

УДК 539.231:669.859:537.622

Е.Н. Каблов¹, О.Г. Оспенникова¹, И.В. Чередниченко¹,
И.И. Резчикова¹, Р.А. Валеев¹, В.П. Пискорский¹

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ СПЕЧЕННЫХ МАГНИТОВ СИСТЕМ Nd–Dy–Fe–Co–B И Pr–Dy–Fe–Co–B

DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-11-19

Исследовано влияние меди и бора на магнитные свойства и температурный коэффициент индукции сплава для постоянных магнитов $(Nd_{0,6}Dy_{0,4})_{16}(Fe_{0,74}Co_{0,26})_{осм}Ti_1Cu_xB_z$ ($x=0,9-2,7$; $z=4,4-8,3$) и влияние меди на свойства сплава $(Pr_{0,52}Dy_{0,48})_{13}(Fe_{0,65}Co_{0,35})_{осм}Cu_xB_{6,7}$ ($x=0-10$). С помощью качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа установлено изменение химического состава фаз исследованных сплавов в зависимости от содержания меди (и бора), а также установлен фазовый состав материалов и его влияние на магнитные свойства. Определен механизм влияния меди на температурный коэффициент индукции исследованных материалов. Для сплавов систем Nd–Dy–Fe–Co–B и Pr–Dy–Fe–Co–B установлена оптимальная температура спекания в зависимости от содержания меди. Исследовано влияние дополнительных термообработок на коэрцитивную силу сплавов системы Nd–Dy–Fe–Co–B при различном содержании легирующих компонентов.

Ключевые слова: постоянные магниты, температурный коэффициент индукции, коэрцитивная сила, фазовый состав, Nd–Dy–Fe–Co–B, Pr–Dy–Fe–Co–B.

Influence of copper and boron on magnetic properties and temperature coefficient of induction of $(Nd_{0,6}Dy_{0,4})_{16}(Fe_{0,74}Co_{0,26})_{бал}Ti_1Cu_xB_z$ ($x=0,9-2,7$; $z=4,4-8,3$) permanent magnets alloy and influence of copper on properties of $(Pr_{0,52}Dy_{0,48})_{13}(Fe_{0,65}Co_{0,35})_{бал}Cu_xB_{6,7}$ ($x=0-10$) alloy are investigated. The chemical composition change of the studied alloys phases depending on the content of copper (and boron) and also the phase composition of materials and its influence on magnetic properties is determined by means of the qualitative and quantitative micro-ray spectral analysis. The mechanism of copper influence on temperature coefficient of induction for studied materials is determined. The optimal temperature of sintering for Nd–Dy–Fe–Co–B and Pr–Dy–Fe–Co–B alloys in dependence on the copper content is found. Influence of additional heat treatments on the coercive force of Nd–Dy–Fe–Co–B alloys with different content of alloying components is investigated.

Keywords: permanent magnets, temperature coefficient of induction, coercivity, phase structure, Nd–Dy–Fe–Co–B, Pr–Dy–Fe–Co–B.

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

Производство высокоэнергетических термостабильных магнитотвердых материалов для авиационных приборов является актуальной задачей для авиационного приборостроения [1–4]. В ряде работ [5, 6] показано, что, легируя систему R–Fe–B (R: Pr, Nd) диспрозием и кобальтом, можно значительно повысить температурную стабильность материала вплоть до величины температурного коэффициента индукции (ТКИ), равной нулю. Однако оказалось, что легирование только Dy или Co имеет существенный недостаток, поскольку, когда значение ТКИ приближается к 0, уменьшается величина остаточной индукции B_r [5, 7]. Замена части Dy на Gd (элемент с меньшим магнитным моментом, чем у Dy) способствует незначительному повышению B_r и увеличению абсолютного значения ТКИ, вследствие чего термостабильность магнитов снижается [7, 8].

Фазовые составы сплавов системы Nd–Fe–B и сплавов, где 20–30% (атомн.) неодима и железа замещены диспрозием и кобальтом соответственно, существенно отличаются [9–11]. В работах [10, 11] показано, что все борсодержащие фазы (кроме основной магнитной фазы А), а также интерметаллидные фазы типа $(Nd, Dy)_n(Fe, Co)_m$ отрицательно влияют на гистерезисные характеристики магнитотвердых материалов. В источниках [10, 11] показано, что фазовый состав сплава Nd–Dy–Fe–Co–B можно достаточно эффективно изменять, замещая неодим такими элементами, как Pr, Ce, Y. Существует также много научных работ, посвященных исследованию влияния Cu и B на свойства магнитов системы Nd–Dy–Fe–Co–B, когда содержание Dy, Co (по степени замещения) составляет, например, ~10% (атомн.) [12–14]. Однако данные о влиянии меди на свойства магни-

тов системы Nd–Dy–Fe–Co–B с содержанием Dy и Co более 20–30% (атомн.) (по степени замещения) в литературных научных источниках отсутствуют. Таким образом, в работе поставлена задача – исследовать влияние содержания меди (с концентрацией до 3% атомн.) на фазовый состав, магнитные свойства и температурную стабильность сплавов для постоянных магнитов систем Nd–Dy–Fe–Co–B и Pr–Dy–Fe–Co–B.

Материалы и методы

Сплавы выплавляли в вакуумной индукционной печи по методике, описанной в работах [5, 6]. Слитки дробили в дробилке ВКМД-10 в атмосфере азота. Тонкий помол проводили в центробежно-планетарной мельнице САНД-1 в среде трифтортрихлорэтана. Медь в сплав системы Nd–Dy–Fe–Co–B вводили в процессе плавки. Порошок меди марки ПМС-1 (ГОСТ 4960–75) вводили в сплав на основе Pr–Dy–Fe–Co–B во время операции тонкого помола. Заготовки магнитов в виде призм прессовали в поперечном магнитном поле методом «мокрого» прессования. Спекание проводили в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16-ИЗ.

Величину ТКИ измеряли с помощью катушек Гельмгольца (в открытой магнитной цепи) в интервале температур 20–100°C с точностью не менее $\pm 0,005\%$ /°C. Кривые размагничивания при комнатной температуре получали на пермаграфе Никса–Штейнгрровера. Исследование зависимости магнитных свойств сплавов от температуры проводили на вибромагнетометре РРМС-9 на сферических образцах.

