

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 61.05.cp, 61.66.Dk, 75.50.Ww, 75.60.-d, 81.20.Ev, 81.30.Bx, 81.40.Ef

### Влияние меди на свойства постоянных магнитов, изготовленных на основе сплава $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$

Г. П. Брехаря, Е. А. Харитоновна\*

*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*

В работе исследовано влияние добавок меди в исходный сплав на структуру, фазовый состав и магнитные свойства постоянных магнитов, изготовленных на основе системы Nd–Fe–B. Постоянные магниты получали традиционным порошковым методом. Медь в количестве от 1 до 4 ат. % вводилась в сплав на стадии выплавки. Металлографические, рентгеноструктурные и рентгеноспектральные исследования показали, что фазовый состав полученных магнитов с медью отличается от фазового состава сплава  $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$  («Neomax»). В магнитах с медью присутствуют фазы:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  (Nd-rich), а также интерметаллид  $\text{Nd}(\text{FeCu})$ , изоструктурный равновесному  $\text{NdCu}$  (*Pnma*). Легирование сплава медью приводит к изменению параметров решётки  $a$ ,  $c$  и  $c/a$  фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Коэрцитивная сила  $H_{ci}$  и потокосцепление  $W$  магнитов при увеличении содержания меди до 2 ат. % возрастают. Величина  $H_{ci}$  достигает 1260 кА/м, а  $W$  — 58,9 мВб. При увеличении содержания меди больше 2 ат. %  $H_{ci}$  и  $W$  проходят через максимум и снижаются. В этом же интервале концентраций от 1 до 4 ат. % меди происходит незначительное снижение  $B_r$  от 1,25 Тл до 1,15 Тл.

У роботі досліджено вплив добавок міді у вихідний стоп на структуру, фазовий склад і магнетні властивості постійних магнетів, виготовлених на основі системи Nd–Fe–B. Постійні магнети одержували традиційною порошковою методою. Мідь у кількості від 1 до 4 ат. % вводилася в стоп на стадії витоплення. Металографічні, рентгеноструктурні і рентгеноспектральні дослідження показали, що фазовий склад одержаних магнетів з міддю відрізняється від фазового складу стопу  $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$  («Neomax»). У магнетях з міддю присутні фази:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  (Nd-rich), а також інтерметалід  $\text{Nd}(\text{FeCu})$ , ізоструктурний рівноважному  $\text{NdCu}$  (*Pnma*). Ле-

гування стопу міддю призводить до зміни параметрів ґратниці  $a$ ,  $c$  і  $c/a$  фази  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Коерцитивна сила  $H_{ci}$  і потокозчеплення  $W$  магнетів при збільшенні вмісту міді до 2 ат. % зростають. Величина  $H_{ci}$  сягає 1260 кА/м, а  $W$  — 58,9 мВб. При збільшенні вмісту міді більше 2 ат. %  $H_{ci}$  і  $W$  проходять через максимум і знижуються. У цьому ж інтервалі концентрацій від 1 до 4 ат. % міді відбувається незначне зниження  $B_r$  від 1,25 Тл до 1,15 Тл.

Effect of Cu addition to initial alloy on structure, phase composition, and magnetic properties of permanent magnets based on the Nd–Fe–B system is investigated. Permanent magnets are fabricated by a conventional powder metallurgy method. Copper in an amount from 1 to 4 at. % is introduced into the alloy at the melting stage. Metallographic and X-ray diffraction and X-ray spectral analyses show that phase composition of the obtained magnets with Cu differs from phase composition of  $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$  ‘Neomax’ alloy. Such phases are present in the magnets with copper:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  (Nd-rich), and intermetallic  $\text{Nd}(\text{FeCu})$ , which is isostructural to equilibrium  $\text{NdCu}$  ( $Pnma$ ). Alloying with copper leads to the change of lattice parameters,  $a$ ,  $c$ , and  $c/a$  of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase. With Cu content increased to 2%, coercive force  $H_{ci}$  and magnetic linkage  $W$  are increased. The magnitude of  $H_{ci}$  reaches 1260 kA/m, while  $W$  grows up to 58.9 mWb. If Cu content is above 2%,  $H_{ci}$  and  $W$  pass through maximum and then decrease. Within this interval of Cu concentrations from 1 to 4 at. %, insignificant reduction of  $B_r$  from 1.25 T to 1.15 T takes place.

