

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.857'1'781:537.622.4

### МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРА ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ МАГНИТОВ (Nd,Dy)–Fe–В С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ Dy ДО 10 ВЕС. % И НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

© 2022 г. Д. Ю. Василенко<sup>а</sup>, А. В. Шитов<sup>а, б, \*</sup>, А. Г. Попов<sup>б, с</sup>, В. С. Гавико<sup>б, с</sup>, Д. Ю. Братушев<sup>а</sup>,  
К. И. Подкорытов<sup>а</sup>, О. А. Головня<sup>б, с, \*\*</sup>

<sup>а</sup>АО “УЭМЗ”, ул. Студенческая, 9, Екатеринбург, 620137 Россия

<sup>б</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>с</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: shitov@uemz.ru

\*\*e-mail: golovnya@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 26.07.2021 г.

После доработки 29.09.2021 г.

Принята к публикации 01.10.2021 г.

Исследованы магнитные свойства и микроструктура магнитов (Nd,Dy)–Fe–В, в которых содержание Dy изменяется от 0 до 10.3 вес. %, а концентрация кислорода в магнитах не превышает 0.26 вес. %. Высококоэрцитивные магниты с содержанием Dy 8 вес. % имеют максимальное энергетическое произведение  $(BH)_{\max} \geq 35$  МГсЭ и коэрцитивную силу по намагниченности  $M H_c \geq 30$  кЭ; они могут эксплуатироваться при рабочей температуре, достигающей 180°C. Фазовый состав и структуру магнитов (Nd,Dy)–Fe–В исследовали методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Кроме основной фазы (Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>В и оксида (Nd,Dy)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области тройных стыков зерен были обнаружены две фазы (Nd,Dy,Fe,*M*)O<sub>x</sub>, с ГЦК-структурой (группа симметрии 225,  $Fm\bar{3}m$ ), но с различным содержанием O, Fe и легирующих элементов *M* (*M* – Co, Cu, Ga). Показано, что суммарное содержание оксидов (Nd,Dy,Fe,*M*)O<sub>x</sub> тем больше, чем выше интегральная концентрация кислорода в магнитах, которая, в свою очередь, возрастает с увеличением содержания Dy.

**Ключевые слова:** (Nd,Dy)–Fe–В, постоянный магнит, микроструктура, фазовый состав

**DOI:** 10.31857/S0015323022020103

#### ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнергоемкие спеченные магниты Nd–Fe–В с максимальным энергетическим произведением  $(BH)_{\max} \geq 50$  МГс Э имеют относительно низкую коэрцитивную силу по намагниченности  $M H_c \sim 12$  кЭ, что составляет всего 15% от значения поля анизотропии (75 кЭ) фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>В. Интенсивно нарастающее производство генераторов на постоянных магнитах для крупномасштабных ветряных турбин и гибридных автомобилей, в которых рабочая температура магнитов приближается к 200°C, требует потребления высококоэрцитивных магнитов с  $M H_c \approx 30$  кЭ при комнатной температуре [1–4]. Такое повышение коэрцитивной силы спеченных магнитов Nd–Fe–В достигается за счет замещения примерно одной трети атомов Nd атомами тяжелых редкоземельных

элементов (ТРЗМ – Dy, Tb), чтобы использовать более высокое поле магнитокристаллической анизотропии фазы (Nd,ТРЗМ)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>В [5]. Поскольку магнитные моменты атомов ТРЗМ и Fe упорядочиваются антиферромагнитно, то это приводит к неизбежному снижению как остаточной индукции  $B_r$ , так и  $(BH)_{\max}$  примерно до 30 МГсЭ. В современных условиях дефицита и повышения цен на Nd и, особенно, на Dy и Tb возникла острая необходимость в экономии этих критических элементов, основывающейся на совершенствовании технологии производства спеченных магнитов системы (Nd,ТРЗМ)–Fe–В. Разработано несколько подходов для замещения атомов Nd атомами ТРЗМ в высококоэрцитивных магнитах (Nd,ТРЗМ)–Fe–В: (1) введение ТРЗМ в исходные сплавы непосредственно при индукционной выплавке [6–12], а также использование смесей прес-

**Таблица 1.** Химический состав сплавов, использованных для приготовления магнитов (колонки – вес. %; строки – ат. %)

Содержание элементов, вес. %								
№	Nd	Dy	Fe	Co	Cu	Ga	B	O
Сплавы для высококоэрцитивных магнитов								
1	29.4	–	67.584 Nd <sub>13.28</sub> Fe <sub>79.99</sub> Co <sub>1.11</sub> Cu <sub>0.10</sub> Ga <sub>0.09</sub> B <sub>5.43</sub> O <sub>0.07</sub>	1.0	0.1	0.1	0.9	0.016
2	29.2	1.0	67.66 Nd <sub>13.28</sub> Dy <sub>0.40</sub> Fe <sub>79.56</sub> Co <sub>1.00</sub> Cu <sub>0.10</sub> Ga <sub>0.10</sub> B <sub>5.46</sub>	1.0	0.10	0.10	0.90	*
3	26.0	4.2	67.6 Nd <sub>11.79</sub> Dy <sub>1.69</sub> Fe <sub>79.17</sub> Co <sub>1.11</sub> Cu <sub>0.10</sub> Ga <sub>0.09</sub> B <sub>6.05</sub>	1.0	0.10	0.1	1.0	*
4	25.1	5.9	66.8 Nd <sub>11.51</sub> Dy <sub>2.40</sub> Fe <sub>79.27</sub> Co <sub>1.12</sub> Cu <sub>0.10</sub> Ga <sub>0.09</sub> B <sub>5.51</sub>	1.0	0.10	0.1	0.9	*
5	22.7	8.4	66.7 Nd <sub>10.42</sub> Dy <sub>3.42</sub> Fe <sub>79.34</sub> Co <sub>1.12</sub> Cu <sub>0.10</sub> Ga <sub>0.09</sub> B <sub>5.51</sub>	1.0	0.10	0.1	0.9	*
6	20.7	10.3	66.8 Nd <sub>9.52</sub> Dy <sub>4.20</sub> Fe <sub>79.43</sub> Co <sub>1.13</sub> Cu <sub>0.10</sub> Ga <sub>0.10</sub> B <sub>5.52</sub>	1.0	0.10	0.1	0.9	*

\* Содержание кислорода в сплавах № 2–6 не определяли.

сованных порошков сплавов (Nd, ТРЗМ)–Fe–В с различной концентрацией ТРЗМ и последующее их спекание [13, 14]; (2) применение смеси пресованных порошков сплавов Nd–Fe–В и ТРЗМ–Х (Х – Н, О, F) [15–17] или ТРЗМ–М, где в качестве М используют Cu, Al, Co, Ga и др. [18–21]; (3) введение ТРЗМ на границы зерен спеченных магнитов посредством процесса диффузии по границам зерен при температурах 700–900°С [22–32]. Последний метод рассматривается как наиболее перспективный, поскольку он при использовании небольшого количества ТРЗМ позволяет эффективно повышать коэрцитивную силу магнитов Nd–Fe–В при минимальном снижении (BH)<sub>max</sub>. К сожалению, эффективность применения этого метода ограничена толщиной магнитов 3–5 мм [23]. Снижение концентрации кислорода [4, 6, 8, 11, 13, 14, 16, 33] и оптимизация микроструктуры [2, 4, 6–11, 13–33] являются ключевыми подходами в направлении повышения уровня магнитных гистерезисных свойств спеченных магнитов (Nd, ТРЗМ)–Fe–В при любом методе введения ТРЗМ.