Анализ локального химического состава фаз проводили методом качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на аппарате Superprob-733 («JСМА-733», фирма Jeol, Япония). Локальность анализа 1 мкм^2 , глубина 1 мкм. Методом МРСА содержание бора в фазах не определяли. Фазовый анализ проводили следующим образом: рассматривали в качестве структурных составляющих все возможные фазы для системы R–F–B (где R – суммарное содержание РЗМ; F – суммарное содержание Fe и Co), указанные в работе [15]. Приняли, что из всех фаз, определенных методом МРСА, в сплаве образуются те фазы, для которых экспериментальные значения отношения R/F и элементный состав были максимально близки к значениям и составам, указанным в работе [15]. Методика МРСА подробно описана в работах [10, 11, 16, 17].

Результаты

На первом этапе работы исследовали совместное влияние содержания меди и бора на фазовый состав и магнитные свойства сплавов $(\text{Nd}_{0,6}\text{Dy}_{0,4})_{16}(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{\text{ост}}\text{Ti}_1\text{Cu}_x\text{B}_z$ ($x=0,9-2,7$; $z=4,4-8,3$).

Зависимость величины коэрцитивной силы (H_{cl}) от температуры спекания ($T_{\text{сп}}$) магнитов состава $(\text{Nd}_{0,6}\text{Dy}_{0,4})_{16}(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{\text{ост}}\text{Ti}_1\text{Cu}_x\text{B}_z$ с различным содержанием бора и меди (1,24 и 2,2% атомн.

соответственно) представлена на рис. 1, а и б. При содержании меди 1,2% (атомн.) (см. рис. 1, а) содержание бора практически не оказывает влияния на форму зависимости H_{cl} от $T_{\text{сп}}$. При содержании меди 2,2% (атомн.) и бора $\leq 6,63\%$ (атомн.) коэрцитивная сила возрастает с увеличением температуры спекания до 1100°C. При содержании бора $>7,08\%$ (атомн.) величина коэрцитивной силы практически не зависит от температуры спекания. Наибольшие значения коэрцитивной силы достигаются при содержании меди 1,2% (атомн.) и бора 6,27–8,32% (атомн.) при $T_{\text{сп}}=1120^\circ\text{C}$.

Зависимость величины H_{cl} от содержания бора при различных концентрациях меди при $T_{\text{сп}}=1120^\circ\text{C}$ представлена на рис. 2. Видно, что значение H_{cl} увеличивается с увеличением концентрации бора для всех значений меди. При содержании 0,9% (атомн.) Cu и 6% (атомн.) B наблюдается максимум значений коэрцитивной силы.

Результаты МРСА сплавов с различным содержанием меди и бора представлены в табл. 1. Результаты идентификации фаз представлены в табл. 2. Действительно, в сплавах с содержанием меди 2,2% (атомн.) фаза δ присутствует во всем исследованном диапазоне содержания бора (см. табл. 2 и 3), а в сплавах с 0,9% (атомн.) Cu фаза δ отсутствует при 7,3% (атомн.) B.

Зависимость коэрцитивной силы от содержания меди для сплавов $(\text{Nd}_{0,6}\text{Dy}_{0,4})_{16}(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{\text{ост}}\text{Ti}_1\text{Cu}_x\text{B}_{6-7}$ при температуре спекания 1100 и 1120°C представлена на рис. 3, а. Видно, что зависимость H_{cl} от содержания меди имеет ярко выраженный максимум при $x=1,6\%$ (атомн.).

В табл. 3 приведены результаты исследования влияния дополнительной термообработки (высокотемпературной или низкотемпературной) на магнитные свойства спеченных постоянных магнитов. Эффект термообработки оценивали по величине относительного изменения значения H_{cl} по формуле:

$$\Delta = [H_{cl}(\text{ТО}) - H_{cl}(\text{СП})] \cdot 100\% / H_{cl}(\text{СП}),$$

где $H_{cl}(\text{СП})$ – значение коэрцитивной силы магнитного материала, измеренной после спекания; $H_{cl}(\text{ТО})$ – значение коэрцитивной силы магнитного материала, измеренной после дополнительной термообработки (ВТО или НТО).

Зависимость остаточной индукции от содержания меди при различных температурах спекания магнитов состава $(\text{Nd}_{0,6}\text{Dy}_{0,4})_{16}(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{\text{ост}}\text{Ti}_1\text{Cu}_x\text{B}_{6-7}$ представлена на рис. 3, б. Видно, что с увеличением содержания меди в материале величина остаточной индукции (B_r) не уменьшается, а возрастает. Максимальное значение остаточной индукции достигается при содержании меди 1,6% (атомн.).

Значения температурного коэффициента индукции для всех исследованных материалов составляют $-0,02 \pm 0,005\%$ /°C.

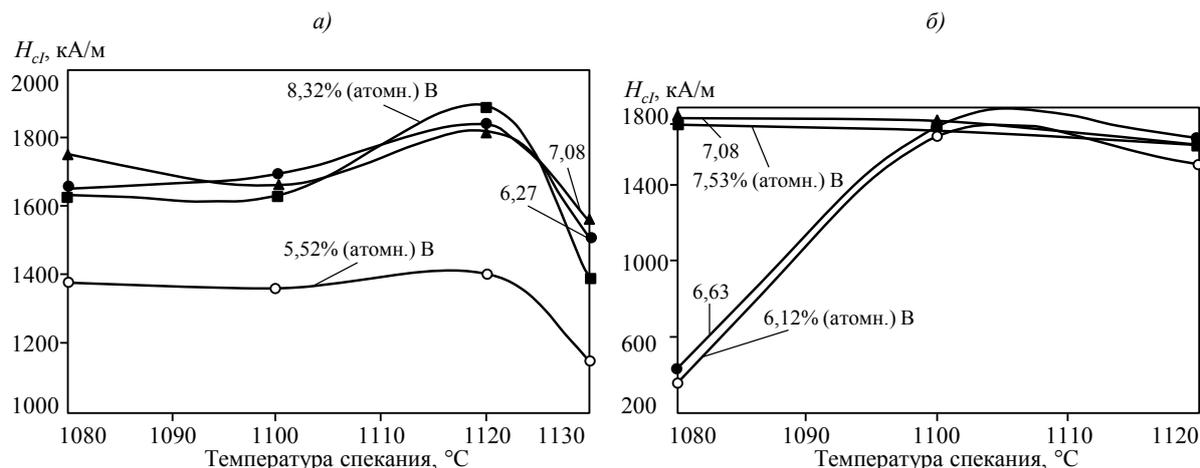


Рис. 1. Зависимость величины коэрцитивной силы H_{cb} от температуры спекания магнитов состава $(Nd_{0,6}Dy_{0,4})_{16}(Fe_{0,74}Co_{0,26})_{0,8}Ti_1Cu_xB_z$ при содержании меди 1,2 (а) и 2,2% (атомн.) (б)

