

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ЦИРКОНІЄМ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН СПЛАВІВ НА ОСНОВІ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

І. І. БУЛИК¹, В. В. БУРХОВЕЦЬКИЙ², І. В. БОРУХ¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України

Методом сканівної електронної мікроскопії та елементного аналізу досліджено вплив легування цирконієм на мікроструктуру сплавів $\text{Nd}_{11,7}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_6$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$. У сплавах без цирконію виявлено фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fe та багату неодимом, а в легованих – додатково фазу, близьку за складом до ZrFe_2 . Встановлено, що легування цирконієм запобігає виділенню заліза у сплав $\text{Nd}_{11,7}\text{Fe}_{81,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_6$, а в сплав $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ змінює морфологію.

Ключові слова: мікроструктура, сплав, зерно, фаза, легування, цирконій.

Феромагнетні матеріали на основі інтерметалідів рідкісноземельних та перехідних металів, зокрема $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, SmCo_5 і $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, широко використовують для виготовлення сталих магнетів, оскільки їм притаманні високі температура Кюрі, поле анізотропії та залишкова намагненість [1–3].

Одним із способів поліпшення властивостей сталих магнетів є наноструктурування [4–7]. Обмінна взаємодія між нанорозмірними кристалітами магнетотвердої та магнетом'якої фаз у феромагнетних матеріалах є фізичною основою для створення наступного покоління магнетів – нанокомпозитів. Зокрема, за високої коерцитивної сили їх залишкова індукція може досягати до ≈ 2 Т, а максимальна питома магнетна енергія – до 90 МГОе [8]. Перепоною на шляху до впровадження у виробництво феромагнетних нанокомпозитів є проблеми, пов'язані з формуванням анізотропії.

Перспективним методом формування магнетної анізотропії є гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) [9]. Зокрема, якщо ГДДР реалізувати за параметрів, коли після диспропорціонування є залишки феромагнетної фази, то утворюється магнетно-анізотропний порошок зі здрібненою мікроструктурою. Це підтверджено на сплавах системи Sm–Co [10, 11]. Оброблення за таким режимом сплавів на основі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ завершується їх частковим наноструктуруванням: нанорозмірні зерна є лише в окремих частинах об'єму сплаву. Для подальшого зменшення зерен мікроструктури пропонують легувати сплави малими кількостями інших елементів, зокрема цирконієм [12–14], які сповільнюють ріст зерен феромагнетної фази під час рекомбінування та здрібнюють їх мікроструктуру. Мета праці – дослідити вплив легування цирконієм на мікроструктуру литих сплавів на основі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Методика випроб. Зразки сплавів $\text{Nd}_{11,7}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_6$, $\text{Nd}_{11,7}\text{Fe}_{81,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_6$, $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ отримали із шихти вихідних компонентів, з чистотою не нижче 99,5 mass.%, в електродуговій печі в аргоні. Мікроструктуру вивчали методом сканівної електронної мікроскопії на мікроскопі JSM-6490 LV, елементний склад аналізували за допомогою системи мікроаналізу INCA Penta FETx3. Невеликі куски вихідного матеріалу заливали в тримачі зразка сплавом Вуда й полірували

Контактна особа: І. І. БУЛИК, e-mail: bulyk@ipm.lviv.ua

алмазними пастами. Матеріали досліджували у полірованому та травленому стані. Для травлення використовували нітал – суміш азотної кислоти (2,5 та 5 vol.%) з етиловим спиртом.

