

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4

ПОВЫШЕНИЕ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ МАГНИТОВ (Nd, Pr)–(Fe, Co, Cu, Al, Ga)–В БЕЗ ДОБАВКИ ТЯЖЕЛЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2024 г. Д. А. Колодкин^{a, *}, А. В. Протасов^a, О. А. Головня^a, Л. А. Сташкова^a, В. С. Гавико^a,
Д. Ю. Василенко^b, Д. Ю. Братушев^b, А. В. Шитов^{a, b}, А. Г. Попов^a

^aИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия

^bУральский электромеханический завод, ул. Студенческая, 9, Екатеринбург, 620137 Россия

*e-mail: kolodkin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 20.06.2024 г.

После доработки 14.08.2024 г.

Принята к публикации 30.08.2024 г

Изучено влияние различных термообработок на магнитные свойства и микроструктуру магнитов, изготовленных по низкокислородной технологии из сплава (Nd,Pr)_{31.9}Fe_{оцт.}(Co, Cu, Al, Ga)_{1.7}B_{0.8} (вес. %). Показано, что двухступенчатая термообработка приводит к существенному увеличению коэрцитивной силы магнитов по сравнению с одноступенчатой. Получены магниты с характеристиками ($B_r = 13.2$ кГс, $H_c = 17.9$ кЭ, $H_c = 12.5$ кЭ, $(BH)_{\max} = 42.4$ МГсЭ, $\alpha = -0.11$ %/°С, $\beta = -0.54$ %/°С), соответствующими свойствам магнитов (Nd,Dy)–Fe–В, используемых для производства магнитных систем ветроэлектрогенераторов. Использование Pr и Ga позволяет снизить стоимость исходного сплава по сравнению со сплавами с Dy.

Ключевые слова: Nd–Fe–В, постоянный магнит, коэрцитивная сила

DOI: 10.31857/S0015323024120131, **EDN:** ПЕОZG

ВВЕДЕНИЕ

Достигнутое к настоящему времени максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ магнитов на основе тройной системы Nd–Fe–В составляет около 50 МГсЭ при коэрцитивной силе $H_c = 10$ –13 кЭ. Расширение температурного интервала работы магнитов требует повышения их коэрцитивной силы. Например, для магнитных систем ветроэлектрогенераторов магниты должны иметь H_c не менее 17 кЭ. Традиционным методом повышения H_c является замещение части Nd дефицитным и дорогостоящим Dy. Для достижения коэрцитивной силы 17–20 кЭ в магнитах (Nd, Dy)–Fe–В до трети Nd должно быть замещено Dy [1], это увеличивает стоимость исходного сплава для изготовления магнитов почти на 35%.

Недавно исследователями из Японии [2–4] и Китая [5–7] было показано, что H_c магнитов Nd–Fe–В может быть повышена до 17–20 кЭ даже при меньшем количестве диспрозия за счет дополнительного легирования сплавов (Nd, Dy)–(Fe, Cu, Al)–В галлием. Для более эффективного действия Ga можно также добавлять элементы М — Ti, W, Zr, Cr, Nb и др. в количестве 0.1–1.0 вес. % [5–8]. Стоимость магнитов при таком легировании практически не увеличивается.

Ведущие мировые производители в настоящее время стремятся снизить себестоимость постоянных магнитов за счет отказа от применения дорогостоящих тяжелых редкоземельных элементов (РЗМ) (Dy и Tb). Использование Pr в исходном сплаве вместо Dy для частичного замещения Nd и дополнительное легирование сплава галлием является экономически целесообразным при условии достижения уровня гистерезисных свойств магнитов (Nd, Dy)–Fe–В.

Основной структурной особенностью магнитов (Nd, Pr)–Fe–Cu–Ga–В, содержащих 0.1–0.5 вес.% Ga, является возникновение в тройных стыках зерен тетрагональной фазы Nd₆Fe₁₃Ga (пространственная группа $I4/mcm$) после температурной обработки 450–750°С [2–5, 8–16]. Для формирования этой фазы требуется значительное количество атомов Fe и Nd, которые она заимствует из обогащенных неодимом соседних фаз в тройных стыках зерен: NdO_x (гранецентрированная кубическая фаза), Nd₂O₃ гексагональная плотноупакованная фаза), ДвГПУ–Nd (двойная гексагональная плотноупакованная фаза неодима), а также из магнитомягких фаз по границам зерен [1, 17]. В результате такой фазовой перестройки уменьшается намагниченность

фаз по границам зерен, ослабевает межзеренное обменное взаимодействие, что в итоге способствует повышению H_c магнитов.

Высококоэрцитивное состояние магнитов (Nd, Pr)–(Fe, Cu, Ga)–В реализуется после термообработки (ТО), включающей либо комбинацию из двух отжига ТО₁ с $T_1 = 800–900^\circ\text{C}$ и ТО₂ с $T_2 = 460–520^\circ\text{C}$, либо единственный отжиг при температурах $T_2 = 460–520^\circ\text{C}$. Как правило, в литературе вклад отжига ТО₁ в формирование окончательного структурного состояния и коэрцитивной силы магнитов, изготовленных из сплавов без содержания тяжелых РЗМ, не анализируется и не обсуждается.

Цель настоящей работы — получение высококоэрцитивных спеченных магнитов из сплава нового состава (Nd, Pr)–(Fe, Co, Cu, Al, Ga)–В и детальное исследование влияния режимов термообработки на гистерезисные магнитные свойства и микроструктуру магнитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный сплав состава (Nd, Pr)_{31.9}Fe_{ост.}(Co, Cu, Al, Ga)_{1.7}B_{0.8} (вес.%) выплавляли в индукционной печи с разливкой по методу полосового литья (strip casting) в среде аргона. Скорость вращения водоохлаждаемого медного барабана составляла 1 м/с. Пластины сплава для охрупчивания предварительно обрабатывали в водороде. Полученные крупнозернистые порошки измельчали в струйной мельнице в среде азота до размера частиц $D_{cp} = 3.7$ мкм. Средний размер частиц порошка D_{cp} определяли по методу Фишера на Fisher sub-sieve sizer 95 от Allied Fisher Scientific. Измельченный порошок в низкокислородной атмосфере загружали в резиновую матрицу, текстуровали в импульсном магнитном поле напряженностью 40 кЭ и затем прессовали в гидростатическом прессе. Полученные заготовки спекали в вакууме при температуре $T_{сп} = 1040^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. После спекания заготовки имели размер $\pm 18 \times 30 \times 62$ мм³ (с направлением текстуры вдоль размера 18 мм). Плотность заготовок составила 7.58–7.59 г/см³. Двухступенчатую первичную термообработку заготовок магнитов ТО₁ + ТО₂ проводили при $T_1 = 880^\circ\text{C}$ (1 ч) и затем при $T_2 = 480^\circ\text{C}$ (2 ч). Все последующие дополнительные ТО проводили после первичной ТО.