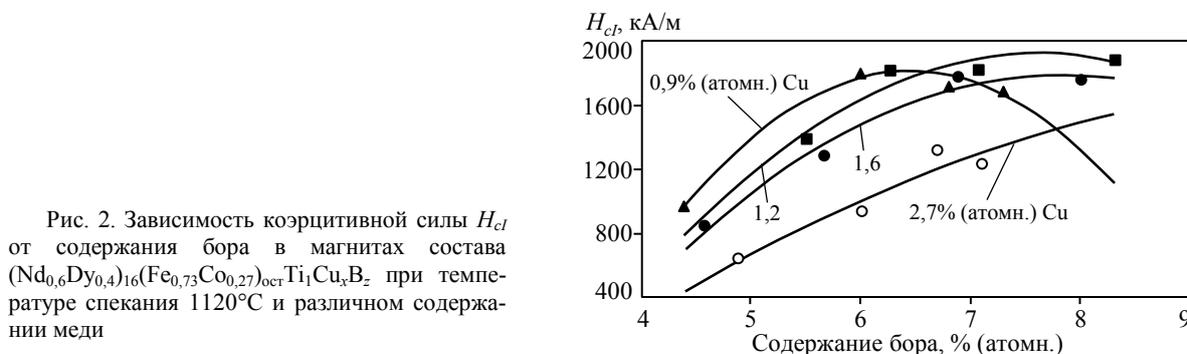


Рис. 2. Зависимость коэрцитивной силы H_{cb} от содержания бора в магнитах состава $(Nd_{0,6}Dy_{0,4})_{16}(Fe_{0,73}Co_{0,27})_{0,8}Ti_1Cu_xB_z$ при температуре спекания 1120°C и различном содержании меди

Таблица 1

Химический состав основных фаз сплавов $(Nd_{0,6}Dy_{0,4})_{16}(Fe_{0,74}Co_{0,26})_{0,8}Ti_1Cu_xB_z$ по данным МРСА

Содержание Cu и B в материале, % (атомн.)	Фаза	Содержание элементов, % (по массе)							R/F
		Nd	Dy	Fe	Co	Ti	Cu	Σ	
0,9 Cu; 7,3 B	A	13,8	18,8	50,7	16,4	–	0,2	99,9	0,486
	2	15,1	30,9	32,0	21,8	–	0,3	100,1	0,855
	3	23,0	30,2	27,0	19,5	–	0,8	100,2	1,144
	4	42,6	48,4	2,2	0,5	–	–	98,7	33,704
	5	23,9	13,2	16,1	12,0	24,7	0,4	90,3	1,320
2,2 Cu; 7,1 B	A	14,6	18,2	50,0	16,7	–	0,6	100,1	0,492
	2	61,4	17,1	1,0	6,0	–	15,1	100,6	11,214
	3	26,7	25,4	23,4	21,6	–	3,1	100,2	1,158
	4	23,3	22,9	25,7	27,1	–	1,0	100,0	0,875
	5	33,2	63,2	2,8	0,7	–	0,3	100,2	27,543
	6	14,4	3,5	7,1	2,8	39,5	2,3	69,6	1,808
2,6 Cu; 7,1 B	A (центр зерна)	14,1	18,7	50,3	16,9	–	0,5	100,5	0,488
	A (граница зерна)	15,2	18,5	49,1	16,9	–	0,5	100,2	0,511
	2	16,2	29,4	30,0	23,9	–	0,5	100,0	0,846
	3	20,9	32,2	25,0	20,5	–	2,1	100,7	1,167
	4	40,6	20,5	16,1	18,8	–	3,9	99,9	1,751
	5	66,0	8,7	0,2	7,8	–	17,5	100,2	9,338
6	15,9	15,7	38,1	14,7	11,0	0,4	95,8	0,598	

Обозначения: А – основная магнитная фаза $R_2(Fe,Co)_{14}B$; 2–6 – условные обозначения различных фаз; R/F – отношение массовых долей (в %) элементов; R – суммарное содержание РЗМ; F – суммарное содержание Fe и Co; Σ – суммарное содержание элементов (по данным МРСА).

Таблица 2

Составы фаз и формулы предполагаемых соединений (% атомн.) материала состава $(Nd_{0,6}Dy_{0,4})_{16}(Fe_{0,74}Co_{0,26})_{0,87}Ti_1Cu_xB_z$

Содержание Cu и В в материале, % (атомн.)	Фаза	Предполагаемое соединение	Состав фазы	Объемная доля фаз, % (объемн.)
0,9 Cu; 7,3 В	А	$R_2F_{14}B$	$(Nd_{0,46}Dy_{0,54})_{2,2}(Fe_{0,77}Co_{0,23})_{12,1}B_1$	–
	2	RF_4B	$(Nd_{0,36}Dy_{0,64})_{1,1}(Fe_{0,62}Co_{0,38})_{3,6}B_1$	19
	3	RF_2	$(Nd_{0,46}Dy_{0,54})_{0,90}(Fe_{0,58}Co_{0,40}Cu_{0,02})_{2,1}$	–
	5	$(R,F,Ti)_1B_1$	$(Nd_{0,13}Dy_{0,06}Fe_{0,23}Co_{0,16}Ti_{0,41})_{1,2}B_{0,9}$	–
2,2 Cu; 7,1 В	А	$R_2F_{14}B$	$(Nd_{0,48}Dy_{0,52})_{2,2}(Fe_{0,76}Co_{0,24})_{12,4}B_{0,8}$	–
	2	R_1F_1	$(Nd_{0,80}Dy_{0,20})_{1,0}(Fe_{0,05}Co_{0,28}Cu_{0,67})_{0,69}$	–
	3	$R_6F_{13}Cu$	$(Nd_{0,54}Dy_{0,46})_{5,69}(Fe_{0,53}Co_{0,47})_{13,05}Cu_{0,85}$	2
	4	RF_3	$(Nd_{0,53}Dy_{0,47})_{0,99}(Fe_{0,49}Co_{0,49}Cu_{0,02})_{3,1}$	–
	6	$(R,F,Ti)_1B_2$	$(Nd_{0,09}Dy_{0,02}Fe_{0,11}Co_{0,04}Ti_{0,71}Cu_{0,03})_{0,84}B_{2,1}$	–
2,6 Cu; 7,1 В	А (центр зерна)	$R_2F_{14}B$	$(Nd_{0,46}Dy_{0,54})_{2,2}(Fe_{0,76}Co_{0,24})_{12,6}B_{0,6}$	–
	А (граница зерна)	$R_2F_{14}B$	$(Nd_{0,48}Dy_{0,52})_{2,49}(Fe_{0,76}Co_{0,24})_{13,3}B_{0,8}$	–
	2	RF_4B	$(Nd_{0,38}Dy_{0,62})_{1,2}(Fe_{0,57}Co_{0,43})_{3,9}B_{0,7}$	1
	3	$R_6F_{13}Cu$	$(Nd_{0,42}Dy_{0,58})_{5,59}(Fe_{0,56}Co_{0,44})_{12,95}Cu_{0,55}$	4
	4	RF_2	$(Nd_{0,69}Dy_{0,31})_{1,1}(Fe_{0,43}Co_{0,47}Cu_{0,10})_{1,8}$	–
	5	R_1F_1	$(Nd_{0,90}Dy_{0,10})_{1,0}(Co_{0,33}Cu_{0,67})_{0,81}$	–
6	$(R,F,Ti)_2B_1$	$(Nd_{0,08}Dy_{0,07}Fe_{0,50}Co_{0,18}Ti_{0,17})_{1,53}B_{0,6}$	–	

