

05

Возможный вклад различных фаз в намагниченность спеченных материалов Nd–Dy–Fe–Co–B и ее температурную зависимость

© И.И. Резчикова,¹ Н.С. Моисеева,¹ Д.В. Королев,¹ Р.Б. Моргун, ² В.П. Пискорский¹

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия

² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
e-mail: rezchikovai@mail.ru

Поступило в Редакцию 24 мая 2019 г.

В окончательной редакции 24 мая 2019 г.

Принято к публикации 25 июня 2019 г.

Исследованы магнитные и структурные характеристики основных фаз, входящих в спеченные магнито-твердые материалы Nd–Dy–Fe–Co–B, а именно интерметаллидов $(Nd_{0.33}Dy_{0.67})_1(Fe_{0.60}Co_{0.40})_{4.74}B_{1.12}$ и $(Nd_{0.90}Dy_{0.10})(Fe_{0.61}Co_{0.39})_{3.13}$. Систематизированы параметры их элементарных ячеек и величины намагниченности насыщения при 80 и 350 К, а также температурная зависимость намагниченности в поле 800 кА/м в области от 320 до 600 К. Показано, что указанные соединения дают 10–15% вклад в намагниченность спеченных магнитов Nd–Dy–Fe–Co–B даже при их относительно невысоких концентрациях до 20%. Полученные данные дают возможность разделять вклады основной магнитной фазы от неосновных фаз в спеченных магнитах разного состава.

Ключевые слова: спеченные магниты, удельная намагниченность насыщения, коэрцитивная сила по намагниченности, фазовый состав, неодим.

DOI: 10.21883/JTF.2020.02.48814.208-19

Введение

Главным движущим фактором, придающим магнитам их нужные характеристики, являются свойства основной магнитной фазы 2-14-1. Однако в реальном производстве не одна эта фаза играет определяющее значение. Реальные магнитотвердые материалы Nd–Dy–Fe–Co–B, Pr–Dy–Fe–Co–B имеют достаточно богатый фазовый состав, причем почти все неосновные фазы являются магнитоупорядоченными в области температур ниже 150°C [1]. Помимо основной магнитной фазы $R_2F_{14}B$, обеспечивающей основные магнитные свойства материала, в нем присутствуют также фазы RF_2 [2] и при содержании кобальта более 0.21 at.% фазы RF_4B и RF_3 [1]. Здесь R редкоземельный металл, а F = Fe + Co. В материале состава $Nd_{14.2}Fe_{79.4}B_{6.3}Cu_{0.1}$ обнаружена фаза $Nd_{1.1}Fe_4B_4$. [3,4]. Поэтому попытки извлечь из температурных измерений данные о ключевых взаимодействиях (обменном взаимодействии или поле анизотропии) неизбежно сталкиваются с необходимостью учета и выделения вкладов неосновных магнитных фаз, которые именно при низких температурах значительно изменяют полученные данные. Необходимо учитывать вклад каждой фазы в намагниченность всего материала для корректного учета их вклада в температурную зависимость намагниченности магнита в целом. К сожалению, в современной литературе трудно найти весь набор структурной и магнитной информации об этих фазах. Рассмотрим сначала основные характеристики тех

побочных фаз, которые давали существенный вклад в намагниченность спеченного материала в наших опытах.

Структуры 2-14-1. Наиболее хорошо изучены основные фазы $Nd_2Fe_{14}B$ и $Nd_2Co_{14}B$, которые допускают их получение в виде идеального монокристалла, тетрагональной симметрии с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке. Из табл. 1 видно, что падение температуры вызывает в обоих соединениях рост намагниченности насыщения, что говорит о возрастающей роли магнитной анизотропии.

Структуры 1-4-1. В отличие от основной магнитной фазы соединение $R(Fe,Co)_4B$ относится к гомологическому ряду $R_{n+1}F_{3n+5}B_{2n}$ (где n изменяется от нуля до бесконечности) и относится к гексагональной сингонии [10]. Здесь R — редкоземельный металл (металлы). Пространственная группа $P6/mmm$, и тип структуры $CeCo_4B$ [10]. Когда $n = 1$ имеем $R(Fe,Co)_4B$. На элементарную ячейку приходится одна формульная единица [11]. Следует отметить, что в соединениях $R(Fe,Co)_4B$ с увеличением содержания железа температура Кюри растет. Это видно из ряда примеров в литературе [10,12]. Следует отметить, что в литературе отсутствует информация о магнитных и структурных характеристиках соединений $RF_4B(P6/mmm)$, RF_3 , когда R = Nd + Dy, а F = Fe + Co.

