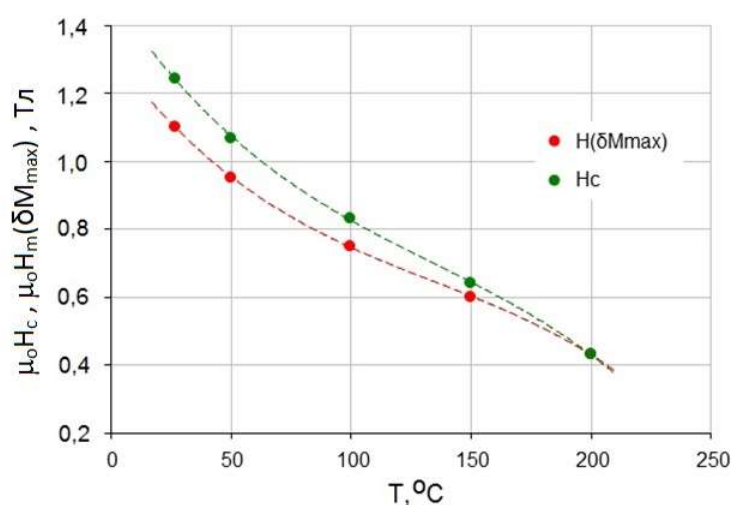


Рисунок 4.40 – Зависимость H_{ci} и напряжённости поля максимума δM ($H_m(\delta M_{max})$) порошков БЗ сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$ от температуры.

$Al_{0.3}B_{6.0}$ от температуры, которые свидетельствуют, во-первых, о существовании корреляций между двумя этими параметрами, а, во-вторых, в подтверждение вышесказанного, указывают на изменение характера процессов перемагничивания при температурах выше 150 °С. Что же касается сформулированных выше вопросов, то, как показали результаты наших исследований, технику $\delta M(H_m)$ -кривых можно весьма продуктивно использовать для изучения процессов перемагничивания БЗ сплавов Nd-Fe-B. Однако каких-либо явных корреляций вида кривых Хенкеля (за исключением зависимости величины максимального значения δM_{max} от температуры, которая коррелирует с соответствующей зависимостью $H_{ci}(T)$) с изменениями температуры, а также с изменениями количественного соотношения МТФ и ММФ не установлено.

В заключение отметим в качестве одной из особенностей полученных нами кривых Хенкеля, рис. 4.37, немонотонный характер изменения (максимального значения δM) и фактически наименьшее значение этого параметра при комнатной температуре. Кроме того, на рис. 4.40 приведены зависимость H_{ci} и напряжённости поля максимума δM ($H_m(\delta M_{max})$) порошков БЗ сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}$ -

4.3.3.3. Заключение. Подводя итог проведённым нами *in situ* исследованиям температурных зависимостей магнитных гистерезисных свойств порошков БЗ сплава $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{6.0}$ в диапазоне температур от 27 до 350 °С, можно отметить их взаимосвязь с изменениями их магнитной микроструктуры в процессе нагрева. При этом наглядно продемонстрирована эффективность совместного анализа температурных зависимостей магнитных гистерезисных свойств БЗ сплавов с использованием микромагнитных моделей закрепления (*P. Gaunt* [179]) и зарождения доменов обратной намагниченности (*H. Kronmüller* [183]) и техники $\delta M(H_m)$ -кривых (кривые Хенкеля) [187] для изучения процессов перемагничивания, а также определения лимитирующих механизмов формирования ВКС в них. В частности, в результате анализа температурных зависимостей H_{ci} и кривых Хенкеля установлено, что высокая H_{ci} порошков БЗ сплава $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{6.0}$ определяется совместным влиянием эффектов однородного закрепления доменных границ и трудностью зарождения доменов обратной намагниченности. Причём с ростом температуры (выше 150 °С) определяющими становятся именно процессы зарождения ($\delta M(H_m) > 0$) вследствие резкого уменьшения напряжённости локальных размагничивающих полей, так как при повышенных температурах структурной единицей, в которой происходит зарождение доменов перемагничивания и на границах которой происходит закрепление доменных границ, являются уже не отдельные зёрна со своими специфическими параметрами (таблица 4.18), дефектами и шероховатостью, а ансамбли зёрен ММФ и МТФ, образованные межзёренным обменным взаимодействием, с усреднённой по ансамблю МКА.

Таблица 4.18 – Некоторые фундаментальные характеристики α -Fe и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при комнатной температуре [53,57]: M_s – намагниченность насыщения, K_1 и K_2 – первая и вторая константы магнитокристаллической анизотропии, A – константа обмена, γ_w , δ_w – энергия и толщина доменных границ.

Фаза	$\mu_0 M_s$, Тл	K_1 , МДж/м ³	K_2 , МДж/м ³	A , пДж/м	γ_w , мДж/м ²	δ_w , нм
α -Fe	2.15	0.046	0.015	25	4.29	73.2
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1.61	4.3	0	7.7	23.0	4.20

4.3.4. Диаграммы фазово-структурного состояния и гистерезисные свойства порошков БЗ сплава (Nd,Zr)-(Fe,Co)-B после термической обработки [193]⁹⁹

Исследования последних двух десятилетий показывают, что свойства наноконпозиционных МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, состоящих из однородно распределенных, взаимодействующих между собой нанозерен магнитотвёрдой ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) и магнитомягкой ($\alpha\text{-Fe}$, Fe_3B) фаз и формированием в них так называемого обменно-связного состояния (ОСС) [9], зависят не только, и даже не столько от фундаментальных характеристик (M_s , константы МКА (K_i), T_c) ММФ и МТФ, сколько от их микроструктуры, – объёмного соотношения указанных фаз, средних размеров зёрен, их распределения по размерам и по объёму наноконпозита, от состояния границ раздела и т.п. [152,194,195]. Технологические сложности, затрудняющие достижение оптимальных значений названных параметров микроструктуры, обуславливают то, что до настоящего времени достигнутый уровень гистерезисных свойств (таблица 4.3) металлических наноконпозитов на основе БЗ сплавов системы Nd-Fe-B существенно ниже теоретически предсказываемых значений (см. таблица 4.2). Именно поэтому до сих пор не прекращаются исследования, направленные на разработку эффективных способов оптимизации их микроструктуры, в первую очередь, посредством подбора оптимальных систем легирования, а также оптимизации режимов термической обработки [72,155,195–201]. В работах [72,95,144,152,157,195–201] такого рода исследования выполнялись на БЗ сплавах системы Nd-Fe-B, легированных Cu, Cr, Ga, Nb, Ti, Zr и C. Было показано, в частности, что Ga может оказывать существенное влияние на преимущественную ориентировку зёрен (формирование кристаллографической текстуры) [114,143,202-207], а добавка Ti приводит к подавлению выделения метастабильной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ и роста зёрен $\alpha\text{-Fe}$, одновременно стимулируя образование интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в процессе быстрой закалки [208,209]. Легирование БЗ сплавов Nd-Fe-B Zr или Nb также является весьма эффективным способом уменьшения размеров зёрен кристаллизующихся фаз [57,125,196–200,210]. В частности, Nb или Zr обуславливают образование мелкодисперсных частиц в межзёренных областях, которые стабилизируют аморфную фазу и затрудняют рост зёрен в процессе кристаллизационного отжига, что способствует

⁹⁹ Savchenko A.G., Medvedeva T.M., Shchetinin I.V., Menushenkov V.P., Gorshenkov M.V., Savchenko E.S., Bordyuzhin I.G. – Phase-Structural State Diagrams and Hysteresis Properties of Rapidly Solidified Alloy Powders (Nd,Zr)-(Fe,Co)-B After Thermal Treatment / in Proc. of 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and their Applications (REPM 2016), 28 August – 1 September 2016 // Darmstadt, Germany. – 2016. – P. 701-707.

формированию более дисперсной структуры и, как следствие, повышению гистерезисных свойств нанокompозитов. При этом в работах *X.Q. Bao et al.* [211,212] особо отмечается положительное влияние легирования Zr (до 3 масс. %) на гистерезисные свойства БЗ сплавов Nd-Fe-B при комнатной температуре – повышаются их H_{ci} и $M_r (= 4\pi I_r)$. Хотя и здесь не до конца изученными остаются, по меньшей мере, два основных вопроса. Первый (фундаментальный) – о механизмах влияния легирования немагнитными металлами и, в частности Zr, на одновременное снижение H_{ci} , M_s и M_r обменно-связных нанокompозитов Nd-Fe-B. Обусловлено ли оно только уменьшением констант МКА K_i и M_s основной МТФ в результате замещений, или же вызвано также уменьшением объёмной доли и других магнитных фаз в металлических нанокompозитах в результате образования немагнитных фаз и/или образованием дополнительного количества ММФ, приводящим к нарушению условий обменной связности? Второй (практический вопрос) – о влиянии термической обработки БЗ сплавов системы Nd-Fe-B на их фазовый состав, морфологию и параметры тонкой кристаллической структуры, и корреляцию последних с магнитными свойствами БЗ сплавов системы Nd-Fe-B, легированных Zr.

Учитывая вышесказанное, нами выполнено детальное исследование влияния температуры и длительности кристаллизационных отжигов на структуру и магнитные гистерезисные свойства БЗ сплава номинального состава $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}B_{6.4}$, находящегося в аморфно-кристаллическом состоянии¹⁰⁰, а также корреляций между магнитными гистерезисными свойствами и фазовым составом сплава [213–215]. БЗ порошки получали путем закалки из жидкого состояния методом центробежного распыления расплава прекурсора, находящегося в тигле, вращающемся с частотой 1800 об/мин. Для достижения целей исследования, полученные порошки термообработывали в интервале температур 380 – 700 °С в течение 30, 60 и 120 минут.

4.3.4.1. Фазовый состав, структура и свойства сплава $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}B_{6.4}$ после быстрой закалки. На рис. 4.41 представлена дифрактограмма сплава $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}B_{6.4}$ в исходном состоянии, после быстрой закалки. Её анализ показывает, что в структуре БЗ сплава, помимо фазы $Nd_2Fe_{14}B$ и аморфной фазы (последняя в количестве около 40 об. %), присутствуют α -Fe и фаза Nd_2Fe_{17} (в сумме около 6 об. %). При этом

¹⁰⁰ Исследование является частью работы, выполненной при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках мероприятия 1.3 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», соглашение от 27.06.2014 г. № 14.575.21.0043 (уникальный номер соглашения RFMEFI57514X0043).

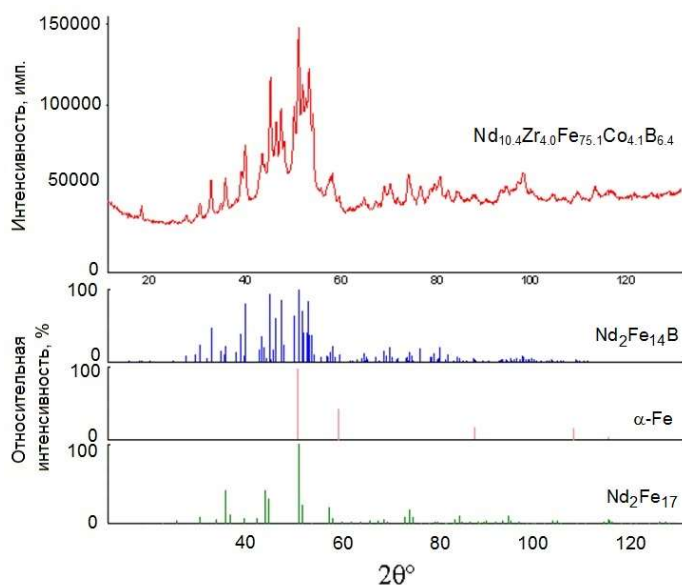
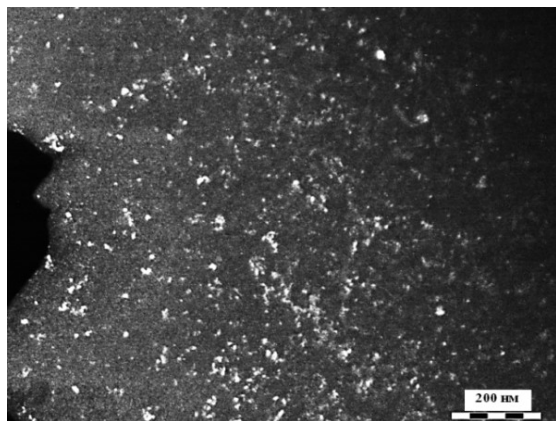


Рисунок 4.41 – Дифрактограмма порошка сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ в состоянии после закалки и штрих-диаграммы входящих в его состав кристаллических фаз.

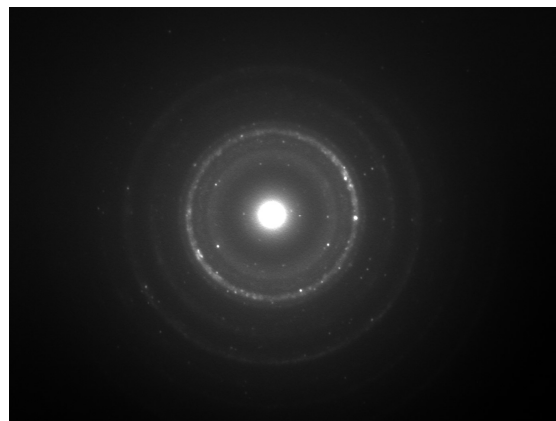
с данными рентгеноструктурного анализа для ОКР кристаллических фаз и означает, что после закалки зёрна кристаллических фаз не имеют субструктуры.

размер зёрен кристаллических фаз составляет примерно 9 нм.

Микроструктура БЗ сплава, темнопольное изображение которой приведено на рис. 4.42(а), характеризуется нанокристаллитами, распределенными в аморфноподобной матрице, что подтверждается также кольцевым характером электронограммы (рис. 4.42(б)). По темнопольному изображению (рис. 4.42(а)) был рассчитан средний размер нанокристаллов, который составил около 8 нм. Это значение хорошо согласуется



(а)



(б)

Рисунок 4.42 – Микроструктура сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ в исходном (после закалки) состоянии: темнопольное изображение (а) и электронограмма (б).

Петля магнитного гистерезиса и основные гистерезисные характеристики порошков сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ в состоянии после закалки представлены на рис. 4.43. Как видно, соответствующие значения H_{ci} ($= 186 \text{ кА/м}$) и σ_r ($= 42 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) довольно

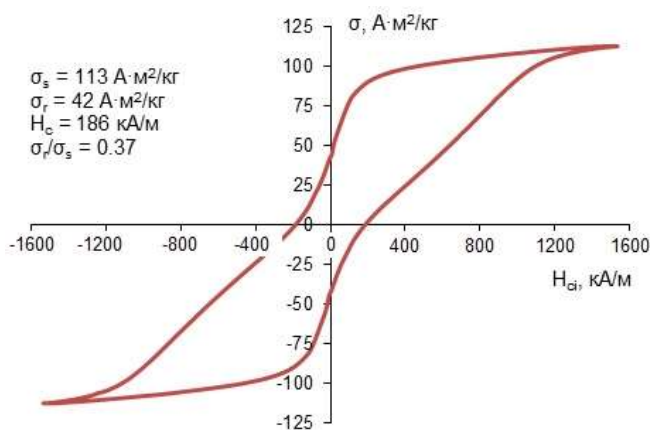


Рисунок 4.43 – Петля магнитного гистерезиса порошка сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ в исходном состоянии после закалки.

низкие, при этом на петле наблюдается характерный перегиб, обусловленный аморфно-кристаллической структурой и присутствием в сплаве значительного количества ММФ (аморфная фаза, $\alpha\text{-Fe}$ и фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$).

4.3.4.2. Фазовый состав, структура и свойства БЗ сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ после кристаллизационных отжигов разной длительности.

По результатам рентгеноструктурного анализа порошков БЗ сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ после отжигов в интервале температур 440 – 700 °С, 30 мин была построена диаграмма фазово-структурного состояния (рис. 4.44). Здесь же, на диаграмме, приведены соответствующие зависимости от температуры отжига H_{ci} и размеров ОКР для фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$ ($D_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ и $D_{\alpha\text{-Fe}}$, соответственно).

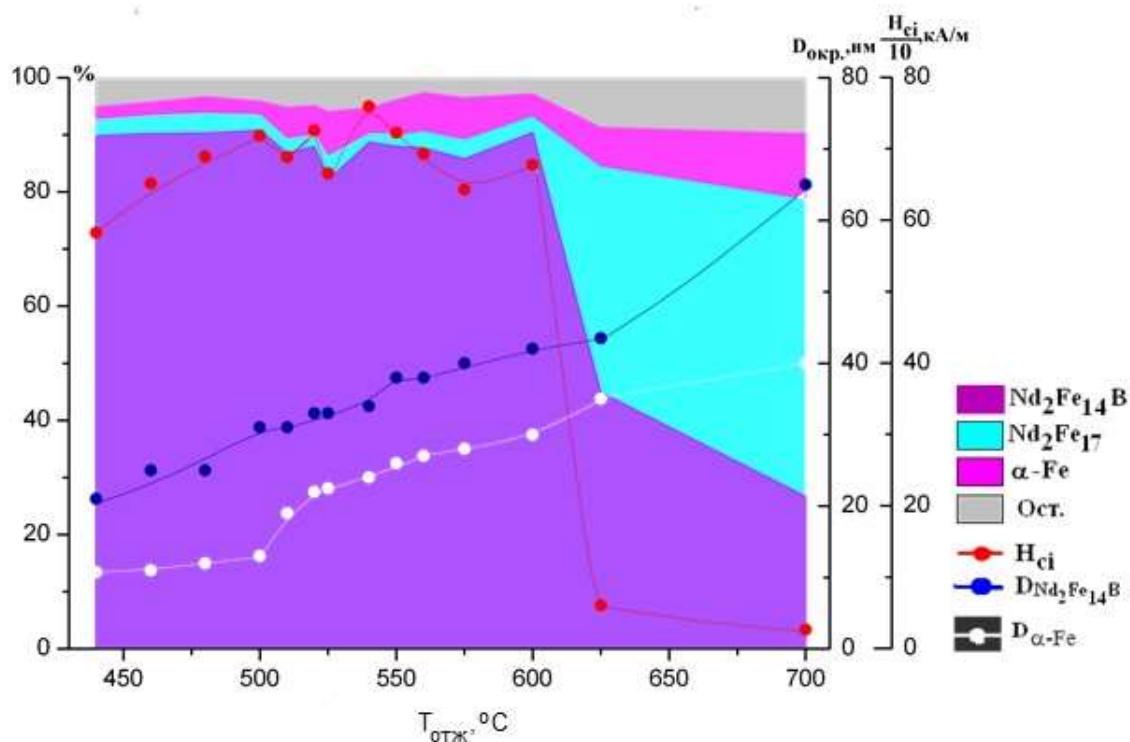


Рисунок 4.44 – Диаграмма фазово-структурного состояния БЗ сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ после отжига в интервале температур 440 – 700 °С длительностью 30 мин.

С увеличением температуры отжига наблюдается закономерно монотонное увеличение размеров ОКР как основной МТФ $(\text{Nd,Zr})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$, так и фазы $\alpha\text{-Fe}$, свидетельствующие о диффузионном характере превращений, протекающих в БЗ порошках. При этом ЭМИ показывают (рис. 4.45(а)), что микроструктура порошка после отжига при 480 °С аналогична микроструктуре сплава в исходном состоянии (рис. 4.42(а)). Поскольку при этой температуре отжига ($T_{\text{отж}}$) скорость диффузионных процессов сравнительно не велика, средний размер кристаллитов увеличивается не очень сильно (примерно на 2 нм) и составляет около 11 нм (и по-прежнему коррелирует с соответствующими размерам ОКР фаз $(\text{Nd,Zr})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$). Однако при повышении $T_{\text{отж}}$ до 580 °С (рис. 4.45(б)) и далее, до 600 °С, средний размер зерна увеличивается до 56 и >180 нм соответственно (рис. 4.45(б)), а затем ещё более резко (до 0.4 – 0.8 мкм после отжига при $T_{\text{отж}} \geq 650$ °С). При этом, как это видно на соответствующих зависимостях на рис. 4.44, размеры ОКР МТФ и, особенно, ММФ изменяются не столь резко, указывая на блочный (т.е. дефектный с точки зрения магнитных свойств) характер структуры образующихся кристаллитов.

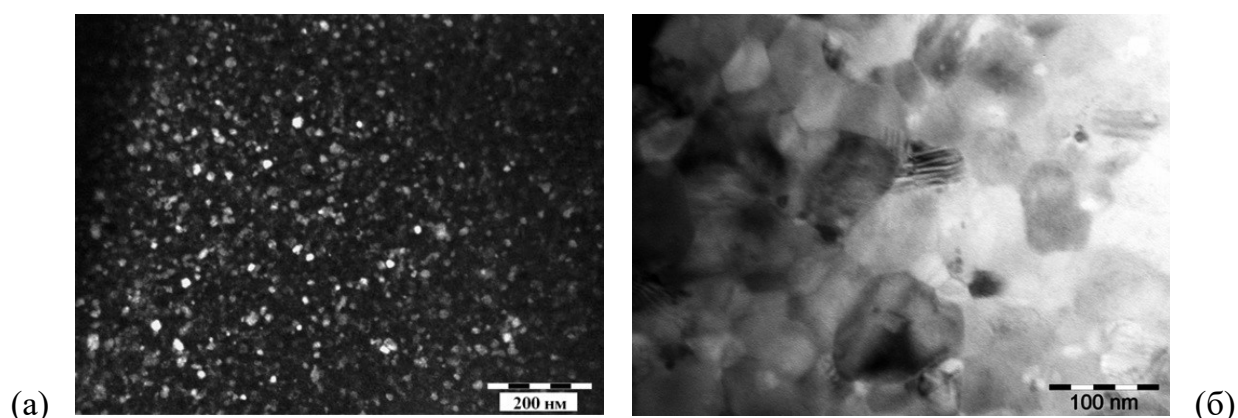


Рисунок 4.45 – Темнопольное (а) и светловольное (б) изображения микроструктуры сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ после отжигов длительностью 30 мин при 480 °С (а) и 580 °С (б).

На рис. 4.44 видно также, что зависимость H_{ci} от температуры отжига $T_{\text{отж}}$ имеет немонотонный характер. Максимальное значение H_{ci} достигается в районе 550 °С. При этом весь диапазон исследованных $T_{\text{отж}}$ условно можно разделить на три температурных интервала. Первый, при $T_{\text{отж}} < 500$ °С, характеризуется относительно небольшими изменениями фазового состава и заметным увеличением H_{ci} , которое может быть

обусловлено кристаллизацией аморфной фазы и, как уже отмечалось, сохраняющейся высокой дисперсностью кристаллитов основных магнитных фаз. Второй, ограниченный температурами 500 и 600 °С, характеризуется заметными флуктуациями фазового состава и определённой коррелированностью H_{ci} с объёмной долей МТФ. В этом же интервале, как уже отмечалось выше, находится и максимальное из достигнутых после отжига длительностью 30 мин значение $H_{ci} = 750$ кА/м. Наконец, третий интервал, с $T_{отж} > 600$ °С, характеризуется резким (с 90 до 40 %) уменьшением объёмной доли МТФ и одновременным, примерно на эту же величину, увеличением количества ММФ Nd_2Fe_{17} . В сплаве увеличивается также содержание α -Fe и вторичных фаз (например, фазы ZrB). H_{ci} порошков БЗ сплава при этом резко падает в очень узком (примерно 50°) диапазоне $T_{отж}$, явно коррелируя с изменением объёмной доли фазы со стехиометрией $Nd_2Fe_{14}B$, а также резким возрастанием размеров зёрен МТФ и ММФ, которые становятся многодоменными. Можно предположить, что столь существенные изменения фазового состава БЗ сплава $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}B_{6.4}$ обусловлены протеканием в этом интервале $T_{отж}$ твердофазной реакции $(Nd,Zr)_2(Fe,Co)_{14}B \rightarrow Nd_2(Fe,Co)_{17} + \alpha-(Fe,Co) + ZrB$, которая, по-видимому, инициирована присутствием в сплаве большого количества Zr (4 ат. %). В этой связи следует отметить, что в аналогичных работах других авторов, касающихся изучения влияния легирования Zr на структурно-фазовое состояние и гистерезисные свойства БЗ сплавов системы Nd-Fe-B, такого рода превращений не наблюдалось [95,152,196–198]. Хотя, стоит подчеркнуть, что в этих работах количество вводимого Zr не превышало 3 ат. %.

Для подтверждения обнаруженных особенностей и закономерностей, диаграммы фазово-структурного состояния, аналогичные диаграмме на рис. 4.44, были построены также для БЗ сплава $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}B_{6.4}$, порошки которого отжигали в интервале температур 380 – 700 °С в течение 60 и 120 минут.

Диаграмма фазово-структурного состояния БЗ сплава $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}B_{6.4}$ для отжигов длительностью 60 минут приведена на рис. 4.46. Как видно, и в этом случае весь диапазон исследованных $T_{отж}$ условно можно разделить на три температурных интервала: < 500 °С, $500 - 570$ °С и > 570 °С. После отжигов в температурном интервале от 440 до 500 °С объёмные доли фаз $Nd_2Fe_{14}B$ и Nd_2Fe_{17} практически не меняются, но при дальнейшем повышении $T_{отж}$ (выше 580 °С) резко возрастает объёмная доля фазы Nd_2Fe_{17} , увеличивается объёмная доля вторичных фаз, а объёмная доля фазы $Nd_2Fe_{14}B$, соответст-

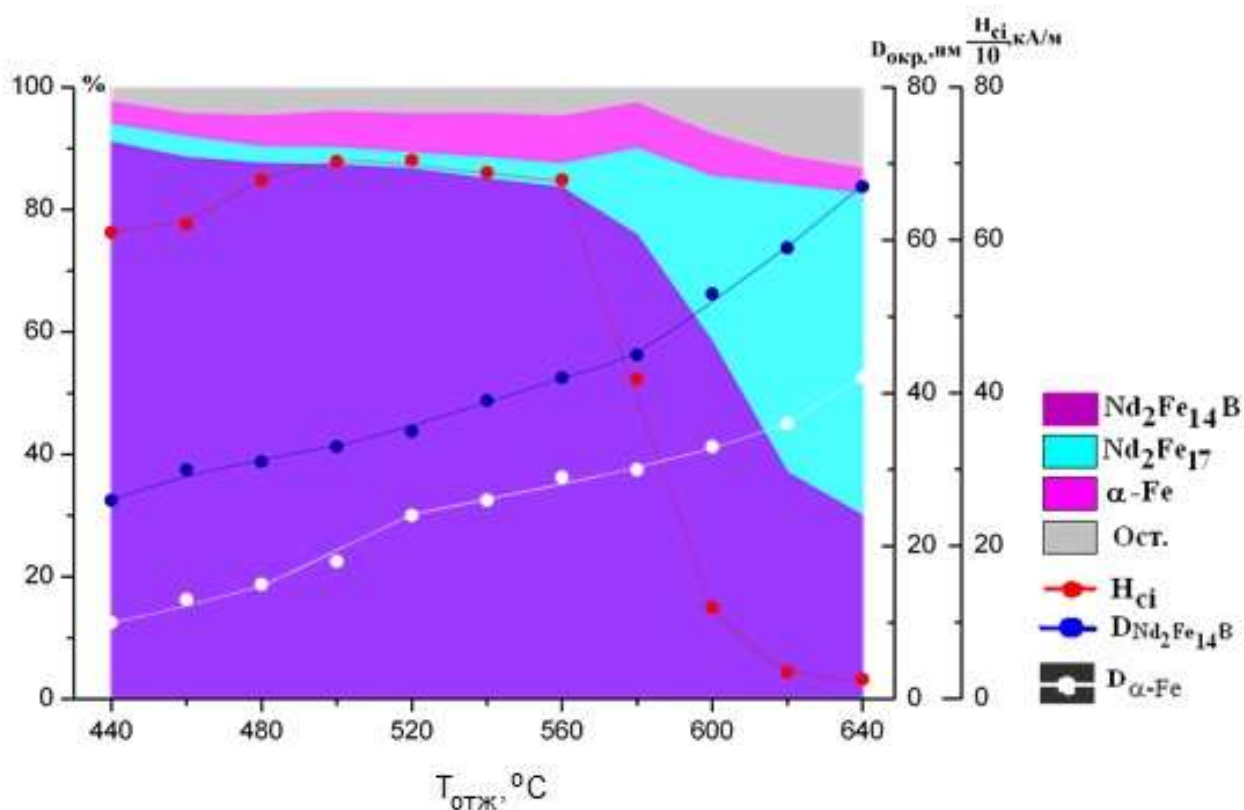


Рисунок 4.46 – Диаграмма фазово-структурного состояния БЗ сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{V}_{6.4}$ после отжига в интервале температур 440 – 640 °C длительностью 60 мин.

венно, уменьшается. При этом объемная доля фазы $\alpha\text{-Fe}$ изменяется немонотонно. H_{ci} при повышении температуры отжига достигает максимальных значений при $T_{\text{отж}}$ в интервале 500 – 550 °C, а затем резко снижается при дальнейшем повышении $T_{\text{отж}}$ до 580 – 650 °C. Изменения, аналогичные обнаруженным ранее, наблюдаются и в микроструктуре порошков. При длительности отжига 60 мин с увеличением температуры отжига от 520 до 620 °C размер зерна увеличивается гораздо заметнее, чем после отжига длительностью 30 мин: от 34 нм после отжига при 520°C (рис. 4.47(а)) до 125 нм после отжига при 620 °C (рис. 4.47(б)). При этом соответствующие размеры ОКР фаз $(\text{Nd,Zr})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$ возрастают с 40 и 20 нм до, примерно, 60 и 37 нм соответственно, указывая на наличие субструктуры у соответствующих зёрен. Таким образом, увеличение длительности отжига приводит к сильному росту зёрен при высоких температурах, что также способствует снижению H_{ci} .

Фрагмент диаграммы фазово-структурного состояния сплава после отжига длительностью 120 мин, приведенный на рис. 4.48, аналогичен представленным выше.

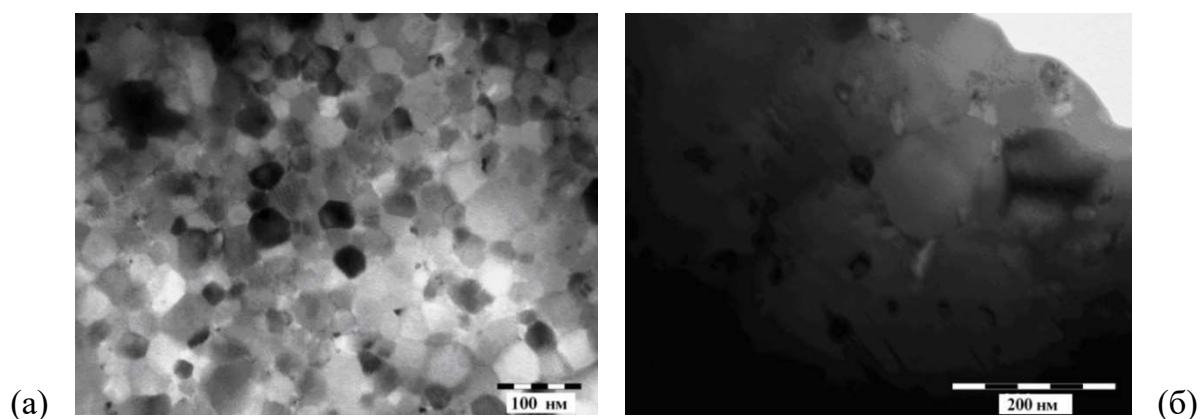


Рисунок 4.47 – Светлопольные изображения микроструктуры сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ после кристаллизационного отжига при 520 °C (а) и 620 °C (б) длительностью 60 мин.

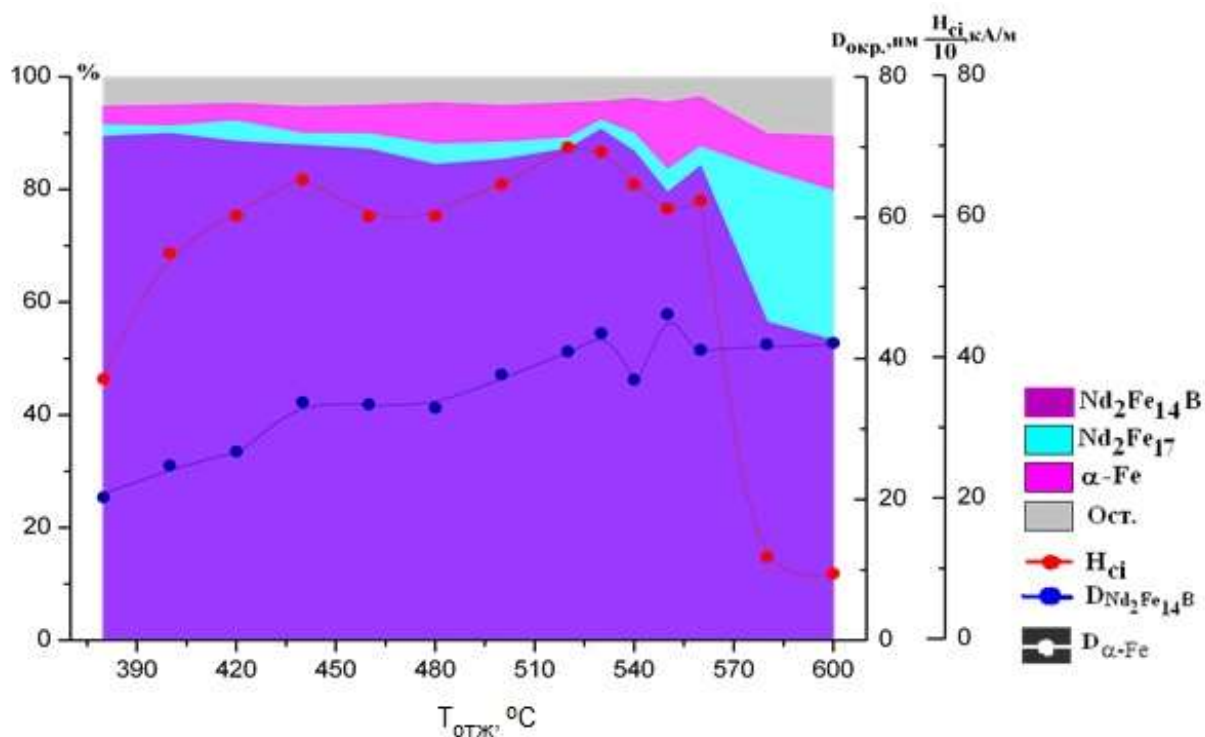


Рисунок 4.48 – Диаграмма фазово-структурного состояния БЗ сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ после отжига в интервале температур 380 – 600 °C длительностью 120 мин.

Как видно, после отжига длительностью 120 мин высокие значения H_{ci} достигаются уже при 380 °C ($H_{\text{ci}} = 370$ кА/м). Одновременно с этим начало резкого уменьшения H_{ci} также смещается к более низким температурам отжига и происходит уже при $T_{\text{отж}}$ выше 560 °C, что вполне согласуется с тем, что после отжигов длительностью 120 мин зёрна

фаз $(\text{Nd,Zr})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$ имеют уже субмикронные размеры, тогда как, как видно на рис. 4.48, размеры ОКР $\alpha\text{-Fe}$ изменяются незначительно, – от 20 нм после отжига при 380 °С до 42 нм после отжига при 600 °С.

На рис. 4.48 видно, что, так же как и для спечённых магнитов, экспериментальная зависимость $H_{ci}(T_{\text{отж}})$ имеет существенно немонотонный характер¹⁰¹. На кривой $H_{ci}(T)$ присутствуют два максимума – после отжигов при температурах 440 и 520 °С ($H_{ci} \approx 700$ кА/м), соответственно. Природа этих максимумов пока до конца не установлена, однако можно предположить, что первый из них связан с начальной стадией перестройки аморфно-кристаллической структуры в процессе низкотемпературного отжига, а второй – с формированием оптимального фазово-структурного состояния порошков после отжига вблизи 520 °С.

Как и в предыдущих случаях при увеличении температуры отжига происходит рост зерен фаз $(\text{Nd,Zr})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$, сопровождающийся протеканием превращения $(\text{Nd,Zr})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B} \rightarrow \text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{17} + \alpha\text{-Fe} + \text{ZrB}$ и снижением объемной доли МТФ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) при одновременном увеличении объемной доли ММФ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$), и вторичных фаз (например, ZrB_2).

4.3.4.3. Заключение. В результате выполненных исследований установлено, что после быстрой закалки сплав $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ находится в многофазном состоянии. Помимо основной МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (54 ± 2 об. %) в структуре сплава присутствуют ММФ: аморфная (~ 40 об. %), $\alpha\text{-Fe}$ (~ 2 об. %) и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ (4 ± 2 об. %), обуславливающие его низкие гистерезисные свойства. После проведения термообработки в интервале температур 520 – 550 °С H_{ci} порошков повышается до значений ≈ 750 кА/м. После отжига при температурах выше 600 °С отмечается резкое падение H_{ci} в результате трансформации МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в ММФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ и $\alpha\text{-Fe}$. Предполагается также, что наличие в сплаве 4 ат. % Zr обуславливает формирование в его структуре ММФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ уже после быстрой закалки, а также облегчает ее формирование в процессе последующих отжигов при температурах выше 580 °С.

¹⁰¹ Аналогичное немонотонное изменение H_{ci} наблюдалось у СПМ из трёхкомпонентных сплавов системы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после отжигов в интервале 400 – 700 °С длительностью от 1 до 135 мин [213]. В этой связи нами было высказано предположение [213], что связаны они с протеканием в межзёренной фазе, обогащенной Nd, обратимых фазово-структурных превращений, приводящих к изменению состояния границ зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ фазы. Учитывая многофазность исследуемого БЗ сплава, можно предположить, что в системе вторичных фаз, окружающих зёрна фазы $(\text{Nd,Zr})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$, также протекают превращения, влияющие на их магнитную изоляцию и/или свойства поверхности зёрен МТФ.

4.3.5. Влияние длительности механоактивации на магнитные гистерезисные свойства БЗ сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ [216]¹⁰²

5.3.5.1. Методика эксперимента и образцы. Порошки БЗ сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ смешивали с гептаном и олеиновой кислотой и подвергали высокоэнергетическому измельчению (механоактивации, далее – МА) в атмосфере Ar в течение 0.5 – 8 ч. После МА, для удаления олеиновой кислоты и гептана, порошки центрифугировали в этаноле или толуоле в течение 1 ч, а затем в течение 1 ч диспергировали в ультразвуковой ванне в тех же средах соответственно. Этот процесс повторяли трижды.

Исследования фазового состава, структуры и свойств МА порошков проводили методом РСА на дифрактометре типа ДРОН-4-07 с использованием монохроматизированного Co K_α -излучения. Фазовый состав, среднюю микродеформацию решётки и размер ОКР определяли методом Ритвельда с использованием программного пакета Rigaku PDXL. При этом чувствительность фазового анализа составляла 1 % (об.), статистическая погрешность определения содержания фаз – 0.5 – 2 % (об.), ошибка определения размера ОКР – 10 – 20 %. Размер и форму частиц порошков определяли методами СЭМ и ПЭМ на микроскопах Bruker AX-S Quantax 200 и JEM 1400 соответственно. Измерение магнитных свойств проводили при комнатной температуре на вибромагнитометре типа VSM-250 в полях напряженностью до 2 Тл.

4.3.5.2. Рентгеновские дифракционные спектры МА порошков $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$. Анализ рентгеновских дифракционных спектров исходного БЗ порошка сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ и порошков сплава после МА продолжительностью 0.5, 1, 2, 4 и 8 ч, промытых в толуоле и этаноле, соответственно показывает (в таблице 4.19 в качестве примера приведён фазовый состав и параметры подгонки спектров порошков, промытых в толуоле, а также параметры решётки и дифракционного спектра фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), что после МА и промывки все порошки состоят из МТФ типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а также небольшого количества ММФ $\alpha\text{-Fe}$ и оксида Nd_2O_3 . При этом, как видно из результатов, приведённых в таблице 4.19, по мере увеличения длительности МА с 0.5 до 8 ч дифракционные линии фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ становятся шире и демонстрируют монотонное уменьшение интенсивности, что очевидно является следствием уменьшения размера зё-

¹⁰² Semaïda A.M., Bordyuzhin I.G., El-Dek S.I., Menushenkov V.P., Savchenko A.G. Magnetization performance of hard/soft $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}/\alpha\text{-Fe}$ magnetic nanocomposites produced by surfactant-assisted high-energy ball milling // Materials Research Express. – 2021. – Vol. 8(7). – P. 1–11.

Таблица 4.19 – Объемная доля фаз, параметры решётки (a , c , V_{cell}) и дифракционных спектров (отношение интенсивностей линий $I_{(006)}/I_{(105)}$, $\Delta\theta_{(006)}$ – ширина линии (006) на половине высоты) фазы $Nd_2Fe_{14}B$), а также подгоночные параметры расчётных дифракционных спектров порошков сплава $Nd_{9.6}Fe_{80.3}Zr_{3.7}B_{6.4}$ в исходном состоянии и после МА в течение 0.5 – 8 ч, а затем промытых путём трёхкратного центрифугирования-диспергирования в толуоле.

Время измельчения, час	Фазовый состав, %			Параметры решётки и дифракционного спектра фазы $Nd_2Fe_{14}B$					Параметры подгонки		
	$Nd_2Fe_{14}B$	α -Fe	Nd_2O_3	a , нм	c , нм	V_{cell} , Å ³	$I_{(006)}/I_{(105)}$	$\Delta\theta_{(006)}$, град	R_{calc}	R_{exp}	χ^2
0	94 ± 2	4 ± 2	2 ± 1	8.775	12.121	933.4	5.01	0.86	1.82	1.38	1.65
0.5	92 ± 2	5 ± 2	3 ± 1	8.782	12.132	935.7	4.65	0.95	1.84	1.48	1.47
1	92 ± 2	5 ± 2	4 ± 1	8.783	12.133	935.9	4.26	1.16	1.61	1.22	1.65
2	90 ± 2	6 ± 2	4 ± 1	8.784	12.134	936.1	3.74	1.18	1.89	1.35	1.87
4	87 ± 2	8 ± 2	5 ± 1	8.785	12.137	936.5	3.12	1.37	1.86	1.48	1.51
8	81 ± 2	12 ± 2	7 ± 1	8.801	12.146	943.3	2.99	2.10	1.92	1.4	1.86

Параметры подгонки: R_{exp} и R_{calc} – экспериментальный и расчётный профили спектров соответственно, χ^2 – критерий качества подгонки.

рен, а также накопления дефектов структуры [217]. Наблюдающееся увеличение параметров решетки a и c фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ может быть связано с большим количеством дефектов (прежде всего, межузельных атомов), образующихся в процессе измельчения.

Изменения размеров ОКР $\langle D \rangle$ (учитывая дисперсность микроструктуры порошков исходного сплава этот размер можно отождествить с размерами кристаллитов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) и микродеформации решётки ε , рассчитанные по уширению линий соответствующих дифракционных спектров в зависимости от длительности процесса МА, приведены на рис. 4.49. Как видно, при увеличении времени измельчения до 8 ч значения микродеформации решётки ε увеличиваются почти в два раза (с 0.29 до 0.48 %), а параметр $\langle D \rangle$ наоборот, уменьшается более чем в два раза (с 12.1 до 5.1 нм).

Анализ рентгеновских дифракционных спектров показывает также, что МА влияет на кристаллическую анизотропию порошков БЗ сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$. Как видно из результатов, приведённых в таблице 4.19, по мере увеличения времени МА с 0.5 до 8 ч ширина пика $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (006) на половине высоты постепенно увеличивается. Одновременно происходит уменьшение величины отношения $I_{(006)}/I_{(105)}$. Всё это указывает на то, что длительное измельчение ухудшает кристаллическую текстуру фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, появившуюся во время быстрого застывания расплава, делая порошки всё более и более изотропными [217].

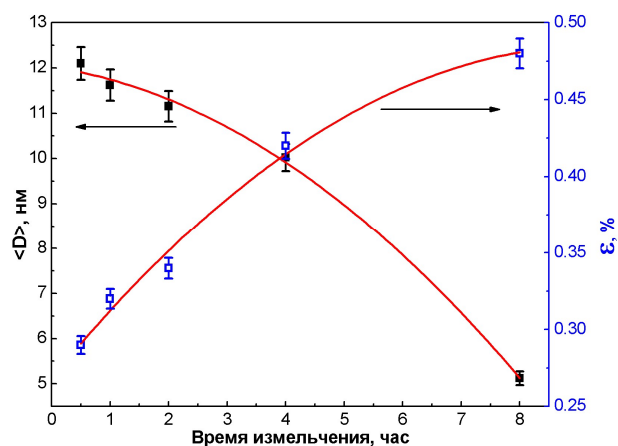


Рисунок 4.49 – Изменения среднего размера кристаллитов $\langle D \rangle$ и микродеформации ε фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в порошках сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, МА в течение 0.5 – 8 час и промытых в толуоле (красные линии – результат полиномиальной аппроксимации).

4.3.5.3. Влияние длительности механоактивации на морфологию частиц. Как показывают результаты ЭМИ методом СЭМ порошков сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ после помола в течение 0.5 – 8 ч, промытых в толуоле или в этаноле, по мере увеличения продолжительности МА происходит уменьшение толщины и поперечных размеров частиц. При этом, после 2 ч МА частицы приобретают окончательную равноосную форму вследствие установления динамического равновесия между скоростью холодной сварки и процессом дробления. При большей длительности помола заметных изменений в

морфологии частиц не происходит, они лишь становятся мельче.

Следует отметить, что средний размер частиц порошков, промытых в толуоле, меньше, чем у порошков, промытых в этаноле. Различаются они и морфологически. Порошки, промытые в этаноле, состоят в основном из частиц неправильной формы микронного размера. Можно предположить, что этанол не полностью удаляет олеиновую кислоту с поверхности частиц и после промывки они опять слипаются, образуя агломераты. Наоборот, в порошках, промытых в толуоле, поверхность частиц порошков чистая, их слипания не происходит. Олеиновая кислота относится к жирным кислотам, т.е. является практически неполярным соединением. Следовательно, следуя принципу *«подобное растворяется в подобном»*, олеиновая кислота легче растворяется в неполярном растворителе (толуоле), чем в полярном растворителе (этаноле) [218].

4.3.5.4. Магнитные гистерезисные свойства МА порошков $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$. На рис. 4.50 приведены зависимости магнитных гистерезисных свойств порошков сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ от длительности МА после промывки в толуоле и этаноле. Для порошков, промытых в толуоле (рис. 4.50(а)), наибольшее значение $H_{ci} = 709.8$ кА/м (≈ 8.92 кЭ), и для порошков, промытых в этаноле, наибольшее значение $H_{ci} = 615.1$ кА/м (≈ 7.73 кЭ), достигаются после МА в течение 1 ч, снижаясь до 604.8 кА/м (≈ 7.60 кЭ) и 468.7 кА/м (≈ 5.89 кЭ) соответственно после МА длительностью 8 ч.

Если сравнивать полученные результаты с имеющимися в литературе данными, то наибольшие значения H_{ci} были получены: в работе *X.X. An et al.* [219] – для порошков $\text{Nd}_{15.5}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_6$, промытых гексаном/спиртом, $H_{ci} = 266.6$ кА/м (3.35 кЭ); в работе *K.P. Su et al.* [220] – для порошков $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, промытых этанолом, $H_{ci} = 510.9$ кА/м (6.42 кЭ), и в работе *K.P. Su et al.* [221] – для порошков $\text{Nd}_{26}\text{Fe}_{71.25}\text{Co}_{1.8}\text{B}_{0.95}$, промытых гексаном, $H_{ci} = 608.0$ кА/м (7.64 кЭ). Т.е. полученное нами наибольшее значение H_{ci} на сплаве достехиометрического состава, существенно выше.

Результаты РСА (таблица 4.19) и СЭМ порошков сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ указывают на то, что причиной увеличения H_{ci} в процессе увеличения длительности МА до 1 ч может быть уменьшение размеров частиц [222], а последующее снижение H_c (при больших длительностях МА) может быть связано с увеличением объёмной доли ММФ, – α -Fe и аморфной фазы [223] в результате распада МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

На рис. 4.50(б) видно, что увеличение длительности МА приводит к увеличению значений удельной намагниченности в поле 2 Тл σ_s со 112 до 120 А·м²/кг у порошков,

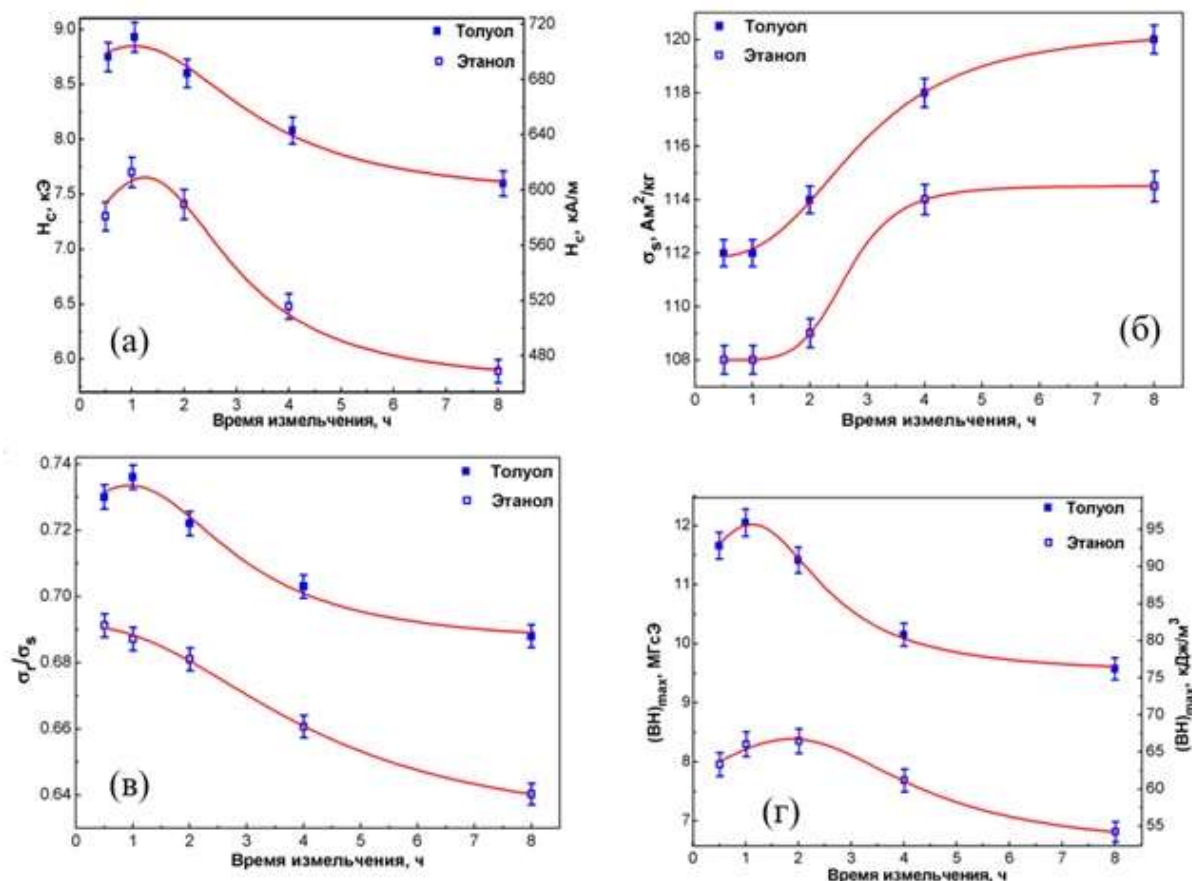


Рисунок 4.50 – Изменения H_{ci} , (а), удельной намагниченности в поле 2 Тл σ_s (б), величины отношения σ_r/σ_s (в) и $(BH)_{max}$ (г) порошков сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ после МА в течение 0.5 – 8 час, а затем промытых в толуоле и этаноле. Аппроксимацию экспериментальных значений проведена с помощью функции Лоренца.

промытых в толуоле, и со 108 до 114 А·м²/кг у порошков, промытых в этаноле. Это увеличение также, вероятно, связано с увеличением объёмного содержания фазы $\alpha\text{-Fe}$, обладающей высокой удельной намагниченностью насыщения ($\sigma_s = 210 \text{ А·м}^2/\text{кг}$) [36].

Немонотонный характер изменения величины отношения σ_r/σ_s (рис. 4.50(в)), учитывая результаты РФА, может быть следствием развития двух конкурирующих процессов: (а) усиления ориентирующего влияния обменного взаимодействия между кристаллитами МТФ в результате измельчения порошков (на начальном этапе помола) и (б) ослабления обменной связи между кристаллитами МТФ в результате появления аморфной фазы (магнитомягкой прослойки) между ними в процессе МА большой длительности [222].

Анализируя результаты, приведённые на рис. 4.50, можно заключить, что по сравнению с порошками сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, промытыми после МА в этаноле,

магнитные гистерезисные свойства порошков, промытых в толуоле, выше, что, в принципе, является косвенным свидетельством того, что олеиновая кислота лучше растворяется в неполярном растворителе (толуоле). Это приводит к меньшему количеству оставшегося ПАВ на поверхности частиц и, как следствие, большей объёмной доле МТФ, более сильному обменному взаимодействию между её зёрнами, т.е. более высоким значениям σ и связанным с нею гистерезисным характеристикам (σ_r , σ_r/σ_s , $(BH)_{\max}$).

Вышесказанное подтверждается тем, что для всех исследованных порошков величина отношения $\sigma_r/\sigma_s > 0.5$ (Стонер-Вольфартовский предел для однодоменных невзаимодействующих частиц), а наибольшее из полученных значений σ_r/σ_s равно 0.74, что значительно больше значений $\sigma_r/\sigma_s = 0.65$ и 0.58, полученных в работах [219,220] на порошках сплавов $Nd_2Fe_{14}B$ и $Nd_{15.5}Fe_{78.5}B_6$ соответственно. То есть исследованные нами порошки находятся в ОСС, а обменное взаимодействие между зёрнами $Nd_2Fe_{14}B$ является очень сильным.

Как видно на рис. 4.50(г), промывка порошков $Nd_{9.6}Fe_{80.3}Zr_{3.7}B_{6.4}$ в толуоле после МА 1 ч даёт наибольшее значение для $(BH)_{\max} = 97.9 \text{ кДж/м}^3 (\approx 12.3 \text{ MGOe})$. Это значение на 34 % и 80 % выше, чем значения $(BH)_{\max}$, полученные для порошков сплава $Nd_{9.6}Fe_{80.3}Zr_{3.7}B_{6.4}$, измельченных в течение 10 и 48 ч соответственно [221,224]. Следовательно, как это следует из вышесказанного, а также видно из сравнения свойств порошков после МА исследованного нами сплава $Nd_{9.6}Fe_{80.3}Zr_{3.7}B_{6.4}$ и свойств МА порошков на основе сплавов системы Nd-Fe-B, приведённых в работах [36,219–222,224], процедура промывки, а также тип промывочной жидкости оказывают существенное влияние на магнитные свойства БЗ порошков, подвергнутых МА в присутствии ПАВ.

На рис. 4.51 приведены изменения H_{ci} в зависимости от среднего размера кристаллитов $\langle D \rangle$ (рис. 4.51(а)) и объёмного содержания фазы α -Fe (рис. 4.51(б)). Как видно, в обоих случаях полученные зависимости свидетельствуют об очевидной корреляции H_{ci} как с $\langle D \rangle$, так и с количеством α -Fe в порошках. В частности, H_c достигает максимального значения при $\langle D \rangle = 11.6 \text{ нм}$, после чего происходит её резкое падение, обусловленное изменением механизма перемангничивания порошков в результате ослабления обменного взаимодействия между кристаллитами МТФ, – механизм когерентного вращения магнитных моментов в обменно связанных кристаллитах сменяется механизмом зарождения и перемещения границ доменов, что очень похоже на переход кристаллитов из однодоменного в многодоменное состояние [225].

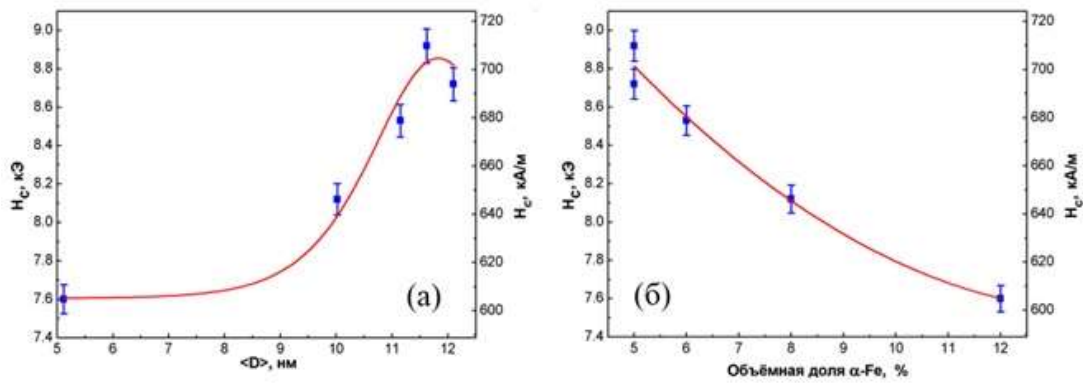


Рисунок 4.51 – H_c порошков $Nd_{9.6}Fe_{80.3}Zr_{3.7}B_{6.4}$, МА в течение 0.5 – 8 ч, а затем промытых в толуоле, в зависимости от $\langle D \rangle$ (а) и от объемной доли α -Fe (б). Аппроксимация проведена с помощью функции Лоренца (красная линия).

Из результатов, приведённых в таблице 4.19, видно, что по мере увеличения времени измельчения с 0.5 до 8 ч в порошках увеличивается объемное содержание ММФ α -Fe. При этом следует отметить, что мы контролировали массу мелющих тел (из нержавеющей стали) и она не изменялась даже после помола длительностью 8 ч. Это позволяет нам утверждать, что образовавшееся α -Fe является прямым результатом разложения фазы $Nd_2Fe_{14}B$. С другой стороны, на рис. 4.51(б) видно, что с увеличением объемной доли α -Fe (одновременно увеличивается содержание аморфной фазы) H_{c1} монотонно уменьшается, что, как уже говорилось, может быть связано с облегчением зарождения и роста доменов перемagnetничивания в результате магнитного контакта зёрен $Nd_2Fe_{14}B$ [36,226].

4.3.5.5. Удельная намагниченность насыщения МТФ. Связь между фазовым составом и σ_s порошков рассчитывали по аддитивному вкладу фаз в общую удельную намагниченность по формуле [227]:

$$\sigma_s = \sigma_N V_N + \sigma_{Fe} V_{Fe}, \quad (4.12)$$

и используя соотношение [228]:

$$\sigma_s = \frac{\sigma_N \rho_N V_N + \sigma_{Fe} \rho_{Fe} V_{Fe}}{\rho_N V_N + \rho_{Fe} V_{Fe}}, \quad (4.13)$$

а удельную остаточную намагниченность σ_r определяли по формуле [226]:

$$\sigma_r = k_N \sigma_N V_N + 0.832 \sigma_{Fe} V_{Fe}, \quad (4.14)$$

где σ_N , $\sigma_{Fe} = 164$ и $210 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ – соответственно удельная намагниченность насыщения

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$ [36], $\rho_{\text{N}} = 7642 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{\text{Fe}} = 7873 \text{ кг/м}^3$ – теоретическая плотность $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$ [229] и V_{N} , V_{Fe} – объемная доля фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$ соответственно. Коэффициент k_{N} – отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, равное 0.5 для кристаллитов при их случайной ориентации и 0.832 для магнитотвердых однодоменных частиц $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и ММФ ($\alpha\text{-Fe}$) [226,227].

Используя уравнения (4.12) и (4.13), ожидаемые значения σ_{N} были оценены по экспериментальным значениям σ_{s} , V_{N} и V_{Fe} . Полученные значения приведены в таблице 4.20. Отличие экспериментально полученной удельной намагниченности для фазы со структурой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и расчётной удельной намагниченности для интерметаллического соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\sigma_{\text{N}} = 164 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ [36]), вероятно, является результатом того, что атомы Zr входят в решетку фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и замещают позиции Fe и Nd [196], уменьшая тем самым её удельную намагниченность.

Таблица 4.20 – Экспериментально полученные значения σ_{s} и σ_{r} для порошков сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, МА в течение 0.5 – 8 ч, а затем промытых в толуоле. Расчётные значения удельной намагниченности фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$: $\sigma_{\text{N}}(\text{A})$ – использовано уравнение (4.12), $\sigma_{\text{N}}(\text{B})$ – использовано уравнение (4.13) и $\Delta\sigma_{\text{N}}$ – разность $\sigma_{\text{N}}(\text{A}) - \sigma_{\text{N}}(\text{B})$.

Время МА (ч)	Экспериментально полученные значения		$\sigma_{\text{N}} (\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг})$		$\Delta \sigma_{\text{N}} (\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг})$
	$\sigma_{\text{s}} (\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг})$	$\sigma_{\text{r}} (\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг})$	А	В	
0	115	82.5	111.0	110.8	0.12
0.5	112	81.9	106.7	106.5	0.15
1	112	82.7	106.6	106.5	0.16
2	114	82.6	107.6	107.4	0.18
4	118	82.5	109.5	109.3	0.24
8	120	82.3	106.7	106.4	0.28

Предполагая, что в процессе МА существенного перераспределения ионов Zr между МТФ и минорными фазами не происходит, после усреднения полученных с помощью уравнений (4.12) и (4.13) значений σ_{N} , для удельной намагниченности фазы со структурой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ получаем очень близкие друг к другу значения: 108.0 ± 2.2 и $107.8 \pm 2.2 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ соответственно.

4.3.5.6. Обменные взаимодействия и ОСС в МА порошках сплава

$\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$. Обменно-связные наноконпозиционные МТМ состоят из связанных обменным взаимодействием кристаллитов МТФ или МТФ и ММФ. Наноконпозиты $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ обладают высоким значением σ_s благодаря высокой намагниченности фазы $\alpha\text{-Fe}$ и высоким значением H_{ci} благодаря высокой МКА фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; следовательно, величины отношения σ_r/σ_s и $(BH)_{\max}$ этих наноконпозитов должны иметь повышенное значение [1].

В основе механизма перемангничивания наноконпозитов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ лежит взаимное выравнивание ориентировки магнитных моментов в соседних зернах [225]. Согласно теории Стонера-Вольфарта [11], если бы ОЛН в зёрнах одноосных магнетиков были ориентированы случайным образом, а сами зёрна были бы намагничены до насыщения, то отношение σ_r/σ_s было бы равно примерно 0.5 [230]. В этой связи увеличение $\sigma_r/\sigma_s = k_N$ до примерно 0.73, как это видно на рис. 4.52, наблюдаемое уже через 1 ч МА, можно объяснить уменьшением $\langle D \rangle$, что приводит к усилению обменной связи между зёрнами МТФ или МТФ и ММФ. Дальнейшее увеличение длительности МА приводит к монотонному снижению k_N , которое может быть связано с: (а) увеличением объемной доли и неоднородным распределением ММФ (таблица 4.19), а также (б) с накоплением дефектов структуры на поверхности зёрен МТФ в процессе МА [2] (рис. 4.49). В совокупности эти факторы приводят к уменьшению характерной обменной длины, что и обуславливает уменьшение k_N за счет ослабления эффекта обменной связи.

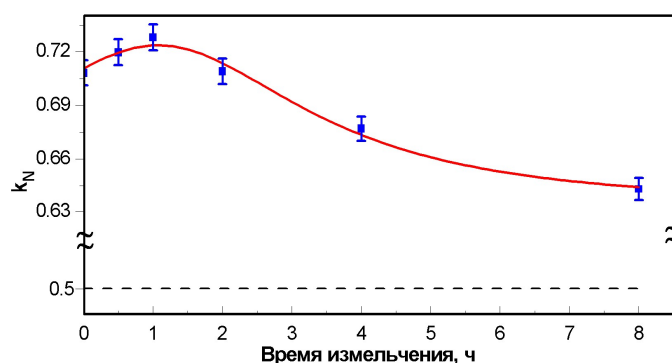


Рисунок 4.52 – k_N как функция длительности МА. Экспериментальные данные аппроксимированы функцией Лоренца (красная линия). Пунктирная линия показывает значение, в соответствии с моделью Стонера-Вольфарта [11].

Как известно, распределение полей перемангничивания ($dM(H)/dH$ от H) характеризует механизм перемангничивания, включая вклад и эффективность межзёрненного обменного взаимодействия. Как видно на рис. 4.53, полученное нами распределение полей перемангничивания имеет два пика. Сравнительно небольшой пик наблюдается вблизи нулевого поля, причём его высота увеличивается по мере увеличения длительности помола, коррели-

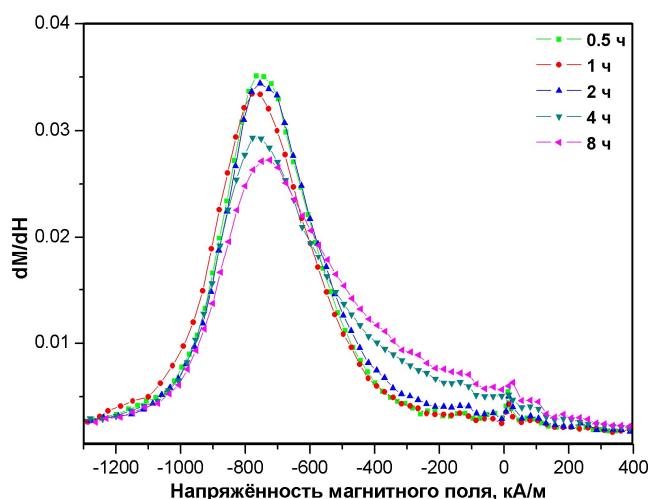


Рисунок 4.53 – Кривые $dM(H)/dH$ для порошков $Nd_{9.6}Fe_{80.3}Zr_{3.7}B_{6.4}$, МА в течение 0.5 – 8 ч и промытых в толуоле.

кристаллитов МТФ и ММФ [44]. Относительная узость пиков ($dM(H)/dH$) для порошков, МА в течение 0.5, 1 и 2 ч свидетельствует об узости распределению кристаллитов по размерам, а также доминировании процессов перемагничивания путём когерентного вращения магнитных моментов зёрен, связанных между собой однородным по величине обменным взаимодействием [231]. Дальнейшее увеличение длительности МА (≥ 4 ч) приводит к размыванию большого пика, т. е. обменное взаимодействие между зёрнами становится всё более и более неоднородным и всё больший объём материала перемагничивается путём смещения доменных границ.

4.3.5.7. Заключение. В результате проведённых исследований установлено, что: (а) в БЗ порошках достехиометрического сплава $Nd_{9.6}Fe_{80.3}Zr_{3.7}B_{6.4}$ по мере увеличения длительности МА до 8 ч, количество фазы $Nd_2Fe_{14}B$ уменьшается с примерно 94 до 81 %, а содержание фаз α -Fe и Nd_2O_3 увеличивается с примерно 4 до 12 и с примерно 2 до 7 %, соответственно; (б) во всех МА порошках реализуется ОСС с сильной обменной связью между зёрнами МТФ ($Nd_2Fe_{14}B$) и ММФ (α -Fe), при этом полученные величины отношения $\sigma_r/\sigma_{1.8}$ существенно больше Стонер-Вольфартовского предела, а наибольшее из полученных значений (после МА длительностью 1 ч) $\sigma_r/\sigma_{1.8}$ равно 0.74; (в) используя экспериментально полученные значения $\sigma_{1.8}$ и объемных долей магнитных фаз, различными методами проведена оценка нижнего предела для значения удельной намагниченности насыщения фазы типа $Nd_2Fe_{14}B$: $\sigma_N = 108.0 \pm 2.5$ А·м²/кг; (г) магнитные гистерезисные свойства МА порошков зависят от типа промывочной жидкости.

руя с содержанием ММФ (α -Fe + аморфная фаза) в нанокompозите, что указывает на то, что не все кристаллиты ММФ связаны обменным взаимодействием с кристаллитами МТФ, а их перемагничивание осуществляется путём смещения границ доменов.

Большой пик, с максимумом в области сильных отрицательных полей, характеризующим H_{ci} нанокompозита, непосредственно связан с перемагничиванием кристаллитов МТФ, а также обменно связанных между собой

4.4. МТМ на основе низконеодимовых, с высоким содержанием бора, БЗ сплавов Nd-Fe-B – магнитные наноконпозиты типа Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B

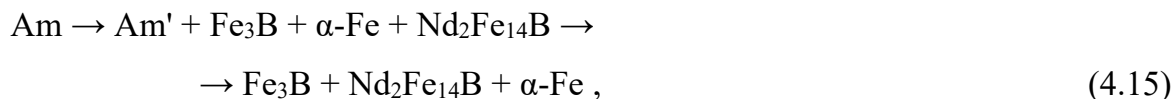
4.4.1. Общие сведения

Обменно-связные наноконпозиционные МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, получаемые методами быстрой закалки, в общем случае делятся на два типа: (1) наноконпозиты типа Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe, – на основе сплавов, обогащённых железом по сравнению со стехиометрией Nd₂Fe₁₄B (мы говорили о них в пп. 5.3), из ближайшей окрестности сплава номинального состава Nd_{9.5}Fe_{84.5}B₆, в структуре которых основными являются фазы Nd₂Fe₁₄B и α -Fe [16,232] или Nd₂Fe₁₄B, α -Fe и небольшое количество аморфной фазы [233,234], и (2) наноконпозиты типа Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B, – на основе обеднённые по неодиму и обогащённые бором сплавов, близких по составу к стехиометрии Nd₄Fe₇₈B₁₈, основными фазовыми составляющими которых являются Fe₃B, Nd₂Fe₁₄B и α -Fe [16].

A. Inoue et al. [233,234] было показано, что присутствие в сплавах первого типа остаточной аморфной фазы способствует формированию в них более дисперсной и однородной смеси фаз, которая благоприятствует достижению высоких магнитотвердых свойств даже в сильно обогащённых железом сплавах (содержащих до 90 ат. % Fe). Аналогичные исследования, проведённые позднее под руководством *A. Inoue (Zhang W., Matsushita M. & Inoue A.)* [235] на сплаве второго типа (Fe₆₇Co_{9.5}Nd₃Dy_{0.5}B₂₀), показали, что и в обогащённом бором сплаве наилучшие магнитные гистерезисные свойства: $M_r = 1.36$ Тл, $M_s = 1.60$ Тл, $H_{ci} = 227$ кА/м, $(BH)_{max} = 110$ кДж/м³, достигаются на порошках, структура которых также представляет собой смесь кристаллических фаз (Fe₃B, Nd₂Fe₁₄B, α -Fe) и остаточной аморфной фазы. При этом размер зёрен фазы Fe₃B составил 20 нм, Nd₂Fe₁₄B – 10 нм, α -Fe – 30 нм, а расстояние между зёрнами кристаллических фаз, занятое оставшейся аморфной фазой, составляет около 5 нм.