Часть полученных из заготовок электроискровой резкой образцов размером $\pm 7.3 \times 13.5 \times 15.0$ мм³ отжигали в течение 30 мин при $T = 1040^\circ\text{C}$ и зака-

ливали (в среде аргона). Затем отжили всех образцов проводили по двум схемам: одноступенчатая ТО при $T_2 = 480^\circ\text{C}$ (1 ч) либо двухступенчатая ТО, включающая ТО₁ при $T_1 = 800–900^\circ\text{C}$ (1 ч) и ТО₂ при $T_2 = 480^\circ\text{C}$ (1 ч).

После намагничивания образцов в импульсном поле напряженностью 70 кЭ измеряли кривые размагничивания магнитов в замкнутой магнитной цепи на установке “Permagraph”. Температурные зависимости магнитных свойств получали из измерений, выполненных на вибрационном магнетометре Lake Shore.

Значения температуры Кюри спеченных магнитов после спекания и дополнительных термообработок определяли из температурных зависимостей магнитной восприимчивости, измеренных поперек направления текстуры спеченных магнитов, методом трансформатора с компенсированными регистрирующими катушками в переменном поле напряженностью 10 Э и частотой 80 Гц в интервале температур 20–900°C.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре высокого разрешения PANalytical Empyrean, в Cu–K α -излучении. Дифрактограммы снимали как с порошковых образцов, так и со шлифов спеченных магнитов, плоскости которых были ориентированы перпендикулярно направлению оси текстуры. Анализ фазового состава и расчет размеров областей когерентного рассеяния выполнен в программе HighScore Plus.

Наблюдения микроструктуры и определение распределения концентрации элементов в магнитах были выполнены с применением сканирующего электронного микроскопа MIRA3 TESCAN, оборудованного микроанализатором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Магнитные свойства

Для проведения исследования по оптимизации режимов ТО воспользовались свойством обратимости магнитных характеристик при циклировании температур отжига от температуры спекания до низкотемпературной термообработки при T_2 ($T_{сп} \leftrightarrow T_2$) [18, 19]. Магнитные гистерезисные свойства магнитов после первичной ТО представлены в таблице 1.

Кривые размагничивания магнитов после дополнительной ТО приведены на рис. 1. После двухступенчатой ТО (ТО₁ + ТО₂) коэрцитивная сила H_c магнита увеличивается от 13.9 до 17.9 кЭ ($(BH)_{max} = 42.4$ МГсЭ), а у магнита, отожженного

Таблица 1. Магнитные свойства заготовок после первичной ТО по двухступенчатой схеме

$T_{сп}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$B_r, \text{кГс}$	$M H_c, \text{кЭ}$	$B H_c, \text{кЭ}$	$(BH)_{max}, \text{МГсЭ}$
1040	7.58	13.1	17.5	12.3	40.9

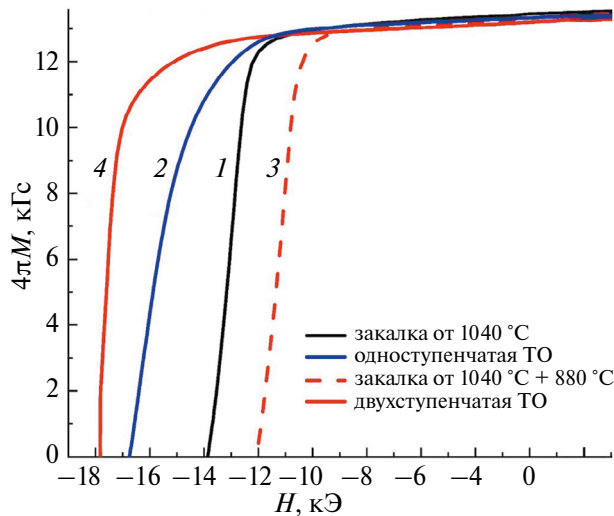


Рис. 1. Кривые размагничивания магнитов после первичной ТО, закалки от 1040°C (1) и последующих ТО: 2 — одноступенчатая ТО (ТО₂ при T₂=480°C (1 ч)); 3 — ТО при T₁=880°C (1 ч); 4 — двухступенчатая ТО (ТО₁ при T₁=880°C (1 ч) + ТО₂ при T₂=480°C (1 ч)).

по одноступенчатой ТО (ТО₂), от 13.9 до 16.8 кЭ ((BH)_{max} = 43.4 МГсЭ), соответственно. Значения H_c > 17 кЭ магнитов после дополнительной ТО получены в работах [4, 9–11, 20]. Магнит после двухступенчатой ТО имеет более хорошую прямоугольность кривой размагничивания S (рис. 1, кривая 4). Параметры прямоугольности кривых размагничивания, оцененные как S = H_k/H_c (H_k — размагничивающее поле, при котором 4πM = 0.9B_r) [4, 21–23], составляют 0.85 и 0.78 для магнитов после двухступенчатой и одноступенчатой ТО, соответственно. Таким образом, включение в схему ТО₁ с T₁=880°C благоприятно влияет на повышение H_c. Для более детального исследования влияния отжига ТО₁, включенного в двухступенчатую ТО, на свойства магнитов были выполнены отжиги в интервале температур T₁ = 800–900°C с выдержкой 1 ч. В качестве исходных образцов была выбрана серия высококоэрцитивных магнитов, вырезанных из заготовки, после первичной ТО. Зависимость магнитных свойств от температуры отжига T₁ представлена на рис. 2а. Образцы в ис-

