

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4

ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ МАГНИТОВ Nd–Fe–В МЕТОДОМ PLP

© 2023 г. О. А. Головня^{а, б, *}, К. А. Кручинина^{а, б}, А. В. Протасов^{а, б}, Д. А. Колодкин^{а, б},
А. В. Шитов^а, Л. А. Сташкова^а, А. В. Огурцов^с, Д. В. Таранов^с

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^сПОЗ-Прогресс, ул. Петрова 59, В. Пышма, Свердловская область, 624092 Россия

*e-mail: golovnya@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 30.12.2022 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 12.03.2023 г.

Выполнено детальное исследование гранулометрического состава порошков Nd–Fe–В, измельченных в вибрационной мельнице в течение различного времени как без добавки, так и с добавкой силоксана. Спеченные магниты изготавливали методом порошковой металлургии, исключаям прессование порошков. Установлена связь между распределением частиц по размерам в исходных порошках, микроструктурой спеченных магнитов и их магнитными гистерезисными свойствами. Продемонстрирована разница в методиках оценки размера частиц порошка. Показано, что распределения частиц порошка и зерен магнита бимодальны и описываются суперпозицией двух логнормальных распределений.

Ключевые слова: Nd–Fe–В, метод Фишера, распределения частиц по размерам, микроструктура, магнитные гистерезисные свойства

DOI: 10.31857/S0015323022602008, **EDN:** OKKOWW

ВВЕДЕНИЕ

Спеченные магниты на основе сплавов Nd–Fe–В в настоящее время являются основным материалом для разработки и производства высокоэффективных электрогенераторов и электродвигателей, применяемых в ветроэнергетике, автомобильной индустрии, машиностроении, в многочисленных устройствах оборонной промышленности, медицины, бытовой техники и пр. [1–3]. При изготовлении высококачественных спеченных магнитов Nd–Fe–В используются порошки со средним размером частиц D_p в интервале 2–5 мкм, обладающие комплексом специальных свойств. Для достижения высокой степени ориентации частиц в магнитном поле и обеспечения высоких значений остаточной индукции B_r спеченных магнитов необходимо, чтобы каждая частица порошка была монокристаллической, а распределение частиц по размерам должно укладываться в узкий диапазон. Изготовленный из такого порошка спеченный магнит будет иметь мелкозернистую микроструктуру с узким распределением размеров зерен D_g , что позволит обеспечить высокий уровень коэрцитивной силы H_c и прямоугольную кривую размагничивания [4–7].

Другой важной задачей при изготовлении магнитов Nd–Fe–В является минимизация воздействий окружающей среды (кислорода и избыточной влаги) на порошки. Это необходимо для предотвращения окисления избыточного неодима, участвующего в формировании обогащенных неодимом межзеренных прослоек, которые являются важнейшим условием достижения высокой H_c в спеченных магнитах [8–13]. В современных передовых технологиях изготовление порошков с вышеизложенным комплексом свойств осуществляется измельчением сплавов Nd–Fe–В в струйных мельницах с использованием азота, аргона [4–13] или гелия [14–16] в качестве рабочего газа. К сожалению, в России метод струйного измельчения порошков в инертных газах используется очень ограниченно [17–20], а наиболее часто применяется измельчение порошков в вибрационных мельницах [21–26]. В связи с этим оптимизация условий вибропомола порошка остается актуальной задачей.

Одним из способов повышения качества изготавливаемого порошка является применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) при измельчении [27, 28]. Поверхностно-активные вещества способны снижать поверхностную энергию твердого тела, существенно понижая его прочность, благода-

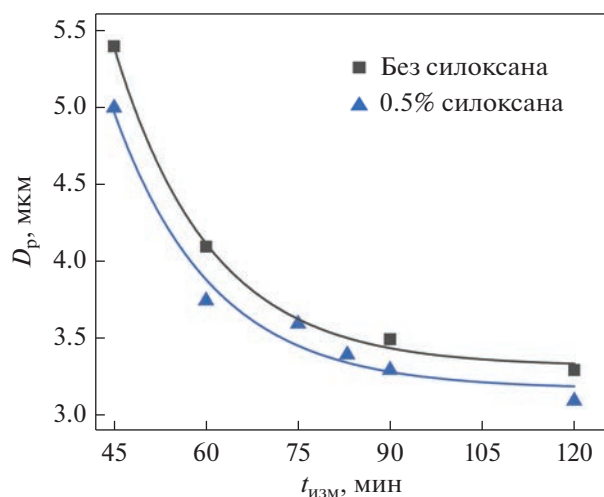


Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц порошка от времени измельчения.

ря чему процесс измельчения проходит более интенсивно. В настоящей работе в качестве ПАВ использован силоксан. Выполнено детальное исследование гранулометрического состава порошков, измельченных в вибрационной мельнице в течение различного времени $t_{\text{изм}}$ как без добавки, так и с добавкой силоксана. Спеченные магниты изготавливали методом порошковой металлургии, исключаям прессование порошков, который в английской транскрипции получил название “pressless process (PLP)” [14–16, 27–32]. Установлена связь между распределением частиц по размерам в исходных порошках, микроструктурой спеченных магнитов и их магнитными гистерезисными свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный сплав 35.0Nd–63.48Fe–0.3Al–0.2Ti–1.02B (вес. %) был изготовлен на ООО “ПОЗ-Прогресс” выплавкой в индукционной печи и разливкой в стальную изложницу. Сплав предварительно гидрировали в течение 4 ч при температуре, не превышающей 250°C, и давлении водорода 2 атм. Гидрированный сплав перед вибрационным помолом измельчали в ступке до размера частиц менее 500 мкм. Кюветы мельницы заполняли ацетоном для защиты порошка от окисления. В качестве ПАВ использовали силоксан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Концентрация добавляемого в ацетон силоксана составляла 0.5 вес. % по отношению к весу загружаемого порошка Nd–Fe–B. После измельчения средний размер частиц порошка D_p определяли по методу Фишера на установке Fisher sub-sieve sizer 95 от Allied Fisher Scientific. Все операции по загрузке, выгрузке и сушке как гидрированного, так и измельченного порошка, осуществляли в

перчаточном боксе, заполненном азотом. Концентрация остаточного кислорода в боксе не превышала 0.5%.

