



УДК 669.187.2

МАГНИТЫ Nd-Fe-B С НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ

В. А. Шаповалов, И. В. Шейко, Ю. А. Никитенко,
В. В. Якуша, В. В. Степаненко

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.
03680, Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Анализ существующих постоянных магнитов показал эффективность и перспективность применения магнитов на основе сплава Nd-Fe-B. Для получения максимальных значений магнитных свойств структуре магнита необходимо придать нанокристаллическое строение, которое можно получить как при твердом состоянии, так и при сверхбыстрой закалке из расплава. Рассмотрены современные технологии получения микрокристаллической структуры в объеме сплава Nd-Fe-B: способ циклического гидрирования-дегидрирования HDDR (hydrogenation disproportionation desorption recombination — гидрирование, диспропорционирование, десорбция, рекомбинация); механическое измельчение в мельницах с образованием нанопорошков заданной фазы; сверхбыстрая закалка из жидкого состояния с получением лент и чешуек. Показано, что большую перспективу имеют способы сверхбыстрой закалки расплава из жидкого состояния, которые обусловлены высокими значениями производительности и магнитных свойств. Наличие аморфной структуры делает этот вид материалов более технологичным, поскольку позволяет в процессе спекания и отжига получать магнит с заданным размером зерна. Еще одним преимуществом быстрозакаленных сплавов, полученных из жидкого состояния, является однородность и гомогенность расплава. Однако высокий уровень химической активности компонентов сплава и многостадийность обработки являются причинами загрязнения и снижения магнитных свойств конечного продукта. Проблема загрязнения расплава при сверхбыстрой закалке может быть решена с помощью разработанной в Институте электросварки им. Е. О. Патона технологии диспергирования расплава при индукционной плавке в секционном кристаллизаторе. Она позволяет получать высокочистые прецизионные сплавы в аморфном и микрокристаллическом состоянии в виде чешуек. Библиогр. 16, табл. 1, ил. 5.

Ключевые слова: постоянные магниты и магнитопласты; измельчение структуры; микрокристаллическое строение; способ HDDR; механическое измельчение; сверхбыстрая закалка

В современной электронике и приборостроении особое внимание уделяется постоянным магнитам с высокими значениями магнитных свойств и мини-

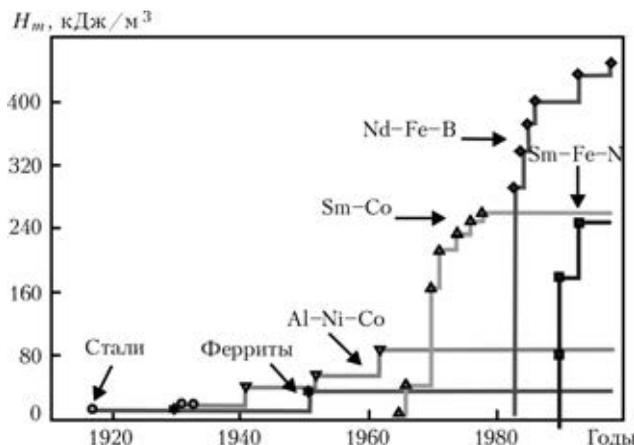


Рис. 1. Эволюция постоянных магнитов с максимальной энергией H_m за прошлое столетие [1]

мальными параметрами массогабаритных характеристик. Такие параметры сегодня имеют магниты на основе соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с переходными металлами группы железа. Магниты на основе железа R-Fe-B ($R = Nd, Pr, Dy$) отличаются рекордно высокой магнитной энергией (МЭ) и коэрцитивной силой (рис. 1) [1, 2]. Соединения этой группы начали исследовать сравнительно недавно, поэтому спектр их свойств в зависимости от состава и режимов получения еще слабо изучен, но уже доказал свою перспективность. Кроме того, в эти сплавы дополнительно вводят легирующие кобальт, галлий, ниобий, цирконий, алюминий, медь, рений, лантан, церий, титан, которые позволяют усилить их магнитные и коррозионные свойства, температурный интервал применения (точка Кюри) [3].