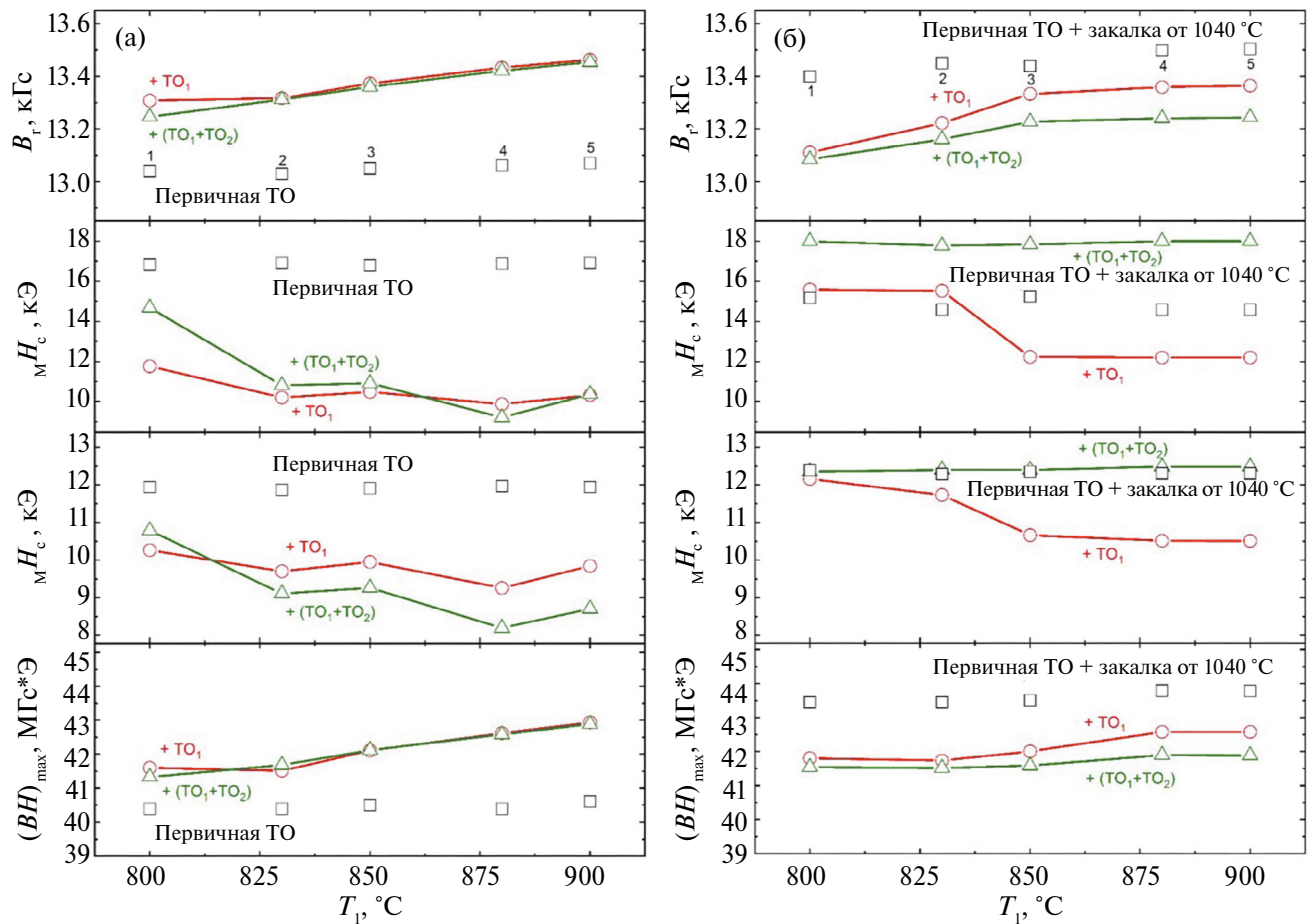


Рис. 2. Параметры кривых размагничивания магнитов после термообработок: (а) после первичной ТО: ТО₁ при T₁ = 800–900°C → ТО₂ при T₂ = 480°C; (б) после первичной ТО и последующей закалки от 1040°C: ТО₁ при T₁ = 800–900°C → ТО₂ при T₂ = 480°C. Квадратными символами обозначены магнитные параметры заготовок для последующих ТО: после первичной ТО (а) и после закалки от 1040°C (б).

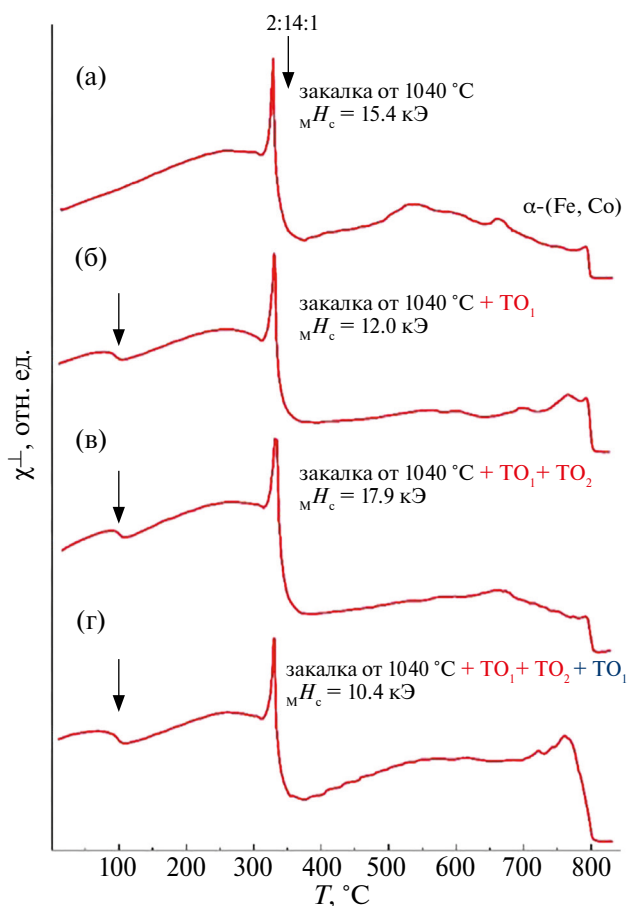


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi^+(T)$ магнитов, измеренные поперек направления текстуры, после закалки от 1040 °C (а) и последующих ТО: (б) ТО₁ при $T_1=880^\circ\text{C}$; (в) двухступенчатая ТО (ТО₁ при $T_1=880^\circ\text{C}$ и ТО₂ при $T_2=480^\circ\text{C}$); (г) двухступенчатая ТО + ТО₁ при $T_1=900^\circ\text{C}$.

ходном состоянии, вырезанные из одной и той же высококоэрцитивной заготовки, обладают достаточно близкими магнитными свойствами (рис. 2). После ТО₁ значения B_r и $(BH)_{\max}$ заметно повысились, а значения $M H_c$ и $B H_c$ снизились. Наблюдается также некоторая тенденция повышения B_r и $(BH)_{\max}$ и снижения H_c с увеличением температуры T_1 . После ТО₂ при $T_2=480^\circ\text{C}$ обратного увеличения коэрцитивной силы до исходного состояния не произошло. Таким образом, показано, что обратимость магнитных свойств при отжигах по схеме $T_2 \rightarrow T_1 \rightarrow T_2$ не выполняется. По-видимому, обратимость магнитных свойств наблюдается только при ТО после повторной закалки от 1040 °C.

В следующем эксперименте образцы после первичной ТО были закалены от $T_{\text{сп}} = 1040^\circ\text{C}$ и затем последовательно отожжены в интервале температур $T_1 = 800\text{--}900^\circ\text{C}$. Завершали ТО единым отжигом для всех образцов при $T_2 = 480^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Зависимость параметров кривых

размагничивания от температуры отжига T_1 показана на рис. 2б.

Тенденция изменения магнитных свойств от температуры при T_1 такая же, как и в предыдущем эксперименте: значения B_r и $(BH)_{\max}$ заметно повышаются, а значения $M H_c$ и $B H_c$ монотонно снижаются. Однако после ТО₂ при $T_2 = 480^\circ\text{C}$ значение $M H_c$ значительно увеличивается до 17.9 кЭ и практически не зависит от T_1 . Наилучшее сочетание магнитных свойств достигнуто после двухступенчатой ТО, включающей ТО₁ при $T_1 = 880^\circ\text{C}$ и ТО₂ при $T_2 = 480^\circ\text{C}$: $B_r = 13.2$ кГс, $M H_c = 17.9$ кЭ, $B H_c = 12.5$ кЭ, $(BH)_{\max} = 42.4$ МГсЭ.

