

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А. А. БАЙКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



ПРОКОФЬЕВ ПАВЕЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РАЗВИТИЕ НАУЧНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССОВ
ПОЛУЧЕНИЯ СПЕЧЕННЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ
СИСТЕМ (Nd, Pr)(Tb, Dy)-Fe-B ИЗ ГИДРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ
СМЕСЕЙ**

Специальность 2.6.5 (05.16.06) *

Порошковая металлургия и композиционные
материалы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н

Кольчугина Наталья Борисовна

Москва – 2022 г.

Содержание

Перечень обозначений и сокращений.....	6
Введение.....	7
Глава 1 Анализ современного состояния вопроса и задачи исследования.....	15
1 Структура, химический состав и свойства постоянных магнитов на основе системы неодим-железо-бор	15
1.2 Фазовые равновесия в системе Nd-Fe-B	19
1.3 Структура и химический состав спеченных постоянных магнитов на основе соединений $R_2Fe_{14}B$ (влияние каждого компонента)	23
1.4 Технология получения спеченных постоянных магнитов на основе соединений $R_2Fe_{14}B$	28
1.4.1. Выплавка сплавов	29
1.4.2. Водородная обработка	30
1.4.3 Получение порошков	32
1.4.4. Спекание и термическая обработка.....	34
1.5 Гистерезисные свойства спеченных постоянных магнитов на основе соединений $R_2Fe_{14}B$	36
2 Современное состояние проблемы повышения коэрцитивной силы постоянных магнитов на основе системы неодим-железо-бор.....	38
2.1 Механизм коэрцитивности (перемагничивания) магнитотвердых материалов системы Nd-Fe-B	38
2.2 Технология бинарных смесей	40
2.3 Процесс зернограничной диффузии.....	41
2.4 Процессы зернограничного структурирования	43
3 Фазовые равновесия в системах РЗМ-переходный металл-водород.....	45
3.1 Фазовые равновесия в системах РЗМ-переходный металл	46
3.2 Взаимодействие редкоземельных металлов с водородом	57

4 Рециклинг постоянных магнитов на основе системы неодим-железо-бор..	60
5 Постановка задачи исследования	64
Глава 2 Объекты исследований и экспериментальные методики.....	66
2.1 Объекты исследований	66
2.1.1 Получение и термическая обработка соединений $Tb_3(Co,Cu)$, $Dy_3(Co,Cu)$, $Pr_3(Co,Cu)$	66
2.1.2 Получение базового сплава Nd-Fe-B методом стрип-кастинг	69
2.1.3 Получение гидридов сплавов-добавок и базового сплава по методу стрип-кастинг.....	71
2.1.4 Изготовление образцов магнитов с использованием гидридов сплавов-добавок	74
2.2 Экспериментальные методики.....	75
2.2.1 Рентгеноструктурный анализ.....	75
2.2.2 Исследования микроструктуры методами оптической и сканирующей электронной микроскопии с применением локального микроанализа	76
2.2.3 Определение основных магнитных характеристик при комнатной температуре.....	76
2.2.4 Магнитные измерения при низких температурах.....	77
2.2.5 Дифференциально термический анализ	77
2.2.6 Исследование химического состава сплавов	78
2.2.7 Исследования структуры и состава магнитных материалов методами LEAP и просвечивающей электронной микроскопии.....	78
Глава 3 Исследование физико-химического взаимодействия в системах $R_3(Co_{1-x},Cu_x)$ и $R_3(Co_{1-x},Cu_x)-H$, где $R=Tb, Dy, Pr$	80
3.1 Металлографическое исследование структуры сплавов $Tb_{74-76}(Co_{14.4-15.6}Cu_{10.4-10.6})$	80
3.2 Металлографическое исследование сплава $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}$	84
3.3 Рентгенофазовый анализ сплавов $R_{75}(Co_{15}Cu_{10})$, $R=Tb, Dy$	86

3.4 Исследование магнитных свойств сплава $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$ при низких температурах.....	89
3.5 Кристаллизация сплавов $R_{75}Co_{15}Cu_{10}$, где $R=Tb, Dy, Pr$	91
3.6 Построение части изотермического сечения фазовой диаграммы системы $Tb-Co-Cu$	93
3.7 Взаимодействие сплавов $R_{75}Co_{15}Cu_{10}$ ($R= Tb, Dy$) с водородом	95
3.7.1 Процесс гидрирования сплавов $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$	95
3.7.2 Процессы гидрирования и дегидрирования сплава-добавки $Dy_{75}(Co_{15}Cu_{10})$	96
3.7.3 Взаимодействие с водородом сплава $Pr_{75}Co_{15}Cu_{10}$	99
Заключение к Главе 3.....	104
Глава 4 Исследование структуры и свойств спеченных порошковых магнитов ($Nd-R$)- $Fe-B-Cu-Al-Ti$, полученных методом бинарных смесей при использовании добавок $R_3(Co,Cu)$ ($R = Tb, Dy, Pr$)	106
4.1 Микроструктура и распределение элементов в спеченных порошковых магнитах, полученных с использованием гидрированных сплавов добавок $R_{75}Co_{15}Cu_{10}$ ($R = Tb, Dy, Pr$).....	106
4.1.1. Электронная микроскопия спеченных порошковых магнитов, полученных с использованием гидрированного соединения $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$	106
4.1.2 Исследование спеченных порошковых магнитов, полученных с использованием гидрированного соединения $Tb_{75}(Co_{15}Cu_{10})$, методом LEAP	110
4.1.3 Просвечивающая электронная микроскопия спеченных порошковых магнитов, полученных с использованием гидрированного соединения $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$, методом LEAP.....	112
4.1.4. Электронная микроскопия спеченных порошковых магнитов, полученных с добавкой гидрированного соединения $Dy_3(Co_{0.6}Cu_{0.4})H_x$	115
4.2 Магнитные свойства спеченных порошковых магнитов $Nd-Fe-B$, полученных с использованием гидрированных сплавов добавок $R_{75}Co_{15}Cu_{10}$ ($R = Tb, Dy, Pr$).....	120

4.2.1 Исследование гистерезисных свойств спеченных порошковых магнитов, полученных из бинарной смеси с $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$	120
4.2.2 Исследование гистерезисных свойств спеченных порошковых магнитов, полученных из бинарной смеси с $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$	125
4.2.3 Исследование гистерезисных свойств спеченных порошковых магнитов, полученных из бинарной смеси с $Pr_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$	127
Заключение к Главе 4.....	129
Глава 5. Переработка отходов спеченных порошковых постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B.....	132
5.1 Технология переработки постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B при использовании отходов механической обработки резанием и вторичного сырья	132
5.2 Исследование фазового состава порошкового материала, полученного из вторичного сырья, после водородного охрупчивания	137
5.3 Электронно-микроскопическое исследование магнитов, полученных из вторичного сырья	140
5.4 Магнитные свойства спеченных порошковых магнитов, изготовленных из вторичного сырья	145
Заключение к Главе 5	148
Основные результаты и выводы	150
Публикации по теме диссертации	152
Список используемой литературы	154
Приложение А – Магнитные свойства спеченных магнитов, изготовленных из вторичного сырья.....	176
Приложение Б – Акт о внедрении результатов диссертационной работы....	187

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

$(BH)_{\max}$ – максимальное энергетическое произведение (кДж/м³)

bH_c – коэрцитивная сила по индукции (кА/м)

B_r – остаточная магнитная индукция (Тл)

H_k – величина магнитного поля, при котором намагниченность уменьшается на 10% (кА/м)

jH_c – коэрцитивная сила по намагниченности (кА/м)

РФА – рентгенофазовый анализ

ТО – термообработка

ДТА – дифференциально термический анализ

СЭМ (SEM) – сканирующая электронная микроскопия

LEAP – метод локального электродного зонда

SEM / EDX – локальный микрозондовый анализ

Введение

Магниты Nd-Fe-B с высокой коэрцитивной силой требуются для применения в области экологически чистой энергии, в частности, для гибридных автомобилей и электромобилей. Потребление магнитов растет в последнее время, а также будет увеличиваться в будущем из-за рассмотрения экологических проблем. Как правило, эти приложения требуют как высокие значения коэрцитивной силы (H_c), так и высокие значения остаточной намагниченности (B_r). Хорошо известно, что добавление тяжелых редкоземельных металлов, таких как Dy и/или Tb, эффективно повышают коэрцитивность магнитов на основе $Nd_2Fe_{14}B$, благодаря более высокому значению полю магнитокристаллической анизотропии, за счет частичного замещения Nd в фазе $Nd_2Fe_{14}B$ на Dy и/или Tb, что приводит к уменьшению значения остаточной намагниченности (из-за антиферромагнитной связи магнитных моментов Fe с Dy) с одновременным падением максимального энергетического произведения магнитов.

В последнее время значительное внимание уделяется разработке магнитов на основе системы Nd-Fe-B с высокой коэрцитивной силой из сплавов, обедненных или не содержащих тяжелые РЗМ, поскольку данные металлы являются дефицитными и дорогостоящими. Современные методы повышения коэрцитивности спеченных магнитов на основе системы Nd-Fe-B, основаны на формировании core-shell (ядро-оболочка) структуры в зернах основной магнитной фазы 2:14:1 путем зернограничной диффузии Dy / Tb из порошков.

Процесс зернограничной диффузии (GBD) был разработан как очень эффективный метод снижения потребления тяжелых РЗМ (в частности, Dy). Во время процесса зернограничной диффузии образуются обогащенные Nd ядра зерен основной магнитной фазы, покрытые тонкой оболочкой $(Nd, R)_2Fe_{14}B$ (где $R=Dy, Tb$), богатой тяжелыми РЗМ, которая препятствует образованию зародышей доменов обратного знака, приводит к увеличению коэрцитивности спеченных магнитов. Было показано, что за счет контроля вре-

мени и температуры процесса зернограничной диффузии коэрцитивная сила магнита может быть значительно увеличена без существенного уменьшения значения остаточной намагниченности. Однако этот метод может применяться только для малых и тонких магнитов (≤ 5 мм), поскольку термическая обработка накладывает ограничения на диффузию Dy и/или Tb в магнит. Относительно новый метод легирования, который используется для получения высококоэрцитивных магнитов на основе системы Nd-Fe-B, основан на реструктуризации границ зерен и процессах зернограничной диффузии (метод бинарных смесей). Добавление эвтектического сплава с низкой температурой плавления к порошку матричного сплава, не содержащего или обедненного тяжелыми РЗМ, позволяет улучшить смачиваемость зерен основной магнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, оптимизировать структуру границы зерен и сформировать структуру ядро-оболочка в зернах основной магнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В результате, коэрцитивность магнита Nd-Fe-B может быть значительно увеличена без значительного уменьшения остаточной намагниченности. Сплавы на основе (ат.%) Dy-Fe ($\text{Dy}_{71.5}\text{Fe}_{28.5}$), Dy-Ni ($\text{Dy}_{69}\text{Ni}_{31}$), Dy-Mn ($\text{Dy}_{88}\text{Mn}_{12}$), $(\text{Pr}_{37}\text{Dy}_{30}\text{Cu}_{33})\text{-H}_x$, DyH_x и др. использовались в качестве эффективных добавок при изготовлении постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B.

Легирование основного сплава Nd-Fe-B редкоземельными металлами, добавленными в виде гидридов на этапе тонкого помола. Гидриды разлагаются с образованием мелкодисперсного порошка редкоземельного металла во время процесса спекания, позволяя металлу диффундировать в зерна основной магнитной фазы с последующим улучшением гистерезисных характеристик. Ранее было показано, что добавки гидроксида Tb и Dy приводят как к увеличению коэрцитивной силы, без существенного снижения остаточной намагниченности, так и к стабильности гистерезисных свойств магнитов при низкотемпературных отжигах.

Актуальность

В связи с необходимостью развития отечественной промышленности и расширения коммерческого производства постоянных магнитов работы, по-

священные разработке новых процессов их получения, исследованию и повышению эксплуатационных и технологических свойств прецизионных сплавов с особыми магнитными свойствами на основе РЗМ типа Nd(Tb, Dy)-Fe-B, представляют значительный интерес и актуальность. Выполнение данных работ соответствует «Сводной стратегии развития обрабатывающей промышленности Российской Федерации до 2024 года и на период до 2035 года» Приложение №2 "Приоритетные направления развития промышленности редких и редкоземельных металлов". Существующий дефицит редкоземельных металлов в нашей стране и их ограниченная доступность из-за высоких мировых цен определяют актуальность работ, связанных с разработкой технологий, позволяющих экономное использование РЗМ при производстве постоянных магнитов.

Цели и задачи исследования

Цель работы: развитие физико-химических основ для возможности реализации технологии получения спеченных магнитотвердых материалов систем (Nd, Pr)(Tb, Dy)-Fe-B из гидрированных бинарных порошковых смесей.

Задачи работы:

- выбор систем легирования на основе гидридов РЗМ и гидрированных интерметаллических соединений РЗМ с переходными металлами составов $R_3(\text{Co}, \text{Cu})$ ($R=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Pr}$) для использования их в качестве компонентов порошковых смесей и реализации процессов зернограничной диффузии и зернограничного структурирования при производстве спеченных постоянных магнитов типа Nd-Fe-B;
- комплексное экспериментальное исследование структуры и фазового состава сплавов $R_3(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)$ ($R=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Pr}$ и $x = 0.4$) и выявление закономерностей формирования их структурно-фазового состояния при получении методом электродугового переплава и последующих термической и водородной обработках;

- разработка процесса и получение постоянных магнитов на основе системы (Nd,Dy,Tb,Pr)-Fe-B методом порошковых бинарных гидрид-содержащих смесей;
- выявление закономерностей формирования фазового состава и гистерезисных свойств постоянных магнитов (Nd, Dy ,Tb ,Pr)-Fe-B при использовании гидрированных соединений $R_3(Co_{1-x}Cu_x)$ ($R=Tb, Dy, Pr$ и $x = 0.4$) для реализации процессов зернограничной диффузии и зернограничного структурирования;
- разработка физико-химических основ технологического процесса переработки отходов производств постоянных магнитов и некондиционных магнитов при использовании бинарных гидрированных порошковых смесей.

Научная новизна

Впервые использован процесс введения легирующих добавок в состав магнитов на основе системы Nd-Fe-B с использованием гидрированных сплавов систем РЗМ-Cu-Co, при котором реализуется диффузионное насыщения сплава редкоземельными и переходными металлами и структурирование границ зерен магнитотвердых материалов.

Наиболее значимыми научными результатами являются:

1. Данные о фазовых равновесиях в системе Tb-Cu-Co в интервале составов Tb (мас. %) – 60-100%, Co – 0-40% и Cu – 0-50%. Показано существование ограниченной растворимости меди в соединении $Tb_3(Co_{1-x}Cu_x)$ – x до 0.27. Изотермическое сечение фазовой диаграммы Tb-Cu-Co при 600°C.
2. Данные о растворимости кобальта в соединении $TbCu_{1-y}Co_y$ (y до 0.2) и меди в соединении $Tb_{12}(Co_{1-z}Cu_z)_7$ (z до 0.4).
3. Особенности взаимодействия с водородом сплавов системы Tb-Cu-Co, которые заключаются в протекание процесса гидрогенолиза соединений Tb_3Co , $TbCu$, $Tb_{12}Co_7$ с образованием гидроксида тербия TbH_2 .

4. Данные о поведении компонентов сплавов-добавок – Tb, Dy, Co и Cu в процессе спекания: показана диффузия Tb, Dy, Co в зерно основной магнитной фазы 2-14-1 и Cu в межзеренную фазу, а также данные о распределении этих компонентов в постоянных магнитах Nd-Fe-B.
5. Данные о формировании структуры «ядро-оболочка» и о химическом составе фазовых составляющих магнитов, полученных при использовании сплавов-добавок. Формирование структуры «ядро-оболочка» определяет закономерности повышения гистерезисных свойств спеченных магнитов Nd-Fe-B, получаемых с использованием процессов зернограничной диффузии.
6. Получены зависимости гистерезисных свойств спеченных магнитов Nd-Fe-B, полученных при использовании вышеуказанных добавок, от условий термообработки и показана возможность повышения коэрцитивной силы при проведении многоступенчатой термообработки.

Практическая значимость

Практическая значимость результатов выполненной работы состоит в том, что требуемое повышение гистерезисных характеристик, в частности коэрцитивной силы, спеченных магнитов на основе системы Nd-Fe-B достигнуто при их экономном легировании дорогостоящими и дефицитными тяжелыми РЗМ.

Построенное в данной работе изотермическое сечение трехкомпонентной фазовой диаграммы системы Tb-Cu-Co позволит осуществлять научно-обоснованный поиск новых составов эффективных добавок на основе РЗМ и переходных металлов для производства спеченных высококоэрцитивных и высокоэнергетических постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B.

Разработанные в рамках диссертационной работы физико-химические и технологические основы процессов переработки спеченных магнитотвердых материалов на основе системы Nd-Fe-B позволят создать технологию, определяющую существенное снижение затрат на производство постоянных магнитов, в том числе за счет снижения стоимости исходных материалов и

уменьшения количества переделов в процессе производства постоянных магнитов Nd-Fe-B с широким спектром гистерезисных характеристик.

Разработанная в рамках диссертационной работы технология переработки постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B применяется в производственном цикле АО «Спецмагнит».

Положения, выносимые на защиту

1. Фазовые равновесия в тройной системе Tb-Cu-Co в интервале составов (мас.%) Tb – 60-100%; Co – 0-40%; Cu – 0-50%, богатых тяжелым редкоземельным металлом и представляющих интерес для разработки систем легирования при получении высококоэрцитивных постоянных магнитов системы Nd-Fe-B и переработки их отходов с использованием водородной обработки.

2. Закономерности поведения компонентов сплавов-добавок Tb, Dy, Pr, и переходных металлов Cu и Co в процессе спекания и термообработки и распределения этих компонентов в спеченном магнитотвердом материале.

3. Способ получения термостабильных редкоземельных постоянных магнитов системы Nd-Fe-B при использовании в качестве сплава-добавки сплава следующего химического состава: $RzM_z(Co_{1-y}Cu_y)$, где R3M - один или несколько элементов из группы: Tb, Dy, Ho, $z=1-4$; $y=0.2-0.8$. (Патент № RU 2 685 708 C1 Способ изготовления термостабильных редкоземельных магнитов)

4. Способ переработки отходов производств постоянных магнитов и некондиционных магнитов системы Nd-Fe-B, который позволяет эффективно управлять гистерезисными свойствами постоянных магнитов путем использования технологии бинарных смесей и сплавов добавок и варьирования их составов. (Патент RU 2 767 131 C1 Способ изготовления спеченных редкоземельных магнитов из вторичного сырья)

Достоверность результатов

Достоверность результатов достигается за счет использования современного высокоточного исследовательского оборудования, соответствия по-

лученных результатов уже имеющимися в литературе данными, представления и обсуждения результатов на научных мероприятиях различного уровня, а также публикации полученных результатов в рецензируемых научных международных и российских журналах. Использование различных физических методов исследования, в ряде случаев, дополняющих друг друга, повышает обоснованность сделанных выводов. Широкий спектр использованных исследовательских методов определил научную состоятельность полученных результатов и сделанных выводов.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, 2016, 2018г.; Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов», г. Москва, 2016, 2017, 2018 г., 2019 г, 2020 г., 2021 г.; VI Всероссийская конференция «Электроника и микроэлектроника СВЧ», Санкт-Петербург, 2017 г.; XXI и XXII Международные конференции по постоянным магнитам, Суздаль 2019 г.; Международные конференции 27th, 28th, 29th INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALLURGY AND MATERIALS, Brno, Czech Republic – METAL2018, METAL2019, METAL2020; Международная конференция International Academic Conference on Engineering, Technology and Innovations, Прага, Чешская Республика, 2020 г; VII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО НАНОМАТЕРИАЛАМ, Москва 2020 г.

Личный вклад автора

Выбор темы, постановка задач, планирование работы и обсуждение полученных результатов проводились автором совместно с научным руководителем. Все образцы для исследований были изготовлены автором, а экспериментальные данные были получены при его непосредственном участии. Лично автором проведена интерпретация экспериментальных и теоретических данных.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 12 научных статей в рецензируемых научных зарубежных и российских журналах из них 2 в журналах из перечня ВАК, 10 в журналах, индексируемых в базах Web of Science / Scopus, а также получено 2 патента.

Структура и объем диссертации диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка литературы и списка наиболее значимых публикаций. Работа изложена на 187 страницах, содержит 70 рисунков, 23 таблицы и 2 приложения. Список литературы содержит 237 источников.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1 Структура, химический состав и свойства постоянных магнитов на основе системы неодим-железо-бор

Магнитотвердые материалы на основе интерметаллического соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ обладают высокими гистерезисными свойствами и являются предметом многочисленных исследований на протяжении уже почти сорока лет. Магниты данного класса обладают наибольшим значением максимального энергетического произведения, которое может достигать 55 МГсЭ [1]. Причина настолько высоких магнитных свойств является результатом собственных магнитных свойств соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и создаваемой микроструктуры постоянных магнитов на его основе.

Основная магнитная фаза имеет тетрагональную структуру типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (пространственная группа $P4_2/mnm$) [2]. На рисунке 1 представлена элементарная ячейка тетрагональной структуры типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Каждая элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы или 68 атомов. Существует шесть кристаллографически различных позиций атомов железа, две кристаллографические позиции редкоземельного элемента и одна позиция атома бора.

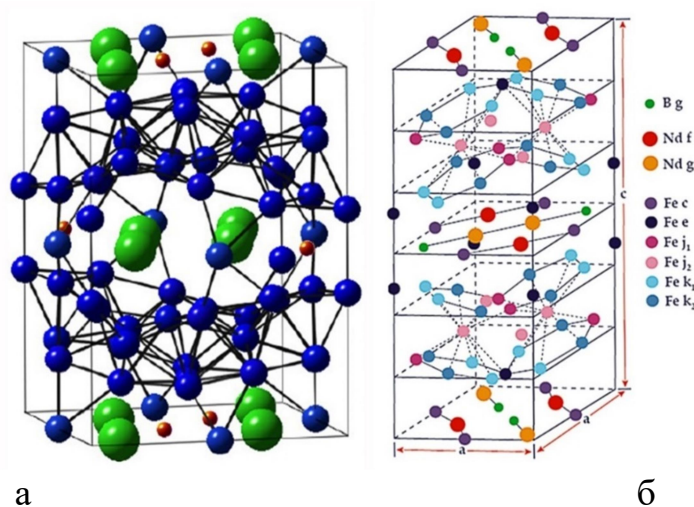


Рисунок 1 – Кристаллическая решетка соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (а), структурный тип $P4_2/mnm$ (D_{14h}), параметры решетки: $a = 0.8804$ нм, $c = 1.2205$ нм (б) [2]

Каждая элементарная ячейка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ состоит из восьми слоев, периодически повторяющихся перпендикулярно кристаллографической оси c . Пространственное расположение слоев показано на рис. 1. Все атомы Nd и B, но только четыре из 56 атомов железа, находятся в плоскостях $z = 0$ и $z = 0.5$. (рисунок 1 (б), рисунок 2 (а)); плоскости соединены 42 тетрагональными винтовыми осями, проходящими через узлы $4c$. Между ними другие атомы Fe образуют сплюсненные, но полностью связанные гексагональные сети. Хотя координата j_2 не фиксирована симметрией, она очень близка к 0,25; то есть атомы в позиции j_2 находятся в плоскостях почти точно посередине между плоскостями, содержащими Nd и B. Позиции Fe (k_1), Fe (k_2), Fe (j_1) и Fe (e) содержат два слегка искаженных гексагональных массива, повернутые на 30° относительно друг друга; они включают позицию атомов Fe (j_2).

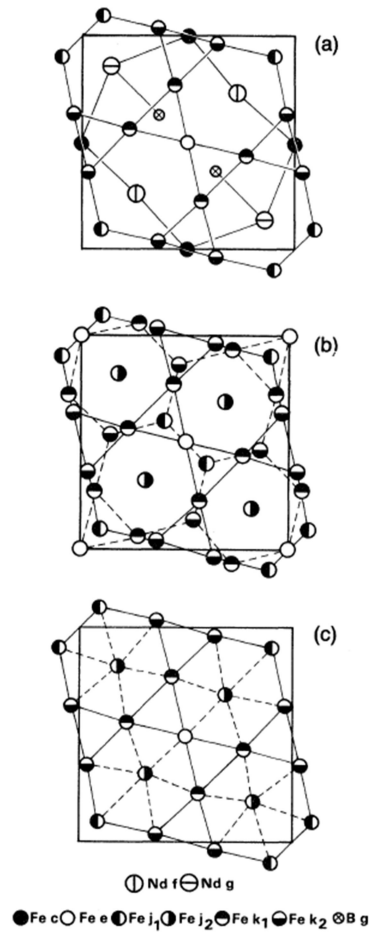


Рисунок 2 – (а) Проекция базисной плоскости и первого слоя Fe ($z \sim 1/6$) в $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. (б) Проекция трех слоев Fe между базисной и $z = 0.5$ плоскостями. (в) Проекция первого слоя Fe и соседнего слоя атомов Fe (j_2) ($z \sim 0.25$) [2].

Атомы В занимают центры тригональных призм (рисунок 3), образованных тремя ближайшими атомами железа сверху и тремя под базисной (или $z = 0.5$) плоскостью. Как видно из рисунка 1, грани треугольной призмы участвуют в заполнении шестиугольных сетей Fe. Призмы смещаются, поскольку атомы Fe (e) и Fe (k1) в них значительно смещены в сторону плоскостей, содержащих В, по сравнению с другими атомами Fe в сетях.

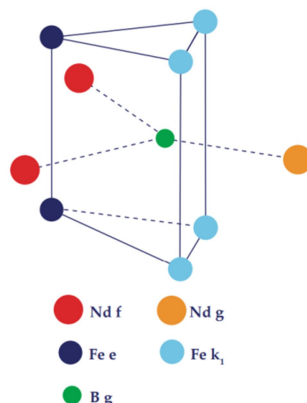


Рисунок 3 – Тригональная призма в структуре $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [2]

Очевидно, что призмы являются сильными структурными единицами, связывающими плоскости Fe выше и ниже тех, которые содержат Nd и В. Призмы также координируют все атомы РЗМ и бора; три атома РЗМ связаны с каждым атомом бором через прямоугольные грани призмы. Призмы появляются парами, имеющими общее ребро Fe (e) -Fe (e), и они содержат два атома РЗМ. Стоит отметить, что такие тригональные призмы имеет фундаментальное значение для структуры многих систем переходный металл - металлоид, как кристаллических (например, FeB и Fe_3C), так и аморфных. В зависимости от того, какое положение в решетке занимает ион железа зависит его магнитный момент и величина обменного взаимодействия с другими ионами. Это связано с тем, что в зависимости от положения меняется число обменно-связанных ближайших соседей и расстояние их до выбранного иона.

Было обнаружено, что структура типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ образуется с иттрием, торием и всеми редкоземельными элементами, кроме европия и радиоактив-

ного прометия [2]. При замене Nd в соединении $R_2Fe_{14}B$ на другие РЗМ меняется величина температуры Кюри T_C , причем, T_C ниже, когда R = тяжелый РЗМ (таблица 1), это связано с тем, что у соединений $R_2M_2Fe_{14}B$ с тяжелым РЗМ уменьшаются параметры элементарной ячейки и, следовательно, расстояния между ионами Fe [3-8].

Как видно из таблицы 1 в ряду соединений $R_2Fe_{14}B$ (где R = La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) первые 4 соединения характеризуются высокой намагниченностью насыщения по сравнению с соединениями на основе Tb, Dy. Из первых 4 соединений наибольший интерес представляет соединение $Nd_2Fe_{14}B$. Интерес к интерметаллиду $Nd_2Fe_{14}B$ связан с тем, что теоретическое значение его максимального энергетического произведения оценивается $(BH)_{max} = 64,5$ МГсЭ [9]. В настоящее время рекордное полученное значение максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ составляет $474 \text{ кДж/м}^3 = 59,5$ МГсЭ [10].

Столь высокое максимальное энергетическое произведение связано, в первую очередь, с максимальным значением намагниченности насыщения в рассматриваемом ряду. В тоже время соединение на основе $Pr_2Fe_{14}B$ представляет значимый интерес, так как обладает схожими магнитными свойствами по сравнению с соединением $Nd_2Fe_{14}B$. Однако сплавы на основе соединения $Pr_2Fe_{14}B$ при производстве магнитов требуют обязательного использования гидридного диспергирования для измельчения, а также более склонны к взаимодействию с кислородом. Следующими в рассматриваемом ряду, представляющими интерес, являются соединения $R_2Fe_{14}B$ с R = Tb и Dy. Данные соединения обладают достаточно низкими значениями намагниченности насыщения при довольно высоких значениях поля анизотропии (220 и 150 кЭ соответственно). Повышение поля анизотропии в ряду соединений $R_2Fe_{14}B$ на основе Pr, Nd, Tb, Dy связано с изменением взаимодействия между атомами РЗМ и Fe и различием в значениях констант магнитокристаллической анизотропии.

Таблица 1 – Магнитные свойства соединений $R_2Fe_{14}B$ [2]

Соединение	При 4 К		При 295 К		Температура Кюри, T_C , К
	Намагниченность насыщения, $4\pi M_s$, кГс	Поле анизотропии, H_a , кЭ	Намагниченность насыщения, $4\pi M_s$, кГс	Поле анизотропии, H_a , кЭ	
$La_2Fe_{14}B$	14.8	12	13.8	20	530
$Ce_2Fe_{14}B$	14.7	26	11.7	26	424
$Pr_2Fe_{14}B$	18.4	200	15.6	75	565
$Nd_2Fe_{14}B$	18.5	170	16.0	73	585
$Gd_2Fe_{14}B$	9.2	19	8.9	24	661
$Tb_2Fe_{14}B$	6.6	300	7.0	220	620
$Dy_2Fe_{14}B$	5.7	170	7.1	150	598
$Ho_2Fe_{14}B$	5.7	100	8.1	75	573
$Er_2Fe_{14}B$	6.6	260	9.0	8	554
$Tm_2Fe_{14}B$	9.2	170	11.5	8	541
$Yb_2Fe_{14}B$	~12		12		524
$Lu_2Fe_{14}B$	14.7	20	11.7	26	535
$Y_2Fe_{14}B$	15.9	18	14.1	26	565
$Th_2Fe_{14}B$	12.2	20	14.1	26	481

1.2 Фазовые равновесия в системе Nd-Fe-B

С момента открытия высокоэффективных постоянных магнитов на основе соединения $Fe_{14}Nd_2B$ [11-14], было опубликовано большое число работ по исследованию магнитных свойств и фазовых равновесий в тройной системе Fe-Nd-B.

Для лучшего понимания влияния процессов спекания и термообработки на магнитные свойства постоянных магнитов Nd-Fe-B, необходима ин-

формация о фазовых равновесиях и магнитных свойствах интерметаллических соединений в тройной системе Nd-Fe-V.

Тройная система Nd-Fe-V была тщательно изучена, включая изотермические разрезы при различных температурах, вертикальные разрезы для различных составов и проекции линии ликвидуса [15-20].

Изучение фазового состава тройной диаграммы Nd-Fe-V показало наличие трех стабильных тройных соединений: τ_1 , τ_2 , τ_3 . Их химические формулы определены как: $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{V}$ [21], $\text{Fe}_4\text{Nd}_{1.1}\text{V}_4$ [22] и $\text{Fe}_2\text{Nd}_5\text{V}_6$ [23] соответственно. Во время кристаллизации также образуются ряд метастабильных фаз [24 – 26]. Магнитные свойства трех тройных соединений хорошо известны [27]. Фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ (τ_1) является единственным ферромагнитным соединением при комнатной температуре.

В работе [28] были определены фазовые равновесия при 600 °С (873 К) в богатой железом области фазовой диаграммы и при 400 °С (673 К) в богатой неодимом области с помощью дифракции рентгеновских лучей и микроскопического анализа. Впоследствии частные изотермические сечения были определены при различных температурах: 900 °С (1173 К) (в богатой железом части), 700 °С (973 К) (в богатой неодимом части) [15,29], при 1100 °С (1273 К) [30] и при 25 °С (298 К) [18,31]. Фазовые равновесия между твердой фазой и жидкостью в тройной системе Nd-Fe-V при 1100 °С (1273 К) были экспериментально исследованы в работе [30]. Была показана область стабильного существования двухфазного равновесия $\text{Fe}_2\text{V} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ (τ_1) при 1100 °С (1273 К). Также экспериментально были исследованы вертикальные разрезы трехкомпонентной системы Nd-Fe-V [20, 30, 32 – 35].

Были изучены [30] четыре вертикальных разреза диаграммы (73,3 ат.% Fe, 80 ат.% Fe, 4 ат.% V и Fe-Nd₂Fe₁₄V). Экспериментальные результаты [30] показывают, что тройное соединение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ (τ_1) образуется инконгруэнтно, что противоречит данным о конгруэнтном образовании, полученным при исследовании двух вертикальных разрезов (6 ат.% V и Nd₂Fe₁₇-Nd₈Fe₂₇V₂₄) [34]. Проекция ликвидуса тройной системы Nd-Fe-V была исследована экс-

периментально [33-35]. В работе [34] на основании данных дифференциально-термического анализа подтвердили эвтектическую реакцию: $L \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B (\tau_1) + NdFe_4B_4 (\tau_2) + \alpha-Nd$. Согласно описанным выше экспериментальным данным, существует три стабильных тройных интерметаллических соединения в системе Nd-Fe-B: $Nd_2Fe_{14}B (\tau_1)$, $NdFe_4B_4 (\tau_2)$ и $Nd_5Fe_2B_6 (\tau_3)$. В работе [18] для соединения $Nd_2Fe_{14}B$ были определены кристаллографические параметры: пространственная группа ($P4_2/mnm$) и параметры решетки ($a = 0.8804$ нм, $c = 1.2205$ нм) методами нейтронной дифракции. В работе [36] были изучены свойства $NdFe_4B_4 (\tau_2)$. Обнаруженная в магнитах немагнитная фаза $NdFe_4B_4$ относится к типу структуры $Nd_{1.11}Fe_4B_4$ с пространственной группой ($R\bar{3}cn$) и параметрами решетки $a = 0.7117$ нм, $c = 3.5070$ нм. В работе [37] определены кристаллографические параметры третьей стабильной фазы (τ_3), существующей в тройной системе Nd-Fe-B. Фаза $Nd_5Fe_2B_6 (\tau_3)$ обладает пространственной группой ($R\bar{3}m$) и параметрами решетки $a = 0.5460$ нм, $c = 2.4272$ нм.

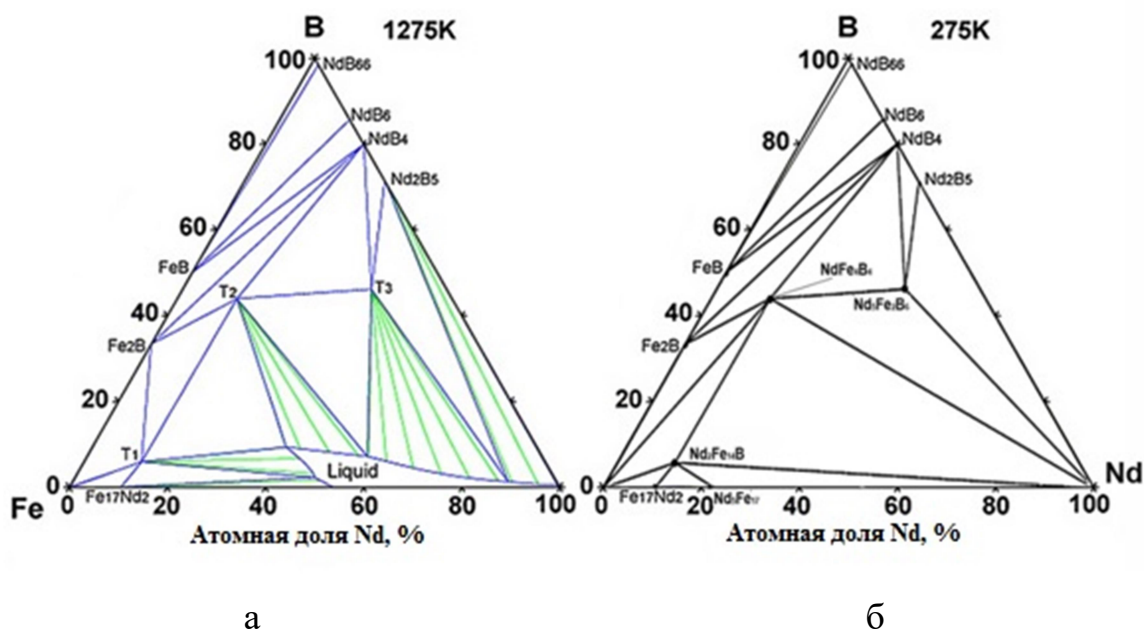


Рисунок 4 – Изотермическое сечение диаграммы состояния сплава Nd-Fe-B при 1000 °С (а) и при комнатной температуре (б)

Для изготовления постоянных спеченных магнитов наибольший интерес представляет подсистема $Nd_2Fe_{14}B(\tau_1)– NdFe_4B_4(\tau_2)–Nd$ (рисунок 6 б), ко-

тору называют «магнитным треугольником». Из-за перитектического характера образования основной магнитной фазы τ_1 , сплавы должны содержать избыточное количество Nd относительно состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, так как только в этом случае они попадут в нужное место «магнитного треугольника», важной особенностью которого является существование в нем легкоплавкой тройной эвтектики с $T_{\text{пл}}=655^\circ\text{C}$: $\text{L} \leftrightarrow \text{Nd} + \tau_1 + \tau_2$, – именно она определяет жидкофазный характер спекания. Термодинамический расчет системы Nd-Fe-B проведенный в работе [38] позволил провести сравнительный анализ температур фазовых переходов с расчетными и показал хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных. Приведенная схема реакций представлена на рисунке 7 позволяет оптимизировать процессы спекания и термической обработки сплавов для управления фазовым составом.

Кристаллизация сплавов неодима, железа и бора может быть описана с помощью проекции ликвидуса. Фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ образуется по перитектической реакции при температуре 1430 К по реакции: $\text{L} + \text{Fe} \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Температура 1370 К соответствует реакции: $\text{L} \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_1\text{Fe}_4\text{B}_4$.

Кристаллизация сплавов, обогащенных неодимом, происходит по следующим реакциям: $\text{L} \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{NdFe}_4\text{B}_4$ при температуре 959 К и $\text{L} \rightarrow \text{Nd} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{NdFe}_4\text{B}_4$ при температуре 923 К. В связи с этим спекание порошковых магнитов при температуре выше 923 К является жидкофазным. Кроме того, выявлена фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{18}\text{B}$, образующаяся по перитектической реакции при температуре 1403 К, что ниже температуры образования фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. При уменьшении температуры до 1380 К наблюдается распад этой фазы с выделением чистого железа: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{18}\text{B} \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Fe}$. Большой интерес вызывают и обнаруженные эвтектоидные превращения: $\text{L} \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{L} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{NdFe}_4\text{B}_4$, а также факт существования фазы Fe_2B при температуре 1273 К [36, 39, 40].

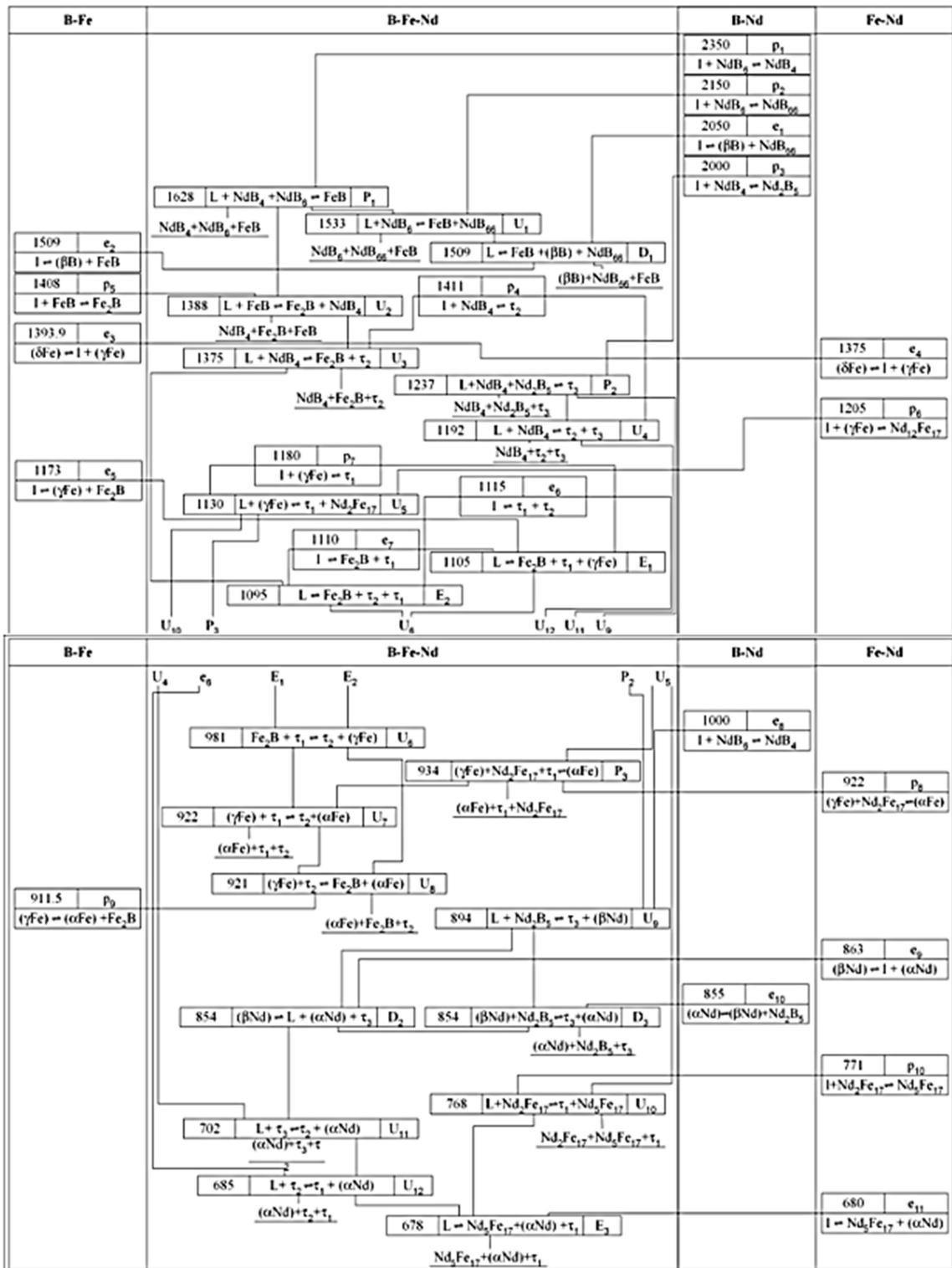


Рисунок 5 – Схема реакций в системе Nd-Fe-B [38]

1.3 Структура и химический состав спеченных постоянных магнитов на основе соединений $R_2Fe_{14}B$ (влияние каждого компонента)

Как указывалось ранее, структура спеченных постоянных магнитов на основе соединения $R_2Fe_{14}B$ характеризуется присутствием трех структурных

компонентов: основная магнитная фаза стехиометрии 2:14:1, немагнитная обогащенная РЗМ (R-rich фаза), и соединение типа $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$. Также возможно присутствие оксидных фаз на основе РЗМ, что связано с несовершенством технологии и недостаточной чистотой используемых материалов.

Постоянные спеченные магниты на основе системы R-Fe-B и R-Co-B обладают широким спектром гистерезисных характеристик. Следует отметить, что в первую очередь, магнитные свойства постоянных магнитов напрямую зависят от химического состава используемого материала, но также не маловажную роль в формировании магнитных характеристик играют структура, определяемая технологией изготовления магнитотвердых материалов. Таким образом, оптимизация химического состава, направленная на повышение гистерезисных характеристик и оптимизацию микроструктуры, является важной задачей.

К настоящему моменту существует ряд закономерностей, связывающих химический состав сплава и магнитные свойства. Как описывалось ранее (см. таблицу 1) соединения типа $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на основе различных РЗМ отличаются значениями остаточной намагниченности и поля магнитокристаллической анизотропии. Ключевым моментом в повышении коэрцитивной силы постоянных магнитов на основе соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ является легирование сплавов тяжелыми РЗМ. Образование соединений 2:14:1 на основе тяжелых РЗМ приводит к повышению величины поля магнитокристаллической анизотропии основной магнитной фазы и улучшению структуры границ зерен. Введение тяжелых РЗМ на стадии синтеза сплава, как видно из таблицы 1 приводит к повышению поля магнитокристаллической анизотропии соединений 2:14:1, как следствие происходит увеличение коэрцитивной силы постоянных магнитов. Однако образование зерен основной магнитной фазы с повышенным содержанием тяжелых РЗМ приводит к снижению остаточной намагниченности и как следствие к снижению максимального энергетического произведения $(BH)_{\text{max}}$ [41]. В работах [41, 42] показано, что добавка тяжелых РЗМ к базовому сплаву на этапе механического измельчения приводит к

росту коэрцитивной силы постоянных магнитов без существенного снижения остаточной намагниченности. Данная технология изготовления постоянных магнитов называется – технология бинарных смесей. Более детально данный вопрос будет рассмотрен в другой части обзора литературы.

Другим способом оптимизации химического состава является введение компонентов, способствующих структурированию границ зерен основной магнитной фазы и повышению их смачиваемости. К данным компонентам относятся следующие металлы: алюминий, галлий, медь. В работах [43, 44] показано, что введение меди в состав сплава способствует повышению смачиваемости границ зерен, которая образует немагнитную изолирующую прослойку. В тоже время в работе [44] показано, что избыточное легирование медью при не оптимальной термической обработке приводит к снижению коэрцитивной силы. Коэрцитивность магнитов уменьшалась (с 28.7 до 27.1 кЭ) при увеличении содержания меди (с 0.2 до 0.5 ат.%). Это указывает на тот факт, что Fe не замещается Cu в основной магнитотвердой фазе $Nd_2Fe_{14}B$, поскольку растворимость Cu в основной фазе незначительна [45]. Таким образом, введение меди с применением отжига магнитов в интервале 850 - 790°C приводит к существенному росту коэрцитивной силы без введения значительного количества диспрозия. Данный эффект связан по мнению авторов [44] с изменением типа кристаллической решетки оксида Nd_2O_3 .

Алюминий и галлий, увеличивают коэрцитивную силу за счет образования немагнитных фаз, улучшающих смачиваемость границ зерен основной магнитной фазы [46]. В образцах с добавлением Al и Cu эта новая фаза соответствует $Nd(Fe_{1-x}M_x)_2$, где M - Al или Cu, а в образце с добавлением Ga она соответствует $Nd_6Fe_{11}Ga_3$. В образце, содержащем Nb, новая фаза присутствует в виде мельчайших частиц и соответствует $NbFeB$.

Такие элементы как Ag, Au, Ge, Si, Sn способствуют образованию граничной фазы состава $Nd_{30}(Fe,M)_{70}$, которая лучше смачивает зерна основной магнитотвердой фазы 2-14-1 [47-52]. Последние пять элементов (Ge, Si, Sn, Ag, Au) по разным причинам (цене, технологичности, уровню магнитных

свойств и т.п.) не находят применения на практике, поэтому здесь не рассматриваются. Все легирующие элементы приводят к уменьшению остаточной магнитной индукции.

С другой стороны, ниобий так же, как и молибден, вольфрам, ванадий, титан способствуют повышению коэрцитивной силы магнитов за счет образования боридов, ограничивающих рост зерен при спекании. В работе [53] показано, что увеличение содержания титана в сплаве приводит к снижению среднего размера зерна с 2.9 до 2.6 мкм. Наблюдается монотонное увеличение коэрцитивной силы с ростом содержания титана. Согласно данным работ [53] титан образует борид TiB_2 и способствует снижению среднего размера зерен и выпадению фазы $R_6(Fe,Ga)_{14}$, что благоприятно влияет на коэрцитивность магнита. В работе [53] при исследовании микроструктуры была обнаружена аморфная межзеренная фаза, обогащенная Ga, так же, как и в случае с титаном. Эта фаза образует тонкий слой на границах зерен и приводит к смачиванию граничной фазы зерен, что увеличивает коэрцитивность. Следует отметить, что введение в сплав V или Mo [54, 55] способствует повышению коррозионной стойкости, за счет предотвращения образования фазы типа 1:4:4. Введение таких боридообразующих элементов, как Ti (атомная доля до 1.4 %), Nb (атомная доля до 2.0 %), Mo (атомная доля до 4.0 %), V (атомная доля до 4.0 %), как правило, приводит к увеличению j_{H_c} до 320 кА/м. Обычно это связывают с задержкой роста зерен основной фазы типа 2-14-1 при спекании за счет образования боридов (TiB_2 , $NbFeB$, Mo_2FeB_2 , V_2FeB_2) в межзеренной области. Из-за различной растворимости этих элементов в основной фазе (Ti до 0.66 %, Nb (до 0.3 %), Mo (до 1.0 %), V (до 1.0 %) (в скобках приведены атомные доли) – для достижения максимальных значений приращенния j_{H_c} требуется различное количество этих элементов в сплаве (максимальное для ванадия и молибдена).

Проблемой сплавов, легированных ниобием, является появление магнитомягкой фазы $NbFe_2$. Поэтому четырехкомпонентные сплавы этой группы используются только с титаном. Ниобиевые сплавы обычно легируют допол-

нительно элементами из группы “Al” и (или) Dy [56]. Сплавы, легированные молибденом или ванадием, используют при одновременном легировании с такими элементами, как алюминий, кобальт, диспрозий, для которых определяющими характеристиками являются не магнитная индукция, а коэрцитивная сила по намагниченности, температурная и временная стабильности при “жестких” условиях эксплуатации (агрессивная среда, повышенные механические нагрузки, значительные размагничивающие поля). Анализ температурной зависимости jH_c от химсостава показал, что для этой группы сплавов наблюдается следующая закономерность: с увеличением содержания боридообразующего элемента или уменьшения бора в сплаве наблюдается рост оптимальной температуры термообработки с (725 – 900) К до 975 К (для Nb), 1025 К (для Ti), 1100 К (для Mo и V) [57].

Другим направлением оптимизации химического состава базового ($Nd_{15}Fe_{77}B_8$) сплава является уменьшение содержания неодима и увеличение – железа, с целью повышения B_r и $(BH)_{max}$. Типичными представителями таких сплавов являются: $R_{11-12}Fe_{82-83}B_6$, легированные ниобием или цирконием [58], $R_8Fe_{84}B_8$, легированные Mo, V, Zr, Nb, $R_4Fe_{76-78}B_{18-20}$.

На этих материалах высококоэрцитивное состояние реализуется только в микрокристаллическом состоянии, которое достигается при использовании метода высокоскоростного затвердевания расплава (ВСЗР). Как показано в работе [56], сплавы типа $R_8Fe_{84}B_8$ состоят из магнитотвердой фазы типа $Nd_2Fe_{14}B$ и Fe, со средним размером зерен приблизительно 20-30 нм. По данным авторов работы [56] фазовый состав сплава $R_4Fe_{76-78}B_{18-20}$ представляет собой смесь двух ферромагнитных фаз: $Nd_2Fe_{14}B$ и метастабильного бориды железа Fe_3B .

Следует отметить, что изменение гистерезисных свойств может достигаться за счет изменения содержания бора. В работе [59] оценивалось влияние B на магнитные свойства сплава $Nd_{13.79}Fe_{ост}(AlGaNbZr)_{0.48}B_x$. При содержании 5.53 ат. % B сплав имел низкие магнитные свойства. При увеличении содержания B магнитные свойства значительно увеличились, и были получе-

ны оптимальные значения при 5.76 ат. % ($B_r = 1.40$ Тл, $j_{H_c} = 1078$ кА/м и $(BH)_{max} = 373$ кДж/м³). При содержании В выше 5.9%, произошло резкое снижение B_r и $(BH)_{max}$ при незначительном увеличении j_{H_c} .

Легирование кобальтом обычно осуществляют для повышения температуры Кюри T_C и, соответственно, обратимого температурного коэффициента магнитной индукции. При этом повышается коррозионная стойкость магнитов за счет появления в составе граничных фаз интерметаллического соединения $Nd_3(Fe,Co,Ni)$. К отрицательным факторам относят уменьшение j_{H_c} из-за возможного появления магнитомягкой фазы $Nd(Fe,Co)_2$ и уменьшения поля анизотропии фазы при замещении части железа кобальтом [47, 48, 60, 61], поэтому 4х – компонентные сплавы с кобальтом не находят применения на практике. Для увеличения j_{H_c} такие сплавы обычно легируют другими элементами (например, Dy, Tb, Pr, Al, Ga, Cu).

1.4 Технология получения спеченных постоянных магнитов на основе соединений $R_2Fe_{14}B$

Технология получения спеченных постоянных магнитов на основе соединений $R_2Fe_{14}B$ методом порошковой металлургии включает основные стадии процесса рассмотренные ниже.

Все стадии технологического процесса проводятся с использованием специфического оборудования, выбор которого определяется, в том числе, необходимостью защиты материалов, синтезированных сплавов, порошков и заготовок от контакта с кислородом.

Взаимодействие с кислородом приводит к ухудшению магнитных характеристик спеченных магнитов [62], а именно снижению их коэрцитивной силы из-за образования гексагональной плотноупакованной (ГПУ) фазы Nd_2O_3 , которая вызывает повреждение поверхности зерен фазы $Nd_2Fe_{14}B$ при отжиге при низкой температуре. Кроме того, взаимодействие сплавов и порошков с кислородом приводит к их возгоранию.

1.4.1. Выплавка сплавов

Сплавы для производства постоянных магнитов на основе Nd-Fe-B относятся к прецизионным, что определяет условия их синтеза для сохранения чистоты и получения требуемого фазового состава и структуры. Традиционными методами получения сплавов Nd-Fe-B являются вакуумная индукционная плавка с получением слитка [63], выплавка быстрозакаленных сплавов (спиннинг) [64 – 67] и приготовление сплавов по методу стрип-кастинг [68]. Высокая склонность неодима и других РЗМ к окислению предполагает использование защитной среды. Стандартно выплавку сплавов проводят в вакуумных индукционных печах в среде защитного газа (аргон). В соответствии со способом получения кристаллизованный сплав может быть получен в виде массивного слитка, быстрозакаленной ленты и пластинок (чешуек), полученных по методу стрип-кастинг. Целесообразность применения технологий быстрого и сверхбыстрого охлаждения связана с задачей получения двухфазного сплава, содержащего основную магнитную фазу и R-rich фазу (богатую РЗМ фазу) [69]. Присутствие в сплаве других фазовых компонентов влияет на магнитные свойства и усложняет термическую обработку для достижения максимальных требуемых гистерезисных характеристик [70]. Как следует из данных этой работы, при недостаточно высоких скоростях охлаждения возможно выпадение чистого железа, присутствие которого негативно сказывается на магнитных свойствах сплавов. Так же следует отметить, что при использовании классической технологии литья слитка в водоохлаждаемую изложницу, возможно формирование нежелательных фаз, снижающих магнитные свойства материала за счет парамагнитных свойств этих фаз и их присутствия в межзеренной области, приводящего к несовершенству границ зерен основной магнитной фазы.

Традиционные технологии литья могут вызывать сегрегацию отдельных фаз в зависимости от геометрии литейной формы, состава или скорости охлаждения и, следовательно, приводить к сильным неоднородностям микроструктуры и химического состава [71]. Существенное влияние на микро-

структуру и распределение элементов оказывают технологические параметры [72]. Повышение температуры расплава с 1370 до 1430 ° С позволило уменьшить толщину полос в случае использования процесса стрип-кастинг, улучшить распределение зерен по размерам, сделав его более равномерным, и снизить отклонение ориентации зерен от направления теплопередачи. Такая микроструктура способствует улучшению магнитной текстуры спеченных магнитов и повышению их остаточной индукции.

1.4.2. Водородная обработка

Применение водородной обработки при производстве магнитов на основе системы Nd-Fe-B связано с возможностью повышения гистерезисных характеристик и реализацией процессов зернограничной диффузии и зернограничного структурирования. Благодаря специфическому фазовому составу, состоящему из основной магнитной фазы, зерна которой магнитно изолированы фазой R-rich, сплавы системы R-Fe-B могут быть измельчены низкоэнергетическим методом, а именно, при использовании технологии гидридного диспергирования (HD-process). Если сплавы типа Nd-Fe-B (содержащие часть фазы, обогащенной Nd) подвергаются воздействию водорода при комнатной температуре, они будут поглощать водород и разрушаться. Это известно как процесс гидрирования [73]. Исследования показали, что этот процесс эффективный дополнительный шаг в порошковой металлургии производства спеченных постоянных магнитов [74], который значительно снижает общую себестоимость. В настоящее время этот процесс широко используется в производстве постоянных магнитов. Водородная обработка магнитных сплавов типа Nd-Fe-B представляет собой двухстадийный процесс. На первой стадии, водород реагирует с фазой, обогащенной Nd, при температуре близкой к комнатной. Протекающая реакция является экзотермической [75], выделившееся тепло стимулирует протекание второй стадии, на которой водород поглощается матричной фазой Nd₂Fe₁₄B. В обоих случаях растрескивание происходит из-за дифференциального расширения решетки, и полученный материал является чрезвычайно рыхлым. Это позволяет значительно

сократить время измельчения, что является основным фактором, который позволяет снизить общую стоимость обработки при производстве постоянных магнитов. Во время процесса водородного охрупчивания происходит образование двух фаз. Фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ поглощает водород, образуя раствор состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{2.7}$, а обогащенная Nd фаза, легко реагируя с водородом, образует гидрид неодима состава $\text{NdH}_{2.7}$. Точное количество поглощенного водорода и выделяемого тепла зависит от условий процесса (температуры и давления водорода) [76]. Водород остается в материале, до нагрева в вакууме. То есть, если процесс водородного охрупчивания используется как промежуточная операция в технологии порошковой металлургии, то водород останется в материале во время операций измельчения, прессования и будет десорбироваться при нагреве заготовок в вакууме до температур спекания. Во время процесса спекания происходит десорбция водорода по следующей схеме: $\text{NdH}_{2.7}$ распадается с образованием NdH_2 затем при высоких температурах происходит разложение NdH_2 до Nd в виде мелкодисперсного наноразмерного порошка, который принимает участие в процессах зернограничной диффузии и структурирования.

Другая разновидность процесса водородной обработки называется HDDR процесс. В данной работе не рассматривается. Данная технология позволяет получать порошки материалов без существенной механической обработки с пониженным содержанием кислорода и других газовых примесей. Также данная технология является ключевым этапом при производстве магнитов на основе системы Nd-Fe-B по технологии бинарных смесей для получения микронных порошков РЗМ (Dy, Tb, Ho) и соединений на их основе, вводимых на этапе тонкого помола, для повышения гистерезисных характеристик за счет образования структуры ядро-оболочка [77 - 80]. Во время процесса спекания за счет термического разложения происходит образование мелкодисперсного, очень активного порошка, который при дальнейшем нагреве на температуру спекания замещает часть Nd в зернах основной магнитной фазы. Стоит отметить, что при производстве магнитов на основе си-

стемы Pr-Fe-B применение водородной обработки является обязательным технологическим этапом, связанным с высокой степенью окисления сплава в атмосферной среде и в среде технически чистых газов, а также с повышенной вязкостью сплавов на основе Pr.

1.4.3 Получение порошков

Классическая технология порошковой металлургии предполагает получение порошкового материала с последующим формованием заготовок. Важным этапом в производстве постоянных редкоземельных магнитов является получение порошкового материала микронного размера. Оптимальным является средний размер частиц $\sim 3 - 5$ мкм [81]. Тонкий помол проводят в шаровых мельницах в среде различных жидкостей (спирт, толуол, фреон и др.). На этой стадии происходит значительное окисление порошка, пропорциональное времени помола [82]. Необходимыми условиями процесса механического измельчения являются наличие защитной атмосферы, препятствующей преждевременному окислению сплава во время технологического процесса, а также постоянный отвод энергии, выделяющейся во время измельчения в виде тепла.

Для получения магнитов с высокими значениями j_{H_c} и B_r необходимо иметь малый средний размер зерна (D_{cp}) основной магнитной фазы $Nd_2Fe_{14}B$ и структуру, состоящую из зерен фазы $Nd_2Fe_{14}B$, окруженных парамагнитной фазой богатой Nd [83, 84]. Во время спекания эта фаза является жидкой и необходима для достижения высокой плотности спеченного материала. В высококачественных магнитах «окружающая фаза» препятствует обменному магнитному взаимодействию зерен фазы $Nd_2Fe_{14}B$. Коэрцитивная сила магнитов, причиной которой является зарождение доменов обратного знака, должна увеличиваться при уменьшении среднего размера зерна [85]. Средний размер зерна зависит от среднего размера частиц (D_{cp}) измельченного порошка и от условий спекания [84, 85]. Улучшение j_{H_c} за счет уменьшения D_{cp} возможно только до критического времени измельчения, связанного с критическим значением D_{cp} размера частиц [85].

При уменьшении D_{cp} , изменяемого в зависимости от времени измельчения, коэрцитивная сила jH_c спеченного материала проходит через максимум при некотором критическом значении D_{cp} и содержании кислорода, а затем резко уменьшается [86].

Резкое ухудшение jH_c сопровождается существенным изменением микроструктуры. Содержание кислорода, постоянно увеличивающееся в процессе измельчения, определяется его взаимодействием с фазой, богатой неодимом. Вследствие этого процесса окисления нарушается межзеренная граница. Концентрация кислорода при измельчении растет с увеличением содержания фазы на основе РЗМ.

В работах [85, 86] предполагается, что для любого сплава при фиксированном содержании кислорода существует определенный критический средний размер частиц D_{cp} , связанный с критическим содержанием кислорода, ограничивающим развитие магнитотвердых свойств спеченного материала. Значение D_{cp} уменьшается с уменьшением диаметра мелющих тел, а конечное значение jH_c увеличивается. Плотность и свойства постоянного магнита значительно улучшаются за счет использования мелющих шаров меньшего размера.

