

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ В СПЛАВАХ НЕОДИМ-ЖЕЛЕЗО-НИОБИЙ-БОР

*С.Ораби, С.Г.Непомнящий, Ю.Г.Пастушенко, Д.Д.Мишин*

Современная схема оптимизации магнитных свойств порошковых постоянных магнитов на основе сплавов неодим-железо-бор включает в себя частичные замещения неодима тербием или диспрозием и железа кобальтом. Это позволяет повысить поле анизотропии и температуру Кюри основной фазы магнитов, однако имеет следствием снижение их коэрцитивной силы [1,2]. Как показали последующие эксперименты, коэрцитивная сила магнитов может быть восстановлена легированием исходных сплавов такими элементами, как титан, молибден, алюминий и ряд других [3]. Последняя операция позволяет не только получить высокие магнитные свойства, но и часто существенно повысить коррозионную стойкость магнитов. Влияние легирующих добавок на свойства магнитов связано с изменением магнитных характеристик высокоанизотропной фазы и значительным усложнением микроструктуры образцов. Оба механизма в значительной степени определяются не только концентрацией, но и видом легирующего элемента. В связи с вышеизложенным в настоящей работе поставлена задача изучения влияния легирования ниобием на магнитные и структурные характеристики сплавов типа неодим-железо-бор.

В качестве базового состава для исследований выбраны образцы постоянных магнитов  $(Nd_{0.9}Tb_{0.1})_{16}(Fe_{0.8-x}Co_{0.2}Nb_x)_{76}B_8$ , в которых содержание тербия и кобальта оставалось постоянным, а концентрация ниобия  $x$  менялась в пределах  $0.01 \leq x \leq 0.08$ . Постоянные магниты были изготовлены с использованием технологии, описанной в работе [4]. Дополнительная термическая обработка магнитов включала в себя высокотемпературный отжиг в вакууме при температуре 900 °С в течение 2 ч, медленное охлаждение до 500 °С со скоростью 1,5 град/мин и выдержку при температуре 500 °С в течение 1 ч.

Магнитные измерения проводились в неполностью замкнутой магнитной цепи при комнатной температуре методом холловского гистереографа. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-УМ 1 в излучении  $FeK_{\alpha}$ . Изменение относительного объема фаз в образцах оценивалось по интенсивностям соответствующих дифракционных максимумов и данным металлографического количественного анализа.

На рис. 1 представлены результаты измерений остаточной намагниченности и коэрцитивной силы постоянных магнитов  $(Nd_{0.9}Tb_{0.1})_{16}(Fe_{0.8-x}Co_{0.2}Nb_x)_{76}B_8$  с различным содержанием ниобия. Как и следовало ожидать, по мере роста концентрации ниобия наблюдается монотонное снижение остаточной намагниченности исследуемых образцов. Коэрцитивная сила образцов по намагниченности, напротив, носит немонотонный характер и при  $x = 0.04$  проходит через абсолютный максимум, дальнейшее увеличение концентрации ниобия приводит к резкому падению  $JH_c$ . При  $x = 0.02$  и  $0.03$  наблюдаются локальные максимумы

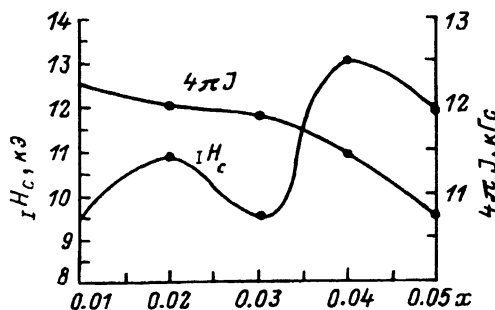


Рис. 1. Коэрцитивная сила и остаточная намагниченность порошковых постоянных магнитов  $(\text{Nd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_{16}(\text{Fe}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Nb}_x)_{76}\text{B}_8$  в зависимости от концентрации ниобия  $x$ .

