

06

Влияние режимов измельчения порошковых материалов $(\text{Sm}, \text{Ho})_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x = 0; 2.4$) на их структуру и магнитные свойства

© С.В. Веселова,¹ И.С. Терёшина,¹ В.Н. Вербецкий,¹ А.Ю. Карпенков,^{1,2} А.Г. Савченко³

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

² Тверской государственный университет,
170100 Тверь, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
119049 Москва, Россия
e-mail: sv_veselova@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 17 декабря 2019 г.

Принято к публикации 31 января 2020 г.

Методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов, а также сканирующей электронной микроскопии исследованы состав, структура и топология поверхности литого, гомогенизированного и проазотированного сплава на основе интерметаллического соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с частичным замещением атомов самария атомами гольмия. Представлены результаты по магнитным свойствам исходного соединения $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$, нитрида $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$ и его измельченных порошков. Установлено, что частичное замещение атомов самария гольмием в подрешетке редкоземельного металла в сочетании с эффектом внедрения атомов азота в кристаллическую решетку исходного соединения увеличивают такие магнитные характеристики, как удельная намагниченность, коэрцитивная сила. Сравнительный анализ магнитных гистерезисных свойств порошковых образцов показал, что увеличение длительности измельчения порошков $\text{Sm}-\text{Ho}-\text{Fe}-\text{N}$ с помощью высокоэнергетического шарового помола (15, 30, 45 и 60 min) способствует повышению основных магнитных характеристик. Функциональные характеристики, полученные для порошков $\text{Sm}-\text{Ho}-\text{Fe}-\text{N}$ после их измельчения, важны для разработки на их основе новых высококоэрцитивных магнитов.

Ключевые слова: сплавы $\text{Sm}-\text{Ho}-\text{Fe}$, микроструктура, нитрид, высокоэнергетический помол, кристаллическая структура, магнитные свойства.

DOI: 10.21883/JTF.2020.07.49451.412-19

Введение

Соединения типа $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_\delta$ способны демонстрировать высокие значения поля магнитокристаллической анизотропии, высокую температуру Кюри и большую намагниченность насыщения. Впервые нитриды $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ были синтезированы Соуэ и Сун в 1990 году [1], однако до сих пор они остаются весьма привлекательными и перспективными магнитотвердыми материалами, поскольку обладают уникальным сочетанием магнитных свойств, потенциал которых, к сожалению, пока так и не удалось до конца реализовать на практике при разработке высококоэрцитивных магнитов нового поколения [2–8]. Нитрид $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_\delta$ ($\delta \leq 3$) обладает одноосной магнитокристаллической анизотропии во всем диапазоне температур магнитного упорядочения, имея при этом большие значения поля магнитной анизотропии и намагниченности, а также более высокую коррозионную стойкость на воздухе и термическую стабильность по сравнению со свойствами магнитотвердого интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В работе [9] сообщается, что с введением в кристаллическую решетку исходного соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ не только азота, но и углерода тип

его магнитокристаллической анизотропии изменяется с легкоплоскостной на одноосную.

Все магнитотвердые материалы на основе сплавов редкоземельных металлов, как правило, мультикомпонентные системы, магнитные гистерезисные свойства которых во многом определяются их составом и фазово-структурным состоянием материала. Так, например, известно, что добавление тяжелых редкоземельных элементов, таких как Dy или Tb, повышает коэрцитивную силу магнитов Nd–Fe–B в результате увеличения поля магнитной анизотропии [10–12], а замена части атомов неодима на атомы гольмия и атомов железа на атомы кобальта позволяет получить термостабильные магниты [13–15]. В настоящее время выполнено достаточно большое количество работ и для соединений $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{N})$ по изучению влияния замещений как в подрешетке Fe [16–18] (одновременно, свойства подрешетки железа исследовались для соединений с немагнитными РЗМ [19,20]), так и в подрешетке редкоземельного металла [21–25], причем как легкими, так и тяжелыми редкоземельными элементами. Однако, несмотря на это, сведений о введении атомов гольмия в кристаллическую

решетку соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ и его влияния на свойства в научной периодике найти не удалось.

Известно [26–28], что измельчение изотропных порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ после азотирования позволяет существенно повысить коэрцитивную силу в результате образования в процессе измельчения однодоменных частиц (например, для порошков со средним размером частиц 800 nm получено $H_{ci} = 800 \text{ kA/m}$ [27]). В частности, в работе [26] было показано, что основные гистерезисные характеристики порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_\delta$ по мере увеличения длительности помола при комнатной температуре повышаются в результате уменьшения размера частиц, а измельчение при низких температурах способно привести к еще более высоким значениям.

Учитывая вышесказанное, целью настоящей работы было исследование структуры и магнитных гистерезисных свойств сплава $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ в литом и гомогенизированном состояниях, а также после азотирования и высокоэнергетического помола.

1. Экспериментальная часть

Литой сплав $\text{Sm}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{17}$ ($x = 0.8$) приготовлен методом вакуумной индукционной плавки исходных металлов с чистотой не менее 99.9% в атмосфере аргона с последующим отжигом в вакууме (для получения однородной структуры) при 1000°C в течение 8 days. С целью компенсации потерь редкоземельного металла в процессе выплавки в виду его частичного испарения навеска шихты исходного сплава была приготовлена с избытком самария и гольмия.

