УДК 621.762.8

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ТЕРМОЦИКЛІЧНА ОБРОБКА СПЛАВІВ СИСТЕМИ РЗМ-ЗАЛІЗО-БОР

Устинова С.В., к.ф.-м.н., ст. викладач

Запорізький державний університет

Одним з ефективних методів термічного впливу на властивості магнітних матеріалів РЗМ-Fe-B є термоциклічна обробка (ТЦО) в області фазового переходу II роду (температури Кюрі) [1,2]. Однак, практично не вивчено вплив термоциклічної обробки в області кріогенних температур на структуру магнітів даного класу. Проте, такі дослідження є дуже суттєвими з точки зору експлуатації магнітів при кріогенних температурах в умовах різної кількості теплозмін.

Вплив низькотемпературної ТЦО на структуру і властивості магнітів досліджувався на зразках сплавів $R_{20.49}Fe_{71.65}B_{7.9}$ (I) та $R_{16.87}Fe_{75.65}B_{7.84}$ (II), де R – суміш рідкісноземельних елементів, яка в основному складається з неодиму, а також у невеликій кількості містить діспрозій, тербій, церій, самарій та ітрій. Термообробка проводилася в інтервалі температур від кімнатної до температури рідкого азоту (77 К) [3]. Дослідження зразків проводилися при кімнатній температурі.

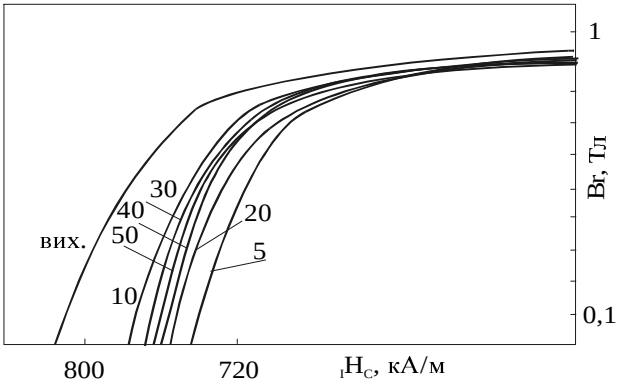


Рис. 1. Розмагнічуюча частина гістерезисної петлі для сплаву $R_{16.87}Fe_{75.65}B_{7.84}$ (II) у вихідному стані та після різної кількості термоциклів (на рисунку позначена кількість циклів)

Як видно з рис. 1, низькотемпературна ТЦО знижує величину коерцитивної сили зразків сплаву II. Вже після п'яти термоциклів спостерігається її зменшення приблизно на 100 кА/м. Подальше збільшення кількості циклів призвело до незначного підвищення коерцитивної сили, а при кількості циклів більше 50 змін $_iH_C$ не спостерігається.

Рентгенографічні дослідження показали, що в спечених магнітах у вихідному стані та після ТЦО основною фазовою складовою є тетрагональний борид типу $R_2Fe_{14}B$, а також виявлені лінії, які належать бориду $R_{1.11}Fe_4B_4$, що відповідає діаграмі фазових рівноваг системи Nd-Fe-B [4]. Розподіл інтенсивності дифракційних максимумів від площин основної фази показав, що зразки текстуровані, вісь текстури співпадає з напрямком осі *"c"* фази $R_2Fe_{14}B$. Змін фазового складу після ТЦО рентгенографічно не фіксується.

Дані прецизійного виміру параметрів гратки фази $R_2Fe_{14}B$ (рис.2,а,б) показали, що параметр *c* у вихідному стані має дещо завищене значення в порівнянні з даними для фази $Nd_2Fe_{14}B$ (a = 0.879 нм, c = 1.217 нм) [5], що пов'язане з утворенням розчину заміщення диспрозієм та тербієм [6]. З рис. 2, 3 видно, що термоциклічна обробка призводить до зниження тетрагональності гратки *(c/a)* фази $R_2Fe_{14}B$.

Чутливим методом до зміни структурного стану та хімічного складу всередині зерна є зміна профілю дифракційного максимуму. Аналіз зміни відношення ширини до висоти дифракційного максимуму (552) фази $R_2Fe_{14}B$ залежно від кількості термоциклів наведений на рис. 4.

