

**Бурханов Г.С.¹, Лукин А.А.², Кольчугина Н.Б.^{1,3}, Буряков И.Н.²,
Кошкидько Ю.С.³, Цвик Я.³, Прокофьев П.А.^{1,2}, Друлис Г.⁴**

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

²АО «Спецмагнит»

³Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, ПАН

⁴Институт низких температур и структурных исследований, ПАН

Исследование сплавов $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ и $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$ ($R = Pr, Dy, Tb$, $x = \sim 7$) для использования в качестве добавок при производстве магнитов типа Nd-Fe-B

Сплавы $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ ($R = Pr, Dy, Tb$) были получены методом дуговой плавки, подвергнуты гидрированию до составов $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_{\sim 7}$ и использованы в качестве добавок при изготовлении постоянных магнитов типа Nd-Fe-B. Методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии с использованием локального микроанализа изучен фазовый состав сплава-добавки $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$, и оценены его магнитные свойства при низких температурах. Показано существенное влияние гидрированных добавок сплавов на гистерезисные свойства магнитов и их стабильность в процессе низкотемпературных обработок.

Ключевые слова: Интерметаллиды, спеченные магниты, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия

В настоящее время развитие техники определяет значительный рост объемов потребления постоянных магнитов. Все большие требования предъявляются к эксплуатационным характеристикам постоянных магнитов.

Известно, что использование добавок гидридов редкоземельных элементов (R) [1] или интерметаллических соединений с высоким содержанием R [2] в процессе технологического цикла к базовым слаболегированным сплавам типа Nd-Fe-B является эффективным для повышения гистерезисных свойств магнитов и стабильности их характеристик. Магнитные свойства соединения с высоким содержанием РЗМ Tb_3Co изучены в ряде работ, и показано существование ряда магнитных превращений и значительной магнитокристаллической анизотропии [3].

Целью настоящей работы являлось исследование структуры и фазового состава сплавов $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ и $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}H_x$ (где $R = Pr, Dy, Tb$ и $x = \sim 7$) и их использование в качестве добавок при производстве магнитов типа Nd-Fe-B для повышения их гистерезисных свойств и оптимизации процесса введения добавок РЗМ и меди в состав магнитов.

В качестве исходного использовался сплав состава (масс.%) 24.0% Nd, 6.5% Pr, 0.5% Dy, 1.0% В, 0.2% Al, остальное – железо, полученный в виде чешуек толщиной 300 мкм методом strip-casting и подвергнутый водородному охрупчиванию [1]. Добавки $R_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ выплавлялись в вакуумной дуговой печи, отжигались при 600°C в течение 90 ч для гомогенизации состава и подвергались охрупчиванию при насыщении водородом. Проводился совместный тонкий помол основного сплава и гидрированного сплава-добавки. Полученный порошок прессовался в магнитном поле. Заготовки спекались при

1080°C в течение 2 ч и подвергались низкотемпературной обработке. Исследовались магнитные свойства, как основного сплава, так и добавки.

Изучены особенности магнитного поведения соединения $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$: измерены петля магнитного гистерезиса при 4.2 К (рис.1а) и температурная зависимость намагниченности в слабом магнитном поле в интервале температур 4.2-250 К (рис.1б). Известно [3], что соединение Tb_3Co демонстрирует магнитное превращением парамагнетик \leftrightarrow антиферромагнетик при $T_N = 82$ К и метамагнитное превращение при 72 К, связанное с несоизмеримостью магнитной и кристаллической структур. Наличие аномалий в области вышеуказанных температур, которые связаны с данными превращениями, можно наблюдать на рис. 1б.

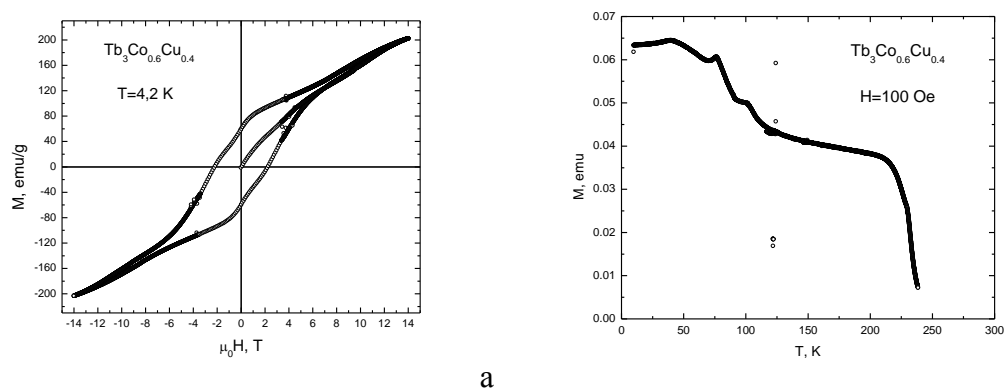


Рис. 1. (а) Петля магнитного гистерезиса для сплава $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ при 4.2 К и (б) температурная зависимость намагниченности, измеренная в магнитном поле 100 Э.

