

На правах рукописи



КОЛЬЧУГИНА Наталья Борисовна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ОЧИСТКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И СОЗДАНИЯ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ
R-Fe-B (R=Nd, Pr, Tb, Dy)**

05.16.01 - Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov i spлавов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный консультант: **Бурханов Геннадий Сергеевич**
член-корреспондент РАН, доктор технических наук,
профессор, главный научный сотрудник ИМЕТ РАН

Официальные оппоненты: **Крапошин Валентин Сидорович**
доктор технических наук, профессор кафедры
"Материаловедение" ФГБОУ ВПО "МГТУ им. Н.Э
Баумана"

Лилеев Алексей Сергеевич
доктор физико-математических наук, профессор
кафедры "Физического материаловедения" ФГАОУ
ВО "НИТУ "МИСиС"

Софронов Владимир Леонидович
доктор технических наук, профессор кафедры
«Химия и технология материалов современной
энергетики» Северского технологического института
- филиал ФГАОУ ВО «НИЯУ «МИФИ»

Ведущая организация: Акционерное общество «Ведущий Научно-
Исследовательский Институт Госкорпорации
"Росатом" по Химическим Технологиям»

Защита состоится «20» сентября 2018 года в 14 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д. 002.060.01 на базе ИМЕТ РАН по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, БКЗ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН, а также на официальном сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук, профессор



Блинов В.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы

Одной из важнейших задач современного материаловедения редкоземельных металлов (РЗМ) является разработка на их основе новых функциональных материалов с особыми физическими свойствами и, в частности, магнитными. В настоящий момент возможность достижения требуемого уровня функциональных свойств материалов рассматривается в совокупности их состава (основного и примесного), структуры (аморфной, нанокристаллической, поликристаллической, монокристаллической) и "размерного" фактора (порошки, пленки, фольги и т.д.). При этом чистота редкоземельных компонентов может быть определяющей.

Проблема выяснения истинных свойств веществ, обусловленных собственной химической и физической сущностью, а не влиянием примесей, одна из фундаментальных проблем естествознания [1,2]. С этой точки зрения большой научный интерес представляет всестороннее исследование свойств редкоземельных металлов высокой и особой чистоты, показывающее потенциал их практического применения при создании функциональных материалов на основе РЗМ.

Особенностью настоящего состояния редкоземельной промышленности России является существенное снижение производства и потребления РЗМ в отличие от мировой редкоземельной промышленности, для которой характерно расширение производства индивидуальных РЗМ, обусловленное появлением новых областей их использования наряду с традиционными. Тенденция развития редкоземельной промышленности России состоит в стремлении освободиться от зависимости от импорта РЗМ и наладить производство материалов на их основе в требуемых объемах. Примерно к 2001 году образовался дефицит магнитов в России. При этом оказывается под угрозой конкурентоспособность и стратегическая независимость промышленности Российской Федерации.

В 70-90 годах прошлого столетия в нашей стране и за рубежом применительно к решению проблем очистки редкоземельных металлов проводились интенсивные исследования по разработке физико-химических основ процессов дистилляции, электропереноса в твердом состоянии и зонной плавки. Были установлены физические закономерности и определены аппаратные возможности каждого метода, исследовано влияние основных параметров процессов очистки на достижение определенного уровня чистоты. При этом достижение ультранизкого уровня содержания примесей в РЗМ требует применения предварительных химических методов очистки исходных солей и последующих физических процессов очистки восстановленных металлов. Физические методы глубокой очистки (например,

электроперенос в твердом состоянии), как правило, трудоемки, длительны и малопродуктивны, и эффективны только в отношении определенной группы примесей. Вместе с тем, чаще всего, для реализации определенных свойств РЗМ не требуется их максимальная очистка, либо требуется очистка в отношении определенной группы примесей.

Исходя из вышесказанного, актуальность данной работы определяется существующими особенностями состояния редкоземельной промышленности России и потребностью страны в чистых и особо чистых РЗМ для разработки функциональных и, в частности, магнитных материалов с новым комплексом свойств. Большой перерыв в производстве РЗМ в России привел к отсутствию систематических данных о примесном составе используемых РЗМ по содержанию сопутствующих (другие РЗМ), технологических (Fe, Cu, и др.) и газообразующих (кислород, азот, водород и др.) элементов. Отсюда, первоочередной задачей исследования в рамках настоящей работы является реализация эффективных процессов очистки РЗМ и достижение оптимальных для их последующего применения соотношений «чистота металла – производительность метода». Следует отметить, что требования к уровню чистоты веществ, как правило, определяются экспериментально и зависят от области использования. Так, например, для получения постоянных магнитов (ПМ) достаточна чистота РЗМ 95-98% (особенно в отношении сопутствующих РЗМ). Однако в последнее время при изготовлении ПМ все больше внимания уделяется чистоте исходных РЗМ. Появились данные о существенной зависимости магнитных характеристик магнитов от чистоты входящих в их состав редкоземельных металлов.

Постоянные магниты на основе соединений $R_2Fe_{14}B$ ($R = Nd, Pr, Dy, Tb$) со структурой типа $Nd_2Fe_{14}B$ (фаза 2-14-1) являются одним из наиболее масштабных и практически значимых применений редкоземельных металлов. Несмотря на усилия по созданию новых магнитных материалов без редкоземельных металлов, замены магнитам на основе системы Nd-Fe-B не найдено, и их использование постоянно растет. В настоящее время магниты на основе системы Nd-Fe-B необходимы для применений в области получения экологически чистой энергии, в частности, в конструкциях ветряных генераторов и двигателей инновационных транспортных средств.

Для повышения такой характеристики, как коэрцитивная сила, ответственной за термовременную стабильность спеченных магнитов, осуществляют легирование сплава базового химического состава ($Nd_{14-15}Fe_{ост.}B_{6-8}$) редкоземельными элементами Dy и Tb. Однако из-за высокой стоимости тяжелых редкоземельных металлов и

практической монополии на производство РЗМ в Китае, значительное внимание уделяется их экономии, сокращению потребления в постоянных магнитах за счет развития новых технологий их получения.

Одним из перспективных путей экономии тяжелых РЗМ и повышения гистерезисных характеристик магнитотвердых материалов является прецизионная инженерия их микроструктуры и, в частности, использование процессов зернограничной диффузии и зернограничного структурирования. Эти подходы соответствуют направлению развития технологий будущего, как в части улучшения эксплуатационных свойств магнитов Nd-Fe-B, так и снижения их стоимости.

Процесс зернограничной диффузии тяжелых РЗМ реализуется в зарубежных промышленных технологиях получения магнитов Nd-Fe-B (magrise процесс). Однако с применением данного процесса можно получать магниты размером не более 5 x 5 x 5 мм. В исследовательских разработках процессы зернограничной диффузии и зернограничного структурирования реализуются при использовании технологии порошковых бинарных смесей, состоящих из основного сплава на основе системы Nd-Fe-B и либо порошков чистых РЗМ, либо сплавов, содержащих РЗМ. Использование порошков РЗМ может приводить к загрязнению материалов кислородом, а использование сплава предполагает введение дополнительного компонента и, как следствие, снижение содержания основной магнитотвердой фазы. Таким образом, поиск оптимальных компонентов порошковых смесей, которые позволят существенно увеличить гистерезисные характеристики магнитов при их экономном легировании тяжелыми РЗМ, является актуальной задачей.

Для ряда применений является своевременным создание магнитов на основе системы (Nd,Pr)-Fe-B, в которой празеодим является одним из заместителей неодима, способным положительно влиять на свойства магнитов. Такие разработки требуют достоверных знаний о фазовых состояниях в исходных системах, в том числе Pr-Fe. Однако сведения о диаграмме фазового состояния в системе Pr-Fe до сих пор являются противоречивыми.

Таким образом, наряду с важностью повышения чистоты РЗМ, существует необходимость разработок магнитных материалов с высокими гистерезисными характеристиками на основе систем РЗМ-Fe-B (РЗМ=Nd,Pr,Dy,Tb) при ресурсосберегающем потреблении РЗМ, реализация результатов которых будет способствовать решению проблем настоящего состояния производства редкоземельных магнитов в России.

Цель и задачи исследования

Основной целью данного исследования является развитие научных и технологических основ процессов получения редкоземельных металлов (РЗМ) особой чистоты, их сплавов и соединений для разработки и создания магнитотвердых материалов на основе систем РЗМ-Fe-B с высокими гистерезисными характеристиками, достигаемыми при экономном легировании тяжелыми РЗМ.

Для достижения основной цели решались следующие научно-технические задачи:

1. отработка режимов лабораторных технологий получения РЗМ особой чистоты методами дистилляции-сублимации и зонной перекристаллизации с использованием результатов предварительной оценки термодинамических и технологических факторов (в том числе, на основе имеющихся литературных данных), определяющих чистоту получаемых РЗМ, и анализ закономерностей формирования их примесного состава на основании большого объема полученных нами экспериментальных данных;

2. исследование роли примесного состава РЗМ в формировании их фундаментальных свойств на примере теплоемкости;

3. изучение физико-химических взаимодействий в системе Pr-Fe с использованием дистиллированного празеодима и аналитическое уточнение фазовых равновесий в системе Pr-Fe-B;

4. разработка эффективных добавок на основе гидридов РЗМ для использования их в качестве компонентов смесей при производстве спеченных постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B для реализации процессов зернограничной диффузии и зернограничного структурирования;

5. комплексное экспериментальное исследование структуры, фазового состава и гистерезисных свойств и выявление закономерностей формирования всех вышеуказанных параметров для постоянных магнитов на основе соединений $R_2Fe_{14}B$ ($R = Nd, Pr, Dy, Tb$), полученных по технологии бинарных порошковых смесей, содержащих гидриды РЗМ;

6. разработка постоянных магнитов на основе системы Nd-Pr-Fe-B, предназначенных для применений при низких и криогенных температурах и выявление закономерности формирования их фазового состава и гистерезисных свойств при использовании технологии бинарных порошковых смесей, содержащих гидрид PrH_2 .

Научная новизна состоит в том, что впервые выполнена систематизация экспериментальных данных о примесном составе РЗМ особой чистоты, особенностях его формирования при проведении процессов вакуумной дистилляции-сублимации с целью последующего выявления роли примесного состава при формировании фундаментальных свойств РЗМ и его контроля при разработке материалов на основе РЗМ.

Наиболее существенными являются следующие научные результаты:

1. Получены новые данные о структуре дистиллированных-сублимированных РЗМ, представленной удлинёнными кристаллами от 0.5 до 2.5 мкм в поперечном сечении и округлыми зёрнами размером 30-50 нм, наблюдаемыми в промежутках между кристаллами; существование такой структуры определяет ряд особенностей функциональных свойств данных металлов, типичных для их монокристаллического состояния;

2. Получены новые экспериментальные данные о теплоёмкости РЗМ особой чистоты Pr, Er, Tm, Lu, Y и роли примесного состава в формировании особенностей температурной зависимости их теплоёмкости при криогенных и низких температурах, что, в совокупности с данными о примесном составе РЗМ, очищенных методом вакуумной дистилляции-сублимации, можно рассматривать как основу для формирования нового научного направления - металлостроения редкоземельных элементов особой и высокой чистоты;

4. Получены новые экспериментальные и расчетные данные о фазовых равновесиях в системе Pr-Fe, достоверность которых обусловлена, в том числе, использованием сплавов на основе дистиллированного празеодима. Впервые показано существование соединения PrFe_2 в двух модификациях со структурами фаз Лавеса C14 и C15. Полученные экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системе Pr-Fe послужили основанием для аналитического уточнения фазовых равновесий в системе Pr-Fe-B.

5. Выявлены закономерности формирования и изменения структуры и свойств постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B, полученных при использовании метода бинарных порошковых смесей, содержащих гидриды редкоземельных металлов. Полученные данные являются научным обоснованием использования гидридов РЗМ (диспрозия, тербия, а также празеодима и неодима) в процессе производства спеченных постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B для реализации процессов зернограничной диффузии и зернограничного структурирования для повышения свойств магнитов при ресурсосберегающем потреблении тяжелых РЗМ.

6. Установлено формирование неоднородного распределения тяжелого РЗМ в зерне основной магнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ спеченного магнита в результате зернограничной диффузии при использовании добавок гидрида тяжелого РЗМ (тербия или диспрозия) в порошковой смеси и впервые обнаружены нано-размерные неоднородности в распределении РЗМ в пределах зерна; наличие установленных распределений компонентов постоянных магнитов позволяет существенно повысить их коэрцитивную силу по намагниченности при незначительном уменьшении остаточной магнитной индукции.

7. Впервые установлено повышение термической стабильности гистерезисных характеристик, коэрцитивной силы jH_c и критического поля H_k , постоянных магнитов Nd-Fe-B, полученных из порошковой смеси, содержащей гидрид DyH_2 , и обоснованы причины наблюдаемого явления, связанного с увеличением жесткости решетки фазы 2-14-1, легированной диспрозием, в приграничных областях зерен.

8. Получены новые экспериментальные данные о формировании структуры и химического состава фазовых составляющих постоянных магнитов системы (Nd,Pr)-Fe-B и впервые показано влияние спин-переориентационного перехода фазы со структурой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на формирование их гистерезисных характеристик при низких температурах.

Научная и практическая значимость работы

1. С использованием процессов дистилляции-сублимации по технологии, реализованной в ИМЕТ РАН, получены РЗМ металлы особой чистоты, наиболее чистые в нашей стране, примесный состав которых имеет ряд характерных особенностей: (1) содержание газообразующих элементов на уровне 10^{-2} - 10^{-3} мас. %, (2) содержание легколетучих и тугоплавких элементов на уровне 10^{-5} - 10^{-6} мас.%, (3) содержание сопутствующих редкоземельных элементов на уровне 10^{-2} - 10^{-5} мас.% и (4) содержание Fe, Cu, Al – на уровне 10^{-3} мас.%; уровень чистоты редкоземельных металлов (≥ 99.9 мас.%) соответствует мировому уровню РЗ металлов, используемых для проведения фундаментальных исследований их свойств и свойств сплавов на их основе.

2. Предложен и отработан метод зонной перекристаллизации неодима с использованием дуговой печи и медного кристаллизатора оригинальной конструкции, который может быть рекомендован для очистки от газообразующих примесей технического неодима низких марок, восстановления потребительских свойств окисленного некондиционного неодима, а также эффективен при использовании в

качестве операции для подготовки шихты при изготовлении магнитов с повышенными магнитными свойствами.

3. Данные по изобарной теплоемкости $C_p^\circ(T)$ празеодима, эрбия, тулия особой чистоты в широком интервале температур и определенные термодинамические функции - приведенная энергия Гиббса $\Phi^\circ(T)$, энтропия $S^\circ(T)$ и разность энтальпий $H^\circ(T)-H^\circ(0)$ - включены в банк термодинамических данных ИВТАНТЕРМО.

4. Получены экспериментально и термодинамически обоснованы данные о фазовых равновесиях в системе Pr-Fe, которые были аналитически адаптированы для системы Pr-Fe-B; новые данные о кристаллической структуре соединения PrFe_2 дают возможность его идентификации при разработках материалов на основе вышеуказанных систем.

5. Новый подход при разработке термостабильных магнитов на основе системы Nd-Fe-B, состоящий в использовании гидридов РЗМ TbH_{2-3} , DyH_{2-3} , PrH_2 , NdH_2 в качестве компонентов порошковых смесей при производстве постоянных магнитов; порошковые смеси с добавками гидридов РЗМ, как альтернатива традиционному моносплаву, опробованы и используются при производстве магнитов на предприятии АО "Спецмагнит". Способ получения термостабильных магнитов при использовании гидрида РЗМ защищен патентами. Использование гидридов позволяет повышать гистерезисные параметры магнитов при экономном использовании тяжелых РЗМ и улучшать их стабильность в условиях работы магнитов в широком интервале температур.

6. Повышена стабильность гистерезисных свойств магнитов при использовании гидрида диспрозия в порошковой смеси, что является существенным при выборе условий оптимальной термообработки магнитов на основе системы Nd-Fe-B и предсказания их работы при повышенных температурах.

7. Предложены составы постоянных магнитов системы (Nd,Pr)-Fe-B с содержанием празеодима 13 и 15 мас. % с температурой спин-переориентационного перехода ниже 77 К и получены магниты с магнитной энергией $(BH)_{\text{max}} = 51-56 \text{ МГс*Э}$ ($408-448 \text{ кДж/м}^3$) при 77 К.

Методология и методы исследования

Выполнен большой комплекс исследований, связанных с очисткой РЗМ, изучением их свойств и свойств сплавов и соединений, содержащих эти металлы, что позволяет объединить полученные результаты в аспекте примесного состава РЗМ и его существенного влияния на свойства материалов.

РЗМ были очищены методами вакуумной дистилляции-сублимации и зонной перекристаллизации, аттестованы по содержанию примесей. Дистиллированные-сублимированные РЗМ использованы при исследовании температурной зависимости изобарной теплоемкости при низких и криогенных температурах методом адиабатической калориметрии, при получении сплавов для исследования фазовых равновесий в системе Pr-Fe и для отработки режимов гидрирования РЗМ при разработке эффективных добавок при изготовлении постоянных магнитов на основе систем R-Fe-B (R = Nd, Pr, Dy, Tb). Была выполнена компьютерная термодинамическая оптимизация фазовой диаграммы системы Pr-Fe. Комплексное исследование структуры магнитотвердых материалов проведено с использованием методов рентгеноструктурного анализа, дифракции электронов, металлографического анализа, дифференциально-термического анализа, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, Мессбауэровской спектроскопии и оже-электронной спектроскопии. Для изучения магнитных свойств постоянных магнитов использовались стандартные методы определения гистерезисных характеристик магнитов и уникальные методики измерений в высоких магнитных полях (до 14 Т) при низких и криогенных температурах (доступные в Международной лаборатории высоких полей и низких температур и Институте низких температур и структурных исследований, Польской академии наук, г. Вроцлав, Польша).

Положения, выносимые на защиту

1. Особенности формирования примесного состава особо чистых РЗМ в процессе вакуумной дистилляции-сублимации, которые состоят в заметном снижении содержания газообразующих элементов (O, N, C, H, S), существенном снижении содержания легколетучих (Ca, Na, и др.) и тугоплавких (W, Ta и др.) металлов, возможности снижения содержания элементов, имеющих близкие с РЗМ давления паров (Fe, Cu, Al), и достижении чистоты РЗМ по содержанию около 70 примесей не ниже 99.9 мас. %.