В настоящее время отечественные разработчики и изготовители промышленных магнитных систем применяют постоянные магниты, преимущественно закупленные в Китае, что препятствует созданию условий для устойчивого и экономически эффективного развития полного цикла производства постоянных магнитов системы неодим–железо–бор на территории Российской Федерации. Вместе с тем, например, разрабатываемая инновационная программа АО “НоваВинд” по производству генераторов ветроэнергетических установок “Lagerwey” требует потребления не ме-

нее 500 тонн в год магнитов системы Nd–Fe–В, изготавливаемых отечественными предприятиями, со свойствами мирового уровня (остаточная индукция  $B_r \geq 13.2$  кГс;  $M H_c \geq 17$  кЭ;  $(BH)_{max} \geq 42$  МГс Э).

В статье изложены результаты исследования магнитных свойств и микроструктуры высококоэрцитивных магнитов (Nd,Dy)–Fe–В, изготавливаемых по низкокислородной технологии на Уральском электромеханическом заводе (АО “УЭМЗ”) небольшими партиями. Гистерезисные свойства этих магнитов в полной мере удовлетворяют требованиям для разработки ветрогенераторов. Представленные результаты могут быть полезны специалистам, которым предстоит становление широкомасштабного отечественного производства высококачественных магнитов на основе системы Nd–Fe–В.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методы изготовления высококоэрцитивных спеченных магнитов системы (Nd,Dy)–Fe–В и последующей их аттестации подобны методам, применяемым при разработке высокоэнергоемких магнитов [33]. Составы сплавов типа strip casting, использованные для изготовления высококоэрцитивных спеченных магнитов, приведены в табл. 1. В этих сплавах содержание Dy, замещающего Nd, постепенно увеличивали от 0 до 10.3 вес. %, при этом также повышали суммарное количество редкоземельных металлов от 29.4 до 31 вес. %. Из каждого сплава были изготовлены магниты по низкокислородной технологии. Пластинки сплавов для охрупчивания предварительно обрабатывали в водороде. Полученные крупно-

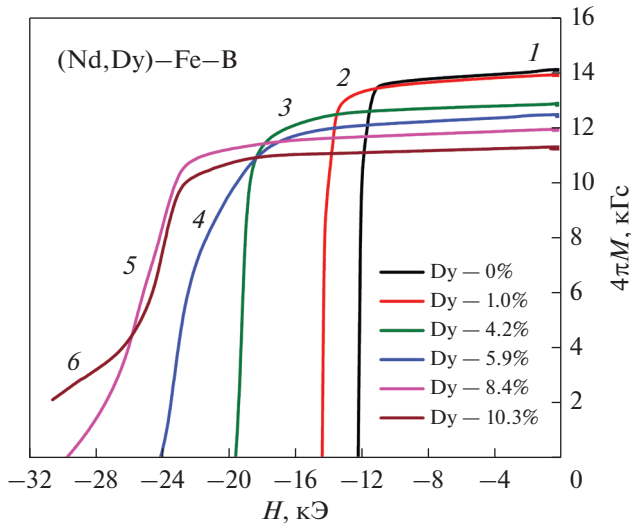


Рис. 1. Кривые размагничивания магнитов с содержанием Dy от 0 до 10 вес. %.

зернистые порошки измельчали в струйной мельнице, используя азот в качестве рабочего газа. Средний размер частиц порошков  $D_{ср}$ , определяемый по методу Фишера, составлял 2.7–3.2 мкм. Межоперационную транспортировку порошка, начиная со струйного измельчения и заканчивая спеканием, производили в стальном герметичном контейнере с инертной атмосферой при содержании кислорода не более 0.001 вес. % (10 ppm). Текстурирование и прессование порошков осуществляли в прессе, совмещенном с электромагнитом и размещенном в перчаточном боксе с атмосферой чистого азота. Напряженность постоянного намагничивающего поля составляла 16 кЭ. Усилие прессования было приложено перпендикулярно направлению текстурирующего магнитного поля. В результате получали заготовки размером  $22 \times 27 \times 60$  мм<sup>3</sup> с направлением оси текстуры вдоль размера 22 мм. Пресс-заготовки спекали в вакууме при температурах 1040–1055°C в течение 2 ч с последующей закалкой в аргоне до комнатной температуры. Плотность спеченных заготовок составляла 7.57–7.62 г/см<sup>3</sup>. Для повышения  $H_c$  спеченные магниты подвергали двухступенчатой термообработке при температурах  $T_1 = 880^\circ\text{C}$ , 1 ч и  $T_2 = 480\text{--}550^\circ\text{C}$ , 1–2 ч.

Измерение магнитных гистерезисных свойств термообработанных образцов выполняли на установке "Permagraph L". Кривые размагничивания при повышенных температурах измеряли после стабилизации температуры с точностью 2°C. Содержание кислорода в спеченных магнитах определяли восстановительным методом, используя газоанализатор Leco OНН-836. Наблюдение микроструктуры и определение концентрации элементов на шлифах магнитов было выполнено с

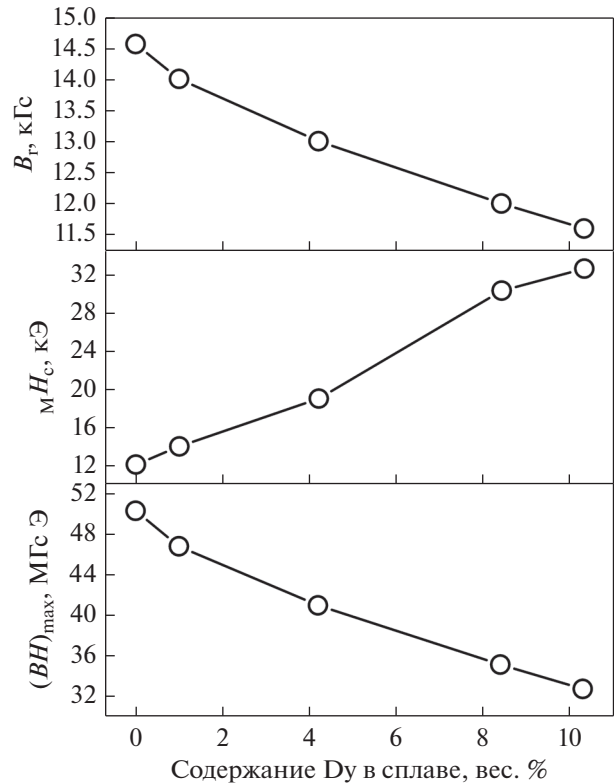


Рис. 2. Зависимость гистерезисных свойств магнитов (Nd,Dy)–Fe–В после оптимальной термообработки от содержания Dy в сплавах.

применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA3. Перед микроанализом на шлифы наносили тонкий слой углерода с помощью напылительной установки Quorum Q150R. Данные рентгеновской дифракции получены на рентгеновском дифрактометре Empyrean (PANalytical) в  $\text{Cu } K\alpha$ -излучении.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 1. Влияние концентрации Dy на свойства магнитов

На рис. 1 приведены кривые размагничивания спеченных магнитов с различным содержанием Dy после их дополнительного отжига при температурах  $T_1 = 880^\circ\text{C}$ , 1 ч и  $T_2 = 480\text{--}550^\circ\text{C}$ . В процессе оптимизации дополнительного отжига было установлено, что максимумы  $M H_c$  достигаются при значениях температуры  $T_2$ , которые повышаются от 510 до 550°C с увеличением концентрации Dy в магнитах до 10.3 вес. %. На рис. 2 показана зависимость магнитных гистерезисных свойств магнитов (Nd,Dy)–Fe–В от содержания Dy. Значения  $B_r$  и  $(BH)_{\text{max}}$  практически линейно снижаются при замещении Nd на Dy. Коэрцитивная сила, напротив, линейно возрастает от 12 до

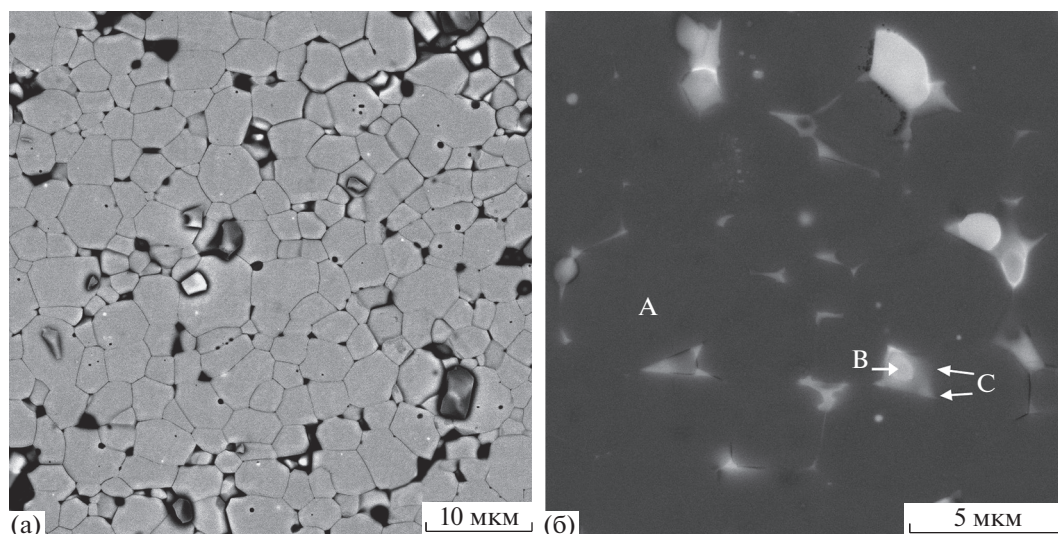


Рис. 3. Микроструктура спеченных магнитов с содержанием Dy 8.4 вес. %: (а) травленный шлиф; (б) нетравленный шлиф.

30 кЭ при увеличении содержания Dy до 8 вес. %, однако при последующем повышении концентрации Dy до 10.3 вес. % прирост  $M_{H_c}$  существенно замедляется, несмотря на то что поле анизотропии  $H_A$  соединений  $(Nd_{1-x}Dy_x)_2Fe_{14}B$  при этой концентрации проявляет тенденцию линейного увеличения [5]. Кроме того, рис. 1 демонстрирует ухудшение прямоугловости кривых размагничивания магнитов с содержанием Dy 5.9–10.3 вес. %. По мере повышения концентрации Dy увеличивается неоднородность распределения областей по коэрцитивной силе в объеме образцов, и на кривой размагничивания магнита с 10.3 вес. % Dy отчетливо выявляется перегиб, указывающий на присутствие областей с двумя различными значениями  $M_{H_c}$ . Чтобы установить причины ухудшения прямоугловости кривых размагничивания, был проведен анализ фазового состава и микроструктуры магнитов  $(Nd,Dy)-Fe-B$ .

## 2. Микроструктура и фазовый состав магнитов $(Nd,Dy)-Fe-B$

На рис. 3 в качестве примера приведены электронно-микроскопические изображения шлифов магнита из сплава 5 (8.4 вес. % Dy) после травления и без травления. Средний размер зерен  $D_{cp}$  фазы  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ , рассчитанный при обработке изображений микроструктур травленных шлифов магнитов с повышенным содержанием Dy (рис. 3а), составляет от 3.8 до 4.2 мкм и несколько увеличивается по сравнению с  $D_{cp}$  высокоэнергетических магнитов [33]. Вид микроструктуры нетравленного шлифа (рис. 3б) качественно воспроизводит морфологию фаз высокоэнергетических

магнитов [2, 33–35]. Также выявляются 4 области фаз различного контраста. Зерна (А) основной фазы  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$  имеют однородный темно-серый контраст; ярко-светлые включения (В) оксидов  $(Nd,Dy)O_x$  локализуются преимущественно в центре тройных стыков зерен; сопряженные с фазой (В) светло-серые области фазы (С) клиновидной формы своими острыми краями соединяются с межзеренными границами (МЖГ). На отдельных микроснимках также удавалось наблюдать округлые включения оксидов (D) —  $(Nd,Dy)_2O_3$  (отсутствуют на рис. 3б). Следует, однако, отметить два отличия микроструктур высокоэнергетических и высококоэрцитивных магнитов. У высококоэрцитивных магнитов (рис. 3б), во-первых, выше объемная доля фазы (С) и, во-вторых, практически не выявляются тонкие ламели фазы в межзеренных границах.

В табл. 2 приведены результаты микроанализа фаз магнитов, изготовленных из сплавов 1 (без Dy), 3 (4.2 вес. % Dy), 5 (8.4 вес. % Dy) и 6 (10.3 вес. % Dy). Расчет формулы состава фаз выполнен по той же методике, которая была использована в [33], т.е. за вычетом концентрации кислорода, которая определяется в составе зерна фазы  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$  из-за окисления поверхности шлифа. С увеличением концентрации Dy в магнитах, с одной стороны, происходит последовательное повышение его содержания в зернах основной фазы (А), что является основной причиной увеличения коэрцитивной силы, как показано на рис. 1 и 2; с другой стороны, увеличение концентрации Dy сопровождается повышением содержания кислорода в магнитах. Это связано с тем, что Dy имеет более сильное сродство к кислороду по сравнению с Nd [13]. Последнее обстоя-

