

УДК 621.762.8:538.9:669.017.1

Канд. техн. наук Т. В. Гуляєва

Запорізький національний технічний університет, м. Запоріжжя

ВПЛИВ ЗОВНІШНЬОГО ТИСКУ ТА ЛЕГУВАННЯ МІДДЮ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПАКТІВ, СПЕЧЕНИХ НА ОСНОВІ ШВИДКО ОХОЛОДЖЕНИХ СПЛАВІВ Nd-Fe-(C,B)-Cu

У роботі досліджувалися структурно-фазові перетворення у процесі вакуумного спікання плівок сплавів $Nd_{20}Fe_{70-x}B_{0,5}C_{9,5}Cu_x$, отриманих гартуванням із рідкого стану. Перед спіканням плівки ущільнювали під пресом (зовнішній тиск 0,5 МПа, 3 МПа, 6 МПа) та в стиснутому стані поміщали у вакуумну піч. Плівки у вихідному стані були аморфними або аморфно-кристалічними з метастабільною фазою $Nd_2Fe_{14}C$ та зародками метастабільної фази $NdCu_2$. При спіканні відбувається кристалізація аморфної складової та ріст метастабільної фази $Nd_2Fe_{14}C$ за рахунок перитектоїдного перетворення ($Fe + Nd_2Fe_{17} + Nd_4FeC_6 \leftrightarrow Nd_2Fe_{14}C$). Збільшення вмісту міді у сплаві прискорює перитектоїдне перетворення. Підвищення зовнішнього тиску сприяє ущільненню компактів, оптимізації структури та зростанню їх магнітних властивостей (Hc, Br) після відпалу.

Ключові слова: спікання, метастабільна фаза, перитектоїдне перетворення, зовнішній тиск, коерцитивна сила, залишкова індукція.

Вступ

Сучасне промислове виробництво прецизійної техніки, мікроелектроніки, літакобудування, ракетобудування ставить високі вимоги до матеріалів. Основними критеріями, які повинні характеризувати матеріали, є висока якість, мала собівартість, мінімальна матеріалоемність при збереженні найкращих фізико-механічних властивостей виробів у робочих умовах.

Магнітні матеріали – це особливий клас матеріалів, які використовуються в сучасній науці та техніці. Розрізняють магнітотворами та магнітожорсткі матеріали. На базі магнітожорстких матеріалів виготовляють постійні магніти, які використовуються майже у всіх галузях сучасної техніки. Одним із найважливіших фізичних параметрів постійних магнітів є коерцитивна сила. Робоча точка магніту може бути підвищена за рахунок збільшення коерцитивної сили та прямокутності петлі гістерезису. Величина добутку коерцитивної сили H_c та залишкової індукції B_r характеризує енергію постійного магніту, яка вирішує проблему мініатюризації виробу.

На сьогодні основою для виробництва постійних магнітів є сплави перехідних металів (Т) з рідкісноземельними (R), або сплави, у яких необхідний рівень магнітних властивостей забезпечується наявністю інтерметалічних сполук типу RT_5 , R_2T_{17} , $R_2T_{14}B$ [1]. Аналіз літературних джерел свідчить про те, що, технологія виробництва сполук типу $R_2Fe_{14}B$ постійно вдосконалюється. Не зважаючи на те, що відкрито досить велику кількість магнітожорстких сполук, на сьогодні домінують магніти на основі фази $Nd_2Fe_{14}B$.

Одним із засобів підвищення магнітних характеристик у матеріалах на основі сплавів РЗМ-ПМ є комплексне легування та розроблення методів первинної обробки сплавів для досягнення високих значень коерцитивної сили і залишкової індукції в постійних магнітах, що є актуальною проблемою сучасного матеріалознавства. На сьогодні найбільш перспективними системами є системи Nd-Fe-B та Nd-Fe-C. Більш поширеним у використанні є сплав «Неомах» на основі системи Nd-Fe-B, легований кобальтом, тербієм, диспрозієм, гадолінієм та іншими важкими РЗМ. У зв'язку з дороговизною вище названих легувальних елементів, готові магніти мають високу собівартість. При заміні цих елементів на більш дешеві, такі як вуглець, титан та мідь із збереженням та навіть підвищенням магнітних характеристик, собівартість готових виробів зменшується в кілька разів. Тому пошук оптимальних концентрацій легувальних елементів та методів термообробки для отримання дешевих високоенергетичних магнітів на сьогодні є актуальним.

Окрім пошуку методів комплексного легування та створення нових сполук, таких як $Nd_2Fe_{14}C$, у світовій та вітчизняній літературі мало приділяється уваги розробці нових способів виготовлення постійних магнітів, а саме використанню одного з термодинамічних параметрів тиску для управління процесами кристалізації та спікання постійних магнітів. Тому в цій роботі застосовано комплексний підхід під час дослідження залежності коерцитивної сили від легування та термообробки магнітожорсткого сплаву Nd-Fe-C, який отриманий швидкісним охолодженням, спіканням у компакт під тиском

до 1 ГПа. У такій постановці задачі проблема отримання висококоерцитивних магнітів є актуальною і своєчасною.

Матеріали та методи досліджень

Як вихідні матеріали для одержання спечених компактів використовували швидко загартовані стрічки. Швидко загартовані стрічки виготовляли методом спінінгування розплаву на вакуумній установці швидкісного гартування «Лента-3» (ННЦ «ХФТІ», м.Харків). Хімічний склад сплавів, що отримані у роботі, наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад вихідних сплавів системи Nd-Fe-(B,C)-Cu

№ зразка	Хімічний склад, % ат.				
	Nd	Fe	Cu	B	C
1	20	69,5	0,5	0,5	9,5
2	20	69,0	1,0	0,5	9,5
3	20	68,5	1,5	0,5	9,5
4	20	68,0	2,0	0,5	9,5
5	20	67,5	2,5	0,5	9,5

Спінання проводили для сплаву $Nd_{20}Fe_{70-x}C_{9,5}B_{0,5}Cu_x$ (x: 0,5...2,5 % ат. через 0,5 % ат.) після ущільнення під механічним пресом при різному початковому тиску

[2–5]. Відомо, що фаза $Nd_2Fe_{14}C$ у сплавах Nd-Fe-C утворюється за перитектоїдною реакцією в інтервалі температур 1123...1223 К [6, 7]. Як видно з рисунка 1, максимум коерцитивної сили та залишкової індукції спостерігається при температурі відпалу 1223 К, тому для спікання вибрано 1173 К. Відпал відбувався при 1113 К.

