

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА И НАНОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ Nd–Dy–Fe–B МАРКИ USC-20L

© 2020 г. И.В. Слинкин, О.А. Чикова

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 12.02.20 г., доработана 16.02.20 г., подписана в печать 18.02.20 г.

Аннотация: Средствами растровой электронной силовой микроскопии (EDS-анализ), магнитной силовой микроскопии (МСМ) и наноиндентирования проведено металлографическое исследование магнитной структуры и наномеханических свойств спеченных редкоземельных магнитов Nd–Dy–Fe–B марки USC-20L (технология «Ural Strip Casting»). Микроструктура спеченного магнита Nd–Dy–Fe–B марки USC-20L включает зерна фазы Nd₂Fe₁₄B, разделенные ламелями фаз, обогащенных неодимом. Включения Nd–29,1%Fe–6,2%С–2,2%О–1,4%Dy дислоцированы в тройных стыках зерен Nd₂Fe₁₄B. Включения Nd–4,5%Fe–9,1%О–6,7%С–4,5%Fe–2%Dy расположены по границам зерен и содержат оксиды неодима и диспрозия. Химический состав зерен: Fe–25%Nd–6,9%С–1,6%Dy–1,4%B. Обнаружено, что из-за нерегулярного роста зерен прослойки фазы, обогащенной неодимом, соединяются друг с другом в области стыков зерен, вызывая концентрацию внутренних напряжений и появление трещины. Трещина распространяется по границе зерен от одного смоченного стыка зерен к другому благодаря возникающим механическим напряжениям. Наблюдается явление межзеренного смачивания фазой, обогащенной неодимом, границ зерен Nd₂Fe₁₄B/Nd₂Fe₁₄B. Установлено, что фазы, обогащенные Nd, могут псевдо-неполностью (или псевдо-частично) смачивать такие границы зерен, т.е. образуют ненулевой контактный угол по границам зерен и в тройных стыках. По результатам МСМ сделано заключение о наличии одномерной доменной структуры, домены пересекают границы зерен. Обращает внимание факт наличия пор и включений оксидов неодима и диспрозия, локализованных по границам зерен. Средний поперечный размер домена полосчатой структуры составляет ~1 мкм, энергия доменной стенки $\gamma \sim 14$ кДж/м², ширина доменной стенки $\delta \sim 0,6 \cdot 10^{-9}$ м. Методом наноиндентирования измерены величины нанотвердости (H , ГПа), модуля упругости (E , ГПа), контактной жесткости (S , Н/м), работы упругой деформации (W_e , нДж) и работы пластической деформации (W_p , нДж) в субмикроробьемах зерен Nd₂Fe₁₄B. По результатам измерений оценили минимальное значение адгезии Nd₂Fe₁₄B-зерен: $K_{int} = 0,539$ МПа·м^{0,5}.

Ключевые слова: редкоземельные магниты, микроструктура, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ, магнитная структура, магнитная силовая микроскопия, наноиндентирование, твердость, модуль Юнга, контактная жесткость, работа упругой деформации, работа пластической деформации.

Слинкин И.В. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов Института новых материалов и технологий УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: i.v.slinkin@urfu.ru.

Чикова О.А. – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры физики, Институт фундаментального образования УрФУ. E-mail: chik63@mail.ru; O.A.Chikova@urfu.ru.

Для цитирования: Слинкин И.В., Чикова О.А. Магнитная структура и наномеханические свойства спеченных постоянных магнитов Nd–Dy–Fe–B марки USC-20L. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 5. С. 43–52.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-43-52.

Magnetic structure and nanomechanical properties of USC-20L Nd–Dy–Fe–B sintered permanent magnets

I.V. Slinkin, O.A. Chikova

Ural Federal University (UrFU), Yekaterinburg

Received 12.02.2020, revised 16.02.2020, accepted for publication 18.02.2020

Abstract: Scanning electron microscopy (EDS analysis), magnetic force microscopy (MFM) and nanoindentation were used in the metallographic study of the magnetic structure and nanomechanical properties of sintered USC-20L Nd–Dy–Fe–B rare-earth magnets (Ural Strip Casting Technology). The microstructure of the sintered USC-20L Nd–Dy–Fe–B magnet includes the Nd₂Fe₁₄B phase grains separated by lamellas of neodymium-rich phases. Nd–29.1%Fe–6.2%С–2.2%О–1.4%Dy inclusions are located at the triple junctions of Nd₂Fe₁₄B grains.

Nd–4.5%Fe–9.1%O–6.7%C–4.5%Fe–2%Dy inclusions are located along grain boundaries and contain neodymium and dysprosium oxides. The chemical composition of grains: Fe–25%Nd–6.9%C–1.6%Dy–1.4%B. It was found that due to irregular grain growth, the neodymium-rich phase interlayers are connected to each other in the region of grain junctions causing internal stress concentration and cracking. A crack propagates along the grain boundary from one wetted grain joint to another due to the occurring mechanical stresses. A phenomenon of intergranular wetting by the neodymium-rich phase is observed at $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grain boundaries. It was found that Nd-riched phases can pseudo-incompletely (or pseudo-partially) wet such grain boundaries, i.e. form a non-zero contact angle along the grain boundaries and in triple joints. Based on the magnetic force microscopy results, a conclusion was made about the presence of a one-dimensional domain structure; domains cross grain boundaries. The presence of pores and inclusions of Nd and Dy oxides localized along grain boundaries is noteworthy. The average transverse size of the banded-structure domain is $\sim 1 \mu\text{m}$, domain wall energy is $\gamma \sim 14 \text{ kJ/m}^2$, domain wall width is $\delta \sim 0.6 \cdot 10^{-9} \text{ m}$. The nanoindentation method was used to measure the values of nanohardness (H , GPa), elastic modulus (E , GPa), contact stiffness (S , N/m), elastic strain energy (W_e , nJ) and plastic strain energy (W_p , nJ) in submicrovolumes of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains. According to the measurement results, the minimum value of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grain adhesion was estimated: $K_{\text{int}} = 0.539 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$.