Таблица 2. Результаты микроанализа магнитов (Nd,Dy)–Fe–B

Фаза	Содержание элементов, вес. %							Формула состава
	Nd	Dy	Fe	Co	Cu	Ga	O	
Магнит без Dy, содержание O – 0.13 вес. %								
Фаза (A)	27.66	–	70.01	1.27	0.13	0.00	0.77	$\text{Nd}_{2.11}(\text{Fe}_{0.98}\text{M}_{0.02})_{14}\text{B}_1$
Фаза (B)	80.68	–	9.57	0.19	0.37	0.00	9.06	$(\text{Nd}_{0.74}\text{Fe}_{0.25}\text{M}_{0.01})\text{O}_{0.69}$
Фаза (C)	54.05	–	39.21	3.60	1.77	0.00	1.37	$(\text{Nd}_{0.32}\text{Fe}_{0.61}\text{M}_{0.06})\text{O}_{0.03}$
Магнит Dy–4.2%, содержание O – 0.25 вес. %								
Фаза (A)	24.08	4.18	69.49	1.15	0.13	0	0.97	$(\text{Nd}_{0.87}\text{Dy}_{0.13})_{2.13}(\text{Fe}_{0.98}\text{M}_{0.02})_{14}\text{B}_1$
Фаза (B)	74.87	9.33	7.35	0	0	0.07	8.38	$(\text{Nd}_{0.73}\text{Dy}_{0.08}\text{Fe}_{0.19})\text{O}_{0.62}$
Фаза (C)	69.96	4.22	22.13	0.2	0.57	0.45	2.47	$(\text{Nd}_{0.52}\text{Dy}_{0.03}\text{Fe}_{0.43}\text{M}_{0.02})\text{O}_{0.11}$
Магнит Dy–8.4%, содержание O – 0.26 вес. %								
Фаза (A)	20.22	7.45	70.01	1.43	0	0	0.89	$(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_{2.04}(\text{Fe}_{0.98}\text{M}_{0.02})_{14}\text{B}_1$
Фаза (B)	66.5	20.92	3.96	0	0.02	0.35	8.24	$(\text{Nd}_{0.69}\text{Dy}_{0.19}\text{Fe}_{0.11}\text{M}_{0.01})\text{O}_{0.64}$
Фаза (C)	48.23	6.85	40.14	0.92	0.39	0.4	3.07	$(\text{Nd}_{0.30}\text{Dy}_{0.04}\text{Fe}_{0.64}\text{M}_{0.03})\text{O}_{0.12}$
Фаза (D)	43.24	14.47	21.07	0.23	0	0	20.99	$(\text{Nd}_{0.39}\text{Dy}_{0.12}\text{Fe}_{0.49}\text{M}_{0.01})\text{O}_{1.31}$
Магнит Dy–10.3%, содержание O – 0.28 вес. %								
Фаза (A)	18.84	8.86	69.77	1.37	0.04	0.18	0.95	$(\text{Nd}_{0.71}\text{Dy}_{0.29})_{2.03}(\text{Fe}_{0.98}\text{M}_{0.02})_{14}\text{B}_1$
Фаза (B)	60.47	22.49	8.83	0.08	0.01	0.08	8.04	$(\text{Nd}_{0.58}\text{Dy}_{0.19}\text{Fe}_{0.22})\text{O}_{0.58}$
Фаза (C1)	46.31	5.36	39.14	1.35	2.65	2.11	3.07	$(\text{Nd}_{0.28}\text{Dy}_{0.03}\text{Fe}_{0.60}\text{M}_{0.09})\text{O}_{0.12}$
Фаза (C2)	60.34	5.16	25.61	1.07	1.94	2.77	3.11	$(\text{Nd}_{0.42}\text{Dy}_{0.03}\text{Fe}_{0.46}\text{M}_{0.09})\text{O}_{0.14}$
Фаза (D)	60.62	21.65	5.84	0.08	0.09	0.04	11.68	$(\text{Nd}_{0.64}\text{Dy}_{0.2}\text{Fe}_{0.16})\text{O}_{0.91}$

ательство наиболее сильно отражается на изменении состава фазы (C). Как показано в табл. 2, именно в этой фазе последовательно увеличивается содержание кислорода, на что указывает повышение коэффициента  $x = \text{O}/(\text{Nd}, \text{Dy}, \text{Fe}, \text{M})$  в формуле состава. Кроме того, в этой же фазе наблюдается повышение концентрации Cu и Ga. В некоторых областях фазы (C) магнита с 10.3 вес. % Dy содержание как Cu, так и Ga превышает 2 вес. %, т.е. оказывается более чем в 20 раз больше по сравнению с концентрацией этих элементов в исходном сплаве. Фаза (C) также становится неоднородной по соотношению  $r = \text{Fe}/(\text{Nd} + \text{Dy})$ , поэтому в таблице для магнита с 10.3 вес. % Dy представлено два варианта состава этой фазы (C1) и (C2).

Поскольку клиновидные участки фазы (C) непосредственно соединены с МЖГ и являются донорами и акцепторами атомов Fe и M – (Cu, Ga, Co) при формировании состава границ в процессе отжига спеченных магнитов Nd–Fe–B–M при 520–600°C, то избыток или недостаток этих элементов в области острых углов тройных стыков зерен приводит к их дефициту в МЖГ или, напротив, к избытку. Наиболее вероятная причина возникновения колебания состава фазы (C) заключается в том, что из-за увеличения концентрации кислорода в некоторых участках магнитов повы-

шается температура плавления фазы (C) и вязкость межзеренной жидкости, вследствие чего ухудшается процесс смачивания поверхности зерен  $(\text{Nd}, \text{Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и возникает избыток Fe и недостаток Cu и Ga в МЖГ. Значительное уменьшение величины  $r$  от 1.95 до 1.02 в фазе (C) магнита с 10.3 вес. % Dy приводит к ухудшению магнитной изоляции тех зерен, МЖГ которых находятся в контакте с фазой (C2). На таких МЖГ облегчается зарождение обратной магнитной фазы, и перемагничивание зерен  $(\text{Nd}, \text{Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , окруженных этими МЖГ, происходит при пониженных значениях магнитного поля. В итоге неоднородное перемагничивание становится причиной существенного ухудшения прямоугольности кривой размагничивания этого магнита.

Согласно литературным данным, светло-серой фазе (C), локализуемой в острых углах тройных стыков зерен, наиболее часто соотносят структуру металлического Nd с двойной плотноупакованной гексагональной решеткой (ДвГПУ–Nd) [13, 34, 36]. Тем не менее наши результаты рентгеноструктурного исследования образцов высокоэнергетических магнитов [33] не выявили рефлексов фазы ДвГПУ–Nd, и только линии дополнительных фаз ГЦК–NdO<sub>x</sub> и ГПУ–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были зарегистрированы. На рис.4 показаны фрагменты порошковых дифрактограмм магнитов, приго-

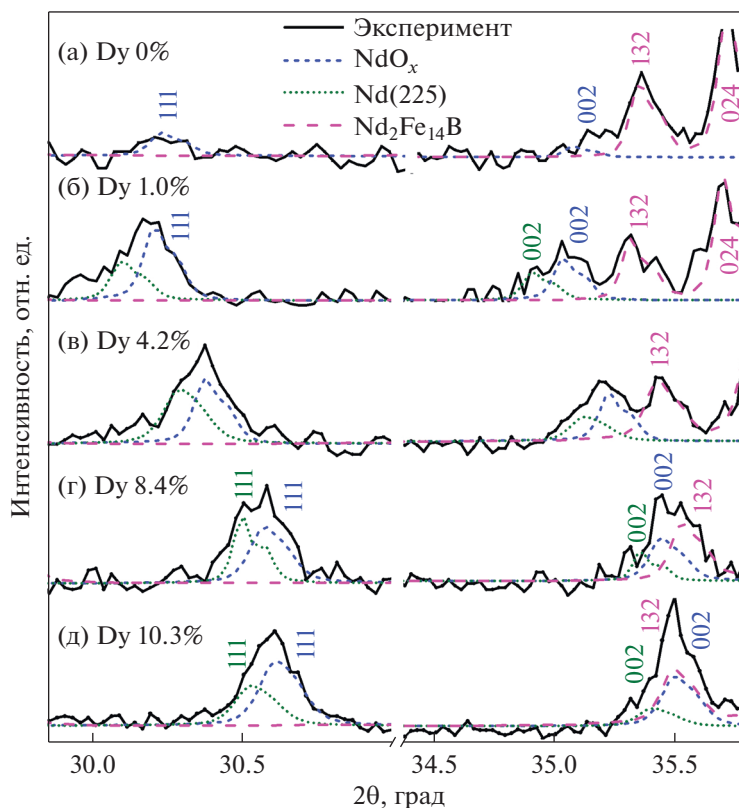


Рис. 4. Рентгеновские порошковые дифрактограммы магнитов с разным содержанием диспрозия в диапазоне углов  $30^{\circ}$ – $36^{\circ}$ .

