

# Использование процесса дуплекс-спекания для улучшения энергетических параметров термостабильных постоянных магнитов Pr – Dy – Fe – Co – В – Cu – Al

Г. С. Бурханов, Е. М. Семенова, Д. Ю. Карпенков, А. А. Лукин, Н. Б. Кольчугина, J. Cwik, K. Rogacki, M. Kursa, K. Skotnicova

Достигнуто существенное увеличение гистерезисных характеристик спеченных постоянных магнитов состава, масс. %: Pr — 14,7, Dy — 16,9, Co — 24,4, В — 1,2, Al — 0,3, Cu — 0,15, Fe — остальное, при использовании технологии дуплекс-спекания бинарных смесей (с добавками гидридов редкоземельных элементов). Были получены следующие магнитные характеристики: остаточная магнитная индукция  $B_r = 9,5$  кГс, коэрцитивная сила по намагниченности  $H_c = 20,5$  кЭ, критическое поле  $H_k = 17,2$  кЭ, максимальное энергетическое произведение  $BH_{\max} = 22$  МГс·Э, обратимый температурный коэффициент магнитной индукции  $|\alpha| < 0,01$  ( $T = -60 \div +100$  °С). Обнаруженная слабая зависимость таких структурно чувствительных параметров магнитов, как  $H_c$  и  $H_k$ , от скорости охлаждения с температуры низкотемпературной обработки (НТО) (500 °С) обсуждается в связи с инварным и магнотриксционным поведением основной магнитной фазы  $(Pr,Dy)_2(Fe,Co)_{14}B$  при температурах, ниже температуры Кюри, которые были использованы для низкотемпературной обработки. Измерения температурных зависимостей электросопротивления магнитов позволили продемонстрировать наличие и отсутствие аномалии удельного электросопротивления при температуре Кюри для магнитов с низким и высоким содержанием кобальта соответственно.

**Ключевые слова:** термостабильные магниты (Pr,Dy)-(Fe,Co)-В, инварное поведение, дуплекс-спекание, низкотемпературная обработка, гистерезисные параметры.

## Введение

Спеченные магниты на основе интерметаллических соединений  $R_2Fe_{14}B$  (где R — редкоземельный металл), благодаря высоким значениям максимального энергетического произведения ( $BH_{\max}$ ), остаточной магнитной индукции ( $B_r$ ) и коэрцитивной силы по намагниченности ( $H_c$ ) нашли широкое применение в технике [1]. Легирование сплава базового химического состава  $(Nd_{14-15}Fe_{\text{ост}}B_{6-8})$  редкоземельными элементами Pr, Dy и Tb позволяет повысить такую характеристику, как  $H_c$ , ответственную за термовременную стабильность спеченных магнитов, за счет увеличения поля анизотропии основной магнитной фазы  $R_2Fe_{14}B$  (далее 2-14-1). Легирование сплава Ti, V, Mo и Nb осуществляется для предотвращения роста зерен при спекании и

структурирования основной магнитной фазы 2-14-1; добавки Al, Ga, Cu улучшают структуру граничных фаз. Для создания оптимальной структуры и уменьшения размера зерна используют такие технологические процессы, как “strip-casting” (валковая разливка), гидридное диспергирование и механическое легирование, которое может проводиться с использованием бинарных смесей (смесей порошков основного сплава на основе  $R_2Fe_{14}B$  и добавок РЗМ, и их соединений) [2, 3]. Использование технологии бинарных смесей позволяет улучшить структуру граничных фаз и границ зерен основной магнитной фазы и реализовать диффузию необходимого компонента сплава непосредственно через границы, создав, таким образом, градиентное распределение данного компонента в пределах зерна. Эффект, достигаемый использованием технологии бинарных

смесей, сходен с эффектом, получаемым при диффузионном насыщении поверхности магнитов редкоземельными (R) металлами Dy(Tb) или их соединениями [4, 5]. Однако, в последнем случае эффект диффузии компонента сплава реализуется в объеме магнита размером не более  $4 \times 4 \times 4$  мм, в то время как в случае бинарных смесей размеры магнита не ограничены. Термообработки при  $800 - 900$  °C и многоступенчатые термообработки магнитов в интервале температур  $475 - 1000$  °C [1], проводимые после спекания, используют для получения требуемых гистерезисных свойств магнитов. Для снижения обратимого температурного коэффициента магнитной индукции ( $\alpha$ ), обуславливающего стабильность магнитной индукции в интервале температур  $-60$  °C –  $+100$  °C, сплавы одновременно легируют такими элементами, как Dy, Tb, Pr (до 20 масс. %) и Co (до 25 масс. %) [6–9].

Для реализации высококоэрцитивного состояния в магнитах типа Nd–Fe–B важны следующие три этапа: (1) формирование этого состояния путем спекания и НТО (при  $500 - 600$  °C), (2) его фиксации после НТО (обычно путем закалки:  $10 - 100$  °C/с) и (3) сохранение в процессе эксплуатации.

Цель работы — исследование особенностей формирования высококоэрцитивного состояния спеченных магнитов Pr–Dy–Fe–Co–Al–Cu–B при использовании двойного спекания [10] и различных скоростей охлаждения (от  $100$  °C/с до  $25$  °C/ч) от температуры НТО.