Более прогрессивным методом получения порошков является технология струйного измельчения в псевдосжиженном слое с использованием инертных газов. При струйном измельчении распределение частиц по размерам и форме является более однородным по сравнению с технологией механического измельчения с применением шаровых и вибрационных мельниц [87]. Более того технология струйного измельчения характеризуется меньшей степенью окисленности материала после технологического процесса и более равномерным распределением гранулометрического состава получаемого исходного порошка перед прессованием.

Применение струйных мельниц с классификацией измельченного порошка положительно сказывается на магнитных свойствах спеченных магнитов NdFeB. В работе [88] определен диапазон гранулометрического со-

става (D90 / D10) привел к наилучшим магнитным свойствам. Показано [88], что остаточная намагниченность и максимальное энергетическое произведение спеченного магнита обычно улучшаются за счет удаления мелких частиц, в то время как коэрцитивная сила магнита увеличивается за счет удаления крупных частиц. Однако, когда классифицированный порошок был слишком мелким или слишком крупным, магнитные свойства магнитов ухудшались из-за чрезмерного роста зерна в процессе спекания.

Полученный исходный порошок после подготовительных этапов необходимо спрессовать в магнитном поле. Прессование магнитов из сплавов Nd-Fe-B производится по двум технологиям. Первая технология заключается в мокром прессовании порошка, полученного методом измельчения в вибрационной мельнице. Технология струйного помола предполагает прессование сухого порошка в защитной инертной среде.

1.4.4. Спекание и термическая обработка

Для получения массивного тела порошковые заготовки магнитов необходимо спечь. Спекание многостадийный процесс, направленный на получение массивного тела с минимальной пористостью [89]. Во время процесса спекания за счет капиллярных эффектов происходит уплотнение материала, сопряженное с появлением усадки заготовок на макроуровне. Наличие капиллярных эффектов связано с природой процесса спекания постоянных магнитов Nd-Fe-B, которое обусловлено появлением жидкой фазы во время процесса нагрева. Однако процедура спекания, так же, как и операция синтеза сплава сопряжена с рядом особенностей, связанных в первую очередь с высокой степенью активности порошкового материала. Операция спекания порошковых магнитов проводится в среде вакуума, для предотвращения преждевременного окисления магнитов.

Параметры процесса спекания влияют на коэрцитивную силу, прямоугольность петель спеченных магнитов Nd-Fe-B. Температура и продолжительность спекания, должны регулироваться в соответствии с составом магнита для оптимизации микроструктуры [90]. В работе [91] исследовался

сплав $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$. Методами оптической микроскопии для магнитов из данного сплава показано, что магниты, спеченные при 950 °С и 1000 °С, имеют неоднородное распределения зерен и межзеренных фаз. Повышение температуры спекания до 1050 °С и 1100 °С, соответственно, приводит к более однородному и регулярному распределению зерен в спеченных магнитах, а также к менее искаженным межзеренным областям. Кроме того, микроструктура магнита, спеченного при 1050 °С характеризуется меньшим размером зерна, по сравнению с магнитом спеченным при 1100°С.

Проведенный анализ кривых размагничивания [91] магнитов, спеченных при 950 °С, 1000 °С, 1050 °С и 1100 °С показывает, что максимальная коэрцитивная сила достигается при температуре спекания 1050 °С. По мнению авторов [91] это может связано с присутствием фазы α -Fe. Значения остаточной намагниченности магнитов также немного улучшаются в результате повышения температуры спекания. Кроме того магнит, спеченный при 1050 °С имеет более высокое значение максимального энергетического произведения по сравнению с магнитами, спеченными при 950 °С, 1000 °С и 1100 °С.

В работе [92] исследовалось влияние температуры спекания постоянных магнитов $(\text{Nd}_{26.06}, \text{Dy}_{6.51})\text{-Fe}_{\text{ост}}\text{-B}_{0.97}\text{-M}_{2.39}$ (мас. %) ($M = \text{Cu}, \text{Al}, \text{Co}, \text{and Nb}$) с добавкой DyF_3 . Было установлено, что коэрцитивная сила магнита, легированного DyF_3 , увеличивалась при понижении температуры спекания и достигла максимума при температуре 1050°С без значительного снижения остаточной намагниченности.

В работе [93] продемонстрировали метод циклического спекания для достижения более высоких магнитных свойств. Спеченные постоянные магниты, изготовленные из сплава $\text{Nd}_{13}\text{Dy}_2\text{Fe}_{79}\text{B}_6$, спекались при температуре 950 - 1050 ° С в течение 2 циклов со скоростью нагрева / охлаждения 10 °С/мин, с выдержкой в течение 1 часа при 1000 °С в вакууме. Показано, что коэрцитивная сила образцов магнитов, спеченных по циклическому режиму на 200 кА/м выше, чем у образцов, спеченных при постоянной температуре. Прирост коэрцитивной силы, по мнению авторов [93], связан с более совер-

шенным состоянием границ зерен, межзеренной фазы и наличием в тройных стыках фазы $h\text{-Nd}_2\text{O}_3$, которая образовывалась в процессе спекания. Ранее сообщалось, что присутствие фазы $h\text{-Nd}_2\text{O}_3$ способствует увеличению коэрцитивной силы [94]. Согласно [94] предел теоретической плотности спеченных магнитов Nd-Fe-B составляет 7.68 г/см^3 . Оптимальный интервал значения плотности спеченных постоянных магнитов Nd-Fe-B составляет $7.4 - 7.5$ (96 - 98 % от теоретической плотности).

После спекания фазовый состав магнитов не является оптимальным, что связано с высокой скоростью охлаждения заготовок после процедуры спекания. Для оптимизации фазового состава и повышения гистерезисных характеристик необходимо проведение операции термической обработки. Влияние условий термической обработки на магнитные свойства исследовалось в ряде работ [92, 95, 96, 97]. Определены интервалы термической обработки постоянных магнитов различных составов: $500 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ [92, 95], $950 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [97]. Показана взаимосвязь изменения коэрцитивной силы с фазовым составом постоянных магнитов при изменении условий термообработки.

1.5 Гистерезисные свойства спеченных постоянных магнитов на основе соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Магниты на основе $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, изготовленные по классической порошковой технологии, можно разделить на три группы по гистерезисным свойствам. К первой группе магнитов относятся высокоэнергетические магниты, характеризующиеся невысокими значениями коэрцитивной силы и температуры эксплуатации. В соответствии с ГОСТ Р 52956-2008 [98] к материалам этой группы относятся магниты следующих марок: НмБ 320/88, НмБ 360/90. Данные магниты изготовлены из сплавов, обедненных тяжелыми РЗМ (таблица 1), и практически не содержат кобальт, отвечающий за повышение температур Кюри и эксплуатации. Данные материалы находят широкое применение в миниатюрных устройствах, неподверженных воздействию сильных магнитных и температурных полей. С точки зрения микроструктуры данные

материалы характеризуются наличием двухфазной структуры (2-14-1 и R-rich фазы) и отсутствием хорошо развитой структуры типа «ядро-оболочка».

Ко второй группе материалов относятся магниты, изготовленные из сплавов с добавлением тяжелых РЗМ и кобальта. Данные магнитные материалы обладают достаточно высокими значениями коэрцитивной силы по намагниченности. В соответствии с ГОСТ Р 52956-2008 [98] к материалам данной группы относятся магниты, изготовленные из сплавов следующих марок: НмБ 250/160, НмБ 280/160. Данные материалы характеризуются с точки зрения микроструктуры наличием фаз 2-14-1 и R-rich. Химический состав данных магнитных материалов характеризуется наличием тяжелых РЗМ и переходных металлов, увеличивающих смачиваемость границ зерен и уменьшающих дефектность границ. Присутствие в сплавах тяжелых РЗМ способствует развитию структуры типа ядро-оболочка, характеризующейся наличием областей в зернах основной магнитной фазы, обогащенных тяжелым РЗМ. Остаточная индукция и максимальное энергетическое произведение магнитов, изготовленных из данных сплавов ниже, чем у магнитов, относящихся к первой группе.

К третьей группе материалов относятся магниты с повышенными температурными характеристиками. Данные магниты обладают самыми низкими значениями остаточной индукции и максимального энергетического произведения среди описанных трех групп. Снижение значений данных характеристик обуславливается повышенным легированием тяжелыми РЗМ исходных сплавов и замещению большей части железа на кобальт, способствующий повышению температур Кюри и эксплуатации. В соответствии с ГОСТ Р 52956-2008 [98] данные магнитные материалы обладают также высокими значениями коэрцитивной силы по сравнению с магнитами второй группы. К магнитам третьей группы относятся следующие марки: НмБ 150/270, НмБ 170/270.

2 Современное состояние проблемы повышения коэрцитивной силы постоянных магнитов на основе системы неодим-железо-бор

Повышение гистерезисных свойств постоянных редкоземельных спеченных магнитов на основе системы Nd-Fe-B представляет значимый интерес с точки зрения практики. Развитие науки и техники предполагает повышение гистерезисных (коэрцитивной силы), температурных (температура Кюри, температурные коэффициенты, рабочая температура) и временных характеристик. Как показано ранее, гистерезисные характеристики непосредственно связаны со структурой магнита и химическим составом основной магнитной фазы (таблица 1). Из таблицы 1 видно, что при замещении неодима на тяжелые РЗМ (Dy, Tb) происходит увеличение поля магнитокристаллической анизотропии, что в конечном итоге приводит к повышению значений коэрцитивной силы. Однако вместе с этим наблюдается существенное снижение остаточной намагниченности, что приводит к снижению энергетических характеристик постоянных магнитов. Современные устройства на основе постоянных магнитов диктуют новые требования к постоянным магнитам (коэрцитивная сила, остаточная индукция, рабочая температура). В настоящее время определенные успехи связаны с реализацией процессов зернограничной диффузии и зернограничного структурирования.

2.1 Механизм коэрцитивности (перемагничивания) магнитотвердых материалов системы Nd-Fe-B

Понимание процессов перемагничивания и природы коэрцитивной силы позволяет искать пути совершенствования подходов к конструированию магнитотвердых материалов.

В редкоземельных магнитах на основе интерметаллидов когерентная переориентация вектора намагниченности под действием внешнего магнитного поля должна приводить к равенству значений коэрцитивной силы и поля магнитокристаллической анизотропии. Однако для спеченных магнитов на основе интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ коэрцитивная сила при комнатной температуре составляет порядка 15 кЭ, что существенно ниже значения полей

магнитнокристаллической для соединений типа $R_2Fe_{14}B$ 100 кЭ [2]. Это расхождение называют парадоксом Брауна. Причина данного парадокса заключается в том, что в реальных магнитах процесс перемагничивания определяется смещением доменных границ (механизм пиннинга) или зародышеобразованием обратной магнитной фазы (механизм нуклеации) [99, 100]. Гистерезис, обусловленный смещением доменных границ, преобладает в постоянных магнитах типа $Nd_2Fe_{14}B$, полученных спиннингованием (сверхбыстрым охлаждением расплава на быстровращающемся диске), в то время как зародышеобразование доменов обратного знака является ключевым механизмом в спеченных магнитах типа Nd-Fe-B [101, 102]. Основными свойствами постоянных магнитов являются остаточная магнитная индукция B_r и коэрцитивная сила. Последняя определяет способность материала к размагничиванию [103]. Явление магнитного гистерезиса обуславливается изменениями в доменной структуре магнита. Доменом является область, в которой магнитный момент атомов ориентирован в одном направлении. Тип доменной структуры зависит от: обменного взаимодействия соседних атомов, магнитокристаллической анизотропии, поля рассеяния и внешнего магнитного поля [104].

При приложении внешнего магнитного поля, параллельно оси легкого намагничивания, начинаются изменения в доменной структуре за счет движения доменных стенок и увеличения объема доменов сонаправленных с внешним магнитным полем. При достижении состояния насыщения доменные стенки исчезают и каждое зерно является доменом с намагниченностью параллельной внешнему полю. В размагниченном состоянии магниты системы RE-Fe-B характеризуются наличием многодоменных зерен. После намагничивания насыщения доменные стенки либо исчезают, либо закрепляются на границах зерен. В работе [105] показано, что основным механизмом перемагничивания магнитов системы Pr-Fe-B является зарождение доменов обратного знака. При этом образование зародышей происходит преимущественно на поверхности зерна, где магнитная анизотропия снижена, а ло-

кальное размагничивающее поле максимально. Если магнит обладает многодоменной структурой, зарождение доменов обратной намагниченности происходит внутри зерна на доменной стенке.

2.2 Технология бинарных смесей

Метод бинарных смесей - относительно новый метод инжиниринга постоянных магнитов, используемый для получения магнитов Nd-Fe-B с высокими магнитными характеристиками. Данный метод основан на реализации реструктуризации границ зерен основной магнитной фазы и зернограничной диффузии компонентов сплавов. Добавление эвтектического сплава с низкой температурой плавления к порошку матричного сплава, не содержащего тяжелые РЗМ, позволяет повысить смачиваемость зерен основной магнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, оптимизировать структуру границы зерен и сформировать оболочку $(\text{Nd}, \text{R})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, окружающую зерна фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Как следствие, коэрцитивность магнита Nd-Fe-B может быть значительно увеличена без существенного снижения остаточной намагниченности. Сплавы на основе (ат.%) Dy-Fe ($\text{Dy}_{71.5}\text{Fe}_{28.5}$), Dy-Ni ($\text{Dy}_{69}\text{Ni}_{31}$), Dy-Mn ($\text{Dy}_{88}\text{Mn}_{12}$), $(\text{Pr}_{37}\text{Dy}_{30}\text{Cu}_{33})\text{-H}_x$, DyH_x и др. использовались в качестве эффективных добавок при изготовлении постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B [106-109].

Магнитные свойства спеченных постоянных магнитов на основе Nd-Fe-B структурночувствительны и сильно зависят от совершенства получаемой микроструктуры. На рисунке 6 (а) представлена идеальная микроструктура спеченного постоянного магнита, характеризующаяся равномерным распределением зерен по размерам, наличием протяженных тонких границ изолирующей немагнитной фазы и идеальной степенью текстуры. Данная структура позволяет получить максимальный уровень свойств [110]. Однако присутствие в микроструктуре магнита разориентированных зерен без изолирующих прослоек (рисунок 6 (б)) с неравномерным распределением по размеру приводит к снижению коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. Присутствующие в микроструктуре неметаллические включения также приводят к снижению магнитных свойств.

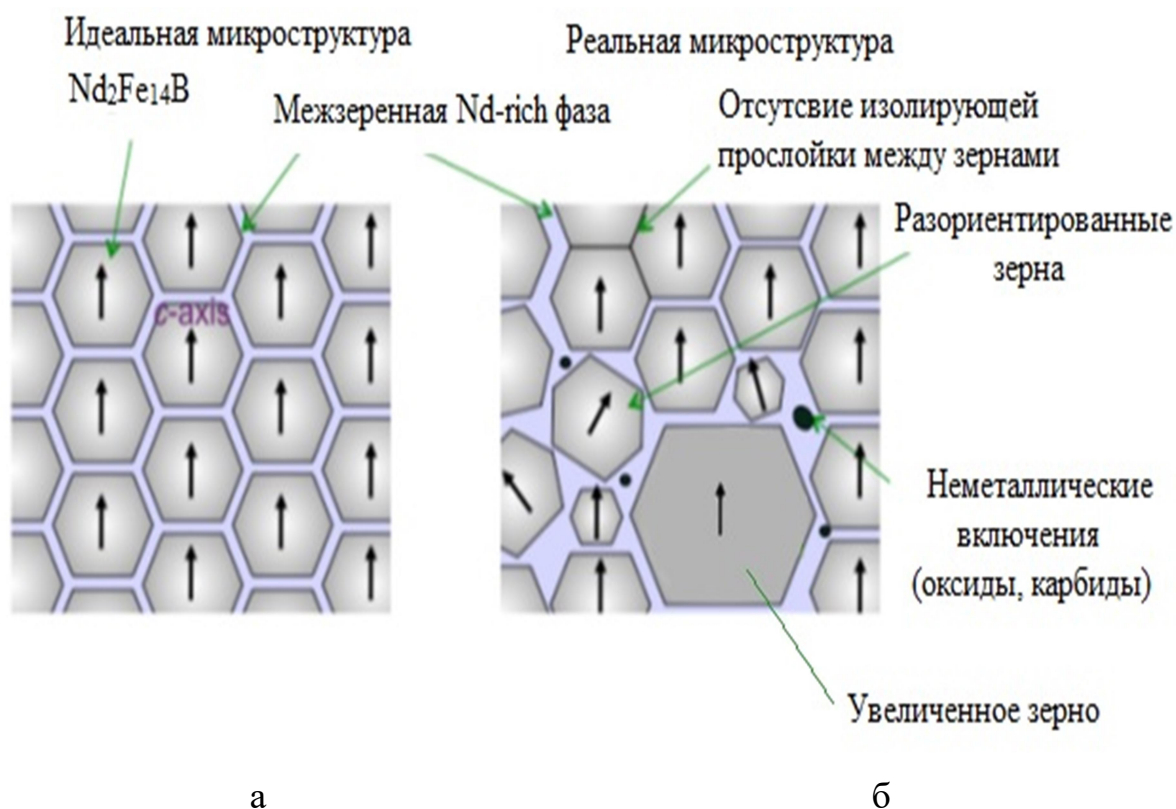


Рисунок 6 – Микроструктура постоянного спеченного магнита Nd-Fe-B: а – идеальная микроструктура, б – реальная микроструктура [111]

Современные подходы, основанные на процессах зернограничной диффузии и зернограничного структурирования, реализуемые при помощи технологии бинарных смесей, позволяют уменьшить количество дефектов структуры, связанных с неравномерностью распределения изолирующей прослойки на основе R-rich фазы и реализовать структуру типа «ядро – оболочка», позволяющую контролировать уровень гистерезисных характеристик (коэрцитивная сила), без существенного снижения остаточной намагниченности.

2.3 Процесс зернограничной диффузии

Легирование основного сплава на основе системы Nd-Fe-B редкоземельными металлами, добавленными в виде порошков гидридов, описано в работах [42, 78, 110, 112]. Схема процесса приведена на рисунке 7.

При нагревании гидриды разлагаются с образованием мелкодисперсного порошка редкоземельного металла во время операции спекания заготовок постоянных магнитов, позволяя образовавшемуся редкоземельному металлу

диффундировать в зерна основной магнитной фазы. В результате диффузии образуется структура «ядро-оболочка», способствующая улучшению гистерезисных характеристик постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B. Ранее было показано, что добавки гидрида Tb и Dy приводят к увеличению коэрцитивной силы без существенного снижения остаточной намагниченности [112] и к стабильности гистерезисных характеристик постоянных магнитов при низкотемпературных отжигах [113].

В работах [114, 115, 116] показано влияние гидридов РЗМ на магнитные характеристики постоянных спеченных магнитов на основе Nd-Fe-B, полученных, в частности, при использовании гидрида Dy. Из данных работы [116] следует, что использование наночастиц гидрида диспрозия и реализация процесса зернограничной диффузии позволяют повысить коэрцитивную силу на 16% при снижении индукции на 2.9% и максимального энергетического произведения на 4 %. Достижение указанных свойств объясняется созданием структуры «ядро-оболочка» (core-shell), что приводит к повышению поля анизотропии и затруднению образования зародышей доменов обратного знака.

Процесс зернограничной диффузии [110] протекает ступенчато: 1 - реакция наночастиц диспрозия с расплавленной фазой, богатой неодимом и образованием фазы типа (Nd, Dy)-Fe-B при $T > 650^{\circ}\text{C}$; 2 - диффузия диспрозия в фазу 2-14-1 по мере увеличения температуры с образованием оболочки диспрозия вокруг зерна; 3 - гомогенизация состава в процессе спекания.

В результате нагрева (1) выше 650°C расплавленная фаза богатая неодимом взаимодействует с атомами диспрозия. При этом образуется фаза Re-Fe-(B), которая относительно богата Dy. Далее на стадии (2) с повышением температуры диспрозий начинает диффундировать через границу в зерно основной магнитной фазы. Образуются области в зерне основной магнитной фазы, обедненные диспрозием (см. рисунок 7). Затем происходит процесс гомогенизации и выравнивания химического состава по мере роста температуры спекания и времени выдержки. В результате на стадии (3) получается

структура (рисунок 7), в которой зерно основной магнитной фазы состоит из областей богатых и бедных диспрозием.

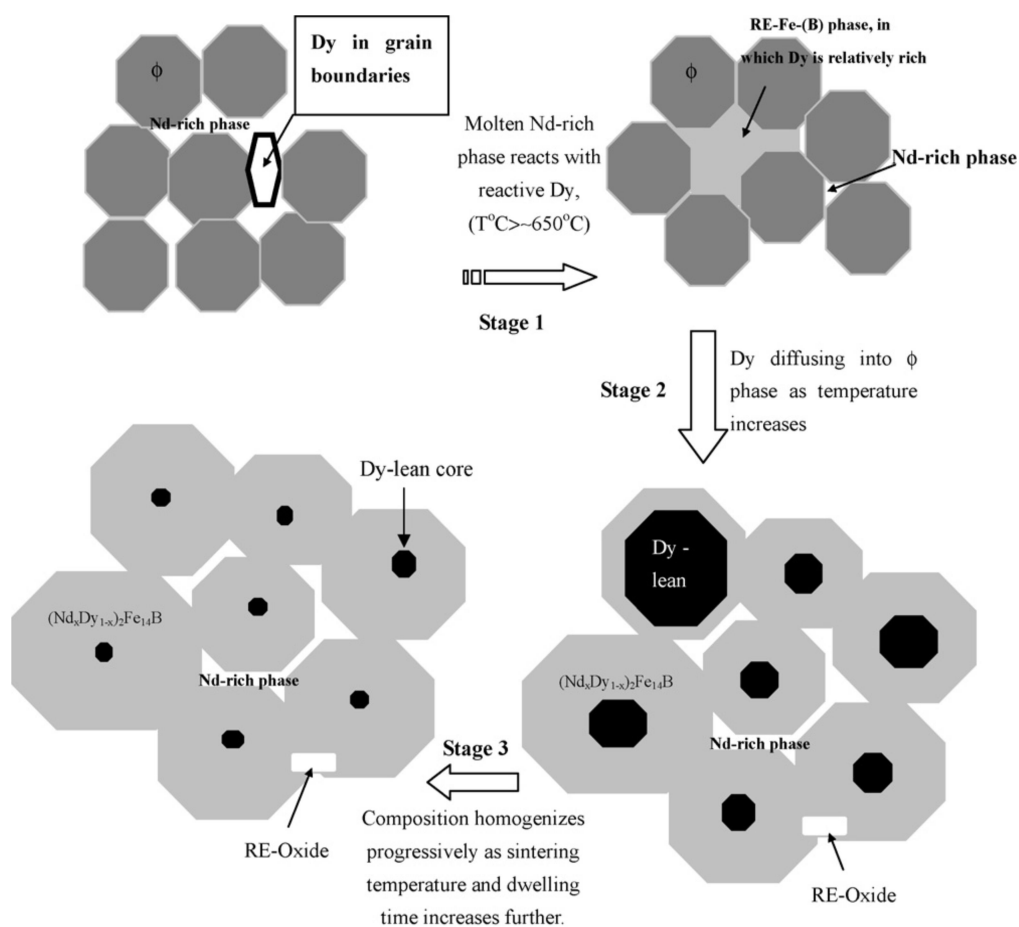


Рисунок 7 – Схема реализации процесса зернограничной диффузии [110]

Таким образом, диффузия диспрозия в зерна основной магнитной фазы осуществляется через жидкую фазу в границах зерен (включая фазу, богатую неодимом, и поверхность зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), что приводит к повышению поля анизотропии и затруднению образования зародышей доменов обратного знака.

2.4 Процессы зернограничного структурирования

В работах [115, 117, 118] показано, что добавки гидроксида диспрозия оказывают влияние на структурирование границ зерен основной магнитной фазы. Приведенные выше данные показывают эффективность применения гидридов Nd, Pr и Dy в порошковых смесях при применении технологии бинарных смесей для получения высококоэрцитивных спеченных магнитов на основе системы Nd-Fe-B. Улучшение коэрцитивности спеченных магнитов Nd-

Fe-B достигается за счет процессов зернограничной диффузии и реструктуризация границ зерен [77, 119].

Эти подходы предполагают введение Dy и / или Tb в магниты во многих формах, а именно в виде оксидов, фторидов, гидридов, интерметаллических соединений и сплавов, что позволяет реализовать прецизионное проектирование границ зерен и приграничных областей. Необходимые компоненты (Tb, Dy) диффундируют непосредственно через границы зерен и приводят к значительному увеличению коэрцитивной силы без заметной потери остаточной индукции магнитов.

Возможность одновременного введения Pr, Dy, Cu в композиции Nd-Fe-B с улучшением свойств спеченных магнитов была продемонстрирована в [120]. Во всех случаях использование композиций с тяжелым редкоземельным металлом позволяет обогащать этим металлом внешнюю область зерен основной магнитной фазы $Nd_2Fe_{14}B$ путем диффузии во время процесса спекания. При этом происходит замещение неодима тяжелым редкоземельным металлом в зернах основной магнитной фазы и образование структуры типа «ядро-оболочка» на основе фазы $(Nd, Dy)_2Fe_{14}B$.

Влияние наночастиц Cu, добавленных к составам на основе Nd-Fe-B, изучалось в [113]. Показано, что улучшение магнитных свойств магнитов Nd-Fe-B с добавками нанопорошка Cu связано с образованием хорошо изолированных зерен основной магнитной фазы $Nd_2Fe_{14}B$, а также с увеличением физической плотности спеченного магнита. Медь не была обнаружена в основной магнитной фазе $Nd_2Fe_{14}B$, а была сконцентрирована в межзеренной области. Согласно данным [120], улучшение магнитных свойств с введением добавки Cu было связано с повышенной смачиваемостью между основной магнитной фазой $Nd_2Fe_{14}B$ и фазой, обогащенной Nd, и уменьшением обменного взаимодействия между зернами, что связано с оптимизацией структуры межзеренных границ. Небольшие добавки Cu способствуют улучшению структуры тройных стыков и границ основной магнитной фазы в магнитах Nd – Fe – B [122] при проведении отжига после спекания.

Влияние меди на процесс зернограничной диффузии спеченных магнитов Nd – Fe – В рассмотрено в [120-121]. Согласно данным, медь улучшает смачиваемость границ зерен основной магнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, образуя межзеренную фазу, которая уменьшает энергию активации смачивания и, таким образом, уменьшает поверхностное несовершенство зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, способствуя увеличению коэрцитивности магнита.

О положительном влиянии Со на коэрцитивность магнитов Nd-Fe-В сообщалось в работах [122, 124, 48]. Согласно данным [122], улучшенная термическая стабильность коэрцитивной силы являлась результатом образования микроструктуры «ядро-оболочка», так как границы зерен, обогащенных Nd, обеспечивали высокую коэрцитивность, а оболочка, обогащенная Со, обеспечивала улучшенную стабильность коэрцитивности. Предложенная микроструктура $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -core / $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ -shell была достигнута за счет диффузионной обработки.

В работе [123] были исследованы магнитные свойства, термостойкость и фазовая эволюция спеченных магнитов Nd-Fe-В с добавкой на основе Pr-Со. Показано одновременное увеличение термической стабильности коэрцитивности и остаточной намагниченности без введения тяжелых редкоземельных элементов, в результате частичного замещения Pr на Nd и Со на Fe в основной магнитной фазе. В результате введения добавки на основе Pr-Со происходило уменьшение количества РЗМ-богатой фазы и формирование фаз, содержащих Pr и Со, таких как $(\text{Nd}, \text{Pr})(\text{Fe}, \text{Co})_2$, $(\text{Nd}, \text{Pr})_3(\text{Fe}, \text{Co})$ и $(\text{Nd}, \text{Pr})_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$. Также было показано, что при увеличении количества добавки Pr-Со происходило резкое снижение коэрцитивной силы, которое в основном было вызвано образованием магнитомягкой ферромагнитной фазы $(\text{Nd}, \text{Pr})(\text{Fe}, \text{Co})_2$.

3 Фазовые равновесия в системах РЗМ-переходный металл-водород

Описанные ранее подходы, направленные на повышение гистерезисных характеристик постоянных спеченных магнитов Nd-Fe-В, основываются на технологии бинарных смесей, подразумевающую использование добавок в

виде гидридов РЗМ и/или сплавов на их основе с переходными металлами. Как показано ранее, совместное введение РЗМ и переходных металлов (кобальта или меди) позволяет повысить гистерезисные характеристики и улучшить состояние микроструктуры.

3.1 Фазовые равновесия в системах РЗМ-переходный металл

Ранее отмечалось, что введение Pr, Dy, Tb в виде гидридов РЗМ или сплавов с переходными металлами способствует образованию структуры типа «ядро-оболочка» и/или повышения смачиваемости границ зерен.

На рисунке 8 представлена диаграмма фазовых равновесий системы Pr-Co [124]. В интервале концентраций 57 – 100 % Pr при комнатной температуре существует 3 стабильны интерметаллических соединения: Pr_3Co_4 , Pr_5Co_2 , Pr_3Co . Соединения Pr_3Co_4 , Pr_5Co_2 образуются по перитектическим реакциям и обладают достаточно низкой температурой плавления. В то время как Pr_3Co плавится конгруэнтно. Остальные соединения, в соответствии с диаграммой фазовых равновесий (рисунок 8), образуются по перитектическим реакциям.

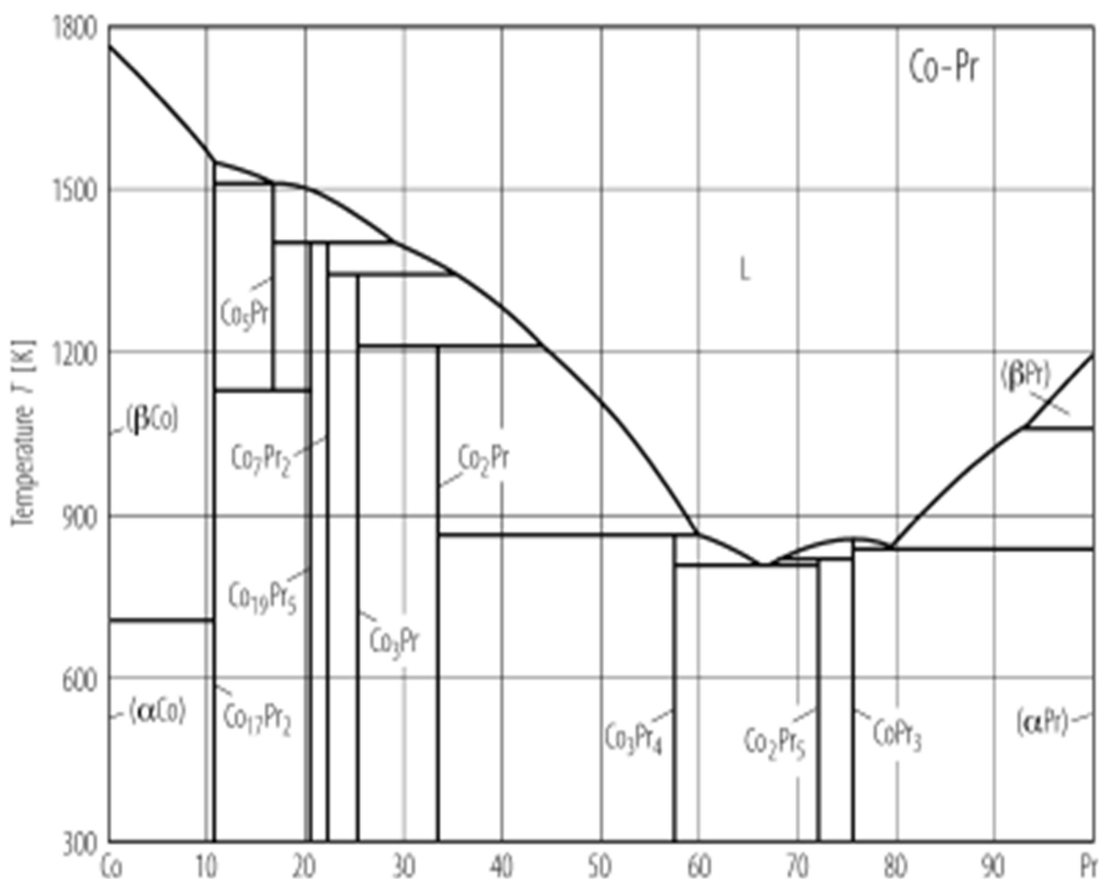


Рисунок – 8 Диаграмма состояния системы Pr-Co

Кристаллографическая структура (таблица 2), присутствующих на диаграмме соединений, была исследована в работах [125-140].

Таблица 2 – Кристаллическая структура соединений системы Co-Pr.

Фаза	Структура	Тип структуры	a, нм	b, нм	c, нм
Co ₁₇ Pr ₂	гексагональная	Th ₂ Zn ₁₇	0.8438	-	1.2093
Co ₅ Pr	гексагональная	CaCu ₅	0.5016	-	0.3994
Co ₁₉ Pr ₅	гексагональная	Ce ₅ Co ₁₉	0.5050	-	0.48712
Co ₇ Pr ₂	гексагональная	Ce ₂ Ni ₇	0.5061	-	2.4171
Co ₃ Pr	гексагональная	PuNi ₃	0.5070	-	2.4713
Co ₂ Pr	кубическая	MgCu ₂	0.710	-	-
Co ₃ Pr ₄	кубическая	Nd ₄ Co ₃	0.5880	-	0.9649
CoPr ₃	орторомбическая	Fe ₃ C	0.7188	0.9828	0.6422
α-Pr	гексагональная	α-La	0.3672	-	1.1832

Соединения с низким содержанием Pr (до 25 мас. %) характеризуются гексагональной решёткой. При увеличении концентрации празеодима до 75 мас. % происходит изменение типа решетки с гексагональной до кубической (содержание празеодима 33 – 55 мас. %) и орторомбической (содержание празеодима 75 мас. %).

На рисунке 9 представлена диаграмма фазовых равновесий системы Dy-Co [141]. В интервале концентраций 57 – 100 % Dy при комнатной температуре существует 3 стабильны интерметаллических соединения: Dy₃Co₄, Dy₇Co₁₂, Dy₃Co. Из трех перечисленных соединений Dy₃Co обладает наибольшей температурой плавления. Все три соединения образуются в ходе перитектической реакции и обладают достаточно низкой температурой плавления. Соединения Dy₃Co₄, Dy₃Co образуются в ходе инконгруэнтного плавления, в то время как Dy₇Co₁₂ плавится конгруэнтно. Остальные соединения, в соответствии с диаграммой фазовых равновесий (рисунок 9), образуются по перитектическим реакциям.

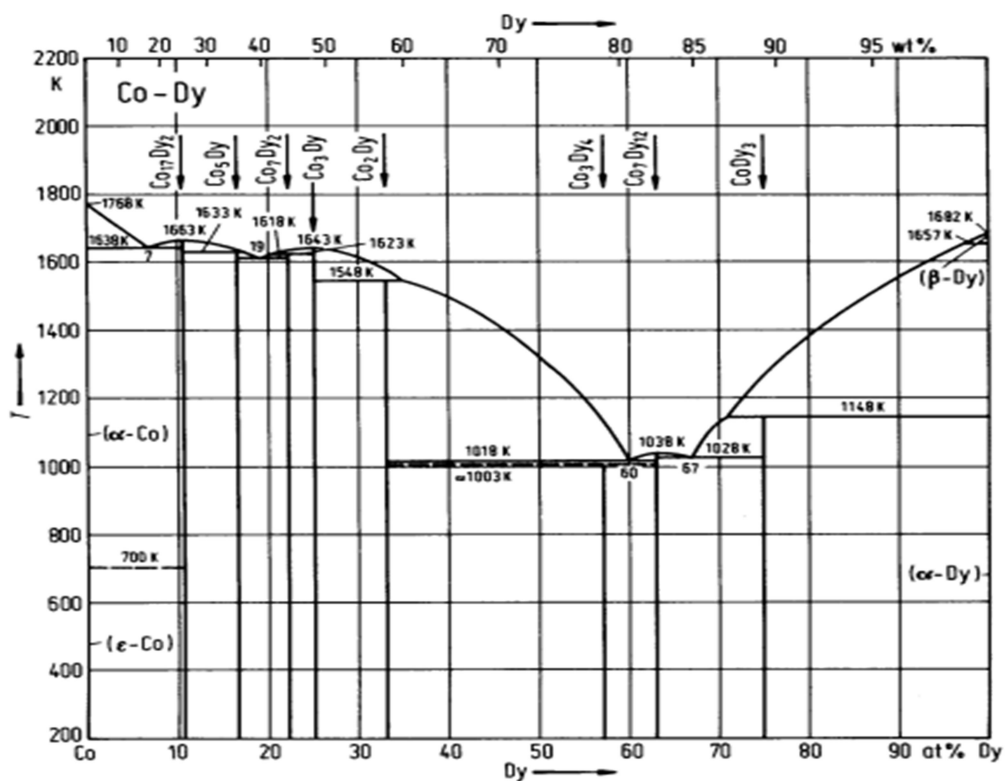


Рисунок – 9 Диаграмма состояния системы Dy-Co

Кристаллическая структура соединений системы Co-Dy (таблица 3) была исследована в работах [129, 130, 133, 134, 142-151].

Соединения с низким содержанием Dy (до мас. 25 %) характеризуются гексагональной решёткой. В соединении Co₂Dy наблюдается полиморфное превращение, связанное с изменением типа кристаллической решётки (тетрагональная → кубическая) при температуре 1038 К. Соединение Co₃Dy₄ обладает гексагональной решеткой при достаточно высоком содержании диспрозия. В интервале концентраций 55 - 75 мас.% существует 2 стабильных соединения Co₇Dy₁₂ и CoDy₃ характеризующиеся моноклинной и орторомбической решеткой соответственно.

Таблица 3 – Кристаллическая структура соединений системы Co-Dy.

Фаза	Структура	Тип структуры	a, нм	b, нм	c, нм
α - Co ₁₇ Dy ₂	гексагональная	Th ₂ Zn ₁₇	0.8335		1.2153
β - Co ₁₇ Dy ₂	гексагональная	Ni ₁₇ Th ₂	0.8347		0.8129
Co ₅ Dy	гексагональная	CaCu ₅	0.49245		0.39862
Co ₇ Dy ₂	гексагональная	Co ₇ Er ₂	0.4998		3.622
Co ₃ Dy	гексагональная	Be ₃ Nb	0.4987		2.436
α -Co ₂ Dy	тетрагональная	-	0.7175		0.7188
β -Co ₂ Dy	кубическая	Cu ₂ Mg	0.7176	0.7176	0.7176
Co ₃ Dy ₄	гексагональная	Co ₃ Ho ₄	1.1461		0.4005
Co ₇ Dy ₁₂	моноклинная	Co ₇ Ho ₁₂	0.836	1.125 $\beta =$ 138.8°	1.392
CoDy ₃	орторомбическая	Fe ₃ C	0.9341		0.6233
α -Dy	гексагональная	Mg	0.35915	-	0.56501

На рисунке 10 представлена диаграмма фазовых равновесий системы Tb-Co [153]. В интервале концентраций 57 – 100 % Tb при комнатной температуре существует 3 стабильных интерметаллических соединения: Tb₃Co₄, Tb₇Co₁₂, Tb₃Co. Из трех перечисленных соединений Tb₃Co обладает наибольшей температурой плавления. Все три соединения образуются в ходе перитектической реакции и обладают достаточно низкой температурой плавления. Все три соединения образуются в ходе инконгруэнтного плавления. Остальные соединения, в соответствии с диаграммой фазовых равновесий (рисунок 10), образуются по перитектическим реакциям.

Кристаллическая структура (таблица 4), образующихся в системе соединений, была исследована в работах [129, 130, 132, 140, 147, 148, 150, 151, 155-160].

Соединения с низким содержанием Tb (до мас. 25 %) характеризуются гексагональной решёткой. В соединении Co_2Tb наблюдается полиморфное превращение, связанное с изменением типа кристаллической решётки (кубическая \rightarrow гексагональная) при температуре 210К. Соединение Co_3Tb_4 обладает гексагональной решеткой при достаточно высоком содержании тербия. В интервале концентраций 57 - 75 мас.% существует 2 стабильных соединения $\text{Co}_7\text{Tb}_{12}$ и CoTb_3 , характеризующиеся моноклинной и орторомбической решеткой соответственно.

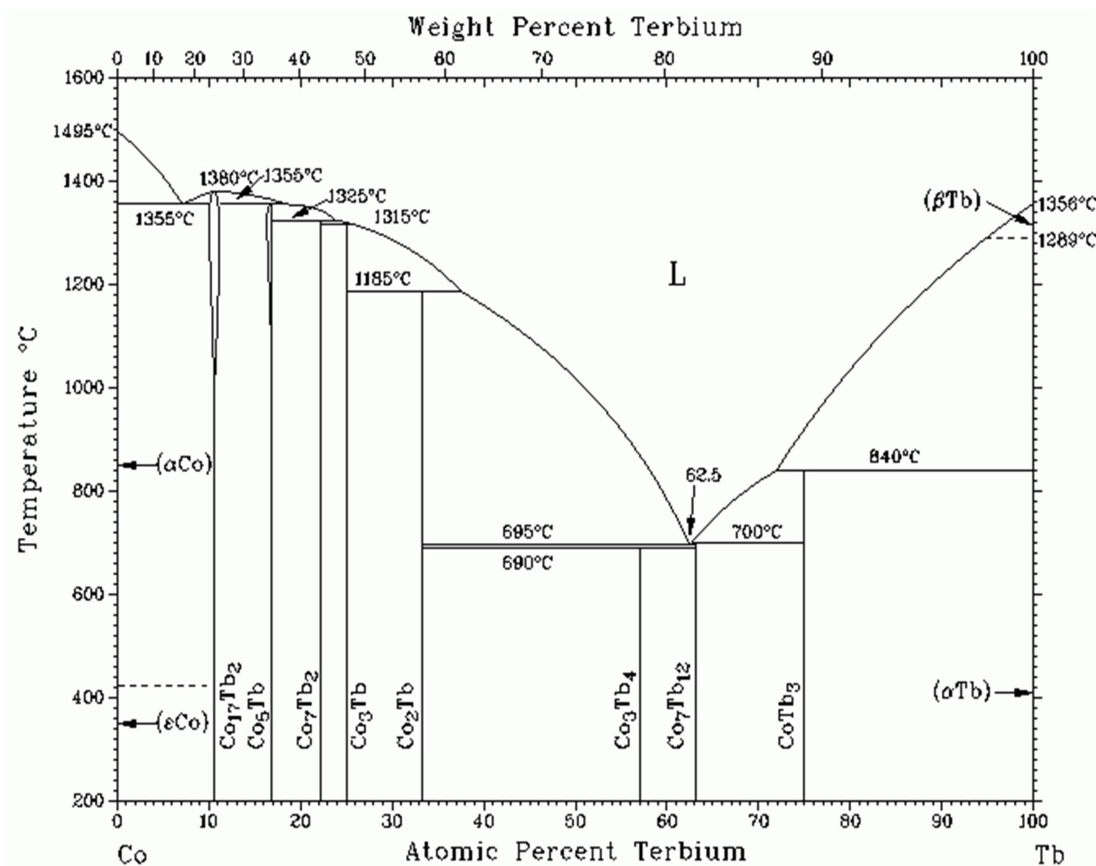


Рисунок – 10 Диаграмма состояния системы Tb-Co

Таблица 4 – Кристаллическая структура соединений системы Co-Tb.

Фаза	Структура	Тип структуры	a, нм	b, нм	c, нм
Co ₁₇ Tb ₂	гексагональная	Th ₂ Zn ₁₇	0.8347		0.8127
Co ₅ Tb	гексагональная	CaCu ₅	0.49608		0.39810
Co ₇ Tb ₂	гексагональная	Co ₇ Er ₂	0.5002		3.621
Co ₃ Tb	гексагональная	Be ₃ Nb	0.5011		2.441
Co ₂ Tb	кубическая	Cu ₂ Mg	0.7205		0.7176
Co ₃ Tb ₄	гексагональная	Co ₃ Ho ₄	1.145		0.4005
Co ₇ Tb ₁₂	моноклинная	Co ₇ Ho ₁₂	0.8395	1.1325 β = 138.8°	1.3975
CoTb ₃	орторомбическая	Fe ₃ C	0.6985		0.6250
α-Tb	гексагональная	Mg	0.36055	-	0.56966

На рисунке 11 представлена диаграмма фазовых равновесий системы Pr-Cu [161]. В интервале концентраций 0 – 50 % Pr при комнатной температуре существует 5 стабильных интерметаллических соединений: Cu₆Pr, Cu₅Pr, Cu₂Pr, CuPr. Из перечисленных соединений Cu₆Pr обладает наибольшей температурой плавления. Соединения Cu₆Pr, Cu₂Pr образуются в ходе конгруэнтного плавления и обладают достаточно высокой температурой плавления.

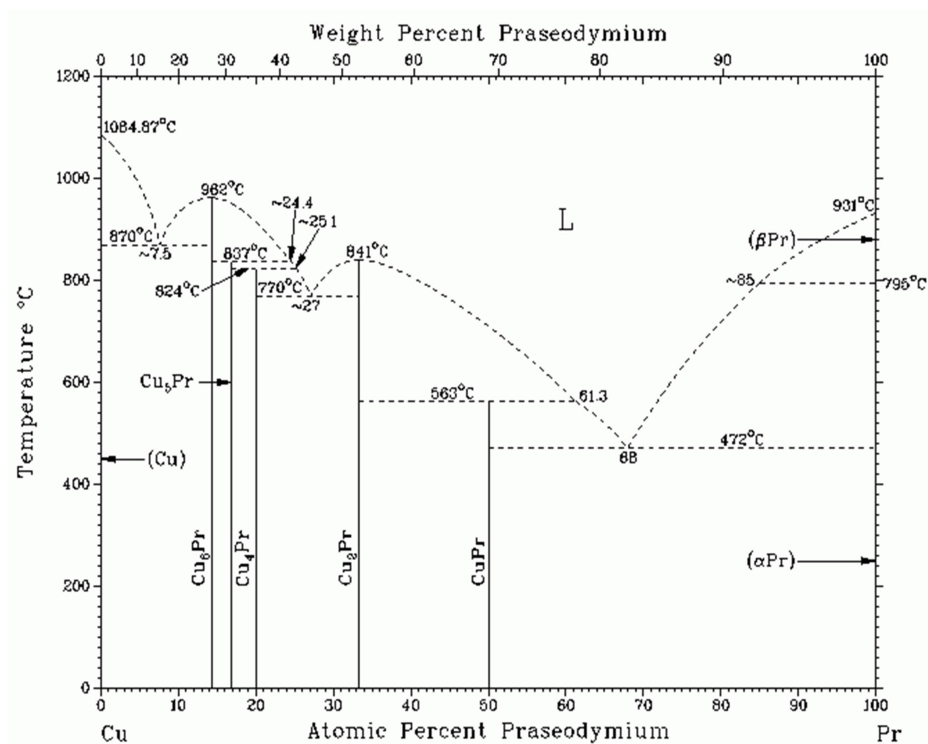


Рисунок – 11 Диаграмма состояния системы Pr-Cu

Кристаллическая структура (таблица 5), образующихся в системе соединений, была исследована в работах [162-166].

Соединение Cu_6Pr при комнатной температуре характеризуется моноклинной структурой. При увеличении содержания празеодима до 20 ат.% наблюдается повышение симметрии структуры. Соединение Cu_5Pr обладает гексагональной решеткой. В интервале концентраций 33 – 50 ат.% существует 2 стабильных соединения Cu_2Pr и CuPr характеризующиеся ромбической решеткой соответственно. Кристаллическая структура $\alpha\text{-Pr}$ соответствует гексагональной решетке [140].

Таблица 5 – Кристаллическая структура соединений системы Cu-Pr.

Фаза	Структура	Пространственная группа
Cu_6Pr	моноклинная	$P12_1/c1$
Cu_5Pr	гексагональная	$P6/mmm$
Cu_4Pr	-	-
Cu_2Pr	ромбическая	$Imma$
CuPr	ромбическая	$Pnma$

На рисунке 12 представлена диаграмма фазовых равновесий системы Dy-Cu [167]. В интервале концентраций 0 – 50 % Dy при комнатной температуре существует 3 стабильных интерметаллических соединения: Cu_5Dy , Cu_2Dy , CuDy . Из перечисленных соединений Cu_5Dy обладает наибольшей температурой плавления (конгруэнтное плавление). Соединения Cu_2Dy , CuDy образуются в ходе перитектических реакций и обладают достаточно высокой температурой плавления.

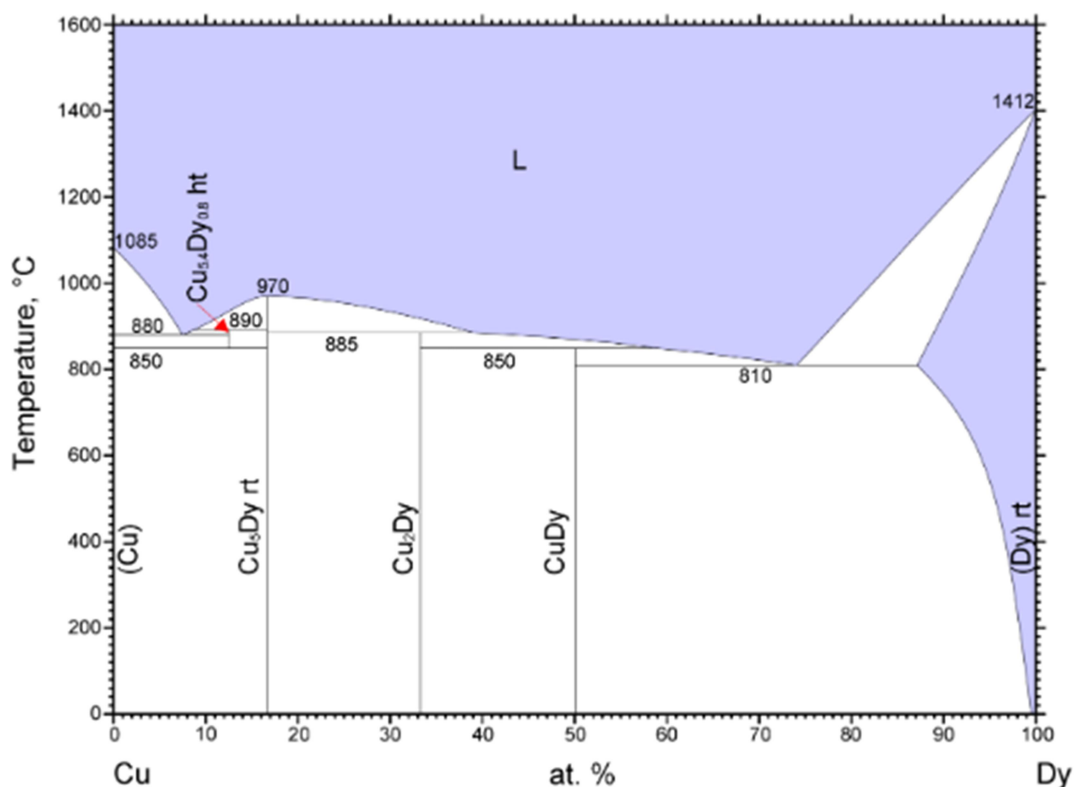


Рисунок – 12 Диаграмма состояния системы Dy-Cu

Кристаллическая структура (таблица 6), образующихся в системе соединений, была исследована в работах [168 - 170].

Соединения Cu_5Dy и Cu_2Dy при комнатной температуре характеризуется кубической структурой. При увеличении содержания диспрозия до 50 ат.% наблюдается понижение симметрии структуры. Соединение CuDy обладает ромбическая решеткой.

Таблица 6 – Кристаллическая структура соединений системы Cu-Dy.

Фаза	Структура	Пространственная группа
Cu_5Dy	кубическая	$F-43m$
Cu_2Dy	кубическая	$Rm-3m$
CuDy	ромбическая	$Imma$

На рисунке 13 представлена диаграмма фазовых равновесий системы Tb-Cu [171]. В интервале концентраций 0 – 50 % Tb при комнатной температуре существует 4 стабильных интерметаллических соединений: Cu_5Tb , Cu_9Tb_2 , Cu_2Tb , CuTb . Из перечисленных соединений Cu_9Tb_2 обладает наибольшей температурой плавления (конгруэнтное плавление). Cu_2Tb , CuTb у образуются в ходе конгруэнтного плавления и обладают достаточно высокой температурой плавления. Соединение Cu_5Tb образуется в ходе перитектической реакции.

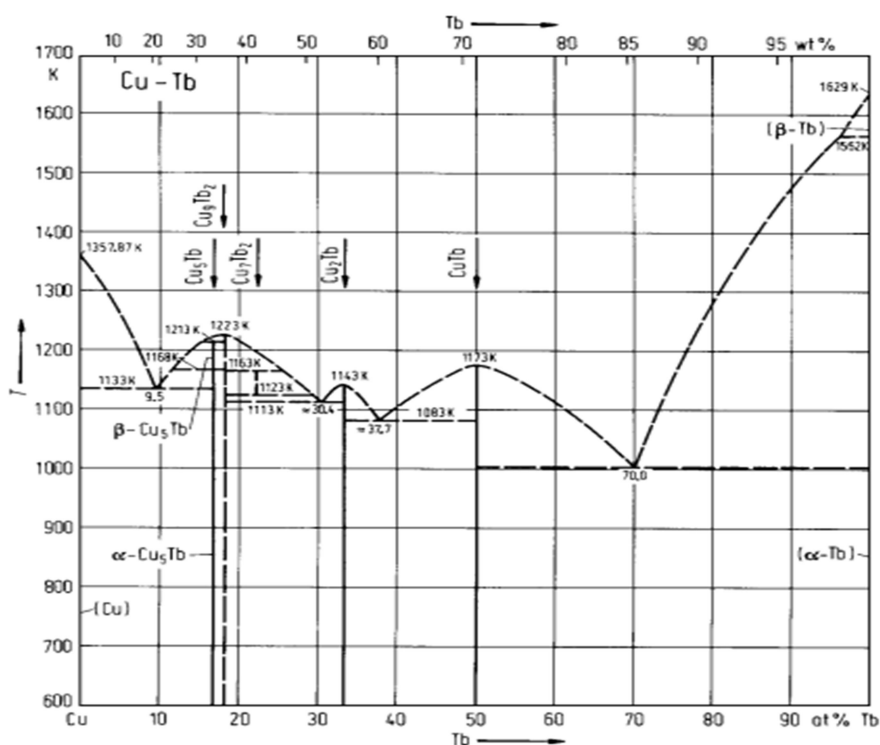


Рисунок – 13 Диаграмма состояния системы Tb-Cu

Кристаллическая структура (таблица 7), образующихся в системе соединений, была исследована в работах [168 - 171].

Соединения CuTb и Cu_9Tb_2 при комнатной температуре характеризуется кубической структурой. Соединение Cu_5Tb обладает гексагональной решеткой. Соединение Cu_2Tb обладает орторомбической решеткой.

Таблица 7 – Кристаллическая структура соединений системы Cu-Tb.

Фаза	Структура	Пространственная группа
Cu_5Tb	гексагональная	$R\bar{6}/mmm$
Cu_9Tb_2	кубическая	$Pm\bar{3}m$
Cu_2Tb	орторомбическая	$Imma$
CuTb	кубическая	$Pm\bar{3}m$

На рисунках 14-16 представлены диаграммы фазовых равновесий систем Pr-Dy, Tb-Dy, Pr-Tb [172 - 174].

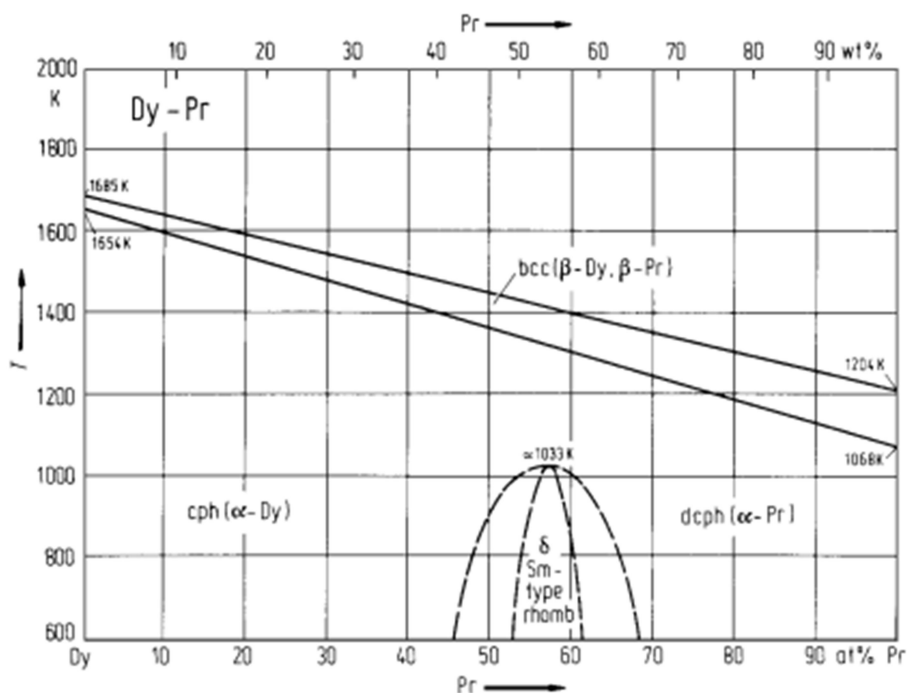


Рисунок – 14 Диаграмма состояния системы Pr-Dy

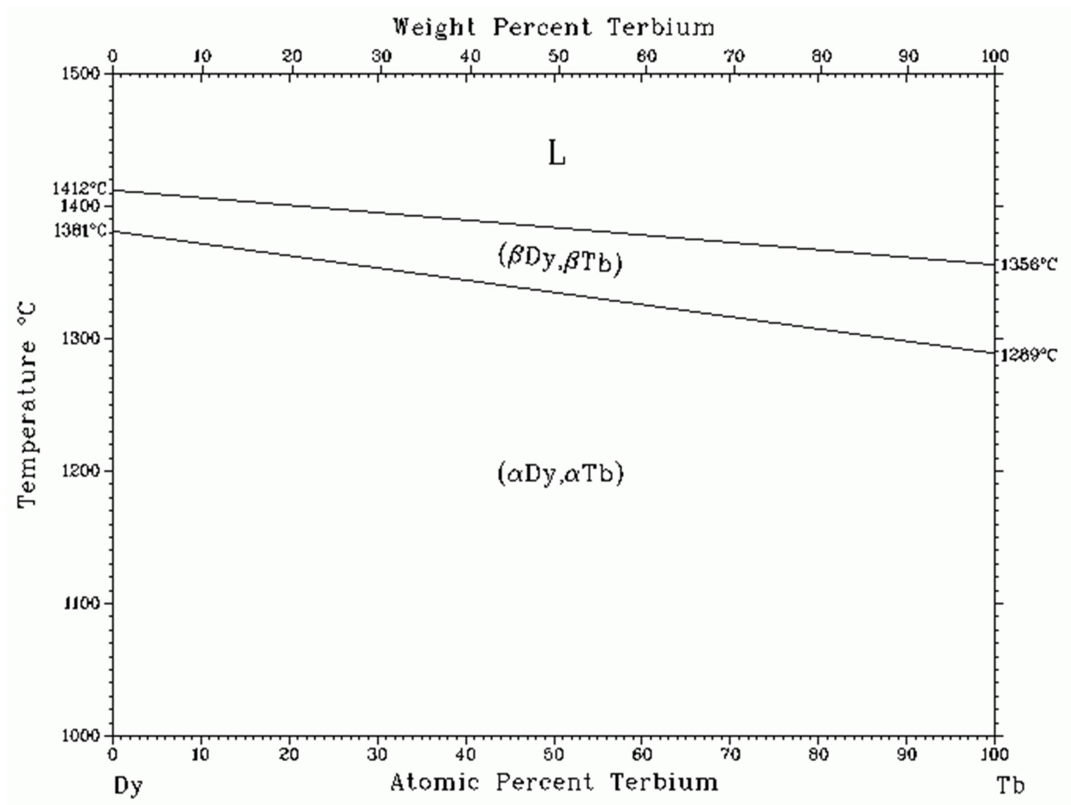


Рисунок – 15 Диаграмма состояния системы Tb-Dy

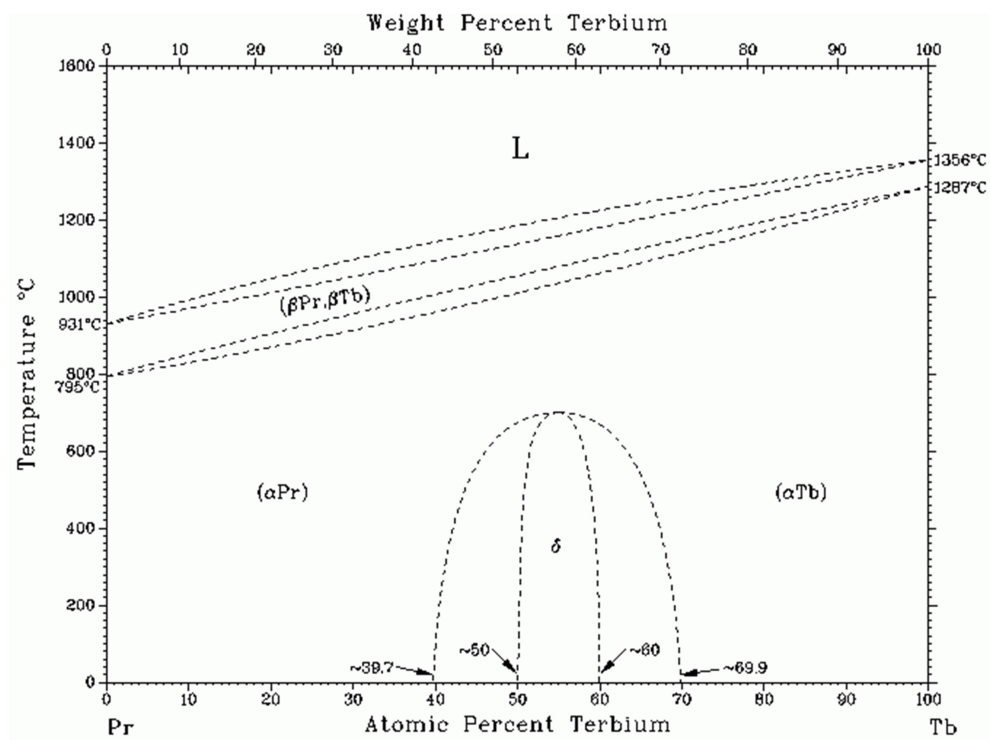


Рисунок – 16 Диаграмма состояния системы Tb-Pr

На диаграммах состояния Pr-Dy, Tb-Dy, Pr-Tb, представленных на рисунках 14-16, наблюдается существование непрерывного ряда твердых растворов между компонентами.