Аномально высокие значения магнитных свойств сплавов с РЗМ позволяют усилить существующие параметры приборов и выйти на новый уро-

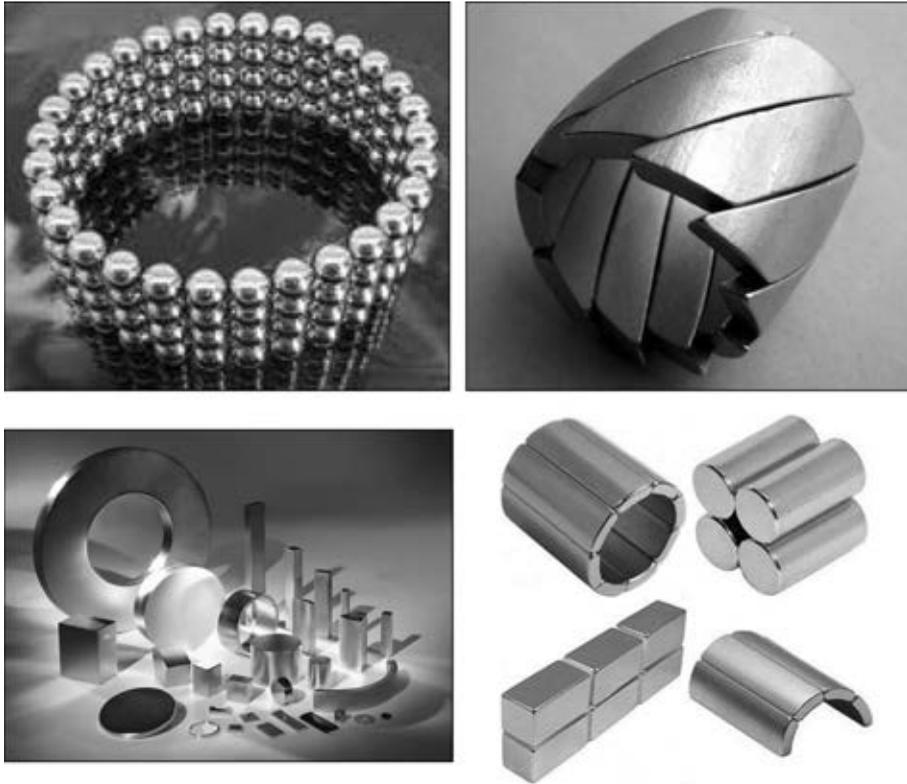


Рис. 2. Внешний вид изготавливаемых магнитов

вень миниатюризации. Широкое распространение магниты получили в области создания электродвигателей и электроники во многих отраслях (транспорт, ветроэнергетика, приборостроение). Возможность уменьшения габаритов позволила внедрить их как в авиацию, так в робототехнику и медицину. Помимо электродвигателей, магниты нашли свое применение в приборах магнитно-резонансной томографии, масс-спектрометрии и других высокоточных измерений (рис. 2). Максимальных значений свойств однофазных магнитов достигают пропорцией, близкой к стехиометрическому составу основной фазы $Nd_2Fe_{14}B$, обычно это 12...15 ат. % Nd, 77...80 ат.% Fe, 5...8 ат.% B (рис. 3).

При этом магниты Nd-Fe-B выпускают с большим количеством градаций, чтобы охватить широкий диапазон свойств (остаточная магнитная индукция, коэрцитивная сила, магнитная энергия, рабочая температура), которые представлены в таблице. Одним из недостатков магнитов этой системы является низкая температурная стабильность гистерезисных зависимостей, что связано с низким значением температуры Кюри фазы $Nd_2Fe_{14}B$ ($\pm 310^\circ C$).