Таблица 3

Значения коэрцитивной силы для магнитных материалов с различным содержанием меди и бора после спекания и дополнительных высоко- (ВТО) и низкотемпературных (НТО) термообработок, а также эффективность дополнительных термообработок (Δ)

Температура спекания, °С	Содержание, % (атомн.)		Значения коэрцитивной силы, кА/м				
	Cu	В	после спекания	после ВТО	Δ , %	после НТО	Δ , %
1100	0,9	4,44	912	1176	28,9	1016	11,4
		6,81	1576	1784	13,2	1720	9,1
		7,28	1200	1720	43,3	1576	31,3
1130	1,2	6,27	1504	1688	12,2	1400	-6,9
		7,08	1552	1648	6,2	1488	-4,1
		8,32	1336	1608	20,4	1392	4,2
1120	1,6	4,59	840	944	12,3	464	-44,8
		5,68	1288	1424	10,6	1224	-5,0
		6,89	1776	1736	-2,3	1624	-8,6
1120	2,7	4,86	656	688	4,9	464	-29,3
		6,01	936	1016	8,5	688	-26,5
		7,14	1240	1304	5,2	1088	-12,3

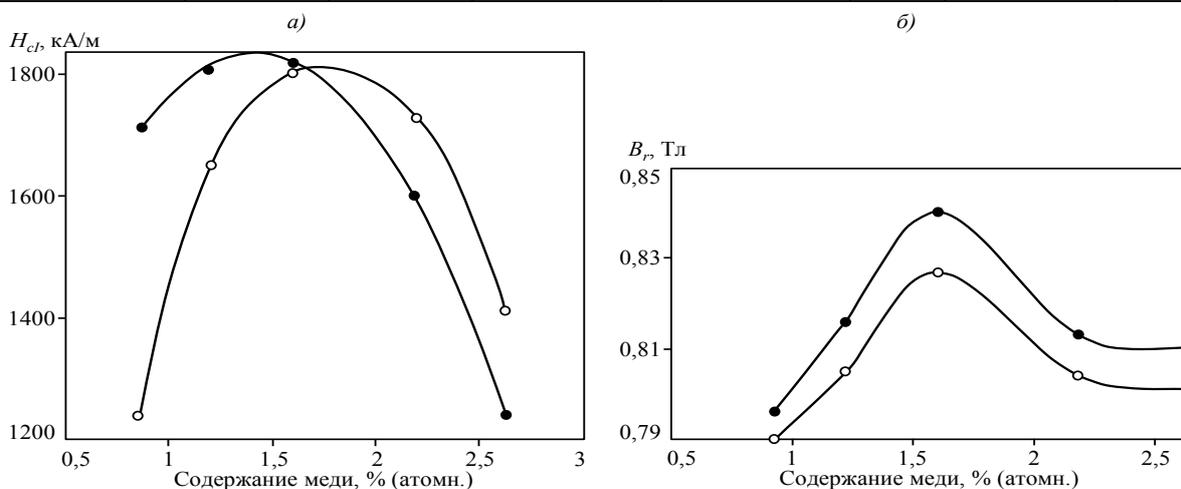


Рис. 3. Зависимости коэрцитивной силы H_{cl} (а) и остаточной индукции B_r (б) магнитов состава $(Nd_{0,6}Dy_{0,4})_{16}(Fe_{0,74}Co_{0,26})_{0,87}Ti_1Cu_xB_{6-7}$ от содержания меди при температурах спекания 1100 (○) и 1120°C (●)

На втором этапе работы исследовали влияние содержания меди на магнитные свойства и фазовый состав сплавов $(\text{Pr}_{0,52}\text{Dy}_{0,48})_{13}(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})_{\text{ост}}\text{Cu}_x\text{B}_{6,7}$ ($x=0-10$). На рис. 4, *a* представлена зависимость коэрцитивной силы от температуры спекания материалов с различным содержанием Cu. Видно, что в интервале концентраций Cu от 0 до 3,3% (атомн.) при 1,3% (атомн.) значения H_{cl} максимальны. При содержании Cu более 3,3% (атомн.) наблюдается резкое снижение значений коэрцитивной силы. На рис. 4, *б* представлена зависимость H_{cl} от содержания Cu при различных температурах спекания, которая имеет вид кривой с максимумом при содержании меди 1,3% (атомн.).

На рис. 5 представлены данные по изменению фазового состава сплавов $(\text{Pr}_{0,52}\text{Dy}_{0,48})_{13}(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})_{\text{ост}}\text{Cu}_x\text{B}_{6,7}$ в зависимости от содержания меди. Видно, что с увеличением концентрации увеличивается объемная доля фазы RF_2 и фазы А. Зависимость содержания фазы RF_4B в сплаве от содержания меди имеет вид кривой с максимумом при 1,3% (атомн.) Cu.