## Методика эксперимента

Выплавку исходных сплавов осуществляли в вакуумной индукционной печи (Balzers VSG) с использованием чистых шихтовых материалов (R (Pr, Dy) — 99,8 масс. %, Fe — армко, Co — K-0, Al и Cu — 99,99 масс. %, B — кристаллический чистотой не менее 99 масс. %) в среде особо чистого аргона с последующей разливкой в медную щелевую (20 мм) водоохлаждаемую изложницу. Химический состав сплава по шихте, в масс. %: Pr — 14,7, Dy — 16,9, Co — 24,4, B — 1,2, Al — 0,3, Cu — 0,15, Fe — 42,35. Контроль химического состава осуществляли с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии (МСА-2). Сплав был подвергнут гидридному диспергированию в протоке сухого водорода при  $100$  °C в течение 1 ч и последующему тонкому помолу в вибрационной мельнице в среде изопропилового спирта в течение 50 мин до среднего размера частиц 3 мкм. После прессования и предварительного спекания при  $1060$  °C (2 ч) спеченную заготовку повторно подвергали гидридному диспергированию

с последующим совместным тонким размолотом с добавкой  $\text{PrH}_2$  (2 масс. %). После прессования в поперечном магнитном поле и спекания при  $1100$  °C (2 ч) с последующими термообработкой в вакууме при  $900$  °C, 2 ч, медленным охлаждением до  $500$  °C и выдержкой при  $500$  °C 1 ч (магнит ПМ1) и 20 ч (магнит ПМ2). Охлаждение до комнатной температуры осуществляли вместе с печью (2 ч) или путем закалки (не более 1 мин). Контрольные магниты того же состава были изготовлены с использованием однократного спекания. После механической шлифовки алмазным инструментом и намагничивания образцов до технического насыщения были измерены их магнитные свойства в полях до 3 Тл при комнатной температуре на гистериографе (МН-50) в замкнутой магнитной цепи. Измерение коэффициента  $|\alpha|$  в интервале температур  $-60 - +100$  °C осуществляли с помощью вибрационного магнитометра (PPMS Quantum Design 6000z), а также в составе магнитной цепи. Исследования микроструктуры методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Solver P47 (NT MDT)) выполняли на образцах постоянных магнитов предварительно подвергнутых электрохимическому травлению в насыщенном растворе хромового ангидрида в ортофосфорной кислоте. Исследования доменной структуры (ДС) образцов проводили методами оптической и сканирующей зондовой микроскопии на установках Neophot-30, Axiovert 200MAT (Zeiss) и Solver P47(NT MDT), соответственно. Удельное электрическое сопротивление измеряли на образцах размерами  $2 \times 2 \times 15$  мм<sup>3</sup> четырех-контактным потенциометрическим методом с относительной точностью 2,5 %.

## Результаты эксперимента и их обсуждение

Магнитные свойства ( $B_r$ ,  $jH_c$ ,  $H_k$ ,  $BH_{\max}$ ,  $\alpha$ ) магнитов, полученных с использованием дуплекс-спекания, и контрольного магнита приведены в табл. 1 и на рис. 1. Кривые намагничивания образцов из терморазмагнитного состояния, а также зависимости  $jH_c$  и  $B_r$  от величины намагничивающего поля характерны для магнитов, механизм перемагничивания которых обусловлен задержкой образования зародышей обратной магнитной фазы [1].

Следует отметить, что коэрцитивная сила по намагнитченности ( $jH_c$ ) существенно выше для магнита ПМ2, выдержанного при  $500$  °C в течение 20 ч и практически совпадает с коэрцитивной силой магнита, полученного при однократном спекании, который имел существенно более низкие  $B_r$  и  $BH_{\max}$ . При этом такие структурно чувствительные параметры магнита, полученного при однократном

Таблица 1

Гистерезисные параметры магнитов, полученных при использовании дуплекс-спекания и добавки  $\text{PrH}_2$  и при различном времени выдержки при  $500^\circ\text{C}$ , в сравнении со свойствами магнита того же исходного состава, полученного при однократном спекании

Характеристика	ПМ1 (1 ч)		ПМ2 (20 ч)		Контрольный магнит (однократное спекание) СГС
	СИ	СГС	СИ	СГС	
Остаточная магнитная индукция, $B_r$	0,95 Тл	9,5 кГс	0,95 Тл	9,5 кГс	9,0 кГс
Коэрцитивная сила по намагниченности, $jH_c$	800 кА/м	10,0 кЭ	1600 кА/м	20,0 кЭ	20,1 кЭ
Критическое поле*, $H_k$	573 кА/м	7,2 кЭ	1353 кА/м	17,0 кЭ	16,2 кЭ
Максимальное энергетическое произведение ( $BH$ ) <sub>max</sub>	164 кДж/м <sup>3</sup>	21 МГс·Э	176 кДж/м <sup>3</sup>	22 МГс·Э	19,2 МГс·Э
Обратимый температурный коэффициент магнитной индукции $ \alpha $ ( $T = -60 - +100^\circ\text{C}$ )	< 0,01 %/°C		< 0,01 %/°C		< 0,01 %/°C

\* — напряженность внешнего размагничивающего поля, при котором намагниченность уменьшается на 10% по сравнению с остаточной.

спекании, как  $jH_c$  и  $H_k$  не зависели от длительности выдержки при  $500^\circ\text{C}$  в интервале от 1 до 20 ч.

Более высокая индукция магнитов, полученных при двойном спекании, вероятно, связана с увеличением количества основной магнитной фазы 2-14-1 (а значит и  $B_r$  и  $(BH)_{\text{max}} = B_r^2$ ) за счет улучшения структуры слитка и удаления балластных фаз  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RM}_2$  и  $\text{R}_{\text{rich}}$  (благодаря их большей хрупкости и быстрому измельчению по сравнению с основной магнитной фазой) при отделении размольной среды (изопропилового спирта) от порошка. Увеличение количества основной фазы вероятно так же является причиной более высокой коэрцитивной силы магнита, полученного с использованием двойного спекания и последующей продолжительной выдержки 20 ч при  $500^\circ\text{C}$ .

