

PACS numbers: 61.72.-y, 75.50.Vv, 75.50.Ww, 75.60.-d, 81.20.Ev, 81.40.Rs, 81.70.Jb

Свойства постоянных магнитов системы Nd–Fe–B, легированной Cu, Ti, C, полученных порошковым методом или спеканием плёнок в условиях высокого давления

Г. П. Брехаря, Е. А. Харитонов*, Т. В. Гуляева**

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Днепродзержинский государственный технический университет,
ул. Днепростроевская, 2,
51900 Днепродзержинск, Украина*

***Запорожский национальный технический университет,
ул. Жуковского, 64,
69063 Запорожье, Украина*

В обзоре приведён ряд исследований, изучающих влияние легирующих элементов Cu, Ti и C на структуру и свойства постоянных магнитов Nd–Fe–B, полученных как порошковым методом, так и компактированием продуктов закалки из жидкого состояния. Медь от 1 до 4 ат. % вводилась в сплав $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{B}_8\text{Cu}_x$ ($x = 1-4$ ат. %). Коэрцитивная сила H_{ci} и потокосцепление W магнитов при увеличении содержания меди до 2 ат. % возрастают (H_{ci} — до 1260 кА/м, W — до 58,9 мВб); вместе с тем B_r снижается от 1,25 Тл до 1,15 Тл. Порошки Cu, Ti и C смешивали с порошками сплава $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$: 0,1–0,2 ат. % углерода, 1,3 ат. % титана, 0,13 ат. % меди. После спекания при температуре 1373 К и отжига при 923 К были получены анизотропные магниты с H_{ci} от 1260 кА/м до 1465 кА/м. Далее сплавы $\text{Nd}_{15,2}\text{Fe}_{75,4-x}\text{C}_x\text{B}_{6,7}\text{Cu}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}$ ($x = 0,1-1,0$ ат. %) подвергались закалке из жидкого состояния. Полученные чешуйки содержат аморфную фазу, фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и NdCu_2 . Магнитопласты, изготовленные с использованием чешуек, обладают H_{ci} до 1400 кА/м при $B_r = 0,5$ Тл. Исследовали влияние внешнего давления при спекании на свойства компактов. Чешуйки помещали в пресс-форму, сжимали под прессом (0,5–12 МПа). За счёт разницы коэффициентов линейного расширения болтов и пресс-формы создавалось давление на образец, которое может достигать 0,9 ГПа при спекании. Установлено, что снижение температуры спекания от 1323 К до 1013 К приводит к образованию наноразмерных (< 0,05 мкм) частиц фазы NdCu_2 , которые тормозят смещение границ доменов, и при этом H_{ci} компактов возрастает от 200 до 1350 кА/м.

В огляді наведено дослідження, які вивчають вплив леґувальних елементів Cu, Ti та C на структуру та властивості постійних магнетів Nd–Fe–B, одержаних як порошковою метою, так і компактуванням продуктів гартування з рідкого стану. Мідь від 1 до 4 ат.% вводилася у стоп $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{B}_8\text{Cu}_x$ ($x = 1-4$ ат.%). Коерцитивна сила H_{ci} та потокозчеплення W магнетів за збільшення вмісту міді до 2 ат.% зростають (H_{ci} — до 1260 кА/м, W — до 58,9 МВб); у той же час B_r знижується від 1,25 Тл до 1,15 Тл. Порошки Cu, Ti та C змішували з порошками стопу $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$: 0,1–0,2 ат.% вуглецю, 1,3 ат.% титану, 0,13 ат.% міді. Після спікання за 1373 К та відпалу за 923 К одержали анізотропні магнети з H_{ci} від 1260 кА/м до 1465 кА/м. Стопи $\text{Nd}_{15,2}\text{Fe}_{75,4-x}\text{C}_x\text{B}_{6,7}\text{Cu}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}$ ($x = 0,1-1,0$ ат.%) піддавалися гартуванню з рідкого стану. Одержані лусочки містять аморфну фазу та фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ і NdCu_2 . Магнетопласти, виготовлені з використанням лусочок, мають H_{ci} до 1400 кА/м при $B_r = 0,5$ Тл. Дослідили вплив зовнішнього тиску при спіканні на властивості компактів. Лусочки поміщали в прес-форму, стискали під пресом (0,5–12 МПа). За рахунок різниці коефіцієнтів лінійного розширення болтів і прес-форми створювався тиск на зразок, який, згідно з розрахунками, може сягати 0,9 ГПа при спіканні. Встановлено, що зниження температури спікання від 1323 К до 1013 К призводить до утворення нанорозмірних (< 0,05 мкм) частинок фази NdCu_2 , які гальмують зміщення меж доменів, і при цьому H_{ci} компактів зростає від 200 до 1350 кА/м.

The review presents a series of experimental investigations studying the influence of alloying Cu, C, Ti elements on structure, phase composition and magnetic properties of permanent Nd–Fe–B magnets, which are obtained by the powder method as well as using a compaction of the products quenched from a liquid state. The composition of alloy is $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{B}_8\text{Cu}_x$ ($x = 1-4$ at.%). The coercive force H_{ci} and flux linkage W of magnets increase to 1260 kA/m and 58.9 mWb, respectively, as copper content increases up to 2 at.%. Within the same concentration range, from 1 to 4 at.% of copper, B_r gradually decreases from 1.25 T to 1.15 T. Then, at the stage of orientation and compaction, carbon, titanium, and copper powders are added into the powders of original $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$ alloy, namely, there are 0.1–0.2 at.% of C, 1.3 at.% of Ti, and 0.13 at.% of Cu. Due to mechanical mixing, compacting and sintering at 1373 K with the subsequent annealing at 923 K, the anisotropic magnets with H_{ci} from 1260 kA/m to 1465 kA/m are obtained. In another method, the same alloys with addition of the C, Cu and Ti alloying elements, $\text{Nd}_{15,2}\text{Fe}_{75,4-x}\text{C}_x\text{B}_{6,7}\text{Cu}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}$ ($x = 0.1-1.0$ at.%), are subjected to alloying after the quenching from the liquid state. The quenching products are used for the fabrication of bonded magnets. It turned out that bonded magnets possess significant coercivity up to 1400 kA/m at low $B_r = 0.5$ T. Then, to establish the influence of external pressure on structure and properties of sintered compacts, the films (flakes) are placed in a mould and compressed under the pressure of 0.5–12 MPa before sintering. The mould is fixed with bolts. In a compressed state, it is placed in a vacuum oven for sintering. Due to the difference of the coefficients of thermal expansion of bolts and the mould under the heating, the additional pressure on the sample is created and reaches 0.9 GPa, according to theoretical calculations. Decrease of the sintering tem-

perature from 1323 K to 1013 K reduces the size of the NdCu₂-type phase. The nanoscale (< 0.05 microns) particles of the NdCu₂ phase are obtained. They prevent movement of the domain boundaries, which in turn increases the coercive force of sintered compacts from 200 to 1350 kA/m.

Ключевые слова: микроструктура, спечённый компакт, коэрцитивная сила, остаточная индукция, механическое напряжение.