Состав образца до и после гомогенизации, а также его микроструктуру контролировали методами рентгенофазового (РФА), химического (элементного) анализом и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Элементный состав литого сплава определяли с помощью волнодисперсионного рентгеноспектрального флуоресцентного спектрометра Rigaku ZSX Primus II. Морфологию и состав поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа на приборе „LEO EVO-50 XVP“ („Karl Zeiss“, Германия) при ускоряющем напряжении 20 kV с применением энергодисперсионного микроанализа (детектор „INCA energy 450“, „Oxford Instruments“) и „JSM-IT500 Series“ („Tokyo Boeki“, Япония) с чистыми Sm, Ho, Fe в качестве стандартов при ускоряющем напряжении 15 kV.

Синтез нитрида $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$ проведен абсорбцией азота образцом после предварительного цикла гидрирования–дегидрирования по следующей схеме. Измельченный порошок исходного сплава диаметром менее $50 \mu\text{m}$ (навеска массой до 25 g) перед азотированием подвергали гидрированию прямой реакцией исходного сплава с водородом высокой чистоты (содержание примесей 10^{-3} – 10^{-4} mass.%), полученного десорбцией из гидридной фазы интерметаллида LaNi_5H_6 , с нагревом порошка до 200°C при давлении водорода 3 МПа. Ранее

на примере нитридов $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_\delta$ ($\delta \leq 3$) [29] было показано, что, во-первых, порошок, прошедший предварительную активацию гидрированием–дегидрированием, способен в процессе азотирования легче и в большем количестве абсорбировать азот, чем измельченный порошок с окисленной поверхностью; во-вторых, взаимодействия порошка сплава с водородом при комнатной температуре и рабочем давлении до 3 МПа не наблюдается, — начало реакции гидрирования отмечено только после нагрева порошка до 200°C . Процесс дегидрирования проводили путем вакуумирования в течение нескольких часов при $T \approx 450^\circ\text{C}$. После этого на неокисленную активную поверхность образца воздействовали азотом под давлением 4 МПа и при температуре $450 \pm 5^\circ\text{C}$. Количество поглощенного азота определяли по уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$p \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T, \quad (1)$$

где n — количество водорода/азота (моль), b — константа уравнения Ван-дер-Ваальса, равная $38.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (для реакции с азотом); V — калиброванный объем установки; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, [K]; p — давление, [MPa].

Рентгенографические исследования исходного сплава, нитрида и его измельченных порошков проводили с использованием дифрактометра „ДРОН-4-07“ в монокроматизированном CoK_α -излучении ($\lambda = 1.07921 \text{ \AA}$). Эксперименты проводили на воздухе. Съемку образцов осуществляли в диапазоне углов от 10 до 120° с шагом по углу сканирования 0.05° , время накопления сигнала детектором 5 s в каждой точке). Уточнение дифракционных профилей проводили по методу Ритвельда с использованием программы RIETAN-2000. В качестве исходной модели при уточнениях использовали координаты атомов структуры $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (пространственная группа $R\bar{3}m$).

Механоактивационная обработка нитрида была выполнена в высокоэнергетической планетарной монмельнице „Пульверизетте 6“ („Fritsch“, Германия). Мокрый помол образца ($\sim 5 \text{ g}$), помещенного в размольный стакан из нержавеющей стали с мелющими шарами ($d = 6.5 \text{ mm}$), гептаном и олеиновой кислотой в качестве ПАВ, проводили в атмосфере аргона для предотвращения реакции окисления материала во время помола в течение 15, 30, 45 и 60 min (скорость вращения — 300 rpm). Для диспергирования и деагломерации измельченных порошков их обрабатывали с помощью ультразвука. Размер частиц нитрида после серии помолов и последующего ультразвукового дробления (время измельчения 30 s) и морфологию поверхности мелкодисперсных порошков определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA3 („TESCAN“, Чехия) с ускоряющим напряжением 20 kV.

Магнитные измерения образцов проводили на порошке, зафиксированном воском в медной колбе, с использованием вибрационного магнитометра VSM-250 при комнатной температуре в магнитных полях до 1600 kA/m.

