

تأثیر عملیات حرارتی بر خواص مغناطیسی ترکیب بین فلزی Nd₂Fe₁₄B حاصل از فرایند ذوب‌ریسی

سعید سرافرازیان، مجید طاووسی* و علی قاسمی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۵/۱۵ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۳/۱۷)

چکیده- هدف از پژوهش حاضر بهینه‌سازی شرایط عملیات حرارتی در ترکیب بین‌فلزی مغناطیسی Nd₂Fe₁₄B حاصل از فرایند ذوب‌ریسی است. بر این اساس، ابتدا پیش‌ماده مورد نظر به روش مذاب‌ریسی و با سرعت دیسک مبرد ۴۰ متر بر ثانیه تهیه شد. سپس محصول تولیدی در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک تا هشت ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. ارزیابی‌های ساختاری و مغناطیسی توسط پراش‌سنجی پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مغناطومتر ارتعاشی (VSM) انجام شد. نتایج حاصل نشان داد که ساختار نوارهای مذاب‌ریسی شده، متشکل از رسوبات آهن-آلفا و Nd₂Fe₁₄B در زمینه فاز آمورف است. مقدار میدان وادرننگی و مغناطش اشباع نمونه مورد بحث در حدود ۱۴ kOe و ۱۲۰ emu/g برآورد شد. با انجام عملیات حرارتی و به‌دنبال آن تبلور فاز آمورف، به تدریج از درصد فاز آهن-آلفا کاسته شده و ساختار تک‌فازی از ترکیب بین‌فلزی مغناطیسی Nd₂Fe₁₄B حاصل می‌آید. بهینه شرایط عملیات حرارتی در این نمونه دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان شش ساعت تشخیص داده شد که در آن میدان وادرننگی مغناطیسی به بیش از ۹ kOe می‌رسد.

واژه‌های کلیدی: نانومغناطیس سخت، مذاب‌ریسی، عملیات حرارتی، ترکیب بین‌فلزی.

۱- مقدمه

پودر شدند. به‌طور کلی آلیاژهای نئودیمیوم-آهن-بور به دلیل وجود فاز فوق‌سخت مغناطیسی Nd₂Fe₁₄B، قوی‌ترین یا به بیان دیگر سخت‌ترین مواد مغناطیسی هستند که تاکنون در مراکز تحقیقاتی و صنعتی تولید شده‌اند [۳]. با توجه به نیاز روزافزون صنایع به موادی با انرژی تولیدی بیشتر، استفاده از مواد مغناطیسی مدرن مانند آلیاژهای نئودیمیوم-آهن-بور در بسیاری از کاربردها همانند موتورهای و میکروموتورها، صنایع آکوستیک

در اوایل دهه هشتاد میلادی، کرات و همکاران [۱] برای اولین بار به انرژی تولید قابل توجه آلیاژهای سه‌جزئی نئودیمیوم-آهن-بور که به‌روش مذاب‌ریسی تهیه شده بود، پی‌بردند. چند ماه بعد ساگاوا و همکاران [۲] در شرکت سومیتومو ژاپن با استفاده از پودرهای مذاب‌ریسی شده این آلیاژها، موفق به ساخت اولین نمونه مغناطیس‌های نئودیمیومی به‌روش متالورژی

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: ma.tavoosi@gmail.com

اندازه فاز و یا فازهای موجود و برهم‌کنش تبادلی بین آنها وابسته است. در واقع تمامی مشخصه‌های یاد شده به شرایط عملیات حرارتی وابسته بوده و با تغییر دما و زمان عملیات حرارتی، امکان کنترل دقیق ساختار برای حصول بالاترین خواص مغناطیسی وجود دارد [۱۳].

بر این اساس در پژوهش حاضر سعی شده تا بهینه شرایط عملیات حرارتی به منظور رسیدن به بهترین خواص مغناطیسی در آلیاژ $Nd_2Fe_{14}B$ تعیین شود. در این رابطه در ابتدا نمونه‌ای از آلیاژ مذکور توسط فرایند مذاب‌ریسی تولید و پس از آن با اعمال شرایط مختلف عملیات حرارتی تلاش شد تا خواص مغناطیسی حاصل بهینه‌سازی شود.

۲- مواد و روش تحقیق

به منظور انجام این پژوهش، نمونه‌ای از آلیاژ تجاری $Nd_2Fe_{14}B$ به عنوان ماده اولیه استفاده شد و فرایند ذوب‌ریسی روی آنها انجام شد. فرایند مورد نظر با استفاده از دستگاه مذاب‌ریسی موجود در جهاد دانشگاهی واحد صنعتی شریف، در اتمسفر آرگون، جنس نازل کوارتز، فشار تزریق ۴۰۰ میلی‌بار، قطر دیسک مبرد ۲۴ سانتی‌متر، فاصله نازل تا دیسک دو میلی‌متر و سرعت چرخش دیسک ۴۰ متر بر ثانیه صورت گرفت. نمای از محصول فرایند ذوب‌ریسی در شکل (۱) قابل مشاهده است. با توجه به تمایل بالای اجزای آلیاژ به اکسایش و تأثیر مخرب فازهای اکسیدی بر خواص مغناطیسی نمونه‌های حاصل، عملیات حرارتی در داخل محفظه‌های کوارتز خلاء شده، در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های مختلف انجام شد.

آزمون‌های پراش سنجی پرتوی ایکس^۱ با استفاده از دستگاه مدل X'Pert Pro MPD، ساخت شرکت Panalytical هلند انجام شد. تیوب پرتوی ایکس مورد استفاده از نوع مسی با طول موج ۱٫۵۴۲ درجه آنگستروم بوده، ولتاژ کاری ۴۰ کیلوولت، جریان ۲۵ میلی‌آمپر و اندازه گام ۰٫۰۳ درجه انتخاب شد. همچنین از رابطه شرر به منظور تعیین اندازه دانه‌های بلوری فازهای موجود استفاده شد.

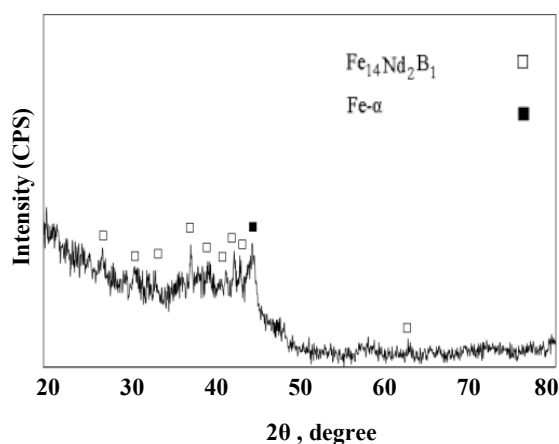
و الکترونیک، جاذب امواج الکترومغناطیس در محدوده گیگاهرتز، حافظه‌های مغناطیسی ظرفیت بالا، صنایع نیروگاهی، صنایع نفت، گاز و صنایع پزشکی گسترش پیدا کرده است [۴]. به‌طور کلی تحقیقات در زمینه نانومغناطیس‌های سخت نئودیمیوم- آهن- بور، بیشتر با تمرکز بر دو دیدگاه انجام می‌شود:

۱- اصلاح ترکیب شیمیایی، با افزودن عناصر جانشین به جای آهن و نئودیمیوم در شبکه فاز تراگونال $Nd_2Fe_{14}B$ ؛

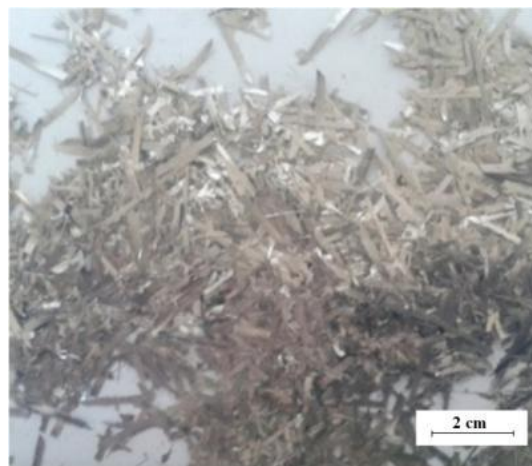
۲- بهینه‌سازی روش‌های تولید و ساخت.

