**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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученной степени
кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научные руководители:

| | |
|---|---|
| | доцент, к.х.н.,<br>**Мурадова Айтан Галандар кызы**<br>ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии |
| | чл.-корр. РАН, профессор, д.х.н.,<br>**Юртов Евгений Васильевич**<br>ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии |

Официальные оппоненты:

| | |
|---|---|
| доцент, д.х.н.,<br>**Шкинев Валерий Михайлович** | ФГБУН «Института геохимии и аналитической химии им. Д.И. Вернадского РАН», ведущий научный сотрудник лаборатории концентрирования |
| профессор, д.т.н.,<br>**Трошкина Ирина Дмитриевна** | ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе |
| старший научный сотрудник, к.х.н.,<br>**Симоненко Николай Петрович** | ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», старший научный сотрудник лаборатории химии лёгких элементов и кластеров |

Защита диссертации состоится «30» августа 2022 г., в $10^{00}$ часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.03 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте университета http://diss.muctr.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ.2.6.03, доцент, к.х.н. Мурадова А.Г.

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 зольного остатка в ходе термической обработки.

Поэтому актуальной задачей является разработка нового подхода к синтезу 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 работы.**

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 $Nd_2Fe_{14}B$ из порошков наночастиц $Nd_2O_3$, $Fe_2O_3$ и $Fe_3BO_6$, в двухстадийном восстановительно-диффузионном процессе. На первой стадии образуются наночастицы $NdFeO_3$, $NdBO_3$, $\alpha$-$Fe_2O_3$, на второй стадии образуются частицы, состоящие из фаз $Nd_2Fe_{14}B$, $\alpha$-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 $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ и 2 мас.% ненасыщенной полиэфирной смолы. Полученный нанокомпозит характеризуется магнитотвердыми свойствами при комнатных температурах ($H_c$=7,7 кЭ и $M_r$=70 А·м$^2$ /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).

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Результаты исследования этапов синтеза наноструктурированного сплава Nd-Fe-B.
2. Результаты исследования механизма восстановительно-диффузионного процесса образования магнитотвердой фазы $Nd_2Fe_{14}B$.

3. Результаты исследования магнитных свойств сплава Nd-Fe-B в зависимости от стехиометрического состава исходных веществ.

**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).

**Степень достоверности и апробация результатов.**

Достоверность обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования СЭМ, ПЭМ, ДСК/ТГА, ИК-спектроскопия, ЭЗМ, мессбауэровская спектроскопия, магнитометрия, воспроизводимостью результатов экспериментов. Интерпретация методов исследования основана на современных представлениях о химических методах получения НСС Nd-Fe-B. Полученные результаты согласуются с результатами других авторов, изучающих физические и химические методы получения магнитных материалов на основе сплава Nd-Fe-B.

Основные результаты диссертационной работы 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).

**Публикации.**

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.

**Личный вклад автора.**

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

**Структура и объем диссертации.**

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована ее цель и основные задачи, описана научная новизна и практическая значимость работы. Охарактеризованы основные положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация результатов и публикации по представленной работе. Описана структура и объем диссертации.

**В первой главе** проведен обзор научной литературы, в котором рассмотрены свойства магнитных материалов, различные методы получения полупродуктов и наноструктурированных сплавов (НСС) Nd-Fe-B, потребности рынка в магнитных материалах. Особое внимание уделено химическим методам получения НСС и механизму образования магнитотвердой фазы $Nd_2Fe_{14}B$. Изложены сведения о направлениях работ и достигнутых результатах магнитных характеристик полученного НСС Nd-Fe-B.

**Во второй главе** описаны методики синтеза наночастиц $Nd_2O_3$, $Fe_2O_3$, $Fe_3BO_6$, Nd-Fe-B@$SiO_2$, НСС Nd-Fe-B и нанокомпозитов (НК) на их основе. Перечислены методы исследования и испытания полученных материалов.

**В третьей главе** представлены результаты исследования физико-химических характеристик полученных наночастиц $Nd_2O_3$, $Fe_2O_3$ и $Fe_3BO_6$, Nd-Fe-B@$SiO_2$. Также представлены исследования физико-химических характеристик НСС и НК Nd-Fe-B. Установлено влияние состава и температуры на магнитные свойства НСС и НК Nd-Fe-B.

## 1. Получение и исследование свойств наночастиц $Nd_2O_3$, $Fe_2O_3$ и $Fe_3BO_6$

### 1.1 Наночастицы $Nd_2O_3$.

Наночастицы $Nd_2O_3$ были получены методом осаждения $Nd(OH)_3$ с последующим термическим отжигом. Результаты ДСР исследования влияния концентрации NaOH на размер получаемых наночастиц $Nd(OH)_3$ приведены в таблице 1. Показано, что увеличение концентрации NaOH приводит к уменьшению размера наночастиц $Nd(OH)_3$.

Таблица 1 - Влияние концентрации NaOH на средний размер наночастиц $Nd(OH)_3$

| **Концентрации NaOH, М** | **Средний размер частиц $Nd(OH)_3$, по данным 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 |

С целью исследования влияния температуры отжига на кристаллизацию полученных наночастиц $Nd(OH)_3$ проводили ДСК/ТГ анализ. По данным ДСК, определили несколько экзотермических эффектов при температурах 330, 635 и 795ºС. По данным ТГ анализа, общая потеря массы составила 24,5 % (рисунок 1).

Для подробного исследования изменений, происходящих в кристаллической структуре, был проведен отжиг полученных наночастиц при температурах 330, 635 и 795ºС соответственно. Качественный состав $Nd_2O_3$ подтверждён методом РФА (рисунок 2).

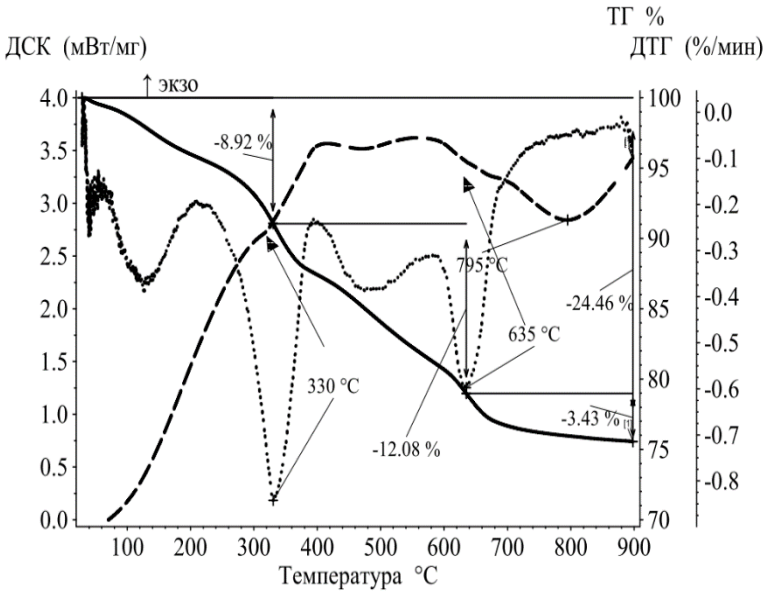


Рисунок 1 - Кривые ДСК/ТГ анализа для полученного $Nd(OH)_3$

На рисунке 2 приведены дифрактограммы соответствующих соединений. Результаты РФА полученного порошка при температуре 100°С показали образование одной кристаллической фазы $Nd(OH)_3$ гексагональной структурой (рисунок 2а).