Результати досліджень. Мікроструктура сплаву $Nd_{11,7}Fe_{82,3}B_6$. Мікроструктура литого сплаву складається з трьох фаз (рис. 1а). За результатами елементного аналізу, темно-сіра ділянка – це феромагнетна фаза $Nd_2Fe_{14}B$ (див. рис. 1b і таблицю), білі видовжені ділянки шириною $\approx 0,5 \mu m$ – багата неодимом, розташована межами зерен $Nd_2Fe_{14}B$, а чорна – залізо зі слідами неодиму. Середні розміри зерен заліза по ширині 2, а по довжині 3 μm . Після травлення у мікроструктурі сплаву домінують чорні овальні ділянки заліза з окремими дендритами (рис. 1c і d, фаза 3), а між ними – фаза $Nd_2Fe_{14}B$ (рис. 1d, фаза 1) та сліди багатого неодимом фази (рис. 1d, фаза 2).

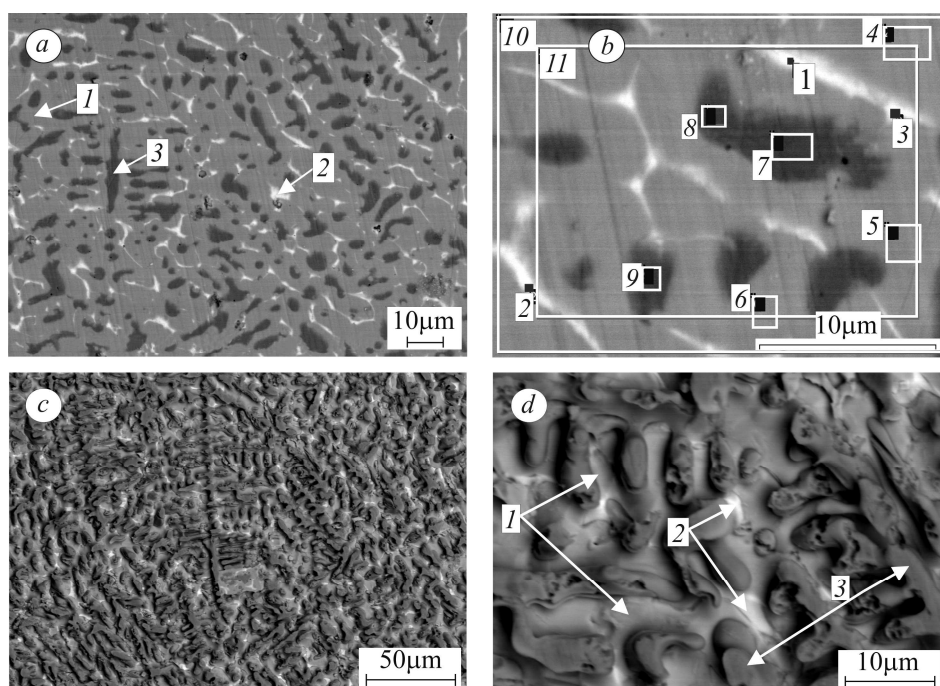


Рис. 1. Мікроструктура сплаву $Nd_{11,7}Fe_{82,3}B_6$: а і b – нетравлений шліф; b – схема аналізу елементного складу (див. таблицю); c і d – травлений шліф; 1 – фаза $Nd_2Fe_{14}B$; 2 – багата неодимом; 3 – Fe.

Fig. 1. Backscattered image of $Nd_{11,7}Fe_{82,3}B_6$: a and b – non-etched alloy surface; b – scheme of element analysis (see Table); c and d – surface of alloy after etching; 1 – $Nd_2Fe_{14}B$ phase; 2 – Nd-rich phase; 3 – Fe.