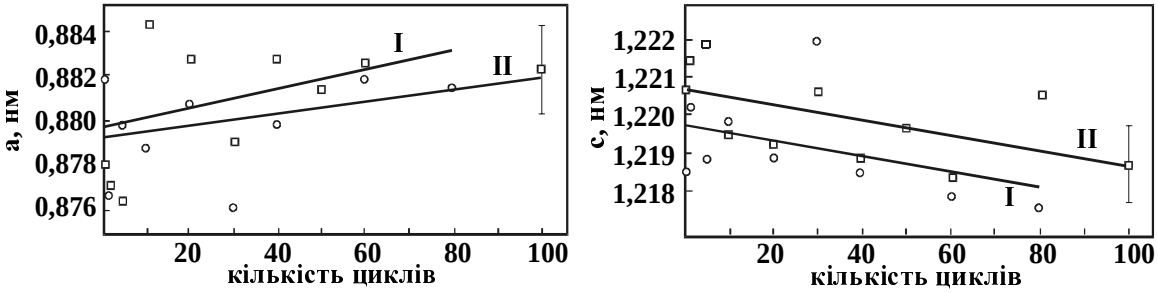
Як видно з рис. 5, на якому наведене зображення мікроструктури сплаву II, зерна фази типу $R_2Fe_{14}B$ зразків у вихідному стані мають чітко виражені границі. На стиках зерен основної фази спостерігаються області фази типу $R_{1,11}Fe_4B_4$ та світлі зерна фази, збагаченої Nd [7]. Темні ділянки між зернами відповідають потрійній евтектиці та певним дефектам у вигляді пор. Всередині зерен фази $R_2Fe_{14}B$ відмічена наявність включень збагаченої Nd фази [7]. Після 50 циклів границі зерен основної фази стають нечіткими. Зерна фази типу $R_{1,11}Fe_4B_4$, що мають у вихідному стані чітку границю, здрібнюються, їх границі розмиваються, всередині з'являються пори.

На рис. 6 наведені літературні дані для термічного розширення вздовж перпендикулярного та паралельного осі *"c"* гратки фази $Nd_2Fe_{14}B$ напрямків [8]. Видно, що коефіцієнти розширення тетрагональної елементарної комірки анізотропні, причому ефекти виражені більше в напрямку базисної площини, ніж у напрямку осі *"c"*, при температурі спінорієнтаційного фазового переходу в напрямку базисної площини спостерігається перегин. Як відомо з літератури [8], значна анізотропія коефіцієнтів розширення в напрямках *"a"* і *"c"* тетрагональної елементарної комірки, а також різні значення коефіцієнтів теплового розширення між основною та зернограничною фазами при дуже швидкому охолодженні призводять до появи напруг. Оскільки охолодження від температури спікання до кімнатної

температури при виготовленні магнітів відбувалося досить швидко, то можна говорити про наявність гартівних напруг у вихідних зразках.

При ТЦО охолодження в рідкий азот супроводжується стрикційним ефектом стискання гратки, а відповідно появою стискуючих напруг. Причому, внаслідок анізотропії коефіцієнтів термічного розширення в напрямках *“a”* і *“c”* тетрагональної елементарної комірки стискання в напрямку осі *“c”* виявляється в більшому ступені, ніж у напрямку базисної площини. Нагрівання від температури рідкого азоту до кімнатної супроводжується стрикційним ефектом розтягнення гратки, а відповідно появою розтягуючих напруг. Температурні градієнти, що утворюються при ТЦО, та виникаючий внаслідок цього напружений стан, відіграють значну роль у структурних змінах.

Поряд із цим при температурах нижче 135 К у сполуці $Nd_2Fe_{14}B$ відбувається спінова переорієнтація: напрямок результуючого магнітного моменту підграток відхиляється від тетрагональної осі *"c"*, і в інтервалі температур 4,2 - 135 К спостерігається анізотропія типу "легкий конус"[9]. Бушоу показав, що переорієнтація спінів викликана, в основному, різницею в температурної залежності різних констант анізотропії *4f* -підгратки [8]. Зміна напрямку результуючого магнітного моменту від анізотропії “легка вісь” до анізотропії типу “легкий конус” призводить до відхилення орієнтації зерен від осі текстури [10].



