

МИНАКОВА Светлана Михайловна

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

05.02.01 – Материаловедение (Металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2006

Работа выполнена в Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете).

Научный руководитель:

доктор технических наук,
профессор Ягодкин Ю. Д.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор Крапошин В.С.

кандидат физико-математических наук,
Мельников С.А.

Ведущая организация:

ИМЕТ им. А.А Байкова РАН

Защита состоится 15 июня 2006 г. в 16.30 на заседании диссертационного совета Д 212.132.03 при Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете) по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский пр. д.4, ауд.607

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного института стали и сплавов.

Автореферат разослан 15 мая 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н

Я.М.Муковский

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации. Развитие современной техники немыслимо без использования новых материалов, обладающих заданным комплексом свойств. Особое место среди этих материалов занимают магнитотвердые сплавы, которые широко используются в электро- и радиотехнической, электронной и приборостроительной отраслях промышленности, в компьютерной и медицинской технике. Стоимость ежегодно производимых в мире постоянных магнитов из разных материалов составляет несколько миллиардов долларов. В этом объеме значительную долю составляют сплавы на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, обладающие уникальными магнитными свойствами. Причем в последние годы наблюдается заметное увеличение объема производства сплавов Nd-Fe-B с нанокристаллической структурой. По экспертным оценкам производство магнитов из этих сплавов с 2000 г. должно увеличиться за последующие 10 лет в 4 раза. Наносплавы Nd-Fe-B, в том числе легированные Co и другими элементами, получают разными способами. Технологии быстрой закалки, в частности, метод центробежного распыления, используются для промышленного производства нанокристаллических сплавов Nd-Fe-B. Кроме того, для получения нанокристаллических сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ используются механохимические методы, физическое осаждение из пара и другие способы.

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению нанокристаллических сплавов на основе системы Nd-Fe-B, закономерности формирования структуры и свойств этих сплавов, а также влияние разных методов получения на эти закономерности изучены недостаточно. Это существенно затрудняет совершенствование существующих технологий производства данных сплавов, а также разработку новых методов их получения и новых сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Целью работы являлось изучение закономерностей формирования структуры нанокристаллических сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в процессе их получения разными методами и исследование влияния структурных характеристик на магнитные свойства этих сплавов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование методами рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии фазового состава сплавов, размера кристаллитов, микродеформации решетки фаз и морфологии частиц, а также анализ влияния структурных характеристик на магнитные свойства сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, полученных:

- центробежным распылением с последующим кристаллизационным отжигом;

- измельчением в высокоэнергетической шаровой мельнице с последующим кристаллизационным отжигом;

- интенсивной пластической деформацией с последующим кристаллизационным отжигом;

2. Выявление общих черт и особенностей формирования структуры и свойств нанокристаллических сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, полученных разными методами.

Научная новизна проведенного исследования заключается в установлении общих черт и особенностей изменения фазового состава, размера кристаллитов фаз и микродеформаций их решеток в процессах получения нанокристаллических сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ центробежным распылением, измельчением в высокоэнергетической шаровой мельнице и интенсивной пластической деформацией кручением с последующим кристаллизационным отжигом.

Выявлено влияние структурных характеристик на магнитные свойства данных сплавов. Определена зависимость коэрцитивной силы распыленного сплава от содержания в нем аморфной фазы. Изучено влияние количества Fe и Co, добавляемых в смеси $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+\text{Fe}$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+\text{Co}$ на содержание аморфной фазы, формируемой при измельчении смесей в мельнице. Изучено растворение Co в фазах нанокристаллических сплавов Nd-Fe-Co-B, полученных механохимическим методом.

Показано, что результаты измерения размеров кристаллитов фаз с помощью рентгеноструктурного анализа удовлетворительно совпадают с данными, полученными методами просвечивающей электронной микроскопии и высокоразрешающей растровой электронной микроскопии. Магнитные измерения нанокристаллического сплава, полученного измельчением в высокоэнергетической мельнице смеси $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+7\%\text{Co}$ с последующим отжигом, показали, что даже в сверхбольшом поле 48 Тл, превышающем поле анизотропии соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в 7 раз, магнитное насыщение не наступает. Установлено, что коэрцитивная сила порошков, полученных механохимическим методом заметно выше, чем у порошков, полученных методом центробежного распыления, что связано с отличием размеров кристаллитов фаз.

Практическая значимость работы состоит в возможности использовать установленные закономерности для совершенствования технологии производства сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а также в применении предложенных рентгенографических методик определения фазового состава и размеров кристаллитов фаз в сплавах Nd-Fe-B для контроля технологических процессов их производства.

Результаты работы были использованы для совершенствования технологии производства быстрозакаленных магнитных порошков Nd-Fe-Co-B в ГУП НТЦ «ВНИИНМ-Прогресс».

Апробация работы. Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на 2-ом научно-техническом семинаре «Наноструктурные материалы-2002: Беларусь-Россия» (Москва, 2002); 4-й международной конференции по механохимии и механическому легированию INCOME-2003 (Брауншвейг, Германия, 2003); XIV международной конференции по постоянным магнитам (Суздаль, 2003); IV Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2003); 1-ой Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2004» (Москва, 2004); Московском международном симпозиуме по магнетизму (Москва, 2005); XV международной конференции по постоянным магнитам (Суздаль, 2005).

По теме диссертации опубликованы 4 статьи и 9 тезисов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованных источников из 117 наименования, изложена на 130 страницах, включая 68 рисунков и 28 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обсуждается научная актуальность и практическое значение проведенного исследования.

ГЛАВА 1 представляет собой аналитический обзор литературы, посвященной исследованиям структуры и свойств сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Представлены результаты исследования фазовой диаграммы тройной системы Nd-Fe-B. Рассмотрены особенности перемagnetизации высокоанизотропных ферромагнетиков и перемagnetизация малых однодоменных частиц. Изложены результаты работ, в которых найден критический размер, при котором частицы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$ переходят в однодоменное состояние. Проанализированы работы, в которых изучались магнитные свойства нанокристаллических сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и их связь со структурными характеристиками. Описаны способы изготовления постоянных магнитов из сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Рассмотрено влияние дополнительного легирования кобальтом, железом и другими элементами на структуру и свойства нанокристаллических сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Глава заканчивается формулированием цели и постановкой задач исследования.

В **ГЛАВЕ 2** описываются материалы и методы исследования. В качестве материалов для исследования влияния механохимической обработки на структуру и свойства в работе использовали порошки, полученные измельчением в высокоэнергетической мельнице смесей порошков $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + x\% \alpha\text{-Fe}$, где $x = 0, 7, 20, 40$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + y\% \text{Co}$, где $y = 5, 7, 10$.

Порошки обрабатывались в высокоэнергетической центробежной мельнице планетарного типа АГО-2У с двумя герметизируемыми барабанами, в которые загружались измельчаемый

материал и рабочие тела – шарики из стали ШХ15 диаметром 3 - 6 мм. Измельчение проводилось в атмосфере аргона. Соотношение масс измельчаемого материала и шаров составляло 1 : 10. Скорость вращения водила во время помола была более 1000 об/мин.

Кроме того, были исследованы быстрозакаленные порошки, полученные методом центробежного распыления. Химический состав этих сплавов приведен в табл.1. Отметим что, быстрозакаленные сплавы также содержали Al и Tb (менее 0,1 %). Сплавы готовили прямым плавлением исходных компонентов в вакуумной индукционной печи УППФ-3М в атмосфере аргона. Центробежное распыление производилось на установке «Центр-2» в ГУП НТЦ «ВНИИНМ-Прогресс».

