

Автоколебания крутящего момента при деформации кручением под высоким давлением сплава NdFeB

А. А. Мазилкин^{+*}, С. Г. Протасова⁺, Б. Б. Страумал^{+*×1)}, А. В. Дружинин^{+×}

⁺ Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черногловка, Россия

^{*} Научный центр РАН в Черногловке, 142432 Черногловка, Россия

[×] Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049 Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 сентября 2022 г.

После переработки 27 сентября 2022 г.

Принята к публикации 28 сентября 2022 г.

В работе изучено поведение многокомпонентного сплава на основе системы NdFeB при кручении под высоким давлением (КВД). При КВД происходит частичная аморфизация сплава, причем доли аморфной и кристаллической фаз изменяются в процессе деформации. Крутящий момент плавно возрастает с увеличением угла поворота наковален, а с определенной деформации ($\sim 1000^\circ$) возникают автоколебания крутящего момента. Крутящий момент изменяется в интервале от 500 до 600 Н·м с периодом около полутора секунд. Деформация сплава в режиме автоколебаний сопровождается интенсивной акустической эмиссией с частотой звукового сигнала ~ 1 –2 с. Это явление можно объяснить периодической сменой механизма деформации при КВД от дислокационного (характерного для кристаллической фазы) к бездислокационному (типичному для аморфного состояния).

DOI: 10.31857/S1234567822220050, EDN: lykklk

Начиная с середины 1980-х гг., сплавы на основе системы NdFeB продолжают оставаться лучшими материалами для создания постоянных магнитов [1]. Соединение Nd₂Fe₁₄B (Т-фаза [2, 3]) было практически одновременно синтезировано в лабораториях General Motors Research Laboratories и Sumitomo Special Metals [4]. Оно демонстрирует рекордные значения намагниченности насыщения ($J_S > 1.2$ Тл) и коэффициента магнито-кристаллической анизотропии ($K_1 > 10^6$ Дж/м³) при достаточно высокой температуре Кюри ($T_C > 250$ °С). Эти свойства обеспечивают высокое значение запасенной магнитной энергии $BH_{\max} > 450$ кДж/м³ [5]. Высокая коэрцитивная сила сплавов на основе NdFeB достигается за счет того, что зерна ферромагнитной Т-фазы изолированы друг от друга тонкими слоями немагнитной фазы [6].

Важной задачей для материаловедения остается улучшение свойств материалов, в том числе и постоянных магнитов на основе Т-фазы. Для изготовления таких магнитов в основном используется метод жидкофазного спекания магнитно-ориентированных порошков [7], либо метод кристаллизации из расплава, который позволяет получать нанокристаллы Nd₂Fe₁₄B в окружении аморфной фазы [8].

Один из сравнительно новых методов синтеза материалов – это интенсивная пластическая деформация (ИПД) [9]. Сдвиговая деформация в условиях высокого приложенного давления позволяет достигать значительного измельчения структуры образцов, и поэтому используется для синтеза нанокристаллических материалов. Применение ИПД может также приводить к фазовым превращениям [10–14]. К настоящему времени разработано большое разнообразие схем ИПД, как, например, кручение при высоком давлении (КВД), равноканальное угловое прессование (РКУП), винтовая экструзия и др. [15]. В наших предыдущих работах по изучению структурных изменений в тройных сплавах NdFeB при ИПД мы наблюдали, что КВД может привести к их частичной [16] или к полной [17] аморфизации, в зависимости от состава. Целью данной работы было изучение структурных изменений в зависимости от величины деформации при КВД многокомпонентного сплава на основе системы NdFeB, используемого для изготовления постоянных магнитов.

Для исследования был взят многокомпонентный сплав на основе системы NdFeB, близкий по составу к сплаву, изученному нами ранее в работе [16]. Состав исследуемого промышленного сплава: Fe–10.2 Nd–7.6–3.6 Dy–5.5 B–1.2 Co (ат. %) был определен с помощью атомно-эмиссионной спектроско-

¹⁾e-mail: straumal@issp.ac.ru

пии с индуктивно-связанной плазмой. Для деформации методом КВД вырезались диски диаметром 10 мм и толщиной 0.6 мм. Диски подвергали КВД в установке Бриджмена (W. Klement GmbH, Lang, Austria). Установка имела компьютерное управление и позволяла измерять и регистрировать крутящий момент во время деформации. Деформация образцов проводилась при комнатной температуре, давлении $P = 5$ ГПа и скорости вращения наковален 1 об/мин. Образцы для структурных исследований вырезались из деформированных дисков на расстоянии 2–3 мм от центра образца. Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводились на микроскопе Titan 80–300 (FEI) при ускоряющем напряжении 300 кВ. Исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), а также изготовление образцов для ПЭМ методом фокусированного ионного пучка проводились на микроскопе Versa 3D HighVac (FEI). Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре SmartLab (Rigaku), излучение $\text{Cu K}\alpha$.

