

УДК 539.231:669.859:537.622

Е.Н. Каблов¹, О.Г. Оспенникова¹, Д.В. Королев¹,
В.П. Пискорский¹, Р.А. Валеев¹, И.И. Резчикова¹

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЯ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Nd–Fe–Co–B

DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-20-23

В навигационных системах используются динамически настраиваемые гироскопы (ДНГ), основной частью которых являются кольцевые магниты с радиальной текстурой (КМРТ). Для магнитов такого типа главной характеристикой, определяющей точность и надежность работы навигационного прибора, является температурный коэффициент индукции (ТКИ). В статье изучено влияние легирования алюминием на коэрцитивную силу и ТКИ магнитов системы Nd–Dy–Fe–Co–B. По результатам исследований спеченных материалов состава $Nd_{15,5}(Fe_{0,66}Co_{0,34})_{осм}Al_xB_8$ ($x=1,4-8,4$) установлено, что на величину температурного коэффициента индукции и остаточную индукцию (B_r) материала системы Nd–Fe–Co–B легирование алюминием влияет отрицательно. Величина ТКИ (по абсолютной величине) монотонно возрастает с увеличением концентрации алюминия, а остаточная индукция монотонно уменьшается. Коэрцитивная сила с увеличением содержания алюминия до 6% (атомн.) увеличивается и далее выходит на насыщение, а после отжига при 1000°C уменьшается.

По представленным экспериментальным данным можно сделать вывод, что такие материалы практической ценности не представляют. Более того, при создании магнитов на основе системы Nd–(Fe, Co)–B не только легирование алюминием должно быть исключено, но и необходимо добиваться его минимального количества как примеси при выплавке сплавов.

Ключевые слова: постоянные магниты, коэрцитивная сила, остаточная индукция, намагниченность, кольцевой магнит с радиальной текстурой, динамически настраиваемый гироскоп, радиальная текстура.

Dynamically adjustable gyroscopes (DAG) are used in navigation systems and its main part is the ring magnets with radial texture (RMRT). For this type of magnets, the main characteristic, which determines the accuracy and reliability of the navigation device, is the temperature coefficient of induction (TCI). The effect of alloying by Al on the coercive force and TCI of magnets of Nd–Dy–Fe–Co–B system is studied in the article. According to the results of research of sintered materials $Nd_{15,5}(Fe_{0,66}Co_{0,34})_{res}Al_xB_8$ ($x=1,4-8,4$) the effect of alloying by Al on the temperature coefficient of induction (TCI) and the residual induction (B_r) of material Nd–Fe–Co–B is negative. TCI (in absolute value) increases monotonically with increasing concentration of Al, and the residual induction decreases. The coercive force with increasing Al content up to 6% at. increases and becomes saturated and after annealing at 1000°C decreases.

It has been established that such materials have no practical value. Thus, when creating magnets based on Nd–(Fe, Co)–B not only alloying by aluminum should be excluded, but it is necessary to achieve its minimum amounts as impurities in the melting alloys.

Keywords: permanent magnet, hard magnetic materials, coercivity, ring magnet with radial texture, dynamically tuned gyroscope, radial texture.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации

[Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Кольцевые магниты с радиальной текстурой (КМРТ) являются основной частью динамически настраиваемых гироскопов (ДНГ) [1–12]. Перспективными материалами для производства таких магнитов являются материалы системы Nd–Fe–B, легированные тяжелыми редкоземельными металлами и кобальтом, повышающими температурную стабильность изделий.