На дифрактограмме порошка полученного при температуре 330ºС расположение пиков соответствует гексагональной структуре $Nd(OH)_3$, но при этом наблюдается уменьшение степени кристалличности в образце(рисунок 2б).

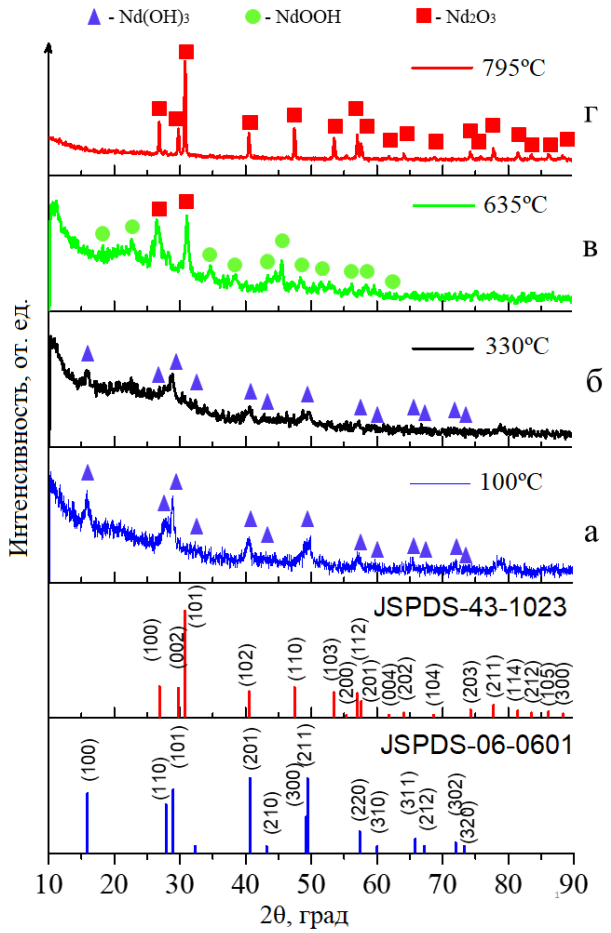


Рисунок 2 - Дифрактограммы нанопорошков полученных при температурах: а - 100°С, б - 330°С, в - 635ºС, г - 795 ºС. Стандартные дифрактограммы: $Nd(OH)_3$ - JCPDS №06-0601 и $Nd_2O_3$ - JCPDS №43-1023

Увеличение температуры до 635ºС приводит к образованию двух фаз NdOOH и $Nd_2O_3$, но при этом наблюдается доля аморфной фазы в образце (рисунок 2в).

Дальнейшее увеличение температуры до 795ºС способствует полному переходу NdOOH в $Nd_2O_3$ (рисунок 2г).

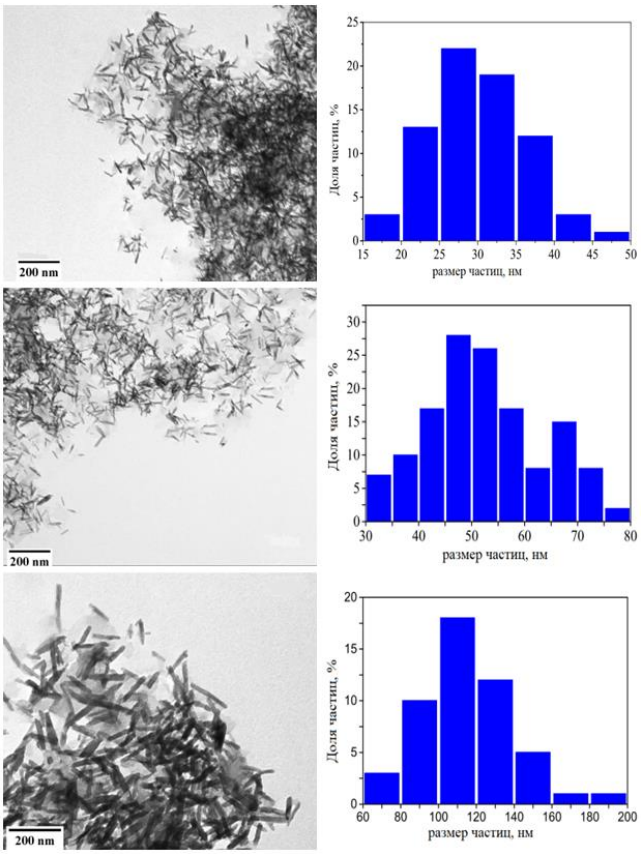


Рисунок 3 - ПЭМ изображение и распределение по размерам наностержней (по длине) полученных при температурах: а, б - 330ºС, в, г - 635ºС, д, е - 795ºС

С помощью ПЭМ было проведено исследование морфологии синтезированных наночастиц. Полученные при температуре 330ºС частицы имели форму наностержней с диаметром 4 нм и длиной 29 нм соответственно (рисунок 3а, б). При повышении температуры до 635ºС наблюдалось увеличение диаметра и длины наностержней до 9 и 53 нм соответсвенно (рисунок 3в, г). При последующем повышении температуры до 795ºС диаметр составлял 28 нм, а длина – 118 нм (рисунок 3д, е).

**1.2 Наночастицы $Fe_2O_3$.** Наночастицы $Fe_2O_3$ были получены методом осаждения FeOOH с последующим термическим отжигом.

Для исследования влияния температуры отжига на кристаллизацию FeOOH проводили ДСК/ТГ анализ.

Термический анализ полученного нанопорошка FeOOH проводили от комнатной температуры до 600°С (рисунок 4). По данным ТГА, общая потеря массы составила 9,6 %. По данным ДСК, был выявлен один эндотермический пик при температуре 94°С и два экзотермических пика при температурах 360 и 540°С.

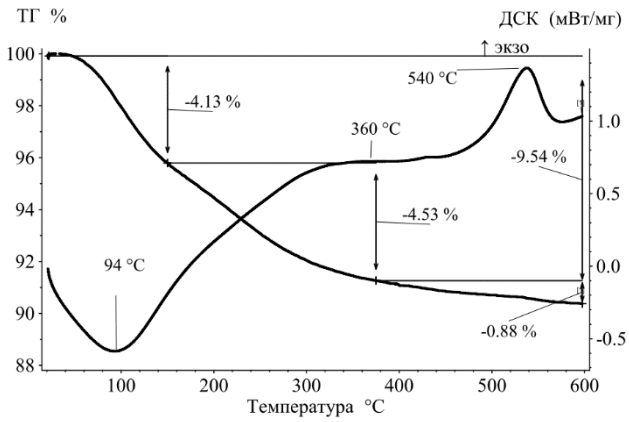


Рисунок 4 - Кривые ДСК/ТГ анализа, полученных FeOOH

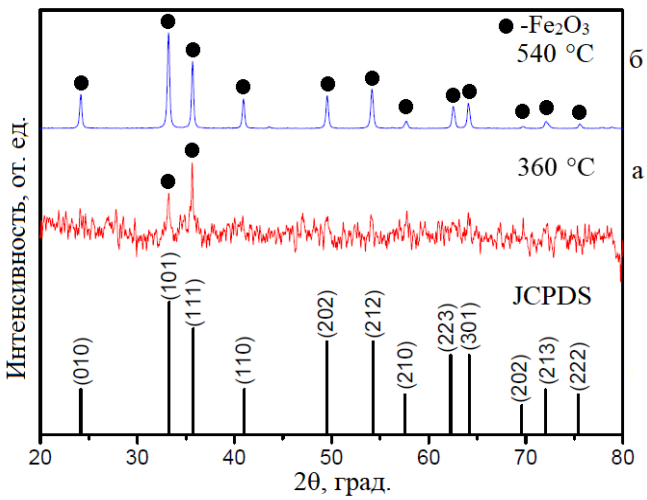


Рисунок 5 - Дифрактограммы нанопорошков α-$Fe_2O_3$: а - полученных при температуре 360ºС, б - 540ºС, стандартная дифрактограмма α-$Fe_2O_3$ - JCPDS № 96- 210-1168