Таблица 1 - Химический состав сплавов, полученных методом центробежного распыления

Номер сплава	Концентрация, масс. %					
	Fe	B	Nd	Ti	Co	Nb
a1147	осн.	1,37	27,6	0,98	4,67	<0,01
a1148	осн.	2,12	26,9	0,068	0,16	1,98
a1177	осн.	1,17	25,2	0,1	6,71	-
a1176	осн.	1,74	25,2	0,079	5,52	1,85
a1175	осн.	1,48	26,0	1,01	0,15	-

Гомогенизированные образцы на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, имеющие форму диска с диаметром около 5 мм и толщиной около 0,2 мм были подвергнуты интенсивной деформации кручением (ИПДК) под высоким давлением ($P = 5$ ГПа) при числе оборотов пуансона $n = 2,5$ и 8.

Кристаллизационные отжиги вели на лабораторных печах в вакууме.

Качественный и количественный фазовый состав, размер кристаллитов и микродеформации решеток фаз в сплавах определялись с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА). Съёмки проводились на дифрактометрах типа ДРОН с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Учитывая сложный вид дифрактограммы фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, для обработки дифракционных спектров использовался компьютерный анализ, в частности, модифицированный метод Ритвельда.

Изучение морфологии и определение размеров кристаллитов порошковых образцов проводилось на растровом электронном микроскопе LEO Gemini 1530 SEM и просвечивающем электронном микроскопе JEM-100CX II. Мессбауэровские исследования производили на автоматизированном ЯГР-спектрометре фирмы «Метронекс».

Магнитные свойства измеряли при комнатной температуре на вибромагнетометре VSM-9600 фирмы LDJ в полях до 2,5 Тл с погрешностью не более 2 %. Кроме того, магнитные свойства порошков измеряли при 20⁰С на установке для импульсного намагничивания в сверхбольших полях до 48 Тл, собранной в Институте металлических материалов, IFW Dresden.

В ГЛАВЕ 3 представлены результаты исследования сплавов системы Nd-Fe-B, полученных методом центробежного распыления, измельчением в мельнице и ИПДК.

3.1. Исследование структуры и свойств сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, полученных методом центробежного распыления

Показано, что после центробежного распыления сплавы Nd-Fe-B могут иметь аморфно-кристаллическую структуру, и содержать, наряду с аморфной фазой, кристаллические фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$. Поэтому количественный фазовый анализ этих сплавов был проведен с использованием усовершенствованной рентгенографической методики, основанной на сравнении интенсивностей линий образца и кристаллического эталона. В качестве эталона использовался порошок однофазного сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Согласно результатам рентгеноструктурного исследования непосредственно после центробежного распыления доля аморфной фазы в сплавах варьировалась от 30 до 100 об.%. На рис. 1 в качестве иллюстрации приведена дифрактограмма сплава a1147, содержащего после распыления (35 ± 4) об.% аморфной фазы, (57 ± 3) об.% $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и (8 ± 1) об.% $\alpha\text{-Fe}$.

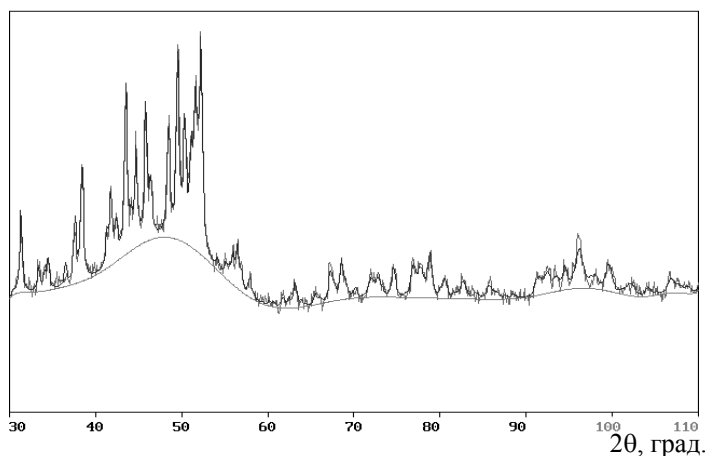


Рис. 1 - Дифрактограмма сплава a1147 с выделенной диффузной линией от аморфной фазы

Размеры кристаллитов фаз, в сплавах со степенью аморфизации 30-35 об.% составляли 31-36 нм, а в сплавах со степенью аморфизации 65-70 об.% – 13-26 нм.

На рис. 2 приведена зависимость коэрцитивной силы порошков, полученных центробежным распылением, от содержания в них аморфной фазы. Видно, что коэрцитивная сила образцов заметно снижается с ростом количества аморфной фазы (до $\mu_0 H_c = 0,014$ Тл), что можно объяснить ее достаточно легким перемагничиванием.

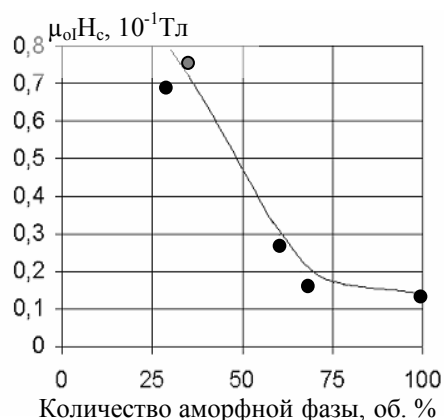


Рис. 2 - Зависимость коэрцитивной силы порошков от содержания в них аморфной фазы

Порошки распыленных сплавов были подвергнуты отжигу в лабораторной печи в вакууме при температурах 670, 690, 710, 730, 750 и 770 °С в течение 6 мин. В табл. 2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа некоторых отожженных порошков. Микродеформация решетки фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в образцах до и после отжига была близка к нулю, а фазы $\alpha\text{-Fe}$ составляла 0,2-0,4 %.

На рис. 3 представлены кривые размагничивания образцов из сплава a1175, который не содержал Co и Nb и его химический состав был близок к $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, после отжигов при различных температурах.

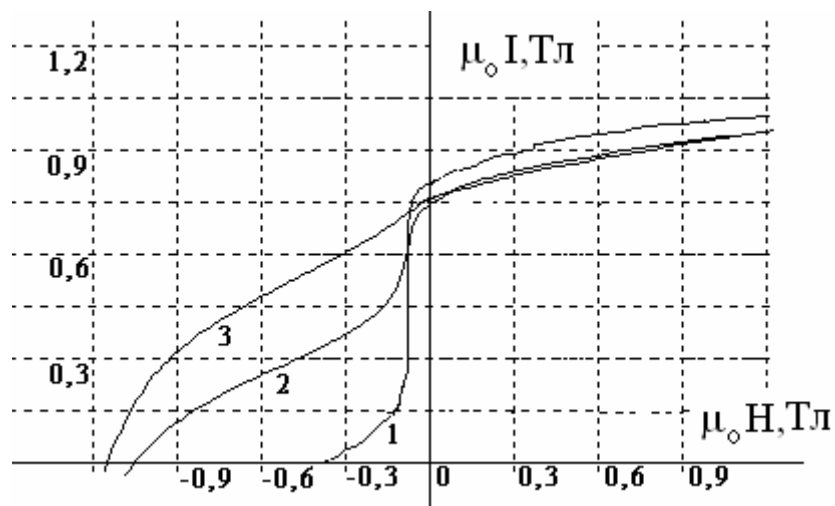


Рис. 3 - Кривые размагничивания образцов из сплава a1175 после отжигов при температуре 670 °С (1), 690 °С (2), 770 °С (3)

Сплав, отожженный при температуре 670 °С, имел низкие магнитотвердые свойства, причем при размагничивании образца в полях близких к -0,1 Тл наблюдается резкое падение намагниченности. Такое поведение можно объяснить легким перемангничиванием аморфной фазы, присутствующей в образце (табл. 2). В полях $\mu_0 H < -0,1$ Тл процесс размагничивания определяется

размагничиванием магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и, в результате, коэрцитивная сила достигает 0,4 Тл. После отжига при температуре 690 °С количество аморфной фазы уменьшилось приблизительно в 2 раза, а содержание $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ увеличилось (до 82 ± 2 %), что согласуется с ходом кривой размагничивания 2 на рис.3.

