

УДК 621.793.7

Отримання магнітожорсткого нанокомпозиту $Nd - Fe - B$

С.В. Корягін

О.В. Бякова, доктор технічних наук, професор

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Наведено дані щодо фазових перетворень в процесі отримання нанокомпозиту типу $Nd_2Fe_{14}B/Fe_3B$ шляхом спінінгування з наступним кристалізаційним відпалом сплаву $Nd - Fe - B$ з низьким вмістом неодиму та бору. Кристалізація попередньо аморфізованого сплаву відбувається в чотири стадії і закінчується формуванням нанокомпозитної структури з розміром зерен 27 нм. Особливістю цього сплаву є присутність у його структурі магнітом'якої метастабільної $Nd_2Fe_{23}B_3$ фази.

В теперішній час активно розробляється новий клас ізотропних магнітожорстких нанокомпозитів $Nd - Fe - B$, в яких магнітні властивості зумовлені обмінною взаємодією між магнітожорсткою та магнітом'якою фазами. Результати щодо їх отримання шляхом кристалізації попередньо аморфізованого сплаву $Nd_{4.5}Fe_{77}B_{18.5}$ вперше були опубліковані в 1989 році [1]. Вважається, що обмінна взаємодія в нанокомпозитах $Nd - Fe - B$ може спостерігатися при розмірі зерна не більше 50 нм [2]. Подрібнення фаз до таких розмірів (< 50 нм) вважається нетривіальною задачею [2, 3]. Також залишається нез'ясованим питання щодо впливу варіацій складу за неодимом та бором на формування того чи іншого типу нанокомпозитного матеріалу, а саме $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ або $Nd_2Fe_{14}B/Fe_3B$.

Виходячи з цього, метою даної роботи було вивчення можливості отримання нанокомпозиту типу $Nd_2Fe_{14}B/Fe_3B$ при зниженому в порівнянні з класичним аналогом вмісті неодиму та бору.

Для досліджень використовували сплав складу $Nd_{3.7}Fe_{80.3}B_{16.0}$, який одержували плавленням шихтових компонентів в електродуговій печі. Надшвидкісне охолодження під час кристалізації проводили методом спінінгування розплаву, який виливали на поверхню мідного барабану-охолоджувача. Швидкість обертання барабану 40 м/с, що забезпечувало швидкість охолодження порядку 10^6 К/с. Вилив розплаву проводили на повітрі з обдуванням аргонем місця контакту розплаву з барабаном-охолоджувачем. В результаті отримували аморфну стрічку завширшки 5 мм та товщиною 15 мкм без ознак окислення.

Швидкоохолоджену стрічку відпалювали в вакуумі. Швидкість нагріву до температури ізотермічної витримки складала 20 К/хв. Ізотермічну витримку проводили в інтервалі температур 723 – 933 К протягом 30 хв.

Температурні інтервали фазових перетворень при нагріванні спінінгованих стрічок визначали за допомогою метода диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) на термоаналізаторі моделі 1090 фірми "DuPont". Вивчення структури зразків проводили за допомогою фазового рентгеноструктурного аналізу (в $Cu K_\alpha$ випромінюванні) і просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ). Коерцитивну

силу та залишкову індукцію сплаву вимірювали за допомогою високочутливого вібромагнітометру виробництва НДІ електромеханічних приладів (Київ, Україна).

Результати рентгеноструктурного аналізу засвідчили, що використання методу спінінгування дозволяє отримати матеріал в рентгеноаморфному стані з незначним вмістом кристалічної фази. На спектрі рентгенівської дифракції, який отримали від стрічки після надшвидкісного охолодження розплаву, спостерігається дифузне гало з одиничним максимумом, який відповідає положенню дифракційного піку оксиду неодиму Nd_2O_3 (рис. 1 а).

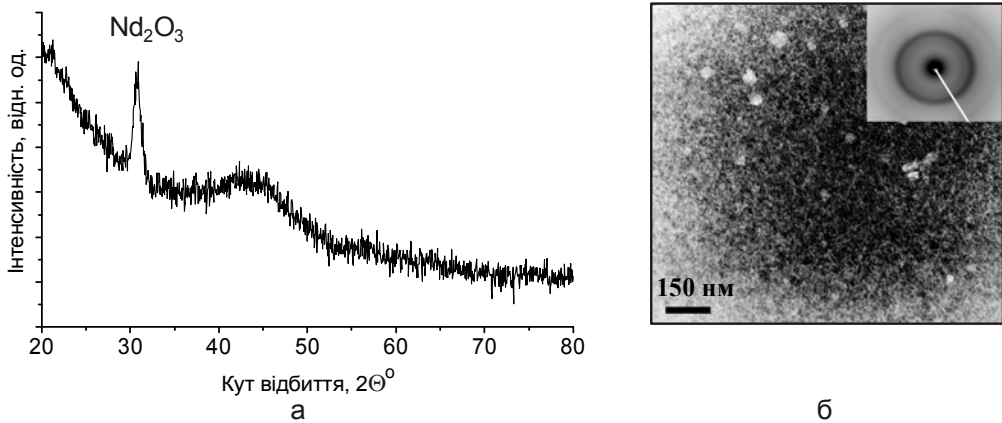


Рис. 1. Спектр рентгенівської дифракції (а), структура (ПЕМ) та електронна мікродифракція (б) швидкоохолодженого сплаву $\text{Nd}_{3,7}\text{Fe}_{80,3}\text{B}_{16,0}$.

