

УДК 538.91

Исследование магнитоупорядоченных сплавов на основе железа дифракционными и спектроскопическими методами

Лобойко А.А., студент

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Физика»*

Научный руководитель: Винтайкин Б.Е., д.ф.-м.н., профессор

Россия, 10505, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана

bauman@bmstu.ru

В настоящее время в электронике и электротехнике очень важное значение приобрели постоянные магниты. Они находят применение, как источники магнитного поля в портативных электродвигателях, управляемых микропроцессорами, датчиках шумов и вибраций, в сердечниках реле и других устройствах. Самыми актуальными являются постоянные магниты на основе Fe-Nd-B, отличающиеся наилучшими магнитными свойствами [1]. В процессе производства таких магнитов используется структура состоящая из наночастиц $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$. Ориентация этих частиц приобретает приоритетное значение. Необходимо добиться того, чтобы их тетрагональная ось легкого намагничивания оказалась сонаправлена с магнитным полем, создаваемым постоянным магнитом. Прослойки парамагнитного вещества, например чистого неодима выступают в роли изолятора наночастиц. Таким образом становится возможным достижение наилучших магнитных свойств. Традиционным и использовавшимся долгое время способом получения наночастиц является дорогой и затратный по времени метод, который включает размол порошка соединения $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, его высушивание, прессование во внешнем сильном магнитном поле и спекание при температуре выше 1000-1200 °С в защитной среде инертного газа [1]. Процесс формирования систем наночастиц становится менее трудоемким, если есть возможность применять сплавы на основе Fe-Nd-B, закаленные из жидкого состояния. Применив специальную обработку аморфной структуры сплава, становится возможным формирование сплава с наночастицами.

В следствие повышенного спроса на магниты с оптимальной структурой сейчас применяется метод получения таких магнитов на основе структуры из наночастиц соединения $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, основанный на использовании обратимых твердотельных

химических реакций, становящихся причиной необратимых изменений структуры сплава [2]. Основой технологии этого процесса является термическая обработка (800-860°C) порошка частиц (размер зерен 100 мкм) в 2 этапа. На первом этапе с добавлением водорода и нескольких изменений давления. На втором этапе – в вакууме. После всех произведенных операций крупные зерна соединения $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ распадаются на системы наночастиц с наилучшими размерами 200-300 нм. Кроме того их изолируют тонкие слои неодима. При использовании этой технологии нет необходимости в размоле, полученные зерна можно перемешивать с пластмассами и производить магниты со сложной конфигурацией поля [2]. Такие магниты превосходно противостоят окислению, их себестоимость уменьшается настолько, что становится возможным производить их в объемах, удовлетворяющих спрос крупных потребителей.

Эта технология имеет название HDDR – процесс (по четырем ее операциям - гидрирование-диспропорционирование-десорбция-рекомбинация). На первой стадии происходит насыщение порошка водородом, а затем на второй - реакция $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{NdH}_2 + \text{Fe}_2\text{B}$ с образованием нанобластей трех фаз. После изъятия водорода (дегидрирования) на третьей стадии протекает обратная реакция, и образуется система наночастиц соединения $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$. Размеры этих областей – наилучшие для постоянных магнитов – 200-300 нм. Очень трудная задача – это сохранение направления кристаллографической тетрагональной оси наночастиц $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ [3]. Для достижения успеха нужно, чтобы направление осталась тем же, что было в исходных кристаллических зернах $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ макроразмеров. Это является принципиально важным условием получения наилучших магнитных свойств. Для достижения поставленной цели необходимо к сплаву добавить небольшое (менее 1 процента) легирующего элемента циркония [2,3]. Однако магнитные свойства ухудшаются, если объем циркония будет превышать 1 процент.

Изучены особенности фазового равновесия в порошках на основе сплавов Fe-Nd-B, легированных цирконием на промежуточной стадии гидрирования. Использовали рентгеновский дифракционный метод с регистрацией интенсивности дифрактометром. Рентгенограммы порошковых образцов были получены на двух стадиях гидрирования сплава-соединения $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ (легированного кобальтом и цирконием) после выдержки -- 30 и 120 минут при 810°C при давлении водорода 0,1 МПа. Исследование рентгенограмм (рис. 1) показало, что в обоих случаях гидрирования присутствуют сильно уширенные дифракционные линии двух основных фаз: ОЦК - Fe и NdH_2 . Также наблюдаются слабые линии соединений Fe_2B и Zr-B_2 .