Для спекания измельченные порошки загружали в цилиндрические контейнеры из ниобия (внутренние размеры контейнеров: высота 12.6 мм, диаметр 16 мм). Насыпная плотность порошка составляла 3 г/см³. Затем контейнеры с порошком переносили из перчаточного бокса в соленоид и текстуровали порошок в импульсном магнитном поле напряженностью 65 кЭ, прикладывая 5 чередующихся по полярности импульсов для увеличения подвижности частиц. Порошки спекали в вакуумной печи непосредственно в контейнерах. С целью удаления ПАВ с поверхности частиц проводили медленный нагрев порошков в вакууме до температуры не более 500°C со скоростью 10°C/мин. Спекание завершали изотермической выдержкой при 1090°C в течение часа. После спекания, все образцы были подвергнуты дополнительной термообработке: $T_1 = 900^\circ\text{C}$, 0.5 ч + $T_2 = 550^\circ\text{C}$, 0.5 ч.

Плотность спеченных магнитов определяли методом гидростатического взвешивания, предельные кривые размагничивания измеряли в замкнутой магнитной цепи на установке Permagraph. Наблюдение микроструктуры порошков и образцов спеченных магнитов выполнено на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200. Съемку порошков проводили в режиме вторичных электронов (SE), травленные шлифы спеченных образцов анализировали в режиме обратно отраженных электронов (BSE). Далее для выбранного режима измельчения проводили измерение размеров 500 частиц (или зерен в случае шлифов магнитов) на трех SE (BSE) изображениях. По полученным массивам размеров частиц строили гистограммы распределений частиц по размерам. Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре высокого разрешения PANalytical Empyrean, в Cu-K_α -излучении с шагом сканирования 0.013°. Рентгеновский фазовый анализ и расчет размеров областей когерентного рассеяния выполнен в программе HighScore Plus. Для расчета аппаратного уширения использовали стандартный порошок CeO_2 . Для оценки размера областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали метод Ритвельда, который позволяет оценивать размеры кристаллитов порядка 1–3 мкм.

1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1.1. Характеристики порошков

Результаты измерений среднего размера частиц D_p порошков, измельченных с добавкой и без добавки силоксана, от времени измельчения $t_{\text{изм}}$ приведены на рис. 1. Линии представляют собой аппроксимацию экспериментальных точек функцией экспоненциального затухания $y = y_0 + A \exp(-x/t)$.

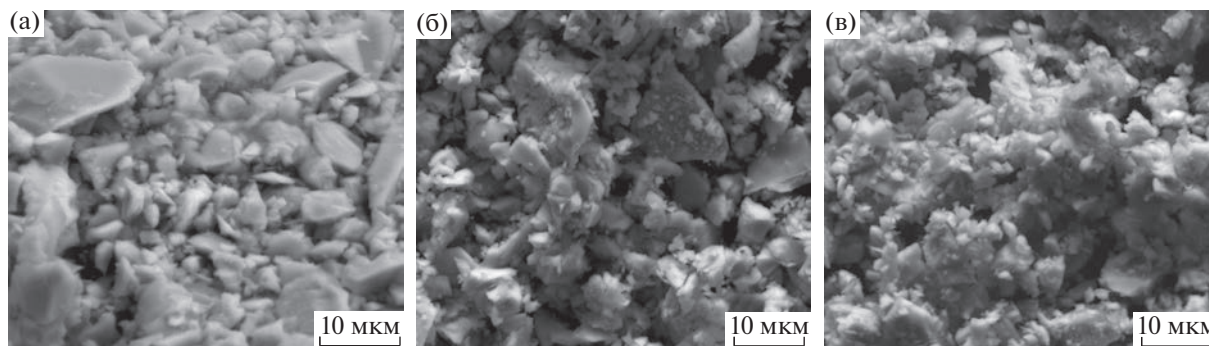


Рис. 2. Микроснимки порошков, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: (а) $t_{\text{изм}} = 45$ мин, 0.5% силоксана, $D_p = 5.3$ мкм; (б) $t_{\text{изм}} = 90$ мин, 0.5% силоксана, $D_p = 3.3$ мкм; (в) $t_{\text{изм}} = 120$ мин, без силоксана, $D_p = 3.65$ мкм.

С добавкой силоксана измельчение происходит интенсивнее, и при одинаковых значениях $t_{\text{изм}}$ значения D_p порошков, измельченных с введением 0.5% силоксана, на начальном этапе становятся меньше примерно на 0.5 мкм, а с увеличением времени измельчения разница становится примерно 0.25 мкм.

Электронно-микроскопические снимки порошков, измельченных с добавкой силоксана и без него, приведены на рис. 2. Отчетливо видно, что в обоих случаях происходит уменьшение размера частиц с увеличением времени измельчения. Также видно, что распределение частиц по размерам достаточно широкое, присутствуют как крупные, так и очень мелкие частицы.

Далее по массиву из 500 частиц были построены частотные гистограммы распределений частиц по размерам x (рис. 3, N – число частиц). Поскольку распределение частиц по размерам подчиняется логнормальному закону, была проведена аппроксимация гистограмм логнормальным распределением [33]:

$$y = \frac{A}{wx\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\left(\ln \frac{x}{x_c}\right)^2}{2w^2}}, \quad (1)$$

где при аппроксимации вычисляются следующие параметры: x_c – медиана распределения, w – логарифмическое стандартное отклонение, A – площадь под кривой распределения. Для таких распределений среднее значение и стандартное среднеквадратическое отклонение рассчитываются как

$$\mu = \exp\left(\ln(x_c) + \frac{1}{2}w^2\right), \quad (2)$$

$$\sigma = \exp\left(\ln(x_c) + \frac{1}{2}w^2\right) \sqrt{\exp(w^2) - 1}. \quad (3)$$

Нормализованные на площадь под гистограммой частотные распределения f частиц по размерам – плотности распределений – приведены на

рис. 4. Видно, что они отличаются только логарифмическим стандартным отклонением, смещение пиков практически не наблюдается. Наиболее вероятное значение размера соответствует моде распределения и составляет примерно 1 мкм.