Для многих металлических сплавов существует прямая взаимосвязь между свойствами металла и его структурой. Так, с уменьшением размера кристаллитов повышаются и магнитные свойства сплава Nd-Fe-B. Микрокристаллическое состояние обеспечивает наличие маг-

нитно-кристаллической анизотропии всего объема, что позволяет максимально эффективно использовать свойства магнитной фазы. Размер кристаллитов, который отвечает высококоэрцитивному состоянию, должен быть меньше критического размера однодомности. Во многих публикациях оптимальный диапазон для фазы $Nd_2Fe_{14}B$ имеет достаточно широкий предел — от 8 до 150 нм. Такой разброс данных в исследованиях связан с наличием

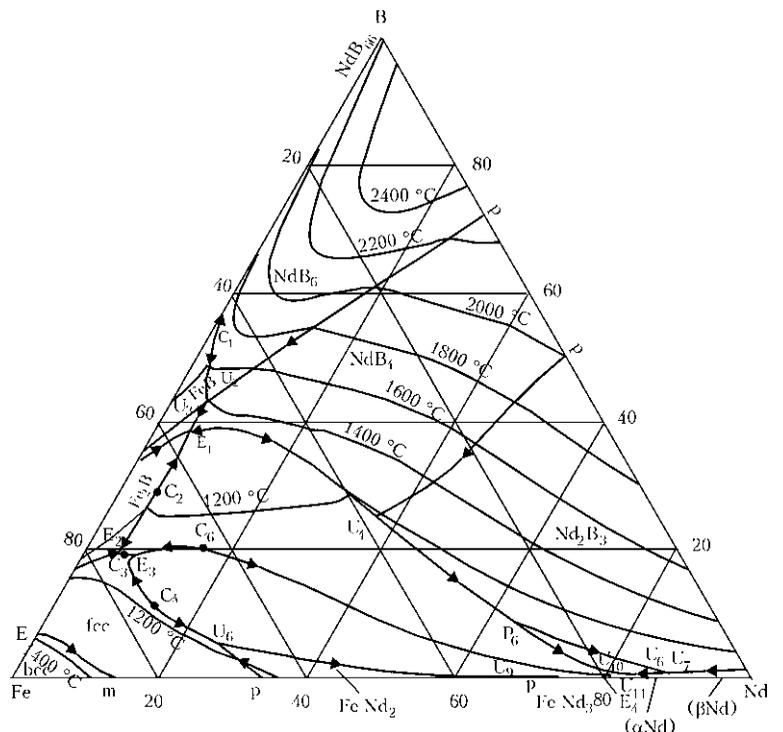


Рис. 3. Тройная диаграмма системы Nd-Fe-B (ат. %) [4]



Магнитные свойства некоторых магнитов в соответствии со стандартом (Китай)

Марка	Остаточная магнитная индукция Вг, Тл	Коэрцитивная сила		Максимальная магнитная энергия ВН, кДж/м ³	Максимальная температура, °С
		по индукции H _{сб} , кА/м	по намагниченности H _{сj} , кА/м		
N27	1,030	796	955	119	80
N45	1,320	923	955	342	80
N52	1,430	796	876	398	80
N30M	1,080	796	1115	223	100
N50M	1,400	1033	1115	382	100
N30H	1,080	796	1355	223	120
N48H	1,370	995	1355	366	120
N30SH	1,080	804	1590	223	150
N45SH	1,320	1003	1590	342	150
N28UH	1,020	764	1990	207	180
N40UH	1,250	899	1990	302	180
N28EH	1,040	780	2385	207	200
N38EH	1,220	899	2385	287	200
N33VH/AH	1,130	836	2706	239	220

примесей, неоднородностью фазового состава, технологией изготовления, но, вероятнее всего, размер стремится к минимальным значениям.

