

УДК 669.85:620.179

DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-56-59

*Е.А. Давыдова<sup>1</sup>, Е.Б. Чабина<sup>1</sup>, Н.С. Мусеева<sup>1</sup>***ВЛИЯНИЕ ГАДОЛИНИЯ, А ТАКЖЕ СПОСОБА ЕГО ВВЕДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МАГНИТОТВЕРДОГО СПЕЧЕННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ Pr–Dy–Fe–Co–B**

*Исследованы структура, фазовый состав, характер распределения легирующих элементов в структуре магнитотвердого спеченного материала системы Pr–Dy–Fe–Co–B при введении гадолиния на стадиях помола и спекания. Определены локальный химический состав и стехиометрия обнаруженных фаз.*

**Ключевые слова:** микрорентгеноспектральный анализ, рентгеноструктурный анализ, микроструктура, магнитотвердые спеченные материалы.

*Structure, phase composition and nature of the alloying elements distribution in the structure of sintered hard magnetic material of Pr–Dy–Fe–Co–B series in case of introduction of gadolinium at the stages of milling and sintering were investigated. Local chemical composition and stoichiometry of the detected phases were defined.*

**Keywords:** X-ray spectrum microanalysis, X-ray structure analysis, microstructure, sintered hard magnetic materials.

<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**

Развитие навигационной техники требует создания новых материалов, обладающих высокой температурной стабильностью и магнитной индукцией в системе навигационного прибора [1–4]. Система Pr–Dy–Fe–Co–B является перспективной для создания магнитотвердых спеченных материалов, так как обладает высокими термостабильностью и остаточной индукцией [5–7].

Введение гадолиния в материал должно привести к повышению намагниченности, так как ион  $Gd^{3+}$  имеет меньший магнитный момент, чем ион  $Dy^{3+}$ . Поскольку у гадолиния и диспрозия магнитные моменты упорядочены антиферромагнитно относительно подрешетки Fe и Co, то намагниченность материала при введении гадолиния должна возрастать [8–10]. В соответствии с этим, объектом для исследования выбрана система Pr–Dy–Gd–Fe–Co–B.

Магнитные характеристики являются структурно-зависимыми параметрами. На структурно-фазовое состояние материала [11, 12] могут повлиять как легирующие элементы, так и способ их введения, поэтому необходимо определить на какой стадии введение легирующих элементов будет предпочтительнее – выплавки или помола перед спеканием.

Цель данной работы – исследование особенностей структуры и фазового состава магнитотвердого спеченного материала системы Pr–Dy–Fe–Co–B при легировании его гадолинием на стадиях выплавки и помола перед спеканием.