На рис. 3 представлены результаты измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости перпендикулярно оси легкого намагничивания образцов $\chi^+(T)$ после различных режимов ТО.

Восприимчивость закаленного от $T_{\text{сп}} = 1040^\circ\text{C}$ образца (а) в интервале температур от комнатной до температуры Кюри T_c фазы $(\text{Nd, Pr})_2(\text{Fe, Co})_{14}\text{B}$ ($\sim 332^\circ\text{C}$) не имеет аномалий. Аномалии между T_c (2:14:1) и T_c фазы $\alpha\text{-(Fe, Co)}$ ($\sim 792^\circ\text{C}$) связаны либо с поверхностными дефектами, либо с возможными фазовыми перестройками. После ТО₁ при $T_1 = 880^\circ\text{C}$ на кривой $\chi^+(T)$ появляется аномалия с максимумом около 90°C (рис. 3б). Отметим, что значение $M H_c$ образца после ТО₁ понизилось на 3.4 кЭ. Это снижение может быть связано с появлением наблюдаемой аномалии, которая возможно возникает от магнитомягкой фазы $(\text{Nd, Pr})_2(\text{Fe, Ga})_{17}$ [24]. После двухступенчатой ТО вид кривой $\chi^+(T)$ на рис. 3в практически совпадает с кривой на рис. 3б. Тем не менее H_c теперь уже возрастает на 5.9 кЭ (до 17.9 кЭ). Как известно, рост H_c магнитов $(\text{Nd, Pr})\text{--}(\text{Fe, Cu, Ga})\text{--B}$ после обработки T_2 связывается с формированием в границе зерен и тройных стыках фазы $(\text{Nd, Pr})_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$ [4–6, 9, 10, 18, 20, 25–29]. В таком случае аномалия $\chi^+(T)$ на рис. 3в, возможно, является результатом фазового превращения: $(\text{Nd, Pr})_2(\text{Fe, Ga})_{17} \rightarrow (\text{Nd, Pr})_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$ с участием других компонентов сплава.

Как было показано выше при обсуждении рис. 2а, если высококоэрцитивный образец после двухступенчатой ТО с $M H_c = 17.9$ кЭ повторно отжечь при T_1 без предварительной закалки от $T_{\text{сп}} = 1040^\circ\text{C}$, например при $T_1 = 900^\circ\text{C}$, то при этом $M H_c$ понижается от 17.9 до 10.4 кЭ. После повторения ТО₂ при $T_2 = 480^\circ\text{C}$ повышения $M H_c$ не происходит. При этом на кривой $\chi^+(T)$ аномалия при $\sim 90^\circ\text{C}$ (рис. 3г) выявляется наиболее отчетливо. Вероятно, что наблюдаемая аномалия в этом состоянии появляется от суперпозиции магнитомягких фаз $(\text{Nd, Pr})_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$ и $(\text{Nd, Pr})_2(\text{Fe, Ga})_{17}$ [30, 31], что может быть од-

ним из факторов снижения H_c . Вероятно при повторной $ТО_2$ обратное фазовое превращение: $(Nd, Pr)_2(Fe, Ga)_{17} \leftrightarrow (Nd, Pr)_6Fe_{13}Ga$ не завершается полностью и коэрцитивная сила обратимо не восстанавливается (рис. 2а).

2. Фазовый состав магнитов

Рентгеновская дифрактограмма, снятая с поверхности шлифа магнита после первичной $ТО$, показана на рис. 4. Сравнение интенсивности линий (105) и (006) ($I(105)/I(006)=1.22$) качественно характеризует степень текстуры магнита после спекания $T_{сп} = 1040^\circ C$ [32]. Кроме линий основной фазы $(Nd, Pr)_2Fe_{14}B$ на дифрактограмме присутствуют линии (111), (200) и (220) фазы NdO_x .

На рис. 5 показаны порошковые дифрактограммы магнитов после закалки от $T_{сп}$ (а), последующей $ТО_1$ при $T_1=880^\circ C$ (б) и двухступенчатой

$ТО$, включающей $ТО_1$ при $T_1=880^\circ C$ и $ТО_2$ при $T_2=480^\circ C$ (в). В табл. 2 представлен фазовый состав образцов в этих состояниях. Несмотря на изменение коэрцитивной силы магнитов, дифрактограммы на рис. 5 практически не изменяются.

3. Микроструктура магнитов

Микроструктура спеченных магнитов из сплава $(Nd, Pr)_{31.9}Fe_{68.1}(Co, Cu, Al, Ga)_{1.7}B_{0.8}$ после различных $ТО$ показана на рис. 6.

В образце после закалки от $T_{сп}$ (рис. 6а) помимо зерен основной фазы (А) с химическим

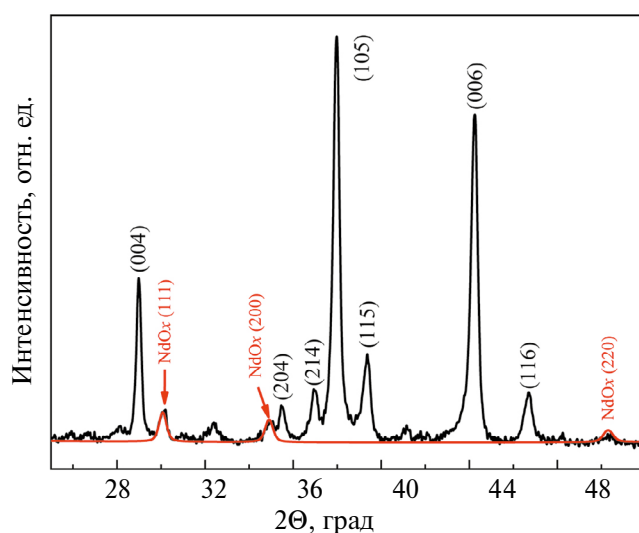


Рис. 4. Дифрактограмма с поверхности шлифа магнита после первичной $ТО$, включающей спекание при $T_{сп} = 1040^\circ C$ (1 ч) и двухступенчатую $ТО$ ($ТО_1$ при $T_1 = 880^\circ C$ (1 ч) и $ТО_2$ при $T_2 = 480^\circ C$ (2 ч).