Таблица 2 - Результаты рентгеноструктурного анализа быстрозакаленных порошков после отжига

Номер сплава	$T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав	Содержание, об. %	Средний размер кристаллитов, $\langle D \rangle$, нм
a1175	670	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $\alpha\text{-Fe}$ аморфная Nd_2O_3 (D5.2)	74 ± 2 8 ± 1 16 ± 4 $2,0 \pm 0,5$	44 ± 4 19 ± 3 - 11 ± 2
	750	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $\alpha\text{-Fe}$ Nd_2O_3 (D5.2)	91 ± 2 8 ± 1 $2,0 \pm 0,5$	49 ± 5 20 ± 3 12 ± 2
	770	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $\alpha\text{-Fe}$ Nd_2O_3 (D5.2)	94 ± 2 5 ± 1 $1,0 \pm 0,5$	52 ± 5 20 ± 3 -
a1177	690	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $\alpha\text{-Fe}$ Fe_{23}B_6 (D8.4) Nd_2O_3 (D5.2)	81 ± 2 11 ± 1 6 ± 1 $2,0 \pm 0,5$	49 ± 5 30 ± 8 10 ± 2 -
	750	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $\alpha\text{-Fe}$ Fe_{23}B_6 (D8.4) Nd_2O_3 (D5.2)	81 ± 2 12 ± 1 5 ± 1 $2,0 \pm 0,5$	53 ± 5 42 ± 8 12 ± 2 -
	810	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $\alpha\text{-Fe}$ Fe_{23}B_6 (D8.4) Nd_2O_3 (D5.2)	81 ± 2 14 ± 1 $3 \pm 0,9$ $2,0 \pm 0,5$	59 ± 6 30 ± 5 12 ± 2 -
a1148	710	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $\alpha\text{-Fe}$ Fe_{23}B_6 Nd_2O_3 (D5.2)	76 ± 2 8 ± 1 15 ± 2 $1,0 \pm 0,5$	35 ± 4 25 ± 3 10 ± 3 -
	750	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $\alpha\text{-Fe}$ Fe_{23}B_6 Nd_2O_3 (D5.2)	75 ± 2 10 ± 1 14 ± 1 $1,0 \pm 0,5$	41 ± 4 30 ± 3 12 ± 2 -

Кривые размагничивания порошков, отожженных при температурах 750 и 770 °С, слабо отличались, что связано с их близкими фазовым составом и размером кристаллитов фаз. Фрагмент дифрактограммы образца из сплава a1175, отожженного при 750 °С, представлен на рис. 4, из которого видно, что процесс кристаллизации завершился полностью.

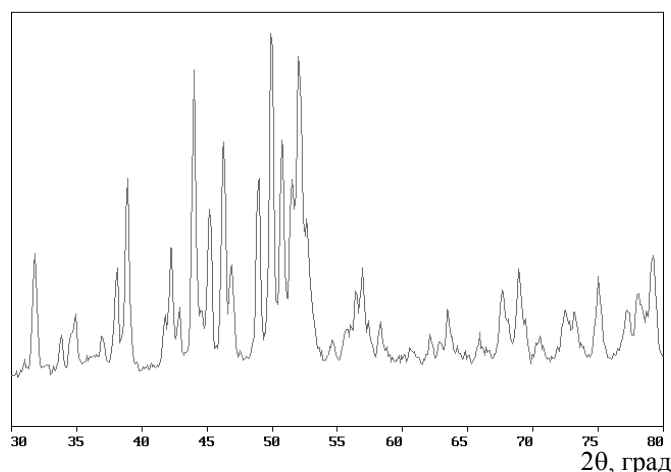


Рис. 4 - Фрагмент дифрактограммы образца из сплава a1175, отожженного при 750⁰С

Кривые размагничивания образцов из сплава a1177, отожженных при различных температурах, были гладкими и слабо зависящими от температуры отжига. В качестве иллюстрации, на рис. 5 представлены кривые для образцов, отожженных при температурах 690 и 810 ⁰С, кривые размагничивания остальных образцов лежали между ними. Фазовый состав образцов и размер кристаллитов фаз практически не менялись с изменением температуры отжига. Порошки имели кристаллическую структуру и содержали фазы Nd₂Fe₁₄B, α-Fe, Fe₂₃B₆ и оксид Nd₂O₃ (табл.2). Отметим, что в образце, отожженном при достаточно низкой температуре 690 ⁰С, успевал полностью пройти процесс кристаллизации за время отжига, что можно связать с высоким содержанием кобальта в сплаве.

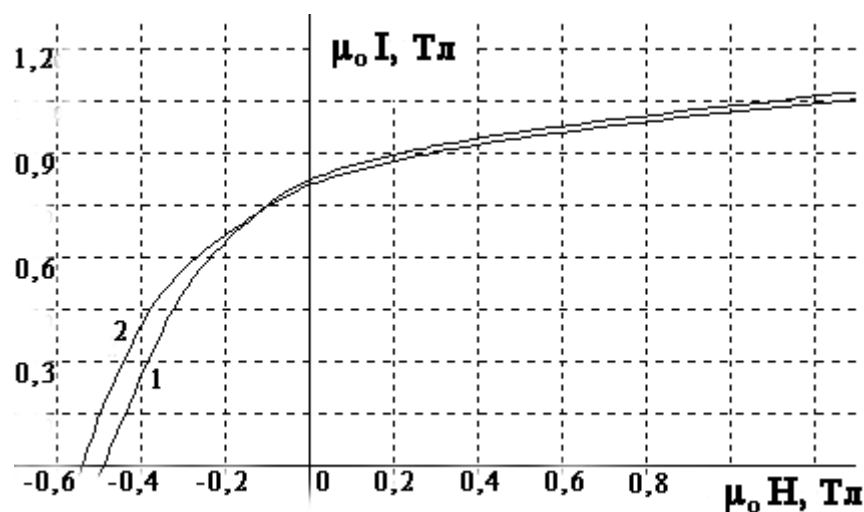


Рис. 5 - Кривые размагничивания образцов из сплава a1177, отожженных при температурах 690 ⁰С (1) и 810 ⁰С (2)

Магнитные свойства, фазовый состав и размеры кристаллитов фаз в сплаве a1176, который содержал заметное количество Со (табл.1), также, как и в сплаве a1177, слабо зависели от температуры отжига. Однако в этом сплаве содержание фазы Nd₂Fe₁₄B было несколько ниже

(около 70 об.%), а количество борида Fe_{23}B_6 выше (около 15 об.%), чем в образцах из сплава a1177, что можно объяснить более высоким содержанием бора.

В сплавах a1147 и a1148 с меньшей степенью аморфизации после распыления, по сравнению с выше описанными сплавами, фазовый состав, а, следовательно, и магнитные свойства заметно зависели от температуры отжига. В сплаве a1148, не содержащем Co, отожженном при температуре 690°C обнаружено небольшое количество аморфной фазы. В качестве примера в табл. 2 приведены фазовый состав и размеры кристаллитов в сплаве a1148 после отжига. Заметим, что в сплаве a1147 вместо борида Fe_{23}B_6 обнаружен борид Fe_3B .

Морфология частиц распыленных сплавов была исследована методом растровой электронной микроскопии. Непосредственно после распыления они имели вид ленточек толщиной 20-30 мкм, шириной 0,5-1,0 мм и длиной до 10 мм. После дополнительного измельчения частицы представляли собой чешуйки удлиненной формы с линейным размером 40-150 мкм. При отжиге морфология частиц не менялась. Эти частицы, очевидно, содержали нанокристаллиты указанных выше фаз. Данное представление подтверждается известными из литературы электронно-микроскопическими исследованиями.