**Материалы и методы**

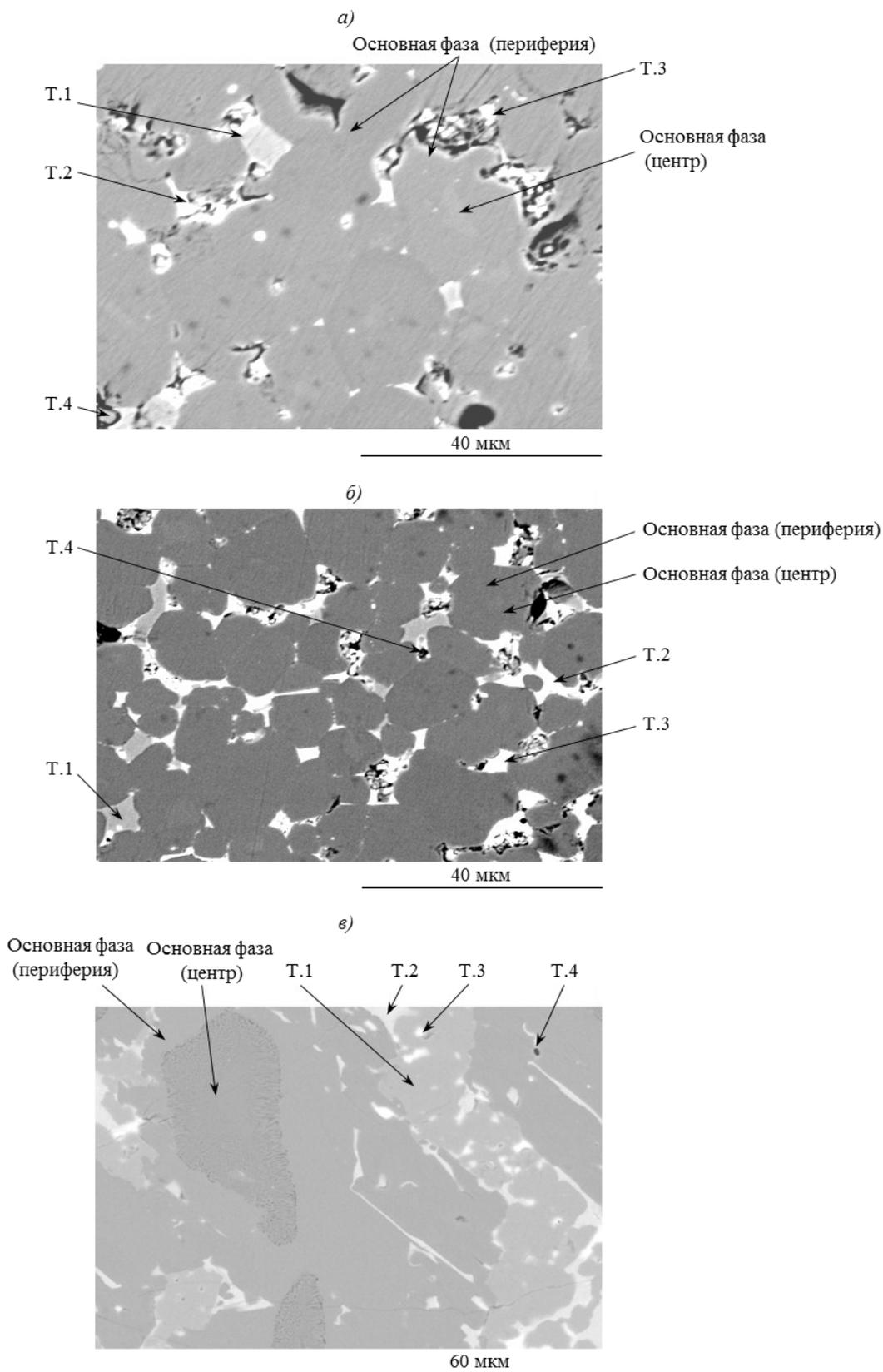
Исследование проводилось на композициях сплава системы Pr–Dy–Fe–Co–B при введении различного количества гадолиния (3,1; 6,5; 9,1% (по массе)) на стадиях помола перед спеканием (в виде лигатуры) и выплавки слитка (9,1% (по массе)).

Для получения спеченных заготовок сплава использовали стандартную технологию, применяемую при производстве спеченных магнитов на основе системы R–F–B (R – ион редкоземельного металла, F – ион 3d-металла, B – бор) [13].

Структурно-фазовое состояние материала исследовали методами микрорентгеноспектрального анализа, в результате которого определен локальный химический состав фаз, и рентгеноструктурного фазового анализа, при котором определены параметры кристаллической решетки и идентифицированы обнаруженные фазы [14, 15].

Определение локального химического состава фаз проведено методами качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа на аппарате «Суперпроб-733» (JСМА-733, фирма Jeol, Япония) с использованием энергодисперсионного микроанализатора Inca Energy. Диапазон регистрируемых микроанализатором элементов – от В (атомный номер  $Z=5$ ) до U ( $Z=92$ ), количественно – от Na ( $Z=11$ ). Локальность анализа:  $1 \text{ мкм}^3$ . Определение размера зерна и объемной доли фаз проведено с применением комплекса Inca Energy. Изготовление и подготовку металлографических шлифов осуществляли на оборудовании фирмы Struers.

Фазовый анализ проводили на порошковых образцах на дифрактометре ДРОН-3М, в Fe  $K_{\alpha}$ -излучении.