Исследование зависимости гистерезисных свойств магнитов после дуплекс-спекания от скорости их охлаждения после НТО показало, что в широком интервале скоростей охлаждения такой параметр, как  $jH_c$ , практически не изменяется. Это

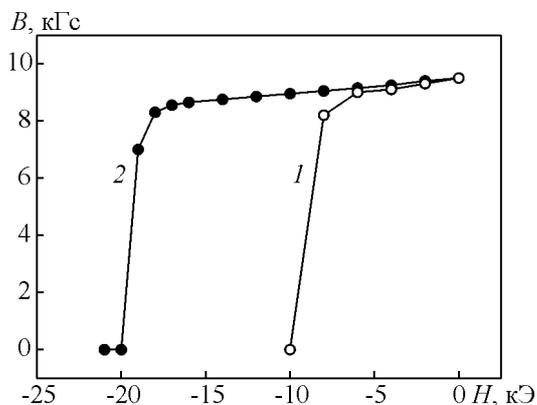


Рис. 1. Кривые размагничивания постоянных магнитов: 1 — ПМ1, 2 — ПМ2.

позволяет получать одинаковые гистерезисные параметры применительно к крупногабаритным магнитам и при использовании массивных садов магнитов при НТО, когда сложно обеспечить высокую скорость охлаждения.

При исследовании микроструктуры с помощью оптической микроскопии не обнаружено существенной разницы для образцов ПМ1 и ПМ2. Средний размер зерен составлял 20–25 мкм.

Микроструктура образцов ПМ1 и ПМ2, исследованная методом оптической микроскопии, была практически одинакова — со средним размером зерен 20–25 мкм.

На рис. 2 представлена магнитная доменная структура на полюсной (базисной) поверхности магнита ПМ2, выявленная методами: магнитной силовой микроскопии (рис. 2а), метод полярного эффекта Керра (рис. 2б). Характер доменной структуры является типичным для безгистерезисных кристаллов и указывает на хорошую текстуру магнитов. Это соответствует высоким значениям такого параметра, как  $H_k$ , характеризующего квадратичность размагничивающей части петли гистерезиса. Доменная структура магнита ПМ1 имела аналогичный вид.

На рис. 3 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления ( $\rho$ ) для двух спеченных магнитов: ПМ2 и модельного сплава слабо легированного кобальтом и диспрозием следующего химического состава, масс. %: Nd — 25,0, Pr — 6,0, Dy — 2,0, В — 1,0, Al — 0,4, Cu — 0,2, Fe — остальное до 100% [11]. Как видно из рис. 3 для магнита ПМ2 наблюдается монотонный рост электросопротивления, в отличие от модельного сплава. Для модельного сплава наблюдается аномалия (минимум) удельного электросопротивления в области  $300^\circ\text{C}$ . Наблюдаемая аномалия является типичной для фазы

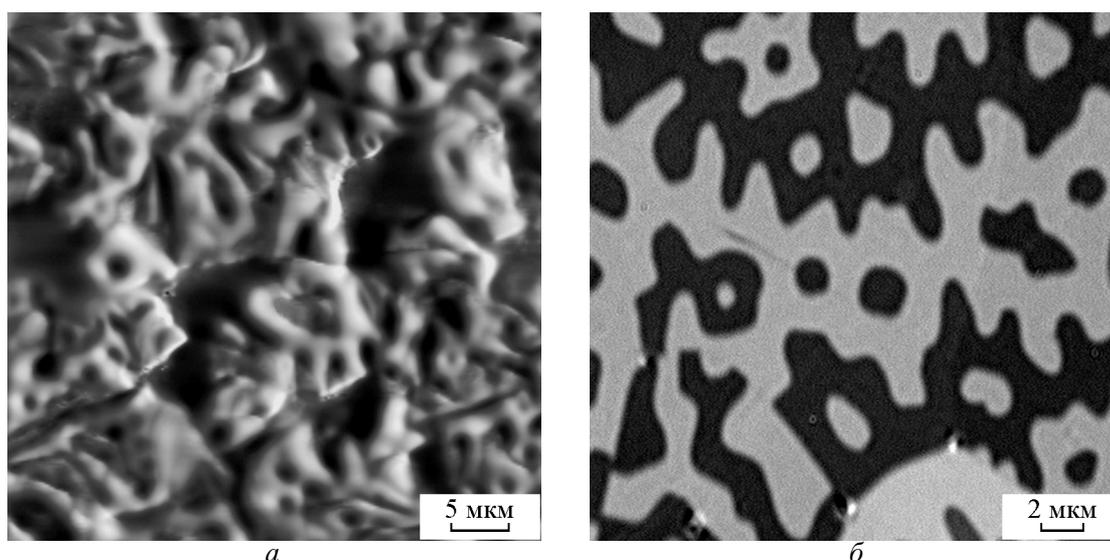


Рис. 2. Доменная структура на базисной поверхности магнита ПМ2, выявленная методами: *a* – магнитно-силовой микроскопии, *б* – полярного эффекта Керра.

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [12]. Авторы работы [12] предполагают, что образование подобной аномалии связано с существованием, наряду с рассеянием на неупорядоченных спинах, других электрон-магнонных и электрон-фононных взаимодействий вблизи температуры Кюри. Температура Кюри сплава с большим содержанием кобальта находится выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , что подтверждается отсутствием аномалии на температурной зависимости электросопротивления магнита с высоким содержанием кобальта (рис. 3). Независимость коэрцитивной силы по намагниченности  $J_H$  от скорости охлаждения с температуры НТО вероятно связана с тем фактом, что в области температур НТО магнитов отсутствует магнитное фазовое превращение. Мы рассматриваем наблю-

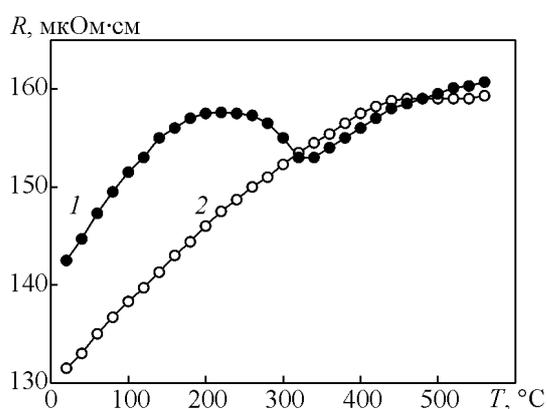


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления: 1 – магнита ПМ2, 2 – бескобальтового модельного магнита.