Keywords: rare earth magnets, microstructure, scanning electron microscopy, energy dispersive microanalysis, magnetic structure, magnetic force microscopy, nanoindentation, hardness, Young's modulus, contact stiffness, elastic strain energy, plastic strain energy.

Slinkin I.V. – postgraduate student of the Department of metallurgy of non-ferrous metals, Institute of new materials and technologies, Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: i.v.slinkin@urfu.ru.

Chikova O.A. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof. of the Department of physics, Institute of fundamental education, UrFU. E-mail: chik63@mail.ru; O.A.Chikova@urfu.ru.

For citation: Slinkin I.V., Chikova O.A. Magnetic structure and nanomechanical properties of USC-20L Nd–Dy–Fe–B sintered permanent magnets. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 5. P. 43–52 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-43-52.

Введение

Спеченные редкоземельные магниты Nd–Fe–B обладают уникальными магнитными свойствами благодаря высокому энергетическому произведению $(BH)_{\text{max}} \geq 50 \text{ МГс}\cdot\text{Э}$ основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [1]. Магниты Nd–Fe–B как магнитотвердые материалы представляют собой естественные гетерогенные системы, их перемагничивание осуществляется путем задержки роста зародышей обратной магнитной фазы. Перемагничивание происходит путем необратимого вращения вектора намагниченности, поскольку размеры зерен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в частицах порошка, как правило, незначительно превышают размер абсолютной однодоменности интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Однако коэрцитивность реализует только 12 % анизотропии соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [2]. Чтобы повысить коэрцитивность, используются такие элементы, как диспрозий Dy, поскольку соединения $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ демонстрируют более высокую анизотропию поля, чем соединение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Добавление Dy уменьшает намагниченность насыщения и значение $(BH)_{\text{max}}$ [3].

Существуют два способа повышения коэрцитивной силы для магнитов Nd–Fe–B:

1) получение равномерного распределения фазы, богатой неодимом, которая играет важную роль для очистки поверхности зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и уменьшения областей для зарождения обратных доменов;

2) обеспечение размера зерна меньшего, чем размер одного домена ($\sim 0,3 \text{ мкм}$) [4].

На микроструктуру и магнитные свойства спеченных магнитов Nd–Fe–B влияет каждый производственный процесс: плавка, литье, обработка водородом (HD), измельчение, магнитное прессование, спекание и термообработка. Величину $(BH)_{\text{max}}$ магнитов Nd–Fe–B повышают уменьшением содержания неодима в сплавах и смещением их состава ближе к стехиометрическому, отвечающему соединению $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В сплаве Nd–Fe–B, содержащем 33 мас.% неодима, основная магнитотвердая фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ кристаллизуется непосредственно из расплава; при концентрации 32 мас.% Nd эта фаза начинает образовываться по перитектической реакции первичных кристаллов Fe с жидкостью, что сопровождается появлением грубой дендритной структуры $\alpha\text{-Fe}$ в слитках. Кристаллы $\alpha\text{-Fe}$ невозможно полностью удалить даже при длительном гомогенизирующем отжиге слитков. Остатки пластичной и магнитно-мягкой фазы $\alpha\text{-Fe}$ усложняют производство порошков, препятствуют образованию высокой текстуры в магнитном поле и служат центрами инициирования перемагничивания в спеченных магнитах, что существенно снижает коэрцитивную силу [4]. Низкое содержание избытка неодима в сплаве по отношению к составу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ также усложняет

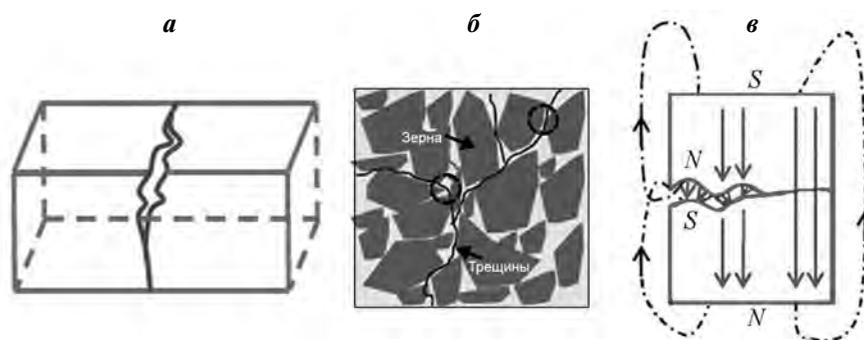


Рис. 1. Модель разрушения спеченного магнита NdFeB из-за возникновения трещин [9]

Fig. 1. Model of NdFeB sintered magnet destruction due to cracking [9]

процесс жидкофазного спекания порошков. Чтобы подавить образование дендритной структуры α -Fe в сплавах системы Nd—Fe—B, используется способ быстрого охлаждения расплава на медном барабане, охлаждаемая поверхность которого вращается со скоростью 1,0 м/с, известный как «strip casting» (SC) [4—8]. В сплавах Nd—Fe—B, изготовленных способом SC, кристаллы α -Fe не появляются до содержания неодима 28 мас.%. Кроме того, поперечный размер столбчатых кристаллов основной фазы Nd₂Fe₁₄B колеблется в пределах 5—60 мкм, а распределение избыточных неодимовых ламелей внутри них создает благоприятные условия для формирования оптимальной микроструктуры в спеченных магнитах. Когда сплав Nd—Fe—B, полученный по технологии «strip casting», измельчают, практически все частицы порошка со средним размером около 3 мкм содержат фрагменты обогащенной неодимом фазы. Это облегчает твердофазное спекание и способствует формированию непрерывных, обогащенных неодимом наноструктурированных слоев на поверхности зерен Nd₂Fe₁₄B, что необходимо для создания состояния высокой коэрцитивности в спеченном магните. Технология литейного производства «strip casting» является одним из лучших способов получения слитков Nd—Fe—B с равномерным распределением фазы, богатой неодимом, и малым размером зерна. Ввиду высокой скорости охлаждения во время затвердевания сплавы Nd—Fe—B имеют мелкие зерна Nd₂Fe₁₄B, декорированные ламелями, богатыми Nd. Но при обработке водородом богатая неодимом фаза легко поглощает водород и увеличивает объем, что приводит к появлению и развитию микротрещин на границах зерен [9].