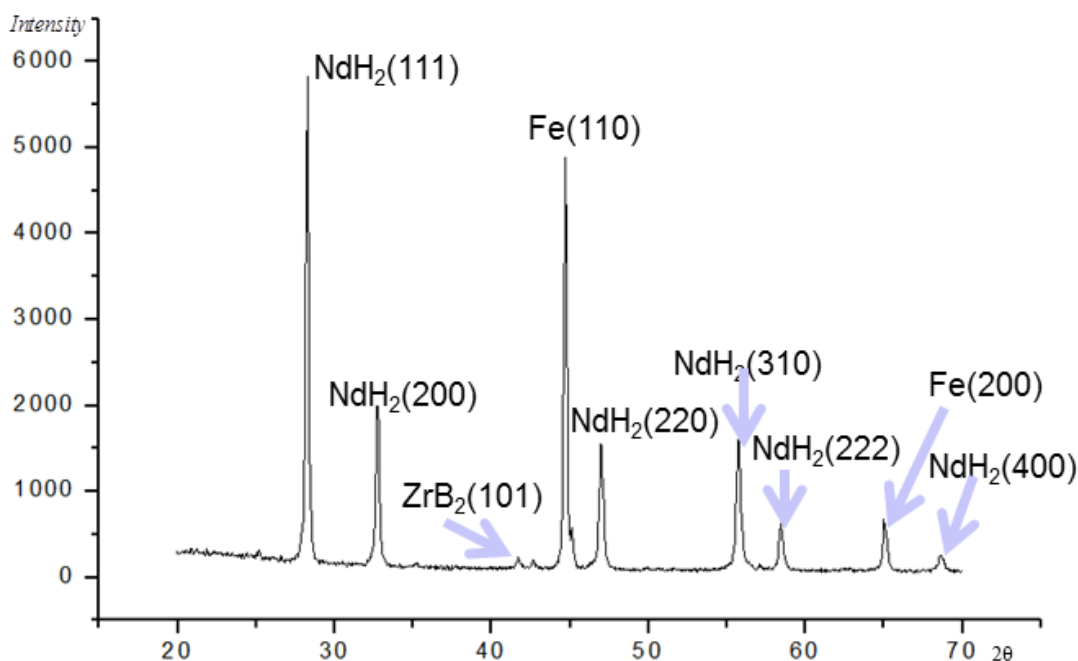


Рис. 1. Кривая интенсивности дифракции образца сплава с исходным атомным составом %: Fe – основа, Co – 15%, Nd – 13%, B – 6%, Zr – 1% после гидрирования при 840 С и давлении водорода 1 атм. в течении 120 мин

Осуществлен количественный фазовый анализ по изолированным (неперекрывающимся с другими пиками) дифракционным максимумам для фазы ZrB_2 и NdH_2 . Получено соотношение количества элементарных ячеек фазы ZrB_2 и основной фазы NdH_2 . Обработка данных с учетом традиционных факторов-поправок [4] показала, что цирконий практически полностью распределяется в фазу ZrB_2 , в других основных и дополнительных фазах его содержанием можно пренебречь.

Такой характер распределения циркония объясняет физические причины нецелесообразности легирования сплавов Fe-Nd-B-Zr более чем 0,3 процентом циркония, поскольку при большем количестве цирконий соединяется с бором, формируя фазу ZrB_2 , из-за чего искажается оптимальный состав сплава.