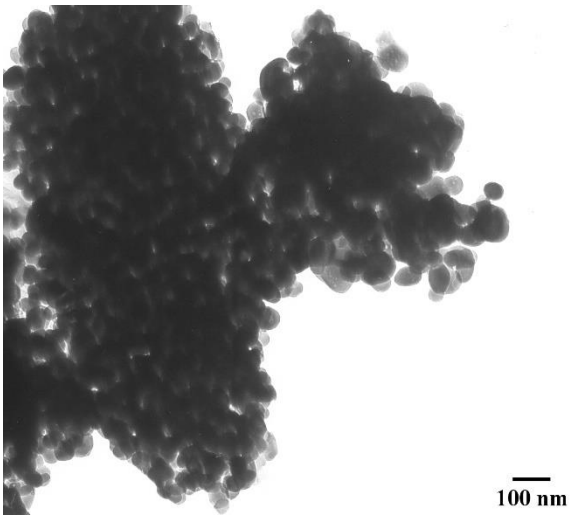


Рисунок 6 - ПЭМ изображение наночастиц α-$Fe_2O_3$ полученных при температуре 540°С

Качественный состав $Fe_2O_3$ подтверждён методом РФА (рисунок 5). Для этого проводили отжиг синтезированных наночастиц FeOOH при температурах 360 и 540ºС. На дифрактограмме нанопорошков, полученных при температуре 360ºС, было зафиксировано два пика, соответствующих фазе α-$Fe_2O_3$ (рисунок 5а). Было установлено, что дифрактограмма нанопорошков, полученных при температуре 540°С (рисунок 5б), согласуется с литературными данными характерными для гематита. Полученная фаза α-$Fe_2O_3$ имеет тригональную структуру. Других соединений и модификаций железа в полученном образце не наблюдалось.

На рисунке 6 представлено ПЭМ-изображение НЧ, полученных при температуре отжига 540°С. Установлено, что форма частиц близка к сферической, средний размер наночастиц составляет 55±11 нм.

**1.3 Наночастицы $Fe_3BO_6$**

Наночастицы $Fe_3BO_6$ были получены взаимодействием $FeCl_3$ и $NaBH_4$. Предположительная схема реакции представлена ниже:

$$3FeCl_3+9NaBH_4+30H_2O \rightarrow Fe_3BO_6\downarrow+8B(OH)_3+36H_2\uparrow+9NaCl$$

В работе проведено исследование влияния концентрации $NaBH_4$ на размер наночастиц $Fe_3BO_6$. Было установлено, что полученные наночастицы $Fe_3BO_6$ при

концентрации 0,01 М $NaBH_4$ имеют сферическую форму, средний размер, по данным ДСР, составляет 56±13 нм. Наночастицы $Fe_3BO_6$, полученные при концентрации 0,02 М $NaBH_4$, также имеют сферическую форму, а средний размер равен 39±7 нм. Для дальнейшего исследования использовали наночастицы полученные при концентрации 0,02 М $NaBH_4$.

Влияние температуры отжига на кристаллизацию НЧ $Fe_3BO_6$ исследовали с помощью методов ДСК/ТГ. Термический анализ полученного соединения проводили от комнатной температуры до 600°С, общая потеря массы составила 2,42%. На кривой ДСК были зафиксированы три пика, один эндотермический пик при 79 ºС и два экзотермических пика при температурах 300, 530°С (рисунок 7).

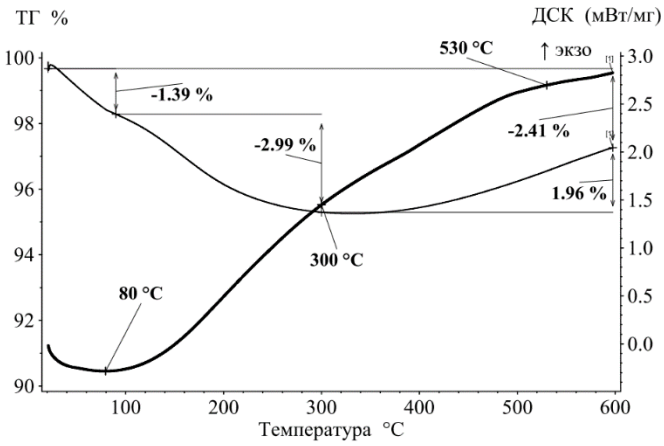


Рисунок 7 - Кривые ДСК и ТГ анализа образца $Fe_3BO_6$

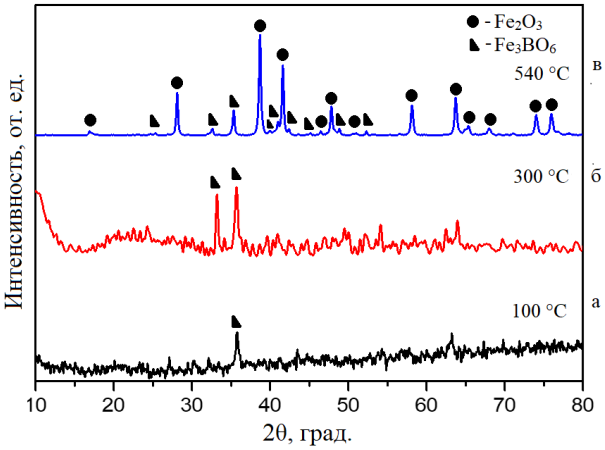


Рисунок 8 - Дифрактограммы нанопорошков $Fe_3BO_6$ полученных при температурах: а - 100°С, б - 300ºС и в - 530°С

Качественный состав $Fe_3BO_6$ подтверждён методом РФА (рисунок 8). Для этого проводили отжиг полученного $Fe_3BO_6$ при температурах 300 и 530ºС. На дифрактограмме нанопорошков после сушки был зафиксирован один отчетливый пик, он совпадает с $Fe_3BO_6$ (рисунок 8а). Доля аморфной фазы данного образца составила 95%. На дифрактограмме нанопорошков полученных при температуре 300ºС зафиксированы два пика относящихся к $Fe_3BO_6$. Доля аморфной фазы данного образца составляет 86%.