**Ключевые слова:** сплавы системы Nd–Fe–B, микроструктура, спечённый магнит, коэрцитивная сила, остаточная индукция, потокозчепление.

(Получено 23 января 2013 г.; окончат. вариант — 14 февраля 2013 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Характеристики постоянных магнитов, изготовленных на основе системы Nd–Fe–B весьма чувствительны к изменениям исходного состава. Среди легирующих элементов, существенно влияющих на свойства магнитов, следует выделить металлы, которые замещают атомы железа или неодима в решетке основной магнитной фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , а также некоторые примесные элементы, образующие новые промежуточные фазы в системе. Известно [1], что для достижения высококоэрцитивного состояния в магните, спеченный компакт должен состоять из однодоменных частиц, не взаимодействующих друг с другом. Исключить взаимное влияние частиц (зерен) фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при перемагничивании может изолирующая межзеренная прослойка какой-либо неферромагнитной фазы. Таким образом, введение легирующих элементов в сплав может изменять как фундаментальные характеристики фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , так и образовывать вторичные фазы в виде выделений, как по границам, так и

внутри зерен [2–4]. Варьируя содержание легирующих элементов в сплаве, можно достичь существенного улучшения магнитных характеристик системы Nd–Fe–B.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе проведены исследования зависимости свойств постоянных магнитов, изготовленных на основе сплава системы Nd–Fe–B, легированной медью. Сплавы для исследований плавил в индукционной печи УППФ-3М. Составы сплавов выбирались таким образом, чтобы количество Nd оставалось практически постоянным, а количество добавленной меди соответствовало уменьшению количества железа. Чистая медь в сплав вводилась в виде легирующего элемента на стадии выплавки исходного сплава. Составы сплавов приведены в табл. 1.

Постоянные магниты изготавливались порошковым методом: 1) плавка сплава, 2) дробление до 0,5 мм и тонкий помол до 5–10 мкм в защитной среде  $C_2H_5OH$ , 3) компактирование в магнитном поле и спекание при температуре 1100°C в печи с вакуумом  $10^{-4}$  мм.рт.ст. После спекания образцы подвергались отжигу при температуре 850°C (1 ч) + 530°C (1 ч). С помощью гистерезиметра (У-5056) снимали петли гистерезиса, после намагничивания образцов до насыщения. Для расчетов использовали часть петли, соответствующую размагничиванию (рис. 4).

Структуру и фазовый состав постоянных магнитов, полученных после термообработки, исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа (Дрон-3.0 в монохроматизированном  $CuK_{\alpha}$ -излучении), металлографического (Neophot), микрорентгеноспектрального (РЕМ-106i с блоком ЕДАР), а также сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6360LA с анализатором «LINK». Величина потокосцепления определялась с помощью катушки Гельмгольца.

ТАБЛИЦА 1. Составы исследуемых сплавов.

№	Химический состав, ат. %			
	Nd	Fe	B	Cu
0-0	16,08	76,03	7,88	0
1	15,91	75,24	7,80	1,04
2	15,74	74,45	7,72	2,07
3	15,58	73,66	7,64	3,11
4	15,41	72,87	7,56	4,15

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

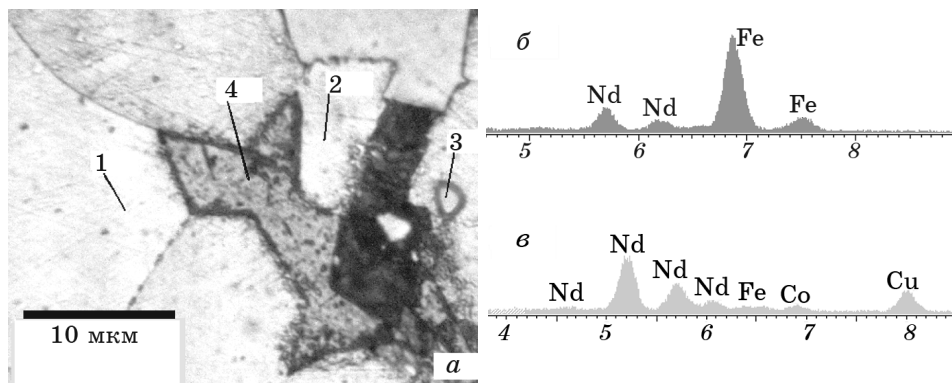
Данные металлографического, рентгеноструктурного и рентгено-спектрального анализов показали, что в изготовленных магнитах основными составляющими являются фазы:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (90%),  $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ , а также следы Nd-rich фазы [5]. Кроме известных фаз, в образцах микроструктурно выявлена фаза правильной геометрической формы, содержащая медь, железо, неодим и бор (рис. 1, точка 4, табл. 2) [6].