Структуры 1-2-2. Соединение $R(Fe,Co)_2B_2$ относится к тетрагональной сингонии, пространственная группа $I4/mmm$ [13]. На элементарную ячейку приходится две формульные единицы [13]. Соединения $R(Fe,Co)_2B_2$ имеют антиферромагнитную структуру с температурой

Таблица 1. Свойства магнитов составов Nd₂Fe₁₄B и Nd₂Co₁₄B

Состав	σ_s , Am ² /kg при 293 К	σ_s , Am ² /kg при 4.2 К	T_c , К
Nd ₂ Fe ₁₄ B	168.0 [5]	180 [6]	583 [8]
Nd ₂ Co ₁₄ B	126 [6]	190 [7]	1000 [9]

Нееля значительно ниже комнатной температуры. Например, у TbCo₂B₂ температура Нееля 19 К [14].

Структуры 1-3. Соединение RFe₃ имеет ромбоэдрическую ячейку типа PuNi₃ и относится к пространственной группе $R\bar{3}m$ [15]. Имеет 3 кристаллографически неэквивалентных атома железа и два атома РЗМ [16]. На элементарную ячейку приходится 9 формульных единиц [15].

Упомянутые выше сведения важны потому, что дополнительные фазы не только ухудшают главные магнитные параметры, но являются неизменными атрибутами в готовых изделиях. Вопрос совершенствования магнита поэтому часто сводится к регулированию типа и концентрации этих фаз. Магнит является сложной физико-химической системой, в которой при термообработке, прессовании и других операциях возникает множество процессов, по отношению к которым вряд ли можно назвать отдельные фазы с низкими магнитными характеристиками вредными или лишними. Эти дополнительные фазы обеспечивают материал для диффузии, формируют межзеренные пространства, создают определенный баланс химических элементов. Поэтому попытки избавиться от этих дополнительных фаз, чтобы иметь главную магнитную фазу „в чистом виде“, всегда лишают магнит ряда функциональных свойств, таких как временная и термостабильность, коррозионная стойкость и механические свойства, возможность создавать магнитное текстурирование заданной геометрии. Цель настоящей работы заключалась в систематизации свойств стабильных ферро- и антиферромагнитных фаз, присутствие которых в магните искажает представления о главной фазе 2-14-1 при выполнении стандартных измерений. Кроме того, целью работы было установление структурных и магнитных параметров этих дополнительных фаз, которые можно было бы использовать для получения представления об их роли в готовом магните, а также преднамеренного регулирования их концентрации для оптимизации свойств готового изделия.

1. Материалы и методика эксперимента

Сплавы были выплавлены в дуговой печи в атмосфере гелия. Использовали следующие шихтовые материалы: неодим марки НМ-1, диспрозий марки ДиМ-1, железо марки АРМКО ТИП 1, кобальт марки К0 и ферробормарки ФБ20. Масса плавки составляла 0.8 kg. После выплавки сплавы отжигали в вакуумной печи

СНВЭ 1.3.1/16ИЗ. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили на растровом электронном микроскопе KarlZeiss EVO MA10 с энергодисперсионным SDD (кремний-дрейфовым) детектором фирмы Oxford Instruments для электронно-зондового микроанализа X-MAX с активной площадью кристалла 80 mm² с программным обеспечением AZTECEnergy. По методике, описанной в работе [18], локальность анализа составляла 1 μm², глубина анализа составляла 1 μm. Плотность определяли взвешиванием в дистиллированной воде и на воздухе. Измерение магнитных характеристик соединений проводили на вибрационном магнитометре „Меридиан“ на изотропных образцах сферической формы в диапазоне температур 80–600 К в полях до 800 kA/m. Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) порошка размером менее 160 μm проводили на дифрактометре ДРОН-3М, используя излучение FeK_α-линии [19].

