

УДК 539.231:669.859:537.622

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОГО СОСТОЯНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАГНИТОВ

© 2019 г. А. А. Лукин¹, *, Н. Б. Кольчугина²

¹Акционерное общество “Спецмагнит”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: alekscandrlukin@rambler.ru

Поступила в редакцию 07.09.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 27.03.2019 г.

Исследовано влияние добавок гидрида соединения TbAl₃ на магнитные свойства и структуру спеченных постоянных магнитов на основе сплава Pr–Fe–Co–Cu–В с повышенной температурной стабильностью. Достигнут следующий уровень магнитных свойств: $B_r = 1.07$ Тл, $WH_{max} = 216$ кДж · м⁻³, $j_{H_c} = 2000$ кА · м⁻¹, $H_k = 1680$ кА · м⁻¹, $H_k/j_{H_c} = 0.84$, $\alpha = -0.030\%$ °С⁻¹ (в интервале температур 20–100°С).

DOI: 10.1134/S0367676519070032

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существуют две основные группы редкоземельных спеченных магнитотвердых материалов – сплавы типа Nd–Fe–В и Sm–Co–Fe–Cu–Zr, в которых соответственно реализуются следующие механизмы перемагничивания, задержка зародышеобразования обратных доменов и задержка смещения доменных границ [1]. Последняя группа магнитотвердых материалов обладает большей температурной стабильностью, обусловленной более высокими значениями температуры Кюри, но более сложной технологией изготовления [2]. Для первой группы магнитотвердых материалов существенную роль играет структурное состояние фазы Nd₂Fe₁₄В [3–5]. В частности, за счет легирования базового сплава, а также особенностей технологических процессов (механическое легирование, гидридное диспергирование, использование добавок гидридов РЗМ и т.п.), можно существенно изменять структурное состояние основной фазы (повышать ее стабильность, создавать в ней упругонапряженное состояние и наногетерогенное распределение

легирующих элементов и т.п.). Это позволяет существенно увеличивать технологическую и эксплуатационную стойкость постоянных магнитов (ПМ). Для повышения температурной стабильности ПМ на основе интерметаллического соединения Nd₂Fe₁₄В их легируют такими элементами, как Dy, Tb, Pr, Co.

Цель данной работы – оптимизация состава сплава типа Nd–Fe–В и технологического процесса для снижения обратимого температурного коэффициента магнитной индукции (α) до уровня величин, соответствующих спеченным магнитам на основе Sm–Co сплавов (0.03% °С⁻¹).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Выплавка исходных сплавов следующего химического состава (табл. 1), осуществлялась в вакуумной индукционной печи из чистых шихтовых материалов в среде особо чистого аргона. Контроль химического состава осуществляли с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии. Выбирали химического состава сплава С и соот-

Таблица 1. Химический состав сплавов (мас. %)

| Магнит | Nd | Pr | Tb | Fe | Co | B | Cu | Al | TbAl ₃ |
|--------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-------------------|
| A | 21.6 | – | 10.4 | 46.4 | 19.9 | 1.1 | 0.2 | 0.4 | – |
| B | – | 21.6 | 10.4 | 46.4 | 19.9 | 1.1 | 0.2 | 0.4 | – |
| C | – | 21.6 | 9.6 | 46.4 | 19.9 | 1.1 | 0.2 | – | 1.2 |

Таблица 2. Магнитные свойства сплавов при комнатной температуре

| Магнит | B_r , Тл | BH_{max} , кДж · м ⁻³ | jH_c , кА · м ⁻¹ | H_k , кА · м ⁻¹ | H_k/jH_c |
|--------|------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------|
| А | 1.110 | 240 | 1240 | 810 | 0.65 |
| В | 1.064 | 214 | 1680 | 1210 | 0.72 |
| С | 1.070 | 216 | 2000 | 1680 | 0.84 |

Таблица 3. Магнитные свойства магнита С при повышенных температурах

| T , °С | B_r , Тл | BH_{max} , кДж · м ⁻³ | jH_c , кА · м ⁻¹ |
|----------|------------|------------------------------------|-------------------------------|
| 20 | 1.070 | 216 | 2000/25.1 |
| 50 | 1.062 | 212 | 1552/19.4 |
| 80 | 1.052 | 209 | 1230/15.4 |
| 100 | 1.045 | 205 | 1120/14.1 |

ношение этого сплава с добавкой TbAl₃ так, чтобы результирующий химический состав магнита соответствовал химическому составу магнита В. Базовые сплавы (1–3) и сплав-добавка TbAl₃ были подвергнуты гидридному диспергированию в протоке сухого водорода при 400°С в течение 1 ч с последующим тонким помолем в вибрационной мельнице в среде изопропилового спирта в течение 50 мин до среднего размера частиц 3 мкм. Для магнитов типа С проводили совместный тонкий помол с добавкой TbAl₃ (1.2 мас. %). После пресования в поперечном магнитном поле и спекания при $T = 1100^\circ\text{C}$ (2 ч) осуществляли термообработку в вакууме при $T = 900^\circ\text{C}$, 2 ч, медленное (1–2°С мин⁻¹) охлаждение до 500°С и выдерживали при этой температуре 1 ч. Магнитные измерения осуществляли с помощью гистерезисграфа МН-50 в замкнутой магнитной цепи. Измерение обратимого температурного коэффициента магнитной индукции (α) в интервале температур 20–100°С осуществляли на образцах магнитов с помощью вибрационного магнитометра, а также в составе магнитной цепи с помощью тесламетра и микроверметра. Температура Кюри (T_C) определялась путем измерения температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости и намагниченности. Микроструктуру магнитов исследовали методами оптической и растровой микроскопии (РЭМ), а также локального рентгеноструктурного анализа (ЛРСА). Рентгеновский анализ порошков, приготовленных из спеченных магнитов, проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием медного $\text{CuK}\alpha$ -излучения и графитового монохроматора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены данные магнитных измерений ПМ при комнатной температуре с помо-