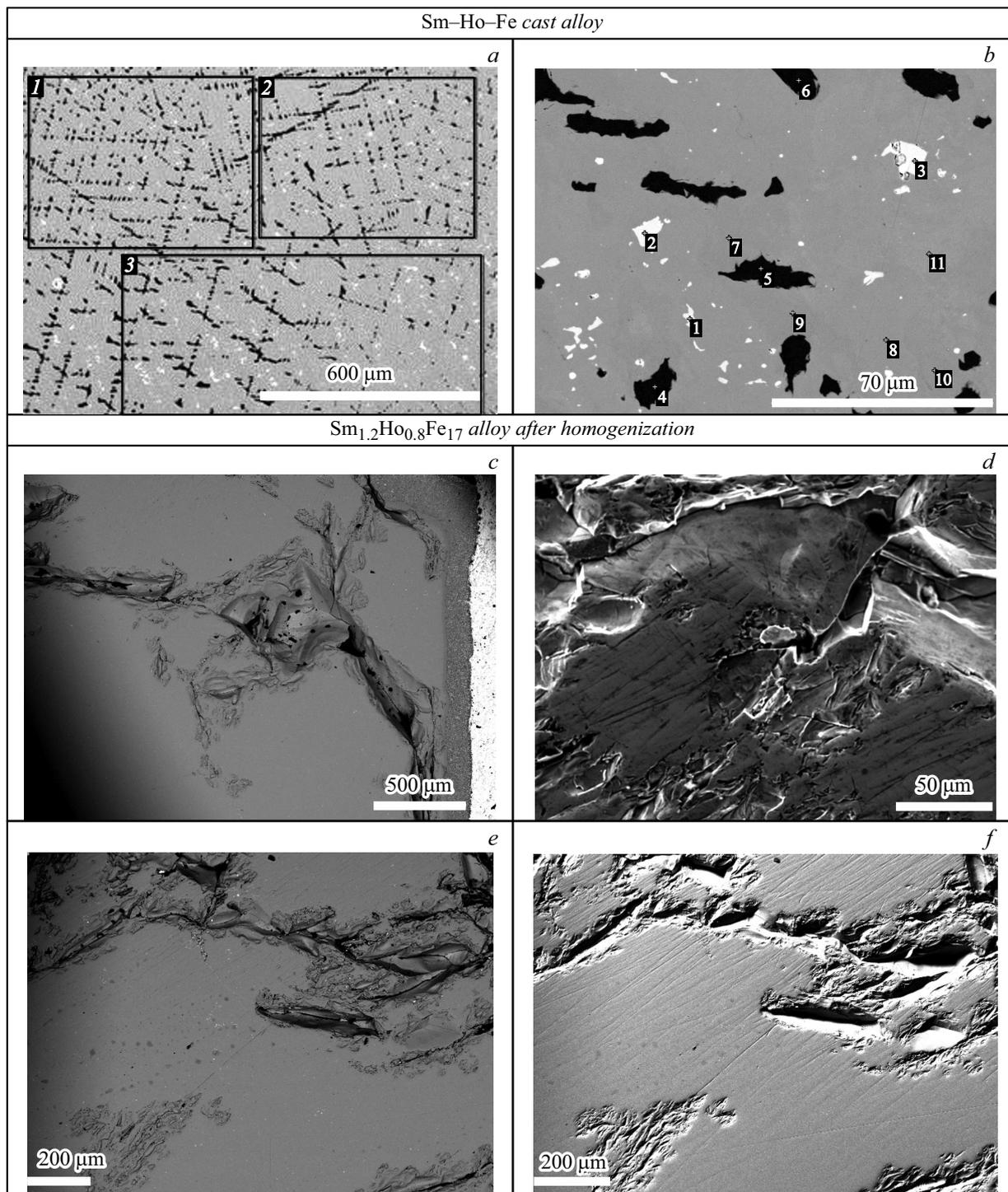


Рис. 1. Микроструктуры литого (a, b) и гомогенизированного (c–f) сплава $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$.

Таблица 1. Результаты химического анализа образца $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$

Состав образца $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ в литом состоянии	Рассчитанное содержание компонентов mass.(at.%)			Результаты рентгенофлуоресцентного анализа, mass.%			Фазовый состав по данным РФА и ЭДМА
	Sm	Ho	Fe	Sm	Ho	Fe	
	14.3 (6.3)	10.5 (4.2)	75.3 (89.5)	13.9	10.3	75.8	

Таблица 2. Рентгенографические характеристики исходного образца $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$, нитрида $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$ и его порошков после различных режимов механоактивационной обработки в сопоставлении с литературными данными

Образец	Время помола, min	$\omega_{\alpha\text{-Fe}}$, %	α , Å	c , Å	c/a	V , Å ³	$\Delta V/V$, %
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ [7]	–	следы	8.55	12.43	1.454	786.9	–
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.3}$ [7]	–	–	8.73	12.64	1.448	833.7	6.3
$\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$	–	8	8.522(0)	12.429(6)	1.458	782	–
$\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$	0	7	8.702(7)	12.698(9)	1.459	832.9	6.5
	15	7	8.692(7)	12.701(3)	1.461	831.9	–
	30	7	8.710(6)	12.711(0)	1.459	833.6	–
	45	7	8.699(4)	12.709(5)	1.461	833.1	–
	60	7	8.696(3)	12.704(6)	1.461	832.4	–

2. Результаты и обсуждение

2.1. Исследование структуры $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ и его нитрида $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$

2.1.1. Основные характеристики сплава $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$: структура, фазовый и химический составы

Анализ микроструктуры и РФА исходного сплава $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ (рис. 1 и 2) показали, что в литом сплаве помимо основной фазы типа 2:17 присутствуют вторичные фазы, включая фазу $\alpha\text{-Fe}$, и обогащенную самарием фазу $(\text{Sm},\text{Ho})\text{Fe}_3$, как сообщалось ранее для бинарной фазовой диаграммы $\text{Sm}\text{--}\text{Fe}$ -истемы [30]. Валовый анализ слитка подтверждался не только энергодисперсионным микроанализом, но и рентгенофлуоресцентным анализом. На рис. 1, *a* выделены три области (показаны рамками), в которых определялся состав. Средний результат приведен в табл. 1 в совокупности с данными рентгенофлуоресцентного анализа. На рис. 1, *b* представлены микрофотографии литого образца, где цифрами обозначены области, в которых проводился энергодисперсионный микроанализ.