На рисунке 1 приведены данные о структуре и фазовом составе материала в исходном состоянии до КВД. Данные рентгенофазового анализа (рис. 1а) показывают присутствие в исследуемых образцах текстурированной Т-фазы (PDF 2, Entry # 00-080-0870), а также металлического неодима с кубической структурой (PDF 2, Entry # 00-089-5330). На РЭМ-микрофотографии структуры с использованием детектора обратно-рассеянных электронов (рис. 1b) хорошо видны богатые неодимом включения в тройных стыках зерен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Распределение по размеру частиц неодима (синяя диаграмма на врезке) демонстрирует два максимума с размерами зерен ~ 1.2 и 5.2 мкм соответственно. Средний размер зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ составляет ~ 6 мкм; диаграмма красного цвета на вставке показывает соответствующее распределение зерен по размеру. На микрофотографии, полученной с помощью ПЭМ (рис. 1c) также можно видеть присутствие области богатой неодимом фазы в виде отдельных включений, а также в области тройных стыков зерен Т-фазы.

На рисунке 2а приведена зависимость крутящего момента от угла поворота плунжеров в течение всего процесса деформации. Из графика видно, что крутящий момент плавно возрастает с увеличением угла поворота, а после ~ 160 с с начала деформации (что соответствует углу поворота около 1000°) система переходит в режим автоколебаний. Крутящий момент изменяется квази-периодически в интервале от 500 до 600 Н·м). При этом деформация сплава сопровождается интенсивной акустической эмиссией –

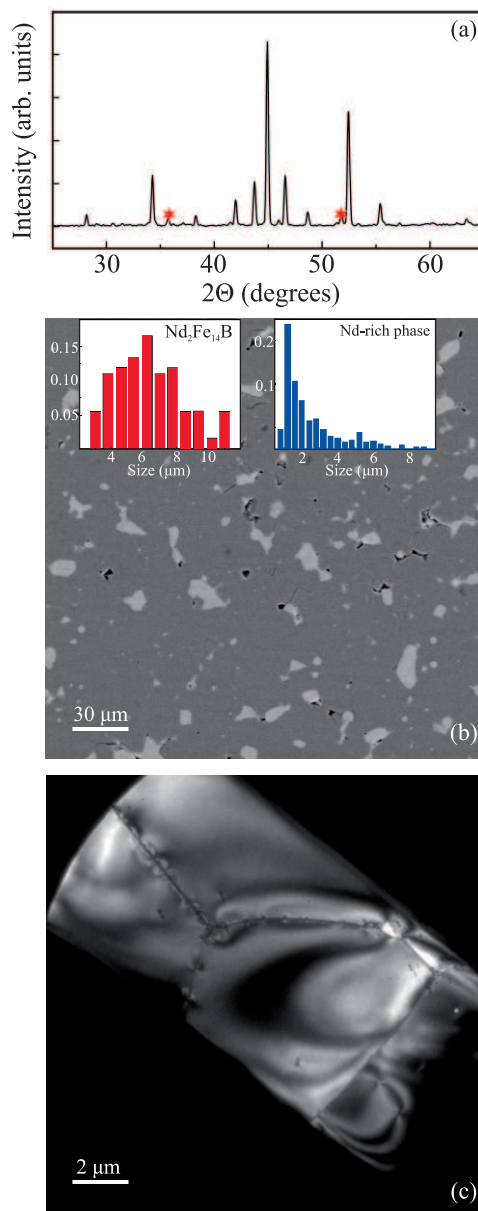


Рис. 1. (Цветной онлайн) Структура и фазовый состав исходного образца постоянного магнита сплава NdFeB . (а) – Рентгеновский спектр с пиками текстурированной Т-фазы (# 00-080-0870), а также металлического неодима (# 00-089-5330); большинство пиков неодима перекрывается с пиками Т-фазы, отдельно видны отражения при $2\theta = 35.68^\circ$ и 51.34° (помечены красной звездочкой). (б) – РЭМ-микрофотография в обратно-рассеянных электронах; серая фаза – $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, белая – неодим; на вставках приведены распределения по размерам зерен соответствующих фаз: синяя для неодима и красная – для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. (в) – ПЭМ-микрофотография; зерна Т-фазы с зернограничными прослойками и частицами неодима в тройных стыках