Вірогідність отриманих наукових результатів підтверджена використанням сучасних дослідних приладів (оптичний мікроскоп OLIMPYS IX-70, дифрактометр Дрон-3, растровий електронний мікроскоп JEOL JSM-6360LA, вібраційний магнітометр, магнітометр замкненого кола); похибка при відтворенні результатів становить 3...10%.

Таким чином, на цьому етапі проведено комплексне дослідження впливу зовнішнього тиску та легування продуктів швидкого охолодження на структуру та властивості готових компактів.

Результати досліджень

У роботі використовували швидко охолоджені вихідні півки, які були отримані методом спінінгування розплаву у вакуумній установці швидкісного гартування з рідкого стану «Лента-3» (ННЦ «ХФТІ», м. Харків). Ширина півок від 0,5 до 3 мм, товщина від 25 до 70 мкм, довжина від 5 до 25 мм. Мікроструктура лусочок представлена на рисунку 2.

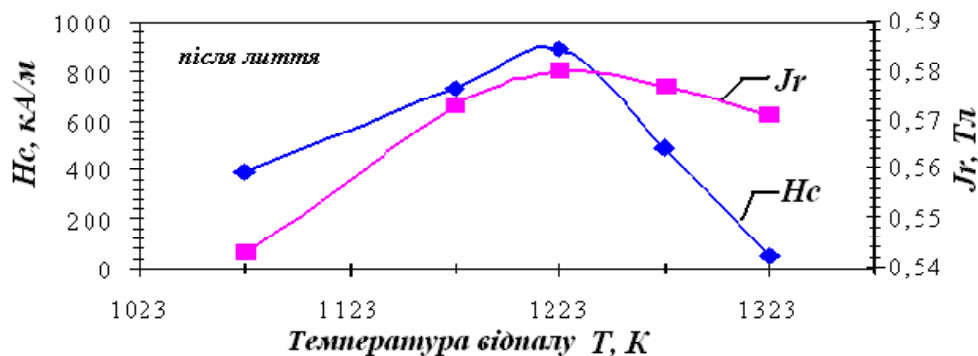


Рис. 1. Залежність коерцитивної сили та залишкової індукції від температури відпалу для магнітів складу $Nd_{20}Fe_{68}Cu_2B_{0,5}C_{9,5}$ (час відпалу 5 годин) [8]

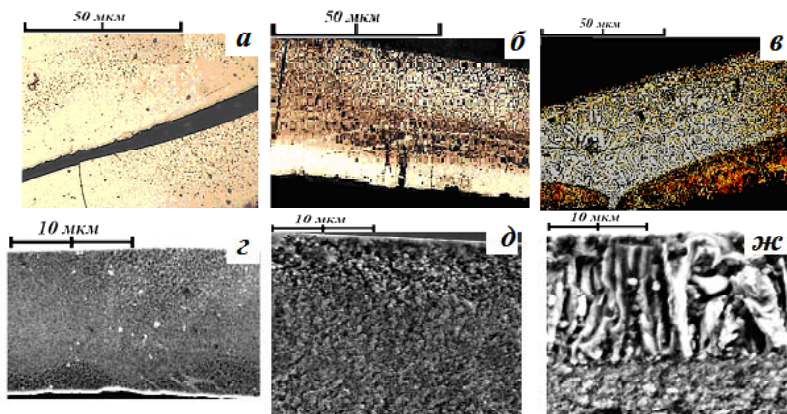


Рис. 2. Мікроструктура вихідних стрічок сплаву складу $Nd_{20}Fe_{70-x}C_{9,5}B_{0,5}Cu_x$: а, з – 0,5% ат. Cu, сплав №1; б, д – 1,5 % ат. Cu, сплав № 2; в, ж – 2,5 % ат. Cu, сплав № 5

Металографічний, рентгеноструктурний (рис. 3) та рентгеноспектральний мікроаналізи (Дрон-3, Co-K_α випромінювання, JEOL JSM-6360LA) показали, що швидко охолоджені лусочки мали аморфну (див. рис. 2а, з, рис. 3, № 1) або аморфно-кристалічну (див. рис. 2б-д, рис. 3, № 2) структуру.

Раніше [9] було показано, що основними структурно-фазовими складовими лусочок є магнітом'яка фаза Nd₂Fe₁₇C_x та магнітожорстка фаза Nd₂Fe₁₄C, причому чим більший вміст міді, тим більше кристалітів основної магнітної фази Nd₂Fe₁₄C. Більш детальний аналіз рентгенограм показав, що у швидко охолоджених плівках окрім названих фаз, також наявна парамагнітна фаза NdCu₂.

У роботах [10,11] показано, що при спіканні в прес-формі виникає додатковий тиск на матеріал компакту за рахунок різниці коефіцієнтів лінійного розширення прес-форми та болтів. Теоретичні розрахунки показали, що тиск може досягати 0,9 ГПа; тобто спікання проходить в умовах високого тиску. На рисунку 4 наведені структури та мікроструктури спечених зі сплаву №3 компактів при різних збільшеннях.

Результати металографічних досліджень спечених компактів показали, що вони мають багатозфазну структуру (див. рис. 4). Спільною особливістю для всіх спечених компактів до відпалу є наявність фраг-

ментів фаз різних розмірів без чітких меж. Збільшення початкового тиску від 0,5 МПа до 6 МПа сприяє ущільненню зразків, зменшенню кількості пор, покращенню спікливості по границям лусочок, але характер мікроструктури практично не змінюється. Фрагменти фази Nd₂Fe₁₄C (див. рис. 4 з-жс, ділянки світло-жовтого кольору) мають більш правильну округлу форму, хоча границі залишаються розмитими. Також видно, що процес перитектоїдного (Fe+Nd₂Fe₁₇+Nd₄FeC₆ → Nd₂Fe₁₄C+Nd₂Fe₁₇C_x) перетворення пройшов не повністю, про що свідчить неоднорідність структури, а також нагромадження однієї фази на іншу (фази різного кольору). Видно наявність великої кількості пор.

Окрім металографічних досліджень, у роботі виконані рентгенографічні зйомки спечених компактів на установці «Дрон-3» у Co-K_α випромінюванні. Дифракційні максимуми на дифрактограмах після спікання мають «розмитий» характер, а також значні флуктуації фону. Це дає підставу стверджувати, що безпосередньо після спікання у структурі зразка наявні мікронапруження (напруження II-го роду), а також наявна значна мікронеоднорідність. Аналіз і розрахунок дифрактограм показав, що в процесі спікання й відпалу змінюється фазовий склад сплавів залежно від кількості міді у вихідних сплавах (табл. 2).