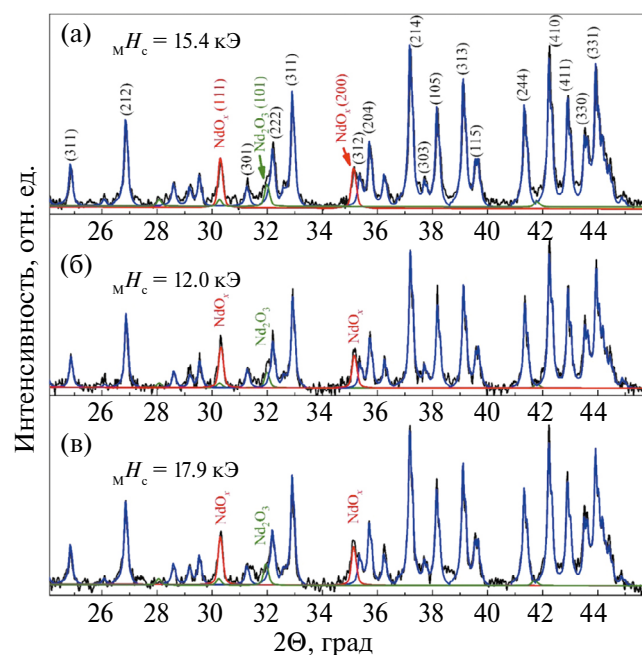


Рис. 5. Порошковые дифрактограммы образцов после закалки от $T_{сп}$ (а) и последующих $ТО$: (б) $ТО_1$ при $T_1=880^\circ C$; (в) двухступенчатая $ТО$ ($ТО_1$ при $T_1=880^\circ C$ и $ТО_2$ при $T_2=480^\circ C$). Черная кривая — эксперимент, синяя кривая — расчет для основной фазы $Nd_2Fe_{14}B$, красная кривая — расчет для фазы NdO_x , зеленая кривая — расчет для фазы Nd_2O_3 .

Таблица 2. Фазовый состав образцов в состояниях после закалки от $T_{сп}$, последующей $ТО_1$ при $T_1 = 880^\circ C$ и двухступенчатой $ТО$

Образец	Фазовый состав	№ простр. группы	Объемная доля фаз, %	a , Å	c , Å
Закалка от $T_{сп} = 1040^\circ C$	2:14:1	$P4_2/mnm$	97	8.800	12.199
	NdO	$Fm-3m$	2	5.094	
	Nd_2O_3	$P-3m1$	1	3.665	5.889
Закалка от $T_{сп} = 1040^\circ C + ТО_1$ при $T_1 = 880^\circ C$ (1 ч)	2:14:1	$P4_2/mnm$	96	8.799	12.199
	NdO	$Fm-3m$	3	5.092	
	Nd_2O_3	$P-3m1$	1	3.659	5.890
Закалка от $1040^\circ C$, 1 ч + двухступенчатая $ТО$ ($ТО_1$ при $T_1 = 880^\circ C$ (1 ч) + $ТО_2$ при $T_2 = 480^\circ C$ (1 ч))	2:14:1	$P4_2/mnm$	96	8.800	12.204
	NdO	$Fm-3m$	3	5.094	
	Nd_2O_3	$P-3m1$	1	3.670	5.897

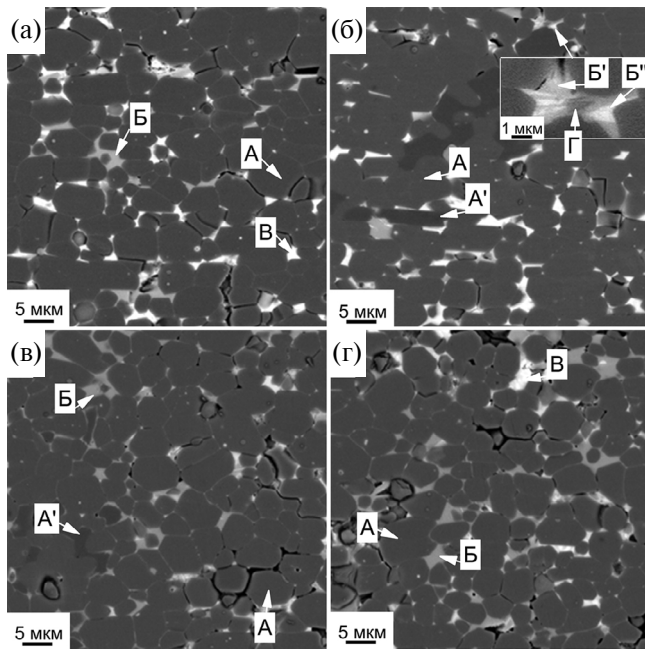


Рис. 6. Микроструктура магнитов после закалки от $T_{\text{сн}}$ (а) и последующих ТО: (б) TO_1 при $T_1 = 880^\circ\text{C}$; (в) одноступенчатая TO_2 при $T_2 = 480^\circ\text{C}$; (г) двухступенчатая ТО (TO_1 при $T_1 = 880^\circ\text{C}$ и TO_2 при $T_2 = 480^\circ\text{C}$).

составом, близким к составу основной магнитной фазы 2:14:1, присутствует светло-серая фаза (Б), которая локализуется по границам зерен и в тройных стыках, и белая фаза с наибольшим содержанием редкоземельных элементов и кислорода (В), определяемая как $(\text{Nd}, \text{Pr})\text{O}_x$. Галлий, медь и алюминий преимущественно локализованы в фазе Б.

Дополнительная TO_1 при $T_1 = 880^\circ\text{C}$ (1 ч), которая приводит к снижению значения H_c на 3.4 кЭ (до 12 кЭ), существенно усложняет микроструктуру (рис. 6б). Появляется неоднородность по составу основной магнитной фазы 2:14:1. Кроме зерен основной фазы (А) можно наблюдать часть зерен, обедненных Nd и Pr (фаза А'). В тройных стыках зерен обнаруживается некоторое расслоение фазы Б на компоненты Б', Б'' и Г (вставка на рис. 6б), вероятно, связанное с перераспределением химических элементов. На рентгеновской дифрактограмме не удалось обнаружить вклады от составляющих межзеренной фазы Б', Б'' и Г (рис. 5б). Ранее результаты исследований температурных зависимостей магнитной восприимчивости позволили выявить аномалию на кривой вблизи 90°C , вероятно связанную с наличием вклада от включений магнитомягкой фазы $(\text{Nd}, \text{Pr})_2(\text{Fe}, \text{Ga})_{17}$ в межзеренной области (рис. 3б). Двухступенчатая ТО приводит к более однородному распределению по размерам зерна (рис. 6г), увеличению площади зернограницных фаз до 10 % (рис. 7б) и отсутствию зерен ос-

новной магнитной фазы 2:14:1 (А), обедненных Nd и Pr. Вероятно, при $T_2 = 480^\circ\text{C}$ в межзеренной области происходит формирование фазы $(\text{Nd}, \text{Pr})_6(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Al})_{13}\text{Ga}$ [2–5, 8–16] благодаря заимствованию атомов Fe, Nd и Pr из обогащенных редкоземельными элементами соседних магнитомягких фаз. В результате это способствует снижению намагниченности фаз по границам зерен. Можно предположить, что наблюдаемая после TO_2 фазовая перестройка приводит к улучшению магнитной изоляции зерен фазы 2:14:1 за счет ослабления межзеренного обменного взаимодействия. Кроме того, улучшение смачиваемости зерен поверхности жидкой фазой при спекании за счет легирующего элемента галлия [33] положительно влияет на магнитную изоляцию зерен. В результате двухступенчатой ТО значение $M H_c$ возрастает до 17.9 кЭ. Слабое увеличение $M H_c$ до значения 16.8 кЭ после одноступенчатой ТО (рис. 6в) можно объяснить рядом причин. Во-первых, отсутствует однородность по составу основной магнитной фазы 2:14:1 (А). В микроструктуре обнаруживаются зерна, обедненные редкоземельными элементами. Во-вторых, определено повышенное значение среднего размера зерна (рис. 7а) и меньшая площадь зернограницных фаз (рис. 7б). Кроме того, магнит имеет пониженное значение параметра прямоугольности кривой размагничивания S (рис. 1б). В-третьих, вероятно, в результате одноступенчатой ТО при $T_2 = 480^\circ\text{C}$ по сравнению с двухступенчатой формируется пониженное количество фазы $(\text{Nd}, \text{Pr})_6(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Al})_{13}\text{Ga}$ в границе зерен и тройных стыках. Однако, известно, что значительное увеличение содержания фазы $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$ в тройных стыках приводит к уменьшению остаточной намагниченности и снижению параметра прямоугольности кривой размагничивания S [4, 34].

