

УДК 621.318.2:621.78

Е.Н. Каблов<sup>1</sup>, О.Г. Оспенникова<sup>1</sup>, Д.В. Королев<sup>1</sup>,  
В.П. Пискорский<sup>1</sup>, Р.А. Валеев<sup>1</sup>, И.И. Резчикова<sup>1</sup>

## МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БОРА И ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА МАГНИТОВ СИСТЕМЫ Nd–Fe–Al–Ti–B

DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-30-34

Проведены исследования магнитных свойств магнитов системы Nd–Fe–Al–Ti–B с различным содержанием титана и бора, подвергнутых разным режимам термообработки. Зависимость коэрцитивной силы от содержания бора в материале магнитов после спекания имеет экстремальный характер. Величина и положение максимума зависят от содержания Ti и B в материале, что связано с образованием борсодержащих фаз Ti–B. Измерены необратимые потери по намагниченности в зависимости от температуры и режимов термообработки. Низкотемпературная обработка вносит наибольший вклад в величину коэрцитивной силы и термостабильность спеченных магнитов системы Nd–Fe–Al–Ti–B из-за присутствия Nd-обогащенной фазы и ее перераспределения, вследствие чего происходит сглаживание границ зерен и уменьшение центров локальных размагничивающих полей.

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

The magnetic properties of the sintered Nd–Fe–Al–Ti–B magnets heat treated in different modes with different contents of titanium and boron are investigated. The coercive force dependence on the boron content in the magnet material after sintering has extremum character. The value and position of the maximum depends on the content of Ti and B in the material which is associated with formation of boron-containing phases of Ti–B. The irreversible losses of magnetization as a function of temperature and heat treatment modes are measured. Low-temperature treatment makes the largest contribution to the value of the coercive force and the thermal stability of the Nd–Fe–Al–Ti–B sintered magnets due to the presence of Nd-rich phase and its redistribution, thereby the grain boundaries smoothing and reduction of the local demagnetizing fields centers take place.

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

<sup>1</sup>Федеральное 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

Магниты систем РЗМ–Fe–B в настоящее время применяются во всех областях современной техники, где требуется наибольшая величина максимального энергетического произведения [1]. Намагниченность насыщения таких магнитов определяется основной магнитной фазой  $R_2F_{14}B_1$  (фаза А) и ее количеством, тогда как коэрцитивная сила ( $H_{cl}$ ) в значительной степени зависит от микроструктуры и фазового состава магнитного материала. Легируя магнитный материал различного рода немагнитными металлами на уровне 1–5% (атомн.), а также подвергая спеченные магниты термической обработке, можно влиять на микроструктуру и фазовый состав и добиваться наилучших магнитных характеристик получаемых магнитов [2]. Легирующие металлы (Al, Ga, Cu, Sn), в результате введения которых происходит изменение межзеренной фазы (например, повышение ее смачиваемости с фазой А), за счет

чего облегчается процесс спекания материала, принято называть «легкоплавкими», а металлы, в результате введения которых образуются тугоплавкие боридные фазы (например  $TiB_2$ ,  $NbFeB$  и т. д.) условно называют «тугоплавкими» [3]. В процессе термообработки магнитов происходит переориентация и количественное перераспределение элементов между фазой А и межзеренными фазами. Термическая обработка (отжиг) является важнейшей технологической операцией, определяющей свойства магнитотвердых материалов. Отжиг магнитов системы Nd–Fe–B осуществляют, как правило, при температурах 500–650°C [4–6]. В работе [4] отмечено, что температура термообработки не должна превышать 700°C, а также сделан вывод, что превращения при отжиге в интервале температур 500–650°C, происходящие в Nd-обогащенной межзеренной фазе, имеют наноразмерный масштаб и не выявляются доступными методами микроструктурного анализа. В ранее

проведенных исследованиях [7, 8] на системе (Pr, Dy)–(Fe, Co)–B получены результаты по влиянию режимов термообработки на величину  $H_{cl}$ , связанных с изменением состава фаз. В данных материалах отсутствует Nd-обогащенная межзеренная фаза, ее роль при спекании и в качестве изоляции зерен фазы А выполняют борсодержащие фазы  $R(F, B)_2$ ,  $RF_4B$ ,  $RF_3B_2$ ,  $RF_2B$ . Полученные результаты объяснены и экспериментально подтверждены данными по изменению параметров ячейки фазы А с помощью межфазной диффузии бора в материале. В связи с этим становится актуальным изучение предложенного диффузионного перераспределения бора между фазой А и другими борсодержащими фазами как одного из механизмов влияния на коэрцитивную силу в системе Nd–Fe–Al–Ti<sub>y</sub>–B<sub>x</sub>.

