

УДК621.762.8:538.9:669.017.1

Д-р фіз-мат. наук Г. П. Брехаря¹, Т. В. Гуляєва², О. А. Харитоновна³, Т. І. Прибора²¹ Інститут металофізики НАН України, м. Київ;² Національний технічний університет, м. Запоріжжя;³ Державний технічний університет, м. Дніпродзержинськ

ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ТИСКІВ НА СТРУКТУРУ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЕЧЕНИХ МАГНІТІВ

Досліджувалось вплив зовнішніх тисків на структурні перетворення та магнітні властивості спечених магнітів складу $Nd_{14,9}Fe_{77,1-x}C_xB_{6,5}Cu_{0,15}Ti_{1,35}$ ($x = 0, 1-1, 1$ % ат). Швидко загартовані аморфно-кристалічні плівки, які у вихідному стані мали в складі фази $Nd_2Fe_{14}B$, $NdCu_2$ та аморфну складову, поміщали у прес-форму та перед спіканням стискали під пресом (0,5; 3; 9,5; 12 МПа), потім скріплювали за допомогою болтів і у стисненому стані поміщали у вакуумну піч для спікання. За рахунок різниці коефіцієнтів лінійного розширення болтів та прес-форми при нагріванні створювався додатковий тиск на зразок, який за теоретичними розрахунками досягає 1 ГПа. Спікання при температурі 1323 К призводить до кристалізації аморфної складової, а наявні кристалічні фази збільшувалися в розмірах. Зниження температури спікання від 1323 К до 973 К сприяє зменшенню розмірів зерен складної фази $NdCu_2$, яку згідно з класифікацією І. С. Мірошніченка необхідно назвати фазою з обмеженою метастабільністю. Утворені нанорозмірні (50 нм) частки фази $NdCu_2$ сприяють гальмуванню границь доменів, що в свою чергу підвищує коерцитивну силу спечених компактів від 200 до 1350 кА/м.

Ключові слова: спікання, метастабільна фаза, стискальні напруження, коерцитивна сила.

Вступ

Дослідження термодинамічних умов утворення нанорозмірних часток у готових постійних магнітах, що виготовляються на основі систем Fe-Nd-B є актуальною проблемою. Для магнітожорстких матеріалів значне підвищення властивостей відбувається лише в тому випадку, коли розмір зерна в магніті стає співрозмірним з розмірами монодоменної частки, а розмір немагнітних включень у зерні порівнюється з розмірами доменних стінок, у цьому випадку спрацьовує два механізми підвищення коерцитивної сили:

- пригнічення доменів зворотної намагніченості;
- гальмування границь доменів на немагнітних включеннях (піннінг-ефект).

Матеріали та методика досліджень

У роботі проводиться дослідження впливу зовнішніх стискаючих напруг на структурно-фазовий склад спечених магнітів.

Для дослідження вибрали сплави на основі системи Fe-Nd-B, леговані міддю, титаном та вуглецем $Nd_{14,9}Fe_{77,1-x}C_xB_{6,5}Cu_{0,15}Ti_{1,35}$ ($x = 0, 1-1, 1$ % ат). Елементи Cu та Ti є поверхнево активними і, згідно з попередніми дослідженнями сприяють підвищенню коерцитивної сили та залишкової індукції [1–3]. Вуглець, на думку більшості дослідників, негативно впливає на властивості постійних магнітів.

Вихідні матеріали для спікання в умовах стискальних напруг отримали методом спінінгування сплавів з

рідкого стану на установці «Лента-3» – Харківський фізико-технічний інститут.