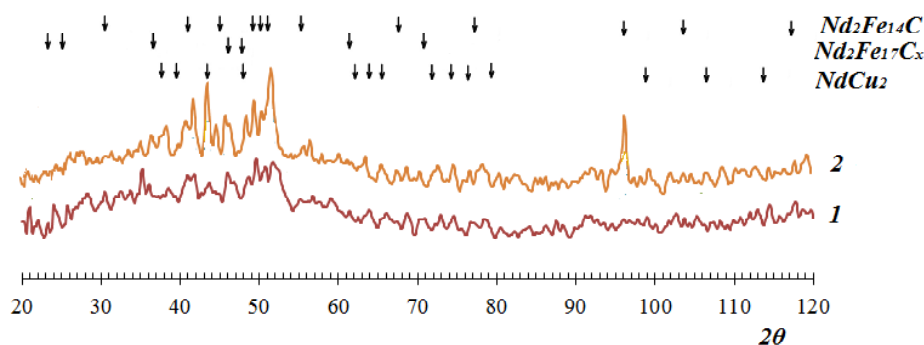


Рис. 3. Рентгенограми від поверхні швидко охолоджених сплавів Nd₂₀Fe_{70-x}Cu_xC_{9,5}B_{0,5}:1 – сплав № 1; 2 – сплав № 5

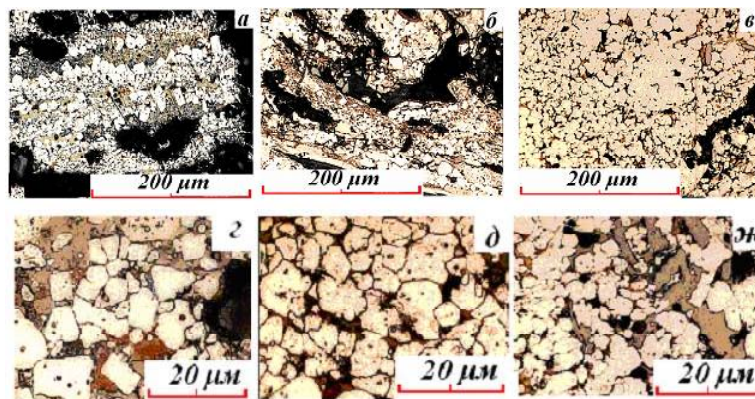


Рис. 4. Структури та мікроструктури компактів після пресування та спікання сплаву А3 у вакуумі при температурі 1173 К: а, з – 0,5 МПа; б, д – 3 МПа; в, жс – 6 МПа

Таблиця 2 – Фазовий склад компактів до відпалу, що спечені зі сплаву $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{70-x}\text{Cu}_x\text{C}_{9,5}\text{B}_{0,5}$

Фазовий склад	№ зразка				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$	+	+	+	+	+
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{0,4}$	+	+	+	+	–
NdCu_2	–	–	–	+	+

Зі збільшенням вмісту міді від 0,5 % до 2,5 % ат. спостерігається перерозподіл інтенсивностей дифракційних максимумів у різних фазах. Так, інтенсивність ліній фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ зростає, а фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ і $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$, які беруть участь у перитектоїдному перетворенні, зменшуються. Крім того, в компактах спостерігається поява фази з міддю. Тобто мідь прискорює перитектоїдне перетворення під час спікання в умовах високого тиску: спочатку мідь розчиняється у фазі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$, а потім залишкова мідь утворює фазу NdCu_2 .

Відомо [12], що атоми міді можуть заміщати атоми заліза в ґратці, що не призводить до суттєвої зміни енергії ґратки (див. рис. 5). Як видно з рис. 5, заміна атомів Fe на атоми Cu (позиції $16K_2$ і $8J_2$) та атомів C на атоми B (позиції $4f$) збільшують як параметр a , так і параметр c ($R_{\text{атCu}} > R_{\text{атFe}}$ на 0,004 нм, $R_{\text{атB}} > R_{\text{атC}}$ на 0,02 нм). Таким чином в цьому випадку необхідно очікувати комплексний вплив атомів Cu та B на параметри ґратки a , c , c/a , які, згідно з правилом Вегарда, повинні зростати.

Результати розрахунків рентгенограм, які зняті на установці Дрон-3, наведені на рис. 6. З цих рисунків видно, що параметри a та c фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ після спікання залежно від вмісту Cu спочатку збільшуються до 0,92 нм (0,5...1 % ат.), потім зменшуються до табличного значення (1,5...2 % ат. Cu) та при 2,5 % ат. Cu знову збільшуються.

Отриманий результат можна пояснити таким чином: при незначному вмісті Cu (0,5...1% ат.) майже вся мідь розчиняється у ґратці фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$, де вона заміщає атоми Fe (1–2 положення). При подальшому збільшенні вмісту міді (1,5...2 % ат.) майже всі наявні атоми беруть участь у створенні неферромагнітної фази NdCu_2 , що

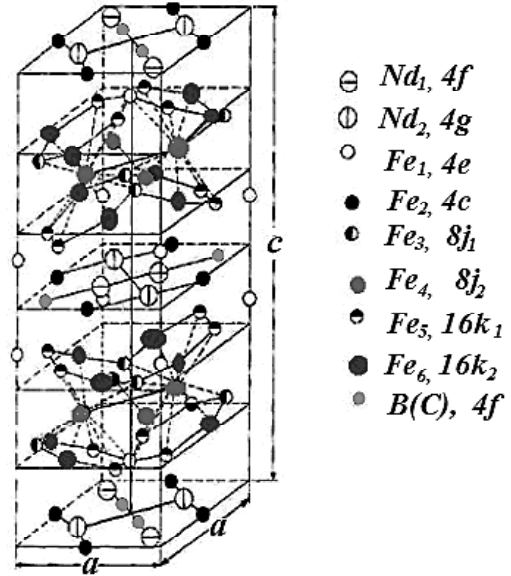


Рис. 5. Елементарна комірка фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B(C)}$ [13]

підтверджується даними рентгенографічного аналізу. При 2,5 % ат. Cu частина атомів бере участь у створенні фази NdCu_2 , а частина розчиняється в ґратці фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$. Крім того, частина атомів C може бути замінена на атоми B.