Результаты проведенных ранее исследований структуры и свойств сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а также данные настоящей работы обобщены на рис. 6, где представлена зависимость коэрцитивной силы и остаточной намагниченности образцов от суммарного содержания магнитомягких фаз ($\alpha\text{-Fe}$ и боридов железа).

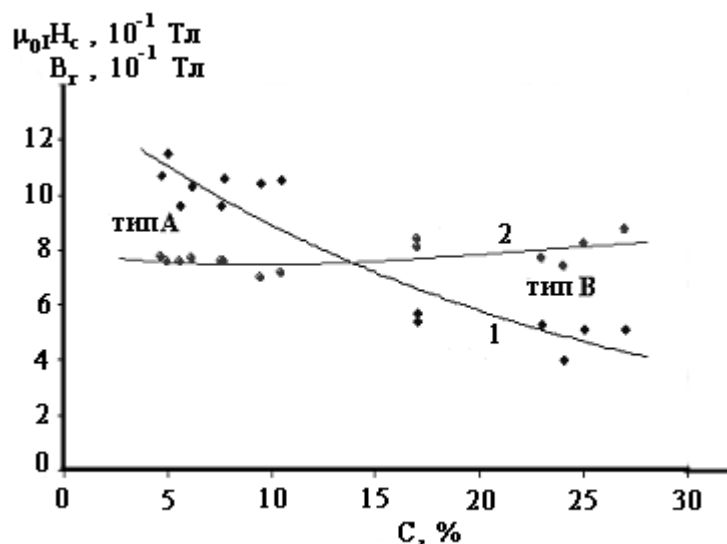


Рис. 6 - Зависимость коэрцитивной силы $\mu_0 H_c$ (1) и остаточной намагниченности $\mu_0 B_r$ (2) образцов от содержания в них магнитомягких фаз

Видно, что все сплавы можно разделить на два типа. Тип А – высококоэрцитивные сплавы ($\mu_0 H_c \geq 1$ Тл) и тип В - сплавы со средним уровнем коэрцитивной силы ($\mu_0 H_c = 0,4 - 0,6$ Тл).

Сплавы типа А имеют химический состав, близкий к $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В этих сплавах содержание фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ составляет не менее 90 %, остальное $\alpha\text{-Fe}$ и небольшое количество оксидов неодима (~1 %). В сплавах типа В содержание неодима заметно ниже, чем в фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Сплавы этого типа содержат фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (70-80 %), а также $\alpha\text{-Fe}$ и бориды Fe_{23}B_6 или Fe_3B , а также небольшое количество оксидов неодима (~1 %). При относительно небольшой коэрцитивной силе они обладают достаточно высокими остаточной намагниченностью $\mu_0 I_r$ и энергетическим произведением $(\text{BH})_{\text{max}}$ (до 80 кДж/м³).

3.2 Структура и свойства сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после обработки в высокоэнергетической мельнице и отжига

3.2.1 Структура и свойства сплава Nd-Fe-B после обработки в высокоэнергетической мельнице и отжига

Реализация методики рентгенографического фазового анализа аморфно-кристаллических сплавов после измельчения в мельнице также была основана на сравнении интенсивностей линий образца и кристаллического эталона, но в качестве эталона использовался порошок Ni, дифрактограмма которого хорошо описывалась в рамках кинематической теории рассеяния.

По данным рентгеноструктурного анализа измельчение в мельнице приводит к распаду фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в сплавах Nd-Fe-B на $\alpha\text{-Fe}$ и аморфную фазу. Вероятно, такой характер превращения связан с тем, что согласно диаграмме состояния фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ образуется по перитектической реакции из жидкой фазы и $\alpha\text{-Fe}$.

На рис. 7, в качестве примера, представлены дифрактограммы порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в исходном состоянии (1) и после измельчения (2). Хорошо видно гало аморфной фазы (в районе углов $2\theta \approx 30\text{-}60$ град.), а также линии $\alpha\text{-Fe}$ и оксида NdO. Образование небольшого количества NdO (~1 %), очевидно, обусловлено высокой химической активностью Nd.

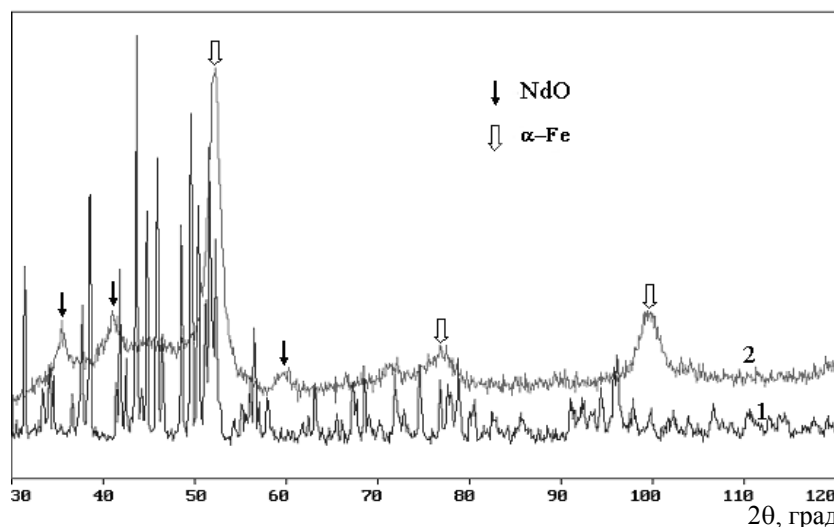


Рис. 7 - Дифрактограммы порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в исходном состоянии (1) и после измельчения (2)

Измельчение в мельнице приводит к формированию дисперсных кристаллитов α -Fe с размером около 10 нм и высоким уровнем микродеформации решетки (около 1 %). В зависимости от содержания железа в исходной смеси, изменялась объемная доля фаз после измельчения (рис.8).

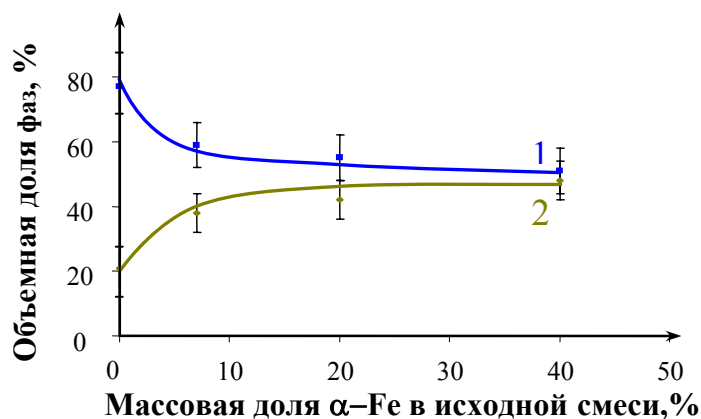


Рис. 8 - Содержание аморфной фазы (1) и α -Fe (2) в порошках после 2-х часового измельчения в мельнице

Измельченные порошки обладали низкими магнитными свойствами, в частности, коэрцитивная сила $\mu_0 H_c$ составляла менее 0,05 Тл.

Показано, что отжиг при температуре 670 °С в течение 3 мин приводит к завершению процесса кристаллизации. Отожженные образцы содержали нанокристаллиты $Nd_2Fe_{14}B$ с размером 25 - 30 нм и α -Fe с размером 15-18 нм. Данные исследования указывают, что при отжиге происходит небольшой рост кристаллитов α -Fe, снижение величины микродеформации его решетки до 0,1-0,2 % и увеличение содержание оксида NdO (до 5 – 8 %).