Обогащённые бором сплавы Nd-Fe-B имеют некоторые преимущества по сравнению со сплавами Nd-Fe-B с низким содержанием бора [16,236,237]: (1) они содержат меньшее количество Nd; (2) у них более низкие температуры плавления, (3) для них характерна достаточно протяжённая область существования переохлажденной жидкости до начала процесса кристаллизации (т.е. более низкие температуры стеклования (T_g) по сравнению с соответствующими температурами кристаллизации (T_x)) [235]. Последнее означает, что процесс кристаллизации соответствующих аморфных сплавов может протекать, например,

в две стадии:



наконец, (4) эти сплавы характеризуются более высокой стеклообразующей способностью (т.е. имеют более низкую критическую скорость охлаждения (R_c) для стеклообразования расплавов). Например, в работе *H. Kanekiyo and S. Hirosawa* [238] было показано, что в сплаве $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ аморфную фазу можно получить в процессе спиннингования расплава при поверхностных скоростях закалочного барабана (v_s) в диапазоне нескольких м/с. Это почти на порядок меньше, чем v_s (~ 40 м/с), необходимые для аморфизации сплавов Nd-Fe-B составов, близких к стехиометрии $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [119].

С другой стороны, с точки зрения формирования оптимальных гистерезисных свойств высокая стеклообразующая способность низко-неодимовых высокоборных сплавов Nd-Fe-B делает весьма затруднительным получение в условиях массового производства высококоэрцитивных порошков непосредственно в процессе быстрой закалки. Как видно на рис. 4.54, даже небольшие отклонения в скоростях закалки от оптимальной приводят к катастрофическому их падению. Хотя эту трудность в какой-

то мере можно обойти. Как показано в работе *S. Hirosawa et al.* [239], легирование сплавов Nd-Fe-B нанокompозитов такими металлами, как Cr, Co, Ga или Dy, облегчает получение высоких гистерезисных свойств у нанокompозитов типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ непосредственно в

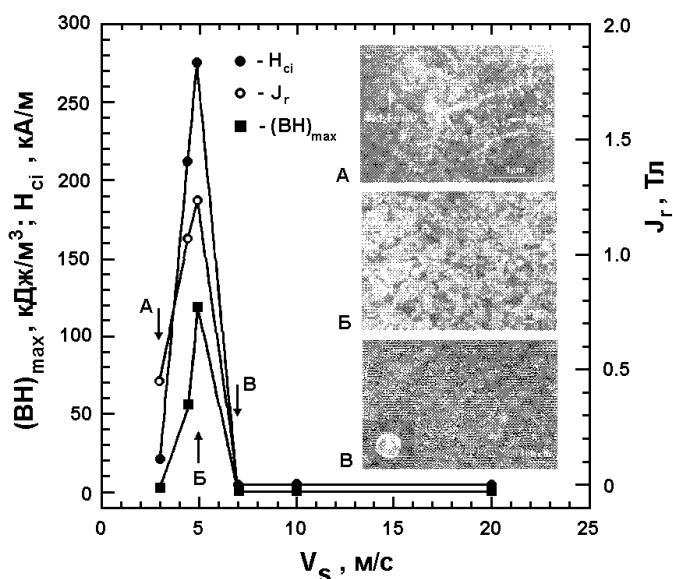


Рисунок 4.54 – [239] Зависимости гистерезисных свойств БЗ сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ от скорости закалки v_s . На врезках приведены светлопольные фотографии микроструктуры сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$, закалённого с $v_s = 3$ м/с (А) и 5 м/с (Б), а также темнопольное изображение сплава, закалённого с $v_s = 7$ м/с (В). При $V_s = 3$ м/с сплав содержит значительное количество крупных кристаллов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, дисперсные кристаллы фазы Fe_3B и дендритные выделения $\alpha\text{-Fe}$. При $v_s = 7$ м/с в аморфной матрице наблюдаются выделения дисперсных кристаллитов Fe_3B . Только после закалки с оптимальной скоростью $v_s = 5$ м/с в сплаве наблюдается нанокристаллическая структура с зёрнами размером от 10 до 20 нм.

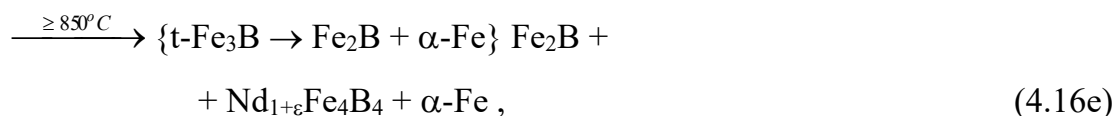
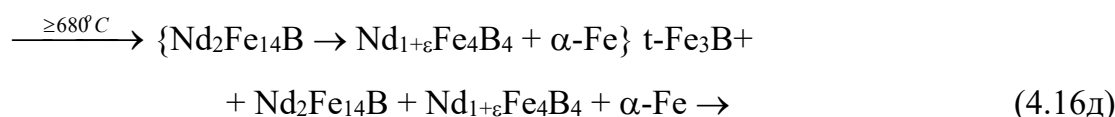
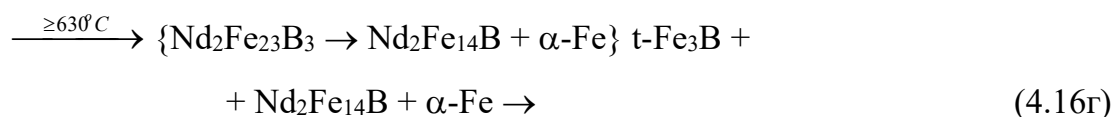
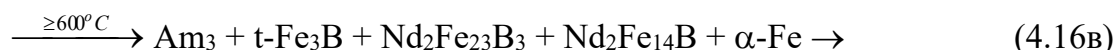
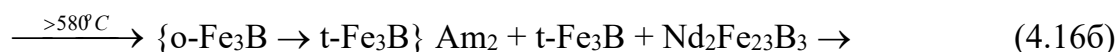
процессе спиннингования. Однако облегчает, – не означает устраняет, поэтому нанокпозиционные МТМ на основе систем $(\text{Fe}_3\text{B}, \alpha\text{-Fe})/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ обычно получают путём кристаллизации соответствующих аморфных сплавов [2,235,240–248]. Хотя и здесь есть свои трудности. В частности, результаты многочисленных экспериментов свидетельствуют о том, что в наноккомпозитах типа $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ММФ и МТФ кристаллизуются не одновременно (температуры кристаллизации ММФ обычно меньше, чем МТФ) и растут с разными скоростями [71,242,244,249], а если учесть, что первым из аморфной фазы кристаллизуются и быстро растут кристаллы $\alpha\text{-Fe}$ (хотя их объёмная доля в низконеодимовых сплавах обычно не превышает нескольких процентов), затем – интерметаллида Fe_3B , то не удивительно, что практически всегда в материале присутствуют крупные зёрна второй основной фазы Fe_3B , негативно влияющие на интенсивность междофазного обмена [71].

В работах *Y.Q. Wu et al.* [243] и *S. Hirosawa et al.* [244] говорится, что на кривых ДСК аморфного сплава $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ наблюдаются два экзотермических пика. Первый соответствует реакции кристаллизации и выделению первичной ММФ Fe_3B . Второй пик соответствует кристаллизации оставшейся аморфной фазы, причём фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ наблюдается только после второй стадии. Однако в чуть более ранних работах *D.H. Ping et al.* [240,241] сообщалось, что кристаллизация аморфного сплава $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ происходит иначе, что основной фазой после второй стадии кристаллизации является магнитомягкий интерметаллид $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. И только после распада этой фазы, которому отвечает третий экзотермический пик на ДСК-кривой, в структуре порошков появляется фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

В работе *H. Sheng et al.* [247] в этом вопросе была поставлена точка, а именно, было показано, что истинными являются оба заключения. Дело в том, что в зависимости от температуры перегрева фазовые превращения в аморфных лентах при отжиге могут происходить либо в две стадии: аморфная фаза (Am) $\rightarrow$ $\text{Am}' + \text{Fe}_3\text{B} \rightarrow \text{Fe}_3\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, либо в три стадии: аморфная фаза (Am) $\rightarrow$ $\text{Am}' + \text{Fe}_3\text{B} \rightarrow \text{Fe}_3\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Причём, на ДСК-кривых, приведённых в работе *S. Hirosawa et al.* [244], зная об этом, можно было бы заметить соответствующую разницу формы экзотермических пиков по мере увеличения скорости нагрева. С точки зрения магнитных свойств, как показано в работе [247], в случае реализации двухстадийного процесса кристаллизации лента после оптимального отжига проявляет однофазное магнитное поведение, демонстрируя своё ОСС. В случае же реализации трёхстадийного процесса магнитные свойства оптимально

термообработанных лент ухудшаются, и на кривых размагничивания вблизи нулевого поля наблюдается перегиб.

Подводя итог вышесказанному, используя результаты, полученные авторами [71,242–244,247,249], можно представить последовательность реакций (4.15) в системе Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B в зависимости от температуры кристаллизации аморфной фазы в более детализованном виде:



где Am_i – аморфная фаза, o-Fe₃B и t-Fe₃B – орторомбическая и тетрагональная модификации интерметаллического соединения Fe₃B соответственно. Температуры реакций (4.16а), (4.16в) и (4.16г) приведены для случая неравновесной кристаллизации (в режиме непрерывного нагрева), а реакций (4.16д) и (4.16е) – для случая продолжительных (несколько часов) изотермических выдержек аморфных порошков.

4.4.2. Магнитные гистерезисные свойства быстрозакалённых порошков сплава Nd₄Fe₇₈B₁₈ после кристаллизации

С целью комплексного изучения процессов кристаллизации нами исследовано влияние температуры и длительности низкотемпературного кристаллизационного отжига на гистерезисные свойства и фазовый состав перезакалённых порошков обогащённого бором сплава Nd₄Fe₇₈B₁₈, определены условия и режимы формирования в них ОСС.

4.4.2.1. Методика эксперимента и образцы. Сплав номинального состава Nd₄Fe₇₈B₁₈ выплавляли в вакуумной индукционной печи в атмосфере очищенного аргона и закаливали на барабане из нержавеющей стали диаметром 200 мм, вращающемся с поверхностной

скоростью 40 м/с. Сплав после закалки имел вид чешуек или фрагментов лент длиной до 20 см, шириной от 3 мм до 30 мм и толщиной 20 – 30 мкм. При приготовлении образцов для магнитных и рентгеновских исследований их измельчали и просеивали через сито с размером ячеек 40 мкм. Термическую обработку БЗ порошков в интервале температур от 500 до 800 °С продолжительностью 5, 10, 20 и 40 мин проводили в вакуумной лабораторной печи ретортного типа, оснащённой водоохлаждаемым холодильником, что позволяло и нагрев, и охлаждение порошков проводить в ускоренном режиме. Однородность и точность поддержания температуры в рабочей зоне печи были не хуже ± 2 °С.

Измерение гистерезисных свойств порошков проводили в замкнутом магнитном потоке с помощью лабораторного гистерезисграфа на призматических образцах, намагниченных до насыщения в импульсных магнитных полях напряжённостью не менее 4.8 МА/м, полученных формованием и последующей полимеризацией смесей порошок + 30 об. % полимерной связки. Исследования структуры и фазового состава порошков при комнатной температуре в исходном состоянии и после различных режимов термической обработки проводили на порошковых образцах с использованием дифрактометра ДРОН-3М ($V = 35$ кВ, $I = 30$ мА) на CuK_α -излучении по точкам с шагом 0.05 градус в диапазоне от 25 до 126 градусов в единицах 2θ . Количественный РФА проводили упрощенным метода Ритвельда с использованием программного пакета PHAN%, разработанного на кафедре физического материаловедения НИТУ «МИСиС» [160].

4.4.2.2. Результаты и обсуждение. *Кривые размагничивания и фазовый состав порошков БЗ сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ после кристаллизационных отжигов по разным режимам.* Обобщая результаты измерений кривых размагничивания порошков БЗ сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ в исходном состоянии и после различных режимов термической обработки, все их по форме и характеристическим параметрам условно можно разделить на три большие группы.

Первая группа – кривые размагничивания, типичные для аморфных МММ [6], – характеризуются практически нулевыми значениями B_r и H_{ci} . К ней относятся кривые размагничивания порошков сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ в исходном состоянии, после отжига длительностью 5 минут в интервале температур 590 – 650 °С, рис. 4.55, а также после отжига большей длительности при температурах ниже 560°С. Можно предположить, что эти порошки или целиком аморфные ($H_{ci} \sim 0$), или же матричная аморфная фаза в них занимает основную долю объёма и содержит лишь сравнительно небольшое количество дисперсных выделений кристаллических фаз (соответствующая $H_{ci} \leq 10$ кА/м). Последнее подтвержда-

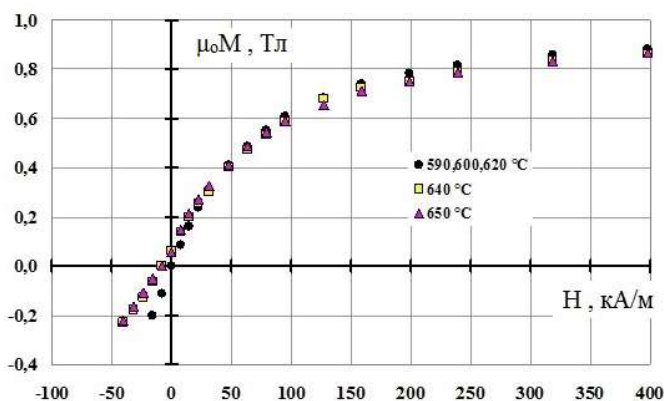


Рисунок 4.55 – Кривые размагничивания порошков сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ после отжига длительностью 5 минут в интервале температур 590 – 650 °С.

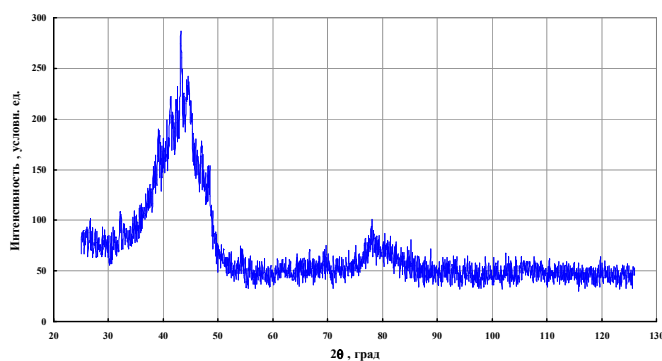


Рисунок 4.56 – Рентгеновский дифракционный спектр порошка сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ после отжига длительностью 5 мин при температуре 600 °С.

ется результатами рентгеноструктурных исследований. На рис. 4.56 приведён спектр порошка после отжига при температуре 600 °С, 5 мин, – он имеет вид, характерный для аморфных материалов.

Известно, что сплавы системы Nd-Fe-B в аморфном состоянии являются магнитомягкими [6]. Магнитомягкой является и фаза Fe_3B , которая, как это было установлено экспериментально во многих работах [71,242–244,247,249], первой образуется при кристаллизации обогащённых бором аморфных сплавов. Таким образом, можно предположить, что в исходном состоянии исследованные порошки сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ по меньшей мере рентгеновски аморфные. Небольшие различия намагниченности образцов, рис. 4.55, могут быть обусловлены различиями в их относительной плотности, являющейся следствием погрешности

дозирования полимерной связи.

Вторая группа – кривые размагничивания, характерные для нанокомпозитов в ОСС [1]. Примером кривых, относящихся к этой группе, могут служить кривые размагничивания порошков, отожжённых при 570 °С и 580 °С в течение 40 мин, приведённые на рис. 4.57, а также кривые размагничивания порошков после отжига при 660 °С, 5 мин и др. Их особенностью является то, что, во-первых, отношения соответствующих M_r к M_s превышают Стонер-Вольфартовский предел, равный 0.5 [11], а, во-вторых, эти кривые имеют вид, типичный для однофазных материалов, – односвязная выпуклая кривая без каких-либо признаков присутствия ММФ. В то же время, в соответствии с равновесной диаграммой состояния системы Nd-Fe-B, сплав исследованного состава находится в двухфазной области, что также подтверждается результатами рентгеновских дифракцион-

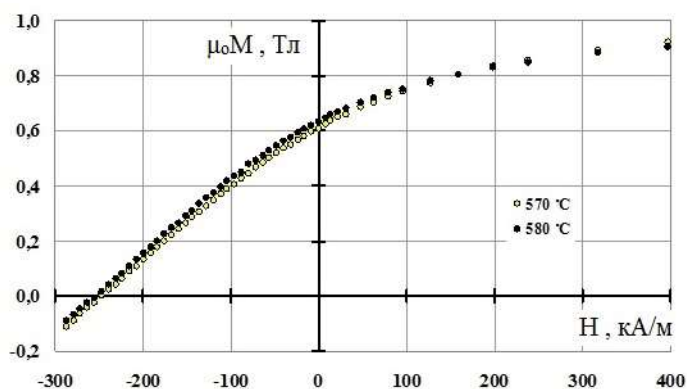


Рисунок 4.57 – Кривые размагничивания порошков сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ после отжига длительностью 40 мин при температурах 570 °C и 580 °C.

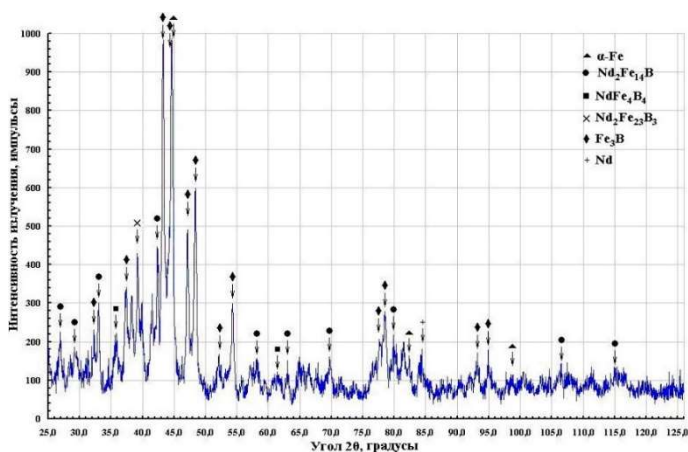


Рисунок 4.58 – Рентгеновский дифракционный спектр порошка сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ после отжига длительностью 5 мин при температуре 660 °C.

прогиб в отрицательных полях, во-вторых, сравнительно высокая H_{ci} ($\sim 50 - 150$ кА/м), наконец, в-третьих, соответствующие отношения M_r/M_s имеют величину меньше Стонер-Вольфартовского предела ($= 0.5$).

Типичный рентгеновский дифракционный спектр порошка третьей группы приведён на рис. 4.60. Как видно, он практически не отличается от спектра, приведённого на рис. 4.58, т.е. порошок имеет многофазную структуру, однако в силу морфологических особенностей (высокотемпературный отжиг приводит к огрублению микроструктуры), эффекты обменного усиления в нём не играют существенной роли при формировании гистерезисных свойств. Частицы ММФ и МТФ сравнительно крупные и перемагничиваются практически независимо одна от другой, что и обуславливает немонотонность соответствующих кривых размагничивания. В подтверждение вышесказанного, на рис. 4.61 приведены изменения

ных исследований, рис. 4.58. Как видно, помимо «леса» линий от магнитотвёрдого интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, на спектре присутствуют довольно интенсивные линии ещё как минимум трёх ММФ: $\alpha\text{-Fe}$ и интерметаллических соединений Fe_3B и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$.

Третья группа – кривые размагничивания, характерные для многофазных микрокристаллических изотропных МТМ. В рассматриваемом случае они наблюдаются на порошках после продолжительных выдержек, например, после отжига длительностью 40 мин при температурах выше 650 °C, рис. 4.59, или же выдержек меньшей длительности при более высоких температурах, например, после отжига длительностью 10 мин выше 680 °C. Их отличительными особенностями являются, во-первых, более или менее выраженный

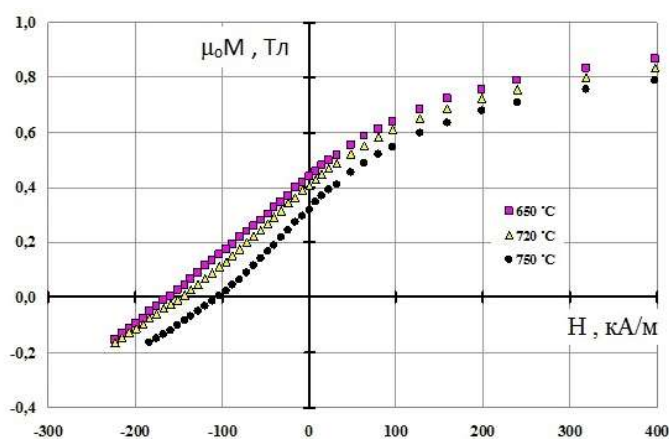


Рисунок 4.59 – Кривые размагничивания порошков сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ после отжига длительностью 40 мин при температурах 650, 720 и 750 °С.

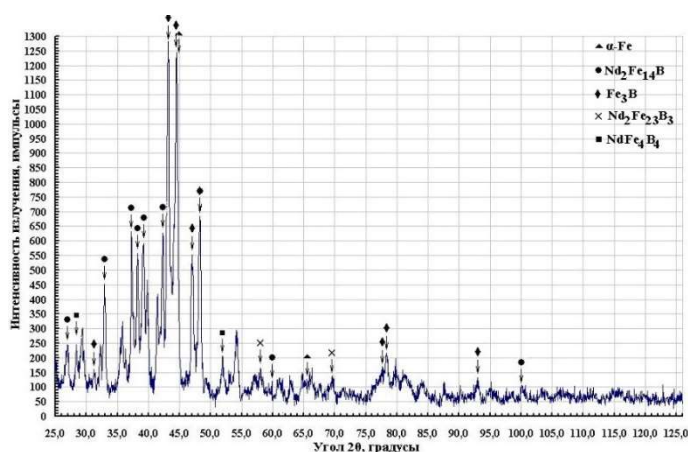


Рисунок 4.60 – Экспериментальный рентгеновский дифракционный спектр порошка сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ после термической обработки при температуре 680 °С, 10 мин.

среднего размера ОКР фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и Fe_3B от температуры отжига. На рисунке видно, что, во-первых, при высоких температурах отжига (обозначены стрелками: выше 660 °С для Fe_3B и выше 640 °С для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) увеличение ОКР очень хорошо описывается экспоненциальными функциями (на рис. 4.61 вид этих функций приведён рядом с соответствующими сглаживающими кривыми), что явно указывает на диффузионный характер процессов, протекающих при кристаллизации перезакалённых порошков, а, во-вторых, согласуется с результатами многочисленных экспериментов других авторов в том, что в нанокompозитах типа $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ММФ и МТФ кристаллизуются не одновременно (фаза Fe_3B кристаллизуется первой) и растут с разными скоростями (скорость роста Fe_3B выше).

Из результатов численных микромагнитных расчётов авторов [25,30,38–41] следует, что в сплавах системы Nd-Fe-

В ОСС наблюдается в случаях, когда размер кристаллитов МТФ не превышает 10 – 30 нм, а зёрна ММФ превосходят их по размерам не более чем в два раз. Как видно на рис. 4.61, названные условия выполняются для порошков сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{81}\text{B}_{17}$, отожженных при температурах ниже 700 °С, если размер ОКР соответствует размеру кристаллитов. То есть, во-первых, ОКР фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и Fe_3B как раз и есть размер кристаллитов этих фаз, во-вторых, высокие значения гистерезисных свойств после отжига в интервале температур 560 – 660 °С обусловлены реализацией в соответствующих порошках ОСС и, в-третьих, снижение H_{ci} и B_r , наблюдающееся после отжига при температурах выше 660 °С, может быть связано не

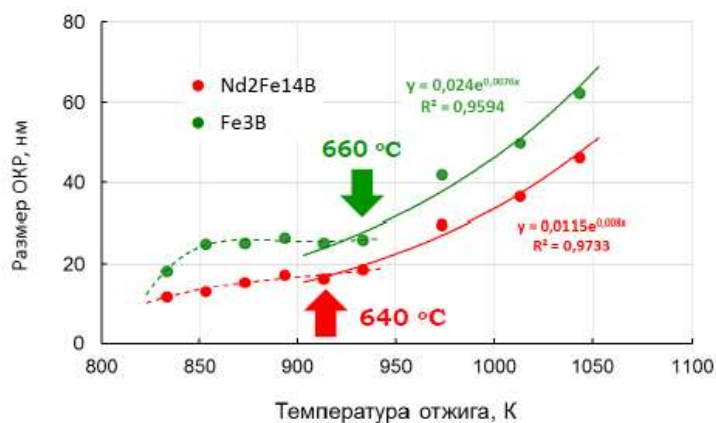


Рисунок 4.61 – Зависимость размера ОКР фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и Fe_3B от температуры отжига длительностью 20 минут в интервале температур 833 – 1043 К (560 – 770 °С).

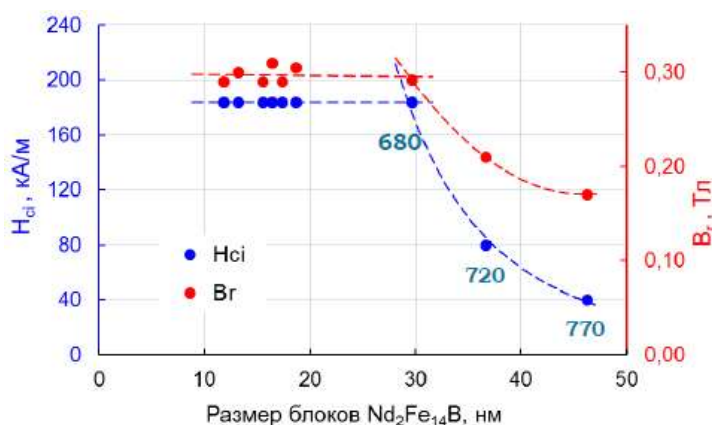
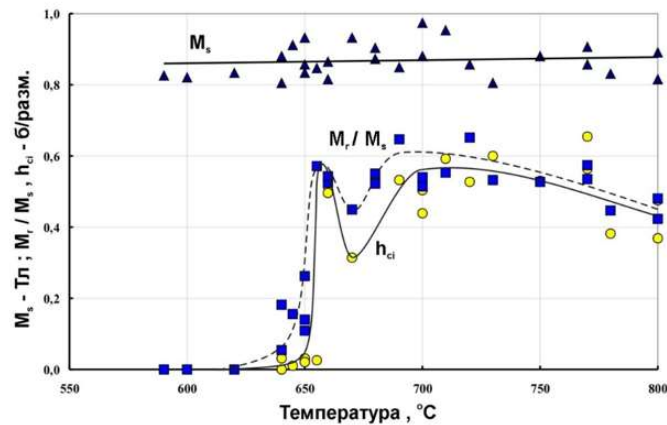


Рисунок 4.62 – Изменения H_c и B_r в зависимости от среднего размера кристаллитов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после отжига порошков сплава в интервале температур 560 – 770 °С, 20 мин.

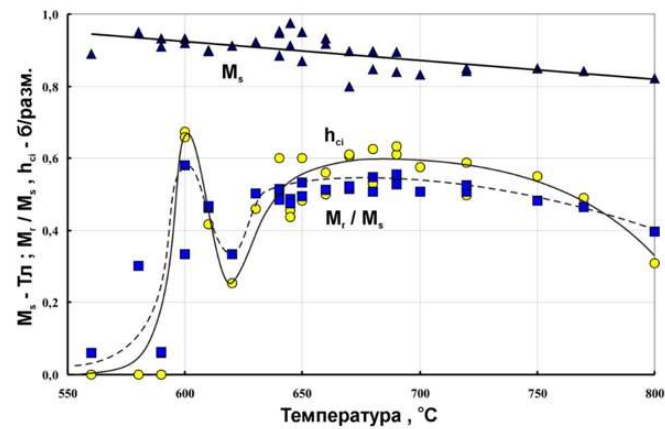
полученных результатов является наличие двух максимумов и минимума на зависимостях h_{ci} и M_r/M_s от температуры. При этом можно предположить, что эти особенности имеют фазово-кинетическую природу. Равновесная температура кристаллизации исследованного сплава имеет величину чуть больше 560 °С. Об этом со всей определённости свидетельствуют свойства порошков после отжига длительностью 20 и 40 минут в интервале 560 – 570 °С. При меньших длительностях отжига, учитывая латентный период, начало проявления эффектов кристаллизации перезакалённых порошков смещается в область более высоких температур (в интервал 580 – 600 °С после отжига длительностью 10 минут и 640 – 660 °С – длительностью 5 минут).

только с увеличением объёмной доли ММФ в сплаве, но и с огрублением микроструктуры соответствующих порошков (ростом средних размеров зёрен МТФ и ММФ), рис. 4.62.

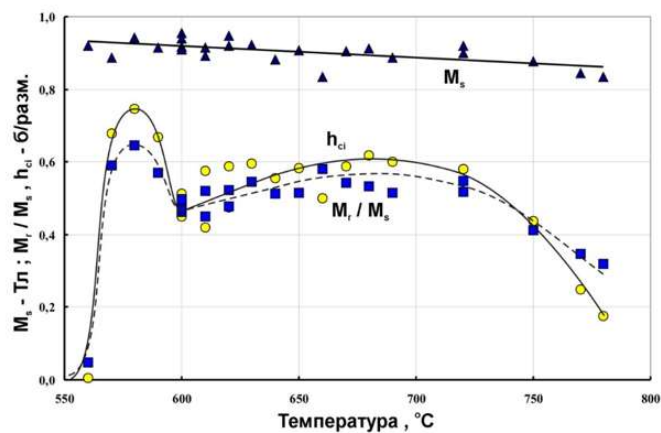
Влияние температуры и длительности кристаллизационного отжига на гистерезисные свойства порошков сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$. На рис. 4.63 приведены зависимости намагниченности насыщения M_s , измеренной в поле 1.85 МА/м, приведённой коэрцитивной силы $h_{ci} = H_{ci}(\text{кА/м})/320$ и относительной остаточной намагниченности M_r/M_s от температуры кристаллизационного отжига длительностью 5, 10, 20 и 40 мин. Для удобства зрительного восприятия полученных результатов, для M_s отложены прямые линии трендов, а через точки на графиках, соответствующие h_{ci} и M_r/M_s , проведены сглаживающие кривые. Как видно, характерной особенностью



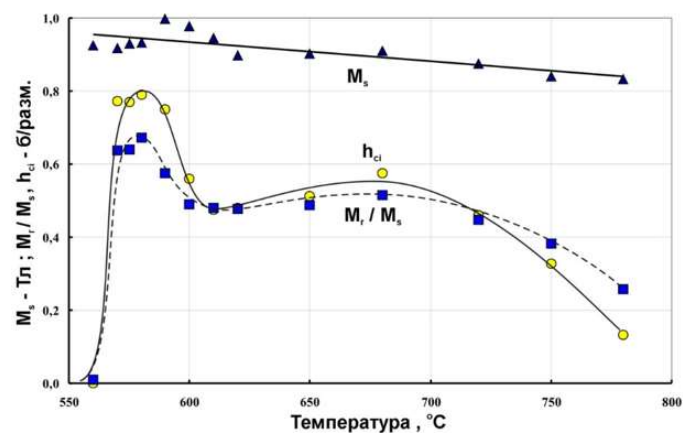
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 4.63 – Зависимости намагниченности насыщения M_s , измеренной в поле 1.85 МА/м, приведённой коэрцитивной силы $h_{ci} = H_{ci}(\text{кА/м})/320$ и относительной остаточной намагниченности M_r/M_s от температуры кристаллизационного отжига порошков быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{V}_{18}$ длительностью 5 мин (а), 10 мин (б), 20 мин (в) и 40 мин (г).

Ещё одной особенностью полученных зависимостей $h_{ci}(T_{отж})$ является то, что при отжигах малой длительности гистерезисные свойства получающихся порошков становятся очень чувствительными к условиям и режимам нагрева порошков до заданной температуры. Повторные обработки при одной и той же температуре длительностью 10 мин и, особенно, 5 мин не позволяют добиться столь же хорошей воспроизводимости результатов, как после отжигов длительностью более 20 мин (для наиболее проблемных точек на графиках приведены результаты двух и более независимых экспериментов). Причина в том, что превращение «аморфная $\rightarrow$ кристаллическая фаза», являясь существенно неравновесным процессом, приводит к формированию метастабильного фазово-структурного состояния, вид которого очень сильно зависит от условий проведения кристаллизационных отжигов. А именно, скорости нагрева контейнера с кристаллизуемым порошком до заданной температуры, режима выхода печи на заданную температуру, скорости охлаждения порошков от температуры кристаллизации, расположения контейнера в рабочем пространстве печи, наконец, массы порошка и характера его расположения в контейнере. Воспроизводимость результатов в этом случае очень плохая (сравните, зависимость $h_{ci}(T_{отж})$ на рис. 4.63(б) и зависимости $H_{ci}(T_a)$ на fig. 1 в работе [241] и на fig. 3 в работе [248] в диапазоне температур $T_{отж} (=T_a)$ 600 – 700 °C). Выход один – многократное повторение отжигов при каждой заданной температуре и усреднение полученных результатов. С другой стороны, отжики во всём исследованном интервале температур длительностью более 10 мин воспроизводятся со вполне приемлемой точностью.

Аморфное состояние и состояние, в котором происходит нарушение обменной связности, хорошо различаются на опыте от состояния (или режимов обработки), в которых ОСС имеет место. В частности, уменьшение H_{ci} порошков после отжигов большой длительности при высоких температурах, как это видно на рис. 4.63(в) и рис. 4.63(г), в результате нарушения обменной связности сопровождается резким снижением величины их M_r . Если же обратиться к анализу общих закономерностей процесса кристаллизации, можно отметить, что в окрестности температуры кристаллизации, которая является характеристикой материала и которая, как это можно предположить из анализа зависимостей $H_{ci}(T_{отж})$, приведённых на рис. 4.63, для сплава номинального состава $Nd_4Fe_{78}B_{18}$ находится в интервале 560 – 570 °C, морфология микроструктуры будет определяться временем выдержки. При небольших перегревах

(несколько десятков градусов) и коротких выдержках (менее 5 мин) магнитные свойства порошков будут определяться морфологией выделений фаз Fe_3B и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Учитывая их высокую дисперсность и незавершённость процесса кристаллизации (т.е. наличие непрореагировавшей аморфной фазы) H_{ci} порошков будет сравнительно низкой. Однако по мере увеличения длительности отжига при таких температурах должна формироваться структура, способствующая реализации ОСС. При этом и H_{ci} , и M_r порошков должны резко возрасти. Именно это мы и наблюдали в ходе наших экспериментов, рис. 4.63.

Аналогичное поведение этих характеристик мы должны были бы наблюдать при увеличении температуры отжига неизменной длительности. Однако вместо этого мы видим минимумы на зависимостях $H_{ci}(T_{отж})$ и $M_r(T_{отж})$. Можно предположить, что эта особенность является следствием конкуренции двух процессов: огрубления морфологии микроструктуры вследствие увеличения скорости протекания диффузионных процессов и изменения состава магнитомягких фаз. Например, в результате протекания реакции $\text{Am}_2 + o\text{-Fe}_3\text{B} \rightarrow t\text{-Fe}_3\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{-Fe}$. Следствием этой реакции может быть фрагментация достаточно крупных зёрен интерметаллида Fe_3B и, как следствие, нарушение условий обменной связности, сопровождающееся уменьшением H_{ci} . На то, что такое превращение в принципе, возможно, указывает почти фиксированное положение минимума на полученных зависимостях $H_{ci}(T_{отж})$ и $M_r(T_{отж})$ после выдержек длительностью более 5 мин, рис. 4.63. При дальнейшем повышении температуры отжига равновесными фазами остаются всё те же $t\text{-Fe}_3\text{B}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$, но их размеры и взаимное расположение в объёме материала способствуют реализации условий обменной связности. В частности, изменение высоты первого максимума $H_{ci}(T_{отж})$ по мере увеличения длительности отжига, рис. 4.63, подтверждает это предположение. Наконец, при высоких температурах и больших длительностях отжига происходит огрубление морфологии микроструктуры, представленной равновесными ММФ (основная) и МТФ и, как следствие, резкое падение H_{ci} в таком композите. Как известно (Глава 1), в микрокристаллических материалах присутствие ММФ оказывает катастрофически негативное влияние на величину H_{ci} . Уменьшение ширины высокотемпературного максимума с ростом длительности отжига, рис. 4.71(г), является наглядным свидетельством в пользу этого предположения.

К сожалению, РФА порошков, отождествлённых в течение 5 мин при разных температурах, не позволили нам получить прямое количественное подтверждение высказанных предположений. Отжики такой длительности приводят к формированию

очень дисперсной неравновесной структуры, чувствительной к влиянию большого количества других параметров процесса кристаллизации. Однако, например, в близких по составу перезакалённых порошках сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{81}\text{B}_{17}$, отожжённых при температурах 560 – 780 °С в течение 20 мин, мы наблюдали три фазы: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fe_3B и $\alpha\text{-Fe}$. На рис. 4.64 приведены полученные нами изменения объёмных долей этих фаз после кристаллизационных отжигов при разных температурах. Присутствия промежуточной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ при такой длительности отжига выявить не удалось. В этой связи можно предположить, что или изменяется порядок протекания реакций при кристаллизации по причине того, что после закалки в порошках сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{81}\text{B}_{17}$ кроме матричной аморфной фазы уже присутствуют первичные кристаллы $\alpha\text{-Fe}$, или же за время проведения отжига (20 мин) завершаются первые три из приведённых выше (4.16) шести реакций. На рис. 4.64 видно также, что фазовый состав порошков после отжига при температурах ниже 700 °С, практически не изменяется. Однако после отжига при температурах выше 700 °С объёмная доля $\alpha\text{-Fe}$ заметно увеличивается, а объёмные доли фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и, особенно, Fe_3B – уменьшаются.

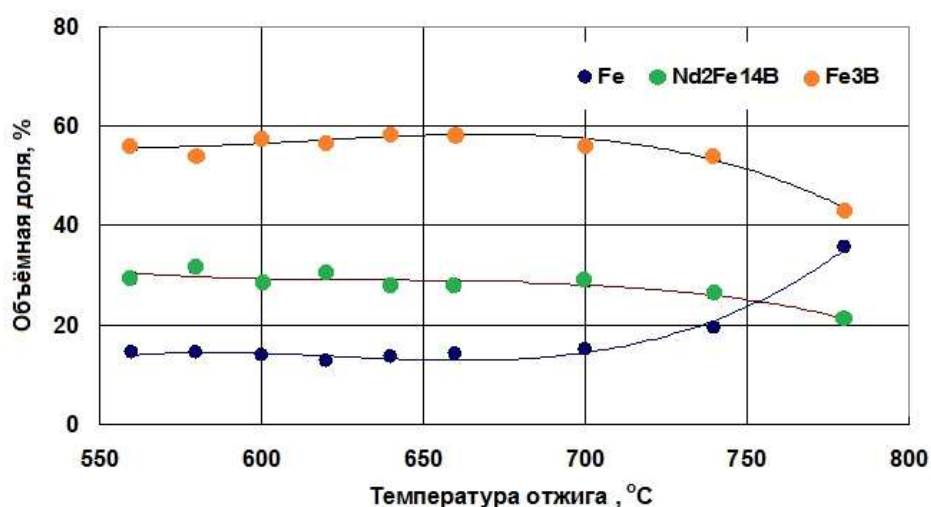


Рисунок 4.64 – Зависимости объёмных долей кристаллических фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fe_3B и $\alpha\text{-Fe}$ в БЗ порошках сплаве $\text{Nd}_2\text{Fe}_{81}\text{B}_{17}$ от температуры кристаллизационного отжига длительностью 20 мин.

Сопоставляя результаты РФА (рис. 4.64) и измерения магнитных гистерезисных свойств (рис. 4.63) исследованных порошков перезакалённого сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$, можно заключить, что в них, в каждом температурном диапазоне кристаллизационных отжигов

разной длительности протекают специфические фазовые превращения (в соответствии с (4.16)), которые оказывают определяющее влияние на их гистерезисные свойства.

Анализ зависимостей $H_{ci}(T_{отж})$ и $M_r(T_{отж})$. Немонотонный характер зависимостей $H_{ci}(T_{отж})$ и $M_r(T_{отж})$, рис. 4.63, свидетельствует о том, что кристаллизация перезакалённых порошков исследованного сплава $Nd_4Fe_{78}B_{18}$ в интервале температур 550 – 800 °C имеет сложный и многоступенчатый характер. В этой связи, для удобства анализа и определения характера процессов, протекающих в различных температурных интервалах, схематично представим зависимости $H_{ci}(T_{отж})$ в таком виде, как это показано на рис. 4.65,

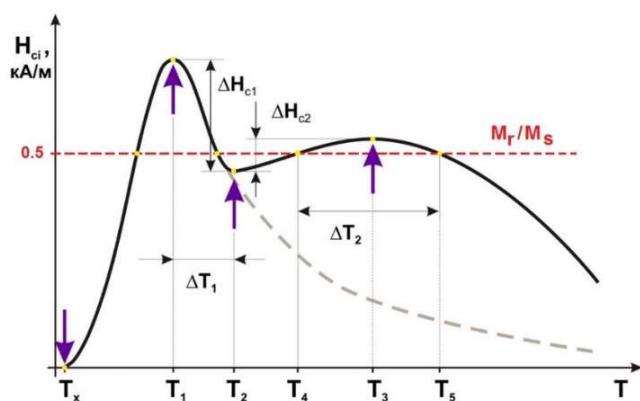


Рисунок 4.65 – Схематичное представление температурных зависимостей H_{ci} и определение их критических точек и параметров.

становится меньше 0.5, $\Delta T_1 = T_2 - T_1$, $\Delta T_2 = T_5 - T_4$, $\Delta T_3 = T_3 - T_2$, $\Delta H_{c1} = H_{ci}(T_1) - H_{ci}(T_2)$ и $\Delta H_{c2} = H_{ci}(T_3) - H_{ci}(T_2)$. Временные зависимости перечисленных выше критических температур приведены на рис. 4.66, а на рис. 4.67 представлены изменения соответственно ΔT_1 , ΔT_2 (а) и ΔH_{c1} , ΔH_{c2} (б) по мере увеличения продолжительности кристаллизационного отжига.

На рис. 4.67 видно, что по мере увеличения длительности отжига температуры T_2 , T_4 и T_5 изменяются немонотонно, а изменения T_x , T_1 , T_3 ,

и выделим на обобщённой кривой следующие критические точки и параметры: T_x – температура начала кристаллизации, T_1 – температура первого максимума H_{ci} , T_2 – температура минимума H_{ci} , T_3 – температура второго максимума H_{ci} , T_4 ($>T_2$), T_6 ($<T_1$) – температуры, при которых отношение M_r/M_s становится больше 0.5, T_5 ($>T_3$), T_7 ($>T_1$) – температуры, при которых M_r/M_s

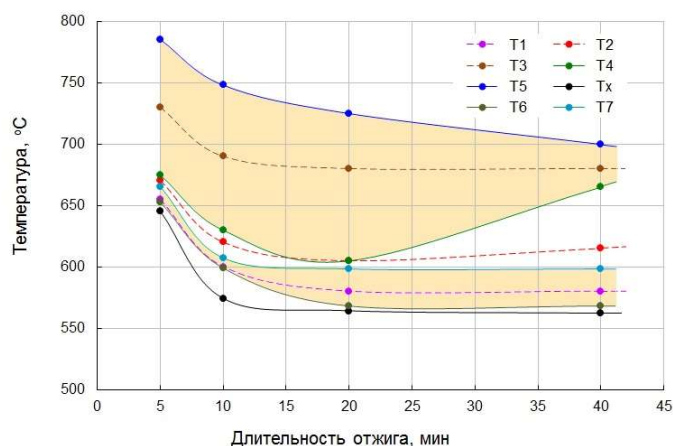
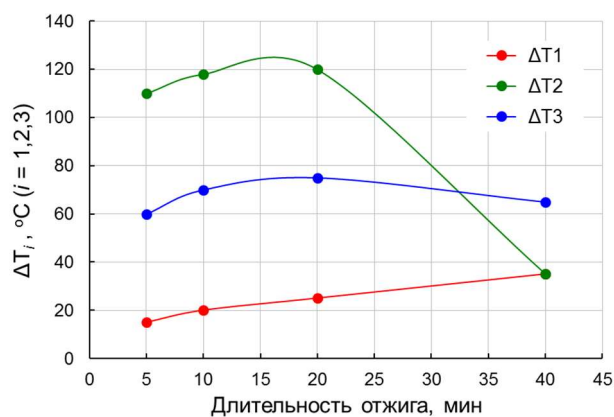
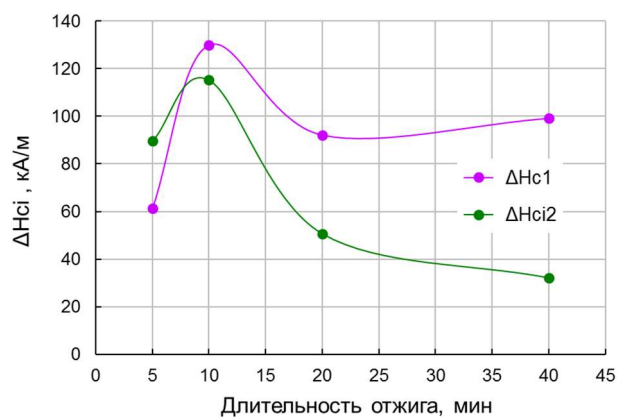


Рисунок 4.66 – Изменения критических температур в зависимости от длительности кристаллизационного отжига.



(а)



(б)

Рисунок 4.67 – Изменения параметров ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 (а) и ΔH_{c1} , ΔH_{c2} (б) в зависимости от длительности кристаллизационного отжига.

T_6 и T_7 имеют асимптотический характер. Учитывая общие закономерности фазовых превращений в сплавах, а также в соответствии с имеющимися в литературе данными [71,242–244,247,249], можно предположить, что асимптоты T_x , T_1 и T_3 являются характеристиками материала и соответствуют равновесным температурам фазовых превращений, тогда как временные зависимости T_2 , T_4 и T_5 отражают изменения в морфологии микроструктуры, влияющими на структурно-чувствительные магнитные гистерезисные характеристики материала. Последнее подтверждается также соответствующими изменениями ΔT_1 и ΔT_2 , рис. 4.67(а), в зависимости от длительности отжига. Приближение к равновесному состоянию по мере увеличения длительности отжига определяет асимптотический характер зависимости $\Delta T_1(t_{отж})$ и экстремальный характер зависимости $\Delta T_2(t_{отж})$.

На рис. 4.66 цветом выделены две температурно-временные области, в которых в процессе кристаллизационных обработок порошков в них формируется ОСС (соответствующие отношения M_r/M_s имеют величину больше Стонер-Вольфартовского предела, равного 0.5). При этом низкотемпературная область представляется довольно протяжённой, достигая наибольшей ширины в 30 °C после отжига длительностью примерно 25 мин, практически не изменяет своей ширины до $t_{отж} = 40$ мин (всё определяется скоростью диффузии) и схлопнется, предположительно, только когда $t_{отж}$ будет составлять несколько часов или даже десятков часов. Наоборот, высокотемпературная область существования ОСС исчезнет через 44 – 48 мин отжига при температуре примерно 680 °C. Наибольшую ширину, около 122 °C, высокотемпературная область

имеет после отжига длительностью около 18 мин, при этом максимум H_{ci} в этой области, как это видно на рис. 4.63, достигается после отжига при тех же 680 °С.

Из совокупности рассмотренных выше реакций (4.16) с T_x однозначно можно связать температуру начала кристаллизации аморфного сплава $Nd_4Fe_{78}B_{18}$. Асимптотически предельное значение $T_x \approx 560$ °С, рис. 4.66, соответствует равновесной температуре кристаллизации сплава исследованного состава, которая по величине очень хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными [250]. Учитывая значения H_{ci} и величину отношения M_T/M_s в окрестности T_1 , можно предположить, что эта критическая температура соответствует преимущественной кристаллизации магнитотвёрдого интерметаллида $Nd_2Fe_{14}B$ и фазы Fe_3B с оптимальными, с точки зрения реализации эффективного ОСС, соотношением и размерами кристаллитов.

Из выше приведённой последовательности реакций температуре T_1 , по всей видимости, соответствует ближайшая окрестность нижней температурной границы реакции (4.16в). В точке T_2 наблюдается резкое уменьшение и H_{ci} , рис. 4.67(б), и отношения M_T/M_s . Такое возможно в случае, когда в процессе кристаллизации обогащённого бором сплава образуются крупные кристаллы ММФ, например, Fe_3B и/или α -Fe. В соответствии с последовательностью упоминавшихся реакций, последнее может иметь место в том числе и при распаде интерметаллида $Nd_2Fe_{23}B_3$ (реакция (4.16г)), образующегося на начальных этапах низкотемпературного интервала (до 680 °С) кристаллизации перезакалённых лент.

Последующее увеличение H_{ci} (при $T > T_2$) может быть связано с формированием композиционного МТМ с микрокристаллическими магнитомягкой ($Fe_3B + \alpha$ -Fe) и магнитотвёрдой ($Nd_2Fe_{14}B$) компонентами, H_{ci} которого целиком определяется свойствами МТФ и морфологией микроструктуры. Об этом, в частности, свидетельствуют: (а) характер изменения температурных границ интервала выбранных значений отношения M_T/M_s (> 0.5) – монотонное уменьшение T_5 и немонотонное, с минимумом, изменение T_4 , рис. 4.66¹⁰³; (б) экстремальный характер зависимости $\Delta T_2(t_{отж})$, рис. 4.67(а); (в) экстремальный вид зависимости ΔH_{c2} от длительности отжига (с очевидной тенденцией устремления ΔH_{c2} к нулю), рис. 4.75(б).

¹⁰³ В этой связи можно предположить, что отжиг длительностью более 45 мин при $T > T_2$ не позволит получить высокие значения H_{ci} , а при ещё более длительных выдержках, учитывая характер изменения H_{ci} при высоких температурах (рис. 4.63), зависимости $H_{ci}(T_{отж})$ примут вид, показанный пунктиром на рис. 4.65.

4.4.2.3. Заключение. В результате проведённых систематических исследований влияния кристаллизационных отжигов порошков перезакалённого сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ в интервале температур 560 – 800 °С в течение 5, 10, 20 и 40 минут на их магнитные гистерезисные свойства установлено, что равновесная температура начала кристаллизации аморфного сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ имеет величину примерно 560 °С, а изменения гистерезисных характеристик исследованных порошков в зависимости от температуры и длительности кристаллизационного отжига имеют немонотонный характер: в частности, максимумы H_{ci} наблюдаются в интервалах температур 570 – 600 °С и 680 – 730 °С. После отжигов длительностью 20 – 40 мин в окрестности 590 °С H_{ci} порошков может достигать 250 кА/м. Установлено также, что в исходном (не отожженном) состоянии и после отжига ниже 550 °С в порошках сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ основной является аморфная фаза, а после отжига при температурах выше 560 °С порошки находятся, по меньшей мере, в трехфазном состоянии: основную долю объёма занимают ММФ $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3B (в сумме 70 – 80 %) и МТФ интерметаллид $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (20 – 30 %).

На примере порошков сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$, обработанных по разным режимам, подтвержден вывод *Н. Sheng et al.* [247] о том, что фазовые превращения в аморфных лентах $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ при отжиге могут происходить либо в две стадии: (1) аморфная фаза (далее – Am) $\rightarrow \text{Am}' + \text{Fe}_3\text{B}$, (2) $\text{Am}' \rightarrow \text{Fe}_3\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, либо в три стадии: (1) $\text{Am} \rightarrow \text{Am}' + \text{Fe}_3\text{B}$, (2) $\text{Am}' \rightarrow \text{Am}'' + \text{Fe}_3\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, (3) $\text{Am}'' + \text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Выявлены корреляции гистерезисных свойств, фазового состава и морфологии микроструктуры в исследованных порошках сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$. Предполагается, что полученные высокие значения H_{ci} и B_r обусловлены реализацией в соответствующих порошках ОСС, а их снижение после отжига при температурах выше 700 °С может быть следствием огрубления микроструктуры и увеличения объёмной доли и числа взаимных соседств крупных зёрен ММФ $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3B .

На основании анализа зависимостей H_{ci} от температуры и длительности отжига, формы соответствующих кривых размагничивания и величины возврата предполагается, что явление обменного усиления в исследованном сплаве $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ наблюдается после отжигов в интервале температур 570 – 590 °С длительностью 20 – 40 мин. ОСС в кристаллизованных порошках сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ реализуется также после обработок длительностью менее 20 мин при более высоких температурах. Определены температурно-временные границы соответствующих интервалов.

4.4.3. Анализ механизмов ВКС в композиционных магнитах на основе порошков БЗ сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$

С целью подтверждения того, что порошки сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ после отжига в интервале температур 570 – 750 °С в течение 20 мин находятся в ОСС нами выполнено исследование кривых возврата, полученных путём частичного намагничивания магнитов из термически размагниченного состояния, и при неполном размагничивании намагниченных до насыщения магнитов, а также построены диаграммы Стонера-Вольфарта (зависимости величины возврата от частной остаточной намагниченности ($M_d[M_r(H_m)]$)) и использовали $\delta M(H_m)$ -кривые (кривые Хенкеля), рис. 4.68.

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что, как видно на рис. 4.68, положительные отклонения от зависимости Стонера-Вольфарта, а δM -кривых, – от соотношения Хен-келя, в полях $h_m \leq 2.1$ для магнитов из порошков, отожжённых при 750 °С, и $h_m \leq 2.5$ для магнитов из порошков, отожжённых при 690 °С и более низких температурах, указывают на то, что во всех исследованных композиционных магнитах между нанокристаллитами МТФ и ММФ действует сильное обменное взаимодействие и в них реализуется ОСС. Это полностью исключает однородное закрепление доменных стенок в качестве основного механизма формирования ВКС в них и, более того, само существование доменов любого типа в -ванных порошках. То есть перемагничивание осуществляется путем вращения векторов намагниченности нанокристаллитов МТФ и ММФ.

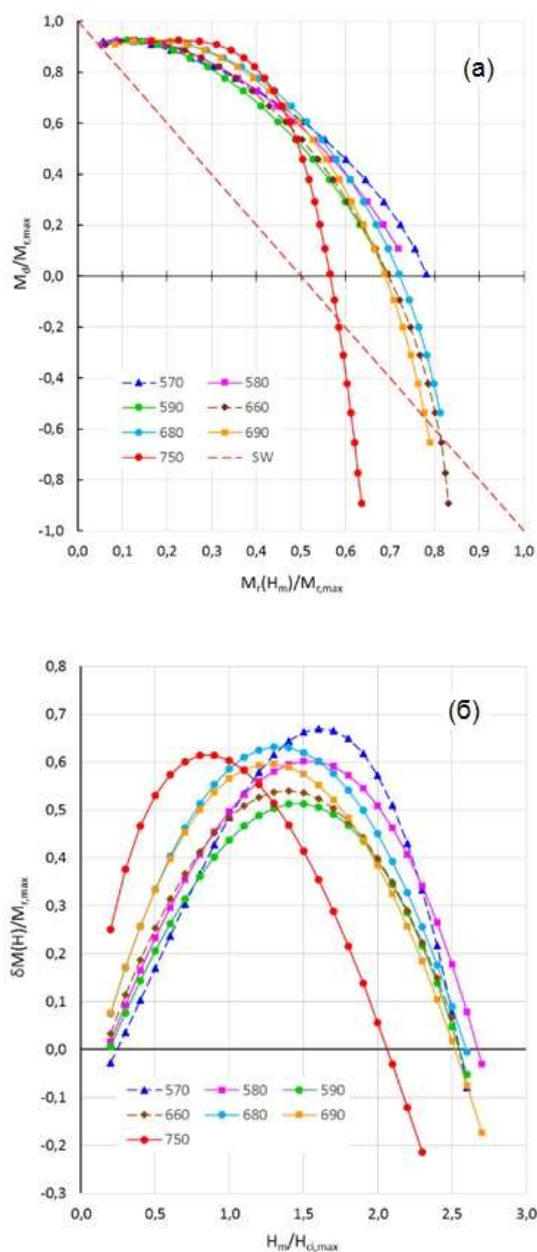


Рисунок 4.68 – Диаграммы Стонера-Вольфарта $M_d/M_{r,max}$ (а) и кривые Хенкеля (δM -кривые) (б) для композиционных магнитов на основе порошков БЗ сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$, отожжённых в течение 20 мин в интервале температур 570 – 780 °С.

4.5. Заключение и выводы по Главе 4

В результате выполненной систематизации *нанокристаллических* МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B по содержанию бора и неодима, а также экспериментальных исследований по установлению закономерностей влияния на магнитные гистерезисные свойства, включая закономерности и особенности формирования ВКС, фазовый состав и морфологию микроструктуры *нанокристаллических* МТМ из сплавов системы Nd-Fe-B на основе магнитотвёрдого интерметаллида со структурой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ следующих составов:

$\text{Nd}_{0.4}(\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y)_{0.6}$, где $y = 0 - 0.05$,	$\text{Nd}_{1-x}(\text{Fe}_{0.95}\text{B}_{0.05})_x$, где $x = 0.65 - 0.90$,
$\text{Nd}_{0.25}(\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y)_{0.75}$, где $y = 0 - 0.05$,	$\text{Nd}_{17.8}\text{Fe}_{60.2}\text{Co}_{11.5}\text{B}_8\text{Al}_{2.5}$,
$\text{Nd}_{16.7}\text{Fe}_{63.6}\text{Co}_{11.4}\text{B}_{8.3}$,	$\text{Nd}_{16.3}\text{Fe}_{68.8}\text{Co}_{5.7}\text{B}_{7.1}\text{Ti}_{2.1}$,
$\text{Nd}_{16.2}\text{Fe}_{65.9}\text{Co}_{9.9}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{7.5}$,	$\text{Nd}_{16.0}\text{Fe}_{66.5}\text{Co}_{10}\text{B}_7\text{Ga}_{0.5}$,
$\text{Nd}_{16.0}\text{Fe}_{65.5}\text{Co}_{11.5}\text{B}_7$,	$\text{Nd}_{16.0}\text{Fe}_{67.7}\text{Co}_{5.6}\text{B}_7\text{Al}_{3.7}$,
$\text{Nd}_{15.9}\text{Fe}_{77}\text{B}_{7.1}$,	$\text{Nd}_{15.6}\text{Fe}_{63.2}\text{Co}_{11}\text{B}_{7.8}\text{Al}_{2.4}$,
$\text{Nd}_{0.15}(\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y)_{0.85}$, где $y = 0 - 0.1$,	$\text{Nd}_{15.0}\text{Fe}_{76}\text{B}_7\text{Ga}_2$,
$\text{Nd}_{15.0}\text{Fe}_{71.5}\text{Co}_5\text{B}_7\text{Al}_{1.5}$,	$\text{Nd}_{15.0}\text{Fe}_{71.5}\text{Co}_5\text{B}_7\text{Ti}_{1.5}$,
$\text{Nd}_{15.0}\text{Fe}_{77.49}\text{Zr}_{0.01}\text{B}_7\text{Ga}_{0.5}$,	$\text{Nd}_{13.5}(\text{Fe}_{0.945}\text{B}_{0.055})_{86.5}$,
$\text{Nd}_{11.765}\text{Fe}_{82.353}\text{B}_{5.882}$,	$\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$,
$\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$,	$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$,
$\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{6.0}$,	$\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{81}\text{B}_{17}$,

их химического состава, режимов получения и обработки, а также анализа полученных результатов и сопоставления их с имеющимися в научной литературе данными, можно сделать следующие **выводы**.

А. Сплавы Nd-Fe-B застехиометрического состава

1. Показано, что при увеличении содержания бора в сплавах Nd-Fe-B повышается их склонность к стеклованию, а также увеличивается содержание немагнитной η -фазы ($\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$) в кристаллизованных порошках БЗ сплавов. Последняя не оказывает существенного влияния на H_{ci} , однако обуславливает снижение M_s и, следовательно, B_r и $(BH)_{\max}$ порошков. Возрастание H_{ci} по мере увеличения концентрации Nd в сплавах Nd-Fe-B застехиометрического состава является косвенным подтверждением определяющего влияния обогащённой Nd пограничной фазы на формирование ВКС в БЗ лентах.

2. В результате детальных исследований БЗ порошков сплавов $\text{Nd}_{16.2}\text{Fe}_{65.9}\text{Co}_{9.9}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{7.5}$ (СГ1) и $\text{Nd}_{15.0}\text{Fe}_{75.7}\text{Ga}_{2.0}\text{B}_{7.3}$ (СГ2), полученных спиннингованием расплава со скоростью 10 м/с (СГ1.1, СГ2) и 20 м/с (СГ1.2), методами РФА, ПЭМ и аналитической

микроскопии, мёссбауэровской и рентгенофлуоресцентной спектроскопии, ДСК-анализа, установлено, что:

2.1 склонность к аморфизации возрастает по мере увеличения содержания Ga, что подтверждается также тем, что температура начала кристаллизации аморфной фазы в БЗ порошках сплава СГ1 очень близки и равны 529 °С (СГ1.1) и 534 °С (СГ1.2), а у БЗ порошков сплава СГ2 она значительно выше и равна 572 °С;

2.2 Ga растворяется пропорционально его содержанию в сплаве как в обогащённой Nd фазе, так и в фазе Nd₂Fe₁₄B;

2.3 зависимости H_{ci} исследованных порошков от температуры отжига в интервале 560 – 650 °С имеют экстремальный характер с максимумом при 600 °С для порошков СГ1.1 и СГ1.2 и 580 °С для порошков СГ2.1, при этом морфология микроструктуры (средний размер и распределение зёрен Nd₂Fe₁₄B по размерам, характер распределения n-фазы) играют решающую роль в формировании ВКС, – наибольшее значение $H_{ci} = 1\,839$ кА/м (23.1 кЭ) получено на порошках СГ1.2, отожженных при 600 °С, 30 мин, со средним размером зёрен Nd₂Fe₁₄B около 50 нм, изолированных одно от другого тонкими прослойками n-фазы. Для всех порошков в ВКС практически идеально выполняется Стонер-Вольфартовское отношение $\sigma_f/\sigma_s \approx 0.5$, что свидетельствует об их изотропности и отсутствии взаимодействия между зёрнами МТФ Nd₂Fe₁₄B.

Б. Сплавы Nd-Fe-B стехиометрического и достехиометрического состава

3. В результате исследований влияния замещения 0.5 ат. % Fe атомами Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ti, V или Zr в достехиометрическом сплаве Nd_{9.5}Fe_{84.5}B₆ на характер кристаллизации соответствующих БЗ сплавов и H_{ci} БЗ порошков после отжига, установлено, что:

3.1 в литом состоянии фазовый состав всех исследованных сплавов представлен фазами Nd₂Fe₁₄B и α -Fe, количественное соотношение между которыми зависит от вида легирующего элемента, – наибольшее содержание МТФ Nd₂Fe₁₄B наблюдается в литом сплаве стехиометрического состава и в литых сплавах Nd_{9.5}Fe_{84.5}B₆, легированных Cu, Ti и V, тогда как при добавлении Zr, Co и Al образуется значительное количество магнитомягкой фазы α -Fe;

3.2 после закалки расплава с поверхностной скоростью закалочного барабана 40 м/с все исследованные сплавы находятся в аморфном состоянии;

3.3 в процессе отжига БЗ сплавов в диапазоне температур $T_{кр} + 10$ °С ... $T_{кр} + 100$ °С в порошках формируется двухфазная структура с наноразмерными зёрнами, в частности,

средние размеры нанокристаллитов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после отжига при температурах $T_{\text{кр}} + 10^\circ\text{C}$ изменяются в диапазоне от 30 ± 3 (для сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6\text{Mo}_{0.5}$) до 48 ± 5 нм (для сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cu}_{0.5}$) и в диапазоне от 47 ± 5 (для сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Ti}_{0.5}$) до 60 ± 6 нм (для сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$) после отжига при температурах $T_{\text{кр}} + 100^\circ\text{C}$;

3.4 процесс кристаллизации БЗ сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$, где $\text{M} = \text{Ti}$ или Cu , имеет одностадийный характер, сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Mo}_{0.5}$ – двухстадийный характер, а сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$, где $\text{M} = \text{Zr}$ или Cr , – трёхстадийный характер (при кристаллизации в окрестности $T_{\text{кр}}$ и на начальных этапах кристаллизации при более высоких температурах в БЗ порошках этих сплавов образуется метастабильная фаза со структурой типа $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$, которая по мере увеличения температуры и длительности отжига распадается на стабильные фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$);

3.5 наибольшие значения $H_{\text{ci}} = 424$ кА/м и 456 кА/м получены на порошках сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cu}_{0.5}$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Mo}_{0.5}$ соответственно после отжига при $T = T_{\text{кр}} + 100^\circ\text{C}$, H_{ci} порошков сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ после отжига при соответствующей температуре $T_{\text{кр}} + 100^\circ\text{C}$ равна 240 кА/м;

4. В результате комплексных исследований влияния ИПДК (давление 8 ГПа, число оборотов бойка $n = 5 - 30$) и последующего отжига на структуру и магнитные свойства литого сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ показано, что после ИПДК в образцах формируется структура, состоящая из $\alpha\text{-Fe}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ фазы и аморфной фазы. Последующий отжиг деформированных образцов в течение 15 мин при $550 - 650^\circ\text{C}$ приводит к кристаллизации аморфной фазы и формированию высокодисперсной смеси нанозёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$. В образце, подвергнутом ИПДК с $n = 20$ и отжигу при 600°C , обнаружено формирование текстуры типа (101) . На этом же образце получены наибольшие значения H_{ci} и $(BH)_{\text{max}}$: 360 кА/м (~ 4.5 кЭ) и 166 кДж/м³ (~ 20.85 МГсЭ), соответственно.

5. В результате проведённых *in situ* исследований температурных зависимостей магнитных гистерезисных свойств порошков наноконпозиционного БЗ сплава $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{6.0}$ в диапазоне температур от 27 до 350°C :

5.1 наглядно продемонстрирована эффективность совместного анализа температурных зависимостей H_{ci} с использованием микромагнитных моделей закрепления (*P. Gaunt*) и зарождения (*H. Kronmüller*) доменов обратной намагниченности,

а также техники $\delta M(H)$ -кривых для изучения процессов перемангничивания БЗ сплавов Nd-Fe-B, а также определения лимитирующих механизмов формирования ВКС;

5.2 установлено, что высокая H_{ci} порошков БЗ сплава $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$ определяется совместным влиянием эффектов однородного закрепления доменных границ и трудностью зарождения доменов обратной намагниченности, однако с ростом температуры (выше $\approx 150^\circ C$), вследствие изменения природы структурной единицы процесса перемангничивания: отдельные зёрна при низких температурах и ансамбли зёрен ММФ и МТФ, связанные межзёренным обменным взаимодействием, определяющими становятся процессы зарождения.

6. В результате комплексных исследований установлены закономерности изменения фазово-структурного состояния и гистерезисных свойств порошков БЗ сплава $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}B_{6.4}$ после отжигов разной длительности в интервале температур от 380 до 700 $^\circ C$. Показано, что H_{ci} порошков повышается до примерно 750 кА/м после отжига в интервале температур 520 – 550 $^\circ C$, а после отжига при температурах выше 600 $^\circ C$ H_{ci} резко падает в результате распада и превращения фазы $Nd_2Fe_{14}B$ в фазу Nd_2Fe_{17} , а изменения удельной намагниченности насыщения порошков хорошо коррелируют с изменениями объёмного содержания основных магнитных фаз ($Nd_2Fe_{14}B$, α -Fe и Nd_2Fe_{17}). Впервые построены и проанализированы диаграммы «температура обработки – фазовый состав – магнитные гистерезисные свойства» БЗ сплава $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}B_{6.4}$ после отжигов в диапазоне температур 380 – 700 $^\circ C$ длительностью 30, 60 и 120 мин.

7. В результате исследований влияния высокоэнергетического помола (механоактивации, МА) длительностью 0.5 – 8 ч на магнитные гистерезисные свойства БЗ сплава $Nd_{9.6}Fe_{80.3}Zr_{3.7}B_{6.4}$ установлено, что:

7.1 по мере увеличения длительности МА до 8 час, количество фазы $Nd_2Fe_{14}B$ уменьшается с примерно 94 до 81 %, а содержание фаз α -Fe и Nd_2O_3 увеличивается с ≈ 4 до 12 и с ≈ 2 до 7 %, соответственно. При этом средний размер кристаллитов $Nd_2Fe_{14}B$ уменьшается с ≈ 12 до 5 нм, а микродеформация увеличивается с ≈ 0.27 до 0.48 %;

7.2 во всех исследованных МА-порошках реализуется ОСС, при этом величины отношения $\sigma_r/\sigma_{1.8}$ существенно больше Стонер-Вольфартовского предела, а наибольшее из полученных значений (после МА длительностью 1 час) $\sigma_r/\sigma_{1.8}$ равно 0.74;

7.3 нижний предел значения удельной намагниченности насыщения фазы типа

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в исследованных порошках $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ $\sigma_N = 108.0 \pm 2.5 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$.

В. Обогащённые бором низконеодимовые сплавы Nd-Fe-B

8. В результате проведённых детальных исследований влияния кристаллизационных отжига порошков *обогащённого бором низконеодимового* перезакалённого сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ в интервале температур $560 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5, 10, 20 и 40 минут на их магнитные гистерезисные свойства установлено, что:

8.1 равновесная температура начала кристаллизации аморфного сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ имеет величину $560 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, при этом в зависимости от температуры отжига, фазовые превращения в аморфных лентах $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ могут протекать либо в две стадии: (1) аморфная фаза (далее – Am) $\rightarrow \text{Am}' + \text{Fe}_3\text{B}$, (2) $\text{Am}' \rightarrow \text{Fe}_3\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, либо в три стадии: (1) $\text{Am} \rightarrow \text{Am}' + \text{Fe}_3\text{B}$, (2) $\text{Am}' \rightarrow \text{Am}'' + \text{Fe}_3\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, (3) $\text{Am}'' + \text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$;

8.2 изменения гистерезисных характеристик исследованных порошков в зависимости от температуры и длительности кристаллизационного отжига имеют немонотонный характер: при $\tau_{\text{отж}} > 15$ мин максимумы H_{ci} (180 – 250 кА/м) и M_r/M_s (0.51 – 0.65) наблюдаются в интервалах температур $570 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ и $610 - 730 \text{ }^\circ\text{C}$;

8.3 на топограмме «длительность ($\tau_{\text{отж}}$) – температура ($T_{\text{отж}}$) отжига» присутствуют две области, в которых в процессе кристаллизационных обработок аморфных порошков сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ в них формируется ОСС: низкотемпературная ($T_{\text{отж,ср}} \approx 580 \text{ }^\circ\text{C}$), – довольно протяжённая, с наибольшей шириной $30 \text{ }^\circ\text{C}$ после отжига длительностью 25 мин, практически не изменяет своей ширины до $\tau_{\text{отж}} = 40$ мин и схлопнется, предположительно, только когда $\tau_{\text{отж}}$ будет составлять несколько часов или даже десятков часов, высокотемпературная ($T_{\text{отж,ср}} \approx 680 \text{ }^\circ\text{C}$), – наибольшую ширину, $\approx 122 \text{ }^\circ\text{C}$, имеет после отжига длительностью около 18 мин, исчезнет через 44 – 48 мин отжига.