товленных из сплавов, в которых содержание Dy увеличивается от 0 до 10.3 вес. %. В узких интервалах углов  $2\theta$ , соответствующих  $30^{\circ}$ – $31^{\circ}$  и  $35^{\circ}$ – $36^{\circ}$ , локализируются дифракционные линии (111) и (002), которые в [33] были отнесены к фазе ГЦК  $\text{NdO}_x$ . Однако, как видно из рис. 4б–4г, эти линии имеют либо два максимума, либо ассиметричный профиль. Это обстоятельство свидетельствует о том, что рассматриваемые линии являются суперпозицией отражений от двух фаз разного химического состава, но одинаковой пространственной группы симметрии ( $Fm\bar{3}m$ , группа 225), которые, согласно результатам микроанализа (табл. 2), следует сопоставить фазе (B) – оксиду неодима  $(\text{Nd,Dy})\text{O}_x$  с ГЦК-структурой типа  $\text{NaCl}$  и фазе (C) – раствору металлического неодима Nd (225) с ГЦК-структурой типа  $\text{CaF}_2$  [37] соответственно. Фазовый состав магнитов с учетом присутствия фазы ГЦК-Nd приведен в табл. 3. Содержание оксида  $(\text{Nd,Dy})\text{O}_x$  тем больше, чем выше интегральная концентрация кислорода в магнитах, которая, в свою очередь, возрастает с увеличением содержания Dy. С увеличением концентрации Dy уменьшается параметр  $a$  решеток фаз ГЦК- $(\text{Nd,Dy})\text{O}_x$  и ГЦК-Nd вследствие замещения атомов Nd на Dy, а также на Fe и M, что согласуется с данными микроанализа. Таким образом, более детальный анализ дифрактограмм магнитов с повышенным содержанием Dy позволил нам наряду

с оксидом  $(\text{Nd,Dy})\text{O}_x$  также выявить присутствие фазы ГЦК-Nd с такой же кристаллической структурой, но состав которой, судя по изменению параметров кристаллической решетки, соответствует фазе (C).

Отсутствие в наших образцах фазы ДвГПУ–Nd может быть связано с растворением в металлическом неодиме большого количества железа. Еще на стадии жидкофазного спекания магнитов в жидкости, обогащенной РЗМ, растворено большое количество железа, элементов M, а также и кислорода [38–40]. При охлаждении магнитов от температуры спекания в межзеренном пространстве в первую очередь кристаллизуется тугоплавкий оксид  $(\text{Nd,Dy})\text{O}_x$  с ГЦК-структурой, забирающий из жидкости основную массу РЗМ и O. Остатки жидкости, обогащенные Fe и M, отесняются в острые углы стыка зерен  $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Кристаллизация оставшейся жидкости, соответствующей составу фазы (C), может происходить по схеме превращений, которая отличается от последовательности фазовых переходов, присущих чистому неодиму: (Ж → ОЦК → ДвГПУ) при атмосферном давлении [41, 42], а завершаться на стадии ГЦК-структуры с кристаллической решеткой типа  $\text{CaF}_2$  [37]. Это может происходить потому, что фаза (C), располагающаяся в острых углах стыка зерен, испытывает немалое давление со стороны зерен  $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , которые претер-

**Таблица 3.** Результаты рентгеновского фазового анализа магнитов (Nd,Dy)–Fe–B с учетом присутствия фазы Nd (225)

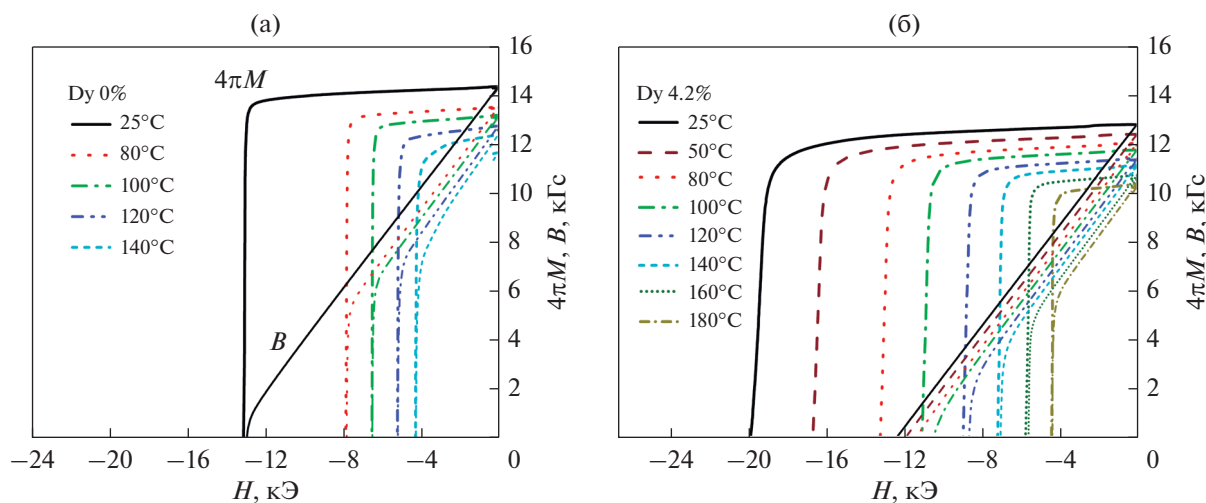
№ сплава	Dy вес. %	O вес. %	Фаза (пространственная группа)	$a$ , Å	$c$ , Å	Весовая доля, %
1	0	0.13	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B (136)	8.802	12.196	99.5
			NdO <sub>x</sub> (225)	5.098	–	0.5
2	1.0	0.20	(Nd,Dy) <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B (136)	8.807	12.199	97.6
			(Nd,Dy)O <sub>x</sub> (225)	5.105	–	1.3
			Nd (225)	5.123	–	1.1
3	4.2	0.25	(Nd,Dy) <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B (136)	8.794	12.172	97.4
			(Nd,Dy)O <sub>x</sub> (225)	5.086	–	1.5
			Nd (225)	5.101	–	1.1
5	8.4	0.26	(Nd,Dy) <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B (136)	8.786	12.150	97.4
			(Nd,Dy)O <sub>x</sub> (225)	5.066	–	1.7
			Nd (225)	5.077	–	0.9
6	10.3	0.28	(Nd,Dy) <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B (136)	8.782	12.133	97.0
			(Nd,Dy)O <sub>x</sub> (225)	5.050	–	2.1
			Nd (225)	5.063	–	0.9