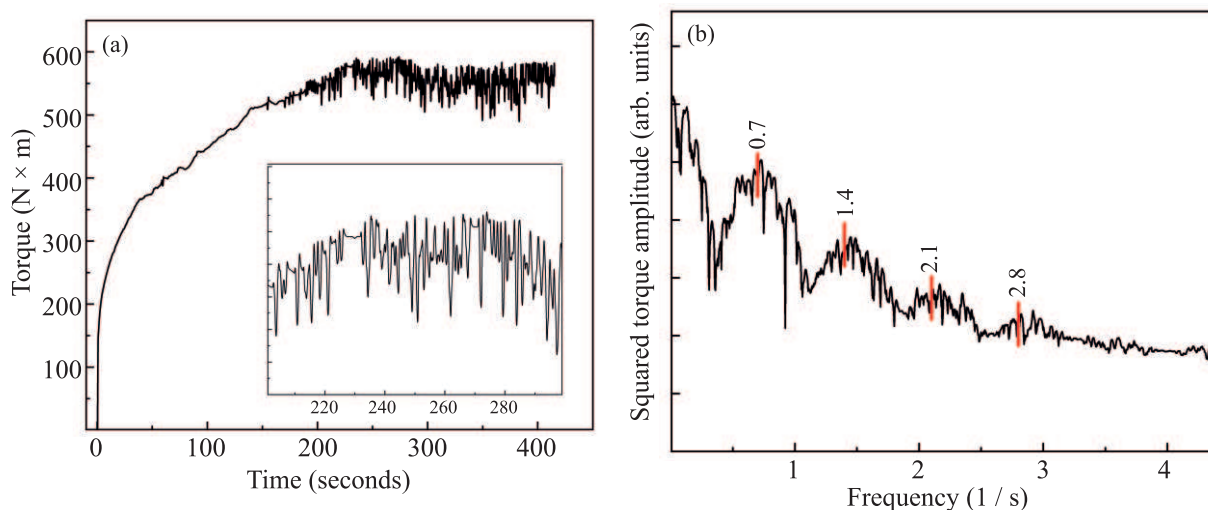


Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Зависимость крутящего момента для многокомпонентного сплава на основе NdFeB, скорость вращения наковален 1 об/мин; на вставке показана масштабированная горизонтальная часть зависимости. (b) – Амплитудно-частотный спектр крутящего момента; штрихами и числами обозначено положение максимумов

громкими щелчками с частотой звукового сигнала 1–2 с. Такое поведение при КВД отличается от типичного, в том числе, для тройного сплава NdFeB [17], когда рост крутящего момента заканчивается переходом системы в стационарное состояние. Стационарное состояние при КВД наблюдалось во многих материалах, как например, в сплавах меди, алюминия, железа, титана [18].

Для количественного описания автоколебаний крутящего момента мы применили Фурье-анализ; соответствующий амплитудно-частотный спектр приведен на рис. 2b. На спектре присутствует несколько максимумов, равноотстоящих друг от друга. Наблюдаемая частота колебаний крутящего момента соответствует периоду ~ 1.5 с, т.е. практически совпадает с частотой щелчков акустической эмиссии.

Спектры рентгеновской дифракции, приведенные на рис. 3, показывают, что в области автоколебаний в рентгеновском спектре исследуемого образца имеется лишь нескольких довольно широких пиков. Возможное присутствие в структуре аморфной фазы может маскироваться наложением на пики от кристаллических фаз. Для оценки степени кристалличности мы измерили полуширину основного пика в спектре ($2\theta \approx 51^\circ$) сплава после разной степени деформации (числа оборотов наковален), см. табл. 1. Видно, что полуширина пика существенно колеблется в зависимости от степени деформации и меняется немонотонно.

