

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
"Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"

На правах рукописи

МИНКОВА Ирина Олеговна

**СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА
ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПРОЦЕССЕ ОБЪЁМНОГО
АЗОТИРОВАНИЯ МЕТОДАМИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ
И МЕХАНОСПЛАВЛЕНИЯ**

Специальность 05.16.09

Материаловедение (металлургия)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель – к.ф.-м.н, доцент Менушенков В.П.

Москва – 2021

Оглавление

Введение	4
ГЛАВА 1 Аналитический обзор литературы	12
1.1 Технологии азотирования сплавов на основе железа	12
1.2 Фаза α'' - Fe ₁₆ N ₂ . Структура и свойства	20
1.3. Механические методы активации и легирования для получения нитридов железа	36
1.4 Азотирование материалов на основе интерметаллических соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с железом с кристаллической решеткой типа 2:17 и 1:12	41
1.5 Феноменологическое описание химических реакций	48
1.6 Выводы из литературного обзора и постановка задач исследования	54
ГЛАВА 2 Материалы и методики проведения экспериментов	57
2.1 Примененные материалы	57
2.2 Использованные методики проведения экспериментов и оборудование	59
2.2.1 Электротермическое оборудование	59
2.2.2 Исследовательское оборудование и методы исследований	63
2.2.3 Прочее оборудование, использованное в работе	78
2.3 Обработка результатов измерений	79
ГЛАВА 3 Азотирование сплавов Ce-Fe-M со структурой 1:12 для повышения магнитных свойств	80
3.1 Методы получения сплава Ce(FeM) ₁₂ . Состав и структура	80
3.2 Оценка направления пути химической реакции	88
3.3 Гистерезисные магнитные свойства сплава Ce _{0,6} Ti _{0,4} Fe ₁₀ Si ₂ после азотирования	93
3.4 Выводы по главе 3	94
ГЛАВА 4 Объемное азотирование железа методом высокотемпературного спекания смеси порошков железа и различных нитридов	96
4.1 Спекание железного порошка с порошками нитридов	96

4.2 Выбор режимов спекания смеси порошков Fe и нитридов, и последующего охлаждения спеченного материала	103
4.3 Структура и свойства материалов, синтезированных методом спекания	109
4.4 Выводы по главе 4	111
ГЛАВА 5 Получение высококоэрцитивного материала на основе железа методом механосплавления (механосинтеза) смеси порошков железа и нитрида бора	112
5.1 Выбор условий проведения механосплавления смеси порошков Fe с нитридом бора в процессе высокоэнергетического измельчения в шаровой планетарной мельнице	112
5.2 Структура и магнитные свойства порошков Fe - BN после механосплавления	114
5.2.1 Фазовый состав и структура порошков Fe - BN после механосплавления	114
5.2.2 Элементный состав и химическое состояние элементов в порошках Fe:BN=1 после механосплавления и ионного травления	124
5.2.3 Магнитные свойства порошков Fe – BN после механосплавления	129
5.3 Структура и магнитные свойства материалов после механосплавления и последующего отжига	133
5.3.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия порошков Fe:BN=1 после механосплавления	133
5.3.2 Изменение структуры и гистерезисных свойств МС порошков Fe–BN при последующем отжиге	134
5.3.3 Компактирование высококоэрцитивных порошков Fe - BN после МС и отжига	147
5.4 Выводы по главе 5	149
Заключение	151
Библиографический список	154
Приложение А Патент на изобретение "Способ легирования железа азотом"	166

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Увеличение спроса на постоянные магниты в мире, наблюдающееся в настоящее время, связано с постоянно увеличивающимся объемом их применения практически во всех инновационных отраслях науки и техники (от автомобилестроения и бытовой техники до медицины, электротехники и электроники). Это определяет постоянный интерес к разработке и исследованию сплавов, которые могут оказаться перспективными для их использования в качестве магнитотвердых материалов (МТМ) постоянных магнитов.

Доминирующее положение КНР на рынке редкоземельных металлов (РЗМ) и связанные с этим обстоятельством ценовые риски стимулируют поиск новых материалов для постоянных магнитов, в составе которых было бы уменьшено количество РЗМ (прежде всего, Nd, Sm, Dy) или которые вовсе не содержали бы РЗМ. В связи с этим в последние годы возобновились исследования сплавов на основе 3d-металлов, и прежде всего, на основе железа.

По сравнению со сплавами на основе интерметаллических соединений со стехиометрией 1:5 (SmCo_5), 2:17 ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) и 2:14:1 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) массовое количество РЗМ, вводимое в МТМ, может быть уменьшено в сплавах 1:12 (с кристаллической решеткой типа ThMn_{12} , например, $\text{CeFe}_{10}\text{Si}_2$). В перечисленных интерметаллидах массовое содержание РЗМ составляет, 34% для SmCo_5 , 23% и 24% для $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ и $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, соответственно, 27% для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и 19% для $\text{CeFe}_{10}\text{Si}_2$. При этом количество железа (в интерметаллических соединениях с железом), обладающее большим магнитным моментом, изменяется незначительно: от 73% в $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ до 76% в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. В соединении $\text{CeFe}_{10}\text{Si}_2$ содержание железа составляет 74%.

Одним из возможных путей создания сплавов, не содержащих РЗМ, является формирование высококоэрцитивного состояния в железе и магнитомягких сплавах на его основе путем азотирования. При азотировании железа образуются ферромагнитные нитриды с тетрагональной или гексагональной симметрией, что приводит к

появлению магнитокристаллической анизотропии с гексагональными или тетрагональными осями легкого намагничивания [1].

В 1972 г. М. Такахаши [2] сообщил о новом магнитном материале, обладающим уникально высокой намагниченностью насыщения, состав которого соответствовал стехиометрии интерметаллического соединения Fe_{16}N_2 – метастабильной α'' -фазе в системе Fe – N [3]. Для этого материала теоретически возможное максимальное энергетическое произведение $(\text{BH})_{\text{max}}$ соответствует величине 1035 кДж/м^3 (130 МГсЭ) [4].

В последнее время вновь возрос интерес к МТМ со стехиометрией 1:12 с кристаллической решеткой типа ThMn_{12} , открытым в 1980-е годы [5]. Было показано [5], что введение в эти сплавы азота не только повышает устойчивость соединений типа 1:12, но и способствует появлению одноосной магнитной анизотропии и, возможно, позволяет компенсировать снижение коэрцитивной силы, связанное с образованием магнитомягких фаз.

В 1990 г. Дж. М.Д. Койе [6] был получен магнитотвердый нитрид $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ (Nitromag), также обладающий высокими магнитными характеристиками, незначительно уступающими соединению $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, хотя его температурная стабильность была не очень высокой. И здесь присутствие в составе азота (азотирование) препятствует образованию магнитомягких фаз (например, $\alpha\text{-Fe}$).

Главное отличие применения азотирования как метода повышения коэрцитивной силы, от азотирования как способа химико-термической обработки (ХТО) состоит в том, что отработанные технологии в последнем случае обеспечивают насыщение азотом только приповерхностных слоев. Соответственно высокие магнитные свойства при таком азотировании могут достигаться на изделиях (пленки, тонкие порошки), толщина которых соизмерима с толщиной диффузионной зоны. Примененный в [7] метод "внутреннего азотирования", при котором ХТО сочетается с гомогенизирующим отжигом, также не позволяет решить задачу азотирования для изделий произвольной толщины.

Для азотирования всего объема изделия был предложен оригинальный способ

(Приложение А), суть которого заключается в совместном спекании мелкодисперсных порошков железа или сплавов и соединений на его основе (включая МТМ на основе интерметаллических соединений РЗМ, в том числе соединений с тетрагональной структурой типа ThMn_{12} [7]) и азотосодержащего соединения из ряда BN , AlN , Si_3N_4 (этот процесс, наряду с процессом прямого сплавления указанных компонентов, можно назвать азотированием "сверху"). Были выполнены соответствующие исследования влияния состава порошковой смеси, термических параметров процесса на структуру и свойства, в том числе, магнитные, получающихся материалов. Однако эти результаты пока далеки от внедрения в практику.

Как показывают многочисленные исследования (в частности, приведенные в обзорах [8,9]), механическое измельчение порошков железа или сплавов и соединений на его основе в высокоэнергетической шаровой мельнице в азотосодержащей атмосфере и/или в присутствии азотосодержащих соединений, приводящее к изменению состава (механосплавление, механосинтез – МС, - этот процесс можно назвать азотированием "снизу") также может приводить к улучшению магнитных свойств, в частности, к увеличению коэрцитивной силы получающихся материалов. Однако, к сожалению, известные литературные данные по МС смесей $\text{Fe} - \text{BN}$ противоречивы и не позволяют понять природу возникающих эффектов [10], что усложняет постановку вопроса о практическом использовании метода МС для получения высококоэрцитивных МТМ.

Учитывая вышесказанное, детальное изучение фазового состава, структуры и магнитных характеристик азотированных порошков железа и сплавов на его основе в зависимости от режимов спекания (в случае азотирования "сверху") или МС в атмосфере азота с последующим отжигом (в случае азотирования "снизу") представляется важной и актуальной задачей.

Актуальность диссертационной работы подтверждена также тем, что она была поддержана и в значительной своей части выполнена в рамках гранта Российского научного фонда на тему "Разработка постоянных магнитов нового поколения с обменно-связанными фазами: исследование механизмов формирования высококоэрци-

тивного состояния, оптимизация технологического производства (номер проекта 18-72-10161, коды классификатора 01-207; дополнительные 02-204, 20-208).

Цель работы

Установление закономерностей изменения химического и фазового состава, структуры и гистерезисных магнитных свойств композитов на основе железа или его соединений, синтезированных путем объемного азотирования в процессе выплавки сплавов, а также методами высокотемпературного спекания или механосинтеза в атмосфере азота с последующим отжигом.

Основные задачи, решаемые в работе:

1 Исследование фазового состава, структуры и гистерезисных магнитных свойств литых сплавов номинального состава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$, полученных путем плавления чистых металлов и Si в атмосфере азота или сплавления чистых металлов с азотосодержащими соединениями (Si_3N_4 , BN).

2 Исследование структуры и гистерезисных магнитных свойств композиционных материалов, синтезированных методом высокотемпературного спекания смеси порошков железа и азотосодержащего соединения из ряда BN, AlN, Si_3N_4 .

2.1 Теоретическое обоснование возможности проведения реакционного спекания в системах Fe – BN (AlN, Si_3N_4) и определение температурных параметров спекания, необходимых для формирования нитридов железа.

2.2 Оптимизация режимов высокотемпературного спекания и последующего охлаждения смеси порошков Fe и нитридов BN, AlN, Si_3N_4 , исследование структуры и магнитных свойств спеченных материалов.

3 Исследование структуры и гистерезисных магнитных свойств нанокomпозиционных материалов, синтезированных методом высокоэнергетического сплавления смеси порошков железа и нитрида бора с последующим отжигом.

3.1 Изучение влияния длительности высокоэнергетического помола в азоте смеси порошков Fe и BN на изменение состава, структуры и магнитных гистерезисных свойств синтезируемого материала в процессе MC и последующего взаимодействия этой смеси с атмосферой.

3.2 Изучение влияния режимов отжига порошков на основе Fe, полученных методом механосинтеза, на изменение их состава, структуры и магнитных свойств.

3.3 Установление взаимосвязи между фазовым составом и структурой порошков после МС и последующего отжига и их гистерезисными магнитными характеристиками.

Научная новизна

1. На основе представлений Т. Де Донде и И. Пригожина [11] о химическом средстве реакции предложен алгоритм определения направления пути реакции для обратимых и необратимых процессов в закрытой системе.

2. Показано, что в сплаве $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ замена кремния на нитрид кремния и циркония на титан или нитрид титана приводит к увеличению удельной намагниченности насыщения на $\sim 30\%$ и повышению коэрцитивной силы почти в 4 раза, однако уровень удельной намагниченности насыщения и коэрцитивной силы остается недостаточно высокими: $\sigma_s \leq 158 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ (158 emu/g); $H_c \leq 12,4 \text{ кА/м}$ (155 Э).

3. Впервые показана возможность образования нитридов железа в результате реакционного спекания в системах железо – нитриды бора, алюминия или кремния. Полученные таким методом материалы приобретают магнитотвердые свойства, превышающие свойства сталей, закаливаемых на мартенсит или дисперсионно твердеющих сплавов на основе α -железа.

4. Показано, что для появления фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, образующейся в результате упорядочения фазы $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$, проведение закалки и отпуска является избыточной технологической операцией – достаточно проведения охлаждения с печью от температуры спекания.

5. Показано, что высокоэнергетический помол смеси порошков Fe и BN в планетарной шаровой мельнице позволяет получать магнитотвердый материал на основе изначально магнитомягкого железа. Коэрцитивная сила измельченных порошков увеличивается с увеличением продолжительности механического измельчения.

6. Установлено, что отжиг смеси порошков Fe-BN после МА при температурах от 200 до 600 °С в атмосфере азота приводит к образованию нитридов и окси-

нитридов железа нестехиометрического состава, а также оксида железа, что приводит к закреплению доменных стенок и высокой коэрцитивности. Максимальные магнитные гистерезисные свойства, полученные для образца $\text{Fe:BN} = 1:1$ с последующим отжигом при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов в атмосфере азота, следующие: намагниченность насыщения $\sigma_s = 66\text{ Ам}^2/\text{кг}$, $H_c = 42\text{ кА/м}$ (525 Э).

Практическая значимость работы

1. Предложен способ и определены режимы спекания и состав смеси порошков Fe и BN, обеспечивающие получение высококоэрцитивного состояния в спеченном материале системы Fe-BN. На разработанный способ получен патент РФ №2665658 "Способ легирования железа азотом".

2. При проведении МС определена роль кислорода, бора и азота, приводящих к формированию химических связей типа N-Fe, B-Fe и Fe-O и образованию наночастиц нитридов, оксидов и оксинитридов железа, которые, являясь местами закрепления доменных границ, способствуют формированию высококоэрцитивного состояния.

3. Полученные после МС смеси порошков Fe-BN и отжига материалы имеют магнитные свойства, сравнимые со сплавами Альни и магнитотвердыми материалами на основе дисперсионно-твердеющих сплавов Fe-Mo, Fe-Co-Mo и Fe-Co-W.

4. Показано, что высокоэнергетический помол смеси порошков Fe и BN в планетарной шаровой мельнице позволяет получать магнитотвердый материал из изначально магнитомягкого железа. Коэрцитивная сила измельченных порошков увеличивается с увеличением продолжительности механического измельчения.

5. Предложен метод получения высокоплотных образцов из порошков Fe-BN после МС, включающий добавку легкоплавкого порошка Al-Si в МС-порошок Fe-BN, их последующее прессование и отжиг при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, обеспечивающий получение компактных магнитотвердые образцы без существенного снижения магнитных характеристик МС порошка.

6. Показано, что использование для азотирования сплавов Ce-Zr(Ti)-Fe-Si (со стехиометрией 1:12) нитридов BN и Si_3N_4 не обеспечивает существенного роста их

гистерезисных характеристик.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Обоснование возможности и доказательство применимости методов высокотемпературного спекания и МС для получения магнитотвердого материала из исходных магнитомягкого железа и парамагнитных нитридов бора и алюминия.
2. Результаты исследования влияния температурных режимов реакционного спекания и последующего охлаждения на структуру, механические и магнитные характеристики в системах железо – нитриды бора, алюминия и кремния.
3. Экспериментальное определение влияния состава и продолжительности МС порошковой смеси Fe и BN на морфологию, структуру и магнитные свойства получаемого материала.
4. Результаты изучения взаимосвязи между фазовым составом и структурой порошков после МС и последующего отжига и их гистерезисными магнитными характеристиками.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов работы обеспечивается их воспроизводимостью при выполнении экспериментов, проведением исследований на современном оборудовании, функционирование которого основано на различных физических методах, взаимодополняющих друг друга, применением проверенных методик исследования, согласованием полученных данных с известными литературными данными.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в теоретическом обосновании, постановке и проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность ведущему инженеру научно-исследовательского центра коллективного пользования "Материаловедение и металлургия" НИТУ "МИСиС" Е.А. Скрылевой за помощь в проведении рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих конференциях:

1. Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием "Новые материалы", 21-24 ноября 2017 г., Москва;
2. XXI Международная конференция по постоянным магнитам (МКПМ-2017) 18-22 сентября 2017 г., г. Суздаль;
3. 27-th International Conference on Metallurgy and Materials 23-25 May 2018, Brno, Czech Republic, EU;
4. VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" 1- 5 октября 2018 г. Суздаль;
5. V международная научно – практическая конференция "Вопросы современных технических наук: свежий взгляд и новые решения" 11 марта 2018 г. Екатеринбург;
6. XXII-th International Conference on permanent magnets September 23 – 27 2019, Суздаль
7. VII Euro – Asian Symposium “Trends in MAGnetism”, September 08-13, 2019, Ekaterinburg, Russia.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 12 статей, в том числе 5 статей – в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 7 тезисов к докладам, представленным на конференциях; получен один патент на изобретение.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Технологии азотирования железа и сплавов на его основе

Для получения нитридов железа необходимо ввести азот в железо. Азотирование как метод химико-термической обработки поверхности хорошо известен и подробно описан в литературе, например, в работах [12-14]. Фазы, образующиеся при азотировании железа, согласно Х.Дж. Гольдшмидту [3] и [13,14], показаны на рисунке 1. Обладающие ферромагнитными свойствами нитриды железа Fe_xN ($x \geq 3$ [15]), приведены в таблице 1.

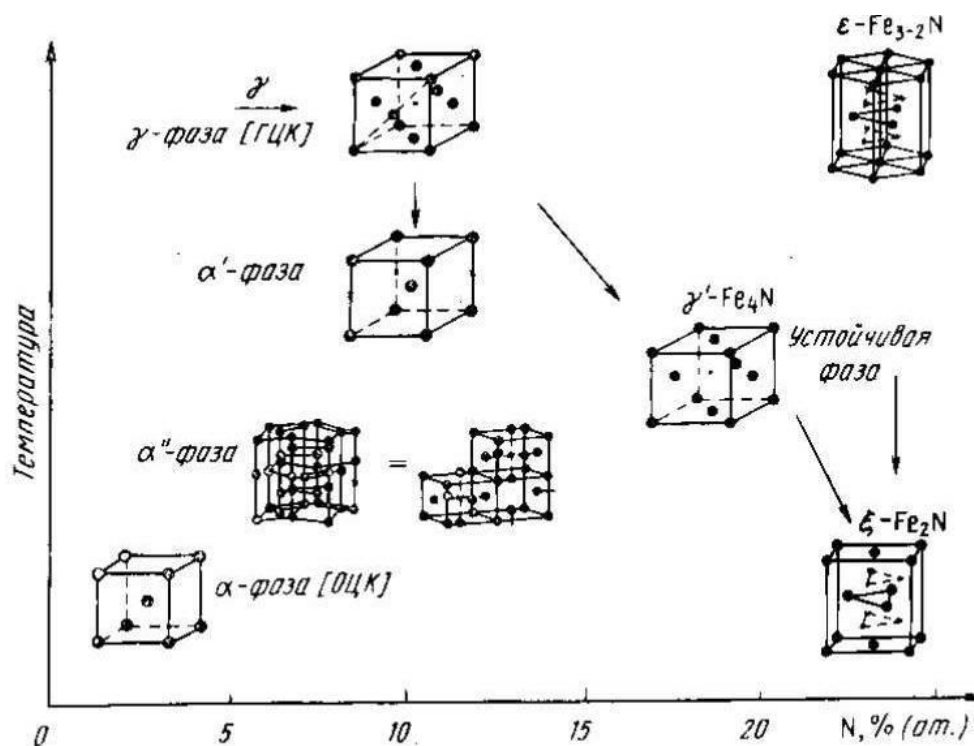


Рисунок 1. Кристаллическое строение фаз в системе Fe – N [3]

Последовательность образования нитридных фаз в зависимости от температуры азотирования показана в таблице 2 [14]. В работах [16-17] сообщалось также об идентификации ферромагнитной фазы Fe_{10}N .

Таблица 1 – Ферромагнитные нитриды железа [3,12-15]

Фаза	Обозначение	Кристаллическая Решетка	Намагниченность насыщения $4\pi M_s$ при комнатной температуре, кГс
Азотистый феррит	α -фаза	о.ц.к.	-
Азотистый аустенит	γ -фаза	г.ц.к.	-
Азотистый мартенсит Fe_8N	α' -фаза	тетрагональная объем- ноцентрированная	22-24
Нитрид $Fe_{16}N_2$	α'' -фаза	тетрагональная объем- ноцентрированная	28-30
Нитрид Fe_4N	γ' -фаза	г.ц.к.	18-21
Нитрид $Fe_{2-3}N$	ε -фаза	г.п.у.	16-17
Нитрид Fe_2N	ξ -фаза	орторомбическая	не ферромагнитен

Таблица 2 – Последовательность образования фаз в зависимости от температуры азотирования [14]

T, °C	Последовательность образования фаз
400-590	α -Fe $\rightarrow$ α -фаза $\rightarrow$ γ' -фаза $\rightarrow$ ε -фаза
590-680	α -Fe $\rightarrow$ α -фаза $\rightarrow$ γ -фаза $\rightarrow$ γ' -фаза $\rightarrow$ ε -фаза
680-910	α -Fe $\rightarrow$ α -фаза $\rightarrow$ γ -фаза $\rightarrow$ ε -фаза
≥ 910	γ -Fe $\rightarrow$ γ -фаза

В условиях быстрого охлаждения протекает мартенситное превращение γ -фаза $\rightarrow \alpha'$ -фаза. При отпуске α' -фазы ниже 200 °С в результате упорядочения формируется α'' -фаза [14]. Из ферромагнитных нитридов железа, вероятно, наиболее перспективным является нитрид α'' – Fe_{16}N_2 , для которого, по данным работы [4], прогнозируемое значение магнитной энергии $(BH)_{\text{max}}$ существенно выше, чем у всех известных магнитных материалов (рисунок 2). Согласно данным, приведенным в обзоре [9], фаза α'' - Fe_{16}N_2 обладает высоким значением намагниченности насыщения (более 2 Тл, или 20 кГс) и значительной магнитокристаллической анизотропией (более 1 МДж/м³).

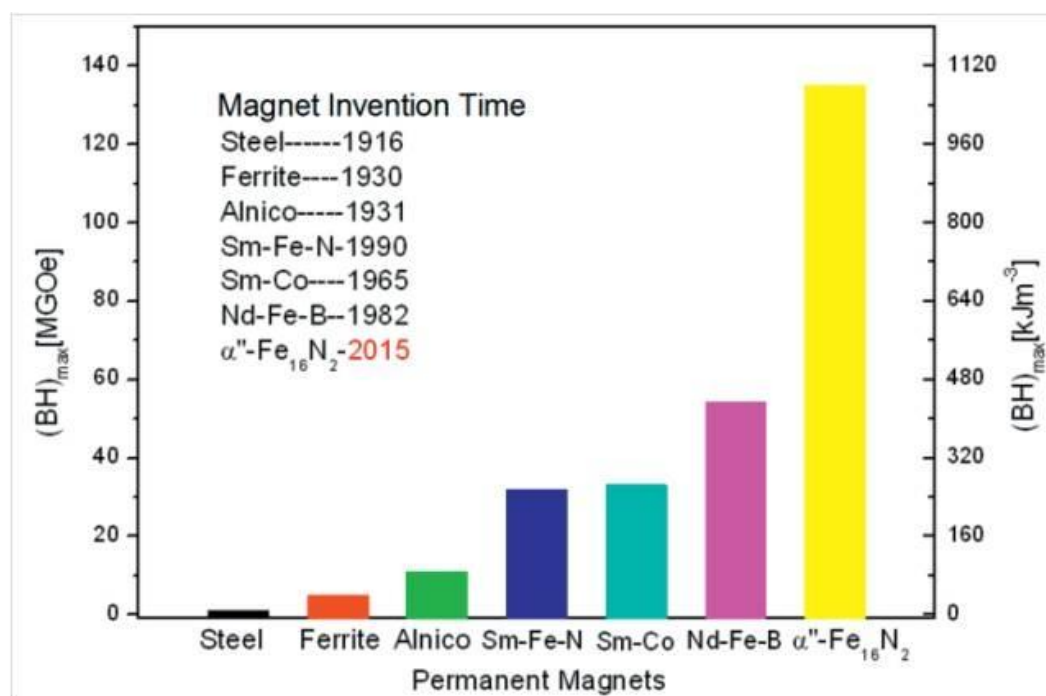


Рисунок 2 – Прогнозируемые теоретические значения магнитной энергии $(BH)_{\text{max}}$ для постоянных магнитов на основе сплавов и интерметаллических соединений на момент их открытия [4]. На рисунке: Magnet Invention Time – год открытия магнитов, Permanent Magnets – постоянные магниты

Авторы [4] отмечают рост количества публикаций, связанных с фазой α'' - Fe_{16}N_2 , найденных по индексу цитирования SCI (данные приведены на рисунке 3).

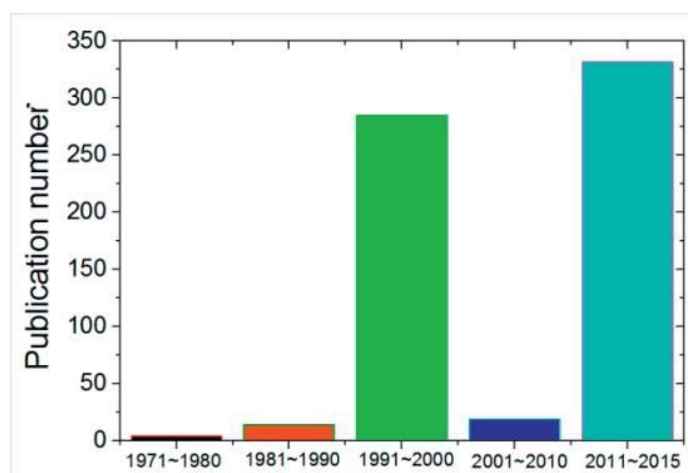


Рисунок 3 – Количество публикаций, найденных по индексу цитирования SCI, посвященных исследованиям фазы Fe_{16}N_2 [4]. На рисунке: Publication number – число публикаций

Известные методы азотирования (кроме металлургического и азотирования поверхности с последующим диффузионным (гомогенизирующим) отжигом [7,18], при проведении которых уменьшается градиент концентрации азота по объему изделия), приводят к повышению концентрации азота в приповерхностной зоне на глубине до 1 мм. В справочнике [14] приведены кривые роста количества азотистого аустенита в техническом железе в зависимости от температуры азотирования в течение 6 ч, согласно которым толщина слоя γ – фазы не превышала 0,75 мм. "Объемное" азотирование частиц и пленок возможно, когда их характерный размер не превышает толщины (точнее, двух толщин) нитридного слоя. Отметим, что в фазе α - Fe_{16}N_2 стехиометрического состава должно содержаться по массе 3,0% азота.

Анализ литературы по использованию наиболее распространенных методов азотирования, приведенных ниже, позволяет оценить возможности этих методов для введения максимально возможного количества азота.

Газовое азотирование в среде аммиака – широко распространенный метод получения нитридных покрытий при химико-термической обработке сталей [12-14]. Газовое азотирование проводят при температурах до 600 °С в токе аммиака атмо-

сферного давления. Толщина слоя (для различных марок сталей) при газовом азотировании (температура 600 °С, продолжительность до 50 ч) составляет до 0,9 мм.

Известно, что введение азота в железо и его сплавы подчиняется закону Сиверта [19]: концентрация азота пропорциональна парциальному давлению азота в степени 0,5. Однако применение для газового азотирования железа молекулярного азота при высоком (от 30 до 150 МПа) давлении [20] также не позволяет получить требуемую концентрацию азота: в азотируемом слое присутствуют только твердый раствор азота в α -Fe и небольшое количество Fe_4N , а в случае сложнолегированных сталей (16Х3НВФМБ, 16Х2Н3МФАБ, 20Х3Н3МФБ и 25Х5М) после азотирования идентифицированы только нитриды хрома [20]. Толщина диффузионного слоя после азотирования при давлении азота 150 МПа при температуре 1150 °С составляла 1 - 2 мм (для стали 16Х3НВФМБ результаты азотирования приведены на рисунке 4). Следует отметить, что применение установок высокого давления, в соответствии с требованиями Госгортехнадзора России (ПБ 03-576-03 – "Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением"), крайне усложняет организацию производства азотированных изделий.

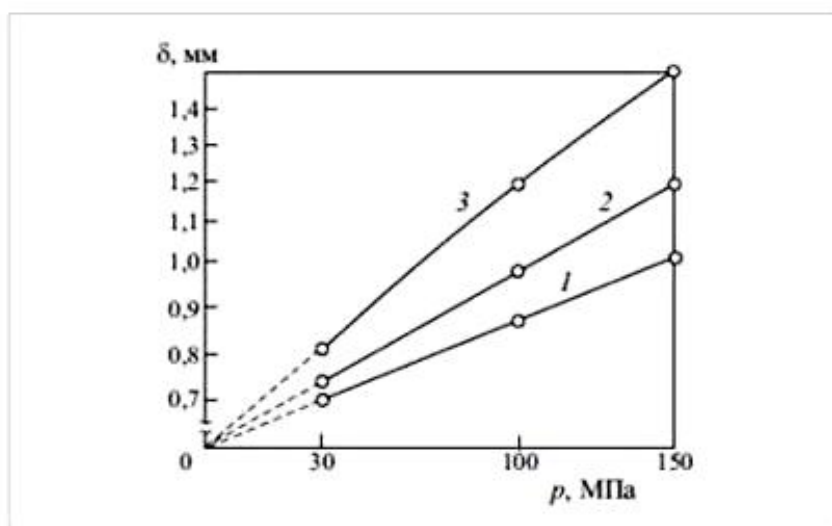


Рисунок 4 – Зависимость толщины азотированного слоя (δ) стали 16Х3НВФМБ от давления (p) при постоянном времени насыщения 3 ч и различных температурах процесса: 1 – 950 °С; 2 – 1000 °С; 3 – 1150 °С [20]

В работе [21] насыщение стали азотом осуществляли методом **алюминотермического восстановления оксидных порошков** (в частности, Fe_2O_3) либо в атмосфере азота, либо дополнительно в шихту вводили нитрид хрома. Авторы замечают, что при такой схеме практически весь азот находится в нитридах алюминия и/или хрома. Кроме того, алюминотермическое восстановление приводит к загрязнению слитка алюминатами железа FeAl_2O_4 [22].

Ионное азотирование [13,14] – процесс, при котором в разреженной среде ($10^2 \dots 10^3$ Па) между катодом (изделием) и анодом возбуждается тлеющий разряд (400...1100 В), и ионы газа бомбардируют поверхность катода, нагревая ее до температуры азотирования (470..580 °С). При ионном азотировании толщина азотированного слоя составляет до 1 мм при продолжительности процесса до 10 ч. [13].

Металлургические методы азотирования, целью которых является введение азота в объем слитка, также не позволяют увеличить концентрацию азота до требуемого количества. В частности, в патенте [23] приведены методы введения азота с помощью азотированного ферросплава, например, феррохрома, содержащего нитриды CrN и Cr_2N . В зависимости от марки стали содержание азота возросло от ~ 0,01 % до 0,02...0,06 %. В высоколегированной стали 09X19Г10Н6АМ2Д2 после выплавки содержание азота составило 0,35 % [24]. Для введения азота в сталь вместе с азотированным феррохромом вводят также азотированный марганец [23], достигая концентрации азота 0,14...0,22 %.

Таким образом, ХТО массивных изделий с характерным размером более 10 мм, а также рассмотренные металлургические методы, не позволяют значительно (до ~ 3%) повысить концентрацию азота в объеме изделия.

Альтернативным способом повышения концентрации азота в таких изделиях может быть **метод порошковой металлургии**, когда сначала в объеме порошков (пленок) получают нитрид железа, а далее проводят их прессование и спекание. Однако низкая температурная стойкость нитридов железа и высокая температура, необходимая для проведения спекания (чтобы получить крупные монолитные изделия), вступают в противоречие.

В работах [25,26] в системе Fe – N получены многофазные структуры **при магнетронном распылении железа** в азотосодержащей среде с образованием тонких (40 нм) пленок.

Похожая идея реализована в патенте [27]. Порошок железа марки ПЖР-3 с размером частиц от 0,05 до 0,16 мкм вводили в плазменный поток с содержанием 90 об. % азота и 10 об. % аргона, имеющий температуру порядка 7000 К. После обработки порошка в потоке в течение 0,01 с происходило охлаждение частиц со скоростью 10^5 К/с. Содержание азота в порошке после азотирования составило 3,88 масс.%.

Несмотря на исследовательский интерес к таким процессам, реализация их в производстве, по-видимому, представляет значительные трудности, как по организационным причинам, так и в плане себестоимости. В частности, установка УПУ-3Д, на которой реализован процесс [27], в соответствии с ее техническими характеристиками, имеет производительность приблизительно 1 кг/ч при ресурсе работы сопла и электродов 4 ч.

Метод ионной имплантации, использованный в работах [28,29], имеет существенный недостаток, связанный с тем, что в зависимости от энергии ускорения ионов (обычно, в диапазоне 10...5000 кэВ) глубина проникновения составляет по порядку величины всего от 1 нм до 1 мкм.

Предварительное газовое азотирование железного порошка для его последующего спекания также наталкивается на проблему слабого взаимодействия нижних слоев порошка с атомарным азотом. Для преодоления этого в авторском свидетельстве [30] предложено при азотировании железного порошка, которое ведут 12 – 14 ч, применять промежуточное растирание продукта реакции через 6 – 7 ч. Азотирование проводят при расходе аммиака 100 – 300 дм³/ч и температуре 520 – 540 °С.

Более технологичный метод применен в работе [31]: азотирование порошков технического железа проводили в виброкипящем слое при температуре 650 °С в течение 5 - 48 ч в среде диссоциированного аммиака при атмосферном давлении. В этой работе, к сожалению, не раскрываются особенности взаимодействия виброки-

пящего слоя порошка с током газа и то, каким образом происходит улавливание рассеивающегося порошка.

Особый интерес вызывают разработанные в последнее время методы введения азота, связанные с **механоактивационными процессами** (процессы механолегирования, механосплавления, механосинтеза – МС) железного порошка в высокоэнергетических шаровых мельницах совместно с азотосодержащими соединениями [8,10,32-35]. В качестве таких соединений были применены нитрид бора [10,32-33] или нитрат аммония [8,33-34].

В работе [32] после механосплавления (МС) смеси α -Fe и нитрида бора в атмосфере аргона был получен наноккомпозит нитрида железа, внедренный в немагнитную аморфную матрицу нитрида бора. Авторы утверждают, что критический размер зерна α -Fe, вступающего в реакцию с азотом, составляет около 8 нм. Таким же методом были получены материалы в работах [9,33], которые принципиально отличающиеся тем, что в [33] был зафиксирован не нитрид, а борид железа. Обращает на себя внимание тот факт, что авторами [10] идентифицирован (в работе отсутствует объяснение полученного эффекта) оксид железа после МС и отжига в высоком вакууме (рисунок 5).

В статьях [8,33,34] образование нитрида железа связывают с образованием аммиака из нитрата аммония (аммиачная селитра) при проведении МС и разложением аммиака с выделением азота:



Для протекания реакции (1), в соответствии с расчетом [36], значение свободной энергии Гиббса $\Delta G < 0$ достигается при температуре выше 390 °С. Таким образом, использование нитрата аммония в качестве азотосодержащего соединения при проведении МС сталкивается со следующими трудностями:

- наличие в рабочем пространстве паров азотной кислоты;
- наличие в рабочем пространстве водорода;
- потенциальная взрывоопасность собственно нитрата аммония (последний

является важным компонентом промышленных взрывчатых веществ) - нагрев нитрата аммония может инициировать взрыв [37].