певают анизотропную дилатацию при переходе через точку Кюри. Как известно [43], под воздействием внешнего давления в металлическом неодиме происходит структурный переход ДвГПУ → ГЦК. Таким образом, возникает вероятность появления фазы (С) с ГЦК-структурой и составом, отличным от оксида (Nd,Dy)O<sub>x</sub>. Такую обогащенную неодимом ГЦК-фазу, сосуществующую с оксидом NdO<sub>x</sub> и другой кубической фазой неодима (Ia-3), обнаружили ранее Sasaki с соавторами [35]. О существовании комбинации фаз ГЦК-Nd, ДвГПУ-Nd и ГЦК оксида NdO<sub>x</sub> также сообщили Tsuji с соавторами по результатам исследования фазового состава спеченных магнитов Nd–Fe–

Сi–В методом высокотемпературного синхротронного излучения [44].

### 3. Свойства магнитов (Nd,Dy)–Fe–В при повышенных температурах

Для аттестации температурной стабильности магнитных гистерезисных свойств магнитов (Nd,Dy)–Fe–В измеряли кривые размагничивания в интервале температур от 23 до 200°C. Примеры набора кривых размагничивания для магнитов с содержанием Dy 0 и 4.2 вес. % приведены на рис. 5. Из такого набора кривых размагничивания для магнитов с содержанием Dy 0, 4.2, 5.9, 8.4 и 10.3 вес. % были определены температурные за-

**Рис. 5.** Кривые размагничивания  $4\pi M(H)$  и  $B(H)$  магнитов с 0 и 4.2 вес. % Dy при различных температурах.

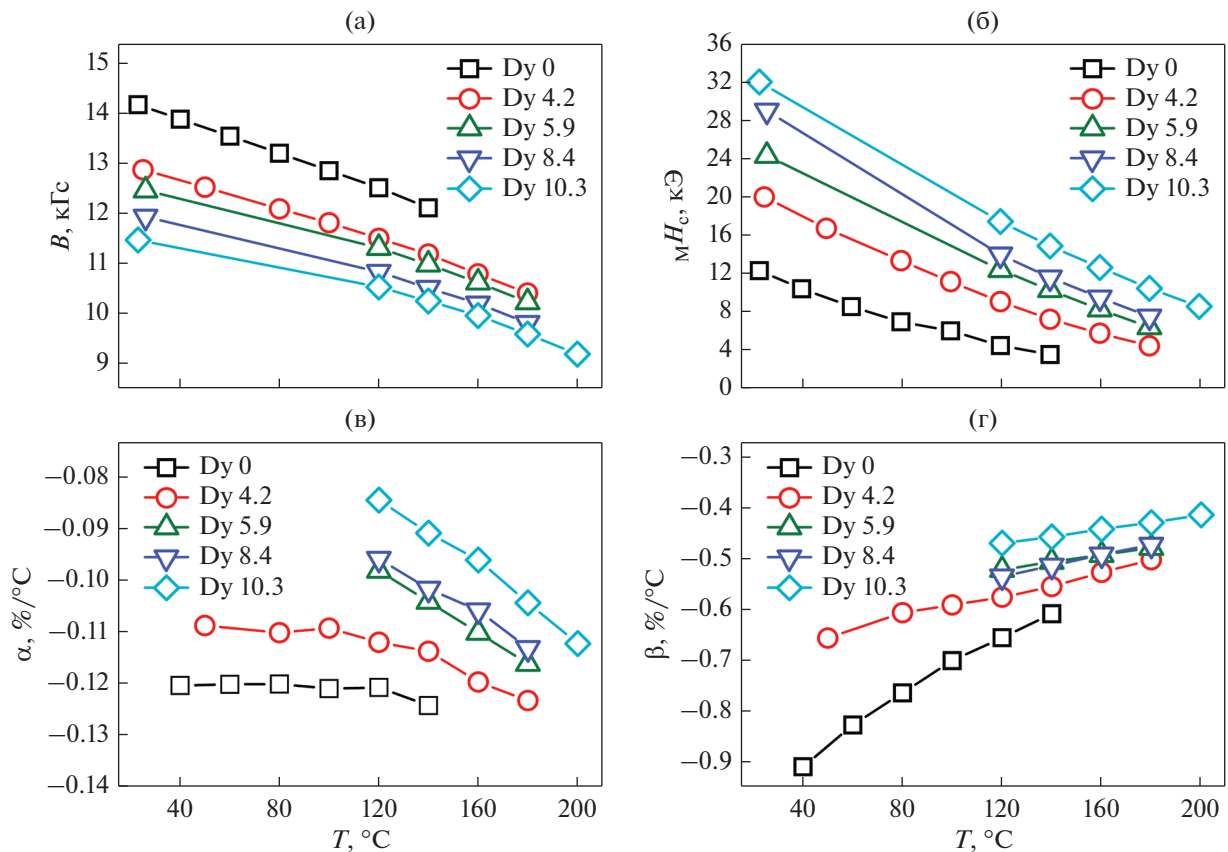


Рис. 6. Температурные зависимости: (а) остаточной индукции  $B_r(T)$ ; (б) коэрцитивной силы  $MH_c(T)$ ; (в) температурного коэффициента остаточной индукции  $\alpha(T)$ ; (г) температурного коэффициента коэрцитивной силы  $\beta(T)$ .

висимости  $B_r(T)$  и  $MH_c(T)$ , представленные на рис. 6а и 6б, соответственно. Температурные коэффициенты остаточной индукции  $\alpha$  и коэрцитивной силы по намагниченности  $\beta$  для различных интервалов температур от 23°C до  $T$  рассчитаны по следующим формулам:

$$\alpha = \frac{B_r(T) - B_r(23)}{T - 23} \times 100\%, \quad (1)$$

$$\beta = \frac{H_c(T) - H_c(23)}{T - 23} \times 100\%. \quad (2)$$

Зависимости коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  от максимальной температуры интервала  $T$  приведены на рис. 6в и 6г соответственно. Коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  уменьшаются по модулю с увеличением концентрации диспрозия в магнитах, однако проявляют противоположную тенденцию при увеличении температуры, что определяется различным видом температурной зависимости намагниченности насыщения и поля анизотропии соединений  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$  [5]. Магниты с содержанием Dy 8.4 и 10.3 вес. % имеют прямолинейные участки кривых размагничивания по индукции  $B(H)$  во втором квадранте при температурах 180 и 200°C соот-

ветственно и поэтому могут успешно эксплуатироваться при этих температурах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На Уральском электромеханическом заводе внедрена устойчивая низкоокислородная технология производства высококачественных спеченных магнитов на основе сплавов Nd–Fe–B. На рис. 7 для сравнения приведены соотношения коэрцитивной силы и максимального энергетического произведения магнитов (Nd,Dy)–Fe–B, изготавливаемых на АО “УЭМЗ”, магнитов серии TDK 50, поставляемых на мировой рынок одной из ведущих фирм Японии, в сопоставлении с характеристиками, предъявляемыми ГОСТ Р 52956–2008 [45]. Свойства магнитов АО “УЭМЗ” соответствуют верхнему пределу требований ГОСТ и незначительно уступают промышленным японским образцам.