(Получено 25 февраля 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Для достижения высоких свойств в постоянных магнитах системы Nd–Fe–B легирование, как правило, осуществляется в двух направлениях. С одной стороны, для изменения фундаментальных характеристик основной магнитной фазы Nd₂Fe₁₄B вводят добавки тяжёлых редкоземельных элементов, таких как Dy, Tb, Gd, которые изменяют величину обменного взаимодействия в фазе и, в большинстве случаев, приводят к увеличению коэрцитивной силы. С другой стороны, легирование элементами Al, V, Mo, Co, Ti, Cu проводится для создания оптимальной структуры зёрен фазы Nd₂Fe₁₄B и получения зернограничных фаз, препятствующих зарождению доменов обратной намагниченности и перемещению границ доменов внутри зерна (пиннинг-эффект). К сожалению, в мировой литературе уделяется мало внимания изучению влияния углерода на структуру и свойства постоянных магнитов системы Nd–Fe–B.

Поэтому в цитируемых работах [1–3, 5, 7] ставилась задача исследовать влияние добавок углерода, совместно с медью и титаном, на свойства постоянных магнитов системы Nd–Fe–B, а также определить оптимальные количественные содержания их в сплаве для достижения максимальных магнитных характеристик.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работах [2, 5] приведены экспериментальные исследования влияния углерода на структуру и свойства постоянных магнитов системы Nd–Fe–B.

Было показано, что добавление 0,4–2,9 ат. % углерода в виде нитей (углеволокна) в порошки для компактирования готовых изделий, с целью увеличения прочностных свойств постоянных магнитов, приводит к значительному ухудшению магнитных и механических свойств. Для преодоления отрицательного результата предположили, что медь, как поверхностно активный элемент, в совокупности с углеродными нитями может привести к положительному эффекту.

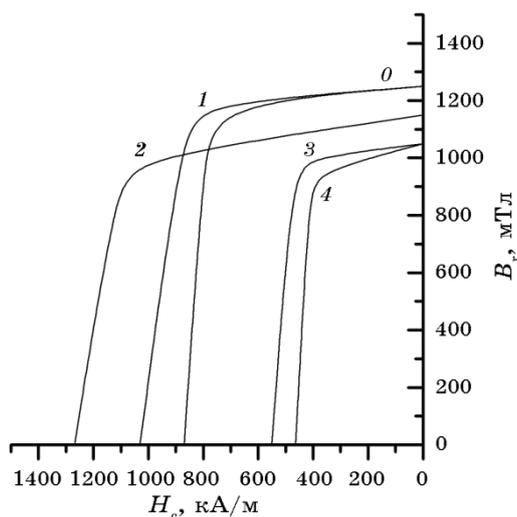


Рис. 1. Кривые размагничивания магнитов состава $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, легированных медью: 0 — исходный сплав, 1 — 0,7 ат.% Cu; 2 — 1,4 ат.% Cu; 3 — 2,1 ат.% Cu; 4 — 2,7 ат.% Cu.

Первоначально в работах [1, 7] проведены исследования с целью установления оптимальной концентрации меди в сплавах Nd–Fe–B для достижения максимальных значений H_{ci} и B_r .

Экспериментально установлено, что при добавлении меди от 0,7 до 1,7 ат.% в систему $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ значения H_{ci} повышается до 1257 кА/м, но при этом B_r снижается от 1,225 до 1,075 Тл (рис. 1).

При больших или меньших составах по меди характеристики магнитов H_{ci} и B_r значительно ухудшаются. Причиной увеличения коэрцитивной силы при легировании медью считается возникновение фазы типа NdCu по границам зёрен и в тройных стыках фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (рис. 2) [7].

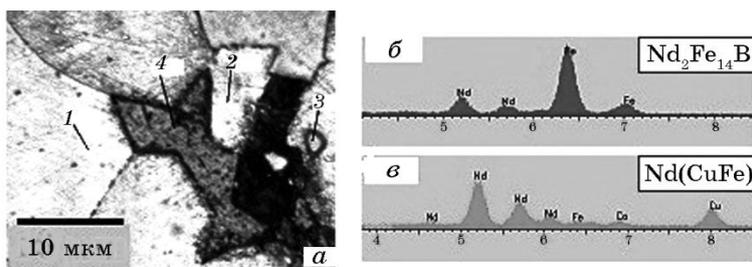


Рис. 2. а — микроструктура спечённого магнита состава $\text{Nd}_{15,74}\text{Fe}_{74,45}\text{B}_{7,72}\text{Cu}_{2,0}$ (ат.%); б, в — спектры характеристических излучений элементов фазовых составляющих: б — точка 1, в — точка 4 на рис (2, а).

В работах [1, 2] проведены исследования совместного влияния углеволокна и меди на магнитные свойства. Порошок меди и углеродные нити вводили в сплав после размола слитка $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$ с последующим компактированием и спеканием. Оказалось, что свойства магнитов существенно улучшились ($H_{ci} = 1140$ кА/м при 0,38–0,75 ат.% углеволокна) по сравнению с магнитами в которых содержится только углеволокно, но при этом прямоугольность петли гистерезиса ухудшается и на кривых размагничивания появляется перегиб, свидетельствующий о наличии в магнитах двух магнитожёстких фаз, в готовом магните $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (BC) с различной ориентацией в пространстве, анизотропной и изотропной. Произвольно ориентированная фаза образовалась в местах растворения углеволокна и в местах образования легкоплавкой эвтектики при 923 К. Из рисунка 3 следует, что добавление углеволокна более 0,1 ат.% приводит к ухудшению магнитных свойств сплавов.

Полученные экспериментальные данные позволили предположить, что введение Cu, C, Ti в виде порошков в анизотропные магниты на стадии ориентации частиц и компактирования дадут возможность установить их предельные значения в магнитах, а также определить режимы отжига для достижения максимальных H_{ci} и B_r . В результате проведённых экспериментов получены анизотропные постоянные магниты составов $\text{Nd}_{15,7}\text{Fe}_{74,83-x}\text{B}_{7,9}\text{Cu}_{0,13}\text{C}_x\text{Ti}_{1,3}$ ($x = 0,1-0,4$ ат.%) [3]. Рентгенофазовый анализ показал, что в состав магнитов входят основные фазы: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$, Nd. На ри-

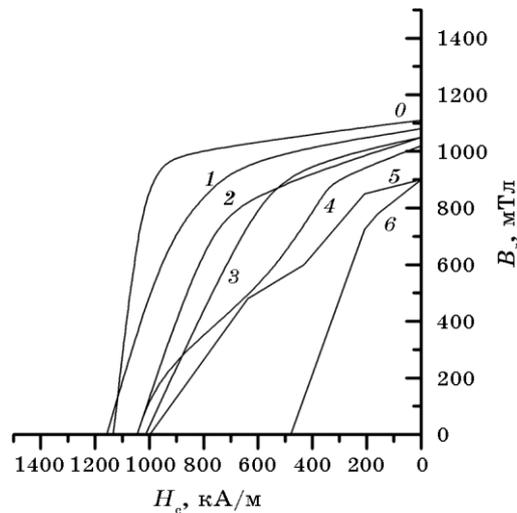


Рис. 3. Кривые размагничивания магнитов состава $\text{Nd}_{15,6}\text{Fe}_{74,4-x}\text{B}_{7,8}\text{Cu}_{2,0}\text{C}_x$, армированных углеволокном: 0 — исходный сплав, 1 — $x = 0,1$; 2 — $x = 0,2$; 3 — $x = 0,3$; 4 — $x = 0,4$; 5 — $x = 0,8$; 6 — $x = 0,9$ (ат.%)