Расчет рентгенограмм образцов, снятых на отражение, также показал наличие новой фазы содержащей неодим железо и медь, изоструктурной фазе NdCu, тип FeB (*Pnma* (62)), с параметрами решетки  $a = 0,7302$  нм,  $b = 0,4569$  нм,  $c = 0,5578$  нм [7]. Поскольку атомные радиусы железа и меди примерно одинаковы ( $r_{\text{Fe}} = 0,1274$  нм,  $r_{\text{Cu}} = 0,1278$  нм), а атомный радиус неодима значительно больше ( $r_{\text{Nd}} = 0,1821$  нм) [8], тогда в соответствии с правилом Юм-Розери позиции атомов железа и меди могут быть взаимозаменяемы (размерный фактор) а структурную формулу фазы можно записать в виде  $\text{Nd}(\text{FeCu})$ .

Данные точечного рентгеноспектрального анализа (рис. 1) по определению состава фазы приведены в табл. 2, относительная погрешность в определении состава составляет 0,08.

Металлографический анализ показал, что фаза  $\text{Nd}(\text{FeCu})$  находится, как правило, в тройных стыках фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и по границам зерен.

В работе были проведены исследования зависимости параметров решетки  $a$ ,  $c$  и  $c/a$  фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в зависимости от процентного со-



**Рис. 1.** *a* — типичная микроструктура спеченного 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. 1, *а*.

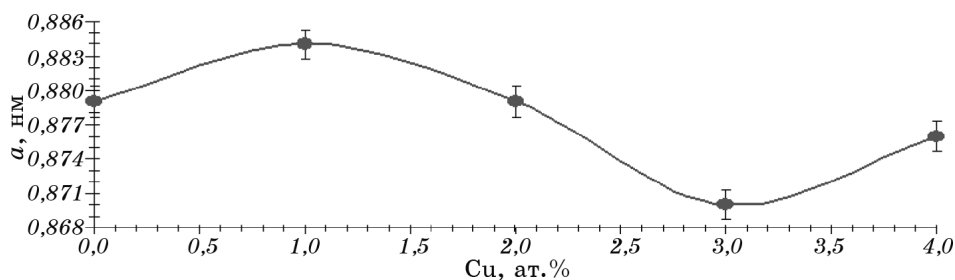
ТАБЛИЦА 2. Элементный состав структурных составляющих (рис. 1, а).

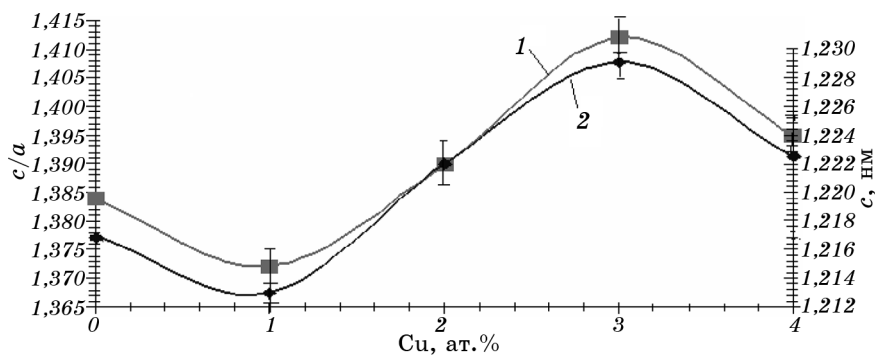
Точка №	Содержание элементов, ат. %			
	Nd	Fe	Cu	Фаза
1	14,21	85,79	–	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
2	21,51	78,188	0,303	$\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$
3	88,206	11,750	0,044	Nd
4	47,839	13,847	38,313	$\text{Nd}(\text{FeCu})$