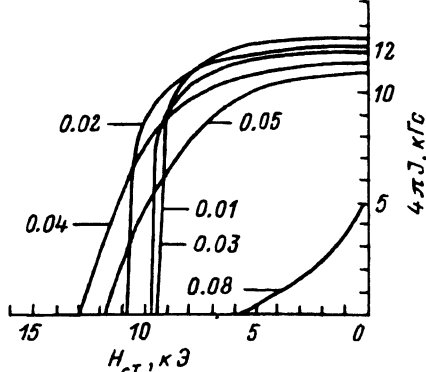


Рис. 2. Размагничивающие части петлей гистерезиса порошковых постоянных магнитов  $(\text{Nd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_{16}(\text{Fe}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Nb}_x)_{76}\text{B}_8$  в зависимости от концентрации ниобия  $x$ .

и минимум  $1H_c$ . Следует отметить, что хотя увеличение концентрации ниобия до значений  $x = 0.04$  вызывает повышение  $1H_c$ , практический интерес имеют лишь добавки ниобия в концентрациях, не превышающих  $x = 0.03$ , так как дальнейшее увеличение  $x$  приводит к значительному ухудшению прямоугловости петли магнитного гистерезиса (рис. 2). На рис. 2 дополнительно показана размагничивающая кривая модельного образца с концентрацией ниобия  $x = 0.08$ . Этот образец использован для анализа влияния появления дополнительных фазовых составляющих на магнитные характеристики.

Сопоставление данных магнитных измерений с результатами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов позволяет сделать ряд выводов относительно влияния тех или иных элементов микроструктуры на магнитные и гистерезисные характеристики.

Так было установлено, что в исследованных образцах постоянных магнитов состава  $(\text{Nd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_{16}(\text{Fe}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Nb}_x)_{76}\text{B}_8$ , где  $x = 0.01 - 0.05$ , и модельном образце с содержанием ниобия  $x = 0.08$ , кроме высокоанизотропной матричной фазы  $(\text{NdTb})_2(\text{FeCoNb})_{14}\text{B}$  присутствуют по крайней мере еще шесть фаз. Это две фазы, обогащенные неодимом, а также фазы  $(\text{NdTb})_{1.1}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$ ,  $(\text{CoFe})\text{NbB}$ ,  $(\text{NdTb})(\text{FeCoNb})_2$  и  $(\text{NdTb})_2(\text{FeCoNb})_{17}$ .

Отметим основные тенденции в изменении фазового состава и микроструктуры образцов, обусловленные легированием исходного сплава ниобием. Наиболее важные в магнитном отношении данные представлены на рис. 3. Как видно, введение в сплав ниобия сопровождается изменением объема элементарной ячейки матричной фазы. Параметр  $a_0$  (рис. 3,а) не изменяется с увеличением содержания ниобия и равен  $8.774 \text{ \AA}$ . Характер же изменения  $c_0$  соответствует в точности изменению коэрцитивной силы  $1H_c$  (рис. 1). С ростом концентрации ниобия объем матричной фазы монотонно снижается, косвенным подтверждением этому является медленный рост объема фазы  $(\text{CoFe})\text{NbB}$  (рис. 3,б).

Сложное поведение коэрцитивной силы исследованных магнитов в зависимости от содержания ниобия определяется тем обстоятельством, что этот параметр зависит не только от свойств матричной фазы, но и весьма чувствителен к степени магнитной изоляции зерен друг от друга. В

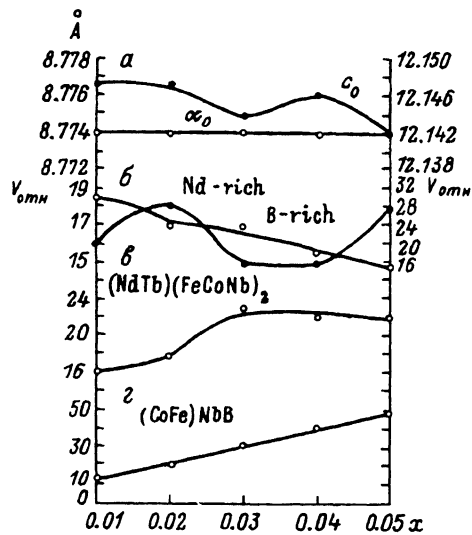


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки матричной фазы  $(\text{NdTb})_2(\text{FeCoNb})_{14}\text{B}$  (а), относительного объема фаз Nd-rich и B-rich (б),  $(\text{NdTb})(\text{FeCoNb})_2$  (в),  $(\text{CoFe})\text{NbB}$  (г).