даемое явление с точки зрения инварного поведения основной магнитной фазы  $(\text{Pr,Dy})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$  при температурах ниже температуры Кюри. Известно, что ряд ферромагнитных соединений редкоземельных металлов с переходными металлами испытывают сжатие и расширение решетки при нагреве и охлаждении (что связано со спонтанной объемной магнитострикцией) при переходе через их температуру Кюри [13 – 17]. Расширение решетки при охлаждении сплава в области температуры Кюри приводит к сжатию межзеренной фазы со стороны зерен основной магнитной фазы, выдавливанию межзеренной фазы, уменьшению ее количества и потере ее изолирующих свойств, определяющих высококоэрцитивное состояние. При отсутствии магнитного фазового превращения в области температур НТО не происходит аномальных расширений решетки основной магнитной фазы при охлаждении и не нарушается целостность межзеренной фазы.

Магнитострикционный аспект инварного поведения решетки основной магнитной фазы 2-14-1, легированной кобальтом, заслуживает отдельного рассмотрения. Следует отметить, что наибольший вклад в инварное поведение этой фазы вносят подрешетка 3d металла и связи Fe – Fe, содержащие один из атомов в позиции  $j/2$  [13]. Проекция этих связей доминирует в базисной плоскости. Замещение железа кобальтом в соединении  $\text{R}_2(\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x)\text{B}$  приводит, помимо увеличения температуры Кюри, к исчезновению инварного эффекта при  $x = 0,3$  [18, 19] и уменьшению спонтанной объемной магнитострикции с увеличением содержания кобальта за счет

уменьшения среднего магнитного момента подрешетки 3d металлов. Атомы кобальта замещают атомы железа в позициях Fe(16k2) [20], непосредственно связанных с позициями  $j_2$ , и обеспечивают большую жесткость решетки.

Таким образом, влияние основной магнитной фазы, содержащей кобальт, на межзеренную фазу в процессе охлаждения магнита уменьшается за счет увеличения жесткости решетки фазы 2-14-1, содержащей кобальт, что приводит к независимости коэрцитивной силы от скорости охлаждения от температуры НТО (для обычных сплавов коэрцитивная сила снижается при использовании медленного охлаждения).

Изменение жесткости основной магнитной фазы возможно также за счет формирующейся наногетерогенности по составу, которая может противодействовать спонтанной магнитострикции этой фазы.

Электрохимическое травление в насыщенном растворе хромового ангидрида в ортофосфорной кислоте позволило выявить микро- и нанорельеф на поверхности магнита методом сканирующей АСМ. На рис. 4 приведены АСМ-изображения полученные на базисной поверхности постоянных магнитов. Выявлена следующая особенность исследуемых образцов: матричная поверхность зерен содержит регулярные сферические выделения размером 10–15 нм.

Известно, что для конструкционных материалов, например, сплавов на основе титана или никеля, наблюдается немонотонная зависимость такого структурно чувствительного параметра, как прочность, от наличия дефектов кристаллической решетки.

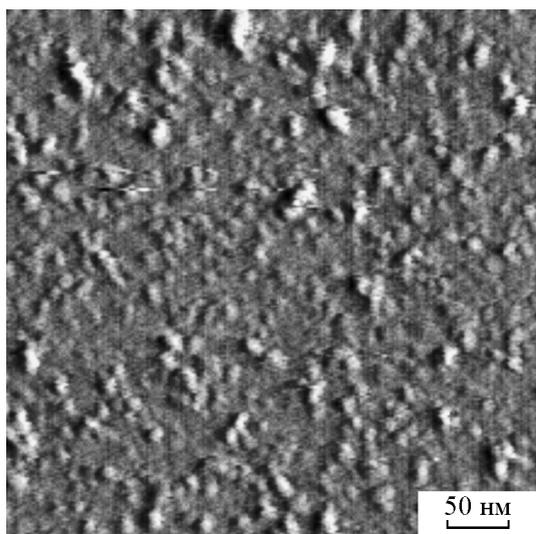


Рис. 4. АСМ-изображение базисной поверхности магнита ПМ2 после электрохимического травления.

Повышение прочностных характеристик достигается, в частности, как за счет твердорастворного упрочнения, так и создания гетерогенной структуры в зернах основной фазы, например, когерентных выделений  $Ti_3Al$  или  $Ni_3Al$ . В редкоземельных магнитотвердых материалах гетерогенность основной фазы может также приводить к повышению структурно чувствительных магнитных параметров ( $H_k$ ,  $jH_c$ ), например, в интерметаллических соединениях  $GdCo_4Cu$  и  $Sm(Co_{0,8}Cu_{0,2})_{5,2}$ , а также в спеченных магнитах на основе соединений ( $Sm, Gd$ ) $Co_5$ ,  $Sm(Co, Ni)_5$  и  $Nd-Fe-Ti(Mo, Nb, V)-B$  [1]. При этом сохраняется механизм перемагничивания, обусловленный задержкой образования зародышей обратной магнитной фазы. Возможно, что наличие наногетерогенной структуры (образующейся, в том числе, за счет использования добавок гидрида РЗМ) в зернах основной магнитотвердой фазы 2-14-1, объясняет высокие значения  $H_k$  и непропорциональный по отношению к  $H_a$  рост  $jH_c$  при легировании спеченных магнитов “тяжелыми” редкоземельными элементами, в частности, диспрозием, даже при отсутствии градиента этих элементов вблизи границ зерен. Размер, форма и химсостав «выделений», областей, обогащенных «легкими» элементами, видимо, обусловленные, как химическим составом магнита, так и технологическими процессами, существенно влияют на  $jH_c$ . Наногетерогенная структура формируется в процессе измельчения (механического легирования) и спекания. Роль НТО, видимо, сводится к совершенствованию граничных фаз за счет диффузии, в общем случае, легких РЗМ (в нашем случае, празеодима) из фазы типа 2-14-1 в граничные фазы  $R_{rich}$  [1, 21, 22].