Настоящая работа является продолжением работы [4], в которой изучены особенности микроструктуры сплавов Nd—Fe—B и Nd—Dy—Fe—B, полученных методом литья на водоохлаждаемый, вращающийся со скоростью 1 м/с медный барабан (технология «Ural Strip Casting» (USC)). Основная цель нашего исследования — выявление природы разрушения готовых спеченных редкоземельных магнитов Nd—Dy—Fe—B марки USC-20L при механическом нагружении в процессе производства, которое происходит, например, при электроэрозионной обработке [10—12].

Ранее был исследован механизм разрушения спеченных магнитов Nd—Fe—B при охлаждении от температуры спекания, изучены особенности микроструктуры и распределения трещин по отношению к границам зерен [9]. Обнаружено, что из-за нерегулярного роста зерен прослойки обогащенной неодимом фазы соединяются друг с другом в области стыков зерен, вызывая концентрацию внутренних напряжений и появление трещины. Трещина распространяется по границе зерен от одного смоченного стыка зерен к другому благодаря возникающим механическим напряжениям. Плотность магнитного потока в сечении с трещиной снижается. Авторами [9] на основании описанных выше экспериментальных результатов построена модель разрушения магнитов, которая проясняет механизм этого явления из-за трещин по границам зерен (рис. 1).

В настоящей работе средствами растровой электронной силовой микроскопии (EDS-анализ), магнитной силовой микроскопии (МСМ) и наноиндентирования проведено металлографическое исследование зеренной структуры, магнитной структуры и механических свойств отдельных зерен готовых спеченных редкоземельных магни-

тов Nd—Dy—Fe—В марки USC-20L, полученных с использованием технологии USC.

Методика и материалы

Образцы для исследования были отобраны от готовых спеченных магнитов Nd—Dy—Fe—В марки USC-20L, полученных с использованием технологии USC, подробно описанной в работе [4]. Химический состав изучаемых образцов, мас. %: Nd — 28,3, Dy — 1,7, Cu — 0,2, В — 1,1, Al — 0,2, Co — 1,0, Fe — ост. Перед металлографическим исследованием поверхность образцов шлифовали и полировали на конечной стадии алмазной пастой (размер зерна алмаза 1/0,5 мкм) и коллоидной суспензией Al₂O₃ в течение 20 мин.

Исследование микроструктуры поверхности проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа «Merlin» (Carl Zeiss, Германия), оснащенного рентгеновским спектрометром «X-MaxNX» (Oxford Instruments, Великобритания). В опытах с микроскопом «Merlin» визуализация морфологии поверхности выполнялась с использованием детектора вторичных электронов Эвернхарта—Торнли, а получение, обработка и анализ полученных данных — посредством программного средства «SmartSEM».

Изучение магнитной структуры поверхности осуществляли на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) «Asylum MFP 3D SA» (Asylum Research, США). Получаемые изображения являются пространственным распределением вертикальной составляющей магнитного поля по поверхности образца. При магнитных измерениях применялась двухпроходная методика, согласно которой «магнитные» изображения отделялись от изображений рельефа, чтобы минимизировать его влияние на изображение распределения магнитных сил. На первом проходе определялся рельеф поверхности по прерывисто-контактному методу. На втором проходе сканирование осуществлялось в соответствии с полученным ранее рельефом. В результате получали изображения рельефа поверхности (топографию) и магнитной (доменной) структуры на поверхности образца. При прохождении кантилевера над доменной стенкой наблюдается скачок фазы и амплитуды резонансных колебаний, что соответствует изменению силы [13, 14].

Измерения модуля Юнга (E , ГПа) и твердости (HV , ГПа) зерен готовых спеченных магнитов Nd—Dy—Fe—В марки USC-20L проводили методом

наноиндентирования с помощью нанотвердомера «НаноСкан-4D» (ТИСНУМ, г. Троицк) в соответствии с требованиями ГОСТ Р8.748-2011(ISO 14577) [15, 16]. Для управления работой «НаноСкан-4D» использовали программное обеспечение (ПО) «NanoScan Device», для получения, хранения и статистической обработки результатов измерений — ПО «NanoScan Viewer». Измерения проводили в условиях линейно нарастающего нагружения до 50 мН при комнатной температуре. Выполнили 50 измерений. Учитывая сопоставимость максимального размера отпечатка при нагрузке до 50 мН с масштабом зерен, считали, что результат измерений для каждого отпечатка относится к объему, заключенному внутри одного зерна, и не включает вклад от границ. Для обработки результатов измерений твердости и модуля Юнга использовали метод Оливера и Фара [17, 18].

Результаты исследования и их анализ

Исследование микроструктуры поверхности магнита Nd—Dy—Fe—В марки USC-20L обнаружило наличие характерной для полученных данным способом сплавов структуры, в которой зерна фазы Nd₂Fe₁₄В разделены ламелями фаз, обогащенных неодимом (рис. 2). Включения Nd—29,1%Fe—6,2%С—2,2%О—1,4%Dy дислоцированы в тройных стыках зерен Nd₂Fe₁₄В. Включения Nd—4,5%Fe—9,1%О—6,7%С—4,5%Fe—2%Dy, видимо, содержат оксиды Nd и Dy, так как редкоземельные металлы Nd и Dy обладают наибольшим сродством к кислороду. Химический состав зерен следующий: Fe—25%Nd—6,9%С—1,6%Dy—1,4%В.

Результаты металлографического исследования зеренной и магнитной структур готовых спеченных магнитов Nd—Dy—Fe—В марки USC-20L средствами сканирующей электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии представлены на рис. 3. Сравнивая изображения зеренной и магнитной структур, полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа «Asylum MFP 3D SA» (рис. 3, б и в), и изображения зеренной структуры в обратно-рассеянных электронах, выполненные на микроскопе «Merlin» (рис. 3, а), можно заключить о наличии одномерной доменной структуры (домены пересекают границы зерен). Обращает внимание присутствие пор и включений оксидов Nd и Dy, локализованных в ламелях (рис. 3, а).