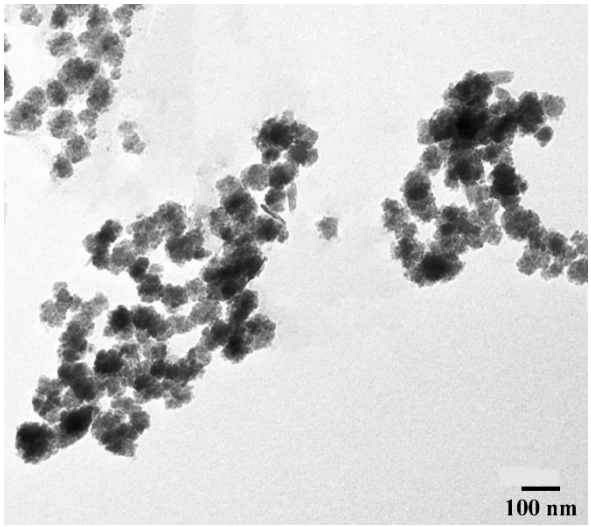


Рисунок 9 - ПЭМ изображение наночастиц $Fe_3BO_6 \cdot \alpha$-$Fe_2O_3$ полученных при температуре 530ºС

Дифрактограмма нанопорошков полученных при температуре 530°С представлена на рисунке 8в. По данным РФА, нанопорошок состоит из 74,4 мас.% $\alpha$-$Fe_2O_3$ и 25,6 мас.% $Fe_3BO_6$.

На рисунке 9 представлено ПЭМ-изображение НЧ, полученных при температуре 530°С. Установлено, что форма частиц близка к сферической, средний размер наночастиц составляет 50±10 нм.

## 2. Получение и исследование свойств наноструктурированного сплава Nd-Fe-B

### 2.1 Получение наноструктурированного сплава Nd-Fe-B восстановительно-диффузионным процессом

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

На первом этапе были получены НЧ $Nd_2O_3$, $Fe_2O_3$ и $Fe_3BO_6$.

Для определения количественного состава нанопорошки исследовали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Элементный состав полученных НЧ $Nd_2O_3$, $Fe_2O_3$ и $Fe_3BO_6$

| Наночастицы | Fe, мас.% | Nd, мас.% | B, мас.% |
|---|---|---|---|
| $Nd_2O_3$ | 0,13 | 53,82 | 0,06 |
| $Fe_2O_3$ | 60,13 | 0,05 | 0,18 |
| $Fe_3BO_6$ | 73,46 | 0,04 | 4,08 |

По результатам ИСП-МС анализа нанопорошки $Nd_2O_3$: $Fe_3BO_6$: $Fe_2O_3$ брали в стехиометрическом соотношении 1:1:2,5 с целью получения фазы $Nd_2Fe_{14}B$.

На втором этапе проводили двухстадийный восстановительно-диффузионный процесс.

На первой стадии проводили термическую обработку смеси оксидов при температуре 900°С в потоке газообразной смеси 95%Ar + 5%$H_2$. По результатам РФА наблюдалось образование фаз $NdFeO_3$, $NdBO_3$ и α-$Fe_2O_3$ (рисунок 10), средний размер полученных наночастиц составляет 95±15 нм (рисунок 11).

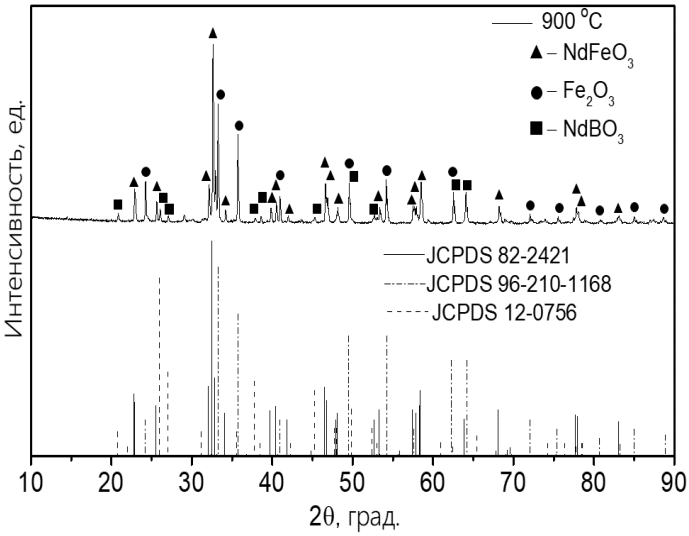


Рисунок 10 - Дифрактограмма наночастиц смеси: $NdFeO_3$, $NdBO_3$ и α-$Fe_2O_3$ и данные JCPDS

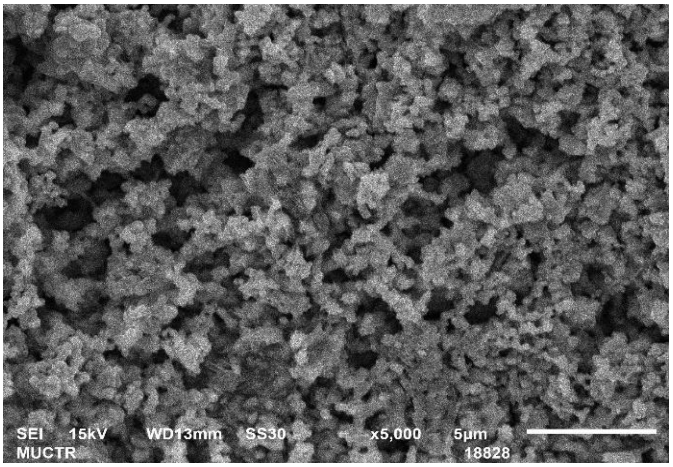


Рисунок 11 - СЭМ изображение наночастиц смеси $NdFeO_3$, $NdBO_3$ и α-$Fe_2O_3$

Реакции, происходящие на этой стадии можно представить следующим образом:

$$2Fe_3BO_6+H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4+B_2O_3+H_2O \quad (1)$$

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

$$Nd_2O_3+3H_2 \rightarrow 2Nd+3H_2O \quad (2)$$

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

$$3Nd+3Fe_3O_4 \rightarrow 3NdFeO_3+3Fe_2O_3 \quad (3)$$

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

$$2Nd+ B_2O_3 \rightarrow 2NdBO_3 \quad (4)$$

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

На второй стадии восстановительно-диффузионного процесса для образования фазы $Nd_2Fe_{14}B$ был использован гидрид кальция ($CaH_2$).

Для исследования механизма реакции восстановительно-диффузионного процесса проводили термический анализ. Для этого готовили образец, состоящий из смеси НЧ $NdFeO_3$, $NdBO_3$, α- $Fe_2O_3$ и $CaH_2$. Далее проводили измерение от комнатной температуры до 900°С в атмосфере азота со скоростью нагрева 10°С/мин. На кривой ДСК зафиксированы четыре экзотермических пика при температурах 350, 435, 690 и 800°С соответственно (рисунок 12а). По данным ТГ анализа, общая потеря массы составила 13,19% (рисунок 12б).