Методами металографічного (OLIMPYS IX-70), рентгеноструктурного (Дрон 3,0) та електронно-мікроскопічного аналізу (JEOL JSM-6360LA), досліджено структуру та фазовий склад плівок (лусочок), що отримані в результаті гартування з рідкого стану. Встановлено, що вихідні плівки (лусочки) мають аморфну, або аморфно-кристалічну структуру. Схильність до утворення аморфного або мікрокристалічного стану проявляється зі збільшенням вмісту вуглецю. Основними фазовими складовими вихідних плівок, окрім аморфної, є фази $Nd_2Fe_{14}B$, $Nd_{1,1}Fe_4B_4$, Nd та x -фаза, яку в роботі ідентифіковано як фазу $NdCu_2$, що існує в системі $Nd-Cu$, при 75 % ат. Cu [9]. Це конгруентний інтерметалід з явно вираженим куполом, що кристалізується при температурі 840 °С, структурний тип $Rnma$ (62), з параметрами ґратки, $a = 0,7302$ нм, $b = 0,4569$ нм, $c = 0,5578$ нм, тобто для такого сплаву x -фаза слід назвати за класифікацією І. С. Мірошниченка як фазу з обмеженою метастабільністю [4].

У подальшому для отримання спечених магнітів продукти гартування поміщали у прес-форму виготовлену з нержавіючої сталі 12Х18Н10Т. Прес-форму з плівками (лусочками) поміщали під механічний прес, де проводилось ущільнення під тиском від 0,5 МПа до

12 МПа. За допомогою болтів (30ХГСА) прес-форма фіксувалась у стиснутому стані і після цього поміщалась у вакуумну піч для спікання лусочок.

Як зазначено, матеріал прес-форми та болтів підбирався таким чином, щоб за рахунок різниці у коефіцієнтах лінійного розширення створити додатковий тиск на матеріал компакту (плівки, лусочки) у процесі спікання.

Використовуючи закон Гука та відомі коефіцієнти лінійного розширення матеріалів [5], з яких виготовлена прес-форма і болти, застосовуючи метод кінцевих елементів та математичний алгоритм у програмі ANSYS провели розрахунки додаткового тиску, що виникає під час нагріву у вакуумі від кімнатної температури до температури 1200 К. Максимальний термічний тиск 895,8 МПа було отримано при температурі 673 К, а на проміжку температур від 679 К до 1193 К тиск незначно зменшується, але залишається на рівні 860 МПа (рис. 1). Таким чином, тиск, який отримано на рахунок різних коефіцієнтів лінійного розширення прес-форми та болтів становить 0,9 ГПа, що можна віднести до надвисоких тисків.

У подальшому, використовуючи сумарний ефект тиску первинного ущільнення під механічним пресом та додаткового термічного тиску, досліджено структуру, фазовий склад і магнітні властивості спечених компактів.

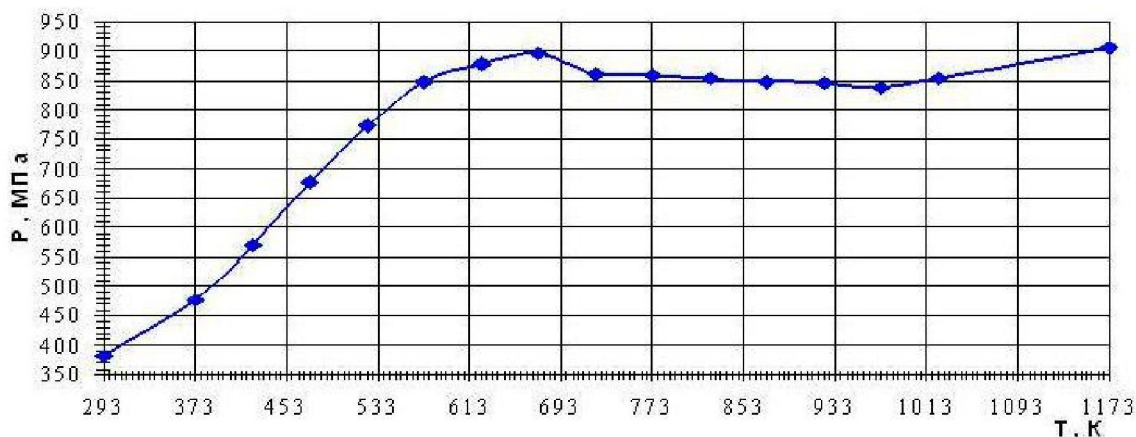


Рис. 1. Залежність тиску на зразок, що виникає при нагріванні прес-форми у вакуумі за рахунок різних коефіцієнтів лінійного розширення прес-форми та болтів, що їх скріплюють