4. Температурная стабильность магнитных свойств

Одним из главных прикладных аспектов работы является достижение соответствия уровня свойств магнитов, изготовленных на основе сплава $(\text{Nd}, \text{Pr})-(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Ga})-\text{B}$, и их температурной стабильности уровня свойств класса магнитов $(\text{Nd}, \text{Dy})-\text{Fe}-\text{B}$, традиционно используемого в магнитных системах ветроэлектрогенераторов. Постоянные магниты для применения в магнитных системах ветроэлектрогенераторов должны обеспечивать следующие магнитные характеристики при комнатной температуре: $B_r \geq 12.8$ кГс, $B H_c \geq 12$ кЭ, $M H_c \geq 17$ кЭ, $(BH)_{\text{max}} \geq 40$ МГсЭ. При этом параметры температурной стабильности магнитных свойств в диапазоне рабочей температуры магнита

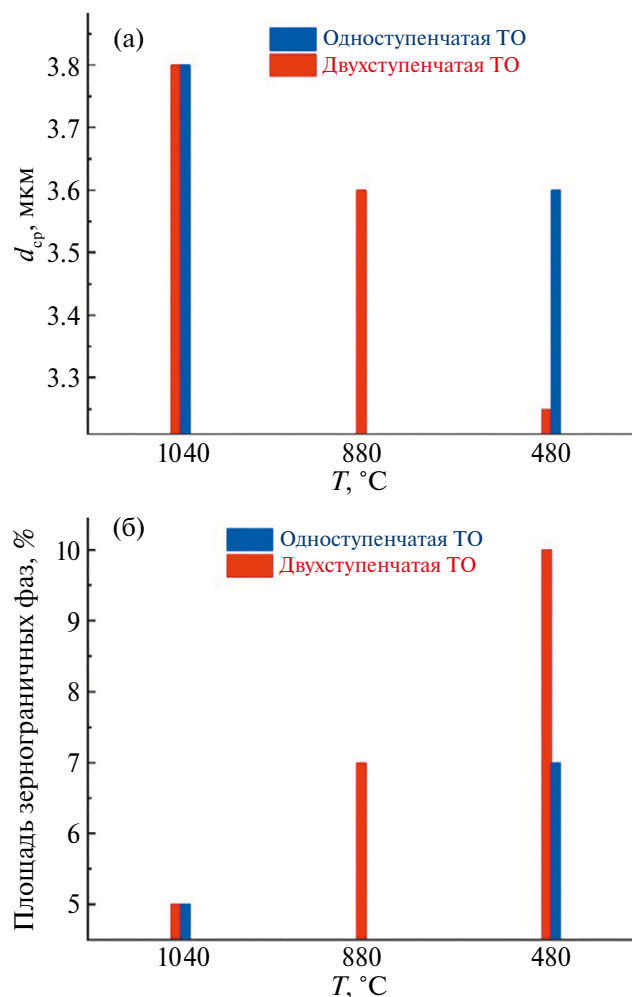


Рис. 7. Диаграммы значений среднего размера зерна (а) и площади зернограничных фаз (б) магнитов при ТО по одноступенчатой и двухступенчатой схемам.

$T_{\text{раб.}} = 23\text{--}120^\circ\text{C}$ должны соответствовать температурным коэффициентам остаточной индукции (α) и коэрцитивной силы по намагниченности (β), по абсолютному значению не превышающими значения $-0.11\text{ \%/}^\circ\text{C}$ и $-0.65\text{ \%/}^\circ\text{C}$, соответственно.

Кривые размагничивания магнита из сплава состава $(\text{Nd, Pr})_{31.9}\text{Fe}_{\text{ост.}}(\text{Co, Cu, Al, Ga})_{1.5}\text{B}_{0.8}$ (рис. 8) были измерены в диапазоне температур от комнатной до 120°C . Температурные коэффициенты α и β рассчитаны по формулам (1) и (2), соответственно. Получены следующие значения: $\alpha = -0.11\text{ \%/}^\circ\text{C}$, $\beta = -0.54\text{ \%/}^\circ\text{C}$:

$$\alpha = (B_r(120^\circ\text{C}) - B_r(23^\circ\text{C})) / (120 - 23); \quad (1)$$

$$\beta = (H_c(120^\circ\text{C}) - H_c(23^\circ\text{C})) / (120 - 23). \quad (2)$$

Оценка экономического эффекта с учетом рыночной стоимости металлов показывает, что легирование сплава галлием и частичное заме-

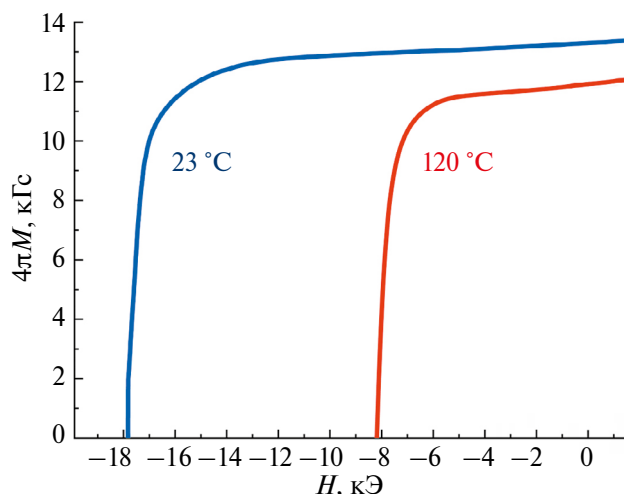


Рис. 8. Кривые размагничивания постоянного магнита из сплава состава $(\text{Nd, Pr})_{31.9}\text{Fe}_{\text{ост.}}(\text{Co, Cu, Al, Ga})_{1.7}\text{B}_{0.8}$.

щение Nd менее дорогостоящим и дефицитным Pr по сравнению с Dy позволяет снизить стоимость исходного сплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено детальное исследование влияния режимов термообработки на гистерезисные магнитные свойства и микроструктуру магнитов из сплава $(\text{Nd, Pr})_{31.9}\text{Fe}_{\text{ост.}}(\text{Co, Cu, Al, Ga})_{1.7}\text{B}_{0.8}$ (вес. %), изготовленных по низкокислородной технологии.

