

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Абдурахмонов Одилжон Эшмухаммад угли

**Химический метод получения
наноструктурированного сплава Nd-Fe-B**

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научные руководители:

к.х.н., доц.

А. Г. Мурадова

Член-корр. РАН, д.х.н., проф.

Е.В. Юртов

Москва – 2022

Оглавление

Введение.....	4
1. Литературный обзор	8
1.1 Основные свойства магнитных материалов.....	8
1.2 Магниты на основе сплава Nd-Fe-B.....	23
1.3 Легированные магнитные сплавы Nd-Fe-B.....	26
1.4 Методы получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B.....	32
1.4.1 Физические методы получения наноструктурированного сплавов Nd-Fe-B	32
1.4.2 Химические методы получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B	38
1.5 Методы получения полупродуктов Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6	46
1.6 Механизм образования магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	51
1.7 Влияние микроструктуры на свойства постоянных магнитов Nd-Fe-B.....	53
1.8 Заключение по обзору литературы	55
2. Методическая часть	57
2.1. Материалы	57
2.2. Методы исследований	59
2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия.....	60
2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия	60
2.2.3. Рентгеновская дифрактометрия.....	61
2.2.4. Измерение показателя активности ионов водорода (pH)	62
2.2.5. Магнитометрия.....	62
2.2.6. Методы термического анализа	64
2.2.7. Метод динамического светорассеяния	64
2.2.8. Мессбауэровская спектроскопия.....	65
2.2.9. Инфракрасная спектроскопия.....	65
2.3. Методы получения.....	66
2.3.1 Методика получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B.....	66
2.3.1.1 Получение наночастиц Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6	68
2.3.1.1.1 Методика получения наночастиц Nd_2O_3	68
2.3.1.1.2 Методика получения наночастиц Fe_2O_3	70

2.2.1.1.3 Методика получения наночастиц Fe_3BO_6	70
2.3.2 Методика получения наночастиц Nd-Fe-B @ SiO_2 со структурой «ядро-оболочка»	71
2.3.2.1 Получение наночастиц Nd-Fe-B методом соосаждения.....	71
2.3.2.2 Методика получения наночастиц Nd-Fe-B@ SiO_2	72
2.3.3 Получение постоянных магнитов Nd-Fe-B	72
2.3.3.1 Прессование в магнитном поле	73
2.3.3.2 Нанесение защитного покрытия на нанокompозиты Nd-Fe-B	75
2.3.3.3 Намагничивание нанокompозита Nd-Fe-B	78
2.3.3.4 Испытание коррозионной стойкости нанокompозита Nd-Fe-B	78
3. Результаты и обсуждения.....	80
3.1 Исследование свойств полупродуктов – наночастиц Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6	80
3.1.1 Наночастицы Nd_2O_3	80
3.1.2 Наночастицы Fe_2O_3	90
3.1.3 Наночастицы Fe_3BO_6	96
3.2 Физико-химические свойства наночастиц Nd-Fe-B @ SiO_2	100
3.3 Исследование свойств наноструктурированного сплава Nd-Fe-B	106
3.3.1 Исследование наноструктурированного сплава Nd-Fe-B, полученного восстановительно-диффузионным процессом.....	106
3.3.2 Исследование зависимости магнитных свойств от состава наноструктурированного сплава Nd-Fe-B.....	120
3.4 Структура наноструктурированного сплава Nd-Fe-B.....	126
3.5 Исследование коррозионной стойкости покрытых нанокompозитов Nd-Fe-B	130
3.6 Влияние температуры на намагниченность и коэрцитивную силу магнитов Nd-Fe-B.....	133
Заключение	136
Список условных обозначений	138
Список сокращений	139
Список литературы	140

Введение

Актуальность и степень разработанности темы.

На сегодняшний день постоянные магниты Nd-Fe-B стали незаменимыми компонентами во многих высокотехнологичных продуктах, включая жесткие диски большой емкости, аппараты магнитно-резонансной томографии, ветряные генераторы и двигатели для электрических и гибридных транспортных средств. Магнитные поля, создаваемые редкоземельными магнитами, сопоставимы с магнитными полями электромагнитов, при этом редкоземельные магниты не требуют затрат энергии и отличаются компактностью.

Магнитные характеристики постоянного магнита Nd-Fe-B зависят от методов их получения. Наноструктурирование сплава Nd-Fe-B позволяет получать магнитные материалы на их основе с высокими магнитными характеристиками.

Следует отметить, что для получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B требуется разработка новых методов получения. Известно, что основными методами получения наноструктурированных сплавов Nd-Fe-B являются физические, такие как дуговая плавка, прядение из расплава, механическое измельчение. Однако физические методы имеют ряд недостатков, таких как высокая энергозатратность, длительность процесса производства, сложность контроля гранулометрического состава. В отличие от физических, химические методы позволяют получать материалы с контролируемым гранулометрическим составом.

Известные на сегодняшний день химические методы получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B включают три основных этапа: синтез полупродуктов, восстановление полупродуктов до Nd-Fe-B, получение готового продукта. Следует отметить, что представленные в литературе работы по получению полупродуктов требуют использования органических соединений, что приводит к образованию коксового остатка в ходе термической обработки.

Поэтому актуальной задачей является разработка нового метода получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B без использования органических соединений на стадии получения полупродуктов.

Цель и основные задачи исследования.

Разработка химического метода получения наноструктурированного сплава Nd Fe B.

Поставленная цель определила необходимость решения следующих задач:

- получение наночастиц Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6 методом контролируемого осаждения из растворов. Установление влияния основных параметров на размер и форму получаемых наночастиц;
- получение наноструктурированных сплавов Nd-Fe-B из наночастиц Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6 с помощью восстановительно-диффузионного процесса;
- исследование физико-химических характеристик порошков наночастиц и наноструктурированных сплавов Nd-Fe-B различного стехиометрического состава;
- получение и исследование нанокомпозита на основе наноструктурированного сплава Nd-Fe-B и ненасыщенной полиэфирной смолы.

Научная новизна.

1. Впервые для получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B были использованы порошки наночастиц Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6 , полученные методом осаждения без применения органических соединений. Разработанный метод позволяет получать наноструктурированный сплав Nd-Fe-B, не содержащий соединений углерода.

2. Предложен возможный механизм образования магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ из порошков наночастиц Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6 , в двухстадийном восстановительно-диффузионном процессе. На первой стадии образуются наночастицы NdFeO_3 , NdBO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, на второй стадии образуются частицы, состоящие из фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$ и CaO .

3. Получен нанокомпозит на основе наноструктурированного сплава Nd-Fe-B, обладающий высокими магнитными характеристиками, которые

сопоставимы с характеристиками наноструктурированного сплава Nd-Fe-B легированного Dy и Co.

Теоретическая и практическая значимость.

1. Разработанный химический метод получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B, имеет практические рекомендации для создания высокоэффективных постоянных магнитов Nd-Fe-B.

2. Показана перспективность использования композиции, состоящей из 98 мас.% наноструктурированного сплава $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ и 2 мас.% ненасыщенной полиэфирной смолы. Полученный нанокомпозит характеризуется магнитотвердыми свойствами при комнатных температурах ($H_c=7,7$ кЭ и $M_r=70$ А·м²/кг) и может быть использован в областях, предъявляющих высокие требования к магнитным характеристикам материала.

3. Результаты испытаний нанокомпозитов Nd-Fe-B с гальваническим и полимерным покрытиями в солевом тумане показали высокую коррозионную стойкость, соответствующую международному стандарту ISO 9227:2017(E).

Методология и методы исследования.

Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по изучаемой проблеме и общепринятыми методами проведения лабораторных исследований (экспериментов).

В работе использованы следующие основные методы исследования: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМ), рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (РФА/РСА), мессбауэровская спектроскопия, инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия), магнитометрия, дифференциально-сканирующая калориметрия и термогравиметрия (ДСК и ТГА), метод динамического светорассеяния (ДСР).

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования этапов синтеза наноструктурированного сплава Nd-Fe-B.

2. Результаты исследования возможного механизма восстановительно-диффузионного процесса образования магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.
3. Результаты исследования магнитных свойств сплава Nd-Fe-B в зависимости от стехиометрического состава исходных веществ.

Личный вклад автора.

На всех этапах работы автор принимал непосредственное участие в разработке и планировании исследования, выполнении экспериментов, анализе и интерпретации результатов и формулировании выводов. Подготовка материалов для публикации проводилась совместно с научным руководителем.

Степень достоверности и апробация работы.

Результаты выполненных исследований докладывались и обсуждались на Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии Москва «МКХТ-2019», «МКХТ-2020» и «МКХТ-2021»; XI и XII Ежегодных конференциях Нанотехнологического общества России (Москва, 2020 и 2021); VII Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2020» (Москва, 2020); XV Всероссийской научно-технической конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2021), XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022).

По материалам исследований, обобщенных автором в диссертации, опубликовано 13 научных работ, в том числе 3 статьи, индексируемые в международных базах данных WoS, Scopus и представленные в научных журналах из списка ВАК РФ, 10 в сборниках научных трудов и докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа изложена на 158 страницах, включая 15 таблиц и 69 рисунков. Библиография насчитывает 189 наименований. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы.

1. Литературный обзор

1.1 Основные свойства магнитных материалов

Различные типы магнитных материалов классифицируются в соответствии с электронным поведением и межатомными обменными взаимодействиями (таблица 1.1). Для диамагнитных материалов будет наблюдаться отталкивание при приложении внешнего магнитного поля, поскольку приложенное поле уменьшает эффективный ток одной электронной орбиты, создавая магнитный момент, противоположный приложенному полю [1-3].

Парамагнитные материалы (парамагнетики) слабо притягиваются к внешнему приложенному магнитному полю. В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты в каждом атоме ориентированы случайным образом и нейтрализуют друг друга, что приводит к нулевой намагниченности. При воздействии внешнего магнитного поля магнитные моменты в парамагнетиках имеют тенденцию выравниваться по направлению внешнего магнитного поля, в то время как тепловое движение нарушает это выравнивание. Следовательно, может быть достигнуто только частичное выравнивание магнитного момента, что приводит к небольшой положительной магнитной восприимчивости. С повышением температуры значение восприимчивости уменьшается. К типичным парамагнитным материалам относят: В, Pt, Mn и т. д (таблица 1.1) [4].

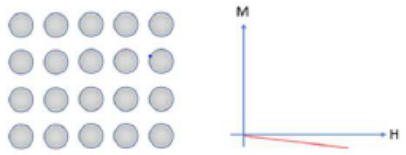
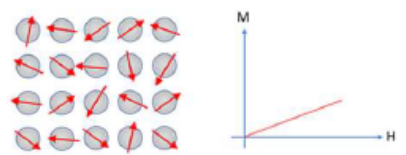
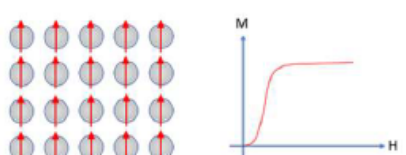
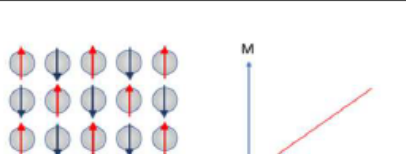
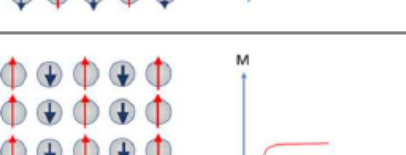
Ферромагнитные материалы (ферромагнетики) – это материалы, которые сохраняют намагниченность при снятии приложенного внешнего магнитного поля (таблица 1.1). Внутреннее обменное взаимодействие ферромагнитных материалов велико и способно поддерживать выравнивание магнитных моментов даже при температуре выше комнатной. Однако при достижении достаточно высокой температуры тепловая энергия может преодолеть эту обменную энергию, что приведет к переходу ферромагнетика в парамагнетик. Эта температура известна как температура Кюри (T_C) и ее можно использовать как меру силы обменного

взаимодействия. К типичным ферромагнитным материалам относят: Fe, Co, Ni и т. д. [5, 6].

Антиферромагнитные материалы (таблица 1.1) обладают небольшой положительной магнитной восприимчивостью при обычных температурах, и эта восприимчивость определенным образом зависит от температуры. Между магнитными моментами атомов существуют обменные взаимодействия. Они способствуют антипараллельному выравниванию магнитных моментов. Когда температура увеличивается до тех пор, пока тепловая энергия не превысит эту обменную энергию, моменты будут ориентированы случайным образом. Эта температура называется температурой Нееля (T_N). К типичным антиферромагнитным материалам относят: Cr, MnO, FeO, CoO, NiO и т. д. [6, 7].

В *ферримагнетиках* (таблица 1.1) из-за обменного взаимодействия соседние магнитные моменты также выровнены антипараллельно, но два противоположных момента не компенсируются, что приводит к ненулевой спонтанной намагниченности. Макроскопически такие материалы ведут себя как ферромагнитные материалы, но имеют меньшие значения намагниченности. К типичным ферримагнитным материалам относят: Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и ферриты шпинели [8, 9].

Таблица 1.1 - Типовые характеристики и сравнение видов магнетизма [1, 2, 5]

Тип магнетизма	Восприимчивость	атомное / магнитное поведение		Пример/восприимчивость	
Диамагнетизм	Маленькая, отрицательная	У атомов нет магнитного момента		Au Cu	-2.74×10^{-6} -0.77×10^{-6}
Парамагнетизм	Маленькая, положительная	Атомы имеют случайно ориентированные магнитные моменты		B Pt Mn	0.19×10^{-6} 21.04×10^{-6} 66.10×10^{-6}
Ферромагнетизм	Высокая, положительная	Атомы имеют параллельно выровненные магнитные моменты		Fe	$\sim 100\ 000$
Антиферромагнетизм	Маленькая, положительная	Атомы имеют смешанные параллельные и антипараллельные выровненные магнитные моменты		Cr	3.6×10^{-6}
Ферримагнетизм	Высокая, положительная	Атомы имеют антипараллельно выровненные магнитные моменты		Ва феррит	~ 3

Петля гистерезиса ферромагнитных материалов

Основной характеристикой любого ферромагнетика является необратимый нелинейный отклик намагниченности M на приложенное магнитное поле H . Этот отклик описывается петлей гистерезиса (рисунок 1). Разница между прямой и обратной кривой намагничивания называется гистерезисом. Изначально образец помещают в нулевое внешнее магнитное поле (H), и на этом этапе намагниченность (M) равна нулю. Внешнее магнитное поле увеличивается от нуля до величины, которая может выровнять все магнитные моменты в направлении внешнего поля (поле насыщения - H_S). Намагниченность увеличивается, пока не достигнет своего значения насыщения, то есть намагниченности насыщения (M_S). После того, как все магнитные моменты выравнены, удаление внешнего приложенного поля оставляет после себя остаточную намагниченность в ферромагнетике [10].

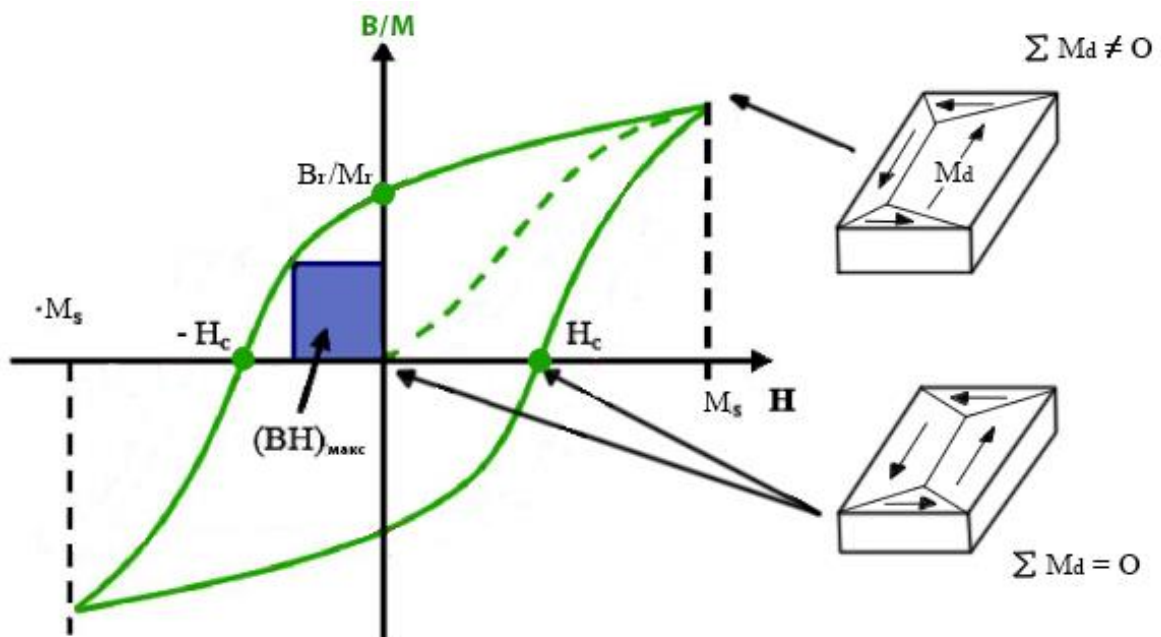


Рисунок 1 – Петля гистерезиса ферромагнитных материалов [5]

Когда приложенное поле уменьшается с M_S до нуля, значения M уменьшаются, однако, обратная кривая B - H не соответствует исходной кривой (на рисунке 1 – пунктирные линии), и с этим связано конечное значение M в образце после снятия внешнего поля, называемое остаточной

намагниченностью M_r . Величина внешнего поля, которая может вернуть значение B обратно к нулю, называется коэрцитивной силой H_c . Коэрцитивная сила показывает, насколько легко материал может быть намагничен/размагничен. Намагниченность насыщения и собственная коэрцитивная сила – свойства магнита, которые зависят от состава и температуры. Еще одной важной характеристикой является - максимальное энергетическое произведение $((BH)_{\max})$, которое обозначено синей областью на рисунке 1. Оно рассчитывается из максимального значения $B \times H$ во втором квадранте кривой $B-H$. Чем выше $(BH)_{\max}$, тем выше магнитная энергия, т. е. мощность магнита, и, следовательно, этим магнитом будет выполняться больше полезной работы. Величина $(BH)_{\max}$ зависит не только от M_r и H_c , но и от формы петли гистерезиса. Квадратная петля приводит к более высокому $(BH)_{\max}$ [5].

Коэрцитивная сила

Коэрцитивная сила — это необходимое значение внешнего магнитного поля для размагничивания, является одним из наиболее важных показателей постоянного магнита. Это внешнее свойство магнитов, обусловленное кристаллической структурой и микроструктурой магнитов. Различные типы магнитов обычно имеют разное происхождение коэрцитивной силы, следовательно, схожие микроструктуры могут оказывать различное влияние на коэрцитивную силу. Например, дефекты решетки имеют тенденцию увеличивать коэрцитивную силу магнитомягких материалов, они могут действовать как точки закрепления во время движения доменной стенки, а в магнитотвердых, наоборот, уменьшать. Некоторые дефекты уменьшают магнитокристаллическую анизотропию в кристаллической структуре и являются слабыми местами в процессе перемагничивания [10].

В магнитотвердых материалах, особенно Nd-Fe-B, высокие значения коэрцитивной силы связаны с сильной магнитокристаллической анизотропией, которая предотвращает когерентное вращение во время перемагничивания [11]. Однако, если перемагничивание включает только

когерентное вращение, собственная коэрцитивная сила материала должна быть равна его полю анизотропии (уравнение 1.1):

$$H_c = H_A \quad (1.1)$$

Это объяснение коэрцитивной силы в модели Стонера и Вольфарта, где перемагничивание осуществляется когерентным вращением всех магнитных моментов [1]. Однако для всех постоянных магнитов измеренные значения коэрцитивной силы намного ниже их теоретических значений. Например, для $Nd_2Fe_{14}B$ по расчетам оно составляет ~ 73 кЭ при комнатной температуре [12]. Если исключить анизотропию формы, коэрцитивная сила частицы $Nd_2Fe_{14}B$ должна быть:

$$H_c = H_A - N (4\pi M_s), \quad (1.2)$$

где N – коэффициент размагничивания.

Обменное взаимодействие

Для ферромагнетиков или антиферромагнетиков магнитные моменты внутри этих материалов направлены либо параллельно ($\uparrow\uparrow$), либо антипараллельно ($\uparrow\downarrow$). Эта направленность возникает вследствие обменного взаимодействия. Существует два основных типа обменных взаимодействий: 1) внутриатомные обменные взаимодействия, которые определяют атомные моменты, 2) межатомные обменные взаимодействия, которые влияют на взаимодействия между соседними магнитными атомами [9, 10].

Внутриатомные обменные взаимодействия обычно описываются правилами Хунда, которые поддерживают параллельный спин и определяют атомный магнитный момент [6]. Однако межатомные обменные взаимодействия предсказать труднее. Если межатомные обменные взаимодействия рассматриваются как взаимодействия Гейзенберга, то энергия, связанная с этим взаимодействием, может быть выражена как [11]:

$$E_{ex} = -2J_{ex} S_1 S_2 \cos\theta, \quad (1.3)$$

где J_{ex} - обменный интеграл, θ - угол между двумя соседними спинами S_1 и S_2 .

Если обменное взаимодействие положительно, то будет наблюдаться спонтанное параллельное выравнивание магнитных моментов [11].

Магнитная анизотропия

Магнитная анизотропия — это явление, при котором магнитная энергия изменяется в зависимости от направления. Ось, которая обеспечивает самое легкое намагничивание, называется *легкой осью*. Направление, связанное с наиболее тяжелым намагничиванием – *жесткой осью*. Энергия, необходимая для отклонения намагниченности от направления легкой оси, называется *энергией анизотропии* и может быть выражена как [14]:

$$E_a = K_1 V \sin^2 \theta, \quad (1.4)$$

где K_1 - константа анизотропии, V - магнитный объем и θ - угол между легкой осью и осью намагничивания.

Магнитная анизотропия является внешним свойством, зависящим от формы. Это происходит из-за эффекта размагничивания. Например, для магнита игольчатой формы размагничивающее поле ниже вдоль длинной оси, поэтому легкая ось лежит вдоль длинной оси [1].

Для поликристаллического материала, состоящего из случайно ориентированных кристаллов, анизотропия индивидуальных зерен и кристаллитов усредняется, что приводит к нулевой анизотропии в объеме [9]. Однако для поликристаллического материала с предпочтительной ориентацией или текстурой анизотропия отдельных зерен не может компенсироваться. Общая анизотропия будет иметь среднее значение соответствующей анизотропии в отдельных кристаллах. Текстура или предпочтительная ориентация могут быть созданы различными способами обработки или формирования [15, 16].

Доменная структура

Размер домена ферромагнитного материала определяет его магнитные характеристики. Когда размер ферромагнитного материала уменьшается ниже критического значения, он становится единым доменом. Предполагается, что состояние наименьшей свободной энергии ферромагнитных частиц имеет

однородную намагниченность для частиц меньше определенного критического размера (однодоменных частиц) и неоднородную намагниченность для более крупных частиц (многодоменных частиц) [17-21]. При работе с наноразмерными частицами наибольший интерес представляет коэрцитивная сила, которая сильно зависит от размера. Было обнаружено, что по мере уменьшения размера частиц коэрцитивная сила увеличивается до максимума, а затем уменьшается (рисунок 2).

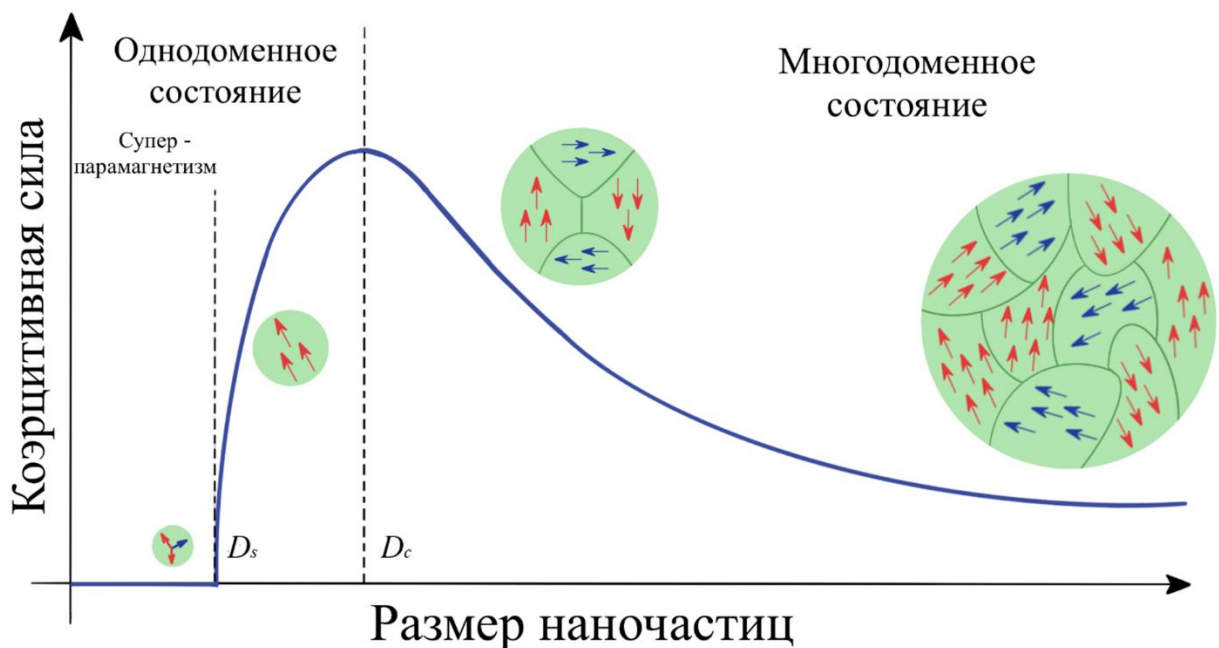


Рисунок 2 – Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц.

D_s - критический диаметр супермагнитных частиц, D_c - критический диаметр однодоменных частиц [17]

Магнитные домены определяются вкладом различных энергий. По мере увеличения общего числа магнитных доменов магнитостатическая энергия уменьшается. Переходные области между доменами, называемые доменными стенками, возникают в результате взаимодействия между собой обменной и магнитокристаллической энергии анизотропии. Магнитостатическая анизотропия также может быть уменьшена за счет образования замыкающих доменов, где намагниченность имеет направление, приблизительно параллельное поверхности образца. Этот результат является одним из

следствий принципа, известного как избегание полюсов, который выражает тот факт, что уменьшение количества свободных магнитных полюсов приводит к снижению магнитостатической энергии [22].

В большинстве ферромагнитных материалов отдельные моменты имеют тенденцию выравниваться параллельно друг другу, чтобы снизить обменную энергию. Обменная энергия минимальна, когда спины неспаренных электронов параллельны друг другу. Однако параллельное выравнивание спинов и, следовательно, атомных магнитных моментов увеличивает магнитостатическую энергию (E_{mc}). Как показано на рисунке 3, в большом намагниченном кристалле существуют сильные поля рассеяния сразу за пределами кристалла, и для уменьшения магнитостатической энергии целесообразно разделить кристалл на домены с антипараллельными направлениями намагниченности. Несмотря на то, что обменная энергия увеличена, она уравнивается уменьшением магнитостатической энергии. Как упоминалось ранее, доменные стенки – это области, в которых направление магнитных моментов постепенно изменяется от одного направления намагниченности домена к другому. Существуют два типа доменных стенок. Направления спинов могут изменяться либо вдоль оси, так называемые стенки Нееля, либо перпендикулярно границе раздела между доменами - стенки Блоха [21-24].

По расчетным данным размер одного домена $Nd_2Fe_{14}B$ может составлять ~300 нм [23, 24].

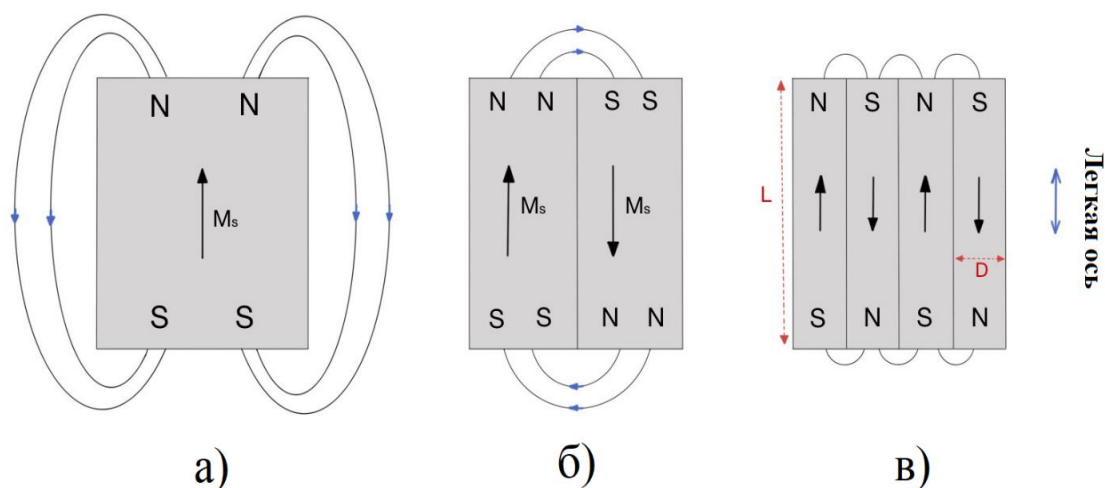


Рисунок 3 – Разделение однородно намагниченного одноосного ферромагнитного кристалла: а - не разделен, б - разделен на два и в - разделен на четыре домена [21, 22]

По литературным данным [26, 27], размер однодоменных частиц $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ составляет около 100-300 нм, что подтверждает актуальность разработки методов получения наноструктурированных магнитных сплавов.

Рынок постоянных магнитов

В 2019 году объем мирового рынка постоянных магнитов оценивался в 20,74 млрд долларов США. Ожидается, что он будет расти со среднегодовым темпом роста 5,9% с 2020 по 2027 год [28]. Рынок магнитных материалов (рисунок 4) в основном состоит из магнитотвердых и магнитомягких сплавов, а также сплавов для магнитной записи [29]. К магнитомягким материалам относят: Fe, ферриты (Ni-Zn и Mn-Zn), сплавы на основе Fe-Si. Для магнитной записи информации используют: маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, сплавы Co-Cr, CrO₂, Fe, а также сплавы Ni-Fe и Fe-Co. К магнитотвердым материалам относят сплавы: Nd-Fe-B, Sm-Co, Ba-Fe-O, Sr-Fe-O и Al-Ni-Co (альнико).

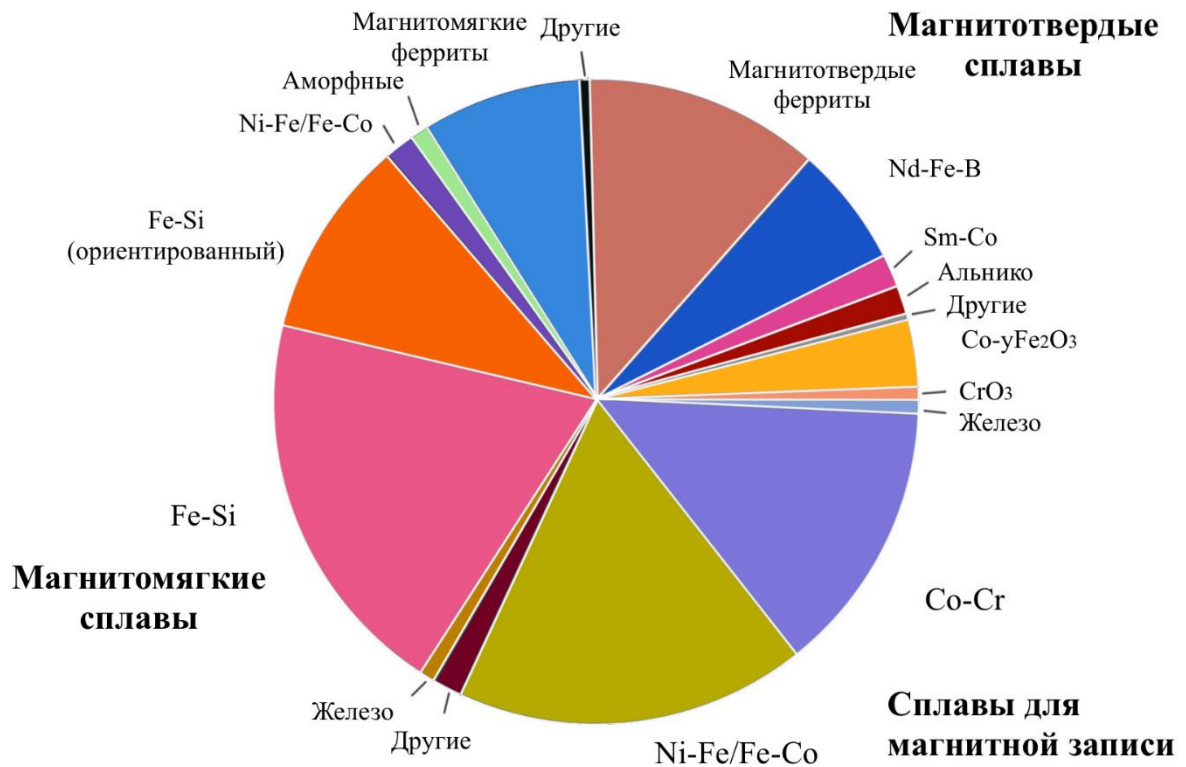


Рисунок 4 – Мировой рынок магнитных материалов [29]

В настоящее время в стоимостном выражении более половины рынка магнитотвердых сплавов занимают редкоземельные постоянные магниты (рисунок 5а). Объем производства редкоземельных постоянных магнитов составляет более 140 тыс. т в год [29]. На ферриты приходится почти вся оставшаяся доля. Из-за своей дешевизны они нашли широкое применение в радиотехнике, электронике, автоматике, вычислительной технике и т. д. Производство ферритов составляет примерно 1 млн т в год. Они на порядок дешевле редкоземельных магнитов, однако максимальный энергетическое произведение $((BH)_{\max})$ для $BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$ составляет всего 48 кДж/м³ [4].

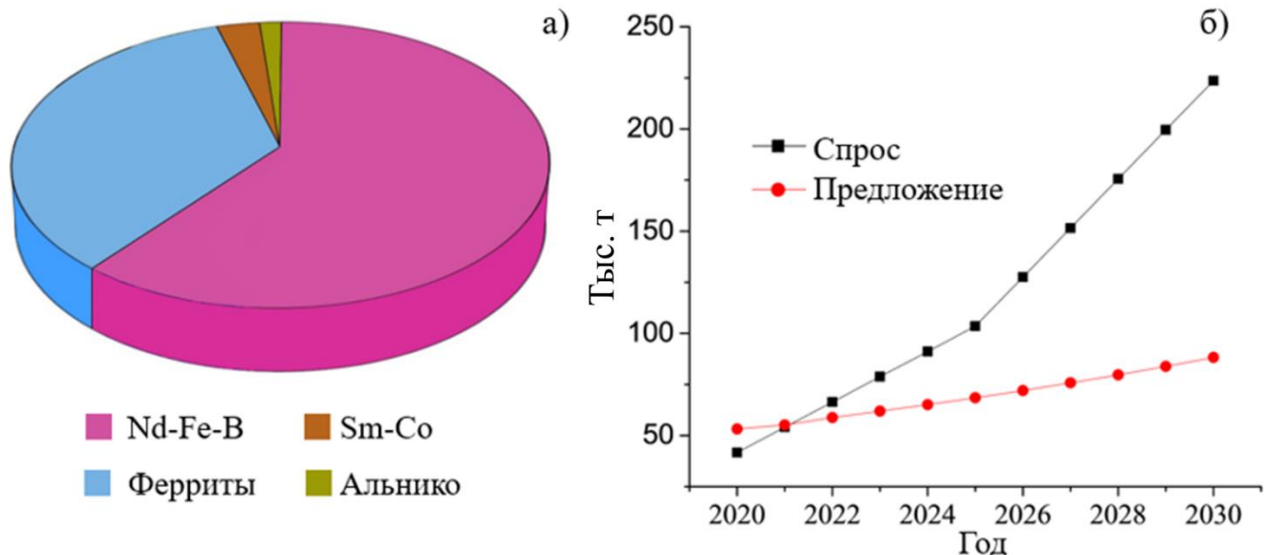


Рисунок 5 – а - структура мирового рынка постоянных магнитов в стоимостном выражении [28, 29], б - спрос и предложение на неодимовые магниты [28]

По результатам исследования рынка, ежегодно спрос на высокоэффективные неодимовые магниты растет приблизительно на 18%, а производство всего на 5% в год. Ожидается, что к 2030 году дефицит может составить 135000 тонн (рисунок 5б) [28].

Согласно сводкам геологической службы США на 2021 год, в 2010 году средняя цена на оксид неодима с содержанием 99,5% Nd_2O_3 составляла 88 долларов за кг, а в 2011 году она выросла до 195 долларов за кг, в следующие 5 лет цена постепенно снизилась до 39 долларов за кг. В 2020 г цена на Nd_2O_3 сохранилась на среднем уровне и составляет 47 долларов за кг [4]. В 2017 году Китай и некоторые европейские страны заявили, что через одно-два десятилетия двигатели внутреннего сгорания будут сняты с производства. По прогнозам, ожидается значительный рост количества электромобилей и увеличении их зависимости от тяговых двигателей с постоянными магнитами. Как ожидается, тенденция увеличения цен на неодим сохранится [30].

Постоянные магниты нашли широкое применение во многих областях техники (рисунок 6) и являются важными компонентами многих периферийных и основных устройств компьютера, бытовой электроники,

ветряных генераторов, магнитно-резонансных томографов и электротранспортных средств. Современные магнитные материалы лежат в основе систем хранения данных, телекоммуникаций, бытовой электроники и бытовой техники [28, 29]. Основными областями применения являются: автомобильная промышленность, потребительские товары и электроника, аэрокосмическая и оборонная промышленность, производство медицинского оборудования [31].



Рисунок 6 – Диаграмма областей применения постоянных магнитов в стоимостном выражении [29]

В связи с ростом промышленных секторов, спрос на магниты Nd-Fe-B быстро растет. Рост во всех секторах обусловлен развитием технологий и минимизацией экономических издержек на производство, например, [32-37]:

- Бытовые приборы и электроника – увеличение спроса на такую продукцию как: смартфоны, ноутбуки и бытовую электронику.
- Автомобилестроение – один из важных сегментов рынка, который, как ожидается, в ближайшие годы будет постоянно расти за счет электромобилей. Электродвигатели с постоянными неодимовыми магнитами, как правило, обеспечивают лучшую индукцию, экономят энергию, имеют малый вес и размер, генерируют больше энергии на единицу объема по сравнению с другими постоянными магнитами.

Магнит из стали МК является типичным примером магнитов, разработанных в 1930-х годах. Эти разработки привели к развитию постоянных магнитов и появлению ферритовых и Альнико-магнитов [11]. Однако в последние несколько десятилетий с появлением редкоземельных постоянных магнитов, развитие магнитотвердых материалов было очень стремительным. Максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ у

сегодняшних магнитов достигает значений почти в 60 раз больше, чем у стали КС. В 1960-х годах был разработан интерметаллический сплав SmCo_5 . Это первый высокоэффективный редкоземельный магнит. Постоянный магнит, изготовленный из такого сплава, позволил достигнуть $(BH)_{\max}=127\text{--}191$ кДж/м³ [38]. Позже был разработан сплав $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, имеющий высокую намагниченность и низкую магнитную анизотропию [39]. В результате процесса дисперсионного твердения образуется фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, окруженная граничной фазой типа SmCo_5 . Зерна сплава $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, окруженные фазой SmCo_5 , имеют высокую намагниченность и коэрцитивную силу. Этот сплав типа $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ с добавками Fe, Cu и Zr позволил увеличить $(BH)_{\max}$ до 264 кДж/м³ [40]. Основной недостаток этих магнитов — это сравнительно высокая стоимость входящих в их состав Sm и Co. В годы открытия самарий-кобальтовых магнитов 90% мировых поставок кобальта осуществляло государство Заир (Демократическая Республика Конго). В стране в те годы проходила гражданская война и за два года к 1979 году цены на кобальт выросли в шесть раз до 72 долларов США за 1 кг (450 долларов США за 1 кг в текущем выражении) [29]. Соответственно, цены на магниты выросли, что привело к интенсивному международному поиску альтернативного магнитотвердого сплава. В 1982 году это привело к открытию магнитной тетрагональной объемно-центрированной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которую Джон Кроат и др. [26, 41] получали методом прядения из расплава, а Масато Сагава и др. использовали методы порошковой металлургии, в последствии это привело к увеличению $(BH)_{\max}$ до 288 кДж/м³ [42]. Магнитные характеристики новой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ составляли: намагниченность насыщения $M_s=1273$ кА/м, магнитокристаллическая анизотропия $\mu_0 H_A=5730$ кА/м и температура Кюри $T_C=312^\circ\text{C}$ [42].

Благодаря своим превосходным магнитным свойствам и относительно низкой стоимости магниты $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ быстро вытеснили SmCo магниты, за исключением применения в высокотемпературных областях, требующих высоких значений T_C , фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеет относительно низкую T_C . С тех пор

улучшение характеристик неодимовых магнитов происходит за счет изменения состава, оптимизации процессов: подготовки слитков и порошков, прессования в магнитном поле и покрытия поверхности достигли производства магнитов промышленных масштабах с максимальным энергетическим произведением $(BH)_{\max}$ более 474 кДж/м^3 [43].

Тенденция роста применения постоянных магнитов в науке и технике, стала возможна благодаря открытию новых магнитных материалов и их постоянному усовершенствованию. Рост доли постоянных магнитов, на основе сплава Nd-Fe-B, на рынке магнитных материалов, обусловлен их применением в таких областях, как: электромобилестроение, электротехнике и для создания возобновляемых источников энергии (ветрогенераторов). Решение проблем по улучшению свойств и уменьшению стоимости, которые могут изменить масштабы промышленного применения данных магнитов, является актуальным.

1.2 Магниты на основе сплава Nd-Fe-B

Постоянные магниты Nd-Fe-B содержат большую часть фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Благодаря их высоким магнитным характеристикам они вскоре заменили дорогостоящие Sm-Co в высокотехнологичном оборудовании.

Для постоянных магнитов Nd-Fe-B характерно следующее:

1. Высокие значения магнитокристаллической анизотропии ($K \sim 5 \text{ МДж/м}^3$), которая приводит к увеличению коэрцитивной силы;
2. Большая величина магнитного дипольного момента, обеспечивающая высокую намагниченность насыщения ($B=1273 \text{ кА/м}$, из-за ферромагнитной связи между моментами Fe и Nd).

Структурные и магнитные свойства фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Кристаллическую структуру $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ изучали независимо друг от друга Хербст и др. [44], Гиворд и др. [45] и Шумейкер и др. [46]. Было установлено, что $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеет тетрагональную кристаллическую структуру с

параметрами решетки: $a=b=8,8 \text{ \AA}$ и $c=12,2 \text{ \AA}$. Каждая элементарная ячейка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ состоит из 68 атомов, из которых 56 атомов Fe, 8 - Nd и 4 - B расположены в восьмислойной структуре, как показано на рисунке 8.

Кристаллическая структура $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ представляет собой восьмислойную структуру, где в слоях атомов Nd расположены все атомы B, и они разделены слоями атомов Fe. В тригональных призмах, содержащих атомы бора, есть шесть кристаллографических различных ионных позиций, две позиции редкоземельных элементов и одна позиция бора (рисунок 8). Атом бора занимает центр этой тригональной призмы, образованной тремя ближайшими атомами железа выше и тремя – ниже, базисной плоскости. Эти призмы связывают слои Fe с Nd и B и способствуют стабильности тетрагональной структуры [44-46].

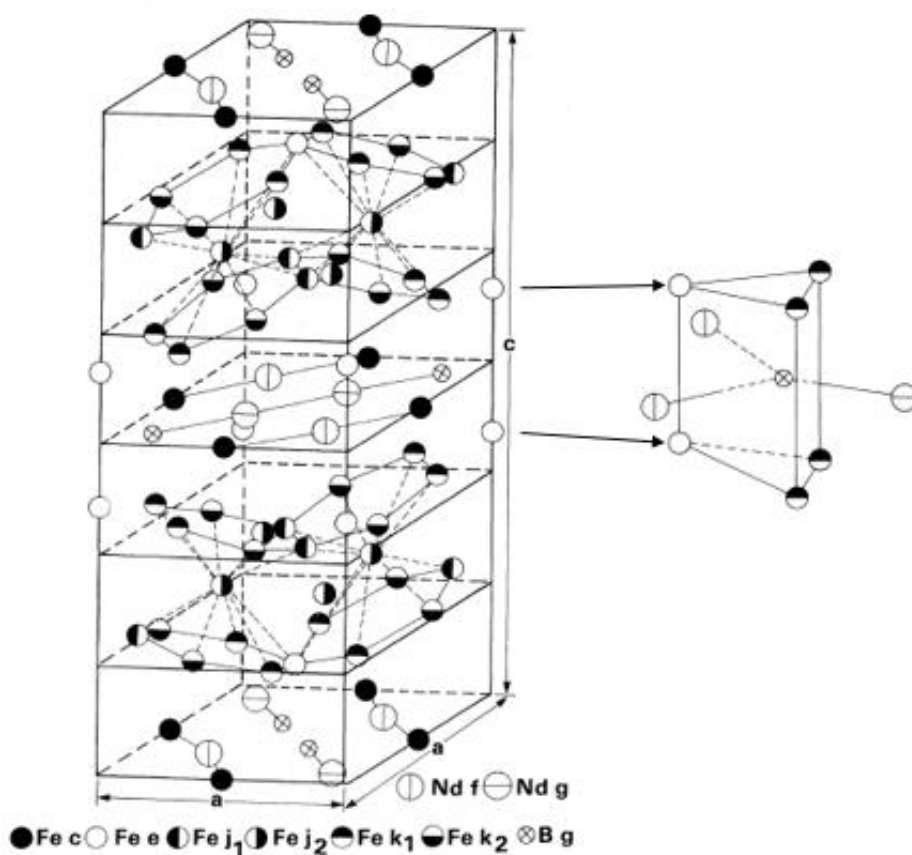


Рисунок 8 – Элементарная ячейка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [44]

Кристаллическая структура $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ определяет его свойства. Температура Кюри определяется суммарным обменным взаимодействием

между парами атомов Fe-Fe, Fe-Nd и Nd-Nd. Однако магнитный момент в атомах Nd возникает из-за 4f-электронов, толщина электрической оболочки которых составляет $\sim 0,3 \text{ \AA}$, что намного меньше межатомного расстояния в атомных парах Nd-Nd или Nd-Fe ($\sim 3 \text{ \AA}$). Следовательно, вклад этих пар атомов незначителен, а основной вклад в T_C вносит обменное взаимодействие Fe-Fe. Магнитный момент в атомах Fe в основном возникает из-за 3d-электронов с радиусом $0,125 \text{ нм}$. Если межатомное расстояние между атомами Fe-Fe больше $0,25 \text{ нм}$, происходят положительные обменные взаимодействия. Отрицательные обменные взаимодействия возникают при расстояниях менее $0,25 \text{ нм}$. Эти положительные и отрицательные эффекты противостоят друг другу, что приводит к слабому общему обменному взаимодействию, что приводит к относительно низкой $T_C \sim 310^\circ\text{C}$. Большая магнитокристаллическая анизотропия $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в основном связана с атомами Nd. Коэрцитивная сила резко увеличивается за счет взаимодействия анизотропных 4f-электронных облаков с электрическим полем кристалла. Это взаимодействие и спин-орбитальная связь приводят к преимущественному выравниванию магнитных моментов Nd вдоль определенного кристаллического направления и закреплению моментов [47]. Одноосная магнитная анизотропия $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ может быть выражена следующим образом:

$$E_a = K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \sin^4 \theta + K_3 V \sin^4 \theta \sin^4 \varphi, \quad (1.5)$$

где θ и φ – углы намагничивания относительно легкой оси.

Константа анизотропии первого порядка - K_1 отрицательна при $4,2 \text{ К}$ и увеличивается с температурой и становится положительной при 133 К , константа анизотропии третьего порядка K_3 положительна при $4,2 \text{ К}$ и уменьшается до значения, близкого к нулю, при комнатной температуре. Намагниченность насыщения (M_s) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в основном определяется магнитным моментом атомов Fe. Магнитный момент различен для атомов Fe в разных кристаллографических позициях. Железо на узлах $8j_2$ имеет наивысший момент $2,8 \mu_B$, узлы $4c$ имеют более низкий магнитный момент $1,95 \mu_B$ [1].

Магнитные характеристики $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Магнитные характеристики $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [24]

Температура	Анизотропия (при комнатной температуре)			Намагниченность
T_K	K_1	K_2	$\mu_0 H_a$	M_S
310°C	4,2 МДж/м ³	0,7 МДж/м ³	5332 кА/м	1281 кА/м

Высокие магнитные характеристики сплава Nd-Fe-B связаны с обменными взаимодействиями атомов в кристаллической структуре $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

1.3 Легированные магнитные сплавы Nd-Fe-B

Большое внимание ученых было уделено улучшению магнитных свойств путем легирования состава [12]. Обычно Nd и Fe заменяются другими элементами для увеличения, например, коэрцитивной силы, анизотропии, температуры Кюри. Однако замена одного элемента может привести к увеличению одной из характеристик, но также к ухудшению некоторых других [29]. Следовательно, обычно используется совместное замещение Nd и Fe в магнитах на основе Nd-Fe-B.

Магнитные сплавы Nd-Fe-X

После открытия $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ был проведен поиск других сплавов, которые могут обеспечить такие же высокие магнитные свойства. Сагава и др. провели систематический поиск в $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{72}\text{X}_{13}$ для X=B, C, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W, Pb и Bi и не смогли найти стабильного соединения с более высокой температурой Кюри и лучшими магнитными свойствами, чем $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Углерод может полностью заменить B в структуре $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, но магнитные характеристики получаемого $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ уменьшаются [48].

Магнитный сплав R-Fe-B

Редкоземельные элементы (R=La, Ce, Pr, Sm и др.) могут полностью замещать Nd в тетрагональной структуре $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, и их влияние на магнитные свойства изучено [24]. Сведения о магнитных свойствах различных соединений $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ были получены и исследованы Хербстом и др. Кризис 2010 года с поставками редкоземельных металлов вызвал интерес к поиску более распространенных и недорогих альтернатив Nd. Значительное внимание привлекли легкие редкоземельные элементы, такие как Ce и La. Однако собственные магнитные свойства, включая спонтанную намагниченность (H_s) и поле анизотропии (H_a) $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, намного уступают свойствам $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (таблица 1.3).