9. На основании результатов анализа кривых размагничивания после намагничивания до насыщения, кривых возврата в процессе частичного намагничивания/размагничивания, а также диаграмм Стонера-Вольфарта и кривых Хенкеля нанокпозиционных магнитов на основе порошков БЗ сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ после отжига длительностью 20 мин в интервале температур $570 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$, установлено, что:

9.1 ВКС всех исследованных композиционных магнитов связано с межзёренным обменным взаимодействием, стабилизирующим намагниченное состояние, а их перемагничивание осуществляется путем вращения векторов намагниченности

нанокристаллитов ММФ и МТФ;

9.2 по форме и характеристическим параметрам кривых размагничивания все исследованные композиционные магниты можно разделить на три группы: первая группа – после отжига порошков в интервале 570 – 600 °С, – характеризуется выпуклой кривой размагничивания, характерной для идеальных обменно-связных магнитов, у которых размеры нанокристаллитов ММФ и МТФ близки по величине к оптимальным, и высокими, больше 0.5, значениями отношения $M_{r,max}/M_s$; вторая группа – после отжига порошков в интервале 610 – 700 °С, – характеризуется линейной или слегка вогнутой кривой размагничивания, что свидетельствует об отклонении размеров всё увеличивающегося по мере увеличения $T_{отж}$ в указанном диапазоне числа кристаллитов ММФ от оптимальных, для которых обменное взаимодействие с соседними кристаллитами МТФ не является значимым (соответствующие значения отношения $M_{r,max}/M_s$ не превышают 0.5); третья группа – после отжига порошков при температурах выше 700 °С, – характеризуется кривыми размагничивания с хорошо выраженным прогибом, а соответствующие значения отношения $M_{r,max}/M_s$ становятся заметно меньше 0.5, что свидетельствует о том, что микроструктура порошков становится существенно неоднородной, – в порошках увеличивается доля крупных многодоменных зёрен ММФ (α -Fe, Fe₃B), заметно превосходящих по размерам кристаллиты МТФ, для которых доминирующим является магнитостатическое взаимодействие и они не участвуют в формировании ВКС.

10. В результате проведённых аналитических исследований разработаны и предложены к практической реализации перспективные композиции сплавов (Nd,R)-(Fe,M)-B, в том числе Nd_{14.0}Fe_{79.9}B_{6.1}, Nd₁₃Fe₈₁B₆, Nd_{13.0}Fe₇₉B₈, Nd₁₂Fe₇₈B₁₀, Nd_{11.8}Fe_{82.3}B_{5.9}, Nd_{11.0}Fe_{80.3}Zr_{0.6}B_{6.0}, Nd₉Fe₈₅B₆, Nd_{9.0}Pr_{1.0}Fe_{79.1}Co_{4.0}Zr_{0.6}Al_{0.3}B_{6.0} и Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5}, для их получения с использованием методов быстрой закалки и/или механоактивации, и последующего детального исследования с целью разработки на их основе высококоэрцитивных МТМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов, полученных при проведении теоретических и экспериментальных исследований, позволяет сделать следующие выводы.

1. Установлены закономерности влияния на фазовый состав, морфологию микроструктуры и магнитные гистерезисные свойства (B_r , H_{ci} , $(BH)_{\max}$, прямоугольность кривой размагничивания) *микрористаллических* спечённых постоянных магнитов на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – PЗМ, Dd, MM или их смеси, их химического состава, режимов и/или ключевых параметров основных этапов традиционной порошковой технологии, в том числе:

- длительности «*мокрого*» помола и типа помольной жидкости (помол во фреоне или в толуоле является более предпочтительным, чем помол в спиртах);
- напряжённости текстурующего магнитного поля, прикладываемого в процессе мокрого *поперечного* прессования порошков, которое должно быть не меньше 1 МА/м, и плотности (давления прессования) пресс-заготовок магнитов;
- содержания кислорода.

2. Определены оптимальные с точки зрения достижения максимально возможных гистерезисных свойств магнитов из экономно легированных сплавов $Nd_xB_yFe_{100-x-y}$, где $x = 13 - 16$, $y = 6 - 8$:

- температуры спекания пресс-заготовок, которые при длительности выдержки 1 час находятся в интервале 1080 – 1100 °С (для сплавов с $x \geq 15$ температура спекания ниже, а для сплавов с $x < 15$ – выше);
- температуры и длительности отжига спечённых магнитов, которые находятся в интервалах 565 – 590 °С и 40 – 50 мин соответственно.

3. Установлена обратимость изменений фазового состава и микроструктуры спечённых магнитов Nd-Fe-B, происходящих при отжиге, а также впервые, по результатам комплексного анализа экспериментально полученных зависимостей H_{ci} , предложены и охарактеризованы схемы микроструктуры магнитов (с точки зрения влияния на гистерезисные характеристики) в состояниях после спекания при оптимальной температуре, после отжигов при оптимальной температуре, а также ниже и существенно выше оптимальной температуры отжига.

4. Показана высокая эффективность внедрения в технологический процесс и

определен оптимальный режим водородной обработки (водородного охрупчивания) сплавов системы Nd-Fe-B, включающий их наводороживание при температурах не выше 250 °С и последующее дегидрирование при температурах 400 – 450 °С.

5. Показано, что величина необходимого критического переохлаждения для подавления первичной кристаллизации железа, когда магнитотвёрдая фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ кристаллизуется непосредственно из расплава, должно быть больше разности между температурой ликвидуса и температурой первого перитектического превращения – в работе экспериментально показано, что для сплава номинального состава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ критическое переохлаждение достигается при скорости охлаждения более 150 К/мин.

6. Установлены закономерности влияния на магнитные гистерезисные свойства спечённых магнитов (а) частичного или полного замещения Nd в сплавах Nd-Fe-B на Ce, Pr, Dd, MM или их смеси, а также (б) легирования сплавов Nd-Fe-B тяжёлыми РЗМ (Dy, Tb), Al, Ga, Sc, Ti, Mo и Nb, в том числе предложенным в работе «методом смесей».

7. Посредством моделирования впервые показано, что, в отличие от замещения Nd на Ce в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, замещение Nd на Pr, во-первых, приводит к уменьшению отрицательного влияния низкотемпературного спин-переориентационного фазового перехода на величину B_r соединения $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, при этом температура начала «раскрытия» конуса векторов намагниченности смещается в сторону более низких температур и при $x = 0.75$ угол «раскрытия» θ_k становится равным нулю, во-вторых, способствует повышению прямоугольности кривой размагничивания и, в-третьих, не оказывает заметного влияния на максимальную величину H_{ci} , смещая этот максимум по мере увеличения x в область более низких температур.

8. Показано, что на основе смесей сплавов $\text{Dd}_{35}\text{Fe}_{58.8}\text{Co}_5\text{B}_{1.2}$ и $\text{MM}_{35}\text{Fe}_{58.8}\text{Co}_5\text{B}_{1.2}$ могут быть получены спечённые магниты, пригодные для широкого применения как в промышленности, так и в приборах и изделиях бытового назначения, существенно перекрывающие интервал магнитных гистерезисных свойств и ценовой диапазон между свойствами и ценой магнитов из сплавов Nd-Fe-B и магнитотвёрдых ферритов, при этом предполагается, что их внедрение будет способствовать повышению сбалансированности использования имеющихся на Земле ресурсов РЗМ.

9. Показано, что применение регрессионных методов для анализа в рамках расширенного микромагнитного подхода экспериментально (*in situ*) полученных в интервале температур от комнатной до 600 К зависимостей $H_{ci}(T)$ спечённых магнитов из

сплавов Nd-(Fe,Co)-B, легированных Al и Ti, позволяет выявить закономерности изменения микромагнитных параметров c_0 и N_{eff} феноменологического уравнения $H_{ci}(T) = c_0 H_n(T) - N_{eff} M_s(T)$ для магнитов разного состава, при этом впервые обнаружено, что параметры c_0 и N_{eff} тоже зависят от температуры, а также выявлено их коррелированное изменение в зависимости от параметров технологического процесса получения магнитов.

10. Впервые, в результате анализа влияния концентрации Al на H_{ci} спечённых магнитов из сплавов Nd-Fe-B, легированных в процессе выплавки, а также методом смесей, аналитически выявлены положительные корреляции в изменении величин микромагнитных параметров c_0 и N_{eff} феноменологической «*модели зарождения*», которые ранее наблюдались в экспериментах по исследованию температурных зависимостей H_{ci} .

11. Сформулирована система ключевых принципов моделирования фазового состава и микроструктуры новых композиций спечённых постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B с улучшенными магнитными гистерезисными характеристиками, а также экономно легированных, работающих при низких температурах и др., предложен и апробирован эффективный способ практической реализации указанных принципов для получения оптимальной микроструктуры в спечённых магнитах, – «*метод смесей*».

12. Предполагается, что предложенные и прошедшие успешную апробацию при получении спечённых постоянных магнитов с повышенными энергетическими характеристиками способ и принципы выбора систем легирования базовых сплавов Nd-Fe-B, основу которых составляет инжиниринг границ и «*декорирование*» поверхности зёрен магнитотвёрдой фазы, могут быть использованы при разработке других микро- и наноструктурированных композиционных материалов с особыми физическими свойствами (например, новых высокоэффективных сверхпроводящих, резистивных, фотовольтаических, термо-, магнито- и пьезоэлектрических материалов, мультиферроиков, других классов функциональных неорганических и композиционных материалов), достигаемыми в результате формирования структур типа «*ядро-оболочка*», когда зёрна матричной фазы разделены прослойкой контролируемой толщины и состава с наперёд заданными свойствами.

13. Установлены закономерности влияния различных режимов низкотемпературного отжига на гистерезисные свойства спечённых постоянных магнитов на основе

сплавов системы Nd-Fe-B, полученных «методом смесей», в том числе:

- обосновано предположение о том, что фазово-структурные превращения, ответственные за обратимость и сложное поведение H_{ci} спечённых Nd-Fe-B магнитов после низкотемпературных отжигов, имеют наноразмерный масштаб и происходят в обогащенной Nd зернограничной фазе, разделяющей зёрна $Nd_2Fe_{14}B$, которая представляет собой сплав Nd-Fe на основе Nd;

- предложена гипотетическая метастабильная диаграмма системы Nd-Fe, которая соответствует обогащённой Nd зернограничной фазе в магнитотвёрдых материалах на основе сплавов системы Nd-Fe-B, позволившая в процессах формирования высококоэрцитивного состояния в спечённых магнитах Nd-Fe-B выделить эффекты «магнитного» и «фазово-структурного» твердения, а также непротиворечиво объяснить «явление порчи-восстановления» и бимодальный характер экспериментально полученных зависимостей H_{ci} спечённых Nd-Fe-B магнитов после низкотемпературных отжигов при разных температурах и по разным режимам.

14. Установлено в результате анализа процессов намагничивания и перемагничивания спечённых магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B, существенно различающихся по своим гистерезисным характеристикам и размагниченных термически или полем обратного знака, что высококоэрцитивное состояние в высокоэнергетических и высококоэрцитивных магнитотвёрдых материалах этого типа контролируется процессами *зарождения доменов обратной намагниченности*.

15. Установлены закономерности формирования высококоэрцитивное состояние, а также фазового состава и морфологии микроструктуры *нанокристаллических* магнитотвёрдых материалов на основе быстрозакалённых сплавов системы Nd-Fe-B *застехиометрического* (обогащённых РЗМ по сравнению со стехиометрией магнитотвёрдой фазы $Nd_2Fe_{14}B$), *стехиометрического* ($Nd_2Fe_{14}B$), *достехиометрического* (обеднённых РЗМ по сравнению с $Nd_2Fe_{14}B$ – нанокомпозиты типа $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$) и с повышенным содержанием бора и пониженным содержанием неодима (нанокомпозиты типа $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$), в том числе:

- влияния содержания В и Nd на склонность к аморфизации, кинетику кристаллизации, фазовый состав, структуру и магнитные гистерезисные свойства *застехиометрических* быстрозакалённых сплавов Nd-Fe-B;

- изменения фазово-структурного состояния и гистерезисных свойств порошков

быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$ после отжигов разной длительности в интервале от 380 до 700 °С, при этом впервые построены и проанализированы диаграммы «температура обработки – фазовый состав – магнитные гистерезисные свойства»;

- влияния замещения 0.5 ат. % Fe атомами Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ti, V или Zr в *достехиометрическом* сплаве $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ на фазовый состав соответствующих литых сплавов, а также на многостадийный характер их кристаллизации из перезакалённого состояния и H_{ci} быстрозакалённых порошков после отжига в диапазоне температур $T_{кр} + 10\text{ °С} \dots T_{кр} + 100\text{ °С}$, где $T_{кр}$ – соответствующая равновесная температура кристаллизации, в частности, впервые показано, что процесс кристаллизации быстрозакалённых сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$, где $M = \text{Ti}$ или Cu , имеет одностадийный характер, сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Mo}_{0.5}$ – двухстадийный характер, а сплавов $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$, где $M = \text{Zr}$ или Cr , – трёхстадийный характер;

- изменения гистерезисных свойств литого сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ после интенсивной пластической деформации кручением (давление 8 ГПа, число оборотов $n = 5 - 30$) и последующего отжига в течение 15 мин при 550 – 650 °С.

16. Впервые обнаружено в результате *in situ* исследований в диапазоне температур 27 – 350 °С и микромагнитного анализа магнитных гистерезисных свойств порошков быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{6.0}$, что в интервале температур от комнатной до 250 °С обменное взаимодействие между соседними зёрнами магнитотвёрдой, и магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз определяет их высококоэрцитивное состояние, при этом одновременно реализуются оба механизма формирования высококоэрцитивного состояния, – и трудное зарождение, и сильное закрепление доменных стенок на дефектах структуры, однако механизм *закрепления* является доминирующим примерно до 150 °С, а выше – основным становится механизм *зарождения*. При температурах выше 250 °С порошки перестают проявлять анизотропию магнитных свойств.

17. В результате детальных исследований влияния отжига аморфных порошков *обогащённого бором низконеодимового* перезакалённого сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ в интервале температур 560 – 800 °С в течение 5, 10, 20 и 40 мин на их магнитные гистерезисные свойства, установлено, что:

- температура начала кристаллизации аморфного сплава $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ имеет величину $560 \pm 2\text{ °С}$;
- в зависимости от температуры отжига, фазовые превращения в аморфных лентах

Nd₄Fe₇₈B₁₈ могут протекать либо в две стадии: (1) аморфная фаза (далее – Am) → Am' + Fe₃B, (2) Am' → Fe₃B + Nd₂Fe₁₄B, либо в три стадии: (1) Am → Am' + Fe₃B, (2) Am' → Am'' + Fe₃B + Nd₂Fe₂₃B₃, (3) Am'' + Nd₂Fe₂₃B₃ → Fe₃B + Nd₂Fe₁₄B;

- на топограмме «длительность ($\tau_{\text{отж}}$) – температура ($T_{\text{отж}}$) отжига» присутствуют две области, в которых в процессе кристаллизационных обработок аморфных порошков сплава Nd₄Fe₇₈B₁₈ формируется обменно-связное состояние: низкотемпературная ($T_{\text{отж,ср}} \approx 580$ °C), – довольно протяжённая, с наибольшей шириной 30 °C после отжига длительностью 25 мин, практически не изменяющая своей ширины до $\tau_{\text{отж}} = 40$ мин, и высокотемпературная ($T_{\text{отж,ср}} \approx 680$ °C), – наибольшую ширину, ≈ 122 °C, имеет после отжига длительностью около 18 мин, которая исчезнет через 44 – 48 мин отжига.

18. Установлены закономерности изменения гистерезисных свойств быстрозакалённого сплава Nd_{9.6}Fe_{80.3}Zr_{3.7}B_{6.4} после высокоэнергетического помола (МА) длительностью 0.5 – 8 час. Показано, что во всех исследованных механоактивированных порошках реализуется обменно-связное состояние, при этом величины отношения $\sigma_r/\sigma_{1.8}$ существенно больше Стонер-Вольфартовского предела ($\sigma_r/\sigma_s = 0.5$), а наибольшее из полученных значений $\sigma_r/\sigma_{1.8}$ (после МА длительностью 1 час) равно 0.74. Рассчитан нижний предел значения удельной намагниченности насыщения фазы типа Nd₂Fe₁₄B в исследованных порошках Nd_{9.6}Fe_{80.3}Zr_{3.7}B_{6.4} (σ_N) равен 108.0 ± 2.5 А·м²/кг.

Перспективы и рекомендации для дальнейшей разработки темы

Полученные в диссертации научные результаты важны для фундаментального понимания природы ВКС в микро- и нанокристаллических МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B и установления взаимосвязи «химический состав – технология получения – фазово-структурное состояние – свойства», при этом к перспективным направлениям развития научной тематики диссертационной работы можно отнести: (а) развитие феноменологического подхода, базирующегося на построении $\delta M(H)$ -кривых, применительно к анализу процессов намагничивания и перемангничивания ПМ, состоящих из многодоменных зёрен; (б) применение методики совместного анализа температурных зависимостей H_{ci} с использованием микромагнитных моделей закрепления и зарождения доменов обратной намагниченности, а также техники $\delta M(H)$ -кривых для изучения процессов перемангничивания и определения лимитирующих механизмов формирования

ВКС в наноструктурированных МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, полученных разными методами (БЗ, HDDR-процесс, МА, горячая деформация, горячая экструзия, аддитивные технологии); (в) установление температурных границ существования, состава, а также характеристик фаз на метастабильной диаграмме системы Nd-Fe и квазибинарных диаграммах на её основе; (г) применение развитого в работе подхода (инжиниринг зернограницной фазы) к разработке составов и микроструктуры других микро- и наноструктурированных композиционных материалов с особыми физическими свойствами (сверхпроводящих, резистивных, термоэлектрических и т.п.), достигаемыми в результате формирования структур типа «ядро-оболочка», и др.

Исследования, выполненные в диссертационной работе, показали перспективность технологических решений по разработке композиций, режимов выплавки, водородного охрупчивания, тонкого помола, компактирования порошков в ориентирующем магнитном поле, спекания пресс-заготовок и низкотемпературного отжига микрокристаллических СПМ, полученных «методом смесей», посредством реализации зернограницного структурирования для повышения свойств магнитов при ресурсосберегающем потреблении тяжёлых РЗМ, а также разработки композиций и режимов БЗ расплавов, кристаллизационных отжигов и/или МА порошков нанокристаллических МТМ на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – РЗМ, Dd, MM или их смеси, которые возможно осуществить на оборудовании существующих или планируемых к созданию производственных предприятиях, при этом к перспективным направлениям развития исследований в этих направлениях можно отнести: (а) разработку МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B с высокой H_{ci} и с рабочей температурой $T_p \geq 150$ °C, с низким содержанием или вообще не содержащих тяжёлых РЗМ (Dy, Tb); (б) разработку композиций высокоэнергетических МТМ, работающих при криогенных температурах (ниже 100 K); (в) разработку процессов и оборудования для реализации методов искрового плазменного спекания (SPS-метод) и лазерного спекания в слое порошка (LPBF-метод) магнитов из микро- и нанокристаллических сплавов Nd-Fe-B; (г) разработку технологий горячего прессования и горячей деформации нанокристаллических порошков БЗ сплавов, в том числе горячей экструзии компактных заготовок с целью получения колец с радиальной текстурой; (д) разработку процессов переработки (рециклинга) бывших в употреблении магнитов, извлеченных из оборудования в конце его жизненного цикла, и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

к Главе 1

1. McGuinness P.J., Zhang X.J., Yin X.J., Harris I.R. – Hydrogenation, disproportionation and desorption (HDD): An effective processing route for NdFeB type magnets // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1990. – Vol. 158(2). – P. 359-365.
2. Harris I.R., McGuinness P.J. – Hydrogen: its use in the processing of NdFeB-type magnets // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1991. – Vol. 172-174 (Pt. 3). – P. 1273-1284.
3. Takeshita T., Nakayama R. – Development of HDDR Process and Anisotropic Nd-Fe-B Bonded Magnets // *IEEE Translation Journal on Magnetism in Japan*. – 1993. – Vol. 8(10). – P. 692-700.
4. Morimoto K., Kato K., Igarashi K., Nakayama R. – Magnetic properties of anisotropic Nd-Fe-B HDDR powders prepared from strip cast alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol. 366. – P. 274-278.
5. Zhang F., Liu Y., Li J., Wang R. – Ultrafine nanocrystalline NdFeB prepared by cryomilling with HDDR process // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 750. – P. 401-408.
6. Brown D., Ma B.-M., Chen Z. – Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – Vol. 248. – P. 432-440.
7. Sugimoto S. – Current Status and Recent Topics of Rare-Earth Permanent Magnets // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2011. – Vol. 44. – P. 110-118.
8. Liu G.-Q., Xu P.-G., Zhang W.-J. – Three-dimensional topological model of Nd-Fe-B ternary phase diagram and its vertical sections // *Science in China (Ser. A)*. – 1993. – Vol. 36(11). – P. 1386-1396.
9. Harris I.R., Noble C., Bailey T. – The hydrogen decrepitation of an Nd₁₅Fe₇₇B₈ magnetic alloy // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1985. – Vol. 106. – P. L1-L3.
10. Durst K.D., Kronmüller H. – Determination of intrinsic magnetic material parameters of Nd₂Fe₁₄B from magnetic measurements of sintered Nd₁₅Fe₇₇B₈ magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1986. – Vol. 59. – P. 86-94.
11. Ghandehari M.H. – Reactivity of Dy₂O₃ and Tb₄O₇ with Nd₁₅Fe₇₇B₈ powder and the coercivity of the sintered magnets // *Applied Physics Letters*. – 1986. – Vol. 48. – P. 548-550.

12. Беляев И.В., Пикунов М.В., Бондаренко О.В., Савченко А.Г. – Влияние скорости охлаждения на кристаллизацию и структуру сплава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ // Металлы. – 1994. – № 3. – С. 147-152.
13. Sun W.-S., Li S.-D., Quan M.-X. – The Effect of Phase Constituent on the Magnetic Properties for Melt-Spun $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ Ribbons // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1997. – Vol. 176. – P. 307-312.
14. Ding J., Li Y., Yong P.T. – A comparative study of melt-spun ribbons of $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ and $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1998. – Vol. 31. – P. 2745.
15. Didus V.A., Rybalka S.B., Dodonova E.V., Goltsov V.A. – The effect of hydrogen pressure and temperature on kinetics of hydrogen-induced direct phase transformation in hard magnetic alloy // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 404-406. – P. 351-354.
16. Öztürk S., İcin K., Öztürk B., Topal U., Odabaşı H.K., Göbülük M., Cora Ö.N. – Enhanced Magnetic Properties of $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ Alloy Powders Produced by Melt-Spinning Technique // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. – 2017. – Vol. 48 (10). – P. 5017-5030.
17. Buschow K.H.J. – Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals // Reports on Progress in Physics. – 1977. – Vol. 40(10). – P. 1179-1256.
18. Buschow K.H.J., Dirks A.G. – On the crystallisation behaviour of amorphous alloys of rare-earths and 3d transition metals // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1980. – Vol. 13(2). – P. 251-258.
19. Algra H.A., Buschow K.H.J., Henkens R.A. – Magnetic properties and ferromagnetic resonance in amorphous Gd alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1980. – Vol. 15-18 (Pt. 3). – P. 1395-1396.
20. Buschow K.H.J., van der Kraan A.M. – Magnetic properties of amorphous Rare-Earth-Iron alloys // Journal of Magnetism and Magn. Materials. – 1981. – Vol. 22. – P. 220-226.
21. Croat J.J. – Preparation and coercive force of melt-spun Pr-Fe alloys // Applied Physics Letters. – 1980. – Vol. 37(12). – P. 1096-1098.
22. Croat J.J. – Magnetic properties of melt-spun Pr-Fe alloys // Journal of Applied Physics. – 1981. – Vol. 52(3). – P. 2509-2511.
23. Croat J.J. – Crystallization and magnetic properties of melt-spun neodymium-iron alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1981. – Vol. 24(2). – P. 125-131.
24. Croat J.J. – Observation of large room-temperature coercivity in melt-spun $\text{Nd}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$

// Applied Physics Letters. – 1981. – Vol. 39(4). – P. 357–358.

25. Croat J.J. – Melt-spun yttrium-iron alloys: Magnetic properties and crystallization kinetics // Journal of Applied Physics. – 1982. – Vol. 53(10). – P. 6932-6940.

26. Croat J.J. – Permanent Magnet Properties of Rapidly Quenched Rare Earth-Iron Alloys // IEEE Transactions on Magnetics. – 1982. – Vol. 18(6). – P. 1442-1447.

27. Croat J.J. – Magnetic hardening of Pr-Fe and Nd-Fe alloys by melt-spinning // Journal of Applied Physics. – 1982. – Vol. 53(4). – P. 3161-3169.

28. Croat J.J., Herbst J.F. – Magnetic properties of amorphous YFe_2 prepared by melt-spinning // Journal of Applied Physics. – 1982. – Vol. 53(3). – P. 2294-2296.

29. Croat J.J., Herbst J.F. – Melt-spun $\text{R}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$ alloys: Dependence of coercivity on quench rate // Journal of Applied Physics. – 1982. – Vol. 53(3). – P. 2404-2406.

30. Koon N.C., Das B.N. – Magnetic properties of amorphous and crystallized $(\text{Fe}_{0.82}\text{B}_{0.18})_{0.9}\text{Tb}_{0.05}\text{La}_{0.05}$ // Applied Physics Letters. – 1981. – Vol. 39(10). – P. 840-842.

31. Koon N.C., Das B.N., Geohegan J.A. – Composition dependence of the coercive force and microstructure of crystallized amorphous $(\text{Fe}_x\text{B}_{1-x})_{0.9}\text{Tb}_{0.05}\text{La}_{0.05}$ alloys // IEEE Transactions on Magnetics. – 1982. – Vol. MAG18(6). – P. 1448-1450.

32. Koon N.C., Das B.N. – Crystallization of FeB alloys with rare earths to produce hard magnetic materials // Journal of Applied Physics. – 1984. – Vol. 55(6). – P. 2063-2066.

33. Hadjipanayis G.C., Hazelton R.C., Lawless K.R. – New iron-rare-earth based permanent magnet materials // Applied Physics Letters. – 1983. – Vol. 43(8). – P. 797-799.

34. Hadjipanayis G.C., Hazelton R.C., Lawless K.R. – Cobalt-free permanent magnet materials based on iron-rare-earth alloys // Journal of Applied Physics. – 1984. – Vol. 55(6). – P. 2073-2077.

35. Hazelton R.C., Hadjipanayis G.C., Lawless K.R., Sellmeyer D.J. – Magnetic hysteresis in rapidly quenched rare-earth alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1984. – Vol. 40(3). – P. 278-286.

36. Croat J.J., Herbst J.F., Lee R.W., Pinkerton F.E. – High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets // Applied Physics Letters. – 1984. – Vol. 44. – P. 148-149.

37. Croat J.J., Herbst J.F., Lee R.W., Pinkerton F.E. – Pr-Fe and Nd-Fe-based Materials: A New Class of High-Performance Permanent Magnets // Journal of Applied Physics. – 1984. – Vol. 55. – P. 2078-2082.

38. Sagawa M., Fujimura S., Togawa N., Yamamoto H., Matsuura Y. – New material for

permanent magnets on a base of Nd and Fe // Journal of Applied Physics. – 1984. – Vol. 55(6). – P. 2083-2087.

39. Верклов М.М., Габай А.М., Кобозев В.Н., Косынкин В.Ю., Лилеев А.С., Мельников С.А., Менушенков В.П., Орешкин М.А., Савченко А.Г. – Гидрирование сплавов (Nd,Pr)-Fe-B / Тезисы докладов на X Всесоюзной конференции по постоянным магнитам. 14 – 18 октября 1991 г., г. Суздаль Владимирской обл. // М. – 1991. – С. 76-77.

40. Savchenko A.G., Riazantsev V.A., Bulkin V.G., Rybin P.S., Vahromichev V.I. – Hydrogen assisted processing of sintered Nd-Fe-B permanent magnets / in Proc. of the 6th Intern. Conf. TECHNOLOGIA'99. September 8 – 9, 1999 // Bratislava, Slovakia. – 1999. – Vol. 2. – P. 966-970.

41. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Рязанцев В.А., Булкин В.Г., Рыбин П.С. Вахромычев В.И. – Оптимизация режимов HDD-обработки сплавов системы Nd-Fe-B / Тезисы докладов на XVI научн. совещ. «Высокочистые материалы с особыми физическими свойствами». 27 сентября – 1 октября 1999 г., г. Суздаль Владимирской обл. // М. – 1999. – С. 54.

42. Мельников С.А., Савченко А.Г., Верклов М.М., Мельников А.С., Никонов В.И., Паршин А.П., Шаталов В.В., Афанасьев А.А., Кравцов В.А., Кругловская И.А., Лебедь А.Л., Назарова Н.В. – Разработка технологий и оборудования для водородной обработки магнитотвёрдых сплавов системы Nd-Fe-B / Горный информационно-аналитический бюллетень. Тематическое приложение: Функциональные материалы. Особо чистые металлические материалы функционального назначения. // М.: Изд-во Московского государственного горного университета. – 2005. – С. 33-52.

43. Anikina E., Verbetskiy V., Savchenko A., Menushenkov V., Shchetinin I. – Investigation of hydrogen interaction with magnetic materials of Nd-Fe-B type by calorimetry method // Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. – Vol. 7(4). – P. 497-501.

44. Менушенков В.П., Савченко А.Г. – Термообработка, микроструктура и коэрцитивная сила спечённых магнитов на основе (Nd,Dy)-Fe-B / В сб. материалов российско-японского семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование». Под ред. Л.В. Кожитова. МИСиС-ULVAC, 25 марта 2003 г. // Москва. Изд-во МГИУ. – 2003. – С. 158-185.

45. Савченко А.Г., Менушенков В.П. – Редкоземельные постоянные магниты: Принципиальные основы разработки и технология производства / В сб. материалов

российско-японского семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование». Под ред. Л.В. Кожитова. МИСиС-ULVAC, 25 марта 2003 г. // Москва. Изд-во МГИУ. – 2003. – С. 125-157.

46. Савченко А.Г., Менушенков В.П. – Современное состояние и проблемы развития постоянных магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B / В сб. материалов III-го российско-японского семинара «Оборудование и технологии для производства компонентов твердотельной электроники и наноматериалов». Под ред. Л.В. Кожитова. МИСиС-ULVAC Inc., 12 апреля 2005 г. // М., Изд-во МИСиС. – 2005. – С. 387-436.

47. Савченко А.Г., Орешкин М.А., Верклов М.М., Лилеев А.С., Мельников С.А. – Спеченные постоянные магниты из сплавов системы MM-(Fe,Co)-B // Известия РАН. Металлы. – 1996. – № 2. – С. 144-146.

48. Савченко А.Г., Мельников С.А., Орешкин М.А., Лилеев А.С. – Гистерезисные характеристики постоянных магнитов из сплавов (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B // Известия РАН. Металлы. – 1996. – № 2. – С. 147-152.

49. Менушенков В.П., Лилеев А.С., Савченко А.Г. – Исследование водорода в литых Nd-Fe-B сплавах и спеченных магнитах / Тезисы докладов на XII Международной конференции по постоянным магнитам. 22 – 26 сентября 1997 г., г. Суздаль Владимирской обл. // М. – 1997. – С. 62.

50. Савченко А.Г., Лилеев А.С., Менушенков В.П., Мельников С.А. – Гистерезисные характеристики спечённых постоянных магнитов из сплавов (Dd_{1-x}MM_x)-(Fe,Co)-B, где x = 0 – 1 // Известия РАН. Металлы. – 1999. – № 6. – С. 92-96.

51. Савченко А.Г., Рязанцев В.А., Скуратовский Ю.Е., Лилеев А.С., Менушенков В.П. – Гистерезисные свойства спечённых постоянных магнитов на основе сплавов (Nd,R)-(Fe,Co)-B с добавками [R/Al], где R = Dy или Tb // Электротехника. – 1999. – № 10. – С. 5-10.

52. Савченко А.Г., Беляев И.В., Растегаев В.С., Федяшин И.И., Бelyшев А.С., Булкин В.Г., Зинченко С.В., Кутепов А.В. – Некоторые аспекты «мокрой» технологии получения спечённых постоянных магнитов на основе сплавов системы Fe-Nd-B / Тезисы докладов на XIII Международной конференции по постоянным магнитам, 25 – 29 сентября 2000 г., г. Суздаль Владимирской обл. // М. – 2000. – С. 148-149.

53. Савченко А.Г., Мельников С.А., Пискорский В.П., Паршин А.П., Сычёв И.В. – Свойства спечённых постоянных магнитов из сплава (Nd,Pr)-Fe-B с добавками сплава Dy-

(Al,Co) // Перспективные материалы. – 2007. – № 3. – С. 49-54.

54. Пискорский В.П., Мельников С.А., Паршин А.П., Сычев И.В., Давыдова Е.А., Степанова С.В. – Влияние многокомпонентного легирования с участием диспрозия на свойства магнитов Nd-Fe-B // Журнал функциональных материалов. – 2007. – Т. 1. – № 10. – С. 374-377.

55. Bushow K.H.J., de Mooij D.B., Daams J.L.S., van Noort H.M. – Phase relationships, magnetic and crystallographic properties of Nd-Fe-B alloys // Journal of the Less-Common Metals. – 1986. – Vol. 115. – P. 357-366.

56. Matsuura Y., Hirose S., Yamamoto H., Fujimura S., Sagawa M., Osamura K. – Phase diagram of the Nd-Fe-B ternary system // Japanese Journal of Applied Physics. – 1985. – Vol. 24(8). – P. L635-L637.

57. Sagawa M., Hirose S., Yamamoto H., Fujimura S., Matsuura Y. – Nd-Fe-B Permanent Magnet Materials // Japanese J. of Applied Physics. – 1987. – Vol. 26. – P. 785-800.

58. Stadelmaier H.H., Elmasry N.A., Lu N.C., Cheung S.F. – The metallurgy of iron-neodimium-boron permanent magnet system // Materials Letters. – 1984. – Vol. 2. – P. 411-415.

59. Schneider G., Henig E.-Th., Petzow G. and Stadelmaier H.H. – Phase relations in the system Fe-Nd-B // Zeitschrift für Metallkunde. – 1986. – Vol. 77. – P. 755-761.

60. Ormerod J. – The physical metallurgy and processing of sintered rare earth permanent magnets // Journal of the Less-Common Metals. – 1985. – Vol. 111. – P. 49-69.

61. Пашков П.П., Покровский Д.В. – Диаграмма состояния системы Nd-Fe-B и особенности структуры ее сплавов / В сб. трудов ВНИИЭМ «Высокоэнергетические постоянные магниты и их применение в электромеханике» // М.: Изд-во ВНИИЭМ. – 1988. – Вып. 85. – С. 93-120.

62. Новиков И.И., Золоторевский В.С. – Дендритная ликвация в сплавах // М.: Наука. – 1966. – 156 с.

63. Золоторевский В.С. – Структура и прочность литых алюминиевых сплавов // М.: Металлургия. – 1981. – 192 с.

64. Калинушкин Е.П., Кунгуров В.М., Коваленко В.В. и др. – Структурообразование при затвердевании теплостойких сталей // Известия вузов. Чёрная металлургия. – 1992. – № 1. – С. 88.

65. Калинушкин Е.П. – Трёхфазное затвердевание сплавов Fe-Cr-Ni // Металлы. – 1992. – № 1. – С. 222.

66. StJohn D.H. – The peritectic reaction // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1990. – Vol. 38(4). – P. 631-636.
67. Ding G., Guo S., Chen L., Di J., Song J., Chen R., Lee D., Yan A. – Coercivity enhancement in Dy-free sintered Nd-Fe-B magnets by effective structure optimization of grain boundaries // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 735. – P. 795-801.
68. McGuinness P.J., Devlin E., Harris I.R., Rosendaal E., Ormerod J. – A study of Nd-Fe-B magnets produced using a combination of hydrogen decrepitation and jet milling // *Journal of Materials Science*. – 1989. – Vol. 24. – P. 2541-2548.
69. Harris I.R., McGuinness P.J. – Hydrogen: Its use in the processing of NdFeB-type magnets and in characterisation of NdFeB-type alloys and magnets / in Proc. of the 11th Int. Workshop on RE Magnets and their Applications // Pittsburgh, PA, USA. – 1990. – P. 29-38.
70. Пастушенков Ю.Г., Ляхова М.Б., Пушкарёв Ю.Е., Дормидонтов А.Г., Юсов Д.Е. – Влияние HDD-обработки на магнитные свойства порошков Nd-R-Fe-M-B // *Известия РАН. Сер. Металлы*. 1996. № 4. P. 122-126.
71. Vial F., Rozendaal E., Sagawa M. – Improvement of the microstructure and magnetic properties of sintered NdFeB permanent magnets / in Proc. of the 15th Int. Workshop on RE Magnets and their Applications // Dresden, Germany. – 1998. – Vol. 1. – P. 401-410.
72. Като Т. – Новейшие достижения в области вакуумной термической обработки и методов вакуумной плавки / в Сб. материалов российско-японского семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование», МИСиС-ULVAC Inc. 2003 // М., Изд-во МИСиС. – 2003. – P. 22-32.
73. Нагата Х., Сагава М. – Идеальная технология получения спечённых магнитов NdFeB / в Сб. материалов российско-японского семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование», МИСиС-ULVAC Inc. 2003 // М., Изд-во МИСиС. – 2003. – P. 105-113.
74. Li Y., Zhu M., Li A., Feng H., Huang S., Li W., Du A., Qi Y. – Relationship between controllable preparation and microstructure of NdFeB sintered magnets // *Journal of Rare Earths*. – 2014. – Vol. 32 (7). – P. 628-632.
75. Xu X.D., Sasaki T.T., Une Y., Kubo H., Ohkubo T., Sagawa M., Hono K. – Origin of the coercivity difference in Nd-Fe-B sintered magnets processed from hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination powder and jet-milled powder // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 151. – P. 293–300.

76. McGuinness P.J., Ahmed A., Jones D.G.R., Harris I.R. – The hydrogen decrepitation behavior of alloys and magnets based on $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – Vol. 67. – P. 4626-4628.
77. Mishra R.K. – Microstructure of melt-spun Nd-Fe-B magnequench magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1986. – Vol. 54–57 (Pt. 1). – P. 450-456.
78. Doser M., Panchanathan W., Mishra R.K. – Pulverizing anisotropic rapidly solidified Nd-Fe-B materials for bonded magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – Vol. 70. – P. 6603-6605.
79. Panchanathan V., McMullen A.T., Croat J.J., Doser M., Ribietch R.W. – Properties of bonded anisotropic magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – Vol. 70. – P. 6465-6467.
80. Meisner G.P., Panchanathan V. – Hydrogen absorption and disproportionation of melt-spun Nd-Fe-B ribbons // *Journal of Applied Physics*. – 1993. – Vol. 74 (5). – P. 3514-3518.
81. Yi P.P., Lee D., Yan A.R. – Preparation and properties of anisotropic nano-crystalline NdFeB powders made by hydrogen decrepitation of die upsetting magnets // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2011. – Vol. 266 (1). – Art. no. 012054.
82. Ding Y., Chen R.-J., Guo S., Liu X.-M., Lee D., Yan A.-R. – Effect of Dy additive on microstructure and magnetic properties of rapidly solidified Nd-Fe-B strips // *Acta Physica Sinica*. – 2011. – Vol. 60 (5). – Art. no. 057103.
83. Handstein A., Wecker J., Schnitzke K., Hinz D., Schultz L. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1996. – Vol. 157–158. – P. 15-16.
84. Mural Z., Kollo L., Traksmas R., Kallip K., Link J., Veinthal R. – Structure and magnetic properties of NdFeB powder prepared by hydrogen decrepitation and high-energy ball milling // *Key Engineering Materials*. – 2014. – Vol. 604. – P. 262-266.
85. Zakotnik M., Harris I.R., Williams A.J. – Possible methods of recycling NdFeB-type sintered magnets using the HD/degassing process // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 450 (1–2). – P. 525-531.
86. Li X., Yue M., Zakotnik M., Liu W., Zhang D., Zuo T. – Regeneration of waste sintered Nd-Fe-B magnets to fabricate anisotropic bonded magnets // *Journal of Rare Earths*. – 2015. – Vol. 33 (7). – P. 736-739.
87. Li X.T., Yue M., Zhou S.X., Kuang C.J., Zhang G.Q., Dong B.S., Zeng H. – Effect of hydrogen pressure on hydrogen absorption of waste Nd-Fe-B sintered magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 473. – P. 144-147.

88. Андреев А.В., Дерягин А.В., Кудреватых Н.В., Мушников Н.В., Реймер В.А., Терентьев С.В. – Магнетизм соединений $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и их гидридов // ЖЭТФ. – 1986. – Vol. 90(3). – P. 1042—.
89. Tsuji N., Okazaki H., Ueno W., Kotani Y., Billington D., Yasui A., Kawaguchi S., Sugimoto K., Toyoki K., Fukagawa T., Nishiuchi T., Gohda Y., Hirose S., Hono K., Nakamura T. – Temperature dependence of the crystal structures and phase fractions of secondary phases in a Nd-Fe-B sintered magnet // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 154. – P. 25-32.
90. Богаткин А.Н., Тарасов Е.Н., Андреев С.В., Попов А.Г., Кудреватых Н.В. – Совершенствование технологии получения постоянных магнитов из сплавов Nd-Fe-B // Известия РАН. Металлы. – 1996. – № 2. – P. 86-90.
91. Moosa I.S., Nutting J. – Hydrogen decrepitation of a permanent magnet Nd-Fe-B alloy // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1988. – Vol. 144(2). – P. 221-225.
92. Яртысь В.А., Шторгин А.И., Растегаев В.С. – Исследование свойств постоянных магнитов, изготовленных из сплавов с применением метода гидридного диспергирования // *Электротехника*. – 1989. – № 11. – P. 31-32.
93. Williams A.J., McGuinness P.J., Harris I.R. – Mass spectrometer hydrogen desorption studies on some hydrided NdFeB-type alloys // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1991. – Vol. 171(1). – P. 149-155.
94. Rupp B., Resnik A., Shaltiel D., Rogl P. – Phase relations and hydrogen absorption of neodymium-iron-(boron) alloys // *J. of Materials Science*. – 1988. – Vol. 23. – P. 2133-2141.
95. Harris I.R., Williams A.J. – The character and role of grain boundaries in NdFeB-type alloys and magnets // *Zeitschrift fuer Metallkunde*. – 2002. – Vol. 93 (10). – P. 983-990.
96. Anikina E., Verbetsky V., Savchenko A. – Study of Hydrogen Interactions with $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ by Means of Calorimetric Method // *ChemEngineering*. – 2018. – Vol. 2(2). – Art No 15 (9 pp.).
97. Harris I.R. – The potential of hydrogen in permanent magnet production // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1987. – Vol. 131(1–2). – P. 245-262.
98. Luo J. – Development of anisotropic Nd-Fe-B powders from sintered magnets by Hydrogen Decrepitation/Desorption process // *PhD Thesis*. – 2009. – 98 p.
99. Wiesinger G., Hilscher G., Grössinger R. – Effect of hydrogen absorption on the magnetic properties of $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1987. – Vol. 131. – P. 409-417.

100. Harris I.R. – Hard magnets // *Materials Science and Technology*. – 1990. – Vol. 5. – P. 962-966.
101. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко // М. – ВИНТИ. – 1965-1981. – Вып. I-X.
102. Périgo E.A., Soares E.P., Neto R.M.L., Motta C.C., de Faria R.N., Jr. – A Study of High-energy Milling for the Production of Sintered PrFeB Magnets // *Materials Research*. – 2007. – Vol. 10(3). – P. 311-314.
103. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. – Программы для рентгеновского анализа поликристаллов Nd-Fe-B // *Металловедение и термообработка металлов*. – 2000. – № 8. – С. 16-19.
104. Ягодкин Ю.Д., Добаткин С.В. – Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов в нанокристаллических материалах // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2007. – № 1. – С. 38-49.
105. Кононенко А.С., Рабинович Ю.М., Сергеев В.В., Федякин В.В. – Металлургические проблемы получения магнитов РЗМ-железо-бор // *Электротехника*. – 1989. – № 11. – С. 10-15.
106. Савченко А.Г., Лилеев А.С., Менушенков В.П. – Температурные зависимости коэрцитивной силы спеченных постоянных магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B, легированных Ti и Al // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. – 1998. – № 4. – С. 27-34.
107. Jurczyk M. – Nd_{1.9}M_{0.1}Fe₁₂Co₂B, M = Ti or Hf as a material for permanent magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1987. – Vol. 67 (2). – P. 187-189.
108. Jakubowicz J. – Corrosion resistance of (Nd,Dy)₁₆(Fe,Co)_{76-x}Ti_xB₈ mechanically alloyed magnets // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 450. – P. 284-287.
109. Fidler J. – in Proceedings of the 7th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys // Canberra, Australia. – 1992. – P. 11.
110. Chin T.S., Hung M.P., Tsai D.S., Wu K.F., Chang W.C. – Compaction and sintering behaviors of a Nd-Fe-B permanent magnet alloy // *Journal of Applied Physics*. – 1988. – Vol. 64. – P. 5531-5533.
111. Rodewald W., Blank R., Wall B., Reppel G.W., Zilg H.D. – Production of sintered Nd-Fe-B magnets with a maximum energy density of 53 MGOe / in Proc. of the 16th Int.

Workshop on RE Magnets and their Applications // Sendai, Japan. – 2000. – P. 119-126.

112. https://www.vacuumschmelze.com/fileadmin/Medienbibliothek_2010/Downloads/DM/VACODYM-VACOMAX-PD002_2015_en.pdf.

113. Kaneko Y. – Rare-Earth magnets with high energy products / in Proc. of the 16th Int. Workshop on RE Magnets and their Applications. Ed. by H. Kaneko, M. Homma & M. Okada // Sendai, Japan. – 2000. – Vol. 1. – P. 83-98.

114. Брянцев В.Я., Сергеев В.В., Краснова И.В. – Влияние поверхностно активной среды размола на свойства порошка и спечённых магнитов из SmCo_5 // Порошковая металлургия. – 1982. – № 6. – С. 66-70.

115. Cui X.G., Cui C.Y., Cheng X.N., Xu X.J., Ma T.Y., Yan M., Wang C. – Effects of alignment on the magnetic and mechanical properties of sintered Nd-Fe-B Magnets // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 563. – P. 161-164.

116. Wang H.J., Guo Z.H., Li A.H., Li X.M., Li W. – Anisotropy of mechanical properties in sintered Nd-Fe-B magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 303. – P. e392-e395.

117. Makita K., Takaki S. – Magnetic Alignment of Permanent Magnet Powder // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2002. – Vol. 49(8). – P. 717-723.

118. Гегузин Я.Е. – Физика спекания. 2-е изд., перераб. и доп. // М.: Наука. Глав. ред. физ.-мат. Литературы. – 1984. – 312 с.

119. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Орешкин М.А., Лилеев А.С. – Магнитные свойства спеченных постоянных магнитов из сплава $(\text{Sm}_{0.7}\text{MM}_{0.3})\text{Co}_5$ // Известия РАН. Металлы. – 1996. – № 1. – С. 101-107.

120. Cullity B.D., Graham C.D. – Introduction to Magnetic Materials (Second Ed.) // John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. – 2009. – 544 p.

121. Ramesh R., Srikrishna K. – Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. I. Theory // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 64. – P. 6406-6415.

122. Ramesh R., Thomas G., Ma B.M. – Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. II. Effect of grain size and size distribution on intrinsic coercivity of Fe-Nd-B magnets // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 64. – P. 6416-6423.

123. Li W.F., Ohkubo T., Hono K., Sagawa M. – The origin of coercivity decrease in fine grained Nd-Fe-B sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – Vol. 321(8). – P. 1100-1105.

124. Nothnagel P., Müller K.H., Eckert D., Handstein A. – The influence of particle size on the coercivity of sintered NdFeB magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1991. – Vol. 101. – P. 379-381.
125. Савченко А.Г., Рязанцев В.А., Скуратовский Ю.Е., Лилеев А.С., Менушенков В.П. – Влияние добавок лигатур Al-R, где R - Dy или Tb, на свойства магнитов из сплавов $\text{Nd}_{14.7}\text{R}_{1.3}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7$ // *Известия РАН. Металлы*. – 2000. – № 3. – С. 117-119.
126. Liu X. – Magnetic and mechanical properties of sintered Nd-Fe-B magnets with Dy_2O_3 additions // *Powder Metallurgy Technology*. – 2011. – Vol. 29(6). – P. 431-434.
127. Park S.E., Kim T.H., Lee S.R., Namkung S., Jang T.S. – Effect of sintering conditions on the magnetic and microstructural properties of Nd-Fe-B sintered magnets doped with DyF_3 powders // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Vol. 111(7). – Art. No. 07A707 (3 pp.).
128. Li W.F., Gabay A.M., Marinescu-Jasinski M., Liu J.F., Ni C., Hadjipanayis G.C. – Microstructure of sintered Nd-Fe-Ga-B magnets with Mo and MoS_2 addition // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – Vol. 324. – P. 1391-1396.
129. Fu W.B., Guo S., Lin C.W., Chen R.J., Liu X.C., Lee D., Yan A.R. – Effect of rare-earth content on coercivity and temperature stability of sintered Nd-Fe-B magnets prepared by dual-alloy method // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2013. – Vol. 49(7). – P. 3258-3261.
130. Hrkac G., Woodcock T.G., Butler K.T., Saharan L., Bryan M.T., Schrefl T., Gutfleisch O. – Impact of different Nd-rich crystal-phases on the coercivity of Nd-Fe-B grain ensembles // *Scripta Materialia*. – 2014. – Vol. 70. – P. 35-38.
131. Dan N.H., Thanh P.T., Yen N.H., Hung L.T. – Enhancing Coercivity of Sintered Nd-Fe-B Magnets by Nanoparticle Addition // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2014. – Vol. 50(6). – Art. No 2102204 (4 pp.).
132. Niu E., Chen Z.A., Chen G.A., Zhao Y.G., Zhang J., Rao X.L., Hu B.P., Wang Z.X. – Achievement of high coercivity in sintered R-Fe-B magnets based on misch-metal by dual alloy method // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 115. – Art. No. 113912.
133. Enokido Y., Miwa M., Goto S., Fujikawa Y. – Effects of grain boundary phase on coercivity of dysprosium-free rare earth magnet // *Materials Transactions*. – 2016. – Vol. 57(11). – P. 1960-1965.
134. Li X., Liu S., Cao X., Zhou B., Chen L., Yan A., Yan G. – Coercivity and thermal stability improvement in sintered Nd-Fe-B permanent magnets by intergranular addition of Dy-Mn alloy // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – Vol. 407. – P. 247-251.

135. Jin C., Chen R., Yin W., Tang X., Wang Z., Ju J., Lee D., Yan A. – Magnetic properties and phase evolution of sintered Nd-Fe-B magnets with intergranular addition of PreCo alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 670. – P. 72-77.
136. Kim T.-H., Lee S.-R., Bae K.-H., Kim H.-J., Lee M.-W., Jang T.-S. – Effects of Al/Cu co-doping on crystal structure and chemical composition of Nd-rich phases in Nd-Fe-B sintered magnet // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 133. – P. 200-207.
137. Ma T., Wu B., Zhang Y., Jin J., Wu K., Tao S., Xia W., Yan M. – Enhanced coercivity of Nd-Ce-Fe-B sintered magnets by adding (Nd, Pr)-H powders // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 721. – P. 1-7.
138. Bae K.-H., Lee S.-R., Kim H.-J., Lee M.-W., Jang T.-S. – Microstructural modification of grain boundary area in WS₂/Al co-doped Nd-Fe-B sintered magnet // *Intermetallics*. – 2018. – Vol. 92. – P. 93-100.
139. Jin J., Wang Z., Bai G., Peng B., Liu Y., Yan M. – Microstructure and magnetic properties of core-shell Nd-La-Fe-B sintered magnets // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 749. – P. 580-585.
140. Zhang L., Wang M., Yan X., Lin Y., Shield J. – Effect of low-melting point phases on the microstructure and properties of spark plasma sintered and hot deformed Nd-Fe-B alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Vol. 452. – P. 483-487.
141. Fidler J., Schrefl T. – Overview of Nd-Fe-B magnets and coercivity // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – Vol. 79(8). – P. 5029-5034.
142. Gutfleisch O., Willard M.A., Brück E., Chen C.H., Sankar S.G., Liu J.P. – Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23. – P. 821-842.
143. Bourzac K. – The rare-earth crisis // *Technol. Rev.* – 2011. – Vol. 114. – P. 58-63.
144. Tzimas E. – Critical Materials in Energy Technologies <https://setis.ec.europa.eu/setis-reports/setis-magazine/materials-energy/critical-materials-energy-technologiesevangelos>.
145. Glöser S., Espinoza L.T., Gandenberger C., Faulstich M. – Raw material criticality in the context of classical risk assessment // *Resources Policy*. – 2015. – Vol. 44. – P. 35-46.
146. Habib K., Wenzel H. – Reviewing resource criticality assessment from a dynamic and technology specific perspective e using the case of direct-drive wind turbines // *Journal of Cleaner Production*. – 2016. – Vol. 112. – P. 3852-3863.
147. Okada M., Sugimoto S., Ishizaka C., Tanaka T., Homma M. – Didymium-Fe-B

- sintered permanent magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1985. – Vol. 57. – P. 4146-4148.
148. Jurczyk M. – Effect of substitution of Al and Mo on the magnetic properties of $R_2Fe_{12-x}T_xCo_2B$ (R – synthetic mischmetal, didymium and neodymium) // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1988. – Vol. 73. – P. 199-204.
149. Верклов М.М., Мельников С.А., Савченко А.Г. – Гистерезисные характеристики спеченных постоянных магнитов из сплавов дидим-железо-бор, легированных алюминием, молибденом, ниобием и скандием / В сб. Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Химические проблемы ядерной энергетики // М. – 1992. – Вып. 1. – С. 66-69.
150. Zhang M., Li Z.B., Shen B.G., Hua F.X., Sun J.R. – Permanent magnetic properties of rapidly quenched $(La,Ce)_2Fe_{14}B$ nanomaterials based on La-Ce mischmetal // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 651. – P. 144-148.
151. Li Z.B., Shen B.G., Zhang M., Hu F.X., Sun J.R. – Substitution of Ce for Nd in preparing $R_2Fe_{14}B$ nanocrystalline magnets // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 628. – P. 325-328.
152. Hussain M., Liu J., Zhao L.Z., Zhong X.C., Zhang G.Q., Liu Z.W. – Composition related magnetic properties and coercivity mechanism for melts $[(La_{0.5}Ce_{0.5})_{1-x}RE_x]_{10}Fe_{84}B_6$ (RE = Nd or Dy) nanocomposite alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – Vol. 399. – P. 26-31.
153. Sinnema S., Radwanski R.J., Franse J.J.M., de Mooij D.B., Buschow K.H.J. – Magnetic properties of ternary rare-earth compounds of the type $R_2Fe_{14}B$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1984. – Vol. 44. – P. 333-341.
154. Yamasaki J., Soeda H., Yanagida M., Mohri K., Teshima N. – Mischmetal-Fe-B melt spun magnets with 8 MGOe energy product // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1986. – Vol. MAG-22. – P. 763-765.
155. Hien T.D., Tai L.T., Grössinger R., Krewenka R., Deboer F.R., Bekker F.F. – Comparison of the magnetic properties of MM-Fe-B compounds // *Journal of the Less Common Metals*. – 1987. – Vol. 127. – P. 111-116.
156. Yang Y.C., Chen H.Y., Liu Z.X., Liao B., Xing F., Ho W.W. – Intrinsic magnetic properties of $R_{15}B_7Fe_{78}$ compounds // *J. of Applied Physics*. – 1985. – Vol. 57. – P. 4115-4117.
157. Xu X.D., Sasaki T.T., Li J.N., Dong Z.J., Sepehri-Amin H., Kim T.H., Ohkubo T., Schrefl T., Hono K. – Microstructure of a Dy-free Nd-Fe-B sintered magnet with 2 T Coercivity // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 156. – P. 146-157.

158. Shang R.X., Xiong J.F., Li R., Zuo W.L., Zhang J., Zhao T.Y., Chen R.J., Sun J.R., Shen B.G. – Structure and properties of sintered MM-Fe-B magnets // AIP Advances. – 2017. – Vol. 7. – Art. No. 056215 (5 p.).
159. Савченко А.Г., Лилеев А.С., Орешкин М.А., Менушенков В.П., Мельников С.А. – Влияние повторного спекания на свойства постоянных магнитов из сплавов $(Dd_{1-x}MM_x)-(Fe,Co)-B$, где $x = 0 - 1$ // Металлы. – 1999. – № 6. – С. 97-99.
160. Ahmed F.M., Edgley D.S., Harris I.R. – Investigation of the homogenization behavior of Nd-Fe-Nb-B alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 224. – P. 135-139.
161. Скоков К.П., Ляхова М.Б., Пастушенков Ю.Г., Максимова О.Б. – Высококоэрцитивные сплавы Nd-Fe-B // Электротехника. – 1999. – № 10. – С. 10-13.
162. Скоков К.П., Ляхова М.Б., Егоров С.М., Оганесян Е.В. – Влияние высокотемпературных отжигов сплавов на магнитные свойства порошковых постоянных магнитов Nd-Fe-B // Электротехника. – 1999. – № 10. – С. 13-15.
163. Herbst J.F., Croat J.J. – Neodymium-iron-boron permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1991. – Vol. 100. – P. 57-78.
164. Buschow K.H.J. – New development in hard magnetic materials // Reports on Progress in Physics. – 1991. – Vol. 54. – P. 1123-1213.
165. Tsai D.S., Chin T.S., Hsu S.E., Hung M.P. – The phase diagrams of the pseudobinary Nd-(Fe₁₄B) and the Fe-Nd-B ternary system // IEEE Transactions on Magnetics. – 1987. – Vol. MAG-23. – P. 3607-3609.
166. Liu N.C., Kim A.S. – Abnormal grain growth in sintered Nd-Fe-B magnets // Journal of Applied Physics. – 1990. – Vol. 67(9). – P. 4629-4631.
167. Kim S.H., Kim J.W., Jo T.S., Kim Y.D. – High coercive Nd-Fe-B magnets fabricated via two-step sintering // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2011. – Vol. 323(22). – P. 2851-2854.
168. Kim J.W., Kim S.H., Song S.Y., Kim Y.D. – Nd-Fe-B permanent magnets fabricated by low temperature sintering process // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 551. – P. 180-184.
169. Kim J.W., Song S.Y., Kim Y.D. – Effect of cyclic sintering process for NdFeB magnet on microstructure and magnetic properties // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 540. – P. 141-144.

170. Fidler J., Skalicky P. – Metallurgical Factors Determining the Coercivity of Nd-Fe-B Magnets // *Microchimica Acta* (Wien). – 1987. – Vol. 1. – P. 115-124.
171. Schneider G., Henig E.-Th., Stadelmaier H.H., Petzow G. – in Proc. 5th Intern. Syrup. on Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-Transition Metal Alloys / eds. by C. Herget, H. Kronmüller and R. Poerschke // Bad Soden, Fed. Rep. Germany. – 1987. – Vol. 2. – P. 347.
172. Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K. – Structure and chemical compositions of the grain boundary phase in Nd-Fe-B sintered magnets // *Acta Mater.* – 2016. – Vol. 115. – P. 269-277.
173. Fidler J. – Analytical Microscope Studies of Sintered Nd-Fe-B Magnets // *IEEE Transactions on Magnetism*. – 1985. – Vol. MAG-21(5). – P. 1955-1957.
174. Parker S.H.F., Grundy P., Fidler J. – Electron microscope study of precipitation in a niobium-containing (Nd,Dy)-Fe-B sintered magnet // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1987. – Vol. 66. – P. 74-78.
175. Fidler J. – On the role of the Nd-rich phases in sintered Nd-Fe-B magnets // *IEEE Transactions on Magnetism*. – 1987. – Vol. 23(5). – P. 2106-2108.
176. Fidler J., Knoch K.G. – Electron microscopy of Nd-Fe-B based magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1989. – Vol. 80. – P. 48-56.
177. Bernardi J., Fidler J. – Preparation and transmission electron microscope investigation of sintered Nd_{15.4}Fe_{75.7}B_{6.7}Cu_{1.3}Nb_{0.9} magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 76. – P. 6241-6243.
178. Shinba Y., Konno T.J., Ishikawa K., Hiraga K., Sagawa M. – Transmission electron microscopy study on Nd-rich phase and grain boundary structure of Nd-Fe-B sintered magnets // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 97. – Art. No 053504 (8 pp.).
179. Fukagawa T., Hirosawa S. – Coercivity generation of surface Nd₂Fe₁₄B grains and mechanism of fcc-phase formation at the Nd/Nd₂Fe₁₄B interface in Nd-sputtered Nd-Fe-B sintered magnets // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 104(1). – Art. No 013911 (6 pp.).
180. Mo W., Zhang L., Liu Q., Shan A., Wu J., Komuro M. – Dependence of the crystal structure of the Nd-rich phase on oxygen content in an Nd-Fe-B sintered magnet // *Scripta Materialia*. – 2008. – Vol. 59. – P. 179-182.
181. Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Hono K. – Grain boundary structure and chemistry of Dy-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 107. – Art. No 09A745 (3 pp.).
182. Kim T.-H., Lee S.-R., Namkung S., Jang T.-S. – A study on the Nd-rich phase

evolution in the Nd-Fe-B sintered magnet and its mechanism during post-sintering annealing // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 537. – P. 261-268.

183. Woodcock T.G., Zhang Y., Hrkac G., Ciuta G., Dempsey N.M., Schrefl T., Gutfleisch O., Givord D. – Understanding the microstructure and coercivity of high performance NdFeB-based magnets // *Scripta Materialia*. – 2012. – Vol. 67. – P. 536-541.

184. Itakura M., Watanabe N., Nishida M., Daio T., Matsumura S. – Atomic-resolution x-ray energy-dispersive spectroscopy chemical mapping of substitutional Dy atoms in a high-coercivity neodymium magnet // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 52. – Art. No 050201 (4 pp.).

185. Woodcock T.G., Ramasse Q.M., Hrkac G., Shoji T., Yano M., Kato A., Gutfleisch O. – Atomic-scale features of phase boundaries in hot deformed Nd-Fe-Co-B-Ga magnets infiltrated with a Nd-Cu eutectic liquid // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 77. – P. 111-124.

186. Murakami Y., Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K. – Strain measurements from Nd₂Fe₁₄B grains in sintered magnets using artificial moiré fringes // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 101. – P. 101-106.

187. Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Shima T., Hono K. – Grain boundary and interface chemistry of an Nd-Fe-B-based sintered magnet // *Acta Mater.* – 2012. – Vol. 60. – P. 819-830.

188. Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Hono K. – The mechanism of coercivity enhancement by the grain boundary diffusion process of Nd-Fe-B sintered magnets // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61. – P. 1982-1990.

189. Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K., Une Y., Sagawa M. – Correlative multi-scale characterization of a fine grained Nd-Fe-B sintered magnet // *Ultramicroscopy*. – 2013. – Vol. 132. – P. 222-226.

190. Zickler G.A., Fidler J., Bernardi J., Schrefl T., Asali A. – A combined TEM/STEM and micromagnetic study of the anisotropic nature of grain boundaries and coercivity in Nd-Fe-B magnets // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 2017. – Art. No 6412042 (12 pp.).

191. Hütten A., Haasen P. – FIM-atom probe investigations of melt-spun FeNdB-ribbons // *Scripta Metallurgica*. – 1987. Vol. 21. – P. 407-410.

192. Chen Y., Hirose S., Iwata S. – First-principles study of formation and properties of fcc-NdO_x in Nd-Fe-B sintered magnets // *Materials Science Forum*. – 2010. – Vol. 654-656. – P. 1674-1677.

193. Fu X., Han X., Du Z., Feng H., Li Y. – Microstructural investigation of Nd-rich phase in sintered Nd-Fe-B magnets through electron microscopy // *Journal of Rare Earths*. – 2013. – Vol. 31(8). – P. 765-771.
194. Chen Y., Saengdeejing A., Matsuura M., Sugimoto S. – Formation of the face centered cubic (FCC)-NdO_x phase at Nd/Nd-Fe-B interface: a first-principles modeling // *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*. – 2014. – Vol. 66. – P. 1133-1137.
195. Moosa I.S., Johnson G.W., Nutting J. – Microstructure and Magnetic Domains in Sintered Nd-Fe-B Magnets Made by Hydrogen Decrepitation and Conventional Techniques // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1990. – Vol. 167. – P. 153-160.
196. Al-Khafaji M.A., Rainforth W.M., Gibbs M.R.J., Davies H.A., Bishop J.E.L. – The effect of phase constitution on the magnetic structure of nanophase NdFeB alloys observed by magnetic force microscopy // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1998. – Vol. 188. – P. 109-118.
197. Lillywhite S.J., Williams A.J., Davies B.E., Harris I.R. – A preliminary electron backscattered diffraction study of sintered NdFeB-type magnets // *Journal of Microscopy*. – 2002. – Vol. 205(Pt 3). – P. 270-277.
198. Périco E.A., Gilbert E.P., Michels A. – Magnetic SANS study of a sintered Nd-Fe-B magnet: Estimation of defect size // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 87. – P. 142-149.
199. Hono K., Sepehri-Amin H. – Strategy for high-coercivity Nd-Fe-B magnets // *Scripta Materialia*. – 2012. – Vol. 67. – P. 530-535.
200. Yazid M.M., Olsen S.H., Atkinson G.J. – MFM study of a sintered Nd-Fe-B magnet: analysing domain structure and measuring defect size in 3D view // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2016. – Vol. 52(6). – Art. No 2100610 (10 pp.).
201. Fidler J., Bernardi J. – Transmission electron microscope characterization of cast and hot-worked R-Fe-B:Cu (R = Nd, Pr) permanent magnets// *Journal of Applied Physics*. – 1991. – Vol. 70. – P. 6456-6458.
202. Vial F., Joly F., Nevalainen E., Sagawa M., Hiraga K., Park K.T. – Improvement of Coercivity of Sintered NdFeB Permanent magnets by Heat Treatment // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – Vol. 242-245. – P. **1329-1334**.
203. Fidler J., Schrefl T., Sasaki S., Suess D. – The Role of Intergranular Regions in Sintered Nd-Fe-B Magnets with $(B \cdot H)_{\max} > 420 \text{ kJ/m}^3$ (52.5 MGOe) // un published.
204. Buschow K.H.J. – Permanent Magnet Materials Based on 3d-rich Ternary

Compounds / in Ferromagnetic materials. A handbook on the properties of magnetically ordered substances. Eds. by E.P. Wohlfarth, K.J.H. Buschow // Amsterdam, New Holland. – 1988. – Vol. 4. – P. 1-129.

205. Burzo E., Kirchmayr H.R. – Physical properties of $R_2Fe_{14}B$ -based alloys / in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Eds. by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring // Elsevier Science Publishers B.V. – 1989. – Vol. 12(Ch. 82). – P. 71-132.

206. Herbst J.F. – $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects // Reviews of Modern Physics. – 1991. – Vol. 63(4). – P. 819-898.

207. Fidler, J., Schrefl, T., Hoefinger S., Hajduga M. – Recent developments in hard magnetic bulk materials // J. of Physics: Condensed Matter. – 2004. – Vol. 16. – P. S455-S470.

208. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Phase Transformation induced coercivity mechanism in (Nd,Dy)-Fe-B sintered magnets / Abstracts of Moscow Int. Symposium on Magnetism. 25 – 30 June, 2005 // Moscow. – 2005. – P. 691.

209. Corfield M.R., Williams A.J., Harris I.R. – The effects of long term annealing at 1000 °C for 24 h on the microstructure and magnetic properties of Pr-Fe-B/Nd-Fe-B magnets based on $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ and $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ // Journal of Alloys and Compounds. – 2000. – Vol. 296. – P. 138-147.

210. Savchenko A.G., Riazantsev V.A., Skuratovskij J.E. – Hysteresis characteristics of sintered and heat treated (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B based permanent magnets with (Dy/Al) additions / in Proc. of the 6th Intern. Conf. Technologia'99. September 8 – 9, 1999 // Bratislava, Slovakia. – 1999. – Vol. 2. – P. 971-974.

211. Menushenkov V.P., Lileev A.S., Zhuravlev S.A., Savchenko A.G. – The influence of heat treatment on magnetic properties and structure of Nd-Fe-B permanent magnets / In Proc. of Moscow Int. Symp. on Magnetism MISM99 // Moscow, MSU Publ. – 1999. – P. 277.

212. Менушенков В.П., Савченко А.Г., Журавлев С.А., Гильварг Л.Ю. – Влияние термической обработки на магнитные свойства и структуру спечённых магнитов системы Nd-Fe-B / Тезисы докладов на XIII Международной конференции по постоянным магнитам. 25 – 29 сентября 2000 г., г. Суздаль Владимирской обл. // М., Изд-во МИСиС. – 2000. – С. 138-139.

213. Савченко А.Г., Рязанцев В.А., Скуратовский Ю.Е., Лилеев А.С., Менушенков В.П. – Влияние отжига и добавок лигатур Al-R, где R – Dy или Tb, на свойства магнитов из сплавов $Nd_{14.7}R_{1.3}Fe_{75}Co_2B_7$ // Известия РАН. Металлы. – 2000. – № 4. – С. 121-123.

214. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Annealing behavior of coercivity in (Nd,Dy)-Fe-B-based sintered magnets // The Physics of Metals and Metallography. – 2001. – Vol. 91 (Suppl. 1). – P. S249-S253.

215. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Effect of post sintering annealing on the magnetic properties of Nd-Fe-B permanent magnets / In Book of Abstracts of Moscow Int. Symp. on Magnetism. Eds. by A. Bagrets, N. Perov and N. Sudarikova. June 20 – 24, 2002 // Moscow. MSU Publ. – 2002. – P. 340-341.