اصلاح ترکیب شیمیایی با جانشینی عناصر مختلف و بیشتر با افزودن همزمان دو یا چند عنصر جانشین صورت می‌گیرد [۵] و [۶]. با وجود اینکه افزودن عناصر نادر خاکی و فلزاتی مانند کبالت و تیتانیوم، تا حدودی می‌تواند خواص مغناطیسی حاصل را بهبود بخشد، به دلیل هزینه بالای مواد افزودنی و همچنین اثرات مخرب بر دیگر خواص، توجیه کاربردی و اقتصادی انجام این کار از اهمیت بالایی برخوردار است. در این راستا تلاش می‌شود تا به جای افزودن عناصر آلیاژی گران‌قیمت، با بهینه‌سازی روش‌های تولید و ساخت، عملکرد این دسته از آلیاژها بهبود بخشیده شود.

روش‌های مختلفی از قبیل انجماد سریع از فاز مذاب [۷] و روش‌های مبتنی بر آن مانند پودرسازی به‌روش اسپری مذاب گازی [۸] و مذاب‌ریسی [۹]، روش رسوب از فاز بخار [۱۰]، سل- ژل [۱۱] و آلیاژسازی مکانیکی [۱۲] تاکنون برای تولید آلیاژهای مغناطیسی نئودیمیوم- آهن- بور استفاده شده است. در این میان روش مذاب‌ریسی به دلیل صرفه اقتصادی، نرخ تولید بالا و انعطاف‌پذیری روش در تولید آلیاژهایی با ترکیب مختلف از سایر روش‌ها متداول‌تر است. اگرچه محصولات تولیدی از فرایند مذاب‌ریسی، دارای خواص سخت مغناطیسی نیستند، انجام عملیات حرارتی در مورد آنها می‌تواند در تهیه محصولات با بالاترین خواص مغناطیسی مؤثر باشد. حصول خواص مغناطیسی مناسب در نانوکامپوزیت‌های نئودیمیوم- آهن- بور به نوع و



شکل ۲- الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نوارهای مذابریسی شده در سرعت چرخش دیسک ۴۰ متر بر ثانیه



شکل ۱- نمایی از نوارهای Nd₂Fe₁₄B حاصل از فرایند ذوبریسی در سرعت چرخش دیسک ۴۰ متر بر ثانیه

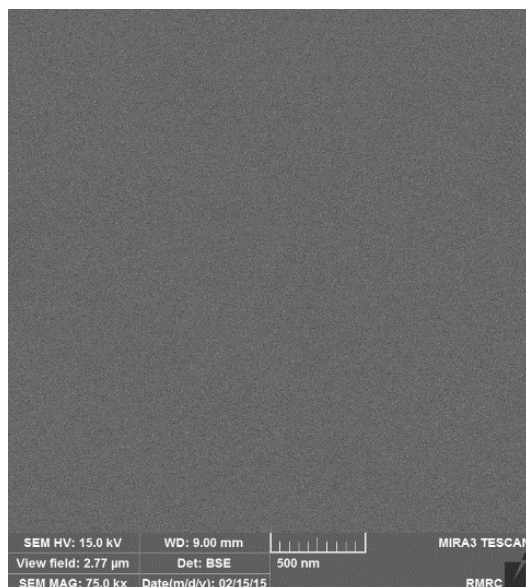
افزایش بیشتر سرعت چرخش دیسک و حصول نرخ‌های سرد شدن بالاتر وجود نداشت.

شکل (۲) الگوی پراش پرتوی ایکس نوارهای مذابریسی شده با سرعت چرخش دیسک ۴۰ متر بر ثانیه را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، انجام فرایند مذابریسی در نرخ چرخش مورد بحث نتوانسته ساختار آمورف کاملی را در نمونه ایجاد کند و ساختار نمونه مورد بحث شامل زمینه‌ای از فاز آمورف به همراه رسوباتی از فازهای آهن-آلفا و Nd₂Fe₁₄B است. در این رابطه تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از نوارهای حاصل در شکل (۳) آورده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، با وجود حضور فازهای بلوری در نمونه حاصل (با توجه به نتایج پراش سنجی پرتوی ایکس)، هیچ کنتراست فازی در این شکل‌ها قابل مشاهده نیست. در واقع عدم حصول کنتراست فازی در این تصاویر به دلیل ظریف بودن و توزیع یکنواخت رسوبات نانوبلوری فازهای آهن-آلفا و Nd₂Fe₁₄B در زمینه آمورف است که از حد تشخیص میکروسکوپ الکترونی روبشی خارج بوده و برای ردیابی آن نیاز به استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری وجود دارد. در این راستا نتایج تجزیه و تحلیل عنصری^۳ خطی از نمونه مورد بحث در شکل (۴) ارائه شده است که نشان از توزیع یکنواخت عناصر آهن و نئودیمیوم در ساختار دارد.

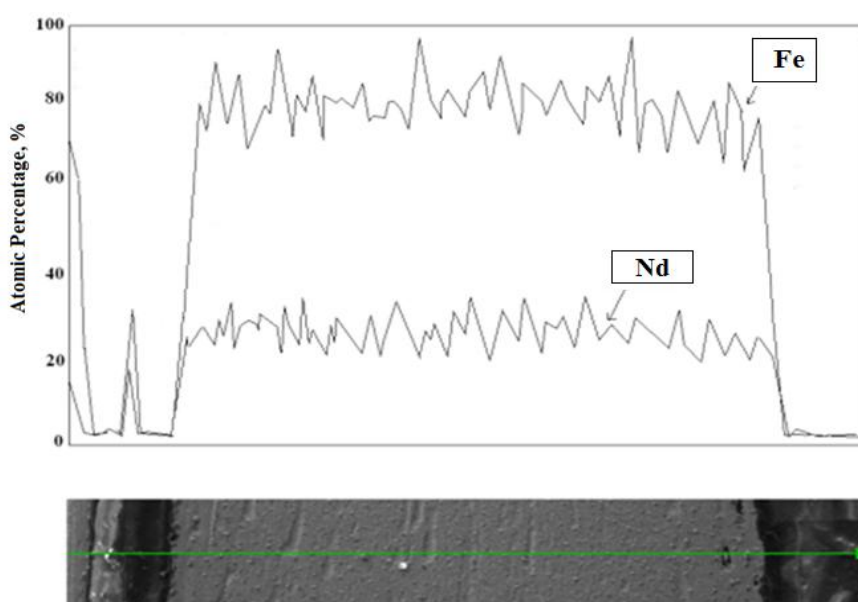
بررسی‌های ساختاری نوارهای حاصل از فرایند ذوبریسی و پخت شده، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ مدل Mira 3-XMU موجود در مرکز پژوهش متالورژی رازی کرج انجام شد. به کمک دستگاه مغناطومتر ارتعاشی ساخت شرکت کویر صنعت کاشان موجود در آزمایشگاه اسپیترونیک دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی مالک اشتر رفتار مغناطیسی نوارهای تولیدی، در دمای اتاق بررسی شد. این دستگاه تا ۲۰ kOe توانایی اعمال میدان داشته و قدرت تفکیک آن به ازای میدان‌های بزرگ و کوچک به ترتیب برابر با ۲۰-۰/۲ است.

