

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'857'781:537.622.4

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ СПЛАВОВ R–Fe–B (R = Nd, Pr),
ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
В ПРОЦЕССЕ СТРИП-КАСТИНГ

© 2020 г. Н. Б. Кольчугина^{а, *}, А. А. Лукин^б, Т. П. Каминская^с, Г. С. Бурханов^а,
К. Скотницова^д, М. Курса^д, Н. А. Дормидонтов^а, П. А. Прокофьев^{а, б},
М. В. Железный^{а, е}, Т. Сеган^д, Б. А. Гинзбург^с, А. С. Бакулина^а

^аИМЕТ РАН, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

^бАО “Спецмагнит”, Дмитровское шоссе, 58, Москва, 127238 Россия

^сМосковский государственный университет, Физический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^дVysoka Skola Banská – Technical University of Ostrava, 17 Listopadu, 15/2172, Ostrava-Poruba, 70800 Czech Republic

^еНациональный исследовательский технический университет “МИСиС”, Ленинский пр., 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nkolchugina@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 28.02.2020 г.

После доработки 28.02.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

С использованием рентгенофазового анализа, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии исследованы фазовый состав, текстура и особенности морфологии сплавов R–Fe–B (R = Nd, Pr, Dy), обработанных по технологии стрип-кастинг. Было установлено, что помимо существования традиционных структурных компонентов этих сплавов, а именно, областей со случайно ориентированными мелкими зёрнами основной магнитной фазы со структурой типа Nd₂Fe₁₄B (около контактной поверхности пластин) и крупных удлиненных текстурированных зёрен этой же фазы (в объеме пластин), возможно образование обширных областей, характеризующихся равномерным распределением фазы, богатой РЗМ, с периодом в 2–4 мкм. Формирование этих областей наблюдается в отсутствие крупных дендритных кристаллов и, согласно предложенному механизму их формирования, связано с затвердеванием расплава в условиях его движения при закалке на охлаждающей цилиндрической поверхности. Представлены данные, свидетельствующие о закручивании расплава при затвердевании, что способствует формированию структуры с вышеуказанным распределением межзёренной фазы. Полученные данные обсуждаются с точки зрения их практической полезности для улучшения структуры сплавов, получаемых по технологии стрип-кастинг, и порошков при изготовлении постоянных магнитов типа Nd–Fe–B.

Ключевые слова: технология стрип-кастинг, постоянные магниты Nd–Fe–B, текстура, затвердевание расплава, микроструктура

DOI: 10.31857/S0015323020080045

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии получения спеченных постоянных магнитов Nd–Fe–B базируются на использовании исходного сплава, полученного методом стрип-кастинг, а именно, быстрой закалкой расплава на медное колесо, вращающееся со скоростью движения закалочной поверхности ~1–2 м/с [1]. Процесс стрип-кастинг, являясь первой и принципиально важной стадией производства высокоэффективных редкоземельных постоянных магнитов Nd–Fe–B, играет основную роль в регулировании зарождения и формирования зёрен основной магнитной фазы на основе со-

единения со структурой типа Nd₂Fe₁₄B и в создании равномерного распределения фазы, богатой редкоземельным металлом (РЗМ). Микроструктура и текстура пластинок сплава стрип-кастинг являются определяющими факторами для достижения требуемого размера зёрна и распределения зёрен по размерам в спеченных магнитах [2]. Разделение магнитотвердой фазы тонкими прослойками фазы, богатой РЗМ (как правило, неодимом), и сама эта фаза способствуют возможности помола сплава стрип-кастинг после водородного охрупчивания и в дальнейшем улучшают спекаемость магнитов.

Одним из современных подходов к созданию равномерного распределения в магнитах Nd–Fe–В межзеренной фазы, богатой РЗМ, является процесс зернограничного структурирования и зернограничной диффузии [3, 4], который может быть эффективен, в том числе, при использовании исходного сплава, полученного методом стрип-кастинг [5]. Как правило, составы исходных сплавов, получаемых методом стрип-кастинг, соответствуют композициям с невысоким содержанием РЗМ (неодима или празеодима), что предполагает уменьшение избыточного содержания редкоземельных элементов по отношению к стехиометрическому составу основной магнитотвердой фазы на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а именно уменьшение содержания неодима в форме фазы, богатой РЗМ. При снижении содержания неодима реализуется механизм кристаллизации сплавов в соответствии с фазовой диаграммой Nd–Fe–В [6], когда фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ образуется по перитектической реакции кристаллов железа ($\gamma\text{-Fe}$) с жидкостью, что приводит к его присутствию в сплаве и, в последующем, к ухудшению свойств магнитов. Именно использование обработки методом стрип-кастинг для сплава с пониженным содержанием РЗМ позволяет избежать присутствия кристаллов $\alpha\text{-Fe}$, создать равномерное распределение фазы богатой РЗМ и сформировать кристаллиты основной магнитной фазы размером 5–30 мкм, а значит, в последующем создать оптимальную микроструктуру спеченного магнита.

Формированию микроструктуры, текстуры и фазового состава сплавов Nd–Fe–В в процессе обработки методом стрип-кастинг посвящено значительное число исследований [7–14].

Среди ранних исследований сплавов, обработанных по технологии стрип-кастинг, заслуживают внимания результаты работы [10], где обсуждается формирование предпочтительной ориентации (00L) зерен в сплавах стрип-кастинг Nd–Fe–В на примере составов с 29 и 30.3 мас. % неодима. Согласно этим данным, поскольку рост зерен вдоль направления $\langle 006 \rangle$ медленнее, чем в направлении $\langle 100 \rangle$, плоскости (006) остаются перпендикулярными направлению отвода тепла, и плоскости (410) и (411) остаются ориентированными вдоль направления, параллельного направлению теплоотвода. Связь атомов вдоль оси c в структуре типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ самая слабая [11]. Атомы в плоскостях (411) имеют самую высокую прочность связи. Согласно рентгеновским данным, наблюдался предпочтительный рост кристаллитов вдоль направления $\langle 00L \rangle$, что говорит о том, что скорость роста вдоль оси c гораздо выше, чем вдоль $\langle 410 \rangle$ и $\langle 411 \rangle$ направлений. Это явление на-

блюдалось во многих работах, но его механизм требует дальнейшего исследования.

Поскольку энергия связи определяет скорость роста вдоль перпендикулярного направления, энергия связи определяет морфологию роста кристалла. Эта теория подтверждает, что наиболее быстрый рост кристалла – вдоль направления с самой сильной связью. Однако в соответствии с металлургической теорией кристалл растет вдоль направления теплоотвода. Согласно рассуждениям авторов работы [9], процессы, происходящие при затвердевании сплава, осуществляются под действием напряжений тяги, и деформация при протягивании полосы стрип-кастинг вдоль тангенциального направления колеса обуславливает текстуру полосы. Кристаллиты с осью c , параллельной направлению тяги, будут предпочтительнее из-за низкой энергии деформации, которая приводит к предпочтительному зарождению и росту этих кристаллитов в полосе стрип-кастинг.

В работе [8] была установлена постепенная смена ориентации кристаллов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в пластинке стрип-кастинг по изменению соотношения интенсивностей рефлексов $I_{[006]}/I_{[410]}$. Причина такого явления оставлена авторами невыясненной.

В работе [12] было показано формирование микроструктуры 4-х типов (в зависимости от толщины пластинки сплава), а именно мелкие равноосные зерна вблизи охлаждающей поверхности, столбчатая структура, структура с крупными зернами и структура, содержащая выделения $\alpha\text{-Fe}$ (вблизи свободной поверхности пластинки). Показаны корреляции между толщиной пластин и процентным содержанием столбчатой структуры в них.