Технология двойного спекания с использованием добавок гидридов редкоземельных элементов может быть применена также при утилизации обрезков крупногабаритных спеченных магнитов.

## Выводы

Использование технологии дуплекс-спекания порошков с добавками гидридов редкоземельных элементов позволило существенно улучшить энергетические параметры магнитов. Получены магниты, имеющие следующие магнитные свойства:  $B_r = 9,5$  кГс,  $jH_c = 20,5$  кЭ,  $H_k = 17,2$  кЭ,  $BH_{max} = 22$  МГс·Э,  $|\alpha| < 0,01$  ( $T = -60 - +100$  °С).

Сделано предположение, что обнаруженная слабая зависимость (или даже ее отсутствие)  $jH_c$  и  $H_k$  от скорости охлаждения с температуры НТО для магнитов с высоким содержанием кобальта связана с отсутствием инварного эффекта для основной

магнитной фазы  $(\text{Pr}, \text{Dy})_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$  при используемых температурах НТО (ниже температуры Кюри).

*Работа выполнена при финансовой поддержке 7 Рамочной Программы ЕС, грант "ERA.Net RUS Plus: No. 146-MAGNES", проект № 609556, программы РАН № III.5.6. и Российского научного фонда (проект №. 15-12-10008).*

## Литература

1. Глебов В.А., Лукин А.А. Нанокристаллические редкоземельные магнитотвердые материалы, Москва, Изд. ФГУП ВНИИНМ, 2007, 179 с.
2. Liu W.Q., Sun H., Yi X.F., Liu X.C., Zhang D.T., Yue M., Zhang J.X. Coercivity enhancement in Nd-Fe-B sintered permanent magnet by Dy nanoparticles doping. *J. Alloys Comp.*, 2010, v. 501, p. 50167 – 50169.
3. Sepehri-Amin H., Liu L., Ohkubo T., Yano M., Shoji T., Kato A., Schrefl T., Hono K. Microstructure and temperature dependent of coercivity of hot-deformed Nd-Fe-B magnets diffusion processed with Pr-Cu alloy. *Acta Materialia*, 2015, v. 99, p. 297 – 306.
4. Popov A.G., Vasilenko D.Yu., Puzanova T.Z., Shitov A.V., Vlasyuga A.V. Effect of diffusion annealing on hysteretic properties of sintered Nd-Fe-B magnets. *The Phys. Met. Metallogr.*, 2011, v. 111, p. 471 – 478.
5. Komuro M., Satsu Y., Suzuki H. Increase of coercivity and composition distribution in fluoride-diffused NdFeB sintered magnets treated by fluoride solutions, *IEEE Trans. Magn.*, 2010, v. 46, p. 3831 – 3833.
6. Zhou S. Z., Guo C., Hu Q. Magnetic properties and microstructure of iron based rare earth magnets with low temperature coefficients. *J. Appl. Physics*, 1988, v. 63, p. 3327 – 3329.
7. Kablov E.N., Petrakov A.F., Piskorskii V.P., Valeev P.A., Chabina E.B. Effect of praseodymium on magnetic properties and phase composition of a material of the Nd-Pr-Dy-Fe-Co-B system. *Metal science and heat treatment*, 2005, v. 47, no. 5, p. 227 – 231.
8. Lileev A.S., Arinicheva O.A., Lukin A.A., Reissner M., Starikova A.S. A study of magnetic properties and structure of magnets of type (Nd, Pr) – (Tb, Dy, Gd) – (Fe, Co, Al, Cu, Re) – B after heat treatment. *Metal Science and Heat Treatment*, 2013, v. 55, no. 1, p. 59 – 62.
9. Arinicheva O.A., Lileev A.S., Lukin A.A., Reissner M., Kubel F. Low-temperature magnetic properties and phase composition of magnets of type (Pr, Dy) – (Fe, Co, Al, Cu) – B. *Metal Science and Heat Treatment*, 2015, v. 56, no. 11, p. 599 – 601.
10. Бурханов Г.С., Лукин А.А., Перевошиков П.С., Сергеев С.В., Кольчугина Н.Б., Дормидонтов А.Г. Способ изготовления термостабильных редкоземельных магнитов. Патент РФ. №2493628, зарегистрирован 20 сентября 2013 г.
11. Burkhanov G.S., Lukin A.A., Kolchugina N.B., Koshkid'ko Yu.S., Dormidontov A.G., Skotnicova K., Zivotsky O., Èegan T., Sitnov V.V. Effect of low-temperature annealing on the structure and hysteretic properties of Nd-Fe-B magnets prepared with hydride-containing mixtures, *Conference Proceedings, 23<sup>rd</sup> International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications (REPM2014), USA, Annapolis, Maryland, 2014, August 17 – 21, p. 367 – 369.*
12. Yao Y. D., Jen S. U., Chen W. B., Horng J. I., Wu M. K., Anderson E. E. Electrical resistivity and magnetization studies of the NdFeB system. *Chinese J. of Physics*, 1988, v. 26, no. 4, p. 200 – 206.
13. Yang N., Dennis K. W., McCallum R. W., Kramer M. J., Zhang Y., Lee P. L. Role of the Fe on the Invar anomaly in  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  compounds. *J. Appl. Physics*, 2003, v. 93, no. 10, p. 7990 – 7992.
14. Андреев А.В., Дерягин А.В., Задворкин С.М., Терентьев С.В. Тепловое расширение и спонтанная магнитострикция соединений  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (R – Y, Nd, Sm). *ФТТ*, 1985, т. 27, № 6, с. 1641 – 1645.
15. Buschow K. H. J. Invar effect in  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  compounds (R – La, Ce, Nd, Sm, Gd, Er). *J. Less-Common Met.*, 1986, v. 118, p. 349 – 353.
16. Tereshina E. A., Tereshina I. S., G.S. Burkhanov G. S., Chistyakov O. D., Nikitin S. A., Palewski T., Drulis H. Magnetostriction and thermal expansion of  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and its hydride. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, v. 300, p. e418 – e421.
17. Андреев А.В., Дерягин А.В., Кудреватых Н.В., Мушников Н.В., Реймер В.А., Терентьев С.В. Магнетизм соединений  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и их гидридов. *Журнал exper. и теор. физики*, 1986, т. 90, № 3, с. 1024 – 1029.
18. Андреев А. В., Барташевич М. И. Спонтанная магнитострикция монокристаллов  $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ . *ФТТ*, 1990, т. 32, № 4, с. 1140 – 1143.
19. Andreev A.V., Bartashevich M.I., Spontaneous magnetostriction of the  $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$  intermetallic compounds. *J. Less-Com. Met.*, 1990, v. 162, p. 33 – 37.
20. Arinicheva O.A., Lileev A.S., Reissner M., Lukin A.A., Starikova A.S. Magnetic and microstructural properties of (Nd,Pr)-(Tb,Dy,Gd)-(Fe,Co,Al,Cu)-B type magnets. *Huperfine Interactions*, 2013, v. 219, issue 1 – 3, p. 89 – 93.
21. Straumal B.B., Mazilikin A.F., Protasova S.G., Gusak A.M., Bulatov M. F., Straumal A. B., Baretzky B. Grain boundary phenomena in NdFeB-based hard magnetic alloys. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2014, v. 38, p. 17 – 28.
22. Koshkid'ko Yu.S., Skotnikova K., Zivotsky O., Kursa M., Burkhanov G.S., Kolchugina N.B., Lukin A.A., Dormidontov A.G., Sitnov V.V., Cwik J. Evolution of the phase composition of (Nd,Pr,Dy)-Fe-B magnets during stepped annealing. in *Proceedings Inter. Conf. on Metallurgy and Materials, Brno. Czech Republic, 2014, May 21 – 23, Tanger Ltd., Ostrava, p. 1416 – 1420.*