Таблица 1.3 - Магнитные свойства сплавов $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [24]

4 К				295 К			
Состав	M_s , мкВ/ион	$4\pi M_s$, кА/м	H_c , кЭ	M_s , мкВ/ион	$4\pi M_s$, кА/м	H_c , кЭ	T_c , °С
$\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	30,6	1178	12	28,4	1098	20	257
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	29,4	1170	26	23,9	931	26	151
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	37,6	1464	~200	31,9	1241	75	292
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	37,7	1472	~170	32,5	1273	73	312
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	33,3	1329	>200	30,2	1210	>150	343
$\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	17,9	732	19	17,5	708	24	388
$\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	13,2	525	~300	14,0	557	~220	377
$\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	11,3	454	~170	14,0	565	~150	324
$\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	11,2	454	>100	15,9	645	75	300
$\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	12,9	525	~260	17,7	716	8	281
$\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	18,1	732	~170	22,6	915	8	268
$\text{Yb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	~23	954	—	~23	955	—	251
$\text{Lu}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	28,2	1170	20	22,5	931	26	262
$\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	31,4	1265	18	27,8	1122	26	292
$\text{Th}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	28,4	970	~20	24,7	1122	26	208

При частичной замене Nd на Ce и обогащении границ зерен немагнитной фазой Ce/Nd наблюдается улучшение магнитных характеристик, особенно коэрцитивной силы [49].

В работе Ц. Джин и др. [50] представлена частичная замена Nd на La/Ce. Было выявлено, что неоднородное распределение La/Ce в фазе способствует обменному взаимодействию. Возникающая в результате обменное взаимодействие внутри отдельного зерна и магнитостатические взаимодействия между зернами обеспечивают гораздо более высокие характеристики по сравнению с однородно распределенным магнитом La/Ce.

Совместное легирование Ce-Co в системе Nd-Fe-B повышает температуру Кюри [51]. В 2018 году компания Тойота получила термостойкий магнит с пониженным содержанием неодима для электродвигателей при соотношении La:Ce 1:3 [52].

Помимо легких редкоземельных элементов, ученые обнаружили, что тяжелые редкоземельные элементы, особенно Tb и Dy, могут значительно повысить термическую стабильность и коэрцитивную силу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, но при этом уменьшается остаточная намагниченность. Tb и Dy по-прежнему являются незаменимыми легирующими элементами в магнитах $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ для высокотемпературных применений [52-58], 10-15 мас.% Dy/Tb обычно требуется для компенсации уменьшения коэрцитивной силы магнитов Nd-Fe-B из-за повышения рабочей температуры до 200°C. Из-за высокой стоимости, волатильности цен и проблем с поставками Dy/Tb это сильно сказывается на стоимости получаемых магнитов [54-59].

Сагава и Фудзимото из Intermetallics Co. Ltd, Киото, Япония, запатентовали способ производства спеченных магнитов Nd-Fe-B, имеющих высокую коэрцитивную силу. Сутью данного метода является формирования слоя, содержащего Dy и/или Tb, на поверхности основного материала, спеченного магнита Nd-Fe-B, а затем проведение процесса зернограницной диффузии для диффузии Dy и/или Tb путем нагрева материала до температуры, равной или ниже температуры спекания [60].

Ооно и др. представили новый метод диффузии по границам зерен с порошком эвтектического сплава Dy-Ni-Al, который позволил Dy проникать в спеченные пластины Nd-Fe-B толщиной 5 мм [61]. Диффузия по границам зерен позволяет предпочтительно распределять Dy, что в свою очередь улучшает коэрцитивную силу без какого-либо заметного снижения остаточной намагниченности. Другие исследователи изучали эффекты зернограницной диффузии с различными системами сплавов, содержащих Dy, включая Dy-Cu, Pr-Cu, и Pr-Dy-Cu [62], Dy-Fe-Cu [63], DyF₃ [64-66] и Dy-Ni-Al [67]. Исследован механизм увеличения коэрцитивной силы методом диффузии по границам зерен в спеченных магнитах Nd-Fe-B. Было обнаружено, что образование (Nd, Dy)₂Fe₁₄B во внешней области зерен Nd₂Fe₁₄B и в присутствии фазы, богатой Nd-Dy, в области границ зерен увеличивают коэрцитивную силу. Первое увеличивало поле зародышеобразования, а второе ослабляло межзеренное обменное взаимодействие - оба эти фактора способствовали улучшению свойств [68]. Изменения полезных свойств были также обнаружены в магнитах Nd-Fe-B, легированных Dy₂O₃ [69].

Высокая цена Dy на мировом рынке, делает магниты на основе (Nd, Dy)₂Fe₁₄B применимыми только в особых целях [28].

Магнитные сплавы Nd-Fe-B с частичной заменой Fe

Одним из основных недостатков постоянных магнитов Nd-Fe-B является их низкая температура Кюри и плохая термическая стабильность. Замещение Fe на другие переходные металлы позволяет решить данную проблему. Кобальт может замещать Fe в тетрагональной структуре Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B во всем диапазоне $0 \leq x \leq 1$ [70, 71].

Частичное замещение Fe на Co увеличивает температуру Кюри, с незначительным снижением коэрцитивной силы, поскольку константы обмена J_{Co-Co} и J_{Co-Fe} больше, чем J_{Fe-Fe} . Такой вывод можно сделать по кривой Бете-Слейтера (рисунок 9).

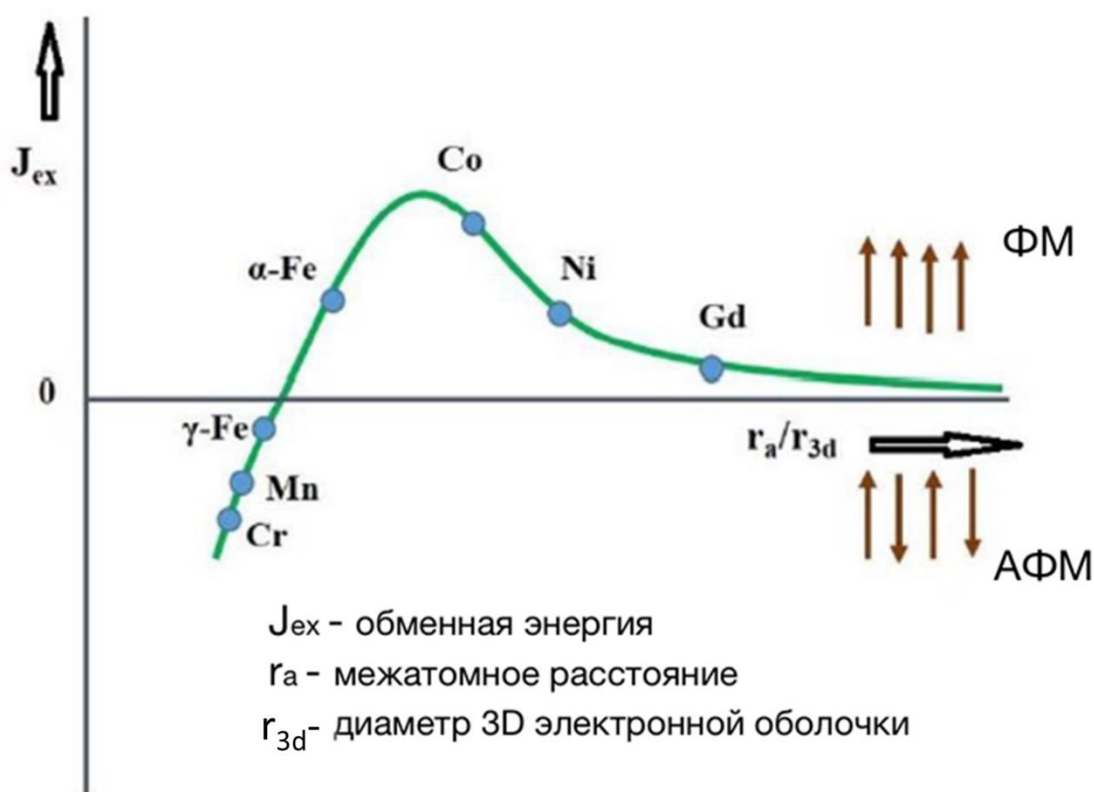


Рисунок 9 – Кривая Бете-Слейтера [12]

Различие в микроструктуре Co замещенных магнитов Nd-Fe-B может приводить к различным эффектам. Систематическое исследование магнитных свойств в системе $Nd_{16}Co_xFe_{77-x}B_7$ показано в таблице 1.4, из которой видно, что T_C монотонно увеличивается с увеличением содержания Co. Однако коэрцитивная сила, намагниченность и $(BH)_{max}$ немного снижаются. А. Боллеро и др. [72] и С. Ронг и др. [73] исследовали эффект замещения Fe на Co в магнитах, полученных формированием из расплава $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe и измельченных в шаровой мельнице. Они обнаружили, что частичное замещение Co в магнитотвердой фазе улучшает намагниченность насыщения, коэрцитивную силу и $(BH)_{max}$. Добавление Co в твердую фазу может привести к взаимной диффузии переходных металлов, а также к усилению обменной связи между двумя фазами [73-74].

Таблица 1.4 - Магнитные характеристики и T_c легированных Со магнитов

Nd-Fe-B

Состав	B_r , Т	H_c , кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м ³	T_c , °С	Лит.
Nd ₁₆ Fe ₇₇ B ₇	1,26	812	295	318	[45]
Nd ₁₆ Fe _{76,95} Co _{0,05} B ₇	1,23	988	280	374	
Nd ₁₆ Fe _{76,9} Co _{0,1} B ₇	1,22	373	275	433	
Nd ₁₆ Fe _{76,8} Co _{0,2} B ₇	1,11	345	228	490	
Nd ₁₆ Fe _{76,7} Co _{0,3} B ₇	1,08	290	216	553	
Nd ₁₆ Fe ₇₉ B ₆ + 20 мас.% Fe	—	398	108	—	[73]
Nd ₁₆ Fe ₆₉ Co ₁₀ B ₆ + 20 мас.% Fe		478	135		
Nd ₁₆ Fe ₆₄ Co ₁₅ B ₆ + 20 мас.% Fe		557	167		
Nd ₁₆ Fe ₅₉ Co ₂₀ B ₆ + 20 мас.% Fe		540	166		
Nd ₁₆ Fe ₅₄ Co ₂₅ B ₆ + 20 мас.% Fe		530	158		
Nd ₁₆ Fe ₄₉ Co ₃₀ B ₆ + 20 мас.% Fe		462	125		
Nd ₁₆ Fe ₂₉ Co ₅₀ B ₆ + 20 мас.% Fe		410	86		
(Nd _{0,8} Dy _{0,2}) ₁₃ (Fe _{0,95} Co _{0,05}) ₈₁ B ₆	0,44	1530	38	—	[74]
(Nd _{0,8} Dy _{0,2}) ₁₃ (Fe _{0,92} Co _{0,08}) ₈₁ B ₆	0,48	1540	42		
(Nd _{0,8} Dy _{0,2}) ₁₃ (Fe _{0,90} Co _{0,10}) ₈₁ B ₆	0,51	1560	43		
(Nd _{0,8} Dy _{0,2}) ₁₃ (Fe _{0,87} Co _{0,13}) ₈₁ B ₆	0,49	1590	42		
(Nd _{0,8} Dy _{0,2}) ₁₃ (Fe _{0,85} Co _{0,15}) ₈₁ B ₆	0,46	1580	40		
Nd _{9,5} Fe _{51,5} Co ₂₀ B ₁₅ Nb ₄	0,61	754	56	—	[76]
Nd ₉ Fe _{51,5} Co ₂₀ B _{15,5} Nb ₄	0,8	784	94		
Nd _{13,7} Fe _{73,5} Co _{6,7} Ga _{0,5} B _{5,6}	0,85	—	—		

Эти исследования показывают, что добавление Со вызывает существенно разные эффекты в Nd₂Fe₁₄B и Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe. Для метода быстрой закалки из лент обычно предполагается, что соотношение Fe-Co одинаково в Nd₂(Fe, Co)₁₄B и (Fe, Co); аналогичные наблюдения также сообщаются для легированных порошков [73, 74].

Легирование сплава Nd-Fe-B элементами, такими как: Dy (для замены Nd) или Co (для замены Fe) проводят для улучшения магнитных характеристик. Но легирование не всегда оправдано из-за роста стоимости получаемых магнитов.

1.4 Методы получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B

Можно выделить две группы методов получения наноструктурированного сплава (НСС) Nd-Fe-B:

- «сверху-вниз» (англ. «top-down») метод получения, при котором наночастицы получают путем уменьшения (измельчения) более крупных частиц;
- «снизу-вверх» (англ. «bottom-up») метод получения, при котором наночастицы образуются за счет взаимодействия атомов и молекул.

В промышленности для получения НСС Nd-Fe-B используют способы «сверху-вниз» так называемые физические методы [12, 28,29].

В литературе способы получения «снизу-вверх» НСС Nd-Fe-B, также называют химическими методами.

1.4.1 Физические методы получения наноструктурированного сплавов Nd-Fe-B

Физические методы являются наиболее распространенными методами получения магнитных порошков сплава Nd-Fe-B, такими как прядение из расплава с быстрым охлаждением [77-81], дуговая плавка [82]. Сплав Nd-Fe-B, полученный таким способом, состоит из больших, многодоменных частиц. Для получения однодоменных наночастиц и увеличения коэрцитивной силы, вышеуказанными способами сплав Nd-Fe-B подвергается дополнительным процессам измельчения, таким как механическое измельчение [70, 83-85] или гидрирование-диспропорционирование-десорбция-рекомбинация (HDDR) [86-93].

В производстве магнитов типа Nd-Fe-B используют комбинации вышеуказанных методов (рисунок 10) [94]. Далее из полученных мелкодисперсных порошков изготавливают связанные [95] или спеченные магниты [96-98].

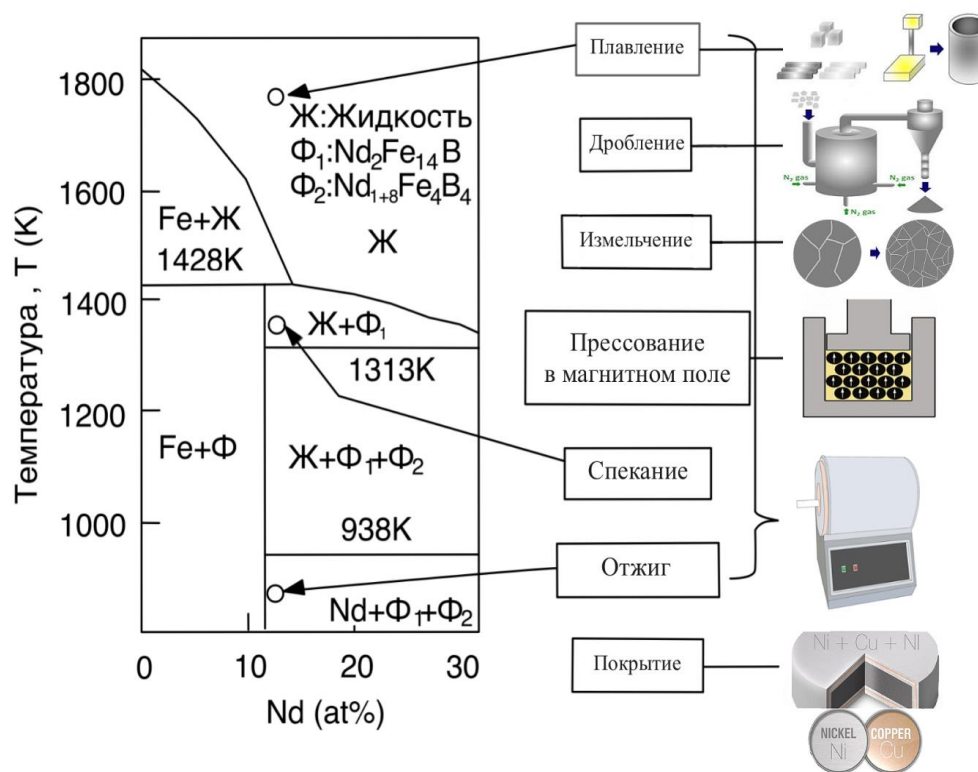


Рисунок 10 – Процесс производства спеченных магнитов Nd-Fe-B и фазовая диаграмма трехкомпонентной системы Nd-Fe-B [95]

На рисунке 10 показан процесс производства магнитов Nd-Fe-B с трехкомпонентной фазовой диаграммой Nd-Fe-B.

На первых этапах важной задачей является получение сплава и его дальнейшее измельчение [81].

Метод прядения из расплава.

Процесс прядения из расплава включает в себя выброс струи расплавленного сплава в инертной атмосфере на быстро вращающееся колесо с охлаждением (рисунок 11) [16]. Этот метод позволяет получать сплав в форме чешуек и лент с шириной около 4-6 мкм [12].

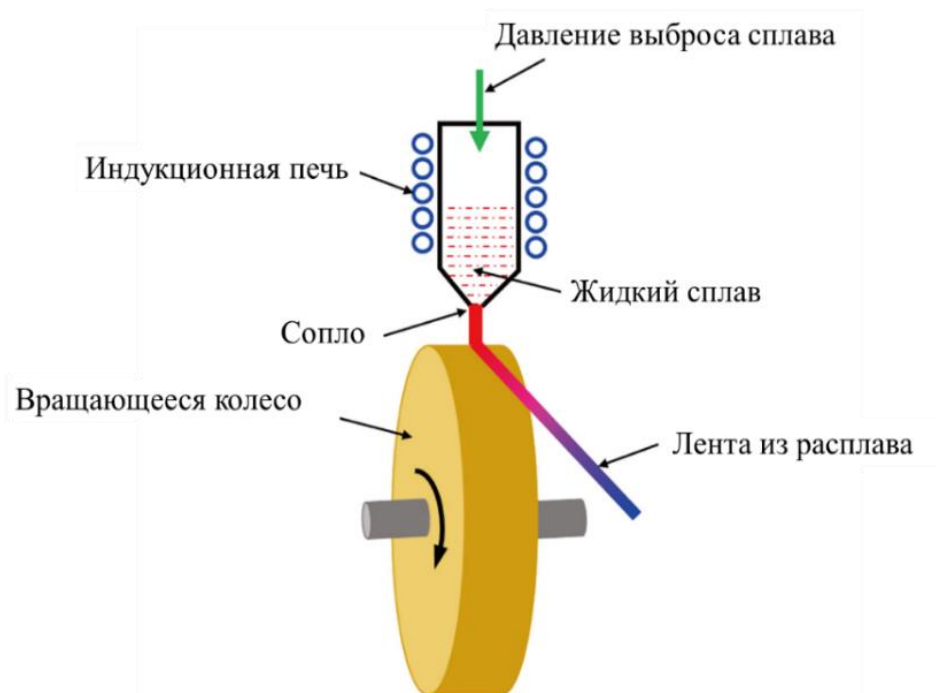
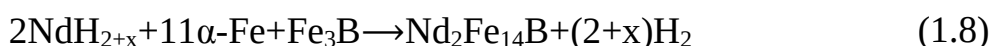


Рисунок 11 – Схема метода прядения из расплава

Полученные ленты подвергают процессу HDDR или механохимическому измельчению для получения необходимого наноразмерного порошка [99].

Процесс гидрирование-диспропорционирование-десорбция-рекомбинация (HDDR).

Процесс HDDR – это метод уменьшения размера зерна сплава Nd-Fe-B за счет процессов гидрирования и дегидрирования (рисунок 12). Можно предположить, что ожидаемые реакции HDDR процесса протекают в соответствии со следующими уравнениями [29]:



В процессе гидрирования в атмосфере водорода ($P > 15$ Мпа, $T = 20\text{--}200^\circ\text{C}$) в вакуумную печку помещают довольно крупные порошки сплава Nd-Fe-B и получают хрупкий крошащийся сплав. Это явление объясняется тем, что увеличивается объем решетки в процессе абсорбции водорода на 4,8% для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{2,7}$ и 16,4% для NdH_3 (уравнение реакции 1.6). Стадия процесса

диспропорционирования протекает при температурах 700-900°C, при этом $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ разлагается на NdH_2 , $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_2B во время термообработки в водороде (уравнение реакции 1.7). На последующем этапе дегидрирования-рекомбинации, во время термообработки в вакууме водород удаляется из NdH_2 , и Nd , Fe и Fe_2B рекомбинируются в мелкие зерна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (уравнение реакции 1.8).

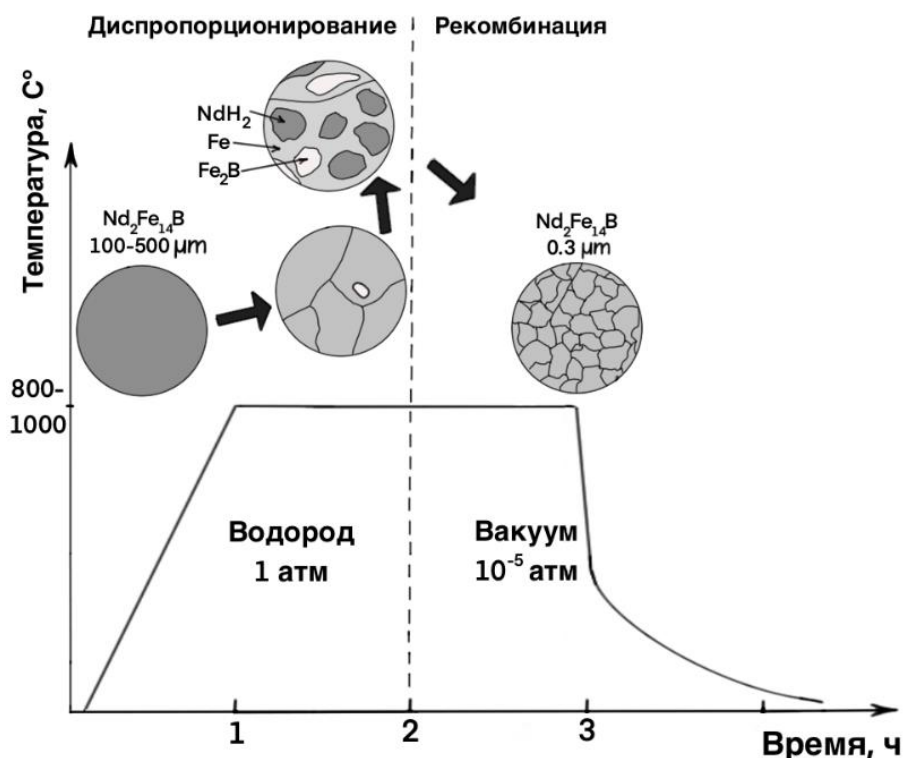


Рисунок 12 – Схематическая иллюстрация процесса HDDR [28]

Такешита и Накаяма [88, 89] и Харрис и др. [90] в 90-х годах прошлого столетия разработали способ получения порошков Nd-Fe-B с использованием процесса HDDR. В течение 30 лет магнитные свойства полученных порошков Nd-Fe-B методом HDDR улучшались [91, 92]. Ватанабэ и др. [93] сообщали о спеченных магнитах Nd-Fe-B с высокой коэрцитивной силой – 1980 кА/м и плотностью магнитного потока - 1138 кА/м, полученных с использованием процесса HDDR.

Механохимический метод.

Механохимический метод – это метод измельчения твердого порошка, в котором при помощи механического воздействия создаются дефекты, при дальнейшем воздействии происходит разрушение, что приводит к образованию мелкодисперсных порошков. В местах соударения возникает высокая температура, вследствие чего могут происходить химические реакции [100, 101]. Исходный материал может быть в виде порошков или предварительно сплавленных слитков Nd-Fe-B [83-85, 102].

На рисунке 13а, б представлен принцип действия одного из типов механохимического измельчения – планетарной шаровой мельницы. Во время измельчения на частицы и мелющие шары воздействует центробежная сила, которая возникает из-за вращения реактора и планетарного диска. Сила, возникающая при измельчении, приводит к трению и ударам вследствие чего происходит измельчение порошков (рисунок 13б). Трение вызывается движением мелющих шаров, скользящих по внутренней стенке размольной камеры. Удары возникают вследствие столкновений шаров с шарами и шаров с внутренней стенкой размольной камеры (рисунок 13а) [101].

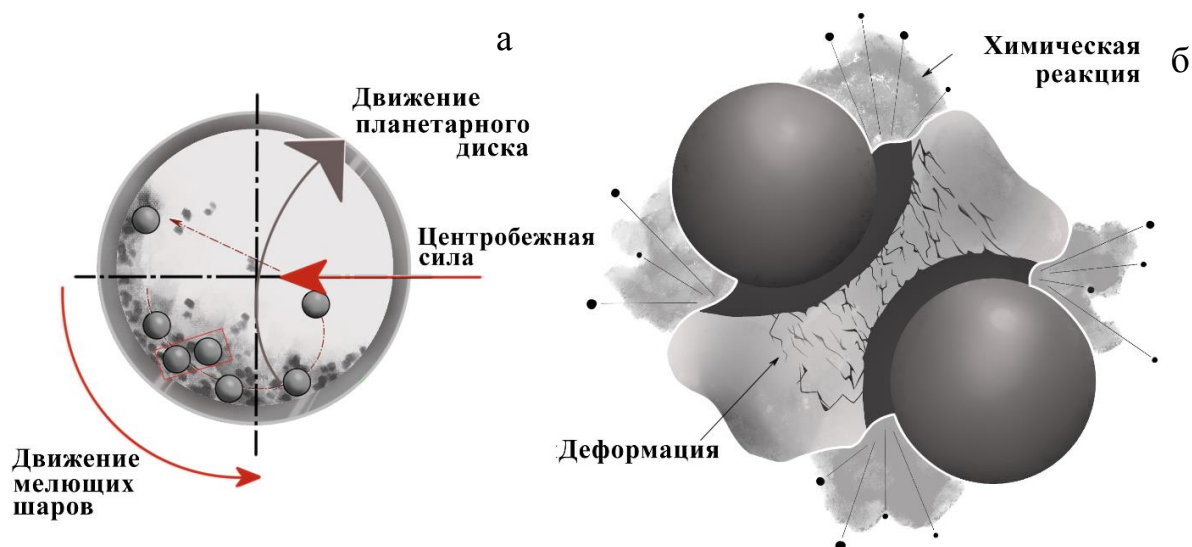


Рисунок 13 – Принцип действия планетарно шаровой мельницы: а - горизонтальный разрез размольной камеры, б - процесс удара шаров с порошком

В таблице 1.5 приведены магнитные свойства наноструктурированного сплава Nd-Fe-B, полученного методом механохимического измельчения.

Таблица 1.5 - Магнитные свойства наноструктурированного сплава Nd-Fe-B, полученного методом механохимического измельчения

Стехиометрический состав	Размер частиц, нм	Магнитные свойства		Лит.
		H _c , кЭ	(BH) _{max} , кДж/м ³	
Nd ₁₅ Fe ₇₇ B ₈	—	12,8	102	[103]
Nd ₂ Fe ₁₂ Co ₂ B	50-100	94	—	[104]
Nd ₁₅ Fe _{79-x} Co _x B _{6+y} (мас. %) α-Fe (при x=17,5 и y=20)	—	15,4	167	[72]
Nd ₂ Fe ₁₄ B	~90	11	—	[105]
Nd ₂ Fe ₁₂ Co ₂ B		5		
Nd ₂ Fe _{11,49} Co ₂ Al _{0,17} Cr _{0,34} B		11,6		
Nd ₂ Fe _{11,49} Co ₂ Al _{0,17} Cr _{0,34} B/Fe (10 мас. % Fe)		10,1		
Nd ₂ Fe _{11,49} Co ₂ Al _{0,17} Cr _{0,34} B/Fe (37,5 мас. % Fe)		8,6		
Nd ₇ Fe _{82,5} Co _{6,5} Zr _{0,5} B _{3,5}	—	4,2	129	[73]
Nd ₈ Fe ₇₈ Co ₉ Si ₁ B ₄		5	149	
Nd ₉ Fe ₇₇ Co _{8,5} Si ₁ B _{4,5}		6	147	

Ленты, полученные методом прядения из расплава, измельчают механохимическим методом. Шульц и др. впервые получили порошок сплава Nd-Fe-B путем механического легирования, с последующей термической обработкой [103].

В настоящее время для получения магнитов на основе сплава Nd-Fe-B используются физические методы. Но физические методы имеют ряд недостатков, такие как высокая энергозатратность и продолжительность

процесса, многоэтапность, необходимость использования сложного оборудования, широкий гранулометрический состав получаемых порошков, а также необходимость использования в качестве сырья дорогостоящих металлов высокой чистоты. Эти недостатки отражаются на себестоимости продукции. Разработка альтернативных методов получения является актуальной.

1.4.2 Химические методы получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B

Существует много работ по получению НСС Nd-Fe-B с применением химических методов синтеза, включая метод Печини [106-113], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [114-118], темплатный синтез [119-121], гидротермальные методы [122, 123] и др. Все указанные методы включают следующие этапы:

1. Синтез полупродуктов, содержащих Nd, Fe и B;
2. Получение НЧ фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ восстановительно-диффузионным процессом;
3. Удаление побочных продуктов.

Во всех представленных методах отличается только первая стадия синтеза полупродуктов, последующие стадии аналогичны.

Размер наночастиц можно легко контролировать, меняя температуру, pH, время, концентрацию раствора и другие параметры реакции [108]. Их также легче легировать, добавляя соли металлов для улучшения магнитных свойств [114]. Кроме того, химические методы имеют много других преимуществ, таких как более однородная морфология, меньшее потребление энергии и более низкая стоимость сырья [109]. Однако из-за химической нестабильности НСС Nd-Fe-B и высокого восстановительного потенциала Nd^{3+} порошки Nd-Fe-B легко окисляются [112]. Таким образом, химический

синтез НСС Nd-Fe-B осложняется его высокой реакционной способностью [50].

Синтез наноструктурированного сплава Nd-Fe-B методом Печини.

Опубликовано много работ, посвященных методу синтеза НСС Nd-Fe-B методом Печини [53-54, 106-113].

Общая технология получения НСС Nd-Fe-B методом Печини заключается в следующем: требуемое количество соли неодима (NdCl_3 или $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$), соли железа (FeCl_3 или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) и борной кислоты (H_3BO_3) растворяют в дистиллированной воде, затем отдельно приготовленный водный раствор лимонной кислоты и этиленгликоля добавляют к раствору солей металлов при интенсивном перемешивании. Лимонную кислоту и этиленгликоль используют в качестве хелатирующих лигандов ионов металлов и в качестве сшивающего агента для образования полимерной матрицы [106]. Смешанный раствор при нагревании ($80-90^\circ\text{C}$) приводят к образованию вязкого геля. После гель обезвоживают и прокаливают при $800-900^\circ\text{C}$ и получают смесь оксидов. Проводят восстановительно-диффузионный процесс смеси оксидов с восстанавливающими агентами (CaH_2 или металлический Ca). Образовавшийся НСС Nd-Fe-B промывают от образовавшегося побочного продукта CaO (рисунок 14).

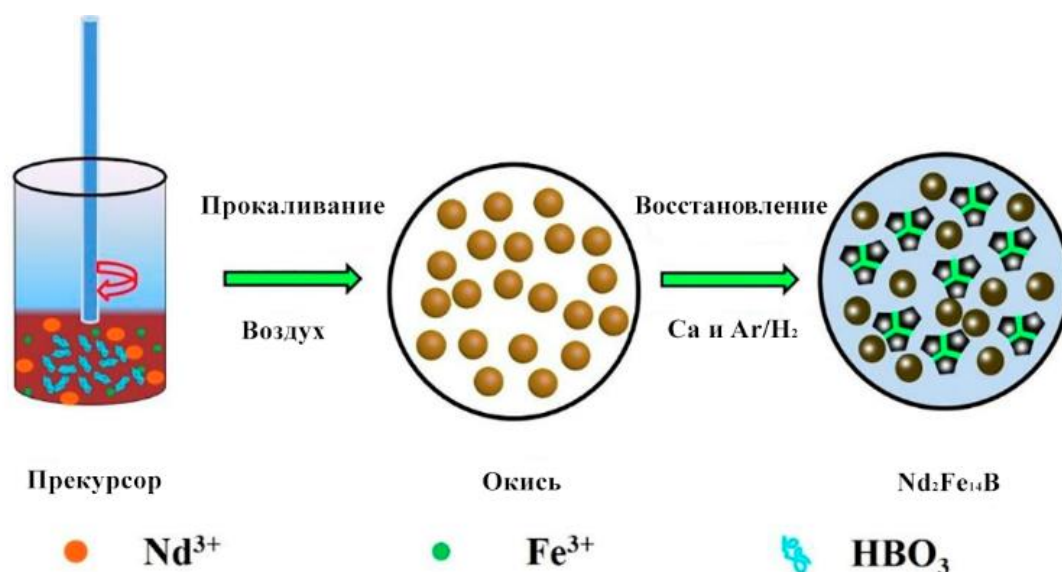


Рисунок 14 – Схема получения НСС Nd-Fe-B методом Печини [106]

Рахими Х. и др. [107] для получения НСС Nd-Fe-B методом Печини использовали хлоридные и нитратные прекурсоры: $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 и Nd_2O_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 . Полученный гель прокаливали и получали смесь оксидов: Nd_2O_3 , NdBO_3 , NdFeO_3 , Fe_2O_3 и B_2O_3 . Смесь оксидов восстанавливали при высоком вакууме с использованием CaH_2 в качестве восстановителя при 800°C . Средний размер полученных частиц НСС Nd-Fe-B составлял 30 нм и 65 нм из хлоридных и нитратных солей соответственно. Магнитные свойства данных порошков представлены в таблице 1.6.

Ма Н. Х. и соавторы [110] подвергали полученный гель термической обработке при 220°C при этом происходило самовозгорание геля. Восстановительно-диффузионному процессу подвергали порошки и прессованные гранулы. Авторы сравнили магнитные свойства образцов между образцами в виде гранул и порошка. Установлено, что спрессованные гранулы для восстановления более эффективны и образцы, полученные данным способом, имеют более высокую коэрцитивную силу, чем образец, восстановленный в виде порошка.

В работе [106] гель получали растворением солей, содержащих неодим, железо и бор, в смеси ацетона и воды в соотношении 1:1, при нагревании до 80°C в течение 2 ч. Смесь оксидов, полученную после отжига геля, смешивали с Са и KCl и подвергали восстановительно-диффузионному процессу в атмосфере Ar и H_2 , соответственно. В данной работе KCl использовался для создания расплавленной среды, а гранулы Са в качестве восстанавливающего агента. Промывку НСС Nd-Fe-B от СаО проводили раствором NH_4Cl в метаноле. НСС Nd-Fe-B, полученный в данной работе, имел коэрцитивную силу 4,8 кЭ и остаточную намагниченность $55 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ перед промывкой. Однако эти значения изменились до 2,0 кЭ и $116 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ после промывки (таблица 1.6).

Дехери и др. сообщили о методе синтеза наночастиц Nd-Fe-B, которые обладают коэрцитивной силой около 3,9 кЭ и остаточной намагниченностью 102,3 А·м²/кг [108].

Данные по магнитным свойствам НСС Nd-Fe-B, полученных методом Печини, представлены в таблице 1.6.

Метод Печини имеет такие преимущества как контроль состава, формы и размера получаемых частиц. Однако этот метод приводит к загрязнению побочными продуктами, например, образуется коксовый остаток органических соединений после отжига геля, что ухудшает магнитные свойства получаемого НСС Nd-Fe-B.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) наноструктурированного сплава Nd-Fe-B.

Имеется ряд работ [114-117], в которых НСС Nd-Fe-B получают методом СВС. В данном методе соли металлов Nd, Fe, В и глицин, выступающий в роли инициатора возгорания, растворяют в деионизированной воде, после чего облучают микроволнами и получают мелкодисперсные порошки оксидов Nd, Fe и В. Наноструктурированный сплав Nd-Fe-B получают восстановительно-диффузионным процессом. Для этого порошки оксидов смешивают с восстановителем СаН₂ или Са и подвергают термообработке в вакуумной печи при 800-900°С. Продукт промывают от побочного СаО и сушат в вакууме. На рисунке 15 представлено схематическое изображение СВС наноструктурированного сплава Nd-Fe-B.

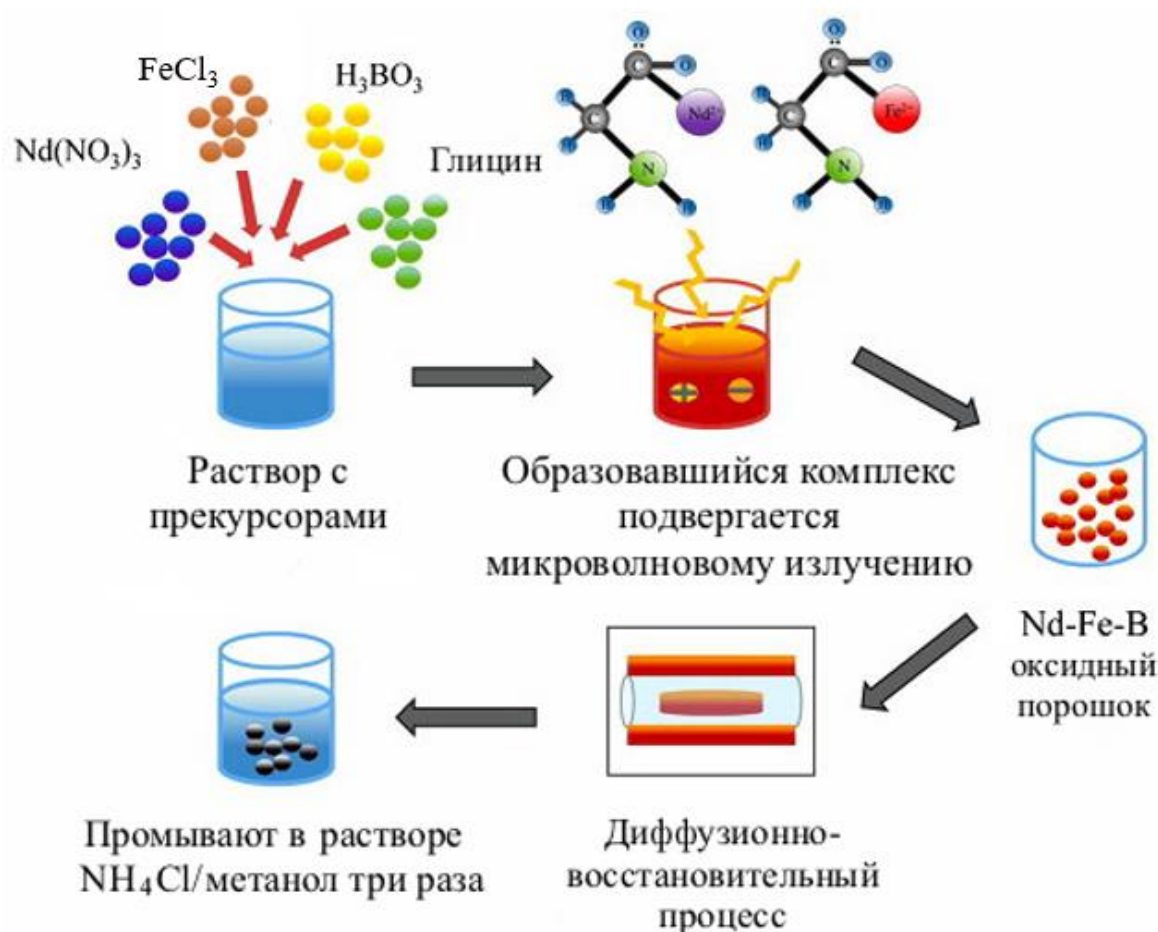


Рисунок 15 – Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурированного сплава Nd-Fe-B [63]

Рамануджан и др. [115] методом СВС получили порошок с коэрцитивной силой $\sim 8,0$ кЭ после удаления CaO. В данной работе изучалось влияние мощности микроволнового излучения на размер частиц. Авторы утверждают, что микроволновое облучение приводит к быстрому нагреванию, и изменение мощности микроволн изменяет скорость нагрева, что приводит к изменению скорости зарождения и роста частиц Nd-Fe-B. В свою очередь, это может повлиять на размер и форму частиц (рисунок 16 а, б, в).

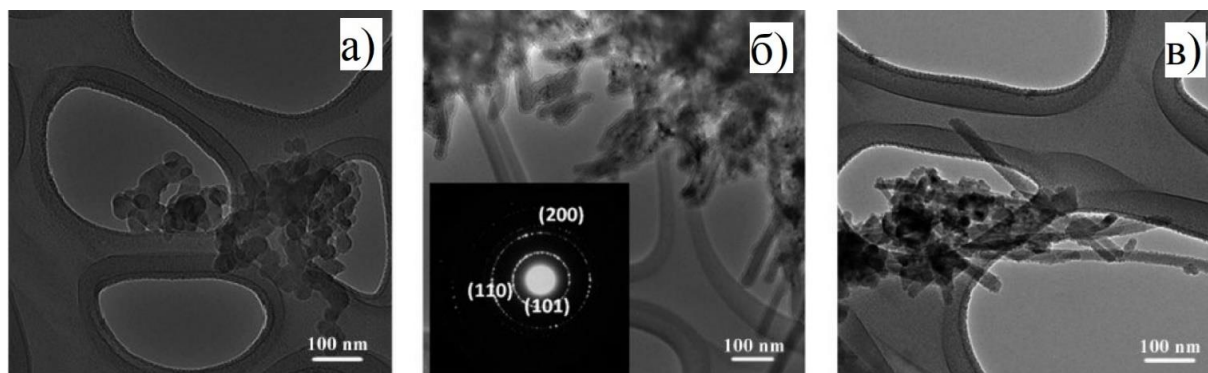


Рисунок 16 – ПЭМ изображение восстановленных наночастиц Nd-Fe-B, синтезированных при разных мощностях микроволн: а - сферические частицы (80 Вт), б - наностержни (400 Вт) и в - неоднородные частицы (800 Вт) [115]

Данные по магнитным свойствам НСС Nd-Fe-B, полученных методом СВС, представлены в таблице 1.6.

Недостатком данного метода является использование органического прекурсора для получения оксидов Nd, Fe и В.

Темплатный синтез НСС Nd-Fe-B.

Темплатный синтез – это процесс получения наночастиц в матрице (темплате) с определенными пространственными ограничениями, он позволяет получать частицы определенной формы и размера [119]. В качестве матрицы используют блок-сополимеры, цеолиты, жидкие кристаллы.

Авторы Вакаяма Х. и Енекура Х. в своих работах [119-121] сообщали о темплатном методе синтеза НСС Nd-Fe-B. В работе трис (2,4-пентандионата) неодим (III), трис (2,4-пентандионата) железа (III) и 1,1-бис (4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил) ферроцена, растворяли в 0,5% растворе полистирола в толуоле. В качестве блок-сополимера использовали b-поли (2-винилпиридина). После полученный раствор перемешивали в течение 3 ч при температуре 90°C. Далее раствор сушили и прокаливали для получения оксидов. Для получения сплава Nd-Fe-B из оксидов провели восстановительно-диффузионный процесс. Полученные порошки НСС Nd-Fe-B промывали от побочного продукта CaO и сушили в вакууме.

Для равномерного распределения прекурсоров в блок-сополимере проводили центрифужное покрытие. Распределение прекурсоров в блок-сополимере представлено на рисунке 17а. Полученные НЧ оксидов Nd, Fe и В имели диаметр 30 нм, а расстояние между ними в блок-сополимере равно 60 нм (рисунок 17а). Порошки после промывки содержали тетрагональную фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, с размером кристаллов около 300 нм (рисунок 17б). Данные НЧ имели коэрцитивную силу 3,5 кЭ и намагниченность насыщения $158 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Намагниченность насыщения составляла 93,5% от теоретического значения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) [119].

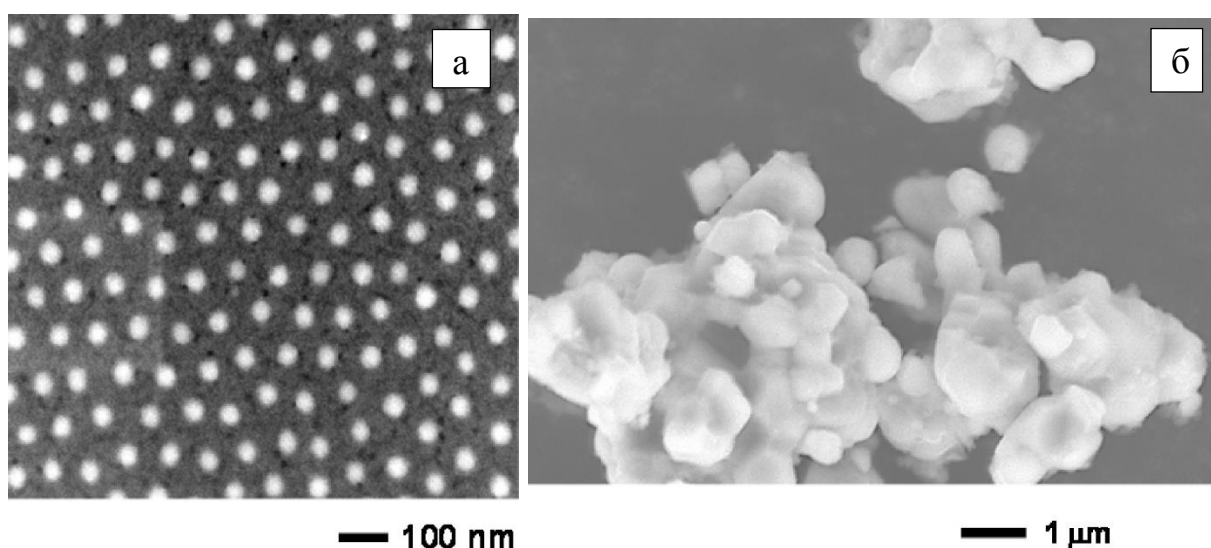


Рисунок 17 – СЭМ изображение: а - раствора, содержащего блок-сополимер и прекурсоры Nd-Fe-B, после центрифугирования, б - частицы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после отжига и промывки [120]

Магнитные характеристики НСС Nd-Fe-B, полученного темплатным методом, представлены в таблице 1.6.

Недостатком данного метода является плохой контроль реакции конденсации, поскольку она сильно зависит от температуры, pH и влажности. Так же форма и размер полученных в темплате НЧ не сохраняются после удаления темплата с последующей высокотемпературной термообработкой. В случае применения органических темплатов также наблюдается образование побочных продуктов (соединений углерода).

Гидротермальный метод синтеза нанопорошков сплава Nd-Fe-B.

Гидротермальный синтез – это метод получения НЧ неорганических материалов в водных средах при повышенной температуре и давлении, в закрытых системах [122-124].

Магнитные характеристики НСС Nd-Fe-B, полученных гидротермальным методом, представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 - Состав и магнитные характеристики НСС Nd-Fe-B, синтезированных химическими методами

Метод синтеза	Состав	До промывки		После промывки		Размер частиц нм	Лит.
		H _c , кЭ	M _s , А·м ² /кг	H _c , кЭ	M _s , А·м ² /кг		
Метод Печини	Nd ₂ Fe ₁₄ B	–	–	3,32	127,7	30	[107]
				1,82	122,8	65	
	Nd _{15-x} Dy _x Fe _{77,5} B _{7,5} (x =2,0)		–	20,9	–	60	[53]
	Nd ₂ Fe ₁₄ B	6,1	20,7	3,9	102,3	50	[108]
	Nd ₂ Fe ₁₄ B	4,8	55	2	116	–	[106]
	Nd ₂ Fe ₁₄ B	–	–	1,76	~60	271	[112]
Микро-волновый	Nd ₁₂ Dy ₃ Fe ₆₇ Co ₁₀ B ₈	–	–	14,5	~140	10-120	[114]
	Nd ₂ Fe ₁₄ B	–	–	8,0	~ 40	80	[115]
	Nd ₂ Fe ₁₄ B	–	–	9,0	65	62	[116]
	Nd ₁₅ Fe ₆₇ Co ₁₀ B	–	–	8,0	106	60	[117]
Темплат-ный синтез	Nd ₂ Fe ₁₄ B	7,4	37,3	3,5	159	300	[119]
	Nd ₂ Fe ₁₄ B /xNd	9,8	39,0	9.0	83	<20 0	[121]
	Nd ₂ Fe ₁₄ B	1,7	71	1,2	107	35	[122]

Гидро- термальный метод	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	–	–	2,0	90,1	150	[123]
-------------------------------	-------------------------------------	---	---	-----	------	-----	-------

Ван Л. и др. сообщили [122, 123] о гидротермальном методе НСС Nd-Fe-B. В работе прекурсоры Nd, Fe и B растворяли в деионизированной воде и доводили до pH=9, используя NaOH. Далее раствор нагревали при температуре 180°C в течение 6 ч в герметичном автоклаве. Высокая температура и герметичность приводят к увеличению давления внутри автоклава. Это приводит к образованию геля, содержащего гидроксиды НЧ прекурсоров Nd, Fe и B. После промывки и сушки проводили восстановительно-диффузионный процесс. Средний размер НЧ сплава Nd-Fe-B составлял 35 нм.

Гидротермальный метод получения НСС Nd-Fe-B затруднен большой разницей восстановительного потенциала между Nd и Fe. Этим обусловлен низкий выход фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

1.5 Методы получения полупродуктов Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6

Получение наночастиц Nd_2O_3 . На сегодняшний день представлено небольшое количество работ по получению наночастиц оксида неодима. Для синтеза наночастиц гидроксида и оксида неодима применяют различные методы, в том числе: темплатный метод [125-127], гидротермальный метод [128, 129], метод Печини [130, 131], микроэмульсионный метод [132], метод осаждения [133], электрохимический метод [134], плазменный метод [135] и др. В работе [132] наночастицы $\text{Nd}(\text{OH})_3$ получали микроэмульсионным методом. Авторы в микроэмульсионных системах синтезировали три формы наночастиц $\text{Nd}(\text{OH})_3$: кубическую, сферическую и овальную. Прокаливанием наночастиц $\text{Nd}(\text{OH})_3$ при температуре 900°C получали наночастицы Nd_2O_3 с

той же морфологией. Морфологию наночастиц $\text{Nd}(\text{OH})_3$ и Nd_2O_3 регулировали изменением молярного соотношения H_2O в микроэмульсии.

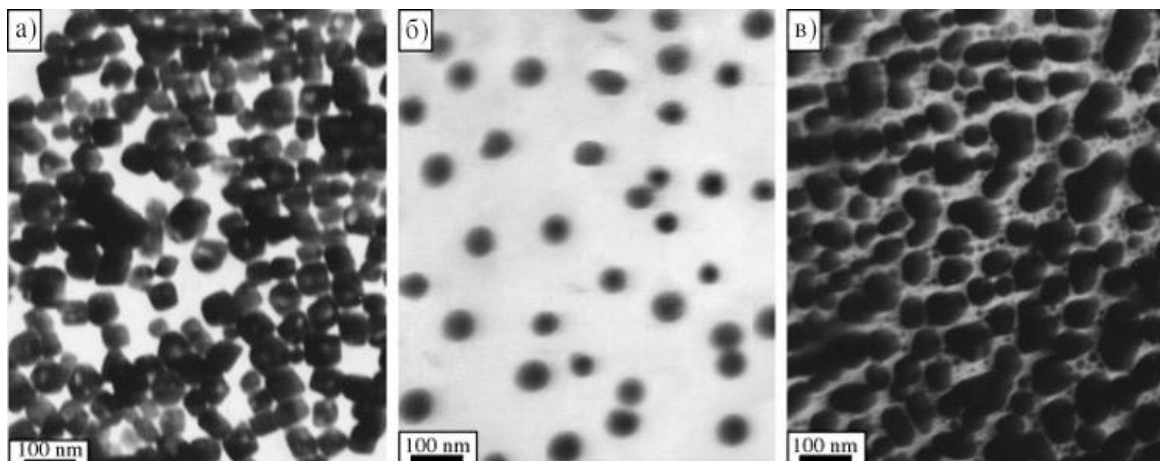


Рисунок 18 – ПЭМ изображения наночастиц Nd_2O_3 , полученных микроэмульсионным методом, с различной формой: а - кубическая, б - сферическая и в - овальная [132]

Наночастицы Nd_2O_3 , полученные микроэмульсионным методом, загрязнены после термической обработки коксовым остатком, что может повлиять на магнитных характеристики НСС Nd-Fe-B.