Исследования, проведенные методом ПЭМ, показывают, что в результате деформации происходит из-

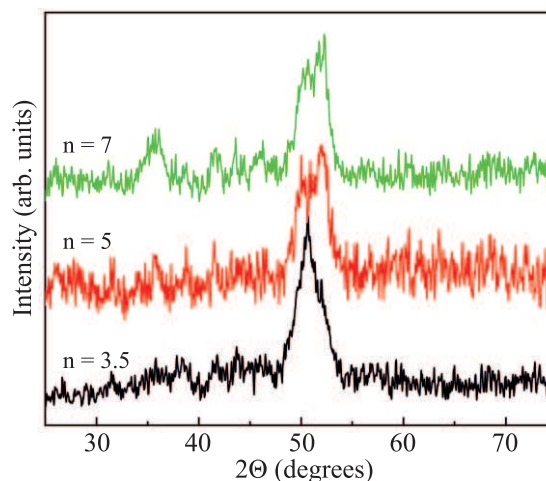


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры рентгеновской дифракции образца сплава NdFeB, деформированного на $n = 3.5, 5$ и 7 оборотов наковальни при скорости вращения 1 об/мин

Таблица 1. Полуширина пика на спектре рентгеновской дифракции (см. рис. 3)

Число оборотов наковален, n	Ширина пика на середине высоты, градусы ($2\theta \approx 51^\circ$)
3.5	2.7
5	3.4
7	3.1

мельчение структуры. На ПЭМ-микрофотографиях (рис. 4a, b) в структуре видны кристаллиты Т-фазы размером от 5 до 15 нм. Наряду с кристаллической