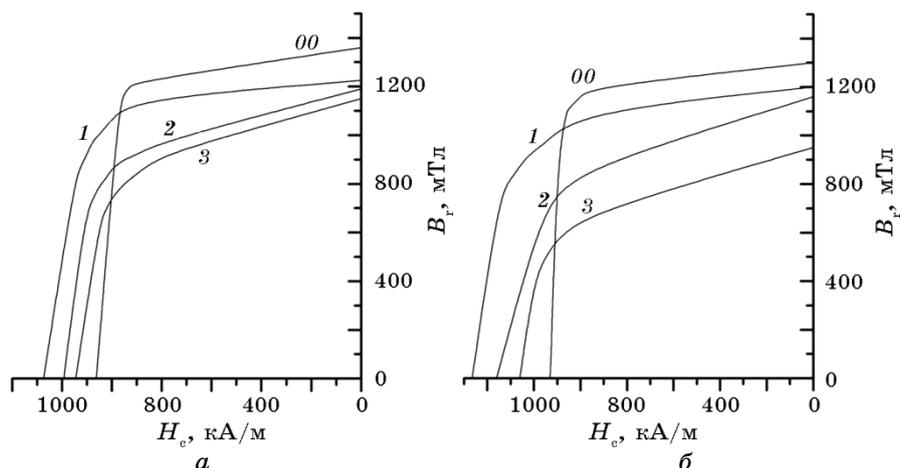


Рис. 4. Сравнение кривых размагничивания легированных магнитов состава $\text{Nd}_{15,7}\text{Fe}_{74,83-x}\text{B}_{7,9}\text{Cu}_{0,13}\text{Ti}_{1,3}\text{C}_x$: 00 — исходный сплав ($\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$); 1 — $x = 0,1$ ат.%; 2 — $x = 0,3$ ат.%; 3 — $x = 0,4$ ат.%. *a* — до термообработки; *б* — после термообработки при 923 К.

сунке 4, *a*, *б* приведены кривые размагничивания полученных магнитов в сравнении с магнитом «Неомах».

Из рисунка 4 видно, что коэрцитивная сила H_{ci} для сплава 1, легированного углеродом (0,1 ат.%), медью и титаном, как до отжига, так и после, превышает значения для исходного сплава («Неомах»), однако B_r незначительно снижается до 1,2 Тл и уменьшается прямоугльность петли.

На рисунке 5 приведены микроструктуры спечённых магнитов до отжига (*a*) и после отжига (*б*). Видно (рис. 5, *a*; табл. 1) что в местах, где присутствовали порошки титана и углерода образуются об-

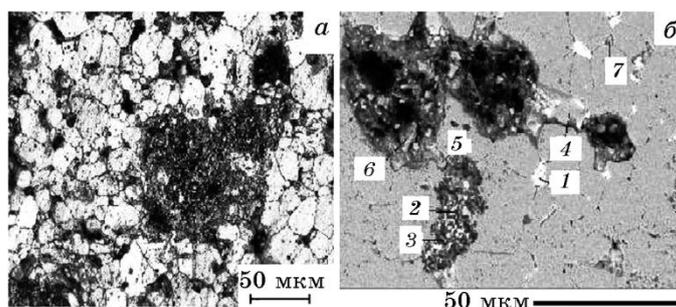


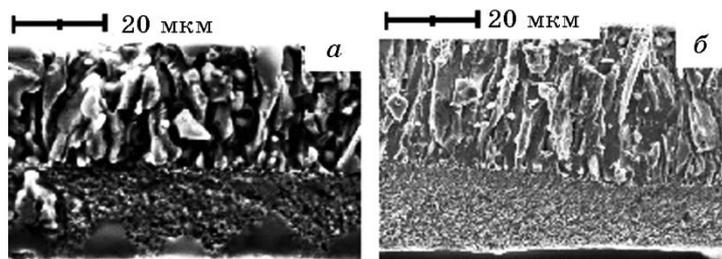
Рис. 5. Микроструктура спечённого анизотропного магнита, имеющего состав $\text{Nd}_{15,7}\text{Fe}_{74,83}\text{B}_8\text{Cu}_{0,13}\text{C}_{0,1}\text{Ti}_{1,3}$ (ат.%) : *a* — до термообработки; *б* — отожжённого при 1423 К.

ТАБЛИЦА 1. Фазовый состав отожжённого анизотропного магнита состава $\text{Nd}_{15,7}\text{Fe}_{74,83}\text{B}_8\text{Cu}_{0,13}\text{C}_{0,1}\text{Ti}_{1,3}$ (ат. %).

№	Содержание элементов, ат. %				Фаза
	Nd	Fe	Cu	Ti	
1	82,5	9,8	7,73	–	Nd
2	30,4	38,9	6,7	24,0	
3	10,7	8,1	–	81,1	$\text{Nd}_{10,7}\text{Fe}_{8,1}\text{Ti}_{81,1}$
4	11,7	88,2	–	–	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
5	75,5	24,5	–	–	Nd
6	29,9	70,1	–	–	
7	75,5	24,5	–	–	Nd

ласти со сложными эвтектическими структурами, которые являются рассеивающими областями, а, следовательно, являются причиной снижения значений B_r .

В дальнейшем методику приготовления сплавов системы Nd–Fe–B и магнитов на их основе изменили [1, 3], в первом случае элементы медь и углерод, а во втором — медь, углерод и титан добавили в сплав в виде порошков на стадии приготовления сплавов. После выплавки полученные сплавы $\text{Nd}_{15,1}\text{Fe}_{76,0-x}\text{B}_{6,6}\text{C}_x\text{Cu}_{2,0}$ ($x = 0,1-1,0$ ат. %) и $\text{Nd}_{15,2}\text{Fe}_{75,4-x}\text{B}_{6,7}\text{C}_x\text{Cu}_{0,13}\text{Ti}_{1,3}$ ($x = 0,1-1,0$ ат. %) подвергали закалке из жидкого состояния (ЗЖС). Полученные плёнки (ленты) подвергались комплексным (металлографическим, рентгенографическим, микрорентгеноспектральным) исследованиям. Установлено, что плёнки, полученные в результате закалки из жидкого состояния, являются аморфными или аморфно-кристаллическими. На рисунке 6 приведены типичные микроструктуры тонких плёнок состава $\text{Nd}_{15,1}\text{Fe}_{76,0-x}\text{B}_{6,6}\text{C}_x\text{Cu}_{2,0}$ ($x = 0,1$ ат. % ; $x = 0,4$ ат. %), в которых чётко проявляются две зоны: аморфная со стороны охлаждающей

**Рис. 6.** Микроструктура плёнок состава $\text{Nd}_{15,1}\text{Fe}_{76,0-x}\text{B}_{6,6}\text{Cu}_{2,0}\text{C}_x$ в режиме вторичных электронов (а) $x = 0,1$ ат. %, (б) $x = 0,4$ ат. %.

