

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

**САВЧЕНКО Александр Григорьевич**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОГО  
СОСТОЯНИЯ В МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНИТОТВЁРДЫХ  
МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Nd-Fe-B**

**СПЕЦИАЛЬНОСТЬ**

1.3.8 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ**

на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

**НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ**

доктор физико-математических наук  
Лилеев Алексей Сергеевич

Москва – 2024



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Актуальность темы исследования обусловлена следующими основными факторами: (1) существующими негативными особенностями состояния в области исследований и разработок редкоземельных магнитотвёрдых материалов (далее – МТМ), а также производства редкоземельных постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B в России; (б) уникальным сочетанием высоких магнитных гистерезисных свойств, эксплуатационных параметров и экономических характеристик МТМ на основе интерметаллического соединения  $Nd_2Fe_{14}B$ ; (в) динамикой мирового рынка постоянных магнитов и магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B в частности.

Сегодня общепризнанным мировым лидером в производстве редкоземельных металлов (далее – РЗМ) и их соединений, материалов и изделий на их основе, в том числе редкоземельных постоянных магнитов (далее – РЗПМ) на основе сплавов системы Nd-Fe-B, являются предприятия Китая. При этом именно за счёт импорта из КНР такого рода продукции сегодня почти полностью удовлетворяются потребности российских производителей. Вместе с тем, всё более актуальными становятся вопросы скорейшего импортозамещения в этом секторе реальной экономики.

Согласно приказу Минпромторга России от 25.04.2018 г. № 1665 «Об утверждении плана мероприятий по импортозамещению в отрасли цветной металлургии Российской Федерации», утверждён соответствующий план мероприятий, по которому доля импорта редких и редкоземельных металлов в 2020 году должна была снизиться с 90 до 50 %. Однако в части РЗМ этот показатель по объективным причинам так и не был достигнут. В частности, с точки зрения организации производства РЗПМ, причиной являются критические разрывы в цепочке соответствующих переделов: *«руда – концентрат РЗМ – оксиды РЗМ – индивидуальные оксиды РЗМ – смеси и чистые РЗМ – сплавы с РЗМ – РЗПМ – изделия с РЗПМ – конечный продукт»*. 21.10.2021 г. вышел приказ Минпромторга за № 4191 «О внесении изменений в план мероприятий по импортозамещению в отрасли цветной металлургии Российской Федерации, утверждённый приказом Министерства промышленности и торговли от 14 июля 2021 г. № 2591», согласно которому доля отечественной продукции, в частности, уже только индивидуальных оксидов РЗМ, до 2024 года должна достигнуть 50 % (до начала реализации политики импортозамещения в 2014 году по этим категориям сырья их доля составляла 0 %). Учитывая то, что сегодня горнодобывающая промышленность готова добывать 30 тыс. тонн РЗМ [1], этот приказ возможно будет исполнен, однако проблема отсутствия последующих переделов в цепочке, а именно, *«индивидуальные оксиды РЗМ – смеси и чистые РЗМ – сплавы с РЗМ – РЗПМ – изделия с РЗПМ»*, сохраняется. Здесь можно назвать несколько причин, в ряду которых выделяются следующие негативные факторы:

- низкий уровень спроса на РЗМ российской металлургической промышленности на внутреннем рынке (сегодня последней нужно не 30 тыс. тонн РЗМ, а только 1.0 – 1.5 тонны [1], из них производителям РЗПМ – не более 300 кг, что неизбежно влечёт за собой повышение её себестоимости);

- рост конкуренции стран Азиатско-Тихоокеанского региона на международном рынке РЗМ и их соединений (по данным консалтинговой компании *MetalResearch*, в денежном выражении в 2022 году он вырос почти на 59 %, при этом тройка лидеров по продажам РЗМ в 2022 году нарастила свою долю по сравнению с 2021 годом: Китай – с 31.39 % до 36.23 %, Малайзия – с 19.92 до 20.11 %, США – с 15.54 до 17.5 %);

- устаревание материально-технической базы на отечественных предприятиях, выпускающих РЗПМ, и их практически 100%-ная зависимость от импортного оборудования;

- недостаток квалифицированных кадров с необходимыми компетенциями;

- резкое снижение исследовательской активности и объёмов финансирования НИР и НИОКР в сфере разработки новых МТМ на основе РЗМ, новых технологий и современного

научно-исследовательского и технологического оборудования, приборов и устройств для производства и контроля РЗПМ и изделий с ними.

В свете вышесказанного, запуск собственных производств указанных высоких переделов, способных обеспечить им конкурентные преимущества на мировом рынке РЗМ-содержащей продукции и РЗПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, в частности, требует огромных капитальных вложений, поэтому очевидно, что без государственного участия, поддержки и координации здесь не обойтись.

В то же время, единственно возможным путём **перехода к импортозамещению** в этой области может быть только возрождение в Российской Федерации производства РЗПМ на современной научной, технологической и приборно-инструментальной базе, которая позволила бы обеспечить существующие критические потребности отечественных потребителей постоянными магнитами на основе сплавов системы Nd-Fe-B, по меньшей мере, четырёх групп: (1) с повышенными энергетическими характеристиками (максимальное энергетическое произведение  $(BH)_{\max} = 360 - 440 \text{ кДж/м}^3$  ( $\sim 45 - 55 \text{ МГсЭ}$ )); (2) с повышенной коэрцитивной силой (коэрцитивная сила по намагниченности  $H_{ci} > 2 \text{ МА/м}$  (примерно  $25 \text{ кЭ}$ )), в том числе, работающих при температурах выше  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , (3) экономно легированных, с пониженным содержанием или вообще не содержащих Nd и тяжёлые РЗМ (Dy, Tb), (4) работающих при криогенных температурах. Более того, для сохранения **национального технологического суверенитета**, а также учитывая всё возрастающую роль РЗПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B в развитии высокотехнологичных секторов экономики (электротранспорт: над- и подводный, наземный и воздушный; космическая техника, микро- и нанoeлектроника; зелёная энергетика: приливные, над- и подводные электростанции, ветрогенераторы и т.п.) в Российской Федерации по необходимости (не взирая на затраты и сроки окупаемости) должна быть воссоздана собственная редкоземельная промышленность, включающая всю цепочку соответствующих переделов: от руды до магнитов и критической продукции с постоянными магнитами. В случае возникновения новых вызовов для экономики и безопасности страны, она станет основой для быстрого реагирования на них, а в долгосрочной перспективе – создаст предпосылки для развития частной инициативы и кооперации в этой отрасли.

Учитывая всё вышесказанное, проблема создания теоретических и экспериментальных основ и принципов разработки оптимальных композиций и эффективных методов получения микро- и нанокристаллических МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, базирующихся на закономерностях формирования в них высококоэрцитивного состояния, является очень **актуальной задачей**. И именно решению этой важной народно-хозяйственной задачи, которая представляет собою комплексную научную и технологическую проблему, посвящена данная диссертационная работа.

### **Цель и задачи исследования**

**Целью** настоящей работы является развитие научных основ физики металлов и физического материаловедения МТМ на основе сплавов систем РЗМ-Fe-B, включая установление влияния способов и режимов получения и систем легирования, теоретическое обоснование и экспериментальную апробацию принципов моделирования фазового состава и микроструктуры МТМ на основе *микроструктурных* сплавов системы Nd-Fe-B с улучшенными гистерезисными свойствами, а также установление закономерностей формирования высококоэрцитивного состояния (далее – ВКС) в *микро- и нанокристаллических* МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B в зависимости от их химического состава, режимов получения и обработки.

Для достижения поставленной цели исследования решали следующие **задачи**:

1. Определение закономерностей влияния на магнитные гистерезисные свойства, фазовый состав и микроструктуру *микроструктурных* спечённых ПМ (далее – СПМ) на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – РЗМ, дидим (Dd), мишметалл (ММ) или их смеси, химического состава, режимов и параметров основных этапов порошковой технологии их получения.

2. Исследование закономерностей влияния на магнитные гистерезисные свойства

микроструктурных СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B: (а) частичного или полного замещения Nd на лёгкие РЗМ (Ce, Pr), Dd, MM или их смеси, (б) легирования сплавов Nd-Fe-B тяжёлыми РЗМ (Dy, Tb) и/или Al, Ga, Sc, Ti, Mo и Nb, а также (в) содержания кислорода в сплавах и магнитах.

3. Определение и обоснование базовых принципов моделирования фазового состава и микроструктуры СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B с улучшенными гистерезисными свойствами, исследование закономерностей влияния различных режимов низкотемпературного отжига на коэрцитивную силу, а также процессов намагничивания и перемагничивания СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B для определения природы и механизмов формирования в них ВКС.

4. Установление закономерностей влияния химического состава и режимов получения на процессы формирование ВКС, магнитные гистерезисные свойства, фазовый состав и морфологию микроструктуры трех типов нанокристаллических МТМ на основе быстрозакалённых (далее – БЗ) сплавов системы Nd-Fe-B: (а) наноструктурированных сплавов Nd-Fe-B застехиометрического состава (высоконеодимовых); (б) нанокомпозитов типа  $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ , – достехиометрических сплавов Nd-Fe-B (близких по составу к стехиометрии интерметаллического соединения  $Nd_2Fe_{14}B$ ), (в) нанокомпозитов типа  $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ , – сплавов Nd-Fe-B с низким содержанием неодима (менее 6 ат. %) и высоким содержанием бора (более 15 ат. %).

### Научная новизна

Наиболее существенными являются следующие **впервые полученные и новые** научные результаты:

1. Впервые на основании анализа соотношений между основными гистерезисными характеристиками МТМ и фундаментальными константами магнитотвёрдой фазы (далее – МТФ)  $Nd_2Fe_{14}B$  сформулированы ключевые принципы, обеспечивающие выбор оптимального состава микроструктурных МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B с улучшенными гистерезисными свойствами, предложена модель идеальной микроструктуры спечённых магнитов Nd-Fe-B, удовлетворяющая этим требованиям, а также композиции сплавов-добавок и способ практической реализации указанных принципов для получения идеальной микроструктуры, – «метод смесей», новизна которого подтверждена получением Патента РФ на изобретение № 2174261 «Материал для редкоземельных постоянных магнитов и способ его получения».

2. Предложена гипотетическая метастабильная диаграмма системы Nd-Fe и схема фазовых превращений в сплавах Nd-Fe, состав которых соответствует составу обогащённой Nd зернограничной фазы (далее – ЗГФ) в МТМ, позволившая при анализе процессов формирования ВКС в СПМ разделить эффекты «магнитного» и «фазово-структурного» твердения, а также непротиворечиво объяснить явление «порчи-восстановления» и сложное немонотонно поведение  $H_{ci}$  магнитов Nd-Fe-B после низкотемпературных отжигов при разных температурах и по разным режимам.

3. Впервые построены и проанализированы диаграммы «температура обработки – фазовый состав – магнитные гистерезисные свойства» БЗ сплава  $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}B_{6.4}$  после кристаллизационных отжигов в диапазоне температур 380 – 700 °С, 30, 60 и 120 мин, позволившие, во-первых, выявить корреляции между магнитными гистерезисными свойствами и фазовым составом и микроструктурой сплавов, а во-вторых, обнаружить протекание при температурах отжига выше 580 °С твердофазной реакции  $(Nd,Zr)_2(Fe,Co)_{14}B \rightarrow Nd_2(Fe,Co)_{17} + \alpha-(Fe,Co) + ZrB$ , которая, по-видимому, инициирована присутствием в сплаве большого количества Zr (4 ат.%), – о существовании такого рода превращения (образования значительного количества магнитомягкой фазы (далее – ММФ))  $Nd_2(Fe,Co)_{17}$  в СПМ ранее не сообщалось.

4. В результате *in situ* исследований магнитных гистерезисных свойств порошков БЗ сплава  $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$  в диапазоне температур 27 – 350 °С, анализа полученных температурных зависимостей  $H_{ci}$  в рамках модели *P. Gaunt* (в предположение, что доминирующим механизмом ВКС является закрепление доменных стенок), а также модели зарождения доменов обратной намагниченности (с использованием модифицированного

уравнения Брауна для поля зародышеобразования идеальной, однородно намагниченной частицы), изучения процессов намагничивания и перемагничивания, а также характера межзёренных взаимодействий, используя технику  $\delta M(H)$ -кривых (кривые Хенкеля) установлено, что в интервале температур от комнатной до 250 °С обменное взаимодействие между соседними зёрнами МТФ, и МТФ и ММФ определяет их ВКС, при этом одновременно реализуются оба механизма формирования ВКС, – и трудное зарождение, и сильное закрепление доменных стенок на дефектах структуры, однако механизм *закрепления* является доминирующим примерно до 150 °С, а выше – основным становится механизм *зарождения*, при этом, при температурах выше 250 °С порошки перестают проявлять анизотропию магнитных свойств.

5. По результатам детальных исследований влияния отжига аморфных порошков обогащённого бором, обеднённого неодимом сплава  $Nd_4Fe_{78}B_{18}$  в интервале температур 560 – 800 °С в течение 5, 10, 20 и 40 мин на их магнитные гистерезисные свойства, установлено, что, во-первых, в зависимости от температуры кристаллизации, фазовые превращения в аморфных лентах  $Nd_4Fe_{78}B_{18}$  могут протекать либо в две стадии: (1) аморфная фаза (далее – Am)  $\rightarrow$  Am' +  $Fe_3B$ , (2) Am'  $\rightarrow$   $Fe_3B$  +  $Nd_2Fe_{14}B$ , либо в три стадии: (1) Am  $\rightarrow$  Am' +  $Fe_3B$ , (2) Am'  $\rightarrow$  Am'' +  $Fe_3B$  +  $Nd_2Fe_{23}B_3$ , (3) Am'' +  $Nd_2Fe_{23}B_3$   $\rightarrow$   $Fe_3B$  +  $Nd_2Fe_{14}B$ , во-вторых, на диаграмме «длительность ( $\tau_{отж}$ ) – температура ( $T_{отж}$ ) отжига» присутствуют две области, в которых в процессе кристаллизационных отжигов аморфных порошков сплава  $Nd_4Fe_{78}B_{18}$  формируется обменно-связанное состояние (далее – ОСС): низкотемпературная ( $T_{отж,ср} \approx 580$  °С) и высокотемпературная ( $T_{отж,ср} \approx 680$  °С).

6. В результате анализа влияния концентрации Al на  $H_{ci}$  СПМ из сплавов Nd-Fe-B, легированных в процессе выплавки, а также методом смесей, аналитически выявлена положительная корреляция в изменении величин микромагнитных параметров  $c_0$  и  $N_{eff}$  в феноменологическом уравнении «модели зарождения» доменов обратной намагниченности  $H_{ci}(T) = c_0 H_n(T) - N_{eff} M_s(T)$ , где  $M_s$  – намагниченность насыщения, T – температура,  $H_n$  – минимальное поле зарождения доменов обратной намагниченности.

7. Посредством моделирования показано, что, в отличие от замещения Nd на Ce в соединении  $Nd_2Fe_{14}B$ , замещение Nd на Pr, во-первых, приводит к уменьшению отрицательного влияния низкотемпературного спин-переориентационного фазового перехода (далее – СПП) на величину остаточной индукции ( $B_r$ ) соединения  $(Nd_{1-x}Pr_x)_2Fe_{14}B$ , при этом начало «раскрытия» конуса векторов намагниченности смещается в сторону более низких температур и при  $x = 0.75$  угол «раскрытия»  $\theta_k$  становится равным нулю, во-вторых, способствует повышению прямоугольности кривой размагничивания и, в-третьих, не оказывает заметного влияния на величину  $H_{ci}$ , смещая её максимум по мере увеличения  $x$  в область более низких температур.

8. По результатам комплексного анализа экспериментально полученных зависимостей  $H_{ci}$  от температуры отжига СПМ Nd-Fe-B, а также имеющихся в научной литературе данных, предложены и качественно охарактеризованы схемы микроструктуры магнитов (с точки зрения её влияния на структурно-чувствительные гистерезисные характеристики  $H_{ci}$ ,  $(BH)_{max}$ , прямоугольность кривых размагничивания), в состояниях после спекания и после отжигов при оптимальной температуре, а также температурах ниже и выше оптимальной.

### Научная значимость работы

Полученные в работе результаты вносят существенный вклад в фундаментальное понимание природы ВКС в микрокристаллических высокоэнергетических и высококоэрцитивных СПМ, а также в нанокристаллических МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B застехиометрического, стехиометрического ( $Nd_2Fe_{14}B$ ) и достехиометрического составов, и в сплавах с низким содержанием неодима и высоким содержанием бора, полученных методами БЗ расплавов, в установление взаимосвязи «химический состав – технология получения – фазово-структурное состояние – свойства» МТМ:

1. Разработаны научные основы (система ключевых принципов) поиска новых композиций СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B с улучшенными гистерезисными характеристиками (высокоэнергетических, высококоэрцитивных), а также экономно легированных, работающих при низких температурах и др.

2. Предложены и апробированы на практике способ и требования, предъявляемые к системам легирования сплавов Nd-Fe-B (составу сплавов-добавок), положенные в основу моделирования морфологии межзёренной фазы и «декорирования» поверхности зёрен МТФ. Предполагается, что такой подход может быть использован при разработке других микро- и наноструктурированных композиционных материалов с особыми физическими свойствами (например, новых высокоэффективных сверхпроводящих, резистивных, фотовольтаических, термо-, магнито- и пьезоэлектрических материалов, мультиферроиков), достигаемыми в результате формирования структур типа «ядро-оболочка», когда зёрна матричной фазы разделены прослойкой контролируемой толщины и состава с наперёд заданными свойствами.

3. Установлено, что анализ *кривых Хенкеля* ( $\delta M(H)$ -кривых), при соответствующем учёте особенностей и различий процессов намагничивания и перемагничивания магнитов, состоящих из многодоменных зёрен, может быть эффективно использован для оценки влияния на магнитные гистерезисные свойства микрокристаллических спечённых магнитов Nd-Fe-B их фазового состава, микроструктуры (размеров, формы, степени совершенства и ориентировки зёрен) и характера микроскопических взаимодействий.

4. Показано, что совместный анализ температурных зависимостей  $H_{ci}$  с использованием микромагнитных моделей закрепления и зарождения доменов обратной намагниченности, а также техники  $\delta M(H)$ -кривых могут быть эффективно использованы для изучения процессов перемагничивания и определения лимитирующих механизмов формирования ВКС в БЗ сплавах Nd-Fe-B.

5. Показано, что применение регрессионных методов для анализа экспериментально полученных зависимостей  $H_{ci}(T)$  в рамках впервые использованного в работе расширенного микромагнитного подхода позволяет с высокой степенью определённости судить о характере и степени значимости различий микромагнитных параметров магнитов из сплавов Nd-Fe-B разного состава и различных систем легирования.

### **Практическая значимость работы**

Выявлены закономерности формирования и изменения структуры и свойств микро- и нанокристаллических МТМ на основе сплавов Nd-Fe-B. Полученные в работе результаты могут стать научной основой эффективных технологических решений и разработки композиций, режимов выплавки, водородного охрупчивания, тонкого помола, компактирования порошков в ориентирующем магнитном поле, спекания пресс-заготовок и низкотемпературного отжига *микрокристаллических* спечённых магнитов посредством реализации зернограничного структурирования для повышения свойств магнитов при ресурсосберегающем потреблении тяжёлых РЗМ, а также разработки композиций и режимов БЗ расплавов, кристаллизационных отжигов и/или МА порошков *нанокристаллических* МТМ на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – РЗМ, Dd, MM или их смеси, которые возможно осуществить на оборудовании существующих или планируемых к созданию производственных предприятий.

1. Установлены закономерности влияния на магнитные гистерезисные свойства СПМ из сплавов Nd-Fe-B: длительности мокрого помола; напряжённости текстурующего магнитного поля и плотности пресс-заготовок магнитов; режимов, температуры и длительности спекания пресс-заготовок магнитов; режимов, температуры и длительности низкотемпературного отжига; частичного или полного замещения Nd в сплавах Nd-Fe-B на Pr, Dd, MM или их смеси; легирования сплавов Nd-Fe-B тяжёлыми РЗМ (Dy, Tb), Al, Ga, Sc, Ti, Mo и Nb, а также содержания в них кислорода.

2. Установлены закономерности влияния:

- легирования сплавов Nd-Fe-B на коррозионную стойкость порошков и пресс-заготовок магнитов в процессе их экспозиции на воздухе;
- типа жидкости, используемой в качестве среды измельчения, на морфологию и свойства порошков;
- содержания В и Nd, а также различных легирующих элементов (Co, Ga, Zr, Ti, Al) на склонность к аморфизации, кинетику кристаллизации, фазовый состав, структуру и магнитные гистерезисные свойства *застехиометрических* БЗ сплавов Nd-Fe-B;

- замещения Fe атомами Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ti, V или Zr в *достехиометрическом* сплаве  $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$  на фазовый состав соответствующих литых сплавов, а также на многостадийный характер их кристаллизации из перезакалённого состояния и  $H_{ci}$  БЗ порошков после отжига в диапазоне температур  $T_{кр} + 10\text{ }^{\circ}\text{C} \dots T_{кр} + 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , где  $T_{кр}$  – соответствующая температура кристаллизации;

- отжигов разной длительности в интервале температур от 380 до 700  $^{\circ}\text{C}$  на фазово-структурное состояние и гистерезисные свойства порошков БЗ сплава  $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}B_{6.4}$ , в том числе впервые построенные и проанализированные диаграммы «*температура обработки – фазовый состав – магнитные гистерезисные свойства*».

3. Показано, что внедрение водородной обработки (водородного охрупчивания) по оптимальному режиму, который включает наводороживание сплавов при температурах 150 – 250  $^{\circ}\text{C}$  и их последующее дегидрирование при 400 – 450  $^{\circ}\text{C}$ , как этапа, предваряющего этап измельчения сплавов, в традиционную порошковую технологию получения СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, способствует повышению максимального уровня гистерезисных характеристик магнитов, а также росту экономической эффективности существующих производств.

4. Установленные закономерности формирования ВКС в микро- и нанокристаллических МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B могут быть использованы при разработке МТМ на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – РЗМ, Y, Th, Dd, MM или их смеси, с наперёд заданными гистерезисными свойствами и эксплуатационными параметрами.

5. Данные по влиянию различных систем легирования на гистерезисные свойства МТМ на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – РЗМ, Dd, MM или их смеси, получаемых «*методом смесей*», могут быть использованы при получении СПМ с улучшенными гистерезисными характеристиками (высокоэнергетических или высококоэрцитивных) для повышения эксплуатационных характеристик существующих, а также разработки новых, в том числе инновационных изделий и систем с ПМ на их основе.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Модель идеальной микроструктуры, системы легирования (два типа сплавов-добавок), а также способ их реализации на практике («*метод смесей*») обеспечивают получение СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B с улучшенными гистерезисными свойствами.

2. В СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, полученных «*методом смесей*», сосуществуют два механизма формирования ВКС и гистерезисных свойств, – механизмы «*магнитного*» и «*фазово-структурного*» твердения.

3. В основе механизма «*фазово-структурного твердения*» лежат превращения в обогащенной Nd ЗГФ, которые протекают в соответствии с предложенной гипотетической метастабильной диаграммой состояния системы Nd-Fe, и именно они ответственны за сложное поведение  $H_{ci}$  спечённых магнитов Nd-Fe-B после низкотемпературных отжигов, а также её обратимость (эффект «*порчи-восстановления*»).

4. Высококоэрцитивное состояние в микрокристаллических МТМ с улучшенными гистерезисными свойствами (высокоэнергетических и высококоэрцитивных) контролируется процессом *зарождения доменов обратной намагниченности*.

5. Фазовый состав, морфология микроструктуры и магнитные гистерезисные свойства СПМ на основе сплавов систем R-Fe-B (где R – РЗМ, Dd, MM или их смеси) определяются их химическим составом, длительностью и условиями мокрого помола, напряжённостью текстурующего магнитного поля (должно быть не меньше 1 МА/м), температурами спекания пресс-заготовок и отжига спечённых магнитов, легированием или полным замещением Nd на лёгкие РЗМ (Ce, Pr), Dd, MM или их смеси, легированием сплавов Nd-Fe-B тяжёлыми РЗМ (Dy, Tb), частичным замещением Fe на Al, Ga, Sc, Ti, Mo или Nb, а также содержанием кислорода.

6. Содержание бора и неодима, а также различных легирующих элементов (Co, Ga, Zr, Ti, Al) влияют на склонность к аморфизации и кинетику кристаллизации *застехиометрических* (обогащённых РЗМ по сравнению со стехиометрией МТФ  $Nd_2Fe_{14}B$ ), быстрозакалённых сплавов Nd-Fe-B.

7. Замещение 0.5 ат. % Fe атомами Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ti, V или Zr в *достехиометрическом* сплаве  $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$  (обеднён РЗМ по сравнению с  $Nd_2Fe_{14}B$ ) влияет на характер его кристаллизации из аморфного состояния, а именно, кристаллизация быстрозакалённых сплавов  $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6M_{0.5}$ , где  $M = Fe, Ti$  или  $Cu$ , имеет одностадийный характер, сплава  $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Mo_{0.5}$  – двухстадийный характер, а сплавов  $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6M_{0.5}$ , где  $M = Zr$  или  $Cr$ , – трёхстадийный характер.

8. Обменное взаимодействие между соседними зёрнами МТФ, и МТФ и ММФ определяет ВКС порошков быстрозакалённого сплава  $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$  в интервале температур от комнатной до 250 °С, при этом одновременно реализуются оба механизма формирования ВКС: *сильное закрепление* доменных стенок (является доминирующим примерно до 150 °С) и *трудное зарождение* доменов обратной намагниченности (доминирует при температурах выше 150 °С). Выше 250 °С порошки перестают проявлять анизотропию магнитных свойств.

9. Впервые построенные диаграммы «температура обработки – фазовый состав – магнитные гистерезисные свойства» позволяют выявить для быстрозакалённого сплава  $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}B_{6.4}$  количественные корреляции между магнитными гистерезисными свойствами и фазовым составом и микроструктурой порошков сплавов, а также обнаружить протекание при температурах отжига выше 580 °С твердофазной реакции  $(Nd,Zr)_2(Fe,Co)_{14}B \rightarrow Nd_2(Fe,Co)_{17} + \alpha-(Fe,Co) + ZrB$ .

10. На диаграмме «длительность отжига – температура отжига» *обогащённого бором, обеднённого Nd* аморфного сплава  $Nd_4Fe_{78}B_{18}$  после кристаллизационных отжигов в интервале температур 560 – 800 °С длительностью 5 – 40 мин существуют две области (низко- и высокотемпературная), в пределах которых формируется высококоэрцитивное обменно-связное состояние.

### **Достоверность положений, выводов и рекомендаций диссертации**

Обеспечена комплексным подходом к исследованиям закономерностей формирования ВКС в микро- и нанокристаллических МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B; использованием большого количества различных, в ряде случаев взаимодополняющих, экспериментальных методов, включая рентгеновскую дифрактометрию поликристаллов, просвечивающую и сканирующую электронную и оптическую микроскопии, мёссбауэровскую спектроскопию, магнитные измерения в замкнутом и разомкнутом магнитных потоках при комнатной, а также *in situ* при повышенных и пониженных температурах, дифференциальную сканирующую калориметрию; применением методов математического моделирования, обработкой полученных результатов с использованием специализированного программного обеспечения; хорошей повторяемостью и воспроизводимостью экспериментальных и расчётных результатов, их непротиворечивостью современным физическим представлениям, а также сопоставимостью полученных результатов с экспериментальными и теоретическими данными других авторов по тематике, близкой к теме диссертационного исследования, известными из научных публикаций и материалов международных и российских конференций.

### **Личный вклад автора**

Диссертационная работа является обобщением результатов многолетних исследований, основная часть которых выполнена лично автором, а часть – при участии сотрудников, аспирантов и студентов кафедры физического материаловедения и лаборатории постоянных магнитов НИТУ «МИСИС». В частности, личный вклад автора состоит: в определении стратегического направления разработки композиций, включая определение оптимальных систем и способов легирования, и методов получения МТМ на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – Nd, Nd-Pr, Dd, Nd-Ce, MM, для высокоэффективных (высокоэнергетических, высококоэрцитивных или с пониженной стоимостью) СПМ, в обосновании выбора необходимых для этого направлений исследований, в формулировании целей и постановке задач исследований, выборе объектов исследований и основных методик проведения экспериментов. Автором самостоятельно выполнены теоретические и экспериментальные исследования, включая полный цикл получения образцов спечённых и быстрозакалённых МТМ из сплавов систем R-Fe-B и ПМ на их основе, а также, при его непосредственном участии, электронно-микроскопические

исследования, рентгеноструктурный анализ, эксперименты по мёссбауэровской спектроскопии.