Химический метод осаждения – это один из простых и дешевых методов, который не требует специального оборудования и условий [136]. Кроме того, метод осаждения особенно привлекателен непродолжительностью, высокой чистотой получаемого продукта, высокой однородностью, низкой стоимостью и относительно низкой температурой синтеза. Малекфар Р. и др. [133] сообщали о методе осаждения для получения наночастиц Nd_2O_3 термическим разложением осадка, полученного взаимодействием нитрата неодима с осадителем NH_4HCO_3 . В данной работе не обсуждался процесс разложения полученных наночастиц до Nd_2O_3 и их фазовый состав.

Получение наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) широко распространен в природе, например, в водных системах, отложениях и почвах. Он является наиболее стабильным оксидом железа в условиях окружающей среды [137]. Опубликовано большое количество работ по синтезу НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

различных форм, а также исследованы химические и физические свойства. Были разработаны различные методы получения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, такие как метод Печини [138-140], пиролиз аэрозолей [141, 142], гидротермальный метод [143, 144], химическое осаждение [145], импульсное лазерное напыление [146, 147]. В этих методах размер и форма соединения изменяются в зависимости от параметров синтеза: концентрация реагента, время и температура реакции, pH раствора, наличие поверхностно-активных веществ.

Митсуно С., Яао Н. сообщали о синтезе НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с различной формой и размером частиц, модифицированным гидротермальным методом [148]. Для этого к раствору соли железа добавляли смесь олеата натрия и олеиновой кислоты в этаноле. Смесь нагревали в автоклаве при температуре 180-200°C. Полученный продукт сушили. ПЭМ изображения полученных НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представлены на рисунке 19.

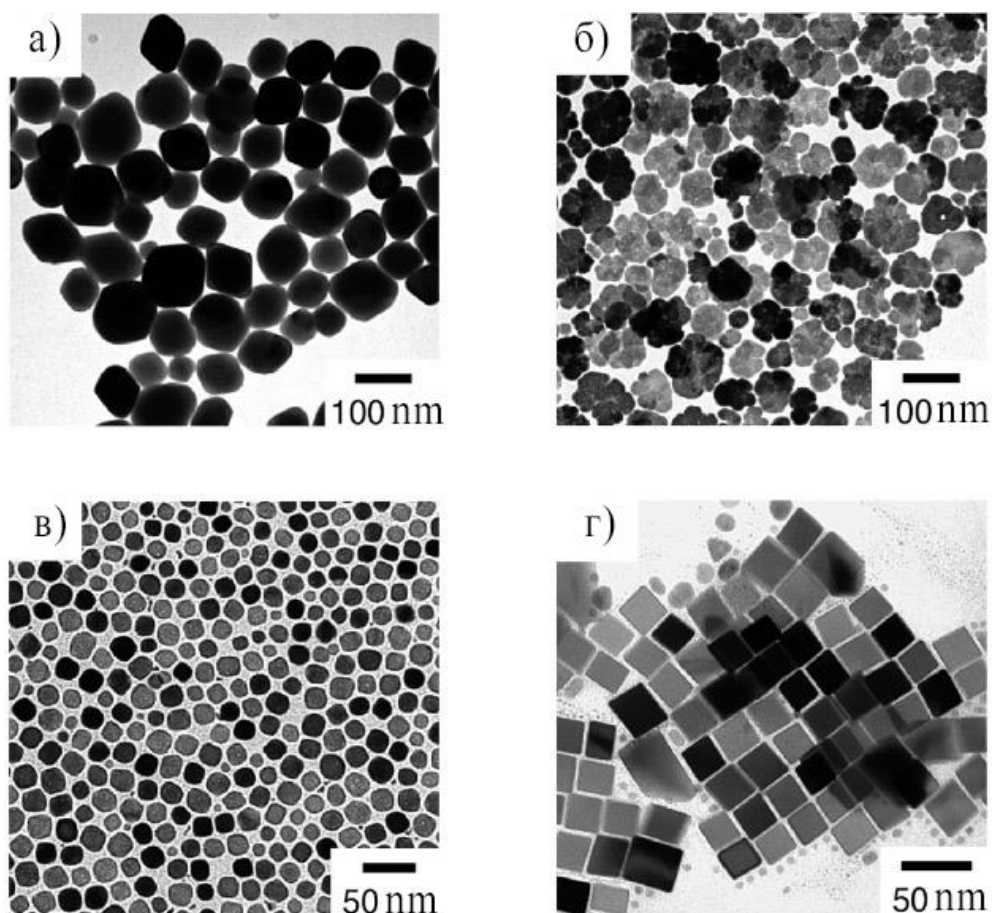


Рисунок 19 – ПЭМ-изображения НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ полученных гидротермальным методом при температурах: а - 200°C, б - 190°C, в - 180°C, г - продукт, диспергированный в циклогексане

Использование органических соединений в данном методе синтеза влияет на чистоту получаемых НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Лассуед А. и др. сообщали о получении НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методом осаждения с использованием в качестве соединений железа трех различных солей: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - а в качестве осадителя использовали гидроксид аммония с содержанием NH_3 25 мас.%. На рисунке 20 представлено ПЭМ изображение полученных НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методом осаждения из различных солей.

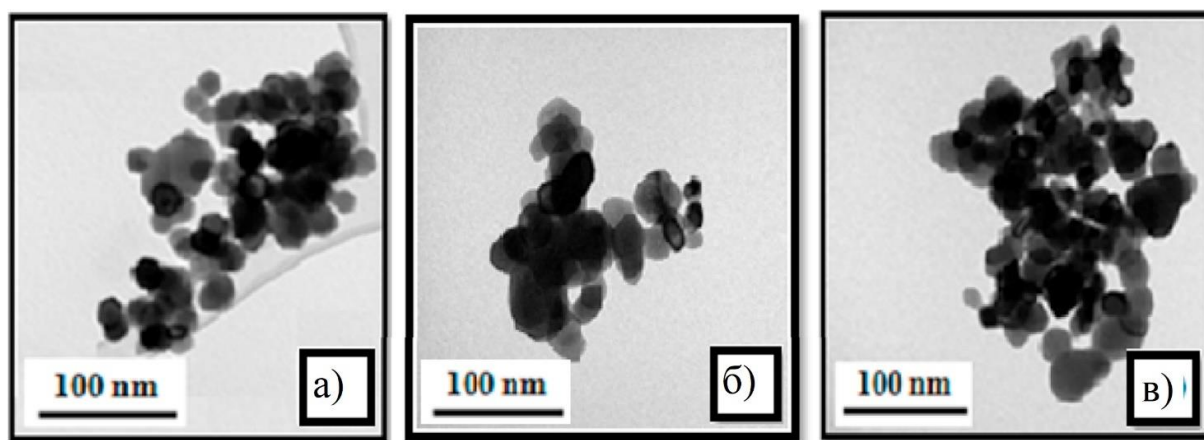


Рисунок 20 – ПЭМ изображения НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ полученных методом осаждения, с использованием различных солей: а - FeCl_3 , б - $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ и в - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Получения НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методом осаждения отличается от других химических способов чистотой получаемых порошков, малым временем приготовления и относительно низкой температурой реакции.

Получение наночастиц Fe_3VO_6 . На сегодняшний день представлено небольшое количество работ по получению наночастиц бората железа. Ж. Роуселл и другие получали борат железа прокаливанием реакционной смеси Fe_2O_3 и $4\text{H}_3\text{VO}_3$ при 880°C в течение 5 дней [149]. В процессе твердофазной реакции синтез Fe_3VO_6 ограничен низкой скоростью диффузии ионов. Таким образом, часто требуются высокая температура и длительное время спекания, чтобы получить конечный продукт.

Х. Ши и др. [150] сообщали о синтезе наночастиц Fe_3VO_6 гидротермальным методом с использованием различных стехиометрических соотношений $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и H_3BO_3 в автоклаве при температуре 80°C в течение 5 ч. Далее полученный осадок промывали и отжигали в потоке кислорода при температуре 900°C в течение 5 ч. СЭМ изображение НЧ Fe_3VO_6 полученных гидротермальным методом с последующей термической обработкой представлено на рисунке 21.

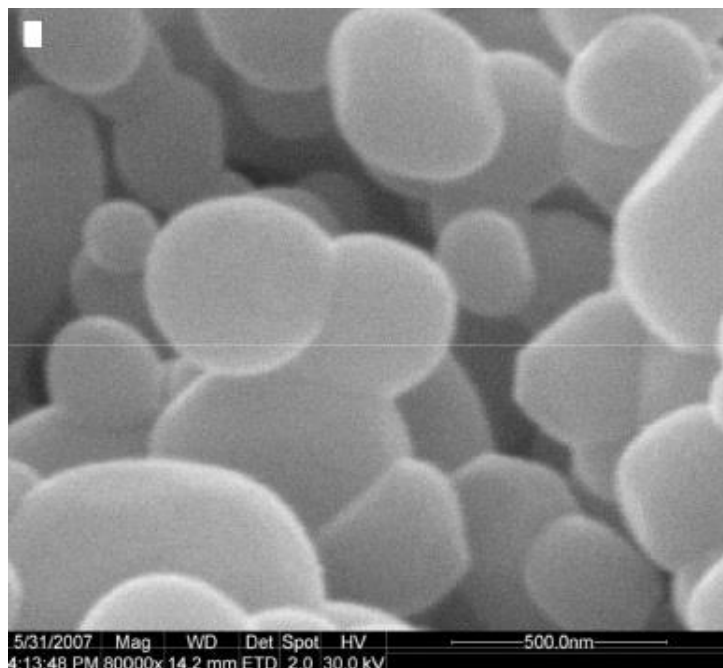


Рисунок 21 – СЭМ изображение НЧ Fe_3VO_6 полученных гидротермальным методом с последующим прокаливанием при температуре 900°C

В данном методе синтеза получают большие частицы Fe_3VO_6 .

К. Кумари сообщал о СВЧ синтезе с использованием микроволн для получения НЧ Fe_3VO_6 [151]. В этой работе в качестве прекурсоров использовали Fe_2O_3 и H_3BO_3 топливом для возгорания служит камфора. На рисунке 22 представлено СЭМ изображения полученных НЧ Fe_3VO_6 .

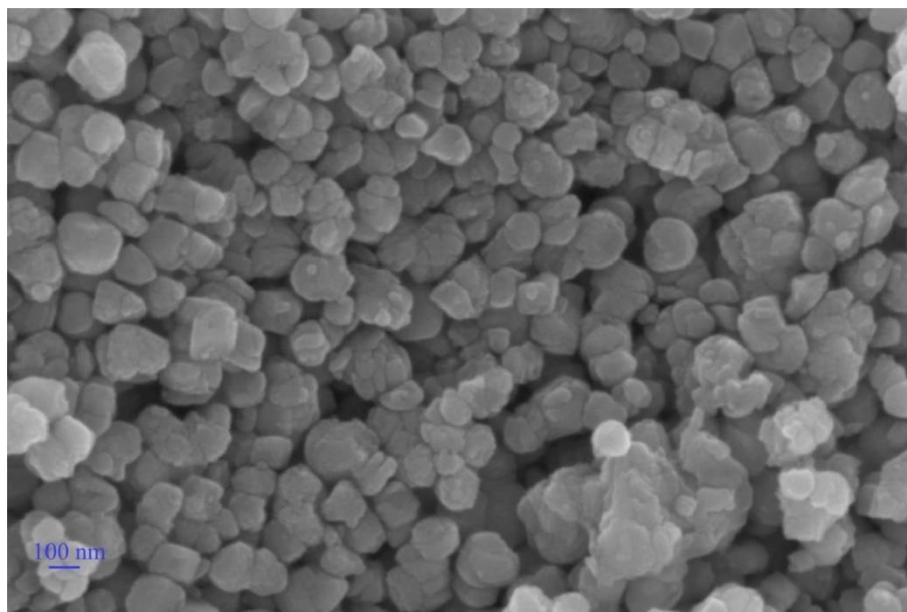


Рисунок 22 – СЭМ изображение НЧ Fe_3BO_6 , полученных методом СВС

Полученные данным методом НЧ Fe_3BO_6 загрязнены образующимся в результате сжигания органического топлива коксовым остатком.

1.6 Механизм образования магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

В работах [106-115] авторы сообщали о химических методах синтеза НСС Nd-Fe-B. Полученные в ходе химической реакции соединения Nd, Fe и B прокаливали. После прокаливания образовывались различные смеси оксидов, следующего состава: Fe_2O_3 , NdFeO_3 , Nd_2O_3 , NdBO_3 и B_2O_3 . Восстановительно-диффузионный процесс используется для получения фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ из оксидов.

Гидрид кальция (CaH_2) в качестве восстановителя обычно используется в металлургии, в производстве металлических порошков из их оксидов (например, Ti, Zr, Nb, Th, U и т. д.). Предполагается, что восстановление оксидов происходит через разложение гидрида кальция CaH_2 до металлического Ca [152].

По литературным данным [108, 153], механизм образования фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ из оксидов Nd, Fe и B (M_xO_y , $\text{M}=\text{Nd, Fe, B}$) в восстановительно-диффузионном процессе включает следующие уравнение реакции:

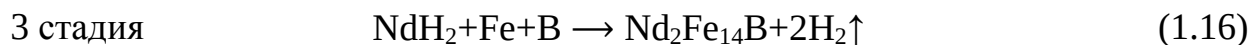
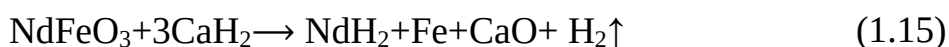
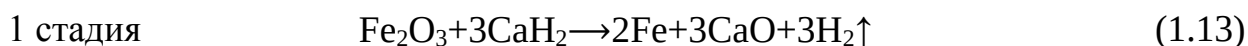


Для вышеуказанных реакций были проведены термодинамические расчеты по восстановлению этих оксидов (таблица 1.7).

Таблица 1.7 - Изменения свободной энергии ΔG для реакций восстановления [108]

№	Реакция	ΔG (кДж/моль) при 600 К	ΔG (кДж/моль) при 900 К
1	$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 3\text{CaH}_2 \rightarrow 2\text{Nd} + 3\text{CaO} + 3\text{H}_2$	210,6	94,5
2	$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 3\text{CaH}_2 \rightarrow 2\text{Nd} + 3\text{CaO} + 3\text{H}_2$	1,2	-21,9
3	$\text{NdFeO}_3 + 3\text{CaH}_2 \rightarrow \text{Nd} + \text{Fe} + 3\text{CaO} + 3\text{H}_2$	-231,1	-349,3
4	$\text{NdFeO}_3 + 3\text{CaH}_2 \rightarrow \text{NdH}_2 + \text{Fe} + 3\text{CaO} + 3\text{H}_2$	-335,9	407,5
5	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CaH}_2 \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CaO} + 3\text{H}_2$	-762,9	-872,5
6	$\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{CaH}_2 \rightarrow 2\text{B} + \text{CaO} + 3\text{H}_2$	-311,7	-417,2
7	$\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{CaH}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{CaO}$	-167,8	-210,8
8	$\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{CaH}_2 \rightarrow 2\text{BH} + 3\text{CaO} + 2\text{H}_2$	466,8	302,1

В работе [108] представлено трехстадийное восстановление:



Гидрид кальция часто используется как восстановитель для получения НСС Nd-Fe-B. После восстановительно-диффузионного процесса образуется побочный продукт – CaO.

1.7 Влияние микроструктуры на свойства постоянных магнитов Nd-Fe-B

Характеристики магнитов тесно связаны с микроструктурой и ориентацией частиц магнитного материала [10].

Структура практически используемых постоянных магнитов Nd-Fe-B может быть представлена четырьмя видами (рисунок 23) [15].

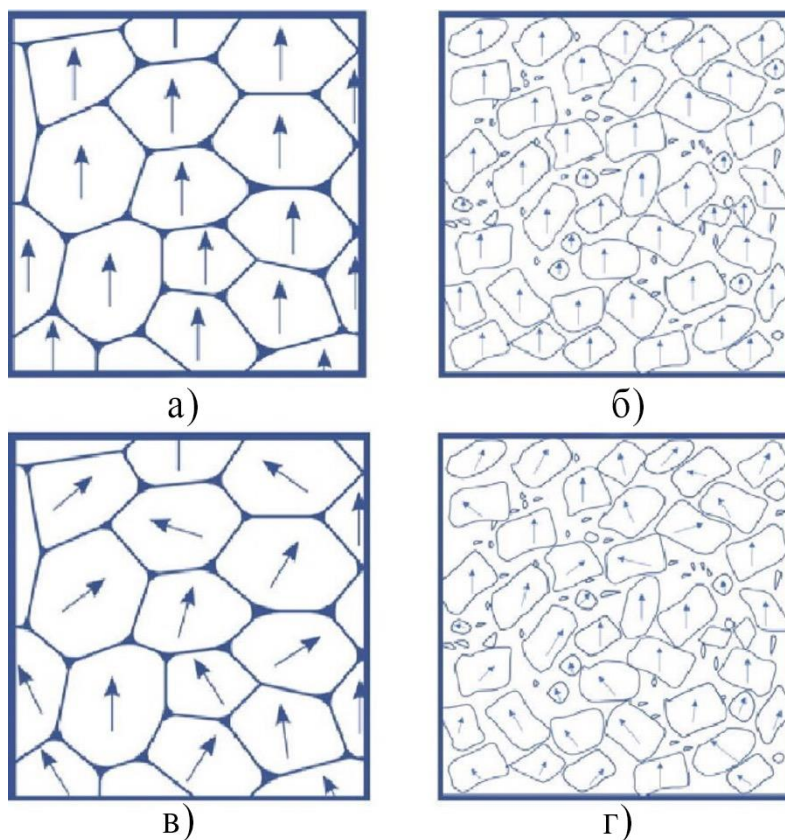


Рисунок 23 – Возможные виды магнитов Nd-Fe-B: а - ориентированно спеченные магниты, б - ориентированно связанные магниты, в – произвольно ориентированные спеченные магниты, г - произвольно ориентированные связанные магниты [29]

Наиболее эффективные магниты имеют высоко ориентированные зерна (или домены) фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с минимальным объемом (1–f) из немагнитного

межкристаллитного или связующего материала. В этом случае мы добиваемся лучшего энергетического произведения $(BH)_{\max}$. К сожалению, однородные монокристаллы, которые идеально ориентированы с коэффициентом заполнения $f=1$, имеют небольшую коэрцитивную силу и не имеют практического применения [29].

Наиболее эффективными, по магнитным характеристикам, являются *ориентированно спеченные магниты*. Они имеют хорошую однонаправленность магнитных доменов и лишь несколько процентов немагнитной фазы (рисунок 23а). Следующими по эффективности являются *ориентированно связанные магниты* (рисунок 23б), изготовленные методом прессования или литья под давлением. В них магнитные зерна заключены в полимерную матрицу с коэффициентом заполнения $f \approx 0,7$. Следовательно, $(BH)_{\max}$ примерно вдвое меньше, чем у ориентированно спеченных магнитов (таблица 1.8). У *произвольно ориентированно спеченных магнитов* $(BH)_{\max}$ уменьшается в четыре раза по сравнению с ориентированно спеченными магнитами (таблица 1.8).

Таблица 1.8 - Энергетические произведения ориентированных или произвольных, спеченных или связанных магнитов из $Nd_2Fe_{14}B$ [29]

Магниты	Энергетическое произведение	$(BH)_{\max}$ кДж/м ³	Эффективность, %
Ориентированно спеченные	$(1/4) \mu_0 M_H^2$	515	100
Ориентированно связанные	$(1/4) f^2 \mu_0 M_H^2$	252	70
Произвольно ориентированно спеченные	$(1/16) \mu_0 M_H^2$	129	25
Произвольно ориентированно связанные	$(1/16) f^2 \mu_0 M_s^2$	63	18

Это происходит из-за ориентации зерен (рисунок 23в), если отдельное зерно имеет квадратную петлю с намагниченностью M_s , тогда полностью набор невзаимодействующих произвольно ориентированных зерен намагничивается в легком направлении по приложенному полю [10].

Произвольно ориентированные связанные магниты (рисунок 23г) имеют самое низкое значение $(BH)_{\max}$. Они обладают меньшим (в пять раз) запасом энергии, чем ориентированно спеченные магниты. При коэффициенте заполнения 70% магнитотвердым материалом – эффективность всего 18% [10].

На практике магнитное текстурирование, приводит к росту цен неодимовых магнитов, но это, обычно, оправдывается применением в областях, требующих высокого энергетического произведения [14].

Относительно дешевые, произвольно ориентированные связанные неодимовые магниты находят определенное применение в таких продуктах как двигатели и жесткие диски. Преимущества этих видов магнитов: механическая прочность и возможность получения сложных форм, наряду с возможностью намагничивания в любом желаемом направлении, из-за низкой магнитной индукции связанного изотропного магнита Nd-Fe-B [14].

1.8 Заключение по обзору литературы

В литературном обзоре был проведен анализ рынка магнитных материалов и магнитных свойств существующих магнитов. Были рассмотрены методы получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B. Также были рассмотрены физико-химические свойства НСС Nd-Fe-B

По проведенному литературному обзору были сделаны следующие выводы:

1. Основными методами получения НСС Nd-Fe-B являются физические. Однако физические методы имеют следующие недостатки: затруднительность контроля гранулометрического состава, высокая энергозатратность процесса,

дороговизна исходных металлов. В свою очередь представленные химические методы получения НСС Nd-Fe-B позволяют контролировать гранулометрический состав, легко масштабируемы и в качестве сырья используются недорогие соли металлов.

2. Разработанные химические методы получения НСС Nd-Fe-B, такие как микроэмульсионный метод, темплатный синтез, метод Печини и самораспространяющийся высокотемпературный синтез - требуют использования органических соединений, которые после термической обработки образуют соединения углерода. Образующиеся соединения углерода уменьшают магнитные характеристики конечного продукта.

На сегодняшний день представлено небольшое количество исследований по химическому синтезу НСС Nd-Fe-B. Так же не было найдено работ по получению НСС Nd-Fe-B, где полупродукты: оксиды неодима, железа и борат железа - были бы получены методом химического осаждения. Данный метод не требует использования органических соединений и является легко масштабируемым.

3. Необходимо разработать метод химического синтеза НСС Nd-Fe-B, позволяющий получать частицы в однодоменном диапазоне (100-300 нм) и не требующий использования органических соединений.

2. Методическая часть

2.1. Материалы

В данной работе использовались химические реагенты, которые приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Список использованных реактивов

Наименование	Химическая формула	Стандарт, квалификация
Вода бидистиллированная	H_2O	ГОСТ Р 52501-2005
Железо (III) хлористое 6-водное	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	ГОСТ 4147-74, Ч.
Неодим (III) азотнокислый 6-водный	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar, CAS:16454-60-7
Натрия боргидрид	$NaBH_4$	98 мас. %
Этиловый спирт	C_2H_5OH	95 об. % РусХим/ГОСТ 5962-2013
Аммиак водный	NH_4OH	25% (NH_3), ХИММЕД, Россия, ГОСТ 24147-80.
Гидрид кальция	CaH_2	95 мас. % Chemline, CAS №7789-78-8
Гидроксид натрия	$NaOH$	99%, ХИММЕД, Россия, ГОСТ 4328-77
Карбонат натрия безводный	Na_2CO_3	Лабтех/ ГОСТ 83-79
Тетраэтоксисилан	$(C_2H_5O)_4Si$	Sigma Aldrich, ГОСТ 26371-84

Наименование	Химическая формула	Стандарт, квалификация
(3-аминопропил) триметоксисилан	$\text{NO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	98+%, Sigma-Aldrich
Изопропиловый спирт	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	ХЧ, Экос-1
Гидроксид аммония	NH_4OH	ОСЧ, ГОСТ 24147-80
Хлорид натрия	NaCl	ХЧ, Экос-1 ГОСТ 4233-77
Лимонная кислота	$\text{C}_6 \text{ H}_8 \text{ O}_7$	ХЧ, ГОСТ 3652-69
Хлорид аммония	NH_4Cl	Спектр хим / ГОСТ 3773-72
Тринатрийфосфат 12-водная	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Т., ГОСТ 201-76
Натрий углекислый	Na_2CO_3	Т., ГОСТ 5100-85
Кислота соляная	HCl	ХЧ, ГОСТ 3118-77
Клей мездровый	-	ГОСТ 3252-80
Натрий двуххромовокислый 2-водный	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ЧДА., ГОСТ 4237-76
Серная кислота	H_2SO_4	Х.Ч., ГОСТ 2184-77
Олово (II) сернокислое	SnSO_4	Т., ТУ6-09-1502-72
Висмут (III) азотнокислый 5-водный	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ЧДА, ГОСТ 4110-75
Медь (II) сернокислая 5-водная	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Х.Ч., ГОСТ 4165-78
Ненасыщенная полиэфирная смола	ПН-609-21М	ООО "ВитаХим Ростов"/ Ч, ГОСТ

		27952-88
Наименование	Химическая формула	Стандарт, квалификация
1,1-дихлор-1-фторэтан (Фреон R141b)	$C_2H_3Cl_2F$	99,7%, ХИМПЭК, Россия, CAS №1717-00-6
Аргон	Ar	99,9%, S-GAS, Россия, ГОСТ 10157-70
Медь (II) сернокислая 5-водная	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Х.Ч., ГОСТ 4165-78

2.2. Методы исследований

Для установления свойств полученных экспериментальных образцов были использованы следующие методы исследования:

- Электронная микроскопия (просвечивающая и сканирующая);
- Электронно-зондовый микроанализ;
- Рентгеновская дифрактометрия;
- Спектроскопия (ИК, Мессбауэровская);
- Метод динамического светорассеяния;
- Магнитометрия;
- Термические (дифференциально-сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ).

2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Для определения размеров и формы экспериментальных образцов использовали просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM - 100CX. Использовали ускоряющее напряжение 80 кВ, увеличение: 100х - 600 000х.

При подготовке пробы для ПЭМ образец из водной суспензии распыляли ультразвуковым воздействием на медную сетку, покрытую формваром с напыленным углеродом.

2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия

Для определения размера, формы и химического состава экспериментальных образцов использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM-6510LV (JEOL, Япония) с приставкой энергодисперсионного спектрометра для электронно-зондового микроанализа (ЭЗМ) SSD X-Max Inca Energy (Oxford Instruments, Великобритания) в режиме дифракции обратно отраженных и вторичных электронов для точечного, поверхностного анализов и картирования поверхности образца.

Использовали ускоряющее напряжение до 30 кВ, диаметр луча 30 нм, разрешающая способность 3 нм, регистрируемый сигнал - вторичные электроны. При подготовке пробы для СЭМ образец наклеивался на алюминиевые объектные столики с помощью электропроводного углеродного скотча. Затем на образцы напыляли тонкий слой платины (~8 нм) в установке магнетронного напыления JFC-1600 фирмы JEOL методом электродугового испарения платины. Ток дуги 30мА, время испарения 25-30 с.

2.2.3. Рентгеновская дифрактометрия

Рентгенофазовый анализ (РФА) – это метод качественного и количественного анализа фазового состава веществ, основанный на изучении дифракции рентгеновских лучей.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнялся на рентгеновском дифрактометре D2 PHASER (Bruker-AXS, Германия). Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка с медным анодом (излучение $\text{CuK}\alpha$). Режим съемки – 30кВ и 10мА. Для увеличения интенсивности первичного пучка и его частичной монохроматизации и коллимации в плоскости дифракции использовали зеркало Гебеля. Режим измерения: геометрия параллельного пучка, схема 2 θ - θ , шаг 0,01°, время накопления 0,3 с на точку. Обработку экспериментальных кривых проводили с помощью специализированного программного обеспечения EVA (Bruker-AXS, Германия). Пробоподготовка образца для РФА заключалась в нанесении тонкого слоя образца на поверхность кремниевой низкофоновой кюветы.

Условия съемки образцов: $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, $E = 30$ кэВ, $t = 0,3$ точка, шаг=0,02. Методика подготовки проб: порошки помещались в пластиковую кювету, слой порошка выравнивался по высоте кюветы, после чего производилась съемка в указанном диапазоне углов 2θ без вращения кюветы. Время съемки одного образца в зависимости от диапазона углов составляло от 15 до 25 минут.

Для определения состава полученных порошков была использована программа Match! с применением базы данных MatchRefDBInfo и с помощью библиотеки JCPDS-ICDD.

Далее для определения размеров частиц необходимо воспользоваться формулой Шерера (1), связывающую размеры малых частиц (кристаллитов) с шириной дифракционных пиков:

$$d = K\lambda/(\beta\cos\theta), \quad (2.1)$$

где d - средний размеров доменов (кристаллов), который может быть меньше или равным размеру зерна;

K - безразмерный коэффициент формы;

λ - длина волны рентгеновского излучения;

β - полуширина рефлекса на полувысоте (в радианах);

θ - угол дифракции (брэгговский угол).

Степень кристалличности образца определяли по данным РФА, расчетным способом, по уравнению:

$$\chi_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (2.2)$$

где χ_c - кристалличность образца, A_c - площадь кристаллических пиков, A_a - площадь аморфных пиков.

2.2.4. Измерение показателя активности ионов водорода (pH)

Измерение pH среды производилось с помощью прибора Metler Toledo Seven Compact. pH-метр pH-150МИ является электронным прибором, предназначенным для проведения измерения показателя активности ионов водорода и температуры водных растворов. Исследуемый образец объемом 20 мл помещали в стеклянный обезжиренный спиртом химический стакан. В образец опускали электрод и проводили измерения, снимая показания прибора три раза. Затем рассчитывали средний результат и среднеквадратичное отклонение.

2.2.5. Магнитометрия

Магнитные измерения проводили с помощью установки для измерения физических свойств “Quantum Design” Physical Property Measurement System (PPMS), оборудованной вибромагнитометрической вставкой. Основными составляющими данной установки являются: сосуд Дьюара объемом около 100 литров, куда заливается жидкий гелий, который охлаждается жидким

азотом, платформа с образцом, непосредственно камера для образца, сверхмолекулярный насос для создания высокого вакуума, сверхпроводящий магнит для создания магнитного поля в измеряемой камере, измерительная катушка, управляющий блок в составе компьютера, блока контроля температуры, давления и магнитного поля. Имеется программное обеспечение, позволяющее максимально автоматизировать процесс измерения.

Магнитные характеристики полученных нанопорошков измеряли на вибрационном магнитометре VSM-250 фирмы Lake Shore Cryotronics (КНР) при комнатной температуре в полях напряженностью до 1,6 МА/м (~20 кЭ).

Порошок предварительно взвешивали и засыпали в измерительную латунную капсулу в форме цилиндра с размерами: диаметр - 3 мм, высота - 4 мм. Вес порошка составлял от 30 до 60 мг. После засыпки капсулу с исследуемым порошком встряхивали для того, чтобы образец принял форму диска, чтобы уменьшить влияние размагничивающего фактора. Далее в капсулу насыпали парафиновую стружку до верха капсулы, затем разогревали на нагревательном элементе до полного расплавления парафина. После остывания капсулы до комнатной температуры образец готов для проведения измерений.

Вибромагнетометр использовался для построения кривой намагничивания и циклов гистерезиса при комнатной температуре, а также в других различных температурных условиях, и вычисления относительных характерных магнитных параметров (намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила, произведение максимальный магнитной энергии магнитного поля и др.) Диапазон магнитных полей: от 0,5 до 20 кЭ (кА/м), с наивысшим разрешением 0,1 Э (А/м). Чувствительность магнитного момента до $5 \cdot 10^{-5}$ Гс·см³.

Петли гистерезиса при разных температурах композиционного магнита Nd- Fe-B измерялись в системы измерения физических свойств PPMS

DynaCool (Quantum Design Inc., США) в интервале полей $-3 \text{ Тл} \div +3 \text{ Тл}$ и температур 20-400 К.

2.2.6. Методы термического анализа

Термические характеристики были исследованы на приборе синхронного термического анализа, включающий одновременно дифференциально-сканирующую калориметрию и термогравиметрический анализ (ДСК-ТГ) (Netzsch, JupiterF5).

Печь прибора работает в температурном диапазоне от 25 до 1600°C с термопарой типа S с возможной скоростью нагрева от 0,001 до 50 К/мин. Система весов позволяет измерять образец с максимальным весом 35 граммов. Среднеквадратичный шум при комнатной температуре, статическая атмосфера, в подходящих окружающих условиях; период определения среднеквадратичного шума 10 мин составляет менее 1 мкг. Точность измерения температуры для держателя типа S составляет 1,5°C или 0,25%. Воспроизводимость измерения температуры для металлических стандартов 0,3 К. Калориметрическая чувствительность прибора от 0,4 до 15 мкВ/мВт. Диапазон энтальпии прибора от 0 до 30000 Дж/г, точность измерения энтальпии $\pm 3\%$. Диапазон удельной теплоемкости от 10 до 5000 Дж/(кг·К). Продувочный газ (камера образца) – азот (ОСЧ), защитный газ (камера весов) – азот (ОСЧ).

2.2.7. Метод динамического светорассеяния

Размеры экспериментальных образцов определяли методом динамического светорассеяния на лазерном анализаторе характеристик частиц субмикронного диапазона ZetasizerNanoZS (Malvern, Великобритания). Рассеянный свет регистрируется под углом 173°. Измерения проводили следующим образом: прозрачную кювету DTS0012 из полистирола заполняли суспензией полученных НЧ общим объемом 1 мл (с концентрацией от 0,5 до 1

М). Кювету с образцом помещали в кюветное отделение, накрывали термоизолирующей крышкой и проводили измерение посредством управления через программный интерфейс. Измерения проводились при комнатной температуре. Для каждого образца снимали серию из трех измерений. Для обработки результатов эксперимента брали среднее значение.

2.2.8. Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровские исследования на ядрах ^{57}Fe проводили при комнатной температуре на спектрометре MS-1104Em в диапазоне скоростей ± 9 мм/с геометрии пропускания, источник излучения – ^{57}Co в матрице Rh. В качестве калибровочного стандартного поглотителя использовали $\alpha\text{-Fe}$. Путем обработки мессбауэровских спектров по программе UnivemMS, базирующейся на аппроксимации полученного экспериментальных спектра суммой аналитических функций, описывающих его отдельные компоненты [17], определяли значения эффективных магнитных полей H на ядрах ^{57}Fe , изомерные сдвиги IS и квадрупольные смещения QS элементарных спектров, а также относительную площадь подспектра A . Погрешность измерения величины H составляет $\pm 0,02$ Тл, IS - $\pm 0,001$ мм/с, QS - $\pm 0,001$ мм/с, A – $\pm 0,6\%$.

2.2.9. Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры образцов получали с помощью спектрофотометра ИК-Фурье Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) в области измерения $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы смешивали с KBr и прессовали. Полученные таблетки измеряли несколько раз и усредняли полученные результаты.

2.3. Методы получения

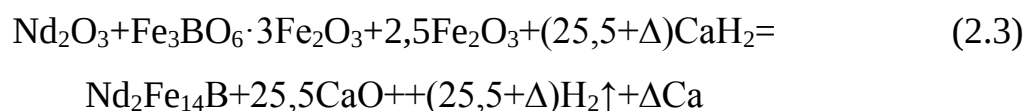
2.3.1 Методика получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B

Процесс получения НСС Nd-Fe-B представлен на рисунке 24.



Рисунок 24 – Процесс получения НСС Nd-Fe-B

На первом этапе, методом химического осаждения, были синтезированы наночастицы Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6 . Полученные наночастицы Nd_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3BO_6 были взяты в стехиометрическом соотношении (уравнение реакции 2.3). Смесь НЧ подвергали ультразвуковому диспергированию в среде 1,1-дихлор-1-фторэтана. После диспергирования порошки сушили до полного испарения 1,1-дихлор-1-фторэтана.



На втором этапе проводили двухстадийный восстановительно-диффузионный процесс. На первой стадии восстановительно-диффузионного процесса проводили отжиг смеси при температуре 900°C в течение 2 ч в постоянном потоке $\text{Ar}+\text{H}_2$ (рисунок 25а). На данном этапе образовалась смесь порошков: NdFeO_3 , NdBO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

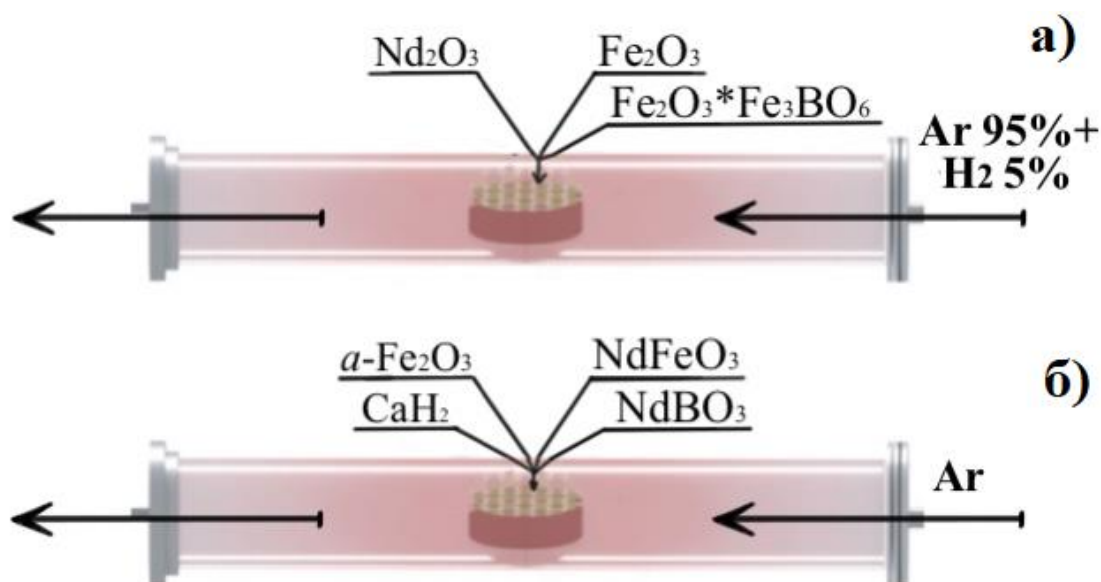


Рисунок 25 – Схема двухэтапного восстановительно-диффузионного процесса: а - восстановление в среде $\text{Ar}+\text{H}_2$ при температуре 900°C ; б - восстановление CaH_2 в потоке Ar при температуре 800°C

Далее проводили вторую стадию восстановительно-диффузионного процесса (рисунок 25б), для этого полученную смесь порошков: NdFeO_3 , NdBO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - смешали с CaH_2 в соотношении 1:1,6 мас.% и прессовали в компактные таблетки, а затем помещали в трубчатую печь. Печь заполнили Ar высокой чистоты и нагревали до 800°C в течение 60 мин, после чего естественным образом охлаждали до комнатной температуры. На данном этапе кроме НСС Nd-Fe-V образовывался побочный продукт – CaO . Для удаления побочного продукта проводили промывку.

На третьем этапе проводили промывку НСС Nd-Fe-V от CaO .

Готовили раствор 0,1 М NH_4Cl в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ для удаления образовавшегося побочного CaO . К навеске 0,1 г полученного порошка НСС Nd-Fe-V приливали 100 мл раствора NH_4Cl в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, промывку проводили при

постоянном перемешивании со скоростью 600 об/мин с помощью магнитной мешалки в течение 30 мин. Полученную смесь центрифугировали со скоростью 3500 об/мин в течение 5 мин для отделения осадка. Осадок сушили в лиофильной камере в течение 6 ч.

2.3.1.1 Получение наночастиц Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6

2.3.1.1.1 Методика получения наночастиц Nd_2O_3

Наночастицы Nd_2O_3 были получены методом осаждения с последующей термической обработкой. На стадии осаждения получали промежуточные продукты – НЧ соединений неодима, термическим разложением которых получали Nd_2O_3 .

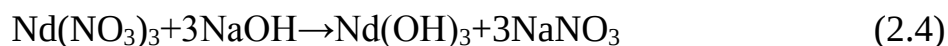
В работе было изучено влияние температуры синтеза, значения pH исходной смеси и концентраций исходных реагентов на размер и форму образующихся НЧ Nd_2O_3 . Условия получения НЧ приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Составы реакционных смесей и условия получения НЧ Nd_2O_3

№ образца	Концентрация ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$), М	Осадитель	Концентрация (осадителя), М	Температура прокаливания, °С
1.	0,02	NaOH	0,03	100
2.	0,02	NaOH	0,06	100
3.	0,02	NaOH	0,1	100
4.	0,02	NaOH	0,12	100
5.	0,02	NaOH	0,15	100
6.	0,02	$\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2$	0,03	100
7.	0,02	NaOH	0,12	330
8.	0,02	NaOH	0,12	635
9.	0,02	NaOH	0,12	795

Получение НЧ Nd₂O₃ с использованием NaOH в качестве осадителя.

На первой стадии был получен промежуточный продукт Nd(OH)₃:



На второй стадии после отжига Nd(OH)₃ был получен Nd₂O₃:



Для получения Nd(OH)₃ были приготовлены 0,02 М водный раствор Nd(NO₃)₃ и водный раствор NaOH с концентрациями 0,02; 0,03; 0,06; 0,1; 0,12 М. После термостатирования полученных растворов при температуре 90°С с помощью перистальтического насоса в раствор Nd(NO₃)₃ по каплям, со скоростью 175 мл/ч, добавляли водный раствор NaOH. Синтез проводили при интенсивном перемешивании, с помощью магнитной мешалки (1200 об/мин), и поддержании постоянной температуры смеси 90°С. После смешения исходных растворов смесь выдерживали в течение 15 мин при заданной температуре. Полученный осадок Nd(OH)₃ отделяли центрифугированием (3500 об/мин, в течение 5 мин) и три раза промывали бидистиллированной водой. Затем осадок высушивали при температуре 100°С в течение 1,5 ч для удаления воды.

На второй стадии получали Nd₂O₃ термическим разложением полученного осадка Nd(OH)₃ в течение 2 ч. Температуры прокаливания Nd(OH)₃ приведены в таблице 2.2.

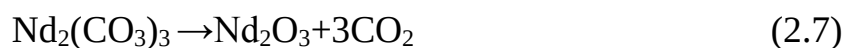
Получение НЧ Nd₂O₃ с использованием Na₂CO₃ в качестве осадителя.

Для получения Nd₂(CO₃)₃ были приготовлены 0,02М водный раствор Nd(NO₃)₃ и водный раствор Na₂CO₃ с концентрацией 0,03М. Все остальные условия были аналогичны синтезу Nd(OH)₃.

На первой стадии был получен Nd₂(CO₃)₃:



На второй стадии термическим разложением Nd₂(CO₃)₃ был получен Nd₂O₃:



2.2.1.1.2 Методика получения наночастиц Fe_2O_3

Синтез НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ осуществляли методом химического осаждения с последующей термической обработкой.

Реакции, протекающие при образовании НЧ Fe_2O_3 , могут быть описаны следующими уравнениями реакции:

1 стадия:



2 стадия:

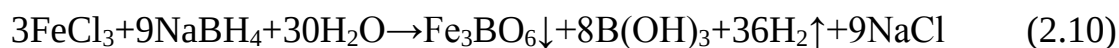


В качестве соединения железа был использован FeCl_3 , в качестве осадителя выступал NH_4OH . Для получения FeOOH к 0,05 М водному раствору FeCl_3 с помощью перистальтического насоса добавляли водный раствор 0,2 М NH_4OH . Синтез проводили при интенсивном перемешивании, с помощью магнитной мешалки (700 об/мин), и поддержании постоянной температуры смеси 80°C. После смешения исходных растворов смесь выдерживали в течение 3 ч при заданной температуре. Полученный осадок FeOOH отделяли центрифугированием (3500 об/мин, в течение 5 мин) и три раза промывали бидистиллированной водой. Затем осадок высушивали при температуре 130°C в течение 1,5 ч для удаления воды. Для получения НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ полученный осадок прокаливали при 540°C в атмосфере воздуха в течение 2 ч.

2.2.1.1.3 Методика получения наночастиц Fe_3VO_6

Наночастицы Fe_3VO_6 были получены методом осаждения. При интенсивном перемешивании на магнитной мешалке (600 об/мин) к 0,003 М раствору FeCl_3 с помощью перистальтического насоса по каплям добавляли 0,02 М раствор NaBH_4 .

Уравнение реакции, протекающей при образовании Fe_3VO_6 :



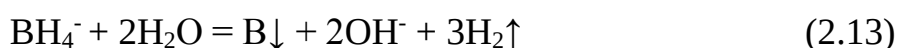
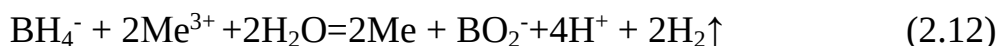
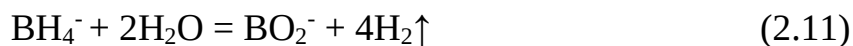
При синтезе раствор из светло-желтого цвета стал бесцветным, и происходило интенсивное выделение газа с осаждением черного вещества. Осадок отделяли от раствора с помощью неодимового магнита, полученный осадок три раза промывали бидистиллированной водой. Затем осадок перенесли в чашку Петри и сушили в лиофильной камере при давлении 500 Па и температуре -50°C в течение 6 ч.

2.3.2 Методика получения наночастиц Nd-Fe-B @SiO₂ со структурой «ядро-оболочка»

2.3.2.1 Получение наночастиц Nd-Fe-B методом соосаждения

Наночастицы Nd-Fe-B получали методом соосаждения. Для соосаждения НЧ Nd-Fe-B использовали хлорид железа (III), хлорид неодима (III) и восстановитель – боргидрид натрия. Первоначально в трёхгорлой колбе готовили раствор, содержащий 0,015 М NdCl_3 и 0,078 М FeCl_3 , а затем к полученному раствору при непрерывном перемешивании добавляли 0,012 М раствор NaBH_4 , в течение всего процесса проводили барботирование аргоном.

В процессе соосаждения образовывались НЧ Nd-Fe-B. На состав и размер синтезируемых частиц влияют различные факторы, например концентрации солей железа и неодима, соотношение ионов металлов Nd^{3+} , Fe^{3+} и BH_4^- , температура, атмосфера. Процесс восстановления боргидридом натрия может идти по следующим уравнениям реакций [124]:



Полученный в результате реакции осадок отделяли с помощью постоянного магнита и три раза промывали бидистиллированной водой.

Полученный осадок сушили в лиофильной камере, при давлении 500 Па и температуре -50°C в течение 6 ч.

2.3.2.2 Методика получения наночастиц Nd-Fe-B@SiO₂

Для покрытия НЧ Nd-Fe-B, полученных методом соосаждения, оболочкой SiO₂ полученные НЧ Nd-Fe-B диспергировали УЗ воздействием для равномерного распределения в смеси бидистиллированной воды (20 мл) и ТЭОС (0,3-1,2 мл) в течение 10 мин. После к суспензии добавляли 2 мл 24 мас.% водного раствора аммиака и 80 мл изопропилового спирта. Полученный раствор перемешивали в течение 3 ч. Далее полученные НЧ отделяли с помощью постоянного магнит, три раза промывали бидистиллированной водой и сушили в лиофильной камере при температуре -50°C и давлении 500 Па в течение 6 ч. Высушенный порошок подвергали отжигу при 800°C в среде аргона в течение 6 ч.

2.3.3 Получение постоянных магнитов Nd-Fe-B

Получение компактных нанокомпозитов Nd-Fe-B проводили в несколько этапов (рисунок 26):

- Прессование в магнитном поле
- Нанесение защитного покрытия
- Намагничивание

Для получения нанокомпозитов порошок НСС Nd-Fe-B перемешивали с ненасыщенной полиэфирной смолой (НПЭС) и прессовали в магнитном поле. Далее полученные нанокомпозиты подвергали термической обработке для отвержения НПЭС. После проводили полировку и удаления заусенцев. Затем наносили защитные коррозионностойкие покрытия на нанокомпозиты Nd-Fe-B. После нанесения покрытия проводили намагничивание образца, для

получения постоянного магнита Nd-Fe-B. Схема получения нанокompозитов Nd-Fe-B представлена на рисунке 26.