Постоянные магниты с микрокристаллическим строением создают в виде целостных изделий при помощи технологии спекания-прессования или изготовления магнитопластов. Спекание, как правило, осуществляется при высоком давлении, которое обеспечивает равномерную плотность во всем объеме образцов. Магниты получают высококачественными и имеют максимально возможные параметры характеристик, однако сложность оборудования не позволяет применять их для всех форм. Более технологичным является изготовление магнитопластов, которые являются нанодисперсными частицами в полимерной основе (например, 2...3 % эпоксидной смолы). Технология позволяет получать магниты любой формы, однако из-за наличия инородной матрицы свойства их хуже, чем у спеченных. Для спеченных магнитов максимальное значение МЭ может достигать 1, для магнитопластов — 250 кДж/м³.

Существенной проблемой для магнитов с редкоземельными элементами является их склонность к окислению и коррозии, для предохранения от которых на изделия наносят защитные покрытия, позволяющие сохранять свойства при долговременном использовании [5].

Получение материалов с наноразмерной структурой является сложным и энергоемким производством. В настоящее время магнитные материалы с такими размерами зерен получают тремя способами: циклическое гидрирование-дегидрирование, получившее

название HDDR (hydrogenation disproportionation desorption recombination — гидрирование, диспропорционирование, десорбция, рекомбинация) [6, 7]; механическое измельчение в мельницах с образованием нанопорошков заданной фазы; сверхбыстрая закалка из жидкого состояния с получением лент и чешуек, структура которых имеет размерность от аморфной до микрокристаллической.

Процессам HDDR и механическому измельчению предшествует неоднократный переплав с гомогенизацией состава слитка и длительным отжигом, а также доведением равномерного распределения элементов, образованием стабильных магнитных фаз в соответствии с жесткими требованиями.

Процесс HDDR заключается в циклическом гидрировании-дегидрировании слитка с изменением температуры (до 800...950 °С) и окружающей атмосферы (давление водорода 0,1...0,5 МПа). Измельчение слитка осуществляется за счет значительного объемного эффекта (4...6 %) при образовании гидридов ниобия. В зависимости от режимов и количества циклов можно получать как дисперсный порошок, так и целостный слиток с мелкокристаллической структурой (рис. 4). Режимы обработки HDDR слитка могут варьироваться в широких пределах с изменением времени, температуры, давления и атмосферы. Один из вариантов режимов HDDR представлен на рис. 5. Структура слитка имеет разную форму — от мелкозернистой слоистой до шаровидной со средним размером 10...300 мкм, что почти на порядок больше оптимальных значений. Форма и размеры микрокристаллической структуры зависят от начального строения слитка, поскольку разрушение (измельчение) идет в основном по межзеренным границам.

Механическое измельчение в шаровых мельницах является довольно длительным процессом, сопровождаемым износом оборудования, что приводит к загрязнению прецизионного сплава. В процессе размала в его состав могут попасть примеси инородных элементов мельницы. В результате высокой активности элементов сплава процесс измельчения проводят в защитной среде (газ или жидкость), которая также осложняет технологичность процесса, влияет на производительность и себестоимость.

Однако проблемы литого металла существовали всегда (ликвации, плены, границы зерен и другие неоднородности), поэтому после HDDR и механического измельчения сохраняются наследственные дефекты слитка. К тому же большая удельная площадь поверхности гранул порошков приводит к сложности хранения, транспортировки и переработки из-за сильного окисления и загрязнения.

Получение быстрозакаленного сплава из жидкого состояния позволяет изготавливать ленты и чешуйки как с аморфной, так и микрокристаллической структурой, зависящей от режимов закалки. Наиболее распространенными способами сверхбыстрой закалки является спиннингование на быстро вращающийся барабан-холодильник и диспергирование расплава диском-холодильником. Оба этих процесса отличаются высокой производительно-



стью, экономичностью, отсутствием взрывоопасного водорода, поскольку закалку можно выполнять в аргоне или в разреженной атмосфере.

Далее полученный материал поддается прессованию со спеканием или изготовлению магнитопластов. Наличие аморфной структуры делает этот вид материалов более технологичным, поскольку позволяет в процессе спекания и отжига получать магнит с заданным размером зерна. Еще одним бесспорным преимуществом быстрозакаленных сплавов, произведенных из жидкого состояния, являются однородность и гомогенность расплава, что отражается в полученном материале.