На рис. 6 приведена температурная зависимость намагниченности образцов магнитных материалов, измеренная на вибромагнетометре в отсутствие внешнего магнитного поля. Видно, что с увеличением содержания Cu изменяется вид температурной зависимости намагниченности: при 1,3–2,1% (атомн.) Cu значения намагниченности практически не изменяются в интервале температур, при 3,3% (атомн.) Cu намагниченность возрастает при повышении температуры с -60 до $+80^\circ\text{C}$.

Зависимость значений температурного коэффициента индукции от содержания меди в диапазоне температур от -60 до $+80^\circ\text{C}$ представлена в табл. 4. Видно, что при содержании меди $>2,1\%$ (атомн.) знак ТКИ меняется. Минимальное значение ТКИ по абсолютной величине достигается при содержании меди 2,1% (атомн.). При содержании меди 3,3% (атомн.) значения ТКИ максимальны, что подтверждается видом зависимости намагниченности насыщения материала от температуры, представленной на рис. 6.

Зависимости содержания Fe, Co, Cu в фазе А от содержания Cu в сплавах $(\text{Pr}_{0,52}\text{Dy}_{0,48})_{13}(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})_{\text{ост}}\text{Cu}_{1,3-3,3}\text{B}_{6,7}$ приведены на рис. 7. Видно, что медь замещает железо в фазе А в количестве 0,03 атомн. долей, не изменяя содержания Co.

Обсуждение и заключения

Данные, представленные на рис. 1 *a, б*, можно объяснить на основании научных литературных данных. В работе [13] показано, что с увеличением содержания бора $>5,5\%$ (атомн.) в структуре сплавов $\text{Nd}_{14}\text{Dy}_1\text{Fe}_{\text{ост}}\text{Co}_{3,3}\text{Cu}_x\text{B}_z$ количество δ -фазы ($\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$) уменьшается. В работе [14] отмечено, что с уменьшением содержания δ -фазы коэрцитивная сила возрастает. Таким образом, можно сделать вывод, что зависимость коэрцитивной силы от содержания бора для сплавов $(\text{Nd}_{0,6}\text{Dy}_{0,4})_{16}(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{\text{ост}}\text{Ti}_1\text{Cu}_x\text{B}_z$ (2,2% (атомн.) Cu и 6,12–

6,63% (атомн.) B), приведенная на рис. 1, *б*, связана с образованием δ -фазы в структуре материала при температурах спекания $1080-1100^\circ\text{C}$. Данные, представленные на рис. 2, также можно объяснить снижением количества δ -фазы в материале с увеличением содержания бора.

Литературные научные данные по фазовому составу магнитотвердых сплавов подтверждаются данными МРСА (см. табл. 1 и 2). На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что в сплавах с большим содержанием меди количество δ -фазы становится выше (при всех концентрациях бора), а величина H_{cl} , соответственно, ниже.

Зависимость величины H_{cl} от содержания меди, представленную на рис. 3, можно объяснить следующим образом: в соответствии с данными МРСА (см. табл. 2), с увеличением содержания меди вплоть до 1,6% (атомн.) уменьшается количество борсодержащей фазы RF_4B , отрицательно влияющей на магнитные свойства [10, 18], что и приводит к возрастанию H_{cl} . Из работы [19] также известно, что с увеличением содержания меди в жидкой фазе улучшается смачиваемость сильномагнитной фазы А, что приводит к улучшению магнитной изоляции зерен основной фазы и повышению коэрцитивной силы. При концентрации меди $>1,6\%$ (атомн.) (см. рис. 3, *a*) возрастает количество δ -фазы (см. табл. 1 и 2), что приводит к уменьшению величины H_{cl} .

На основании данных влияния дополнительных термообработок на магнитные свойства сплавов в зависимости от концентрации легирующих компонентов (см. табл. 3), можно сделать заключение, что содержание меди и бора оказывает совместное влияние на величину H_{cl} . После ВТО величина H_{cl} всегда увеличивается, независимо от $T_{\text{сп}}$, однако эффективность ВТО снижается с увеличением содержания меди. Эффективность НТО (см. табл. 3) также снижается с увеличением содержания меди $\geq 1,2\%$ (атомн.). Кроме того, по данным табл. 3 можно установить следующую закономерность: при заданной концентрации меди эффективность НТО тем выше, чем выше содержание бора в сплаве.

Зависимость величины B_r от содержания меди, представленную на рис. 3, *б*, можно объяснить на основании данных МРСА. В сплавах, содержащих 0,9% (атомн.) Cu, содержится 19% (объемн.) фазы RF_4B (см. табл. 2), в сплавах с содержанием 2,2% (атомн.) Cu этой фазы не обнаружено, а в сплавах, содержащих 2,6% (атомн.) Cu, фаза RF_4B содержится в количестве $<1\%$ (объемн.). Кроме того, в сплавах с содержанием меди 2,2 и 2,6% (атомн.) обнаружена δ -фаза $\text{R}_6\text{F}_{13}\text{Cu}$, причем в материале с большим содержанием меди ее количество в $\sim 1,5$ раза больше (из-за недостаточного контраста изображения δ -фаза и фаза R_1F_1 трудно различимы, поэтому абсолютное содержание δ -фазы определить затруднительно). Таким образом, с увеличением содержания Cu в материале с 0,9 до