2. Результаты исследований

2.1. Магнитные измерения

Объемное содержание всех фаз в спеченных материалах (Nd_{1-x}Dy_x)-(Fe_{1-y}Co_y)-B дано на рис. 1 как функция концентрации Co. Как видно из рис. 1, уменьшение содержания фазы 2-14-1 коррелирует с увеличением количества фазы 1-4-1 по мере роста доли Co, т.е. происходит постепенное вытеснение основной фазы вторичной. Как видно из рис. 1, содержание фазы 1-2-2 не превышает 10 vol.% и практически не зависит от содержания кобальта. Учитывая, что эта фаза имеет температуру Кюри (или Нееля) значительно ниже температуры жидкого азота [14], ее вклад в намагниченность материала в области комнатной температуры можно не учитывать. Помимо указанных фаз в материалах (Nd_{1-x}Dy_x)-(Fe_{1-y}Co_y)-B может присутствовать также фаза 1–3 [1]. Причем ее содержание может достигать 25 vol.% на составе (Nd_{0.51}Dy_{0.49})_{19.4}(Fe_{0.70}Co_{0.30})_{74.8}B_{5.8},

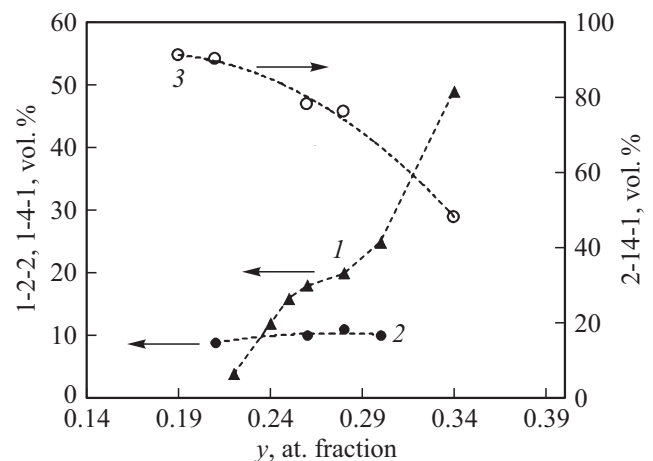


Рис. 1. Объемное содержание фаз в спеченном материале (Nd, Dy)-(Fe_{1-y}Co_y)-B в зависимости от содержания кобальта: 1 — фаза 1-4-1, 2 — фаза 1-2-2, 3 — фаза 2-14-1.

Таблица 2. Некоторые магнитные характеристики изотропных образцов $(\text{Nd}_{0.33}\text{Dy}_{0.67})_1(\text{Fe}_{0.60}\text{Co}_{0.40})_{4.74}\text{B}_{1.12}$ (Ф1) и $(\text{Nd}_{0.90}\text{Dy}_{0.10})_1(\text{Fe}_{0.61}\text{Co}_{0.39})_{3.13}$ (Ф3)

Образец	ρ , kg/m ³	σ_s , Am ³ /kg		H_{Cl} , kA/m	
		80 К	350 К	80 К	350 К
$(\text{Nd}_{0.33}\text{Dy}_{0.67})_1(\text{Fe}_{0.60}\text{Co}_{0.40})_{4.74}\text{B}_{1.12}$	8260	19.50	30.31	188	27
$(\text{Nd}_{0.90}\text{Dy}_{0.10})_1(\text{Fe}_{0.61}\text{Co}_{0.39})_{3.13}$	8080	94.66	84.0	14	9

Примечание. Максимальная величина намагничивающего внешнего поля составляет 768 kA/m.

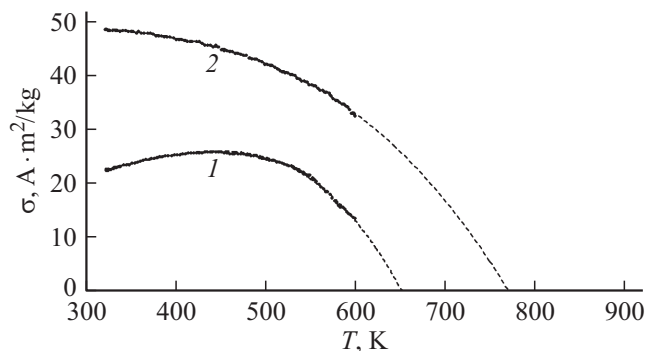


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности изотропных материалов $(\text{Nd}_{0.33}\text{Dy}_{0.67})_1(\text{Fe}_{0.60}\text{Co}_{0.40})_{4.74}\text{B}_{1.12}$ (1) и $(\text{Nd}_{0.90}\text{Dy}_{0.10})_1(\text{Fe}_{0.61}\text{Co}_{0.39})_{3.13}$ (2), измеренные в поле 800 kA/m.