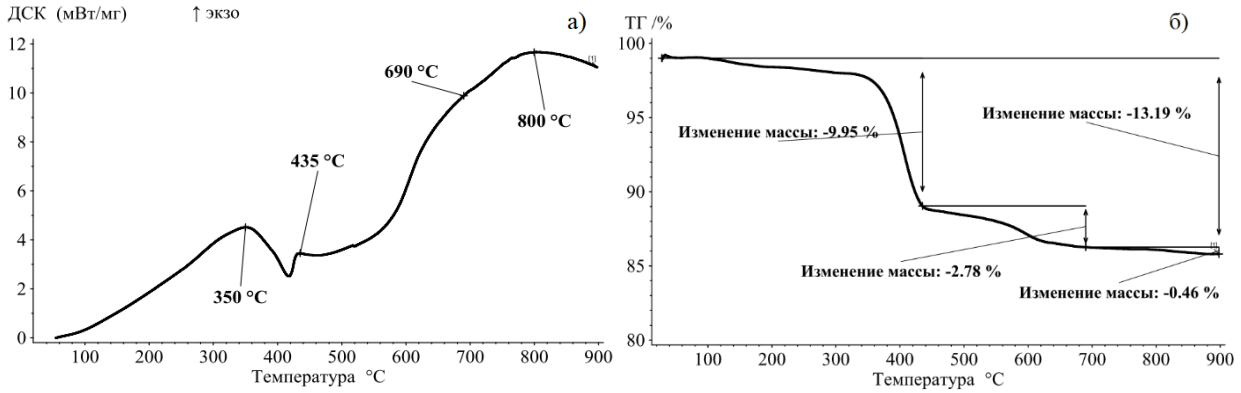


Рисунок 12 - Результаты анализа нанопорошков смеси $NdFeO_3$, $NdBO_3$, α- $Fe_2O_3$ и $CaH_2$, а - ДСК и б - ТГ

Для подробного исследования механизма образования НСС Nd-Fe-B проводили восстановительно-диффузионный процесс при температурах 350, 435, 690 и 800°С в среде аргона в течение 2 ч. Качественный состав полученных образцов был определен методом РФА (рисунок 13).

По результатам РФА, восстановленный при температуре 350°С образец состоит из смеси 46 мас.% CaO, 32,4 мас.% $NdFeO_3$, 12,1 мас.% α-$Fe_2O_3$, 3,9 мас.% $NdBO_3$ и 5,6 мас.% α-Fe (рисунок 13а).

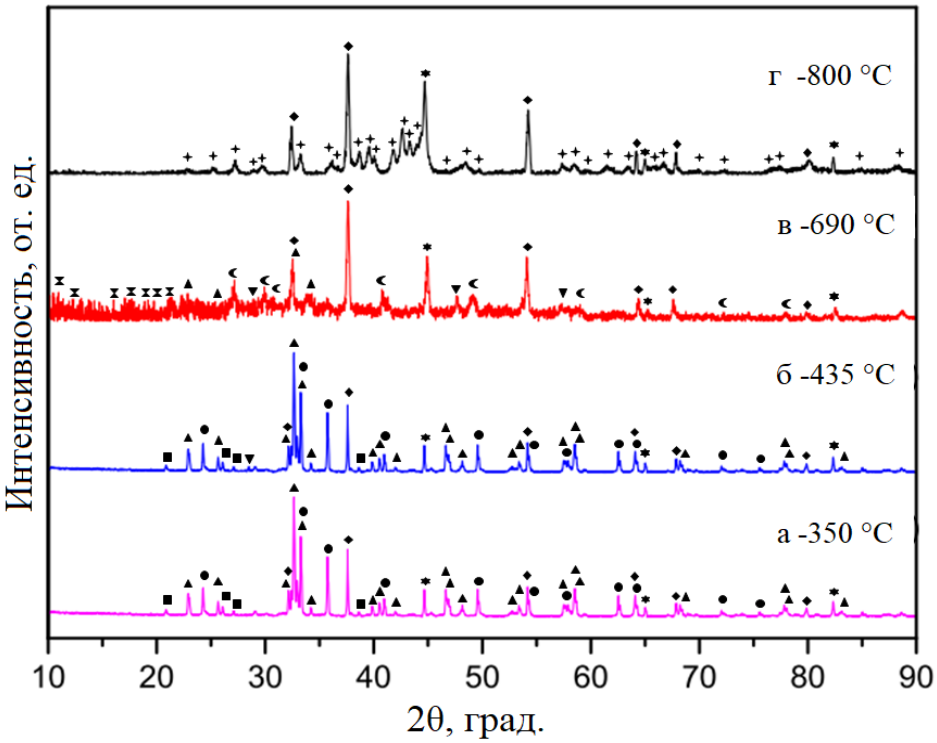


Рисунок 13 - Дифрактограмма НЧ, $NdFeO_3$, $NdBO_3$ и α- $Fe_2O_3$ с восстановителем – $CaH_2$, отожженного при температурах: а - 350°С, б - 435°С, в - 690°С и г - 800°С в атмосфере Ar в течение 2 ч. Обозначения ▲- $NdFeO_3$, ● - $Fe_2O_3$, ■ - $NdBO_3$, ◆ - CaO, ✸ - Fe, ▼ - $NdH_2$, ☾ - $Nd_2O_3$, ⧗ - B, ✦ - $Nd_2Fe_{14}B$

Регистрация пиков α-Fe свидетельствует о восстановлении $Fe_2O_3$ (уравнение 5). Образец, восстановленный при температуре 435°C, состоит из 48,1 мас.% CaO, 32,4 мас.% $NdFeO_3$, 10,1 мас.% α-$Fe_2O_3$, 2,9 мас.% $NdBO_3$, 6,2 мас.% α-Fe и 0,3 мас.% $NdH_2$ (рисунок 13б). Снижение содержания $Fe_2O_3$ указывает на дальнейшее восстановление до α-Fe. Образование новой фазы $NdH_2$ свидетельствует о начале восстановления фазы $NdBO_3$ (уравнение 6).

Дифрактограмма восстановленного образца при температуре 690°C указывает на то, что образец состоит из 54,4 мас.% CaO, 1,4% $NdFeO_3$, 31,3 мас.% α-Fe и 5,3 мас.% $NdH_2$ 5,6 мас.% $Nd_2O_3$ и 2 мас.% B (рисунок 13в). Снижение содержания $NdFeO_3$ указывает на дальнейшее восстановление до α-Fe и $NdH_2$ (уравнение 7). Шум спектра возрос из-за образования аморфного бора (уравнение 6). Также, на дифрактограмме был зафиксирован пик $Nd_2O_3$. Это связано с окислением некоторого количества $NdH_2$.

По данным дифрактограммы, образец восстановленный при температуре 800°C (рисунок 13г) состоит из 52,4 мас.% CaO, 10,9 мас.% α-Fe и 36,7 мас.% $Nd_2Fe_{14}B$ (уравнение 8).

На основании данных РФА предложен следующий механизм образования фазы $Nd_2Fe_{14}B$:

при температуре 350°C:

$$2Fe_2O_3+3CaH_2 \xrightarrow{\Delta} 4Fe+3CaO+3H_2O \quad (5)$$

при температуре 435°C:

$$NdBO_3+2CaH_2 \xrightarrow{\Delta} NdH_2+B+2CaO+H_2O \quad (6)$$

при температуре 690°C:

$$NdFeO_3+2CaH_2 \xrightarrow{\Delta} NdH_2+Fe+2CaO+H_2O \quad (7)$$

при температуре 800°C:

$$2NdH_2+14Fe+B \xrightarrow{\Delta} Nd_2Fe_{14}B+H_2 \quad (8)$$

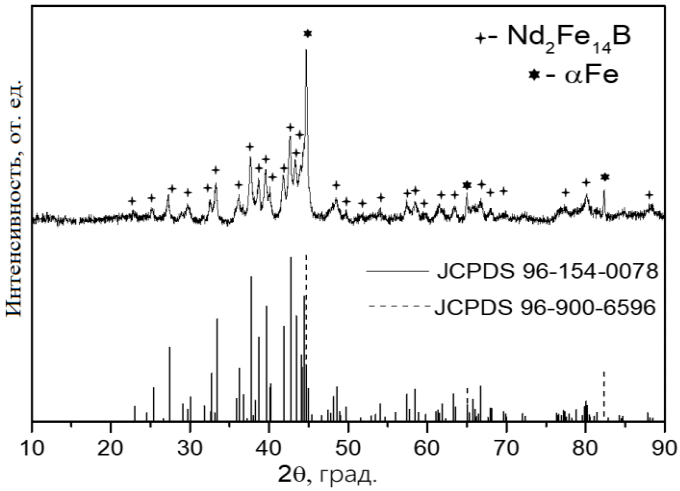


Рисунок 14 - Дифрактограмма промытого НСС Nd-Fe-B: ✦- $Nd_2Fe_{14}B$, ✸- Fe

Входе восстановительно-диффузионного процесса помимо основного продукта НСС Nd-Fe-B образуется побочный продукт – CaO.