Результаты исследования магнитной структуры спеченных постоянных магнитов на поверхностях, перпендикулярных оси намагничивания, средствами магнитно-силовой микроскопии представлены на рис. 3, в. Наблюдение распре-

ления намагниченности у поверхности образца методом МСМ дает представление о размерах доменов, типе и свойствах доменных стенок, намагниченности зерен и ориентации ее главных осей. Метод МСМ в режиме сканирования позволяет

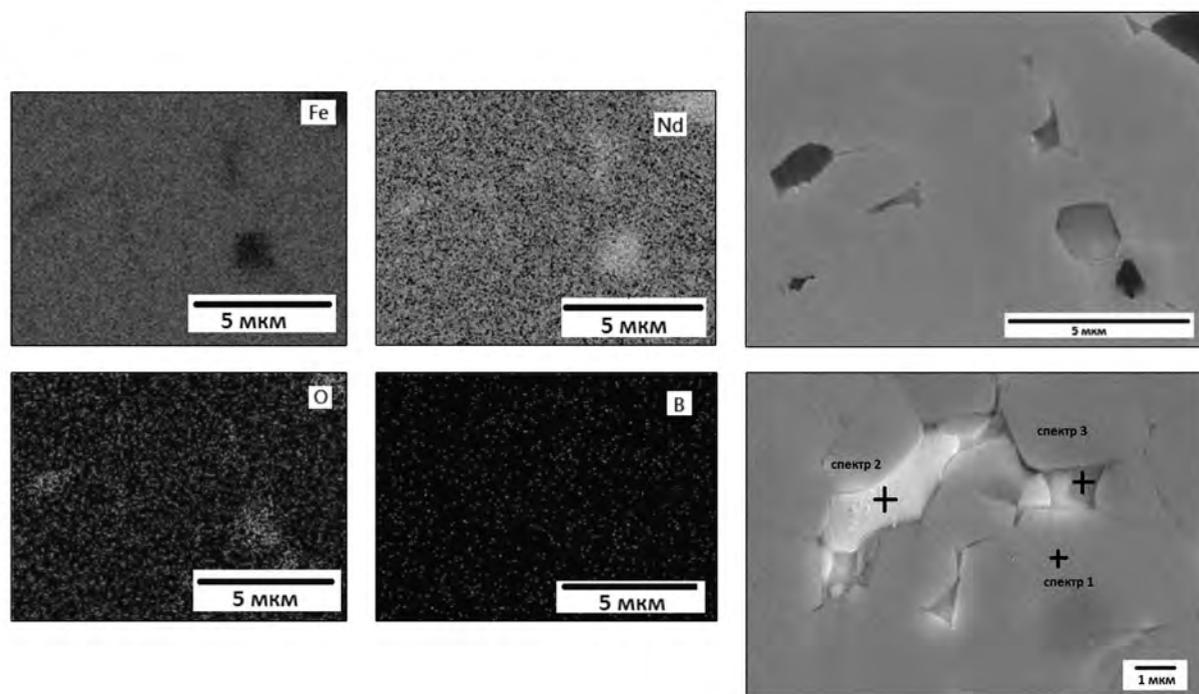


Рис. 2. Микроструктура поверхности спеченных редкоземельных магнитов Nd–Dy–Fe–B марки USC-20L (растровая электронная микроскопия)

EDS-анализ в виде карт распределения элементов и идентификация фаз по химическому составу (мас.%):
 спектр 1: Fe–25,2%Nd–7,5%С–1,5%Dy–1,1%B; спектр 2: Nd–4,3%Fe–8,6%O–6,6%С–4,5%Co–2,1%Dy;
 спектр 3: Nd–38,0%Fe–6,4%С–1,7%O–1,7%Dy

Fig. 2. Surface microstructure of sintered USC-20L Nd–Dy–Fe–B rare-earth magnets (scanning electron microscopy)

EDS analysis as element distribution maps and phase identification by chemical composition (wt.%):
 Spectrum 1: Fe–25.2%Nd–7.5%С–1.5%Dy–1.1%B; Spectrum 2: Nd–4.3%Fe–8.6%O–6.6%С–4.5%Co–2.1%Dy;
 Spectrum 3: Nd–38.0%Fe–6.4%С–1.7%O–1.7%Dy

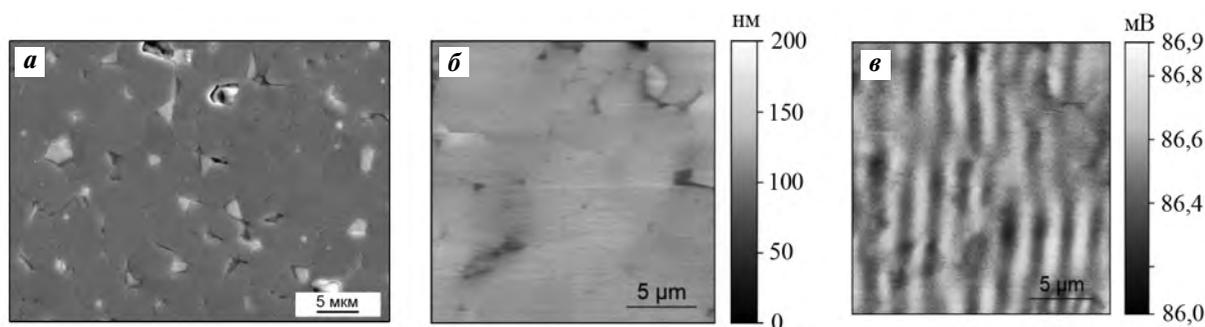


Рис. 3. Микроструктура и магнитная структура поверхности спеченных редкоземельных магнитов Nd–Dy–Fe–B марки USC-20L

a – электронно-микроскопическое изображение; *б* – рельеф поверхности (СЗМ-изображение);
в – доменная структура (МСМ-изображение, амплитуда)

Fig. 3. Surface microstructure and magnetic structure of sintered USC-20L Nd–Dy–Fe–B rare-earth magnets

a – electron microscopy image; *б* – surface relief (scanning probe microscopy); *в* – domain pattern (magnetic force microscopy, amplitude)

получить поле распределения величины второй производной вертикальной компоненты магнитного поля образца (dH_z^2/dz^2) вблизи его поверхности. Оттенками серого цвета передается величина амплитуды осцилляций магнитного кантилевера. На рис. 3 видны границы равноосных зерен и доменная структура со средним поперечным размером домена около 1–2 мкм. Домены пересекают границы зерен, которые отчетливо различимы в виде областей со средним диаметром $\sim 2 \div 10$ мкм. Доменная структура зерен в виде полос (поперечный размер 1–2 мкм) объясняется уменьшением магнитостатической энергии за счет большей энергии доменной стенки.