По данным РФА исследуемый сплав после высокотемпературной гомогенизации на 92 mass.% состоит из основной фазы типа 2–17 со структурой типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, пространственная группа гр. $R\bar{3}m$, и магнитомягкой фазы $\alpha\text{-Fe}$ (рис. 2, *b*). Рефлексы на рентгеновских спектрах, соответствующие фазе $(\text{Sm},\text{Ho})\text{Fe}_3$, отсутствуют (рис. 2, *b*). Полученные данные находятся в соответствии с результатами электронной микроскопии. Так, на микрофотографии отожженного сплава (рис. 1) видно, что в образце наряду с основной фазой 2:17 (светло-серый контрастный участок на рис. 1, *c*) присутствуют следы фазы структуры $\alpha\text{-Fe}$ (черный контрастный участок на рис. 1, *d*) в количестве около 8 mass.%. Результаты определения фазового и элементного составов, полученные методом энергодисперсионного микроанализа, также подтверждают двухфазную структуру гомогенизированного сплава $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$. На наш взгляд, при-

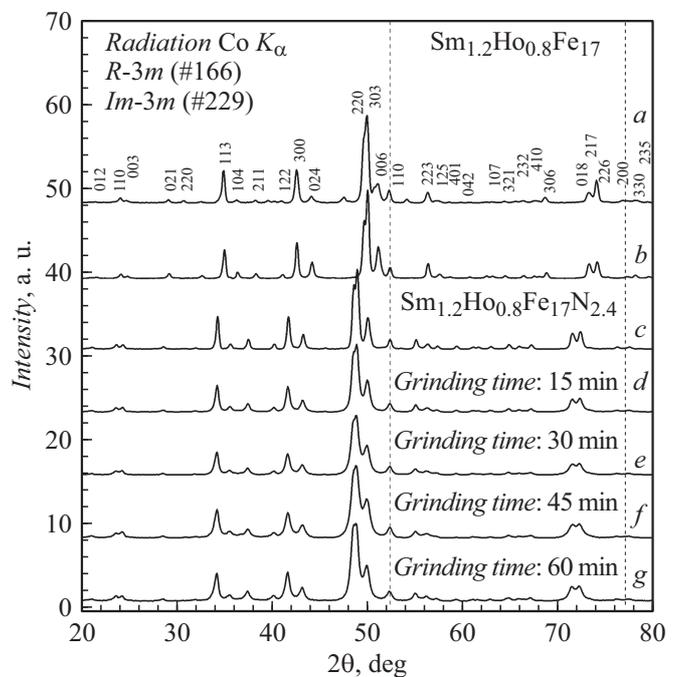


Рис. 2. Рентгеновские дифракционные спектры: *a* — порошков сплава $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ в литом состоянии, *b* — сплава $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ после гомогенизации, *c* — нитрида $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$, *d–g* — порошков нитрида $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$ после помола длительностью 15, 30, 45 и 60 min соответственно.

существо фазы $\alpha\text{-Fe}$ в литом и гомогенизированном сплавах $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ обусловлено тем, что самария в исследуемом слитке, полученном выплавкой индукционным методом, явно недостаточно, несмотря на дополнительно введенное количество этого металла в навеску шихты.

Частичное замещение атомов самария атомами гольмия в номинальном составе $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ способствовало уменьшению основных структурных характеристик соединения (в соответствии с действием закона ланта-

Таблица 3. Размер частиц и магнитные гистерезисные характеристики соединений $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ и $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$

$T_{room}, H = 1600 \text{ kA/m}$						
Соединение	Время помола, min	Размер частиц, μm	$\sigma_s, \text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$	$\sigma_r, \text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$	$\sigma_r/\sigma_s, \text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$	$H_c, \text{kA/m}$
$Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$	–	–	96.6	5.3	0.05	12.3
$Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$	0	$\leq 2-25$	113	5.6	0.05	11.2
	15	$\leq 0.7-7$	104	53.6	0.52	256.2
	30	$\leq 0.5-5$	97.9	53.3	0.55	305.6
	45	$\leq 0.5-3$	92.4	52.2	0.57	357.2
	60	$\leq 0.5-2.5$	98.3	51.1	0.52	267

Примечание. σ_s — намагниченность насыщения; σ_r — остаточная намагниченность; H_c — коэрцитивность.

ноидного сжатия) по сравнению с интерметаллическим соединением Sm_2Fe_{17} с сохранением исходной ромбоэдрической структуры. Результаты структурных исследований всех синтезированных в работе образцов с учетом пересчета приведенных величин на mass.% фазы 2:17 представлены в табл. 2 в сопоставлении с литературными данными. Как видно из данной таблицы, значения параметров элементарной ячейки исследуемого образца $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ близки к литературным данным [7].

2.1.2. Основные структурные характеристики нитрида $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$

Дифрактограмма полученного (в пересчете на чистую фазу типа 2:17) нитрида $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$ содержит четко различимые пики, соответствующие фазе $R\bar{3}m$ (рис. 2, c). Помимо основной фазы в образце присутствует небольшое количество фазы $\alpha\text{-Fe}$ (7%), о чем свидетельствует слабовыраженный пик в районе 52° . Ранее было установлено, что при азотировании Sm_2Fe_{17} наблюдается уменьшение массовой доли $\alpha\text{-Fe}$ относительно исходного образца по причине так называемого „дополнительного доотжига“ на протяжении всего процесса, а нитрид устойчив в атмосфере азота до 450°C . При более высоких температурах возрастает вероятность начала реакции разложения нитридной фазы с образованием фаз SmN и $\alpha\text{-Fe}$ в качестве продуктов термического распада:



Согласно результатам рентгенографического анализа, синтезированного в настоящей работе нитрида, было установлено, что термического разложения нитридной фазы не происходит — отражения фазы SmN на дифрактограммах отсутствуют, а количество магнитомягкого $\alpha\text{-Fe}$ немного уменьшилось, что свидетельствует о правильно подобранном температурном режиме азотирования.