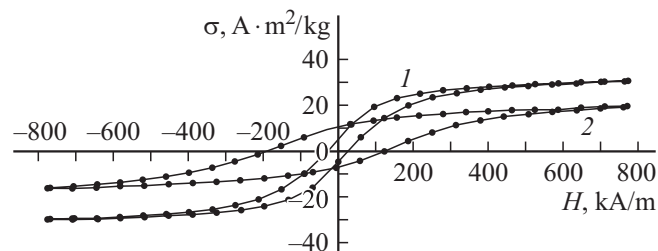


Рис. 3. Петли гистерезиса материала $(\text{Nd}_{0.33}\text{Dy}_{0.67})_1(\text{Fe}_{0.60}\text{Co}_{0.40})_{4.74}\text{B}_{1.12}$: 1 — 80, 2 — 350 К.

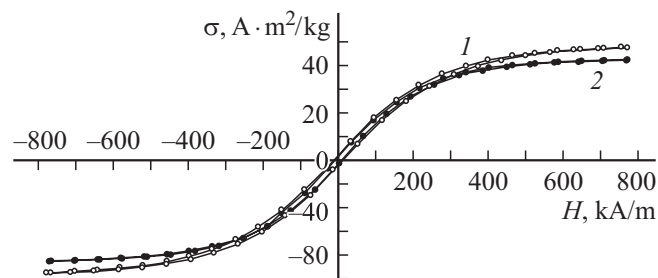


Рис. 4. Петли гистерезиса материала $(\text{Nd}_{0.90}\text{Dy}_{0.10})_1(\text{Fe}_{0.61}\text{Co}_{0.39})_{3.13}$: 1 — 80, 2 — 350 К.

а на близких составах с меньшим содержанием кобальта она не обнаружена.

На рис. 2 представлены температурные зависимости образцов $(\text{Nd}_{0.33}\text{Dy}_{0.67})_1(\text{Fe}_{0.60}\text{Co}_{0.40})_{4.74}\text{B}_{1.12}$

и $(\text{Nd}_{0.90}\text{Dy}_{0.10})_1(\text{Fe}_{0.61}\text{Co}_{0.39})_{3.13}$, измеренные в поле 800 kA/m. Обе эти фазы дают существенный вклад в намагниченность спеченного магнита. К тому же, этот вклад нелинейный (для фазы 1-4-1) и даже немонотонный (для фазы 1-3), что затрудняет простое вычитание магнитных моментов этих фаз из полного момента готового магнита.

На рис. 3 и 4 даны полевые зависимости намагниченности этих же образцов 1-4-1 и 1-3, измеренные при 80 и 350 К. Некоторые характеристики даны в табл. 2. Видно, что с ростом температуры намагниченность насыщения падает значительно (почти вдвое) у фазы 1-4-1, однако у фазы 1-3 этого почти не происходит. Коэрцитивная сила фазы 1-4-1 при 350 К остается довольно высокой 100 kA/m при 80 К, что может давать существенные искажения при измерениях коэрцитивной силы магнита в целом.

2.2. Рентгеноструктурные и рентгенофазовые измерения

В табл. 3 указаны параметры ячейки и пространственные группы, выявленных фаз в исследованных образцах. В таблице указаны параметры решетки обнаруженных фаз исследованных соединений. Так, соединение $(\text{Nd}_{0.33}\text{Dy}_{0.67})_1(\text{Fe}_{0.60}\text{Co}_{0.40})_{4.74}\text{B}_{1.12}$ имеет величины $a = 0.5036$ nm и $c = 0.6863$ nm, что неплохо соответствует литературным данным [20] для интерметаллида NdCo_4B ($a = 0.5102$ nm и $c = 0.6788$ nm). Также определены параметры ячейки соединения $(\text{Nd}_{0.90}\text{Dy}_{0.10})_1(\text{Fe}_{0.61}\text{Co}_{0.39})_{3.13}$ $a = 0.51422$ nm и $c = 2.46111$ nm.