Диаграммы состояния Pr-Co, Dy-Co, Tb-Co характеризуются рядом интерметаллических соединений в интервале концентраций РЗМ 0 – 75 ат.%. Для всех рассмотренных систем в интервале 50 -75 ат.% образуются соединения стехиометрии R_3Co . Для систем Dy-Co и Tb-Co в рассматриваемом интервале концентраций присутствует интерметаллическое соединение стехиометрии $R_{12}Co_7$.

Диаграммы состояния Pr-Cu, Dy-Cu, Tb-Cu характеризуются рядом интерметаллических соединений в интервале концентраций РЗМ 0 – 50 ат.%. Для всех рассмотренных систем образуется соединение стехиометрии RCu .

3.2 Взаимодействие редкоземельных металлов с водородом

Важным вопросом при выборе составов сплавов-добавок является возможность взаимодействия материала с водородом. Как было рассмотрено выше введение гидридов РЗМ и сплавов на их основе в порошковую смесь на этапе тонкого измельчения позволяет реализовать повышение гистерезисных характеристик за счет протекания процессов зернограничной диффузии и реструктуризации границ зерен.

На рисунках 17-18 представлены фазовые диаграммы систем Pr-H, Dy-H, [175 – 176].

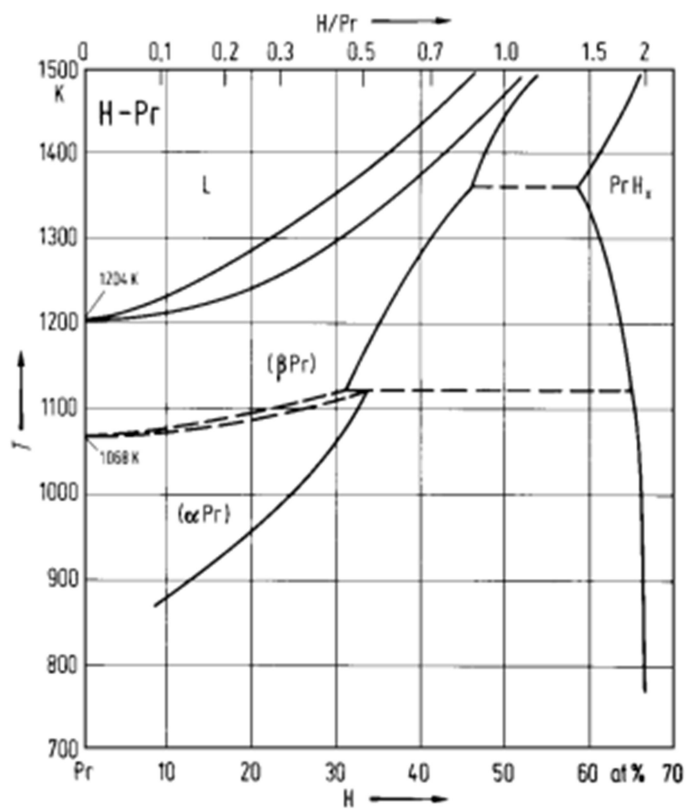


Рисунок – 17 Диаграмма состояния системы Pr-H.

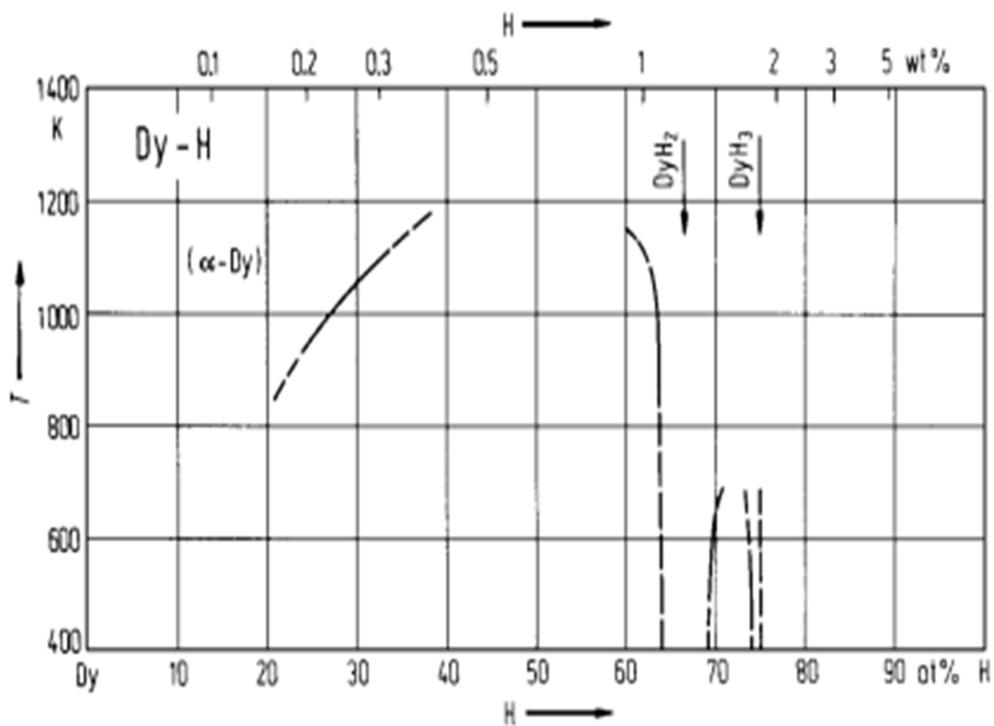


Рисунок – 18 Диаграмма состояния системы Dy-H.

Характерной особенностью фазовых диаграмм Pr-H и Dy-H образование гидридов стехиометрии RH_2 и RH_3 . Присутствующие гидриды образуются при температурах выше 400°C и остаются стабильными при комнатной температуре. Образование гидридов стехиометрии RH_2 и RH_3 наблюдается и для системы Tb-H [177, 178].

В работе [179] рассмотрены вопросы взаимодействия интерметаллидов на основе РЗМ с переходными 3d – металлами с водородом. Показано, что для соединений Y, La, Ce с переходными металлами наблюдается взаимодействие с водородом с образованием тройных соединений типа R-TM-H ($R=Y, \text{Ce, La, TM} = \text{Ni, Co, Fe, Mn}$). Диаграммы состояния систем R-TM ($R=Y, \text{Ce, La, TM} = \text{Ni, Co, Fe}$) характеризуются наличием соединений типа $R_3\text{TM}$, как и в случае рассмотренных диаграмм Pr-Co, Dy-Co, Tb-Co. Взаимодействие с водородом соединений $R_3\text{TM}$ ($R=Y, \text{Ce, La, TM} = \text{Ni, Co, Fe}$) приводит к формированию соединений $R_3\text{TMH}_x$ ($R=Y, \text{Ce, La, TM} = \text{Ni, Co, Fe, H} = 8-8.8$) с различным количеством формульных единиц водорода. В работе [180] показано взаимодействие соединений с низким содержанием Y и Tb с возможностью образования гидридов стехиометрии RH_2 и RH_3 ($R=Y, \text{Tb}$) и построены экспериментальные графики десорбции водорода для соединений со стехиометрией $R\text{Co}_3$ ($R=Y, \text{Tb}$).

Исследование взаимодействия с водородом соединения TbCo_2 выполнено в работе [181]. Показано, что в интервале давлений водорода $0,1 - 5$ МПа происходит абсорбция водорода, с последующей аморфизацией, выделение TbH_2 и разложением аморфного сплава на $\beta\text{-Co}$ и TbH_2 при любых давлениях водорода.

Явление водородной аморфизации сплавов наблюдалось и для составов с большим содержанием РЗМ. В работе [182] рассмотрено взаимодействие сплава $\text{Pr}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ с водородом. Показано, что в результате водородной обработки $\text{Pr}(\text{Co, Cu})_5$ может быть получен как твердый раствор водорода на основе структуры типа CaCu_5 , так и разложение до гидроксида $\text{PrH}_{2.6}$ и твердого раствора $(\text{Co} + \text{Cu})$ в зависимости от условий гидрирования. Водородная

аморфизация в этой системе не наблюдается. В определенном интервале температур возможно существования стабильной многофазной структуры состоящей из $\text{Pr}(\text{Co,Cu})_5\text{H}$, $\text{PrH}_{2.6}$, и твердого раствора $(\text{Co}+\text{Cu})$. При разложении гидрида $\text{Pr}_5(\text{Co,Cu})\text{H}_x$ наблюдается выделение Cu и Co с размером зерен порядка 10-20 нм.

Таким образом для сплавов РЗМ с переходными металлами при водородной обработке возможно образование гидридов в соответствии с диаграммами фазовых равновесий (рисунки 16б и 17) и образование включений переходных металлов (Co , Cu) в виде наноразмерных частиц.

4 Рециклинг постоянных магнитов на основе системы неодим-железо-бор

Выше было показано, что значительное внимание уделяется разработке магнитов на основе системы Nd-Fe-B с высокой коэрцитивной силой из сплавов, обедненных или не содержащих тяжелые РЗМ, поскольку данные металлы являются дефицитными и дорогостоящими. Современные методы повышения коэрцитивности спеченных магнитов на основе системы Nd-Fe-B , основаны на формировании структуры «ядро-оболочка» в зернах основной магнитной фазы 2:14:1 путем зернограничной диффузии Dy / Tb из порошков. Растущее потребление постоянных магнитов на основе Nd-Fe-B стимулирует поиски новых источников сырья для их производства. Перспективным источником сырья для производства постоянных спеченных магнитов на основе Nd-Fe-B являются отходы производства и эксплуатации постоянных магнитов.

Одна из технологий рециклинга основана на разделении отходов шлифовального производства и выделении РЗМ в виде металлов или оксидов [183 - 186]. Все способы основаны на химическом выделении РЗМ в виде различных соединений (соли, двойные соли, оксиды). Другим способом рециклинга является переплав отходов производства (дефектные изделия и отходы механической обработки). Основная трудность второго способа связана

с уходом химического состава от заданного в процессе переплава и затратами на осуществление данного процесса (проведение химического анализа, избыточный расход материала, затраты на электроэнергию).

В настоящее время перспективным направлением развития технологии переработки является применение технологии бинарных смесей. В работах [187-193] описаны способы извлечения порошкового материала из исходного сырья. Известен способ производства магнитов Nd-Fe-B из вторичного сырья, при котором размагничивание исходного сырья происходит в муфельной печи на воздухе с последующим охлаждением в воду для разрушения защитного покрытия с целью подготовки магнитного материала к последующей водородной обработке для получения исходного порошка. Другим способом отделения защитного покрытия является механическая обработка либо травление защитного покрытия.

Общим принципом для производства постоянных спеченных магнитов является гидрирование исходного материала. Гидрирование является способом низкоэнергетического измельчения сплава, что позволяет предотвращать окисление материала в ходе процессов механического измельчения.

В общем виде существующая технология переработки постоянных магнитов Nd-Fe-B по способу «магнит-в-магнит» представлена на рисунке 19.

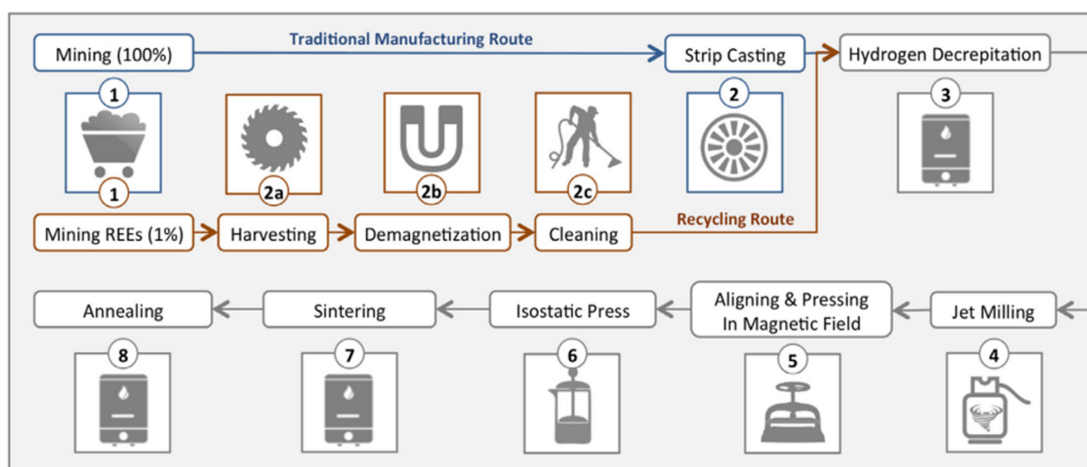


Рисунок 19 – Схема переработки постоянных магнитов по способу «магнит-в-магнит» (красным отмечен путь переработки сырья) [193]

К отличительным особенностям технологии, рассматриваемой в работе [193], относится использование операций гидрирования и дегидрирования порошков перед измельчением методом струйного помола в среде азота.

В общем виде, описанные выше способы переработки магнитов по методу бинарных смесей, заключаются в проведении: гидрирования материала, дегидрирования, струйного измельчения, прессования, спекания, термической и механической обработки.

В работе [187] в качестве исходного сырья были использованы магниты со следующими гистерезисными характеристиками: $B_r=1.2 - 1.23$ Тл, $H_{cj} = 1410 - 1680$ кА/м, $(BH)_{max} = 270 - 285$ кДж/м³. В результате процесса рециклинга с использованием добавки $Nd_{25}Pr_{75}$ были получены следующие магнитные свойства: $B_r=1.23 - 1.25$ Тл, $H_{cj} = 1715 - 1730$ кА/м, $(BH)_{max} = 290 - 295$ кДж/м³. Использование в качестве добавки сплава $Nd_{1-x}Pr_x$ ($x = 0 - 50$) при переработке постоянных магнитов приводило к монотонному росту коэрцитивной силы магнитов (с 1130 до 1335 кАм) при увеличении содержания празеодима в сплаве-добавке. Применение в качестве сплава-добавки Nd-Dy-Co-Cu-Fe при увеличении количества сплава-добавки с 0,5 до 8,0 ат.% приводило в существенному росту коэрцитивной силы с 1050 до 2431 кА/м.

В работе [188] исследовались образцы магнитов, полученные из вторичного сырья, путем водородной обработки с последующим легированием сплавом $Nd_3PrFe_{14}B$, прессованием, спеканием и термической обработкой. Показано, что использование сплава $Nd_3PrFe_{14}B$ при изготовлении постоянных магнитов из вторичного сырья позволяет достигнуть следующего уровня магнитных свойств: $B_r=1.24$ Тл, $H_{cj} = 1990$ кА/м, $(BH)_{max} = 290$ кДж/м³. По сравнению с исходным сырьем значение B_r снизилось на 1 %, H_{cj} выросло на 6%, $(BH)_{max}$ снизилось на 1.5%. По результатам исследования было установлено, что объемная доля фазы Nd-rich в переработанных магнитах составляет около 10,1 об.%, что больше, чем у отработанных магнитов, из-за добавки сплава $Nd_3PrFe_{14}B$, содержащего больше редкоземельных элементов. Полученные в данной работе значения температурных коэффициентов остаточной

намагниченности и коэрцитивной силы составляют – 0.1555 %/К и -0.5099 %/К в температурном интервале 288 – 423 К соответственно.

В работе [189] было исследовано влияние количества циклов переработки на магнитные свойства постоянных спеченных магнитов Nd-Fe-B. Установлено, что при повторении цикла переработки происходит падение магнитных свойств и плотности магнитов Nd-Fe-B. Показано, что монотонное падение свойств связано с прогрессирующей степенью окисления Nd в ходе процесса переработки. Проведенные эксперименты с введением 1 ат.% гидроксида неодима к порошковой смеси позволяют поддерживать уровень магнитных свойств и плотности переработанных магнитов вплоть до 4 циклов переработки. Снижение магнитных свойств, наблюдаемое в переработанных магнитах, по мнению авторов, связано с образованием дополнительного количества оксида Nd₂O₃, нарушающего структуру границ и равномерность распределения R-rich фазы.

В работе [190] в качестве исходного сырья был использован лом постоянных магнитов Nd-Fe-B. Хотя повторно спеченные из измельченных порошков магниты обеспечивали плохие магнитные свойства, особенно наблюдаемые значения коэрцитивной силы (~ 20 кА/м), магнитные свойства были значительно улучшены за счет добавления сплава с высоким содержанием неодима (80 и 20 мас.% для Nd и Fe соответственно). Измельченный порошок (со средним размером частиц 3 мкм) смешивался по технологии бинарных смесей со сплавом Nd-Fe в соотношении 9:1. Достигнутый уровень магнитных свойств составил: $B_r=1.21$ Тл, $H_{cj} = 1600$ кА/м, $(BH)_{max} = 250$ кДж/м³. Падение значения $(BH)_{max}$ для магнитов из вторичного сырья составило около 20% по сравнению с исходным материалом.

В работе [191] в качестве исходного сырья для реализации процесса рециклинга были использованы куски магнитов, предварительно подвергнутые измельчению на крупные куски с последующим отделением покрытия вручную. Очищенные магниты подвергали операции гидрирования с последующим измельчением в циклогексане с последующей сушкой порошка перед

прессованием в вакууме. Полученные магниты характеризовались 15 % падением $(BH)_{\max}$ по сравнению с исходным материалом.

В [192] была использована добавка в виде сплава $(Nd_{0.22}Dy_{0.78})(Co_{0.84}Cu_{0.12}Fe_{0.04})_{0.84}$ в процессе рециклинга, который позволяет получить магниты, пригодные только для применения при комнатных температурах. Эти магниты были в дальнейшем переработаны в магниты с высокой коэрцитивной силой за счет контролируемого добавления тяжелых редкоземельных элементов. Однако добавление привело к уменьшению значительной остаточной индукции.

5 Постановка задачи исследования

В настоящее время ведутся активные работы по разработке постоянных магнитов Nd-Fe-B, с пониженным содержанием РЗМ. Применение технологии бинарных смесей позволяет реализовать процессы зернограничной диффузии и реструктуризации границ, способствующие повышению гистерезисных характеристик постоянных магнитов за счет создания структуры типа «ядро-оболочка» с одновременным уменьшением дефектности изолирующей R-rich фазы. Технология бинарных смесей подразумевает использование в качестве добавок гидриды РЗМ и сплавы на их основе с переходными металлами, о положительном влиянии которых на структуру и гистерезисные свойства говорилось выше. Однако результаты анализа литературы показывают, что сплавы на основе систем R-Co-Cu и их взаимодействие с водородом мало изучены и не определено их влияние на структуру и магнитные свойства постоянных магнитов при использовании этих сплавов в качестве добавок к порошковым смесям. Существующие технологии рециклинга постоянных магнитов основываются на технологии бинарных смесей и подразумевают использование гидрированных порошков в процессе изготовления по методу бинарных смесей с использованием сплавов добавок. Однако вопросы связанные со стадиями подготовки и получения порошка магнитного материала (в том числе по схеме «магнит-в-магнит») требуют уточнения.

Исходя из приведенного в главе 1 анализа литературных данных, была поставлена следующая цель и сформулированы задачи:

Целью работы является развитие научных и технологических основ процессов получения спеченных магнитотвердых материалов из гидрированных порошковых смесей.

Для достижения цели необходимо выбрать системы легирования на основе гидридов РЗМ и гидрированных интерметаллических соединений РЗМ с переходными металлами составов $R_3(\text{Co,Cu})$ ($R=\text{Tb, Dy, Pr}$), которые могли бы быть использованы в качестве компонентов порошковых смесей и позволяют реализовать процессы зернограничной диффузии и зернограничного структурирования при производстве спеченных постоянных магнитов типа Nd-Fe-B;

Комплексное экспериментальное исследование структуры и фазового состава сплавов $R_3(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)$ ($R=\text{Tb, Dy, Pr}$ и $x = 0.4$) позволит выявить закономерности формирования их структурно-фазового состояния при получении методом электродугового переплава и последующих термической и водородной обработках.

Методом порошковых бинарных гидрид-содержащих смесей будут получены постоянные магниты на основе системы (Nd,Dy,Tb,Pr)-Fe-B.

Использование гидрированных соединений $R_3(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)$ ($R=\text{Tb, Dy, Pr}$ и $x = 0.4$) позволит реализовать процессы зернограничной диффузии и зернограничного структурирования и выявить закономерности формирования фазового состава и гистерезисных свойств постоянных магнитов (Nd, Dy, Tb, Pr)-Fe-B.

Полученные закономерности будут использованы при разработке рециклинга отходов производств постоянных магнитов и некондиционных магнитов.

Глава 2 Объекты исследований и экспериментальные методики

2.1 Объекты исследований

2.1.1 Получение и термическая обработка соединений $Tb_3(Co,Cu)$, $Dy_3(Co,Cu)$, $Pr_3(Co,Cu)$

Сплавы $Tb_3(Co,Cu)$, $Dy_3(Co,Cu)$, $Pr_3(Co,Cu)$ получали методом электродугового переплава в инертной атмосфере (аргон) на водоохлаждаемом подду с использованием нерасходуемого вольфрамового электрода и чистых шихтовых металлических материалов. Исходными материалами являлись: кобальт марки К0 (ГОСТ 123-2018 [194]), медь марки М0 (ГОСТ 859-2014 [195]), тербий дистиллированный с содержанием основного компонента не менее 99,92 мас.%, диспрозий сублимированный с содержанием основного компонента не менее 99,96 мас.% и празеодим дистиллированный с содержанием основного компонента не менее 99,9 мас.%.

Исходные шихтовые компоненты Tb, Dy и Pr с пониженным содержанием газообразующих примесей были получены методом вакуумной дистилляции-сублимации с конденсацией в твердую фазу. Процесс дистилляционной очистки осуществлялся в печи, конструкция которой была разработана в лаборатории физикохимии тугоплавких и редких металлов и сплавов ИМЕТ РАН. Расплавленный металл находился в танталовом тигле с внутренним диаметром примерно 46 мм, таким образом, площадь поверхности испарения металла 16.6 см². Конденсация металла происходит на медный конический конденсатор, охлаждаемый водой, диаметром 50 мм и поверхностью конденсации 3520 мм². Расстояние между конденсатором и зеркалом расплавленного металла составляет 40-45 мм, которое можно изменять с помощью графитовых подставок, отделяемых от нагревателя изолирующими прокладками.

Дистилляционное пространство печи отдельно вакуумируется форвакуумным и диффузионным насосами. Стенки печи отделяются от графитового нагревателя молибденовыми цилиндрическими экранами. На

уровне тигля в графитовом нагревателе просверливаются отверстия для создания наиболее горячей зоны дистилляционного пространства. В зависимости от давления пара металла осуществляются либо режимы сублимации, либо дистилляции. Для всех металлов, как дистиллируемых (Pr, Tb), так и сублимируемых (Dy), проводится предварительная дегазация металла в течение 0.5 ч (для сублимируемых металлов) и 1-2 часов (для дистиллируемых металлов) для удаления легколетучих примесей. Процесс испарения осуществляется в течение 6-10 часов при температурах на 100-150°C выше температуры плавления металла (процесс дистилляции) или при температуре на 100°C ниже температуры плавления металла (процесс сублимации).

После проведения процесса дистилляции Pr, Tb и Dy представляли собой слиток, состоящий из плотно сросшихся кристаллов в форме длинных нитей. Металлы имели низкую концентрацию газообразующих элементов (10^{-2} - 10^{-3} масс.%), а их чистота составила: для Pr – не менее 99.9 масс.% (по отношению к содержанию 73 элементов-примесей), для Tb – не менее 99.92 масс.% (по отношению к содержанию 74 элементов-примесей), для Dy – не менее 99.96 масс.% (по отношению к содержанию 67 элементов-примесей).

Навески сплавов загружались в электродугую печь и вакуумировались. После вакуумирования печь заполнялась инертным газом – аргоном. Образцы получали методом сплавления исходных компонентов с последующим переворотом образцов и повторным переплавом. Общее количество переплавов – 3.



А



Б

Рисунок 20 – получение слитков сплавов-добавок: а - сплав-добавка;
б – танталовый контейнер для отжига

Выплавленные слитки (рисунок 20 (а)) подвергали гомогенизирующему отжигу с последующим быстрым охлаждением в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ 1-3-1. Гомогенизирующий отжиг проводился на оборудовании АО «Спецмагнит». Образцы, загруженные в контейнер (рисунок 20 (б)), изготовленный из тантала, помещались в вакуумную печь. Затем печь вакуумировалась до остаточного давления 1×10^{-2} мм рт.ст. и заполнялась инертным газом (аргон) до давления 1 атм.

Использовался следующий режим термической обработки: нагрев до 600°C в течении 0,5 ч с последующей длительной изотермической выдержкой в течении 90 часов при 600°C с последующим принудительным газовым охлаждением (в гелии при скорости охлаждения $\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) (рисунок 21); таким образом, наблюдаемая микроструктура слитков соответствует состоянию при температуре 600°C .

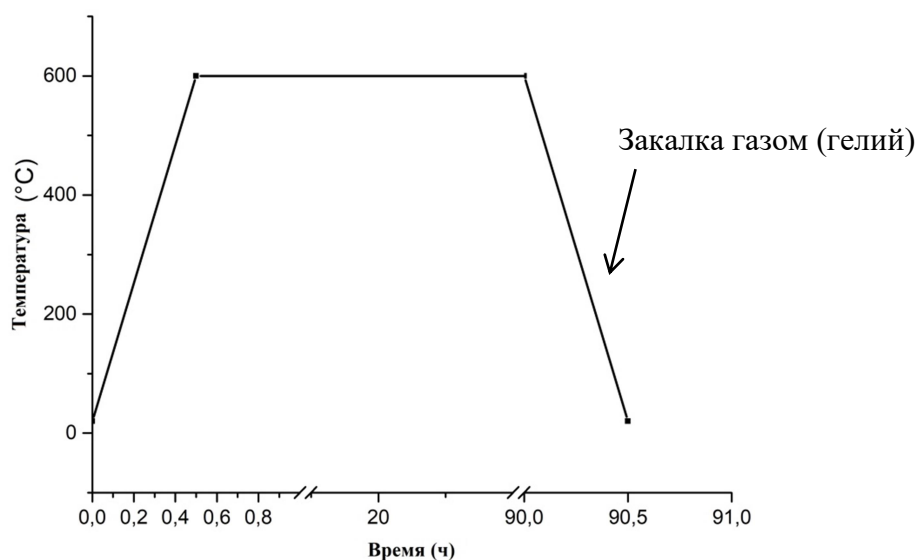


Рисунок 21 – Режим термической обработки сплавов-добавок.

Изготовлены образцы сплавов-добавок $R_3Co_{0,6}Cu_{0,4}$ (где $R=Dy, Tb, Pr$). Все дальнейшие исследования проводились на образцах данных сплавов.

2.1.2 Получение базового сплава Nd-Fe-V методом стрип-кастинг

Базовый сплав был получен методом стрип-кастинг в АО "ВНИИНМ" (под руководством д.т.н. Глебова В.А.). Общая схема процесса представлена на рисунке 22.

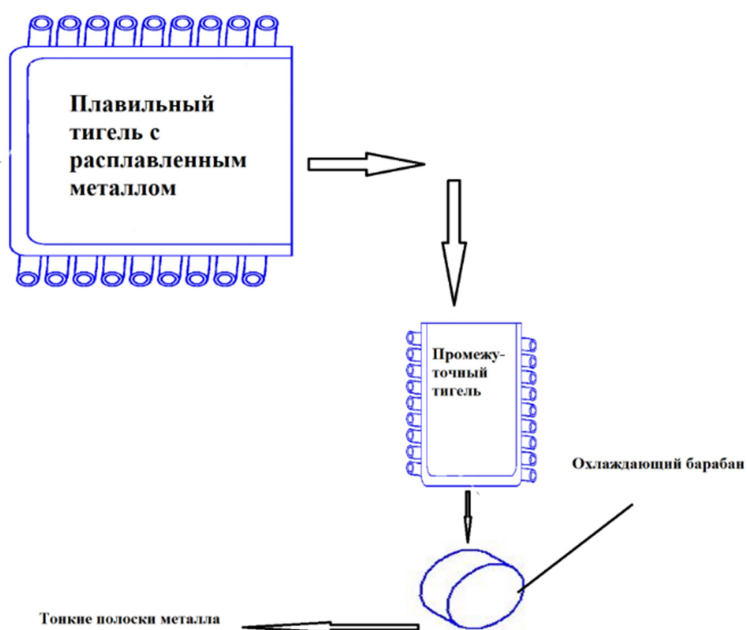


Рисунок 22 – Схема процесса стрип-кастинг.

Сплав выплавлялся в вакуумной индукционной печи в среде защитного газа (аргона) из чистых шихтовых компонентов. Исходные материалы: Nd кальциетермический марки НМ-1 (ТУ 48-4-205-72 [196]), Pr металлический марки марки ПрМ-1 (ТУ 48-4-215-72 [197]), Dy кальциетермический марки ДиМ-1 (ТУ 48-4-214-72 [198]), медь марки М0 (ГОСТ 10988-2016 [195]), ферробор марки ФБ20 (ГОСТ 14848-69 [199]), сталь электротехническая (ГОСТ 11036-75 [200]), алюминий шихтовой (ГОСТ 4784-2019 [201]).

Исходные материалы (сталь электротехническая 10880, ферробор ФБ20) закладывались в тигель вакуумной плавильной печи в соответствии со схемой, представленной на рисунке 23.

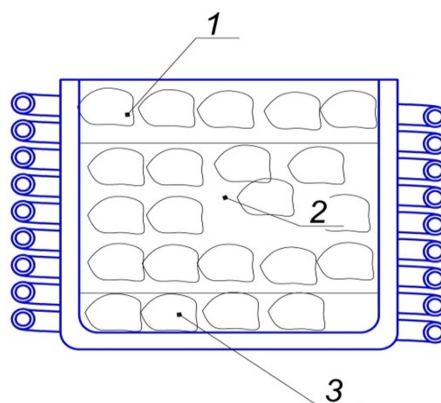


Рисунок 23 – Схема укладки шихтовых материалов: 1, 2 – Fe, FeB – 3

Легирующие элементы (Cu и Al) и редкоземельные металлы (Nd и Dy) укладывались в дозатор. После укладки исходных шихтовых компонентов печь вакуумировалась до остаточного давления 1×10^{-3} мм рт.ст. и заполнялась защитным инертным газом (аргон) до давления 225 мм рт.ст. Регулирование режима нагрева осуществлялось с помощью изменения напряжения в колебательном контуре. После расплавления основной загрузки в тигле вакуумной индукционной печи проводилась выдержка расплава для достижения равномерного распределения компонентов по объему расплава. По окончании выдержки в расплав вводились легирующие компоненты по следующей схеме: Cu → выдержка → Al → выдержка → Nd

и Dy. После введения всех легирующих компонентов сплав разливался на медный водоохлаждаемый барабан, вращающийся со скоростью 0,5 м/с. После остывания до комнатной температуры сплав извлекался из вакуумной камеры. Полученный сплав (рисунок 24) представляет собой полосы толщиной 0,1 – 0,3 мм.



Рисунок 24 – Сплав на основе системы Nd-Fe-B, обработанный по методу стрип-кастинг.

2.1.3 Получение гидридов сплавов-добавок и базового сплава по методу стрип-кастинг

Для изучения процессов взаимодействия сплавов - добавок $Tb_3(Co,Cu)$, $Dy_3(Co,Cu)$, $Pr_3(Co,Cu)$ с водородом и получения гидрированных сплавов-добавок проводилось гидрирование сплавов. Сплавы гидрировались по двум режимам. Гидрирование по режиму 1 проводилось с использованием оборудования АО «Спецмагнит». Образцы сплавов загружались в керамические тигли из оксида алюминия и помещались в водородную колпаковую печь. После загрузки и закрытия печи проводилась продувка инертным газом (аргон) для вытеснения кислорода из объема печи. По окончании операции продувки аргоном в камеру подавался рабочий газ – водород. После подачи рабочего газа производился нагрев по режиму представленному на рисунке 25.

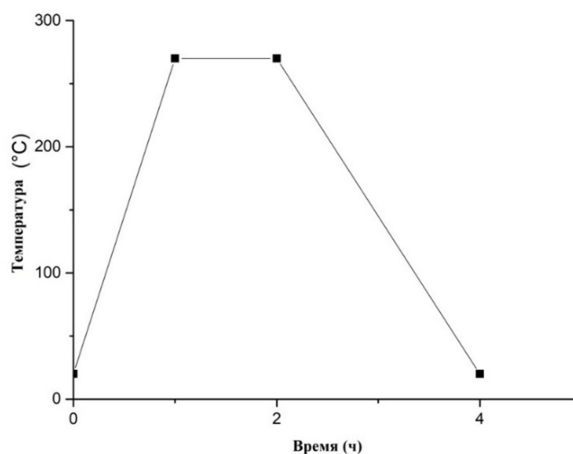


Рисунок 25 – Условия водородной обработки сплавов – добавок в колпаковой печи (режим гидрирования 1)

По достижению заданной температуры – 270°C, образцы выдерживались в течении 1 ч. По завершению изотермической выдержки образцы охлаждались до температуры 150°C в протоке водорода. Дальнейшее охлаждение до температуры 90°C проводилось в протоке аргона. По достижению комнатной температуры образцы извлекались из печи. Полученные после гидрирования образцы представляли собой порошок (рисунок 26).

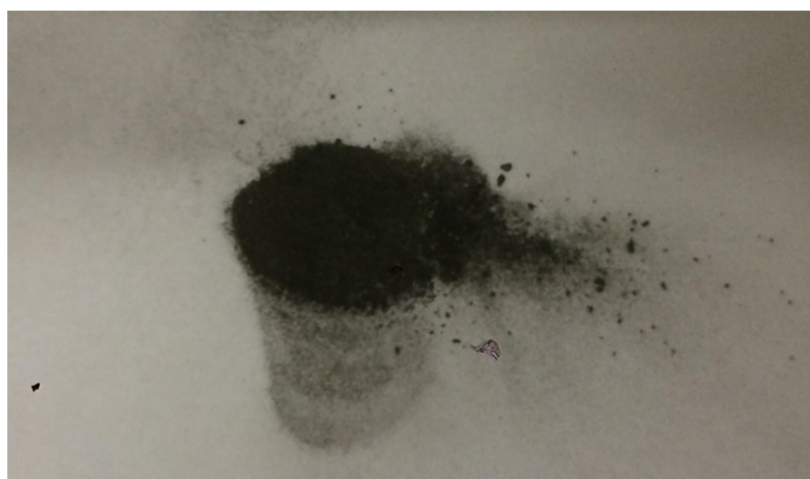


Рисунок 26 – Порошковый материал $Tb_3(Co,Cu)H_x$ после гидрирования

Гидрирование сплавов $Tb_3(Co,Cu)$, $Dy_3(Co,Cu)$ по режиму 2 осуществлялось с использованием установки типа Сивертса. Образцы,

помещенные в камеру, нагревались в атмосфере водорода и выдерживались при высоких температурах. Схема процесса нагрева представлена на рисунке 27. Во время проведения процедуры гидрирования водород (примесное содержание $<10^{-3}$ - 10^{-4} об.%) подавался под давлением до 0.1 МПа. При снижении давления водорода в камеру подавалось дополнительное количество водорода для поддержания постоянного давления. По достижению комнатной температуры образцы извлекались из камеры и представляли собой порошковый материал.

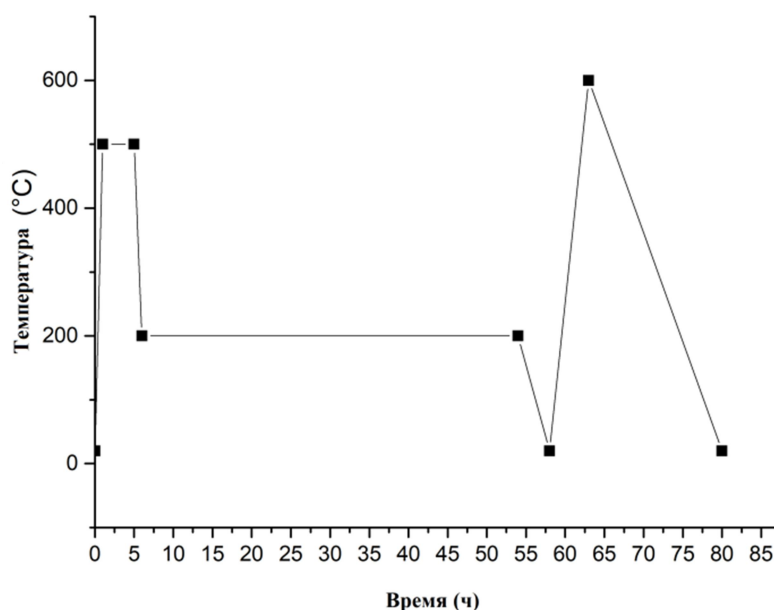


Рисунок 27 – Условия водородной обработки сплавов – добавок с использованием установки типа Сивертса (режим гидрирования 2)

Для получения мелкодисперсного порошка и предотвращения избыточного окисления в процессе механического измельчения в щековой дробилке и конусной инерционной дробилке образцы базового сплава подвергались гидридному диспергированию вместе со сплавами-добавками, обработанными в соответствии с режимом 1.

2.1.4 Изготовление образцов магнитов с использованием гидридов сплавов-добавок

Изготовление образцов спеченных магнитов на основе системы Nd-Fe-B осуществлялось на оборудовании АО «Спецмагнит». Магниты были изготовлены методом порошковой металлургии с применением технологии бинарных смесей. Исходные порошковые материалы смеси со средним размером частиц 315 мкм, подвергались операции тонкого помола в шаровой планетарной мельнице типа М35 в среде изопропилового спирта [202] для предотвращения окисления порошковой смеси.

Полученная смесь порошка со средним частиц размером 3-5 мкм и изопропилового спирта отстаивалась для удаления избытков спирта. Отделенная смесь спирта и порошкового материала загружалась в пресс-форму и компактировалась (влажное компактирование) в поперечном магнитном поле напряженностью 1,8 Тл.

Отделение избытка спирта от порошка при прессовании происходит по линейным каналам пресс-формы. Полученные пресс-заготовки помещались в вакуумную печь сопротивления типа СНВЭ 1-3-1. Для полного удаления спирта из пресс-заготовок проводилась операция вакуумной сушки. Сушка пресс-заготовок перед спеканием проводилась в динамическом вакууме при температуре 115°C в течении 6 ч с использованием ловушки для улавливания паров спирта, охлаждаемой жидким азотом. Следующий этап – спекание высушенных пресс-заготовок. Перед операцией спекания проводилось вакуумирование печи до остаточного давления 1×10^{-5} мм рт.ст. При достижении требуемого уровня вакуума включался нагрев.

В интервале температур 280-350°C происходит первая стадия газовыделения, что сопровождается снижением уровня вакуума и остановкой нагрева до его восстановления. В интервале температур 650-700°C наблюдается вторая стадия газовыделения, которая также сопровождается

снижением уровня вакуума и остановкой нагрева. Третья стадия газовой выделения наблюдаемая в интервале температур 900-1000° не сопровождается резким снижением уровня вакуума. При достижении температуры 1000°С образцы выдерживались в течении 1 ч. Затем температуру повышали до 1080°С – в случае использования сплава, обработанного по методу стрип-кастинг, и 1115°С – в случае использования литого сплава. Выдержка при заданных температурах спекания составляла 2 ч в обоих случаях. После завершения операции спекания печь остывала в среде динамического вакуума до температуры 300°С. При достижении 300°С дальнейшее остывание до комнатной температуры проводилось в среде статического вакуума. При достижении комнатной температуры образцы магнитов извлекались из камеры вакуумной печи.

Полученные спеченные магниты подвергались операции термической обработки по различным режимам в интервале температур 250-900°С с последующей закалкой газообразным азотом [203].

Получены постоянные спеченные магниты из сплава стрип-кастинг состава Nd – 24.0 мас.%, Pr – 6.5 мас.%, Dy – 0.5 мас.%, В – 1.0 мас.%, Al – 0.2 мас.%, железо – остальное и сплавов-добавок $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ (где R = Dy, Tb, Pr) и вторичного сырья магнитов марок N42, N33U и магниты из жестких дисков (HDD). Все дальнейшие исследования выполнены на данных магнитах.

2.2 Экспериментальные методики

2.2.1 Рентгеноструктурный анализ

Анализ структуры слитков сплавов-добавок, определение их фазового состава и кристаллической структуры фаз, проводились методом рентгеноструктурного анализа с использованием рентгеновского дифрактометра “Ultima IV” фирмы «Rigaku» (Япония,).

Для рентгеновских исследований использовались порошковые образцы, которые получали в результате измельчения в ступке исходных сплавов. Полученный порошок просеивался через сито с размером ячеек 40 мкм [204]. Исследования проводились при использовании Cu анода (CuK_{α} излучение) с шагом сканирования $0,001^{\circ}$ в интервале углов $2\theta = 3-100^{\circ}$ (мощность 3 кВт, напряжение на трубке 50 кВ, ток трубки – 60 мА; радиус гониометра 285 мм, детектор сцинтилляционный или полупроводниковый «D/teX»). Расчет и анализ рентгенограмм проводились с использованием программного обеспечения PowderCell [205] и базы данных SpringerMaterials [206].

2.2.2 Исследования микроструктуры методами оптической и сканирующей электронной микроскопии с применением локального микроанализа

Образцы сплавов-добавок и магнитов исследовались методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Для этого поверхность образцов готовилась при помощи шлифования с использованием наждачных бумаг различной зернистости и алмазных паст. Перед полировкой образцы заливались в эпоксидную смолу. После полировки образцы исследовались с применением оптического микроскопа AxioLabA1 (Carl Zeiss) и сканирующей электронной микроскопии (SEM / EDX) с применением микроскопа QUANTA 450 FEG, снабженного электронным микрозондовым анализом.

2.2.3 Определение основных магнитных характеристик при комнатной температуре

Магнитные свойства исследовались на предварительно шлифованных образцах при комнатной температуре в замкнутой магнитной цепи с использованием гистерографа МН-50 +/- 1600 кА/м по стандартным методикам. Перед измерением образцы магнитных материалов

намагничивались с использованием установки импульсного намагничивания. Напряженность поля при намагничивании образцов составляла 5 Тл.

Конструктивно гистерезисграф состоит из электромагнита, генератора и персонального компьютера. Исследуемый образец помещается на один из полюсов электромагнита, затем устанавливается измерительная катушка. После установки магнита и датчиков, полюса электромагнита смыкаются и происходит калибровка дрейфа. После калибровки осуществляется процесс измерения магнитных параметров. Получаемая кривая магнитного гистерезиса (2 квадрант) служит для определения следующих магнитных параметров: остаточная намагниченность, коэрцитивная сила, коэффициент прямоугольности и максимальное энергетическое произведение.

2.2.4 Магнитные измерения при низких температурах

Терромагнитный анализ сплава с номинальным составом (ат.%) $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$ (стехиометрия $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$) проводили в диапазоне температур 4,2-300 К в магнитном поле 100 Э с использованием сверхпроводящего магнита NM-1 (рисунок 28)



Рисунок 28 – Сверхпроводящий магнит NM-1.

2.2.5 Дифференциально термический анализ

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили в атмосфере аргона со скоростью нагрева / охлаждения $15\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{мин}$ с использованием

установки SetaramSetsys - 1750, доступного в Центре Коллективного пользования ВШБ ТУ, г. Острава, Республика Чехия, ЕС).

2.2.6 Исследование химического состава сплавов

Содержание основных компонентов в магнитотвердых материалах (исходный сплав и постоянные магниты) определяли методом оптической атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием спектрометра МСА – II с СВЧ – разрядом атмосферного давления в качестве источника возбуждения спектров контролируемых элементов, при введении в него аэрозолей растворов анализируемых проб. Определение содержания элементов проводили по градуировочным зависимостям, полученным на основе растворов стандартных образцов.

Для определения содержания газообразующих примесей использовался анализатор ONH - 2000 ELTRA, предназначенный для экспресс-анализа содержания кислорода и азота в черных, цветных металлах, сталях, сплавах и других неорганических материалах. Металлический образец помещается в графитовый тигель в печь анализатора, где нагревается согласно заданному режиму в потоке газа-носителя (гелия). В контакте с графитовым тиглем образец плавится с образованием насыщенного графитом расплава. Углерод в жидкой ванне взаимодействует с кислородом образца с образованием монооксида углерода. Газообразные продукты реакции вымываются из печи потоком гелия.

Определения содержания кислорода использовался анализатор кислорода и азота фирмы Лесо ТС600. Содержание кислорода измеряется с помощью инфракрасной абсорбции.

2.2.7 Исследования структуры и состава магнитных материалов методами LEAP и просвечивающей электронной микроскопии.

Распределение Nd, Pr и легирующих элементов в зерне фазы 2-14-1 изучали с помощью метода локального электродного зонда (LEAP) с

использованием установки LEAP 4000X HR (рисунок 29); исследовались иглы 100 нм среза зерна фазы 2-14-1.



Рисунок 29 – Анализатор LEAP 4000X HR

Тонкую фольгу для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и иглу для LEAP из образца магнита готовили с помощью сканирующей электронной микроскопии фокусированным ионным пучком FEI Helios 600i (SEM).

Глава 3 Исследование физико-химического взаимодействия в системах $R_3(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)$ и $R_3(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{-H}$, где $R=\text{Tb, Dy, Pr}$

3.1 Металлографическое исследование структуры сплавов $\text{Tb}_{74-76}(\text{Co}_{14.4-15.6}\text{Cu}_{10.4-10.6})$

Сплавы $\text{Tb}_{74-76}(\text{Co}_{14.4-15.6}\text{Cu}_{10.4-10.6})$ исследовались методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Образцы сплава подвергались гомогенизирующему отжигу с последующей закалкой газом. Типичная микроструктура сплава (ат. %) $\text{Tb}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}$ после длительного гомогенизирующего отжига при 600°C показана на рисунке 30.

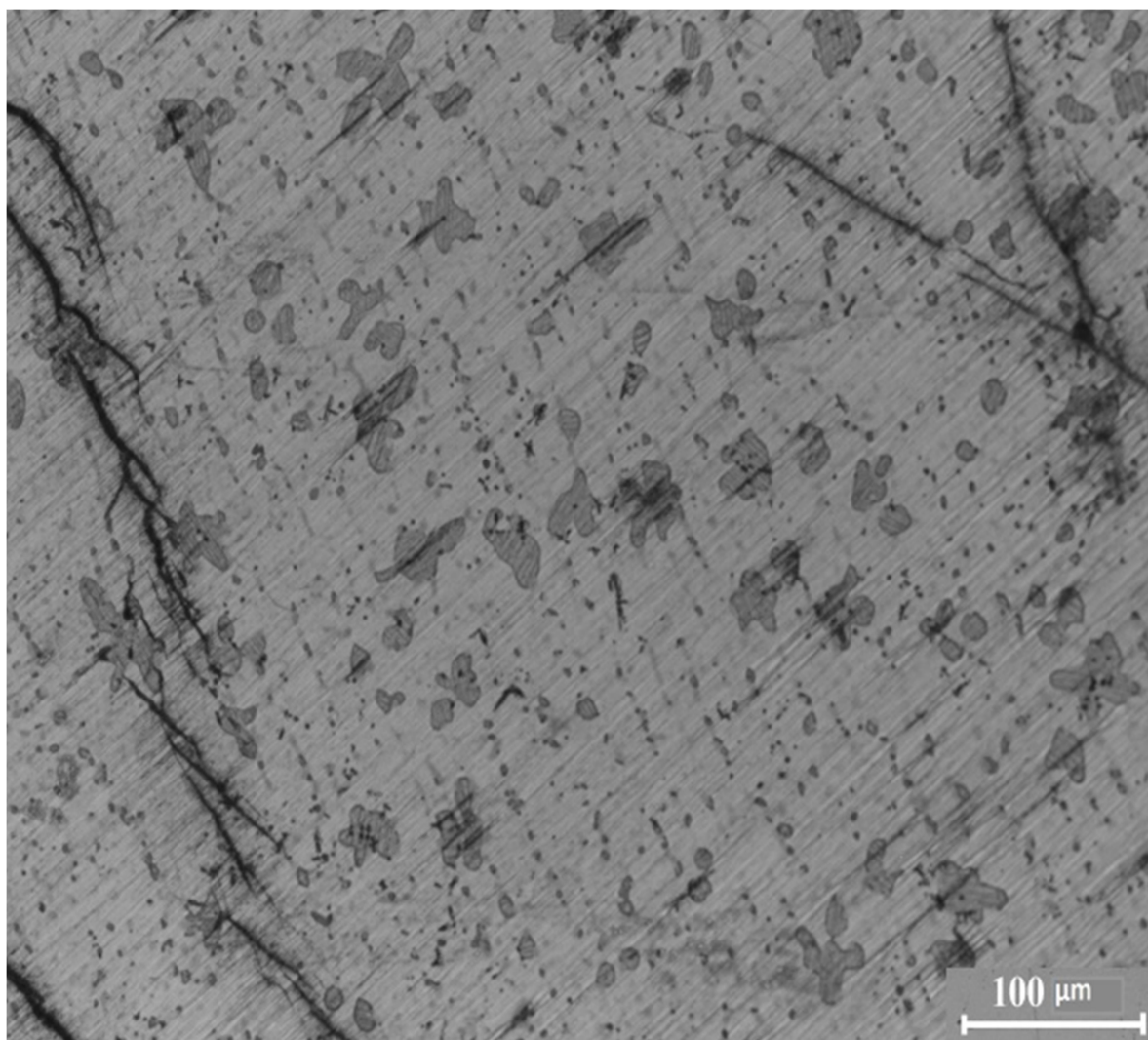


Рисунок 30 – Микроструктура сплава $\text{Tb}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}$ после гомогенизирующего отжига (оптическая микроскопия)

Структура сплава является многофазной и характеризуется наличием серых округлых включений в светлой матрице.

Сплавы $Tb_{74-76}Co_{14,4-15,6}Cu_{10-10,6}$ после гомогенизирующего отжига исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Установлено, что все сплавы $Tb_{74-76}Co_{14,4-15,6}Cu_{10-10,6}$ обладают многофазной микроструктурой, характеризующейся наличием регулярных включений (глобулярной и крестообразной формы) в матричной фазе (рисунки 31 – 33).

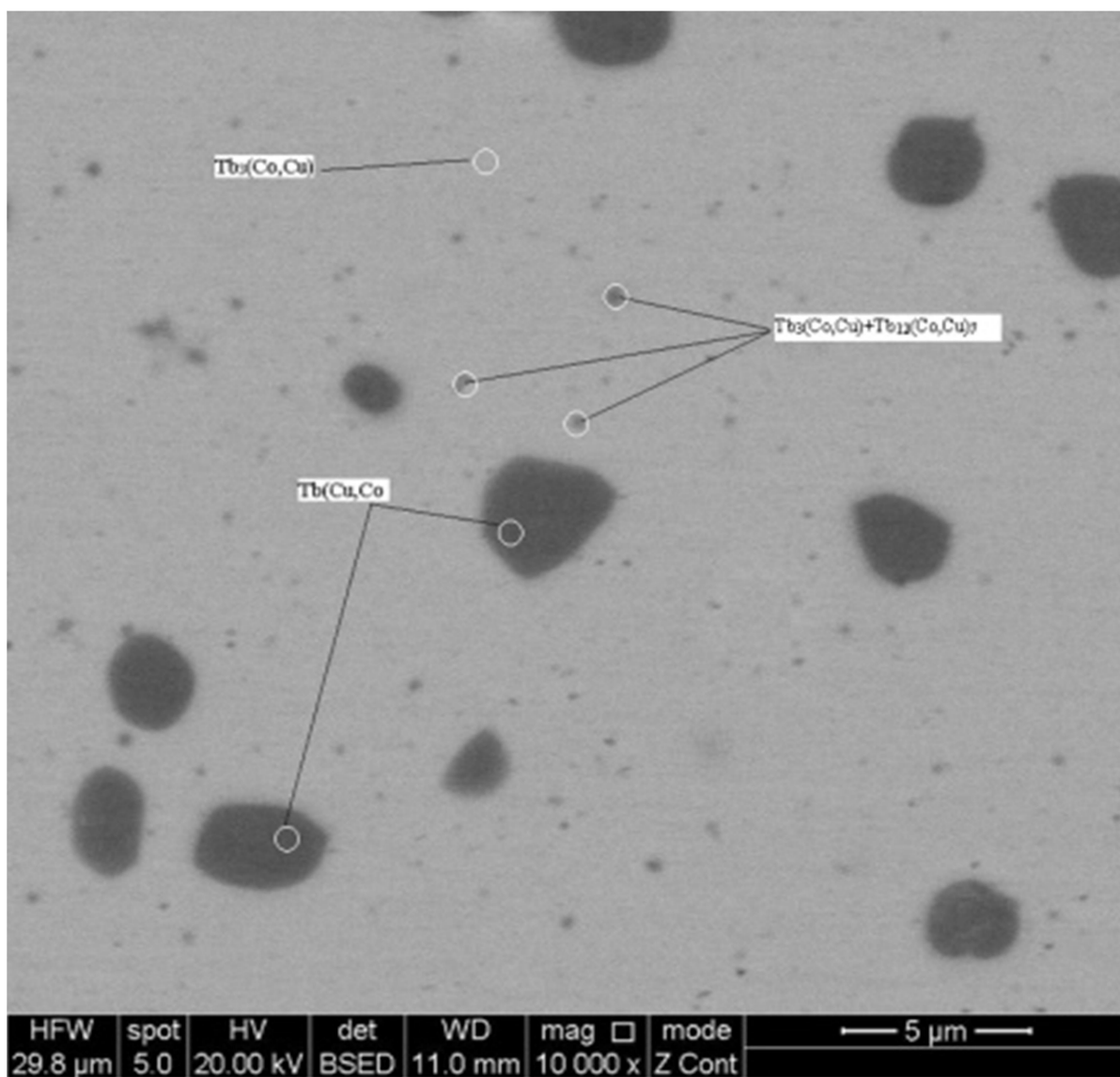


Рисунок 31 – Микроструктура сплава $Tb_{74}Co_{15,6}Cu_{10,4}$ (СЭМ)

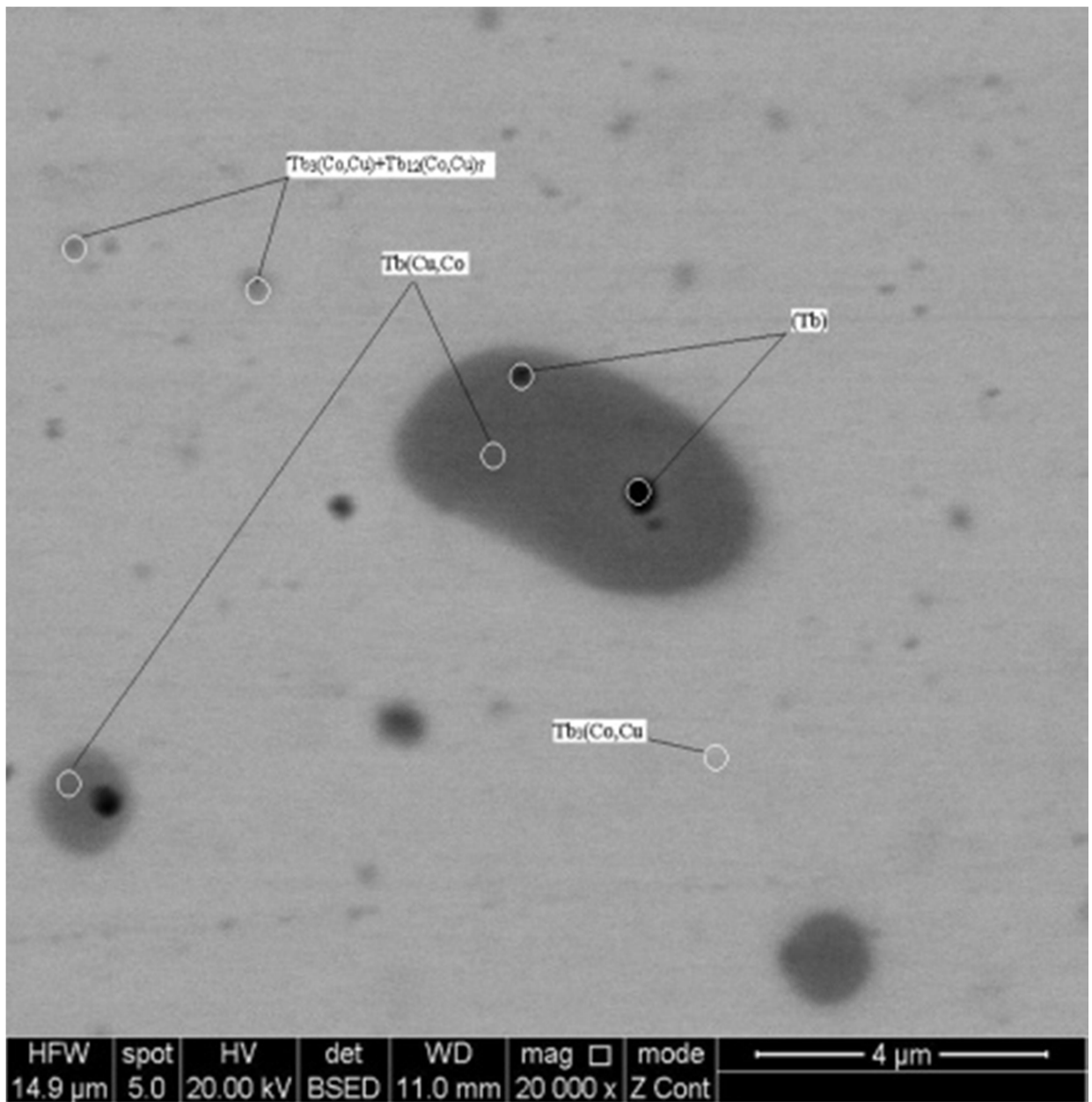


Рисунок 32 – Микроструктура сплава $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$ (СЭМ)

Химический состав, присутствующих фазовых составляющих, определяли с помощью локального микронзондового анализа. По результатам локального анализа было сделано заключение о присутствии следующих фазовых составляющих в исследуемых сплавах (таблица 8). Применение метода локального анализа позволило определить пределы растворимости кобальта и меди в фазовых компонентах сплавов.

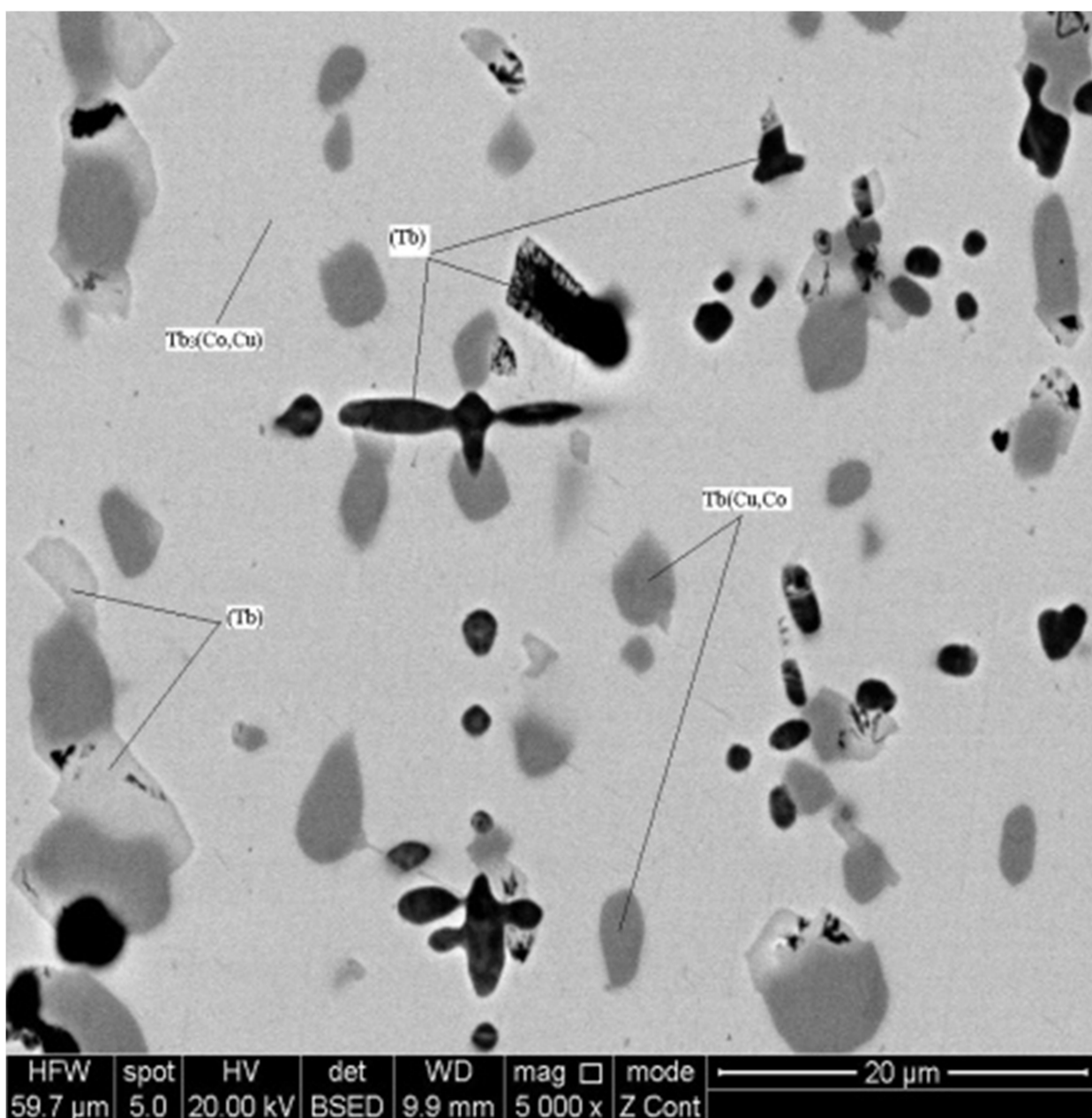


Рисунок 33 – Микроструктура сплава $Tb_{76}Co_{14.4}Cu_{10.6}$ (СЭМ)

Таблица 8 – Данные локального микронзондового анализа сплавов $Tb_{74-76}Co_{14,4-15,6}Cu_{10-10,6}$

Фаза	Элементный состав, ат. %		
	Tb	Co	Cu
Tb(Co,Cu)	50.2	8.2-9.9	41.6-39.9
Tb ₃ (Co,Cu)	75.0	18.2-18.7	6.8-6.3
(Tb ₃ (Co,Cu)+Tb ₁₂ (Co,Cu) ₇)	68.0	19.2	12.8
Tb ₁₂ (Co,Cu) ₇	63.3 (стехиометрия)	22.0	14.7

Согласно данным локального микрозондового анализа составы наблюдаемых структурных компонентов соответствуют матричной фазе $Tb_3(Co_{1-x}Cu_x)$ с x до 0.25-0.27 (максимальная растворимость Cu в Tb_3Co) и $Tb(Cu_{1-y}Co_y)$ (крупные включения) с y до 0.2 (максимальная растворимость кобальта в фазе $TbCu$). Небольшие темные включения наблюдаются внутри крупных включений $Tb(Cu_{1-y}Co_y)$ (рисунок 31). Химический состав небольших темных включений (рисунки 32, 33) внутри крупных включений не был идентифицирован, однако, согласно данным магнитных измерений, предполагается наличие (Tb), также показанное анализом SEM / EDX для состава $Tb_{76}Co_{14.4}Cu_{10.6}$ (рисунок 33).