На основании структурных исследований установлено, что микроструктура магнитов (Nd,Dy)–Fe–B помимо зерен основной фазы  $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$  и включений оксидов  $(Nd,Dy)O_x$  и  $(Nd,Dy)_2O_3$  содержит фазу (С), обогащенную Nd и имеющую



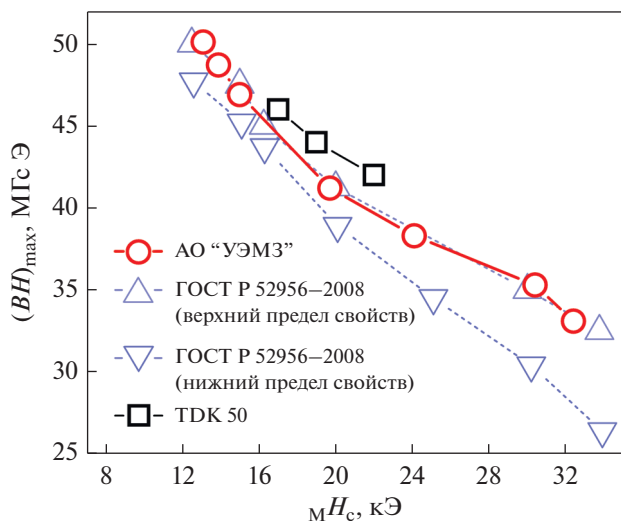


Рис. 7. Соотношение коэрцитивной силы и максимального энергетического произведения магнитов (Nd,Dy)–Fe–B, изготавливаемых на АО “УЭМЗ”, в сопоставлении с характеристиками ГОСТ и магнитами серии TDK 50, производимых в Японии.

ГЦК-структуру. Эта фаза локализуется в острых углах тройных стыков зерен и непосредственно контактирует с фазой по границам зерен, регулируя ее состав. С повышением концентрации Dy увеличивается содержание кислорода в магнитах, причем как увеличивается объемная доля оксида (Nd,Dy)O<sub>x</sub> (фаза В), так и возрастает локализация кислорода в фазе (С). В связи с этим повышаются требования по контролю остаточного кислорода на всех технологических стадиях изготовления высококоэрцитивных магнитов (Nd,Dy)–Fe–B.

Высококоэрцитивные магниты (Nd,Dy)–Fe–B АО УЭМЗ с содержанием Dy около 8 вес. % имеют значения  $(BH)_{max} \geq 35$  МГсЭ и  $MH_c \geq 30$  кЭ. Такие магниты могут эксплуатироваться при рабочей температуре, достигающей 180°C. Суммарное содержание РЗМ (Nd + Dy) и кислорода в магнитах не превышает 31 и 0,26 вес. % соответственно. Размер зерен основной фазы (Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B составляет около 3,5 мкм, а количество дополнительных фаз, обогащенных РЗМ, в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа, не превышает 3%.

Магнитные и рентгеноструктурные измерения выполнены с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УРО РАН.

Исследование магнитных свойств выполнено в рамках государственного задания МИНОБР-НАУКИ РФ тема “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5. О.А. Головня благодарит проект РНФ 21-72-10104 за поддержку исследований микроструктуры и фазового состава образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sugimoto S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 6.
2. Hono K., Sepehri-Amin H. Strategy for high-coercivity Nd–Fe–B magnets // Scripta Mater. 2012. V. 67. № 6. P. 530–535.
3. Nakamura H. The current and future status of rare earth permanent magnets // Scripta Mater. 2018. V. 154. P. 273–276.
4. Hu B.P., Niu E., Zhao Y.G., Chen G.A., Chen Z.A., Jin G.S., Zhang J., Rao X.L., Wang Z.X. Study of sintered Nd–Fe–B magnet with high performance of H<sub>cj</sub> (kOe) (BH)<sub>max</sub> (MGoe) > 75 // AIP Advances. 2013. V. 3. № 4. P. 1–17.
5. Sagawa M., Hirosawa S., Tokuhara K., Yamamoto H., Fujimura S., Tsubokawa Y., Shimizu R. Dependence of coercivity on the anisotropy field in the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-type sintered magnets // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. № 8. P. 3559–3561.
6. Sagawa M., Fujimura S., Yamamoto H., Matsuura Y., Hiraga K. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds // IEEE Trans. Magn. 1984. V. MAG-20. № 5. P. 1584–1589.
7. Tokunaga M., Tobise M., Meguro N., Harada H. Microstructure of R–Fe–B sintered magnet // IEEE Trans. Magn. 1986. V. MAG-22. № 5. P. 904–909.
8. Kim A.S., Camp F.E. High performance NdFeB magnets (invited) // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 8 PART 2A. P. 5035–5039.
9. Yan G.H., Chen R.J., Ding Y., Guo S., Lee D., Yan A.R. The preparation of sintered NdFeB magnet with high-coercivity and high temperature-stability // J. Phys. Conference Series. 2011. V. 266. № 1.
10. Wang J., Feng H., Li A., Li Y., Zhu M., Li W. Oxide evolution in NdD–Fe–B magnet during aging process // J. Rare Earths. 2012. V. 30. № 10. P. 1020–1023.
11. Василенко Д.Ю., Штотов А.В., Власюга А.В., Попов А.Г., Кудреватых Н.В., Печищева Н.В. Микроструктура и свойства сплавов Nd–Fe–B, полученных методом “strip casting”, и изготовленных из них постоянных магнитов // Металловедение и термич. обр. металлов. 2014. Т. 613. № 11. С. 10–16.
12. Zhou Q., Li W., Hong Y., Zhao L., Zhong X., Yu H., Huang L., Liu Z. Microstructure improvement related coercivity enhancement for sintered NdFeB magnets after optimized additional heat treatment // J. Rare Earths. 2018. V. 36. № 4. P. 379–384.
13. Li W.F., Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Hase N., Hono K. Distribution of Dy in high-coercivity (Nd,Dy)–Fe–B sintered magnet // Acta Mater. 2011. V. 59. № 8. P. 3061–3069.
14. Hu Z., Qu H., Ma D., Luo C., Wang H. Influence of dysprosium substitution on magnetic and mechanical properties of high intrinsic coercivity Nd–Fe–B magnets prepared by double-alloy powder mixed method // J. of Rare Earths. 2016. V. 34. № 7. P. 689–694.

