

Формирование высококоэрцитивного состояния постоянных магнитов системы Nd-Fe-B

Показано влияние низкотемпературной обработки на структуру и гистерезисные свойства постоянных магнитов системы Nd-Fe-B, полученных методом порошковых смесей с использованием добавки гидрида диспрозия. Исследуемая технология позволяет получать более высокую величину коэрцитивной силы, что определяет возможность применения высокоэнергетичных постоянных магнитов в ЭВП СВЧ при повышенных температурных нагрузках.

Ключевые слова: постоянные магниты на основе сплавов Fe-Cr-Co, Nd-Fe-B, Sm-Co, гидридные смеси, гидрид диспрозия.

При проектировании приборов и устройств с постоянными магнитами (ПМ) чрезвычайно важен правильный выбор материала магнитов, основанный на анализе их физико-технических характеристик, применительно к поставленной задаче и с учетом особенностей эксплуатации.

По сути дела, речь сегодня идет не об использовании известных ПМ из некоего фиксированного перечня, а о применении специально разработанных ПМ для конкретной конструкции изделия, возможно, с отличающимися от общепринятых составом, формой направлением намагничивания и т.п.

В настоящее время практически все известные типы магнитов находят свою область применения. Это связано с многообразием, как самих характеристик материала, так и с широким спектром требований к ПМ со стороны производителей сложных технических устройств. Безусловно, кроме работ направленных на повышение энергии и других характеристик ПМ, на первый план выходят технологические решения, связанные со снижением производственных издержек.

Важность разработки современных конструкций электровакуумных приборов (ЭВП) в пакетированном исполнении с магнитной фокусирующей системой на постоянных магнитах очевидна как производителям, так и потребителям приборов. Объясняется это тем, что массо-габаритные параметры и потребительские качества (в немаловажной степени - удобство эксплуатации в сложных радиотехнических комплексах) таких приборов являются одним из основных факторов в конкурентной борьбе ЭВП с твердотельными приборами. В связи с этим проектирование компактных магнитных систем на основе магнитотвердых материалов в последние годы становится не менее важным этапом создания современных конструкций электровакуумных приборов, как и получение высоких выходных характеристик приборов, поскольку это определяет, в конечном счете, их конкурентоспособность.

Для применений в ЭВП, требующих стабильного магнитного поля в широком интервале температур традиционно применяются редкоземельные магниты на основе композиций SmCo. Но, в ряде случаев, их энергетические характеристики не позволяют получить более высокие значения магнитного поля в области взаимодействия без серьезного увеличения габаритов изделия. Спеченные Nd-Fe-B магниты находят широкое применение в технологии благодаря их высокому максимальному энергетическому произведению (BH_{\max}), остаточной индукции (B_r) и коэрцитивной силы по

намагниченности (jH_c). Постоянные магниты Nd-Fe-B используются во многих отраслях промышленности. Специалистами АО «Спецмагнит» разработан ряд материалов на основе NdFeB для применений в ЭВП.

Одной из задач подготовки постоянных магнитов на основе соединения Nd₂Fe₁₄B является уменьшение содержания немагнитных фаз через оптимизацию содержания редкоземельных металлов [1].

Коэрцитивность магнитов Nd-Fe-B является структурно чувствительным свойством и зависит от непрерывности и состава фазы R_{rich}, дефектности границ зерен основной магнитотвердой фазы Nd₂Fe₁₄B, среднего размера зерен, обменных взаимодействий между зернами этой фазы, и т.д. Увеличение коэрцитивной силы спеченных магнитов достигается отжигом, проводимым после спекания, при оптимальной температуре (около 500°C), которая определяется составом сплава на основе системы Nd-Fe-B. Роль низкотемпературной термообработки состоит в формировании непрерывных немагнитных слоев фазы R_{rich}, богатой редкоземельным металлом, между зернами основной фазы (Nd,R)₂(Fe,M)₁₄B [2].

Согласно [1,3], добавление тяжелых редкоземельных элементов Dy или Tb является эффективным способом повышения коэрцитивной силы и последующей термической стабильности магнитов Nd-Fe-B потому, что Dy или Tb увеличивает поле магнитной анизотропии соединения 2-14-1 Nd-Fe-B, однако этот метод одновременно приводит к значительной деградации остаточной намагниченности магнитов. Недавно различными исследователями были разработаны методы для повышения коэрцитивной силы спеченных магнитов на основе системы Nd-Fe-B путем диффузии сплошного слоя Dy или Tb на поверхность матрицы зерна Nd₂Fe₁₄B без явного уменьшения остаточной намагниченности.

Эксперименты с добавками Dy и Tb осуществляются для достижения оптимальной микроструктуры, которая включает в себя ограниченное распространение Dy в область границы зерна. Если Dy может быть заключен в области границы зерна, тогда:

(1) Должна быть возможность локального увеличения коэрцитивной силы, а следовательно уменьшение вероятности образования обратных доменов на границах зерен.

(2) Ограничить замену Nd на Dy в матричной фазе, и таким образом ограничить снижение намагниченности и, следовательно, остаточную намагниченность.