В работе [13] рассмотрена эволюция микроструктуры сплава стрип-кастинг состава $\text{Nd}_{14.65}\text{Fe}_{\text{ост}}\text{B}_{6.11}$ (ат. %) при изменении шероховатости поверхности, скорости движения поверхности и теплопроводности закалочного колеса. Зарождение твердой фазы происходит главным образом на шероховатостях поверхности. При этом в одном из экспериментов было показано, что центры кристаллизации расположены вдоль кромок желобков от механической обработки на поверхности охлаждаемого колеса. Частота зарождения кристаллов меньше в области без дефектов (в области не очень хорошего контакта между образцом и поверхностью колеса). Показано, что более высокая теплопроводность материала колеса определяет измельчение зерна и дендритов.

В работе [14] выполнено систематическое исследование пластинок сплава Pr–Nd–Fe–В с суммарным содержанием РЗМ 31.71 мас. % с привлечением ряда современных методов исследова-

Таблица 1. Химический состав сплавов

Сплав	Содержание элементов, мас. %								
	ΣРЗМ	Nd	Pr	Dy	B	Al	Co	Cu	Fe
1	31.0	24.0	6.5	0.5	1.03	0.20	0.01	0.1	Ост.
2	32.3	32.3	0	0	1.01	0	0	0	Ост.
3	30.5	0	30.5	0	1.03	0	0	0	Ост.

ния, таких как рентгеновская дифракция, микроскопия высокого разрешения с дифракцией обратно отраженных электронов, энергодисперсионная спектроскопия и магнитная силовая микроскопия высокого разрешения. Было показано, что на контактной поверхности помимо существования мелких равноосных зерен со случайной ориентацией, удлиненные зерна с текстурой (001) образуют V-образную зону между соседними центрами зарождения, которые, возможно, являются результатом роста в плоскости зерен с направлением с низкой энергией роста (ось *a*). Второй составляющей в остальной части пластинки стрип-кастинг является столбчатая структура, содержащая ламели $(\text{Nd, Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ со средним расстоянием между ними ~ 5 мкм и непрерывную фазу, богатую редкоземельным металлом. В работе дается новое, с точки зрения авторов, представление о механизме эволюции и предложена модель этой эволюции в рамках наблюдаемой микроструктуры, состоящая в росте зерен с ориентацией (001) в плоскости пластинки стрип-кастинг и перпендикулярно плоскости закаливающей поверхности.

Авторами этой работы [14] предлагается следующий механизм. Зарождение основной магнитной фазы происходит на примесных включениях. Зерна основной магнитной фазы (зона мелкозернистой структуры) растут в направлении $\langle 100 \rangle$ в плоскости пластины благодаря тепловому градиенту между центрами кристаллизации, что приводит к образованию удлиненных зерен с текстурой (001) между центрами кристаллизации. Одновременно (с высокой плотностью центров кристаллизации) образуются мелкие равноосные зерна произвольной ориентации. В тоже время зерна с направлением $\langle 100 \rangle$ растут от поверхности охлаждающего колеса, формируя столбчатую структуру.

Однако, как известно, присутствие как очень мелких равноосных зерен со случайной ориентацией, так и удлиненных зерен с явно выраженной текстурой не способствует достижению высоких магнитных характеристик магнитов Nd–Fe–B, поскольку приводит к формированию зерен, не-

однородных по форме, и неоднородному распределению фазы, богатой РЗМ, вдоль границ зерен, что ухудшает выравнивание порошков по размеру частиц при последующем водородном охрупчивании и в процессе измельчения.

Несмотря на значительный объем выполненных исследований и полученных экспериментальных данных о структуре и текстуре пластин стрип-кастинг сплава Nd–Fe–B, лежащий в основе механизма эволюции микроструктуры и текстуры еще недостаточно изучен из-за ограниченных возможностей традиционных методов исследования микроструктуры и кристаллической ориентации зерен матрицы вблизи закалочного колеса.

Целью настоящей работы является исследование микроструктуры, фазового состава и морфологии сплавов R–Fe–B (R = Pr, Nd, Dy), формирующихся в процессе их затвердевания на вращающемся медном колесе.

Настоящая работа была начата по инициативе к. ф.-м. н. А.А. Лукина, специалиста высокой квалификации в области постоянных магнитов, и авторы работы считают своим долгом посвятить данную статью его светлой памяти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

В качестве сплавов для исследования, полученных по технологии стрип-кастинг, использовались первые экспериментальные отечественные сплавы Nd–Fe–B (АО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара) (сплав 1) [15, 16] и сплавы, полученные в Региональном центре Материаловедения и Технологии Остравского Технического Университета (VSB–TU) (сплавы 2 и 3) [17], где процесс проводится в атмосфере аргона при давлении 20 кПа. Составы сплавов (по результатам химического анализа, выполненного в АО “Спецмагнит” методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием атомного эмиссионного спектрометра с микроволновой плазмой “SM OPTIC-3”) представлены в табл. 1.

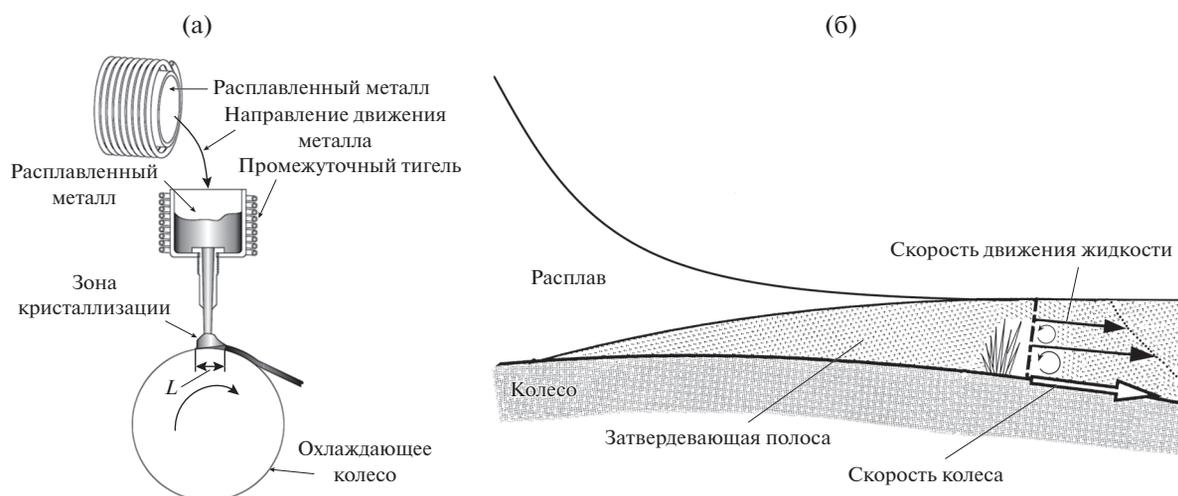


Рис. 1. Схематические изображения (а) установки для получения сплава Nd–Fe–В методом стрип-кастинг в Остравском Техническом Университете и (б) области кристаллизации расплава.

Схематическое изображение установки, используемой для получения вышеуказанных сплавов методом стрип-кастинг в Остравском Техническом Университете, представлено на рис. 1а; скорость движения охлаждающей поверхности медного колеса была 1.2 м/с для сплава 1 и 1 м/с для сплавов 2 и 3.