### Материалы и методы

В работе изучены сплавы состава Nd–Fe–Al–Ti<sub>y</sub>–B<sub>x</sub>, выплавленные в вакуумной индукционной печи по обычной методике [9–14]. Слитки дробили в инертной атмосфере. Тонкий помол проводили в центробежно-планетарной мельнице в среде трифтортрихлорэтана. Заготовки магнитов в виде призм прессовали в магнитном поле методом «мокрого» прессования. Спекание проводили в вакуумной печи в течение 1 ч. Намагничивание образцов проводили в импульсном магнитном поле на установке УИН-3000. Кривые размагничивания при комнатной температуре измеряли на пермаграфе Никса–Штейнгривера. После измерения магнитных характеристик спеченных образцов проводили низкотемпературную (НТО) и высокотемпературную (ВТО) термообработку по режимам соответственно: при  $\leq 600^\circ\text{C}$  в течение 1 ч и при  $\leq 1000^\circ\text{C}$  в течение 0,5 ч.

Исследование необратимых потерь проводили по следующей методике: образец предварительно намагничивали и далее методом потокосцепления в катушке Гельмгольца при комнатной температуре измеряли изменение величины потокосцепления. После проведения этих измерений образцы нагревали в сушильном шкафу на немагнитной плите до заданной температуры. После остывания образцов до комнатной температуры проводили повторное измерение потокосцепления. По формуле находили величину необратимых потерь по намагниченности ( $\Delta\Psi$ ):

$$\Delta\Psi = \frac{\Psi(T) - \Psi}{\Psi} \cdot 100\%$$

где  $\Psi(T)$ ,  $\Psi$  – величины потокосцепления после выдержки образца при заданной температуре ( $T$ ) и образца при температуре окружающей среды соответственно.

### Результаты

Зависимости величины  $H_{cl}$  магнитов после спекания и режимов термообработки от содержания бора представлены на рис. 1, а–г. Для всех

исследованных образцов зависимость имеет экстремальный характер, причем положение максимума зависит от содержания титана в материале – с увеличением содержания магнитов величина коэрцитивной силы достигается при более высоком содержании бора. Видно, что с увеличением содержания бора в материале влияние термообработки увеличивается – особенно вклад НТО в величину коэрцитивной силы спеченных магнитов, тогда как вклад ВТО становится негативным и ухудшает их магнитные свойства.

На рис. 2 представлены зависимости содержания бора в материале с максимальной величиной коэрцитивной силы (см. рис. 1) от содержания титана. Видно, что с увеличением содержания титана в материале содержание бора, при котором достигается наибольшее значение коэрцитивной силы, увеличивается. При содержании титана 1 и 1,8% (атомн.) влияние термообработок на магнитные характеристики в зависимости от содержания бора отсутствует. При содержании титана 1,4% (атомн.), а также при его отсутствии после НТО, максимум коэрцитивной силы достигается при более высоком содержании бора в материале.

На материале состава  $Nd_{14,6}Fe_{0,6}Ti_{1,4}Al_{1,1}B_{6,7}$  проведены исследования необратимых потерь намагниченности спеченных магнитов (рис. 3). Видно, что наиболее устойчивыми к воздействию температуры являются магниты, полученные после НТО (ВТО не повлияла на свойства магнита).

### Обсуждение и заключения

Экстремальную зависимость коэрцитивной силы исследуемого материала от содержания бора можно объяснить перенасыщением основной магнитной фазы по бору. Уменьшение величины коэрцитивной силы происходит по механизму, предложенному в ранее опубликованном исследовании материала системы (Pr, Dy)–(Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>)–B [15]. Подобные результаты получены также в работе [16], в которой зависимость  $H_{cl}$  от концентрации бора для текстурованных спеченных и литых магнитов системы  $Nd_{20}Fe_{80-y}B_y$  имеет максимум при  $y=5-6,5$ . По полученным с помощью рентгенофазового анализа данным определили, что при  $y>6,5$  содержания бора количество Nd-обогащенной фазы уменьшается и происходит рост фазы  $Nd_{1,1}Fe_4B_4$ . При  $y<5$  в соединении обнаружена фаза  $R_2Fe_{17}$ , объем которой увеличивается с уменьшением содержания бора [16]. В исследуемой авторами данной статьи системе с увеличением содержания титана увеличивается содержание бора, при котором достигается максимальное значение  $H_{cl}$ . По-видимому, это связано с увеличением образования тугоплавких боридных фаз Ti–B, в результате чего происходит перераспределение содержания бора между данными фазами и основной фазой А. Смещение максимума коэрцитивной силы относительно содержания бора с увеличением содержания титана в материале также связано