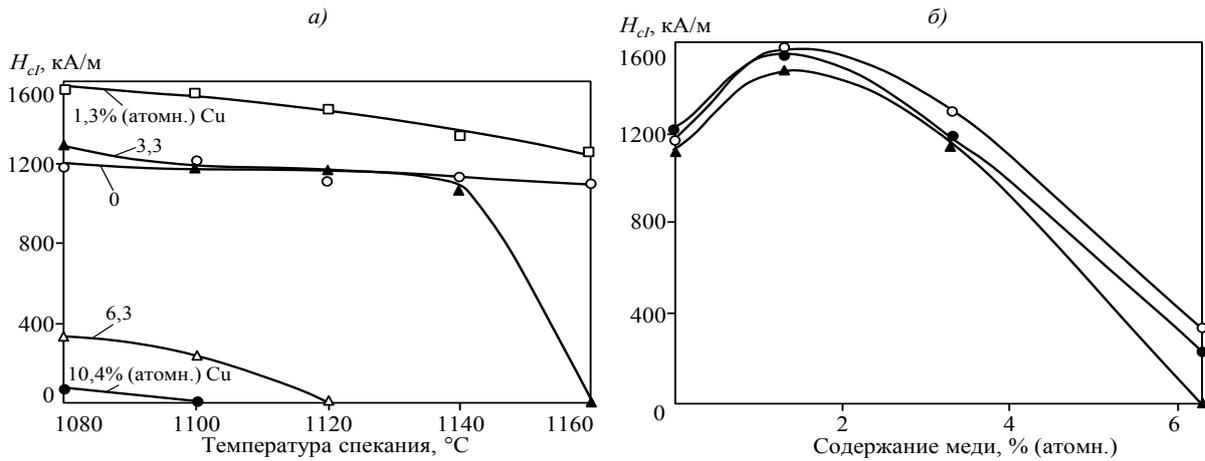


Рис. 4. Зависимость коэрцитивной силы H_{cl} магнитов состава $(Pr_{0,52}Dy_{0,48})_{13}(Fe_{0,65}Co_{0,35})_{oct}Cu_xB_{6,7}$ с различным содержанием Cu от температуры спекания (а) и от содержания Cu (б) при температуре спекания 1080 (○), 1100 (●) и 1120°C (▲)

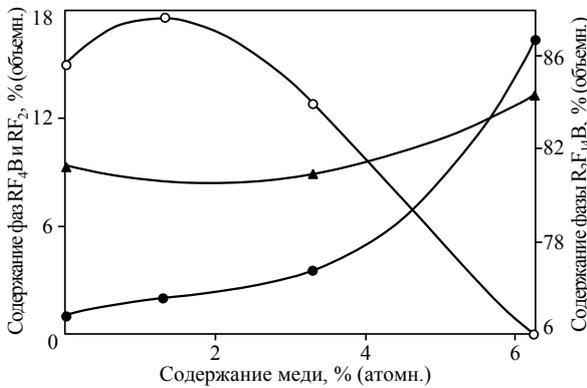


Рис. 5. Зависимость объемного содержания фаз RF_4B (○), RF_2 (▲) и $R_2F_{14}B$ (●) от содержания меди в магните состава $(Pr_{0,52}Dy_{0,48})_{13}(Fe_{0,65}Co_{0,35})_{oct}Cu_xB_{6,7}$

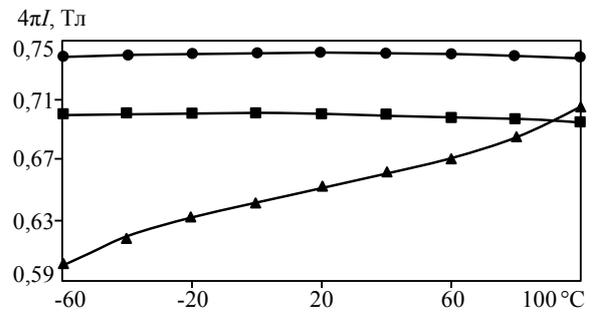


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности $4\pi I$ образцов сплавов состава $(Pr_{0,52}Dy_{0,48})_{13}(Fe_{0,65}Co_{0,35})_{oct}Cu_xB_{6,7}$ с содержанием меди 1,3 (■); 2,1 (●) и 3,3% (атомн.) (▲)

Таблица 4
Зависимость величины ТКИ от содержания меди в сплавах $(Pr_{0,52}Dy_{0,48})_{13}(Fe_{0,65}Co_{0,35})_{oct}Cu_{1,3-3,3}B_{6,7}$ в области температур от -60 до +80°C

Состав материала, % (атомн.)	ТКИ, %/°C, в интервале температур -60÷+80°C
$(Pr_{0,52}Dy_{0,48})_{13}(Fe_{0,65}Co_{0,35})_{oct}Cu_{1,3}B_{6,7}$	-0,00150
$(Pr_{0,52}Dy_{0,48})_{13}(Fe_{0,65}Co_{0,35})_{oct}Cu_{2,1}B_{6,7}$	-0,00062
$(Pr_{0,52}Dy_{0,48})_{13}(Fe_{0,65}Co_{0,35})_{oct}Cu_{3,3}B_{6,7}$	+0,090

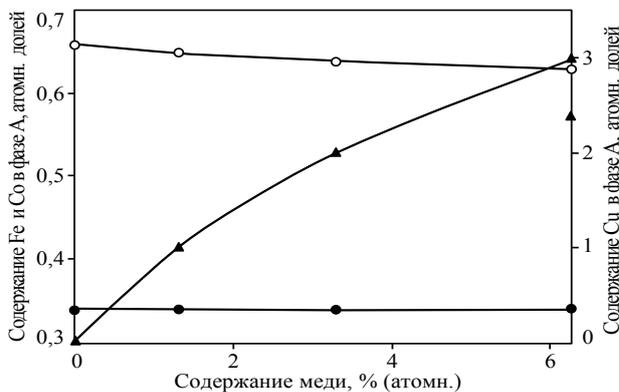


Рис. 7. Зависимость содержания Cu (▲), Fe (○) и Co (●) в фазе А от содержания Cu в магнитных материалах состава $(Pr_{0,52}Dy_{0,48})_{13}(Fe_{0,65}Co_{0,35})_{oct}Cu_{1,3-3,3}B_{6,7}$

1,6% (атомн.) уменьшается количество слабомагнитной борсодержащей фазы RF_4B и, соответственно, увеличивается количество фазы А, что приводит к повышению величины B_r (см. рис. 3, б). При дальнейшем повышении содержания Си увеличивается количество δ -фазы, что приводит к снижению содержания основной магнитной фазы А и, соответственно, величины B_r . Однако величина B_r у магнитов, содержащих 2,6% (атомн.) Си, оказывается выше, чем у магнитов, содержащих 0,9% (атомн.) Си. Таким образом, можно сделать вывод, что легирование медью препятствует образованию борсодержащей фазы RF_4B . В работе [10] описан аналогичный эффект, который наблюдали при легировании сплавов Nd–Dy–Fe–Co–B празеодимом.

Тот факт, что величина ТКИ не зависит от содержания меди (см. табл. 1), можно объяснить тем, что во всем исследованном диапазоне концентраций Си в сплаве (от 0,9 до 2,6% (атомн.)) содержание меди в основной магнитной фазе А также изменяется в широких пределах (0,2–0,6% (по массе) или 0,225–0,674% (атомн.)). Следовательно, легирование медью не нарушает обменных взаимодействий в элементарной ячейке фазы А, ТКИ остается постоянным.