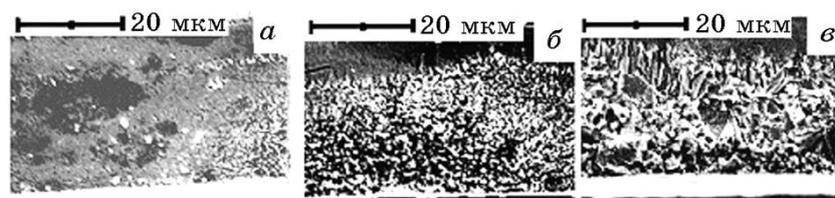


Рис. 7. Микроструктура плёнок сплава $\text{Nd}_{15,2}\text{Fe}_{75,4-x}\text{B}_{6,7}\text{C}_x\text{Cu}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}$: a — 0,3 ат.%, b — 0,4 ат.%, c — 0,5 ат.%.

поверхности и зона столбчатых кристаллов, со стороны свободной неохлаждаемой поверхности.

Рентгенофазовый анализ показал, что в чешуйках, полученных в условиях неравновесной кристаллизации, фазовый состав изменился по сравнению с составом исходных слитков, кроме аморфной, присутствуют фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$, Nd-чистый, а также фаза, которую в работе идентифицировали как фазу NdCu_2 , существующую в равновесной системе Nd–Cu при 66 ат.% Cu. Это конгруэнтный интерметаллид с явно выраженным куполом, с температурой плавления 1013 К, структурный тип *Imma* (74), параметры решётки, $a = 0,4384$ нм, $b = 0,7096$ нм, $c = 0,7417$ нм [8].

На рисунке 7 приведены микроструктуры плёнок состава $\text{Nd}_{15,2}\text{Fe}_{75,4-x}\text{B}_{6,7}\text{C}_x\text{Cu}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}$: a — $x = 0,3$ ат.%, b — $x = 0,4$ ат.%, в котором на стадии выплавки введён порошковый титан (1,3 ат.%). Из рисунка видно, что зона столбчатых кристаллов, которая характерна для сплавов без титана (рис. 6) превратилась в зону равноосных кристаллов с размерами от 1 до 5 мкм. Наиболее вероятно, что титан проявляет свои модифицирующие свойства [3, 9], потому в процессе охлаждения происходит зарождение первичных кристаллов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ непосредственно из жидкости.

Рентгенографически установлено, что в плёнках с титаном состава $\text{Nd}_{15,2}\text{Fe}_{75,4-x}\text{B}_{6,7}\text{C}_x\text{Cu}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}$ ($x = 0,1$ – $1,0$ ат.%), как до отжига, так и после, помимо аморфной и фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$, Nd, присутствует также сложная фаза с медью, неодимом и железом, изоструктурная фазе NdCu_2 .

Неотожжённые и отожжённые продукты закалки обоих сплавов были использованы для приготовления изотропных постоянных магнитов (магнитопластов) с коэффициентом заполнения 0,5. Магнитометрические исследования показали (рис. 8, 9), что, как в случае образцов с углеродом и медью, так и в случае образцов с углеродом, медью и титаном, получены значения магнитных свойств практически одного порядка.

В дальнейшем полученные плёнки (чешуйки) приведённых составов с Ti использовали для исследования влияния давления на структурно-фазовый состав и свойства спечённых компактов. Для

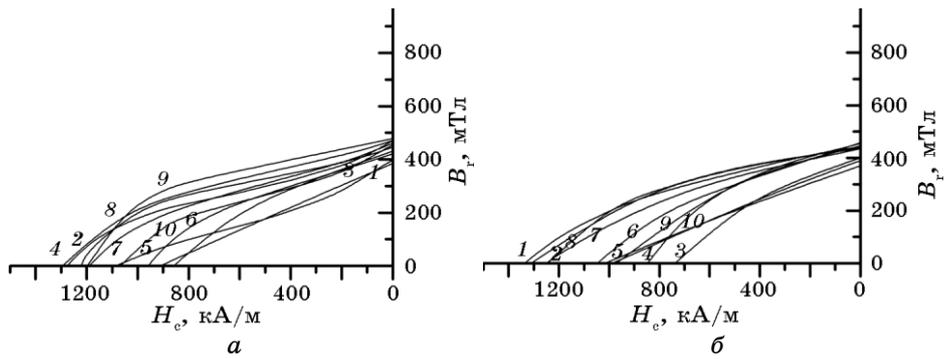


Рис. 8. Кривые размагничивания магнитопластов, обладающих составом $Nd_{15,1}Fe_{76,0-x}B_{6,6}C_xCu_{2,0}$ ($x = 0,1-1,0$ ат.% с интервалом 0,1 ат.%): *a* — до термообработки; *б* — после термообработки.

исследования выбраны сплавы на основе системы Nd-Fe-B, легированные медью, титаном и углеродом $Nd_{15,2}Fe_{75,4-x}B_{6,7}C_xCu_{1,3}Ti_{1,3}$, ($x = 0,1-0,8$ ат.%). Элементы Cu и Ti являются поверхностно активными и согласно результатам предыдущих исследований способствуют увеличению коэрцитивной силы и остаточной индукции [1, 2, 3, 7].

Для получения спечённых компактов, продукты закалки (чешуйки) помещали в пресс-форму, изготовленную из нержавеющей стали 12X18H10T. Пресс-форму помещали под механический пресс, где проводилось уплотнение чешуек под давлением от 0,5 МПа до 12 МПа. С помощью болтов (30ХГСА) пресс-форма фикси-

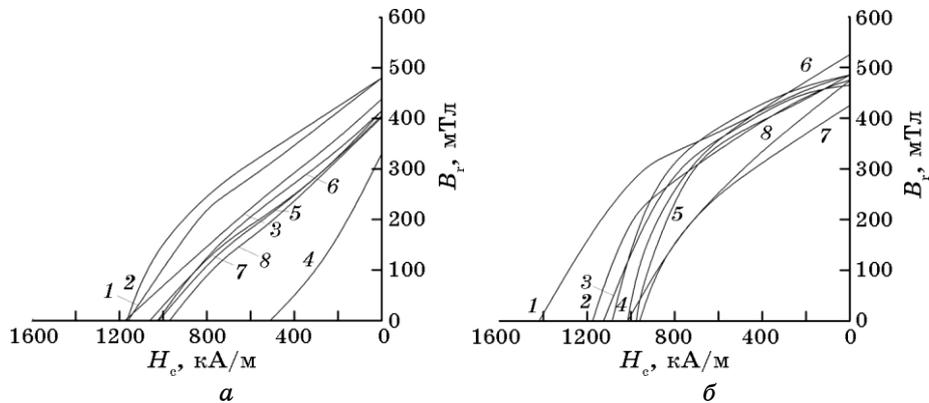


Рис. 9. Кривые размагничивания магнитопластов, обладающих составом $Nd_{15,2}Fe_{75,4-x}B_{6,7}C_xCu_{1,3}Ti_{1,3}$: 1 — $x = 0,1$ ат.%; 2 — $x = 0,3$ ат.%; 3 — $x = 0,4$ ат.%; 4 — $x = 0,5$ ат.%; 5 — $x = 0,7$ ат.%; 6 — $x = 0,8$ ат.%; 7 — $x = 0,9$ ат.%; 8 — $x = 1,0$ ат.%: *a* — до термообработки; *б* — после термообработки.