Таким образом, наблюдается существенное отличие в результатах анализа размера частиц методом Фишера и по обработке электронно-микроскопических изображений. Причина заключается, во-первых, в отличии определяемых величин. При измерении размера частиц методом Фишера происходит измерение объемного среднего значения, а в методе анализа изображений оценка математического среднего значения размера исследованных частиц.

В табл. 1 приведены параметры распределения, полученные из массивов данных и графиков рис. 4, такие как средний размер частиц, логарифмическое стандартное отклонение w , среднемассовый диаметр x_{VM} и среднеобъемный диаметр x_{NV} .

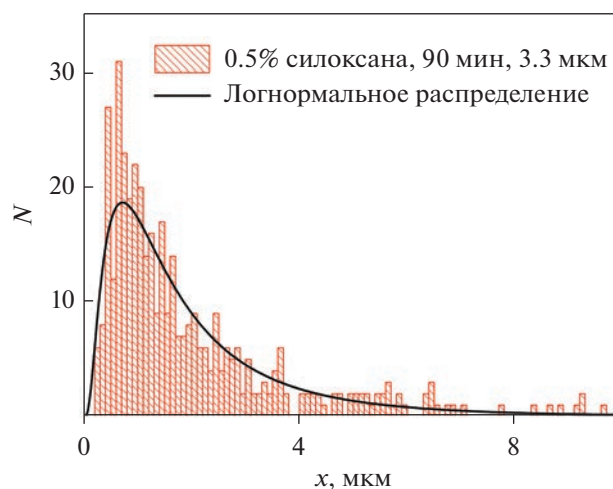


Рис. 3. Гистограмма распределения частиц по размерам.

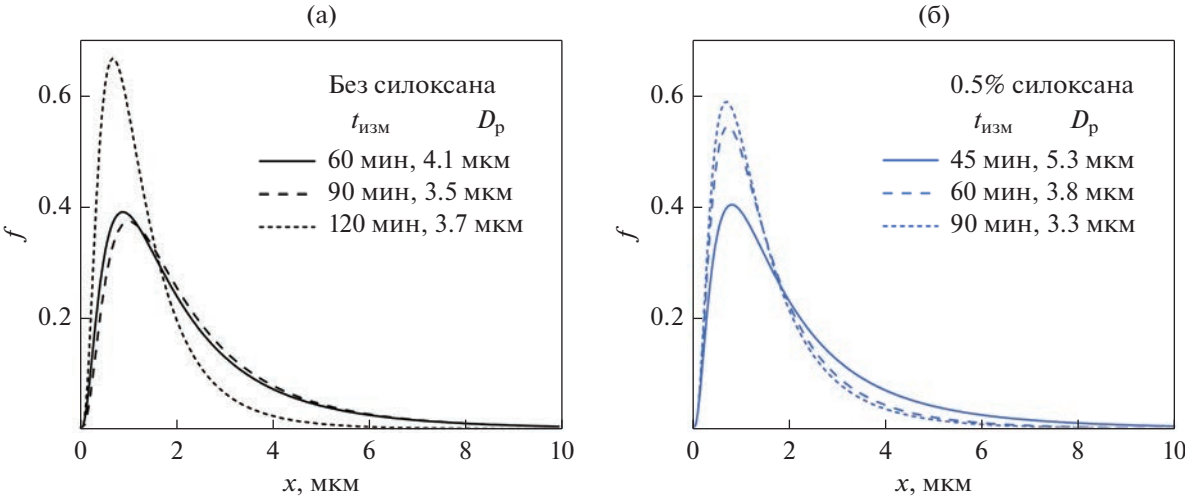


Рис. 4. Сравнение плотностей распределения частиц по размерам при измельчении без силоксана (а) и с силоксаном (б).

1.2. Оценка распределения частиц по объемам (массам) в зависимости от их размера

Для сравнения результатов измерения размера частиц методом Фишера и микроскопическим методом можно построить функцию объема частиц порошка от их размера. В предположении, что частицы порошка можно описать твердыми сферами, были построены зависимости объема V частиц порошка от их размера и нормированы на площадь под кривой функции объема. На рис. 5 приведены нормализованные функции объема V для разных длительностей измельчения без силоксана (рис. 5а) и с силоксаном (рис. 5б). При переходе к такой функции максимумы распределений смещаются (относительно рис. 4) в область более крупных частиц и соотносятся с измерениями по методу Фишера (рис. 1). Видно, что как с силоксаном, так и без него, при увеличении времени измельчения происходит смещение пика в область малых частиц, т.е. уменьшается сред-

ний размер частиц. Кроме того, распределения сужаются.

Зависимости размеров частиц порошка, определенных по методу Фишера (заполненные символы), и размеров частиц D_V (пустые символы), соответствующих максимумам функций их объема (рис. 5), от времени измельчения сопоставляются на рис. 6. Результаты по определению размера частиц порошка без добавки силоксана количественно не согласуются с данными, полученными из метода Фишера, однако качественно ход кривой для измельчений длительностью до 90 мин совпадает.

Отличия в количественных значениях могут присутствовать, потому что метод Фишера – калибровочный. В калибровочном методе для настройки прибора используются стандартные порошки, чаще всего правильной формы и с узким распределением частиц по размерам. Распределение частиц по размерам в реальных порошках может оказывать влияние на точность результатов измерений. Рассогласование хода зависимостей

Таблица 1. Параметры распределения

Время измельчения $t_{изм}$, мин	Содержание силоксана, %	Средний размер x_{av} , мкм	x_c , мкм	w , мкм	$x_{VM} = \frac{\sum x^4 dN}{\sum x^3 dN}$, мкм	$x_{NV} = \sqrt[3]{\frac{\sum x^3 dN}{\sum dN}}$, мкм
45	0.5	2.75	1.68 ± 0.05	0.84 ± 0.03	6.44	5.41
60	—	2.38	1.75 ± 0.04	0.81 ± 0.02	6.13	4.62
60	0.5	2.40	1.30 ± 0.04	0.75 ± 0.02	6.84	4.59
90	—	2.71	1.87 ± 0.05	0.77 ± 0.02	6.93	4.59
90	0.5	2.18	1.21 ± 0.03	0.73 ± 0.02	6.41	4.43
120	—	1.90	1.12 ± 0.02	0.67 ± 0.02	6.99	3.74

