

عنوان پروژه

بررسی تاثیر عوامل مختلف در آلیاژهای پایه  
*Nd-Fe-B*

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## فصل اول: بررسی رفتار انجماد آلیاژهای Nd-Fe-B در فوق تبریدهای مختلف

### ۱-۱ مقدمه

در تهیه آلیاژهای Nd-Fe-B، فوق تبرید روی ساختار نهایی بسیار تاثیر گذار است. بسیاری از مطالعات انجام شده یک رابطه بین خواص مغناطیسی و ساختار نهایی Nd-Fe-B را نشان می دهد. بنابراین یک ساختار ایده آل برای مغناطیس های تهیه شده به روش های گوناگون در نظر گرفت می شود. به عنوان مثال ساختار ایده آل برای مغناطیس های Nd-Fe-B زینتر شده شامل دانه های میکروکریستالی  $Nd_2Fe_{14}B$  و دانه های فاز غنی از Nd بین دانه ای است. در عوض، میکروساختار ایده آل برای مغناطیس Nd-Fe-B کونچ شده، مغناطیس هایی که تحت دفرماسیون داغ قرار گرفته اند، دانه های بسیار ریز  $Nd_2Fe_{14}B$  که به صورت تصادفی جهت گیری شده اند و فاز بین دانه ای غنی از Nd به میزان کم پیش بینی شده است. این نظریه ها برای توسعه خواص مغناطیسی مغناطیس های Nd-Fe-B استفاده می شود. با این حال، اطلاعات زیادی در مورد تغییرات ساختار مواد اولیه مغناطیس های Nd-Fe-B موجود نمی باشد. از طرفی، شمش های بالکی که برای زینتر مغناطیس ها ریخته گری می شوند معمولا حاوی مقدار زیادی از دندریت های  $\alpha$ -Fe هستند که از دندریت های  $\gamma$ -Fe مصرف نشده نشات می گیرند. وجود دندریت های  $\alpha$ -Fe تهیه پودرهای بعدی را مشکل تر می کند، و بنابراین باید توسط آنیل کردن شمش ها در دمای بالا و برای مدت زمان های طولانی از بین برد. از طرف دیگر، نوارهای Nd-Fe-B کونچ شده معمولا دارای یک میکروساختار غیر همگن اند. علاوه بر توزیع اندازه دانه های غیر همگن، ترکیبات فازی از لایه های زیرین به لایه های سطحی متغیر می باشد. این غیر همگنی روی خواص مغناطیسی، مغناطیس های نهایی مضر است. برای بدست آوردن میکروساختار ایده آل، یک ترکیبی از فوق کونچ در سرعت های بالای کونچ به همراه آنیل کردن در دماهای بالا در تولیدات صنعتی مغناطیس های سریع کونچ شده استفاده می شود. به عبارت دیگر،

ساختارهای غیر ایده آل در مواد اولیه فرآیند مغناطیس های جاری Nd-Fe-B را پیچیده می کند. کنترل دقیق رفتار انجماد مذاب آلیاژهای Nd-Fe-B ممکن است مصرف انرژی و زمان لازم را در فرآیند آنیل کردن کم کند [1].

آزمایشات قبلی تیوپ قطره ای نشان می دهد که انجماد پری تکتیک معمول مذاب آلیاژ Nd-Fe-B می تواند توسط فوق تبریدهای بالک زیاد، شدیداً تغییر کند. برای مثال، از تشکیل فاز اولیه  $\alpha$ -Fe در ترکیبات آلیاژ پری تکتیک در فرآیند تیوپ قطره ای با قطراتی به قطر 2 mm در جهت مطلوب تشکیل ترکیب  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  پری تکتیک ممانعت می شود. بنابراین توصیه می شود که روش فوق تبرید ممکن است روش خوبی برای تهیه آلیاژهای Nd-Fe-B عاری از Fe باشد. با این حال، فوق تبرید زیاد قطرات مذاب Nd-Fe-B باعث تبلور اولیه ترکیب بین فلزی نیمه پایدار  $\text{X}-\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$  ( $x=0-1$ ) می شود که در زیر دمای  $737^\circ\text{K}$  فرو مغناطیس است. آزمایشات اخیر نشان می دهد که ترکیب نیمه پایدار  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$  نه تنها به حالت اولیه، بلکه به حالت پری تکتیکی روی دندریت های  $\alpha$ -Fe اولیه نیز منجمد می شود. این باعث به تأخیر افتادن تشکیل ترکیب پری تکتیک  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  می شود. بر پایه مشاهدات فرآیند در جا انجماد، پیشنهاد شده است که شکل گیری مرجح ترکیب نیمه پایدار  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$  در فوق تبریدهای بالا توسط یک مکانیزیم جوانه زنی قابل کنترل است. در مقاله اخیر به انجماد نیمه پایدار مذاب آلیاژ Nd-Fe-B باسه ترکیب غنی از Nd انجام شده است. روش شناوری الکترو مغناطیس به سه منظور روی این نمونه ها انجام شده است (i) تعیین مستقیم فوق تبرید بحرانی برای تشکیل  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$  اولیه، (ii) تخمین دمای لیکودوس  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_x$  (iii) مشخص نمودن بهتر تشکیل مرجح  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_x$  در فوق تبریدهای بالا [1].

## ۱-۲ آزمایشات

آلیاژهایی با ترکیبات  $\text{Nd}_{22}\text{Fe}_{67}\text{B}_{11}$  و  $\text{Nd}_{18}\text{Fe}_{73}\text{B}_6$  ،  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  توسط روش arc-melting و با مواد خلوص بالا تهیه شده اند ( در اتمسفر آرگون ). قبل از شناوری، ۱ gr از آلیاژ نمونه در داخل یک نگهدارنده کوارتزی قرار داده شده و در معرض سیم پیچ شناوری یک دستگاه شناوری الکترو مغناطیسی قرار گرفته شد. بعد از ایجاد خلاء به میزان  $10^{-6}$  ، محفظه خلاء دستگاه شناوری توسط گاز هلیم خالص تا فشار 50 mbar پر شد. سپس نمونه های آلیاژی تحت این فشار شناور شده و ذوب شدند. به منظور دسترسی به یک فوق تبرید اساسی در سیکل سرمایش، نمونه تا دمایی حدود 100-200°k بالاتر از دمای لیکودوس به مدت چند دقیقه حرارت داده می شود. در نتیجه، نمونه توسط دمیدن گاز هلیم بر روی سطح آن سرد می شود. بعد از رسیدن به یک فوق تبرید مشخص، نمونه بطور خود به خودی منجمد می شود. معمولاً، پدیده recalescence مشاهده می شود. دمای نمونه قبل و در حین انجماد توسط یک پیرومتر با دقت  $\pm 5^\circ\text{k}$  اندازه گیری شده و ثبت می شود. فوق تبرید بالک نمونه در منحنی سرد شدن ثبت شده به عنوان اختلاف بین دمای لیکودوس نمونه و دمای آغازین اولین پدیده recalescence تعیین می شود. نمونه منجمد شده نهایی به ۲ نصف بریده می شود. میکرو ساختار نمونه توسط دستگاه SEM و با الکترون های برگشتی بررسی می شود. غلظت عناصر، به جزء بور، فازهای تشکیل دهنده نمونه بالک توسط آنالیزگر EDS بررسی می شود. علاوه بر این، آنالیزهای XRD نمونه نیز انجام شده است [1].

## ۱-۳ بررسی رفتار انجماد و پدیده recalescence

ماکزیمم فوق تبرید بالک حاصل شده برای نمونه های شناور شده با ترکیب  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  ،  $\text{Nd}_{22}\text{Fe}_{67}\text{B}_{11}$  و  $\text{Nd}_{18}\text{Fe}_{73}\text{B}_9$  به ترتیب  $80^\circ\text{k}$  ،  $100^\circ\text{k}$  ،  $135^\circ\text{k}$  می باشد. حصول چنین فوق

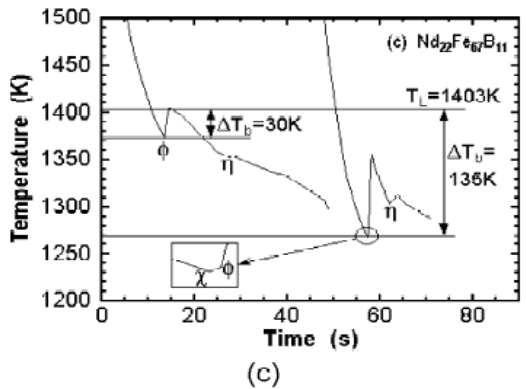
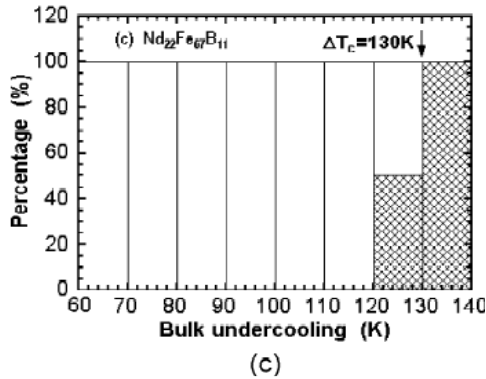
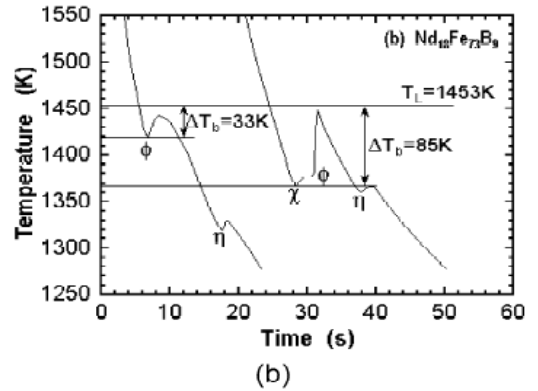
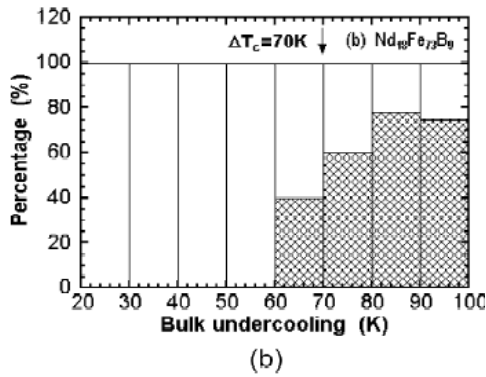
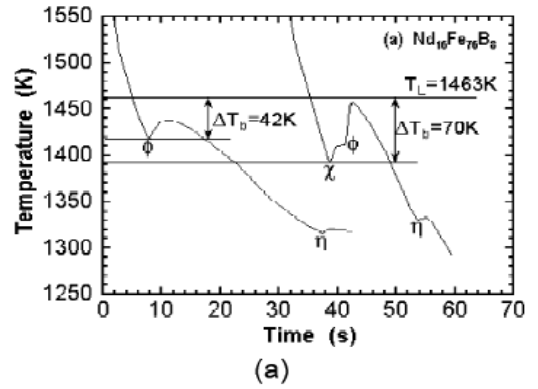
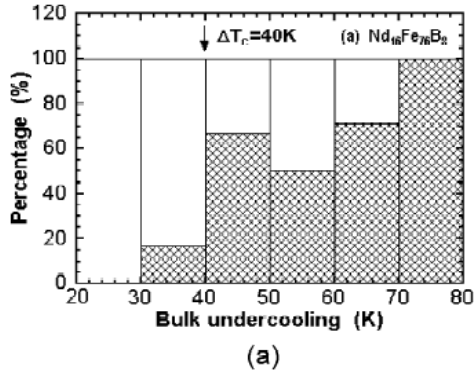
تبریده‌های بالا را می‌توان به دو فاکتور نسبت داد، یکی استتاله  $Nd_2O_3$  جامد به  $NdO$  فرار در دماهای بالا و فرآیند *containerless*، شکل دهنده باعث کاهش تعداد ذرات تحریک کننده  $Nd_2O_3$  می‌شود، و بعداً مانع جوانه زنی *container wall- induced* می‌شود. وابسته به فوق تبرید بالک دو نوع رفتار انجماد در هر سه ترکیب آلیاژی مشاهده می‌شود. شکل ۱ منحنی‌های سرد شدن نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نوع اول رفتار انجماد برای فوق تبریده‌های کم اتفاق می‌افتد و آن شامل دو پدیده *recalescence* است، یک *recalescence* قوی برای تشکیل ترکیب  $Nd_2Fe_{14}B$  ( فاز  $\phi$  ) اولیه و یک *recalescence* ضعیف برای رسوب گذاری بعدی ترکیب  $Nd_{1.1}Fe_4B_4$  غنی از بور (فاز  $\eta$ ). دومین رفتار انجمادی برای فوق تبریده‌های زیاد اتفاق می‌افتد و آن شامل سه پدیده *recalescenc* است. یعنی یک *recalescenc* متوسط برای تشکیل ترکیب نیمه پایدار  $Nd_2Fe_{17}B_x$  اولیه، یک *recalescenc* ضعیف برای رسوب گذاری  $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ ، همچنین انتظار می‌رود که یک *recalescenc* ضعیف برای انجماد فاز غنی از  $Nd$  در همه نمونه‌ها رخ دهد. با این حال به دلیل محدودیت رنج دمایی در پیرومتر ( از  $1073^{\circ}K$  تا  $2073^{\circ}K$  ) این رویداد در این مقاله مشخص نشده است [1].

یک رابطه خوب مابین تشکیل فاز و طیف‌های *recalescenc* مشاهده شده در منحنی‌های سرد شدن وجود دارد. به عنوان مثال، طیف *recalescenc* دو مرحله‌ای همواره مربوط به شکل‌گیری  $Nd_2Fe_{14}B$  است، در حالی که طیف *recalescenc* سه مرحله‌ای مربوط به شکل  $Nd_2Fe_{17}B_x$  است. به همین دلیل، فوق تبرید بحرانی برای شکل‌گیری  $Nd_2Fe_{17}B_x$  را می‌توان توسط یک آنالیز آماری طیف بر حسب فوق تبرید بالک تعیین کرد. نتایج آماری در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. چون تشکیل هر دو فاز اولیه برای برخی از فوق تبریده‌های میانی مشاهده شده است، در اینجا فوق تبرید بحرانی به عنوان فوق تبریدی تعریف شده است که بالای آن درصد آماری برای تشکیل یک نوع از فاز

اولیه برابر یا بیشتر از ۵۰٪ باشد. با توجه به این تعریف فوق تبرید بحرانی برای تشکیل فاز اولیه  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$  برای سه ترکیب آلیاژ به ترتیب  $40^\circ\text{K}$ ،  $70^\circ\text{K}$  و  $130^\circ\text{K}$  می باشد. دمای لیکودوس ترکیب نیمه پایدار  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$  را نیز می توان از طیف *recalescenc* نمونه ها تخمین زد. اصول فیزیکی بدین گونه می باشد که رشد سریع بلور در فوق تبرید بالک نمونه ها به عنوان یک فرآیند شبه آدیباتیک می باشد، و بنابراین بالاترین دمای حاصله در یک فرآیند *recalescenc* معمولاً به دمای لیکودوس فاز رشد کرده نزدیک می باشد. طبق این اصول، دمای لیکودوس  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$  برای سه ترکیب آلیاژ به ترتیب  $1423$ ،  $1393$ ،  $1283\text{ K}$  تخمین زده شده است [1].

#### ۴-۱ بررسی ریز ساختار در فوق تبریدهای مختلف

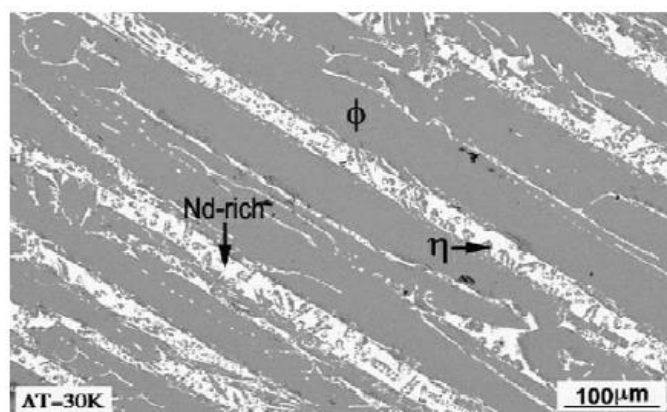
میکرو ساختار  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  در شکل ۳ نشان داده شده است. طبق این شکل دانه های  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  اولیه برای فوق تبریدهای کم دارای مورفولوژی ستونی هستند ولی برای فوق تبریدهای زیاد به صورت دندریتی می باشد. کنار فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  دو فاز جزئی دیگر، فاز غنی از  $\text{Nd}$  و  $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ، در مناطق بین دانه ای منجمد می شوند. همانطور که انتظار می رود کسر حجمی آنها با افزایش مقدار  $\text{Nd}$  در نمونه ها افزایش می یابد. در نمونه هایی با ترکیب  $\text{Nd}_{22}\text{Fe}_{67}\text{B}_{11}$ ، دانه های  $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  به نظر می رسد که تطویل شده اند و نشان دهنده خیس شدن دانه های  $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  مثل فاز غنی از  $\text{Nd}$  است [1].



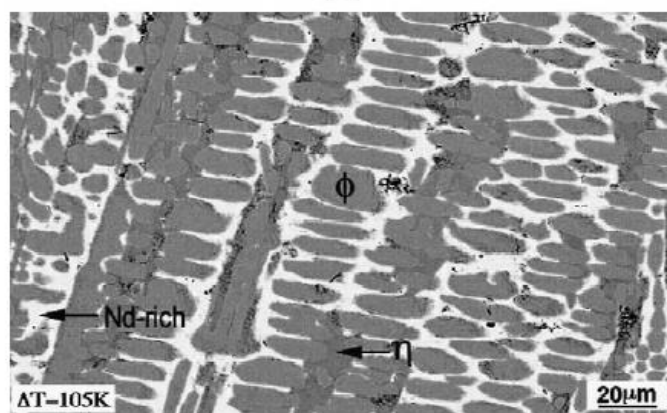
شکل ۲: درصد اماری فازهای تشکیل شده

شکل ۱: منحنی سرد کردن





(a)

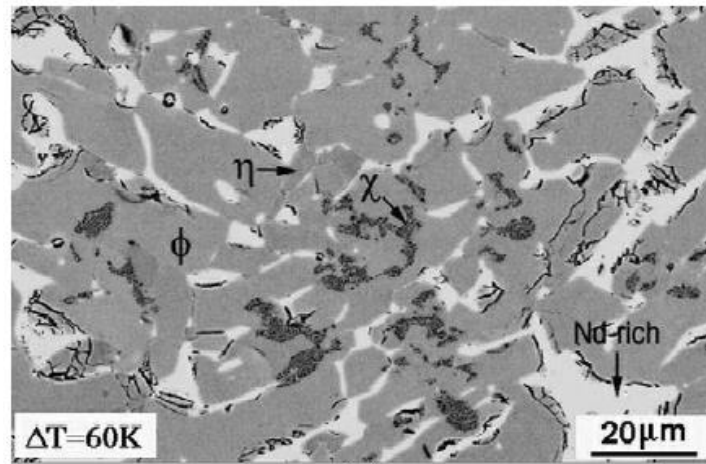


(b)

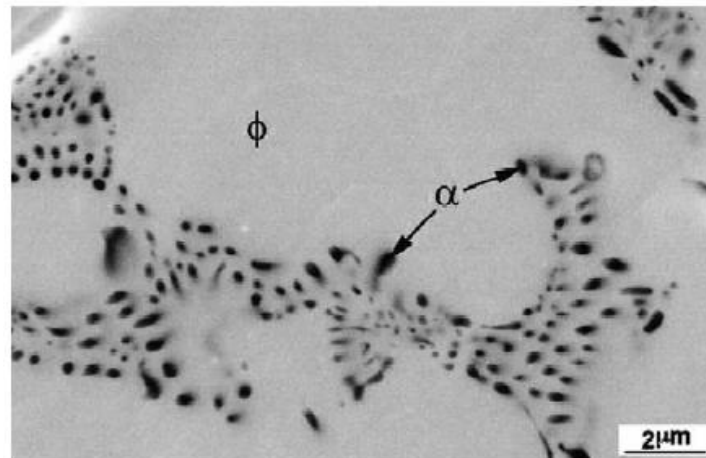
شکل ۳: میکروگراف SEM دانه های  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (a)  $\Delta T=30\text{ K}$ ; (b)  $\Delta T=105\text{ K}$ .

میکروساختار تشکیل  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_x$  اولیه در شکل (a) ۴ نشان داده شده است. که دانه های دندریتی شکل  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$  توسط دانه های نا منظم و پری تکتیک  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_x$  پوشانده شده اند. به علت سرعت های سرد کردن کم نمونه ها، دانه های  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$  حین فرآیند post – solidification تجزیه می شوند. همانطور که در شکل (b) ۴ نشان داده شده است، محصولات این تجزیه Fe و  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_x$  با اندازه دانه های ریز می باشد. باید توجه شود که بر خلاف شکل گیری  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_x$

اولیه، تشکیل  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$  اولیه فقط در یک حجمی محدودی از نمونه ها اتفاق می افتد، که بخصوص در مورد  $\text{Nd}_{22}\text{Fe}_{67}\text{B}_{11}$  صحیح می باشد [1].



(a)

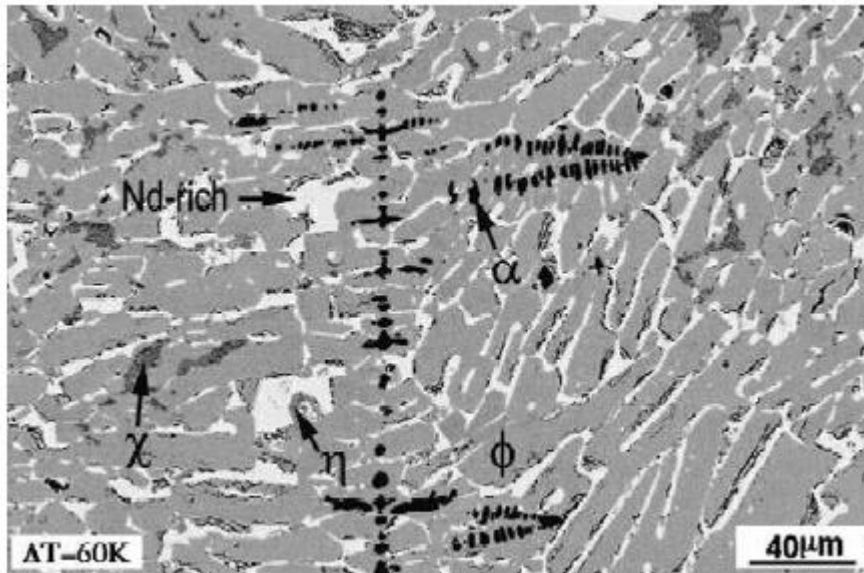


(b)

شکل ۴: میکروگراف SEM (a) : دانه های اولیه  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_x$  (b) دانه های تجزیه شده به  $\text{Fe}$  و  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

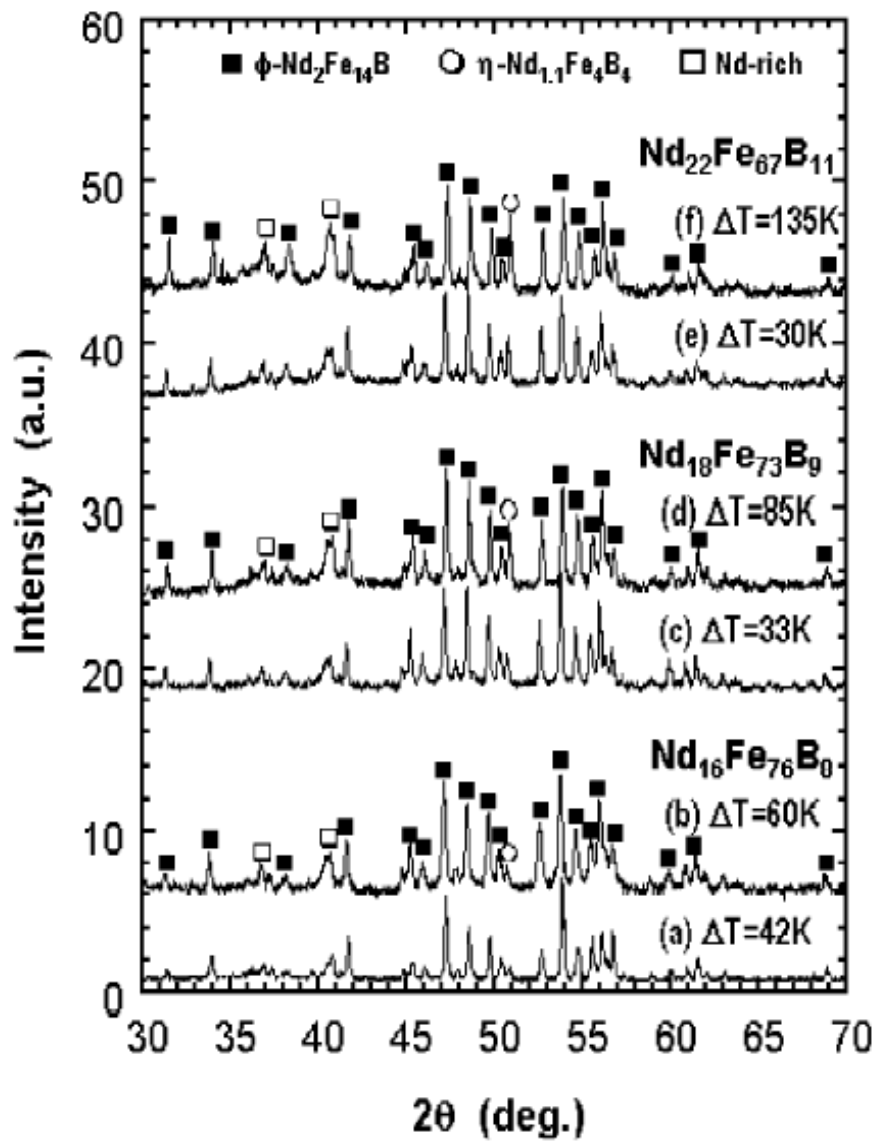
در نتیجه، قسمت اعظم نمونه دارای یک میکروساختاری مثل شکل 3b هستند. این نتایج نشان می دهد که رشد  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$  در مقایسه با  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  بسیار محدودتر می باشد. همان طور که در شکل ۵ دیده می شود، مقدار کمی  $\alpha\text{-Fe}$  درشت در برخی از نمونه ها با ترکیب  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  و

$\text{Nd}_{18}\text{Fe}_{73}\text{B}$  منجمد شده اند. مورفولوژی رشد دندریتی آنها نشان می دهد که از دندریت های  $\gamma\text{-Fe}$  دما بالا نشأت گرفته اند. دلایل احتمالی شکل گیری  $\gamma\text{-Fe}$  در پایین توضیح داده شده است [1].