ровалась в сжатом состоянии и после этого помещалась в вакуумную печь для спекания чешуек. Как видно, материал пресс-формы и болтов подобран таким образом, чтобы за счёт разницы коэффициентов линейного расширения создавалось дополнительное давление на материал компакта (плёнки, чешуйки) в процессе спекания. Используя закон Гука и известные коэффициенты линейного расширения материалов [10], из которых изготовлена пресс-форма и болты, применяя метод конечных элементов и математический алгоритм в программе ANSYS, были проведены расчёты дополнительного давления на однородный и изотропный материал Nd-Fe-V, возникающего при нагреве в вакууме от комнатной температуры до температуры 1200 К. Максимальное давление 895,8 МПа может быть получено при температуре 673 К, при дальнейшем увеличении температуры от 679 К до 1193 К давление незначительно уменьшается, но остаётся на уровне 860 МПа [4]. Таким образом, давление на образец, полученное за счёт различных коэффициентов линейного расширения пресс-формы и болтов может достичь $\approx 0,9$ ГПа, что можно отнести к высокому давлению [11].

Используя суммарный эффект давления, первичного уплотнения под механическим прессом, и дополнительного давления, исследовалась структура, фазовый состав и магнитные свойства спечённых компактов.

Микроструктура компактов, полученных при начальных давлениях $P_1 = 0,5$ МПа, $P_2 = 3$ МПа, $P_3 = 9,5$ МПа, с последующим спеканием при $T = 1323$ К (общее давление составило $0,9$ ГПа + P_i МПа), очень неоднородна и приведена на рис. 10, а–в. Как видно из рисунка, в образцах встречаются частички белого цвета, их размеры составляют от 0,2 мкм до 40 мкм. С увеличением первоначального давления плотность и однородность компактов возрастают (величина усадки компакта уменьшается).

В компакте, который был получен при начальном давлении 9,5 МПа (рис. 10, в), чешуйки спеклись с образованием по границам пластин частиц белого цвета, которые рентгенографически идентифицируются как фаза NdCu₂ [4]. В участках, которые имели аморфную структуру до спекания (рис. 10, в), средний размер зёрен

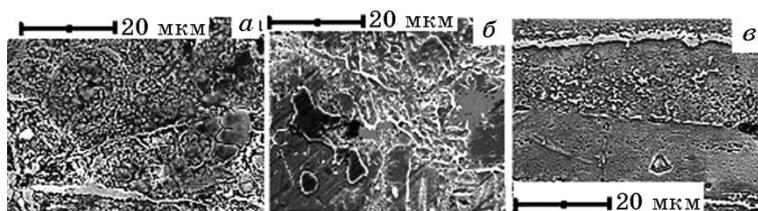


Рис. 10. Микроструктура компактов спечённых при различных начальных давлениях: а — $P_1 = 0,5$ МПа, б — $P_2 = 3$ МПа, в — $P_3 = 9,5$ МПа.

фазы NdCu_2 составляет 0,35 мкм.

Из вышеизложенного следует, что с увеличением первичного давления, при котором проходит компактирование в пресс-форме с последующим спеканием (при постоянных температуре и времени спекания), во-первых, плотность первичного компакта растёт, а во-вторых, распределение частиц по размерам фазы белого цвета (NdCu_2) смещается в сторону меньших размеров, однако вероятность существования частиц с размерами больше 0,05 мкм остаётся большой, даже в компактах с аморфными чешуйками (рис. 10, в).

Для уточнения фазового состава в работе [4] проведён локальный химический анализ компактов в электронном микроскопе JEOL JSM-6360LA. Изучено распределение элементов по поверхности (рис. 11). Места с высокой концентрацией элементов характеризуются наибольшим насыщением цвета (тёмный). Наиболее ярко это проявляется на образцах, полученных под давлением 9,5 МПа + 0,9 ГПа. На микрофотографиях (рис. 11, в, з, е) видно, что в местах высокой концентрации меди наблюдается также высокая концентрация неодима и титана. Этот факт свидетельствует о том, что фаза белого цвета является сложной и содержит в себе Nd, Cu, Ti, а железо в её составе практически отсутствует (рис. 11, д). Как указывалось ранее, рентгеноструктурный анализ показал, что в состав каждого компакта входят фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Nd, $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ и NdCu_2 .

Количественное содержание элементов в различных областях спечённого компакта приведено в табл. 2. Видно, что состав участков 1 и 3 на рис. 11, а соответствует фазе NdCu_2 , участков 4, 5 — основной магнитной фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, участка 2 — чистому Nd.

В работе [4] исследована зависимость коэрцитивной силы для

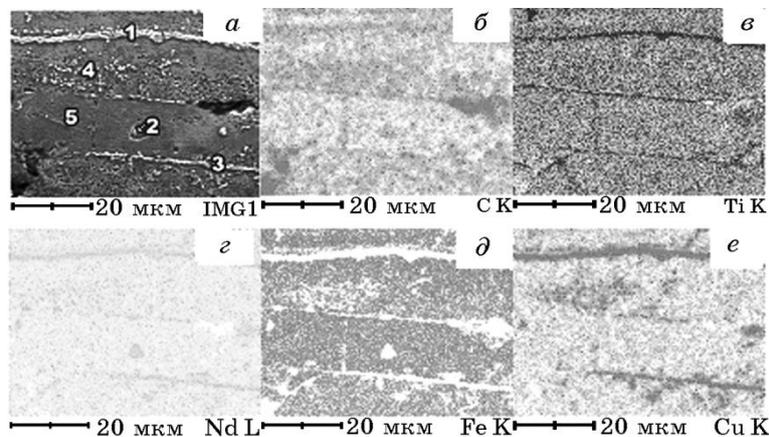


Рис. 11. Микроструктура компакта, спечённого при 9,5 МПа в режиме вторичных электронов (а), излучения K_α -углерода (б), K_α -титана (в), L_α -неодима (з), K_α -железа (д), K_α -меди (е).

ТАБЛИЦА 2. Фазовый состав компакта, спечённого под давлением 9,5 МПа (см. рис.11, а, т. 1–5).