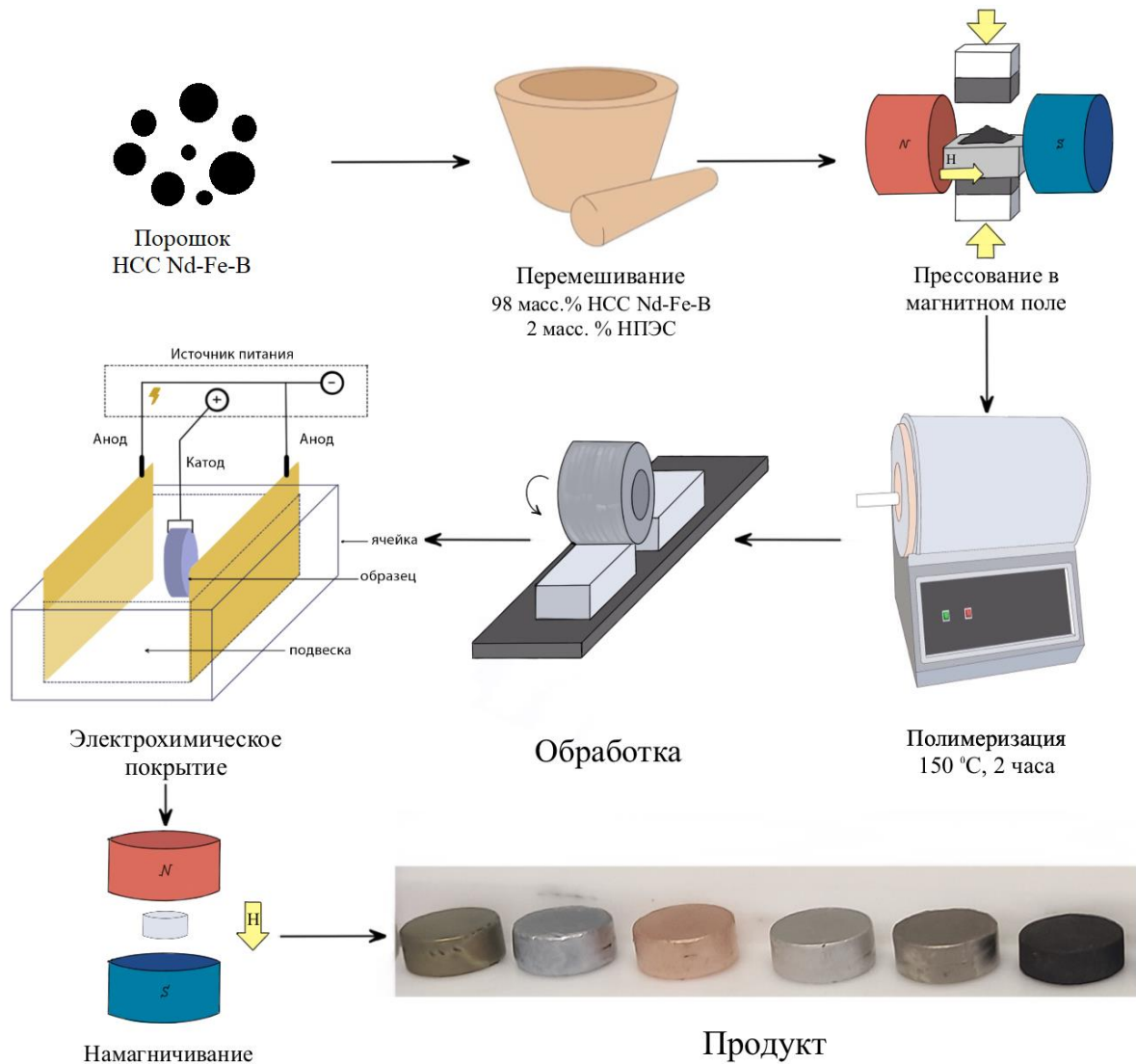


Рисунок 26 – Схема процесса получения нанокompозита Nd-Fe-B

2.3.3.1 Прессование в магнитном поле

Магнитный порошок Nd-Fe-B смешивали с наименьшим количеством смолы и прессовали под большим давлением, для достижения максимально возможной плотности композита: лучшие формованные под давлением магниты имеют плотность 79% от максимальной теоретической плотности 7,65 г/см³ для HCC Nd-Fe-B.

На рисунке 27 представлена пресс-форма с установленной на внешнем контуре электромагнитной катушкой для ориентации НСС Nd-Fe-B в направлении приложенного магнитного поля.

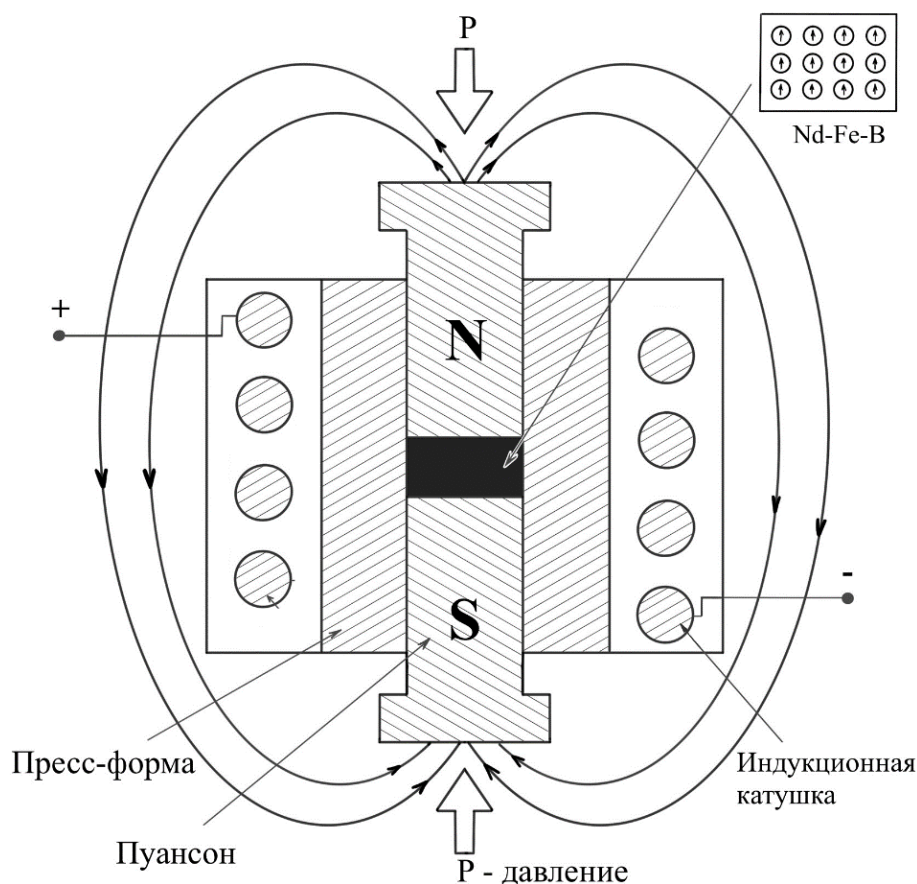


Рисунок 27 – Пресс-форма с электромагнитной катушкой для ориентации НЧ в направлении приложенного магнитного поля

Навеску порошка массой 1 г НСС Nd-Fe-B смешивали с ненасыщенной полиэфирной смолой. Количество эпоксидной смолы составляет 2,0-2,5 мас.%. В специальной пресс-форме, с приложением внешнего магнитного поля, проводили прессование смеси порошка НСС Nd-Fe-B с НПЭС оказывая давление 5-6 т/см². Полученный нанокompозит Nd-Fe-B имел форму цилиндра, диаметром 10 мм и высотой 2 мм. Полимеризацию НПЭС проводили при температуре 150°C в течение 2 ч в потоке аргона. Затем полученный образец шлифовали и удаляли заусенцы.

2.3.3.2 Нанесение защитного покрытия на нанокompозиты Nd-Fe-B

Эпоксидное покрытие.

Для нанесения эпоксидного покрытия использовалась полиэфирная ненасыщенная смола ПН-609-21М (ГОСТ 27952–88). Данная смола обладает хорошей адгезией к металлам. Кроме того, она обладает стойкостью к механическим нагрузкам и перепадам температур. Покрытие проводилось погружением образца в смолу на подвесе с последующей полимеризацией, при температуре 150°C в течение 2 ч.

Прямое нанесение гальванического покрытия на нанокompозитные неодимовые магниты, на основе НПЭС и НСС Nd-Fe-B, осложнено высокой реакционной способностью последних с растворами электролитов. Для нанесения гальванических покрытий на нанокompозит использовали нанесение графитового подслоя, позволяющего защитить полученный нанокompозит от агрессивных сред. Графит инертен к кислотам и щелочам и позволяет создать тонкий сплошной токопроводящий слой для дальнейшего нанесения гальванических покрытий. К недостаткам графита можно отнести хрупкость и истираемость, что не позволяет использовать его в качестве самостоятельного покрытия.

Предварительно для нанесения гальванических покрытий все образцы, покрытые подслоем графита, были смонтированы на медную подвеску и проходили три стадии подготовки поверхности, такие как химическое обезжиривание, электрохимическое обезжиривание и декапирование.

Химическое обезжиривание.

Химическое обезжиривание проводили в течение 5-10 минут, при температуре 60-90°C, в ванне состава:

Тринатрийфосфат технический	ГОСТ 201-76	15-35 г/л;
Сода кальцинированная техническая	ГОСТ 5100-85	15-35 г/л;
Вещество вспомогательное ОП-7 (ОП-10)	ГОСТ 8433-81	3-5 г/л.

Далее образцы промывали в течение 20 с в горячей и 30 с в холодной проточной воде.

Электрохимическое обезжиривание.

Для электрохимического обезжиривания использовались стальные катоды с плотностью тока 5-10 А/дм² и напряжением до 6 В. Обезжиривание проводили в течение 3-5 минут, при температуре 60-80°C, в ванне состава:

Натрий едкий технический	ГОСТ 2263-79	20-30 г/л;
Сода кальцинированная техническая	ГОСТ 5100-85	40-50 г/л;
Тринатрийфосфат технический	ГОСТ 201-76	30-40 г/л;
Стекло натриевое жидкое	ГОСТ 13078-81	3-7 г/л.

Далее образцы промывали в течение 20 с в горячей и 30 с в холодной проточной воде.

Декапирование.

Декапирование проводили при комнатной температуре, в ванне состава:

Кислота соляная техническая, хч	ГОСТ 3118-77	200-250 г/л;
Дистиллированная вода	ГОСТ Р 52501-2005	750-800 г/л.

Далее образцы промывали в течение 30 с в холодной проточной воде.

Гальваническое цинкование.

Для цинкования использовались цинковые аноды ГОСТ 1180-71. Плотность тока составляла 0,8-1 А/дм², а напряжение 12 В. Цинкование проводили в течение 40 минут в ванне состава:

Цинк окись	ГОСТ 10262-73	15-22 г/л;
Аммоний хлористый, техн.	ГОСТ 2210-73	200-250 г/л;
Кислота борная	ГОСТ 9656-75	20-25 г/л;
Клей мездровый	ГОСТ 3252-80	1-2 г/л.

Два образца были покрыты слоем гальванического цинка толщиной 6 мкм (Ц6). Для улучшения коррозионной стойкости на одном из образцов с покрытием Ц6 провели хромирование (хр) при температуре 20°C в ванне состава:

Натрий двуххромовокислый	ГОСТ 4237-76	150-200 г/л
--------------------------	--------------	-------------

Кислота серная х.ч.

ГОСТ 2184-77

8-12 г/л

Гальваническое меднение.

Для меднения использовались медные аноды ГОСТ 767-70. Плотность тока составляла 0,8-1 А/дм², а напряжение 12 В. Меднение проводили в течение 1 ч, при температуре 20°C, в ванне состава:

Медь сернокислая ГОСТ 4165-78 200-250 г/л;

Кислота серная ГОСТ 4204-77 50-70 г/л.

Гальваническое покрытие сплавом олово-висмут.

Для покрытия сплавом олово-висмут с содержанием олова 99,9% (О-Ви (99,9)) использовались оловянные аноды ГОСТ 860-75. Плотность тока составляла 0,5-1 А/дм², а напряжение 12 В. Покрытие проводили в течение 1 ч, при температуре 20°C, в ванне состава:

Кислота серная ГОСТ 2184-77 100-110 г/л;

Олово сернокислое ТУ6-09-1502-72 40-60 г/л;

Висмут азотнокислый ГОСТ 4110-75 0,5-2,5 г/л;

Препарат ОС-20 ГОСТ 10730-82 2-4 г/л.

Гальваническое никелирование.

Классическое покрытие никель-медь-никель, наносят в несколько этапов. Для первого и второго никелирования использовались аноды никелевые ГОСТ 2132-75. Плотность тока составляла 0,5-0,7 А/дм², напряжение 12 В, а рН раствора равен 5,5-5,7. Покрытие проводили в течение 1 ч, при температуре 20°C, в ванне состава:

Никель сернокислый ГОСТ 4465-74 140-160 г/л;

Натрий сернокислый ГОСТ 4171-76 70-100 г/л;

Кислота борная ГОСТ 9656-75 25-30 г/л;

Натрий хлористый ГОСТ 4233-77 10-15 г/л.

Образец, покрытый первым 9 мкм слоем никеля, далее покрывали 10 мкм меди, по приведенной выше технологии, затем нанесли второй слой никеля толщиной 10 мкм (Н9М10Н9).

2.3.3.3 Намагничивание нанокompозита Nd-Fe-B

Для намагничивания магнита необходимо приложить большое внешнее магнитное поле. Это поле реорганизует доменную структуру и создает остаточную намагниченность M_r .

Намагничивание проводили магнитопроводом с намотанной на него катушкой. В разрыв магнитопровода был помещен образец с предварительным (анизотропным) текстурированием во время прессования. На катушку подавался импульсный ток величиной 10А. Создаваемое катушкой поле равно $5 \cdot 10^{-3}$ Тл. Схема намагничивающей установки представлена на рисунке 28.

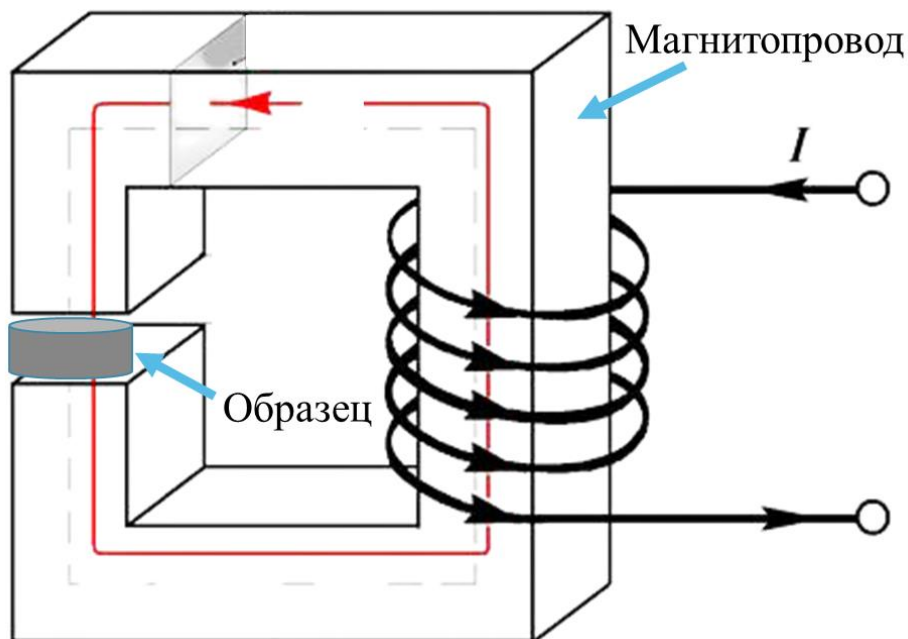


Рисунок 28 – Схема намагничивающей установки

2.3.3.4 Испытание коррозионной стойкости нанокompозита Nd-Fe-B

Испытания покрытий нанокompозита Nd-Fe-B на коррозионную стойкость проводили методом соляного тумана. Все условия соответствовали международному стандарту ISO 9227:2017(E).

Испытание коррозионной стойкости покрытых образцов.

Образцы с различными покрытиями подвергались воздействию соляного тумана при температуре 35°C в течение 2, 7, 14 и 31 дней. Для исследования влияния соляного тумана на коррозионную стойкость в качестве основного раствора использовали 5% раствор NaCl.

Приготовление раствора хлорида натрия.

Для получения 0,86 М раствора навеску хлорида натрия растворили в бидистиллированной воде. Используемый хлорид натрия не должен содержать более 0,005 мас.% тяжелых металлов: меди, никеля и свинца - а также не более 0,1 мас.% NaI и не более 0,5 мас.% общих примесей, рассчитанных на массу сухой соли.

3. Результаты и обсуждения

3.1 Исследование свойств полупродуктов – наночастиц Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6

Для синтеза НСС Nd-Fe-B важна однородность и большая площадь удельной поверхности НЧ оксида неодима, оксида железа и бората железа. Эти факторы оказывают значительное влияние на реакционную способность и температуру образования НСС Nd-Fe-B.

3.1.1 Наночастицы Nd_2O_3

Влияние типа осадителя на формирование НЧ соединений неодима.

В работе для получения наночастиц Nd_2O_3 использовали $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ и два вида осадителя: NaOH и Na_2CO_3 . На рисунке 29 а, б представлены результаты СЭМ и ЭЗМ анализа синтезированных НЧ $\text{Nd}(\text{OH})_3$, полученных с помощью осадителя 0,03 М раствора NaOH . По результатам ЭЗМ (рисунок 29б), НЧ $\text{Nd}(\text{OH})_3$, содержат 24,03 ат.% Nd и 75,97 ат.% O.

На рисунке 29в представлено СЭМ изображение полученных частиц $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$. Частицы $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ имели форму наночастиц. По результатам ЭЗМ (рисунок 29 г), НЧ $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$, содержат 3,43 ат.% Nd, 10,79 ат.% Na, 60,36 ат.% O, 17,70 ат.% N и 7,72 ат.% C. Можно сделать вывод, что частицы, синтезированные с помощью Na_2CO_3 , содержат, примеси соединений NaNO_3 . Для дальнейшей работы в качестве осадителя использовали гидроксид натрия.

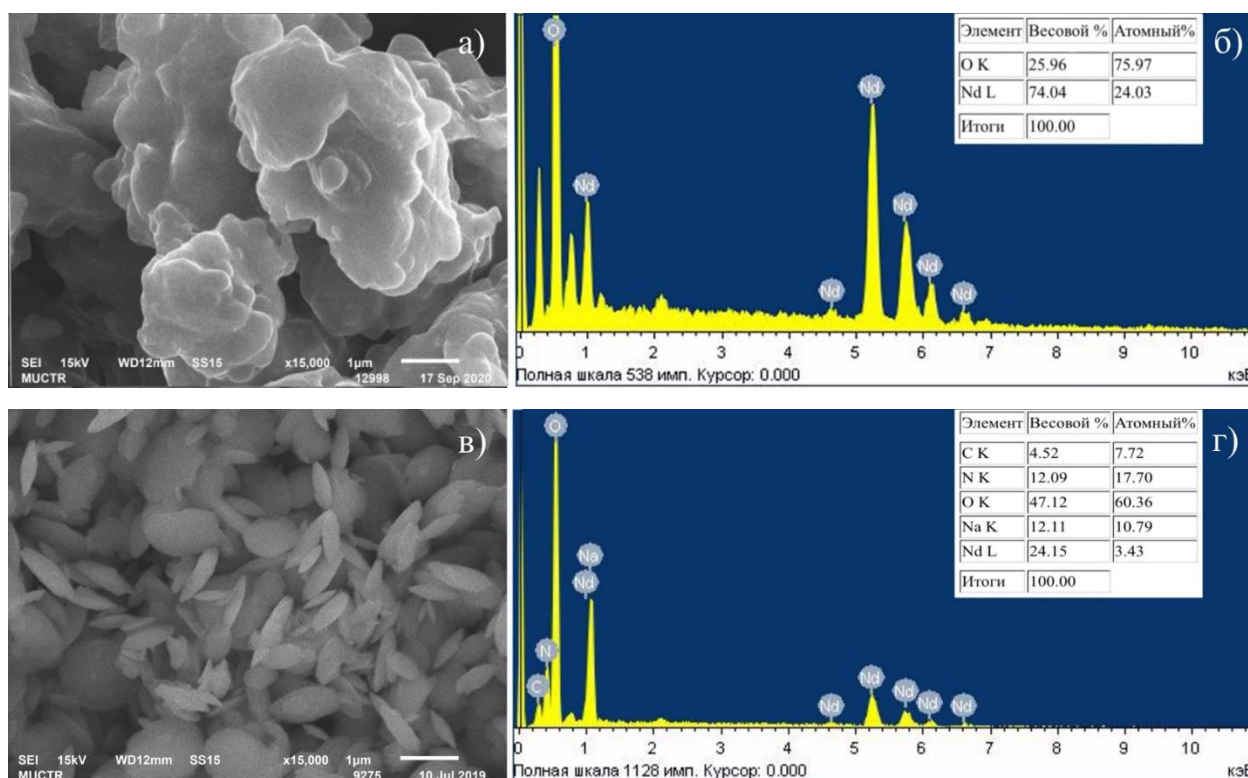


Рисунок 29 – СЭМ-изображение: а - Nd(OH)_3 и в - $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$.

Результаты ЭЗМ: б - Nd(OH)_3 и г - $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$

Влияние концентрации раствора NaOH на размер частиц Nd(OH)_3 .

Увеличение концентрации ионов OH^- способствует стабилизации НЧ соединений металлов за счет формирования вокруг них сольватной оболочки. Также увеличение концентрации ведет к увеличению пересыщения системы, вследствие чего наблюдается уменьшение размера частиц.

В работе исследовалось влияние концентрации NaOH на размер образующихся частиц. На первой стадии синтеза проводилась серия экспериментов, в которой варьировалась концентрация исходного раствора NaOH 0,03-0,12 М. При этом концентрация $\text{Nd(NO}_3)_3$ оставалась постоянной 0,02 М.

На рисунке 30 представлены СЭМ изображения синтезированных частиц Nd(OH)_3 с концентрациями NaOH: а - 0,03, б - 0,04, в - 0,05, г - 0,06, д - 0,08, е - 0,10, ж - 0,12 М. По СЭМ изображениям можно заметить, что частицы Nd(OH)_3 агрегировали.

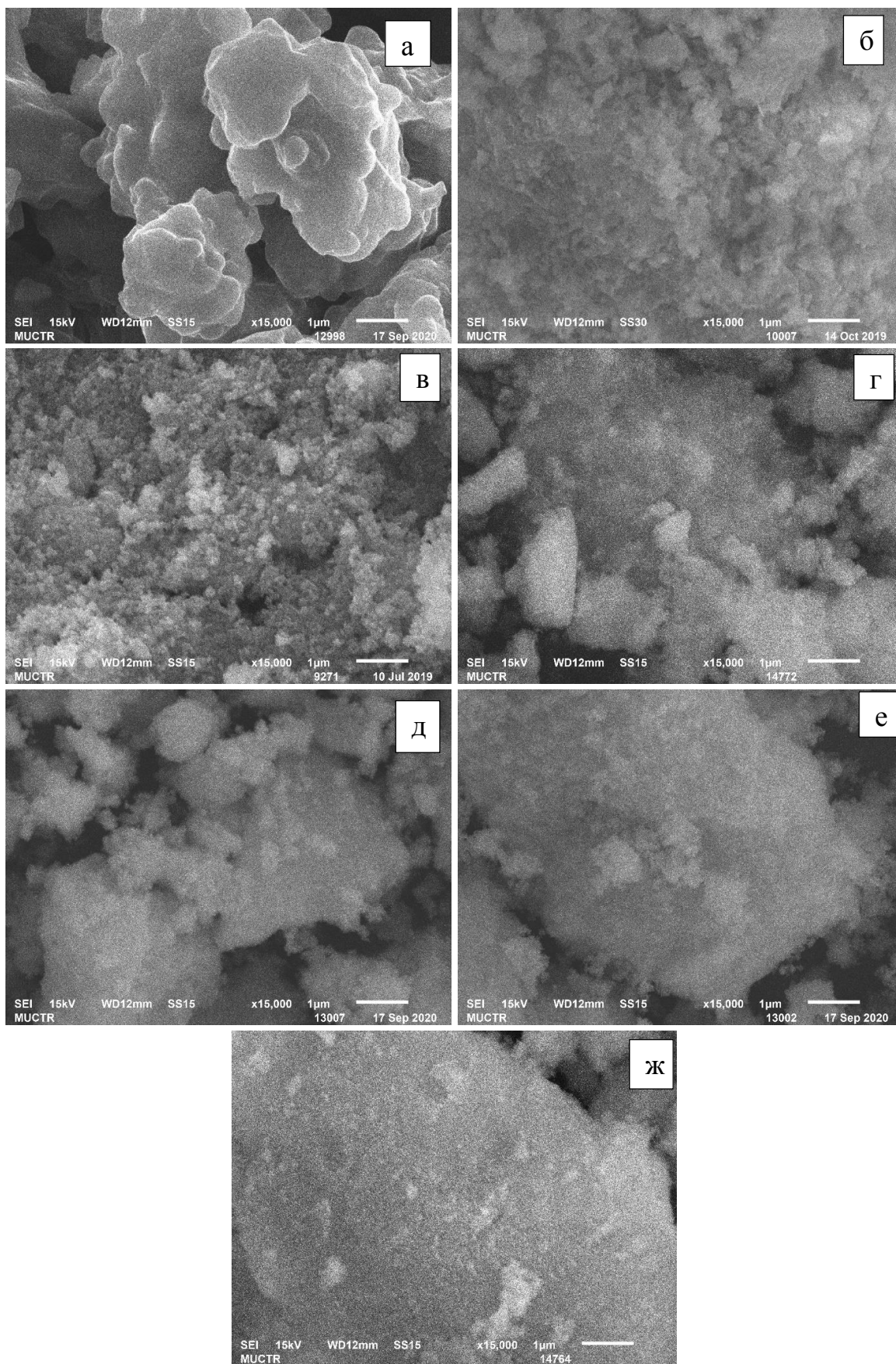


Рисунок 30 – СЭМ изображения синтезированных частиц $\text{Nd}(\text{OH})_3$ при концентрациях NaOH : а - 0,03, б - 0,04, в - 0,05, г - 0,06, д - 0,08, е - 0,10, ж - 0,12 М

Размер образующихся наночастиц определяли методом динамического светорассеяния (ДСР). Данные ДСР представлены в таблице 3.1.

Согласно полученным результатам, можно сделать вывод, что увеличение концентрации NaOH приводит к уменьшению размера частиц Nd(OH)₃. Средний размер полученных НЧ Nd(OH)₃ при концентрации NaOH 0,12 М составил 30±6 нм.

Таблица 3.1 - Влияние концентрации NaOH на размер НЧ Nd(OH)₃

Концентрация NaOH, М	Средний размер НЧ (ДСР), нм
0,02	-
0,03	1085±78
0,04	250±59
0,05	150±42
0,06	120±35
0,08	80±22
0,10	60±12
0,12	30±6

Для дальнейших исследований использовали частицы, полученные при концентрации NaOH 0,12 М.

Влияния температуры на кристаллизацию НЧ Nd₂O₃.

Для исследования влияния температуры на кристаллизацию полученных наночастиц Nd(OH)₃ проводили ДСК/ТГ анализ. На рисунке 31 представлены кривые ДСК/ТГ: штриховой линией обозначена кривая ДСК, сплошной линией обозначена кривая ТГ, пунктиром обозначена ДТГ. На кривой ДСК анализа можно наблюдать несколько экзотермических эффектов при температурах 330, 635 и 795°C. На кривой ДТГ (производная от кривой ТГ) были зафиксированы два пика: при температуре 330 и 635°C - которые совпадали с двумя термическими эффектами ДСК анализа. По результатам ТГ анализа, первая стадия потери веса происходила постепенно, между 29-330°C.

Потеря массы составила 8,92%. При последующем изменении температуры в диапазоне 330-635°C потеря массы составила 12,08%, что связано с частичной дегидратацией гидроксильных групп в $\text{Nd}(\text{OH})_3$. В диапазоне температур 635-900°C потеря массы составила 3,43%, что связано с полной дегидратацией.

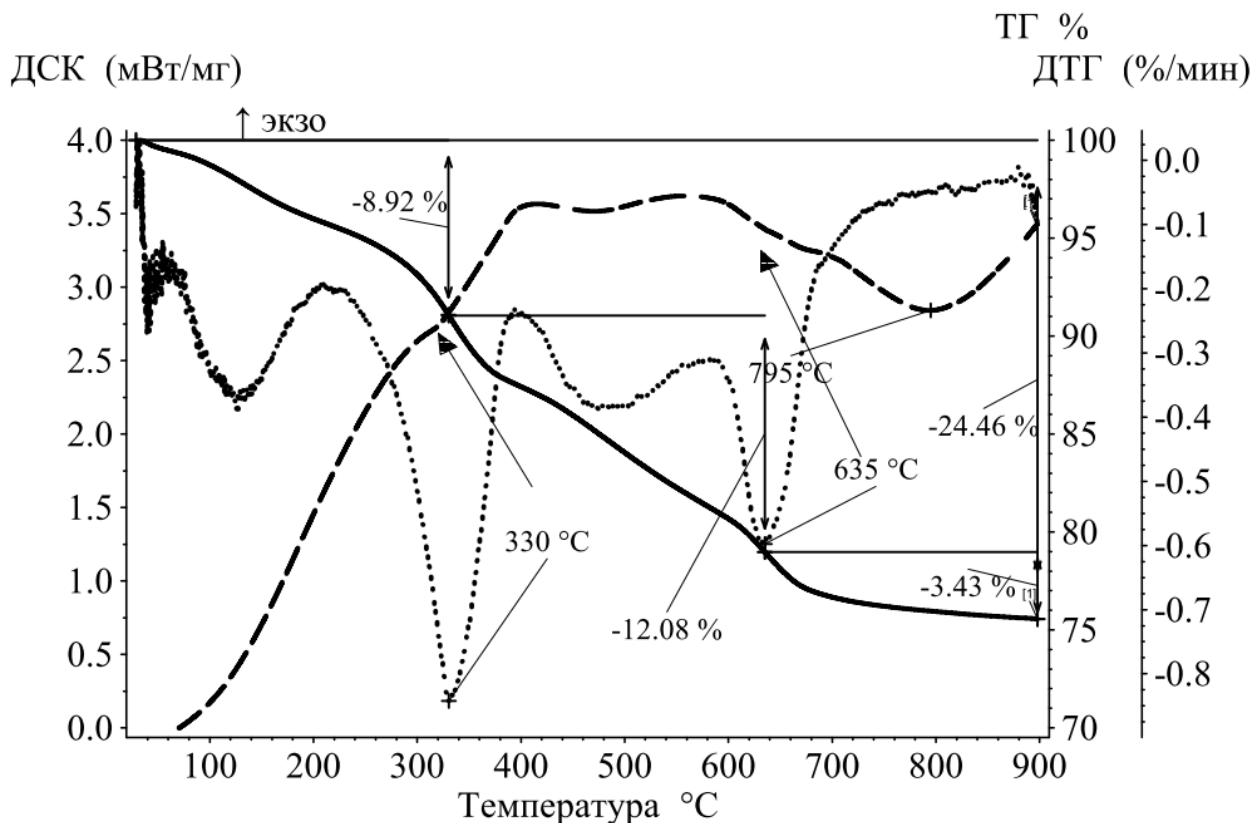


Рисунок 31 – Кривые ДСК/ТГ анализа для синтезированных $\text{Nd}(\text{OH})_3$

Для подробного изучения изменений, происходящих в образце, при выше указанных термических эффектах ДСК/ТГ провели термическую обработку образцов при температурах 330, 635 и 795°C. Полученные образцы после термической обработки исследовали с помощью РФА. На рисунке 32 представлены дифрактограммы образцов, полученных при температурах: а - 100°C, б-330°C, в-635°C и г-795°C. На дифрактограмме образца, полученного при температуре 100°C (рисунок 32а) расположение пиков соответствуют гексагональной структуре $\text{Nd}(\text{OH})_3$ с пространственной группой $P 63/m$ и параметрами решетки: $a=b=6,4$; $c=3,8$ Å по базе JCPDS № 06-0601 [125] (рисунок 32). По формуле Шеррера был определен размер кристаллитов, он составлял 10 нм.

На дифрактограмме образца, полученного при температуре 330°C, (рисунок 32б) можно заметить, что пики стали менее интенсивными по сравнению с исходным. Это можно объяснить тем, что более крупные частицы $\text{Nd}(\text{OH})_3$ могли начать рассыпаться при дегидратации, что ухудшило дифракцию. Это подтверждает степень кристалличности данного образца, она составила 28,6%. На дифрактограмме образца, полученного при температуре 635°C не наблюдалось пиков относящихся к $\text{Nd}(\text{OH})_3$. Но были зафиксированы новые пики, относящиеся к NdOOH и Nd_2O_3 (рисунок 32в). Образование NdOOH связано со вторым этапом дегидратации: $2\text{Nd}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{NdOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ [154]. На дифрактограмме образца, полученного при температуре 795°C, пиков, относящихся к NdOOH , не наблюдалось. По данным JCPDS № 43-1023 [155] (рисунок 32г), все полученные пики совпадают с Nd_2O_3 и относятся к гексагональной структуре Nd_2O_3 с пространственной группой $R\bar{6}/mmm$ с параметрами решетки: $a=b=6,2$, $c=3,2$ Å. На основании полученных дифрактограмм, был сделан вывод, что термическая обработка $\text{Nd}(\text{OH})_3$ при температуре 635°C приводит к образованию смеси NdOOH и Nd_2O_3 , а при повышении температуры до 795°C образуется Nd_2O_3 .

Морфологию синтезированных частиц гидроксида неодима исследовали с помощью ПЭМ и СЭМ. По СЭМ и ПЭМ изображениям можно заметить, что полученные порошки после сушки состоят из агрегатов аморфных частиц $\text{Nd}(\text{OH})_3$ (рисунок 33а, б).

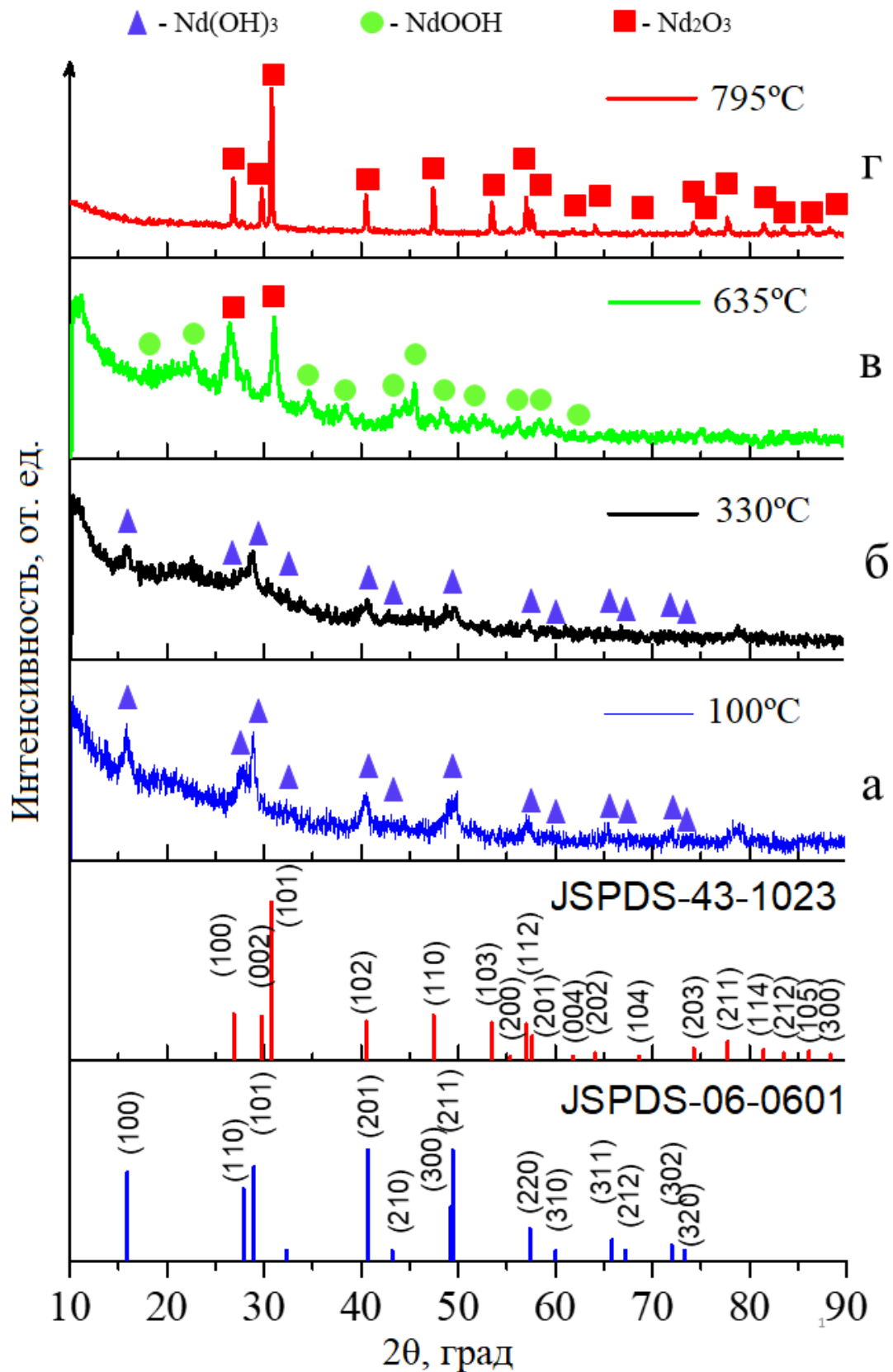


Рисунок 32 – Дифрактограммы нанопорошков, полученных при температурах: а - 100°C, б - 330°C, в - 635°C, г - 795°C

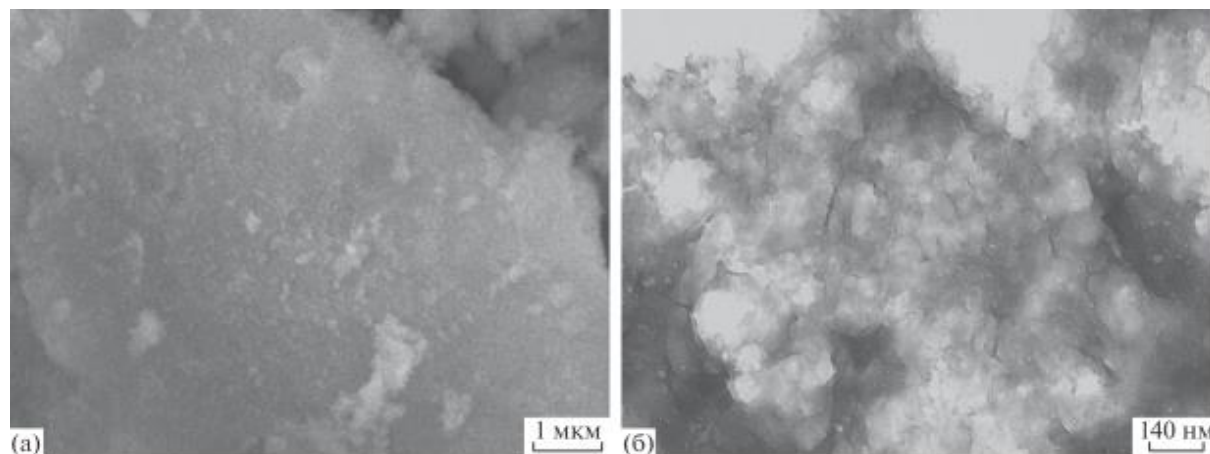


Рисунок 33 – Изображения высушенных после синтеза исходных аморфных частиц неодима $\text{Nd}(\text{OH})_3$: а - СЭМ, б - ПЭМ

После термической обработки образца при 330°C (рисунок 34а) частицы имели стержнеобразную форму, диаметром 4 и длиной 29 нм. Данные образцы имели характерный для соединения $\text{Nd}(\text{OH})_3$ светло-сиреневый цвет. У образца после термической обработки при 635°C (рисунок 34б) увеличились размеры - диаметр до 9 нм, а длина до 53 нм. При термической обработке образца при 795°C (рисунок 34в), средний размер частиц также увеличился, диаметр до 28 нм, а длина до 118 нм.

Было выявлено, что при увеличении температуры происходило “осветление” образца. Полученный при температуре 795°C образец имел голубовато-серый цвет характерный для Nd_2O_3 .

Для дальнейшего изучения структуры были получены ИК-спектры образцов (рисунок 35). В спектре образца, полученного при температуре 100°C (рисунок 35а), обнаружено несколько пиков, в том числе узкий пик при 3608 см^{-1} и более широкий пик 3450 см^{-1} , которые можно отнести к валентному колебанию OH^- группы в $\text{Nd}(\text{OH})_3$ [156, 157]. Пики при 684 и 847 см^{-1} относятся к колебаниям связи OH^- группы в $\text{Nd}(\text{OH})_3$ [158]. Два пика при 1388 и 1495 см^{-1} относятся к связям соединений OH^- группы в $\text{Nd}(\text{OH})_3$ соответственно [154].

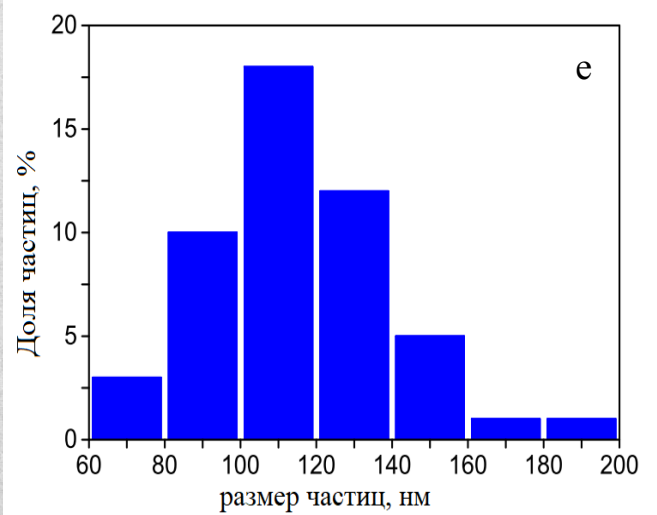
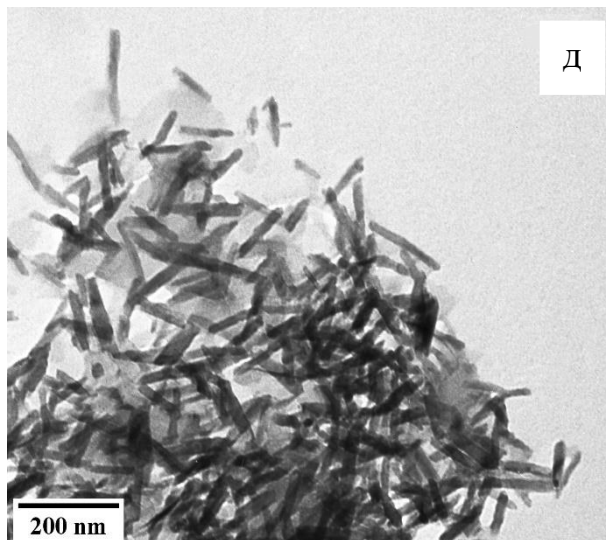
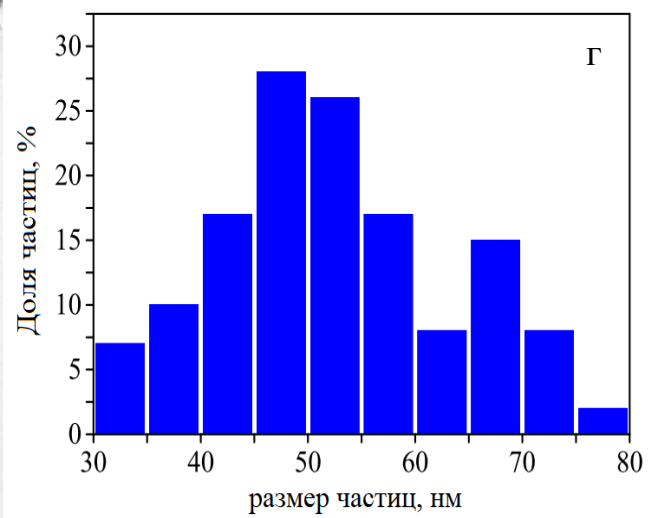
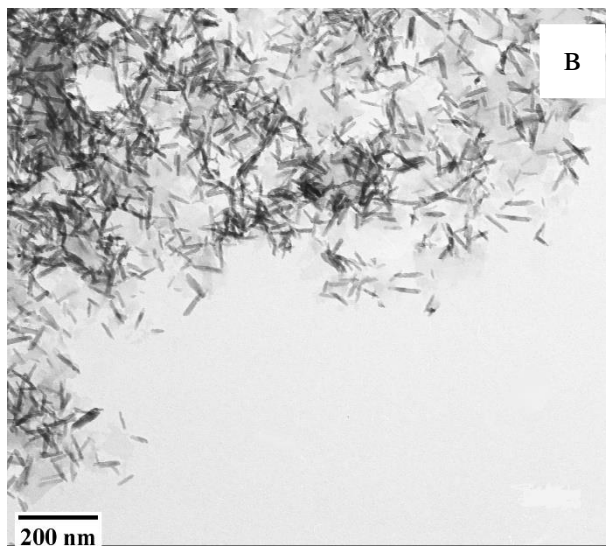
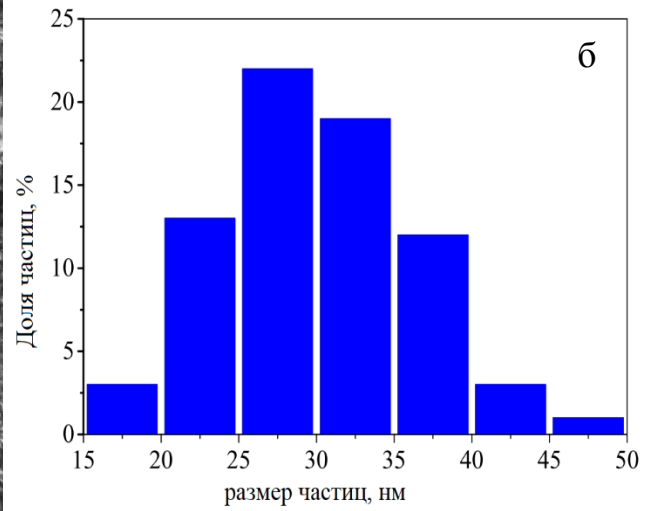
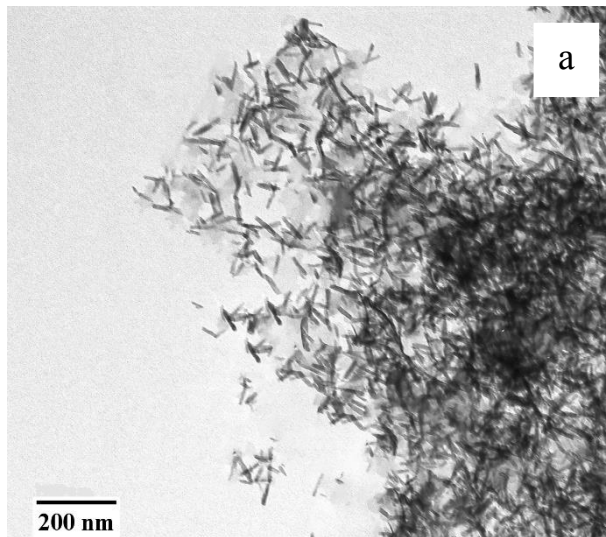


Рисунок 34 – ПЭМ изображение и распределение частиц по размерам, полученных при температурах: а, б - 330°C, в, г - 635°C, д, е - 795°C

Для образцов, полученных при температурах 330 и 450°C (рисунок 35б, в) интенсивность колебания связей OH^- группы уменьшилась. При температуре 450°C (рисунок 35в) в спектре образца наблюдалось появление интенсивных пиков 857 и 1474 cm^{-1} , которые относятся к колебаниям связи OH^- группы в NdOOH [159]. В образце, полученном при температуре 635°C, (рисунок 35г) интенсивность пиков 857 и 1474 cm^{-1} увеличивается. В образце, полученном при температуре 795°C (рисунок 35д) пиков, относящихся к колебаниям связи OH^- группы не наблюдалось. Зафиксированные пики в области поглощения 412 и 450 cm^{-1} , относятся к колебаниям связи Nd-O [160], что связано с образованием Nd_2O_3 .

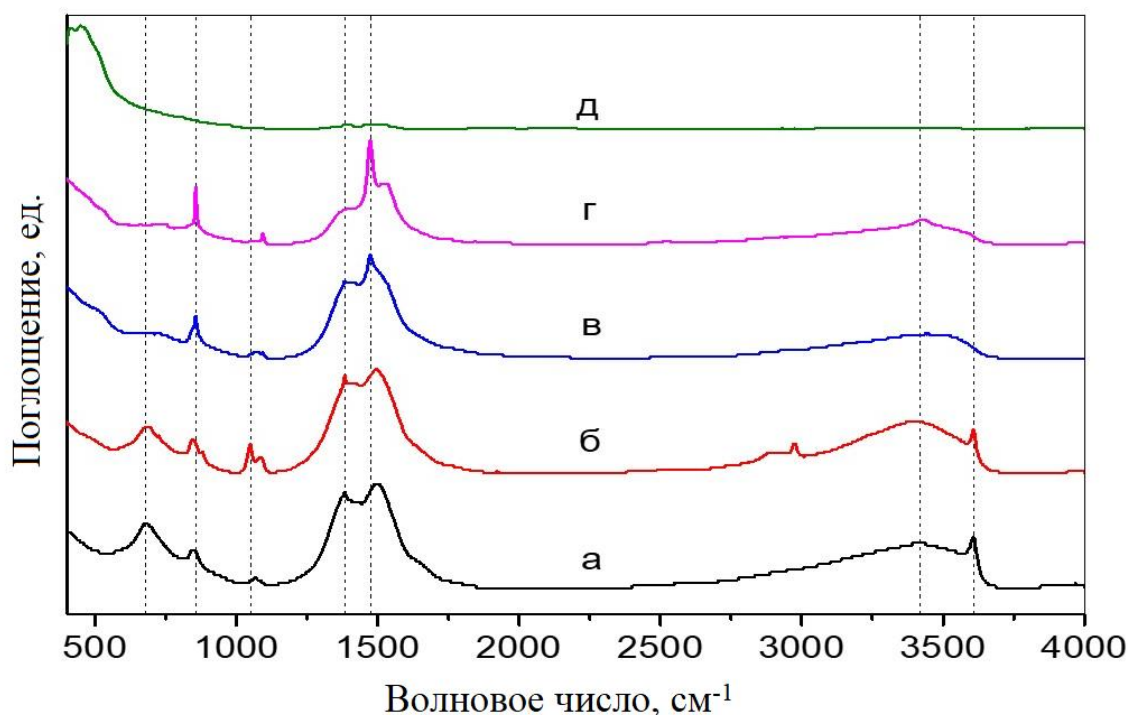


Рисунок 35 – ИК-спектры наночастиц, полученных при температурах:
а - 100°C, б - 330°C, в - 450°C, г - 635°C, д - 795°C

Для дальнейших исследований использовали НЧ Nd_2O_3 , полученные при температуре 795°C.

3.1.2 Наночастицы Fe_2O_3

Морфологию и элементный состав, синтезированных методом химического осаждения НЧ FeOOH изучали с помощью СЭМ и ЭЗМ. По представленному изображению СЭМ, было установлено, что частицы синтезированного порошка состоят из плотноупакованных наноразмерных частиц, имеющих сферическую форму (рисунок 36а), а средний размер наночастиц равен 45 ± 13 нм (рисунок 36б). По результатам ЭЗМ (рисунок 36в), НЧ FeOOH , содержат 34 ат.% Fe и 66 ат.% O.