связи с этим весьма важное значение приобретают фазы Nd-rich и B-rich [1,5].

Под общим названием Nd-rich мы понимаем две фазы, одна из которых имеет кубическую элементарную ячейку ГЦК-типа, а другая — гексагональную элементарную ячейку ГПУ типа. Общим для них является высокое содержание редкоземельного компонента. Обнаружение этих фаз производилось по одному-двум характерным максимумам на общей дифракционной картине, поэтому параметры элементарных ячеек не определялись. Что касается относительного объема этих фаз, то изменение интегрального содержания их в магнитах показано на рисунке 3,б. Элементарная ячейка B-rich фазы  $(\text{NdTb})_{1.1}(\text{FeCo})_4\text{B}_4$  имеет тетрагональную симметрию. Относительный объем этой фазы с ростом концентрации ниобия уменьшается (рис. 3,б).

Другие образующиеся фазы неоднозначно влияют на магнитные характеристики. Например, многократно подтвержден факт образования фазы типа фазы Лавеса  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  [5] при легировании базового состава кобальтом. Хотя ее появление должно неизбежно ухудшать магнитные характеристики образцов, указанная закономерность в чистом виде не прослеживается. Это видно из сравнения рис. 3,в и рис. 1. Как и в случае легирования базового состава молибденом [4], естественно было ожидать появления фазы, активно поглощающей бор. Действительно, такая фаза была обнаружена. Это фаза типа  $\text{CoNbB}$ , хотя ее состав, по-видимому, является более сложным. Содержание этой фазы быстро растет с увеличением концентрации ниобия в сплаве (рис. 3,г). Сопоставление этих данных с концентрационной зависимостью остаточной намагниченности (рис. 1) показывает, что именно эта фаза, активно поглощающая бор, несет ответственность за неуклонное снижение остаточной намагниченности.

Как уже отмечалось выше, при достижении концентрации ниобия в сплаве  $x > 0.03$  наблюдается ухудшение прямоугловости петель гистерезиса (рис. 2). Этот эффект естественно связать с появлением и ростом