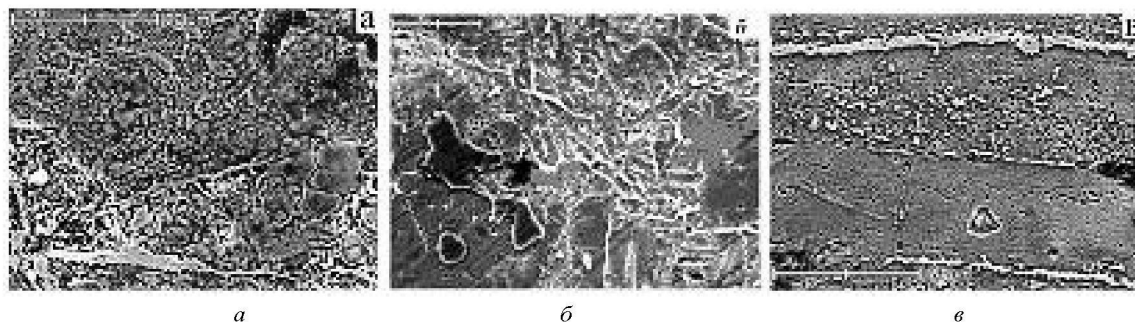


Рис. 2. Мікροструктура компактів, що були спечені при різних початкових тисках:
 $a - P_1 = 0,5$ МПа, $b - P_2 = 3$ МПа, $в - P_3 = 9,5$ МПа

Результати експериментів

Мікроструктура компактів, що були отримані при початкових тисках $P_1 = 0,5$ МПа, $P_2 = 3$ МПа, $P_3 = 9,5$ МПа з наступним спіканням при $t = 1323$ К (загальний тиск склав 1 ГПа + P_i МПа) дуже неоднорідна і наведена на рис. 2, а–в. Як видно з рисунку, в зразках зустрічаються частки білого кольору, їх розміри становлять від 200 нм до 40 μm .

У компакті, що був отриманий під початковим тиском $9,5$ МПа, а потім спечений (рис. 2, в), лусочки спеклися з утворенням на границях пластин частинки фази білого кольору яка ідентифікується рентгенографічним аналізом як фаза NdCu_2 . У ділянках, які мали аморфну структуру до спікання, середній розмір зерен x - фази становить 350 нм.

З вищевикладеного можна зробити висновок, що зі збільшенням первинного тиску, при якому проходить компактування у прес-форми з подальшим спіканням, (при постійній температурі і часі спікання) поперше, щільність первинного компакту зростає, а по-друге, розподіл часток за розмірами фази білого кольору зменшується в бік менших розмірів, але імовірність існування часток з розмірами >500 нм дуже велика, навіть у компактах з аморфними лусочками (рис. 2, в).

Далі в роботі проведено хімічний аналіз компактів. За допомогою електронного мікроскопа (JEOL JSM-6360LA) отримано розподіл елементів по поверхні (рис. 3). Місця з високою концентрацією елементів характеризуються найбільшим забарвленням. Видно, що у місцях високої концентрації міді також є висока концентрація неодиму та титану. Цей факт свідчить, що

фаза білого кольору є складною і містить в собі Nd , Cu , Ti . Рентгеноструктурний аналіз показав, що до складу кожного компакту входять фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Nd , NdFe_4B_4 та NdCu_2 , найбільш яскраво це проявляється на зразках, отриманих під тиском $9,5$ МПа + $0,9$ ГПа (рис. 3, табл. 1).

Раніш у роботі [3, 6] проведено дослідження магнітних властивостей лусочок, загартованих з рідкого стану, а також магнітопластів, виготовлених з лусочок після відпалу. Слід відзначити, що магнітопласти виготовлені з лусочок отриманих після загартування і відпалу при $773\div 873$ К, мають значну коерцитивну силу близько 1450 кА/м і разом з тим незначну залишкову індукцію $B_r = 0,5\div 0,6$ Тл.