Рентгеноструктурный анализ сплавов, получаемых в виде пластин толщиной 0.25–0.45 мм, проводился с использованием дифрактометра ДРОН-4 и излучения CoK_{α} . Обработка картин дифракции выполнена в программе Rigaku PPXL2 (по методу Ритвельда); использовалась база данных ICDD PDF2-2012.

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов пластин стрип-кастинг Nd–Fe–В и Pr–Fe–В выполнялся с использованием спектрометра Rigaku Primus II ZSX. Образцы для наблюдения микроструктуры приготавливались с использованием оборудования для пробоподготовки фирмы LECO Corporation – пресс заливочный PR-32 и ленточно-шлифовальный станок BG-30. Подготовка поверхности выполнялась с использованием абразивной бумаги с параметрами зернистости от 240 Р до 1200 Р. Для полировки поверхности образцов использовались алмазные суспензии с размером частиц 9, 6, 3, 1 мкм.

Наблюдение микроструктуры и доменной структуры образцов сплавов стрип-кастинг проводилось с использованием поляризационного микроскопа Axio Scope A1 с блоком для поляризации и анализатора изображений микроструктуры металлов и сплавов Thixomet Pro.

Для наблюдения и анализа микроструктуры образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) использовался электронный автоэмиссионный микроскоп высокого разрешения QUANTA 450 FEG (в режимах вторичных электронов и дифракции обратно-отраженных электронов), оборудованный приставкой EDX APOLLO X для энерго-дисперсионного локального анализа.

Исследование сколов образцов сплавов Nd(Pr)–Fe–В, обработанных по технологии стрип-кастинг, методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) было выполнено с использованием сканирующего зондового микроскопа SMENA-A, платформа “Solver” компании НТ–МДТ (г. Зеленоград, Россия) в полуконтактном режиме при комнатной температуре. Сколы надежно закрепляли на предметном столике при помощи термопластичного клея Matrix 930710. Сканирование поверхности сколов осуществлялось стандартными кремниевыми кантилеверами HA_NC ETALON длиной от 80 до 110 мкм, с резонансными частотами (F) от 140 до 235 кГц, радиусом закругления острия 10 нм и константами жесткости 3.5–12 Н/м (ЗАО НТ-МДТ, Зеленоград, Россия). АСМ-изображения с поверхности сколов исследуемых образцов, полученные этим методом, позволяют воспроизводить трехмерную структуру поверхности с высоким разрешением. АСМ-изображения топологии сколов показывают изменение амплитуды колебаний кантилевера в зависимости от рельефа поверхности. Полученные АСМ изображения поверхностей сколов обрабатывались программными средствами визуализации и анализа Nova_1443. Осью Z в трехмерном изображении является высота неровностей поверхности структуры; сами изобра-

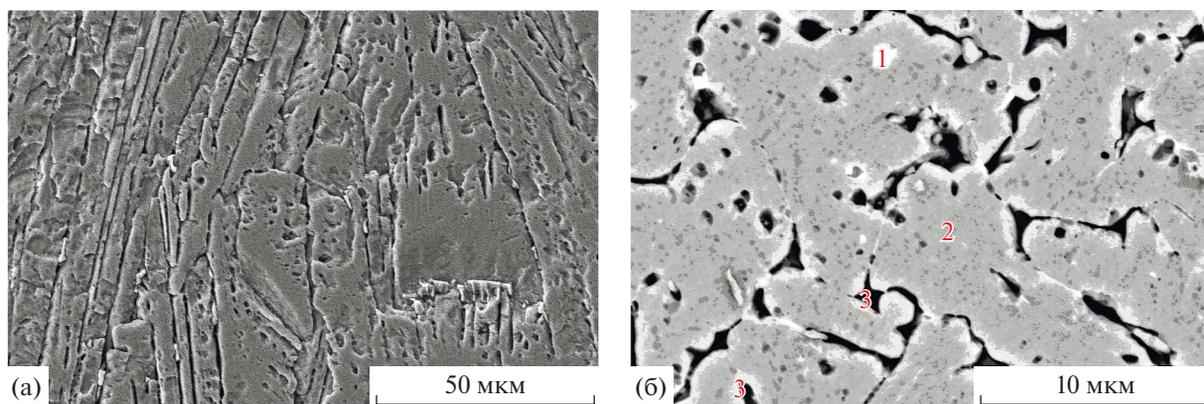


Рис. 2. Микроструктура (СЭМ, режим вторичных электронов) пластин сплава 1: (а) сечение 1 и (б) сечение 2 (свободная поверхность).

жения могут быть измерены с использованием накладываемого линейного профиля [18]. 3D-профили сечения позволяют провести оценку размеров морфологических особенностей структуры по всем трем координатам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование микроструктуры сплавов стрип-кастинг и идентификация фаз

Микроструктуру пластин сплава 1 изучали в плоскости перпендикулярной (сечение 1, поперек направления движения полосы, рис. 2а) и параллельной (сечение 2, свободная поверхность, рис. 2б) поверхности закалочного колеса. Исследовалась так же структура сечения пластинки сплава, перпендикулярного поверхности закалочного колеса и параллельного направлению движения полосы (сечение 3). Микроструктура в сечении 1 пред-

ставляет собой мозаику блоков, образуемых группами параллельных пластин.

В поперечном сечении выявляется дендритная структура, сформированная из зерен фазы на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (2–14–1). Наблюдаются зерна, удлиненные вдоль направления отвода тепла при кристаллизации. Размер зерен вдоль их короткой оси составляет 1–8 мкм. Наблюдаемая структура сплава, полученного по технологии стрип-кастинг, соответствует структуре аналогичных сплавов [1, 2, 7].

Данные табл. 2 показывают присутствие оксидных фаз в тройных стыках зерен фазы 2–14–1; обнаружено присутствие меди в виде отдельных включений и в тройных стыках зерен. Состав основной магнитной фазы по соотношению содержания РЗМ (Nd и Pr) близок к составу по шихте.

Микроструктура сплавов 2 и 3 (Nd–Fe–B и Pr–Fe–B соответственно), полученных методом стрип-кастинг, показана на рис. 3 и 4.

Таблица 2. Элементный состав (мас. %) фаз, обнаруженных в пластинах сплава 1 (рис. 2б), обработанного по технологии стрип-кастинг

Точка/фаза	Кислород	Железо	Празеодим	Неодим
1/фаза, богатая Nd ^б	2.22–9.73	3.86–23.16	12.88–16.56	34.96–49.11
2/фаза 2-14-1	—	71.72 ^а	6.34 ^а	21.94 ^а
3/фаза, богатая Nd ^б	5.05–9.86	33.71–59.92	8.42–18.19	26.26–44.20

^а Данные, усредненные по результатам трех измерений. ^б Для фазы, богатой Nd, анализировались несколько аналогичных структурных компонентов (не менее 5); приведены интервалы с учетом минимального и максимального содержания элементов.