Автору принадлежит ведущая роль в разработке и обосновании новой (запатентованной) порошковой технологии, основанной на использовании двух и более сплавов-добавок в качестве компонентов порошковых смесей СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, а также физической концепции формирования ВКС на этапе заключительной термической обработки СПМ, кристаллизационных отжигов или механоактивации БЗ сплавов системы Nd-Fe-B. Личный вклад автора включает также обработку, интерпретацию и анализ полученных результатов, научно обобщённых в данной работе, формулировку выводов и защищаемых положений, а также написание статей и докладов, подготовку публикаций с изложением основных результатов исследований.

### **Апробация результатов работы**

Результаты работы были доложены и/или представлены более чем на 80 научных конференциях и семинарах, в том числе на:

IV Совецании по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий (1991, г. Ужгород, УССР); X (1991) и XI (1994) Всесоюзных конференциях по постоянным магнитам (г. Суздаль, Владимирская обл., Россия); 2<sup>nd</sup> International Symposium on Magnetic Materials (1992, Beijing, China); XII (1997), XIII (2000), XIV (2003), XV (2005), XVI (2007), XIX (2013), XX (2015) и XXI (2017) Международных конференциях по постоянным магнитам (г. Суздаль, Владимирская обл., Россия); 6<sup>th</sup> International Conference TECHNOLOGIA '99 (1999, Bratislava, Slovakia); Moscow International Symposium on Magnetism – MISM (1999, 2002, 2005, 2011, 2014) (г. Москва, Россия); NATO East-West Workshop (Partnership for Peace) Magnetic Materials for Power Applications (2000, Marathon, Greece); Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» – EASTMAG-2001 (2001, г. Екатеринбург, Россия); Joint European Magnetic Symposia EMMA-MRM (JEMS'01) (2001, Grenoble, France); 7<sup>th</sup> International Workshop on RE Magnetism and their Application (2002, Newark, Delaware, USA); II Международной конференции «Магнитные материалы и их применение» (2002, г. Минск, Беларусь); Russian-Japanese seminar «Material research and metallurgy. Advanced technologies and equipment». MISA-ULVAC Inc. (2003, г. Москва, Россия); 2<sup>nd</sup> Russian-Japanese seminar «Perspective Technologies, Materials and Equipments of Solid-State Electronic Components». MISA-ULVAC Inc. (2004, г. Москва, Россия); 18<sup>th</sup> International Workshop on High Performance Magnets and their Applications. HPMA'04 (2004, Annecy, France); Joint European Magnetic Symposia (JEMS'04) (2004, Dresden, Germany); 16<sup>th</sup> (2007) & 18<sup>th</sup> (2009) (Hradec nad Moravici), 21<sup>st</sup> (2012), 22<sup>th</sup> (2013), 25<sup>th</sup> (2016), 28<sup>th</sup> (2019) & 29<sup>th</sup> (2020) International Conference on Metallurgy and Materials (Brno, Czech Republic, EU); XIX Международной конф. «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы» (2007, г. Суздаль Владимирской обл., Россия); Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (2008, г. Суздаль Владимирской обл., Россия); 20<sup>th</sup> International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Applications (REPM '08) (2008, Knossos-Crete, Greece); VII Международной Российско-Казахстанско-Японской научной конф. «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (2009, г. Волгоград, Россия); III (2010), IV (2012), V (2014), VI (2016) и VII (2018) Международных конференциях для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, Владимирская обл., Россия); 19<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2012) (2012, г. Москва, Россия); XII (2012, г. Суздаль, Владимирская обл., Россия), XIII (2014, г. Суздаль, Владимирская обл., Россия) и XIV (2016, г. Казань, Россия) Международных конференциях «Мёссбауэровская спектроскопия и её применения»; XII International Conference on Nanostructured Materials, NANO 2014 (2014, г. Москва, Россия); 8<sup>th</sup> EEIGM International Conference on Advanced Materials Research (2015, València, Spain); International Baltic Conference on «Magnetism: Focus on Biomedical Aspects» (2015, г. Зеленоградск, Калининградская обл., Россия); Международной научно-практической школе-конференции «Магнитные наноматериалы в биомедицине: получение, свойства, применение» (2015, г. Звенигород МО, Россия); 6<sup>th</sup> International Conference NANOCON 2014 (2014, Brno, Czech Republic, EU); 23<sup>rd</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and

Nanostructured Materials, Nara Kasugano International Forum (2016, Nara, Japan); 24<sup>th</sup> International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and their Applications (REPM 2016) (2016, Darmstadt, Germany); III Annual Scientific-Practical Conference «Research and Development – 2016» (2016, г. Москва, Россия); International Baltic Conference on Magnetism (2017, г. Светлогорск, Калининградская обл., Россия); 10<sup>th</sup> International Conference on Fine Particle Magnetism – ICFPM 2019 (2019, Gijón, Spain); Научно-технической конференции АО «НПП «Исток» им. Шокина» «СВЧ-электроника – 2023» (2023, г. Фрязино МО, Россия).

### **Реализация результатов работы**

Практически важные результаты работы защищены патентом, а также экспонировались и отмечены дипломами и медалями на различных отечественных и зарубежных выставках. В период 1994-2005 годов практические рекомендации автора, базирующиеся на результатах выполненных исследований, прошли успешную экспериментальную проверку в НПО «Магнетон» (г. Владимир), АО «Композит» (г. Королёв МО), а также в условиях серийного производства спечённых ПМ Nd-Fe-B на магнитном заводе фирмы MAGNEX RT (г. Будапешт, Венгрия). Кроме того, результаты исследований, представленных в диссертации, в настоящее время используются в учебном процессе кафедры физического материаловедения НИТУ «МИСИС» при чтении лекций, проведении лабораторных работ, в научно-исследовательской работе студентов и аспирантов, производственной и преддипломной практике, при подготовке ВКР бакалавров, магистров и НКР аспирантов.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано более 50 работ, в том числе 48 в журналах, рекомендованных ВАК, а также входящих в базы цитирования WoS и Scopus, получено 3 патента.

### **Содержание диссертации**

Соответствует направлениям исследований Паспорта научной специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния» по пп. 1, 2, 3, 5 и 6.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертация состоит из расширенного введения, четырёх глав с изложением необходимых аналитических и оригинальных результатов (краткое содержание глав приведено ниже), основных выводов, списка цитируемой литературы и приложений. В конце каждой главы приводится заключение по её основным результатам.

Диссертация изложена на 606 страницах машинописного текста и содержит 222 рисунка, 58 таблиц, 3 приложения на 47 страницах. Список цитируемой литературы содержит 1169 наименований.

### **Благодарности**

Автор считает своим долгом выразить глубокую признательность за многолетнее плодотворное сотрудничество, помощь и поддержку замечательному коллективу проблемной лаборатории постоянных магнитов и, в особенности, лично заведующему лабораторией (сегодня это лаборатория магнитотвёрдых материалов при кафедре физического материаловедения) НИТУ «МИСИС» к.ф.-м.н. Менушенкову В.П. за постоянную поддержку и ценные советы при обсуждении результатов и написании диссертации, соавторам публикаций, моим замечательным ученикам (и персонально Марии Некрасовой, Анне Бакулиной, Игорю Бордюжину, Семаида Ашрафу Масуду Абделхади), коллективу кафедры физического материаловедения, в том числе к.ф.-м.н., доцентам Перминову А.С. и Введенскому В.Ю. за ценные советы по оформлению рукописи, научному консультанту, д.ф.-м.н., профессору Лилееву А.С., коллегам по работе в НИТУ «МИСИС», на кафедре магнетизма МГУ им. М.В. Ломоносова, в УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ИФМ УрО РАН, НИЯУ МИФИ, НПО «Композит», ЗАО «ААИ», во ВНИИХТ, в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, в НПО «Магнетон», на заводе фирмы MAGNEX RT и моим друзьям, которые на протяжении не одного десятка лет, не взирая на мои отговорки, настойчиво подталкивали меня к написанию этой работы.

# СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

## ВВЕДЕНИЕ

Во введении обоснована актуальность темы и показана степень её разработанности, сформулированы цель и задачи работы, определены научная новизна, научная и практическая значимость работы, методология и методы исследования, а также положения, выносимые на защиту, и сведения, подтверждающие достоверность положений, выводов и рекомендаций диссертации. Приведены сведения об апробации работы и количестве публикаций по теме работы. Дан краткий обзор структуры и объёма диссертационной работы.

## ГЛАВА 1

В первой главе приведены результаты выполненных исследований по установлению закономерностей формирования ВКС, влияния на фазовый состав, морфологию микроструктуры и магнитные гистерезисные свойства *микрористаллических* СПМ на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – PЗМ, Dd, MM или их смеси, их химического состава, режимов и ключевых параметров основных этапов традиционной порошковой технологии: получение сплавов методом вакуумной индукционной плавки; водородное охрупчивание сплавов; дробление, измельчение и тонкий помол сплавов; компактирование порошков в магнитном поле; спекание пресс-заготовок магнитов; заключительная термообработка (отжиг) спечённых магнитов, а также их анализ и сопоставление с аналогичными результатами, полученными другими авторами.

Процесс изготовления спечённых магнитов Nd-Fe-B начинается с получения сплавов. При этом, для формирования необходимого количества немагнитной ЗГФ, обеспечивающей реализацию жидкофазного спекания и магнитную изоляцию зёрен МТФ Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, сплавы должны быть в определённой степени переобогащены PЗМ по сравнению со стехиометрией Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. После кристаллизации слитков сплавов Nd-Fe-B, они, после предварительного дробления, подвергаются измельчению. Как показали наши исследования [a17,c11,c15,c17<sup>1</sup>], весьма эффективным является предложение авторов [4] о включении в число основных этапов порошковой технологии получения спечённых ПМ из сплавов Nd-Fe-B процесса водородного охрупчивания, как этапа, предваряющего этап измельчения сплавов. После водородной обработки сплав измельчают, а затем полученный порошок подвергается тонкому помолу в шаровых или струйных мельницах в инертной атмосфере. После тонкого помола порошки являются монокристаллическими, что позволяет ориентировать их во внешнем магнитном поле. Обычно эту операцию совмещают с компактированием (формованием) порошков. После прессования заготовки магнитов спекают в вакууме при температурах 1050 – 1150 °С и термообрабатывают в интервале температур 500 – 700 °С. После спекания (или отжига, если эти технологические этапы объединены) магниты механически обрабатывают для придания им требуемых размеров и формы, удаления поверхностного дефектного слоя, а также для подготовки к нанесению защитного покрытия, после чего намагничивают и осуществляют контроль качества. Сплавы для ПМ относятся к разряду прецизионных, следовательно, реализация потенциала их функциональных свойств (в первую очередь, формирование ВКС) критически зависит от *оптимальности* ключевых параметров основных технологических этапов получения магнитов, а значения последних – от характеристик используемого технологического оборудования. В этой связи, используя лабораторное технологическое оборудование, были проведены систематические исследования по уяснению основных закономерностей формирования ВКС и определению оптимальных параметров и технологических режимов на каждом из вышеперечисленных основных этапов получения СПМ на основе сплавов систем R-Fe-B, где R = Nd, Dd, MM или их смеси.

---

<sup>1</sup> Номера ссылок с буквами «а», «с» и «р» (например, [a6], [p2]) соответствуют порядковому номеру публикации из подразделов раздела «Основные публикации по теме диссертации» автореферата: «В рецензируемых журналах (а)», «Материалы конференций и другие публикации (с)» и «Патенты (р)» соответственно, номера без букв – из раздела «Список литературы, цитируемой в автореферате».

## 1.1. Вакуумная индукционная плавка

Сплавы для исследований систем R-Fe-B, где R = Nd, Dd, MM или их смеси, получали методом вакуумной индукционной плавки (ВИП) в атмосфере инертного газа. При этом одной из равновесных фаз, которая первой выпадает из расплава при его затвердевании, является  $\gamma$ -Fe, присутствие которого в магнитах оказывает негативное влияние на их гистерезисные свойства. Как показали наши исследования влияния скорости охлаждения расплавов сплава  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  в диапазоне от 3 до 96 К/мин и  $10^4$  К/мин [a19], для подавления выделения первичных кристаллов  $\gamma$ -Fe и максимизации объёмного содержания МТФ  $Nd_2Fe_{14}B$  необходимы высокие скорости охлаждения (более 150 К/мин). В частности, при скорости охлаждения 3 К/мин расплава сплава  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  объёмное содержание МТФ меньше 50 %, при этом монотонно снижается по мере её увеличения и при скорости охлаждения 48 К/мин в сплаве  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  содержится максимальное количество эвтектики (смесь фаз  $Nd_2Fe_{14}B$  и Nd) и минимальная объёмная доля фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  (чуть больше 10 %). При дальнейшем увеличении скорости охлаждения до 96 К/мин микроструктура сплава изменяется. Все фазовые составляющие измельчаются, количество эвтектики и железа уменьшается, а количество фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  увеличивается. Это объясняется более полным протеканием перитектической реакции  $L + Fe \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B$  и указывает на то, что количество расплава, затвердевающего по реакции  $L \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B + Nd_2Fe_{17}$ , уменьшается, а по реакциям  $L \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B + Nd$  и  $L \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B + Nd_{1.1}Fe_4B_4 + Nd$  – увеличивается. При этом успевает пройти перитектическая реакция  $L + Nd_2Fe_{17} \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B + Nd$ .

Исследования микроструктуры сплава  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ , охлаждённого со скоростью  $10^4$  К/мин, показало, что большую часть поля шлифа (86 % площади) занимают крупные дендриты фазы  $Nd_2Fe_{14}B$ , в промежутках между ветвями которых находится высоконеодимовая фаза и фаза  $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ . То есть, как и после равновесного затвердевания, но затвердевание было существенно неравновесным. В этой связи можно предположить, что при таких скоростях охлаждения выделение первичных кристаллов  $\gamma$ -Fe оказалось полностью подавленным, а реакции  $L + Fe \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B$ ,  $L + Fe \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B + Nd_2Fe_{17}$ ,  $L \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B + Nd_2Fe_{17}$  и  $L + Nd_2Fe_{17} \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B + Nd$  не могли протекать, т.к. расплав пересыщен железом и, не освободившись от него, не может кристаллизоваться по равновесному пути. Кристаллизация начинается с образования фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  прямо из расплава. После этого следует образование двойной и тройной эвтектик согласно реакциям:  $L \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B + Nd_{1.1}Fe_4B_4$  и  $L \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}B + Nd_{1.1}Fe_4B_4 + Nd$  соответственно.

На основании полученных результатов, учитывая сведения о равновесных и метастабильных фазах и фазовых превращениях в системе Nd-Fe-B [5], можно заключить, что необходимое критическое переохлаждение расплавов, по достижении которого в сплавах, подавляется первичная кристаллизация железа и из расплава кристаллизуется фаза  $Nd_2Fe_{14}B$ , должно быть больше разности между температурой ликвидуса и температурой первого перитектического превращения [5] (для исследованного сплава  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  – не менее 60 К, достигается при скоростях охлаждения более 150 К/мин).

## 1.2. Водородное охрупчивание сплавов Nd-Fe-B

В этом разделе представлены результаты наших исследований различных режимов водородной обработки сплавов системы Nd-Fe-B [a17,c15,c17].

*1.2.1. Оптимизация процесса водородного охрупчивания.* По результатам анализа литературных данных можно выделить два основных вида водородной обработки, применяющихся в настоящее время в технологическом процессе получения СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B. А именно: (1) HD-обработка – гидрирование и охрупчивание при температурах не выше 250 °С без последующего удаления водорода; (2) HDD-обработка – гидрирование, охрупчивание и последующее дегидрирование сплавов при температуре 550 °С. С целью оптимизации технологического процесса водородного охрупчивания проведено экспериментальное сравнение этих обработок [c15,c17], детально описанное и проанализированное в диссертации. В работе [c17] исследования проводили на порошках сплава номинального состава  $Nd_{15.9}Dy_{1.0}Fe_{74.1}Ti_{1.4}B_{7.6}$ . Было установлено, что оптимальная температура спекания ( $T_{сп}$ ) магнитов из сплавов после HD-обработки, равная 1110 °С, совпадает с таковой для магнитов, полученных по традиционной технологии. При этом достигнутые при  $T_{сп} = 1110$  °С

значения плотности магнитов совпадают,  $H_{ci}$  магнитов после HD-обработки немного ниже (на 6 ... 7 %), а  $B_r$  и, соответственно,  $(BH)_{max}$  заметно выше (вследствие повышения прямоугольности кривых размагничивания). Для магнитов из сплавов после HDD-обработки оптимальная температура спекания выше и равняется 1125 °С. Плотность соответствующих магнитов после спекания несколько ниже, чем у магнитов из сплава, не подвергнувшегося водородной обработке,  $B_r$  и  $(BH)_{max}$  совпадают или чуть выше, однако  $H_{ci}$  магнитов после HDD-обработки существенно (почти на 40 %) ниже. Следовательно, при получении СПМ из сплавов Nd-Fe-B представляется целесообразным проведение HD-обработки сплавов (без дегидрирования).

*1.2.2. Влияние температуры дегидрирования на гистерезисные свойства [с15].* Исследованы гистерезисные свойства магнитов из сплава  $Nd_{14.5}Dy_{1.5}Fe_{75}Co_2B_7$ , слитки которого или механически измельчали в инертной среде, или же подвергали предварительному водородному диспергированию по одному из трех режимов: (1) HD-обработка – гидрирование без последующего удаления водорода; (2) HDD1-обработка – гидрирование и дегидрирование при температуре 450 °С; (3) HDD2-обработка – гидрирование и дегидрирование при температуре 750 °С (полное дегидрирование). В результате было установлено, что гистерезисные характеристики магнитов из порошков негидрированного и гидрированного по разным режимам сплава  $Nd_{14.5}Dy_{1.5}Fe_{75}Co_2B_7$  после спекания при 1100 °С различаются не очень сильно. Магниты после HD-обработки имеют сравнительно более низкую плотность, соответственно более низкие  $B_r$  и  $(BH)_{max}$ . Относительные изменения  $B_r$  и  $(BH)_{max}$  СПМ из сплава  $Nd_{14.5}Dy_{1.5}Fe_{75}Co_2B_7$  в различных состояниях после отжига в интервале температур 530 – 600 °С практически для всех исследованных групп магнитов имеют немонотонный характер: после отжига при температурах ниже 550 °С изменения  $H_{ci}$  сравнительно не велики (от 4 до 20 %), в интервале температур отжига 568 – 585 °С наблюдается резкий рост  $H_{ci}$ , – она увеличивается на 62 – 65 %, достигая значений 1480 – 1520 кА/м, наконец, после отжига при температурах выше 585 °С  $H_{ci}$  СПМ практически не изменяется. Однако, по результатам проведённых исследований, более предпочтительной представляется HDD1-обработка, так как, помимо того, что гидрирование сплавов позволяет существенно повысить эффективность тонкого помола вследствие сокращения его длительности, в результате неполного дегидрирования порошков уменьшается степень их окисления в процессе нагрева до температуры спекания, что способствует повышению прямоугольности кривых размагничивания, а также увеличению  $B_r$  и  $(BH)_{max}$  СПМ.

### **1.3. Измельчение сплавов Nd-Fe-B**

Целью этого технологического этапа является получение *монокристаллических* порошков из сплавов Nd-Fe-B, что должно обеспечить формирование магнитной текстуры при их прессовании в магнитном поле. Измельчение порошков происходит в несколько стадий, при этом на заключительном этапе его проводят в защитных (от окисления) средах: при «сухом» помоле – в инертных газах, при «мокром» помоле – в жидкостях. В нашей работе все образцы для исследований получали методом мокрого помола.

*1.3.1. Сравнение защитных свойств помольных жидкостей.* Мокрый помол сплавов системы Nd-Fe-B проводят в этиловом или метиловом спиртах, во фреоне, в толуоле, ацетоне, гептане и др. ароматических углеводородах, однако так и не было ясно, какая же из этих жидкостей лучше подходит для этих целей. В диссертации представлены результаты исследований влияния помолов длительностью 10 – 80 мин в толуоле, фреоне, этиловом или метиловом спиртах на морфологию, характеристики структуры и  $H_{ci}$  порошков БЗ сплава Nd-Fe-B<sup>2</sup>. Было установлено, что тип помольной жидкости оказывает существенное влияние на темп снижения  $H_{ci}$  порошков по мере увеличения длительности тонкого помола, – наименьшее снижение  $H_{ci}$  наблюдается после помолов в толуоле или во фреоне (менее 25 % после помола в течение 80 мин, тогда как в спиртах за то же время – более чем в 2 раза). Было обнаружено также, что существует жёсткая связь величины  $H_{ci}$  с геометрическими параметрами порошков (средним

---

<sup>2</sup> В отличие от литых сплавов Nd-Fe-B, порошки БЗ сплава обладают высокой коррозионной стойкостью, а их  $H_{ci}$  достаточно высока ( $= 830.6 \pm 0,5$  кА/м), чтобы можно было достоверно уловить отличия, проявляющиеся в случае использования той или иной помольной жидкости.

размером частиц, в частности), а также со степенью их микродеформации.

1.3.2. Влияние длительности тонкого помола на окисление порошков Nd-Fe-B. В диссертации рассмотрено влияние тонкого помола в толуоле длительностью 15 – 120 мин на кинетику окисления порошков и гистерезисные свойства СПМ из легированных ( $\text{Nd}_{15.82}\text{Fe}_{74.85}\text{B}_{7.95}\text{Ti}_{1.38}$ ) и нелегированных ( $\text{Nd}_{15.85}\text{Fe}_{76.18}\text{B}_{7.97}$ ) сплавов. На рис. 1 приведены полученные зависимости  $V_r$  и  $H_{ci}$ . Все они имеют выраженный экстремальный характер. При этом прямоугльность кривых размагничивания магнитов из нелегированного сплава, даже после оптимального времени измельчения, невысока. Т.е. для сплава  $\text{Nd}_{15.85}\text{Fe}_{76.18}\text{B}_{7.97}$  при принятых режимах измельчения и последующей обработки максимально возможный уровень гистерезисных свойств не был достигнут. Порошок имеет широкое распределение частиц по размерам и уже достаточно сильно окислился. Как следствие, в магнитах присутствуют крупные, плохо текстурированные поликристаллические зёрна МТФ, имеющие низкую  $H_{ci}$ , а также большое количество окислов и свободного железа. С другой стороны, хорошая прямоугльность кривых размагничивания и достигнутый уровень свойств магнитов из легированного Ti сплава свидетельствуют о незначительном влиянии указанных негативных факторов и близки к своему максимально достижимому уровню. Значения  $H_{ci}$  магнитов из сплава с Ti после отжига по оптимальному режиму примерно на 160 кА/м выше, чем  $H_{ci}$  магнитов из сплава  $\text{Nd}_{15.85}\text{Fe}_{76.18}\text{B}_{7.97}$ . На рис. 1 можно отметить также, что для магнитов из сплава  $\text{Nd}_{15.82}\text{Fe}_{74.84}\text{B}_{7.95}\text{Ti}_{1.38}$  зависимости  $V_r$  и  $H_{ci}$  как бы растягиваются по времени измельчения. При этом снижение  $V_r$  и  $H_{ci}$  происходит медленнее – даже после помола длительностью 120 мин  $V_r$  и  $H_{ci}$  соответствующих СПМ обнаруживают довольно высокие значения. Причиной подобного влияния Ti на свойства является повышение коррозионной стойкости порошков сплавов Nd-Fe-B, что и было подтверждено в процессе наших исследований температурных зависимостей  $H_{ci}$  магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B, легированных Ti и Al [a2].

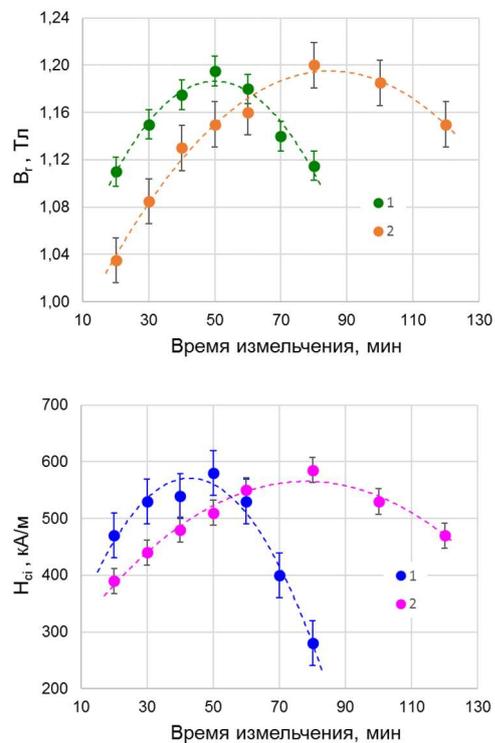


Рисунок 1 – Влияние длительности измельчения в толуоле на  $V_r$  (а) и  $H_{ci}$  (б) спечённых магнитов из сплава  $\text{Nd}_{15.85}\text{Fe}_{76.18}\text{B}_{7.97}$  (кривая 1) и  $\text{Nd}_{15.82}\text{Fe}_{74.84}\text{B}_{7.95}\text{Ti}_{1.38}$  (кривая 2).

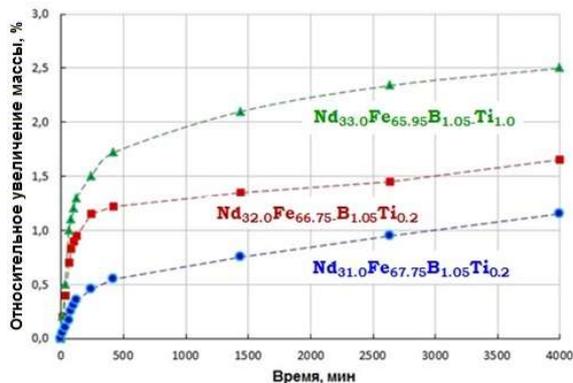
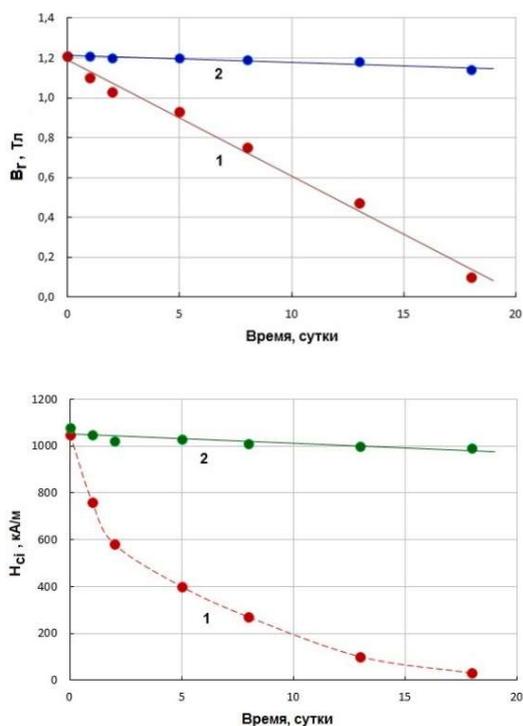


Рисунок 2 – Относительные изменения массы порошков сплавов  $\text{Nd}_{31.0}\text{Fe}_{67.75}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{0.2}$  (■),  $\text{Nd}_{32.0}\text{Fe}_{66.75}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{0.2}$  (▲) и  $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.95}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{1.0}$  (●) в зависимости от времени «вылёживания» (экспозиции) на воздухе.

В, что и было подтверждено в процессе наших исследований температурных зависимостей  $H_{ci}$  магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B, легированных Ti и Al [a2].

1.3.3. Влияние легирования на устойчивость порошков Nd-Fe-B к окислению. Выполнены исследования кинетики окисления на воздухе дисперсных порошков и пресс-заготовок магнитов из сплавов  $\text{Nd}_{31.0}\text{Fe}_{67.75}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{0.2}$ ,  $\text{Nd}_{32.0}\text{Fe}_{66.75}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{0.2}$  и  $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.95}\text{B}_{1.05}\text{Ti}_{1.0}$ . На рис. 2 приведены полученные зависимости изменения массы порошков после тонкого помола в зависимости от времени их экспозиции на воздухе, а на рис. 3 – изменения гистерезисных характеристик СПМ из сплава  $\text{Nd}_{34.5}\text{Fe}_{64.3}\text{B}_{1.2}$  в зависимости от длительности пребывания пресс-заготовок магнитов на воздухе и в толуоле до момента их помещения в



**Рисунок 3** – Изменения  $B_r$  и  $H_{ci}$  спечённых магнитов из сплава  $Nd_{34,5}Fe_{64,3}B_{1,2}$  в зависимости от времени экспозиции пресс-заготовок на воздухе (1) и в толуоле (2).