شکل ۵: میکروگراف SEM مربوط به دندریت های Fe

شکل ۶ الگوهای پراش شعله X نمونه ها را نشان می دهد. همه نمونه ها بدون در نظر گرفتن ترکیب آلیاژ و فوق تبرید بالک، از سه جزء فازی تشکیل شده اند، که عبارتند از  $\phi\text{-Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (تتراگونال) فاز غنی از Nd (d.h.c.p) و  $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  (تتراگونال). به جزء متفاوت بودن شدت پیک مربوط به  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ، تفاوت آشکار دیگری بین الگوها مشاهده نمی شوند. نبود پیک پراش مربوط به دانه های  $\alpha\text{-Fe}$  نشان می دهد کسر حجمی آن در نمونه ها بسیار محدود است. از طرفی دیگر، نبود پیک پراش مربوط به دانه های  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_x$  ثابت می کند که این فاز در نمونه های منجمد شده تجزیه شده است [1].



شکل ۶: الگوی XRD نمونه ه

## 5-1 شکل گیری موضعی Fe در حین انجماد

با توجه به دیاگرام سه تایی آلیاژ Nd-Fe-B، سه ترکیب آلیاژ مورد بحث در ناحیه غیر پری تکتیک هستند، جایی که ترکیب  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  یک فاز تعادلی برای انجماد اولیه می باشد. از دیدگاه ترمودینامیک Fe در این ترکیبات یک فاز نیمه پایدار است، و بنابراین ممکن است حین انجماد مذاب فوق تبرید شده با  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  رقابت کند. Schneider و همکارانش شکل گیری وسیع  $\gamma\text{-Fe}$  اولیه در ترکیبات Nd-Fe-B غیر پری تکتیک در کار اخیر خود در دیاگرام فازی توضیح داده اند. علاوه بر این، آنها شکل گیری یک فاز پری تکتیک نیمه پایدار را بر روی دندریت های  $\alpha\text{-Fe}$  اولیه پیشنهاد کردند، هرچند که فاز x در حین فرآیند post – solidification تجزیه می شود. با در نظر گرفتن تشابه بین ترکیبات شیمیایی، این محققان فرض کرده اند که این فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$  است. با این حال، همان طور که در شکل ۶ دیده می شود اکثر دندریت های  $\alpha\text{-Fe}$  شناخته شده در نمونه ها توسط دانه های پری تکتیک  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$  احاطه نشده اند، بنابراین این نتایج عکس نتایج حاصل از این محققان را نشان می دهد [1].

با توجه به اینکه نمونه های شناور معمولاً با کاهش عنصر Nd در حین گرمایش مواجه می شوند، اثر تغییرات ترکیب آلیاژ روی شکل گیری Fe باید در نظر گرفته شود. به همین دلیل، یک مقدار اضافی Nd به دو ترکیب پایه،  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  و  $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{74.5}\text{B}_{8.5}$  اضافه می شود. در نتیجه، ترکیب ظاهری نمونه به ترتیب به  $\text{Nd}_{17.6}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  و  $\text{Nd}_{18.7}\text{Fe}_{74.5}\text{B}_{8.5}$  می رسد (این فرمول ها برای سادگی مقایسه به مقدار ۱۰۰٪ نرمالیزه نشده اند). بعد از اینکه در معرض همان فرآیند انجماد قرار گرفتند، برخی از نمونه حاوی یک مقدار کمی دندریت  $\alpha\text{-Fe}$  هستند. که هیچ کدام توسط دانه های پری تکتیک  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$  احاطه نشده اند. جدول ۱ مقادیر Nd مربوط به نمونه های حاوی دندریت های  $\alpha\text{-Fe}$  را نشان می دهد [1].

جدول ۱: لیستی از اندازه گیری های EDX مربوط به مقدار Nd نمونه های حاوی دندریت های Fe

Nominal alloy composition	Nominal Nd content (at.%)	Real Nd content (at.%)
$Nd_{16}Fe_{76}B_8$	17.4	16.4, 16.6, 16.7, 16.9, 17.1
$Nd_{18}Fe_{73}B_9$	19.8	19.0, 19.8
$Nd_{17.6}Fe_{76}B_8$	18.8	17.0, 17.6, 17.2, 19.4
$Nd_{18.7}Fe_{74.5}B_{8.5}$	20.1	18.7, 18.8
$Nd_{15.7}Fe_{76.45}B_{7.85}$ (Ref. [14])	17.0	-
$Nd_{16.9}Fe_{74.65}B_{8.45}$ (Ref. [16])	18.5	-

قابل توجه است که نمونه هایی که دارای دو ترکیب جدید هستند مقدار Nd تقریبا برابر و یا بیشتر از ۱۷،۰٪ دارند، که نشان دهنده این است که ترکیبات نهایی آنها کاملا خارج از منطقه ترکیب پری تکتیک دیاگرام فازی قرار گرفته اند. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که ایجاد تغییر در ترکیب آلیاژ تنها دلیل اصلی برای شکل گیری دندریت های  $\gamma$ -Fe موضعی نمی باشد. در عوض، می توان فرض کرد که ترکیب مذاب پری تکتیک  $Nd_{15.7}Fe_{76.45}B_{7.85}$  که در دیاگرام فازی آمده ممکن است به اندازه کافی صحیح نباشد. زیرا این ترکیب بحرانی از یک سری آزمایشات در محدوده وسیعی از ترکیبات تخمین زده شده است، بنابراین ایجاد خطا می کند. در حقیقت، یک ترکیب جدید مذاب پری تکتیک  $Nd_{16.9}Fe_{73.2}B_{8.8}$  در دیاگرام فازی ترمودینامیکی ارائه شده است. اگر این ترکیب قابل قبول باشد و یک خطا به اندازه 1.0 at% برای آنالیزگر EDX در نظر گرفته شود، تشکیل موضعی دندریت های  $\gamma$ -Fe را می توان با فرض یک انتقال سیر انجماد به یک حالت تعادلی برای یک سطح فوق تبرید کم در فاز مذاب باقی مانده توجیه کرد. با این حال، باید توجه کرد که اگر ترکیب مذاب پری تکتیک قبلی که در رفرنس ۱۴ ارائه شده است قابل قبول می باشد ولی جوانه زنی همزمان و مستقل Fe و  $Nd_2Fe_{17}B_x$  را از فاز مذاب فوق تبرید فرض کنیم آنگاه می تواند توضیح دیگری برای تشکیل Fe وجود داشته باشد. بنابراین، تحقیقات بیشتری باید انجام شود. انتظار میرود که سرعت های سرد کردن

بالا در نمونه ها نا همگنی میکرو ساختاری *recalescence – induced* را باز داشته و یا کند کند، بنابراین برخی اطلاعات مهم میکروساختاری را در مورد جوانه زنی فاز ارائه می دهد [1].

## ۶-۱ جوانه زنی رقابتی در مذاب های فوق تبرید شده

شکل گیری ترجیحی فاز نیمه پایدار  $Nd_2Fe_{17}B_x$  بر فاز پایدار  $Nd_2Fe_{14}B$  می تواند به مکانیزیم جوانه زنی رقابتی مربوط باشد. این بحث بر اساس دو واقعیت می باشد. یکی اینکه رشد  $Nd_2Fe_{17}B_x$  بسیار محدودتر از  $Nd_2Fe_{14}B$  است، بنابراین از مکانیزیم رشد ترجیحی ممانعت می کند. دیگر اینکه رشد اولیه  $Nd_2Fe_{14}B$  برای فوق تبریدهای کوچکتر رخ داده است، و بنابراین شکل گیری همراه با تأخیر آنرا در فوق تبریدهای بزرگتر باید به توانایی جوانه زنی ضعیف تر نسبت به  $Nd_2Fe_{17}B_x$  نسبت داد. برای فهم بیشتر این مکانیزیم جوانه زنی رقابتی، سرعت های جوانه زنی دو ترکیب در چهار چوب تئوری جوانه زنی کریستالی مورد بحث قرار گرفته است [1].

با توجه به تئوری جوانه زنی کلاسیک، عمل جوانه زنی هموزن به فوق تبریدهای بسیار بزرگی نیاز دارد، که می توان  $1/3$  دمای مذاب یک آلیاژ تخمین زد. چون فوق تبریدهای بدست آمده در این تحقیق کمتر از  $10\%$  مذاب نمونه هاست، می توان نتیجه گرفت که جوانه زنی هر دو ترکیب به صورت هتروژن است. علاوه بر این، سرعت های پایین سرد کردن نمونه ها در حدود  $10k/s$  بدین مفهوم است که می توان از اثر زمان روی جوانه زنی صرف نظر کرد. بر اساس این دو فرض، سرعت های جوانه زنی *steady – state* دو ترکیب را،  $I_{ss}$  می توان فرمول مقابل بیان کرد [1].

$$I_{ss} = I_0 \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{S/L}^3 f(\theta)}{3kT \Delta G_v^2}\right)$$

که  $I_0$  فاکتور pre – exponential  $\sigma_{S/L}$ ، انرژی فصل مشترک مایع/جامد،  $f(\theta)$  فاکتور ترشوندگی،  $k$  ثابت بولترمن،  $T$  دمای مطلق، و  $G_v$  تغییرات انرژی حجمی گیبس بین فاز مایع و ترکیب جوانه زده است. به دلیل دمای پایین مذاب ها، فاز نیمه پایدار  $Nd_2Fe_{17}B_x$  همیشه  $G_v$  کوچکتری نسبت به  $Nd_2Fe_{14}B$  دارد. ولی، می تواند مقدار  $I_{ss}$  به بالای یک مقدار بحرانی فوق تبرید برسد، که نشان می دهد  $\sigma_{S/L}$  کمتری نسبت به  $Nd_2Fe_{14}B$  دارد [1].

با توجه به مدل ارایه شده توسط Spaepen، انرژی فصل مشترک مایع/جامد  $\sigma_{S/L}$  یک فاز کریستالی توسط رابطه مقابل بیان می شود:

$$\sigma_{S/L} = \alpha \frac{\Delta S_f T_L}{(NV_m^2)^{1/3}}$$

که  $\alpha$  یک فاکتور وابسته به ساختار است،  $\Delta S_f$  انرژی مولی مذاب،  $T_L$  دمای مذاب،  $N$  عدد آووگادرو، و  $V_m$  حجم مولی می باشد. تحقیق اخیر که توسط Hollond – Mortiz انجام گرفته، نشان می دهد که یک ترکیب بین فلزی که دارای نظم اتمی مشابه به فاز مایع اصلی است، فاکتور  $\alpha$  کوچکتری دارد. به دنبال این اصل، می توان فرض کرد که  $Nd_2Fe_{17}B_x$  فاکتور  $\alpha$  کوچکتری نسبت به  $Nd_2Fe_{14}B$  دارد، زیرا آرایش اتمی در شبکه هگزاگونال آن که به صورت جزئی نا منظم است در مقایسه به آرایش اتمی بسیار منظم  $Nd_2Fe_{14}B$  در شبکه تتراگونال به نظم کوتاه برد فاز مذاب شبیه تر است. علاوه بر این، می توان فرض کرد که  $\Delta S_f$  برای  $Nd_2Fe_{17}B_x$  کوچکتر است با توجه به اینکه ساختار کریستالی آن به صورت جزئی نامنظم است. با توجه به این دو فرض،  $Nd_2Fe_{17}B_x$  مقدار  $\sigma_{S/L}$  کوچکتری نسبت به  $Nd_2Fe_{14}B$  دارد. با توجه به توضیحات بالا، این فاز قادر است به سرعت های جوانه زنی زیاد و بالای یک فوق تبرید بحرانی برسد، بنابراین شکل گیری اولیه ترجیحی آن در فوق



تبریده‌های زیاد توجه می‌شود. برای تایید این پیشنهاد، فاکتور  $\alpha$  و  $\Delta S_f$  دو ترکیب با استفاده از مدل های تئوری مناسب محاسبه شده اند [1].

انجماد نیمه پایدار قطرات آلیاژهای  $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ ،  $Nd_{18}Fe_{73}B_9$  و  $Nd_{22}Fe_{67}B_{11}$  توسط روش شناوری الکترو مغناطیس و در فوق تبرید های بالک قابل توجه و بررسی شده است. نتایج زیر را می‌توان از تحقیقات بدست آورد [1]

- بعد از یک فوق تبرید بحرانی خیلی زیاد، در هر سه ترکیب آلیاژی فاز انجماد یافته از  $Nd_2Fe_{14}B$  به  $Nd_2Fe_{17}B_x$  تغییر می‌کند [1].
- فوق فوق تبرید بحرانی برای شکل گیری  $Nd_2Fe_{17}B_x$  برای سه ترکیب آلیاژی به ترتیب  $40^\circ K$ ،  $70^\circ K$  و  $130^\circ K$  تعیین شده است [1].
- دمای مذاب فاز نیمه پایدار  $Nd_2Fe_{17}B_x$  در سه ترکیب آلیاژی به ترتیب  $1393^\circ K$ ،  $1423^\circ K$  و  $1283^\circ K$  تخمین زده شده است [1].
- به جز ترکیبات آلیاژی غنی از Nd، مقدار کمی دندریت های  $\gamma$ -Fe در برخی از نمونه ها منجمد شده است. که دو دلیل برای آن بیان شده است [1].
- پیشنهاد شده است که فاز نیمه پایدار  $Nd_2Fe_{17}B_x$  ممکن است نسبت به  $Nd_2Fe_{14}B$  انرژی فصل مشترک جامد / مایع کمتری داشته باشد، بنابراین در فوق تبریده‌های بزرگتر به عنوان فاز کنترل کننده جوانه زنی می‌باشد [1].

## فصل دوم: اثرات سرعت سرد کردن روی ریز ساختار آلیاژهای Nd-Fe-B

### ۱-۲ معرفی دو روش melt-spinning و ریخته گری قالب فلزی

مغناطیسه‌های نئودیموم-آهن، بور (Nd-Fe-B) با ویژگی‌های مغناطیسی پایدار از نوارهای melt-spun comminuted انجماد سریع شده پودر یا خرد شده مثلا مغناطیسه‌های شکل دهی داغ یا چسبیده شده، یا به وسیله زینتر کردن بعد از فشرده سازی خام اولیه در یک زمینه مغناطیسی کاربردی، تولید شده است. برتری این مغناطیس‌ها ناشی از ترکیب بین فلزی  $Nd_2Fe_{14}B$  است که یک مغناطیسی کردن فوق اشباع و یک زمینه با ناهمسانگردی بالا دارد. بر طبق دیاگرام فاز آلیاژ سه تایی Nd-Fe-B، فاز  $Nd_2Fe_{14}B$  با واکنش پرییتکتیک از مایع و فاز آهن اولیه تشکیل شده است. وقتی فاز پرییتکتیک  $Nd_2Fe_{14}B$  تشکیل می‌شود، فاز آهن اولیه را احاطه می‌کند و از واکنش پرییتکتیک بعدی جلوگیری می‌کند. به عنوان یک نتیجه، آهن اولیه از فاز مغناطیس نرم همیشه در شمشهای آلیاژ باقی می‌ماند که ماکزیمم انرژی محصول را خراب می‌کند. بنابراین کاهش مقداری از آهن اولیه در شمشهای آلیاژ Nd-Fe-B بسیار سخت است. مشخص شده است که یک تحت تبرید بزرگ یکی از امید بخش ترین روشهای تشکیل ترکیبات پرییتکتیک بدون رشد فاز اولیه است [2,3].

معمولی ترین تکنیک برای داشتن تحت تبرید بزرگ، تکنیکهای پردازش انجماد سریع مثل melt-spinning و اتمیزاسیون است. مطالعات زیاد باعث توسعه ویژگی‌های مغناطیسی آلیاژهای Nd-Fe-B توسط تکنیکهای پردازش انجماد سریع شده است [2].

در این مطالعه آلیاژهای Nd-Fe-B با ترکیب استوکیومتری  $Nd_2Fe_{14}B$  به وسیله ریخته گری قالب فلزی و تکنیک melt-spinning تولید شد. سرعت سرد کردن آلیاژهای Nd-Fe-B منتهی توسط اندازه گیری مستقیم یا محاسبه از نتایج آزمایشگاهی مشخص شد. روابط بین سرعت سرد کردن ریز ساختار و ویژگی مغناطیسی آلیاژهای Nd-Fe-B نیز مورد بحث است [2].

شمشهای آلیاژ  $Nd_2Fe_{14}B$  بوسیله ذوب کردن القایی در یک اتمسفر آرگون تولید شد. مقادیر کوچک از شمشها در یک بوته کوارتز با یک سوراخ  $0/6mm$  در ته گذاشته شد. شمشها ذوب القایی شده و در یک اتمسفر آرگون  $1650k$  فوق حرارت دهی شدند. ( حدود  $100k$  بالای دمای تعادلی مایع). در تکنیک ریخته گری قالب فلزی، آلیاژ مذاب از میان سوراخ با آرگون در قالب های مسی با آب سرد شده با قطر  $1-5mm$  و طول  $50mm$  ریخته می شود. دمای ذوب توسط یک ترموکوپل گذاشته شده در یک پوش شیشه کوارتز نشان داده شد. در روش *Melt – Spining* ، آلیاژ مذاب از میان سوراخ با آرگون روی یک چرخ مسی در حال چرخش ( $V_s=10-50m/s$ ) عبور داده می شود [2].

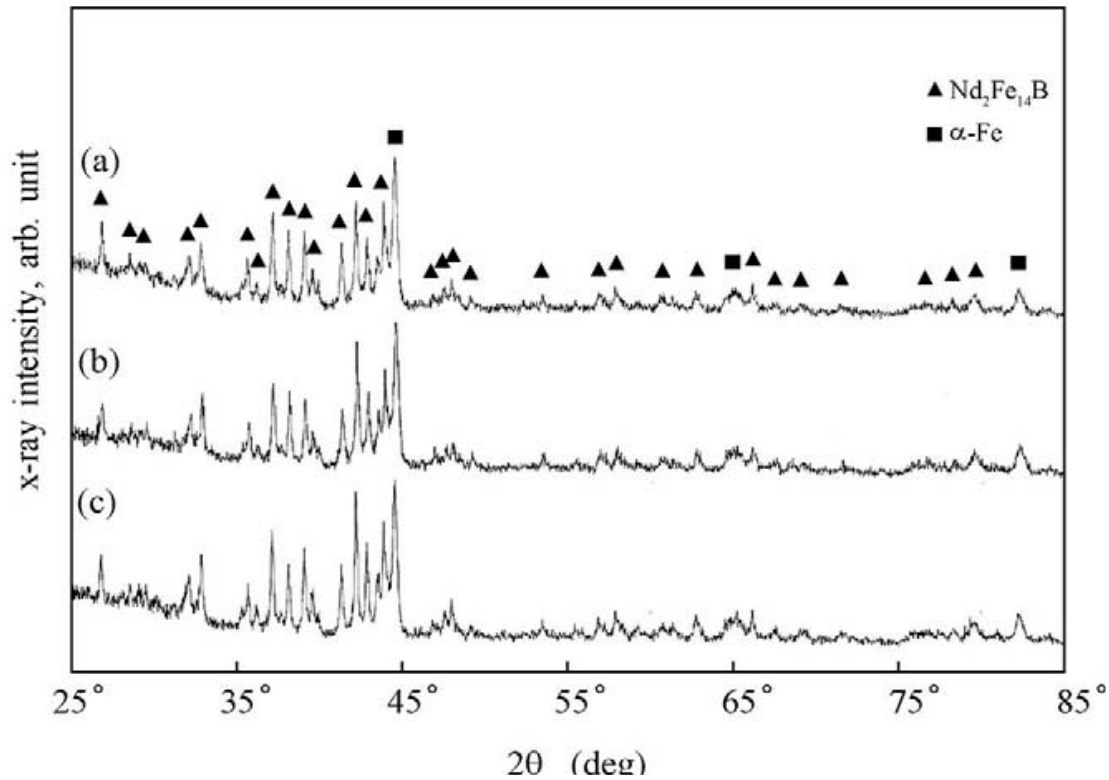
فازهای نمونه ، با پراش اشعه x (*XRD*) با استفاده از تابش  $K\alpha$  CU در دمای اتاق مشخص شد. ویژگی های حرارتی نمونه ها در یک اتمسفر آرگون با یک سرعت حرارت دهی  $0/16 k/s$  با استفاده از کالریمتری اسکن دیفرانسیلی (*DSC*) مطالعه شدند. ریز ساختارهای نمونه در *SEN* مجهز به *EPMA* بعد از پولیش و اچ کردن در نایتال یک درصد مشاهده شدند. فازها و ریزساختار نمونه ها در *TEN* نیز آزمایش شدند. نمونه های فویلی باریک برای مطالعات *TEN* بوسیله نازک کردن بیم یونی (*ion beam thinning*) آماده شدند. ویژگی های مغناطیسی نمونه ها در یک مغناطیس سنج نمونه لرزشی (*VSM*) با یک زمینه کاربردی ماکزیمم  $1.2 MAm^{-1}$  بعد از نمونه های مغناطیس شده در یک زمینه پالسی  $4 MAm^{-1}$  اندازه گیری شد. *VSM* با یک گوی یا کره نیکلی خالص کالیبره شد [2].

## ۲-۲ بررسی ریز ساختار نمونه های انجماد سریع شده

شکل ۷ شکل های *XRD* آلیاژهای  $Nd_2Fe_{14}B$  استوانه ای تولید شده توسط روش ریخته گری قالب فلزی را نشان می دهد. در ریخته گری قالب فلزی، نمونه های منته شکل های استوانه ای در قطر  $1-$

5mm و طول 50mm دارد. شکل XRD نمونه استوانه ای با قطر 5mm با فازهای Fe- $\alpha$  و Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B تتراگونال نشان داده شده است. پیش بینی می شود که نمونه استوانه ای شامل مقداری فاز Fe- $\alpha$  با فاز Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B است. فاز Fe- $\alpha$  اغلب در آلیاژهای سیستم Nd-Fe-B پیدا شده است، زیرا فاز Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B توسط واکنش پریتکتیک مایع و فاز آهن اولیه تشکیل شده است. در آلیاژ استوکیومتری Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B، فاز Fe- $\alpha$  باید با سایر فازهایی مثل فازهای Nd و Fe<sub>4</sub>B هم زیستی کند. بهر حال پیکهای پراش آشکاری از سایر فازها در شکل XRD دیده نشده است. به طور واقعی همان شکل های XRD از نمونه های استوانه ای با قطر 1-3mm بدست آمده است که سرعت های سرد کردن بالاتر از نمونه های با قطر 5mm انتظار می رود. نتایج بالا پیش بینی می کند که سرعت سرد کردن انجام شده بوسیله روش ریخته گری قالب فلزی برای جلوگیری از رشد فاز آهن اولیه به اندازه کافی بالا نیست [2].

شکل ۸، میکروگرافهای تفرق الکترون برگشتی نمونه های استوانه را نشان می دهد. علاوه بر استوانه ای، میکروگرافها دانه های دندریتی تاریک و زمینه خاکستری با مرزدانه های سفید را نمایان می کند. بر طبق مطالعات EPMA دانه دندریتی و زمینه به ترتیب به عنوان فازهای Fe- $\alpha$  و Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B تایید می شوند. حتی اگر چه مطالعات XRD وجود هر فاز دیگری را آشکار نکردند، مطالعات ریز ساختاری نشان داد که مرزدانه سفید فاز غنی از نئودیمیوم بود [2].