Единственной проблемой существующих технологий сверхбыстрой закалки расплавов являются плавка и накопление расплава в огнеупорных тиглях. В процессе спиннингования используют, как правило, кварцевую ампулу, а для диспергирования — тигли, выполненные также из различных огнеупоров. В результате контакта расплава с инородными материалами количество неметаллических включений и других экзогенных элементов в расплаве повышается. Нарушение химического состава в полученных материалах приводит к снижению качества изготавливаемых впоследствии магнитов. А если проблема недопущения насыщения расплава инородными примесями будет решена, то технология сверхбыстрой закалки и изготовления высококачественных супермагнитов может получить новый скачок развития.

Поскольку у промышленных технологий есть свои преимущества и недостатки, магниты, изготовленные из быстрозакаленных сплавов, также имеют сравнимые показатели магнитной силы и отвечают высоким требованиям качества [10–14]. Оценивать экстремальные магнитные характеристики полученных магнитов в лабораторных условиях достаточно сложно. Это связано преимущественно с тем, что указанные технологии измельчения структуры являются начальными в цепочке изготовления продукта. Большое влияние оказывают как начальное качество материалов, так и режимы обработки на последующих стадиях производства. Кроме того, в публикациях исследуются близкие, но все же различные по химическому составу магниты на основе Nd–Fe–B.

Одним из решений проблемы загрязнения сплава при сверхбыстрой закалке может стать технология, разработанная в Институте электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины. Создано оборудование для получения быстрозакаленных сплавов с аморфной и микрокристаллической структурами, в основу которых положен способ диспергирования расплава при индукционной плавке в секционном кристаллизаторе. Данная технология позволяет выплавлять и диспергировать сплавы прецизионного состава в инертной атмосфере.

Выплавка и гомогенизация сплава происходит в медном водоохлаждаемом секционном кристаллизаторе в поле высокочастотного индуктора. Под действием высокочастотного электромагнитного по-

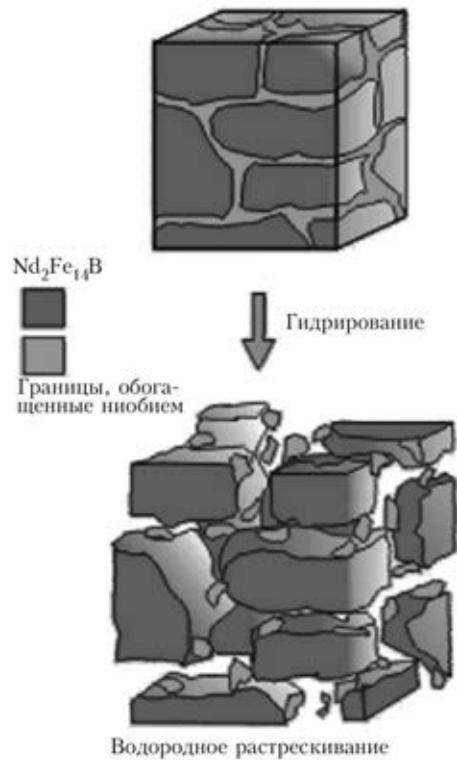


Рис. 4. Схема гидридного разрушения монолитной структуры [8]

ля расплавляется только верхняя часть заготовки, отжимается от стенок кристаллизатора, принимая форму купола. Поэтому расплав контактирует только с расходоуемой заготовкой, которая непрерывно подается снизу. Диспергирование (распыление) осуществляется с верхней поверхности расплава быстро вращающимся медным диском–холодильником. Система охлаждения диска осуществляется таким образом, что диск может работать практически в непрерывном режиме.

Предварительные исследования показали, что в полученных чешуйках присутствует не менее 25 % аморфной фазы. Испытание опытных образцов постоянных магнитов, изготовленных из измельченных и спеченных чешуек Nd–Fe–B, показало, что уровень коэрцитивной силы H_{cj} составил 1100 кА/м [15].