Идентификация фазы на основе соединения $Tb_{12}Co_7$ затруднена. На электронных микрофотографиях, приведенных на рисунках 31 и 32, показаны небольшие диффузные нечеткие серые включения в матричной фазе. Согласно данным локального анализа для областей (показаны кружками диаметром ~ 200 нм, что определяется параметрами прибора), содержащих небольшие включения, содержание Tb в них выше (см. Таблицу 8), чем для соединения $Tb_{12}Co_7$, но ниже, чем для фазы на основе Tb_3Co . Очевидно, что анализируемый объем больше, чем объем включения. Таким образом была проанализирована смесь двух вышеупомянутых фаз. Содержание меди в небольших диффузных серых включениях оценивалось с учетом растворимости меди в Tb_3Co , определенной с помощью микрозондового анализа, стехиометрического состава фазы $Tb_{12}Co_7$ (в соответствии с диаграммой состояния $Co-Tb$), а доля фазы $Tb_3(Co, Cu)$ в анализируемом объеме принимается за $\sim 10\%$ (табл. 8). Присутствие фазы $Tb_{12}Co_7$ было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа и магнитными измерениями.

3.2 Металлографическое исследование сплава $Du_{75}Co_{15}Cu_{10}$

Микроструктура образца сплава $Du_{75}Co_{15}Cu_{10}$ исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии и локального

микронзондового анализа (SEM / EDX). Результаты представлены на рисунке 34 и в таблице 9.

Микроструктура сплава $Du_{75}Co_{15}Cu_{10}$ состоит из дендритов фазы $Du_3(Co_{1-x}Cu_x)$ ($x = 0.4$) (точка 1 на рисунке 34) и смеси $Du(Cu_{1-y}Co_y) + Du_3(Co_{0.6}Cu_{0.4})$ (точка 2 на рисунке 34), обнаруженной в междендритных областях. Состав фазы $Du(Cu_{1-y}Co_y)$ не может быть точно определен методом (SEM / EDX) из-за ее малого размера, так как окружающая матрица анализируется вместе с ней. В смеси наблюдается повышенное содержание меди.

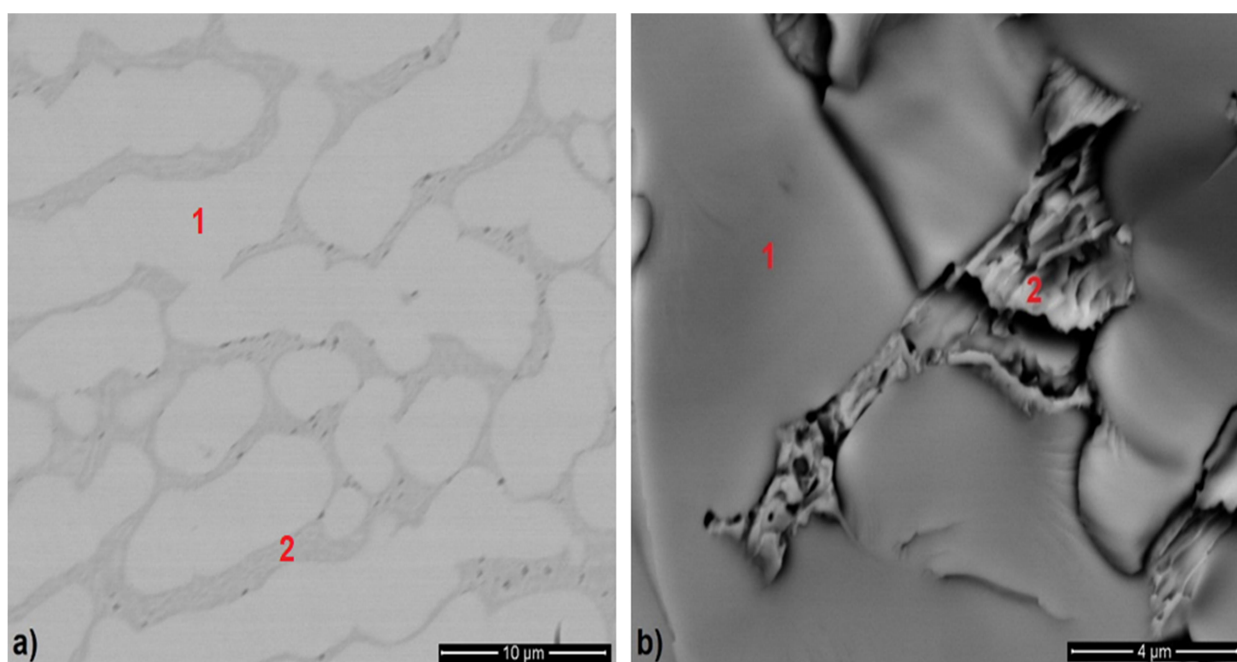


Рисунок 34 – СЭМ-изображения микроструктуры сплава $Du_{75}Co_{15}Cu_{10}$, подвергнутого длительному отжигу в атмосфере аргона: а) поверхность шлифа, б) поверхность излома

Таблица 9 – Химический состав фаз, обнаруженных в микроструктуре сплава $Du_{75}Co_{15}Cu_{10}$

Соединение / фаза	Содержание элемента, ат. %		
	Dy	Co	Cu
1 – $Du_3(Co_{0.6}Cu_{0.4})$	75.5	15.1	9.5
2 – $Du(Co_{1-y}Cu_y)+Du_3(Co_{0.6}Cu_{0.4})$	68.1	9.0	22.9

3.3 Рентгенофазовый анализ сплавов $R_{75}(Co_{15}Cu_{10})$, $R=Tb, Dy$

Образцы сплавов $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$ и $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}$ были исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы сплавов $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$ и $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}$ приведены на рисунках 35 и 36. Идентификация наблюдаемых на рентгенограмме отражений и объемные доли присутствующих фазовых составляющих, проводилось с использованием программного обеспечения PowderCell [205].

Исследуемые образцы имеют химический состав, близкий к стехиометрии R_3Co (для бинарных систем Tb-Co и Dy-Co), и обладают сходным фазовым составом, с различной объемной долей идентифицированных фаз (таблица 10, 11). Не обозначенные рефлекссы на рентгенограммах (на рисунках 35 и 36) относятся к матричной фазе на основе R_3Co .

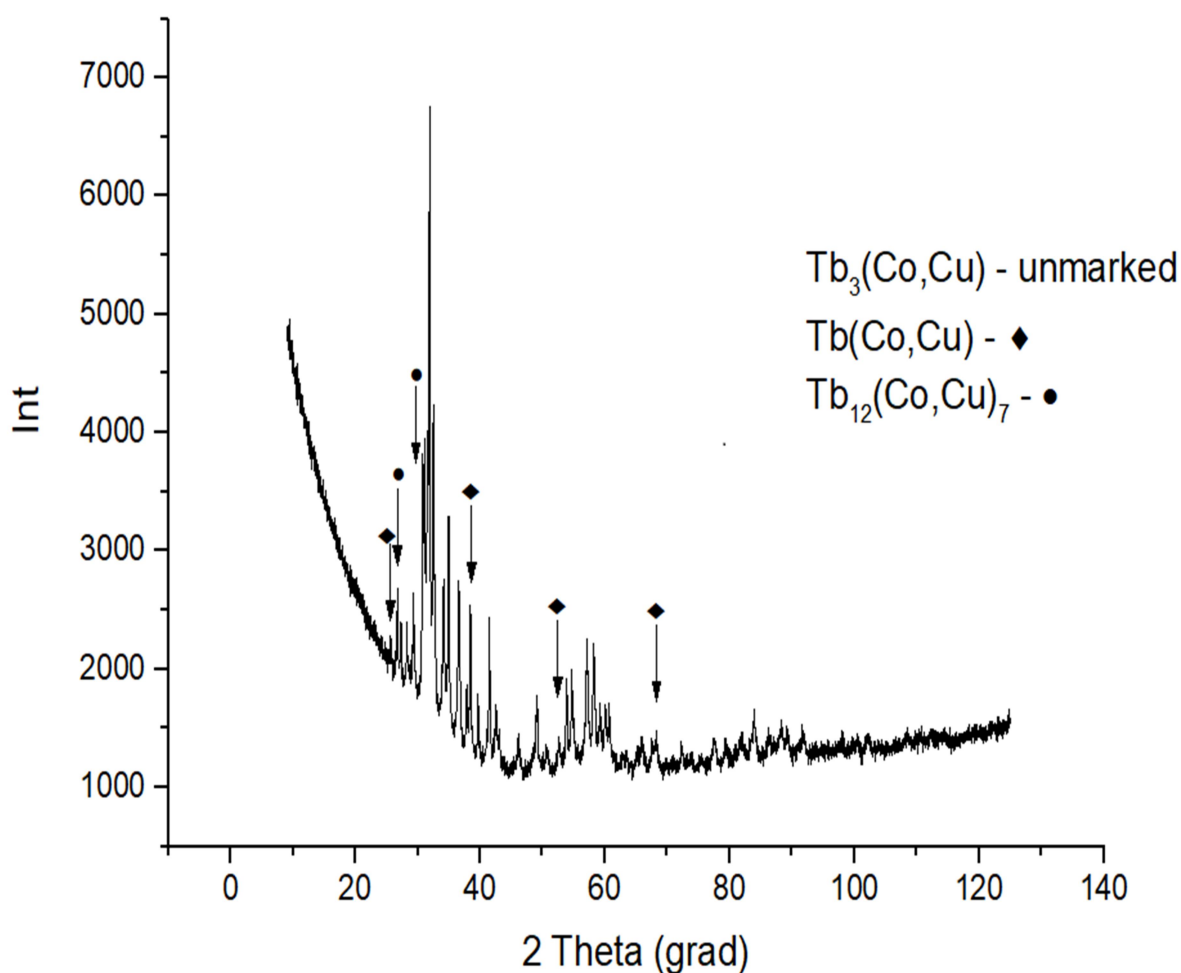


Рисунок 35 – Результаты рентгеновского анализа сплава $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$

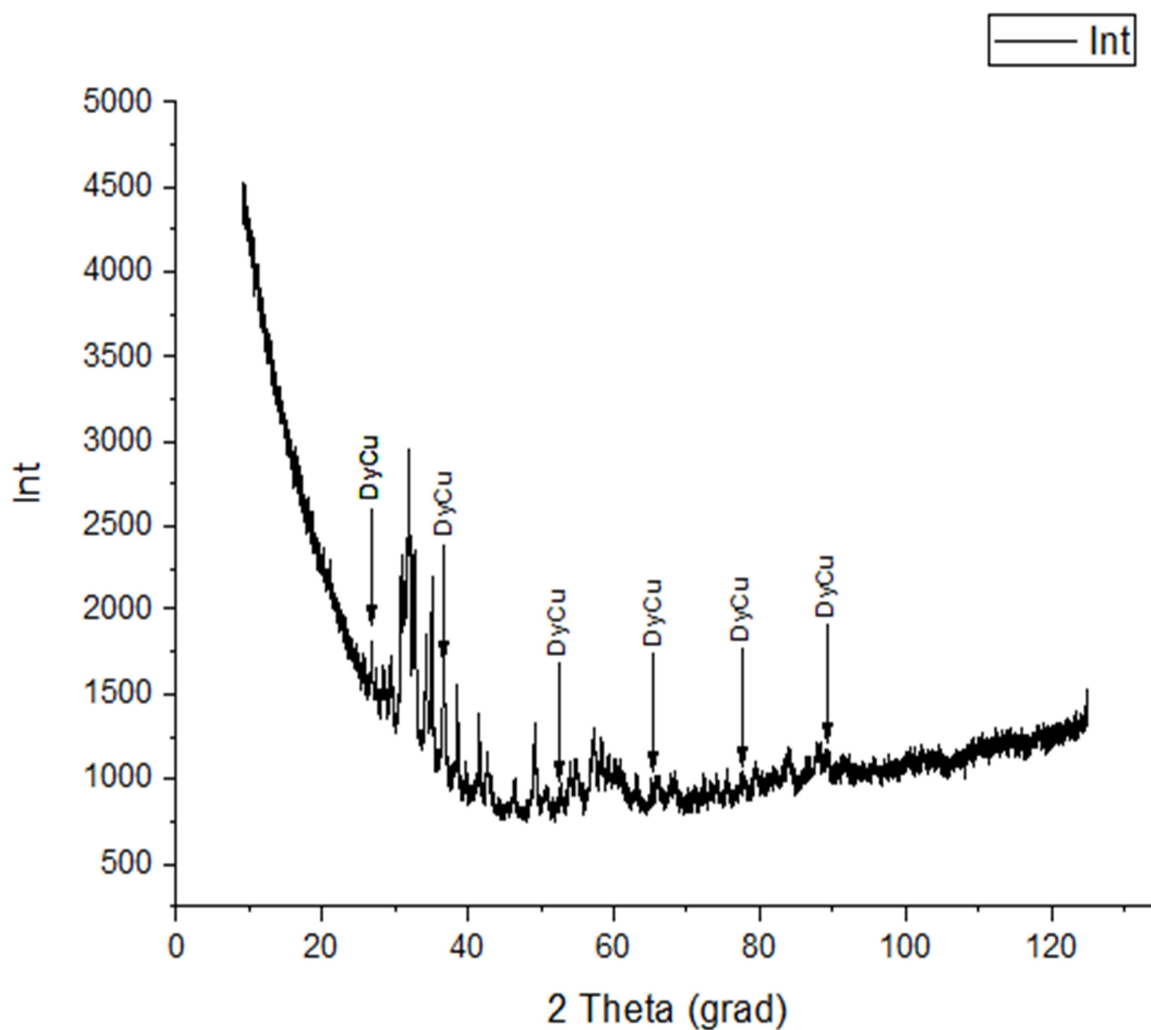


Рисунок 36 – Результаты рентгеновского анализа сплава $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}$

Анализ кристаллических структур фазовых составляющих, присутствующих в образцах, и моделирование теоретических рентгенограмм для исходных структур позволили определить изменения параметров решетки при легировании кобальтом соединений RCu и медью соединений R_3Co и $R_{12}Co_7$ (таблицы 9, 10) ($R = Tb, Dy$); приведены также литературные данные для двойных соединений систем $R-Co$ и $R-Cu$ ($R = Dy, Tb$). Параметры решетки определялись с помощью функции «уточнения» программного обеспечения PowderCell. При определении параметра решетки с помощью программного обеспечения PowderCell стандартное отклонение, рассчитанное для 20 измерений, составляет 0.0002 нм.

Таблица 10 – Кристаллографические параметры фаз присутствующие в сплавах системы Tb-Co-Cu

Фаза	Пространственная группа	Прототип	Параметры решетки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Tb ₃ Co [207]	<i>Pnma</i>	Fe ₃ C	0.6985	0.9380	0.6250
Tb ₃ (Co _{1-x} Cu _x) <i>x</i> ≈ 0.27	<i>Pnma</i>	Fe ₃ C	0.6972	0.9434	0.6262
Tb ₁₂ Co ₇ [208]	<i>P2₁/c</i>	Ho ₁₂ Co ₇	0.8390	0.1132	0.1397
			β = 138.8		
Tb ₁₂ (Co _{1-z} Cu) ₇ <i>z</i> ≈ 0.4	<i>P2₁/c</i>	Ho ₁₂ Co ₇	0.829	0.1122	0.1387
			β = 138.8		
TbCu [209]	<i>Pm$\bar{3}$m</i>	CsCl	0.348	0.348	0.348
Tb(Cu _{1-y} Co _y) <i>y</i> ≈ 0.2	<i>Pm$\bar{3}$m</i>	CsCl	0.3479	0.3479	0.3479

Таблица 11 – Кристаллографические параметры фаз, присутствующих в сплаве системы Dy-Co-Cu

Фаза	Пространственная группа	Прототип	Параметры решетки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Dy ₃ Co [210]	<i>Pnma</i>	Fe ₃ C	0.6965	0.9341	0.6233
Dy ₃ (Co _{1-x} Cu _x)	<i>Pnma</i>	Fe ₃ C	0.69331	0.93847	0.62564
DyCu [211]	<i>Pm$\bar{3}$m</i>	CsCl	0.3461	0.3461	0.3461
Dy(Cu _{1-y} Co _y)	<i>Pm$\bar{3}$m</i>	CsCl	0.34522	0.34522	0.34522

Установлено, что частичное замещение меди кобальтом не меняет орторомбическую структуру типа Fe₃C (пространственная группа *Pnma*) соединений Tb₃Co и Dy₃Co.

Как видно из таблиц 10 и 11, замена Co на Cu в Tb₃(Co_{1-x}Cu_x) и Dy₃(Co_{1-x}Cu_x) изменяет параметры решетки: параметры решетки *b* и *c* увеличиваются, так как радиус атомов Cu (0.128 нм) больше, чем атомов Co (0.125 нм), а параметр решетки *a* уменьшается. Вероятно, это связано с тем, что атомы меди замещают атомы кобальта только в определенных позициях.

Структуры тройных соединений $Tb_{12}(Co,Cu)_7$ (тип $Ho_{12}Co_7$), $Tb(Cu,Co)$ (тип $CsCl$) и $Dy(Cu,Co)$ (тип $CsCl$) также соответствуют структурам бинарных соединений в соответствии с диаграммами фазовых равновесия. Эти фазы представляют собой твердые растворы на основе двойных соединений с медью и кобальтом, соответствующие фазовым диаграммам $Co-Tb$, $Cu-Tb$, $Dy-Co$, $Dy-Cu$ соответственно [141, 153, 167, 171].

3.4 Исследование магнитных свойств сплава $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$ при низких температурах

Температурная зависимость намагниченности сплава состава $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$ измерялась в слабом магнитном поле 100 Э в диапазоне температур 4.2-250 К (рисунок 37); Анализ зависимости проводился с использованием доступных литературных данных.

Магнитные свойства соединений R_3Co были изучены в ряде работ [212-217]. В работах [212, 217] были определены температуры Кюри Tb_3Co (77 К), Dy_3Co (33К), Pr_3Co (14 К). В работе [213] для монокристаллического соединения Tb_3Co определены температура Нееля $T_N = 82$ К и температурная зависимость намагниченности в направлении осей a , b , c .

Согласно данным [213] соединение Tb_3Co демонстрирует переход парамагнетик-антиферромагнетик при температуре Нееля $T_N = 82$ К и метамагнитный переход при 72 К (связанный с несоизмеримостью магнитных и кристаллических структур). Аномалии, связанные с этими переходами, отчетливо наблюдаются на зависимости (аномалии 1 и 2 соответственно) в окрестности указанных температур.

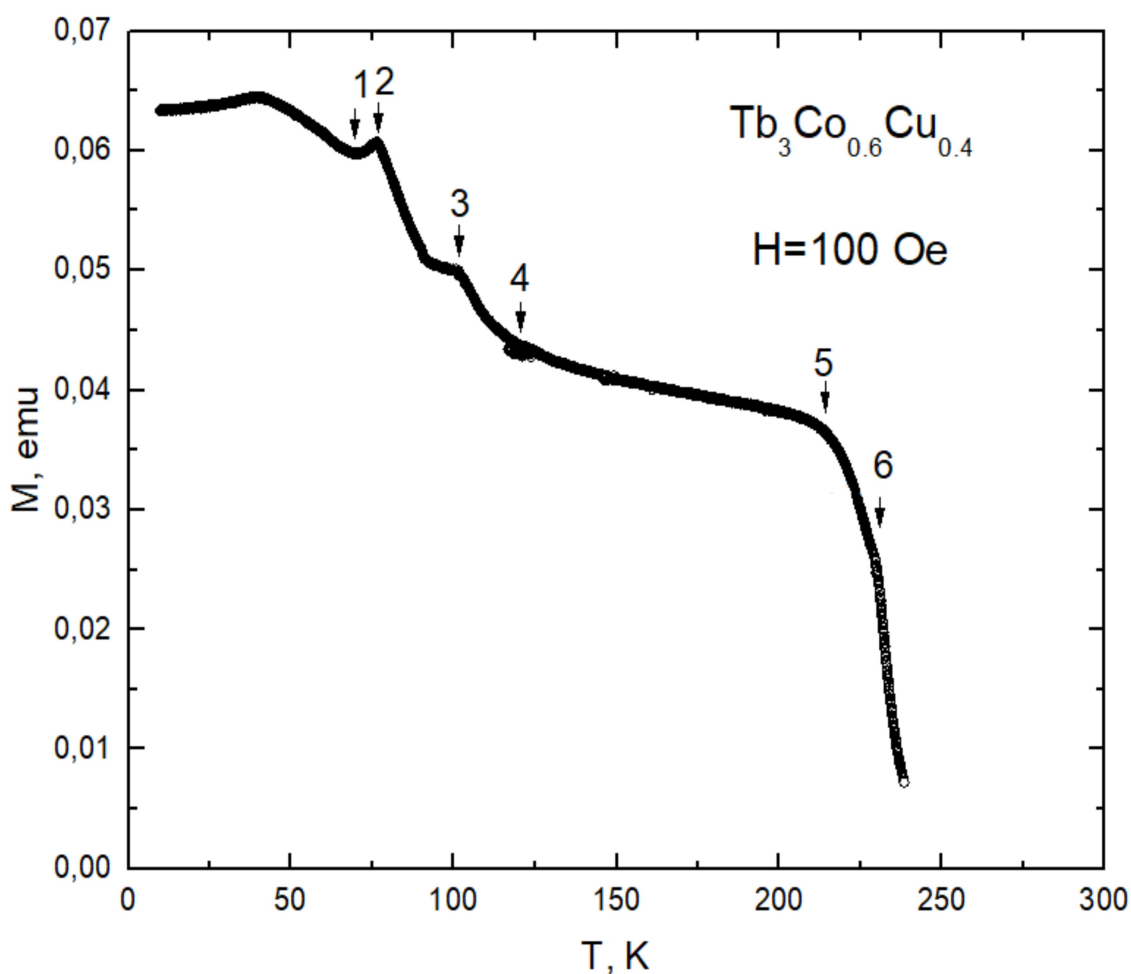


Рисунок 37 – Результаты исследования магнитных свойств сплава $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$

Анализ измеренной кривой, приведенной на рисунке 37, позволяет найти аномалии, связанные с магнитными фазовыми переходами других идентифицированных фаз: температура Кюри соединения $Tb_{12}(Co,Cu)_7$ составляет $T_C = 100$ К (аномалия 3), температура Нееля соединения $Tb(Co,Cu)$ составляет $T_N = 115$ К (аномалия 4), а температуры Нееля и Кюри Tb равны $T_N = 218$ К (аномалия 5) и $T_C = 230$ К (аномалия 6) соответственно [209, 218]. Эти данные подтверждают многофазный состав исследованных сплавов. Кроме того, магнитные измерения позволили установить наличие (Tb) . Таким образом, эти данные, вероятно, указывают на неравновесное состояние сплава состава $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$, даже после длительного гомогенизирующего отжига.

3.5 Кристаллизация сплавов $R_{75}Co_{15}Cu_{10}$, где $R=Tb, Dy, Pr$

Сплав $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$ был исследован методом ДТА при нагреве и охлаждении. Согласно результатам ДТА (рисунки 38, 39) и металлографическим данным (рисунок 30), затвердевание сплава начинается с образования первичных выделений соединения $Tb(Co, Cu)$ при температуре $\sim 770^\circ C$, соответствующей равновесию $L + Tb(Co, Cu)_{первичный}$ (солидус); в случае состава, обогащенного Tb, соединение $Tb(Co, Cu)$ может затвердевать вместе с Tb (см. рис. 2г, д). При температуре $\sim 732^\circ C$ может происходить перитектическая реакция с образованием $Tb_3(Co, Cu)$ или затвердевания вторичной фазы $Tb_3(Co, Cu)$, при этом реализуется равновесие $L + Tb(Co, Cu)_{первичный} + Tb_3(Co, Cu)$. При температуре $\sim 663^\circ C$ фаза $Tb_{12}(Co, Cu)_7$ образуется по перитектической реакции; существующее равновесие: $L + Tb_3(Co, Cu) + Tb(Co, Cu)_{перв.} + Tb_{12}(Co, Cu)_7$.

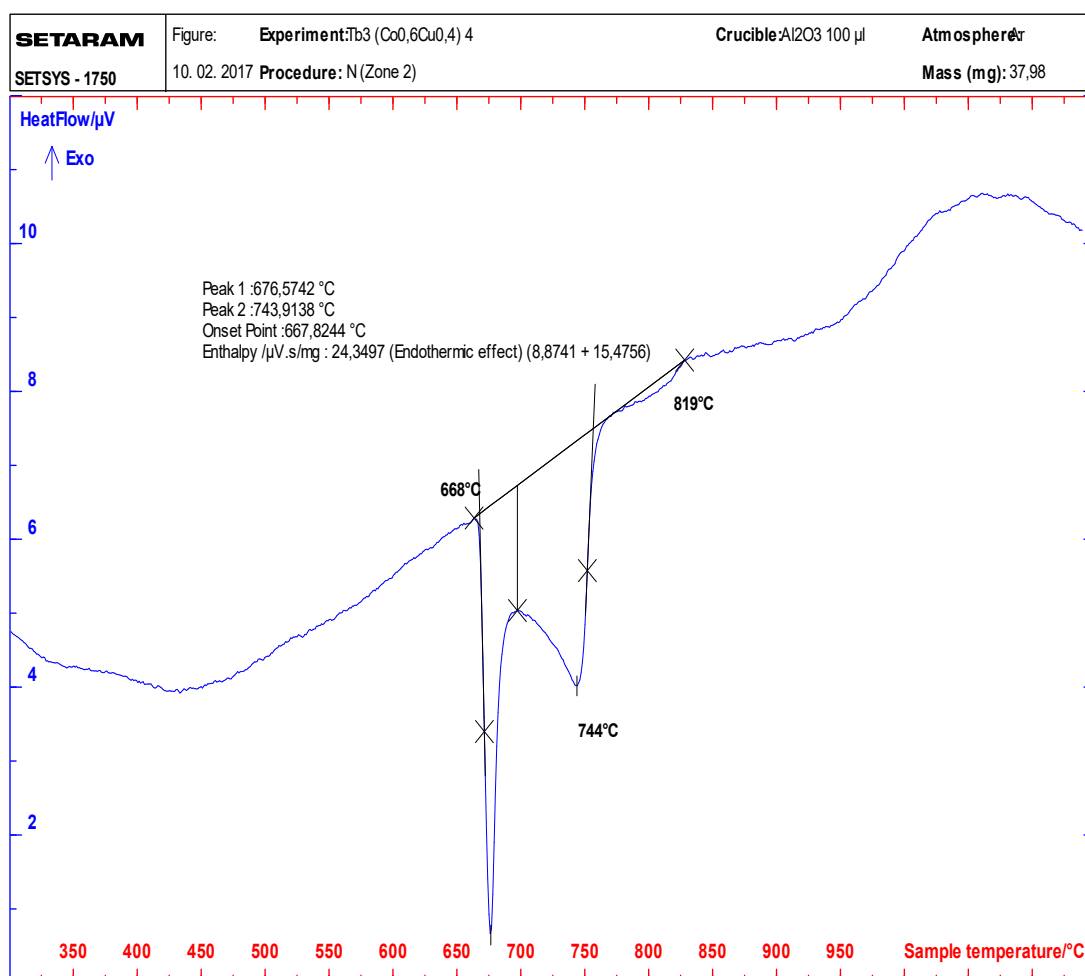


Рисунок 38 – Кривая ДТА сплава $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$, измеренная при нагреве

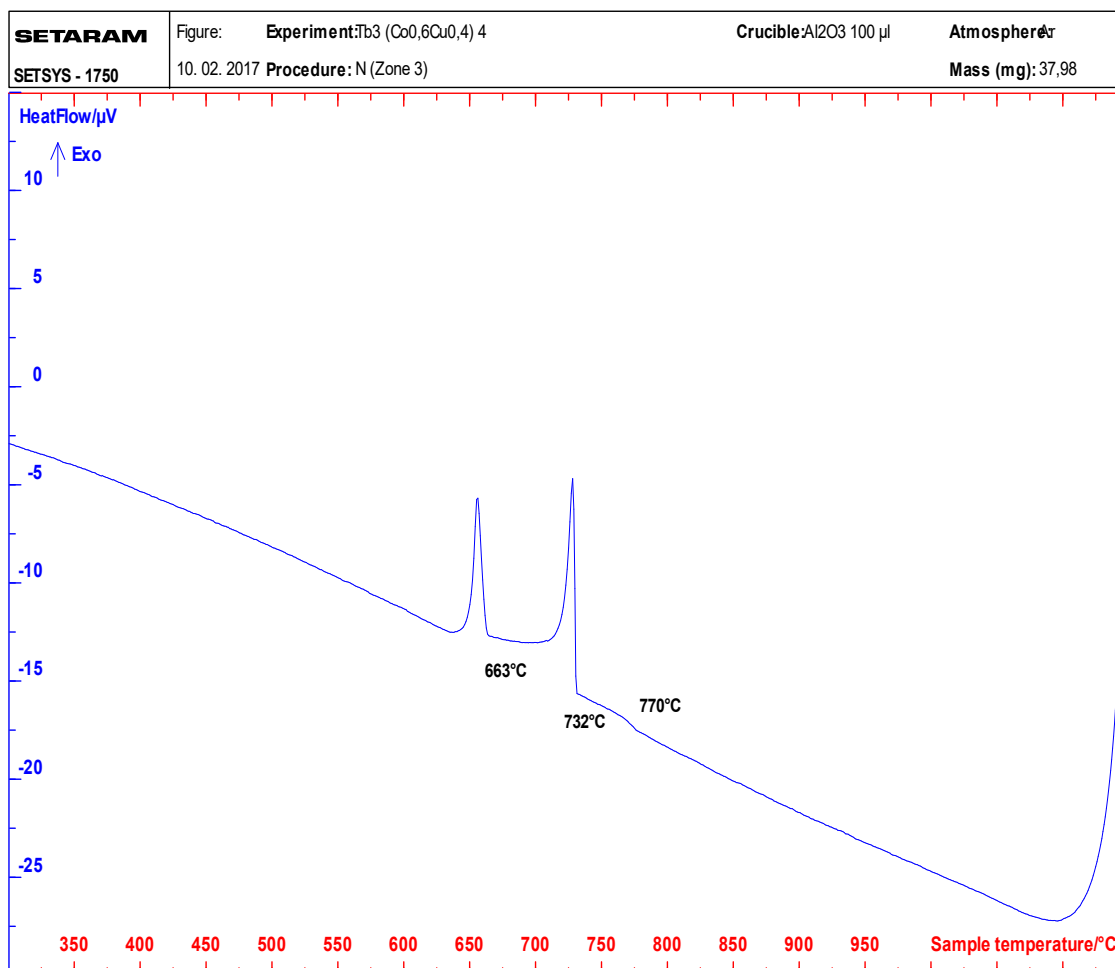


Рисунок 39 – Кривая ДТА сплава Tb₇₅Co₁₅Cu₁₀, измеренная при охлаждении

Таким образом, введение в сплав меди приводит к первичной кристаллизации соединения TbCu в соответствии с диаграммой Tb-Cu, что определяет невозможность получения однофазного сплава.

Для сплавов Dy₇₅Co₁₅Cu₁₀ и Pr₇₅Co₁₅Cu₁₀ предполагается, что кристаллизация сплавов происходит посредством образования первичных кристаллов фазы на основе R₃Co по перитектической реакции в соответствии с диаграммами бинарных систем. Соединения на основе RCu (R = Dy, Pr) являются вторичной фазой. Согласно фазовым диаграммам Co-Dy и Co-Pr процесс затвердевания сплава может включать образование соединения на основе Dy₁₂Co₇ и Pr₄Co₃ по перитектическим реакции и чистых РЗМ при их содержании в сплаве более 75 ат. %.

3.6 Построение части изотермического сечения фазовой диаграммы системы Tb-Co-Cu

Выбор сплавов-добавок на основе R-Co-Cu (R= Dy, Pr, Tb) для реализации зернограничной диффузии и зернограничного структурирования предполагает изучение фазового состава получаемых сплавов. Согласно литературным данным, сечение трехкомпонентных систем R-Co-Cu построено только для иттрия [219]. Отсутствие данных о существовании областей двойных и тройных фазовых равновесий и взаимной растворимости компонентов затрудняет выбор и поиск сплавов-добавок.

На основе данных рентгеноструктурного (рисунок 35, таблица 10) и микрозондового анализа, магнитных измерений и данных ДТА (рисунки 38, 39) была построена часть изотермического сечения тройной системы Co-Cu-Tb при температуре 600°C для диапазона химических составов (мас. %): Tb = 60-100%, Co = 0-40% и Cu = 0-50%. (рисунок 40) [220]. Для построения были использованы имеющиеся литературные данные (фазовые диаграммы двойных систем и тройные соединения системы Tb-Cu-Co). Согласно литературным данным [221], соединения Tb(Cu_{0.5}Co_{0.5}) и Tb(Cu_{0.3}Co_{0.7}) имеют моноклинную и тетрагональную структуру типа YNi и MoV соответственно. Растворимость Co в TbCu, определенная в настоящей работе, соответствует составу Tb(Cu_{0.8}Co_{0.2}) (с кубической структурой типа CsCl, пространственная группа $Pm\bar{3}m$).

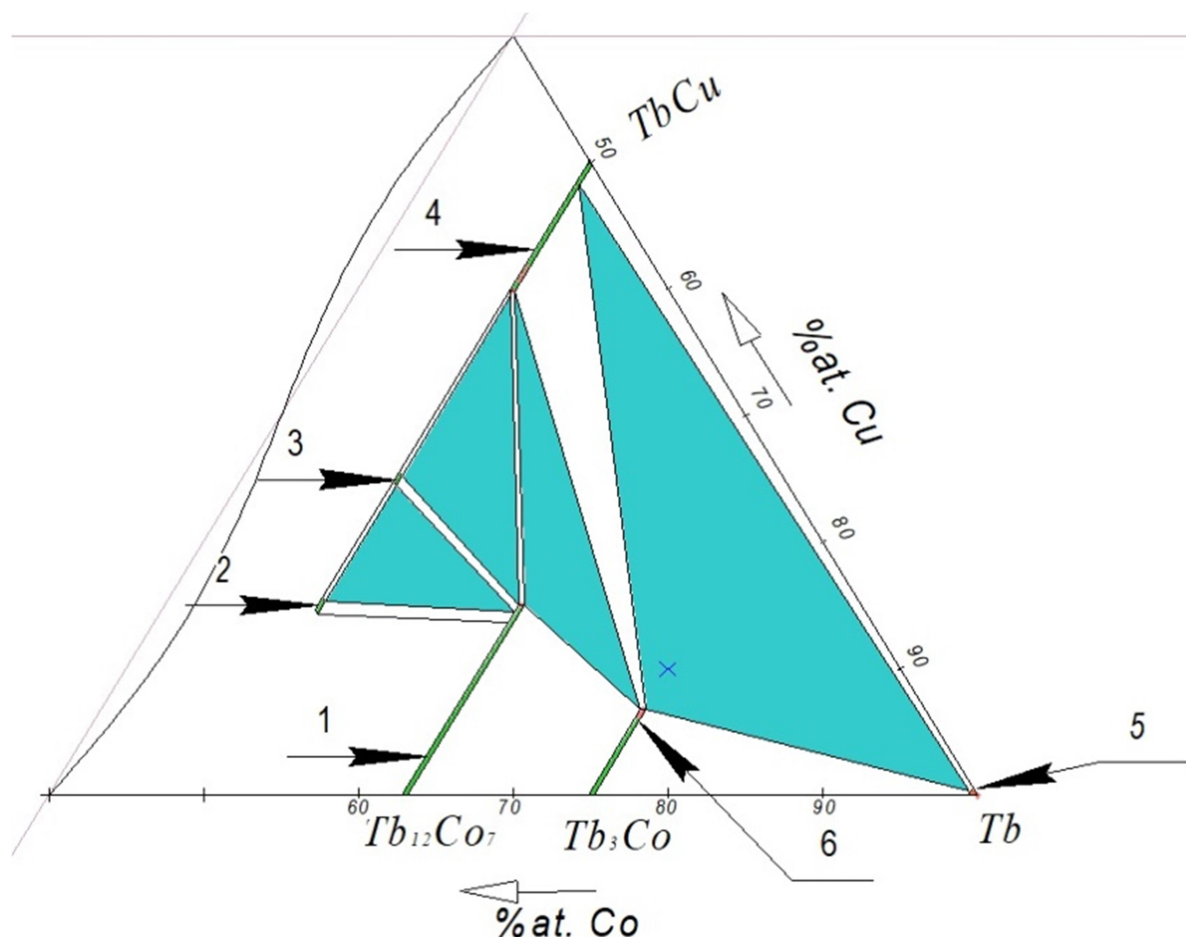


Рисунок 40 – Часть изотермического сечения диаграммы Tb-Co-Cu при 600 °С: 1 - $Tb_{12}(Co_{1-z}Cu_z)_7$ (z до 0.4); 2 - $TbCo_{0.7}Cu_{0.3}$; 3 - $TbCo_{0.5}Cu_{0.5}$; 4 - $TbCu_{1-y}Co_y$ (y до 0.2); 5 - (Tb); 6- $Tb_3(Co_{1-x}Cu_x)$ (x до 0.27); синий крестик – состав исследуемого сплава

Таким образом, данные трехфазные равновесия вдоль области существования соединения на основе TbCu имеют следующий вид: $Tb(Cu_{0.8}Co_{0.2}) + Tb(Cu_{0.5}Co_{0.5}) + Tb_{12}(Co_{0.6}Cu_{0.4})_7$, $Tb(Cu_{0.3}Co_{0.7}) + Tb(Cu_{0.5}Co_{0.5}) + Tb_{12}(Co_{0.6}Cu_{0.4})_7$ и $Tb(Cu_{0.5}Co_{0.5}) + Tb_{12}(Co_{0.6}Cu_{0.4})_7 + Tb_3(Co_{0.73}Cu_{0.27})$.

Существующие однофазные области, отмечены стрелками и зеленым цветом: 1 - $Tb_{12}(Co_{1-z}Cu_z)_7$ с z до 0.4; 2 - $TbCo_{0.7}Cu_{0.3}$; 3 - $TbCo_{0.5}Cu_{0.5}$; 4 - $TbCu_{1-y}Co_y$ с y до 0.2; 5 - (Tb), 6 - $Tb_3(Co_{1-x}Cu_x)$ с x до 0.27. Все однофазные области достаточно узкие, т.е., соединения имеют узкие интервалы гомогенности, что затрудняет синтез однофазных сплавов, как отмечалось ранее.

3.7 Взаимодействие сплавов $R_{75}Co_{15}Cu_{10}$ ($R= Tb, Dy$) с водородом

Взаимодействие сплавов $R_{75}Co_{15}Cu_{10}$ ($R= Tb, Dy$) с водородом является важным аспектом их применимости в качестве добавок к порошковой смеси при изготовлении постоянных спеченных магнитов Nd-Fe-B.

3.7.1 Процесс гидрирования сплавов $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$

Введение добавок к порошку основного сплава Nd-Fe-B при изготовлении постоянных магнитов осуществляется в виде порошкового материала на этапе тонкого измельчения. Изучалась возможность охрупчивания сплава-добавки системы Tb-Co-Cu в атмосфере водорода [222]. Для этого многофазный сплав $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$ подвергли гидрированию; был получен сплав с содержанием водорода, соответствующего составу $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_{7.65}$. Полученный порошковый материал изучался методом рентгеноструктурного анализа. На рисунке 41 приведены данные рентгеноструктурного анализа сплава $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$ (рисунок 41 (а, б)) после ступенчатого нагрева в атмосфере водорода и длительной выдержки при $500^{\circ}C$. Как видно из приведенных данных, в образце присутствуют гидриды TbH_2 и TbH_3 (штрих диаграммы на рисунке 41 (а)). Детальный анализ полученной рентгенограммы (рисунок 41 (б)) показал присутствие уширенных рефлексов, соответствующих наиболее интенсивным отражениям меди ($2\theta = 43.30^{\circ}$, (111)) и кобальта ($2\theta = 47.44^{\circ}$, (101)), которые могут присутствовать в виде мелкодисперсной смеси. Возможность диспропорционирования или гидрогенолиза в системе Co-Pr для состава $Pr(Co,Cu)_5$ была продемонстрирована в [182]. Наблюдалось образование смеси гидроксида PrH_{2-3} и $Co + Cu$ (идентифицировано по четким отражениям Co и Cu, наблюдающихся вследствие их более высокого содержания). Было отмечено, что водородная аморфизация в изучаемой системе не наблюдалась.

Таким образом, во время процесса гидрирования для диспергирования сплава-добавки каждый компонент многофазного сплава ($Tb_3(Co,Cu) + Tb(Co,Cu) + Tb_{12}(Co,Cu)_7$) подвергается процессу гидрогенолиза. Как было показано [220], продукты реакции (гидриды тербия и механическая смесь тонких порошков $Co + Cu$) могут быть полезными добавками к порошковым смесям при изготовлении магнитов на основе $Nd-Fe-B$, что позволяет повысить гистерезисные свойства конечного материала [222].

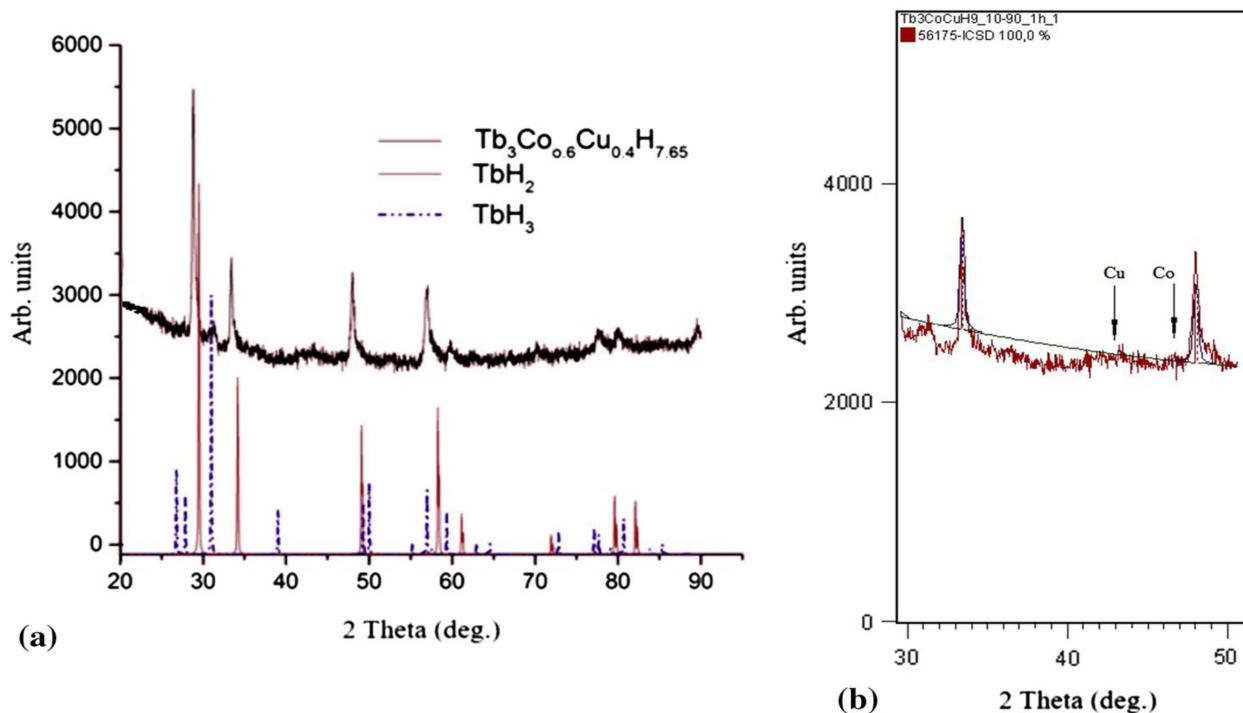


Рисунок 41 – Дифрактограмма сплава $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}H_{7.65}$ (а); участок дифрактограммы сплава $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}H_{7.65}$ ($2\theta = 30 - 50^\circ$) (б)

Образование гидридов тербия и механической смеси тонких порошков $Co + Cu$ указывает на возможность использования состава $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ в качестве добавок при изготовлении спеченных магнитов $Nd-Fe-B$.

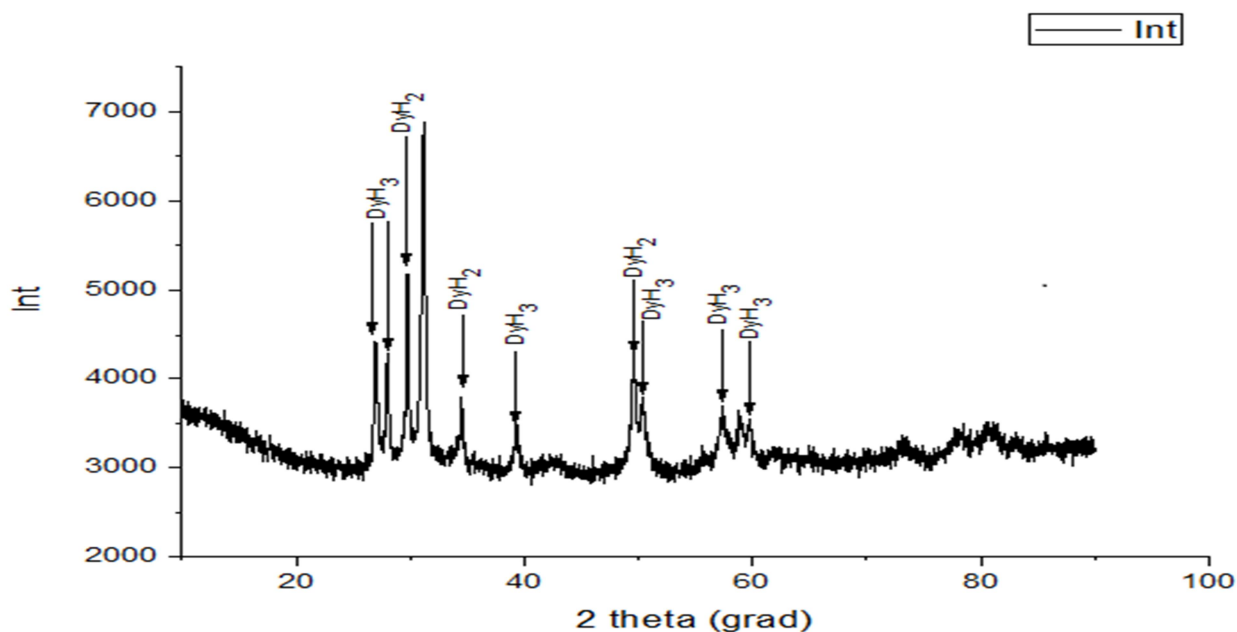
3.7.2 Процессы гидрирования и дегидрирования сплава-добавки $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}$

Насыщение сплава $Dy_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ водородом приводит к его охрупчиванию, то есть к получению порошкового материала, подходящего

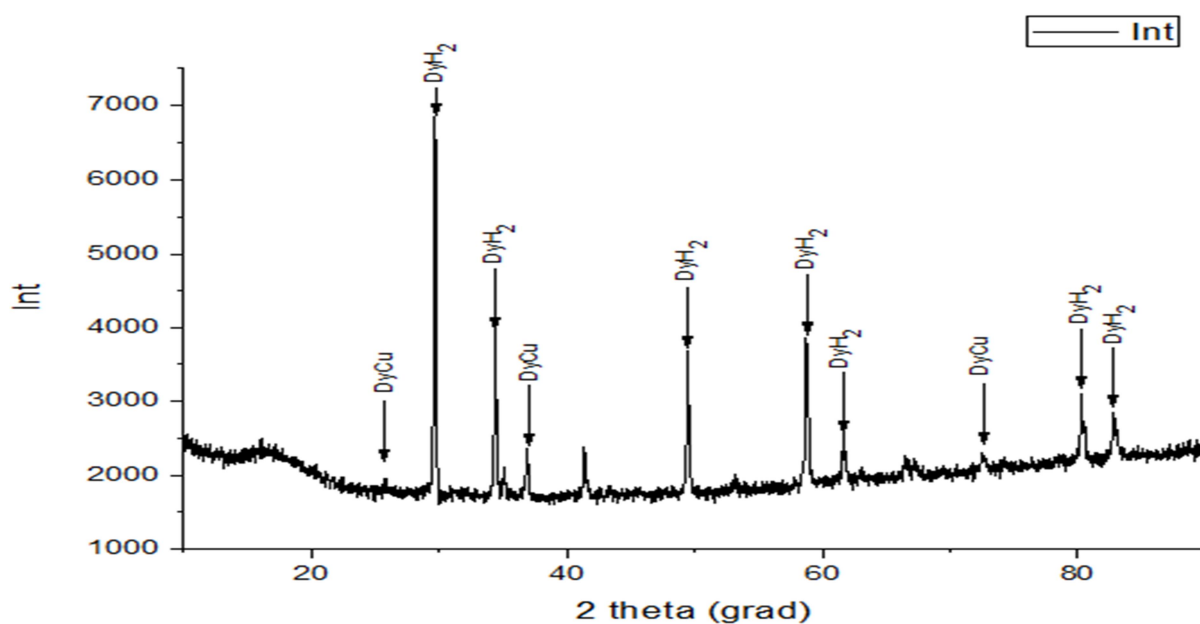
для дальнейшего введения в порошок основного сплава Nd-Fe-B при совместном измельчения. На рисунке 42 показана дифрактограмма сплава $Du_{75}Co_{15}Cu_{10}$, подвергнутого водородной обработке при $700^{\circ}C$ в течение в аппарате Сиверста; содержание водорода в сплаве соответствует составу $Du_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_{8.26}$ [223].

После водородной обработки исследуемый сплав содержит DuH_2 и DuH_3 [176]. На рисунке 42 (а) отражения без маркировки соответствуют фазе $Du_3(Co,Cu)$. Установлено, что небольшие количества фаз $Du_3(Co,Cu)$ и $Du(Cu,Co)$ не провзаимодействовали с водородом.

На рисунке 42 (б) представлены данные рентгеноструктурного анализа сплава $Du_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_{8.26}$, подвергнутого термическому дегидрированию (при нагреве до $700^{\circ}C$ в процессе ДТА в атмосфере гелия). После дегидрирования наблюдается присутствие DuH_2 и небольшое количество фаз $Du_3(Co,Cu)$ и $Du(Cu,Co)$. Присутствия DuH_3 не обнаружено. Также возможно присутствие тонкой механической смеси порошков Cu и Co, как и в случае гидрирования сплава $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$.



a



б

Рисунок 42 – Дифрактограмма сплава $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}$: а – после водородной обработки; б – после дегидрирования.

По данным ДТА (рисунок 43), разложение DyH_3 начинается при температуре $\sim 314^\circ C$, что подтверждается литературными данными [230]. Между $\sim 314^\circ C$ и $\sim 690^\circ C$ нет никаких реакций. При температуре выше \sim

690 °С в соответствии с диаграммой Dy-H [224] твердый раствор водорода в диспрозии разлагается с образованием диспрозия. Однако тепловые эффекты при температурах выше 600°С могут соответствовать плавлению одного из металлических компонентов сплава, тем не менее, приводя к значительным потерям в весе.

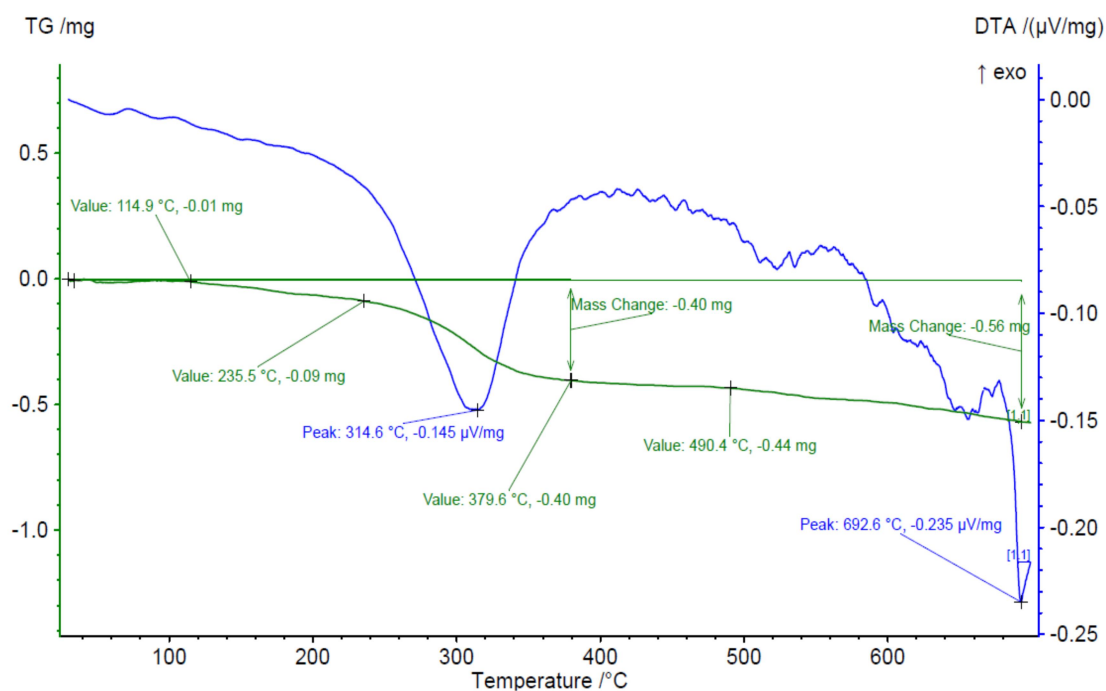


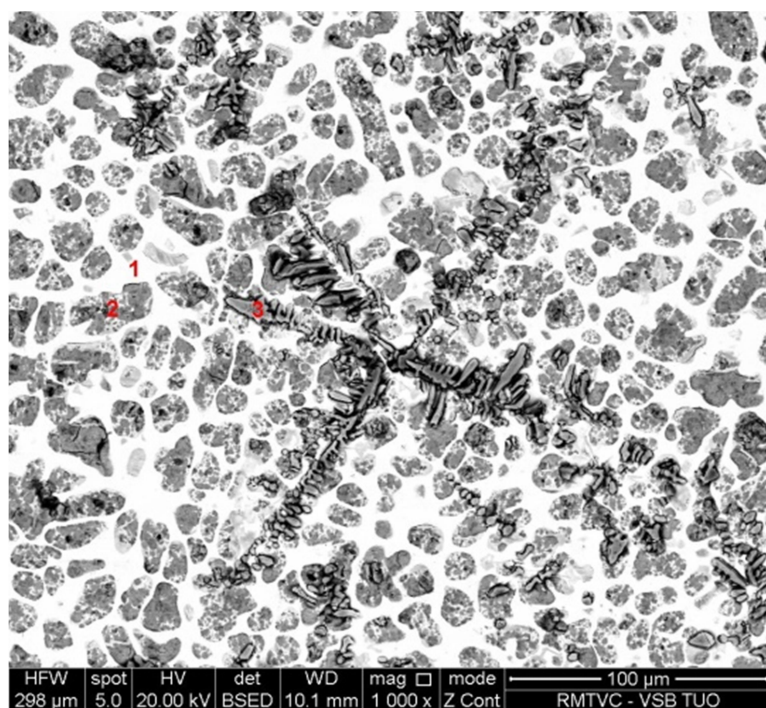
Рисунок 43 – Кривая ДТА гидрированного сплава Dy₇₅Co₁₅Cu₁₀H_{8.26}.

Образование гидридов диспрозия указывает на возможность использования рассматриваемой композиции в качестве добавок при изготовлении спеченных магнитов Nd-Fe-B.

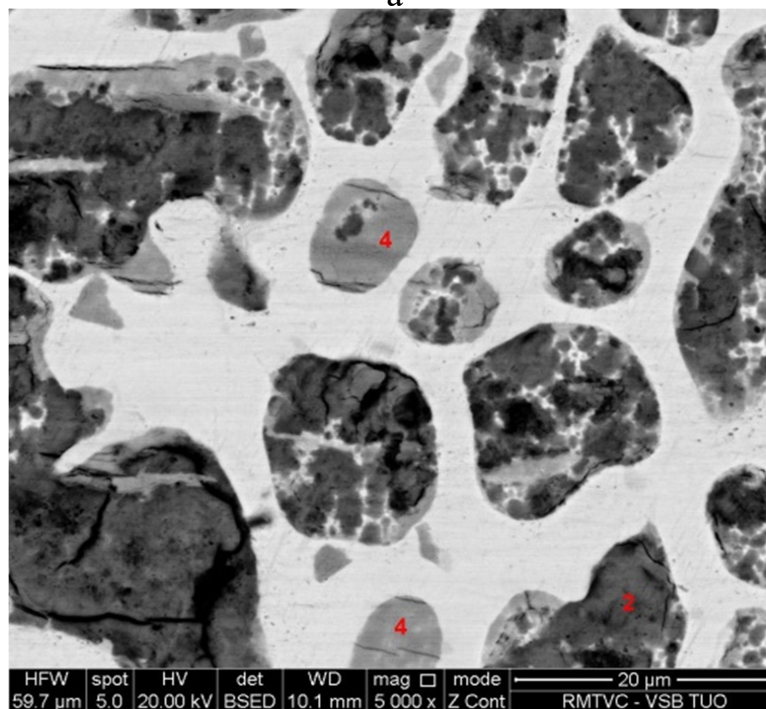
3.7.3 Взаимодействие с водородом сплава Pr₇₅Co₁₅Cu₁₀

Было исследовано взаимодействие сплава Pr₇₅Co₁₅Cu₁₀ с водородом. [225]. Гидрированный сплав изучался методами сканирующей электронной микроскопии (SEM / EDX), рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализа.

На рисунке 44 представлена микроструктура сплава $\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}$ после гидрирования. В процессе гидрирования была сохранена целостность образца, что позволило наблюдать результаты гидрирования исходных структурных компонентов.



а



б

Рисунок 44 – Микроструктура сплава $\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}$ после гидрирования: а) увеличение $\times 1000$, б) увеличение $\times 500$

Сплав $\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}$ после гидрирования, как и не гидрированный сплав, характеризуется многофазной структурой. В матричной фазе (рисунок 44 (а), точка 1) наблюдаются регулярные округлые и дендритные включения, фазовый состав которых представлен фазами, богатыми Pr.

Учитывая, что данные о взаимной растворимости компонентов в обнаруженных фазах отсутствуют, фазовый состав в точке 1 был рассчитан, используя стехиометрию и данные локального микроанализа (таблица 12). Предполагаемый фазовый состав светлой матрицы включает фазы на основе (мольные доли) Pr_3Co (0.29), PrCu (0.43), Pr (0.28). В соответствии с диаграммой фазовых равновесий Pr-Cu, имеет место образование эвтектики $\text{PrCu} + \text{Pr}$. Включения (обозначены точками 2, 3, 4 на рисунке 44), наблюдаемые в матрице, обнаруживают присутствие Pr (таблица 11) с небольшим содержанием кобальта и меди. Наблюдаемые дендритные включения на рисунке 44 (а) соответствуют фазе на основе Pr. Предположительно, что все фазы содержат водород в виде твердого раствора.

Таблица 12 – Результаты микрозондового анализа добавки $\text{Pr}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{H}_x$

Фаза	Содержание элемента, ат. %		
	Pr	Co	Cu
Фаза 1 измерение 1	7.7	7.1	22.2
Фаза 1 измерение 2	70.9	7.5	21.6
Фаза 1 измерение 3	71.3	7.1	21.6
Фаза 1 среднее	71.0	7.2	21.8
Фаза 2 измерение 1	98.7	0.3	1.0
Фаза 2 измерение 2	99.7	0.0	0.3
Фаза 2 измерение 3	99.1	0.2	0.7
Фаза 2 среднее	99.2	0.2	0.6
Фаза 3 измерение 1	99.4	0.0	0.6
Фаза 3 измерение 2	99.6	0.0	0.4
Фаза 3 измерение 3	99.7	0.0	0.3
Фаза 3 среднее	99.6	0.0	0.4
Фаза 4 измерение 1	99.3	0.0	0.7
Фаза 4 измерение 2	99.5	0.0	0.5
Фаза 4 измерение 3	97.8	0.2	2.0
Фаза 4 среднее	98.9	0.0	1.1

Был выполнен дифференциально-термический анализ гидрированного сплава $\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}$. Результаты ДТА приведены на рисунке 45.