Изучена микроструктура сплава добавки после гомогенизирующего отжига и проведен локальный анализ (рис. 2). По результатам микроструктурных исследований удалось установить, что сплав двухфазный. Вторая фаза стехиометрии 1:1 ($Tb(Co_{0.2}Cu_{0.8})$) присутствует в виде регулярных включений в матрице основного сплава. Данные локального анализа свидетельствуют о наличии незначительного количества фазы со стехиометрией 12:7 ($Tb_{12}(Co_{0.6}Cu_{0.4})_7$). Результаты локального фазового анализа показали наличие химической неоднородности в материале при замещении части кобальта медью.

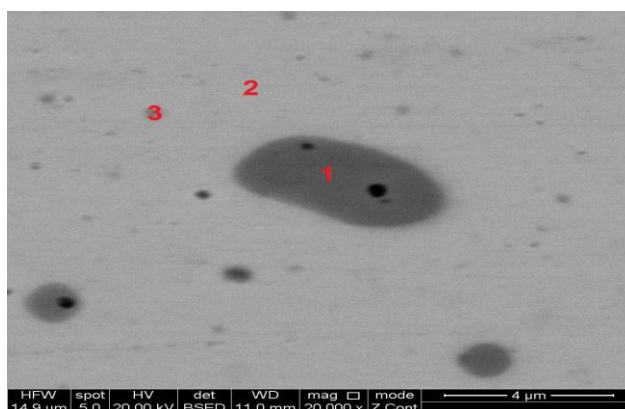


Рис. 2. Микроструктура сплава добавки на основе тербия; 1 – $Tb(Co_{0.2}Cu_{0.8})$; 2 – $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$; 3 – $Tb_{12}(Co_{0.6}Cu_{0.4})_7$.

Рентгеноструктурный анализ сплава $Tb_3Co_{0.6}Cu_{0.4}$ показал, что при частичном замещении кобальта медью орторомбическая структура типа Fe_3C (пространственная

группа *Pnma*) сохраняется. В сплаве после гомогенизации при 600°C в течение 90 ч помимо основной фазы установлено присутствие Tb(Co_{0,2}Cu_{0,8}) (рис. 3). Отсутствие пиков соответствующих фазе Tb₁₂(Co_{0,6}Cu_{0,4})₇ может быть связано с ее незначительным количеством в сплаве.

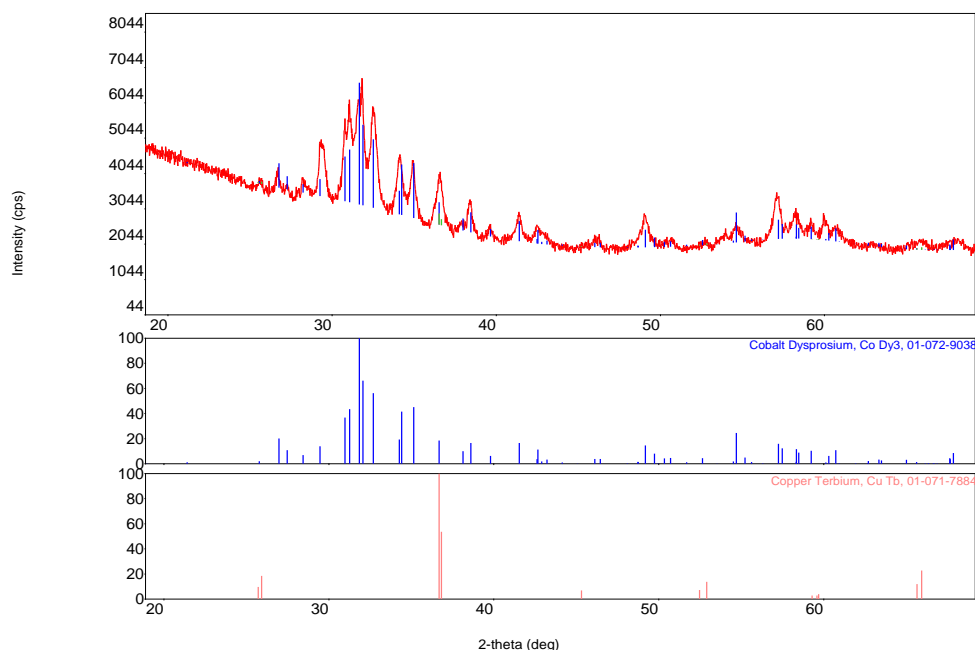


Рис.3 Дифрактограмма сплава добавки Tb₃Co_{0,6}Cu_{0,4}.