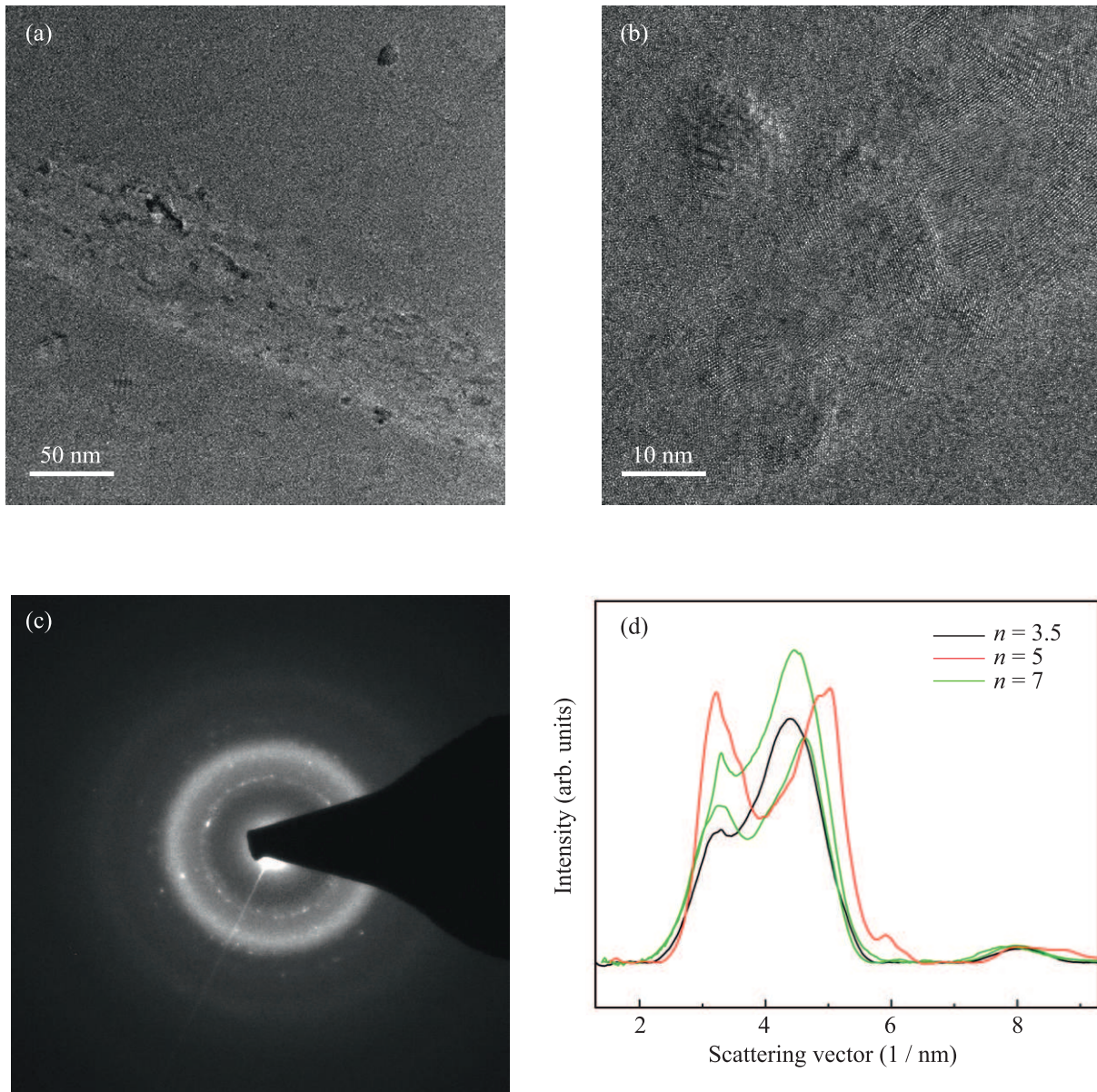


Рис. 4. (Цветной онлайн) Результаты исследования сплава NdFeV методом ПЭМ. Микрофотографии структуры в режиме: (а) – светлого поля и (б) – высокого разрешения; (с) – картина электронной дифракции ($n = 3.5$) и (d) – соответствующее радиальное распределение интенсивности для $n = 3.5, 5$ и 7 оборотов наковальни

фазой, в структуре также наблюдаются области с контрастом, характерным для аморфного материала (рис. 4b). Присутствие аморфной фазы также подтверждается данными электронной дифракции. Диффузное гало можно видеть на картине дифракции для образца с $n = 3.5$ (рис. 4c). На соответствующих профилях для $n = 3.5, 5$ и 7 гало видно в виде широких линий с наложенными пиками от кристаллической части структуры (рис. 4d).

Таким образом, деформация многокомпонентного сплава NdFeV существенно отличается от обычно-

го поведения материалов в схожих условиях. Она характеризуется автоколебаниями крутящего момента на средней и поздней стадиях деформации, а также сопровождается интенсивной акустической эмиссией. В чем может быть причина такого поведения?

Известно, что источником акустической эмиссии при деформации кристаллических материалов является резкая релаксация внутренних напряжений, связанная с динамикой дислокационных скоплений. Однако в случае исследуемого сплава, структура представляет смесь кристаллической и аморфной

фаз. Механизмы деформации в кристаллических и аморфных материалах существенно различаются. В кристаллических материалах деформация происходит путем скольжения или переползания дислокаций, а также проскальзывания по границам зерен. Вклад зернограничного проскальзывания возрастает по мере уменьшения размера зерен [19]. В свою очередь, уменьшение размера зерен затрудняет деформации решетки путем скольжения дислокаций, поскольку по механизму Холла–Петча границы зерен препятствуют скольжению дислокаций из одного зерна в другое. В то же время, в аморфных материалах нет кристаллической решетки с дальним порядком, а значит, в них не существует и дислокаций. Нет в них и границ зерен, поскольку нет областей с поразному ориентированными участками кристаллической решетки. Поэтому деформация аморфных материалов происходит иначе, путем образования полос скольжения и движения их границ [20].

Если при интенсивной пластической деформации происходит аморфизация исходного кристаллического материала, то это означает, что в процессе ИПД будет наблюдаться и переключение механизмов деформации. На начальном этапе, когда материал еще полностью кристаллический, деформация будет идти путем перемещения дислокаций в объеме зерен и проскальзывания по их границам. В дальнейшем, по мере аморфизации, начнется и деформация аморфного материала по механизму образования и роста полос скольжения. Если произойдет полная аморфизация всего материала, то первый механизм практически исчезнет.

Мы можем предположить, что в исследуемом сплаве при деформации происходит обратимый переход аморфной фазы в кристаллическую и обратно. При этом резко меняется механизм деформации и, соответственно, скорость и геометрия распространения полос скольжения в аморфной фазе. Это явление может служить причиной квазипериодических колебаний крутящего момента и соответственно акустической эмиссии. Предположение о том, что при интенсивной пластической деформации с участием аморфной и кристаллической фаз может происходить периодически переход из аморфной фазы в кристаллическую и обратно, высказывались и ранее. В частности, такое обратимое превращение наблюдалось для аморфно-кристаллического композита Ti_2NiCu [21]. В частности, для композитных аморфно-кристаллических образцов авторы показали, что изменение структуры в зависимости от степени деформации происходит в режиме затухающей цикличности, когда соотношение аморфной и кри-

сталлической составляющих непрерывно меняется. Авторы объясняют такое поведение особенностями деформирования КВД, когда величина сдвиговой деформации непрерывно меняется по радиусу образца при постоянном приложении высокого давления. Важную роль в такого рода трансформации аморфной и кристаллической фаз авторы работы [21] отводят структуре межфазной границы.