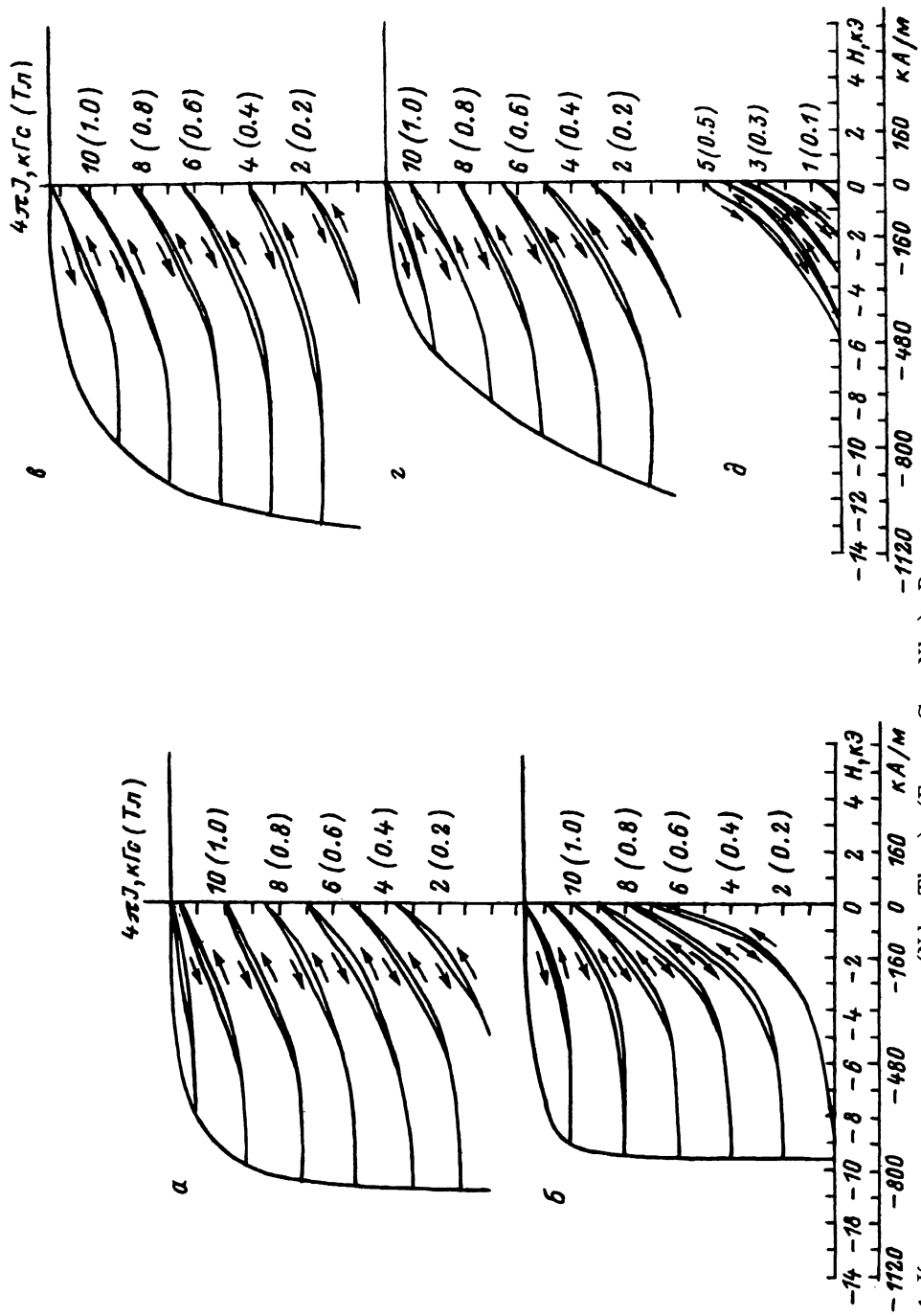


Рис. 4. Кривые возврата магнитов  $(\text{Nd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_{16}(\text{Fe}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Nb}_x)_{76}\text{B}_8$ .  
 $x = 0.02$  (а), 0.03 (б), 0.04 (в), 0.08 (г).

содержания в образцах магнитномягкой фазы типа 2:17. Элементарная ячейка фазы  $(\text{NdTb})_2(\text{FeCoNb})_{17}$  имеет гексагональную симметрию (ромбоэдрическая установка). При содержании ниобия от  $x = 0.01$  до  $0.03$  данная фаза не образуется, о чем косвенно свидетельствует не ухудшающаяся прямоугольность размагничивающих частей петель гистерезиса. В качестве механизма образования этой фазы предлагается следующий: при концентрации ниобия в сплаве, превышающей  $x = 0.03$ , фаза  $(\text{CoFe})\text{NbB}$  поглощает значительную часть бора, вследствие этого матричная фаза частично модифицируется в фазу типа 2:17. Этот вывод подтверждается анализом структуры модельного образца с содержанием ниобия  $x = 0.08$ . В этом случае значительная часть бора идет на формирование фазы  $(\text{CoFe})\text{NbB}$ , вследствие чего объемное содержание фазы типа 2:17 в образце становится сопоставимым с объемом матричной фазы, что проявляется в более чем двукратном снижении  $H_c$  и появлении перетяжки на петле магнитного гистерезиса. Одновременно вдвое снижается остаточная намагниченность. Ответственным за это является рост парамагнитной фазы  $(\text{CoFe})\text{NbB}$ , объемное содержание которой также становится сопоставимым с объемом матричной фазы.

Комплексно эффект роста парамагнитной фазы  $(\text{CoFe})\text{NbB}$  и магнитномягкой фазы  $(\text{NdTb})_2(\text{FeCoNb})_{17}$  наглядно проявляется на кривых возврата (рис. 4). Если для составов с  $x = 0.02$  и  $0.03$  возврат намагниченности монотонно растет при увеличении амплитуды размагничивающего поля от 0 до  $H_c$ , что свидетельствует о зародышеобразовании в высокоанизотропной фазе, то большие концентрации ниобия приводят к отклонению от данной закономерности. В этой области концентраций ниобия, таким образом, значительную роль в перемагничивании играют парамагнитная и магнитно-мягкая фазы. Экстремально эта закономерность прослеживается для состава с  $x = 0.08$ , где возврат намагниченности составляет практически 100%.