После водородной обработки по данным рентгеноструктурного анализа показано присутствие только гидридов TbH₂ и TbH₃ (т.е. имеет место процесс гидрогенолиза) и возможно присутствие небольшого количества фазы Tb₃Co_{0,6}Cu_{0,4}. Отсутствие рефлексов любых других кобальт- и медь-содержащих фаз может указывать на их образование в виде мелкодисперсного или рентгеноаморфного компонента Co-Cu.

Результаты измерения магнитных свойств магнитов, полученных при использовании гидрированных добавок и гидридов, после оптимальной и последующих низкотемпературных обработок представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Магнитные свойства спеченных магнитов, полученных при использовании гидрированных добавок R₃Co_{0,6}Cu_{0,4}

Добавка	B _r , кГс	B _r ,Тл	jH _c ,кЭ	jH _c ,кА/м	H _k , кЭ	H _k ,кА/м	BH _{max} , МГс Э	BH _{max} , кДж/м ³
Tb ₃ Co _{0,6} Cu _{0,4}	13.5	1.35	16.7	1336	15.0	1200	45.0	360
Dy ₃ Co _{0,6} Cu _{0,4}	13.4	1.34	14.0	1120	12.1	968	42.0	336
Pr ₃ Co _{0,6} Cu _{0,4}	13.5	1.35	12.6	1008	11.8	944	44.0	352
PrH ₋₂₋₃	13.3	1.33	12.2	976	11.0	880	40.0	320

Магнитные свойства магнитов изготовленных с гидрированной добавкой $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ выше, чем в случае с использованием PrH_{2-3} . Одной из возможных причин роста является менее окисленное состояние добавки в случае интерметаллического соединения. Другая возможная причина – улучшенная смачиваемость границ фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ зернограницными фазами, легированными кобальтом и медью.

Таблица 2. Коэрцитивная сила спеченных магнитов, полученных с 2 масс.% гидрированных добавок $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ и $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$, после оптимальной и последующей низкотемпературной обработки

Термическая обработка	500°(2 ч)	Ступенчатая термообработка
$\text{Tb}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$	$j_{\text{Hc}}=16.7$ кЭ	$j_{\text{Hc}} = 18.5$ кЭ
$\text{Pr}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$	$j_{\text{Hc}}=12.6$ кЭ	$j_{\text{Hc}} = 13.2$ кЭ

Исследования устойчивости структурно-чувствительных параметров спеченных магнитов, а именно, коэрцитивной силы j_{Hc} к термической обработке при низких температурах (отжиг при температурах ниже температуры оптимальной термической обработки (500°С)) (такие измерения используются при оценке влияния температуры на стабильность магнитов в процессе их эксплуатации) показали увеличение коэрцитивной силы до 18.5 кЭ в случае с гидрированным соединением $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$. Этот факт не типичен для спеченных магнитов NdFeB , в которых обычно наблюдается падение (либо постоянство) коэрцитивной силы после низкотемпературной термообработки при 350-450°С.

1. Более высокие свойства магнитов (в частности, B_r) при использовании добавок гидрированных соединений могут быть связаны с лучшей коррозионной стойкостью сплавов, по сравнению с гидридами чистых РЗМ.
2. Установлено, что в сплаве $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ кристаллическая структура Tb_3Co типа Fe_3Co сохраняется при 40% замещении кобальта медью.
3. Показана более высокая коэрцитивная сила j_{Hc} при 4.2 К у соединения $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ по сравнению с Tb_3Co [3], что может быть связано с дисперсионным твердением, аналогичным наблюдаемому для сплавов SmCo_3Cu_2 .
4. Обнаружено присутствие фаз стехиометрии 1:1 и 12:7, что может свидетельствовать о неравновесном состоянии сплава даже после гомогенизирующего отжига.
5. Фазовый состав сплава после гидрирования представлен гидридами тербия TbH_2 , TbH_3 и, предположительно, смесью Cu-Co в мелкокристаллическом или рентгеноаморфном состоянии.

Библиографический список

1. А.А. Лукин А.А., Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С., Ключева Н.Е., Скотничева К., ФиХОМ, 2012, №1, СС. 70-73.
2. Jin C., Chen R., Yin W., Tang X., Wang Z., Ju J., Lee D., Yan A., J. Alloys Comp., 2016, V. 670, PP. 72-77.
3. Baranov N.V., Gubkin A.F., Vokhmyanin A.P., Pirogov A.N., Podlesnyak A., Keller L., Mushnikov N.V., Bartashevich M.I., J. Phys.: Condens. Matter, 2007, V. 19, P. 326213 (14pp).