Получены следующие основные результаты:

1. Подтверждена обратимость магнитных свойств магнитов системы $(\text{Nd, Pr})\text{--}(\text{Fe, Ga})\text{--}\text{B}$ в интервале температур $T_{\text{сп}} \leftrightarrow T_2$ [18, 19]. Это обстоятельство было положено в методическую основу выполнения эксперимента: после дополнительной закалки от $T_{\text{сп}}$ магнитов проводили термообработку при различных температурах отжига. Вместе с тем обнаружено, что без закалки от $T_{\text{сп}}$ обратимость магнитных свойств в интервале температур $T_1 \leftrightarrow T_2$ отсутствует.

2. Показан положительный эффект влияния TO_1 при $T_1 = 880^\circ\text{C}$ на повышение коэрцитивной силы при выполнении термообработки по двухступенчатой схеме ($\text{TO}_1 + \text{TO}_2$) по сравнению с одноступенчатой (TO_2).

3. Включение TO_1 в двухступенчатую схему термообработки оказывает существенное влияние на микроструктуру магнита. В результате TO_2 при $T_2 = 480^\circ\text{C}$, вероятно, происходит формирование фазы $(\text{Nd, Pr})_6(\text{Fe, Co, Cu, Al})_{13}\text{Ga}$ в тройных стыках зерен и границе зерна за счет заимствования атомов Fe, Nd и Pr из соседних магнитомягких фаз в межзеренной области, со-

проводимое повышением значения H_c до 17.9 кЭ. Можно предположить, что такая фазовая перестройка приводит к снижению намагниченности фаз по границам зерен, улучшению магнитной изоляции зерен фазы 2:14:1 вследствие ослабления межзеренного обменного взаимодействия.

4. Легирование галлием сплава без содержания тяжелых редкоземельных элементов позволило снизить стоимость исходного сплава для изготовления постоянных магнитов и получить свойства ($B_r = 13.2$ кГс, $H_c = 17.9$ кЭ, $H_c = 12.5$ кЭ, $(BH)_{\max} = 42.4$ МГсЭ, $\alpha = -0.11$ %/°C, $\beta = -0.54$ %/°C), соответствующие уровню свойств магнитов (Nd, Dy)–Fe–B, используемых для производства магнитных систем ветроэлектрогенераторов.

Рентгеноструктурные исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-12-20025, <https://rscf.ru/project/24-12-20025/>) и Правительства Свердловской области. Спеченные магниты были изготовлены в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Магнит”, № 122021000034-9) на Уральском электро-механическом заводе по методу, описанному в разделе “Методика эксперимента”.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasilenko D.Y., Shitov A.V., Bratushev D.Y., Podkorytov K.I., Popov A.G., Gaviko V.S., Golovnya O.A. Magnetic hysteresis properties and microstructure of high-coercivity (Nd,Dy)–Fe–B magnets with Dy less than 10 wt% and low oxygen // *Phys. Met. Metal.* 2022. V. 123. № 2. P. 145–154.
2. Sasaki T.T., Ohkubo T., Takada Y., Sato T., Kato A., Kaneko Y., Hono K. Formation of non-ferromagnetic grain boundary phase in a Ga-doped Nd-rich Nd–Fe–B sintered magnet // *Scripta Mater.* 2016. V. 113. P. 218–221.
3. Xu X.D., Sasaki T.T., Li J.N., Dong Z.J., Sepehri-Amin H., Kim T.H., Ohkubo T., Schrefl T., Hono K. Microstructure of a Dy-free Nd–Fe–B sintered magnet with 2 T coercivity // *Acta Mater.* 2018. V. 156. P. 146–157.
4. Sasaki T.T., Takada Y., Okazaki H., Ohkubo T., Nakamura T., Sato T., Kato A., Kaneko Y., Hono K. Role of Ga on the high coercivity of Nd-rich Ga-doped Nd–Fe–B sintered magnet // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 790. P. 750–759.
5. Huang Q., Jiang Q., Shi Y., Rehman S. Ur, Wei X., Li Z., Shi D., Xu D., Zhong Z. Enormous improvement of the coercivity of Ga and Cu co-doping Nd–Fe–B sintered magnet by post-sinter annealing // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 894. 162418.
6. Huang Q., Jiang Q., Shi Y., Rehman S. Ur, Shi D., Fu G., Li Z., Xu D., Chen D., Zhong Z. The influence of Gallium doping on the magnetic performance and microstructure of Nd–Fe–B sintered magnets // *JM-MM.* 2022. V. 552. 169242.
7. Zhu J., Ding G., Jin L., Jin Z., Zheng B., Guo S., Chen R., Yan A. Effects of Nd–Ga intergranular addition on microstructure and magnetic properties of heavy-rare-earth-free Nd–Fe–B sintered Magnets // *J. Rare Earths.* 2022. V. 40. P. 924–929.
8. Xu X.D., Dong Z.J., Sasaki T.T., Tang X., Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Hono K. Influence of Ti addition on microstructure and magnetic properties of a heavy-rare-earth-free Nd–Fe–B sintered magnet // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 806. P. 1267–1275.
9. Enokido Y., Miwe M., Goto S., Fujikawa Y. Effects of grain boundary phase on coercivity of dysprosium-free rare earth magnet // *Mater. Trans.* 2016. V. 57. № 11. P. 1960–1965.
10. Ding G., Guo S., Chen L., Di J., Song J., Chen R., Lee D., Yan A. Coercivity enhancement in Dy-free sintered Nd–Fe–B magnets by effective structure optimization of grain boundaries // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 735. P. 795–801.
11. Billington D., Okazaki H., Toyoki K., Kotani Y., Takada Y., Sato T., Kaneko Y., Kato A., Sasaki T. T., Ohkubo T., Hono K., Nakamura T. Relationship between the microstructure, local magnetism and coercivity in Ga-containing Nd–Fe–B sintered magnets // *Acta Mater.* 2021. V. 205. 116517.
12. Li J.Q., Zhang W.H., Yu Y.J., Liu F.S., Ao W.Q., Yan J.L. The isothermal section of the Nd–Fe–Ga ternary system at 773K // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 487. P. 116–120.
13. Gabay A., Zhang Y., Hadjipanayis G. Effect of very small additions on the coercivity of Dy-free Nd–Fe–(Co)–B magnets // *JMMM.* 2002. V. 238. P. 226–232.
14. Bernardi J., Fidler J. Preparation and TEM-study of sintered Nd–Fe–B–Ga–Nb magnets // *IEEE Trans. Magn.* 1993. V. 29. P. 2773–2775.
15. De Groot C.H., Buschow K. H. J., de Boer F. R., de Kort K. Two-powder Nd₂Fe₁₄B magnets with DyGa-addition // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 83. P. 388–393.
16. Fidler J., Groiss C., Tokunaga M. The influence of Ga-substitution on the coercivity of Nd-(Fe,Co)-B sintered permanent magnets // *IEEE Trans. Magn.* 1990. V. 26. P. 1948–1950.
17. Vasilenko D.Y., Shitov A.V., Bratushev D.Y., Podkorytov K.I., Gaviko V.S., Golovnya O.A., Popov A.G. Magnetism hysteresis properties and microstructure of high-energy (Nd,Dy)–Fe–B magnets with low oxygen content // *Phys. Met. Metal.* 2021. V. 122. № 12. P. 1173–1182.
18. Woodcock T.G., Bittner F., Mix T., Müller K.-H., Sawatzki S., Gutfleisch O. On the reversible and fully repeatable increase in coercive field of sintered Nd–Fe–B magnets following post sinter annealing // *JM-MM.* 2014. V. 360. P. 157–164.