Количество фаз $Nd_2Fe_{14}B$ и α -Fe в отоженных порошках зависит от состава исходной смеси. Рост содержания α -Fe в исходном порошке, как и следовало ожидать, приводит к его увеличению в порошках, подвергнутых отжигу (рис. 9).

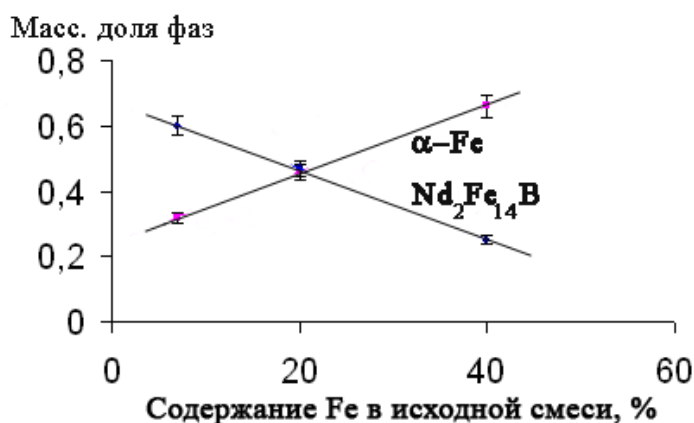
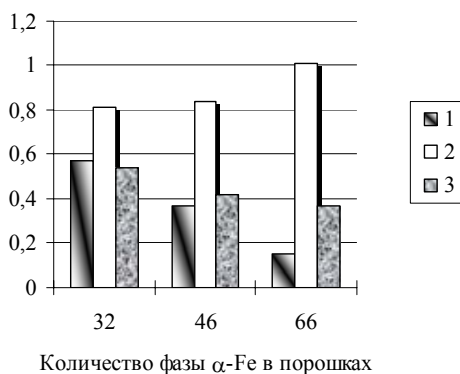


Рис. 9 - Содержание α -Fe и $Nd_2Fe_{14}B$ в порошках после измельчения и отжига

Результаты качественного фазового анализа мессбауэровских спектров измельченных и отожженных порошков согласуются с данными РСА.

В результате отжига происходит резкое увеличение магнитных свойств порошков. При этом значения коэрцитивной силы $\mu_0 H_c$, остаточной индукции B_r и энергетического произведения $(BH)_{\max}$ существенно зависят от фазового состава порошка, что хорошо видно по гистограммам, приведенным на рис. 10.



1- $\mu_0 H_c$, Тл; 2 - B_r , Тл; 3 - $(BH)_{\max}$, 10^2 кДж/м³

Рис. 10 – Зависимость магнитных свойств порошков после отжига от доли фазы α -Fe в порошках

Видно, что с ростом содержания α -Fe остаточная индукция растет, а коэрцитивная сила и энергетическое произведение уменьшаются.

3.2.2 Структура и свойства сплава Nd-Fe-Co-B после обработки в высокоэнергетической мельнице и отжига

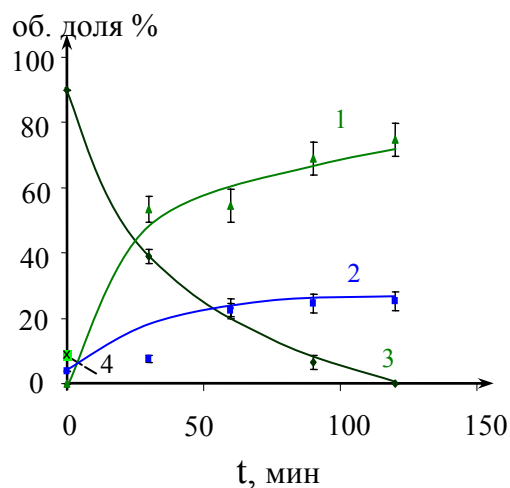
Согласно литературным данным Co оказывает положительное влияние на магнитные свойства сплавов Nd-Fe-B, что подтвердили результаты, полученные при исследовании нанокристаллических сплавов Nd-Fe-Co-B, полученных методом центробежного распыления. Поэтому представлялось интересным исследовать влияние Co на структуру и свойства сплавов Nd-Fe-B после обработки в высокоэнергетической мельнице и отжига.

Для изучения кинетики аморфизации были произведены помолы различной длительности от 30 мин до 2 ч смеси порошков $Nd_2Fe_{14}B + 7\%$ Co при скорости вращения водила мельницы 1015 об/мин.

По данным РСА в результате измельчения происходит реакция $Nd_2Fe_{14}B + Co \rightarrow$ аморфная фаза + α -Fe. При этом формируются кристаллиты α -Fe с размером около 10 нм и высоким уровнем микродеформации решетки (около 0,6 %). Измельченные порошки обладали низкими магнитотвердыми свойствами, в частности, коэрцитивная сила измельченной смеси $Nd_2Fe_{14}B + 5\%$ Co составляет $\mu_0 H_c < 0,02$ Тл.

Кинетика изменения содержания фаз в сплаве в процессе измельчения представлена на рис.

11. Видно, что в ходе измельчения количество фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ уменьшается, а количество аморфной фазы и $\alpha\text{-Fe}$ растет, и уже после двух часов измельчения порошок состоит только из аморфной фазы и $\alpha\text{-Fe}$.



1 – аморфная фаза; 2 – $\alpha\text{-Fe}$; 3 – $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; 4 – Co.

Рис. 11 – Изменение соотношения массовых долей фаз в сплаве в процессе измельчения

По данным рентгеноструктурного анализа уже после 30 мин измельчения линий кобальта на дифрактограмме не обнаруживается. Очевидно, кобальт растворяется в присутствующих в образце фазах. Кроме того, добавление кобальта в измельчаемую смесь по сравнению с добавлением железа приводит к увеличению количества аморфной фазы в измельченных порошках (от 60 до 75 об.%). Однако количество Co в исходной смеси $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + y\% \text{Co}$ при $y = 5, 7, 10$ практически не влияло на долю аморфной фазы в измельченном порошке.

Аморфизированный порошок далее подвергался кристаллизационному отжигу при различных температурах (от 650°C до 770°C) в течение 6 мин. По результатам РСА отожженные сплавы содержали фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$. Так же в процессе отжига, из-за высокой химической активности неодима, образовались оксиды неодима (NdO , Nd_2O_3 (тип D5.2), Nd_2O_3 (тип D5.3)). Причем уже при отжиге при температуре 650°C в течение 6 мин кристаллизация проходит до конца, т.е. аморфная фаза исчезает.

При увеличении температуры отжига с 650 до 770°C происходит увеличение количества фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с (66 ± 2) до $(74 \pm 2)\%$ и уменьшение количества $\alpha\text{-Fe}$ с (24 ± 2) до $(16 \pm 1)\%$. Общее количество оксидов неодима практически не зависит от температуры отжига и остается постоянным при ее увеличении (на уровне 10 %).

Отжиг также приводит к резкому уменьшению микродеформации решеток $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$. При увеличении температуры отжига наблюдается рост среднего значения размеров кристаллитов

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с (23 ± 3) до (36 ± 4) нм и $\alpha\text{-Fe}$ с (12 ± 2) до (31 ± 4) нм.