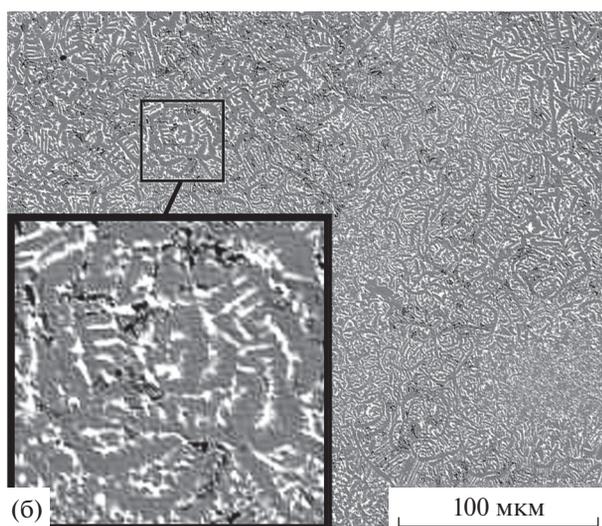
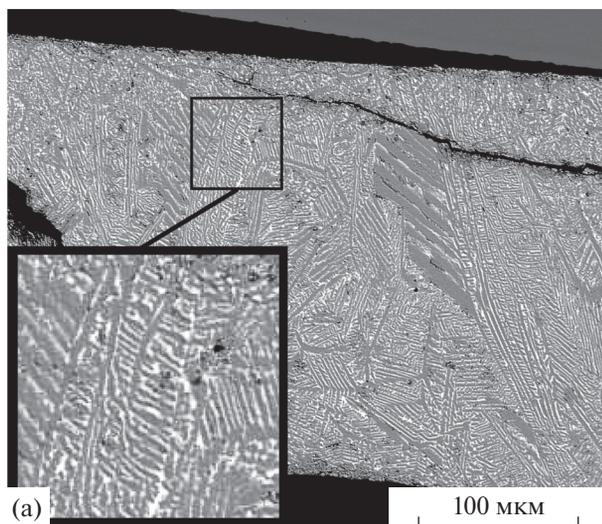


Рис. 3. Микроструктура (СЭМ, режим обратно-отраженных электронов) сплава 2 (Nd–Fe–В): (а) сечение 1 (перпендикулярно поверхности колеса и поперек направления движения полосы) и (б) сечение 3 (перпендикулярно поверхности колеса вдоль направления движения полосы); верхний край изображения соответствует контактной поверхности.

Видно, что морфология сплава 2 (рис. 3), наблюдаемая во взаимно перпендикулярных сечениях (сечения 1 и 3), существенно отличается. В случае сечения 1 наблюдается традиционная структура с дендритными кристаллами, растущими от закалочной поверхности. Структура сечения 3 характеризуется мелкими зернами основной магнитной фазы с очевидным искривлением прослоек межзеренной фазы, т.е. не наблюдается дендритов, растущих от поверхности. Данная структура наблюдалась как для сплава Nd–Fe–В, легированного (сплав 1) и нелегированного (сплав 2), так и

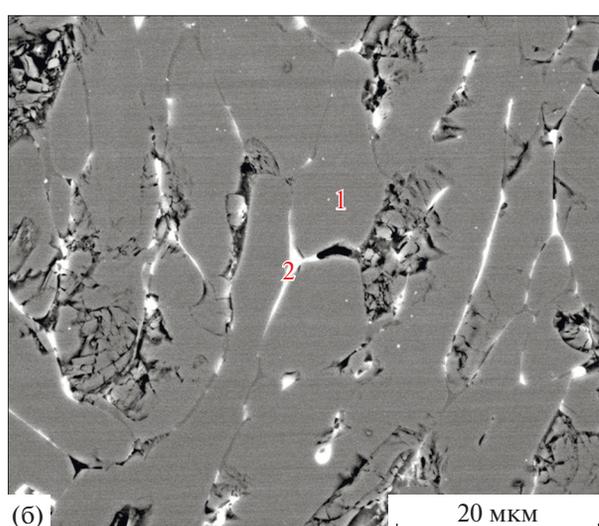
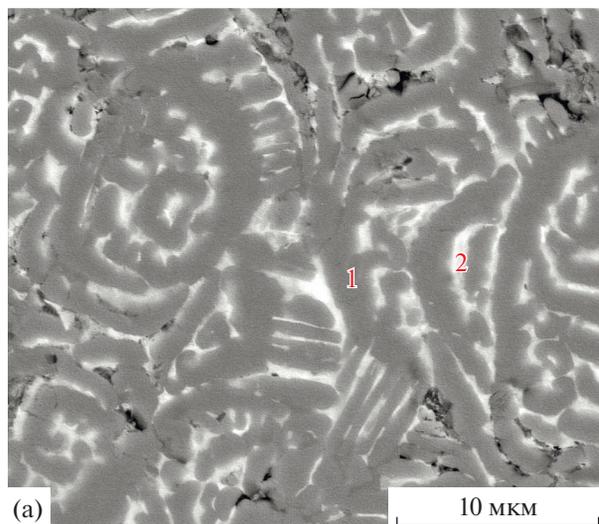


Рис. 4. Микроструктура (СЭМ, режим обратно-отраженных электронов) сплавов стрип-кастинг в сечении 3 (перпендикулярно поверхности колеса вдоль направления движения полосы): (а) сплав 2 (Nd–Fe–В) и (б) сплав 3 (Pr–Fe–В); показаны точки анализа элементного состава.

для сплава Pr–Fe–В (сплав 3). Были исследованы составы фаз в последних двух сплавах (рис. 4 и 5).

По данным локального микроанализа усредненное содержание (по нескольким измерениям) РЗМ в основной магнитной фазе соответствует 26,9 мас. % (рис. 4, точки 1); содержания неодима и празеодима (точки 2) в межзеренной фазе варьируются в пределах 60–73 и 83,5–85,5 мас. % соответственно. По данным рентгеновского анализа порошка сплава 2 содержание основной магнитной фазы составляет 98 мас. %; содержание фазы на основе неодима и оксида неодима – 2 мас. %. Фаза

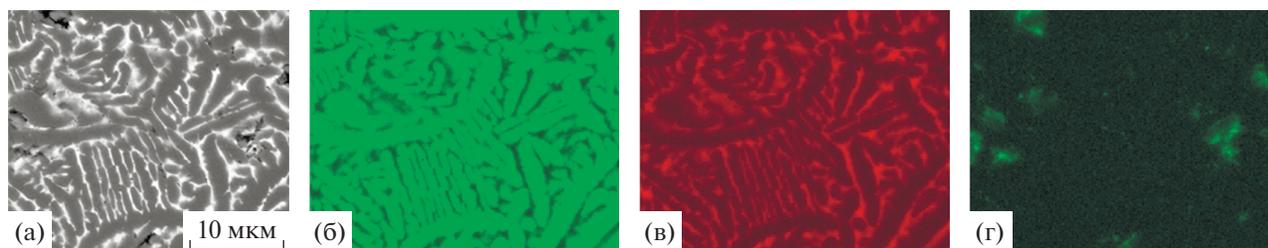


Рис. 5. Картирование элементного состава сплава 2: (а) микроструктура (СЭМ, режим обратно-отраженных электронов) и распределение (б) железа, (в) неодима и (г) кислорода.

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеет тетрагональную структуру (пространственная группа $P4_2/mnm$) с параметрами решетки $a = 8.8142(5) \text{ \AA}$ и $c = 12.2174(5) \text{ \AA}$. Фаза, богатая неодимом, определена как имеющая гексагональную структуру (пространственная группа $P6_3/mmc$) и параметры решетки $a = 3.6651(7) \text{ \AA}$ и $c = 11.810(3) \text{ \AA}$.

Распределение фазы, содержащей кислород, в сплаве 2 было исследовано методом элементного картирования (рис. 5). Согласно результатам элементного картирования, наблюдаются отдельные включения фазы, содержащей кислород, т.е. присутствия кислорода в межзеренных выделениях фазы, богатой неодимом, однозначно не показано, хотя очевидно, что кислород должен присутствовать.