Анализ дифракционного спектра нитридной фазы показал, что внедрение азота в кристаллическую решетку $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ привело, во-первых, к сдвигу и заметному уширению дифракционных линий основной фазы типа 2:17 на малых углах, как показано на рис. 2, c; во-вторых,

к увеличению параметров и объема кристаллической решетки интерметаллического соединения без изменения его структурного типа. Результаты рентгеноструктурного анализа для сплава после азотирования приведены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, увеличение объема решетки продукта азотирования составило 6.5% и позволяет сделать вывод о том, что частичное замещение атомов самария гольмием в совокупности с внедрением атомов азота в кристаллическую решетку $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ повлияли на абсорбционную способность последнего по сравнению с двухкомпонентным интерметаллидом Sm_2Fe_{17} . Сопоставляя структурные характеристики нитридов на основе интерметаллических соединений Sm_2Fe_{17} и $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$, можно предположить, что замещение атомов самария более тяжелыми атомами гольмия снижает растворение азота в фазе 2:17, поскольку абсорбционная емкость Sm_2Fe_{17} максимально составляет 3 атома азота на формульную единицу.

2.1.3. Влияние помола на основные структурные характеристики нитрида $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$

С целью изучения влияния размера частиц на свойства порошков нитрида $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$ было проведено механическое измельчение в планетарной шаровой мельнице в течение разной продолжительности размолла (15, 30, 45 и 60 min) при комнатной температуре. Рентгенографические исследования показали, что с увеличением времени измельчения интенсивность линий на дифракционном спектре $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$ практически не изменяется, а ширина дифракционных линий основных линий выросла незначительно (рис. 2, d–g). Амorfизация порошков $Sm\text{--}Ho\text{--}Fe\text{--}N$ в отличие от порошков $Sm\text{--}Fe\text{--}N$ [28] практически отсутствует. В целом мы наблюдаем сходство дифрактограмм нитрида $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$ и его измельченных порошков, обладающих одинаковым структурным типом Th_2Zn_{17} . В соответствии с данными табл. 2 можно сделать вывод о том, что параметры решетки a, c и объем элементарной ячейки V изменяются незначительно в зависимости от времени помола. Здесь следует отметить, что исследуемый нитрид и его измельченные

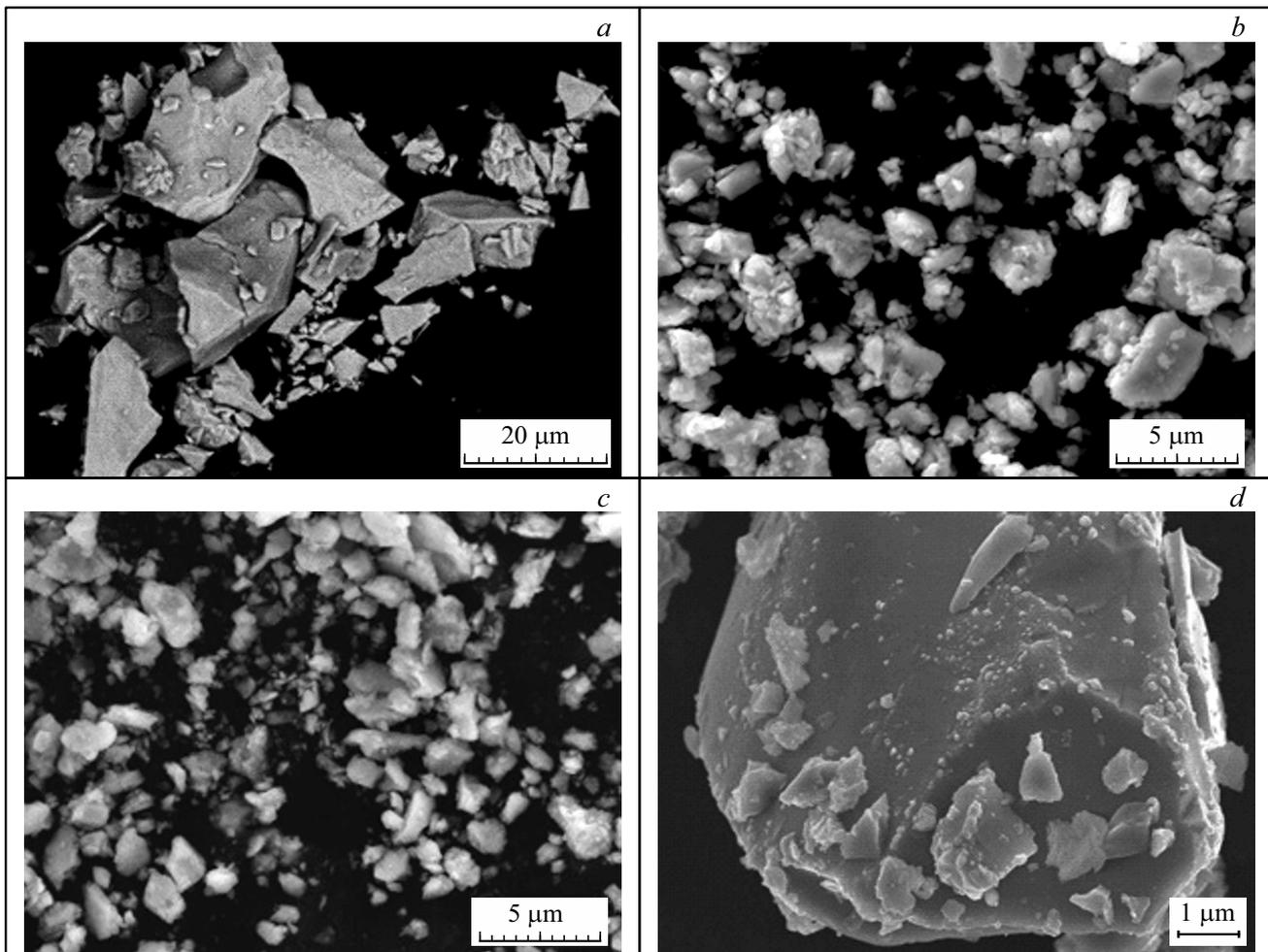


Рис. 3. СЭМ изображения порошков нитрида $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$, измельченные в течение 15 (a), 30 (b), 45 (c) и 60 (d) min с последующей стадией ультразвукового дробления.