(3) Уменьшить количество Dy, необходимое для достижения определенного увеличения коэрцитивной силы и, следовательно, снизить общую стоимость сплава.

Микроструктурные исследования и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия показали, что в общем и целом Dy_{rich} фаза формируется на границах зерен Nd_{rich} фазы и это замедляет замещение Nd на Dy в матрице Nd₂Fe₁₄B фазы, возможно увеличивая коэрцитивную силу без чрезмерного ослабления остаточной намагниченности.

Целью данной работы является изучение формирования высококоэрцитивного состояния магнитов системы Nd-Fe-B с добавками DyH₂ и его эволюцию в ходе низкотемпературных термообработок.

Магниты Nd-Fe-B были приготовлены с использованием сплава (масс.%): Nd – 24, Pr – 6.5, Dy – 0.5, В – 1, Al – 0.2, Fe – 65.8, полученного по методу стрип-кастинга. Процедура подготовки включала в себя водородное диспергирование чешуек в среде сухого водорода (при 100 °С, 1 ч.) с последующей пассивацией в атмосфере газообразного азота. Гидрид диспрозия (2 масс.%) был добавлен после охлаждения порошка до комнатной температуры. Смесь подвергли тонкому помолу в течение 40 мин. до среднего размера частиц 3 мкм в вибрационной мельнице в среде изопропилового спирта. Образцы были отпрессованы в магнитном поле и спечены при T = 1070 °С (2 ч). Спеченные заготовки были подвергнуты различным последовательным термическим обработкам.

Температура оптимальной термообработки, равная 500°C (образец 1) вероятно определяется максимальной смачиваемостью границ зерен фазой R_{rich} [4], обеспечивающей непрерывность границ зерен фазы 2-14-1. Последующая комбинированная термообработка в вакууме или инертной атмосфере, которая включает ступенчатый или постепенный нагрев от 250 до 500°C (общее время нагрева 20 ч), не изменяет гистерезисные свойства магнитов (образец 2). Отметим, что магниты того же самого состава, но полученные по традиционной технологии, демонстрируют резкое снижение гистерезисных свойств (jH_c и H_k) после нагрева в температурном интервале 350–400°C. Дегградация магнитных свойств (снижение jH_c и H_k до 1105 и 960 кА/м соответственно) магнитов, полученных из гидридсодержащих смесей, наблюдается только после повторного отжига при 550°C (образец 3). Отжиг при 970°C в течение 1 ч не восстанавливает гистерезисные свойства магнитов. Магнитные свойства полностью восстанавливаются термообработкой магнитов по следующему режиму 1050°C (1 ч) + 500°C (2 ч) (образец 4).

Таблица 1. Гистерезисные свойства

UNIT	Sample nos.1,2,4.		Sample no.3	
	SI	CGS	SI	CGS
B_r	1,29 Т	12,9 kG	1,26 Т	12,6 kG
jH_c	1309 кА/м	16,5 kOe	1105 кА/м	13,9 kOe
bH_c	981 кА/м	12,3 kOe	895 кА/м	11,2 kOe
H_k	1262 кА/м	15,8 kOe	888 кА/м	11,2 kOe
BH_{max}	322 кДж/м ³	40 MG*Oe	303 кДж/м ³	38 MG*Oe

. Дегградация и восстановление гистерезисных свойств обсуждается с точки зрения образования и растворения примесной фазы $Nd_{1.1}Fe_4V_4$ в тройных стыках зерен магнитной фазы 2-14-1, изменений границ зерен этой фазы, присутствия оксидных фаз, и существования композиционной неоднородности зерен магнитной фазы 2-14-1.

Рисунки 1 (а,б,с) показывают участки дифрактограмм для образцов магнитов после оптимальной (образец 1) (Рис.1, а), деградирующей (образец 3) (Рис.1, б) и восстанавливающей термообработок (образец 4) (Рис.1, с) которые демонстрируют эволюцию фаз NdO , Nd_2O_3 и $Nd_{1.1}Fe_4V_4$ в процессе вышеуказанных термообработок.

На рис. 1 представлено сопоставление рентгеновской дифрактограммы, полученной на дифрактометре (черная линия) и дифрактограммы, смоделированной для пространственной группы $P4_2/mnm$ типа $Nd_2Fe_{14}V$ (красная линия). Как видно из рисунков кривые, смоделированные для структур NdO и Nd_2O_3 , хорошо согласуются с дифрактограммами, полученными на дифрактометре. Небольшое расхождение пиков можно объяснить тем, что моделирование проводилось для соединений NdO и Nd_2O_3 . Однако из проведенного химического анализа было выявлено, что химический состав может отличаться от NdO и Nd_2O_3 (заданного в программе) за счет замещения другими РЗМ (Dy и Pr).

Дифрактограмма образца 3 демонстрирует небольшой пик при $2\theta = 42.7$ град. Наряду с другими вышеуказанными рефлексами. Мы предполагаем, что данный рефлекс принадлежит фазе $Nd_{1.1}Fe_4V_4$. Эволюция данного рефлекса после восстанавливающего отжига позволяет нам предположить ее разложение в ходе этой термообработки.