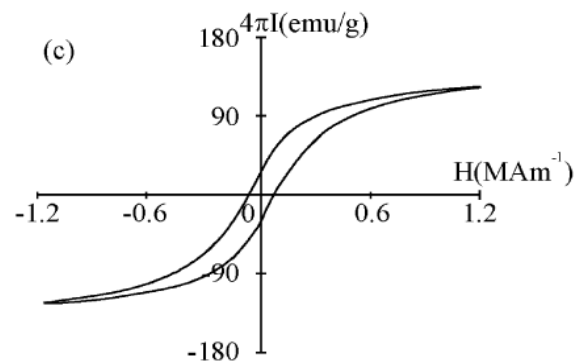
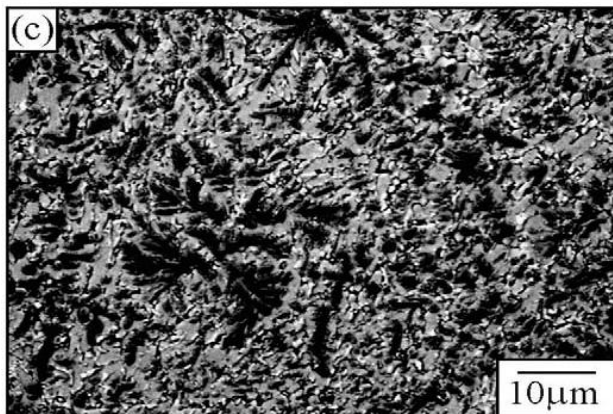
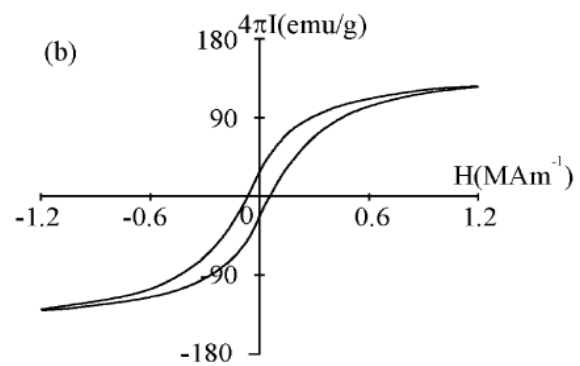
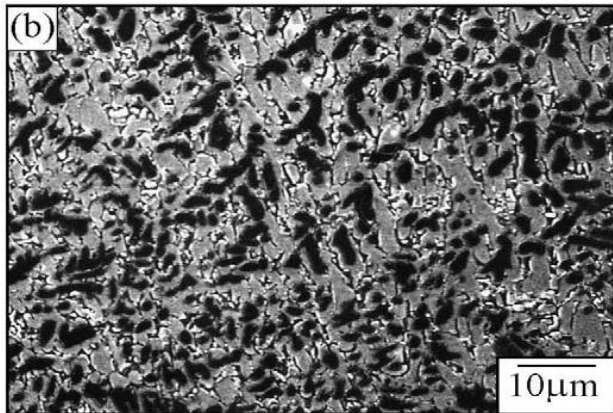
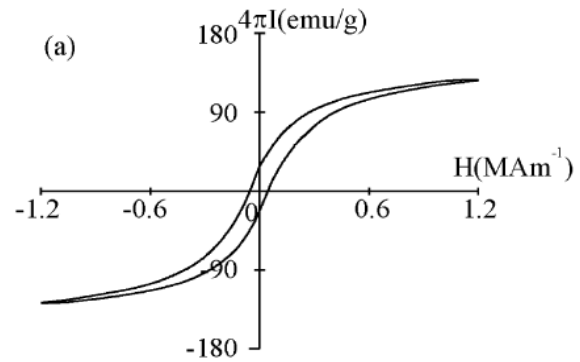
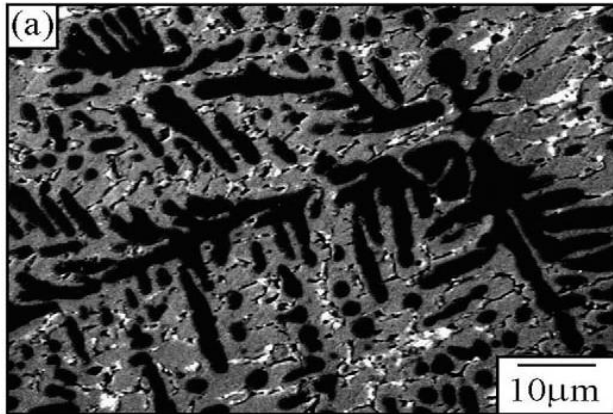


شکل ۷: شکل های XRD نمونه های استوانه ای با قطر ( a ، 5 cm ، 3 cm ( b ، 1 cm ( c

سایز دانه میانگین فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  از  $1.51\mu\text{m}$  تا  $0.95\mu\text{m}$  با کاهش قطر نمونه استوانه ای، کاهش می یابد. پیش بینی می شود که نمونه استوانه ای با قطر 1mm سرعت سرد کردن بالاتری از نمونه های با قطر 5mm را تجربه می کنند [2].

ویژگی های مغناطیسی آلیاژهای Nd-Fe-B تولید شده توسط روش پردازش انجماد سریع عمیقا به سایز دانه فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  وابسته است. بنابراین، ویژگی های مغناطیسی نمونه های استوانه ای مطالعه شدند. شکل ۹، حلقه های پسماند ( hysteresis loops ) نمونه های استوانه ای را نشان می دهد. علاوه بر قطر این نمونه ها ی استوانه ای مقادیر coercivity پایین کمتر از  $100\text{KAm}^{-1}$  را نشان می دهند. این مسئله به علت سایز دانه نسبتا بزرگ فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  در نمونه های استوانه ای است.

coercivity پایین تا حدی به دلیل وجود فاز  $\alpha$ -Fe مغناطیسی نرم در نمونه های استوانه ای می باشد [2].

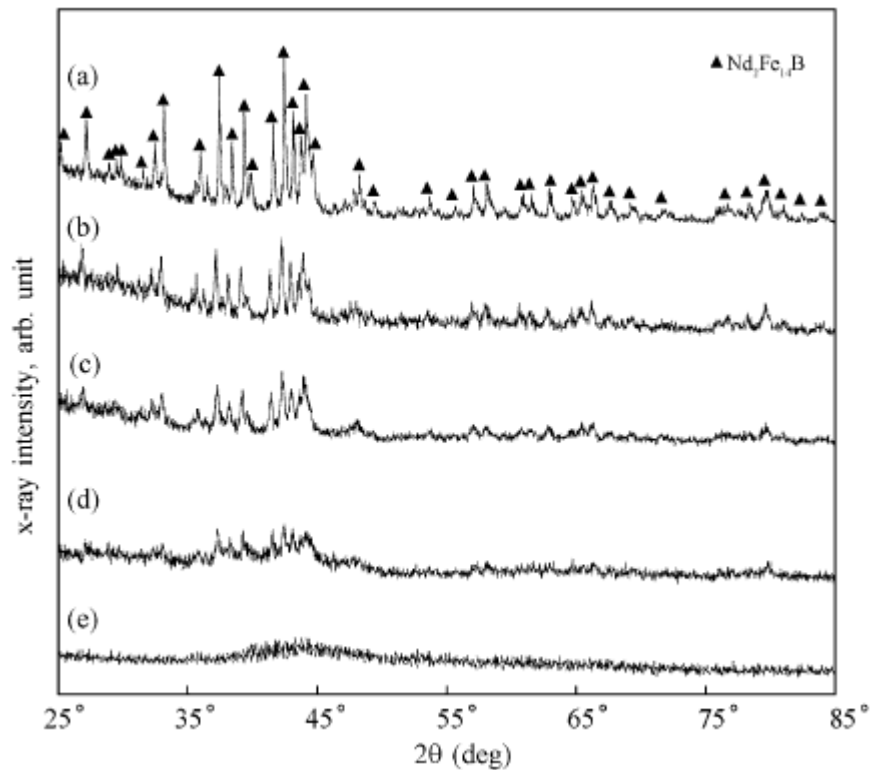


شکل ۸: میکروگرافهای تفرق الکترون برگشتی نمونه های استوانه ای با قطر ( a ، 5 cm ، b ، 3 cm ، c ) 1 cm

شکل ۹: حلقه های پسماند ( hysteresis loops ) نمونه های استوانه ای با قطر ( a ، 5 cm ، b ، 3 cm ، c ) 1 cm

شکل ۱۰، تصاویر XRD نوارهای Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B melt-spun نشان می دهد در melt-spinning ضخامت نمونه های منتجه از 55/5μm در یک سرعت چرخ 10m/S تا 13/3μm در سرعت چرخ 50m/S تغییر می کند. بر خلاف تصاویر XRD نمونه های استوانه ای هیچ پیک پراش فاز α-Fe در تصاویر XRD نوارهای melt-spun مشاهده نمی شود. تصویر XRD نوار melt-spun با ضخامت 55/5μm بخوبی در فاز Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B تترگونال مشخص شده است. پیش بینی می شود که نوار melt-spun با ضخامت 55/5μm شامل فاز Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B است. همان تصویر XRD واقعی از نوارهای melt-spun با ضخامت 41/5μm و 31/2μm بدست آمده است. اگر چه پیکهای پراش فاز Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B هنوز در تصویر XRD نوار melt-spun با ضخامت 17/5mm پیدا نشده است. وجود یک پیک پهن کوچک در حدود 2θ=40-45 درجه نیز مورد توجه است Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B در نمونه های استوانه ای است. coercivity پایین تا حدی به دلیل وجود فاز α-Fe مغناطیسی نرم در نمونه های استوانه ای می باشد [2].

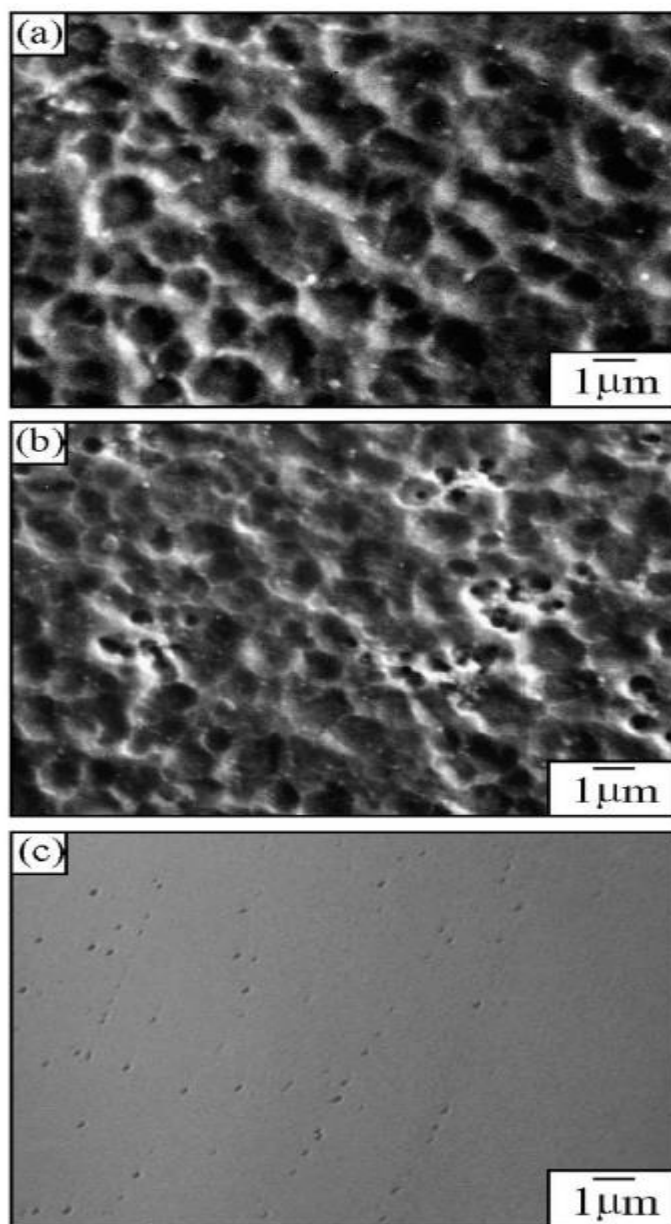
چنین هاله پهنی ویژگی ساختار آمورف است. این نشان می دهد که نوار melt-spun شامل یک فاز آمورف همراه با فاز Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B است. تصویر XRD نوار melt-spun با ضخامت 13/3μm تنها پیک هاله پهن در 2θ=40-45 را نمایان می کند. پیش بینی می شود که نوار melt-spun اساساً شامل یک فاز آمورف است Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B در نمونه های استوانه ای است. coercivity پایین تا حدی به دلیل وجود فاز α-Fe مغناطیسی نرم در نمونه های استوانه ای می باشد [2].



شکل ۱۰: تصاویر XRD نوارهای melt-spun با ضخامت (a) 55.5 μm (b) 41.5 μm (c) 30.2 μm (d) 13.3 μm (e) 17.5 μm

شکل ۱۱، میکروگرافهای الکترون برگشتی متفرق شده نوارهای melt - spun را نشان می دهد. نوار melt - spun با ضخامت 55/5mm شامل دانه های زیر هم محور با میانگین سلیز دانه 1/2mm است. آنالیز EPMA نشان می دهد که دانه ها فاز  $Nd_2Fe_{14}B$  است. همان میکرو گراف از فوارهای melt - spun با ضخامت 41/5mm بدست آمد. ریز ساختار melt - spun با ضخامت 30/2mm بدون ویژگی و شکل خاصی است و دانه ها در میکروگراف دیده نمی شوند. پیش بینی می شود که نوار melt - spun شامل دانه های ریز یا مواد آرموف باشد. برای آشکار کردن فاز و ریز ساختار نوارهای melt - spun با یک ضخامت 30/2mm و کمتر ، حین نمونه باریک بریده شده بوسیله آسیابکاری یونی آماده شدند و مطالعات ریز ساختاری بیشتر بوسیله TEM انجام شد [2].

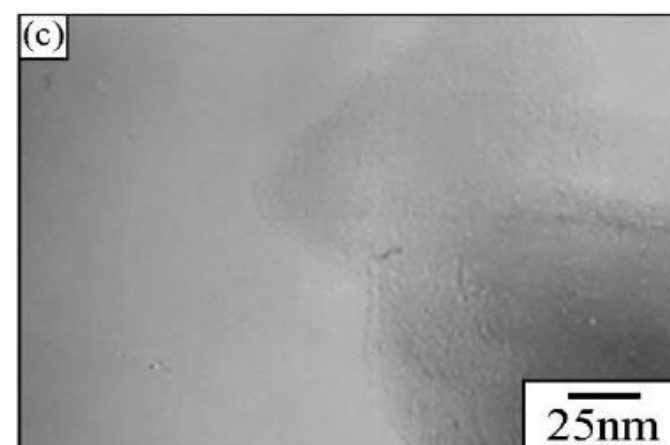
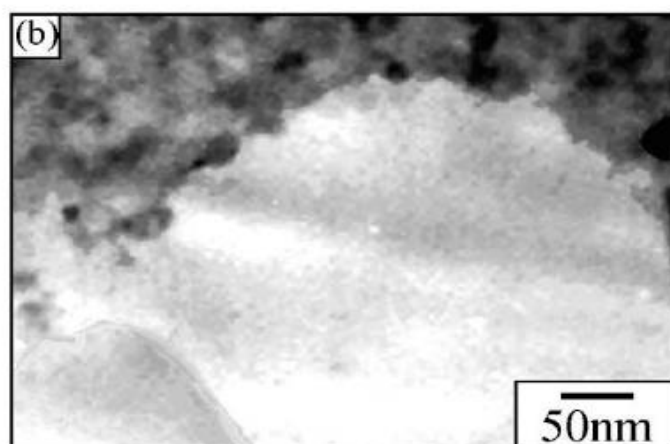
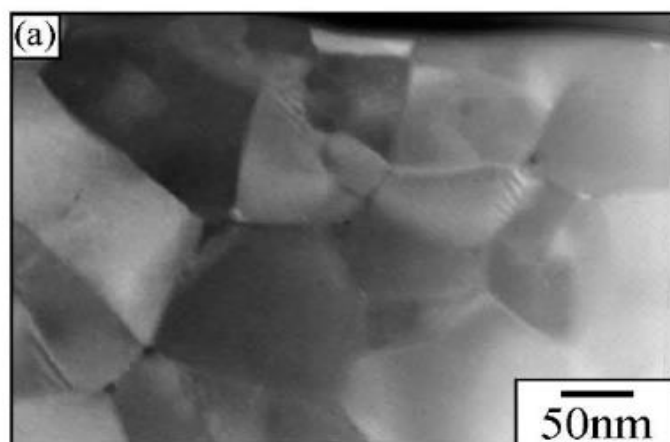




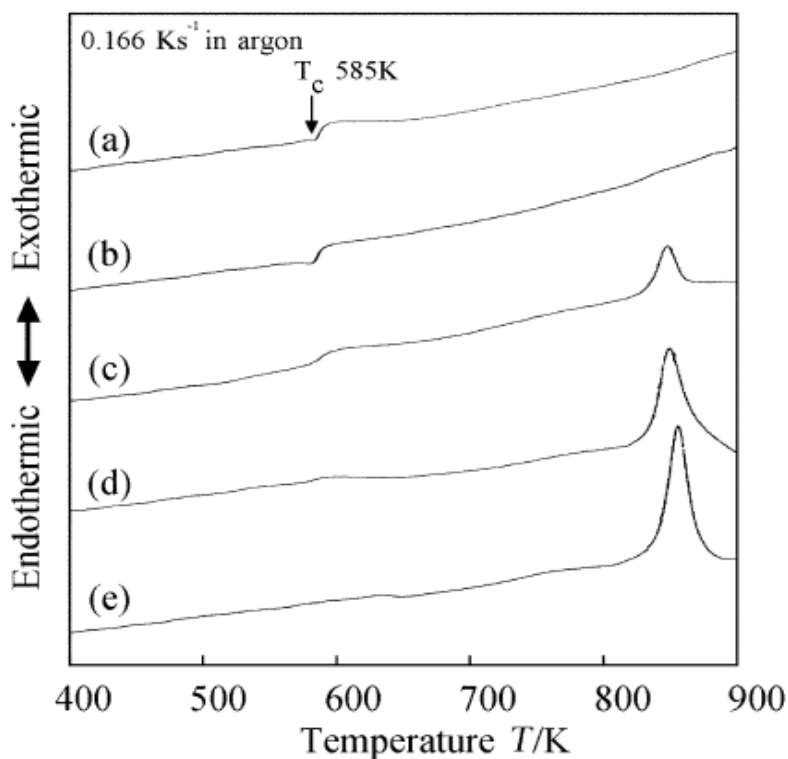
شکل ۱۱: میکروگرافهای الکترون برگشتی متفرق شده نوارهای melt – spun با ضخامت (a)  $55.5\mu\text{m}$  ، (b)  $41.5\mu\text{m}$  و (c)  $30.2\mu\text{m}$

شکل ۱۲، میکروگرافهای TEM نوارهای melt – spun را نشان می دهد. میکرو گراف TEM نوار melt – spun با ضخامت  $30/2\mu\text{m}$  بلورهای ریز پلی گونال با سایز دانه متوسط  $80\text{nm}$  را نشان می دهد. بلورهای ریز توسط پراش الکترونی به عنوان فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  مشخص شدند اگر چه مطالعات SEM وجود فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  را آشکار نکرد، مطالعات TEM نشان داد که نوار melt – spun شامل بلورهای ریز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  است. به عبارت دیگر میکروگراف melt – spun نوار TEM با یک ضخامت  $17/5\mu\text{m}$  یک منطقه بدون ویژگی خاص به اضافه بلورهای  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ریز، یک سایز دانه متوسط  $10\text{nm}$  را نشان میدهد. در میکروگراف TEM نوار melt – spun با ضخامت  $13/3\mu\text{m}$  هیچ بلوری پیدا نیست. منطقه بدون ویژگی و شکل خاص توسط پراش الکترونی آمورف شناخته شد [2].

شکل ۱۳، منحنی های DSC نوارهای melt – spun را نشان می دهد. منحنی های DSC نوارهای melt – spun با ضخامت  $55/5\mu\text{m}$  ,  $41/5\mu\text{m}$  یک پیک گرماگیر کوچک در حدود  $590\text{k}$  مطابق با دمای کوری فاز فرومغناطیس  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  دارد. این تایید می کند که این نوارهای melt – spun شامل فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  هستند. در منحنی DSC نوار melt – spun با ضخامت  $30/2\mu\text{m}$  پیک گرما زا در حدود  $850\text{k}$  به اضافه پیک گرماگیر مطابق با دمای کوری فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  آشکار شده است. پیک گرما زا برای کریستالیزاسیون فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  کریستالی می شود. منحنی های DSC این نوارها با ضخامت  $13/3\mu\text{m}$  ,  $17/5\mu\text{m}$  تنها پیک گرمازا در حدود  $850\text{k}$  را نشان می دهد. این پیش بینی می کند که نوارهای melt – spun شامل عمدتاً فاز آمورف هستند. بعد از اندازه گیری DSC تصاویر XRD نوارهای melt – spun بخوبی با فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  شاخص شدند و هیچ تصویر هاله ای آشکار نشد [2].



شکل ۱۲: میکروگرافهای TEM نوارهای melt – spun با ضخامت (a)  $30.2\mu\text{m}$  ، (b)  $17.5\mu\text{m}$  ، (c)  $13.3\mu\text{m}$

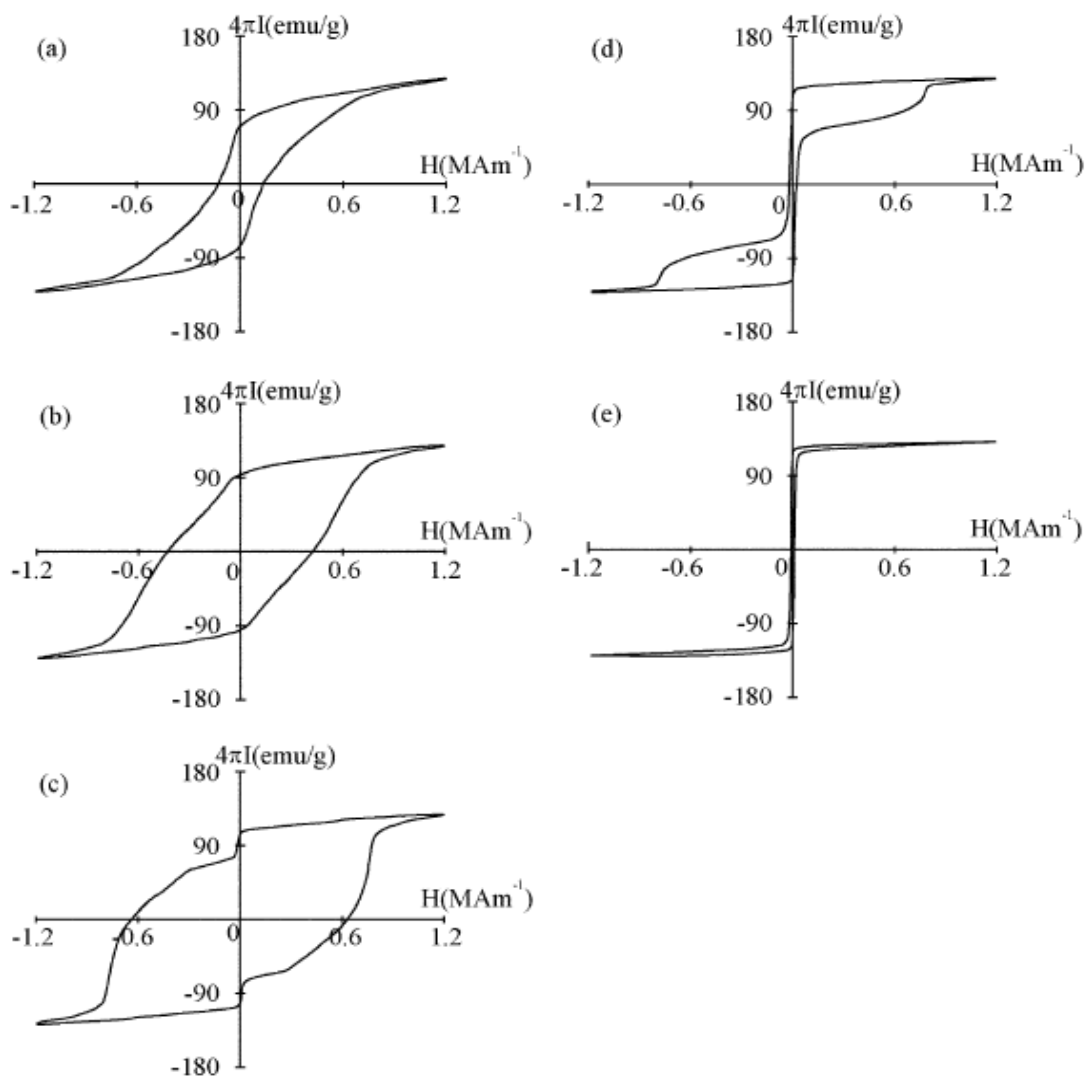


شکل ۱۳: منحنی های DSC نوارهای melt – spun با ضخامت (a) 55.5 $\mu\text{m}$  ، (b) 41.5 $\mu\text{m}$  ، (c) 30.2 $\mu\text{m}$  ، (d) 17.5 $\mu\text{m}$  ، (e) 13.3 $\mu\text{m}$

بنابراین، پیک گرمازا در منحنی های DSC مطابق با دمای کریستالیزاسیون فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  از فاز آمورف است [2].