2. Роль примесного состава РЗМ и групп примесей, магнитных и газообразующих, в формировании особенностей температурной зависимости изобарной теплоемкости РЗМ при криогенных и низких температурах (ниже 300 К).

3. Образование в системе Fe-Pr фаз Лавеса C14 и C15 в широком интервале концентраций (40-95 мас. % Pr) и температур (~1060-650°C), протекание следующей перестройки в процессе отжига: PrFe_2 (C14) \rightarrow PrFe_2 (C15) \rightarrow $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$; существование стабильной и равновесной фазы PrFe_2 со структурой фазы Лавеса C14 в системе Pr-Fe.

4. Уточненные фазовые равновесия в системе Pr-Fe и новый вид термодинамически оптимизированной равновесной фазовой диаграммы системы, в которой соединение PrFe_2 является стабильной фазой, образующейся по перитектической реакции $\text{L} + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} \Leftrightarrow \text{PrFe}_2$ при $\sim 1060^\circ\text{C}$ и испытывающей эвтектоидное превращение при $\sim 650^\circ\text{C}$.

5. Способ эффективного управления гистерезисными свойствами спеченных постоянных магнитов при их экономном легировании тяжелыми РЗМ путем использования метода бинарных смесей, содержащих гидриды РЗМ; роль гидридов в модифицировании структуры и формировании гистерезисных свойств постоянных магнитов на основе соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

6. Впервые обнаруженные в рамках данной работы нано-размерные неоднородности в распределении РЗМ в пределах зерен основной магнитной фазы (областей обогащенных тяжелым РЗМ и обедненных неодимом (празеодимом)), привлекаемые для обоснования магнитного твердения основной магнитной фазы.

Достоверность положений, выводов и рекомендаций диссертации обеспечена концепцией научно-обоснованного выбора, разработкой, и реализацией технологий очистки редкоземельных металлов технической чистоты, использованием для дальнейших исследований РЗМ особой чистоты, аттестованных по примесному составу, использованием современного оборудования, при изучении свойств и структуры сплавов и магнитотвердых материалов, а также сопоставлением полученных результатов с имеющимися литературными данными.

Личный вклад автора состоит в постановке задач работы, выборе объектов исследования и основных методик проведения экспериментов, самостоятельном выполнении экспериментальных исследований либо непосредственном участии в них, обработке, интерпретации и анализе результатов, обобщенных в данной работе, написании статей и подготовке публикаций. Автору принадлежит ведущая роль в разработке нового подхода - использования гидридов РЗМ в качестве компонентов порошковых смесей при получении высокоэффективных постоянных магнитов на основе систем R-Fe-B (R = Nd, Pr, Dy, Tb).

Апробация результатов работы

Результаты работы доложены: на I (1984) и II (1985) Всесоюзн. симп. "Неоднородные электронные состояния" (г. Новосибирск), Межд. симп. TMS and AusIMM (1992, Сан Диего, Калифорния, США), XIX Межд. школе-семинаре «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (2004, Москва), III Межд. симп. по

магнетизму (2005, Москва), VIII (2005, г. Гуаньчжоу, Китай), IX (2007, г. Астрахань, Россия), X (2009, г. Дзясин, Китай), XI (2011, г. Санкт-Петербург, Россия), XII (2013, г. Куньмин, Китай), XIII (2015, г. Казань, Россия) XIV (2017, г. Санья, о. Хайнань, Китай) Росс.-Китайском симп. "Новые материалы и технологии, Межд. научно-технической конф. «Материалы для пассивных радиоэлектронных компонентов», (2005, г. Пенза), Межд. конф. «Магниты и магнитные материалы», (2006, г. Суздаль), XIX Межд. конф. «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы» (2007, г. Суздаль), XVII (2007), XVIII (2008) (г. Градек над Моравицей, Чехия), XIX (2010, г. Рожнов, Чехия), XX (2011) XXI (2012), XXII (2013), XXIII (2014), XXIV (2015), XXV (2016), XXVI (2017) (г. Брно, Чехия) Межд. конф. по металлургии и материалам METAL, I (2008), III (2010), IV (2012), V (2014), VI (2016) Межд. конф. «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль), VIII Межд. симп. Хорватского металлургического общества (2008, Шибеник, Хорватия), II Межд. конф. по современным тенденциям в структурных материалах Somat 2012, (2012, г. Пльзень, Чехия), 23 (PERM2014, 2014, Аннаполис, Мериленд, США) и 24 (PERM2016 2016, Дармштадт, Германия) Межд. конф. по редкоземельным и будущим магнитам и их применениям, XIII Межд. конф. "Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения (2014, г. Суздаль), VII (1985.), VIII (1988) (г. Горький) Всесоюзных конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ и XV Конф. «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», (2015, г. Нижний Новгород), II (2015, г. Белокуриха, Алтайский край) и III (2016, г. Алматы, Казахстан) Межд. симп. «Фундаментальные вопросы добычи, разделения редких и редкоземельных элементов и создания современных материалов на их основе», XXI Межд. конф. по постоянным магнитам (2017, г. Суздаль).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 63 работы, в том числе 35 в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, получено 2 патента.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, каждая из которых содержит краткий обзор литературы по рассматриваемой в ней проблематике, списка цитируемой литературы из 280 наименований и 3 приложений. Диссертация изложена на 316 страницах машинописного текста и содержит 53 таблицы, 123 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность исследования и показана степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи работы, представлены новизна, научная и практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту. Введение также включает методологию и методы исследования, сведения о степени достоверности и апробации результатов.

Глава 1

В Главе 1, на основании обзора литературных данных по проблеме чистоты редкоземельных металлов и методам их получения в особо и высокочистом состояниях, обозначены предмет и задачи исследования диссертационной работы в части получения РЗМ в особо чистом состоянии методами дистилляционной и зонной перекристаллизации.

Очистка РЗМ методом дистилляции-сублимации

Описана методика и установка, использованная нами для очистки редкоземельных металлов технической чистоты Nd, Pr, Gd, Dy, Tb, Er, Ho, Tm, Lu, Y. Установка была разработана и сконструирована в Институте металлургии и материаловедения им А.А. Байкова Российской академии наук. Процесс очистки металлов осуществляется при нагреве в печи сопротивления с графитовым нагревателем при остаточном давлении 1.33×10^{-4} - 10^{-5} Па. Металл испаряется из танталового тигля и осаждается на медный водоохлаждаемый конденсатор. В зависимости от давления паров металла осуществлялся процесс либо дистилляции, либо сублимации с последующей конденсацией металла в твердую или жидкую фазу.

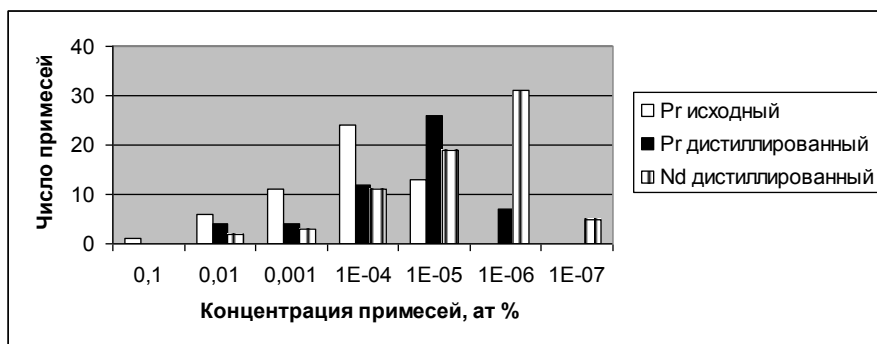
Для каждого металла были отработаны режимы процесса очистки, получен и проанализирован значительный объем экспериментальных данных по примесному составу дистиллированных и сублимированных редкоземельных металлов (металлы анализировались на содержание 55-73 примесных элементов), что позволило представить результаты в виде распределений примесей по их содержанию (рис. 1) и показать особенности примесного состава РЗМ, очищаемых данным методом. В качестве характеристики общей чистоты металла использовалось также отношение электросопротивлений $R_{300\text{ К}}/R_{4.2\text{ К}}$ (RRR).

По результатам арбитражных анализов, проведенных в ИХВВ РАН г. Нижний Новгород, ряд РЗМ - Pr, Nd, Tb, Tm и Lu, очищенных методом вакуумной дистилляции, признаны наиболее чистыми из полученных в нашей стране и приняты на постоянно-действующую Выставку-коллекцию веществ особой чистоты.

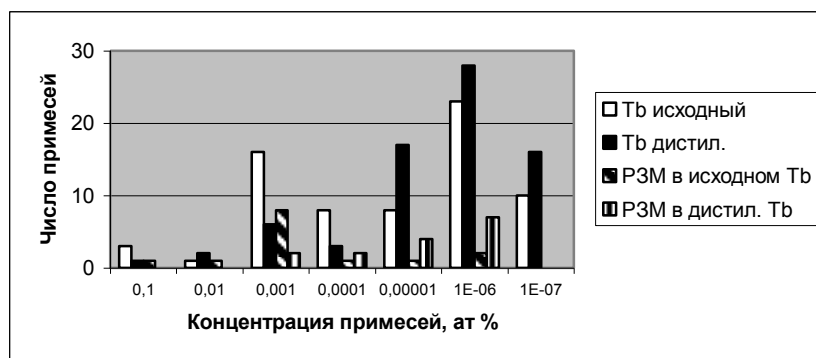
Празеодим. В результате дистилляции отношение $R_{300K}/R_{4.2K}$ для празеодима увеличивается с 5-20 до 40-75 и даже 78.5, что для редкоземельных металлов цериевой подгруппы соответствует достаточно высокой чистоте. Установлено (рис. 1а), что наибольшее число примесей в техническом празеодиме находится на уровне 10^{-4} ат.%; после очистки максимум смещается в область концентраций 10^{-5} ат. %. Значительно снижается число примесей, содержание которых было на уровне 10^{-3} ат. %, часть примесей в дистиллированном празеодиме обнаруживается в пределах 10^{-6} ат. %. Следует отметить, что имела место очистка празеодима от наиболее трудно удаляемых примесей (имеющих давление паров, близких к давлению пара празеодима) – Fe, Cu, Nd. Содержание основного компонента для дистиллированного празеодима - не ниже 99.9 мас. %. В результате дистилляции происходит очистка празеодима от других редкоземельных металлов и, в частности, от неодима. Содержание неодима снижается в 4 раза, остальных редкоземельных металлов в 1.5-12.5 раз; очистка от тяжелых РЗМ оказывается более эффективной. Интерес для практического применения представляет очистка празеодима от кислорода; его содержание снижается в 3.5 раза. Механизмами его удаления является накопление в виде оксидов в остатке в тигле и откачка газообразного кислорода из камеры при дистилляции (при его выходе из октаэдрических пор ДГПУ решетки при ее переходе в ОЦК при нагреве).

Неодим. Распределение примесей по содержанию для дистиллированного неодима представлено на рис. 1а. Установлено, что наибольшее число примесей в дистиллированном неодиме находится на уровне 10^{-6} ат. % и существенное число примесей на уровне 10^{-5} ат. %. Часть примесей в дистиллированном неодиме обнаруживается на уровне 10^{-7} ат. %. Суммарное содержание основных примесей – Ca, Cu, Al и Fe – ~85 ppm, что почти в пять раз меньше, чем в дистиллированном празеодиме. Чистота неодима без учета и с учетом газообразующих примесей – 99.982 и 99.925 ат. % соответственно. Неодим, получаемый методом вакуумной дистилляции имеет чистоту три девятки в отношении всех примесей и может быть классифицирован среди высокочистых РЗМ. Суммарное содержание других РЗМ в дистиллированном неодиме – 12.55 ppm, что примерно равно суммарному содержанию РЗМ (без учета сложной для удаления примеси неодима) в празеодиме (15.55 ppm).

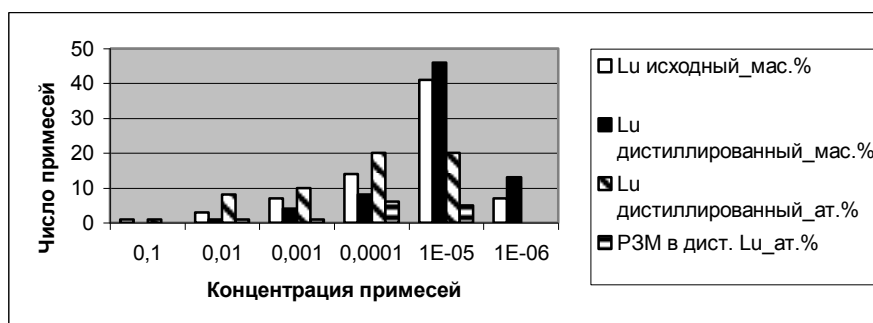
Согласно данным рис. 1а использование вакуумной дистилляции для очистки неодима более эффективно, чем ее использование для празеодима.



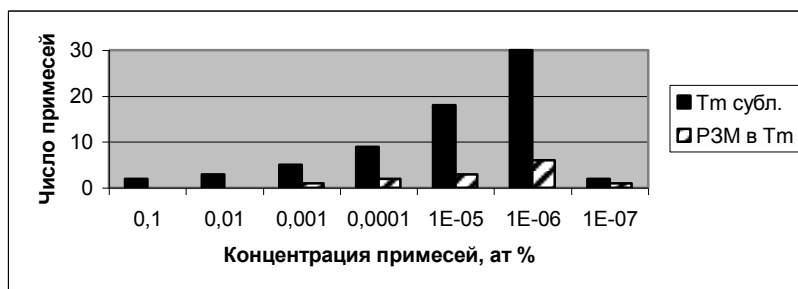
а



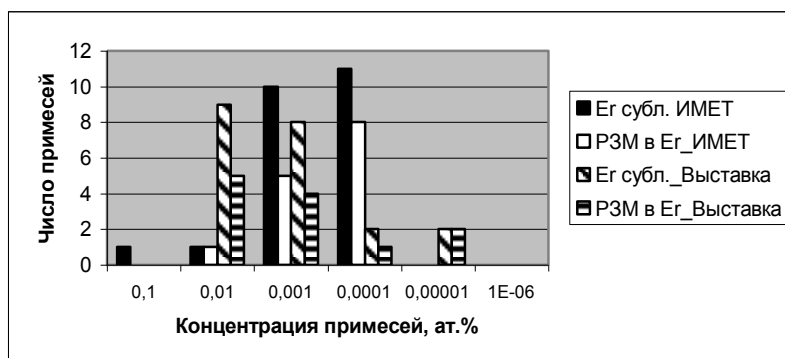
б



в



г



д

Рис. 1. Распределение содержания примесей в (а) празеодиме различной чистоты и дистиллированном неодиме, техническом и дистиллированном (б) тербии и (в) лутеции, сублимированных (г) тулии и (д) эрбии (в сравнении с образцом, представленным на Выставке-коллекции веществ особой чистоты, ИХВВ РАН, г. Нижний Новгород).

Металлы иттриевой подгруппы. Редкоземельные металлы Y, Gd, Tb и Lu были очищены методом вакуумной дистилляции; для Dy, Ho, Er и Tm осуществлялся процесс сублимации при температурах на ~200°C (для Tm – на ~500°C) ниже температуры плавления металлов. Используемые температуры конденсации соответствовали процессу конденсации в твердую фазу. Таким образом, исключается реиспарение металла и его загрязнение газообразующими примесями.

Для *тербия* технической чистоты и дистиллированного распределение примесей по содержанию представлено на рис. 1б; отдельно показано содержание других РЗМ. Изменение содержания газообразующих примесей в тербии технической чистоты и дистиллированном тербии представлено в табл. 1, где содержание примесей дано в атомных и весовых ppm, для того чтобы наглядно оценить различия при использовании этих величин.

Как видно из данных рис. 1б, очистка тербия методом вакуумной дистилляции эффективна. Содержание основного компонента в дистиллированном тербии 99.976 ат.%. Очистка тербия от других РЗМ эффективна: максимум их концентрации смещается с уровня 10^{-3} до 10^{-6} ат.% и содержание каждого металла снижается более чем на порядок.

Лютеций - еще один РЗМ, очищенный методом вакуумной дистилляции и принятый на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты (см. рис. 1в). В результате очистки содержание основного металла повышается с ~99.15 до ~99.955 мас.%. После очистки характер распределения примесей в общем остается аналогичным: нет явного смещения максимума, число примесей, концентрация которых на уровне 10^{-4} и 10^{-5} ат. %, до и после очистки примерно одинаково.

Таблица 1

Изменение содержания газообразующих элементов в тербии в результате вакуумной дистилляции

| Элемент | Содержание ppm (ppm wt) | |
|---------|-------------------------|---------------|
| | до очистки | после очистки |
| H | 32793(208) | 850(5.4) |
| C | 6000(500) | 100(8) |
| N | 3000(200) | 20(2) |
| O | 50000(5000) | 1000(100) |
| F | 5000(500) | 20(2) |
| S | 10(2) | 0.2(0.04) |

Тулий, очищенный методом вакуумной сублимации, находится среди РЗМ, принятых на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты в качестве наиболее чистого образца этого металла в нашей стране. Распределение в нем примесей и отдельно других РЗМ представлено на рис. 1г. Для металла, очищаемого в процессе вакуумной сублимации, сохраняется распределение примесей, характерное для других РЗМ, а именно, содержание газообразующих примесей на уровне 10^{-2} - 10^{-3} ат. %, низкое содержание других РЗМ, которое, в общем, повторяет распределение остальных примесей с максимумом, соответствующим 10^{-6} ат. %.

Для сублимированного *эрбия* распределение примесей (газообразующих + (Al+Fe+Cu) + сумма других РЗМ) показано на рис. 1д в сравнении с распределением этих же примесей в образце эрбия, принятого на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты. Выставочный образец эрбия характеризуется большей чистотой по группе примесей, содержание которых соответствует 10^{-3} ат. %; образцы сравнимы по содержанию РЗМ иттриевой подгруппы. Однако, в общем, образец, полученный нами, намного чище в отношении газообразующих примесей.