На рис. 4 наведено залежність коерцитивної сили для спечених компактів від значення початкового тиску з урахуванням добавки за рахунок різних коефіцієнтів лінійного розширення пресформи і болтів, яка є сталою і рівною 900 МПа. З рисунка видно, що коерцитивна сила при зовнішньому початковому тиску $0,5$ МПа становить 160 кА/м, а при збільшенні початкового зовнішнього тиску до $9,5$ МПа практично не збільшується. Перш за все необхідно звернути увагу на структуру компактів, отриманих при різних тисках (рис. 1, 3). З рисунків видно, що зеренна структура компактів ще не сформована, розміри немагнітних часток фази NdCu_2 значно перевищують ширину границь доменів для сплаву Fe-Nd-B [7]. У той же час відомо, що частки, які за розміром менші за ширину границі домена, являють собою перепону для її руху і, таким чином, збільшують коерцитивну силу. І чим більша концентрація таких часток, тим більший ефект пінінгу.

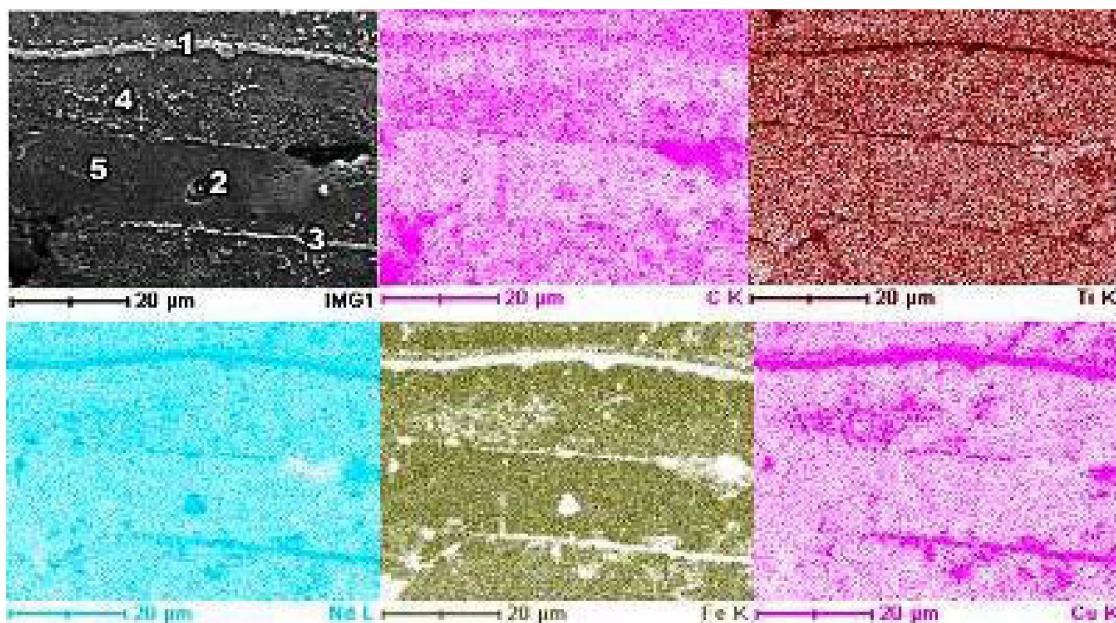


Рис. 3. Мікроструктура компакту, що був спечений при $9,5$ МПа

Тому для досягнення більшої коерцитивної сили було вирішено зробити аналогічний дослід при тиску 12 МПа, температуру спікання знизити з 1323 К до 973 К в інтервал існування потрібної евтектики, щоб уникнути деградації властивостей за рахунок зростання більшості часток до розмірів, що значно перевищують товщину

границь доменів, та подовжити час спікання до 5400 s для того, щоб отримати більшу концентрацію часток x -фази.

Структура компакту отриманого таким чином, зображена на рис. 5.