На рис. 12, в качестве примера, приведен мессбауэровский спектр на ядрах ^{57}Fe порошка, полученного измельчением смеси $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ + 7% Co с последующим отжигом при температуре 690°C . Он представляет собой суперпозицию секстета линий от атомов Fe в фазе $\alpha\text{-Fe}$ и шести секстетов линий от атомов Fe, расположенных в шести кристаллографически неэквивалентных позициях решетки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

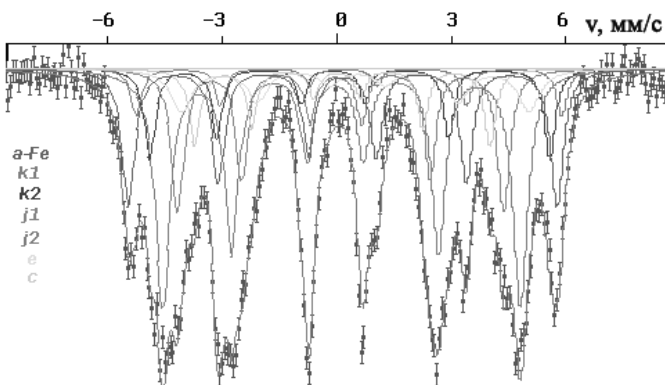


Рис. 12 - Мессбауэровский спектр порошка сплава Nd-Fe-Co-B

Отмечено, что интенсивность секстета линий от атомов Fe в позиции k2 заметно уменьшается (приблизительно в 3 раза) по сравнению с “чистой” (без Co) фазой $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, что свидетельствует о частичном замещении атомами Co атомов Fe в этой позиции. Эффективное магнитное поле на ядрах атомов Fe ($H_{\text{эф}}$) в позиции k2 также заметно увеличивается, что может быть объяснено частичным замещением атомов Fe атомами Co в этой позиции. Кроме того, наблюдалось увеличение эффективного магнитного поля $H_{\text{эф}}$ для фазы $\alpha\text{-Fe}$, что указывало на растворение Co в этой фазе.

Таким образом можно сделать вывод, что Co распределяется между $\alpha\text{-Fe}$ и основной фазой $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, в которой занимает преимущественно положения k2. Содержание Co в фазе $\alpha\text{-Fe}$ было оценено, используя известную из литературы зависимость $H_{\text{эф}}$ для этой фазы от концентрации Co. А содержание Co в фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ было определено, исходя из представления о том, что снижение интенсивности линий атомов Fe в позиции k2 пропорционально уменьшению числа атомов Fe в этой позиции вследствие их замещения атомами Co. Определено, что кобальта в фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ растворено существенно больше, чем в фазе $\alpha\text{-Fe}$.

Морфология частиц и содержащихся в них кристаллитов в порошках, полученных механохимическим методом, была исследована методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Показано, что частицы порошка имеют относительно равноосную форму и размер порядка 0,1-1 мкм. В качестве примера, на рис. 13 представлено темнопольное изображение частицы порошка с размером около 0,4 мкм, полученное в просвечивающем

электронном микроскопе. (Темнопольное изображение получали, помещая объективную диафрагму в область наблюдаемых на электронограмме дифракционных кольцевых отражений от $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$). На границах частицы, в тех местах, где удалось ее просветить, видны кристаллиты фаз с размером 25-30 нм, но есть более мелкие, с размером 10-15 нм. По данным РСА размеры кристаллитов фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$ в этом образце составляли (27 ± 3) и (14 ± 2) нм, соответственно.

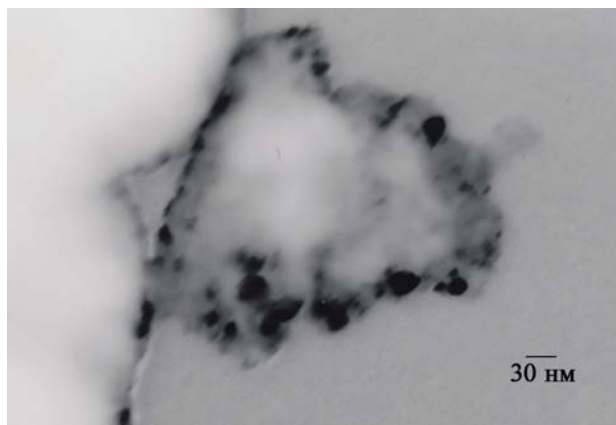


Рис. 13 - Электронно-микроскопическое изображение частицы порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+7\% \text{Co}$ после измельчения и отжига при $T=690^\circ\text{C}$ ($\times 100\,000$)

На изображении частицы порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+7\% \text{Co}$ после измельчения и отжига при $T=690^\circ\text{C}$, полученном в растровом электронном микроскопе в режиме высокого разрешения (с увеличением 150000 раз), видно значительно число «микровыступов» с размером 30-40 нм и 10-20 нм, соответственно, которые можно интерпретировать как изображения нанокристаллитов. С учетом результатов РСА можно отождествлять крупные «микровыступы» с кристаллитами фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а мелкие – с фазой $\alpha\text{-Fe}$.

В результате отжига сформировались высокие магнитные свойства порошков. Рис. 14 иллюстрирует изменение магнитных свойств в измельченном порошке $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+7\%\text{Co}$ после отжига. С ростом температуры отжига повышается коэрцитивная сила и падает остаточная намагниченность. Это связано с ростом содержания фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и уменьшением количества $\alpha\text{-Fe}$.

Как видно, энергетическое произведение $(BH)_{\text{max}}$ изменяется по кривой с максимумом, который соответствует температуре отжига $690\text{-}710^\circ\text{C}$. Поэтому в дальнейшем для измельченных смесей $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+5\% \text{Co}$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+10\% \text{Co}$ был выбран именно этот температурный интервал отжига. Количество фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$ для первой смеси после отжига составляло (76 ± 2) и $(16\pm1)\%$, а для второй – (63 ± 2) и $(27\pm2)\%$, соответственно. Количество оксидов неодима, также как и для смеси $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+7\% \text{Co}$, оставалось постоянным при изменении температуры отжига.

Анализ результатов магнитных измерений позволяет сделать вывод, что с увеличением количества кобальта в сплаве его коэрцитивная сила падает, а остаточная намагниченность растет. При добавлении в исходную смесь 5 % Co $\mu_{0l}H_c=0,89$ Тл и $\mu_0I_r=0,80$ Тл, а при 10 % Co - $\mu_{0l}H_c=0,70$ Тл и $\mu_0I_r=0,89$ Тл.

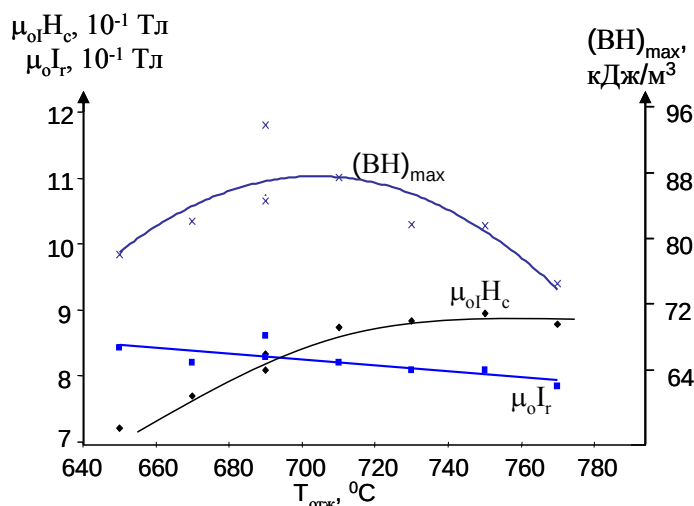


Рис. 14 – Изменение магнитных свойств в зависимости от температуры отжига в измельченном порошке $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 7\% \text{Co}$

Следует отметить, что размеры кристаллитов в сплавах с добавками железа и кобальта, отожженными при одинаковой температуре, в пределах ошибки можно считать одинаковыми. Однако, например, сплав с добавкой 7 % Fe, отожженный при 670°C имел более низкие свойства ($\mu_{0l}H_c=0,6$ Тл, $(BH)_{\max}=54$ кДж/м³), чем сплав с 7 % Co ($\mu_{0l}H_c=0,8$ Тл, $(BH)_{\max}=94$ кДж/м³). Одной из причин этого является то, что количество основной магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в сплаве с Fe после отжига заметно меньше ($60\pm 2\%$), чем в сплавах легированных Co ($74\pm 2\%$).