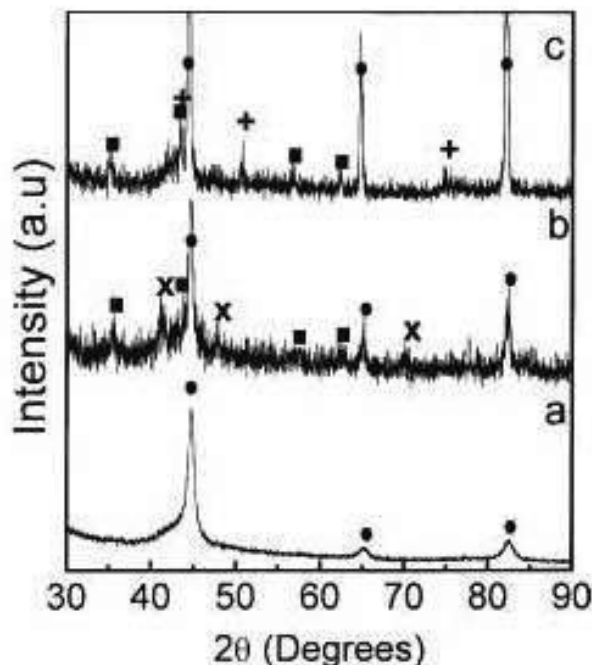


Рисунок 5 – Дифрактограмма смеси порошков Fe-BN (Fe:BN=12,5) после МС в течение 30 ч (а); после МС и отжига в течение 1 ч при температуре 773 К (b) и 1170 К (с) при давлении 10^{-3} Па: ●- α -Fe; + - γ -Fe (N); ■- Fe_3O_4 ; x – γ' - Fe_4N [10]. На рисунке: Intensity (a.u.) – интенсивность (относительные единицы); Degrees – угол 2θ , град

Регулирование фазового состава нитридов, образующихся при азотировании железа, по-видимому, может быть осуществлено в результате диффузионного отжига, например, в вакууме или аргоне [6,12,14,18,31].

1.2 Фаза α'' - Fe_{16}N_2 . Структура и свойства

В работе К. Джека 1951 г. (цитируется по [38]) было установлено, что при отпуске азотистого мартенсита образуется упорядоченная α'' -фаза. С этого времени принято считать [4, 13-14], что метастабильная фаза α'' - Fe_{16}N_2 образуется в результате отпуска азотистого мартенсита (рисунок 6 а) при температуре 400... 475 К.

Схема образования фазы α'' (Fe_{16}N_2), таким образом, выглядит следующим образом (рисунки 1 и 6 а, таблицы 1 – 2):

γ -фаза $\rightarrow$ быстрое охлаждение $\rightarrow \alpha'$ -фаза $\rightarrow$ отпуск $\rightarrow \alpha''$ -фаза

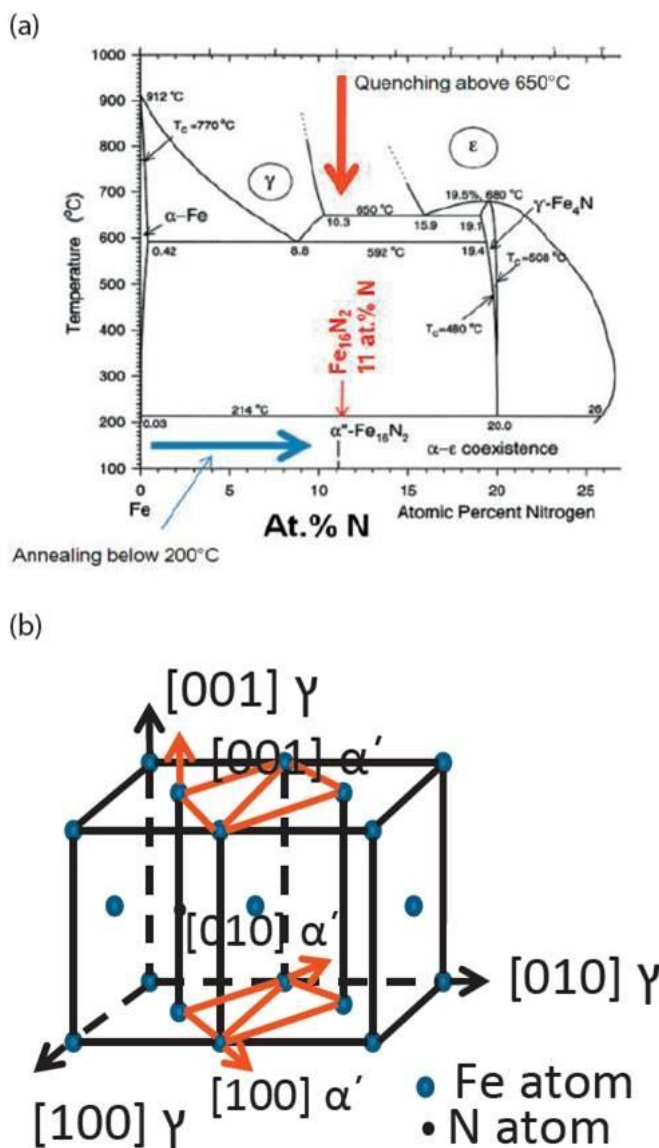


Рисунок 6 – Диаграмма состояния Fe–N (а) и схема расположения атомов азотистого мартенсита α' - Fe_8N внутри материнской аустенитной ГЦК – решетки (b) [4]. На рисунке (а): Temperature – температура, Atomic Percent Nitrogen – атомный процент азота, Quenching above – закалка с температуры выше 650 °C, Annealing below – отжиг ниже, α - ϵ coexistence – сосуществование фаз α и ϵ

Похожая схема приведена в справочнике по химико-термической обработке сталей [13] и в монографии [3]. Согласно этой схеме, азотистый аустенит в условиях больших переохлаждений претерпевает мартенситное превращение с образованием азотистого мартенсита α' -Fe₈N. При нагреве (отпуске) происходит формирование α'' -Fe₁₆N₂ фазы, а затем образуется нитрид Fe₄N (γ' -фаза).

Схема, приведенная на рисунке 6 (а) [4], демонстрирует два возможных варианта образования α'' -Fe₁₆N₂: закалка с температуры выше 650 °С с последующим отжигом при температуре ниже 214 °С (стрелка сверху – вниз); стрелка же слева – направо относится к случаю, когда рассогласование кристаллической решетки системы Fe-N и Fe приводит к образованию азотистого мартенсита (α' -фаза). При отжиге (отпуске), как уже отмечалось выше, протекает реакция α' -Fe₈N $\rightarrow$ α'' -Fe₁₆N₂.

Структура фазы α' -Fe₈N показана на рисунке 6 (б); а фазы α'' -Fe₁₆N₂ [39] – на рисунке 7.

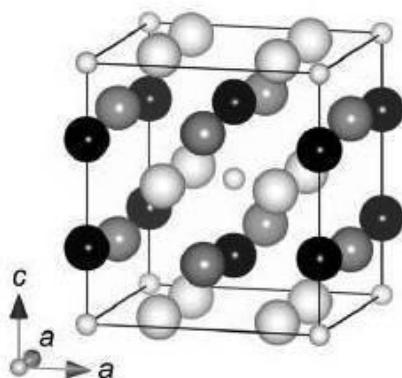


Рисунок 7 – Схема кристаллической решетки α'' -Fe₁₆N₂. Большие сферы – положение атомов Fe: Fe(4e) – черные; Fe(4d) – темно-серые; Fe(8h) – серые сферы; малые сферы – N(2a) [39]

В работе [40] авторы восстанавливали частицы α -Fe₂O₃ со средним размером $d = 30, 60$ и 200 нм водородом при температуре 500 °С с последующим азотированием в потоке аммиака в течение 100 ч в диапазоне температур от 130 до 170 °С. На рисунке 8 приведены результаты рентгеновской съемки синтезированных образцов в

зависимости от размера частиц α -Fe₂O₃ и температуры азотирования [40] (авторами применены следующие обозначения: А – размер частиц 30 нм; В – размер частиц 60 нм; С – размер частиц 200 нм). Образование α'' -Fe₁₆N₂ фазы в образцах с $d = 30$ нм при 130 °С и $d = 60$ нм при 140 °С протекает непосредственно в процессе азотирования, что соответствует "пути слева – направо", отмеченного горизонтальной синей стрелкой на рисунке 6 а.

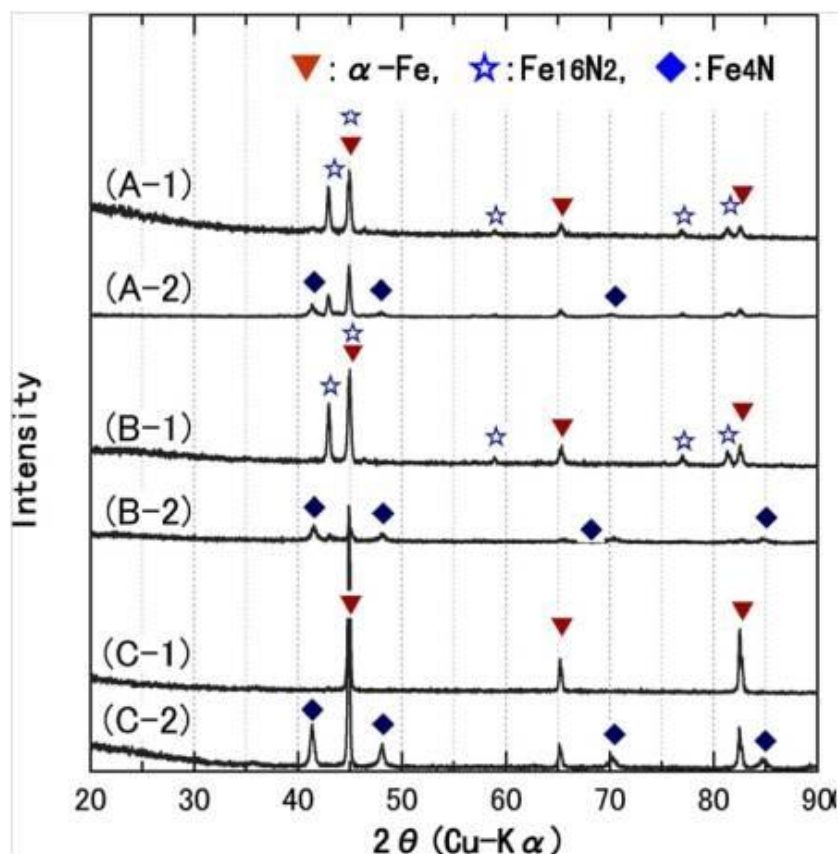


Рисунок 8 – Фазовый состав образцов после азотирования: А-1 – 130°С; А-2 – 140 °С; В-1 – 140°С; В-2 – 150 °С; С-1 – 150 °С; С-2 – 170 °С [40].

На рисунке: Intensity –интенсивность

Если бы образование фазы α'' - Fe₁₆N₂ было связано с отпуском азотистого мартенсита, то ее обнаружение при азотировании "без закалки" [40] может быть, предположительно, объяснено тем, что при протекании экзотермической реакции между наноразмерным порошком железа и атомарным азотом согласно оценки теплового эффекта, сделанного нами с применением программного продукта [36], эффект со-

ставляет ~ 480 кДж/моль. Этого тепла может хватить для нагрева поверхности порошинок железа до температур, достаточных для их аустенизации, а дальнейшее взаимодействие с потоком аммиака может обеспечить необходимую скорость их охлаждения для получения азотистого мартенсита и его последующего превращения в фазу α "- Fe_{16}N_2 при температуре "отпуска" – температуре процесса упорядочения. Действительно, с повышением размера порошка до 300 нм (рисунок 8, С-2) составе присутствуют только равновесные фазы.

В работах [28,41] обнаружена сильная зависимость величины коэрцитивной силы H_C наноразмерных порошков нитрида железа, синтезированных на поверхности Al_2O_3 , от количества фазы α "- Fe_{16}N_2 даже в области высокой концентрации этой фазы (в диапазоне 95-99 масс. %). Так при среднем содержании фазы α "- Fe_{16}N_2 94,9 масс. % коэрцитивная сила составила 0,21 кЭ, такая же коэрцитивная сила наблюдалась и при содержании фазы α "- Fe_{16}N_2 95,7 масс. %, а при содержании фазы α "- Fe_{16}N_2 99,3 масс. % значение коэрцитивной силы составило 2,20 кЭ.

Авторы [42] исследовали наноструктурные сферические пленки с наночастицами α "- $\text{Fe}_{16}\text{N}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Пленки были получены следующим образом: наночастицы α "- $\text{Fe}_{16}\text{N}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ по типу ядро-оболочка синтезировали плазмой из пентакарбонила железа (C_5FeO_5) и оксида алюминия с последующим восстановлением водородом при температуре 275 °С и азотированием путем пропускания NH_3 при температуре 145 °С в течение 15 ч. Синтезированные наночастицы α "- $\text{Fe}_{16}\text{N}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ помещали в емкость с толуолом (C_7H_8) в виде шлама для пассивации. Затем этот шлам диспергировали в шаровой мельнице (шарики – диоксид циркония диаметром 30 мкм), после чего с помощью центрифуги очищали от диспергента, получая концентрированный шлам. Для образования пленки концентрированный шлам из наночастиц α "- $\text{Fe}_{16}\text{N}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ по типу ядро-оболочка капали на кремниевую пластину. При образовании пленки авторы прикладывали магнитное поле в 1,2 Тл перпендикулярно поверхности пленки, после чего – высушивали пластину с пленкой. Была зафиксирована коэрцитивная сила около $H_C = 2,7$ кЭ для пленок из наночастиц, ориентированных перпендикулярно поверхности, и 2,2 кЭ для пленок из наночастиц, ориентиро-

ванных случайным образом (рисунок 9).

Приведенные в [42] данные, во-первых, значительно превосходят уровень H_C , полученный в работах [28,40], а, во-вторых, демонстрируют возможность образования $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ без дополнительной термообработки.

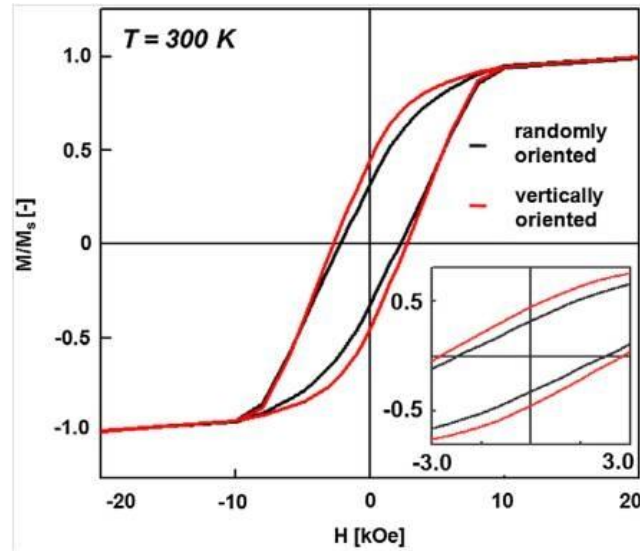


Рисунок 9 – Петли гистерезиса пленок $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ по типу ядро – оболочка, измеренные на сверхпроводящем квантовом интерферометре (SQUID) при температуре 300 К для вертикально ориентированных и ориентированных случайным образом пленок [41]. На рисунке: randomly oriented – случайно ориентированный, vertically oriented – вертикально ориентированный

Гольдшмидт [3] указывает на полную аналогию между азотистым мартенситом $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$ и углеродистым мартенситом. Тогда фаза $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, по-видимому, не может считаться обычной структурой отпуска: при отпуске происходит уменьшение концентрации углерода (для системы Fe – C) в мартенсите и остаточном аустените. Количество же азота в фазе $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ соответствует концентрации азота в азотистом мартенсите $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$. Отсюда, вероятно, следует, что основной, если не единственной, движущей силой реакции $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N} \rightarrow \alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ является упорядочение.

В работе [43] наночастицы оксида железа, восстановленные в водороде при температуре 483 К в течение 3 ч при давлении 530 бар (53 МПа), азотировали в ам-

миаке при температуре 373 - 473 К в течение от 6 до 100 ч. При азотировании в течение 12 - 24 часов при температуре 403 К без дополнительной термообработки образуется фаза α'' -Fe₁₆N₂ в количестве 99% (рисунок 10).

В [44] приведен расчет свободной энергии Гиббса от содержания азота в системе Fe – N. Анализ этой зависимости позволяет автору сделать вывод о метастабильности всех нитридов железа. В справочнике [45] Н.П. Лякишева и др. также указывают на то, что "диаграмма состояния Fe – N является метастабильной".

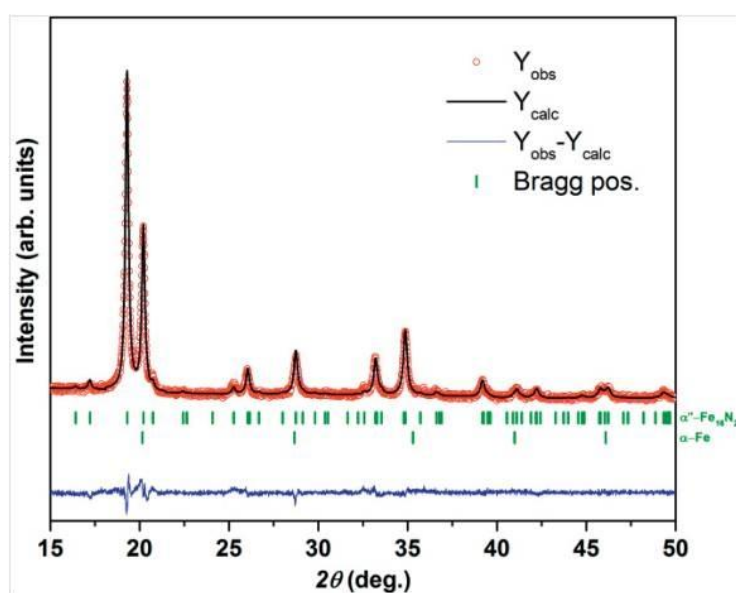


Рисунок 10 – Дифрактограмма восстановленной водородом из оксида наночастицы железа после азотирования при температуре 403 К в течение 24 ч в атмосфере NH₃.

Верхний ряд штрихов – фаза α'' -Fe₁₆N₂; нижний ряд - α -Fe. Синяя линия – разница между измеренными значениями дифракционных максимумов и расчетными значениями, полученными по методу Ритвельда [43].

На рисунке: Intensity –интенсивность

Термическая устойчивость наночастиц α'' -Fe₁₆N₂ рассмотрена в работах И. Дирба и др. [43,46]. Анализ результатов, полученных в этих работах, приводит к постановке вопроса о том, как влияет нагрев до температуры аустенизации для получения азотистого мартенсита на количество нитридных фаз. В работах [43,46] оце-

нена устойчивость наночастиц фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ при нагреве; фаза устойчива при температурах, не превышающих 220 °С.

Данные, приведенные на рисунке 11, показывают, что при нагреве в атмосфере аргона на температуру не ниже 600 °С (873 К) нитридные фазы отсутствуют.

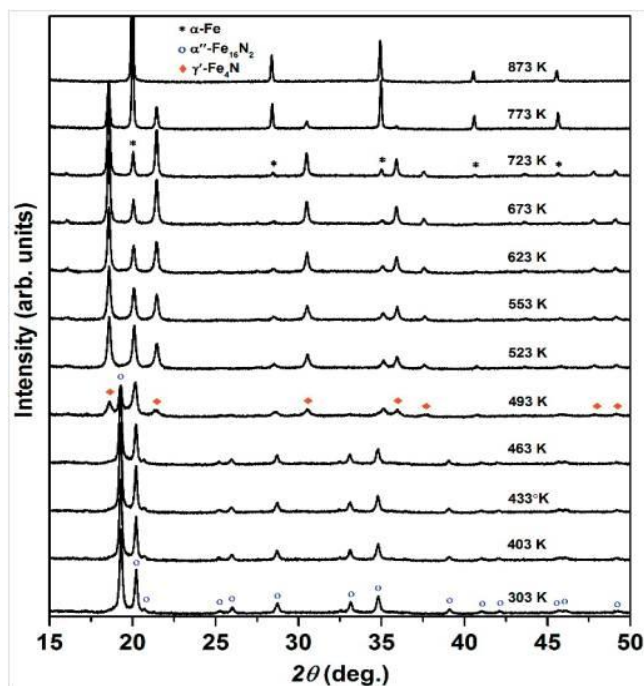


Рисунок 11 – Дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha$) образцов наночастиц $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ после нагрева на различные температуры в аргоне [43].

На рисунке: Intensity –интенсивность

Такой результат весьма необычен. Он противоречит данным [3], для которых при температуре 650 °С наблюдался нитрид Fe_4N . Из анализа приведенных данных не вполне понятно, за счет каких механизмов происходит рост концентрации азота с 3% для фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ до 5,9% [14] для фазы Fe_4N .

На рисунке 12 [43,46] приведены результаты сравнения магнитных характеристик при комнатной температуре наночастиц оксида железа, восстановленного водородом до $\alpha\text{-Fe}$ и подвергнутого азотированию с образованием фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. По данным этих работ, полученное на наночастицах $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ энергетическое произведение составило $(\text{BH})_{\text{max}} = 28 \text{ кДж/м}^3$, что почти в 37 раз меньше теоретического максимального значения $(\text{BH})_{\text{max}} = 1035 \text{ кДж/м}^3$, приведенного в работе [4].

М. Такахаши [2], обнаруживший "гигантский магнитный момент" ($2,4 \dots 3,2 \mu_B$) фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ при интерпретации результатов мессбауэровской спектроскопии на тонких пленках, в работе [47] выражает сомнение в столь высокой намагниченности этой фазы в связи с неоднозначностью получаемых результатов.

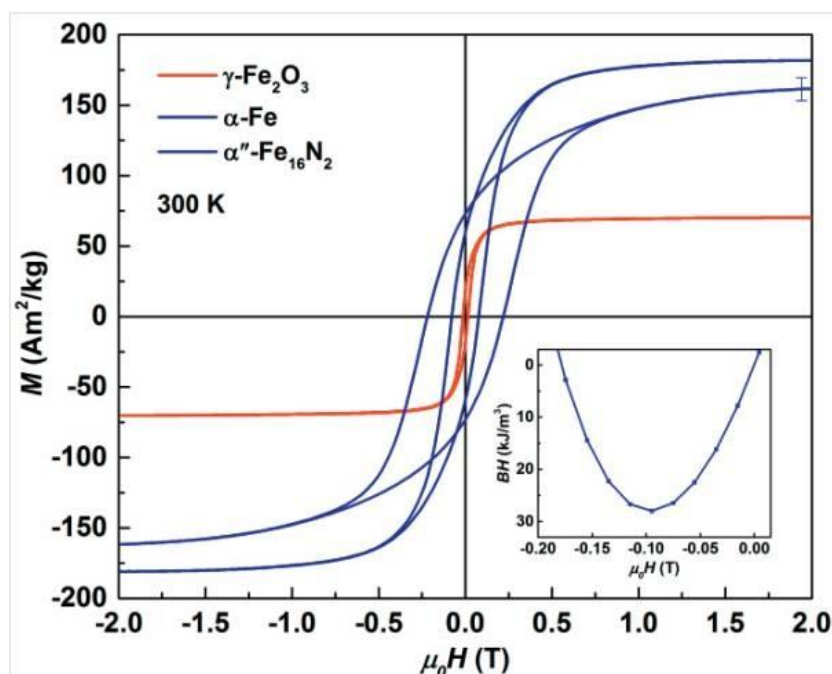


Рисунок 12 – Магнитные характеристики наноразмерного порошка оксида железа, восстановленного $\alpha\text{-Fe}$ после азотирования до получения нитрида $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. На вставке – энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ [43,46].

М. Койе, автор обзора [48], высказывает сомнения в возможности применения азотирования для значительного повышения магнитных свойств железа. По его мнению, расчетная намагниченность азотированных образцов должна быть соизмерима с намагниченностью $\alpha\text{-Fe}$. Тем не менее, отмечается, что нитрид $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ обладает скорее более высоким магнитным моментом по сравнению с $\alpha\text{-Fe}$, и "эти соображения благоприятствуют дальнейшим усилиям по получению фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ " [48].

Вероятной причиной неоднозначности в оценке возможности получения высокоэнергетического магнитотвердого материала на основе фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ могут быть эффекты, связанные с упорядочением в системе Fe – N. А.Г. Хачатурян [49]

отмечает, что физической причиной упорядочения является взаимодействие между атомами компонентов, составляющих твердый раствор. Возможность упорядочения определяется соотношением между характерным потенциалом межатомного взаимодействия W и тепловой энергией χT (χ – константа Больцмана). Представляется важным подчеркнуть зависимость упорядочения от температуры, а не от ее производной по времени.

Когда межатомные взаимодействия таковы, что реализуется минимум внутренней энергии при периодическом чередовании атомов разного сорта, идет процесс упорядочения. По [49] это происходит при $\chi T/W \sim 1$ (при $\chi T/W \ll 1$ взаимное расположение атомов компонентов в твердом растворе определяется условием минимума внутренней энергии; при $\chi T/W \gg 1$ сплав ведет себя как идеальный твердый раствор: атомы компонентов хаотически распределены по узлам кристаллической решетки).

В работах [50-51] идентифицированы (рисунок 13) сверхструктурные максимумы α'' -Fe₁₆N₂, образующиеся после закалки и длительного низкотемпературного отжига листового железа толщиной 300 мкм, азотированного в среде аммиака при температуре 750 °С в течение 2,25 ч.

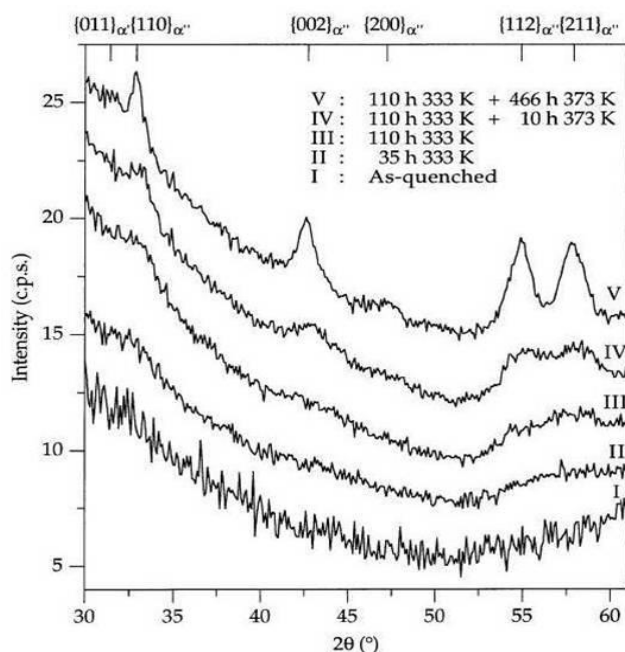


Рисунок 13 – Дифракционные максимумы (CrK α – излучение) листового железа после азотирования при температуре 1023 К, закалки в воду и отжига в аргоне [50].

На рисунке: Intensity (c.p.s.) – интенсивность (импульс/с)

Возможность образования $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ в [51] связывают с распадом азотистого мартенсита. При этом, по мнению авторов, сначала происходит образование фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ нестехиометрического состава, а после и стехиометрического состава. Однако еще в 1970 г. в работе [38] М.П. Усиков и А.Г. Хачатурян выдвинули гипотезу и методами дифракционной электронной микроскопии подтвердили ее непротиворечивость экспериментальным данным о том, что фаза $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ представляет собой упорядоченный раствор внедрения на базе азотистого аустенита.

Из феноменологической теории фазовых превращений второго рода Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица, к которым относятся процессы упорядочения, следует [49], что функция распределения упорядоченных атомов может быть описана трансцендентным уравнением вида:

$$\ln \frac{[1-c-0,5\eta(i) \cdot (c-0,5\eta(i))]}{[1-c+0,5\eta(i) \cdot (c+0,5\eta(i))]} = \frac{V[k(i)]}{\chi T} \cdot \eta(i) \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

где c – состав;

T – температура;

$\eta(i)$ – параметр дальнего порядка;

V – энергия смещения ближайших соседних атомов;

$\mathbf{k}$ – волновой вектор;

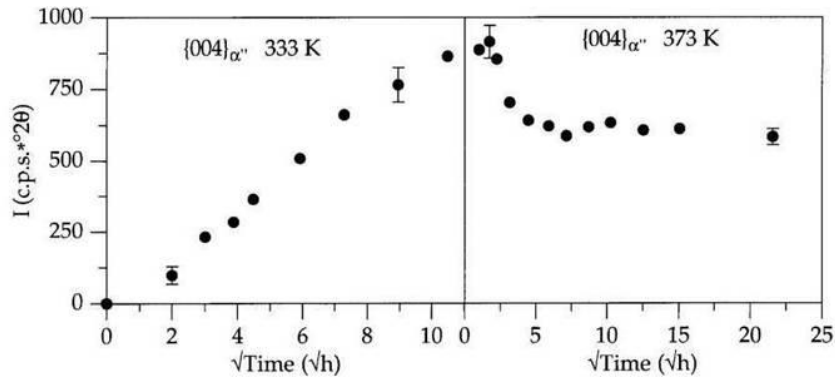
χ – константа Больцмана.

Уравнение (3) было выведено [49], исходя из статистического вида распределения атомов, описывающего сверхструктуры замещения и внедрения. Анализ уравнения (3) показывает, что в явном виде упорядочение не зависит от предыстории (проводилась закалка или нет) образования исследуемого сплава, а определяется модуляцией состава и температурой. Временная зависимость изменения концентрации связана с их диффузионной подвижностью, то есть, имеет зависимость от времени τ как $\tau^{0,5}$.

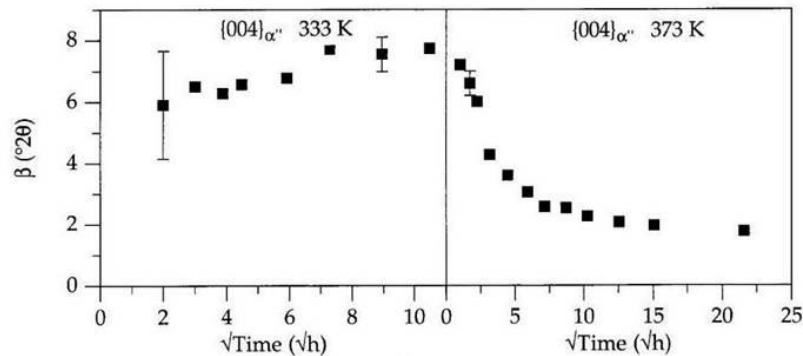
На рисунке 14 приведены данные [50] изменения интегральной интенсивности $I(\text{с.р.с.})$ и ширины интерференционных максимумов β фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ и азотистого мартенсита α' (в качестве исходных авторами были выбраны образцы, закаленные на

мартенсит α' -Fe₈N).

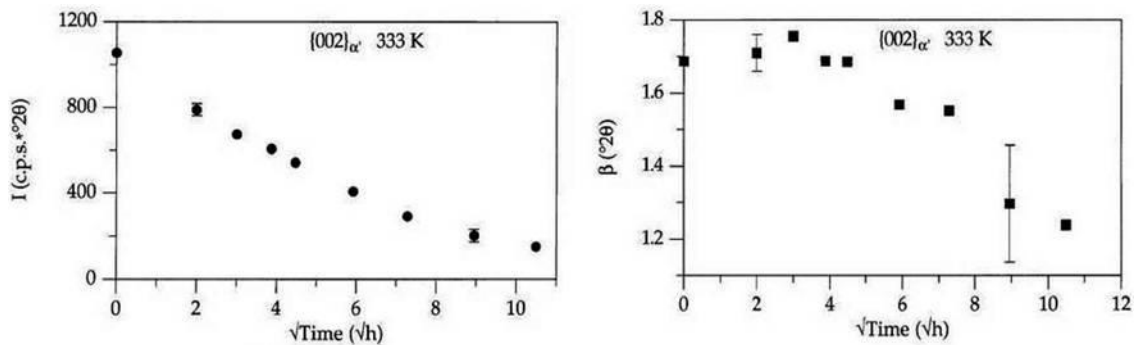
Из представленных данных видно, что образование упорядоченной фазы α'' -Fe₁₆N₂ из азотистого мартенсита происходит по диффузионному механизму (линейная зависимость $I(\text{с.р.с.})$ от $\tau^{0,5}$ для температуры отжига 333 К, а повышение температуры до 373 К приводит к установлению равновесия упорядоченная – неупорядоченная фаза.



а)



б)



в)

Рисунок 14 – Изменение интегральной интенсивности $I(\text{с.р.с.})$ и ширины линий (β) фазы α'' -Fe₁₆N₂ (а,б) и азотистого мартенсита α' (в) в зависимости от (времени отжига)^{0,5} при температурах 333 и 373 К после закалки [50]

Уширение рентгеновских линий может быть обусловлено изменением размеров области когерентного рассеивания (ОКР):

$$\beta = \frac{m\lambda}{b\cos\theta} \quad (4)$$

где m – безразмерный коэффициент формы частиц (константа Шеррера);

λ – длина волны рентгеновского излучения;

b – средний размер кристаллов ($b \leq 200$ нм);

θ – брегговский угол (угол дифракции);

и наличием микроискажений (микродеформаций) ε кристаллической решетки:

$$\beta = 4\varepsilon \cdot \operatorname{tg}\theta \quad (5)$$

Так как в работе [50] эти вклады в уширение линии не "разделены", то сделать однозначный вывод о природе уменьшения полуширины линий не представляется возможным. При температуре 333 К наблюдается корреляция между увеличением доли упорядоченной фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ и снижением доли неупорядоченной $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$, однако полуширина линий от этих фаз при выдержке до ~ 36 ч остается (в пределах точности измерения) неизменной.

В работе [52] авторы, исследуя длину связи Fe-N в системе железо – азот, обнаружили линейную зависимость между этой длиной и атомным магнитным моментом. Возможность присутствия атомов азота оказывает влияние на перенос заряда между полосами 4s, 4p и 3d атомов железа. Квантово-механическими расчетами было показано [53], что при приемлемых значениях энергии кулоновского взаимодействия U в 3-4 эВ может быть получено значение магнитного момента в $2,8 \mu_B/\text{Fe}$, которое превышает значение магнитного момента для сплава $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ с рекордными свойствами ($\sim 2,6 \mu_B/\text{Fe}$). Отсюда, видимо, следует, что наблюдающийся разброс значений магнитных характеристик может быть связан с чистотой используемых материалов и степенью совершенства образующихся сверхструктур.

Магнитный гистерезис фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ может быть обусловлен одной из трех основных причин магнитного гистерезиса, на которые указывают Дж. М.Д. Койе [6],

а также И.Б. Кекало и Б.А. Самарин [54]: гистерезис, вызванный задержкой смещения междоменных границ; гистерезис, обусловленный задержкой роста зародышей перемагничивания, и гистерезис, обусловленный необратимыми процессами вращения.

Первая из указанных причин определена тем, что градиент граничной энергии является препятствием для смещения доменной границы по Е.И. Кондорскому [54]. Величина этого градиента зависит от наличия включений (пропорциональна константе анизотропии в степени 0,5) или внутренних напряжений (пропорциональна градиенту внутренних напряжений). Таким образом, этот тип гистерезиса может наблюдаться в любых ферромагнитных гетерогенных структурах.