При детальному аналізі мікроструктури в електронному мікроскопі (JEOL JSM-6360LA) в сканувальному режимі (рис. 7, табл. 3) видно, що перитектоїдне перетворення найбільш завершено у зразку після спікання з попереднім пресуванням під тиском 6 МПа та вмістом міді 2,5 % ат. Крім того, на рисунку 7 подано розподіл елементів по поверхні. Більш насичений колір відповідає більшому вмісту цього елемента в цій точці поверхні. З рисунку видно, що мідь присутня у всіх фазових складових компактів. Для уточнення фазового складу спечених компактів після спікання виконали спектральні дослідження зразків. Методом рентгеноспектрального мікроаналізу встановлено, що фрагменти правильної форми світлого кольору являють собою

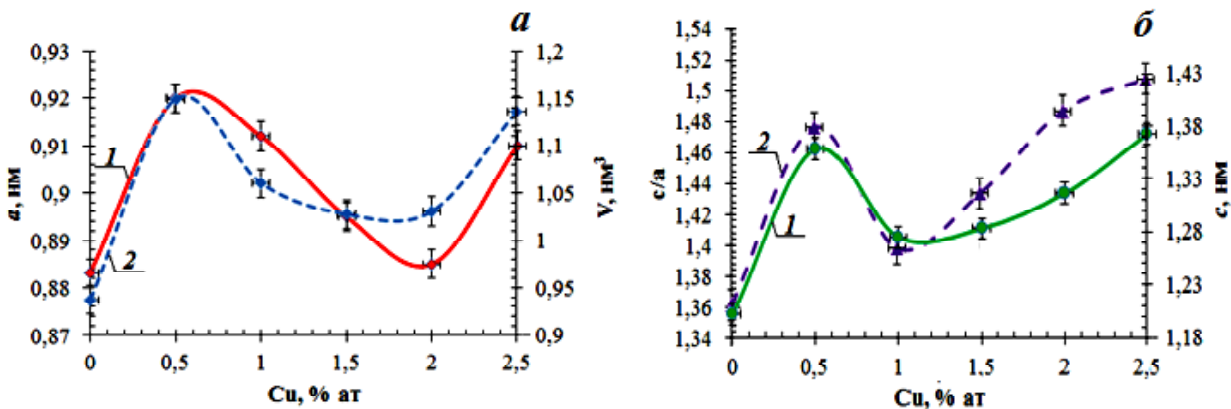


Рис. 6. Зміна: а – параметрів a , нм (1) та об'єму V , nm^3 (2), б – параметру c , нм (1) та тетрагональності c/a (2) фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ після спікання в залежності від вмісту міді для сплавів $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{70-x}\text{C}_{9,5}\text{B}_{0,5}\text{Cu}_x$

ϕ - фази ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$), а фрагменти темного-сірого кольору відповідають фазі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$. Наявність фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ підтверджує припущення, що перитектоїдне перетворення пройшло не повністю. Результати рентгеноспектрального аналізу показали, що не спостерігається точного збігу зі стехіометричним складом для структурних складових у спечених компактах. У міжзеренному просторі спостерігаються включення карбідів.

Після відпалу у вакуумі при температурі 1113 К відбуваються деякі морфологічні зміни в зразках (рис. 8, 9).

З рис. 8 видно, що відбувається здрібнення структури, фрагменти фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ набувають більш правильної геометричної форми з тонкою та чіткою границею

та мінімальним міжзеренним простором. Розміри фрагментів коливаються у межах 2,4...3,4 мкм. Збільшення вмісту міді сприяє оптимізації структури: основний об'єм компактів займає ϕ - фаза ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$), кількість пор і площа міжзеренного простору мінімальна, границі фрагментів тонкі та чіткі.

Після відпалу зразків у вакуумі характер рентгенограм змінився: дифракційні максимуми стають чіткими, без розмиття, а також зменшуються фонові флуктуації. Тобто після відпалу значно зменшуються мікронапруження, а також збільшується структурна однорідність фаз, які входять до складу сплавів. Аналіз і розрахунок дифрактограм показав, що в процесі спікання й відпалу змінюється фазовий склад сплавів залежно

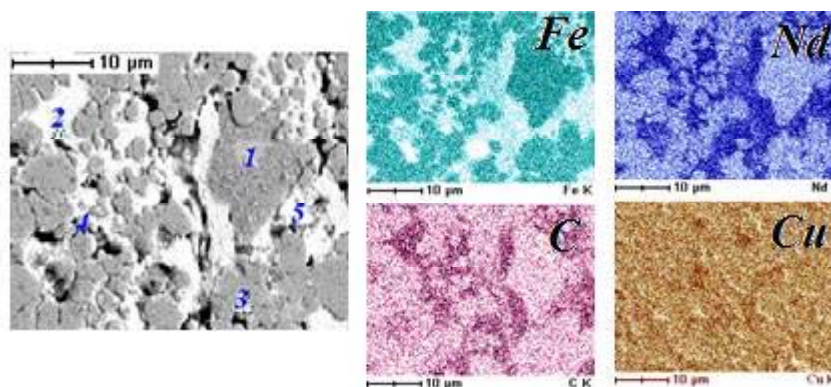


Рис. 7. Розподіл елементів по поверхні компакту, що спечений зі сплаву №5 у вакуумі при $T = 1173$ К

Таблиця 3 – Хімічний склад структурних складових сплаву № 5, мікроструктура якого наведена на рис. 7

№ точки	Вміст елементів, % ат.				Фаза
	Nd	Fe	C	Cu	
1	5,78	91,97	2,12	0,13	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$
2	41,2	3,54	54,88	0,31	Nd_2C_3
3	11,51	82,32	5,52	-	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$
4	2,38	72,2	25,42	-	Fe_3C
5	25,2	5,64	18,58	50,58	NdCu_2

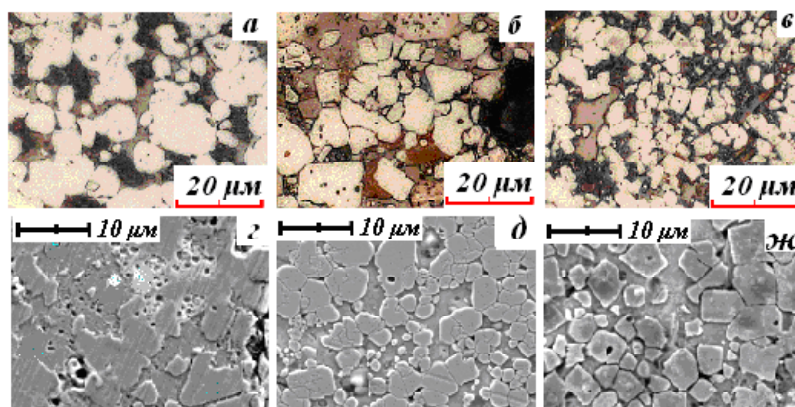


Рис. 8. Структура та мікроструктура спечених компактів після відпалу при температурі 1113 К сплаву № 5: а, г – 0,5 МПа; б, д – 3 МПа; в, ж – 6 МПа

від кількості міді у вихідних сплавах. Зі збільшенням вмісту міді з 0,5 % ат. до 2,5 % ат спостерігається перерозподіл інтенсивностей дифракційних максимумів у різних фазах. Так, інтенсивність ліній фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ зростає, а фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ та $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{0,4}$, які беруть участь у перитектоїдному перетворенні, зменшується. Крім того, у компактах спостерігається поява фази з міддю, яка ідентифікована як фаза з обмеженою метастабільністю NdCu_2 [14].