15. Лукин А.А., Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С., Ключева Н.Е., Скотничева К. Роль добавок гидрида тербия в формировании микроструктуры и магнитных свойств спеченных магнитов системы Nd-Pr-Dy-Fe-B // Физика и химия обр. материалов. 2012. № 1. С. 70–73.
16. Yang F., Guo L., Li P., Zhao X., Sui Y., Guo Z., Gao X. Boundary structure modification and magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets by co-doping with Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/S powders // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 429. P. 117–123.
17. Burkhanov G.S., Kolchugina N.B., Lukin A.A., Koshkidko Y.S., Cwik J., Skotnicova K., Sitnov V. Structure and Magnetic Properties of Nd-Fe-B Magnets Prepared from DyH<sub>2</sub>-Containing Powder Mixtures // Inorganic Materials: Applied Research. 2018. V. 9. № 3. P. 509–516.
18. Liang L., Ma T., Zhang P., Jin J., Yan M. Coercivity enhancement of NdFeB sintered magnets by low melting point Dy<sub>32.5</sub>Fe<sub>62</sub>Cu<sub>5.5</sub> alloy modification // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 355. P. 131–135.
19. Zhang X., Guo S., Yan C., Cai L., Chen R., Lee D., Yan A. Improvement of the thermal stability of sintered Nd-Fe-B magnets by intergranular addition of Dy<sub>82.3</sub>Co<sub>17.7</sub> // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. № 17. P. 3–6.
20. Li X., Liu S., Cao X., Zhou B., Chen L., Yan A., Yan G. Coercivity and thermal stability improvement in sintered Nd-Fe-B permanent magnets by intergranular addition of Dy-Mn alloy // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 407. P. 247–251.
21. Zhou B., Li X., Liang X., Yan G., Chen K., Yan A. Improvement of the magnetic property, thermal stability and corrosion resistance of the sintered Nd-Fe-B magnets with Dy<sub>80</sub>Al<sub>20</sub> addition // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 429. P. 257–262.
22. Hirota K., Nakamura H., Minowa T., Honshima M. Coercivity enhancement by the grain boundary diffusion process to Nd-Fe-B sintered magnets // IEEE Trans Magn. 2006. V. 42. № 10. P. 2909–2911.
23. Oono N., Sagawa M., Kasada R., Matsui H., Kimura A. Production of thick high-performance sintered neodymium magnets by grain boundary diffusion treatment with dysprosium-nickel-aluminum alloy // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. № 3–4. P. 297–300.
24. Попов А.Г., Василенко Д.Ю., Пузанова Т.З., Шитов А.В., Власюга А.В. Влияние диффузионного отжига на гистерезисные свойства спеченных магнитов Nd-Fe-B // ФММ. Металловедение. 2011. V. 111. № 5. С. 493–501.
25. Cao X.J., Chen L., Guo S., Li X.B., Yi P.P., Yan A.R., Yan G.L. Coercivity enhancement of sintered Nd-Fe-B magnets by efficiently diffusing DyF<sub>3</sub> based on electrophoretic deposition // J. Alloys and Compounds. 2015. V. 631. P. 315–320.
26. Löewe K., Brombacher C., Katter M., Gutfleisch O. Temperature-dependent Dy diffusion processes in Nd-Fe-B permanent magnets // Acta Mater. 2015. V. 83. P. 248–255.
27. Cao X., Chen L., Guo S., Fan F., Chen R., Yan A. Effect of rare earth content on TbF<sub>3</sub> diffusion in sintered Nd-Fe-B magnets by electrophoretic deposition // Scripta Mater. 2017. V. 131. P. 24–28.
28. Hu S., Peng K., Chen H. Influence of annealing temperature on the Dy diffusion process in NdFeB magnets // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 426. P. 340–346.
29. Di J., Ding G., Tang X., Yang X., Guo S., Chen R., Yan A. Highly efficient Tb-utilization in sintered Nd-Fe-B magnets by Al aided TbH<sub>2</sub> grain boundary diffusion // Scripta Mater. 2018. V. 155. P. 50–53.
30. Kim T.H., Sasaki T.T., Ohkubo T., Takada Y., Kato A., Kaneko Y., Hono K. Microstructure and coercivity of grain boundary diffusion processed Dy-free and Dy-containing Nd-Fe-B sintered magnets // Acta Mater. 2019. V. 172. P. 139–149.
31. Kim S., Ko D.S., Lee H.S., Kim D., Roh J.W., Lee W. Enhancing the coercivity of Nd-Fe-B sintered magnets by consecutive heat treatment-induced formation of Tb-diffused microstructures // J. Alloys and Compounds. 2019. V. 780. P. 574–580.
32. Zhu W., Luo Y., Wang Z., Bai X., Peng H., Yu D. Magnetic properties and microstructures of terbium coated and grain boundary diffusion treated sintered Nd-Fe-B magnets by magnetron sputtering // J. Rare Earths. 2021. V. 39. № 2. P. 167–173.
33. Василенко Д.Ю., Шитов А.В., Братушев Д.Ю., Подкорытов К.И., Гавико В.С., Головня О.А., Попов А.Г. Магнитные гистерезисные свойства и микроструктура высокоэнергоемких магнитов (Nd,Dy)-Fe-B с низким содержанием кислорода // ФММ. 2021. Т. 122. № 12. С. 1261–1270.
34. Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Shima T., Hono K. Grain boundary and interface chemistry of an Nd-Fe-B-based sintered magnet // Acta Mater. 2012. V. 60. № 3. P. 819–830.
35. Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K. Structure and chemical compositions of the grain boundary phase in Nd-Fe-B sintered magnets // Acta Mater. 2016. V. 115. P. 269–277.
36. Mo W., Zhang L., Liu Q., Shan A., Wu J., Komuro M. Dependence of the crystal structure of the Nd-rich phase on oxygen content in an Nd-Fe-B sintered magnet // Scripta Mater. 2008. V. 59. № 2. P. 179–182.
37. Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K. Microstructure of Nd-Fe-B sintered magnets-structure of grain boundaries and interface // Nippon Kinzoku Gakkaishi / J. Japan Institute of Metals. 2017. V. 81. № 1. P. 2–10.
38. Ragg O.M., Harris I.R. A study of the effects of heat treatment on the microstructures and magnetic properties of Cu-added NdFeB type sintered magnets // J. Alloys and Compounds. 1994. V. 209. № 1–2. P. 125–133.
39. Davies B.E., Mottram R.S., Harris I.R. Recent developments in the sintering of NdFeB // Mater. Chem. Phys. 2001. V. 67. № 1–3. P. 272–281.
40. Davies B.E., Williams A.J., Harris I.R. The use of contact dilatometry to assess the effect to rare-earth content

- on the sintering characteristics of NdFeB magnets // Proceedings of the 18th International Workshop on High Performance Magnets and their Applications. 2004. P. 103–105.
41. *Jayaraman A.* Solid-liquid and solid-solid transformations in rare-earth metals at high pressures // Physical Review. 1965. V. 139. № 3A. P. A690–A696.
42. *Nakaue A.* Studies of the pressure-temperature phase diagram of Nd, Sm, Gd and Dy // J. The Less-Common Metals. 1978. V. 60. P. 47–58.
43. *Murakami Y., Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K.* Strain measurements from Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B grains in sintered magnets using artificial moiré fringes // Acta Mater. 2015. V. 101. P. 101–106.
44. *Tsuji N., Okazaki H., Ueno W., Kotani Y., Billington D., Yasui A., Kawaguchi S., Sugimoto K., Toyoki K., Fukagawa T., Nishiuchi T., Gohda Y., Hirosawa S., Hono K., Nakamura T.* Temperature dependence of the crystal structures and phase fractions of secondary phases in a Nd–Fe–B sintered magnet // Acta Mater. 2018. V. 154. P. 25–32.
45. ГОСТ Р 52956–2008 Материалы магнитотвердые спеченные на основе сплава неодим–железо–бор. Классификация. Основные параметры. 2009. С. 1–8.