Известно, что алюминий уменьшает намагниченность фазы А (диамагнитное разбавление) в

материале системы Nd–Dy–Fe–Co–B. Однако на коэрцитивную силу (H_{cl}) спеченных магнитов системы Nd–Fe–B легирование данным элементом оказывает положительное влияние [13, 14]. Существует достаточно много публикаций [3–6], посвященных влиянию алюминия на свойства магнитов системы Nd–Fe–Co–B, когда содержание Co (по степени замещения) не превышает ~10–15% (атомн.). В данном случае возникает вопрос: можно ли подобрать такую концентрацию алюминия, чтобы величина температурного

коэффициента индукции (ТКИ) ухудшилась незначительно, а величина H_{cl} была приемлемой. Работы, в которых исследовано влияние данного элемента на свойства магнитов системы Nd–Fe–Co–В с содержанием Со более 20–30% (атомн.) (по степени замещения), отсутствуют. В статье изучено влияние легирования алюминием на коэрцитивную силу (H_{cl}), остаточную индукцию (B_r) и ТКИ магнитов системы Nd–Dy–Fe–Co–В.

Материалы и методы

В работе изучены материалы состава $Nd_{15,5}(Fe_{0,66}Co_{0,34})_{ост}Al_xB_8$ ($x=1,4-8,4$). Сплавы выплавлены в вакуумной индукционной печи по обычной методике [15–23]. Слитки дробили до размера частиц <630 мкм в инертной атмосфере. Тонкий помол проводили в центробежно-планетарной мельнице в среде трифтортрихлорэтана. Заготовки магнитов в виде призм прессовали в магнитном поле 800 кА/м методом «мокрого» прессования. Спекание проводили в вакуумной печи при температуре 1080–1140°C в течение 1 ч. Величину ТКИ измеряли в открытой магнитной цепи в области температур 20–100°C с точностью не ниже $\pm 0,005\%/^{\circ}C$.

Кривые размагничивания при комнатной температуре измеряли на пермаграфе Никса–Штейнгрера. Анализ локального химического состава фаз проводили методом качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на аппарате Superprob-733 фирмы Jeol (Япония). Локальность анализа составляла 1 мкм², глубина анализа: 1 мкм. Методом МРСА содержание бора в фазах не определяли. Более подробно методика МРСА представлена в работах [15, 18].

Результаты

Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА), проведенный на образце $Nd_{15,5}(Fe_{0,66}Co_{0,34})_{ост}Al_{1,4}B_8$ показал достаточно сложный фазовый состав материала. Материал разбивается на области, основу которых составляет фаза А с размером зерен ~15 мкм, и области с размером зерна до 5 мкм. Зерна в высокодисперсной области могут быть идентифицированы как интерметаллид $Nd(Fe_{0,7}Co_{0,3})_3$. Между зернами фазы А локализованы выделения фаз, значительно обогащенных неодимом. Отношение R/F (где R=Pr+Dy; F=Fe+Co) для этих выделений лежит в пределах 6–67, причем сумма определенных методом МРСА элементов в этих фазах составляет 78,4–88,2% (по массе). Межзеренная фаза в высокодисперсной области имеет значение R/F=59.

На рисунке представлены зависимости: B_r после отжига, значения ТКИ и H_{cl} после спекания и отжига по режиму 1000°C в течение 1 ч – от содержания алюминия.

С увеличением содержания алюминия B_r монотонно уменьшается, что является известным в