۳- نتایج و بحث

خواص مغناطیسی مواد به مشخصه‌های مختلفی همچون ترکیب شیمیایی، شکل ذرات، نوع و اندازه فاز و یا فازهای موجود وابسته است. در این رابطه به منظور بهینه‌سازی خواص ساختاری آلیاژ Nd₂Fe₁₄B و به دست آمدن محصولی با بالاتری خواص سخت مغناطیسی، در ابتدا تلاش شد تا با استفاده از فرایند مذابریسی، ساختار بلوری آلیاژ از بین رفته و ساختارهای جدید از طریق تبلور کنترل شده فاز آمورف حاصل آید. در این رابطه فرایند مذابریسی در سرعت چرخش دیسک ۴۰ متر بر ثانیه روی نمونه‌ها انجام شد. گفتنی است که امکان



شکل ۳- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از نوار مذاب‌ریسی شده در سرعت چرخش دیسک ۴۰ متر بر ثانیه

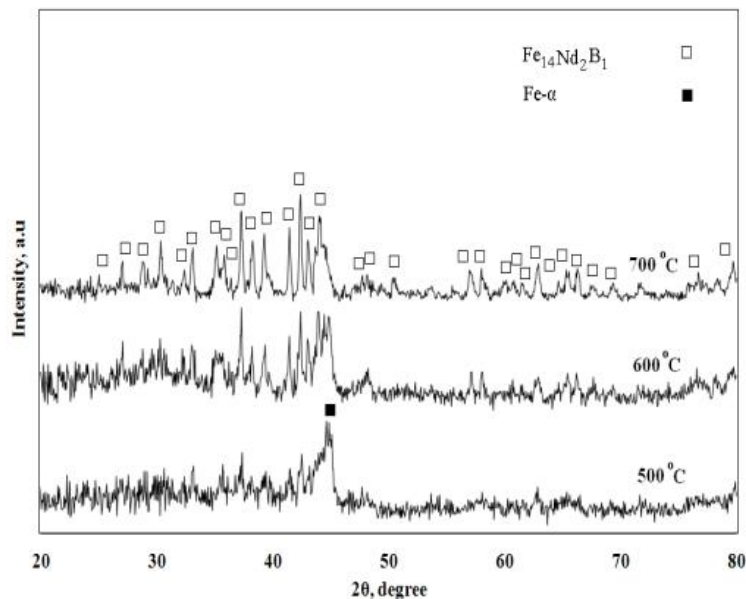


شکل ۴- تجزیه و تحلیل عنصری خطی از نوار حاصل از ذوب‌ریسی در سرعت چرخش دیسک ۴۰ متر بر ثانیه

اشباعی حدود 120 emu/g بوده، منحنی پسماند مغناطیسی حاصل به اصطلاح باریک شده است. بر این اساس می‌توان گفت نوارهای مذاب‌ریسی شده از لحاظ مغناطیسی تا حدودی مغناطیس نرم هستند. نرمی نوارهای تولیدی در حالت ریختگی، بر اساس نتایج پراش سنجی پرتوی ایکس (شکل ۲) که نشان‌دهنده حضور درصد بالایی از فازهای آهن-آلفا و آمورف در ساختار است، توجیه می‌شود.

گفتنی است که به دلیل خطای بسیار زیاد تجزیه و تحلیل عنصری در تشخیص عنصر بور، تجزیه و تحلیل مربوط به این عنصر در شکل ارائه نشده است.

بر اساس نتایج منحنی پسماند و خواص مغناطیسی نوارهای مذاب‌ریسی شده در سرعت دیسک ۴۰ متر بر ثانیه، نوارهای تولیدی دارای میدان وادارندگی مغناطیسی حدود 0.14 kOe و مغناطش



شکل ۵- الگوهای پراش پرتوی ایکس نوارهای ذوب‌ریسی شده پس از انجام آنیل در دماهای مختلف به مدت زمان هشت ساعت

بررسی‌های ساختاری و فازی نوارهای حاصل طی عملیات حرارتی پرداخته شود. بر اساس مطالعات صورت گرفته توسط پژوهشگران مختلف، دمای تبلور ساختار آمورف در آلیاژ مورد بحث در حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تعیین شده است [۱۵] و کمتر، مساوی و بالاتر از دمای تبلور دنبال شود. بر این اساس نمونه‌های حاصل در سه دمای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های مختلف آنیل شد. به عنوان نمونه، الگوهای پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مورد بحث به مدت زمان هشت ساعت در شکل (۵) ارائه شده است. گفتنی است که به منظور مشخص شدن دقیق تحولات ساختاری، زمان عملیات حرارتی طولانی انتخاب شد. همانگونه که مشاهده می‌شود، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد شامل قله‌های با شدت بالا از فاز آهن-آلفا و قله‌های ظریفی از ترکیب بین فلزی $Nd_2Fe_{14}B$ است. با افزایش دمای عملیات حرارتی به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، به تدریج از شدت قله آهن-آلفا کاسته و بر شدت قله‌های فاز مغناطیسی $Nd_2Fe_{14}B$ افزوده می‌شود.

در این رابطه بیان شده است که حضور فاز آمورف یا بی‌نظم در ساختار موجب القای خواص نرم مغناطیسی به ماده می‌شود [۱۴]. در مواد بس‌بلور هر دانه می‌تواند شامل چند حوزه مغناطیسی باشد. اما در مواد آمورف به دلیل عدم حضور نظم پر دامنه و غیاب ناهمسانگردی مغناطوبلوری، دیواره‌های مستقیم الخط وجود ندارد و به دلیل عدم حضور مرز دانه‌ها، اندازه حوزه‌های مغناطیسی بسیار بزرگ، انرژی دیواره حوزه‌ها بسیار کم و عرض دیواره حوزه‌ها بسیار زیاد است. به دلیل اینکه دیواره‌های حوزه‌ها در مواد آمورف پهن بوده و عیوب هم کوچک هستند، دیواره‌های حوزه در مواجهه با عیوب خیلی کم میخ‌کوب یا متوقف می‌شوند و در نتیجه مواد آمورف میدان وادارندگی مغناطیسی کم و مغناطش اشباع بالایی دارند. نداشتن ناپیوستگی‌های ریزساختاری (مرز دانه) باعث می‌شود عاملی که دیواره‌های حفره را قفل کند، وجود نداشته باشد. از این رو مغناطیده شدن توسط حرکت دیواره حفره به نسبت آسان صورت می‌گیرد و رسیدن به میدان‌های وادارندگی مغناطیسی چند میلی‌اورستدی به راحتی قابل دستیابی است [۳].

پس از انجام بررسی‌های فازی و ساختارهای نوارهای حاصل از فرایند ذوب‌ریسی، در مرحله بعد تلاش شد تا به

جدول ۱. اندازه دانه‌های بلوری (نانومتر) تخمینی به‌روش شرر از نوارهای آنیل شده در دماها و زمان‌های مختلف

اندازه دانه‌های بلوری (نانومتر)								زمان (ساعت)
۸		۴		۲		۱		
Nd ₂ Fe ₁₄ B	Fe- α	Nd ₂ Fe ₁₄ B	Fe- α	Nd ₂ Fe ₁₄ B	Fe- α	Nd ₂ Fe ₁₄ B	Fe- α	دما (درجه سانتی گراد)
۴۰	۸	۳۸	۱۶	۲۴	۱۶	۷	۹	۵۰۰
۶۳	۱۳	۵۳	۲۳	۴۰	۳۶	۲۱	۲۸	۶۰۰
۸۴	-	۶۹	-	۴۸	۸	۲۷	۶	۷۰۰