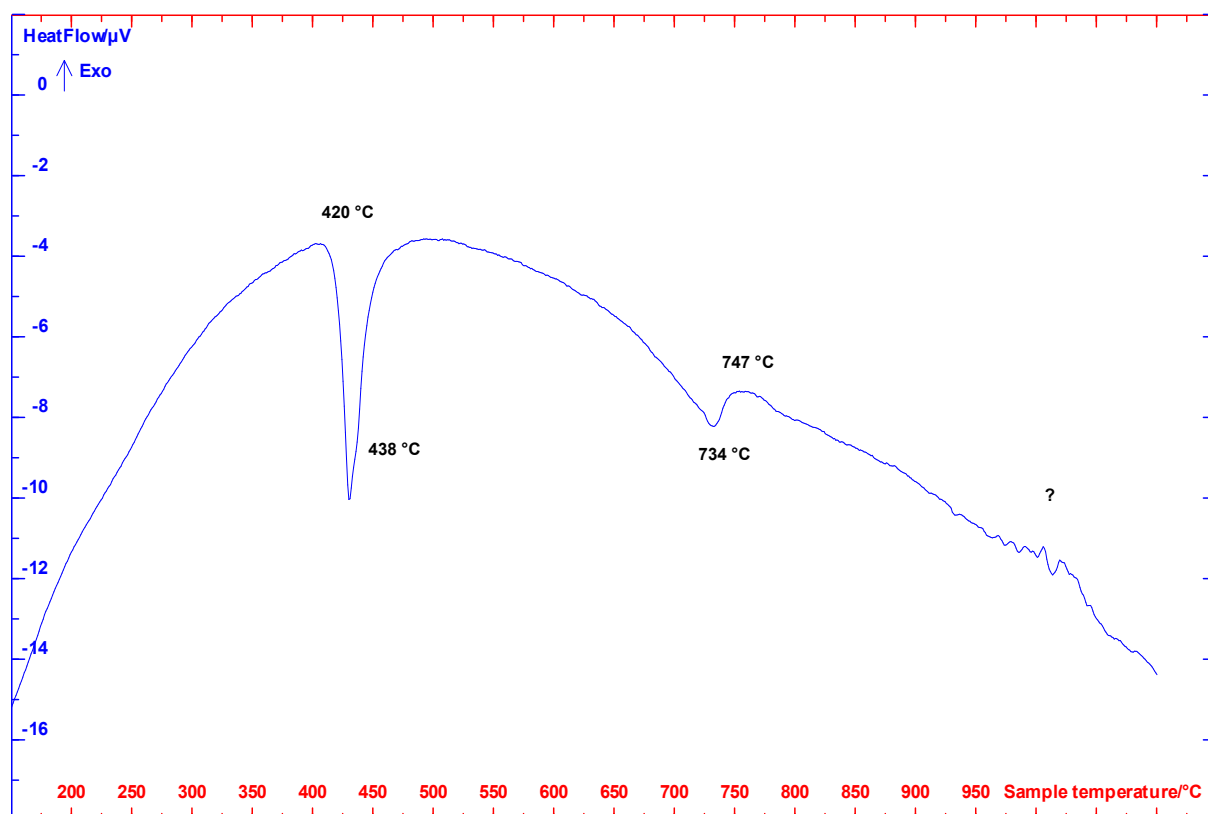


Рисунок 45 – Результаты ДТА сплава $\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}$ после гидрирования (охлаждение)

Кривая ДТА для гидрированного сплава $\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}$ (рисунок 45) характеризуется несколькими тепловыми эффектами. Фазовый состав $\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}\text{H}_x$ обусловлен гидрированием индивидуальных фазовых компонентов и частичным гидрогенолизом $\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}$. В соответствии с фазовыми диаграммами Pr-Cu и Pr-Co тепловой эффект при $\sim 734^{\circ}\text{C}$ связан линией солидуса двухфазной области - кристаллиты Pr + эвтектика (PrCu + Pr). Начало теплового эффекта при $\sim 420^{\circ}\text{C}$ может свидетельствовать об аллотропическом превращении Co (кубическая \leftrightarrow гексагональная модификация). Данный тепловой эффект перекрывается тепловым эффектом, связанным с эвтектической реакцией $L \rightarrow \text{PrCu} + \text{Pr}$. Таким образом, гидрированный многофазный сплав, добавляемый в порошковую смесь при изготовлении спеченных постоянных магнитов, состоит в основном из

Pr/(PrH_x) и PrCu. Эти результаты были подтверждены данными рентгеноструктурного анализа. Результаты рентгеноструктурного анализа приведены на рисунке 46 и в таблице 13. По результатам рентгеноструктурного анализа установлено присутствие следующих фаз: PrCu, β-Pr, α-Pr, Co и гидридов PrH₂, Co₃PrH₂. Механизм образования соединения Co₃PrH_x отличается от образования гидридов соединений богатых РЗМ. Наблюдаемый при ~1050 °С тепловой эффект связан с плавлением фазы Co₃Pr, образующейся по перитектической реакции в соответствии с фазовой диаграммой Pr-Co.

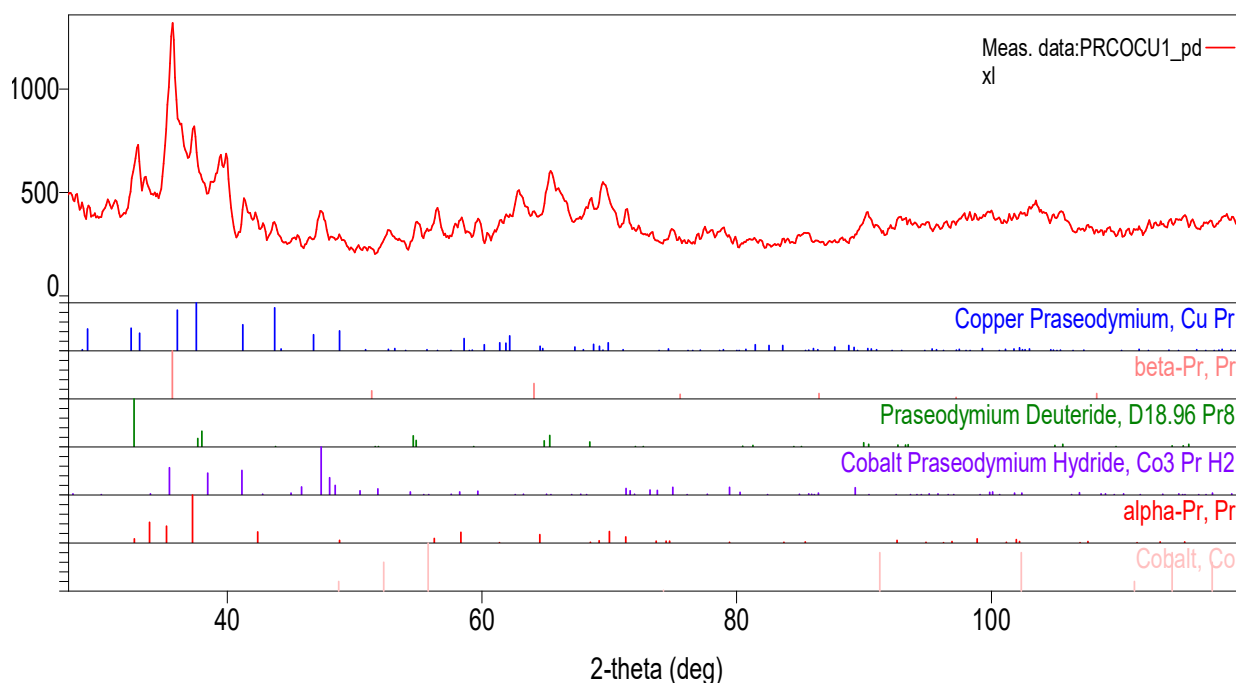


Рисунок 46 – Дифрактограмма сплава Pr₇₅Co₁₅Cu₁₀ после гидрирования

Таблица 13 – Результаты рентгеноструктурного анализа сплава Pr₇₅Co₁₅Cu₁₀H_x

Фаза	CuPr	β-Pr	PrH ₂	Co ₃ PrH ₂	α-Pr	Co
Содержание (мас.%)	22.0	28	8.0	12.0	23.2	7.0

Суммарное содержание Pr и PrH_x в данном сплаве составляет ~ 50% (таблица 13). Среди компонентов сплава только Co может диффундировать в

зерна фазы на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (отражение Co наблюдается на рентгенограмме на рисунок 49). Кобальт не может быть обнаружен в структуре сплава с помощью РЭМ, так как в [222] было показано, что в ходе гидрирования протекает процесс гидрогенолиза соединений R_3Co (где $\text{R} = \text{Tb}$), что приводит к их распаду с образованием тонкого порошка Co и Cu. Другие компоненты позволяют улучшить структуру границ зерен за счет повышения смачиваемости зерен основной магнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ фазой, богатой Nd, и уменьшения обменной связи между зернами на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [226, 227].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 3

1. Выбраны и обоснованы составы сплавов-добавок к порошковым смесям для получения постоянных магнитов, исходя из следующих предпосылок: (1) присутствие тяжелого РЗМ (Tb, Dy) в составе сплава-добавки обеспечивает возможность реализации зернограничной диффузии этих металлов с формированием структуры зерна основной магнитной фазы «ядро-оболочка» (ядро, обедненное тяжелым РЗМ-оболочка, обогащенная тяжелым РЗМ соответственно); (2) присутствие меди и празеодима обеспечивает структурирование границ зерен за счет улучшения смачиваемости путем диффузии этих металлов в пределах межзеренной фазы, а также ограничивает рост зерен; (3) присутствие кобальта позволяет модифицировать состав, в том числе фазовый, межзеренной фазы.

2. Выбрана стехиометрия сплавов-добавок $\text{R}_{75}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{10}$, исходя из целесообразности использования составов с низкими температурами плавления (в пределах 700°C) для реализации процессов зернограничной диффузии и структурирования границ зерен при получении спеченных магнитов Nd-Fe-B.

3. Методами рентгеновского анализа, электронной микроскопии и металлографии изучен фазовый состав сплавов-добавок $\text{R}_{75}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{10}$ с $\text{R} = \text{Tb}$,

Dу, который представлен фазами на основе $R_{75}Cu_{15}Co_{10}$, RCu , и в случае $R = Tb$ также фазой $R_{12}Co_7$. Установлена растворимость меди в соединениях Tb_3Co и $Tb_{12}Co_7$ и растворимость кобальта в фазе $TbCu$, которые составляют 6.5 и 14.5 ат.% Cu и до 10 ат.% Co, соответственно.

4. Построен участок изотермического сечения фазовой диаграммы системы Tb-Co-Cu при 600°C в интервале составов Tb-40 ат.% Co-50 ат.% Cu с использованием экспериментальных данных, полученных методами металлографии, рентгеноструктурного, локального зондового и дифференциально-термического анализов, а также на основании данных терромагнитного анализа при низких температурах.

5. Показано, что сплавы-добавки $R_{75}Cu_{15}Co_{10}$ с $R = Tb, Dy, Pr$ являются многофазными; путь кристаллизации сплавов с тербием включает первичную кристаллизацию фазы $Tb(Cu,Co)$, в то время как в случае сплавов $R_{75}Cu_{15}Co_{10}$ с $R = Dy, Pr$ имеет место первичная кристаллизация фазы $R_3(CuCo)$. Данное различие связано с различным (конгруэнтным или перитектическим) образованием фазы R_3Co в двойных системах.

6. Насыщение водородом многофазных сплавов $R_{75}Cu_{15}Co_{10}$ с $R = Tb, Dy, Pr$ приводит к их гидрогенолизу, т.е., к разложению всех фазовых компонентов сплавов и образованию гидридов RH_2 и RH_3 и смеси тонких порошков меди и кобальта.

Глава 4 Исследование структуры и свойств спеченных порошковых магнитов (Nd-R)-Fe-B-Cu-Al-Ti, полученных методом бинарных смесей при использовании добавок $R_3(\text{Co,Cu})$ ($R = \text{Tb, Dy, Pr}$)

4.1 Микроструктура и распределение элементов в спеченных порошковых магнитах, полученных с использованием гидрированных сплавов добавок $R_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}$ ($R = \text{Tb, Dy, Pr}$)

Получение спеченных постоянных магнитов с использованием гидрированных сплавов добавок $R_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}$ ($R = \text{Tb, Dy, Pr}$) описано в Главе 2 (раздел 2.1.5).

Ранее получение спеченных постоянных магнитов с использованием соединений $R_3\text{Co}$ (где $R = \text{Nd, Dy}$) в качестве добавок было рассмотрено в работе [228]. Введение добавок $R_3\text{Co}$ (где $R = \text{Nd, Dy}$) осуществлялось на стадии спекания через диффузионное насыщение пресс-заготовок парами добавляемого вещества. В качестве образцов сравнения в рассматриваемой работе были использованы постоянные магниты, изготовленные путем добавления порошкового материала на этапе тонкого измельчения и спеченные в вакууме. Авторами показана возможность повышения коэрцитивной силы магнитов до 10 кЭ в результате формирования структуры магнитов, благоприятной для создания высококоэрцитивного состояния. Следует отметить, что исходные сплавы и добавки измельчались механическим путем без применения операции гидридного диспергирования.

4.1.1. Электронная микроскопия спеченных порошковых магнитов, полученных с использованием гидрированного соединения $\text{Tb}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}$

Микроструктура спеченного магнита, приготовленного из порошковой смеси основного сплава стрип-кастинг (Nd-R)-Fe-B-Cu-Al-Ti с добавлением 2 мас.% гидрированного сплава $\text{Tb}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}\text{H}_x$ и подвергнутого

низкотемпературной обработке, показана на рисунке 47 [229]. Результаты локального микрозондового анализа найденных фаз приведены в таблице 14.

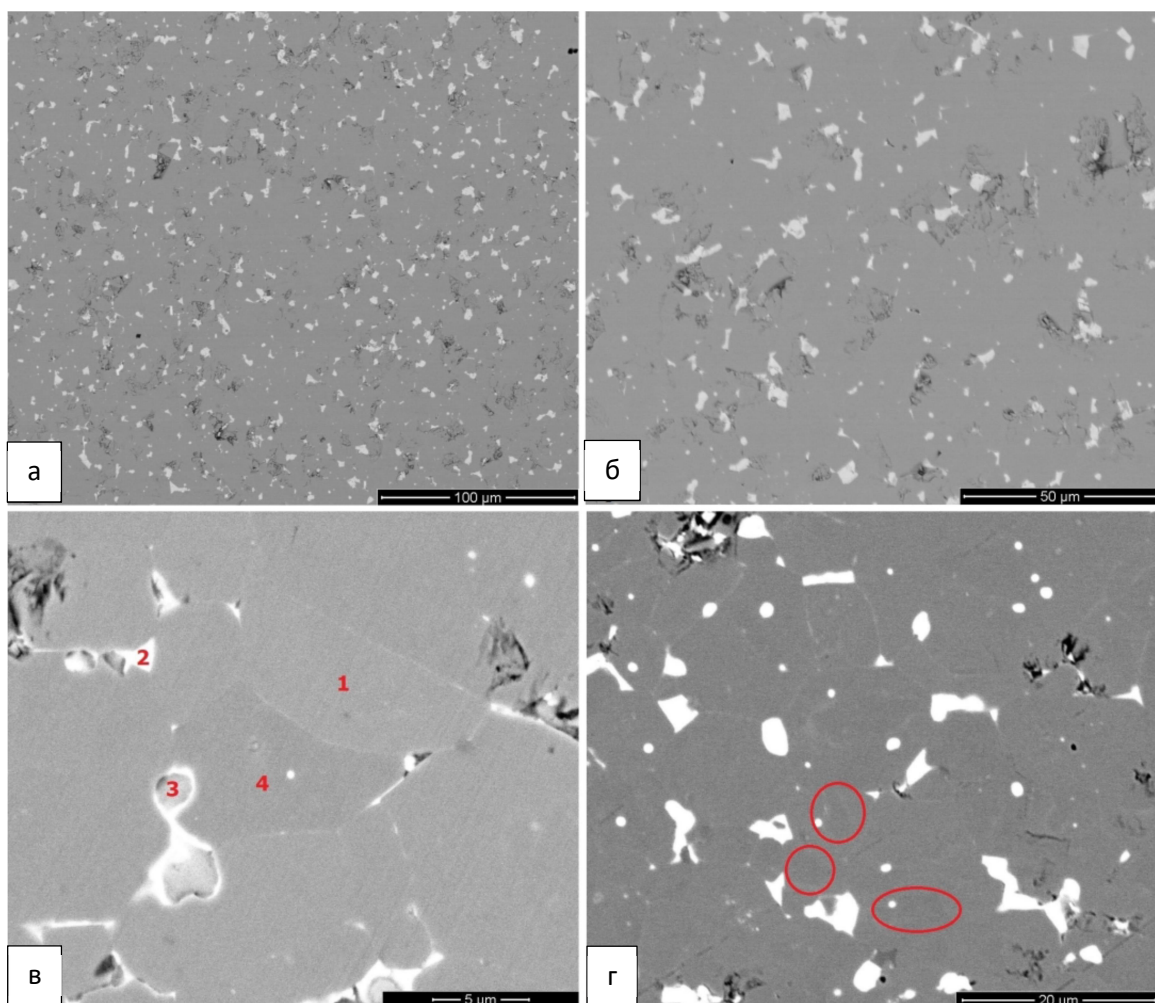


Рисунок 47 –Микроструктура (изображение СЭМ) спеченного магнита (а-г), приготовленного из порошковой смеси сплава стрип-кастинг (Nd-R)-Fe-B-Cu-Al-Ti с 2 мас.% добавки сплава $Tb_3Co_{0,6}Cu_{0,4}H_x$.

Для обнаруженных фаз (обозначены 1 и 4 на рисунке 47 (в)) приведены усредненные по трем измерениям содержания компонентов (таблица 14). Стехиометрический состав зерен (фазы 1, 4) соответствует составу фазы $Nd(R)_2Fe_{14}B$ (рисунок 47 (в)). Наблюдается различие по содержанию РЗМ в фазах 1 и 4. Поскольку содержание редкоземельных компонентов фазы 2-14-1 было переменным, было предпринято прецизионное исследование их распределения в зернах магнитной фазы.

Было подтверждено, что в структуре магнита присутствуют зерна, характеризующиеся повышенным содержанием Nd и пониженным содержанием Tb (фаза 4 на рисунке 47 (в)). Зерна, имеющие хорошо различимую структуру «ядро-оболочка», наблюдаются на изображении, показанном с увеличенным контрастом (рисунок 47 (г)).

Результаты локального анализа двух соседних зерен (сканирование вдоль линии) приведены на рисунке 48.

Структура зерна «ядро-оболочка» типична для магнитных материалов и магнитов, изготовленных методами зернограничной диффузии или из порошков, содержащих сплавы на основе РЗМ в качестве второго компонента порошковой смеси.

Таким образом, установлено, что основная магнитная фаза спеченного магнита, приготовленного по технологии порошковых смесей с добавкой сплава $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$ (2 мас.%) в порошковой смеси, представлена зернами, богатыми и обедненными Tb и зернами со структурой «ядро-оболочка». Такое распределение Tb реализуется, благодаря зернограничной диффузии Tb, образовавшемуся при разложении гидридов TbH_{2-3} , содержащихся многофазном сплаве $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$ после его гидрирования.

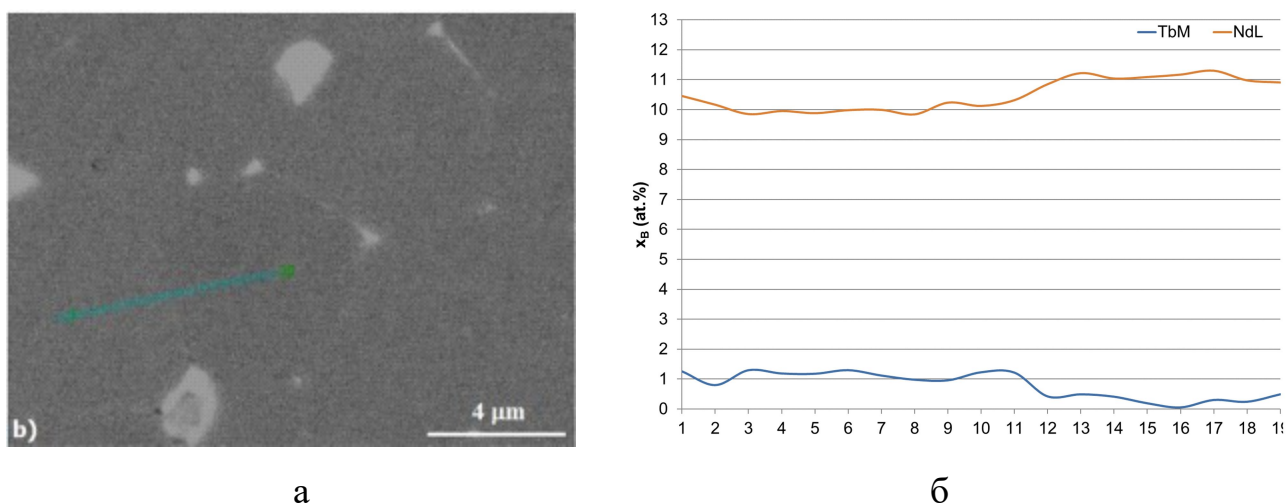


Рисунок 48 – (а) Микроструктура и (б) концентрационные профили Nd и Tb двух соседних зерен фазы 2:14:1 в спеченном магните, полученном при использовании гидрированной добавки $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$

Таблица 14 – Результаты локального микронзондового анализа спеченного магнита (Nd-R)-Fe-B-Cu-Al-Ti, приготовленного из порошковой смеси с 2 мас.% Tb₃Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x.

Площадь/ф аза	O _к	Tb _м	Dy _м	Al _к	Pr _л	Nd _л	Fe _к	Co _к	Cu _к
	(мас. %)								
Площадь		2.3	1.5	0.3	6.9	23.8	63.8	1.0	0.5
Фаза 1		2.1	1.2	0.3	5.8	21.5	67.9	0.9	0.4
Фаза 2.1		0.0	0.0	0.4	24.6	50.7	9.5	4.1	10.7
Фаза 2.2		1.5	1.3	0.9	15.7	40.4	39.4	0.8	0.0
Фаза 2.3		1.4	1.0	1.1	15.3	39.8	40.8	0.9	0.6
Фаза 2.4		5.3	2.5	0.0	19.3	62.9	8.5	0.9	0.6
Фаза 3.1	11.6	4.5	2.4	0.0	17.5	56.0	6.9	0.8	0.3
Фаза 3.2	13.1	5.2	2.4	0.0	17.8	57.6	2.7	0.9	0.4
Фаза 3.3	20.1	4.5	2.2	0.0	17.0	52.6	2.5	0.8	0.3
Фаза 4		1.1	1.0	0.3	6.1	22.2	67.6	1.1	0.7
	(ат. %)								
Площадь		1.0	0.6	0.7	3.5	11.7	80.8	1.2	0.6
Фаза 1		0.9	0.5	0.7	2.8	10.2	83.4	1.0	0.4
Фаза 2.1		0.0	0.0	1.6	18.4	37.1	17.9	7.3	17.7
Фаза 2.2		0.8	0.7	2.7	9.6	24.2	60.7	1.2	0.0
Фаза 2.3		0.8	0.5	3.4	9.2	23.4	60.6	1.4	0.8
Фаза 2.4		4.1	1.9	0.2	17.1	54.6	19.0	1.8	1.2
Фаза 3.1	51.0	2.0	1.0	0.1	8.7	27.3	8.6	0.9	0.3
Фаза 3.2	56.1	2.2	1.0	0.0	8.6	27.3	3.3	1.1	0.4
Фаза 3.3	68.1	1.5	0.7	0.0	6.5	19.7	2.4	0.7	0.3
Фаза 4		0.5	0.4	0.8	3.0	10.6	82.8	1.3	0.7

Наличие химически активного порошка тербия (получаемого из TbH₂₋₃ при термическом разложении в процессе спекания), атомный радиус

которого меньше, чем атомный радиус Nd определяет диффузию атомов Tb в решетку фазы 2-14-1. Это сопровождается вытеснением атомов Nd в периферийные области зерна. Поскольку коэффициент диффузии атомов Nd ниже, чем у атомов Tb [230], то диффузия тяжелого редкоземельного металла является более существенной. Такое неравенство диффузионных потоков атомов вызывает напряжения в решетке и приводит к неоднородному распределению Tb и Nd (Pr) в зернах фазы 2-14-1. Следует подчеркнуть, что более высокое содержание Tb соответствует более низкому содержанию Nd (Pr) (рисунок 47 (б), таблица 14).

Межзеренные фазы, присутствующие в тройных стыках и обогащенные Nd, различаются по содержанию Co, Cu и РЗМ (фазы 2 и 3 на рисунке 47 (в)). Согласно данным химического анализа для богатых неодимом фаз, находящихся в тройных стыках, содержание Tb варьируется от 0 до 4 ат.%, содержание Dy - от 0 до 1,9 ат.%, содержание Pr - от 9,2 до 18,4 ат.% и содержание Nd от 23,4 до 54,5 ат.%. Оксидные фазы на основе РЗМ (фаза 3 на рисунке 47 (в)) могут соответствовать NdO (содержание кислорода составляет 50 ат.%), Nd₂O₃ (содержание кислорода - 60 ат.%) или NdO₂ (содержание кислорода - 67 ат.%) [230, 231]. Общее содержание кислорода в образце составляет около 5000 ppm.

Низкое содержание водорода 3 ppm (среднее значение), определенное в магните методом синтеза инертного газа, указывает на факт полного разложения Tb₇₅Co₁₅Cu₁₀H_x и удаления водорода в процессе спекания магнитов.

4.1.2 Исследование спеченных порошковых магнитов, полученных с использованием гидрированного соединения Tb₇₅(Co₁₅Cu₁₀), методом LEAP

Распределение редкоземельных элементов, Co и Cu в зернах матрицы и в межзеренных фазах с высоким содержанием Nd было изучено с помощью рентгеновского картирования и метода LEAP (local electrode atom probe). Наблюдается неоднородное распределение Tb в пределах зерен основной

магнитной фазы 2-14-1 (рисунок 49). По данным рентгеновского картирования установлено, что межзеренные фазы, находящиеся в тройных стыках, обеднены Co и обогащены Cu по сравнению с зернам основной магнитной фазы.

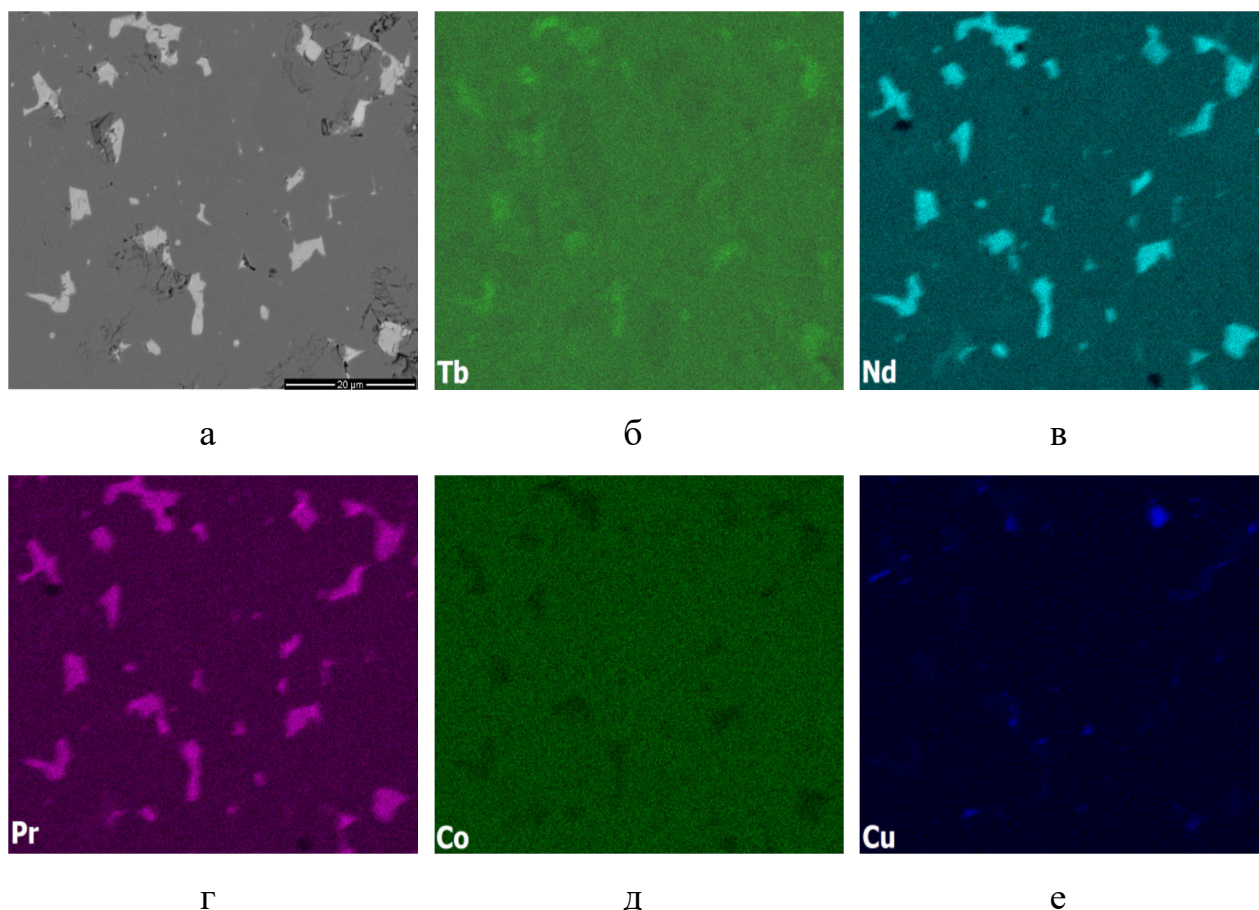


Рисунок 49 – СЭМ-изображение структуры магнита Nd-R-Fe-Ti-Cu-Al-B, приготовленного из порошковой смеси с 2 мас.% $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$ (а) и распределение Tb (б), Nd (в), Pr (г), Co (д) и Cu (е) в зернах основной магнитной фазы и фазах, обогащенных Nd (R) (тройные стыки зерен)

Согласно данным, полученных методом LEAP (рисунок 50), содержание Tb в основной магнитной фазе 2-14-1 составляет около 0.6 ат.%. Оно изменяется по отношению к другим диффундирующим элементам (Cu и Co), но сохраняется почти неизменным по образцу на расстоянии 100 нм.

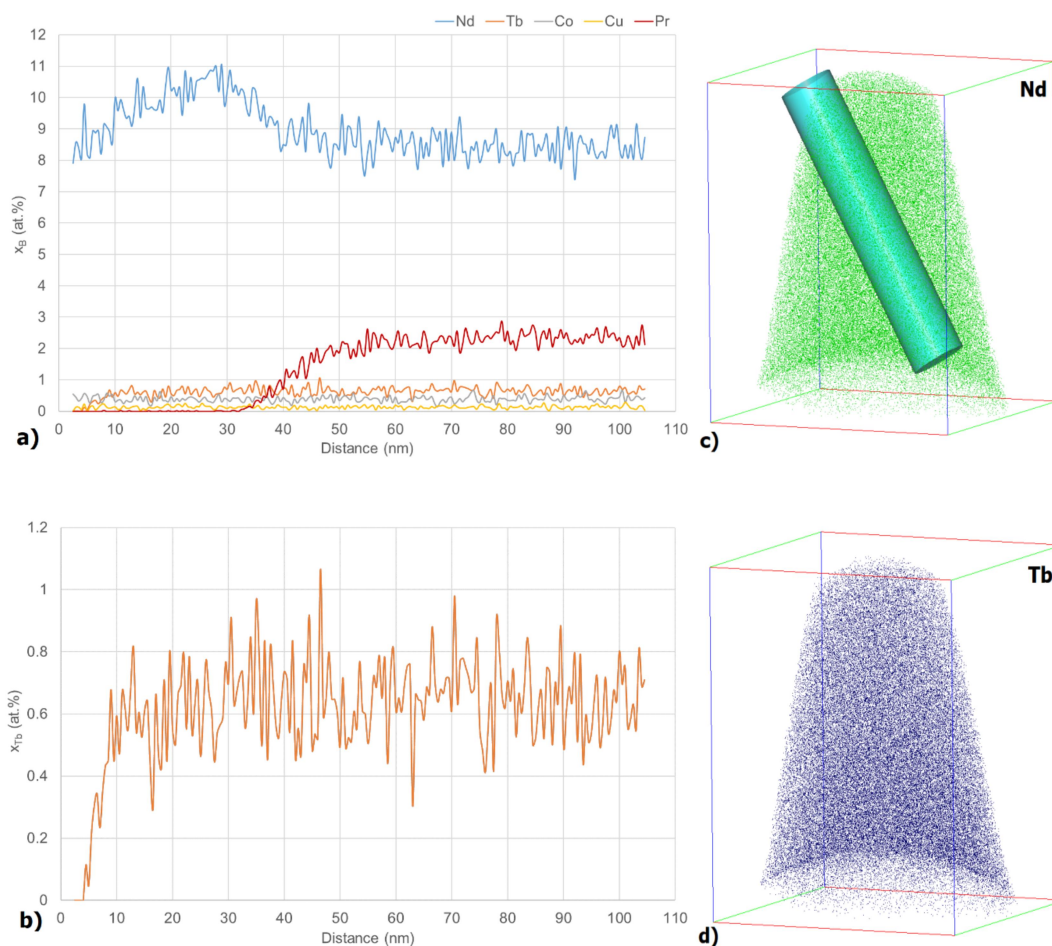


Рисунок 50 – Результаты исследования методом LEAP спеченного магнита Nd-R-Fe-Ti-Cu-Al-B, приготовленного из порошковой смеси с 2 мас.% Tb₃Co_{0,6}Cu_{0,4}N_x: а) профиль концентрации редкоземельных элементов, Co и Cu; б) подробный профиль концентрации Tb; в) 1-D распределение Nd; г) 1-D распределение Tb

4.1.3 Просвечивающая электронная микроскопия спеченных порошковых магнитов, полученных с использованием гидрированного соединения Tb₇₅Co₁₅Cu₁₀, методом LEAP

Исследование тройных стыков зерен фазы 2-14-1 проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рисунках 51, 52 представлены изображение ПЭМ тройного стыка и распределение компонентов сплава. Установлено, что содержание Co выше у границ зерен и уменьшается к центру тройного стыка. Согласно данным ПЭМ, Cu концентрируется в тройных стыках, а Co имеет тенденцию проникать в зерна

основной магнитной фазы 2-14-1. Из полученных результатов следует (рисунок 55), что содержание Co выше у границ зерен и его содержание уменьшается к центру тройного стыка.

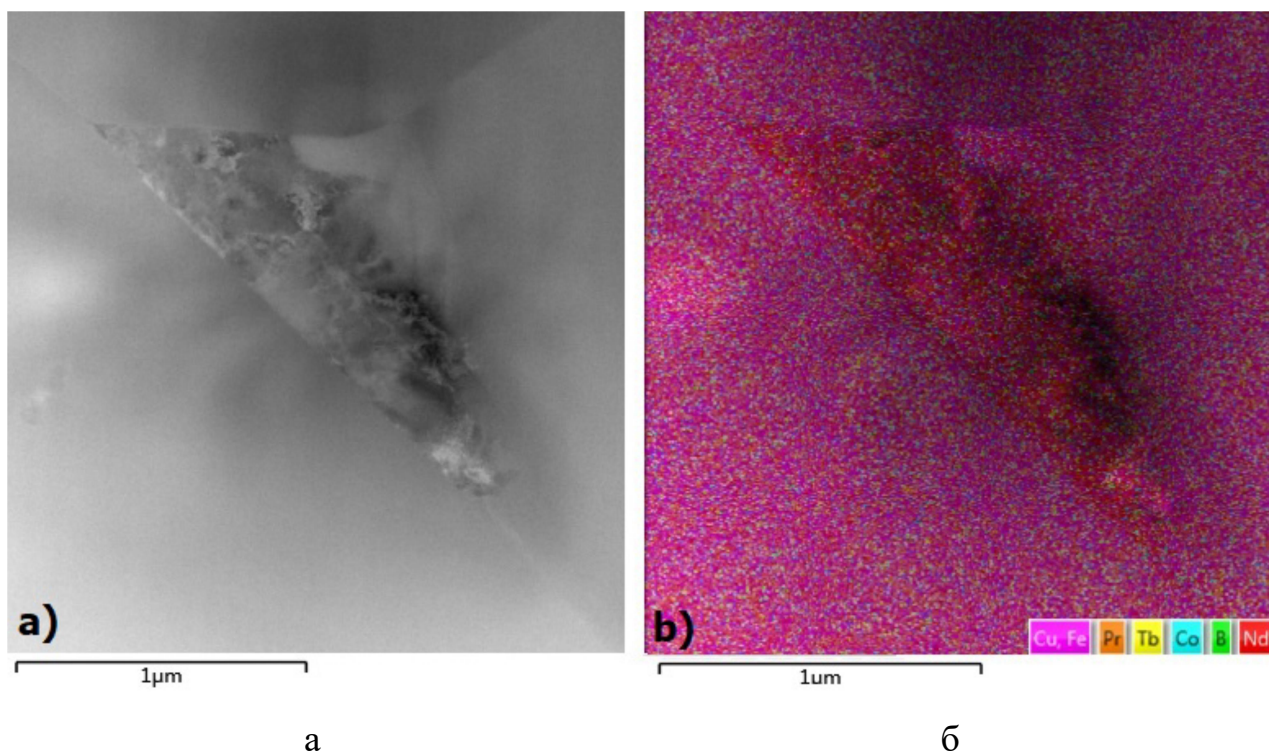


Рисунок 51 – Результаты ПЭМ спеченного магнита Nd-R-Fe-Ti-Cu-Al-V, приготовленного из порошковой смеси с 2 мас.% $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$: (а) Изображение (ПЭМ) тройного стыка зерен и (б) распределение основных компонентов в области тройного стыка зерен

Другие компоненты сплава $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$, а именно Cu и Co являются полезными добавками в составе магнитов на основе Nd-Fe-V. Роль Cu в реструктурировании межзеренных границ спеченных магнитов Nd-Fe-V рассматривалась в Главе 1. На основании литературных данных было показано, что Cu улучшает смачиваемость зерен $Nd_2Fe_{14}V$ за счет образования межзеренной фазы, которая уменьшает энергию активации смачивания и, таким образом, уменьшает поверхностное несовершенство зерен $Nd_2Fe_{14}V$, способствуя повышению коэрцитивности магнита.

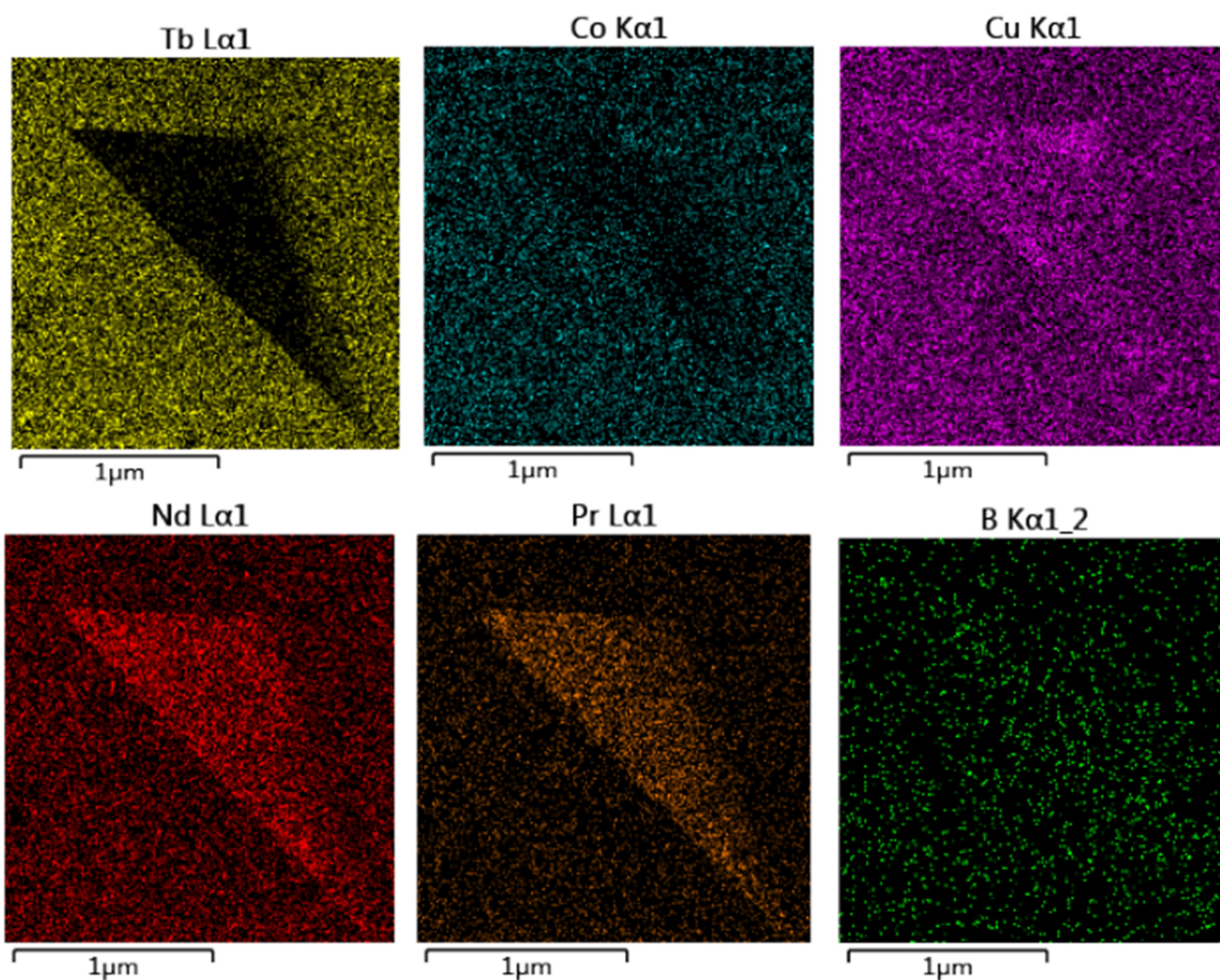


Рисунок 52 – Распределение основных компонентов в тройном стыке зерен основной магнитной фазы (ПЭМ) спеченного магнита Nd-R-Fe-Ti-Cu-Al-B, приготовленного из порошковой смеси с 2 мас.% Tb₇₅Co₁₅Cu₁₀H_x

Влияние наночастиц Cu, добавленных к составам на основе Nd-Fe-B, изучено в [232]. Показано, что улучшение магнитных свойств магнитов Nd-Fe-B с добавками нанопорошка Cu связано с образованием хорошо изолированных зерен Nd₂Fe₁₄B, а также с увеличением плотности магнита. Медь не была обнаружена в матричной фазе на основе Nd₂Fe₁₄B. Согласно литературным данным, медь концентрируется в межзеренных областях. В работе [232] улучшение магнитных свойств с добавками Cu было связано с повышенной смачиваемостью между фазой Nd₂Fe₁₄B и фазой, обогащенной Nd, и снижением обменного взаимодействия между зернами, которое зависит от оптимизации микроструктуры межзеренных границ. Небольшие добавки

меди повышает эффективность отжига после спекания в отношении улучшения микроструктуры обогащенных Nd межзеренных фаз в магнитах Nd - Fe - В [233]. Медь может присутствовать в межзеренной фазе и тройных стыках в виде эвтектики (Pr, Nd)-Cu-TM (TM может быть Al)) [232]. В случае магнитов, получаемых с добавкой $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$, ожидается дополнительный положительный эффект от присутствия Cu [234].

Положительное влияние кобальта [234] на коэрцитивность магнитов Nd-Fe-В рассмотрено в Главе 1. Согласно данным [235], улучшенная термостабильность коэрцитивной силы является следствием образования микроструктуры «ядро-оболочка», так как границы зерен, обогащенных Nd, обеспечивают высокую коэрцитивность, а оболочка, обогащенная Co, обеспечивает улучшенную стабильность коэрцитивности. Предложенная микроструктура оболочки $Nd_2Fe_{14}B_{core}/Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ была реализована в нашей работе методом диффузионной обработки.

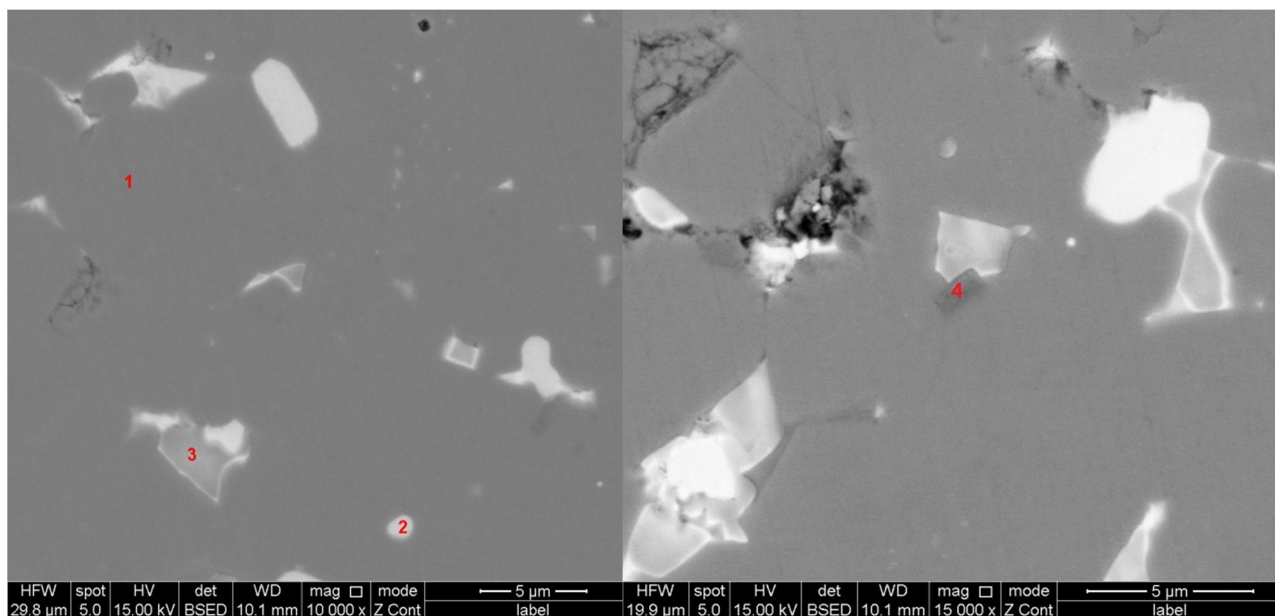
4.1.4. Электронная микроскопия спеченных порошковых магнитов, полученных с добавкой гидрированного соединения $Dy_3(Co_{0.6}Cu_{0.4})H_x$

Микроструктура спеченного магнита, приготовленного из порошковой смеси с 2 мас.% $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$ и подвергнутого термической обработке (при $500^{\circ}C$ в течение 1 ч), представлена на рисунке 53. Результаты локального электронного микронзондового анализа обнаруженных фаз приведены в таблице 15. В соответствии с данными, приведенными в таблице 15, микроструктура магнита характеризуется наличием четырех структурных компонентов, отличающихся химическим составом (структурные компоненты отмечены цифрами на рисунке 53).

Таблица 15 – Химический анализ спеченного магнита, приготовленного из порошковой смеси сплава стрип-кастинг Nd-R-Fe-Ti-Cu-Al-B с 2 мас.% соединения $Du_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$

Элемент/фаза	O K	DyM	AlK	NbL	PrL	NdL	FeK	CoK	CuK
	(ат.%)								
Фаза 1 1	6.55	1.14	0.59	0.31	2.97	9.49	77.28	1.04	0.64
Фаза 1 2	6.60	0.88	0.32	0.24	2.83	9.83	77.75	1.19	0.35
Фаза 1 3	6.72	0.81	0.64	0.13	2.93	9.63	77.55	1.1	0.49
Фаза 1 сред.	6.62	0.94	0.52	0.23	2.91	9.65	77.53	1.11	0.49
Фаза 2 1	15.67	1.10	0.51	0,33	8.90	25.63	32.66	1.14	14.06
Фаза 2 2	5.96	6.13	0.00	1.18	11.17	29.41	44.09	1.05	1.00
Фаза 2 3	8.20	0.81	1.39	0.14	11.26	22.84	47.05	2.68	5.64
Фаза 2 4	6.77	2.90	0.86	0.16	17.80	40.62	21.10	3.71	6.07
Фаза 3 1	47.73	0.90	0.20	0.24	7.38	22.28	20.16	0.53	0,58
Фаза 3 2	67.01	1.28	0.00	0.05	7.16	20.92	2.91	0.25	0.41
Фаза 3 3	64.85	1.36	0,00	0.18	7.65	21.76	3.70	0.33	0.17
Фаза 4 1	14.66	0.36	0.13	40.67	0.47	1.52	41.70	0.26	0.22

Химический состав фазы 1 близок к стехиометрии фазы $(Nd, R)_2Fe_{14}B$. Присутствие Dy в матричном сплаве не позволяет сделать вывод о том, что структура «ядро-оболочка» была сформирована, но присутствие кобальта в зернах 2:14:1 указывает на возможность микролегирования за счет использования гидрированных легкоплавких соединений (с температурой плавления ниже, чем температура спекания магнитов Nd-Fe-B). Фаза, обогащенная Nd (фаза 2), характеризуется переменным составом. В соответствии с данными микрозондового анализа, существует сильный разброс в содержании Dy и Cu в межзеренной фазе. Это может косвенно указывать на частичное возникновение процесса диффузии по границам зерен. Фаза 3 (рисунок 53) соответствует оксидным фазам. Согласно литературным данным [230, 231] фаза 3 может быть оксидной фазой на основе: NdO , Nd_2O_3 , NdO_2 . Наблюдается присутствие фазы на основе Fe-Nb в тройных стыках (фаза 4, рисунок 53). Этот факт может быть связан с примесями в шихтовых компонентах, используемых при синтезе базового сплава.

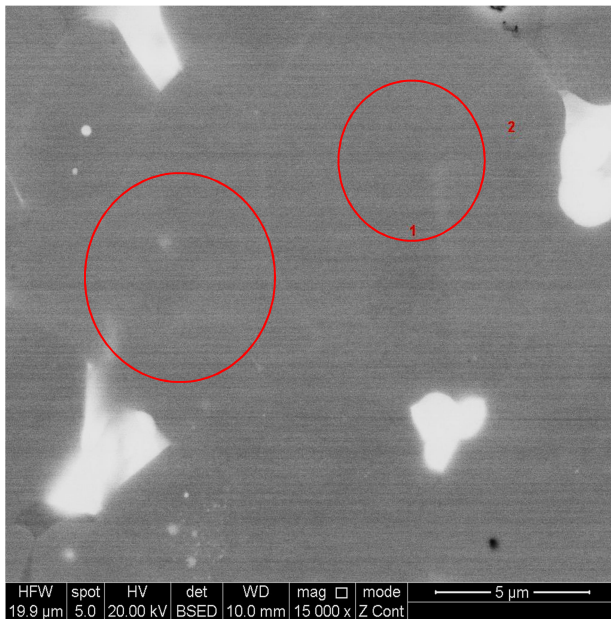


а

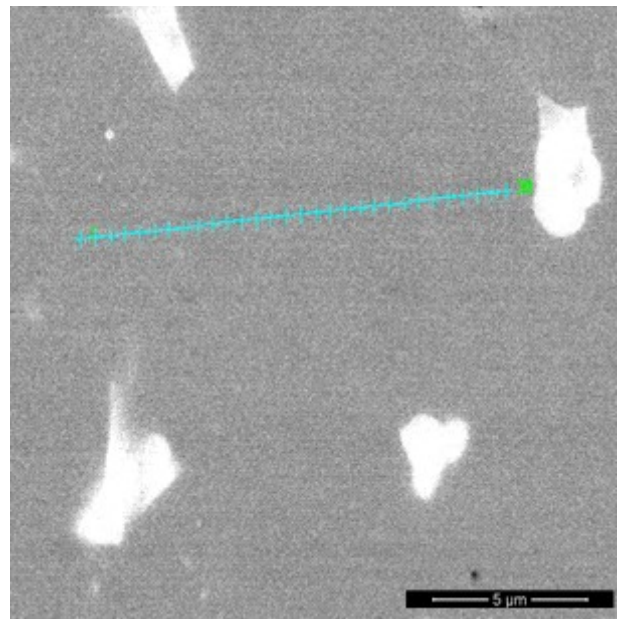
б

Рисунок 53 – Микроструктура (СЭМ) спеченного магнита Nd-Fe-B, приготовленного из порошковой смеси с 2 мас.% $Du_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$; (отмеченные фазы соответствуют тем, которые приведены в таблице 15)

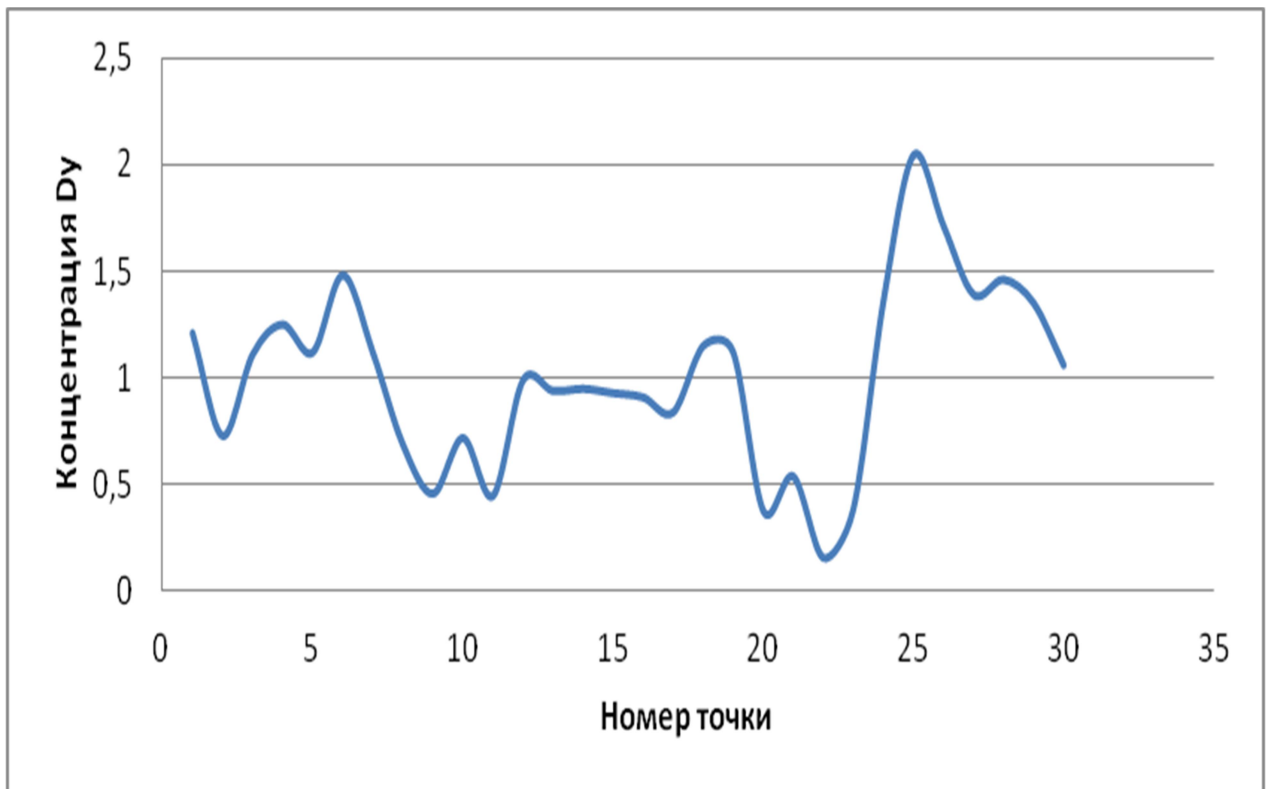
В структуре присутствуют зерна, имеющие очевидную структуру «ядро-оболочка», наблюдаемые на изображении с увеличенным контрастом (рисунок 54 (а), обозначены красными кружками). Локальный микрозондовый анализ, проведенный вдоль линии (рисунок 54 (б)) показал наличие неоднородности (рисунок 54 (в)) в распределении диспрозия в двух соседних зернах основной магнитной фазы. Распределение Dy, Co и Cu представлены на рисунке 55. По результатам рентгеновского картирования также установлено не равномерное распределение Dy в зернах основной магнитной фазы. В структуре присутствуют обедненные (обозначены красным кружком на рисунке 55) и обогащенные Dy зерна основной магнитной фазы. Из данных представленных на рисунке 55 для Co и Cu установлено обеднение тройных стыков зерен (межзеренные фазы) кобальтом и их обогащение медью. Как и в случае с магнитом, приготовленным с добавкой с гидридом $Tb_3(Co_{1-x},Cu_x)$, наблюдается тенденция к проникновению Co в зерна основной магнитной фазы 2-14-1.



а



б



в

Рисунок 54 – Микроструктура спеченного магнита, изготовленного с использованием гидрированного соединения $Du_{75}Co_{15}Cu_{10}$: а,б – СЭМ изображение, в – распределение Dy вдоль линии сканирования, проходящей через 2 соседних зерна.

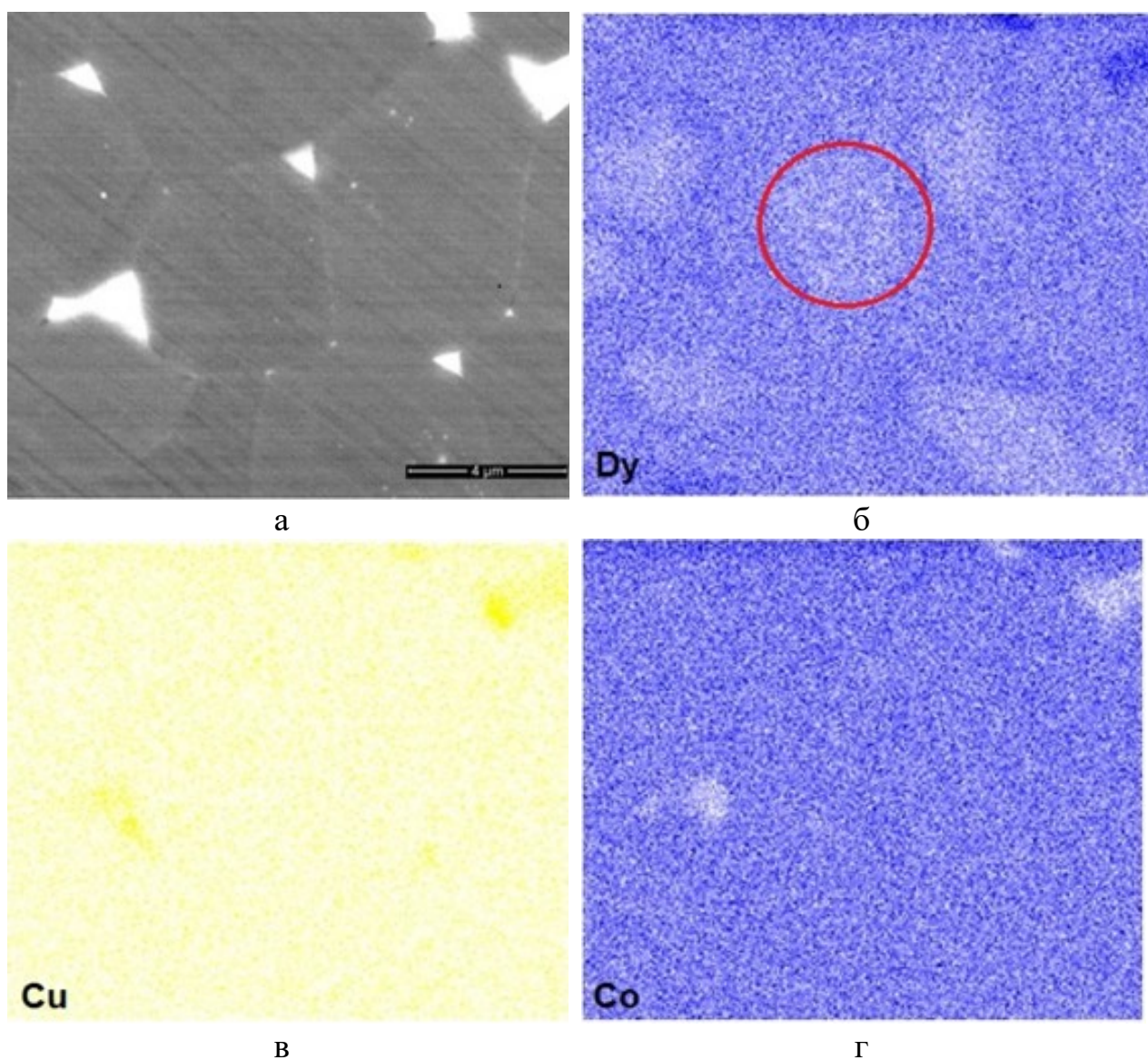
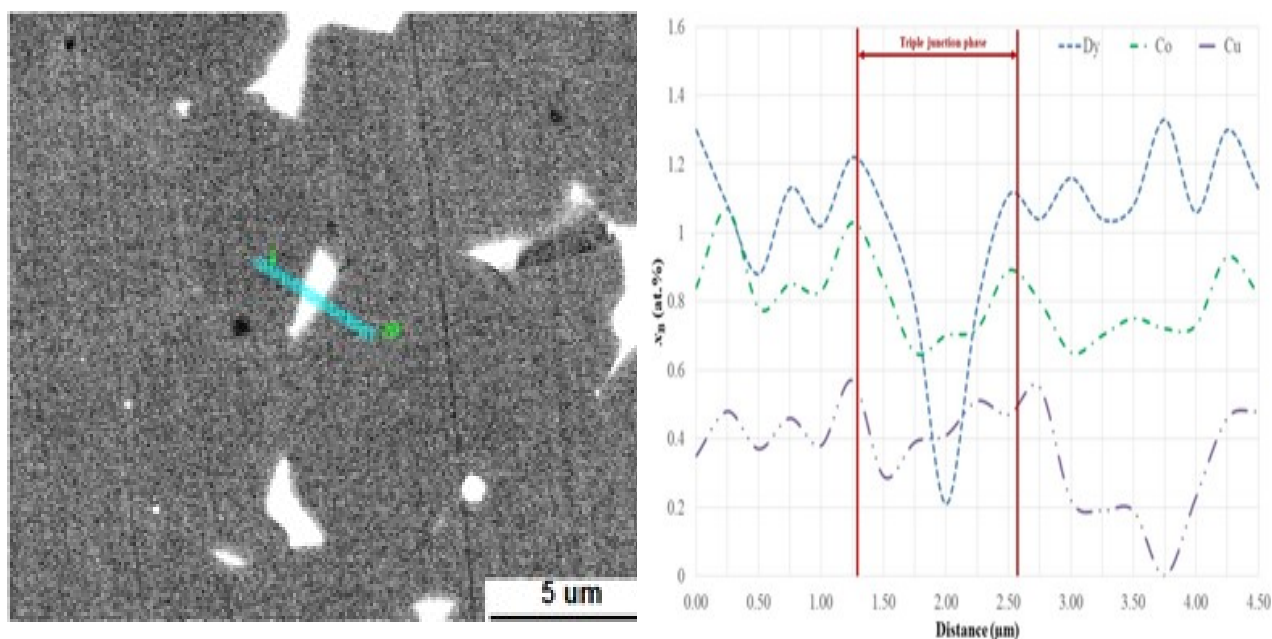


Рисунок 55 – СЭМ-изображение(а) и результаты рентгеновского картирования Dy (б), Cu(в), Co (г) в зернах матрицы и обогащенных Nd (R) фазах спеченного магнита Nd-Fe-B, приготовленного из порошковой смеси с 2 мас.% $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$

Результаты распределения компонентов, полученные методом рентгеновского картирования, были подтверждены результатами локального микрозондового анализа (рисунок 56). Концентрация Dy демонстрирует тенденцию к понижению по мере приближения к тройному стыку. В области тройного стыка наблюдается снижение концентрации Dy с 1.2 ат% до 0.2 ат.% в центре исследуемой фазы, расположенной в тройном стыке.