Известна связь между шириной домена и внутренней коэрцитивностью: если ширина домена уменьшается, энергия доменной стенки также уменьшается, а внутренняя коэрцитивность увеличивается [19]. Характеристики магнитной структуры определяют магнитную энергию: $(\text{ВН})_{\text{max}} = 1/4 \mu_0 M_s^2$ и коэрцитивную силу: $H_c = 2K_1/(\mu_0 M_s)$, где K_1 — постоянная одноосной анизотропии, M_s — намагниченность, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м — магнитная постоянная. Соединение $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ демонстрирует невысокую одноосную анизотропию: $K_1 = 4,9$ МДж/м³, $M_s = 1280$ кА/м, что больше, чем у феррита [20]. Коэрцитивная сила H_c связана со средним размером доменов D и энергией доменной стенки γ [21]:

$$H_c = \frac{\gamma}{D(4\pi\mu_0)^2 M_s}, \quad \gamma = 32K_1 D \mu_0 \pi^2.$$

В исследованных образцах средний поперечный размер домена полосчатой структуры составляет ~ 1 мкм (см. рис. 3, в). Энергию доменной стенки можно определить по формуле, предложенной в работе [22]:

$$\gamma = \frac{D \mu_0 M_s^2}{16\pi^3 \beta},$$

где β — коэффициент, зависящий от микроструктуры магнита. Для магнитов Nd-Fe-B с явной магнитокристаллической анизотропией $\beta = 0,31$ [23] и величина энергии доменной стенки составляет ~ 14 кДж/м².

Домены как объемы материала, в которых магнитные моменты атомов ориентированы в одном направлении, разделены доменными стенками. Формирование доменов определяется обменным взаимодействием соседних атомов, наличием магнитокристаллической анизотропии, полем рассе-

яния и внешним магнитным полем [24]. Ширина доменной стенки (δ) зависит от энергий обменного взаимодействия и магнитной анизотропии: $\gamma = 4\sqrt{AK_1}$, $\delta = \pi\gamma/(4K_1)$, где A — константа обменного взаимодействия. Если за расчетное значение энергии доменной стенки исследуемого магнита принять величину 14 мДж/м², то получим $\delta = 0,6 \cdot 10^{-9}$ м, $A = 2 \cdot 10^{-5}$ м².

С целью выявления природы разрушения готовых спеченных редкоземельных магнитов Nd-Dy-Fe-B марки USC-20L при механическом нагружении в процессе производства и на основании результатов исследования микроструктуры их поверхности было принято решение измерить механические свойства — твердость и модуль Юнга отдельных зерен методом наноиндентирования [25]. Результаты измерения нанотвердости (H), модуля упругости (E), контактной жесткости (S), работы упругой деформации (W_e) и работы пластической деформации (W_p) в субмикроразмерах зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ представлены на рис. 4 и в таблице. Плотность распределения вероятностей величин x (H , E , W_p и W_e) аппроксимирована функцией Гаусса:

$$F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}\right].$$

Параметры аппроксимации: среднеквадратическое отклонение распределения σ (σ^2 — дисперсия) и математическое ожидание распределения (x_c — среднее значение величины) приведены в таблице.

Выполнена оценка минимального значения адгезии зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (K_{int}) с использованием следующих уравнений [26]:

$$K_{\text{int}} = 0,015 \frac{P_c}{a_c^{3/2}} \left(\frac{E}{H}\right)_{\text{int}}^{1/2},$$

$$\left(\frac{E}{H}\right)_{\text{int}}^{1/2} = \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_S^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_S}{H_R}\right)^{1/2}} + \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_R^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_R}{H_S}\right)^{1/2}},$$

где H и E — твердость и модуль Юнга зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, индексы S и R соответствуют максимальным и минимальным значениям этих характеристик: $H = 10,02$ ГПа, $E = 183,01$ ГПа и $H = 6,09$ ГПа, $E = 136,21$ ГПа. Значения нагрузки ($P_c = 52$ мН) и длины трещины ($a_c = 350$ нм) опре-