216. Savchenko A.G., Menushenkov V.P., Menushenkova N.V., Nekrasova M.V. – Ageing effects in sintered Nd-Fe-B based magnets with [Dy/Al], [Nd/Co] and Tb₂O₃ additives // In Book of Abstracts of Moscow Int. Symp. on Magnetism. Eds. by A. Bagrets, N. Perov and N. Sudarikova. June 20 – 24, 2002 // Moscow. MSU Publ. – 2002. – P. 346-347.

217. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Effects of heat treatment on the magnetic properties of Nd-Fe-B based permanent magnets / In Proc. of the 7th Int. Workshop on RE Magn. and their Application. Aug. 18 – 22, 2002 Eds. by G.C. Hadjipanayis and M.J. Bonder // Newark, Delaware, USA. – 2002. – P. 387-394.

218. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Heat treatment, microstructure and coercivity of Nd-Fe-B based sintered magnets / In Proc. Russian-Japanese seminar „*Material research and metallurgy. Advanced technologies and equipment*”. MISA-ULVAC Inc., March 25th, 2003. // Moscow, MSU Publ. – 2003. – P. 127-146.

219. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Heat treatment, microstructure and coercivity of (Nd,Dy)-Fe-B based permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – Vol. 272-276. – P. e1891-e1893.

220. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Phase transformation-induced coercivity mechanism in (Nd,Dy)-Fe-B-sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 300. – P. e522-e525.

221. Скуратовский Ю.Е., Добрынин Н.А., Моргунов А.С., Шакин А.В., Савченко А.Г. – Влияние низкотемпературного отжига на коэрцитивную силу спеченных постоянных магнитов Nd-Fe-B / Горный информационно-аналитический бюллетень. Спец. вып.: «Функциональные металлические материалы». – Под общей ред. Чл.-корр. РАН Г.С. Бурханова // М.: Изд-во МГГУ. – 2007. – № ОВ1. – С. 199-208.

222. Rodewald W., Schrey P. – Microstructure and magnetic properties of sintered Nd_{12.2}Dy_{2.9}Fe_{71.8-x}Co_{4.7}W_xB_{8.4} magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990.

– Vol. 83. – P. 206-208.

223. Vasilyeva E., Brecharya G. – Relation between the magnetic properties of $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ magnets and homogeneity of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase // *Materials Letters*. – 1998. – Vol. 35. – P. 10-17.

224. Madaah-Hosseini H.R., Kianvash A., Yoozbashi-Zadeh H., Seyyed-Reihani M. – A correlation between intrinsic coercivity – electrical conductivity – thermal treatment in a $\text{Nd}_{11.9}\text{MM}_{2.9}\text{Fe}_{73.9}\text{Co}_{3.3}\text{Ni}_{1.1}\text{B}_{6.9}$ -type magnet // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – Vol. 314. – P. 251-256.

225. Lukin A.A. – Influence of Heat Treatment Parameters on Properties of NdRFeMCoB Sintered Magnets / in *Proc. of the 19th Int. Workshop on RE PM and their Appl. (Workshop on REPM'06), 2006* // Beijing, China. – 2006. – P. 331-336.

226. Akiya T., Sato F., Une Y., Sagawa M., Kato H. – Effect of Low-Temperature Annealing and High Magnetic Fields on the Coercivity in Sintered Nd-Fe-B Magnets / in *Proc. of the 21th Int. Workshop on RE PM and their Appl. (REPM'10), 2010* // Bled, Slovenia. – 2010. – P. 197-200.

227. Ni J., Ma T., Yan M. – Changes of microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets by doping Al-Cu // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2011. – Vol. 323. – P. 2549-2553.

228. Akiya T., Sasaki T.T., Ohkubo T., Une Y., Sagawa M., Kato H., Hono K. – The origin of the coercivity reduction of Nd-Fe-B sintered magnet annealed below an optimal temperature // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – Vol. 342. – P. 4-10.

229. Hu Z.H., Qu H.J., Zhao J.Q., Yan C.J., Liu X.M. – Effect of sintering process on the magnetic and mechanical properties of sintered Nd-Fe-B magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 368. – P. 54-58.

230. Zhang Y., Ma T., Yan M., Jin J., Wu B., Peng B., Liu Y., Yue M., Liu C. – Post-sinter annealing influences on coercivity of multi-main-phase Nd-Ce-Fe-B magnets // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 146. – P. 97-105.

231. Tokunaga M., Tobise M., Meguro N., Harada H. – Microstructure of R-Fe-B sintered magnet // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1986. – Vol. MAG-22(5). – P. 904-909.

232. Hiraga K., Hiabayashi M., Sagawa M., Matsuura Y. – High resolution electron microscopy of grain boundaries in sintered $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ permanent magnet by high-resolution electron microscopy // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1985. – Vol. 24(1). – P. L30-L32.

233. Hiraga K., Hiabayashi M., Sagawa M., Matsuura Y. – A study of microstructures of grain boundaries in sintered $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ permanent magnet by high-resolution electron microscopy // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1985. – Vol. 24(6). – P. 699-703.
234. Sagawa M., Hirosawa S. – Coercivity and microstructure of R-Fe-B sintered permanent magnets // *Journal de Physique*. – 1988. – Tome 49(Coll. C8, Suppl. 12). – P. C8-617–C8-622.
235. Ragg O.M., Harris I.R. – A Study of the Effects of Cu-Addition on the Annealing Behaviour and Microstructures of Nd-Fe-B Type Sintered Magnets // *IEEE Transactions on Magnetism*. – 1993. – Vol. 29(6). – P. 2758-2760.
236. Ragg O.M., Harris I.R. – A study of the effects of heat treatment on the microstructures and magnetic properties of Cu-added NdFeB type sintered magnets // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1994. – Vol. 209(1-2). – P. 125-133.
237. Ragg O.M., Harris I.R. – A study of the effects of the addition of various amounts of Cu to sintered Nd-Fe-B magnets // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1997. – Vol. 256(1-2). – P. 252-257.
238. Li W.F., Ohkubo T., Hono K. – Effect of post-sinter annealing on the coercivity and microstructure of Nd-Fe-B permanent magnets // *Acta Mater.* – 2009 – Vol. 57. – P. 1337-1346.
239. Fukagawa T., Hirosawa S., Ohkubo T., Hono K. – The effect of oxygen on the surface coercivity of Nd-coated Nd-Fe-B sintered magnets // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 105(7). – Art. No. 07A724.
240. Li W.F., Ohkubo T., Akiya T., Kato H., Hono K. – The role of Cu addition in the coercivity enhancement of sintered Nd-Fe-B permanent magnets // *Journal of Materials Research*. – 2009. – Vol. 24. – P. 413-420.
241. Park D.W., Kim T.H., Lee S.R., Kim D.H., Jang T.S. – Effect of annealing on microstructural changes of Nd-rich phases and magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnet // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 107(9). – Art. No. 09A737 (3 pp.).
242. Matsuura M., Sugimoto S., Fukada T., Goto R., Tezuka N. – Effect of Cu addition on coercivity and interfacial state of Nd-Fe-B/Nd-rich thin films // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2010. – Vol. 200(Sec. 8). – Art. No. 082019 (11 pp.).
243. Matsuura M, Goto R, Tezuka N, Sugimoto S. – Transmission electron microscopy study on Nd-rich phase at the surface of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase in Nd-Fe-B films // *IEEE Transactions on Magnetism*. – 2011. – Vol. 47(10). – P. 3273-3275.

244. Kim T.-H., Lee S.-R., Lee M.-W., Jang T.-S., Kim J.W., Kim Y.D., Kim H.-J. – Dependence of magnetic, phase-transformation and microstructural characteristics on the Cu content of Nd-Fe-B sintered magnet // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 66. – P. 12-21.
245. Hsu S.E., Wang K.L., Su L.C. – Studies on Heat Treatment for Nd-Fe-B Magnets // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1987. – Vol. 23(5). – P. 2515-2517.
246. de Groot C.H., Buschow K.H.J., de Boer F.R., de Kort K. – Two-powder Nd₂Fe₁₄B magnets with DyGa addition // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – Vol. 83(1). – P. 388-393.
247. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Effects of post-sintering annealing on magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – Vol. 258–259. – P. 558-560.
248. Sagawa M., Fujimura S., Yamamoto H., Matsuura Y., Hiraga K. – Permanent magnet materials based on the rare earth-iron–boron tetragonal compounds // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1984. – Vol. 20. – P. 1584-1589.
249. Schneider G., Hening E.-T., Missell F.P., Petzow G. – Microstructure of sintered Fe-Nd-B magnets // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1990. – Vol. 81. – P. 322-329.
250. Менушенков В.П. – Структурные превращения и коэрцитивная сила в сплавах для постоянных магнитов. Часть 1. Литые сплавы на Fe-(Co)-Ni-Al и Fe-Co-Cr основе / Горный информационно-аналитический бюллетень. Отд. Вып. 1. // М.: Изд-во МГГУ. – 2007. – С. 150.
251. Yan M., Yu L.Q., Luo W., Wang W., Zhang W.Y., Wen Y.H. – Change of microstructure and magnetic properties of sintered Nd-Fe-B induced by annealing // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 301. – P. 1-5.
252. Woodcock T.G., Bittner F., Mix T., Müller K.-H., Sawatzki S., Gutfleisch O. – On the reversible and fully repeatable increase in coercive field of sintered Nd-Fe-B magnets following post sinter annealing // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 360. – P. 157-164.
253. Eckert D., Muller K.-H., Wolf M., Rodewald W., Wall B. – Ageing effects in sintered (Nd,Dy)₁₅(Fe,Co,Mo,Al)₇₇B₈ permanent magnets // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1993. – Vol. 29. – P. 2755-2757.
254. Kou X.C., Kronmüller H. – A micromagnetic understanding of the post-annealing process in producing sintered Nd-Fe-B permanent magnets // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1994. – Vol. 6. – P. 6691-6698.

255. Ding X., Ding K., Cui S., Sun Y., Li M. – Effect of optimal aging treatment on magnetic performance and mechanical properties of sintered Nd-Fe-B permanent magnets // *Journal of Central South University*. – 2016. – Vol. 23. – P. 515-522.
256. Woodcock T.G., Gutfleisch O. – Multi-phase EBSD mapping and local texture analysis in NdFeB sintered magnets // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59. – P. 1026-1036.
257. Kim T.-H., Lee S.R., Kim D.H., Namkung S., Jang T.S. – Microstructural evolution of triple junction and grain boundary phases of a Nd-Fe-B sintered magnet by post-sintering annealing // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 109(7). – Art. No. 07A703 (3 pp.).
258. Ramesh R., Krishnan K.M., Goo E., Thomas G., Okada M., Homma M. – Microstructure of Fe-didymium-B magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1986. – Vol. 54–57. – P. 563-566.
259. Sagawa M., Une Y. – A new process for producing Nd-Fe-B sintered magnets with small grain size // in *Proceedings of 20th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and their Applications*. – 2008. – P. 103-105.
260. Woodcock T.G., Wright J., Scheerbaum N., Liu J., Gutfleisch O. – The texture of Nd oxide grains in Nd-Fe-B sintered magnets studied by synchrotron radiation // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 110. – Art. No. 026103.
261. Ramesh R., Chen J. K., Thomas G. – On the grain-boundary phase in iron rare-earth boron magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – Vol.61(8). – P. 2993-2998.
262. Rodewald W. – Magnetization and Aging of Sintered Nd-Fe-B Magnets // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1985. – Vol. 111. – P. 77-81.
263. Mishra R.K., Chen J.K., Thomas G. – Effect of annealing on the microstructure of sintered Nd-Fe-B magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1986. – Vol. 59. – P. 2244-2246.
264. Schrey P. – TEM studies of sintered Fe-Nd-B magnets // *IEEE Transactions on Magnetism*. – 1986. – Vol. MAG-22(5). – P. 913-915.
265. Givord D., Tenaud P., Viadieu T. – Coercivity mechanisms in ferrites and rare earth transition metal sintered magnets (SmCo₅, Nd-Fe-B) // *IEEE Transactions on Magnetism*. – 1988. – Vol. 24. – P. 1921-1923.
266. Withey P.A., Devlin E.J., Abell J.S., Harris I.R. – Ageing effects in Nd(Dy)Fe(Nb)B alloys and magnets // *Journal of Magnetism and Magn. Materials*. – 1989. – Vol. 80. – P. 67-70.
267. Lukin A.A., Szymura S., Zhuravlyev A.A., Margaryan S.M., Bala H. – Post-sintering heat treatment effect on the coercivity of sintered (Nd,Dy)₁₅(Fe,Co,Mo,Al)₇₇B₈

permanent magnets // Materials Chemistry and Physics. – 2000. – Vol. 65. – P. 74-78.

268. Liu Y., Guo S., Chen R., Lee D., Yan A. – Effect of heat treatment on microstructure and thermal stability of Nd-Fe-B sintered magnets // IEEE Transactions on Magnetics. – 2011. – Vol. 47. – P. 3270-3272.

269. Li W.F., Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Hase N., Hono K. – Distribution of Dy in high-coercivity (Nd,Dy)-Fe-B sintered magnet // Acta Mater. – 2011. – Vol. 59. – P. 3061-3069.

270. Goll D., Schweizer S., Wegierski C., Schneider G. – Towards a better understanding of intergranular phases in Fe-Nd-B sintered magnets // Physica Status Solidi RRL. – 2012. – Vol. 6. – P. 388-390.

271. Liu Q., Xu F., Wang J., Dong X., Zhang L., Yanga J. – An investigation of the microstructure in the grain boundary region of Nd-Fe-B sintered magnet during post-sintering annealing // Scripta Materialia. – 2013. – Vol. 68. – P. 687-690.

272. Sepehri-Amin H., Une Y., Ohkubo T., Hono K., Sagawa M. – Microstructure of fine-grained Nd-Fe-B sintered magnets with high coercivity // Scripta Materialia. – 2011. – Vol. 65(5). – P. 396-399.

273. Szymura S., Lukin A.A., Zhuravlyev A.A., Margaryan M.C., Rabinovich Y.M., Bala H. – Peculiarities of forming of magnetic hardening in sintered $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{76.2}\text{Ti}_{1.0}\text{Al}_{0.8}\text{B}_7$ permanent magnet by ageing // Physica Status Solidi A. Applied Research. – 1999. – Vol. 174(2). – P. 513-519.

274. Eckert D., Hinz D., Handstein A., Schneider J. – Thermal ageing and coercivity of sintered $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnets // Physica Status Solidi A. – 1987. – Vol. 101(2). – P. 563-566.

275. Hirosawa S., Tsubokawa Y. – The Nd-Fe-B materials for permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990. – Vol. 84(3). – P. 309-316.

276. Tsubokawa Y., Hirosawa S., Shimizu R. – Coercivity and grain boundary morphology in Nd-Fe-B sintered magnets // Japanese Journal of Applied Physics. – 1990. – Vol. 29(12R). – P. 2737-2740.

277. Zhou G.F., Fu S.Y., Sun X.K., Chuang Y.C. – Influence of annealing on the magnetic properties and microstructure of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ based magnets // Physica Status Solidi A. – 1990. – Vol. 121(1). – P. 257-264.

278. Makita K., Yamashita O. – Phase boundary structure in Nd-Fe-B sintered magnets // Applied Physics Letters. – 1999. – Vol. 74(14). – P. 2056-2058.

279. Fukagawa T., Ohkubo T., Hirosawa S., Hono K. – Nano-sized disorders in hard

magnetic grains and their influence on magnetization reversal at artificial Nd/Nd₂Fe₁₄B interfaces // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2010. – Vol. 322(21). – P. 3346-3350.

280. Livingston J.D. – Iron-rare earth permanent magnets / in Proceedings of Fourth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in RETM Alloys // Dayton, USA. – 1985. – P. 423.

281. Durst K.-D., Kronmüller H. – Magnetic hardening mechanisms in sintered Nd-Fe-B and Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_{7.6} permanent magnets / in Proceedings of 4th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in RETM Alloys // Dayton, USA. – 1985. – P. 725.

282. Kronmüller H. – Theory of nucleation fields in inhomogeneous ferromagnets // Physica Status Solidi B. – 1987. – Vol. 144. – P. 385-396.

283. Hrkac G., Woodcock T.G., Freeman C., Goncharov A., Dean J., Schrefl T., Gutfleisch O. – The role of local anisotropy profiles at grain boundaries on the coercivity of Nd₂Fe₁₄B magnets // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 97. – Art. No. 232511 (3 pp.).

284. Zhou Q., Li W., Hong Y., Zhao L., Zhong X., Yu H., Huang L., Liu Z. – Microstructure improvement related coercivity enhancement for sintered NdFeB magnets after optimized additional heat treatment // Journal of Rare Earths. – 2018. – Vol. 36. – P. 379-384.

285. Matsuura M., Sugimoto S., Goto R., Tezuka N. – Interfacial state and magnetic properties of Nd-Fe-B/Nd thin films // Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 105(7). – Art. No 07A741.

286. Matsuura M., Fukada T., Goto R., Tezuka N., Sugimoto S. – Influences of oxidation state of Nd-rich phase on the coercivity of Nd-Fe-B/Nd thin films // Materials Transactions. – 2009. – Vol. 50(9). – P. 2139-2142.

287. Kobayashi S., Martín-Cid A., Toyoki K., Okazaki H., Hirosawa S., Nakamura T. – Influence of magnetostriction on the lattice constants of the secondary phases in Nd-Fe-B sintered magnets studied by synchrotron X-ray diffraction // AIP Advances. – 2019. – Vol. 9. – Art. No 125154 (5 pp.).

288. Савченко А.Г., Менушенкова Н.В., Некрасова М.В. – Влияние отжига на свойства спечённых Nd-Fe-B магнитов с добавками [Dy/Al], Nd₃Co и Tb₂O₃ / Тезисы докладов на IV Международной конференции по физико-техническим проблемам электротехнических материалов и компонентов. 24 – 27 сентября 2001 г., Россия, Клязьма // М., Изд-во МЭИ. – 2001. – С. 158.

289. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Менушенкова Н.В., Некрасова М.В. –

Структура и свойства магнитов Nd-Fe-B после различных режимов термообработки / Тезисы докладов на XVII Научн. Семинара. «Высокочистые материалы с особыми физическими свойствами». 9 – 12 октября 2001 г., г. Суздаль Владимирской обл. // М., Изд-во МИСиС. – 2001. – С. 88-89.

290. Менушенков В.П., Савченко А.Г., Некрасова М.В. Термообработка и коэрцитивная сила постоянных магнитов (Nd,Dy)-Fe-B / Тезисы докладов на XIV Международной конференции по постоянным магнитам. 22 – 26 сентября 2003 г., г. Суздаль Владимирской обл. // М. – 2003. – С. 46-47.

291. Менушенков В.П., Савченко А.Г., Некрасова М.В. – Формирование высококоэрцитивного состояния в спечённых постоянных магнитах системы (Nd,Dy)-Fe-B. Термообработка и микроструктура / В сб. трудов 5-й Международной конференции «Электромеханика, электротехнологии и электроматериаловедение». МКЭЭЭ-2003 // Крым, Алушта. – 2003. – Часть 1. – С. 184-187.

292. Chin T.S., Chang R.T., Tsai W.T., Hung M.P. – Electrochemical behavior of rare earth magnet alloys in various solutions // IEEE Transactions on Magnetism. – 1988. – Vol. MAG-24(2). – P. 1927-1929.

293. Bala H., Szymura S., Wysocki J.J. – Electrochemical corrosion resistance of Fe-Nd-B permanent magnets // Journal of Materials Science. – 1990. – Vol. 25(1). – P. 571-574.

294. Kim A.S., Jacobson J.M. – Oxidation and oxidation protection of Nd-Fe-B magnets // IEEE Transactions on Magnetism. – 1987. – Vol. MAG-23(5). – P. 2509-2511.

295. Hamada T., Hayakawa T., Matsuura Y. – Process for producing magnets having improved corrosion resistance // US Patent No. 4837114. – 1989.

296. Tenaud P., Vial F., Sagawa M. – Improved Corrosion and Temperature Behaviour of Modified NdFeB Magnets // IEEE Transactions on Magnetism. – 1990. – Vol. 26(5). – P. 1930-1932.

297. Hirosawa S., Tomizawa H., Mino S., Tokuhara K. – Improvements of Coercivity and Corrosion Resistance in Nd-Fe-Co-B Sintered Magnet by Addition of V or Mo // IEEE Translation Journal on Magnetism in Japan. – 1991. – Vol. 6(10). – P. 901-907.

298. Mitchell P. – Corrosion Protection of NdFeB Magnets // IEEE Transactions on Magnetism. – 1990. – Vol. MAG-26(5). – P. 1933-1935.

299. Armstrong J.V., Coey J.M.D., Lunney J.G., Lyons M.E.G. – Enhanced corrosion resistance in Nd₁₅Fe₇₇B₈ by laser surface amorphization // Hyperfine Interactions. – 1989. – Vol.

46(1-4). – P. 467-471.

300. Dickens Jr. E.D., Mazany A.M. – The corrosion and oxidation of Nd-Fe-B magnets // Journal of Applied Physics. – 1990. – Vol. 67(9). – P. 4613-4615.

301. Jacobson J., Kim A. – Oxidation behavior of Nd-Fe-B magnets // Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 61(8). – P. 3763-3765.

302. Bogatin Y., Robinson M., Ormerod J. – Water milling and gas passivation method for production of corrosion resistant Nd-Fe-B-N/C powder and magnets // Journal of Applied Physics. – 1991. – Vol. 70(10). – P. 6594-6596.

303. Bogatin Y., Li D., Behan P. – A new process for Nd-Fe-B powder and magnets // Journal of Materials Engineering and Performance. – 1993. – Vol. 2(2). – P. 173-180.

304. Bala H., Trepak N.M., Szymura S., Lukin A.A., Gaudyn V.A., Isaicheva L.A., Pawlowska G., Ilina L.A. – Corrosion protection of Nd-Fe-B type permanent magnets by zinc phosphate surface conversion coatings // Intermetallics. – 2001. – Vol. 9(6). – P. 515-519.

305. Sagawa M., Nagata H., Itatani O., Watanabe T. – in Proc. 13th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications // Birmingham, UK. – 1994. – P. 13-19.

306. Кекало И.Б., Самарин Б.А. – «Физическое материаловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами» // М.: Металлургия. – 1989. – 496 с.

307. Savchenko A.G., Menushenkov V.P. – High-energy-product rare-earth permanent magnets: Fundamental principles of development and manufacturing // Physics of Metals and Metallography. – 1991. – Vol. 91(Suppl. 1). – P. S242-S248.

к Главе 2

1. Herbst J.F. – Nd₂Fe₁₄B materials: Intrinsic properties and technological aspects // Reviews of Modern Physics. – 1991. – Vol. 63(4). – P. 819-898.

2. Nagata H., Makita K., Hirosawa S., Sagawa M. – Temperature Characteristics of Nd-Fe-B Permanent Magnets // IEEE Translation Journal on Magnetism in Japan. – 1988. – Vol. 3(6). – P. 430-431.

3. Hasegawa M., Uchida K., Nozawa Y., Endoh M., Tanigawa S., Sankar S.G., Tokunaga M. – Rare earth magnets for applications over a wide temperature range // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1993. – Vol. 124(3). – P. 325-329.

4. Савченко А.Г., Лилеев А.С., Менушенков В.П. – Температурные зависимости коэрцитивной силы спеченных постоянных магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B, легированных Ti и Al // Изв. вузов. Материалы электронной техники. – 1998. – № 4. – С.

27-34.

5. Jacobson J., Kim A. – Oxidation behavior of NdB magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – Vol. 61(8). – P. 3763-3765.

6. Kim A.S., Jacobson J.M. – Oxidation and oxidation protection of Nd-Fe-B magnets // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1987. – Vol. 23(5). – P. 2509-2511.

7. Bala H., Szymura S., Wyslocki J.J. – Electrochemical corrosion resistance of Fe-Nd-B permanent magnets // *Journal of Materials Science*. – 1990. – Vol. 25(1). – P. 571-574.

8. Hua H.C., Wang G.Y., Xu Q.Z., Jin H.J., Xu G.Q. – Study of Oxidation of NdFeB Permanent Magnets // *Physica Status Solidi F*. – 1991. – Vol. 125(2). – P. 615-624.

9. El-Aziz A.M. – Corrosion resistance of Nd-Fe-B permanent magnetic alloys Part 1: Role of alloying elements // *Materials and Corrosion*. – 2003. – Vol. 54(2). – P. 88-92.

10. Gurrappa I., Pandian S. – Corrosion characteristics of Nd-Fe-B permanent magnets in different environments // *Corrosion Engineering Science and Technology*. – 2006. – Vol. 41(1). – P. 57-61.

11. Liu W.Q., Yue M., Zhang D.T., Zhang J.X. – Corrosion behavior of conventional and spark plasma-sintered Nd-Fe-B permanent magnets in different solutions // *Corrosion*. – 2009. – Vol. 65(7). – P. 501-504.

12. Isotahdon E., Huttunen-Saarivirta E., Heinonen S., Kuokkala V.-T., Paju M. – Corrosion mechanisms of sintered Nd-Fe-B magnets in the presence of water as vapour, pressurised vapour and liquid // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 626. – P. 349-359.

13. Coey J.M.D. – Permanent magnets: Plugging the gap // *Scripta Materialia*. – 2012. – Vol. 67. – P. 524-529.

14. Верклов М.М., Мельников С.А., Савченко А.Г. – Гистерезисные характеристики спеченных магнитов из сплавов дидим-железо-бор, легированных алюминием, молибденом, ниобием и скандием / В сб. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Химические проблемы ядерной энергетики // М. – 1992. – Вып.1. – С. 66-69.

15. Верклов М.М., Мельников С.А., Орешкин М.А., Савченко А.Г., Коровин Ю.Ф., Мухачев А.П., Путилов Ю.Г. – Спеченные магниты из сплавов системы MM-Fe-Co-B / Тезисы докладов на XI Всесоюзной конференции по постоянным магнитам. 10 – 14 октября 1994 г., г. Суздаль Владимирской обл. // М. – 1994. – С. 75.

16. Савченко А.Г., Орешкин М.А., Верклов М.М., Лилеев А.С., Мельников С.А. – Спеченные постоянные магниты из сплавов системы MM-(Fe,Co)-B // *Известия РАН*.

Металлы. – 1996. – № 2. – С. 144-146.

17. Савченко А.Г., Лилеев А.С., Менушенков В.П., Мельников С.А. – Гистерезисные характеристики спечённых постоянных магнитов из сплавов $(Dd_{1-x}MM_x)$ -(Fe,Co)-В, где $x = 0 - 1$ // Известия РАН. Металлы. – 1999. – № 6. – С. 92-96.

18. Савченко А.Г., Лилеев А.С., Орешкин М.А., Менушенков В.П., Мельников С.А. – Влияние повторного спекания на свойства постоянных магнитов из сплавов $(Dd_{1-x}MM_x)$ -(Fe,Co)-В, где $x = 0 - 1$ // Известия РАН. Металлы. – 1999. – № 6. – С. 97-99.

19. Зайцев А.А., Капитанов Б.А., Лившиц Б.Г., Лилеев А.С., Мельников С.А., Менушенков В.П., Орешкин М.А., Патт В.Б., Савченко А.Г. – Магнитные свойства спеченных постоянных магнитов Nd-(Fe,Co,Ga)-В / Тезисы докладов на X Всесоюзной конференции по постоянным магнитам. 14 – 18 октября 1991 г., г. Суздаль Владимирской обл. // М., 1991 г., стр. 51-52.

20. Савченко А.Г., Мельников С.А., Орешкин М.А., Верклов М.М., Лилеев А.С., Кусков С.В., Орлов Д.В. – Спеченные магниты из сплавов R-(Fe,Co)-В, где R – Nd, Nd + Dy, Nd + Dy + Tb, Nd + Tb / Тезисы докл. на XI Всесоюзной конференции по постоянным магнитам. 10 - 14 октября 1994 г., г. Суздаль Владимирской обл. // М., 1994 г., С. 76.

21. Савченко А.Г., Мельников С.А., Орешкин М.А., Верклов М.М., Лилеев А.С., Менушенков В.П. Кусков С.В., Орлов Д.В. – Спеченные магниты (Nd,Dy)-Fe-В / Тезисы докладов на XI Всесоюзной конференции по постоянным магнитам. 10 - 14 октября 1994 г., г. Суздаль Владимирской обл. // М. – 1994 г. – С. 77.

22. Савченко А.Г., Мельников С.А., Орешкин М.А., Лилеев А.С. – Гистерезисные характеристики постоянных магнитов из сплавов (Nd,Dy)-(Fe,Co)-В // Известия РАН. Металлы. – 1996. – № 2. – С. 147-152.

23. Savchenko A.G., Riazantsev V.A., Skuratovskij J.E. – Hysteresis characteristics of sintered and heat treated (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B based permanent magnets with (Dy/Al) additions / Proc. 6th Intern. Conf. Technologia'99 // September 8 – 9, 1999. – Bratislava, Slovakia. – 1999. – Vol. 2. – P. 971-974.

24. Савченко А.Г., Скуратовский Ю.Е., Рязанцев В.А., Лилеев А.С. – Оптимизация состава и режимов термообработки спеченных постоянных магнитов на основе сплавов системы (Nd,R)-(Fe,Co)-В с добавками лигатур [R/Al], где R = Dy или Tb / Тезисы докладов на XVI научном совещании «Высокочистые материалы с особыми физическими свойствами». 27.09–01.10 1999 г. // Суздаль, Россия. –1999. – С. 45.

25. Савченко А.Г., Рязанцев В.А., Скуратовский Ю.Е., Лилеев А.С., Менушенков В.П. – Гистерезисные свойства спечённых постоянных магнитов на основе сплавов (Nd,R)-(Fe,Co)-B с добавками [R/Al], где R = Dy или Tb // Электротехника. – 1999. – № 10. – С. 5-10.
26. Савченко А.Г., Рязанцев В.А., Скуратовский Ю.Е., Лилеев А.С., Менушенков В.П. – Влияние добавок лигатур Al-R, где R-Dy или Tb, на свойства магнитов из сплавов Nd_{14.7}R_{1.3}Fe₇₅Co₂B₇ // Известия РАН. Металлы. – 2000. – № 3. – С. 117-119.
27. Савченко А.Г., Рязанцев В.А., Скуратовский Ю.Е., Лилеев А.С., Менушенков В.П. – Влияние отжига и добавок лигатур Al-R, где R-Dy или Tb, на свойства магнитов из сплавов Nd_{14.7}R_{1.3}Fe₇₅Co₂B₇ // Известия РАН. Металлы. – 2000. – № 4. – С. 121-123.
28. Савченко А.Г., Менушенкова Н.В., Некрасова М.В. – Влияние отжига на свойства спечённых Nd-Fe-B магнитов с добавками [Dy/Al], Nd₃Co и Tb₂O₃ / Тезисы докладов на IV Международной конференции по физико-техническим проблемам электротехнических материалов и компонентов. 24–27 сентября 2001 г. Россия, Клязьма // М., Изд-во МЭИ. – 2001 г. – С. 158.
29. Savchenko A.G., Menushenkov V.P., Menushenkova N.V., Nekrasova M.V. – Ageing effects in sintered Nd-Fe-B based magnets with [Dy/Al], [Nd/Co] and Tb₂O₃ additives / In Book of Abstracts of Moscow Int. Symp. on Magnetism. Eds. by A. Bagrets, N. Perov and N. Sudarikova. June 20-24 2002 // MSU Publ., Moscow, Russia. – 2002. – P. 346-347.
30. Савченко А.Г., Мельников С.А., Пискорский В.П., Паршин А.П., Сычёв И.В. – Свойства спечённых постоянных магнитов из сплава (Nd,Pr)-Fe-B с добавками сплава Dy-(Al,Co) // Перспективные материалы. – 2007. – № 3. – С. 49-54.
31. Menushenkov V., Savchenko A., Kursa M., Drápala J. – Effect of Dy addition and heat treatment conditions on the magnetic properties of (Nd,Dy)-Fe-B-based sintered magnets / METAL 2012 - Conference Proceedings, 21st International Conference on Metallurgy and Materials, 23 – 25 May 2012, Brno, Czech Republic, EU // Conference Proceedings. – 2012.
32. Menushenkov V., Savchenko A., Skotnicová K., Kursa M. – Effects of additions and heat treatment on the microstructure and magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets / METAL 2013 - 22nd International Conference on Metallurgy and Materials, 15 – 17.05.2013, Brno, Czech Republic, EU // Conference Proceedings. – 2013. – 5 p.
33. Fuerst C.D., Meisner G.P., Pinkerton F.E., Yelon W.B. – Site occupancy in erbium-iron-manganese-boron alloys // Journal of the Less-Common Metals. – 1987. – Vol. 133(2). –

P. 255-261.

34. Hirosawa S., Yamaguchi Y., Tokuhara K., Yamamoto H., Fujimura S., Sagawa M. – Magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{B}$ Measured On Single Crystals ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}$ and Co) // IEEE Transactions on Magnetics. – 1987. – Vol. MAG-23(5). – P. 2120-2122.

35. Yang Y.C., Tharp D.E., Long G.J., Pringle O.A., James W.J. – A Mössbauer effect study of the structural and magnetic properties of $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$ // Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 61(8). – P. 4343-4345.

36. Hauet A., Lemarchand D., Teillet J. – Mössbauer study of Al substitution in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase // Solid State Communications. – 1988. – Vol. 66(12). – P. 1191-1194.

37. Pringle O.A., Marasinghe G.K., Long G.J., James W.J., Xie D., Li J., Yelon W.B. – Preferential silicon site occupation in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Si}_x\text{B}$ and $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Si}_x\text{B}$ // University of Missouri-Rolla. – Preprint. – 1991.

38. Dai S., Morrish A.H., Zhou X.Z., Hu B.P., Zhang S.G. – Mössbauer study of the permanent-magnet material $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{14}\text{B}$ // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 63(8). – P. 3722-3724.

39. Wiesinger G., Grossinger R., Krewenka R., Chou X.C., Sun X.K., Chuang Y.C. – The effect of Fe substitution on the magnetic properties of Nd-Fe-B based compounds // Hyperfine Interactions. – 1989. – Vol. 50(1-4). – P. 693-699.

40. Kou X.C., Wiesinger G., Grössinger R. / in Proceedings of the Sixth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, edited by S.G. Sankar // Carnegie Mellon University, Pittsburgh. – 1990. – P. 262.

41. Herbst J.F., Yelon W.B. – Preferential site occupation and magnetic structure of $\text{Nd}_2(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_{14}\text{B}$ systems // Journal of Applied Physics. – 1986. – Vol. 60(12). – P. 4224-4229.

42. van Noort H.M., Buschow K.H.J. – On the site preference of 3d atoms in compounds of the $\text{R}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{14}\text{B}$ type // Journal of the Less-Common Metals. – 1985. – Vol. 113. – P. L9.

43. Bolzoni F., Leccabue F., Moze O., Pareti L., Solzi M., Deriu A. – 3d and 4f magnetism in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ and $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ compounds // Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 61(12). – P. 5369-5373.

44. Zhang Y.D., Budnick J.I., Potenziani II E., Pedziwiatr A.T., Wallace W.E., Panissod P. – An NMR study of tetragonal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 63(8). – P. 3719-3721.

45. Ge S.H., Zhang Y.D., Li F.S., Zhou R.J. – Mössbauer study of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$

$x\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ compounds // Hyperfine Interactions. – 1990. – Vol. 52(4). – P. 335-340.

46. Liao L.X., Altounian A., Ryan D.H. – Co site preferences in iron rare-earth-based compounds // Physical Review B. – 1993. – Vol. 47(17). – P. 11230–11241.

47. Ryan D.H., Altounian Z., Strom-Olsen J.O., Muir W.B. – Direct determination of cobalt site preferences in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ at infinite dilution // Physical Review B. – 1989. – Vol. 39(7). – P. 4730-4732.

48. Ryan D.H., Altounian Z., Liao L.X., Strom-Olsen J.O., Muir W.B. – Direct determination of cobalt site preferences at infinite dilution in iron-based intermetallic compounds // Journal of Applied Physics. – 1990. – Vol. 67. – P. 4742-4746.

49. Honma H., Ino H. – Preferential site occupation of Fe and Co atoms in $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ // IEEE Transactions on Magnetics. – 1987. – Vol. MAG-23(5). – P. 3116-3118.

50. Matsui M., Doi M., Shimizu T. – Magnetic and mössbauer study on $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ Compound // IEEE Transactions on Magnetics. – 1987. – Vol. MAG-23(5). – P. 3113-3115.

51. Eslava G.G., Ito M., Colin C.V., Yano M., Shoji T., Kato A., Suard E., Dempsey N.M., Givord D. – Preferential Co and Fe atom occupancy in $\text{R}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ intermetallic compounds (R = Nd, Y and Ce) // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 851. – Art. No 156168 (8 pp.).

52. Eslava G.G., Fayyazi B., Skokov K., Skourski Y., Gorbunov D., Gutfleisch O., Dempsey N.M., Givord D. – A two-sublattice model for extracting rare-earth anisotropy constants from measurements on $(\text{Nd,Ce})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ single crystals // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – Vol. 520. – Art. No 167470 (7 pp.).

53. Burzo E. – Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys // Reports on Progress in Physics. – 1998. – Vol. 61(11). – P. 1099–1266.

54. Fuerst C.D., Herbst J.F., Alson E.A. – Magnetic properties of $\text{Nd}_2(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_{14}\text{B}$ alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1986. – Vol. 54–57. – P. 567-569.

55. Pedziwiatr A.T., Wallace W.E., Burzo E. – Magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Ru}_x\text{B}$ alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1986. – Vol. 61(1-2). – P. 173-176.

56. Burzo E., Pedziwiatr A.T., Wallace W.E. – Magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{B}$ alloys // Solid State Communications. – 1987. – Vol. 61(1). – P. 57-59.

57. Pedziwiatr A.T., Wallace W.E., Burzo E. – Structure and Magnetic Properties of $\text{R}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Si}_x\text{B}$ Compounds (R = Pr, Nd, and Er) // IEEE Transactions on Magnetics. – 1987. – Vol. 23(2). – P. 1795-1800.

58. Ku H.C., Yen L.S. – Magnetic properties of the new permanent magnet compounds $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1})_{14}\text{B}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1987. – Vol. 127. – P. 43-48.
59. Sagawa M., Hirosawa S., Tokuhara K., Yamamoto H., Fujimura S., Tsubokawa Y., Shimizu R. – Dependence of coercivity on the anisotropy field in the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -type sintered magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – Vol. 61(8). – P. 3559-3561.
60. Burzo E., Kirchmayr H.R. – Chapter 82. Physical properties of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based alloys / in *Handbook on Physics and Chemistry of Rare-Earth*. Vol 12 // Amsterdam: North-Holland. – 1989. – Vol. 12. – P. 71-132.
61. Burzo E., Plugaru N. – Magnetic properties of $\text{R}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Cu}_x\text{B}$ compounds with $\text{R} = \text{Nd}$ or Er // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1990. – Vol. 86(1). – P. 97-101.
62. Burzo E., Stanciu L., Wallace W.E. – On the magnetic behaviour of $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Ni}_x\text{B}$ and $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ // *Journal of The Less-Common Metals*. – 1985. – Vol. 111(1-2). – P. 83-86.
63. Burzo E., Oswald E., Huang M.Q., Boltich E., Wallace W.E. – Paramagnetic behavior of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ systems ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{or Er}$) // *Journal of Applied Physics*. – 1985. – Vol. 57(8). – P. 4109-4111.
64. Lukin A.A., Szymura S., Zhuravlyev A.A., Margaryan S.M., Rabinovich Yu.M. – The effect of less additives on magnetic properties and microstructure of sintered $\text{Nd}-(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Al})\text{-B}$ magnets // *Materials Chemistry and Physics*. – 2001. – Vol. 69. – P. 284-287.
65. Huang M.Q., Boltich E.B., Wallace W.E., Oswald E. – Magnetic characteristics of $\text{R}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Mn}_x\text{B}$ systems ($\text{R} \equiv \text{Y}, \text{Nd}, \text{Pr}$ and Gd) // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1986. – Vol. 124(1-2). – P. 55-60.
66. Yen L.S., Chen J.C., Ku H.C. – Spin reorientation in $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1})_{14}\text{B}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}$) // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – Vol. 61(5). – P. 1990-1994.
67. Bolzoni F., Leccabue F., Moze O., Pareti L., Solzi M. – Magnetocrystalline anisotropy of Ni and Mn substituted $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1987. – Vol. 67(3). – P. 373-377.
68. Hirosawa S., Tokuhara K., Yamamoto H., Fujimura S., Sagawa M., Yamauchi H. – Magnetization and magnetic anisotropy of $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ and $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ measured on single crystals // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – Vol. 61 (8). – P. 3571-3573.
69. Hirosawa S., Matsuura Y., Yamamoto H., Fujimura S., Sagawa M., Yamauchi H. – Magnetization and magnetic anisotropy of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ measured on single crystals // *Journal of*

Applied Physics. – 1986. – Vol. 59. – P. 873-879.

70. Hiroyoshi H., Yamada M., Nakagawa Y., Hirosawa S., Sagawa M. – in Proc. of the ISPM // Sendai. – 1987. – P. 41-44.

71. Leccabue F., Sanchez J.L., Pareti L., Bolzoni F., Panizzieri R. – Curie Temperatures of Some Substituted $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Tetragonal Alloys // *Physica Status Solidi A*. – 1985. – Vol. 91(1). – P. K63-K65.

72. Bolzoni F., Leccabue F., Pareti L., Sanchez J.L. – Magnetic Anisotropy of Carbon Doped $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // *Journal de Physique (Paris)*, Coll. – 1985. – Vol. 46(9). – P. C6-305-C6-308.

73. Sagawa M., Hirosawa S., Yamamoto H., Fujimura S., Matsuura Y. – Nd-Fe-B Permanent Magnet Materials // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1987. – Vol. 26(6). – P. 785-800.

74. Kou X.C., Sun X.K., Chuang Y.C., Grössinger R., Kirchmayr H.R. – Structure and magnetic properties of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_{1-x}\text{C}_x$ compounds ($\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}$) // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1989. – Vol. 80(1). – P. 31-36.

75. Lemarchand D., Hauet A., Labulle B., Vigier P., Vial F. – Microstructural Study of As-Cast Nd-Fe-B Alloys // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1990. – Vol. 26. – P. 253-256.

76. Fujita A., Harris I.R. – Magnetic Anisotropy in Arc-Cast Nd-Fe-B-Zr Alloys // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1993. – Vol. 29(6). – P. 2803-2805.

77. Hadjipanayis G.C., Zhang M., Gao C. – High coercivities in as-cast Pr-Fe-B and Nd-Fe-B alloys with impurity additions // *Appl. Physics Lett.* – 1998. – Vol. 54(18). – P. 1812-1814.

78. Bernardi J., Fidler J., Sagawa M., Hirose Y. – Microstructural analysis of strip cast Nd-Fe-B alloys for high $(\text{BH})_{\text{max}}$ magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – Vol. 83. – P. 6396-6398.

79. Zhu M., Fang Y., Guo Y., Li W., Han B. – Study of magnetic microstructures of Nd-Fe-B casting strips by using magnetic force microscope // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – Vol. 282. – P. 180-185.

80. Wang J., Meng Y., Zhang H., Tang H., Lin R., Sun C., Wu C., Xie F. – The characteristic of crystal growth of Nd-Fe-B cast strips during the rapid solidification process // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Vol. 396. – P. 283-287.

81. Yin X.J., Jones I.P., Harris I.R. – Analytical TEM studies of Nd-Fe-B containing V, Co and Dy // *Journal of Magn. and Magnetic Materials*. – 1992. – Vol. 116. – P. L325-L335.

82. Sagawa M., Tenaud P., Vial F., Hiraga K. – High Coercivity NdFeB Sintered Magnet

Containing Vanadium with New Microstructure // IEEE Transactions on Magnetics. – 1990. – Vol. MAG-26(5). – P. 1957-1959.

83. Pandian S., Chandrasekaran V., Markandeyulu G., Iyer K.J.L., Rao K.V.S.R. – Effect of Co, Dy and Ga on the magnetic properties and the microstructure of powder metallurgically processed Nd-Fe-B magnets // Journal of Alloys and Comp. – 2004. – Vol. 364. – P. 295-303.

84. Li W.F., Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Hase N., Hono K. – Distribution of Dy in high-coercivity (Nd,Dy)-Fe-B sintered magnet // Acta Mater. – 2011. – Vol. 59. – P. 3061-3069.

85. Sun X.K., Zhou G.F., Chuang Y.C., Grbssinger R., Kirchmayr H.R. – Microstructure and coercivity of (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B sintered permanent magnets containing a small addition of niobium and silicon // Journal of Magn. and Magn. Materials. – 1991. – Vol. 96. – P. 197-205.

86. Eggert R.G. – Minerals go critical // Nature Chem. – 2011. – Vol. 3(9). – P. 688-691.

87. Gutfleisch O., Willard M.A., Brück E., Chen C.H., Sankar S.G., Liu J.P. – Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient // Advanced Materials. – 2011. – Vol. 23. – P. 821-842.

88. Song H.F. – Current situation of China rare earth industry and outlook for “2011~2015” period // China Rare Earth Information (in Chin.). – 2011. – Vol. 17. – P. 1.

89. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102225-2.00001-6>

90. Jin J., Yana M., Ma T., Li W., Liu Y., Zhang Z., Fu S. – Balancing the microstructure and chemical heterogeneity of multi-main-phase Nd-Ce-La-Fe-B sintered magnets by tailoring the liquid-phase-sintering // Materials and Design. – 2020. – Vol. 186. – Art. No 108308 (8 pp.).

91. Zhang M., Li Z., Shen B., Hu F., Sun J. – Permanent magnetic properties of rapidly quenched (La,Ce)₂Fe₁₄B nanomaterials based on La-Ce mischmetal // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 651. – P. 144-148.

92. Massari S., Ruberti M. – Rare earth elements as critical raw materials: focus on international markets and future strategies // Resources Policy. – 2013. – Vol. 38. – P. 36–43.

93. Zuo W.L., Zuo S.L., Li R., Zhao T.Y., Hu F.X., Sun J.R., Zhang X.F., Liu J.P., Shen B.G. – High performance misch-metal (MM)-Fe-B magnets prepared by melt spinning // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 695. – P. 1786-1792.

94. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Орешкин М.А., Лилеев А.С. – Магнитные свойства спеченных постоянных магнитов из сплава (Sm_{0.7}MM_{0.3})Co₅ // Известия РАН. Металлы. – 1996. – № 1. – С. 101-107.

95. Tang W., Wu Y.Q., Dennis K.W., Oster N.T., Kramer M.J., Anderson I.E.,

McCallum R.W. – Studies of microstructure and magnetic properties in sintered mixed rare earth (MRE)-Fe-B magnets (MRE=Nd+La+Dy) // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 109. – Art. No 07A704.

96. Zhu M.G., Wang J.D., Li W., Feng H.B., Fang Y.K., Li Y.F., Zhou M.G., Wang X.C., Huang S.L. – The preparation method of high performance magnet with low Nd no heavy rare earth // China patent. CN 102436892A. – 2012.

97. Li W., Zhu M.G., Feng H.B., Li A.H., Huang S.L., Li Y.F., Sun Y.C., Wang J.D. – The preparation method of low cost double main phase Ce permanent magnetic alloy // China patent. CN 102800454A. – 2012.

98. Liu X.B., Altounian Z., Huang M., Zhang Q., Liu J.P. – The partitioning of La and Y in Nd-Fe-B magnets: a first-principles study // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 549. – P. 366-369.

99. Alam A., Johnson D.D. – Mixed valency and site-preference chemistry for cerium and its compounds: a predictive density-functional theory study // Physical Review B. – 2014. – Vol. 89. – Art. No 235126.

100. Zhu M.G., Li W., Wang J.D., Zheng L.Y., Li Y.F., Zhang K., Feng H.B., Liu T. – Influence of Ce content on the rectangularity of demagnetization curves and magnetic properties of Re-Fe-B magnets // IEEE Transactions on Magnetics. – 2014. – Vol. 50. – Art. No 1000104.

101. Pathak A.K., Khan M., Gschneidner K.A. Jr., McCallum R.W., Zhou L., Sun K., Dennis K.W., Zhou C., Pinkerton F.E., Kramer M.J., Pecharsky V.K. – Cerium: an unlikely replacement of dysprosium in high performance Nd-Fe-B permanent magnets // Advanced Materials. – 2015. – Vol. 27. – P. 2663-2667.

102. Li Z.B., Shen B.G., Zhang M., Hu F.X., Sun J.R. – Substitution of Ce for Nd in preparing $R_2Fe_{14}B$ nanocrystalline magnets // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 628. – P. 325-328.

103. Pathak A.K., Khan M., Gschneidner K.A. Jr., McCallum R.W., Zhou L., Sun K., Kramer M.J., Pecharsky V.K. – Magnetic properties of bulk, and rapidly solidified nanostructured $(Nd_{1-x}Ce_x)_2Fe_{14-y}Co_yB$ ribbons // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 103. – P. 211-216.

104. Li Z.B., Zhang M., Shen B.G., Hu F.X., Sun J.R. – Variations of phase constitution and magnetic properties with Ce content in Ce-Fe-B permanent magnets // Materials Letters. – 2016. – Vol. 172. – P. 102-104.

105. Li W., Li A.H., Feng H.B., Huang S.L., Wang J.D., Zhu M.G. – The Study on Grain-

Boundary Microstructure of Sintered (Ce,Nd)-Fe-B Magnets // IEEE Transactions on Magnetics. – 2015. – Vol. 51(11). – Art. No 2103603 (4 pp.).

106. Herbst J.F., Meyer M.S., Pinkerton F.E. – Magnetic hardening of $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 111. – Art. No 07A718.

107. Alam A., Khan M., McCallum R.W., Johnson D.D. – Site-preference and valency for rare-earth sites in $(\text{R-Ce})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnets // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 102. – Art. No 042402.

108. Niu E., Chen Z.A., Chen G.A., Zhao Y.G., Zhang J., Rao X.L., Hu B.P., Wang Z.X. – Achievement of high coercivity in sintered R-Fe-B magnets based on mischmetal by dual alloy method // Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 115. – Art. No 113912.

109. Jin J.Y., Ma T.Y., Zhang Y.J., Bai G.H., Yan M. – Chemically inhomogeneous RE-Fe-B permanent magnets with high figure of merit: solution to global rare earth criticality // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – Art. No 32200.

110. Zhang Y.J., Ma T.Y., Jin J.Y., Li J.T., Wu C., Shen B.G., Yan M. – Effects of REFe_2 on microstructure and magnetic properties of Nd-Ce-Fe-B sintered magnets // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 128. – P. 22-30.

111. Yang L., Bi M., Jiang J., Ding X., Zhu M., Li W., Lv Z., Song Z. – Effect of cerium on the corrosion behaviour of sintered $(\text{Nd,Ce})\text{FeB}$ magnet // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 432. – P. 181-189.

112. Tang M.H., Bao X.Q., Lu K.C., Sun L., Mu X., Li J.H., Gao X.X. – Microstructure modification and coercivity enhancement of Nd-Ce-Fe-B sintered magnets by grain boundary diffusing Nd-Dy-Al alloy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 442. – P. 338-342.

113. Ma T.Y., Yan M., Wu K.Y., Wu B., Liu X.L., Wang X.J., Qian Z.Y., Wu C., Xia W.X. – Grain boundary restructuring of multi-main-phase Nd-Ce-Fe-B sintered magnets with Nd hydrides // Acta Materialia. – 2018. – Vol. 142. – P. 18-28.

114. Fan X.D., Ding G.F., Chen K., Guo S., You C.Y., Chen R.J., Lee D., Yan A.R. – Whole process metallurgical behavior of the high-abundance rare-earth elements LRE (La, Ce and Y) and the magnetic performance of $\text{Nd}_{0.75}\text{LRE}_{0.25}\text{-Fe-B}$ sintered magnets // Acta Materialia. – 2018. – Vol. 154. – P. 343-354.

115. Zhang Y.J., Ma T.Y., Yan M., Jin J.Y., Wu B., Peng B.X., Liu Y.S., Yue M., Liu C.Y. – Postsinter annealing influences on coercivity of multi-main-phase Nd-Ce-Fe-B magnets

// Acta Materialia. – 2018. – Vol. 146. – P. 97-105.

116. Jin J.Y., Yan M., Liu Y.S., Peng B.X., Bai G.H. – Attaining high magnetic performance in as-sintered multi-main-phase Nd-La-Ce-Fe-B magnets: toward skipping the post-sinter annealing treatment // Acta Materialia. – 2019. – Vol. 169. – P. 248-259.

117. Liu D., Ma T.Y., Wang L.C., Liu Y.L., Zhao T.Y., Hu F.X., Sun J.R., Shen B.G. – Computational analysis of microstructure-coercivity relation in multi-main-phase Nd-Ce-Fe-B magnets // Journal of Physics D: Applied Phys. – 2019. – Vol. 52. – Art. No 135002 (8 pp.).

118. Li W., Zhao L.Z., Liu Z.W. – Micromagnetic simulation for the effects of core-shell distributions of RE on the magnetic properties of dual-main-phase Nd-Fe-B based magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 476. – P. 302-310.

119. Zhang Y., Ma T., Yan M., Jin J., Liu X., Xu F., Miao X., Li C. – Squareness factors of demagnetization curves for multi-main-phase Nd-Ce-Fe-B magnets with different Ce contents // Journal of Magn. and Magnetic Mater. – 2019. – Vol. 487. – Art. No 165355 (5 pp.).

120. Herbst J.F., Yelon W.B. – Crystal and magnetic structure of $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1986. – Vol. 54–57. – P. 570-572.

121. Sinnema S., Radwanski R.J., Franse J.J.M., de Mooij D.B., Buschow K.H.J. – Magnetic properties of ternary rare-earth compounds of the type $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1984. – Vol. 44. – P. 333-341.

122. Jiang Q., Zhong Z. – Research and development of Ce-containing $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -type alloys and permanent magnetic materials // Journal of Materials Science and Technology. – 2017. – Vol. 33. – P. 1087-1096.

123. Yan C.J., Guo S., Chen R.J., Li D., Yan A.R. – Effect of Ce on the magnetic properties and microstructure of sintered Didymium-Fe-B magnets // IEEE Transactions on Magnetics. – 2014. – Vol. 50(10). – Art. No 2102605 (5 pp.).

124. Chuang Y.C., Wu C.H., Shao Z.B. – Investigation of the CeFe binary system // Journal of the Less-Common Metals. – 1987. – Vol. 136(1). – P. 147-153.

125. Matsuura Y., Hirose S., Yamamoto H., Fujimura S., Sagawa M., Osamura K. – Phase Diagram of the Nd-Fe-B Ternary System // Japanese Journal of Applied Physics. – 1985. – Vol. 24(8). – P. L635-L637.

126. Li Z., Liu W.Q., Zha S.S., Li Y.Q., Wang Y.Q., Zhang D.T., Yue M., Zhang J.X., Huang X.L. – Effects of Ce substitution on the microstructures and intrinsic magnetic properties of Nd-Fe-B alloy // Journal of Magn. and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 393. – P. 551-554.

127. Li Z., Liu W., Zha S., Li Y., Wang Y., Zhang D., Yue M., Zhang J. – Effects of Lanthanum Substitution on Microstructures and Intrinsic Magnetic Properties of Nd-Fe-B Alloy // *Journal of Rare Earths*. – 2015. – Vol. 33(9). – P. 961-964.
128. Chen K., Guo S., Fan X.D., Ding G.F., Chen L., Chen R.J., Lee D., Yan A.R. – Coercivity enhancement of Ce-Fe-B sintered magnets by low-melting point intergranular additive // *Journal of Rare Earths*. – 2017. – Vol. 35(2). – P. 158-162.
129. Ma T.Y., Wu B., Zhang Y.J., Jin J.Y., Wu K.Y., Tao S., Xia W.X., Yan M. – Enhanced coercivity of Nd-Ce-Fe-B sintered magnets by adding (Nd,Pr)-H powders // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 721. – P. 1-7.
130. Yan M., Jin J., Ma T. – Grain boundary restructuring and La/Ce/Y application in Nd-Fe-B magnets // *Chinese Physics B*. – 2019. – Vol. 28(7). – Art. No 077507 (29 pp.).
131. Huang S.L., Feng H.B., Zhu M.G., Li A.H., Li Y.F., Sun Y.C., Zhang Y., Li W. – Optimal design of sintered $\text{Ce}_9\text{Nd}_{21}\text{Fe}_{61}\text{B}_1$ magnets with a low-melting-point (Ce,Nd)-rich phase // *Int. Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2015. – Vol. 22(4). – P. 417-422.
132. Столяров В.Л. – Компьютерное моделирование в материаловедении: учебное пособие // Изд-во МГИУ, 2012. – 350 с.
133. Компьютерное моделирование термической стабильности гистерезисных характеристик магнитотвердых материалов системы R-Fe-B ($R = \text{Nd}, \text{Ce}$) и разработка программ и методики исследований магнитных свойств магнитотвердых материалов, содержащих церий и проведение измерений // Отчёт о НИР / Менушенков В.П. – Москва: НИТУ «МИСиС», 2019. – 135 с.
134. Kolchugina N.B., Zheleznyi M.V., Savchenko A.G., Menushenkov V.P., Burkhanov G.S., Koshkid'ko Yu.S., Ćwik J., Dormidontov N.A., Skotnikova K., Kursa M., Prokofev P.A. – Simulating the hysteretic characteristics of hard magnetic materials based on $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ intermetallics // *Crystals*. – 2020. – Vol. 10(6). – Art. No 518 (11 pp.).
135. Corfield M.R., Williams A.J., Harris I.R. – The effects of long term annealing at 1000 °C for 24 h on the microstructure and magnetic properties of Pr-Fe-B/Nd-Fe-B magnets based on $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ and $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2000. – Vol. 296(1-2). – P. 138-147.
136. Buschow K.H.J. – Permanent magnet materials based on 3d-rich ternary compounds / in *Handbook of Ferromagnetic Materials*, vol. 4. Eds. by E.P. Wohlfarth and K.H.J. Buschow // North-Holland, Amsterdam. – 1988. – P. 1-129.

137. Heisz S., Hilscher F.G. – The origin of graduated demagnetization curves of NdFeB magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Mater.* – 1987. – Vol. 67(1). – P. 20-28.
138. Boltich E.B., Wallace W.E. – Differences in the low temperature magnetic anisotropy of Nd₂Fe₁₄B and Pr₂Fe₁₄B interpreted on a crystal field model // *Solid State Communications.* – 1985. – Vol. 55(6). – P. 529-532.
139. Zhao Z., Sun X.K., Qun W., Wei L., Chuang Y.C. – Magnetocrystalline anisotropy in R₂Fe_{14-x}Co_xB_{1-y}C_y compounds (R = Nd, Pr) // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1991. – Vol. 96. – P. 211-214.
140. Rabinovich Y.M., Szymura S., Wyslocki J.J., Bala H. – Magnetic properties of sintered Nd_{17-x}Pr_xFe₇₅B₈ magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1995. – Vol. 140–144. – P. 1065-1066.
141. Chen B., Liu X., Chen R., Guo S., lee D., Yan A. – The mechanism of enhanced magnetic properties of sintered permanent magnets by substitution of Pr for Nd // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2012. – Vol. 516. – P. 73-77.
142. Wang H., Li A., Zhu M., Li W. – Effect of Rare Earth Substitution on Machinability of R-Fe-B Sintered Magnets // in *Proc. of 19th Int. Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and their Applications.* – P. 367-371.
143. Menushenkov V.P., Savchenko A.G., Stoliarov V.L., Zheleznyi M.V., Kolchugina N.B., Dormidontov N.A., Skotnitsova K., Koshkid'ko Yu. – Simulation of demagnetization reversal and histeretic loops of (Nd,Pr)₂Fe₁₄B magnets at low temperatures // in *Proc. 28th Int. Conf. on Metallurgy and Materials (METAL'2019).* May 22nd - 24th 2019 // Brno, Czech Republic, EU. – 2019. – P. 1621-1627.
144. Okada M., Sugimoto S., Ishizaka C., Tanaka T., Homma M. – Didymium-Fe-B sintered permanent magnets // *Journal of Applied Physics.* – 1985. – Vol. 57. – P. 4146-4148.
145. Hien T.D., Tai L.T., Grössinger R., Krewenka R., Deboer F.R., Bekker F.F. – Comparison of the magnetic properties of Mm-Fe-B and Nd-Fe-B compounds. // *Journal of the Less-Common Metals.* – 1987. – Vol. 127. – P. 111-116.
146. Gong W., Hadjipanayis G.C. – Misch-metal-iron based magnets // *Journal of Applied Physics.* – 1988. – Vol. 63. – P. 3513–3515.
147. Zhou S.X., Hoier R. – Magnetic behavior and phase composition of CeDymium-Fe-B sintered magnets with additions of Si, Co and Dy₂O₃ // *IEEE Transactions on Magnetics.* – 1993. – Vol. 29(6, Pt. 1). – P. 2809-2811.

148. Zhou G.F., Zhong Z.C., Sun X.K., Chuang Y.C. – Investigations of the thermal stability of (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B based magnets with small additions of niobium and gallium // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1990. – Vol. 166(2). – P. 253-262.
149. Yamasaki J., Soeda H., Yanagida M., Mohri K. – Misch metal-Fe-M melt spun magnets with 8 MGOe energy product // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1986. – Vol. 22(5). – P. 763-765.
150. Paik C.R., Miho H., Okada M., Momma M. – Improvement of coercive force in Fe-Ce-Didymium-B powder prepared by conventional powder techniques // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1987. – Vol. 23(5). – P. 2512-2514.
151. Ko K.Y., Yoon S., Booth J.G. – Magnetic properties and microstructure of hot-pressed and die-upset Mischmetal-FeB-(Al)permanent magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1997. – Vol. 176(2-3). – P. 313-320.
152. Saccone F.D., Sirkin H. – Influence of Mischmetal on the magnetic properties of B-rich Nd-Fe-B nanocrystalline ribbons // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – Vol. 294. – P. e127-e130.
153. Quan N., Luo Y., Yan W., Yuan C., Yu D., Sun L., Lu S., Li H., Zhang H. – Hard magnetic properties and coercivity mechanism of melt-spun Misch Metal-Fe-B alloy // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Vol. 437. – P. 12-16.
154. Xiong J., Shang R., Liu Y., Zhao X., Zuo W., Hu F., Sun J., Zhao T., Chen R., Shen B. – Magnetic properties of misch-metal partially substituted Nd-Fe-B magnets sintered by dual alloy method // *Chinese Physics B*. – 2018. – Vol. 27(7). – Art. No 077504 (6 pp.).
155. Li Z., Li Y., Zhang Z., Liu Y., Li Y., Zhang X. – Improving magnetic properties in mischmetal-based sintered composite magnets by regulating element distribution // *AIP Advances*. – 2019. – Vol. 9. – Art. No 075109 (5 pp.).
156. Ma Q., Hu Z., Zhang Z., Liu Y., Zhang X., Liu F., Ju X., Li Z., Wang G., Li Y. – The effect of Nd₈Cu₂ alloy on the microstructure and magnetic properties of (Nd,MM)-Fe-B sintered magnets // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 484. – P. 345-349.
157. Withey P.A., Devlin E.J., Abell J.S., Harris I.R. – Ageing effects in Nd(Dy)Fe(Nb)B alloys and magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1989. – Vol. 80(1). – P. 67-70.
158. Kianwash A., Harris I.R. – Magnetic properties of the sintered magnets produced from a Nd-Fe-B-Cu-type material // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – Vol. 70(10). – P.

6453-6455.

159. Tsubokawa Y., Hirosawa S., Shimizu R. – Coercivity and grain boundary morphology in Nd-Fe-B sintered magnets // Japanese Journal of Applied Physics. – 1990. – Vol. 29(12R). – P. 2237-2740.

160. Kou X.C., Kronmüller H. – A micromagnetic understanding of the post-annealing process in producing sintered Nd-Fe-B permanent magnets // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – Vol. 6. – P. 6691-6698.

161. <http://www.arnoldmagnetics.com>

162. Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015 / Сб. материалов международной научно-практической конференции // М.: ОАО «ИНСТИТУТ ГИИЦБЕТМЕТ». – 2015. – 202 с.

163. Hirosawa S., Tokuhara K., Matsuura Y., Yamamoto H., Fujimura S., Sagawa M. – The dependence of coercivity on anisotropy field in sintered R-Fe-B permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1986. – Vol. 61. – P. 363-369.

164. Rodewald W., Schrey P. – Microstructure and magnetic properties of sintered $\text{Nd}_{12.2}\text{Dy}_{2.9}\text{Fe}_{71.8-x}\text{Co}_{4.7}\text{W}_x\text{B}_{8.4}$ magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990. – Vol. 83(1-3). – P. 206-208.

165. Handstein A., Schneider J., Müller K.-H., Krewenka R., Grössinger R., Kirchmayr H.R. – Temperature dependence of magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets modified with Dy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990. – Vol. 83(1-3). – P. 199-200.

166. Rodewald W., Wall B. – Temperature stability and magnetizing behaviour of sintered Nd-Dy-Fe-Co-Mo-Al-B-magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1991. – Vol. 101. – P. 338-340.

167. Gong W., Li Q., Yin L. – Temperature feature of NdDyFeB magnets with ultrahigh coercivity // Journal of Applied Physics. – 1991. – Vol. 69 (8). – P. 5512-5514.

168. Tenaud Ph., Lemaire H., Vial F. – Recent improvements in NdFeB sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1991. – Vol. 101(1-3). – P. 328–332.

169. Bras J., Biyadi K., Fagot M., Degauque J., Vial F., Tenaud P. – Microstructure of NdFeB based sintered magnets with additions of Dy, Co, Al and V // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1991. – Vol. 101(1–3). – P. 369-371.

170. Ormerod J. – The physical metallurgy and processing of sintered rare-earth permanent magnets // Journal of the Less-Common Metals. – 1985. – Vol. 111. – P. 49-69.

171. Fujii H., Wallace W.E., Boltich E.B. – Concerning magnetic characteristics of $(R_{2-x}R'_x)Fe_{12}Co_2B$ ($R = Pr$ and Nd , $R' = Tb$ and Dy) // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1986. – Vol. 61. – P. 251-256.
172. Kronmüller P. – Theory of nucleation fields in inhomogeneous ferromagnets // *Physica Status Solidi B*. – 1987. – Vol. 144. – P. 385-396.
173. Kronmüller H., K.-D. Durst and M. Sagawa – Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1988. – Vol. 74. – P. 291-302.
174. Sagawa M., Fujimura S., Yamamoto H., Matsuura Y., Hiraga K. – Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1984. – Vol. MAG-20(5). – P. 1584-1589.
175. Tang W., Zhou S., Wang R. – A investigation of coercivity of Nd-Fe-B magnets / in *Proc. of the 10th Int. Workshop on RE-Magn. and their Applications* // Kyoto. – 1989. – P. 441-447.
176. Hirosawa S., Tsubokawa Y., Shimizu R. – Microstructure and intrinsic coercivity in sintered rare earth-iron-boron permanent magnets / in *Proc. of the 10th Int. Workshop on RE-Magn. and their Applications* // Kyoto. – 1989. – P. 465-471.
177. Tang W., Zhou S., Wang R. – Grain size dependence of coercivity of sintered Nd-Fe-B permanent magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1991. – Vol. 94(1-2). – P. 67-73.
178. Sagawa M., Hirosawa S., Otani Y., Miyajima H., Chikazumi S. – Temperature dependence of the coercivity of sintered $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ magnets ($R = Pr$ and Nd) // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1987. – Vol. 70(1-3). – P. 316-318.
179. Zhou G.F., Chuang Y.C., Sun X.K., Grössinger R., Kirchmayr H.R. – Effect of heat treatment on the microstructure and magnetic properties of niobium-containing (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B sintered permanent magnets // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1990. – Vol. 158. – P. 41-49.
180. Rodewald M. – Magnetization and aging of sintered Nd-Fe-B magnets // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1985. – Vol. 111(1-2). – P. 77-81.
181. Kim K.Y., Lee D.G., Jeung W.Y., Kang I.K. – Relationship between the intrinsic coercivity and the phases in Nd-(Dy)-Fe-B sintered magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – Vol. 69. – P. 6052-6054.

182. Lin J., Luo H., Wan J. – Magnetic properties and electron microscopy analysis of Nb-containing (NdDy)FeB sintered magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1992. – Vol. 103(1-2). – P. 65-72.
183. Grössinger R., Krewenka R., Fibber R., et al. The hard magnetic properties of sintered Nd-Fe-B permanent magnets. // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1986. – Vol. 118. – P. 167-172.
184. Савченко А.Г., Бакулина А.С. – Процессы намагничивания и перемагничивания спечённых постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B с различными гистерезисными характеристиками / В сб. материалов IV российско-японского семинара «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники». МИСиС- ULVAC Inc.-АГУ, 22-23 мая 2006 г. // Астрахань. Часть 2. – 2006. – С. 55-88.
185. Savchenko A.G., Ryazantsev V.A., Skuratovskii Yu.E., Lileev A.S., Menushenkov V.P. – Influence of Al-R (R = Dy, Tb) additions on the properties of Nd_{14.7}R_{1.3}Fe₇₅Co₂B₇ alloys // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2000. – No. 3. – P. 125-128.
186. Savchenko A.G., Ryazantsev V.A., Skuratovskii Yu.E., Lileev A.S., Menushenkov V.P. – Influence of annealing and adding simple Al-R alloys (R = Dy or Tb) on the properties of Nd_{14.7}R_{1.3}Fe₇₅Co₂B₇ magnets // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2000. – No. 4. – P. 145-147.
187. Rodewald W., Wall B. – Structure and magnetic properties of sintered Nd-Fe-Nb-B magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1989. – Vol. 80(1). – P. 57-60.
188. Velicescu M., Schrey P., Rodewald, W. – Dy-Distribution in the Grains of High-Energy (Nd,Dy)-Fe-B Magnets // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1995. – Vol. 31(6). – P. 3623-3635.
189. Богаткин А.Н., Тарасов Е.Н., Андреев С.В., Попов А.Г., Кудреватых Н.В. – Совершенствование технологии получения постоянных магнитов из сплавов Nd-Fe-B // *Известия РАН. Металлы*. – 1996. – № 2. – С. 86-90.
190. Ding K., Xie H., Liu G., Li Z., Yan J., Ustynova S. – High Energy and Coercivity Sintered NdFeB Magnets by Low Oxygen Process / in *Proc. of the Fifteenth Int. Workshop on Rare-Earth magnets and their Applications*. 30 August – 3 September 1998, Dresden, Germany // Eds. by L. Schultz, K.-H. Müller. – 1998. – P. 183-186.
191. Velicescu M., Fernengel W., Rodewald W., Schrey P., Wall B. – High-energy sintered Nd-Dy-Fe-B magnets with Co and Cu additions // *Journal of Magnetism and Magnetic*

Materials. – 1996. – Vol. 157-158. – P. 47-48.