№	Содержание элементов, ат. %					Фаза
	Nd	Fe	C	Cu	Ti	
1	30,68	0,06	10,74	49,88	8,64	NdCu ₂
2	89,18	4,21	5,17	1,25	0,19	Nd
3	28,38	0,28	9,92	55,27	6,15	NdCu ₂
4	13,81	77,66	5,86	1,37	1,3	Nd ₂ Fe ₁₄ B
5	14,29	78,45	6,12	0	1,14	Nd ₂ Fe ₁₄ B

компактов, спечённых при температуре 1323 К от значения начального давления с учётом добавки за счёт различных коэффициентов линейного расширения пресс-формы и болтов, которое может достигать 900 МПа. Исследования показали, что коэрцитивная сила при прессовании компакта под давлением 0,5 МПа составляет 160 кА/м, а при увеличении давления до 9,5 МПа практически не увеличивается и составляет 200 кА/м. Прежде всего, необходимо обратить внимание на структуру компактов, полученных после спекания (рис. 10). Из рисунков видно, что зёрнистая структура в образце ещё не сформировалась. Отсутствует огранка фазы Nd₂Fe₁₄B, нет чётких границ. Частицы фазы NdCu₂ ($\delta > 0,05$ мкм) располагаются как в центральной части плёнок, так и по границам. Поэтому, в соответствии с теорией Кондорского [12], частицы размером $\delta > 0,05$ мкм не могут препятствовать движению границ доменов, ширина которых для сплавов Fe₇₆Nd₁₆B₈ $\rho = 4-7$ нм [13]. В то же время известно, что частицы, которые соизмеримы с шириной границ доменов, представляют собой препятствие для её движения, что в свою очередь приводит к увеличению коэрцитивной силы. Чем больше концентрация таких частиц, тем более явно выражен пиннинг-эффект.

Следовательно, для увеличения коэрцитивной силы необходимо добиться такого структурного состояния, в котором размеры фазы NdCu₂ были бы сравнимы с шириной границ доменов. Для этого увеличили давление прессования образца до 12 МПа, а температуру спекания снизили с 1323 К до 1013 К в область существования легкоплавкой тройной эвтектики и продлили время спекания до 5400 секунд для того, чтобы получить высокую концентрацию частиц измельчённой фазы NdCu₂ $\delta < 0,05$ мкм.

Микроструктура компакта, полученного при $T = 1013$ К и $\tau = 5400$ с, приведена на рис. 12, а, б. Из рисунка 12, б (табл. 3) видно, что в образце присутствует фаза NdCu₂ (белые области), а также ямки травления (рис. 12, а), свидетельствующие о высокой концен-

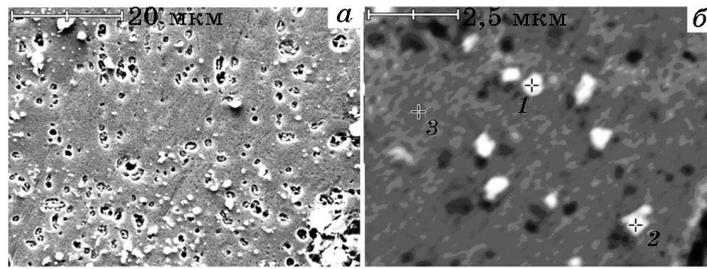


Рис. 12. Микроструктура компакта состава $\text{Nd}_{15,2}\text{Fe}_{74,9}\text{B}_{6,7}\text{C}_{0,5}\text{Cu}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}$, спечённого при начальном давлении 12 МПа, температуре 1013 К на протяжении одного часа.

трации дефектов кристаллического строения в образце.

Вместе с тем, из рис. 12, б видно, что размер частиц фазы NdCu_2 , которые присутствуют в спечённом образце, полученном при вышеуказанных условиях, уменьшился до 0,1 мкм по сравнению со средним размером 0,35 мкм для предыдущих условий спекания (рис. 10). Экспериментально установлено, что распределение по размерам подчиняется закону Гаусса [14], поэтому следует ожидать, что в образце присутствуют частицы фазы NdCu_2 (сферической формы) значительно меньшего размера ($< 0,05$ мкм). Наличие таких частиц должно привести к значительному росту коэрцитивной силы.

В дальнейшем для определения магнитных свойств, полученные компакты сплавов $\text{Nd}_{15,2}\text{Fe}_{75,4-x}\text{C}_x\text{B}_{6,7}\text{Cu}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}$ ($x = 0,3-0,8$ ат.%), дробились в шаровой мельнице и из порошков изготавливались магнитопласты по традиционной технологии. Определение магнитных свойств осуществлялось по кривым размагничивания (рис. 13). Как видно из рисунка 13, коэрцитивная сила магнитопластов, изготовленных из компактов, спечённых при пониженной температуре спекания $T = 1013$ К и начальном давлении $P = 12$ МПа, резко возросла, по сравнению с предыдущим режимом спекания, и достигает значений от 900 до 1350 кА/м при остаточной индукции 0,6–0,8 Тл.

ТАБЛИЦА 3. Локальный химический анализ компакта, спечённого при начальном давлении 12 МПа (т. 1, 2, 3 на рис. 12, б).

№	Содержание элементов, ат. %					Фаза
	Ti	Fe	Cu	Nd	C	
1	5,4	2,24	51,4	31,67	9,29	NdCu_2
2	2,23	0,67	60,64	30,98	5,48	NdCu_2
3	2,5	75,1	6,5	11,86	4,04	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

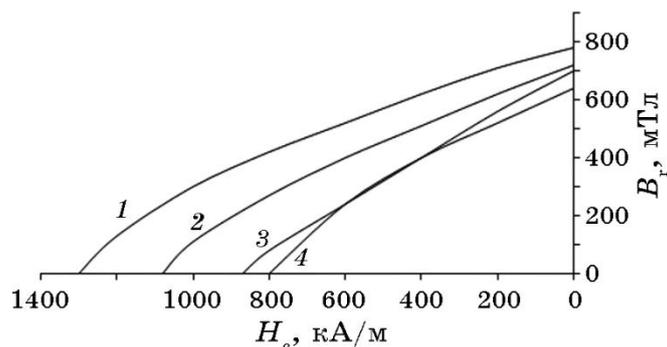


Рис. 13. Кривые размагничивания магнитопластов состава: № 1 — 0,1 ат.%, № 2 — 0,3 ат.%, № 3 — 0,5 ат.%, № 4 — 0,8 ат.%.

На рисунке 14 представлена сводная зависимость H_{ci} от концентрации углерода в исходном сплаве. Приведены данные работ [3, 4], из них видно, что максимум коэрцитивной силы приходится на состав 0,1–0,3 ат.% С.

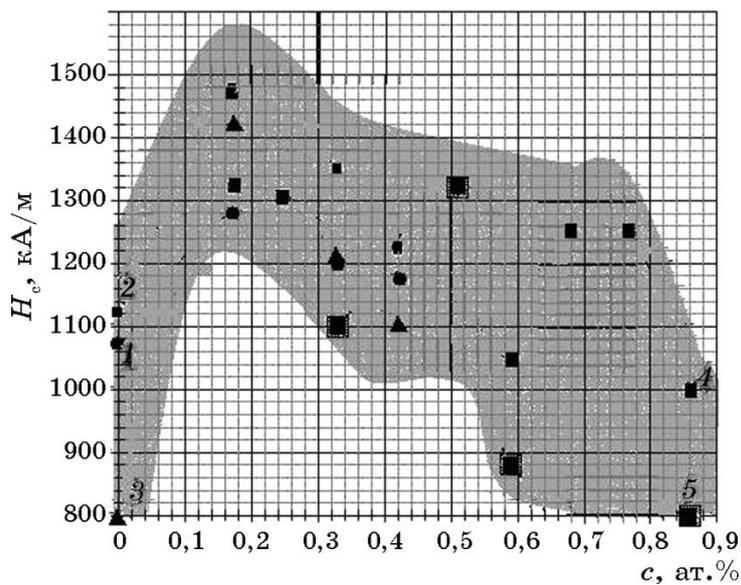


Рис. 14. Зависимость H_{ci} от концентрации углерода: 1 — анизотропные магниты до ТО, легированные Cu, C, Ti; 2 — анизотропные магниты после ТО, легированные Cu, C, Ti; 3 — магнитопласты после ТО, легированные Cu, C, Ti; 4 — магнитопласты после ТО, легированные Cu, C; 5 — магнитопласты из компактов, спечённых при начальном давлении 12 МПа, состава $Nd_{15,2}Fe_{75,5-x}C_xB_{6,6}Cu_{1,57}Ti_{1,38}$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализируя полученные результаты можно оценить влияние легирующих элементов Cu, Ti, C на структуру и фазовый состав сплавов Nd–Fe–B и как следствие на свойства готовых постоянных магнитов.