Гистерезис, обусловленный задержкой роста зародышей перемагничивания, также "имеет место в той или иной степени во всех ферромагнетиках" [54] и обычно проявляется в высокоанизотропных редкоземельных магнитах. Особенность этого типа перемагничивания заключается в трудности образования зародышей обратной намагниченности или в закреплении окружающих их доменных границ на дефектах и задержкой их смещения.

Гистерезис, связанный с необратимыми процессами вращения магнитных моментов, характерен для ферромагнитных однодоменных частиц, разделенных неферромагнитной матрицей. Для малых однодоменных частиц с одноосной анизотропией формы, произвольно ориентированных по отношению к внешнему магнитному полю, задача рассмотрена в [6,54] и, прежде всего, в оригинальной работе Стоннера-Вольфарта [55]. В отношении таких однодоменных частиц изменение намагниченности возможно только путем поворота вектора намагниченности I_0 . При увеличении размагничивающего поля результирующая намагниченность I_H изменяется скачком при критических значениях поля H_0 . Петли гистерезиса зависят от магнитной анизотропии частицы и ориентации осей легкого намагничивания по отношению к полю.

Из модели [55] можно заключить, что для неупорядоченного ансамбля вытянутых однодоменных частиц отношение остаточного магнитного момента к момен-

ту насыщения стремится к величине 0,5. Из формул, полученных в [55], следует, что коэрцитивная сила зависит, в частности, от произведения $p \cdot (1-p)$, где p – фактор упаковки, характеризующий отношение объема всех магнитных частиц к тому объему, в котором они находятся, образуя тело конечных размеров.

В таблице 3 приведены литературные данные по параметрам кристаллической решетки и магнитным свойствам нитридов. Данные по магнитным свойствам, в частности, по намагниченности насыщения, сильно различаются. Это связано не только с различным оборудованием и сложностью в достоверном определении фазового состава, но и с тем, на каких образцах: на пленках (фольгах) или порошках проводили измерения. Наконец, параметры решетки и магнитные свойства зависят от количества азота, вводимого в железо [14,39].

Таблица 3 – Параметры кристаллической решетки и магнитные свойства нитридов

Фаза	Тип решетки	Параметры решетки, нм	Магнитные свойства		Источник
			σ_s , Ам ² /кг	H_c , кА/м	
Fe ₄ N	г.ц.к.	a = 0,3791	187	4,4	[3,56]
Fe ₈ N	тетраг.	a = 0,2833 c = 0,3174;	-	-	[38]
		a = 0,2861 c = 0,304;	210	-	[57,58]
		a = 0,286 c = 0,315	175-240	-	[59]
		a = 0,572, c = 0,629	-	-	[60]
Fe ₁₆ N ₂	тетраг.	a = 0,572, c = 0,629	-	-	[17,38,39,59,60]
		-	230-315	150-180	[8]

Как видно из таблицы 3, отношение периодов решетки $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ к $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$ приблизительно кратно 2. Предположение о тождественности периодов решеток фаз $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ к $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$ при идентичности пространственных групп этих фаз (например, база даны программы Phan [61]) ставят под сомнение сам факт существования одной из этих двух фаз. Поскольку кристаллические решетки этих фаз имеют одинаковую пространственную группу, используя законы погасания, можно "выделить" фазу $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. Линиями для идентификации $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ могут служить: (310), (211), (213) и т.д., то есть линии, которые не являются кратными линиям от $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$.

На рисунке 15 приведены фрагменты дифрактограмм [57] фаз $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$ и $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. Для фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ наблюдается пик (213), отсутствующий на рентгенограмме фазы $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$. Сравнение дифрактограмм, полученных для систем $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$ - $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ (рисунки 13 и 15), свидетельствует о сложности идентификации этих фаз, присутствующих одновременно в структуре образца.

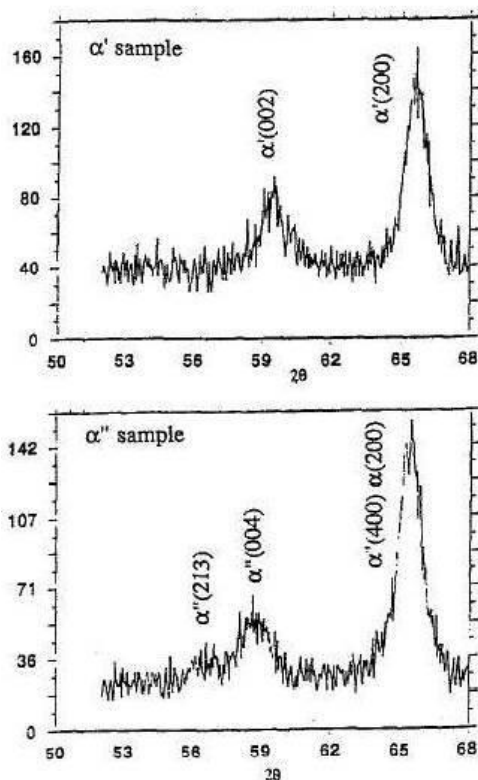


Рисунок 15 – Дифракционные максимумы фаз $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$ - $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ в CuK_α -излучении [57]

Применение просвечивающей электронной микроскопии требует [38] "тща-

тельного анализа": рассмотрение электронограмм с различными осями зон, а также использование темнопольной методики показало, что наличие эпитаксиальных связей между оксидом типа шпинели Fe_3O_4 и α -Fe может приводить к ошибочной интерпретации сверхструктурных отражений упорядоченного нитрида железа на электронограммах.

Таким образом, проведенный выше анализ литературных данных позволяет сделать следующие выводы:

- известные методы азотирования не позволяют повысить концентрацию азота в объеме изделий с характерной толщиной более 1 мм до уровня 3 масс. %;
- нет однозначного доказательства необходимости проведения закалки и отпуска азотированного железа для получения фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$;
- сложность в определении фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ при одновременном наличии в структуре и фазы $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$ требует выбора некоего идентификационного маркера.

1.3. Механические методы активации и легирования для получения нитридов железа

Альтернативным высокотемпературному спеканию (получение нитридов железа методом сверху) методом азотирования могут служить протекающий в высокоэнергетических шаровых мельницах помол порошковых смесей железа и азотосодержащих порошков – процесс, приводящий к изменению состава – механосплавление, или механосинтез (МС). В качестве азотосодержащих порошков могут быть применены твердые нитриды, например, нитрид бора [10,33] или нитрат аммония [34]. Исследования применения высокоэнергетического помола для изменения свойств порошков достаточно широко освещены в литературе, например [62-65].

Авторы [4], рассматривая последовательность протекания истирания, показывают, что первоначально деформация локализуется в полосах сдвига, содержащих высокую плотность дислокаций. При достижении некоторого уровня напряжений дислокации аннигилируют и рекомбинируют с малоугловыми границами, разде-

ляющими отдельные зерна; на этом этапе истирания образуются зерна размером 20-30 нм с последующим ростом их количества. На следующем этапе истирания ориентация отдельных кристаллитов друг относительно друга становится случайной вследствие скольжения границ. Такой механизм является типичным для ОЦК-металлов и интерметаллических соединений.

Но при МС, наряду с истиранием порошков, происходит локальный нагрев с возможностью их агломерации и протекания химических реакций [62,63]. Это может приводить к циклическому изменению удельной поверхности порошка. На рисунках 16-18 приведены данные изменения удельной поверхности различных материалов [62] и размера порошка [64] в зависимости от времени протекания МС.

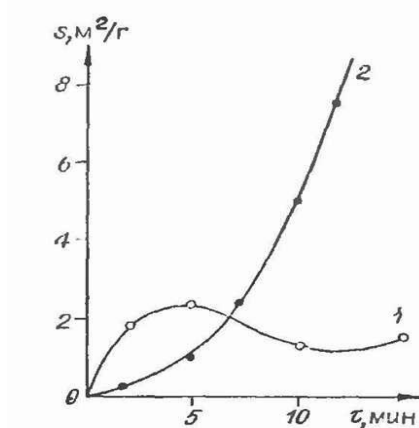


Рисунок 16 – Кинетика дегидрирования сульфидов в планетарной мельнице $\omega = 5$ об./с; 1 – PbS; 2 – FeS₂ [62].

Наконец, как показали расчеты, приведенные в [66], деформация каждой частицы порошка приводит к изменению энергии магнитокристаллической анизотропии. Возрастание коэрцитивной силы частиц порошка после МС связывают [63] с появлением анизотропных однодоменных частиц, а увеличение остаточной намагниченности вызвано обменным взаимодействием между магнитными моментами зерен, размер которых меньше ширины междоменной границы.

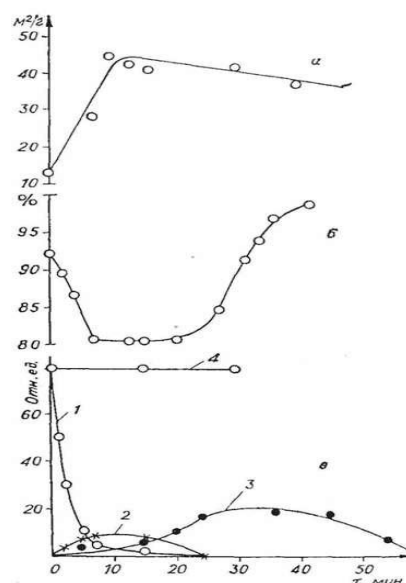


Рисунок 17 – Изменение удельной поверхности (а) оксида титана (IV); (б) количество титана, перешедшего в раствор; (в) интенсивность рентгеновского отражения: 1 –анатаз; 2- брукит; 3-рутил; 4 – анатаз после активации в воде (соответственно) [62]

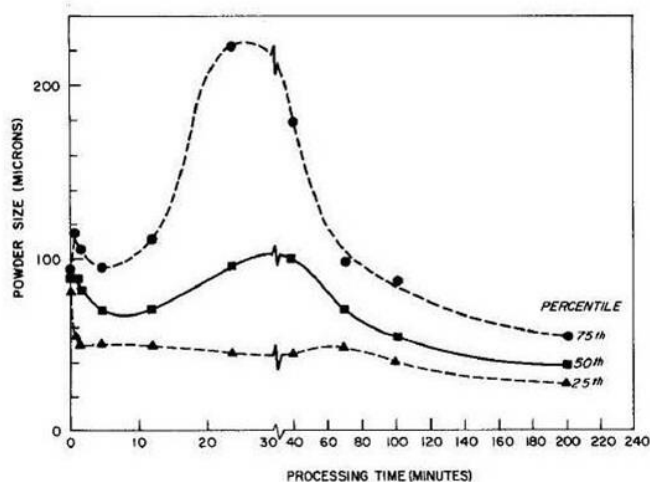


Рисунок 18 – Размер порошка (сплав алюминия и титана) как функция времени МС [65]. На рисунке: powder size (micrones) – размер частиц (микрон), process time (minutes) продолжительность процесса (минуты)

На рисунке 19 приведено статистическое распределение частиц после МС смеси железа и NH_4NO_3 (весовое соотношение 2:1) [34] в зависимости от времени МС при постоянной скорости 600 об/мин.

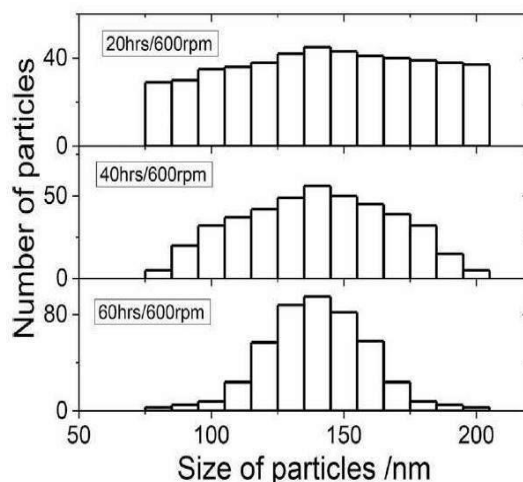


Рисунок 19 – Распределение размера порошка приготовленных частиц в зависимости от времени МС при постоянной скорости 600 об/мин [34]. На рисунке: Number of particles – число частиц, Size of particles/nm – размер частиц/нм

К сожалению, в работах [10,33], посвященных МС порошковых смесей железа и нитрида бора, магнитные свойства получаемых материалов не приводятся. Для смеси Fe и NH_4NO_3 гистерезисные свойства в зависимости от времени МС [34] приведены на рисунке 20. Видно, что после измельчения в течение 60 ч величина коэрцитивной силы достигает 850 Э.

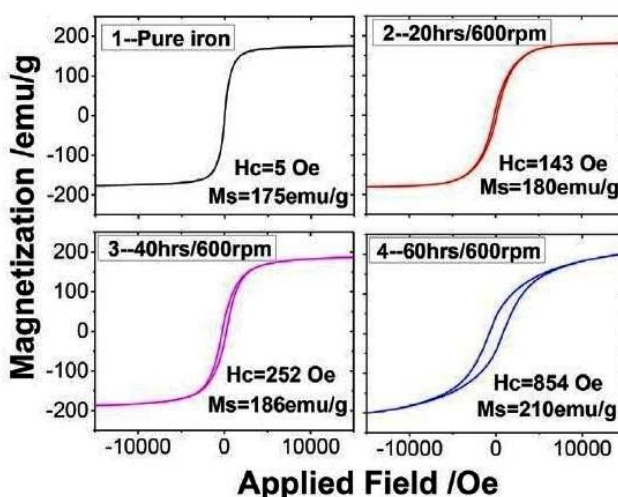


Рисунок 20 – Кривые гистерезиса смеси $\text{Fe}/\text{NH}_4\text{NO}_3 = 2$ в зависимости от времени МС при постоянной скорости вращения барабанов 600 об/мин [34]. На рисунке: Magnetization/emu/g – намагниченность/эму/г, Applied Field – приложенное поле/кЭ

На рисунке 21 [34] приведены полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии структура и электронограммы порошка железа после 60 ч МС совместно с аммиачной селитрой и последующего отжига в азоте при температуре 200 °С в течение 20 ч. Разделение магнитной составляющей смеси и непрореагировавшего нитрата аммония проводили с помощью магнитной сепарации. На поверхности частицы наблюдался слой оксида толщиной около 2 нм (рисунок 21 а). По мнению авторов, несмотря на использование перчаточного бокса (азот) для загрузки и извлечения смеси, окисление связывают с переносом образца для проведения исследований. На рисунке 21 б приведена электронограмма порошка после сепарации и схема электронограммы (рисунок 21 в). Ось зоны сверхструктурных рефлексов $\langle 111 \rangle$.

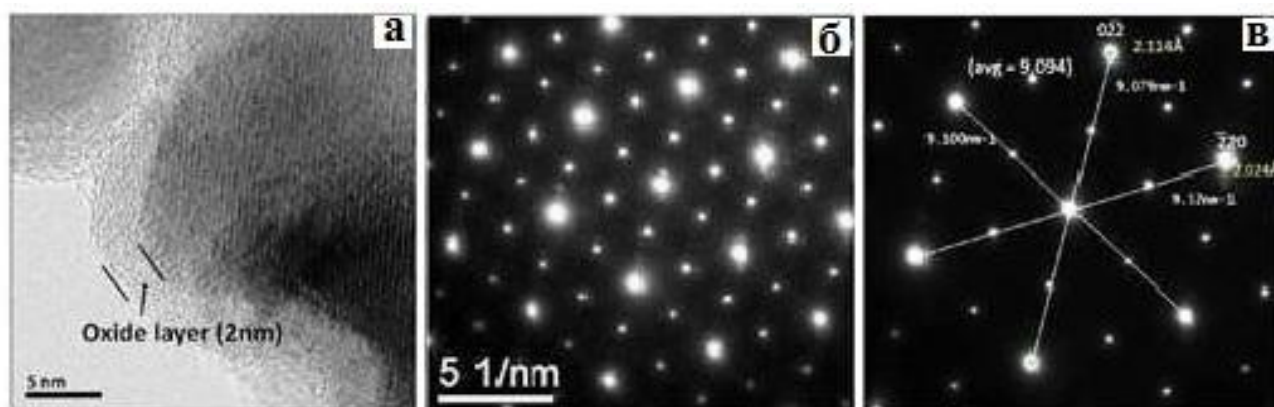


Рисунок 21 – Просвечивающая электронная микроскопия образцов смеси $\text{Fe}/\text{NH}_4\text{NO}_3 = 2$ после МС в течение 60 ч с последующим отжигом в азоте при температуре 200 °С в течение 20 ч: а – изображение с демонстрацией оксидного слоя; б – электронограмма образца с упорядоченной кристаллической решеткой; в – электронограмма с точечными измерениями [34]

Следует отметить, что при проведении МС химические реакции между Fe и VN являются неравновесными процессами [10].

Таким образом, использование МС может оказаться эффективным средством повышения магнитных гистерезисных свойств железа и сплавов на его основе.

1.4. Азотирование материалов на основе интерметаллических соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с железом с кристаллической решеткой типа 2:17 и 1:12

В работе [67] сформулированы критерии пригодности интерметаллических соединений в качестве материала для постоянных магнитов:

1. Температура Кюри T_C должна быть как можно выше (>500 K).
2. Кристаллическая решетка должна быть одноосной (гексагональная, тетрагональная, ромбоэдрическая). Это обеспечивает возможность получения максимальной остаточной намагниченности при создании в материале совершенной кристаллической текстуры.
3. Магнитокристаллическая анизотропия должна быть типа оси легкого намагничивания ($K_1 > 0$, направление легкого намагничивания совпадает с осью c), а связанная с ней энергия (константа K_1) должна быть достаточно большой, чтобы достигались высокие значения коэрцитивной силы jH_C .
4. Намагниченность насыщения $4\pi I_S$ должна быть возможно высокой. Это обеспечит достижение высокого уровня остаточной индукции и магнитной энергии постоянного магнита.

Этим требованиям могут отвечать, в частности, материалы на основе железа типа 2:17 (например, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) и типа 1:12 (например, $\text{CeFe}_{10}\text{Si}_2$).

Характерная особенность интерметаллических соединений, содержащих редкоземельные металлы и переходные металлы, заключается в том, что магнитные моменты, обусловленные соответственно 4f- и 3d-электронами, обменно взаимодействуют благодаря спиновой поляризации электронов проводимости [5,9,68,69]. Известно несколько таких соединений. По величине отношения РЗМ/3d-металл их можно классифицировать как 1:5; 1:7; 1:8,5 (2:17); 1:12.

Известно, что сплав $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ не может напрямую использоваться для изготовления постоянных магнитов [69] из-за низкой (150°C) температуры Кюри и кристаллической анизотропии типа легкая плоскость. Только после азотирования этого

сплава анизотропия становится одноосной, температура Кюри возрастает до 470 °С, а намагниченность насыщения увеличивается с 0,94 до 1,57 Тл [70].

В сплавах типа 2:17, наряду с фазами, обладающими высокими магнитотвердыми свойствами, присутствуют слабомагнитные интерметаллические фазы и магнитомягкое α -Fe [71]. После азотирования в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ идентифицирована фаза $\text{Sm}_2\text{Fe}_{12}\text{N}_3$ [72-75]. Введение азота, как видно, например, из данных рисунка 22, существенно (почти в 4 раза) повышает намагниченность насыщения.

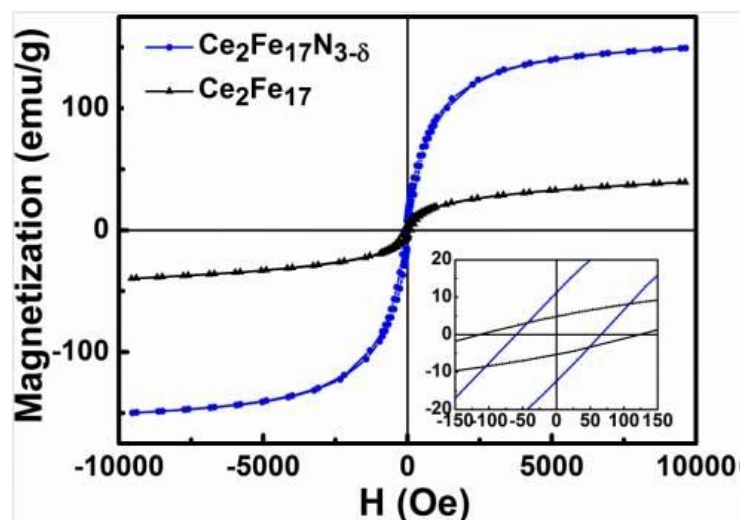


Рисунок 22 – Магнитные свойства порошков $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ в исходном состоянии и после азотирования (вставка – участки петель гистерезиса в укрупненном масштабе) [75]. На рисунке: Magnetization/emu/g – намагниченность/эму/г

В работе [74] проведено исследование 1280 интерметаллических соединений, в том числе, и фаз, содержащих железо, с кристаллической структурой, по типу ThMn_{12} . Тетрагональная решетка структуры с азотом ThMn_{12} обеспечивает одноосную магнитокристаллическую анизотропию.

В этой связи представляет интерес изучение возможности повышения азотированием магнитных характеристик перспективного сплава типа ThMn_{12} , в состав которого входит церий. Без азотирования магнитные свойства сплава с церием недостаточно высоки [76].

Интерметаллические соединения типа 1:12 со структурой ThMn_{12} активно изучаются в течение нескольких последних лет (например, [77-79]). К. Бушов [77] отмечает, что стабильного соединений типа ZFe_{12} не существует. Структура ZFe_{12} становится устойчивой в трехкомпонентных соединениях типа $\text{Z}(\text{Fe},\text{M})_{12}$ (Z – РЗМ; M – не обладающий ферромагнитными свойствами элемент, введение которого стабилизирует структуру 1:12).

Соединения 1:12 со структурой ThMn_{12} обладают достаточно высокими значениями точки Кюри [78-79] и намагниченностью насыщения. В обзорных работах [78-79] проанализированы результаты, связанные с ферромагнитными соединениями, имеющими кристаллическую решетку по типу ThMn_{12} . Как указано Габаем и Хаджипанаисом [79], структура ThMn_{12} может быть получена из гексагональной структуры типа ZT_5 (Z – РЗМ, T – 3d переходной металл) с типом кристаллической решетки CaCu_5 следующим образом: сначала происходит разупорядочение гексагональной структуры ZT_5 с образованием гексагональной структуры с типом кристаллической решетки TbCu_7 . Затем эта гексагональная неупорядоченная структура "1:7" преобразуется путем упорядочения пар атома T в упорядоченную 1:12 тетрагональную структуру 1:12 с переключением кристаллографических осей a и c , выполняя следующие условия (нижние индексы осей относятся к соответствующим структурам): $a_{1:12} = 2a_{1:7}$ и $c_{1:12} = a_{1:7}$.

Авторы [79] отмечают, что гексагональная структура предшествует тетрагональной структуре во многих промышленных сплавах со структурой 1:12.

В таблице 4 приведены значения температуры Кюри и намагниченности насыщения при комнатной температуре для некоторых соединений $\text{Z}(\text{Fe},\text{M})_{12}$ [79].

Авторами [79] отмечается, что соединение $\text{CeFe}_{10}\text{Si}_2$ недостаточно устойчиво. Повышение устойчивости соединения может быть достигнуто путем "замещения 20 и более процентов Ce на Zr ". Соединение $\text{Z}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ имеет одноосную анизотропию. В этой же работе указано, что соединение $\text{ZrFe}_{10}\text{Si}_2$ кристаллизуется в метастабильное состояние со структурой 1:12 после плавки в дуговой печи или после закалки из жидкого состояния. Исходя из положения элементов в Периодической таблице

Д.И. Менделеева, аналогичного влияния, вероятно, следует ожидать и при замене дефицитного циркония на менее дефицитный титан.

Таблица 4 – Значения точки Кюри и намагниченности насыщения при комнатной температуре, выявленные у соединений $Z(\text{Fe},\text{M})_{12}$ (Z – РЗМ; M – Si, Ti, Zr, или Mo) [79].

Соединение	T_C , °C	$4\pi M$, кГс
$\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$	324	12,2
$\text{SmFe}_9\text{Co}_2\text{Ti}$	456	13,0
$\text{SmFe}_{10}\text{Si}_2$	317	10,8
$\text{Sm}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$	310	11,8
$\text{Sm}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}(\text{Fe},\text{Co})_{11,5}\text{Ti}_{0,5}$	607	15,8
$\text{CeFe}_{10}\text{CoTi}$	312	12,1
$\text{CeFe}_{10,5}\text{Si}_{1,5}$	285	12,0
$\text{CeFe}_{10}\text{Si}_2$	310	10,2
$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$	286	10,8
$\text{ZrFe}_{10}\text{Si}_2$	325	11,4
$\text{NdFe}_{11}\text{MoN}_x$	386	13,3
$\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_x$	467	13,3
$\text{Nd}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}(\text{Fe},\text{Co})_{11,5}\text{Ti}_{0,5}\text{N}_x^*$	460	16,8
$\text{NdFe}_{12}\text{N}_x^{**}$	550	16,6

* - наличие соединения доказано не вполне убедительно;

** - соединение получено только как эпитаксиальная пленка

После выплавки сплавов типа ThMn_{12} повторный нагрев, например, после горячей деформации для повышения плотности (с целью повышения энергетического произведения $(\text{BH})_{\text{max}}$), хотя и сохраняет структуру с решеткой типа 1:12, приводит к исчезновению текстуры. [79].

Для нанокристаллического сплава $(\text{Sm}_{0,7}\text{Zr}_{0,3})_{1,1}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ в фазовом составе идентифицирована, наряду с фазой 1:12, фаза на основе железа с о.ц.к. решеткой и интерметаллическая фаза $\text{Zr}_6(\text{Fe},\text{Si})_{23}$ [79].

Как показано в [79], существуют температурные области, в которых соедине-

ния типа $Z(\text{Fe},\text{M})_{12}\text{N}$ могут быть устойчивыми. Схема структуры тетрагональной кристаллической решетки ThMn_{12} , с внедренными атомами азота приведена на рисунке 23. Большие атомы переходных металлов М (Ti, V, Nb, Mo, Ta, W) располагаются в узлах $8i$ с наибольшей ячейкой Вигнера-Зейтца, тогда как меньшие атомы Cr, очевидно, не проявляют какого-либо предпочтения; атомы s- p- (Al, Si) помещаются в узлах $8f$, что предусматривает наличие двух прямых связей с атомами Z [79].

Габай и Хаджипанаис отмечают [5], что и для систем $Z(\text{Fe},\text{M})_{12}$, как и для $Z - \text{Fe}$ [73], одним из факторов, который неблагоприятно воздействует на получение высокого значения H_C в соединениях $\text{Sm}(\text{Fe},\text{M})_{12}$, является их сосуществование с магнитомягкими фазами в условиях равновесного состояния. Таким образом, если бы удалось "перевести" железную фазу на основе о.ц.к. решетки в состояние, когда образуется нитрид или борид [80] железа (в работе [80] исследовалось влияние химико-термической обработки - борирования на магнитные характеристики магнитомягкой стали), то появились бы основания надеяться на повышение магнитных характеристик.

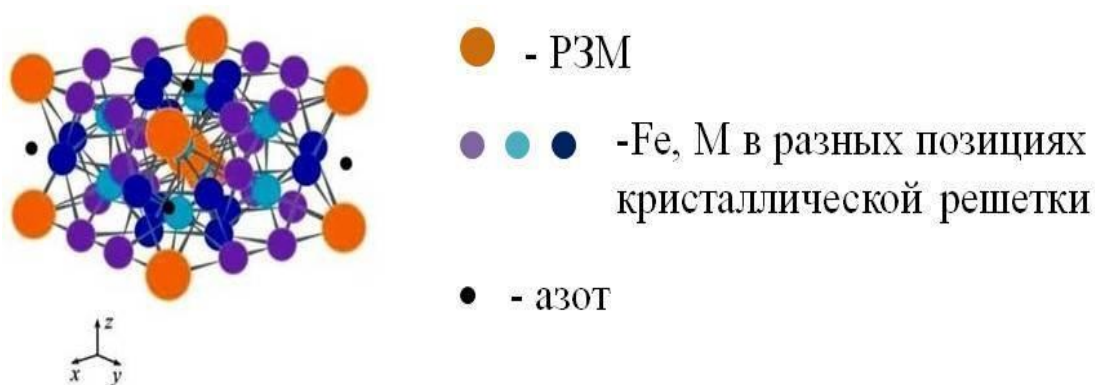


Рисунок 23 – Элементарная ячейка тетрагональной кристаллической решетки соединения $Z(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ с введением азота [79]

В работе [81] слитки номинальным составом (ат. %) $\text{Ce:Fe:B} = 8:39:3$, полученные после дуговой плавки (5 переплавов), были закалены в атмосфере аргона на медное колесо, вращающееся со скоростью 12 м/с. Авторами идентифицированы фазы $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и CeFe_2 . Магнитные характеристики сплава приведены на рисунке 24.

Хотя полученные [81] значения $(BH)_{\max}$ существенно ниже значений магнитной энергии быстрозакаленных порошков, содержащих неодим [67,82], введение азота и бора потенциально может уменьшить или исключить долю магнитомягких структурных составляющих в сплаве $\text{CeFe}_{10}\text{Si}_2$. Для реализации высокой скорости реакции при синтезе $\text{CeFe}_{10}\text{Si}_2$ необходим избыток церия [83], обычно его выбирают равным 10 % [78].

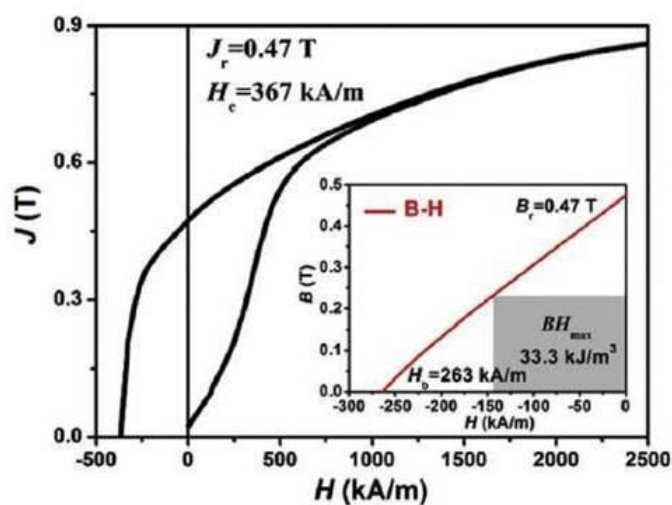


Рисунок 24 – Петля гистерезиса (фрагмент) быстрозакаленного сплава Ce-Fe-B [81]

В работе [84] приведен расчет локальных магнитных моментов и сверхтонких полей для соединений, в составе которых, наряду с атомами железа, присутствуют атомы внедрения (H, C, N). Показано, что на величину магнитного момента влияют два противодействующих фактора, связанных с наличием атомов внедрения: геометрический эффект – объемное расширение и локальная релаксация (этот эффект увеличивает моменты и сверхтонкие поля) и гибридизация атомов внедрения с соседними атомами железа, их уменьшающая. Мы полагаем, что оба эти фактора должны зависеть, в частности, от температурно-временного режима отжига. В этом смысле представляет интерес анализ влияния элементов внедрения в сплавах железа на магнитные свойства.

Расчеты, проведенные в работе [85] для систем $\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$ и $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, показали, что введение бора, углерода или азота (по эффекту статистически не различимое) не

оказывает влияния на величину намагниченности насыщения, но приводит к существенным различиям магнитокристаллической анизотропии (рисунок 25). А в [86] для нитрида и карбида железа приведены следующие магнитные характеристики:

$$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2: T_c = 810 \text{ K}; \mu_0 M_s = 2,10 \text{ Тл}; K_1 = 1,0 \text{ МДж/м}^3;$$

$$\text{Fe}_3\text{C}: T_c = 560 \text{ K}; \mu_0 M_s = 1,36 \text{ Тл}; K_1 = 0,45 \text{ МДж/м}^3.$$

Хотя приведенные данные заметно отличаются от результатов [69], общая тенденция сохраняется: магнитные свойства нитрида железа выше аналогичных свойств карбида железа. Заметим, что приведенные значения отличаются от данных [43,46], для которых верхняя температура устойчивости фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ определена как 220 °С.

Возможность применения карбонитридов железа для создания магнитотвердых материалов рассматривалась в работе [86]. В качестве объекта исследования была выбрана ферромагнитная ϵ -фаза (Fe_{2-3}N).

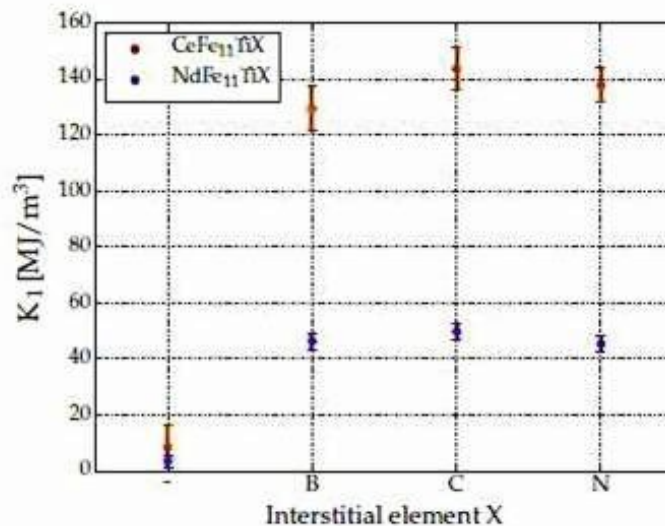


Рисунок 25 – Сравнение средних значений K_1 , рассчитанных при внедрении бора, углерода или азота в сплавы $\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$ ● и $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ ● [85]. На рисунке: Interstitial element X – элемент внедрения X

Анализ полученных результатов показывает, что совместное введение азота и углерода снижает удельную намагниченность насыщения (σ_s) и температуру Кюри

(T_C) материалов; увеличение содержания азота до почти стехиометрических значений Fe_3N к Fe_2N также приводит к снижению этих параметров. Как показали результаты мессбауэровской спектроскопии, изомерные сдвиги уменьшаются в карбонитридах по сравнению с нитридами, что объясняется авторами [86] наличием у углерода двух 2р электронов; у азота их – три.

Из изложенного выше следует, что азотирование сплавов типа 1:12, в частности сплава $CeFe_{10}Si_2$, в котором часть атомов церия замещена Zr или Ti, может заметно улучшить его магнитные свойства. При этом совместное использование азота и углерода, видимо, ухудшает магнитные характеристики фаз с решеткой типа $ThMn_{12}$, как, впрочем, и иных соединений в системе Fe–N.

В заключении отметим, что, как указано в справочнике [14], устойчивость нитридов и карбидов возрастает в следующей последовательности:



Учет указанной выше последовательности, вероятно, позволит прогнозировать термические режимы получения магнитных материалов с участием азота.

1.5. Феноменологическое описание химических реакций

Фазообразование при проведении плавки, спекания или термообработки является результатом протекающих химических процессов. Одной из основных задач термодинамических оценок является прогнозирование направления химической реакции. Такого рода оценки не вызывают трудностей и легко формализуются, например в [36], в случае обратимых процессов. "Процесс называется обратимым, если при изменении внешних условий в обратной (по отношению к уже совершенному процессу) последовательности системы проходит в обратном порядке все те состояния, через которые проходила ранее" [87].