Для підтвердження зменшення дефектності структури після відпалу за дифрактограмами розраховали параметри a , c , c/a тетрагональної кристалічної ґратки основної магнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ після відпалу. Результати розрахунків наведені на рис. 9.

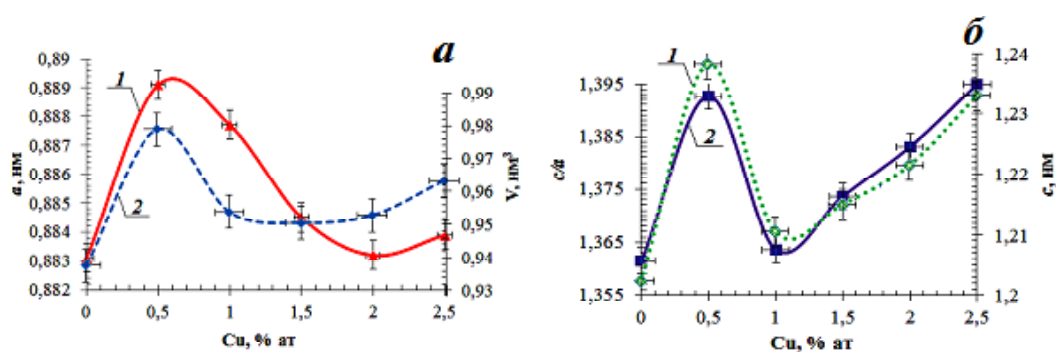


Рис. 9. Зміна: a – параметру a , нм (1) та об’єму V , нм³ (2) та b – параметру c , нм (1) та тетрагональності c/a (2) фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ після відпалу при температурі 1113 К в залежності від вмісту міді для сплавів $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{70-x}\text{C}_{9,5}\text{B}_{0,5}\text{Cu}_x$

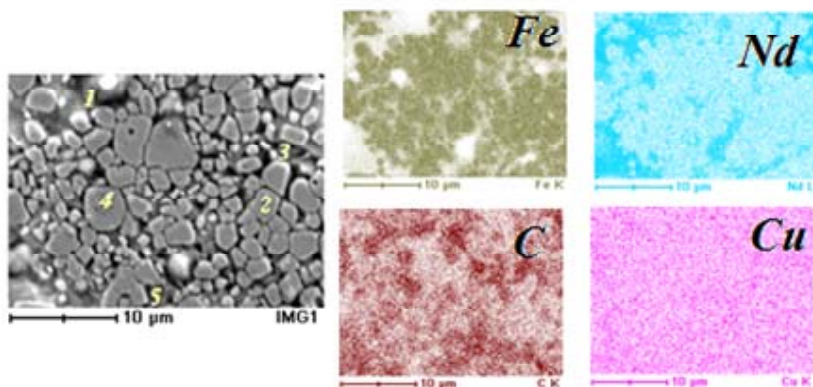


Рис. 10. Розподіл елементів по поверхні компакту, що спечений зі сплаву № 5, після відпалу при $T = 1113$ К

Таблиця 4 – Хімічний склад структурних складових сплаву № 5 після відпалу, мікроструктура якого наведена на рисунку 10

№ точки	Вміст елементів, % ат.				Фаза
	Nd	Fe	C	Cu	
1	25,3	14,95	8,35	51,4	NdCu_2
2	14,6	76,47	3,13	5,8	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$
3	24,64	14,11	11,95	49,3	NdCu_2
4	11,5	81,01	5,95	1,54	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$
5	22,8	18,95	12,85	45,4	NdCu_2

Отже, з наведених вище рисунка та даних таблиці видно, що в місцях підвищеної концентрації неодиму також підвищена концентрація міді та вуглецю. Дані таблиць та наведених рисунків дають підставу стверджувати про наявність навколо зерен магнітожорсткої фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ парамагнітної фази NdCu_2 .

На наступному етапі досліджень було проведено вимірювання коерцитивної сили H_c та залишкової індукції B_r в спечених компактах, які ущільнювали при різному початковому тиску, після спікання та після відпалу за допомогою вібраційного магнітометра (петлі гістерезису). На розмагнічувальних частинах петель гістерезису спостерігається «перетяжка» (рис. 11а). Причиною виникнення «перетяжки» є наявність у вихідних плівках мікроструктур 2-х типів (рис. 11б). Як видно з рис. 11б, з контактної сторони плівки спостерігається аморфна та мікрокристалічна структура, яка переходить у зону стовбчастих кристалів. Таким чином, кожна плівка (лусочка) складається з анізотропної складової (текстура росту, див. рис. 11б, 1) та ізотропної (див. рис. 11б, 2) дисперсної структури.

При спіканні в аморфній складовій спостерігається зародження та ріст довільно орієнтованих кристалів фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$. Тобто після спікання кожна плівка являє собою сукупність «ізотропного» та «анізотропного» магнітів. При намагнічуванні та розмагнічуванні анізотропна частина мікромагніту буде давати криву розмагнічування, близьку до прямокутної (див. рис. 11а), а ізотропна частина – полого криву (див. рис. 11а). Сума цих двох кривих розмагнічування і дає петлю гістерезису з «перетяжкою» (рис. 11).

Аналіз розмагнічувальних частин петель гістерезису для спечених при початковому тиску 0,5 МПа компактів після спікання та після відпалу показав, що після відпалу відбувається значне зростання коерцитивної сили (від 15 кА/м до 250 кА/м) та залишкової індукції магнітного поля (від 0,13 Тл до 0,28 Тл). Найбільші значення коерцитивної сили як до, так і після відпалу спостерігаються для компакта № 5 (2,5 % ат. Cu). Мінімальні значення коерцитивної сили спостерігаються для компакта № 2 (1 % ат. Cu).