Исследование текстуры сплавов стрип-кастинг

Текстура сплавов, полученных в виде пластин, оценивалась с использованием рентгенограмм, снятых с контактной и свободной поверхностей пластинок сплава.

Рентгенограмма, полученная с контактной поверхности сплава 2 (рис. 6а), характеризуется интенсивными рефлексами (004), (006) и (008), что соответствует выраженной текстуре (001) зерен основной магнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которые сформировались на контактной поверхности пластины. Наличие такой текстуры со стороны контактной поверхности согласуется с данными большинства ранее выполненных работ (например, [12, 14]). Со стороны свободной поверхности вышеуказанная текстура исчезает и наблюдаются рефлексы (410) и (202) (и ряд других) со значительной и высокой интенсивностью соответственно (рис. 6б). Эти данные показывают исчезновение текстуры (001) при удалении от контактной поверхности, что также согласуется с литературными данными. В работе [8] на основании анализа соотношения интенсивности рефлексов (006) и (410) показа-

но, что исчезновение текстуры (001) наблюдается на расстоянии $\sim 80 \text{ мкм}$ от контактной поверхности, что соответствует сумме размеров нескольких зерен. Изменение микроструктуры наблюдалось уже на расстоянии 50 мкм от контактной поверхности [8].

Таким образом, ориентация зерен основной магнитной фазы, формирующейся на контактной поверхности, не произвольная. Ось c этих зерен совпадает с нормалью к поверхности. Направление текстурированных зерен (001) не соответствует направлению теплоотвода, а соответствует направлению градиента температур между кристаллизующимися зародышами [14].

Контактная поверхность пластинки сплава 2 была исследована методом атомно-силовой микроскопии (рис. 7а). Стрелками указаны области зарождения кристаллитов, расстояние между которыми составляет $3\text{--}5 \text{ мкм}$.

Затвердевание сплава начинается с неоднородного зародышеобразования высокой плотности на поверхности закалочного колеса. Наиболее достоверными местами образования зародышей кристаллизации являются шероховатости поверхности закалки и примеси [13]. Предпочтительный рост кристаллитов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ вдоль оси a [8] (направление $\langle 100 \rangle$) является причиной образования удлиненных зерен с ориентацией (001) в плоскости пластины.

При исследовании доменной структуры сплава 2 на контактной поверхности пластины (рис. 7б) показано существование лабиринтной доменной структуры в большинстве зерен, которая соответствует базисной плоскости кристаллитов, сформировавшихся со стороны контактной поверхности, что подтверждает данные рентгеновского анализа.

Дальнейшее развитие структуры кристаллизации и изменение текстуры подробно рассмотрено в работе [14], и именно предпочтительный рост кристаллитов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ вдоль оси a взят за основу объяснений формирования текстуры и ее изменения от контактной поверхно-

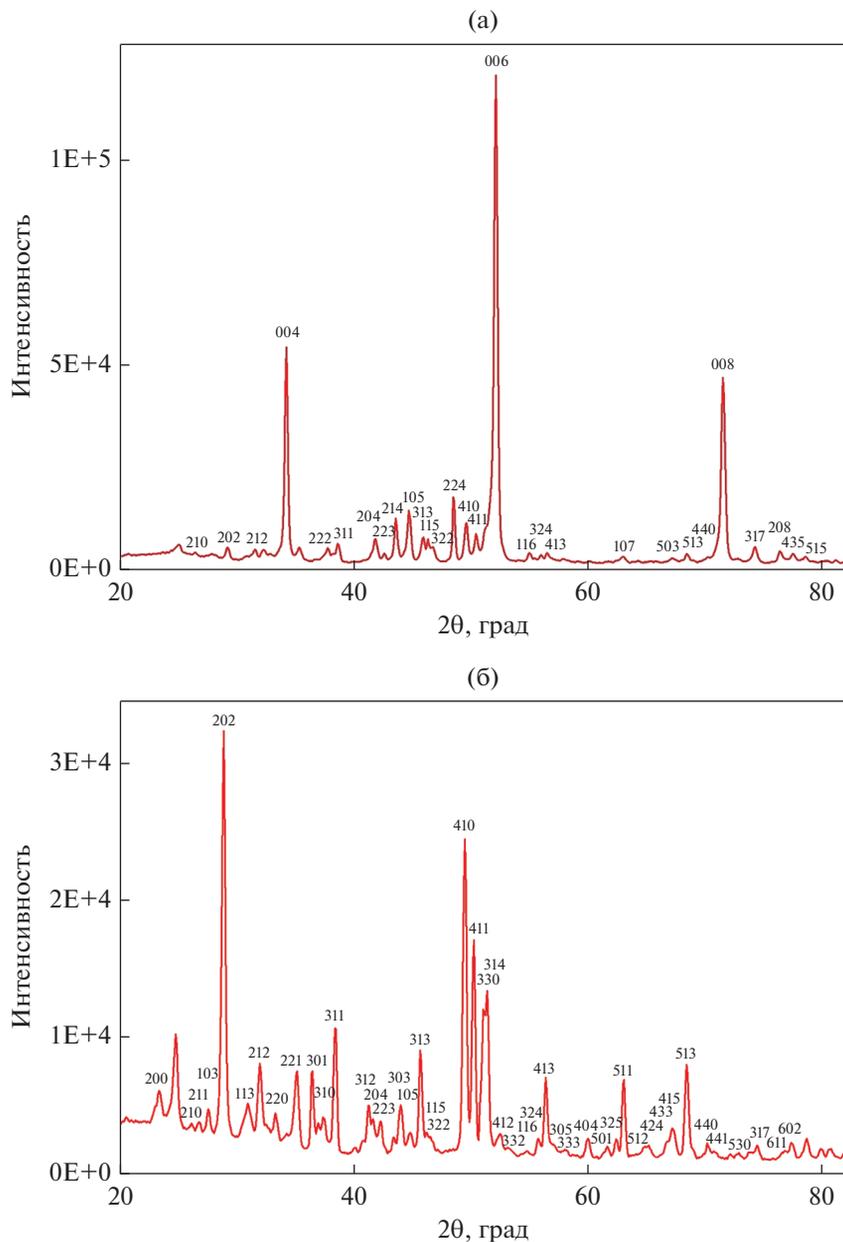


Рис. 6. Рентгенограммы сплава 2, полученные с (а) контактной (основная компонента текстуры с индексами плоскостей $\{001\}$ или типа $\{001\}\langle uvw \rangle$) и (б) свободной поверхностей чешуйки (основные компоненты текстуры с индексами плоскостей $\{101\}$ и $\{410\}$ или типа $\{101\}\langle uvw \rangle$ и $\{410\}\langle uvw \rangle$).

сти к свободной, в отличие от объяснений, данных в работе [10], где за основу формирования текстуры берется кристаллизация полосы в условиях усилия тяги при затвердевании на вращающемся колесе.

Поскольку нами было обнаружено существенное различие в структуре пластины сплава 2 вдоль и поперек движения полосы (сечения 1 и 3 на рис. 3 соответственно), было получено панорамное изображение структуры пластины по сече-

нию 3 (перпендикулярно поверхности и вдоль направления движения полосы) (рис. 8).