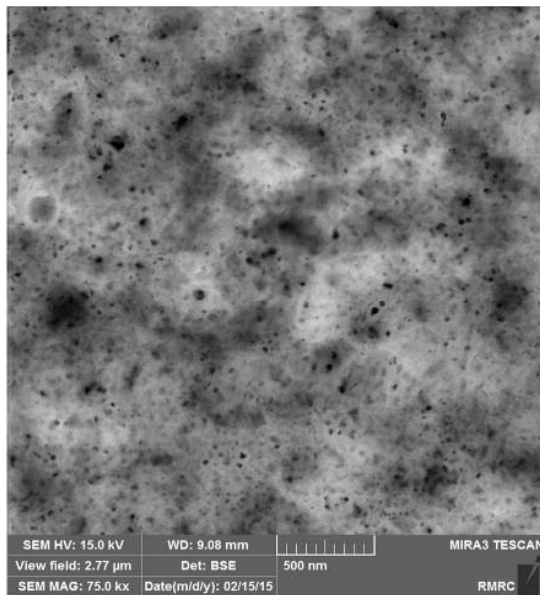
نکته قابل بیان در این شکل، شدت بسیار پایین قله‌های مربوط به فاز آهن-آلفا در الگوری پراش مربوط به نمونه آنیل شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد است. با توجه به افزایش تعداد و شدت قله‌های مربوط به فاز Nd₂Fe₁₄B، این عامل می‌تواند به دلیل واکنش کامل آهن با نئودیمیوم و بور موجود در زمینه و تشکیل مقدار بیشتری از فاز Nd₂Fe₁₄B باشد. بنابراین می‌توان ادعا کرد که تبلور فاز آمورف در نوارهای ذوب‌ریسی شده با شکل‌گیری فاز میانی آهن-آلفا آغاز شده و به تدریج به سمت تشکیل فاز اصلی Nd₂Fe₁₄B ادامه می‌یابد. قابل ذکر است که در پژوهش‌های مشابه دیگر انجام شده در این زمینه نیز گزارشاتی مبنی بر تولید ساختارهای نانوکامپوزیتی Fe- α /Nd₂Fe₁₄B و تک‌فاز Nd₂Fe₁₄B از نوارهای مذاب‌ریسی شده پس از انجام عملیات حرارتی ارائه شده است [۵، ۷ و ۹].

اندازه دانه‌های بلوری نوارهای ذوب‌ریسی شده پس از انجام عملیات حرارتی در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های مختلف با استفاده از روش شرر محاسبه و مقادیر حاصل در جدول (۱) ارائه شد. با توجه به این جدول دو نکته قابل توجه است:

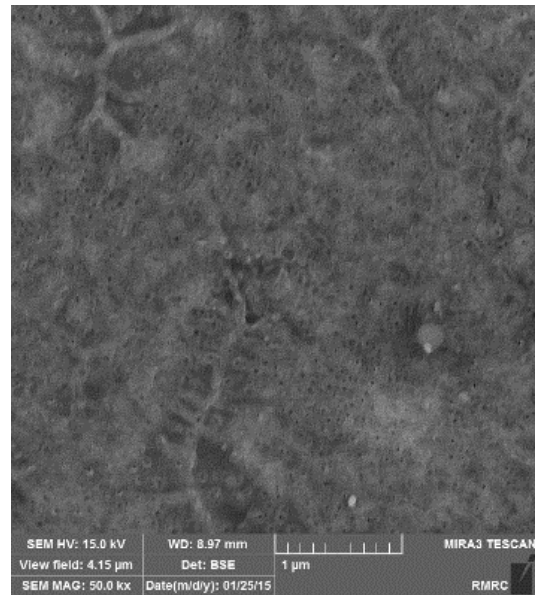
الف) بنابر انتظار با افزایش دما و زمان عملیات حرارتی به تدریج بر اندازه دانه‌های بلوری فاز Nd₂Fe₁₄B افزوده می‌شود. در واقع اندازه دانه‌های بلوری این فاز از حدود هفت نانومتر در نمونه ذوب‌ریسی شده تا حدود ۸۴ نانومتر در نمونه پخت شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان هشت ساعت افزایش یافته است. شکل‌های (۶ تا ۸) به ترتیب تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه آنیل شده در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه

سانتی‌گراد به مدت هشت ساعت را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، مطابق انتظار تصاویر میکروساختاری نمونه آنیل شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۶) از وضوح فازی مناسبی برخوردار نبوده و تنها رسوبات روشنی در زمینه دیده می‌شود که به دلیل کوچک بودن آنها و عدم امکان انجام تجزیه و تحلیل عنصری، اطلاعات دقیقی در مورد آنها در دسترس نیست. البته با توجه به نتایج پراش سنجی پرتوی ایکس، این رسوبات می‌توانند مربوط به فازهای Nd₂Fe₁₄B و آهن-آلفا باشند. با افزایش دمای عملیات حرارتی تا حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۷)، تبلور بیشتری رخ داده و کتراست فازی مشخصی در نمونه‌ها ظاهر می‌شود. در این حالت ساختار متشکل از مناطق روشن و تیره است. بنابر الگوری پراش پرتوی ایکس مربوطه و همچنین تجزیه تحلیل عنصری از فازهای حاصل، می‌توان فاز روشن موجود را به رسوبات Nd₂Fe₁₄B و فاز تیره را به رسوبات آهن-آلفا نسبت داد. در هر حال مطابق با آنچه در شکل (۸) مشخص است، ساختار نمونه آنیل شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد تنها متشکل از یک فاز است. بنابر الگوهای پراش پرتوی ایکس، ساختار مورد نظر به ترکیب بین فلزی مغناطیسی Nd₂Fe₁₄B مربوط است که پس از انجام عملیات حرارتی در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت هشت ساعت به‌طور کامل شکل گرفته است.

ب) اندازه دانه‌های بلوری آهن-آلفا با افزایش زمان و دمای عملیات حرارتی به تدریج کاهش یافته و در نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان چهار ساعت به‌طور کامل حذف شده است. در واقع کاهش اندازه دانه‌های بلوری آهن-آلفا به کاهش درصد این فاز در ساختار مربوط است.

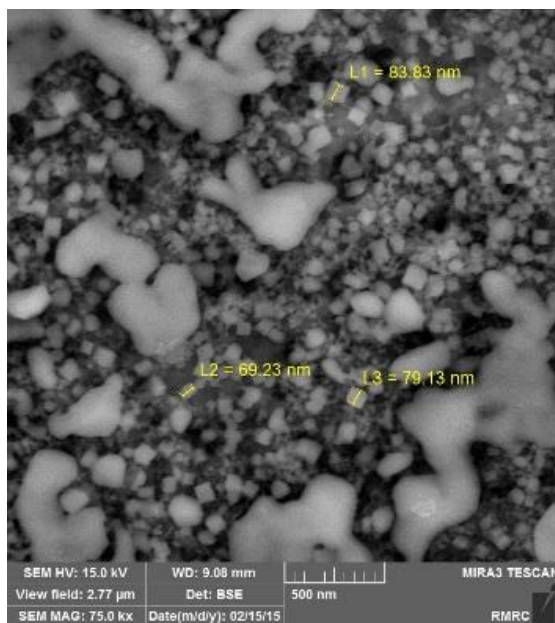


(ب)

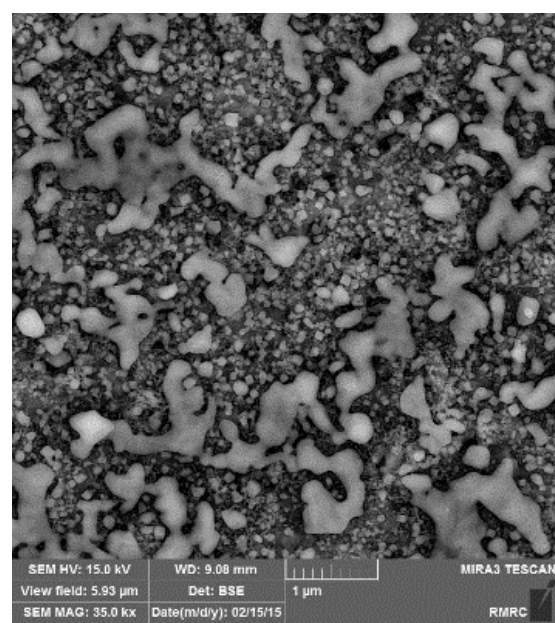


(الف)

شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نوارهای حاصل از ذوب‌ریسی پس از انجام آنیل در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان هشت ساعت



(ب)