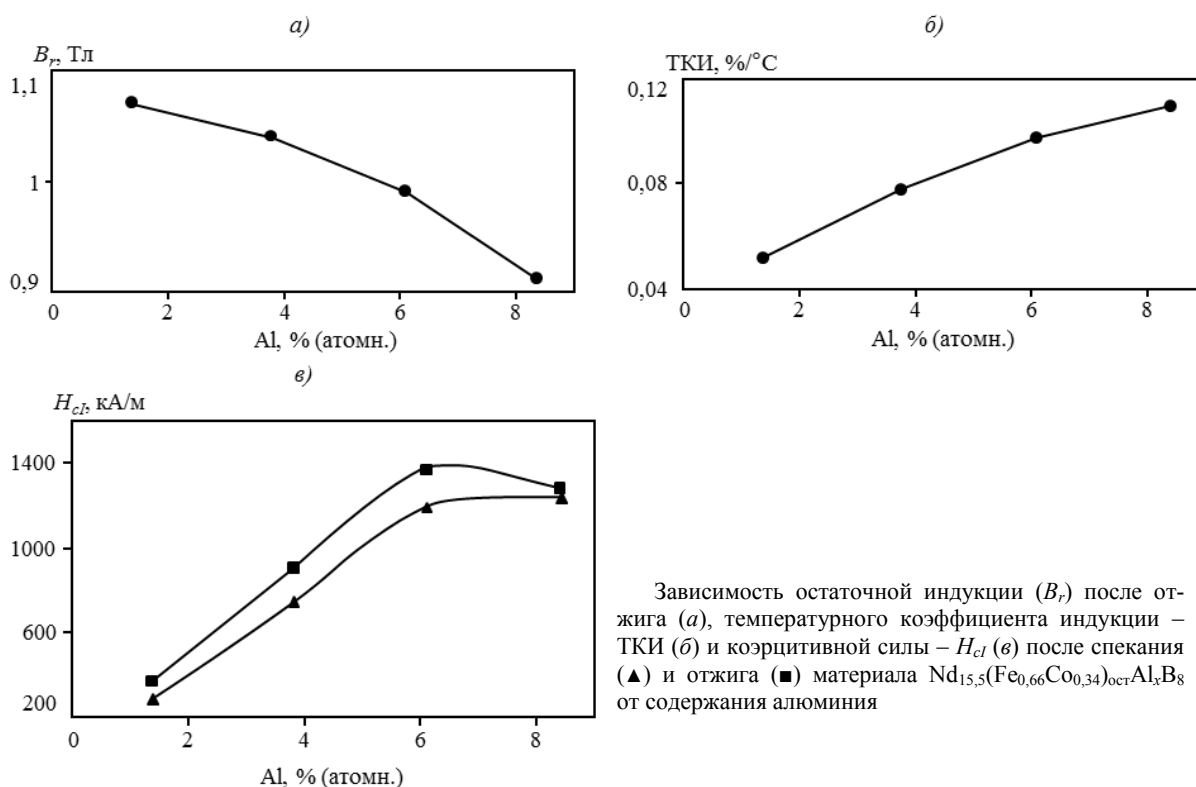
научной литературе фактом негативного влияния легирования алюминием (диамагнитное разбавление) на намагниченность насыщения и остаточную индукцию постоянных магнитов системы Nd–Fe–В [2–5, 12, 13]. Изменение не столь резкое – при максимальном содержании алюминия в данной совокупности образцов величина индукции не опустилась <0,9 Тл.

Из данных рисунка, б видно, что величина ТКИ (по абсолютной величине) монотонно возрастает с увеличением концентрации алюминия. Величина |ТКИ| возрастает достаточно быстро с увеличением количества алюминия: 1% (атомн.) алюминия увеличивает величину |ТКИ| – на ~0,01%/°C. Подобное поведение можно объяснить, основываясь на данных работ [24] и [25]. В работе [24] изучена локализация легирующих элементов на определенных узлах в кристаллической решетке на примере фазы $Y_2Fe_{14}B$. Соединение $Y_2Fe_{14}B$ легировали алюминием, ионы которого не имеют магнитного момента. При этом уменьшение намагниченности соединения $Y_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ с увеличением x является большим, чем при обычном диамагнитном разбавлении [24]. Методом ядерного гамма-резонанса (ЯГР) установлено, что атомы алюминия имеют тенденцию замещать атомы железа в основном в узлах $8j_2$ [24]. Авторами работы [25] методом эффекта Мёссбауэра (ЯГР) по температурному поведению поля сверхтонкого расщепления на ядре иона железа определена величина температурного коэффициента намагниченности (индукции) (ТКИ) в различных узлах железа. Величина ТКИ измерена на соединении $Nd_2(Fe_{1-y}Co_y)_{14}B$ при $y=0,13$ в диапазоне температур от -23 до +77°C. Результаты представлены в таблице.

Величина ТКИ (при температурах от -23 до +77°C), измеренная на вибромагнитометре в магнитном поле напряженностью 400 кА/м, совпадает с усредненной по всем узлам величиной ТКИ соединения, измеренной методом ЯГР, и составляет -0,05%/°C [25]. Из данных таблицы видно, что величина ТКИ в узле $8j_2$ кристаллической решетки материала наименьшая, соответственно и вклад в результирующую величину температурного коэффициента индукции материала наибольший.