Аналіз даних, отриманих за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії показав, що сплав знаходився в аморфному стані (рис. 1). На ПЕМ зображені структури, в яких спостерігається лише незначна кількість поодиноких кристалів оксиду неодиму (рис. 1 б).

Результати ДСК аналізу показали, що кристалізація аморфізованого сплаву $\text{Nd}_{3,7}\text{Fe}_{80,3}\text{B}_{16,0}$ відбувається в кілька стадій. На спектрі ДСК спостерігається один розмитий та три гострих піки (рис. 2).

Результати фазового рентгеноструктурного аналізу показали, що перша екзотермічна реакція, яка відбувається при температурі $T_1 \approx 673$ К, відповідає виділенню в аморфній матриці дисперсних включень магнітом'якої фази Fe_3B . Другий екзотермічний пік, що реєструється при температурі $T_2 \approx 833$ К, зумовлений кристалізацією аморфної фази. Спектр рентгенівської дифракції засвідчує, що аморфна фаза перетворюється на три кристалічні: стабільну магнітожорстку фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, магнітом'яку Fe_3B та метастабільну магнітом'яку $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Третій екзотермічний пік при температурі $T_3 \approx 863$ К відповідає частковому розпаду метастабільної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ на стабільну фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та фазу Fe_3B . Зменшення кількості дифракційних максимумів від площин

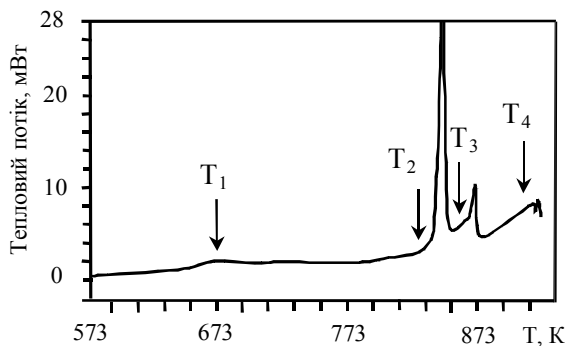


Рис. 2. ДСК спектр, отриманий при нагріві швидкоохолодженого сплаву $\text{Nd}_{3,7}\text{Fe}_{80,3}\text{B}_{16,0}$.

відбиття фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ з одночасним збільшенням кількості дифракційних максимумів від фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та Fe_3B свідчить про частковий розпад метастабільної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Згідно з [4] четвертий екзотермічний пік, як правило, відповідає розпаду фази Fe_3B з виділенням α -заліза.

Однак, в досліджуваному сплаві присутність магнітом'якої фази α -заліза не була надійно встановлена навіть у випадку відпалу при температурі $T \approx 913$ К, що перевищує температуру четвертої екзотермічної реакції ($T_4 \approx 903$ К). Такий результат може бути пов'язаний з високою дисперсністю та малим вмістом α -заліза.

Таким чином при кристалізації аморфізованого сплаву $\text{Nd}_{3,7}\text{Fe}_{80,3}\text{B}_{16,0}$ формується нанкомпозит типу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$, відмінною особливістю якого є присутність в структурі метастабільної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$.

Результати досліджень, отримані за допомогою електронної мікроскопії, також засвідчили, що після відпалу сплаву $\text{Nd}_{3,7}\text{Fe}_{80,3}\text{B}_{16,0}$ при температурі $T \approx 903$ К формується багатозерна нанокристалічна структура з середнім розміром зерна 27 нм (рис. 3).

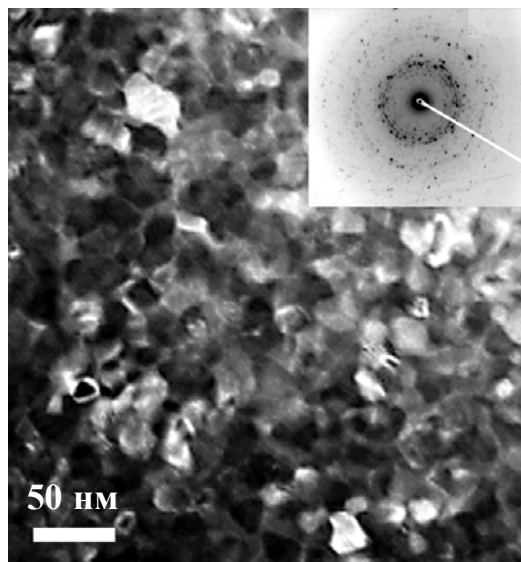


Рис. 3. Зображення структури (ПЕМ) та електронна мікродифракція сплаву $\text{Nd}_{3,7}\text{Fe}_{80,3}\text{B}_{16,0}$ після відпалу при температурі $T = 903$ К.