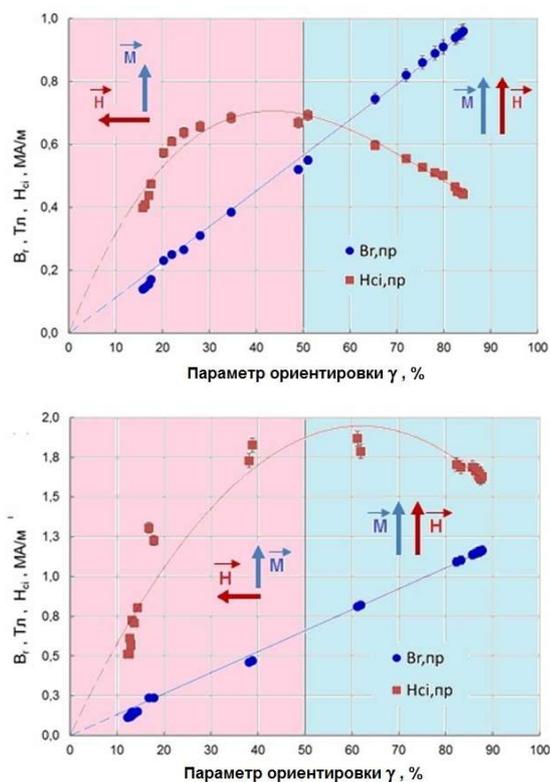
системы Nd-Fe-B. В диссертации, на примере магнитов из сплавов (% мас.)  $35.0MM^3-58.8Fe-5.0Co-1.2B$  (сплав ММК,  $H_{ci} < 0.5$  МА/м) и  $29.8Nd-3.0Tb-62.2Fe-4.0Co-1.0B$  (сплав НТК,  $H_{ci} > 1.6$  МА/м), представлены и обсуждаются результаты исследований изменения соответствующих  $B_r$  и  $H_{ci}$  в зависимости от напряжённости текстурующего магнитного поля ( $H_m$ ), прикладываемого в процессе мокрого *поперечного* прессования порошков. Было установлено, что при увеличении напряжённости  $H_m$ , при прочих равных условиях,  $B_r$  магнитов из обоих сплавов, измеренная вдоль ( $B_{r,пр}$ ) и поперёк ( $B_{r,пп}$ ) текстуры, изменяются в противофазе:  $B_{r,пр}$  – возрастает, а  $B_{r,пп}$  – убывает. Обе зависимости  $B_r(H_m)$  имеют асимптотический характер и выходят на насыщение в полях  $H_m > 800$  кА/м. Зависимости  $H_{ci}(H_m)$  магнитов, измеренные вдоль ( $H_{ci,пр}$ ) и поперек ( $H_{ci,пп}$ ) направления приложения  $H_m$ , также имеют асимптотический характер, однако в обоих случаях  $H_{ci}$  уменьшается. На рис. 4 приведены изменения  $B_r = B_{r,пр} - B_{r,пп}$  и  $H_{ci} = \frac{1}{2} (H_{ci,пр} + H_{ci,пп})$  для магнитов из порошков сплавов ММК и НТК соответственно от параметра

печь для спекания. Как видно на рис. 2, с повышением содержания Nd в сплаве скорость взаимодействия порошка с кислородом воздуха, а также интенсивность адсорбции других газов возрастает, однако легирование сплавов Ti существенно замедляет эти процессы. Можно заключить, что: (а) окисляется обогащённая Nd ЗГФ, (б) Ti содержится преимущественно в обогащённой Nd ЗГФ, повышая её коррозионную стойкость, (в) посредством легирования можно повысить коррозионную стойкость порошков сплавов Nd-Fe-B.

#### 1.4. Компактирование порошков сплавов Nd-Fe-B

На этапе компактирования порошков происходит формирование магнитов и создание в пресс-заготовках магнитной текстуры. При этом  $B_r$  и  $H_{ci}$  магнитов сильно зависят от степени магнитной текстуры и изменяются в противофазе ( $B_r$  линейно возрастает, а  $H_{ci}$  немонотонно снижается по мере приближения параметра ориентировки  $\gamma$  к единице).

##### 1.4.1. Влияние напряжённости текстурующего поля на гистерезисные свойства СПМ из сплавов



**Рисунок 4** – Изменения  $B_r = B_{r,пр} - B_{r,пп}$  и  $H_{ci} = \frac{1}{2} (H_{ci,пр} + H_{ci,пп})$  в зависимости от параметра ориентировки  $\gamma$  порошков сплавов ММК (а) и НТК (б).

<sup>3</sup> MM – промышленно выпускавшийся в СССР обогащённый неодимом цериевый мишметалл, содержащий (мас. %): 6.5La, 24.0Ce, 7.1Pr, 54.8Nd, 3.7Sm, 2.9Gd, 0.8Eu и Ca < 1.0, а (x; y) = (1.1; 5.0) и (1.2; 7.0) соответственно.

ориентировки  $\gamma$  ( $\gamma = 2 \cdot V_{r,пр}(H_m) / [V_{r,пр}(H_{m,max}) + V_{r,пп}(H_{m,max})]$  для  $\gamma \geq 50\%$  (вдоль текстуры) и  $\gamma = 2 \cdot V_{r,пп}(H_m) / [V_{r,пр}(H_{m,max}) + V_{r,пп}(H_{m,max})]$ ,  $\gamma \leq 50\%$  (поперёк текстуры), которые хорошо согласуются с соответствующими зависимостями, приведёнными в работах других авторов. Установлено также, что в процессе мокрого поперечного прессования порошков для формирования острой текстуры в компактах необходимо прикладывать магнитное поле  $H_m$  напряженностью не менее 650 кА/м. При этом различия  $V_r$  магнитов, прессованных в полях 0.65 и 1.04 МА/м, составляет чуть больше 1.5%. Однако даже в максимальном из приложенных магнитных полей ( $H_{m,max} = 1.04$  и  $0.96$  МА/м в случае сплавов ММК и НТК соответственно),  $V_{r,пр}$  магнитов из сплавов обеих исследованных систем, рассчитанная в предположении, что  $V_r$  нетекстурованного образца равняется  $\frac{1}{2} \mu_0 M_s$  ( $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн·м<sup>-1</sup>), составляет менее 90% от намагниченности насыщения. Предполагается, что эти «потери»  $V_{r,пр}$  обусловлены не только несовершенством текстуры, но также присутствием в порошке поликристаллических и наноразмерных частиц и наличием вторичных фаз.

*1.4.2. Влияние давления прессования на гистерезисные свойства СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B.* В диссертации представлены и обсуждаются результаты исследований влияния давления прессования на относительную плотность пресс-заготовок и гистерезисные свойства СПМ из сплава (% мас.) 34.5Nd-63.2Fe-1.3B-1.0Ti. Показано, что при спекании пресс-заготовок магнитов по жидкофазному механизму их усадка практически до 100%-ной плотности происходит достаточно быстро и не зависит от исходной плотности прессовок.

### **1.5. Спекание пресс-заготовок магнитов**

В связи с тем, что температура и продолжительность спекания (наряду с режимом спекания) являются ключевыми параметрами процессов формирования фазового состава и морфологии микроструктуры СПМ на основе сплавов систем R-Fe-B, определяющими их ВКС, в диссертации представлены результаты наших исследований основных закономерностей этого влияния на магнитные гистерезисные свойства.

*1.5.1. Влияние гомогенизирующего отжига и температуры спекания на гистерезисные свойства СПМ из сплавов MM-Fe-B.* Исследовано влияние температуры спекания в диапазоне 1020 – 1120 °С, 1 час на гистерезисные характеристики ПМ из литых и гомогенизированных при температуре 1085 °С сплавов номинального состава (мас. %) 35.0MM-(65.0-x-y)Fe-xB-yCo, где (x; y) = (1.1; 5.0) и (1.2; 7.0) соответственно [a12]<sup>4</sup>. Наибольшее достигнутое значение  $(BH)_{max}$  равно примерно 200 кДж/м<sup>3</sup> (> 25 МГсЭ) и наблюдается после спекания при 1040 – 1080 °С. При этом для магнитов из сплава с большей массовой долей бора (1.2 мас. %) имеет место большее отличие  $(BH)_{max}$  для гомогенизированного и негомогенизированного состояний после спекания при  $T_{сп} \leq 1080$  °С, а для магнитов из сплава с меньшим содержанием бора (1.1 мас. %) – после спекания выше 1100 °С. В окрестности оптимальной температуры спекания (1060 °С) разница полученных значений  $(BH)_{max}$  для магнитов из гомогенизированных и негомогенизированных сплавов представляется несущественной. Практически симбатное с зависимостями  $(BH)_{max}(T_{сп})$  поведение обнаруживают и зависимости  $V_r(T_{сп})$ . Зависимости  $H_{ci}(T_{сп})$  также указывают на то, что гомогенизирующий отжиг не оказывает существенного влияния на величину  $H_{ci}$ . То есть, предыстория сплава не сказывается на процессах, протекающих при жидкофазном спекании пресс-заготовок магнитов и влияющих на их ВКС. Для магнитов из сплава с меньшим содержанием бора и кобальта наибольшее из достигнутых значений  $H_{ci}$  выше, а зависимость  $H_{ci}$  от  $T_{сп}$  имеет более острый максимум, чем в сплаве, содержащем 1.2 мас. % В и 7 мас. % Со. Однако в обоих случаях оптимальная с точки зрения достижения наибольших значений  $H_{ci}$  температура спекания находится в окрестности 1060 °С, а соответствующие значения  $H_{ci}$  для магнитов из сплавов, содержащих 1.1 и 1.2 мас. % В, равны 580 и 490 кА/м. В диссертации обсуждается качественное совпадение полученных зависимостей  $H_{ci}(T_{сп})$  с аналогичными зависимостями, полученными *M. Sagawa et al.* [7] для магнитов Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub>.

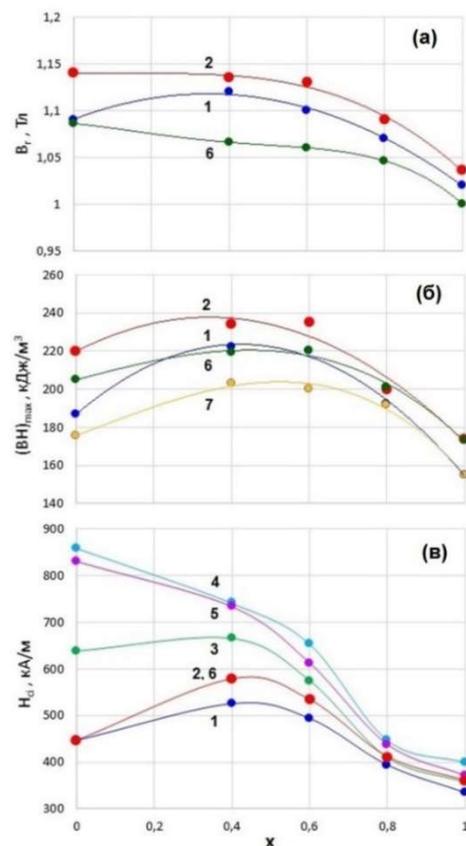
*1.5.2. Влияние длительности спекания на гистерезисные свойства СПМ из сплавов Dd-*

<sup>4</sup> Методики приготовления образцов ПМ и исследования их гистерезисных свойств не отличались от описанных в работе [a21].

Fe-V. В диссертации представлены результаты исследований влияния длительности спекания на гистерезисные свойства СПМ из сплавов следующих составов: (1) 35.0Dd-56.8Fe-7.0Co-1.2B; (2) 30.0Dd-5.0Tb-56.8Fe-7.0Co-1.2B; (3) 27.0Dd-10.0Dy-54.9Fe-7.0Co-1.1B и (4) 35.0Dd-58.9Fe-5.0Co-1.1B, где Dd (дидим) содержит Nd и Pr в пропорции 62:9. Длительность спекания при 1060 °C составляла 60, 120, 240 или 480 мин, при этом часть магнитов, спеченных за более короткое время, подверглись повторному спеканию, увеличивая его длительность. В результате было установлено, что увеличение продолжительности спекания от 60 до 240 мин приводит к заметному (на 6 – 8 %) увеличению  $(BH)_{\max}$ , магнитов из сплавов (1), (2) и (4) при одновременном снижении  $H_{ci}$  (но не более, чем на 15 %). Доспекание магнитов, спеченных в течение 60 мин, в течение 240 и 480 мин в пределах ошибки измерений не влияло на величину гистерезисных свойств магнитов. Наибольший уровень гистерезисных свойств у магнитов из сплавов (1), (2) и (4) был достигнут после непрерывного спекания в течение 480 мин, при этом приращение  $(BH)_{\max}$  по сравнению с магнитами, спеченными в течение 60 мин, составило от 8 до 12 %. Спекание пресс-заготовок магнитов из сплава (3) длительностью более 60 мин, наоборот, приводит к снижению всех гистерезисных характеристик.

1.5.3. Влияние повторного спекания (доспекания) на гистерезисные свойства магнитов из сплавов R-Fe-V. Для магнитов из сплавов  $(Dd_{1-x}MM_x)-(Fe,Co)-V$ , где  $x = 0 - 1$ , было показано, что для достижения наибольшего уровня гистерезисных характеристик, при фиксированной длительности спекания 1 час, пресс-заготовки магнитов должны быть спечены при температуре 1080 °C [a4]. Измерения плотности и  $B_r$  магнитов из сплавов с  $x > 0.6$ , спеченных при 1060 °C, свидетельствуют о том, что они являются «недоспеченными». Учитывая практическую важность этого явления, в диссертации обсуждаются результаты исследований эффекта повторного спекания при более высоких температурах на свойства ПМ, спеченных при температурах ниже оптимальной [a3]. На рис. 5 приведены свойства магнитов в следующих состояниях (обозначены цифрами): 1 – после спекания при 1060 °C, 1 ч + 1080 °C, 1 ч (режим А); 2 – режим А + гомогенизация при 1055 °C, 10 мин; 3, 4, 5 – режим А + отжиг 30 мин при 520, 550 и 580 °C соответственно; 6 – после спекания при 1080 °C, 1 ч; 7 – после спекания при 1060 °C, 1 ч.

Как видно на рис. 5(а),  $B_r$  доспеченных магнитов (кривые 1 – режим А) больше, чем у магнитов после одноступенчатого спекания (кривые 6 и 7) и, в отличие от последних, соответствующая зависимость  $B_r(x)$  имеет экстремальный характер.  $(BH)_{\max}$  доспеченных магнитов (кривая 1 на рис. 5(б)) при  $x < 0.4$  и  $x > 0.8$  несколько меньше, чем у магнитов того же состава, спеченных при оптимальной температуре 1080 °C (кривая 6). Это связано, очевидно, с дополнительным окислением магнитов в процессе доспекания. По этой же причине  $H_{ci}$  магнитов (рис. 5(в)) после доспекания при 1080 °C (кривая 1) меньше  $H_{ci}$  магнитов после одностадийного спекания при 1080 °C (кривая 6). Кратковременная выдержка доспеченных магнитов из сплавов  $(Dd_{1-x}MM_x)-(Fe,Co)-V$  при 1055 °C (кривые 2 на рис. 5) приводит к небольшому повышению  $H_{ci}(x)$  при  $x > 0$ , однако и  $B_r$  и  $(BH)_{\max}$  магнитов всех исследованных составов увеличиваются вследствие улучшения прямоуглольности кривых размагничивания. Форма соответствующей кривой  $B_r(x)$  приближается к виду зависимости  $B_r(x)$  магнитов, полученных после одностадийного спекания при 1080 °C



**Рисунок 5** – Зависимости гистерезисных характеристик магнитов из сплавов  $(Dd_{1-x}MM_x)-(Fe,Co)-V$  от состава, а также режимов спекания и отжига. Пояснения к обозначениям кривых приведены в тексте.

(кривая 6). В этой связи предполагается, что дополнительные гомогенизирующие выдержки в интервале температур 1000 – 1070 °С способствуют более полному протеканию фазовых превращений. В частности, увеличивается объёмная доля МТФ  $R_2Fe_{14}B$ , что приводит к увеличению  $M_s$  и, следовательно,  $B_r$  и  $(BH)_{max}$  СПМ, а также изменяется морфология микроструктуры, обуславливая изменения прямоугольности кривых размагничивания. Для достижения максимальных гистерезисных характеристик СПМ предпочтительным представляется трёхстадийный режим спекания пресс-заготовок. При этом, как это видно на рис. 5 (кривые 3 ... 5),  $T_{отж.опт}$  не зависит от режимов спекания и определяется только химическим составом СПМ. Для одностадийного спекания  $T_{сп,опт}$  пресс-заготовок из порошков сплавов  $R_xB_yFe_{100-x-y}$ , где  $x = 13 - 16$ ,  $y = 6 - 8$ , находятся в интервале 1080 – 1100 °С. Для сплавов с высоким содержанием Nd ( $x = 15 - 16$ )  $T_{сп,опт}$  ниже, с низким содержанием Nd ( $x = 13 - 14$ ) – выше.

### 1.6. Низкотемпературная обработка (отжиг) спечённых магнитов Nd-Fe-B

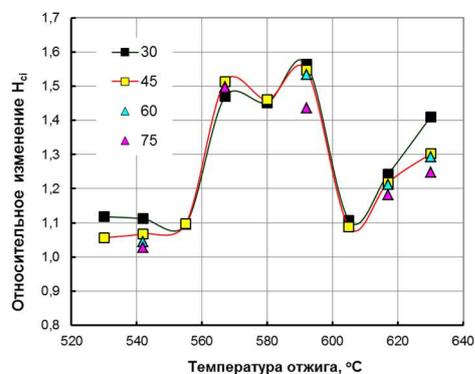
Низкотемпературный отжиг магнитов из сплавов R-Fe-B позволяет повысить  $H_{ci}$ , улучшить прямоугольность кривых размагничивания и, тем самым, увеличить  $(BH)_{max}$ . Отжиг проводят после спекания и, чаще всего, по следующему режиму: магниты охлаждают от  $T_{сп}$  до комнатной температуры ( $T_{комн}$ ), а затем нагревают до 500 – 700 °С и выдерживают в течение 30 – 120 мин, после чего быстро охлаждают до комнатной температуры. Однако эффект термообработки может зависеть не только от температуры и длительности отжига, но также от скоростей охлаждения магнитов от  $T_{сп}$  до  $T_{отж}$  и после отжига – до комнатной температуры.

1.6.1. Влияния режимов и условий термообработки на  $H_{ci}$  СПМ. В диссертации приведены результаты двух серий экспериментов по исследованию влияния различных режимов и условий термообработки на  $H_{ci}$  СПМ из сплавов Nd-Fe-B [с24]. В первой серии изучено влияние отжига в вакууме длительностью 30 – 75 мин в интервале 530 – 630 °С на  $H_{ci}$  СПМ из сплава  $Nd_{16.3}Fe_{76.9}B_{6.8}$ . Во второй серии исследовано влияние на  $H_{ci}$  СПМ из смеси сплавов (% мас.)  $98.5[Nd_{15.63}Dy_{0.62}Fe_{74.61}Co_{2.28}B_{6.85}] + 1.5[DyAl_3]$  различных режимов отжига фиксированной длительности в вакууме или в аргоне, а также скорости охлаждения магнитов от  $T_{отж}$ .

На рис. 6 представлены зависимости приведённой  $H_{ci}$  (отношение величины  $H_{ci}$  после отжига к величине  $H_{ci}$  после спекания) от температуры отжига разной длительности для СПМ из сплава  $Nd_{16.3}Fe_{76.9}B_{6.8}$ . Как видно, они имеют бимодальный характер с максимумами в интервале 565 – 595 °С, что вполне согласуется с результатами наших исследований на сплавах других составов [а31]. При этом  $H_{ci}$  после отжига увеличивается более чем в 1.5 раза.

В результате исследований влияния среды обработки (вакуум или аргон) на  $H_{ci}$  магнитов из смеси сплавов (мас. %)  $98.5[Nd_{15.63}Dy_{0.62}Fe_{74.61}Co_{2.28}B_{6.85}] + 1.5[DyAl_3]$ , спечённых при 1090 °С, 1 час, в процессе отжига длительностью 45 мин в интервале температур 500 – 630 °С, было получено, что соответствующие зависимости  $H_{ci}(T_{отж})$  имеют экстремальный характер. Однако, формы кривых  $H_{ci}(T_{отж})$  существенно разнятся (после отжига в аргоне зависимость одномаксимальная), максимумы на соответствующих кривых  $H_{ci}(T_{отж})$  смещены друг относительно друга на 40 °С (оптимальная температура отжига в аргоне выше и равняется 570 °С), наконец, максимальные значения  $H_{ci}$  также различаются (1381 кА/м и 1451 кА/м после отжига в вакууме и в аргоне соответственно). С практической точки зрения, отжиг магнитов предпочтительнее проводить в инертном газе. В диссертации подробно обсуждается физическая природа выявленных различий.

1.6.2. Обратимость процессов, протекающих при отжиге СПМ Nd-Fe-B. В диссертации представлены результаты исследования по определению условий, при которых полностью снимаются эффекты низкотемпературной термообработки, а также изучена обратимость



**Рисунок 6** – Изменения приведённой  $H_{ci}$  спечённых магнитов из сплава  $Nd_{16.3}Fe_{76.9}B_{6.8}$  в зависимости от температуры отжига разной длительности (мин).

изменений, проходящих при проведении циклических термообработок СПМ из сплавов  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ ,  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{74.6}\text{Ti}_{1.4}\text{B}_8$ ,  $\text{Nd}_{14.4}\text{Dy}_{1.6}\text{Fe}_{74.6}\text{Ti}_{1.4}\text{B}_8$ ,  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{71}\text{Co}_5\text{B}_8$  и  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{69}\text{Co}_5\text{Ga}_2\text{B}_8$ . Было установлено, что после отжига при 550 °С, 30 мин отмеченные выше различия в величинах  $H_{ci}$ , возникшие из-за разницы скоростей охлаждения, нивелируются после «переобработки» магнитов при 650 – 700 °С, а все изменения микроструктуры, происходящие при низкотемпературном отжиге, имеют обратимый характер и связаны с фазовыми превращениями в ЗГФ, т.е. брак магнитов после отжига является устранимым [с24].

*1.6.3. Фазовый состав и схемы микроструктуры СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B после различных режимов отжига.* Обобщая результаты детального изучения корреляции изменений  $H_{ci}$  с изменениями фазового состава и морфологии микроструктуры СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B после различных режимов термообработки, в диссертации предложены и обсуждаются схемы микроструктуры магнитов после спекания и магнитов в состояниях после отжигов при оптимальной температуре, а также ниже и выше оптимальной температуры.

### **1.7. Заключительные этапы производства и температурная стабильность спечённых постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B [с11]**

В конце первой главы диссертации приведено краткое описание заключительных технологических этапов процесса производства СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, которые включают механическую обработку, нанесение защитного покрытия, намагничивание и контроль характеристик магнитов, включая параметры временной и температурной стабильности. В частности, в развитие начатых в работах [с7,с16,с19] исследований, в диссертации представлены результаты изучения влияния добавок сплава Dy-(Al,Co) на гистерезисные свойства СПМ на основе сплава  $\text{Nd}_{30.6}\text{Pr}_{5.7}\text{Fe}_{62.65}\text{B}_{1.05}$  при  $T_{\text{комн}}$ , а также в интервале температур от комнатной до 120 °С [а7].

## **ГЛАВА 2**

Во второй главе диссертации приведены результаты выполненных исследований по установлению закономерностей влияния частичного или полного замещения Nd в сплавах Nd-Fe-B на лёгкие РЗМ (Ce, Pr), дидим (Dd), мишметалл (ММ) или их смеси, легирования сплавов Nd-Fe-B тяжёлыми РЗМ (Dy, Tb), в том числе посредством «метода смесей», а также легирования сплавов Nd-Fe-B Al, Ga, Sc, Ti, Mo и Nb, как традиционным методом порошковой металлургии (в процессе выплавки сплавов), так и «методом смесей», на магнитные гистерезисные свойства и формирование ВКС в соответствующих СПМ. Полученные данные анализируются с учётом имеющихся в литературе сведений о влиянии частичного замещения Nd и/или Fe на фундаментальные магнитные характеристики МТФ  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , а также на фазовый состав и структуру СПМ Nd-Fe-B.

### **2.1. Проблемы и решения**

В этом разделе диссертации отмечается, что наряду с уникальными гистерезисными характеристиками при комнатной температуре, магниты из сплавов системы Nd-Fe-B имеют ряд недостатков, существенно ограничивающих их сферы применения. В первую очередь это низкая температура Кюри МТФ  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $T_C = 312$  °С), низкая коррозионная стойкость, а также сравнительно высокая стоимость. В той или иной мере преодолеть вышеперечисленные недостатки можно, например, посредством легирования. Однако при этом, достигая положительного эффекта в повышении какой-либо одной характеристики, невозможно не повлиять, и чаще всего в сторону ухудшения, на другие характеристики магнитов. Более того, как показывает практика, в том числе наши многолетние исследования ([а2-а4,а6,а12,а13-а15,а21,с7,с21] и др.), любое легирование сплавов системы Nd-Fe-B всегда (за исключением очень редких случаев) влечёт за собой ухудшение энергетических характеристик магнитов на их основе.

### **2.2. Замещение Nd в сплавах Nd-Fe-B лёгкими РЗМ: Ce, Pr (Dd), ММ**

Постоянно растущий спрос на магниты Nd-Fe-B привел к критическому увеличению

потребления Nd, Pr, Dy и Tb, и, как следствие, к чрезмерному росту цен на них в последнее десятилетие. С другой стороны, оксидов и металлических La, Ce и Y, а также их неразделённых смесей природного состава, называемых «*мишметаллами*», за четыре десятилетия их промышленного использования накоплено довольно много. Как показывают результаты наших исследований, выполненных в 90-е годы [a3,a4,a6,a10,a12,a21], а также недавние исследования других авторов, введение указанных РЗМ в состав сплавов для постоянных магнитов типа Sm-Co и Nd-Fe-B позволяет, во-первых, понизить стоимость соответствующих МТМ и ПМ на их основе, расширив, тем самым, спектр их применения, а, во-вторых, существенно повысить эффективность и сбалансированность использования имеющихся на земле ресурсов РЗМ.

**2.2.1. Церий (Ce).** В связи с особым вниманием к изучению возможностей замещения Nd в сплавах Nd-Fe-B на Ce, обусловленного экономическими соображениями, в последние годы остро встала ещё одна проблема. А именно, магниты на основе соединения Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B находят всё более широкое применение в приборах и устройствах, работающих при низких температурах. Однако у соединения Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B при температурах ниже T<sub>SR</sub> = 135 К наблюдается СПП, связанный с изменением типа МКА от «*лёгкой оси*» к «*конусу лёгких осей*». Это приводит к тому, что на кривых размагничивания магнитов Nd-Fe-B при T < T<sub>SR</sub> появляется прогиб, приводящий к резкому ухудшению прямоугольности петли гистерезиса и снижению (BH)<sub>max</sub>. У соединения Ce<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B такой переход отсутствует, поэтому предполагается, что замещение части Nd на Ce в соединении Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B может привести к улучшению гистерезисных характеристик магнитов на основе квазитройного интерметаллида (Nd,Ce)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B при низких температурах. Используя модель Стонера-Вольфарта и алгоритм расчета петель гистерезиса, разработанные В.Л. Столяровым [8], выполнено моделирование и анализ петель гистерезиса квазитройных соединений (Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (x = 0 – 1) и смесей интерметаллических соединений номинального состава (1 – v)·Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + v·Ce<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, где v – объемная доля фазы Ce<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (v = 0 – 1) в диапазоне температур от 0 до 300 К [a23]. В результате было установлено, что даже в соединениях (Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B на основе церия (x = 0.90 – 0.95) не удаётся полностью устранить отрицательное влияние СПП на величину V<sub>r</sub>. При этом наклон кривой размагничивания, а, следовательно, и коэффициент прямоугольности петли гистерезиса, практически не изменяются. Т.е. легирование Ce сплавов Nd-Fe-B не приводит к улучшению их гистерезисных свойств при низких температурах. Моделирование гистерезисных свойств смесей (1 – v)·Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + v·Ce<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, где v = 0 – 1, показало, что увеличение содержания соединения Ce<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B в смеси рассматриваемых фаз Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B / Ce<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B может способствовать повышению низкотемпературной стабильности гистерезисных характеристик композиционных магнитов на основе порошков сплавов (1 – v)·Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + v·Ce<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B при довольно высоких значениях параметра v (≥ 0.90) и, весьма вероятно, СПМ таких составов, полученных методом бинарной матричной фазы.