Согласно нашим данным (рис. 8), в сечении 3 пластины сплава стрип-кастинг наблюдаются два типа структуры – (1) равноосные мелкие зерна основной фазы с текстурой (001), образующиеся у контактной поверхности, с образования которых начинается затвердевание расплава на поверхности закаливающего колеса и (2) столбчатые дендритные зерна в остальной части пластины. Эти

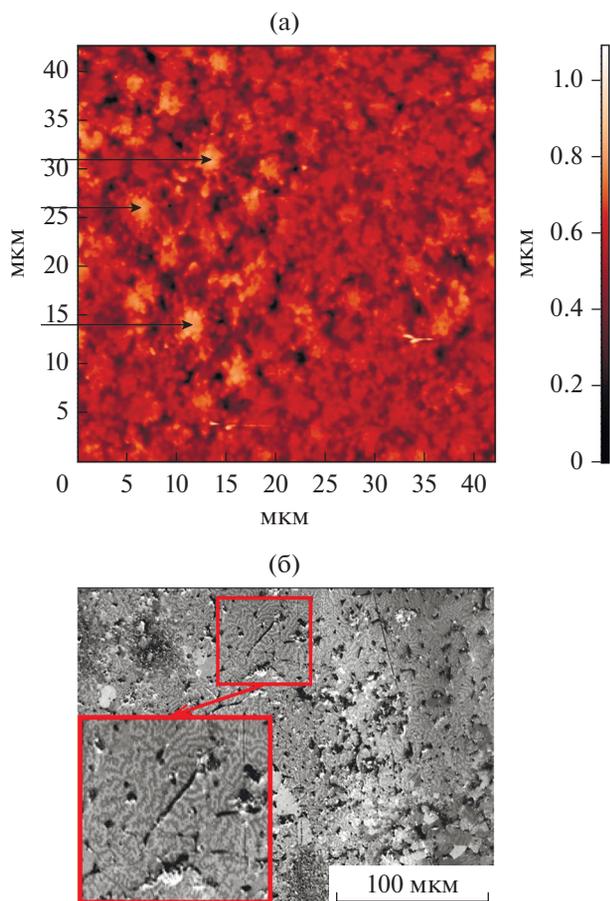


Рис. 7 (а) АСМ-изображение (амплитудный контраст) контактной поверхности пластины сплава и (б) доменная структура сплава 2, наблюдаемая на контактной поверхности пластины; шкала, приведенная на рис. 7а (справа) демонстрирует перепад высот на основании цвета компонентов структуры на изображении, который составляет ~ 1.1 мкм (от самого темного пятна до самого светлого).

данные согласуются с данными работы [14]. Исчезновение текстуры (001) сопровождается формированием столбчатых дендритных зерен, которые не параллельны и отклоняются на 14° – 25° от нормали к охлаждающей поверхности. Причиной этого отклонения авторы [14] считают влияние на их рост не только направления легкого роста, но и того факта, что рост происходит в движущемся потоке расплава.

Влияние потока расплава на рост дендритных кристаллов было рассмотрено при получении стали методом стрип-кастинг с использованием 2-х закаливающих поверхностей [19], и были показаны закономерности изменения состава и формы дендритов для динамических условий затвердевания. Кроме того, в работе [19] указывается на формирование вихревых потоков в расплаве при его движении вдоль закаливающей поверхности.

Панорамное изображение сечения 3 пластины стрип-кастинг позволило нам установить области локализации ранее ненаблюдаемой микроструктуры закрученного типа. На рис. 8а такая область, выделенная окружностью, формируется в промежутке между крупными столбчатыми дендритами, которые отмечены прямоугольниками. На рис. 8б показана протяженная область столбчатых дендритов, которые контактируют между собой, а на рис. 8в – область без столбчатых дендритов, в которой по нашему предположению происходит закручивание расплава. Именно с таких областей пластинок были выявлены, продемонстрированные на рис. 3б и 4а участки с очевидным искривлением дендритов и в дальнейшем получались изображения рельефа сколов методом АСМ.

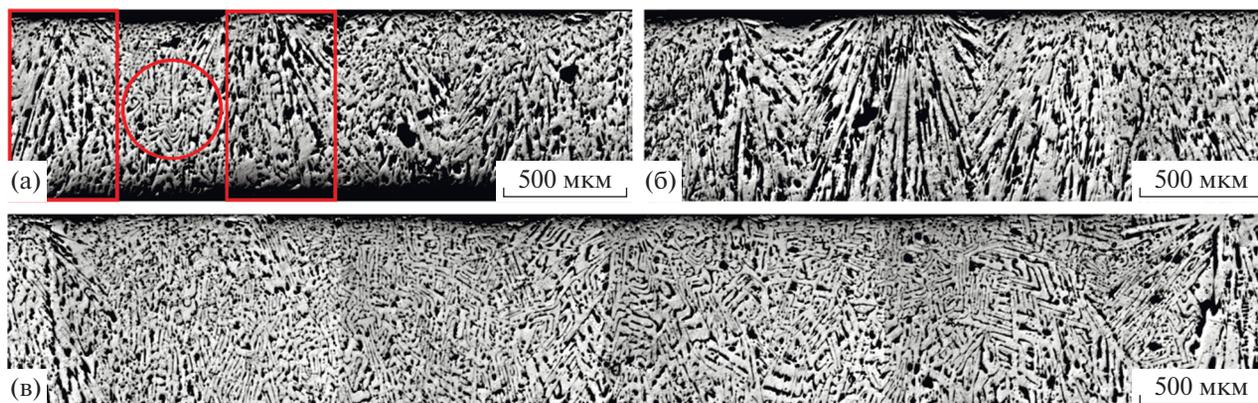


Рис. 8. Панорамное изображение (оптическая микроскопия) сечения 3 полосы сплава 2; (а) выделен участок не контактирующих столбчатых кристаллов (б) участок контактирующих столбчатых кристаллов и (в) участок свободный от столбчатых кристаллов; приведены изображения всей толщины пластины и верх изображений соответствует контактной поверхности.