Вміст елементів (at.%) у різних фазах сплавів систем Nd–Fe–B та Nd–(Fe, Zr)–B

| Область сканування | Fe | Zr | Nd | Фаза |
|--------------------|-------------|----|-------------|----------------|
| До рис. 1b | | | | |
| 1–3 | 45,3...64,3 | – | 35,7...54,7 | багата Nd |
| 4–6; 9–11 | 87,2...88,9 | – | 11,1...12,8 | $Nd_2Fe_{14}B$ |
| 7–8 | 94,2...98,9 | – | 1,1...5,8 | Fe |

Продовження таблиці

| Область сканування | Fe | Zr | Nd | Фаза |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|--|
| До рис. 2a | | | | |
| 1, 2, 5, 6 | 87,4...90,0 | 0,1...1,4 | 9,9...11,6 | Nd ₂ (Fe, Zr) ₁₄ B |
| 3, 4, 7 | 60,1...76,1 | 0,7...9,3 | 14,6...36,6 | багата Nd |
| 8–10 | 50,4...64,9 | 23,4...39,8 | 9,8...12,7 | (Zr, Nd)Fe ₂ |
| До рис. 3c | | | | |
| 1–3 | 9,6...15,4 | – | 84,6...90,4 | багата Nd |
| 4–6 | 78,9...80,0 | – | 20,0...21,1 | Nd _{1,1} Fe ₄ B ₄ |
| 7–9 | 85,8...87,5 | – | 12,5...14,2 | Nd ₂ (Fe, Zr) ₁₄ B |
| До рис. 4e | | | | |
| 1–3 | 64,4...65,0 | 32,0...33,2 | 2,4...3,1 | (Zr, Nd)Fe ₂ |
| 4–6 | 41,7...52,6 | 1,5...7,4 | 40,0...56,3 | багата Nd |
| 7–9 | 87,6...88,1 | 0,8...1,3 | 11,1...11,4 | Nd ₂ (Fe, Zr) ₁₄ B |
| До рис. 4g | | | | |
| 1–3 | 87,1...87,7 | 1,2...1,3 | 11,0...11,7 | Nd ₂ (Fe, Zr) ₁₄ B |
| 4–6 | 11,8...31,6 | 0,1...0,4 | 68,3...88,0 | багата Nd |
| До рис. 4i | | | | |
| 1–3 | 63,3...63,7 | 33,4...33,9 | 2,4...3,3 | (Zr, Nd)Fe ₂ |
| 4–5; 7–10 | 86,4...89,1 | 0,5...1,3 | 10,3...13,0 | Nd ₂ (Fe, Zr) ₁₄ B |
| 6 | 82,0 | 0,2 | 17,8 | Nd _{1,1} Fe ₄ B ₄ |
| 11–13 | 7,7...27,3 | 0,2...0,9 | 71,9...92,1 | багата Nd |

Мікроструктура сплаву Nd_{11,7}Fe_{81,1}Zr_{1,2}B₆. За даними електронної мікроскопії та елементного аналізу, у литому легovanому цирконієм сплаві є кілька фаз (рис. 2 і таблиця). Домінує феромагнетна Nd₂(Fe, Zr)₁₄B (фази 1, 2, 5 і 6 на рис. 2a), яка містить 0,1...1,4 at.% цирконію (табл. 2). На межах її зерен є невелика кількість багатой неодимом фази з кількома атомами цирконію (фази 3, 4, 7 на рис. 2a і таблиця). Крім того, сплав містить невеликі виділення, які за складом близькі до фаз Лавеса (Zr, Nd)Fe₂ з 10...12 at.% неодиму (фази 8–10 на рис. 2a; таблиця).

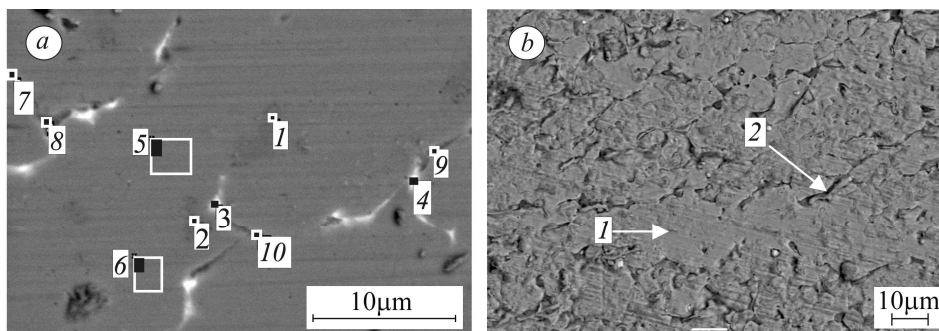


Рис. 2. Мікроструктура сплаву Nd_{11,7}Fe_{81,1}Zr_{1,2}B₆: a – схема аналізу елементного складу (нетравлений шліф, див. таблицю); b – мікроструктура після травлення; 1 – фаза Nd₂Fe₁₄B; 2 – область з багатою неодимом фазою.