**2.2.2. Празеодим (Pr).** У соединения Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B также отсутствует СПП, что позволяет предположить, что замещение части Nd на Pr в соединении Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B может улучшить гистерезисных характеристик СПМ Nd-Fe-B при низких температурах. По схеме, детально описанной в диссертации (аналогично замещению Nd на Ce), выполнено моделирование и анализ петель гистерезиса квазитройных интерметаллических соединений (Nd<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (x = 0 – 1) и смесей интерметаллических соединений номинального состава (1 – v)·Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + v·Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, где v – объемная доля фазы Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (v = 0 – 1) в диапазоне температур от 0 до 300 К, результаты которых приведены в работе [c22]. Было установлено, что по мере увеличения содержания Pr в соединении Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B уменьшается отрицательное влияние СПП на величину V<sub>r</sub> соединения (Nd<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, при этом начало «*раскрытия*» конуса векторов намагниченности (T<sub>SR</sub>) смещается в сторону более низких температур и при x = 0.75 угол «*раскрытия*» θ<sub>k</sub> становится равным нулю; уменьшается наклон кривой размагничивания и увеличивается прямоугольность петли гистерезиса; нет заметного негативного влияния Pr и на величину максимума H<sub>ci</sub>, который смещается в область более низких температур. Моделирование гистерезисных свойств смесей (1 – v)·Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + v·Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, где v = 0, 0.25, 0.5, 0.75 и 1, позволило выявить закономерное изменение формы петель магнитного гистерезиса. При этом также, как и в случае с Ce, основной вклад в их «*скругление*» в отрицательных полях, близких по величине к H<sub>ci</sub>, происходит благодаря

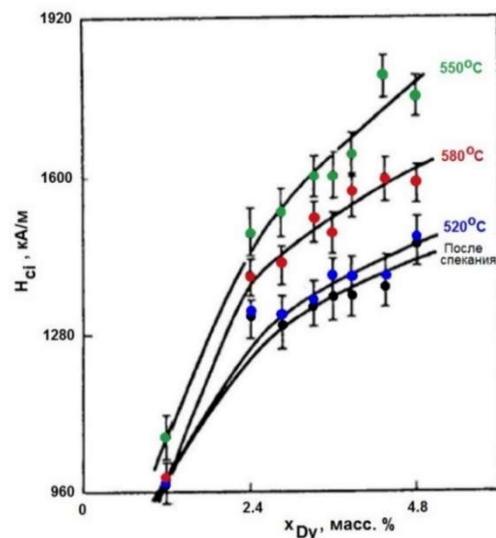
вкладу СПП в  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ , а ступенька на петлях в сильных отрицательных полях – вклад более высоко-анизотропного соединения  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ . Полученные результаты показывают, что увеличение содержания  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  в смеси может способствовать повышению температурной стабильности гистерезисных характеристик соответствующих композиционных магнитов и обеспечить их работу при низких температурах без потери магнитных свойств.

2.2.3. *Дидим (Dd), мишметалл (ММ)*. Выполненные исследования магнитных гистерезисных свойств СПМ на основе сплавов  $\text{Dd-Fe-V}$  [a21],  $\text{ММ-(Fe,Co)-V}$  [a12],  $(\text{Sm}_{1-x}\text{ММ}_x)\text{-Co}_5$  [a10],  $(\text{Dd}_{1-x}\text{ММ}_x)_{35}\text{Fe}_{58.8}\text{Co}_5\text{V}$  [a3,a4] свидетельствуют о возможности частичной или полной замены  $\text{Nd}$  или  $\text{Sm}$  на  $\text{Dd}$ ,  $\text{ММ}$  или их смеси с точки зрения достигаемого уровня эксплуатационных характеристик, которые, в свою очередь, можно изменять посредством оптимального легирования [a21]. В частности, продолжая исследования, начатые в работах [a12,a21], в нашей работе [a4] были исследованы гистерезисные свойства СПМ на основе смесей сплавов  $\text{Dd-Fe-V}$  и  $\text{ММ-(Fe,Co)-V}$  в исходном состоянии (после спекания при 1060 и 1080 °С, 1 час) и после отжига в интервале температур 490 – 610 °С, 30 мин. После спекания более высокие значения  $(\text{BH})_{\text{max}}$  почти во всём интервале изменения  $x$  (за исключением  $x \approx 1$ ) имеют магниты, спечённые при 1080 °С.  $B_r(x)$  магнитов при  $x < 0.6$ , спечённых при 1080 °С, существенно выше, чем у магнитов после спекания при 1060 °С. Однако разность соответствующих значений  $B_r$  уменьшается по мере возрастания в смеси сплавов доли сплава на основе  $\text{ММ}$  и у магнитов, содержащих 60 % мас.  $\text{ММ-(Fe,Co)-V}$ , после спекания при 1060 °С  $B_r$  примерно на 0.02 Тл выше, чем у магнитов, спечённых при 1080 °С, практически не изменяясь для магнитов из сплавов с  $x > 0.6$ .  $H_{ci}$  магнитов всех исследованных составов после спекания при 1060 °С выше, оставаясь более высокой и после отжига в интервале 490 – 610 °С, причём наибольшее увеличение  $H_{ci}$  наблюдается после отжига при 550 °С. Однако чувствительность  $H_{ci}$  исследованного ряда магнитов к температуре отжига зависит от их состава – она монотонно снижается по мере увеличения содержания в смеси сплава на основе  $\text{ММ}$ .

### 2.3. Замещение Nd в сплавах Nd-Fe-V тяжёлыми РЗМ: Tb, Dy

Сегодня применяются три способа легирования сплавов  $\text{Nd-Fe-V}$  тяжёлыми РЗМ: (1) на этапе выплавки сплава («метод прямого замещения»); (2) на этапе тонкого помола («метод смесей»); (3) на этапе термообработки («метод диффузии по границам зёрен»).

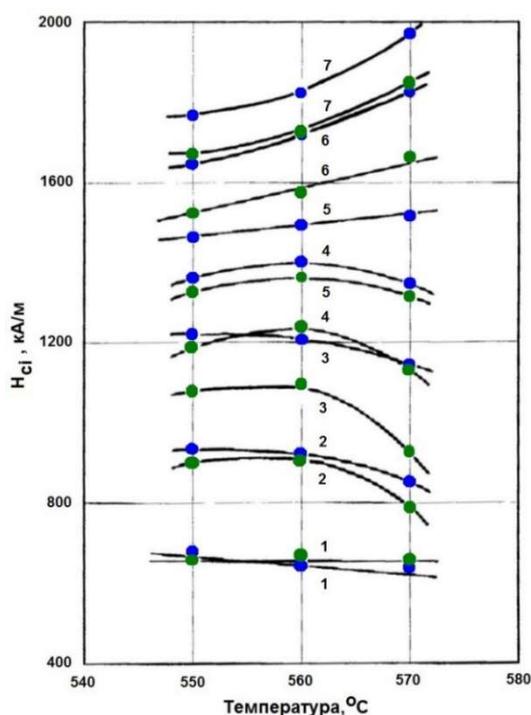
2.3.1. *Прямое замещение Nd на Dy и/или Tb в сплавах Nd-Fe-V*. В диссертации представлены результаты исследований влияния Dy на гистерезисные характеристики магнитов из сплавов (% мас.)  $[(34.5 - 28.5)\text{Nd} - (0 - 6.0)\text{Dy}] - (71.3\text{Fe}, 3.0\text{Co}) - 1.2\text{V}$  в исходном, после спекания при 1090 °С, 1 час, состоянии, а также после отжига при температурах 520, 550 и 580 °С, 30 мин [a6]. Полученные зависимости  $H_{ci}$  приведены на рис. 7. Как видно, увеличение содержания Dy в сплавах приводит к резкому увеличению  $H_{ci}$  СПМ, причём, в зависимости от скорости изменения  $H_{ci}$ , весь исследованный интервал концентраций Dy можно условно разбить на две области. В первой (содержание Dy до 2.5 % мас.)  $H_{ci}$  возрастает особенно резко (со «скоростью» примерно 280 (кА/м)/ % мас. Dy). Во второй (содержание Dy от 2.5 до 6.0 мас. %) «скорость» возрастания  $H_{ci}$  постепенно уменьшается, составляя в среднем 65 (кА/м)/ мас. % Dy. В диссертации приводится подробный микромагнитный анализ и объяснение такой нелинейной зависимости  $H_{ci}$  от концентрации Dy в сплаве. Но уже из результатов, приведённых на рис. 7 следует, что значения  $\mu_0 H_{ci}$  во всём интервале составов исследованных сплавов намного превосходят соответствующие значения  $B_r$ , поэтому зависимости



**Рисунок 7** – Зависимости  $H_{ci}$  от содержания Dy в СПМ из сплавов  $(\text{Nd,Dy})\text{-(Fe,Co)-V}$  в спечённом состоянии и после отжига в течение 30 мин при температурах 520, 550 и 580 °С.

$V_r(x_{Dy})$  и  $(BH)_{max}(x_{Dy})$  коррелируют между собой.

2.3.2. *Легирование сплавов Nd-Fe-B Dy и Tb «методом смесей».* В диссертации приведены и обсуждаются результаты исследований влияния добавок лигатур [R-Al], где R = Tb или Dy, а также отжига при 550 – 570 °С на свойства СПМ из сплава  $Nd_{14.7}R_{1.3}Fe_{75}Co_2B_7$  [a14,a15]. Было установлено, что после спекания для магнитов из сплавов обеих систем легирования скорость уменьшения  $V_r(x)$  не согласуется с относительными изменениями объёмной доли ф-фазы, даже при учёте разности плотностей фазовых составляющих. В этой связи предполагается, что в процессе спекания пресс-заготовок часть тяжёлых РЗМ и Al, вводимых в исследованные системы в виде лигатур, идёт на замещение Nd и Fe соответственно в решётке МТФ  $Nd_2Fe_{14}B$ , обуславливая уменьшение её  $M_s$  и, следовательно, дополнительное снижение  $V_r$ . Кроме того, возрастание разности величин  $V_r(x)$  при суммарном содержании РЗМ  $x > 4$  мас. % указывает на то, что ещё одним возможным механизмом снижения  $V_r$  являются процессы фазообразования с участием тяжёлых РЗМ, которые сильнее выражены в системах с Dy. Изменения  $H_{ci}(x)$  магнитов из сплавов исследованных систем имеют вид немонотонно возрастающей функции, причём  $H_{ci}(x)$  магнитов, легированных Tb, во всём интервале составов больше, чем у магнитов из сплавов с Dy. Соответствующая разность  $\Delta H_{ci}(x)$  при содержаниях в сплавах более 3 мас. % тяжёлых РЗМ имеет величину 100 – 200 кА/м. Возрастание  $H_{ci}(x)$  в исследованном интервале составов сплавов по абсолютной величине довольно значительное, рис. 8: от примерно 570 и 590 кА/м при  $x = 2.3$



**Рисунок 8** – Влияние температуры отжига на  $H_{ci}$  магнитов с различным содержанием Tb (синие точки) и Dy (зелёные точки), мас. %: 1 – 2.3, 2 – 3.0, 3 – 3.8, 4 – 4.3, 5 – 4.8, 6 – 5.3, 7 – 5.8.

замещения Fe в сплавах Nd-Fe-B на легкоплавкие (Al) или тугоплавкие (Ti, Nb) металлы, на магнитные гистерезисные свойства СПМ из этих сплавов Nd-Fe-B.

2.4.1. *Легирование Al или Ti.* В нашей работе [a2] с целью изучения процессов и механизма перемагничивания в рамках микромагнитного подхода исследованы изменения  $H_{ci}$  СПМ из сплавов (мас. %)  $Nd_{35.0}Fe_{57.35}Co_5M_{1.5}B_{1.15}$ , где M = Al или Ti, в интервале температур от комнатной до 350 °С. Сводные данные о гистерезисных характеристиках исследованных магнитов при комнатной температуре приведены в таблице 1. По результатам аналогичных измерений в диапа-

мас. % R, до 1313 и 1425 кА/м при  $x = 5.8$  мас. % R, где R = Tb или Dy соответственно. В диссертации анализируются механизмы влияния сплава-добавки на гистерезисные свойства СПМ. После отжига  $H_{ci}$  магнитов возрастает в 1.1 – 1.4 раза. При этом, как видно на рис. 8, в исследованном интервале  $T_{отж}$  и составов характерным является возрастание оптимальной с точки зрения  $H_{ci}$  температуры отжига по мере увеличения  $x$ : при  $x < 4.3$  мас. % Tb и  $x < 5.3$  мас. % Dy максимальные значения  $H_{ci}$  достигаются после отжига при  $T_{отж,опт} = 560$  °С, а при больших  $x$  ( $> 4.3$  мас. % Tb и  $> 5.3$  мас. % Dy соответственно)  $T_{отж,опт}$  повышается до 570 °С. Полученные результаты подтверждают эффективность метода смесей при получении высококоэрцитивных магнитов (с  $H_{ci} > 1.6$  МА/м) на основе сплавов Nd-Fe-B. В этом же разделе диссертации приведены результаты выполненного статистического микромагнитного анализа гистерезисных характеристик СПМ из смесей сплавов  $Nd_{14.5}Dy_{1.5}Fe_{75}Co_2B_7/[Dy-Al]$ , позволившие получить дополнительную важную информацию о влиянии легирования на формирование ВКС и глубже понять его природу.

#### 2.4. Замещение Fe в сплавах Nd-Fe-B

В этом разделе диссертации приведены результаты исследования влияния частичного

**Таблица 1** – Гистерезисные свойства СПМ из сплавов Nd-(Fe,Co,M)-B, где M = Al или Ti, при комнатной температуре ( $\tau_{\text{пом}} = 30$  (1) и 40 (2) мин).

Серия	$V_r$ , Тл	$H_{ci}$ , кА/м	$H_{cb}$ , кА/м	$(BH)_{\text{max}}$ , кДж/м <sup>3</sup>
A1	1.06	517	438	167
A2	1.06	652	486	155
T1	0.95	844	502	111
T2	0.95	860	589	134

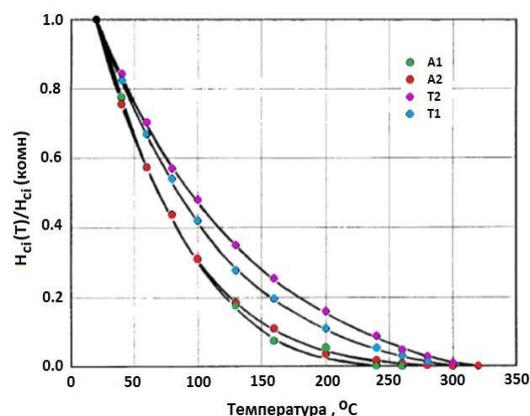
легированных Al, несколько выше, чем у магнитов из сплава с Ti, что свидетельствует о различном характере влияния Al и Ti на микроструктуру магнитов и свойства МТФ Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

В диссертации, используя экспериментально полученные *M. Sagawa et al.* [9] для монокристаллов соединений Nd<sub>2</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>14</sub>B зависимости  $H_A(T)$  и  $M_s(T)$ , полученные температурные зависимости  $H_{ci}$  детально проанализированы с использованием эмпирического микромагнитного соотношения:  $H_{ci}(T)/M_s(T) = c_0 H_n^{\text{min}}(T)/M_s(T) - N_{\text{eff}}$ , где  $c_0 (= \alpha_k \alpha_\psi)$  и  $N_{\text{eff}}$  – микромагнитные параметры, зависящие, соответственно, от флуктуаций величины констант МКА и магнитных взаимодействий (множитель  $\alpha_k$  зависит от эффектов локального снижения констант магнитокристаллической анизотропии (далее – МКА), а  $\alpha_\psi$  – от степени разориентировки зёрен), и морфологии микроструктуры магнитов,  $H_n^{\text{min}}$  – минимальное поле зарождения доменов обратной намагниченности. Было установлено, что: (а) Al, по меньшей мере, частично растворяется в решётке МТФ Nd<sub>2</sub>(Fe,Co)<sub>14</sub>B, замещая Fe, обуславливая изменения соответствующих значений  $H_A(T)$  и  $M_s(T)$ , Ti действует как фазообразующий элемент и не оказывает существенного влияния на фундаментальные характеристики соединения Nd<sub>2</sub>(Fe,Co)<sub>14</sub>B, что подтверждается также результатами ранее выполненных мёсбауэровских исследований [a9]; (б) параметры  $c_0$  и  $N_{\text{eff}}$  зависят от температуры и, в зависимости от продолжительности тонкого помола, изменяются коррелировано.

### ГЛАВА 3

В третьей главе обсуждаются существующие проблемы повышения  $(BH)_{\text{max}}$  высокоэнергетических и высококоэрцитивных магнитов из сплавов Nd-Fe-B и возможные пути их решения. Предложена и обосновывается система принципов, положенных в основу моделирования химического и фазового состава, структуры МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B с улучшенными гистерезисными свойствами (высокоэнергетических или высококоэрцитивных), а также возможный способ («метод смесей») и примеры практической реализации результатов моделирования МТМ на основе указанных принципов. Приведены результаты детальных исследований закономерностей влияния различных режимов низкотемпературного отжига на гистерезисные свойства СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, полученных методом смесей, а также процессов намагничивания и перемагничивания СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B с различным уровнем гистерезисных свойств.

в зоне температур 20 – 350 °С построены зависимости относительного изменения коэрцитивной силы  $H_{ci}(T)/H_{ci}(T_{\text{комн}})$  от температуры, рис. 9. Как видно на рисунке, для всех магнитов характерно монотонное уменьшение  $H_{ci}$  с ростом температуры. При этом  $H_{ci}$  становится пренебрежимо малой при температурах намного ниже соответствующей температуры Кюри, которая для обоих сплавов равна примерно 387 °С. Относительные изменения, а, следовательно, и температурные коэффициенты  $H_{ci}$  магнитов,



**Рисунок 9** – Температурные зависимости приведённых значений коэрцитивной силы  $H_{ci}(T)/H_{ci}(T_{\text{комн}})$  для образцов СПМ из сплавов Nd-(Fe,Co,M)-B, где M = Al или Ti, после помолов разной длительности.

### 3.1. Проблемы и решения на пути повышения $(BH)_{\max}$ магнитов Nd-Fe-B

Одной из основных проблем, стоящих в настоящее время перед разработчиками составов и современных технологий получения ПМ из сплавов системы Nd-Fe-B, как микро-, так и нанокристаллических является проблема повышения  $B_r$  и  $(BH)_{\max}$ . Концептуально, если какой-либо МТМ может обладать достаточной высокой  $H_{ci}$  и в нём можно сформировать однородную микроструктуру, остаются три фактора, которые оказывают влияние на величину  $(BH)_{\max}$  [а8,с8]: намагниченность насыщения МТФ, объёмная доля МТФ и степень ориентировки анизотропных кристаллитов МТФ. Теоретически, например, чтобы увеличить  $M_s$  СПМ достаточно «не трогать» интерметаллид  $Nd_2Fe_{14}B$  и увеличить его объёмную долю в магнитах. Но  $Nd_2Fe_{14}B$  образуется в результате перитектической реакции, поэтому для достижения указанной цели необходимо добиться максимально полного её протекания. Эту проблему можно решить посредством подходящего легирования, но оно практически всегда приводит к снижению  $B_r$  магнитов. То есть достигаемый в результате легирования положительный эффект фактически нивелируется сопутствующими негативными процессами.

На основании полученных результатов и обобщения результатов других авторов, касающихся исследований влияния состава сплавов, систем легирования, режимов получения и структуры СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B на их гистерезисные свойства и механизмы формирования ВКС, предложена система ключевых принципов, которым должны удовлетворять состав и микроструктура МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B [а8,с8], чтобы получить СПМ с улучшенными гистерезисными свойствами.

### 3.2. Ключевые принципы, лежащие в основе моделирования СПМ из сплавов Nd-Fe-B с улучшенными гистерезисными характеристиками

Указанная система ключевых принципов (или требований, предъявляемых к МТМ), подробно рассмотренных и обоснованных в диссертации, разделена на две группы. Первая (группа А) связана с фундаментальными характеристиками МТФ, вторая (группа В) – с характеристиками, зависящими от условий получения СПМ Nd-Fe-B.

#### 3.2.1. Группа А. Фундаментальные характеристики МТФ (ф-фазы)

*Принцип А1. Высокая температура магнитного упорядочения (температура Кюри  $T_C$ )* МТФ. Сравнительно низкая температура Кюри интерметаллида  $Nd_2Fe_{14}B$  (примерно 320 °С) ограничивает применение магнитов Nd-Fe-B в изделиях, работающих при температурах выше 100 – 120 °С. Т.е. задача повышения  $T_C$  остаётся актуальной.

*Принцип А2. Высокая намагниченность насыщения МТФ.* При комнатной температуре  $M_s$  интерметаллида  $Nd_2Fe_{14}B$  равна 1.61 Тл, следовательно, теоретический предел  $(BH)_{\max}$  для однофазных магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B равен 515.8 кДж/м<sup>3</sup> (примерно 64.8 МГсЭ). Т.к. примеси всегда присутствуют в промышленно получаемых сплавах, для реальных магнитов Nd-Fe-B, даже находящихся в однофазном состоянии, выполняется неравенство  $M_s(Nd_2Fe_{14}B) - M_s(\text{ф-фаза}) > 0$ . Задача – максимально возможное уменьшение этой разности и минимизация, даже косвенного, легирования МТФ.

*Принцип А3. Высокая одноосная магнитная анизотропия МТФ.* При комнатной температуре поле анизотропии  $H_A$  соединения  $Nd_2Fe_{14}B$  примерно равно 5.33 МА/м ( $\approx 67$  кЭ). Однако из полуэмпирического микромагнитного соотношения для  $H_{ci}$  ( $H_{ci} = cH_A - N_{\text{eff}}M_s$ , где  $c$  и  $N_{\text{eff}}$  – структурно-чувствительные микромагнитные параметры), а также сильной температурной зависимости  $H_A$  ( $\approx 2K_1/M_s$ ) следует, что при увеличении  $M_s$  магнитов для сохранения требуемого уровня  $H_{ci}$  в максимально возможном интервале температур, необходимо стремиться к увеличению параметра  $c$  и уменьшению  $N_{\text{eff}}$ . При этом, в случае успешной реализации принципа А2, приблизиться к теоретическому пределу  $(BH)_{\max}$  на реальных ПМ можно только в том случае, если выполняются соотношения:  $\mu_0 H_{ci} > \mu_0 H_{cb} > B_r/2$  ( $H_{cb}$  – коэрцитивная сила по индукции), а  $B_r = \mu_0 M_s$ . Для СПМ Nd-Fe-B, работающих при температурах выше комнатной, этот принцип сегодня удовлетворяется частичным замещением Nd на Dy или Tb.

#### 3.2.2. Группа В. Фазовый состав и морфология микроструктуры СПМ

*Принцип В1. Максимальная объёмная доля МТФ.* Для удовлетворения этого требования, как показано в пп. 1.1, ключевым является создание условий для критического переохлаждения

расплавов, по достижении которого в сплавах Nd-Fe-B, близких по составу к стехиометрическому, реакция выделения первичных кристаллов железа будет подавлена, и фаза Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B будет кристаллизоваться непосредственно из расплава.

*Принцип В2. Оптимизация фазового состава спечённых магнитов. Минимизация содержания вторичных фаз.* Если определить объёмную долю МТФ (φ-фаза) как  $1 - w_m$ , где  $w_m = w_n + w_v$ , а  $w_n$  и  $w_v$  – объёмная доля ЗГФ (п-фаза) и вторичных фаз соответственно, то основным требованием этого принципа является выполнение условий:  $\lim\{w_v\} \rightarrow 0$  и  $\lim\{w_n\} \rightarrow \text{opt}\{w_n\}$ . Под оптимизацией подразумевается оптимизация объёмного содержания п-фазы, количество и морфология выделения которой обеспечивают формирование ВКС в СПМ.

*Принцип В3. Эффективная магнитная изоляция зёрен МТФ – однородное распределение ЗГФ по объёму СПМ.* Это требование, согласованное с принципом В2, предполагает исключение контактов и минимизацию взаимного влияния зёрен φ-фазы друг на друга при перемагничивании.

*Принцип В4. Минимизация содержания кислорода в СПМ.* Как уже отмечалось ранее, в СПМ, состав которых близок к стехиометрии Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, присутствие кислорода в количестве большем, чем 0.2 ат. % должно быть исключено.

*Принцип В5. Скачок поля анизотропии на границе раздела МТФ/ЗГФ.* Трудность зарождения доменов обратной намагниченности на дефектах и неоднородностях кристаллической структуры является доминирующим механизмом перемагничивания СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B. Границы зёрен МТФ – самый распространённый вид дефектов такого рода. Следовательно, повышение  $H_A$  поверхностного слоя зёрен φ-фазы позволит в существенно компенсировать их негативное влияние.

*Принцип В6. Формирование максимально близкой к идеальной магнитной текстуры в СПМ.* Если ввести параметр магнитной текстуры  $e_t$  с пределами изменения от 1/2 (изотропное распределение ОЛН) до 1 (идеальная магнитная текстура), то для  $B_r$  магнитов можно записать:  $B_r = e_t \mu_0 M_s$ , откуда следует, что  $(BH)_{\max}(e_t) = B_r^2 / 4 = (e_t \mu_0 M_s)^2 / 4 = e_t^2 (BH)_{\max}(\text{теор})$ . То есть предельное значение  $(BH)_{\max}$  является квадратичной функцией параметра  $e_t \leq 1$ .

*Принцип В7. Минимальный средний размер частиц после помола и средний размер зёрен после спекания, узкое распределение частиц и зёрен по размерам.*  $H_{ci}$  увеличивается с уменьшением размера зерна  $D$  пропорционально  $\ln^{-1} D^n$ . Наблюдающиеся на практике отклонения  $H_{ci}$  в сторону уменьшения, когда размер зерна становится меньше критического ( $D_{кр} \sim 3$  мкм), обусловлено окислением мелкодисперсных порошков (нарушается принцип В4). Требование максимально узкого распределения частиц порошка после помола, с одной стороны обусловлено необходимостью минимизировать содержание кислорода в СПМ, а с другой – минимизировать количество поликристаллических частиц в порошке (удовлетворение принципа В6).

### **3.3. Модель идеальной микроструктуры и способы практической реализации модельных композиций сплавов для СПМ Nd-Fe-B с улучшенными гистерезисными свойствами [a8,c1,c2,c8,c9]**

Для обеспечения максимально полного удовлетворения принципов групп В<sup>5</sup>, была разработана модель идеальной микроструктуры СПМ из сплавов системы Nd-Fe-B. Её принципиальное отличие от микроструктуры реальных СПМ Nd-Fe-B, получаемых по традиционной порошковой технологии, состоит в том, что легирующие элементы, и прежде всего, тяжёлые РЗМ, сконцентрированы в тонком поверхностном слое зёрен Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, образуя структуру типа «ядро-оболочка». Одновременно состав вторичных фаз ограничен контролируруемыми количествами п-фазы, оксидов и пор.

В основу разработки способа практического получения магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B со структурой, максимально приближенной к идеальной, были положены следующие требования и способ их оптимального легирования. Во-первых, легирование с целью повышения  $H_{ci}$  должно осуществляться направленно, при одновременной минимизации его негативного влияния на  $M_s$  МТФ. Добиться этого предложено путем использования «метода

---

<sup>5</sup> Здесь мы за рамками обсуждения оставляем вопросы формирования текстуры, предполагая для простоты, что она близка к идеальной и зависит только от возможностей технологического оборудования.

смесей»<sup>6</sup> [a7,a10,a13-a15,c16], посредством «декорирования» поверхностных слоёв зёрен МТФ тяжёлыми РЗМ и инжиниринга границ зёрен, их морфологии и фазового состава. Во-вторых, для удовлетворения принципов группы А, легирование базовых сплавов Nd-Fe-B осуществляется на минимально необходимом уровне. В-третьих, сплавы-добавки выбираются таким образом, чтобы удовлетворялись требования принципов В1, В2, В3 и В5, а также достигалась достаточная механическая прочность СПМ. В соответствии с этими требованиями, по своему влиянию и химическому составу сплавы-добавки мы разделили на две группы:

Группа 1 – функциональные легкоплавкие сплавы и соединения на основе тяжелых РЗМ с немагнитными металлами:  $[R-(M_1, M_2)]$ ,  $[(R_1, R_2)-M]$ ,  $[(R_1, R_2)-(M_1, M_2)]$ , где  $M = Al, Ga, Sc, Si, Ti, Cu, Sn, Zn$  и т.п.,  $R, R_1 = Tb, Dy$ ;  $R_2 = Pr, Nd$ , другие РЗМ и их смеси, имеющие состав интерметаллических соединений (в том числе фаз Лавеса) со стехиометрией  $R_2M_7, RM_3, RM_2, RM, R_2M, R_6M_{23}$ . Количество этого типа сплавов-добавок в смеси сплавов определяется требуемым уровнем  $H_{ci}$  магнитов.

Группа 2 – декорирующие легкоплавкие двух- и трехкомпонентные сплавы на основе лёгких РЗМ  $[R-T]$ ,  $[R-T-M]$ ,  $[R-T-B]$ ,  $T$  – один или несколько 3d-переходных металлов, а  $M = Al, Ga, Sc, Ti, Nb, Zr, Cu$ , обладающие высокой смачивающей способностью, которые, являясь «проводящей» средой, призваны обеспечить формирование немагнитной изолирующей прослойки между зёрнами МТФ, а также направленное диффузионное перераспределение компонентов сплавов-добавок группы 1.