порошки после механоактивации представляют собой очень мелкодисперсные порошки с тенденцией к сильной агломерации, послыльному слипанию зерен друг с другом. Определить средний размер частиц нитрида и измельченных порошков посредством СЭМ удалось после их ультразвукового диспергирования (рис. 3). Результаты оценки усредненного размера частиц порошков Sm–Ho–Fe–N представлены в табл. 3. Размер исходных частиц порошка до измельчения составляет от 1–2 до 25 μm . Известно, что с увеличением времени измельчения коэрцитивность (H_c) изотропных порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ значительно увеличивается из-за образования однодоменных частиц. Согласно литературным данным [27,31], теоретический размер одного домена $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ составляет около 0.3 μm . Анализ распределения частиц по размерам для порошков, которые подверглись механической обработке и последующей ультразвуковой обработке (по 30 с каждый), показал постоянное уменьшение размера частиц и, когда время помола составило 60 min, их средний размер достигал в основном 0.5–2.5 μm . В результате отдельные

частицы представляли собой частицы нанометрового размера.

Помимо упомянутых выше характеристик механообработанных порошков изучаемого нитрида, можно отметить, что они обладают высокой устойчивостью к окислению независимо от продолжительности времени измельчения. Известно также [32], что измельченные нитридные порошки на основе $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ обладают способностью к текстурированию, которое возникает в порошке после короткого времени измельчения и уменьшается при длительном измельчении из-за образования конгломератов. Однако аналогичного явления для нитрида $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$ не наблюдалось.

С увеличением длительности помола появляются агломераты, образованные мелкими и очищенными частицами, контактирующими друг с другом. Агломераты имеют микрометровый размер, намного превышающий теоретический размер одного домена $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, что, как известно [7], способно приводить к снижению магнитных характеристик.