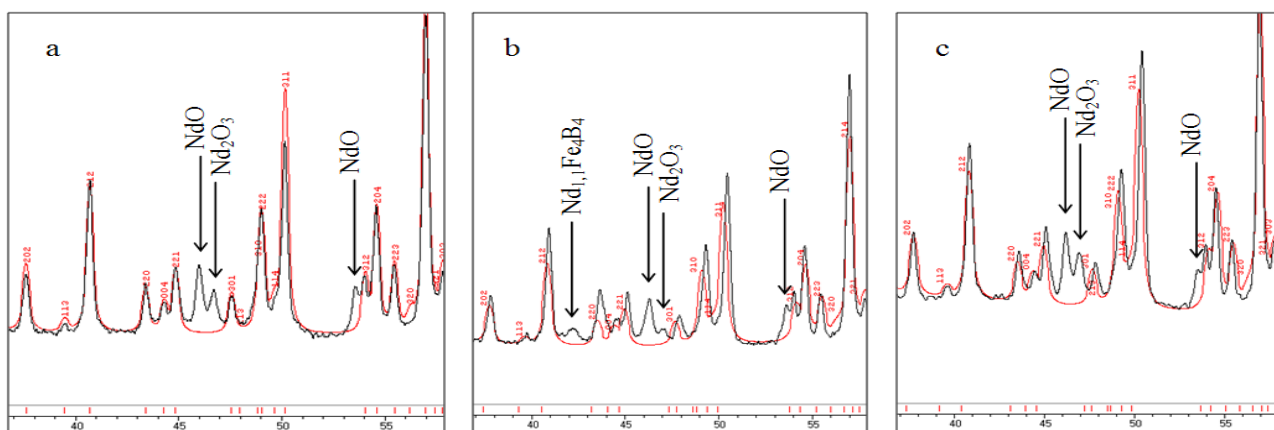


Рис.1. Участки дифрактограмм для образцов магнитов после оптимальной (образец 1) (Рис. а), деградирующей (образец 3) (Рис. б) и восстанавливающей термообработок (образец 4) (Рис. с)

Слой R_{rich} фазы обеспечивает магнитную изоляцию зерен. Это увеличивает устойчивость к размагничиванию зерна. Поэтому, чем больше гладких границ зерна, тем больше возрастает коэрцитивная сила постоянного магнита. Тем не менее, чтобы сделать выводы об эффекте состояния границ зерен на коэрцитивную силу, нужно провести дополнительные исследования на микроскопах высокого разрешения.

Влияние описанных в работе методов на значения коэффициентов температурных потерь по индукции и коэрцитивной силе, особенно, в сравнении с аналогичными характеристиками ПМ на основе системы SmCo, так же требуют дальнейшего исследования.

В процессе выполнения работы продемонстрирована повышенная термостойкость свойств магнитов, полученных при использовании гидридсодержащих смесей. Наблюдаемый эффект рассматривается с позиций образования неравномерного распределения диспрозия в зернах фазы основной магнитной фазы $(Nd,Pr,Dy)_2Fe_{14}B$, которое формируется при получении материала из гидридсодержащей порошковой смеси и определяет специфику протекания диффузионных процессов при низкотемпературном отжиге. Полученные данные важны при выборе условий оптимальной термообработки магнитов на основе системы Nd-Fe-B и предсказания их стабильной работы для применений в ЭВП.

Используемая технология бинарных смесей позволяет, во-первых, получать более высокую величину коэрцитивной силы по сравнению с аналогичным параметром магнитов, полученных в рамках традиционной технологии. Во-вторых, данный подход позволяет фактически создавать материал постоянных магнитов, имеющих необходимые гистерезисные характеристики для конкретного применения. В этой области тесное сотрудничество с разработчиками ЭВП поможет конкретизировать направления и получить более высокие результаты дальнейших исследований.

Выражаем благодарность сотруднику ИМЕТ РАН Кольчугиной Н.Б. за помощь в проведении рентгеновских исследований.

Библиографический список

1. Role of terbium hydride additions in the formation of microstructure and magnetic properties of sintered Nd-Pr-Dy-Fe-B magnets / Kolchugina N., Lukin A., Burkhanov G. S., Skotnicová K., Drulis H., Petrov V. // In Metal 2012: 21th International Conference on Metallurgy and Materials. May 23rd-25th 2012 Brno, Czech republic. Ostrava: Tanger s.r.o. 2012 - pp. 1387-1392.
2. The mechanism of coercivity enhancement by the grain boundary diffusion process of Nd-Fe-B sintered magnets / Seperhri-Amin H., Ohkubo T., Hono K. // Acta Materialia 2013, v. 61 - p. 1982.
3. Coercivity enhancement in Nd-Fe-B sintered permanent magnet by Dy nanoparticles doping / Liu W.Q., Sun H., Yi X.F., Liu X.C., Zhang D.T., Yue M., Zhang J.X. // J. Alloys Comp. 2010. - v. 501. - pp. 67-69.
4. Acta Materialia / Woodcock T. G., Gutfleisch O. // 2011. - v. 59. - p. 1026.