Аналіз петель гістерезису для магнітів, які спечені при початкових тисках 3 МПа та 6 МПа після спікання та після відпалу показав, що значення H_{C1} коерцитивної

сили зростає зі збільшенням вмісту міді. Максимальне значення $H_{C1} = 110$ кА/м (до відпалу), $H_{C1} = 264$ кА/м (після відпалу) (початковий тиск 3 МПа) та для початкового тиску 6 МПа спостерігається максимальне значення $H_{C1} = 232$ кА/м (до відпалу), $H_{C1} = 304$ кА/м (після відпалу). Деяко менша величина коерцитивної сили спостерігається у сплаві з 1 ат. % міді. При подальшому збільшенні концентрації міді в компактах до та після відпалу коерцитивна сила H_{C1} зростає.

Такі відмінності можна пояснити тим, що для компакта № 2 як до, так і після відпалу спостерігаються найбільші фрагменти φ - фази та наявність фрагментів магнітомагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, які сприяють виникненню полів розсіювання. Навпаки, для зразка № 5 спостерігається оптимальна мікроструктура малими фрагментами φ - фази та з найменшим об'ємом міжфрагментного простору.

Для встановлення дійсного значення магнітних характеристик спеченого компакту, виконано його подібнення, отримані частки зорієнтували в магнітному полі та виготовили з них анізотропний магнітопласт. На рис. 12 показано розмагнічувальну частину петель гістерезису для компакту складу № 5 та анізотропного магнітопласту, який був виготовлений з нього. Додатково наведена частина петлі гістерезису для теоретично розрахованого анізотропного магніту. Магнітна енергія, якої можна досягти у цих випадках, становить відповідно 50 кДж/м³, 90 кДж/м³ та 125 кДж/м³.

Обговорення результатів

Аналізуючи отримані результати, можна констатувати, що гартування з рідкого стану сплавів $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{70-x}\text{Cu}_x\text{C}_{9,5}\text{B}_{0,5}$ дає можливість одержати основну магнітну фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ безпосередньо з рідини. Крім того, одержання метастабільної φ - фази не виключає кристалізації фази типу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, що відповідає рівноважній діаграмі стану та бере участь у перитектоїдному перетворенні ($\text{Fe} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}_4\text{FeC}_6 \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$). Крім наведеного факту відомо також, що бор та мідь сприяють прискоренню перетворення фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ у $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ [15, 16]. У цій роботі введено ще один термодинамічний параметр – зовнішній тиск (стиск продуктів гартування в струбціні 0,5 МПа, 3 МПа, 6 МПа) і досліджується його вплив на процес перитектоїдного перетворення. Необ-

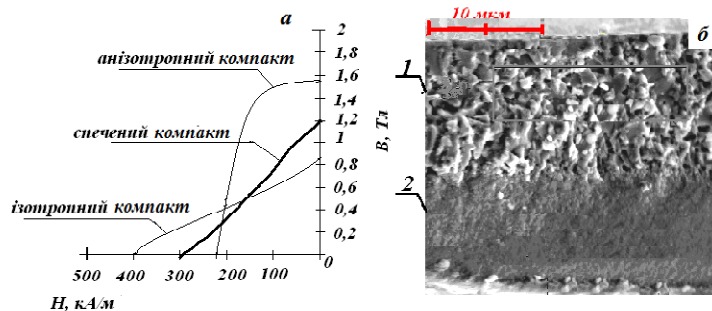


Рис. 11. Теоретичні криві для ізотропного та анізотропного компактів (а); Мікроструктура вихідної плівки (б):

1 – анізотропна складова плівки; 2 – ізотропна складова плівки

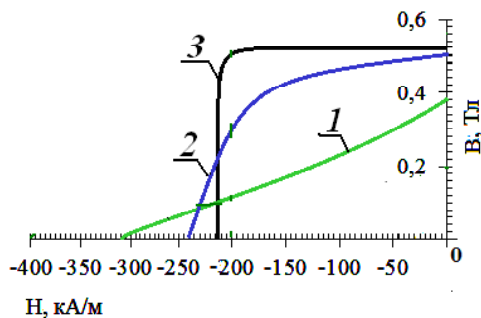


Рис. 12. Розмагнічувальна частина петлі гістерезису для спеченого компакту (1), анізотропного магнітопласту (2) та теоретично розрахованого анізотропного магніту (3)

хідно також відзначити, що мідь та залізо, які входять до складу сплавів, є перехідними елементами. Відомо також, що в елементарній ґратці фази $Nd_2Fe_{14}C$ існують позиції, у яких заміна атомів заліза на атоми міді, наприклад, $16K_2$ і $8J_2$ [17] не призводить до істотної зміни ефективних магнітних полів, але може привести до зміни параметрів ґратки. Результати розрахунків параметрів ґратки фази $Nd_2Fe_{14}C$ залежно від вмісту міді показані на рис. 10, 11. Як видно з цих рисунків, відношення c/a в спечених компактах залежить від процентного вмісту міді та тільки після відпалу добігає до табличних значень. Змінюється також вид дифрактограм до відпалу (після спікання) і після відпалу спечених компактів: значно зменшуються флукутації інтенсивності фону, збільшується «гострота» дифракційних максимумів, а також збільшується інтенсивність максимумів, які відповідають φ -фазі. Це означає, що після гартування з рідкого стану у фазі $Nd_2Fe_{14}C$ є надлишкова кількість атомів міді, які при спіканні під тиском не встигають покинути решітку та тільки при тривалому відпалі дифундують на границю фрагментів, де утворюється складна фаза на основі Nd, Cu, C, Fe , що ідентифікована як фаза $NdCu_2$.

У такий спосіб зовнішній тиск сприяє ущільненню зразка та спіканню по границях лусочок, але в той же час дифузійні процеси в об'ємі напруженої лусочки прискорюються [18], а по границях спечених лусочок

ускладнені. У результаті перитектоїдна реакція при такому прискоренні відбувається не повністю, тому для завершення перитектоїдного перетворення та створення оптимальної структури для одержання високих магнітних властивостей необхідно виконати додатковий відпал після спікання без зовнішніх навантажень.

Збільшення початкового зовнішнього тиску у межах 0,5...6 МПа [2, 4, 5] сприяє підвищенню коерцитивної сили та залишкової індукції компактів ($H_c = 240...304$ кА/м, $B_r = 0,24...0,4$ Тл відповідно). По-перше, при більшому початковому тиску покращується щільність компакту, зменшується кількість пор та міжфрагментного простору ($\uparrow B_r$), а по-друге, при спіканні у міжзеренному просторі утворюється неферомагнітна фаза $NdCu_2$, яка перешкоджає утворенню доменів зворотньої намагніченості.