Равновесное состояние системы при постоянной температуре соответствует минимуму свободной энергии. В термодинамических оценках этот минимум (при данной постоянной температуре T) соответствует $\Delta G(T) < 0$, где ΔG – термодинами-

ческий потенциал Гиббса (энергия Гиббса). Расчет базируется на знании термодинамических потенциалов (энтальпии, теплоемкости, энтропии) и 2-ом начале термодинамики:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (6)$$

где δQ - приращение теплоты;

dS - полный дифференциал энтропии.

В (6) знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства – к необратимым. Если постулируется обратимость химической реакции, то расчет сводится к простым аналитическим зависимостям:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (7)$$

$$\Delta H(T) = \Delta H(0) + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (8)$$

$$\Delta S(T) = \Delta S(0) + \int_{298}^T \Delta C_p dT/T \quad (9)$$

$$\Delta C_p = a + bT + cT^2 + dxT^{-2} \quad (10)$$

Обозначения в формулах (6) – (10):

$\Delta H(T)$ – энтальпия системы при температуре T ;

$\Delta H(0)$ – энтальпия системы в стандартном состоянии, т.е. $T=298$ К, давление $p = 1$ атм.;

$\Delta S(T)$ - энтропия системы при температуре T ;

$\Delta S(0)$ – энтропия системы в стандартном состоянии;

ΔC_p – теплоемкость при постоянном давлении;

a, b, c, d – определяемые экспериментально коэффициенты – (метод Темкина – Шварцмана).

Поскольку при протекании химической реакции обычно невозможно создать условия, обеспечивающие ее обратимость (диссипация тепловой энергии, удаление летучих компонентов, изменение плотности дефектов кристаллического строения и т.д.), то расчеты, проведенные по формулам (7) - (10), часто дают результаты, противоречащие экспериментально наблюдаемым. Для некоторых, достаточно произ-

вольно взятых химических реакций, о которых известно, что они протекают слева направо, результаты расчета (расчет ΔG велся по программе [36]) приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Сравнение расчетных (при средней температуре диапазона протекания реакции) и экспериментальных данных о возможности протекания химических реакций.

№ реакции	Химическая реакция	Т протекания реакции, °С, эксперимент	Литературный источник	$\Delta G(T)$ расчет [36], кДж/моль
1	$2Al + 6CaO = 3Ca + Ca_3Al_2O_6$	1000-1350	[88]	+170,1
2	$4NaCl + O_2 = 2Na_2O + Cl_2$	800-850	[89]	+354,2
3	$MoO_2 + 2Cl_2 = MoCl_4 + O_2$	700-750	[89]	+120,4
4	$4Cu + 2NO_2 = 4CuO + N_2$	700-750	[89]	-229,4
5	$3LiAlO_2 + Al = 3Li + 2Al_2O_3$	1000-1200	[90]	+195,8
6	$Li_2O + C = 2Li + CO$	1200-1300	[90]	+150,5

Н.П. Лякишев и др. [91] отмечает, что при восстановлении оксида в тех случаях, когда " $\Delta G(T)$ оксида восстанавливаемого металла больше $\Delta G(T)$ оксида восстановителя протекание восстановления возможно только при создании специальных условий". В.К. Кулифеев [88] в качестве таких специальных условий рассматривает термические процессы в вакууме, что, по его мнению, позволяет использовать "поправку", полученную из уравнения Вант-Гоффа ($P_{ост.}$ – остаточное давление в печи; R – универсальная газовая константа):

$$\Delta G_T^{в\text{ак}} = \Delta G_T^0 + RT \ln P_{ост.} \quad (11)$$

Применение уравнения Вант-Гоффа для реакции, в которой хотя бы один из реагентов не является газом, не вполне корректно. Для изотермы Вант-Гоффа при условии $dT=0$ (изотерма) энергия Гиббса принимает вид (V – объем реакционной

зоны):

$$dG = SdT + VdP = VdP. \quad (12)$$

Или, по закону Клапейрона – Менделеева (для идеальных газов; n – число молей):

$$dG = nRTdP/P \quad (13)$$

Интегрируя (13), мы получаем (11). Таким образом, подход, основанный на применении уравнения Вант-Гоффа, ограничивается нагревом в вакууме (в разреженной среде применим закон Клапейрона – Менделеева), когда все компоненты реакции – идеальные газы, и не может быть применен в общем случае.

Попытки преодоления противоречия между экспериментальными данными и расчетом базируются на введении дополнительных функций. Например, в полуэмпирической модели Миедемы вводятся энтальпия и энтропия смешения (избыточные энтальпия и энтропия), значение которых "должны быть известны из экспериментальных исследований или оценены в рамках определенных модельных представлений" [92]. Между тем, термодинамические константы, полученные калориметрией, в координатах температура – тепловыделение уже учитывают многообразие протекающих тепловых процессов.

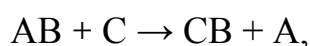
Иным методом оценки возможности протекания химической реакции является оценка электроотрицательности элемента – участника реакции.

По Л. Полингу [93], всем "элементам можно приписать определенное число, соответствующее силе притяжения электронов при ковалентной связи (такие числа позволяют количественно выражать степень ионной связи). Эта сила притяжения в случае ковалентной связи называется электроотрицательностью элемента" (χ^*).

Модели расчета электроотрицательности рассматриваются в квантовой химии и подробно изложены, например, в [94]. Эти расчеты позволяют создать шкалу электроотрицательности для всех элементов. По [93], чем дальше отстоят два элемента друг от друга по шкале электроотрицательности, тем прочнее связь между ними.

Отсюда, если предположить, что разрушение и образование таких связей есть

флуктуационный процесс, следует, что возможность образования того или иного химического соединения (или, иными словами, возможность протекания химической реакции) может быть оценена при анализе разницы в электроотрицательности элементов. Например, если есть соединение АВ и рассматривается возможность реакции:



то для ее протекания необходимо, чтобы разность электроотрицательностей А-В была меньше разницы электроотрицательности С-В.

Тем не менее, применение шкалы электроотрицательности в общем случае анализа пути направления химической реакции не всегда оправдано: по Л. Полингу [93], χ^* имеет отношение только к элементам, а не к взаимодействию химических соединений. При таком рассмотрении постулируется независимость "силы притяжения электронов при ковалентной связи" от температуры; наконец, электроотрицательность как бы, не зависит от поля, создаваемого другими фазами (при их наличии).

Иной подход к описанию необратимых химических реакций предложен Т. де Донде [95] и И. Пригожиным [11,96]. В формулировке второго закона термодинамики энтропия для необратимого процесса определена как

$$dS > dQ/T \quad (14)$$

Выражение (14) может быть записано иначе [11,95]:

$$dS = \frac{dQ(\text{об})}{T} + \frac{dQ(\text{н.к.})}{T} \quad (15)$$

где dQ – изменение теплоты системы; $dQ(\text{об})$ – теплота, соответствующая обратимому изменению в системе, $dQ(\text{н.к.}) > 0$ – некомпенсированная теплота (термин – Клаузиуса).

Таким образом, рассмотрение направления необратимых реакций сводится к оценке $dQ(\text{н.к.})$.

Де Донде [95] и Пригожин [11,96] для описания физико-химических изменений, протекающих в системе, применяют предложенную де Донде функцию состоя-

ния – сродство химической реакции – A .

В закрытой системе, в которой отсутствует массообмен с внешней средой (например, закрытый объем вакуумной печи, из которой был откачен воздух), де Донде и Пригожин вводят новую, вспомогательную переменную ξ , обозначающую степень протекания реакции или координату реакции. Скорость реакции v (которую можно определить, как изменение массы или количества молей продукта реакции в единицу времени) является функцией состояния [95]:

$$\frac{d\xi}{dt} = v(T, p, \xi) \quad (16)$$

Сродство химической реакции по де Донде определено как

$$A = dQ(\text{н.к.})/d\xi. \quad (17)$$

Из выражений (16) и (17) и второго начала термодинамики следует важнейшее выражение (неравенство де Донде):

$$\frac{dQ(\text{н.к.})}{dt} = A \frac{d\xi}{dt} = A \cdot v \geq 0 \quad (18)$$

Таким образом, если сродство реакции $A > 0$, то и скорость химической реакции будет положительной, то есть реакция протекает слева направо. Если $A < 0$, то $v < 0$ и реакция протекает справа налево. $A = 0$ – необходимое и достаточное условие равновесия реакции [11].

Отсюда – не только связь термодинамических и кинетических параметров реакции, но и возможность, по знаку A , определения направления протекания реакции.

Де Донде вывел формулу, связывающую сродство реакции с термодинамическими потенциалами:

$$-A = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p}. \quad (19)$$

Хотя для некоторых химических реакций зависимости $H=H(\xi)$ и $S=S(\xi)$ известны (в частности, они приводятся в [11]), в общем случае объем банка таких данных несоизмерим с объемом банка данных зависимостей $H=H(T)$ и $S=S(T)$. Это,

к сожалению, ограничивает возможность прямого использования подхода де Донде – Пригожина.

1.6. Выводы из литературного обзора и постановка задач исследования

Анализ литературных данных показал, что в последние 10 – 20 лет растет интерес к поиску МТМ, в составе которых отсутствовали бы РЗМ или, по крайней мере, их содержание было бы уменьшено по сравнению с материалами типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ или SmCo_5 . Этот интерес обусловлен как стремлением снизить себестоимость производства магнитов, так и необходимостью быть готовым к ценовым и иным рискам, связанным с монопольным положением КНР на мировом рынке РЗМ. К числу таких, перспективных, материалов относится соединение Fe_{16}N_2 – метастабильная α' -фаза в системе Fe – N, а также сплавы 1:12 с кристаллической решеткой типа ThMn_{12} , в частности, сплав $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$. Введение азота в состав последнего повышает стабильность фазы 1:12, увеличивает коэрцитивную силу за счет уменьшения доли магнитомягких фаз.

Если объемное (сквозное) азотирование наноразмерных частиц или тонких пленок железа и его сплавов не представляет существенных трудностей, то для изделий с характерной толщиной более 1 мм известные методы химико-термической обработки или методы металлургического легирования расплава азотом не позволяют добиться искомого результата.

В этой связи, анализируя данные, известные из литературных источников, можно сформулировать следующие выводы:

Во-первых, не изучены фазовый состав, структура и гистерезисные магнитные свойства литых сплавов номинального состава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$, полученных путем плавления чистых металлов и Si в атмосфере азота или сплавления чистых металлов с азотосодержащими соединениями (Si_3N_4 , BN).

Во-вторых, использование азотосодержащих соединений для проведения азотирования при высокотемпературном спекании мало освещено в литературе. Соот-

ветственно отсутствуют данные, позволяющие обосновать возможность проведения реакционного спекания в системах Fe – BN (AlN , Si_3N_4), а также данные, позволяющие выбрать температурные параметры спекания, необходимые для формирования нитридов железа.

В-третьих, отсутствует простой инженерный подход, который бы позволил на основании известных термодинамических констант проанализировать возможность протекания связанной со спеканием необратимой химической реакции и, тем самым, очертить круг допустимых температур спекания.

В-четвертых, если из литературных данных известно влияние высокоэнергетического помола (МС) на структуру и гистерезисные свойства нанокompозитных материалов, синтезированных из смеси порошков железа и азотосодержащего соединения, например, BN, то влияние продолжительности МС и последующего отжига изучено недостаточно. Отсутствие данных при постоянных параметрах об изменениях состава, структуры и магнитных свойств порошков после МС не позволяет установить взаимосвязь между фазовым составом и структурой порошков после МС и последующего отжига и их гистерезисными магнитными характеристиками.

Наконец, остается практически полностью не изученным вопрос взаимодействия, полученного после МС порошка с воздушной атмосферой.

Таким образом, исходя из цели настоящей работы - установление закономерностей изменения химического и фазового состава, структуры и гистерезисных магнитных свойств композитов на основе железа или его соединений, синтезированных путем объемного азотирования в процессе выплавки сплавов, а также методами высокотемпературного спекания или механосинтеза в атмосфере азота с последующим отжигом, – решались следующие задачи:

- 1) Исследование фазового состава, структуры и гистерезисных магнитных свойств литых сплавов номинального состава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$, полученных путем плавления чистых металлов и Si в атмосфере азота или сплавления чистых металлов с азотосодержащими соединениями (Si_3N_4 , BN).

2) Исследование структуры и гистерезисных магнитных свойств композиционных материалов, синтезированных методом высокотемпературного спекания смеси порошков железа и азотосодержащего соединения из ряда BN, AlN, Si₃N₄.

2.1) Теоретическое обоснование возможности проведения реакционного спекания в системах Fe – BN (AlN, Si₃N₄) и определение температурных параметров спекания, необходимых для формирования нитридов железа.

2.2) Оптимизация режимов высокотемпературного спекания и последующего охлаждения смеси порошков Fe и нитридов BN, AlN, Si₃N₄, исследование структуры и магнитных свойств спеченных материалов.

3) Исследование структуры и гистерезисных магнитных свойств нанокomпозиционных материалов, синтезированных методом высокоэнергетического сплавления смеси порошков железа и азотосодержащего соединения из ряда BN и AlN с последующим отжигом.

3.1) Изучение влияния длительности высокоэнергетического помола в азоте смеси порошков Fe и BN на изменение состава, структуры и магнитных гистерезисных свойств синтезируемого материала в процессе МС и его последующего взаимодействия с атмосферой.

3.2) Изучение влияния режимов отжига порошков на основе Fe, полученных методом механосплавления (механосинтеза), на изменение их состава, структуры и магнитных свойств.

3.3) Установление взаимосвязи между фазовым составом и структурой порошков после МС и последующего отжига и их гистерезисными магнитными характеристиками.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Примененные материалы

Железный порошок ПЖР 3.200.28 по ГОСТ 9849-86 "Порошок железный. Технические условия (с Изменениями №1,2)". В таблице 6 приведен состав порошка по ГОСТ 9849-86 и гранулометрический состав.

Таблица 6 – Химический состав порошка ПЖР 3.200.28

	Массовая доля, %, не более						
Fe	C	Si	Mn	S	P	Потери массы при прокаливании в водороде (кислороде)	Остатка, нерастворимого в соляной кислоте
Основа	0,05	0,15	0,40	0,02	0,02	0,50	0,40

Гранулометрический состав и плотность:

фракции 450-315 мкм 0 – 10 %;

фракции 315-250 мкм 5 – 20 %;

фракции 250-160 мкм – остальное

фракции 160-4,5 мкм – 30-55 %

фракции менее 4,5 мкм 10-25 %.

Насыпная плотность 2,7 – 2,9 г/см³.

Нитрид бора гексагональный марки Т (производитель фирма "Плазмотерм").

Состав: BN – 97 %; B₂O₃ – 0,2 %. Проходит через сито 100 мкм – 90 %. (здесь и далее – массовая доля).

Нитрид алюминия марки А160 (производитель фирма "Плазмотерм"). Состав:

C ≤ 0,5 %; Fe ≤ 0,5 %; Si ≤ 0,5 %; O₂ ≤ 0,5 %.

Нитрид кремния α -фаза марки А (производитель фирма "Плазмотерм").

Состав: α -фаза – не менее 93 %; O_2 – 0,7-1,0 %; Fe – 0,03-0,06 %; C – 0,05-0,1 %. Удельная поверхность порошка – 8,0 м²/г.

Сталь электротехническая (армко-железо) по ГОСТ 11036-75 "Сталь электротехническая нелегированная. Технические условия (с Изменением №1).

Состав: C $\leq$ 0,035 %; Mn $\leq$ 0,3 %; Si $\leq$ 0,3 %; P $\leq$ 0,020 %; S $\leq$ 0,030 %; Cu $\leq$ 0,3 %; Fe – основа.

Титановый порошок ПТК-1 по ТУ 14-22-57-92.

Состав: C $\leq$ 0,05 %; N $\leq$ 0,07 %; H $\leq$ 0,35 %; Fe+Ni $\leq$ 0,35 %; Si $\leq$ 0,10 %; Cl $\leq$ 0,003 %; Ti – основа.

Фракционный состав: более 280 мкм $\leq$ 5 %; менее 45 мкм $\leq$ 10 %; менее 280 мкм и более 45 мкм – баланс (остальное).

Насыпная плотность 0,89 г/см³

Циркониевый порошок по ТУ 48-4-234-84.

Состав: Fe $\leq$ 0,3 %; Cl $\leq$ 0,003 %; F $\leq$ 0,01 %; H₂ $\leq$ 0,2 %; C $\leq$ 0,25 %; Ca $\leq$ 0,15 %; Mg $\leq$ 0,15 %; общий цирконий – 93-94 %; активный цирконий – 73-76,9 %.

Фракционный состав: менее 10 мкм – 44-58 %; 10-20 мкм – 20-47 %; 20-50 мкм – 10-22 %; более 50 мкм – 0,5 %.

Церий электролитический ЦеЭ-0 по ТУ 48-4-529-90.

Контролируемые примеси: сумма лантана и неодима, не более, 0,3 %; железо, не более 0,02 %. Содержание основного вещества устанавливается условно по разности между 100 % и суммой содержания контролируемых примесей.

Кремний технический КР00 по ГОСТ 2169-69 "Кремний технический. Технические условия" с содержанием кремния не менее 99 % (содержание примесей, не более, Fe $\leq$ 0,4 %; Al $\leq$ 0,3 %; Ca $\leq$ 0,4 %)

Аргон газообразный высшего сорта по ГОСТ 10157-79 "Аргон газообразный и жидкий. Технические условия". Чистота аргона 99,993 %.

Азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) "Азот газообразный и жидкий. Технические условия (с Изменениями №1,2,3, с Поправками №1,2). Чистота азота 99,996 %.

Тигли керамические. Состав керамики: Al_2O_3 – 99,7 %; MgO – 0,3 %.

2.2 Используемые методы проведения экспериментов и оборудование

2.2.1 Электротермическое оборудование

Вакуумная печь сопротивления ВОж-16-22 с максимальной рабочей температурой 2200 °С и минимальным остаточным давлением $6,65 \cdot 10^{-3}$ Па (рисунок 26). Измерение температуры осуществляется с помощью термопар (2 шт.) ВР5/20 (тип А1 по ГОСТ Р 8.585-2001 "Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования") и пирометра спектрального отношения с настраиваемым фокусом Mikron-M770. Пределы допустимых отклонений термо-ЭДС для термопар А1 по ГОСТ Р 8.585-2001 составляют $\Delta T = \pm 0,007 T$ (где T – температура в °С). Точность измерения с помощью пирометра составляет $\pm 0,5$ % от измеряемой температуры. При низкотемпературных исследованиях использованы термопары хромель-алюмель тип К по ГОСТ Р 8.585-2001; пределы допустимых отклонений термо-ЭДС для термопар типа К по ГОСТ Р 8.585-2001 составляют $\pm 0,0075 T$ (где T – температура в °С).



Рисунок 26 – Внешний вид вакуумной печи сопротивления ВОж-16-22

Управление работой печи – с помощью компьютера по заранее написанной программе. Регулирование подачи мощности – по закону ПИД-регулирования (пропорционально-интегрально-дифференцирующий регулятор). В печи допускается работа с инертными газами и азотом при общем давлении газа не больше 133,3 кПа.

Экспериментальная вакуумная дуговая печь (вакуум, аргон) с нерасходуемым (W) электродом. Электрические параметры: ток 700 А, напряжение до 60 В. На медном поду имеются две лунки: для переплавляемого образца и для геттера; плавка всегда начиналась с плавки геттера. В качестве геттера использован титан. Визуальное наблюдение за процессом проводится через смотровое окно. Температура плавки не регистрировалась. Плавка образцов проводилась по 4 раза; каждый раз с поворотом образца на 180 °.

Внешний вид печи и схема плавки приведены на рисунке 27.

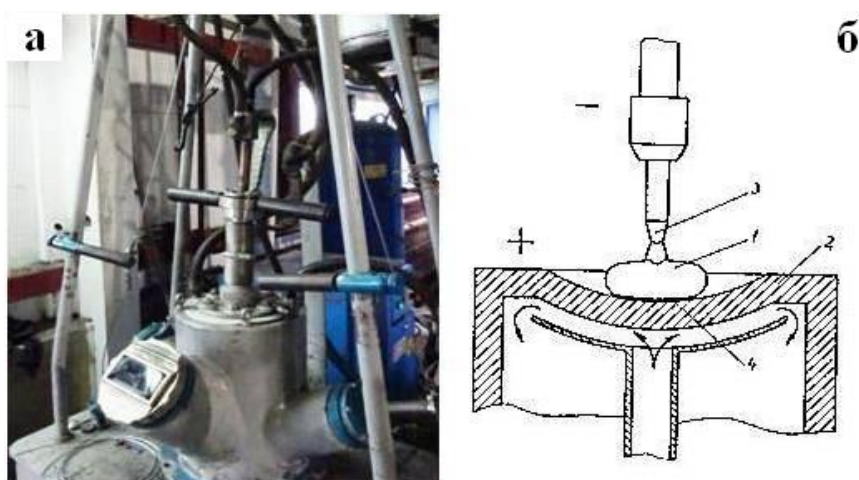


Рисунок 27 – Внешний вид экспериментальной вакуумной дуговой печи (а) и схема дуговой плавки (б): 1 – переплавляемый образец; 2 – интенсивно охлаждаемый медный под (тигель); 3 – нерасходуемый электрод; 4 – нерасплавленный слой

Лабораторная вакуумная индукционная печь (плавка в вакууме или аргоне; фирма Leybold-Heraeus) с коаксиальным вводом (ручной привод) и дозатрубочным устройством. Предельное остаточное давление – 0,1 Па; максимальная рабочая тем-

пература – 1700 °С; печь снабжена транзисторным преобразователем частоты (10 кГц). Плавка осуществляется в керамическом тигле, слив – в стальную неохлаждаемую изложницу; регистрация температуры – с помощью пирометра. Внешний вид печи представлен на рисунке 28.



Рисунок 28 – Внешний вид лабораторной вакуумной индукционной печи

Опытная установка для получения быстрозакаленных металлических лент методом спиннингования расплава. Линейная скорость вращения барабана составляла 42 м/с. Плавка проводилась в атмосфере аргона. Для обеспечения ввода движения в вакуум применен магнито-жидкостной ввод. Внешний вид установки и схема метода приведены на рисунке 29.

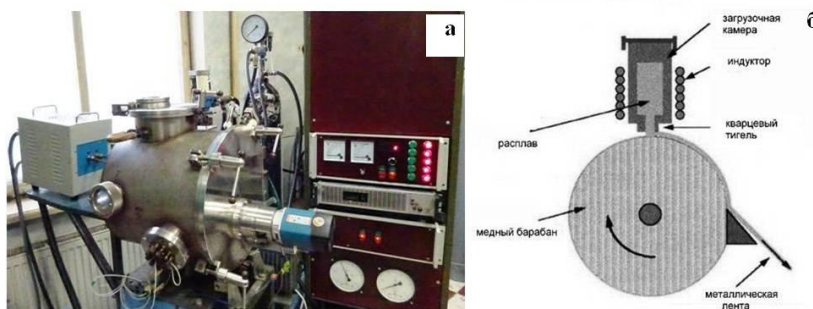


Рисунок 29 – Внешний вид экспериментальной установки (а) и схема (б) получения быстрозакаленных лент из расплава (на схеме (б) вакуумная камера условно не показана)

Чертеж вала с уплотнением и фотография получаемых быстрозакаленных че-

шук показаны на рисунке 30.

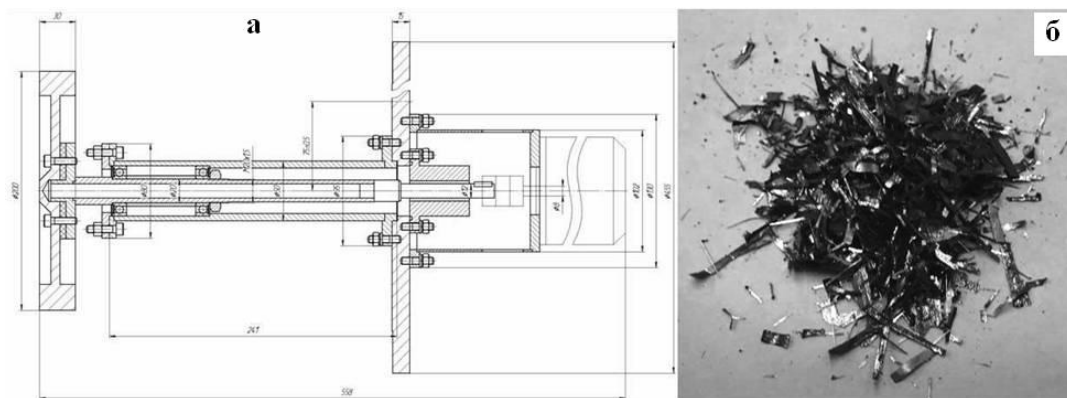


Рисунок 30 – Чертеж вала с уплотнениями для ввода движения в установку спиннингования расплава (а); чешуйки сплава после спиннингования (б)

Внешний вид и схема лабораторной вакуумной закалочной печи, предназначенной для проведения нагрева образцов в вакууме и закалки в воду, представлены на рисунке 31 а, б.

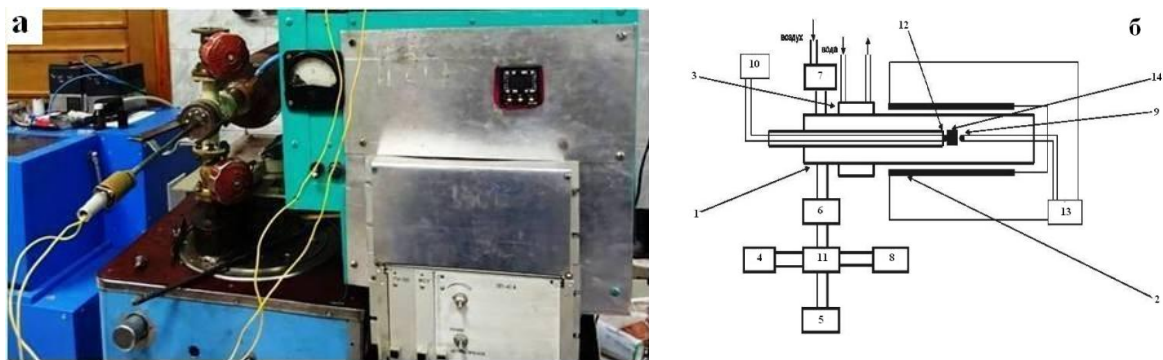


Рисунок 31 – Общий вид (а) и схема (б) с основными устройствами вакуумной лабораторной печи для закалки.

На рисунке 31 (б) обозначено: 1 – корпус камеры нагревательной в вакуумном исполнении; 2 – нагревательный элемент; 3 – холодильник с водяным охлаждением; 4 – механический вакуумный насос; 5 – диффузионный насос; 6 – клапан вакуумной системы; 7 – клапан напуска воздуха; 8 – вакуумметр; 9 - регулирующая термopapa;

10 – термопара, закрепленная на образце; 11 – блок управления работой вакуумной системы; 12 – шток для перемещения образца; 13 – регулятор подаваемой мощности (температуры); 14 – крепление образца к штоку.

2.2.2 Исследовательское оборудование и методы исследований

Рентгеноструктурный анализ проводили методом Дебая-Шеррера, при котором съемка поликристаллического образца осуществляется в пучке монохроматического излучения, на дифрактометре ДРОН-4-07 (рисунок 32). Режимы съемки: излучение $\text{Co}_{K\alpha}$ (длина волны излучения $\lambda_{K\alpha\text{cp.}}=0,179021$ нм; монохроматор – графит), фокусировка – по Брэггу-Брентано; электрические параметры работы трубки: напряжение – 35 кВ; сила тока – 30 мА. Используемые щели: 4 – 12 мм (у трубки); 1 мм (окружность гониометра); 1 мм (перед счетчиком импульсов). Угловой диапазон съемки (2θ) составлял от 20° до 130° (в оговоренных случаях съемка велась от 10°), шаг съемки составлял $0,1^\circ$ (при съемках для определения полуширины рентгеновских линий шаг съемки составлял $0,02^\circ$), экспозиция на точку при съемке – 3 с.



Рисунок 32 – Дифрактометр ДРОН-4-07

Качественный и количественный рентгеновский фазовые анализы проводили с помощью разработанного на кафедре физического материаловедения пакета программных продуктов [61]: программы начальной обработки порошкового дифракционного спектра – OUTSET; программы качественного фазового анализа PHAN; программы количественного фазового анализа PHAN%. Теоретический расчет дифракционной картины проведен с помощью входящей в этот пакет программы SPECTRUM.

В основе программы количественного (безэталонного) анализа PHAN% лежит упрощенный метод Ритвельда (без уточнения координат атомов в кристаллической решетке фаз). Сравнение (минимизация разницы) экспериментально измеряемой интегральной интенсивности рентгеновских линий фазы с вычисленной теоретической интенсивностью, деленной на коэффициент поглощения лучей для этой фазы, позволяет рассчитать количественно долю этой фазы. При этом учитывается (табулируется) дисперсность фаз и зависимость фона рентгеновского излучения от брэгговского угла 2θ . Статистическая погрешность количественного фазового анализа, по данным Е.В. Шелехова и Т.А. Свиридовой [61], составляет около 1%.

В описываемом пакете программ присутствует программа PROFILE, предназначенная для гармонического анализа формы рентгеновской линии (ГАФРЛ). Использование этой программы позволяет провести "разделение" влияния размера области D когерентного рассеяния (ОКР) и величины микроискажений решетки (ϵ) на ширину рентгеновской линии. Однако в настоящей работе было отдано предпочтение иному методу анализа.

В [97] отмечается, что Фурье – анализ формы рентгеновской линии (метод Уоррена-Авербаха) имеет существенный недостаток: его применение с минимальной погрешностью возможно только в случаях соединений, обладающих высокосимметричной структурой с малыми периодами решетки. Проведенное в этой работе сравнение рентгеновских методов с электронно-микроскопическим измерением удельной поверхности (метод Брунауэра-Эммета-Теллера) и методом лазерной дифракции показало, что для порошков карбида ниобия (карботермический восстано-

вительный синтез) результаты, полученные по методу Уоррена-Авербаха, дают заниженные значения ОКР, а результаты, полученные по методу Ритвельда, дают завышенные значения ОКР и существенно более низкие значения ε . Наилучшее совпадение было получено при применении метода Вильямсона-Холла.

Анализ формы и уширения рентгеновских линий выполнен по методу Вильямсона – Холла, основанный на вкладе в уширение рентгеновской линии размера области когерентного рассеяния (ОКР) и величины микроискажений кристаллической решетки:

$$\beta^2 = \left(\frac{k\lambda}{\langle D \rangle \cos \theta} \right)^2 + (4 \cdot \langle \varepsilon \rangle \cdot \tan \theta)^2, \quad (20)$$

где β – физическое уширение дифракционного максимума (полуширина), рад;

k – безразмерный коэффициент, учитывающий форму частиц; $k \approx 1$;

λ – длина волны рентгеновского излучения, нм;

$\langle D \rangle$ – средний размер ОКР, нм;

θ – Брэгговский угол, град;

$\langle \varepsilon \rangle$ – средняя величина микроискажений кристаллической решетки.

По определению, интегральной шириной дифракционного пика β является величина:

$$\beta = \frac{\int_{2\theta_1}^{2\theta_2} f(2\theta) d\theta}{f_{\max}}, \quad (21)$$

где $2\theta_1$ – угол (для растущего θ), при котором величина максимума в 3 раза превышает величину средних отклонений для фона;

$2\theta_2$ – угол (для растущего θ), при котором величина максимума перестает в 3 раза превышать величину средних отклонений для фона; Л.И. Миркиным [98] показано, что вероятность отклонений фона на такую величину не превышает 1/300;

$f(2\theta)$ – функция формы пика;

$f_{\max}$ – максимальное значение функции $f(2\theta)$.

При анализе уширения линии по системе уравнений (20) первое слагаемое – уравнение Шеррера – выполняется при условии $\langle D \rangle$ не больше 0,2 мкм [99].

Второе слагаемое в уравнении (20) соответствует вкладу в уширение дифракционного максимума микроискажений решетки по выражению (5) Стокса и Вильсона.

Выражение (20) выполняется, если обе функции являются функциями Гаусса, частицы имеют изотропную форму, и величина ϵ слабо зависит от кристаллографического направления [100]. Если все эти приближения выполняются, то, очевидно, значения $\langle D^2 \rangle$ и $\langle \epsilon^2 \rangle$ при аналитическом решении системы уравнений для двух углов 2θ должны не быть отрицательными.

Учет инструментальной ошибки, вносящей вклад в экспериментально наблюдаемое уширение рентгеновской линии, учитывали съемкой тех же линий на образце-этalone порошка ПЖР 3.200.28:

$$\beta^2 = B^2 + b^2, \quad (22)$$

где B – экспериментальное значение полуширины дифракционного максимума, рад; b – экспериментальное значение полуширины дифракционного максимума эталона, рад.

Рентгенофлуоресцентный анализ был проведен на рентгенофлуоресцентном спектрометре PRIMUS II (фирма Rigaku) – рисунок 33 – методом фундаментальных параметров. Для применения этого метода необходимо знание таких параметров, как массовые коэффициенты ослабления и поглощения всех элементов образца для спектральной области возбуждающего первичного излучения и флуоресцентного излучения определяемого элемента, и вторично возбуждающих остальных элементов, степень флуоресценции, спектральное и объемное распределение интенсивностей излучения рентгеновской трубки и т.д. [101]. В основном эти данные имеются в справочниках, например, в [102].

Преимущества метода фундаментальных параметров заключаются в возможности формализации расчетов, а, следовательно, программирования; для количественного анализа не требуются стандартные образцы: используются рассчитанные теоретические значения рентгеновского излучения для флуоресценции, и эти значения сравниваются с результатами измерений. К недостаткам метода [101] относится,

в частности, невозможность корректно определять состав спрессованного со связкой образца. В настоящей работе такие образцы не использовали.



Рисунок 33 – Рентгенофлуоресцентный спектрометр PRIMUS II

Для основных компонентов (концентрация более 5%) и элементов с порядковым номером более 20 (Ca) ошибка в измерении – менее 0,1% [101].

На рисунке 34 приведен типичный по форме отчет по химическому составу одного из образцов, используемых в настоящей работе. Образец системы Ce-Zr-Fe-Si выплавлен в вакуумной дуговой печи.

Результат вычисления SQX						
Образец : Ce06Zr04Fe10Si2				Дата анализа : 2017- 6- 6 18:28		
Приложение : универсальное пр		Тип образца : Металл и сплав		Баланс :		
Корр. т/плен. обр. :				Библиотека соответ. :		
Файл : Ce06Zr04Fe10Si2				Корр. примеси :		
№	Компонент	Результат	Единица	Порог чувствит.	Линия эл.	Известность
1	Al	0.292	mass%	0.00553	Al-KA	0.3185
2	Si	6.03	mass%	0.01230	Si-KA	6.8455
3	S	0.0092	mass%	0.00365	S-KA	0.0396
4	Ca	0.0175	mass%	0.00746	Ca-KA	0.0454
5	Mn	0.0332	mass%	0.01471	Mn-KA	0.0526
6	Fe	74.5	mass%	0.03379	Fe-KA	148.4431
7	Ni	0.0125	mass%	0.01063	Ni-KA	0.0193
8	Cu	0.0104	mass%	0.01049	Cu-KA	0.0197
9	Zr	5.05	mass%	0.00543	Zr-KA	49.0928
10	Ce	14.1	mass%	0.06041	Ce-LA	4.8568

Рисунок 34 – Результат определения состава образца после дуговой плавки

Номинальный состав образца (по загрузке): Ce – 12 %; Zr – 5 %; Fe – 76 %; Si – 7 %. Данные свидетельствуют о неравномерности распределения элементов при дуговой плавке.