Таблиця 1 – Фазовий склад компакту, що був спечений під дією тиску 9,5 МПа

Позначення на рис. 3	Вміст елементів, % at.					Фаза
	Nd	Fe	B	Cu	Ti	
1	34,58	13,76	18,31	27,45	5,9	x - фаза
2	89,18	4,21	5,17	1,25	0,19	Nd
3	35,38	13,28	17,92	27,27	6,15	x - фаза
4	13,81	77,66	5,86	1,37	1,3	$Nd_2Fe_{14}B$
5	14,29	78,45	6,12	0	1,14	$Nd_2Fe_{14}B$

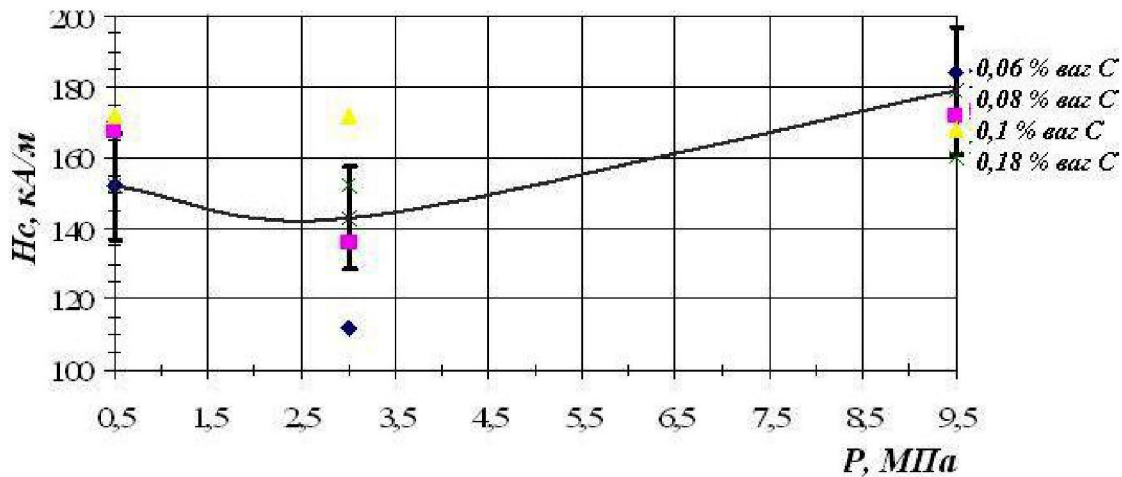


Рис. 4. Залежність коерцитивної сили від зовнішніх тисків для сплавів

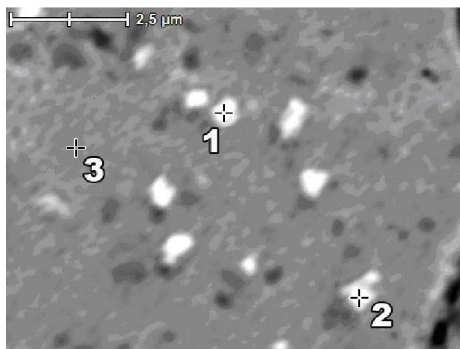


Рис. 5. Мікроструктура компакту, що був спечений при тиску 12 МПа

Таблиця 2 – Фазовий склад компакту, що був спечений під дією тиску 12 МПа

Позначення на рис. 5	Вміст елементів, ат %				Фаза
	Ti	Fe	Cu	Nd	
1	2,4	39	47,4	11,2	x - фаза
2	2,23	40,67	42,12	14,98	x - фаза
3	2,5	77,1	8,54	11,86	$Fe_{14}Nd_2B$

З рисунка видно, що розмір фази NdCu_2 , яка спостерігається в зразку, значно зменшується до 200 нм порівняно з 800–1000 нм (рис. 3). Якщо розподіл по розмірах підлягає закону Гауса, то слід чекати, що в зразку присутні частки фази (сферичної форми) значно меншого розміру (< 100 нм). Цей факт повинен привести до значного зростання коерцитивної сили. Дійсно, вимірювання магнітних властивостей показали, що при збільшенні первинного тиску до 12 МПа та зменшення температури спікання до 973 К коерцитивна сила в магнітопластах без відпаду для цих сплавів зросла від 800 кА/м до 1320 кА/м при залишковій індукції 0,6–0,8 Тл.