В этом разделе диссертации отмечается также, что предложенные принципы и способ легирования сплавов Nd-Fe-B с целью получения СПМ с улучшенными гистерезисными свойствами, основу которых составляет инжиниринг границ и «декорирование» зёрен МТФ, могут быть с успехом использованы, после соответствующей адаптации, при разработке других материалов с требуемыми функциональными параметрами, достигаемыми в результате формирования структур типа «ядро-оболочка», или слоистых, волокнистых и ячеистых гетероструктур требуемой дисперсности. Например, новых высокоэффективных сверхпроводящих, резистивных, фотовольтаических, термо-, магнито- и пьезоэлектрических материалов, мультиферроиков, других классов функциональных неорганических и композиционных материалов.

#### **3.4. Примеры практической реализации принципов моделирования и метода смесей при получении СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B с повышенными энергетическими характеристиками**

**3.4.1. Метод смесей.** В 2001 году получен Патент РФ № 2174261 «Материал для редкоземельных постоянных магнитов и способ его получения» [p2], в котором на базе сформулированных принципов, используя метод смесей, были разработаны композиции сплавов на основе системы Nd-Fe-B для высокоэнергетических СПМ, которые прошли успешную апробацию в условиях серийного производства.

**3.4.2. Практические примеры.** В таблице 2 приведены примеры практической реализации разработанных модельных составов на основе сплавов Nd-(Fe,Co)-B для высокоэнергетических СПМ [c9]. Подробное описание методики изготовления магнитов указанных и других составов, а также магнитов на основе пятикомпонентных сплавов (Nd,Pr)-(Fe,Co)-B и их свойствах, приведено в диссертации. В диссертации приведены также результаты исследований влияния режимов низкотемпературного отжига на свойства СПМ Nd-Fe-B, в которых в качестве базового использован пятикомпонентный сплав ОАО «Композит» (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B, а с использованием в качестве базового серийного сплава (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B, применяемого в условиях промышленного производства НПО «Магнетон», результаты исследований влияния 0 – 4 мас. % сплава-добавки [Dy-Al] и различных режимов отжига на  $H_{ci}$  спечённых магнитов.

---

<sup>6</sup> В последнее десятилетие, в связи с дефицитом Nd, метод смесей, как с использованием двух сплавов R-Fe-B, сильно различающихся по составу, так и с использованием сплавов, близких по составу к стехиометрии  $Nd_2Fe_{14}B$ , смешиваемых с легкоплавкими добавками, стал общепризнанным и широко применяется при разработке новых композиций МТМ на основе систем  $[Nd(Pr),La,(Dy)]-Fe-B$ ,  $(Nd,Ce)-Fe-B$ ,  $[Nd,Y,(Dy)]-Fe-B$ ,  $[Nd,La,Ce,(Y)]-Fe-B$ ,  $(Nd,Ce,Y)-Fe-B$ ,  $[Nd(Dd),(MM)]-Fe-B$  и др.

**Таблица 2** – Плотность и магнитные гистерезисные характеристики СПМ из смесей сплавов различного состава.

Сплав-добавка, масс. %			$B_r$ , Тл (кГс)	$H_{cb}$ , кА/м (кЭ)	$H_{ci}$ , кА/м (кЭ)	$(BH)_{max}$ , кДж/м <sup>3</sup> (МГсЭ)
Базовый сплав А			1.392 (13.92)	331.9 (4.17)	335.1 (4.21)	267.5 (33.6)
Nd-Fe	Dy-Al	Pr-Al	(100-x-y <sub>1</sub> -y <sub>2</sub> ) мас. % А + x мас. % [Nd-Fe] + y <sub>1</sub> мас. % [Pr-Al] + y <sub>2</sub> мас. % [Dy-Al],			
1	1	1	1.352 (13.52)	676.6 (8.5)	684.6 (8.6)	355.8 (44.7)
1	2	0	1.336 (13.36)	851.7 (10.7)	859.7 (10.8)	348.6 (43.8)
2	0	2	1.337 (13.37)	708.4 (8.9)	716.4 (9.0)	347.9 (43.7)
2	1	1	1.347 (13.47)	798.4 (8.9)	708.4 (8.9)	353.4 (44.4)
2	2	0	1.332 (13.32)	843.8 (10.6)	891.5 (11.2)	347.1 (43.6)
Pr-Fe	Tb-Al	Pr-Al	(100-x-y <sub>1</sub> -y <sub>2</sub> ) мас. % А + x мас. % [Pr-Fe] + y <sub>1</sub> мас. % [Pr-Al] + y <sub>2</sub> мас. % [Tb-Al]			
0	2	0	1.349 (13.49)	605.0 (7.6)	605.0 (7.6)	355.8 (44.7)
1	0	1	1.378 (13.78)	660.7 (8.3)	668.6 (8.4)	363.0 (45.6)
1	0	2	1.327 (13.27)	843.8 (10.6)	915.4 (11.5)	343.9 (43.2)
2	0	1	1.349 (13.49)	597.0 (7.5)	605.0 (7.6)	348.6 (43.8)
Nd-Co	Dy-Al	Nd-Al	(100-x-y <sub>1</sub> -y <sub>2</sub> ) мас. % А + x мас. % [Nd-Co] + y <sub>1</sub> мас. % [Pr-Al] + y <sub>2</sub> мас. % [Dy-Al]			
1	1	1	1.352 (13.52)	676.6 (8.5)	684.6 (8.6)	355.8 (44.7)
2	1	1	1.347 (13.47)	708.4 (8.9)	708.4 (8.9)	353.4 (44.4)
2	2	0	1.332 (13.32)	843.8 (10.6)	891.5 (11.2)	347.1 (43.6)
3	2	0	1.332 (13.32)	859.7 (10.8)	883.6 (11.1)	344.7 (43.3)

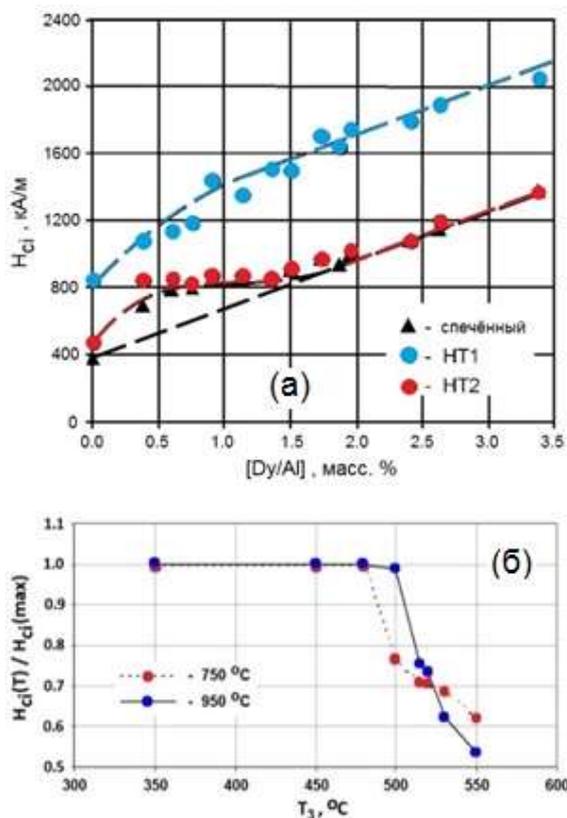
– аС). Пресс-заготовки магнитов спекали при температуре  $T_{сп} = 1090$  °С, 1 ч. После спекания магниты термообработывали по следующим режимам: (1) одноступенчатая термообработка НТ1 – отжиг при  $T_1 = 900 - 950$  °С, 5 мин, охлаждение до  $T_{комн}$ , нагрев и отжиг при температуре  $T_2 = 400 - 700$  °С, 0 – 135 мин и последующее охлаждение до  $T_{комн}$ ; (2) двухступенчатая термообработка НТ2 – отжиг при  $T_1 = 900 - 950$  °С, 5 мин, охлаждение до  $T_2 = 700 - 400$  °С с печью, отжиг при температуре  $T_2$ , 5 – 45 мин и охлаждение до  $T_{комн}$ ; (3) трехступенчатая термообработка НТ3 – отжиг при  $T_1 = 900 - 950$  °С, 5 мин, охлаждение до  $T_3 = 350 - 530$  °С с печью, отжиг 10 мин, нагрев до  $T_2 = 550$  °С, выдержка 45 мин, далее охлаждение до  $T_{комн}$ .

**3.5.1. Влияние количества сплава-добавки и режимов заключительной низкотемпературной обработки на гистерезисные свойства магнитов из смесей сплавов (аВ)<sub>100-x</sub>(аС)<sub>x</sub>.** На рис. 10(а) приведены зависимости  $H_{ci}$  для магнитов в спеченном состоянии и после отжига по схемам НТ1 и НТ2 от количества весовой фракции  $x$  легкоплавкой добавки [Dy-Al], а на рис. 10(б) – отожжённых магнитов из смеси сплавов (аВ)<sub>97.5</sub>(аС)<sub>2.5</sub> от температуры промежуточного охлаждения  $T_3$  (время выдержки при  $T_3$  равно 10 мин) при термической обработке по схеме НТ3.

**3.4.3. Анализ феноменологических моделей ВКС в СПМ, полученных методом смесей.** С целью уяснения механизмов влияния Al на процесс формирования ВКС в СПМ из сплавов Nd-Fe-B, легированных «методом смесей», а также в процессе выплавки, в работе проанализированы зависимости  $H_{ci}$  от эффективной концентрации Al в магнитах с использованием двух феноменологических моделей («традиционная модель» или «модель зарождения», предложенная *H. Kronmüller et al.* [10], и «глобальная модель» или «модель роста зародышевой перемангничивания», предложенная *D. Givord et al.* [11]), распространив их на полученные зависимости  $H_{ci}$  от концентрации Al.

### 3.5. Закономерности влияния различных режимов низкотемпературного отжига на гистерезисные свойства СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, полученных методом смесей

В этом разделе диссертации приведены результаты и обсуждение детальных исследований влияния количества легкоплавкой добавки [Dy-Al] и различных режимов низкотемпературного отжига на формирование ВКС и гистерезисные характеристики СПМ из сплавов (Nd,Dy)-Fe-B [a13-a15,a30-a33, c7,c18-c21]. Образцы для исследований получали методом смесей, путем совместного измельчения базового сплава Nd<sub>14.5</sub>Dy<sub>1.5</sub>Fe<sub>75</sub>Co<sub>2</sub>B<sub>7</sub> (далее – аВ) с добавлением 0 – 3.4 мас. % [DyAl<sub>2</sub>] (далее



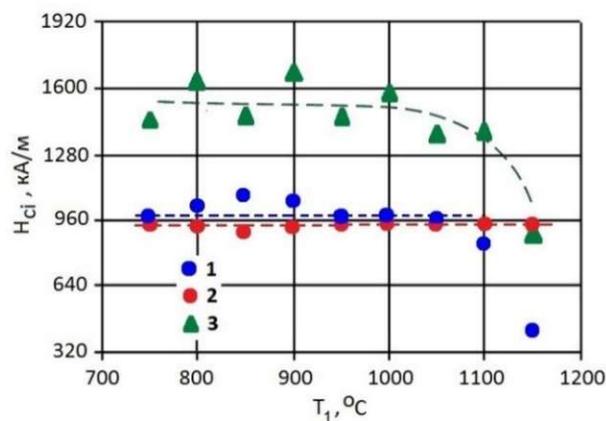
**Рисунок 10** – Зависимости  $H_{ci}$  (а) спечённых и термообработанных по режимам НТ1 и НТ2 ( $T_2 = 550$  °С,  $\tau_{\text{отж}} = 45$  мин) магнитов из сплавов  $(aB)_{100-x}(aC)_x$  от весовой доли легкоплавкой добавки [Dy-Al] и (б) отожжённых магнитов из смеси сплавов  $(aB)_{97.5}(aC)_{2.5}$  от температуры промежуточного охлаждения  $T_3$  при обработке по схеме НТ3 для  $T_1 = 750$  и  $950$  °С.

Для магнитов из смеси сплавов  $(aB)_{98.5}(aC)_{1.5}$  установлено также, что наибольшие значения  $H_{ci}$  достигаются после отжига в интервале  $550 - 600$  °С при условии, что этому отжигу предшествует промежуточное охлаждение магнитов от температуры спекания ( $T_{\text{сп}}$ ) или  $T_1 > 750$  °С до температуры ниже  $500$  °С, а чередование отжигов при  $T_1 > 750$  °С и  $T_2 = 550$  °С с промежуточным охлаждением до температур ниже  $500$  °С приводит к обратимым изменениям  $H_{ci}$ .

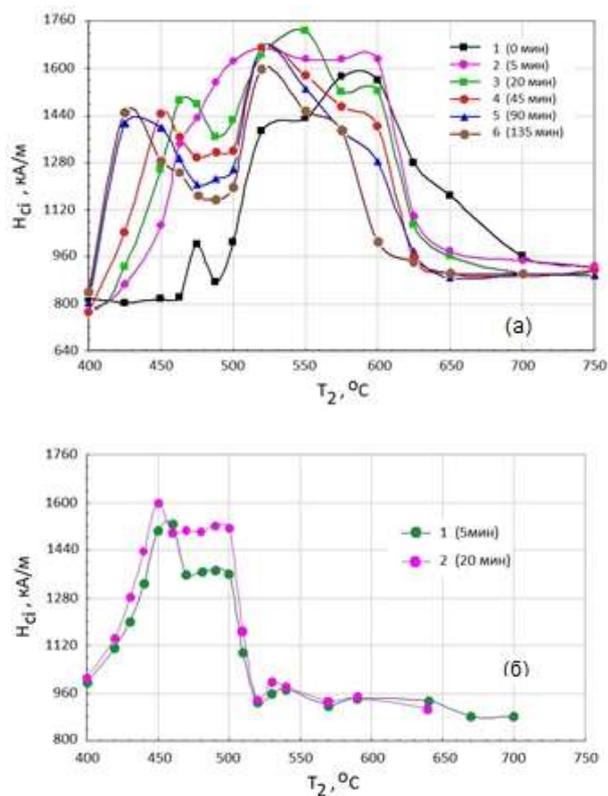
### 3.5.2. Влияние длительности и температуры отжига по режимам НТ1 и НТ2 на $H_{ci}$ магнитов из смеси сплавов $(aB)_{98.5}(aC)_{1.5}$ .

Зависимости  $H_{ci}$  спечённых магнитов, термообработанных по режиму НТ1, от температуры  $T_2$  приведены на рис. 12(а). При этом вид кривых на рис. 12(а) позволяет предположить, что немонотонный ход зависимостей  $H_{ci}(T_2)$  указывает на три возможных фазовых превращения в микроструктуре магнитов при температурах, которым, по нашему мнению, соответствуют три явно выраженных максимума на зависимостях  $H_{ci}(T_2)$ : в интервале температур  $430 - 470$  °С, а также в окрестности температур  $535$  °С и  $590$  °С соответственно.

Серия образцов СПМ из смеси сплавов  $(aB)_{98.5}(aC)_{1.5}$  с  $H_{ci} = 880 - 950$  кА/м, имевших после отжига при  $550$  °С,  $45$  мин  $H_{ci} = 1500 - 1600$  кА/м, была подвергнута отжигу при  $T_1 = 750 \dots 1150$  °С,  $5$  мин с последующим охлаждением до  $T_{\text{комн}}$  вместе с печью. Как оказалось, рис. 11,  $H_{ci}$  магнитов после отжига при всех исследованных  $T_1$  понизилась до уровня, характерного для магнитов в исходном спечённом состоянии. Однако повторный низкотемпературный отжиг при  $T_2 = 550$  °С,  $45$  мин приводит к практически полному восстановлению  $H_{ci}$  магнитов (кривая 3 на рис. 11). Таким образом, установлена обратимость изменений  $H_{ci}$  СПМ из смеси сплавов  $(aB)_{98.5}(aC)_{1.5}$  при чередовании высокотемпературного и низкотемпературного отжигов. При этом следует отметить, что положительный эффект низкотемпературного отжига при термообработке по схеме НТ1 практически не зависит от температуры  $T_1$  в диапазоне  $750 - 1100$  °С. С другой стороны, как это видно на рис. 10(а), после термической обработки по двухступенчатой схеме НТ2  $H_{ci}$  остается на уровне спечённых магнитов ( $H_{ci} = 800 - 960$  кА/м), т.е. положительный эффект от низкотемпературного отжига при  $550$  °С не проявляется.



**Рисунок 11** – Зависимость  $H_{ci}$  магнитов  $(aB)_{97.5}(aC)_{2.5}$  от температуры отжига  $T_1$ : 1 – после спекания; 2 – 1 + отжиг при  $550$  °С,  $45$  мин + высокотемпературный отжиг при  $T_1$ ; 3 – 2 + отжиг при  $550$  °С,  $45$  мин.



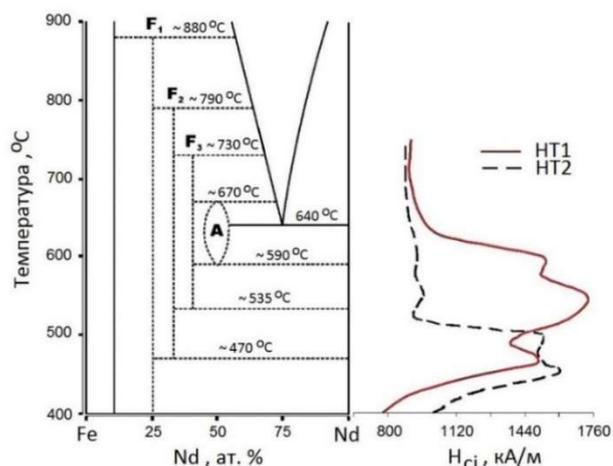
**Рисунок 12** – Зависимости  $H_{ci}$  магнитов из смеси сплавов  $(aB)_{98.5}(aC)_{1.5}$  от температуры  $T_2$  отжига по режиму HT1 (а) и HT2 (б).

смесей сплавов  $(aB)_{100-x}(aC)_x$  в процессе отжига по разным режимам. В этом разделе диссертации приводится подробное описание предложенной гипотетической метастабильной диаграммы системы Nd-Fe (соответствует обогащённой Nd ЗГФ в магнитах из сплавов Nd-Fe-B), рис. 13 [а31,с19].

В соответствии с этой диаграммой, в сплавах Nd-Fe при температурах между 900 и 640 °С возможно протекание серии перитектических реакций с образованием последовательного ряда метастабильных фаз (обозначены как фазы  $F_1 \dots F_3$ ). Эта серия превращений заканчивается реакцией  $F_3 + L \leftrightarrow A^7$ , которая протекает при температуре примерно 670 °С. Немного ниже, при примерно 640 °С, наблюдается эвтектическое превращение  $L \leftrightarrow A + Nd$ , в результате которого формируется метастабильная эвтектика. При температурах ниже 640 °С происходит серия эвтектоидных распадов: метастабильная А-фаза распадается на фазу  $F_3$  и Nd, фаза  $F_3$  – на фазу  $F_2$  и Nd и, наконец, фаза  $F_2$  – на фазу  $F_1$  и Nd, т.е. по мере понижения температуры обработки состав

Зависимости  $H_{ci}$  спеченных магнитов, отожжённых по режиму HT2, от температуры низкотемпературного отжига для двух длительностей выдержки  $\tau = 5$  и 20 мин представлены на рис. 12(б). Как видно, на кривых  $H_{ci}(T_2)$  для HT2 наблюдаются только два сильных максимума  $H_{ci}$  – при 450 и 490 °С и, кроме того, два слабых – в районе 530 и 590 °С. В этой связи можно предположить, что структурные изменения, происходящие в процессе промежуточного охлаждения магнитов до комнатной температуры (HT1), оказывают существенное влияние на характер фазово-структурных превращений, происходящих при последующем низкотемпературном отжиге. В диссертации подробно обсуждаются механизмы формирования ВКС в магнитах из смесей  $(aB)_{100-x}(aC)_x$  в процессе низкотемпературного отжига. При этом разделяются эффекты «магнитного твердения» (обусловлены изменениями фундаментальных характеристик МТФ) и «фазово-структурного твердения» (обусловлены изменениями в микроструктуре магнитов, а именно, фазовыми превращениями в ЗГФ).

3.5.3. Гипотетическая метастабильная диаграмма системы Nd-Fe и механизмы «фазово-структурного твердения» магнитов из



**Рисунок 13** – Гипотетическая метастабильная диаграмма состояния для обогащённой Nd ЗГФ в спечённых магнитах из сплавов Nd-Fe-B, а также изменения  $H_{ci}$  магнитов после различных режимов термообработки.

<sup>7</sup> Средний состав А-фазы находится вблизи состава  $Fe_{50}Nd_{50}$ , а состав твердого раствора на основе Nd изменяется в пределах от 85.5 до 98.5 ат. % Nd. Однако сама А-фаза на микроскопическом уровне возможно представляет собой нанокристаллическую смесь А-фазы и  $\beta$ -Nd [13].

образующихся  $F_i$  фаз постепенно смещается в сторону железного угла диаграммы Fe-Nd.

В виду отсутствия достоверных данных, составы метастабильных фаз  $F_i$  на рис. 13 показаны условно. В то же время известно, что ЗГФ содержит около 80 ат. % РЗМ (Nd плюс небольшое количество Dy), зарождение новых фаз внутри этих областей, учитывая их микроскопические размеры, происходит по гетерогенному механизму, а именно, на поверхности зерен МТФ  $Nd_2Fe_{14}B$ , при этом количество и морфология выделений образующихся метастабильных фаз определяется как температурой отжига, так и предысторией термической обработки СПМ. тогда, используя предложенную схему, механизмы и кинетику метастабильных фазовых превращений в двойных сплавах Nd-Fe, можно непротиворечиво описать механизм «*фазово-структурного твердения*» СПМ из смесей сплавов  $(aB)_{100-x}(aC)_x$  в процессе отжигов по разным режимам (их подробное описание приведено в диссертации). Для удобства сопоставления предполагаемых фазовых превращений и соответствующих изменений  $H_{ci}$ , на рис. 13 приведены температурные зависимости  $H_{ci}(T_2)$ , соответствующие отжигу длительностью 20 мин при  $T_2$  по режимам НТ1 и НТ2 (рис. 12).

### 3.6. Процессы намагничивания и перемагничивания СПМ из сплавов Nd-Fe-B с различными гистерезисными характеристиками

В этом разделе диссертации представлены результаты выполненных с применением техники кривых Хенкеля ( $\delta M(H_m)$ -кривых) систематических исследований процессов намагничивания и перемагничивания, а также межзёренных взаимодействий в СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, полученных методом смесей с использованием различных систем легирования и обладающих существенно различающимися магнитными гистерезисными характеристиками, таблица 3.

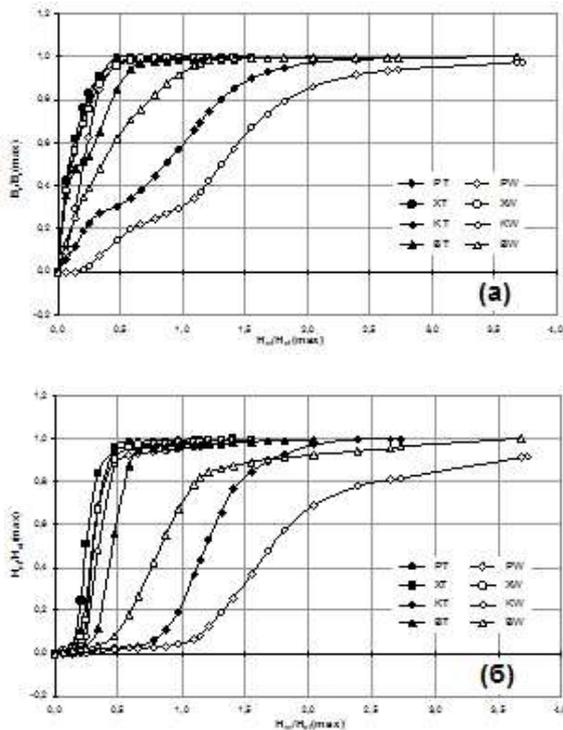
3.6.1. Частные кривые намагничивания из термически размагниченного состояния и после размагничивания полем обратного знака.

На рис. 14 показаны зависимости приведённых значений остаточной намагниченности  $m_r(h_m) = B_r(H_m)/B_r(\max)$  и коэрцитивной силы  $h_c(h_m) = H_{ci}(H_m)/H_{ci}(\max)$  от напряжённости приведённого намагничивающего поля  $h_m = H_m/H_{ci}(\max)$  термически размагниченных магнитов серий Р, Х, К и В в состояниях после спекания (W) и после оптимальной термообработки (Т). Форма кривых  $m_r(h_m)$  и  $h_c(h_m)$  указывает на то, что в большинстве исследованных магнитов доминирующим в формировании ВКС является механизм зарождения доменов обратной намагниченности. Об этом свидетельствуют, во-первых, быстрый рост намагниченности и высокая  $B_r$  даже после приложения небольшого намагничивающего поля, во-вторых, отсутствие характерной ступеньки на зависимостях  $m_r(h_m)$  магнитов серий Р, Х и, отчасти, серии В (рис. 14(а)), в-третьих, относительно резкое возрастание  $h_c(h_m)$  (рис. 14(б)), наблюдающееся для этих же магнитов, в сравнительно более слабых полях, чем соответствующие  $H_{ci}(\max)$ .

Аналогичные исследования были проведены и на магнитах серий Р, Х, К и В в состояниях W и Т, размагниченных полем обратного знака. Было установлено, что здесь, как и в ранее рассмотренном случае, низкокоэрцитивный магниты серии В и нелегированные магниты серии К выбиваются из общего ряда, особенно находясь в спеченном состоянии. Тем не менее, полученные зависимости  $m_r(h_m) = B_r(H_m)/B_r(\max)$  и  $h_c(h_m) = H_{ci}(H_m)/H_{ci}(\max)$  от  $h_m = H_m/H_{ci}(\max)$

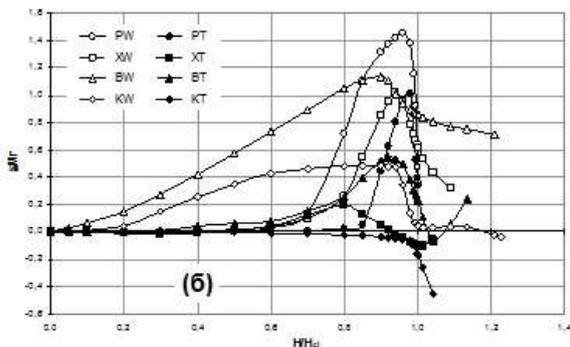
**Таблица 3** – Обозначения, составы и гистерезисные свойства исследованных СПМ при  $T_{комн}$  в состояниях после спекания (W, числитель) и после оптимальной термообработки (Т, знаменатель).

Обозначение магнитов	$B_r$ , Тл	$H_{ci}$ , кА/м	$(BH)_{\max}$ , кДж/м <sup>3</sup>
А	$\frac{-}{1.025}$	$\frac{-}{1547}$	$\frac{-}{198.2}$
В	$\frac{1.265}{1.270}$	$\frac{540}{913}$	$\frac{288.4}{308.1}$
С	$\frac{-}{1.298}$	$\frac{-}{530}$	$\frac{-}{294.5}$
К	$\frac{1.015}{1.021}$	$\frac{422}{573}$	$\frac{176.1}{193.0}$
Е	$\frac{-}{1.100}$	$\frac{-}{658}$	$\frac{-}{228.5}$
Н	$\frac{1.142}{-}$	$\frac{1153}{-}$	$\frac{246.8}{-}$
Р	$\frac{1.115}{1.138}$	$\frac{1177}{1578}$	$\frac{238.8}{248.4}$
Х	$\frac{1.160}{1.165}$	$\frac{1178}{1411}$	$\frac{255.5}{263.1}$



**Рисунок 14** – Приведённые остаточная намагниченность  $V_r/V_r(\max)$  (а) и коэрцитивная сила  $H_{ci}/H_{ci}(\max)$  (б) термически размагниченных магнитов в зависимости от относительной напряжённости намагничивающего поля  $H_m/H_{ci}(\max)$ .

до насыщения процессы образования зародышей перемагничивания в них затруднены, т.к. коллинеарная ориентировка магнитных моментов соседних зёрен препятствует этому. Зато после перемагничивания отдельных зёрен зародышеобразование в соседних облегчается, и перемагничивание в этом случае принимает почти коллективный характер. В магнитах с низкой  $V_r(\max)$  или при существенной магнитной изоляции зёрен МТФ такого рода взаимодействия ослаблены. Как следствие, и намагничивание и, особенно, перемагничивание каждого зерна в таких магнитах

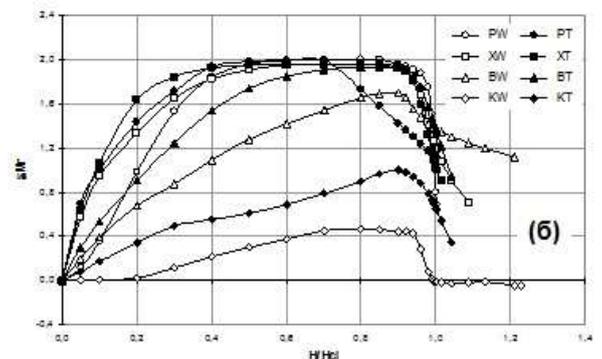


**Рисунок 16** – Кривые Хенкеля, для магнитов, размагниченных полем обратного знака.

служат дополнительным подтверждением определяющего влияния механизма зарождение доменов обратной намагниченности на формирование ВКС в исследованных СПМ.