Однозначно можно утверждать, что измельчение структуры до наноразмерного состояния поло-

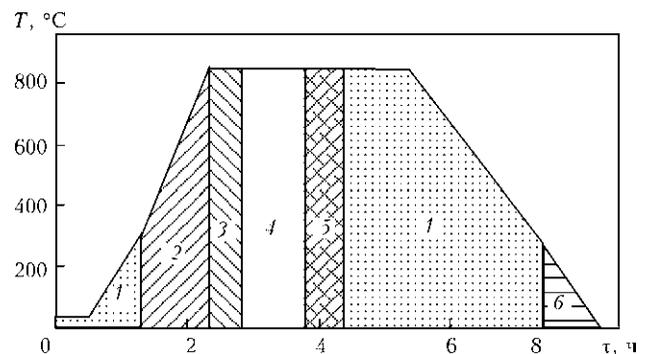


Рис 5. Технологические режимы HDDR для получения монолитной микрокристаллической структуры [9]: 1 – вакуумирование (≤ 1 Па); 2 – $H_2 + Ar$ ($P_{H_2} = 10$ кПа); 3 – $H_2 + Ar$ ($P_{H_2} = 50$ кПа); 4 – H_2 ($P_{H_2} = 100$ кПа); 5 – $H_2 + Ar$ ($P_{H_2} = 5$ кПа); 6 – Ar ($P_{Ar} = 100$ кПа)



жительно влияет на магнитные характеристики готовых изделий в сравнении с обычной крупнозернистой литой структурой. Поэтому предлагаемая технология сверхбыстрой закалки диспергированием при ИПСК является весьма перспективной. Таким образом, существует еще широкая область для последующих исследований и оптимизации как технологических режимов изготовления быстрозакаленных чешуек, так и состава магнитов.

Проанализировав существующие технологии производства супермагнитов системы Nd-Fe-B, можно сделать вывод, что процесс сверхбыстрой закалки имеет бесспорные преимущества по сравнению с HDDR и механическим измельчением [16]. Во-первых, отсутствуют мелкодисперсные порошки с развитой поверхностной площадью, поскольку быстрозакаленные чешуйки и ленты представляют собой более крупное тело с микрокристаллической структурой, что уменьшает последствия склонности к окислению. Во-вторых, структурный размер быстрозакаленных материалов меньше необходимого критического, что делает их более технологичными, поскольку при производстве цельного магнита и подборе режимов спекания и отжига удается получить заданный размер зерна. В-третьих, закалка из жидкого состояния позволяет получить равномерное распределение элементов в объеме быстрозакаленного материала.

1. *Gutfleisch O.* Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2000. — **33**. — P. 157–172.
2. *Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions* / Jian Liu, Tino Gottschall, Konstantin P. Skokov et al. // *Nature materials*. — 2012. — **11**. — P. 620–626.
3. *Effect of titanium substitution on magnetic properties and microstructure of nanocrystalline monophasic Nd-Fe-B magnets* / Wang Cong, Guo Zhi Meng, Sui Yan Li et al. // *J. of Nanomaterials*. — 2012. — Article ID 425028. — P. 5.