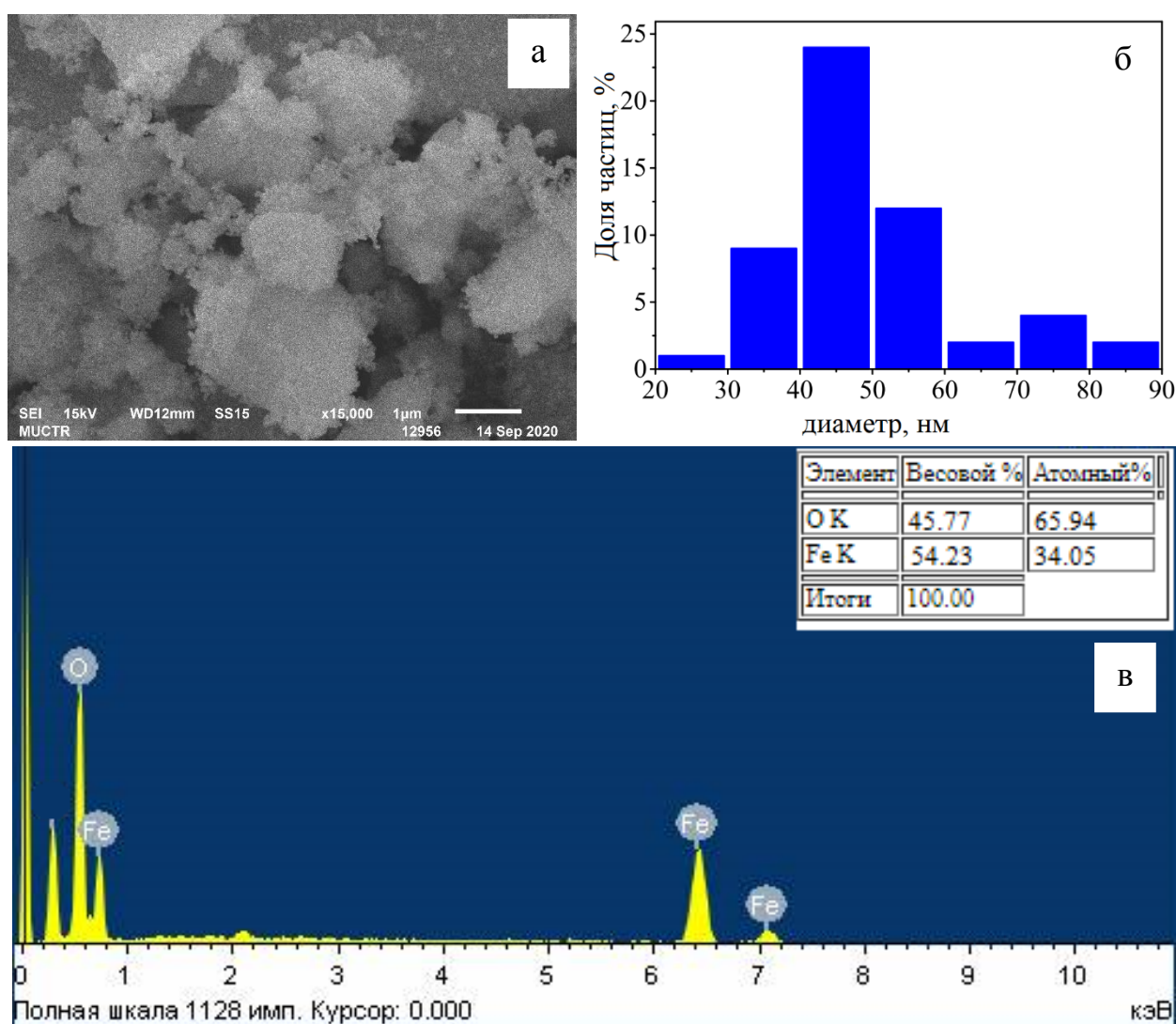


Рисунок 36 – а - СЭМ изображение НЧ FeOOH , б - распределение НЧ FeOOH по размерам, в - результаты ЭЗМ НЧ FeOOH

Влияния температуры на кристаллизацию НЧ Fe_2O_3 .

Для исследования влияния температуры на кристаллизацию полученных НЧ FeOON проводили ДСК/ТГ анализ. На рисунке 37 представлены кривые ДСК/ТГ: жирной линией – ДСК и тонкой линией – ТГ. Термический анализ полученного соединения проводили от комнатной температуры до 600°C атмосфере азота со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

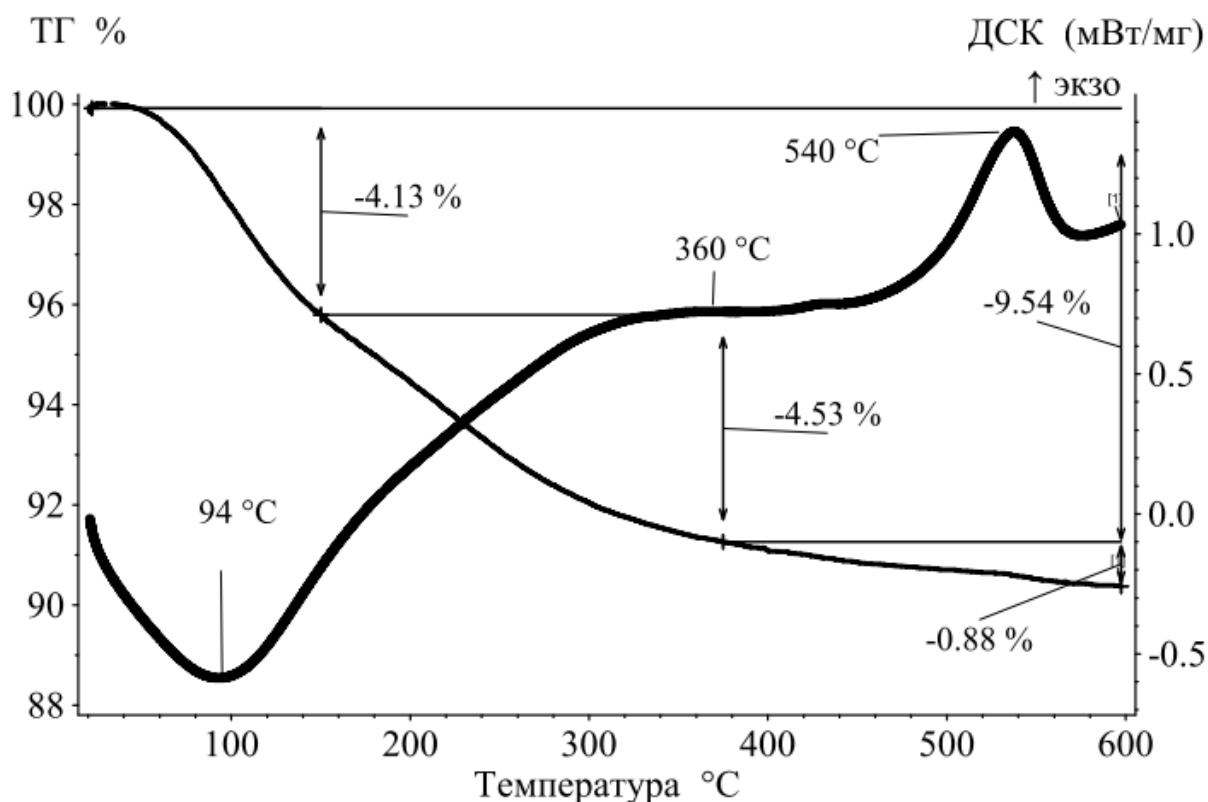


Рисунок 37 – Кривые ДСК/ТГ анализа образца FeOON

На кривой ТГ анализа можно наблюдать три отчетливые стадии потери массы. Первая стадия потери массы происходила постепенно, между $21-150^\circ\text{C}$. В этом диапазоне на кривой ДСК был обнаружен один эндотермический пик при 94°C . Потеря массы составила $4,13\%$, и эта потеря массы связана с удалением присутствующей на поверхности FeOON воды. Второй стадии соответствует потеря массы $4,53\%$, происходящая в диапазоне температур $150-375^\circ\text{C}$, что связано с дегидратацией OH^- групп. На кривой ДСК был обнаружен экзотермический пик при температуре 360°C . На третьей стадии наблюдается незначительная потеря массы $0,88\%$, происходящая в

диапазоне температур 375-600°C, что связано с полной кристаллизацией образца. На кривой ДСК был обнаружен экзотермический пик при температуре 540°C. После 540°C кривая становится параллельной оси температур, что говорит об образовании Fe_2O_3 .

Для подробного изучения изменений, происходящих в образце, при выше указанных термических эффектах ДСК/ТГ, провели термическую обработку образцов при температурах 360 и 540°C. Полученные образцы после термической обработки исследовали с помощью РФА. На рисунке 38 представлены дифрактограммы образцов, полученных при температурах, а - 360°, б - 540°C. На дифрактограмме образца, полученного при температуре 360°C, (рисунок 38а) было обнаружено два пика при 2θ равных 33,28°, 35,74°, которые могут быть отнесены к фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

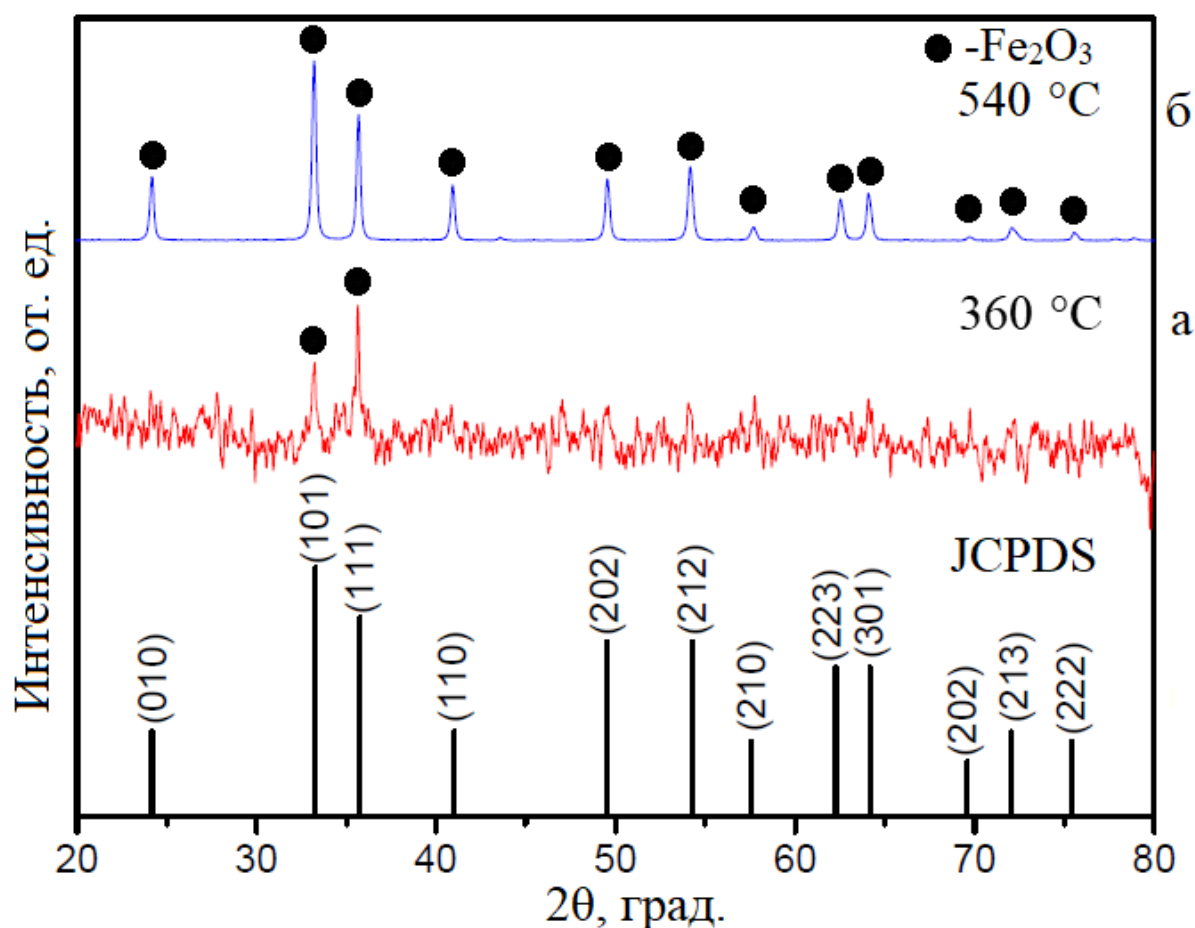
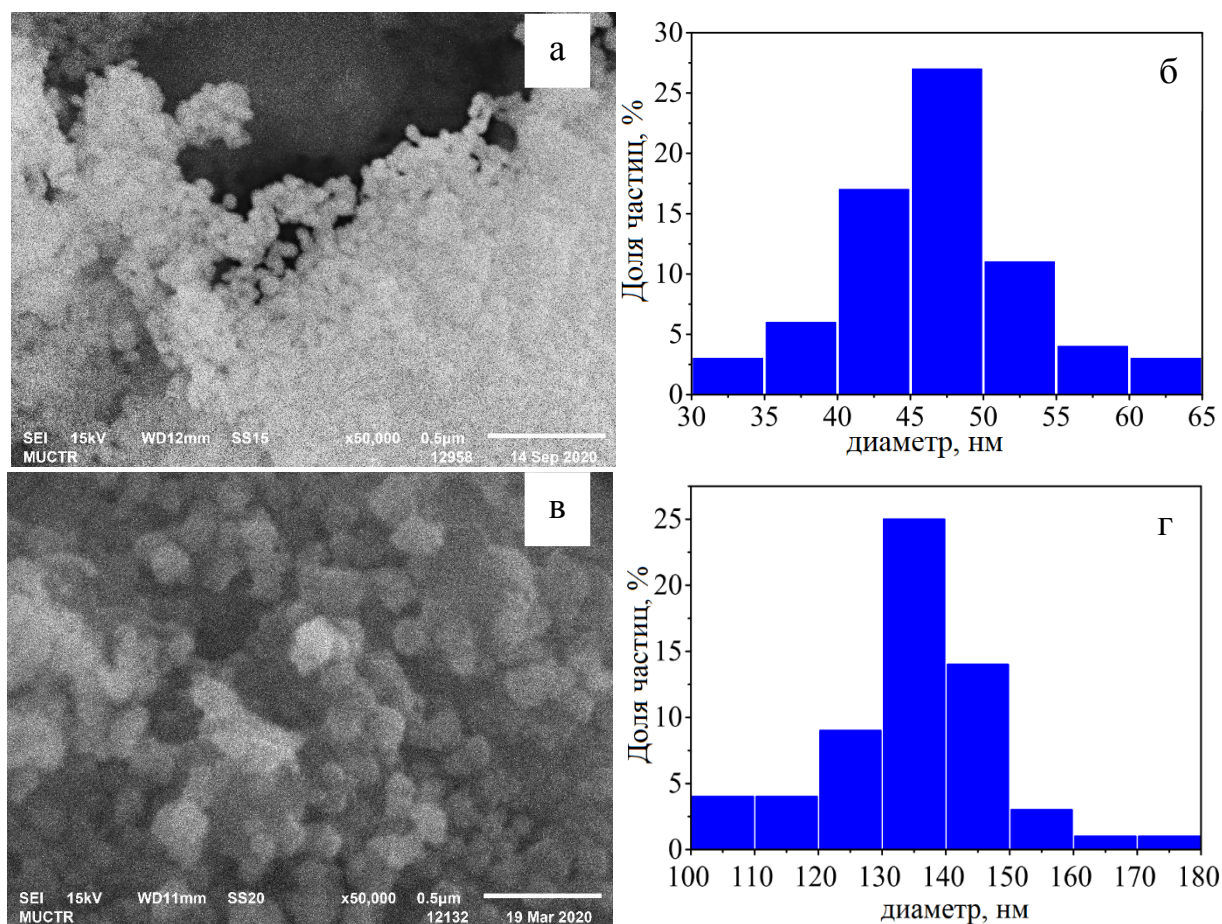


Рисунок 38 – Дифрактограммы порошков НЧ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, полученных при температуре: а - 360°C и б - 540°C

На дифрактограмме образца, полученного при температуре 540°C, (рисунок 38б) все обнаруженные пики согласуются с картой гематита JCPDS №96-210-1168 [161]. Полученный α -Fe₂O₃ имеет тригональную структуру, с пространственной группой R-3c (167), с параметрами решетки: $a=5,0$ и $c=13,7$ Å. Не было обнаружено других модификаций и соединений железа, что свидетельствует о полном образовании α -Fe₂O₃.

Влияние температуры на размер НЧ α -Fe₂O₃ исследовали с помощью СЭМ. На рисунке 39 приведены СЭМ изображения и распределения частиц по размерам образцов, полученных при температурах: а, б - 360°C, в, г - 450°C и д, е - 540°C.



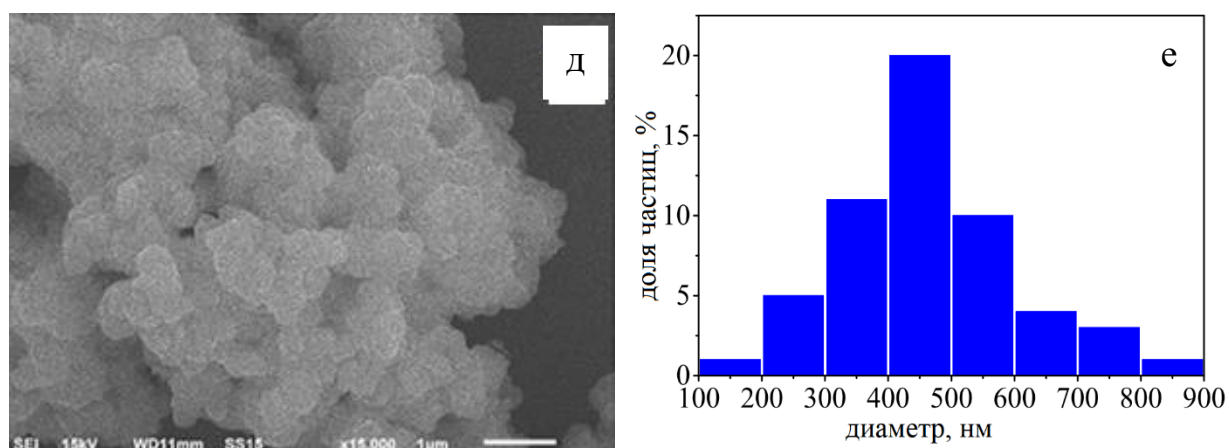


Рисунок 39 – СЭМ изображения и распределения по размерам частиц α -Fe₂O₃, полученных при температурах: а, б - 360°C, в, г - 450°C и д, е - 540°C

По представленным СЭМ изображениям можно заметить, что увеличение температуры ведет к образованию более крупных агломератов. Это объясняется тем, что при повышении температуры увеличивается скорость агрегации НЧ α -Fe₂O₃.

На рисунке 40 представлено ПЭМ изображение и распределение по размерам НЧ α -Fe₂O₃, полученных при температуре 540°C. Установлено, что форма частиц близка к эллипсоидальной (рисунок 40а), средний диаметр НЧ составляет 55±11 нм (рисунок 40б).

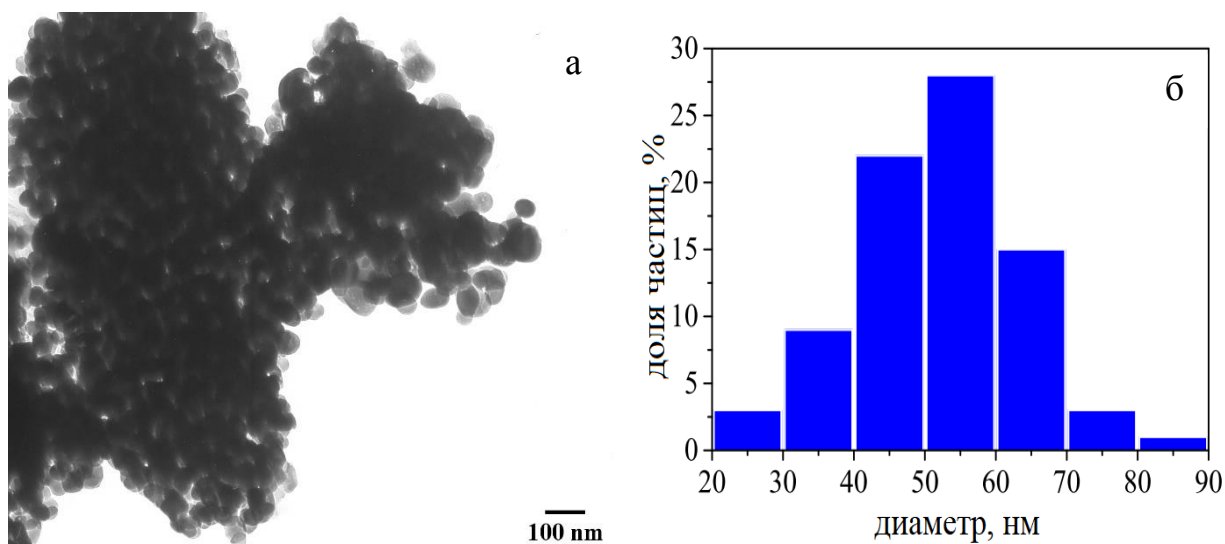


Рисунок 40 – НЧ α -Fe₂O₃, полученные при температуре 540°C:

а - ПЭМ изображение и б - распределение по размерам

Для дальнейшего изучения структуры были получены ИК-спектры образцов, полученных при температурах: а - 130 °С, б - 360°С, в - 450°С и д - 540°С (рисунок 41). В спектре образца, полученного при температуре 130°С, (рисунок 41а) обнаружено несколько пиков, в том числе широкий пик при 3386 см⁻¹, относящийся к колебаниям связи ОН⁻ группы в FeOОН [162, 163]. Пики при 879, 1046, 1086 и 1617 см⁻¹ относятся к колебаниям связи ОН⁻ группы в FeOОН соответственно [164, 165]. Пики в области поглощения 447 и 533 см⁻¹ с невысокими интенсивностями, относятся к колебаниям Fe-O [166, 167]. В образцах, полученных при температурах 360 и 450°С, (рисунок 41б, в) интенсивность колебаний связей ОН⁻ группы уменьшилась и наоборот интенсивность колебаний пиков Fe-O выросла. В образце, полученном при температуре 540°С, (рисунок 41г) пиков, относящихся к колебаниям связи ОН⁻ группы, не наблюдалось. Фиксировались пики с высокой интенсивностью в области поглощения 447 и 533 см⁻¹, которые относятся к колебаниям связи Fe-O, что свидетельствует об образовании Fe₂O₃.

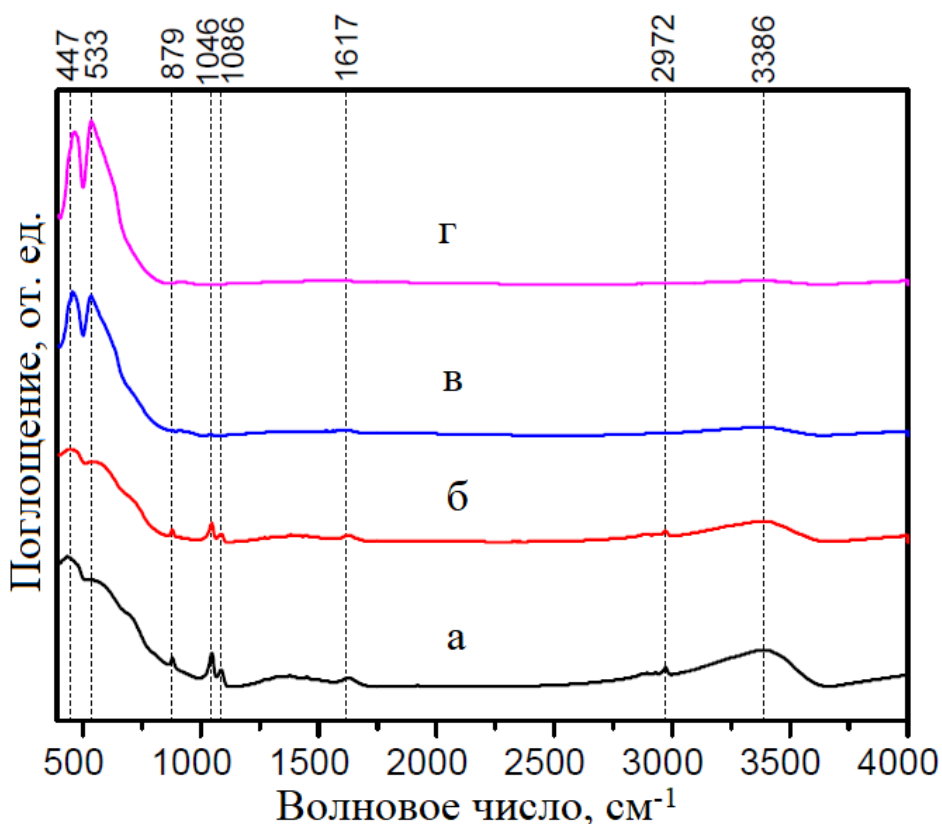


Рисунок 41 – ИК спектры образцов, полученных при температурах: а - 130°С, б - 360°С, в - 450°С и г - 540°С

Для дальнейших исследований использовали НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученные при температуре 540°C.

3.1.3 Наночастицы Fe_3BO_6

На рисунке 42 представлены СЭМ изображения и распределения по размерам НЧ Fe_3BO_6 , полученных при концентрациях NaBH_4 0,01 и 0,02 М. Можно заметить, что полученные при концентрации NaBH_4 0,01 М, НЧ бората железа образуют агрегаты (рисунок 42а). По результатам ДСР, средний размер наночастиц составляет 55 ± 13 нм (рисунок 42б). Наночастицы бората железа, полученные при концентрации NaBH_4 0,02 М (рисунок 42в), также образуют агрегаты. По результатам ДСР, средний размер наночастиц составляет 40 ± 7 нм (рисунок 42г).

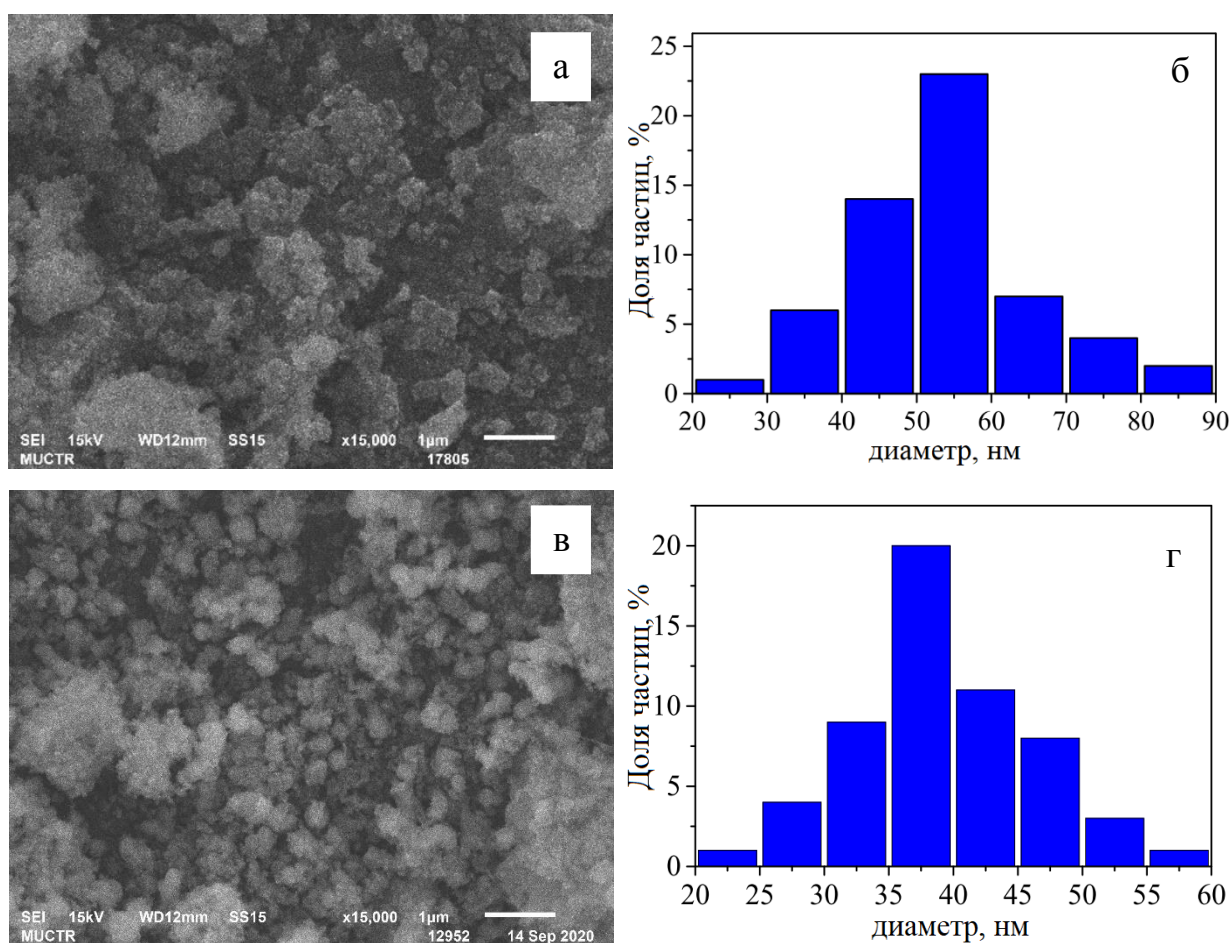


Рисунок 42 – СЭМ изображения и распределения по размерам НЧ Fe_3BO_6 , полученных при концентрациях NaBH_4 : а, б - 0,01 М, в, г - 0,02 М

Для дальнейших исследований использовали НЧ Fe_3BO_6 , полученные при концентрации 0,02 М NaBH_4 .

Влияние температуры на кристаллизацию НЧ Fe_3BO_6 .

Для исследования влияния температуры на кристаллизацию полученных наночастиц Fe_3BO_6 проводили ДСК/ТГ анализ. На рисунке 43 представлены кривые ДСК/ТГ: жирной линией – ДСК и тонкой линией – ТГ. Термический анализ полученного соединения проводили от комнатной температуры до 600°C в атмосфере азота со скоростью нагрева 10°C/мин.

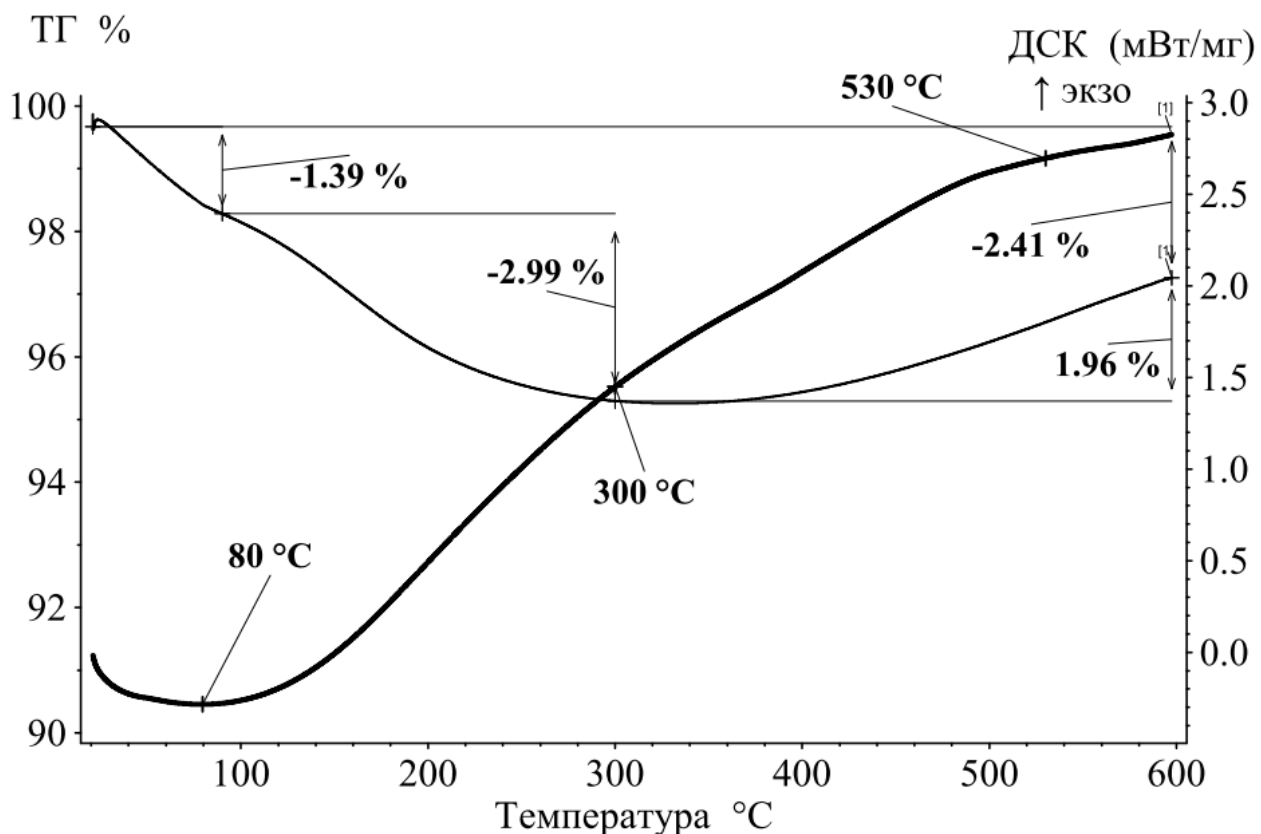


Рисунок 43 – Кривые ДСК и ТГ анализа образца Fe_3BO_6

На кривой ТГ анализа (рисунок 43) можно наблюдать три отчетливые стадии потери массы. Первая стадия потери массы происходила постепенно, между 21-90°C. В этом диапазоне на кривой ДСК был обнаружен один эндотермический пик при 80°C. Потеря массы составила 1,39%, и эта потеря массы связана с удалением присутствующей на поверхности образца воды

Второй стадии соответствует потеря массы 2,99%, происходящая в диапазоне температур 90-300°C, что связано с дегидратацией OH^- групп. На кривой ДСК был обнаружен экзотермический пик при температуре 300°C. На третьей стадии наблюдается незначительное увеличение массы 1,96%, происходящее в диапазоне температур 300-600°C, что связано с полной кристаллизацией образца. На кривой ДСК так же был обнаружен экзотермический пик при температуре 530°C.

Для подробного изучения изменений, происходящих в образце, при выше указанных термических эффектах ДСК/ТГ, провели термическую обработку образцов при температурах 300 и 530°C. Полученные образцы после термической обработки исследовали с помощью РФА. На рисунке 44 представлены дифрактограммы образцов, полученных при температурах: а - 100°C, б - 300 °C, в - 530°C. На дифрактограмме образца, полученного при температуре 100°C, (рисунок 44а) был обнаружен один отчетливый пик, при $2\theta=33,21^\circ$ который относится к Fe_3VO_6 , по данным ICDD № 01-073-1385. Доля аморфной фазы данного образца составила 95%.

На дифрактограмме образца, полученного при температуре 300°C (рисунок 44б), был выявлен еще один отчетливый пик при $2\theta=35,66^\circ$ который относится к Fe_3VO_6 , по данным ICDD № 01-073-1385. Доля аморфной фазы данного образца составляет 86%.

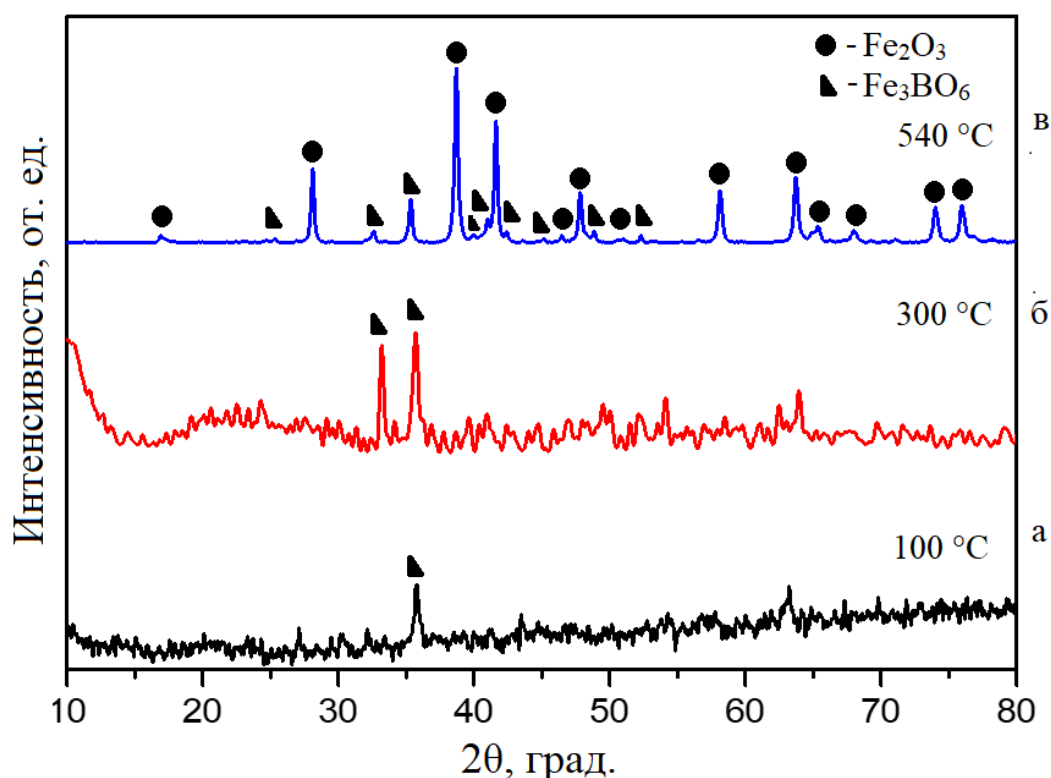


Рисунок 44 – Дифрактограммы порошков $\text{Fe}_3\text{BO}_6 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, полученных при температуре: а - 100°C, б - 300°C и в - 530°C

Дифрактограмма образца, полученного при температуре 530°C представлена на рисунке 44в. По данным РФА, НЧ состоят из 74,4% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и 25,6% Fe_3BO_6 . По данным JCPDS №96-210-1168, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет тригональную кристаллическую структуру с пространственной группой $R\text{-}\bar{3}c$ (167) и параметрами решетки: $a=b=5,0\text{ \AA}$ и $c=13,8\text{ \AA}$. По данным ICDD №01-073-1385, Fe_3BO_6 имеет орторомбическую кристаллическую структуру с пространственной группой $Pnma$ (62) и параметрами решетки: $a=4,5$, $b=8,5$ и $c=10,0\text{ \AA}$.

На рисунке 45 представлено ПЭМ изображение и распределение по размерам НЧ $\text{Fe}_3\text{BO}_6 \cdot \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных при температуре 530°C. Установлено, что частицы имеют неправильную форму, средний размер НЧ $\text{Fe}_3\text{BO}_6 \cdot \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет $50 \pm 10\text{ нм}$ (рисунок 45б).

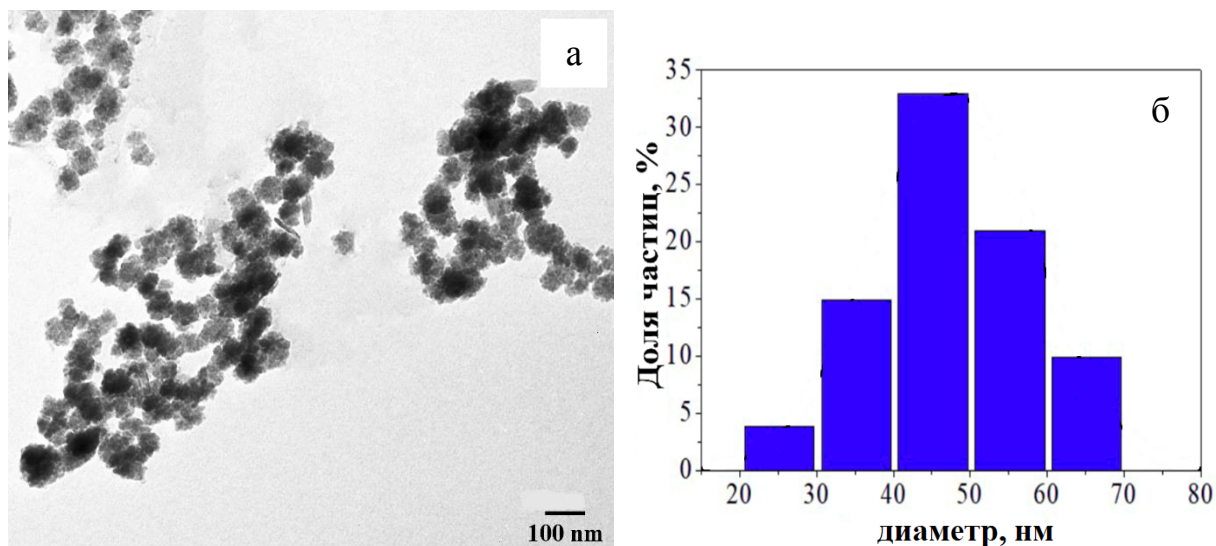
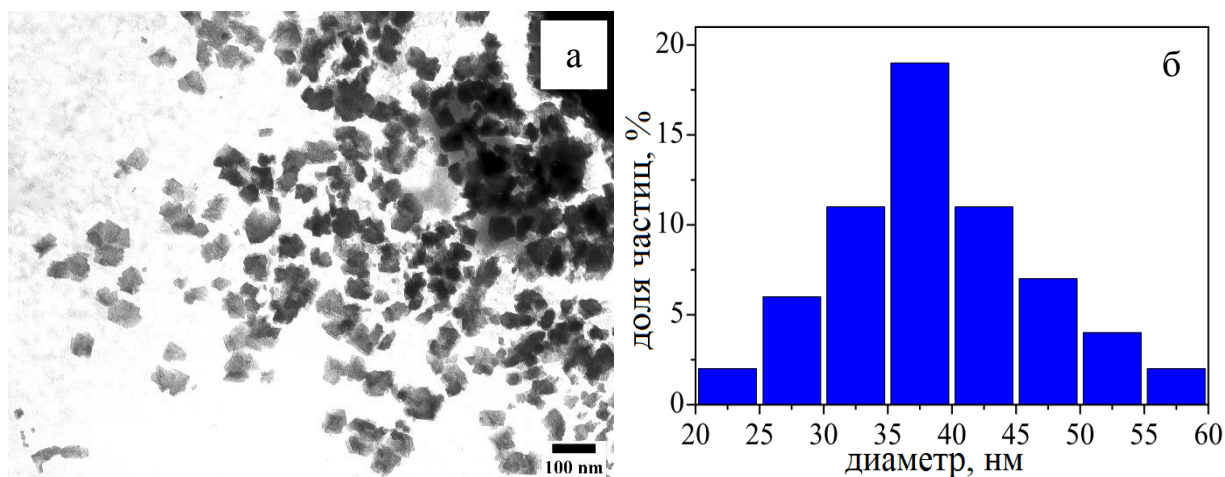


Рисунок 45 – Наночастицы $\text{Fe}_3\text{BO}_6 \cdot 3\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ полученные при температуре 530°C : а - ПЭМ изображение и б - распределение по размерам

Для дальнейших исследований использовали НЧ $\text{Fe}_3\text{BO}_6 \cdot 3\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученные при температуре 530°C .

3.2 Физико-химические свойства наночастиц $\text{Nd-Fe-B} @ \text{SiO}_2$

На рисунке 46а представлено ПЭМ изображение НЧ Nd-Fe-B полученных методом соосаждения. Установлено, что частицы имеют неправильную форму, средний размер НЧ составляет 40 ± 8 нм (рисунок 46б). По результатам ЭЗМ (рисунок 46в), полученные НЧ содержат 16,96 ат.% Nd и 83,04 ат.% Fe.



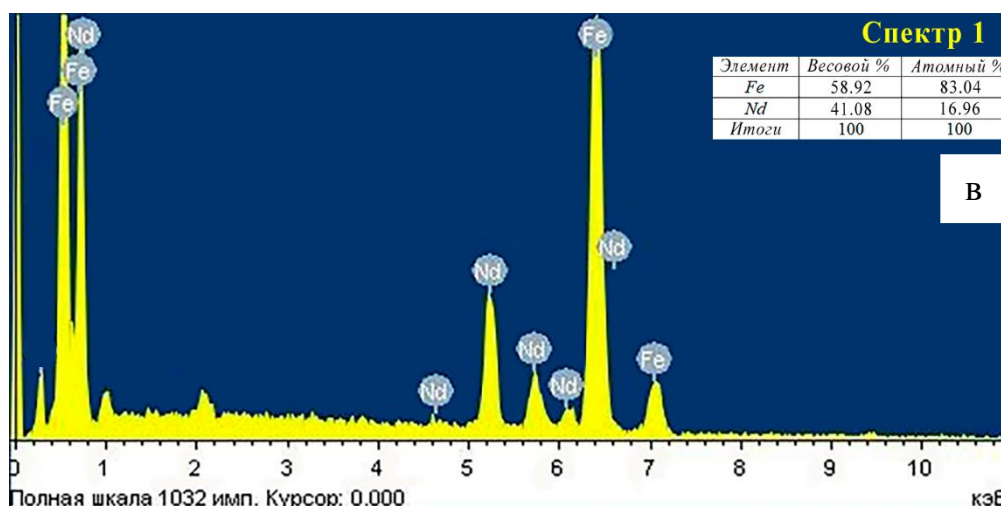
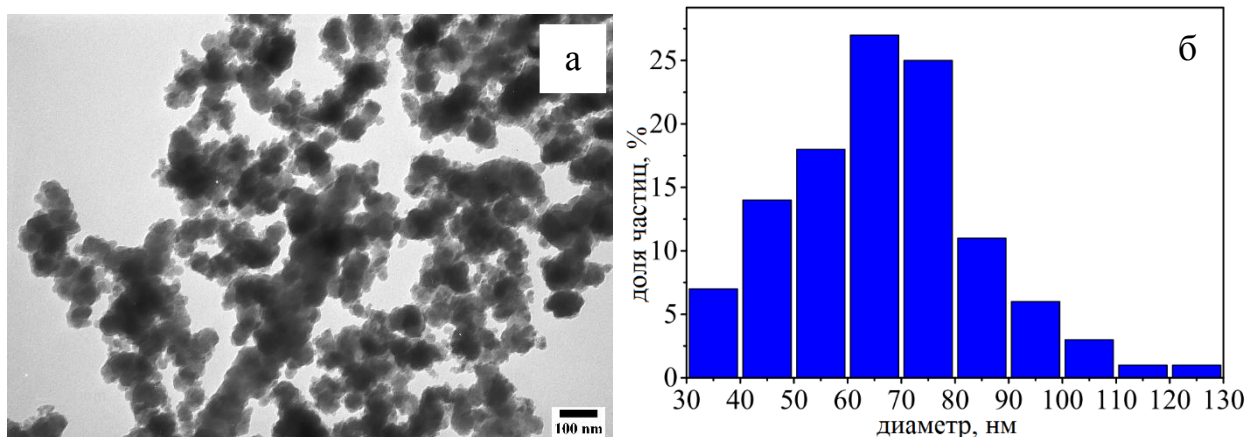


Рисунок 46 – Наночастицы Nd-Fe-B, полученные методом соосаждения:
а - ПЭМ изображение, б - распределение частиц по размерам и в - результаты
ЭЗМ

Полученные методом соосаждения НЧ Nd-Fe-B покрывали оболочкой SiO_2 методом Штобера для предотвращения процесса окисления данных частиц при контакте с воздухом.

На рисунке 47 представлено ПЭМ изображение НЧ Nd-Fe-B, покрытых оболочкой SiO_2 . На ПЭМ изображении (рисунок 47а) можно заметить агрегированные частицы, покрытые оболочкой SiO_2 . Было установлено, что при добавлении 0,3 мл ТЭОС полученные НЧ Nd-Fe-B были покрыты оболочкой со средним толщиной 12 ± 4 нм. Средней размер наночастиц составил 65 ± 18 нм. По результатам ЭЗМ, НЧ Nd-Fe-B@ SiO_2 содержат: 8,84 ат.% Nd, 35,8 ат.% Fe, 18,63 ат.% Si и 36,73 ат.% O.



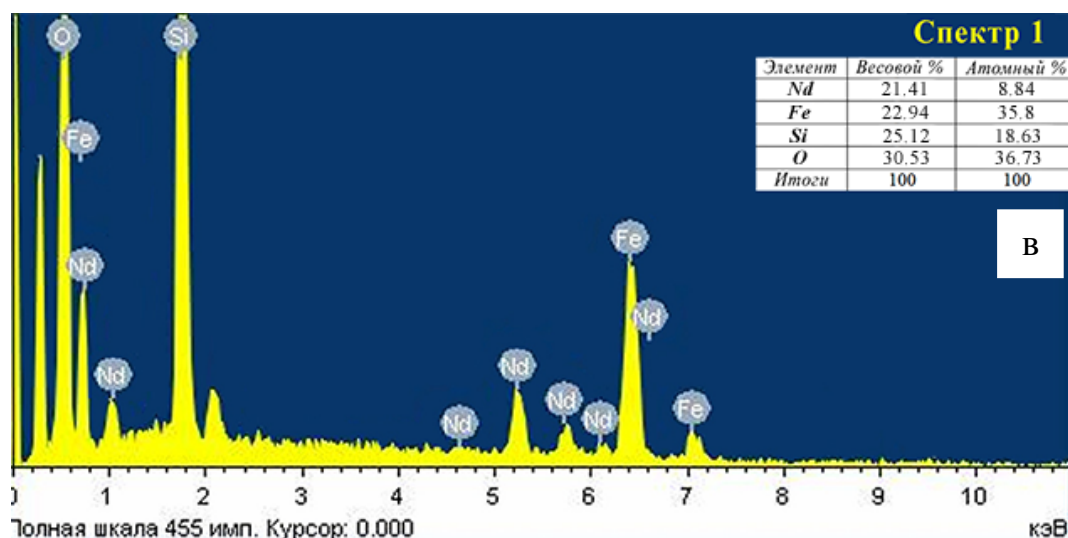


Рисунок 47 – Наночастицы Nd-Fe-B@SiO₂: а - ПЭМ изображение, б - распределения частиц по размерам и в - результаты ЭЗМ

Полученные НЧ Nd-Fe-B@SiO₂ были исследованы методом ИК-спектроскопии. На рисунке 48 представлены ИК-спектры полученных НЧ Nd-Fe-B@SiO₂: а - после лиофильной сушки, б - полученных при температуре 800°C. На ИК-спектре высушенного образца (рисунок 48а) имеется один широкий пик поглощения при 3424 см⁻¹, который соответствует колебанию ОН⁻ группы в Si-OH. Пик в области поглощения при 2900 см⁻¹ принадлежит к колебаниям связей С-Н группы и указывает на то, что реакция гидролиза ТЭОС не завершена. Пики колебаний, принадлежащие группам O-Si-O, отнесены к колебаниям связей, наблюдаемым при 1643, 1045 и 785 см⁻¹, и принадлежат колебанию связи O-Si-O в SiO₂ [168]. Пики колебаний при 459 и 688 см⁻¹ относятся к колебаниям связи Me-Me в Nd-Fe-B. На образце, полученном при температуре 800°C, зафиксированы пики поглощения в областях 1399, 1100 и 810 см⁻¹, принадлежащие группам O-Si-O в SiO₂. Пики при 459 и 688 см⁻¹ относятся к колебаниям связи Me-Me в Nd-Fe-B. Результаты ИК-спектроскопии указывают на успешное образование НЧ Nd-Fe-B@SiO₂.