Таким образом, металлы, полученные в рамках работы, характеризуются высокой чистотой в отношении газообразующих примесей и общей чистотой не ниже 99.9 ат. % (3N).

Структура дистиллированных редкоземельных металлов была изучена методом атомной силовой микроскопии (на воздухе, в полуконтактном режиме) с использованием атомно-силового микроскопа Solver Pro EC (NT-MDT). Исследовался дистиллят (на примере Gd), конденсация которого происходила в твердую фазу. На рис. 2 представлены результаты исследования. Видно, что на поверхности доминируют ступени и террасы, образующиеся при осаждении металла из газовой фазы. Перепады высот на ступеньках – от 15 до 80 нм, что может соответствовать размеру зерен ~30 нм.

Представленные изображения позволяют сделать заключение о существовании текстурированной структуры дистиллированных редкоземельных металлов, состоящей из удлиненных кристаллов (монокристаллов или кристаллов с направленной структурой) от 0.5 до 2.5 мкм в поперечном сечении и мелких округлых зерен размером 30-50 нм, расположенных в промежутках между кристаллами.

Дистиллированные-сублимированные РЗМ были использованы для построения фазовых диаграмм систем Pr-Fe и Lu-Pd, уточнения структур соединений системы Tb-Pd и синтеза гидридов РЗМ и ряда соединений с переходными металлами для исследования их поведения в атмосфере водорода.

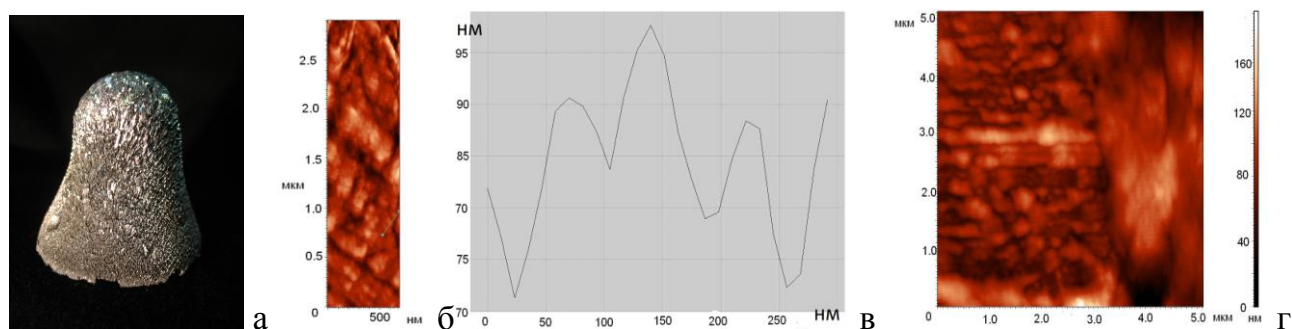


Рис. 2. (а) Внешний вид получаемых дистиллятов РЗМ и АСМ-изображение поверхности отдельного кристалла дистиллята Gd, полученное в режиме (б) постоянной высоты с (в) соответствующим вертикальным профилем; размер скана 3.0 x 0.5 мкм. (г) АСМ-изображение поверхности продольного сечения дистиллята Gd: размер скана 5 x 5 мкм.

Метод зонной перекристаллизации разработанный нами использовался для очистки неодима и лигатуры Nd-Fe. Процесс осуществлялся в атмосфере высокочистого гелия. Плавление неодима проводилось в дуговой печи с использованием нерасходуемого вольфрамового электрода на медном водоохлаждаемом поду с подковообразным кристаллизатором длиной 420 мм и шириной 25 мм (оригинальная конструкция пода является разработкой ИМЕТ РАН). Расплавленная зона шириной 20 мм проходит вдоль слитка со скоростью 100 мм/мин. Использовался трехкратный проход зоны в одном и том же направлении. Данный метод достаточно эффективен для очистки неодима марки НМ-2 от кислорода и легколетучих элементов (табл. 2).

Таблица 2

Содержание примесных элементов (ppmwt) в исходном неодиме (НМ-2) и неодиме, очищенном зонной перекристаллизацией

| Элемент | Исходный | Начало слитка | Середина слитка | Конец слитка |
|---------|----------|---------------|-----------------|--------------|
| N | 1949.1 | 262.2 | 475.8 | 471.9 |
| O | 3438.6 | 3893.4 | 2440.3 | 1946.7 |
| Ca | 169.5 | 2.2 | 4.7 | 1.7 |
| Sm | 187.7 | 23.9 | 17.7 | 0.0 |

Метод зонной перекристаллизации был также использован для очистки лигатуры Fe-76 мас. % Nd. Эффективность очистки некондиционного неодима и лигатуры контролировалась по изменению содержания оксида неодима методом рентгенофазового анализа. Установлено, что даже однократный переплав (проход зоны) позволяет уменьшить содержание оксида неодима в центре получаемого слитка неодима в 1.8 – 2 раза; для лигатуры это снижение составляет 2.0-2.5 раза.

Трехкратный переплав неодима, первоначально непригодного для изготовления магнитов с высокой остаточной магнитной индукцией и, следовательно, и высокой магнитной энергией делал его пригодным для получения магнитов с $B_r = 1.35$ Тл.

Глава 2

В главе 2 приведен обзор литературных данных по теплоемкости редкоземельных металлов, который позволил нам определить ряд задач, решаемых при исследовании теплоемкости редкоземельных металлов особой чистоты. При анализе имеющихся литературных данных особое внимание уделялось чистоте и примесному составу исследованных ранее металлов.

Магнетизм, магнитные переходы и широкий спектр магнитных структур являются особенностью редкоземельных металлов и могут быть объяснены и интерпретированы, в том числе, на основании температурной зависимости теплоемкости. В тоже время, теплоемкость является свойством металлов, которое существенно зависит от их чистоты.

Интерпретация результатов измерения теплоемкости осложняется загрязненностью образцов, в частности, кислородом и водородом, что особенно характерно для РЗМ, используемых в измерениях 60-70-х годов прошлого столетия. Эти примеси способны давать эффекты упорядочения и таким образом маскировать вклады в теплоемкость при низких температурах. Можно выделить две группы примесей, оказывающих заметное влияние на низкотемпературную теплоемкость РЗМ - это газообразующие примеси (O, H, N, C) и примеси магнитных металлов (Fe, Cr, Mn, ряд РЗМ).

Анализ литературных данных по теплоемкости празеодима показал отсутствие данных измерений для широкого интервала температур, включая температуры близкие к комнатной. Данные о температурной зависимости теплоемкости эрбия в широком интервале температур также отсутствовали. Анализ литературных данных по теплоемкости тулия показал наличие необычных отклонений от регулярного хода теплоемкости в интервале 80-180 К, которые невозможно было объяснить наличием магнитных и фазовых превращений в металле. Данные по теплоемкости иттрия и лютеция, приведенные в литературе заметно различаются.

На момент начала наших исследований теплоемкости РЗМ мы располагали наиболее чистыми образцами празеодима, эрбия, тулия, лютеция и иттрия, что давало основание для проведения исследований с использованием дистиллированных металлов, аттестованных по примесному составу.

Исследование теплоемкости празеодима. Измерение теплоемкости в интервале температур 5.6-314 К проводилось для образца дистиллированного празеодима с отношением электросопротивлений 78.5. На рис. 3 представлена зависимость изобарной теплоемкости празеодима $C_p^o(T)$, для интервала температур 40-314 К. Отклонения от гладкого хода кривой теплоемкости, достигающие 0.3-0.8%, наблюдаются при 160 К и в интервале от 200 до 280 К. Эти отклонения нельзя объяснить методическими ошибками. Похожий эффект был замечен и при исследовании теплоемкости тулия. Тщательные исследования теплоемкости празеодима в интервале температур от 20 до 40 К не обнаружили аномального поведения C_p^o , которое можно было бы связать с переходом празеодима в антиферромагнитное состояние.

Были определены с высокой точностью значения термодинамических функций (энтропия, разность энтальпий и приведенная энергия Гиббса) празеодима:

| T, K | $C_p^o(T)$ (Дж/моль К) | $\Phi^o(T)$ (Дж/моль К) | $S^o(T)$ (Дж/моль К) | $H^o(T) - H^o(0)$ (Дж/моль) |
|--------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 298.15 | 28.15±0.03 | 48.84±0.05 | 73.74±0.08 | 7421±8 |

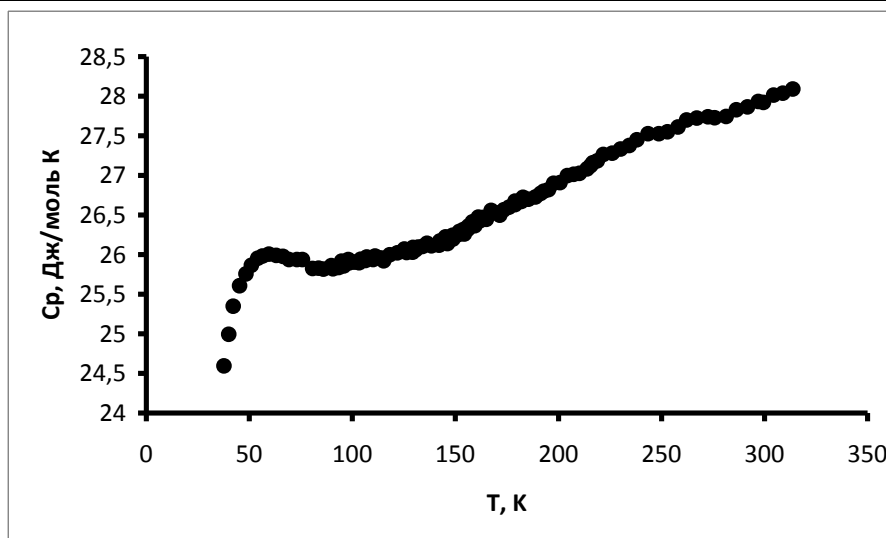


Рис. 3. Теплоемкость дистиллированного празеодима C_p^o (Дж/моль К) в интервале температур от 40-314 К.

Исследование теплоемкости эрбия. Теплоемкость эрбия была измерена в интервале температур 5.6-306.0 К. Для исследований использовался сублимированный эрбий; отношение электросопротивлений для отдельных кристалликов – от 50 до 120. Температурная зависимость теплоемкости приведена на рис. 4, которая демонстрирует 4 аномалии: при 18.7, 26, 52.5 и 85.5 К. Острый максимум при 18.7 ± 0.1 К соответствует фазовому переходу первого рода

ферромагнетик → антиферромагнетик (температура Кюри T_C); тепловой эффект $\Delta H(T_C) = 19.5$ Дж/моль. Аномалия при ~ 26 К (T_H) обусловлена переходом между соизмеримой и несоизмеримой антиферромагнитными фазами, который характеризуется небольшим тепловым эффектом $\Delta H(T_H) = 2.1$ Дж/моль, впервые обнаруженным нами.

Температура T_B отвечает спин-переориентационному переходу, при котором исчезает геликоидальная компонента магнитного момента (переход сложная спираль – продольная волна спиновой плотности), и структура вплоть до температуры Нееля описывается продольной волной спиновой плотности. Этот переход может быть интерпретирован как переход первого рода. При температуре Нееля T_N разрушается антиферромагнитное упорядочение, образец становится парамагнитным. Антиферромагнитные редкие земли характеризуются длиннопериодными магнитными структурами [3], периоды которых в общем случае несоизмеримы с периодами кристаллических структур. С изменением температуры периоды магнитной и кристаллической структур изменяются неодинаково, при этом может оказаться энергетически выгодным переход в соизмеримую фазу (lock-in переход в эрбии при 22 К), т.е. фазу, в которой магнитный и кристаллографический периоды относятся друг к другу как целые числа. Таких точек может быть бесконечное множество, однако на опыте удается наблюдать, в зависимости от совершенства испытуемого кристалла, сравнительно малое количество точек соизмеримости, когда соотношение периодов выражается небольшими числами.

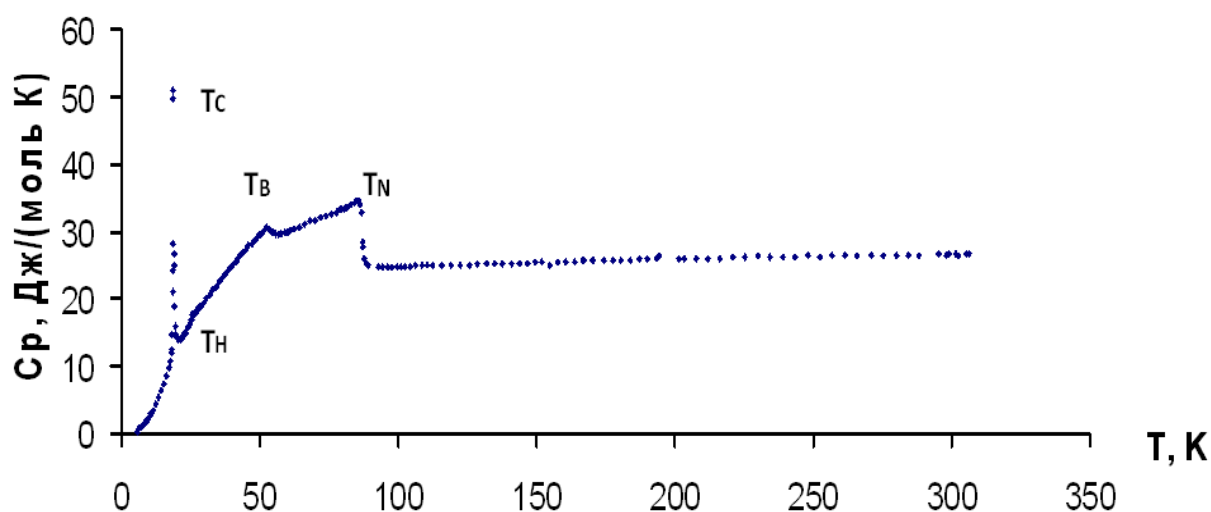


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости C_p^o (Дж/моль К) сублимированного эрбия. Указаны температуры Кюри (T_C), Нееля (T_N), спин-переориентационного перехода (T_B) и перехода между соизмеримой и несоизмеримой антиферромагнитными фазами (T_H).

Значение температуры Нееля, установленное нами, на 1-3 К превышает известные из литературы данные, что свидетельствует о более высокой чистоте наших образцов.

На основе выровненных значений теплоемкости эрбия рассчитаны приведенная энергия Гиббса, энтропия и разность энтальпий:

| $T, \text{ K}$ | $C_p^\circ(T)$ (Дж/моль К) | $\Phi^\circ(T)$ (Дж/моль К) | $S^\circ(T)$ (Дж/моль К) | $H^\circ(T)-H^\circ(0)$ (Дж/моль) |
|----------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| 298.15 | 26.61 ± 0.02 | 49.79 ± 0.10 | 74.52 ± 0.15 | 7372 ± 10 |

Нами был проведен сравнительный анализ данных по теплоемкости для нашего сублимированного металла и металла, полученного методом электропереноса в работе [4]. Наблюдение аномалий, связанных с теми или иными превращениями магнитной структуры эрбия в значительной мере связано с чистотой материала и совершенством структуры кристалла. Исследования теплоемкости эрбия в работе [4] проводились на образце, в котором отсутствовала предпочтительная ориентация зерен, в то время как для наших образцов ориентация существует.

Теплоемкость материала, очищенного методом электропереноса [4], была измерена в интервале температур 1.5-80 К. Температура Кюри равна 18.7 К, что совпадает с нашими данными. Для образца эрбия, очищенного методом электропереноса, были обнаружены аномалии при 22.6, 25.1, 27.5, 42, 48.9 и 51.4 К. Нами проанализированы особенности температурных зависимостей двух различных по чистоте материалов для каждого характерного температурного интервала. Для интервала температур 5-16 К результаты, полученные в нашей работе, и данные работы [4] хорошо согласуются. Существенное отличие в температурных зависимостях теплоемкости наблюдается для температурного интервала 16-22 К. Известно, что чем выше чистота материала, тем выше температура магнитного превращения. Другой характерной особенностью температурной зависимости теплоемкости чистого металла является высота пика, соответствующего превращению. Необычно высокий пик (169.0 Дж/моль К) наблюдается для эрбия, очищенного методом электропереноса [4].

Различие в числе обнаруженных точек переходов соизмеримость-несоизмеримость также связано с различной чистотой образцов исследуемого металла. Расхождение кривых (для интервала от 40 К до точки Нееля) начинается примерно с 33 К и, по нашему мнению, связано с различными магнитными вкладами в теплоемкость для нашего образца (с более высоким содержанием магнитных РЗМ) и

образца, исследованного в работе [4]. Известно, что магнитный вклад в теплоемкость имеет зависимость от кристаллографической ориентации образцов. Образцы эрбия, отдельные кристаллики, полученные методом вакуумной сублимации, характеризуются предпочтительной кристаллографической ориентации.

Зависимость на рис. 5 демонстрирует взаимосвязь между величиной отношений электросопротивлений и температурой Нееля эрбия различной чистоты. Видно, что кривая стремится к насыщению при $RRR > 80$. По-видимому, для металлических редкоземельных антиферромагнетиков в качестве критерия чистоты можно использовать абсолютное значение этой температуры, что подтверждается видом кривой на рис. 5.

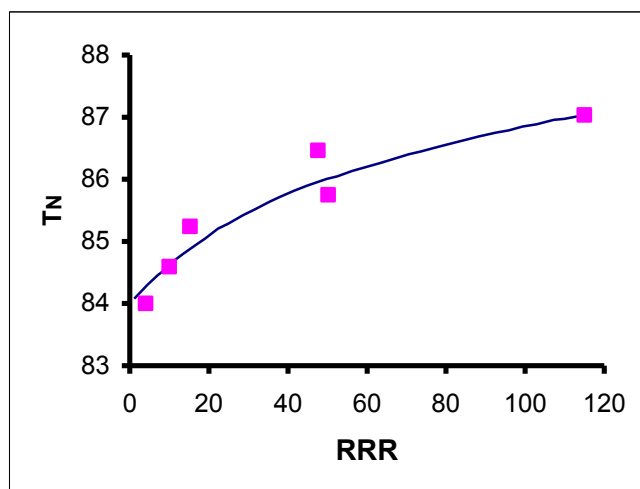


Рис. 5. Взаимосвязь между отношением RRR для эрбия и температурой Нееля.