Підвищення магнітних характеристик після відпалу можна пояснити оптимізацією структури та збільшенням у міжзеренному просторі об'ємної частки фази $NdCu_2$, особливо при вмісті 2,5 % ат. міді. Збільшення коерцитивної сили компактів (рис. 13) після відпалу пояснюється також перетворенням майже всієї кількості магнітомагнітної фази Nd_2Fe_{17} у магнітожорстку фазу $Nd_2Fe_{14}C$, зменшенням об'єму зернограничних областей і кількості включень карбідів та оксидів, а також збільшенням довжини границь фрагментів фази $Nd_2Fe_{14}C$.

Збільшення початкового тиску сприяє підвищенню коерцитивної сили. Низькі значення H_c можна пояснити зміщенням точок фазової рівноваги згідно рівняння Клапейрона-Клаузіуса та попаданням в температурний інтервал утворення магнітомагнітної фази Nd_2Fe_{17} .

Тобто в роботі виконано дослідження щодо залежності завершеності перитектоїдної реакції від відсоткового (%) вмісту міді при постійному первинному тиску 6 МПа. З даних рисунків видно, що мідь сприяє фазовому перетворенню згідно з перитектоїдною реакцією при постійному часі спікання та відпалу, тобто збільшується кількість фази $Nd_2Fe_{14}C$. У зразку з 2,5 % ат. міді кількість фази $Nd_2Fe_{14}C$ перевищує 80 %, але при цьому ще наявна фаза Nd_2Fe_{17} .

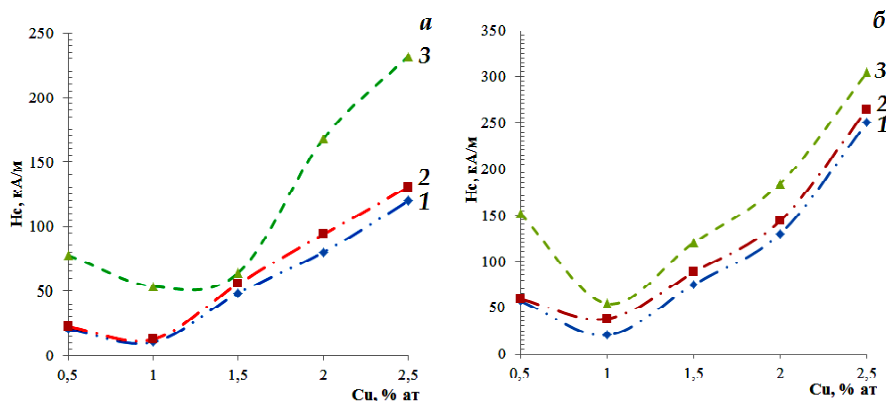


Рис. 13. Графік залежності коерцитивної сили від вмісту міді для компактів № 1 – №5 після спікання (а) та після відпалу (б):

1 – 0,5 МПа; 2 – 3 МПа; 3 – 6 МПа

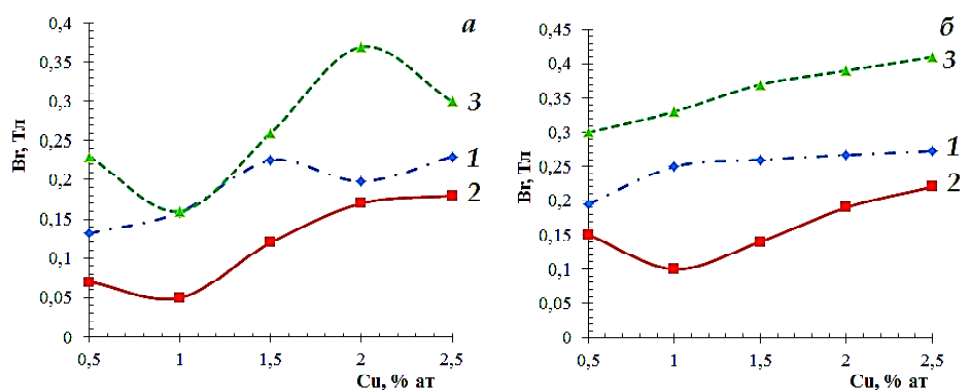


Рис. 14. Графік залежності залишкової індукції від вмісту міді для компактів А1 – А5 після спікання (а) та після відпалу (б): 1 – 0,5 МПа; 2 – 3 МПа; 3 – 6 МПа

Висновки

1. Легування бором, міддю та швидке охолодження сплавів Nd-Fe-C дає змогу отримати немагнітну метастабільну фазу $NdCu_2$ та основну магнітну фазу $Nd_2Fe_{14}C$ безпосередньо з рідини, не виключаючи кристалізацію магнітом'якої фази $Nd_2Fe_{17}C_x$.

2. Пресування швидко охолоджених лусочок під тиском 0,5...6 МПа і спікання при температурі перитектоїдного перетворення 1073...1173 К дає змогу отримати ущільнений зразок з хорошим спіканням по границям лусочок та забезпечити прискорення процесу перитектоїдного перетворення під впливом зовнішнього тиску.

3. Відпал спечених компактів без зовнішнього тиску практично завершує перитектоїдне перетворення, а також сприяє формуванню структури зі складною неферомагнітною фазою $NdCu_2$ по границях фрагментів, яка перешкоджає отриманню доменів зворотної намагніченості.

4. Встановлено, що легування міддю, бором та спікання під зовнішнім тиском дає змогу підвищити магнітні характеристики вдвічі після відпалу. Магнітна енергія, якої можна досягти в таких магнітах становить 153 кДж/м^3 .