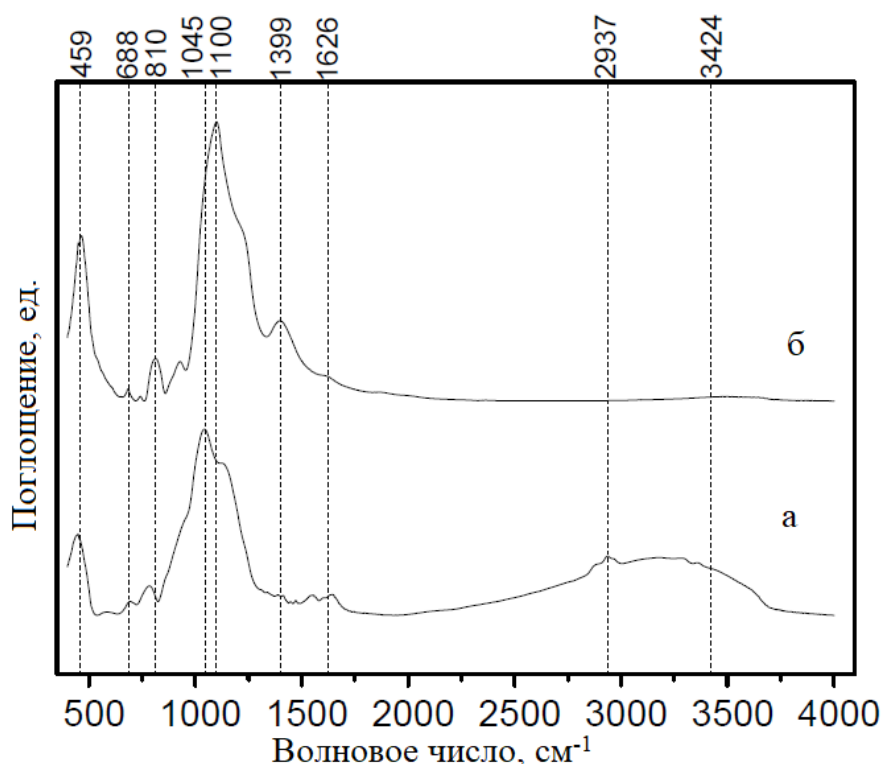


Рисунок 48 – ИК-спектры НЧ Nd-Fe-B@SiO₂ полученных: а - после сушки в лиофильной камере и б - при температуре 800°C

Далее провели исследование влияние количества ТЭОС на увеличение толщины оболочки SiO₂ на поверхности НЧ Nd-Fe-B. Для серии экспериментов, по увеличению количества ТЭОС было выбрано начальное количество 0,3 мл. Далее количество ТЭОС увеличивали до 0,6, 0,9 и 1,2 мл соответственно.

Установлено, что при увеличении количества ТЭОС до 0,6 мл, средний размер частиц увеличился до 86±22 нм, толщина оболочки в среднем имела размер 26±8 нм (рисунок 49а). При этом НЧ, покрытые оболочкой SiO₂, агрегировали. Дальнейшее увеличение количества ТЭОС до 0,9 мл, привело к увеличению размера наночастиц и оболочки. Средний размер частиц составил 365±42 нм, а средняя толщина оболочки составила 59±14 нм (рисунок 49б). Увеличение количества ТЭОС до 1,2 мл привело к образованию частиц Nd-Fe-B@SiO₂ со сферической формой. Средний размер ядра составил 500±59 нм, а средняя толщина оболочки составляет 78±16 нм (рисунок 49в).

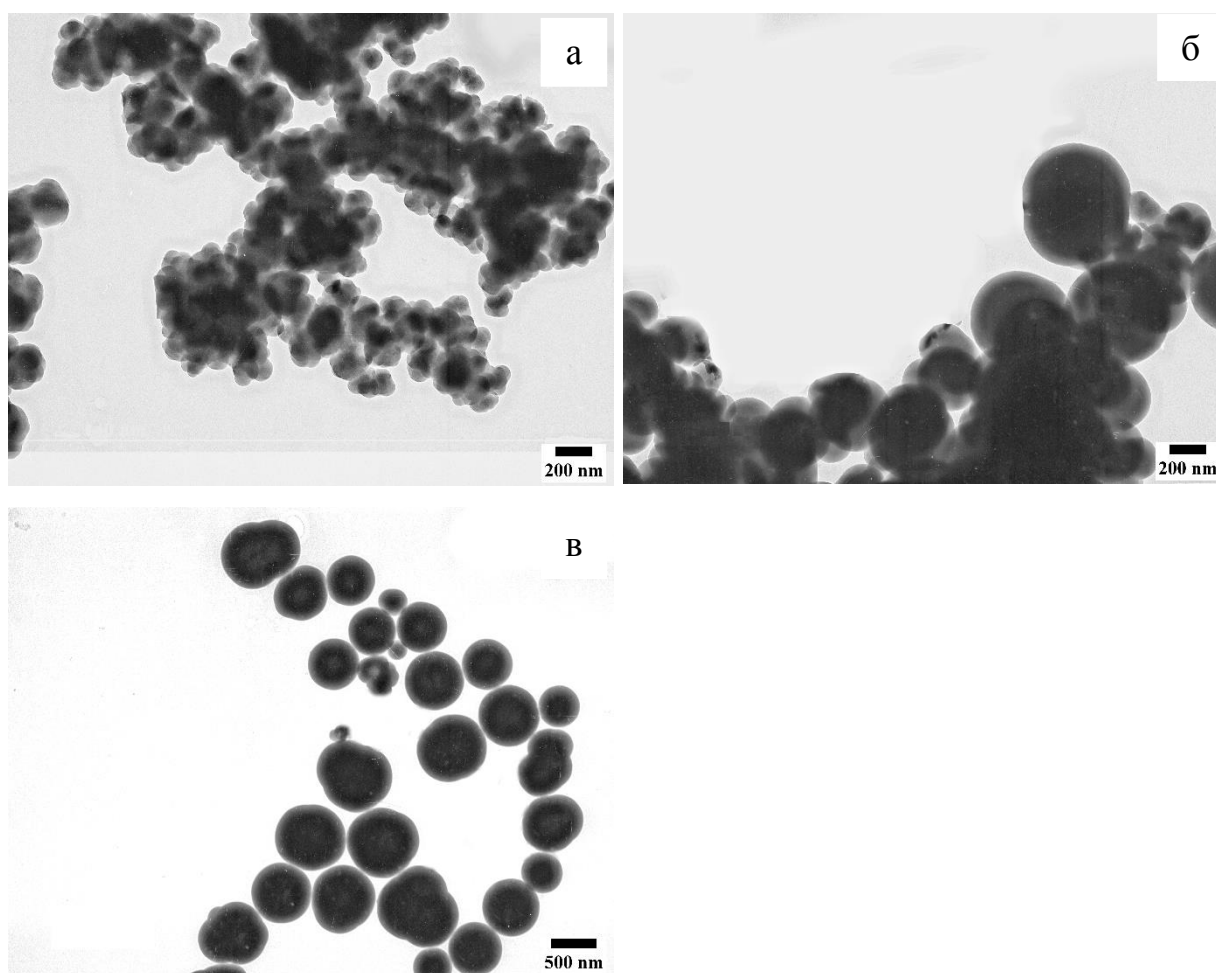


Рисунок 49 – ПЭМ изображения НЧ Nd-Fe-B@SiO₂, полученных при количестве ТЭОС: а - 0,6 мл, б - 0,9 мл и в - 1,2 мл

Синтезированные методом соосаждения НЧ Nd-Fe-B были успешно покрыты оболочкой SiO₂. Результаты ПЭМ, ЭЗМ и ИК-спектроскопии подтвердили наличие оболочки из SiO₂ на поверхности НЧ Nd-Fe-B.

Магнитные свойства полученных образцов были исследованы на вибрационном магнетометре (поле 2 Тл) при температуре 300 К. На рисунке 50 представлена петля гистерезиса порошка не покрытых НЧ Nd-Fe-B и покрытых оболочкой SiO₂.

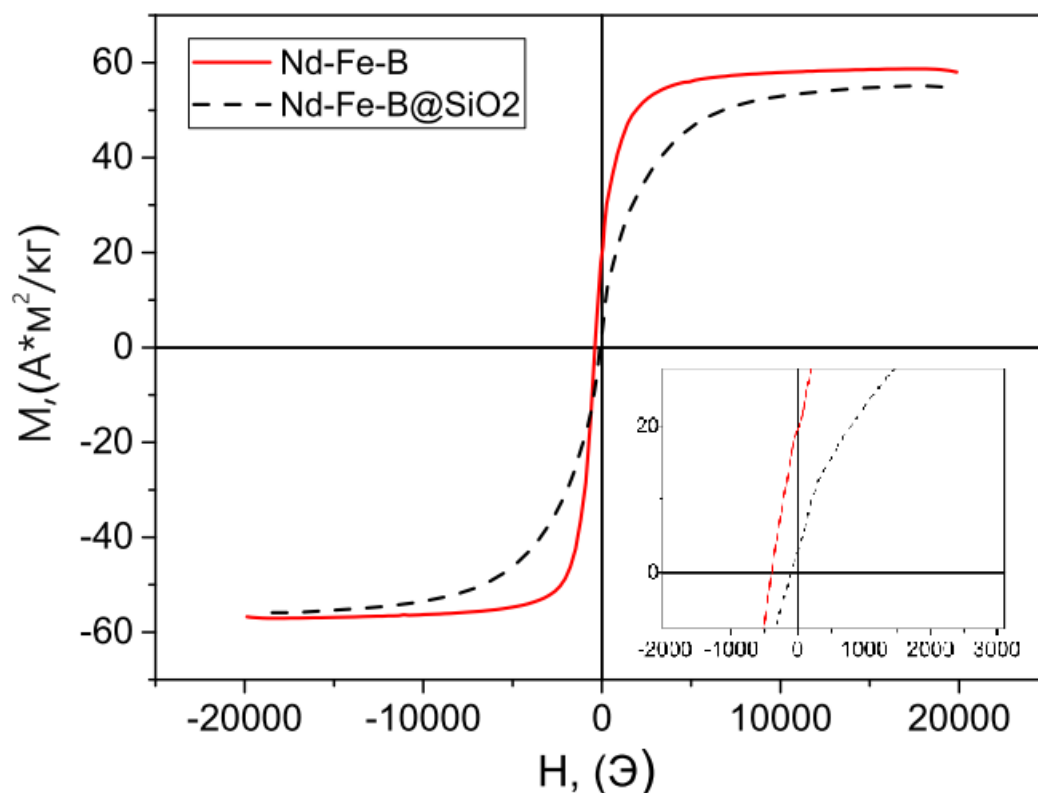


Рисунок 50 – Петли гистерезиса НЧ Nd-Fe-B не покрытых и покрытых оболочкой SiO₂

По результатам магнитометрии, НЧ Nd-Fe-B имеют следующие магнитные характеристики: коэрцитивная сила $H_c=347,0$ Э, удельная намагниченность насыщения $M_s=58,72$ А· м²/кг, остаточная удельная намагниченность $M_r=19,52$ А· м²/кг. Для образца, покрытого оболочкой SiO₂ толщиной 59 нм, Nd-Fe-B@SiO₂ после термической обработки были получены следующие магнитные характеристики: коэрцитивная сила $H_c=53,67$ Э, удельная намагниченность насыщения $M_s=55,13$ А· м²/кг и удельная остаточная намагниченность $M_r=2,90$ А· м²/кг.

Низкие магнитные характеристики НЧ Nd-Fe-B, полученных методом соосаждения, обусловлены низким содержанием магнитотвердой фазы Nd₂Fe₁₄B. Низкое содержание фазы Nd₂Fe₁₄B связано с высоким отрицательным восстановительным потенциалом Nd (-2,43 эВ), что затрудняет одновременное восстановление с Fe, восстановительный потенциал которого равен -0,057 эВ [169].

Магнитные характеристики НЧ Nd-Fe-B, покрытых оболочкой SiO₂, ухудшились. Это указывает на то, что покрытие SiO₂ не предотвратило окисления НЧ Nd-Fe-B [170, 171].

По полученным результатам можем сделать вывод, что актуальной задачей является разработка метода получения НЧ Nd-Fe-B, позволяющего получать высокие магнитные характеристики и применять другие методы защиты от коррозии.

3.3 Исследование свойств наноструктурированного сплава Nd-Fe-B

3.3.1 Исследование наноструктурированного сплава Nd-Fe-B, полученного восстановительно-диффузионным процессом

Получение НСС Nd-Fe-B проводили в три этапа.

На первом этапе были получены промежуточные продукты, такие НЧ как Nd₂O₃, Fe₂O₃ и Fe₃BO₆. Были исследованы качественные и количественные составы данных порошков. Для определения количественного состава нанопорошки анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ИСП-МС. Результаты ИСП-МС представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Элементный состав полученных НЧ Nd₂O₃, Fe₂O₃ и Fe₃BO₆

Образцы	Fe, ppm	Fe, %	Nd, ppm	Nd, %	B, ppm	B, %
Nd ₂ O ₃	1276,90	0,13	538161,10	53,82	560,99	0,06
Fe ₂ O ₃	601344,00	60,13	513,00	0,05	1812,57	0,18
Fe ₃ BO ₆	734623,00	73,46	461,00	0,04	40770,20	4,08

По результатам ИСП-МС анализа, нанопорошки Nd₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃BO₆ брали в стехиометрическом соотношении 1:1:2,5 соответственно с целью получения фазы Nd₂Fe₁₄B после восстановительно-диффузионного процесса.

На втором этапе проводили двухстадийный восстановительно-диффузионный процесс.

На первой стадии восстановительно-диффузионного процесса проводили термическую обработку смеси оксидов при температуре 900°C в потоке газообразной смеси 95%Ar + 5%H₂. Далее полученный порошок исследовали с помощью РФА. По результатам РФА, было обнаружено, что порошок состоит из смеси NdFeO₃, NdBO₃ и α-Fe₂O₃ (рисунок 51). По данным JCPDS № 12-0756, NdBO₃ имеет орторомбическую кристаллическую структуру Pnma (62) с параметрами решетки: a=5,7, b=5,1 и c=8,1 Å [172]. По данным JCPDS № 82-2421, NdFeO₃ имеет орторомбическую кристаллическую структуру Pnma (62) с параметрами решетки: a= 5,6 Å b= 7,8 Å c= 5,5 Å [173].

По данным РФА, полученный порошок состоит из 36,5 мас.% NdFeO₃, 3,9 мас.% NdBO₃ и 59,6 мас.% α- Fe₂O₃.

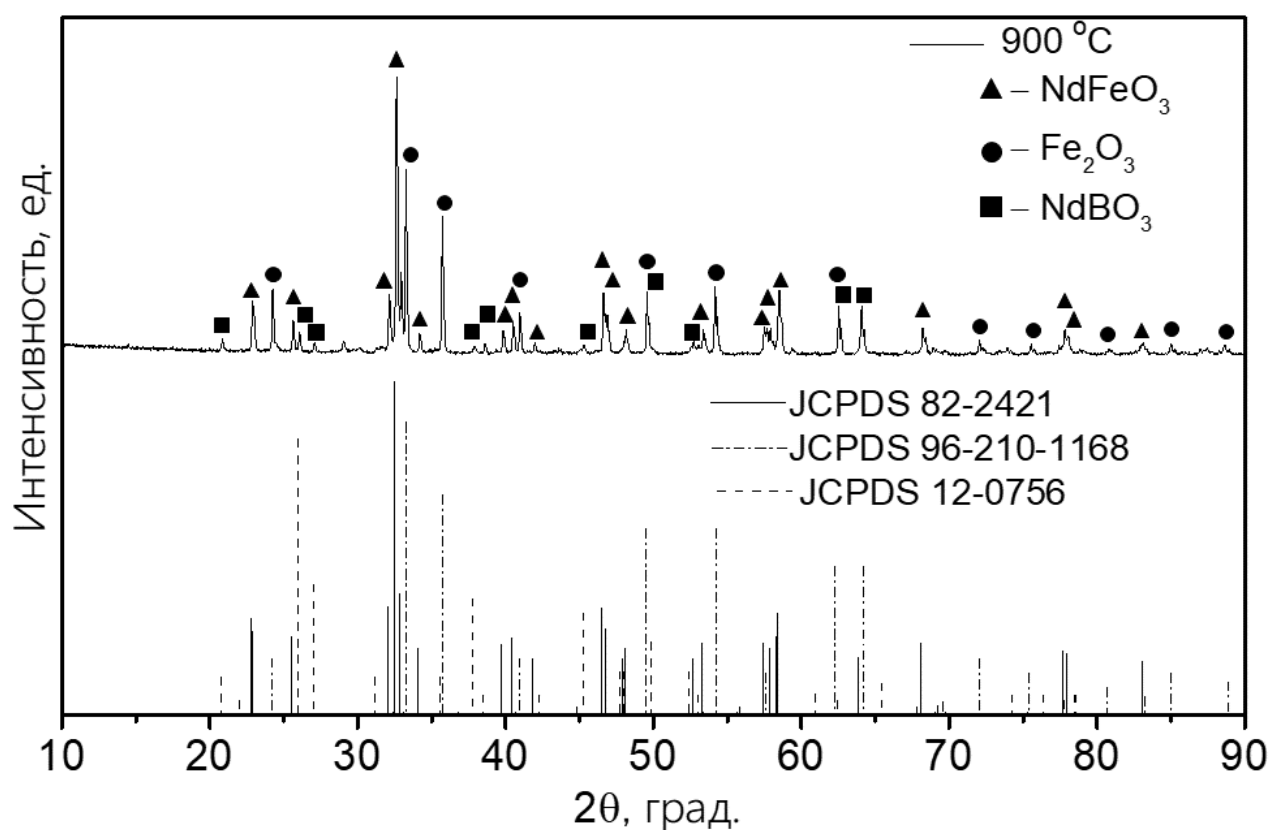
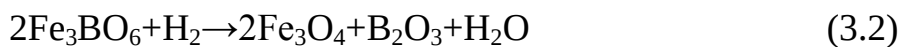


Рисунок 51 – Дифрактограмма порошка, полученного после первой стадии восстановительно-диффузионного процесса. Стандартные карты JCPDS:

NdBO₃ (■) - JCPDS № 12-0756, Fe₂O₃ (●) - JCPDS № 96-210-1168,

NdFeO₃ (▲) - JCPDS № 82-2421.

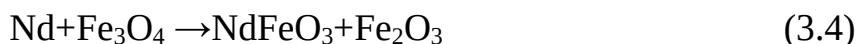
Реакции, происходящие на первой стадии восстановительно-диффузионного процесса, можно представить следующим образом:



$$\Delta H_{\text{расчетная}} = -108 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_{\text{расчетная}} = 711 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_{\text{расчетная}} = 482 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_{\text{расчетная}} = 881 \text{ кДж/моль}$$

Наночастицы Fe_3BO_6 восстанавливаются с помощью H_2 до Fe_3O_4 и B_2O_3 (уравнение реакции 3.2). Наночастицы Nd_2O_3 восстанавливаются с помощью H_2 до металлического неодима Nd (уравнение реакции 3.3), который реагирует с Fe_3O_4 , и образует NdFeO_3 и Fe_2O_3 при 750°C (уравнение реакции 3.4). Поскольку свободная энергия реакции (3.4) составляет $\Delta G_{298} = 1888 \text{ кДж/моль}$ (рассчитано с помощью программного обеспечения Materials Project и HSC Chemistry), реакция 3.4 может произойти при 750°C . В то же время небольшое количество Nd при высокой температуре (приблизительно при температуре 900°C) реагирует с B_2O_3 образуя NdBO_3 (уравнение реакции 3.5).

Было установлено, что смесь НЧ NdFeO_3 , NdBO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеют неправильную форму. Средний размер частиц составляет $95 \pm 15 \text{ нм}$.

Далее смесь НЧ NdFeO_3 , NdBO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ использовали для получения НСС Nd-Fe-B .

На второй стадии восстановительно-диффузионного процесса, для образования фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, был использован CaH_2 .

Для исследования механизма реакций восстановительно-диффузионного процесса проводили термический анализ. Для этого готовили образец, состоящий из смеси НЧ NdFeO_3 , NdBO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CaH_2 . Далее

проводили ДСК/ТГ анализ от комнатной температуры до 900°C в атмосфере азота со скоростью нагрева 10°C/мин.

Полученные после первой стадии восстановительно-диффузионного процесса порошки смеси NdFeO_3 , NdBO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были исследованы с помощью СЭМ (рисунок 52а).

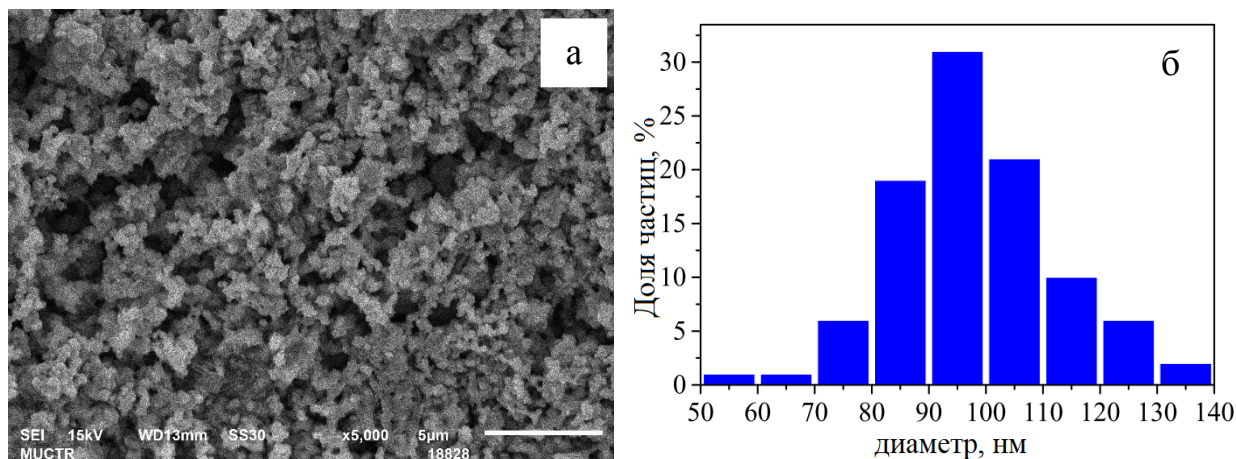


Рисунок 52 – Частицы смеси: NdFeO_3 , NdBO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ полученные после первой стадии восстановительно-диффузионного процесса:

а - СЭМ изображение и б - распределение по размерам

На рисунке 53 представлены кривые: а - ДСК, б - ТГ. На кривой ТГ анализа (рисунок 53 б) можно наблюдать три отчетливые стадии потери массы. Общая потеря массы в диапазонах температур 28-900°C составила 13,19%.

Первая стадия потери массы происходила постепенно между 28-435°C и составила 9,95%. В этом диапазоне на кривой ДСК было зафиксировано два эндотермических пика: при 350 и 435°C.

Второй стадии соответствует потеря массы 2,78%, происходящая в диапазоне температур 435-690°C. На кривой ДСК был зафиксирован экзотермический пик при температуре 690°C.

На третьей стадии наблюдается незначительная потеря массы 0,46%, происходящая в диапазоне температур 690-900°C. На кривой ДСК так же был зафиксирован экзотермический пик при температуре 800°C.

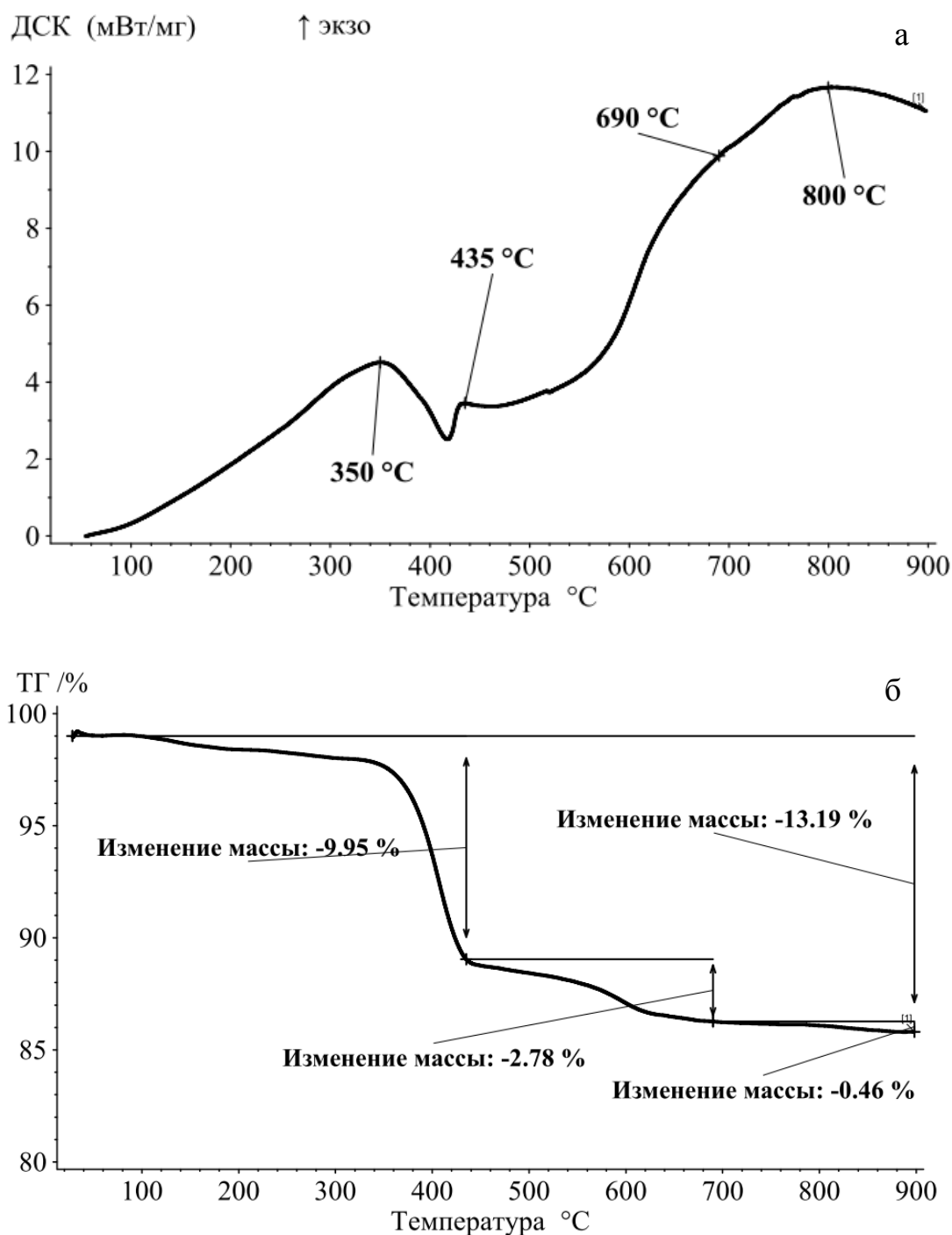


Рисунок 53 – Кривые: а - ДСК и б - ТГ анализа порошков смеси NdFeO_3 , NdBO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CaH_2

Для подробного исследования механизма образования НСС Nd-Fe-B проводили восстановительно-диффузионный процесс при температурах 350, 435, 690 и 800°C в среде аргона в течение 2 ч. Качественный состав полученных образцов был определен методом РФА (рисунок 54).

По результатам РФА, восстановленный при температуре 350°C образец (рисунок 54а), состоит из смеси 46 мас.% CaO (JCPDS № 96-100-0045), 32,4 мас.% NdFeO₃ (JCPDS № 82-2421), 12,1 мас.% α -Fe₂O₃ (JCPDS № 96-210-1168), 3,9 мас.% NdBO₃ (JCPDS № 12-0756) и 5,6 мас.% α -Fe (JCPDS № 96-900-6596) [174]. Регистрация пиков α -Fe, свидетельствует о восстановлении Fe₂O₃ (уравнение 3.6).

Образец, восстановленный при температуре 435°C (рисунок 54б), состоит из 48,1 мас.% CaO, 32,4 мас.% NdFeO₃, 10,1 мас.% α -Fe₂O₃ (JCPDS № 96-210-1168), 2,9 мас.% NdBO₃, 6,2 мас.% α -Fe и 0,3 мас.% NdH₂. По данным JCPDS № 96-153-8929, NdH₂ имеет кубическую кристаллическую структуру Fm-3m (225) с параметрами решетки: $a=5,452 \text{ \AA}$ [175]. Снижение содержания Fe₂O₃ указывает на дальнейшее восстановление до α -Fe. Образование новой фазы NdH₂ свидетельствует о начале восстановления фазы NdBO₃ (уравнение 3.7).

Дифрактограмма восстановленного образца при температуре 690°C (рисунок 54в) указывает на то, что образец состоит из 54,4 мас.% CaO, 1,4% NdFeO₃, 31,3 мас.% α -Fe, 5,3 мас.% NdH₂, 5,6 мас.% Nd₂O₃ и 2 мас.% В (JCPDS № 96-151-1439) [176]. Снижение содержания NdFeO₃ указывает на его восстановление до α -Fe и NdH₂ (уравнение 3.7). Шум спектра возрос из-за образования аморфного бора (уравнение 3.6). Стоит отметить, что при низких температурах бор аморфен, только при высоких температурах будет наблюдаться кристаллизация (чистый В кристаллизуется лишь при температуре ~1800°C [177]). Также, на дифрактограмме был зафиксирован пик Nd₂O₃. Это связано с окислением некоторого количества NdH₂.

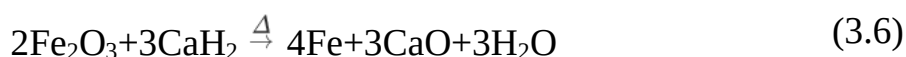
По данным дифрактограммы, образец, восстановленный при температуре 800°C (рисунок 54г), состоит из 52,4 мас.% CaO, 10,9 мас.% α -Fe и 36,7 мас.% Nd₂Fe₁₄B (уравнение 3.9).

Интенсивные пики CaO были зафиксированы при 2θ : 32,41°, 37,60°, 54,23°, 64,18°, 67,86°, 79,81° - которые можно отнести к индексам Миллера (hkl): 111, 200, 202, 311, 402, 422. Эти значения являются характерными, по

картографическим данным (JCPDS №96-100-0045), оксиду кальция (CaO) с кубической кристаллической структурой Fm-3m (225), и с параметрами решетки: $a=b=c=4,8 \text{ \AA}$ [178]. Так же были зафиксированы следующие пики α -Fe при 2θ : $44,67^\circ$, $65,02^\circ$, $82,33^\circ$ - которые можно отнести к индексам Миллера (hkl): 100, 111, 110. Эти значения характерны, по картографическим данным (JCPDS №96-900-6596), α -Fe с кубической кристаллической структурой Im-3m (229), с параметрами решетки: $a=b=c=2,9 \text{ \AA}$ [174]. Фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, по данным JCPDS №96-154-0078, имеет тетрагональную кристаллическую структуру $\text{P4}_2/\text{mmn}$ (136), с параметрами решетки: $a=8,8 \text{ \AA}$, $c=12,2 \text{ \AA}$ [44].

На основании этих данных, предложен следующий механизм образования фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$:

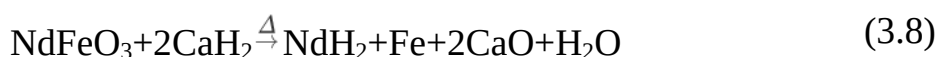
при температуре 350°C :



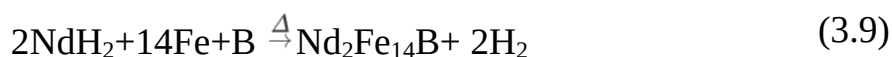
при температуре 435°C :



при температуре 690°C :



при температуре 800°C :



На рисунке 55 представлены результаты СЭМ и ЭЗМ НСС Nd-Fe-B и CaO после восстановительно-диффузионного процесса. На СЭМ изображении (рисунок 55а) можно заметить смесь разных частиц, например точками 1 и 2 отмечены крупные частицы, и более мелкие частицы – точка 3.

По отмеченным точкам 1, 2 был проведен ЭЗМ. По результатам ЭЗМ, (рисунок 55б, в) было установлено, что данные частицы содержат 75 ат.% О и 25 ат.% Са, что указывает на то, что основным компонентом этих двух областей является CaO.

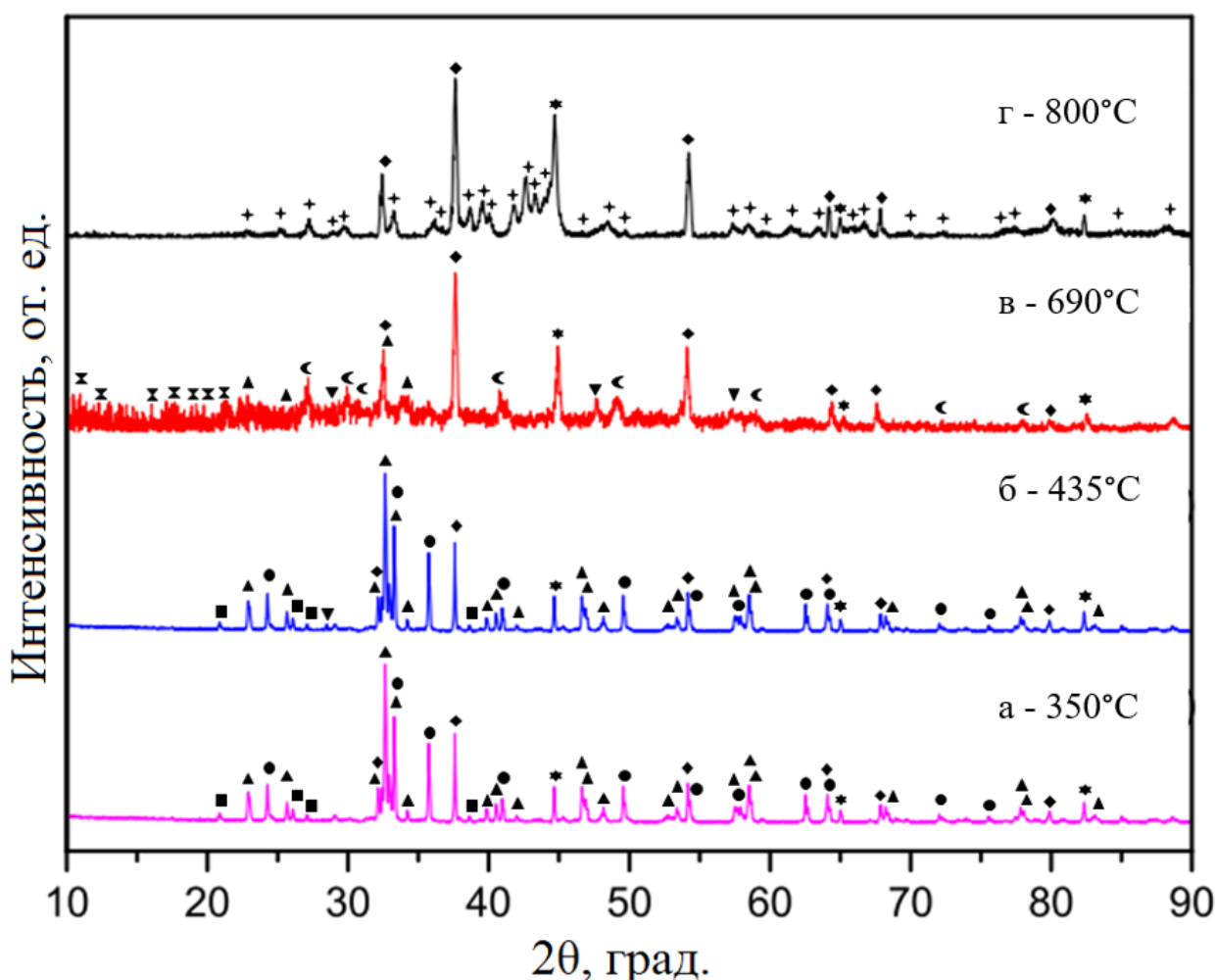
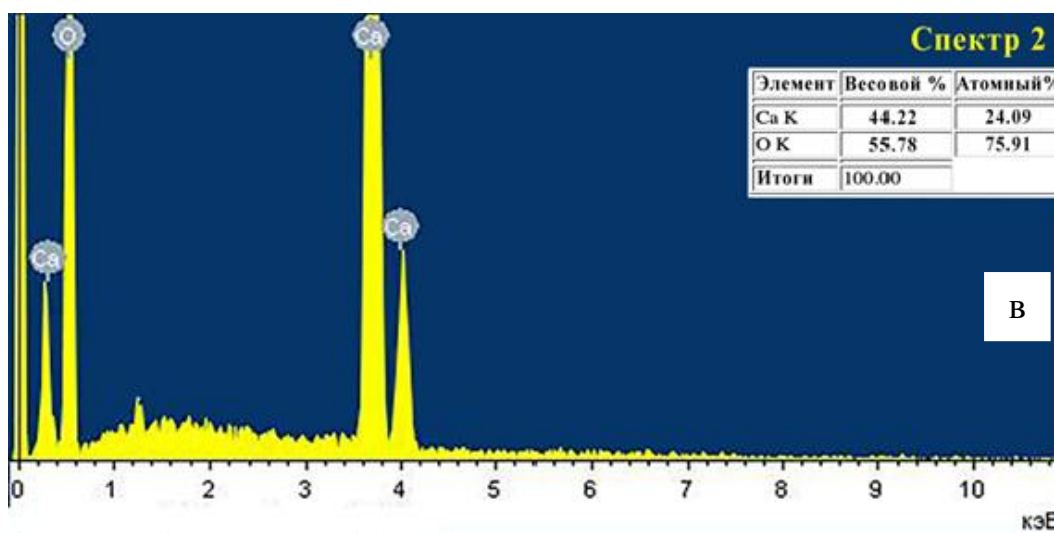
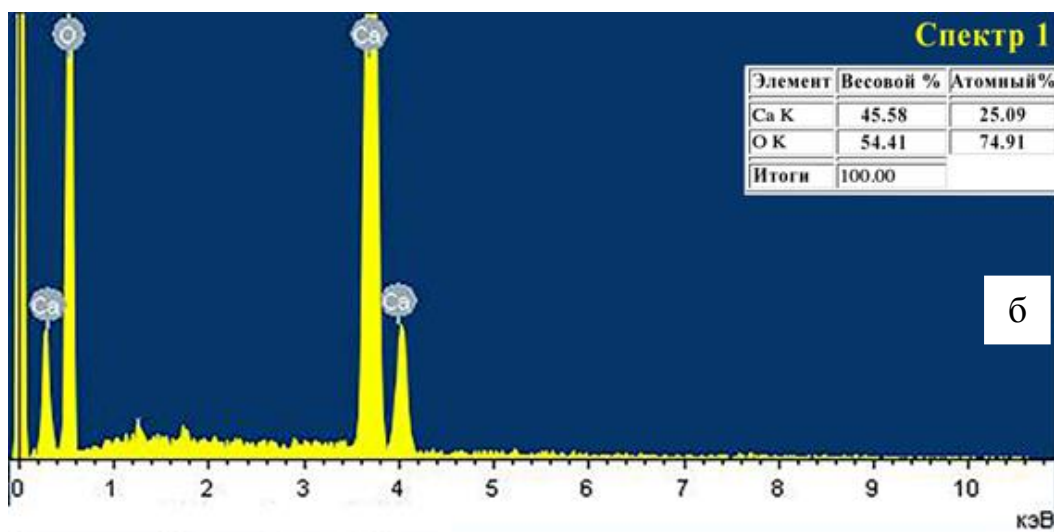
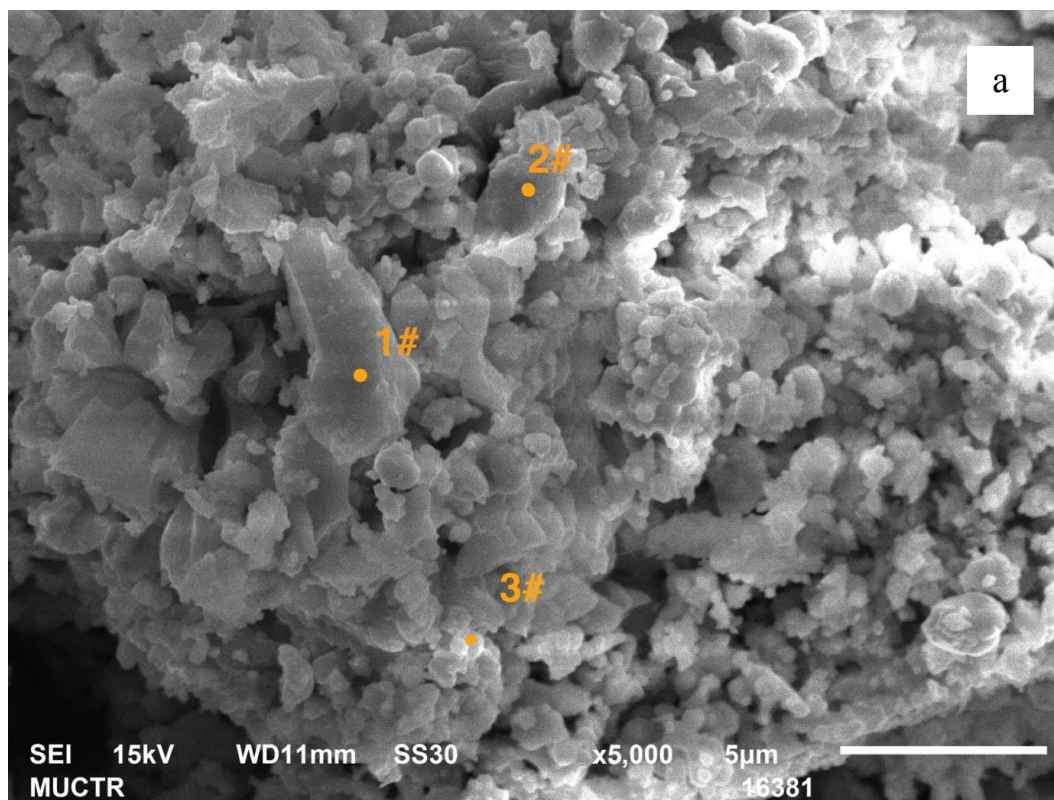


Рисунок 54. Дифрактограмма НЧ, NdFeO₃, NdBO₃ и α-Fe₂O₃ с восстановителем – CaH₂, после восстановления при температурах: а - 350°C, б - 435°C, в - 690°C и г - 800°C - в атмосфере Ar в течение 2 ч. Обозначения ▲-NdFeO₃, ●-Fe₂O₃, ■- NdBO₃, ◆-CaO, ★-Fe, ▼-NdH₂, ◀-Nd₂O₃, ✕-B, + -Nd₂Fe₁₄B

Результаты ЭЗМ по точке 3 представлены на рисунке 55г. Данные частицы содержат 9,29 ат.% Nd, 16,73 ат.% Fe, 39,45 ат.% Ca и 34,53 ат.% О. Таким образом, мы пришли к выводу, что частицы состоят из Nd-Fe-B с небольшим содержанием CaO. Поскольку НЧ Nd-Fe-B были образованы в результате твердофазной диффузии металлических элементов, размеры зерен относительно малы.



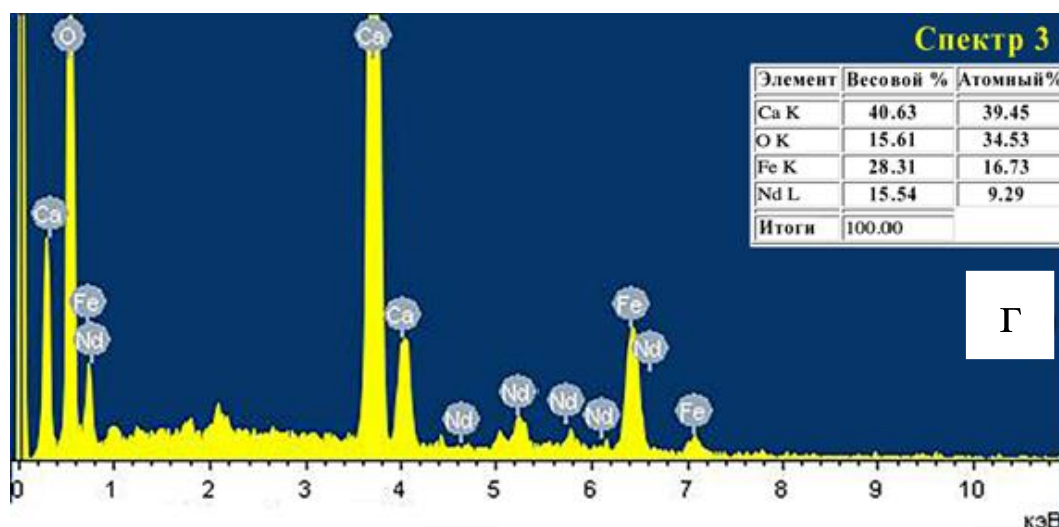


Рисунок 55 – а - СЭМ изображение НСС Nd-Fe-B с примесью CaO после восстановительно-диффузионного процесса. Результаты ЭЗМ по отмеченным на СЭМ точкам: б - 1, в - 2 и г - 3

Так же провели поэлементное картирование области образца с помощью СЭМ с приставкой ЭЗМ. СЭМ изображение поверхности НСС Nd-Fe-B и элементное картирование представлено на рисунке 56. На СЭМ изображении (рисунок 56а), видны крупные, плотноупакованные частицы неправильной формы. Если сопоставить данные, полученные с изображения рисунке 56а, с проведенным поэлементным картированием, то можно заметить, что картирование кислорода и кальция (рисунок 56б) совпадает с зонами нахождения данных частиц. Следовательно, можно сделать вывод, что данные частицы – это образовавшийся в ходе восстановительно-диффузионного процесса частицы CaO. На рисунке 56а видны агрегированные НЧ Nd-Fe-B. Если сопоставить данные с проведенным элементным картированием, можно заметить, что картирование железа и неодима (рисунок 56в) совпадает с нахождением данных частиц. Следовательно, можно сделать вывод, что данные частицы – это образовавшийся в ходе восстановительно-диффузионного процесса частицы сплава Nd-Fe-B.

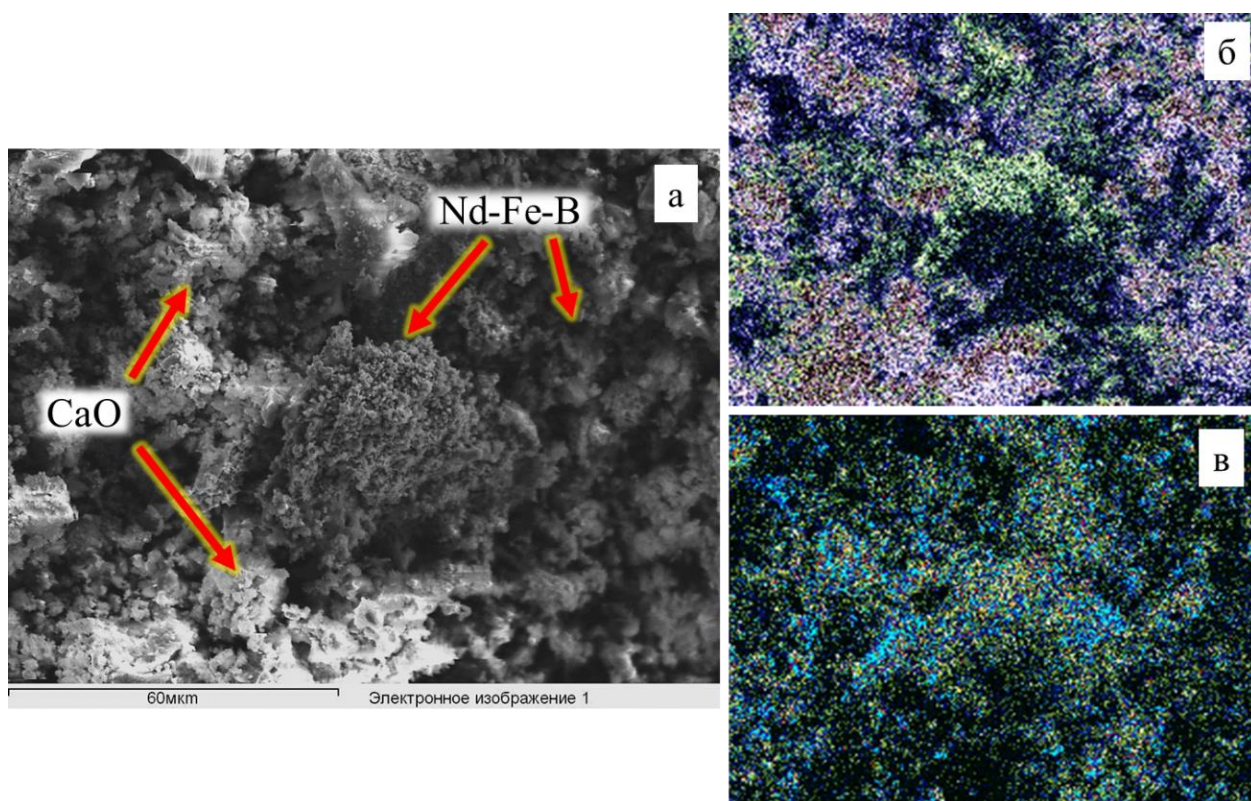
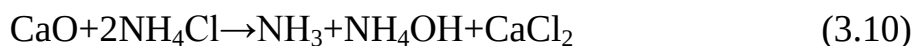


Рисунок 56 – а - СЭМ изображение частиц после восстановительно-диффузионного процесса; б - элементное картирование, зеленый - O, фиолетовый - Ca; в - элементное картирование, зеленый - Fe, синий - Nd

На третьем этапе для удаления CaO проводили промывку.

При восстановительно-диффузионном процессе получения НСС Nd-Fe-B в качестве побочного продукта образуется CaO. Растворы для удаления данного продукта должны соответствовать следующему условию: обладать высокой растворимостью Ca/CaO и полностью реагировать с этими соединениями кальция. В литературе [179, 180] сообщалось о применении смешанного раствора хлорида аммония в спиртах, после термического восстановления с помощью кальция для синтеза Nd-Fe-B. Если восстановленную смесь НСС промыть водой сразу же после восстановления, то остатки Ca будут быстро реагировать с образованием Ca(OH)_2 и выделяющийся водород будет реагировать с НСС Nd-Fe-B в промывочном растворе с образованием гидридов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x=2-5$) [181, 182], что значительно снизит коэрцитивную силу.

Для промывки использовали раствор NH_4Cl в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, потому что $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NH_4Cl могут реагировать с образованием NH_3 и CaCl_2 , которые легко растворяются в этаноле (уравнение реакции 3.10). NH_4Cl в этаноле реагирует с CaO с образованием CaCl_2 , хорошо растворимого в этаноле:



$$\Delta H_{\text{расчетная}} = -482 \text{ кДж/моль}$$

Растворимость NH_4Cl и CaCl_2 при 20°C , составляет 1,08 г и 25,8 г в 100 г этанола [183]. Кроме того, NH_4OH хорошо растворяется в этаноле - 13,0 г в 100 г [184]. Образование газообразного водорода, приводящее к образованию гидридов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x=2-5$), в спиртах намного ниже, чем в воде [185]. По литературным данным, был выбран 0,1 М раствор NH_4Cl в этаноле [106, 120, 180].