Fig. 2. Backscattered image of Nd_{11,7}Fe_{81,1}Zr_{1,2}B₆ alloy: a – scheme of element analysis (non-etched alloy surface, see Table); b – microphotograph of alloy after etching; 1 – Nd₂Fe₁₄B phase; 2 – Nd-rich phase area.

Після травлення на мікроструктурі проявляються зерна фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13,8}\text{Zr}_{0,2}\text{B}$ неправильної форми з розмірами від кількох до десятків мікрометрів (рис. 2b). Багату неодимом фазу витравлено з-поміж зерен феромагнетної фази.

Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$. Литий сплав має традиційну для цього типу матеріалів морфологію: видовжені неправильної форми зерна феромагнетної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та примезові виділення – багата неодимом фаза (рис. 3a, b і таблиця) та фаза $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (рис. 3b, c і таблиця). Середні розміри зерен феромагнетної фази по довжині досягають приблизно 50, а по ширині – 10...20 μm .

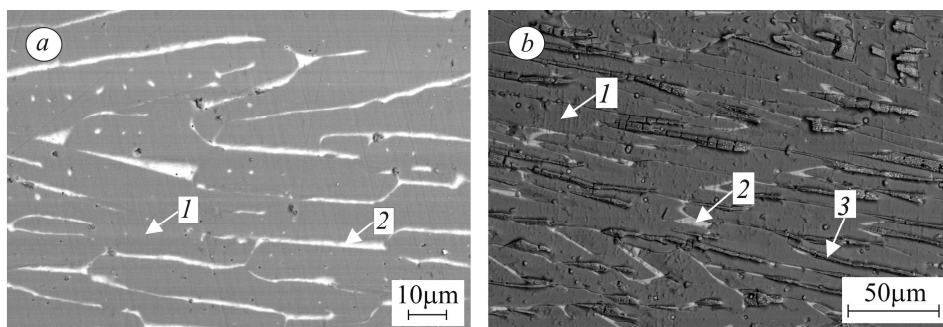
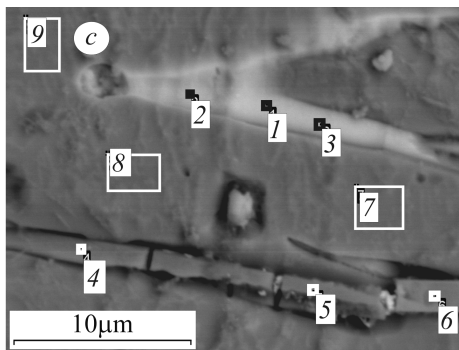


Рис. 3. Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$:
a – нетравлений шліф; *b* – травлений;
c – схема аналізу елементного складу
 (травлений шліф, див. таблицю);
1 – фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; *2* – багата неодимом фаза;
3 – фаза $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$.

Fig. 3. Backscattered image of $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ alloy: *a* – non-etched alloy surface; *b* – etched; *c* – scheme of element analysis (etched surface, see Table); *1* – $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase; *2* – Nd-rich phase; *3* – $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ phase.