а) б)

Рис. 2. Залежність параметрів *a* (а) і *c* (б) гратки фази $R_2Fe_{14}B$ від кількості циклів

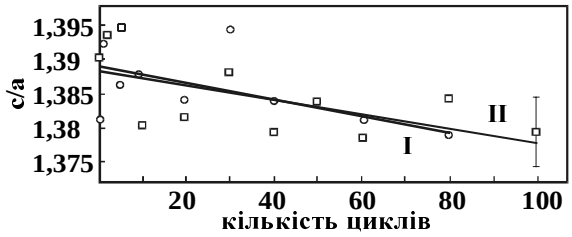


Рис.3. Залежність тетрагональності *c/a* гратки фази $R_2Fe_{14}B$ від кількості циклів

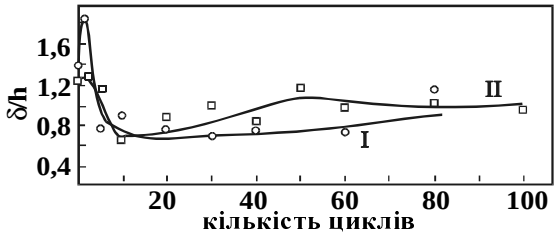


Рис.4. Зміна профілю дифракційного максимуму (552) фази $R_2Fe_{14}B$ залежно від кількості циклів

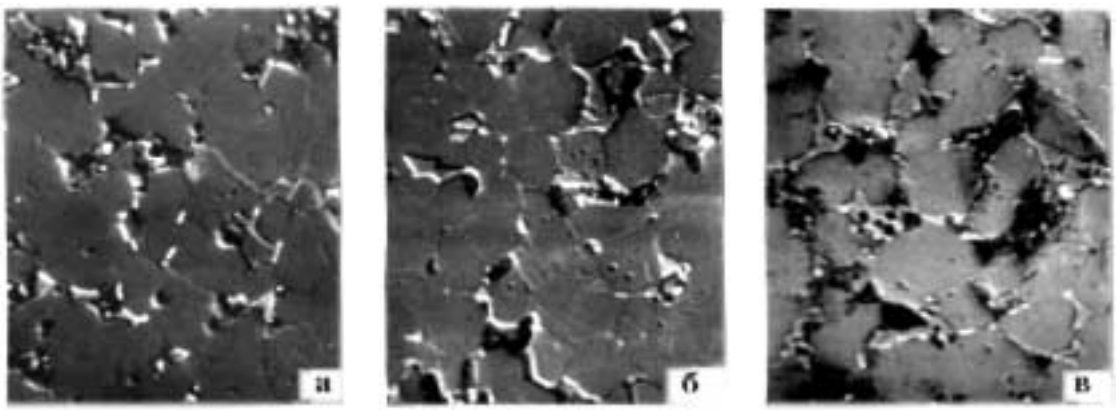


Рис.5. Мікроструктура зразків сплаву $R_{16.87}Fe_{75.65}B_{7.84}$ (II): а - у вихідному стані; б- після 50 циклів; в- після 80 циклів(х1800)

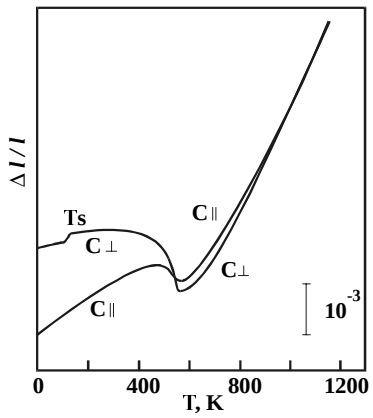


Рис. 6. Термічне розширення гратки фази $Nd_2Fe_{14}B$ [8]

Як показали металографічні дослідження (рис.5), багатократне охолодження та нагрівання при ТЦО призводить до руйнування міжзернової області, що сприяє зняттю напруг.