شکل ۱۴، حلقه های پسماند (Hysteresis Loops) نوارهای melt – spun را نشان می دهد. منحنی پسماند نوار melt – spun با ضخامت 55/5 $\mu\text{m}$  یک باقیمانده  $69\text{emu g}^{-1}$  با  $135/3\text{kAm}^{-1}$  coereivity دارد. این مقادیر خیلی بزرگتر از مقادیر مربوط به نمونه های استوانه ای است. اگر چه نوار melt – spun با ضخامت 30/2 $\mu\text{m}$  یک باقیمانده بزرگ  $105/3\text{kAm}^{-1}$  با  $620/\text{YKAm}^{-1}$ ، coereivity را نشان می دهد، منحنی پسماند یک شکل منتقبض یا فشرده را

نشان می دهد. چنین شکلی ویژگی همزیستی فازهای مغناطیسی سخت و نرم در یک آلیاژ می باشد. این اغلب در آلیاژهای سیستم Nd-Fe-B انجاماد سریع شده یافت شده است [2].



شکل ۱۴: حلقه های پسماند (Hysteresis Loops) نوارهای melt – spun با ضخامت

55.5 μm (a) , 41.5 μm (b) , 30.2 μm (c) , 17.5 μm (d) , 13.3 μm (e)

در این مورد فازهای مغناطیسی سخت و نرم به ترتیب فازهای  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  و  $\text{Nd-Fe-B}$  آمورف هستند. بنابراین وجود مواد  $\text{Nd-Fe-B}$  آمورف تغییرات شدید مشاهده شده در حلقه پسماند را بالا می برد. حلقه پسماند نوارهای  $\text{melt - spun}$  با ضخامت  $13/3\mu\text{m}$  یک مثال از این حلقه ها با  $\text{coercivity}$  پایین برای مواد مغناطیسی نرم است. این تایید می کند که نوار  $\text{melt - spun}$  شامل مواد  $\text{Nd-Fe-B}$  آمورف می شود [2].

#### ۴-۲ بحث

مطالعات آلیاژهای  $\text{Nd-Fe-B}$  تولید شده توسط روش پردازش انجماد سریع، معمولاً روش  $\text{melt - spinning}$  روی ارتباط بین سرعت چرخ و ویژگی های مغناطیسی منتهی متمرکز شده است. بجای سرعت چرخ، بدست آوردن مقدار کمی سرعت سرد کردن برای بررسی اثر سرعت سرد کردن روی ریز ساختار و ویژگی های مغناطیسی آلیاژهای  $\text{Nd-Fe-B}$  رجحان دارد. بنابراین، سرعت سرد کردن واقعی آلیاژهای  $\text{Nd-Fe-B}$  تولید شده توسط روش پردازش انجماد سریع در این مطالعه اندازه گیری شده است. سرعت سرد کردن نمونه های استوانه ای تولید شده توسط ریخته گری قالب فلزی مستقیماً بوسیله ترموکوپل قرار داده شده در مرکز قالب فلزی اندازه گیری شد. جدول ۲، ارتباط بین قطر نمونه و سرعت سرد کردن را نشان می دهد. نمونه های استوانه ای بطور متوسط سرعت های سرد کردن بالا از  $3/3 \times 10^2$  تا  $1/3 \times 10^3$  k/s را آزمایش کردند. اگر چه سرعت سرد کردن ریخته گری قالب فلزی قابل مقایسه با نمونه های  $\text{melt - spinning}$  نیست، سرعت سرد کردن بوسیله ریخته گری قالب فلزی برای بدست آوردن مواد توده ای آمورف آلیاژهای  $\text{Nd-Fe-Al}$  به قدر کافی بالا است [2,3].

جدول ۲: ارتباط بین قطر نمونه استوانه ای و سرعت سرد کردن

rate	Size of the cylindrical specimen (mm)	Cooling rate (K s <sup>-1</sup> )
	ϕ5 × 50	3.3 × 10 <sup>2</sup>
	ϕ3 × 50	5.7 × 10 <sup>2</sup>
	ϕ1 × 50	1.3 × 10 <sup>3</sup>

در melt – spinning، اندازه گیری مستقیم سرعت سرد کردن بسیار مشکل است زیرا سرعت سرد کردن بالا است. بنابراین، سرعت چرخش چرخ برای یک مقیاس سرعت سرد کردن در بیشتر تجربیات melt – spinning مورد استفاده است. در این آزمایش، سرعت های سرد کردن نوارهای melt – spun توسط محاسبه از نتایج تجربی مشخص شده اند. سرعت های سرد کردن نوارهای melt – spun با معادله زیر به دست آمده است [2].

$$R = \frac{n \times h \times (T - T_A)}{C_p \times \rho \times d}$$

که R سرعت سرد کردن، n فاکتور تشکیل نمونه، h ضریب انتقال حرارت، T, T<sub>A</sub> دمای مذاب و چرخ مسی، c<sub>p</sub> گرمای نهان واحد جرم، p دانسیته مذاب و d ضخامت نوار melt – spun است. (۱۸) به استثنای ضریب انتقال حرارت h، مقادیر مورد استفاده در این محاسبه در جدول ۳ آمده است. ضریب انتقال حرارت h از روابط بین شرایط تجربی و سرعت سرد کردن نتیجه از همان آلیاژهای سیستم Nd-Fe-B گزارش شده توسط Hirosawa بدست آمد. (۲۰ و ۱۹) نتایج در جدول ۴ به اختصار بیان شده است. نوارهای melt – spun با سرعت سرد کردن 4/3 × ۱۰<sup>۵</sup> تا 1/5 × ۱۰<sup>۶</sup> k/s آزمایش شدند. این مقادیر با مقادیر گزارش شده بیشتر از ۱ × ۱۰<sup>۵</sup> بخوبی توافق دارند [2].

جدول ۳: ویژگیهای فیزیکی برای محاسبه سرعت سرد کردن

$n$ : 1 (for a ribbon)	$\rho$ : $7.4 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$
$C_p$ : $502 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$d$ : $13.3\text{--}55.5 \text{ }\mu\text{m}$
$T$ : $1650 \text{ K}$	$T_A$ : $293 \text{ K}$

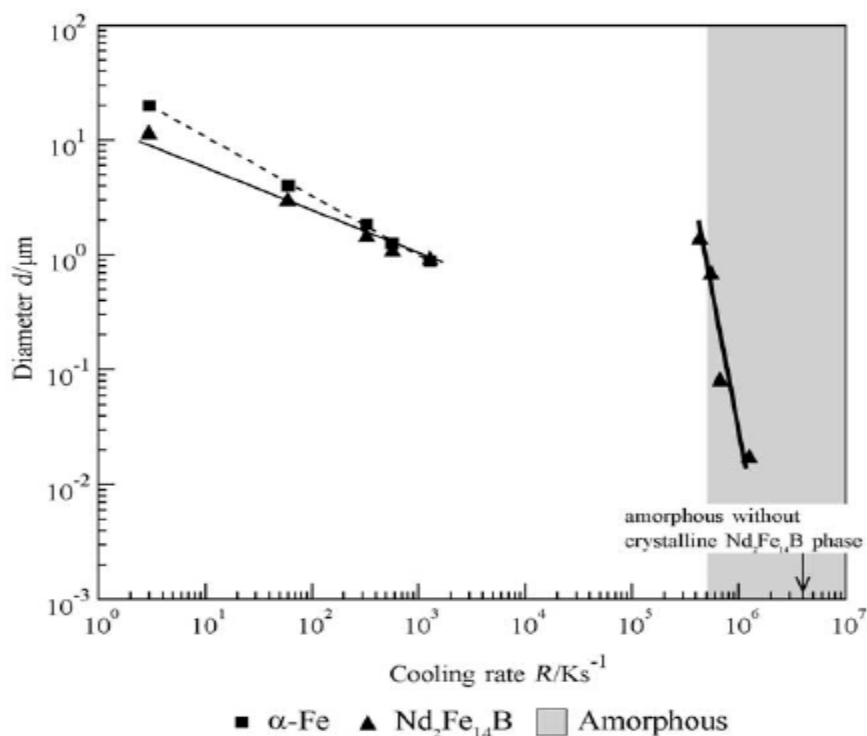
جدول ۴: ارتباط بین ضخامت نوار ، ضریب انتقال حرارت و سرعتهای سرد کردن

Thickness of melt-spun ribbon ( $\mu\text{m}$ )	Heat transfer coefficient ( $\text{kJ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	Cooling rate ( $\text{K s}^{-1}$ )
55.5	65.0	$4.3 \times 10^5$
41.5	61.8	$5.4 \times 10^5$
30.2	59.0	$7.1 \times 10^5$
17.5	56.7	$1.2 \times 10^6$
13.3	55.9	$1.5 \times 10^6$

شکل ۱۵، ارتباط سرعت سرد کردن و سایز دانه فازهای  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  و  $\alpha\text{-Fe}$  در آلیاژهای  $\text{Nd-Fe-B}$  تولید شده بوسیله روشهای ریخته گری قالب فلزی و melt – spinning را نشان می دهد. نتایج قبلی ما از آلیاژهای  $\text{Nd-Fe-B}$  تولید شده بوسیله کوره الکتریکی معمولی با سرعت سرد کردن پایین از  $2 \times 10^4$  تا  $7 \times 10^4 \text{ k/s}$  نیز نشان داده شده است. باید توجه شود که با افزایش سرعت سرد کردن در دو فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  و  $\text{Fe}$  در آلیاژهای  $\text{Nd-Fe-B}$  تولید شده در سرعت های سرد کردن کمتر از  $1/3 \times 10^4 \text{ k/s}$  سایز دانه کاهش می یابد. آلیاژهای  $\text{Nd-Fe-B}$  تولید شده در سرعت های سرد کردن بیشتر از  $4/3 \times 10^4 \text{ k/s}$  فاز  $\text{Fe-}\alpha$  را شامل نمیشود. پیش بینی می شود که فاز

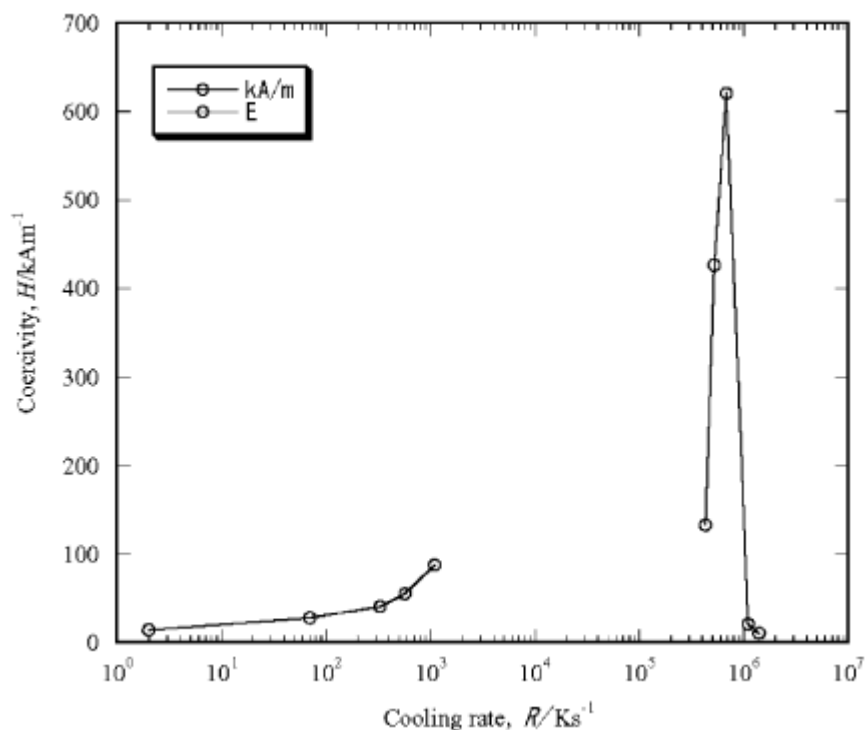


$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  در آلیاژهای Nd-Fe-B تولید شده در سرعت سرد کردن  $4/3 \times 10^5$  k/s می تواند بدون واکنش پری تکتیک از مذاب متبلور شود. متأسفانه داده ای در سرعت سرد کردن بین  $1/3 \times 10^3$  و  $4/3 \times 10^5$  k/s پیدا نشد که سرعت سرد کردن بحرانی کریستالیزاسیون مستقیم فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  از مذاب موجود باشد. مطالعات بعدی تشخیص سرعت سرد کردن بحرانی با استفاده از سایر روشهای انجماد سریع مثل اتمیزاسیون گاز ضروری است. در آلیاژهای Nd-Fe-B تولید شده در سرعتهای سرد کردن بالای  $4/3 \times 10^5$  k/s سایز دانه فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  با افزایش سرعت سرد کردن کاهش می یابد. افزایش بیشتر سرعت سرد کردن تا بالای  $7/1 \times 10^5$  k/s باعث تشکیل مواد آمورف Nd-Fe-B می شود. پیش بینی می شود که سرعت سرد کردن بحرانی برای بدست آوردن مواد Nd-Fe-B آمورف بین  $5/4 \times 10^5$  تا  $7/1 \times 10^5$  k/s واقع است. باید توجه شود که در آلیاژهای Nd-Fe-B تولید شده توسط ریخته گری قالب فلزی در یک سرعت سرد کردن  $1/3 \times 10^3$ ، دانه ها  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  اندکی بزرگتر از نمونه های تولید شده توسط melt-spinning در سرعت سرد کردن  $4/3 \times 10^5$  k/s می باشند. اگرچه فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  با واکنش پری تکتیک از مایع و فاز Fe در روش ریخته گری قالب فلزی تشکیل شده، فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  مستقیماً از مذابهایی تحت تبرید شده در melt-spinning متبلور شده است [2]. تفاوت در تشکیل فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  تا جایی است که تفاوت در ریز ساختار مشاهده شده است. چنین تغییر ریز ساختاری از افزایش سرعتهای سرد کردن در آلیاژهای Nd-Fe-B گزارش شده است. [2]



شکل ۱۵: ارتباط سرعت سرد کردن و میانگین سایز دانه آلیاژهای Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B تولید شده بوسیله روشهای ریخته گری قالب فلزی و melt – spinning.

شکل ۱۶، ارتباط بین سرعت سرد کردن و coercivity آلیاژهای Nd-Fe-B تولید شده توسط ریخته گری قالب فلزی melt – spinning را نشان می دهد. بر خلاف ارتباط بین سرعت سرد کردن و سایز دانه فاز Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B هیچ ارتباط خطی بین سرعت سرد کردن و coercivity آلیاژهای Nd-Fe-B در این آزمایش پیدا نشده است. Coercivity آلیاژهای Nd-Fe-B فقط به سایز دانه فاز Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B وابسته نیست بلکه به مقدار فاز مغناطیس نرم مثل فاز Fe و مواد Nd-Fe-B آمورف نیز بستگی دارد [2].



شکل ۱۶: ارتباط بین سرعت سرد کردن و coercivity آلیاژهای  $Nd_2Fe_{14}B$  تولید شده توسط ریخته گری قالب فلزی melt – spinning

Coercivity آلیاژهای Nd-Fe-B تولید شده در سرعت های سرد کردن زیر  $1/3 \times 10^3 k/s$  مقادیر پایین Nd-Fe-B دارند. اگر چه مقدار Coercivity آلیاژهای Nd-Fe-B است به علت سایز دانه بزرگ فاز  $Nd_2Fe_{14}B$ ، Coercivity با افزایش سرعت سرد کردن افزایش می یابد. بهر حال، Coercivity به سرعت از  $132/9 KAm^{-1}$  تا  $620/7 KAm^{-1}$  افزایش می یابد و سپس با افزایش سرعت سرد کردن آلیاژهای Nd-Fe-B تولید شده در سرعت های بالا از  $ks^{-1}$   $4/5 \times 10^5$  کاهش می یابد. اصلاح فاز  $Nd_2Fe_{14}B$  و ظاهر نشدن فاز Fe به افزایش سریع Coercivity کمک می کند، کاهش Coercivity در سرعت های سرد کردن بالای  $7/1 \times 10^5 ks^{-1}$  عمدتاً به دلیل آمورف شدن مواد Nd-Fe-B می باشد [2].

نتایج بالا اظهار می کند که ریز ساختار و Coercivity آلیاژهای Nd-Fe-B به سرعت سرد کردن وابسته است تنها اگر فاز Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B با همان مکانیزم تشکیل می شود. بنابراین، فهم بهتر مکانیزم تشکیل فاز Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B مغناطیسی برای پیشرفت ویژگی های مغناطیسی آلیاژهای Nd-Fe-B توسط روش انجماد سریع ضروری است [2].

## ۵-۲ نتیجه گیری

آلیاژهای Nd-Fe-B با ترکیب استوکیومتری Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B توسط دو روش انجماد سریع، ریخته گری قالب فلزی melt – spinning تولید شدند. سرعت سرد کردن با اندازه گیری مستقیم یا با انجام محاسبات از نتایج تجربی محاسبه شد. آلیاژهای Nd-Fe-B وقتی توسط ریخته گری قالب فلزی تولید شدند شامل دانه های هم محور Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B و دندریتهای Fe- $\alpha$  بودند و دانه های ریز هم محور Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B همراه یا بدون فاز آمورف داشتند وقتی توسط melt – spinning تولید شدند. مقایسه coercivity پایین، کمتر از 87/5KAm<sup>-1</sup> در آلیاژهای Nd-Fe-B تولید شده توسط ریخته گری قالب فلزی با میانگین سرعت سرد کردن بالا بین ۳/۳×۱۰<sup>۲</sup> و ۱/۱×۱۰<sup>۳</sup> ks<sup>-1</sup> بدست آمد. سایز دانه های Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B هم محور و دندریتهای Fe- $\alpha$  با افزایش سرعت سرد کردن کاهش یافت. سرعت سرد کردن بحرانی برای تشکیل مستقیم فاز Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B در محدوده ۱/۱×۱۰<sup>۳</sup> تا ۴/۳ × ۱۰<sup>۵</sup> Ks<sup>-1</sup> بود. مقادیر coercivity وقتی که آلیاژهای Nd-Fe-B توسط melt – spinning با سرعت سرد کردن بالاتر از ۴/۳ × ۱۰<sup>۵</sup> Ks<sup>-1</sup> تولید شد، به سرعت سرد کردن وابسته بود. سایز دانه های Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B هم محور ریز از ۲۰/۱ تا 0/83 $\mu$ m کاهش یافت وقتی که سرعت سرد کردن بین ۴/۳×۱۰<sup>۵</sup> تا ۵/۴×۱۰<sup>۵</sup> ks<sup>-1</sup> بود. افزایش بیشتر در سرعت سرد کردن منجر به تشکیل مواد آمورف شد. سرعت سرد کردن بحرانی برای تشکیل مستقیم فاز آمورف از مذاب در محدوده ۵/۴×۱۰<sup>۵</sup> تا ۱/۱×۱۰<sup>۵</sup> ks<sup>-1</sup> بود [2].

## فصل سوم: تاثیر عناصر میکرو آلیاژی بر رفتار انجماد کامپوزیتهای Fe-Nd-B

### ۳-۱ مقدمه

پودرهای مغناطیسی سخت ایزوتروپیک که بر پایه  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  هستند توسط فرآیند  $\text{Melt - spinning}$  تهیه شده و به عنوان جزء اصلی مغناطیس های دائمی با پیوند رزینی برای کاربردهای مختلف استفاده می شوند. دلیل استفاده از روش  $\text{Melt - spinning}$  به عنوان انجماد سریع به خاطر توانایی ضعیف شکل گیری شیشه ای مذاب آلیاژ  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  می باشد. از طرف دیگر، مذاب آلیاژهای مغناطیسی دائمی نانوکامپوزیتی  $\text{Fe}_3\text{B}$  بر پایه Nd-Fe-B در مقایسه با آلیاژهای  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  توانایی شکل گیری شیشه ای بیشتری دارند، که برای فرآیند انجماد سریع طی روش تولید توده ای مناسب می باشد. با این حال، مغناطیس های دائمی نانوکامپوزیتی نوع  $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  که توسط کریستالیزاسیون مواد آمورف بدست می آیند  $\text{coercivity}$  کمی دارند و فقط در محدوده کمی از کاربردها استفاده می شوند [4].

بزرگترین شکلی که به هنگام افزایش  $\text{coercivity}$  آلیاژ  $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  با افزایش کسر حجمی فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  مغناطیس سخت ایجاد می شود، تشکیل  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$  می باشد که یک فاز مغناطیس نرم نیمه پایدار است. زمانیکه این فاز تشکیل می شود، در حین آنیلینگ به کامپوزیت  $\text{Fe}/\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  تجزیه می شود، که به علت نبود فاز مغناطیسی سخت نمی تواند از لحاظ مغناطیسی سخت شود. با این حال با توجه به مطالعات انجام شده، سرعت سرد کردن بحرانی برای تشکیل آمورف در آلیاژهای  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ ، که مواد اولیه مغناطیس های دائمی کامپوزیتی نوع  $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  هستند، با افزودن مقدار کمی Cr یا Ca تحت تاثیر قرار می گیرند. تاثیر این افزودنی ها بر فازها به صورت انتخابی می باشد. بنابراین، شاید از لحاظ سینتیکی ممکن باشد که

تشکیل فاز نیمه پایدار نامطلوب و به هم پیوستن انتخابی را توسط آلیاژ سازی و تشکیل فازهای مطلوب خنثی کرد [4].

Ti به عنوان یک مانع برای رشد دندریتی Fe در آلیاژ Nd-Fe-B می باشد. افزودن نانوکرید تیتانیوم (TiC) برای بدست آوردن خواص مغناطیسی مطلوب در پودرهای Nd-Fe-B متمایز شده گازی استفاده می شوند تا از رشد دانه ها در حین انجماد با سرعت های سرد کردن نسبتاً آهسته که در روش متمایز گازی حاصل می شوند، جلوگیری شود. کار دیگری که توسط Yao و همکارانش انجام شده بررسی تاثیر افزودن Ti است که در کامپوزیت هایی که فقیر از Nd و B باعث تولید مغناطیس نانوکامپوزیتی  $Fe/Nd_2Fe_{14}B$  شده است. اخیراً، Chany و همکارانش گزارش کردند که افزودن Ti در مغناطیس Nd-Fe-B Melt – spun فقیر از La باعث افزایش کسر حجمی فاز  $Nd_2Fe_{14}B$  را بررسی کرده اند. محدوده غلظتی که انتظار می رود مغناطیسی دائم نانوکامپوزیت در سیستم Nd-Fe-B وجود داشته باشد، به خصوص بین خطوط  $Fe_3B$  ( $Fe_{23}B_6$ ) و  $Nd_2Fe_{14}B$  با 6-10%at Nd و 10-15%at B به عنوان پارامترهای موثر آلیاژسازی مورد بررسی قرار نگرفته که احتمالاً به دلیل وجود اطلاعاتی است که نشان می دهند خواص مغناطیس های سخت در سیستم سه گانه و در این محدوده ترکیب شیب تندی دارند [4].

هدف این اطلاعات بررسی امکان تغییر دادن فرایند کریستالیزاسیون آلیاژهای Nd-Fe-B است که از B غنی شده و از Nd رقیق هستند و توسط C و Ti آلیاژ سازی شده اند. تاثیر C و Ti روی ساختار این آلیاژ و همچنین روی خواص مغناطیسی آلیاژهای آنیل شده در محدوده غلظتی که مناسب تولید آلیاژ  $Fe_xB/Nd_2Fe_{14}B$  ( $x=3-26/3$ ) است، بررسی شده است. تاثیرات بسیار غیر معمولی از این عناصر روی ساختار و خواص مغناطیسی آلیاژ بدست آمده است. تغییرات ترکیبی باعث تولید آلیاژهای مغناطیسی نانوکامپوزیتی با coercivity بالا و میکرو ساختار ویژه شده است [4].