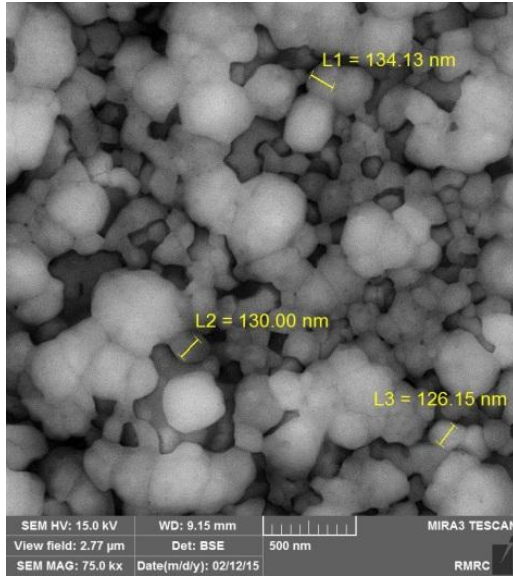


(الف)

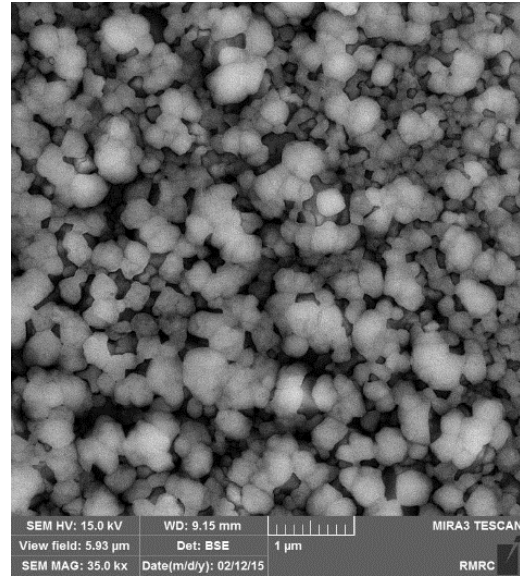
شکل ۷- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نوارهای حاصل از ذوب‌ریسی پس از انجام آنیل در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان هشت ساعت

عملیات حرارتی شده در دماها و زمان‌های مختلف آورده شده است. با توجه به این شکل‌ها و جدول چند نکته قابل توجه است:

در شکل‌های (۹ تا ۱۱) منحنی‌های هیستریزس و در جدول (۲) میدان وادارندگی مغناطیسی و مغناطش اشباع مربوط به نمونه‌های

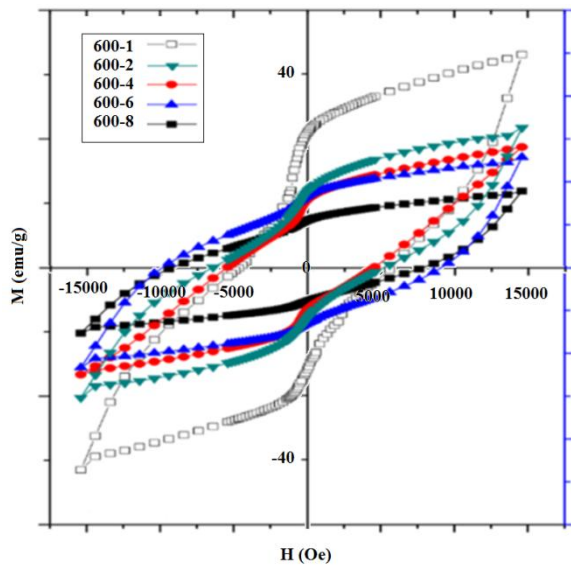


(ب)

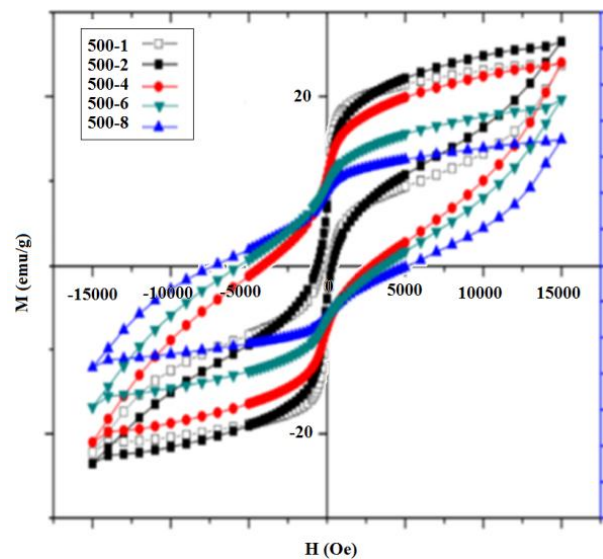


(الف)

شکل ۸- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نوارهای حاصل از ذوب‌ریسی پس از انجام آنیل در دمای ۷۰° درجه سانتی‌گراد به مدت زمان هشت ساعت



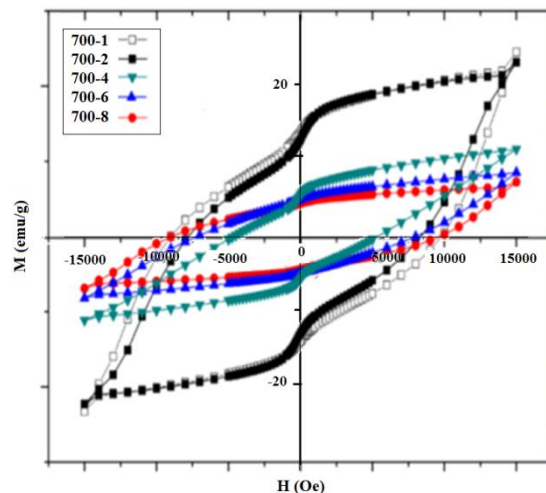
شکل ۱۰- منحنی‌های پسماند مربوط به نوارهای ذوب‌ریسی شده پس از انجام عملیات آنیل در دمای ۶۰° درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های مختلف



شکل ۹- منحنی‌های پسماند مربوط به نوارهای ذوب‌ریسی شده پس از انجام عملیات آنیل در دمای ۵۰° درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های مختلف

چاق می‌شوند. اعمال عملیات آنیل بر نوارهای مذاب‌ریسی شده موجب افزایش قابل ملاحظه‌ای میدان وادارندگی مغناطیسی از ۱۴ kOe در حالت ریختگی به بیش از ۹ kOe در حالت آنیل، شده است.

۱- در زمان‌های ابتدایی عملیات حرارتی، با افزایش زمان، میدان وادارندگی مغناطیسی افزایش می‌یابد و در یک بیان کلی منحنی‌های پسماند مغناطیسی نوارهای مذاب‌ریسی شده پس از آنیل به‌اصطلاح



شکل ۱۱- منحنی‌های پسماند مربوط به نوارهای ذوب‌ریسی شده پس از انجام عملیات آنیل در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان‌های مختلف

جدول ۲- مقادیر نیروی وادارندگی مغناطیسی و مغناطش اشباع مربوط به نوارهای ذوب‌ریسی شده پس از انجام آنیل در دماها و زمان‌های مختلف

زمان (ساعت)										دما (درجه سانتی‌گراد)
۸		۶		۴		۲		۱		
Ms (emu/g)	Hc (kOe)	Ms (emu/g)	Hc (kOe)	Ms (emu/g)	Hc (kOe)	Ms (emu/g)	Hc (kOe)	Ms (emu/g)	Hc (kOe)	
۱۲	۵/۳	۱۸	۶/۱	۲۲	۳/۴	۲۳	۰/۷	۱۶	۰/۵۲	۵۰۰
۱۰	۶/۱	۱۷	۹/۲	۱۸	۸/۹	۲۰	۸/۳	۳۲	۵/۱	۶۰۰
۷	۴/۹	۸	۷/۸	۱۰	۸/۶	۱۹	۹/۲	۲۰	۷/۹	۷۰۰

افزایش میدان وادارندگی مغناطیسی مطابق با الگوی‌های پراش پرتوی ایکس می‌تواند ناشی از جوانه‌زنی و تبلور فاز فوق‌العاده سخت $Nd_2Fe_{14}B$ از زمینه آمورف و انجام برهم‌کنش تبدیلی بین فازهای نرم آهن-آلفا و سخت $Nd_2Fe_{14}B$ باشد. خواص مغناطیسی بسیار خوب ترکیبات $RE_2Fe_{14}B$ به دلیل جفت شدن فرومغناطیسی گشتاورهای مغناطیسی فلزات نادر خاکی با آهن و لانتانیدهای سبک و جفت شدن آنتی‌فرومغناطیس آهن با لانتانیدها سنگین است. به بیان دیگر برهم‌کنش گشتاورهای اوربیتال 3d آهن و 4f نئودیمیم که به وسیله میدان‌های الکتریکی بلوری تراگونال پایدار شده‌اند موجب شده تا فاز $Nd_2Fe_{14}B$ ناهمسانگردی مغناطوبلوری بالا و متعاقباً میدان وادارندگی مغناطیسی قابل ملاحظه‌ای داشته باشد [۱۷].