**3.6.2. Соотношение Стонера-Вольфарта и кривые Хенкеля.** Используя полученные экспериментальные данные, для СПМ всех исследованных серий, размагниченных термически, были построены диаграммы остаточной намагниченности Стонера-Вольфарта (в соответствии с уравнением  $m_d(H_m) (= V_d(H_m)/V_r(\max)) = 1 - 2m_r(H_m)$ , где  $V_d(H_m)$  – остаточная индукция (возврат) после размагничивания полем напряжённостью  $-H_m$ ) и кривые Хенкеля ( $\delta M(H)$ -кривые, где  $\delta M(H_m) = m_d(H_m) - [1 - 2m_r(H_m)]$ ).

Диаграммы  $V_r$  обнаруживают существенные положительные отклонения от уравнения Стонера-Вольфарта, а  $\delta M(H)$ -кривые на рис. 15 – от соотношения Хенкеля. При этом, как видно рис. 14(а), в слабых полях магниты перемагничиваются довольно легко. Это связано с тем, что все зёрна МТФ находятся в многодоменном состоянии. Наоборот, после намагничивания магнитов



**Рисунок 15** – Кривые Хенкеля для термически размагниченных магнитов.

происходит независимо от других.

На рис. 16 приведены кривые Хенкеля для магнитов, размагниченных полем обратного знака. Сравнивая между собой  $\delta M(H)$ -кривые на рис. 15 и рис. 16, можно отметить их существенное различие. В частности, как видно на рис. 16, после размагничивания полем обратного знака в полях напряжённостью до  $0.6H_{ci}$  величина  $\delta M(H)$  магнитов с высокой  $H_{ci}$  остаётся равной нулю и только затем начинает быстро увеличиваться, достигая максимального значения чуть ниже  $H = H_{ci}(\max)$ . Магниты серии К после термической обработки (обозначены буквами КТ) ведут себя иначе. В полях

напряжённостью примерно до  $0.8H_{ci}(\max)$  соответствующая  $\delta M(H)$  также равна нулю, однако затем начинает монотонно снижаться, т.е. у этих магнитов  $\delta M(H) < 0$ . Предполагается, что в магнитах серии КТ в окрестности  $H_{ci}(\max)$  проявляются магнитостатические взаимодействия между зёрнами МТФ, способствующие их перемагничиванию. Связано это может быть, как с большим количеством неустраняемых дефектов в их структуре, так и с наличием широкой изолирующей прослойки между зёрнами МТФ.

Таким образом, можно заключить, что результаты анализ процессов намагничивания и перемагничивания СПМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B, существенно различающихся по своим гистерезисным характеристикам, однозначно свидетельствуют о том, что ВКС в них контролируется процессами зарождения доменов обратной намагниченности и зависит от морфологии микроstructures и фазового состава.

## ГЛАВА 4

В четвёртой главе приведены результаты исследований по установлению закономерностей влияния на фазовый состав, морфологию микроstructures и магнитные гистерезисные свойства *нанокристаллических* МТМ на основе сплавов систем R-Fe-B их химического состава, режимов получения и обработки. В том числе, проведена систематизация нанокристаллических материалов по атомному содержанию бора, обсуждаются известные микромагнитные модели формирования ВКС и магнитных гистерезисных свойств в нанокристаллических композитах  $Nd_2Fe_{14}B/(\alpha-Fe, Fe_3B)$ . Приведены результаты исследований, выполненных автором или под его непосредственным руководством, магнитных гистерезисных свойств при комнатной и повышенных температурах наноструктурированных МТМ разных групп: (1) на основе БЗ сплавов Nd-Fe-B застехиометрического состава (высоконеодимовых), (2) магнитотвёрдых нанокompозитов типа  $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ , – на основе достехиометрических БЗ сплавов Nd-Fe-B, (3) магнитотвёрдых нанокompозитов типа  $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ , – на основе низконеодимовых, с высоким содержанием бора, БЗ сплавов Nd-Fe-B.

### 4.1. Систематизация нанокристаллических МТМ на основе сплавов системы Nd-Fe-B [с3]

Основываясь на представлениях об идеальной микроstructure и принципах формирования ВКС в редкоземельных постоянных магнитах, связи микроstructure с гистерезисными характеристиками магнитов, а также имеющихся сведениях о метастабильной диаграмме состояния сплавов системы Nd-Fe-B [5], можно выделить три группы нанокристаллических МТМ [14]. Группа I (*застехиометрические*) – на основе сплавов, обогащённых РЗМ по сравнению со стехиометрическим составом магнитотвёрдого интерметаллида  $Nd_2Fe_{14}B$ . Группа II (*стехиометрические*) – на основе сплавов стехиометрического состава  $Nd_2Fe_{14}B$ , – так называемые «однофазные обменно-связные нанокристаллические МТМ». Группа III (*достехиометрические*) – на основе сплавов, обеднённых РЗМ, по сравнению со стехиометрией интерметаллида  $Nd_2Fe_{14}B$ , – так называемые «магнитотвёрдые нанокompозиты» или «обменно-связные нанокompозиционные МТМ». В диссертации ретроспективно представлены данные о типичных составах и уровне магнитных гистерезисных свойств наиболее исследованных, на сегодняшний день, обменно-связных нанокompозитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B указанных групп, упорядоченные по содержанию бора.

### 4.2. МТМ на основе застехиометрических БЗ сплавов Nd-Fe-B

4.2.1.  $H_{ci}$  трёхкомпонентных БЗ сплавов Nd-Fe-B. В этом разделе диссертации проведён детальный анализ изменений  $H_{ci}$  трёхкомпонентных БЗ сплавов Nd-Fe-B различного состава по основным компонентам в зависимости от линейной скорости закалочного барабана  $v_s$  и других параметров процесса спиннингования, которые мы обобщили в виде топограмм «свойство–состав–скорость закалки» (ССС-топограммы) [a1]. В частности, было показано, что: (а) при увеличении атомной доли В в сплавах Nd-Fe-B повышается их склонность к стеклованию, что приводит к снижению оптимальной  $v_s$ , кроме того, в сплавах увеличивается содержание

немагнитной  $\eta$ -фазы ( $\text{Nd}_{1+e}\text{Fe}_4\text{V}_4$ ), которая не оказывает существенного влияния на  $H_{ci}$ , однако обуславливает снижение  $4\pi M_s$  (и, следовательно,  $4\pi M_r$  и  $(BH)_{\max}$ ); (б) возрастание  $H_{ci}$  по мере увеличения атомной доли Nd в сплавах Nd-Fe-V застехиометрического состава является косвенным подтверждением определяющего влияния  $\eta$ -фазы на формирование ВКС в БЗ порошках, при этом на диаграмме Nd-Fe-V имеется вполне определенный оптимум содержания Nd с точки зрения получения наибольших энергетических характеристик.

**4.2.2. Закономерности формирования структуры и магнитные гистерезисные свойства БЗ сплавов системы Nd-Fe-V-Ga.** В диссертации, учитывая полученные в [с12] результаты, посредством использования различных по своей физической природе методов исследования детально описано влияние легирования Ga на фазово-структурное состояние, магнитные гистерезисные свойства и распределение Ga в БЗ сплавах номинальных составов  $\text{Nd}_{16.2}\text{Fe}_{65.9}\text{Co}_{9.9}\text{Ga}_{0.5}\text{V}_{7.5}$  (СГ1: СГ1.1 –  $v_s = 10$  м/с, СГ1.2 –  $v_s = 20$  м/с) и  $\text{Nd}_{15.0}\text{Fe}_{75.7}\text{Ga}_{2.0}\text{V}_{7.3}$  (СГ2: СГ2.1 –  $v_s = 10$  м/с) в исходном (после закалки) состоянии и после отжига в интервале температур 560 – 650 °С, 30 мин [а36]. Установлено, что в состоянии после закалки все исследованные порошки имеют аморфно-кристаллическую структуру и состоят из кристаллической фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  (по результатам ПЭМ, размер зерен фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  составляет около 10 нм) и аморфной фазы в количестве от 20 до 50 об. %. При этом объёмное содержание Ам-фазы  $w_a$  возрастает по мере увеличения скорости закалки, а склонность к аморфизации уменьшается по мере увеличения содержания Ga. Последнее подтверждается также тем, что температуры начала кристаллизации Ам-фазы при скорости нагрева 15 °С/мин в БЗ порошках сплава СГ1 очень близки и равны 529 °С (СГ1.1) и 534 °С (СГ1.2), а у порошков сплава СГ2, содержащего 2 ат. % Ga, она значительно выше и равна 572 °С.

Отжиг порошков СГ1 и СГ2 в интервале температур 560 – 650 °С, 30 мин приводит к кристаллизации Ам-фазы и образованию нанокompозитной структуры с зёрнами  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  размером 50 – 70 нм, разделёнными обогащённой Nd межзёрненной фазой. Последняя, по данным EDX-анализа, содержит около 30 ат. % Nd, т.е. близка по составу к стехиометрии  $\text{Fe}_2\text{Nd}$ . Значительное количество этой  $\eta$ -фазы находится также и в тройных стыках зёрен  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ . По результатам мёссбауэровских исследований установлено, что содержание Ga и в обогащённой Nd фазе, и в фазе  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  пропорционально его содержанию в сплаве. Зависимости  $H_{ci}$  исследованных порошков от температуры отжига имеют экстремальный характер с максимумом при 600 °С для порошков СГ1.1 и СГ1.2 и 580 °С для порошков СГ2.1, при этом установлено, что морфология микроструктуры, т.е. распределение зёрен  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  и их средний размер, а также характер распределения обогащённой Nd фазы играют решающую роль в формировании ВКС. Наибольшее значение  $H_{ci} = 1839$  кА/м ( $\approx 23.1$  кЭ) получено на порошках СГ1.2, отожженных при 600 °С, 30 мин, при этом зёрна фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  в этих порошках имеют средний размер около 50 нм и хорошо изолированы одно от другого тонкими прослойками обогащённой Nd фазы. По сравнению с порошками СГ1.1 и СГ1.2, порошки СГ2.1 обладают более низкими значениями  $H_{ci}$ , что напрямую связано с большим разбросом кристаллитов фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  по размерам и нарушением их магнитной изоляции. Однако для всех порошков в ВКС практически идеально выполняется Стонер-Вольфартовское отношение  $\sigma_r/\sigma_s \approx 0.5$ , что свидетельствует об их изотропности и отсутствии взаимодействия между зёрнами МТФ  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ .

### **4.3. МТМ на основе достехиометрических БЗ сплавов Nd-Fe-V – нанокompозиты типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}/\alpha\text{-Fe}$**

**4.3.1. Влияние частичной замены Fe атомами Ti, Zr, Mo, Cr, Cu на процессы кристаллизации БЗ лент до- и стехиометрических сплавов Nd-Fe-V.** В диссертации представлены результаты исследований влияния частичной замены Fe на процессы кристаллизации при температурах  $T_{кр} + 10$  °С,  $T_{кр} + 50$  °С и  $T_{кр} + 100$  °С ( $T_{кр}$  – температуру кристаллизации) длительностью 20 мин и  $H_{ci}$  спиннингованных с поверхностной скоростью закалочного барабана 40 м/с до- и стехиометрических нанокompозиционных сплавов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ ,  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{V}_6$  и  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{V}_6\text{M}_{0.5}$ , где M = Ti, Mo, Cu, Zr, Cr, а также Al, Co (4 ат. %) и V [а22]. Установлено, что фазовый состав всех исследованных сплавов в литом состоянии представлен фазами  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  и  $\alpha\text{-Fe}$ . При этом, как видно в таблице 4, наибольшее содержание фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  наблюдается в литом сплаве сте-

**Таблица 4** – Результаты фазового анализа литых сплавов номинального состава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$  и  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$ , где  $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Mo}, \text{Ti}, \text{V}$  или  $\text{Zr}$ .

Химический состав сплава	Объемная доля фаз, %		$T_{\text{кр}} (\pm 5),$ °C
	$\alpha\text{-Fe}$	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	12.1	87.9	600
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6\text{Cu}_{0.5}$	21.3	78.7	583
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6\text{Ti}_{0.5}$	21.4	78.6	615
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6\text{V}_{0.5}$	21.7	78.3	-
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$	28.0	72.0	613
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6\text{Mo}_{0.5}$	30.4	69.6	602
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}$	34.9	65.1	611
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6\text{Cr}_{0.5}$	42.7	57.3	601
$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6\text{Al}_{0.5}$	45.8	54.2	-

$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Ti}_{0.5}$ ) до  $60 \pm 6$  нм (для сплава  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ ) после отжига при температурах  $T_{\text{кр}} + 100$  °C. Показано, что для БЗ сплавов  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$  и  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$ , где  $\text{M} = \text{Ti}$  или  $\text{Cu}$ , процесс кристаллизации имеет одностадийный, а для сплава  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Mo}_{0.5}$  – двухстадийный характер, при этом во всём исследованном интервале температур отжига состав образующихся фаз не изменяется. Наибольшие значения  $H_{\text{ci}} = 424$  кА/м и  $456$  кА/м получены на порошках сплавов  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cu}_{0.5}$  и  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Mo}_{0.5}$  соответственно после отжига при  $T = T_{\text{кр}} + 100$  °C.  $H_{\text{ci}}$  порошков сплава  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$  после отжига при температуре  $T_{\text{кр}} + 100$  °C равна  $240$  кА/м. В сплавах, легированных  $\text{Zr}$  и  $\text{Cr}$ , процесс кристаллизации протекает в три стадии. При этом, при кристаллизации в окрестности  $T_{\text{кр}}$  (а, возможно, и на начальных этапах процесса кристаллизации при более высоких температурах) в порошках БЗ сплавов  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Zr}_{0.5}$  и  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cr}_{0.5}$  образуется метастабильная фаза со структурой типа  $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ , однако, по мере увеличения  $T_{\text{отж}}$  (или развития процесса кристаллизации в изотермических условиях) она распадается на стабильные фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\alpha\text{-Fe}$ . Трёхстадийный характер кристаллизации и связанное с ним образование метастабильной фазы со структурой типа  $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$  и пониженное содержание МТФ  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  обуславливают низкие значения  $H_{\text{ci}}$  по сравнению с  $H_{\text{ci}}$  порошков сплава  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ .

**4.3.2. Структура и магнитные гистерезисные свойства порошков БЗ сплава  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$  после интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) и отжига.** В диссертации представлены результаты исследований магнитных свойств во взаимосвязи со структурными превращениями, происходящими в литом сплаве  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$  под воздействием ИПДК при комнатной температуре под давлением  $8$  ГПа с числом оборотов бойка ( $m$ ) от  $5$  до  $30$ , и последующего кристаллизационного отжига в интервале температур  $550 - 650$  °C,  $15$  мин [a28]. Показано, что в результате воздействия ИПДК на образцы литого сплава  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$  в них формируется сильно деформированная структура, состоящая из  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\text{Am}$ -фазы, – уже после  $5$  оборотов бойка наблюдается резкое снижение доли  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , увеличение доли  $\alpha\text{-Fe}$  и появление  $\text{Am}$ -фазы. При дальнейшем увеличении  $m$  ( $= 10 - 30$ ) доля  $\text{Am}$ -фазы остается практически постоянной (около  $30$  об. %), а доля  $\alpha\text{-Fe}$  увеличивается с  $(\pm 2)$   $59$  до  $67$  об. %. Последующий отжиг деформированных образцов в течение  $15$  мин при  $550 - 650$  °C приводит к кристаллизации  $\text{Am}$ -фазы и формированию высокодисперсной смеси нанозёрен  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\alpha\text{-Fe}$ . По результатам ПЭМ, хорошо согласующимся с результатами РСА, после ИПДК с  $m = 20$  и последующего отжига при  $600$  °C,  $15$  мин зёрна  $\alpha\text{-Fe}$  имеют размер  $20 - 30$  нм, а фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} - 30 - 40$  нм. Лучшее сочетание магнитных гистерезисных свойств, а именно,  $H_{\text{ci}} = 360$  кА/м ( $\sim 4.5$  кЭ) и  $(\text{ВН})_{\text{max}} = 166$  кДж/м<sup>3</sup> ( $\sim 20.85$  МГсЭ), получено на образце сплава  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$ , подвергнутого ИПДК с  $m = 20$ , после отжига при  $600$  °C,  $15$  мин.

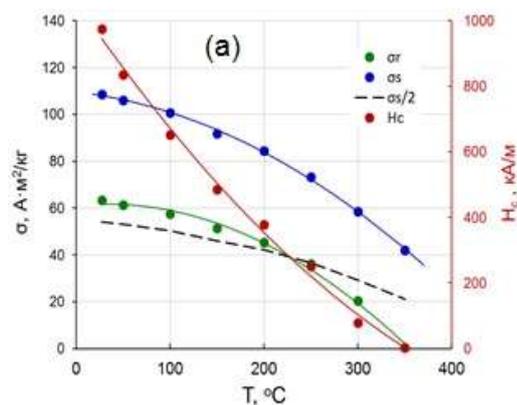
хиометрического состава и в литых сплавах  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$ , легированных  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ti}$  и  $\text{V}$ , тогда как при добавлении  $\text{Zr}$ ,  $\text{Cr}$  и  $\text{Al}$  образуется значительное количество магнитомягкой фазы (ММФ)  $\alpha\text{-Fe}$ .

После спиннингования все исследованные сплавы находятся в аморфном состоянии. В процессе отжига порошков БЗ сплавов в диапазоне температур  $T_{\text{кр}} + 10$  °C ...  $T_{\text{кр}} + 100$  °C происходит кристаллизация  $\text{Am}$ -фазы с образованием двухфазной структуры с наноразмерными зёрнами  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\alpha\text{-Fe}$ . Размеры нанокристаллитов фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после отжига при температурах  $T_{\text{кр}} + 10$  °C изменяются в диапазоне от  $30 \pm 3$  (для сплава  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Mo}_{0.5}$ ) до  $48 \pm 5$  нм (для сплавов  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$  и  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Cu}_{0.5}$ ) и в диапазоне от  $47 \pm 5$  (для сплава

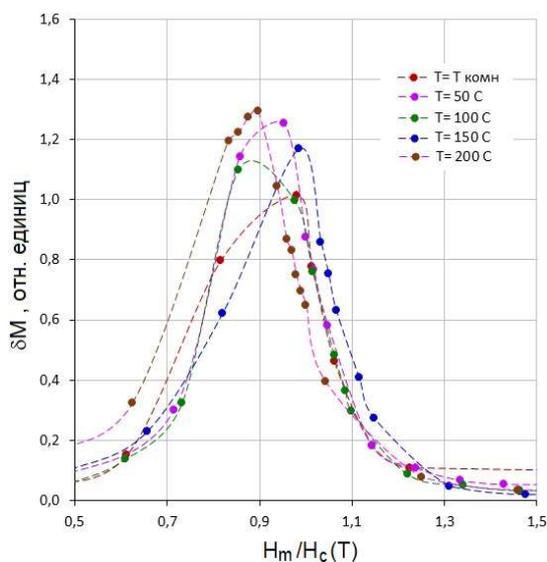
4.3.3. Температурные зависимости магнитных гистерезисных свойств нанокomпозиционных БЗ сплавов. Для уяснения природы ВКС магнитотвёрдых нанокomпозитов в диссертации исследованы особенности температурного поведения гистерезисных характеристик БЗ порошков сплава  $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{V}_{6.0}$ , закалённого со скоростью 35 м/с, отожжённых при 600 °С, 10 мин, в процессе их нагрева в интервале температур от 27 до 350 °С, при 27, 50, 100, 150 и 200 °С построены и проанализированы соответствующие кривые Хенкеля. Полученные *in situ* в указанном диапазоне температур петли магнитного гистерезиса являются односвязными, типичными для однофазных МТМ, хотя, как это следует из результатов РФА и мёссбауэровских исследований, в порошках помимо основной МТФ  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  присутствует заметное количество  $\alpha\text{-Fe}$ . На рис. 17 приведены изменения значений  $\sigma_s$ ,  $\sigma_r$  и  $H_{ci}$  порошков БЗ сплава  $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{V}_{6.0}$  в интервале температур 27 – 350 °С.

Анализ температурных зависимостей  $H_{ci}$  в рамках модели *P. Gaunt* [15] (в предположение, что доминирующим механизмом ВКС является закрепление доменных стенок), а также модели зарождения с использованием модифицированного уравнения Брауна для поля зародышеобразования идеальной, однородно намагниченной частицы (согласно *G. Martinek and H. Kronmüller* [16]) показал, что в порошках БЗ сплава  $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{V}_{6.0}$  в интервале температур от комнатной до 250 °С одновременно реализуются оба механизма формирования ВКС, – и трудное зародышеобразование, и сильное закрепление доменных стенок на дефектах структуры. При этом механизм закрепления является доминирующим примерно до 150 °С, а выше – основным становится механизм зарождения. При температурах выше 250 °С порошки перестают проявлять анизотропию магнитных свойств ( $\sigma_r < \frac{1}{2}\sigma_s$ ), а соответствующие петли магнитного гистерезиса перестают быть односвязными в результате обусловленного повышенными температурами перехода из ОСС в состояние магнитостатически взаимодействующих кристаллитов МТФ, и МТФ и ММФ. В интервалах температур от комнатной до 100, 150, 200, 250, 300 и 350 °С соответственно, определены значения температурных коэффициентов  $\sigma_s$  ( $\alpha_s$ ),  $\sigma_r$  ( $\alpha_r$ ) и  $H_{ci}$  ( $\beta$ ), а также подробно, с учётом вида петель магнитного гистерезиса при комнатной и повышенных температурах, результатов ДСК, РФА и СЭМ, проанализированы особенности поведения удельной намагниченности порошков БЗ сплава  $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{V}_{6.0}$  в поле 1 Тл ( $\sigma_1$ ), обнаруженные при их нагреве и охлаждении в интервале температур от комнатной до 1000 К. Все полученные результаты и методики анализа подробно описаны в диссертации.

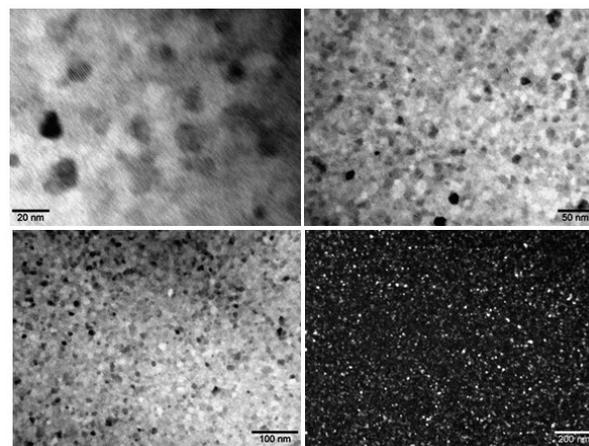
4.3.4. Кривые Хенкеля. Для изучения характера межзёренных взаимодействий в порошках БЗ сплава  $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{V}_{6.0}$  в интервале температур от комнатной до 200 °С мы воспользовались техникой  $\delta M(H_m)$ -кривых (кривые Хенкеля) [17]. Как видно на рис. 18, в порошках БЗ сплава  $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{V}_{6.0}$  в интервале температур от комнатной до 200 °С во всём исследуемом интервале полей намагничивания/размагничивания  $\delta M > 0$ . Т.е. межзёренные взаимодействия делают более устойчивым их намагниченное состояние (при этом большие положительные значения  $\delta M(H)$  наблюдаются в полях несколько меньших  $H_{ci}$ , что исключает возможность рассматривать закрепление доменных границ в качестве основного механизма ВКС, так как в этом случае  $\delta M = 0$  [18]) и, следовательно, доминирующим является обменное взаимодействие между соседними зёрнами МТФ, и МТФ и ММФ. Что хорошо согласуется с результатами анализа температурных зависимостей гистерезисных свойств, а также с тем, что, как это видно на фотографиях микроструктуры порошков (рис. 19), дисперсные зёрна МТФ  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ , ММФ  $\alpha\text{-Fe}$  и аморфная ММФ равномерно распределены по объёму матери-



**Рисунок 17** – Изменения значений  $\sigma_s$ ,  $\sigma_r$  и  $H_{ci}$  порошков БЗ сплава  $\text{Nd}_{9.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Zr}_{0.6}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{4.0}\text{Al}_{0.3}\text{V}_{6.0}$  в интервале температур 27 – 350 °С. Пунктиром показана кривая, соответствующая значениям  $\frac{1}{2}\sigma_s$ .



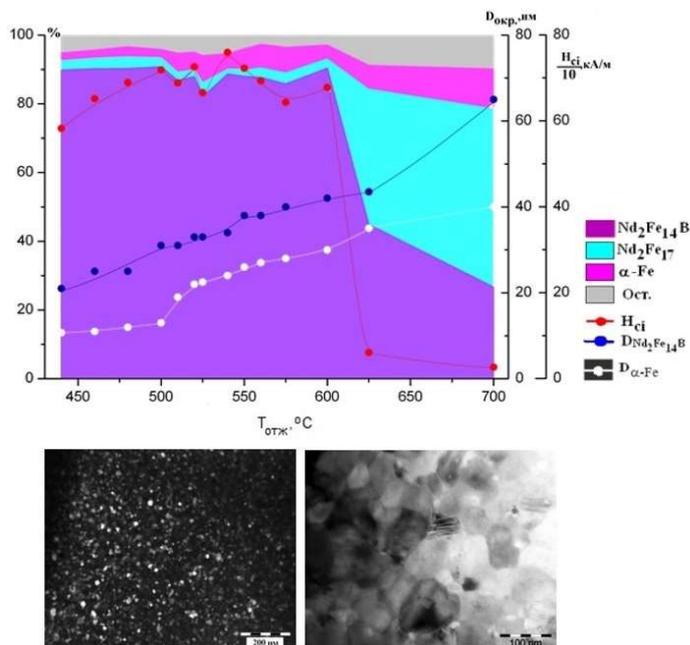
**Рисунок 18** – Кривые Хенкеля ( $\delta M$ -кривые) порошков БЗ сплава  $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}V_{6.0}$  в интервале температур от комнатной до 200 °С в зависимости от приведённой к соответствующему значению  $H_{ci}(T)$  напряжённости намагничивающего (размагничивающего) поля  $H_m$ .



**Рисунок 19** – ПЭМ-изображения микроструктуры порошков БЗ сплава  $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}V_{6.0}$ , полученные при разных увеличениях.

дых зёрен и их кооперативному перемагничиванию путём вращения магнитных моментов.