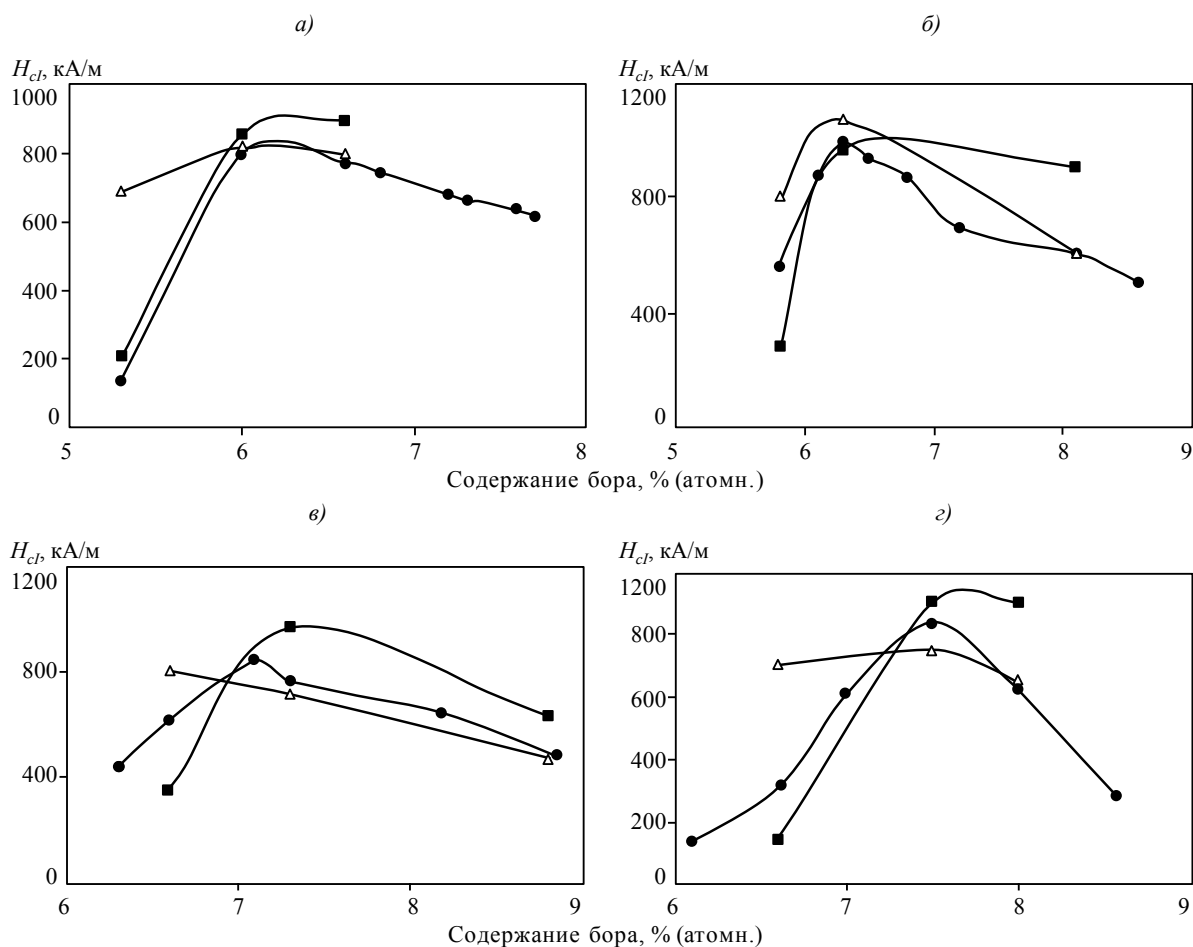


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы  $H_{cl}$  от содержания бора в магнитных материалах с различным содержанием титана  $Nd_{17}Fe_{82-x}Al_1Ti_0B_x$  (а),  $Nd_{16}Fe_{82-x}Al_1Ti_1B_x$  (б),  $Nd_{16}Fe_{81,6-x}Al_1Ti_{1,4}B_x$  (в) и  $Nd_{15,5}Fe_{81,7-x}Al_1Ti_{1,8}B_x$  (г) (● – после спекания; ■, Δ – соответственно после низко- и высокотемпературной термообработки)