3. Обсуждение результатов исследований

Обсудим сходные результаты, полученные в литературе, где побочные фазы приводили к существенному изменению магнитных свойств. При этом применим полученные нами количественные данные о побочных фазах. В работе [21] исследовали спеченные материалы $(\text{Nd}_{0.64}\text{Dy}_{0.36})_{16}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$. Показано, что величина удельной намагниченности этого материала в поле 800 kA/m при 300 К равняется 100 Am²/kg [21]. Как видно из рис. 3, намагниченность насыщения фазы 1-4-1 может достигать 19.5 Am²/kg

Таблица 3. Пространственная группа и параметры элементарной ячейки соединений

Соединение	a , nm	c , nm	Пространственная группа
$(\text{Nd}_{0.33}\text{Dy}_{0.67})_1(\text{Fe}_{0.60}\text{Co}_{0.40})_{4.74}\text{B}_{1.12}$	0.5036	0.6863	$P6/mmm$
$(\text{Nd}_{0.90}\text{Dy}_{0.10})_1(\text{Fe}_{0.61}\text{Co}_{0.39})_{3.13}$	0.51422	2.46111	$R\bar{3}m$
$(\text{Nd}_{0.62}\text{Dy}_{0.38})_1(\text{Fe}_{0.56}\text{Co}_{0.44})_{2.22}$	0.73284	–	$Fd\bar{3}m$

(при 80 К) и $30.31 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (при 350 К), причем, когда содержание этой фазы достигает 50 vol.%, ее суммарная намагниченность в материале составит 125.2 kA/m (при 350 К). Для материала $(\text{Nd}_{0.56}\text{Dy}_{0.36}\text{Ho}_{0.08})_{16}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ при 300 К [21] величина $\sigma = 85 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Это составляет существенную долю от обнаруженной нами намагниченности фазы 1-4-1. Поэтому рассматривая намагниченность основной фазы 2-14-1 нужно брать поправку на вклад побочной фазы, получив в результате 685.1 kA/m вместо 800 kA/m (с учетом плотности). Таким образом, намагниченность основной фазы оказывается всего в 5.5 раз больше, чем у побочной фазы 1-4-1. Это не позволяет пренебрегать вкладом последней.

Рассмотрим другой пример влияния фазы 1-3. В материале состава $(\text{Nd}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_{19.4}(\text{Fe}_{0.70}\text{Co}_{0.30})_{74.8}\text{B}_{5.8}$ содержание фазы 1-3 составляет 25 vol.%. Величина σ_s фазы 1-3 для этого материала составляет $94.66 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (при 80 К) и $84 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (при 350 К) (табл. 2). Это соответствует 764.9 и 678.7 kA/m соответственно. Следовательно, вклад этой фазы составляет 191.2 kA/m (при 80 К) и 169.7 kA/m (при 50 К). Так как намагниченность материала $(\text{Nd}_{0.64}\text{Dy}_{0.36})_{16}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{77.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{B}_{6.1}$ при 300 К составляет 685.1 kA/m , можно говорить о вкладе в намагниченность фазы 1-3 в количестве 25%. При этом дополнительный вклад дают еще и фазы 1-4-1 и 1-2. Поэтому можно говорить о значительном влиянии содержания фаз 1-4-1, 1-2 и 1-3 на намагниченность материалов системы Nd–Dy–Fe–Co–B при низком содержании основной магнитной фазы 2-14-1, а также о том, что при низком содержании фаз 1-4-1, 1-2 и 1-3 до 20% (в сумме), их вклад в намагниченность может составлять около 10–15%.

Выводы

Показано, что фазы 1-3, 1-4-1 вносят существенный вклад в намагниченность системы Nd–Dy–Fe–Co–B. Они влияют на температурную и полевую зависимость спеченных магнитов, часто не позволяя надежно относить полученные данные к основной или к побочным магнитным фазам. Нами были определены структурные параметры этих неосновных фаз: $(\text{Nd}_{0.33}\text{Dy}_{0.67})_1(\text{Fe}_{0.60}\text{Co}_{0.40})_{4.74}\text{B}_{1.12}$ $a = 0.5036 \text{ nm}$ и $c = 0.6863 \text{ nm}$ и $(\text{Nd}_{0.90}\text{Dy}_{0.10})_1(\text{Fe}_{0.61}\text{Co}_{0.39})_{3.13}$ $a = 0.51422 \text{ nm}$ и $c = 2.46111 \text{ nm}$, а также установлены их главные магнитные параметры при различных

температурах и магнитных полях. Полученные результаты свидетельствуют о том, что 10–15% потери коэрцитивной силы и намагниченности насыщения в готовых изделиях могут быть связаны с вытеснением главной фазы побочными фазами. Установлены также режимы, при которых влиянием побочных фаз можно пренебречь.

Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 11.1: „Термостабильные магнито-твердые материалы и математические модели расчета их температурных характеристик для навигационных приборов нового поколения“ („Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г.“) [17].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Каблов Е.Н., Петраков А.Ф., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Назарова Н.В. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2007. № 4. С. 3–10.
- [2] Попов А.Г., Колодкин Д.А., Гавико В.С., Василенко Д.Ю., Шитов А.В., Власюга А.В., Говорков М.Ю., Братушев Д.Ю. // *ФММ*. 2017. Т. 118. № 10. С. 981–992.
- [3] Tsuji N., Okazaki H., Ueno W., Kotani Y., Billington D., Yasui A., Kawaguchi S., Sugimoto K., Toyoki K., Fukagawa T., Nishiuchi T., Gohda Y., Hirose S., Hono K., Nakamura T. // *Acta Mater*. 2018. Vol. 154. P. 25–32.
- [4] Boltich E.B., Oswald E., Huang M.Q., Wallace W.E. // *J. Appl. Phys*. 1985. Vol. 57. P. 4106–4108.
- [5] Bolzoni F., Moze O., Pareti L. // *J. Appl. Phys*. 1987. Vol. 62. P. 615–619.
- [6] Sinnema S., Franse J.J.M., Radwanski R.J., Buschow K.H.J., Mooij D.E. // *J. Phys. Paris*. 1985. Vol. 46. P. C6-301–C6-304.
- [7] Ying–Kai H., Wu C.H., Chuang Y.C., Fu–Ming Y., Boer F.R. // *J. Less Common Met*. 1987. Vol. 132. P. 317–325.
- [8] Kamarad J., Arnold Z., Schneider J. // *J. Magn. Magn. Mater*. 1987. Vol. 67. P. 29–32.
- [9] Herbst J.F. // *Rev. Mod. Phys*. 1991. Vol. 63. N 4. P. 819–898.
- [10] Chuang Y.C., Wu C.H., Chang T.D., Wang F.H., Boer F.R. // *J. Less Common Met*. 1988. Vol. 144. P. 249–255.
- [11] Niihara K., Yajima S. // *Bull. Chem. Soc. Jpn*. 1973. Vol. 46. P. 770–774.

- [12] *Drzazga Z., Winiarska A., Stein F.* // *J. Less Common Met.* 1989. Vol. 153. P. L21–L24.
- [13] *Niihara K., Shishido T., Yajima S.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1973. Vol. 46. P. 1137–1140.
- [14] *Szytula A., Ivanov V., Vinokurova L.* // *Acta Phys. Pol. A.* 1994. Vol. 85. P. 293–296.
- [15] *Chen Y.Q., Liang J.K., Luo J., Li J.B., Rao G.H.* // *Powder Diffr.* 2010. Vol. 25. P. 349–354.
- [16] *Liao L.X., Altounian Z., Ryan D.H.* // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 47. N 17. P. 11230–11241.
- [17] *Каблов Е.Н.* // *Авиационные материалы и технологии.* 2015. № 1. С. 3–33.
DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
- [18] *Каблов Е.Н., Морозов Г.А., Крутиков В.Н., Муравская Н.П.* // *Авиационные материалы и технологии.* 2012. № 2. С. 9–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2012-0-2-9-11
- [19] *Турченков В.А., Баранов Д.Е., Гагарин М.В., Шишкин М.Д.* // *Авиационные материалы и технологии.* 2012. № 1. С. 47–53.
- [20] *Кузьма Ю.Б., Чабан Н.Ф.* *Двойные и тройные системы, содержащие бор.* Справочное издание. М.: Металлургия, 1990. 320 с.
- [21] *Попов А.Г., Колодкин Д.А., Гавико В.С., Василенко Д.Ю., Шитов А.В.* // *МиТОМ.* 2018. № 8. С. 42–47.