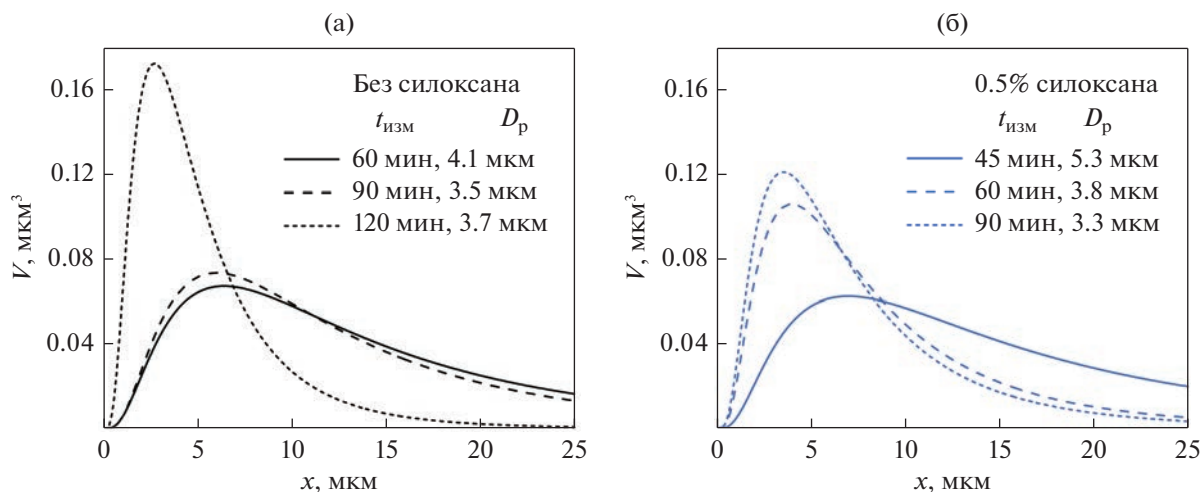


Рис. 5. Сравнение функции объема фракции заданного размера при измельчении без силиксана (а) и с силиксаном (б).

говорит о появлении дополнительных факторов, качественно отличающих распределения по размерам частиц исследуемых порошков от калибровочных порошков. Одним из таких факторов может быть появление новой фракции частиц, подчиняющейся новому распределению.

1.3. Оценка бимодальности распределений

Одно из свойств логнормального распределения (рис. 7а) состоит в том, что при переводе оси абсцисс в логарифмическую шкалу, форма распределения принимает вид нормального распределения (рис. 7б). Если при таком переходе появляется некорректность описания, то распределение имеет несколько мод, т.е. описывается несколькими логнормальными распределениями. Именно такая ситуация наблюдается на некоторых порошках, например, на рис. 7а показаны гистограмма и кривая распределения для порошка, полученного после 90 минут измельчения с 0.5% силиксана. Левое крыло соответствующего гауссовского купола (рис. 7б) не описывает экспериментальную гистограмму.

Кроме того, на рис. 7 показано описание этого распределения с помощью одного и двух логнормальных распределений. Видно, что с введением второго распределения описание становится более корректным.

Для проверки гипотезы бимодальности было проведено рентгеноструктурное исследование порошков после измельчения в течение 60 мин без добавки силиксана. Фрагмент дифрактограммы показан на рис. 8. Видно, что пики дифрактограммы асимметричны слева, что дает основания говорить о присутствии двух фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в образце. В табл. 2 приведены результаты фазового

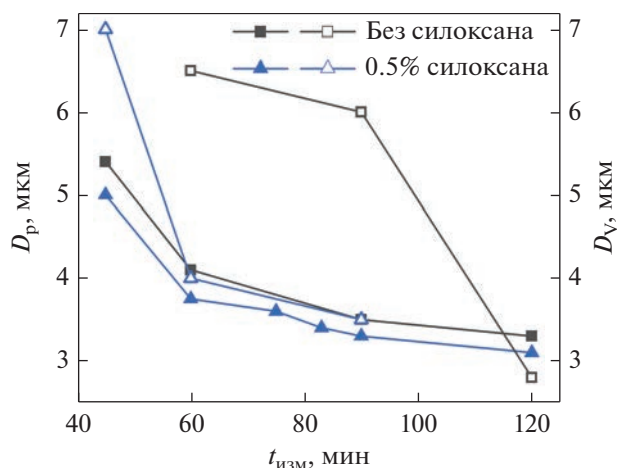


Рис. 6. Зависимость среднего размера частиц порошка от времени измельчения, полученная по методу Фишера (заполненные символы) и из функции объема (пустые символы).

анализа: фазовый состав, параметры решетки и размер областей когерентного рассеяния (ОКР) фаз.

В порошке после измельчения присутствует две фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. У основной фазы, доля кото-

Таблица 2. Фазовый состав, параметры решетки, и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) сплавов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Фаза	Доля, вес. %	a , нм	c , нм	ОКР, мкм
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -1	82	8.801	12.205	2.8
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -2	11	8.838	12.270	0.1
α -Fe	1	2.866		
Nd	5	3.662	11.793	
NdO_2	1	5.469		