Мікроструктура легованого цирконієм сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$. Легування цирконієм змінює морфологію сплаву (рис. 4a і b) і, зокрема, призводить до утворення геометричного рисунка на мікроструктурі (рис. 4a). У ньому виявлено дві області з різною формою зерен феромагнетної фази $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$ (рис. 4a і b). В одній з них зерна є майже правильними видовженими прямокутниками з меншою стороною $\approx 10 \mu\text{m}$ і більшою 100 та більше мікрометрів (рис. 4a і c). В іншій області вони мають неправильну форму з поперечним розміром $\approx 10...15 \mu\text{m}$ (рис. 4b і d). В обох випадках межами її виділяється багата неодимом фаза шириною 2...3 μm (рис. 4c і d).

За результатами елементного аналізу, цирконій розподілений у сплаві нерівномірно. Зокрема, у багатій неодимом фазі його 1,5...7,4 at.%, а у фазі $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$ – близько до 1 at.% (рис. 4e і таблиця). Чорні виділення межами зерен феромагнетної фази $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$ за вмістом елементів близькі до складу $(\text{Zr}, \text{Nd})\text{Fe}_2$ (рис. 4e і таблиця). В них виявлено 2,5...3 at.% неодиму. Після травлення продовговаті (чотирикутні) зерна феромагнетної фази за формою нагадують видовжені дендрити з нерівними краями, розділені багатою неодимом фазою (рис. 4f, g і таблиця).

В області сплаву з зернами неправильної форми після травлення виявлено здрібнені дендрити феромагнетної фази $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$ (рис. 4h і i). За даними елементного аналізу, між її зернами є багата неодимом фаза, борид $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ та фаза, близька за складом до $(\text{Zr}, \text{Nd})\text{Fe}_2$ (рис. 4i і таблиця).

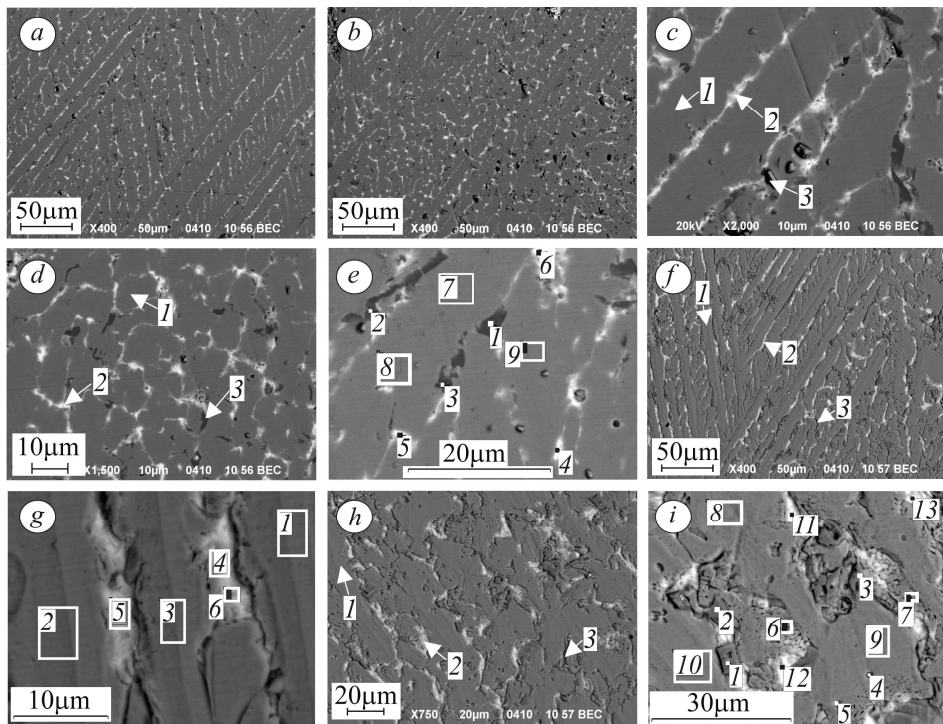


Рис. 4. Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73.9}\text{Zr}_{2.1}\text{B}_8$: *a-d* – нетравлений шліф; *e* – схема аналізу елементного складу (див. таблицю); *f-i* – травлений шліф; *g* і *i* – схема аналізу елементного складу; 1 – фаза $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$; 2 – багата неодимом фаза; 3 – $(\text{Zr}, \text{Nd})\text{Fe}_2$.