Обговорення результатів

Аналізуючи отримані результати можна констатувати, що при загартуванні з рідкого стану сплаву $\text{Nd}_{14,9}\text{Fe}_{77,1-x}\text{C}_x\text{B}_{6,5}\text{Cu}_{0,15}\text{Ti}_{1,35}$ в продуктах гартування присутні аморфна та кристалічні фази. Виявлено, що основними фазами є $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$, Nd та x -фаза, яку ідентифіковано як фазу NdCu_2 . Відомо, що $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ утворюється в системі Fe-Nd-B за перитектичною реакцією. У нашому випадку ця фаза кристалізується безпосередньо з рідини, оминаючи перитектичну реакцію. Окрім фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, в нашому випадку кристалізується також фаза типу NdCu_2 , ця фаза існує в системі Nd-Cu при атомному складі Cu – 75 % Nd – 25 %, в нашому випадку вміст міді 0,15 % ат. Тому така фаза за рівноважною діаграмою стану не може утворитись. Вона може утворитись тільки за умовами нерівноважного процесу згідно з метастабільною діаграмою стану. Таким чином, ці фази можна назвати фазами з обмеженою метастабільністю [4].

У подальшому лусочки з метастабільними утвореннями поміщались у прес-форму та стискались за допомогою механічного преса і поміщались у вакуумну піч, де спікались при температурі 1323 К. Ця температура була вибрана згідно з технологічним процесом отримання анізотропних постійних магнітів. Як було зазначено раніше, матеріал струбцини вибрано таким чином, щоб можна було отримати надвисокий додатковий термічний тиск до 1 ГПа. В умовах надвисокого тиску виникають напруження, які сприяють інтенсифікації дифузійних процесів [8]. Таким чином, з одного боку об'ємне зростання фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та NdCu_2 буде

інтенсивним, а стійкість їх не буде змінюватись при збільшенні температури, оскільки надвисокий тиск буде сприяти стійкості цих метастабільних фаз за рахунок зміщення точок фазової рівноваги згідно з рівнянням Клапейрона-Клаузіуса.

Як видно з рис. 2, a - v розмір фази NdCu_2 при збільшенні первинного тиску від 0,5 до 9,5 МПа практично однаковий для всіх випадків і складає 500 – 1200 нм. Оскільки фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ не встигає сформуватись в окремі зерна, а фаза NdCu_2 не перешкоджає рухові границь доменів, то в цьому випадку високої коерцитивної сили не слід чекати, що ми і спостерігаємо (рис. 4). Для того, щоб уникнути швидкого росту фази NdCu_2 , збільшили величини первинного тиску та знизили температуру спікання до температури потрійної легкоплавкої евтектики (973 К). Як видно з рис. 5, розміри фази NdCu_2 значно зменшилися до 200 нм, а в деяких випадках < 50 нм, при цьому коерцитивна сила зросла на порядок від 160 кА/м до 1300 кА/м.