اگر چه این مقدار میدان وادارندگی مغناطیسی بسیار بالاتر از مقدار میدان وادارندگی مغناطیسی حاصل از فعالیت تحقیقاتی شولکا و همکاران [۱۸] ($7/5 kOe$) است، در مقایسه با بالاترین مقدار میدان وادارندگی مغناطیسی حاصل از این آلیاژ که در مقالات گزارش شده ($13 kOe$ [۱۹] و 20) بسیار کمتر است. گفتنی است که حداکثر مقدار نیروی وادارندگی مغناطیسی در حضور عناصر آلیاژی مناسب و همچنین اعمال میدان در حین تبلور حاصل آمده است.

در واقع حداکثر مقدار میدان وادارندگی مغناطیسی با انجام عملیات حرارتی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت شش ساعت و همچنین در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت قابل حصول است. چاق شدن منحنی‌های پسماند یا

بلوری و کم شدن کسر حجمی فاز آمورف باشد. دلیل دیگر کاهش مشاهده شده در مغناطش اشباع می تواند ناشی از کاهش مقدار فاز آهن-آلفا باشد. همان طور که پیش از این نیز اشاره شد با انجام عملیات حرارتی در دماهای بالاتر و زمان های طولانی تر، درصد فاز آهن موجود در ساختار به دلیل مشارکت اتم های آهن در تشکیل فاز $Nd_2Fe_{14}B$ ، کاهش می یابد. با توجه به این موضوع کاهش مغناطش اشباع نوارها می تواند به دلیل کم شدن مقدار فاز آهن-آلفا باشد.

۴- نتیجه گیری

مذاب ریزی آلیاژ با ترکیب $Nd_2Fe_{14}B$ با سرعت 40 متر بر ثانیه منجر به تولید آلیاژی با ساختاری متشکل از رسوباتی از آهن-آلفا و فاز بین فلزی $Nd_2Fe_{14}B$ در زمینه ای از فاز آمورف می شود. به دلیل وجود ساختار آمورف، منحنی پسماند نوارها لاغر و نوارهای تولیدی از لحاظ مغناطیسی نرم هستند. انجام عملیات حرارتی و به دنبال آن تبلور فاز آمورف و رسوب فازهای سخت مغناطیسی، موجب سخت شدن مغناطیسی نوارها می شود. بهبود قابل ملاحظه میدان وادارندگی مغناطیسی از $9kOe$ به بیش از $14kOe$ با انجام عملیات حرارتی در دمای 600 درجه سانتی گراد به مدت شش ساعت (و یا 700 درجه سانتی گراد به مدت دو ساعت) صورت می گیرد. در این حالت مغناطش اشباع از $120 emu/g$ به حدود $20 emu/g$ کاهش می یابد.

تشکر و سپاسگزاری

مطالعه حاضر با حمایت فنی پرسنل دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی مالک اشتر به انجام رسیده است. بدین وسیله از کلیه پرسنل آن دانشکده بابت حمایت های فکری و فنی تقدیر و تشکر می شود.

۲- در زمان های طولانی عملیات حرارتی، میدان وادارندگی با افزایش زمان کاهش می یابد. میدان وادارندگی مغناطیسی آلیاژهای نانوکریستال، بسته به ناهمسانگردی مغناطوبلوری دانه ها، اندازه دانه و ماهیت فازهای مرزدانه ای می تواند به شدت تغییر کند به گونه ای که در حالت کلی با کاهش اندازه دانه های بلوری تا رسیدن اندازه دانه به حالت تک حوزی، میدان وادارندگی مغناطیسی افزایش می یابد. در واقع با کاهش اندازه دانه های بلوری و در نتیجه افزایش مناطق مرزدانه ای، مرزدانه ها به عنوان مکان های میخ کوب کننده از حرکت دیواره حوزی جلوگیری می کنند که منتج به افزایش میدان وادارندگی مغناطیسی می شود. روند افزایشی میدان وادارندگی مغناطیسی با کاهش اندازه دانه بعد از نقطه بحرانی به دلیل اثرات حرارتی و ایجاد بی ثباتی در آرایش گشتاورهای مغناطیسی متوقف شده به گونه ای که با کاهش اندازه دانه ها، میدان وادارندگی مغناطیسی نیز کاهش یافته و به سمت صفر میل می کند [۱۷]. از این رو با آنیل نوارهای مذاب ریزی شده به مدت زمان های طولانی، میدان وادارندگی مغناطیسی کاهش می یابد. از دیگر دلایل کاهش خواص مغناطیسی نوارهای آنیل شده در زمان های طولانی می توان به کاهش جفت شدن تبادلی دانه ها با توجه به کاهش نسبت M_r/M_s اشاره کرد.

بر این اساس و با توجه به خواص مغناطیسی نوارهای آنیل شده، اندازه بلورک بهینه به ازای حصول بیشترین میدان وادارندگی مغناطیسی حدود 50 نانومتر برآورد می شود. این مقدار در مقایسه با پژوهش های قبلی صورت گرفته در این زمینه [۷ و ۹]، تفاوت چندانی نداشته اما در مقایسه با کار حقیقاتی لیو [۵] که مقدار 20 نانومتر گزارش شده است، تفاوت محسوسی دارد.

۳- مغناطش اشباع نوارهای ذوب ریزی شده پس از عملیات حرارتی از حدود $120 emu/g$ به کمتر از $20 emu/g$ کاهش می یابد. افت مشاهده شده نخست می تواند به دلیل تبلور فازهای