## References

1. Glebov V.A., Lukin A.A., *Nanokristallicheskie redkozemel'nye magnitnye materialy* [Nanocrystalline rare-earth magnet materials], Moscow, FGUP VNIINM Publ., 2007, 179 p., (in Russian).
2. Liu W.Q., Sun H., Yi X.F., Liu X.C., Zhang D.T., Yue M., Zhang J.X. Coercivity enhancement in Nd-Fe-B sintered permanent magnet by Dy nanoparticles doping. *J. Alloys Comp.*, 2010, vol. 501, pp. 50167 – 50169.
3. Sepehri-Amin H., Liu L., Ohkubo T., Yano M., Shoji T., Kato A., Schrefl T., Hono K. Microstructure and temperature dependent of coercivity of hot-deformed Nd – Fe – B magnets diffusion processed with Pr – Cu alloy. *Acta Materialia*, 2015, vol. 99, pp. 297 – 306.
4. Popov A.G., Vasilenko D.Yu., Puzanova T.Z., Shitov A.V., Vlasyuga A.V. Effect of diffusion annealing on hysteretic properties of sintered Nd – Fe – B magnets. *The Phys. Met. Metallogr.*, 2011, vol. 111, pp. 471 – 478.
5. Komuro M., Satsu Y., Suzuki H. Increase of coercivity and composition distribution in fluoride-diffused NdFeB sintered magnets treated by fluoride solutions, *IEEE Trans. Magn.*, 2010, vol. 46, pp. 3831 – 3833.
6. Zhou S. Z., Guo C., Hu Q. Magnetic properties and microstructure of iron based rare earth magnets with low temperature coefficients. *J. Appl. Physics*, 1988, vol. 63, pp. 3327 – 3329.
7. Kablov E.N., Petrakov A.F., Piskorskii V.P., Valeev P.A., Chabina E.B. Effect of praseodymium on magnetic properties and phase composition of a material of the Nd – Pr – Dy – Fe – Co – B system. *Metal science and heat treatment*, 2005, vol. 47, no. 5, pp. 227 – 231.
8. Lileev A.S., Arinicheva O.A., Lukin A.A., Reissner M., Starikova A.S. A study of magnetic properties and structure of magnets of type (Nd, Pr) – (Tb, Dy, Gd) – (Fe, Co, Al, Cu, Re) – B after heat treatment. *Metal Science and Heat Treatment*, 2013, vol. 55, no. 1, pp. 59 – 62.
9. Arinicheva O.A., Lileev A.S., Lukin A.A., Reissner M., Kubel F. Low-temperature magnetic properties and phase composition of magnets of type (Pr, Dy) – (Fe, Co, Al, Cu) – B. *Metal Science and Heat Treatment*, 2015, vol. 56, no. 11, pp. 599 – 601.
10. Burkhanov G.S., Lukin A.A., Perevoshchikov P.S., Sergeev S.V., Kolchugina N.B., Dormidontov A.G., *Sposob izgotovleniya termostabil'nykh redkozemel'nykh magnitov* [The way of production of thermal stable rare-earth magnets]. Patent RF no. 2493628, 20.09. 2013.
11. Burkhanov G.S., Lukin A.A., Kolchugina N.B., Koshkid'ko Yu.S., Dormidontov A.G., Skotnicová K., Zivotsky O., Èegan T., Sitnov V.V. Effect of low-temperature annealing on the structure and hysteretic properties of Nd – Fe – B magnets prepared with hydride-containing mixtures, Conference Proceedings, 23<sup>rd</sup> International Workshop on Rare-Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications (REPM2014), USA, Annapolis, Maryland, 2014, August 17 – 21, pp. 367 – 369.
12. Yao Y.D., Jen S.U., Chen W.B., Horng J.I., Wu M.K., Anderson E.E. Electrical resistivity and magnetization studies of the NdFeB system. *Chinese J. of Physics*, 1988, vol. 26, no. 4, pp. 200 – 206.
13. Yang N., Dennis K. W., McCallum R. W., Kramer M. J., Zhang Y., Lee P. L. Role of the Fe on the Invar anomaly in  $R_2Fe_{14}B$  compounds. *J. Appl. Physics*, 2003, vol. 93, no. 10, pp. 7990 – 7992.
14. Andreev A.V., Deryagin A.V., Zadvorkin S.M., Terent'ev S.V., Teplovoe rasshirenie i spontannaya magnitostriksiya soedinenii  $R_2Fe_{14}B$  (R – Y, Nd, Sm). *Fizika Tverdogo Tela — Physics of the Solid State*, 1985, vol. 27, no. 6, pp. 1641 – 1645 (in Russian).