держания меди в исходном сплаве. С помощью прецизионной съемки на установке ДРОН-3 установили положения интерференционных максимумов с индексами (105), (218), (434), (712), а затем выполнили расчеты параметров  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$  тетрагональной кристаллической решетки фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , которая относится к пространственной группе  $P42/mnm$ . Из рисунков 2 и 3 видно, что при введении меди до 1 ат. % значение параметра  $a$  увеличивается, в то же время значение параметра  $c$ , а, следовательно, и отношение  $c/a$  уменьшаются. При дальнейшем увеличении содержания меди до 3 ат. % происходит уменьшение параметра  $a$  и увеличение  $c$  и  $c/a$  (рис. 2, 3). Анализируя рисунки 2 и 3, нетрудно заметить, что параметры решетки  $a$ ,  $c$  и отношение  $c/a$ , при содержании меди в сплаве 2 ат. %, принимают значения, близкие к исходным.

В работе также выполнены экспериментальные исследования магнитных свойств постоянных магнитов, легированных Cu. С помощью гистерезиметра были получены кривые размагничивания (рис. 4). Как видно из рис. 4, при легировании медью, сохраняется достаточно высокая степень прямоугольности петли.

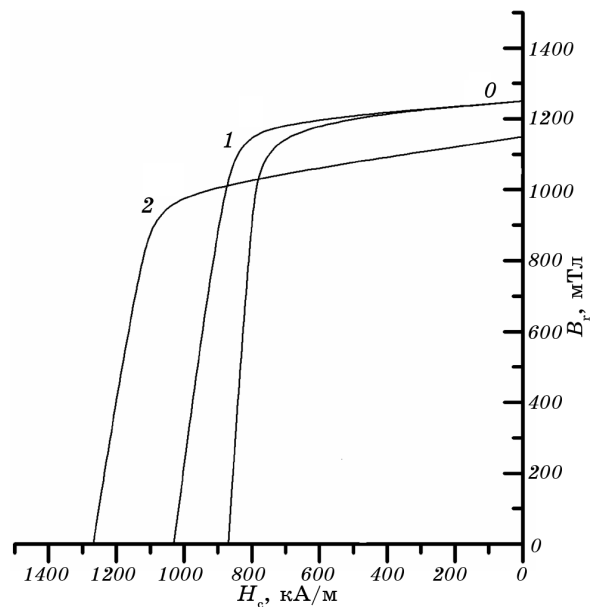
Из кривых размагничивания определяли  $H_{ci}$  и  $B_r$ . Полученные результаты позволили построить кривые зависимости коэрцитивной силы  $H_{ci}$  и остаточной индукции  $B_r$  магнитов от содержания меди в сплаве. Результаты суммированы на рис. 5.

Рис. 2. Изменения параметра решетки  $a$  фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в зависимости от процентного содержания Cu в сплаве.



**Рис. 3.** Изменения параметра  $c$  (1) и отношения  $c/a$  (2) решетки фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в зависимости от процентного содержания  $\text{Cu}$  в сплаве.

Как видно из рисунка 5,  $H_{ci}$  значительно возрастает и достигает значения 1260 кА/м при содержании меди до 2 ат.%. Аналогично ведет себя потокосцепление (рис. 6), измеренное с помощью катушки Гельмгольца. Нетрудно заметить, что максимум коэрцитивной силы, а также потокосцепления (рис. 5, 6), приходится на состав сплава с 2 ат.%  $\text{Cu}$  и, вместе с тем, в этом интервале концентраций



**Рис. 4.** Кривые размагничивания магнитов системы  $\text{Nd-Fe-B}$ , легированных медью: исходный сплав  $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$  (0);  $\text{Nd}_{15.91}\text{Fe}_{75.24}\text{B}_{7.8}\text{Cu}_{1.04}$  (1);  $\text{Nd}_{15.74}\text{Fe}_{74.45}\text{B}_{7.72}\text{Cu}_{2.07}$  (2).