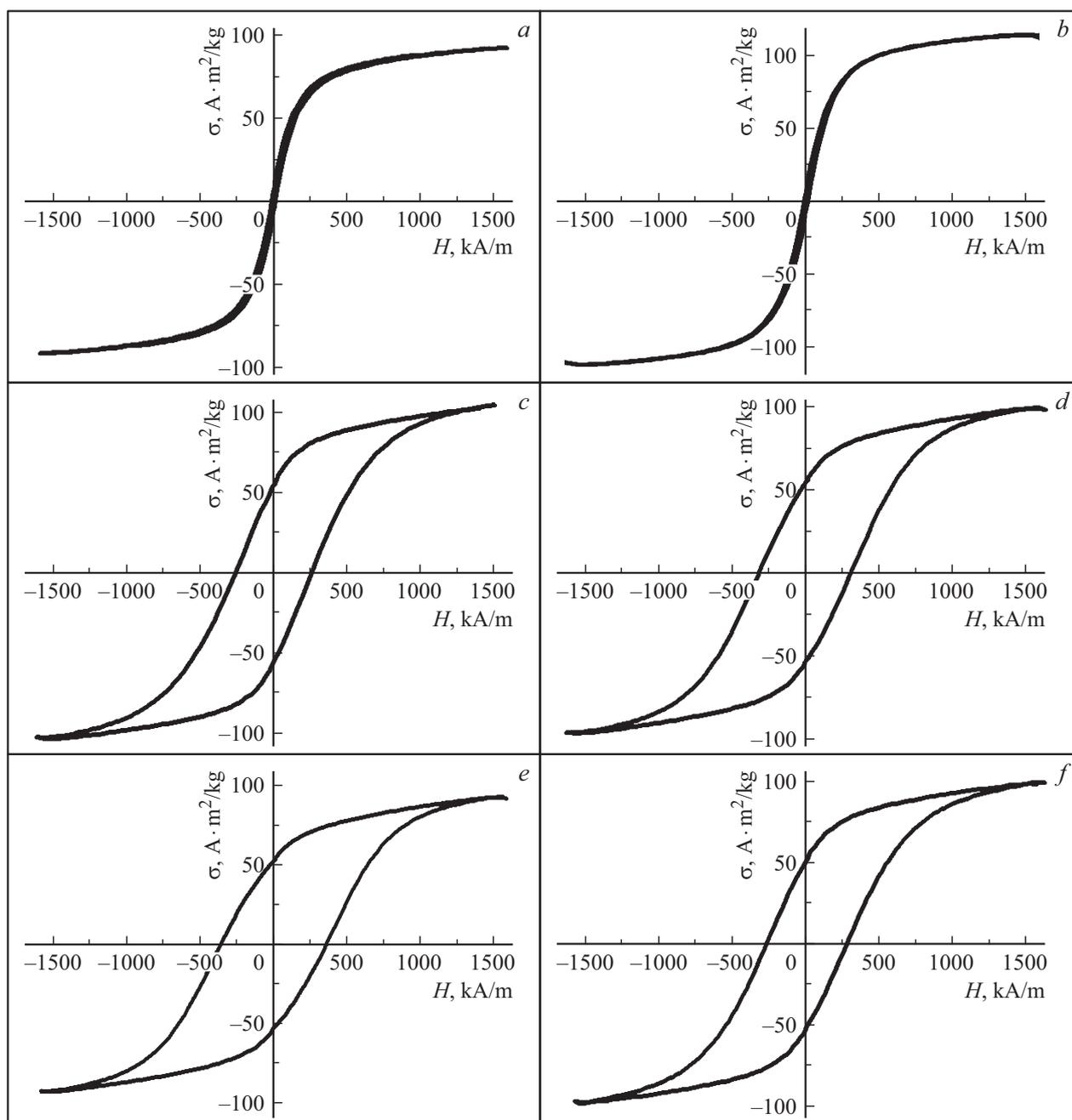


Рис. 4. Петли магнитного гистерезиса исходного гомогенизированного сплава $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ (a), нитрида $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$ (b) и нитрида после измельчения в мельнице в течение 15, 30, 45 и 60 min (c–f соответственно), измеренные в поле 1600 kA/m при комнатной температуре.

2.2. Магнитные свойства сплава $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ и нитрида $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$

2.2.1. Магнитные гистерезисные свойства $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ и его нитрида $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$ до помола

Петли магнитного гистерезиса порошков $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ и $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$, приведенные на рис. 4, a, b соответственно, были измерены при комнатной температуре в полях напряженностью до 1600 kA/m.

Полученные значения основных магнитных гистерезисных характеристик (удельная намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила) приведены в табл. 3, при этом значения удельной намагниченности насыщения σ_s фазы 2:17 в сплавах до и после азотирования рассчитывали по формуле:

$$\sigma_s(2:17) = [\sigma_s(\text{sample}) - \sigma_s(\alpha\text{-Fe})\omega(\alpha\text{-Fe})] / \omega(2:17), \quad (3)$$

где $\sigma_s(\alpha\text{-Fe}) = 210 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ [5], а ω — содержание фазы в образце, mass.%.

Как видно из этой таблицы, значение удельной намагниченности насыщения для порошка $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$ превосходит такое же значение у исходного интерметаллида $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$, что хорошо согласуется с известными литературными данными для $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ и его нитридов $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ [7].

2.2.2. Магнитные гистерезисные свойства нитрида $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$ после помола

На рис. 4, $c-f$ петли гистерезиса порошков $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$ после помола длительностью 15, 30, 45 и 60 min, измеренные при комнатной температуре в магнитном поле напряженностью до 1600 кА/м. Соответствующие значения основных магнитных гистерезисных характеристик приведены в табл. 3. Установлено, что коэрцитивная сила измельченных порошков $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$ существенно увеличивается по сравнению с образцом нитрида перед измельчением. Известно [26], что коэрцитивная сила, как правило, увеличивается с уменьшением размера частиц, в то время как намагниченность насыщения, наоборот, уменьшается с увеличением длительности измельчения. Как видно из результатов, приведенных в табл. 3, значения коэрцитивной силы порошков нитрида $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$ уже после помола длительностью 15 min возрастает с 11.2 до 256.2 кА/м и монотонно увеличивается до 357.2 кА/м после помола в течение 45 min. Через 60 min измельчения коэрцитивная сила снижается до 267 кА/м. Очевидно, что возрастание коэрцитивности H_c после помола связано с увеличением числа однодоменных частиц в порошках. Однако после помола в течение 60 min наблюдается снижение всех основных магнитных гистерезисных характеристик (удельной остаточной намагниченности и коэрцитивной силы), которое, как это можно предположить, связано с образованием агломератов частиц. Подобное поведение ранее уже наблюдалось для порошков $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$.

Таким образом, частичная замена атомов самария на атомы гольмия не приводит к нарушению основных закономерностей, выявленных при формировании высококоэрцитивного состояния для порошков $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$, подвергнутых процедуре высокоэнергетического шарового помола.

Выводы

В работе проведено комплексное исследование структуры, топологии поверхности и магнитных свойствах порошков $\text{Sm}-\text{Ho}-\text{Fe}-\text{N}$, полученных с помощью высокоэнергетического измельчения в планетарной мономельнице. Нитрид $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$ сохранил тот же структурный тип $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, что и исходное соединение. Азотирование сплава привело к увеличению параметров и объема элементарной ячейки более чем на 6%. Проведен анализ размера частиц измельченных порошков, на основании которого было установлено, что с