15. Buschow K. H. J. Invar effect in  $R_2Fe_{14}B$  compounds (R – La, Ce, Nd, Sm, Gd, Er). *J. Less-Common Met.*, 1986, vol. 118, pp. 349 – 353.
16. Andreev A.V., Bartashevich M.I., Spontannaya magnitostriksiya monokristallov  $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ . *Fizika Tverdogo Tela — Physics of the Solid State*, 1990, vol. 32, no. 4, pp. 1140 – 1143 (in Russian).
17. Andreev A.V., Bartashevich M.I., Spontaneous magnetostriction of the  $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$  intermetallic compounds. *J. Less-Com. Met.*, 1990, vol. 162, pp. 33 – 37.
18. Arinicheva O.A., Lileev A.S., Reissner M., Lukin A.A., Starikova A.S. Magnetic and microstructural properties of (Nd,Pr)-(Tb,Dy,Gd)-(Fe,Co,Al,Cu)-B type magnets. *Hyperfine Interactions*, 2013, vol. 219, issue 1 – 3, pp. 89 – 93.
19. Straumal B.B., Mazilikin A.F., Protasova S.G., Gusak A.M., Bulatov M.F., Straumal A.B., Baretzky B. Grain boundary phenomena in NdFeB-based hard magnetic alloys. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2014, vol. 38, pp. 17 – 28.
20. Koshkid'ko Yu. S., Skotnikova K., Zivotsky O., Kurska M., Burkhanov G. S., Kolchugina N.B., Lukin A.A., Dormidontov A.G., Sitnov V.V., Cwik J. Evolution of the phase composition of (Nd,Pr,Dy)-Fe-B magnets during stepped annealing. Proceedings Inter. Conf. on Metallurgy and Materials, Brno. Czech Republic, 2014, May 21 – 23, Tanager Ltd., Ostrava, pp. 1416 – 1420.

*Статья поступила в редакцию 29.04.2016 г.*

*Бурханов Геннадий Сергеевич — ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Ленинский проспект, 49, Москва, 119334 Россия), член-корреспондент РАН, доктор технических наук, заведующий лабораторией, главный научный сотрудник, специалист в области магнитных и сверхпроводящих материалов. E-mail: genburkh@imet.ac.ru.*

**Семенова Елена Михайловна** — Тверской государственный университет (ул. Желябова 33, Тверь, 170100, Россия), кандидат физико-математических наук, доцент, специалист в области процессов перемагничивания магнитотвердых материалов. E-mail: [Semanova\\_E\\_M@mail.ru](mailto:Semanova_E_M@mail.ru).

**Карпенков Дмитрий Юрьевич** — Тверской государственный университет (ул. Желябова 33, Тверь, 170100, Россия), Челябинский государственный университет (ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия), кандидат физико-математических наук, ведущий инженер, специалист в области магнитокалорических материалов. E-mail: [karpenkov\\_d\\_y@mail.ru](mailto:karpenkov_d_y@mail.ru).

**Лукин Александр Александрович** — АО “Спецмагнит” (Дмитровское ш., 58, Москва, 127238 Россия), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области редкоземельных постоянных магнитов. E-mail: [lukinaalukin@rambler.ru](mailto:lukinaalukin@rambler.ru).

**Кольчугина Наталья Борисовна** — ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Ленинский проспект, 49, Москва, 119334 Россия), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области редкоземельных металлов и сплавов. E-mail: [Natalik014@yandex.ru](mailto:Natalik014@yandex.ru), [natalik@imet.ac.ru](mailto:natalik@imet.ac.ru)

**Цвик Яцек** — Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, Польской академии наук (ул. Гайовицка 95, 53-421, Вроцлав, Польша), адъюнкт, специалист в области редкоземельных металлов и сплавов, магнитных свойств. E-mail: [Jacek.Cwik@ml.pan.wroc.pl](mailto:Jacek.Cwik@ml.pan.wroc.pl).