Отметим, что измерения магнитных свойств нанокристаллических сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при комнатной температуре на установке для импульсного намагничивания показали, что даже в сверхбольшом поле 48 Тл, превышающем поле анизотропии $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ приблизительно в 7 раз, магнитное насыщение не наступает. Причины этого явления требуют дальнейшего изучения. Возможно, одной из причин является наличие небольшого количества частиц, находящихся в суперпарамагнитном состоянии.

Необходимо отметить, что коэрцитивная сила порошков, полученных измельчением в высокоэнергетической мельнице ($\mu_{0l}H_c\approx 0,6-0,9$ Тл), заметно выше, чем у порошков, полученных методом центробежного распыления и имеющих близкие химический и фазовый составы ($\mu_{0l}H_c\approx 0,4-0,6$ Тл). Это объясняется, прежде всего, тем, что размеры кристаллитов фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$ в порошках, полученных механохимическим методом заметно ниже (в 1,5-2 раза), чем в порошках, изготовленным методом центробежного распыления.

3.4 Структура и свойства сплава Nd-Fe-B после интенсивной пластической деформации кручением и отжига

Согласно результатам РСА сплав в исходном состоянии (после гомогенизирующего отжига) содержал фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и около 5 % $\alpha\text{-Fe}$. Интенсивная пластическая деформация кручением приводит к частичному распаду фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на $\alpha\text{-Fe}$ и аморфную фазу. С ростом степени деформации (величины n) распад фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ протекает в большей степени: при $n=2,5$ оборотов в образце было (11 ± 5) об.% аморфной фазы и (66 ± 3) об.% $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а при $n=8$ оборотов - (28 ± 4) об.% аморфной фазы и (34 ± 2) об.% $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Кроме того, происходит значительное измельчение кристаллитов до размера 7-13 нм и формирование в них очень высоких микродеформаций (около 1 %).

Коэрцитивная сила ($\mu_0 H_c$) литых сплавов не превышала 0,05 Тл. В результате деформации коэрцитивная сила заметно увеличивается: до 0,60 Тл при $n=2,5$ и до 0,25 Тл при $n=8$ (Магнитные измерения проводили при наложении поля параллельно поверхности образцов). Очевидно, что заметная коэрцитивная сила у образцов объясняется формированием дисперсных кристаллитов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с размером ниже критического для однодоменного состояния.

В результате отжига деформированных образцов при 600°C в течение 10 мин. наблюдается кристаллизация аморфной фазы. Кроме того, вероятно, из-за высокой химической активности неодима наблюдается его частичное окисление и формирование оксидов Nd_2O_3 и NdO . В образце, деформированном при $n=2,5$ оборота, содержание фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после отжига составляло 60-64 %, а фазы $\alpha\text{-Fe}$ – 29-34 %. В образце после деформации с $n=8$ оборотами и отжига доля фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ увеличилась до 59-64 %, а фазы $\alpha\text{-Fe}$ уменьшилась до 26-31 %. Отжиг приводит к некоторому росту кристаллитов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ до 22-29 нм, а величина микродеформаций снижается в 2-3 раза.

Магнитные свойства образца, деформированного с $n=2,5$ оборотов, после отжига меняются мало. Это объясняется тем, что после отжига количество фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ практически остается прежним, а содержание $\alpha\text{-Fe}$ возрастает немного. В образце, деформированном с $n=8$ оборотов, коэрцитивная сила после отжига заметно увеличивается (рис. 15), что обусловлено ростом количества фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в образце. Уменьшение намагниченности в максимальном приложенном поле можно связать с уменьшением содержания в образце фазы $\alpha\text{-Fe}$, имеющей более высокую намагниченность насыщения по сравнению с $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Таким образом, магнитные свойства отожженных образцов определяются соотношением в них доли магнитных фаз и дисперсными размерами их кристаллитов.

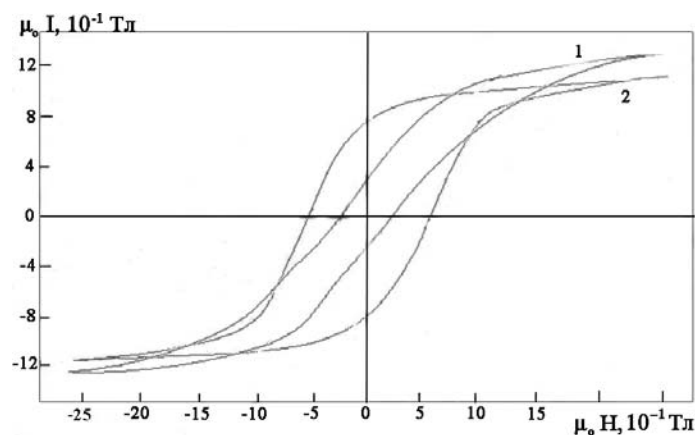


Рис. 15 – Петли гистерезиса образца деформированного с $n=8$ оборотов до (1) и после (2) отжига

ВЫВОДЫ

На основании совокупности комплексных исследований структуры и магнитных свойств сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ показано:

1. Центробежное распыление, интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) и измельчение в высокоэнергетической мельнице приводят к образованию аморфной фазы.

- В случае центробежного распыления можно получить полностью аморфизированное состояние, при этом с увеличением доли аморфной фазы до 100 % коэрцитивная сила распыленного сплава уменьшается до $\mu_0 H_c = 0,014$ Тл.
- При измельчении в высокоэнергетической мельнице вследствие высокой энергонапряженности процесса уже после 2-х часов обработки наблюдается полное завершение распада соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на аморфную фазу и $\alpha\text{-Fe}$, что приводит к низким магнитотвердым свойствам порошков, в частности, коэрцитивная сила $\mu_0 H_c$ не превышает 0,05 Тл.
- Процесс ИПДК при изученных режимах обработки, в отличие от измельчения в высокоэнергетической мельнице, не приводит к завершению распада $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, поэтому коэрцитивная сила деформированных образцов зависит от соотношения в них количества аморфной и кристаллических фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$.

При этом размеры кристаллитов фаз, которые могут присутствовать в сплавах, наряду с аморфной фазой, находятся в интервале 10-40 нм.

2. В результате исследования измельченных в высокоэнергетической мельнице порошков обнаружено, что добавление порошка Fe к порошку $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ позволяет изменять содержание аморфной фазы, формируемой при их измельчении. Добавление кобальта по сравнению с добавлением железа приводит к увеличению количества аморфной фазы в измельченных за 2 ч. порошках (от 60 до 75 об.%). Изучение кинетики аморфизации сплава в процессе измельчения

смеси порошков $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+7\% \text{ Co}$ показало, что уже после 30 мин обработки линии кобальта на дифрактограмме не обнаруживаются, что свидетельствует о его растворении в присутствующих фазах.

3. Магнитные свойства аморфизированных сплавов могут быть существенно увеличены с помощью короткого кристаллизационного отжига, при котором в них формируется нанокристаллическая структура. На основании проведенных исследований все быстрозакаленные сплавы системы Nd-Fe-Co-B , получаемые методом центробежного распыления, можно разделить на два типа. Тип А – высококоэрцитивные сплавы с $\mu_0 H_c \geq 1$ Тл и тип В - сплавы со средним уровнем коэрцитивной силы $\mu_0 H_c = 0.4 - 0.6$ Тл.. Сплавы типа А имеют химический состав, близкий к $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В этих сплавах содержание фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ составляет не менее 90 %. Кроме того, присутствуют $\alpha\text{-Fe}$ и небольшое количество оксидов неодима. Размеры кристаллитов фаз – 25-50 нм. В сплавах этого типа снижение количества $\alpha\text{-Fe}$ и оксидов неодима ведет к повышению магнитных свойств: коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и магнитной энергии. В сплавах типа В содержание неодима заметно ниже, чем в фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Сплавы этого типа содержат, наряду с фазой $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (70-80 %), $\alpha\text{-Fe}$ и бориды Fe_{23}B_6 или Fe_3B , а также небольшое количество оксидов неодима. Размеры кристаллитов фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$ – 30-60 нм, у боридов – заметно меньше. Эти сплавы при достаточно большой коэрцитивной силе имеют более высокую остаточную намагниченность. Легирование сплавов Nd-Fe-B кобальтом приводит к завершению процесса кристаллизации при более низкой температуре.