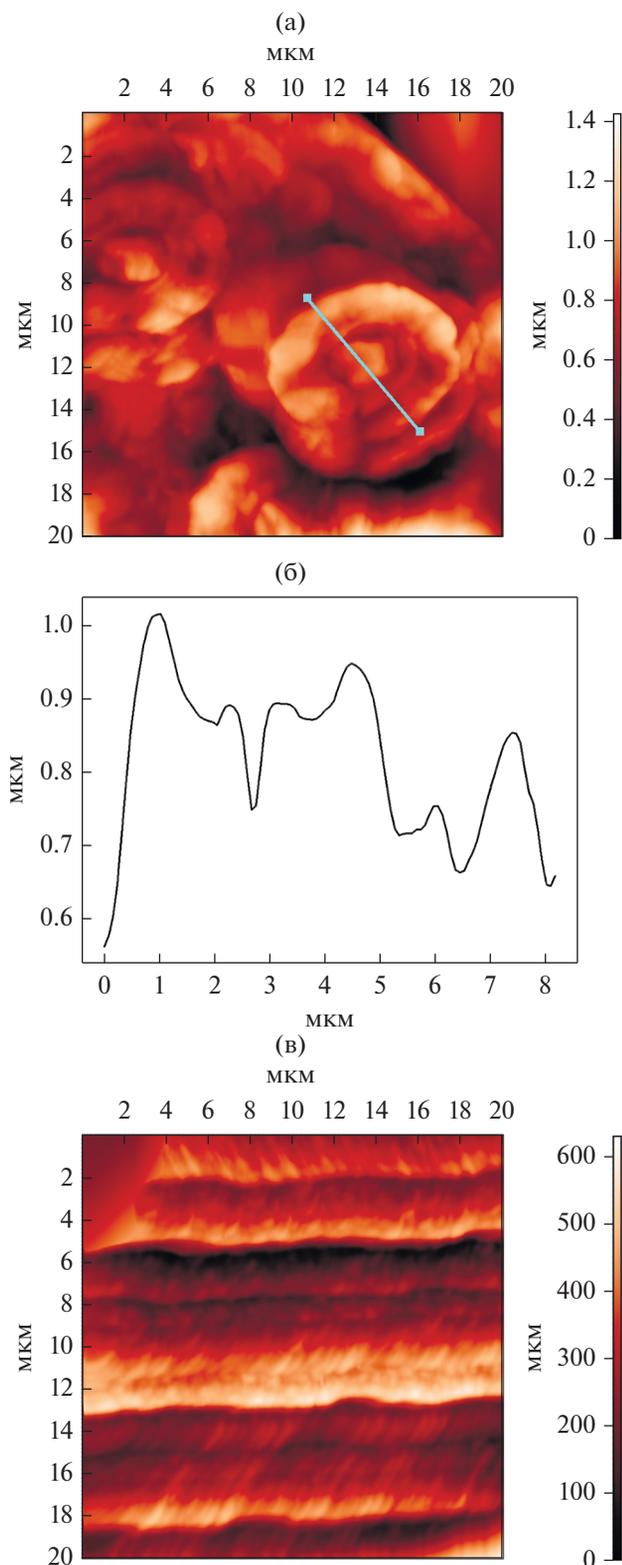


Рис. 9. Топографические изображения (АСМ) сколов пластинок стрип-кастинг Nd–Fe–V (сплав 2): (а) сечение 3, амплитудный контраст; (б) профиль перепада высот для отмеченного участка на рис. 9а; (в) фазовый контраст; и (г) сечение 1, амплитудный контраст. Горизонтальная ось изображений параллельна поверхности закаливающего колеса.

Отсутствие столбчатых дендритов в структуре сплава стрип-кастинг наблюдалось в работе [20] при исследовании сколов сплавов и связывалось авторами с отсутствием необходимого для их роста температурного градиента.

*Исследование сколов пластин
сплавов стрип-кастинг
методом атомно-силовой микроскопии*

Для более подробного изучения морфологии структуры, образующейся в сплаве стрип-кастинг в отсутствие столбчатых дендритов, и определения причин ее образования нами исследовались сколы пластинок в сечении 3 (рис. 9а, 9б и 10) и сечении 1 (рис. 9в) методом АСМ. Изображения были получены в режиме амплитудного контраста. На рис. 9а нанесена линия, вдоль которой регистрировался профиль перепада высот поверхности скола (рис. 9б).

Было установлено существование областей, сколы которых в сечении 3 имели следы очевидного закручивания кристаллитов (рис. 9а); закрученные кристаллиты располагались в несколько слоев по толщине пластинки в сечении 1 (рис. 9в).

Результаты исследования подобных областей методом СЭМ и локального микроанализа, представленные на рис. 3б, 4а и 5, демонстрируют формирование мелких дендритов основной магнитной фазы на основе соединения $Nd_2Fe_{14}V$ с искривленными прослойками фазы, обогащенной РЗМ.

Существование таких областей было обнаружено для всех составов изученных нами сплавов, как для легированных (медью, диспрозием, алюминием и т.д.), так и для нелегированных составов Nd–Fe–V и Pt–Fe–V. Наблюдаемые изображения (рис. 9а) не могли быть связаны с ячеистым фронтом кристаллизации [21], поскольку визуализируются в направлении перпендикулярном фронту кристаллизации пластины.

При объяснении формирования такой морфологии был учтен тот факт, что затвердевание расплава происходит в условиях его движения. Дендриты, растут от зародышей, образовавшихся на дефектах (более подробно этот вопрос не исследовался в настоящей работе), и имеют большую скорость кристаллизации, чем расплав над областью, где нет условий для роста столбчатых кристаллов. Затвердевающие кристаллы движутся со скоростью валков и увлекают расплав в том же направлении, создавая вихрь в направлении, показанном на рис. 1б. При этом, чем дальше от поверхности охлаждающего колеса, тем скорость движения расплава меньше (схематично распределение скоростей в расплаве показано стрелка-

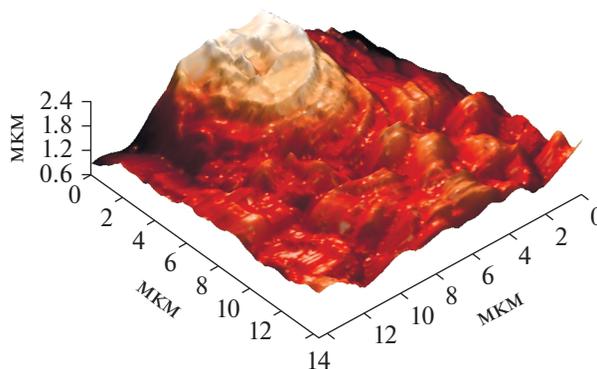


Рис. 10. 3D-изображение (АСМ) скола пластинки сплава 2 (сечение 3), обработанного по технологии стрип-кастинг.

ми на рис. 1б). В областях, где нет условий для роста дендритов (рис. 8в) различные слои расплава движутся с разными скоростями, что создает условия для формирования нескольких вихрей. Вероятной причиной закручивания расплава также может быть и тот факт, что затвердевающий сплав является, по крайней мере, двухфазным. Из-за наличия границ зерен, дефектов, примесей и т.д. затвердевающий расплав так же может закручиваться во время скольжения полосы, что связано с неоднородностью деформации различных фаз. На данный факт указывалось в работе [10].

Для того чтобы прояснить локализацию фазы, богатой неодимом, в такой структуре, было построено 3D изображение морфологии наблюдаемых “закрученных” областей расплава (рис. 10). Высокое пространственное разрешение метода АСМ [22] и возможности 3D-изображения поверхности, рассмотренные в работе [23], позволили сделать предположение о нахождении в сколе фазы, богатой неодимом (“гребни” на 3D-изображении), которая отделяет “витки” затвердевшего расплава, а также разделяет матричную фазу в витке на “зерна”. Данное заключение сделано на основании того, что наблюдаемая структура очевидно двухфазная (фазы заметно различимы), и визуальную площадь областей, занятых “провалами” больше (содержание основной магнитной фазы больше), чем областей, занятых “гребнями”. Кроме того, наблюдение фазы, богатой неодимом на рис. 4 и 5 в виде искривленных прослоек, коррелирует с наблюдаемыми искривленными “гребнями”.

Полученные изображения, которые демонстрируют закручивание расплава при участии жидкой фазы, позволили нам оценить период распределения основного структурного компонента поверхности скола. Предполагая, что в стрип-сплавах сколы происходят так же, как и в спеченных магнитах по границам зерен, которые разделены про-

слойками фазы, обогащенной РЗМ, можно заключить, что типичный период распределения фазы, богатой РЗМ, в областях пластинок, где очевидно отсутствуют крупные дендриты фазы $Nd_2Fe_{14}B$, составляет 2–4 мкм.

Наблюдение вышеуказанных особенностей позволило нам остановиться именно на механизме закручивания расплава при формировании мелкой структуры сплава стрип-кастинг в объеме полосы.