Відомо, що в умовах стискуючих напруг різко збільшується швидкість дифузії легуючих елементів. Дефекти структури також сприяють дифузії елементів, оскільки є спотвореними областями, у яких міграція атомів полегшена [11]. Оскільки атоми Nd мають великий атомний радіус, то можливо, його розчинення відбувається в сітках 4^4 паралельних базисній площині [108], тому виникнення нових контактів Nd-Nd між атомами, що лежать у сусідніх шарах, призводить до розширення гратки вздовж осі *"c"* і супроводжуючого його стискання вздовж осі *"a"*. При ТЦО спостерігається зниження тетрагональності фази $R_2Fe_{14}B$ (рис.3), що може бути пов'язане з виділенням надлишкових РЗМ з основної фази, при якому відбувається стискання гратки вздовж осі *"c"* і супроводжуюче його розширення вздовж осі *"a"*, обумовлене "намаганням" структури збалансувати зміну об'єму елементарної комірки (рис.2) [1]. Звуження профілю лінії (552) при n<10 (рис.4) побічно дозволяє зробити припущення про зняття напруг другого роду $\Delta a/a$, що може бути обумовлене і зменшенням кількості дефектів кристалічної гратки, і виділенням надлишкових РЗМ і бора з фази $R_2Fe_{14}B$.

Таким чином, умови знакозмінних напруг при низькотемпературній термоциклічній обробці призводять до руйнування міжзернової області, що погіршує магнітну ізоляцію зерен основної фази та призводить до зниження значень коерцитивної сили. Крім того, зниження тетрагональності гратки основної фази призводить до зменшення кристалографічної анізотропії, яка обумовлює магнітну анізотропію, що сприяє зниженню коерцитивної сили. Основним механізмом, контролюючим коерцитивну силу після низькотемпературної ТЦО магнітів системи РЗМ-Fe-B є механізм утворення зародків перемагнічування.

ЛІТЕРАТУРА

1. Влияние термоциклической обработки на структуру и свойства постоянных магнитов Fe-Nd-B / Г.П.Брехаря, Е.А.Васильева, В.В.Гиржон, В.В.Савин // Физика металлов и металловедение. - 1993. - Т. 76, вып. 2. - С. 129-133.
2. Гіржон В.В. Структурно-фазові змінив кристалічних та аморфних сплавах на основі перехідних металів при термоциклічних обробках: Дис…докт. фіз.-мат. наук: 01.04.07. - Запоріжжя, 1999.- 333 с.
3. Boltich E. and Wallace W. Differences in the low temperature magnetic anisotropy of $Nd_2Fe_{14}B$ and $Pr_2Fe_{14}B$ interpreted on a crystal field model // Sol. State. Comm. - 1985.- V. 55, №6. - P. 529-532.
4. Пашков П.П., Покровский Д.В. Диаграмма состояния системы Fe-Nd-B и особенности структуры ее сплавов. Высокоэнергетические постоянные магниты и их применение в электротехнике // Труды ВНИИЭМ. - М., 1987. - Т.85. - С.93-120.
5. New Material for permanent magnets on base of Nd and Fe / Sagawa M., Fudjimura S., Iogawa N. et al. // J. Appl. Phys.- 1984. - V.55, №6. - P.2083 - 2087.
6. Leonowicz M. Strukturalne uwarunkuwania wlasnosci magnetycznych spiekanych magnesow Nd-Fe-B. - Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, 1990. - 87 s.
7. Брехаря Г.П., Васильєва О.О., Устинова С.В. Формування структури та властивостей постійних магнітів Fe-Dd-B залежно від температури їх спікання // Вісник Запорізького державного університету.-1998. - №2. - С. 156-161.
8. Buschow K.H.I. New developments in hard magnetic materials// Rep.Prog.Phys. - 1991. - 54,№9. - P.1123-1214.
9. Spin reorientation and magnetocrystalline anisotropy of $(Nd_{1-x}Pr_x)_2Fe_{14}B$ /Y.B.Kim, M.J.Kim, Jin Han-min, T.K.Kim // J. Magn. Magn. Mater. - 1999. - V.191. - P. 133-136.
10. Особенности гистерезисных характеристик спеченных магнитов Nd-Fe-B при низких температурах / Лилеев А.С., Аюян А.Г., Малютина Е.С. и др. // Труды XII Междунар. конф. по постоянным магнитам. - Суздаль. - 1997. - С. 112-115.
11. Лариков Л.Н., Исайчев В.И. Структура и свойства металлов и сплавов. Диффузия в металлах и сплавах: Справочник. - К.:Наукова думка, 1987. - 512 с.
12. Андреев А.В., Тарасов Е.Н. Структура и магнитные свойства магнитотвердых сплавов Fe-Nd-B, легированных 3d-металлами // ФММ. - 1986. - Т.61, №5. - С. 1034-1035.