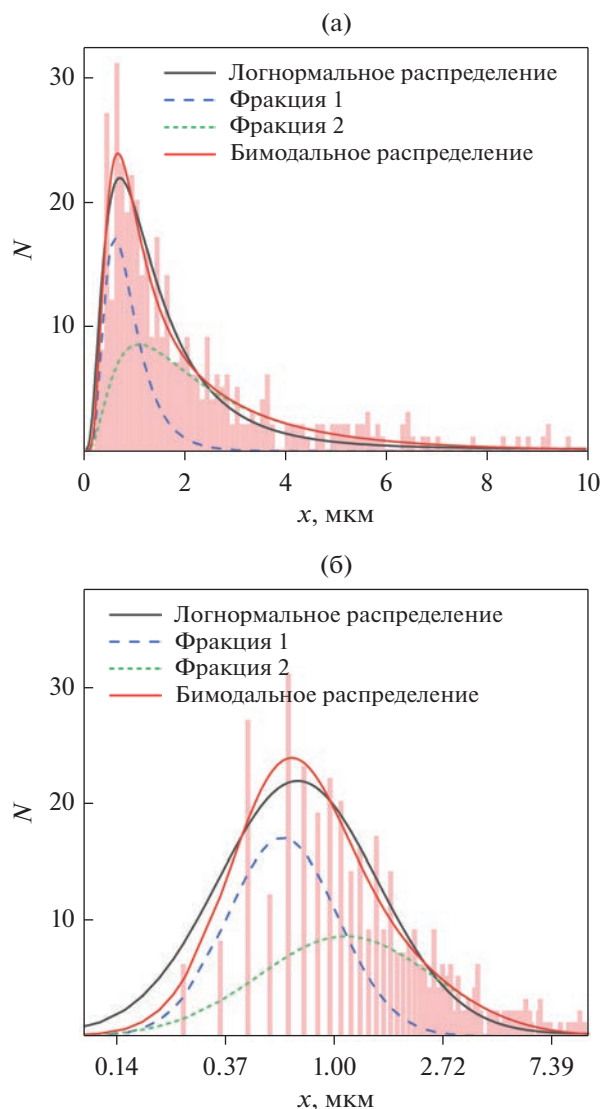


Рис. 7. Обработка гистограмм распределения частиц порошка по размерам: (а) обработка гистограммы одним и двумя логнормальными распределениями; (б) логнормальное распределение с логарифмической шкалой размера частиц.

рой достигает 82 об. %, размер ОКР составляет примерно 2.8 мкм, что коррелирует с размером частиц порошка. ОКР дополнительной фазы составляет примерно 0.1–0.5 мкм и, по-видимому, соответствует фракции мелких частиц. Величина ОКР дополнительной фазы определяется со значительной погрешностью, которая вызвана как малым количеством фазы, так и накопленными при размоле напряжениями.

Таким образом, в таких порошках можно проводить оценку присутствия двух фракций порошка, каждая из которых подчиняется своему логнормальному закону с разными средними размерами частиц. Площадь под каждым распределением будет соответствовать числу частиц N каждой фракции.

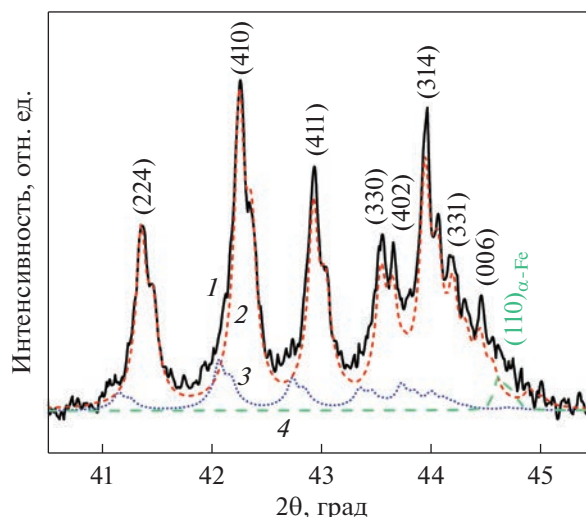


Рис. 8. Порошковая дифрактограмма сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после размола в вибрационной мельнице: 1 – эксперимент, 2 – расчет для основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 3 – расчет для дополнительной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 4 – расчет для фазы $\alpha\text{-Fe}$.

2. СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ МАГНИТОВ

2.1. Исследование зеренной структуры

Электронно-микроскопическое изображение травленного шлифа магнита, спеченного из порошка, который измельчали 45 мин с добавкой 0.5% силоксана показано на рис. 9а. Гистограмма распределения зерен по размерам d_g этого магнита представлена на рис. 9б в логарифмической шкале, N_g – число зерен. Видно, что построенная гистограмма бимодальна и хорошо описывается двумя логнормальными распределениями. Такой вид распределения зерен по размерам говорит о присутствии двух фракций зерен в спеченном образце. Зависимости наиболее вероятных значений размеров (мод) этих фракций ($d_{\max 1}$ и $d_{\max 2}$) и среднего размера зерна D_g от среднего размера частиц порошка по методу Фишера приведены на рис. 10а. С увеличением среднего размера частиц порошка происходит практически линейное увеличение среднего размера зерен спеченного магнита, коэффициент пропорциональности составляет 1.9. При этом размер $d_{\max 2}$ фракции мелких зерен увеличивается более медленно. Площадь, ограниченная кривой распределения, представляет собой общее число зерен фракции. Отметим, что отношение мод практически не зависит от среднего размера частиц порошка и составляет примерно 2.

На рис. 10б приведена зависимость доли зерен фракции мелких частиц от среднего размера по методу Фишера. С уменьшением среднего размера частиц порошка происходит рост числа мелких зе-

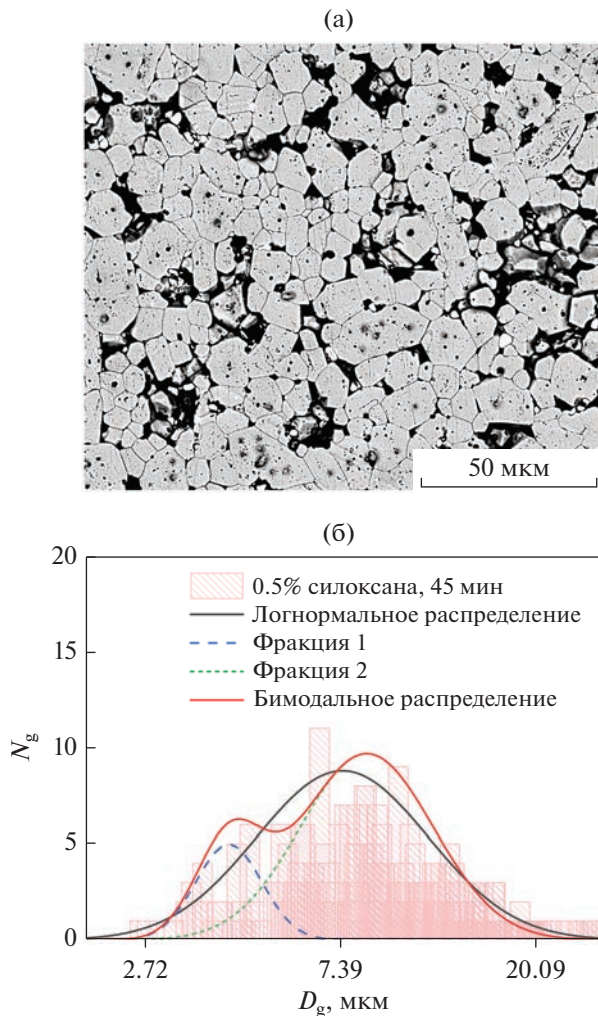


Рис. 9. Изображение образца, полученного с 0.5% силиоксана, измельчение 45 мин (а) и гистограмма распределения зерен по размерам в логарифмических координатах (б).