## ۲-۳ مراحل آزمایشگاهی

مواد اولیه فلزات با خلوص بالای Ti, Nd, Fe است که درجه خلوص آنها بالاتر از ۹۹,۵٪ می باشد و همچنین آلیاژهای Fe - C , Fe - B است. مواد خام به صورت القایی در اتمسفر گاز آگون ذوب شده و سپس در بوته های سرد شده ریخته می شوند. نسبت شمش ها حدودا  $10^{-2}$ kg هستند بنابراین، در داخل بوته های کوارتزی ذوب شده و بروی غلتک سرد شده مسی که سرعت سطحی متغیر دارد melt - spun می شوند. فازهای موجود در میله Melt - spun شده توسط پراش اشعه x با استفاده از اشعه  $Cu-k_{\alpha}$  تعیین می شوند. اجزاء میله های Melt - spun شده در اتمسفر آرگون تحت عملیات حرارتی قرار می گیرند تا خواص مغناطیس سخت حاصل شود. دانسیته پولک ها توسط روش ارشمیدس و با استفاده از پولک های ریخته گری شده نانو ساختار بالک تعیین می شوند. خواص مغناطیسی نوارها در دمای اتاق توسط مغناطیس متر نمونه ارتعاشی (VSM) بعد از مغناطیسی کردن نمونه ها در میدان مغناطیسی حداقل  $3.2MA/m$  محاسبه می شوند. نمونه های TEM توسط میکروسکوپ Philips CM - 200 گرفته می شود. همچنین نمونه های EPS نیز بررسی می شوند [4].

## ۲-۳ تاثیر روی تشکیل فاز و خواص مغناطیس

فازهای موجود در میله های  $Nd_{91-x}Fe_x$  و  $Nd_9Fe_{88-x}B_xTi_3$  as-spun توسط XRD مشاهده شده اند، برای  $V_s=10, 20$  m/s در جدول ۵ نشان داده شده اند. در جدول،  $\phi$  نمایانگر  $Nd_2Fe_{14}B$  است. در محدوده ترکیبی که غنی از B و فقیر از Nd می باشد، Fe به عنوان اولین فاز متبلور شده در سیستم سه تایی Nd-Fe-B می باشد. در حین سرد کردن در دمای  $910^{\circ}C$  به  $\gamma-Fe$  تبدیل می شود بنابراین در دمای اتاق  $\alpha-Fe$  مشاهده می شود. در سیستم سه تایی  $Nd_9Fe_{91-x}B_x$  فقط در

شرایطی که مقدار B، 15% atm و  $V_s=20\text{m/s}$  است یک فاز آمورف بوجود می آید، در حالیکه برای سرعت سرد کردن کمتر  $V_s=10\text{m/s}$ ، مخلوط  $\alpha\text{-Fe/Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  بدست می آید [4].

جدول 5: فازهای مشاهده شده توسط XRD در نمونه های  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{91-x}\text{B}_x$  و  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{88-x}\text{B}_x\text{Ti}_3$  as-spun

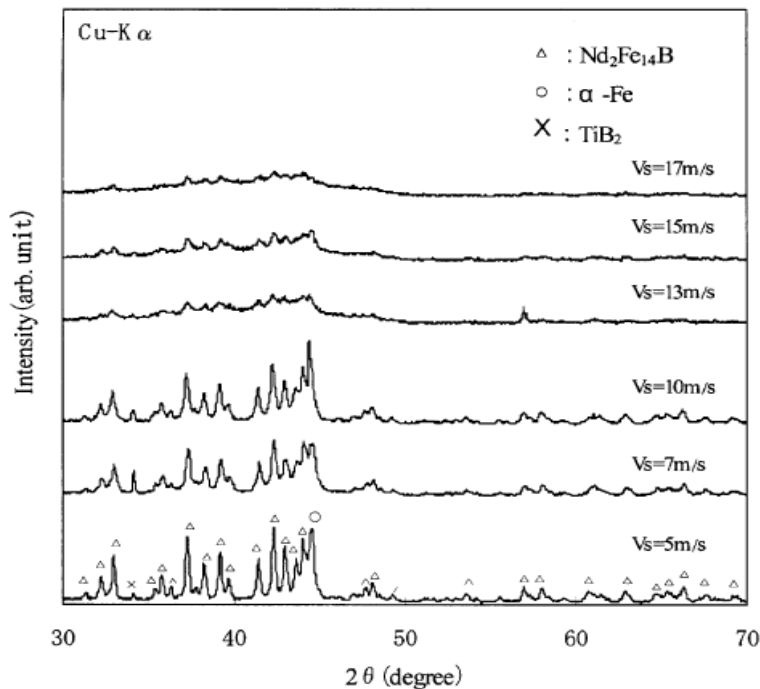
Composition	$V_s$ (m/s)	Boron content, X (at%)		
		7.6	11.5	15
$\text{Nd}_9\text{Fe}_{91-x}\text{B}_x$	10	$\alpha\text{-Fe} + \varphi$	$\alpha\text{-Fe} + \varphi$	$\alpha\text{-Fe} + \varphi$
	20	$\alpha\text{-Fe} + \varphi$	$\alpha\text{-Fe} + \varphi$	Amorphous
$\text{Nd}_9\text{Fe}_{88-x}\text{B}_x\text{Ti}_3$	10	$\alpha\text{-Fe} + \varphi$	$\varphi + \text{Fe-B}$	$\varphi + \text{Amorphous}$
	20	$\varphi + \text{Amorphous}$	$\varphi + \text{Amorphous}$	Amorphous

افزودن ۳ درصد اتمی Ti رفتار کریستالیزاسیون را حین انجماد تغییر می دهد، بدین ترتیب که از تشکیل اولیه  $\gamma\text{-Fe}$  جلوگیری کرده و تشکیل اولیه  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  را رایج می کند. در  $V_s=20\text{m/s}$  مخلوطی از  $\alpha\text{-Fe}$  و یک فاز آمورف در محدوده ترکیب وسیعی بدست می آید، در حالیکه در نمونه های کونچ شده در  $V_s=10\text{m/s}$  فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  در محدوده ترکیب غنی از B و فقیر از Nd مشاهده می شود. برای  $x=11.5\text{at\%}$  مواد حاصله کامپوزیت  $\text{Fe-B/Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  است که انتظار می رود فازهای Fe-B به هر دو صورت  $\text{Fe}_3\text{B}$  و  $\text{Fe}_2\text{B}_6$  باشد. با این حال، شناسایی آشکار فازهای Fe-B توسط XRD امکان پذیر نمی باشد. زیرا به علت غالب بودن فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  پیک های پراش اشعه x همپوشانی قابل ملاحظه ای دارند. شناسایی Fe-B به طور دقیق در پاراگراف بعدی بحث خواهد شد. این نتایج نشان می دهد که یک مغناطیس نانو کامپوزیتی  $\text{Fe-B/Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  در محدوده ترکیب غنی از B و فقیر از Nd ممکن است توسط افزودن عنصر Ti بدست آید [4].

شکل ۱۷ وابستگی الگوی XRD میله های  $\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{72.5-x}\text{B}_{14}\text{Ti}_5$  as-spun را نسبت به سرعت سطحی چرخ کونچ  $V_s$  را نشان می دهد. با کاهش  $V_s$ ، که مربوط به کاهش سرعت سرد کردن است،



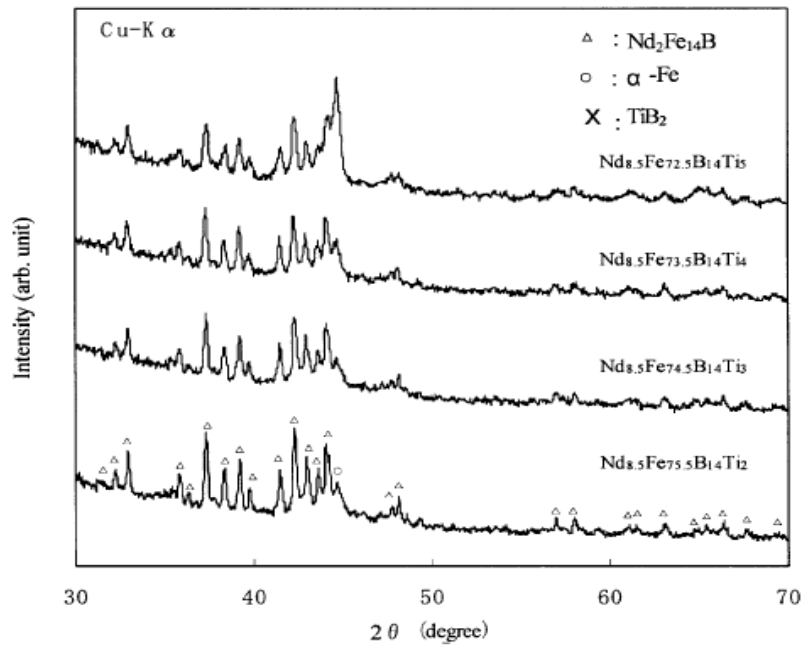
پیک های پراش ناشی از  $Nd_2Fe_{14}B$  به تدریج افزایش می یابد که نشان می دهد فاز متبلور شده اولیه  $Nd_2Fe_{14}B$  است. نوارها گهگاه مقدار اندکی  $TiB_2$  دارند. احتمالا این فاز قبل از تبلور فازهای دیگر در مراحل اولیه فرایند melt spinning در مذاب متبلور شده است. عدم تشکیل  $TiB_2$  در پاراگراف بعدی بحث خواهد شد. به هنگام آنیل کردن برای مدت زمان کوتاه، نوارها، به طور کامل کریستالیزه می شوند [4].



شکل ۱۷: الگوی XRD برای نمونه های  $Nd_{8.5}Fe_{77.5}xB_{14}Ti_x$  با  $V_s$  های متفاوت

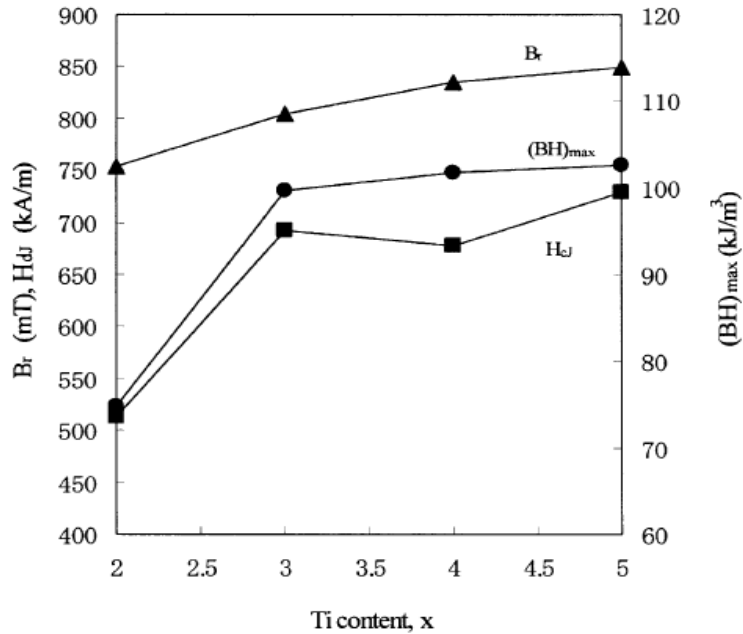
شکل ۱۸ الگوی پراش XRD نمونه های آنیل شده  $Nd_{8.5}Fe_{77.5}xB_{14}Ti_x$  کونچ شده در  $V_s=20m/s$  را نشان می دهد. موقعیت های پیک های  $Nd_2Fe_{14}B$  (مثلث های توخالی) و  $Fe$  (دایره تو خالی) در شکل نشان داده شده است. به جز حالتی که  $x=5$  است، نمونه ها اکثرا دارای

ترکیب  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  هستند. وجود بوراید‌هایی مثل  $\text{Fe}_3\text{B}$  و  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ ، که در ترکیبات غنی از B انتظار می‌رود، در این الگوهای XRD به وضوح مشخص نیستند [4].



شکل ۱۸: الگوی پراش XRD نمونه‌های آنیل شده  $\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{77.5}\text{x}\text{B}_{14}\text{Ti}_x$  کونچ شده در  $V_s=20\text{m/s}$

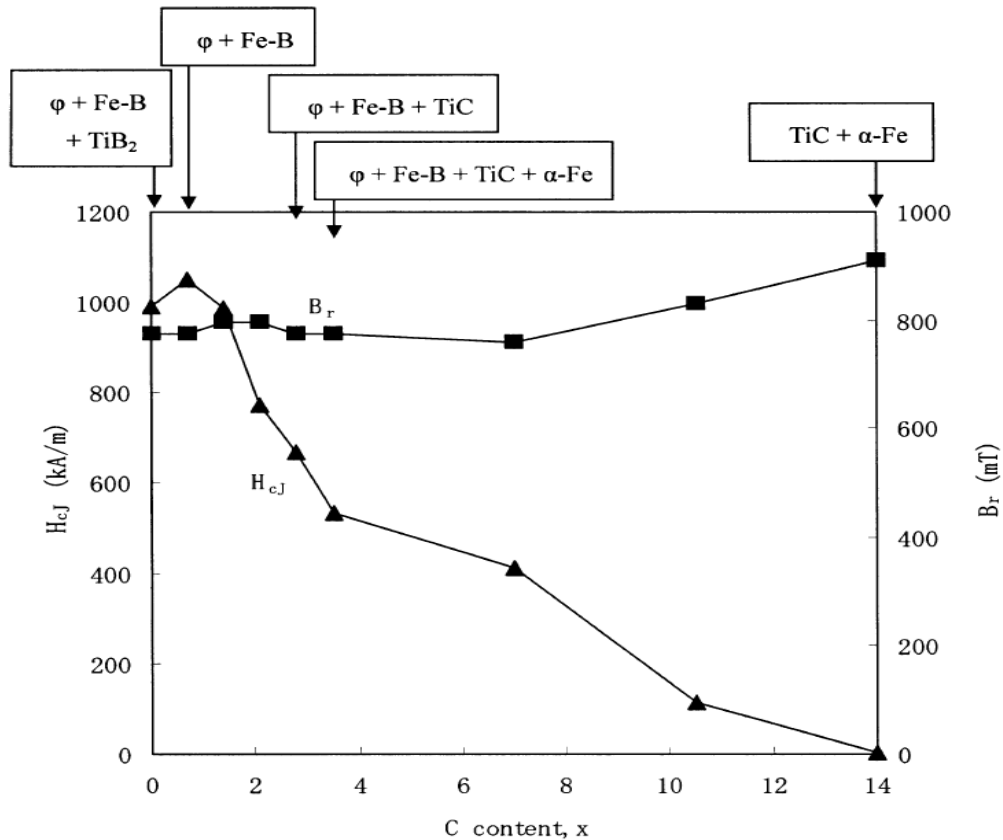
شکل ۱۹ وابستگی  $H_{CJ}$  و  $B_r$  را نسبت به مقدار Ti در آلیاژهای  $\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{77.5}\text{x}\text{B}_{14}\text{Ti}_x$  که توسط آنیلینگ نوارهای melt – spun در دمای  $740^\circ\text{C}$  به مدت ۶ دقیقه، بدست آمده اند را نشان می‌دهد. هر دو  $H_{CJ}$  و  $B_r$  با افزایش مقدار Ti، افزایش می‌یابند. افزایش  $B_r$  با افزایش مقدار Ti قابل توجه است زیرا Ti به عنوان عنصری شناخته می‌شود که شدیداً فرو مغناطیسی آهن را ضعیف می‌کند. مغناطیس مانده که به  $0.85\text{T}$  می‌رسد به طور شگفت آور برای غلظت‌های غنی از B بالا می‌باشد، که نشان می‌دهد مقدار B اضافی یک فاز فرو مغناطیسی ایجاد می‌کند که تقریباً به مقدار زیادی به طور خود به خودی مغناطیسه می‌شود [4].



شکل ۱۹: وابستگی  $H_{CJ}$  و  $B_r$  را نسبت به مقدار Ti در آلیاژهای  $Nd_{8.5}Fe_{77.5}B_{14}Ti_x$  که توسط آنیلینگ نوارهای melt – spun در دمای  $740^\circ C$  به مدت ۶ دقیقه

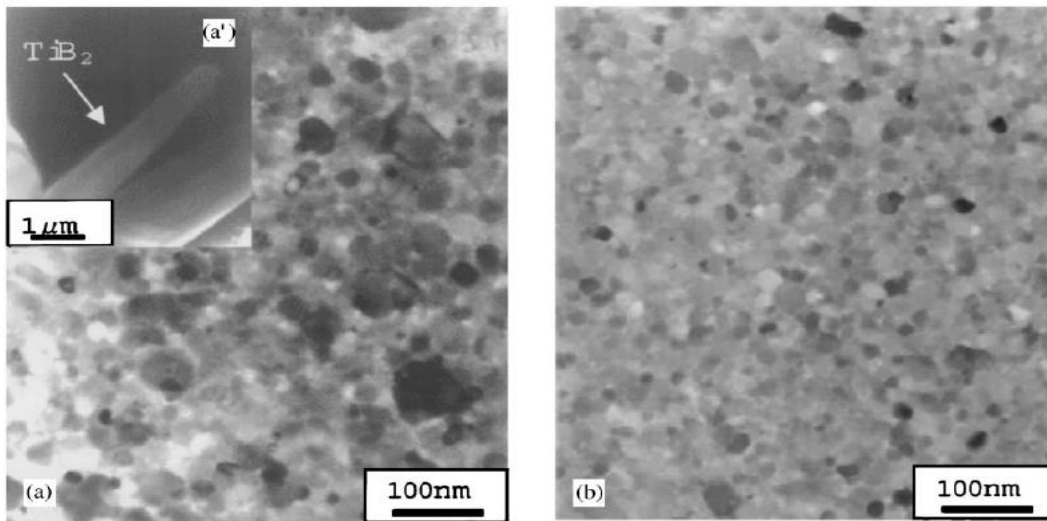
#### ۳-۴ تاثیر افزودن کربن روی میکروساختار و خواص مغناطیسی

افزاده کردن مقدار اندکی C باعث افزایش  $H_{CJ}$  می شود که در شکل ۲۰ برای  $Nd_9Fe_{73}B_{14-x}Ti_4$  نشان داده شده است. مطالعات XRD نشان داده اند که آلیاژ در حالت as – spun فاقد فاز  $TiB_2$  می باشد. در حالیکه بدون C آلیاژ دارای  $TiB_2$  است. افزودن 1-2at% کربن مانع از تشکیل  $TiB_2$  می شود. افزایش بیشتر کربن باعث کاهش  $H_{CJ}$  می شود که به همراه تشکیل Fe و TiC می باشد [4].



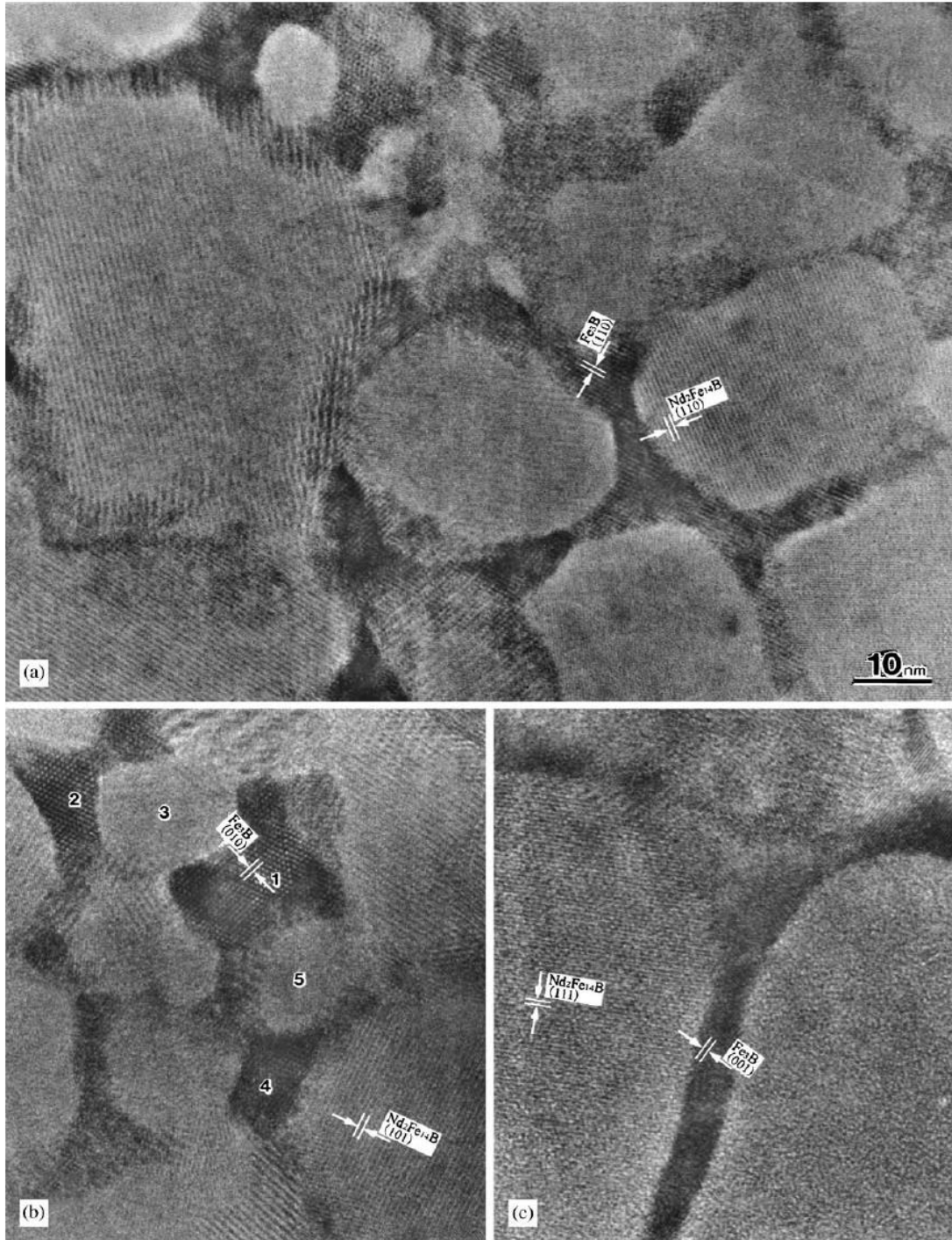
شکل ۲۰: وابستگی  $H_{cJ}$  به مقدار کربن در آلیاژ  $Nd_9Fe_7B_{12.6}C_{1.4}Ti_4$

تصویر TEM نمونه های آنیل شده  $Nd_9Fe_7B_{12.6}C_{1.4}Ti_4$  و  $Nd_9Fe_{73}B_{14}Ti_4$  در شکل ۲۱ نشان داده شده اند. در نمونه فاقد C کریستال های درشت  $TiB_2$  مشاهده می شوند، در حالیکه این رسوبات درشت در نمونه حاوی C مشاهده نمی شوند. میکرو ساختار نمونه حاوی C به صورت یکنواخت تقریباً به 20nm ریز شده است. به نظر می رسد که بین دانه های  $Nd_2Fe_{14}B$  فاز مرز دانه ای فیلم مانند وجود دارد. در برخی از مناطق فازهای مرز دانه ای تقریباً ضخیمی مشاهده می شوند [4].



شکل ۲۱: تصویر TEM نمونه های آنیل شده  $\text{Nd}_9\text{Fe}_7\text{B}_{12.6}\text{C}_{1.4}\text{Ti}_4$  و  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14}\text{Ti}_4$

شکل ۲۲، تصویر High – resolution TEM نمونه  $\text{Nd}_{7.5}\text{Fe}_{75.5}\text{B}_{12}\text{C}_1\text{Ti}_4$  آنیل شده را نشان می دهد. باید توجه شود که مناطقی که دارای مرزدانه های ضخیمی هستند یک استثنا هستند و ساختار نشان داده شده در شکل ۲۲ معرف مرز دانه های اکثر ساختار نمی باشد چون این ساختارها بسیار ظریف هستند و آنالیز ساختاری آنها حتی با TEM نیز مشکل می باشد، حاشیه هایی که در فاز دانه ای در شکل ۲۲ مشاهده می شوند شامل  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  هستند در حالیکه آنهایی که در فازهای بین دانه ای هستند شامل  $\text{Fe}_3\text{B}$  اند و در شکل های (b) و (c) نشان داده شده اند. تصاویر TEM با زاویه های شیب دار متفاوتی گرفته شده اند و حاشیه دانه هایی را نشان می دهد که به صفحات (110), (111), (101)  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  در فاز اصلی و صفحات (010) (001), (110), تتراگونال  $\text{Fe}_3\text{B}$  در فاز مرزدانه ای نسبت داده می شوند [4].



شکل ۲۲: تصویر High – resolution TEM نمونه  $\text{Nd}_{7.5}\text{Fe}_{75.5}\text{B}_{12}\text{C}_1\text{Ti}_4$  آنیل شده

نتایج آنالیز نانو پرتو EDS نسبت غلظت Fe و Nd در پنج نقطه نشان داده شده در شکل 22b در جدول ۶ آمده است. اندازه پرتو 2nm و قطر تقریبی نقطه تهیج شده 3-4nm است. نتایج نشان می دهد که دانه های شماره ۳ و ۵  $Nd_2Fe_{14}B$  هستند در حالیکه دانه های شماره ۱، ۲ و ۴ فقیر از Nd هستند بنابراین Fe-B می باشند [4].