واژه‌نامه

1. X-ray diffractometer analysis (XRD)
2. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)
3. Elemental analysis

مراجع

1. Croat, J. J., Herbst, J. F., Lee, R. W., and Pinkerton, F. E., "High Energy Product NdFeB Permanent Magnets", *Applied Physics Letters*, Vol. 44, pp. 148-149, 1984.
2. Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., Yamamoto, H., and Matsuura, Y., "New Material for Permanent Magnets on a Base of Nd and Fe", *Journal of Applied Physics*, Vol. 55, pp. 2083-2087, 1984.
3. O'Handley, R. C., *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, John Wiley and Sons, Inc, USA, 2000.
4. Luo, C, Qiu, X, Wang, H, and Xing, F, "Improved Microstructure and Mechanical Properties for Sintered NdFeB Permanent Magnet/Steel Soldered Joints by Nd Addition", *Journal of Manufacturing Processes*, Vol. 64, pp. 323-332, 2021.
5. Liu, Z. W., Liu, Y., Deheri, P. K., Ramanujan, R. V., and Davies, H. A., "Improving Permanent Magnetic Properties of Rapidly Solidified Nanophase RE-TM-B Alloys by Compositional Modification", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 321, pp. 2290-2295, 2009.
6. Liu, Z. W., and Davies, H. A., "The Practical Limits for Enhancing Magnetic Property Combinations for Bulk Nanocrystalline NdFeB Alloys Through Pr, Co and Dy Substitutions", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 313, pp. 337-341, 2007.
7. Sepehri, D. P. H., Hayashi, M., Ohkubo, T., Hioki, K., Hattori, A., and Hono, K., "Coercivity Enhancement of Rapidly Solidified Nd-Fe-B Magnet Powders", *Scripta Materialia*, Vol. 68, pp. 167-170, 2012.
8. Vasilyev, V. V. E., "Microstructure and Properties of Nd-Fe-B Powders by Gas Atomization", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 267, pp. 267-273, 2003.
9. Chen, D. M. Z., and Herchenroeder, J., "High Performance Nanocrystalline Nd-Fe-B Fine Powders Prepared by Melt Spinning", *Journal of applied physics*, Vol. 107, p. 09A730, 2010.
10. Li Jun, L. Y., Jing, G., Xiaoxi, Z., and Yilong, M., "Microstructure and Magnetic Properties of Bulk Nd₂Fe₁₄ B/ α -Fe Nano-Composite Prepared by Chemical Vapor Deposition", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 328, pp 1-6, 2013.
11. Luo, S., Lu, Y., Zou, Y., Zhong, S., Wu, Y., and Yang, M., "Effect of Low Melting Point Powder Doping on the Properties and Microstructure of Sintered NdFeB Magnets", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 523, pp. 167620, 2021.
12. Schultz, L., Wecker, J., and Hellstern, E., "Formation and Properties of NdFeB Prepared by Mechanical Alloying and Solid State Reaction", *Journal of Applied Physics*, Vol. 61, pp. 3583-3585, 1987.
13. Luo, Y., "Development of NdFeB Magnet Industry in New Century", *Journal of Iron and Steel Research*, Vol. 13, pp. 1-11, 2006.
14. O'Handley, R. C., *Magnetic and Electronic Properties of Rapidly Quenched Materials*, Springer, USA, 1998.
15. Hiroswawa, S., Kanekiyo, H., Shigemoto, Y., Murakami, K., Miyoshi, T., Shioya, Y., "Solidification and Crystallization Behaviors of Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B-Based Nanocomposite Permanent-Magnet Alloys and Influence of Micro-Alloyed Cu, Nb and Zr", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 239, pp. 424-429, 2002.
16. Men, K., Li, K., Luo, Y., Yu, D., Zhang, K., Jin, J., and Mao, Y., "The Crystallization Behavior of As-quenched Nd₉Fe₈₅Nb_{0.5}B_{5.5} Alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 635, pp. 61-65, 2015.
17. Cullity, C. D., *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd Edition ed., JohnWiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
18. Shukla, S., Banas, A., and Ramanujan, R. V., "Atomistic Mechanism of Cyclic Phase Transitions in Nd-Fe-B Based Intermetallics", *Intermetallic*, Vol. 19, pp. 1265-1273, 2011.
19. Betancourt, I., and Davies, H. A., "Exchange Coupled Nanocomposite Hard Magnetic Alloys", *Materials Perspective*, Vol. 26, pp. 5-19, 2010.
20. Chen, H., Yang, X., Sun, L., Yu, P., Zhang, X., and Luo, L., "Effects of Ag on the Magnetic and Mechanical Properties of Sintered NdFeB Permanent Magnets", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 485, pp. 49-53, 2019.

THE EFFECT OF ANNEALING ON MAGNETIC PROPERTIES OF MELT SPUN $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ INTERMETALLIC ALLOY

S. Sarafrazian, M. Tavoosi* and A. Ghasemi

Department of Materials Engineering, MalekAshtar University of Technology, Iran

(Received: 5 August 2020; Accepted: 7 June 2021)

ABSTRACT

The aim of this study was optimization of the annealing process in melt spun $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ intermetallic magnetic alloy. In this regard, the melt spinning process was done at wheel speed of 40 m.s^{-1} . In order to achieving the desired microstructure, the as-spun ribbons were subsequently annealed at temperature range of 500 to 700°C for different periods of time. Structural and magnetic characterization of produced samples were performed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). The results showed that the structure of as-spun ribbons at wheel speed of 40 m.s^{-1} was composed of $\text{Fe-}\alpha$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and amorphous phases with the coercivity and saturation of magnetization in the range of 0.14 kOe and 120 emu/g, respectively. By annealing the produced ribbons and crystallization of the amorphous phase, the percentage of $\text{Fe-}\alpha$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ was decreased and increased, respectively. The optimum annealing conditions for achieving the highest value of coercivity (about 9.2 kOe) was 600°C for 6h.

Keywords: Nanomagnet; Melt spinning; Annealing; Intermetallic.

1. INTRODUCTION

Nd-Fe-B hard magnetic alloys were commercialized due to their high coercivity and low magnetic permeability [1-3]. These magnets have become an integral part of many electrical components since their development in 1984 [4-7]. The microstructure of these alloys is a combination of hard (such as $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$) and soft (such as $\text{Fe-}\alpha$, Fe_3B) magnetic phases. In fact, the magnetic properties of Nd-Fe-B alloys directly depend on the crystallite sizes, volume percentage and distribution of hard and soft magnetic phases in microstructure.

Although, there are many investigations about the formation and magnetic characterization of amorphous/nanocrystalline $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$ alloy [8, 9], no optimum annealing condition is reported to achieve the best magnetic properties. Therefore, optimization of the melt spinning and annealing processes of $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$ alloy to achieve the best magnetic properties was the goal of this study.

2. MATERIALS AND METHODS

A master alloy with a nominal composition of

*: ma.tavoosi@gmail.com

$\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$ was used as the raw material. The melt-spun ribbons were produced by injecting the melt into a rotating copper wheel with substrate velocity of 40 m.s^{-1} . The pressure of spinner chamber before melt injection was about 5×10^{-3} Pa which increased to 10^5 Pa during melt spinning process. Heat treatment procedure was done at temperature range of 500 to 700°C at different periods of time up to 8 h.

XRD using a diffractometer with Cu K_α radiation was used to follow the structural variation of the specimens. Structural and morphological characterization of samples were carried out by field emission scanning electron microscopy (VEGA-TESCAN-XMU) at an accelerating voltage of 20 kV. Magnetic properties of produced samples were measured using a vibrating scanning manometer under an applied field up to 10 kOe.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The XRD pattern of melt spun $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$ alloy quenched at wheel speed of 40 m.s^{-1} is presented in Figure 1. As seen, fully amorphous phase could not be achieved in this alloy during rapid

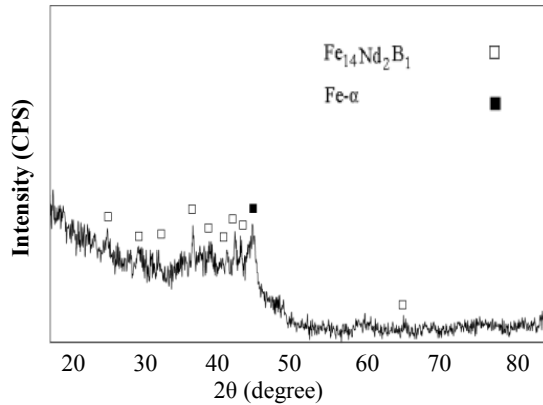


Figure 1. The XRD pattern of melt spun $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$ alloy quenched at wheel speed of 40 m.s^{-1}

solidification. According to the hysteresis loop of melt spun $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$ ribbon, the saturation of magnetization and coercivity of melt spun ribbons at wheel speed of 40 m.s^{-1} was estimated about 120 emu/g and 0.14 Oe , respectively. According to Figure 1., the microstructure of melt spun ribbon composes of amorphous, Fe- α and $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$ intermetallic phases. It is well known that amorphous alloys have no grains and grain boundaries. In these alloys, most impurities tend to remain in solution during rapid solidification process. The size of local microstructure in amorphous materials is much smaller than the domain wall width and the defects have low pinning effects on domain walls [10]. Consequently, amorphous alloys have high saturation of magnetization and low coercivity.

In order to crystallize the produced amorphous phase in melt spun ribbons and achieve the optimum magnetic properties, annealing process was done at 500 , 600 and 700°C for different periods of time. The XRD patterns of annealed samples at 500 , 600 and 700°C for 8 h are shown in Figure 2. As seen, the XRD patterns of all annealed samples consist of $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$ and Fe- α peaks and there is no significant difference between the formed phases in different samples. By increasing the annealing temperature, the percentage of Fe- α and $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$ phases decreases and increases, respectively. Moreover, narrow peaks of $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$ and Fe- α phases accompanied with remarkable increase in their intensities are other effects of increasing the annealing time and temperature. In fact, by increasing the annealing temperature, the crystallite size of $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$ and Fe- α phases increases and reaches 300 and 55 nm , respectively.