На третьем этапе провели удаление CaO. Для удаления CaO использовали раствор $NH_4Cl$ в $C_2H_5OH$. Качественный состав НСС Nd-Fe-B после промывки был определен методом РФА (рисунок 14). Было установлено, что НСС Nd-Fe-B состоит из 76,1 мас.% $Nd_2Fe_{14}B$ и 23,9 мас.% Fe.

При исследовании наночастиц с помощью ПЭМ (рисунок 15) было установлено, что НСС Nd-Fe-B состоит из

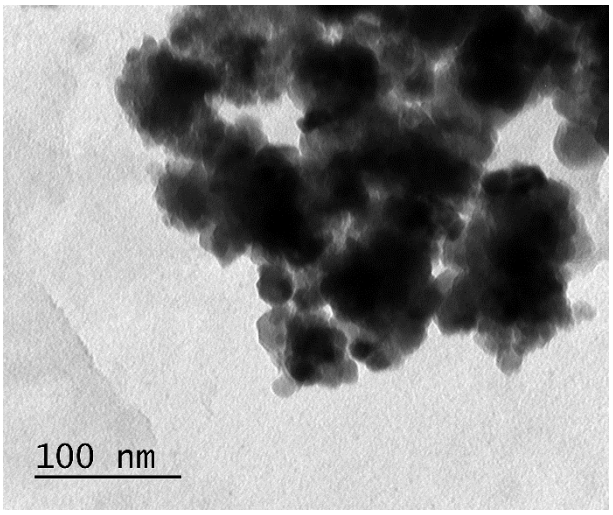


Рисунок 15 - ПЭМ изображение НСС Nd-Fe-B

частиц неправильной формы со средним размером 110±35 нм.

**2.2 Исследование зависимости магнитных свойств от состава НСС Nd-Fe-B**

Для изучения зависимости магнитных характеристик НСС Nd-Fe-B от содержания фаз: $Nd_2Fe_{14}B$, α-Fe и Nd – изменяли стереохимическое соотношение НЧ $Nd_2O_3$, $Fe_2O_3$ и $Fe_3BO_6$.

Коэрцитивная сила зависит от содержания фазы $Nd_2Fe_{14}B$. Для улучшения коэрцитивной силы магнитов путем уменьшения магнитомягкой фазы α-Fe были получены порошки НСС со следующим стехиометрическим соотношением: $Nd_{12}Fe_{84}B_6$, $Nd_{14}Fe_{80}B_6$, $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ и $Nd_{16}Fe_{72}B_8$. Петли гистерезиса и магнитные характеристики НСС со стехиометрическими составами: $Nd_{12}Fe_{84}B_6$, $Nd_{14}Fe_{80}B_6$, $Nd_{16}Fe_{76}B_8$, $Nd_{16}Fe_{72}B_8$ – представлены на рисунке 16 и в таблице 3.

Порошок НСС $Nd_{12}Fe_{84}B_6$ после процесса промывки, по данным РФА, состоит из смеси магнитотвердой фазы 76,1 мас.% $Nd_2Fe_{14}B$ и магнитомягкой фазы 23,9% α-Fe (рисунок 14). Результаты РФА порошка НСС $Nd_{14}Fe_{80}B_6$ показали наличие двух фаз с содержанием: 91,1% $Nd_2Fe_{14}B$ и 8,9% α-Fe. По дифрактограмме образец НСС $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ состоит из одной фазы $Nd_2Fe_{14}B$. По данным дифрактограммы, порошка НСС $Nd_{16}Fe_{72}B_8$, было установлено наличие двух фаз с содержанием: 90,2% $Nd_2Fe_{14}B$ и 9,8% $NdH_2$.

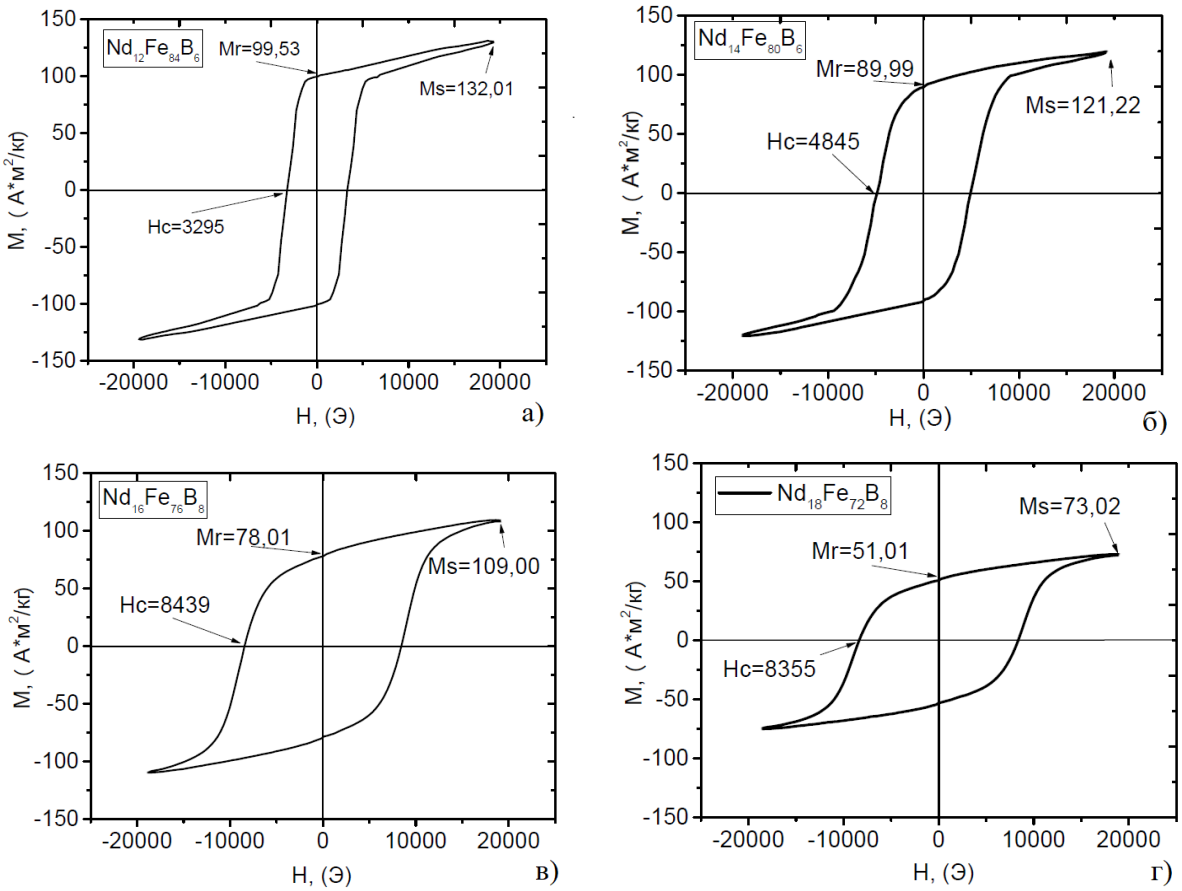


Рисунок 16 - Петля магнитного гистерезиса для НСС Nd-Fe-B, стехиометрического состава: а - $Nd_{12}Fe_{84}B_6$, б - $Nd_{14}Fe_{80}B_6$, в - $Nd_{16}Fe_{76}B_8$, и г - $Nd_{16}Fe_{72}B_8$