В первую очередь в сплаве, содержащем от 1,5 до 2,0 ат. % меди, образуется равновесная промежуточная фаза Nd(CuFe) в тройных стыках основной фазы Nd₂Fe₁₄B, и в тех же местах сосредоточена тройная эвтектика, составляющие фазы которой могут становиться источником доменов обратной намагниченности. Таким образом, неферромагнитная фаза типа Nd(CuFe) (рис. 2) является прослойкой между зёрнами фазы Nd₂Fe₁₄B, а также изолирует составляющие тройной эвтектики от зёрен основной фазы и, как следствие, затрудняет зарождение доменов обратной намагниченности. В результате коэрцитивная сила постоянного магнита значительно возрастает по сравнению с исходным Fe₇₆Nd₁₆B₈ и достигает значений 1260 кА/м, а $B_r = 1,2-1,3$ Тл несколько снижается, на 0,1–0,2 Тл.

Попытка армировать магниты углеродными нитями не привела к успеху, даже в случае совместного использования углеродных нитей и порошковой меди (рис. 3). В то же время подмешивание порошков меди, углерода и титана в порошки состава Fe₇₆Nd₁₆B₈ на стадии ориентации и компактирования позволили достичь высоких значений $H_{ci} = 1200$ кА/м и $B_r = 1,2-1,3$ Тл.

В случае быстрой закалки из жидкого состояния при получении аморфно-кристаллических структур фаза Nd₂Fe₁₄B кристаллизуется непосредственно из жидкости, минуя равновесное превращение. Кроме фазы Nd₂Fe₁₄B в данном сплаве образуется фаза типа NdCu₂, которая существует в системе Nd–Cu при атомном составе Cu + 33 ат. % Nd [8], но в исследуемом сплаве содержание меди не превышает 1,6 ат. %, поэтому фаза NdCu₂, в соответствии с равновесной диаграммой состояния, не может кристаллизоваться в данном сплаве. Следует рассмотреть причину образования фазы NdCu₂ в сплаве с низким содержанием меди. Известно, что в системе Fe–Cu при определённых условиях (наличие углерода свыше 0,3 ат. %) может возникнуть полное расслоение в жидкости [15]. Поэтому вероятность существования микрообластей, обогащённых медью в жидком сплаве, велика, так как углерод стабилизирует области несмешиваемости меди с основным элементом сплава, железом. Следовательно, при быстрой закалке сплава из жидкого состояния, интерметаллид NdCu₂ может быть получен как метастабильная фаза, на основе микрогруппировок, обогащённых медью и другими элементами. Следуя И. С. Мирошниченко [16], фазу NdCu₂ можно назвать фазой с ограниченной метастабильностью.

В условиях высокого давления возникают напряжения, которые

ускоряют диффузионные процессы в образце [17, 18]. Таким образом, с одной стороны осуществляется объёмный рост фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и NdCu_2 , но при этом устойчивость их будет высокой, поскольку легирование и давление смещает точки фазового равновесия в область высоких температур согласно закону Клапейрона–Клаузиуса. Как видно из рис. 10, *а, б, в*, размер фазы NdCu_2 , при увеличении первичного давления от 0,5 до 9,5 МПа, изменяется незначительно и составляет в среднем 0,35 мкм.

Повышение давления прессования и снижение температуры спекания до температуры тройной легкоплавкой эвтектики, а также уменьшения времени спекания практически не повлияет на скорость зарождения, но в то же время снизит скорость роста фаз. Поэтому выбраны новые условия прессования и спекания ($T = 1023 \text{ K}$, $t = 1,5$ часа), которые привели к тому, что средний размер фазы NdCu_2 уменьшается (рис. 12), поэтому коэрцитивная сила компактов выросла на порядок — от 160 кА/м до 1300 кА/м. Наряду с этим в аморфной составляющей плёнок при нагреве в процессе спекания происходит кристаллизация фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и NdCu_2 . Так как аморфная составляющая представляет собой неупорядоченную структуру, то в условиях высоких давлений плотность несовершенств в плёнках стремится к максимуму. В этих условиях ускоряется перенос легирующих элементов, — углерода, меди и титана, — в зону скопления несовершенств. Достигая критических размеров, эти скопления, обогащённые легирующими элементами, также становятся препятствием смещению границ доменов.

Таким образом, углерод оказывает двойное влияние на свойства сплавов $\text{Nd}_{15,2}\text{Fe}_{75,4-x}\text{C}_x\text{B}_{6,7}\text{Cu}_{1,3}\text{Ti}_{1,3}$ ($x = 0,3-0,8$ ат.%). С одной стороны, в присутствии углерода (0,3–0,8 ат.%) в жидком сплаве образуются микрообласти, обогащённые медью, на базе которых при закалке из жидкого состояния зарождаются кристаллы NdCu_2 . С другой стороны, при кристаллизации аморфной составляющей, в условиях высокого давления, образуются области несовершенств, в которые диффундируют легирующие элементы — углерод, медь, титан. Микрообласти, достигая критических размеров, становятся препятствием смещению границ доменов. И в первом, и во втором случае активно проявляется пиннинг-эффект.

4. ВЫВОДЫ

В сплаве $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$, легированном медью в количестве 1–4 ат.%, образуется сложный интерметаллид $\text{Nd}(\text{FeCu})$, изоструктурный равновесной промежуточной фазе NdCu (тип *Pnma*), препятствующий зарождению доменов обратной намагниченности на границах зёрен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Показано, что при легировании сплава $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$ медью в коли-

честве 1,0–2,0 ат.%, коэрцитивная сила H_{ci} увеличивается от 900 до 1260 кА/м, потокосцепление W увеличивается от 57,5 до 59,5 мВб, а при содержаниях меди больше 2,0 ат.% коэрцитивная сила и потокосцепление уменьшаются, при этом остаточная индукция B_r в исследованном интервале концентраций незначительно снижается от 1,25 до 1,15 Тл.

Закалка сплавов на основе $Nd_{15,2}Fe_{75,4-x}C_xB_{6,7}Cu_{1,3}Ti_{1,3}$ ($x = 0,3-0,8$ ат.%) из жидкого состояния приводит к формированию фаз с ограниченной метастабильностью $Nd_2Fe_{14}B$ и $NdCu_2$, минуя равновесные реакции.