4.3.5. *Диаграммы фазово-структурного состояния и гистерезисные свойства порошков БЗ сплава (Nd,Zr)-(Fe,Co)-В после кристаллизационных отжигов.* С целью установления корреляций между магнитными гистерезисными свойствами и фазовым составом сплавов в диссертации представлены результаты детальных исследований влияния температуры и длительности кристаллизационных отжигов в интервале температур 380 – 700 °С на структуру, фазовый состав и магнитные гистерезисные свойства БЗ сплава  $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}V_{6.4}$ , исходно находящегося в аморфно-кристаллическом состоянии [сб]. Методами РФА и ПЭМ было установлено, что в исходном (после закалки) состоянии в структуре порошков, помимо основной МТФ  $Nd_2Fe_{14}V$  и  $Am$ -фазы (около 40 об. %), присутствуют ММФ  $\alpha$ -Fe и  $Nd_2Fe_{17}$  (в сумме около 6 об. %). Средний размер ОКР кристаллических фаз составляет примерно 9 нм (по результатам ПЭМ около 8 нм, т.е. зёрна кристаллических фаз не имеют субструктуры). В состоянии после закалки значения  $H_{ci}$  (186 кА/м) и  $\sigma_r$  (42 А·м<sup>2</sup>/кг) довольно низкие, при этом на петле магнитного гистерезиса наблюдается характерный перегиб, что вполне согласуется с присутствием в сплаве значительного количества ММФ ( $Am$ -фаза,  $\alpha$ -Fe и фаза  $Nd_2Fe_{17}$ ). После отжигов в интервале 380 – 700 °С, 30 мин по результатам РФА порошков сплава  $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}V_{6.4}$  была построена диаграмма фазово-структурного состояния (рис. 20), на которой приведены соответствующие зависимости от температуры отжига  $H_{ci}$  и размеров ОКР для фаз  $Nd_2Fe_{14}V$  и  $\alpha$ -Fe ( $D_{Nd_2Fe_{14}V}$  и  $D_{\alpha-Fe}$ , соответственно). Как видно на рисунке, с увеличением температуры отжига наблюдается закономерно монотонное увеличение размеров ОКР как МТФ  $(Nd,Zr)_2(Fe,Co)_{14}V$ , так и фазы  $\alpha$ -Fe, свидетельствующие о диффузионном характере превращений, протекающих в БЗ порошках. При этом ЭМИ показывают, что микроструктура порошка после отжига при 480 °С, аналогична микроструктуре сплава в исходном состоянии, – средний размер кристаллитов увеличивается не очень сильно (примерно на 2 нм) и равен примерно 11 нм (по-прежнему коррелируя с соответствующими размерами ОКР фаз  $(Nd,Zr)_2(Fe,Co)_{14}V$  и  $\alpha$ -Fe). Однако при повышении  $T_{отж}$  до 580 °С и далее, до 600 °С, средний размер зерна увеличивается до 56 нм и более 180 нм соответственно (фото на рис. 20), а при больших  $T_{отж}$  ещё более резко (до 0.4 – 0.8 мкм после отжига при  $T_{отж} \geq 650$  °С). При этом размеры ОКР МТФ и ММФ изменяются не столь резко, ука-



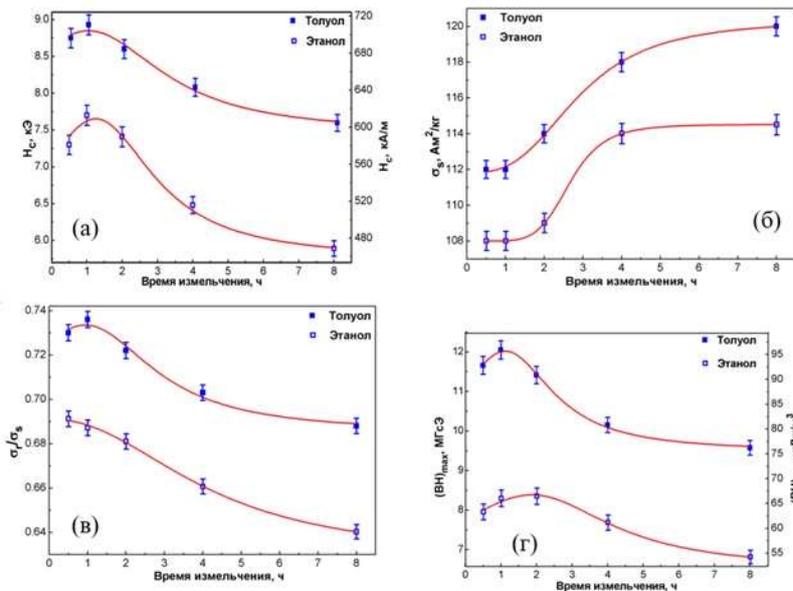
**Рисунок 20** – Диаграмма фазово-структурного состояния сплава  $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}V_{6.4}$  после отжига длительностью 30 мин в интервале температур 440 – 700 °С, а также темнопольное (слева) и светлопольное (справа) изображения микроструктуры порошков после отжигов при 480 °С и 580 °С соответственно.

уменьшением объёмной доли МТФ и одновременным, примерно на эту же величину, увеличением количества ММФ  $Nd_2Fe_{17}$ . В сплаве увеличивается также содержание  $\alpha$ -Fe и вторичных фаз (например, фазы ZrB).  $H_{ci}$  порошков при этом резко падает в очень узком (примерно 50 °С) диапазоне  $T_{отж}$ , явно коррелируя с изменением объёмной доли фазы со стехиометрией  $Nd_2Fe_{14}B$ , а также резким возрастанием размеров зёрен МТФ и ММФ, которые становятся многодоменными. Можно предположить, что столь существенные изменения фазового состава БЗ сплава  $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}V_{6.4}$  обусловлены протеканием в этом интервале  $T_{отж}$  твердофазной реакции  $(Nd,Zr)_2(Fe,Co)_{14}B \rightarrow Nd_2(Fe,Co)_{17} + \alpha-(Fe,Co) + ZrB$ , которая, по-видимому, инициирована присутствием в сплаве большого количества Zr (4 ат.%). О существовании такого рода превращения ранее не сообщалось. Для подтверждения обнаруженных особенностей и закономерностей, диаграммы фазово-структурного состояния, аналогичные диаграмме на рис. 20, были построены также для БЗ сплава  $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}V_{6.4}$ , порошки которого отжигали в интервалах температур 440 – 640 °С и 380 – 600 °С в течение 60 и 120 минут соответственно. Их вид и подробный анализ приведён в диссертации.

**4.3.6. Влияние длительности высокоэнергетического помола (механоактивации) на магнитные гистерезисные свойства БЗ сплавов Nd-Fe-V.** В диссертации представлены результаты исследований влияния длительности механоактивации (МА) с использованием ПАВ на размер, структуру и магнитные гистерезисные свойства порошков БЗ сплава  $Nd_{9.6}Fe_{80.3}Zr_{3.7}V_{6.4}$  [а35]. На рис. 21 видно, что магнитные гистерезисные свойства МА-порошков зависят как от длительности МА, так и от типа помольной/промывочной жидкости. В частности, для порошков, промытых в толуоле, наибольшее полученное значение  $H_{ci} = 709.8$  кА/м ( $\approx 8.92$  кЭ), а для порошков, промытых в этаноле, наибольшее значение  $H_{ci} = 615.1$  кА/м ( $\approx 7.73$  кЭ), и достигаются они после МА в течение 1 часа, снижаясь до 604.8 кА/м ( $\approx 7.60$  кЭ) и 468.7 кА/м ( $\approx 5.89$  кЭ) соответственно после МА 8 часов, рис. 21(а). Сопоставляя полученные зависимости для  $H_{ci}$  с результатами РФА, можно предположить, что начальный рост  $H_{ci}$  обусловлен уменьшением размеров частиц, а последующее снижение  $H_{ci}$  может быть связано, в том числе, с увеличением

зависая на блочный характер структуры зёрен.

Зависимость  $H_{ci}$  от  $T_{отж}$  на рис. 20 имеет немонотонный характер. Максимальное значение  $H_{ci}$  ( $\approx 750$  кА/м) достигается после отжига при 550 °С. При этом весь диапазон исследованных  $T_{отж}$  условно можно разделить на три температурных интервала. Первый, при  $T_{отж} < 500$  °С, характеризуется относительно небольшими изменениями фазового состава и заметным увеличением  $H_{ci}$ , которое может быть обусловлено кристаллизацией Ам-фазы и, как уже отмечалось, сохраняющейся высокой дисперсностью кристаллитов основных магнитных фаз. Второй, ограниченный температурами 500 и 600 °С, характеризуется заметными флуктуациями фазового состава и определённой коррелированностью  $H_{ci}$  с объёмной долей МТФ. В этом же интервале находится и максимальная из достигнутых после отжига длительностью 30 мин  $H_{ci}$ . Наконец, третий интервал, –  $T_{отж} > 600$  °С, характеризуется резким (с 90 до 40 %) уменьшением



**Рисунок 21** – Изменения  $H_c$ , (а), удельной намагниченности в поле 1.8 Тл  $\sigma_s (= \sigma_{1.8})$  (б), величины отношения  $\sigma_r/\sigma_s$  (в) и  $(BH)_{\max}$  (г) порошков сплава  $Nd_{9.6}Fe_{80.3}Zr_{3.7}B_{6.4}$ , МА в течение 0.5 – 8 час, а затем промытых в толуоле и этаноле.

обменным взаимодействием между зёрнами МТФ и зёрнами МТФ и ММФ (что подтверждается полученными фактически мономодальными распределениями соответствующих полей перемагничивания  $dM(H)/dH$ ). При этом величины отношения  $\sigma_r/\sigma_{1.8}$  существенно больше Стонер-Вольфартовского предела, равного 0.5, а наибольшее из полученных значений (после МА длительностью 1 час)  $\sigma_r/\sigma_{1.8}$  равно 0.74. Характер изменения величины отношения  $\sigma_r/\sigma_s$  (рис. 21(в)), учитывая результаты РФА, может быть следствием развития двух конкурирующих процессов: (а) усиления ориентирующего влияния обменного взаимодействия между кристаллитами МТФ в результате измельчения порошков (на начальном этапе МА) и (б) ослабления обменной связи между кристаллитами МТФ в результат появления Ам-фазы (магнитомягкой прослойки) между ними в процессе МА большой длительности. Используя экспериментально полученные значения  $\sigma_{1.8}$  и объемных долей магнитных фаз, различными методами проведена оценка нижнего предела для значения удельной намагниченности насыщения МТФ в исследованных БЗ МА порошках  $Nd_{9.6}Fe_{80.3}Zr_{3.7}B_{6.4}$ . Было получено, что  $\sigma_N = 108.0 \pm 2.5 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ .

#### 4.4. МТМ на основе низконеодимовых, с высоким содержанием бора, БЗ сплавов Nd-Fe-B – наноконкомпозиты типа $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$

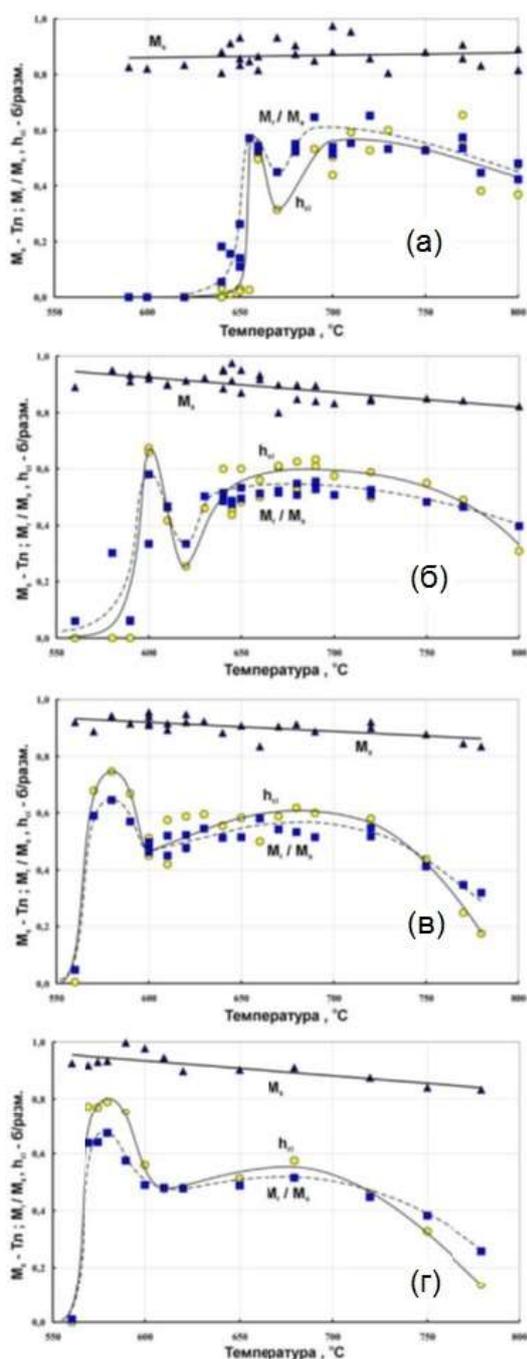
4.4.1. *Магнитные гистерезисные свойства БЗ порошков сплава  $Nd_4Fe_{78}B_{18}$  после кристаллизации.* С целью изучения процессов формирования ВКС, в диссертации приведены результаты исследований влияния температуры и длительности низкотемпературного отжига на гистерезисные свойства и фазовый состав перекалённых порошков сплава  $Nd_4Fe_{78}B_{18}$ , определены условия и режимы формирования в них ОСС.

Из результатов численных микромагнитных расчётов следует, что в сплавах системы Nd-Fe-B ОСС наблюдается в случаях, когда размер кристаллитов МТФ не превышает 10 – 30 нм, а зёрна ММФ превосходят их по размерам не более чем в два раз. Было установлено, что указанные условия выполняются для порошков сплава  $Nd_4Fe_{78}B_{18}$ , отожженных при температурах ниже 700 °С, если предположить, что: (а) размер ОКР соответствует среднему размеру кристаллитов фаз  $Nd_2Fe_{14}B$  и  $Fe_3B$ ; (б) высокие значения гистерезисных свойств порошков после отжига в интервале температур 560 – 660 °С обусловлены реализацией в них ОСС; (в) снижение  $H_{ci}$  и  $B_r$ , наблюдающееся после отжига выше 660 °С, может быть связано не только с увеличением объёмной доли ММФ в порошках, но и с огрублением их микроструктуры.

На рис. 22 приведены зависимости намагниченности  $M_s$ , измеренной в поле 1.85 МА/м,

объёмной доли ММФ [a11].

Увеличение продолжительности МА приводит к возрастанию удельной намагниченности в поле 1.8 Тл ( $\sigma_{1.8} = \sigma_s$ ) со 112 до 120  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  у порошков, промытых в толуоле, и со 108 до 114  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  у порошков, промытых в этаноле. Это увеличение также, вероятно, связано с увеличением объёмного содержания фазы  $\alpha\text{-Fe}$ , обладающей высокой  $\sigma_s (= 210 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg})$ . При этом после промывки в толуоле МА в течение 1 часа порошка сплава  $Nd_{9.6}Fe_{80.3}Zr_{3.7}B_{6.4}$  получено и наибольшее значение  $(BH)_{\max} = 97.9 \text{ кДж/м}^3 (\approx 12.3 \text{ МГсЭ})$ . Установлено также, что во всех исследованных порошках реализуется обменно-связное состояние (далее – ОСС) с сильной



**Рисунок 22** – Зависимости намагниченности  $M_s$  в поле 1.85 МА/м, приведённой коэрцитивной силы  $h_{ci} = H_{ci}(кА/м)/320$  и относительной остаточной намагниченности  $M_r/M_s$  от температуры кристаллизационного отжига порошков БЗ сплава  $Nd_4Fe_{78}B_{18}$  длительностью 5 мин (а), 10 мин (б), 20 мин (в) и 40 мин (г).

что, в зависимости от температуры отжига, фазовые превращения в аморфных лентах  $Nd_4Fe_{78}B_{18}$  могут происходить либо в две стадии: Am-фаза (Am)  $\rightarrow$  Am' +  $Fe_3B \rightarrow Fe_3B + Nd_2Fe_{14}B$ , либо в три стадии: аморфная фаза (Am)  $\rightarrow$  Am' +  $Fe_3B \rightarrow Fe_3B + Nd_2Fe_{23}B_3 \rightarrow Fe_3B + Nd_2Fe_{14}B$ . Выявлены корреляции гистерезисных свойств, фазового состава и морфологии микроструктуры в исследованных порошках сплава  $Nd_4Fe_{78}B_{18}$ . Определены две температурно-временные области,

приведённой коэрцитивной силы  $h_{ci} = H_{ci}(кА/м)/320$  и относительной остаточной намагниченности  $M_r/M_s$  в зависимости от температуры кристаллизационного отжига порошков сплава  $Nd_4Fe_{78}B_{18}$ . Характерной особенностью полученных результатов является наличие двух максимумов и минимума на зависимостях  $h_{ci}$  и  $M_r/M_s$  от температуры. Очевидно, что такой немонотонный характер зависимостей  $H_{ci}(T_{отж})$  и  $M_r(T_{отж})$  свидетельствует о том, что кристаллизация перезакалённых порошков сплава  $Nd_4Fe_{78}B_{18}$  в интервале температур 550 – 800 °C имеет сложный и многостадийный характер.

В диссертационной работе приведено подробное описание детального анализа полученных результатов, позволившего определить характер процессов, протекающих при критических температурах:  $T_x$  – температура начала кристаллизации,  $T_1$  – температура первого максимума  $H_{ci}$ ,  $T_2$  – температура минимума  $H_{ci}$ ,  $T_3$  – температура второго максимума  $H_{ci}$ ,  $T_4 (>T_2)$ ,  $T_6 (<T_1)$  – температуры, при которых отношение  $M_r/M_s$  становится больше 0.5,  $T_5 (>T_3)$ ,  $T_7 (>T_1)$  – температуры, при которых  $M_r/M_s$  становится меньше 0.5, и в различных температурных интервалах:  $\Delta T_1 = T_2 - T_1$ ,  $\Delta T_2 = T_5 - T_4$ ,  $\Delta T_3 = T_3 - T_2$ . Например, т.к. по мере увеличения длительности отжига температуры  $T_2$ ,  $T_4$  и  $T_5$  изменяются немонотонно, а изменения  $T_x$ ,  $T_1$ ,  $T_3$ ,  $T_6$  и  $T_7$  имеют асимптотический характер, а также учитывая общие закономерности фазовых превращений в исследованном сплаве (схема которых предложена и обсуждается в диссертации), предполагается, что асимптоты  $T_x (\approx 560 \text{ }^\circ\text{C})$ ,  $T_1 (\approx 580 \text{ }^\circ\text{C})$  и  $T_3 (\approx 680 \text{ }^\circ\text{C})$  являются характеристиками материала и соответствуют равновесным температурам фазовых превращений, тогда как временные зависимости  $T_2$ ,  $T_4$  и  $T_5$  отражают изменения в морфологии микроструктуры, влияющими на структурно-чувствительные гистерезисные характеристики материала. Последнее подтверждается также соответствующими изменениями  $\Delta T_1$  и  $\Delta T_2$  в зависимости от длительности отжига: приближение к равновесному состоянию по мере увеличения длительности отжига определяет асимптотический характер зависимости  $\Delta T_1(t_{отж})$  и экстремальный характер зависимости  $\Delta T_2(t_{отж})$ . Показано также,

в которых в процессе кристаллизационных обработок порошков формируется ОСС: низкотемпературная – протяжённая, достигающая наибольшей ширины в 30 °С после отжига длительностью ~25 мин, практически не изменяет своей ширины до  $\tau_{отж} = 40$  мин и схлопнется при ~580 °С, только когда  $\tau_{отж}$  будет составлять несколько часов или даже десятков часов; высокотемпературная – ограниченная, наибольшую ширину, около 122 °С, имеет после отжигов длительностью ~18 мин, исчезнет через 44 – 48 мин отжига при температуре 680 °С.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении диссертации приводятся основные выводы выполненного исследования, рекомендации, а также перспективы дальнейшей разработки темы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности влияния на фазовый состав, морфологию микроструктуры и магнитные гистерезисные свойства ( $B_r$ ,  $H_{ci}$ ,  $(BH)_{max}$ , прямоугольность кривой размагничивания) *микроструктурных* спечённых постоянных магнитов на основе сплавов систем R-Fe-B, где R – РЗМ, Dd, MM или их смеси, их химического состава, режимов и/или ключевых параметров основных этапов традиционной порошковой технологии, в том числе:

- длительности «мокрого» помола и типа помольной жидкости (помол во фреоне или в толуоле является более предпочтительным, чем помол в спиртах);

- напряжённости текстурующего магнитного поля, прикладываемого в процессе мокрого *поперечного* прессования порошков, которое должно быть не меньше 1 МА/м, и плотности (давления прессования) пресс-заготовок магнитов;

- содержания кислорода.

2. Определены оптимальные с точки зрения достижения максимально возможных гистерезисных свойств магнитов из экономно легированных сплавов  $Nd_xB_yFe_{100-x-y}$ , где  $x = 13 - 16$ ,  $y = 6 - 8$ :

- температуры спекания пресс-заготовок, которые при длительности выдержки 1 час находятся в интервале 1080 – 1100 °С (для сплавов с  $x \geq 15$  температура спекания ниже, а для сплавов с  $x < 15$  – выше);

- температуры и длительности отжига спечённых магнитов, которые находятся в интервалах 565 – 590 °С и 40 – 50 мин соответственно.

3. Установлена обратимость изменений фазового состава и микроструктуры спечённых магнитов Nd-Fe-B, происходящих при отжиге, а также впервые, по результатам комплексного анализа экспериментально полученных зависимостей  $H_{ci}$ , предложены и охарактеризованы схемы микроструктуры магнитов (с точки зрения влияния на гистерезисные характеристики) в состояниях после спекания при оптимальной температуре, после отжигов при оптимальной температуре, а также ниже и существенно выше оптимальной температуры отжига.

4. Показана высокая эффективность внедрения в технологический процесс и определен оптимальный режим водородной обработки (водородного охрупчивания) сплавов системы Nd-Fe-B, включающий их наводороживание при температурах не выше 250 °С и последующее дегидрирование при температурах 400 – 450 °С.

5. Показано, что величина необходимого критического переохлаждения для подавления первичной кристаллизации железа, когда магнитотвёрдая фаза  $Nd_2Fe_{14}B$  кристаллизуется непосредственно из расплава, должно быть больше разности между температурой ликвидуса и температурой первого перитектического превращения – в работе экспериментально показано, что для сплава номинального состава  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  критическое переохлаждение достигается при скорости охлаждения более 150 К/мин.

6. Установлены закономерности влияния на магнитные гистерезисные свойства спечённых магнитов (а) частичного или полного замещения Nd в сплавах Nd-Fe-B на Ce, Pr, Dd, MM или их смеси, а также (б) легирования сплавов Nd-Fe-B тяжёлыми РЗМ (Dy, Tb), Al, Ga, Sc, Ti, Mo и Nb, в том числе предложенным в работе «методом смесей».

7. Посредством моделирования впервые показано, что, в отличие от замещения Nd на Ce в соединении  $Nd_2Fe_{14}B$ , замещение Nd на Pr, во-первых, приводит к уменьшению отрицательного влияния низкотемпературного спин-переориентационного фазового перехода на величину  $B_r$  соединения  $(Nd_{1-x}Pr_x)_2Fe_{14}B$ , при этом температура начала «раскрытия» конуса векторов намагниченности смещается в сторону более низких температур и при  $x = 0.75$  угол «раскрытия»  $\theta_k$  становится равным нулю, во-вторых, способствует повышению прямоугольности кривой размагничивания и, в-третьих, не оказывает заметного влияния на максимальную величину  $H_{ci}$ , смещая этот максимум по мере увеличения  $x$  в область более низких температур.

8. Показано, что на основе смесей сплавов  $Dd_{35}Fe_{58.8}Co_5B_{1.2}$  и  $MM_{35}Fe_{58.8}Co_5B_{1.2}$  могут быть получены спечённые магниты, пригодные для широкого применения как в промышленности, так и в приборах и изделиях бытового назначения, существенно перекрывающие интервал магнитных гистерезисных свойств и ценовой диапазон между свойствами и ценой магнитов из сплавов Nd-Fe-B и магнитотвёрдых ферритов, при этом предполагается, что их внедрение будет способствовать повышению сбалансированности использования имеющихся на Земле ресурсов РЗМ.

9. Показано, что применение регрессионных методов для анализа в рамках расширенного микромагнитного подхода экспериментально (*in situ*) полученных в интервале температур от комнатной до 600 К зависимостей  $H_{ci}(T)$  спечённых магнитов из сплавов Nd-(Fe,Co)-B, легированных Al и Ti, позволяет выявить закономерности изменения микромагнитных параметров  $c_0$  и  $N_{eff}$  феноменологического уравнения  $H_{ci}(T) = c_0H_n(T) - N_{eff}M_s(T)$  для магнитов разного состава, при этом впервые обнаружено, что параметры  $c_0$  и  $N_{eff}$  тоже зависят от температуры, а также выявлено их коррелированное изменение в зависимости от параметров технологического процесса получения магнитов.

10. Впервые, в результате анализа влияния концентрации Al на  $H_{ci}$  спечённых магнитов из сплавов Nd-Fe-B, легированных в процессе выплавки, а также методом смесей, аналитически выявлены положительные корреляции в изменении величин микромагнитных параметров  $c_0$  и  $N_{eff}$  феноменологической «модели зарождения», которые ранее наблюдались в экспериментах по исследованию температурных зависимостей  $H_{ci}$ .

11. Сформулирована система ключевых принципов моделирования фазового состава и микроструктуры новых композиций спечённых постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B с улучшенными магнитными гистерезисными характеристиками, а также экономно легированных, работающих при низких температурах и др., предложен и апробирован эффективный способ практической реализации указанных принципов для получения оптимальной микроструктуры в спечённых магнитах, – «метод смесей».

12. Предполагается, что предложенные и прошедшие успешную апробацию при получении спечённых постоянных магнитов с повышенными энергетическими характеристиками способ и принципы выбора систем легирования базовых сплавов Nd-Fe-B, основу которых составляет инжиниринг границ и «декорирование» поверхности зёрен магнитотвёрдой фазы, могут быть использованы при разработке других микро- и наноструктурированных композиционных материалов с особыми физическими свойствами (например, новых высокоэффективных сверхпроводящих, резистивных, фотовольтаических, термо-, магнито- и пьезоэлектрических материалов, мультиферроиков, других классов функциональных неорганических и композиционных материалов), достигаемыми в результате формирования структур типа «ядро-оболочка», когда зёрна матричной фазы разделены прослойкой контролируемой толщины и состава с наперёд заданными свойствами.

13. Установлены закономерности влияния различных режимов низкотемпературного отжига на гистерезисные свойства спечённых постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B, полученных «методом смесей», в том числе:

- обосновано предположение о том, что фазово-структурные превращения, ответственные за обратимость и сложное поведение  $H_{ci}$  спечённых Nd-Fe-B магнитов после низкотемпературных отжигов, имеют наноразмерный масштаб и происходят в обогащенной Nd зернограничной фазе, разделяющей зёрна  $Nd_2Fe_{14}B$ , которая представляет собой сплав Nd-Fe на

основе Nd;

- предложена гипотетическая метастабильная диаграмма системы Nd-Fe, которая соответствует обогащённой Nd зернограничной фазе в магнитотвёрдых материалах на основе сплавов системы Nd-Fe-B, позволившая в процессах формирования высококоэрцитивного состояния в спечённых магнитах Nd-Fe-B выделить эффекты «магнитного» и «фазово-структурного» твердения, а также непротиворечиво объяснить «явление порчи-восстановления» и бимодальный характер экспериментально полученных зависимостей  $H_{ci}$  спечённых Nd-Fe-B магнитов после низкотемпературных отжигов при разных температурах и по разным режимам.

14. Установлено в результате анализа процессов намагничивания и перемагничивания спечённых магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B, существенно различающихся по своим гистерезисным характеристикам и размагниченным термически или полем обратного знака, что высококоэрцитивное состояние в высокоэнергетических и высококоэрцитивных магнитотвёрдых материалах этого типа контролируется процессами *зарождения доменов обратной намагниченности*.

15. Установлены закономерности формирования высококоэрцитивное состояние, а также фазового состава и морфологии микроструктуры *нанокристаллических* магнитотвёрдых материалов на основе быстрозакалённых сплавов системы Nd-Fe-B *застехиометрического* (обогащённых РЗМ по сравнению со стехиометрией магнитотвёрдой фазы  $Nd_2Fe_{14}B$ ), *стехиометрического* ( $Nd_2Fe_{14}B$ ), *достехиометрического* (обеднённых РЗМ по сравнению с  $Nd_2Fe_{14}B$  – нанокомпозиты типа  $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ ) и с повышенным содержанием бора и пониженным содержанием неодима (нанокомпозиты типа  $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ ), в том числе:

- влияния содержания B и Nd на склонность к аморфизации, кинетику кристаллизации, фазовый состав, структуру и магнитные гистерезисные свойства *застехиометрических* быстрозакалённых сплавов Nd-Fe-B;

- изменения фазово-структурного состояния и гистерезисных свойств порошков быстрозакалённого сплава  $Nd_{10.4}Zr_{4.0}Fe_{75.1}Co_{4.1}B_{6.4}$  после отжигов разной длительности в интервале температур от 380 до 700 °С, при этом впервые построены и проанализированы диаграммы «температура обработки – фазовый состав – магнитные гистерезисные свойства»;

- влияния замещения 0.5 ат. % Fe атомами Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ti, V или Zr в *достехиометрическом* сплаве  $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$  на фазовый состав соответствующих литых сплавов, а также на многостадийный характер их кристаллизации из перезакалённого состояния и  $H_{ci}$  быстрозакалённых порошков после отжига в диапазоне температур  $T_{кр} + 10$  °С ...  $T_{кр} + 100$  °С, где  $T_{кр}$  – соответствующая равновесная температура кристаллизации, в частности, впервые показано, что процесс кристаллизации быстрозакалённых сплавов  $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$  и  $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6M_{0.5}$ , где M = Ti или Cu, имеет одностадийный характер, сплава  $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6Mo_{0.5}$  – двухстадийный характер, а сплавов  $Nd_{9.5}Fe_{84}B_6M_{0.5}$ , где M = Zr или Cr, – трёхстадийный характер;

- изменения гистерезисных свойств литого сплава  $Nd_{9.5}Fe_{84.5}B_6$  после интенсивной пластической деформации кручением (давление 8 ГПа, число оборотов  $n = 5 - 30$ ) и последующего отжига в течение 15 мин при 550 – 650 °С.