Fig. 4. Micrographs (backscattered mode) of $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73.9}\text{Zr}_{2.1}\text{B}_8$ alloy; *a-d* – non-etched alloy surface; *e* – schema of element analysis (see Table); *f-i* – surface after etching; *g* and *i* – schemes of element analysis; 1 – $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$ phase; 2 – Nd-rich phase; 3 – $(\text{Zr}, \text{Nd})\text{Fe}_2$ phase.

Обговорення результатів. Внаслідок заміни в сплавах $\text{Nd}_{11.7}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_6$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ частини заліза на цирконій міняються їх морфологія та фазовий склад. Литий сплав $\text{Nd}_{11.7}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_6$ складається з трьох фаз: феромагнетної $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, заліза та багатой неодимом фази. Після введення 0,2 at./f.шп. цирконію, заліза у ньому не зафіксували. Є лише невеликі області, де його концентрація дещо вища, ніж у фазі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

У мікроструктурі сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73.9}\text{Zr}_{2.1}\text{B}_8$ виявили яскравий геометричний рисунок, відсутній у сплаві $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$. Тобто цирконій спричиняє направлений ріст кристалів під час кристалізації з розплаву. В сплавах $\text{Nd}_{11.7}\text{Fe}_{81.1}\text{Zr}_{1.2}\text{B}_6$ і $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73.9}\text{Zr}_{2.1}\text{B}_8$ цирконій розподіляється нерівномірно, що призводить до утворення фази $(\text{Zr}, \text{Nd})\text{Fe}_2$, близької за складом до фази Лавеса.

Здрібнення мікроструктури сплавів на основі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, легованих цирконієм, експериментально підтверджено, зокрема, після ГДДР [12–14]. Після комбінованого водневого оброблення феромагнетних матеріалів – помелу в водні та ГДДР – отримують дисперснішу мікроструктуру, ніж після ГДДР. А ще дисперснішу очікують одержати після комбінованого водневого оброблення у легованих цирконієм сплавах.

У сплаві стехіометричного складу $\text{Nd}_{11.7}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_6$ утворюються дві фази: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та залізо, причому виділення заліза крупнокристалічні. Для сплавів з надлишком заліза (до стехіометричного складу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) результат аналогічний. Тобто мікроструктура литого двофазного сплаву $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ занадто крупнокристалічна, щоб сформувати в ньому нанокристалічну суміш цих фаз, зокрема, методом ГДДР. Внаслідок легування цирконієм взаємодія у системах Nd-Fe-Zr-B

та Nd–Fe–B завершується утворенням різних фаз, але залізо у сплаві з цирконієм не виділяється. Двофазні сплави $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}/\text{Fe}$ варті уваги дослідників нанокompatитних матеріалів, оскільки тут можна отримати високодисперсну мікроструктуру шляхом водневого оброблення через сповільнення росту зерен цирконієм.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що легування сплавів на основі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ невеликою кількістю цирконію змінює їх мікроструктуру та фазовий склад. У литому сплаві з цирконієм стехіометричного складу $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$ виділень заліза немає, що дає підстави прогнозувати можливість отримання двофазного ($\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}/\text{Fe}$) матеріалу з високодисперсною мікроструктурою після водневої обробки методом диспропорціонування, рекомбінування. Цирконій спричиняє напрямлену кристалізацію, що є додатковим чинником формування анізотропії.