Титан, как классический модификатор, приводит к резкому измельчению структуры первичных кристаллов, а также способствует зарождению и кристаллизации сложной фазы на основе меди.

Спекание закалённых чешуек сплавов, в условиях высокого давления $\approx 0,9$ ГПа, при температуре 1323 К способствует объёмному росту фазы $NdCu_2$, но не приводит к её распаду, что в свою очередь негативно влияет на величину коэрцитивной силы и остаточной индукции компактов (H_{ci} и B_r).

При снижении температуры спекания от 1323 до 1013 К в условиях высокого давления, процесс роста метастабильных фаз замедляется, что позволяет получить в компакте наноразмерные образования фазы $NdCu_2$, которые препятствуют смещению границ доменов и, как следствие, повышению значения коэрцитивной силы на порядок ($H_{ci} = 1350$ кА/м), а остаточной индукции почти в 2 раза ($B_r = 0,8$ Тл).

В условиях высокого давления максимум коэрцитивной силы приходится на состав с углеродом $x = 0,30-0,51$ ат.%, за счёт максимальной диффузии углерода, меди и титана в области несовершенств и создания препятствий смещению границ доменов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Брехаря, В. В. Савин, А. М. Бовда, В. А. Бовда, Л. В. Онищенко, Е. А. Харитонова, В. В. Выставкина, А. П. Шпак, *Металлофиз. новейшие техн.*, **28**, № 3: 383 (2006).
2. G. Brekharya, V. Savin, A. Bovda, V. Bovda, and E. Kharitonova, *18th Workshop on High Performance Magnets & Their Applications (HPMA'04) (Annecy, France, 2004)*, vol. 1, p. 167.
3. G. Brekharya, E. Kharitonova, A. Bovda, and V. Bovda, *Proceedings of the 21st of the Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and Their Application (Bled, Slovenia, 2010)*, p. 236.
4. Г. П. Брехаря, Т. В. Гуляева, О. А. Харитонова, Т. І. Прибора, *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*, № 1: 23 (2013).
5. Г. П. Брехаря, О. А. Харитонова, В. В. Виставкіна, *Вісник Львівського університету*, **39**: 127 (2006).
6. R. S. Mottram, A. J. Williams, and I. R. Harris, *J. Magn. and Magn. Mater.*,

- 234: 80 (2001).
7. Г. П. Брехаря, Е. А. Харитонова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 3: 367 (2013).
 8. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник* (ред. Н. П. Лякишев) (Москва: Машиностроение: 1996), т. 1; idem (Москва: Машиностроение: 1997), т. 2; idem (Москва: Машиностроение: 2000), т. 3.
 9. А. Г. Савченко, В. П. Менушенков, А. С. Лилеев, *Металлы*, № 1: 108 (1996).
 10. *Справочник по авиационным материалам* (Москва: ВИАМ: 1965), т. 1.
 11. Л. Ф. Верецагин, *Твердое тело при высоком давлении* (Москва: Наука: 1981).
 12. К. Н. J. Buschow, *New Permanent Magnet Materials* (Amsterdam: North-Holland: 1986).
 13. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
 14. Г. П. Брехаря, Т. В. Гуляева, Т. В. Калниш, *Вісник Дніпропетровського університету, сер. Фізика. Радіоелектроніка. Вып. 17, 18*, № 2.: 92 (2010).
 15. М. Хансен, К. Андерко, *Структуры двойных сплавов* (Москва: Металлургия: 1962), т. 2.
 16. И. С. Мирошниченко, *Закалка из жидкого состояния* (Москва: Металлургия: 1982).
 17. П. Шьюмон, *Диффузия в твердых телах* (Москва: Металлургия: 1966).
 18. А. Е. Дуров, А. Е. Майер, *Вестник Челябинского государственного университета. Физика. Вып. 12*, № 39 (254): 48 (2011).

REFERENCES

1. G. P. Brekharya, V. V. Savin, A. M. Bovda, V. A. Bovda, L. V. Onishenko, E. A. Kharitonova, V. V. Vystavkina, and A. P. Shpak, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **28**, No. 3: 383 (2006) (in Russian).
2. G. Brekharya, V. Savin, A. Bovda, V. Bovda, and E. Kharitonova, *18th Workshop on High Performance Magnets & Their Applications (HPMA'04) (Annecy, France, 2004)*, vol. 1, p. 167.
3. G. Brekharya, E. Kharitonova, A. Bovda, and V. Bovda, *Proceedings of the 21st of the Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and Their Application (Bled, Slovenia, 2010)*, p. 236.
4. G. P. Brekharya, T. V. Gulyayeva, O. A. Kharitonova, and T. I. Pribora, *Novi Materialy i Tekhnologii v Metalurgii ta Mashynobuduvanni*, No. 1: 23 (2013) (in Ukrainian).
5. G. P. Brekharya, O. A. Kharitonova, and V. V. Vystavkina, *Visnyk L'vivs'kogo Universytetu*, **39**: 127 (2006) (in Ukrainian).
6. R. S. Mottram, A. J. Williams, and I. R. Harris, *J. Magn. and Magn. Mater.*, **234**: 80 (2001).
7. G. P. Brekharya and E. A. Kharitonova, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **35**, No. 3: 367 (2013) (in Russian).
8. *Diagrammy Sostoyaniya Dvoynykh Metallicheskiykh Sistem: Spravochnik* (Ed. N. P. Lyakishev) (Moscow: Mashinostroenie: 1996), vol. 1; idem (Moscow: Mashinostroenie: 1997), vol. 2; idem (Moscow: Mashinostroenie: 2000), vol. 3 (in Russian).

9. A. G. Savchenko, V. P. Menushenkov, and A. S. Lilejev, *Metally*, No. 1: 108 (1996) (in Russian).
10. *Spravochnik po Aviatsionnym Materialam* (Moscow: VIAM: 1965), vol. 1 (in Russian).
11. L. F. Vereshchagin, *Tvyordoye Telo pri Vysokom Davlenii* (Moscow: Nauka: 1981) (in Russian).
12. K. H. J. Buschow, *New Permanent Magnet Materials* (Amsterdam: North-Holland: 1986).
13. S. V. Vonsovskiy, *Magnetizm* (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
14. G. P. Brekharya, T. V. Gulyayeva, and T. V. Kalnysh, *Visnyk Dnipropetrovskogo Universytetu. Fizyka. Radioelektronika. Vyp. 17, 18*, No. 2: 92 (2010) (in Ukrainian).
15. M. Hansen and K. Anderko, *Struktury Dvoynykh Splavov* (Moscow: Metallurgizdat: 1962), vol. 2 (Russian translation).
16. I. S. Miroschnichenko, *Zakalka iz Zhidkogo Sostoyaniya* (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
17. P. Shewmon, *Diffuziya v Tvyordykh Telakh* (Moscow: Metallurgiya: 1966) (Russian translation).
18. A. E. Durov and A. E. Mayer, *Vestnik Chelyabinskogo Gosudarstvennogo Universyteta. Fizika. Vyp. 12*, No. 39 (254): 48 (2011) (in Russian).