Было установлено, что при увеличении содержания Nd и B (в НСС $Nd_{14}Fe_{80}B_6$ и $Nd_{16}Fe_{76}B_8$) наблюдается увеличение содержания магнитотвердой фазы $Nd_2Fe_{14}B$. Коэрцитивная сила НСС $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ увеличивалась, достигая максимального значения $H_c$=8439 Э, компенсируя уменьшение значений удельной намагниченности насыщения до $M_s$=109,00 А·м$^2$/кг и остаточной намагниченности $M_r$=78,01 А·м$^2$/кг (рисунок 16). Уменьшение намагниченности связано с уменьшением содержания фазы α-Fe. По данным РФА, НСС $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ состоит из фазы $Nd_2Fe_{14}B$, при этом фазы α-Fe не наблюдалось.

Таблица 3 - Магнитные характеристики различных стехиометрических составов НСС Nd-Fe-B

| **Состав** | **Hc, Э** | **Ms, А·м$^2$/кг** | **Mr, А·м$^2$/кг** |
|---|---|---|---|
| $Nd_{12}Fe_{84}B_6$ | 3295 | 132,01 | 99,53 |
| $Nd_{14}Fe_{80}B_6$ | 4890 | 121,22 | 89,99 |
| $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ | 8439 | 109,00 | 78,01 |
| $Nd_{16}Fe_{72}B_8$ | 8355 | 73,02 | 51,01 |

Было установлено, что, контролируя содержание Nd и B, можно получить сплавы Nd-Fe-B с высокими магнитными характеристиками (таблица 3). Для дальнейших исследований был выбран образец состава $Nd_{16}Fe_{76}B_8$.

Кристаллическая структура НСС $Nd_{16}Fe_{76}B$ была дополнительно изучена с помощью РФА с последующей обработкой данных с помощью программ FullProff и Vesta. Было установлено, что ячейка $Nd_2Fe_{14}B$ состоит из четырех слоев, состоящих из 68 атомов с тетрагональной структурой $P4_2/mnm$. Было определено расположение атомов Nd, Fe и B в кристаллической решетке и расстояние между ними.

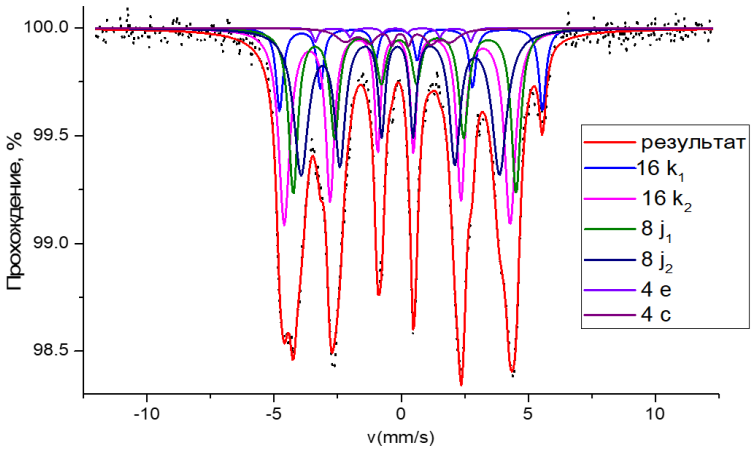


Рисунок 17 - Мессбауэровский спектр образца НСС $Nd_{16}Fe_{76}B_8$

Было проведено исследования структуры НСС $Nd_{16}Fe_{76}B$ с помощью мессбауэровской спектроскопии, в режиме постоянного ускорения. Было установлено, что атомы Fe в $Nd_2Fe_{14}B$ расположены в шести типах структурно неэквивалентных позиций: $k_1$, $k_2$, $j_1$, $j_2$, *e* и *c* (рисунок 17). Два типа позиций занимают атомы Nd – *f* и *g*, и один тип позиций *g* – атомы бора. Мессбауэровский спектр $Nd_2Fe_{14}B$ при $^{57}Fe$ может быть описан в модели шести секстетов, соответствующих шести возможным состояниям атомов Fe. Позиций $k_1$, $k_2$, $j_1$, $j_2$, *e* и *c* составляют соответственно 16, 16, 8, 8, 4 и 4 (всего 56 атомов железа), вклад соответствующих подспектров в общий спектр составляет 4:4:2:2:1:1.

## 3. Получение и исследование свойств композита на основе Nd-Fe-B

Для получения компактного постоянного магнита порошок НСС $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ перемешивали с ненасыщенной полиэфирной смолой (НПЭС) и прессовали в магнитным поле. Далее полученный композит подвергали термическому отжигу для отвержения НПЭС.

Исследование влияния рабочей температуры (от 280 до 400 К) на намагниченность и коэрцитивную силу магнитов Nd-Fe-B представлено на рисунке 18. Следует отметить, что с увеличением температуры уменьшались все магнитные характеристики (таблица 4).

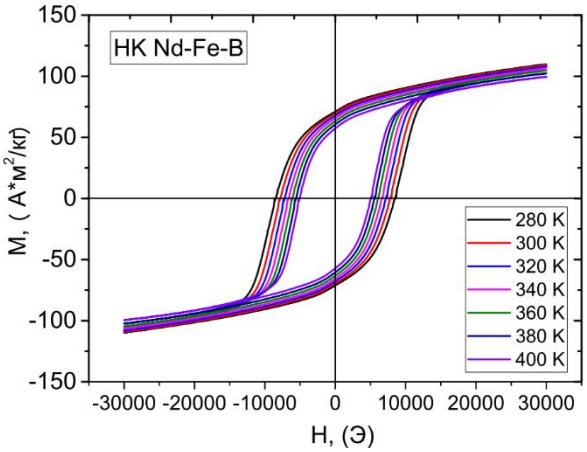


Рисунок 18 - Петли магнитного гистерезиса НК Nd-Fe-B, полученные в поле 3Тл при температурах 280-400 К

Таблица 4 - Магнитные характеристики НК Nd-Fe-B в интервале температур 20- 400 К

| **Температура, К** | **Hc, Э** | **$M_S$, А·м²/кг** | **$M_r$, А·м²/кг** |
|---|---|---|---|
| 20 | 13518 | 109,60 | 71,56 |
| 100 | 13996 | 113,66 | 75,46 |
| 160 | 12991 | 113,15 | 76,91 |
| 200 | 11459 | 112,80 | 76,40 |
| 260 | 9161 | 110,53 | 72,75 |
| 280 | 8426 | 109,38 | 71,05 |
| 300 | 7772 | 109,25 | 69,69 |
| 320 | 7166 | 107,98 | 67,82 |
| 340 | 6607 | 106,52 | 65,61 |
| 360 | 6065 | 104,69 | 63,16 |
| 380 | 5554 | 102,36 | 60,53 |
| 400 | 5043 | 99,42 | 57,30 |