Исследование элементного состава и распределения элементов по глубине проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI5500VersaProbeII (ESCA) в монохроматизированном Al K α излучении; мощность 50 Вт, диаметр пучка 200 мкм (рисунок 35). Анализируемая площадь составляла 600*200 мкм². Чувствительность метода составила 0,3 ат. %. Глубина анализа от 0,5 до 5 нм. [103].



Рисунок 35 – Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр PHI VersaProbe II 5000

В случаях, когда спектр имел сложную форму и его нельзя было описать одной функцией, при подгонке использовали мультиплетные структуры, которые рассчитывали по [104-105]. Применимость такой аппроксимации для различных соединений железа доказана [106]. Идентификация веществ по энергетическим пикам проводили по [107].

Сканирующая (растровая) электронная микроскопия – СЭМ

Микроструктура образцов была изучена методами растровой электронной микроскопии на микроскопах S-3400N (Hitachi, Япония) и JEOL JSM -6610LV (JEOL, Япония), представленных на рисунок 36 (а и б, соответственно).

В таблице 7 приведены паспортные данные микроскопа S-3400N об относительных ошибках в идентификации элементного состава в зависимости от содержания фазы, в которой проводится идентификация. Основные параметры установки: ускоряющее напряжение 0,2 – 30 кВ (в основном, съемка велась при напряжении 15 кВ); разрешение составляло 3 нм (при работе в высоком вакууме) или 4 нм (при работе в низком вакууме), изменение угла наклона образца $-80 + 90^\circ$

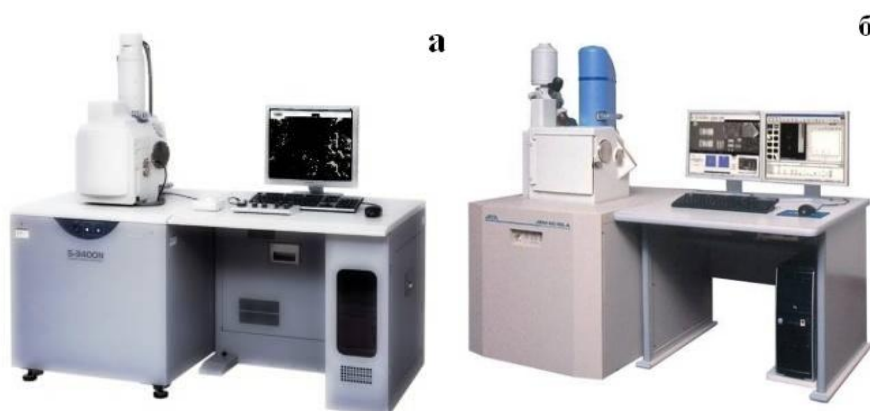


Рисунок 36 – Растровый электронный микроскоп S-3400N – (а) и JEOL JSM -6610LV – (б); внешний вид

Таблица 7 – Точность определения содержания элемента в зависимости от количества содержащей его фазы

Содержание фазы, %	Ошибка в определении количества элемента, %
0,2 – 1	50 – 100
1-5	10 – 20
5 – 20	4
20 – 100	2

Для получения информации о структуре поверхности использованы как вторичные, так и обратно – рассеянные, или отраженные, электроны. Контраст во вторичных электронах сильно зависит от рельефа поверхности [108], контраст в рассеянных электронах также несет в себе информацию о распределении электронной плотности (области, обогащенные элементами с большим атомным номером, выглядят ярче). Ориентировочный объем, с которого получается информация о составе "в точке", составлял: глубина – 2 мкм; длина и ширина – 1,5 мкм.

Основные технические характеристики сканирующего микроскопа JEOL JSM-6610LV с полностью автоматизированной электронной пушкой: ускоряющее напряжение 0,3 – 30 кВ (в основном, съемка велась при напряжении 15 кВ); разрешение составляло 3 нм, изменение угла наклона образца $-10 + 90^\circ$. У микроскопа имеется приставка – энергодисперсионный спектрометр (EDS), обеспечивающий проведение элементного анализа поверхности образца с точностью до 0,1%.

Съемка проводилась от поверхности образца, как правило, после полировки. Результаты исследования представлены в виде растровых электронно-микроскопических изображений с указанием исследуемой области.

Просвечивающая электронная микроскопия – ПЭМ

Исследования были проведены на электронном микроскопе JEOL JEM 1400 (рисунок 37) при ускоряющем напряжении 120 кВ в режимах светлого и темного полей, а также микродифракции. Максимальное разрешение составляло 1 нм. Катод электронной пушки – LaB₆. Постоянная прибора, необходимая для анализа дифракционных рефлексов, определяли по эталону, представляющим собой поликристаллическое золото с периодом кристаллической решетки $a = 0,4079$ нм. Полученные изображения фиксировались на камеру с ПЗС (прибор с зарядовой связью, или CCD) – сенсором. Фольги для исследований изготавливали, отрезая от образца алмазной пилой заготовку толщиной $\sim 0,5$ мм, которую затем утоняли ионным травлением.

При интерпретации получаемых результатов использованы подходы и рекомендации ФГУП ЦНИИЧМ им. И.П.Бардина, обобщенные в [109].



Рисунок 37 – Просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 1400

Мёссбауэровская спектроскопия

Исследования мёссбауэровских спектров проводили на автоматизированном ЯГР (ядерный гамма-резонанс) спектрометре МС-1104 Ем с закрытым источником ионизирующего излучения, при комнатной температуре, рисунок 38.



Рисунок 38 – Внешний вид мессбауэровского спектрометра МС1104Ем с высокотемпературной приставкой

Источником служил изотоп ^{57}Co с активностью до 50 мКи. Режим работы – постоянное ускорение. Ширина линии на поглотителе $\alpha\text{-Fe}$ составляла 0,19 мм/с (в качестве стандарта для калибровки ЯГР использован нитропруссид натрия

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с самой узкой линией поглощения [110]). Диапазон скоростей: - 9 мм/с...+9 мм/с; количество каналов 512.

Образцы – порошок размером не более 8 мкм. На рисунке 38 приведен внешний вид установки МС1104Ем с источником ^{57}Co , на котором выполнялись исследования. Нелинейность скорости не более 0,05 %; отклонение нулевой скорости не более ± 3 мкм/с. Чувствительность метода – 0,3 ат. %. Относительная погрешность в определении площади компонентов спектра составила ± 1 %.

Спектрометр состоит из источника γ – квантов, поглотителя, который и являлся образцом, детектора, фиксирующего прошедшее через поглотитель излучение, и запоминающего устройства. Поглотителю сообщается скорость движения v относительно источника γ – квантов, в результате чего создается доплеровский сдвиг линии поглощения относительно линии испускания. Изменяя величину v , получали зависимость интенсивности прошедшего через поглотитель излучения от v , т.е., спектр излучения.

Положение центра резонансной линии в мессбауровском спектре, измеренное в единицах скорости v_0 , называется изомерным, или химическим сдвигом. То есть, изомерный сдвиг равен разности между энергиями γ – перехода в источнике и поглотителе. Если в источнике энергия γ – перехода меньше (больше), чем в поглотителе, то резонанс наблюдается при положительном (отрицательном) значении доплеровской скорости v_0 . Возникновение изомерного сдвига обусловлено зависимостью монополярного вклада в энергию кулоновского взаимодействия между ядром и электроном (E_q) от среднеквадратичного распределения ядерного заряда:

$$E_q = \varphi(0)Ze + \frac{2}{3} \cdot \pi Ze^2 \langle r^2 \rangle |\Psi(0)|^2 + \frac{1}{6} \sum_{ij} \varphi_{ij} Q_{ij} \quad (23)$$

где Ze – полный заряд ядра;

$\varphi(0)Ze$ – кулоновское взаимодействие для "точечного" ядра;

$|\Psi(r)|^2$ – электронная волновая функция, считается, что она постоянна и равна $|\Psi(0)|^2$ в начале системы координат;

$\varphi_{ij} Q_{ij}$ – потенциал, создаваемый окружающими ядро электронами и ионами соответствующего заряда Q_{ij} .

В выражении (23) первое слагаемое – кулоновское взаимодействие для "точечного" ядра; второе слагаемое соответствует изменению этого взаимодействия из-за конечных размеров ядерного заряда, третье слагаемое отвечает энергии сверхтонкого квадрупольного взаимодействия.

"Качество" спектра q определяли как

$$q = \chi N^{0,5} \quad (24)$$

где χ – величина резонансного поглощения в той точке спектра, для которой рассчитывается коэффициент качества;

N – количество зарегистрированных детектором импульсов.

Основными исследуемыми параметрами мессбауэровского спектра являлись ширина экспериментальной линии поглощения $\Gamma_{\text{эксп.}}$, изомерный сдвиг δ , квадрупольное расщепление ΔE , магнитное сверхтонкое расщепление H и вероятность эффекта f .

На рисунке 39 представлен ряд форм спектров поглощения, наблюдаемых при проведении экспериментов [110].

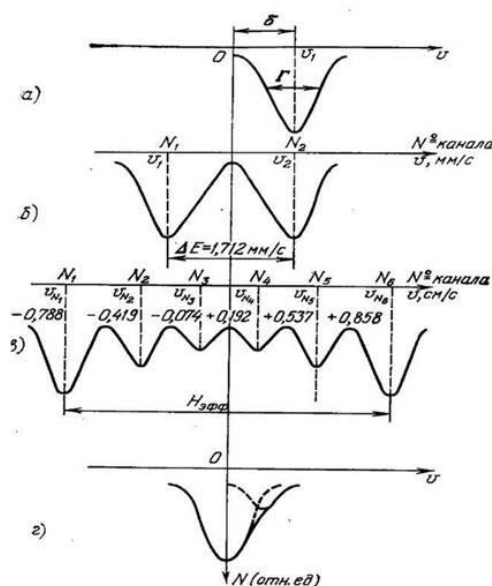


Рисунок 39 – Типичные формы мессбауэровских спектров поглощения: а) – синглетная линия с изомерным сдвигом; б) – спектральный дублет; в) – сверхтонкое магнитное расщепление; г) – мессбауэровский спектр двухфазного образца [110]

Для математической обработки мессбауэровских спектров применена про-

грамма Univem MS 9.08 (разработка ЮФУ Ростов-на-Дону) [111]. Программа аппроксимирует мессбауэровские спектры суммой аналитических функций, описывающих компоненты спектра со сравнением модели спектра с совокупностью экспериментальных точек.

Для идентификации фаз использованы данные [112-114].

Измерения магнитных характеристик проведено на вибрационном магнитометре VSM 250 (Dexing Magnet Tech. Co, Ltd), автоматическом гистерезисграфе АМТ-4, а также – с помощью комплекса для исследований физических свойства материалов PPMS EverCOOL-II.

Вибромагнитометр VSM 250 состоит из электромагнита, устройства управления с компьютером и вибратора (рисунок 40). Измерения проведены в магнитном поле напряженностью до 1600 кА/м (20 кЭ). Относительная погрешность измерения составляла $\pm 1 \%$. Использован индукционно-непрерывный метод, основанный на взаимодействии магнитного поля колеблющегося образца с системой неподвижных катушек.

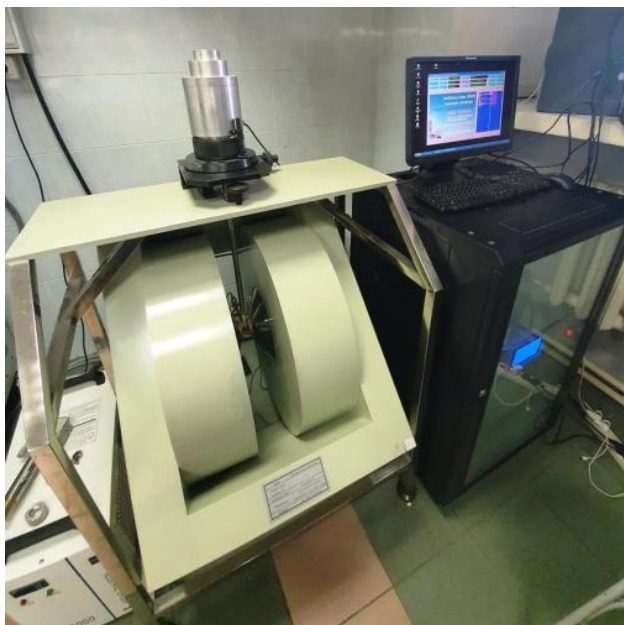


Рисунок 40 – Вибромагнитометр VSM 250

Калибровку VSM 250 осуществляли по магнитным характеристикам эталон-

ного образца. В качестве такого образца использован аттестованный никелевый шарик, входящий в комплектацию вибромагнитометра.

Постоянная калибровки прибора k рассчитывалась:

$$k = \sigma_s \cdot m / M_s, \quad (25)$$

где σ_s – удельная намагниченность никелевого шарика, Тл·м³/кг;

m – масса никелевого шарика, г;

M_s – намагниченность никелевого шарика Тл·м³.

Полученное перед каждой серией измерений значение постоянной калибровки вносили в калибровочное меню прибора.

Измерения были проведены на образцах массой 10 – 70 мг (точность измерения массы $\pm 0,1$ мг), которые размещали в медные цилиндрические кюветы. Результатом измерений являются петли гистерезиса, по которым определялись следующие параметры: удельная намагниченность насыщения (σ_s), удельная остаточная намагниченность (σ_r) и коэрцитивная сила по намагниченности (H_c).

Для измерения магнитных характеристик спрессованных образцов в квазистатическом магнитном поле в замкнутой цепи использован гистерезисграф АМТ-4 (рисунок 41).



Рисунок 41 – Гистерезисграф АМТ-4

Основные технические характеристики гистерезисграфа АМТ-4 приведены

ниже:

- диапазон измерений магнитной индукции и намагниченности от -1,999 до +1,999 Тл;
- диапазон измерения напряженности магнитного поля от -3999 до +3999 кА/м;
- диапазон измерения энергетического произведения $(BH)_{\max}$ от 3 до 1500 кДж/м³;
- относительная погрешность измерения магнитной индукции, намагниченности и напряженности магнитного поля 1,0 %;
- диаметр образца от 3 до 260 мм.

В работе был применен комплекс для исследования физических свойств материалов PPMS EverCool-II (рисунок 42) в полях напряженностью до 9 Тл; точность определения параметров составляла $\pm 0,3$ %.



Рисунок 42 – Комплекс для исследования физических свойств материалов PPMS EverCool-II

Основные технические характеристики комплекса:

- вертикальное направление магнитного поля;
- однородность магнитного поля 0,01% в цилиндрической зоне (высота 55 мм; диаметр 10 мм);

- разрешение по полю 0,02 мТл (до 1 Тл) и 0,2 Тл (в полях до 9 Тл);
- рабочий интервал температур 1,9 – 400 К;
- погрешность измерения температуры, не более, ± 1 %;
- точность поддержания температуры 0,2 % до 10 К и 0,02 % при температурах более 10 К.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведена на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Analyzing and Testing) – рисунок 43.



Рисунок 43 – Синхронный термоанализатор Netzsch STA 449 F3 Jupiter

Скорость нагрева в атмосфере аргона составляла 5 К/мин., погрешность определения температуры не превышала 1 К. Тигель – керамический (корунд, содержание оксида алюминия, не менее 99 %). Термоанализатор позволяет проводить синхронно измерения теплоты и термогравиметрический анализ (ТГА). Измерения температуры проводятся с помощью термопарного датчика типа S (платина – 10 % родий/платина) по ГОСТ Р 8.585-2001. Пределы допустимых отклонений по этому ГОСТ в использованном диапазоне измерений (по ГОСТ от 0 до 1100 °С составили ± 1 °С Основные вопросы теории и практики дифференциального термического анализа подробно изложены в монографии [115].

Основные технические характеристики:

- температурный диапазон 30...1500 °С;

- диапазон изменения скоростей нагрева и охлаждения $10^{-3} - 50$ К/мин;
- разрешение ДСК – не более 1 мкВт;
- разрешение термогравиметрии (ТГА) 0,001 мг;
- остаточное давление – до 10^{-2} Па.

2.2.2 Прочее оборудование, используемое в работе

Для смешивания порошков применен смеситель С 2.0 "Турбула". Режим смешивания: количество оборотов 40 об/мин., время смешивания 1 час.

Механоактивационные процессы проводили в высокоэнергетической мельнице Активатор 2S. Режим работы: скорость вращения барабана 800 об/мин; время помола – от 7 до 90 ч; среда помола – азот.

Прессовка образцов из смесей порошков была проведена на лабораторном гидравлическом прессе "400 кН" при давлении 40 МПа.

Прессование порошковых образцов в магнитном поле проводили на прессе, снабженном электромагнитом (рисунок 44) при следующих характеристиках: усилие прессования 100 кН, напряженность магнитного поля 278,5 кА/м (3,5 кЭ).



Рисунок 44 – Внешний вид пресса для прессования порошковых образцов
в магнитном поле

Твердость (HRC) определяли на твердомере Galileo durametric, mod. Ergotest

comp25. Количество измерений на точку – не менее 15. Как известно (например, [116]), предел прочности пропорционален твердости по Бринеллю (НВ). По ГОСТ 9012-59 (ИСО 410-82 и ИСО 6506-81) "Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю", для определения НВ необходимо применять шарики диаметром от 1,0 до 10,0 мм. Зависимость предела прочности от диаметра шарика обратно пропорциональна квадрату диаметра. Поскольку исследуемый материал (спрессованные и спеченные порошки Fe-BN после МС с введенным порошком эвтектического состава Al-Si) не обладал существенной прочностью, в качестве меры сравнения прочности был применен подход, при котором шарик диаметром 19 мм вдавливался в поверхность образца гидравлическим прессом; с помощью штатного манометра идентифицировали давление, при котором происходило образование трещины (при этом наблюдается колебание стрелки манометра). Точность определения давления $\pm 0,5$ МПа.

Измерения массы образцов осуществляли на лабораторных электронных весах AJ-6200CE. Наибольшая масса взвешивания 620 г точность $\pm 0,0005$ г. При определении массы делалось не менее 5 измерений на точку.

2.3 Обработка результатов измерений

Обработка результатов измерений твердости и магнитных характеристик материалов была проведена с использованием методов математической статистики [117]. Доверительный интервал рассчитан по Стьюденту с надежностью $\alpha = 0,95$.

ГЛАВА 3. АЗОТИРОВАНИЕ СПЛАВОВ Ce-Fe-M СО СТРУКТУРОЙ 1:12 ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

3.1 Методы получения сплавов $\text{Ce}(\text{FeM})_{12}$. Состав и структура

Как отмечалось в работе [5], для сплавов $\text{Z}(\text{Fe},\text{M})_{12}$, (Z – редкоземельный металл, M – элемент, не обладающий ферромагнитными свойствами, служащий для стабилизации структуры) с тетрагональной структурой типа ThMn_{12} существуют два фактора, оказывающих неблагоприятное воздействие на величину коэрцитивной силы H_C : наличие в фазовом составе магнитомягких фаз в условиях равновесия и высокая температура термообработки и связанная с этим обстоятельством трудность получения мелкодисперсных структур. В связи с этим представляет интерес попытка повысить путем азотирования гистерезисные свойства сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$, для которого H_C особо чувствительна к размеру кристаллитов, поскольку сплав отличается слабой магнитокристаллической анизотропией [5]. Азотирование сплавов $\text{Z}(\text{Fe},\text{M})_{12}$, как показано в работе [119] (газовое азотирование при давлении 5 МПа порошка размером 5 мкм), увеличивает намагниченность, для Z – Gd или Lu. Не менее важной причиной исследования сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ является относительная дешевизна церия и доступность его в месторождениях РЗМ в Российской Федерации [118].

Сплав $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ удобен как объект исследования влияния азотирования на магнитные свойства еще и потому, что в исходном состоянии (без азотирования) его свойства достаточно полно освещены в литературе [5,76-79]. В составе этого сплава присутствуют сильные карбидообразующие (нитридообразующие) элементы: Ce и Zr. Замена циркония титаном – металлом из той же IV группы таблицы Менделеева (Ti – элемент из 4-го ряда; Zr – элемент из 6-го ряда), возможно, будет способствовать более эффективному образованию нитридов железа (в соответствии с приведенным на стр. 48 рядом устойчивости нитридов по данным [14]).

В настоящей главе диссертационной работы были применены металлургические методы получения сплава (дуговая плавка в азоте – 4 переплава, индукционная плавка в азоте и в вакууме с последующим гомогенизирующим отжигом, индукционная плавка в аргоне с последующим быстрым охлаждением расплава на вращающемся медном барабане), а также метод порошковой металлургии. Все виды плавки проводили с использованием лигатуры (по массе) Се – 80 %, Fe – 20 %, выплавленной в аргонно-дуговой печи в атмосфере аргона (4 переплава для каждого слитка, по два – с каждой стороны).

В отличие от работы [76], в которой исследовали структуру образцов при массе слитка после выплавки в дуговой печи 2,5 – 10 г (одна плавка) и последующего отжига при температуре 1100 °С в течение 60 ч, нами была получена практически такая же структура непосредственно после индукционной плавки в аргоне (температура 1600 °С) в алуновом тигле и кристаллизации в изложнице, при этом масса слитка составляла 50 – 120 г. На рисунок 45 представлена дифрактограмма и результаты расчета фазового состава слитка. Как видно, помимо фазы $ZrFe_{10}Si_2$ со структурой 1-12, в сплаве присутствуют фазы $Fe_{17}Si_7Zr$ и $Zr_4Fe_4Si_7$.

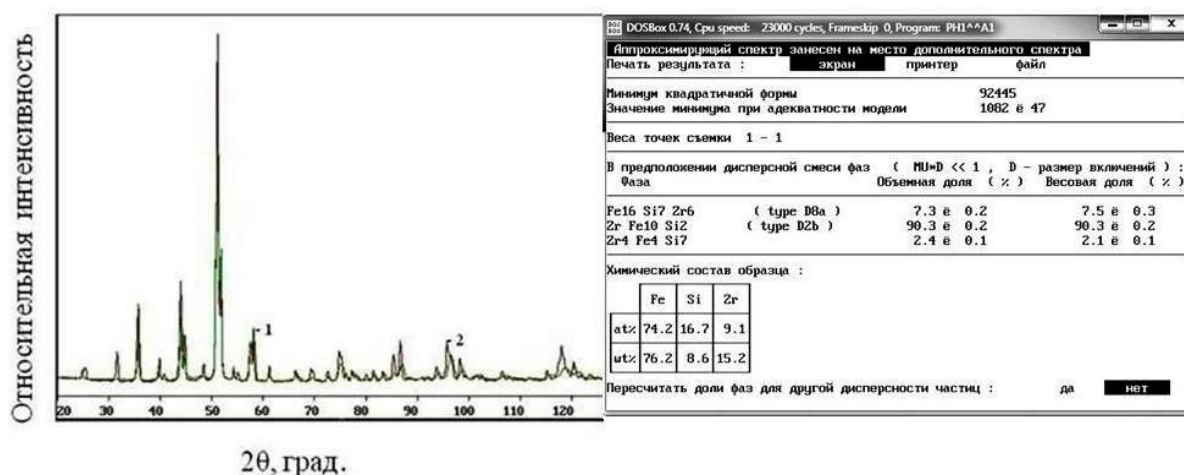


Рисунок 45 – Теоретическая (1) и экспериментальная (2) дифрактограммы образца после индукционной плавки в аргоне (1600 °С) и результаты расчета фазового состава по Ритвельду

Использование аргонно-дуговой плавки для получения массивных слитков (массой 100-200 г, 4 переплава для каждого образца), а также для их последующего гомогенизирующего отжига при температуре 1500 °С в течение 9 ч не привело к получению образцов с однородным фазовым составом.

Высокотемпературное азотирование полученного литого сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ при 1500 °С в течение 9 ч в атмосфере азота приводит к появлению на дифрактограммах, помимо отражений от железа, линий фазы типа ThMn_{12} , фазы типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ и, возможно, нитридов железа (рисунок 46).

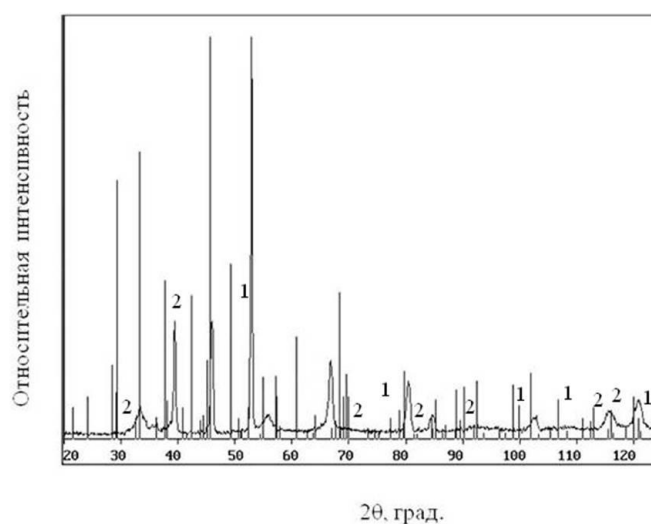


Рисунок 46 – Дифрактограмма образца после высокотемпературного азотирования расплава. Обозначения: 1 – $\alpha\text{-Fe}$; 2 фаза $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ типа ThMn_{12} ; штрихом обозначена фаза $(\text{Ce,Zr})_2(\text{Fe,Si})_{17}$ (типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$)

Термодинамическая возможность азотирования железа нитридами титана, циркония и нитридами кремния, бора и алюминия рассмотрена ниже, в разделе 3.2. Для введения в сплав $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ вместо кремния азота в виде азотосодержащего компонента в качестве легирующей добавки был использован нитрид кремния при сохранении атомной доли кремния. В некоторые образцы вместо циркония был введен титан.

Рентгеноструктурным анализом в составе исследованных образцов идентифицированы, наряду с железом, фазы типа 1:12 и 2:17. В случае образцов, полученных

плавкой прессованной порошковой смеси (рисунок 47), в состав которой входил гексагональный BN в количестве, необходимом, для получения в образце 10 ат. доли % азота (0,2 %), в структуре обнаружены еще и нитриды железа (■) и циркония, а также борид железа (●).

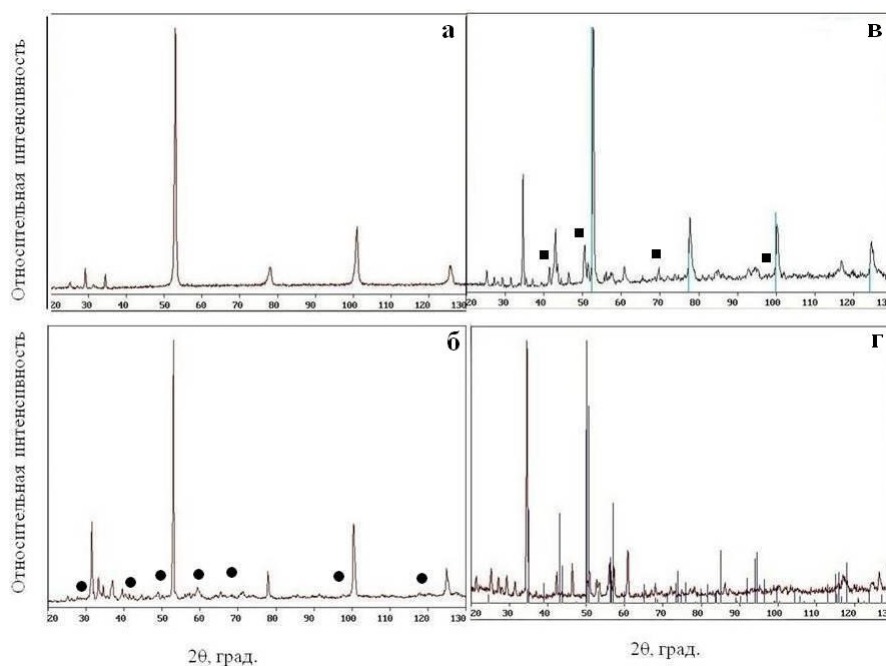


Рисунок 47 – Дифрактограммы литых сплавов: а) $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ – после плавки в азоте; б) $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2 + \text{BN}$ после плавки в азоте ● – Fe_2B ; в) $\text{Ce}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ (цирконий в шихте заменен на титан) после плавки в азоте ■ – Fe_xN (маркером обозначены линии от $\alpha\text{-Fe}$); г) $\text{Ce}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ – после плавки в аргоне (в шихту вместо Si введен Si_3N_4 , маркером обозначена фаза 1:12)

Микроструктура всех полученных образцов очень неоднородна по химическому составу и морфологии структурных составляющих (рисунок 48). После плавки в индукционной печи в аргоне (в шихте кремний введен в виде Si_3N_4 при сохранении атомной доли кремния) состав по объему слитка изменяется (в ат. долях %): по Fe – от 39 до 87; по Ce+Zr – от 0 до 53; по Si – от 6 до 18 (рисунок 48 а). В микроструктуре слитка наблюдаются неоднородные скопления мелкодисперсных выделений (рисунок 48 б), состав которых изменяется (в ат. долях %): по Fe – от 5 до 71; по

Ce+Zr – от 1 до 44; по Si – от 0,4 до 11; встречаются места, в которых содержание азота составляет около 42 %, и места, в которых азот не обнаруживается.

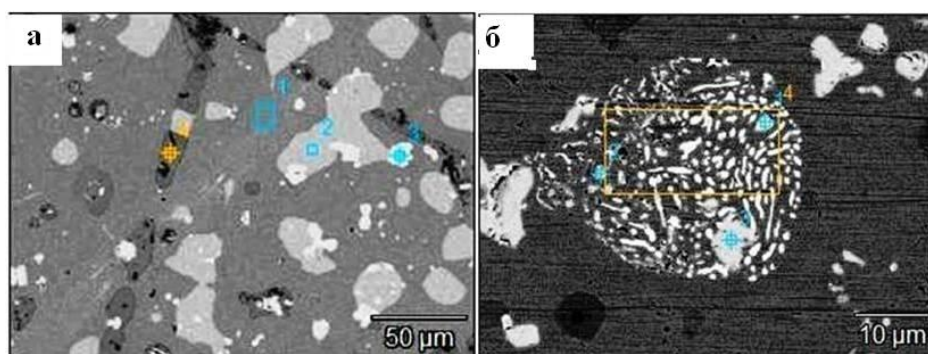


Рисунок 48 – РЭМ – изображения микроструктуры образца $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ в шихту которого вместо Si введен Si_3N_4 после плавки в индукционной печи: а) поверхность образца; б) неоднородные скопления мелкодисперсных выделений

По сравнению с литыми сплавами спеченные образцы аналогичного состава $\text{Ce}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ (температура спекания 1250 °C, 3 ч), в которых Zr был заменен на Ti, а вместо кремния в шихту введен нитрид кремния (при сохранении атомной доли кремния), характеризуются большей однородностью структуры и меньшим разбросом по химическому составу (рисунок 49).

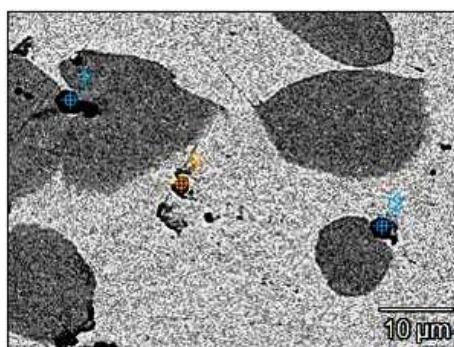


Рисунок 49 – Микроструктура спеченного образца $\text{Ce}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$, в шихту которого вместо Si введен Si_3N_4 , а вместо Zr введен Ti

Последующий после дуговой плавки отжиг в аргоне (рисунок 49) 1050 °C в течение 3 ч (рисунок 50) не привел к гомогенизации сплава. В структуре отожжен-

ного сплава присутствуют темные области, обогащенные железом и светлые области, обогащенные Ce+Ti и Si.

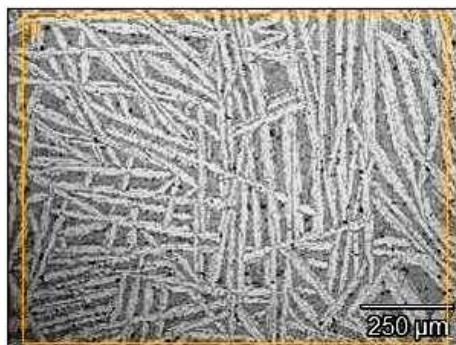


Рисунок 50 – Микроструктура образца, приведенного на рисунке 49, после отжига при температуре 1050 °C в течение 3 ч

С целью повышения коэрцитивной силы сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ был применен метод быстрой закалки (БЗС) – закалка из расплава в атмосфере аргона на быстровращающийся медный барабан (спиннингование) с последующим отжигом или без него. После проведения спиннингования по методике, приведенной в главе 2, рентгеноструктурным анализом были идентифицированы только кристаллические фазы: проведенный процесс не привел к образованию аморфных фаз.

На рисунках 51 (а,б) показана структура образцов $\text{Ce}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$, полученных спеканием в аргоне при температуре 1250 °C в течение 3 ч (а) и при выплавке в дуговой печи (б). В последнем случае было проведено 4 переплава. В исходном составе образцов кремний заменен на Si_3N_4 (при сохранении атомного содержания кремния).

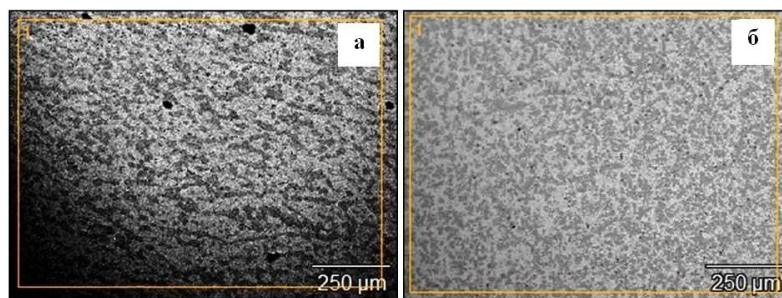


Рисунок 51 – Микроструктура образцов после спекания при температуре 1250 °C в течение 3 ч (а) и при выплавке в дуговой печи (б) после 4-х переплавов

Как видно из представленных рисунков, различий в структуре спеченного и выплавленного образцов не наблюдается.

На рисунке 52 приведены дифрактограммы образцов $\text{Ce}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ (с заменой Si на Si_3N_4 при сохранении атомной доли кремния) после прессования и спекания (а) при температуре 1250 °С (3 ч) и после проведения БЗС (б). Выбор атмосферы (аргон) обусловлен попыткой понять, как влияет азот в составе Si_3N_4 на возможность образования нитридов железа. Количество образованного нитрида железа в последнем случае увеличилось более чем в 2 раза, следовательно, применение нитрида кремния в качестве азотосодержащей "добавки" в шихте оказывается достаточно эффективным методом азотирования.