рен магнитов вплоть до среднего размера 3.5 мкм. При дальнейшем уменьшении размера частиц порошка происходит резкое уменьшение числа мелких зерен. Согласно наиболее распространенной модели спекания порошковых образцов в применении к магнитам Nd–Fe–B [34], процесс жидкофазного спекания (ЖФС) порошков состоит из последовательных стадий по мере повышения температуры:

(1) На первой стадии образование жидкости приводит к уплотнению частиц порошка под действием капиллярных сил, оказываемых жидкостью на частицы; этот начальный этап называется “перегруппировкой”. Стремясь к состоянию наименьшей свободной энергии, сначала жидкость будет заполнять меньшие капилляры. Когда ее станет недостаточно для заполнения всех пор, она будет

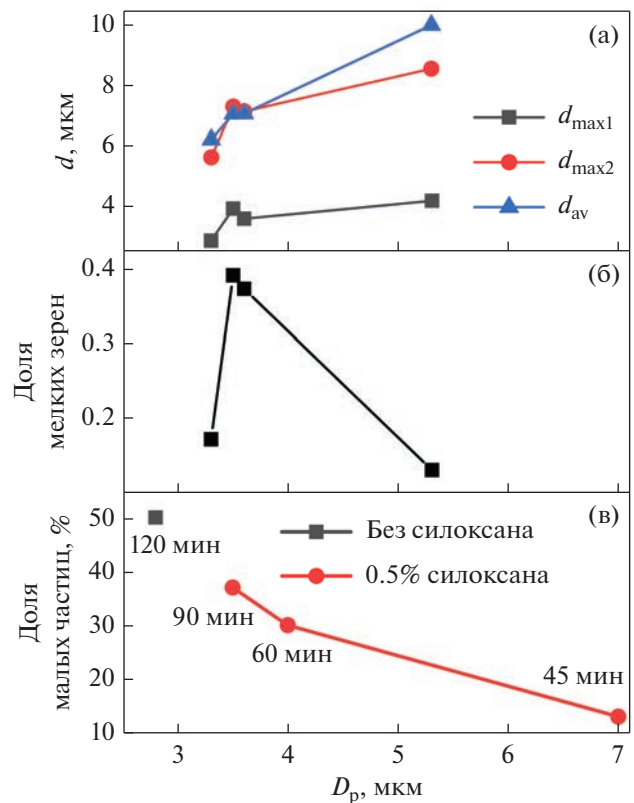


Рис. 10. Параметры измельчения от среднего размера частиц по методу Фишера: зависимость мод распределений фракций зерен магнита и среднего размера зерна (а), доля фракции мелких зерен (б), зависимость доли мелких частиц (в).

стягивать частицы вместе, приводя к перегруппировке частиц.

(2) При дальнейшем повышении температуры перегруппировка замедляется, а растворимость мелких частиц в окружающей жидкости и диффузия начинают определять скорость уплотнения. В процессе второго этапа ЖФС самые мелкие частицы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ растворяются в жидкости, однако по мере ее обогащения железом и бором, материал осаждается на более крупных зернах $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

(3) Третья, и последняя, стадия характеризуется ростом зерен, вся стадия управляется твердофазной диффузией и заканчивается после образования твердого каркаса.

Исходя из такой модели ЖФС, резкое уменьшение числа мелких зерен при уменьшении размера частиц порошка можно объяснить образованием очень большого числа мелких частиц порошка и их перегруппировкой и растворением на первом и втором этапах жидкофазного спекания. Другим распространенным объяснением считается эффект конгломерации мелких частиц порошка и дальнейшее их спекание в одну крупную частицу. Несмотря на недоказуемость обеих ги-

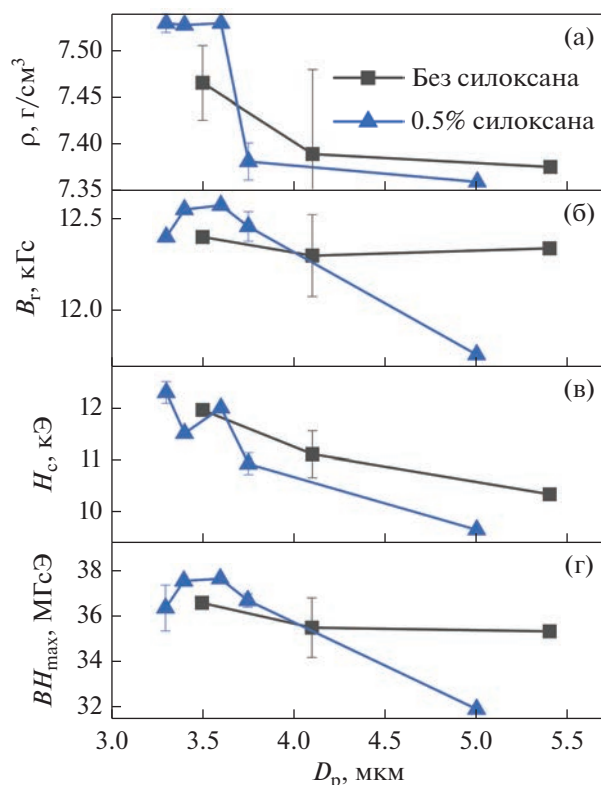


Рис. 11. Свойства спеченных магнитов.