16. Впервые обнаружено в результате *in situ* исследований в диапазоне температур 27 – 350 °С и микромагнитного анализа магнитных гистерезисных свойств порошков быстрозакалённого сплава  $Nd_{9.0}Pr_{1.0}Zr_{0.6}Fe_{79.1}Co_{4.0}Al_{0.3}B_{6.0}$ , что в интервале температур от комнатной до 250 °С обменное взаимодействие между соседними зёрнами магнитотвёрдой, и магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз определяет их высококоэрцитивное состояние, при этом одновременно реализуются оба механизма формирования высококоэрцитивного состояния, – и трудное зарождение, и сильное закрепление доменных стенок на дефектах структуры, однако механизм *закрепления* является доминирующим примерно до 150 °С, а выше – основным становится механизм *зарождения*. При температурах выше 250 °С порошки перестают проявлять анизотропию магнитных свойств.

17. В результате детальных исследований влияния отжига аморфных порошков *обогащённого бором низкнеодимового* перезакалённого сплава  $Nd_4Fe_{78}B_{18}$  в интервале температур 560 – 800 °С в течение 5, 10, 20 и 40 мин на их магнитные гистерезисные свойства,

установлено, что:

- температура начала кристаллизации аморфного сплава  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$  имеет величину  $560 \pm 2$  °С;

- в зависимости от температуры отжига, фазовые превращения в аморфных лентах  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$  могут протекать либо в две стадии: (1) аморфная фаза (далее – Am)  $\rightarrow$  Am' +  $\text{Fe}_3\text{B}$ , (2) Am'  $\rightarrow$   $\text{Fe}_3\text{B}$  +  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , либо в три стадии: (1) Am  $\rightarrow$  Am' +  $\text{Fe}_3\text{B}$ , (2) Am'  $\rightarrow$  Am'' +  $\text{Fe}_3\text{B}$  +  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ , (3) Am'' +  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$   $\rightarrow$   $\text{Fe}_3\text{B}$  +  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ;

- на топограмме «длительность ( $\tau_{\text{отж}}$ ) – температура ( $T_{\text{отж}}$ ) отжига» присутствуют две области, в которых в процессе кристаллизационных обработок аморфных порошков сплава  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$  формируется обменно-связное состояние: низкотемпературная ( $T_{\text{отж,ср}} \approx 580$  °С), – довольно протяжённая, с наибольшей шириной 30 °С после отжига длительностью 25 мин, практически не изменяющая своей ширины до  $\tau_{\text{отж}} = 40$  мин, и высокотемпературная ( $T_{\text{отж,ср}} \approx 680$  °С), – наибольшую ширину,  $\approx 122$  °С, имеет после отжига длительностью около 18 мин, которая исчезнет через 44 – 48 мин отжига.

18. Установлены закономерности изменения гистерезисных свойств быстрозакалённого сплава  $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$  после высокоэнергетического помола (МА) длительностью 0.5 – 8 час. Показано, что во всех исследованных механоактивированных порошках реализуется обменно-связное состояние, при этом величины отношения  $\sigma_r/\sigma_s$  существенно больше Стонер-Вольфартовского предела ( $\sigma_r/\sigma_s = 0.5$ ), а наибольшее из полученных значений  $\sigma_r/\sigma_s$  (после МА длительностью 1 час) равно 0.74. Рассчитан нижний предел значения удельной намагниченности насыщения фазы типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в исследованных порошках  $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$  ( $\sigma_N$ ) равен  $108.0 \pm 2.5$  А·м<sup>2</sup>/кг.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### - В рецензируемых журналах (а):

а1. Савченко А.Г. Постоянные магниты на основе быстрозакалённых сплавов системы Nd-Fe-B. 1. Структура и магнитные свойства быстрозакалённых лент // Известия вузов. Черная металлургия. – 1992. – № 1. – С. 59-86.

а2. Савченко А.Г., Лилеев А.С., Менушенков В.П. Температурные зависимости коэрцитивной силы спеченных постоянных магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B, легированных Ti и Al // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 1998. – № 4. – С. 27-34.

а3. Савченко А.Г., Лилеев А.С., Менушенков В.П., Мельников С.А. Гистерезисные характеристики спеченных постоянных магнитов из сплавов  $(\text{Dd}_{1-x}\text{MM}_x)\text{-(Fe,Co)-B}$ , где  $x = 0 - 1$  // Известия РАН. Металлы. – 1999. – № 6. – С. 92-96.

а4. Савченко А.Г., Лилеев А.С., Орешкин М.А., Менушенков В.П., Мельников С.А. Влияние повторного спекания на свойства постоянных магнитов из сплавов  $(\text{Dd}_{1-x}\text{MM}_x)\text{-(Fe,Co)-B}$ , где  $x = 0 - 1$  // Металлы. – 1999. – № 6. – С. 97-99.

а5. Savchenko A.G., Medvedeva T.M., Shchetinin I.V., Menushenkov V.P., Gorshenkov M.V., Savchenko E.S., Bordyuzhin I.G. – Phase-structural state diagrams and hysteresis properties of rapidly solidified alloy  $\text{Nd}_{10.4}\text{Zr}_{4.0}\text{Fe}_{75.1}\text{Co}_{4.1}\text{B}_{6.4}$  after heat treatment // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 707. – P. 205-209.

а6. Савченко А.Г., Мельников С.А., Орешкин М.А., Лилеев А.С. Гистерезисные характеристики постоянных магнитов из сплавов  $(\text{Nd,Dy})\text{-(Fe,Co)-B}$  // Известия РАН. Металлы. – 1996. – № 2. – С. 147-152.

а7. Савченко А.Г., Мельников С.А., Пискорский В.П., Паршин А.П., Сычёв И.В. Свойства спеченных постоянных магнитов из сплава  $(\text{Nd,Pr})\text{-Fe-B}$  с добавками сплава  $\text{Dy-(Al,Co)}$  // Перспективные материалы. – 2007. – № 3. – С. 49-54.

а8. Savchenko A.G., Menushenkov V.P. High-energy-product rare-earth permanent magnets: Fundamental principles of development and manufacturing // The Physics of Metals and Metallography. – 2001. – Vol. 91(Suppl. 1). – P. S242–S248.

а9. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Лилеев А.С. Эффект Мёссбауэра на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в

- сплавах для постоянных магнитов на основе Nd-(Fe,Co,M)-B, где M – Al или Ti // Известия РАН. Металлы. – 1996. – № 1. – С. 108-113.
- a10. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Орешкин М.А., Лилеев А.С. Магнитные свойства спеченных постоянных магнитов из сплава  $(\text{Sm}_{0.7}\text{MM}_{0.3})\text{Co}_5$  // Известия РАН. Металлы. – 1996. – № 1. – С. 101-107.
- a11. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Пластинин А.Ю., Щетинин И.В., Бордюжин И.Г., Рязанцев В.А., Вербецкий В.Н., Мовлаев Э.А. Влияние длительности измельчения на магнитные свойства порошковых композиций из интерметаллида  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  I и сплава системы Nd-Fe-B // Деформация и разрушение материалов. – 2017. - № 9. – С. 30-34.
- a12. Савченко А.Г., Орешкин М.А., Верклов М.М., Лилеев А.С., Мельников С.А. Спеченные постоянные магниты из сплавов системы MM-(Fe,Co)-B // Известия РАН. Металлы. – 1996. – № 2. – С. 144-146.
- a13. Савченко А.Г., Рязанцев В.А., Скуратовский Ю.Е., Лилеев А.С., Менушенков В.П. Гистерезисные свойства спеченных постоянных магнитов на основе сплавов (Nd,R)-(Fe,Co)-B с добавками [R/Al], где R = Dy или Tb // Электротехника. – 1999. – № 10. – С. 5-10.
- a14. Савченко А.Г., Рязанцев В.А., Скуратовский Ю.Е., Лилеев А.С., Менушенков В.П. Влияние добавок лигатур Al-R, где R-Dy или Tb, на свойства магнитов из сплавов  $\text{Nd}_{14.7}\text{R}_{1.3}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7$  // Известия РАН. Металлы. – 2000. – № 3. – С. 117-119.
- a15. Савченко А.Г., Рязанцев В.А., Скуратовский Ю.Е., Лилеев А.С., Менушенков В.П. Влияние отжига и добавок лигатур Al-R, где R-Dy или Tb, на свойства магнитов из сплавов  $\text{Nd}_{14.7}\text{R}_{1.3}\text{Fe}_{75}\text{Co}_2\text{B}_7$  // Известия РАН. Металлы. – 2000. – № 4. – С. 121-123.
- a16. Abdurakhmonov O.E., Yurtov E.V., Savchenko E.S., Savchenko A.G. Chemical synthesis and research nanopowder of magnetic hard alloy  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$  // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1688(1). – Art. No 012001.
- a17. Anikina E., Verbetskiy V., Savchenko A., Menushenkov V., Shchetinin I. Investigation of hydrogen interaction with magnetic materials of Nd-Fe-B type by calorimetry method // Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. – Vol. 7(4). – P. 497-501.
- a18. Anikina E., Verbetskiy V., Savchenko A. Study of Hydrogen Interactions with  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  and  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  by Means of Calorimetric Method // ChemEngineering. – 2018. – Vol. 2(2). – Art. No 15.
- a19. Беляев И.В., Пикунов М.В., Бондаренко О.В., Савченко А.Г. Влияние скорости охлаждения на кристаллизацию и структуру сплава  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  // Известия РАН. Металлы. – 1994. – № 3. – С. 147-152.
- a20. Бордюжин И.Г., Видманов И.М., Савченко А.Г., Менушенков В.П., Любина Ю.В. Магнитные свойства и фазовый состав нанокomпозиционных быстрозакаленных лент  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{M}_{0.5}$  (M – Ti, Zr, Cr, Mo, Cu) // МИТОМ. – 2012. – № 7(685). – С. 13-18.
- a21. Верклов М.М., Мельников С.А., Савченко А.Г. Гистерезисные характеристики спеченных постоянных магнитов из сплавов дидим-железо-бор, легированных алюминием, молибденом, ниобием и скандием / В сб. Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Химические проблемы ядерной энергетики // М. – 1992. – Вып. 1. – С. 66-69.
- a22. Видманов И.М., Бордюжин И.Г., Савченко А.Г., Менушенков В.П., Любина Ю.В. Влияние частичной замены атомов железа атомами Ti, Zr, Mo, Cr, Cu на процессы кристаллизации быстрозакаленных лент  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  // МИТОМ. – 2011. – № 11. – С. 24-30.
- a23. Kolchugina N.B., Zheleznyi M.V., Savchenko A.G., Menushenkov V.P., Burkhanov G.S., Koshkid'ko Yu.S., Cwik J., Dormidontov N.A., Skotnikova K., Kursa M., Prokofev P.A. – Simulating the hysteretic characteristics of hard magnetic materials based on  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  intermetallics // Crystals. – 2020. – Vol. 10(6). – Art. No 518 (11 pp.).
- a24. Menushenkov A.P., Ivanov V.G., Rudnev I.A., Shchetinin I.V., Zhukov D.G., Menushenkov V.P., Savchenko A.G., Wilhelm F., Rogalev A. Effect of zirconium addition and microstructure refinement on the local magnetic properties of the  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based alloys // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 747. – Art. No 012039.
- a25. Menushenkov A.P., Ivanov V.G., Rudnev I.A., Ivanov A.A., Shchetinin I.V., Zhukov D.G., Menushenkov V.P., Savchenko A.G. Wilhelm F., Rogalev A. XMCD study of local magnetic and

structural properties of microcrystalline NdFeB-based alloys // JETP Letters (Pis'ma v ZhETF). – 2017. – Vol. 105(1). – P. 38-42.

a26. Menushenkov A.P., Savchenko A.G., Ivanov V.G., Ivanov A.A., Shchetinin I.V., Menushenkov V.P., Rudnev I.A., Rafal'skii A.V., Zhukov D.G., Platunov M., Wilhelm F., Rogalev A. Effect of Nitrogenation and Hydrogenation on the Magnetic Properties and Structure of the  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  Alloy: Analysis of XMCD Data // JETP Letters (Pis'ma v ZhETF). – 2018. – Vol. 107(4). – P. 232-236.

a27. Menushenkov V.P., Menushenkov A.P., Shchetinin I.V., Wilhelm F., Ivanov A.A., Rudnev I.A., Ivanov V.G., Rogalev A., Savchenko A.G., Zhukov D.G., Rafalskiy A.V., Ketov S.V. XMCD and TEM studies of as-cast and rapidly quenched  $\text{Fe}_{50}\text{Nd}_{50}$  alloys // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 747. – Art. No 012072 (6 pp.).

a28. Меньушенков В.П., Щетинин И.В., Черных С.В., Савченко А.Г., Горшенков М.В., Жуков Д.Г. Структура и магнитные свойства сплава  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6$  после интенсивной пластической деформации и отжига // Деформация и разрушение материалов. – 2017. – № 8. – С. 18-23.

a29. Menushenkov V.P., Savchenko E.S., Sviridova T.A., Savchenko A.G. Investigation of the Structure and Magnetic Properties of Metastable Phases in Melt-spun Fe-B Alloys // Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. – Vol. 7(1). – P. 40–44.

a30. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. Annealing behavior of coercivity in (Nd,Dy)-Fe-B based sintered magnets // The Physics of Metals and Metallography. – 2001. – Vol. 91(Suppl. 1). – P. S249-S253.

a31. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. Effects of post-sintering annealing on magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – Vol. 258–259. – P. 558-560.

a32. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. Heat treatment, microstructure and coercivity of (Nd,Dy)-Fe-B based permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – Vol. 272–276. – P. e1891-e1893.

a33. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. Phase transformation-induced coercivity mechanism in (Nd,Dy)-Fe-B-sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 300. – P. e522-e525.

a34. Орешкин М.А., Савченко А.Г., Векшин Б.С., Лилеев А.С., Мельников С.А., Меньушенков В.П. Совместимость процессов производства магнитов из сплавов Sm-Co и Nd-Fe-B // Известия РАН. Металлы. – 1996. – № 4. – С. 111–116.

a35. Semaida A.M., Bordyuzhin I.G., El-Dek S.I., Menushenkov V.P., Savchenko A.G. – Magnetization performance of hard/soft  $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}/\alpha\text{-Fe}$  magnetic nanocomposites produced by surfactant-assisted high-energy ball milling // Materials Res. Express. – 2021. – Vol. 8(7). – P. 1-11.

a36. Shchetinin I., Aggrey P., Bordyuzhin I., Savchenko A., Gorshenkov M., Zhelezniy M., Menushenkov V., Mogil'nikov, P. Phase formation and magnetic properties of melt spun and annealed Nd-Fe-B based alloys with Ga additions // Metals. – 2019. – Vol. 9. – Art. No 497.

#### **- Материалы конференций и другие публикации (с):**

c1. Savchenko A.G. Rare-earth permanent magnets with high energy products: Basic principles of development and manufacturing / in Proc. of the 6<sup>th</sup> Int. Conference TECHNOLOGIA'99. – September 8-9, 1999. – Bratislava, Slovakia // Conference Proceedings. – 1999. – Vol. 2. – P. 958-965.

c2. Савченко А.Г. Магниты Nd-Fe-B и перспективные технологии их производства / В сб. материалов научно-практического семинара «Научно-технологическое обеспечение деятельности предприятий, институтов и фирм». – Под ред. Л.В. Кожитова. МИСиС, 1 июля 2003 // М., Изд-во МГИУ. – 2003. – С. 510–546.

c3. Савченко А.Г. Нанокристаллические магнитотвёрдые материалы: Обзор текущего состояния / in Proc. of 2<sup>nd</sup> Russian-Japanese seminar «Perspective Technologies, Materials and Equipment's of Solid-State Electronic Components». MISA-ULVAC Inc., 2004 // Moscow, MISA Publ. – 2004. – P. 280-332.

c4. Савченко А.Г. Гистерезисные свойства изотропных быстрозакалённых порошков сплава  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$  после кристаллизации / Горный информационно-аналитический бюллетень.

Специальный выпуск: «Функциональные металлические материалы». – Под общей ред. чл.-корр. РАН Г.С. Бурханова // М.: Изд-во МГГУ. – 2007. – № ОВ1. – С. 133-149.

с5. Савченко А.Г., Бакулина А.С. Процессы намагничивания и перемагничивания спечённых постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B с различными гистерезисными характеристиками / В сб. материалов IV российско-японского семинара «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники». – МИСиС-ULVAC Inc.-АГУ. – 22-23 мая 2006 г. – Астрахань, Россия // Астрахань, Изд-во АГУ. – 2006. – Часть 2. – С. 55-88.

с6. Savchenko A.G., Medvedeva T.M., Shchetinin I.V., Menushenkov V.P., Gorshenkov M.V., Savchenko E.S., Bordyuzhin I.G. Phase-Structural State Diagrams and Hysteresis Properties of Rapidly Solidified Alloy Powders (Nd,Zr)-(Fe,Co)-B After Thermal Treatment / in Proc. of the 24<sup>th</sup> Int. Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and their Applications (REPM 2016), 28 August - 1 September 2016. – Darmstadt, Germany // Conference Proceedings. – 2016. – P. 701-707.

с7. Savchenko A.G., Menushenkov V.P., Menushenkova N.V., Nekrasova M.V. Ageing effects in sintered Nd-Fe-B based magnets with [Dy/Al], [Nd/Co] and Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives / in Book of Abstr. of Moscow Int. Symp. on Magnetism. – Eds. by A. Bagrets, N. Perov and N. Sudarikova. – 20-24.06.2002. – Moscow, Russia // MSU Publ., Moscow. – 2002. – P. 346-347.

с8. Савченко А.Г., Менушенков В.П. Редкоземельные постоянные магниты: Принципиальные основы разработки и технология производства / В сб. материалов российско-японского семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование». Под ред. Л.В. Кожитова. МИСиС-ULVAC, 25 марта 2003 г. // Москва. Изд-во МГИУ. – 2003. – С. 125-157.

с9. Savchenko A.G., Menushenkov V.P. Principles of development and processing of high performance (Nd,Pr,Tb)-(Fe,Al)-B sintered magnets using a blending technique / in Proc. of the 18<sup>th</sup> Int. Workshop on High Performance Magnets and their Applications. HPMA'04. – Ed. by N.M. Dempsey and P. De Rango. – Annecy, France // Conference Proceedings. – 2004. – Vol. 1. – P. 143–150.

с10. Savchenko A.G., Menushenkov V.P. Magnetization processes in Nd-Fe-B-based Sintered Permanent Magnets / in Book of Abstracts of Moscow Int. Symposium on Magnetism. – 25-30 June, 2005. – Moscow // Symposium Proceedings. – 2005. – P. 236-240.

с11. Савченко А.Г., Менушенков В.П. Современное состояние и проблемы развития постоянных магнитов из сплавов системы Nd-Fe-B / В сб. материалов III-го российско-японского семинара «Оборудование и технологии для производства компонентов твердотельной электроники и наноматериалов». – Под ред. Л.В. Кожитова. – МИСиС-ULVAC Inc. – 12 апреля 2005 // М., Изд-во МИСиС. – 2005. – С. 387-436.

с12. Савченко А.Г., Менушенков В.П. Коэрцитивная сила быстрозакаленных сплавов системы Nd-Fe-B с добавками Al, Ga, Ti и Zr / в Сб. трудов XIX Межд. конф. «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы» – 1-5 октября 2007. – Суздаль, Россия // Перспективные материалы. Спец. выпуск. – 2008. – С. 250-257.

с13. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Медведева Т.М., Щетинин И.В., Пластинин А.Ю., Рязанцев В.А. Температурные зависимости магнитных гистерезисных свойств наноконпозиционного быстрозакаленного сплава (Nd,Zr)-(Fe,Co)-B / Тезисы докладов Научно-технической конференции АО «НПП «Исток» им. Шокина» «СВЧ-электроника – 2023». – 25-26 мая 2023 г. // Фрязино МО. – 2023. – С. 189-190.

с14. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Савченко Е.С., Бордюжин И.Г. Влияние температуры и длительности кристаллизационного отжига на гистерезисные свойства и фазовый состав перезакалённых порошков сплава Nd<sub>4</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>18</sub> / Тезисы докладов Научно-технической конференции АО «НПП «Исток» им. Шокина» «СВЧ-электроника – 2023». – 25-26 мая 2023 г. // Фрязино МО. – 2023. – С. 185-186.

с15. Savchenko A.G., Riazantsev V.A., Bulkin V.G., Rybin P.S., Vahromichev V.I. Hydrogen assisted processing of sintered Nd-Fe-B permanent magnets / in Proc. of the 6<sup>th</sup> Intern. Conf. TECHNOLOGIA'99. – September 8-9, 1999. – Bratislava, Slovakia // Conference Proceedings. – 1999. – Vol. 2. – P. 966-970.

c16. Savchenko A.G., Riazantsev V.A., Skuratovskij J.E. Hysteresis characteristics of sintered and heat treated (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B based permanent magnets with (Dy/Al) additions / in Proc. of the 6th Intern. Conf. TECHNOLOGIA'99. September 8 – 9, 1999 // Bratislava, Slovakia. – 1999. – Vol. 2. – P. 971-974.

c17. Мельников С.А., Савченко А.Г., Верклов М.М., Мельников А.С., Никонов В.И., Паршин А.П., Шаталов В.В., Афанасьев А.А., Кравцов В.А., Кругловская И.А., Лебедь А.Л., Назарова Н.В. Разработка технологий и оборудования для водородной обработки магнитотвёрдых сплавов системы Nd-Fe-B / Горный информационно-аналитический бюллетень. Тематическое приложение: Функциональные материалы. Особочистые металлические материалы функционального назначения. // М.: Изд-во МГГУ. – 2005. – С. 33-52.

c18. Menushenkov V.P., Savchenko A.G. Effects of heat treatment on the magnetic properties of Nd-Fe-B based permanent magnets / in Proc. of the 7<sup>th</sup> Int. Workshop on RE Magn. and their Application. – Aug. 18-22, 2002, Newark, Delaware, USA. – Eds. by G.C. Hadjipanayis and M.J. Bonder // Conference Proceedings. – 2002. – P. 387–394.

c19. Менушенков В.П., Савченко А.Г. Термообработка, микроструктура и коэрцитивная сила спечённых магнитов на основе (Nd,Dy)-Fe-B / В сб. материалов российско-японского семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование». Под ред. Л.В. Кожитова. МИСиС-ULVAC, 25.03.2003г. // Москва. Изд-во МГИУ. – 2003. – С. 158-185.

c20. Menushenkov V., Savchenko A., Kursa M. Effects of additions and heat treatment on the microstructure and magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets / in Proc. of the 20<sup>nd</sup> Int. Conference on Metallurgy and Materials (METAL'2011). – May 18-20, 2011. – Brno, Czech Republic, EU // Conference Proceedings. – 2011. – 6 pp.

c21. Menushenkov V., Savchenko A., Skotnicová K., Kursa M. Effects of additions and heat treatment on the microstructure and magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets / – in Proc. of the 22<sup>nd</sup> Int. Conference on Metallurgy and Materials (METAL'2013). – 15-17.05.2013. – Brno, Czech Republic, EU // Conference Proceedings. – 2013. – 5 pp.

c22. Menushenkov V.P., Savchenko A.G., Stoliarov V.L., Zheleznyi M.V., Kolchugina N.B., Dormidontov N.A., Skotnitsova K., Koshkid'ko Yu. Simulation of demagnetization reversal and histeretic loops of (Nd,Pr)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B magnets at low temperatures // in Proc. of the 28<sup>th</sup> Int. Conf. on Metallurgy and Materials (METAL'2019). – May 22-24, 2019 // Brno, Czech Republic, EU. – 2019. – P. 1621-1627.

c23. Менушенков В.П., Назарова Н.В., Крутовская И.А., Савченко А.Г., Нарва В.К. Магнитные свойства и структура спеченных (Nd,Dy)-Fe-B магнитов, легированных добавкой Nb-Co / в сб. Тезисов XV Международной научной конференции по постоянным магнитам. 19 – 23 сентября 2005 г. // Суздаль, Россия. – 2005. – С. 114.

c24. Скуратовский Ю.Е., Добрынин Н.А., Моргунов А.С., Шакин А.В., Савченко А.Г. Влияние низкотемпературного отжига на коэрцитивную силу спеченных постоянных магнитов Nd-Fe-B / Горный информационно-аналитический бюллетень. Спец. вып.: «Функциональные металлические материалы». – Под общей ред. Чл.-корр. РАН Г.С. Бурханова // М.: Изд-во МГГУ. – 2007. – № ОВ1. – С. 199-208.

#### **- Патенты (р):**

р1. Беляев И.В., Бельшев А.С., Жуков Н.П., Зайчиков Ю.Е., Кривошеев Н.А., Калашников В.И., Пак З.П., Преображенский Н.К., Растегаев В.С., Савченко А.Г., Широков Р.В., Милехин Ю.М. Способ изготовления полимерных магнитов. Патент РФ № 2057379 Приоритет от 27.09.1993 г. // Бюллетень изобретений. 27.03.1996, № 9.

р2. Савченко А.Г., Менушенков В.П., Лилеев А.С. Материал для редкоземельных постоянных магнитов и способ его получения / Патент РФ № 2174261 Приоритет от 26.12.2000 г. // Бюллетень изобретений. – 2001. – № 27.

р3. Зинченко С.В., Федяшин И.И., Савченко А.Г., Булкин В.Г. Магнитный насос / Патент РФ № 2205294 Приоритет от 26.04.2001 г. // Бюллетень изобретений. – 27.05.2003, № 15.

### Список литературы, цитируемой в автореферате

1. Редкие и редкоземельные металлы в чёрной металлургии (дискуссия) // Редкие земли. – 2023. – № 1(10). – С. 70-74; Развитие рынка и технологий РМ и РЗМ // *ibidem* – С. 78-81.
2. Liu G.-Q., Xu P.-G., Zhang W.-J. Three-dimensional topological model of Nd-Fe-B ternary phase diagram and its vertical sections // *Sci. in China (Ser. A)*. – 1993. – Vol. 36(11). – P. 1386-1396.
3. Sugimoto S. Current Status and Recent Topics of Rare-Earth Permanent Magnets // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2011. – Vol. 44. – P. 110-118.
4. Harris I.R., Noble C., Bailey T. The hydrogen decrepitation of an Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> magnetic alloy // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1985. – Vol. 106. – P. L1-L3.
5. Пашков П.П., Покровский Д.В. Диаграмма состояния системы Fe-Nd-B и особенности структуры её сплавов // Труды ВНИИЭМ. Высокоэнергетические постоянные магниты и их применение в электромеханике. – 1987. – Т. 85. – С. 93-120.
6. Cui X.G., Cui C.Y., Cheng X.N., Xu X.J., Ma T.Y., Yan M., Wang C. Effects of alignment on the magnetic and mechanical properties of sintered Nd-Fe-B Magnets // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 563. – P. 161-164.
7. Sagawa M., Fujimura S., Togawa N., Yamamoto H., Matsuura Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe // *Journal of Applied Physics*. – 1984. – Vol. 55(6). – P. 2083-2087.
8. Столяров В.Л. Компьютерное моделирование в материаловедении: учебное пособие // Изд-во МГИУ, 2012. – 350 с.
9. Sagawa M., Hirosawa S., Tokuhara K., Yamamoto H., Fujimura S., Tsubokawa Y., Shimizu R. Dependence of coercivity on the anisotropy field in the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-type sintered magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – Vol. 61(8). – P. 3559-3561.
10. Kronmüller H., K.D. Durst, Martinek G. Angular dependence of the coercive field in sintered Fe<sub>77</sub>Nd<sub>15</sub>B<sub>8</sub> magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1987, 69(2), 149–157.
11. Givord D., Tenaud P., Viadieu T. Coercivity mechanisms in ferrite and rare earth transition metal sintered magnets (SmCo<sub>5</sub>, Nd-Fe-B) // *IEEE Trans. on Magnetics*, (1988) MAG-24, 1921–1923.
12. Rozendaal E. – Coercivity dependency of sintered NdFeB magnets on Al content and the Alloying Route // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1990. – Vol. 26(5). – P. 2631–2633.
13. Menushenkov V.P., Anderson S.J., Hoier R. Electron-microscopy investigations of microstructure in Fe-Nd alloys / in Proc. of the 20<sup>th</sup> Int. Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys. – Eds. by L. Schultz and K.-H. Müller // *Werkstoff-Infomationsgesellschaft, Frankfurt*. – 1998. – P. 97-106.
14. Gutfleisch O. Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes // *Journal of Physics D: Appl. Physics*. – 2000. – Vol. 33. – P. R157-R172.
15. Gaunt P. – Ferromagnetic domain wall pinning by a random array of inhomogeneities // *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties*. – 1983. – Vol. 48. – P. 261-276.
16. Martinek G., Kronmüller H. Influence of grain orientation on the coercive field in Fe-Nd-B permanent magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1990. – Vol. 86. – P. 177-183.
17. Henkel O. – Remanenzverhalten und Wechselwirkungen in hartmagnetischen Teilchenkollektiven // *Physica Status Solidi B*. – 1964. – Vol. 7(3). – P. 919-929.
18. Hadjipanayis G.C., Kim A. Domain wall pinning versus nucleation of reversed domains in R-Fe-B magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1988. – Vol. 63(8). – P. 3310-3315.