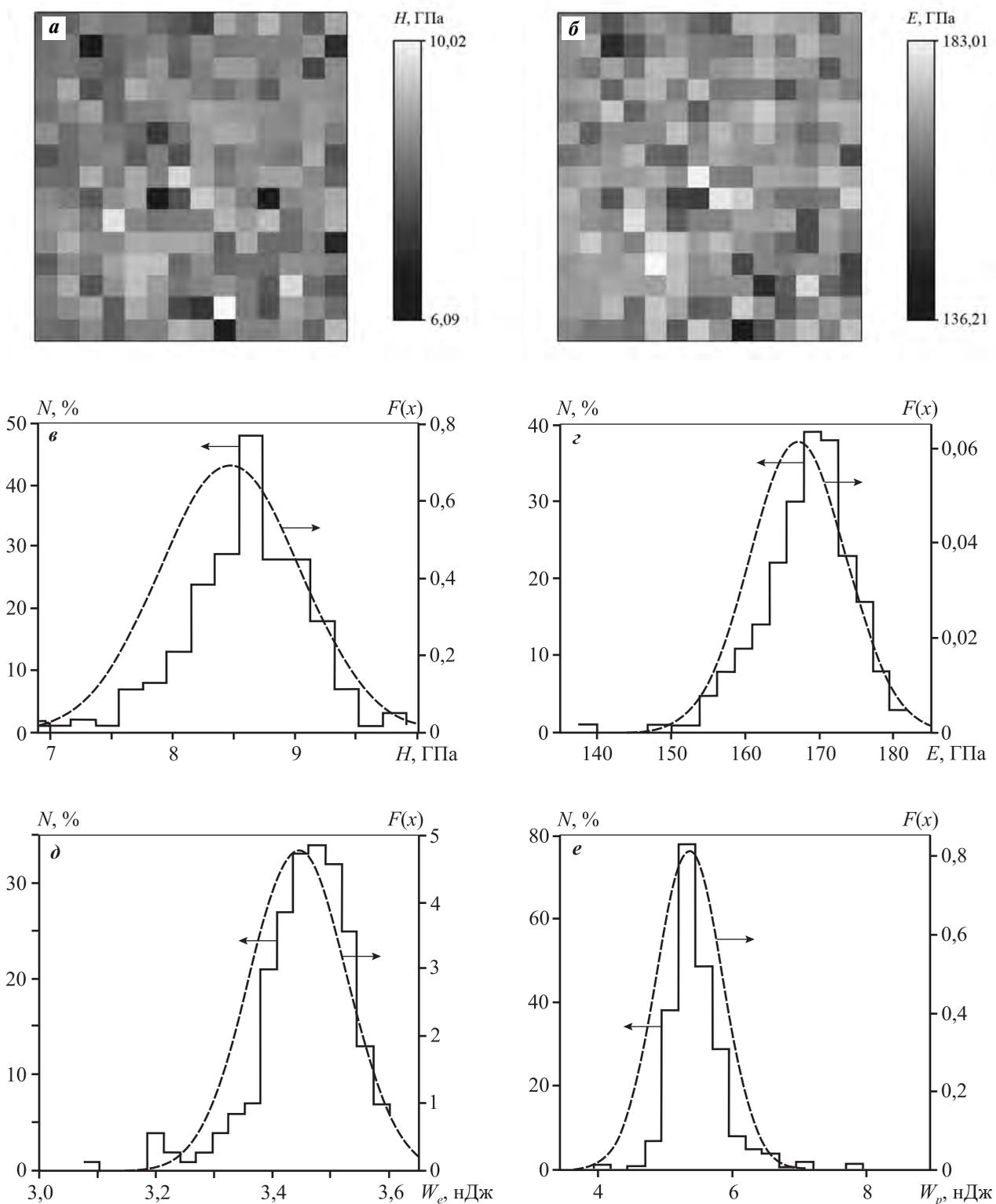


Рис. 4. Карты твердости (а) и модуля упругости (б), гистограммы распределения твердости (е), модуля упругости (z), работы упругой деформации (d) и работы пластической деформации (e) в субмикрообъемах зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
 $F(x)$ – функция Гаусса; N – относительная частота

Fig. 4. Hardness (a) and Young's modulus (b) maps, distribution histograms of hardness (e), Young's modulus (z), elastic strain energy (d) and plastic strain energy (e) in submicrovolumes of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains
 $F(x)$ – Gaussian function; N – relative frequency

Параметры аппроксимации распределения модуля упругости (E), твердости (H), контактной жесткости (S), работы упругой деформации (W_e) и работы пластической деформации (W_p)Distribution approximation parameters of Young's modulus (E), hardness (H), contact stiffness (S), elastic strain energy (W_e) and plastic strain energy (W_p)

H , ГПа		E , ГПа		S , Н/м		W_e , нДж		W_p , нДж	
x_c	σ	x_c	σ	x_c	σ	x_c	σ	x_c	σ
8,46	0,58	167,08	6,53	461506	14039	3,44	0,08	5,42	0,49
Абсолютная погрешность									
0,05	—	0,57	—	1229,08	—	0,01	—	0,04	—
Относительная погрешность									
0,6	—	0,34	—	0,27	—	0,21	—	0,8	—

делили по излому на кривых $\ln a(\ln P)$ при индентировании. Получили $K_{\text{int}} = 0,539 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$.

Спеченные магниты на основе системы Nd—Fe—В обычно получают размолом литого сплава Nd—Fe—В в порошок (размер частиц — несколько мкм). Затем частицы порошка ориентируют в приложенном магнитном поле и спекают при температурах около 1000 °С [4]. В ходе этого процесса, который обычно завершают дополнительным коротким отжигом при $t \sim 600$ °С, получают мелкие зерна магнитоупругой фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которые магнитно изолированы друг от друга межзеренными прослойками промежуточной фазы, богатой неодимом. Эти зернограничные прослойки остаются жидкими при температуре спекания, а при затвердевании по эвтектической реакции при $t = 655$ °С приобретают сложную микроструктуру. Именно эти зернограничные прослойки играют ключевую роль в достижении исключительных свойств постоянных магнитов на основе системы Nd—Fe—В.

Целостность образцов при прессовании и спекании сохраняется, поскольку трещины между частицами немедленно заполняются жидкой фазой, обогащенной неодимом [27, 28]. Диспрозий преимущественно распределен по границам зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в следующих фазах: обогащенной неодимом, оксидах Nd и Dy и частицах, обогащенных Dy. Процесс старения способствует последовательно уменьшению содержания Dy в этих фазах.

Согласно представлениям физической химии о явлении межзеренного смачивания фазой, обогащенной неодимом, границ зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, установлено, что фазы, обогащенные Nd, могут псевдо-неполностью (или псевдо-частично) смачивать такие границы зерен, т.е. образуют

ненулевой контактный угол по границам зерен и в тройных стыках [29, 30]. Псевдо-неполное смачивание отличается от полного смачивания тем, что в этом случае на границе зерен формируется тонкая (несколько нанометров) жидкая прослойка смачивающей фазы постоянной толщины. В случае полного смачивания на границах зерен образуется сплошная прослойка жидкой фазы переменной толщины. Распределение фазы, обогащенной неодимом, по границам зерен в магнитах NdFeB ответственно за их превосходные магнитные свойства, поскольку эти слои на границах зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ обеспечивают магнитную изоляцию между ними, необходимую для создания высокой коэрцитивности [30]. Опубликованные к настоящему времени результаты исследований показывают, что не все границы зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после спекания полностью смочены жидкой фазой, богатой неодимом [29, 30], и потому зерна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ не полностью отделены друг от друга, — в связи с этим возникает интерес к дальнейшему изучению явления смачиваемости границ зерен в сплавах Nb—Fe—В.