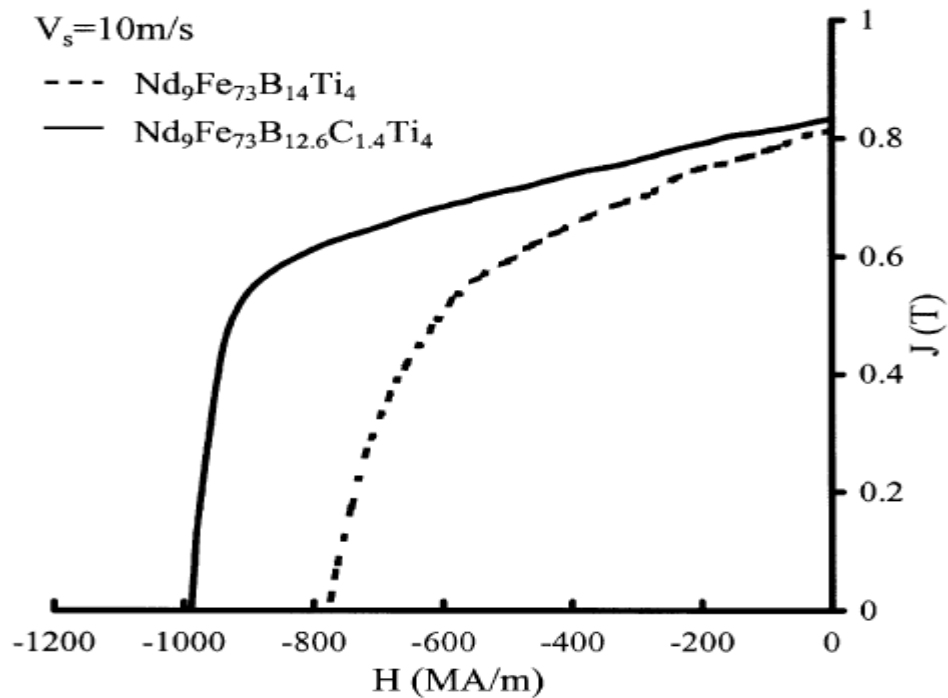
جدول ۶: نسبت غلظت Fe و Nd بدست آمده با آنالیز نانو پرتو EDS

Element	Position				
	1	2	3	4	5
Fe	95.44	98.96	90.40	93.42	89.45
Nd	4.56	1.04	9.60	6.58	10.55

خواص مغناطیسی آلیاژهای  $Nd_9Fe_{73}B_{14}Ti_4$  و  $Nd_9Fe_{73}B_{12.6}C_{1.4}Ti_4$  ,  $Nd_7Fe_{76}B_{12}C_1Ti_4$  در جدول ۷ آمده است. منحنی مغناطیس زدایی  $Nd_9Fe_{73}B_{14}Ti_4$  و  $Nd_9Fe_{73}B_{12.6}C_{1.4}Ti_4$  کونچ شده در  $V_s=10m/s$  و آنیل شده در شکل ۲۳ مقایسه شده اند. دانسیته پولک های نانو کریستالی توسط روش ارشمیدس  $7.37 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  اندازه گیری شده اند. ساختار ریز شده آلیاژ حاوی C دلیل بهبود خواص مغناطیس معرفی شده است. خواص مغناطیسی این مواد با خواص مغناطیسی های ایزوتروپیک Nd-Fe-B که بر پایه استکیومتری  $Nd_2Fe_{14}B$  قابل مقایسه هستند. خواص مغناطیسی مغناطیس های نانو کامپوزیتی پایه Nd-Fe-B-Ti-C در خور تغییرات ترکیبی ناچیزی هستند، که با جزئیات بعدا بحث خواهد شد [4].

جدول ۷: خواص مغناطیسی آلیاژهای  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14}\text{Ti}_4$  و  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{12.6}\text{C}_{1.4}\text{Ti}_4$  ,  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{76}\text{B}_{12}\text{C}_1\text{Ti}_4$

Composition	$(BH)_{\max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )	$B_r$ (mT)	$H_{cJ}$ (kA/m)
$\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14}\text{Ti}_4$	103	811	787
$\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{12.6}\text{C}_{1.4}\text{Ti}_4$	117	832	990
$\text{Nd}_7\text{Fe}_{76}\text{B}_{12}\text{C}_1\text{Ti}_4$	120	886	626



شکل ۲۳: منحنی مغناطیس زدایی  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14}\text{Ti}_4$  و  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{12.6}\text{C}_{1.4}\text{Ti}_4$  کونچ شده در  $V_s=10\text{m/s}$  و آنیل شده

### ۳-۵ تاثیر افزودن Ti بروی سرعت تشکیل فازها در حین انجماد

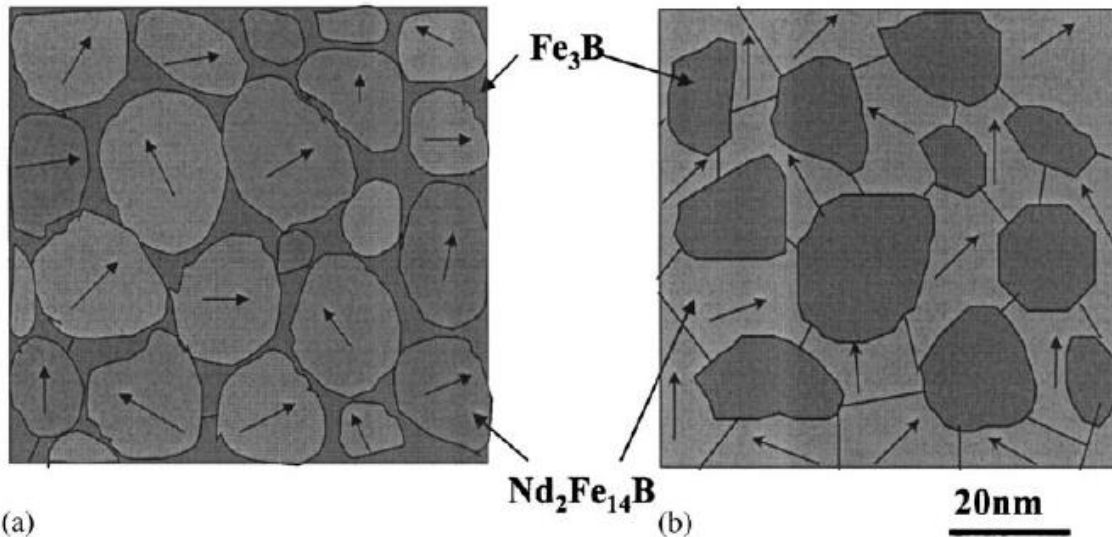
بررسی های ترکیبی در این مقاله نزدیک نقطه تلاقی دو خط بین  $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  و Fe قرار گرفته، که یک حالت تعادلی است و بین  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  یا  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  است، که یک حالت نیمه پایدار است. برای



پیچیده تر کردن این حالت، یک فاز نیمه پایدار  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$  وجود دارد که از مواد اولیه آمورف و در دماهای نسبتاً پایین قبل از کریستالیزاسیون شکل می گیرد. اگر انجماد به اندازه کافی آرام باشد تا اجازه دهد انجماد تعادلی سیستم سه گانه  $\text{Nd-Fe-B}$  رخ دهد آنگاه  $\gamma\text{-Fe}$  اولیه شکل می گیرد و رشد دندریتی آن توسط انجماد یوتکتیکی مذاب باقی مانده دنبال می شود تا  $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  و  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  در دمای  $1363^\circ\text{K}$  تشکیل شود. اگر مذاب به سرعت سرد شود، واکنش یوتکتیک  $L \rightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$  از لحاظ سینتیکی نامطلوب خواهد بود و طبق قاعده کلی، مذاب باقی مانده به دو حالت متبلور می شود یا  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$  و یا ترکیبی از فازهای نیمه پایدار  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  و  $\text{Fe}_x\text{B}$ . با این حال، تشکیل مستقیم  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$  از مذاب گزارش نشده است که نشان می دهد تشکیل ترکیب  $\text{Fe-B/Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  در دماهای بالا از لحاظ سینتیکی مطلوب است. از طرف دیگر، تشکیل مستقیم  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  از فاز اولیه ممکن است از مذاب فوق تبرید شده رخ دهد، که هنگام رشد  $\text{Nd}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$  از  $\text{B}$  و  $\text{Fe}$  غنی می شود و می تواند به فازهای نیمه پایدار  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  و  $\text{Fe}_3\text{B}$  متبلور شود. در شرایط سرد کردنی که در این مقاله مطالعه شده است، بدون افزودن  $\text{Ti}$  از تشکیل فاز اولیه  $\gamma\text{-Fe}$  در سیستم سه گانه نمی توان جلوگیری کرد [4].

افزودن  $\text{Ti}$  به وضوح از رشد  $\gamma\text{-Fe}$  جلوگیری می کند، و در نتیجه  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  به طور مستقیم از مذاب فوق تبرید متبلور می شود. از رشد کریستال ها به استثناء  $\text{B}$  اضافی،  $\text{Fe}$ ،  $\text{Ti}$  در داخل مذاب باقی مانده و کریستال های پیوسته جلوگیری می شود. مذاب باقی مانده به نواحی بین دانه ای فیلم مانند یا محل تلاقی دانه ها فشرده می شود و در آنجا منجمد می گردد تا فاز فرو مغناطیس  $\text{Fe-Ti-B}$  شکل گیرد. بنابراین یک ساختار کامپوزیتی نانو سایز شکل می گیرد. میکرو ساختار مغناطیس های نانو کامپوزیتی  $\text{Nd-Fe-B-Ti-C}$  را می توان طبق شکل 24a نشان داد. نانو کامپوزیت های  $\text{Fe}_3\text{B/Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  قبلی توسط کریستالیزاسیون مواد اولیه آمورف بدست می آید. در فرایند

کریستالیزاسیون ابتدا  $\text{Fe}_3\text{B}$  متبلور می شود و بعد فازهای آمورف باقی مانده در دماهای کمی بالاتر (10-20°k) به طور پلی مورفیک به  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  متبلور می شوند. بنابراین میکروساختار شکل گرفته را می توان همانند شکل 24b نشان داد، که فاز مغناطیسی نرم  $\text{Fe}_3\text{B}$  در مورفولوژی به صورت دانه ای شکل می گیرد. برای اثر بهتر همان مغناطیس در فاز مغناطیسی نرم توسط تغییر کوپلینگ با یک فاز سخت، ساختار نشان داده شده در شکل 24a بهتر از شکل 24b است. و بنابراین برای بدست آوردن خواص مغناطیسی سخت خوب مناسب تر است [4].



شکل 24: شماتیکی از ساختار نانو کامپوزیت های بدست آمده در این مقاله (a) و مغناطیس های  $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  قبلی (b).

### ۳-۶ تاثیر افزایش Ti روی خواص مغناطیسی

مقدار  $B_r$  بدست آمده در این مقاله حضور یک فاز فرومغناطیس با یک خاصیت مغناطیس اشباع را نشان می دهد که باید قابل مقایسه با  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  به عنوان یک جزء مغناطیس باشد. مقدار Nd در مغناطیس ها تقریباً باعث بوجود آمدن ۷۶٪ مولی  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  می شود البته اگر فاز دیگری که حاوی

Nd است در کنار این فاز موجود نباشد، تقریباً ۲۴٪ حجمی برای فاز مرزدانه ای فرومغناطیس باقی می ماند. در مواد غیر بلوری، این مقدار کسر حجمی فاز مرز دانه ای منطقی است. با برداشتن ۲۰nm به عنوتن قطر متوس دانه و ۲۴٪ به عنوان کسر حجمی مرزدانه ای، ضخامت فاز مرز دانه ای تقریباً 2nm تخمین زده شده است. بنابراین، نبود اثر واضح از حضور یک فاز ثانویه در الگوی XRD تعجب آور نیست حتی اگر آن ماده کریستالی باشد [4].

مهمتر از آن، مورفولوژی پوسته ای مانند فاز مرزدانه ای فرومغناطیس برای مبادله جفت ما بین دانه های Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B و ممان های فاز مرزدانه ای مغناطیس سخت Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B مناسب می باشد. زمانی که جفت شدن فرو مغناطیس، عکس العمل مغناطیس استاتیکی را تحت تاثیر قرار می دهد مقیاس طولی توسط مبادله طول مربوطه تعریف می شود  $L_{e\alpha}=(A/\mu_0 M_S^2)^{1/2}$  که برای اکثر مواد مغناطیسی نرم 2nm است. در حالی که A سفتی مبادله و M<sub>S</sub> ممان مغناطیسی اشباع است. چون ضخامت فاز مرزدانه ای تقریباً با طول مبادله یکسان تخمین زده شده ، بر همکنش های مبادله بر بر همکنش های مغناطیسی چیره می شود. بر همکنش های مبادله از راه بسیار باریک اند، بنابراین فازهای بین دانه ای فرو مغناطیس بین دانه های مغناطیسی سخت و در یک جفت شدن قوی حاصل می شوند که باعث تقویت پدیده افزایش مغناطیس پس ماند می شود و در نتیجه coericivity و پسماند مغناطیس زیاد و غیر منتظره ای برای مواد نانو کامپوزیت در این مقاله بدست می آید [4].

### ۷-۳ تاثیر افزودن کربن

اثر افزودن کربن ممانعت از تشکیل TiB<sub>2</sub> و ریز شدن دانه ها می باشد که در آن نیز باعث افزایش h<sub>CI</sub> می شود. ممانعت از تشکیل TiB<sub>2</sub> توسط افزودن C در نوارهای آلیاژ Nd-Fe-B-Ti انجماد سریع شده در دیگرام فازی شبه دوتایی TiB<sub>2</sub>-TiC منطقی می باشد که وجود یک کاهش شدید نقطه

ذوب را نشان می دهد. چون واکنش های شیمیایی بین Ti و B یا C قوی می باشد، مشخصه های سیستم شبه دوتایی ممکن است حتی در آلیاژهای چند ترکیبی غنی از Fe Nd-Fe-B-Ti-C نیز مشاهده می شود. Branagan و McCullum قابلیت انحلال Ti و C را در سیستم  $Nd_2Fe_{14}B$  مطالعه کردند و مشاهده کردند که افزودن مقدار مساوی از Ti و C یعنی افزودن TiC به استکیومتری  $Nd_2Fe_{14}B$  باعث شکل گیری TiC و  $Nd_2Fe_{14}B$  به عنوان پایدارترین فازها شده و  $TiB_2$  تشکیل نمی شود [4].

با توجه به نتایج این مقاله با این حال تشکیل TiC به همراه کاهش شدید خواص مغناطیسی می باشد. بهترین خواص مغناطیسی در ترکیبی حاصل می شود که TiC و  $TiB_2$  مشاهده نشده باشند و میکروساختار ریز و هموزن باشد. نبود  $TiB_2$  یا TiC به این دلیل مفید است که  $TiB_2$  یا TiC در مراحل اولیه انجماد سریع شروع به رشد می کنند، Ti در مذاب اطراف کریستال های  $TiB_2$  یا TiC کم می شود. که باعث می شود نتایج حاصل از آلیاژ سازی Ti که ممانعت از تشکیل Fe اولیه است، قابل بررسی نباشد. بنابراین اثرات مفید افزودن C در سیستم Nd-Fe-B-Ti در صنعت تولید و استفاده از این نوع مواد مغناطیسی نانو کریستالی قابل قبول است [4].

## ۸-۳ نتیجه

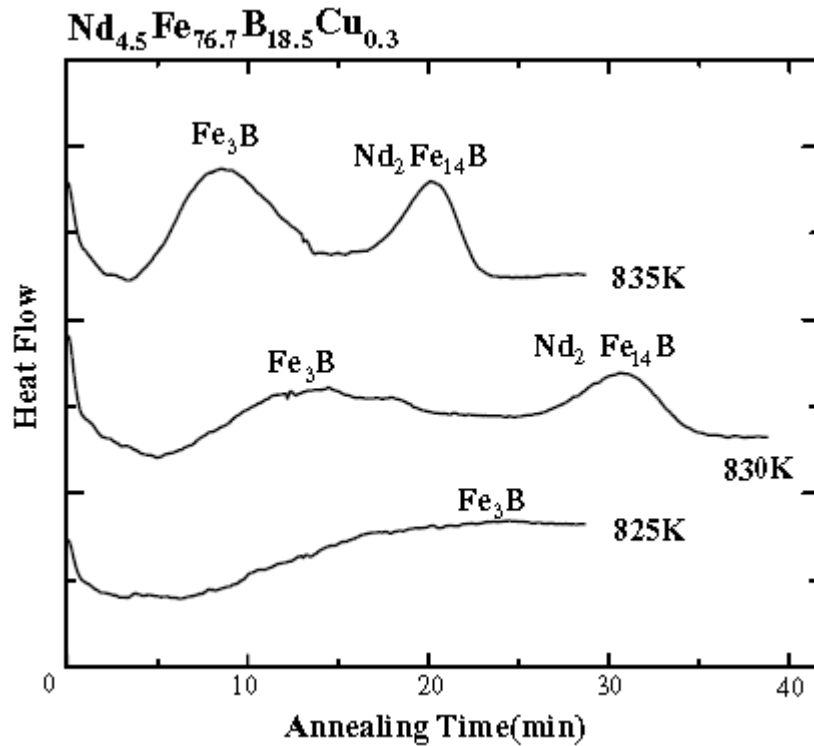
اثرات افزودن C و Ti روی ساختار و خواص مغناطیسی مغناطیس های نانو کامپوزیت  $Fe_xB/Nd_2Fe_{14}B$  در محدوده ترکیبی غنی از B و فقیر از Nd بررسی شده است. افزودن Ti از تشکیل Fe اولیه ممانعت کرده و باعث تشکیل  $Nd_2Fe_{14}B$  اولیه و برید های آهن فرو مغناطیس می شود. افزودن C در ریز کردن دانه ها و ممانعت از تشکیل  $TiB_2$  نا مطلوب و ریز کردن ساختار موثر می باشد، که باعث بهبود خواص مغناطیسی می شود. تنظیمات ترکیبی باعث تولید یک سری از

مغناطیس های نانوکامپوزیتی ایزوتروپیک از نوع  $Fe_xB/Nd_2Fe_{14}B$  می شود که خواص مغناطیسی آنها قابل مقایسه با مغناطیس های melt – spun ایزوتروپیک تقریبا تک فاز در محدوده ترکیبی  $Nd < 10at\%$  و  $B > 10at\%$  است [4].

### ۹-۳ اثر میکرو آلیاژ $Cr, Zr, Cu$ روی رفتار کریستالیزاسیون

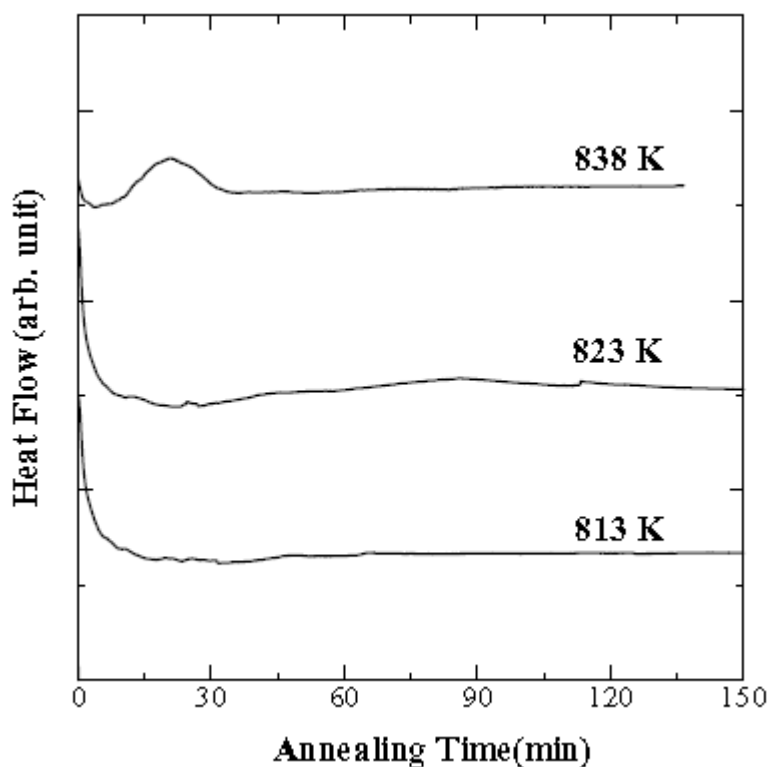
از میان عناصر گوناگونی که برای توسعه ویژگی های مغناطیسی نانو کامپوزیتهای پایه  $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$  آزموده شده اند.  $Cr$  مهمترین عنصر برای بالا بردن coercivity ذاتی  $H_{CJ}$  است. بر طبق یک آنالیز (atom – probe analysis) توسط سانو و همکارانش  $Cr$  در فاز  $Fe_3B$  پراکنده شده است و این فاز را پایدار می کند. سوزوکی و همکارانش گزارش کردند که  $Cr$  یک اثر عمده روی سنیتیک تشکیل و تجزیه فاز دارد و یک مسیر واکنش باز می کند تا کامپوزیت  $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$  به عنوان یک ساختار میانی کم پایدار به جای ترکیب  $Fe_3B/Nd_2Fe_{23}B_3$  تشکیل شود [5].

مس نیز یک اثر سنیتیک کریستالیزاسیون  $Fe_3B$  دارد. شکل ۲۵ ترسیم آنالیز کالریمتری هم دما روی  $Nd_{4/5}Fe_{76/7}B_{18/5}Cu_{0.3}$  را نشان می دهد. دو مرحله رفتار کریستالیزاسیون به طور آشکار دیده می شود. زمان کمون یا نهفتگی (incubation Time) برای  $Fe_3B$  عمدتا در مقایسه با  $Nd_{4/5}Fe_{77}B_{18/5}$  کوتاه شده است (شکل ۲۶) این مورد توجه است که دمای کریستالیزاسیون  $Nd_2Fe_{14}B$  نیز توسط مقادیر کم  $Cu$  به طور عمده کاهش می یابد [5].



شکل ۲۵: آنالیز کالریمتری هم دما روی یک نوارآمورف  $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.7}\text{B}_{18.5}\text{Cu}_{0.3}$

مطالعه گذشته کوئینچ کند آلیاژهای پایه  $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$  نشان می دهد که مغناطیسهای نانو کامپوزیت بخوبی کوئینچ شده با یک مقادیر بزرگتر  $V_s$  در آلیاژهای دارای مقادیر کم یک عنصر مثل  $\text{Cu, Co, Cr}$  در مقایسه با  $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$  سه تایی می توانند بدست آیند. این نشان میدهد که نوکهای منحنی های TTT توسط آلیاژی کردن با این عناصر به سمت زمان کوتاه منتقل شده است [5].



شکل ۲۶: آنالیز کالریمتری هم دما روی یک نوار آمورف  $Nd_{4/5}Fe_{77}B_{18/5}$

نانوپیم  $Fe_{23}B_6$  را پایدار می کند و مانع تشکیل  $Nd_2Fe_{23}B_3$  می شود که در مرحله نزدیک کریستالیزاسیون با  $Fe_3B$  ظاهر می شود.  $Fe_{23}B_6$  برای داشتن خاصیت مغناطیسی نسبتا بالا از  $1/7T$  دمای اتاق گزارش شده است و بنابراین قابل ملاحظه است. در  $Nd_{4.5}Fe_{76/5}Nb_{0/5}B_{18/5}$  فاز  $Fe_{23}B_6$  به همراه  $Fe_3B$  و  $Nd_2Fe_{14}B$  در محصول نهایی وجود دارد [5].

محققان گزارش کردند که  $Fe_{23}B_6$  به عنوان یک فاز اولیه میانی تشکیل می شود که به  $Nd_2Fe_{14}B$  در  $Fe_3B$  در آلیاژهای  $Nd_{3/8}Fe_{77/2}B_{19}$  و  $Nd_{3/8}Fe_{73/3}B_{18}Si_{3.9}$  در سرعت حرارت دهی کند  $0.0139k/s$  ( $50k/h$ ) تجزیه شد. این در آلیاژهایی که در این مقاله مطالعه شدند، مشاهده نشد [5].

زیرکونیوم نیز در اصلاح سایز های دانه در نانو کامپوزیتهای  $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$  موثر است [5].

افزودن ۰,۱ - ۰,۵ از Zr ، دمای کریستالیزاسیون بویژه  $Nd_2Fe_{14}B$  را افزایش می دهد. اثر آن از Nb بزرگتر است. ping و همکارانش پروسه کریستالیزاسیون نانوکامپوزیتهای پایه  $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$  میکرو آلیاژی شده با مقادیر کم Nb,cu را آنالیز کردند. بر طبق آنالیز آنها بر اساس مشاهدات (3DAP) مس کلاستر های سایز نانومتر تشکیل می دهد، که Nd نیز بخاطر میل ترکیبی بین Nd,Cu در کلاستر متراکم شده است. اطراف هر کلاستر یک منطقه تهی شده از Nd و اشباع از Fe و B تشکیل می شود که به عنوان مکانهای جوانه زنی برای فاز کریستالی اولیه  $Fe_3B$  به کار می رود[5].