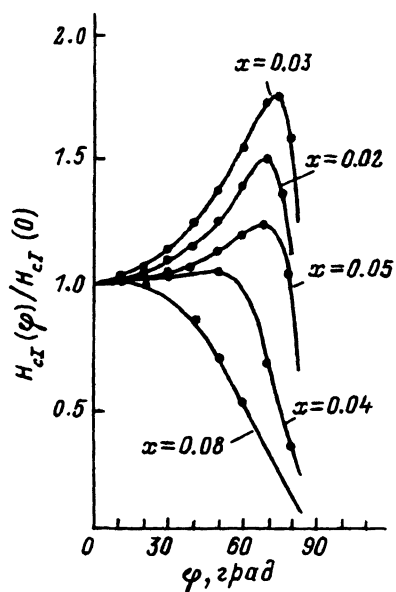


Рис. 5. Угловая зависимость коэрцитивной силы порошковых постоянных магнитов  $(\text{Nd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1})_{16}(\text{Fe}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Nb}_x)_{76}\text{B}_8$  в зависимости от концентрации ниобия в сплаве  $x$ .

Сложный характер влияния фазового состава и микроструктуры образцов на процессы перемагничивания наглядно прослеживается на угловых зависимостях коэрцитивной силы  $H_c$  (рис. 5). Представленные на рисунке кривые соответствуют размагничиванию образцов, предварительно намагниченных в направлении оси текстуры. Поле намагничивания составляло  $\sim 100$  кЭ. Размагничивающее поле прикладывалось под углом  $\varphi$  к отрицательному направлению оси текстуры.

Как видно из рис. 5, экспериментально наблюдаемая угловая зависимость коэрцитивной силы  $H_c(\varphi)$  не описывается законом  $H_c(\varphi) \sim 1/\cos\varphi$ . При этом расхождение эксперимента и модельных предсказаний растет с увеличением концентрации ниобия в сплаве.

Если учесть, что для зерен высокоанизотропной фазы в постоянных магнитах типа неодим-железо-бор характерна зависимость коэрцитивной силы  $H_c(\varphi) = H_c''/\cos(\varphi - \varphi_m)$ , где  $H_c''$  — коэрцитивная сила зерна в направлении его оси легкого намагничивания,  $\varphi_m$  — угол между этой осью и осью текстуры образца [6,7], то можно полагать, что характер изменения угловой зависимости  $H_c(\varphi)$  с ростом концентрации ниобия связан с изменением роли магнитно-мягкой и магнитно-твердой фазовых составляющих в процессе перемагничивания.

В целом постепенное сглаживание максимума на кривых  $H_c(\varphi)$  обусловлено увеличением объема магнитно-мягкой фазы. Строгое же описание кривых  $H_c(\varphi)$  требует комплексного учета не только изменения относительного объема магнитно-твердой и магнитно-мягкой фазовых составляющих, но и степени их магнитостатической связи. Такую работу предполагается выполнить в дальнейшем.

Таким образом, в результате проведенного исследования влияния легирования ниобием на магнитные характеристики и фазовый состав постоянных магнитов типа неодим-железо-бор показана возможность оптимизации свойств магнитов при введении ниобия в концентрациях  $x = 0.02 - 0.03$ . Параллельное изучение фазового состава и магнитных характеристик позволило уточнить влияние отдельных фазовых составляющих на характер процессов перемагничивания в рассмотренной группе материалов.

#### Список литературы

- [1] Tokunaga M., Tobise M., Hiraga H. // IEEE Trans. Magn. 1986. Vol. Mag-22. N 5. P. 904-909.
- [2] Shibata T., Nagakura M. // IEEE Trans. Magn. 1986. Vol. MAG-23. P. 2299-2301.
- [3] Tokunaga M., Harada H. // Proc. of 9<sup>th</sup> Intern. conf. on Magn. Bad-Soden, 1977. P. 477-481.
- [4] Егоров С.М., Непомнящий С.Г., Тумов Ю.В. // Физика магнитных материалов. Тверь, 1990. С. 94-111.
- [5] Jinfang L., Helie L., Jiang W. // J. Magn. Mater. 1992. Vol. 103. P. 65-72.
- [6] Пастушенко Ю.Г. // Физика магнитных материалов. Тверь, 1992. С. 98-112.
- [7] Jahn L., Pastuschenkov J., Christoon V. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. Vol. 116. P. K179-K181.