дисперсних включень магнітом'якої фази Fe_3B при $T_1 \approx 673$ К, (2) подальша кристалізація аморфної матриці з формуванням суміші магнітожорсткої фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, метастабільної магнітом'якої фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ та магнітом'якої фази Fe_3B при $T_2 \approx 833$ К, (3) частковий розпад метастабільної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ з виділенням магнітожорсткої фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та магнітом'якої фази Fe_3B при $T_3 \approx 863$ К, (4) частковий розпад фази Fe_3B з формуванням α -заліза при $T_4 > 903$ К.

Особливістю нанкомпозиту типу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$, отриманого зі сплаву $\text{Nd}_{3,7}\text{Fe}_{80,3}\text{B}_{16,0}$, є присутність в його складі метастабільної магнітом'якої фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$.

При середньому розмірі зерен 27 нм отриманий нанкомпозит має високі магнітні властивості ($H_c = 258$ кА/м, $B_r = 1,15$ Тл), що вказує на реалізацію в ньому ефекту обмінної взаємодії між магнітом'якими фазами ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, Fe_3B , α -заліза) та магнітожорсткою фазою $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Отримана у сплаві структура дозволила йому продемонструвати високі магнітні характеристики. Коерцитивна сила H_c сплаву складала 258 кА/м, а залишкова індукція $B_r = 1,15$ Тл, засвідчуючи реалізацію в матеріалі ефекту обмінної взаємодії між магнітом'якими фазами ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, Fe_3B , α -заліза) та магнітожорсткою фазою $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Таким чином на основі проведених експериментів встановлена можливість отримання нанкомпозиту типу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ шляхом аморфізації та наступного кристалізаційного відпалу (при $T \approx 903$ К) сплаву $\text{Nd}_{3,7}\text{Fe}_{80,3}\text{B}_{16,0}$ з низьким вмістом неодиму та бору.

Встановлено, що еволюція структури в процесі нагріву аморфізованого сплаву $\text{Nd}_{3,7}\text{Fe}_{80,3}\text{B}_{16,0}$ відбувається в чотири етапи: (1) формування в аморфній матриці

За рівнем магнітних властивостей наноккомпозит типу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$, отриманий зі сплаву $\text{Nd}_{3,7}\text{Fe}_{80,3}\text{B}_{16,0}$, перевищує відомий аналог, отриманий зі сплаву $\text{Nd}_{4,5}\text{Fe}_{77,5}\text{B}_{18,5}$. Магнітні властивості отриманого в роботі наноккомпозиту наближаються до відомих аналогів з розміром зерен 12 – 17 нм.

Література

1. Coehoorn R., de Mooij D. B., de Waard C. Meltspun permanent magnet materials containing Fe_3B as the main phase // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1989. – V. 80. – P. 101 – 104.
2. Eds. Liu. Yi, Sellmyer D.J., Shindo D. Characterization and Simulation. Handbook of Advanced Magnetic Materials, 2006. – V. 2. – P. 1802.
3. Chu Kung-Te, Jin Z. Q., Chakka Vamsi M. Rapid magnetic hardening by rapid thermal annealing in NdFeB-based nanocomposites // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – V. 38. – P. 4009 – 4014.
4. Hono K., Ping D.H. Atom probe studies of microstructural evolution in Nd-Fe-B based nanocomposite magnets // Mater. Sci. Engineer. – 2001. – V. 81. – P. 304 – 306.

Одержано 14.01.10

С.В. Корягин, О.В. Бякова

Получение магнитотвердого наноккомпозита Nd – Fe – B

Резюме

Приведены данные о фазовых превращениях в процессе получения наноккомпозита $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ путем спинингования с последующим кристаллизационным отжигом сплава Nd – Fe – B с пониженным содержанием неодима и бора. Низкое содержание B облегчает кристаллизацию предварительно аморфизированного сплава, которая протекает в четыре этапа и заканчивается формированием наноккомпозитной структуры с размером зерен 27 нм. Особенностью сплава является присутствие в его структуре магнитомягкой метастабильной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$.

S.V. Koryagin, A.V. Byakova

Obtaining of hard magnetic Nd – Fe – B nanocomposite

Summary

Phase transformations leading to formation of hard magnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ -type nanocomposite due to crystallization process of the melt spun Nd – Fe – B alloy with low content of Nd and B were studied. Reduced B content facilitates amorphous alloy crystallization occurred by four steps and finished by formation of nanocrystalline structure with nanograin size about 27 nm. Important structural feature of nanocomposite alloy concerns the presence of metastable soft magnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ phase.