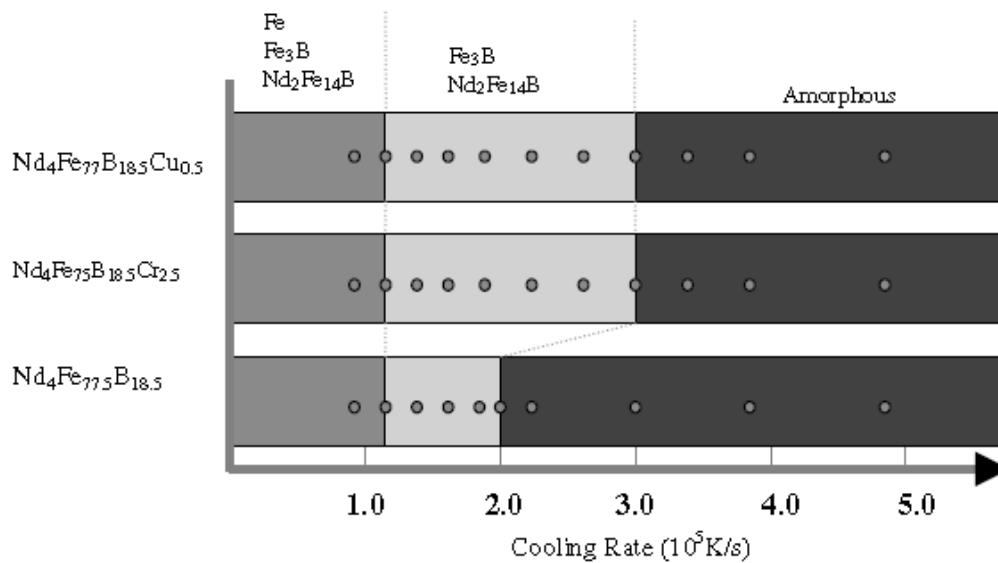
این دلیل که چرا افزودن Cu عمدتاً دمای کریستالیزاسیون  $Nd_2Fe_{14}B$  را کاهش می دهد نیز می تواند ترکیبی compositional باشد. به عنوان مثال Nd در کلاستر Cu در مرحله اولیه از لحاظ شیمیایی برای جوانه زنی  $Nd_2Fe_{14}B$  در مرحله نهایی مورد توجه است. Cu واقعا در  $Nd_2Fe_{14}B$  حل شده است در حالیکه Nb در  $Fe_{23}B$  در مغناطیس کاملاً کریستالی شده پراکنده شده بود. در مرحله اولیه کریستالیزاسیون Nb از ذرات  $Fe_3B$  پس زده شده است. بنابراین باور بر این است که Nb با به تاخیر انداختن رشد دانه  $Fe_3B$  ، سایز دانه را اصلاح می کند[5].

بر طبق یک آنالیز 3DAP اخیر مغناطیسهایی که Cu,Zr افزوده شده اند از  $Fe_3B$  پس زده شده است و بنابراین از رشد دانه این فاز جلوگیری می کند. Zr در طول مرز دانه های بین  $Fe_3B$  و  $Nd_2Fe_{14}B$  در مرحله کاملاً کریستالی شده متمرکز می شود[5].

اثرات میکرو آلیاژکننده های Cu, cr بر حسب دیاگرامهای CCT می تواند توضیح داده شود. اندازه گیری معتبر دمای برجستگی با استفاده از مدل جوانه زنی هموزن امکان پذیر نیست زیرا فقدان اطلاعات وابستگی دمایی ویسکوزیته در آلیاژهای پایه  $Nd_4Fe_{77/5}B_{18/5}$  در مرحله مایع فوق سرد شده وجود دارد. در مقاله قبلی نویسنده ها یک مدل مفهومی دیاگرام TTT برای واکنش کریستالیزاسیون

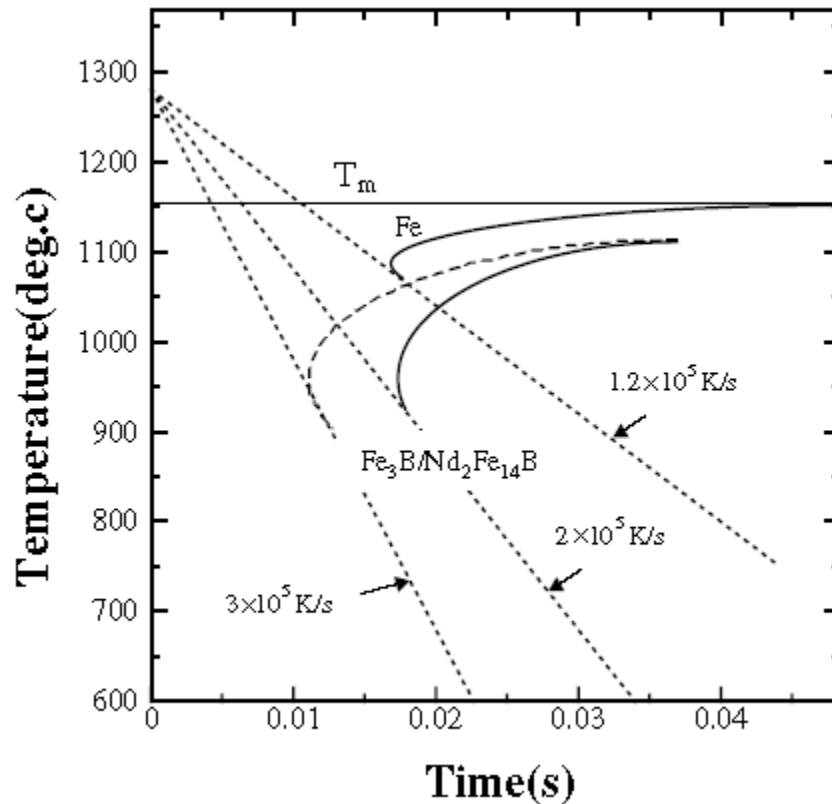


در آلیاژ آمورف  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77/5}\text{B}_{18/5}$ ، بر اساس زمان کمون یا نهفتگی و سرعت حرارت‌دهی وابسته به دمای کریستالیزاسیون پیشنهاد دادند. توسعه کار قبلی اطلاعات خلاصه شده در شکل ۲۷ می‌تواند به صورت دیاگرام CCT در شکل ۲۸ نشان داده شود. موقعیت برجستگی یا دماغه اگر چه دمای آن مشخص نیست با افزودن  $\text{Cu}, \text{Cr}$  زمانهای کوتاهتری در حد چند ده میلی ثانیه به جلو شیفت می‌یابد. این افزودنی‌ها به نظر می‌رسد بهر حال اثرات کمی روی کینتیک تشکیل دارد [6].



شکل ۲۷: ارتباط بین فازهای تشکیل شده در نوار و سرعت سردکردن برای  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{75}\text{B}_{18.5}\text{Cr}_{2.5}$ ،  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$

،  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}\text{Cu}_{0.5}$ .



شکل ۲۸: یک مدل دیاگرام CCT برای  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{18/5}\text{Cu}_{0.5}$ ،  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{75}\text{B}_{18/5}\text{Cr}_{2.5}$ ،  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77/5}\text{B}_{18/5}$

دیاگرام TTT تئوری برای آلیاژ Nd-Fe-B توسط Jha و دیگران محاسبه شده است. سرعت سرد کردن بحرانی برای شیشه ای شدن تا حدود  $4 \times 10^4$  k/s برای جوانه زنی هموزن اندازه گیری شد. سرعت های سرد کردن تجربی بدست آمده حدود یک برابر بزرگتر از این مقدار هستند. پیش بینی می شود که جوانه زنی واقعا هتروژن است. در نوع پروسه نوع ۲، cu شاخه های غنی از Nd, Cu زیر دمای کریستالیزاسیون تشکیل می دهد. کنتیک کریستالیزاسیون را تسریع می کنند. بنابراین نقش Cu در مکانیزم اصلاح نانو ساختار در پروسه نوع ۲، کاملا متفاوت از پوسه نوع ۱ است. احتمالاً Cu باید از منطقه ای که  $\text{Fe}_3\text{B}$  جوانه می زند خارج شود، و بنابراین کنتیک تشکیل زیر ساختار بهینه به تاخیر

می افتد. به عبارت دیگر  $Cr$  در  $Fe_3B$  پراکنده می شود. وقتی که پروسه نوع ۲ به کار می رود. این تمایل به تفکیک یکی از دلایلی است که چرا ترکیب  $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$  در یک محدوده غلظت مقدم است، که اگر  $Cr$  حاضر نباشد بیشتر از یک فاز آمورف در این ترکیب کریستالیزه نمی شود. یک ساختار منشور مانند با محدوده متوسط (MRS) در آلیاژهای آمورف  $Nd_{4/5}Fe_{77}B_{18/5}$  انجماد سریع دیده شده است. مثل یک MRS به عنوان جوانه برای کریستالیزاسیون  $Fe_3B$  به کار می رود. پیش بینی می شود که  $Cr$ ، MRSهای مشابه را در مایع فوق سرد شده پایدار می کند. و جوانه زنی  $Fe_3B$  در آلیاژ  $Cr$  اضافه شده، را تسریع می کند [6].

آهن ربای دائمی نانو کامپوزیت نوع  $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$  اخیرا در یک مقیاس صنعتی توسط پروسه نوع ۲ به عنوان یک قطعه مغناطیسی سخت برای آهن رباهای بهم پیوسته درزینی، مخصوصا آهن رباهای قالب گیری تزریقی تولید شده اند [6].

مطالعه حاضر نشان می دهد که این مواد سرعتهای سرد کردن بحرانی نسبتا پایین برای شیشه سازی دارند. این مطلب نشان می دهد که آلیاژهای آمورف استفاده شده به عنوان ماده اولیه در پروسه نوع ۲ می توانند با یک ظرفیت نسبتا بزرگ در مقایسه با آهن رباهای انجماد سریع نوع  $Nd_2Fe_{14}B$  تقریبا تک فاز معمولی تولید شوند. به عنوان مثال، می تواند چندین برابر بزرگتر از ظرفیت قابل انجام در یک پروسه melt – spinning معمولی باشد. برای هدف پیشرفت ویژگی های مغناطیسی عناصر میکرو آلیاژی گوناگون مورد استفاده قرار گرفته اند. جدا از  $Cu, Cr$  مورد بحث در این مطالعه، فلزات دیر گداز مثل  $Zr, Nb$  با اثرات قوی روی رفتار کریستالیزاسیون و ویژگی های مغناطیسی نانو کامپوزیت نوع  $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$  گزارش شده اند. اثر این افزودنی ها روی کنیتیک رشد و کریستالیزاسیون در پروسه انجماد سریع مطمئنا موضوع جالبی جهت تحقیق می باشد [6].

مطالعه حاضر نشان می دهد که ممکن است اثرات مستقیم افزودنی های حل شده و سرعت سرد کردن بحرانی برای تشکیل ساختار نانوکامپوزیت مثلا در یک ماده نوع  $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  برای اولین بار مربوط باشد. پروسه مستقیم نوع یک آهن ربای دائمی نانو کامپوزیت یک پروسه مطلوب صنعتی به دلیل سادگی آن است. باید تاکید شود که محدوده سرعت سرد کردن که  $\text{coercivity}$  عالی می دهد با افزودن مقدار کمی از Cr بدست آمد. در واقع حتی غلظت کمی از حل شده هایی مثل Cr, Cu اثر زیادی روی کنتیک کریستالیزاسیون و رشد فازهای تشکیل دهنده در نانو کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  دارد که امکان کاربرد صنعتی پروسه کردن این نوع مواد را فراهم می کند [6].

## فصل چهارم: رفتار کریستالیزاسیون و انجماد نانو کامپوزیتهای مغناطیس دائم

### پایه $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$

#### ۴-۱ مقدمه

مغناطیسهای دائم نانو کامپوزیت شامل دانه های ریز  $Fe_3B$  مغناطیسی نرم و فازهای  $Nd_2Fe_{14}B$  مغناطیسی سخت هستند. موادی که از آلیاژهای آمورف تولید شده بودند توسط تکنیک - melt spinning تک غلطک آماده شدند. در طول یک روش عملیات حرارتی بعدی آلیاژهای آمورف در یک نانو کامپوزیت تشکیل شده از  $Fe_3B$  کم ثبات و فاز  $Nd_2Fe_{14}B$  مغناطیسی سخت با یک مقدار کمی از  $Fe-\alpha$  متبلور شدند. نویسندگان حاضر گزارش دادند که ویژگیهای سخت مغناطیسی نانو کامپوزیتهای  $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$  بطور عمده توسط اصلاح ترکیب آلیاژ با افزودنی هایی مثل Cr, Dy, Co, Ga توسعه می یابد. آنها همچنین نشان دادند که این نوع مواد یک گزینه خوب برای یک ترکیب مغناطیسی سخت از مغناطیسهای دائمی باند رزینی resin - bonded permanent است. یکی از ویژگی های مهم تکنیکی مربوط به پروسه کردن این نوع از آلیاژهای مغناطیسی دائم توانایی بالای آنها برای تشکیل فاز آمورف است. در واقع فاز آمورف توسط پروسه melt - spinning با یک سرعت زیر لایه پایین در محدوده کمی m/s برای  $Nd_4Fe_{77/5}B_{18/5}$  می تواند به دست آید. این بطور عمده کمتر از  $V_s$  حدود 40m/s مورد نیاز برای آماده سازی فاز آمورف در آلیاژهای Nd-Fe-B ترکیبات نزدیک به استوکیومتری  $Nd_2Fe_{14}B$  می باشد. به عبارت دیگر، سرعت سرد کردن بحرانی برای تشکیل شیشه برای مذاب  $Nd_4Fe_{77/5}B_{18/5}$  نسبتا کم است. رفتار تحول دما - زمان (TTT) برای کریستالیزاسیون چنین آلیاژهایی می تواند توسط چندین تکنیک مثل رفتار تحول سرد کردن پیوسته (CCT)، آنالیز (DSC)، رفتار تحول حرارت دهی پیوسته (CHT) و ... مطالعه شود [5].

اطلاعات جزئی این افزودنیها روی رفتار کریستالیزاسیون برای طراحی ترکیب آلیاژ چند جزئی به کار رفته است. به عنوان مثال، پیشرفتهای اخیر مغناطیسههای نانو کامپوزیت پایه  $Nd_{4/5}Fe_{77}B_{18/5}$  high coercivity در این مقاله بیان شده است [5].

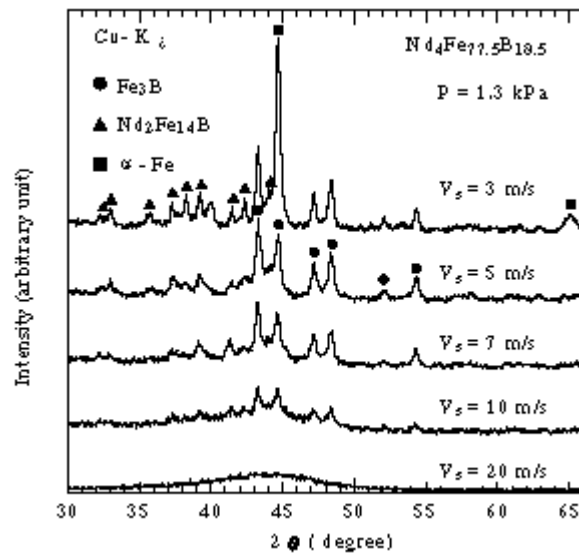
آلیاژهای مهم ترکیبات ویژه بوسیله ذوب کردن تحت یک اتمسفر Ar از فلزات با خلوص بالا تهیه شدند. مقداری از آلیاژهای مادر در معرض ذوب کردن القایی و بعد انجماد سریع بوسیله تکنیک melt spinning – تک غلطک بودند. چندین مرحله از پروسه انجماد سریع بوسیله یک سیستم آنالیز گرمایزادون قرمز با استفاده از یک دوربین ویدئو دیجیتال مادون قرمز مشاهده شدند، که قادر به محاسبه سرعت سرد کردن ریبونهای انجماد سریع شده در نزدیکی چرخهای کوئینچ می باشند. آلیاژها با پراش اشعه x و آنالیز DSC مورد بررسی قرار گرفته اند [5].

## ۲-۴ انجماد سریع $Nd_{4/5}Fe_{77.5}B_{18/5}$

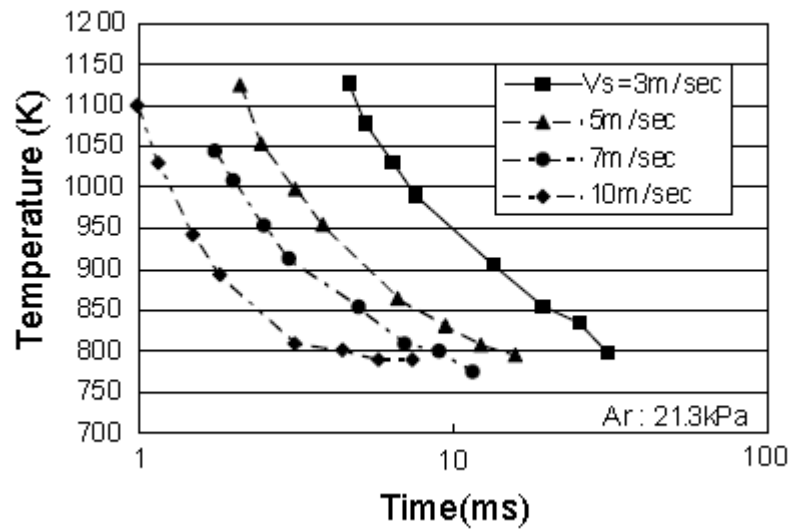
وابستگی فازهای ظاهر شده در نوارهای پیچیده (as – spun ribbon)  $Nd_{4/5}Fe_{77.5}B_{18/5}$  به سرعت سطح چرخ (vs) برای مورد فشار حدود 1/3 kpa آرگون بوسیله XRD آزمایش شده است. و در شکل 29 نشان داده شده است. برای یک Vs کوچک 3m/s  $\alpha$ -Fe طبق شکل 1 آشکار است که اعتقاد بر این است که به صورت  $\gamma$ -Fe دندریتی تشکیل می شود و برای خواص مغناطیسی سخت برای سرعت کوئینچ بهینه بدست آمده در  $V_s=5m/s$  ، یک ساختار نانو کامپوزیت  $Nd_2Fe_{14}B$  ،  $Fe_3B$  بدست آمده است. با افزایش سرعت کوئینچ،  $Nd_2Fe_{14}B$  مغناطیسی سخت از تصویر XRD ناپدید می شود و پیک های پراش  $Fe_3B$  تنها روی یک پراش زمینه پاک توسط ماتریکس آمورف در نوارهای بدست آمده با  $V_s=7-10m/s$  مشاهده شده اند. مشاهدات بالا پیشنهاد می کند که Rc متناظر با نوک منحنی های TTT برای کریستالیزاسیون  $\gamma$ -Fe ،

با  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ,  $\text{Fe}_3\text{B}$  این ترتیب افزایش می یابد. یک مشاهده پروسه melt – spinning توسط سیستم گرما نمای مادون قرمز اشاره کرد که پروسه انجماد سریع در یک محدوده زمانی بسیار کم میلی ثانیه تکمیل شده است. شکل 30 نشان می دهد که زمان وابسته به دمای یک نوار – melt spinning است [5].

سرعت سرد کردن برای هر سرعت چرخ یک تابع خطی از زمان نیست. شکل 30 بویژه بطور ناگهانی کند می شود وقتی که نوار از چرخ جدا می شود وقتی که  $V_s=10\text{m/s}$  مشهود است. میانگین سرعت های سرد کردن از دمای اولیه مذاب که حدود  $1520\text{k}$  است تا زمانی که نوار از چرخ جدا می شود تا  $4/3, 2/7, 1/9, 0/84$  در واحد  $10^5 \text{ k/s}$  به ترتیب برای سرعت چرخ  $V_s=10, 7, 5, 3 \text{ m/s}$  اندازه گیری شود [5].



شکل ۲۹: شکل‌های پراش X-ray ریونیهای  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$  کوئینچ شده با سرعت‌های چرخ متفاوت

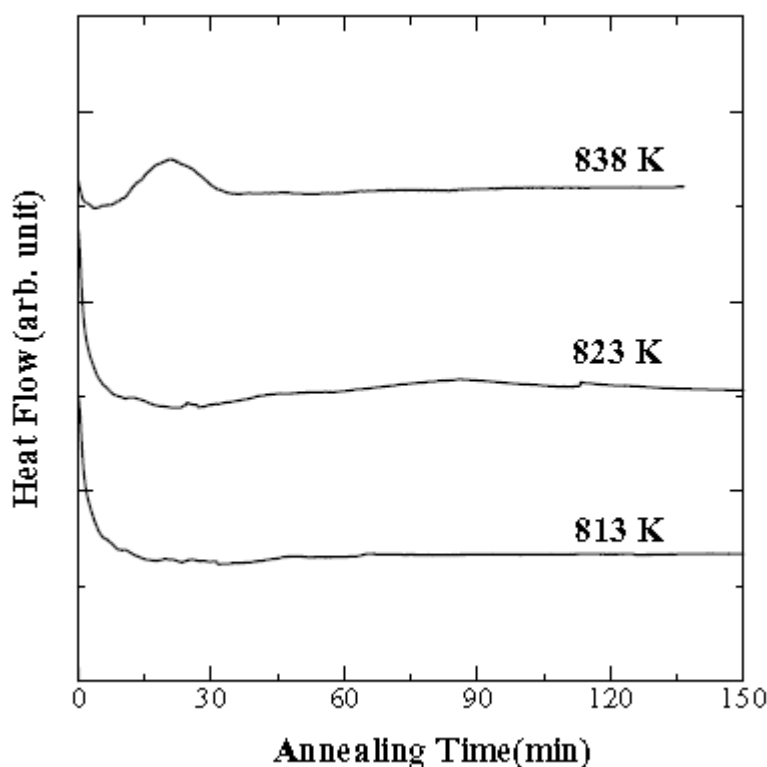


شکل ۳۰: رفتار سرد کردن پیوسته در پروسه melt-spinning در سرعت چرخهای متفاوت

### ۳-۴ رفتار کریستالیزاسیون $Nd_{4/5}Fe_{77}B_{18/5}$ و آلیاژهای مرتبط

انشعاب پایین تر منحنی های TTT می تواند توسط مطالعه رفتار کریستالیزاسیون آلیاژهای آمورف کوئینچ شده بررسی شود. شکل ۳۱ یک نتیجه آنالیز کالریمتری همدمای یک نوار  $Nd_{4/5}Fe_{77}B_{18/5}$  بدست آمده در  $V_s=20m/s$  تحت اتمسفر آرگون 30kpa را نشان می دهد. در 823k فقط یک قسمت گرمازای مبهم بعد از حدود ۶۰ دقیقه شناسایی شده است، جایی که یک پیک متمایز در 838k شروع شده از حدود ۱۵ دقیقه نهفتگی یا کمون (incubation) مشاهده شده است. این پیک در 838k مطابق با کریستالیزاسیون  $Fe_3B$  بر طبق تحقیقات XRD مشاهده شد [5].





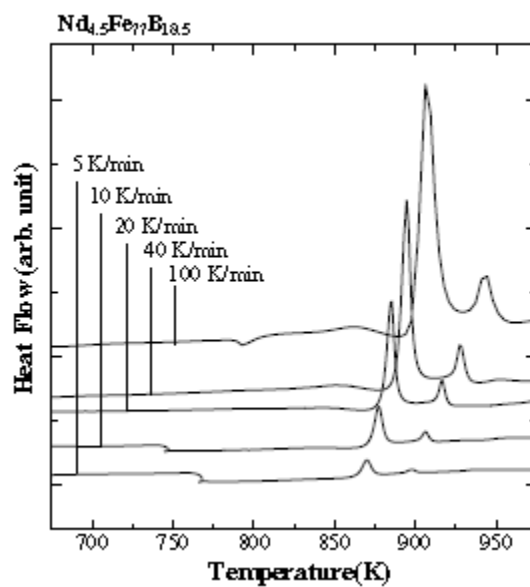
شکل ۳۱: یک نتیجه آنالیز کالریمتری همدمای یک نوار  $Nd_{4/5}Fe_{77}B_{18/5}$

شکل ۳۲ نشان می دهد منحنی های DSC برای  $Nd_{4/5}Fe_{77}B_{18/5}$  آمورف در سرعت های حرارتدهی گوناگون را نشان می دهد. نمونه هایی تا حدود 770k در 40k/min حرارتدهی شده بودند سپس در سرعتهای حرارتدهی پایین تر برای 5, 10, 20k/min حرارتدهی شدند. ممکن است توجه شود که یک دمای استحاله شیشه در حدود 860k وجود دارد که وقتی پیک های کریستالیزاسیون با افزایش سرعت حرارتدهی به دماهای بالاتر انتقال پیدا می کنند، آشکار می شود [5].