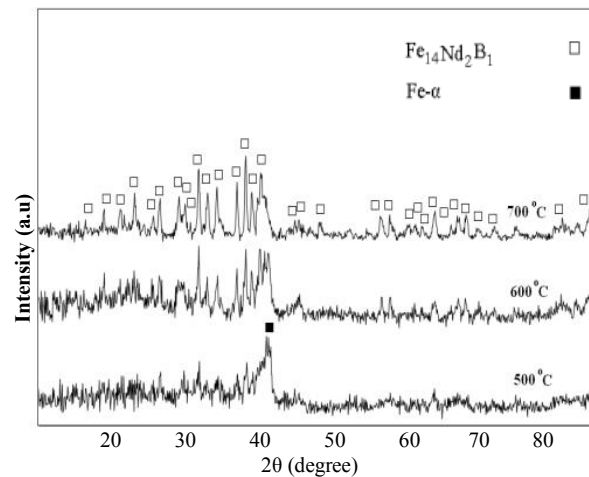


Figure 2. The XRD patterns of annealed samples at 500 , 600 and 700°C for 8 h

The hysteresis loops of annealed ribbons at different temperatures and times are presented in Figure 3. As seen, these hysteresis loops display almost suitable squareness ratio. In fact, high magneto-crystalline anisotropy of $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$ has a significant impact on the magnetization reversal mechanism named by Stoner-Wohlfarth or domain wall movement and high square ratio in hysteresis loops. However, the kink in the hysteresis loops can be related to the formation of soft phase of Fe- α in annealed samples. According to this figure, the saturation of magnetization value decreases with an increase in annealing time and temperature. It is well known that the soft phase of Fe- α has higher saturation of magnetization than hard $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$ phase. On the other hand, the saturation of magnetization depends on the number of aligned spins per unite value. Since, the volume percentage of Fe- α and amorphous phases reduced with an increase in annealing temperature and time, the saturation of magnetization of annealed samples are lower than that of as-spun ribbons. According to the results, the optimum exchange coupling of $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1/\text{Fe-}\alpha$ nanocomposite was appeared in annealed samples at 600°C for 6 h to achieve the coercivity value of about 9.2 kOe .

4. CONCLUSION

The obtained results showed that the glass forming ability of $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$ alloy was poor and the final microstructure of melt spun ribbons in this alloy was composed of nanocrystalline $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$ phase distributed in amorphous matrix.

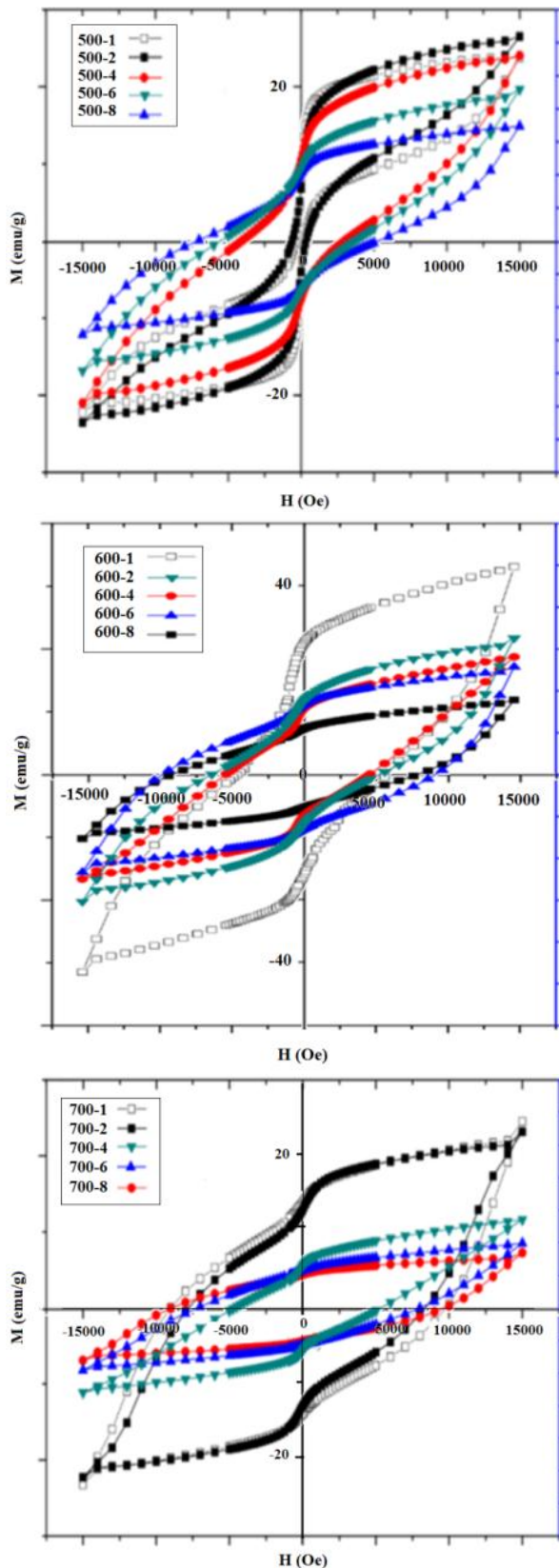


Figure 3. The hysteresis loops of annealed ribbons at different temperatures and times, a) 500 °C, b) 600 °C, and c) 700 °C

By annealing the melt spun ribbons, the coercivity and saturation of magnetization increased and decreased, respectively. The optimum annealing condition to achieve the highest value of coercivity (about 9.2 kOe) was 600 °C for 6 h.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge Malek Ashtar University of Technology for financial support on this research.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this article.

REFERENCE

1. Croat, J. J., Herbst, J. F., Lee, R. W., and Pinkerton, F. E., "High Energy Product NdFeB Permanent Magnets", *Applied Physics Letters*, Vol. 44, pp 148-149, 1984.
2. Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., Yamamoto, H., and Matsuura, Y., "New Material for Permanent Magnets on a Base of Nd and Fe", *Journal of Applied Physics*, Vol. 55, pp. 2083-2087, 1984.
3. O'Handley, R. C., *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, John Wiley and Sons, Inc, USA, 2000.
4. Luo, C, Qiu, X, Wang, H, and Xing, F, "Improved Microstructure and Mechanical Properties for Sintered NdFeB Permanent Magnet/Steel Soldered Joints by Nd Addition", *Journal of Manufacturing Processes*, Vol. 64, pp. 323-332, 2021.
5. Liu, Z. W., Liu, Y., Deheri, P. K., Ramanujan, R. V., and Davies, H. A., "Improving Permanent Magnetic Properties of Rapidly Solidified Nanophase RE-TM-B Alloys by Compositional Modification", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 321, pp. 2290-2295, 2009.
6. Liu, Z. W., and Davies, H. A., "The Practical Limits for Enhancing Magnetic Property Combinations for Bulk Nanocrystalline NdFeB Alloys Through Pr, Co and Dy Substitutions", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 313, pp. 337-341, 2007.
7. Sepehri, D. P. H., Hayashi, M., Ohkubo, T., Hioki, K., Hattori, A., and Hono, K., "Coercivity Enhancement of Rapidly Solidified Nd-Fe-B Magnet Powders",

- Scripta Materialia*, Vol. 68, pp. 167-170, 2012.
8. Vasilyev, V. V. E., "Microstructure and Properties of Nd-Fe-B Powders by Gas Atomization", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 267, pp. 267-273, 2003.
 9. Chen, D. M. Z, and Herchenroeder, J., "High Performance Nanocrystalline Nd-Fe-B Fine Powders Prepared by Melt Spinning", *Journal of Applied Physics*, Vol. 107, pp. 09A730, 2010.
 10. Cullity, C. D., *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd Edition ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.