**Рогацки Кристоф** — Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, Польской академии наук (ул. Гайовицка 95, 53-421, Вроцлав, Польша), профессор, доктор, специалист в области магнитных и сверхпроводящих материалов. E-mail: [K.Rogacki@ml.pan.wroc.pl](mailto:K.Rogacki@ml.pan.wroc.pl).

**Курса Мирослав** — Высока школа баньска – Остравский технический университет (ул. 17 Листопаду 15/2172, Острава-Поруба, Чешская Республика), профессор, специалист в области материаловедения редких металлов и сплавов. E-mail: [Miroslaw.Kursa@vsb.cz](mailto:Miroslaw.Kursa@vsb.cz).

**Скотницова Катерина** — Высока школа баньска – Остравский технический университет (ул. 17 Листопаду 15/2172, Острава-Поруба, Чешская Республика), доктор (Dr. Eng), доцент, специалист в области материаловедения редких металлов и сплавов, постоянных магнитов. E-mail: [Katerina.Skotnicova@vsb.cz](mailto:Katerina.Skotnicova@vsb.cz).

## **Application of duplex-sintering for improvement of energy parameters of thermostable Pr – Dy – Fe – Co – B – Cu – Al permanent magnets**

**G. S. Burkhanov, E. M. Semenova, D. Yu. Karpenkov, A. A. Lukin, N. B. Kolchugina, J. Cwik, K. Rogacki, M. Kursa, K. Skotnicova**

Substantial increase in the hysteretic characteristics of permanent magnets of composition (wt. %) Pr — 14,7, Dy — 16,9, Co — 24,4, B — 1,2, Al — 0,3, Cu — 0.15, Fe — balance was reached by application of duplex-sintering procedure of binary mixtures (containing rare-earth metal hydrides). The following hysteretic characteristics were obtained:  $B_r = 9,5$  кГс,  $H_c = 20,5$  кЭ,  $H_k = 17,2$  кЭ,  $BH_{max} = 22$  МГс·Э,  $|a| < 0,01$  ( $T = -60 - +100$  °C). The found weak dependence of structure-sensitive parameters, such as  $H_c$  and  $H_k$  on the cooling rate from the low-temperature heat-treatment temperature (500 °C) is discussed in connection with the invar and magnetostrictive behavior of the principal magnetic phase  $(Pr,Dy)_2(Fe, Co)_{14}B$  at temperatures below the Curie temperature, which were used for the low-temperature treatment. Measurements of temperature dependences of the electrical resistivity of the magnets allowed us to demonstrate the presence and absence of the electrical-resistivity anomaly corresponding to the Curie temperature for magnets free from cobalt and with high cobalt content, respectively.

**Key words:** thermostable magnets (Pr,Dy)-(Fe,Co)-B, invar behavior, double sintering, low-temperature treatment, hysteretic parameters.

---

**Burkhanov Gennadii Sergeevich** — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (Leninskii pr. 49, Moscow, 119334 Russia), Corresponding Member, Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. in Eng., Head of Laboratory, Chief Scientists, specialist in magnetic and superconducting materials, E-mail: genburkh@imet.ac.ru.

**Semenova Elena Mikhailovna** — Tver' State University (ul. Zhelyabova 33, Tver', 170100 Russia), Chelyabinsk State University (ul. Brat'ev Kashirinykh 129, Chelyabinsk, 454001 Russia), Cand. Sci. in Phys.Mathem., Assistant Professor, specialist in magnetization reversal processes in hard magnetic materials, E-mail: Semenova\_E\_M@mail.ru.

**Karpenkov Dmitrii Yur'evich** — Tver' State University (ul. Zhelyabova 33, Tver', 170100 Russia), Chelyabinsk State University (ul. Brat'ev Kashirinykh 129, Chelyabinsk, 454001 Russia), Cand. Sci. in Phys.Mathem., Leading Eng., specialist in magnetocaloric materials, E-mail: karpenkov\_d\_y@mail.ru.

**Lukin Aleksandr Aleksandrovich** — JSC "Spetsmagnit" (Dmitrovskoe sh. 58, Moscow, 127238 Russia), Cand. Sci. in Phys.Mathem., Leading Scientists, specialist in rare-earth permanent magnets, E-mail: lukinaalukin@rambler.ru.

**Kolchugina Nataliya Borisovna** — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (Leninskii pr. 49, Moscow, 119334 Russia), Cand. Sci. in Eng., Leading Scientists, specialist in rare-earth metals and alloys, E-mail: Natalik014@yandex.ru, natalik@imet.ac.ru

**Cwik Jacek** — International Laboratory for High Magnetic Fields and Low Temperatures, Polish Academy of Sciences (Gajowicka 95, 53-421 Wroclaw, Poland), Dr.Eng. Hab., Assistant Professor, specialist in magnetic properties of rare-earth metals and alloys, E-mail: Jacek.Cwik@ml.pan.wroc.pl.

**Rogacki Krzysztof Jan** — International Laboratory for High Magnetic Fields and Low Temperatures, Polish Academy of Sciences (Gajowicka 95, 53-421 Wroclaw, Poland), Director, Professor, Doctor, specialist in magnetic and superconducting materials, K.Rogacki@ml.pan.wroc.pl.

**Kursa Miroslaw** — Vysoka Skola Banska — Technical University of Ostrava (17 Listopadu, 15/2172, 70833, Ostrava-Poruba, Czech Republic), Professor, specialist in materials science of rare metals and alloys, E-mail: Miroslaw.Kursa@vsb.cz.

**Skotnicova Katerina** — Vysoka Skola Banska — Technical University of Ostrava (17 Listopadu, 15/2172, 70833, Ostrava-Poruba, Czech Republic), Dr. Eng., Assistant Professor, specialist in materials science of rare metals, alloys, permanent magnets E-mail: Katerina.Skotnicova@vsb.cz.