Микроструктура ( $\times 1000$ , режим СОМРО) образцов из магнитотвердого материала системы Pr–Dy–Fe–Co–B с содержанием Gd: 3,1 (а) и 9,1% (по массе) (б, в) при введении на стадии помола (а, б) и выплавки (в); Т.1–Т.4 – место анализа (см. таблицу)

## Локальный химический состав образцов системы (Fe–Co)–(Pr–Dy–Gd)–B

Содержание Gd, % (по массе)	Место анализа (см. рисунок)		Содержание элементов, % (по массе)					Σ
			Fe	Co	Pr	Gd	Dy	
Введение гадолиния на стадии помола								
3,1	Основная фаза	Центр	51,1	21,3	6,2	Н/о	21,4	100,0
		Периферия	51,1	22,1	10,6	3,1	13,2	100,0
	T.1		32,1	28,0	17,0	4,3	18,6	100,0
	T.2		22,4	25,0	36,5	3,6	12,5	100,0
	T.3		7,2	3,2	35,1	6,9	37,7	90,1*
	T.4		50,4	22,5	9,9	Н/о	Н/о	82,7**
6,5	Основная фаза	Центр	50,3	21,9	5,9	Н/о	21,9	100,0
		Периферия	49,2	22,2	10,4	6,0	11,8	99,6
	T.1		4,3	3,0	56,2	Н/о	4,4	67,9*
	T.2		31,3	28,8	13,7	8,0	18,2	100,0
	T.3		3,2	Н/о	34,3	15,3	37,2	90,0*
	T.4		4,5	3,2	59,8	Н/о	4,6	72,1**
9,1	Основная фаза	Центр	45,9	26,3	6,1	Н/о	21,7	100,0
		Периферия	45,6	27,1	12,2	6,5	8,7	100,1
	T.1		25,8	34,4	18,9	8,4	12,6	100,1
	T.2		17,8	28,7	41,9	6,1	Н/о	94,5*
	T.3		Н/о	Н/о	40,2	18,2	31,9	90,3*
	T.4		10,0	12,4	46,3	5,9	7,9	82,5**
Введение гадолиния на стадии выплавки								
9,1	Основная фаза	Центр	44,3	23,8	9,4	4,3	18,3	100,1
		Периферия	47,9	23,5	5,7	4,0	18,9	100,0
	T.1		28,6	28,0	14,0	4,7	24,7	100,0
	T.2		16,8	24,5	39,2	3,8	15,7	100,0
	T.3		1,2	13,9	78,0	1,5	2,3	96,9*
	T.4		12,0	8,4	56,3	7,4	7,4	91,5**

Примечание. Н/о – не обнаружено; Т.1–Т.4 – точки определения содержания элементов.

\*По данным качественного анализа фаза также содержит кислород.

\*\*По данным качественного анализа фаза также содержит бор и кислород.

### Результаты

Во всех исследованных образцах в основной и избыточных зернограничных фазах обнаружен гадолиний. Однако при введении гадолиния на стадии помола, в центре зерен основной фазы Gd не обнаружен (см. таблицу и рисунок, а, б). Это можно объяснить малым коэффициентом диффузии атома Gd по сравнению с атомом Dy. Ионный радиус атома Gd больше, чем у Dy, но меньше, чем у Pr [16]. В работе [17] отмечено, что концентрация Dy в центре зерна основной фазы всегда выше, чем у его границы (для содержания Pr зависимость обратная), а разница в концентрациях Co не наблюдалась. Коэффициент диффузии Fe и Co на два порядка выше, чем у Pr и Dy, что и объясняет отсутствие концентрационной разницы этих элементов.

Методом микрорентгеноспектрального анализа установлено, что с увеличением количества гадолиния в материале (с 3,1 до 9,1% (по массе)) его содержание в основной фазе увеличивается – с 3,1 до 9,4% (по массе), при этом содержание диспрозия и железа уменьшается – с 15,4 до 5,9% (по массе) и с 51,1 до 45,9% (по массе) соответственно, а содержание празеодима и кобальта повышается – с 9,6 до 12,1% (по массе) и с 21,8 до

27,8% (по массе) соответственно. Изменения в элементном составе избыточных фаз при увеличении количества гадолиния незначительны. Имеются изменения в микроструктуре: при увеличении количества гадолиния зерна основной фазы становятся мельче.

По результатам исследования микроструктура образцов при введении гадолиния на стадии выплавки отличается от микроструктуры, полученной после введения гадолиния на стадии помола, большими размерами фаз, неоднородностью и неравноосностью основной фазы (см. рисунок, в), что свидетельствует о незавершенных структурных превращениях, которые могут привести к ухудшению температурной стабильности материала.