Исследование теплоемкости тулия. Отношение электросопротивлений для сублимированного тулия составляло 30. Теплоемкость тулия была измерена в интервале температур 7.79-325 К (рис. 6). Установленная температура Нееля тулия равна 56.6 К, что на 1.5 К выше определенной ранее. Впервые установлена аномалия при ~33 К (переход антиферромагнетик-ферромагнетик). На основе выровненных значений теплоемкости рассчитаны приведенная энергия Гиббса, энтропия, и разность энтальпий и для тулия:

| T, K | $C_p^{\circ}(T)$ (Дж/моль К) | $\Phi^{\circ}(T)$ (Дж/моль К) | $S^{\circ}(T)$ (Дж/моль К) | $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$ (Дж/моль) |
|--------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--|
| 298.15 | 26.61 ± 0.02 | 49.79 ± 0.10 | 74.52 ± 0.15 | 7372 ± 10 |

Согласно нашим и литературным данным в интервале от 80 до 150 К наблюдаются аномальные отклонения от регулярного хода теплоемкости. Анализ литературных данных по электросопротивлению [5] тулия позволил нам сделать

предположение о водородной природе аномалий и исследовать роль примесного водорода в формировании наблюдаемых аномалий на температурной зависимости теплоемкости. Нами была измерена теплоемкость образца $TmH_{0.21}$ (рис. 6б). По данным рентгеновского анализа, в исследуемом образце присутствуют как α фаза (твердый раствор водорода в тулии, в данном случае насыщенный твердый раствор), так и β фаза - гидрид TmH_2 . Существование различных (по наклону) участков на зависимости $C_p(T)$ может говорить в пользу существования различных состояний водорода в тулии [5] - начало подвижности атомов водорода около 100-110 К, перегруппировка в пары при 160-170 К и диссоциация пар 180-190 К.

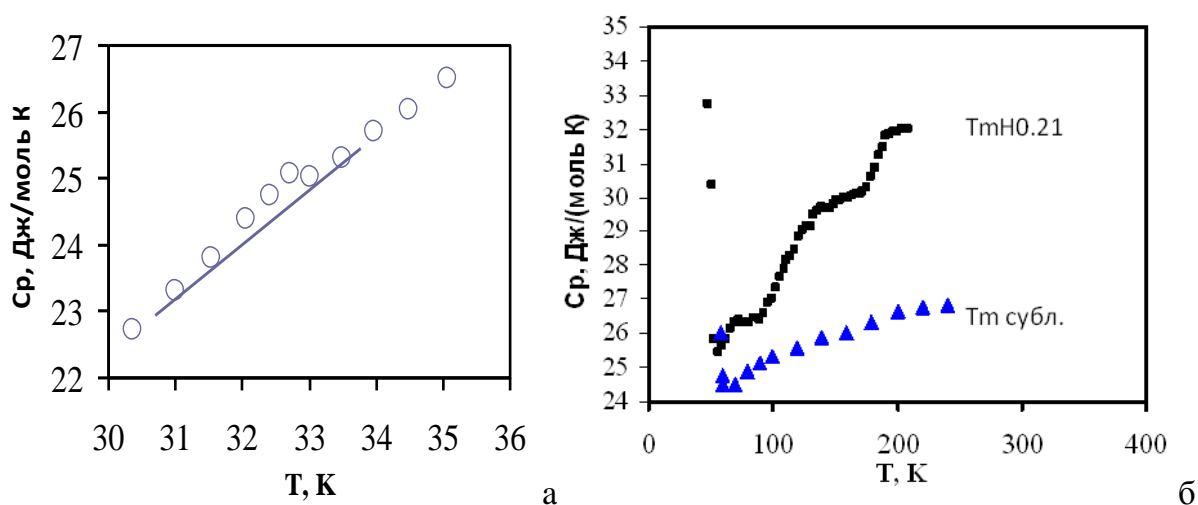


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости (а,б) сублимированного тулия для интервала температур 30-36 и 55-250 К и (б) образца $TmH_{0.21}$.

Глава 3

Дистиллированный празеодим особой чистоты, полученный в рамках данного исследования (с отношением электросопротивлений равным 40-65), был использован для уточнения фазовых равновесий в системе Fe-Pr. Фазовые равновесия в системе Fe-Pr в центре внимания исследователей с момента открытия соединения $Nd_2Fe_{14}B$, являющегося основой магнитных материалов для постоянных магнитов, обладающих на сегодняшний день максимальным энергетическим произведением. Магниты на основе $Pr_2Fe_{14}B$ и $Nd_2Fe_{14}B$ имеют сравнимые гистерезисные характеристики. Последовательность реакций при затвердевании сплавов системы Pr-Fe-B отличается от таковой для системы Nd-Fe-B. Таким образом, знание фазовых равновесий в системе Pr-Fe-B и граничной двойной системе Fe-Pr - один из важных вопросов разработки магнитных материалов на основе соединения $Pr_2Fe_{14}B$ и формирования магнитных свойств постоянных магнитов.

В начале Главы 3 приводится подробный анализ имеющихся литературных данных для системы Pr-Fe в соответствии с эволюцией вида ее фазовой диаграммы и соединений, образующихся между компонентами. Основное противоречие фазовых диаграмм системы Fe-Pr – существование соединения PrFe_2 в равновесных условиях и связанные с данным соединением особенности кристаллизации эвтектики. К началу наших исследований системы Fe-Pr в 1985 году данные о существовании соединения со стехиометрией 1 : 2 в равновесной системе Fe-Pr были противоречивыми, -эта фаза была синтезирована только при высоком давлении. Возможность стабилизации этой фазы примесями не исключалась. К настоящему времени, несмотря на значительное число исследований, выполненных для систем Fe-Nd и Fe-Pr, данных рентгеноструктурных исследований кристаллической структуры соединений 1:2 в литературе не приводится.

Нами были синтезированы сплавы системы Fe-Pr в широком интервале концентраций с использованием празеодима, очищенного методом вакуумной дистилляции, и проведены комплексные исследования (рентгеноструктурный, дифференциально-термический и металлографический анализ) сплавов. Проводились кратковременные и длительные отжиги сплавов (650°C (30 мин), 400 и 600°C (100 и 500 ч), 800°C (30 ч) и 1000°C (1 ч)), а также ступенчатые отжиги. Существование соединения PrFe_2 в равновесной системе устанавливалось на основании данных дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгеноструктурного анализа и дифракции электронов.

Согласно данным ДТА наблюдаются два близких по температуре термических эффекта, соответствующих перитектическим реакциям образования соединений $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ и PrFe_2 , которые дают два эффекта при кристаллизации эвтектики. В сплаве с содержанием празеодима 55.1 мас.% (состав, близкий к стехиометрии PrFe_2) (рис. 7а) хорошо видны ободки вокруг первично образующихся кристаллов $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, что свидетельствует о возможном образовании еще некоторой фазы по перитектической реакции. Морфология эвтектического компонента в сплаве с 88.0 мас.% Pr – двойная, глобулярная в основной массе и перистая (рис. 7б). Очевидно, что компонентами этих эвтектик являются различные фазы $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ и PrFe_2 .

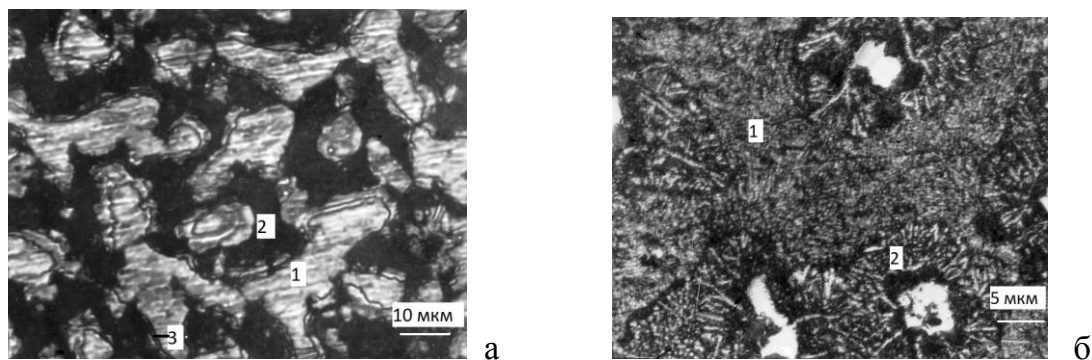


Рис. 7. Микроструктура литых сплавов Fe-Pr: (а) 55.1 мас.% Pr (x1000) (фазы 1 - $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$, 2 – эвтектика, 3 (ободок)– PrFe_2 ?) и (б) 88.0 мас.% Pr (x1000) (фазы 1 – глобулярная эвтектика и 2 – перистая эвтектика).

Соединение PrFe_2 со структурой типа MgZn_2 (C14, пр. гр. $P6_3/mmc$) в системе впервые было обнаружено нами: параметры решетки $a = 0.526 \pm 0.005$ и $c = 0.862 \pm 0.004$ нм. Соединение PrFe_2 (C14) выявляется после коротких отжигов при 650°C или длительных при 400°C , а после длительных отжигов при 600°C - исчезает. Модификация C14 является равновесной для системы Pr-Fe. Формирование PrFe_2 (C14) наблюдалось только при кристаллизации из расплава в области ($L + \text{PrFe}_2$), где подвижность атомов велика.

Соединение PrFe_2 (C15) образуется только после длительных отжигов при 600°C в течение 100 ч; отжиг в течение 500 ч при 600°C приводит к исчезновению линий PrFe_2 (C15), и в сплавах остаются две стабильные фазы $\alpha\text{-Pr} + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. Соединение PrFe_2 (C15) после отжига при 600°C в течение 100 ч обнаружено только методом электронной дифракции, ввиду большой локальности этого метода. Исследования проводились совместно с сотрудниками Физического факультета МГУ к.ф.-м.н. Н.А. Хатановой и к.ф.-м.н. Е.А. Рыковой.

На рис. 8а показана электронограмма, полученная от соединения PrFe_2 (C14); значение периода, полученного из электронограммы, оказалось равным $a = 0.529$ нм, что близко к определенному нами рентгеновским методом ($a = 0.526$ нм). На рис. 8а также показано расположение узлов обратной решетки в базисной плоскости PrFe_2 (C14), соответствующее расположению рефлексов на электронограмме. Между структурами PrFe_2 (C14) и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ имеется определенное структурно-ориентационное соответствие:

$$(001)^*_{C14} \parallel (001)^*_{2:17}$$

$$[100]^*_{C14} \parallel [110]^*_{2:17}$$

В кристаллических решетках это соответствие имеет вид:

$$(001)_{C14} \parallel (001)_{2:17}$$

$$[210]_{C14} \parallel [110]_{2:17}$$

На рис. 8б показана электронограмма с сеткой рефлексов, полученных от соединения с кубической структурой типа C15, пр. гр. $Fd\bar{3}m$. Рядом показана соответствующая плоскость обратной решетки (001)*. Экспериментальное значение периода этой решетки $a = 0.676$ нм.

В твердой фазе образование PrFe_2 (C14) должно происходить по диффузионному механизму в результате фазового перехода $(\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \alpha\text{-Pr}) \rightarrow (\text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \text{PrFe}_2)$ за счет обогащения части интерметаллида $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ атомами празеодима. Нами показано, что модификации C14 и C15 могут переходить одна в другую сдвиговым бездиффузионным механизмом. Образование той или иной модификации в конкретном сплаве определяется ее устойчивостью. В сплавах Pr-Fe устойчивой является модификация C14.

Нами показано, что в системе Pr-Fe фазы Лавеса C14 и C15 образуются в широком интервале концентраций (40-95 мас.% Pr) и температур, и в процессе отжига происходит следующая перестройка:

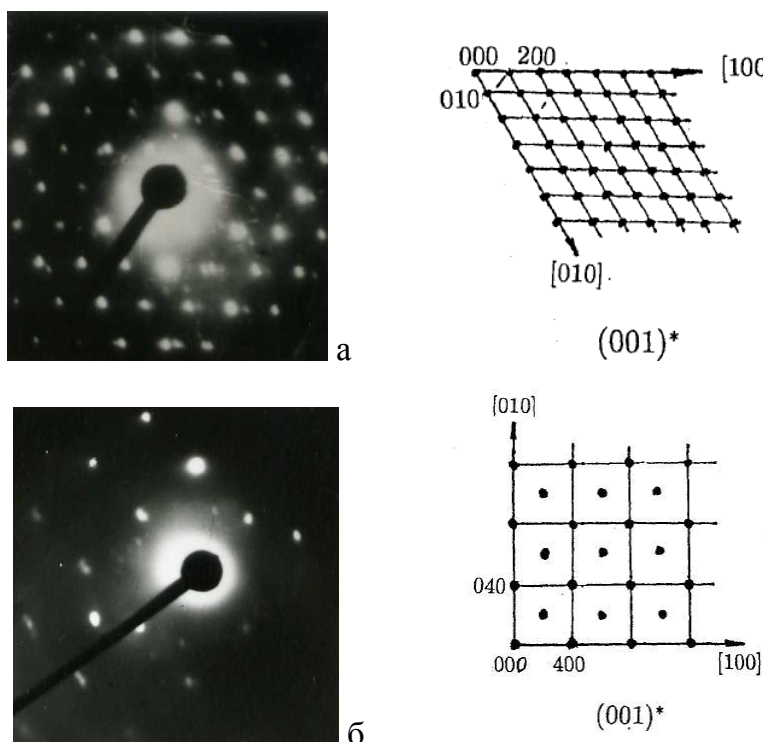


Рис. 8. Электронограммы и соответствующие плоскости обратных решеток соединений (а) PrFe_2 (C14) и (б) PrFe_2 (C15).

Очевидно, что при наличии двух интерметаллических фаз не исключена вероятность образования двух эвтектик $((\text{Pr}) + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17})$ и $((\text{Pr}) + \text{PrFe}_2)$, температуры кристаллизации которых близки, поскольку близки температуры перитектического

образования этих соединений, но одна из них является неравновесной для данной системы. Нами все наблюдаемые микроструктурные особенности и эффекты, регистрируемые при ДТА, объяснены с позиции образования двух эвтектик. Наблюдаемые изменения соотношения пиков при эвтектической температуре в зависимости от содержания железа в сплаве не противоречат высказанному предположению о кристаллизации двух эвтектик.

На основании наших данных дифференциально-термического, рентгенофазового и металлографического анализов, а так же данных других авторов предложена фазовая диаграмма системы Fe-Pr (рис. 9). Диаграмма представлена по результатам компьютерной оптимизации. Термодинамические параметры для соединения PrFe_2 были рассчитаны, исходя из реакции ее образования из $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ и Pr и ее распада на жидкость и $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$. Предполагалось, что теплоемкость подчиняется правилу Неймана-Коппа, т.е., равна сумме теплоемкостей элементов. Энтропия S равна 157.0 Дж/моль К и свободная энергия образования ΔG равна $3436.277 - 9.345555T$.

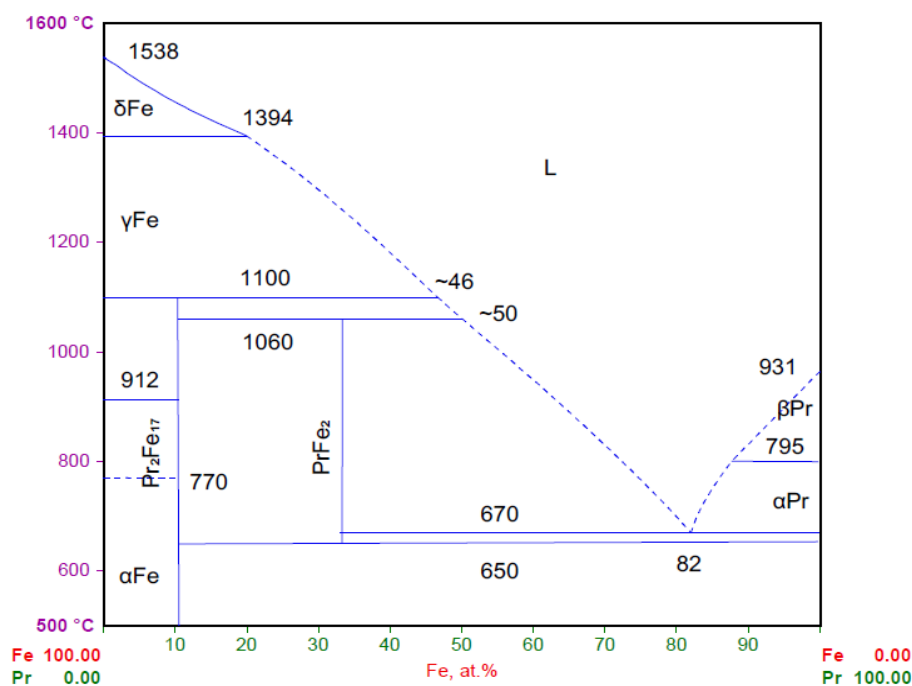


Рис. 9. Уточненная фазовая диаграмма системы Fe-Pr.

Уточнение фазовых равновесий в системе Fe-Pr-B. В соответствии с принятой фазовой диаграммой двойной системы Fe-Pr следует предположить реализацию трех дополнительных четырехфазных реакций в тройной системе Fe-Pr-B, которые связаны с образованием и разложением двойного соединения PrFe_2 в системе Fe-Pr при охлаждении: $L + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} \rightleftharpoons \text{PrFe}_2 + \tau_1 (U_2)$, $L \rightleftharpoons \text{PrFe}_2 + \alpha\text{Pr}$, $\tau_1 (D_1)$ и $\text{PrFe}_2 \rightleftharpoons \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \tau_1, \alpha\text{Pr} (D_2)$ ($\tau_1 = \text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\tau_2 = \text{Pr}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ и $\tau_3 = \text{Pr}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$).

Проекция моновариантных равновесий показаны на рис. 10 [6, 7] с дополнениями, которые были сделаны нами с учетом принятой новой фазовой диаграммы двойной системы Fe-Pr и дополнительных предположенных неинвариантных реакций. Моновариантные реакции, соответствующие инвариантным равновесиям показаны пунктирной линией. На проекции поверхности ликвидуса нами показано существование четырехфазной эвтектической реакции $L \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \tau_1 + \tau_2$ (E_1), которая дается на основании существующего трехфазного равновесия $L \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \tau_2$ ($e_{1\text{max}}$), реализующегося в квазибинарной системе Fe – τ_2 , и трехфазных реакций $L + \gamma\text{Fe} \rightleftharpoons \tau_1$ ($p_{1\text{max}}$) и $L \rightleftharpoons \tau_1 + \tau_2$ ($e_{2\text{max}}$).