РЕЗЮМЕ. Методами скануючої електронної металлографії и елементного аналіза досліджено вплив легування цирконієм на мікроструктуру сплавів $\text{Nd}_{11,7}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$. В сплавах без цирконія обнаружені фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fe и богату на неодим фазу, а в легированих – дополнительно фазу, близкую по составу к ZrFe_2 . Выявлено, что легирование цирконием предотвращает выделение железа в сплаве $\text{Nd}_{11,7}\text{Fe}_{81,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_6$, а в сплаве $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ приводит к изменению морфологии.

SUMMARY. The influence of alloying with addition of Zr on $\text{Nd}_{11,7}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_6$ and $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ alloys microstructure was investigated by means of scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analysis (EDX). $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fe and Nd-rich phases were revealed in alloys without Zr. Besides these phases ZrFe_2 phase was found in Zr-doped alloys. It was found that alloying with Zr prevented the appearance of iron phase in $\text{Nd}_{11,7}\text{Fe}_{81,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_6$ alloy. The morphology of $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ alloy differed from $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ alloy.

1. Goll D. and Kronmuller H. High-performance permanent magnets // Naturwissenschaften. – 2000. – **87**. – P. 423–438.
2. Gutfleisch O. Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2000. – **33**. – P. R157–R172.
3. Sugimoto S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets // Ibid. – 2011. – **44**. – P. 1–11.
4. Coehoorn R., de Mooij D. B., and de Waard C. Melt-spun permanent magnet materials containing Fe₃B as the main phase // Ibid. – 1989. – **80**. – P. 101–104.
5. Kneller E. F. and Hawig R. The exchange-spring magnet: A new material principle for permanent magnets // IEEE Trans. Magn. – 1991. – **27**. – P. 3588–3600.
6. Liu J. P. Exchange-coupled nanocomposite permanent magnets // Nanoscale Magnetic Materials and Applications. – New York: Springer, 2009. – P. 309–332.
7. Effect of Dy additions on microstructure and magnetic properties of Fe–Nd–B magnets / M. Sagava, S. Fujimura, N. Togawa et al. // J. Appl. Phys. – 1984. – **55**. – P. 2083–2092.
8. Skomski R. and Coey J. M. D. Giant energy product in nano-structured two-phase magnets // J. Physical Rev. – 1993. – **48**. – P. 15812–15816.
9. Cannesan N. and Harris I. R. Aspects of NdFeB powders: fundamentals and processing // Bonded magnets, NATO Science series: 2. Mathematics, Physics and Chemistry / Ed. by G. C. Haddjipanayis. – 2002. – **118**. – P. 13–36.
10. Патент 96810, Україна. Н 01 F 1/053; Н 01 F 1/055; В 82 В 3/00. Спосіб формування анізотропної дрібнозернистої структури порошків сплавів системи Sm–Co воднево-вакуумним термічним обробленням / І. І. Булик, В. В. Панасюк, А. М. Тростянчин. – Опубл. 12.12.2011; Бюл. № 23.
11. Патент 96811, Україна. Н 01 F 1/053; Н 01 F 1/055; В 82 В 3/00. Спосіб формування анізотропної дрібнозернистої структури порошків сплавів системи Sm–Co помелом їх у водні / І. І. Булик, В. В. Панасюк, А. М. Тростянчин. – Опубл. 12.12.2011; Бюл. № 23.
12. Coercivity variations with Pr- and Zr-substituted NdDyFeB-based HDDR powders / P. J. McGuinness, S. Kobe, I. Skulj et al. // JMMM. – 2001. – **237**. – P. 267–275.
13. NdDyFeBZr high-coercivity powders prepared by intensive milling and the HDDR process / A. Bollero, V. Gebel, O. Gutfleisch et al. // JAllCom. – 2001. – **315**. – P. 243–250.
14. A comparison of the micromagnetic and microstructural properties of four NdFeB-type materials processed by the HDDR route / P. Thompson, O. Gutfleisch, J. N. Chapman, I. R. Harris // JMMM. – 1999. – **202**. – P. 53–61.

Одержано 15.05.2014