Проведена оценка среднеквадратичных смещений атомов неодима в структуре фазы NdH_x рентгеновским методом путем анализа соотношений интегральных интенсивностей дифракционных линий разного порядка, отвечающих различным кристаллографическим плоскостям. Исходя из литературных данных [3], число x несколько превышает 2. Таким образом, заполнение пустот в кристаллической решетке этой фазы должно оказаться нерегулярным, что приведет к нерегулярным смещениям атомов неодима в ГЦК подрешетке, которую они формируют. Были замерены

интегральные интенсивности дифракционных максимумов (111, 200, 220, 222, 311, 400) фазы NdH_2 и фазы Zr-B_2 как эталонной, смещениями атомов в которой пренебрегали. Были учтены традиционные поправки, связанные с поляризацией излучения, геометрией съемки (симметричная схема фокусировки (Брегга-Брентано)), повторяемостью кристаллографических плоскостей.

По результатам анализа относительных интенсивностей линий был сделан вывод, что среднеквадратичные смещения атомов Nd под влиянием атомов водорода, нерегулярно заполняющих пустоты в структуре NdH_2 , обладают анизотропным характером с наибольшим значением нерегулярных смещений по направлениям $[111]$, а наименьшим по направлениям $[110]$. Схема смещения атомов неодима под влиянием атома водорода занимающего пустоту тетраэдрического и октаэдрического типа изображена на рис. 2.

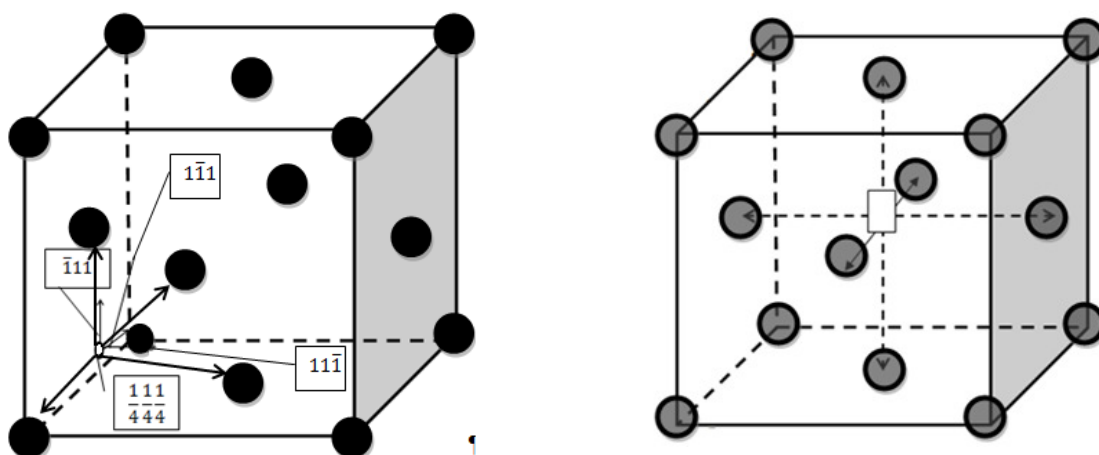


Рис. 2. Схема расположения атома водорода в тетраэдрической и октаэдрической пустоте решетки неодима и смещения его ближайших соседей атомов неодима по направлениям типа $[111]$ и $[100]$

В данной работе исследованы процессы формирования наноразмерных структур в сплавах на основе железа: Fe-Nd-B, легированных цирконием и модельных сплавах Fe-B, закаленных из жидкого состояния с составом близким к фазе Fe_2B , получающейся в ходе HDDR-процесса. Были исследованы образцы сплава $\text{Fe}_{87}\text{B}_{13}$ методом мессбауэровской спектроскопии. Спектр и построенная путем его анализа функция распределения магнитных полей на ядрах железа приведены на рис. 3. Данный сплав можно рассматривать, как модельный, в котором формируются нанокластеры, содержащие фазы на основе железа и бора, подобные нанокластерам железо-бор, формирующимся в ходе HDDR-процесса.