4. *Raghavan V.* B-Fe-Nd (boron-iron-neodymium) // *J. of Phase Equilibria and Diffusion*. — 2013. — **34**, № 2. — P. 124–128.
5. *Weickhmann M.* Nd-Fe-B magnets, properties and applications. 13.03.09. http://www.vacuumschmelze.com/fileadmin/documents/pdf/fipublikationen/2009/NdFeB_Magnets.
6. *Рентгеновские и металлографические исследования фазовых превращений в ходе Solid-ГДДР в ферромагнитном сплаве системы дидим-железо-бор* / И. И. Булык, В. В. Панасюк, А. М. Тростяничин и др. // *Современ. электрометаллургия*. — 2004. — № 3. — С. 42–45.
7. *Effect of the disproportionation and recombination stages of the HDDR process on the inducement of anisotropy in Nd-Fe-B magnets* / S. Sugimoto, H. Nakamura, K. Kato et al. // *J. of Alloys and Compounds*. — 1999. — № 293–295. — P. 862–867.
8. *Harris R., Williams A. J.* Rare earth magnets // *Materials World*. — 1999. — **7**, № 8. — P. 478–81.
9. *Pat. US 7,922,832 B2, USA.* Int. Cl. H01F 1/057. Method for preparing permanent magnet material / H. Nakamura, T. Minowa. — Publ. 04.12.2011.
10. *Chen Z., Mille D., Herchenroeder J.* High performance nanostructured Nd-Fe-B fine powder prepared by melt spinning and jet milling // *J. of Applied Physics*. — 2010. — **107**, is. 9. — P. 09A730–09A730-3.
11. *Magnetocaloric effect in nanostructured Pr₂Fe₁₇ and Nd₂Fe₁₇ synthesized by high-energy ball-milling* / P. Alvarez, J. Sanchez-Marcos, J. L. Sanchez Llamazares et al. // 4th Czech and Slovak Conference on Magnetism (Kosice, Slovakia, July 6–9, 2010) // *Acta Physica Polonica*. — 2010. — **118**, № 5. — P. 867–869.
12. *Nd-Fe-B-based anisotropic nanocrystalline hard magnetic alloys* / Huy Dan Nguyen, Hai Yen Nguyen, Thi Thanh Pham et al. // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* — 2012. — **3**, № 1. — P. 6.
13. *Structural and magnetic studies of the nanocrystalline Nd-Fe-B-Nb alloy ribbons* / M. Szwaja, K. Pawlik, P. Pawlik et al. // *EPJ Web of conf.* — 2013. — P. 06003.
14. *Structure and size-dependent properties of Nd-Fe-B nanoparticles and textured nano-flakes prepared from nanocrystalline ribbons* / K. P. Su, Z. W. Liu, D. C. Zeng et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2013. — **46**. — P. 245003.
15. *Шатовалов В. А., Шейко И. В., Никитенко Ю. А.* Получение быстрозакаленных сплавов способом диспергирования при ИПСК // *Современ. электрометаллургия*. — 2009. — № 3. — С. 32–35.
16. *Корягин С. В., Бякова А. В., Мильман Ю. В.* Магнитотвердые нанокристаллические сплавы Nd-Fe-B с низким содержанием неодима // *Вопросы материаловедения*. — 2008. — **54**, № 2. — С. 122–131.

Analysis of currently available permanent magnets showed the effectiveness and prospects for application of magnets based on Nd-Fe-B alloy. To obtain maximum values of magnetic properties, magnet structure should be made nanocrystalline, which can be achieved both in the solid state and at superfast quenching of the melt. Modern technologies of producing microcrystalline structure in the volume of Nd-Fe-B alloy are considered: method of cyclic hydrogenation-dehydrogenation HDDR (hydrogenation, disproportionation, desorption, recombination); mechanical crushing in mills with formation of nanopowders of the specified phase; superfast quenching from the molten state, producing strips and flakes. It is shown that the methods of superfast quenching of the melt from the liquid state are highly promising, which is due to high values of efficiency and magnetic properties. Presence of amorphous structure makes this kind of materials more readily adaptable to fabrication, as it allows producing a magnet with specified grain size during sintering and annealing. Another advantage of fast-quenched alloys produced from the liquid state, is melt uniformity and homogeneity. However, high level of alloy component chemical activity, and multistage nature of treatment are the causes for contamination and lowering of magnetic properties of the final product. Problem of melt contamination at superfast quenching can be solved by application of developed at PWI technology of melt dispersion at induction melting in a sectioned mould. It allows producing high-purity precision alloys in the amorphous and monocrystalline state in the flake form. 16 Ref., 1 Table, 5 Figures.

Keywords: permanent magnets and magnetoplastics; structure refinement; microcrystalline structure; HDDR method; mechanical crushing; superfast quenching

Поступила 02.04.2014