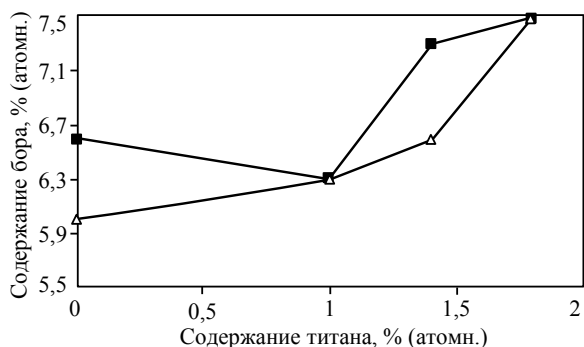


Рис. 2. Зависимость содержания бора в соединении с максимальным значением коэрцитивной силы от содержания титана после низко- (■) и высокотемпературной (Δ) термообработки

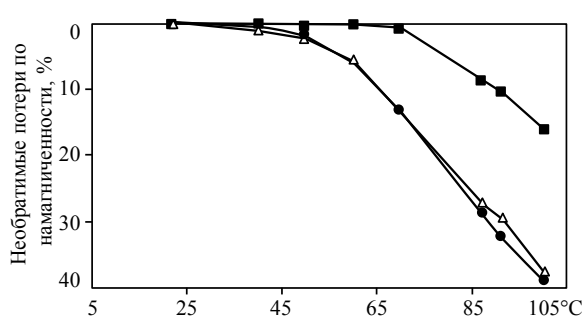


Рис. 3. Температурная зависимость необратимых потерь намагниченности материалов состава  $Nd_{14,6}Fe_{90}Ti_{1,4}Al_{1,1}B_{6,7}$  после спекания (●) и низко- (■) и высокотемпературной (Δ) обработки

с образованием боридных фаз Ti–B. В результате НТО и ВТО происходит изменение величины коэрцитивной силы. Известно, что процесс отжига спеченных магнитов снимает внутренние напряжения в материале, сглаживает поверхности раздела фаз, уменьшая тем самым количество центров локальных размагничивающих полей. Это приводит к увеличению величины коэрцитивной силы. В процессе термообработки также происходят обратимые фазово-структурные превращения в материале. В работе [17] показано, что термообработка при 300–400°C не приводит к негативным фазовым превращениям в материале, а следовательно, не влияет на магнитные свойства магнитов системы Nd–Fe–B. Термообработка при 550–600°C приводит к фазовому перераспределению между основной магнитной фазой и Nd-обогащенной межзеренной фазой. В результате высокотемпературной обработки при 950–1000°C происходит сильный рост зерна основной магнитной фазы [18]. В работе по исследованию магнитных свойств материала системы  $Nd_{13}Fe_{76,2}Ti_{1,0}Al_{0,8}B_7$  в зависимости от температуры термообработки [19] по результатам рентгенофазового анализа определено, что после НТО содержание Ti в фазе А и Nd-обогащенной межзеренной фазе составляет более 0,4 и 0,3% (атомн.) соответственно, а после ВТО содержание Ti резко уменьшается до 0,15 и 0,08% (атомн.). Данный факт свидетельствует об увеличении образования борсодержащих фаз Ti–B в процессе ВТО. Таким образом, более значительный вклад НТО в величину  $H_{cl}$  определяется наличием Nd-обогащенной фазы, температура плавления которой составляет 650°C. Происходит перераспределение данной фазы, сглаживание границ зерен, уменьшение

центров локальных размагничивающих полей. После ВТО происходит увеличение количества борсодержащих фаз, тогда как количество Nd-обогащенной фазы уменьшается. Влияние термообработки также отражается на зависимости необратимых потерь по намагниченности от температуры (см. рис. 3). В работе [20] при изучении необратимых потерь по индукции в зависимости от температуры магнитов системы Nd–Fe–B замечено – чем выше значение  $H_{cl}$  для магнита, тем меньше величина необратимых потерь, что коррелирует с полученными авторами в данном исследовании экспериментальными данными. В работе [21] проведены исследования коэффициентов необратимых температурных потерь:  $\beta$  – по коэрцитивной силе и  $\alpha$  – по намагниченности. Показано, что зависимость этих коэффициентов прямо пропорциональна и в большой степени зависит от гладкости поверхности зерна и его размеров.

### Выводы

Зависимость коэрцитивной силы от содержания бора в материале магнитов после спекания имеет экстремальный характер. Величина и положение максимума зависят от содержания Ti и B в материале, что связано с образованием борсодержащих фаз Ti–B.