Данные, приведенные на рис. 4, а, б, можно объяснить на основе научных литературных данных и данных МРСА. Максимум значений коэрцитивной силы в зависимости от температуры спекания и содержания Си (см. рис. 4, а, б) связан с изменением структуры материала. В работе [8] показано, что при спекании магнитов с высоким содержанием Со, основными компонентами, образующими жидкую фазу, являются соединения $(Pr, Dy)(Fe, Co)_2$, $(Pr, Dy)(Fe, Co)_2B_2$, $(Pr, Dy)(Fe, Co)_4B$, $(Pr, Dy)(Fe, Co)_3B_2$, $(Pr, Dy)(Fe, Co)_3$. Температура плавления меди составляет 1083,4°C, т. е. ниже, чем у перечисленных соединений, что, по-видимому, способствует снижению температуры плавления жидкой фазы (при добавлении лигатуры в помол), а следовательно, и температуры спекания (см. рис. 4, а) [20], а также улучшению изоляции зерен сильномагнитной фазы [19], как было показано ранее. Содержание меди 1,3% (атомн.) является оптимальным. С увеличением содержания меди до 6,3% (атомн.) существенно изменяется фазовый состав материала (см. рис. 7): на 14% (объемн.) увеличивается количество фазы А ($R_2F_{14}B$), незначительно (на 2% объемн.) возрастает содержание фазы RF_2 и уменьшается на 18% (объемн.) объемная доля фазы RF_4B , что, по-видимому, способствует ухудшению магнитной изоляции сильномагнитной фазы. В работе [21] также показано, что фаза $R_2F_{14}B$ может иметь переменный состав по бору, и в определенном температурном диапазоне отжига бор перераспределяется между борсодержащими фазами, искажая структуру приповерхностной области фазы А, что

способствует зарождению доменов обратной намагниченности и снижению H_{cl} [22].

Данные, представленные на рис. 6, можно объяснить результатами МРСА. Так, на рис. 5 представлена зависимость объемного содержания фаз (RF_4B , RF_2 , $R_2F_{14}B$) от количества Си в материале. Видно, что с увеличением содержания Си до 1,3% (атомн.) увеличивается количество основной магнитной фазы А – на 1% (объемн.), слабомагнитной фазы RF_4B – на 3% (объемн.), количество фазы RF_2 практически не меняется. С увеличением содержания Си до 2,1% (атомн.) количество основной магнитной фазы А увеличивается на 1% (объемн.), количество слабомагнитной фазы RF_4B уменьшается на 3% (объемн.), количество фазы RF_2 практически не меняется, чем можно объяснить максимальное значение намагниченности сплавов при концентрации меди 2,1% (атомн.). При дальнейшем повышении содержания меди количество фазы А и фазы RF_2 в структуре сплава возрастает, а количество фазы RF_4B резко уменьшается, при этом намагниченность материала снижается, что, по-видимому, свидетельствует об образовании δ -фазы в структуре сплава.

Зависимость ТКИ материалов от содержания меди в сплаве можно объяснить на основании научных литературных данных. Из работы [23] известно, что интерметаллид $Nd_2Fe_{14}B$ имеет 6 кристаллографически неэквивалентных атомов в 3d-подрешетке: $16k_1$, $16k_2$, $8j_1$, $8j_2$, 4с, 4е. В работе [24] с помощью мессбауэровской спектроскопии на примере соединения $Nd_2(Fe_{0,87}Co_{0,13})_{14}B$ показано, что каждая из этих 6 групп атомов имеет отличную от других форму температурной зависимости намагниченности ($4\pi I$) и, следовательно, отличное от других элементов значение ТКИ. Температурный коэффициент индукции материала – это алгебраическая сумма ТКИ от всех узлов. Форма зависимости намагниченности от температуры для каждого узла определяется знаками обменного взаимодействия с ближайшими соседями. Когда расстояние между атомами в 3d-подрешетке $<0,25$ нм, знак обменного взаимодействия становится отрицательным (межатомное взаимодействие становится антиферромагнитным) [23]. Известно, что легирующие элементы, попадая в решетку фазы $Nd_2Fe_{14}B$, замещают Fe в различных 3d-узлах, что связано как с их ионным радиусом, так и с объемом ячейки Вигнера–Зейтца: например, медь замещает железо в узлах $16k_2$, $8j_1$ [25], а Со вытесняет Fe из узлов $16k_2$ и $16k_1$ [26]. В работах [22, 23] приведены значения ТКИ и данные межатомных расстояний между узлами ячеек ближайшего окружения атомов Fe фазы А с расстоянием $<0,4$ нм для соединения $Nd_2(Fe_{0,87}Co_{0,13})_{14}B$, измеренных методом ЯГР в диапазоне температур от -23 до $+77^\circ C$ [23, 24]. Анализ полученных данных приведен в табл. 5. Видно, что узел $16k_2$ имеет в своем ближайшем окружении 1 узел j_1 (0,239 нм). Все остальные

Таблица 5

Температурный коэффициент индукции (ТКИ) и межатомные расстояния между заданным узлом ячейки соединения $Nd_2Fe_{14}B$ и узлами k_2, j_1 из его ближайшего окружения

Узел кристаллической решетки	ТКИ, %/°С	Количество ближайших узлов	Расстояние до ближайших узлов, нм
16k ₁	-0,052	1k ₂	0,246
16k ₂	-0,125	1j ₁	0,239
8j ₁	-0,038	1j ₁	0,244
		2k ₂	0,239
8j ₂	-0,025	Нет	≤0,250
4e	-0,37	-«-	≤0,250
4с	-0,42	4k ₂	0,250

узлы имеют большее расстояние, либо не могут быть заняты Си. То же самое можно утверждать и относительно узла 4с: в его ближайшем окружении 4 узла k₂ (0,25 нм) и замена ионов Fe на ионы Си также должна привести к уменьшению абсолютной величины ТКИ. В окружении узла 8j₁ находится 1 узел j₁ (0,244 нм) и 2 узла k₂ (0,239 нм). Замена в этих узлах ионов Fe на ионы Си также способствует «выключению» некоторых обменных взаимодействий, что способствует снижению абсолютного значения ТКИ.

Научные литературные данные подтверждаются данными МРСА. Видно (см. рис. 7), что медь замещает железо в фазе А в количестве 0,03 атомн. долей, при этом содержание Со остается неизменным.

Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальное содержание меди в сплавах состава $(Pr_{0,52}Dy_{0,48})_{13}(Fe_{0,65}Co_{0,35})_{ост}Cu_{1,3-3,3}B_{6,7}$, обеспечивающее минимальное значение ТКИ и максимальные магнитные свойства, составляет 2,1% (атомн.) Диаманитный элемент медь замещает атомы железа в кристаллической решетке фазы А, исключая возникновение антиферромагнитных взаимодействий и изменяя тем самым суммарную функцию (от соседних узлов) зависимости намагниченности от температуры. Легируя медью сплав до 2,1% (атомн.), можно получить практически линейную суммарную зависимость намагниченности от температуры в пределах от -60 до +100°С.

Выводы

Показано, что легирование медью не оказывает влияния на величину ТКИ материала $(Nd_{0,6}Dy_{0,4})_{16}(Fe_{0,74}Co_{0,26})_{ост}TiCu_xB_z$.

Установлено, что в диапазоне концентраций меди от 1,3 до 3,3% (атомн.) для материала состава $(Pr_{0,52}Dy_{0,48})_{13}(Fe_{0,65}Co_{0,35})_{ост}Cu_xB_{6,7}$ величина ТКИ (при -60÷+80°С) изменяется от -0,00150 до +0,090%/°С. Наименьшие значения ТКИ (по абсолютной величине) достигаются при содержании меди 2,1% (атомн.).

С помощью МРСА установлено изменение химического состава фаз исследованных сплавов в зависимости от содержания легирующих элементов. Определен механизм влияния химического состава сплавов на величину ТКИ: ионы меди замещают ионы железа в фазе А в узлах кристаллической решетки 16k₂ и 8j₁, не изменяя содержания Со, что способствует изменению суммарного ТКИ от отдельных узлов в сильномагнитной фазе.

С помощью МРСА установлено изменение фазового состава сплавов систем Nd–Dy–Fe–Co–B и Pr–Dy–Fe–Co–B в зависимости от содержания меди и бора, а также влияние их содержания на магнитные свойства материалов.

Показано, что легирование медью способствует снижению температуры спекания магнитов для сплавов систем Nd–Dy–Fe–Co–B и Pr–Dy–Fe–Co–B. Показано влияние меди на магнитные свойства сплавов систем Nd–Dy–Fe–Co–B и Pr–Dy–Fe–Co–B. Установлен положительный эффект дополнительных термообработок сплавов $(Nd_{0,6}Dy_{0,4})_{16}(Fe_{0,74}Co_{0,26})_{ост}TiCu_xB_z$ с различным содержанием меди и бора.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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).
3. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 231–242.
4. Шмотин Ю.Н., Старков Р.Ю., Данилов Д.В. и др. Новые материалы для перспективного двигателя ОАО «НПО „Сатурн”» // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 6–8.
5. Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Пискорский В.П. и др. Влияние диспрозия и кобальта на температурную

- зависимость намагниченности и фазовый состав материала системы Nd–Dy–Fe–Co–B //МиТОМ. 2007. №4. С. 3–10.
6. Пискорский В.П., Валеев Р.А., Терешина И.С. и др. Магнитные свойства и фазовый состав материалов системы Pr–Dy–Fe–Co–B //Перспективные материалы. 2007. №3. С. 16–19.
 7. Пискорский В.П., Бурханов Г.С., Оспенникова О.Г. и др. Расчет температурного коэффициента индукции наноструктурированных магнитотвердых материалов Pr–Dy–Gd–Fe–Co–B //Металлы. 2010. №1. С. 64–67.
 8. Петраков А.Ф., Пискорский В.П., Бурханов Г.С. и др. Особенности спекания магнитов Nd(Pr)–Dy–Fe–Co–B с высоким содержанием Co //МиТОМ. 2012. №7. С. 3–9.
 9. Wei L., Long J., Tianduo S., Jinghan Z. Rare-earth-transition-metal-boron permanent magnets with smaller temperature coefficients //J. of Less-Common Metals. 1986. V. 126. P. 95–100.
 10. Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Пискорский В.П. и др. Влияние празеодима на магнитные свойства и фазовый состав материала системы Nd–Pr–Dy–Fe–Co–B // МиТОМ. 2005. №6. С. 12–16.
 11. Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Пискорский В.П. и др. Влияние церия и иттрия на магнитные свойства и фазовый состав материала системы Nd–Dy–Fe–Co–B // МиТОМ. 2005. №10. С. 25–29.
 12. Xiao Y., Liu S., Mildrum H.F. et al. 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.
 13. Velicescu M., Fernengel W., Rodewald W. et al. 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.
 14. 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.
 15. Кузьма Ю.Б., Чабан Н.Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор: Справочник. М.: Металлургия. 1990. С. 107, 118.
 16. 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).
 17. 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.
 18. Пискорский В.П., Валеев Р.А., Сычев И.В., Чабина Е.Б. Эффект Вестендорфа на магнитах Nd–Dy–Fe–Co–B // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2005. С. 362–368.
 19. Ryota Goto, Shota Nishio, Masashi Matsuura et al. Wettability and interfacial microstructure between Nd₂Fe₁₄B and Nd-rich phases in Nd–Fe–B alloys // IEEE Trans. on Magnetics. 2008. V. 44. №11. P. 4232–4234.
 20. Ганина Н.И., Захаров А.М., Оленичева В.Г., Петрова Л.А. Диаграммы состояния металлических систем, опубликованные в 1987 году. Вып. 32. М.: ВИНТИ. 1988. 626 с.
 21. Бурханов Г.С., Пискорский В.П., Терешина И.С. и др. Существование области гомогенности по бору магнитотвердой фазы 2-14-1 //ДАН. 2012. Т. 447. №3. С. 1–3.
 22. 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.
 23. Herbst J.F. R₂Fe₁₄B materials: intrinsic properties and technological aspects //Reviews of Modern Physics. 1991. V. 63. №4. P. 819–898.
 24. Rani M., Kamal R. A Mössbauer spectroscopic study of Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B at x=0,13 between 100 K and 700 K // J. of the Less-Common Metals. 1987. V. 128. P. 343–350.
 25. Burzo E., Plugary N. Magnetic properties of R₂Fe_{14-x}Cu_xB compounds with R=Nd or Er //J. Magn. Mater. 1990. V. 86. P. 97–101.
 26. Honma H., Ino H. Preferential site occupation of Fe and Co atoms in Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B //IEEE Transactions on Magnetics. 1987. V. 23. №5. P. 3116–3118.