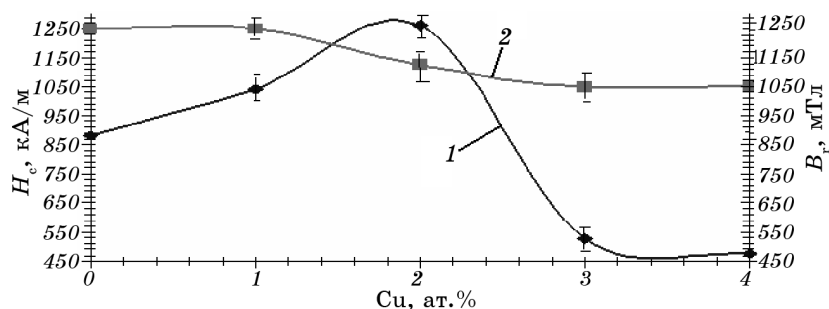


Рис. 5. Зависимость коэрцитивной силы  $H_{ci}$  и остаточной индукции  $B_r$  от процентного содержания Cu:  $H_{ci}$  (1),  $B_r$  (2).

наблюдается снижение остаточной индукции (рис. 5, кривая 2).

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее [10] методами мёссбауэровской спектроскопии было показано, что в решетке тетрагональной фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  атомы железа, находящиеся в позициях  $8j_2$  и  $16k_2$ , могут быть заменены на атомы меди, при этом эффективное поле решетки практически не меняется. Известно также, что атомные радиусы железа и меди, соответствующие координационному числу 12, разнятся на 0,0004 нм ( $r_{Fe} = 0,1274$  нм,  $r_{Cu} = 0,1278$  нм) [8]. Таким образом, замена атомов железа на атомы меди в решетке фазы  $Nd_2Fe_{14}B$ , не приводит к существенным изменениям энергии системы, но при этом изменяются параметры  $a$ ,  $c$  и  $c/a$ . Кроме того, при замене  $3d$ -элемента Fe на Cu плотность электронных состояний на уровне Ферми для фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  значительно уменьшается, так как у меди  $3d$ -зона полностью заполнена. В результате, уменьшение плотности состояний на уровне Ферми приводит к уменьшению произведения  $|J|\eta_{\epsilon_p}$ , а, сле-

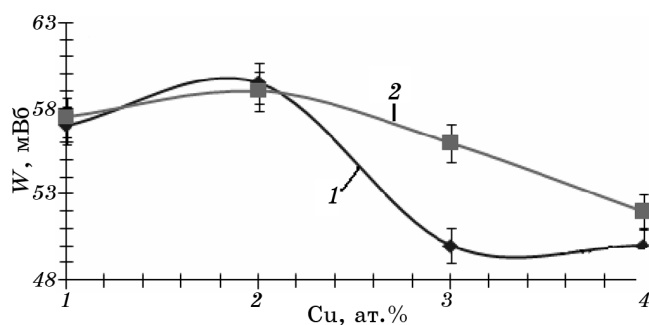


Рис. 6. Зависимость потокосцепления  $W$  от процентного содержания Cu: до термообработки (1), после термообработки (2).

довательно, приближая  $|J|\eta_{\varepsilon_F}$  в критерии Стонера, объясняющего механизм возникновения ферромагнетизма в системе коллективизированных электронов, к критическому значению равному 1:

$$|J|\eta_{\varepsilon_F} \geq 1, \quad (1)$$

где  $|J|$  — обменный параметр взаимодействия, эквивалентный параметру молекулярного поля,  $\eta_{\varepsilon_F}$  — плотность состояний на уровне Ферми.

Из соотношения (1) видно, что для реализации ферромагнетизма необходимо выполнение двух условий: 1) существование большой отрицательной обменной энергии  $\Delta\varepsilon_{\text{обм.}} \propto -|J|$  и 2) наличие высоких плотностей состояния у поверхности Ферми [11].

Поэтому уменьшение  $\eta_{\varepsilon_F}$ , которое напрямую связано с количеством коллективизированных электронов, приводит к уменьшению магнитного момента единицы объема и, как следствие, к уменьшению остаточной индукции  $B_r$ .