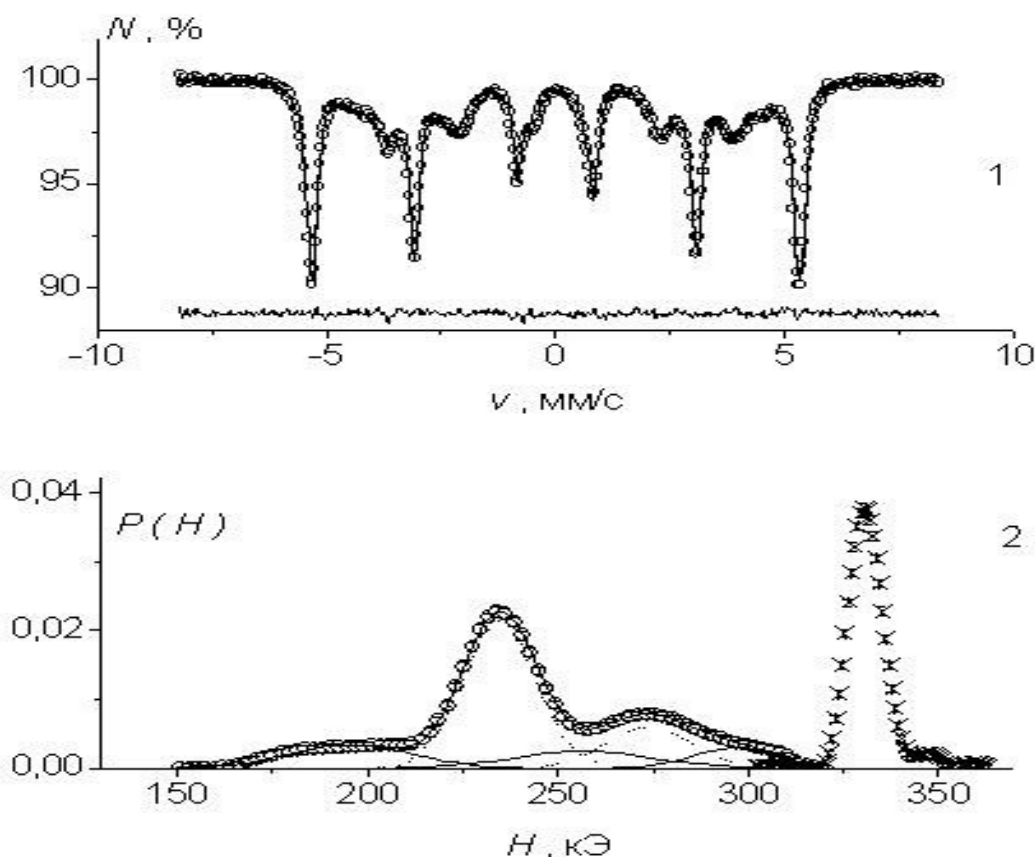


Рис. 3. Мессбауэровский спектр нанокристаллического (после отжига при 455°C) образца сплава $\text{Fe}_{87}\text{B}_{13}$ (1), измеренный при RT, и восстановленное распределение сверхтонких магнитных полей $P(H)$ (2)

Было получено, что кратковременный отжиг образцов в виде ленточек (длиной 15 мм, шириной 10 мм и толщиной 20 мкм) аморфного сплава $\text{Fe}_{87}\text{B}_{13}$ в течение 5 минут при 350°C и 455°C в атмосфере аргона, а затем закалке в воде приводит к формированию нанокристаллической структуры, содержащей нанокристаллы фаз $\alpha\text{-Fe}$ и бориды Fe_3B - Fe_3B и $t\text{-Fe}_3\text{B}$.

Список литературы

1. Пашков П.П., Пакровский Д.В., Фридман А.А. Диаграмма состояния системы Fe-Nd-B и особенности структуры ее сплавов // IX Всерос. конференция по постоянным магнитам: тез. докл. М.: Инф-электро, 1988. С. 93-120.
2. Котунов В.В., Шумаков Д.А. Высокоанизотропные порошки сплавов системы Nd-Fe-B с магнитной энергией до 27 МГсЭ, полученные методом

гидрированиядегидрирования // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 4. С 45-53.

3. Sheridan, R.S., Sillitoe, R., Zakotnik, M., Harris, I.R., Williams, A.J., Anisotropic powder from sintered NdFeB magnets by the HDDR processing route, School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, United Kingdom, //Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, №324 (1) , pp. 63-67.
4. Горелик В.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 360с.