بررسی XRD تخمین می زند  $Nd_2Fe_{23}B_3$  در مرحله اولیه کریستالیزاسیون در نمونه های هم دما آنیل شده در 873k, 903k برای ۱۰ دقیقه متبلور می شوند، در صورتی که این در نمونه آنیل شده

در 953k مشاهده نشد. وجود فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$  برای زمانهای آنیل شدن کوتاه نیز توسط سایر گروههای تحقیقاتی گزارش شده است [5].

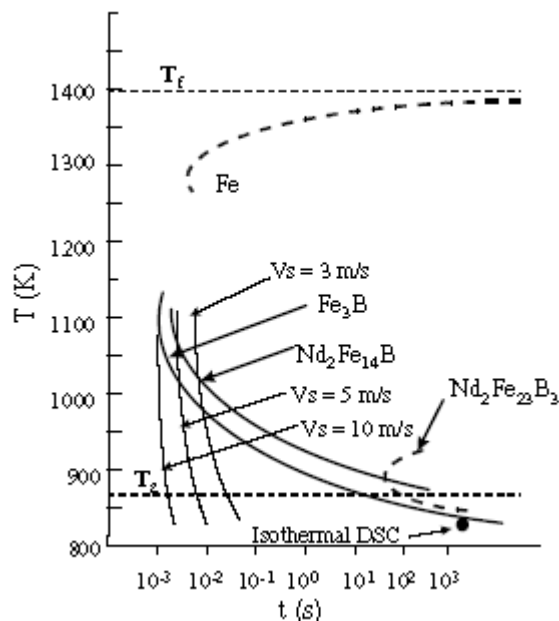
این فاز ترکیب شیمیایی  $\text{Nd}_{8/2}\text{Fe}_{82}\text{B}_{10/7}$  نزدیکتر به ترکیب آلیاژ نسبت به فازهای دیگر دارد و بنابراین به عنوان یک فاز میانه برای یک زمان آنیل شدن کوتاه تشکیل می شود.  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$  واقعا در طول آنیلینگ طولانی دیده نمی شود [5].



شکل ۳۲: منحنی های DSC برای  $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$  آمورف در سرعت های حرارتدهی گوناگون

یک مول دیاگرام TTT برای تشکیل آمورف آلیاژ  $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$  می تواند بر اساس این مشاهدات پیشنهاد شود. اگر چه محاسبه دمای نوک دیاگرام های TTT کامل نشده است. شکل ۳۳ شماتیک دیاگرام TTT برای  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$  را نشان می دهد [5].

برای مقایسه این دیاگرام TTT با منحنی تئوری برای مورد جوانه زنی هموزن. اطلاعات بعدی آنتالپی ذوب ، ویسکوزیته و تبدیل مکان های هسته در سطح رشد مورد نیاز است [5].



شکل ۳۳: شماتیک دیاگرام TTT برای  $Nd_4Fe_{77.5}B_{18.5}$

به هر حال به خاطر وجود چندین فاز کم ثبات میانی، تعبیر تئوری ممکن است درست نباشد. دیاگرام بدست آمده تجربی در فهم آزمایشات عملیات حرارتی به طور عملی مورد استفاده است [5].

## ۴-۴ مغناطیسه‌های دائم نانو کامپوزیت های پیشرفته پایه **Nd-Dy-Fe-B-Cr-Co-Cu-Nb**

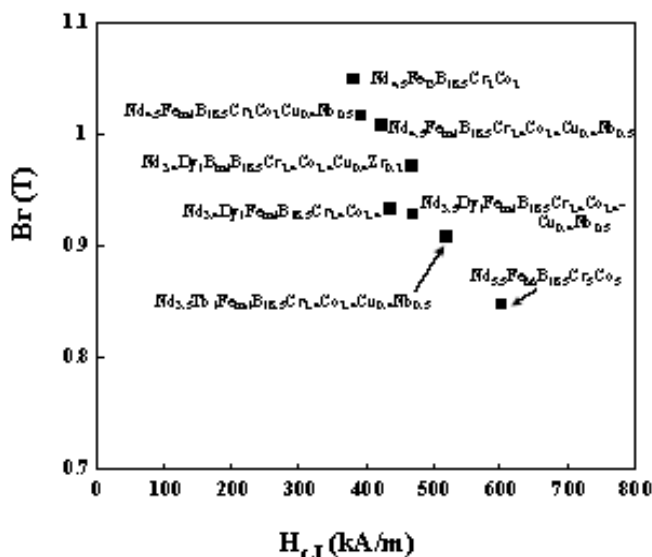
نقطه ضعف بزرگ نانو کامپوزیت های  $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ ،  $coercivity$  پایین آنهاست. برای بدست آوردن  $coercivity$  بالاتر اساساً دو فاکتور وجود دارد. اولین فاکتور کسر فاز مغناطیسی سخت  $Nd_2Fe_{14}B$  است. یک کسر بزرگتر فاز مغناطیسی سخت  $Nd_2Fe_{14}B$  یک  $coercivity$  بالاتر تولید می کند. بهر حال وقتی مقدار  $Nd$  تا حدود ۴/۵٪ افزایش می یابد فاز مغناطیسی نرم نامطلوب  $Nd_2Fe_{23}B_3$  غالب می شود و ویژگی های مغناطیسی سخت را خراب می کند [5].

فاکتور دوم ناهمسانگردی کریستالی شدن مغناطیسی (Magneto crystalline)  $k_1$  فاز مغناطیسی سخت است.  $K_1$  ترکیبات نوع  $Nd_2Fe_{14}B$  می تواند توسط آلیژی کردن با عناصر کم یاب سنگین زمین مثل  $Tb$ ,  $Dy$  توسعه یابد. بهر حال سایز دانه بطور مناسب باید اصلاح شود تا نسبت بین مبادله کوئیلینگ و انرژی ناهمسانگردی کریستالی شدن مغناطیسی در محدوده مناسب داده شده بوسیله محاسبات تئوریک حفظ شود [5].

از نقطه نظر ریز ساختاری عناصر کم یاب سنگین باعث افزایش نا مطلوب دمای کریستالیزاسیون فاز مغناطیسی سخت می شود و به همین دلیل دمای کریستالیزاسیون  $Fe_3B$  اغلب بدون تغییر است. این نامطلوب است زیرا اتفاقات کریستالیزاسیون اغلب باید همزمان انجام شود تا از رشد دانه  $Fe_3B$  جلوگیری شود [5].

اصلاح ترکیبی یک ماده با coercivity نسبتا بالا بر اساس  $Nd-Fe-B-Cr-Co$  حاصل کرده است. مثلا  $Nd_{4/5}Fe_{73}B_{18/5}Cr_2Co_2$  که  $B_r$ ,  $1/05T$ ,  $H_{CJ}$ ,  $378 \text{ kA/m}$ ,  $1.8 \text{ kJ/ms(BH)_{max}}$  را دارد. افزودن همزمان مقادیر کم  $Cu$ ,  $Nd$  به این مواد به طور موفقیت آمیزی برای پیشرفت  $(BH)_{max}$  با یک مقدار ناچیز از دست دادن  $H_{CJ}$  برای بازدهی  $Nd_{4/5}Fe_{72/3}B_{18/5}Cr_2Co_2Cu_{0/2}Nb_{0/5}$  با  $B_r$ ,  $1/10T$ ,  $H_{CJ}$ ,  $336 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{max}$ ,  $123 \text{ kJ/m}^3$  برای استفاده از عناصر کم یاب سنگین زمین، کنترل رفتار کریستالیزاسیون، بویژه  $Nd_2Fe_{14}B$  می تواند توسط تعدیل دوباره مقدار  $Cu$  انجام شود، تا حدی که اثر دمای کریستالیزاسیون  $Nd_2Fe_{14}B$  با اثر عناصر کم یاب سنگین زمین خنثی شود. یک مثال از چنین اصلاحات ترکیباتی برای حصول مغناطیسهایی با coercivity بالاتر  $Nd_{3/5}Dy_1Fe_{71/3}B_{18/5}Cr_{2/4}Co_{2/4}Cu_{0/4}Nb_{0/5}$  است که  $B_r$ ,  $0/93 T$  و  $H_{CJ}$ ,  $463 \text{ kA/m}$  و  $(BH)_{max}$ ,  $100 \text{ kJ/ms}$  است [5].

استفاده کردن از اثر قویتر Zr با جلوگیری از رشد دانه، ویژگی های مغناطیسی بهتر بدست آمده است. در  $(BH)_{max}$  ,  $105 \text{ kJ/m}^3$  , HcJ , که  $\text{Nd}_{3/4} \text{ Dy}_1 \text{Fe}_{71/7} \text{B}_{18/5} \text{Cr}_{2/4} \text{Co}_{2/4} \text{Cu}_{0/4} \text{Zr}_{0/2}$  ( شکل ۳۴ نمودار coercivity بر حسب پس ماند )  $465 \text{ kA/m}$  , Br ,  $0/97T$  را به عنوان خلاصه ای از بررسی ترکیبی بر اساس اطلاعات اثرات ریز آلیاژی  $(V_s, remenence \text{ map})$  کردن روی رفتار کریستالیزاسیون را نشان می دهد [5].



شکل ۳۴: ترکیب و ویژگیهای مغناطیسی نانوکامپوزیت نوع  $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  میکروآلیاژی شده با Cu, Nb, Zr

در نانو کامپوزیتهای پایه  $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  چندین فاز از لحاظ سینتیکی رقابت می کنند و قتیکه آنها از مذاب یا فاز آمورف کریستالیزه می شوند. افزودنی ها برای پیشرفت ویژگی های مغناطیسی استفاده می شوند و مثلا  $\text{Dy}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Cu}, \text{Cr}$  عمدتا سینتیک تشکیل فازهای کم پایدار را تغییر می دهند. روشن شده است که یکی از نقشهای این عناصر کنترل رفتار کریستالیزاسیون و انجماد این نوع مواد است. دیاگرام TTT تجربی، اگر چه کامل نیست، یک وسیله مورد استفاده برای فهم اثرات این

عناصر و طراحی ترکیب و پروسه ساخت مغناطیسه‌های دائمی نانو کامپوزیت چند جزئی است. ویژگی‌های مغناطیسی و ریز ساختار مطلوب را بدست آوریم. با ایستادگی روی فهمیدن علمی مواد، coercivity بالا، نانو کامپوزیتهای پایه  $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$  چند جزئی توسعه پیدا کرده است [5].

## ۴-۵ تولید نانو کامپوزیتهای مغناطیس دائم $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$

کاربردی ترین روش برای تولید مواد فلزی نانو ساختار انجماد سریع است. آماده سازی یک نانو کامپوزیت مغناطیس دائمی توسط کریستالی شدن یک آلیاژ آمورف تحت انجماد سریع شامل کریستالیزاسیون فازهای چندتایی می شود که از دو روش امکان پذیر است. اولین روش، یک روش مستقیم Direct method که در آن فازهای دو جزئی در طول انجماد سریع کریستالی می شوند. ( نوع ۱) روش دوم یک روش دو مرحله ای است که یک آلیاژ اولیه فوق کوئینچ شده یا آمورف با حرارتدهی کریستالی می شود. مغناطیسه‌های دائمی نانو کامپوزیتهای نوع  $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$  به خاطر داشتن عناصر کم یاب زمینی به میزان کم و عملکرد مغناطیسی بالا به طور قابل ملاحظه ای مورد توجه بوده اند. یکی از ویژگی های پایداری این نوع از مواد، قابلیت شکل پذیری بالای فاز آمورف روی انجماد سریع است. تشکیل نوع اول ساختار نانو کامپوزیت، در سرعت های سرد کردن نسبتا پایین امکان پذیر است. بعضی نویسنده ها در حال حاضر گزارش کرده اند که صفحات پولکی melt – spun که دارای یک coercivity  $276 \text{ kA/m}$  است میتواند توسط سرعت زیر لایه  $5 \text{ m/s}$  (vs) تولید شود. افزودن همزمان Ga , Co در گسترش مقادیر اپتیمم vs موثر بود. یک مغناطیس دائمی صفحه ای با ضخامت  $240 \text{ mm}$  و ویژگی های مغناطیسی  $(BH)_{\max} = 131 \text{ kJ/m}^3$  از آلیاژ  $Nb_{3/5}Dy_1Fe_{73}Co_3Ga_1B_{18/5}$  تولید شد. این ویژگی های مغناطیسی جزء بهترین ویژگی های بدست آمده در این نوع مواد است. آنها همچنین گزارش کردند که مقادیر کمی از

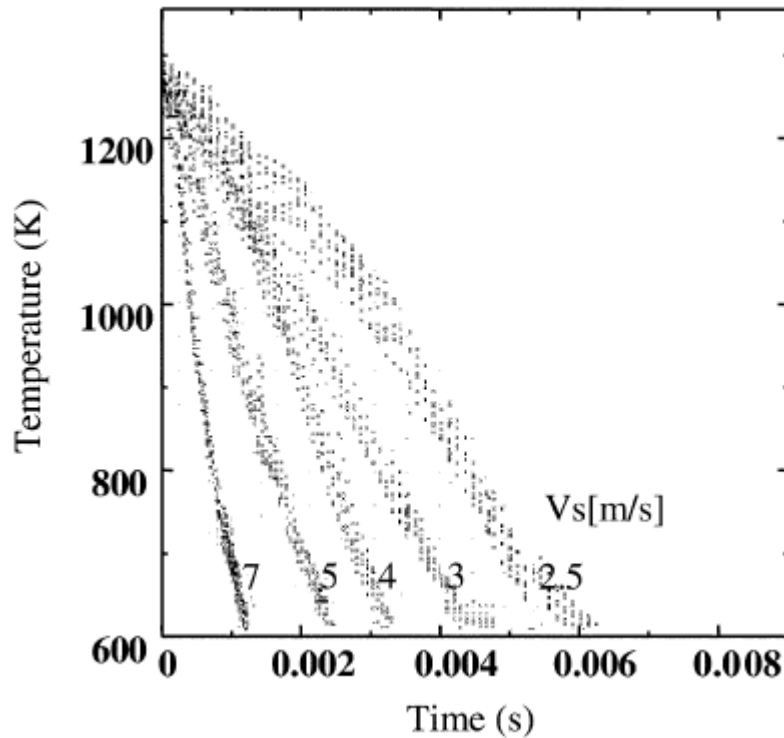
افزودنی هایی مثل Cr , Cu اثرات زیادی روی محدوده بهینه  $V_s$  برای داشتن ویژگی های مغناطیسی سخت خوب است [6].

در یک پروسه melt – spinning در انجماد سریع یک نواری که روی سطح چرخهای سرد کننده حرکت می کنند در یک سرعت ثابت ، تفاوت Longitudinal دمای نوار در طول حرکت مستقیم ، زمان تفاوت دمای نوار را بازتاب می کند. بنابراین بدست آوردن یک منحنی سرد کردن در طول پروسه melt – spinning می توان امکان پذیر باشد. اگر تفاوت Longitudinal دما با یک صحت منطقی اندازه گیری شده است [6].

نقشه دیجیتالی دما اخیرا در دسترس است ولی می تواند کاربردی باشد. در این مقاله، نتایج اخیر اندازه گیری منحنی های سرد شدن چندین آلایژ برای مغناطیس های دائمی نانوکامپوزیت نوع  $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$  با استفاده از توزیع دمایی دوبعدی کپچر شده توسط یک دوربین ویدئوی عکاسی دیجیتالی مدن قرمز گزارش شده اند [6].

## ۴-۶ محدوده سرعت سرد کردن بحرانی برای فازهای مختلف

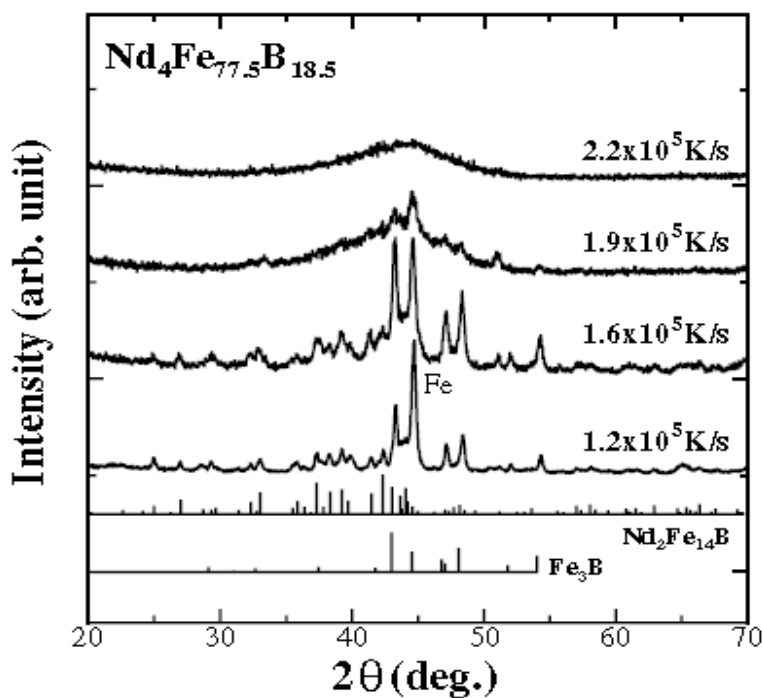
شکل ۳۵ منحنی سرعت سرد کردن برای آلایژ  $Nd_4Fe_{77/5}B_{18/5}$  را نشان می دهد. بعد از اینکه یک نوار از یک پدال روی غلطک کوئینچ با مقادیر  $V_s$  متفاوت برای یک فشار گاز Ar محیط 45kpa کشیده شد. سرعت سرد کردن میانگین از دمای پدال حدود 600c محدوده ای از  $1 \times 10^5$  تا  $3/9 \times 10^5$  برای شرایط مورد بررسی اندازه گیری شد. و به طور عمده به فشار محیط همچنین سرعت سطحی غلطک کوئینچ وابسته است. اگرچه نقطه حرکت نوارها از غلطک به طور آشکار قابل شناسایی نیست ، وقتی که حرکت نوار از پدال بیشتر پیشرفت می کند و از غلطک جدا می شود، سرعت سرد کردن کم می شود [6].



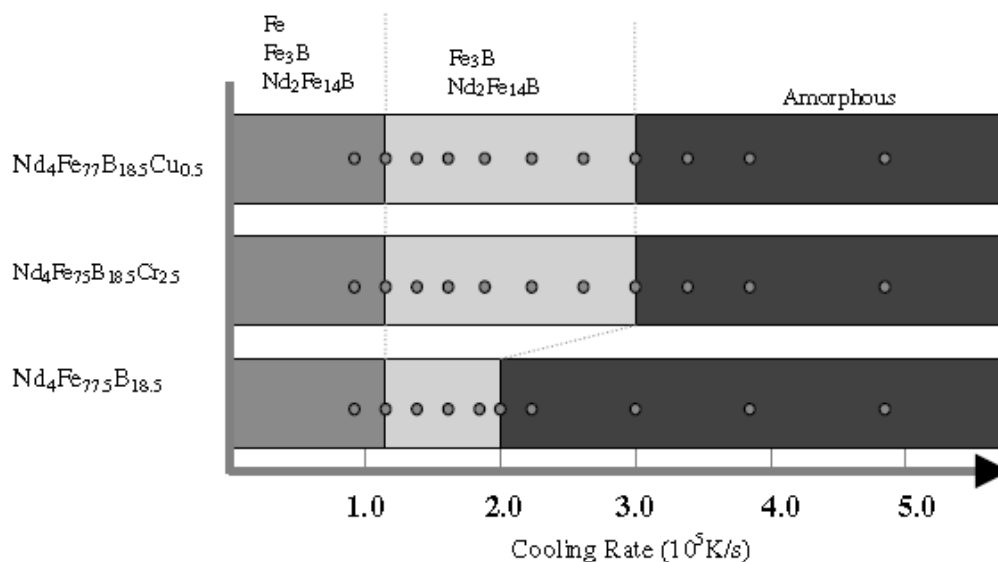
شکل ۳۵: منحنی سرعت سرد کردن برای آلیاژ  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77/5}\text{B}_{18/5}$  بعد از اینکه یک نوار از یک پدال روی غلطک کوئینچ با مقادیر  $V_s$  متفاوت کشیده شد.

شکل های پراش x-ray پودری نوارهای  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77/5}\text{B}_{18/5}$  به دست آمده با سرعت سرد کردن متفاوت در شکل ۳۶ نشان داده شده است. سرعت سرد کردن بحرانی برای تشکیل ساختار نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $R_c$ ) از این نتایج تا حدود  $2 \times 10^5$  ممکن است اندازه گیری شود. ارتباط بین فازهایی که در نوارهای as spun ribbon تشکیل شدند و محدوده سرعت سرد کردن در شکل ۳۷ بطور مختصر بیان شده است [6].





شکل ۳۶: شکل های پراش x-ray پودری نوارهای  $Nd_4Fe_{77.5}B_{18.5}$  به دست آمده با سرعت سرد کردن متفاوت

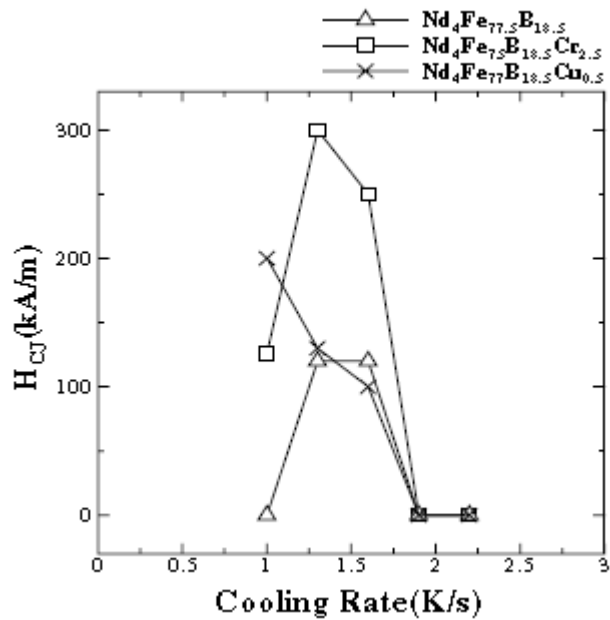


شکل ۳۷: ارتباط بین فازهای تشکیل شده در نوار و سرعت سرد کردن برای  $Nd_4Fe_{75}B_{18.5}Cr_{2.5}$ ،  $Nd_4Fe_{77.5}B_{18.5}$

$Nd_4Fe_{77}B_{18.5}Cu_{0.5}$ .

نقاط در این شکل سرعت های سرد کردنی را نشان می دهد که واقعا اندازه گیری شده اند. برای آلیاژهایی که به آنها Cr یا Cu اضافه شده Rc برای تشکیل ساختار کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  حدود  $3 \times 10^5$  است. حضور Fe برای سرعت های سرد کردن کمتر از  $1/2 \times 10^5$  مشخص شد به اضافه فازهای  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ,  $\text{Fe}_3\text{B}$  ، تخمین Rc برای Fe حدود  $1/2 \times 10^5$  در این آلیاژهاست [6].

نهایتا شکل ۳۸ ارتباط  $\text{H}_{\text{CJ}}$  ذاتی نوارهای as – spun که در این مطالعه بدست آمدند را نشان می دهد. مطلوب نیست که Cu سرعت سرد کردن بهینه برای تولید  $\text{H}_{\text{CJ}}$  کاهش می دهد، پیش بینی می شود کنیتیک رشد فاز مغناطیسی سخت کند شده است. مقادیر  $\text{H}_{\text{CJ}}$  قدری کمتر از مقادیر بدست آمده قبلی است [6].



شکل ۳۸: ارتباط  $\text{H}_{\text{CJ}}$  ذاتی و سرعت سرد کردن میانگین بین نقطه ذوب و دمای  $600^\circ\text{C}$  در سه نوارها as – spun

## References:

- 1) J. Gao<sup>a,b</sup>, T. Volkman<sup>a,c</sup>, D.M. Herlach<sup>a</sup>, ” *Solidification of levitated Nd–Fe–B alloy droplets at significant bulk Undercoolings*” Journal of Alloys and Compounds 350 (2003) 344–350
- 2) Shunpei Ozawa , Tetsuji Saito , Tetsuichi Motegi ,” *Effects of cooling rate on microstructures and magnetic properties of Nd–Fe–B alloys*” Journal of Alloys and Compounds 363 (2004) 263–270
- 3) S. Hirosawa, H. Kanekiyo, T. Miyoshi, ” *Unusual effects of Ti and C additions on structural and magnetic properties of Nd–Fe–B nanocomposite magnets in a B-rich and Nd-poor composition range*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials 281 (2004) 58–67
- 5) S. Hirosawa, H. Kanekiyo, Y. Shigemoto, K. Murakami, T. Miyoshi, Y. Shioya,” *Solidification and crystallization behaviors of Fe<sub>3</sub>B/Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-based nanocomposite permanent-magnet alloys and influence of micro-alloyed Cu, Nb and Zr* “,Journal of Magnetism and Magnetic Materials 239 (2002) 424–429
- 6) S. Hirosawa , Y. Shigemoto, T. Miyoshi, H. Kanekiyo, “*Direct formation of Fe<sub>3</sub>B/Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B nanocomposite permanent magnets in rapid solidification* “,Scripta Materialia 48 (2003) 839–844