Металлографическое изучение микроструктуры поверхности магнита Nd—Dy—Fe—В марки USC-20L показало, что включения Nd—29,1%Fe—6,2%С—2,2%О—1,4%Dy полностью смачивают границы и тройные стыки зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (см. рис. 2, рис. 3, а). Включения Nd—4,5%Fe—9,1%О—6,7%С—4,5%Fe—2%Dy, содержащие оксиды Nd и Dy, также располагаются по границам зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, но не образуют непрерывные или прерывистые пограничные слои между ними (см. рис. 2). Включения Nd—4,5%Fe—9,1%О—6,7%С—4,5%Fe—2%Dy, содержащие оксиды Nd и Dy, препятствуют формированию непрерывных просло-

ек фазы, богатой неодимом, на границах зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, отсюда ухудшается магнитная изоляция между зернами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которая необходима для обеспечения высокой коэрцитивности магнита Nd—Dy—Fe—B.

Заключение

Изучены особенности микроструктуры и магнитной структуры готовых спеченных редкоземельных магнитов Nd—Dy—Fe—B марки USC-20L для выявления природы разрушения при механическом нагружении в процессе производства. Обнаружено, что из-за нерегулярного роста зерен прослойки обогащенной неодимом фазы соединяются друг с другом в области стыков зерен, вызывая концентрацию внутренних напряжений и появление трещины. Трещина распространяется по границе зерен от одного смоченного стыка зерен к другому благодаря возникающим механическим напряжениям. Плотность магнитного потока в сечении с трещиной снижается. Согласно представлениям физической химии о явлении межзеренного смачивания фазой, обогащенной неодимом, границ зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ установлено, что фазы, обогащенные неодимом, могут псевдо-неполностью (или псевдо-частично) смачивать такие границы зерен, т.е. образуют ненулевой контактный угол по границам зерен и в тройных стыках.

Микроструктура спеченного магнита Nd—Dy—Fe—B марки USC-20L включает следующие составляющие: зерна фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ разделены ламелями фаз, обогащенных неодимом. Включения Nd—29,1%Fe—6,2%C—2,2%O—1,4%Dy дислоцированы в тройных стыках зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Включения Nd—4,5%Fe—9,1%O—6,7%C—4,5%Fe—2%Dy расположены по границам зерен и содержат оксиды Nd и Dy. Химический состав зерен — Fe—25%Nd—6,9%C—1,6%Dy—1,4%B. По результатам МСМ сделано заключение о наличии однородной доменной структуры, домены пересекают границы зерен. Следует отметить наличие пор и включений оксидов Nd и Dy, локализованных по границам зерен. Средний поперечный размер домена полосчатой структуры составляет ~1 мкм, энергия доменной стенки $\gamma \sim 14$ кДж/м², ширина доменной стенки $\delta \sim 0,6 \cdot 10^{-9}$ м.

Методом наноиндентирования определены нанотвердость, модуль упругости, контактная жесткость, работа упругой деформации и пластической

деформации в субмикрообъемах зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Минимальное значение адгезии зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ составило $K_{\text{int}} = 0,539$ МПа·м^{0,5}.

Исследование выполнено с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» Института естественных наук и математики Уральского федерального университета.

Acknowledgements: *The research was conducted using the equipment of the «Modern Technologies» Ural Common Use Center at the Institute of Natural Science and Mathematics of the Ural Federal University.*

Литература/References

1. Aich S., Satapathy D.K., Shield J.E. Rapidly solidified rare-earth permanent magnets: Processing, properties, and applications. In: *Advances in magnetic materials: processing, properties, and performance*. 1-st ed. Eds. Sam Zhang, Dongliang Zhao. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017. P. 453—508.
2. Hattori T., Fukamachi N., Goto R., Tezuka N., Sugimoto S. Microstructural evaluation of Nd—Fe—B strip cast alloys. *Mater. Trans.* 2009. P. 0901300661—0901300661.
3. Wang Xiaoli, Zhao Lina, Ding Kaihong, Cui Shengli, Sun Yongcong, Li Musen. Influence of dysprosium distribution on properties of sintered and aged Dy-doped NdFeB permanent magnets. *Rare Met. Mater. Eng.* 2016. Vol. 45. No. 2. P. 0309—0314.
4. Vasilenko D.Yu., Shitov A.V., Vlasyuga A.V., Popov A.G., Kudrevatykh N.V., Pechishcheva N.V. Microstructure and properties of Nd—Fe—B alloys produced by strip casting and of permanent magnets fabricated from them. *Met. Sci. Heat Treat.* 2015. Vol. 56. No. 11—12. P. 585—590.
5. Bernardi J., Filer J., Sagawa M., Hirose Y. Microstructural analysis of strip cast Nd—Fe—B alloys for high (BH)_{max} magnets. *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 83. No. 11. P. 6396—6398.
6. Глебов В.А., Глебов А.В., Бакулина А.С., Ефремов И.В., Иванов С.И., Сафронов Б.В., Шингарев Э.Н., Вяткин В.П., Василенко Д.Ю., Братушев Д.Ю., Попов А.Г., Пузанова Т.З., Кудреватых Н.В. Исследование первых отечественных магнитных сплавов, полученных по технологии «strip casting». *Физика и химия обраб. материалов*. 2011. No. 3. С. 16—20.
Glebov V.A., Glebov A.V., Bakulina A.S., Efremov I.V., Ivanov S.I., Safronov B.V., Shingarev E.N., Vyatkin V.P., Vasilenko D.Yu., Bratushev D.Yu., Popov A.G., Puzanova T.Z., Kudrevatykh N.V. Investigation of the first domestic magnetic alloys produced by «strip casting» technology. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2011. No. 3. P. 16—20 (In Russ.).