потез без дополнительных исследований, авторам представляется вторая гипотеза менее вероятной, поскольку в рамках этой гипотезы изменяется ход стадий модели ЖФС, что противоречит его механизмам, управляемым минимизацией поверхностной энергии. На рис. 10в показана зависимость доли мелких частиц от среднего размера частиц порошка и видно, что с увеличением времени измельчения и уменьшением размера частиц действительно происходит практически линейный рост фракции мелких частиц порошка. Таким образом, по всей видимости, существуют некоторые критические размер частиц порошка и доля мелких частиц, при которых дальнейшее измельчение приводит к повышенному растворению мелких частиц.

Кроме того, при сравнении рис. 10в и 6 видно, что по достижении доли мелких частиц 50% от общего числа частиц зависимости размера от времени измельчения перестают согласовываться. По-видимому, в этом случае необходимо учитывать появление фракции мелких частиц.

2.2. Плотность и гистерезисные свойства магнитов

Зависимости плотности ρ , остаточной индукции B_r , коэрцитивной силы H_c и максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ от средне-

го размера частиц порошка, определенного по методу Фишера, приведены на рис. 11. Напомним, что зависимость среднего размера зерен магнитов от среднего размера частиц практически линейна (см. рис. 10а). Отметим, что на графике зависимости с добавкой силиксана наблюдается резкое уменьшение плотности при увеличении размера частиц свыше 3.6 мкм. Поскольку на графике зависимости плотности магнитов без добавки этого не наблюдается, по-видимому, силиксан затрудняет процесс спекания. Остаточная индукция повторяет поведение плотности за исключением размера частиц порядка 3.3 мкм, где наблюдается ее снижение. Поскольку уменьшение плотности не зафиксировано, такое поведение должно объясняться понижением текстуры магнита при спекании. Коэрцитивная сила практически линейно увеличивается с уменьшением размера частиц. Такое поведение коэрцитивной силы может косвенно свидетельствовать о свойстве силиксана как антиоксиданта, потому что тонкий порошок более подвержен окислению, а оксиды приводят к резкому падению коэрцитивной силы магнитов. Значения $(BH)_{max}$ зависят от изменения обеих величин B_r и H_c . Поведение B_r повторяет поведение доли зерен мелкой фракции (рис. 10в). При уменьшении среднего размера частиц порошка по Фишеру ниже 3.5 мкм число мелких частиц превышает 30%, в процессе спекания эти частицы перегруппируются и растворяются (для уменьшения поверхностной энергии), что приводит к развороту крупных зерен относительно изначально текстурованного направления [35]. В результате наблюдается резкое уменьшение фракции мелких зерен и снижение остаточной индукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована разница в определении размера частиц порошка методом Фишера и микроскопическим методом. Показано качественное согласие результатов измерений этими методами, однако появление таких факторов, как присутствие в порошке двух фракций частиц, приводит к отличиям в рассчитанной величине размера частиц.

Показано, что силиксан способствует более интенсивному измельчению порошка, при этом препятствует образованию частиц более мелкой фракции в критических количествах, влияющих на точность определения размера частиц методом Фишера.

Распределения частиц порошка и зерен магнита по размерам бимодальны и описываются суперпозицией двух логнормальных распределений.

Существуют критические размер частиц порошка и доля мелкой фракции, при которых дальнейшее измельчение приводит к повышенному растворению частиц мелкой фракции при спекании и воз-

никновению вращательных моментов, действующих на более крупные частицы. Это сопровождается ухудшением текстуры и остаточной индукции спеченных магнитов.

Добавка силиксана способствует повышению плотности, остаточной индукции и коэрцитивной силы магнитов. Однако при этом затрудняет процесс спекания крупного порошка.

Линейная зависимость коэрцитивной силы от размера частиц порошка позволяет предположить, что силиксан частично действует как антиоксидант, т.е. защищает частицы от окисления.