Низкотемпературная обработка вносит наибольший вклад в величину коэрцитивной силы и термостабильность спеченных магнитов системы Nd–Fe–Al–Ti–B из-за присутствия Nd-обогащенной фазы и ее перераспределения, вследствие чего происходит сглаживание границ зерен и уменьшение центров локальных размагничивающих полей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Савченко А.Г., Менушенков В.П. Редкоземельные постоянные магниты: принципиальные основы разработки и технология производства /В материалах семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование». М.: МГИУ. 2003. С. 125–157.
2. Buschov K.H.J. New permanent magnet materials // *Materials Science Reports*. 1986. V. 1. P. 1–64.
3. Tenaud P., Lemaire H., Vial F. Recent improvement in NdFeB sintered magnets // *J. Magn. and Magn. Mater.* 1991. V. 101. P. 328–332.
4. Shelder G., Henig E., Missell F.P., Petzow G. Microstructure of sintered Fe–Nd–B magnets // *Z. Metallkunde*. 1990. V. 81. №5. P. 322–329.
5. Менушенков В.П., Савченко А.Г. Термообработка, микроструктура и коэрцитивная сила спеченных магнитов на основе (Nd, Dy)–Fe–B /В сб. материалов семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование». М.: МГИУ. 2003. С. 158–185.
6. Schneider G., Landgraf F.J.G., Missell F.P. Additional ferromagnetic phases in the Fe–Nd–B system and the effect of a 600°C annealing // *J. Less Common Metals*. 1989. V. 153. P. 169–180.
7. Пискорский В.П., Бурханов Г.С., Оспенникова О.Г. и др. Влияние термической обработки на свойства наноструктурированных магнитотвердых материалов Pr–Dy–Fe–Co–B // *Металлы*. 2010. №3. С. 84–91.
8. Бурханов Г.С., Пискорский В.П., Терешина И.С. и др. Существование области гомогенности по бору магнитотвердой фазы 2-14-1 // *Доклады академии наук*. 2012. Т. 447. №3. С. 1–3.
9. 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.
10. 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).

11. 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).
12. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Пискорский В.П. и др. Кольцевые магниты с радиальной текстурой для динамически настраиваемых гироскопов // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S5. С. 89–94.
13. Каблов Е.Н., Сиваков Д.В., Гуляев И.Н. и др. Методы исследования конструкционных композиционных материалов с интегрированной электромеханической системой //Авиационные материалы и технологии. 2010. №4. С. 17–20.
14. Каблов Е.Н., Морозов Г.А., Крутиков В.Н., Муравская Н.П. Аттестация стандартных образцов состава сложнелегированных сплавов с применением эталона //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 9–11.
15. Каблов Е.Н., Пискорский В.П., Валеев Р.А. и др. Роль межфазной диффузии бора в формировании магнитных свойств спеченных материалов (Pr, Dy)–(Fe, Co)–B //Металлы. 2014. №4. С. 53–57.
16. Попов А.Г., Белозеров Е.В., Пузанова Т.З. и др. Влияние концентрации бора на магнитные гистерезисные свойства и структуру сплавов R–Fe–B–Cu (R = Pr, Nd) //Физика магнитных материалов 1992. №11. С. 71–77.
17. Kianvash A. Effect of post-sintering annealing treatment on magnetic properties of some Nd–Fe–B based magnets //International Journal Engineering, Transactions B: Applications. 2002. V. 15. P. 87–96.
18. Shelder G., Henig E., Missell F.P., Petzow G. Microstructure of sintered Fe–Nd–B magnets //Z. Metallkunde. 1990. V. 81. №5. P. 322–329.
19. Szymura S., Lukin A.A., Zhuravlyev A.A. et al. Peculiarities of forming of magnetic hardening in sintered Nd<sub>15</sub>Fe<sub>76,2</sub>Ti<sub>1,0</sub>Al<sub>0,8</sub>B<sub>7</sub> permanent magnet by ageing // Phys. stat. sol. (a). 1999. V. 174. P. 513–519.
20. Земенчинков В.О., Фомичев В.Ф., Фисенко В.С., Урахчинский Н.П. Необратимые потери магнитных свойств постоянных магнитов Fe–Nd–B после низкотемпературной обработки //Электронная Техника. Серия: Материалы, 1988. №4. С. 17–20.
21. Cui X.G., Yan M., Ma T.Y. et al. Design and fabrication of sintered Nd–Fe–B magnets with a low temperature coefficient of intrinsic coactivity //J. Science of Sintering. 2009. V. 41. P. 91–99.