Величина H_{cl} после спекания возрастает с увеличением содержания алюминия и при $x \approx 6\%$ (атомн.) алюминия выходит на насыщение, а H_{cl} материала после отжига начинает уменьшаться при дальнейшем увеличении содержания алюминия.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что такие материалы практической ценности не представляют. Таким образом, при создании магнитов на основе системы Nd–(Fe, Co)–В не только легирование алюминием должно быть исключено, но и необходимо добиваться его минимального количества как примеси при выплавке сплавов.



Температурный коэффициент индукции (ТКИ), измеренный методом ЯГР на различных узлах железа в соединении $Nd_2(Fe_{1-y}Co_y)_{14}B$ ($y=0,13$) в диапазоне температур от -23 до $+77^\circ C$ [25]

Узел кристаллической решетки	ТКИ, %/°C
16k ₁	-0,052
16k ₂	-0,125
8j ₁	-0,038
8j ₂	-0,025
4e	-0,37
4c	-0,42

Обсуждение и заключения

– Установлено, что на величину температурного коэффициента индукции (ТКИ) и остаточную индукцию (B_r) материала системы Nd–Fe–Co–B легирование алюминием влияет отрицательно. ТКИ (по абсолютной величине) монотонно возрастает с увеличением концентрации алюминия, а остаточная индукция монотонно уменьшается. Коэрцитивная сила с увеличением содержания алюминия до 6% (атомн.) увеличивается и далее

выходит на насыщение, а после высокотемпературной термообработки уменьшается.

– По представленным экспериментальным данным можно сделать вывод, что такие материалы практической ценности не представляют. Более того, при создании магнитов на основе системы Nd–(Fe, Co)–B не только легирование алюминием должно быть исключено, но и необходимо добиваться его минимального количества как примеси при выплавке сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

- Xiao Y., Liu S., Mildrum H.F., Strnat K.J., Ray A.E. The effect of various alloying elements on modifying the elevated temperature magnetic properties of sintered Nd–Fe–B magnets //J. Appl. Phys. 1988. V. 63. №8. P. 3516–3518.
- Velicescu M., Fernengel W., Rodewald W., Schrey P., Wall B. High-energy sintered Nd–Dy–Fe–Co–B magnets with Co and Cu additions //J. of Magn. and Magn. Mater. 1996. V. 157/158. P. 47–48.
- Ragg O.V., Harris I.R. A study of the effects of heat treatment on the microstructures and magnetic properties of Cu-added Nd–Fe–B type sintered magnets //J. of Alloys and Compounds. 1994. V. 209. P. 125–133.
- Бурханов Г.С., Пискорский В.П., Терешина И.С.,