192. Velicescu M., Waldshut, Schrey P. – High-Energy NdFeB magnets produced by blending low melting alloys to an alloy with a composition closed to $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ / in Proc. of the 15th Int. Workshop on Rare-Earth magnets and their Applications. 30 August – 3 September 1998, Dresden, Germany // Eds. by L. Schultz, K.-H. Müller. – 1998. – P. 411-420.

193. Tarasov E.N., Milyev O.A., Kudrevatykh N.V., Bogatkin A.N., Bashkov Yu.F., Andreev S.V. – The Influence of an Additive Chemical Composition and Its Phase State on Magnetic Properties of Nd-Fe-B Type Permanent Magnets / in Proc. of the 15th Int. Workshop on Rare-Earth magnets and their Applications. 30 August – 3 September 1998, Dresden, Germany // Eds. by L. Schultz, K.-H. Müller. – 1998. – P. 447-451.

194. Mottram R.S., Harris I.R. – Production of Sintered NdFeB Magnets by a Powder Blending Technique / in Proc. of the 15th Int. Workshop on Rare-Earth magnets and their Applications. 30 August–3 September 1998, Dresden, Germany // Eds. by L. Schultz, K.-H. Müller. – 1998. – P. 473-479.

195. Benz M.G., Martin D.L. – Mechanism of Sintering in Cobalt Rare-Earth Permanent-Magnet Alloys // Journal of Applied Physics. – 1972. – Vol. 43(7). – P. 3165-3170.

196. Foner S., McNiff E.J., Jr., Martin D.L., Benz M.G. – Magnetic Properties of Cobalt-Samarium with a 24-MGOe Energy Product // Applied Physics Letters. – 1972. – Vol. 20(11). – P. 447-449.

197. Martin D.L., Benz M.G. – Review of Cobalt-Rare Earth Permanent Magnet Alloys // AIP Conference Proceedings. – 1972. – Vol. 5. – P. 970-990.

198. Сергеев В.В., Булыгина Т.И. – Материалы для постоянных магнитов // М., ИНФОРМЭЛЕКТРО. – 1974. – 64 с.

199. Li X., S. Liu, X. Cao, B. Zhou, L. Chen, A. Yan, G. Yan – Coercivity and thermal stability improvement in sintered Nd-Fe-B permanent magnets by intergranular addition of Dy–Mn alloy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 407. – P. 247-251.

200. Savchenko A.G. – Rare-earth permanent magnets with high energy products: Basic principles of development and manufacturing / Proc. 6th Intern. Conf. Technologia'99. // Sept. 8–9, 1999. Bratislava, Slovakia. – 1999. – Vol. 2. – P. 958-965.

201. Savchenko A.G., Menushenkov V.P. – Fundamental principles of high-energy Nd-Fe-B permanent magnets developments and production / In Proc. Euro-Asian Symp. «Trends in Magnetism» – EASTMAG-2001 // Ekaterinburg, Russia, Febr. 27–March 2, 2001. – P. 29.

202. Savchenko A.G., Menushenkov V.P. – High-energy-product rare-earth permanent magnets: Fundamental principles of development and manufacturing // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2001. – Vol. 91(Suppl. 1). – P. S242-S248.

203. Савченко А.Г., Менушенков В.П. – Редкоземельные постоянные магниты: Принципиальные основы разработки и технология производства / В сб. материалов российско-японского семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование». Под ред. Л.В. Кожитова. МИСиС-ULVAC, 25 марта 2003 г. // М., Изд-во МГИУ. – 2003. – С. 125-157.

204. Savchenko A.G., Menushenkov V.P. – Principles of development and processing of high performance (Nd,Pr,Tb)-(Fe,Al)-B sintered magnets using a blending technique / In Proc. of the 18th Int. Workshop on High Performance Magnets and their Appl. HPMA'04. Ed. by N.M. Dempsey and P. De Rango // Annecy, France. – 2004. – Vol. 1. – P. 143-150.

205. Савченко А.Г., Менушенков В.П. – Получение высокоэнергетических постоянных магнитов из сплавов (Nd,Pr)-Fe-B методом смесей / Научно-практический семинар «Научно-технологическое обеспечение деятельности предприятий, институтов и фирм в металлургии», 17 ноября 2004 // М.: МИСиС. – 2004. – С. 674–681.

206. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Лилеев А.С. – Материал для редкоземельных постоянных магнитов и способ его получения / Патент РФ № 2174261 Приоритет от 26.12.2000 г. // Бюллетень изобретений. – 2001. – № 27.

207. Li D., Suzuki S., Kawasaki T., Machida K. – Grain Interface Modification and Magnetic Properties of Nd-Fe-B Sintered Magnets // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 47. – P. 7876-7878.

208. Sagawa M. – Development and prospect of the Nd-Fe-B sintered magnets / in Proceedings of the 21st Workshop on REPM and Their Applications, Slovenia // Jožef Stefan Institute, Slovenia. – 2010. – P. 183-186.

209. Xu F., Zhang L., Dong X., Liu Q., Komuro M. – Effect of DyF₃ additions on the coercivity and grain boundary structure in sintered Nd-Fe-B magnets // *Scripta Materialia*. – 2011. – Vol. 64(12). – P. 1137-1140.

210. Sepehri-Amin H., Une Y., Ohkubo T., Honma K., Sagawa M. – Microstructure of fine-grained Nd-Fe-B sintered magnets with high coercivity // *Scripta Materialia*. – 2011. – Vol. 65. – P. 396-399.

211. Liu Y.H., Guo S., Liu X.M., Lee D., Yan A.R. – Magnetic properties and

microstructure of Nd-Fe-B sintered magnets with DyH_x addition // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 111(7). – Art. No 07A705.

212. Liang L.P., Ma T.Y., Zhang P., Jin J.Y., Yan M. – Coercivity enhancement of NdFeB sintered magnets by low melting point Dy_{32.5}Fe₆₂Cu_{5.5} alloy modification // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – Vol. 355. – P. 131-135.

213. Liu X.L., Wang X.J., Liang L.P., Zhang P., Jin J.Y., Zhang Y.J., Ma T.Y., Yan M. – Rapid coercivity increment of Nd-Fe-B sintered magnets by Dy₆₉Ni₃₁ grain boundary restructuring // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – Vol. 370. – P. 76-80.

214. Kim T.H., Lee S.R., Kim H.J., Lee M.W., Jang T.S. – Magnetic and microstructural modification of the Nd-Fe-B sintered magnets by mixed DyF₃/DyH_x powder doping Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 115. – Art. No 17A763.

215. Liang L., Ma T., Zhang P., Yan M. – Effects of Dy_{71.5}Fe_{28.5} intergranular addition on the microstructure and the corrosion resistance of Nd-Fe-B sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 384. – P. 133-137.

216. Zhang Y., Ma T., Liu X., Liu P., Jin J., Zou J., Yan M. – Coercivity enhancement of Nd-Fe-B sintered magnets with intergranular adding (Pr,Dy,Cu)-H_x powders // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 399. – P. 159-163.

217. Liu X., Zhang Y., Zhang P., Ma T., Yan M., Zhao L., Li L. – Microstructure evolution of Dy₆₉Ni₃₁-added Nd-Fe-B sintered magnets during annealing // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 486. – Art. No 165260 (8 pp.).

218. Lin S., Liu P., Sun H., Qin Q., Shao Y., Sui Y., Guo Z. – The effect of Dy₂O₃/MoS₂ co-doping on magnetic performance and microstructure in Nd-Fe-B sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Vol. 498. – Art. No 166103 (6 pp.).

219. Mizoguchi T., Sakai I., Niu H., Inomata K. – Magnetic properties of Nd-Fe-B magnets with both Co and Al addition // IEEE Transactions on Magnetics. – 1987. – Vol. MAG-23(5). – P. 2281-2283.

220. Mizoguchi T., Sakai I., Inomata K. – Nd-Fe-B-Co-Al based permanent magnets with improved magnetic properties and temperature characteristics // Applied Physics Letters. – 1986. – Vol. 48(19). – P. 1309-1310.

221. Politano R., Nozières J.P., de la Bâthie R.P., Missell F.P. – Metastable Al Phase in Al-Doped Nd-Fe-B Magnets // IEEE Trans. on Magnetics. – 1993. – Vol. 29(6). – P. 2761-2763.

222. Савченко А.Г., А.С. Лилеев, В.П. Менушенков, Ю.Е. Скуратовский и В.А.

Рязанцев – Спечённые постоянные магниты из сплавов системы Nd-Fe-B. I. Статист. анализ энергетических характеристик. // Технология металлов. – 2004. – № 2. – С. 15-19.

223. Савченко А.Г., В.П. Менушенков – Спечённые постоянные магниты из сплавов системы Nd-Fe-B. II. Статистический и микромагнитный анализ коэрцитивной силы // Технология металлов. – 2004. – № 2. – С. 20-24.

224. Kim A.S. – Effect of oxygen on magnetic properties of Nd-Fe-B magnets // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 64. – P. 5571-5573.

225. Ferrante M., Sinka V., Zampieron L.V. – Microstructural parameters affected by Al-doping in Nd-Fe-B sintered magnets. // Material Letters. – 1994. – Vol. 19. – P. 57-60.

226. Knoch K.G., Grieb B., Henig E.-T., Kronmüller H., Petzow G. – Upgraded Nd-Fe-B-AD (AD = Al, Ga) Magnets: Wettability and Microstructure // IEEE Transactions on Magnetism. – 1990. – Vol. 26(5). – P. 1951-1953.

227. Mizoguchi T., Sakai I., Niu H., Inomata K.. – Nd-Fe-B-Co-Al based permanent magnets with improved magnetic properties and temperature characteristics. // IEEE Transactions on Magnetism. – 1986. – Vol. MAG-22. – P. 919-921.

228. Ma B.M., Narasimhan K.S.V.L., Hurt J.C. – NdFeB magnets with zero temperature coefficient of induction // IEEE Transactions on Magnetism. – 1986. – Vol. 22. – P. 1081-1083.

229. Hu J., Wang Y., Feng M., Dai D., Wang Z., Cao Y. – The high coercivity mechanism for Nd₁₆Fe_{77-x}Al_xB₇ magnets. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1989. – Vol. 81. – P. 345-348.

230. Gao R., Li H., Jiang S., Mei L., Qiu M. – Investigations on magnetization reversal processes in oriented sintered Nd-Fe-B alloys. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1991. – Vol. 95. – P. 205-212.

231. Park K.T., Hiraga K., Sagawa M. – Effect of metal-coating and consecutive heat treatment on coercivity of thin Nd-Fe-B sintered magnets / in Proc. of the 6th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Appl. Sendai, Japan. Eds. by H. Kaneko, M. Homma, V. Okada // Sendai, Japan: The Japan Inst. of Metals. – 2000. – Vol 1. – P. 257-264.

232. Nakamura H., Hirota K., Shimao M., Minowa T., Honshima M. – Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets // IEEE Transactions on Magnetism. – 2005. – Vol. 41(10). – P. 3844-3846.

233. Лахтин Ю.М. Химико-термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзмасов // М. Металлургия. – 1985. – 256 с.

234. Sugimoto S. – Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2011. – Vol. 44. – Art. No 064001 (11 pp.)
235. Watanabe N., Itakura M., Kuwano N., Li D., Suzuki S., Machida K. – Microstructure Analysis of Sintered Nd-Fe-B Magnets Improved by Tb-Vapor Sorption // *Materials Transactions*. – 2007. – Vol. 48(5). – P. 915-918.
236. Cha H.-R., Jeon K.-W., Yu J.-H., Kwon H.-W., Kim Y.-D., Lee J.-G. – Coercivity enhancement of hot-deformed Nd-Fe-B magnet by grain boundary diffusion process using the reaction of NdHx and Cu nanopowders // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 693. – P. 744-748.
237. Li D.S., Nishimoto M., Suzuki S., Nishiyama K., Itoh M., Machida K. – Coercivity Enhancement of Nd-Fe-B Sintered Magnets by Grain Boundary Modification via Reduction-diffusion Process // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2009. – Vol. 1. – Art. No 012020 (4 pp.).
238. Watanabe N., Umemoto H., Ishimaru M., Itakura M., Nishida M., Machida K. – Microstructure analysis of Nd-Fe-B sintered magnets improved by Tb-metal vapour sorption // *Journal of Microscopy*. – 2009. – Vol. 236(2). – P. 104-108.
239. Yuea M., Liu W.Q., Zhang D.T., Jian Z.G., Cao A.L., Zhang J.X. – Tb nanoparticles doped Nd-Fe-B sintered permanent magnet with enhanced coercivity // *Applied Physics Letters*. – 2009. – Vol. 94(9). – Art. No 092501 (3 pp.).
240. Seelam U.M.R., Ohkubo T., Abe T., Hirosawa S., Hono K. – Faceted shell structure in grain boundary diffusion-processed sintered Nd-Fe-B magnets // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 617. – P. 884-892.
241. Löewe K., Benke D., Kübel C., Lienig T., Skokov K.P., Gutfleisch O. – Grain boundary diffusion of different rare earth elements in Nd-Fe-B sintered magnets by experiment and FEM simulation // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 124. – P. 421-429.
242. Hu S.Q., Peng K., Chen H. – Influence of annealing temperature on the Dy diffusion process in NdFeB magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Vol. 426. – P. 340-346.
243. Wu B., Zhang Q., Li W., Ding X., Yang L., Wattoo A.G., Zhang L., Mao S., Song Z. – Grain boundary diffusion of magnetron sputter coted heavy rare earth elements in sintered Nd-Fe-B magnet // *Journal of Applied Phys.* – 2018. – Vol. 123(24). – Art. No 245112 (9 pp.).
244. Cheng X., Li J., Zhou L., Liu T., Yu X., Li B. – Influence of Al/Cu content on grain

boundary diffusion in Nd-Fe-B magnet via in-situ observation // Journal of Rare Earths. – 2019. – Vol. 37(4). – P. 398-403.

245. Li W., Yang L., Zhang Q., Xu C., Zhu Q., Song Z., Zheng B., Hu F., Jiang J. – Effect of the grain boundary Tb/Dy diffused microstructure on the magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Vol. 502. – Art. No 166491 (7 pp.).

246. Popov A.G., Vasilenko D.Yu., Puzanova T.Z., Shitov A.V., Vlasyuga A.V. – Effect of diffusion annealing on the hysteretic properties of sintered Nd-Fe-B magnets // Physics of Metals and Metallography. – 2011. – Vol. 111(5). – P. 471-478.

247. Lu K., Bao X., Tang M., Sun L., Li J., Gao X. – Influence of annealing on microstructural and magnetic properties of Nd-Fe-B magnets by grain boundary diffusion with Pr-Cu and Dy-Cu alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 441. – P. 517-522.

248. Chen F., Zhang L., Jin Y., Cheng Y. – Simultaneous enhancement of the coercivity and remanence at high temperatures in a sintered Nd-Fe-B magnet after grain boundary diffusion with Dy₆₀Co₄₀ alloy // Materials Characterization. – 2018. – Vol. 144. – P. 547-553.

249. Bae K.H., Kim T.H., Lee S.R., Kim H.J., Lee M.W., Jang T.S. – Magnetic and microstructural characteristics of DyF₃/DyH_x dip-coated Nd-Fe-B sintered magnets // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 612. – P. 183-188.

250. Kim T., Lee S., Kim H., Lee M., Jang T. – Simultaneous application of Dy-X (X = F or H) powder doping and dip-coating processes to NdFeB sintered magnets // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 93. – P. 95-104.

251. Di J., Ding G., Tang X., Yanga X., Guo S., Chen R., Yan A. – Highly efficient Tb-utilization in sintered Nd-Fe-B magnets by Al aided TbH₂ grain boundary diffusion // Scripta Materialia. – 2018. – Vol. 155. – P. 50-53.

252. Zhou Z., Liu W., Wu D., Yue M., Lu Q., Zhang D., Zhang H., Zhao J., Liu Y., Zha S., Yi X., Wang G. – Origin of the coercivity difference in sintered Nd-Fe-B magnets by grain boundary diffusion process using TbH₃ nanoparticles and TbF₃ microparticles // Intermetallics. – 2019. – Vol. 110. – Art No 106464 (5 pp.).

253. Kim T., Sasaki T.T., Koyama T., Fujikawa Y., Miwa M., Enokido Y., Ohkubo T., Hono K. – Formation mechanism of Tb-rich shell in grain boundary diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets // Scripta Materialia. – 2020. – Vol. 178. – P. 433-437.

254. Samardžija Z., McGuinness P., Soderžnik M., Kobe S., Sagawa M. – Microstructural and compositional characterization of terbium-doped Nd-Fe-B sintered magnets // *Materials Characterization*. – 2012. – Vol. 67. – P. 27-33.
255. Nakamura H., Hirota K., Ohashi T., Minowa T. – Coercivity distributions in Nd-Fe-B sintered magnets produced by the grain boundary diffusion process // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2011. – Vol. 44. – Art. No 064003 (5pp).
256. Soderžnik M., Rožman K.Ž., Kobe S., McGuinness P. – The grain-boundary diffusion process in NdFeB sintered magnets based on the electrophoretic deposition of DyF₃ // *Intermetallics*. – 2012. – Vol. 23. – P. 158-162.
257. Cao X.J., Chen L., Guo S., Fan F.C., Chen R.J., Yan A.R. – Effect of rare earth content on TbF₃ diffusion in sintered Nd-Fe-B magnets by electrophoretic deposition // *Scripta Materialia*. – 2017. – Vol. 131. – P. 24-28.
258. Yang X., Guo S., Ding G., Cao X., Zeng J., Song J., Yan A. – Improvement of DyF₃ diffusion efficiency in sintered Nd-Fe-B magnets by stack diffusion technology // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 475. – P. 754-758.
259. Woodcock T.G., Zhang Y., Hrkac G., Ciuta G., Dempsey N.M., Schreefl T., Gutfleische O., Givord D. – Understanding the microstructure and coercivity of high performance NdFeB-based magnets // *Scripta Materialia*. – 2012. – Vol. 67(6). – P. 536-541.
260. Buschow K.H.J. – New developments in hard magnetic materials // *Reports on Progress in Physics*. – 1991. – Vol. 54(9). – P. 1123-1213.
261. Huang M.Q., Boltich E.B., Wallace W.E., Oswald E. – Magnetic characteristics of R₂(Fe,Co)₁₄B systems (R = Y, Nd and Gd) // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1986. – Vol. 60. – P. 270-274.
262. Leonowicz M. – Magnetic properties and microstructure of Nd₁₆Fe_{76-x}M_xB₈ magnets (M = Ga, Cr, Nb, Bi, Sn, Zr, W, V, Mo, Mn) // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1990. – Vol. 83(1-3). – P. 211–213.
263. Stadelmaier H.H., ElMasry N.A., Stallard S.R. – Alternative method of preparing high-coercivity neodymium-iron-boron magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1985. – Vol. 57(8). – P. 4149-4151.
264. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Лилеев А.С. – Эффект Мёссбауэра на ядрах ⁵⁷Fe в сплавах для постоянных магнитов на основе Nd-(Fe,Co,M)-B, где M – Al или Ti // *Известия РАН. Металлы*. – 1996. – № 1. – С. 108-113.

265. Strzeszewski J., Hadjipanayis G.C., Kim A.S. – The effect of Al substitution on the coercivity of Nd-Fe-B magnets // J. of Applied Physics. – 1988. – Vol. 64(10). – P. 5568-5570.
266. Mizoguchi T., Sakai I., Niu H., Inomata K. – Nd-Fe-B-Co-Al based permanent magnets with improved magnetic properties and temperature characteristics // IEEE Transactions on Magnetics. – 1986. – Vol. MAG-22(5). – P. 1986.
267. Schrey P. – TEM studies of sintered Fe-Nd-B magnets // IEEE Transactions on Magnetics. – 1986. – Vol. 22(5). – P. 913-915.
268. Burzo E., Plugaru N., Pop V. – Magnetic properties of $R_2(Fe,Co,Al)_{14}B$ compounds where $R = Pr$ and Nd // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1987. – Vol. 70(1-3). – P. 343-344.
269. Durst K.D., Kronmüller H. – The coercive field of sintered and melt-spun NdFeB magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1987. – Vol. 68(1). – P. 63-75.
270. Fidler J., Knoch K.G., Kronmüller H., Schneider G. – Analytical TEM study of Al-doped, «two-phase» Nd-Fe-B sintered magnets // Journal of Materials Research. – 1989. – Vol. 4(4). – P. 806-814.
271. Grieb B., Knoch K.G., Henig E.Th., Petzow G. – Influence of Al-based additions on coercivity and microstructure in Fe-Nd-B magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1989. – Vol. 80(1). – P. 75–79.
272. Knoch K.G., Schneider C., Fidler J., Henig E.Th., Kronmüller H. – Al-doped Nd-Fe-B permanent magnets: Wetting and microstructural investigations // IEEE Transactions on Magnetics. – 1989. – Vol. 25(5). – P. 3426-3428.
273. Grieb B., Henig E.-Th., Martinek G., Stadelmaier H.H., Petzow G. – Phase Relations and Magnetic Properties of New Phases in the Fe-Nd-Al and Fe-Nd-C Systems and their Influence on Magnets // IEEE Trans. on Magnetics. – 1990. – Vol. 26(5). – P. 1367-1369.
274. Knoch K.G., Henig E.-Th., Fidler J. – Correlation between Al addition and microstructural changes in Nd-Fe-B magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990. – Vol. 83(1-3). – P. 209-210.
275. Grieb B., Pithan C., Henig E.Th., Petzow G. – Replacement of Nd by an intermetallic phase in the intergranular region of Fe-Nd-B sintered magnets // Journal of Applied Physics. – 1991. – Vol. 70(10). – P. 6354-6356.
276. Delamare J., Lemarchand D., Vigier P. – Transmission electron microscopy study of the μ phase in the Fe-Nd-Al system // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1992.

– Vol. 104-107(Pt. 2). – P. 1092-1093.

277. Legras L., Delmare J., Lemarchand D., Vu Dinh J., Vigier P. – Characterization of the NdFeAl μ phase in the microstructure of an aluminium- and vanadium-substituted NdFeB magnet // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – Vol. 218. – P. 17-21.

278. Kaszuwara W., Leonowicz M., Wojciechowski S. – Combined effects of Al and Co additions on the magnetic properties of Fe-Nd-B sintered magnets // *Materials Letters*. – 1995. – Vol. 24. – P. 341-345.

279. Yan A., Song X., Wang X. – Effect of minor intergranular additives on microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B based magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1997. – Vol. 169(1-2). – P. 193-198.

280. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Annealing behavior of coercivity in (Nd,Dy)-Fe-B-based sintered magnets // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2001. – Vol. 91(Suppl. 1). – P. S249-S253.

281. Pandian S., Chandrasekaran V., Iyer K.J.L., Rao K.V.S.R. – Investigations on the metallurgical features and magnetic properties of Nd_{16.8}Fe_{75.7-x}Al_xB_{7.5}, $0 \leq x \leq 6$ // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2001. – Vol. 37(4). – P. 2489-2492.

282. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Heat treatment, microstructure and coercivity of (Nd,Dy)-Fe-B based permanent magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – Vol. 272–276. – P. e1891-e1893.

283. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Effects of post-sintering annealing on magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – Vol. 258–259. – P. 558-560.

284. Li Z., He Y.-Q., Hu B.-P., Wang Z.-X. – Thermodynamic effects on the sintered Nd-Fe-B magnets // *Wuli Xuebao/Acta Physica Sinica*. – 2005. – Vol. 54(11). – P. 5400-5404.

285. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Phase transformation-induced coercivity mechanism in (Nd,Dy)-Fe-B-sintered magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 300. – P. e522-e525.

286. Menushenkov V., Savchenko A., Kurska M. – Effects of additions and heat treatment on the microstructure and magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets / METAL 2011 – 20nd International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings // Brno, Czech Republic, EU. – May 18-20, 2011. – 6 pp.

287. Liu W., Sun C., Yue M., Sun H., Zhang D., Zhang J., Yi X., Chen J. – Improvement

of coercivity and corrosion resistance of Nd-Fe-B sintered magnets by doping aluminium nanoparticles // *Journal of Rare Earths*. – 2013. – Vol. 31(1). – P. 65-68.

288. Ni J., Shao X., Zhou S., Jia Z., Wang C., Huang B. – Effect of Cu/Al compound addition on anti-corrosive and magnetic properties of NdFeB sintered magnets // *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng / Rare Metal Materials and Eng.* – 2013. – Vol. 42(12). – P. 2536-2540.

289. Sadullahoğlu G., Altuncevahir B., Addemir O. – Effect of Al and Cu additions on microstructure and magnetic properties of NdTb-FeCo-B magnets // *Acta Physica Polonica A*. – 2014. – Vol. 125(5). – P. 1172-1175.

290. Sadullahoğlu G., Altuncevahir B., Okan Addemir A. – Effect of intergranular phase segregation on magnetic properties of NdFeB magnet // *Electronic Materials Letters*. – 2014. – Vol. 10(1). – P. 153–157.

291. Kim T.H., Lee S.-R., Bae K.-H., Kim H.-J., Lee M.-W., Jang T.-S. – Effects of Al/Cu co-doping on crystal structure and chemical composition of Nd-rich phases in Nd-Fe-B sintered magnet // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 133. – P. 200-207.

292. Tatetsu Y., Tsuneyuki S., Gohda Y. – First-principles study on substitution effects in Nd₂(Fe,X)₁₄B // *Materialia*. – 2018. – Vol. 4. – P. 388-394.

293. Lu K., Bao X., Chen G., Zhang X., Tang M., Mu X., Li J., Gao X. – Modification of boundary structure and magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets by diffusing Al/Cu co-added alloy ribbons // *Scripta Materialia*. – 2019. – Vol. 160. – P. 86-91.

294. Jezierska E., Kaszuwara W., Klodas J., Wojciechawski S. – TEM Study of Inhomogeneities in Nd-Fe-B Sintered Magnets // *IEEE Transactions on Magnetism*. – 1994. – Vol. 30(2). – P. 580–582.

295. Chin T.S., Lin C.H., Huang Y.H., Yau J.M., Heh S.J., King F.D. – Enhanced thermal stability of sintered (Nd,Dy)(Fe,Co)B magnets by the addition of Ta or Ti // *IEEE Transactions on Magnetism*. – 1993. – Vol. 29(6). – P. 2788-2790

296. Kitano Y., Shimomura J., Shimotomai M., Fukuda Y., Fujita A., Ozaki Y. – Analytical electron microscopy of corrosion-resistant Nd-(Fe,Co,Ni,Ti)-B magnets // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1993. – Vol. 193(1-2). – P. 245-248.

297. Chang W.C., Chang J.K., Chang H.W., Chen S.K. – Magnetic properties and phase evolution of nanocomposite Nd₁₀Fe_{bal}MCB_{10.5} (M = Ti, Nb, V, Cr and Mo) melt-spun ribbons // *Physica B*. – 2003. – Vol. 327. – P. 296-299.

298. Hirosawa S., Kanekiyo H., Miyoshi T. – Unusual effects of Ti and C additions on

structural and magnetic properties of Nd-Fe-B nanocomposite magnets in a B-rich and Nd-poor composition range // *Journal of Magnetism and Magnetic Mater.* – 2004. – Vol. 281. – P. 58-67.

299. Peng H., Luo Y., Dou Y., Yang Y., Wang Z., Yan W., Xie J., Yu D., Diao S. – Significant coercivity enhancement of Ti doping in Nd-Ce-Fe-B melt spun alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2019. – Vol. 477. – P. 323-328.

300. Zhang Z.-D., Liu W., Sun X.K., Zhao X., Xiao Q., Sui Y., Zhao T. – Structure and magnetic properties of Nd-Fe-B-Ti prepared by mechanical alloying // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1998. – Vol. 184. – P. 101-105.

301. Lovleen, Kamal R. – Study of the influence of titanium on the Nd-Fe-Co-B magnetic phase by Mössbauer spectroscopic measurements between 100 and 650 K // *Journal of the Less-Common Metals.* – 1988. – Vol. 141. – P. 83-91.

302. Branagan D.J., McCallum R.W. – Precipitation phenomenon in stoichiometric Nd₂Fe₁₄B alloys modified with titanium and titanium with carbon // *Journal of Alloys and Compounds.* – 1995. – Vol. 230(2). – 67-75.

303. Filip O., Hermann R., Schultz L. – Growth kinetics and TiC precipitation phenomena in Nd-Fe-B-Ti-C melts in dependence on cooling parameters and composition // *Materials Science and Engineering A.* – 2004. – Vol. 375–377. – P. 1044-1047.

304. Yan A., Song X., Chen Z., Wang X. – Characterization of microstructure and coercivity of Nd-Fe-B magnets with Ti and Al or Cu addition // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1998. – Vol. 185. – P. 369-374.

305. Hadjipanayis G.C., Keem A. – Domain wall pinning versus nucleation of reversed domains in R-Fe-B magnets // *Journal of Applied Physics.* – 1988. – Vol. 63(8). – P. 3310-3315.

306. Fukunaga H., Fukuda T. – Effect of magnetic inhomogeneity on magnetization reversal in sintered Nd-Fe-B magnet // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 1990. – Vol. 29(9). – P. 1711-1716.

307. Fukuno A., Hirose K., Yoneyama N. – Coercivity mechanism of sintered NdFeB magnets having high coercivity // *J. of Applied Physics.* – 1990. – Vol. 67(9). – P. 4750-4752.

308. Браун У.Ф. – Микромагнетизм // М. Наука. – 1979. – 86 с.

309. Durst K.-D., Kronmüller H., Schneider G. – Magnetic hardening mechanism in Fe-Nd-B type permanent magnets / in *Proc. of the 5th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys* // Bad Soden. – 1987. – P. 209.

310. Hirosawa S., Tomizawa H., Min S., Hamamura A. – High-Coercivity NdFeB-Type

Permanent Magnets with Less Dysprosium // IEEE Transactions on Magnetism. – 1990. – Vol. 26(5). – P. 1960-1962.

311. Müller K.-H., Schneider J., Eckert D., Nothnagel P., Kirchmayr H.R. – Influence of material structure on coercivity of sintered NdFeB magnets / in Proc. of the 10th Workshop on RE Magnets and their Applications // Kyoto, Japan. – 1989. – P. 431-440.

312. Kiss L.F., Martinek G., Forkl A., Kronmüller H. – Correlation between Microstructure and Magnetic Properties in FeNdB Permanent Magnets Doped with Al₂O₃ // Physica Status Solidi (a). – 1989. – Vol. 114(2). – P. 685-691.

313. Müller K.-H., Eckert D., Handstein A., Nothnagel P., Schneider J. – Material structure and coercivity of sintered Nd-Fe-B type magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990. – Vol. 83(1-3). – P. 195-196.

314. Kronmüller H., Durst K.-D., Martinek G. – Angular dependence of the coercive field in sintered Fe₇₇Nd₁₅B₈ magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1987. – Vol. 69(2). – P. 149-157.

315. Martinek G., Kronmüller H. – Influence of grain orientation on the coercive field in Fe-Nd-B permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990. – Vol. 86. – P. 177-183.

316. Tang W., Zhou S., Wang R. – Factors controlling the coercivity of Nd-Fe-B type permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1988. – Vol. 75(3). – P. 416-420.

317. Branagan D.J., McCallum R.W. – Solubility of Ti with C in the Nd₂Fe₁₄B system and controlled carbide precipitation // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 218(2). – P. 143-148.

318. Jurczyk M. – On the magnetic behavior of Nd₂Fe_{12-x}T_xCo₂B compounds (T = Al, V, Cr) // IEEE Transactions on Magnetism. – 1988. – Vol. MAG-24(2). – P. 1942-1943.

319. Hirosawa S. – On the temperature dependence of H_{ci} in NEOMAX // Technical Report of Sumitomo Special Metals. – 1991. – Vol. 11. – P. 1-8.

320. Parker S.F.H., Grundy P.J., Fidler J. – Electron microscope study of precipitation in a niobium-containing (Nd,Dy)-Fe-B sintered magnet // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1987. – Vol. 66(1). – P. 74-78.

321. Parker S.F.H., Pollard R.J., Lord D.G., Grundy P.J. – Precipitation in NdFeB-type magnet materials // IEEE Transactions on Magnetism. – 1987. – Vol. 23(5). – P. 2103-2105.

322. Schrey P. – On the precipitation of intermetallic phases in Nb-containing Nd-Fe-B magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1988. – Vol. 73(2). – P. 260-262.
323. Allibert C.H. – Effect of Nb and Zr on the phases present in Nd-Fe-B alloys for permanent magnets // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1989. – Vol. 152(1). – P. L1-L4.
324. Song X., Wang X., Huang Q., Liu J., Yao Y. – Effect of Nb addition on microstructure of (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B magnets // *Acta Metallurgica Sinica*. – 1991. – Vol. 27(5). – P. B340-B344.
325. Liu J., Luo H., Wang J. – Magnetic properties and electron microscopy analysis of Nb-containing (NdDy)FeB sintered magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1992. – Vol. 103(1-2). – P. 65-72.
326. Bernardi J., Fidler J., Seeger M., Kronmüller H. – Preparation and TEM-Study of Sintered $\text{Nd}_{18}\text{Fe}_{74}\text{B}_6\text{Ga}_1\text{Nb}_1$ Magnets // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1993. – Vol. 29(6). – P. 2773-2775.
327. Bernardi J., Fidler 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 // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 76(10). – P. 6241-6243.
328. Ahmed F.M., Edgley D.S., Gutfleisch O., Harris I.R. – Homogenisation behaviour of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.98}\text{Nb}_{0.02})_{14}\text{B}$ alloy // *IEEE Transactions on Magn.* – 1994. – Vol. 30(2). – P. 616-618.
329. Seeger M., Bauer J., Kronmüller H., Bernardi J., Fidler J. – Magnetic and microstructural properties of sintered FeNdB-based magnets with Ga and Nb additions // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1994. – Vol. 138(3). – P. 294-300.
330. Ahmed F.M., Edgley D.S., Harris I.R. – Investigation of the homogenisation behaviour of NdFeNbB alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – Vol. 224(1). – P. 135-139.
331. Wang C., Yan M., Zhang W.Y. – Significant changes in the microstructure, phase transformation and magnetic properties of $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ magnets induced by Nb and Zr additions // *Materials Science and Engineering B*. – 2005. – Vol. 123. – P. 80-83.
332. Ahmed F.M., Harris I.R. – Improvement of microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B alloys by Nb and Co additions // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – Vol. 320. – P. 2808-2813.
333. Yan M., Cui X., Yu L., Ma T. – Reduction of sensitivity to sintering temperature for Nd-Fe-B magnets through Zr and Nb additions // *Journal of Materials Science and*

Technology. – 2009. – Vol. 25(5). – P. 629-632.

334. Quan Q., Zhang L., Jiang Q., Lei W., Zeng Q., Hu X., Wanga L., Yu X., Du J., Fu G., Liu R., Zhong M., Zhong Z. – Effect of Nb doping on the microstructure and magnetic properties of Nd-Ce-Fe-B alloy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 442. – P. 377-382.

335. Менушенков В.П., Назарова Н.В., Крутовская И.А., Савченко А.Г., Нарва В.К. – Магнитные свойства и структура спеченных (Nd,Dy)-Fe-B магнитов, легированных добавкой Nb-Co / в сб. Тезисов XV Международной научной конференции по постоянным магнитам. 19 – 23 сентября 2005 г. // Суздаль, Россия. – 2005. – С. 114.

336. Minowa T., Sbimao M., Honshima M. – Microstructure of Nd-rich phase in Nd-Fe-B magnet containing oxygen and carbon impurities // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1991. – Vol. 97. – P. 107-111.

337. Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K. – Structure and chemical compositions of the grain boundary phase in Nd-Fe-B sintered magnets // Acta Mater. – 2016. – Vol. 115. – P. 269-277.

338. Hrkac G., Woodcock T.G., Freeman C., Goncharov A., Dean J., Schrefl T., Gutfleisch O. – The role of local anisotropy profiles at grain boundaries on the coercivity of Nd₂Fe₁₄B magnets // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 97. – Art. No. 232511 (3 pp.).

339. Mo W., Zhang L., Liu Q., Shan A., Wu J., Komuro M. – Dependence of the crystal structure of the Nd-rich phase on oxygen content in an Nd-Fe-B sintered magnet // Scripta Materialia. – 2008. – Vol. 59. – P. 179-182.

340. Hrkac G., Butler K.T., Woodcock T.G., Saharan L., Schrefl T. – Modeling of Nd-Oxide grain boundary phases in Nd-Fe-B sintered magnets // JOM. – 2014. – Vol. 66(7). – P. 1138-1143.

341. Hrkac G., Woodcock T.G., Butler K.T., Saharan L., Bryan M.T., Schrefl T., Gutfleisch O. – Impact of different Nd-rich crystal-phases on the coercivity of Nd-Fe-B grain ensembles // Scripta Materialia. – 2014. – Vol. 70. – P. 35-38.

342. Zickler G.A., Fidler J. – Nanocompositional electron microscopic analysis and role of grain boundary phase of isotropically oriented Nd-Fe-B magnets // Advances in Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 2017. – Art. No 1461835 (17 pp.).

343. Zickler G.A., Fidler J., Bernardi J., Schrefl T., Asali A. – A combined TEM/STEM and micromagnetic study of the anisotropic nature of grain boundaries and coercivity in Nd-Fe-B magnets // Advances in Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 2017. – Art. No

641204 (12 pp.).

344. Mazilkin A., Straumal B.B., Protasova S.G., Gorji S., Straumal A.B., Katter M., Schütz G., Barezky B. – Grain boundary oxide layers in NdFeB-based permanent magnets // Materials and Design. – 2021. – Vol. 199. – Art. No 109417 (11 pp.).

345. Sasaki S., Fidler J., Sagawa M. – Production of Sintered Nd-Fe-B Magnets with a Maximum Energy Density of 53 MGOe / in Proceedings of the 11th Int. Symp. on Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys. Eds. by H. Kaneko, M. Homma and M. Okada // The Japan Institute of Metals. – 2000. – Vol. 14. – P. 109-118.

346. Tang W., Ouyang G., Cui B., Wang J., Dennis K.W., Kramer M.J., Anderson I.E., Cui J. – Magnetic and mechanical properties of grain-refined Dy-free Nd-Fe-B sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – Vol. 521. – Art. No 167533 (5 pp.).

347. Takeshita T., Watanabe U. / in Proceedings of the 10th International Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications // Kyoto, Japan. – 1989. – P. 477-486.

348. Kim A.S., Camp F.E. – The Role of Oxygen for Improving Magnetic Properties and Thermal Stability of Sintered (Nd,Dy)(Fe,Co)B Magnets // IEEE Transactions on Magnetism. – 1995. – Vol. 31(6). – P. 3656-3658.

349. Ghandehari M.H. – Reactivity of Dy₂O₃ and Tb₄O₇ with Nd₁₅Fe₇₇B₈ powder and the coercivity of the sintered magnets // Appl. Physics Letters. – 1986. – Vol. 48. – P. 548-550.

350. Lian F.Z., Ai L., Zhang X.S., Zhao H.H. – Magnetic properties and structure of impure Nd-(Fe,Mo)-B magnets with added Dy₂Al₃ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1993. – Vol. 127. – P. 190-194.

351. Ghandehari M.H., Fidler J. – Microstructural evidence for the magnetic surface hardening of Dy₂O₃-doped Nd₁₅Fe₇₇B₈ magnets // Materials Letters. – 1987. – Vol. 5 (7,8). – P. 285-288.

к Главе 3

1. Brown D., Ma B.-M., Chen Z.M. – Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – Vol. 248. – P. 432-440.

2. Kaneko Y. – Technological Evolution and Application Trends of NdFeB Sintered Magnets in Japan / In Proc. of the 18th Int. Workshop on High Performance Magnets and their Applications. Ed. by N.M. Dempsey and P. De Rango // HPMA'04, Annecy, France. – 2004. – Vol. 1. – P. 40-51.

3. Савченко А.Г. – Магниты Nd-Fe-B и перспективные технологии их производства / В сб. материалов научно-практического семинара «Научно-технологическое обеспечение деятельности предприятий, институтов и фирм». Под ред. Л.В. Кожитова. – МИСиС, 1 июля 2003 г. // М., Изд-во МГИУ. – 2003. – С. 510-546.
4. Savchenko A.G., Menushenkov V.P. – High-energy-product rare-earth permanent magnets: Fundamental principles of development and manufacturing // The Physics of Metals and Metallography. – 2001. – Vol. 91(Suppl. 1). – P. S242-S248.
5. Савченко А.Г., Менушенков В.П. – Редкоземельные постоянные магниты: Принципиальные основы разработки и технология производства / В сб. материалов российско-японского семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование». Под ред. Л.В. Кожитова. – МИСиС-ULVAC, 25 марта 2003 г. // М., Изд-во МГИУ. – 2003. – С. 125-157.
6. Kaneko Y. – Highest performance of Nd-Fe-B magnet over 55 MGOe // IEEE Transactions on Magnetics. – 2000. – Vol. 36(5 I). – P. 3275-3278.
7. Rodewald W., Wall B., Katter M., Uestuener K. – Top Nd-Fe-B magnets with greater than 56 MGOe energy density and 9.8 kOe coercivity // IEEE Transactions on Magnetics. – 2002. – Vol. 38(5 I). – P. 2955-2957.
8. Нагата Х., Сагава М. – Идеальная технология получения спечённых магнитов NdFeB / В сб. материалов российско-японского семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование». Под ред. Л.В. Кожитова. – МИСиС-ULVAC, 25 марта 2003 г. // М., Изд-во МГИУ. – 2003. – С. 105-113.
9. Sagawa M., Fujimura S., Yamamoto H., Matsuura Y., Hirosawa S. – Magnetic properties of rare-earth-iron-boron permanent magnet materials // Journal of Applied Physics. – 1985. – Vol. 57(8). – P. 4094-4096.
10. Fidler J., Sasaki S., Estevez-Rams E. – High performance magnets - microstructure and coercivity / Materials Research Society Symposium. – San Francisco, CA, USA. April 5-8, 1998 // Proceedings. – 1999. – Vol. 577. – P. 291-302.
11. Endoh M., Shindo M. – Materials design and fabrication of high energy Nd-Fe-B sintered magnets // in Proc. of the 13th Int. Workshop on RE Magnets and their Applications. – Birmingham, UK. – 1994. – Vol. 1. – P. 397.
12. Rodewald W., Wall B., Fernengel W., Rodewald W. – Grain growth kinetics in sintered Nd-Fe-B magnets // IEEE Transactions on Magnetics. – 1997. – Vol. 33(5, Pt. 2). – P.

3841-3843.

13. Bernardi J., Fidler J., Sagawa M., Hirose Y. – Microstructural analysis of strip cast Nd-Fe-B alloys for high $(BH)_{\max}$ magnets // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 83(11). – P. 6396-6398.

14. Hirose Y., Hasegawa H., Sasaki S., Sagawa M. – Microstructure of strip cast alloys for high performance NdFeB magnets / in Proc. of the 15th Int. Workshop on RE Magnets and their Applications. Eds. by L. Schultz and K.-H. Müller. 30 August - 3 September 1998 // Dresden, Germany. – 1998. – Vol. 1. – P. 77-86.

15. Pei W., He C., Lian F., Zhou G., Yang H. – Structures and magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets produced by strip casting technique // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – Vol. 239(1-3). – P. 475-478.

16. Li B., Hu J., Wang D., Guo B., Wang X. – Investigation of the coercivity mechanism for Nd-Fe-B based magnets prepared by a new technique of strip casting // Rare Metals. – 2004. – Vol. 23(2). – P. 152-156.

17. Vasilenko D.Y., Shitov A.V., Vlasyuga A.V., Popov A.G., Kudrevatykh N.V., Pechishcheva N.V. – Microstructure and Properties of Nd-Fe-B Alloys Produced by Strip Casting and of Permanent Magnets Fabricated from Them // Metal Science and Heat Treatment. – 2015. – Vol. 56(11-12). – P. 585-590.

18. Skotnicová K., Burkhanov G.S., Čegan T., Kolchugina N.B., Lukin A.A., Juřica J., Prokofev, P.A., Dormidontov N.A., Kursá M., Životský O., Smetana B. – Microstructure investigation of strip-cast Nd-Fe-B alloy / METAL 2019 – 28th International Conference on Metallurgy and Materials. Brno, Czech Republic. May 22-24, 2019 // Conference Proceedings. – 2019. – P. 1357-1362.

19. Беляев И.В., Пикунов М.В., Бондаренко О.В., Савченко А.Г. – Влияние скорости охлаждения на кристаллизацию и структуру сплава $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ // Металлы. – 1994. – № 3. – С. 147-152.

20. Sagawa M., Nagata H. – Novel processing technology for permanent magnets // IEEE Transactions on Magnetism. – 1993. – Vol. 29. – P. 2747-2751.

21. Savchenko A.G. – Rare-earth permanent magnets with high energy products: Basic principles of development and manufacturing / in Proc. of the 6th Intern. Conf. TECHNOLOGIA'99 // September 8-9, 1999. Bratislava, Slovakia. – 1999. – Vol. 2. – P. 958-965.

22. Rodewald W., Blank R., Wall B., Reppel G.W., Zilg H.D. – Production of Sintered

Nd-Fe-B Magnets with Maximum Energy Density of 53 MGOe / in Proc. of the 16th Int. Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and Their Applications // Sendai, Japan. – 2000. – P. 119-126.

23. Sagawa M., Hirosawa S., Yamamoto H., Fujimura S., Matsuura Y. – Nd-Fe-B Permanent Magnet Materials / Japanese Journ. of App. Physics. – 1987. – Vol. 26. – P. 785-800.

24. Herbst J.F. – $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects // Reviews of Modern Physics. – 1991. – Vol. 63(4). – P. 819-898.

25. Szymura S., Bala H., Pawlowska G., Rabinovich Yu.M., Sergeev V.V., Pokrovskii D.V. – Modification of the magnetic properties and corrosion resistance of Nd-Fe-B permanent magnets with addition of cobalt // Journal of the Less Common Metals. – 1991. – Vol. 175(2). – P. 185-198.

26. Тикадзуми С. – Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства веществ. – М.: Мир, 1983. – 304 с.

27. Buschow K.H.J. – New development in hard magnetic materials // Reports on Progress in Physics. – 1991. – Vol. 54. – P. 1123-1213.

28. Kronmüller H., Durst K.D., Sagawa M. – Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1988. – Vol. 74. – P. 291-302.

29. Fidler J., Schrefl T., Sasaki S., Suess D. – Proc. 11th Int. Symp. on Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys. – Eds. by H. Kaneko, M. Homma and M. Okada // The Japan Institute of Metals. – 2000. – P. S45.

30. Sasaki S., Fidler J., Sagawa M. – Production of Sintered Nd-Fe-B Magnets with a Maximum Energy Density of 53 MGOe / in Proceedings of the 11th Int. Symp. on Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys. Eds. by H. Kaneko, M. Homma and M. Okada // The Japan Institute of Metals. – 2000. – Vol. 14. – P. 109-118.

31. Kim A.S., Camp F.E. – The Role of Oxygen for Improving Magnetic Properties and Thermal Stability of Sintered (Nd,Dy)(Fe,Co)B Magnets // IEEE Transactions on Magnetics. – 1995. – Vol. 31(6). – P. 3656-3658.

32. Kim A.S., Camp F.E., Dulis E.J. – Effect of Oxygen, Carbon, and Nitrogen Contents on the Corrosion Resistance of NdFeB Magnets // IEEE Transactions on Magnetics. – 1990. – Vol. 26(5). – P. 1936-1938.

33. Nothnagel P., Müller K.-H., Eckert D., Handstein A. – The influence of particle size

on the coercivity of sintered NdFeB magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1991. – Vol. 101. – P. 379-381.

34. Savchenko A.G., Menushenkov V.P. – Magnetization processes in Nd-Fe-B-based Sintered Permanent Magnets / Proceedings of the Third Moscow International Symposium on Magnetism. 25-30 June // Moscow. – 2005. – P. 236-240.

35. Савченко А.Г., Бакулина А.С. – Процессы намагничивания и перемангничивания спечённых постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B с различными гистерезисными характеристиками / В сборнике материалов IV российско-японского семинара «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники». МИСиС-ULVAC.Inc.-АГУ, 22-23 мая 2006 г. // Астрахань. – 2006. – Часть 2. – С. 55-88.

36. Ramesh R., Srikrishna K. – Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. I. Theory // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 64. – P. 6406-6415.

37. Ramesh R., Thomas G., Ma B.M. – Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. II. Effect of grain size and size distribution on intrinsic coercivity of Fe-Nd-B magnets // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 64. – P. 6416-6423.

38. Une Y., Sagawa M. – Enhancement of Coercivity of Nd-Fe-B Sintered Magnets by Grain Size Reduction // Journal of Japan Institute of Metals. – 2012. – Vol. 76(1). – P. 12-16

39. Li W.F., Ohkubo T., Hono K., Sagawa M. – The origin of coercivity decrease in fine grained Nd-Fe-B sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – Vol. 321(8). – P. 1100-1105.

40. Savchenko A.G., Menushenkov V.P. – Principles of development and processing of high performance (Nd,Pr,Tb)-(Fe,Al)-B sintered magnets using a blending technique / in Proceedings of the 18th Int. Workshop on High Performance Magnets and their Applications. HPMA'04. Ed. by N.M. Dempsey and P. De Rango // Annecy, France. – 2004. – Vol. 1. – P. 143-150.

41. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Орешкин М.А., Лилеев А.С. – Магнитные свойства спеченных постоянных магнитов из сплава $(\text{Sm}_{0.7}\text{MM}_{0.3})\text{Co}_5$ // Известия РАН. Серия Металлы. – 1996. – № 1. – С. 101-107.

42. Savchenko A.G., Riazantsev V.A., Skuratovskij J.E. – Hysteresis characteristics of sintered and heat treated (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B based permanent magnets with (Dy/Al) additions / Proceedings of the 6th International Conference TECHNOLOGIA'99. September 8 – 9, 1999 //

Bratislava, Slovakia. – 1999. – Vol. 2. – P. 971-974.

43. Савченко А.Г., Рязанцев В.А., Скуратовский Ю.Е., Лилеев А.С., Менушенков В.П. – Гистерезисные свойства спечённых постоянных магнитов на основе сплавов (Nd,R)-(Fe,Co)-B с добавками [R/Al], где R = Dy или Tb // Электротехника. – 1999. – №10. – С. 5-10.

44. Савченко А.Г., Рязанцев В.А., Скуратовский Ю.Е., Лилеев А.С., Менушенков В.П. – Влияние добавок лигатур Al-R, где R – Dy или Tb, на свойства магнитов из сплавов $\text{Nd}_{14.7}\text{R}_{1.3}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7$ // Известия РАН. Металлы. – 2000. – № 3. – С. 117-119.

45. Савченко А.Г., Рязанцев В.А., Скуратовский Ю.Е., Лилеев А.С., Менушенков В.П. – Влияние отжига и добавок лигатур Al-R, где R - Dy или Tb, на свойства магнитов из сплавов $\text{Nd}_{14.7}\text{R}_{1.3}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7$ // Известия РАН. Металлы. – 2000. – № 4. – С. 121-123.

46. Савченко А.Г., Мельников С.А., Пискорский В.П., Паршин А.П., Сычёв И.В. – Свойства спечённых постоянных магнитов из сплава (Nd,Pr)-Fe-B с добавками сплава Dy-(Al,Co) // Перспективные материалы. – 2007. – № 3. – С. 49-54.

47. Tenaud P., Vial F., Sagawa M. – Improved Corrosion and Temperature Behaviour of Modified NdFeB Magnets // IEEE Trans. on Magnetics. – 1990. – Vol. 26(5). – P. 1930-1932.

48. Kim A.S., Camp F.E. – A High Performance Nd-Fe-B Magnet with Improved Corrosion Resistance // IEEE Transactions on Magnetics. – 1992. – Vol. 28(5). – P. 2151-2152.

49. Velicescu M., Schrey P. – High-energy NdFeB magnets produced by blending low melting alloys to an alloy with a composition close to $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ / Proceedings of the 15th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications. Eds. by L. Schultz and K.-H. Müller. 30 August – 3 September 1998 // Dresden, Germany. – 1998. – P. 411-420.

50. Vial F., Rozendaal E., Sagawa M. – Improvement of the microstructure and magnetic properties of sintered NdFeB permanent magnets / Proceedings of the 15th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications. Eds. by L. Schultz and K.-H. Müller. 30 August – 3 September 1998 // Dresden, Germany. – 1998. – P. 401-410.

51. Tang W., Wu Y.Q., Dennis K.W., Oster N.T., Kramer M.J., Anderson I.E., McCallom R.W. – Studies of microstructure and magnetic properties in sintered mixed rare earth (MRE)-Fe-B magnets (MRE = Nd+La+Dy) // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 109. – Art. No 07A704 (3 pp.).

52. Jin J., Wang Z., Bai G., Peng B., Liu Y., Yan M. – Microstructure and magnetic properties of core-shell Nd-La-Fe-B sintered magnets // Journal of Alloys and Compounds. –

2018. – Vol. 749. – P. 580-585.

53. Huang S.L., Feng H.B., Zhu M.G., Li A.H., Zhang Y., Li W. – Investigation of chemical composition and crystal structure in sintered $\text{Ce}_{15}\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_1$ magnet // AIP Advances. – 2014. – Vol. 4. – Art. No 107127.

54. Zhu M., Li W., Wang J., Zheng L., Li Y., Zhang K., Feng H., Liu T. – Influence of Ce content on the rectangularity of demagnetization curves and magnetic properties of Re-Fe-B magnets sintered by double main phase alloy method // IEEE Transactions on Magnetics. – 2014. – Vol. 50. – Art. No 1000104.

55. Fan X.D., Guo S., Chen K., Chen R.J., Lee D., You C.Y., Yan A.R. – Tuning Ce distribution for high performance Nd-Ce-Fe-B sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 419. – P. 394-399.

56. Chen K., Guo S., Fan X.D., Ding G.F., Di J.H., Chen R.J., Lee D., Yan A.R. – Coercivity enhancement of (Nd,Ce)-Fe-B sintered magnets by doping Nd-Fe additives // AIP Advances. – 2017. – Vol. 7. – Art. No 025213.

57. Chen K., Guo S., Fan X.D., Ding G.F., Chen L., Chen R.J., Lee D., Yan A.R. – Coercivity enhancement of Ce-Fe-B sintered magnets by low-melting point intergranular additive // Journal of Rare Earths. – 2017. – Vol. 35(2). – P. 158-162.

58. Ma T.Y., Wu B., Zhang Y.J., Jin J.Y., Wu K.Y., Tao S., Xia W.X., Yan M. – Enhanced coercivity of Nd-Ce-Fe-B sintered magnets by adding (Nd,Pr)-H powders // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 721. – P. 1-7.

59. Zhang Y.J., Ma T.Y., Jin J.Y., Li J.T., Wu C., Shen B.G., Yan M. – Effects of REFe_2 on microstructure and magnetic properties of Nd-Ce-Fe-B sintered magnets // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 128. – P. 22-30.

60. Fan X.D., Chen K., Guo S., Chen R.J., Lee D., Yan A.R., You C.Y. – Core-shell Y substituted Nd-Ce-Fe-B sintered magnets with enhanced coercivity and good thermal stability // Applied Physics Letters. – 2017. – Vol. 110. – Art. No 172405.

61. Zhang Y.J., Ma T.Y., Yan M., Jin J.Y., Wu B., Peng B.X., Liu Y.S., Yue M., Liu C.Y. – Postsinter annealing influences on coercivity of multi-main-phase Nd-Ce-Fe-B magnets // Acta Materialia. – 2018. – Vol. 146. – P. 97-105.

62. Ma T.Y., Yan M., Wu K.Y., Wu B., Liu X.L., Wang X.J., Qian Z.Y., Wu C., Xia W.X. – Grain boundary restructuring of multi-main-phase Nd-Ce-Fe-B sintered magnets with Nd hydrides // Acta Materialia. – 2018. – Vol. 142. – P. 18-28.

63. Tang W., Wu Y.Q., Dennis K.W., Oster N.T., Kramer M.J., Anderson I.E., McCallum R.W. – Magnetic properties and microstructure of gas atomized $\text{MRE}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ powder with ZrC addition (MRE = Nd+Y+Dy) // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 105. – Art. No 07A728.
64. Tang W., Wu Y.Q., Oster N.T., Dennis K.W., Kramer M.J., Anderson I.E., McCallum R.W. – Improved energy product in grained aligned and sintered $\text{MRE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnets (MRE = Y+Dy+Nd) // *Journal of Appl. Physics*. – 2010. – Vol. 107. – Art. No 09A728.
65. Tang W., Dennis K.W., Kramer M.J., Anderson I.E., McCallum R.W. – Studies of sintered MRE-Fe-B magnets by DyFe_3 addition or diffusion treatment (MRE = Nd+Y+Dy) // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Vol. 111. – Art. No 07A707.
66. Ding G.F., Guo S., Cai L.W., Chen L., Yan C.J., Lee D., Yan A.R. – Enhanced thermal stability of Nd-Fe-B sintered magnets by intergranular doping $\text{Y}_{72}\text{Co}_{28}$ alloys // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2015. – Vol. 51(8). – Art. No 2100504.
67. Fan X.D., Ding G.F., Chen K., Guo S., You C.Y., Chen R.J., Lee D., Yan A.R. – Whole process metallurgical behavior of the high-abundance rare-earth elements LRE (La, Ce and Y) and the magnetic performance of $\text{Nd}_{0.75}\text{LRE}_{0.25}\text{-Fe-B}$ sintered magnets // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 154. – P. 343-354.
68. Jin J., Bai G., Zhang Z., Yan M. – Coercivity enhancement for Nd-La-Ce-Fe-B sintered magnets by tailoring La and Ce distributions // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 763. – P. 854-860.
69. Jin J., Ma T., Yan M., Zhang Y., Peng B., Liu Y., Cao F. – Crucial role of the REFe_2 intergranular phase on corrosion resistance of Nd-La-Ce-Fe-B sintered magnets // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 735. – P. 2225-2235.
70. Jin J.Y., Yan M., Liu Y.S., Peng B.X., Bai G.H. – Attaining high magnetic performance in as-sintered multi-main-phase Nd-La-Ce-Fe-B magnets: toward skipping the postsinter annealing treatment // *Acta Materialia*. – 2019. – Vol. 169. – P. 248-259.
71. Shi Q., Liu Y., Li J., Zhao W., Wang R., Gao X. – Significant improvement of the 2:14:1 phase formability and magnetic properties of multi-phases RE-Fe-B magnets with La substitution for Ce // *Journal of Magnetism and Magnetic Mater.* – 2019. – Vol. 476. – P. 1-6.
72. Jin J., Yana M., Ma T., Li W., Liu Y., Zhang Z., Fu S. – Balancing the microstructure and chemical heterogeneity of multi-main-phase Nd-Ce-La-Fe-B sintered magnets by tailoring the liquid-phase-sintering // *Materials and Design*. – 2020. – Vol. 186. – Art. No 108308 (8 pp.).

73. Peng B.X., Ma T.Y., Zhang Y.J., Jin J.Y., Yan M. – Improved thermal stability of Nd-Ce-Fe-B sintered magnets by Y substitution // *Scripta Mater.* – 2017. – Vol. 131. – P. 11-14.
74. Niu E., Chen Z.A., Zhao Y.G., Zhang J., Rao X.L., Hu B.P., Wang Z.X. – Achievement of high coercivity in sintered R-Fe-B magnets based on misch-metal by dual alloy method // *Journal of Applied Physics.* – 2014. – Vol. 115. – Art. No 113912.
75. Lai R.S., Chen R.J., Yin W.Z., Tang X., Wang Z.X., Jin C.X., Lee D., Yan A.R. – High performance (La,Ce,Pr,Nd)-Fe-B die-upset magnets based on misch-metal // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2017. – Vol. 724. – P. 275-279.
76. Xiong J., Shang R., Liu Y., Zhao X., Zuo W., Hu F., Sun J., Zhao T., Chen R., Shen B. – Magnetic properties of misch-metal partially substituted Nd-Fe-B magnets sintered by dual alloy method // *Chinese Physics B.* – 2018. – Vol. 27(7). – Art. No 077504 (6 pp.).
77. Li Z., Li Y., Zhang Z., Liu Y., Li Y., Zhang X. – Improving magnetic properties in mischmetal-based sintered composite magnets by regulating element distribution // *AIP Advances.* – 2019. – Vol. 9. – Art. No 075109 (5 pp.).
78. Ma Q., Hu Z., Zhang Z., Liu Y., Zhang X., Liu F., Ju X., Li Z., Wang G., Li Y. – The effect of Nd₈Cu₂ alloy on the microstructure and magnetic properties of (Nd,MM)-Fe-B sintered magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2019. – Vol. 484. – P. 345-349.
79. Li W.F., Gabay A.M., Marinescu-Jasinski M., Liu J.F., Ni C., Hadjipanayis G.C. – Microstructure of sintered Nd-Fe-Ga-B magnets with Mo and MoS₂ addition // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2012. – Vol. 324. – P. 1391-1396.
80. Gabay A.M., Marinescu M., Li W.F., Liu J.F., Hadjipanayis G.C. – Dysprosium-saving improvement of coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets by Dy₂S₃ additions // *Journal of Applied Physics.* – 2011. – Vol. 109. – Art. No 083916.
81. Liang L.P., Ma T.Y., Zhang P., Jin J.Y., Yan M. – Coercivity enhancement of NdFeB sintered magnets by low melting point Dy_{32.5}Fe₆₂Cu_{5.5} alloy modification // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2014. – Vol. 355. – P. 131-135.
82. Liu X.L., Wang X.J., Liang L.P., Zhang P., Jin J.Y., Zhang Y.J., Ma T.Y., Yan M. – Rapid coercivity increment of Nd-Fe-B sintered magnets by Dy₆₉Ni₃₁ grain boundary restructuring // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2014. – Vol. 370. – P. 76-80.
83. Liang L.P., Ma T.Y., Zhang P., Yan M. – Effects of Dy_{71.5}Fe_{28.5} intergranular addition on the microstructure and the corrosion resistance of Nd-Fe-B sintered magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2015. – Vol. 384. – P. 133-137.

84. Liu P., Ma T.Y., Wang X.H., Zhang Y.J., Yan M. – Role of hydrogen in Nd-Fe-B sintered magnets with DyH_x addition // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 628. – P. 282-286.
85. Zhang Y.J., Ma T.Y., Liu X.L., Liu P., Jin J.Y., Zou J.D., Yan M. – Coercivity enhancement of Nd-Fe-B sintered magnets with intergranular adding (Pr,Dy,Cu)-H_x powders // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – Vol. 399. – P. 159.
86. Zhou B.B., Li X.B., Liang X.L., Yan G.L., Chen K., Yan A.R. – Improvement of the magnetic property, thermal stability and corrosion resistance of the sintered Nd-Fe-B magnets with Dy₈₀Al₂₀ addition // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Vol. 429. – P. 257-262.
87. Liu L.H., Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Yano M., Kato A., Sakuma N., Shoji T., Hono K. – Coercivity enhancement of hot-deformed Nd-Fe-B magnets by the eutectic grain boundary diffusion process using Nd₆₂Dy₂₀Al₁₈ alloy // *Scripta Materialia*. – 2017. – Vol. 129. – P. 44-47.
88. Kim T.-H., Lee S.-R., Bae K.-H., Kim H.-J., Lee M.-W., Jang T.-S. – Effects of Al/Cu codoping on crystal structure and chemical composition of Nd-rich phases in Nd-Fe-B sintered magnet // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 133. – P. 200-207.
89. Zhang Z., Jin J., Liang L., Peng B., Liu Y., Fu S., Yan M. – High-performance Nd-Fe-B sintered magnets via co-doping high-meltingpoint Zr and low-melting-point Dy_{71.5}Fe_{28.5} // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 487. – Art. No 165356 (6 pp.).
90. Liu X., Zhang Y., Zhang P., Ma T., Yan M., Zhao L., Li L. – Microstructure evolution of Dy₆₉Ni₃₁-added Nd-Fe-B sintered magnets during annealing // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 486. – Art. No 165260 (8 pp.).
91. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Лилеев А.С. – Материал для редкоземельных постоянных магнитов и способ его получения // Патент РФ № 2174261. Приоритет от 26.12.2000 г. Бюллетень изобретений. – 2001. – № 27.
92. Savchenko A.G., Riazantsev V.A., Bulkin V.G., Rybin P.S., Vahromichev V.I. – Hydrogen assisted processing of sintered Nd-Fe-B permanent magnets / in Proc. 6th Intern. Conf. TECHNOLOGIA'99. Sept. 8 – 9. 1999 // Bratislava. Slovakia. – 1999. – Vol. 2. – P. 966-970.
93. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Effects of post-sintering annealing on magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – Vol. 258–259. – P. 558-560.

94. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Annealing behavior of coercivity in (Nd,Dy)-Fe-B-based sintered magnets // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2001. – Vol. 91 (Suppl. 1). – P. S249-S253.
95. Menushenkov V., Savchenko A., Skotnicová K., Kursá M. – Effects of additions and heat treatment on the microstructure and magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets / – in *Proc. of the 22nd Int. Conference on Metallurgy and Materials (METAL'2013)*. – 15-17.05.2013. – Brno, Czech Republic, EU // *Conference Proceedings*. – 2013. – 5 pp.
96. Brown W.F.Jr. – Virtues and weaknesses of the domain concept // *Reviews of Modern Physics*. – 1945. – Vol. 17. – P. 15-19.
97. Livingston J.D. – Nucleation fields of permanent magnets // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1987. – Vol. MAG-23. – P. 2109-2113.
98. Aharoni A. – Reduction in coercive force caused by a certain type of imperfection // *Physical Review*. – 1960. – Vol. 119. – P. 127-131.
99. Kronmüller H., Durst K.D., Martinek G. – Angular dependence of the coercive field in sintered Fe₇₇Nd₁₅Be₈ magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1987. – Vol. 69(2). – P. 149-157.
100. Kronmüller H. – Theory of nucleation fields in inhomogeneous ferromagnets // *Physica Status Solidi B*. – 1987. – Vol. 144(1). – P. 385-396.
101. Givord D., Tenaud P., Viadieu T. – Coercivity mechanisms in ferrite and rare earth transition metal sintered magnets (SmCo₅, Nd-Fe-B) // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1988. – Vol. MAG-24. – P. 1921-1923.
102. Woodcock T.G., Zhang Y., Hrkac G., Ciuta G., Dempsey N.M., Schrefl T., Gutfleische O., Givord D. – Understanding the microstructure and coercivity of high performance NdFeB-based magnets // *Scripta Materialia*. – 2012. – Vol. 67. – P. 536-541.
103. Wohlfarth E.P. – The coefficient of magnetic viscosity // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1984. – Vol. 14. – P. L155-L159.
104. Gaunt P. – Magnetic viscosity and thermal activation energy // *Journal of Applied Physics*. – 1986. – Vol. 59(12). – P. 4129-4132.
105. Savchenko A.G., Menushenkov V.P., Lileev A.S. – The micromagnetic approach to the as-sintered Nd-Fe-B magnet coercivity analysis / In *Proc. of the Joint European Magnetic Symposia EMMA-MRM (JEMS'01)* // Grenoble, France. August 28th to September 1st, 2001, J012, p. 140.

106. Савченко А.Г., Менушенков В.П. – Микромагнитный анализ концентрационных зависимостей коэрцитивной силы редкоземельных постоянных магнитов // В сб. трудов 5-й Международной конф. «Электромеханика, электротехнологии и электро-материаловедение» // МКЭЭЭ-2003. Крым, Алушта. – 2003 г. – Часть 1. – С. 221-224.
107. Rozendaal E. – Coercivity Dependency of Sintered NdFeB Magnets on Al Content and the Alloying Route // IEEE Transactions on Magnet. – 1990. – Vol. 26(5). – P. 2631-2633.
108. Hirosawa S., Tsubokawa Y. – Nd-Fe-B materials for permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990. – Vol. 84. – P. 309-316.
109. Tang W., Zhou S., Hu B. – Grain size dependence of coercivity of sintered Nd-Fe-B permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1991. – Vol. 94(1-2). – P. 67-73.
110. Savchenko A.G., Menushenkov V.P., Menushenkova N.V., Nekrasova M.V. – Ageing effects in sintered Nd-Fe-B based magnets with [Dy/Al], [Nd/Co] and Tb₂O₃ additives / in Book of Abstr. of Moscow Int. Symp. on Magnetism. – Eds. by A. Bagrets, N. Perov and N. Sudarikova. – 20-24.06.2002. – Moscow, Russia // MSU Publ., Moscow. – 2002. – P. 346-347.
111. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Effects of heat treatment on the magnetic properties of Nd-Fe-B based permanent magnets / in Proc. of the 7th Int. Workshop on RE Magn. and their Application. – Aug. 18-22, 2002, Newark, Delaware, USA. – Eds. by G.C. Hadjipanayis and M.J. Bonder // Conference Proceedings. – 2002. – P. 387-394.
112. Менушенков В.П., Савченко А.Г. – Термообработка, микроструктура и коэрцитивная сила спечённых магнитов на основе (Nd,Dy)-Fe-B / В сб. материалов российско-японского семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование». Под ред. Л.В. Кожитова. МИСиС-ULVAC, 25.03.2003г. // Москва. Изд-во МГИУ. – 2003. – С. 158-185.
113. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Heat treatment, microstructure and coercivity of (Nd,Dy)-Fe-B based permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – Vol. 272–276. – P. e1891-e1893.
114. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Phase transformation-induced coercivity mechanism in (Nd,Dy)-Fe-B-sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 300. – P. e522-e525.
115. Menushenkov V., Savchenko A., Kurska M. – Effects of additions and heat treatment on the microstructure and magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets / in Proc. of the 20nd

Int. Conference on Metallurgy and Materials (METAL'2011). – May 18-20, 2011. – Brno, Czech Republic, EU // Conference Proceedings. – 2011. – 6 pp.

116. de Campos M.F., Landgraf F.J.G. – Proc. 16th Int. Workshop on Rare Earth Magnets in Rare Earth-Transition Metal Alloys (Kioto). – 2000. – Vol. 1. – P. 297.

117. Feng H., Chen H., Ouyang Y., Tao X., Liang J., Du Y. Experimental Investigation of the Al-Fe-Nd System at 773 K // J. Phase Eq. and Diffusion. – 2014. – Vol. 35(1). – P. 86-92.

118. Schneider G., Henig E.-T., Petzow G., Stadelmaier H.H. – Binary system Iron-Neodymium // Zeitschrift fuer Metallkunde. – 1987. – Vol. 78(10). – P. 694-696.

119. Faudot F., Harmelin M., Bigot J. – The iron-neodymium phase diagram // Scripta Metallurgica. – 1989. – Vol. 23(5). – P. 795-798.

120. Schneider G., Landgraf F.J.G., Missell F.P. – Additional ferromagnetic phases in the Fe-Nd-B system and the effect of a 600 °C annealing // Journal of the Less Common Metals. – 1989. – Vol. 153. – P. 169-180.