Интересно отметить, что при изучении КВД трехкомпонентного сплава NdFeB [17], когда происходит полная аморфизация образца, мы не наблюдали акустической эмиссии. Иными словами, если на стационарной стадии деформации присутствует только аморфная фаза, то режим автоколебаний не наступает. Это может быть дополнительным доводом в пользу нашей гипотезы об обратимой аморфизации исследуемого сплава при деформации КВД.

Таким образом, нами обнаружено, что при КВД многокомпонентного коммерческого сплава NdFeB формируется смешанная аморфно-кристаллическая структура, в которой доля компонентов периодически меняется в ходе деформации. Изменение фазового состава при КВД сопровождается интенсивной акустической эмиссией, связанной с изменением механизма деформации материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РФФ # 22-23-00613).

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования ИФТТ РАН. Авторы выражают благодарность А. Кильмаметову (INT, Карлсруэ) за помощь в использовании установки КВД, а также центру коллективного пользования (INT, Карлсруэ) за возможность работы на микроскопе Titan 80-300.

1. T. Schrefl, J. Fidler, and H. Kronmüller, *Phys. Rev. B* **49**, 6100 (1994).
2. K. H. J. Buschow, *Mater. Sci. Reports* **1**, 1 (1986).
3. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.* **55**, 2083 (1984).
4. J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, and W. Davenport, *Rare Earths: Science, Technology, Production and Use*, Elsevier, Amsterdam (2015).
5. W. Rodewald, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, Rare-earth Transition-metal Magnets*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK (2007).
6. D. Goll and H. Kronmüller, *Naturwissenschaften* **87**, 423 (2000).
7. J. F. Herbst, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 819 (1991).

8. A. Manaf, R. A. Buckley, and H. A. Davies, *J. Magn. Mater.* **128**, 302 (1993).
9. K. Edalati, A. Bachmaier, V. Beloshenko et al. (Collaboration), *Mater. Res. Lett.* **10**, 163 (2022).
10. Y. Ivanisenko, X. Sauvage, A. Mazilkin, A. Kilmametov, J. A. Beach, and B. Straumal, *Adv. Eng. Mater.* **20**, 1800443 (2018).
11. B. B. Straumal, X. Sauvage, B. Baretzky, A. Mazilkin, and R. Valiev, *Scr. Mater.* **70**, 59 (2014).
12. Y. Ivanisenko, A. Mazilkin, I. Gallino, S. Riegler, S. Doyle, A. Kilmametov, O. Fabrichnaya, and M. Heilmaier, *J. Alloys Compd.* **905**, 164201 (2022).
13. B. B. Straumal, A. R. Kilmametov, A. A. Mazilkin, A. S. Gornakova, O. B. Fabrichnaya, M. J. Kriegel, D. Rafaja, M. F. Bulatov, A. N. Nekrasov, and B. Baretzky, *JETP Lett.* **111**, 568 (2020).
14. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, A. R. Kilmametov, A. V. Druzhinin, and B. Baretzky, *JETP Lett.* **112**, 37 (2020).
15. R. Z. Valiev, B. Straumal, and T. G. Langdon, *Annu. Rev. Mat. Sci.* **52**, 357 (2022).
16. B. B. Straumal, A. Kilmametov, A. Mazilkin, S. G. Protasova, K. I. Kolesnikova, P. B. Straumal, and B. Baretzky, *Mater. Lett.* **145**, 63 (2015).
17. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, D. V. Gunderov, G. A. López, and B. Baretzky, *Mater. Lett.* **161**, 735 (2015).
18. B. B. Straumal, A. Kilmametov, Y. Ivanisenko, A. Mazilkin, O. Kogtenkova, L. Kurmanaeva, A. Korneva, P. Zięba, and B. Baretzky, *Int. J. Mater. Res.* **106**, 657 (2015).
19. S. N. Naik and S. M. Walley, *J. Mater. Sci.* **55**, 2661 (2020).
20. A. L. Greer, Y. Q. Cheng, and E. Ma, *Mater. Sci. Eng. R* **74**, 71 (2013).
21. R. V. Sundeev, A. V. Shalimova, N. N. Sitnikov, O. P. Chernogorova, A. M. Glezer, Yu. Presnyakov, A. Karateev, A. Pechina, and A. V. Shelyakov, *J. Alloys Compd.* **845**, 156273 (2020).