19. Fu S., Liu X., Jin J., Zhang Z., Liu Y., Yan M. Magnetic properties evolution with grain boundary phase transformation and their growth in Nd–Fe–Cu–Ga–B sintered magnet during post-sinter annealing process // *Intermetallics*. 2021. V. 137. 107303.
20. Okamoto S., Miyazawa K., Yomogita T., Kikuchi N., Kitakami O., Toyoki K., Billington D., Kotani Y., Nakamura T., Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K., Takada Y., Sato T., Kaneko Y., Kato A. Temperature dependent magnetization reversal process of a Ga-doped Nd–Fe–B sintered magnet based on first-order reversal curve analysis // *Acta Mater*. 2019. V. 178. P. 90–98.
21. Branagan D.J., Kramer M.J., Tang Y.L., McCallum R.W. Maximizing loop squareness by minimizing gradients in the microstructure // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 85. P. 5923–5925.
22. Perigo E.A., Takiishi H., Motta C.C., Faria R.N. Microstructure and squareness factor: A quantitative correlation in (Nd,Pr)FeB sintered magnets // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. 113912.
23. Haavisto M., Kankaanpää H., Santa-Nokki T., Tuominen S., Paju M. Effect of stabilization heat treatment of time-dependent polarization losses in sintered Nd–Fe–B permanent magnets // *EPJ Web of Conf.* 2013. V. 40. 06001.
24. Popov A.G., Kolodkin D.A., Gaviko V.S., Vasilenko D.Yu., Shitov A.V. Structure and Properties of R-(Fe,Co)–B (R=Nd,Dy,Ho) permanent magnets with low temperature coefficient of induction // *Met. Sci. Heat Treatment*. 2018. V. 60. P. 528–533.
25. Pandian S., Chandrasekaran V., Markandeyulu G., Iyer K.J.L., Rama Rao K.V.S. Effect of Al, Cu, Ga, and Nb additions on the magnetic properties and microstructural features of sintered NdFeB // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 92. № 10. P. 6082–6086.
26. Zhou Q., Li W., Hong Y., Zhao L., Zhong X., Yu H., Huang L., Liu Z. Microstructure improvement related coercivity enhancement for sintered NdFeB magnets after optimized additional heat treatment // *J. Rare Earths*. 2018. V. 36. P. 379–384.
27. Li J., Tang X., Sepehri-Amin H., Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K. Angular dependence and thermal stability of coercivity of Nd-rich Ga doped Nd–Fe–B sintered magnet // *Acta Mater*. 2020. V. 187. P. 66–72.
28. Schobinger-Papamantellos P., Buschow K.H.J., Ritter C. Magnetic ordering of the Nd₆Fe_{13-x}Ga_{1+x} (x=0,1) and Pr₆Fe_{13-x}Ga_{1+x} (x=0,1) compounds: a neutron diffraction study // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 359. P. 10–21.
29. Schobinger-Papamantellos P., Ritter C., Buschow K.H.J. On the magnetic ordering of Nd₆Fe_{13-x}Al_{1+x} (x=1–3) and La₆Fe₁₁Al₃ compounds // *JMMM*. 2003. V. 260. P. 156–172.
30. Grieb B., Pithan C., Henig E.Th., Petzow G. Replacement of Nd by an intermetallic phase in the intergranular region of Fe–Nd–B sintered magnets // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. № 10. P. 6354–6356.
31. Popov A.G., Belozarov E.V., Pyzanova T.Z., Ermolenko A.S., Gaviko V.S., Lapina T.P., Shchukina L.V. Effect of boron concentration on the magnetic hysteresis properties and the structure of R–Fe–B–Cu (R=Pr,Nd) // *Phys. Met. Metal.* 1992. V. 74. № 5. P. 465–470.
32. Matsuura Y., Hoshijima J., Ishii R. Relation between Nd₂Fe₁₄B grain alignment and coercive force decrease ratio in NdFeB sintered magnets // *JMMM*. 2013. V. 336. P. 88–92.
33. Knoch K.G., Grieb B., Henig E.-Th., Kronmüller H., Petzow G. Upgraded Nd–Fe–B–AD (AD = Al, Ga) magnets: wettability and microstructure // *IEEE Trans. on Magn.* 1990. V. 26. № 5. P. 1951–1953.
34. Soderznic M., Sepehri-Amin H., Sasaki T.T., Ohkubo T., Takada Y., Sato T., Kaneko Y., Kato A., Schrefl T., Hono K. Magnetization reversal of exchange-coupled and exchange-decoupled Nd–Fe–B magnets observed by magneto-optical Kerr effect microscopy // *Acta Mater*. 2017. V. 135. P. 68–76.

INCREASING THE COERCIVITY OF (Nd, Pr)–(Fe, Co, Cu, Al, Ga)–B MAGNETS WITHOUT ADDING HEAVY RARE EARTH ELEMENTS

D. A. Kolodkin^{1,*}, A. V. Protasov¹, O. A. Golovnya¹, L. A. Stashkova¹, V. S. Gaviko¹,
D. Y. Vasilenko², D. Y. Bratushev², A. V. Shitov^{1,2}, and A. G. Popov¹

¹Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

²Ural Electromechanical Plant (UEMP JSC), Ekaterinburg, 620137 Russia

*e-mail: kolodkin@imp.uran.ru

The effect of various heat treatments on the magnetic properties and microstructure of magnets manufactured using low-oxygen technology from the alloy (Nd, Pr)_{31.9}Fe_{bal.}(Co, Cu, Al, Ga)_{1.7}B_{0.8} (wt%) has been studied. It has been shown that two-stage heat treatment leads to a significant increase in the coercive force of the magnets compared to the single-stage one. The obtained magnets have the properties ($B_r = 13.2$ kG, $M_c H_c = 17.9$ kOe, $B_c H_c = 12.5$ kOe, $(BH)_{max} = 42.4$ MGOe, $\alpha = -0.11$ %/°C, $\beta = -0.54$ %/°C) corresponding to the properties of (Nd, Dy)–Fe–B magnets used to produce magnetic systems of wind turbines. The use of Pr and Ga makes it possible to reduce the cost of the initial alloy compared to alloys with Dy.

Keywords: Nd–Fe–B, permanent magnet, coercive force