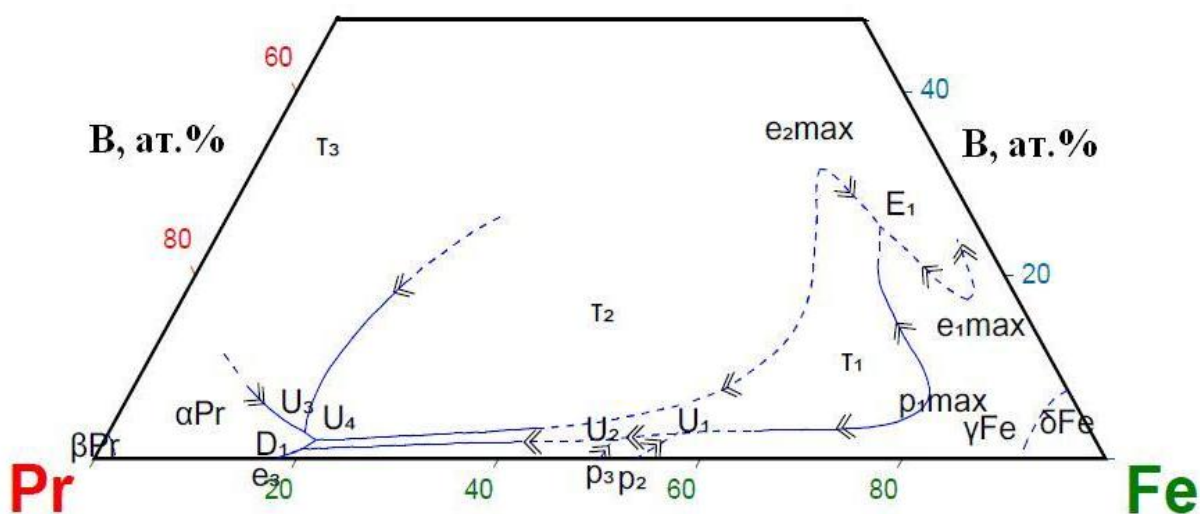


Рис. 10. Проекция поверхности ликвидуса системы Fe-Pr-B.

Глава 4

Глава 4 содержит анализ литературных данных по использованию процессов зернограничной диффузии в производстве спеченных магнитов на основе систем R-Fe-B (R = Nd, Pr, Tb, Dy) с повышенными гистерезисными характеристиками. Нами было предложено использование гидридов РЗМ в качестве компонентов порошковых смесей для производства постоянных магнитов для реализации зернограничной диффузии тяжелых РЗМ и зернограничного структурирования. В связи с этим нами были отработаны режимы синтеза гидридов с использованием дистиллированных редкоземельных металлов, в частности дистиллированного тербия, диспрозия и неодима, наводороживаемых до составов $\text{RH}_{\sim 2}$, которые использовались в качестве добавок при изготовлении спеченных магнитов Nd-Fe-B для повышения их гистерезисных свойств при ресурсосберегающем потреблении тяжелых РЗМ.

Дистиллированные металлы были подвергнуты наводороживанию (в Институте низких температур и структурных исследований Польской академии наук, г. Вроцлав)

путем прямой реакции газообразного водорода с металлом, осуществляемой в стеклянном аппарате Сивертса. Разработанные режимы гидрирования РЗМ были впоследствии адаптированы к условиям производства постоянных магнитов.

Процессы дегидрирования РЗМ обсуждены на примере тербия. Кинетика выделения молекулярного водорода из гидрида тербия была изучена с использованием стандартного масс-спектрометра MS-200 с испарительной приставкой. Плотность потока десорбции водорода показана на рис. 11.

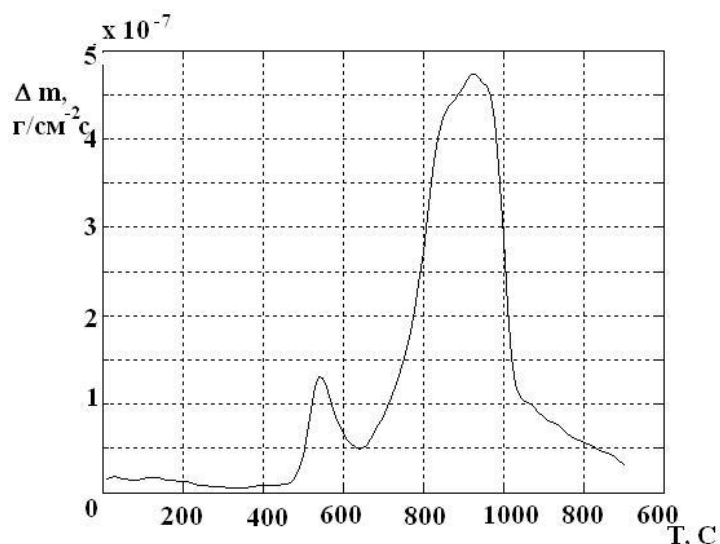


Рис. 11. Плотность потока десорбции водорода при нагреве и охлаждении гидрида TbH_{2.2}.

Максимальное выделение водорода достигается при ~900°C (рис. 11). Как видно, пик при этой температуре состоит из двух наложенных пиков, соответствующих разложению соединения TbH₂ и твердого раствора водорода в тербии. На основании этих данных мы можем рекомендовать выдержку образцов при температуре не ниже 1000°C в течение не менее 1 ч для полного удаления водорода. Низкотемпературный пик на кривой десорбции водорода связан с разложением соединения TbH₃, которое может присутствовать в образце в небольших количествах, поскольку был рассчитан средний состав гидрида TbH₂, и реально могут существовать области составов TbH₃ и TbH_{2-x}. Выделение адсорбированного водорода из гидрида диспрозия происходит при 100°C, и температура разложения дигидрида диспрозия - ~980°C (начало разложения гидрида соответствует ~930°C).

Исследование структуры и свойств магнитов, полученных с использованием гидридов тербия и диспрозия в порошковой смеси

В качестве основного компонента магнитов использовался сплав состава Nd-24.0, Pr-6.5, Dy-0.5, B-1.0, Al-0.2, Fe-ост. (мас. %), полученный методом strip-casting,

структура которого исследовалась в продольном и поперечном сечениях (рис. 12а-б). Наблюдалась микроструктура в виде мозаики блоков, образующих группы параллельных пластин. В поперечном сечении наблюдается дендритная структура, сформированная из пластин зерен фазы 2-14-1. Зерна удлинены вдоль направления отвода тепла при кристаллизации. Размер зерен вдоль короткой оси 1-8 мкм.

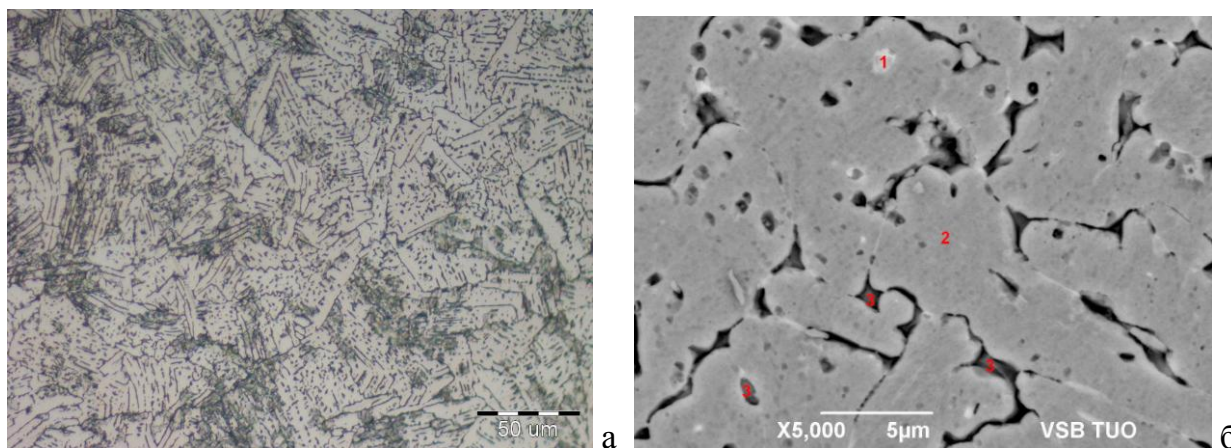


Рис. 12. Микроструктура чешуек сплава strip-casting: (а,б) поперечное сечение: 1 - сложные оксиды РЗМ-Fe-O; 2 - Nd-Fe-B фаза; 3 - РЗМ-богатая фаза.

Были получены спеченные магниты с использованием 2 и 4 мас. % гидрида тербия TbH_2 , добавленного к порошковой смеси в процессе тонкого помола. Структура магнита показана на рис. 13а,б; средний размер зерна 15 мкм.

Было установлено наличие неравномерного распределения тербия и неодима в зерне основной магнитной фазы, а именно, нано-размерных (около 50-150 нм) областей, обедненных неодимом и обогащенных тербием (рис. 14б,в), и наличие структуры зерна "ядро-оболочка" ("core-shell") (рис. 15а,б). Вариации содержаний элементов в зерне основной магнитной фазы 2-14-1 вдоль линии сканирования показаны на рис. 13(б) и табл. 3.

Наличие активного порошка тербия в порошковой смеси для получения магнитов, которой образовался в результате разложения гидрида тербия, определяет диффузию атомов тербия в решетку фазы 2-14-1, атомный радиус которых меньше, чем радиус атомов неодима. Диффузия атомов тербия приводит к оттеснению атомов неодима к периферии зерен основной магнитной фазы. Из-за разницы коэффициентов диффузии неодима и тербия диффузия тербия более существенна. Такое неравенство диффузионных потоков атомов приводит к формированию напряжений в решетке и неравномерному распределению атомов Tb и Nd(Pr) в зернах фазы 2-14-1.

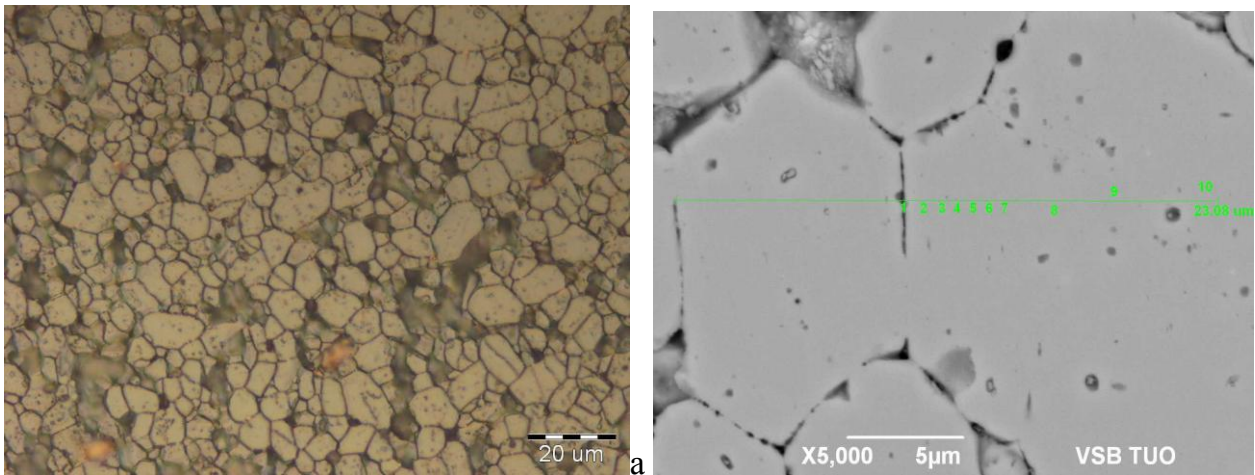


Рис. 13. Микроструктура магнита Nd-Fe-B, полученного с добавкой 4 мас. % гидроксида тербия: (а) оптическая микроскопия и (б) СЭМ (показаны точки анализа, данные в табл. 3).

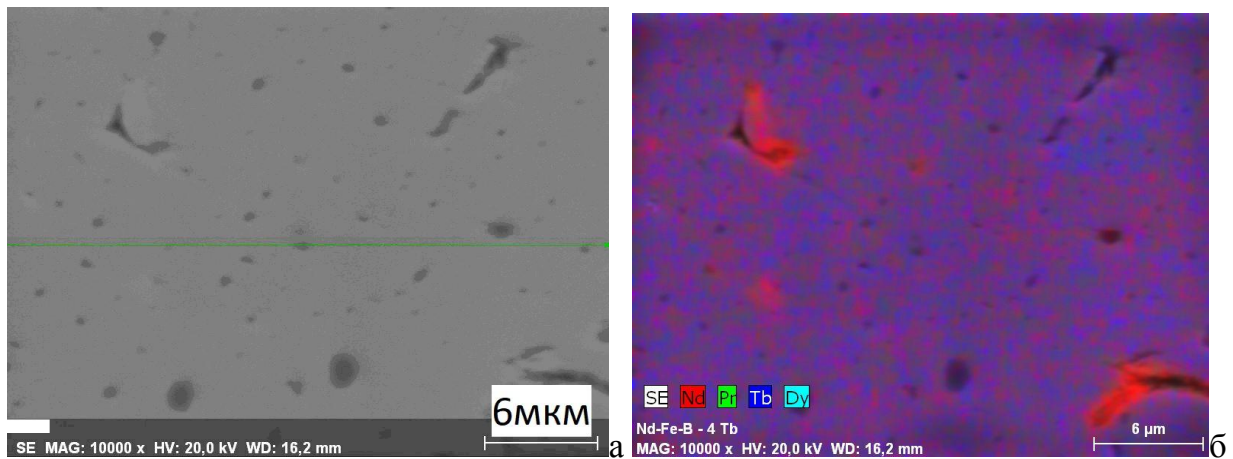


Рис. 14. (а) Микроструктура магнита (СЭМ, режим вторичных электронов) Nd-Fe-B, полученного с использованием 4 мас. % гидроксида тербия с (б) наложенной картиной распределения неодима и тербия.

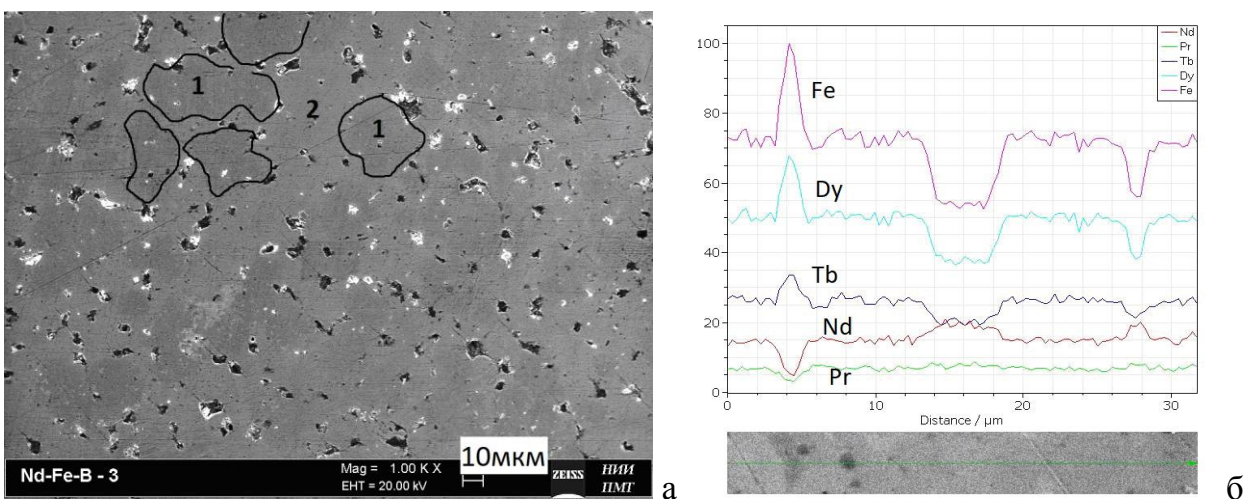


Рис. 15. (а) Микроструктура (СЭМ, режим вторичных электронов) магнита Nd-Fe-B, полученного при использовании порошковой смеси с 4 мас. % TbH_2 и (б) распределение элементов вдоль линии сканирования; области на рис. 15а, обозначенные цифрами 1 и 2, обеднены и обогащены тербием соответственно.

Таблица 3

Распределение основных компонентов (железо и РЗМ) вдоль линии сканирования (см. рис. 13) для магнита, полученного с добавкой 4 мас. % TbH₂ (данные EDX анализа)

| Номер точки | Fe | Pr | Nd | Tb |
|-------------|-------|------|-------|------|
| 1 | 71.7 | 5.22 | 19.83 | 2.25 |
| 2 | 71.53 | 5.69 | 19.63 | 1.95 |
| 3 | 71.73 | 6.05 | 20.44 | 0.96 |
| 4 | 71.56 | 5.85 | 19.94 | 2.10 |
| 5 | 69.37 | 5.79 | 19.57 | 2.81 |
| 6 | 72.57 | 5.29 | 19.38 | 2.75 |
| 7 | 73.07 | 5.10 | 19.47 | 1.97 |
| 8 | 73.09 | 5.43 | 18.99 | 1.30 |
| 9 | 71.79 | 6.18 | 21.13 | 0.00 |
| 10 | 70.52 | 5.69 | 20.08 | 1.9 |

На рис. 16 показаны результаты исследования распределения компонентов магнита, приготовленного из порошковой смеси с 4 мас.% TbH₂, с использованием оже-спектрометра (JEOL JUMP 9500F). Наблюдается обогащение тербием приграничных областей зерен основной магнитной фазы 2-14-1 (показано стрелкой на рис. 16б). Кроме того, можно отметить существование некоторой «субструктуры» в распределении тербия (рис. 16в); наблюдаются области, обогащенные и обедненные тербием, показанные геометрическими фигурами. Размер «субзерен» - ~1-1.5 мкм (показано ромбом на рис. 16в) и размер неоднородностей в пределах «субзерен» 100-150 нм (показано кругом и овалом на рис. 16в).