Концентрация кобальта вблизи границ тройного стыка выше, чем в центре исследуемой фазы, расположенной в тройном стыке.



а

б

Рисунок 56 – Распределение Dy, Co, Cu вдоль линии сканирования (а), СЭМ – изображение исследуемой области (б) в магните Nd-Fe-B, приготовленном из порошковой смеси с 2 мас.% $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$

4.2 Магнитные свойства спеченных порошковых магнитов Nd-Fe-B, полученных с использованием гидрированных сплавов добавок $R_{75}Co_{15}Cu_{10}$ (R = Tb, Dy, Pr)

4.2.1 Исследование гистерезисных свойств спеченных порошковых магнитов, полученных из бинарной смеси с $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$

Магнитные свойства спеченных магнитов, приготовленных с 2 мас.% $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$, приведены в таблице 16 и на рисунке 57. Коэрцитивная сила данного магнита, подвергнутого ступенчатой термообработке при низкой температуре, приближается к значениям, полученных на магнитах, приготовленных с 2 мас.% TbH_2 в порошковой смеси [112], а максимальные значения B_r и $(BH)_{max}$ превышают значения для вышеупомянутого магнита.

Предположительно, это может быть связано с менее окисленным состоянием добавки $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$. При прочих равных условиях возможной причиной увеличения коэрцитивной силы является улучшенная смачиваемость зерен фазы $Nd_2Fe_{14}B$ зернограничными фазами, легированными Co и Cu.

Исследования устойчивости структурно-чувствительного параметра спеченных магнитов, а именно коэрцитивной силы jH_c к низкотемпературным термообработкам (отжиг при температурах ниже оптимальной температуры термообработки (500 °С) показывают увеличение коэрцитивной силы (рисунок 57, таблица 16) до 1480 кА/м в случае применения гидрированного соединения $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$. Этот факт не типичен для спеченных магнитов Nd-Fe-B, которые обычно демонстрируют падение (или постоянство) коэрцитивной силы после низкотемпературной термообработки при 350-450°С.

Таблица 16 – Магнитные свойства спеченных магнитов, приготовленных с 2 мас.% $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$ и подвергнутых оптимальной термообработке при 500°С в течение 2 ч и последующей низкотемпературной термообработке: 20°С → (40 мин) → 500°С (20 мин) → (6 ч) → 400°С (10 ч)

Добавка/термическая обработка	B_r	jH_c	H_k	$(BH)_{max}$
	Тл	кА/м	кА/м	кДж/м ³
$Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ / оптимальная т/о	1.35	1336	1200	360
$Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ / оптимальная т/о + НТТО	1.35	1480	1330	Не меньше 360
2 мас.% TbH_2 / оптимальная т/о [112]	1.30	1520	1440	332
0 мас.% TbH_2 / оптимальная т/о [112]	1.36	1000	850	358

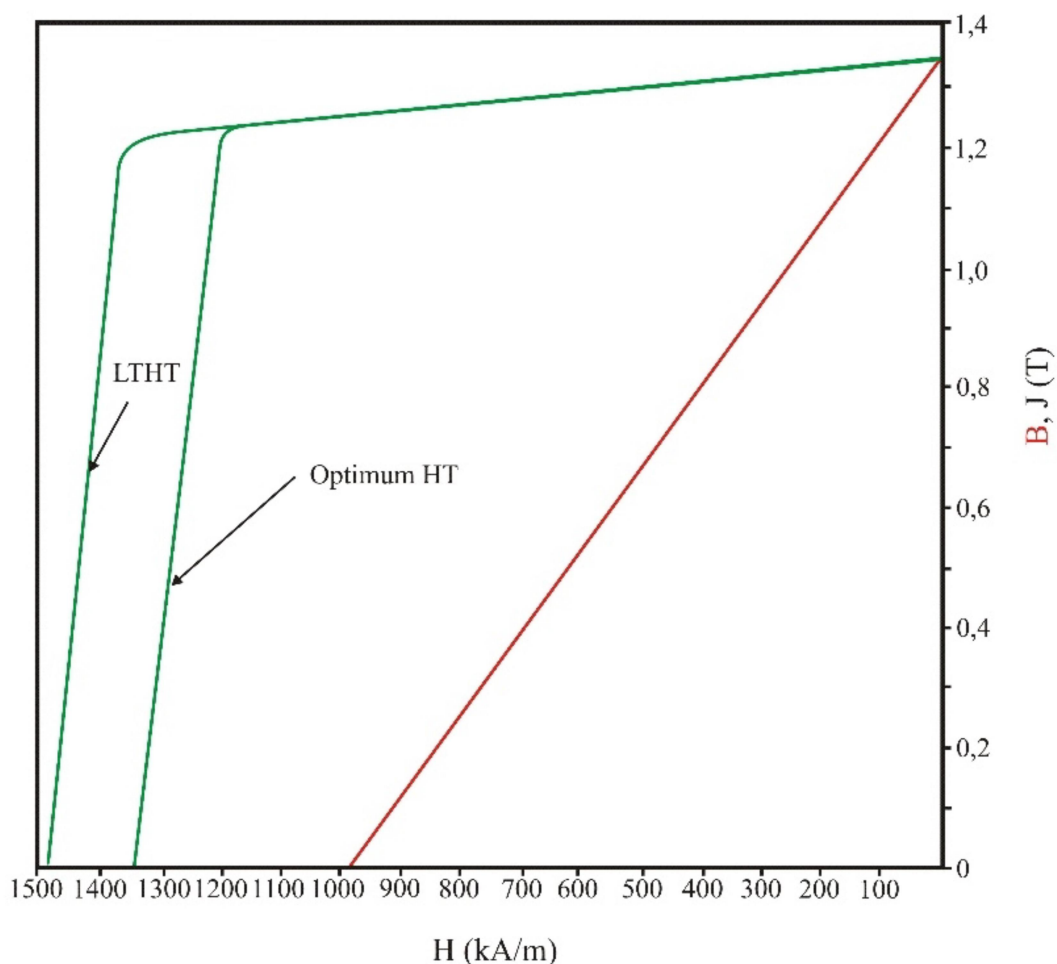


Рисунок 57 – Размагничивающая часть петли магнитного гистерезиса для спеченного магнита Nd-Fe-B, приготовленного из порошковой смеси с 2 мас.% $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$ после оптимальной (optimum HT) и низкотемпературной обработки (LTHT)

В случае магнитов, изготовленных с применением гидрированного сплава $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$, были получены следующие магнитные свойства после низкотемпературной термической обработки: $B_r=1.35$ Тл, $jH_c=1480$ кА/м, $H_k=1200$ кА/м, $(BH)_{max}=360$ кДж/м³. Проведено исследование влияние температуры термической обработки на значение коэрцитивной силы и полученные экспериментальные данные представлены в виде зависимости коэрцитивной силы от температуры термической обработки (рисунок 58). Установлено увеличение коэрцитивной силы при снижении температуры термической обработки ниже оптимальной (500 °С).

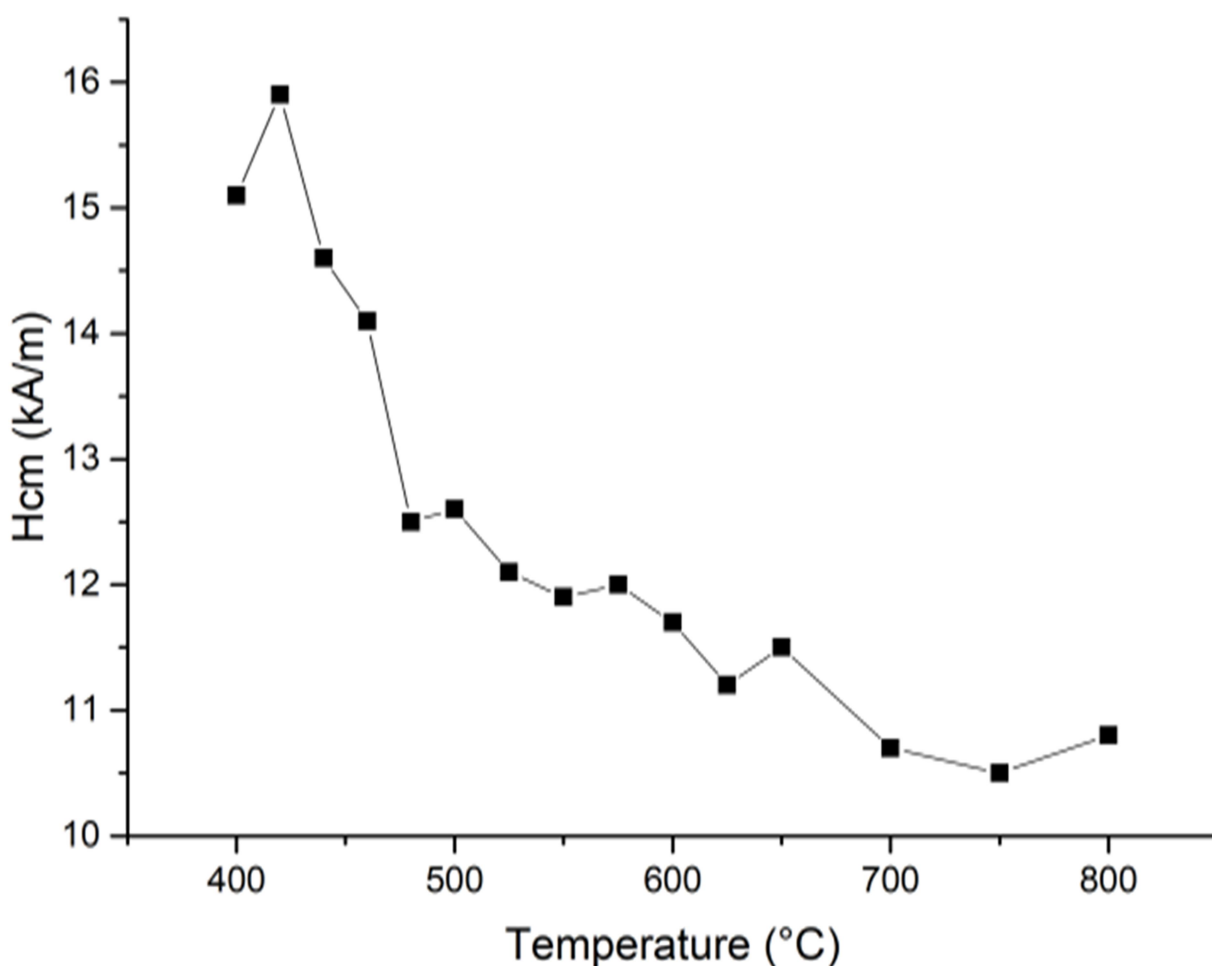


Рисунок 58 – Зависимость коэрцитивной силы от температуры термической обработки спеченного магнита, полученного при использовании $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$

Постоянство коэрцитивной силы при низкотемпературном отжиге наблюдалось при использовании добавки DyH_2 к порошковой смеси [113]. Этот эффект был связан с изменением жесткости кристаллической решетки вследствие структурирования фазы 2-14-1, легированной диспрозием методом зернограничной диффузии. Таким образом, в случае легирования фазы 2-14-1 с помощью тяжелых РЗМ посредством зернограничной диффузии при использовании $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$ не происходит снижения j_H и H_k , тогда как увеличение этих параметров может быть связано с влиянием Си на межзеренную фазу, богатую РЗМ и Со [121].

Исследование магнитных параметров при повышенных температурах проводилось с использованием вибромагнетометра (VSM). На рисунке 59

показана серия J-H кривых, измеренных при разных температурах с использованием VSM. На кривых наблюдаются два эффекта перемagnичивания, которые можно объяснить эффектом поверхностного слоя мелких образцов. Чем меньше образец, тем выше доля поверхности и ее влияние на магнитные свойства (перегиб на размагничивающей части петли магнитного гистерезиса). Следует отметить, что содержание Tb в магнитах недостаточно для обеспечения термостабильности магнитов.

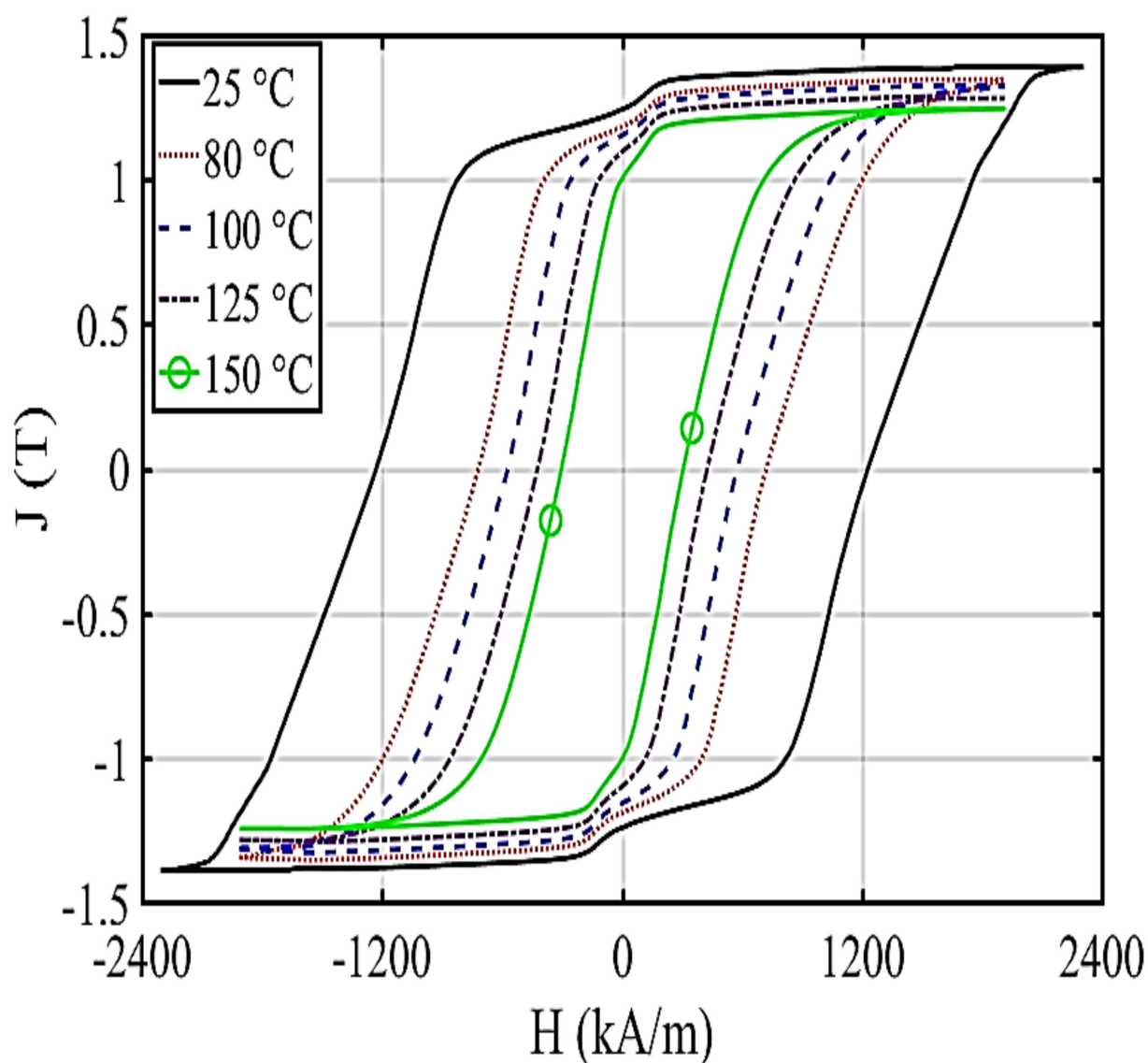


Рисунок 59 – Исследование термической стабильности спеченного магнита Nd-Fe-B, приготовленного из порошковой смеси с 2 мас.% Tb₇₅Co₁₅Cu₁₀H_x.

4.2.2 Исследование гистерезисных свойств спеченных порошковых магнитов, полученных из бинарной смеси с $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$

Результаты определения магнитных свойств спеченных порошковых магнитов, полученных из бинарной смеси с $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$, приведены на рисунке 60 и в таблице 17.

Магнитные свойства (jH_c) магнитов (таблица 17), приготовленных из гидрированного сплава $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}$, ниже, чем в случае DyH_2 [113]. Одной из причин является неполное гидрирование сплава и неполное прохождение зернограничной диффузии Dy. Этот факт подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. Небольшое количество фазы $Dy_3(Co, Cu)$ присутствует в образце $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}$ после гидрирования. В случае использования $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$ в качестве добавки при изготовлении магнитов значение B_r выше, чем для магнитов с добавкой DyH_2 . Наблюдаемое увеличение коэрцитивной силы в случае использования $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$ может быть связано с различным содержанием Dy в зернах основной магнитной фазы 2:14:1. Разница в содержании РЗМ и Cu в богатых Nd фазах обеспечивает более низкое значение H_k в случае магнитов на основе Nd-Fe-B с 2 мас. % $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$.

Таблица 17 – Магнитные свойства спеченных магнитов, приготовленных с 2 мас.% $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$ (при $x = \sim 2$) и подвергнутых оптимальной термообработке при $500^\circ C$ в течение 2 ч.

Добавка/термическая обработка	B_r (Тл)	jH_c (кА/м)	H_k (кА/м)	BH_{max} (кДж/м ³)
$Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$ \ оптимальная ТО	1.34	1120	968	336
DyH_2 / оптимальная ТО	1.29	1309	1262	322

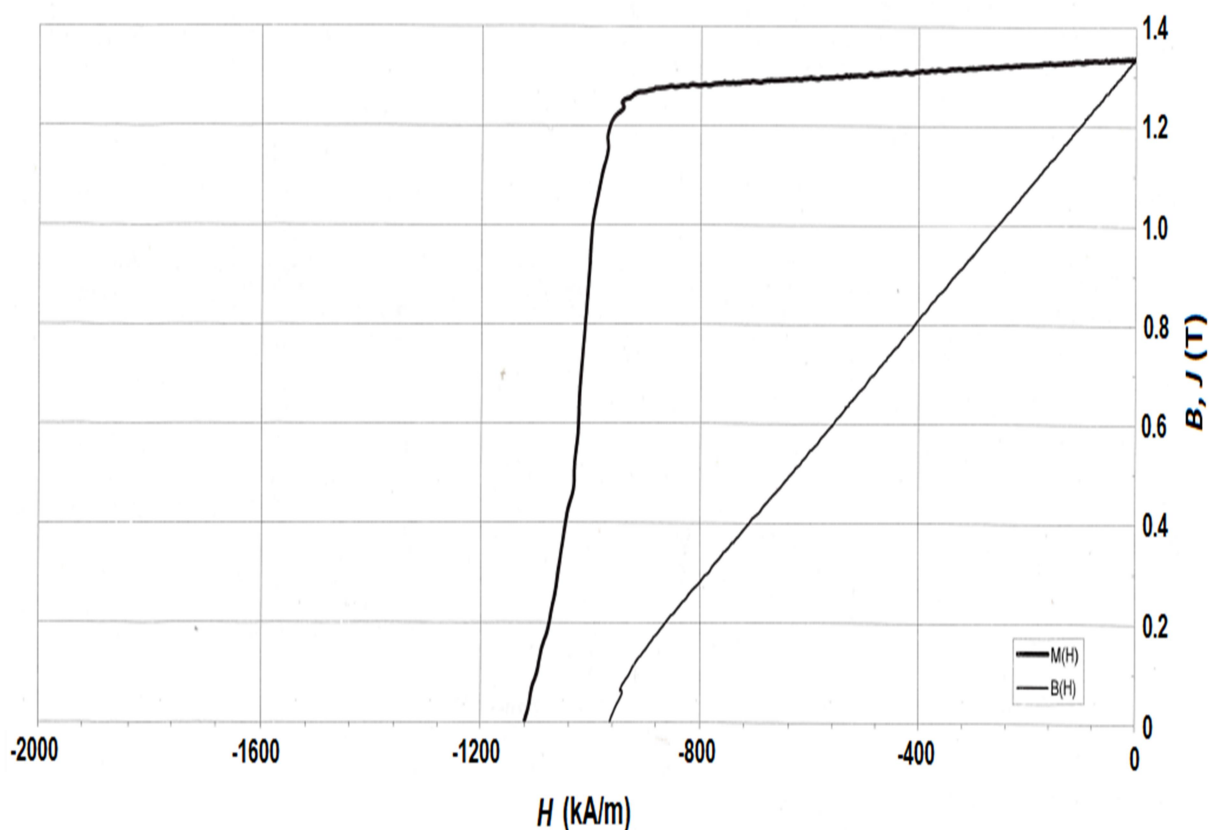


Рисунок 60 – Размагничивающий участок петли гистерезиса для спеченных магнитов Nd – Fe – В, приготовленных из порошковой смеси с 2 мас.% $Dy_3Co_{0,6}Cu_{0,4}H_x$.

На рисунке 61 показана зависимость коэрцитивной силы (jH_c) при изменении температуры термообработки (ТО). Как видно из представленных результатов проведение термической обработки при 900 °С приводит к существенному снижению коэрцитивной силы (с 1120 кА/м до 675 кА/м) по сравнению с исходным состоянием (термическая обработка 500°С). Проведение термической обработки в интервале температур 400 – 900 °С с последующей термической обработкой при 500 °С не приводит к восстановлению исходного или приросту значения коэрцитивной силы спеченного магнита Nd – Fe – В, приготовленных из порошковой смеси с 2 мас.% $Dy_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$, как в случае магнитов приготовленных с добавкой $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}H_x$.

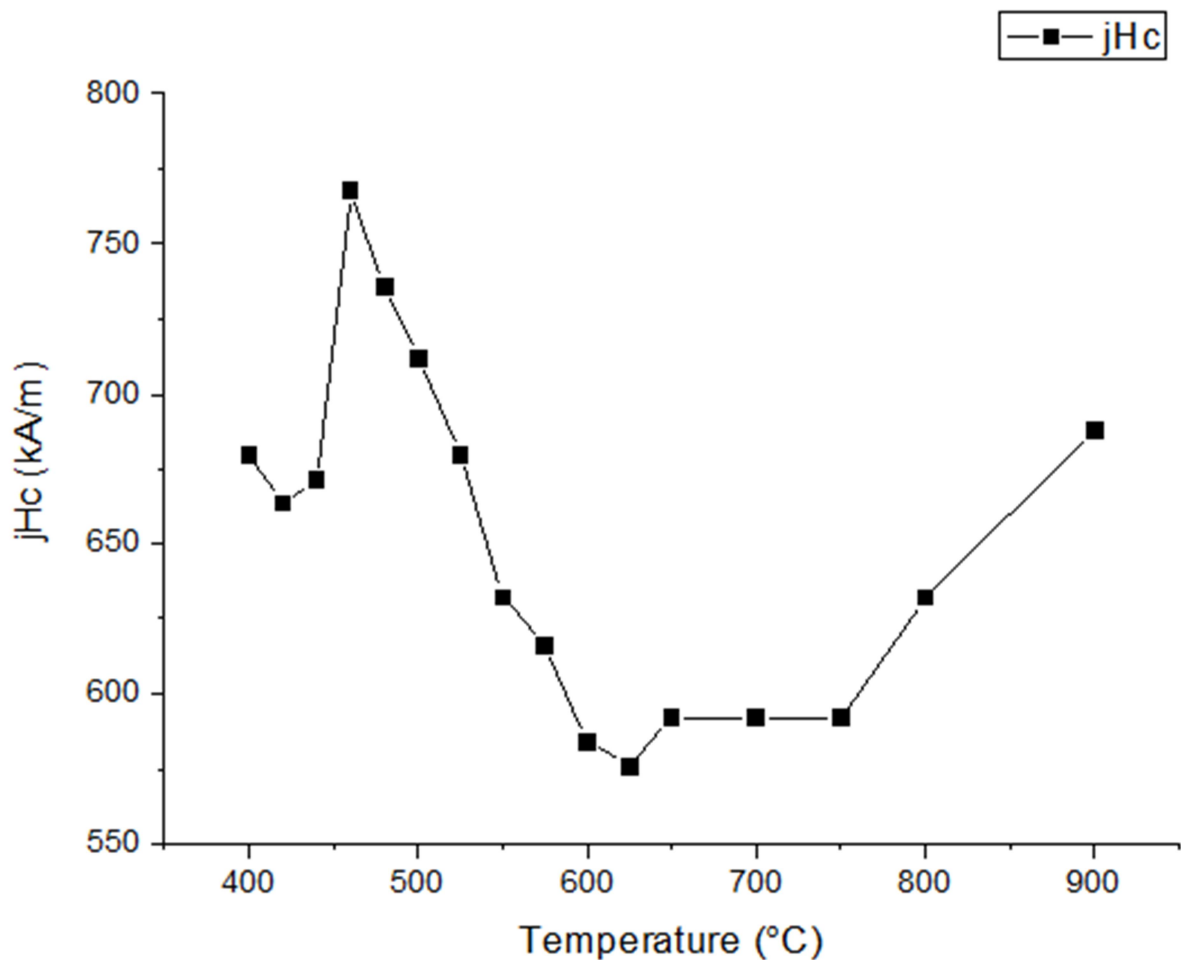
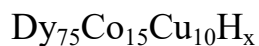


Рисунок 61 – Зависимость коэрцитивной силы от температуры термической обработки спеченного магнита, полученного при использовании



4.2.3 Исследование гистерезисных свойств спеченных порошковых магнитов, полученных из бинарной смеси с $\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}\text{H}_x$

Магнитные свойства магнитов, изготовленных с использованием 2 мас. % добавки сплава $\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}\text{H}_x$ приведены на рисунке 62 и в таблице 18. В качестве образца сравнения был использован магнит с добавкой 2 мас. % PrH_x , изготовленный из сплава того же химического состава.

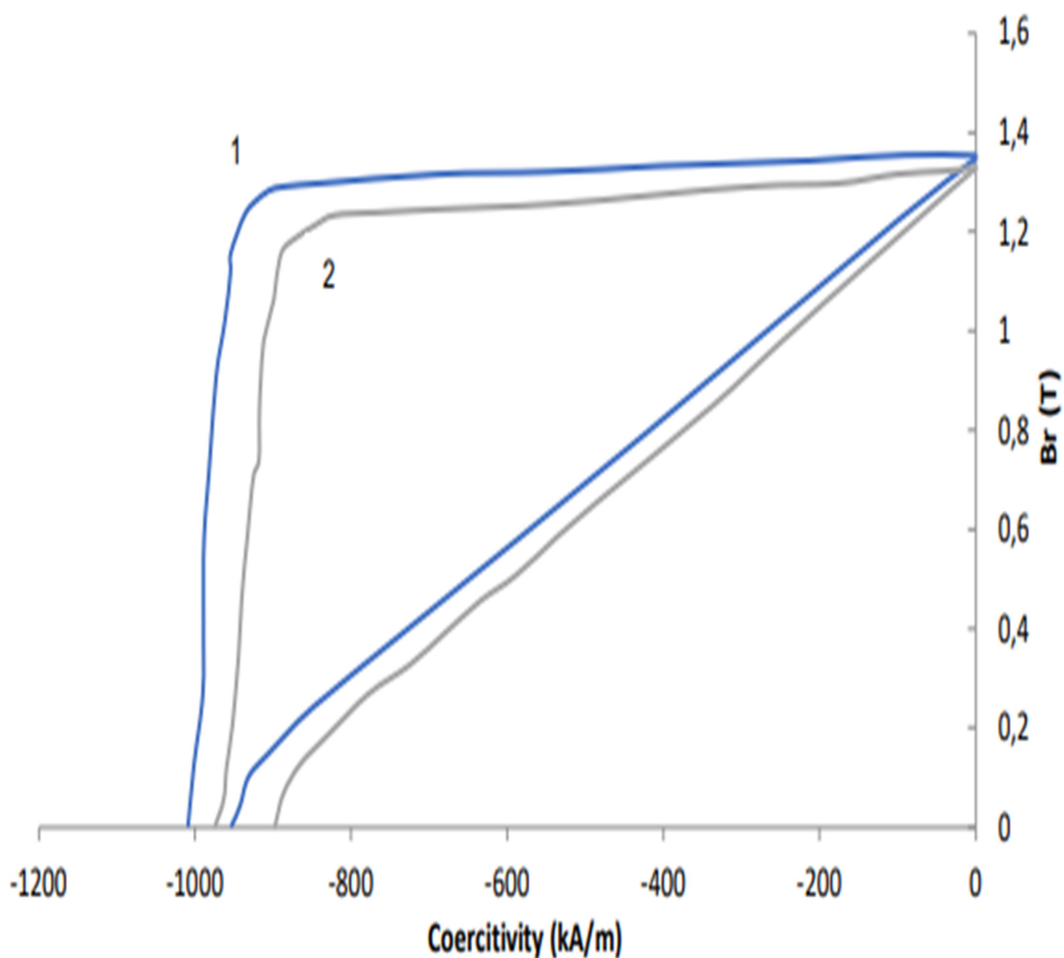


Рисунок 62 – Размагничивающий участок петли магнитного гистерезиса для магнитов с добавкой $\text{Pr}_3\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{H}_x$ (1) и PrH_x (2)

Таблица 18 – Гистерезисные характеристики спеченных магнитов, изготовленных с добавками $\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}\text{H}_x$ и PrH_x

Добавка	B_r (Тл)	jH_c (кА/м)	H_k (кА/м)	$(BH)_{\max}$
2 мас.% $\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}\text{H}_x$	1.35	1004	943	349
2 мас.% PrH_x	1.33	973	874	317

Из данных приведённых в таблице 19 следует, что использование в качестве добавки $\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}\text{H}_x$ приводит к повышению остаточной намагниченности и коэрцитивной силы по сравнению с магнитами, изготовленными с использованием PrH_x . Кроме того магниты, изготовленные с применением $\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}\text{H}_x$, обладают большими значениями максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ и коэффициента прямоугольности. Повышение магнитных характеристик в случае магнитов с

$\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}\text{H}_x$ связано с меньшей степенью окисленности вводимой добавки, и наличием в ее составе кобальта и меди как и в случае использования добавок $\text{R}_3(\text{Co},\text{Cu})$ (где $\text{R}=\text{Dy}, \text{Tb}$). Для магнитов с $\text{Pr}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}\text{H}_x$ предполагается схожее поведение коэрцитивной силы при различных температурах термической обработки, как и у магнитов изготовленных с использованием $\text{R}_3(\text{Co},\text{Cu})$ (где $\text{R}=\text{Dy}, \text{Tb}$) в качестве добавок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4

1. Проведено детальное исследование микроструктуры и распределения основных компонентов магнитов, приготовленных из порошковых смесей сплава Nd-R-Fe-Al-Cu-Al , полученного методом стрип-кастинг, с 2 мас.% $\text{Tb}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}\text{H}_x$ или $\text{Dy}_{75}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{10}\text{H}_x$ с использованием методов электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ, LEAP).

2. Установлено формирование структуры типа «ядро-оболочка» зерна основной магнитной фазы, которая реализуется в результате зернограничной диффузии компонентов ($\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Co}$) сплавов добавок; медь, являющаяся компонентом этих сплавов-добавок, концентрируется в тройных стыках зерен основной магнитной фазы. Таким образом, показано, что в процессе изготовления магнитов из смесей, содержащих гидрированные соединения РЗМ с переходными металлами, реализуются процессы зернограничной диффузии тяжелого РЗМ и зернограничного структурирования.

3. Выполненные исследования структуры магнитов, получаемых при использовании гидрированных добавок к порошковой смеси, позволили установить поведение вводимых добавок $\text{Dy}, \text{Tb}, \text{Pr}, \text{Co}, \text{Cu}$ в процессе спекания и последующей термической обработки заготовок магнитов

4. Исследованы магнитные гистерезисные свойства постоянных спеченных магнитов, полученных при использовании добавок сплавов $\text{R}_{75}\text{Cu}_{15}\text{Cu}_{10}\text{H}_x$ (где $\text{R}=\text{Dy}, \text{Pr}, \text{Tb}$) к порошковой смеси. Показана возможность

достижения следующего уровня свойств: $B_r = 1.34-1.35$ Тл, $jH_c = 1120-1336$ кА/м, $H_k = 968-1200$ кА/м, $(BH)_{max} = 336-360$ кДж/м³.

5. Изучено влияние температуры термообработки на коэрцитивную силу спеченных магнитов, полученных при использовании добавок сплавов $R_3(Cu_{0.6}Cu_{0.4})H_x$ (где $R = Dy, Tb$) к порошковой смеси. Показано увеличение коэрцитивной силы с 1336 до 1480 кА/м и коэффициента прямоугольности петли гистерезиса с 1200 до 1330 кА/м спеченных магнитов (Nd,Tb)-Fe-B после низкотемпературной термообработки ($20\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow (40\text{ мин}) \rightarrow 500\text{ }^\circ\text{C} (20\text{ мин}) \rightarrow (6\text{ ч}) \rightarrow 400\text{ }^\circ\text{C} (10\text{ ч}) \rightarrow$ быстрое охлаждение азотом), что связано со структурированием зерен основной магнитной фазы 2-14-1 и межзеренной, богатой неодимом фазы.

6. Показана перспективность использования добавок $R_{75}Cu_{15}Cu_{10}H_x$ (где $R = Dy, Pr, Tb$) к порошковой смеси при изготовления спеченных постоянных магнитов с повышенными гистерезисными характеристиками (коэрцитивной силой и остаточной индукцией) при ресурсосберегающем использовании тяжелых редкоземельных металлов.

7. Разработанные физико-химические основы бинарной технологии изготовления спеченных порошковых постоянных магнитов Nd-Fe-B с использованием гидридов и гидрированных соединений РЗМ с переходными металлами позволяют предлагать новые технологические решения при получении спеченных постоянных магнитов в условиях производства постоянных магнитов.

8. Предложен способ получения термостабильных включающий операции выплавки базового сплава и сплава-добавки, получения порошков обоих сплавов с использованием гидридного диспергирования, с последующим их смешением и прессованием в магнитном поле, спекания прессовок и термическую обработку, отличающийся тем, что гидридное диспергирование сплава-добавки осуществляют при температуре $500-7000\text{ }^\circ\text{C}$, при нагреве в вакууме пресс-заготовок перед спеканием осуществляют выдержку при температуре $900-1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1–2 ч, при этом в качестве

сплава-добавки используют сплав следующего химического состава:
 $RzM_z(Co_{1-y}Cu_y)$, где RЗМ - один или несколько элементов из группы: Tb, Dy,
Ho, $z=1-4$; $y=0.2-0.8$.

Глава 5. Переработка отходов спеченных порошковых постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B

5.1 Технология переработки постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B при использовании отходов механической обработки резанием и вторичного сырья

В рамках диссертационной работы были разработаны физико-химические основы использования гидрированных компонентов бинарных смесей при получении спеченных магнитов Nd-Fe-B, которые были использованы при разработке технологии переработки постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B с использованием вторичного сырья (отходы механической обработки резанием, магнитов коммерческих марок N42, N33U и магнитов, извлеченных из жестких дисков (HDD)). Результаты выполненных исследований позволили предложить технологическую схему переработки «магнит в магнит».

Использование вторичного сырья позволяет существенно сократить затраты на производство за счет снижения стоимости исходного сырья (некондиционные магниты) и повышения коэффициента использования материалов за счет возврата отходов механической обработки резанием (гидроабразивная и электроэрозионная резка) в технологический процесс. Схема процесса переработки вторичного сырья магнитов Nd-Fe-B приведена на рисунке 63.

К особенностям процесса переработки вторичного сырья на основе системы Nd-Fe-B по схеме «магнит-в магнит» относится (1) применение технологии многокомпонентных смесей и (2) использование водородной обработки (для охрупчивания) компонентов этих смесей.

Термическое размагничивание в вакуумных печах

Сортировка исходного сырья

Анализ химического состава

Механическое измельчение

Водородное охрупчивание основного сырья и добавок на основе

Получение порошкового материала

Прессование в магнитном поле

Спекание и термическая обработка

Подготовка аттестационных образцов

Измерение гистерезисных свойств

Рисунок 63 – Схема процесса переработки постоянных магнитов

Исходный материал в виде магнитов и отходов механической обработки резанием (электроэрозионная и гидроабразивная резки) подвергается термическому размагничиванию в вакуумной печи с последующим охлаждением газообразным азотом для сохранения оптимальной фазового состава. Размагниченный материал сортируется по форме и типоразмеру; для каждой группы проводится химический анализ для возможности составления карты навески и последующего выбора добавок на основе РЗМ для получения спеченных постоянных магнитов с заданным уровнем гистерезисных характеристик. После составления навески в соответствии с расчетами, выполненными на основе данных химического анализа, исходное сырье в виде смеси магнитов и отходов механической резки подвергается механическому измельчению до кусков 10x10 мм в поперечном сечении и нарушения сплошности защитного антикоррозионного покрытия для ускорения процесса водородной обработки.

Подготовленная смесь, составленная в соответствии с картой навески вместе с добавками (в виде РЗМ и/или сплавов на их основе), подвергается водородной обработке. Проведение данной операции направлено на

охрупчивание материала и отделение защитного покрытия на основе никеля от поверхности магнитов. Получаемый на данном этапе порошок магнитного материала просеивается через сито с размером ячейки 3x3 мм для отделения никелевого покрытия.

Получение порошков со средним размером частиц 3-5 мкм проводится с использованием вибрационных/планетарных шаровых мельниц. Ключевыми отличиями предлагаемой технологической схемы от существующих способов переработки вторичного сырья [187-193] магнитов являются:

1. Размагничивание материала в вакуумной печи с последующей закалкой газом для сохранения исходного фазового состава;
2. Отделение защитного покрытия с поверхности материала во время операции водородного охрупчивания;
3. Использование гидрированного материала на операции тонкого измельчения без проведения его последующего дегидрирования.

На рисунке 64 приведена зависимость гранулометрического состава порошковой смеси тонкого помола от времени измельчения в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта. Из представленных данных следует, что оптимальным является механическое измельчение в течение 30-40 минут (время, соответствующее максимуму на кривой). При использовании данного режима измельчения получаемый средний размер частиц в порошковой смеси составляет 3-5 мкм. При увеличении времени тонкого помола не наблюдается уменьшения среднего размера частиц порошка, имеет место процесс агломерации с последующим получением частиц большего размера, что согласно литературным данным, приводит к снижению магнитных характеристик (см. Главу 1).

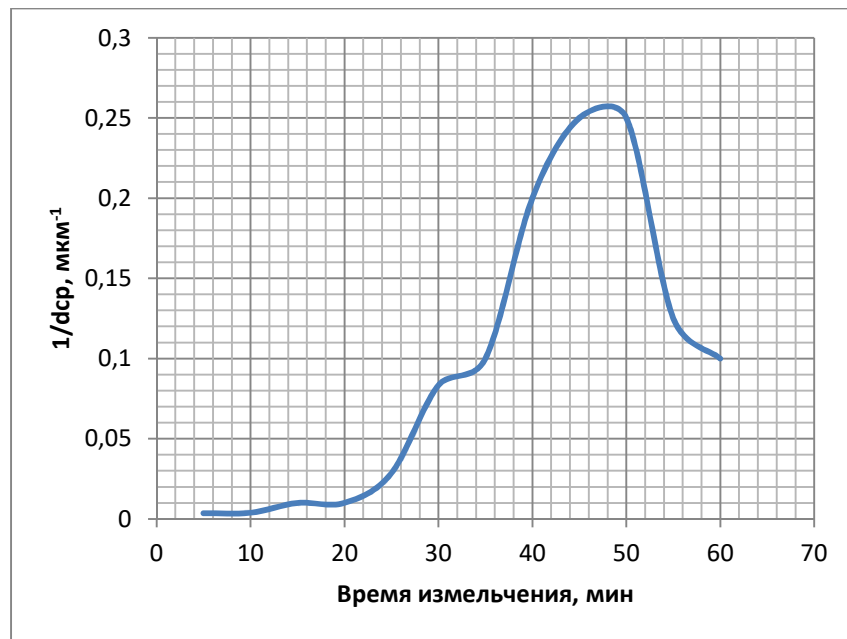


Рисунок 64 - Зависимость гранулометрического состава порошка магнитного материала Nd-Fe-B, полученного из вторичного сырья, от времени измельчения

Образцы магнитов (изготавливались по технологии порошковой металлургии (см. Глава 2). После получения пресс-заготовок проводились операции спекания и термической обработки. В таблице 19 представлена зависимость плотности образцов магнитов от температуры изотермической выдержки, полученных из вторичного сырья. В качестве исходного сырья были выбраны магниты марки N42 и добавка гидрида неодима.

Таблица 19 – Зависимость физической плотности магнитов, изготовленных из вторичного сырья (магниты марки N42) с добавкой гидрида неодима, от температуры спекания

Номер образца	Температура спекания, °С	Плотность, г/см ³
1	1080	6,60
2	1090	6,89
3	1100	7,20
4	1110	7,33
5	1120	7,45

Согласно литературным данным оптимальное значение плотности образцов лежит в интервале 7,4-7,5 г/см³ (см. главу 1). Как видно из таблицы 20 оптимальной температурой спекания является 1120 °С, что соответствует

значению плотности $7,45 \text{ г/см}^3$. Снижение температуры изотермической выдержки при спекании ниже $1120 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к снижению плотности спеченной заготовки и в дальнейшем к снижению гистерезисных характеристик (B_r и $(BH)_{\text{max}}$). В то время как повышение температуры приводит к сильному оплавлению зерен основной магнитной фазы и снижению магнитных свойств.

В качестве исходного сырья (вторичное сырье) были отобраны магниты, извлеченные из жестких дисков (рисунок 65), химический состав которых приведен в таблице 20, а также магниты марок N42 и N33U. Образцы магнитов для проведения исследований структуры и гистерезисных характеристик изготавливались в виде дисков диаметром 48 мм и толщиной 8.5 мм.



Рисунок 65 – Магниты, извлеченные из жестких дисков.

Таблица 20 – Химический состав магнитов, извлеченных из жестких дисков (проводилась сортировка магнитов и формирование группам в соответствии с формой)

№ групп	Содержание элементов, % мас.											
	Nd	Pr	Tb	Dy	Ho	B	Cu	Al	Co	Zr	Ti	Fe
1	27,57	5,63	<0,05	0	<0,05	0,94	0,12	0,25	0,94	<0,05	<0,1	ост.
2	25,59	6,99	<0,05	1,3	<0,05	0,95	0,13	0,027	0,98	<0,05	<0,1	ост.
3	25,69	6,85	0,11	1,3	<0,05	1	0,12	0,28	0,98	<0,05	<0,1	ост.
4	31,59	0,17	1,42	0	<0,05	1	0,15	0,23	2,65	0,14	<0,1	ост.
5	25,28	6,04	<0,05	1,11	<0,05	0,87	<0,1	0,27	0,43	0,09	<0,1	ост.
6	28,08	5,75	0,59	0,04	<0,05	0,88	0,13	0,26	0,99	<0,05	<0,1	ост.
7	25,73	2,99	0,26	2,64	<0,05	1,06	0,14	0,24	1,63	<0,05	0,1	ост.
8	26,38	1,63	0,54	3,43	<0,05	1,14	0,15	0,28	1,74	<0,05	0,1	ост.
9	26,84	5,6	<0,05	1,57	<0,05	1,02	0,2	0,25	0,44	0,12	0,12	ост.
10	29,36	0,97	0,43	2,49	<0,05	0,96	<0,1	0,25	0,63	<0,05	<0,1	ост.
11*	18,80	5,22	<0,1	7,15	<0,1	1,05	0,51	0,8	4,6	<0,1	<0,1	ост.

*-магнит марки N33U

5.2 Исследование фазового состава порошкового материала, полученного из вторичного сырья, после водородного охрупчивания.

Фазовый состав порошковой смеси после водородной обработки и тонкого помола исследовался при переработке исходного вторичного сырья магнитов N42.

На рисунке 66 представлена дифрактограмма гидрированной порошковой смеси (магниты марки N42 и гидрид неодима NdH_2) после тонкого измельчения в шаровой вибрационной мельнице. Фазовый состав порошковой смеси и параметры решетки идентифицированных фаз приведены в таблице 21.

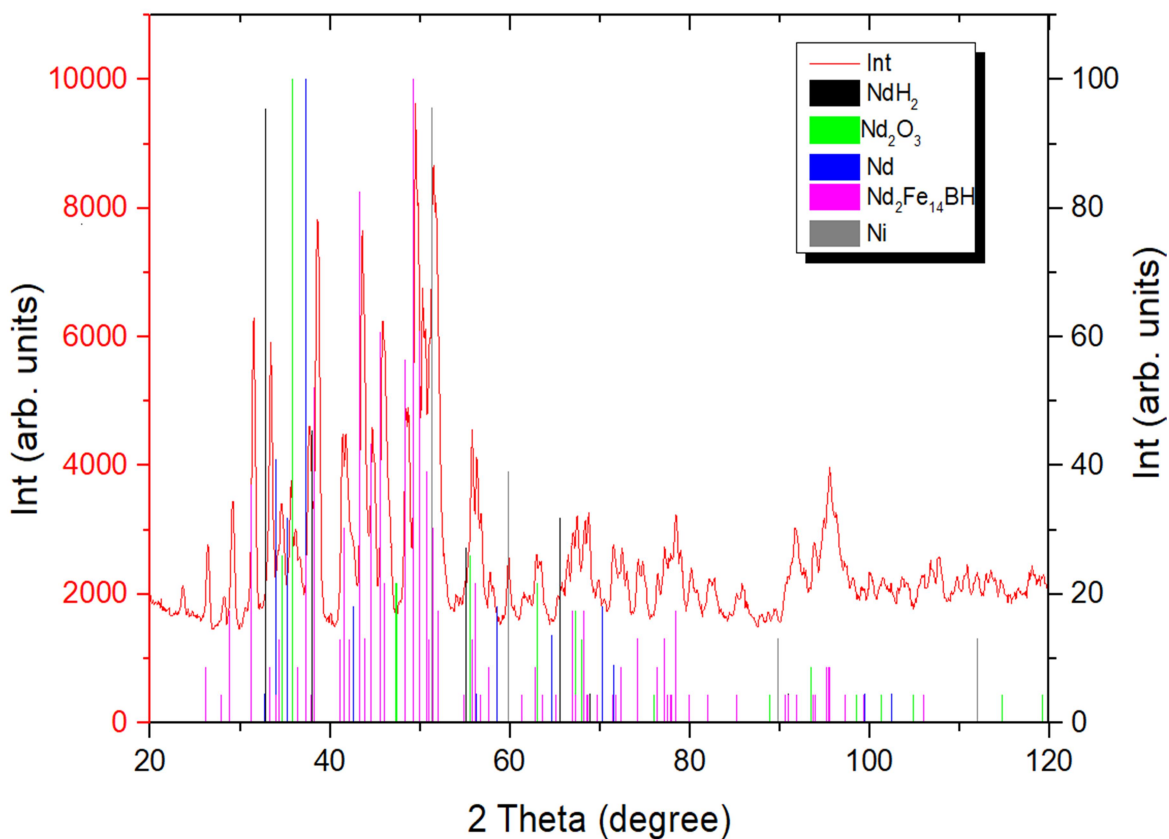


Рисунок 66 – Дифрактограмма порошковой смеси, полученной после водородного охрупчивания магнитов марки N42 с 2 мас.% NdH_2 , после тонкого измельчения.

Таблица 21 – Фазовый состав порошка после тонкого измельчения, полученного из смеси гидрированных порошков магнитов марки N42 с 2 мас.% NdH_2

Фаза	Содержание (мас. %)	Пространственная группа	Параметры решетки (нм)		
			a	b	c
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{1.04}$	78	$P4_2/mnm$	0.88527(18)	0.88527(18)	1.2277(3)
NdH_2	9	$Fm-3m$	0.54337(7)	0.54337(7)	0.54337(7)
Nd_2O_3	4	$P-3m_1$	0.3758(5)	0.3758(5)	0.6306(11)
Nd	6	$P6_3/mmc$	0.3565(5)	0.3565(5)	1.211(2)
γNi	3	$Fm-3m$	0.36079(17)	0.36079(17)	0.36079(17)

Выявленные фазы характерны для порошковых смесей, полученных после водородного охрупчивания магнитов марки N42.

Можно предположить, что гидрирование Dy-содержащего магнита приведет к образованию гидрированной Dy-содержащей основной магнитной фазы $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$, и вероятно, $(Nd,Dy)H_x$. Могут также присутствовать оксиды РЗМ и никель. В случае процесса рециклинга возможно небольшое содержание никеля в исходной порошковой смеси, источником которого является исходное защитное покрытие магнитов. Следует отметить, что высокое содержание никеля будет приводить к снижению физической плотности изготавливаемых магнитов, ухудшению их магнитно-гистерезисных характеристик (в частности, коэрцитивной силы), а также к образованию расслоений на поверхности магнита.

Присутствие Ni в порошках на основе Nd-Fe-B, изготовленных из жестких дисков, было продемонстрировано в [234]. Просеивание в сочетании с механическим перемешиванием снижает содержание Ni до ~325 ppm [234]. Согласно данным работы [235] при удалении Ni-содержащего покрытия перед приготовлением порошка содержание Ni в конечном магните составило 300 ppm. Этот факт указывает на возможность удаления покрытия просеиванием после водородной обработки, поскольку не наблюдается существенной разницы в содержании никеля при рециклинге магнитов при использовании двух различных вышеуказанных способов удаления покрытия, а именно, просеивания порошка и предварительного механического удаления покрытия.

Применение технологической операции водородной обработки позволяет сократить производственный цикл получения порошкового материала за счет исключения операций, направленных на предварительное измельчение материала до среднего размера частиц ~ 315 мкм. Так как исходный порошок Nd-Fe-B уже обладает тонкой, выровненной микроструктурой, сохранившейся от исходного материала.

5.3 Электронно-микроскопическое исследование магнитов, полученных из вторичного сырья

Микроструктура спеченных магнитов, полученных рециклингом вторичного сырья, исследовалась методами сканирующей электронной микроскопии и EDX-анализа. Результаты исследования микроструктуры приведена на рисунке 67 и таблице 22. На рисунке 67 представлена микроструктура исследуемых образцов магнитов, приготовленных из гидрированной смеси магнитов из групп 1 и 9 (таблица 20) с добавкой NdH_2 . Данная микроструктура является типичной для спеченных магнитов на основе системы Nd-Fe-B и характеризуется наличием 4 фазовых компонентов: фаза 1 – зерно основной магнитной фазы 2:14:1, фазы 2, 3 – R-rich фаза, богатая РЗМ, фаза 4 – оксид на основе РЗМ.

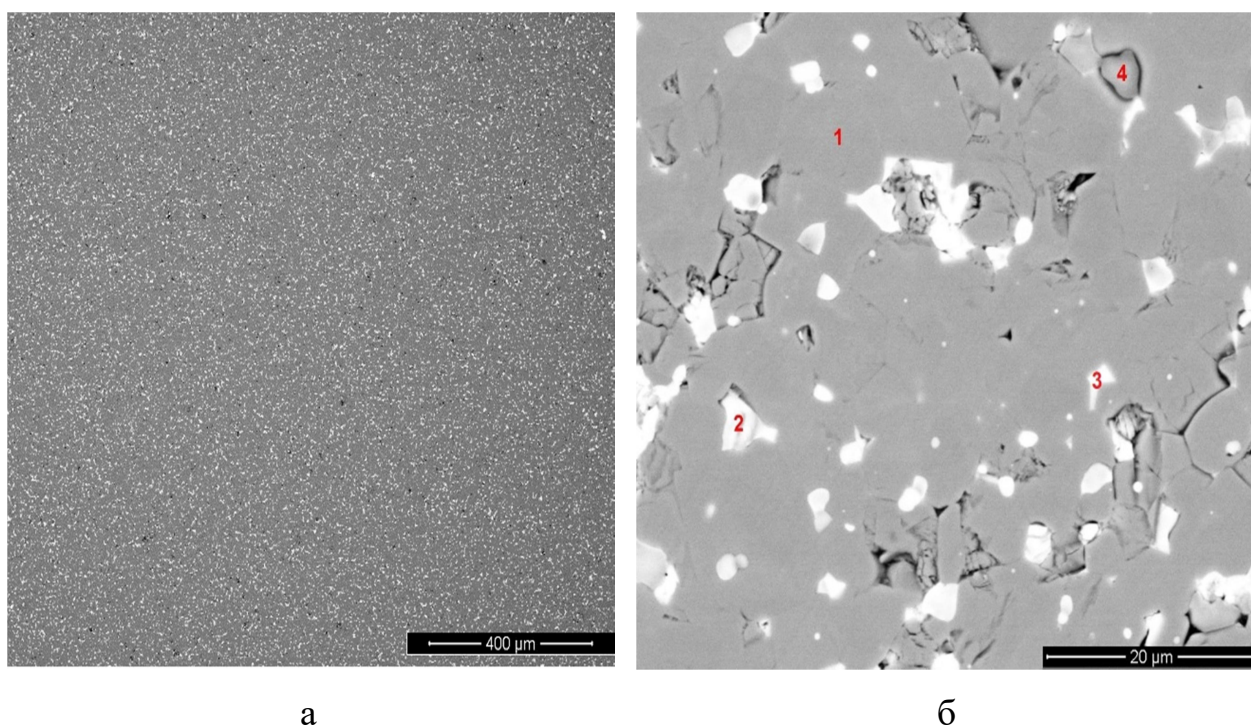


Рисунок 67 – Микроструктура спечённого постоянного магнита, изготовленного из вторичного сырья (а) и области локального химического анализа присутствующих фаз (EDX – анализ) (б).

В соответствии с данными локального химического анализа, представленного в таблице 22 (фаза 1), установлено присутствие Nd, Pr, Dy в зернах основной магнитной фазы.

На рисунке 68 представлено изображение микроструктуры (с усиленным контрастом) постоянного магнита, изготовленного из вторичного сырья. Окружностями выделены зерна с очевидной структурой «ядро-оболочка».

Таблица 22 – Химический состав (ат. %) фазовых компонентов в спеченном магните, полученном из вторичного сырья

Элемент/фаза	O	Dy	Al	Pr	Nd	Fe	Co	Ni	Cu
	(ат.%)								
Фаза 1.1	-	0.1	0.8	2.5	11.4	83.7	1.4	0.0	0.0
Фаза 1.2	-	1.6	0.8	1.1	11.4	83.5	1.5	0.1	0.1
Фаза 1.3	-	0.7	0.7	0.8	12.5	83.7	1.5	0	0
Фаза 1 среднее	-	0.8	0.8	1.5	11.8	83.6	1.5	0.0	0.0
Фаза 2.1	-	7.3	0	8.3	45.3	37.7	0.7	0.3	0
Фаза 2.2	-	8	0	11.8	62	17.1	0.6	0.4	0
Фаза 2.3	-	10.5	0	12.2	67.6	9	0.5	0.2	0
Фаза 2 среднее	-	8.6	0.0	10.8	58.3	21.3	0.6	0.3	0.0
Фаза 3.1	-	1.3	1.5	5.4	25.3	64.1	1.5	0.2	0.4
Фаза 3.2	-	1.2	0.7	4.3	22	70.6	1.1	0	0
Фаза 3.3	-	0.9	1.9	7.6	35	50.6	1.6	0.5	1.7
Фаза 3.4	-	1.4	2	10.2	44.7	33.8	3	1.4	3.5
Фаза 3 среднее	-	1.2	1.5	6.9	31.8	54.8	1.8	0.5	1.4
Фаза 4.1	66.6	2.4	0.2	3	20.8	6.4	0.4	0.2	0.1
Фаза 4.2	62.4	2.2	0.1	3.4	19.4	12.2	0.3	0.1	0
Фаза 4.3	55.1	1.7	0.2	4.6	22.6	15.1	0.2	0.1	0
Фаза 4 среднее	61.4	2.1	0.2	3.7	20.9	11.2	0.3	0.1	0.0

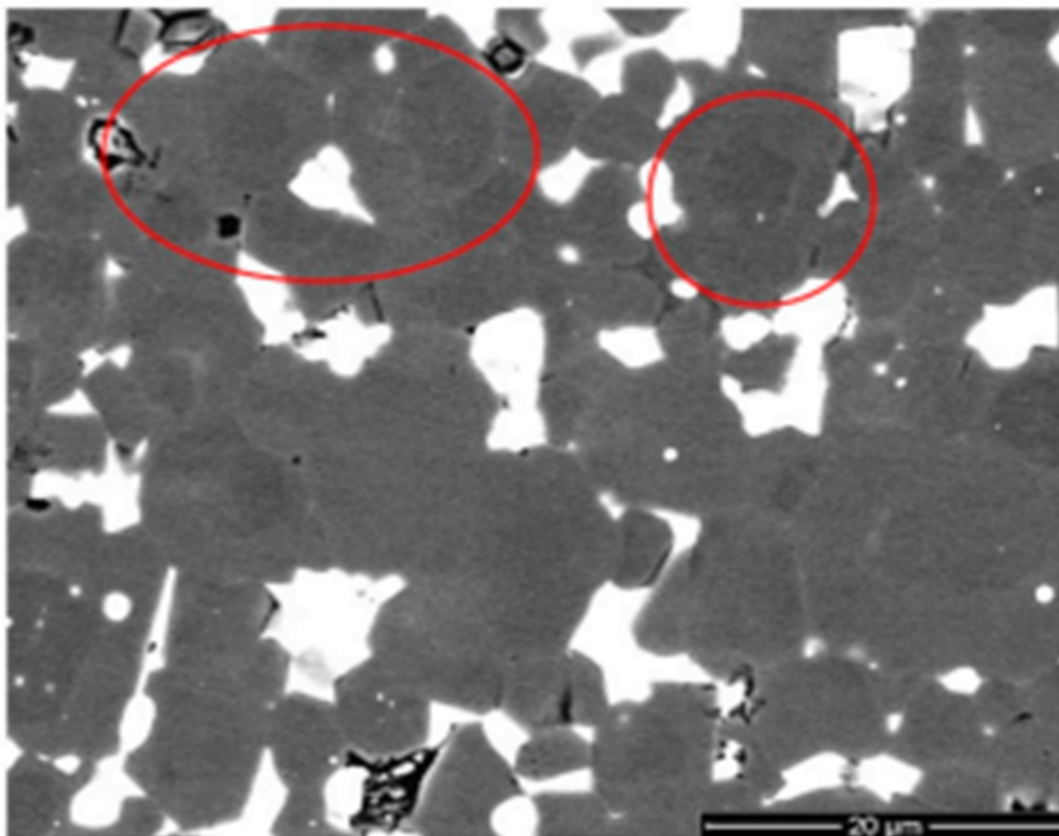
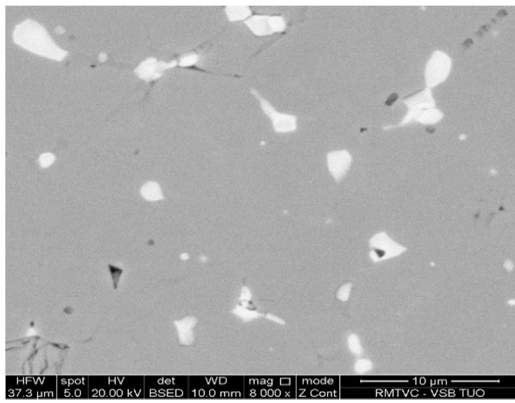
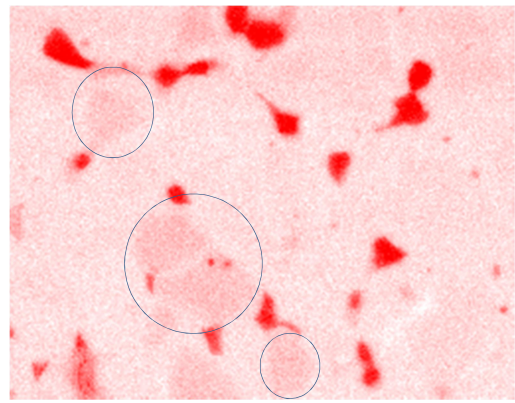


Рисунок 68 – Микроструктура спеченного магнита, полученного из вторичного сырья (изображение SEM) с увеличенным контрастом

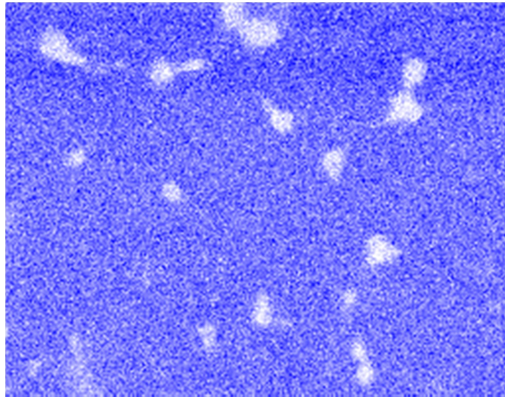
Для подтверждения факта формирования структуры «ядро-оболочка», установления распределения элементов (рисунок 69) в фазах и внутри зерен основной магнитной фазы $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ было выполнено рентгеновское элементное картирование. Результаты рентгеновского картирования представлены на рисунке 69. Установлено присутствие зерен, обогащенных Nd и обедненных Pr (показано кружками на рисунке (69 (б, е)), которые были унаследованы от магнитов разных составов (группа 1 и 10 таблица 20).