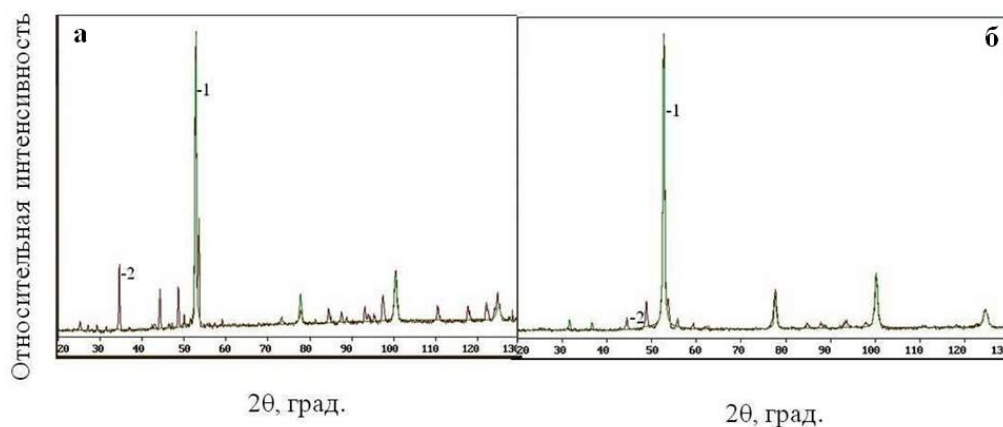


Рисунок 52 – Фазовый состав образцов $\text{Ce}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ с азотом (сплав получен из шихты, в которой Si был заменен на Si_3N_4) после прессования и спекания (а; количество нитрида железа 4 %) при температуре 1250 °С (3 ч) и после проведения БЗС (б; количество нитрида железа 10 %). 1 (красная) – расчетная и 2 (зеленая) – экспериментальная дифрактограммы

Структура быстрозакаленного образца после проведения отжига, последующего после БЗС (рисунок 53), практически не отличается от структуры образца, полученного при проведении дуговой плавки и отжига при температуре 1050 °С в течение 3 ч. На рисунках 53 (а, в, д) в светлых областях наблюдается повышенное содержание Fe и Ti, в более темных – Ce и Si. Во всех образцах отмечена крайне высокая неоднородность по азоту: содержание азота изменяется от 0 до 42,5 ат. доли %.

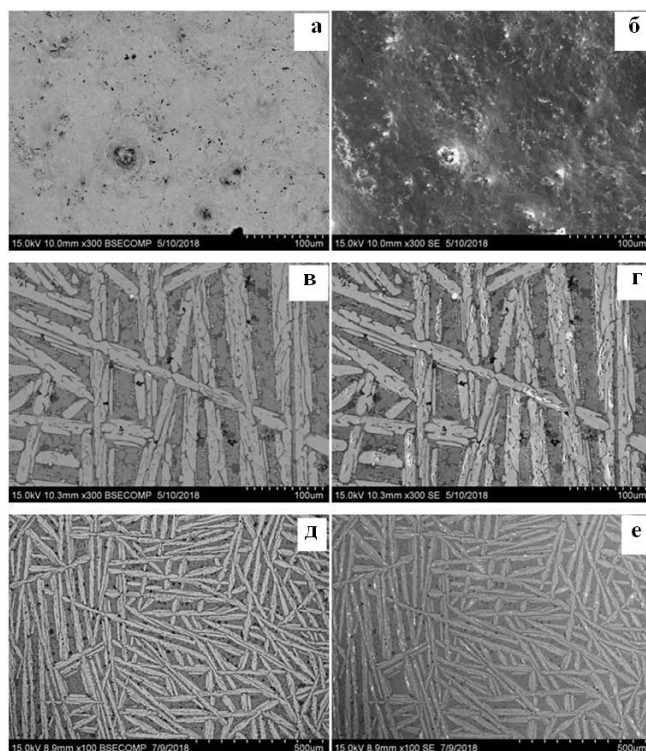


Рисунок 53 – Микроструктура быстрозакаленных образцов $\text{Ce}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ с азотом (сплав получен из шихты, в которой Si был заменен на Si_3N_4) после БЗС (а, б), с последующим отжигом при температуре 1050 °С в течение 3 ч (в, г) и с последующим отжигом при температуре 600 °С в течение 50 ч (д, е). Микрофотографии получены в обратно-рассеянных (отраженных) электронах (а, в, д) и вторичных электронах (б, г, е)

Изменения в фазовом составе (рисунок 52) и структуре (рисунок 53), происходящие в результате спиннингования, практически не сказываются на удельной намагниченности, но для сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ с азотом (сплав получен из шихты, в которой Si был заменен на Si_3N_4) спиннингование приводит к росту H_c в 2 – 4 раза.

Как будет показано в разделе 3.3, азотирование расплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ приводит к увеличению удельной намагниченности; при этом коэрцитивная сила остается невысокой, как это и было отмечено в работе [76] для сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ без азотирования. Таким образом, вне зависимости от предыстории получения образцов сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ в результате отжига образуются морфологически

близкие структуры, характеризующиеся высокой неоднородностью по химическому составу.

3.2 Оценка направления пути химической реакции

В главе 1 было показано, что существующие способы оценки направления пути химической реакции либо не учитывают необратимого характера протекающих превращений, либо не позволяют осуществить аналитическую оценку, так как для нее не хватает экспериментальных данных.

Поскольку часто интерес представляет в первую очередь именно направление реакции, или знак в сродстве химической реакции A в уравнении (19), то, сделав естественное предположение о том, что степень полноты протекания реакции зависит от температуры, полагаем возможным записать:

$$\begin{aligned} -A &= \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right) - T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right) - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right) \approx \\ &\approx \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right) / \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right) - T \left(\frac{\Delta S}{\Delta T} \right) / \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right) \end{aligned} \quad (26)$$

С учетом того, что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$-A = \frac{\Delta G}{\Delta T} \cdot \frac{1}{\frac{\partial \xi}{\partial T}} \quad (27)$$

Из уравнения (27) следует зависимость знака в сродстве химической реакции A от знаков ΔG и производной $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)$.

Условие (27) выполняется, когда знаки сомножителей противоположны. В соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна, если при "перемещении" системы от температуры T_1 к температуре T_2 ($T_2 > T_1$) происходит уменьшение энтальпии (происходит выделение тепла), то производная $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right) < 0$ соответствует убывающей функции на участке $[T_1, T_2]$. При увеличении энтальпии производная соответствует возрастающей функции. Иными словами, для выполнения условия (18) необходимо,

чтобы знаки $\Delta G(T_1)$ и $\delta(\Delta H) = [\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1)]$ при $(T_2 - T_1) \rightarrow 0$, были бы противоположны:

$$-A = \frac{\Delta G}{\Delta T} \cdot \frac{1}{\frac{\partial \xi}{\partial T}} \approx \Delta G \cdot R < 0, \quad (28)$$

где $R = \left| (1/\Delta \xi) \right| \cdot K$.

$K = -1$, если $\delta(\Delta H) = [\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1)] < 0$ при $(T_2 - T_1) \rightarrow 0$;

$K = +1$, если $\delta(\Delta H) = [\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1)] > 0$ при $(T_2 - T_1) \rightarrow 0$.

$$\xi = \int_{t_1}^{t_2} v dt$$

где, ΔG и ΔH – термодинамические потенциалы; v – скорость реакции; t – время; T – температура.

При этом значения функций $\Delta G(T)$, $\Delta H(T)$, $\Delta S(T)$ могут быть получены с помощью расчетов, выполняемых для обратимых химических реакций, например, [36].

Область применения такого рода подхода ограничивается применимостью принципа Ле Шателье – Брауна. Как известно [11,87], этот принцип не применим к процессам, переводящим систему в более устойчивое состояние, например, при взрыве.

В таблице 8, в качестве примера, показаны результаты оценки пути направления реакций, приведенных в таблице 5, с учетом предложенного алгоритма (расчеты термодинамических функций также выполнены по [36]). Как видно, предложенный подход позволяет устранить противоречие между расчетными и опытными данными. Важным обстоятельством является то, что невыполнение неравенства (28) определяет область температур, для которых прямые реакции протекать не должны.

Таким образом, нам удалось сформулировать следующую закономерность: химические реакции при заданной температуре протекают слева – направо, если выполняется правило Ле Шателье-Брауна, а также произведение энергии Гиббса на приращения энтальпии при малом положительном изменении заданной температуры отрицательно.

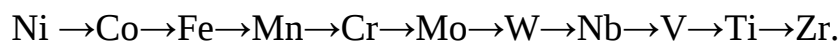
Для реакций, имеющих возможность протекать параллельно, использование предложенной закономерности очерчивает круг температур, для которых эти процессы невозможны. Так, в частности, удалось показать аналитически и доказать экспериментально [120], что температура начала алюминотермического восстановления оксида кальция не может быть ниже 1115 К, и, следовательно, образование пара кальция и интенсивное разложение CaCO_3 и Ca(OH)_2 (карбонат и гидроксид кальция присутствуют в CaO) находятся в разных температурных диапазонах; CO_2 и водяной пар не будут оказывать влияние на качество дистиллята кальция.

Таблица 8 – Примеры оценки возможности протекания химических реакций (значение скорости химической реакции $v > 0$ свидетельствует о протекании реакции слева направо, то есть, $\Delta G \cdot R < 0$, в противном случае, $v < 0$)

№ реак-ции	Химическая реакция	T, °C	ΔG при T, кДж/моль	ΔH на пути от T до T+1K, кДж/моль	v	ΔG , кДж/моль, данные из табл. 5
1	$2\text{Al} + 6\text{CaO} = 3\text{Ca} + \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	1000-1350	+170,1	-1,2	>0	+170,1
2	$4\text{NaCl} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	800-850	+354,2	-22,45	>0	+354,2
3	$\text{MoO}_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_4 + \text{O}_2$	700-750	+120,4	-14,3	>0	+120,4
4	$4\text{Cu} + 2\text{NO}_2 = 4\text{CuO} + \text{N}_2$	700-750	-229,4	+17,3	>0	-229,4
5	$3\text{LiAlO}_2 + \text{Al} = 3\text{Li} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	1000-1200	+195,8	-7,37	>0	+195,8
6	$\text{Li}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{Li} + \text{CO}$	1200-1300	+150,5	-28,3	>0	+150,5

Знаки направления пути реакции v отличаются от данных таблицы 5 и совпадают с экспериментальными результатами. Оценка возможности реакций (1) – (2) показывает, что прямая реакция может протекать при температурах выше 84 °C, а не 390 °C, как это следует из расчета по [36].

Из литературных данных, приведенных в главе 1, устойчивость нитридов возрастает в следующей последовательности [14]:



Из анализа этой последовательности можно, в частности, сделать вывод о том, что образование нитрида железа из нитрида титана невозможно. Этот вывод, был "подтвержден" расчетом [36] для температуры 900 °С (1173 K).

Для гипотетической реакции $\text{TiN} + 4\text{Fe} = \text{Ti} + \text{Fe}_4\text{N}$ при этой температуре находим: $\Delta H = +308,8$ кДж/моль; $\Delta G = +277,8$ кДж/моль, следовательно, реакция в прямом направлении идти не должна. Однако оценка по предложенному нами алгоритму той же реакции дает: $\Delta G = +277,8$ кДж/моль, $\Delta H(1174 \text{ K}) - \Delta H(1173 \text{ K}) = -48,9$ кДж/моль, $v > 0$, следовательно, реакция при температуре 1173 K возможна. Такой же результат получается для оценки реакции железа с нитридом циркония.

На рисунке 54 приведены дифрактограммы исходного порошка ПЖР-3; порошка титана после азотирования в атмосфере азота при температуре 1250 °С в течение 5 ч, а также – результат, полученный после нагрева в аргоне и выдержки при температуре 900 °С в течение 5 ч спрессованного брикета из этих порошков.

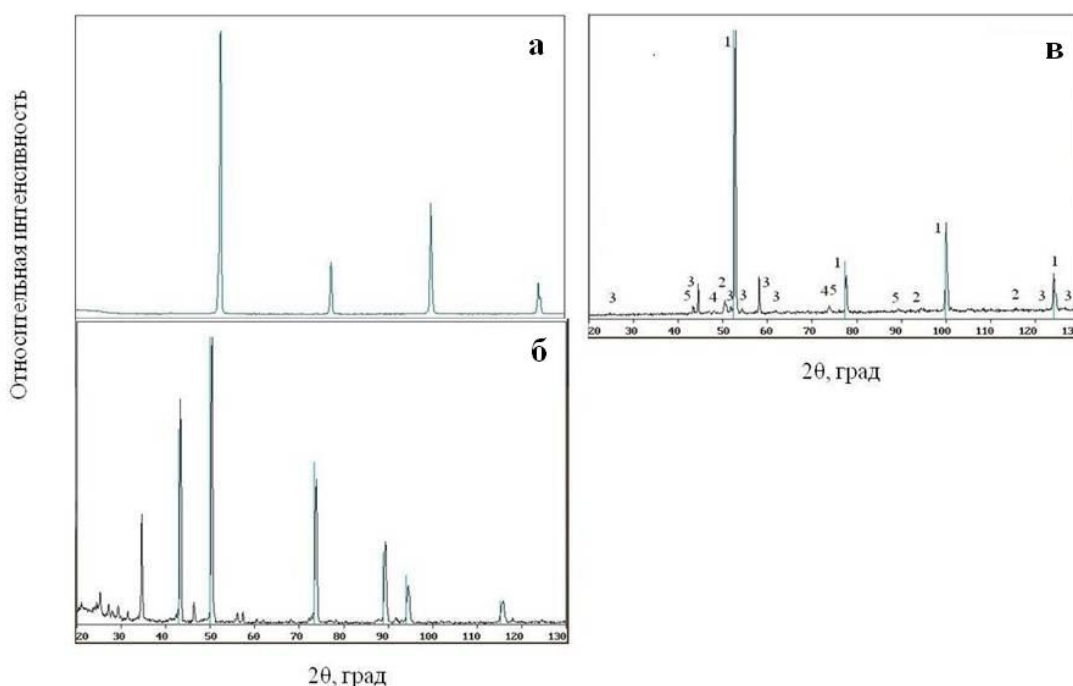


Рисунок 54 – Дифрактограммы исходного порошка ПЖР-3 (а); нитрида титана, полученного азотированием титана (б); смеси ПЖР-3 и нитрида титана после нагрева в аргоне при 900 °С в течение 5 ч (в), обозначения линий: 1- α -Fe; 2 – нитриды железа; 3 – Fe_2Ti ; 4 – FeTi ; 5 – TiN

Результаты анализа дифрактограмм (рисунок 54 а и б) показывают, что фазовый состав порошка ПЖР -3: α -Fe. Фазовый состав нитрида титана после азотирования титана: Ti_2N , $TiN_{0,45}$, TiN . Фазовый состав смеси ПЖР-3 и TiN после нагрева в аргоне при температуре 900 °С в течение 5 ч (с): 1- α -Fe; 2 – нитриды железа; 3 – Fe_2Ti ; 4 – $FeTi$; 5 – TiN . Полученные данные подтверждают возможность азотирования железа из более устойчивого нитрида титана.

В этой связи открывается потенциальная возможность азотирования железа с использованием более стойких нитридных соединений. Однако, при азотировании нитридными соединениями в железо, наряду с азотом, вводится и второй, "паразитный" компонент этих соединений, загрязняющий железо. Очевидно, что для достижения одинакового содержания азота (атомный процент) увеличение атомной массы второго элемента, образующего нитрид, приводит к увеличению доли этого элемента (увеличению загрязнения этим элементом) в закристаллизованном сплаве. Например, для введения в железо 5 % азота с помощью добавки нитрида, в случае нитрида бора произойдет загрязнение расплава 3,9 % В, а в случае нитрида титана – 17,1 % Ti.

В таблице 9 приведены известные данные о некоторых нитридах, показывающие, что по количеству азота в 1 моле нитрида и по удобству работы с ними наиболее предпочтительными являются нитриды бора, алюминия и кремния.

Таблица 9 – Физические свойства некоторых нитридов [121]

Формула	Кол-во азота в 1 моле, %	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	Примечания
BN	58	2973	-	
AlN	34	2200	2517	-
Si_3N_4	40	1900		Сплавы Fe-Si ферромагнитны до 50,8 ат. % Si
TiN	23	2930	-	-
Mg_3N_2	28	-	-	Разлагается при 1500°С

3.3 Гистерезисные магнитные свойства сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ после азотирования

Исследование влияния азотирования на магнитные свойства сплавов со структурой 1-12 проводили на композициях, в которых в качестве РЗМ был использован Се. Магнитные свойства сплавов с церием, полученных при плавке в различной атмосфере и при добавлении различных типов нитридов, приведены в таблице 10. Как видно из представленных данных, использование азотосодержащей среды или нитридов при плавке, а также применение закалки из расплава на быстровращающийся медный барабан увеличивают намагниченность образцов, по сравнению с намагниченностью собственно сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$, (данные [68] и результаты, полученные в настоящей работе). При этом значения коэрцитивной силы остаются невысокими, что, по-видимому, связано с большой неоднородностью структуры полученных сплавов (рисунки 47 – 53), а также с достаточно крупным размером частиц порошков, использованных при измерениях магнитных свойств.

Таблица 10 – намагниченность насыщения σ_s и коэрцитивная сила H_c сплавов, содержащих церий

Материал	Термические операции	σ_s , Ам ² /кг	H_c , кА/м
$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ [68]	Плавка в аргоне	115	-
$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$	Плавка в аргоне	100	6,3
$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$	Плавка в азоте	130	5,3
$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$	Плавка в аргоне, введение в шихту Si_3N_4	158	3,2
$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$	Плавка в аргоне + БЗС	131	3,5
$\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$	Плавка в азоте, введение в шихту BN	130	2,7
$\text{Ce}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$	Плавка в аргоне, введение в шихту Si_3N_4	142	12,4
$\text{Ce}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$	Плавка в аргоне + БЗС	138	10,0
$\text{Ce}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$	Плавка в аргоне + БЗС (добавка TiN и Si_3N_4)	146	12,4

Проведенные гомогенизирующие отжиги сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ при температурах 600 °С, 50 ч, 1050 °С, 3 ч и 1250 °С, 3 – 10 ч не оказали заметного влияния на величину H_c . В этой связи, вероятно, можно констатировать, что использование церия в материалах типа 1:12 даже после введения азота не позволяет значительно повысить магнитные свойства. Поэтому в дальнейших исследованиях мы ограничились, в основном, системой Fe-BN.

3.4 Выводы по главе 3

1. Разработан алгоритм оценки путей направления необратимых химических реакций. Показано, что предложенный подход позволяет правильно описать ряд случаев, для которых экспериментальные данные не соответствуют термодинамическим расчетам, выполненным по известным программам. Использование разработанного алгоритма дает возможность определения области температур, в которой химические процессы не могут происходить.

2. Изучение и сопоставление структур сплавов $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$, полученных путем выплавки, спекания и быстрой закалки из расплава с последующим отжигом, приготовленных с использованием нитридов бора, кремния или циркония, не выявило существенных различий.

3. В сплаве $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ замена кремния на нитрид кремния и циркония на титан или нитрид титана приводит к увеличению намагниченности насыщения на ~ 30 % и повышению коэрцитивной силы почти в 4 раза, однако уровень намагниченности насыщения и особенно коэрцитивной силы остается недостаточно высокими: $\sigma_s \leq 158 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ (158 emu/g); $H_c \leq 12,4 \text{ кА/м}$ (155 Э).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что использование для азотирования сплавов Ce–Zr(Ti)–Fe–Si нитридов BN и Si_3N_4 не обеспечивает существенного роста их гистерезисных характеристик. Для выяснения возможных механизмов азотирования сплавов на основе железа и РЗМ с использованием азотсодержащих соединений необходимо, в первую очередь, разработать экспери-

ментальные методики объемного азотирования железа и его сплавов и провести более детальные исследования взаимодействия железа с нитридами BN и Si_3N_4 с целью получения нитридов железа требуемого состава.

ГЛАВА 4. ОБЪЕМНОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ СМЕСИ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА И РАЗЛИЧНЫХ НИТРИДОВ

4.1 Спекание железного порошка с порошками нитридов

В настоящей главе исследован способ введения азота в железо как результат взаимодействия железа с нитридом бора, а также нитридами алюминия или кремния в процессе высокотемпературного спекания. В таблице 11 приведены оценки направления химических реакций нитридов этих элементов с железом, а также возможности разложения нитридов при температуре 1550 °С.

Таблица 11– Термодинамическая оценка направления (ν) некоторых химических реакций

	Химическая реакция	T, К	ΔG по при T, кДж/моль	ΔH на пу- ти от T до T+1 К, кДж/моль	ν
1	$2BN = 2B + N_2$	1823	+181,0	-45,8	>0
2	$6Fe + BN = Fe_2B + Fe_4N$	1823	+135,8	-70,6	>0
3	$2AlN = 2Al + N_2$	1823	+231,8	-3,0	>0
4	$13Fe + 3AlN = Al_3Fe + 3Fe_4N$	1823	+589,0	-134,1	>0
5	$Si_3N_4 = 3Si + 2N_2$	1823	+123,1	-97,7	>0
6	$25Fe + Si_3N_4 = 3Fe_3Si + 4Fe_4N$	1823	+368,7	-533,6	>0
7	$N_2 = 2N$	1823	+716,5	+5,9	<0

Для протекания химической реакции необходимо обеспечить достаточную площадь контакта на границе раздела компонентов реакции. Такая площадь естественным образом (при наличии смачивания) образуется, когда в расплав железа вводятся нитриды. Однако при их введении возникает проблема, связанная с разницей в плотности расплава железа и нитридов. При комнатной температуре плотность нитрида бора $\rho = 2,18 \text{ г/см}^3$ для гексагональной кристаллической решетки и $\rho = 3,51$

г/см³ для кубической [121]. Для нитрида алюминия плотность $\rho = 3,26$ г/см³, для нитрида кремния и $\rho = 3,44$ г/см³ [121]. Плотность железа при комнатной температуре $\rho = 7,874$ г/см³, а при температуре плавления $\rho = 7,04$ г/см³ [122].

При индукционной плавке взаимодействие электромагнитного поля с расплавом приводит к перемешиванию металла. Однако при охлаждении металла в изложнице время, необходимое для его остывания от температуры перегрева расплава до температуры кристаллизации, может оказаться достаточным для образования концентрационной неоднородности в слитке за счет разницы в плотностях фаз.

Для исключения гравитационного расслоения был предложен способ, в котором порошковая смесь железа и нитрида бора, алюминия или кремния прессуется в брикеты при давлении 30-40 МПа, обеспечивая, таким образом, достаточную площадь контакта. Спрессованные брикеты помещают в тигель, рабочую камеру откачивают до остаточного давления 1 – 10 Па, заполняют азотом и проводят нагрев до предплавильных температур или температур, несколько превышающих температуру плавления (что позволяет иметь высокую вязкость расплава, препятствующую гравитационному расслоению), и выдерживают 1-3 ч.

На рисунке 55 приведены фотографии образцов из смеси порошков железа с нитридами после прессования (а) и после нагрева брикетов (б – д) в атмосфере азота до температур, как существенно ниже (в), так и выше температуры плавления железа (б, г, д), длительность выдержки 3 часа с последующим охлаждением с печью.

Номинальный размер образцов после прессования: диаметр – 30 мм, высота – 10 мм. Все спеченные образцы состояли из двух частей: спеченного композита (далее называемого "керамикой") и металлических фрагментов, закристаллизовавшихся в виде капель на поверхности керамики. Следует отметить, что обе части спеченных образцов ферромагнитны, намагничиваются при наложении магнитного поля и, следовательно, содержат железо. На рисунках 55 (в, г, д) приведены фотографии спеченных образцов с одинаковым атомным содержанием азота.

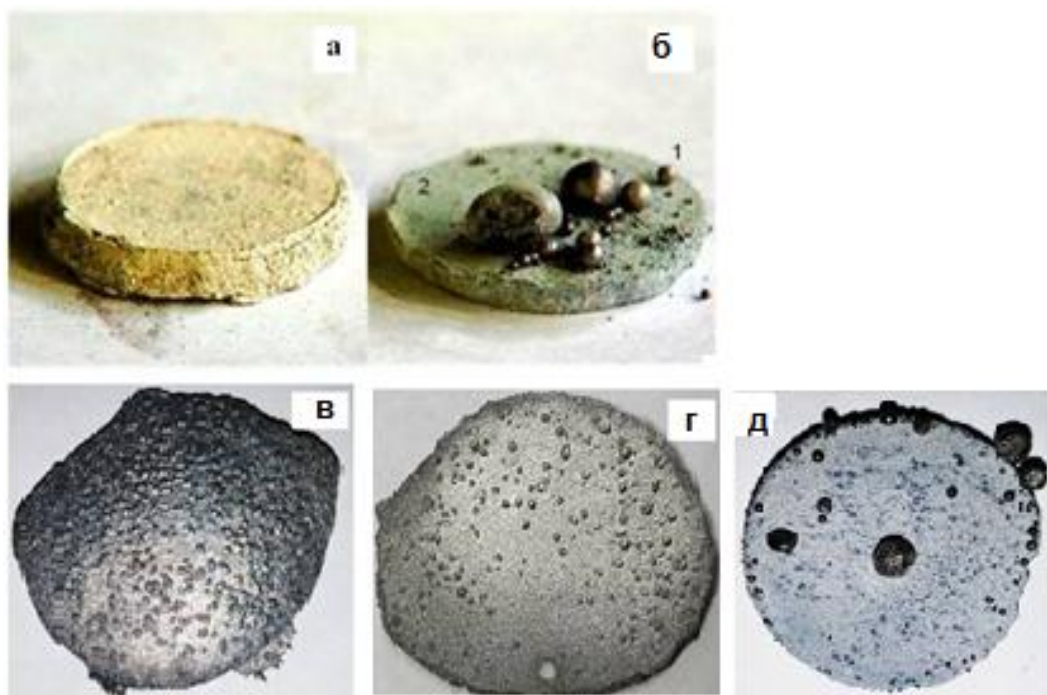


Рисунок 55 – Брикет Fe-AlN (28 %) после прессования (а); брикет Fe-AlN после отжига при 1550 °C, 3 ч в азоте (б): 1 – "металлическая" часть брикета; 2 – "керамическая" часть брикета. Брикеты с равным атомным содержанием азота (в исходном составе) после отжига в азоте при 1350 °C, 3 ч: (в) – содержание AlN 8 %; (г) – содержание BN в смеси 5 %; (д) – содержание Si₃N₄ 7 %

На рисунке 56 приведены дифрактограммы исходного порошка железа ПЖР, а также "металлической" части спеченного в азоте при температуре 1550 °C брикета из смеси железного порошка с нитридом бора. Концентрация нитрида BN – 5 %.

Микроструктура металлической части образца Fe+BN (5 %) показана на рисунке 57 а. Структура состоит из областей, обогащенных бором (с меньшим содержанием железа) – темных областей (рисунок 57 б), и областей, обогащенных азотом (и железом), – светлые области (рисунок 57 в). Также в структуре образца присутствуют области с эвтектической структурой, которые имеет сходство с аналогичными эвтектиками в системах Fe-Fe₃C и Fe-Fe₂B [123,124].

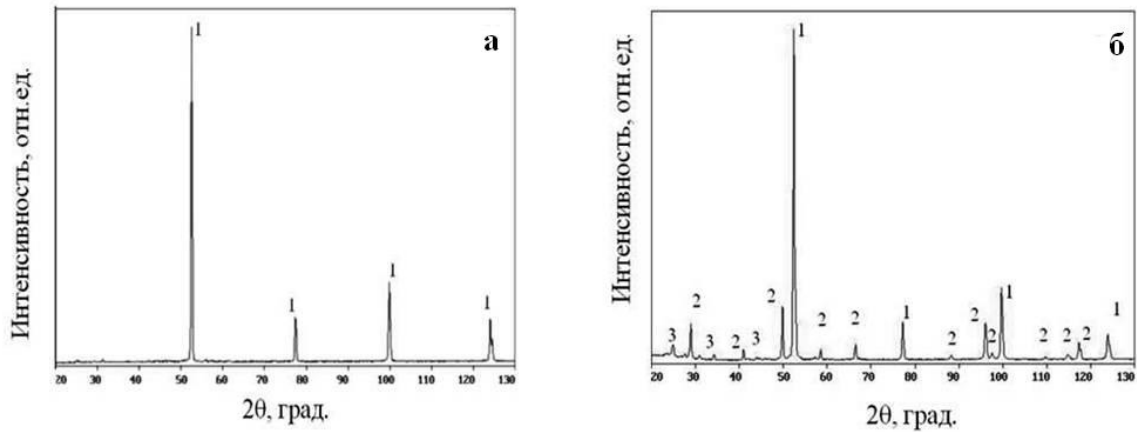


Рисунок 56 – Диффрактограммы исходного порошка железа (а) и металлической части спеченного брикета из смеси Fe-BN (б). Обозначения рентгеновских линий: 1 – Fe; 2 – бориды железа; 3 – нитридные фазы Fe

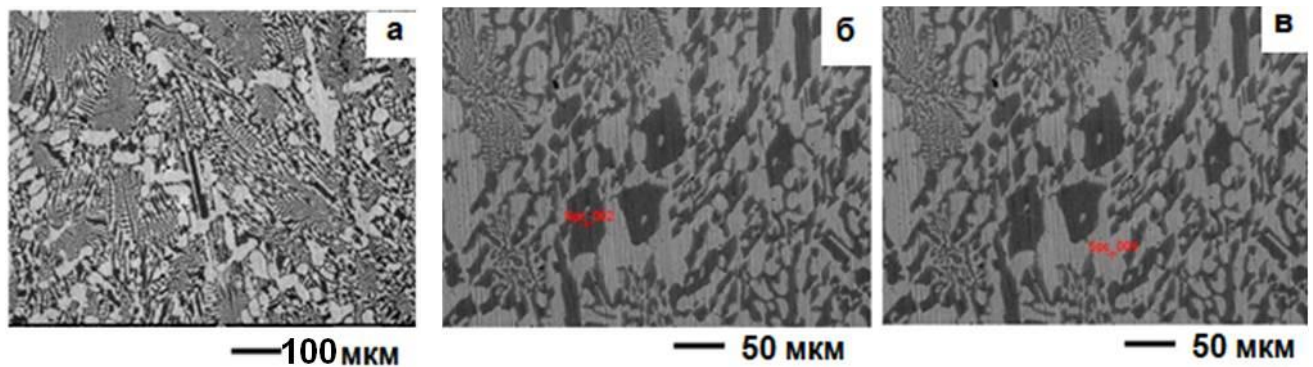


Рисунок 57 – СЭМ изображения металлической части образца ПЖР + BN (5 %) после прессования, нагрева и выдержки в атмосфере азота при 1550 °С, 3 ч (а); темные области обогащены бором (б); светлые области обогащены азотом (в)

Анализ полученных микроструктур позволяет предположить, что при нагреве и выдержке при температуре 1550 °С в местах контакта частиц Fe и BN в результате диссоциации BN или непосредственно в результате химической реакции между нитридом бора и железом образуются бориды и нитриды железа. Насыщение железа бором и азотом, согласно диаграммам состояния, Fe-B и Fe-N [45,124], снижает температуру появления жидкой фазы. Расплав вытесняется из объема брикета на по-

верхность и скапливается на поверхности металлокерамического брикета в виде капель.

Увеличение содержания VN до 10 и 20 % в смеси приводит к укрупнению размера зерен с повышенным содержанием железа (рисунок 58) и эвтектической зоны (рисунок 59).

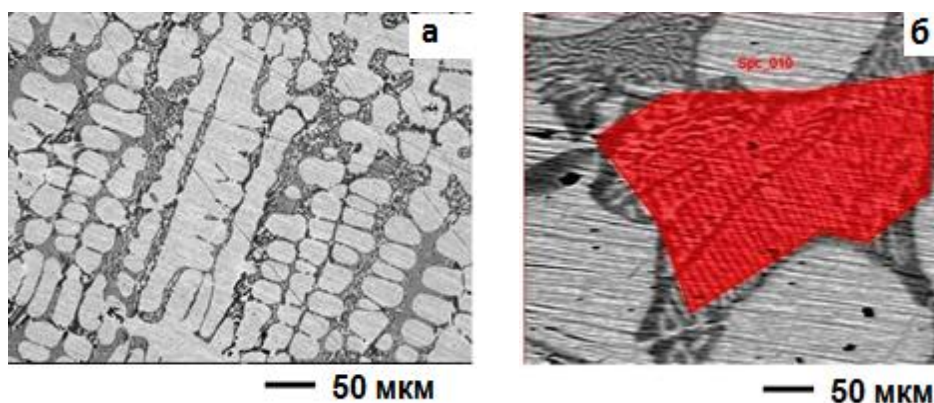


Рисунок 58 – СЭМ изображения металлической части образца ПЖР + VN (10 %) после прессования, нагрева и выдержки в атмосфере азота при 1550 °С, 3 ч (а); зона эвтектики (б) с содержанием железа до 94 масс. % (остальное – бор и азот)

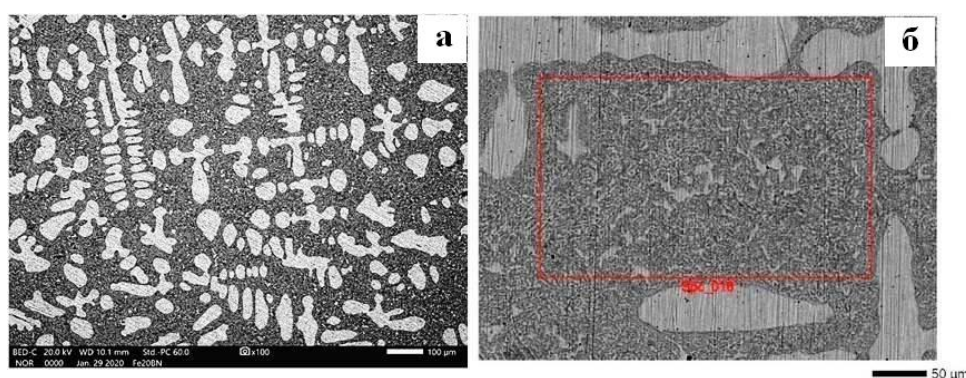


Рисунок 59 – СЭМ изображения металлической части образца ПЖР + VN (20 %) после прессования, нагрева и выдержки в атмосфере азота при 1550 °С, 3 ч (а); зона эвтектики (б) с содержанием железа до 94 % (остальное – бор и крайне малое количество азота)

Наблюдаемая на рисунке 59 эвтектическая структура разнится с эвтектиче-

скими структурами $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ и $\text{Fe-Fe}_2\text{B}$, в которых промежуточные фазы (карбиды, бориды) растут как главные фазы, а вторичная фаза, твердый раствор на основе железа, формирует трехмерные дендриты с округлым сечением ветвей. Низкое содержание главной фазы (9-24 ат. доли % В), по сравнению со стехиометрическим соединением Fe_2B , предполагает, что недостаточное количество бора обусловлено замещением части атомов бора в данной фазе атомами азота. Как свидетельствуют данные, приведенные на рисунке 55, наличие расплава железа не является обязательным условием протекания реакций между железом и нитридами. При последующем охлаждении кристаллизация расплава в виде капли начинается с образования первичных дендритов железа (большие зерна округлой формы), дальнейшее охлаждение приводит к формированию эвтектики, состоящей из выделений твердого раствора на основе железа и фаз, обогащенных В (или N), имеющих скелетную структуру. Присутствие межпирамидальных границ указывает на секторальный рост колоний эвтектики.

При содержании $\text{BN} = 33 \%$ (рисунок 60) в структуре присутствует эвтектика между светлыми первичными зернами железа и темными – боридная фаза. Количество бора в составе эвтектики меняется от 9 до 24 ат. доли %. Последнее значение близко к стехиометрии соединения Fe_3B . Светлые области соответствует 100 % Fe (рисунок 58 б).