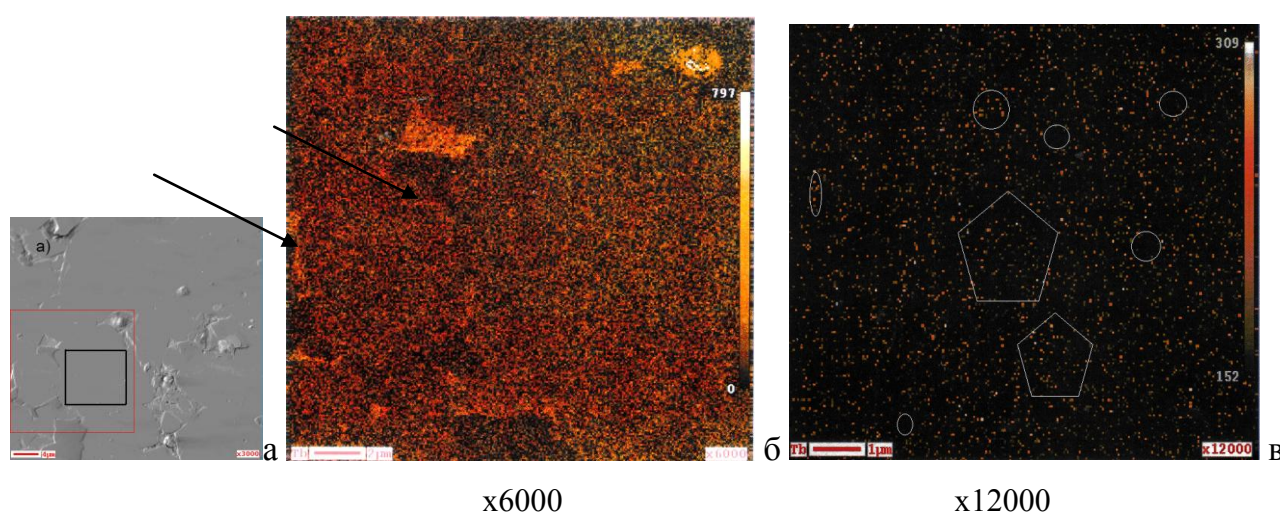


Рис. 16. Данные оже-электронной спектроскопии: (а) изображение поверхности магнита Nd-Fe-B, полученного из сплава strip-casting с использованием добавки 4 мас. % TbH₂ и (б, в) распределение тербия для областей, показанных большим и малым квадратами на рис. 16а соответственно.

Аналогичная «композитная» структура магнитов Nd-Dy-Tb-Fe-B была смоделирована в работе [8]; высококоэрцитивное состояние магнитов и эффективность такой структуры было показано расчетным путем.

Были измерены Мёссбауэровские спектры для исходного сплава “strip-casting” и для образца спеченного магнита, подвергнутого соответствующим термическим обработкам в процессе его получения. Результаты обработки Мёссбауэровских спектров представлены в табл. 4, которые показывают, что используемые обработки (водородное охрупчивание, помол, отжиг и т.д.) и внедрение атомов Tb в кристаллическую решетку основной магнитной фазы приводят к нормализации распределения атомов Fe во всех позициях кристаллической решетки и, особенно, в позициях *c*, которые соответствуют плоскостям, содержащим РЗМ и имеющим в ближайшем окружении позиции *4f*, преимущественно занимаемыми атомами Tb.

На рис. 17 показаны размагничивающие части петель магнитного гистерезиса магнитов, полученных из сплава strip-casting с добавками гидрида тербия 2 и 4 мас. %. Кривые намагничивания всех образцов из терморазмагниченного состояния, а также зависимости jH_c и B_T от величины намагничивающего поля характерны для магнитов, механизм перемагничивания которых обусловлен задержкой образования зародышей магнитной фазы с обратной намагниченностью.

Таблица 4

Заполнение позиций атомами Fe в решетке основной магнитной фазы типа Nd₂Fe₁₄B в исходном сплаве и спеченном магните, полученном при использовании добавки гидрида тербия 4 мас. %

| Сверхтонкое поле / Позиция | Заполнение позиций для сплава “strip-casting” (%) | Заполнение позиций для спеченного магнита с 4 мас. % TbH ₂ (%) | Заполнение позиций по данным [9], (%) |
|----------------------------|---|---|---------------------------------------|
| H_1 / j_2 | 9.3 | 11.0 | 14.28 |
| H_2 / k_2 | 36.3 | 35.8 | 28.8 |
| $H_3 / k_1 + j_1 + e$ | 36.7 | 43.4 | 49.98 |
| H_4 / c | 17.7 | 9.8 | 7.1 |
| k_1 | - | - | 28.8 |
| j_1 | - | - | 14.28 |
| e | - | - | 7.1 |

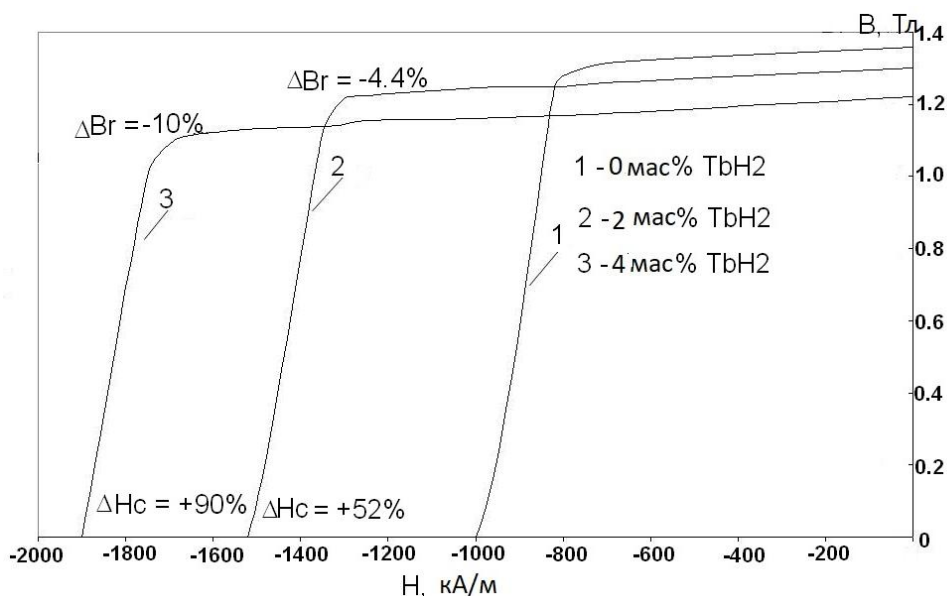


Рис. 17. Размагничивающие части петель гистерезиса для спеченных магнитов, полученных при использовании гидроксида тербия в порошковых смесях: 1 - 0, 2 - 2 и 3 4 мас.% Tb.

Как видно из приведенных данных, коэрцитивная сила увеличивается с увеличением содержания тербия. Образец, полученный без использования гидроксида тербия, имеет следующие гистерезисные характеристики: $jH_c = 1000$ кА/м, $B_r = 1.36$ Тл, $(BH)_{max} = 358$ кДж/м³. Легирование порошковой смеси 2 и 4 мас. % гидроксида тербия приводит к повышению коэрцитивной силы до 1520 кА/м и 1900 кА/м, т.е., на 52 и 90% соответственно. Одновременно величины B_r и $(BH)_{max}$ снижаются до 1.30 Тл (на ~4.4 %) и 328 кДж/м³ (на 8%) (для добавки 2 мас. % TbH₂) и 1.22 Тл (на 10%) и 286 кДж/м³ (на 20%) (для 4 мас. % TbH₂).

Полученные данные о гистерезисных характеристиках магнитов показывают, что с увеличением содержания тербия коэрцитивная сила по намагниченности значительно увеличивается, в то время как снижение остаточной индукции менее существенно, т.е., не пропорционально увеличению содержания тербия. Таким образом, увеличение параметра H_k (H_k – напряженность магнитного поля, при котором остаточная индукция на размагничивающей части петли гистерезиса составляет $0.9B_r$) и jH_c являются непропорционально высокими относительно увеличения поля анизотропии H_a формирующейся фазы (Nd, Dy, Tb)₂Fe₁₄B. Этот факт объясняется существованием хорошо известной структуры зерен основной магнитной фазы, а именно, обогащенной тербием оболочки зерна и обедненной тербием сердцевины. Кроме того, присутствуют нано-размерные неоднородности в пределах крупных зерен, а именно, области обогащенные тербием и обедненные неодимом (празеодимом), которые были впервые обнаружены в рамках данной работы и привлечены для объяснения магнитного твердения основной магнитной фазы.

При использовании метода бинарных смесей - сплава strip-casting (состава (мас. %) Nd-24.0, Pr-6.5, Dy-0.5, В-1.0, Al-0.2, Fe-65.8 ост.) и 2 мас. % добавки гидрида диспрозия DyH₂, были получены спеченные постоянные магниты системы Nd-Pr-Dy-Fe-V, обладающие после оптимальной термической обработки (500°С, 1 ч) высокими гистерезисными характеристиками: магнитная индукция $B_r=1,29$ Тл, коэрцитивная сила $jH_c=1309$ кА/м, критическое поле $H_k=1220$ кА/м, максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}=322$ кДж/м³.

Для вышеуказанных магнитов установлена стабильность гистерезисных характеристик в ходе ступенчатых отжигов в интервале от 250°С до 500°С с суммарным временем выдержки более 20 часов, что связано с изменением жесткости решетки (за счет структурирования фазы 2-14-1) при ее легировании диспрозием и является существенной положительной особенностью данных магнитов, получаемых с использованием гидрида РЗМ в порошковой смеси. Определены условия низкотемпературных отжигов, приводящих к деградации и последующему восстановлению гистерезисных свойств. Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии показана эволюция микроструктуры и фазового состава магнитов в результате используемых термических обработок и обсуждаются корреляции структурных изменений с наблюдаемыми гистерезисными свойствами магнитов с точки зрения специфики теплового расширения фазы 2-14-1 (инварный эффект).

Исследование структуры и магнитных свойств магнитов Nd-Pr-Fe-V для применений при низких температурах

Явление естественного повышения гистерезисных характеристик магнитов системы Nd-Fe-V при понижении температуры используется в ряде инновационных технологий и устройств. Однако это повышение ограничено температурой выше 135 К, поскольку при этой температуре соединение Nd₂Fe₁₄V испытывает спин-переориентационный переход – изменение типа магнитной анизотропии с одноосной на анизотропию типа «конуса осей легкого намагничивания».

Целью данных исследований была разработка новых составов постоянных магнитов, оптимально легированных празеодимом для снижения температуры спин-переориентационного перехода (СПП) в область температуры 77 К. Использование празеодима обусловлено тем фактом, что соединение Pr₂Fe₁₄V имеет близкие магнитные характеристики, но не испытывает спиновой переориентации.

Спеченные магниты составов (23, 20, 18)% Nd, (10, 13, 15)% Pr, 0.9% Ti, 0.4% Al, 0.2% Cu, 1.3% В, Fe-остальное были изготовлены на предприятии АО «Спецмагнит» с использованием методов традиционной порошковой металлургии и

добавки гидрида празеодима PrH_2 (2 мас. %) к порошковой смеси. Термообработка при 500°C в течение 2 ч является оптимальной.

Был установлен ряд особенностей химических составов фаз в магнитах, полученных с частичным замещением неодима на празеодим. Замещение более половины неодима на празеодим $(\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})\text{Fe}_{14}\text{B}$ затруднено (рис. 18), и избыточный празеодим вытесняется в границы зерен. Был определен состав зерен основной магнитной фазы в магнитах, полученных с 10, 13 и 15 мас. % Pr в шихте - $(\text{Pr}_{0.33}\text{Nd}_{0.67})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $(\text{Pr}_{0.46}\text{Nd}_{0.54})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Pr}_{0.52}\text{Nd}_{0.48})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ соответственно, определяющий температуру СПП всего магнита.

Была определена температура спин-переориентационного перехода магнитов (рис. 19). Температуры СПП для магнитов с составом зерен основной фазы $(\text{Pr}_{0.33}\text{Nd}_{0.67})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $(\text{Pr}_{0.46}\text{Nd}_{0.54})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $(\text{Pr}_{0.52}\text{Nd}_{0.48})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ равны 95, 78 и 73 К. При составе зерна $(\text{Pr}_{0.52}\text{Nd}_{0.48})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (магниты с 15 мас. % Pr в шихте и около 13 мас. % Pr в зерне) температура СПП лежит ниже температуры кипения жидкого азота (77 К). Это делает данные магниты перспективными для применения их совместно с высокотемпературными сверхпроводниками. Размагничивающие части петель гистерезиса для магнитов с 10, 13 и 15 мас. % Pr, измеренные в открытой магнитной цепи и результаты расчета магнитной энергии показаны на рис. 20.

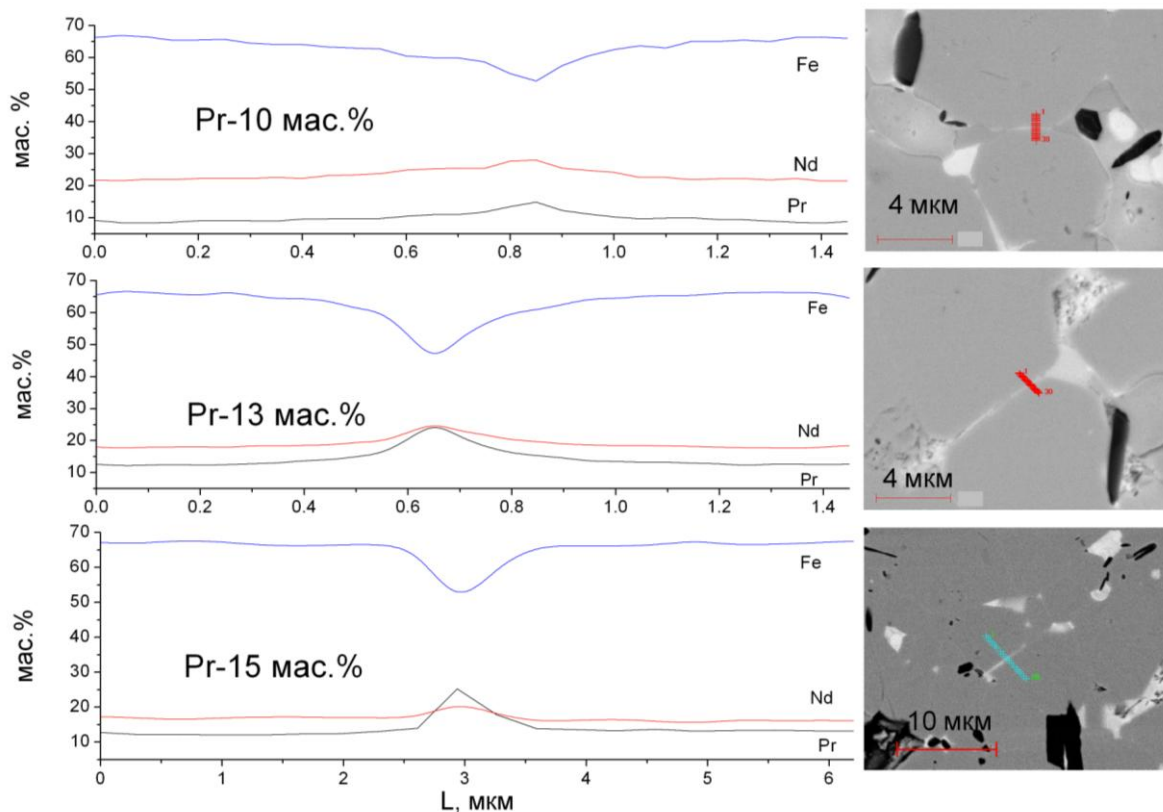


Рис. 18. Результаты анализа на содержание основных компонентов Nd, Pr и Fe для магнитов, полученных с 10, 13 и 15 мас. % Pr в шихте, и изображение границы зерен основной магнитной фазы соответственно.

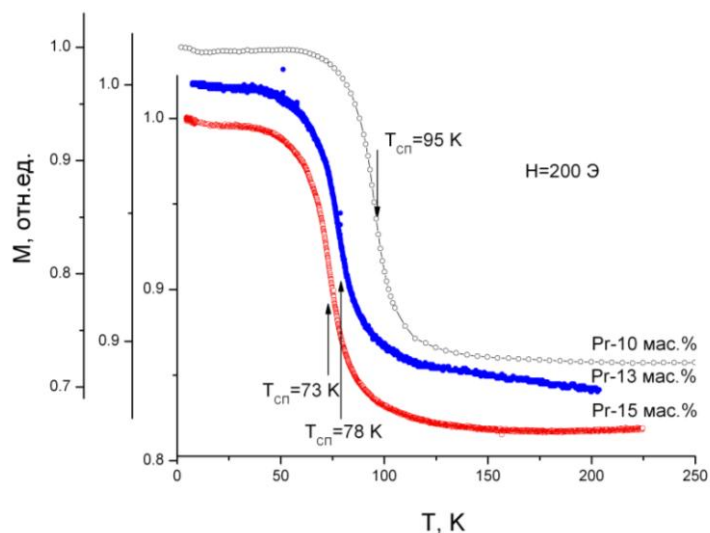


Рис. 19. Данные терромагнитного анализа постоянных магнитов состава $(\text{Pr,Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с различным содержанием Pr.