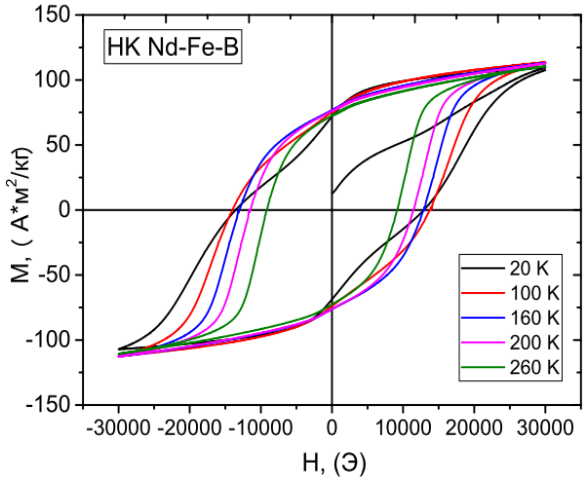


Рисунок 19 - Петли магнитного гистерезиса НК Nd-Fe-B, полученные в поле 3Тл при температурах 20-260 К

Магнитные характеристики НК Nd-Fe-B были измерены и при низких температурах. Петли гистерезиса НК Nd-Fe-B при низких температурах представлены на рисунке 19. В таблице 4 представлены магнитные характеристики НК Nd-Fe-B при температурах 20-400 К.

Для повышения коррозионной стойкости на НК Nd-Fe-B были нанесены покрытия, Ц6 (цинк), Ц6хр (цинк-хроматирование), Н9М10 (никель-медь), Н9О-Ви6 (никель - олово-висмут), Н9М10Н9 (никель-медь-никель), полимерное (НПЭС). Покрытые НК Nd-Fe-B подвергали испытанию на коррозионную стойкость в камере соляного тумана в течение 0, 48, 168, 336 и 744 ч. После испытания в течение 744 ч образцы, покрытые Ц6, Н9О-Ви6, Н9М10Н9 и НПЭС, успешно прошли испытание на коррозию.

## 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 $\alpha$-$Fe_2O_3$, полученные частицы имеют эллипсоидальную форму со средним диаметром 55 нм. Кристаллизация НЧ состава 74,4 мас. % $\alpha$-$Fe_2O_3$ 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 $NdFeO_3$, $NdBO_3$, $\alpha$-$Fe_2O_3$. На второй стадии восстановительно-диффузионного процесса образуются нанопорошки, состоящие из фаз 36,7 мас.% $Nd_2Fe_{14}B$, 10,9 мас.% $\alpha$-Fe и 52,4 мас.% CaO. Полученный после удаления CaO, наноструктурированный сплав Nd-Fe-B состоит из магнитотвердой фазы $Nd_2Fe_{14}B$ 76,1 мас.% и магнитомягкой фазы $\alpha$-Fe 23,9 мас.%.
4. Установлено, что с увеличением содержания Nd и B наблюдается повышение доли магнитотвердой фазы $Nd_2Fe_{14}B$ в наноструктурированном сплаве Nd-Fe-B. При этом коэрцитивная сила увеличивалась от 3,3 до 8,4 кЭ, удельная намагниченность насыщения уменьшалась до $M_s$=109,00 А·м$^2$/кг и остаточная намагниченность – до $M_r$=78,01 А·м$^2$/кг. Выявлено, что уменьшение намагниченности связано с уменьшением содержания фазы $\alpha$-Fe.
5. Получен нанокомпозит на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и наноструктурированного сплава $Nd_{16}Fe_{76}B_8$. 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·м$^2$ /кг.
6. Получены нанокомпозиты 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 $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ ($H_c$=7,7 кЭ, $M_s$=109,25 А·м$^2$/кг, $M_r$=69,69 А·м$^2$/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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ


1. Abdurakhmonov O.E., Yurtov E.V., Savchenko E.S., Savchenko A.G. Chemical synthesis and research nanopowder of magnetic hard alloy $Nd_{15}Fe_{78}B_7$ // Journal of Physics Conference Series. 2020. T. 1688. № 1. P. 012001-1-012001-6. DOI: 10.1088/1742-6596/1688/1/012001. *(Web of Science, Scopus)*
2. Abdurakhmonov O.E., Alisultanov M.E., Vertaeva D.A., Muradova A.G. The Effect of Annealing Temperature on Crystallization of $Nd_2O_3$ Nanoparticles Synthesized by the Deposition Method // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. Vol. 67, № 7, P. 1032–1038. DOI: 10.1134/S0036023622070026. *(Web of Science, Scopus)*
3. Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Вертаева Д.А., Шарапаев А.И., Мурадова А.Г. Химический метод синтеза нанопорошков $Nd_2Fe_{14}B$ // Химическая промышленность сегодня. 2022. Т. 1. С. 14-25. DOI: 10.53884/27132854_2022_1_14. *(Chemical Abstracts)*


### В сборниках научных трудов в тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях


4. Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В., Савченко А.Г., Еремеева Ж.В. Химический синтез твердых магнитных наночастиц $Nd_2Fe_{14}B$ // Сб. научн. трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2019. Т. XXXIII. № 10. С. 5-7.
5. Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В., Савченко А.Г., Савченко Е.С. Химический синтез и исследование нанопорошков магнитотвёрдого сплава $Nd_{15}Fe_{78}B_7$ // Сб. тез. докл. VII Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2020» Москва, 2020. С. 197-198.
6. Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В., Савченко Е.С., Савченко А.Г. Механохимический синтез и исследование магнитных нанопорошков $Nd_2Fe_{14}B$ // Сб. научн. трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2020. Т. XXX IV. № 10. С. 60-63.
7. Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В., Савченко А.Г., Савченко Е.С. Механохимический синтез нанокомпозиционных магнитных материалов $Nd_2Fe_{14}B$ // Сборник тезисов XI ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. Москва, 2020. С. 69-70.
8. Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Юртов Е.В. Химический синтез наноструктурированного магнитотвердого сплава системы Nd-Fe-B // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Труды Кольского Научного центра 2021 №2 (12). С. 11-13.
9. Абдурахмонов О.Э., Вертаева Д.А., Юртов Е.В. Химический синтез нанопорошков $Nd_2Fe_{14}B@SiO_2$ типа ядро-оболочка // XV Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Труды Кольского Научного центра 2021 №2 (12). С. 14-17.
10. Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В. Химический синтез магнитотвердых нанопорошков $Nd_2Fe_{14}B$ // Сб. научн. трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2021. Т. XXX V. № 9. С. 9-11.

11. Вертаева Д.А., Абдурахмонов О.Э., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Синтез модифицированных наночастиц $Nd_2Fe_{14}B@SiO_2$ // Сб. научн. трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2021. Т. XXX V. № 9. С. 14-16.
12. Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э. Метод химического синтеза наноструктурированных постоянных магнитов $Nd_2Fe_{14}B$ // Сборник тезисов XII ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. Москва, 2021. С. 52.
13. Алисултанов М.Э., Вертаева Д.А., Абдурахмонов О.Э. Мурадова А. Г. Разработка химического метода синтеза наноструктурированного сплава $Nd_2Fe_{14}B$ // XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск, 2022. С. 345-346.