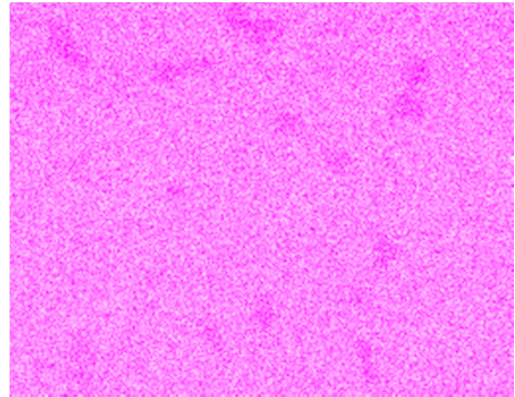
а



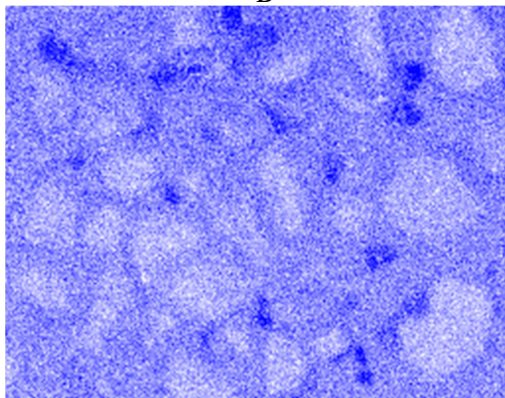
б



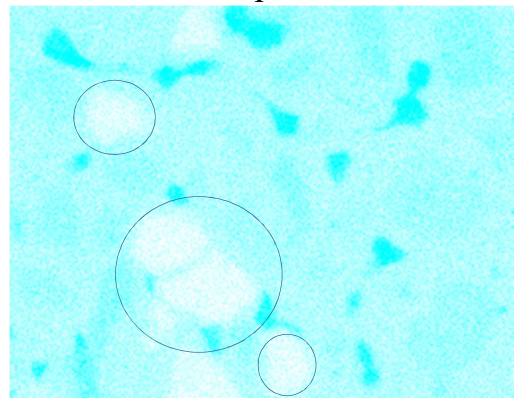
в



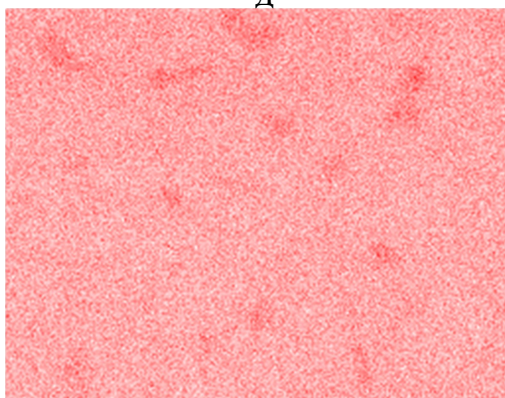
г



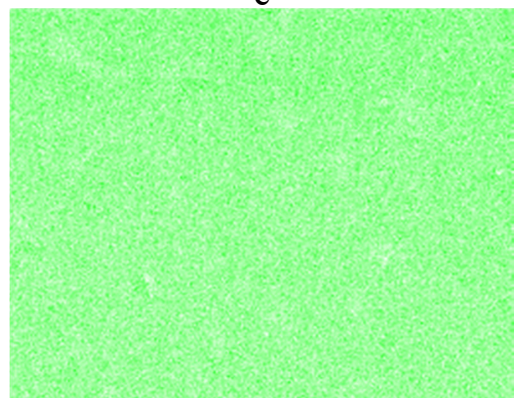
д



е



ж



з

Рисунок 69 – (а) Микроструктура магнита, полученного рециклингом из смеси двух магнитов с добавкой 2 мас. % NdH_2 ; распределения неодима (б), кобальта (в), меди (г), диспрозия (д), празеодима (е), никеля (ж), алюминия

Распределение диспрозия демонстрирует очевидную структуру зерна «ядро-оболочка». Диспрозий, наряду с другими РЗМ, также присутствовал в тройных стыках зерен фазы 2-14-1. Тройные стыки обогащены кислородом, что указывает на присутствие Nd, Dy и Pr также в форме оксидов. Кобальт присутствует во всех фазах; этот факт указывает на образование фазы $(Nd,Dy)_2(Fe,Co)_{14}B$ с растворенным кобальтом. Никель наблюдался в тройных стыках и оксидных фазах.

Хорошо известно, что добавления меди в спеченные магниты Nd-Fe-B приводит к улучшению смачиваемости фазы, обогащенной Nd, что обеспечивает равномерное образование жидкой фазы, обогащенной Nd, во время спекания. Обычно после спекания медь, как компонент легкоплавкой эвтектики, присутствует в тройных стыках зерен на основе соединения $Nd_2Fe_{14}B$. Медь, являющаяся компонентом исходных магнитов, используемых в процессе переработки, также присутствовала в тройных стыках в переработанном магните (рисунок 69 (г)).

Механизм формирования структуры «ядро-оболочка» в магнитах, приготовленных из порошковой смеси, содержащей $Nd_2Fe_{14}BH_x$, $(Nd,Pr,Dy)_2Fe_{14}BH_x$, Nd, NdH_x и небольшие количества Dy и DyH_x , заключается в следующем. Во время спекания, когда прессованная заготовка магнита нагревается до температуры спекания, образуется обогащенная Nd + (Nd, Dy, Pr) жидкая фаза. Небольшие количества фаз $Nd_2Fe_{14}B$ и $(Nd,Pr,Dy)_2Fe_{14}B$ расплавляются из-за эвтектической реакции, протекающей при температуре $\sim 680^\circ C$ [38]; присутствующие в жидкости атомы Dy диффундируют в фазу на основе $Nd_2Fe_{14}B$, что приводит к образованию структуры зерна «ядро-оболочка» $(Nd,Pr,Dy)_2Fe_{14}B$ после охлаждения. Однако в случае смеси порошков, содержащих и не содержащих Dy, содержание Dy в жидкости было слишком маленьким для образования оболочек Dy (группа 5 и 6 соответственно в таблице 20). Поэтому можно предположить, что имеет место твердофазная диффузия Dy, которая происходила в области контакта зерен, содержащих Dy и не содержащих Dy.

Твердофазная диффузия происходила за счет градиента концентрации Dy. В этом случае наблюдаемые оболочки, богатые Dy, были достаточно тонкими. В процессе твердофазной диффузии атомы Dy частично замещают атомы Nd в фазах на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с образованием тонких оболочек $(\text{Nd}, \text{Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, при этом атомы Nd вытесняются в зернограничную область.

Разница в механизмах диффузии приводит к формированию границ зерен разной толщины. В случае жидкофазной диффузии толщина богатой неодимом границы больше, чем при твердофазной диффузии.

5.4 Магнитные свойства спеченных порошковых магнитов, изготовленных из вторичного сырья

Гистерезисные свойства магнитов измеряли при комнатной температуре в магнитном поле напряженностью не менее 2500 кА/м с использованием автоматического гистерезисграфа MH-50 (Walker Scientific Inc., Worcester, MA, USA).

Магнитные характеристики магнитов, изготовленных с использованием магнитов N42 или их обрезков, высококоэрцитивных Dy-содержащих магнитов (N33U) и магнитов, извлеченных из жестких дисков, приведены в таблице 23.

На рисунке 70 приведены магнитные характеристики исходных магнитов (марок N42 и N38U) (для сравнения) и магнитов, после рециклинга «магнит-в магнит» по технологии многокомпонентных гидрированных смесей (образец 5, таблица 23).

Таблица 23 – Магнитные свойства магнитов, полученных при рециклинге различного исходного сырья.

Образец №	Шихта + 2% NdH ₂	B _r	ьH _c	jH _c	(BH) _{max}
		(Тл)	(кА/м)	(кА/м)	(кДж/м ³)
	Исходный N42	1.31	1020	1093	336
	Исходный (Dy-содержащий) N33U	1.13	880	2150	250
1	3 кг N42 + 1 кг N33U	1.39	1014	1368	368
2	3 кг N42 + 1 кг N33U	1.32	949	1457	324
3	3 кг N42 + 1 кг N33U	1.32	970	1663	335
4	3 кг N42 + 1 кг N33U	1.41	1009	1360	370
5	3 кг N42 + 1 кг N33U	1.29	938	1514	314
6	3 кг N42 + 1 кг N33U	1.39	1026	1340	379
7	3 кг обрезки N42 + 1 кг магниты из HDD	1.41	878	902	383
8	3 кг обрезки N42 + 1 кг магниты из HDD	1.39	1015	1128	372
9	2 кг обрезки N42 + 1 кг магниты из HDD + 1 кг N33U	1.32	978	1413	341

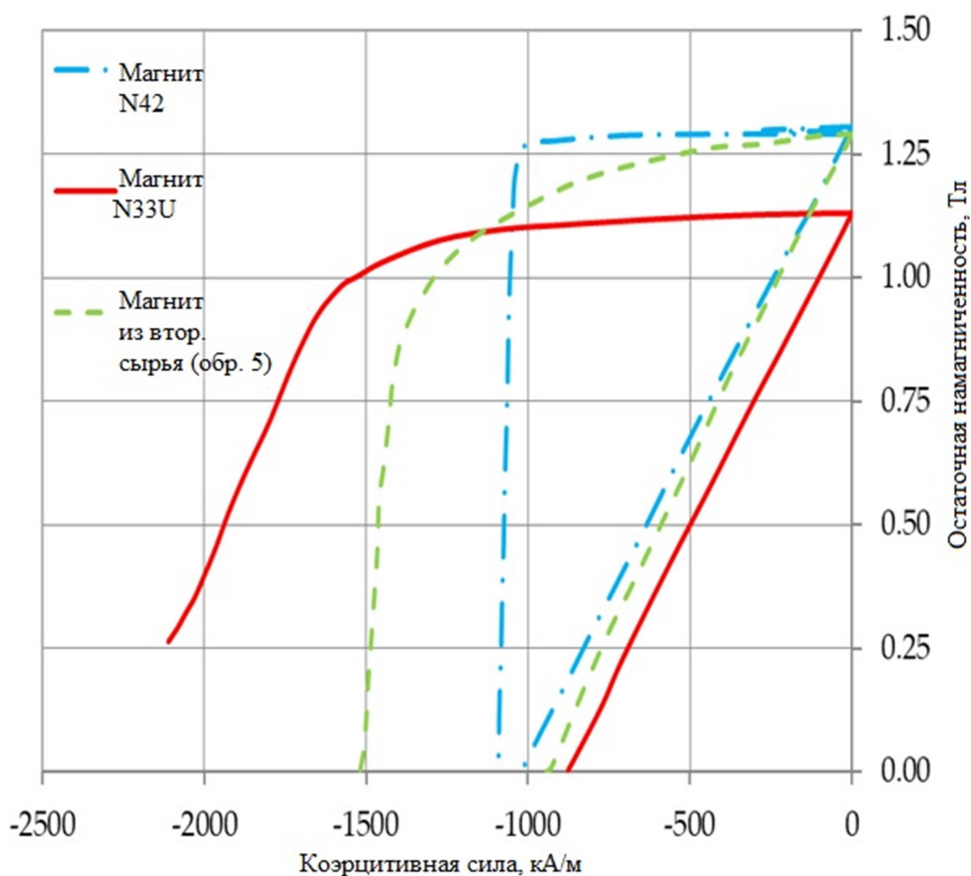


Рисунок 70 – Кривая перемагничивания переработанного магнита (зеленая линия, образец 5 в таблице 23) в сравнении с кривыми исходного магнита N42 (синяя линия) и магнита с высокой коэрцитивной силой N33U (красная линия).

В Приложении А приведены размагничивающие части петель магнитного гистерезиса магнитов (21 протокол измерения магнитных свойств), полученных при отработке и корректировке режимов технологии рециклинга по схеме «магнит-в-магнит».

Данные, приведенные на рисунке 70, в Приложении А и в таблице 23, показывают, что процесс переработки позволяет получить магниты с коэрцитивной силой, превышающей коэрцитивную силу магнита N42, за счет формирования структуры «ядро-оболочка» в зернах $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ за счет Dy, присутствующего во втором компоненте смеси (магнит N33U). Кроме того, наблюдалось увеличение остаточной индукции (образцы 1, 4, 7, 8 в таблице 23) по сравнению с остаточной индукцией магнита N42 за счет использования NdH_x в порошковой смеси. Согласно данным [236, 237], в которых NdH_x также добавлялся в порошковую смесь, причиной одновременного повышения остаточной индукции и коэрцитивной силы являлась магнитная изоляция зерен на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ путем создания немагнитных границ зерен, обогащенных Nd, и улучшенное текстурирование магнитотвердой фазы на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которое было получено в оптимальных условиях диффузии компонентов.

Процесс рециклинга магнитов N42 и N33U (Dy-содержащий) (процесс рециклинга «магнит-в-магнит») улучшает коэрцитивность магнитов N42 благодаря повышенному содержанию тяжелых редкоземельных металлов. Показано, что наличие структуры «ядро-оболочка» в переработанном магните обеспечивает повышение коэрцитивной силы. Обычно усиление коэрцитивной силы при введении добавок Dy достигается за счет уменьшения остаточной индукции и, следовательно, максимального энергетического произведения из-за антиферромагнитного взаимодействия атомов Dy и Fe в решетке $(\text{Nd}, \text{Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [99].

Заключение к Главе 5:

1. С использованием ранее отработанных режимов водородной обработки редкоземельных металлов и сплавов и режимов помола, спекания и термической обработки получены спеченные постоянные магниты по методу рециклинга «магнит-в-магнит» при использовании магнитов марок N42, N38U и магнитов, извлеченных из жестких дисков, в качестве вторичного сырья.
2. С использованием методов электронной микроскопии (СЭМ, локальный микроанализ) проведено детальное исследование микроструктуры, состава фаз и распределения основных компонентов магнитов, полученных из вторичного сырья (магнитов марок N42, N38U и магнитов, извлеченных из жестких дисков).
3. Установлено формирование структуры типа «ядро-оболочка» зерна основной магнитной фазы, которая реализуется в результате зернограничной диффузии Dy из одного из компонентов порошковой смеси (диспрозий-содержащие магниты 38U). Показано, что в процессе изготовления магнитов из гидрированных смесей (магниты различных марок), реализуются процессы зернограничной диффузии тяжелого РЗМ и зернограничного структурирования.
4. Исследованы магнитные гистерезисные свойства постоянных спеченных магнитов, полученных при использовании гидрированных многокомпонентных смесей из вторичного сырья с добавкой гидроксида неодима к порошковой смеси. Показана возможность достижения следующего уровня гистерезисных свойств для магнитов, полученных при переработке «магнит-в-магнит»: $B_r = 1.29-1.41$ Тл, $j_{H_c} = 902 - 1663$ кА/м, $(BH)_{max} = 314-383$ кДж/м³.
5. Показано, что использование в качестве исходного сырья магнитов различных марок позволяет получать постоянные спеченные магниты с

прогнозируемым уровнем гистерезисных характеристик для различных условий эксплуатации.

6. Предложенная технология, реализуемая с использованием разработанных физико-химические основ процессов, осуществляемых при изготовлении спеченных порошковых постоянных магнитов Nd-Fe-B из вторичного сырья различного состава, позволяют обеспечить эффективное использование редкоземельных элементов из отработанных магнитов и экономить ресурсы редкоземельных элементов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выполнены систематические исследования, связанные с синтезом и исследованием фазового состава сплавов-добавок $R_{75}Co_{15}Cu_{10}$ ($R = Tb, Dy, Pr$) к порошковым смесям для реализации процессов зернограничной диффузии и зернограничного структурирования при производстве высококоэрцитивных постоянных магнитов Nd-Fe-B.

2. Методами СЭМ с применением EDX-анализа и рентгеноструктурного анализа с использованием программного обеспечения PowderCell определены пределы растворимости меди в Tb_3Co и $Tb_{12}Co_7$ и растворимость кобальта в $TbCu$ и показано, что составы обнаруженных фазовых компонентов в сплаве $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$ соответствуют твердым растворам на основе соединений $Tb_3(Co_{1-x}Cu_x)$ с x до 0.27 (матричная фаза), $TbCu_{1-y}Co_y$ с y до 0.2 и $Tb_{12}(Co_{1-z}Cu_z)_7$ с z до 0.4.

3. На основе полученных экспериментальных данных и магнитных измерений при низких температурах построен участок изотермического сечения фазовой диаграммы Tb-Co-Cu при $600^\circ C$ в интервале составов (мас. %) Tb – 60-100 %, Co – 0-40 %, Cu – 0-50%. Показаны области трехфазных (4) и двухфазных (9) равновесий и определен путь кристаллизации сплава $Tb_{75}Co_{15}Cu_{10}$.

4. Исследовано взаимодействие сплавов $Tb_{75}Cu_{15}Cu_{10}$, $Dy_{75}Cu_{15}Cu_{10}$, $Pr_{75}Cu_{15}Cu_{10}$ с водородом. Показано, что насыщение сплавов $R_{75}Co_{15}Cu_{10}$ ($R = Tb, Dy, Pr$) водородом приводит к образованию гидридов RH_2 и RH_3 и дисперсной смеси Co и Cu т.е., происходит процесс диспропорционирования или гидрогенолиза, который, независимо от многофазного состава сплава, приводит к образованию гидридов R_3MH_{2-3} . Данные показывают, что процессу гидрогенолиза подвергаются все фазы, $R_3(Co_{1-x}Cu_x)$, $RCu_{1-y}Co_y$ и $R_{12}(Co_{1-z}Cu_z)_7$ ($R = Tb, Dy, Pr$), присутствующие в сплавах.

5. Изготовлены магниты и проведено детальное исследование микроструктуры, распределения компонентов в магните и магнитных свойств спеченных магнитов Nd-Fe-B, приготовленных из порошковых смесей с 2 мас.% Tb₇₅Co₁₅Cu₁₀H_x или Dy₇₅Co₁₅Cu₁₀H_x. Показано, что в процессе изготовления магнитов из смесей, содержащих гидрированные соединения РЗМ с переходными металлами, реализуются процессы зернограничной диффузии тяжелого РЗМ и зернограничного структурирования.

6. Показана перспективность использования добавок R₇₅(Cu₁₅Cu₁₀)H_x (где R=Dy, Pr, Tb) к порошковой смеси для изготовления спеченных постоянных магнитов. Получены магниты со следующим уровнем свойств: B_r= 1.34-1.35 Тл, H_{cj} =1120-1336 кА/м, H_k=968-1200 кА/м, (BH)_{max}=336-360 кДж/м³.

7. Показано увеличение коэрцитивной силы с 1336 до 1480 кА/м и коэффициента прямоугольности петли гистерезиса с 1200 до 1330 кА/м спеченных магнитов (Nd,Tb)-Fe-B после низкотемпературной термообработки (20 °С → (40 мин) → 500 °С (20 мин) → (6 ч) → 400 °С (10 ч) → быстрое охлаждение азотом), что связано со структурированием зерен основной магнитной фазы 2-14-1 и межзеренной богатой неодимом фазы.

8. Разработанные физико-химические основы бинарной технологии изготовления спеченных порошковых постоянных магнитов NdFeB с использованием гидридов и гидрированных соединений РЗМ с переходными металлами использованы для переработки отходов спеченных постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B. Показана возможность получения магнитов со следующим уровнем магнитных свойств: B_r= 1.29 – 1.41 Тл, H_{cj}= 902 – 1663 кА/м, (BH)_{max}= 314 – 383 кДж/м³.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ (SCOPUS, WEB OF SCIENCE)

1. Shumkin S.S., Prokof'ev P.A., Semenov M.Y. Production of Permanent Magnets for Magnetically Hard Alloys Using Rare-Earth Metals, *Metallurgist*, 2019, Volume 63, Issue 5-6, pp. 462 – 468; DOI:10.1007/s11015-019-00846-3..
2. N.B. Kolchugina, A.A. Lukin, T.P. Kaminskaya, G.S. Burkhanov, K. Skotnicova, M. Kursa, N.A. Dormidontov, P.A. Prokof'ev, M.V. Zelezhnyi, T. Cegan, B. A. Ginzburg, and A. S. Bakulina, Morphological Peculiarities of R–Fe–B (R = Nd, Pr) Alloys Formed upon Solidification by Strip-Casting, *Phys. Met. Metallogr.*, 2020, 121 (8), 772-782; DOI: 10.1134/S0031918X20080049.
3. Prokofev, P.A.; Kolchugina, N.B.; Burkhanov, G.S.; Lukin, A.A.; Koshkid'ko, Y.S.; Skotnicova, K.; Cegan, T.; Zivotsky, O.; Kursa, M.; Drulis, H., Hackemer, A. Multiphase Characterization of Phase Equilibria in the Tb-Rich Corner of the Co-Cu-Tb System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2019, 40(3), p. 403-412. DOI: 10.1007/s11669-019-00735-x.
4. K. Skotnicova, P. A. Prokofev, N. B. Kolchugina, G. S. Burkhanov, A. A. Lukin, Y. S. Koshkid'ko, T. Cegan, H. Drulis, T. Romanova, N. A. Dormidontov, «Application of a $Dy_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$ Addition for Controlling the Microstructure and Magnetic Properties of Sintered Nd-Fe-B Magnets», *Materials* 2019, Volume 12, Issue 24, 4235, <https://doi.org/10.3390/ma12244235>
5. K. Skotnicova, G. S. Burkhanov, N. B. Kolchugina, M. Kursa, T. Cegana, A. A. Lukin, O. Zivotsky, P. A. Prokofev, J. Jurica, Y. Li, Structural and magnetic engineering of (Nd, Pr, Dy, Tb)–Fe–B sintered magnets with $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$ composition in the powder mixture, *J. Magn. Mater.*, 2020, v. 498, paper 166220; DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166220, Web of Sci, Scopus, IF 2.717.
6. Burkhanov G.S., Lukin A.A., Kolchugina N.B., Koshkid'ko Yu.S., Cwik J., Skotnicova K., Prokof'ev P.A., Drulis H., Hackemer A. «Structure and phase composition of $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ alloys for efficient additions to Nd-Fe-B sintered magnets» Proceedings of 26 International conference on metallurgy and materials (METAL 2017)-TANGER Ltd., Ostrava, ISBN 978-80-87294-79-6, pp. 1775-1781.
7. Prokofev P.A., Kolchugina N.B., Burkhanov G.S., Lukin A.A., Koshkid'ko Y.S., Skotnicova K., Cegan T., Zivotsky O., Kursa M., “Phase formation in the Tb-Co-Cu system in a range of $Tb_3(Co,Cu)$ compound” METAL 2018 - 27th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, pp. 1685-1692.
8. P. A. Prokofev, N. B. Kolchugina, G. S. Burkhanov, A. A. Lukin, Y. S. Koshkid'ko,

K. Skotnicova, T. Cegan, H. Drulis, T. Romanova, N. A. Dormidontov, Optimizing the Microstructure of Low-REM Nd-Fe-B Sintered Magnet Using $Dy_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$ Addition, METAL 2019 Conference Proceedings, 28th International Conference on Metallurgy and Materials, May 22nd - 24th 2019, Brno, Czech Republic, EU, (TANGER Ltd., Ostrava, 2019), pp. 1663-1670, ISBN 978-80-87294-92-5.

9. P. A. Prokofev, N. B. Kolchugina, K. Skotnicova, G. S. Burkhanov, M. V. Zheleznyi, N. A. Dormidontov, A. S. Bakulina, T. Čegan, J. Juřica, "Sintered permanent magnets prepared from hydrogenated (Nd-Fe-B strip-cast alloy + $Pr_3(Co,Cu)$ compound) mixture" in "METAL 2020 Conference Proceedings", 2020 TANGER Ltd., Ostrava, ISBN 978-80-87294-97-0, ISSN 2694-9296, pp. 1060-1066, doi.org/10.37904/metal.2020.3608.

10. Kolchugina N.B., Zheleznyi M.V., Burkhanov G.S., Koshkid'ko Y.S., Dormidontov N.A., Prokofev P.A., Savchenko A.G., Menushenkov V.P., Ćwik J., Skotnicova K., Kurska M., Simulating the hysteretic characteristics of hard magnetic materials based on $Nd_2Fe_{14}B$ and $Ce_2Fe_{14}B$ intermetallics, Crystals 2020, 10(6), 518; <https://doi.org/10.3390/cryst10060518>.

11. Skotnicova K., Kolchugina N.B., Cegan T., Prokofev P.A., Lasek S., Jurica J., Dormidontov N.A., Bakulina A.S., «Electrochemical corrosion tests of Nd-Fe-B-based magnetic materials with modified structure», Journal of Physics: Conference Series, Volume 1758, VIII International Conference "Functional Nanomaterials and High-Purity Substances FNM (2020) 5-9 October 2020, Suzdal, Russian Federation; DOI 10.1088/1742-6596/1758/1/012038.

12. Prokofev, P.A., Kolchugina, N.B., Skotnicova, K., Burkhanov, G.S., Kurska, M., Zheleznyi, M.V., Dormidontov, N.A., Cegan, T., Bakulina, A.S., Koshkidko, Y.S., Smetana, B. Blending Powder Process for Recycling Sintered Nd-Fe-B Magnets, Materials, 2020, 13 (14), article no. 3049; DOI: 10.3390/ma13143049, Web of Sci, Scopus, IF 3.057.

ПАТЕНТЫ:

13. Патент №2685708, Способ изготовления термостабильных редкоземельных магнитов. Авторы: Бурханов Г.С., Лукин А.А., Кольчугина Н.Б., Прокофьев П.А., Кошкидько Ю.С., Скотницова К., 23.04.2019

14. Патент RU 2 767 131 C1 Способ изготовления спеченных редкоземельных магнитов из вторичного сырья. Авторы: Прокофьев П. А., Кольчугина Н. Б., Дормидонтов Н. А., Бакулина А. С., Русинов Д. А., Железный М. В., 16.03.2022

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Matsuura Y. Recent development of Nd-Fe-B sintered magnets and their application // JMMM. – 2006. V. 303 – P.344-347;
- 2 Herbst J.F., Croat J.J. Pinkerton E. Relations between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄B // Physical Rev. B. – 1984. - V. 29. – N. 7. – P. 3.
- 3 Davis R.L., Day R.K., Dunlop J.B. Spin reorientation in Tm₂Fe₁₄B // Solid State Comm. – 1985. – V. 56. – N. 2. – P. 181-183.
- 4 Yelon W.B., Herbst J.F. Neutron scattering studies of the spin reorientation in Er₂Fe₁₄B // J. Appl. Phys. – 1986. – V. 59. – N. 1. – P. 93-96.
- 5 Sankar S. G., Narasimhan K.S.V.L. Origin of spin reorientation in rare earth-ironboron permanent magnets // J. Magn. and Magnet. Materials. – 1986. – V. 54-57. – P. 530-532.
- 6 Boltich E. B., Wallase W. E. Differences in the low temperature magnetic anisotropy of Nd₂Fe₁₄B and Pr₂Fe₁₄B interpreted on a crystal field model // Solid State Comm. – 1985. – V. 55. - N. 6. – P. 529-532.
- 7 Mossbauer study of the intermetallic compound Nd₂Fe₁₄B / H. Onodera, A. Fujita, H. Yamamoto e.a. // J. Magnet. and Magnet. Materials. – 1987. – V. 68. – P. 6-14.
- 8 Mossbauer study of the intermetallic compound Nd₂Fe₁₄B. II. Temperature dependence and spin reorientation / H. Onodera, H. Yamaychi, M. Yamada e.a. // J. Magnet. And Magnet. Materials. – 1987. – V. 68. – P. 15-27.
- 9 Skomski R., Coey J.M.D. Giant energy product in nanostructured two-phase magnets // Physical Review B. –1993. – Vol. 48, № 21. – P. 15812- 15816.
- 10 Matsuura Y. Recent development of Nd-Fe-B sintered magnets and their applications // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006.– Vol. 303. – P. 344-347.
- 11 J.J. Croat, J.E Herbst, R.W. Lee, and E.E. Pinkerton, "Pr-Fe and Nd-Fe Based Materials: a New Class of High Performance Permanent Magnets," J. Appl. Phys., 55(6), 2078-2082 (1984).

- 12 G.C. Hadjipanayis, R.C. Hazelton, and K.P. Lawless, "Cobalt Free Permanent Magnet Materials Based on Iron-Rare-Earth Alloys," *J. Appl. Phys.*, 55(6), 2073-2077 (1984).
- 13 N.C. Koon and B.N. Das, "Crystallization of FeB Alloys With Rare Earths to Produce Hard Magnetic Materials," *J. Appl. Phys.*, 55(6), 2063 -2066 (1984).
- 14 M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, "New Material for Permanent Magnets on a Base of Nd and Fe," *J. Appl. Phys.*, 55, 2083-2087 (1984).
- 15 K.H.J. Buschow, *New Permanent Magnet Materials*, *Mater. Sci. Rep.*, 1986, 1, p 1-64 35.
- 16 K.H.J. Buschow, D.B. de Mooij, and H.M. Van Noort, *The FeRich Isothermal Section of Nd-Fe-B at 900 C*, *Philips J. Res.*, 1985, 40, p 227-238 36.
- 17 G. Schneider, ETh Heing, G. Petzow, and H.H. Stadelmaier, *Phase Relations in the Fe-Nd-B System*, *Z. Metallkd.*, 1986, 77, p 755-761 37.
- 18 J.F. Herbst, J.J. Croat, and F.E. Pinkerton, *Relationships Between Crystal Structure and Magnetic Properties*, *Phys. Rev. B*, 1986, 29, p 4176-4178 38.
- 19 N. Zhang and Y. Luo, *Phase Diagram of Nd-Fe-B Ternary System*, *Sci. Sin. Ser. B*, 1989, 5, p 329-332 39.
- 20 G.C. Che and J.K. Liang, *Phase Diagram of Nd-Fe-B Ternary System*, *Sci. Sin. A*, 1986, 29, p 1172-1185
- 21 J.E Herbst, J.J. Croat, E.E. Pinkerton, and W.B. Yelon, "Relationships between Crystal Structure and Magnetic Properties in Nd₂Fe₁₄B," *Phys. Rev. B*, 29(7), 4176-4178 (1984).
- 22 A. Bezinge, K. Yvon, H.E Braun, J. Muller, and H.-U. Nissen, "Nd_{1+x}Fe_{4-4x}B₄: A Composition-Modulated Compound with Incommensurate Composite Crystal Structure," *Phys. Rev. B*, 36,1406-1409 (1987).
- 23 D.B. de Mooij and K.H.J. Buschow, "Note on the Structure and Composition of the B-Rich Ternary Phase in the Nd-Fe-B System," *Philips J. Res.*, 43(1), 70-74 (1988).

- 24 E.-Th. Henig, G. Schneider, and H.H. Stadelmaier, "Metastable Solidification of Fe-Rich Iron-Neodymium-Boron Alloys," *Z Metallkd.*, 78(11), 818-820 (1987).
- 25 F.G.J. Landgraf, G.S. Schneider, V. Villas-Boas, and E.E. Missell, "Solidification and Solid State Transformations in Fe-Nd: A Revised Phase Diagram," *J. Less-Common Met.*, 163(1), 209-218 (1990).
- 26 F.J.G. Landgraf, E.P. Missel, G. Knoch, B. Grieb, and E.-T. Henig, "Binary Fe-Nd Metastable Phases in the Solidification of FeNd-B Alloys," *J. Appl. Phys.*, 70(10), 6107-6109 (1991).
- 27 K.H.J. Buschow, D.B. de Mooij, and H.M. Van Noort, "The Fe-Rich Isothermal Section of Nd-Fe-B at 900 °C ~ *Philips J. Res.*, 40, 227-238 (1985).", K.H.J. Buschow, D.B. de Mooij, J.L.C. Daarns, and H.M. Van Noort, "Phase Relationships, Magnetic and Crystallographic Properties of Nd-Fe-B Alloys," *J. Less-Common Met.*, 115, 357-366 (1986).
- 28 N.F. Chaban, Yu.B. Kuz'ma, N.S. Bilonizhko, O.O. Kachmar, and N.V. Petrov, Ternary (Nd, Sm, Gd)-Fe-B Systems, *Dopov. Akad. Nauk URSR Ser. A Fiz. Mat. Tekh. Nauki.*, 1979, 10, p 873-876
- 29 K.H.J. Buschow, D.B. de Mooij, and H.M. Van Noort, The Fe-Rich Isothermal Section of Nd-Fe-B at 900 °C, *Philips J. Res.*, 1985, 40, p 227-238
- 30 G. Schneider, E.Th. Henig, G. Petzow, and H.H. Stadelmaier, Phase Relations in the Fe-Nd-B System, *Z. Metallkd.*, 1986, 77, p 755-761
- 31 N. Zhang and Y. Luo, Phase Diagram of Nd-Fe-B Ternary System, *Sci. Sin. Ser. B*, 1989, 5, p 329-332
- 32 V. Raghavan, The B-Fe-Nd (Boron-Iron-Neodymium) System, Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 6A, *Ind. Inst. Metals, Calcutta*, 1992, p 374-386.
- 33 A. Malfliet, G. Cacciamani, N. Lebrun, and P. Rogl, Boron-Iron-Neodymium. Iron System, Part 1, Springer, Berlin, 2008, p 482-511
- 34 K.G. Knoch, B. Reinsch, and G. Peztow, Nd₂Fe₁₄B Its Region of Primary Solidification, *Z. Metallkd.*, 1994, 85, p 350-353

- 35 F.J.G. Landgraf, F.P. Missell, G. Knoch, B. Grieb, and E.T. Heing, Binary Fe-Nd Metastable Phase in the Solidification of Fe-Nd-B Alloys, *J. Appl. Phys.*, 1991, 70, p 6107-6109
- 36 D. Divord and P. Tenaud, Refinement of the Crystal Structure of $R_{1+z}Fe_4B_4$ Compounds (R = Nd, Gd), *J. Less-Common Met.*, 1986, 123, p 109-116
- 37 D.B. De Mooij and K.H.J. Buschow, Note on the Structure and Composition of the B-rich Ternary Phase in the Nd-Fe-B System, *Philips J. Res.*, 1988, 43, p 70-74
- 38 Annelies Malfliet, Gabriele Cacciamani, Nathalie Lebrun and Peter Rogl / B-Fe-Nd Ternary Phase Diagram Evaluation / URL: https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_010972_02
- 39 Phase diagram of the Nd-Fe-B ternary system / Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto e.a. // *Japan J. Appl. Phys.* – 1985. – V. 24. – N. 8. – P. L635-L637.
- 40 Liu G.Q., Xu P.G., Zhang W.J. Three-dimensional topological model of Nd-Fe-B ternary phase diagram and its vertical sections // *Science in China.* – 1993. – V. 36. – N. 11. – P. 1386-1396.
- 41 Minxiang PAN, Pengyue ZHANG, Xianjun LI, Hongliang GE, Qiong WU, Zhiwei JIAO Effect of Terbium addition on the coercivity of the sintered NdFeB magnets, *Journal of Rare Earths* Volume 28, Supplement 1, December 2010, Pages 399-402
- 42 A.Kianvash, R.S.Mottram, I.R.Harris Densification of a $Nd_{13}Fe_{78}NbCoB_7$ -type sintered magnet by (Nd, Dy)-hydride additions using a powder blending technique, *Journal of Alloys and Compounds* Volume 287, Issues 1–2, 1 June 1999, Pages 206-214
- 43 W.F. Li, T. Ohkubo, K. Hono Effect of post-sinter annealing on the coercivity and microstructure of Nd–Fe–B permanent magnets, *Acta Materialia* Volume 57, Issue 5, March 2009, Pages 1337-1346
- 44 Tae-Hoon Kim, Seong-Rae Lee, Jin Woo Kim, Young Do Kim, Hyo-Jun Kim, Min-Woo Lee, and Tae-Suk Jang Optimization of the post-sintering annealing condition for the high Cu content Nd-Fe-B sintered magnet, *Journal of Applied Physics* 115, 17A770 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4869157>

- 45 O. M. Ragg and I. R. Harris, *J. Alloys Compd.* 209, 125 (1994). 8O. M. Ragg and I. R. Harris, *J. Alloys Compd.* 256, 252 (1997).
- 46 Pandian S, Chandrasekaran V, Mark, Iyer K J L, Rama RAO K V S. Effect of Al, Cu, Ga, and Nb additions on the magnetic properties and microstructural features of sintered NdFeB. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(10)
- 47 Ozaki Y., Kogiku F., Shimotamai M. Two-phase microstructure in Pr-(Fe, Co, Ni)-B sintered magnets // *J. Alloys and Comp.* – 1994. – V. 210. – P. 99-102.
- 48 Barbosa L.P., Takiishi H., Faria R.N. The effect of cobalt content on the microstructure of Pr-Fe-Co-B-Nb magnets // *JMMM.* – 2004. – V. 268. – P. 132-139.
- 49 Effect of Ga on the microstructure and magnetic properties of HDDR processed Nd-Fe-B powder / H. Sepehri-Amin, W.F Li., T. Ohkubo e.a. // *Acta Materialia.* – 2010. – V. 58. – P. 1309-1316.
- 50 Coercivity enhancement of HDDR processed Nd-Fe-B powders by the diffusion of Nd-Cu eutectic alloys / H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Nishiuchi e.a. // *Scripta Materialia.* – 2010. – V. 63. – P. 1124-1127.
- 51 Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Hono K. The mechanism of coercivity enhancement by the grain boundary diffusion process of Nd-Fe-B sintered magnets // *Acta Materialia.* – 2013. – V. 61. – N. 6. – P. 1982-1990.
- 52 Grain boundary and interface chemistry of an Nd-Fe-B sintered magnets / H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima. e.a. // *Acta Materialia.* – 2012. – V. 60. – P. 819-830.
- 53 X.D. Xu, Z.J. Dong, T.T. Sasaki, Xin Tang, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono Influence of Ti addition on microstructure and magnetic properties of a heavy-rare-earth-free Nd-Fe-B sintered magnet, *Journal of Alloys and Compounds* Volume 806, 25 October 2019, Pages 1267-1275
- 54 Tenaud, P., Vial, E., and Sagawa, M., «Improved Corrosion and Temperature Behavior of Modified Nd-Fe-B magnets,» *IEEE Transactions on Magnetism*, Vol. 36, № 5, 1990, p. 1730;

- 55 Hirosawa, S., Tomizawa, H., Mino, S., and Hamamura, A., «High-coercivity Nd-Fe-B Type Permanent Magnets with Less Dysprosium,» IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 26, № 5, 1990, p. 1960
- 56 Fang J.S., Chin T.S., Chin S.K. Magnetic properties of nanocomposite Fe₈₈-XMXNd₆B₆ (M= Zr or Nb) by rapid thermal allealing// Proc. 14 Internanional workshop on rare earth magnets and their applications. – Brasil: San Paulo, 1996. – P. 118.
- 57 Лукин А.А., Дормидонтов А.Г., Егоров С.М. Перспективные материалы для постоянных магнитов. // Обзор. Сер. 8. М.: Поиск, 1992. –100 С.
- 58 Boltich E. B., Wallase W. E. Differences in the low temperature magnetic anisotropy of Nd₂Fe₁₄B and Pr₂Fe₁₄B interpreted on a crytal field model // Solid State Comm. – 1985. – V. 55. N. 6. – P. 529-532.
- 59 J. D. Angelo, C. C. Motta, L. P. Barbosa, H. Takiishi, I. Costa and R. N. Faria The Effect of Niobium and Boron Content on Magnetic Properties and Corrosion Resistance of Pr-Fe-Co-B-Nb HD Magnets, Materials Science Forum Vols. 591-593 (2008) pp 96-101.
- 60 Magnetisation and magnetic anisotropy of R₂Fe₁₄B measured on single crystals / S. Hirosawa, Y. Matzuura, H. Yamamoto e.a. // J. Appl. Phys. – 1986. – V. 59. – N. 3. – P. 873-879.
- 61 Kitano Y., Shimomura J., Shimotomai M. Analytical electron microscopy of Ti-doped Nd-TM-B magnets // J. Appl. Phys. – 1991. – V. 69. – N. 8. – P. 6055-6057.
- 62 Masashi Matsuura, Ryota Goto, Nobuki Tezuka and Satoshi Sugimoto Influence of Nd Oxide Phase on the Coercivity of Nd-Fe-B Thin Films, Materials Transactions, Vol. 51, No. 10 (2010) pp. 1901 to 1904
- 63 PAN Minxiang, ZHANG Pengyue, LI Xianjun, GE Hongliang, WU Qiong, JIAO Zhiwei, LIU Tingting Effect of Terbium addition on the coercivity of the sintered NdFeB magnets, JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 28, Spec. Issue, Dec. 2010, p. 399
- 64 В.А. Глебов, В.В. Сафронов, Э.Н. Шингарев. Перспективы развития технологии получения быстрозакаленных материалов системы Nd-Fe-B. / Тез.

докл. XIV Международной конференции по постоянным магнитам. – (Суздаль, 22-26 сентября). 2003, с 30-31.

65 Глебов В.А., Шингарев Э.Н., Лилеев А.С., Ягодкин Ю.Д. Производство быстрозакаленных нанокристаллических сплавов Nd-Fe-B методом центробежного распыления. //Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование. Тез. докл. II Российско-Японский семинар. 25 марта. 2003. М. : МГИУ. с 186-192.

66 О.И. Попова, В.А. Глебов, А.В. Глебов, В.С. Нефедов, Э.Н. Шингарев. Кристаллизационный отжиг быстрозакаленных материалов Nd-Fe-B. / Тез. докл. XIV Международной конференции по постоянным магнитам. – (Суздаль, 22-26 сентября). 2003, с 80-81.

67 А.В. Глебов, В.А. Глебов, Ю.Д. Князев, В.С. Нефедов, Э.Н. Шингарев. Высокоселективная магнитная сепарация быстрозакаленных порошков Nd-Fe-B. / Тез. докл. XIV Международной конференции по постоянным магнитам. – (Суздаль, 22-26 сентября). 2003, с 212-213.

68 W.Q.Liu, H.Sun, X.F.Yi, X.C.Liu, D.T.Zhang, M.Yue, J.X.Zhang Coercivity enhancement in Nd-Fe-B sintered permanent magnet by Dy nanoparticles doping, Journal of Alloys and Compounds Volume 501, Issue 1, 2 July 2010, Pages 67-69

69 Bernardi J., Fidler J., Sagawa M., Hirose Y., Microstructural analysis of strip cast Nd-Fe-B alloys for high (BH)_{max} magnets // J. Appl. Phys. -1998.-Vol. 83,N 11.- P. 6396-6398

70 N. Talijana, V. Cosovic, J. Stajic-Trosic, T. Zak Phase composition and magnetic properties of melt-spun Nd-Fe-B alloy, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272–276 (2004) e1911–e1912

71 J. Bernardi, J. Fidler, M. Sagawa, Y. Hirose Microstructural analysis of strip cast Nd-Fe-B alloys for high (BH)_{max} magnets, Journal of Applied Physics 83, 6396 (1998); <https://doi.org/10.1063/1.367557>

72 D. Yu. Vasilenko, A. V. Shitov, A. V. Vlasyuga, A. G. Popov, N. V. Kudrevatykh, and N. V. Pechishcheva MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF Nd – Fe – B ALLOYS PRODUCED BY STRIP CASTING AND OF PERMANENT

MAGNETS FABRICATED FROM THEM, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 56, Nos. 11 – 12, March, 2015 (Russian Original Nos. 11 – 12, November – December, 2014), DOI 10.1007/s11041-015-9803-8

73 I.R.HarrisC.NobleT.Bailey The hydrogen decrepitation of an Nd₁₅Fe₇₇B₈ magnetic alloy, Journal of the Less Common Metals Volume 106, Issue 1, March 1985, Pages L1-L4

74 McGuinness, P. J., Harris, I. R., Rozendaal, E., Ormerod, J. and Ward, M., Journal of Material Science, 1986,21,4107., McGuinness, P. J. and Harris, I. R., Journal of Applied Physics, 1988, 64(10), 5308.

75 McGuinness, P. J., Harris, I. R., Scholz, U. D. and Nagel, H., Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 1989, 163, 687-692.

76 Harris, I. R. and McGuinness, P. J., 11th International Workshop on RE Magnets and their Applications. Pittsburgh, PA, 1990, pp. 2948., Williams, A. J., McGuinness, P. J. and Harris, I. R., Journal of Less-Common Metals, 1991, 171, 149-155.

77 A. Kianvasha, R.S. Mottram, I.R. Harris Densification of a Nd₁₃Fe₇₈NbCoB₇ - type sintered magnet by (Nd, Dy)- hydride additions using a powder blending technique, Journal of Alloys and Compounds 287 (1999) 206–214

78 Tae-Hoon Kim, Seong-Rae Lee, Hyo-Jun Kim, Min-Woo Lee, and Tae-Suk Jang, Magnetic and microstructural modification of the Nd–Fe–B sintered magnet by mixed DyF₃/DyH_x powder doping, Journal of Applied Physics 115, 17A763 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4867965>

79 Pan Liu , Tianyu Ma, Xinhua Wang, Yujing Zhang, Mi Yan Role of hydrogen in Nd–Fe–B sintered magnets with DyH_x addition, Journal of Alloys and Compounds 628 (2015) 282–286

80 Gaolin Yan, P.J. McGuinness, J.P.G. Farr, I.R. Harris Optimisation of the processing of Nd–Fe–B with dysprosium addition, Journal of Alloys and Compounds 491 (2010) L20–L24

- 81 Нагата Х., Сагава М. Идеальная технология получения спеченных магнитов NdFeB // *Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование: материалы семинара*. М.: МГИУ, 2003. С. 105–113.
- 82 Shelder G., Henig E., Missell F.P., Petzow G. Microstructure of sintered Fe–Nd–B magnets // *Z. Metallkunde*. 1990. Vol. 81. No. 5. P. 322–329.14
- 83 H. Kronmüller, K.-D. Durst and M. Sagawa, *J. Magn. Magn. Mater.* 74 (1988) 291.
- 84 B.M. Ma and R.F. Krause, *Proc. of 5th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys*, Bad Soden (1987) p. 141.
- 85 C.N. Christodoulou, J. Schlup and G.C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 3760.
- 86 P. Nothnagel, K.-H. Müller, D. Eckert and A. Handstein The influence of particle size on the coercivity of sintered NdFeB magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 101 (1991) 379-381
- 87 Ormerod J. Powder metallurgy of rare earth permanent magnets // *Metals and Materials*. 1988. Vol. 4. No. 8. P. 478–482.
- 88 S. Namkung, D.H. Kim and T.S. Jang EFFECT OF PARTICLE SIZE DISTRIBUTION ON THE MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF SINTERED NdFeB MAGNETS, *Reviews on Advanced Materials Science* 28(2):185-189
- 89 Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии (в 2-х томах), М.: МИСИС, 2002, 690 с.
- 90 Bai, G., Gao, R.W., Sun, Y., Han, G.B., Wang, B.: *J. Magn. Magn. Mater.* 308, 20 (2007)
- 91 M. Başoğlu, E. Yanmaz Effects of Sintering Temperature on Microstructure and Magnetic Properties of Nd–Fe–B Magnets, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* volume 26, pages1703–1705 (2013)
- 92 Song-E Park, Tae-Hoon Kim, Seong-Rae Lee, Seok Namkung, and Tae-Suk Jang Effect of sintering conditions on the magnetic and microstructural properties

- of Nd–Fe–B sintered magnets doped with DyF₃ powders, J Appl Phys. 2012 Apr 1; 111(7): 07A707–07A707-3.
- 93 Jin Woo Kim, Sun Yong Song, Young Do Kim Effect of cyclic sintering process for NdFeB magnet on microstructure and magnetic properties, Journal of Alloys and Compounds, Volume 540, 5 November 2012, Pages 141-144
- 94 M. Matsuura, S. Sugimoto, R. Goto, N. Tezuka J. Appl. Phys., 105 (2009), p. 07A741
- 95 ZHENG Hua-jun, HUANG Jian-guo, MA Chun-an, Effect of Annealing on the Magnetism of the Sintered NdFeB Magnet, Transactions of Materials and Heat Treatment 25(5):69-72
- 96 A. Kianvash EFFECT OF POST-SINTERING ANNEALING TREATMENT ON MAGNETIC PROPERTIES OF SOME Nd-Fe-B BASED MAGNETS, Volume 15, Issue 1, TRANSACTIONS B: Applications, April 2002
- 97 Eva Afrilinda, Dagus Resmana Djuanda, Shinta Viridhian, Martin Doloksaribu, Moch Iqbal Zaelana Muttahar, and Sri Bimo Pratomo Morphology of NdFeB-Type Permanent Magnet Coercivity Enhancement by Heat Treatment Process, Indones. J. Chem., 2021, 21 (3), 626 – 634
- 98 ГОСТ Р 52956-2008 Материалы магнитотвердые спеченные на основе сплава неодим-железо-бор
- 99 Herbst J.F. R₂Fe₁₄B materials: Intrinsic properties and technological aspects // Rev. Mod. Phys. 1991. Vol. 63. P. 819–898
- 100 Kou X.C., Kronmuller H., Givord D., Rossignol M.F. Coercivity mechanism of sintered Pr₁₇Fe₇₅B₈ and Pr₁₇Fe₅₃B₃₀ permanent magnets // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. P. 3849–3860.
- 101 Tan X.H., Chan S.F., Han K., Xu H. Combined effects of magnetic interaction and domain wall pinning on the coercivity in a bulk Nd₆₀Fe₃₀Al₁₀ ferromagnet // Sci. Rep. 2014. Vol. 4. P. 6805.
- 102 Skomski R., Coey J.M.D. Permanent Magnetism. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1999. 404 p.

- 103 B.E. Davies, R.S. Mottram, I.R. Harris // *Materials Chemistry and Physics*, V. 67, P. 272 (2001).
- 104 S.J. Collocott, J.B. Dunlop // *J. Magn. Magn. Mater.* V. 320, P. 2089 (2008).
- 105 X.C. Kou H. Kronmuller // *Phys. Rev. B* V. 50, P. 3849 (1994).
- 106 I.V. Mitchell, J.M. Coey, D. Givord, I. R. Harris, and R. Hanitsch, ed. *Concerted European Action on Magnets (CEAM)*. Essex: Elsevier Science Publishers LTD, 2012, 928 p.
- 107 O. Gutfleisch, M.A. Willard, E. Bruck, C.H. Chen, S.G. Sankar, J.P. Liu. *Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient*. *Adv. Mater.* 2011 (23) 821-842.
- 108 X.J. Cao, L. Chen, S. Guo, X.B. Li, P.P. Yi, A.R. Yan, G.L. Yan, Coercivity enhancement of sintered Nd-Fe-B magnets by efficiently diffusing DyF₃ based on electrophoretic deposition. *J. Alloy. Compd.* 2015 (631) 315-320.
- 109 M. Yue, W.Q. Liu, D.T. Zhang, Z.G. Jian, A.L. Cao, J.X. Zhang, Tb nanoparticles doped Nd-Fe-B sintered permanent magnet with enhanced coercivity. *Appl. Phys. Lett.* 2009 (94) 092501.
- 110 W.-Q. Liu, C. Chang, M. Yue, J.-S. Yang, D.-T. Zhang, J.-X. Zhang, Y.-Q. Liu / Coercivity, microstructure, and thermal stability of sintered Nd-Fe-B magnets by grain boundary diffusion with TbH₃ nanoparticles // *Rare Metals*. – 2017. – Vol. 36. – No. 9. – P. 718-722.
- 111 T. Iriyama Recent trends and perspectives on development of permanent magnets in Japan, *Proceedings of the 23rd International Workshop on Rare-Earth and Further Permanent Magnets and Their Applications*. Annapolis, Maryland, USA, 2014. – P.180-188.
- 112 A.A. Lukin, N.B. Kolchugina, G.S. Burkhanov, N.E. Klyueva, K. Skotnicova, Role of Terbium Hydride Additions in the Formation of Microstructure and Magnetic Properties of Sintered Nd-Pr-Dy-Fe-B Magnets. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2013 (4) 256-259.
- 113 G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, A.A. Lukin, Y.S. Koshkid'ko, J. Cwik, K. Skotnicova, V. V. Sitnov, *Structure and Magnetic Properties of Nd-Fe-B Magnets*

Prepared from DyH₂-Containing Powder Mixtures. Inorg. Mater. Appl. Res. 2018 (9)509-516.

114 W.Q. Liu, C. Li, M. Zakotnik, M. Yue, D.T. Zhang, T.Y. Zuo / Waste Nd-Fe-B sintered magnets recycling by doping with DyH₃ nanoparticles // Proceedings of the 23rd International Workshop on Rare-Earth and Further Permanent Magnets and Their Applications. Annapolis, Maryland, USA, 2014. – P. 116-118.

115 K.-H. Bae, T.-H. Kim, S.-R. Lee, S. Namkung, T.-S. Jang / Effects of DyH_x and Dy₂O₃ powder addition on magnetic and microstructural properties of Nd-Fe-B sintered magnets // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 112. – P. 093912.

116 C. Chang, W.Q. Liu, D. Wu, M. Yue, D.T. Zhang, T.Y. Zuo / Coercivity enhancement of bulk sintered Nd-Fe-B magnets by DyH₃ nanoparticles // Proceedings of the 23rd International Workshop on Rare-Earth and Further Permanent Magnets and Their Applications. Annapolis, Maryland, USA, 2014. – P.157-159.

117 S. Guo, Q.Y. Zhou, R.J. Chen, D. Lee, A.R. Yan / Microstructure and magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets with high hydrogen content // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 109. – P. 07A734.

118 T. Mizoguchi, M. Sagawa, N. Iwata, H. Matsui, A. Kimura // Proceedings of 2014 International Conference on NdFeB Magnets: Supply Chain, Critical Properties & Applications, 2014. – P. 154-157.

119 Y. Zhang, T. Ma, X. Liu, P. Liu, J. Jin, J. Zou, M. Yan, Coercivity enhancement of Nd-Fe-B sintered magnets with intergranular adding (Pr, Dy, Cu)-H_x powders. J. Magn. Mater. 2016 (399) 159-163).

120 Y. Zhang, T. Ma, X. Liu, P. Liu, J. Jin, J. Zou, and M. Yan, Coercivity Enhancement of Nd-Fe-B Sintered Magnets with Intergranular Adding (Pr, Dy, Cu) - H_x Powders, J. Magn. Mater., 2016, 399, p 159-163

121 M.-W. Lee, K.-H Bae, S.-R. Lee, H.-J., Kim, T.-S. Jang, Microstructure and magnetic properties of NdFeB sintered magnets diffusion-treated with Cu/Al mixed DyCo alloy powder, Arch. Metall. Mater., 2017 (62) 1263-1266.

- 122 J. Ni, T. Ma, and M. Yan, Changes of microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets by doping Al-Cu. *J. Magn. Mater.* 2011 (323) 2549-2553
- 123 Chaoxiang Jin, Renjie Chen, Wenzong Yin, Xu Tang, Zexuan Wang, Jinyun Ju, Don Lee, Aru Yan, Magnetic properties and phase evolution of sintered Nd-Fe-B magnets with intergranular addition of Pr-Co alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 670 (2016) 72-77.
- 124 Co-Pr (Cobalt-Praseodymium), *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry* 5C
- 125 Wernick, J.H., Geller, S.: *Trans. AIME* 218 (1960) 866.
- 126 Ostertag, W.: *Trans. AIME* 239 (1967) 690
- 127 Schweizer, J.: *Phys. Lett. A* 24 (1967) 739.
- 128 Mansey, R.C., Raynor, G.V., Harris, I.R.: *J. Less-Common Met.* 14 (1968) 337.
- 129 Velge, W.A.J.J., Buschow, K.H.J.: *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 1717.
- 130 Buschow, K.H.J., van der Goot, A.S.: *J. Less-Common Met.* 18 (1969) 309.
- 131 Ray, A.E., Hoffer, G.I.: *Proc. 8th Rare Earth Res. Conf., Vol. II, Reno, Nevada, 1970*, pp. 1, 524.
- 132 Buschow, K.H.J.: *Philips Res. Rept.* 26 (1971) 49.
- 133 Khan, Y.: *Acta Crystallogr., Sect. B* 29 (1973) 2502.
- 134 Ray, A.E., Biermann, A.T., Harmer, R.S., Davison, J.E.: *4 Cobalt 1973*, 90, 103.
- 135 Ray, A.E., Biermann, A.T., Harmer, R.S., Davison, J.E., in: *Proc. 10th Rare Earth Res. Conf., Vol. II, C.J. Kavane, T. Moeller, (eds.) Carfree, Arizona, 1973*, p. 711.
- 136 Deryagin, A., Ulyanov, A., Kudrevatykh, N., Barabanova, E., Bashkov, Y., Andreev, A., Tarasov, A.: *Phys. Status Solidi (a)* 23 (1974) K 15.
- 137 Khan, Y.: *Acta Crystallogr., Sect. B* 30 (1974) 1533.
- 138 Kharcenko, O.I., Koshel, O.S., Bodak, O.I.: *Akad. Nauk Ukr. SSR, Inst. Metallofiz.* 52 (1974)

- 139 Moreau, J.M., Paccard, D.: Acta Crystallogr., Sect. B 32 (1976) 1654
- 140 Massalski, T. B. (Ed.), Binary Alloy Phase Diagrams, 2'nd edition, ASM International, Metals Park, Ohio, 1990
- 141 Co-Dy (Cobalt-Dysprosium), Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 5C
- 142 Wernick, J.H., Geller, S.: Acta Crystallogr. 12 (1959) 662
- 143 Nassau, K., Cherry, L.V., Wallace, W.E.: Phys. Chem. Solids 16 (1960) 123
- 144 Baenziger, N.C., Moriarty jr., J.R.: Acta Crystallogr. 14 (1961) 948
- 145 Wood, J.D., Conrad, G.P., in: "Rare Earth Research II", K.S. Vorres (ed.), Proc. Third Conf. 1963, p. 209; New York: Gordon and Breach Sci. Publ., 1964.
- 146 Bertaut, E.F., Lemaire, R., Schweizer, J.: Bull Soc. Sci. Fr. Miner. Cristallogr. 88 (1965) 580
- 147 Bouchet, G., Laforest, J., Lemaire, R., Schweizer, J.: C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. B 262 (1966) 1227.
- 148 Buschow, K.H.: J. Less-Common Met. 11 (1966) 204.
- 149 Ostertag, W., Strnat, K.J.: Acta Crystallogr. 21 (1966) 560
- 150 Ostertag, W.: J. Less-Common Met. 13 (1967) 385
- 151 Berthet-Colominas, C., Laforest, J., Lemaire, R., Pauthenet, R., Schweizer, J.: Cobalt 1968, 83
- 152 Shen Y.R., Kumar R.S., Cornelius A.L., Nicol M.F.: *High-pressure structural studies of dysprosium using angle-dispersive x-ray diffraction*; Phys. Rev. B **75(064109)** (2007) 1-9.
- 153 Co-Tb (Cobalt-Terbium), Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 5C
- 154 Dwight, A.E.: Acta Crystallogr., Sect. B 24 (1968) 1395
- 155 Lemaire, R., Schweizer, J., Yakinthos, J.: Acta Crystallogr., Sect. B 25 (1969) 710
- 156 Moffatt, W.G.: "Binary Phase Diagrams Handbook", General Electric Comp., Schenectady, N.Y., 1972
- 157 Deryagin, A.V., Kudrevatykh, N.V.: Phys. Status Solidi (a) 30 (1975) K 129.

- 158 Adams, W., Moreau, J.M., Parth, E., Schweizer, J.: *Acta Crystallogr., Sect. B* **32** (1976) 2697.
- 159 Burnasheva, V.V., Klimeshin, V.V., Yartys, V.A., Semenenko, K.N.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **15** (1979) 627.
- 160 Markosyan, A.S.: *Fiz. Tverd. Tela* **22** (1980) 2023
- 161 Subramanian P.R., Laughlin D.E.: *Cu-Pr (Copper-Praseodymium)*. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio **2** (1990) 1458-1459
- 162 Asano H., Umino M., Onuki Y., Komatsubara T., Izumi F., Watanabe N.: *Neutron Diffraction Study on the Low-Temperature Monoclinic Form of PrCu₆*. *Journal of the Physical Society of Japan* **56** (1987) 2245-2247/179.
- 163 Buschow K.H.J., Van Der Goot A.S.: *Composition and Crystal Structure of Hexagonal Cu-rich Rare Earth-Copper Compounds*. *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **27** (1971) 1085-1088
- 164 Pop I., Rus E., Coldea M., Pop O.: *Knight Shift and Magnetic Susceptibilities of Intermetallic Compounds PrCu₄ and PrCu₅*. *Physica Status Solidi A: Applied Research* **54** (1979) 365-368
- 165 Garde C.S., Ray J., Chandra G.: *Electrical resistivity, thermopower and thermal conductivity studies of (Sm_{1-x}Y_x)Cu₂ and RCu₂ (R= Gd, Pr or Tb) systems*. *Journal of Physics: Condensed Matter* **5** (1993) 6737-6744
- 166 Walline R.E., Wallace W.E.: *Magnetic and Structural Characteristics of Lanthanide-Copper Compounds*. *Journal of Chemical Physics* **42** (1965) 604-607
- 167 Cu-Dy Binary Phase Diagram, https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0908179
- 168 Morin P., Pierre J.: *Thermal Expansion and Magnetostriction in Rare-Earth Equiatomic Compounds with Cu, Ag, Zn*. *Physica Status Solidi A: Applied Research* **21** (1974) 161-166
- 169 Buschow K.H.J., Van Der Goot A.S., Birkhan J.: *Rare-earth copper compounds with AuBe₅ structure*. *Journal of the Less-Common Metals* **19** (1969) 433-436

- 170 Kuz'ma Y.B., Milyan V.V.: *Phase equilibria in the system Dy-Cu-Al at 500 °C*. Russian Metallurgy (translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metal-ly) 1 (1989) 216-218
171. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 5D (Cr-Cs – Cu-Zr) https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-47417-3_1122
- 172 Dy-Pr (Dysprosium-Praseodymium), Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 5E(Dy-Er – Fr-Mo), https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-48786-9_1162
- 173 Dy-Tb (Dysprosium-Terbium), Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chem-istry 5E, (Dy-Er – Fr-Mo), https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-48786-9_1175
- 174 Pr-Tb (Praseodymium-Terbium) Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 5I(Ni-Np – Pt-Zr) https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-70692-2_2504
- 175 H-Pr (Hydrogen-Praseodymium), Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 5F(Ga-Gd – Hf-Zr), https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-44996-6_1544
- 176 Dy-H (Dysprosium-Hydrogen) Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chem-istry 5E (Dy-Er – Fr-Mo) https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-48786-9_1141
- 177 Pebler A., Wallace W.E.: *Crystal structures of some lanthanide hydrides*. Journal of Physical Chemistry **66** (1962) 148-151
- 178 Mansmann M., Wallace W.E.: *The structure of HoD₃*. Journal de Physique (Paris) (or Journal de Physique (Orsay)) **25** (1964) 454-459
- 179 H.H. Van Mal, K.H.J. Buschow and A.R. Miedema, Hydrogen absorption of rare-earth (3d) transition intermetallic compounds, Journal of the Less-Common Metals, 49 (1976), 473-475.
- 180 HENRY A. KIERSTEAD, The hydrides of TbCo₃ and YCo₃, Journal of the Less-Common Metals, 81 (1981), 221-227.