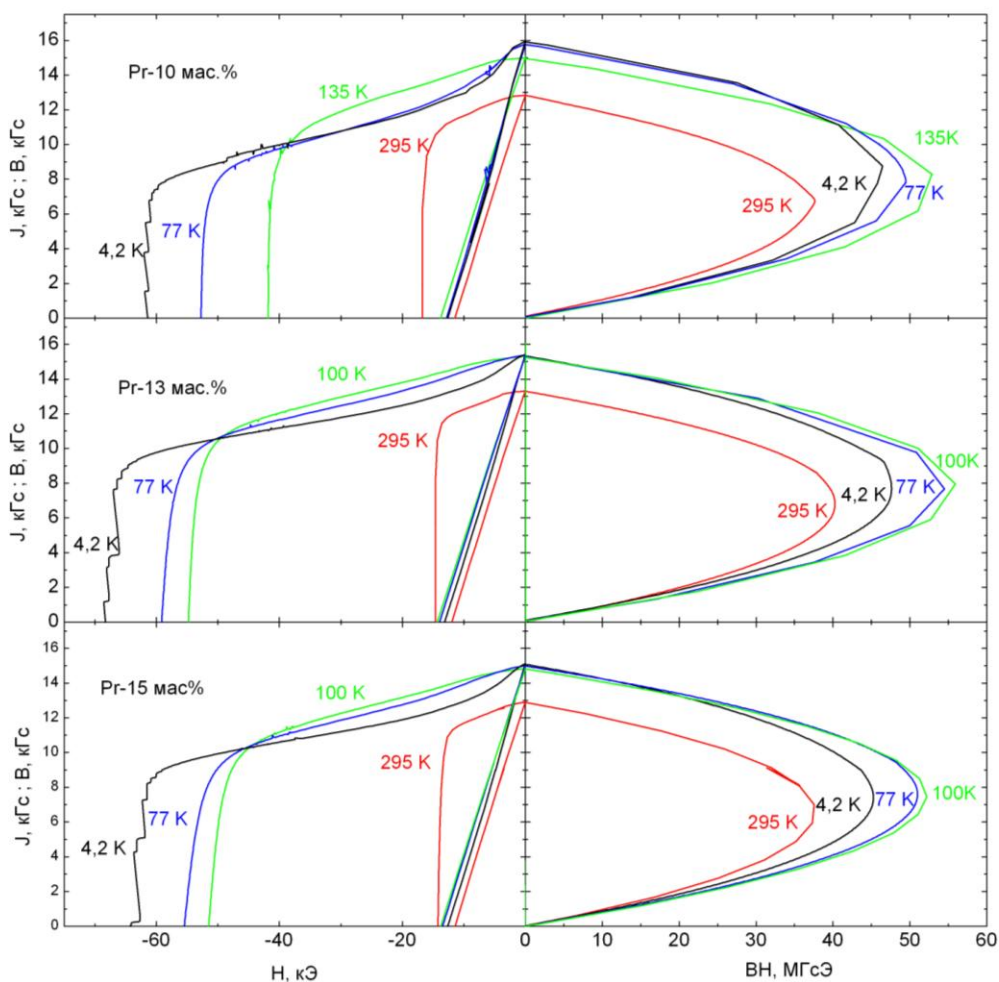


Рис. 20. Кривые размагничивания для магнитов с 10, 13 и 15 мас. % Pr (по шихте) и кривые магнитной энергии, построенные из кривых размагничивания.

Показана возможность достижения следующих магнитных характеристик постоянных магнитов системы $(\text{Nd,Pr})\text{-Fe-B}$ при 77 K: $B_r = 15$ кГс (1.5 Тл); $H_{cJ} = 55.5$ кЭ (4416 кА/м); $H_{cB} = 13.5$ кЭ (1074 кА/м); $(BH)_{\text{max}} = 51\text{-}56$ МГс*Э (408-448 кДж/м³).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выполнен комплекс систематических исследований, связанных с очисткой РЗМ, изучением их свойств и свойств сплавов и соединений, содержащих эти металлы, что позволяет объединить полученные результаты в аспекте примесного состава РЗМ и его существенного влияния на свойства материалов.

2. Методом вакуумной дистилляции-сублимации очищены РЗМ и по результатам анализа их примесного состава и систематизации большого объема полученных нами данных может быть представлено следующее распределение примесей по их содержанию (в мас.%): газообразующие ($\sim 10^{-2}$); Fe, Cu, Al ($\sim 10^{-3}$); другие РЗМ (10^{-3} - 10^{-6}); легколетучие и тугоплавкие (10^{-5} - 10^{-7}). На основании этих данных и согласно принятой классификации дистиллированные-сублимированные РЗМ можно отнести к веществам особой чистоты. Уровень чистоты редкоземельных металлов, полученных по технологии, реализованной в ИМЕТ РАН, (≥ 99.9 мас.% по содержанию основного металла), соответствует мировому уровню РЗМ, используемых для проведения исследований их фундаментальных свойств и свойств сплавов и соединений на их основе.

3. Показана эффективность зонной перекристаллизации с электродуговым нагревом для очистки неодима технической чистоты, который является одним из основных компонентов, используемых при производстве постоянных магнитов на основе системы неодим-железо-бор; данная процедура очистки рекомендуется в качестве операции при подготовке шихты при изготовлении магнитов с повышенными магнитными свойствами.

4. Установлено, что в результате кристаллизации редкоземельного металла из паровой фазы в процессе дистилляции-сублимации формируется направленная структура, состоящая из удлиненных кристаллов от 0.5 до 2.5 мкм в поперечном сечении, и мелких округлых зерен размером 30-50 нм, расположенных в промежутках между кристаллами. Наличие такой структуры определяет ряд особенностей функциональных свойств данных металлов, типичных для их монокристаллического состояния.

5. Исследована температурная зависимость теплоемкости иттрия, лютеция празеодима и сублимированных эрбия и тулия особой чистоты при криогенных и низких температурах. Получены данные о термодинамических параметрах (приведенной энергии Гиббса, энтропии и разности энтальпий) празеодима, эрбия и тулия и магнитных переходах в этих металлах: (1) в празеодиме не подтверждено наличие антиферромагнитного превращения в области 25 К; (2) для сублимированного эрбия выявлены аномалии теплоемкости, обусловленные

эффектами соизмеримости кристаллических и магнитных периодичностей; (3) для тулия впервые наблюдали аномалию на температурной зависимости теплоемкости в интервале 31-34 К (температура Кюри), соответствующую переходу тулия в ферромагнитное состояние, что стало возможным только при исследовании металлов высокого уровня чистоты. Показана значительная примесная чувствительность величины теплоемкости для иттрия и лутеция при 5-15 К; для празеодима и тулия аномалии на температурной зависимости теплоемкости, наблюдающиеся в интервалах 100-160 и 200-280 К, с значительной долей вероятности связаны с присутствием примесного водорода.

6. Выполнены комплексные исследования сплавов системы Fe-Pr с использованием дистиллированного празеодима. Получены новые данные об образовании соединения PrFe_2 и связанных с ним фазовых равновесиях и предложен новый уточненный вариант фазовой диаграммы системы Fe-Pr. Впервые установлено образование соединения PrFe_2 в двух модификациях MgCu_2 (C15) и MgZn_2 (C14), последняя из которых является равновесной для данной системы. Фазы Лавеса C14 и C15 образуются в широком интервале концентраций (40-95 мас.% Pr) и температур (1060-650°C), и в процессе низкотемпературных отжигов (400°C и 600°C) происходит следующая перестройка:



7. Установленные равновесия в двойной системе с участием соединения PrFe_2 дали возможность аналитически уточнить фазовые равновесия в тройной системе Pr-Fe-B. Показано существование четырехфазных реакций $\text{L} + \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} \rightleftharpoons \text{PrFe}_2 + \text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (U_2), $\text{L} \rightleftharpoons \text{PrFe}_2 + \alpha\text{Pr}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (D_1) и $\text{PrFe}_2 \rightleftharpoons \text{Pr}_2\text{Fe}_{17} + \text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, αPr (D_2), связанных с образованием и разложением двойного соединения PrFe_2 при охлаждении, и уточнена проекция поверхности ликвидуса.

8. Выполненные исследования процессов гидрирования РЗМ особой чистоты Pr, Nd, Tb, Dy и термического разложения синтезированных гидридов показали возможность получения высокорреакционных порошков РЗМ. Полученные результаты послужили научным обоснованием использования гидридов РЗМ в качестве компонентов порошковых смесей в процессе производства спеченных постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B для реализации процессов зернограничной диффузии и зернограничного структурирования и создания оптимальной структуры спеченных магнитов.

9. Показано, что сочетание технологии порошковых бинарных смесей, содержащих гидриды тяжелых РЗМ, с последующей зернограничной диффузией тяжелых РЗМ, образующихся при разложении гидридов, является эффективным

способом контроля микроструктуры и элементного состава основной магнитной и межзеренной фаз. Установлено формирование хорошо известной структуры зерен основной магнитной фазы, а именно, обогащенной тяжелым РЗМ оболочки и обедненной этим металлом сердцевины зерна при использовании гидридов тяжелых РЗМ, что позволяет повысить коэрцитивную силу магнитов по намагниченности при незначительном снижении остаточной индукции. Для магнитов, полученных с использованием гидридов тяжелых РЗМ в порошковых смесях, впервые установлено существование нано-размерных неоднородностей в распределении РЗМ в пределах зерен, а именно, областей, обогащенных тяжелым РЗМ и обедненных неодимом (празеодимом). Существование неоднородного распределения РЗМ привлечено для обоснования дополнительного магнитного твердения основной магнитной фазы.

10. Установлена повышенная термическая стабильность гистерезисных свойств магнитов, полученных при использовании гидридсодержащих смесей, которая проявляется в стабильности коэрцитивной силы по намагниченности jH_c и критического поля H_k после продолжительных (до 20 ч) термообработок при 250-500°C. Наблюдаемый эффект связан с существованием инварного эффекта в фазе 2-14-1, который обеспечивается за счет ее структурирования при использовании гидридов в порошковых смесях и приводит к тому, что изоляция зерен в процессе низкотемпературного отжига не нарушается, обеспечивая сохранение гистерезисных характеристик.

11. Разработаны оптимальные (по соотношению Pr/Nd) составы спеченных магнитов системы Nd-Pr-Fe-B для применений при низких температурах (77-273 К), которые обеспечивают получение высоких гистерезисных характеристик магнитов с пониженной (до 77 К) температурой спин-переориентационного перехода основной магнитной фазы $(Nd,Pr)_2Fe_{14}B$. Разработанные магниты предназначены для эффективного функционирования в инновационных устройствах, в том числе в паре с высокотемпературными сверхпроводниками.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ В РЕЦЕНЗИРУЕМЫХ ЖУРНАЛАХ

1. Бурханов, Г.С. Структура и магнитные свойства магнитов Nd-Fe-B, полученных из порошковых смесей с добавками гидрида диспрозия DyH_2 / Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, А.А. Лукин, Ю.С. Кошкидько, Я. Цвик, К. Скотницова, В.В. Ситнов // *Физика и химия обработки материалов*. – 2017. - № 5. - С. 44-54.

2. Skotnicová, K. Influence of heat treatment on the structural and magnetic characteristics of $(Nd_xPr_{1-x})_2Fe_{14}B$ -based magnetic material for low-temperature application / K. Skotnicová, G. S. Burkhanov, Y. S. Koshkid'ko, D. Růžička, T. Cegan, J. Cwik, N. B. Kolchugina, A. A. Lukin, O. Zivotský, K. Hrabovská // *Metalurgija*. – 2016. – Vol. 55. – No. 4. – P. 621-624.

3. Burkhanov, G.S. Multifunctional phenomena in sublimated dysprosium in high magnetic fields: the magnetocaloric effect and magnetostriction / G.S. Burkhanov, V.B. Chzhan, G.A. Politova, J.Cwik, N.B. Kolchugina, I.S. Tereshina // *Doklady Physics*. – 2016. - Vol. 61. - No. 4. - P. 168–171.

4. Бурханов, Г.С. Использование процесса дуплекс-спекания для улучшения энергетических параметров термостабильных постоянных магнитов Pr – Dy – Fe – Co – B – Cu – Al / Г.С. Бурханов, Е.М. Семенова, Д.Ю. Карпенков, А.А. Лукин, Н.Б. Кольчугина, J. Cwik, K. Rogacki, M. Kurasa, K. Skotnicova // *Перспективные материалы*. – 2016. - № 11. – С. 39-47.

5. Burkhanov, G.S. Studying features of the structural state of high-coercivity (Nd, Pr, Dy, Tb)–Fe–B magnetic materials via Mössbauer spectroscopy / G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, A.A. Lukin, S.K. Godovikov, Yu.S. Koshkid'ko, K. Skotnicova // *Bull. Russ. Acad. Sci. Physics*. – 2015. - Vol. 79. - No. 8. - P. 1022–1025 (*Известия Российской академии наук. Сер. Физическая*. – 2015. - Том 79. - № 8. - С. 1151-1154.

6. Burkhanov, G.S. Magnetocaloric properties of distilled gadolinium: Effects of structural inhomogeneity and hydrogen impurity / G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, E.A. Tereshina, I.S. Tereshina, G.A. Politova, V.B. Chzhan, D. Badurski, O.D. Chistyakov, M. Paukov, H. Drulis, L. Havela // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 104. – P. 242402.

7. Lukin, A.A. Role of terbium hydride additions in the formation of microstructure and magnetic properties of sintered Nd-Pr-Dy-Fe-B magnets / A.A. Lukin, N.B. Kolchugina, G.S. Burkhanov, N.E. Klyueva, K. Skotnicova // *Inorg. Mater. Appl. Research*. – 2013. – No. 4. - P. 256-259.

8. Kol'chugina, N.B. Distillation purification of cerium-group rare-earth metals for fundamental research and designing new materials / N.B. Kol'chugina // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2012. – Vol. 3. - No. 2. - P. 75-80.

9. Кольчугина, Н.Б. Очистка редкоземельных металлов цериевой подгруппы для фундаментальных исследований и разработки новых материалов: I. Зонная перекристаллизация / Н.Б. Кольчугина // *Перспективные материалы* – 2011. - № 4. - С. 5-9.

10. Кольчугина, Н.Б. Фазовые равновесия в системе Lu-Pd в области составов 0-50 ат.% Lu / Н.Б. Кольчугина, Г.С. Бурханов, Я. Драпала // *Металлы*, 2011. - № 4. - С. 38-43.

11. Беляев, И.В. Влияние чистоты шихтовых компонентов по примесям на структуру и свойства постоянных магнитов / И.В. Беляев, К.В. Григорович, Н.Б. Кольчугина, С.С. Шибаяев // *Неорганические материалы*. – 2010. - Том 46. - № 3. - С. 341-344.

12. Бурханов, Г.С. Взаимодействие водорода с интерметаллическими соединениями Sc_2Al и Sc_2Ni / Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков, В.Н. Вербецкий, А.А. Саламова, Е.Ю. Андреева, Е.С. Волкова // *Ж. Неорганические материалы*. – 2006. – Том 42. - № 5. - С. 551-555.

13. Илюшин, А.С. Кристаллическая структура интерметаллида Pd_3Tb_2 / А.С. Илюшин, Н.А. Хатанова, М.В. Ланин, Г.С. Бурханов, О.Д. Чистяков, Н.Б. Кольчугина // *Вестник МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия*. – 2006. - № 2. - С. 45-49.

14. Burkhanov, G.S. Intermetallic phases in systems of palladium with a group III element: colored compounds / G.S. Burkhanov, N.L. Korenovskii, N.B. Kol'chugina // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2005. - Vol.50. - Suppl 1.

15. Девярых, Г.Г. Теплоемкость высокочистых иттрия и лютетия в интервале 2-15 К / Г.Г. Девярых, А.В. Гусев, А.М. Гибин, А.В. Кабанов, В.Ф. Куприянов, Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков // *Неорганические материалы*. - 2004, - Том 40. - № 2. - С. 174-177.

16. Илюшин, А.С. Формирование интерметаллида Pd_4Tb_3 в системе Pd-Tb / А.С. Илюшин, Н.А. Хатанова, Е.В. Силонова, Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков // *Вестник МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия*. – 2002. - № 5. - С. 53-57.

17. Бурханов, Г.С. Бертоллиды в системе Lu-Pd / Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков, А.С. Илюшин, Н.А. Хатанова, Е.А. Рыкова, Е.В. Силонова // *Металлы*. – 2001. - № 1. - С. 99-103.

18. Бурханов, Г.С. Фазовая диаграмма системы Pd-Lu в области 0-25 ат. % Lu / Г.С. Бурханов, А.С. Илюшин, Н.Б. Кольчугина, Н.А. Хатанова, О.Д. Чистяков, Цэцгээгийн Отгонтуул // *Металлы*. – 1999. - № 6. - С. 111-114.
19. Бурханов, Г.С. К вопросу о существовании интерметаллида PrFe₂ в системе Pr-Fe / Г.С. Бурханов, А.С. Илюшин, Н.Б. Кольчугина, Е.А. Рыкова, Н.А. Хатанова, О.Д. Чистяков // *Металлы*. – 1998. - № 2. - С. 88-91.
20. Бурханов, Г.С. Структурные состояния в сплаве Pr-77 ат.% Fe выше 620°C // Г.С. Бурханов, А.С. Илюшин, Н.Б. Кольчугина, Е.А. Рыкова, Н.А. Хатанова, О.Д. Чистяков // *Металлы*. – 1997. - № 2. - С. 152-157.
21. Чистяков, О.Д. Рафинирование редкоземельных металлов кристаллизацией из паровой фазы / О.Д. Чистяков, Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, Н.Н. Панов // *Высокочистые вещества*. – 1994. - № 3. - С. 57-65.
22. Blinov, A.G. Preparation of high purity rare earth metals and investigation of phase transformations and antiferromagnetic state / A.G. Blinov, L.A. Boyarskii, G.S. Burkhanov, N.V. Kolchugina, O.D. Chistyakov // *Int. J. Materials and Product Technology*. – 1993. - Vol. 3. - No.1. - P. 23-28.
23. Бурханов, Г.С. О структуре высокочистого быстрозакаленного празеодима / Г.С. Бурханов, А.С. Илюшин, О.Д. Чистяков, Н.А. Хатанова, Н.Б. Кольчугина, Е.А. Рыкова // *Высокочистые вещества*. – 1993. - № 2. - С. 40-43.
24. Бурханов, Г.С. Равновесные и метастабильные фазы в сплавах Pr-Fe / Г.С. Бурханов, А.С. Илюшин, Н.Б. Кольчугина, Е.А. Рыкова, Н.А. Хатанова, О.Д. Чистяков // *Металлы*. – 1994. - № 5. - С. 163-169.
25. Илюшин, А.С. Электронно-дифракционное определение структуры фаз в сплавах Pr-Fe // А.С. Илюшин, Н.А. Хатанова, Е.А. Рыкова, Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков, Г.С. Бурханов // *Вестник Московского университета. Сер. 3 Физика. Астрономия*. – 1993. - Том 36. - № 6. - С. 95-97.
26. Березовский, Г.А. Теплоемкость эрбия в интервале 5-300 К / Г.А. Березовский, Л.А. Боярский, Г.С. Бурханов, А.М. Казаков, Н.Б. Кольчугина, И.Б. Пауков, О.Д. Чистяков // *Ж. Физической химии*. – 1993. - Том 67. - № 11. - С. 2153-2156.
27. Князев, Ю.В. Особенности оптического поглощения монокристаллического празеодима / Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин, Г.С. Бурханов, О.Д. Чистяков, Н.Б. Кольчугина // *Физ. мет. металловед*. – 1993. – Том 76. - Вып. 6. - С. 76-81.
28. Бурханов, Г.С. Влияние чистоты празеодима на его структуру в быстрозакаленных лентах / Г.С. Бурханов, А.С. Илюшин, О.Д. Чистяков, Н.А. Хатанова, Н.Б. Кольчугина, Е.А. Рыкова // *Высокочистые вещества*. – 1993. - № 1. - С. 50-53.