4. Магнитные свойства измельченных в мельнице порошков $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+\text{Fe}$ значительно улучшаются в результате короткого кристаллизационного отжига, что объясняется формированием нанокристаллических сплавов, содержащих фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$ со средним размером кристаллитов 22-30 и 12-17 нм, соответственно, и небольшое количество оксидов неодима. Обнаружено, что магнитные свойства отожженных порошков зависят от доли, содержащихся в них фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$, которая, в свою очередь, зависит от количества добавленного Fe в исходные материалы. После ИПДК и последующего отжига также формируются нанокристаллические сплавы, содержащие фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$ со средними размерами кристаллитов, близкими к указанным выше, и небольшое количество оксидов неодима. Коэрцитивная сила этих сплавов также определяется долей сформировавшихся в них магнитных фаз и размеров их кристаллитов.

5. При отжиге порошков $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+\text{Co}$, полученных измельчением в высокоэнергетической мельнице, образуются нанокристаллические сплавы, содержащие фазы $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$, причем атомы Co преимущественно замещают атомы Fe в позиции $16k_2$ в решетке $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Определено, что кобальта в фазе $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ растворено существенно больше, чем в фазе $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$. Магнитные свойства данных сплавов можно целенаправленно менять

посредством варьирования температуры отжига, что вызвано изменением их фазового состава и размера кристаллитов. Установлено, что результаты измерения размеров кристаллитов фаз с помощью рентгеноструктурного анализа удовлетворительно совпадают с данными, полученными методами просвечивающей электронной микроскопии и высокоразрешающей растровой электронной микроскопии.

6. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что с увеличением содержания кобальта в измельченных и затем отожженных порошках их коэрцитивная сила падает, а остаточная намагниченность растет. Это обусловлено увеличением количества фазы α -Fe и уменьшением содержания фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, при этом Co практически не оказывает влияние на средние размеры кристаллитов в отожженных порошках. Коэрцитивная сила порошков, полученных измельчением в высокоэнергетической мельнице с последующим отжигом заметно выше, чем у порошков, полученных методом центробежного распыления. Это объясняется, прежде всего, тем, что размеры кристаллитов фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и α -Fe в порошках, полученных механохимическим методом в 1,5-2 раза ниже, чем в порошках, изготовленных методом центробежного распыления.

Основные положения диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Ягодкин Ю.Д., Лилеев А.С., Минакова С.М., Глебов В.А., Нефедов В.С., Попова О.И. Исследование структуры и свойств аморфно-кристаллических сплавов системы Nd-Fe-B // Металловедение и термическая обработка металлов, 2004, № 5, с.25-28
2. Минакова С.М., Ягодкин Ю.Д., Кетов С.В., Лилеев А.С. Рентгенографическая методика исследования фазового состава аморфно-кристаллических сплавов Nd-Fe-B // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2004, т.70, № 8, с. 34-37
3. Ягодкин Ю.Д., Лилеев А.С., Минакова С.М., Кетов С.В., Нефедов В.С., Попова О.И. Нанокристаллические сплавы Nd-Fe-B, полученные механохимической обработкой // Металловедение и термическая обработка металлов, 2005, № 10, с.29-32
4. Минакова С.М., Ягодкин Ю.Д., Лилеев А.С., Кетов С.В., Нефедова Т.В., Глебов В.А., Нефедов В.С., Попова О.С. Исследование структуры и свойств нанокристаллических магнитотвердых сплавов Nd-Fe-Co-B. // Известия ВУЗов. Черная металлургия, 2005, № 11, с.40-43
5. Минакова С.М., Ягодкин Ю.Д., Лилеев А.С., Гундеров Д.В., Столяров В.В. Нанокристаллические сплавы NdFeB, полученные при экстремальных воздействиях. Тез. 2-ого науч.-технич. семинара «Наноструктурные материалы-2002: Беларусь-Россия», 24-25 окт.2002 г., Москва. ИМЕТ, 2002, с.86
6. Yagodkin U.D., Lileev A.S., Minakova S.M., Petruk E.A., Glebov V.A., Nefedov V.S., Popova O.I. Nanocomposite Nd-Fe-B alloys produced by high energy milling and annealing. Fourth Intern.Conf.

on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME 2003), Braunschweig, Germany, Sept. 7-11, 2003, Program and Abstract.- BTU, 2003, 148

7. Лилеев А.С., Ягодкин Ю.Д., Минакова С.М., Гришина Е.Н., Петрук Е.А., Глебов В.А., Нефедов В.С., Попова О.И. Механоактивация как способ получения нанокристаллических магнитотвердых материалов. Тез. докладов XIV межд. конф. по постоянным магнитам, 22-26 сент. 2003 г., Суздаль, Россия.-М.:2003, с.76

8. Лилеев А.С., Ягодкин Ю.Д., Минакова С.М., Глебов В.А., Нефедов В.С., Попова О.И. Исследование структуры и свойств аморфно-кристаллических сплавов Nd-Fe-B. Тез. докладов XIV межд. конф. по постоянным магнитам, 22-26 сент. 2003 г.

9. Лилеев А.С., Ягодкин Ю.Д., Минакова С.М., Глебов В.А., Нефедов В.С., Попова О.И. Влияние кристаллизационного отжига на структуру и свойства быстрозакаленных сплавов Nd-Fe-B. Тез. докладов XIV межд. конф. по постоянным магнитам, 22-26 сент. 2003 г., Суздаль, Россия.- М.:2003, с.206

10. Минакова С.М., Ягодкин Ю.Д., Лилеев А.С., Глебов В.А. Рентгеновская методика исследования структуры и свойств аморфно-кристаллических сплавов Nd-Fe-B. Тезисы докладов IV нац. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. 21-25 мая 2003, Москва.-ИК РАН, Москва, 2003.-с.136

11. Ягодкин Ю.Д., Минакова С.М., Кетов С.В., Лилеев А.С., Нефедова Т.В., Глебов В.А., Нефедов В.С., Попова О.И. Исследование структуры и свойств магнитотвердых нанокристаллических сплавов Nd-Fe-Co-B. Тез. докл. 1-ой всероссийск. конф. по наноматериалам «НАНО-2004», 16-17 дек. 2004.-М.:ИМЕТ, 2004, с.215

12. Minakova S.M., Nefedova T.V., Yagodkin Yu.D., Glebov V.A., Popova O.I. Mossbauer and X-ray diffraction investigation of nanocrystalline Nd-Fe-Co-B alloys produced by mehanochemical technique. Book of abstracts of Moscow Intern. Symp. on Magnetism, June 25-30, 2005.- Moscow, 2002, p.666-667

13. Минакова С.М., Нефедова Т.В., Ягодкин Ю.Д., Глебов В.А., Попова О.И., Любина Ю.В. Влияние добавок Co на структуру и свойства нанокристаллических сплавов Nd-Fe-B, полученных механохимическим методом. Тез. докл. XV межд. конф. по постоянным магнитам, Суздаль, 19-23 сент. 2005, М. 2005, с.42