Список літератури

1. Current Status of Global NdFeB Magnet Industry [Proc. Of the 18th Int. Workshop on HPMA, September, 2004, Annecy, France, v 1/Y. Luo. – Annecy (France). – 2004. – P. 28–39.
2. Вплив стискальних напружень на фазоутворення та магнітні властивості спечених компактів системи Nd-Fe-C,B,Cu / Г. П. Брехаря, Т. В. Гуляєва, А. Г. Равлік [та ін.] // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2010. – № 2. – С. 26–32.
3. Вплив зовнішніх тисків на структуру та магнітні властивості спечених магнітів / Г. П. Брехаря, Т. В. Гуляєва, О. А. Харитоновна [та ін.] // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2013. – № 2. – С. 23–29.
4. Исследование структурно-фазовых превращений при спекании закаленных сплавов системы Nd-Fe-C / В. М. Ажажа, Г. П. Брехаря, Т. В. Демченко [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Харьков : Национальный на-
- учный центр «Харьковский физико-технический институт», Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (16). – 2007. – № 4. – С. 155–160.
5. Брехаря Н. Дослідження структурно-фазових перетворень під час спікання у системі Nd-Fe-B,C,Cu, загартованих з рідкого стану / Н. Брехаря, Т. Гуляєва, Т. Николаєва // Вісник ЛНУ, Серія фізична. – Львів : ЛНУ. – 2008. – Вип. 42. – С. 126–137.
6. Grieb V. As-cast magnets based on Fe-Nd-C / V. Grieb, K. Fritz // J. Appl.Phys. – 1991, Vol. 70. – P. 6447–6449.
7. Васильєва О. О. Вплив термічної обробки на структуру та властивості литих магнітів Nd-Fe-C, легуваних міддю / О. О. Васильєва, В. В. Виставкіна // Фізика та хімія твердого тіла. – 2003. – № 3. – С. 40–47.
8. Виставкіна В. В. Структура та фазовий склад сплавів $Nd_{20}Fe_{70-x}Cu_xC_{9,5}B_{0,5}$ твердіючих в умовах надшвидкісного охолодження / В.В. Виставкіна, Г. П. Брехаря // Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА – 2005 : тези доповідей, (Львів, Україна, 20–22 травня, 2005). – Львів : ЛНУ, 2005. – С. 110–111.
9. Виставкіна В. В. Вплив нерівноважних умов охолодження на фазоутворення у легуваних міддю магнітотвердих сплавах системи Nd-Fe-C: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук.: спец. 01.04.07 «Фізика твердого тіла» / В. В. Виставкіна – Дніпропетровськ, 2006. – 19 с. – укр.
10. Брехаря Г. П. Свойства постоянных магнитов системы Nd-Fe-B, легированной Cu, Ti, C, полученных порошковым методом или спеканием пленок в условиях высокого давления / Г. П. Брехаря, Е. А. Харитоновна, Т. В. Гуляєва // Успехи физики металлов. – К. : ИМФ. – 2014. – Т. 15. – С. 35–53.
11. Пат. на корисну модель 92390 Україна, МПК H01F 1/00 H01F 1/053 H01F 1/057. Спосіб одержання постійного магніту на основі сплавів Nd-Fe-B / Брехаря Г. П., Гуляєва Т. В., Харитоновна О. А., Гуляєв В. І., Гнезділова В. О., Прибора Т. І., Литвиненко Ю. М. ; заявник та патентовласник Київ, інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України. – № u 2014 03132 ; заяв. 28.03.2014 ; опубл. 11.08.2014, Бюл. № 15.
12. Luo Y. Current Status of Global NdFeB Magnet Industry / Y. Luo // Proc. of the 18 th Int. Workshop on HPMA. Annecy (France). – 2004. – P. 28–39.
13. Relationships between crystal structure and magnetic properties in $Nd_2Fe_{14}B$ / J. F. Herbst, J. J. Croat,

- F.E. Pinkerton [and other] // Phys.Rev. – 1984. – B29. – 4176 p.
14. Mottram R. S. The effects of blending additions of copper and cobalt to $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8$ 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.
15. Дослідження впливу міді та вуглецю на властивості постійних магнітів, виготовлених на основі стопу $\text{Fe}_7\text{Nd}_{16}\text{B}_8$ / Г.П. Брехаря, В.В. Савин, О.М. Бовда [и др.] // Металлофізика и новейшие технологии. – 2006. – Т. 28. – № 3. – С. 383–395.
16. Buschow K.H.J. New permanent magnet materials / K.H.J. Buschow. – North-Holland, Amstrdam. – 1986. – 63 p.
17. Mottram R. S. The effects of blending additions of copper and cobalt to $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8$ milled powder to produce sintered magnets / R. S. Mottram, A.J. Williams, I.R. Harris // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2001. – Vol. 234. – Issue 1. – P. 80–89.
18. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах / П. Шьюмон ; [пер. с англ.]. – М. : Metallургия, 1966. – 195 с.

Одержано 15.07.2017

Гуляева Т.В. Влияние внешнего давления и легирования медью на структурообразование и свойства компактов, спеченных на основе быстро охлажденных сплавов Nd-Fe-(C, B)-Cu

В работе исследовались структурно-фазовые превращения в процессе вакуумного спекания пленок сплавов $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{70-x}\text{B}_{0,5}\text{C}_{9,5}\text{Cu}_x$ полученных закалкой из жидкого состояния. Перед спеканием пленки уплотняли под прессом (внешнее давление 0,5 МПа, 3 МПа, 6 МПа) и в сжатом состоянии помещали в вакуумную печь. Пленки в исходном состоянии были аморфными или аморфно-кристаллическими с метастабильной фазой $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ и зародышами метастабильной фазы NdCu_2 . При спекании происходит кристаллизация аморфной составляющей и рост метастабильной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ за счет перитектоидного преобразования ($\text{Fe} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}_4\text{FeC}_6 \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$). Увеличение содержания меди в сплаве ускоряет перитектоидное превращение. Повышение внешнего давления способствует уплотнению компактов, оптимизации структуры и росту их магнитных свойств (H_c , Br) после отжига.

Ключевые слова: спекания, метастабильная фаза, перитектоидные преобразования, внешнее давление, коэрцитивная сила, остаточная индукция.

Gulyaeva T. Influence of external pressure and mudding lubrication on structuring and properties of compounds which was easy based on quantitated cold Nd-Fe-(C, B)-Cu

In this work structural-phase transformations in the process of vacuum sintering of films of $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{70-x}\text{B}_{0,5}\text{C}_{9,5}\text{Cu}_x$ alloys obtained by quenching from a liquid state were investigated. Before sintering, the film was sealed under press (external pressure of 0.5 MPa, 3 MPa, 6 MPa) and compressed in a vacuum oven. The films in the initial state were amorphous or amorphous-crystalline with the metastable phase of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ and the nuclei of the metastable phase of NdCu_2 . The crystallization of the amorphous component and the growth of the metastable phase of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ by the peritetic conversion ($\text{Fe} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}_4\text{FeC}_6 \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$) occurs during the sintering. Increasing the copper content in the alloy accelerates the peritetic transformation. An increase in external pressure contributes to compacting compacts, optimizing stroktura and increasing their magnetic properties (H_s , Br) after annealing.

Key words: sintering, metastable phase, peritetic transformation, external pressure, coercivity, residual induction.