увеличением длительности помола появляются агломераты микрометрового размера, превышающий размер, характерный для однодоменного состояния $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Магнитные свойства нитрида и его измельченных порошков были исследованы при комнатной температуре в магнитном поле до 1600 кА/м. Установлено, что измельчение нитрида привело к увеличению коэрцитивной силы и уменьшению намагниченности. Наибольшее значение коэрцитивной силы обнаружено для порошка $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$, подвергнутого измельчению в течение 45 min (357.2 кА/м). Установлены основные закономерности формирования структуры и магнитных гистерезисных свойств многокомпонентного сплава $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ после азотирования и последующего измельчения в высокоэнергетической планетарной мономельнице. Фундаментальные и функциональные характеристики, полученные для $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$, важны для разработки новых магнитотвердых материалов.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00135).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Coey J.M.D., Sun H. // J. Magn. Magn. Mater. 1990. Vol. 87. L251.
- [2] it Gutfleisch O., Willard M.A., Bruck E., Chen C.H., Sankar S.G., Liu J.P. // Adv. Mater. 2011. Vol. 23. P. 821.
- [3] Müller K.-H., Cao L., Dempsey N.M., Wendhausen P.A.P. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. P. 5045.
- [4] Kronmüller H., Parkin S. In: Handbook of magnetism and advanced magnetic materials. NY.: Wiley, 2007. 2912 p.
- [5] Coey J.M.D. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press, 2010. 614 p.
- [6] Coey J.M.D. // J. IEEE Trans. Magn. 2011. Vol. 47. P. 4671.
- [7] Fujii H., Sun H. In: Handbook of Magnetic Materials. / Ed. K.H.J. Buschow. Elsevier Science, 1995. Vol. 9. 405 p.
- [8] Buschow K.H.J., de Boer F.R. In: Physics of Magnetism and Magnetic Materials. Kluwer Academic Publishers, 2004. 191 p.
- [9] Soubeyroux J.L., Fruchart D., Isnard O., Miraglia S., Tomey E. // J. Alloy. Compd. 1995. Vol. 219. P. 16.
- [10] Ucar H., Parker D.S., Nlebedim I.C., McCallum R.W., McCall S.K., Paranthaman M.P. // J. Adv. Mater. Res. 2015. Vol. 4. P. 1.
- [11] Менушенков В.П., Савченко А.Г. Перспективные технологии и оборудование: Материалы семинара. М.: МГИУ, 2003. 158 с.
- [12] Hongjian L., Ming Y., Yuqing L., Qiong W., Weiqiang L., Dongtao Z., Qingmei L. // J. AIP Adv. 2017. Vol. 7. P. 056231.

- [13] Tereshina I.S., Pelevin I.A., Tereshina E.A., Burkhanov G.S., Rogacki K., Miller M., Kudrevatykh N.V., Markin P.E., Volegov A.S., Grechishkin R.M., Dobatkin S.V., Schultz L. // J. Alloy. Comp. 2016. Vol. 681. P. 555.
- [14] Kostyuchenko N.V., Tereshina I.S., Gorbunov D.I., Tereshina-Chitrova E.A., Andreev A.V., Doerr M., Politova G.A., Zvezdin A.K. // Intermetallics. 2018. Vol. 98. P. 139.
- [15] Tereshina I.S., Pyatakov A.P., Tereshina-Chitrova E.A., Gorbunov D.I., Skourski Yu., Law J.M., Paukov M.A., Havela L., Doerr M., Zvezdin A.K., Andreev A.V. // AIP Adv. 2018. Vol. 8. P. 125223.
- [16] Rama Rao K.V.S., Ehrenberg H., Markandeyulu G., Varadaraju U.V., Venkatesan M., Suresh K.G., Murthy V.S., Schmidt P.C., Fuess H. // J. Phys. Stat. Sol. (A). 2002. Vol. 189. P. 373.
- [17] Hu B.P., Rao X.L., Xu J.M., Liu G.C., Dong X.L., Li H., Yin L., Zhao Z.R. // J. Magn. Magn. Mater. 1992. Vol. 114. P. 138.
- [18] Kubis M., Gutfleisch O., Gebel B., Muller K.-H., Harris I.R., Schultz L. // J. Alloys Comp. 1999. Vol. 283. P. 296.
- [19] Tereshina E.A., Andreev A.V., Kamarad J., Drulis H. // J. Alloys Comp. 2010. Vol. 492. P. 1.
- [20] Tereshina E.A., Andreev A.V., Kamarad J., Isnard O. // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 105. P. 07A747.
- [21] Pandey T., Du M.H., Parker D.S. // J. Phys. Rev. Appl. 2018. Vol. 9. P. 034002.
- [22] Huang M.Q., Zheng Y., Miller K., Elbicki J.M., Sankar S.G., Wallace W.E., Obermye R. // J. Magn. Magn. Mater. 1991. Vol. 102. P. 91.
- [23] Huang M.Q., Zheng Y., Miller K., Elbicki J.M., Sankar S.G. // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 70. P. 6024.
- [24] Katter M., Wecker J., Kuhrt C., Schultz L., Kou X.C., Grössinger R. // J. Magn. Magn. Mater. 1992. Vol. 111. P. 293.
- [25] Tegus O., Lu Yi, Tang N., Wu J.X., Mingjun Yu, Li Q.A., Zhao R.W., Yuan Jian, Yang Fu-ming // J. IEEE Trans. Magn. 1992. Vol. 58. P. 2581.
- [26] O'Donnell K., Coey J.M.D. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. P. 6310.
- [27] Hadjipanayis G., Neil D., Gabay A. // EPJ Web of Conf. 2013. Vol. 40. P. 06006.
- [28] Fang Q., An X., Wang F., Li Y., Du J., Xia W., Yan A., Liu J.P., Zhang J. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. Vol. 410. P. 116.
- [29] Менушенков В.П., Вербецкий В.Н., Лилеев А.С., Саламова А.А., Боброва А.А., Аюян А.Г. // Металлы. 1996. Т. 1. С. 95.
- [30] Buschow K.H.J. // J. Less Common Metal. 1971. Vol. 25. P. 131.
- [31] Hu J., Dragon T., Sartorelli M.L., Kronmüller H. // J. Phys. Stat. Solid. A. 1993. Vol. 136. P. 207–214.
- [32] Wendhausen P.A.P., Gebel B., Eckert D., Müller K.H. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 75. P. 6018–6020.