121. Givord D., Nozières J.P., Rossignol M.F., Taylor D.W., Harris I.R., Fruchart D., Miraglia S. – Structural analysis of the hard ferromagnetic phase observed in quenched Nd-Fe alloys of hyper-eutectic composition // J. of Alloys and Comp. – 1991. – Vol. 176. – P. L5-L11.

122. Delamare J., Lemarchand D., Vigier P. – Structural investigation of the metastable compound A1 in an as-cast Fe-Nd eutectic alloy // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 216. – P. 273-280.

123. Menushenkov V.P., Anderson S.J., Hoier R. – Electron-microscopy investigations of microstructure in Fe-Nd-Alloys / in Proc. 10th Int. Symp. Magn. Anisotropy Coercivity Rare-Earth Transition Metal Alloys, Eds. by L. Schultz and K.-H. Müller, Dresden, Germany // Werkstoff Informationsgesellschaft. – 1998. – P. 97-106.

124. Menushenkov V.P., Lileev A.S., Oreshkin M.A., Zhuravlev S.A. – Metastable nanocrystalline A1 phase and coercivity in Fe-Nd alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – Vol. 203. – P. 149-152.

125. Strnat K.J., Strnat R.M.W. – Rare earth-cobalt permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1991. – Vol. 100(1-3). – P. 38-56.

126. Hirosawa S., Sagawa M. – Magnetizing process in R-Fe-B sintered permanent magnets studied on boron-rich $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ magnets (R = Pr, Nd) // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1987. – Vol. 71(1). – P. L1.

127. Crew D.C., Lewis L.H., Welch D.O., Pourarian F. – The effect of temperature on

the magnetization reversal mechanism in sintered PrFeB // Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 87(9, Pt. II). – P. 4744–4746 (44th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials. – San Jose, CA. United States. November 15–18, 1999).

128. Livingston J.D. – A review of coercivity mechanisms // Journal of Applied Physics. – 1981. – Vol. 52(3). – P. 2544-2548.

129. Fidler J., Schrefl T. – Overview of Nd-Fe-B magnets and coercivity // Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol. 79. – P. 5029-5034.

130. Wohlfarth E.P. – Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles // Journal of Applied Physics. – 1958. – Vol. 29(3). – P. 595-596.

131. Gaunt P., Hadjipanayis G., Ng D. – Remanence relationships and domain wall pinning in ferromagnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1986. – Vol. 54-57(Pt. 2). – P. 841-842.

132. Henkel O. – Remanenzverhalten und Wechselwirkungen in hartmagnetischen Teilchenkollektiven // Physica Status Solidi (b). – 1964. – Vol. 7(3). – P. 919-929.

133. O'Grady K., El-Hilo M., Chantrell R.W. – The Characterization of Interaction Effects in Fine Particle Systems // IEEE Trans. on Magn. – 1993. – Vol. 29(6). – P. 2608-2613.

134. García-Otero J., Porto M., Rivas J. – Henkel plots of single-domain ferromagnetic particles // Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 87(10). – P. 7376-7381.

135. Harrell J.W., Wang S., Fujiwara H. – Field step dependence of delta-M curves // Journal of Applied Physics. – 2002. – Vol. 91(10, Pt. I). – P. 8605-8607.

136. Folks L., Street R., Woodward R. – Investigation of interaction mechanisms in melt-quenched NdFeB // Journal of Applied Physics. – 1994. – Vol. 75(10). – P. 6271-6273.

137. Pinkerton F.E. – Quench rate dependence of the initial magnetization in rapidly solidified neodymium-iron-boron ribbons // IEEE Transactions on Magnetics. – 1986. – Vol. MAG-22(5). – P. 922.

138. Pinkerton F.E., Van Wingerden D.J. – Magnetization process in rapidly solidified neodymium-iron-boron permanent magnet materials // Journal of Applied Physics. – 1986. – Vol. 60(10). – P. 3685-3690.

139. Pinkerton F.E. – Evidence for particle interaction effects in Nd-Fe-B ribbons // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 63(11). – P. 5427-5432.

140. Panagiotopoulos I., Withanawasam L., Hadjipanayis G.C. – ‘Exchange spring’

behavior in nanocomposite hard magnetic materials // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1996. – Vol. 152(3). – P. 353-358.

141. Spratt G.W.D., Bissell P.R., Chantrell R.W., Wohlfarth E.P. – Static and dynamic experimental studies of particulate recording media // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1988. – Vol. 75(3). – P. 309-318.

142. Schneider J., Eckert D., Müller K.-H., Handstein A., Mühlbach H., Sassik H., Kirchmayr H.R. – Magnetization processes in Nd₄Fe₇₇B₁₉ permanent magnetic materials // Materials Letters. – 1990. – Vol. 9(5-6). – P. 201-203

143. Mayo P.I., Chantrell R.W., Bradbury A., Chantrell R.W. – Interaction Effects in Longitudinally Oriented and Non-Oriented Barium Hexaferrite Tapes // IEEE Transactions on Magnetics. – 1990. – Vol. 26(5). – P. 1894-1896.

144. El-Hilo M., O'Grady K., Sanders I.L., Yang M.M., Howard J.K. – Interaction effects in multi-layer thin film media // IEEE Transactions on Magnetics. – 1991. – Vol. 27(6). – P. 5061-5063.

145. Савченко А.Г., Менушенков В.П. – Редкоземельные постоянные магниты: Принципиальные основы разработки и технология производства / В сб. материалов российско-японского семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование». Под ред. Л.В. Кожитова. МИСиС-ULVAC, 25 марта 2003 г. // М. – Изд-во МГИУ. – 2003. – С. 125-157.

146. Luo Y., Ji Q., Zhang N. et al. – Thermal demagnetization and randomness of domain nucleation of single phase Nd₂Fe₁₄B // Jinshu Xuebao (Acta Metallurgica Sinica). – 1988. – Vol. 2(4). – P. B256-B261

147. Heisz S., Hilscher G., Hundegger P., Kirchmayr H. – Different magnetization processes in melt spun and sintered Nd-Fe-B // Le Journal de Physique Colloques. – 1988. – Vol. 49(C8). – P. C8-653-C8-654.

148. Livingston J.D. – Magnetic domains in sintered Fe-Nd-B magnets // Journal of Applied Physics. – 1985. – Vol. 57(8). – P. 4137-4139.

149. Gao R.W., Zhang D.H., Li W., Li X.M., Zhang J.C. – Hard magnetic property and $\delta M(H)$ plot for sintered NdFeB magnet // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2000. – Vol. 208(3). – P. 239-243

150. Handstein A., Schneider J., Heinecke U., Grössinger R., Sassik H. – Magnetization processes in melt spun NdFeB-magnets // Le Journal de Physique Colloques. – 1988. – Vol.

49(C8). – P. C8-655-C8-656.

151. Müller K.-H., Eckert D., Handstein A., Nothnagel P. – Deviations from Wohlfarth's remanence relationship in NdFeB magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1992. – Vol. 104-107(Pt. 2). – P. 1173-1174

152. Савченко А.Г. – Нанокристаллические магнитотвёрдые материалы: Обзор текущего состояния / in Proc. of 2nd Russian-Japanese seminar «Perspective Technologies, Materials and Equipments of Solid-State Electronic Components». MISA-ULVAC Inc., April 6th, 2004 // Moscow, MISA Publ. – 2004. – P. 280-332.

153. Менушенков В.П., Савченко А.Г., Некрасова М.В. – Формирование высококоэрцитивного состояния в спечённых постоянных магнитах системы (Nd,Dy)-Fe-B. Термообработка и микроструктура / В сб. трудов 5-й Международной конференции «Электромеханика, электротехнологии и электроматериаловедение». МКЭЭЭ-2003 // Крым, Алушта. – 2003. – Ч. 1. – С. 184-187.

к Главе 4

1. Савченко А.Г. – Нанокристаллические магнитотвёрдые материалы: Обзор текущего состояния / in Proc. of 2nd Russian-Japanese seminar «Perspective Technologies, Materials and Equipment's of Solid-State Electronic Components». MISA-ULVAC Inc., 2004 // Moscow, MISA Publ. – 2004. – P. 280-332.

2. Coehoorn R., de Mooij D.B., de Waard C. – Meltspun permanent magnet materials containing Fe₃B as the main phase // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1989. – Vol. 80(1). – P. 101-104.

3. Kneller E.F., Hawig R. – The exchange-spring material: a new material principle for permanent magnets // IEEE Transactions on Magnetics. – 1991. – Vol. 27(4). – P. 3588-3600.

4. Croat J.J., Herbst J.F., Lee R.W., Pinkerton F.E. – Pr-Fe and Nd-Fe-based Materials: A New Class of High-Performance Permanent Magnets // Journal of Applied Physics. – 1984. – Vol. 55. – P. 2078-2082.

5. Савченко А.Г. – Свойства быстрозакаленных лент сплавов системы Nd-Fe-B и способы получения постоянных магнитов на их основе / В реф. сб. Новости науки и техники. Сер.: Новые материалы, технология их производства и обработки. // М., Изд-во ВИНТИ. – 1990. – Вып. 4. – С. 1-40.

6. Савченко А.Г. – Постоянные магниты на основе быстрозакаленных сплавов системы Nd-Fe-B. 1. Структура и магнитные свойства быстрозакаленных лент // Известия

вузов. Черная металлургия. – 1992. – № 1. – С. 59-86.

7. Gutfleisch O., Harris I.R. – Fundamental and practical aspects of the hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination process. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1996. – Vol. 29. – P. 2255-2265.

8. Schultz L., Wecker J., Hellstern E. – Formation and properties of NdFeB prepared by mechanical alloying and solid-state reaction // Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 61(8). – P. 3583-3585.

9. Пашков П.П., Покровский Д.В. – Диаграмма состояния системы Fe-Nd-B и особенности структуры её сплавов // Труды ВНИИЭМ. Высокоэнергетические постоянные магниты и их применение в электромеханике. – 1987. – Т. 85. – С. 93-120.

10. Gutfleisch O. – Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2000. – Vol. 33. – P. R157-R172.

11. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. – A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 1948. – Vol. A240. – P. 599-642.

12. Manaf A., Buckley R.A., Davies H.A., Leonowicz M. – Enhanced magnetic properties in rapidly solidified Nd-Fe-B based alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1991. – Vol. 101(1-3). – P. 360-362.

13. Bauer J., Seeger M., Zern A., Kronmüller H. – Nanocrystalline FeNdB permanent magnets with enhanced remanence // Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol. 80(3). – P. 1667-1673.

14. Goll D., Seeger M., Kronmüller H. – Magnetic and micro structural properties of nanocrystalline exchange coupled PrFeB permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1998. – Vol. 185(1). – P. 49-60.

15. Buschow K.H.J., de Mooij D.B., Coehoorn R. – Metastable ferromagnetic materials for permanent magnets // Journal of the Less-Comm. Metals. – 1988. – Vol. 145. – P. 601-611.

16. Manaf A., Buckley R.A., Davies H.A. – New nanocrystalline high-remanence Nd-Fe-B alloys by rapid solidification // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1993. – Vol. 128(3). – P. 302-306.

17. Sagawa M., Fujimura S., Togawa N., Yamamoto H., Matsuura Y. – New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. // Journal of Applied Physics. – 1984. – Vol. 55(6). – P. 2083-2087.

18. Suzuki T., Shimada Y. – Soft magnetic properties of $(\text{Fe-B})_{85}\text{Nd}_{15}$ amorphous films // IEEE Transactions on Magnetism. – 1986. – Vol. MAG-22(5). – P. 1095-1097.
19. Manaf A., Al-Khafaji M., Zhang P.Z., Davies H.A., Buckley R.A., Rainforth W.M. – Microstructure analysis of nanocrystalline Nd-Fe-B ribbons with enhanced hard magnetic properties // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1993. – Vol. 128. – P. 307-312.
20. Hadjipanayis G.C., Gong W. – Magnetic hysteresis in melt-spun Nd-Fe-Al-B-Si alloys with high remanence // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 64. – P. 5559-5561.
21. McCallum R.W., Kadin A.M., Clemente G.B., Keem J.E. – High performance isotropic permanent magnet based on Nd-Fe-B // Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 61(8). – P. 3577-3579.
22. Davies H.A., Manaf A., Zhang P.Z. – Nanocrystallinity and magnetic property enhancement in melt-spun iron-rare earth-base hard magnetic alloys // Journal of Materials Engineering and Performance. – 1993. – Vol. 2(4). – P. 579-587.
23. Hirosawa S., Kanekiyo H., Uehara M. – High-coercivity iron-rich rare-earth permanent magnet material based on $(\text{Fe,Co})_3\text{B-Nd-M}$ ($\text{M} = \text{Al, Si, Cu, Ga, Ag, Au}$) // Journal of Applied Physics. – 1993. – Vol. 73. – P. 6488-6490.
24. Fukunaga H., Inoue H. – Effect of Intergrain Exchange Interaction on Magnetic Properties in Isotropic Nd-Fe-B Magnets // Japanese Journal of Applied Physics. – 1992. – Vol. 31(5R). – P. 1347-1352.
25. Schrefl T., Fischer R., Fidler J., Kronmüller H. – Two- and three-dimensional calculation of remanence enhancement of rare-earth based composite magnets // Journal of Applied Physics. – 1994. – Vol. 76(10). – P. 7053-7058.
26. Skomsky R., Coey J.M.D. – Giant energy product in nanostructured two-phase magnets // Physical Review B. – 1993. – Vol. 48(21). – P. 15812-15816.
27. Kanekiyo H., Uehara M., Hirosawa S. – Microstructure and Magnetic Properties of High-Remanence $\text{Nd}_5\text{Fe}_{14.5}\text{Co}_5\text{B}_{18.5}\text{M}$ ($\text{M} = \text{Al, Si, Ga, Ag, Au}$) Rapidly Solidified and Crystallized Alloys for Resin-Bonded Magnets // IEEE Transactions on Magnetism. – 1993. – Vol. 29. – P. 2863-2865.
28. Fischer R., Leineweber T., Kronmüller H. – Fundamental magnetization processes in nanoscaled composite permanent magnets. // Physical Review B. – 1998. – Vol. 57(17). – P. 10723-10732.
29. Fischer R., Kronmüller H. – The role of the exchange interaction in nanocrystalline

isotropic Nd₂Fe₁₄B-magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – Vol. 191. – P. 225-233.

30. Fidler J., Schrefl T. – Micromagnetic modelling – the current state of the art // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2000. – Vol. 33. – P. R135-R156.

31. Gao R.W., Feng W.C., Liu H.Q., Wang B., Chen W., Han G.B., Zhang P., Li H., Li W., Guo Y.Q., Pan W., Li X.M., Zhu M.G., Li X. – Exchange-coupling interaction, effective anisotropy and coercivity in nanocomposite permanent materials // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94(1). – P. 664-668.

32. Sun Y., Gao R.W., Feng W.C. – Effects of intergranular phase on the exchange-coupling interaction and effective anisotropy of nanocrystalline Nd₂Fe₁₄B materials // Solid State Communications. – 2006. – Vol. 140. – P. 112-115.

33. Sun Y., Gao R., Han G., Liu M., Han B. – Effect of exchange-coupling interaction on anisotropy of grain in nanoscaled magnets // Solid State Communications. – 2007. – Vol. 141. – P. 156-159.

34. Zhao G.P., Wang X.L., Yang C., Xie L.H., Zhou G. – Self-pinning: dominant coercivity mechanism in exchange-coupled permanent/composite magnets // The Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 101. – Art. No 09K102.

35. Zhao G.P., Zhang H.W., Feng Y.P., Yang C., Huang C.W. – Nucleation or pinning: dominant coercivity mechanism in exchange-coupled permanent/composite magnets // Computational Materials Science. – 2008. – Vol. 44(1). – P. 122-126.

36. Saiden N.M., Schrefl T., Davies H.A., Hrkac G. – Micromagnetic finite element simulation of nanocrystalline α -Fe/Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – Vol. 365. – P. 45-50.

37. Ryo H.S., Hu L.X., Kim J.G., Yang Y.L. – Micromagnetic finite element study for magnetic properties of nanocomposite exchange coupled Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe multilayer systems // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 426. – P. 328-333.

38. Schrefl T., Fidler J., Kronmüller H. – Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets // Physical Review B. – 1994. – Vol. 49. – P. 6100-6110.

39. Schrefl T., J. Fidler, K.J. Kirk, J.N. Chapman – Domain structures and switching mechanisms in patterned magnetic elements // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1997. – Vol. 175. – P. 193-204.

40. Schrefl T., Fidler J. – Modelling of exchange-spring permanent magnets // Journal of

Magnetism and Magnetic Materials. – 1998. – Vol. 177-181(2). – P. 970-975.

41. Schrefl T., Fidler J. – Finite element modelling of nanocomposite magnets // IEEE Transactions on Magnetics. – 1999. – Vol. 35. – P. 3223-3228.

42. Liu S., Cui B., Bauser S., Leese R., Hilton J.S., Yu R.H., Kramp A., Dent J., Miles D. – in Proc. of the 17th Int. Workshop on High Performance Magnets and Applications // Newark, Delaware, USA. – 2002. – P. 939.

43. Leineweber T., Kronmüller H. – Micromagnetic examination of exchange coupled ferromagnetic nanolayers // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1997. – Vol. 176. – P. 145-154.

44. Gutoiu S., Isnard O., Chicinaş I., Popa F., Takacs A., Pop V. – The influence of milling and annealing conditions on the structural and magnetic behavior of Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe hard/soft magnetic nanocomposites // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 646. – P. 859-865.

45. Ahmad Z., Yan M., Tao S., Husain S.W., Liu Z. – Effects of gadolinium and silicon substitution on magnetic properties and microstructure of Nd-Fe-B-Nb bulk nanocomposite magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 378. – P. 558-564.

46. Fan J., Liang R., Bai Y., Yang Y., Sun J., Jiang Y., Wang F., Xu X. – Magnetic properties and magnetic reversal process of exchange-coupled Nd₂Fe₁₄B/ α ''-Fe₁₆N₂ bilayers // Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 119(23). – Art. No 233902.

47. Ryo H.-S., Hu L.-X., Yang Y.-L. – Micromagnetic study for magnetic properties of exchange coupled nanocomposite magnetic systems with Nd₂Fe₁₄B grains embedded in α -Fe matrix // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 426. P. 46-52.

48. Ryo H.-S., Hu L.-X., Kim J.-G., Yang Y.-L. – Micromagnetic Study for Magnetic Properties of Exchange-Coupled Nanocomposite Magnetic Systems with α -Fe Grains Embedded in Nd₂Fe₁₄B Matrix // IEEE Transactions on Magnetics. – 2017. – Vol. 53(2). – Art. No 7605468 (7 pp.).

49. Li W., Li H., Zhu S., Cui L. – Simultaneously improved corrosion resistance and magnetic properties of α -Fe/Nd₂Fe₁₄B type nanocomposite magnets by interfacial modification // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 762. – P. 1-7.

50. Erokhin S., Berkov D., Ito M., A/ Kato, Yano M., Michels A. – Towards understanding of magnetization reversal in Nd-Fe-B nanocomposites: Analysis by high-throughput micromagnetic simulations // Journal of Physics Condensed Matter. – 2018. – Vol.

30(12), Art. No 125802.

51. Sepehri-Amin H., Dirba I., Tang X., Ohkubo T., Schrefl T., Gutfleisch O., Hono K. – Development of high coercivity anisotropic Nd-Fe-B/Fe nanocomposite powder using hydrogenation disproportionation desorption recombination process // *Acta Materialia*. – 2019. – Vol. 175. – P. 276-285.

52. Fan J., He J., Zhang X., Dong W., Bai Y., Xu X. – Inserting a nonmagnetic spacer layer in Nd₂Fe₁₄B/ α ''-(FeCo)₁₆N₂ bilayers significantly improves their coercivity // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2019. – Vol. 125(2). – Art. No 111 (7 pp.).

53. Ryo H.-S., Kim K.-G., Kim Y.-J. – An analytic study on coercivity mechanism of exchange coupled Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposite magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 469. – P. 531-534.

54. Yang J., Han J., Tian H., Zha L., Zhang X., Kim C.S., Liang D., Yang W., Liu S., Wang C. – Structural and Magnetic Properties of Nanocomposite Nd-Fe-B Prepared by Rapid Thermal Processing // *Engineering*. – 2020. – Vol. 6(2). – P. 132-140.

55. Hirian R., Dudric R., Isnard O., Barbu-Tudoran L., Pop V. – Influence of heat treatment, near the temperature region of Fe α - γ transformation, on the interphase exchange coupling of Nd₂Fe₁₄B + Fe nanocomposites // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166960>

56. Ngo H.M., Lee G., Haider S.K., Pal. U., Hawari T., Kim K.M., Kim J., Kwon H.-W., Kang Y.S. – Chemical synthesis of Nd₂Fe₁₄B/Fe-Co nanocomposite with high magnetic energy product // *RSC Advances*. – 2021. – Vol. 11(51). – P. 32376-32382.

57. Kim C.S., Ding S.L., Y J O, L. Zha, C. Yun, W.Y. Yang, J.Z. Han, S.Q. Liu, H.L. Du, Wang C.S., Yang J.B. – Micromagnetic study for optimum performance of isotropic Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposite bulk magnets // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2021. – Vol. 54. – Art. No 245003 (10 pp.).

58. Kim C.S., Zha L., Li M.N., Yang W.Y., Han J.Z., Liu S.Q., Du H.L., Wang C.S., Yang J.B. – Micromagnetic simulation for optimizing nanocomposite Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe permanent magnets by changing grain size and volume fraction // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – Vol. 523. – Art. No 167622 (10 pp.).

59. Fischer R., Schrefl T., Kronmüller H., Fidler J. – Grain-size dependence of remanence and coercive field of isotropic nanocrystalline composite permanent magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1996. – Vol. 153. – P. 35-49.

60. Fischer R., Kronmüller H. – Static computational micromagnetism of demagnetization processes in nanoscaled permanent magnets // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54(10). – P. 7284-7294.
61. Fukunaga H., Nakamura H. – Proc. 11th Int. Symp. on Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys. Eds. by H. Kaneko, M. Homma, M. Okada // *The Japan Institute of Metals*. – 2000. – P. S147.
62. Fukunaga H., Nakamura H. – Micromagnetic approach for relationship between nanostructure and magnetic properties of nanocomposite magnets // *Scripta materialia*. – 2001. – Vol. 44. – P. 1341-1345.
63. Kaneko Y. – Technological Evolution and Application Trends of NdFeB Sintered Magnets in Japan / In Proc. of the 18th Int. Workshop on High Performance Magnets and their Applications. Ed. by N.M. Dempsey and P. De Rango // *HPMA'04, Annecy, France*. – 2004. – Vol. 1. – P. 40-51.
64. Kronmüller H., Fähnle M. – *Micromagnetism and the microstructure of ferromagnetic solids* // Cambridge University Press. Cambridge. – 2003. – P. 90.
65. Chang W.C., Wu S.H., Ma B.M., Bounds C.O., Yao S.Y. – Magnetic properties enhancement of α -Fe/Nd₂Fe₁₄B-type nanocomposites by Co substitution // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – Vol. 83(4). – P. 2147-2151.
66. Chang H.W., Chiu C.H., Chang C.W., Chen C.H., Chang W.C., Yao Y.D., Sun A.C. – Effect of substitution of refractory elements for Fe on the magnetic properties of melt-spun Pr_{9.5}Fe_{80.5}B₁₀ nanocomposites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 407(1-2). – P. 53-57.
67. Yajima K., Nakamura H., Kohmoto O., Yoneyama T. – Microstructure of rapidly quenched Nd-Fe-Zr-B magnets // *Journal of Applied Phys.* – 1988. – Vol. 64. – P. 5528-5530.
68. Hamano M., Yamasaki M., Mizuguchi H., Yamamoto H. – in Proc. 15th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications. Ed. by L. Schultz and K. H. Müller // Frankfurt, MATINFO. – 1998.
69. Chang W.C., Chiou D.Y., Wu S.H., Ma B.M., Bounds C.O. – High performance α -Fe/Nd₂Fe₁₄B-type nanocomposites // *Appl. Physics Letters*. – 1998. – Vol. 72(1). – P. 121-123.
70. Melsheimer A., Seeger M., Kronmüller H. – Influence of Co substitution in exchange coupled NdFeB nanocrystalline permanent magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – Vol. 202(2). – P. 458-464.

71. Yang S., Li S., Liu X., Song X., Gu B., Du Y. – Exchange coupled Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposite magnets with fine α -Fe grains obtained by low wheel speed spinning // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 343. – P. 217-222.
72. Betancourt I., Davies H.A. – Influence of Zr and Nb dopant additions on the microstructure and magnetic properties of nanocomposite RE₂(Fe,Co)₁₄B/ α (Fe,Co) (RE = Nd-Pr) alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – Vol. 261. – P. 328-336.
73. The N.D. – Master Thesis // College of Scie., VNU, Hanoi, Vietnam. – 2006. – 69 p.
74. Kudrevatykh N.V., Andreev S.V., Bogatkin A.N., Bogdanov S.G., Kozlov A.I., Markin P.E., Milyaev O.A., Pirogov A.N., Pushin V.G., Teplykh A.E. – Structural State and Magnetic Properties of Nd₂Fe₁₄B-Type Rapidly Quenched Alloys // in *Proc. of 19th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets & Their Applications*. – 2006. – P. 199-204.
75. Lam N.M., Huyen N.T.T., Manh D.H., Ky V.H., Tung D.K., Dan N.H. – Fabrication of Nd-Fe-B exchange-spring magnets // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2009. – Vol. 187. – Art. No 012076 (5 pp.).
76. Esfahani M., Gholamipour R., Mirdamadi SH., Abdolhoseini A., Ohkubo T. – Effects of Ti and C additions on the nanostructure and magnetic properties of (Nd,Pr)-(Fe,Co,Ga)-B melt-spun nanocomposite ribbons // *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – Vol. 405. – P. 3838-3841.
77. Sheng H., Zeng X., Hu Q., Deng F. – Effect of melt superheating treatment on crystallization behavior and magnetic properties of melt-spun Fe-rich Nd-Fe-B ribbons // *Journal of Rare Earths*. – 2010. – Vol. 28(2). – P. 282-285.
78. Sheng H.C., Zeng X.R., Fu D.J., Deng F. – Differences in microstructure and magnetic properties between directly-quenched and optimally-annealed Nd-Fe-B nanocomposite materials // *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – Vol. 405. – P. 690-693.
79. Chen Z.A., Luo J., Guo Z.M. – Effect of Dy substitution on the microstructure and magnetic properties of nanograin Nd-Fe-B single-phase alloys // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2010. – Vol. 17(3). – P. 335-339.
80. Nguyen H.D., Nguyen H.Y., Pham T.T., Nguyen T.T.H., Nguyen H.D., Duong D.T., Dinh H.L., Nguyen V.D., Tran D.T., Vu H.K., Do K.T., Luu T.H. – Nd-Fe-B-based anisotropic nanocrystalline hard magnetic alloys // *Advances In Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 3. – Art. No 015016 (6 pp.).
81. Li F., Li M., Wang H. – Effects of Co and Zr on crystallization behavior and magnetic

properties of nanocomposite NdFeB alloys // *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng* (Rare Metal Materials and Engineering). – 2012. – Vol. 41(9). – P. 1611-1614.

82. Liu Z., Qian D., Zeng D. – Reducing Dy content by Y substitution in nanocomposite NdFeB alloys with enhanced magnetic properties and thermal stability // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2012. – Vol. 48(11). – Art. No 6332554. – P. 2797-2799.

83. Li J., Liu Y., Ma Y. – Effect of niobium on microstructure and magnetic properties of bulk anisotropic NdFeB/ α -Fe nanocomposites // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – Vol. 324. – P. 2292-2297.

84. Liu Z.W., Qian D.Y., Zhao L.Z., Zheng Z.G., Gao X.X., Ramanujan R.V. – Enhancing the coercivity, thermal stability and exchange coupling of nano-composite (Nd,Dy,Y)-Fe-B alloys with reduced Dy content by Zr addition // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 606. – P. 44-49.

85. Sheng H., Jin C., Gu X. – Anisotropic Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposite magnets fabricated by single-roller rapid quenching // *Zhongguo Xitu Xuebao* (Journal of the Chinese Rare Earth Society). – 2015. – Vol. 33(1). – P. 48-52.

86. Zhang J.S., Zhong M.L., Zhao L.Z., Liao X.F., Zeng H.X., Zhong X.C., Yu H.Y., Zhong Z.C., Liu Z.W. – Reducing Dy content by Ce substitution in nanocomposite Nd-Dy-Fe-B/ α -Fe alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 766. – P. 1061-1066.

87. Rehman S.U., Li X., Huang Q., Jiang Q., Song J., Sagar R.U.R., Liu R., Yang M., Ma S., Zhong Z. – An exploration of nanocomposite Nd-Fe-B/Alnico alloys with enhanced intergrain interactions and improved magnetic properties // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 858. – Art. No 158238.

88. Wang K., Huang W., Xie J., Chen Y., Deng G., Wang J., Rao G., Yao Q., Zhou H. – Effect of Cu Addition on the Microstructure and Magnetic Properties of the Nd-Fe-B Melt-Spun Ribbons // *Journ. Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2021. – Vol. 34. – P. 3369-3376.

89. Hirosawa S., Kanekiyo H., Shigemoto Y., Miyoshi T. – in *Proc. 18th Int. Workshop on High Performance Magnets and Applications*. Ed. by N.M. Empsey and P. de Rango // Grenoble, CNRS. – 2004. – P. 655-666.

90. Pawlik P., Marinescu M., Davies H.A., Harrison N., Todd I., Wysocki J.J. – in *Proc. 18th Int. Workshop on High Performance Magnets and Applications*. Ed. by N.M. Empsey and P. de Rango // Grenoble, CNRS. – 2004. – P. 601.

91. Marinescu M., Chiriac H., Grigoras M. – Magnetic properties of bulk nanocomposite

permanent magnets based on NdDyFeB alloys with additions // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – Vol. 290-291(Pt. 2). – P. 1267-1269.

92. Betancourt I., Davies H.A. – Magnetic properties of B-rich nanocomposite α -(Fe,Co)/(NdPr)₂Fe₁₄B alloys // *Physica B: Condensed Matter*. – 2006. – Vol. 384(1-2). – P. 286-289.

93. Rama Rao N.V., Gopalan R., Manivel Raja M., Chandrasekaran V., Chakravarty D., Sundaresan R., Ranganathan R., Hono K. – Structural and magnetic studies on spark plasma sintered SmCo₅/Fe bulk nanocomposite magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – Vol. 312(2). – P. 252-257.

94. Li S., Bai S., Zhang H., Chen K., Xiao J. – Effects of Ti Addition on Microstructure and Magnetic Properties of B-rich Nd_{9.4}Fe_{79.6-x}Ti_xB₁₁ Nanocrystalline Alloys // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2009. – Vol. 38(3). – P. 380-383.

95. Qian D.Y., Hussain M., Zheng Z.G., Zhong X.C., Gao X.X., Liu Z.W. – Compositional optimization for nanocrystalline hard magnetic MRE-Fe-B-Zr alloys via modifying RE and B contents // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Vol. 384. – P. 87-92.

96. Yang F., Dong G.L., Guo Z.M., Sui Y.L. – Annealing Effects on Microstructure and Magnetic Properties of (NdPr)_{9.5}(FeNbCo)_{79.5}(BC)₁₁ Nanocomposite Magnets // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2019. – Vol. 32(3). – P. 493-498.

97. Hadjipanayis G.C. – Nanophase hard magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – Vol. 200(1-3). – P. 373-391.

98. Ćosović V., Talić N., Grujić A., Stajić-Trošić J., Žák T., Lee Z., Radmilović V. – Study of Nd-Fe-B Alloys with Nonstoichiometric Nd Content in Optimal Magnetic State // *Science of Sintering*. – 2009. – Vol. 41. – P. 209-218.

99. Chen Z., Luo J., Sui Y., Guo Z. – Effect of yttrium substitution on magnetic properties and microstructure of Nd-Y-Fe-B nanocomposite magnets // *Journal of Rare Earths*. – 2010. – Vol. 28(2). – P. 277-281.

100. Chang H.W., Hsieh C.C., Gan J.Y., Cheng Y.T., Shih M.F., Chang W.C. – Alloying effect on the magnetic properties of RFeB-type bulk magnets // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2011. – Vol. 44(6). – P. Art. No 064002 (10 pp.).

101. Szmaja W., Grobelny J., Cichomski M., Hirosawa S., Shigemoto Y. – Magnetic force microscopy investigation of the domain structure of nanocomposite Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B magnets // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59. – P. 531-536.

102. Leonowicz, M.K., Spyra, M., Michalski, B., Kaszuwara, W., Derewnicka, D. – Effect of composition and structure on the properties of Ti containing Nd-Fe-B rapidly quenched alloys // IEEE Trans. on Magnetics. – 2012. – Vol. 48(11). – Art. No 6332592. – P. 3150-3153.
103. Wu Q., Ge H., Zhang P., Yu N., Yan A. – Effects of Nb addition on glass-forming ability and magnetization behaviors of nanocomposite Nd-Fe-B-Nb strip flakes // Japanese Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 53(5). – Art. No 053001.
104. Saito T., Nozaki S., Nishio-Hamane D. – Improvement of coercivity in Nd-Fe-B nanocomposite magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – Vol. 445. – P. 49-52.
105. Tan X.H., Xu H., Bai Q., Dong Y.D. – Fe-Zr-Nd-Y-B permanent magnet derived from crystallization of bulk amorphous alloy // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 91. – Art. No 252501 (3 pp.).
106. Tao S., Ma T., Ahmad Z., Yan M. – $\text{Nd}_5\text{Fe}_{68-x}\text{B}_{23}\text{Mo}_4\text{Y}_x$ bulk nanocomposite permanent magnets produced by crystallizing amorphous precursors // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – Vol. 358(6-7). – P. 1028-1031.
107. Ahmad Z., Tao S., Ma T., Jian H., Yan M. – $\text{Fe}_{64}\text{B}_{22.8}\text{Nd}_{6.6}\text{Y}_{3.9}\text{Nb}_{2.7}$ bulk nanocomposite magnets with improved size and magnetic properties // Journal of Materials Research. – 2012. – Vol. 27(4). – P. 725-729.
108. Szwaja M., Pawlik K., Pawlik P., Kaszuwara W., Wysocki J.J., Gębara P. – Structural and magnetic studies of the nanocrystalline Nd-Fe-B-Nb alloy ribbons // EPJ Web of Conferences. – 2013. – Vol. 40. – Art. No 06003 (4 pp.).
109. Tao S., Ahmad Z., Ma T., Yan M. – Rapidly solidified $\text{Nd}_7\text{Fe}_{67}\text{B}_{22}\text{Mo}_3\text{Zr}_1$ nanocomposite permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – Vol. 355. – P. 164-168.
110. Tao S., Ahmad Z., Zhang P., Zheng X., Zhang S. – Structural, magnetic and mechanical properties of $\text{Nd}_{6.8}\text{Fe}_{63.3}\text{Nb}_{4.0}\text{Co}_{1.3}\text{Cr}_{1.1}\text{Zr}_{0.9}\text{B}_{22.6}$ nanocrystalline hard magnet // AIP Advances. – 2018. – Vol. 8. – Art. No 075310 (8 pp.).
111. Croat J.J. – Manufacture of NdFeB permanent magnets by rapid solidification // Journal of The Less-Common Metals. – 1989. – Vol. 148(1-2). – P. 7-15.
112. Croat J.J. – Neodymium-iron-boron permanent magnets prepared by rapid solidification // Journal of Materials Engineering. – 1988. – Vol. 10(1). – P. 7-13.
113. Harada T., Ohgarni T., Fujita M., Shibata T. // International Journal of Rapid

Solidification. – 1989. – Vol. 5(1). – P. 33-45.

114. Coehoorn R., Duchateau J. – Preferential crystallite orientation in melt spun NdFeB permanent magnet materials // Mater. Sci. Eng. – 1988. – Vol. 99(1-2). – P. 131-135.

115. Gu B.X., Methfesse I.S., Zhai H.R. – Magnetic properties and structures of $\text{Nd}_x\text{Fe}_{93-x}\text{B}_7$ alloys // Le Journal de Physique Coll. – 1988. – Vol. 49(Suppl. C8). – P. C8.613-C8.614.

116. Croat J.J. / General Motors Corp. // European Patent Appl. – 1983. – No. 0108474.

117. Croat J.J. – Current Status of Rapidly Solidified Nd-Fe-B Permanent Magnets // IEEE Transactions on Magnetics. – 1989. – Vol. 25(5). – P. 3550–3554.

118. Pinkerton F.E. – Quench rate dependence of the initial magnetization in rapidly solidified neodymium-iron-boron ribbons // IEEE Transactions on Magnetics. – 1986. – Vol. MAG-22(5). – P. 922-924.

119. Wecker J., Schultz L. – Coercivity after heat treatment of overquenched and optimally quenched Nd-Fe-B // Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 62(3). – P. 990-993.

120. Hilscher G., Grossinger R., Heisz S., Sassik H., Wiesinger G. – Magnetic and anisotropy studies of Nd-Fe-B based permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1986. – Vol. 54-57(Pt. 1). – P. 577-578.

121. Yamamoto H., Nagakura M., Ozawa Y., Katsuno T. – Magnetic properties of melt-spun Nd-Fe-Co-B-V alloys and their bonded magnets // IEEE Translation Journal on Magnetics in Japan. – 1990. – Vol. 5(5). – P. 1063-1069.

122. Xu Y., Muir W.B., Altounian Z. – The origin of the apparent decrease in coercivity with quench rate in melt spun Nd-Fe-B alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1989. – Vol. 82(1). – P. 43-47.

123. Hara Y., Ando T., O'Handley R.C., Grant N.J. – Fine-particle magnetism in the devitrified metallic glass $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}\text{B}_{12}$ // Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 62(5). – P. 1948–1951.

124. Cadogan J.M., Ryan D.H., Coey J.M.D. – Influence of quench rate and hydrogen absorption on the magnetic properties of melt-spun $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ // Materials Science and Engineering. – 1988. – Vol. 99(1-2). – P. 143-146.

125. Cochet-Muchy D., Paidassi S. – Production of hard magnetic materials from overquenched $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ ribbons // International Journal of Rapid Solidification. – 1989. – Vol. 5(1). – P. 11-31.

126. Xu Y., Altounian Z., Muir W.B. – Precise relative quench rate determination in

rapidly quenched NdFeB alloys // Materials Science and Engineering A. – 1990. – Vol. 123(2). P. L9-L12.

127. Croat J.J. – Crystallization and magnetic properties of melt-spun neodymium-iron alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1981. – Vol. 24(2). – P. 125-131.

128. Iwamura E., Nagayama K., Suzuki T., Umeda T. // The Japan Institute of Metals. – 1990. – Vol. 54. – P. 111-116.

129. Hadjipanayis G.C., Kim A. – Domain wall pinning versus nucleation of reversed domains in R-Fe-B magnets // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 63(8). – P. 3310-3315.

130. Hütten A., Haasen P. – FIM-atom probe investigations of melt-spun FeNdB-ribbons // Scripta Metallurgica. – 1987. – Vol. 21(3). – P. 407-410.

131. Wecker J., Schultz L. – Magnetic properties of rapidly quenched (Nd, Pr)₂(Fe,Co)₁₄B-type alloys // Le Journal de Physique Colloques. – 1988. – Vol. 49(Suppl. Coll. C8). – P. C8.611-C8.612.

132. Fukunaga H., Narita K. // Тيوبۇ ڊايفاكۇ كوڭاڭۇبۇ كىيە – Met. Coll. Eng. Chubu Univ. – 1989. – Vol. 25. – P. 21.

133. Allia P., Soardo G.P., Vinai F. – Applied research on amorphous magnetic materials // Hyperfine Interactions. – 1989. – Vol. 45(1-4). – P. 35-53.

134. Miyazaki T., Takada H., Takahashi M. – Magnetic properties of rapidly quenched Fe₇₅B_{25-x}Nd_x (0 ≤ x ≤ 25) alloys // Physica Status Solidi (a). – 1987. – Vol. 99(2). – P. 611-618.

135. Zhao J., Shen B., Zhan W. / in Proc. of the Int. Conf. on RE development and Appl. // Beijing, China, Sept. 10–14. 1985. – Pt. 1. – P. 985-988.

136. Altounian Z., Rayan D.H., Tu G.H. – A New Metastable Phase in the Nd-Fe-B System // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 64(10). – P. 5723-5725.

137. Shchetinin I., Aggrey P., Bordyuzhin I., Savchenko A., Gorshenkov M., Zhelezniy M., Menushenkov V., Mogil'nikov, P. – Phase formation and magnetic properties of melt spun and annealed Nd-Fe-B based alloys with Ga additions // Metals. – 2019. – Vol. 9(5). – Art. No 497.

138. Савченко А.Г., Менушенков В.П. – Коэрцитивная сила быстрозакаленных сплавов системы Nd-Fe-B с добавками Al, Ga, Ti и Zr / Сборник трудов XIX Межд. конф. «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы», 1-5 октября 2007 г., Суздаль. // Перспективные материалы. Специальный выпуск. – 2008. – С. 250-257.

139. Ahmad I., Davies H.A., Buckley R.A. – Ultra high coercivity Nd-Fe-B permanent

magnet alloy with small addition of Ga // *Materials Letters*. – 1994. – Vol. 20(3). – P. 139-142.

140. Rieger G., Seeger M., Sun L., Kronmüller H. – Micromagnetic analysis applied to melt-spun NdFeB magnets with small additions of Ga and Mo // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1995. – Vol. 151(1-2). – P. 193-201.

141. Bauer J., Seeger M., Kronmüller H. – Magnetic properties and microstructural analysis of rapidly quenched FeNdBGaNb permanent magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1995. – Vol. 139(3). – P. 323-334.

142. Zhao S., Jin H., Wang X., Yan Y. – Effects of Ga precipitates in nanocrystalline Nd-Fe-Ga-B magnets studied by micromagnetics // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – Vol. 247. – P. 15-18.

143. Kirchner A., Thomas J., Gutfleisch O., Hinz D., Müller K.-H., Schultz L. – HRTEM studies of grain boundaries in die-upset Nd-Fe-Co-Ga-B magnets // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol. 365(1-2). – P. 286-290.

144. Shiyan Z., Hui X., Jiansen N., Hailong W., Qin B., Yuanda D. – Effect of Gallium Addition on Magnetic Properties of Nd₂Fe₁₄B-Based/ α -Fe Nanocomposite Magnets // *Journal of Rare Earths*. – 2007. – Vol. 25(1). – P. 74-78.

145. Liu L., Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Yano M., Kato A., Shoji T., Hono K. – Coercivity enhancement of hot-deformed Nd-Fe-B magnets by the eutectic grain boundary diffusion process // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 666. – P. 432-439.

146. Savchenko A.G., Medvedeva T.M., Shchetinin I.V., Menushenkov V.P., Gorshenkov M.V., Savchenko E.S., Bordyuzhin I.G. – Phase-structural state diagrams and hysteresis properties of rapidly solidified alloy Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}B_{6.4} after heat treatment // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 707. – P. 205-209.

147. Matsuura Y., Hirosawa S., Yamamoto H., Fujimura S., Sagawa M., Osamura K. – Phase Diagram of the Nd-Fe-B System // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1985. – Vol. 24. – P. L635-L637.

148. Tsai D.S., Chin T.S., Hsu S.E., Hung M.P. – The phase diagrams of the pseudobinary Nd-(Fe₁₄B) and the Fe-Nd-B ternary system // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1987. – Vol. MAG-23. – P. 3607-3609.

149. Raja M.M., Narayanasamy A., Ravichandran V. – ⁵⁷Fe Mössbauer effect and X-ray studies of Nd-Fe-Sn-B permanent magnetic materials // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1996. – Vol. 159(3). – P. 345–351.

150. Видманов И.М., Бордюжин И.Г., Савченко А.Г., Менушенков В.П., Любина Ю.В. – Влияние частичной замены атомов железа атомами Ti, Zr, Mo, Cr, Cu на процессы кристаллизации быстрозакаленных лент $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ // *Металловедение и термообработка металлов*. – 2011. – № 11. – С. 24-30.
151. Liu Z.W., Liu Y., Deheri P.K., Ramanujan R.V., Davies H.A. – *J Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – Vol. 321. – P. 2290-2295.
152. Wang C., Yan M., Zhang W.Y. – Significant changes in the microstructure, phase transformation and magnetic properties of $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ magnets induced by Nb and Zr additions // *Materials Science and Engineering B*. – 2005. – Vol. 123. – P. 80-83.
153. Chen Q., Ma B.M., Lu B., Huang M.Q., Laughlin D.E. – A study on the exchange coupling of NdFeB-type nanocomposites using Henkel plots // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 85(8). – P. 5917-5919.
154. Takehara H., Ino H., Ohkubo T., Hono K. – Effects of Zr and C Additions on Magnetic Properties and Microstructures of $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Nanocomposite Magnets // *Materials Transactions*. – 2006. – Vol. 47(9). – p. 2399-2404.
155. Ishii R., Miyoshi T., Kanekiyo H., Hirosawa S. – High-coercivity nanocomposite permanent magnet based on Nd-Fe-B-Ti-C with Cr addition for high-temperature applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – Vol. 312. – P. 410-413.
156. Sui Y., Wang Z., Zhang M., Zhou S. – Crystallization of single-phase nanocrystalline $\text{Nd}_{10.8}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{79.7}(\text{NbZrCu})_{2.0}\text{B}_{6.0}$ ribbons // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – Vol. 321. – P. 3974-3978.
157. Wang Z., Liu W., Sui Y. – Effects of magnetic annealing on crystallization and magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite magnets // *Journal of Rare Earths*. – 2010. – Vol. 28(Spec. Issue). – P. 417-419.
158. Zhang P., Pan M., Jiao Z., Wu Q., Ge H., Fu R. – Effect of titanium addition on the magnetic property of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite alloys // *Journal of Rare Earths*. – 2010. – Vol. 28(6). P. 944-947.
159. Savchenko A.G., Vidmanov I.M., Bordyuzhin I.G. – Phase-structural analysis of rapid quenched powders of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{81}\text{B}_{17}$ alloys after different thermal treatment mode / in *Proceedings of the 20th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Applications, (REPM '08)* // Knossos-Crete, Greece, Sept. 8-10, 2008, p. 54-57.
160. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. – Программы для рентгеновского анализа

поликристаллов Nd-Fe-B // *Металловедение и термообработка металлов*. – 2000. – № 8. – С. 16-19.

161. Ягодкни Ю.Д., Добаткин С.В. – Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов в нанокристаллических материалах // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2007. – № 1. – С. 38-49.

162. Ягодкни Ю.Д., Минакова С.М., Кетов С.В., Глебов В.А., Нефёдов В.С., Попова О.И. – Нанокристаллические сплавы системы Nd-Fe-B, полученные механохимической обработкой // *Металловедение и термообработка металлов*. – 2005. – Т. 10. – С. 29-32.

163. Ozawa S., Saito T., Motegi T. – Effects of cooling rate on microstructures and magnetic properties of Nd-Fe-B alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol. 363. – P. 263-270.

164. Sarafrazian S., Ghasemi A., Tavoosi M. – Magnetic characterization of nanocrystalline Fe₁₄Nd₂B₁ alloy during melt spinning and subsequent annealing // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – Vol. 402. – P. 115-123.

165. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. – Аморфные металлы // М.: *Металлургия*. – 1987. – 328 с.

166. Jin Z.Q., Okumura H., Munoz J.S., Zhang Y., Wang H.L., Hadjipanayis G.C. – Multi-step crystallization evolution in nanocomposite Pr₈Fe₈₆B₆ alloys // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2002. – Vol. 35(22). – P. 2893-2896.

167. Gutfleisch O., Bolero A., Handstem A., Hinz D., Kirchner A., Yan A., Müller K.-H., Schultz L. – Nanocrystalline high-performance permanent magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – Vol. 242-245(Pt. II). – P. 1277-1283.

168. Ozawa S., Li M., Sugiyama S., Jimbo I., Hirosawa S., Kuribayashi K. – Microstructural Evolution and Magnetic Properties of the Nd-Fe-B Alloys Solidified from Undercooled Melt by Containerless Solidification // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – Vol. 382(1-2). – P. 295-300.

169. Kuribayashi K., Ozawa S. – Metastable phase formation from undercooled melt of Nd-Fe-B alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 408-412. – P. 266-272.

170. Strohmenger J., Volkmann T., Gao J., Herlach D.M. – The formation of a metastable peritectic phase in Nd-Fe-B alloys investigated by in situ X-ray diffraction during solidification

// Materials Science and Engineering A. – 2005. – Vol. 413-414. – P. 263-266.

171. Бордюжин И.Г., Видманов И.М., Савченко А.Г., Менушенков В.П., Любина Ю.В. – Магнитные свойства и фазовый состав нанокomпозиционных быстрозакаленных лент $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$ (M – Ti, Zr, Cr, Mo, Cu) // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2012. – №7(685). – С. 13-18.

172. Betancourt I., Davies H.A. – Exchange coupled nanocomposite hard magnetic alloys. // Materials Science and Technology. – 2010. – Vol. 26(1). – P. 5-19.

173. Менушенков В.П., Щетинин И.В., Черных С.В., Савченко А.Г., Горшенков М.В., Жуков Д.Г. – Структура и магнитные свойства сплава $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ после интенсивной пластической деформации и отжига // Деформация и разрушение материалов. – 2017. – № 8. – С. 18–23.

174. Li W., Li L., Nan Y., Li X., Zhang X., Popov A., Gunderov D., Stolyarov V.V. – Nanocrystallization and magnetic properties of amorphous $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ subjected to high-pressure torsion deformation upon annealing // Journal of Applied Physycs. – 2008. – Vol. 104(2). – Art. No 023912 (7 pp.).

175. Попов А.Г., Сериков В.В., Клейнерман Н.М. – Термомагнитное и мёссбауэровское исследование структурных превращений, происходящих в аморфном сплаве $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ под воздействием интенсивной пластической деформации и отжига // ФММ. – 2010. – Т. 109(5). – С.542–550.

176. Menushenkov A.P., Ivanov V.G., Shchetinin I.V., Zhukov D.G., Menushenkov V.P., Rudnev I.A., Wilhelm F., Rogalev A., Savchenko A.G. – Effect of zirconium addition and microstructure refinement on the local magnetic properties of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based alloys // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 747. – Art. No 012039.

177. Menushenkov V.P., Shchetinin I.V., Gorshenkov M.V., Savchenko A.G., Ketov S.V. – Microstructure and magnetic properties of melt-spun Nd-rich Nd-Fe alloys // IEEE Magnetism Letters. – 2016. – Vol. 7. – Art. No 7368135.

178. Menushenkov V.P., Shchetinin I.V., Gorshenkov M.V., Savchenko A.G., Ketov S.V. – Structural and magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{Nd}_{100-x}$ ($x = 14 - 50$) melt-spun and as-cast alloys / in Proc. on 24th Int. Workshop on Rare Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications // REPM2016, Darmstadt, Germany. – 2006. – P. 348–354.

179. Gaunt P. – Ferromagnetic domain wall pinning by a random array of inhomogeneities // Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical

Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties. – 1983. – Vol. 48. – P. 261-276.

180. Li H., Liang Y., Tan X., Xu H., Hu P., Ren K. – Coercivity Mechanism of $(\text{Nd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})_{2.4}\text{Fe}_{12}\text{Co}_2\text{B}$ Ribbons with Ferromagnetic Grain Boundary Phase // Materials. – 2017. – Vol. 10. – Art. No 1062 (10 pp.).

181. Brown W.F., Jr. – Virtues and weaknesses of the domain concept // Reviews of Modern Physics. – 1945. – Vol. 17(1). – P. 15-19.

182. Martinek G., Kronmüller H. – Influence of grain orientation on the coercive field in Fe-Nd-B permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990. – Vol. 86. – P. 177-183.

183. Kronmüller H. – Theory of nucleation fields in inhomogeneous ferromagnets // Physica Status Solidi B. – 1987. – Vol. 144(1). – P. 385-396.

184. Hirosawa S., Matsuura Y., Yamamoto H., Fujimura S., Sagawa M. – Magnetization and magnetic anisotropy of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ measured on single crystals // Journal of Applied Physics. – 1986. – Vol. 59(3). – P. 873-879.

185. Rajasekhar M., Ram S., Akhtar D. – Elevated temperature magnetic properties and micromagnetic analysis in Nd-Fe-B based hard-magnetic nanocomposites // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – Vol. 341. – P. 108-111.

186. Seeger M., Köhler D., Kronmüller H. – Magnetic and microstructural investigations of melt-spun $\text{Fe}(\text{NdPr})\text{B}$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1994. – Vol. 130. – P. 165-172.

187. Henkel O. – Remanenzverhalten und Wechselwirkungen in hartmagnetischen Teilchenkollektiven // Physica Status Solidi B. – 1964. – Vol. 7(3). – P. 919-929.

188. García-Otero J., Porto M., Rivas J. – Henkel plots of single domain ferromagnetic particles // Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 87(10). – P. 7376-7381.

189. Zhang H., Zhang S., Shen B., Kronmüller H. – The magnetization behavior of nanocrystalline permanent magnets based on the Stoner–Wohlfarth Model // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – Vol. 260. – P. 352-360.

190. Zhang Y., Li W., Xie C., Zhang X. – Magnetization reversal behavior of $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposites prepared by controlled melt spinning // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism volume. – 2016. – Vol. 29. – P. 2345-2350.

191. Poudyal N., Mohapatra J., Xing M., Kim C.-U., Liu J.P. – High-Temperature Magnetic Properties of Exchange-Coupled Sm-Co/Nd-Fe-B Hybrid Nanocomposite Magnets //

IEEE Magnetics Letters. – 2018. – Vol. 9. – Art. No 5501604 (4 pp.).

192. Betancourt J.I. – Nanocrystalline hard magnetic alloys // *Revista Mexicana de Fisica*. – 2002. – Vol. 48(4). – P. 283-289.

193. Savchenko A.G., Medvedeva T.M., Shchetinin I.V., Menushenkov V.P., Gorshenkov M.V., Savchenko E.S., Bordyuzhin I.G. – Phase-Structural State Diagrams and Hysteresis Properties of Rapidly Solidified Alloy Powders (Nd,Zr)-(Fe,Co)-B After Thermal Treatment / in *Proc. of 24th International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and their Applications (REPM 2016)*, 28 August – 1 September 2016 // Darmstadt, Germany. – 2016. – P. 701-707.

194. Gao Y.H., Zhu J.H., Weng Y.Q., Park E.B., Yang C.J. – The enhanced exchange coupled interaction in nanocrystalline $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}+\alpha\text{-Fe}$ alloys with improved microstructure // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – Vol. 191. – P. 146-152.

195. Ohkubo T., Miyoshi T., Hirosawa S., Hono K. – Effects of C and Ti additions on the microstructures of $\text{Nd}_9\text{Fe}_{77}\text{B}_{14}$ nanocomposite magnets // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – Vol. 449-451. – P. 435-439.

196. Chen Z., Smith B.R., Brown D.N., Ma B.M. – Effect of Zr substitution for rare earth on microstructure and magnetic properties of melt-spun $(\text{Nd}_{0.75}\text{Pr}_{0.25})_{12.5-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{82}\text{B}_{5.5}$ ($x = 0-3$) ribbons // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – Vol. 91. – P. 8168-8170.

197. Chu Z., Yelon W.B., Ma B.M., Chen Z., Brown D.N. – Neutron diffraction analysis of melt spun 2:14:1 type (NdPr)-Fe-B compounds with Ti and Zr additions // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – Vol. 91. – P. 7878.

198. Wu Y.Q., Ping D.H., Xiong X.Y., Hono K. – Magnetic properties and microstructures of $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite microalloyed with Zr // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – Vol. 91. – P. 8174-8176.

199. Zhang R., Liu Y., Ye J.W., Yang W.F., Ma Y.L., Gao S.J. – Effect of Nb substitution on the temperature characteristics and microstructures of rapid-quenched NdFeB alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 427(1-2). – P. 78.

200. Szwaja M., Gębara P., Filipecki J., Pawlik K., Przybył A., Pawlik P., Wysłocki J.J., Filipecka K. – Influence of Nb addition on vacancy defects and magnetic properties of the nanocrystalline Nd-Fe-B permanent magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Vol. 382. – P. 307-311.

201. Qin X., Li Y., Han X., Liu S., Sun J. – Multiphase microstructure and magnetic properties of high performance Nd-Fe-B ribbons with multielement addition // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 474. – P. 90-97.
202. Yang S., Liu X., Li S., Qin W., Song X., Lu M., Du Y. – Effect of Cu and Cu-Ti additions on the microstructures and magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposite magnets // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – Vol. 358(1-2). – P. 316-320.
203. McGuinness P.J., Dražić G., Kobe S., Brown D.N., Ma B.M. – Magnetic properties and microstructures of Nd-Dy-Fe-Co-B-Ga hot-deformed magnets // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2004. – Vol. 40(4 Pt. II). – P. 2892-2894.
204. Gabay A.M, Zhang Y., Hadjipanayis G.C. – Effect of Cu and Ga additions on the anisotropy of R₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposite die-upset magnets (R=Pr, Nd) // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 302(1). – P. 244-251.
205. Pang L., Sun G., Chen J., Qiang W., Li W., Zhang J. – Preferred orientation in nanocomposite permanent magnet materials // *Journal of Rare Earths*. – 2006. – Vol. 24(1). – P. 76-80.
206. Bormio-Nunes C., Turtelli R.S., Grössinger R., Müller H., Sassik H. – Magnetostriction of melt-spun Fe₈₅Ga₁₅, Fe₇₈Ni₇Ga₁₅ and Fe₇₈Co₇Ga₁₅ stacked ribbon samples // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. – Vol. 322(9-12). – P. 1605-1608.
207. Shen B., Cheng Z., Liang B., Guo H., Zhang J., Gong H., Wang F., Yan Q., Zhan W. – Structure and magnetocrystalline anisotropy of R₂Fe_{17-x}Ga_x compounds with higher Ga concentration // *Applied Physics Letters*. – 1995. – Vol. 67. – P. 1621.
208. Hirosawa S., Kanekiyo H., Miyoshi T. – Unusual effects of Ti and C additions on structural and magnetic properties of Nd-Fe-B nanocomposite magnets in a B-rich and Nd-poor composition range // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – Vol. 281(1). – P. 58-67.
209. Hirosawa S., Kanekiyo H., Miyoshi T., Murakami K., Shigemoto Y., Nishiuchi T. – Structure and magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B/Fe_xB-type nanocomposites prepared by strip casting // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2004. – Vol. 40(4, Pt. II). – P. 2883-2885.
210. Yamamoto H., Yamaguchi T. – Magnetic properties of high-quality melt-spun Nd-Fe-Co-B-C ribbons and their bonded magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – Vol. 70. – P. 6597-6599.
211. Bao X.Q., Zhu J., Li.W., Gao X., Zhou S. – Influence of zirconium addition on

microstructure, magnetic properties and thermal stability of nanocrystalline $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{81.7}\text{B}_{6.0}$ alloy // Journal Rare Earths. – 2009. – Vol. 27(5). – P. 843-847.

212. Bao X.Q., Gao X.X., Zhu J., Zhou S.Z. – Effect of zirconium content on exchange coupling and magnetization reversal of nanocrystalline $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{81.7-x}\text{Zr}_x\text{B}_6$ alloy // Journal Rare Earths. – 2009. – Vol. 29(10). – P. 939-942.

213. Савченко А.Г., Медведева Т.М., Коровушкин В.В., Щетинин И.В., Менушенков В.П., Бордюжин И.Г. – Гистерезисные свойства и эффект Мёссбауэра в порошках быстрозакаленного нанокпозиционного сплава (Nd,Zr)-(Fe,Co)-B / в сб. тезисов XIV Международной конференции «Мёссбауэровская спектроскопия и её применения», 25 июня - 1 июля 2016 // г. Казань, Россия. – 2016.

214. Medvedeva T.M., Savchenko A.G., Shchetinin I.V., Menushenkov V.P., Savchenko E.S., Bordyuzhin I.G. – The phase-structural diagram of annealed rapidly solidified (Nd,Zr)–(Fe,Co)–B nanocomposite alloy / in Proc. of 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Nara Kasugano International Forum, 2016, July 3-8 // Nara, Japan. – 2016. – P. 331.

215. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Heat treatment, microstructure and coercivity of (Nd,Dy)-Fe-B based permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – Vol. 272–276. – P. e1891-e1893.

216. Semaïda A.M., Bordyuzhin I.G., El-Dek S.I., Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Magnetization performance of hard/soft $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}/\alpha\text{-Fe}$ magnetic nanocomposites produced by surfactant-assisted high-energy ball milling // Materials Research Express. – 2021. – Vol. 8(7). – P. 1-11.

217. Pal S.K., Schultz L., Gutfleisch O. – Effect of milling parameters on SmCo_5 nanoflakes prepared by surfactant-assisted high energy ball milling // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 113. – Art. No 013913.

218. Ikushima Y., Saito N., Goto T. – Selective Extraction of Oleic, Linoleic, and Linolenic Acid Methyl-Esters from Their Mixture with Supercritical Carbon-Dioxide Entrainer Systems and a Correlation of the Extraction Efficiency with a Solubility Parameter // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1989. – Vol. 28. – P. 1364-1369.

219. An X.X., Jin K.P., Abbas N., Fang Q.L., Wang F., Du J., Xia W.X., Yan A., Liu J.P., Zhang J. – High anisotropic NdFeB submicro/nanoflakes prepared by surfactant-assisted ball milling at low temperature // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol.

442. – P. 279-287.

220. Naranjo C.E.E., Hernandez J.S.T., Salgado M.J.R., Tabares J.A., Maccari F., Cortes A., Alcazar G.A.P. – Processing and characterization of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ microparticles prepared by surfactant-assisted ball milling. *Applied Physics A. Materials Science & Processing*. – 2018. – Vol. 124. – Art. No 564 (6 pp.).

221. Su K.P., Liu Z.W., Zeng D.C., Huo D.X., Li L.W., Zhang G.Q. – Structure and size-dependent properties of NdFeB nanoparticles and textured nano-flakes prepared from nanocrystalline ribbons // *Journal of Phys. D. Applied Phys.* – 2013, 46(24). – Art. No 245003.

222. Simeonidis K., Sarafidis C., Papastergiadis E., Angelakeris M., Tsiaoussis I., Kalogirou O. – Evolution of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanoparticles magnetism during surfactant-assisted ball-milling // *Intermetallics*. – 2011. – Vol. 19. – P. 589-595.

223. Savchenko A.G., Menushenkov V.P., Plastinin A.Y., Shchetinin I.V., Bordyuzhin I.G., Ryazantsev V.A., Verbetskii V.N., Movlaev E.A. – Effect of the Milling Time on the Magnetic Properties of Powder Compositions of the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Intermetallic Compound and an Nd-Fe-B Alloy // *Russian Metallurgy*. – 2017. – P. 807-812.

224. Rodriguez H.B., Herrera J.P.P., Lozano D.O., Martinez Y.R., Alcazar G.A.P., Alfonso L.E.Z. – Study of magnetic and structural properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{Fe}_{93.28}\text{Si}_{6.72}$ alloys produced by mechanical alloying with surfactant // *Hyperfine Interactions*. – 2019. – Vol. 240. – Art. No 85 (15 pp.).

225. Savchenko A.G., Menushenkov V.P., Plastinin A.Y., Shchetinin I.V., Rafal'skii A.I., Bordyuzhin I.G., Ryazantsev V.A., Verbetskii V.N. – Phase Composition and Magnetic Properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ Nanocomposites Prepared by Mechanical Alloying // *Russian Metallurgy*. – 2018. – P. 354-358.

226. Cheng Z.H., Zhang J.X., Kronmüller H. – Magnetically soft phase in magnetization reversal processes of nanocomposite $\text{Sm}_2\text{Fe}_{15}\text{Ga}_2\text{C}_x/\alpha\text{-Fe}$ permanent magnetic materials // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 68. – Art. No 144417 (4 pp.).

227. Zhang, M.; Zhang, Z.D.; Sun, X.K.; Liu, W.; Geng, D.Y.; Jin, X.M.; You, C.Y.; Zhao, X.G. Remanent enhancement of nanocomposite $(\text{Nd},\text{Sm})_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ magnets. *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol. 372. – P. 267-271.

228. Park, J.; Hong, Y.K.; Lee, W.; Kim, S.G.; Rong, C.; Poudyal, N.; Liu, J.P.; Choi, C.J. A Simple Analytical Model for Magnetization and Coercivity of Hard/Soft Nanocomposite Magnets. *Scientific Reports*. – 2017. – P. 7.

229. Li L., Tirado A., Nlebedim I.C., Rios O., Post B., Kunc V., Lowden R.R., Lara-Curzio E., Fredette R., Ormerod J. et al. – Big Area Additive Manufacturing of High Performance Bonded NdFeB Magnets // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6.
230. Komogortsev S.V., Fel'k V.A., Iskhakov R.S., Shadrina G.V. – Micromagnetism in a planar system with a random magnetic anisotropy and two-dimensional magnetic correlations // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2017. – Vol. 125. – P. 323-332.
231. Chen W., Xiao C.Y., Huang C., Wu X.H., Wu W.W., Wang Q.S., Li J.T., Zhou K.W., Huang Y.F. – Exchange-coupling behavior in soft/hard $\text{Li}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ core/shell composite synthesized by the two-step ball-milling-assisted ceramic process // *Journal of Materials Science – Materials in Electronics*. – 2019. – Vol. 30. – P. 1579-1590.
232. Withanawasam L., Murphy A.S., Hadjipanayis G.C., Krause R.F. – Nanocomposite $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ exchange coupled magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 76(10). – P. 7065-7067.
233. Inoue A., Takeuchi A., Makino A., Masumoto T. – Hard magnetic properties of Fe-Nd-B alloys containing intergranular amorphous phase // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1995. – Vol. 31(6). – P. 3626-3628.
234. Inoue A., Takeuchi A., Makino A., Masumoto T. – Hard magnetic properties of nanocrystalline Fe-rich Fe-Nd-B alloys prepared by partial crystallization of amorphous phase // *Materials Transactions, JIM*. – 1995. – Vol. 36(7). – P. 962-971.
235. Zhang W., Matsushita M., Inoue A. – Hard magnetic properties of Fe-Co-Nd-Dy-B nanocrystalline alloys containing residual amorphous phase // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – Vol. 89(1). – P. 492-495.
236. Inoue A., Zhang W. – New Fe-based amorphous alloys with large magnetostriction and wide supercooled liquid region before crystallization // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 85(8IIA). – P. 4491-4493.
237. Zhang W., Fujita K., Fujita K., Inoue A. – Synthesis of Fe-Co-Nd-B amorphous alloys with glass transition and their crystallization-induced hard magnetic properties // *Materials Transactions, JIM*. – 1999. – Vol. 40(10). – P. 1123-1129.
238. Kanekiyo H., Hirosawa S. – Thick $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite permanent magnet flakes prepared by slow quenching // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – Vol. 83(11). – P. 6265-6267.
239. Hirosawa S., Kaneko H., Ping D.H., Hono K. – Magnetic properties and

microstructure of as-spun $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite permanent magnets produced by low-speed melt spinning technique / in Proc. of the 15th Int. Workshop on RE Magn. and their Appl. // Dresden, Germany. – 1998. – Vol. 1. – P. 215-224.

240. Ping D.H., Hono K., Hirosawa S. – Partitioning of Ga and Co atoms in a $\text{Fe}_3\text{Nd}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite magnet // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 83(12). – P. 7769-7775.

241. Ping D.H., Hono K., Kanekiyo H., Hirosawa S. – Microstructural evolution of $\text{Fe}_3\text{Nd}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite magnets microalloyed with Cu and Nb // Acta Materialia. – 1999. – Vol. 47(18). – P. 4641-4651.

242. Hirosawa S., Shigemoto Y., Murakami K., Kanekiyo H. – X-ray diffraction and calorimetric study of crystallization behavior of melt-spun amorphous alloys of $\text{Fe}_3\text{Nd}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -type nanocomposite permanent magnets / in Proc. 18th Int. Symp. Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys // The Japan Inst. of Metals. – 2000. – P. S127-S136.

243. Wu Y.Q., Ping D.H., Murty B.S., Kanekiyo H., Hirosawa S., Hono K. – Influence of heating rate on the microstructure and magnetic properties of $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite magnets // Scripta Materialia. – 2001. – Vol. 45(3). – P. 355-362.

244. Hirosawa S., Kanekiyo H., Shigemoto Y., Murakami K., Miyoshi T., Shioya Y. – Solidification and crystallization behavior of $\text{Fe}_3\text{Nd}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -type nanocomposite permanent-magnet alloys and influence of micro-alloyed Cu, Nb and Zr // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – Vol. 239. – P. 424-429.

245. Biswas K., Ram S., Schultz L., Eckert J. – Crystallization kinetics of amorphous $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_3\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 397. – P. 104-109.

246. Khan F.A., Hoque S.M., Hakim M.A. – Exchange spring magnetic properties of $\text{Fe}_{71}(\text{NdPr})_4\text{Co}_5\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_1\text{B}_{18.5}$ alloy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – Vol. 322. – P. 1431-1433.

247. Sheng H., Zeng X., Zou J., Xie S. – Effect of super heat treatment on crystallization behavior and magnetic properties of $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ nanocomposites // Journal of Rare Earths. – 2010. – Vol. 28(3). – P. 447-450.

248. Huyen N.T.T., Yen N.H., Thanh P.T., Huu D.T., Thuy D.M., Thuy N.M., Dan N.H. – Influence of quenching rate and composition on optimal annealing temperature of Nd-Fe-B based nanocrystalline hard magnetic alloys // Materials Science and Technology. – 2012. – Vol.

28(8). – P. 948-952.

249. Cheng Z.-H., Shen B.-G., Mao M.-X., Sun J.-J., Zhang Y.-D., Li F.-S. – Magnetism, phase composition, and hyperfine fields of melt-spun Nd-Fe-B alloys with a few percent of neodymium // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 52. – P. 9427-9436.

250. Li S., Gu D., Bi H., Tian Z., Xie G., Zhu Y., Du Y. – Role of amorphous grain boundaries in nanocomposite NdFeB permanent magnets // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – Vol. 92. – P. 7514-7518.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Намагниченность и температура Кюри интерметаллических соединений $R_2Fe_{14}B$

А1. Намагниченность

Как видно из результатов для соединений $R_2Fe_{14}B$, приведённых в таблице А.1, их намагниченность с тяжёлыми РЗМ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$) существенно меньше, чем у соединений с лёгкими РЗМ ($R = Pr, Nd, Sm$), т.к. в соответствии с *правилом Хунда* [6], результирующий угловой момент 4f-электронов антипараллелен спиновому моменту РЗМ иона в случае лёгких РЗМ: $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$, и параллелен – для тяжёлых РЗМ: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. При этом, если не рассматривать небольшое число исключений, все интерметаллические соединения РЗМ с переходными металлами являются или истинными ферромагнетиками, или же имеют простую коллинеарную двухподрешёточную ферримагнитную структуру, состоящую из подрешёток магнитных моментов ионов переходных металлов (Т) и локализованные магнитные моменты ионов РЗМ (R).