щью гистерезисграфа МН-50 в замкнутой магнитной цепи. Коэффициент α измеряли в интервале температур 20–100°С. Для магнитов А, В и С он составляет соответственно 0.060, 0.030 и 0.030% °С⁻¹. Анализ этих измерений показывает, что такие параметры, как остаточная индукция B_r , максимальное энергетическое произведение BH_{max} и коэффициент α (по абсолютной величине) выше для магнита А по сравнению с магнитами типа В и С. Однако другие параметры – коэрцитивная сила по намагниченности jH_c , величина напряженности размагничивающего поля, при которой остаточная намагниченность составляет 90% от остаточной намагниченности H_k и H_k/jH_c , существенно ниже. Для магнитов типа В и С такие параметры как B_r , BH_{max} и α практически совпадают. Параметры jH_c , H_k и H_k/jH_c выше для магнитов типа С по сравнению с магнитами типа В.

В табл. 3 представлены результаты измерения магнитных свойств магнита С при повышенных температурах в интервале 20–100°С. На основе этих данных определен температурный коэффициент коэрцитивной силы по намагниченности. Он составляет 0.55% °С⁻¹ в интервале температур 20–100°С. Для исследуемых магнитов определена температура Кюри T_C , которая для магнитов А, В и С составляет, соответственно, ~490, ~560 и ~570°С.

Исследования микроструктуры методами РЭМ и ЛРСА показали, что в магните А химический состав основной фазы может быть выражен формулой (ат. %): $(\text{Nd}_{0.8}\text{Tb}_{0.2})_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{14}\text{B}$. Кроме основной фазы обнаружены такие фазы как $(\text{Nd,Tb})_3(\text{Fe,Co})$, $(\text{Nd,Tb})_{rich}$, $(\text{Nd})_{1.1}(\text{Fe,Co})_4\text{B}_4$, $(\text{Nd,Tb})(\text{Fe,Co})_2$. Для магнитов В и С состав основной фазы составляет $(\text{Pr}_{0.7}\text{Tb}_{0.3})_2(\text{Fe}_{0.72}\text{Co}_{0.28})_{14}\text{B}$. При этом в последнем случае наблюдалось градиентное распределение тербия и алюминия в зерне (максимальное у границ зерен). В магнитах В и С отсутствовала граничная магнитомягкая фаза Лавеса.

Более низкие структурно чувствительные параметры (jH_c , H_k , H_k/jH_c) для магнита А по сравнению с магнитами В и С можно объяснить меньшим содержанием тербия в основной магнитной фазе, а также наличием магнитомягкой фазы $(\text{Nd,Tb})(\text{Fe,Co})_2$. На это указывают также данные магнитных измерений, а именно, большие значения у магнита А таких параметров как B_r и BH_{max} .

Это следует из того, что магнитный момент атомов тербия направлен антипараллельно магнитным моментам атомов кобальта и железа в решетке фазы типа $(Nd,Pr)_2Fe_{14}B$, при этом имея более низкие значения намагниченности насыщения и в два раза большие значения поля анизотропии (~21 Тл). Для сравнения, поля анизотропии для соединений $Nd_2Fe_{14}B$ и $Pr_2Fe_{14}B$ составляют соответственно ~7 и ~9 Тл [1].

Более высокие структурно чувствительные параметры (jH_c , H_k , H_k/jH_c) для магнита С по сравнению с магнитом В можно объяснить большим содержанием тербия и алюминия в приграничной области основной магнитной фазы. Аналогичный эффект наблюдался ранее на спеченных бескобальтовых магнитах типа $(Nd,Pr,Tb)_2Fe_{14}B$, а именно, рост jH_c при наличии градиента тербия [3, 5] и (или) алюминия [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что празеодим стабилизирует структуру интерметаллического соединения типа $(Pr,Tb)_2(Fe,Co)_{14}B$ с высоким (до 20 мас. %) содержанием кобальта, а добавки гидроксида $TbAl_3$ в

процессе изготовления спеченных магнитов приводят к увеличению коэрцитивной силы по намагниченности и к улучшению температурной стабильности магнитной индукции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.616.21.0093 (уникальный идентификационный номер RFMEFI61618X0093) и Министерства образования, молодежи и спорта Чешской Республики (№ LTARF1803) и государственного задания ФАНО (тема № 007-00129-18-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мишин Д.Д. Магнитные материалы. М.: Высшая школа, 1991. 253 с.
2. Horiuchi Y., Hagiwara M., Endo M. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 17C704.
3. Шакин А.В., Лукин А.А., Скуратовский Ю.Е., Добрынин Н.А. // Персп. матер. 2011. № 3. С. 7.
4. Лукин А.А., Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С. и др. // ФиХОМ. 2012. № 1. С. 70.
5. Лукин А.А. // Металлы. 1996. № 2. С. 131.
6. Di J., Ding G., Tang X. et al. // Scr. Mater. 2018. V. 155. P. 50.