7. Popov A.G., Vasilenko D.Y., Puzanova T.Z., Vlasyuga A.V., Vyatkin V.P. Highly coercive sintered magnets from (Nd, Dy)—Fe—B alloys fabricated by the method of strip casting. *Met. Sci. Heat Treat.* 2013. Vol. 55. No. 1—2. P. 78—82.
8. Öztürk S., İcin K., Öztürk B., Topal U., Enstitüsü T.U.M., Kaftelen H. Structural, thermal and magnetic characterization of rapidly solidified Nd—Fe—B hard magnetic alloy powder. In: *UEMK 2016 Conference Proceedings: Int. Mater. Sci. Technol. Conf. Cappadocia (IMSTEC'16) (Nevşehir, Turkey, 6—9 April 2016)*. 2016. P. 67—79.
9. Zhou T., Xie W., Liu R., Rehman S.U., Zhong Z., Zhong M., Huang R. Fracture behavior of sintered NdFeB magnets during cooling from sintering temperature. *Mater. Res. Express.* 2019. Vol. 6. No. 12. Art. 126106.
10. Greer J., Petruska A.J., Mahoney A.W., Nambi M., Bamberg E., Abbott J.J. Experimental investigation of wire electrical discharge machining of NdFeB permanent magnets with an RC-type machine. *J. Mater. Eng. Perform.* 2014. Vol. 23. No. 4. P. 1392—1401.
11. Li L., Wei X.T., Li Z.Y., Cheng X. Corrosion resistance analysis of sintered NdFeB magnets using ultrasonic-aided EDM method. *J. Mater. Eng. Perform.* 2015. Vol. 24. No. 1. P. 536—542.
12. Li L., Cheng X., Sima Z., Niu Z. Machinability of NdFeB magnet via wire and sinking EDM methods. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 2015. Vol. 22. No. 4. P. 407—413.
13. Kazakova O., Puttock R., Barton C., Corte-León H., Jaafar M., Neu V., Asenjo A. Frontiers of magnetic force microscopy. *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 125. No. 6. Art. 060901.
14. Neu V., Vock S., Sturm T., Schultz L. Epitaxial hard magnetic SmCo₅ MFM tips — A new approach to advanced magnetic force microscopy imaging. *Nanoscale.* 2018. Vol. 10. P. 16881—16886.
15. ГОСТ Р 8.748-2011. ГСИ. Металлы и сплавы. Изменение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Ч. 1. Метод испытаний.
GOST R 8.748-2011. GSI. Metals and alloys. Measurement of hardness and other characteristics of materials during in tool indentation. Pt. 1. Test method (In Russ.).
16. Нанотвердомеры НаноСкан-4D. Технические условия. ТУ 4271-049-48786949-2014 (НУМК.421452.002 ТУ).
Nanohardness testers NanoSkan-4D. Technical conditions. TU 4271-049-48786949-2014 (NUMK.421452.002 TU) (In Russ.).
17. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства материалов в наномасштабе (обзор). *Физика тв. тела.* 2008. Т. 50. No. 12. С. 2113—2142.
Golovin Yu.I. Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: A review. *Phys. Solid State.* 2008. Vol. 50. No. 12. P. 2205—2236.
18. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 1992. Vol. 7. No. 6. P. 1564—1583.
19. Greer J., Petruska A.J., Mahoney A.W., Nambi M., Bamberg E., Abbott J.J. Experimental investigation of wire electrical discharge machining of NdFeB permanent magnets with an RC-type machine. *J. Mater. Eng. Perform.* 2014. Vol. 23. No. 4. P. 1392—1401.
20. Coey J.M.D. Hard magnetic materials: A perspective. *IEEE Trans. Magn.* 2011. Vol. 47. No. 12. P. 4671—4681.
21. Kucheryaev V.V., Valeev R.A., Korolev D.V., Piskorskiy V.P., Koplak O.V., Morgunov R.B. Analysis of distribution of the surface magnetic-field gradient in (PrDy)(FeCo)B rare-earth magnets. *J. Surf. Invest.* 2018. Vol. 12. No. 5. P. 939—943.
22. De Campos M.F. Effect of grain size on the coercivity of sintered NdFeB magnets. *Mater. Sci. Forum.* 2010. Vol. 660—661. P. 284—289.
23. Collocott S.J., Dunlop J.B. The fluctuation field and anomalous magnetic viscosity in commercial NdFeB alloys, AlNiCo and the bulk amorphous ferromagnets Nd₆₀Fe₃₀Al₁₀ and Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. Vol. 320. No. 16. P. 2089—2093.
24. Szmaja W. Investigations of the domain structure of anisotropic sintered Nd—Fe—B-based permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. Vol. 301. P. 546—561.
25. Chikova O., Sinitin N., Vyukhin V., Chezganov D. Microheterogeneity and crystallization conditions of Fe—Mn melts. *J. Cryst. Growth.* 2019. Vol. 527. Art. 125239.
26. Zhang C., Zhou H., Liu L. Lamellar Fe-based amorphous composite coatings with enhanced bonding strength and impact resistance. *Acta. Mater.* 2014. Vol. 72. P. 239—251.
27. Chia F., Wiefßner L., Gröbb T., Bruderer E., Sawatzki S., Löwec K., Gassmann J., Müller C., Durst K., Gutfleisch O., Grochea P. Towards manufacturing of Nd—Fe—B magnets by continuous rotary swaging of cast alloy. *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. Vol. 490. Art. 165405.
28. Li W.F., Sepahri-Amin H., Ohkubo T., Hase N., Hono K. Distribution of Dy in high-coercivity (Nd, Dy)—Fe—B sintered magnet. *Acta. Mater.* 2011. Vol. 59. No. 8. P. 3061—3069.
29. Mazilkin A., Straumal B., Protasova S., Baretzky B. Grain boundary wetting in the Nd—Fe—B-based alloy. *Defect Diffus. Forum.* 2017. Vol. 380. P. 173—180.
30. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Gusak A.M., Bulatov M.F., Straumal A.B., Baretzky B. Grain boundary phenomena in NdFeB-based hard magnetic alloys. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. Vol. 38. No. 1. P. 17—28.