29. Piratinskaya, I.I. Evolution of magnetic phases of Pr-rich Pr-Fe alloys in the temperature range 300-1000 K / I.I. Piratinskaya, V.V. Singer, I.Z. Radovskii, O.D. Chistyakov, N.B. Kolchugina, S.S. Bogomolov // J. Materials Chemistry and Physics. – 1992. - Vol. 31. - No.1. - P. 163-165.

30. Березовский, Г.А. Теплоемкость тулия в интервале от 8 до 325 К / Г.А. Березовский, Г.С. Бурханов, С.Ш. Ильясов, Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков, И.Е. Пауков, А.Б. Тагаев // Ж. физ. хим. – 1991. - Том 65. - Вып. 6. - С. 1698-1703.

31. Блинов, А.Г. Примесные эффекты и аномалии физических свойств высокочистых редкоземельных металлов / А.Г. Блинов, Л.А. Боярский, Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков // Высокочистые вещества. – 1991. №6. - С. 197-202.

32. Березовский, Г.А. Теплоемкость празеодима в интервале от 5.6 до 314 К / Г.А. Березовский, Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, И.Е. Пауков, А.Б. Тагаев, О.Д. Чистяков // Журнал физической химии. – 1990. - Том 64. – Вып. 10. - С. 2636-2640.

33. Бурханов, Г.С. Синтез высокочистого PrNi_5 и использование его в криостате ядерного размагничивания / Г.С. Бурханов, О.Д. Чистяков, Н.Б. Кольчугина, Ю.М. Буньков, Й. Стегно, Л. Скрбек, Й. Шебек // Высокочистые вещества. – 1990. - № 1. - С. 204-208.

34. Боярский, Л.А. Получение высокочистых тулия и эрбия и исследование их магнитных свойств / Л.А. Боярский, А.Г. Блинов, О.Д. Чистяков, Н.Б. Кольчугина, Г.А. Березовский // Высокочистые вещества. – 1988. - № 4. - С. 93-97.

35. Богомолов, С.С. Магнитная восприимчивость празеодима в интервале 300-1150 К / С.С. Богомолов, В.Е. Зиновьев, И.И. Пиратинская, Г.С. Бурханов, О.Д. Чистяков, Н.Б. Кольчугина // Высокочистые вещества. – 1988. - № 4. - С. 146-148.

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИЙ И ДРУГИЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. Kolchugina, N.B. Purification of rare-earth metals as the approach to improving properties of hard magnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based materials / N.B. Kolchugina, G.S. Burkhanov, A.G. Dormidontov, A.A. Lukin, Yu.S. Koshkid'ko, K. Skotnicová, H. Drulis, B. Smetana // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. – 2016. – Vol. 112. - P. 012009 (WOS).

2. Burkhanov G. Double sintering in manufacturing thermostable Pr-Dy-Fe-Co-B-Cu-Al permanent magnets / G. Burkhanov, E. Semenova, D. Karpenkov, A. Lukin, N. Kolchugina, J. Cwik, K. Rogacki, M. Kurska, K. Skotnicova // Conf. Proceedings of 24th Int. Conf. on Metallur. Mater. (METAL2016). - Ostrava: Tanger Ltd., 2016, P. 1432-1438 (ISBN 978-8087294-67-3) (WOS:000391251200234).

3. Koshkid'ko, Y.S. Optimization of Heat Treatment of Nd-Fe-B-Based Alloys for Preparation of High Coercivity Permanent Magnets / Yu.S. Koshkid'ko, K. Skotnicova, A.A. Lukin // Conf. Proceedings of 24th Int. Conf. on Metallur. Mater. (METAL2015). - Ostrava: Tanger Ltd., 2015, P. 1519-1525 (978-80-87294-62-8) (WOS:000374706100247).

4. Burkhanov, G.S. Stability of high-coercivity state of Nd-Fe-B sintered magnets prepared with DyH₂ additions / G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, A.A. Lukin, V.V. Sitnov, Yu.S. Koshkidko, K. Skotnicová, T. Čegan // Conf. Proceedings of 24th Int. Conf. on Metallur. Mater. (METAL2015). - Ostrava: Tanger Ltd., 2015, P. 1693-1699 (978-80-87294-62-8) (WOS:000374706100275).

5. Rokhlin, L. B-Fe-Pr Ternary Phase Diagram Evaluation / L. Rokhlin, N. Bochvar, T. Dobatkina, N. Kolchugina // MSI Eureka, Ed. by G. Effenberg. - Stuttgart: MSI, Materials Science International, 2015. - ID: 10.13555.1.4.

6. Koshkid'ko, Yu.S. Evolution of the phase composition of (Nd,Pr,Dy)-Fe-B magnets during stepped annealing / Yu.S. Koshkid'ko, K. Skotnicová, O. Zivotsky, M. Kursá, G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, A.A. Lukin, A.G. Dormidontov, V.V. Sitnov, J. Cwik // Conf. Proceedings of 23rd Int. Conf. on Metallur. Mater. (METAL2014). - Ostrava: Tanger Ltd., 2014, P. 1416-1422 (ISBN:978-80-87294-54-3) (WOS:000350641700235).

7. Koshkid'ko, Yu.S. The effect of heat treatment under various conditions on microstructure of sintered (Nd,Pr,Dy)-Fe-B magnets / Yu.S. Koshkid'ko, K. Skotnicová, M. Kursá, T. Čegan, G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, A.A. Lukin, A.G. Dormidontov, V.V. Sitnov // Conf. Proceedings of 23rd Int. Conf. on Metallur. Mater. (METAL2014). - Ostrava: Tanger Ltd., 2014, P. 1369-1374 (ISBN:978-80-87294-54-3) (WOS:000350641700227).

8. Kursá, M. Microstructure and Magnetic Properties of Sintered Nd-Fe-B Magnets / M. Kursá, V.P. Menushenkov, N.B. Kolchugina, A.A. Lukin, Yu.S. Koshkid'ko, K. Skotnicova // Conf. Proceedings of 23rd Int. Conf. on Metallur. Mater. (METAL2014). - Ostrava: Tanger Ltd., 2014, P. 1305-1309 (ISBN:978-80-87294-54-3) (WOS:000350641700216).

9. Kolchugina, N. Study of diamond-like coating deposited on the surface of Nd-Fe-B-type sintered magnets / N. Kolchugina, A. Lukin, G. Burkhanov, G. Sprygin, M. Kursá, K. Skotnicova, A. Kostyuchenko // Conf. Proceedings of 22nd Int. Conf. on Metallur. Mater. (METAL2013). - Ostrava: TANGER Ltd., 2013. - P. 1358-1365 (ISBN 978-80-87294-41-3) (WOS:000333163100223).

10. Kolchugina, N. Structural peculiarities of sintered (Nd,Pr,Dy,Tb)-Fe-B magnets prepared from TbH₂-containing powder mixtures / N. Kolchugina, A. Lukin, G. Burkhanov,

A. Dormidontov, M. Kursa, K. Skotnicova, H. Drulis // Conf. Proceedings of 22nd Int. Conf. on Metallur. Mater. (METAL2013). – Ostrava: TANGER Ltd., 2013. P. 1504-1509 (ISBN 978-80-87294-41-3) (WOS:000333163100248).

11. Burkhanov, G. High-purity rare-earth metals for fundamental investigations and designing new functional materials / G. Burkhanov, N. Kolchugina // Advanced Metals, Ceramics and Composites: Papers of the 12-th China-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies. – Kunming: Yunnan Publishing Group Corporation, Yunnang Science and Technology Press, 2013. - Part II. – P. 195-199.

12. Kolchugina, N. Role of terbium hydride additions in the formation of microstructure and magnetic properties of sintered Nd-Pr-Dy-Fe-B magnets / N. Kolchugina, A. Lukin, G. Burkhanov, K. Skotnicova, N. Klyueva, H. Drulis // Conf. Proceedings 21st Int. Conf. on Metallur. Mater. – Ostrava: TANGER, 2012. - P.1387-1393; ISBN 978-80-87294-31-4 (WOS:000318506500215).

13. Kolchugina, N.B. On the existence of PrFe₂ compound in the Pr-Fe system / N.B. Kolchugina, G.S. Burkhanov, O. Fabrichnaya // Rare Metals. – 2009. - Vol. 28. Special issue: October. - P. 345-348.

14. Belyaev, I.V. Effect of purity of starting materials on the structure and properties of permanent magnets / I.V. Belyaev, K.V. Grigorovich, G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, S.S. Shibaev // Rare Metals. – 2009. - Vol. 28. Special issue: October. - P. 375-378.

15. Григорович, К.В. Применение фракционного газового анализа для определения содержания оксидных и нитридных фаз в магнитотвердых материалах / К.В. Григорович, С.С. Шibaев, А.Ю. Долматов, И.В. Беляев, Н.Б. Кольчугина // Перспективные материалы. – 2008. - Спец. вып.: март. - С. 228-232.

16. Кольчугина, Н.Б. Особенности примесного состава высокочистых редкоземельных металлов / Н.Б. Кольчугина // Перспективные материалы. – 2008. - Спец. вып.: декабрь. - Часть 1. - С. 49-54.

17. Kolchugina, N.B. Correlation between the magnetic properties of Nd-Fe-B magnets and purity of Nd component / N.B. Kolchugina, K.V. Grigorovich, G.S. Burkhanov, I.V. Belyaev // Материалы IX Российско-Китайского симпозиума Новые материалы и технологии, 19-22 сентября 2007, г. Астрахань, Россия: Перспективные материалы. – 2007. - Спец. вып.: сентябрь. - Том 2. - С. 363-367.

18. Kolchugina, N.B. Low-temperature magnetic properties of TbPd and TbPd₃ compounds / N.B. Kolchugina, O.D. Chistyakov, G.S. Burkhanov, I.S. Tereshina, T. Palewskii, W. Suski // J. Magn. Magn. Mater. – 2006. - Vol. 300. - No. 1. - P. E415-E417.

19. Григорович, К.В. Определение форм кислорода в магнитах типа Nd-Fe-B методом фракционного газового анализа / К.В. Григорович, А.К. Гарбер, С.С. Шibaев, И.В. Беляев, Н.Б. Кольчугина, А.В. Кутепов // Горный информационно-аналитический бюллетень. Функциональные металлические материалы. Отдельный выпуск 1: Сырьевая база, магнитные материалы и системы, Под ред. Г.С. Бурханова. - М.: Изд. МГГУ, 2007. - С. 120-132.

20. Бурханов, Г.С. Магнитные и электрические свойства дистиллированных редкоземельных металлов / Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, О.Д. Чистяков, Л.А. Боярский, Д. Бадурский // Горный информационно-аналитический бюллетень. Функциональные металлические материалы. Отдельный выпуск 2: Материалы различной степени дисперсности с особыми физическими свойствами, Под ред. Г.С. Бурханова. - М.: Изд. МГГУ, 2007. - С. 230-239.

21. Цвик, Я. Референтные материалы в измерениях удельной теплоемкости, случай твердых растворов $\text{HoNi}_2\text{-MNi}_2$ ($\text{M} = \text{Ho, Sc, Y, La, Lu}$) / Я. Цвик, Т. Палевский, К. Ненков, Г.С. Бурханов, О.Д. Чистяков, Н.Б. Кольчугина // Горный информационно-аналитический бюллетень. Функциональные металлические материалы. Отдельный выпуск 2: Материалы различной степени дисперсности с особыми физическими свойствами, Под ред. Г.С. Бурханова, - М.: Изд. МГГУ, 2007. - С. 264-272.

22. Kolchugina, N.B. High-purity rare - earth metals: preparation, properties and application / N.B. Kol`chugina, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, Yu.S. Burkhanov // Journal of Guangdong non-ferrous metals (Proc. of the 8th Chine-Russia Symp. on New Materials and Technologies). 2005. - Vol.15. – Nos. 2-3. - P. 332-335.

23. Бурханов, Г.С. Высокочистые редкоземельные металлы - стратегический резерв для создания нового поколения материалов функционального назначения / Г.С.Бурханов, Н.Б.Кольчугина, Ю.С.Бурханов // Горный информационно-аналитический бюллетень. Тематическое приложение Функциональные материалы: сб. - М.: Изд-во МГГУ, 2005. - С. 13-33.

24. Кольчугина Н.Б. Очистка редкоземельных металлов цериевой подгруппы / Н.Б.Кольчугина, О.Д.Чистяков, Г.С.Бурханов, И.В.Беляев, А.В.Кутепов // Материалы для пассивных радиоэлектронных компонентов: сб. трудов Международной научно-технической конференции. – Пенза: НИИЭМП, 2005. - С. 226 – 235.

25. Burkhanov G.S. Magnetic parameters of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B-H}$ systems based on high-purity rare-earth metals / G.S. Burkhanov, I.S. Tereshina, N.B. Kolchugina, O.D. Chistyakov, E.A. Tereshina, H. Drulis, T. Palewskii // Proceedings of 3rd International Symposium on

Magnetism. - M.: Lomonosov Moscow State Univer., Faculty of Physics Publisher, 2005. - P. 228-231 (ISBN 5-8279-0059-1).

26. Bogomolov, S.S. The magnetic properties and microstructure of rapidly quenched and highly undercooled Pr-Fe alloys / S.S. Bogomolov, G.L. Greer, W.C. Shih, O.D. Chistyakov, N.B. Kolchugina // Rare Earths: Resources, Science, Technology and Applications: Proceedings of International Symposium TMS and AusIMM, Ed. by R. G. Bautista. – TMS: Metals and Materials Society, 1991. - P. 321-333.

27. Burkhanov, G.S. Influence of impurities on magnetic transitions in high-purity rare-earth metals / G.S. Burkhanov, L.A. Boyarskii, O.D. Chistyakov, N.B. Kolchugina // Materials Science Forum. – 1990. - vols. 62-64. - P. 637-638.

28. Березовский, Г.А. Видоизменения антиферромагнитных структур в монокристаллическом эрбии / Г.А. Березовский, А.Г. Блинов, Л.А. Боярский, Н.Б. Кольчугина, В.Ф. Терехова, О.Д. Чистяков // Высокочистые и монокристаллические металлические материалы: сб. - М.: Наука, 1987. С. 141-145.

ПАТЕНТЫ

1. Бурханов, Г.С. Способ изготовления термостабильных магнитов / Г.С. Бурханов, А.А. Лукин, П.С. Перевошиков, С.В. Сергеев, Н.Б. Кольчугина, А.Г. Дормидонтов // Патент № 2493628, РФ, МПК H01F 1/053 B22F 3/12. – № 2012130133; заявл. 17.07.2012; – опубл. 20.09.2013.

2. Бурханов, Г.С. Магнитный материал и изделие, выполненное из него / Г.С. Бурханов, А.А. Лукин, П.С. Перевошиков, С.В. Сергеев, Н.Б. Кольчугина, Н.Е. Ключева, А.Г. Дормидонтов // Патент № 2500049, РФ, МПК H01F 1/057. - № 2012130134; заявл. 17.07.2012; опубл. 27.11.2013.

Список использованных источников

1. Девярых, Г.Г. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы / Г.Г. Девярых, Г.С. Бурханов. - М.: Наука, 1993. - 223с.

2. Бурханов, Г.С. Физико-химический анализ в металловедении / Г.С. Бурханов // Журнал неорганической химии. 2010. - Том 55. - № 11. - С. 1803-1815.

3. Sinha, S.K. Magnetic Structures and Inelastic Neutron Scattering: Metals, Alloys and Compounds / S.K. Sinha // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths, ed. by K.A. Gschneidner, Jr., Eyring, L. - North-Holl. Publ. Comp., 1978. – Vol. 1. - P. 489-589.

4. Pecharsky, V.K. Zero-field and magnetic-field low-temperature heat capacity of solid-state electrotransport-purified erbium / V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., D. Fort // *Phys. Rev. B.* – 1993. - Vol. 47. - No. 9. - P. 5063-5070.
5. Daou, J.N. An investigation of solid solutions of hydrogen in thulium at low temperature and of their behavior under electron irradiation / J.N. Daou, P. Vajda, A. Lucasson, P. Lucasson // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1981. – Vol. 14. – P. 129-142.
6. Tian, J.-H. The Pr-Fe-B Ternary System / J.-H. Tian, Y.-Y. Huang, J.-K. Liang // *Sci. Sin. A (Eng. Ed.)*. – 1987. Vol. 30. - No. 6. - P. 607-619.
7. Neiva, A.C. Phase Diagram of the Pr-Fe-B System / A.C. Neiva, A.P. Tschiptschin, F.P. Missell // *J. Alloys Comp.* – 1995. – Vol. 217. – No. 2. – P. 273-282.
8. Kawasaki, T. Computer simulation of enhancement of coercivity in Nd-Fe-B/(Nd,Dy)-Fe-B composite magnets / T. Kawasaki, M. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga // *J. Magnetism.* – 2011. – Vol. 16. – P. 145-149.
9. Herbst, J.F. Relationship between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄B / J.F. Herbst, J.J. Croat, F.E. Pinkerton, W.B. Yelon // *Phys. Rev. B.* – 1984. – Vol. 29. – P. 4176-4178.

Благодарности

Автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность за помощь и советы при выполнении работы научному консультанту член-корр. РАН Г.С. Бурханову, соавторам работ к.ф.-м.н. Лукину А.А., член-корр. РАН К.В. Григоровичу, д.т.н. И.В. Беляеву, О.Д. Чистякову.