Как было указано выше, получение структуры сплава, которая характеризовалась бы мелким размером зерна, однородным распределением зерен по размерам и равномерным распределением фазы, богатой РЗМ, является задачей обработки по технологии стрип-кастинг, поскольку получение крупных дендритных зерен не способствует достижению высоких магнитных характеристик. В настоящее время, размеры кристаллитов в пластинках стрип-кастинг варьируются в пределах 5–30 мкм. Морфология, обнаруженная нами, и причины ее образования могут рассматриваться в дальнейшем как один из возможных путей формирования условий для варьирования размеров структурных компонентов в пластинках сплава, обработанного по методу стрип-кастинг, что может быть полезным при производстве магнитов и, в конечном итоге, для улучшения гистерезисных свойств самих магнитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микроструктура сплавов R–Fe–B (R = Nd, Pr, Dy), обработанных по технологии стрип-кастинг, изучена с использованием широкого набора современных исследовательских методов, включая сканирующую электронную микроскопию и атомную силовую микроскопию высокого разрешения. Помимо существования традиционной структуры – мелких равноосных зерен основной магнитной фазы 2–14–1 (вблизи контактной по-

верхности пластинки) и удлинённых зерен этой же фазы в основном объеме пластинки, были обнаружены области, характеризующиеся равномерным распределением фазы, богатой РЗМ, с периодом в 2–4 мкм. Эти области формируются при отсутствии условий для зарождения и роста крупных дендритных кристаллов. Предложен механизм формирования таких областей, связанный с затвердеванием расплава в динамических условиях под действием усилия тяги и неравномерного распределения скоростей в объеме расплава. Полученные данные могут являться определенным вкладом в решение проблемы контролируемого формирования структуры сплавов при обработке по технологии стрип-кастинг.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 14.616.21.0093, уникальный идентификатор проекта RFMEFI61618X0093) и Министерства образования, молодежи и спорта Чешской Республики (проект LTARF18031).

Авторы благодарны специалистам Института физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук за полезные замечания при написании статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirose Y., Hasegawa H., Sasaki S., Sagawa M. Microstructure of strip cast alloys for high performance Nd-Fe-B magnets / Proc. of 15th Int. Workshop on REPM and their Applications, Dresden, Germany, 1998. P. 77–86.
2. Bernardi J., Fidler J., Sagawa M., Hirose Y. Microstructural analysis of strip cast Nd-Fe-B alloys for high (BH)_{max} magnets // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 11. P. 6396–6398.
3. Löewe K., Brombacher C., Katter M., Gutfleisch O. Temperature-Dependent Dy Diffusion Process in Nd-Fe-B Permanent magnets // Acta Mater. 2015. V. 83. P. 248–255.
4. Liu X., Wang X., Liang L., Zhang P., Jin J., Zhang J., Man T., Ann M. Rapid Coercivity Increment of Nd-Fe-B Sintered Magnets by Dy₆₉Ni₃₁ Grain Boundary Restructuring // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 370. P. 76–80.
5. Burkhanov G.S., Kolchugina N.B., Lukin A.A., Koshkid'ko Yu.S., Cwik J., Skotnicova K., Sitnov V.V. Structure and Magnetic Properties of Nd-Fe-B Magnets Prepared from DyH₂-Containing Powder Mixtures // Inorg. Materials: Appl. Res. 2018. V. 9. № 3. P. 509–516.
6. Fu G., Wang J., Rong M.H., Rao G.H., Zhou H.Y. Phase Equilibria of the Nd-Fe-B Ternary System // J. Phase Equilib. Diffus. 2016. V. 37. № 3. P. 308–318. <https://doi.org/10.1007/s11669-016-0458-y>
7. Lee D.H., Jang, T.S., Kim, D.H., Kim A.S., Effect of Strip-cast Conditions on the Formation of Microstructures in Nd-Fe-B alloys // J. Korean Magn. Soc. 2002. V. 12. P. 34–40. <https://doi.org/10.4283/JKMS.2002.12.1.034>
8. Hattori T., Fukamachi N., Goto R., Tezuka N., Sugimoto S., Microstructural Evaluation of Nd-Fe-B Strip Cast Alloys // Mater. Trans. 2009. V. 50. № 3. P. 479–482.
9. Kim T.-H., Lee S.-R., Kim D.-H., Jang T.-S. Effect of Dy on the Microstructural and Magnetic Properties of an Nd-Fe-B Strip-Cast Alloy // Met. Mater. Int. 2011. V. 17. № 2. P. 329–334. <https://doi.org/10.1007/s12540-011-0422-7>
10. Zhu M.-G., Wang H.-J., Li W., Li Zh.-B. Study on Preferred Orientation in Nd-Fe-B Cast Strip // J. Iron & Steel Research. Proceedings of 19th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets & Their Applications. Beijing, China. International. 2006. V. 13, suppl. 1. P. 119–121.
11. Herbst J.F., Croat J.J., Pinkerton F.E. Relationships between Crystal Structure and Magnetic Properties in Nd₂Fe₁₄B // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 7. P. 4176–4179.
12. Wang J., Meng Y., Zhang H., Tang H., Lin R., Sun C., Wu C., Xie F. The characteristic of crystal growth of Nd-Fe-B cast strips during the rapid solidification process // JMMM. 2015. V. 396. P. 283–287.
13. Yamamoto K., Murakami R. Microstructural Analysis of NdFeB Ternary Alloy for Magnets Fabricated Using a Strip-Casting Method // Mater. Trans. 2016. V. 57. № 8. P. 1266–1271.
14. Chen H., Xu W., Ye Zh., Yao Y., Qu J., Yun F., Warner J.A., Cheng Zh., Liu J., Ringer S.P., Ferry M., Zheng R. Microstructural and Texture Evolution of Strip Cast Nd-Fe-B Flake // Cryst. Growth Design. 2017. V. 17. № 12. P. 6550–6558. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01213>
15. 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 обр. материалов. 2011. № 3. С. 16–20.
16. Глебов А.В., Иванов С.И., Сафронов Б.В., Чуканов А.П. Использование метода высокоскоростной направленной кристаллизации для получения сплавов Nd-Fe-B с улучшенными магнитными характеристиками // Вопросы атомной науки и техники. Серия: материаловедение и новые материалы. 2013. № 2(75). С. 90–99.
17. Skotnicova K., Burkhanov G.S., Čegan T., Kolchugina N.B., Lukin A.A., Juřica J., Prokofev P.A., Dormidontov N.A., Kursá M., Životský O., Smetana B. Microstructure Investigation of Strip-Cast Nd-Fe-B Alloy // METAL 2019 Conference Proceedings, 28th International Conference on Metallurgy and Materials, May 22–24, 2019, Brno, Czech Republic, EU (TANGER Ltd., Ostrava, 2019). P. 1357–1362. ISBN 978-80-87294-92-5.

18. *Horcas I., Fernández R., J. M. Gómez-Rodríguez J. M., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baro A. M.* WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology // *Rev. Sci. Instrum.* 2007. V. 78. № 1. P. 013705.
19. *Takatani H., Gandin Ch.-A., Rappaz M.* EBSD characterisation and modeling of columnar dendritic grains growing in the presence of fluid flow // *Acta Materialia*. 2000. V. 48. P. 675–688.
20. *Vasilenko, D. Y., 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. V. 56. P. 585–590.
21. *Герасимов В.В., Висик Е.М., Колядов Е.В.* Взаимосвязь формы фронта кристаллизации со структурой жаропрочных сплавов в процессе направленной кристаллизации // *Электронный научный журн. “ТРУДЫ ВИАМ”*. 2014. № 6. Ст. 02.
22. *Миронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 2004. 110с.
23. *Шляхова Г.В., Баранникова С.А., Зувев Л.Б.* Об использовании атомно-силовой микроскопии в металлографии // *Деформация и разрушение материалов*. 2019. № 1. С. 32–36.