По дифрактограмме наноструктурированного сплава Nd-Fe-B после промывки (рисунок 57), можно заметить, что он состоит из 76,1 мас.% $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и 23,9 мас.% Fe. Фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ соответствуют следующие пики при 2θ : $22,76^\circ$, $27,10^\circ$, $31,62^\circ$, $35,68^\circ$, $40,99^\circ$, $42,27^\circ$, $43,64^\circ$, $44,93^\circ$, $47,69^\circ$, $49,12^\circ$, $54,11^\circ$, $57,49^\circ$, $58,81^\circ$, $62,46^\circ$, $77,99^\circ$ - которые можно отнести к индексам Миллера (hkl): 210, 212, 222, 214, 115, 140, 330, 314, 324, 333, 501, 511, 503, 513, 442. Эти значения являются характерными, по данным JCPDS №96-154-0078, для вещества $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с тетрагональной кристаллической структурой ($\text{P4}_2/\text{mmn}$ (136)), и с параметрами решетки: $a=8,8 \text{ \AA}$, $c=12,2 \text{ \AA}$ [44].

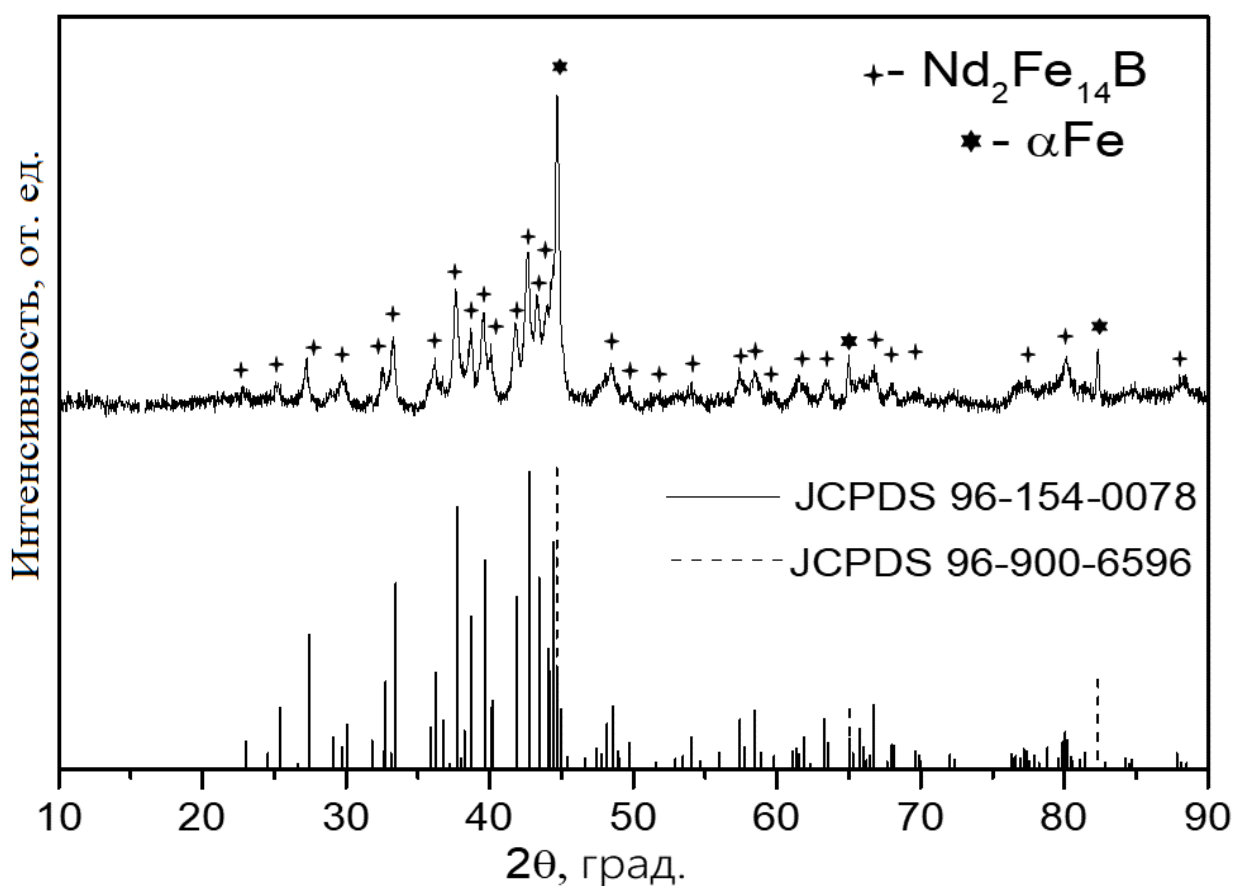


Рисунок 57 – Дифрактограмма НСС Nd-Fe-B после промывки

На рисунке 58 представлено СЭМ изображение НСС Nd-Fe-B после промывки. Если НСС Nd-Fe-B до промывки представлял смесь больших частиц CaO и мелких частиц Nd-Fe-B (рисунок 55a), то после промывки НСС частиц CaO не наблюдалось (рисунок 58a). Средний размер полученных после промывки частиц составляет 145 ± 42 нм (рисунок 58б). По результатам ЭЗМ, полученный НСС Nd-Fe-B содержит 85,88 ат.% Fe и 14,12 ат.% Nd, что подтверждает, что образец после промывки не содержит примеси CaO.

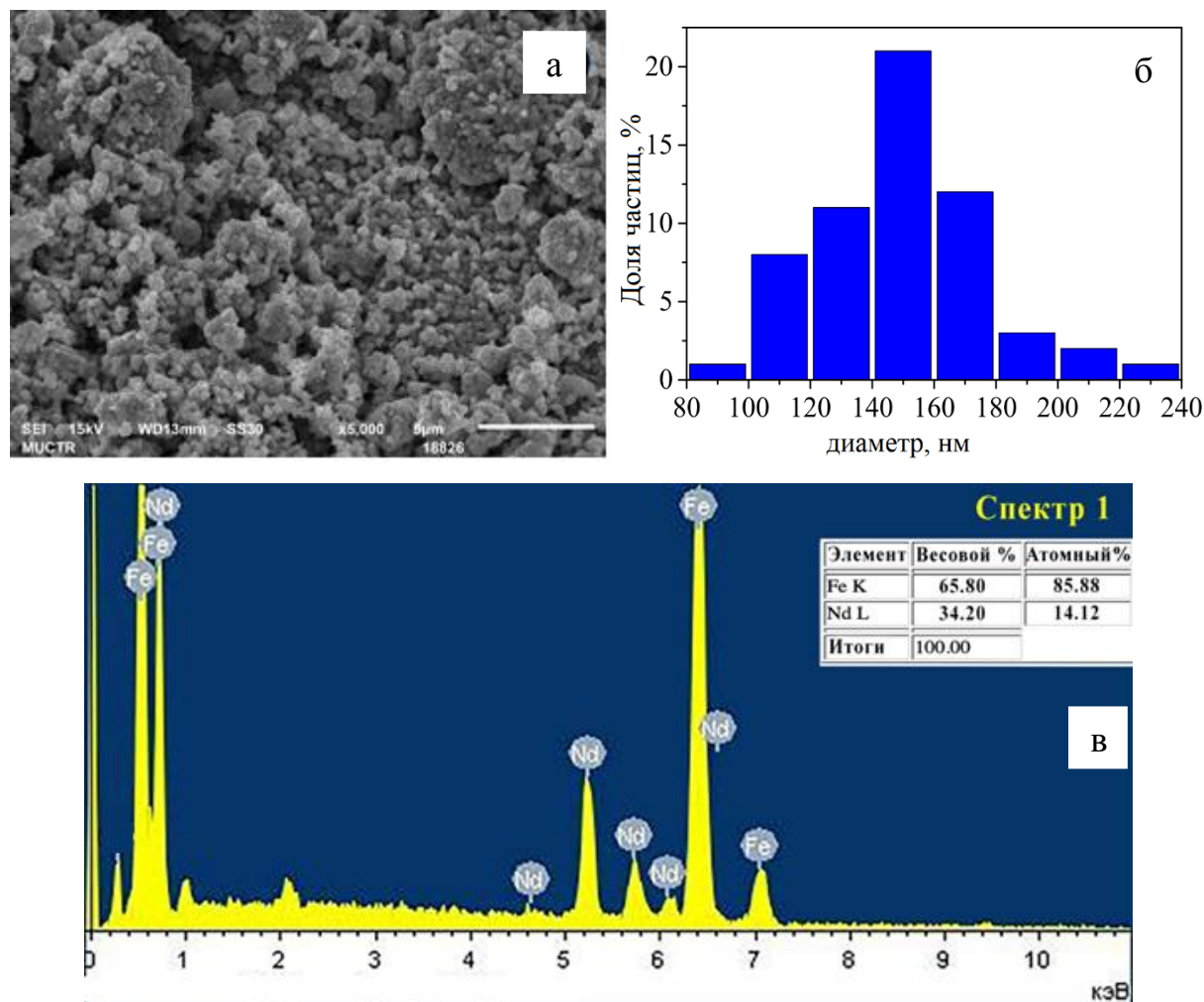


Рисунок 58 – НСС Nd-Fe-B после промывки от CaO: а - СЭМ изображение, б - распределение частиц по размерам и в - результаты ЭЗМ

По результатам РФА и ЭЗМ, можем сделать вывод, что образовавшийся в ходе восстановительно-диффузионного процесса побочный продукт CaO был полностью удален промывкой раствором NH_4Cl в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, что подтверждает высокую селективность растворения CaO.

На рисунке 59 представлено ПЭМ изображение НСС Nd-Fe-B после промывки. Средний размер частиц, определенный с помощью ПЭМ, составляет 110 ± 35 нм

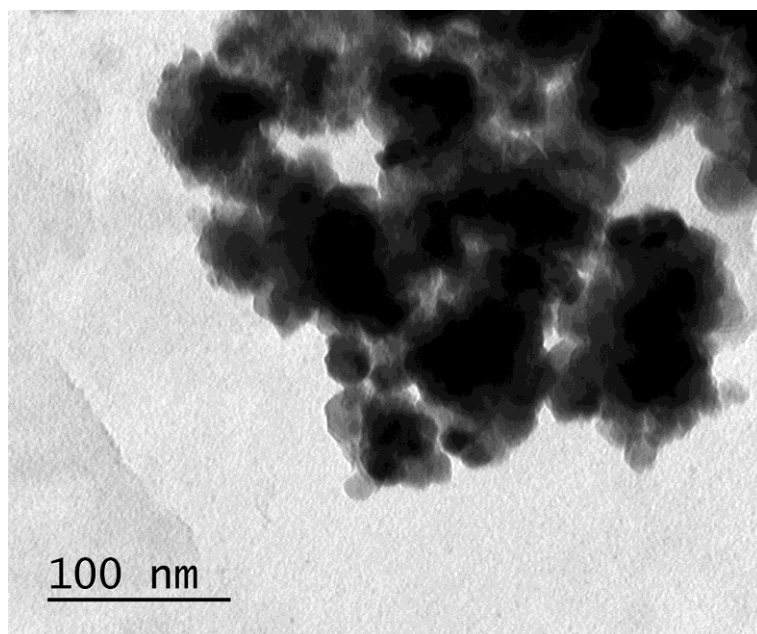


Рисунок 59 – ПЭМ изображение НСС Nd-Fe-B после промывки

На ПЭМ изображение НСС Nd-Fe-B после промывки можно заметить, что образующиеся частицы имеют неправильную форму.

3.3.2 Исследование зависимости магнитных свойств от состава наноструктурированного сплава Nd-Fe-B

Для изучения зависимости магнитных характеристик НСС Nd-Fe-B от содержания фаз: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$ и Nd - изменяли стереохимическое соотношение НЧ Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6 .

Коэрцитивная сила зависит от содержания фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Для улучшения коэрцитивной силы магнитов путем уменьшения магнитомягкой фазы $\alpha\text{-Fe}$, были получены порошки НСС со следующим стехиометрическим соотношением: $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$, $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$, $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ и $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{72}\text{B}_8$.

Полученный после промывки порошок НСС $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (или $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$), по результатам РФА, состоит из смеси магнитотвердой фазы 76,1 мас.% $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и магнитомягкой фазы 23,9% $\alpha\text{-Fe}$ (рисунок 57).

Измерение магнитных характеристик НСС $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ проводили на вибромагнитометре (ВМ). На рисунке 60 представлена петля магнитного

гистерезиса НСС $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$. Образец обладает магнитотвердыми характеристиками. Из полученных данных видно, что порошок НСС $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ имеет следующие магнитные характеристики: коэрцитивную силу $H_c = 3295$ Э, удельную намагниченность насыщения $M_s = 132,01$ А·м²/кг и удельную остаточную намагниченность $M_r = 99,53$ А·м²/кг.

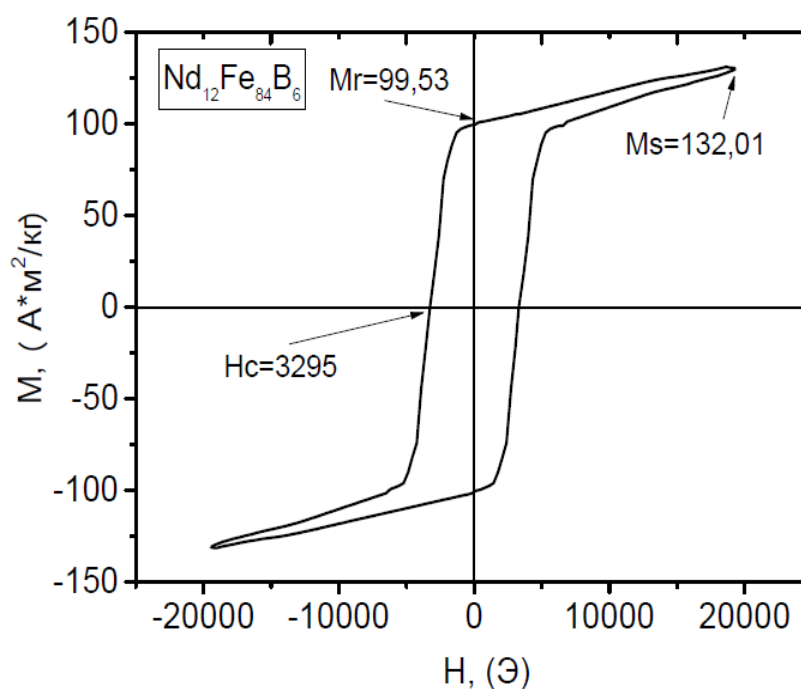


Рисунок 60 – Петля гистерезиса порошка НСС $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$

Магнитные характеристики НСС со стехиометрическими составами: $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$, $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{72}\text{B}_8$ - представлены на рисунке 61а, б, в.

Порошок НСС $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ (рисунок 61а) имеет коэрцитивную силу $H_c = 4890$ Э, удельную намагниченность насыщения $M_s = 121,22$ А·м²/кг и удельную остаточную намагниченность $M_r = 89,99$ А·м²/кг. На рисунке 62 представлена дифрактограмма порошка НСС $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$. Результаты и расчеты на основе РФА показали наличие двух фаз с содержанием: 91,1% $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и 8,9% $\alpha\text{-Fe}$.

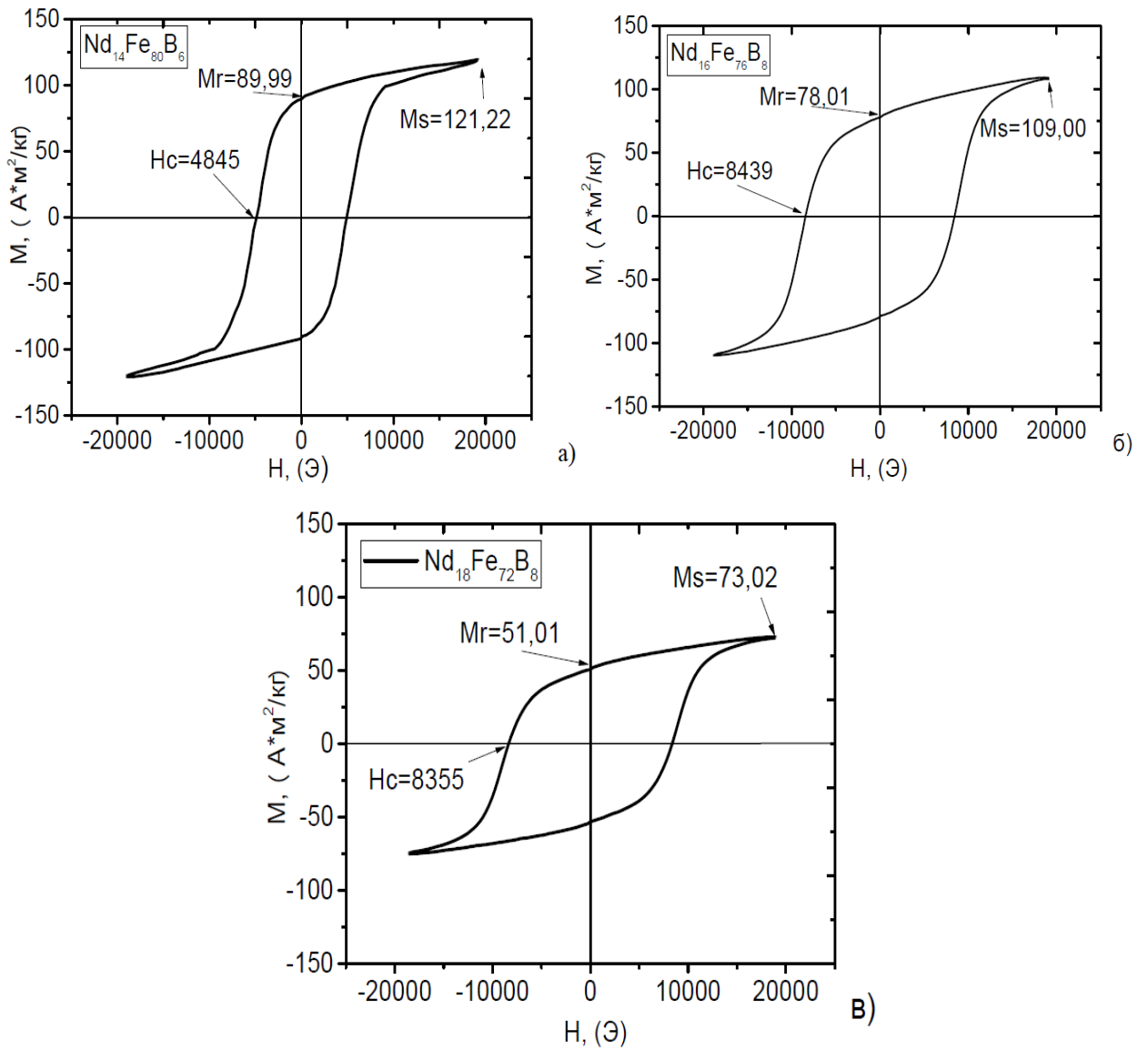


Рисунок 61 – Петли гистерезиса НСС Nd-Fe-B, со стехиометрическими составами: а - $Nd_{14}Fe_{80}B_6$, б - $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ и в - $Nd_{18}Fe_{72}B_8$

Изменение магнитных свойств объясняется уменьшением содержания магнитомягкой фазы в образце НСС $Nd_{14}Fe_{80}B_6$. С уменьшением содержания магнитомягкой фазы α -Fe в образце НСС $Nd_{14}Fe_{80}B_6$ понижаются значения удельной намагниченности насыщения и удельной остаточной намагниченности и при увеличении образования фазы $Nd_2Fe_{14}B$ увеличивается коэрцитивная сила.

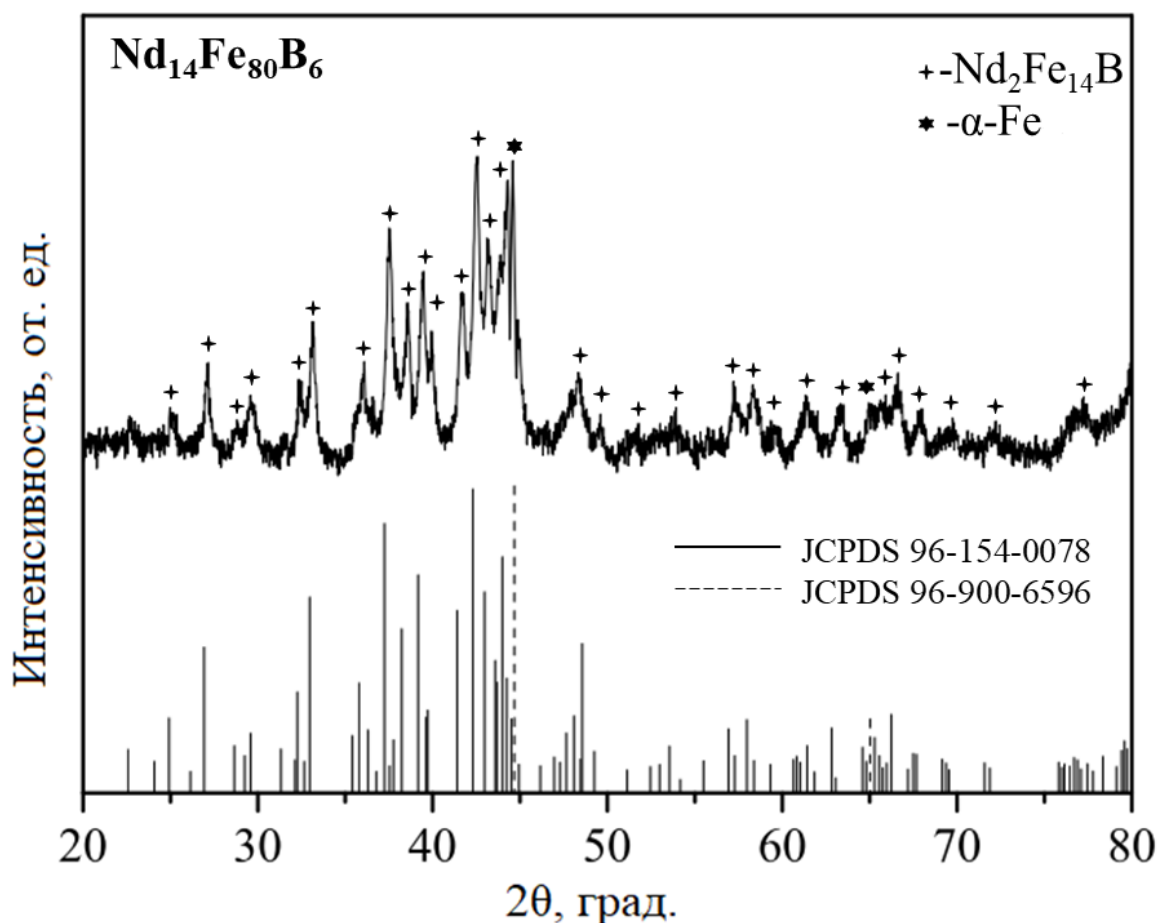


Рисунок 62 – Дифрактограмма НСС Nd₁₄Fe₈₀B₆, Nd₂Fe₁₄B -
JCPDS №96-154-0078 и α-Fe - JCPDS №96-900-6596

На рисунке 61б представлена петля гистерезиса НСС Nd₁₆Fe₇₆B₈. Образец имеет более высокую коэрцитивную силу $H_c=8439$ Э со значениями удельной намагниченности насыщения $M_s=109,00$ А·м²/кг и удельной остаточной намагниченностью $M_r=78,01$ А·м²/кг. На рисунке 63 представлена дифрактограмма НСС Nd₁₆Fe₇₆B₈. По данным JCPDS №96-154-0078, образец состоит из фазы Nd₂Fe₁₄B, при этом фазы α-Fe не наблюдалось.

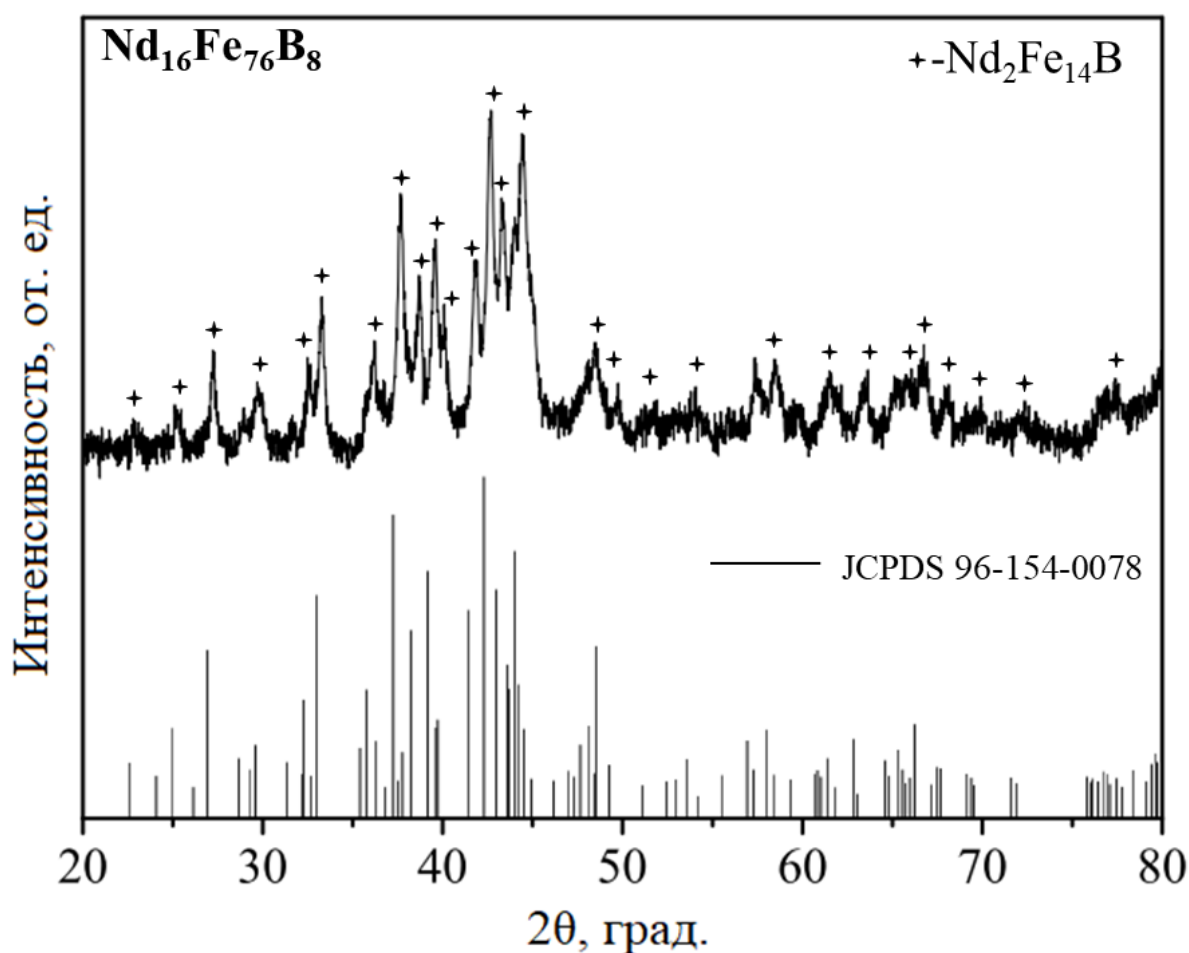


Рисунок 63 – Дифрактограмма HCC $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - JCPDS №96-154-0078

На рисунке 61в представлена петля гистерезиса HCC $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{72}\text{B}_8$. Образец имеет меньшую коэрцитивную силу $H_c=8355$ Э и значительно меньшие значения удельной намагниченности насыщения $M_s=73,02$ А·м²/кг и удельной остаточной намагниченности $M_r=51,01$ А·м²/кг. На рисунке 64 представлена дифрактограмма порошка HCC $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{72}\text{B}_8$. По результатам РФА, образец содержит фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (JCPDS №96–154-0078), при этом наблюдались пики фазы NdH_2 (JCPDS №96- 153- 8929). Расчеты на основе РФА показали наличие двух фаз с содержанием: 90,2% $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и 9,8% NdH_2 . Коэрцитивная сила порошка HCC $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{72}\text{B}_8$ уменьшилась по сравнению с образцом HCC $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, что связано с увеличением содержания Nd, так же значительно понижаются значения удельной намагниченности насыщения и

удельной остаточной намагниченности. Изменение магнитных свойств объясняется наличием парамагнитной фазы NdH_2 в порошке НСС $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{72}\text{B}_8$.

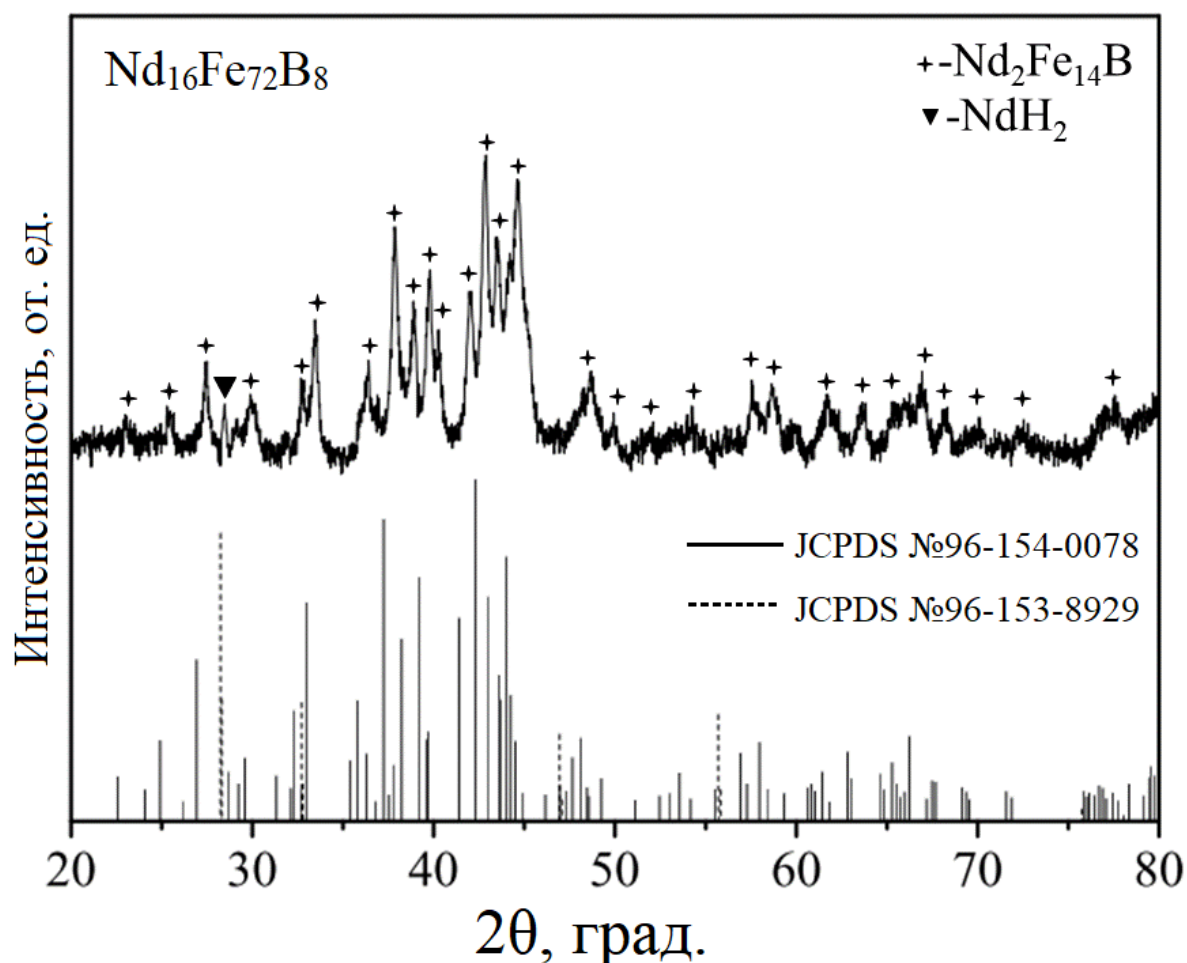


Рисунок 64— Дифрактограмма НСС $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - JCPDS №96-154-0078 и NdH_2 - JCPDS №96-153-8929

Из приведенных выше данных можем сделать следующие выводы:

- содержание Nd, Fe и B оказывает значительное влияние на магнитные свойства НСС Nd-Fe-B;
- при увеличении содержания Nd и B (в НСС $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$) наблюдается увеличение магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Коэрцитивная сила НСС $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ увеличивалась, достигая максимального значения $H_c=8439$ Э, компенсируя уменьшение значений удельной намагниченности насыщения до $M_s=109,00$ А·м²/кг и остаточной намагниченности $M_r=78,01$ А·м²/кг (таблица 3.3). Уменьшение намагниченности связано с уменьшением содержания фазы

α -Fe. По результатам РФА, НСС $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ состоит из фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при этом фазы α -Fe не наблюдалось.

Таблица 3.3 - Магнитные характеристики НСС Nd-Fe-B с различными стехиометрическими составами

Состав	H_c , Э	M_s , А·м ² /кг	M_r , А·м ² /кг	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, мас.%	α -Fe, мас.%	NdH_2 , мас.%
$\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$	3295	132,0	99,5	76,1	23,9	-
$\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$	4890	121,2	90,0	91,1	8,9	-
$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$	8439	109,0	78,0	~100	-	-
$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{72}\text{B}_8$	8355	73,0	51,0	90,2	-	9,8

По полученным результатам (таблица 3.3), было решено для дальнейших исследований использовать НСС состава $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$.

3.4 Структура наноструктурированного сплава Nd-Fe-B

По результатам РФА, с помощью программ FullProff и Vesta, была дополнительно изучена кристаллическая структура НСС $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$.

Элементарная ячейка тетрагональной структуры фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, построенная в программе Vesta. Значения получены из уточненных кристаллографических параметров дифрактограммы НСС $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ и JCPDS №96-154-0078 в программе FullProff. На рисунке 65 показано, что ячейка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ состоит из четырех слоев, состоящих из 68 атомов с тетрагональной структурой $P4_2/\text{mm}$. Атомы Nd располагаются в трех слоях элементарной ячейки: верхнем, среднем и нижнем - по четыре атома в каждом слое. Расстояние между верхними и нижними атомами Nd составляет 6,16 Å. Ближайшее расстояние между атомами Nd и Fe составляет 3,11 Å, а расстояние

между атомами Fe и B - 2,10 Å. Атомы бора были внедрены в центр октаэдра атомов Nd и Fe, а элемент B располагался в плоскости в центре трех атом Nd, как показано на рисунке 65а. Расстояние между атомами Nd в промежуточном слое элементарной ячейки составляет 3,06 Å. Атом B находится в центре 8 атомов железа. Расстояние между атомами Fe и B составляет 2,10 Å, а расстояние между атомами Nd и B - 2,91 Å. Атом B обеспечивает магнитное обменное взаимодействие между атомами Nd и Fe, что позволяет стабилизировать структуру [186]. Кроме того, расстояние между Fe и ближайшим соседним атомом Fe также влияет на магнитный момент Nd₂Fe₁₄B. Кратчайшие расстояния между Fe и окружающими его атомами Fe в структуре ячейки составляют 2,39 и 2,49 Å.

НСС Nd₁₆Fe₇₆B₈ был дополнительно изучен с помощью мессбауэровской спектроскопии. Данные РФА НСС Nd₁₆Fe₇₆B₈ показывают, что образец состоит из фазы Nd₂Fe₁₄B, (рисунок 63) тетрагональной структуры, с пространственной группой P4₂/mm (136).

Исследования структуры с помощью мессбауэровской спектроскопии проводились в режиме постоянного ускорения при температуре 293 К. В качестве источника гамма-излучения использовался ⁵⁷Co(Rh).

Фаза Nd₂Fe₁₄B имеет тетрагональную кристаллическую структуру с 68 атомами в элементарной ячейке (рисунок 65) [44, 45]. Атомы Fe в Nd₂Fe₁₄B расположены в шести типах структурно неэквивалентных позициях: k₁, k₂, j₁, j₂, e и c. Два типа позиций занимают атомы Nd – f и g, и один тип позиций g – атомы бора.

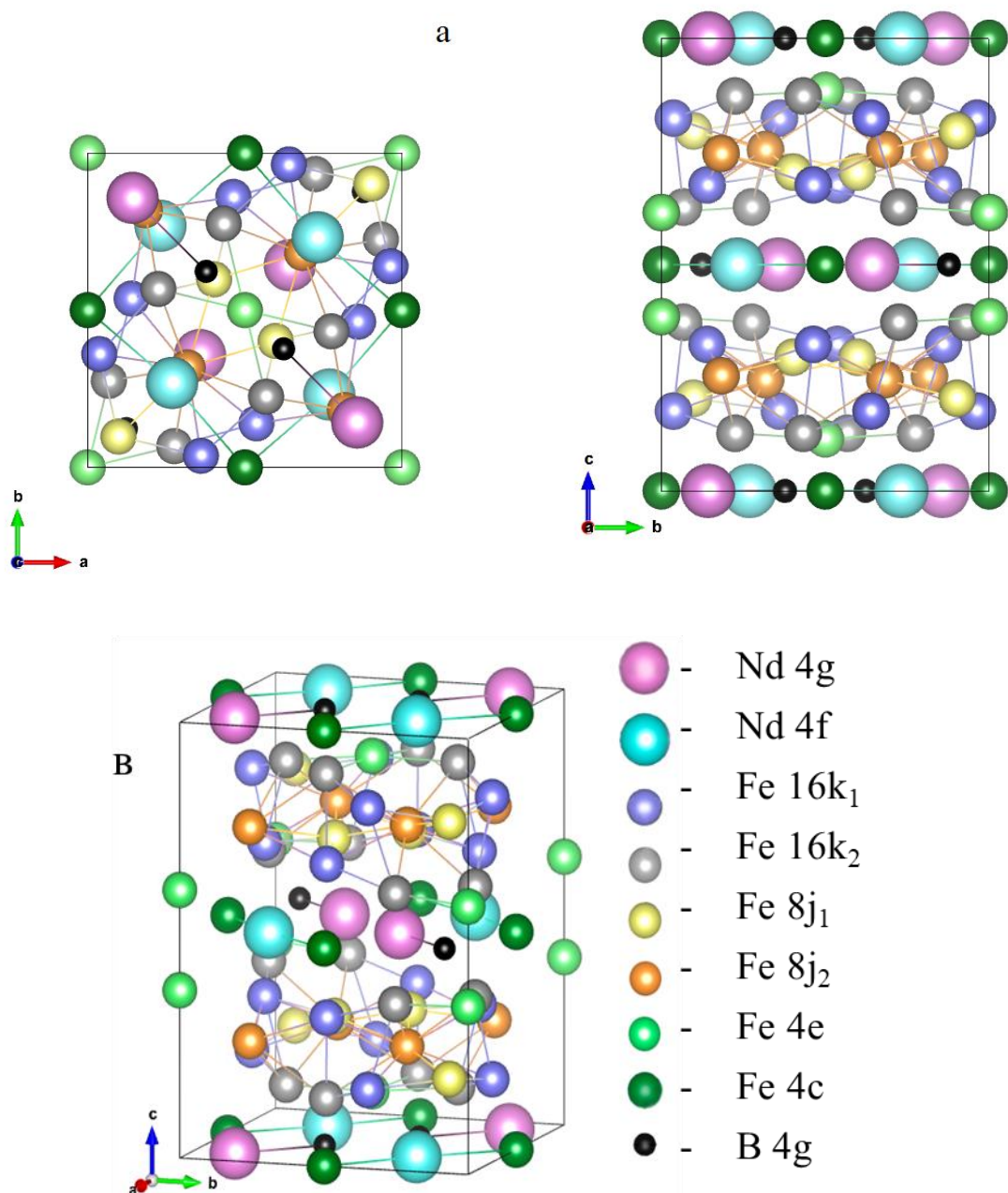


Рисунок 65 – Элементарная ячейка тетрагональной структуры фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$: а - вид сверху, б - вид с боку и в - трехмерная ячейка

Мессбауэровский спектр $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при ^{57}Fe может быть описан моделью шести секстетов, соответствующих шести возможным состояниям атомов Fe [187]. Позиций k_1 , k_2 , j_1 , j_2 , e и c содержат соответственно 16, 16, 8, 8, 4 и 4 атомов железа (всего 56 атомов железа), вклад соответствующих подспектров в общий спектр составляет 4:4:2:2:1:1. Значения изомерного сдвига (IS)

рассчитывали относительно Fe. Значения квадрупольного расщепления (QS) были подобраны как:

$$\varepsilon_Q = 1/2eQV_{zz} = 1/2(R_{1-2} - R_{6-5}), \quad (3.11)$$

где R_{1-2} и R_{6-5} расстояния между 1-2 и 5-6 секстетных строк.

Мессбауэровский спектр образца НСС $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ представлен на рисунке 66. Результаты мессбауэровской спектроскопии по шести секстетам представлены в таблице 3.4.

На рисунке 66 представлен спектр НСС $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ при комнатной температуре. На этом рисунке точками показан наблюдаемый спектр, а сплошной линией представлена аппроксимирующая кривая, полученная с помощью анализа данных. Спектр можно разложить на шесть основных зеемановских секстета и заметную часть одного квадрупольного дублета. Эти подспектры показаны тонкими лоренцевыми кривыми.

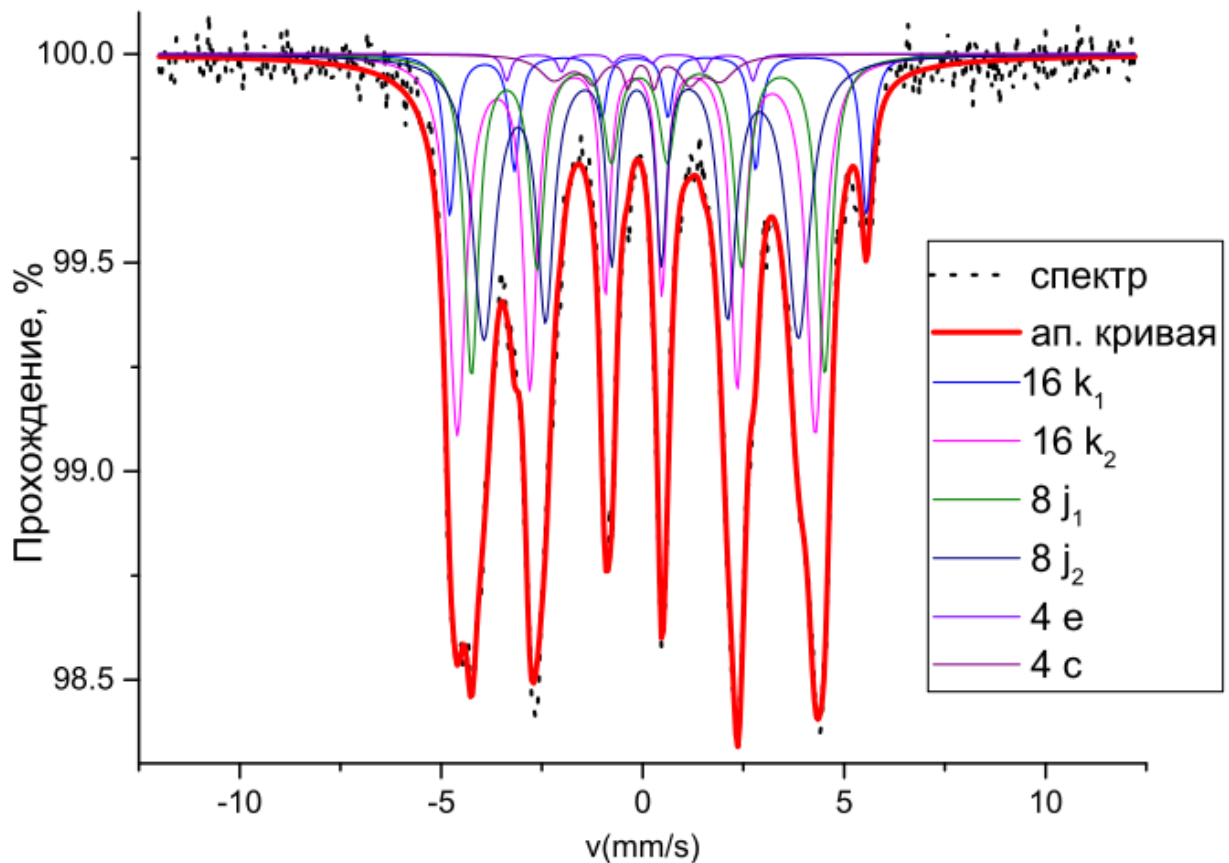


Рисунок 66 – Мессбауэровский спектр образца НСС $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$

Таблица 3.4 - Результаты мессбауэровской спектроскопии

№	Позиция Fe	IS, мм/с	QS, мм/с	H, Тл	A, %
1	16k ₁	-0,19	0,03	27,6	32
2	16k ₂	-0,09	0,06	24,3	32
3	8J ₁	0,10	0,29	32,1	9
4	8J ₂	0,03	0,11	27,3	23
5	4e	-0,28	-0,04	19,0	1
6	4c	-0,09	0,05	12,9	3

где IS-изомерный сдвиг относительно Fe, QS-квадрупольное смещение, H - магнитное поле на ядрах ^{57}Fe , A - относительная площадь подспектра.

По результатам Мессбауэровской спектроскопии, других соединений железа не обнаружено. Боридов железа также не обнаружено, так как параметры для мессбауэровских спектров Fe_2B составляют H~24,2 Тл, IS~0,40 мм/с, для FeB H~11,8 Тл, IS~0,40 мм/с соответственно. А подспектров с такими значениями параметров в обработанных данных спектрах нет. Также не было обнаружено подспектров относящихся соединениям $\alpha\text{-Fe}$ и Nd_2O_3 .

По полученным данным мессбауэровской спектроскопии, с помощью подспектров из шести секстетов состояния атомов Fe, можно сделать вывод что расположение Fe в кристаллической структуре соответствует фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

3.5 Исследование коррозионной стойкости покрытых нанокompозитов Nd-Fe-B

Из порошка НСС $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ и НПЭС были получены нанокompозиты Nd-Fe-B. Для повышения коррозионной стойкости на НК Nd-Fe-B были нанесены покрытия (рисунок 67).

Для изучения коррозионной стойкости образцов было проведено испытание покрытых нанокompозитов на коррозионную стойкость в камере солевого тумана.

Образцы для испытания на коррозионную стойкость (рисунок 67):

1. Ц6хр (НК Nd-Fe-B, цинк-хроматирование);
2. Ц6 (НК Nd-Fe-B, цинк);
3. Н9М10 (НК Nd-Fe-B, никель-медь);
4. Н9О-Ви6 (99,9%) (НК Nd-Fe-B, никель-олово-висмут);
5. Н9М10Н9 (НК Nd-Fe-B, никель-медь-никель);
6. НПЭС (НК Nd-Fe-B, НПЭС-полимерное);
7. НК Nd-Fe-B (без покрытия).

На рисунке 67 представлены покрытые НК Nd-Fe-B подвергаемые испытанию на коррозионную стойкость в камере соляного тумана в течение 0, 48, 168, 336 и 744 ч.

Все исходные образцы представлены на рисунке 67 с отметкой «0 часов». На образцах под номерами 1, 3 и 7 после испытаний в течение 48 часов наблюдалось проявления точечных дефектов (ржавые пятна). Их наличие способствует дальнейшему протеканию коррозионного процесса и разрушению слоя покрытия.

На образцах под №1 и № 7 после испытания в течение 168 часов наблюдалось разрушение покрытия, НК Nd-Fe-B начал корродировать (разрушение образца № 1 связано с дефектами на поверхности, после покрытия цинк-хроматирование оставались на поверхности не покрытые части). Количество пятен на образце № 3 увеличилось.

После испытания в течение 336 часов объем образца № 1 увеличился, это свидетельствует о коррозии самого НК Nd-Fe-B. Также образец № 7 полностью рассыпался, что связано с окислением НСС Nd-Fe-B кислородом воздуха. Также на поверхности образца № 3 увеличилось количество пятен.

Образцы № 1 и № 7 удалили при дальнейшем испытании.

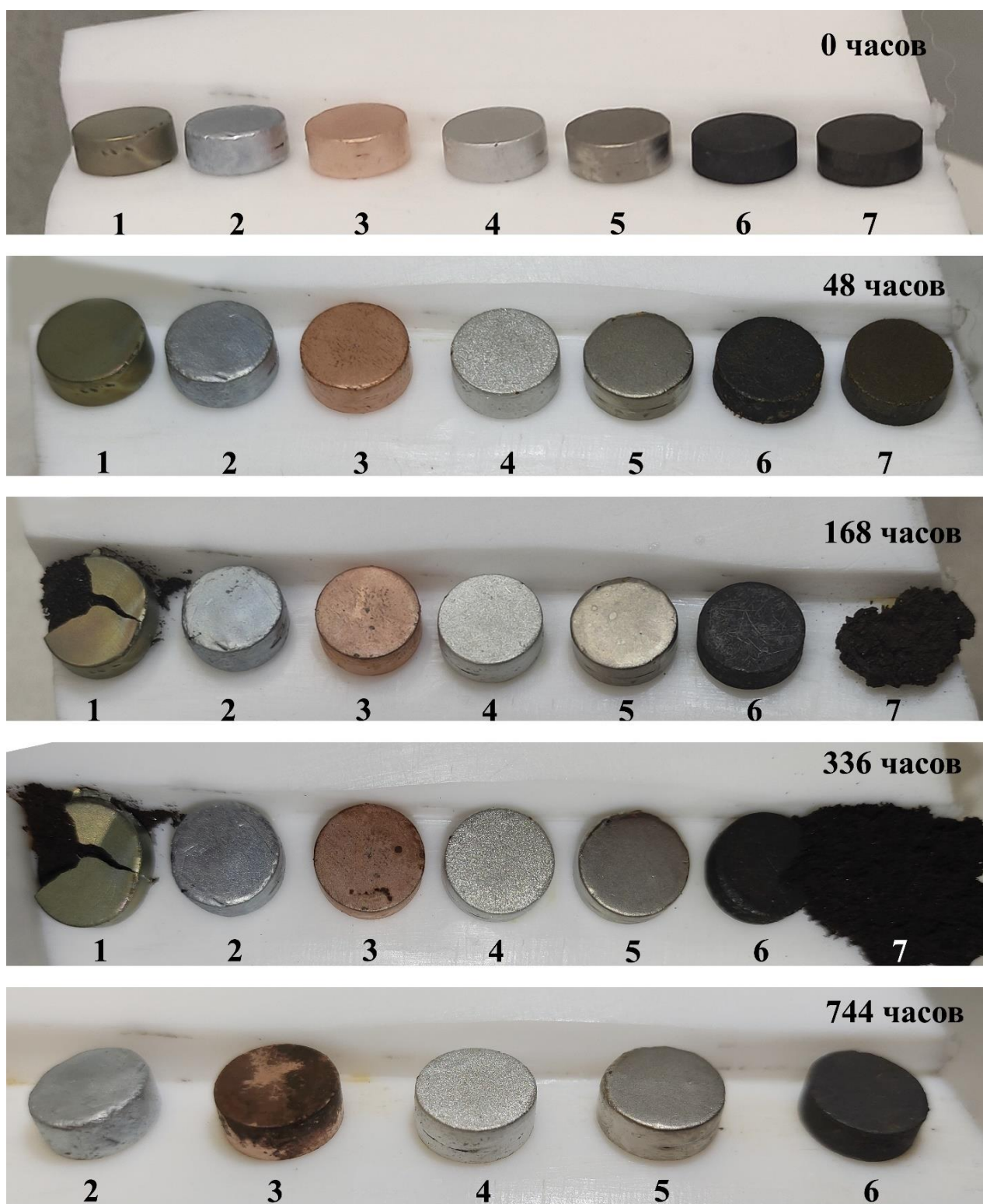


Рисунок 67 – Испытание на коррозионную стойкость нанокompозитов Nd-Fe-B с различными покрытиями, в камере соляного тумана в течение 0, 48, 168, 336 и 744 часов.