- 181 Kiyoshi Aoki, Katsuhiko Mori and Tsuyoshi Masumoto, Pressure Dependence of Hydrogen-Induced Amorphization in C15 Laves Phases TbM_2 ($M = Fe, Co$ and Ni), *Materials Transactions*, Vol. 43, No. 11 (2002) pp. 2685 to 2691.
- 182 Mushnikov, N.V.; Yermakov, A.Ye.; Zajkov, N.K.; Shtolz, A.K., “Hydrogen-induced decomposition in $Pr(Co_{1-x}Cu_x)_5$ intermetallic compounds”, *J. Alloys Compd.*, **260** (1-2), 12-16 (1997), doi:10.1016/S0925-8388(97)00126-6 (Crystal Structure, Experimental, Magnetic Properties, 16)
- 183 Глущенко Ю. Г., Ларичкин Ф. Д., Сибилев А. С., Извлечение оксида неодима из шлифовальных отходов производства постоянных магнитов, Ж.: Цветные металлы №5, 2010
- 184 Кольцов В.Ю., Калашников А.В., Кузнецов И.В., Трубаков Ю.М., Способ переработки шлифотходов от производства постоянных магнитов, Патент №216.014.C242.
- 185 Софронов В.Л., Догаев В. В., Буйновский А.С., Макасеев Ю.Н., Макасеев А.Ю., Молоков П.Б., Сидоров Е.В., Способ переработки шлифотходов от производства постоянных магнитов, RU 2 574 543 C1.
- 186 Зоц Н.В., Глущенко Ю.Г., Шестаков С.В., Нечаев А.В., Козырев А.Б., Сибилев А.С., Метод переработки шлифотходов от производства постоянных магнитов, Патент RU 2 431 691 C1.
- 187 Miha Zakotnik, Peter Afiuny, Scott Dunn, Catalina Oana Tudor, Magnet recycling to create Nd—Fe—B magnets with improved or restored magnetic performance US9044834B2
- 188 X.T. Li, M. Yue, W.Q. Liu, X.L. Li, X.F. Yi, X.L. Huang, D.T. Zhang, J.W. Chen Large batch recycling of waste Nd-Fe-B magnets to manufacture sintered magnets with improved magnetic properties
- 189 Zakotnik, M.; Harris, I.R.; Williams, A.J. Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets. *J. Alloy. Compd.* 2009, 469, 314–321.
- 190 Takashi Kawasaki, Masahiro Itoh, and Ken-ichi Machida, Reproduction of Nd—Fe—B Sintered Magnet Scraps Using a Binary Alloy Blending Technique, *Materials Transactions*, Vol. 44, No. 9 (2003) pp. 1682 to 1685.

- 191 Zakotnik, M.; Harris, I.R.; Williams, A.J. Possible methods of recycling NdFeB-type sintered magnets using the HD/degassing process. *J. Alloy. Compd.* 2008, 450, 525–531.
- 192 M. Zakotnik, P. Afiuny, S. Dunn, C. O. Tudor, Magnet recycling to create Nd-Fe-B magnets with improved restored magnetic performance, US patent 9,067.284 B2. 2015
- 193 Miha Zakotnik, Catalina O. Tudor, Laura Talens Peiro, Peter Afiuny, Palph Skomski, Gareth P. Hatch, Analysis of energy usage in Nd-Fe-B magnet to magnet recycling, *Environmental Technology & Innovation*, volume 5, April 2016, pp. 117-126
- 194 Кобальт. Технические условия. ГОСТ 123-2018
- 195 Прутки из бескислородной меди для электровакуумной промышленности. Технические условия ГОСТ 10988-2016
- 196 Неодим. Технические условия. ТУ 48-4-205-72
- 197 Празеодим. Технические условия. ТУ 48-4-215-72
- 198 Диспрозий. Технические условия. ТУ 48-4-214-72
- 199 ГОСТ 14848-69 МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ. ФЕРРОБОР. Технические условия.
- 200 ГОСТ 11036-75 МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ. СТАЛЬ СОРТОВАЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКАЯ НЕЛЕГИРОВАННАЯ. Технические условия
- 201 ГОСТ 11069-2019. МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ. АЛЮМИНИЙ ПЕРВИЧНЫЙ. Марки.
- 202 ГОСТ 9805-84 Межгосударственный стандарт. Спирт изопропиловый. Технические условия
- 203 ГОСТ 9293-74 Межгосударственный стандарт. Азот газообразный и жидкий. Технические условия
- 204 ГОСТ Р 51568-99 Государственный стандарт Российской Федерации. Сита лабораторные из металлической проволочной сетки. Технические условия.

- 205 Federal Institute for Materials Research and Testing. PowderCell 2.3. 21 декабря 2021 г. URL: http://mill2.chem.ucl.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html
- 206 База данных Srpingermaterials, 21 декабря 2021 г. URL: <http://https://materials.springer.com/>
- 207 K.H.J. Buschow and A.S. Van Der Goot, The Crystal Structure of Rare-earth Cobalt Compounds of the Type R_3Co , *J. Less Common Met.*, 1969, 18(3), p 309-311
- 208 M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, and A.S. Pavlovic, High-Field Magnetostriction of TbCu, DyCu and HoCu, *J. Appl. Phys.*, 1990, 67, p 4814
- 209 P.R. Subramanian, D.J. Chakrabarti, and D.E. Laughlin, , Phase Diagrams of Binary Copper Alloys, ASM International, Materials Park, 1990, p 1-3
- 210 Massalski, T.B.; Okamoto, H.; Subramanian, P.R.; Kacprzak, L. (Eds.) Binary Alloy Phase Diagrams; ASM International: Cleveland, OH, USA, 1990; Volume 2, pp. 971–2104
- 211 Baker Hughes. ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams; Hiroaki, O., Mark, E.S., Erik, M.M., Eds.; ASM International: Cleveland, OH, USA, 1992; Volume 3, p. 1741.
- 212 H. Nagai, F. Ogiwara, Y. Amako, H. Yoshie, K. Koga, K. Adachi, Magnetic properties of R_3Co ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 140-144 (1995) 793-794
- 213 N V Baranov, A F Gubkin, A P Vokhmyanin, A N Pirogov, A Podlesnyak, L Keller, N V Mushnikov and M I Bartashevich, High-field magnetization and magnetic structure of Tb_3Co , *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 326213 (14pp), doi:10.1088/0953-8984/19/32/326213
- 214 A. Herrero, A. Oleaga, A.F. Gubkin, M.D. Frontzek, A. Salazar, N.V. Baranov, Comprehensive study of the magnetic phase transitions in Tb_3Co combining thermal, magnetic and neutron diffraction measurements, *Intermetallics*, Volume 111, August 2019, 106519

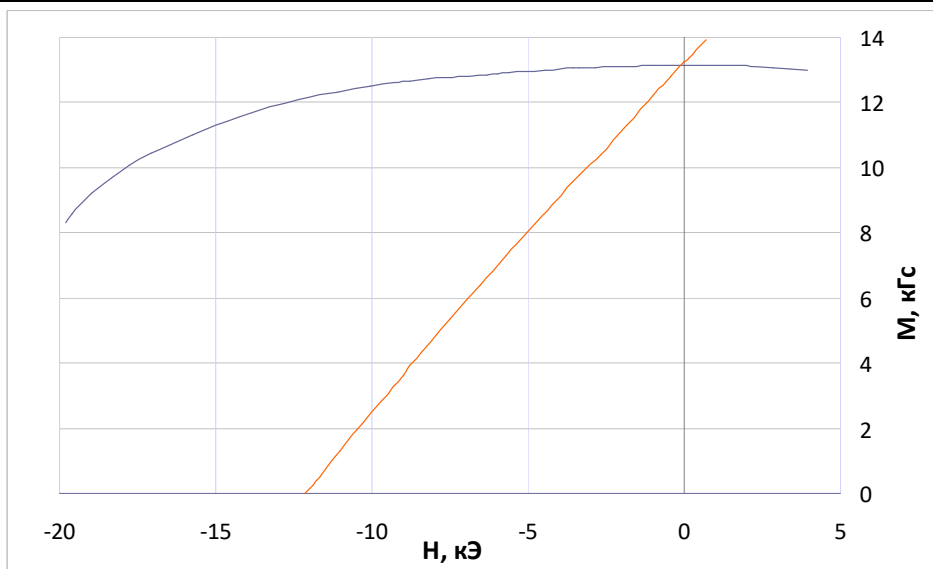
- 215 N.V. Baranov, A.N. Pirogov, A.E. Teplykh, Magnetic state of Dy₃Co, Journal of Alloys and Compounds 226 (1995) 70-74
- 216 N.V. Baranov, P.E. Markin, H. Nakotte, A. Lacerda, Magnetic and transport properties of Tb₃Co studied on single crystals, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 177-181 (1998) 1133-1134
- 217 K. Sato, I. Umehara, N. Fujimori, M. Hamano, K. Nakano, T. Fukuhara, K. Maezawa, Anomalous electrical and magnetic properties in R₃Co, Physica B 1999&200 (1994), 651-653
- 218 W. Adams, J.-M. Moreau, E. Parthe', and J. Schweizer, R₁₂Co₇ Compounds with R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Acta Cryst., 1976, B32, p 2697-2699
- 219 O.I. Kharchenko, Ternary (Y,Ce)-Co-Cu Systems, Vestn. L'vovskogo Univ., Ser. Khimicheskaya, 1981, 23, p 58–61 (in Russian)
- 220 Pavel A. Prokofev, Natalia B. Kolchugina, Gennady S. Burkhanov, Alexander A. Lukin, Yuri S. Koshkid'ko, Katerina Skotnicova, Tomas Cegan, Ondrej Zivot-sky, Miroslav Kurasa, Henrik Drulis, Alisia Hackemer, Multiphase Characterization of Phase Equilibria in the Tb-Rich Corner of the Co-Cu-Tb System, J. Phase Equilib. Diffus. (2019) 40:403–412
- 221 Кристаллическая структура TbCo_{0.5}Cu_{0.5}, \ https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_10088783
- 222 G. S. Burkhanov, N. B. Kolchugina, Y. S. Koshkid'ko, J. Cwik, K. Skotnicova, T. Cegan, P. A. Prokof'ev, H. Drulis, A. Hackemer, Structure and Phase Composition of Tb₃Co_{0.6}Cu_{0.4} Alloys for Efficient Additions to Nd-Fe-B Sintered Magnets, METAL 2017 Conference Proceedings, 24-26 May 2017, Tanger Ltd., Brno, Czech Republic, EU, p 1775-1781.
- 223 P.A. Prokofev, N.B. Kolchugina, G.S. Burkhanov, A.A. Lukin, Y.S. Koshkid'ko, K. Skotnicova, T. Cegan, H. Drulis, T. Romanova, N.A. Dormidontov, Optimizing the microstructure of low-REM Nd-Fe-B sintered magnet using Dy₃Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x addition, METAL 2019 Conference Proceedings, 22-24 May 2019, Tanger Ltd., Brno, Czech Republic, EU, p 1663-1670.

- 224 PREDEL, B. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys' of Landolt-Börnstein - Group IV. Physical Chemistry. 1st ed. Berlin: Springer-Verlag 1995. 337 p.
- 225 P.A. Prokofev, N.B. Kolchugina, K. Skotnicová, G.S. Burkhanov, M.V. Zheleznyi, N.A. Dormidontov, A.S. Bakulina, T. Čegan, J. Juřica, Sintered permanent magnets prepared from hydrogenated (Nd-Fe-B strip-cast alloy + Pr₃(Co,Cu) compound) mixture, METAL 2020 Confernce Proceedings, 20-22 May 2020, Tanger Ltd., Brno, Czech Republic, EU, p 1660-1666.
- 226 NI, J., MA, T., YAN, M. Changes of microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets by doping Al-Cu. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2011, vol. 323, pp. 2549-2553.
- 227 SEPEHRI-AMIN, H., UNE, Y., OHKUBO, T., HONO, K., SAGAWA, M. Microstructure of fine-grained Nd-Fe-B sintered magnets with high coercivity. *Scripta Materialia*. 2011, vol.65, pp. 396-399.
- 228 Е.Н. Тарасов, О.А. Миляев, Н.В. Кудреватых, А.Н. Богаткин, С.В. Андреев, Ю.Ф. Башков, Влияние химического состава и агрегатного состояния добавок на магнитные свойства постоянных магнитов из сплавов Nd-Fe-B, *Физика и химия обработки материалов*, 1999, №1, с. 84-87
- 229 K. Skotnicova, G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, M. Kurasa, T. Cegan, A.A. Lukin, O. Zivotsky, P.A. Prokofev, J. Jurica, Y. Li, Structural and magnetic engineering of (Nd, Pr, Dy, Tb)-Fe-B sintered magnets with Tb₃Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x composition in the powder mixture, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020 , ISSN: 0304-8853, Vol: 498, Page: 166220
- 230 B.A. Cook, J.L. Haringa, F.C. Laabs, K.W. Dennis, A.M. Russel, R.W. MacCallum, Diffusion of Fe Co, Nd, and Dy in R₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B where R=Nd or Dy *J. Magn. Mater.*, 233 (2001), pp. L136-L141
- 231 S.C. Wang, Y. Li, In situ TEM study of Nd-rich phase in NdFeB magnet, *J. Magn. Mater.*, 285 (2005), pp. 177-182

- 232 S. Nishio, S. Sugimoto, R. Goto, M. Matsuura, N. Tezuka, Effect of Cu Addition on the Phase Equilibria in Nd-Fe-B Sintered Magnets Mater. Trans., 50 (2008), pp. 723-726
- 233 R. Goto, S. Nishio, M. Matsuura, S. Sugimoto, N. Tezuka, Wettability and Interfacial Microstructure between Nd₂Fe₁₄B and Nd-Rich Phases in Nd-Fe-B Alloys, IEEE Trans. Magn., 44 (2008), pp. 4232-4234
- 234 R.S. Mottram, A.J. Williams, I.R. Harris, The effects of blending additions of copper and cobalt to Nd₁₆Fe₇₆B₈ milled powder to produce sintered magnets J. Magn. Mater., 234 (2001), pp. 80-89
- 235 J. Ni, T. Ma, M. Yan, Improvement of corrosion resistance in Nd-Fe-B magnets through grain boundaries restructuring, Mater. Lett., 75 (2012), pp. 1-3
- 234 Mann, V.S.J.; Jbkuľj, I.; Balderman, J.; Pickering, L.; Degri, M.J.; Bradshaw, A.; Blomgren, J.; Liebanas, F.O.; Sjolín, S.; Rowson, N.A.; Harris, I.R.; Walton, A. Large scale production of sintered magnets from recycled hard disk drive scrap. In Proceedings of 24th International Workshop on Rare Earth and Future Permanent Magnets & Their Applications, Darmstadt, Germany, 28 August–1 September 2016; Gutfleisch, O., Ed.; Technische Universität Darmstadt: Darmstadt, Germany, 2016; pp. 564–569.
- 235 Walton, A.; Yi, H.; Rowson, N.A.; Speight, J.D.; Mann, V.S.J.; Sheridan, R.S.; Bradshaw, A.; Harris, I.R.; Williams, A.J. The use of hydrogen to separate and recycle neodymium-iron-boron-type magnets from electronic waste. J. Clean Prod. 2015, 104, 236e241.
- 236 Choi, M.; Cho, S.; Song, Y., Park, S.; Kim, Y. Simultaneous enhancement in coercivity and remanence of Nd₂Fe₁₄B permanent magnet by grain boundary diffusion process using NdHx. Curr. Appl. Phys. 2015, 15, 461–467.
- 237 Pal, S.K.; Güth, K.; Woodcock, T.G.; Schultz, L.; Gutfleisch, O. Properties of isolated single crystalline and textured polycrystalline nano/sub-micrometre Nd₂Fe₁₄B particles obtained from milling of HDDR powder. J. Phys. D Appl. Phys. 2013, 46, 375004.

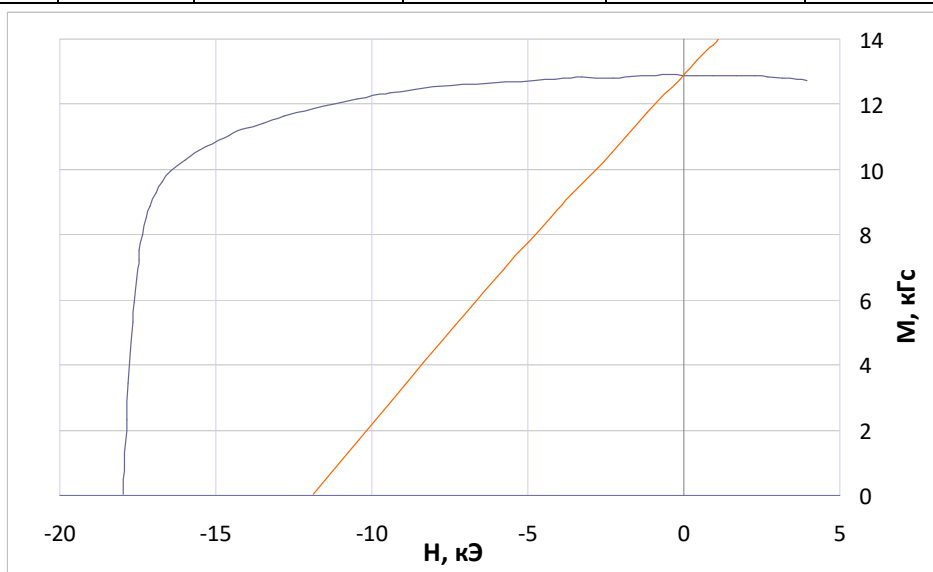
Приложение А. Магнитные свойства спеченных магнитов, изготовленных из вторичного сырья

Протокол №10						
Материал	НЖБ					
Br	Hcb	Hcm	(BH)max	Hk	Bd	Hd
13,2 кГс	12,2 кЭ	20,9 кЭ	42,2 МГсЭ	13,3 кЭ	6,6 кГс	6,4 кЭ
1,32 Тл	970 кА/м	1663 кА/м	335 кДж/м3	1060 кА/м	0,66 Тл	506 кА/м



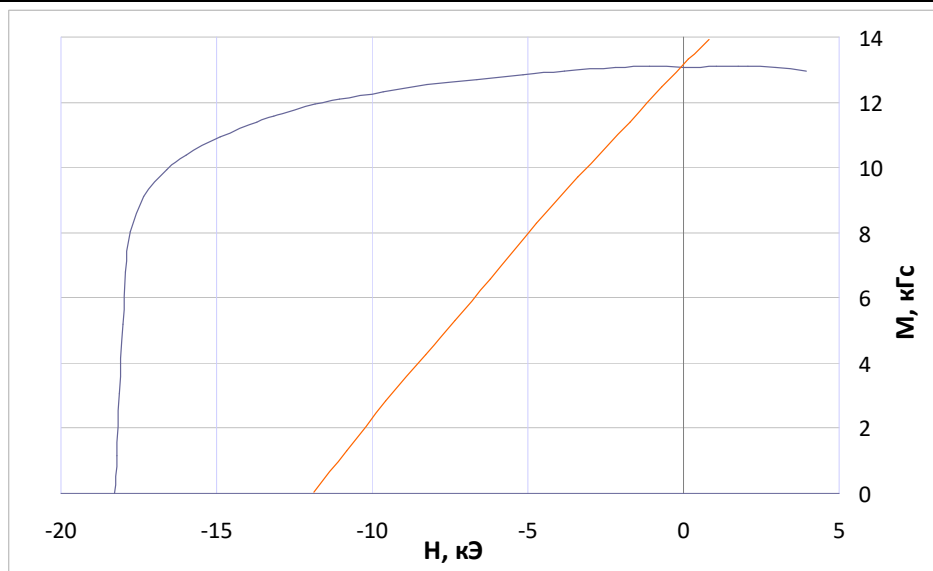
образец № 10

Протокол №11						
Материал	НЖБ					
Br	Hcb	Hcm	(BH)max	Hk	Bd	Hd
12,9 кГс	11,9 кЭ	18 кЭ	40,4 МГсЭ	13,1 кЭ	6,5 кГс	6,2 кЭ
1,29 Тл	948 кА/м	1434 кА/м	321 кДж/м3	1046 кА/м	0,65 Тл	492 кА/м



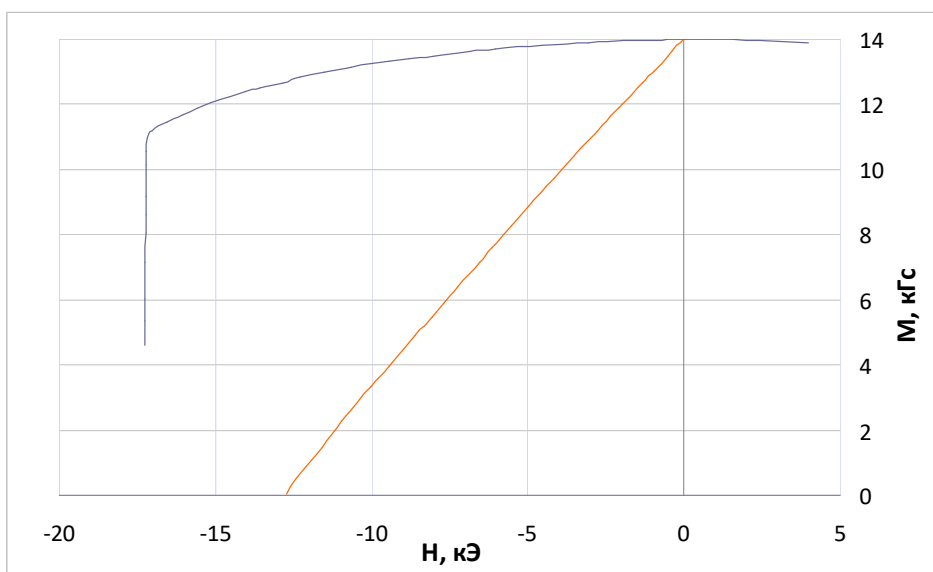
образец № 11.

Протокол №12							
Материал	НЖБ						
	B_r	H_{cb}	H_{cm}	$(BH)_{max}$	H_k	B_d	H_d
СГС	13,2 кГс	11,9 кЭ	18,3 кЭ	40,7 МГсЭ	12,1 кЭ	6,8 кГс	6 кЭ
СИ	1,32 Тл	949 кА/м	1457 кА/м	324 кДж/м ³	965 кА/м	0,68 Тл	475 кА/м



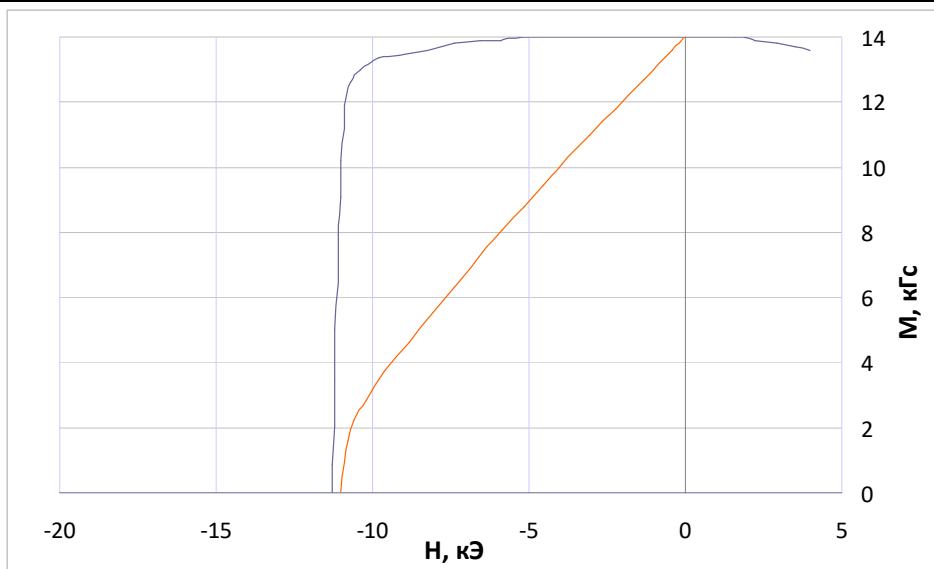
образец № 12.

Протокол №13							
Материал	НЖБ						
	B_r	H_{cb}	H_{cm}	$(BH)_{max}$	H_k	B_d	H_d
СГС	14,1 кГс	12,7 кЭ	>17,1 кЭ	46,5 МГсЭ	12,8 кЭ	7,1 кГс	6,5 кЭ
СИ	1,41 Тл	1009 кА/м	>1360 кА/м	370 кДж/м ³	1019 кА/м	0,71 Тл	520 кА/м



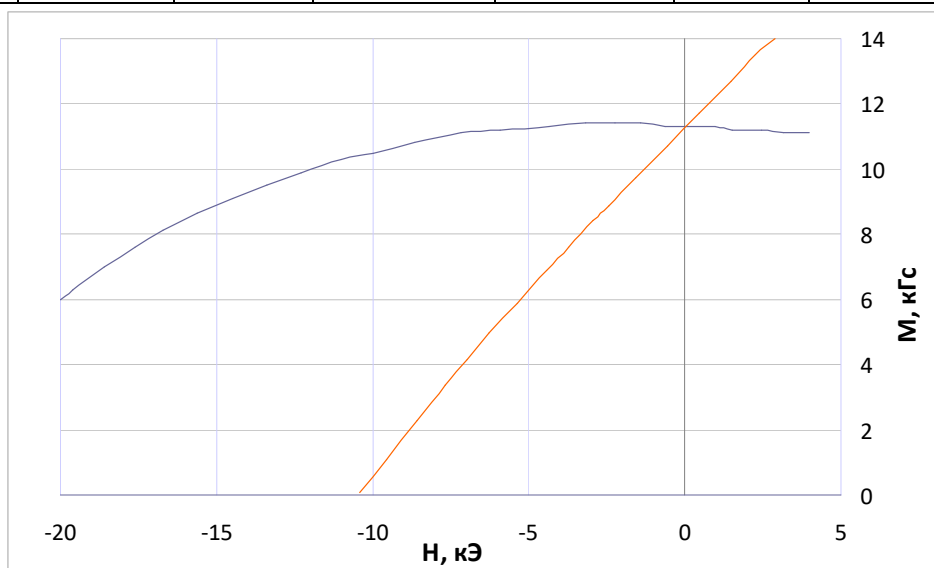
образец № 13.

Протокол №14							
Материал	Nd-Fe-B						
	Br	Hcb	Hcm	(BH)max	Hk	Bd	Hd
СГС	14,1кГс	11 кЭ	11,3 кЭ	48,1 МГсЭ	10,7 кЭ	7,3 кГс	6,6 кЭ
СИ	1,41Тл	878 кА/м	902 кА/м	383 кДж/м3	852 кА/м	0,73 Тл	524 кА/м



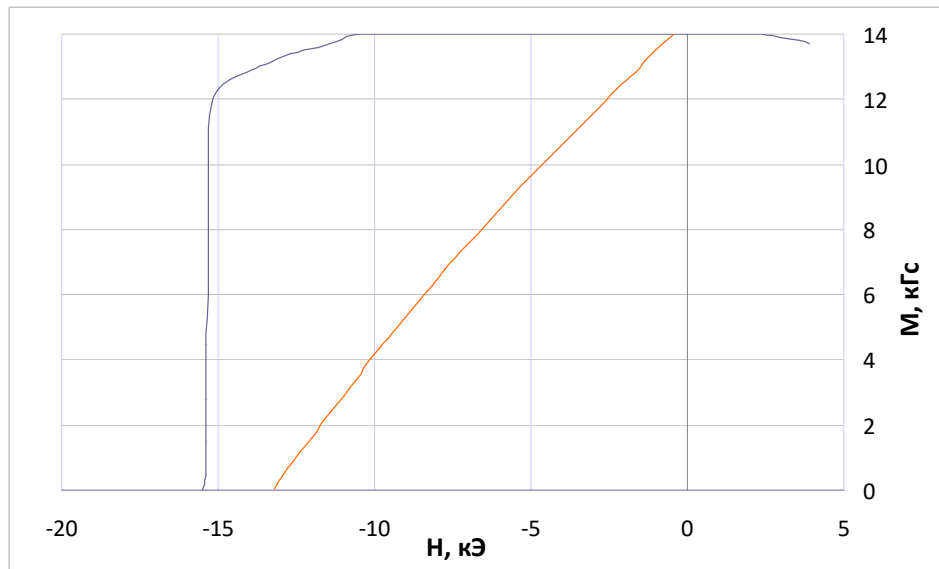
образец № 14.

Протокол №15							
Материал	нжб						
	Br	Hcb	Hcm	(BH)max	Hk	Bd	Hd
СГС	13,3кГс	10,5 кЭ	24,9 кЭ	31,9 МГсЭ	11,5 кЭ	5,7 кГс	5,6 кЭ
СИ	1,31Тл	835 кА/м	1983 кА/м	254 кДж/м3	916 кА/м	0,57 Тл	444 кА/м



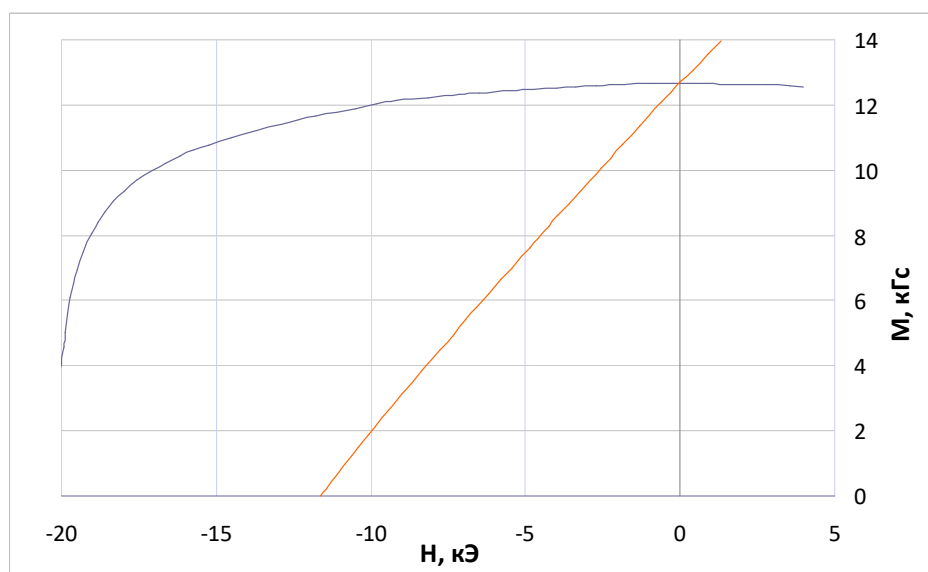
образец № 15.

протокол №16							
Материал	нжб						
	B _r	H _{cb}	H _{cm}	(BH) _{max}	H _k	B _d	H _d
СГС	14,3 кГс	13,3 кЭ	15,5 кЭ	53 МГсЭ	14,1 кЭ	7,6 кГс	7 кЭ
СИ	1,43 Тл	1056 кА/м	1230 кА/м	422 кДж/м ³	1123 кА/м	0,76 Тл	558 кА/м



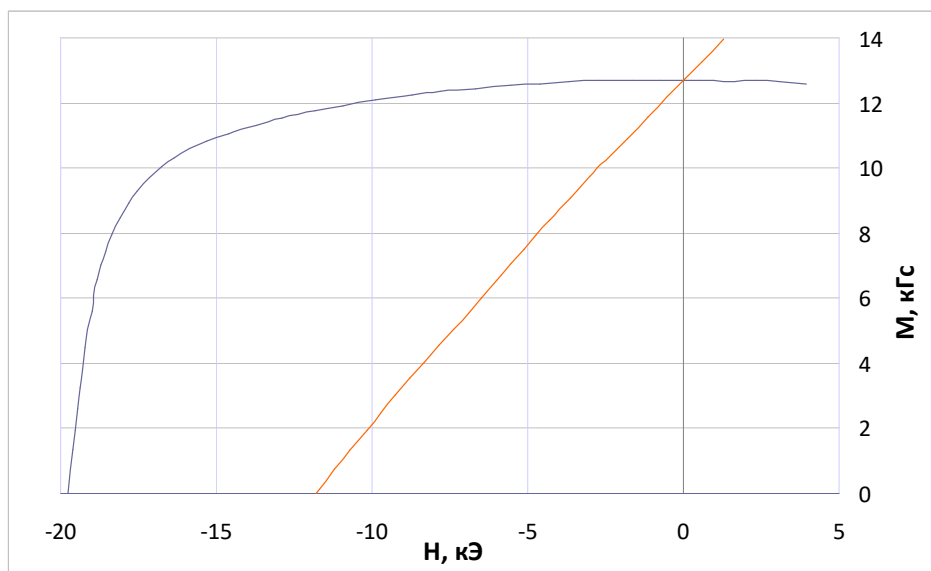
образец № 16.

протокол №17							
Материал	нжб						
	B _r	H _{cb}	H _{cm}	(BH) _{max}	H _k	B _d	H _d
СГС	12,7 кГс	11,7 кЭ	20,4 кЭ	38,5 МГсЭ	12,6 кЭ	6,5 кГс	5,9 кЭ
СИ	1,27 Тл	928 кА/м	1624 кА/м	307 кДж/м ³	1005 кА/м	0,65 Тл	470 кА/м



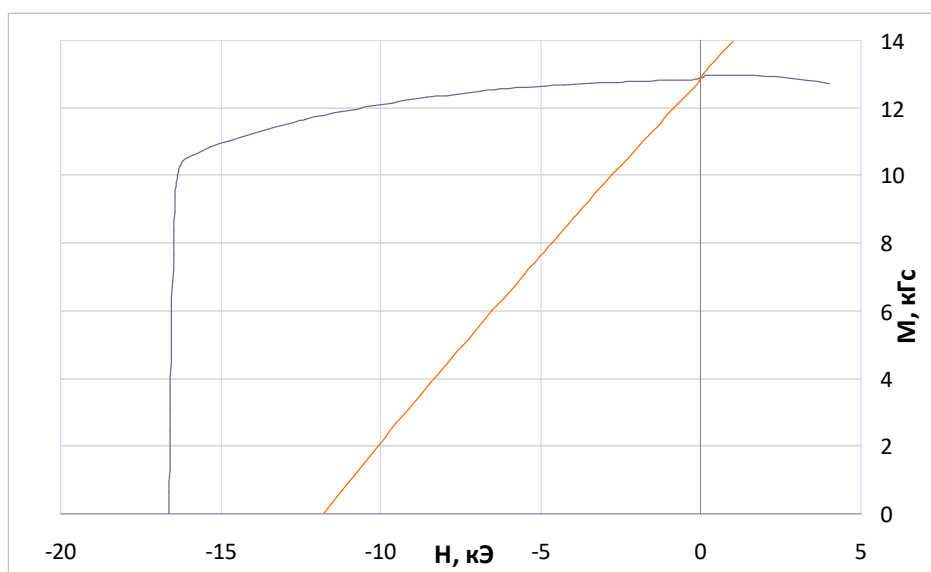
образец № 17.

протокол № 18							
Материал	НЖБ						
	Br	Hcb	Hcm	(BH)max	Hk	Bd	Hd
СГС	12,7 кГс	11,8 кЭ	19,8 кЭ	39,4 МГсЭ	13,4 кЭ	6,5 кГс	6,1 кЭ
СИ	1,27 Тл	939 кА/м	1576 кА/м	314 кДж/м3	1065 кА/м	0,65 Тл	486 кА/м



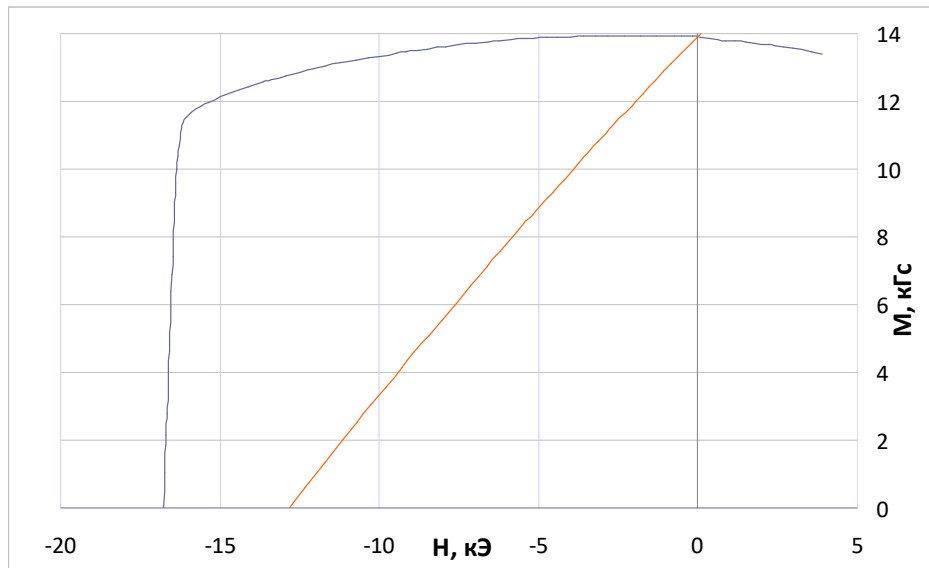
образец № 18.

протокол №19							
Материал	НЖБ						
	Br	Hcb	Hcm	(BH)max	Hk	Bd	Hd
СГС	12,9 кГс	11,9 кЭ	16,7 кЭ	39,6 МГсЭ	12,7 кЭ	6,3 кГс	6,3 кЭ
СИ	1,29 Тл	943 кА/м	1326 кА/м	315 кДж/м3	1012 кА/м	0,63 Тл	503 кА/м



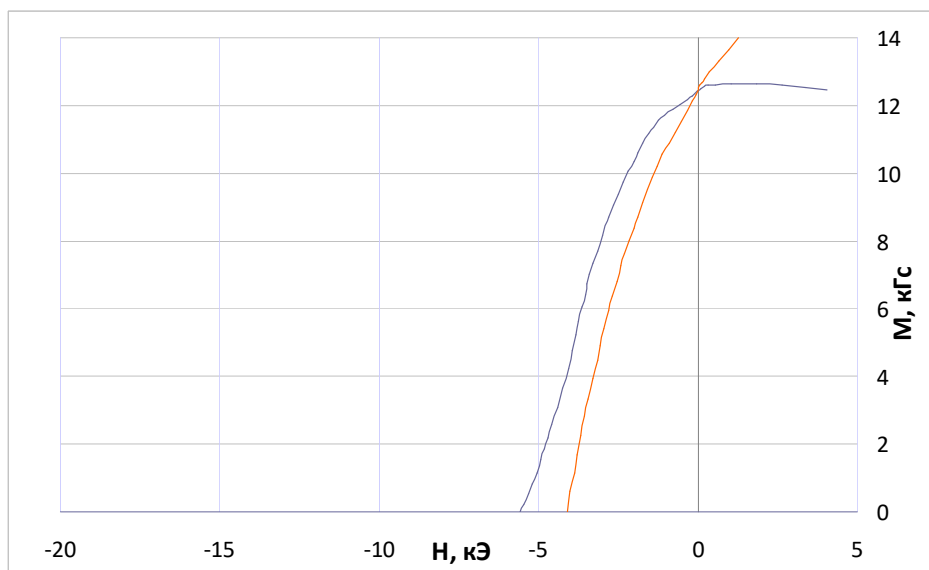
образец № 19.

Протокол №20							
Материал	НЖБ						
	Br	Hcb	Hcm	(BH)max	Hk	Bd	Hd
СГС	13,9 кГс	12,9 кЭ	16,8 кЭ	47,7 МГсЭ	14,1 кЭ	7,4 кГс	6,5 кЭ
СИ	1,39 Тл	1026кА/м	1340 кА/м	379 кДж/м3	1120 кА/м	0,74 Тл	514 кА/м



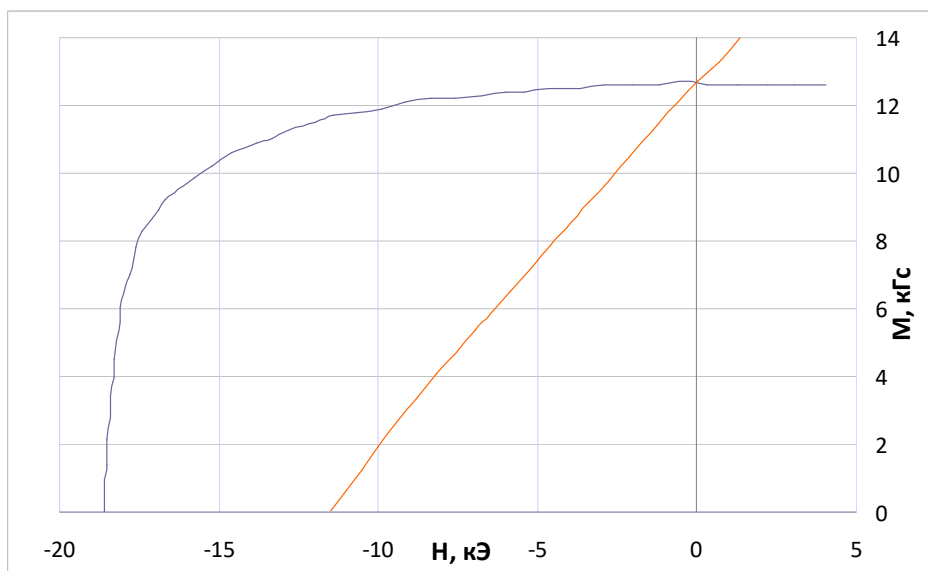
образец № 20.

протокол № 21							
Материал	НЖБ						
	Br	Hcb	Hcm	(BH)max	Hk	Bd	Hd
СГС	12,5 кГс	4,1 кЭ	5,6 кЭ	17,5 МГсЭ	1,5 кЭ	7,2 кГс	2,4 кЭ
СИ	1,25 Тл	329 кА/м	447 кА/м	139 кДж/м3	121 кА/м	0,72 Тл	192 кА/м



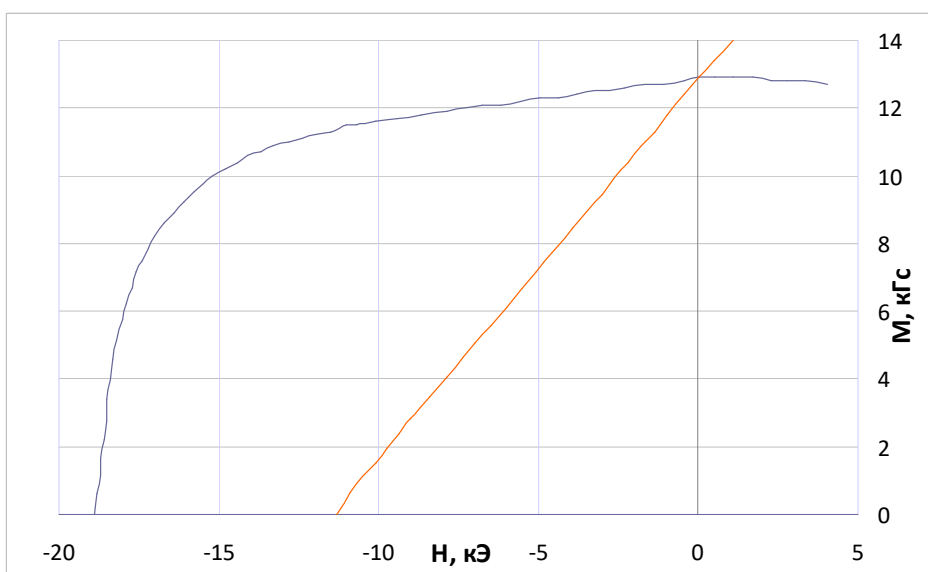
образец № 21.

Протокол №22							
Материал	НЖБ						
	Br	Hcb	Hcm	(BH)max	Hk	Bd	Hd
СГС	12,6 кГс	11,6 кЭ	18,7 кЭ	38,2 МГсЭ	12,1 кЭ	6,4 кГс	5,9 кЭ
СИ	1,26 Тл	920 кА/м	1486 кА/м	304 кДж/м3	961 кА/м	0,64 Тл	473 кА/м



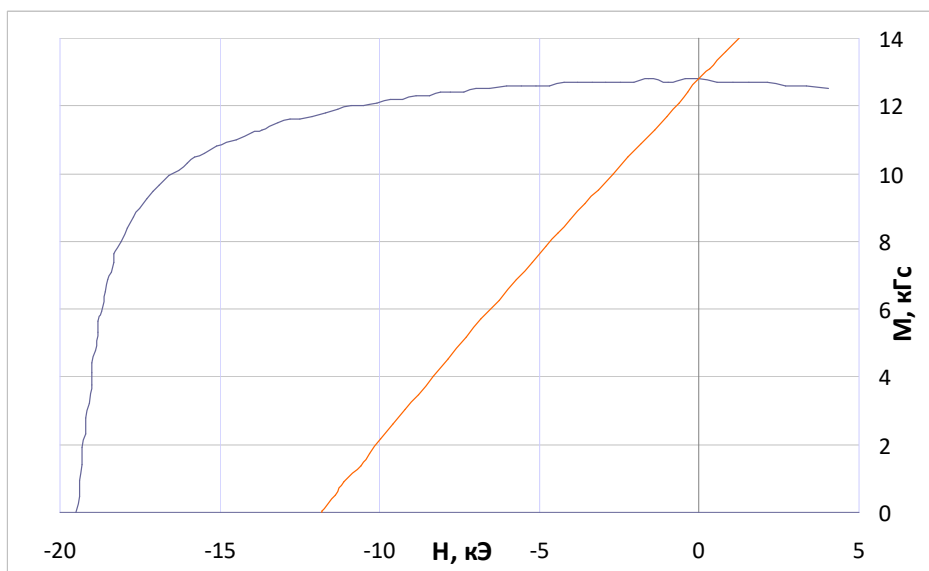
образец № 22.

протокол № 23							
Материал	НЖБ						
	Br	Hcb	Hcm	(BH)max	Hk	Bd	Hd
СГС	12,9 кГс	11,6 кЭ	18,9 кЭ	37,3 МГсЭ	10,6 кЭ	6,4 кГс	5,8 кЭ
СИ	1,29 Тл	911 кА/м	1506 кА/м	297 кДж/м3	846 кА/м	0,64 Тл	462 кА/м



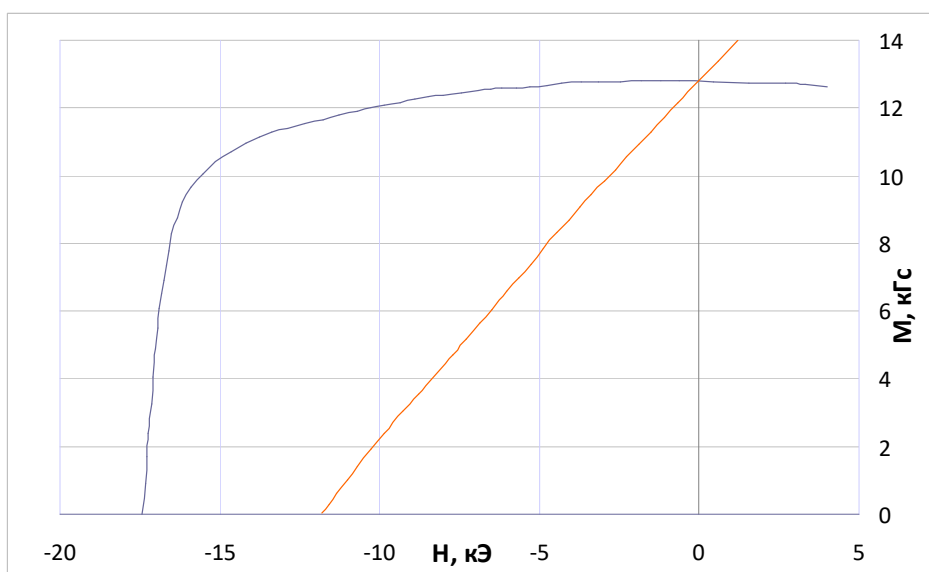
образец № 23.

протокол № 24							
Материал	НЖБ						
	Br	Hcb	Hcm	(BH)max	Hk	Bd	Hd
СГС	12,8 кГс	11,9 кЭ	19,5 кЭ	39,5 МГсЭ	13 кЭ	6,4 кГс	6,1 кЭ
СИ	1,28 Тл	943 кА/м	1555 кА/м	314 кДж/м3	1037 кА/м	0,64 Тл	489 кА/м



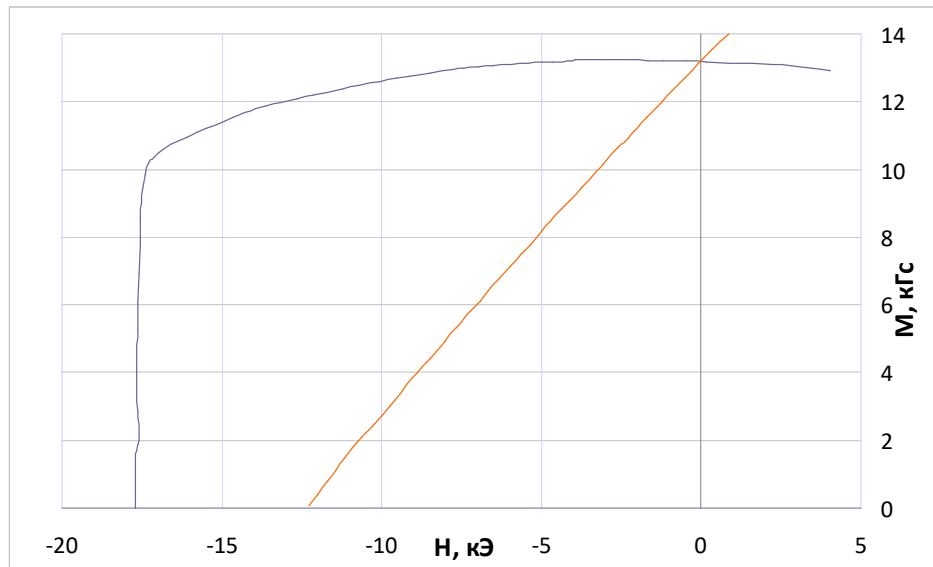
образец № 24.

протокол №25							
Материал	НЖБ						
	Br	Hcb	Hcm	(BH)max	Hk	Bd	Hd
СГС	12,8 кГс	11,8 кЭ	17,4 кЭ	39,6 МГсЭ	12,5 кЭ	6,6 кГс	6 кЭ
СИ	1,28 Тл	935 кА/м	1387 кА/м	315 кДж/м3	994 кА/м	0,66 Тл	475 кА/м



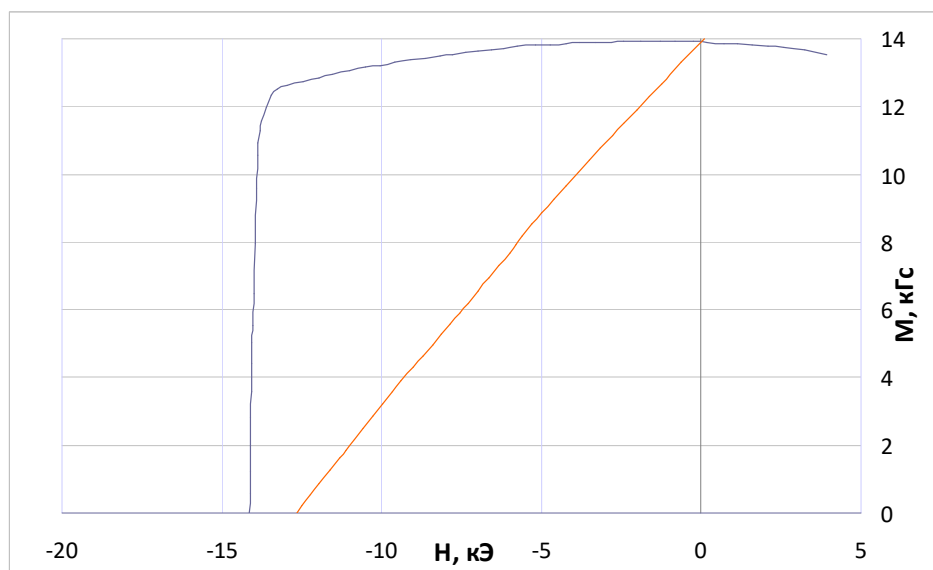
образец № 25.

протокол №26							
Материал	НЖБ						
	Br	Hcb	Hcm	(BH)max	Hk	Bd	Hd
СГС	13,2 кГс	12,3 кЭ	17,8 кЭ	42,8 МГсЭ	13,9 кЭ	6,8 кГс	6,3 кЭ
СИ	1,32 Тл	978 кА/м	1413 кА/м	341 кДж/м3	1109 кА/м	0,68 Тл	501 кА/м



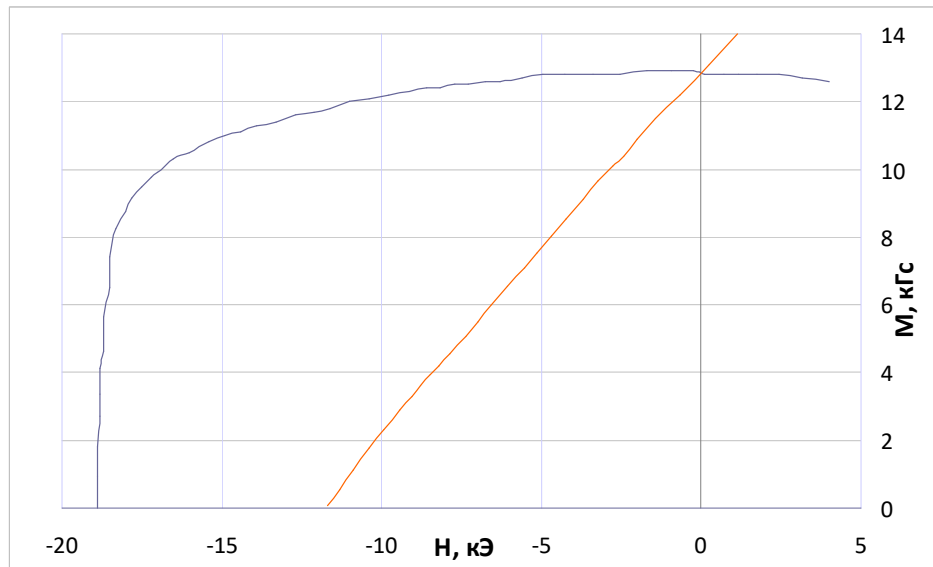
образец № 26.

протокол №27							
Материал	НЖБ						
	Br	Hcb	Hcm	(BH)max	Hk	Bd	Hd
СГС	13,9 кГс	12,7 кЭ	14,2 кЭ	46,7 МГсЭ	13,3 кЭ	7,3 кГс	6,4 кЭ
СИ	1,39 Тл	1015 кА/м	1128 кА/м	372 кДж/м3	1057 кА/м	0,73 Тл	513 кА/м



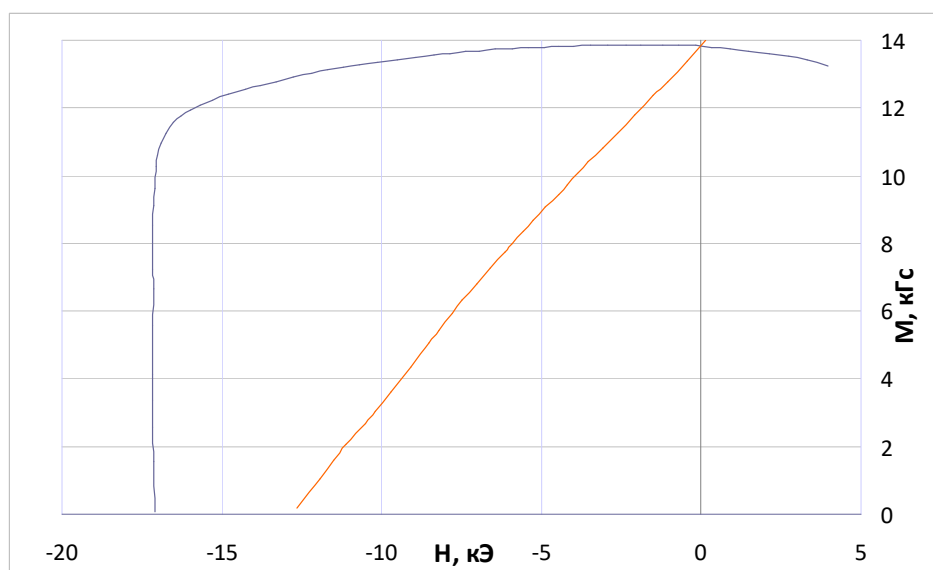
образец № 27.

протокол №28							
Материал	НЖБ						
	B _r	H _{cb}	H _{cm}	(BH)max	H _k	B _d	H _d
СГС	12,9 кГс	11,8 кЭ	19 кЭ	39,5 МГсЭ	12,3 кЭ	6,6 кГс	6 кЭ
СИ	1,29 Тл	938 кА/м	1514 кА/м	314 кДж/м ³	976 кА/м	0,66 Тл	478 кА/м



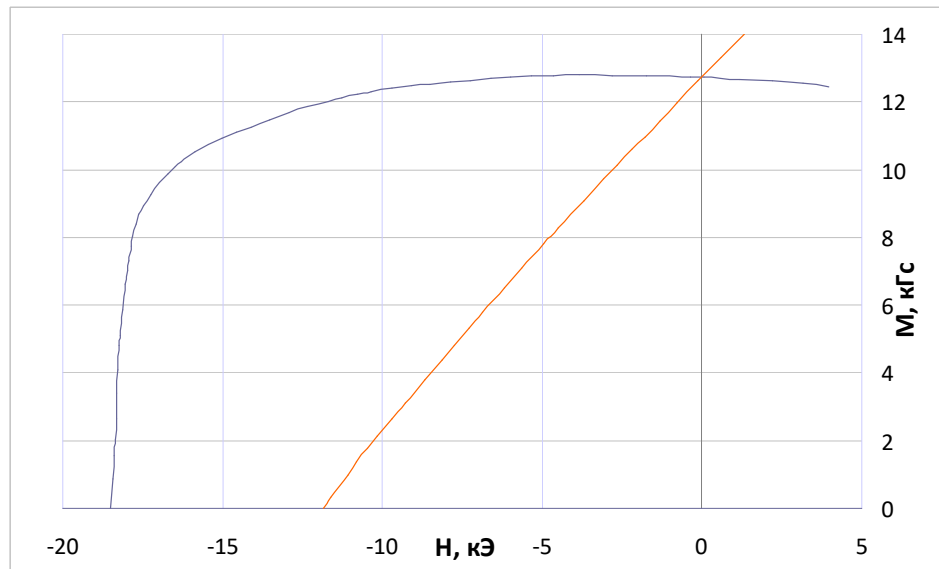
образец № 28.

протокол №29							
Материал	НЖБ						
	B _r	H _{cb}	H _{cm}	(BH)max	H _k	B _d	H _d
СГС	13,9 кГс	12,7 кЭ	17,2 кЭ	46,3 МГсЭ	13,7 кЭ	7,1 кГс	6,5 кЭ
СИ	1,39 Тл	1014 кА/м	1368 кА/м	368 кДж/м ³	1091 кА/м	0,71 Тл	519 кА/м



образец № 29.

протокол №30							
Материал	НЖБ						
	Br	Hcb	Hcm	(BH)max	Hk	Bd	Hd
СГС	12,8 кГс	12 кЭ	18,6 кЭ	40,3 МГсЭ	13,4 кЭ	6,5 кГс	6,2 кЭ
СИ	1,28 Тл	952 кА/м	1476 кА/м	320 кДж/м3	1067 кА/м	0,65 Тл	490 кА/м



образец № 30

Приложение Б – Акт о внедрении результатов диссертационной работы



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
СПЕЦМАГНИТ

127238, г. Москва, Дмитровское шоссе, 58
Тел./факс (495) 482.00.08
Тел. (499) 488.67.10; (495) 482.34.39
www.s-magnet.ru E-mail: s-magnet@mail.ru

ИНН 7713752430 / КПП 771301001 / ОГРН 1127746619692



УТВЕРЖДАЮ

Исполнительный директор

АО «Спецмагнит»

И.В. Маточкин

» _____ 2021 года

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы Прокофьева П.А. на тему «Развитие научных и технологических основ процессов получения спеченных магнитотвердых материалов систем (Nd, Pr)(Tb, Dy)-Fe-B из гидрированных порошковых смесей», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук

Настоящий акт составлен о том, что результаты, полученные в диссертационной работе Прокофьева П.А. на тему «Развитие научных и технологических основ процессов получения спеченных магнитотвердых материалов систем (Nd, Pr)(Tb, Dy)-Fe-B из гидрированных порошковых смесей», и сделанные рекомендации позволили реализовать на производственной базе АО «Спецмагнит» технологический процесс получения магнитов типа Nd-Fe-B из вторичного сырья с заданными гистерезисными характеристиками за счет использования гидрированных порошковых смесей. Данный технологический процесс, реализуемый при использовании вторичного сырья, позволяет снизить себестоимость постоянных магнитов за счет снижения потребления чистых РЗМ и сокращения числа технологических операций цикла производства.

Директор по ГОЗ и производству

О.И. Кулагина