- Моисеева Н.С., Давыдова Е.А., Валеев Р.А. Существование области гомогенности по бору магнитотвердой фазы 2-14-1 // Доклады академии наук. 2012. Т. 447. №3. С. 277–279.
5. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
 6. Пискорский В.П., Бурханов Г.С., Оспенникова О.Г., Валеев Р.А., Терешина И.С., Давыдова Е.А. Влияние термической обработки на свойства наноструктурированных магнитотвердых материалов Pr–Dy–Fe–Co–B // Металлы. 2010. №3. С. 84–91.
 7. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).
 8. Чабина Е.Б., Алексеев А.А., Филонова Е.В., Лукина Е.А. Применение методов аналитической микроскопии и рентгеноструктурного анализа для исследования структурно-фазового состояния материалов // Труды ВИАМ. 2013. №5. Ст. 06 (viam-works.ru).
 9. Шмотин Ю.Н., Старков Р.Ю., Данилов Д.В., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Новые материалы для перспективного двигателя ОАО «НПО „Сатурн“» // Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 6–8.
 10. Каблов Е.Н., Сиваков Д.В., Гуляев И.Н., Сорочкин К.В., Федотов М.Ю., Гончаров В.А. Методы исследования конструкционных композиционных материалов с интегрированной электромеханической системой // Авиационные материалы и технологии. 2010. №4. С. 17–20.
 11. Каблов Е.Н., Морозов Г.А., Крутиков В.Н., Муравская Н.П. Аттестация стандартных образцов состава сложнлегированных сплавов с применением эталона // Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 9–11.
 12. Burzo E., Plugaru N. Magnetic properties of $R_2Fe_{14-x}Cu_xB$ compounds with $R=Nd$ or Er // J. of Magn. and Magn. Mater. 1990. V. 86. P. 97–101.
 13. Hirogawa S., Hanaki A., Tomizawa H., Namamura A. Current status of Nd–Fe–B permanent magnet materials // Physica B. 1990. V. 164. P. 117–123.
 14. Пискорский В.П., Бурханов Г.С., Оспенникова О.Г., Валеев Р.А., Терешина И.С. Эффект Вестендорпа на магнитах Pr(Nd)–Dy–Ce–Fe–Co–B // Перспективные материалы. 2010. №3. С. 22–25.
 15. Пискорский В.П., Бурханов Г.С., Оспенникова О.Г., Терешина И.С., Валеев Р.А., Моисеева Н.С. Влияние бора на магнитные свойства магнитов на основе интерметаллидов с тетрагональной структурой // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 143–148.
 16. Пискорский В.П., Бурханов Г.С., Мельников С.А., Паршин А.П., Валеев Р.А., Терешина И.С., Иванов С.И. Влияние содержания неодима на свойства наноструктурированных материалов Nd(Pr)–Fe–B, полученных по бинарной технологии // Перспективные материалы. 2010. №9. С. 195–197.
 17. Каблов Е.Н., Пискорский В.П., Бурханов Г.С., Валеев Р.А., Моисеева Н.С., Степанова С.В., Петраков А.Ф., Терешина И.С., Репина М.В. Термостабильные кольцевые магниты с радиальной текстурой на основе Nd(Pr)–Dy–Fe–Co–B // Физика и химия обработки материалов. 2011. №3. С. 43–47.
 18. Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Назарова Н.В. Влияние диспрозия и кобальта на температурную зависимость намагниченности и фазовый состав материала системы Nd–Dy–Fe–Co–B // МиТОМ. 2007. №4. С. 3–10.
 19. Пискорский В.П., Бурханов Г.С., Оспенникова О.Г., Валеев Р.А., Терешина И.С., Давыдова Е.А. Расчет температурного коэффициента индукции наноструктурированных магнитотвердых материалов Pr–Dy–Gd–Fe–Co–B методом молекулярного поля // Металлы. 2010. №1. С. 64–67.
 20. Магнитный материал и изделие, выполненное из него: пат. 2368969 Рос. Федерация; опубл. 27.09.2007.
 21. Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Чабина Е.Б. Влияние церия и иттрия на магнитные свойства и фазовый состав материала системы Nd–Dy–Fe–Co–B // МиТОМ. 2005. №10. С. 25–29.
 22. Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Чабина Е.Б. Влияние празеодима на магнитные свойства и фазовый состав материала системы Nd–Pr–Dy–Fe–Co–B // МиТОМ. 2005. №6. С. 12–16.
 23. Мельников С.А., Пискорский В.П., Беляев И.В., Валеев Р.А., Верклов М.М., Иванов С.И., Оспенникова О.Г., Паршин А.П. Температурные зависимости магнитных свойств спеченных сплавов Nd–Fe–B, легированных сплавами РЗМ с переходными металлами // Перспективные материалы. 2011. №11. С. 201–207.
 24. Tharp D.E., Long G.J., Pringle O.A., James W.J., Marsingle G.K. A Mössbauer effect study of $Y_2Fe_{14}B$ and its aluminum solid solution // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. №10. P. 5583–5585.
 25. Rani M., Kamal R. A Mössbauer spectroscopic study of $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ at $x=0,13$ between 100 K and 700 K // J. of the Less-Common Metals. 1987. V. 128. P. 343–350.