Список літератури

1. Савченко А. Г. Эффект Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe в сплавах для постоянных магнитов на основе Nd-(Fe, Co, M)-B, где M-Al или Ti / А. Г. Савченко, В. П. Менушенков, А. С. Лилеев // *Металлы*. – 1996. – № 1. – 108 с.
2. Mottram R. S. The effects of blending additions of copper and cobalt to $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ milled powder to produce sintered magnets / R. S. Mottram, A. J. Williams, I. R. Harris // *J. Magn. and Magn. Mater.* – 2001. – Vol. 234. – 80 p.
3. Дослідження впливу міді та вуглецю на властивості постійних магнітів, виготовлених на основі сплаву $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$ / [Г.П. Брехаря, В.В. Савин, О.М. Бовда и др.] // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2006. – Т. 28. – № 3. – С. 383–395.
4. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния / И. С. Мирошниченко – М. : *Металлургия*, 1982. – 168 с.
5. Справочник по авиационным материалам. – Т. 1. – М., 1965. – 253 с.
6. 21st of the Workshop on Rare-Earth permanent magnets and their application (REPМ'10), Bled, Slovenia, 2010 p.
7. Buschow K.H.J. New permanent magnet materials. North-Holland, Amstrdam, 1986. – 63 p.
8. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах / П. Шьюмон. – М. : *Металлургия*, 1966. – 195 с.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник в 3-х т. Т. 1 / под общ. ред. Лякишева Н. П. – М. : *Машиностроение*, 1996. – 996 с.

Одержано 22.05.2013

Брехаря Г.П., Гуляева Т.В., Харитоновна Е.А., Прибора Т.И. Влияние внешних давлений на структуру и магнитные свойства спеченных магнитов

Исследовалось влияние внешних давлений на структурные превращения и магнитные свойства спеченных магнитов состава $\text{Nd}_{14,9}\text{Fe}_{77,1-x}\text{C}_x\text{B}_{6,5}\text{Cu}_{0,15}\text{Ti}_{1,35}$ ($x = 0, 1-1,1$ % ат). Быстро закаленные аморфно-кристаллические пленки, которые в исходном состоянии имели в составе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и NdCu_2 , помещали в пресс-форму, и перед спеканием сжимали под прессом (0,5; 3; 9,5; 12 МПа), потом скрепляли с помощью болтов и в сжатом состоянии помещали в вакуумную печь для спекания. За счет разницы коэффициентов линейного расширения болтов и пресс-формы при нагревании создавалось дополнительное давление на образец, которое могло достигать по теоретическим расчетам 1 ГПа. Спекание при температуре 1323 К вызывает кристаллизацию аморфной составляющей, а кристаллические фазы увеличивались в размерах. Снижение температуры

спекания от 1323 К до 973 К способствует уменьшению размеров сложной фазы $NdCu_2$, которую, согласно классификации И. С. Мирошниченко следует назвать фазой с ограниченной метастабильностью. Образовавшиеся наноразмерные (50 нм) частицы фазы $NdCu_2$ способствуют торможению границ доменов, что, в свою очередь, повышает коэрцитивную силу спеченных компактов от 200 до 1350 кА/м.

Ключевые слова: спекание, метастабильная фаза, сжимающие напряжения, коэрцитивная сила.

Brekharina G., Gulyaeva T., Kharitonova E., Pribora T. Influence of external pressures on structure and magnetic properties of the sintered magnets

Influence of external pressures on structural transformations and magnetic properties of the sintered magnets of composition of $Nd_{14,9}Fe_{77,1-x}Co_{x}B_{6,5}Cu_{0,15}Ti_{1,35}$ ($x = 0, 1-1, 1$ % at) was studied. Quickly hard-tempered amorphously-crystalline films that in the initial state had in composition the phase of $Nd_2Fe_{14}B$ and $NdCu_2$ placed in a press-form, and before agglomeration compressed under a press (0,5; 3; 9,5; 12 MPa), then fixed by means of screw-bolts in compressed state and placed in a vacuum furnace for agglomeration. Due to the difference of coefficients of linear expansion of screw-bolts and press-form at heating additional pressure on a sample was created, that could reach after theoretical calculations 1 GPa. Agglomeration at a temperature 1323 K brings crystallization of amorphous constituent was gives, and crystalline phases increased in sizes. Decline of agglomeration temperature from 1323 K to 973 K assists reduction of sizes of complex phase of $NdCu_2$, that according to classification of I. S. Miroshnichenko it is necessary to name a phase with limit metastability. The appearing nanosize (50 nm) particles of phase of $NdCu_2$ assist braking of domains borders, that, in turn rises coercive force of the sintered compacts from 200 to 1350 кА/м.

Key words: agglomeration, metastable phase, compressive tensions, coercive force.