На рисунке 61 представлены дифрактограммы "металлических" частей образцов, полученных при температурах спекания 1450 и 1500 °C при постоянной выдержке, равной 3 ч. Видны пики от железа и продуктов химического взаимодействия между железом и BN. В частности, вне зависимости от того происходило ли спекание ниже или выше температуры плавления железа идентифицированы пики от боридов и нитридов железа. Таким образом, можно констатировать, что при спекании порошков железа и нитридов бора, алюминия или кремния химические реакции могут протекать и ниже температуры плавления железа.

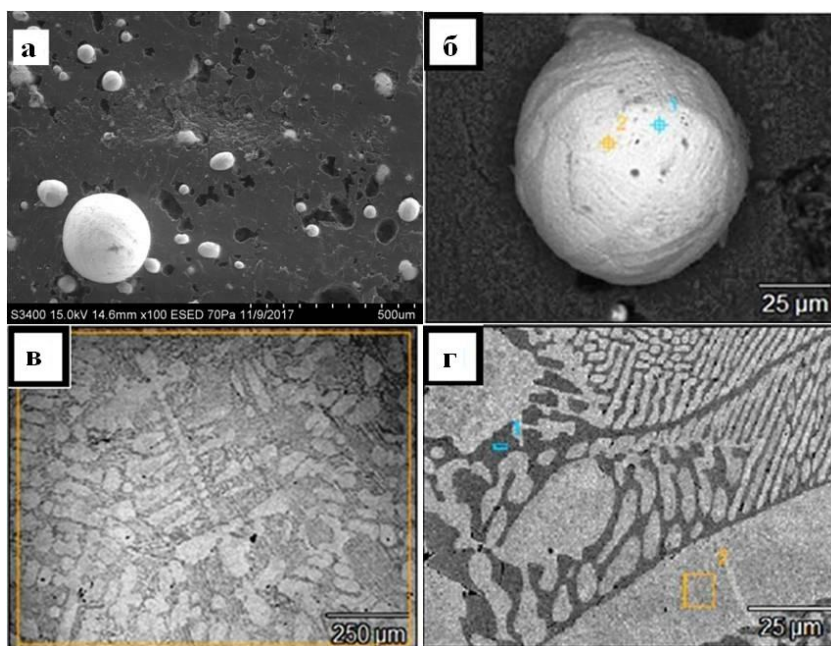


Рисунок 60 – СЭМ – изображения микроструктуры образца Fe:BN=2 после спекания в азоте при температуре 1550°C, 3 ч. Поверхность керамической части (а); сферический металлический фрагмент (б); изображения в обратно-рассеянных электронах (BSE) металлического фрагмента после полировки (в, г)

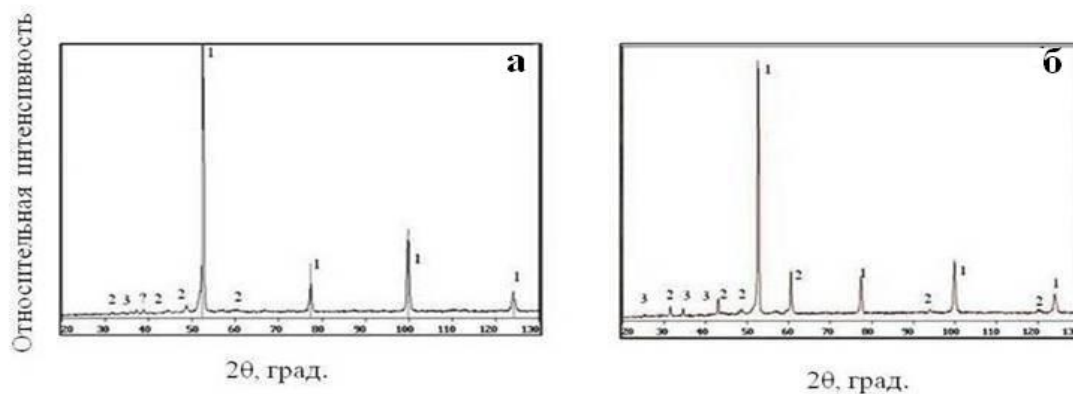


Рисунок 61 – Дифрактограммы образцов ПЖР + BN (10 %) после смешивания, прессования и нагрева в атмосфере азота в течение 3 ч. в зависимости от температуры: а) T=1450 °C, б) T=1500 °C. 1 – α -Fe; 2 – бориды железа (в основном, Fe_2B); 3 – нитриды железа (в основном, Fe_8N); ? – не идентифицированный пик

4.2 Выбор режимов спекания смеси порошков Fe и нитридов, и последующего охлаждения спеченного материала

В зависимости от температуры спекания взаимодействие железа с нитридами бора, алюминия или кремния может осуществляться в местах контакта порошинок железа с частицами соответствующего нитрида, либо через паровую фазу. За разложением нитридов бора, алюминия и кремния в атмосфере азота можно проследить по изменению их массы. Данные показаны на рисунке 62, на котором приведено изменение массы по модулю (уменьшение массы). Эксперименты проводились следующим образом: предварительно отоженные в вакууме алундовые тигли (отжига при 1650 °C выдержка 3 ч, остаточное давление 1 Па) взвешивались, в них были загружены прессованные брикеты, состоящие из чистых нитридов или смеси порошков железа и нитрида бора; проводилось взвешивание тиглей с брикетами до и после каждого нагрева (нагрев проведен в атмосфере азота).

Уменьшение массы брикета, состоящего из нитридов бора, алюминия и кремния приведено на рисунке 62 а; для состава Fe – 5 % BN при температуре 1550 °C в зависимости от времени – на рисунке 62 б. Анализ этих зависимостей показывает, что потеря массы брикета обусловлена не только диссоциацией нитрида бора с выделением азота, но и испарением железа (сравнение рисунков 62 а и 62 б – уменьшение массы чистого BN составляет около 3 %, а уменьшение массы образца Fe с 5 % BN – около 5 % (при доверительном интервале в измерении массы образцов не более $\pm 0,004$ %). Конкурирующими процессами являются образование нитрида бора и нитрида железа.

Параллельно с процессами диссоциации нитрида бора и образования нитрида железа протекает эвакуация азота из нитрида железа. Термодинамические оценки пути реакций по предложенному алгоритму показывают, что диссоциация нитрида бора с выделением азота может протекать при температуре выше 660 К; образование нитрида железа Fe_4N из молекулярного азота и железа – при температуре выше

460 К. Длительный нагрев при температуре 873 К (600 °С) и выше приводит к снижению концентрации азота в нитриде [12,13].

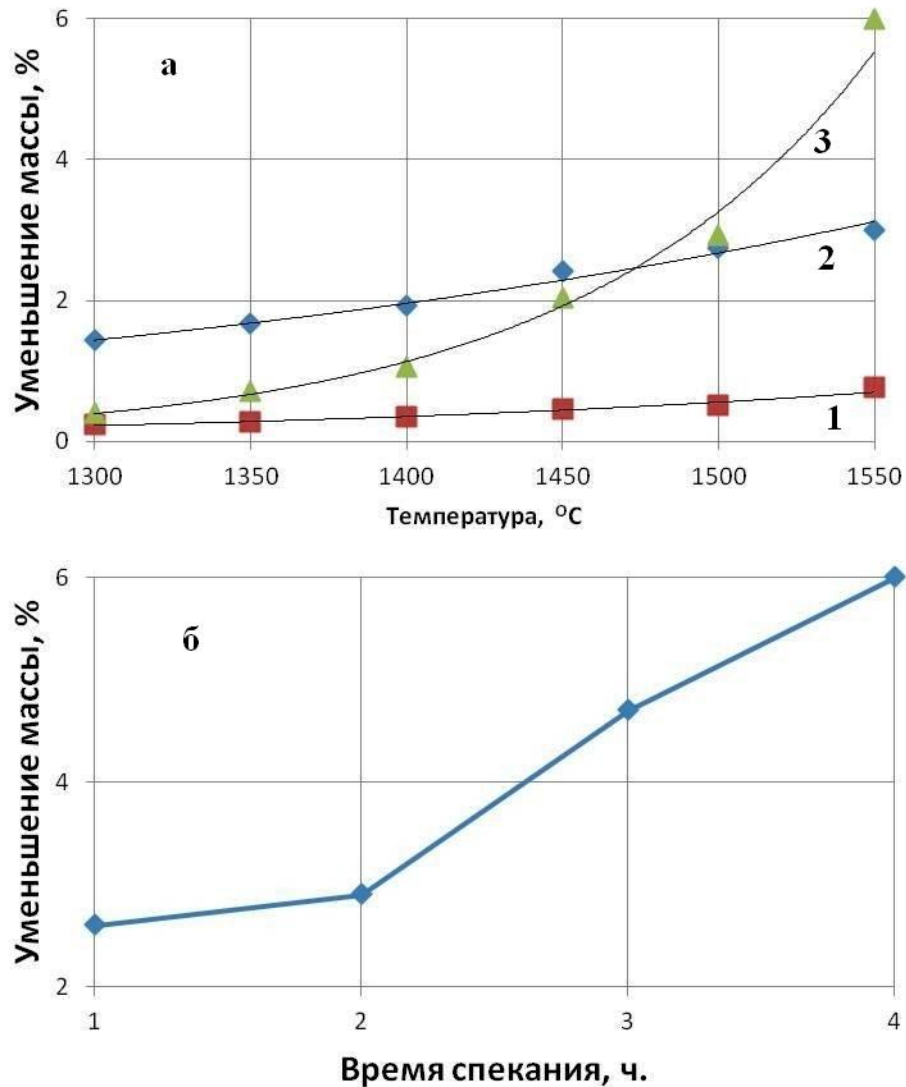


Рисунок 62 – Уменьшение массы нитрида алюминия (кривая 1), нитрида бора (кривая 2) и нитрида кремния (кривая 3), в зависимости от температуры при нагреве в атмосфере азота и изотермической выдержке при каждой температуре в течение 3 ч (а); уменьшение массы для брикета Fe – BN (5 %) в зависимости от времени спекания при температуре 1550 °С (б)

При спекании 1550 °С в течение 4 ч наблюдалось увеличение скорости потери массы (рисунок 62 б). Это, вероятно, можно объяснить тем, что насыщаемость желе-

за молекулярным азотом при высоких температурах мала [12], и при полном исчерпании нитридных фаз и образовании только раствора азота в железе в соответствие с цепочкой: нитрид бора $\rightarrow$ нитрид железа $\rightarrow$ раствор азота в железе, – сохраняется только последняя фаза, которая взаимодействует с бором или с остатками нитрида бора. В фазовом составе этого образца присутствуют только железо и бориды железа (рисунок 63). То же наблюдается и при температуре спекания 1600 °С в течение 3 ч. Таким образом, оптимальным режимом спекания, при котором, с одной стороны, диссоциация нитрида бора и эвакуация азота в известной степени обеспечивают азотирование железа (внутреннее и/или внешнее), а с другой стороны, азотирование протекает достаточно интенсивно, можно признать спекание в азоте при температуре 1550 °С в течение 3 ч.

На способ азотирования железа был получен патент (приложение А).

Согласно диаграмме состояния Fe-B [124] фаза Fe_3B существует в термодинамическом равновесии с Fe_2B и $\gamma\text{-Fe}$ при высоких температурах в интервале от 1150 до 1250 °С. В работах [124-125] показано, что при температуре 900 °С борид Fe_3B не наблюдался. Между тем в [126] отмечается факт образования тетрагонального борида Fe_3B (с анизотропией типа "легкая плоскость"), полученного в неравновесных условиях, даже приведена его точка Кюри $T_C=786\text{ K}$.

Полученные нами результаты подтверждают имеющиеся в литературе сообщения [127] о существовании стабильной низкотемпературной модификации фазы Fe_3B в присутствии примесей замещения (в случае ПЖР – Si и Mn). В системе Fe – B – N отмечается образование (наряду с тетрагональной фазой) орторомбической фазы Fe_3B (с решеткой по типу цементита) [127] с параметрами кристаллической решетки $a=0,5428\text{ нм}$; $b=0,6699\text{ нм}$; $c=0,4439\text{ нм}$.

На рисунке 64 показаны расчетная и экспериментальная дифрактограммы ПЖР + BN (10 %) после спекания в азоте при температуре 1600 °С в течение 3 ч. Для расчетной дифрактограммы был выбран борид Fe_3B . Как видно, наблюдается удовлетворительное совпадение между этими дифрактограммами.

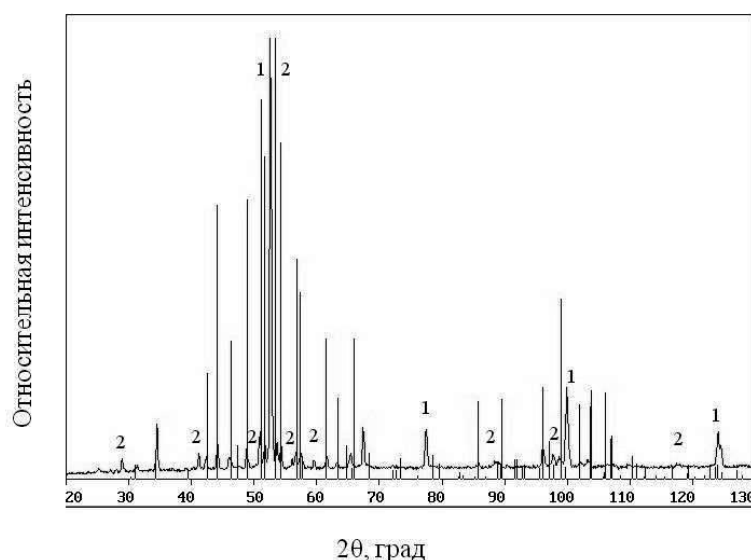


Рисунок 63 – Дифрактограмма образца Fe – BN (5%) после спекания в азоте при 1550 °С, 4 ч: линии 1 принадлежат α -Fe; 2 – Fe_2B ; штриховыми линиями обозначены дифракционные пики, которые могут принадлежать фазе Fe_3B

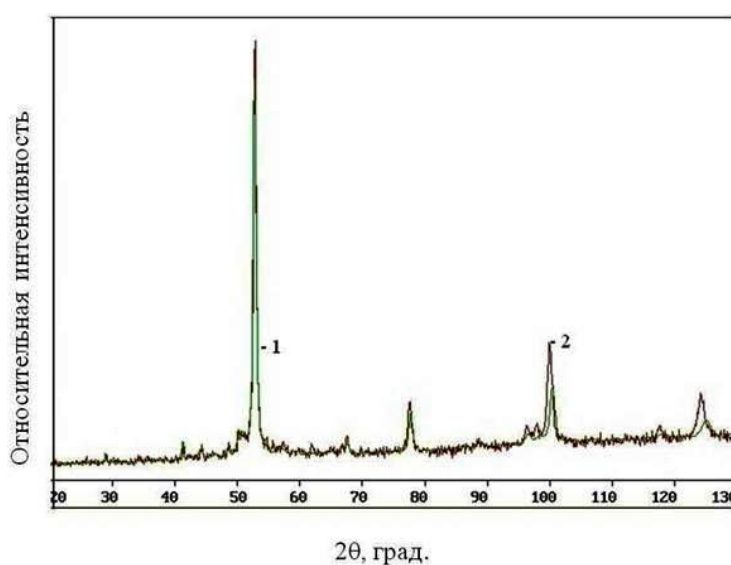


Рисунок 64 – Теоретическая (1 - цвет линий зеленый) и экспериментальная (2 – цвет линий красный) дифрактограммы образца ПЖР + BN (10 %) после спекания в азоте при температуре 1600 °С, 3 ч

На рисунке 65 показаны дифрактограммы образцов Fe с 10 % BN после спекания в азоте при температуре 1550 °С в течение 3 ч (а); а также – после спекания по этому же режиму, закалки (700 °С, 0,5 ч) в воду и последующего нагрева в азоте при

температуре 180 °С в течение 4 ч (б). В обоих случаях охлаждение образцов после спекания проводили в азоте до температуры 300 °С, а последующее охлаждение до комнатной температуры (для снижения скорости охлаждения) – в вакууме 1 Па.

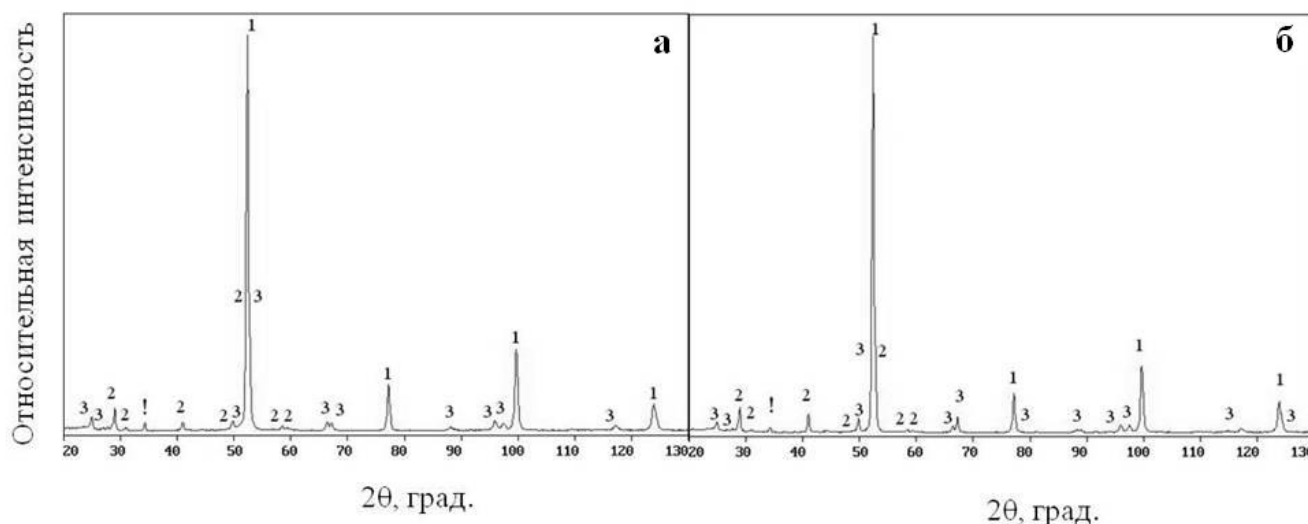


Рисунок 65 – Дифрактограммы образца Fe – BN с 10 % BN после спекания в азоте при 1550 °С, 3 ч – (а); тот же образец после спекания, закалки от 700 °С (выдержка 0,5 ч) в воду и последующего нагрева в азоте до 180 °С, 4 ч – (б). Обозначения линий: 1 – Fe; 2 – Fe₂B (и/или Fe₃B); 3 – Fe₈N; «!» – пик при 2θ = 33,20°, линия (002) - от α''- Fe₁₆N₂

Как было отмечено ранее (на странице 28) принадлежность пика при 2θ = 33,20° к той или иной фазе требует более скрупулезного обсуждения. В обзоре [128] приведены типы и параметры кристаллических решеток всех известных четырех аллотропических модификаций бора. Ни в одной из этих модификаций не обнаруживается (при пересчете с Cu Kα – излучения, как в [127], на Co Kα – излучение) интерференционный максимум при 2θ = 33,20°.

На рисунках 66 и 67 приведена электронная микрофотография (ПЭМ) структуры образца ПЖР + BN (10 %) после спекания при температуре 1550 °С в азоте в течение 3 ч и последующего охлаждения с печью.

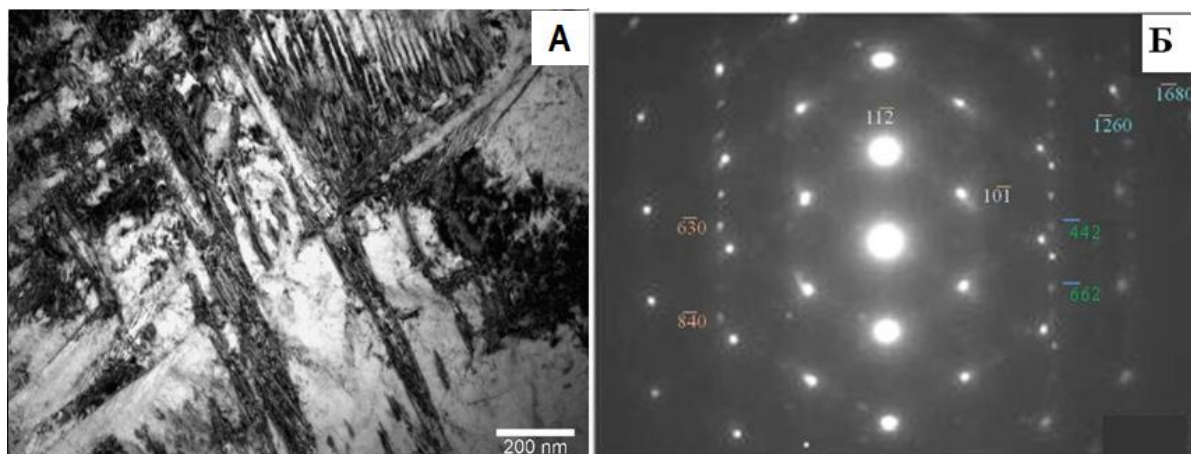


Рисунок 66 – Электронная микрофотография структуры спеченного образца Fe – BN (10 %) после спекания при температуре 1550 °C в азоте в течение 3 ч и последующего охлаждения с печью (а), а также электроннограмма участка (б). Ось зоны ярких рефлексов [111]. Слабые рефлексы: Fe₂B ось зоны [110], Fe₃B ось зоны [120] и Fe₁₆N₂ ось зоны [120]. Рефлексы (112), (101) – Fe; (442), (662) – Fe₂B; (630), (840) – Fe₃B; (1260), (1680) - α''-Fe₁₆N₂

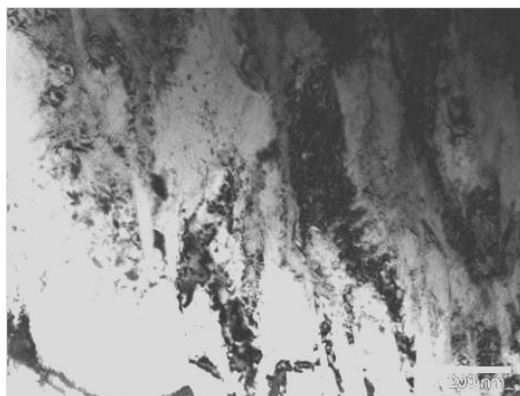


Рисунок 67 – Электронная микрофотография (режим темного поля) в слабом реф-
лексе. Наблюдается контраст, который можно интерпретировать [109] как контраст
от включений. Размер включений составляет ≤ 10 нм

В работе [51] на образцах, закаленных в воде (после нагрева на 750°C), идентифицирована фаза α'-Fe₈N. Последующий низкотемпературный нагрев при температуре 60 °C в течение 110 ч приводит к появлению, в дополнение к линиям α'-

Fe_8N , линий от фазы α'' - Fe_{16}N_2 . Сравнение данных работы [50] с нашими результатами свидетельствует о том, что образование фазы α'' - Fe_{16}N_2 может быть не только следствием нагрева (отпуска) после проведения закалки; упорядочение нитрида железа может протекать и при медленном охлаждении от температур выше 592 °С (рисунок 6), как это следует из анализа уравнения упорядочения (3) [49]. Таким образом, не идентифицированный пик на рисунках 61 а и 65, скорее всего, может быть отнесен к фазе α'' - Fe_{16}N_2 .

4.3 Структура и свойства материалов, синтезированных методом спекания

В исходном состоянии порошок ПЖР 3.200.28 имел следующие магнитные характеристики: удельная намагниченность $\sigma_s = 207 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, коэрцитивная сила $H_c = 3,3 \text{ кА/м}$ (41,5 Э), то есть, был магнитомягким материалом. Порошки нитридов бора, алюминия и кремния не являются ферромагнетиками. Для образцов на основе железа, после спекания железного порошка с нитридами, магнитные характеристики при одинаковом атомном содержании азота в исходном (до спекания) состоянии представлены в таблице 12 (в этой таблице приведены максимальные зарегистрированные значения коэрцитивной силы на серии образцов). Для сплава Fe – BN с 10 % BN повышение температуры плавления до $1600 \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$ выдержка 3 ч приводит к снижению коэрцитивной силы до величины 8,6 кА/м по сравнению с тем же сплавом, нагретым до температуры $1550 \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$ выдержка 3 ч, для которого значение коэрцитивной силы составляет 39,7 кА/м.

Удельная намагниченность насыщения синтезированных образцов изменялась в диапазоне от 164 до $207 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ (после спекания Fe с Si_3N_4 намагниченность 81,3 $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$). Образование метастабильного борида Fe_3B (рисунки 64, 65) оказывает влияние на магнитные свойства спеченного материала. Так, по данным [129], магнитный момент фазы Fe_3B составляет $\mu_B = 2,31$ (для α -Fe $\mu_B = 2,22$, а для Fe_2B $\mu_B = 1,91$), точка Кюри равна 786 К [129].

Таблица 12 – Сравнение экспериментальных результатов, полученных в работе, с данными литературных источников

Метод получения нитридов железа	Масс. % нитридов Fe	H _c , кА/м (кЭ)	Источник
Ионная имплантация	-	152,0 (1,91)	[4]
Синтез из наночастиц Fe ₂ O ₃ : восстановление (H ₂) + азотирование (NH ₃)	-	155,2 (1,95)	[10]
Синтез из наночастиц Fe ₂ O ₃ : восстановление (H ₂) + азотирование (NH ₃)	94,9 95,7 99,3	16,7 (0,21) 16,7 (0,21) 175,1 (2,20)	[28]
Смешивание Fe+BN, прессование и спекание при 1550°C, 3 ч	16	39,7 (0,50)	Настоящая работа
Смешивание Fe+AlN, прессование и спекание при 1550°C, 3 ч	2	25,5 (0,32)	Настоящая работа
Смешивание Fe+Si ₃ N ₄ , прессование и спекание при 1550°C, 3 ч	11,9*	3,2 (0,04)	Настоящая работа

* - в составе после спекания присутствует 35,5 % фазы Si₃N₄

Формирование структуры после спекания приводит к механическому упрочнению образца. Если слиток переплавленного железного порошка ПЖР имел твердость по HB < 150, то твердость металлической части брикетов (без термообработки) достигала HRC = 45 (значение твердости соответствует значению твердости для стали 45 после закалки с температуры 820 – 840 °C и отпуска при температуре 180 – 220 °C по ГОСТ 1050-2013 "Металлопродукция из нелегированных конструкционных качественных и специальных сталей. Общие технические условия") и не зависела от количества нитрида бора в порошковой смеси в исследованном диапазоне (от 5 до 33%). Измерения твердости керамических частей образцов позволило получить следующие значения HRC: для керамики Fe+AlN HRC = 87; для керамики Fe+Si₃N₄ HRC = 64 (твёрдость керамической части образцов с BN невозможно было определить из-за неполного спекания порошка BN). Значения твердости керамической части образцов практически не зависят от состава в исследованном диапазоне

содержания AlN от 15 до 30 % (остальное – железный порошок) и Si_3N_4 от 10 до 50 % (остальное железный порошок) для AlN и Si_3N_4 , соответственно.

4.4 Выводы по главе 4

1. Предложен метод повышения содержания азота в железе, связанный с взаимодействием спрессованного железного порошка с нитридами бора, алюминия или кремния в процессе нагрева и спекания полученного брикета при оптимальной температуре 1550 °С. При этом происходит формирование нитридных фаз, а также боридов железа и интерметаллидов в системе Fe – Al и силицидов железа в системе Fe – Si. После спекания образец состоит из двух частей: образуются металлическая и керамическая составляющие. В каждой из них (в металлической в существенно большей степени) наблюдается эффект магнитного твердения: каждая из обеих частей проявляет магнитотвердые свойства, хотя исходные порошки нитрида и бора, алюминия или кремния были парамагнитными, а порошок Fe – магнитомягким.

2. При спекании железного порошка с порошком нитрида бора (10 %) при температуре 1550 °С в течение 3 ч удастся получить в составе синтезированного материала до 16 % нитридов железа. По-видимому, можно полагать, что при спекании также образуется метастабильный борид железа Fe_3B .

3. Показано, что фаза $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ может образовываться вне зависимости от того, происходит ли после спекания охлаждение с печью или закалка с последующим низкотемпературным нагревом (отпуском).

ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ МЕХАНОСПЛАВЛЕНИЯ (МЕХАНОСИНТЕЗА) СМЕСИ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА И НИТРИДА БОРА

В предыдущей главе была показана возможность азотирования порошка железа в результате взаимодействия железа с нитридом бора или нитридами алюминия и кремния при спекании или сплавлении смеси порошков Fe с нитридами, и исследованы структура и свойства синтезированных этим методом материалов. В работе А.Н. Минкевича [12] отмечена, хотя и невысокая, но "насыщаемость железа молекулярным азотом при атмосферном давлении и температуре до 1500 °С". Проведенная нами оценка знака скорости химической реакции с использованием программного продукта [36] показывает, что при температурах уже выше 470 К протекание реакции возможно, так как скорость реакции $v > 0$, что согласуется с выводами [12].

В настоящей главе изучена возможность и представлены результаты получения нитридов железа путем проведения механосплавления (МС) смеси порошков Fe с нитридом бора в процессе высокоэнергетического измельчения с последующим отжигом. Поскольку целью проведения механосплавления является увеличение содержания азота в порошке ПЖР, механоактивационные процессы и последующие отжиги были в основном проведены в атмосфере азота (случаи, когда применялся аргон или вакуум, оговорены отдельно).

5.1 Выбор условий проведения механосплавления смеси порошков Fe с нитридом бора в процессе высокоэнергетического измельчения в шаровой планетарной мельнице

Как уже отмечалось в аналитическом обзоре, приведенные ранее [10,33] результаты исследования влияния МС на структуру и магнитные свойства получаемого материала, были получены при различных условиях измельчения смеси порош-

ков ПЖР и нитрида бора, что делает затруднительным выявление общих закономерностей. Для устранения этого недостатка условия проведения экспериментов, представленных в настоящей главе, сохранялись постоянными.

Образцы для исследования были приготовлены путем смешения чистых порошков Fe и BN в массовом отношении Fe:BN = 15; 8; 6; 4; 2; 1,5; 1; 0,7 и 0,36. В таблице 13 представлен химический состав исходных смесей порошков Fe и BN (в массовых и атомных долях).

Таблица 13 –Химический состав исходных смесей порошков Fe и BN

Массовое отношение Fe:BN	Fe, %	B, %	N, %	Fe, ат. доля %	B, ат. доля %	N, ат. доля %
15	93,72	2,72	3,56	76,8	11,6	11,6
8	88,89	4,89	6,22	64,0	18,0	18,0
6	85,70	6,25	8,05	57,0	21,5	21,5
4	80,00	8,72	11,28	47,0	26,5	26,5
2	66,67	14,66	18,67	30,8	34,6	34,6
1,5	60,00	17,60	22,40	25,0	37,5	37,5
1	50,00	21,80	28,20	18,2	40,9	40,9
0,7	41,18	25,88	32,94	13,5	43,25	43,25
0,36	26,47	32,35	41,18	7,4	46,3	46,3

Учитывая обнаруженный в работе [34] монотонный рост количества фазы α -Fe₁₆N₂, образующейся при проведении МС, при увеличении скорости вращения реакционного стакана мельницы, нами была выбрана большая, по сравнению с [34], скорость вращения – 800 об/мин. Длительность помола варьировалось от 7 до 90 ч. В качестве среды, в которой осуществляли помол, был использован газообразный азот, который закачивали под избыточным давлением в стаканы после загрузки порошков и стальных шаров.

Отношение массы шаров к массе порошка составляло 15:1, типичное соотно-

шение при проведении МС-процессов.

После окончания процесса высокоэнергетического измельчения синтезированный материал (порошок) извлекали из стаканов мельницы на воздухе и прессовали для проведения структурных исследований и измерения магнитных свойств. При этом имело место взаимодействие порошка с кислородом и водяными парами, присутствующими в атмосфере помещения.

5.2 Структура и магнитные свойства порошков Fe - BN после механосплавления

5.2.1 Фазовый состав и структура порошков Fe - BN после механосплавления

На рисунке 68 для сравнения приведены дифрактограммы некоторых образцов после МС, отличающихся соотношением компонентов Fe:BN и длительностью МС.

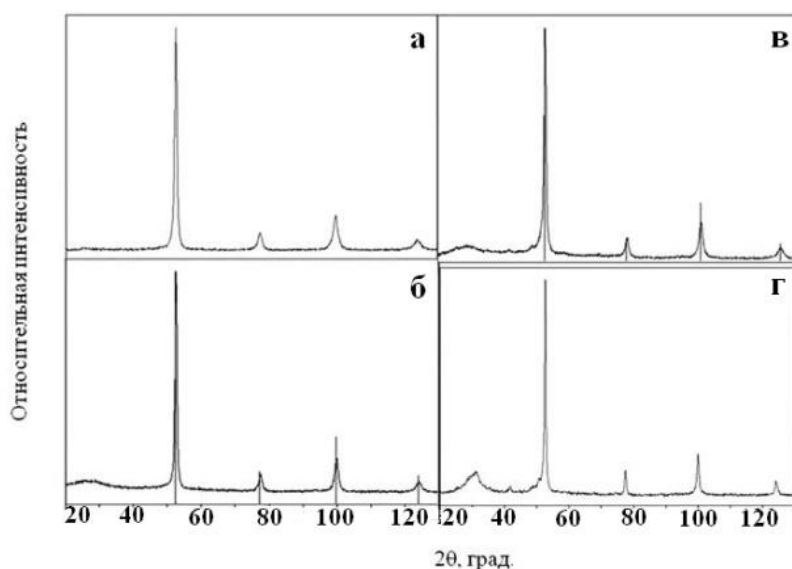


Рисунок 68 – Дифрактограммы образцов после механосплавления: а – образец Fe:BN = 4, длительность МС 7 ч; б – образец Fe:BN = 1, длительность МС 30 ч; в – образец Fe:BN = 1, длительность МС 60 ч; г – образец Fe:BN=0,36, длительность МС 7 ч; штрихом указано положение линий α -Fe

На дифрактограммах образцов с отношением Fe:BN=15, 8, 6 и 4 присутствуют только уширенные линии от α -Fe, в то время как на дифрактограммах образцов с Fe:BN = 2, 1,5, 1, 0,7 и 0,36, помимо линий от α -Fe, наблюдается гало в интервале углов $\theta \approx 25 - 35^\circ$. Дифракционные пики от фазы BN отсутствуют. Аморфное гало в области малых углов θ на рентгеновских спектрах МС образцов Fe:BN ≤ 4 свидетельствует о присутствии в их структуре рентгеноаморфной фазы (РАФ). При этом количество РАФ (площадь гало под кривой) растет с уменьшением величины отношения Fe:BN. Для определения состава РАФ и природы рентгеноаморфного состояния (аморфное, ультрамелкодисперсное или смешанное) необходимо проведение дополнительных исследований.

На рисунке 69 представлена микроструктура порошков чистого Fe и Fe:BN = 15, 4, 1 после МА 60 ч. Изображения были получены с помощью СЭМ на прессованных порошках.