Таблица А.1 – Некоторые характеристики соединений $R_2Fe_{14}B$ [1]: T_c – температура Кюри, T_{SR} – температура СПП, а также M_s – намагниченность насыщения, K_1 , K_2 и K_3 – константы анизотропии и H_A – поле анизотропии при комнатной температуре.

$R_2Fe_{14}B$ R =	T_c , К	T_{SR} , К	M_s [2], $\mu_B/\text{ф.е.}$	$\mu_0 M_s$, Тл	K_1 , МДж/м ³	K_2 , МДж/м ³	K_3 , МДж/м ³	$\mu_0 H_A$, Тл
La	516		25	1.38				2.0
[3]	530	-	28.4	1.38	-	-	-	2.0
[4]	-		-	1.27				-
Ce	533		23	1.17	1.7			2.6
[3]	424	-	23.9	1.17		-	-	2.6
[4]	-		-	1.17				3.0
Pr	565		29	1.56	5.6			7.5
[3]	565	-	31.9	1.56		-	-	7.5
[4]	-			1.56				8.7
[5]	566			-				8.0

Nd	588	142	33	1.60	5.0	0.66		7.5
[3]	585	135	32.5	1.60			-	7.3
[4]	-	-	-	1.60				6.7
[5]	589	134	-	-				7.1
Sm	618		28	1.50	-12	0.29	-0.29	-
[3]	616	-	30.2	1.52				> 15
[4]	-		-	1.52				-
Gd	660		17	0.84	0.67			2.3
[3]	661	-	17.5	0.89		-	-	2.4
[4]	-		-	0.893				2.5
Tb	629		13	0.70	5.9			-
[3]	620	-	14.0	0,70		-	-	~ 22
[4]	-		-	0.664				22.0
Dy	593		14	0.71	4.5			-
[3]	598	-	14.0	0.71		-	-	~ 15
[4]	-		-	0.712				15.0
[5]	592		-	-				15.8
Ho	574	58	17	0.81	2.5			9.2
[3]	573	58	15.9	0.81		-	-	7.5
[4]	-	-	-	0.807				7.5
Er	557	320	18	0.90	-0.03			-
[3]	554	325	17.7	0.90		-	-	0.8
[4]	-	-	-	0.899				-
[5]	562	335	-	-				-
Tm	540	312	22	1.15	-0.03			-
[3]	541	313	22.6	1.15		-	-	0.8
[4]	-	-	-	0.925				-
Yb	524	115	-	-				
[3]	524	115	~ 23	~ 1.2	-	-	-	-
Lu	539		24	1.17				2.6
[3]	535	-	22.5	1.17	-	-	-	2.6
[4]	-		-	1.183				-
Y	571		26	1.38	1.06	0	0	2.3
[3]	565	-	27.8	1.41				2.6
[4]	-		-	1.41				2.0
[5]	565		-	-				2.7
Th [5]	481		-	-				2.65
[3]	481	-	24.7	1.41				2.6

Для количественной оценки интенсивности существующих в такой системе трех принципиально разных типов взаимодействий (Т-Т, R-Т и R-R) весьма эффективной

оказывается двухподрешёточная феноменологическая модель локализованных магнитных моментов Нееля¹⁰⁴. В рамках этой модели намагниченность интерметаллических соединения определяется как:

$$M(T) = M_T(T) + M_R(T), \quad (A.1)$$

где $M_i(T) = M_i(0)B_{J_i}(x)$, $M_i(0)$ – намагниченность подрешётки i ($= R$ или T) при 0 К, а $B_{J_i}(x)$ – функция Бриллюэна i -й подрешётки, определяемая обычным образом:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left[\frac{(2J+1)x}{2J}\right] - \frac{1}{2J} \coth\left[\frac{x}{2J}\right], \quad (A.2)$$

где

$$x = \frac{g_J \mu_B J (H + H_i)}{k_B T}, \quad (A.3)$$

g_J – фактор Ланде (отношение магнитного момента к полному угловому моменту), $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}$ Дж/Тл – магнетон Бора, J – полный угловой момент атома, H – напряжённость внешнего магнитного поля, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Молекулярные поля H_i , действующие на ионы в Т- и R-подрешётках, в самом общем виде определяются следующим образом:

$$H_T = M_T n_{TT} + M_R n_{RT}, \quad (A.4a)$$

$$H_R = M_T n_{RT} + M_R n_{RR}, \quad (A.4б)$$

где n_{TT} , n_{RR} и n_{RT} – феноменологические коэффициенты молекулярного поля, действующего внутри подрешёток Т и R, а также между ними, соответственно, которые можно рассчитать по экспериментальным зависимостям намагниченности или магнитной восприимчивости от температуры¹⁰⁵.

Эксперименты по дифракции нейтронов *J.F. Herbst and W.B. Yelon* [9], выполненные на монокристаллических образцах соединений $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (между магнитными моментами ионов Pr и Fe реализуется ферромагнитное взаимодействие) и $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (взаимодействие в парах Dy-Fe антиферромагнитное), прямо подтверждают

¹⁰⁴ Модель Нееля [7] с успехом применялась для описания диэлектриков, таких, например, как ферриты-гранаты, поэтому удивительно, насколько эффективной она оказалась при описании магнитных свойств интерметаллических соединений РЗМ с 3d-металлами.

¹⁰⁵ В большинстве случаев R-R-взаимодействие является очень слабым по сравнению с Т-Т-взаимодействиями, и слабее R-T-взаимодействия [8]. То есть молекулярное поле, действующее на 3d-моменты, в основном определяется Т-Т-взаимодействиями, и именно это взаимодействие определяет температуры магнитного упорядочения.

выводы о коллинеарном ферро- или ферримагнитном характере взаимной ориентировки магнитных моментов подрешёток РЗМ и переходных металлов. Однако встречаются и исключения. В частности, в ходе экспериментов при низких температурах было установлено [10], что в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ при температурах ниже 150 К развивается неколлинеарная ориентировка магнитных моментов. Измерения намагниченности соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ при этих температурах свидетельствуют о том, что при температуре 142 К в интерметаллическом соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ наблюдается спин-переориентационный фазовый переход, который состоит в том, что вектор спонтанной намагниченности отклоняется от тетрагональной оси и магнитная анизотропия типа «лёгкая ось» трансформируется в анизотропию типа «лёгкий конус» (при 0 К это отклонение достигает величины примерно 30°) [11]. Направление лёгкого намагничивания перестаёт быть единственным, отклоняется от оси c и вырождается в конус осей лёгкого намагничивания. С практической точки зрения такое низкотемпературное магнитное поведение интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ оказывает негативное влияние на гистерезисные свойства магнитов на его основе, ограничивая их применение в системах и устройствах климатическим интервалом температур.

A1.1. Магнитные моменты ионов

Максимальный магнитный момент μ отдельного атома в выделенном направлении определяется как $\mu = gJ\mu_B$. Если просуммировать все атомные магнитные моменты в достаточно большом (макроскопическом) объеме, разделив его на этот объём, можно определить ориентировку и величину вектора намагниченности насыщения.

Магнетизм РЗМ (R). В ряду РЗМ происходит заполнение внутренней 4f-оболочки: число 4f-электронов изменяется от 0 (La, атомный номер в периодической таблице $Z = 57$) до 14 (Lu, $Z = 71$). Однако оболочка 4f не является внешней оболочкой атома. На рис. А.1 в качестве примера схематично показано положение 4f-оболочки в атоме Nd ($Z = 60$), в которой локализованы три 4f-электрона с неспаренными спинами [12]. Очевидно, что в этом случае, во-первых, ввиду экранирования 4f-оболочки от электростатического кристаллического поля полный магнитный момент большинства РЗМ имеет как орбитальную, так и спиновую компоненты (таблица А.1). Во-вторых, обменное R-R-взаимодействие между двумя ионами РЗМ в твердом теле слабое, т.к. является косвенным. Наконец, в-третьих, при переходе от одной интерметаллической системы к

другой, т.е. при изменении локального окружения РЗМ-ионов, их магнитные моменты изменяется незначительно, т.е. магнитные моменты изолированных трехвалентных ионов РЗМ являются хорошими параметрами для разного рода количественных оценок.

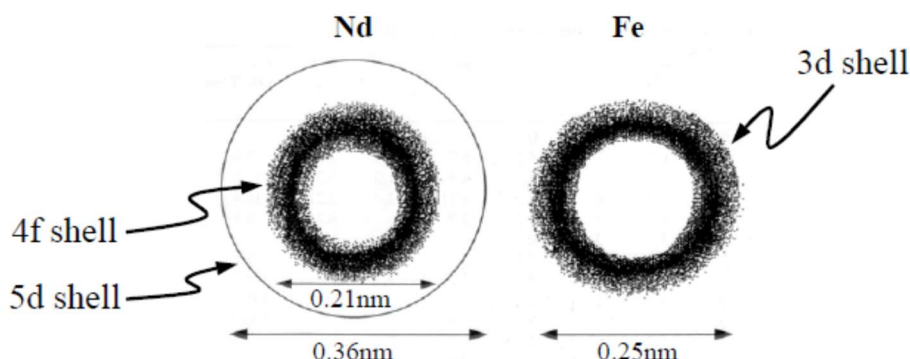


Рисунок А.1 – Положение электронных оболочек с неспаренными спинами в атомах Nd и Fe [12] (на рисунке: *shell* – оболочка).

Магнетизм ферромагнитных 3d-металлов (Т). Несколько иначе дело обстоит с тремя ферромагнитными переходными металлами: Fe, Co и Ni. Как видно на рис. А.1, их 3d-электроны локализованы во внешней оболочке. Следовательно, в твердых телах 3d-электроны значительно менее локализованы, чем 4f-электроны РЗМ. Поэтому, во-первых, ввиду отсутствия внешних экранирующих оболочек, их орбитальные моменты почти полностью «заморожены» электростатическим кристаллическим полем, которое, очевидно, не является вращательно-инвариантным и не позволяет орбитальному моменту быть хорошим квантовым числом. Как следствие, магнетизм 3d-ионов в металлах и их интерметаллических соединениях имеет преимущественно спиновую природу, т.е. описывается в приближении делокализованных электронов. Причём в этом ряду Fe определяется как слабый ферромагнетик (несмотря на его относительно большой магнитный момент: $\mu_{\text{Fe}} = 2.22 \mu_{\text{B}}$), т.к. в подзоне $3d_{\uparrow}$ не все уровни заполнены, тогда как Co ($\mu_{\text{Co}} = 1.72 \mu_{\text{B}}$) и Ni ($\mu_{\text{Ni}} = 0.61 \mu_{\text{B}}$) являются сильными ферромагнетиками – у них в $3d_{\uparrow}$ -подзоне вакансий нет. Во-вторых, при описании 3d-магнетизма в терминах локализованных магнитных моментов сильное перекрытие 3d-волновых функций обуславливает сильное прямое обменное взаимодействие (как следствие, они обнаруживают высокие температуры Кюри: $T_{\text{C}}(\text{Fe}) = 770 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{C}}(\text{Co}) = 1127 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{C}}(\text{Ni}) = 362 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Наконец, в-третьих, спиновый момент 3d-металлов очень чувствителен к

химическому составу ближайшего окружения и может существенно изменяться в металлических сплавах и соединениях. Например, магнитный момент Fe, в зависимости от межатомных расстояний и атомного объёма, изменяется не только по величине, но может также менять тип обменного взаимодействия в парах Fe-Fe с ферромагнитного на антиферромагнитное.

A1.2. Локальные магнитные моменты ионов в соединениях $R_2Fe_{14}B$

В интерметаллических соединениях со структурой типа $Nd_2Fe_{14}B$ атомы железа занимают шесть типов позиций с различным локальным окружением, рис. 2.1. При этом, как это следует из экспериментов по дифракции нейтронов (см., например, [13–18]), таблица A.2, величина локальных магнитных моментов Fe (μ_{Fe}) зависит не только от типа занимаемых позиций, но также и от сорта РЗМ. В то же время, как предполагают *K. Hummler et al.* [19] на основании выполненных теоретических расчётов, средние величины магнитных моментов Fe (а также средние значения сверхтонких полей на ядрах Fe) практически одинаковы для всех соединений $R_2Fe_{14}B$. Однако это заключение не было подтверждено ни теоретически [20–24], ни экспериментально [25–27].

В соединении $Y_2Fe_{14}B$ с немагнитным Y (межподрешётчное 4f-3d обменное взаимодействие отсутствует) наибольшим магнитным моментом обладают ионы железа в узлах $8j_1$ -типа, т.е. в позициях с максимальным числом ближайших соседей, равным 14, из которых 12 – тоже ионы Fe, а наименьший – для ионов железа в позициях 4с-типа с координационным числом 8, из которых 4 – ионы Y и только 4 – Fe, имеющие наибольшее число Fe в ближайшем окружении [13], – 12 из 14, а наименьшим – ионы Fe в узлах 4с-типа – с наибольшим числом ионов Y (4 из 8 [13]) в ближайшем окружении. В соединениях с магнитными РЗМ ситуация резко изменяется. Как показано в работе [13], в соединении $Nd_2Fe_{14}B$ вследствие «включения» 4f-3d-обменных взаимодействий происходит возрастание локальных магнитных моментов железа в 4с-позициях. Одновременно, благодаря обменному взаимодействию «подросшего» магнитного момента ионов Fe(4с) с соседними Fe(16k₁) и Fe(16k₂) ионами, их магнитные моменты также увеличиваются. В работе [28] на примере соединения $Y_2Fe_{14}B$ теоретически показано, что существует связь между величиной локального магнитного момента Fe и средним расстоянием до соседних атомов Fe, при этом рассчитанные значения μ_{Fe} хорошо согласуются с результатами нейтронографических исследований *D. Givord et al.* [13].

Таблица А.2 – Магнитные моменты ионов РЗМ и Fe в различных позициях интерметаллидов $R_2Fe_{14}B$ (в магнетонах Бора μ_B), определённые по результатам дифракции нейтронов (N), ядерного гамма-резонанса (мёссбауэровской спектроскопии) на ядрах ^{57}Fe (M), а также теоретических расчётов при 0 К (T).

Соединение	Т, К		Позиции Nd		Позиции Fe						
			4f	4g	16k ₁	16k ₂	8j ₁	8j ₂	4c	4e	
Y ₂ Fe ₁₄ B	4.2	N			2.25(3)	2.25(3)	2.80(4)	2.40(4)	1.95(5)	2.15(5)	[13]
	4.2	M			2.07(10)	2.23(3)	2.43(3)	2.31(10)	1.90(10)	2.28(10)	[29]
	4.2	M			2.25	2.32	2.15	2.59	2.25	2.10	[30]
	25	M			2.32	2.22	2.10	2.57	1.24	2.08	[15]
	250	N			2.15	2.15	2.15	2.65	1.90	2.00	[15]
	300	M			1.98	1.89	1.75	2.22	1.81	1.95	[15]
	85	M			2.15	2.24	2.04	2.50	1.97	2.13	[31]
	0	T			2.14	2.24	2.10	2.83	2.55	2.20	[20]
	0	T	-0.14*	-0.17*	2.16	2.47	2.50	3.08	1.60	1.80	[22]
	0	T	-0.64*	-0.60*	2.08	2.15	2.07	2.74	2.53	2.06	[23]
	0	T			2.41	2.11	2.16	2.74	2.28	2.32	[28]
	0	T			2.36	2.62	2.61	2.35	2.31	2.11	[32]
	0	T			2.11	2.31	2.22	2.51	2.40	2.01	[25]
	0	T			2.06	2.29	2.21	2.51	2.71	1.94	[33]
Ce ₂ Fe ₁₄ B	77	N			2.7(1)	2.2(1)	2.7(2)	3.4(1)	2.4(1)	2.1(2)	[16]
	4.2	M			1.96(3)	2.10(3)	2.36(3)	1.95(10)	1.72(10)	2.19(10)	[29]

Продолжение таблицы А.2

Pr ₂ Fe ₁₄ B	77	N			2.6(1)	2.5(1)	3.3(1)	2.4(1)	1.7(2)	1.7(2)	[9]
	85	M			2.13	2.31	2.14	2.55	1.91	2.13	[34]
	4.2	M			2.07(3)	2.15(3)	2.37(3)	2.01(10)	1.77(10)	2.18(10)	[29]
Nd ₂ Fe ₁₄ B	4.2	N	2.30 ⁺	2.25 ⁺	2.60(4)	2.60(4)	2.30(5)	2.85(5)	2.75(6)	2.10(6)	[13]
	4.2	M			2.08(3)	2.16(3)	2.43(3)	2.06(10)	1.97(10)	2.28(10)	[29]
	4.2	M			2.24	2.30	2.21	2.55	2.17	2.00	[30]
	25	M			2.41	2.27	2.19	2.70	2.10	2.20	[15]
	77	M	2.3 ⁺	3.2 ⁺	2.4(1)	2.4(1)	2.7(1)	3.5(1)	2.2(3)	1.1(2)	[35]
	83	M			2.41	2.27	2.19	2.70	2.10	2.20	[36]
	295	M			2.41	2.27	2.19	2.70	2.10	2.20	[37]
	77	N			2.40	2.40	2.70	3.50	2.20	1.10	[38]
	140	M			2.10	2.26	2.07	2.50	1.88	2.06	[39]
	0	T			2.14	2.24	2.10	2.83	2.55	2.20	[20]
	0	T			2.40	2.40	2.33	2.61	2.49	2.42	[21]
	0	T	3.0 ⁺	3.04 ⁺	2.15	2.28	2.48	3.40	2.97	1.99	[22]
	0	T	-0.55*	-0.52*	2.15	2.18	2.12	2.74	2.59	2.13	[23]
	0	T	-0.57*	-0.35*	2.35	2.23	2.10	2.86	2.4	2.15	[40]
	0	T	-0.38*	-0.35	2.31	2.09	1.83	2.90	2.26	2.14	[40]
	0	T			2.18	2.38	2.30	2.59	2.46	2.03	[19]
	0	T			2.18	2.34	2.39	3.35	3.11	2.34	[24]

Окончание таблицы А.2

Gd ₂ Fe ₁₄ B	85	M			2.22	2.36	2.21	2.63	2.07	2.08	[34]
	0	T	-7.00 -0.50*	-7.00 -0.44*	2.10	2.33	2.24	2.52	2.42	2.03	[41]
	0	T	-7.64	-7.67	2.19	2.39	2.33	2.60	2.48	2.04	[19]
Tb ₂ Fe ₁₄ B	8	N	-7.9	-8.5	2.4(1)	1.7(1)	1.7(1)	2.6(1)	2.5(1)	2.1(1)	[17]
	0	T	-9.60	-9.63	2.19	2.39	2.32	2.60	2.47	2.03	[19]
Dy ₂ Fe ₁₄ B	77	N			2.6(1)	2.5(1)	3.0(1)	2.5(1)	2.5(1)	2.4(1)	[9]
	4.2	M			2.06(3)	2.17(3)	2.49(3)	2.10(10)	1.69(10)	2.28(10)	[29]
	0	T	-10.55	-10.58	2.17	2.38	2.30	2.59	2.44	2.02	[19]
Ho ₂ Fe ₁₄ B	0	T	-10.52	-10.54	2.17	2.37	2.29	2.59	2.44	2.02	[19]
Er ₂ Fe ₁₄ B	6	N			2.25	1.95	2.70	3.90	2.00	2.00	[42]
	4.2	M			2.08(6)	2.21(5)	2.25(5)	2.15(6)	1.96(16)	2.25(16)	[29]
	0	T	-9.48	-9.50	2.16	2.36	2.28	2.58	2.42	2.02	[19]
Lu ₂ Fe ₁₄ B	77	N			2.8(2)	2.4(2)	2.9(2)	3.6(2)	2.2(2)	1.7(2)	[16]
	4.2	M			1.95(3)	1.99(3)	2.32(3)	2.00(10)	1.70(10)	2.06(10)	[29]
	0	T			2.41	2.11	2.16	2.74	2.28	2.32	[28]
	0	T			2.36	2.62	2.61	2.35	2.31	2.11	[32]

⁺ Спиновый момент.

* Поляризация электронов проводимости.

Информация о локальных магнитных моментах ионов Fe (μ_{Fe}) в узлах разных типов в соединениях $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ была получена также в результате анализа соответствующих мёссбауэровских спектров на ядрах ^{57}Fe (см. таблицу А.2), которые представляют собой суперпозицию шести элементарных секстетов (по числу неэквивалентных позиций Fe). При этом сверхтонкие параметры элементарных спектров (эффективные поля (H_{eff}), изомерные сдвиги (δ_s) и квадрупольные расщепления (Δ) на ядрах ^{57}Fe) определяли из условия выполнения простой пропорции в отношении их площадей: $4(k_1, k_2) : 2(j_1, j_2) : 1(e, c)$ – в полном соответствии с относительной долей этих позиций в кристаллической решётке ($16k_1, 16k_2, 8j_1, 8j_2, 4e, 4c$). Отнесение элементарных спектров в парах осуществляется исходя из величин магнитных моментов ионов Fe в соответствующих позициях (определяемых по результатам ЯМР или нейтронографических исследований [13–17,43,44]) или, чаще всего, числа ионов Fe в первой координационной сфере¹⁰⁶ (позициям с большим числом ионов Fe и меньшим числом ионов РЗМ в ближайшем окружении резонансного иона приписывается большее значение H_{eff} ¹⁰⁷) [27,46]. Для первых двух пар эти правила дают одинаковые результаты, однако для третьей пары позиций ($4e, 4c$) всё сложнее [30,47]. Если судить по величине магнитного момента, то большее из двух H_{eff} должно быть отнесено к позициям типа $4c$ [48], если же подсчитывать число ионов Fe в первой координационной сфере – то к позициям $4e$ [39]. С другой стороны, в работе [49] позициям $4c$ поставлен в соответствие элементарный секстет с наибольшим отрицательным квадрупольным расщеплением. Отсутствие консенсуса в этом вопросе приводит к тому, что, как это видно из результатов, приведённых в таблице А.2, соотношение между локальными магнитными моментами ионов Fe в позициях $4e$ - и $4c$ -типа, определёнными по результатам мёссбауэровских исследований, у разных авторов могут быть диаметрально противоположными¹⁰⁸.

Зачастую локальные магнитные моменты ионов Fe в различных позициях

¹⁰⁶ В попытке устранить произвол в процедуре определения состава первой координационной сферы некоторые группы определяют его, основываясь на вычислениях объема ячейки Вигнера-Зейтца, используя для этих целей компьютерную программу BLOKJE, написанную L. Gelato [45].

¹⁰⁷ В соответствии с этим обычно предполагается, что в интерметаллидах $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ эффективное (сверхтонкое) поле уменьшается в следующем порядке [46]: $8j_2 > 16k_2 > 4c > 16k_1 > 8j_1 > 4e$, однако это не подтверждается данными, приведёнными ниже в таблице А.3.

¹⁰⁸ В работе H. Onodera et al. [50] показано (см. далее таблицу А.3), что даже в рамках одной модели экспериментальные спектры могут быть представлены наборами элементарных секстетов с различающимися не только по величине, но в некоторых случаях и по знаку, сверхтонкими параметрами (H_{eff} , δ_s и Δ).

определяют по результатам разложения мёссбауэровских спектров в предположении, что соответствующие эффективные (или сверхтонкие) поля H_{eff} пропорциональны им и описываются простым эмпирическим соотношением: $H_{eff,i}/\bar{\mu}_{Fe,i} \approx 13.5 - 15.0$ Тл/ μ_B , где $\bar{\mu}_{Fe,i}$ – средний магнитный момент ближайшего окружения резонансного иона Fe, находящегося в узле i -го типа (см., например, [29,30,46,51,52]). Однако определенные таким образом μ_{Fe} как правило меньше тех, которые были получены в результате прямых нейтронографических исследований (таблица А.2). Причина в том, что, как это было показано в работах *H. Ebert et al.* [53,54], только основной вклад в сверхтонкое поле пропорционален локальному магнитному моменту, тогда как вклад в H_{eff} от поляризации электронов проводимости от величины локального магнитного момента зависит по гораздо более сложному закону.

По результатам магнитных измерений, к сожалению, могут быть определены только средние значения величин магнитных моментов ионов железа μ_{Fe} . Например, средний момент железа, определенный для $Th_2Fe_{14}B$, составляет 2.03 μ_B , а в соединении $Ce_2Fe_{14}B$ $\mu_{Fe} = 2.10$ μ_B . В $Y_2Fe_{14}B$ для μ_{Fe} получено значение 2.22 μ_B , которое увеличивается до 2.28 μ_B в $Gd_2Fe_{14}B$. Тем не менее эти результаты также очень важны, т.к. позволяют верифицировать результаты локальных методов (нейтронография, мёссбауэровская спектроскопия и т.п.), хотя «проблема позиций 4e- и 4с-типа» по-прежнему остаётся неразрешённой.

А1.3. Эффект Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe и магнитные моменты ионов Fe в соединениях $R_2Fe_{14}B$

Эффекта Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe в соединениях $R_2Fe_{14}B$ исследован в работах большого числа авторов (например, [55–69]). Однако лишь в очень небольшой их части содержится описание метода разложения экспериментальных спектров на составляющие и определения их сверхтонких параметров, – в лучшем случае мы имеем ссылку на соответствующую компьютерную программу. Тем не менее, можно предположить, что наиболее часто используемый подход к разложению экспериментально полученных мессбауэровских спектров соединений $R_2Fe_{14}B$ основан на предположениях, рассмотренных выше, а также в допущении возмущения магнитного расщепления уровней первого порядка небольшим квадрупольным взаимодействием [50,55,63,68]. При

этом, однако, не учитывается взаимная ориентировка направлений сверхтонкого магнитного поля и главной оси градиента электрического поля [30].

В методе, более или менее подробно описанном в работе *F. Grandjean et al.* [34], для анализа мёссбауэровских спектров $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а также $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [31] и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [39] используется процедура аппроксимации более высокого порядка, которая предполагает нулевой параметр асимметрии для каждой из шести кристаллографических позиций железа в $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. А именно, авторы сначала подбирают для каждого типа позиций сверхтонкое поле H , энергию квадрупольного взаимодействия $e^2Qq/2$, изомерный сдвиг δ и угол θ между осью лёгкого намагничивания и главной осью тензор градиента электрического. Затем рассчитывают гамильтонианы основного и возбужденного состояний, вычисляют энергии и интенсивности переходов и строят лоренцевскую линию с шириной Γ для каждого перехода. Каждой позиции присваивается относительная площадь спектра, равная его относительной доле в элементарной ячейке. Таким образом формируется задача по оптимизации 24 (6 x 4) сверхтонких параметров спектров, плюс ширина одной линии и одна общая площадь спектра поглощения. Вполне очевидно, что не все эти параметры могут быть определены одновременно.

Анализируя значения сверхтонких параметров первого порядка, приведённые в работе *D.E. Tharp et al.* [63], авторы [34] пришли к выводу, что значение угла θ для каждого типа позиций определяется положением его редкоземельных соседей (т.е. θ равны 17.8, 32.9, 2.5, 11.5, 0 и 90° для позиций 16k₁, 16k₂, 8j₁, 8j₂, 4e и 4с-типа соответственно, если сверхтонкое поле направлено вдоль оси с, которая является осью лёгкого намагничивания в соединениях $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, где $\text{R} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$). После фиксации значений углов θ , число параметров уменьшается до 20. Для того, чтобы определить эти 20 параметров, *F. Grandjean et al.* [34], вначале определяют значение Γ таким образом, чтобы она равнялась ширине линии спектра поглощения для позиций 8j₂-типа при скорости +7 мм/с. Затем определяют сверхтонкие параметры элементарных спектров более интенсивных позиций 16k₁, 16k₂ и 8j₂, после чего определяют параметры менее четко определенных позиций 8j₁, 4e и 4с-типа. В заключение, путём подбора оптимизируется значение каждого из параметров в отдельности.

Оценивая предложенный подход, можно отметить, что такая процедура позволила *F. Grandjean et al.* [34] получить физически непротиворечивые результаты для спектров

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ выше температуры спиновой переориентации (от 140 до 295 К) [39] и для $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в диапазоне температур от 85 до 295 К [31]. Сложнее обстоят дела с теми работами, в которых приводятся сведения о локальных магнитных моментах Fe и РЗМ ионов, полученных в результате такого рода анализа экспериментальных спектров (см., например, [29,30,34,35,39,70,71]). В них практически отсутствует описание методик соответствующих расчётов и можно лишь предполагать, что в большинстве случаев авторы полагают, что эффективные поля H_{eff} пропорциональны соответствующим средним локальным магнитным моментам, т.е. описываются приведённым выше простым эмпирическим соотношением $H_{eff,i}/\bar{\mu}_{\text{Fe},i} = \text{const}$. Однако, во-первых, как мы уже убедились, разложение мёссбауэровского спектра (также, как и спектров дифракции нейтронов и ЯМР) фазы $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на шесть элементарных секстетов в присутствии спектров $\alpha\text{-Fe}$ и других железосодержащих фаз, которые обязательно содержатся в исследуемых образцах, если только они не являются монокристаллическими, уже довольно сложная задача ввиду их сильного перекрытия. Во-вторых, определение указанной размерной константы также является неоднозначным, т.к. её значение зависит от точности определения $\bar{\mu}_{\text{Fe},i}$, а их, в свою очередь, – от точности определения локальных магнитных моментов ионов Fe и РЗМ в разного типа позициях кристаллической решётки. Наконец, в-третьих, такая пропорциональность не должна выполняться хотя бы в силу того, что в этом приближении не учитывается вклад в H_{eff} от поляризации электронов проводимости в результате их взаимодействия с локализованными магнитными моментами ионного остова [22,25,43,44,51,57].

В этой связи, для определения критерия оценки достоверности полученных результатов, касающихся определения локальных магнитных моментов Fe и РЗМ ионов с использованием ядерных резонансных и спектроскопических методов, остановимся на более подробном рассмотрении решаемой задачи.

Основным параметром спектров ЯМР и мёссбауэровских спектров, зависящим от величины локальных магнитных моментов ионов из ближайшего окружения резонансных ядер, является эффективное (сверхтонкое) поле (H_{eff}). В общем случае для H_{eff} на ядрах ^{57}Fe в узлах разных типов в соединениях $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ можно записать следующую феноменологическую систему уравнений:

$$H_{eff,i} = H_{cor,i} + H_{nnF,i} + H_{nnR,i} + H_{ep} = \quad (\text{A.5a})$$

$$= a_i \mu_i + \sum_{j=1}^6 b_{ij} n_{ij} \mu_{ij}^{Fe} + \sum_{j=1}^2 c_{ij} m_{ij} \mu_{ij}^R + d \mu_s, i = 1, 2, \dots, 6, \quad (A.56)$$

где $H_{cor,i}$ – вклад в H_{eff} на ядре ^{57}Fe от магнитной поляризации электронов собственного атома, $H_{nnF,i}$ и $H_{nnR,i}$ – вклад в H_{eff} от магнитных моментов ионов Fe и R из ближайшего окружения соответственно, наконец, $H_{ep,i}$ – вклад в H_{eff} от поляризации электронов проводимости.

В явном виде система уравнений (A.56) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} H_{eff,1} &= a_1 \mu_1 + b_{11} n_{11} \mu_1 + b_{12} n_{12} \mu_2 + b_{13} n_{13} \mu_3 + b_{14} n_{14} \mu_4 + b_{15} n_{15} \mu_5 + \\ &\quad + b_{16} n_{16} \mu_6 + c_{11} m_{11} \mu_{1R} + c_{21} m_{21} \mu_{2R} + d \mu_s, \\ H_{eff,2} &= a_2 \mu_2 + b_{21} n_{21} \mu_1 + b_{22} n_{22} \mu_2 + b_{23} n_{23} \mu_3 + b_{24} n_{24} \mu_4 + b_{25} n_{25} \mu_5 + \\ &\quad + b_{26} n_{26} \mu_6 + c_{12} m_{12} \mu_{1R} + c_{22} m_{22} \mu_{2R} + d \mu_s, \\ H_{eff,3} &= a_3 \mu_3 + b_{31} n_{31} \mu_1 + b_{32} n_{32} \mu_2 + b_{33} n_{33} \mu_3 + b_{34} n_{34} \mu_4 + b_{35} n_{35} \mu_5 + \\ &\quad + b_{36} n_{36} \mu_6 + c_{13} m_{13} \mu_{1R} + c_{23} m_{23} \mu_{2R} + d \mu_s, \\ H_{eff,4} &= a_4 \mu_4 + b_{41} n_{41} \mu_1 + b_{42} n_{42} \mu_2 + b_{43} n_{43} \mu_3 + b_{44} n_{44} \mu_4 + b_{45} n_{45} \mu_5 + \\ &\quad + b_{46} n_{46} \mu_6 + c_{14} m_{14} \mu_{1R} + c_{24} m_{24} \mu_{2R} + d \mu_s, \\ H_{eff,5} &= a_5 \mu_5 + b_{51} n_{51} \mu_1 + b_{52} n_{52} \mu_2 + b_{53} n_{53} \mu_3 + b_{54} n_{54} \mu_4 + b_{55} n_{55} \mu_5 + \\ &\quad + b_{56} n_{56} \mu_6 + c_{15} m_{15} \mu_{1R} + c_{25} m_{25} \mu_{2R} + d \mu_s, \\ H_{eff,6} &= a_6 \mu_6 + b_{61} n_{61} \mu_1 + b_{62} n_{62} \mu_2 + b_{63} n_{63} \mu_3 + b_{64} n_{64} \mu_4 + b_{65} n_{65} \mu_5 + \\ &\quad + b_{66} n_{66} \mu_6 + c_{16} m_{16} \mu_{1R} + c_{26} m_{26} \mu_{2R} + d \mu_s, \end{aligned} \quad (A.6)$$

решение которой находится при условии, что:

$$\mu(R_2\text{Fe}_{14}\text{B}) = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^6 N_i \mu_i + \mu_{1R} + \mu_{2R} + \mu_s, \quad (A.7)$$

где a_i , $b_{ij} = b_{ji}$, c_{1i} , c_{2i} и d – размерные коэффициенты ($i, j = 1, 2, \dots, 6$ – обозначение позиций Fe k_1, k_2, j_1, j_2 , e и c-типа соответственно), n_{ij} , m_{ij} – соответственно, число ионов Fe и РЗМ-ионов в позициях j -типа в ближайшем окружении иона Fe, находящегося в узле i -го типа, μ_{jR} , μ_i , $\mu(R_2\text{Fe}_{14}\text{B})$ – магнитный момент РЗМ-ионов в узлах j -го типа ($j = 1$ или 2 для позиций f - или g -типа), ионов Fe в узлах i -го типа и на одну формульную единицу (определяется непосредственно по результатам магнитных измерений) соответственно (в магнетонах Бора μ_B), N_i – число позиций Fe i -го типа в элементарной ячейке $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($16k_1, 16k_2, 8j_1, 8j_2, 4e, 4c$), а μ_s – эффективный магнитный момент электронов проводимости, возникающий в результате их поляризации магнитными моментами ионного остова.

В случае немагнитных R (La, Lu, Y и Th) система (A.5) немного упрощается:

$$\begin{aligned} H_{eff,i} &= H_{cor,i} + H_{nnF,i} + H_{nnR,i} + H_{ep} = \\ &= a_i \mu_i + \sum_{j=1}^6 b_{ij} n_{ij} \mu_{ij}^{Fe} + d \mu_s, i = 1, 2, \dots, 6, \end{aligned} \quad (A.8)$$

Количество неизвестных уменьшилось, однако уравнений, с учётом уравнения

(А.7), осталось с только же, по-прежнему существенно меньше, чем число неизвестных, поэтому однозначно решить эту систему нельзя. Возможным способом нахождения неизвестных параметров уравнений (А.5) и (А.8) является минимизация вектора невязки, который определяется как:

$$W = \sum_{i=1}^6 (H_{eff,i}^{exp} - H_{eff,i})^2, \quad (A.9)$$

где $H_{eff,i}^{exp}$ – экспериментально полученное значение эффективного поля для i -го элементарного секстета, относительно неизвестных параметров. Однако в этом случае, как показывают наши оценки, приемлемость с точки зрения физического смысла и устойчивость решения существенно зависят от точности разложения экспериментального спектра на элементарные составляющие, т.е. точности определения соответствующих экспериментальных значений H_{eff} . При этом, что хорошо видно из результатов, приведённых в таблице А.3, у разных авторов они могут существенно различаться.

Таблица А.3 – Эффективные поля на ядрах ^{57}Fe в различных позициях элементарной ячейки интерметаллидов $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, определённые по результатам мёссбауэровских исследований при разных температурах (RT – комнатная температура).

Соединение	Т, К	Позиции Fe						
		16k ₁	16k ₂	8j ₁	8j ₂	4c	4e	
La ₂ Fe ₁₄ B	4.2	30.0	35.8	38.6	32.4	30.8	34.8	[29]
	RT	29.6	28.7	31.4	29.4	30.3	34.5	[29]
	295	28.3	29.7	27.3	33.3	25.4	27.4	[48]
	300	28.6	30.0	27.6	33.4	25.8	28.2	[15]
Ce ₂ Fe ₁₄ B	4.2	30.0	35.8	38.6	32.4	30.8	34.8	[29]
	RT	23.8	23.1	28.3	21.1	23.0	23.7	[29]
	77	28.9	31.1	26.8	35.1	24.3	27.6	[72]
	300	22.5	24.0	21.1	28.1	18.8	22.2	[72]
	300	23.4	24.4	22.4	28.5	21.2	23.2	[15]
Pr ₂ Fe ₁₄ B	4.2	32.1	33.4	37.1	31.2	27.5	33.8	[29]
	RT	29.3	28.6	33.5	25.7	28.8	30.1	[29]
	295	28.7	30.6	27.8	34.2	25.6	27.9	[47]
	300	28.3	30.2	27.5	33.8	25.5	28.0	[15]

Pr ₂ Fe ₁₄ B	295	28.70	30.60	27.85	34.20	25.61	27.87	[34]
	285	28.80	30.69	27.91	34.25	25.60	28.43	[34]
	245	29.71	31.80	29.04	35.59	26.31	29.31	[34]
	205	30.59	32.88	30.03	36.52	27.00	30.12	[34]
	165	31.31	33.59	30.86	37.20	27.76	30.71	[34]
	125	31.86	34.10	31.51	37.80	28.36	31.35	[34]
	85	32.02	34.59	32.08	38.29	28.58	31.94	[34]
Nd ₂ Fe ₁₄ B	4.2	32.3	33.5	37.6	32.0	27.8	35.4	[29]
	4.2	33.1	33.9	32.4	37.6	31.9	29.4	[30]
		32.7	33.7	32.6	37.4			
		32.7	33.8					
	4.2	28.6	30.7	28.8	28.2	28.6	29.0	[19]
	1.3	32.5	35.2	33.4	37.8 38.5	32.0	30.2	[65]
	RT	30.1	29.2	34.8	25.7	28.2	32.1	[29]
	295	28.7	30.6	27.4	34.3	25.0	27.8	[47]
	300	28.9	30.6	28.0	34.3	26.1	28.3	[15]
	300	29.9	30.5	29.9	35.3	28.5	26.5	[73]
	77	31.96	34.00	31.55	37.47	35.59	29.13	[55]
	RT	28.6	31.1	28.3	33.3	29.0	25.4	[74]
	83	32.4	34.2	30.3	37.1	28.7	34.5	[36]
	295	29.1	30.1	26.8	34.2	25.5	30.3	[36]
	295	28.7	30.6	27.1	34.4	25.8	24.4	[64]
	RT	30.4	32.5	29.8	36.5	28.2	29.9	[75]
	RT	28.6	29.9	29.4	33.7	26.1	28.3	[56]
	RT	28.6	30.1	28.3	33.8	29.0	25.4	[66]
	RT	28.3(0)	30.4(0)	26.4(1)	33.3(1)	25.0(2)	24.1(2)	[67]
	RT	28.0(0.2)	30.2(0.2)	26.0(0.2)	33.9(0.2)	23.6(0.2)	26.6(0.2)	[76]
	RT	28.49	29.60	27.54	33.66	27.07	24.26	[69]
	RT	29.0	29.3	26.5	33.6	25.9	26.3	[77]
	RT	28.45	30.30	27.53	34.00	28.30	25.16	[68]
	RT	29.1	29.7	28.8	34.0	28.5	25.9	[50]
		29.3	29.7	28.6	34.1	28.4	26.4	
		28.9	30.6	28.2	34.1	28.5	25.8	
	RT	28.77	30.67	26.44	34.66	31.29	26.31	[55]

Sm ₂ Fe ₁₄ B	4.2	33.4	36.0	36.5	35.1	30.4	31.5	[29]
	RT	32.4	30.5	31.5	30.5	30.1	28.6	[29]
Gd ₂ Fe ₁₄ B	4.2	32.6	34.4	39.0	32.6	26.9	35.3	[29]
	4.2	28.5	30.6	28.3	28.5	27.8	26.7	[19]
	295	30.7	32.5	29.7	36.6	28.3	29.0	[47]
	RT	32.2	30.2	36.2	30.4	26.4	28.4	[29]
	RT	28.9	30.4	30.6	36.0	28.6	26.2	[66]
Gd ₂ Fe ₁₄ B	300	28.9	30.8	28.0	34.5	26.2	27.9	[15]
	285	30.40	32.52	30.52	36.62	28.20	28.20	[34]
	245	31.13	33.39	31.29	37.50	28.94	28.94	[34]
	205	31.89	34.10	32.03	38.30	29.64	29.64	[34]
	165	32.50	34.79	32.70	39.00	30.39	30.39	[34]
	125	32.91	35.17	33.02	39.28	30.74	30.74	[34]
	85	33.25	35.41	33.17	39.50	31.12	31.12	[34]
Tb ₂ Fe ₁₄ B	4.2	32.3	34.1	38.9	32.9	26.7	35.5	[29]
	4.2	28.5	30.5	28.6	28.7	28.1	26.7	[19]
	295	30.0	31.6	28.9	35.9	27.5	28.5	[47]
	RT	31.4	29.2	36.0	32.3	26.6	30.6	[29]
	RT	28.7	31.1	30.8	34.8	28.4	25.9	[78]
	300	30.0	31.6	28.8	36.0	27.7	28.9	[15]
Dy ₂ Fe ₁₄ B	4.2	31.9	33.7	38.6	32.5	26.2	35.4	[29]
	4.2	28.4	30.5	28.8	28.3	26.7	29.0	[19]
	295	29.2	30.8	28.1	35.3	27.1	28.1	[47]
	RT	31.0	29.2	35.3	29.4	26.0	27.3	[29]
	300	29.3	30.8	28.0	35.3	27.1	28.5	[15]
Ho ₂ Fe ₁₄ B	4.2	31.5	35.1	40.8	35.5	30.3	32.0	[29]
	4.2	28.5	30.6	29.0	28.8	26.8	29.1	[19]
	4.2	33.6	33.9	32.6	38.7	32.8	30.6	[51]
	295	28.2	29.5	26.7	33.9	26.4	27.6	[47]
	RT	29.1	28.1	34.2	26.9	27.2	31.3	[29]
	RT	28.8	29.5	27.2	33.8	28.5	26.2	[50]
	300	28.5	29.7	27.0	34.2	26.4	28.0	[15]

Er ₂ Fe ₁₄ B	4.2	32.3	34.2	34.9	33.4	30.4	34.8	[29]
	4.2	28.4	30.6	29.2	28.9	28.7	26.7	[19]
	RT	29.8	28.0	30.5	29.6	27.2	28.6	[29]
Tm ₂ Fe ₁₄ B	4.2	32.3	34.2	34.9	33.8	28.8	33.8	[29]
	RT	29.2	27.5	30.5	27.3	25.7	27.8	[29]
Lu ₂ Fe ₁₄ B	4.2	30.2	30.8	36.0	31.0	26.3	31.9	[29]
	295	26.3	26.7	24.1	30.5	24.0	26.5	[47]
	RT	26.4	24.6	30.6	25.8	24.1	28.2	[29]
	300	26.4	26.8	24.0	30.7	23.7	27.1	[15]
Y ₂ Fe ₁₄ B	4.2	32.1	34.5	37.6	35.8	29.4	35.3	[29]
	4.2	33.1	34.1	31.7	38.0	33.0	30.8	[51]
	RT	28.6	26.1	32.7	28.0	28.7	29.4	[29]
	RT	24.0	25.7	24.6	29.3	25.1	23.0	[52]
	RT	28.3	29.0	26.4	32.4	28.2	25.8	[66]
	RT	28.3	28.7	26.2	32.7	28.4	25.8	[50]
	78	32.3	33.7	30.4	37.5	33.0	29.6	[79]
	295	28.0	29.0	26.2	32.9	28.2	25.4	[79]
	296	27.75	29.07	25.97	32.78	25.50	27.52	[34]
	285	28.20	29.40	26.50	33.35	25.90	28.42	[34]
	245	29.31	30.71	27.68	34.58	26.78	29.16	[34]
	205	30.32	31.81	28.70	35.57	27.71	30.18	[34]
	165	31.08	32.70	29.45	36.35	28.58	31.02	[34]
	125	31.75	33.35	30.17	37.03	29.35	31.58	[34]
	85	32.25	33.90	30.55	37.54	29.62	32.01	[34]
	77	32.66	33.14	32.75	37.65	29.23	30.30	[54]
	250	29.42	29.89	29.34	34.47	26.79	27.18	[54]
	293	28.15	28.96	27.60	33.40	25.20	26.03	[54]
	378	22.80	23.81	22.74	29.04	20.06	21.01	[54]
	407	21.90	23.01	21.74	26.84	19.55	20.21	[54]
	443	19.64	20.72	19.45	24.09	17.56	18.13	[54]
	487	16.93	17.64	16.22	20.61	14.76	15.22	[54]
	300	28.0	29.3	25.9	32.8	26.8	29.0	[15]
Th ₂ Fe ₁₄ B	RT	24.7	26.5	23.5	30.6	16.0	23.1	[75]

Можно, однако, продолжить упрощение задачи, полагая, в первом приближении, размерные коэффициенты a_i , b_{ij} и c_{ij} фиксированными, а значения μ_R , μ_j , $\mu(\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B})$ (магнитный момент РЗМ-ионов, ионов Fe и приходящийся на одну формульную единицу) известными из независимых экспериментов, тогда уравнение (А.5б) можно переписать в таком виде:

$$H_{eff,i} = H_{cor,i} + H_{nnF,i} + H_{nnR,i} + H_{ep} = \quad (\text{А.10а})$$

$$= a\mu_i + b \sum_{j=1}^6 n_{ij} \mu_j^{Fe} + c \sum_{j=1}^2 m_{ij} \mu_{jR} + d\mu_s, i = 1, 2, \dots 6. \quad (\text{А.10б})$$

В этом случае число неизвестных (a, b, c, d, μ_s) становится меньше числа уравнений – система переопределена. Имеется множество решений, из числа которых можно выбрать то, вектор невязки которого *минимален*.

В случае немагнитных РЗМ ($\mu_R = 0$) задача ещё больше упрощается. Уравнение (А.10) сводится к уравнению:

$$H_{eff,i} = a\mu_i + b \sum_{j=1}^6 n_{ij} \mu_j^{Fe} + d\mu_s, i = 1, 2, \dots 6, \quad (\text{А.11})$$

а уравнение (А.7) принимает вид:

$$\mu(\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^6 N_i \mu_i + \mu_s. \quad (\text{А.12})$$

Мы провели соответствующие оценки для соединений $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Для $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при 4.2 К наиболее полно соответствующему разложению экспериментально полученного мёссбауэровского спектра удовлетворяют локальные магнитные моменты Fe, приведённые в работе *R. Fruchart et al.* [29], тогда как значения μ_{Fe} , полученные в работе [14], приводят в некоторой части к не физическим значениям эффективных полей. То же самое проявляется и в случае использования для определения H_{eff} локальных магнитных моментов Fe, рассчитанных из первых принципов в работах [19,20]. Хотя в последнем случае это может быть связано с завышенной почти на порядок величиной вклада от поляризации электронов проводимости и соответствующей суммарной ошибкой (меньше, примерно, на 1.2 μ_B) при определении значений μ_{Fe} .

В случае $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ситуация несколько сложнее. Несмотря на то, что наилучшее соответствие между экспериментально полученными значениями H_{eff} и расчётными значениями μ_{Fe} и в этом случае достигнуто в работе [29], уменьшить величину вектора невязки (и, тем более, правильно определить знак и величину вклада от поляризации электронов проводимости), который на порядок больше, чем в случае $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, удаётся, если увеличить локальный магнитный момент ионов железа в позициях $8j_2$ -типа с 2.00 до

2.08 – 2.11 μ_B . При этом, как это видно из результатов, приведённых в таблице А.4, сравнимыми с таковыми у $Y_2Fe_{14}B$ становятся соотношения между μ_{Fe} в позициях разного типа. При использовании для определения величин эффективных магнитных полей, теоретически рассчитанных в работах [25,28,32] величин локальных магнитных моментов Fe, мы опять приходим к нефизическим результатам. Хотя это вполне ожидаемо, т.к. рассчитанная в этих работах поляризация электронов проводимости имеет величину -3.35 – -6.06 μ_B , т.е. существенно, не в один десяток раз превосходит реальные значения.

Таблица А.4 – Абсолютные значения и отношения магнитных моментов Fe в позициях разного типа элементарной ячейки интерметаллических соединений $Y_2Fe_{14}B$ и $Lu_2Fe_{14}B$.

Тип позиции	16k ₁	16k ₂	8j ₁	8j ₂	4c	4e
$\mu_{Fe}(Y_2Fe_{14}B)$ [1]	2.07	2.23	2.43	2.31	1.90	2.28
16k ₁	1	1.08	1.17	1.12	0.92	1.10
16k ₂	0.93	1	1.09	1.04	0.85	1.02
8j ₁	0.85	0.92	1	0.95	0.78	0.94
8j ₂	0.90	0.97	1.05	1	0.82	0.99
4c	1.09	1.17	1.28	1.22	1	1.20
4e	0.91	0.98	1.07	1.01	0.83	1
$\mu_{Fe}(Lu_2Fe_{14}B)$ [1]	1.95	1.99	2.32	2.09*	1.70	2.06
16k ₁	1	1.02	1.19	1.07	0.87	1.06
16k ₂	0.98	1	1.17	1.05	0.85	1.04
8j ₁	0.84	0.86	1	0.90	0.73	0.89
8j ₂	0.93	0.95	1.11	1	0.81	0.99
4c	1.15	1.17	1.36	1.23	1	1.21
4e	0.95	0.97	1.13	1.01	0.83	1
$\mu_{Fe}(Y)/\mu_{Fe}(Lu)$	1.062	1.121	1.047	1.105	1.118	1.107

* Скорректированное значение.

Рассчитанные с помощью уравнений (А.11) и (А.12) значения коэффициентов a , b и d при 4.2 К для $Y_2Fe_{14}B$ и $Lu_2Fe_{14}B$ ($W = 1.78$ и 9.91 Тл²), равные соответственно 138.3, -0.765 и -322.3 Тл/ μ_B и 149.0, -2.20 и -398.3 Тл/ μ_B , свидетельствуют о том, что основной

положительный вклад в эффективное поле на ядрах ^{57}Fe даёт собственный магнитный момент резонансного иона (более 85 %). Вклад в H_{eff} от поляризации электронов проводимости магнитными моментами ионного остова также положительный и составляет 15 – 20 %. Вклад магнитных моментов ионов Fe из ближайшего окружения отрицательный и сравнительно не большой по величине (менее 10 %). Кроме того, знак и значения $\mu_s = -0.16 \mu_B$ и $-0.14 \mu_B$ для $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ соответственно, являются вполне физически обоснованными (см. п. 1.3.1) и согласуются с аналогичными данными, полученными в работах других авторов¹⁰⁹.

Результаты аналогичных расчётов при 4.2 К, выполненные нами для некоторых магнитных РЗМ (Pr, Nd, Gd, Tb, Dy), приведены в таблице А.5.

В случае лёгких РЗМ (Pr и Nd) рассчитанные и экспериментально полученные значения эффективных полей на ядрах ^{57}Fe в различных позициях элементарной ячейки интерметаллидов $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ более или менее согласуются между собой. При этом у $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ наборы размерных коэффициентов a , b , c , d , соответствующие минимальному вектору невязки и усреднённые по результатам решения шести систем уравнений, согласуются между собой как по величине, так и по знаку (151.3, -0.33, 0.645, 6.4 Тл/ μ_B и 150.3, -0.24, 0.361, 8.8 Тл/ μ_B соответственно), свидетельствуя о приемлемой точности определения соответствующих значений локальных магнитных моментов Fe и разложения экспериментальных спектров на составляющие.

Здесь, как и в случае рассмотренных выше немагнитных Y и Lu, основным также является вклад собственного магнитного момента резонансного иона, однако больше чем на порядок уменьшается вклад в H_{eff} от поляризации электронов проводимости магнитными моментами ионного остова. При этом поляризация электронов проводимости становится положительной, а величина μ_s возрастает также почти на поря-

¹⁰⁹ Следует отметить, что, к сожалению, погрешности экспериментальных данных не позволяют разрешить отмеченное выше разногласие и сделать однозначный выбор в пользу одного из двух подходов в вопросе отнесения тех или иных элементарных спектров к позициям 4с и 4е типа: судить ли по величине магнитного момента (тогда большее из двух H_{eff} должно быть отнесено к позициям типа 4с [48]), или же подсчитывать число ионов Fe в первой координационной сфере (тогда большее из двух H_{eff} должно быть отнесено к позициям 4е-типа [34]). Хотя чуть лучше аппроксимация экспериментальных данных удаётся в случае, если предположить, что в интерметаллидах $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (где R = Y, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Lu) эффективное поле $H_{\text{eff}}(4e) > H_{\text{eff}}(4c)$, т.е. число атомов Fe в ближайшем окружении оказывает большее влияние на H_{eff} , нежели величины их магнитных моментов. В целом же, для H_{eff} в соединениях $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (по меньшей мере, при низких температурах) более характерен следующий порядок убывания: $8j_1 > 4e > 16k_2 > 16k_1 > 8j_2 > 4c$, а не тот, на который ссылаются авторы [46].

Таблица А.5 – Значения размерных коэффициентов a , b , c , d и соответствующие значения эффективных полей на ядрах ^{57}Fe в узлах разных типов соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (где $\text{R} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy}$) при температуре 4.2 К, рассчитанные с использованием уравнения (А.10б) для минимального и среднего значений вектора невязки (А.9).

	Магнитные моменты, μ_B							Коэффициенты, Тл/ μ_B				Эффективные поля, кЭ						Отклоне- ние
	16k ₁	16k ₂	8j ₁	8j ₂	4с	4е	μ_s	a	b	c	d	16k ₁	16k ₂	8j ₁	8j ₂	4с	4е	
Pr ₂ Fe ₁₄ B	[29]							Эксперимент [29]:				321	333	368	309	280	337	3.6
min	2.07	2.15	2.37	2.01	1.77	2.18	1.41	151.3	-0.33	0.645	6.4	320	332	368	309	280	337	
среднее	$\mu_{Pr}(4f) = 3.2$			$\mu_{Pr}(4g) = 3.4$				150.3	-0.24	0.361	8.8	321	333	368	311	279	338	
Nd ₂ Fe ₁₄ B	[29]							Эксперимент [29]:				323	334	373	317	282	353	16.0
min	2.08	2.16	2.43	2.06	1.97	2.28	0.71	178.5	0.18	-2.573	-54.0	320	334	373	317	282	355	
среднее	$\mu_{Nd}(4f) = 3.3$			$\mu_{Nd}(4g) = 3.4$				159.7	-0.19	-3.309	21.1	321	334	366	317	282	354	
Gd ₂ Fe ₁₄ B	[41]							Эксперимент [29]:				326	340	375	316	285	354	6 686
min	2.10	2.33	2.24	2.52	2.42	2.03	-0.99	44.1	-12.05	9.201	-633.7	326	340	295	297	285	354	
среднее	$\mu_{Gd}(4f) = -6.4$			$\mu_{Gd}(4g) = -6.4$				-180.2	4.10	0.533	-668.8	371	328	335	311	285	373	
	[19]							Эксперимент [29]:				326	340	375	316	285	354	24 381
min	2.19	2.39	2.33	2.60	2.48	2.04	-2	49.5	-14.17	10.168	-341.1	326	340	294	287	285	224	
среднее	$\mu_{Gd}(4f) = -6.4$			$\mu_{Gd}(4g) = -6.4$				-73.6	-5.15	-0.370	-315.6	326	340	355	301	364	382	
Tb ₂ Fe ₁₄ B	[19]							Эксперимент [29]:				324	337	375	318	285	356	8 676
min	2.19	2.39	2.32	2.60	2.47	2.03	-2.86	43.2	-15.57	7.633	-254.9	324	337	292	277	285	356	
среднее	$\mu_{Tb}(4f) = -7.9$			$\mu_{Tb}(4g) = -8.7$				-127.3	1.57	-0.236	-207.4	355	329	338	310	316	372	
Dy ₂ Fe ₁₄ B	[19]							Эксперимент [29]:				320	333	368	313	281	355	8 378
min	2.17	2.38	2.30	2.59	2.44	2.02	-1.74	40.9	-16.32	6.972	-430.3	320	333	287	270	281	355	
среднее	$\mu_{Dy}(4f) = -9.7$			$\mu_{Dy}(4g) = -9.7$				0.1	-10.98	2.819	-375.6	342	345	335	297	345	370	

док (до 1.41 μ_B). Остаётся отрицательным вклад в H_{eff} магнитных моментов ионов Fe из ближайшего окружения, тогда как примерно такой же по порядку величины вклад от соседних ионов Pr – положительный.

У $Nd_2Fe_{14}B$ всё несколько сложнее. Как видно из результатов, приведённых в таблице A.5, рассчитанные при 4.2 К для $Nd_2Fe_{14}B$ значения размерных коэффициентов a, b, c, d для минимального вектора невязки и усреднённый набор коэффициентов (178.5, 0.18, -2.573, -54.0 Тл/ μ_B и 159.7, -0.19, -3.309, 21.1 Тл/ μ_B соответственно) плохо согласуются между собой не только по величине (коэффициенты d), но и по знаку (коэффициенты b и d). Сравнивая эти наборы параметров с полученными для соединения $Pr_2Fe_{14}B$, обнаруживаем, что в этом случае предпочтительнее набор усреднённых коэффициентов, т.к. очевидно, что вклад от магнитных моментов ионов Fe из ближайшего окружения при переходе от $Pr_2Fe_{14}B$ к $Nd_2Fe_{14}B$ по знаку не должен изменяться на противоположный. Однако сохраняется проблема с коэффициентом c . Его знак, так же, как и у $Pr_2Fe_{14}B$, должен быть положительным. Можно предположить, что это несоответствие обусловлено некорректным определением величин магнитных моментов ионов Nd в узлах 4f- и 4g-типа. На это указывает также и сравнительно низкое значение $\mu_s(Nd_2Fe_{14}B) = 0.71 \mu_B$.

В случае соединений тяжёлых РЗМ (Gd, Tb, Dy) соответствие экспериментально полученных и расчётных значений $H_{eff,i}$ (где $i = 16k_1, 16k_2, 8j_1, 8j_2, 4c, 4e$) гораздо хуже. Во-первых, вектора невязки более чем на два порядка больше, чем для рассмотренных выше соединений Pr и Nd (в таблице A.5 курсивом выделены расчётные $H_{eff,i}$, значения которых существенно отличаются от экспериментальных). Во-вторых, соответствующие вектора невязки меньше минимальных в ряду частных решений (в 1.5 – 3.5 раза) для наборов размерных коэффициентов a, b, c, d , полученных путём усреднения по результатам решения шести систем уравнений, хотя более физическими представляются значения этих коэффициентов именно для первых. В-третьих, для $Gd_2Fe_{14}B$ значения локальных магнитных моментов, приведённые в работе [19], представляются более точными, чем полученные в работе [41].

Анализируя полученные результаты, можно отметить существенные отличия от рассмотренных выше случаев в части доли различных вкладов в эффективное поле на ядрах ^{57}Fe : (1) почти в четыре раза уменьшился вклад от собственных магнитных моментов резонансных ионов ($a = 40 - 50$ Тл/ μ_B в отличие от $150 - 180$ Тл/ μ_B у $Pr_2Fe_{14}B$ и

Nd₂Fe₁₄B); (2) более чем на порядок увеличился отрицательный вклад магнитных моментов ионов Fe из ближайшего окружения ($b = -12 - -17$ Тл/μВ в отличие от $-0.2 - -0.4$ Тл/μВ у Pr₂Fe₁₄B и Nd₂Fe₁₄B); (3) вклад ионов РЗМ стал отрицательным, при этом по абсолютной величине тоже увеличился примерно на порядок ($c = 6 - 10$ Тл/μВ) по сравнению с лёгкими РЗМ; (4) увеличилась степень отрицательной поляризации электронов проводимости и более чем на порядок увеличился их вклад в H_{eff} . С первым и последними двумя слагаемыми уравнения (А.10б) всё более или менее понятно, ведь магнитные моменты тяжёлых РЗМ в 3 – 4 раза больше, чем у лёгких, а вектор намагниченности подрешётки тяжёлых РЗМ ориентирован антипараллельно вектору магнитного момента подрешётки Fe. Остаётся открытым вопрос о природе резкого увеличения вклада в H_{eff} от магнитных моментов Fe из ближайшего окружения резонансного иона.

А1.4. Сверхтонкие поля на ядрах РЗМ ионов в соединениях R₂Fe₁₄B

Сверхтонкие поля на ядрах РЗМ ионов в соединениях R₂Fe₁₄B, приведённые в работе *Y. Berthier et al.* [80] по результатам ЯМР и мёссбауэровской спектроскопии для R = Y, Nd, Gd, Dy и Lu, представлены в таблице А.6.

Таблица А.6 – Сверхтонкие поля на ядрах РЗМ ионов в соединениях R₂Fe₁₄B, измеренные при 4.2 К методами ЯМР ($H_{eff}^{нас}$) и ЯГРС ($H_{eff}(i)$, $i = 4f, 4g$) (положительный знак определяется ориентировкой 4f-момента) [80].

	$H_{eff}(4f)$, Тл	$H_{eff}(4g)$, Тл	$H_{eff}^{нас}$, Тл	$\Delta H_{eff}(4f)$, Тл	$\Delta H_{eff}(4g)$, Тл
Nd ₂ Fe ₁₄ B	360.0	345.0	428.0	-68.0(10)	-83.0(10)
Gd ₂ Fe ₁₄ B	14.7	27.9	-34.0	48.7(5)	61.9(5)
Dy ₂ Fe ₁₄ B	620.0	632.7	588.0	32.0(10)	44.7(10)
Lu ₂ Fe ₁₄ B	64.0	64.0	0	64.0(2)	64.0(2)
Y ₂ Fe ₁₄ B	23.0	23.0	0	23.0(1)	23.0(1)

Как видно, их величина, а также вклад от магнитных моментов ионов железа из ближайшего окружения (определён для немагнитных РЗМ Y и Lu), очень хорошо согласуются с полученными нами для соединений Y₂Fe₁₄B и Lu₂Fe₁₄B результатами (если

учесть, что этот вклад является суперпозицией вклада соседних ионов Fe ($H_{nn,F}$), а также вклада от поляризации электронов проводимости магнитными моментами ионного остова (H_{ep}): во-первых, по порядку величины и, во-вторых, что самое важное, по величине отношения $H_{ep}(\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B})/H_{ep}(\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) \approx 2.783$, которое очень близко к соответствующему отношению коэффициентов $d(\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B})/d(\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) \approx 2.876$ и к величине отношения сверхтонких параметров s -электронов $A_s(\text{Lu})/A_s(\text{Y}) = 4.8/1.7 \approx 2.824$, рассчитанному *I.A. Campbell* [81]. Это подтверждает применимость и эффективность предложенного нами феноменологического представления эффективных (сверхтонких) полей на ядрах резонансных ионов (A.5) и (A.10), по меньшей мере, для немагнитных РЗМ.

A2. Температура Кюри

Температуры Кюри (T_C) интерметаллических соединений РЗМ с 3d-металлами, в том числе трёхкомпонентных, в том числе со структурой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, являются результатом кумулятивного эффекта трёх типов обменных взаимодействий: T–T, R–T и R–R, где T – 3d-металл (Fe, Co или Ni), а R – РЗМ [3]. Экспериментально полученные значения T_C для соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ приведены в таблице А.1. Как видно, несмотря на близость среднего момента Fe в этих соединениях ($\sim 2.1\mu_B$) к магнитному моменту чистого Fe ($2.21\mu_B$), T_C Fe (= 1043 K) существенно больше, чем T_C любого из соединений этого ряда. Хотя значения T_C таких же соединений кобальта ($\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$) почти вдвое больше [4]. Эта особенность является общей для всех известных бинарных соединений R-Fe, T_C которых вместе с $T_C(\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B})$ приведена на рис. А.2.

На рис. А.2 можно отметить еще

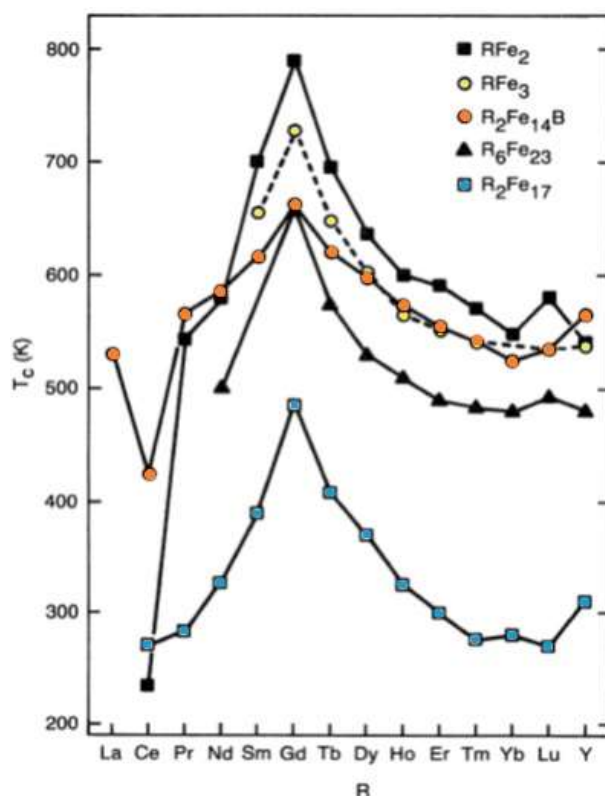


Рисунок А.2 — Температуры Кюри T_C интерметаллических соединений RFe_2 , RFe_3 , $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, R_2Fe_{17} и R_6Fe_{23} [3]. Значения T_C для $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ приведены в таблице А.1.

одну очень важную с точки зрения материалов для постоянных магнитов особенность: соединения $R_2Fe_{14}B$ имеет более высокую (примерно на 250 К) T_C , чем соединения со стехиометрией R_2Fe_{17} . И это несмотря на то, что среднее координационное число для атомов Fe в R_2Fe_{17} выше (чего и следовало ожидать из-за большего относительного количества атомов Fe). Однако в решётке R_2Fe_{17} только половина Fe узлов треугольной сетки занята позициями типа Fe(c), а атомы R разделяют половину слоев Fe [82]. В структуре $R_2Fe_{14}B$, напротив, нет атомов РЗМ, которые могли бы нарушить обмен Fe-Fe в заполненных треугольных сетках Fe (рис. 2.1), а атомные плоскости, содержащие атомы R, разделяют не один, а три слоя Fe. Это, по-видимому, и является основной причиной более высокой T_C соединений $R_2Fe_{14}B$. Ещё одной особенностью является то, что в любом ряду изоструктурных соединений R-T соединения с Gd, спин которого является наибольшим в ряду РЗМ, неизменно демонстрирует самую высокую T_C ; соединение $Gd_2Fe_{14}B$ здесь, как это видно на рис. А.2, также не является исключением.

А2.1. Коэффициент де Женна РЗМ иона и T_C соединений $R_2Fe_{14}B$

На рис. А.3 приведены зависимости T_C интерметаллических соединений $R_2Fe_{14}B$ от $\sqrt{G}$ – эффективного спин РЗМ-иона, где $G = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$ – коэффициент де Женна РЗМ иона. Высокие значения T_C для соединений La, Ce, Lu, Y и Th, в которых отсутствует магнитный момент R, указывают на то, что порядок величины T_C соединений $R_2Fe_{14}B$ задается обменными взаимодействиями между спинами железа (взаимодействия Т–Т-типа), которые являются прямыми и сильно зависят от межатомных расстояний [83] или от состава локальных атомных конфигураций Fe [11]. Значительные вариации T_C этих соединений (от 424 К у $Ce_2Fe_{14}B$ до 565 К у $Y_2Fe_{14}B$) указывает на высокую чувствительность электронной структуры Fe к виду РЗМ иона и, возможно, к параметрам решетки. В частности, авторы [84], анализируя эти изменения в терминах эффектов локального окружения, предполагают, что более высокая T_C соединения $Y_2Fe_{14}B$, по сравнению с соединениями La и Lu, обусловлена усилением магнитных взаимодействий в результате большей делокализации 4d-электронов Y, чем 5d-электронов La и Lu. И, по всей видимости, изменения в электронной структуре являются определяющими, т.к. наши оценки не подтверждают наличия каких-либо прямых корреляций T_C с параметрами решётки, а также вообще существование какой-либо связи T_C соединений $R_2Fe_{14}B$ с геометрическими параметрами немагнитных РЗМ ионов (см. вставку на рис. А.3).

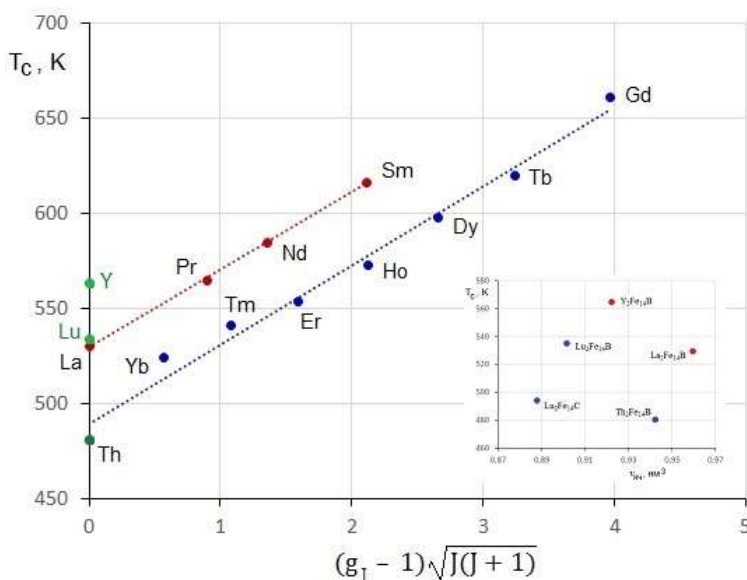


Рисунок А.3 – Зависимость температуры Кюри T_C соединений $R_2Fe_{14}B$ от параметра $\sqrt{G}$, где $G = (g_J - 1)^2 J(J+1)$ – коэффициент де Женна. На вставке приведены температуры Кюри в зависимости от объёма v элементарной ячейки соединений $R_2Fe_{14}B$ с немагнитными R (Y, La, Lu и Th).