Рентгеноструктурный фазовый анализ образцов, легированных Gd на стадиях помола и выплавки, показал идентичность фазового состава этих образцов:  $R_2F_{14}B$ ,  $RF_4B$ ,  $RF_2B_2$ ,  $R_5F_2B_6$  и  $RO$ . На рентгенограмме образца, полученного после введения гадолиния на стадии помола, дифракционные линии имеют большие ширину и размытие в отличие от рентгенограммы образца, легированного на стадии выплавки. Кроме того, интенсивность дифракционных линий на малых углах на рентгенограмме образца, легированного на стадии

помола, выше, чем интенсивность аналогичных линий образца, легированного на стадии выплавки.

Вышеперечисленные признаки в случае введения гадолиния на стадии помола являются следствием мелкозернистой структуры.

#### Обсуждение и заключения

Фазовый состав исследованных материалов при введении гадолиния (от 3,1 до 9,1% (по массе)) меняется незначительно. Однако в основной фазе происходит перераспределение элементов: количество железа и диспрозия – уменьшается, а

кобальта и празеодима – увеличивается, изменения в элементном составе избыточных фаз несущественны.

Установлено, что введение легирующего элемента на стадии помола перед спеканием приводит к уменьшению размера зерен основной фазы.

Введение гадолиния на стадии помола, в отличие от введения на стадии выплавки, приводит к формированию однородной структуры с равноосными зёрнами основной фазы, а также исключает потери легирующего элемента при выгорании при выплавке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №8. С. 7–17.
2. Хорев А.И., Ночовная Н.А., Яковлев А.Л. Микролегирование редкоземельными металлами титановых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №8. С. 206–212.
3. Сидоров В.В., Тимофеева О.Б., Калицев В.А., Горюнов А.В. Влияние микролегирования РЗМ на свойства и структурно-фазовые превращения в интерметаллидном сплаве ВКНА-25-ВИ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 8–13.
4. 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. Спец. вып. (11). С. 201–207.
5. 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.
6. 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 (600). С. 12–16.
7. 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.
8. 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).
9. 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.
10. Пискорский В.П., Валеев Р.А., Бурханов Г.С., Терешина И.С., Давыдова Е.А., Репина М.В., Бузенков А.В. Эффект Вестендорфа на магнитах Pr(Nd)–Dy–Fe–Co–B //В сб. тезисов докладов XVII Международной конф. по постоянным магнитам. Суздаль. 2009. С. 74.
11. Masashi Matsuura, Ryota Goto, Nobuki Tezuka, Satoshi Sugimoto. Influence of microstructural change of the interface between Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B and Nd–O phases on coercivity of Nd–Fe–B films by oxidation and subsequent low-temperature annealing: 2-nd Int. Symp. on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2010) //J. of Physics: Conference Series. 2011. V. 266. 012–039.
12. Cui X.G., Yan M., Ma T.Y., Luo W., Tu S.J. Effect of SiO<sub>2</sub> nanopowders on magnetic properties and corrosion resistance of sintered Nd–Fe–B magnets //J. of Magn. and Magn. Materials. 2009. V. 321. №5. P. 392–395.
13. Петраков А.Ф., Пискорский В.П., Бурханов Г.С., Репина М.В., Иванов С.И. Особенности спекания магнитов Nd(Pr)–Dy–Fe–Co–B с высоким содержанием Co //МиТОМ. 2012. №7. С. 3–9.
14. Турченков В.А., Баранов Д.Е., Гагарин М.В., Шишкин М.Д. Методический подход к проведению экспертизы материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 47–53.
15. 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).
16. Cook B.A., Harringa J.L., Laabs F.C., Dennis K.W., Russell A.M., McCallum R.W. Diffusion of Fe, Co, Nd and Dy in R<sub>2</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>14</sub>B, where R=Nd or Dy //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2001. V. 233. P. L136–L141.
17. Давыдова Е.А. Фазовый состав и магнитные свойства магнитотвердых материалов системы Pr–Dy(Gd)–Fe–Co–B: Автореф. дис. к.т.н. М. 2012. 25 с.