После испытания в течение 744 часов образец №3 коррозировал по всей поверхности. Образцы № 2, 4, 5 и 6 успешно прошли испытание.

3.6 Влияние температуры на намагниченность и коэрцитивную силу магнитов Nd-Fe-B

Для изучения магнитных свойств НК Nd-Fe-B было проведено исследование магнитных характеристики при рабочих температурах в диапазоне от 280 до 400 К. Петля гистерезиса представлена на рисунке 68.

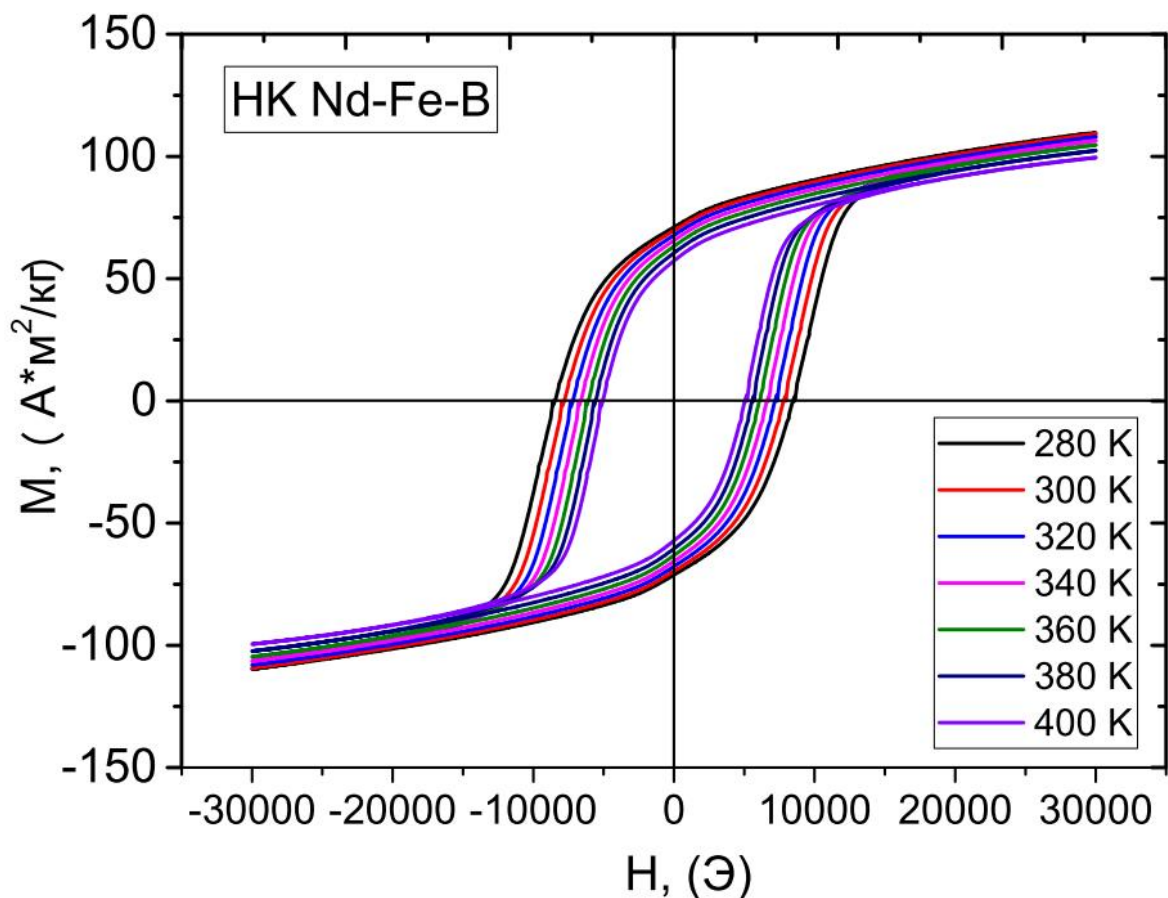


Рисунок 68 – Петли гистерезиса НК Nd-Fe-B, полученные в поле 3Тл при температурах: 280, 300, 320, 340, 360, 380 и 400 К

Измерение данных зависимостей магнитных свойств с увеличением температуры позволило определить изменения коэрцитивной силы, удельной намагниченности насыщения и удельной остаточной намагниченности НК Nd-Fe-B (таблица 3.5). Следует отметить, что с увеличением температуры

уменьшались все магнитные характеристики композита, а в частности, уменьшалась коэрцитивная сила.

Таблица 3.5 - Магнитные характеристики НК Nd-Fe-B в интервале температур 20-400 К

Температура, К	$M_s, A \cdot m^2 / кг$	$M_r, A \cdot m^2 / кг$	$H_c, Э$
20	109,60	71,56	13518
100	113,66	75,46	13996
160	113,15	76,91	12991
200	112,80	76,40	11459
260	110,53	72,75	9161
280	109,38	71,05	8426
300	109,25	69,69	7772
320	107,98	67,82	7166
340	106,52	65,61	6607
360	104,69	63,16	6065
380	102,36	60,53	5554
400	99,42	57,30	5043

Постоянные магниты Nd-Fe-B, используемые при комнатной температуре, имеют высокую остаточную удельную намагниченность и коэрцитивную силу. Эти свойства востребованы так же в криогенных устройствах. Все больше криогенных устройств уже включают в себя постоянные магниты Nd-Fe-B [188, 189].

Магнитные характеристики НК Nd-Fe-B были измерены и при низких температурах. Петля гистерезиса НК Nd-Fe-B при низких температурах представлена на рисунке 69. Петля гистерезиса увеличивается при понижении температуры из-за увеличения удельной остаточной намагниченности и коэрцитивной силы (таблица 3.5). Это связано с явлением спин-переориентационного перехода.

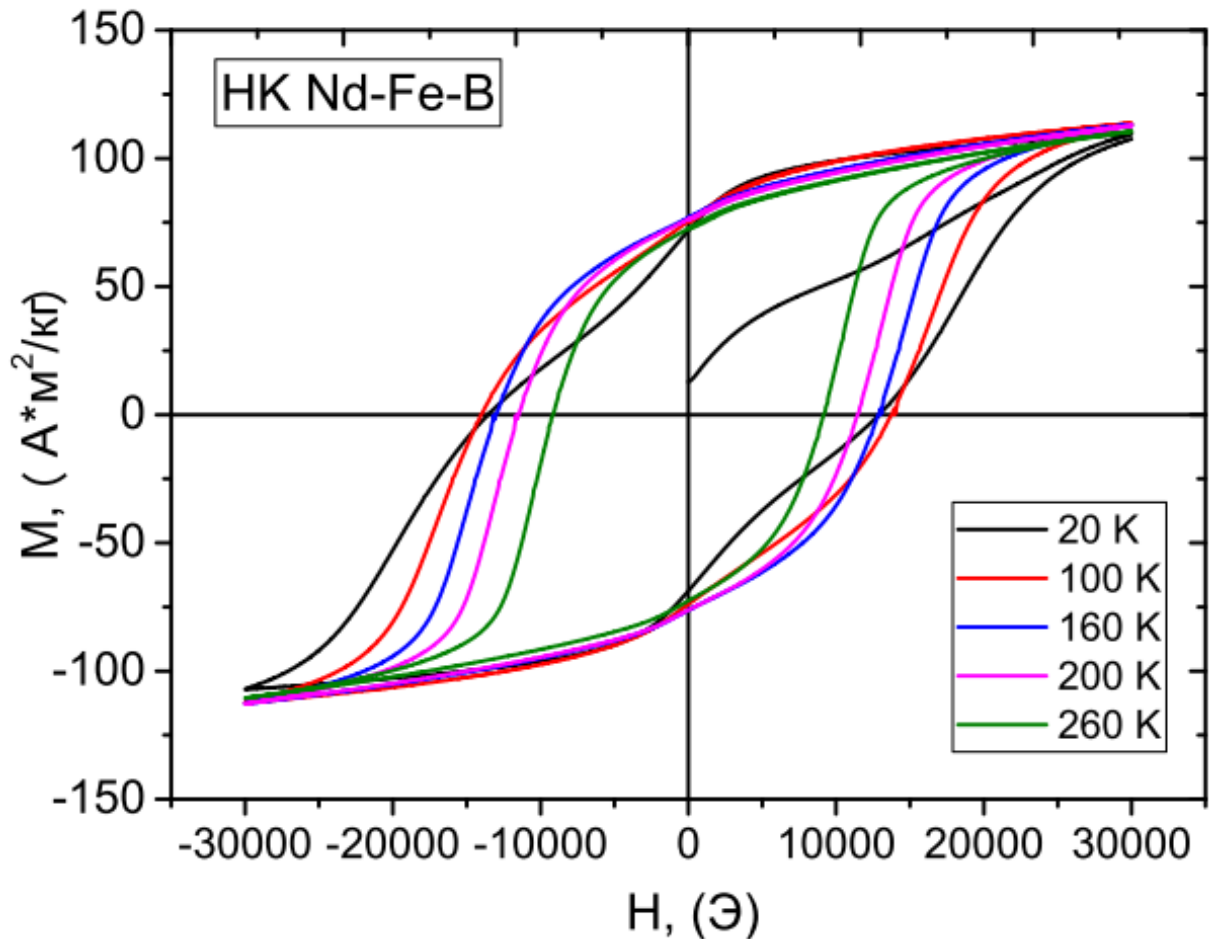


Рисунок 69 – Петли гистерезиса НК Nd-Fe-B, полученные в поле 3Тл при температурах: 20, 100, 200 и 260 К

Образование ступенек на петле гистерезиса при температурах 20 и 100 К связано с создаваемым полем, которого оказалось недостаточно. Результаты, полученные ниже температуры 160 К не позволяют достоверно определить удельную остаточную намагниченность и коэрцитивную силу.

Полученные магнитные характеристики НК Nd-Fe-B в интервале температур от 200 до 400 К, показывают пригодность использования разработанного метода получения НСС Nd-Fe-B для изготовления постоянных магнитов.

Заключение

1. Разработан химический метод получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B из порошков наночастиц Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6 .
2. Установлено влияние температуры на образование наночастиц Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6 . При температуре более 795°C происходит кристаллизация наночастиц Nd_2O_3 , при этом образуются частицы со стержнеобразной формой с диаметром 28 и длиной 118 нм. При температуре более 540°C происходит полная кристаллизация наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученные частицы имеют эллипсоидальную форму, со средним диаметром 55 нм. Кристаллизация НЧ состава 74,4 мас. % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и 25,6 мас. % Fe_3BO_6 происходит при температуре более 530°C , полученные частицы имеют неправильную форму, средний диаметр частиц составляет 50 нм.
3. Предложен механизм образования наноструктурированного сплава Nd-Fe-B из наночастиц Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6 . Установлено, что на первой стадии восстановительно-диффузионного процесса образуются нанопорошки NdFeO_3 , NdBO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На второй стадии восстановительно-диффузионного процесса образуются нанопорошки, состоящие из фаз 36,7 мас.% $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 10,9 мас.% $\alpha\text{-Fe}$ и 52,4 мас.% CaO . Полученный после удаления CaO , наноструктурированный сплав Nd-Fe-B состоит из магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 76,1 мас.% и магнитомягкой фазы $\alpha\text{-Fe}$ 23,9 мас.%.
4. Установлено, что с увеличением содержания Nd и B наблюдается повышение доли магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в наноструктурированном сплаве Nd-Fe-B. При этом коэрцитивная сила увеличивалась от 3,3 до 8,4 кЭ, удельная намагниченности насыщения уменьшалась до $M_s=109,00 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ и остаточной намагниченность – до $M_r=78,01 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Выявлено, что уменьшение намагниченности связано с уменьшением содержания фазы $\alpha\text{-Fe}$.
5. Получен нанокомпозит на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и наноструктурированного сплава $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$. Показано, что с увеличением температуры от 300 до 400 К изменялись магнитные характеристики,

коэрцитивная сила от 7,7 до 5 кЭ и удельная остаточная намагниченность от 70 до 57 А·м²/кг.

6. Получены нанокompозиты Nd-Fe-B с гальваническим и полимерным покрытиями. По результатам испытаний в солевом тумане, образцы покрытые Ц6, Н9О Ви6, Н9М10Н9 и полимерными покрытиями успешно прошли испытание на коррозионную стойкость согласно международному стандарту ISO 9227:2017(E).

7. Разработаны коррозионностойкие магнитные композиты на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и наноструктурированного сплава Nd₁₆Fe₇₆B₈ ($H_c=7,7$ кЭ, $M_s=109,25$ А·м²/кг, $M_r=69,69$ А·м²/кг). Показана перспективность использования композита в качестве материала постоянного магнита.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

Разработанный химический метод позволяет получать постоянные магниты на основе НСС Nd-Fe-B. Полученные результаты экспериментальных исследований служат важным ориентиром для работ по химическому методу получения НСС Nd-Fe-B. В будущем предстоит работа по получению легированного НСС Nd-Fe-B.

Список условных обозначений

H_c	—	коэрцитивная сила
H	—	магнитное поле
$(BH)_{\max}$	—	максимальный энергетическое произведение
ppm	—	миллионная доля
M	—	намагниченность
M_s	—	намагниченность насыщения
M_r	—	остаточная намагниченность
B	—	плотность магнитного потока
H_s	—	поле насыщения
J	—	поляризация
J_s	—	поляризация насыщения
T_c	—	температура Кюри
T_n	—	температура Нееля
E_a	—	энергия анизотропии

Список сокращений

BM	–	вибрационный магнетометр
HDDR	–	гидрирование–диспропорционирование– десорбция–рекомбинация
ДСР	–	динамическое светорассеяние
ДСК	–	дифференциальная сканирующая калориметрия
НК	–	нанокомпозит
НП	–	нанопорошок
НСС	–	наноструктурированный сплав
НЧ	–	наночастица
НПЭС	–	ненасыщенная полиэфирная смола
ПЭМ	–	просвечивающая электронная микроскопия
РФА	–	рентгенофазовый анализ
СВС	–	самораспространяющийся высокотемпературный синтез
СЭМ	–	сканирующая электронная микроскопия
ТГ	–	термогравиметрический анализ
ТЭОС	–	тетраэтоксисилан
УЗ	–	ультразвук
ЭЗМ	–	электронно-зондового микроанализа

Список литературы

1. Coey J. M. D. Magnetism and magnetic materials. Cambridge: Cambridge University Press. – 2010. P. 614. – ISBN 9780511845000.
2. Galsin, J. S. Magnetism. Solid State Physics. Academic Press. – 2019. P. 383-405. – ISBN 9780128171042.
3. Getzlaff M. Fundamentals of magnetism. Berlin; New York: Springer. – 2008. P. 387. – ISBN 978-3-540-31150-8.
4. Maxwell J. C., Maxwell J. C. A treatise on electricity and magnetism. 1. New York: Dover Publ. – 1970. Вып. Unabridged 3. ed., republ. P. 506.
5. O’Handley R. C. Modern magnetic materials: principles and applications. New York: Wiley. – 2000. P. 740. – ISBN: 978-0-471-15566-9.
6. Buschow K. H. J., Boer F. R. de. Physics of Magnetism and Magnetic Materials. Boston, MA: Springer US. – 2003. P. 191. ISBN 978-0-306-48408-7.
7. Moriya T. Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism. Berlin: Springer Berlin – 2014. P. 247.
8. Corben H. C., Greene M. P. Classical and Quantum Theories of Spinning Particles // American Journal of Physics. – 1969. – Vol. 37. – № 1. – P. 114-114.
9. Auerbach A. Interacting Electrons and Quantum Magnetism. New York, NY: Springer New York. – 1994. P. 267. – ISBN 0387942866.
10. Bertotti G. Hysteresis in Magnetism: For Physicists, Materials Scientists, and Engineers. Saint Louis: Elsevier Science. – 2014. P. 569. – ISBN 9780120932702.
11. Buschow K. H. J. Handbook of magnetic materials. Amsterdam London: North Holland. – 2002. P. 429. – ISBN: 9780080553863.
12. Pan S. Rare earth permanent-magnet alloys’ high temperature phase transformation: in-Situ and dynamic observation and its application in material design. New York: Springer. – 2013. – P. 267. – ISBN-10 9783642363870.
13. Rosenfeld E. V. Intra- and interatomic direct exchange competition and canted magnetic structure in Heisenberg model // Solid State Communications. – 2010. – Vol. 150. – № 7-8. – P. 364-367.

14. Skomski R., Coey J. M. D. Permanent magnetism. Bristol, UK ; Philadelphia, PA: Institute of Physics Pub. – 1999. – P. 404. – ISBN 9780750304788.
15. Furlani E. P. Permanent magnet and electromechanical devices: materials, analysis, and applications. San Diego, Calif: Academic. – 2001. – P. 518. – ISBN 9780080513690.
16. Croat J. J. Rapidly solidified neodymium-iron-boron permanent magnets. Duxford, United Kingdom: Woodhead Publishing. – 2018. – P. 374. – ISBN 9780081022252.
17. Akbarzadeh A., Samiei M., Davaran S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine // Nanoscale Res Lett. – 2012. – Vol. 7. – № 1. – P. 144.
18. Purcell E. M. Electricity and magnetism. Cambridge: Cambridge University Press. – 2013. – Third edition. P. 839. – ISBN 978-1-107-01402-2.
19. Crowell B. Electricity and magnetism. Fullerton, CA: Light and Matter. – 2006. – P. 148. – ISBN 0-9704670-4-4.
20. Kelly P. F. Electricity and Magnetism. CRC Press. – 2014. – P. 420. – ISBN 9780367783693.
21. Hubert A., Schäfer R. Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures. Berlin. New York: Springer. – 1998. – P. 696. – ISBN 3662309564.
22. Guimaraes A. P. Principles of Nanomagnetism. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. – 2009. P. 224. – ISBN 978-3-642-26111-4.
23. Sellmyer D, Skomski R. Advanced magnetic nanostructures. Advanced. Magnetic Nanostructures. – 2006. – P. 508. – ISBN 0-387-23309-1.
24. Herbst J. F. $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects // Rev. Mod. Phys. – 1991. – Vol. 63. – № 4. – P. 819-898.
25. Plusa D. и др. Domain structure and domain-wall energy in polycrystalline $R_2Fe_{14}B$ compounds ($R \equiv Pr, Nd, Gd, Dy$) // Journal of the Less Common Metals. – 1987. – Vol. 133. – № 2. – P. 231-243.

26. Gutfleisch O. Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2000. Vol. 33. – № 17. – P. 157-172.
27. Croat J. J. и др. Pr- Fe and Nd- Fe- based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited) // Journal of Applied Physics. – 1984. – Vol. 55. – № 6. – P. 2078-2082.
28. Permanent Magnets Market Size, Share & Trends Analysis Report By Material (Ferrite, NdFeB, Alnico, SmCo), By Application (Medical, Consumer Goods & Electronics), By Region, And Segment Forecasts, 2020 – 2027// Market analysis report. – 2020. – P. 119.
29. Coey J. M. D. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets // Engineering. – 2020. – Vol. 6. – № 2. – P. 119-131.
30. Mineral commodity summaries 2021: U.S. Geological Survey. – 2021. – P. 200.
31. Coey J. M. D. Permanent magnets: Plugging the gap // Scripta Materialia. – 2012. – Vol. 67. – № 6. – P. 524-529.
32. Pavel C. C. и др. Substitution strategies for reducing the use of rare earths in wind turbines // Resources Policy. – 2017. – Vol. 52. – P. 349-357.
33. Ogidi O. O., Khan A., Dehnavifard H. Deployment of onshore wind turbine generator topologies: Opportunities and challenges // Int. Trans. Electr. Energ. Syst. – 2020. – Vol. – 30. – № 5. – P. e12308.
34. Bamisile O. и др. Electrification and renewable energy nexus in developing countries; an overarching analysis of hydrogen production and electric vehicles integrality in renewable energy penetration // Energy Conversion and Management. – 2021. Vol. – 236. – P. 114023.
35. Liu Z., He J., Ramanujan R. V. Significant progress of grain boundary diffusion process for cost-effective rare earth permanent magnets: A review // Materials & Design. – 2021. – Vol. – 209. – P. 110004.

36. Luk P. C.-K., Abdulrahem H. A., Xia B. Low-cost high-performance ferrite permanent magnet machines in EV applications: A comprehensive review // *eTransportation*. – 2020. – Vol. 6. – P. 100080.
37. Wang J. и др. Adaptive back-stepping control for a permanent magnet synchronous generator wind energy conversion system // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – № 5. – P. 3240-3249.
38. Strnat K. и др. A Family of New Cobalt- Base Permanent Magnet Materials // *Journal of Applied Physics*. – 1967. – Vol. 38. – № 3. – P. 1001-1002.
39. Menth A., Nagel H., Perkins R. S. New High-Performance Permanent Magnets Based on Rare Earth-Transition Metal Compounds // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 1978. – Vol. 8. – № 1. – P. 21-47.
40. Mishra R. K. и др. Microstructure and properties of step aged rare earth alloy magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1981. – Vol. 52. – № 3. – P. 2517-2519.
41. Croat J. J. и др. High- energy product Nd- Fe- B permanent magnets // *Appl. Phys. Lett.* – 1984. Vol.. 44. – № 1. – P. 148-149.
42. Sagawa M. и др. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited) // *Journal of Applied Physics*. – 1984. – Vol. 55. – № 6. – P. 2083-2087.
43. Harimoto D., Matsuura Y., Hosokawa S. Effect of the Grain Alignment of Nd-Fe-B Sintered Magnets on the Coercive Force // *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*. – 2006. – Vol. 53. – № 3. – P. 282-284.
44. Herbst J. F. и др. Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄B // *Phys. Rev. B*. – 1984. – Vol. 29. № 7. C. 4176–4178.
45. Givord D., Li H. S., Moreau J. M. Magnetic properties and crystal structure of Nd₂Fe₁₄B // *Solid State Communications*. – 1984. – Vol. 50. – № 6. – C. 497-499.
46. Shoemaker C. B., Shoemaker D. P., Fruchart R. The structure of a new magnetic phase related to the sigma phase: iron neodymium boride Nd₂Fe₁₄B // *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun*. – 1984. – Vol. 40. – № 10. – P. 1665-1668.
47. Haskel D. и др. Atomic Origin of Magnetocrystalline Anisotropy in Nd₂Fe₁₄B // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 95. – № 21. – P. 217207.

48. Sagawa M. и др. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds // IEEE Trans. Magn. 1984. Vol. 20. № 5. С. 1584-1589.
49. Ito M. и др. Coercivity enhancement in Ce-Fe-B based magnets by core-shell grain structuring // AIP Advances. – 2016. – Vol. 6. – № 5. – P. 056029.
50. Jin J. и др. Chemically Inhomogeneous Re-Fe-B Permanent Magnets with High Figure of Merit: Solution to Global Rare Earth Criticality // Sci Rep. – 2016. Vol. – 6. – № 1. – P. 32200.
51. Pathak A. K. и др. Cerium: An Unlikely Replacement of Dysprosium in High Performance Nd-Fe-B Permanent Magnets // Adv. Mater. – 2015. – Vol. 27. – № 16. – P. 2663-2667.
52. Patent. Toyota Develops New Magnet for Electric Motors Aiming to Reduce Use of Critical Rare-Earth Element by up to 50%. Toyota Motor Corporation. – 2018. – P. 6.
53. Rahimi H. и др. Coercivity enhancement mechanism in Dy-substituted Nd-Fe-B nanoparticles synthesized by sol-gel base method followed by a reduction-diffusion process // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 429. – P. 182-191.
54. Rahimi H. и др. Coercivity enhancement mechanism in Dy-substituted Nd-Fe-B nanoparticles synthesized by sol-gel base method followed by a reduction-diffusion process // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 429. – P. 182-191.
55. Ucar H. и др. Strategic coating of NdFeB magnets with Dy to improve the coercivity of permanent magnets // Advances in materials Research. – 2015. – Vol. 4. – № 4. – P. 227-233.
56. Liu X. B., Altounian Z. The partitioning of Dy and Tb in NdFeB magnets: A first-principles study // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 111. – № 7. – P. 07A701.
57. Li W. F. и др. Distribution of Dy in high-coercivity (Nd,Dy)-Fe-B sintered magnet // Acta Materialia. – 2011. – Vol. 59. – № 8. – P. 3061-3069.

58. Yu L. Q. и др. Production for high thermal stability NdFeB magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – Vol. 320. – № 8. – P. 1427–1430.
59. Yu L. Q., Wen Y. H., Yan M. Effects of Dy and Nb on the magnetic properties and corrosion resistance of sintered NdFeB // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – Vol. 283. – № 2-3. – P. 353-356.
60. M. Sagawa и N. Fujimoto. NdFeB sintered magnet and method for producing the same. – 2013. Patent. – US8562756 B2.
61. Oono N. и др. Production of thick high-performance sintered neodymium magnets by grain boundary diffusion treatment with dysprosium–nickel–aluminum alloy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2011. – Vol. 323. – № 3-4. – P. 297- 300.
62. Lu K. и др. Influence of annealing on microstructural and magnetic properties of Nd-Fe-B magnets by grain boundary diffusion with Pr-Cu and Dy-Cu alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 441. – P. 517-522.
63. Liang L. и др. Effects of $\text{Dy}_{71.5}\text{Fe}_{28.5}$ intergranular addition on the microstructure and the corrosion resistance of Nd-Fe-B sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. Vol. 384.– P. 133–137.
64. Xu F. и др. Effect of DyF_3 additions on the coercivity and grain boundary structure in sintered Nd-Fe-B magnets // Scripta Materialia. – 2011. – Vol. 64. – № 12. – P. 1137-1140.
65. Xu F. и др. Grain boundary microstructure in DyF_3 -diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – № 30. – P. 7909-7914.
66. Sawatzki S. и др. Electrical and magnetic properties of hot-deformed Nd- Fe- B magnets with different DyF_3 additions // Journal of Applied Physics. – 2013. –Vol. 114. – № 13. – P. 133902.
67. Sawatzki S. и др. Coercivity enhancement in hot-pressed Nd-Fe-B permanent magnets with low melting eutectics // Journal of Applied Physics. –2014. – Vol. 115. – № 17. – P. 17A705.

68. Seelam U. M. R. и др. Faceted shell structure in grain boundary diffusion-processed sintered Nd-Fe-B magnets // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 617. – P. 884–892.
69. Ma T. и др. Effect of Dy₂O₃ intergranular addition on microstructure and magnetic properties of (Nd, Dy)-Fe-B sintered magnets // *Mat Express*. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – С. 93-99.
70. Zhong Y. и др. Mechanochemical synthesis of high coercivity Nd₂(Fe,Co)₁₄B magnetic particles // *Nanoscale*. – 2017. - Vol. 9. – № 47. – P. 18651-18660.
71. Fuerst C. D., Herbst J. F., Alson E. A. Magnetic properties of Nd₂(Co_xFe_{1-x})₁₄B alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1986. – Vol. 54-57. – P. 567-569.
72. Bollero A. и др. Hydrogen disproportionation by reactive milling and recombination of Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B alloys // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48. – № 20. – P. 4929-4934.
73. Rong C. B. и др. Effect of selective Co addition on magnetic properties of Nd₂(FeCo)₁₄B/ α -Fe nanocomposite magnets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 46. – № 4. – P. 045001.
74. Neu V., Schultz L. Two-phase high-performance Nd-Fe-B powders prepared by mechanical milling // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – Vol. 90. – № 3. P. 1540-1544.
75. Chen W. и др. Magnetic properties and coercivity mechanism of isotropic HDDR NdFeB bonded magnets with Co and Dy addition // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – Vol. 261. – № 1-2. – P. 222-227.
76. Cui X. H. и др. Melt spun and suction cast Nd-Fe-Co-B-Nb hard magnets with high Nd contents // *Journal of Applied Physics*. – 2012. - Vol. 111. – № 7. – P. 07B508.
77. Wang X. C. и др. Numerical simulation of single roller melt spinning for NdFeB alloy based on finite element method // *Rare Met.* – 2020. – Vol. 39. – № 10. – P. 1145-1150.

78. Livingston J. M. и др. Microstructure and magnetic properties of twin roller melt spun NdFeB alloys // *Materialia*. – 2018. – Vol. 2. – P. 122-130.
79. Hussain M. и др. Elevated temperature behavior of rapidly quenched La/Ce substituted nanocrystalline NdFeB alloys with various compositions // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 845. – P. 156292.
80. Zha W. и др. Differences of element distribution between free and wheel side surface of NdFeB/ α -Fe ribbons // *Journal of Rare Earths*. – 2011. – Vol. 29. – № 1. – P. 9496.
81. Chiriac H., Marinescu M. Magnetic properties and microstructure in NdFeB strip-cast permanent magnets // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – Vol. 287. – № 1-3. – P. 140-144.
82. Guozhi X. и др. Ferromagnetic/antiferromagnetic exchange coupling in melt-spun NdFeB nanocomposites // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2006. – Vol. 352. – № 21-22. – P. 2137-2142.
83. Mohammadi M., Ghasemi A., Tavoosi M. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline Fe and Fe-B magnetic alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – Vol. 419. – P. 189-197.
84. Pal A., Gabay A., Hadjipanayis G. C. Mechanochemical synthesis of Nd₂Fe₁₄B alloy with high coercivity // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 543. – P. 31-33.
85. Liu X., Hu L., Wang E. Cold compaction behavior of nano-structured Nd-Fe-B alloy powders prepared by different processes // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 551. – P. 682-687.
86. Zhang F. и др. Ultrafine nanocrystalline NdFeB prepared by cryomilling with HDDR process // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 750. P. 401-408.
87. Takeshita T., Nakayama R. Development of HDDR Process and Anisotropic Nd-Fe-B Bonded Magnets // *IEEE Transl. J. Magn. Jpn.* – 1993. – Vol. 8. – № 10. – C. 692-700.

88. Nakayama R. и др. Magnetic properties and microstructures of the Nd- Fe- B magnet powder produced by hydrogen treatment- (II) //Journal of Applied Physics. –1990. – Vol. 67. – №. 9. – P. 4665-4665.
89. Nakayama R. и др. Magnetic properties and microstructures of the Nd- Fe- B magnet powder produced by hydrogen treatment // Journal of Applied Physics. – 1991. – Vol. 70. – № 7. – P. 3770-3774.
90. Harris I. R., McGuinness P. J. Hydrogen: its use in the processing of NdFeB-type magnets // Journal of the Less Common Metals. –1991. – Vol. 172-174. – P. 1273-1284.
91. Lv M. и др. Progress on modification of microstructures and magnetic properties of Nd-Fe-B magnets by the grain boundary diffusion engineering // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – Vol. 517. – P. 167278.
92. Wu B. и др. Grain boundary diffusion of magnetron sputter coated heavy rare earth elements in sintered Nd-Fe-B magnet // Journal of Applied Physics. – 2018. – Vol. 123. – № 24. – P. 245112.
93. Watanabe N. и др. Microstructure analysis of Nd-Fe-B sintered magnets improved by Tb-metal vapour sorption: Microstructure analysis of Nd-Fe-B sintered magnets // Journal of Microscopy. – 2009. – Vol. 236. – № 2. – P. 104-108.
94. Sugimoto S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2011. – Vol. 44. – № 6. – P. 064001.
95. Liu W. и др. The Effects of Surface Modification on the Properties of Bonded NdFeB Magnets // Mater. Trans. – 2003. – Vol. 44. – № 6. – P. 1159-1162.
96. Brown D. N. и др. Developments with melt spun Re–Fe–B powder for bonded magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 303. – № 2. – P. e371-e374.
97. Hu Z. и др. Enhanced mechanical properties in die-upset Nd-Fe-B magnets via die-upsetting process // Journal of Rare Earths. – 2012. – Vol. 30. – № 11. – P. 1112-1115.

98. Li A. H. и др. Investigation on microstructure, texture, and magnetic properties of hot deformed Nd-Fe-B ring magnets // Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 107. – № 9. – P. 09A725.
99. Poenaru I. и др. HDDR treatment of Ce-substituted Nd₂Fe₁₄B-based permanent magnet alloys - phase structure evolution, intergranular processes and magnetic property development // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 814. – P. 152215.
100. Balaz P., Bali P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Berlin London: Springer. – 2008. – P. 413. – ISBN 978-3-540-74854-0.
101. Peter B. Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Berlin London: Springer. – 2008. – P. 413. – ISBN 978-3-540-74854-0.
102. Savchenko A. G. и др. Phase Composition and Magnetic Properties of Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe Nanocomposites Prepared by Mechanical Alloying // Russ. Metall. – 2018. – Vol. 2018. – № 4. – P. 354-358.
103. Schultz L., Wecker J., Hellstern E. Formation and properties of NdFeB prepared by mechanical alloying and solid- state reaction // Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 61. – № 8. – P. 3583-3585.
104. Zhong Y. и др. Kinetic study of the mechanochemical synthesis of Nd₂(Fe,Co)₁₄B hard magnetic nanoparticles //Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 747. – P. 755-763.
105. Jakubowicz J., Giersig M. Structure and magnetic properties of Nd₂(Fe,Co,Al,Cr)₁₄B/ α -Fe nanocomposite magnets //Journal of alloys and compounds. – 2003. – Vol. 349. – №. 1-2. – P. 311-315.
106. Wang X. и др. Nd₂Fe₁₄B hard magnetic powders: Chemical synthesis and mechanism of coercivity // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – Vol. 518. – P. 167384.
107. Rahimi H. и др. Magnetic properties and magnetization reversal mechanism of Nd-Fe-B nanoparticles synthesized by a sol-gel method //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 444. – P. 111-118.

108. Deheri P. K. и др. Sol-gel based chemical synthesis of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ hard magnetic nanoparticles //Chemistry of Materials. – 2010. – Vol. 22. – №. 24. – P. 6509-6517.
109. Deheri P. K., Shukla S., Ramanujan R. V. The reaction mechanism of formation of chemically synthesized $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ hard magnetic nanoparticles //Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – Vol. 186. – P. 224-230.
110. Ma H. X. и др. Preparation of Nd-Fe-B by nitrate–citrate auto-combustion followed by the reduction-diffusion process //Nanoscale. – 2015. – Vol. 7. – №. 17. – P. 8016-8022.
111. Rahimi H. и др. Coercivity enhancement mechanism in Dy-substituted Nd-Fe-B nanoparticles synthesized by sol–gel base method followed by a reduction-diffusion process //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 429. – P. 182-191.
112. Rahimi H. и др. On the magnetic and structural properties of neodymium iron boron nanoparticles //Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2016. – Vol. 29. – №. 8. – P. 2041-2051.
113. Ahmadpour G. и др. Microstructure, composition and magnetic properties of $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{B}$ oxide magnetic particles synthesized by Pechini-type chemical method //Advanced Powder Technology. – 2021. – Vol. 32. – №. 11. – P. 3964-3979.
114. Tan X. и др. Effect of Dy substitution on the microstructure and magnetic properties of high $(\text{BH})_{\text{max}}$ Nd-Dy-Fe-Co-B nanoparticles prepared by microwave processing //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 471. – P. 278-285.
115. Swaminathan V. и др. Novel microwave assisted chemical synthesis of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ hard magnetic nanoparticles //Nanoscale. – 2013. – Vol. 5. – №. 7. – P. 2718-2725.
116. Parmar H. и др. High energy product chemically synthesized exchange coupled $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ magnetic powders //Nanoscale. – 2017. – Vol. 9. – №. 37. – P. 13956-13966.

117. Tan X. и др. Microwave-based chemical synthesis of co-alloyed Nd-Fe-B hard magnetic powders //IEEE Magnetics Letters. – 2017. – Vol. 8. – P. 1-5.
118. Li G. R. и др. Microstructure and properties of Nd₂Fe₁₄B particles reinforced aluminum matrix composites synthesized by microwave sintering // Mater. Res. Express. – 2018. – Vol. 6. – № 2. – P. 026538.
119. Wakayama H., Yonekura H. Use of block copolymer templates for chemical synthesis of Nd₂Fe₁₄B nanocomposites with controlled magnetic properties //Materials Chemistry and Physics. – 2019. – Vol. 227. – P. 265-268.
120. Yonekura H., Wakayama H. Magnetic properties of hard magnetic nanoparticles of Nd₂Fe₁₄B synthesized using self-assembled block copolymers // Intermetallics. – 2017. – Vol. 85. – P. 125-129.
121. Yonekura H., Wakayama H. Relationship between Nd content and magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B/Nd nanocomposites chemically synthesized using self-assembled block copolymer templates //Materials Science and Engineering: B. – 2019. – Vol. 244. – P. 38-42.
122. Wang L., Zhang M. Study on synthesis and magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B nanoparticles prepared by hydrothermal method //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Vol. 507. – P. 166841.
123. Wang L. и др. The reaction mechanism in the hydrothermal synthesis of Nd₂Fe₁₄B magnetic particles //Journal of Solid State Chemistry. – 2021. – Vol. 296. – P. 122003.
124. Km C. W. и др. Study on synthesis and magnetic properties of Nd-Fe-B alloy via reduction–diffusion process // Phys. Scr. – 2007. – Vol. 129. – P. 321-325.
125. Shi W. и др. Synthesis of Neodymium Hydroxide Nanotubes and Nanorods by Soft Chemical Process // J. Nanosci. Nanotech. – 2006. – Vol. 6. – № 8. – P. 2515-2519.
126. Huang B. и др. Size-controlled synthesis and morphology evolution of Nd₂O₃ nano-powders using ionic liquid surfactant templates // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 712. – P. 164-171.

127. Mohamed R. M. и др. Photocatalytic performance mesoporous Nd_2O_3 modified ZnO nanoparticles with enhanced degradation of tetracycline // *Catalysis Today*. – 2021. – Vol. 380. – P. 259-267
128. Arunpandian M. и др. Fabrication of novel $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -GO nanocomposite: An efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2019. – Vol. 567. – P. 213-227.
129. Phuruangrat A. и др. Template-free synthesis of neodymium hydroxide nanorods by microwave-assisted hydrothermal process, and of neodymium oxide nanorods by thermal decomposition // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38. – № 5. – P. 4075-4079.
130. Sreethawong T. и др. Sol–gel synthesis of mesoporous assembly of Nd_2O_3 nanocrystals with the aid of structure-directing surfactant // *Solid State Sciences*. – 2008. – Vol. 10. – № 1. – P. 20-25.
131. Yang W. и др. Synthesis of Nd_2O_3 nanopowders by sol–gel auto-combustion and their catalytic esterification activity // *Materials Chemistry and Physics*. – 2004. – Vol. 84. – № 1. – P. 52-57.
132. Zhu W. и др. Controlled synthesis of $\text{Nd}(\text{OH})_3$ and Nd_2O_3 nanoparticles by microemulsion method // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – Vol. 122. – № 2-3. – P. 362-367.
133. Malekfar R. и др. Synthesis of Nano-Sized Nd_2O_3 Crystallites by Modified Co-Precipitation Methods // *AIP Conference Proceedings*. Sharjah (United Arab Emirates): AIP. – 2007. – P. 162-166.
134. Rahman M. M. и др. Efficient 4-Nitrophenol sensor development based on facile $\text{Ag}@\text{Nd}_2\text{O}_3$ nanoparticles // *Materials Today Communications*. – 2018. – Vol. 16. – P. 307-313.
135. Dhamale G. D. и др. Synthesis and characterization of Nd_2O_3 nanoparticles in a radiofrequency thermal plasma reactor // *Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 27. – № 8. – C. 085603.

136. Guire M. R. D. и др. Chemical Bath Deposition // Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films / Edited by T. Schneller et al. Vienna: Springer Vienna. – 2013. – P. 319-339.
137. Teja A. S., Koh P.-Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2009. – Vol. 55. – № 1–2. – P. 22-45.
138. Paulson E., Jothibas M. Significance of thermal interfacing in hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized by sol-gel method and its characteristics properties // Surfaces and Interfaces. – 2021. – Vol. 26. P. 101432.
139. Tadic M. и др. Magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized by sol-gel synthesis method: the influence of particle size and particle size distribution // Journal of Electrical Engineering. – 2019. – Vol. 70. – №. 7. – P. 71-76.
140. Raja K. и др. Sol-gel synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ nanoparticles // Superlattices and Microstructures. – 2015. – Vol. 86. – P. 306-312.
141. Sami Abd ali M., Shaker Hussein A., Mohammed hadi H. Study the Current Density-Voltage (J-V) Characteristics of α -Fe₂O₃ Thin Film Prepared by Spray Pyrolysis Technique // QJPS. – 2020. – Vol. 25. – № 1. – P. 1-7.
142. Kumar S., Azurdia J. A., Laine R. M. Synthesis of (MgO)·(Fe₂O₃) nanoparticles via liquid feed flame spray pyrolysis. A non-stoichiometric spinel phase outside the normal phase diagram // Journal of Ceramic Processing Research. – 2010. – Vol. 11. – №. 5. – P. 517-522.
143. Wang F. и др. Hydrothermal synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ nanoparticles // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2013. – Vol. 16. – № 3. – P. 802-806.
144. Tadic M. и др. Hydrothermal synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticle forms: synthesis conditions, structure, particle shape analysis, cytotoxicity and magnetic properties // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 792. – P. 599-609.

145. Sharma B., Sharma A. Enhanced surface dynamics and magnetic switching of α -Fe₂O₃ films prepared by laser assisted chemical vapor deposition // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 567. – P. 150724.
146. Maneeratanasarn P. и др. Synthesis of phase-controlled iron oxide nanoparticles by pulsed laser ablation in different liquid media // *Phys. Status Solidi A*. – 2013. – Vol. 210. – № 3. – P. 563-569.
147. Jihad G. H. Synthesis and Characterization of α -Fe₂O₃ Nanoparticles Prepared by PLD at Different Laser Energies // *eijs*. – 2021. – P. 3901-3910.
148. Mizuno S., Yao H. On the electronic transitions of α -Fe₂O₃ hematite nanoparticles with different size and morphology: Analysis by simultaneous deconvolution of UV–vis absorption and MCD spectra // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – T. 517. – P. 167389.
149. Rowsell J. L. C., Gaubicher J., Nazar L. F. A new class of materials for lithium-ion batteries: iron(III) borates // *Journal of Power Sources*. – 2001. – Vol. 97-98. – P. 254-257.
150. Shi X. и др. Synthesis of nanospherical Fe₃BO₆ anode material for lithium-ion battery by the rheological phase reaction method // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – Vol. 181. – № 9. – P. 2231-2236.
151. Kumari K. Structural, vibrational and surface analysis of Fe₃BO₆ nanoplates synthesized by combustion method // *Journal of Molecular Structure*. – 2018. – Vol. 1165. – P. 293-298.
152. Vignes A. *Extractive Metallurgy 2 Metallurgical Reaction Processes*. - 2013. P. 347. ISBN 978-1-118-61697-0.
153. Parida S. C. и др. Thermodynamic Studies on NdFeO₃(s) // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2002. – Vol. 164. – № 1. – P. 34-41.
154. Nagao M. и др. Hydration Process of Rare-Earth Sesquioxides Having Different Crystal Structures // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19. – № 22. – P. 9201-9209.
155. García A. и др. Eu³⁺ Nd₂O₃ blue pigmented solid solutions // *British Ceramic Transactions*. – 2002. – Vol. 101. – № 6. – P. 242-246.

156. Kępinski L., Zawadzki M., Mista W. Hydrothermal synthesis of precursors of neodymium oxide nanoparticles // *Solid State Sciences*. – 2004. – Vol. 6. – № 12. P. 1327-1336.
157. Zinatloo-Ajabshir S., Mortazavi-Derazkola S., Salavati-Niasari M. Nd_2O_3 nanostructures: Simple synthesis, characterization and its photocatalytic degradation of methylene blue // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 234. – P. 430-436.
158. Abu-Zied B. M., Khan A. Microwave-assisted synthesis of micro/nano Nd O powders // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – Vol. 9. – № 5. – P. 10478-10490.
159. Guire M. R. D. и др. Chemical Bath Deposition // *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films* / Ed. T. Schneller et al. Vienna: Springer Vienna. – 2013. – С. 319-339.
160. El-Deen L. M. S., Salhi M. S. A., Elkholy M. M. IR and UV spectral studies for rare earths-doped tellurite glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 465. – № 1-2. – P. 333-339.
161. Baig M. K., Soleimani H., Yahya N. Domain wall motion and Barkhausen effect in magnetic nanoparticles for EOR applications. Kuala Lumpur, Malaysia. – 2016. – P. 050015.
162. Cagnasso M. и др. ATR-FTIR studies of phospholipid vesicle interactions with $\alpha\text{-FeOOH}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ surfaces // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2010. – Vol. 76. – № 2. – P. 456-467.
163. Omoike A., Chorover J. Adsorption to goethite of extracellular polymeric substances from *Bacillus subtilis* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – Vol. 70. – № 4. – P. 827-838.
164. Li P. и др. Preparation of FeOOH nanoparticles using an impinging stream-rotating packed bed and their catalytic activity for ozonation of nitrobenzene // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021. T. 127. C. 102-108.
165. Mohamed R. и др. Environmental friendly FeOOH adsorbent materials preparation, characterization and mathematical kinetics adsorption data // *Journal of Water Process Engineering*. – 2017. – Vol. 16. – P. 212-222.

166. Albarzan B. и др. Effect of Fe_2O_3 doping on structural, FTIR and radiation shielding characteristics of aluminium-lead-borate glasses // *Progress in Nuclear Energy*. – 2021. Vol. 141. – P. 103931.
167. Prajapati A. K., Mondal M. K. Development of CTAB modified ternary phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$ nanocomposite as innovative super-adsorbent for Congo red dye adsorption // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 9. – № 1. – P. 104827.
168. Li L. и др. $\text{Fe@SiO}_2\text{@(MnZn)Fe}_2\text{O}_4$ soft magnetic composites with enhanced permeability and low core loss for high-frequency applications // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 805. – P. 609-616.
169. Guo Y. и др. Effect of $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBH}_3$ content on microstructure and properties of Nd-Fe-B nanoparticles prepared by chemical and reduction-diffusion method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 777. – P. 850-859.
170. Xu J. и др. A facile cooling strategy for the preparation of silica nanoparticles with rough surface utilizing a modified Stöber system // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – Vol. 625. – P. 126845.
171. Banihashemi M. и др. Decoration of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@ZnO}$ as a high performance nanosorbent on a stir bar microextraction device for preconcentration and determination of cadmium in real water samples // *Microchemical Journal*. – 2020. – Vol. 154. – P. 104599.
172. Müller-Bunz H., Nikelski T., Schleid T. Einkristalle des Neodym(III)-meta-Borats $\text{Nd}(\text{BO}_2)_3$ und -ortho-Borats $\text{Nd}[\text{BO}_3]$ / Single Crystals of the Neodymium(III) meta-Borate $\text{Nd}(\text{BO}_2)_3$ and ortho-Borate $\text{Nd}[\text{BO}_3]$ // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 2003. – Vol. 58. – № 5. – P. 375-380.
173. Streltsov V. A., Ishizawa N. Synchrotron X-ray study of the electron density in RFeO_3 (R= Nd, Dy) // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 1999. – T. 55. – №. 1. – P. 1-7.
174. Zhang J., Guyot F. Thermal equation of state of iron and $\text{Fe}_{0.91}\text{Si}_{0.09}$ // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1999. – Vol. 26. – №. 3. – P. 206-211.

175. Müller H., Knappe P., Greis O. Lattice Parameters of Hydrides and Deuterides of La, Pr, and Nd // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1979. – Vol. 114. – № 114. – С. 45-50.
176. Vlasse M. и др. The crystal structure of tetragonal boron // *Journal of the Less Common Metals*. – 1979. – Vol. 67. – №. 1. – P. 1-6.
177. Chemical vapor deposition growth and characterization of two-dimensional hexagonal boron nitride. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg. – 2018. – P. 122. – ISBN 978-981-10-8809-4.
178. Primak W., Kaufman H., Ward R. X-Ray Diffraction Studies of Systems Involved in the Preparation of Alkaline Earth Sulfide and Selenide Phosphors // *J. Am. Chem. Soc.* – 1948. – Vol. 70. – № 6. – P. 2043-2046.
179. Zhu K. и др. Chemical synthesis and coercivity enhancement of Nd₂Fe₁₄B nanostructures mediated by non-magnetic layer // *Nano Res.* – 2020. – Vol. 13. – № 4. – P. 1141-1148.
180. Lee J. и др. Near theoretical ultra-high magnetic performance of rare-earth nanomagnets via the synergetic combination of calcium-reduction and chemoselective dissolution // *Sci Rep*. 2018. Т. 8. № 1. С. 15656.
181. Kronmüller H. Theory of Nucleation Fields in Inhomogeneous Ferromagnets // *Phys. Stat. Sol. B*. – 1987. – Vol. 144. – № 1. – P. 385-396.
182. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Л.: Химия.– 1977. – С. 356
183. Chen C.Q., Kim D., Choi C. Influence of Ca amount on the synthesis of Nd₂Fe₁₄B particles in reduction–diffusion process // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. – 355. – P. 180-183.
184. Seidell A. Solubilities of inorganic and metal organic compounds. - 3ed., vol.1. - New York: D. Van Nostrand Company. – 1940.
185. Young C. L., Ed., IUPAC Solubility Data Series, Vol. 5/6, Hydrogen and Deuterium, Pergamon Press, Oxford, England – 1981.

186. Scheifers J. P., Zhang Y., Fokwa B. P. T. Boron: Enabling exciting metal-rich structures and magnetic properties //Accounts of chemical research. – 2017. – Vol. 50. – № 9. – P. 2317-2325.
187. Pinkerton, F. E., & Dunham, W. R. Mössbauer effect studies of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and related melt- spun permanent magnet alloys // Applied Physics Letters. – 1984. – Vol. 45. – № 11. – P. 1248-250.
188. Benabderrahmane C. и др. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnets characterisation and modelling for cryogenic permanent magnet undulator applications // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2012. – Vol. 669. – P. 1-6.
189. Diez-Jimenez E. и др. Magnetic and morphological characterization of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnets with different quality grades at low temperature 5-300 K // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – Vol. 451. – P. 549-553.