Для соединений РЗМ, обладающих магнитными моментами, соответствующие T_C на рис. А.3 естественным образом разделяются на две группы, в зависимости от характера взаимодействия моментов в парах R-Fe: одна линейная функция $T_C(\sqrt{G})$ для ферромагнитных (легкие РЗМ) соединений и другая линейная функция $T_C(\sqrt{G})$ – для ферримагнитных (тяжелые РЗМ) соединений. Линейный характер зависимостей на рис. А.3, а также то, что наклон этих линейных функций практически одинаков, позволяет предположить, что изменение T_C в каждой из групп, скорее всего, определяется исключительно R-Fe обменом, который, очевидно, несколько меньше, но того же порядка, что и взаимодействия Fe-Fe-типа. Что же касается более низких значений T_C соединений $R_2Fe_{14}B$ с тяжелыми РЗМ, то *W.E. Wallace* [85] предположил, что это обусловлено уменьшением расстояния в парах Fe-Fe, вызванного уменьшением параметров решетки вследствие *эффекта лантаноидного сжатия*.

А2.2. Аномалии T_C соединений Fe с редкоземельными металлами

Примечательной особенностью бинарных соединений R-Fe, как это видно на рис. А.2, является общее снижение T_C по мере того, как возрастает содержание Fe в соединениях (увеличивается отношение $TM:R = \xi$). Для соединений R-Co и большинства соединений систем R-Ni тенденция как раз обратная (см., например, [86]). Хотя соединения $R_2Fe_{14}B$ в определённой мере нарушают указанную закономерность, поскольку их значения T_C находятся примерно между $T_C(RFe_3)$ и $T_C(R_6Fe_{23})$, тогда как можно было бы ожидать, что соединения с $\xi = 7$ будут иметь температуры упорядочения между соответствующими температурами соединений R_6Fe_{23} и R_2Fe_{17} .

К сожалению, понимания природы и количественного обоснования *ab initio*

выявленных закономерностей изменения T_C в зависимости от ξ даже в бинарных системах R-Fe до сих пор нет [87]. Качественно выявленные особенности объясняются более локализованным характером магнитных моментов Fe по сравнению с моментами Co и Ni, а также сильной зависимостью энергии обменного взаимодействия Fe-Fe от расстояния между атомами Fe. Например, в качестве основного параметра отношения ξ *K.H.J. Buschow* [88] определил отношение длины волны λ основной фриделевской осцилляции вблизи локализованного момента к расстоянию d между моментами. Он утверждает, что взаимодействие будет сильно ферромагнитным, если $\lambda/d > 1$, и что оно будет ослабевать по мере уменьшения этого отношения. В целом же, λ/d уменьшается по мере перехода от соединений Ni к соединениям Co, а от них, – к соединениям Fe, при этом увеличивается вероятность проявления антиферромагнитного вклада в обменные взаимодействия в парах Fe-Fe. Последнее подтверждается, в частности, результатами исследований *D. Givord and D. Courtois* [89].

Многие авторы ограничиваются предположением, что, если расстояние между атомами в некоторых парах Fe-Fe становится меньше 2.45 Å (расстояние до ближайших соседей в α -Fe), – обменное взаимодействие становится антиферромагнитным, и T_C таких соединений снижается [90]. Как известно, в соединениях R-Fe (включая $R_2Fe_{14}B$ [3]) с высоким содержанием Fe имеются пары атомов Fe-Fe, расстояние между которыми меньше указанного предела (к ним можно отнести атомы Fe в 4c-, 4e- и 8j₁-позициях)¹¹⁰. Теоретическое обоснование этого утверждения основано, как отмечает *J.F. Herbst* [3], на очень ранних идеях *А. Зоммерфельда*, *Х. Бете*, *Д.К. Слетера* и *Л. Нееля* [94-96] и, в частности, на предложенном ими критерии ферромагнетизма (обычно представляется графически в виде так называемой *кривой Бете-Слетера*) [94], который предполагает появление антиферромагнитного обмена между 3d-моментами при уменьшении расстояния между ними. Однако позднее, обсуждая этот вопрос, *J.B. Goodenough* [97] подчёркивал, что достоверность кривой Бете-Слетера вызывает серьезные сомнения и что в ряде случаев она вообще неверна. В конечном итоге, как отмечает *Г.С. Кринчик* [98], от критерия ферромагнетизма Бете-Слетера пришлось отказаться.

Не вдаваясь в дискуссию на эту тему, можно утверждать, что приписывание столь необычного поведения T_C интерметаллических соединений РЗМ с Fe исключительно

¹¹⁰ Имеется ряд экспериментальных данных, например, о магнитном упорядочении в пленках γ -Fe [91] или о зависимости намагниченности сплавов Fe-Ni от давления [92], прямо указывающих на зависимость энергии обменного взаимодействия Fe-Fe от расстояния между атомами [93].

зависимости обменного взаимодействия от расстояния, в общем случае является сильным упрощением. Например, помимо упоминавшихся выше исследований [11,84], *J.P. Gavigan et al.* [86], проанализировав снижение T_C с увеличением ξ в системах R-Fe в приближении молекулярного поля (в частности, коррелированное уменьшение коэффициента молекулярного поля n_{FF} , который характеризует энергию обменного взаимодействия в парах Fe-Fe), пришли к выводу, что на величину n_{FF} большее влияние оказывают не столько изменения межатомных расстояний в парах Fe-Fe, сколько эффекты локального окружения, и, в особенности, среднее число атомов Fe в первой координационной сфере.

В подтверждение этого, расчеты зонной структуры, выполненные *J. Kübler* [99], показывают, что сильное ферромагнитное обменное взаимодействие в интерметаллидах Fe-R связано со спиновыми структурами, в которых локальная координация атомов Fe мала. В случае же формирования плотноупакованных структур с большими локальными координациями атомов железа это взаимодействие резко ослабевает и даже может смениться на антиферромагнитное. *P. Mohn and E.P. Wohlfarth* [100] установили значимое влияние на T_C систем с коллективизированными электронами длинноволновых (т.е. гораздо больших, чем любые межатомные расстояния) спиновых флуктуаций. Соответствующие расчёты, выполненные для металлических Fe, Co и Ni, а также их соединений с Y, показали хорошее согласие с экспериментальными данными, включая противоположные тенденции в изменении T_C в зависимости от ξ в бинарных системах R-Fe и R-(Co, Ni).

С другой стороны, расстояния между атомами Fe остаются существенным фактором, влияющим на T_C интерметаллических соединений $R_2Fe_{14}B$. На это указывает, в частности, выполненный нами корреляционный анализ зависимостей T_C соединений $R_2Fe_{14}B$ от параметров и объёма соответствующих элементарных ячеек. Как видно на рис. А.4, лучше всего T_C коррелирует с параметром решётки a (коэффициенты корреляции R^2 для лёгких и тяжёлых РЗМ равны соответственно 0.9993 и 0.9354), хуже всего – с параметром решётки c (соответствующие коэффициенты равны 0.9718 и 0.8314), что вполне согласуется с большей чувствительностью расстояния в парах Fe-Fe к величине параметра a вследствие высокой плотностью упаковки атомов Fe в плоскостях, перпендикулярных оси c (именно в этих плоскостях расстояния в парах Fe-Fe являются наименьшими). Важную роль межатомных расстояний в парах Fe-Fe подтверждает также

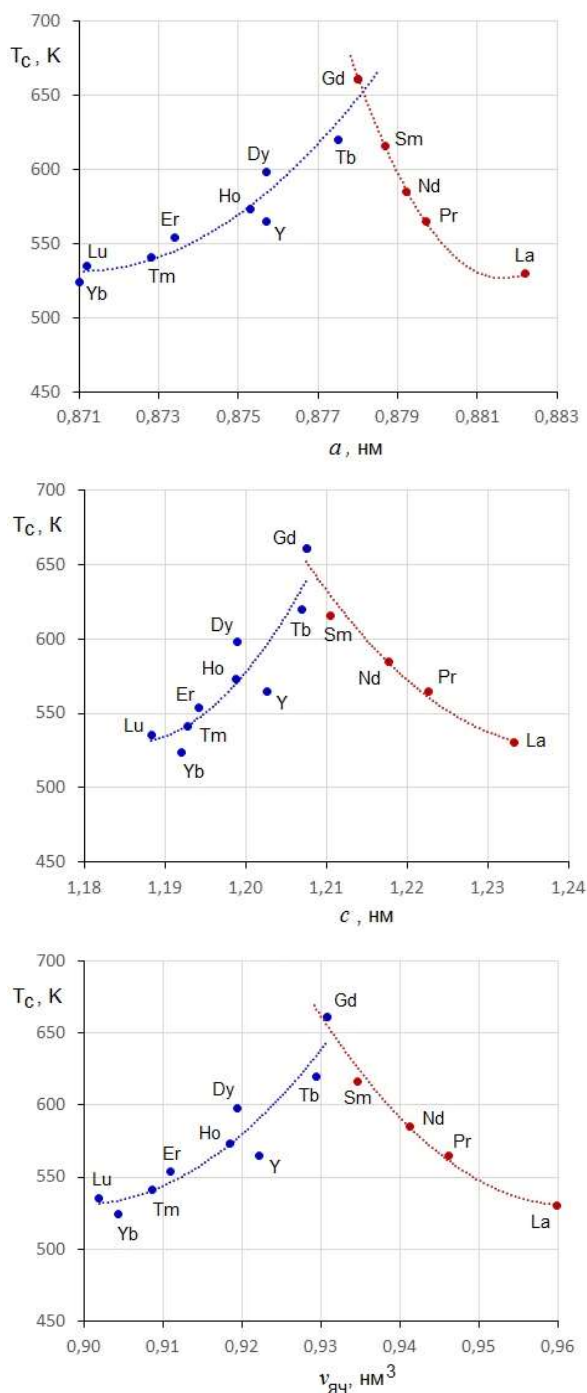


Рисунок А.4 – Температуры Кюри в зависимости от параметров a , c и объёма v элементарной ячейки интерметаллических соединений $R_2Fe_{14}B$.

крайней мере, в случае $Y_2Fe_{14}B$, зависимость $T_C(P)$ определяется преимущественно зависимостью намагниченности от давления, причем магнитный момент Fe уменьшается по мере уменьшения атомного объёма¹¹¹.

¹¹¹ Наблюдающееся повышение T_C соединения $Y_2Fe_{14}BH_y$ ($y < 1$) примерно на 30 К на один атом H авторы [101] объясняют не только увеличением в результате гидрирования параметров решётки и связанного с ним усиления ферромагнитного обмена, но также небольшим увеличением магнитного

то, что T_C изоструктурных соединений $Nd_2Fe_{14}C$, у которых параметры решётки меньше, чем у боридов, и, следовательно, больше вклад антиферромагнитного обмена между 3d-моментами, также ниже, чем у соединений $R_2Fe_{14}B$. Кроме того, в ряде исследований было установлено, что при приложении давления T_C соединений $R_2Fe_{14}B$ существенно снижается, а при введении в $R_2Fe_{14}B$ межузельных атомов (азот, водород), приводящем к увеличению параметров решётки [101-104], – наоборот, повышается. В частности, *J. Kamarad et al.* [105] показали, что в $Nd_2Fe_{14}B$ это снижение, измеренное по начальной восприимчивости под давлением 4 ГПа, происходит линейно, при этом $dT_C/dP = -1$ К/ГПа. *H. Nagata et al.* [106] обнаружили линейную зависимость T_C от давления для соединений Ce, Nd и Y, – полученные ими значения dT_C/dP в интервале давлений 0 – 6 ГПа находились в диапазоне -34 – -100 К/ГПа. Интересно, что T_C соединения $Ce_2Fe_{14}B$ после нагрева под давлением увеличивалась примерно на 60 К. Авторы [106] предположили, что это связано с аномальным поведением 4f-электронов Ce. *J.P. Gavigan et al.* [186] показали, что, по

Список литературы к Приложению А

1. Buschow K.H.J. – New Permanent Magnet Materials // Materials Science Reports. – 1986. – Vol. 1. – P. 1-64.
2. Herbst J.F., Lee R.W., Pinkerton F.E. – Rare Earth-Iron-Boron Materials: A New Era in Permanent Magnets // Annual Review of Materials Research. – 1986. – Vol. 16. – P. 467-485.
3. Herbst J.F. – $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects // Reviews of Modern Physics. – 1991. – Vol. 63. – P. 819-898.
4. Burzo E. – Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys // Reports on Progress in Physics. – 1998. – Vol. 61. – P. 1099-1266.
5. Pedziwiatr A.T., Wallace W.E. – Magnetism of $R_2Fe_{14}B$ -based systems // Journal of the Less-Common Metals. – 1986. – Vol. 126. – P. 41-52.
6. Физика и химия редкоземельных элементов. / Справ. изд. под ред. К. Гшнайнднера и Л. Айринга // М., Металлургия – 1982. – 336 с.
7. Тикадзуми С. – Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. Том 1 // М., Мир. – 1983. – 304 с.
8. Burzo E. – Some aspects concerning the magnetism of the rare-earth intermetallic compounds / in Proc. of the 10th Rare Earth Research Conf. // Carefree, Arizona. – 1973. – P. 96-104.
9. Herbst J.F., Yelon W.B. – Crystal and magnetic structure of $Pr_2Fe_{14}B$ and $Dy_2Fe_{14}B$ // Journal of Applied Physics. – 1985. – Vol. 57. – P. 2343-2345.
10. Koon N.C., Das B.N., Rubinstein M., Tyson J. – Magnetic properties of $R_2Fe_{14}B$ single crystals // Journal of Applied Physics. – 1985. – Vol. 57. – P. 4091-4093.
11. Cadogan J.M., Gavigan J.P., Givord D., Li H.S. – A New Approach to the Analysis of Magnetization Measurements in Rare-Earth Transition-Metal Compounds – Application to $Nd_2Fe_{14}B$ // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1988. – Vol. 18(4). – P. 779-787.
12. Rare Earth Iron Permanent Magnets / Ed. by J.M.D. Coey // Clarendon Press Oxford. – 1996.
13. Givord D., Li H.S., Tasset F. – Polarized neutron study of the compounds $Y_2Fe_{14}B$ and $Nd_2Fe_{14}B$ // Journal of Applied Physics. – 1985. – Vol. 57. – P. 4100-4102.
14. Givord D., Moreau J.M., Tenaud P. – $Nd_5Fe_{18}B_{18}$ ($Nd_{1.11}Fe_4B_4$), a New Nowotny-Like Phase – Structural and Magnetic Properties // Solid State Communications. – 1985. – Vol. 55(4). – P. 303-306.
15. Van Noort H.M, de Mooij D.B., Buschow K.H.J. – ^{57}Fe Mössbauer investigation of ternary compounds of the $Nd_2Fe_{14}B$ type // Journal of the Less-Common Metals. – 1986. – Vol. 115. – P. 155-165.
16. Herbst J.F., Yelon W.B. – Crystal and magnetic structure of $Ce_2Fe_{14}B$ and $Lu_2Fe_{14}B$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1986. – Vol. 54-57. – P. 570-572.

момента Fe. В подтверждение этого, в работе E. Burzo [107] отмечалось существование сильных корреляций между обменными полями и магнитными моментами Fe. В частности, было получено, что увеличение обменных взаимодействий приводит к возрастанию магнитного момента Fe примерно на $0,0005 \mu_B \cdot T^{-1}$.

17. Herbst J.F., Fuerst C.D., Yelon W.B. – Neutron powder diffraction study of Tb₂Fe₁₄B // Journal of Applied Physics. – 1993. – Vol. 73(10). – P. 5884-5886
18. Wolfers P., Obbade S., Fruchart D., Verhoef R. – Precise Crystal and Magnetic Structure Determinations. Part I. A Neutron Diffraction Study of Nd₂Fe₁₄B at 20K // Journal of Alloys and Compounds. – 1996. – Vol. 242. – P. 74-79.
19. Hummler K., Beuerle T., Fähnle M. – *Ab-initio* calculation of local magnetic moments and hyperfine fields in R₂Fe₁₄B (R = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1992. – Vol. 115. – P. 207-210.
20. Sellmyer D.J., Engelhardt M.A., Jaswal S.S., Arko A. – Electronic structure and magnetism of Nd₂Fe₁₄B and related compounds // Physical Review Letters. – 1988. – Vol. 60(20). – P. 2077-2080.
21. Szpunar B., Szpunar J.A. – Application of the recursion method to calculation of the local moments in Nd₂Fe₁₄B // Journal of Applied Physics. – 1985. – Vol. 57. – P. 4130-4132.
22. Gu Z.Q., Ching W.Y. – Comparative studies of electronic and magnetic structures in Y₂Fe₁₄B, Nd₂Fe₁₄B, Y₂Co₁₄B, and Nd₂Co₁₄B // Phys. Rev. B – 1987. – Vol. 36. – P. 8530-8546.
23. Jaswal S.S. – Electronic structure and magnetism of R₂Fe₁₄B (R = Y, Nd) compounds // Physical Review B. – 1990. – Vol. 41(14). – P. 9697-9700.
24. Zhong X.F., Ching W.Y. – Calculation of local orbital moments of conduction electrons in Nd₂Fe₁₄B // Journal of Applied Physics. – 1990. – Vol. 67. – P. 4768-4770.
25. Coehoorn R., Denissen C.J.M., Eppenga R. – Calculation of hyperfine fields in binary Y-Fe compounds and in Y₂Fe₁₄B // Journal of Appl. Phys. – 1991. – Vol. 69(8). – P. 6222-6224.
26. Ge S.H., Zhang Y.D., Li F.S., Budnick J.I., Panissod P. – Hyperfine Fields and Magnetism in the Nd₂Fe₁₄B Compound: a Combined Mössbauer and NMR Study // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1992. – Vol. 116(1-2). – P. 211-219.
27. Long G.J., Grandjean F., Pringle O.A. – On the determination of the hyperfine fields in various R₂Fe₁₄B compounds // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1993. – Vol. 125. – P. L29-L33.
28. Inoue J., Shimizu M. – Electronic structure and magnetic properties of Y₂Fe₁₄B // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1986. – Vol. 16. – P. 1051-1058.
29. Fruchart R., L'Héritier P., Dalmas de Réotier P., Fruchart D., Coey J.M.D., Ferreira L.P., Guillen R., Vulliet P., Yaouanc A. – Mössbauer spectroscopy of R₂Fe₁₄B // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1987. – Vol. 17(2). – P. 483-501.
30. Onodera H., Yamauchi H., Yamada M., Yamamoto H., Sagawa M., Hirosawa S. – Mössbauer study of the intermetallic compound Nd₂Fe₁₄B. II. Temperature dependence and spin reorientation // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1987. – Vol. 68. – P. 15-27.
31. Tharp D.E., Long G.J., Pringle O.A., Marasinghe G.K., James W.J., Grandjean F. – A Mössbauer Effect Study of Y₂Fe₁₄B and Its Aluminum Solid Solutions // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 64(10). – P. 5583-5585.
32. Itoh T., Hikosaka K., Takahashi H., Ukai T., Mori N. – Anisotropy energies for Y₂Fe₁₄B and Nd₂Fe₁₄B // Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 61. – P. 3430-3432.
33. Hellwig Ch., Girgis K., Coehoorn R., Buschow K.H.J., Fischer P., Schefer J. – Crystal and magnetic structure of the permanent magnetic material Ho₂Fe₁₄C // Journal of Alloys

and Compounds. – 1992. – Vol. 184(1). – P. 161-173.

34. Grandjean F., Long G.J., Pringle O.A., Fu J. – A Mössbauer effect study of the $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnets, where RE is Y, Pr, Nd, and Gd // *Hyperfine Interactions*. – 1990. – Vol. 62. – P. 131-146.

35. Herbst J.F., Croat J.J., Pinkerton F.E., Yelon W.B. – Relationships between crystal structure and magnetic properties in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // *Physical Review B*. – 1984. – Vol. 29(7). – P. 4176-4178.

36. Shi Y., Jin H., Jin M. – Interpretation ^{57}Fe Mössbauer measurements on $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ at 83K and 295K // *Physica Status Solidi (B)*. – 1989. – Vol. 151. – P. 249-257.

37. Panissod P., Wojcik M., Jedryka E. – Domain Wall NMR in Anisotropic Ferromagnets Application to the System $\text{Re}-(\text{CoFe})-\text{B}$ / in *Supermagnets, Hard Magnetic Materials*. Eds. by G.J. Long and F. Grandjean // Springer. – 1991. – P. 315-353.

38. Herbst J.F., Croat J.J., Yelon W.B. – Structural and magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // *Journal of Applied Physics*. – 1985. – Vol. 57. – P. 4086-4090.

39. Grandjean F., Long G.J., Tharp D.E., Pringle O.A., James W.J. – An analysis of the Mössbauer spectra of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ in terms of a new model // *Le Journal de Physique Colloques*. – 1988. – Vol. 49. – P. C8-581-C8-582.

40. Nordström L., Johansson B., Brooks M.S.S. – Calculated magnetic moments of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – Vol. 69. – P. 5708-5710.

41. Coehoorn R., Buschow K.H.J. – Valence-electron contributions to the electric-field gradient and the crystal field at rare-earth sites in intermetallic compounds // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – Vol. 69. – P. 5590-5592.

42. Dalmas De Reotier P., Fruchart D., Pontonnier L., Vaillant F., Wolfers P., Yaouanc A., Coey J.M.D., Fruchart R., L'heritier Ph. – Structural and magnetic properties of $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}(\text{D})_x$; RE = Y, Ce, Er // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1987. – Vol. 129. – P. 133-144.

43. Pringle O.A., Fu J., Long G.J., James W.J., Xie D., Yelon W.B., Grandjean F. – Neutron-diffraction and Mössbauer-effect studies of $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – Vol. 67(9). – P. 4762-4764.

44. Jędryka E., Wójcik M., Panissod P., Buschow K.H.J. – NMR study of the low temperature spin canting in $\text{Nd}_2(\text{CoFe})_{14}\text{B}$ with low Fe content // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – Vol. 67(10). – P. 4586-4588.

45. Gelato L. – BLOKJE, a computer program to calculate the domain of an atom in a structure // *Journal of Applied Crystallography*. – 1981. – Vol. 14. – P. 151-153.

46. Cadogan J.M. – Mössbauer spectroscopy and rare-earth permanent magnets // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1996. – Vol. 29. – P. 2246-2254.

47. Long G.J., Kulasekera R., Pringle O.A., Grandjean F., Buschow K.H.J. – A comparison of the Mössbauer effect spectra of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1992. – Vol. 117. – P. 239-250.

48. Rosenberg M., Deppe P., Sinnemann Th. – Mössbauer spectroscopy of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and related compounds // *Hyperfine Interactions*. – 1989. – Vol. 45(1-4). – P. 3-19.

49. Denissen C.J.H., De Mooij B.D., Buschow K.H.J. – Structure and ^{57}Fe Mössbauer

effect in $R_2Fe_{14}C$ compounds // Journal of the Less-Common Metals. – 1988. – Vol. 139. – P. 291-298.

50. Onodera H., Fujita A., Yamamoto H., Sagawa M., Hirosawa S. – Mössbauer study of the intermetallic compound $Nd_2Fe_{14}B$. I. Interpretation of complex spectrum // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1987. – Vol. 68. – P. 6-14.

51. Fujita A., Onodera H., Yamauchi H., Yamada M., Yamamoto H., Hirosawa S., Sagawa M. – Magnetic and ^{57}Fe Mössbauer studies of collinear spin rotation in $Ho_2Fe_{14}B$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1987. – Vol. 69. – P. 267-275.

52. Zeng X., Yu X. – A Mössbauer spectroscopic study of 3d magnetism of $R_2Fe_{14}B$ // Solid State Communications. – 1987. – Vol. 64(5). – P. 635-638.

53. Ebert H., Strange P., Gyorffy B.L. – The influence of relativistic effects on the magnetic moments and hyperfine fields of Fe, Co and Ni // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1988. – Vol. 18. – P. L135-L139.

54. Ebert H., Winter H., Johnson D.D., Pinski F.J. – A theoretical study of the hyperfine fields in BCC Fe_xCr_{1-x} and Fe_xCo_{1-x} alloys // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1990. – Vol. 2. – P. 443-453.

55. Onodera H., Yamaguchi Y., Yamamoto H., Sagawa M., Matsuura Y., Yamamoto H. – Magnetic properties of a new permanent magnet based on a Nd-Fe-B compound (NEOMAX). I. Mössbauer study // Journal of Magnetism and Magn. Mater. – 1984. – Vol. 46. – P. 151-156.

56. Pinkerton F.E., Dunham W.R. – Mössbauer effect studies of $Nd_2Fe_{14}B$ and related melt-spun permanent magnet alloys // Appl. Phys. Lett. – 1984. – Vol. 45(11). – P. 1248-1250.

57. Burzo E., Boltich E.B., Huang M.Q., Wallace W.E. – On the magnetic behavior of $R_2Fe_{14}B$ systems / in Proc. of the 8th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications and 4th International Symposium on magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys // Dayton, OH. – 1985. – P. 771-782.

58. Rosenberg M., Deppe P., Wojcik M., Stadelmeier H.H. – A NMR and Mössbauer study of $Nd_2Fe_{14}B$ // Journal of Applied Physics. – 1985. – Vol. 57. – P. 4124-4126.

59. Van Noort H.M., De Mooij D.B., Buschow K.H.J. – ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study of the magnetic properties of $R_2Fe_{14}B$ compounds ($R = Ce, Nd, Gd, Y$) // Journal of Applied Physics. – 1985. – Vol. 57. – P. 5414-5419.

60. Koon N.C., Abe M., Callen E., Das B.N., Liou S.H., Martinez A., Segnan R. – Mössbauer evidence of spin reorientation in single crystal $Nd_2Fe_{14}B$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1986. – Vol. 54-57. – P. 593-594.

61. Rani M., Kamal R. – Interpretation of Mössbauer effect measurements near the spin-reorientation temperature and the electric field gradient tensor of $Nd_2Fe_{14}B$ // Journal of the Less-Common Metals. – 1986. – Vol. 125. – P. 97-104.

62. Gubbens P.C.M., van der Kraan A.M., van Staple R.P., Buschow K.H.J. – ^{161}Tm Mössbauer effect in $Tm_2Fe_{14}B$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1987. – Vol. 68. – P. 238-242.

63. Tharp D.E., Yang Y., Pringle O.A., Long G.J., James W.J. (1987) – A Mössbauer effect study of the magnetic properties of $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ and $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ // Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 61. – P. 4334-4336.

64. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Лилеев А.С. – Эффект Мёссбауэра на ядрах ^{57}Fe в сплавах для постоянных магнитов на основе Nd-(Fe,Co,M)-B, где M – Al или Ti // Металлы. – 1996. – № 1. – С. 108-113.
65. Zhang Y.D., Budnick J.I., Yang D.P., Potenziani II E., Pedziwiatr A.T., Wallace W.E., Sagawa M. – Magnetic field dependence of ^{11}B and ^{57}Fe NMR In $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Compounds // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1989. – Vol. 79. – P. 136-142.
66. Leccabue F., Bolzoni F., Bocelli G., Calestani G., Deriu A., Ji S.-Q., Zhao J.-G., Sanchez Li J.L. – Magnetic, mössbauer and structural characterization of $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (RE = Nd, Y, Tb, Gd) single crystals // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990. – Vol. 83. – P. 174-176.
67. Li Z.W., Zhou X.Z., Morrish A.H. – ^{57}Fe Mössbauer studies of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{12.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}$ ($T = 77\text{--}300\text{K}$) // Physical Review B – 1990. – Vol. 41(13). – P. 8617- 8623.
68. Manivel Raja M., Narayanasamy A., Ravichandran V. – ^{57}Fe Mössbauer effect and X-ray studies of Nd-Fe-Sn-B permanent magnetic materials // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1996. – Vol. 159. – P. 345-351.
69. Yang C.J., Han J.S., Park E.B., Kim E.C. – Characterization of intergranular phase in $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_6$ ($x = 0; 1; 2; 3$) nanocomposite magnet by Mössbauer spectroscopy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 301. – P. 220-230.
70. Hummler K., Fähnle M. – *Ab initio* calculation of local magnetic moments and the crystal field in $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{R} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, and Er}$) // Physical Review B. – 1992. – Vol. 45(6). – P. 3161-3163.
71. Bogé M., Coey G.M.D., Czjzek G., Givord D., Jeandey C., Li S., Oddou J.L. – 3d-4f magnetic interactions and crystalline electric field in the $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds: magnetization measurements and Mössbauer study $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // Solid State Communications. – 1985. – Vol. 55(4). – P. 295-298.
72. Zhao L.Z., Guo W.T., Zhang Z.Y., Jiao D.L., Zhang J.S., Liu Z.W., Greneche J.M. – Structure, magnetic properties and Mössbauer study of melt-spun nanocrystalline Ce-rich ternary Ce-Fe-B alloy // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 715. – P. 60-64.
73. Valcanover J.A., Paduani C., Ardisson J.D., Samudio Pérez C.A., Yoshida M.I. – Mössbauer effect and magnetization studies of $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Ru}_x\text{B}_8$ alloys // Acta Materialia. – 2005. – Vol. 53. – P. 2815-2821.
74. Bocelli G., Calestani G., Deriu A., Leccabue F. – Crystallographic and Mössbauer study of $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // Solid State Communications. 1987. V. 61 (7). P. 451-455.
75. Buschow K.H.J., Van Noort H.M., De Mooij D.B. – Magnetic and structural properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Th}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ and related materials // Journal of the Less-Common Metals. – 1985. – Vol. 109. – P. 79-91.
76. Steyaert S., Le Breton J.M., Teillet J. – Kinetic parameters of the dissociation of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ during oxidation determined by Mössbauer spectrometry // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1996. – Vol. 8. – P. 10721-10736.
77. Kobayashi T., Yamasaki M., Hamano M. – Mössbauer study on intergranular phases in the bcc-Fe/NdFeB nanocomposite alloys // Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 87. – P. 6579-6581.

78. Leccabue F., Bolzoni F., Bocelli G., Calestani G., Deriu A., Ji S.-Q., Zhao J.-G., Sanchez Li J.L. – Magnetic, mössbauer and structural characterization of $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (RE = Nd, Y, Tb, Gd) single crystals // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1990. – Vol. 83. – P. 174-176.
79. Bara J.J., Bogacz B.F., Szytuła A. – Mössbauer effect investigations of the $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based intermetallic compounds // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1988. – Vol. 75. – P. 293-297.
80. Berthier Y., Bogé M., Czjzek G., Givord D., Jeandey C., Li H.S., Oddou J.L. – Exchange interactions and hyperfine field at the rare earth nuclei in $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1986. – Vol. 54-57. – P. 589-590.
81. Campbell I.A. – Hyperfine fields on impurities in ferromagnetic metals // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1969. – Vol. 2(7). – P. 1338-1351.
82. Савченко А.Г. – Структура и магнитные свойства интерметаллических соединений редких земель со стехиометрией R_2T_{17} / В реф. сб. Новости науки и техники. Сер.: Новые материалы, технология их производства и обработки // М., Изд-во ВИНТИ. – 1991. – Вып. 3-4. – С. 1-126.
83. Givord D., Lemaire R. – Magnetic Transition and Anomalous Thermal Expansion in R_2Fe_{17} Compounds // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1974. – Vol. MAG-10(2). – P. 109-113.
84. Bolzoni F., Gavigan J.P., Givord D., Li H.S., Moze O., Pareti L. – 3d magnetism in $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds / *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1987. – Vol. 66(1). – P. 158-162.
85. Wallace W.E. – Rare Earth-Transition metal permanent magnet materials / *Progress in Solid State Chemistry*. – 1985. – Vol. 16(3). – P. 127-162.
86. Gavigan J.P., Givord D., Li H.S., Voiron J. – 3d magnetism in R-M and $\text{R}_2\text{M}_{14}\text{B}$ compounds (M = Fe, Co; R = rare earth) // *Physica B: Condensed Matter*. – 1988. – Vol. 149(1-3). – P. 345-351.
87. Drebov N., Martinez-Limia A., Kunz L., Gola A., Shigematsu T., Eckl T., Gumbsch P., Elsässer C. – *Ab initio* screening methodology applied to the search for new permanent magnetic materials // *New Journal of Physics*. – 2013. – Vol. 15. – Art. No 125023 (24 pp).
88. Buschow K.H.J. – Intermetallic compounds of rare earth elements and Ni, Co, or Fe // *Physica Status Solidi (A)*. – 1971. – Vol. 7. – P. 199-210.
89. Givord D., Courtois D. – Exchange interactions in R-M intermetallics // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – Vol. 196-197. – P. 684-688.
90. Burzo E., Kirchmayr H.R. – Physical properties of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based alloys / in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Ed. by K.A. Gschneidner, Jr., and L. Eyring // Elsevier Sci. Publ. B.V. – 1989. – Vol. 12. – Ch. 82. – P. 71-132.
91. Kümmerle W., Gradmann U. – Ferromagnetism in γ -iron // *Solid State Communications*. – 1977. – Vol. 24(1). – P. 33-35.
92. Kouvel J.S., Wilson R.H. – Magnetization of iron-nickel alloys under hydrostatic pressure // *Journal of Applied Physics*. – 1961. – Vol. 32(3). – P. 435-441.
93. Савченко А.Г. – Особенности атомной структуры и спинового порядка в сплаве

50% Fe – 50% Ni // Автореферат диссертации. – М. – 1986. – 19 с.

94. Sommerfeld A., Bethe H. – Elektronentheorie der Metalle / in Handbuch der Physik. Ed. by H. Geiger and K. Scheel // Springer Verlag: Berlin. – 1933. – Vol. 24(2). – P. 595.

95. Slater J.C. – Atomic shielding constants // Physical Review – 1930. – Vol. 36(1). – P. 57-64.

96. Néel L. – Magnetic properties of the metallic state and energy of interaction between magnetic atoms // Annales de Physique (Paris). – 1936. – Vol. 5. – P. 232.

97. Goodenough J.B. – Magnetism and the chemical bond // Interscience, New York/London. – 1963. – P. 78-80.

98. Кринчик Г.С. – Физика магнитных явлений // М., Изд-во МГУ. – 1976. – 367 с.

99. Kübler J. – Magnetic moments of ferromagnetic and antiferromagnetic bcc and fcc iron // Physics Letters A. – 1981. – Vol. 81(1). – P. 81-83.

100. Mohn P., Wohlfarth E.P. – The Curie temperature of the ferromagnetic transition metals and their compounds // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1987. – Vol. 17(12). – P. 2421-2430.

101. Coey J.M.D., Yaouanc A., Fruchart D. – Effect of hydrogen on the magnetic properties of $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // Solid State Communications. – 1986. – Vol. 58(7). – P. 413-416.

102. Coey J.M.D., Yaouanc A., Fruchart D., Fruchard R., L'Heritier Ph. – Hydrogen dependence of the intrinsic magnetic properties of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // Journal of the Less-Common Metals. – 1987. – Vol. 131(1-2). – P. 419-423.

103. Bartolomé J. – Spin-Reorientation Transitions in Intermetallic Compounds / in Supermagnets, hard magnetic materials. Ed. by G.J. Long and F. Grandjean // Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. – 1991. – P. 261-282.

104. Isnard O., Yelon W.B., Miraglia S., Fruchart D. – Neutron-diffraction study of the insertion scheme of hydrogen in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // Journal of Applied Physics. – 1995. – Vol. 78(3). – P. 1892-1898.

105. Kamarad J., Arnold Z., Schneider J. – Effect of pressure on the curie and spin reorientation temperatures of polycrystalline $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compound // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1987. – Vol. 67(1). – P. 29-32.

106. Nagata H., Hirosawa S., Sagawa M., Ishibashi A., Endo S. – Pressure dependence of the Curie temperature of intermetallic compounds $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (R = Y, Ce, and Nd) // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1987. – Vol. 70(1-3). – P. 334-336.

107. Burzo E. – On the connection between the exchange field and the iron or cobalt moments in rare-earth compounds // Solid State Communications. – 1975. – Vol. 20(6). – P. 569-572.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Анализ имеющихся в литературе данных об исследуемых композициях наноструктурированных и нанокристаллических магнитотвёрдых материалов на основе сплавов систем (Nd,R)-(Fe,M)-B

Б1. Наноструктурированные и нанокристаллические магнитотвёрдые материалы на основе сплавов системы Nd-Fe-B

Нами проведён анализ более 490 публикаций, в которых приведены композиции нанокристаллических или наноструктурированных сплавов системы Nd-Fe-B (в том числе, ранее исследованных нами), полученных различными методами (закалка расплава на быстро вращающемся диске (спиннингование), HDDR-обработка сплавов, высоко-энергетический помол (механоактивация) порошков сплавов), как трёхкомпонентных, так и легированных такими элементами, как Al, C, Co, Cr, Cu, Dy, Ga, Gd, Mo, Mn, N, Nb, Pr, Si, Sm, Tb, Ti, V, W, Y, Zn, Zr. При этом, для определения наиболее распространённых составов по основным компонентам мы предполагали, что из перечисленных элементов замещают: (а) железо – Al, Co, Cr, Cu, Ga, Mo, Mn, Nb, Si, Ti, V, W, Zn, Zr; (б) бор – C, N; (в) неодим – Dy, Gd, Pr, Sm, Tb, Y.

С учётом этих предположений, был выполнен анализ композиций сплавов системы Nd-Fe-B, а также исследованы корреляции H_{ci} соответствующих МТМ с содержанием основных (РЗМ, В, Fe) компонентов сплавов. На рис. Б.1 все проанализированные в работе составы сплавов систем (Nd,R)-(Fe,M)-B (не зависимо от способа их получения) нанесены на концентрационную плоскость РЗМ – бор.

В целом можно отметить, что исследованные сплавы в основной своей массе на изотермическом разрезе тройной фазовой диаграммы Nd-Fe-B, рис. Б.2, при температуре 1000 °С располагаются в достаточно узкой области составов (заштрихованный прямоугольник на рис. Б.2). При этом, как видно на рис. Б.1, в самой этой области хорошо видны три группы составов, которые исследованы наиболее подробно: (1) в окрестности 6 ат. % бора и 12 ат. % РЗМ – сплавы вблизи стехиометрического состава $R_2Fe_{14}B$; (2) в окрестности 10 – 15 ат. % бора и 10 ат. % РЗМ; (3) в окрестности 20 ат. % бора и 8 ат. % РЗМ. Кроме того, на рис. Б.1 хорошо различимы линии, вдоль которых находится основная масса из 490 композиций, прежде всего, это сплавы на линии: (1) примерно 9.5

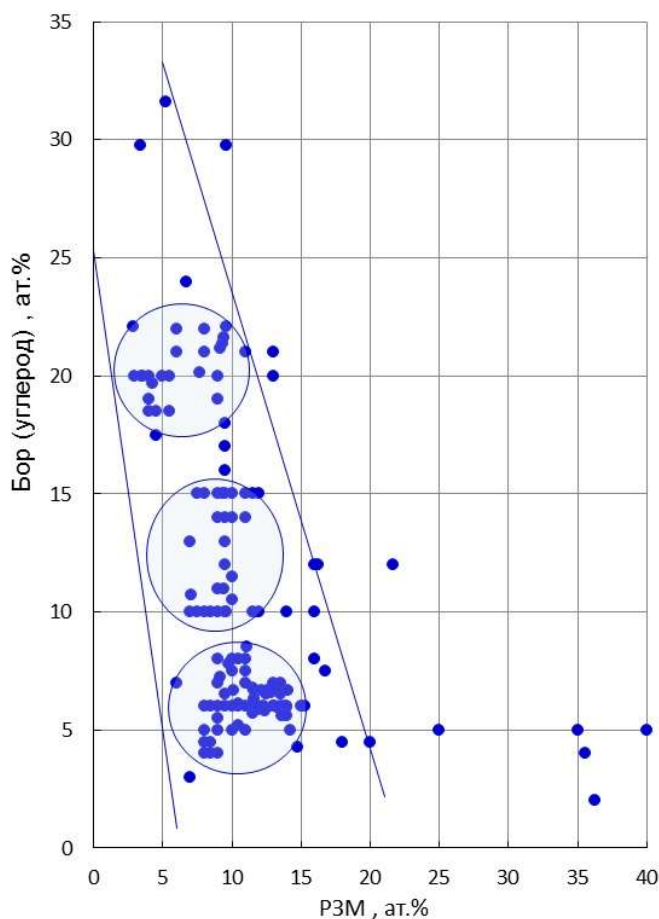


Рисунок Б.1 – Положение исследованных составов сплавов систем (Nd,R)-(Fe,M)-B на концентрационной плоскости РЗМ – бор. Здесь и далее на рисунках овалы и прямые линии нанесены для удобства зрительного восприятия.

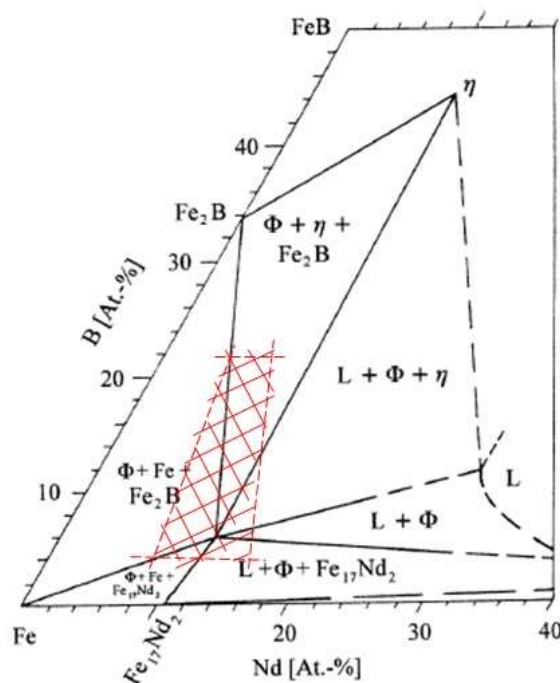
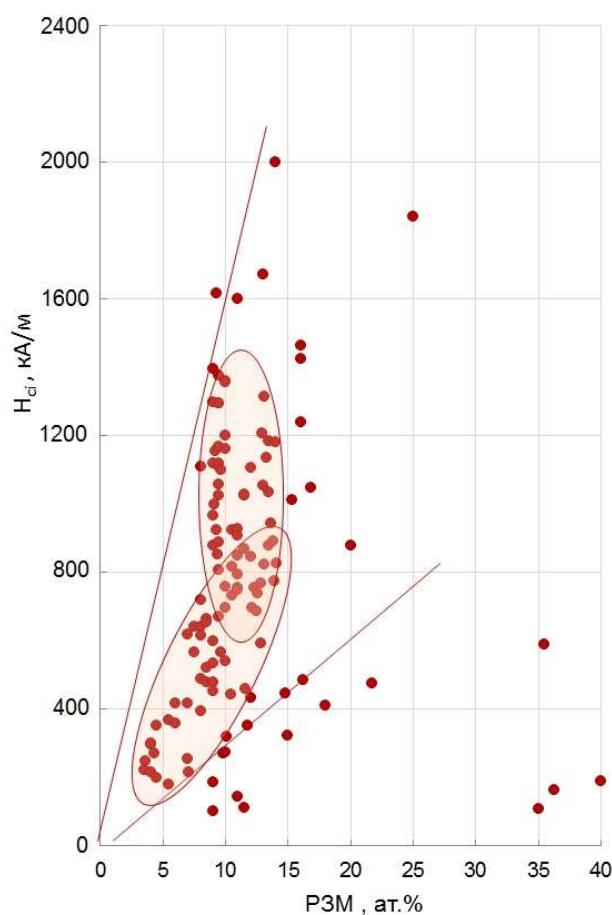


Рисунок Б.2 – Изотермический разрез тройной фазовой диаграммы Nd-Fe-B при температуре 1000 °С.

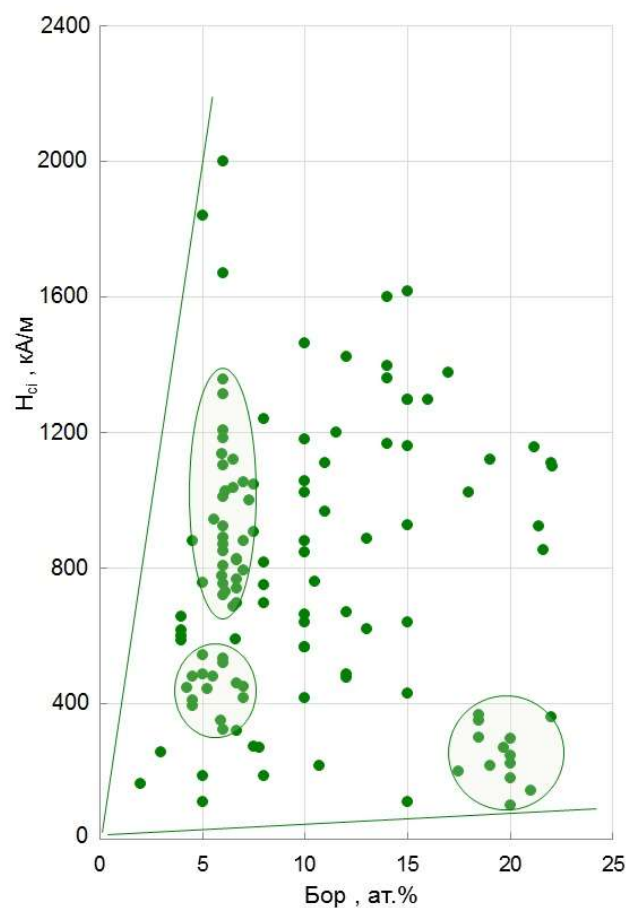
– 10 ат. % РЗМ и 5 – 20 ат. % бора; (2) 8 – 16 ат. % РЗМ и 6 ат. % бора; (3) линии 7.5 – 12.0 ат. % РЗМ и 10 или 15 ат. % бора; (4) 4 – 13 ат. % РЗМ и 20 ат. % бора.

На рис. Б.3 и рис. Б.4 приведены изменения H_{ci} сплавов систем (Nd,R)-(Fe,M)-B, полученных различными методами (спиннингование, HDDR-обработка, механоактивация), в зависимости от содержания в них РЗМ, бора, а также Fe и замещающих его элементов, соответственно.

Для зависимостей H_{ci} от содержания РЗМ (рис. Б.3(а)) закономерности изменения H_{ci} более выражены, по сравнению с диаграммами изменения H_{ci} в зависимости от содержания бора (рис. Б.3(б)) или эффективного «железа» (рис. Б.4) в сплавах. Например, на диаграмме изменения H_{ci} от содержания РЗМ (рис. Б.3(а)) можно выделить две характерных области составов: (1) высококоэрцитивную – материалы групп Группа I и



(а)



(б)

Рисунок Б.3 – H_{ci} сплавов систем (Nd,R)-(Fe,M)-В в зависимости от содержания РЗМ (а) и бора (б).

II – в окрестности 11 ат. % РЗМ (диапазон варьирования РЗМ от 7.5 до 14.0 ат. %) H_{ci} может изменяться, в зависимости от условий получения МТМ, в пределах от 640 до 1600 кА/м (8 – 20 кЭ), и даже выше; (2) низкокоэрцитивную – материалы групп I ... III – в интервале от 4 до 17 ат. % РЗМ, соответствующие H_{ci} имеют умеренные значения в диапазоне от 160 до 1040 кА/м (2 – 13 кЭ).

Результаты для зависимости H_{ci} от содержания бора (рис. Б.3(б)) демонстрируют наихудшую коррелированность с его содержанием. Хотя здесь можно выделить три концентрационных интервала: (1) в окрестности 6 ат. % В – высококоэрцитивные МТМ группы I, соответствующие H_{ci} имеют величину 640 – 1360 кА/м (8 – 17 кЭ); (2) в окрестности 6 ат. % В – низкокоэрцитивные МТМ группы II, соответствующие H_{ci} имеют величину 320 – 560 кА/м (4 – 7 кЭ); (3) в окрестности 18 – 20 ат. % В – низкокоэрцитивные МТМ группы III, соответствующие H_{ci} имеют величину менее 400 кА/м (5 кЭ).

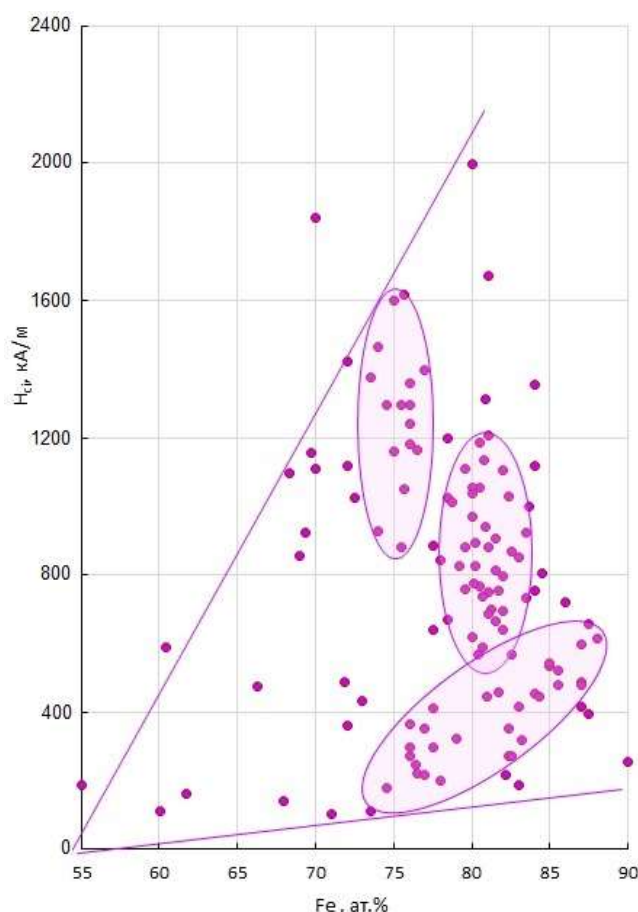


Рисунок Б.4 – H_{ci} сплавов систем (Nd,R)-(Fe,M)-В в зависимости от содержания «железа».

примерно, 160 до 640 кА/м (2 – 8 кЭ).

Далее мы более подробно остановимся на анализе композиций и изменениях H_{ci} МТМ на основе сплавов (Nd,R)-(Fe,M)-В, полученных методом быстрой закалки расплавов, в зависимости от содержания основных компонентов.

Б2. Быстрозакалённые сплавы систем (Nd,R)-(Fe,M)-В

На рис. Б.5 приведено положение составов сплавов систем (Nd,R)-(Fe,M)-В, получаемых методом быстрой закалки их расплавов на поверхности быстровращающегося стального или медного барабана (спиннингования), на концентрационной плоскости РЗМ-В. Исследованные композиции разрабатывались с начала 80-х годов прошлого века. Как видно, все они располагаются в довольно-таки широком интервале составов, особенно по содержанию бора. В частности, как видно на рис. Б.5, концентрации бора изменяются от 3 до 20 ат. %, а РЗМ – от 4 до 16 ат. %, при этом наи-

Как видно на рис. Б.4, очевидных корреляции H_{ci} и концентрации эффективного «железа» в сплавах систем (Nd,R)-(Fe,M)-В, получаемых различными методами, также как и в случае с бором, нет. Однако и здесь также условно можно выделить три характерные области составов, в которых они располагаются более или менее плотно: (1) высококоэрцитивная, – соответствующие H_{ci} имеют величину 880 – 1275 кА/м (11 – 21 кЭ), – в окрестности 75 – 76 ат. % Fe; (2) средне коэрцитивная, – в окрестности 82 ат. % Fe – соответствующие H_{ci} имеют величину 560 – 1200 кА/м (7 – 15 кЭ); (3) низкокоэрцитивная – в интервале от 76 до 87 ат. % Fe – соответствующие H_{ci} увеличиваются по мере увеличения концентрации Fe от,

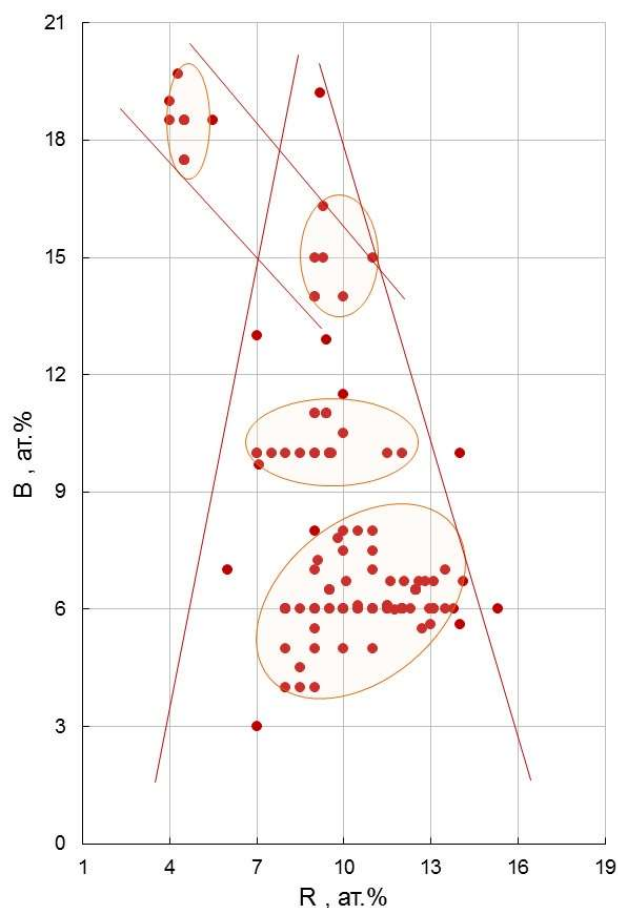


Рисунок Б.5 – Положение составов сплавов систем (Nd,R)-(Fe,M)-B, получаемых методами быстрой заковки (спиннингования), на концентрационной плоскости РЗМ-В.

содержанием бора (10 – 11 ат. %) и содержанием РЗМ – 7 – 11 ат. % (материалы группы I и II)); (3) с высоким содержанием бора (14 – 16 ат. %) и содержанием РЗМ – 9 – 11 ат. % (материалы группы III); (4) с высоким содержанием бора (17.5 – 19.5 ат. %) и содержанием РЗМ – 4.0 – 4.5 ат. % (материалы группы III).

На изотермическом разрезе тройной фазовой диаграммы Nd-Fe-B при температуре 1000 °С, рис. Б.6, видно, что первая область составов располагается таким

более распространённые составы сплавов по содержаниям РЗМ образуют практически равносторонний треугольник с вершиной в точке 19.2 ат. % В и 9.2 ат. % РЗМ (на рисунке треугольник выделен условно проведёнными линиями). Кроме того, имеется область сплавов с высоким содержанием бора (от 14 до 20 ат. %) шириной примерно 3 ат. %, которая перекрывается с вышеназванным концентрационным «треугольником» при минимальных содержаниях бора.

На рис. Б.5 можно выделить четыре концентрационные области: (1) с относительно низким содержанием бора (4 – 8 ат. %) и содержанием РЗМ 7 – 14 ат. % (материалы группы I); (2) с повышенным

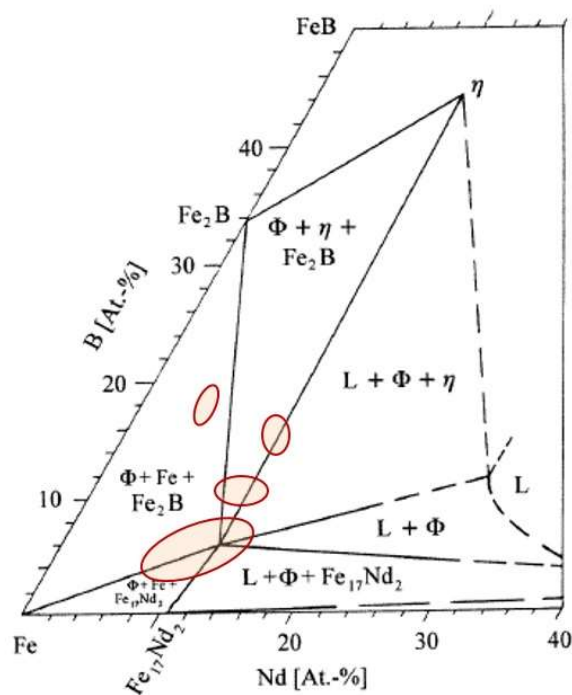


Рисунок Б.6 – Изотермический разрез тройной фазовой диаграммы Nd-Fe-B при температуре 1000 °С.

образом, что сплав стехиометрического состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ оказывается вблизи одного из фокусов очерченного эллипса, тогда как большая часть составов, согласуясь с возможностью реализации в них обменно-связного состояния, смещена в сторону «железного угла» тройной диаграммы состояния. Вторая область составов уже по содержанию бора находится далеко от МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, пересекая линии, соединяющие последнюю с бинарными интерметаллидом Fe_2B и η -фазой (рис. Б.6). Аналогично третья область, центр которой также располагается на линии, соединяющей МТФ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и η -фазу. Наконец, четвёртая область составов сплавов систем $(\text{Nd},\text{R})\text{-(Fe,M)-B}$, получаемых методом спиннингования, – это так называемые низконеодимовые высокоборные сплавы. Как известно, магнитотвёрдые свойства этих сплавов экстремально зависят от содержания РЗМ, поэтому эта область очень узкая, и, также, как и область три, вытянута вдоль оси концентраций бора, рис. Б.6.

Зависимости H_{ci} сплавов систем $(\text{Nd},\text{R})\text{-(Fe,M)-B}$, получаемых методом спиннингования, от содержания в них железа и замещающих его элементов (эффективного «железа»), РЗМ и бора, приведены на рис. Б.7 и рис. Б.8(а) и рис. Б.8(б) соответственно.

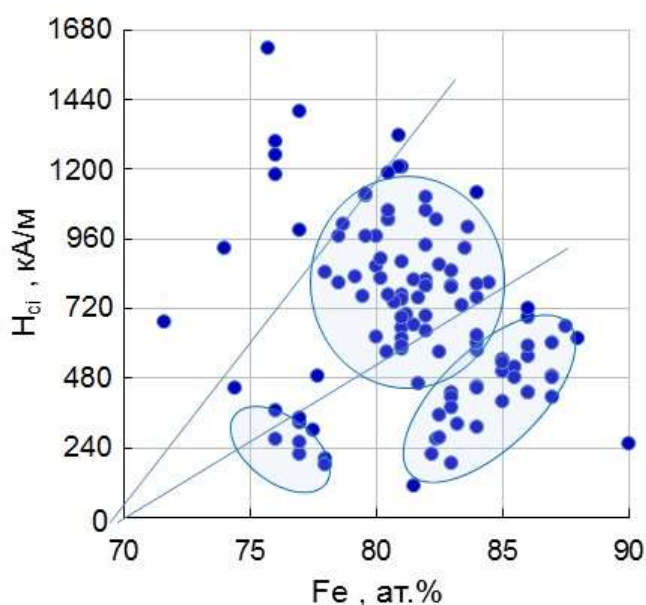


Рисунок Б.7 – H_{ci} сплавов систем $(\text{Nd},\text{R})\text{-(Fe,M)-B}$, получаемых методами быстрой закалки (спиннингования), в зависимости от содержания «железа».

Как видно на рис. Б.7, очевидных корреляции H_{ci} и эффективной концентрации «железа» в сплавах систем $(\text{Nd},\text{R})\text{-(Fe,M)-B}$, получаемых методом спиннингования, нет. Однако

здесь условно можно выделить три характерные области составов, в которых они располагаются более или менее плотно: (1) высококоэрцитивная, – соответствующие H_{ci} имеют величину 600 – 1275 кА/м (7.5 – 16.0 кЭ), – в окрестности 81 ат. % Fe, и две низкокоэрцитивные: (2) в окрестности 77 ат. % Fe – соответствующие H_{ci} имеют величину менее 400 кА/м (5 кЭ); (3) в интервале от 82 до 88 ат. % Fe – соответствующие H_{ci} увеличиваются по мере увеличения концентрации железа от, примерно, 160 до 640 кА/м (2 – 8 кЭ).

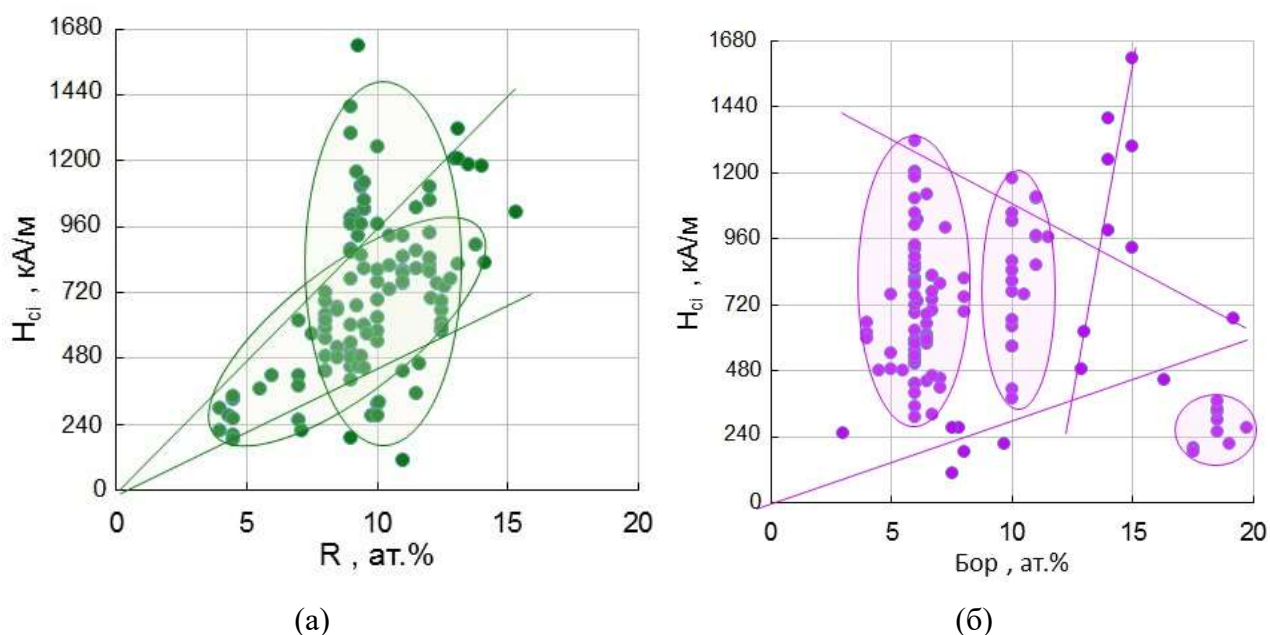


Рисунок Б.8 – H_{ci} сплавов систем (Nd,R)-(Fe,M)-B, получаемых методами быстрой закалки (спиннингования), в зависимости от содержания РЗМ (а) и бора (б).

Кроме того, на диаграмме на рис. Б.7 условно прямыми линиями выделена наклонная треугольная область с вершиной в точке с координатами 75.7 ат. %, 1608 кА/м (20.2 кЭ) (необходимо отметить, что это наибольшее из достигнутых в лабораторных условиях значений H_{ci} у БЗ сплавов системы Nd-Fe-B в ряду проанализированных композиций МТМ на основе сплавов систем (Nd,R)-(Fe,M)-B), в пределах которой располагается более 80 % всех исследованных составов БЗ сплавов, отражающая тенденцию возрастания H_{ci} по мере уменьшения суммарного содержания железа и замещающих его элементов.

Для зависимостей H_{ci} от содержания РЗМ (рис. Б.8(а)) и бора (рис. Б.8(б)) закономерности изменения H_{ci} более выраженные, особенно в зависимости от содержания

РЗМ. Например, на зависимости H_{ci} от содержания РЗМ (рис. Б.8(а)) можно легко выделить две характерных области составов: (1) в окрестности 9 ат. % РЗМ (диапазон варьирования РЗМ от 7.5 до 12.0 ат. %) соответствующие H_{ci} могут изменяться, в зависимости от условий получения, в пределах от 240 до 1600 кА/м (3 – 20 кЭ); (2) в интервале от 4 до 14 ат. % РЗМ, соответствующие H_{ci} имеют умеренные значения в диапазоне от 160 до 960 кА/м (2 – 12 кЭ).

Результаты для зависимости H_{ci} от содержания бора (рис. Б.8(б)) практически аналогичны наблюдающимся на зависимостях H_{ci} от суммарного содержания железа и замещающих его элементов (рис. Б.7). Также выделяются два концентрационных интервала: (1) в окрестности 7.5 – 10.0 ат. % В, – высококоэрцитивные, соответствующие H_{ci} имеют величину 1115 – 1440 кА/м (14 – 18 кЭ) и (2) в окрестности 5 ат. % В, – низкокоэрцитивные, соответствующие H_{ci} имеют величину менее 600 кА/м (7.5 кЭ).

Результаты для зависимости H_{ci} от содержания бора (рис. Б.8(б)) практически аналогичны наблюдающимся на зависимостях H_{ci} от суммарного содержания железа и замещающих его элементов (рис. Б.7). Здесь также можно выделить три (или даже четыре) характерные области составов, хотя, на первый взгляд, здесь, так же, как и в случае с «железом», очевидных корреляций не наблюдается. Однако здесь, так же, как и на рис. Б.7, можно очертить треугольную область, включающую две из трёх областей характеристических составов. При этом в отличие от железа, получающийся треугольник горизонтальный, с вершиной в точке 19.2 ат. % В, 670 кА/м (8.4 кЭ). Характеристика областей на рис. Б.8(б): (1) низкоборные композиции – в окрестности 6 ат. % В – соответствующие H_{ci} могут изменяться в зависимости от условий получения в пределах от 320 до 1320 кА/м (4.0 – 16.5 кЭ); (2) в окрестности 10 ат. % В – соответствующие H_{ci} могут изменяться в зависимости от условий получения в пределах от 400 до 1200 кА/м (5 – 15 кЭ); (3) высокоборные композиции, низкокоэрцитивные – в окрестности 18 ат. % В, соответствующие H_{ci} имеют значения, не превышающие 400 кА/м (5 кЭ).

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Сравнение кривых намагничивания из термически размагниченного состояния анизотропных микрокристаллических магнитов и изотропных нанокристаллических композиционных магнитов

В общем случае кривые начального намагничивания одноосных анизотропных микрокристаллических и изотропных нанокристаллических магнитов из термически размагниченного состояния, главным процессом намагничивания которых является смещение границ доменов, схематично могут быть представлены так, как это показано на рис. В.1 [Schäfer R. – The Magnetic Microstructure of Nanostructured Materials / in Nanoscale Magnetic Materials and Applications. Eds. by J. Ping Liu, Eric Fullerton, Oliver Gutfleisch and David J. Sellmyer // 2009. – Chapter 10. – P. 275–307]. При этом, как это видно из пояснений, приведённых в таблице В.1, не смотря на внешнюю схожесть, в их поведении можно выделить ряд принципиальных отличий.

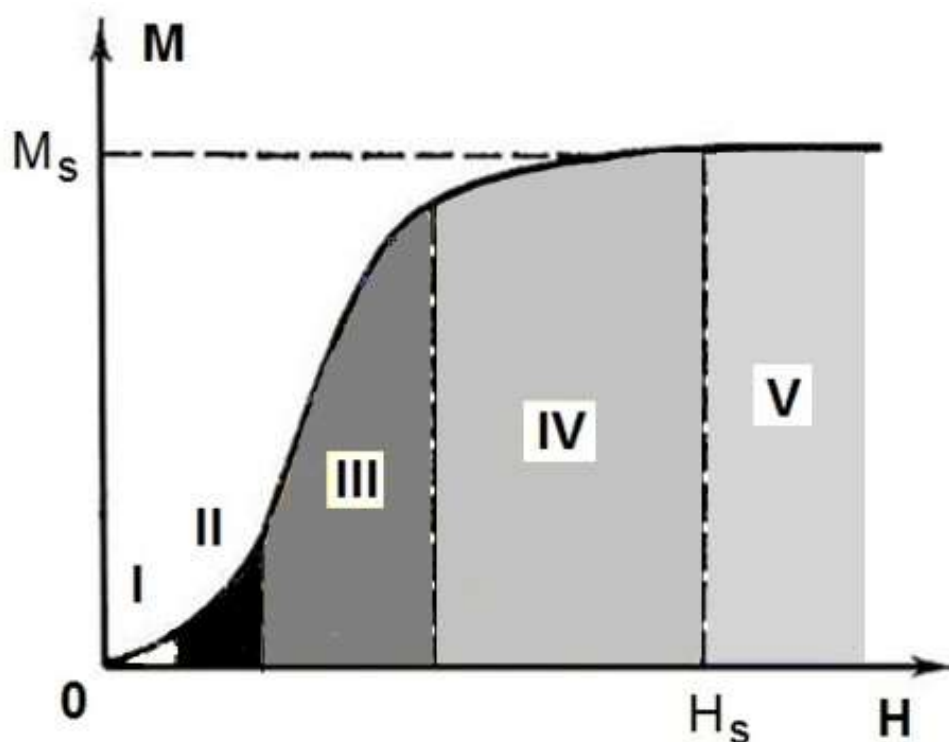


Рисунок В.1 – Схематическая кривая начального намагничивания одноосных анизотропных микрокристаллических и изотропных нанокристаллических магнитов.

Таблица В.1. Пояснения к рис. В.1.

Обозначение участка кривой $M(H)$	Общая характеристика участка кривой	Анизотропные микроструктурные магниты	Изотропные нанокристаллические композиционные магниты
I	Область обратимого намагничивания: $M = \chi_a H$, где $\chi_a = const$ – начальная магнитная восприимчивость	Очень узкая или отсутствует совсем, находясь за пределами чувствительности гистерезисграфа	Обратимое смещение границ доменов взаимодействия
II	Область Рэлея: $M \sim H^2$, $\chi \sim H$	Узкая, намагничивание осуществляется благодаря процессам смещения границ доменов: обратимым, линейно зависящим от H , и необратимым, квадратично зависящим от H	Аналогично, только доменами являются домены взаимодействия
III	Область быстрого роста намагниченности	Необратимое смещение доменных границ, намагничивание происходит скачками	Необратимое смещение границ доменов взаимодействия и вращение магнитных моментов магнитотвёрдых зёрен и связанных с ними обменным взаимодействием зёрен магнитомягкой фазы
IV	Область приближения к насыщению	Вращение векторов намагниченности неидеально ориентированных зёрен	Вращение векторов намагниченности случайным образом ориентированных зёрен магнитотвёрдой фазы в направлении приложения намагничивающего поля
V	Область парапроцесса		