Микроструктурные и рентгеноструктурные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ России в рамках государственного задания Института физики металлов УрО РАН (тема “Магнит” № 122021000034-9) и Программы стратегического академического лидерства УрФУ “Приоритет-2030”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sugimoto S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 6.
2. Hono K., Sepehri-Amin H. Strategy for high-coercivity Nd-Fe-B magnets // Scripta Mater. 2012. V. 67. № 6. P. 530–535.
3. Dong Shengzhi, Chen Hongsheng, Li Wei, Han Rui. The status of Chinese permanent magnet industry and R&D activities // AIP ADVANCES. 2017. V. 7. P. 056237 (6 pages).
4. Nakamura H. The current and future status of rare earth permanent magnets // Scripta Mater. 2018. V. 154. P. 273–276.
5. Kaneko Y. Highest performance of Nd-Fe-B magnet over 55 MGOe // IEEE Trans. Mag. 2000. V. 36. P. 3275–3278.
6. Uestuener K., Katter M., Rodewald W. Dependence of the Mean Grain Size and Coercivity of Sintered Nd-Fe-B Magnets on the Initial Powder Particle Size // IEEE Trans. Mag. 2006. V. 10. P. 2897–2899.
7. Matsuura Y., Hoshijima J., Ishii R. Relation between Nd₂Fe₁₄B grain alignment and coercive force decrease ratio in NdFeB sintered magnets // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 336. P. 88–92.
8. Hu Bo-Ping, Niu E., Zhao Yu-Gang, Chen Guo-An, Chen Zhi-An, Jin Guo-Shun, Zhang Jin, i Rao Xiao-Le, Wang Zhen-Xi. Study of sintered Nd-Fe-B magnet with high performance of H_{cj} (kOe) + $(BH)_{max}$ (MGOe) > 75 // AIP Advances. 2013. V. 3. P. 042136 (17 pages).
9. Mo W., Zhang L., Liu Q., Shan A., Wu J., Komuro M. Dependence of the crystal structure of the Nd-rich phase on oxygen content in an Nd-Fe-B sintered magnet // Scripta Mater. 2008. V. 59. № 2. P. 179–182.
10. Vial F., Joly F., Nevalainen E., Sagawa M., Hiraga K., Park K.T. Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 242–245. P. 1329–1334.
11. Shinba Y., Konno T.J., Ishikawa K., Hiraga K., Sagawa M. Transmission electron microscopy study on Nd-rich phase and grain boundary structure of Nd-Fe-B sintered magnets // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 5. P. 053504.
12. Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Shima T., Hono K. Grain boundary and interface chemistry of an Nd-Fe-B based sintered magnet // Acta Mater. 2012. V. 60. № 3. P. 819–830.
13. Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K. Structure and chemical compositions of the grain boundary phase in Nd-Fe-B sintered magnets // Acta Mater. 2016. V. 115. P. 269–277.
14. Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K. Microstructure of Nd-Fe-B sintered magnets-structure of grain boundaries and interface // Nippon Kinzoku Gakkaishi / J. Japan Institute of Metals. 2017. V. 81. № 1. P. 2–10.
15. Sagawa M., Une Y. A new process for producing Nd-Fe-B sintered magnets with small grain size // Proc. 20th Int. Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications (Knossos"Crete, 2008). P. 103–105.
16. Li W.F., Ohkubo T., Hono K., Sagawa M. The origin of coercivity decrease in fine grained Nd-Fe-B sintered magnets // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. P. 1100–1105.
17. Sagawa M. Development and prospect of the Nd-Fe-B sintered magnets // Proc. of 21st Int. Workshop on REPM and their Applications (Bled, Slovenia, 2010). P. 183–410.
18. Попов А.Г., Кудреватых Н.В., Вяткин В.П., Василенко Д.Ю., Братушев Д.Ю., Пузанова Т.З., Герасимов Е.Г. Получение высокоэнергоемких постоянных магнитов из пластинчатых сплавов Nd-Fe-B // ФММ. 2010. Т. 109. № 3. С. 257–266.
19. Василенко Д.Ю., Шитов А.В., Власюга А.В., Попов А.Г., Кудреватых Н.В., Печищева Н.В. Микроструктура и свойства сплавов Nd-Fe-B, полученных методом “strip casting”, и изготовленных из них постоянных магнитов // Металловедение и термич. обр. металлов. 2014. Т. 613. № 11. С. 10–16.
20. Василенко Д.Ю., Шитов А.В., Братушев Д.Ю., Подкорытов К.И., Гавико В.С., Головня О.А., Попов А.Г. Магнитные гистерезисные свойства и микроструктура высокоэнергоемких магнитов (Nd,Dy)-Fe-B с низким содержанием кислорода // ФММ. 2021. Т. 122. № 12. С. 1261–1270.
21. Василенко Д.Ю., Шитов А.В., Власюга А.В., Попов А.Г., Гавико В.С., Братушев Д.Ю., Подкорытов К.И., Головня О.А. Магнитные гистерезисные свойства и микроструктура высококоэрцитивных магнитов (Nd,Dy)-Fe-B с концентрацией Dy до 10 вес. % и низким содержанием кислорода // ФММ. 2022. Т. 123. № 2. С. 158–168.
22. Богаткин А.Н., Тарасов Е.Н., Андреев С.В., Попов А.Г., Кудреватых Н.В. Совершенствование технологии получения постоянных магнитов из сплавов Nd-Fe-B // Металлы. 1996. № 2. P. 86–90.

23. *Menushenkov V.P., Savchenko A.G.* Annealing behavior of coercivity in (Nd,Dy)—Fe—B based sintered magnets // *Phys. Met. Metallogr.* 2001. V. 91. № Supplement 1. P. S249—S253.
24. *Menushenkov V.P., Savchenko A.G.* Effects of post-sintering annealing on magnetic properties of Nd—Fe—B sintered magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. V. 258—259. P. 558—560.
25. *Попов А.Г., Пузанова Т.З., Гавико В.С., Василенко Д.Ю., Вяткин В.П.* Особенности формирования высококоэрцитивного состояния в спеченных магнитах Nd—Fe—B—Ga при термодинамической обработке // *ФММ.* 2006. V. 101. № 6. С. 589—597.
26. *Пискорский В.П., Бурханов Г.С., Мельников С.А., Паришин А.П., Валеев Р.А., Терешина И.С., Иванов С.И.* Влияние содержания неодима на свойства наноструктурированных материалов (NdPr)—Fe—B, полученных по бинарной технологии // *Перспективные материалы.* 2010. № 9.
27. *Лукин А.А., Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С., Ключева Н.Е., Скотничева К.* Роль добавок гидрида тербия в формировании микроструктуры и магнитных свойств спеченных магнитов системы Nd—Pr—Dy—Fe—B // *Физика и химия обр. материалов.* 2012. № 1. P. 70—73.
28. *Попов А.Г., Герасимов Е.Г., Терентьев П.Б., Гавико В.С., Шуняев К.Ю., Михайлова Т.Л., Васильковский В.О., Кулеш Н.А.* Влияние добавки стеарата цинка на свойства спеченных магнитов Nd—Fe—B // *ФММ.* 2013. V. 114. № 4. С. 314—324.
29. *Popov A.G., Gaviko V.S., Shchegoleva N.N., Golovnia O.A., Gorbunova T.I., Hadjipanayis G.C.* Effect of addition of esters of fatty acids on the microstructure and properties of sintered Nd—Fe—B magnets produced by PLP // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 383. P. 226—231.
30. *Попов А.Г., Шитов А.В., Герасимов Е.Г., Василенко Д.Ю., Говорков М.Ю., Братушев Д.Ю., Вяткин В.П., Шуняев К.Ю., Михайлова Т.Л.* Получение спеченных магнитов Nd—Fe—B без процесса прессования порошков // *ФММ.* 2012. Т. 113. № 4. С. 352—362.
31. *Popov A.G., Golovnia O.A., Bykov V.A.* Pressless process in route of obtaining sintered Nd—Fe—B magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 383. P. 226—231.
32. *Popov A.G., Golovnia O.A., Protasov A.V.* Enhanced method of magnetic powder alignment for production of PLP Nd—Fe—B magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 428. P. 424—430.
33. *Allen, T.* Particle Size Measurement. 1997.
34. *Davies B.E., Williams A.J., Harris I.R.* The use of contact dilatometry to assess the effect of rare-earth content on the sintering characteristics of NdFeB magnets // *Proc. 18th Int. Work. High Perform. Magnets Their Appl.* 2004. P. 103—105.
35. *Soundararajan B., Sofia D., Barletta D., Poletto M.* Review on modeling techniques for powder bed fusion processes based on physical principles // *Additive Manufacturing.* 2021. V. 47. P. 102336.