На фоне снижения  $B_r$ , в данном интервале концентраций, резко возрастает  $H_{ci}$  (рис. 5, кривая 1). Как следует из металлографических, рентгеноспектральных и рентгеноструктурных исследований, в сплаве, содержащем больше 1% Cu, кристаллизуется заметное количество парамагнитной фазы Nd(FeCu) ( $\text{Nd}_{44,68}\text{Fe}_{13,84}\text{Cu}_{38,31}$ ). Сложная парамагнитная фаза образуется, как правило, в тройных стыках основной фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , имеет строго ограниченную форму и занимает часть пространства, где присутствовала тройная эвтектика.

Как отмечалось ранее, параметры  $a$ ,  $c$  и отношение  $c/a$  для сплава с 2 ат.% Cu близки к исходным (рис. 2, 3). Поэтому, при этой концентрации меди в сплаве сохраняются первоначальные условия для наиболее эффективного обменного взаимодействия между атомами Fe в фазе  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , а возникновение сложной парамагнитной фазы типа Nd(FeCu) ( $\text{Nd}_{44,68}\text{Fe}_{13,84}\text{Cu}_{38,31}$ ) в межфазовом пространстве приводит к уменьшению объема тройной легкоплавкой эвтектики, которая, в нелегированных медью сплавах, является источником доменов обратной намагниченности. Таким образом, сохранение условий обменного взаимодействия и уменьшение вероятности зарождения доменов обратной намагниченности, за счет снижения объема эвтектической структуры, способствует увеличению коэрцитивной силы.

## 5. ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в сплаве  $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$ , легированном медью в количестве от 1 до 4 ат.%, образуется сложный интерметаллид Nd(FeCu), изоструктурный равновесной промежуточной фазе NdCu



(тип *Rnma*).

2. При легировании медью сплава  $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$  параметры решетки основной магнитной фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  изменяются нелинейно, причем, в интервале концентрации меди от 1,8 до 2,0 ат.%, параметры решетки  $a$ ,  $c$  и  $c/a$  принимают значения, близкие к исходным для нелегированной медью фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

3. Показано, что при легировании сплава  $\text{Fe}_{76}\text{Nd}_{16}\text{B}_8$  медью в количестве от 1 до 2 ат.% коэрцитивная сила  $H_{ci}$  увеличивается от 900 кА/м до 1260 кА/м, потокосцепление  $W$  увеличивается от 57,5 до 59,5 мВб, а при содержаниях меди больше 2 ат.% коэрцитивная сила и потокосцепление уменьшаются, при этом остаточная индукция  $B_r$  в исследованном интервале концентраций незначительно снижается от 1,25 до 1,12 Тл.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Кекало, Б. А. Самарин, *Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами* (Москва: Металлургия: 1989).
2. E. Vasilyeva and G. Brekharya, *Mater. Let.*, **35**: 10 (1998).
3. R. S. Mottram, A. J. Williams, and I. R. Harris, *J. Magn. Magn. Mater.*, **234**: 80 (2001).
4. А. Г. Савченко, В. П. Менушенков, *Материалы российско-японского семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование» (25 марта 2003 г.)* (Москва: МИСиС: 2003), с. 125.
5. J. Fidler, J. Bernsrdi, T. Schrefl, and H. Kronmuller, *8-th Int. Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys (September 15, 1994)* (Birmingham, UK: 1994), p. 389.
6. E. Kharitonova, G. Brekharya, V. Savin, A. Bovda, and V. Bovda, *Proc. of the 18<sup>th</sup> Int. Workshop on HPMA (August 29–September 2, 2004)* (Annecy, France: 2004), vol. 2, p. 167.
7. Н. П. Лякишев, *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник* (Москва: Машиностроение: 1996), т. 1, 2, 3-2.
8. У. Пирсон, *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов, ч. 1* (Москва: Мир: 1977), с. 190.
9. А. Г. Савченко, В. П. Менушенков, А. С. Лилеев, *Металлы*, **1**: 108 (1996).
10. Г. С. Кринчик, *Физика магнитных явлений* (Москва: Изд-во Московского ун-та: 1985).