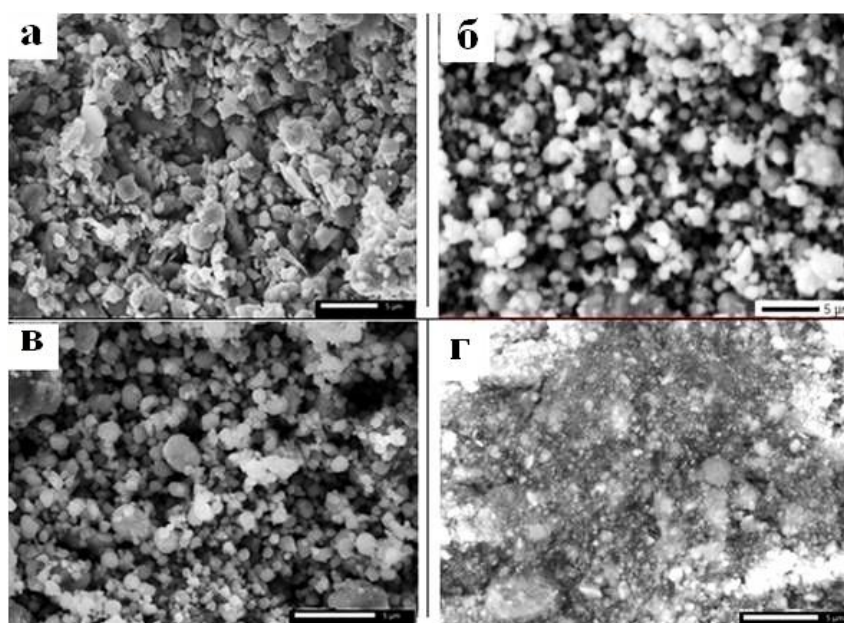


Рисунок 69 – СЭМ микрофотографии образцов после МС 60 ч: (а) чистое Fe; (б) Fe: BN = 15; (в) Fe: BN = 4 и (г) Fe:BN = 1

Порошок чистого Fe после МС (рисунок 69 а) состоял из частиц со средним размером 500–3000 нм, некоторые из которых имели анизотропную форму. МС по-

рошков Fe:BN = 15 и 4 содержали равноосные частицы размером 200–500 нм (рисунок 69 б, в). После МС образец Fe:BN = 1 содержал малоконтрастные частицы Fe (средний размер ~ 100 нм) в аморфно-подобной матричной фазе (рисунок 69 г).

Данные на рисунке 70 иллюстрируют влияние длительности МС на магнитные свойства образцов Fe:BN = 15, 4, 1, 0,36 после МА 60 ч. Видно, что при увеличении длительности МС до 60 ч удельная намагниченность насыщения монотонно уменьшается, а коэрцитивная сила увеличивается. Максимальное значение $H_c = 32,5$ кА/м (410 Э) наблюдается на механоактивированных порошках с массовым соотношением Fe:BN = 1.

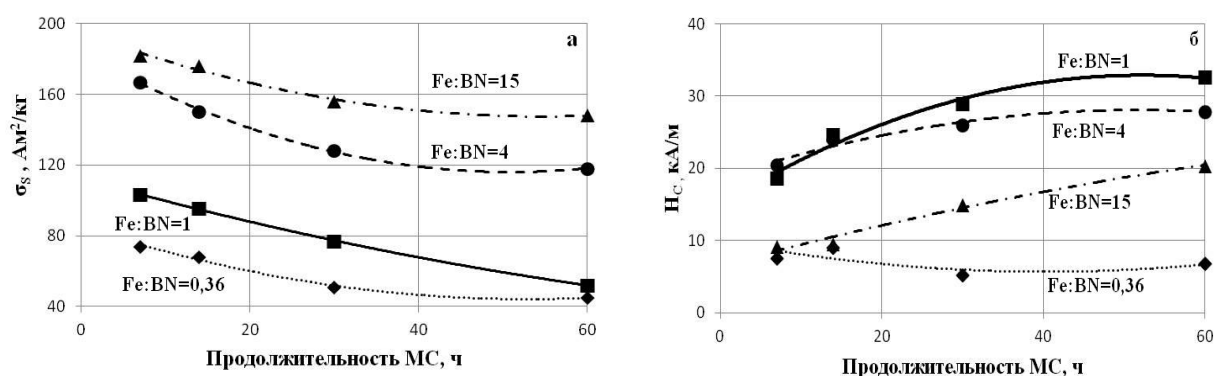


Рисунок 70 – Зависимости σ_s (а) и H_c (б) образцов Fe-BN после МС 60 ч от продолжительности МС

С учетом существенной разницы в стоимости порошков ПЖР и BN представляет практический интерес получение высококоэрцитивного материала с минимальным содержанием дорогостоящего порошка BN. В работе такому условию удовлетворяет порошковая смесь 93,7 масс. % Fe и 6,3 масс. % BN (Fe:BN=15).

На рисунке 71 а приведены магнитные характеристики образцов Fe:BN = 15 в зависимости от времени МС. При увеличении длительности измельчения от 1 до 90 часов намагниченность насыщения синтезированного порошка монотонно снижается от 190 до 122 Am^2/kg , в то время как коэрцитивная сила повышается от 7,2 до 22 кА/м. На дифрактограмме образца Fe:BN = 15 (рисунок 71 б) присутствуют только размытые пики фазы α -Fe; линии от нитридов не наблюдаются.

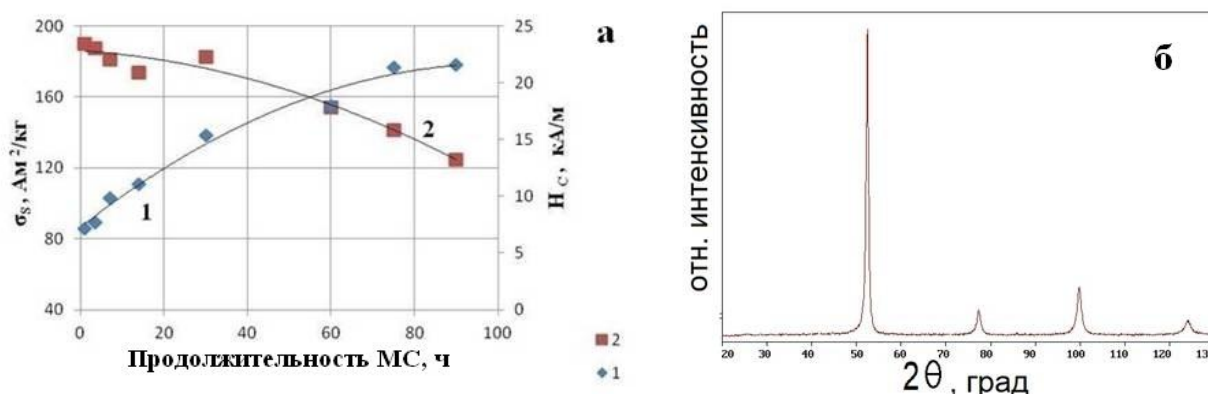


Рисунок 71 – Изменение коэрцитивной силы H_c (1) и намагниченности насыщения σ_s (2) в зависимости от продолжительности МС для образца Fe:BN = 15 (а). Дифрактограмма образца Fe:BN = 15 после МС 90 ч (б).

Увеличение продолжительности МС приводит к уширению пиков α -Fe. Влияние содержания железа в смеси Fe-BN после МС 60 ч на размер областей когерентного рассеяния ($\langle D \rangle$) и величину микроскопической деформации ($\langle \epsilon \rangle$) показано на рисунке 72 а. Изменения $\langle D \rangle$ и $\langle \epsilon \rangle$ с увеличением длительности МС для образца Fe:BN = 15 приведено на рисунке 72 б. Измеренные значения $\langle D \rangle$ и $\langle \epsilon \rangle$ хотя и близки по величине, но несколько превышают результаты, полученные при проведении МС образцов системы Fe-C [64].

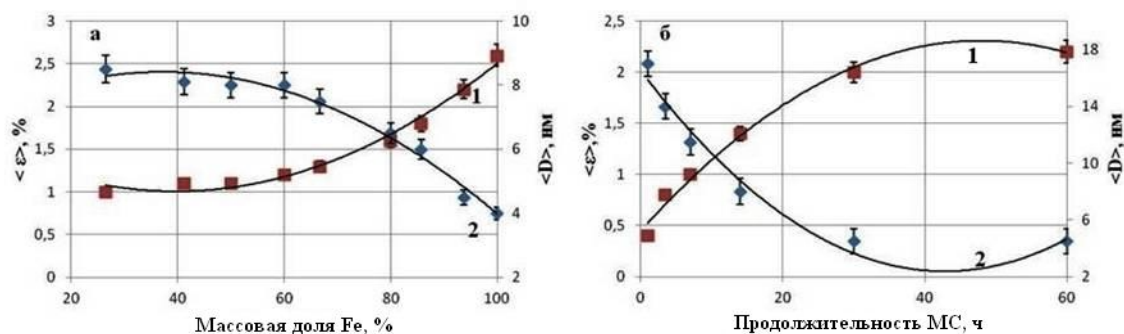


Рисунок 72 – Изменение величины $\langle \epsilon \rangle$ (1) и размера ОКР (2) при различном содержании железа в смеси после МС 60 ч (а), для смеси Fe:BN=15 в зависимости от длительности измельчения (б).

Совместное рассмотрение результатов, представленных на рисунках 70 и 72, показывает отсутствие корреляции между дефектностью кристаллической решетки Fe и магнитными характеристиками материала, получаемого после МС.

Данные таблицы 14 иллюстрируют влияние состава смеси и длительности МС на период решетки железа (точность измерения параметра решетки $a = \pm 0,0001$ нм). Увеличение параметра решетки α -Fe после продолжительной МС (таблица 14), предположительно, может быть связано с внедрением атомов бора, наряду с атомами азота, в межузельное пространство решетки феррита. При этом имеется принципиальное соответствие данным [19], согласно которым параметр решетки α -Fe после насыщения азотом изменяется мало.

Таблица 14 – Влияние исходного состава смеси Fe:BN и продолжительности МС на параметры кристаллической решетки α -Fe

Fe, %	Продолжительность МС, ч	a , нм	Fe, %	Продолжительность МС, ч	a , нм
100	7	0,2866	66,67	14	0,2867
100	14	0,2867	66,67	30	0,2867
100	30	0,2867	66,67	60	0,2872
100	60	0,2869	60,0	7	0,2866
93,72	1	0,2866	60,0	14	0,2866
93,72	3,5	0,2867	60,0	30	0,2866
93,72	7	0,2867	60,0	60	0,2872
93,72	14	0,2868	66,67	60	0,2872
93,72	30	0,2869	60,0	7	0,2866
93,72	60	0,2872	60,0	14	0,2866
93,72	75	0,2886	60,0	30	0,2866
93,72	90	0,2886	60,0	60	0,2872

Окончание Таблицы 14

Fe, %	Продолжительность МС, ч	a , нм	Fe, %	Продолжительность МС, ч	a , нм
88,89	7	0,2869	50,0	7	0,2866
88,89	14	0,2869	50,0	14	0,2866
88,89	30	0,2871	50,0	30	0,2866
88,89	60	0,2871	50,0	60	0,2872
85,7	7	0,2866	50,0	90	0,2873
85,7	14	0,2867	41,2	7	0,2866
85,7	30	0,2871	41,2	14	0,2866
85,7	60	0,2872	41,2	30	0,2866
80,0	7	0,2866	41,2	60	0,2867
80,0	14	0,2866	26,5	7	0,2866
80,0	60	0,2872	26,5	14	0,2866
66,67	7	0,2866	26,5	30	0,2866

Количественный рентгенофазовый анализ образцов Fe-BN после МС, проведенный без учета РАФ (гало на дифрактограммах), показывает значительное превышение рассчитанного содержания железа над его содержанием в исходной смеси порошков Fe - BN, даже для образцов, на дифрактограммах которых ярко выраженного гало не наблюдается. К примеру, в образце Fe:BN = 4, содержащем 80 масс. % Fe, расчетная доля фазы α -Fe составляет 100 % (рисунок 73 а). Это позволяет предположить, что присутствующие в образце бор и азот входят в структурные составляющие, находящиеся в аморфном или ультрадисперсном состоянии, в сумме образующие рентгеноаморфную фазу, которая присутствует в виде гало на дифрактограммах.

На рисунке 73 приведена дифрактограмма (а) и мессбауэровский спектр (б) образца Fe:BN = 4 после МС 60 ч. Согласно результатам расчета экспериментально-

го спектра (таблица 15) в структуре образца после МС присутствуют ферромагнитная фаза (секстет) и две парамагнитные фазы (дублет 1 и 2).

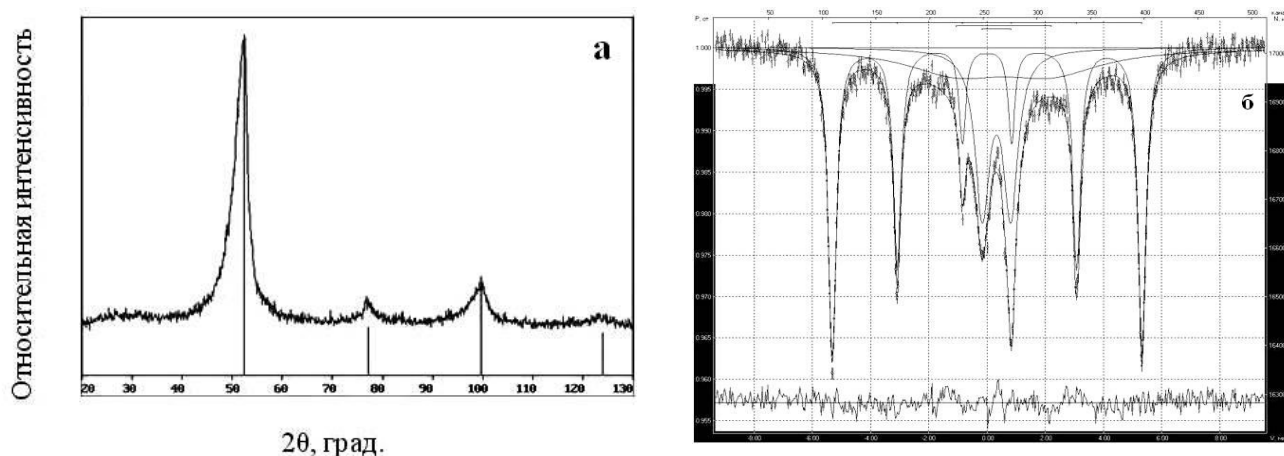


Рисунок 73 – Дифрактограмма (а) и мессбауэровский спектр (б) образца Fe:BN = 4 после МС 60 ч; штрихами указано положение линий α -Fe

Таблица 15 – Расчет спектра, приведенного на рисунке 73 б

Компоненты спектра	Изомерный сдвиг I_s , мм/с	Квадрупольное расщепление Q_s , мм/с	Магнитные поля на ядрах Fe^{57} Н, кЭ	Площади компонентов $S_{отн.}$, %	Ширина резонансной линии G , мм/с
Sextet	0,0034	0,0053	330,49	51,86	0,3248
Doublet_1	0,5786	3,2752	-	22,88	4,1399
Doublet_2	0,3279	0,9761	-	25,27	0,5915

Поскольку ферромагнитной фазой (секстет) является α -Fe, то для соблюдения массового баланса обе парамагнитные фазы могут быть отнесены только к РАФ. Учитывая, что бориды и нитриды железа, в том числе полученные в результате МС и имеющие неравновесную структуру [126], являются ферромагнетиками, можно предположить, что парамагнитные дублеты соответствуют сложным оксидам, гид-

рооксидам или оксинитридам на основе железа. Анализ данных, полученных из литературных источников, показал, что дублет 1 может принадлежать оксиду железа Fe_xO при $x < 1$ [112,113]; дублет 2 – оксинитриду железа [113] или $\text{FeO}(\text{OH})$ [114] (бориды и нитриды железа являются ферромагнетиками [126]).

Изменения величины отношения $\text{Fe}:\text{BN}$ в исходной смеси порошков, а также продолжительности МС оказывают влияние на характеристики мессбауэровских спектров. На рисунках 74 и 75 приведены мессбауэровские спектры образцов $\text{Fe}:\text{BN} = 1$ после МС длительностью 30 и 60 ч. Результаты расчётов этих спектров приведены в таблицах 16 и 17, соответственно.

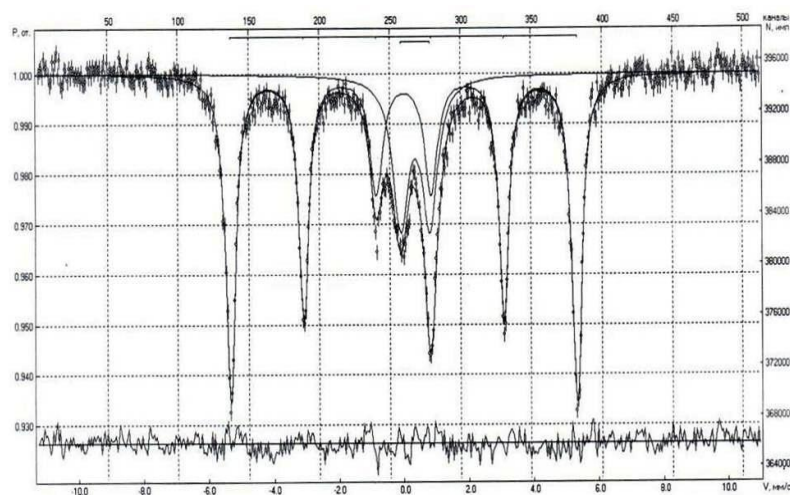


Рисунок 74 – Мессбауэровский спектр образца $\text{Fe}:\text{BN} = 1$ после 30 ч МС

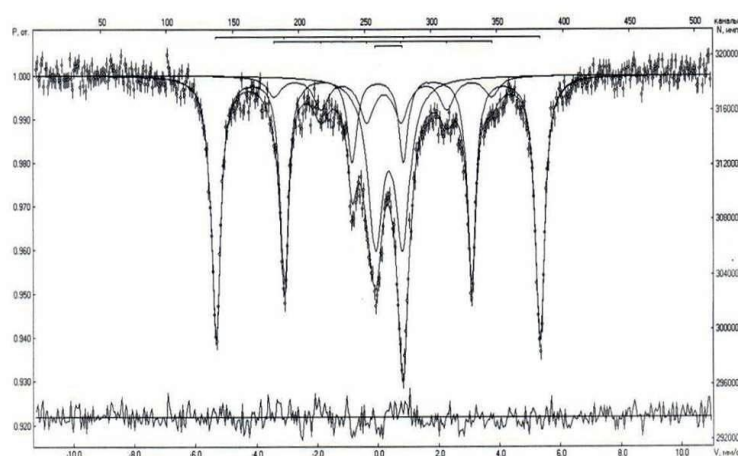


Рисунок 75 – Мессбауэровский спектр образца $\text{Fe}:\text{BN} = 1$ после 60 ч МС

Таблица 16 – Расчет мессбауэровского спектра образца Fe:BN = 1, приведенного на рисунке 74

Компоненты спектра	Изомерный сдвиг I_s , мм/с	Квадрупольное расщепление Q_s , мм/с	Магнитные поля на ядрах Fe^{57} Н, кЭ	Площади компонентов, $S_{отн.}$, %	Ширина резонансной линии, G, мм/с
Sextet	0,0052	-0,0008	330,97	75,91	0,3640
Doublet_1	0,3627	0,90461		24,09	0,5820

Таблица 17 – Расчет мессбауэровского спектра образца Fe:BN = 1, приведенного на рисунке 75

Компоненты спектра	Изомерный сдвиг, I_s , мм/с	Квадрупольное расщепление, Q_s , мм/с	Магнитные поля на ядрах Fe^{57} , Н, кЭ	Площади компонентов, $S_{отн.}$, %	Ширина резонансной линии, G, мм/с
Sextet_1	0,0051	-0,0004	330,80	58,87	0,3627
Sextet_2	0,1904	-0,0354	222,70	15,92	0,5819
Doublet_1	0,3688	0,5960		27,22	0,5820

Несмотря на то, что в составе образца, мессбауэровский спектр которого представлен на рисунке 74, железа было на 30 % меньше, по сравнению с образцом Fe:BN = 4 (рисунок 73 б, таблица 15), снижение продолжительности МС для образца Fe:BN=1 также приводит к образованию ферромагнитной (Fe) и парамагнитной фаз. При этом дублет, принадлежащий в образце Fe:BN=4 оксиду железа Fe_xO при $x < 1$, в образце Fe:BN=1 отсутствовал. При одинаковой продолжительности МС (60 ч) в мессбауэровском спектре образца Fe:BN=1 (рисунок 75, таблица 17) тоже отсутствует дублет, принадлежащий оксиду железа, при этом идентифицирован еще один

секстет, который может быть связан с нестехиометрическим нитридом железа [113]. Таким образом, можно предположить, что парамагнитные фазы и вторая ферромагнитная фаза (помимо Fe), если она присутствует в структуре, образуют в совокупности РАФ (гало на дифрактограммах). Кроме того, по-видимому, возможность образования оксида железа Fe_xO непосредственно связана с количеством железа в образце.

Представленные выше результаты рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии показывают, что в структуре образцов, полученных после высокоэнергетического измельчения смеси порошков Fe и BN, присутствует только одна кристаллическая фаза – α -Fe. Остальные неидентифицированные фазы (ферромагнитная и две парамагнитных) находятся в рентгеноаморфном состоянии. Предполагается, что эти фазы формируются в результате взаимодействия частиц BN с частицами Fe в процессе мехносплавления. Однако необходимо учитывать еще один фактор, способный оказать существенное влияние на фазообразование в синтезированных порошках. Этим фактором служит взаимодействие механоактивированного порошка с атмосферой во время извлечения порошка из стакана шаровой мельницы и его последующего контакта с воздухом при проведении исследований.

Изучение микроструктуры и элементного состава исследуемых порошков после МС (рисунок 69) на растровом электронном микроскопе JEOL JSM -6610LV с помощью энергодисперсионного спектрометра показывает присутствие в них большого количества кислорода: в чистых порошках Fe и BN – около 20 ат. долей % O, в МС-порошке Fe:BN = 1 (МС 60 ч) – около 30 ат. долей % O. Поскольку измерения элементного содержания проводились на образцах, спрессованных из высокодисперстных порошков, эти результаты, с учетом размера области взаимодействия электронного зонда с образцом, имеют скорее качественный характер и не отражают истинного содержания кислорода в объеме железных частиц. Тем не менее, определение с помощью СЭМ значительного количества кислорода во всех порошках после МС свидетельствует о том, что в процессе извлечения порошка из стакана шаровой мельницы на активированной поверхности частиц происходит интенсивная ад-

сорбция с последующей абсорбцией кислорода и паров воды из атмосферы, сопровождающаяся экзотермическим эффектом взаимодействия кислорода и воды с железом, бором и азотом.

С целью более детального исследования особенностей процессов фазообразования в порошках Fe:BN в результате их взаимодействия с воздухом после механосинтеза были проведены исследования химического состава поверхности порошковых образцов методом рентгеновской фотоэлектронной эмиссии (РФЭС) на установке PHI 5000 Versa ProbeII.

5.2.2 Элементный состав и химическое состояние элементов в порошках Fe:BN = 1 после механосплавления и ионного травления

В таблице 18 для порошка Fe:BN = 1 после МС 60 ч представлены атомные концентрации элементов, полученные в результате обработки обзорных спектров с использованием значений факторов элементной чувствительности из базы данных программного обеспечения PHI.

Таблица 18 – Концентрации элементов (ат. доля %) на поверхности образцов МС-порошка Fe:BN = 1 после 60 ч и исходного порошка гексагонального BN

Образец	Состояние поверхности	Концентрация, ат. доля %				
		C	B	N	O	Fe
Fe:BN = 1	Исходная	11,4	26,2	18,0	38,4	6,0
	После ионного травления	2,3	32,7	16,1	35,3	13,6
Fe:BN = 1 после отжига 600 °C, 2 ч в азоте	Исходная	28,1	20,2	10,8	35,2	5,7
	После ионного травления	22,8	22,5	9,6	36,6	8,4
Порошок BN	Исходная	6,0	45,5	46,5	2,0	-

Концентрация кислорода на поверхности образцов (и до нагрева, и после отжига на температуру 600 °С) превышает 35 ат. доля % как в исходном состоянии, так и после ионного травления, которое использовали для очистки поверхности от адсорбированных примесей. Для сравнения в этой же таблице приведены данные для исходного порошка гексагонального BN, в котором содержание сорбированного кислорода даже без очистки составляет всего 2 ат. доля %.

На рисунках 76 и 77 приведены спектры высокого разрешения азота (N1s), бора (B1s) и железа (Fe2p), измеренные на образцах MC-порошка Fe:BN = 1 после 60 ч. Анализ этих спектров с использованием данных работы [134] позволил определить химическое состояние элементов и объяснить высокое содержание кислорода, в частности, в MC-порошке Fe:BN = 1.

Анализ спектров бора B1s. Сравнение концентраций бора и азота в порошке BN и в порошке Fe:BN = 1, показывает, что в MC-порошке Fe:BN = 1 отношение концентраций N/B намного меньше, чем в порошке BN. Заметно изменился и спектр бора B1s (рисунок 76 а): в порошках помимо пика I (190,5 эВ) от BN, присутствует пик II в области 192,2 эВ, который, согласно справочным данным, можно отнести к оксиду бора B₂O₃ (данные по соответствию энергий спектров веществу взяты из [106]). Причем, интенсивность пика II от оксида бора превышает интенсивность пика I от BN в MC-порошках Fe:BN = 1. Ионное травление (рисунок 77 а) не уменьшает интенсивности этого пика, а наоборот, приводит к его увеличению, что, очевидно, свидетельствует об окислении бора (в нитриде), находящегося не только на поверхности, но и в объёме частиц железа.

Анализ спектров азота N1s. На спектрах N1s от поверхности исходного MC-порошка Fe:BN = 1, рисунок 76 (б), кроме пика I (398,1 эВ) от BN присутствует относительно слабый пик II (399,9 эВ), связанный, предположительно, с поверхностными примесями (например, группами –NH, –NH₂ и/или CN), так как пик II исчезает после ионного травления MC-порошка или заметно уменьшается после отжига при 600 °С.

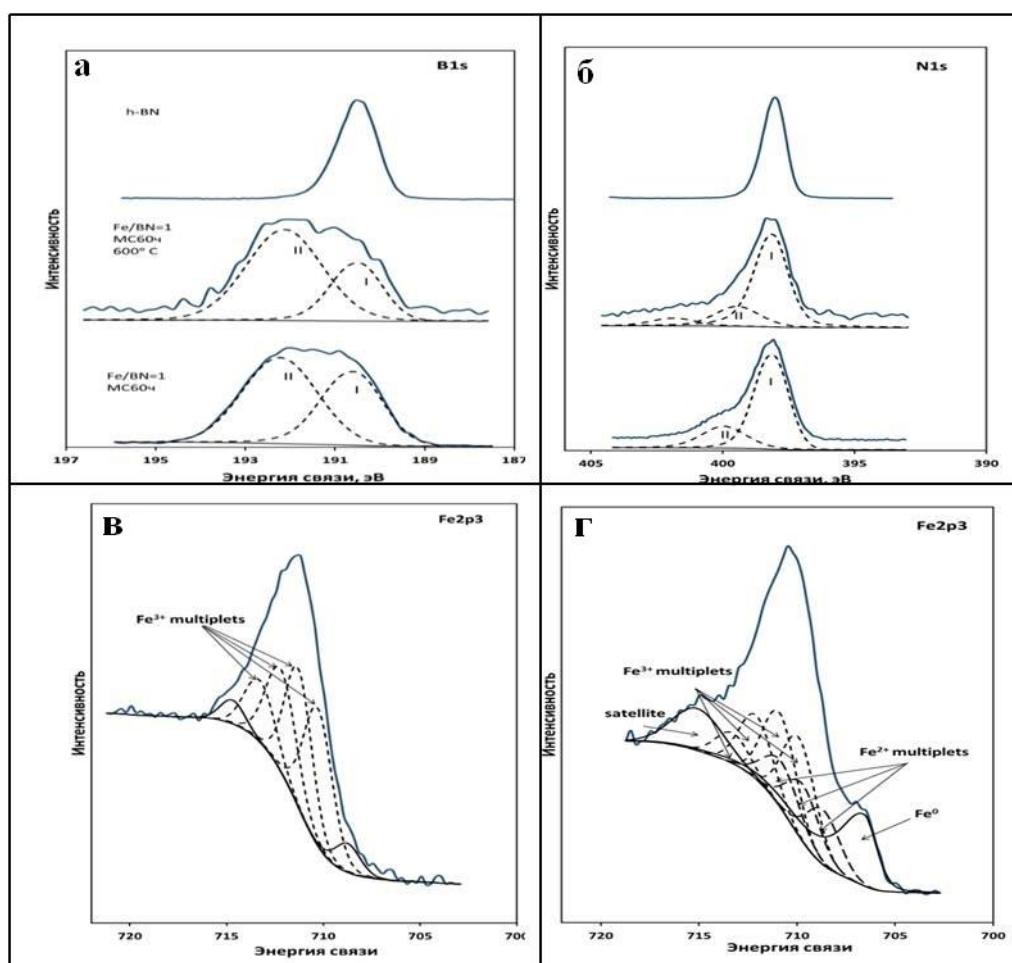


Рисунок 76 – Спектры высокого разрешения на исходной поверхности: B1s (а) и N1s (б) порошка BN и порошков Fe:BN = 1 до и после отжига при 600 °С в течение 2 ч (N₂), спектры Fe2p3 порошков Fe:BN = 1 до (в) и после отжига при 600 °С (г). Сплошные линии – экспериментальные кривые, штриховые линии – кривые синтетических пиков

Анализ спектров железа Fe2p. Анализ спектров железа показывает, что высокая концентрация кислорода в исходном MC-порошке может быть связана не только с окислением нитрида бора, но также и с окислением собственно железа. Спектр Fe2p3 от поверхности MC-порошка (рисунок 76 в) хорошо описывается GS-мультиплетом, относящимся к метагидроксиду FeO(OH) [104,106] и состоящим из 4 основных пиков (710,2; 711,2; 712,1 и 713,2 эВ), а также пиков 714,6 эВ и 708,7 эВ.

Спектр Fe2p3 от поверхности МС-порошка Fe:BN = 1 после отжига при 600 °С расширяется в область более низких энергий, и на нем появляется интенсивный пик-сателлит в окрестности $E_{\text{св}} = 715$ эВ, характерный для оксида Fe₃O₄ (рисунок 77 г). Применение GS-мультиплета для Fe²⁺ (3 пика), GS-мультиплета для Fe³⁺ (4 пика), пика-сателлита Fe²⁺, а также одиночного асимметричного пика от Fe⁰, позволяет достаточно точно описать спектр Fe2p3 (рисунок 76 в, г) и дает количественное распределение долей Fe⁰, Fe²⁺ и Fe³⁺ в соотношении 18, 35 и 47 %, соответственно.

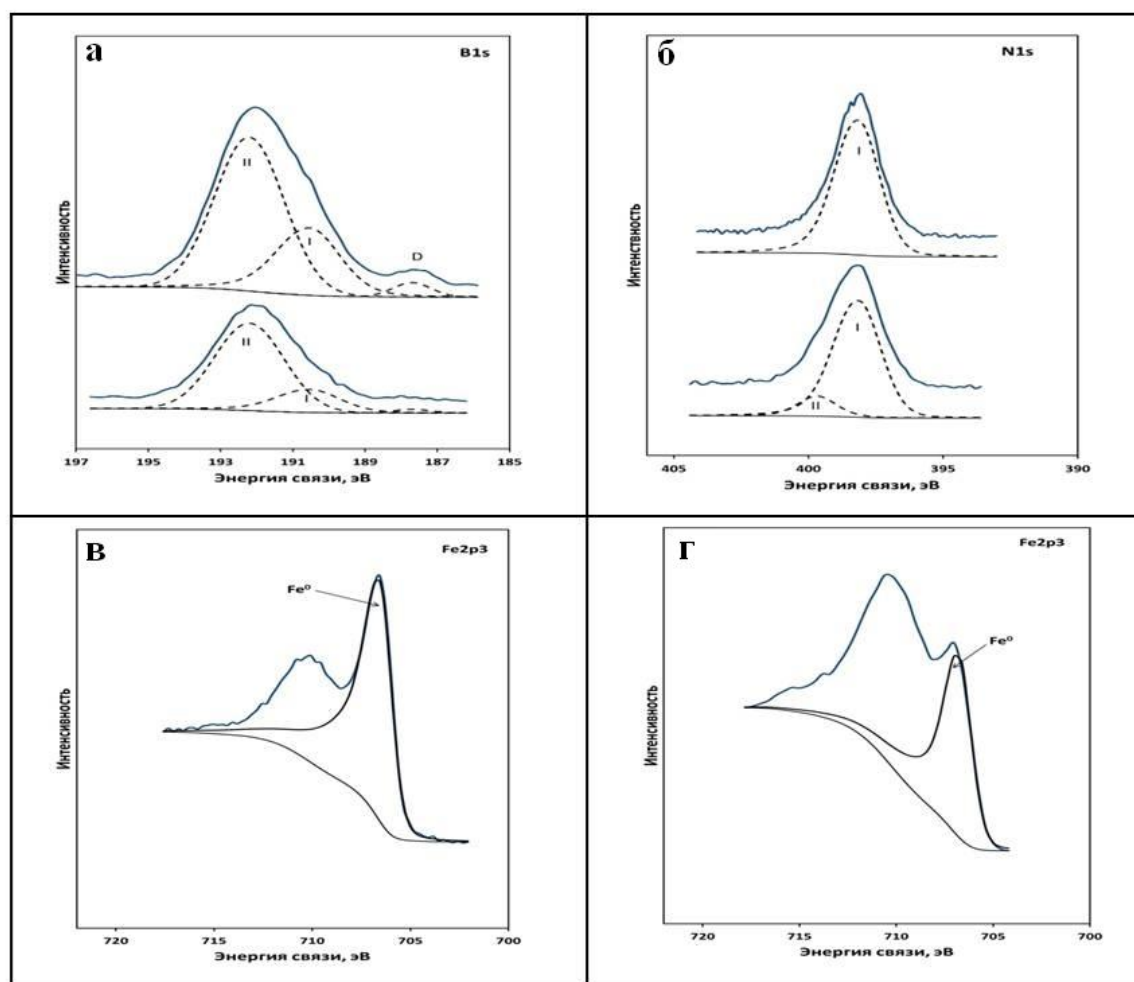


Рисунок 77 – Спектры высокого разрешения порошков Fe:BN = 1 после ионного травления: B1s (а) до (верхний) и после отжига (нижний) при температуре 600 °С, 2 ч (N₂), N1s (б) до (верхний) и после отжига (нижний) и спектры Fe2p3 до отжига (в) и после отжига (г). Сплошные линии – экспериментальные кривые, штриховые линии – кривые синтетических пиков

После ионного травления (рисунок 77 в,г) часть спектра $Fe2p3$, соответствующая окисленному состоянию железа, заметно снижается: в МС-порошке $Fe:BN = 1$ до отжига – до 30 % (рисунок 76 в) и в меньшей степени в отожженном МС-порошке – до 60% (рисунок 77 г), то есть, наблюдается та же тенденция, что и ранее при окислении бора.

Пик Fe^0 (706,8 эВ) соответствует металлическому железу, и после ионного травления МС-порошка $Fe:BN = 1$ его доля до и после отжига составляет 70 и 40% соответственно. С другой стороны, возможно образование химических связей $Fe-N$: $E_{св}(Fe2p3)$ в нитриде железа (с соотношением $Fe:N=8$) равна 706,8 эВ [131], что в точности совпадает с положением пика Fe^0 .

Дополнительным подтверждением наличия связей $Fe-N$ в МС-порошке $Fe:BN = 1$ служит оценка отношений атомных концентраций азота и бора (N_I/B_I), вычисленных из общих концентраций с учетом относительных интенсивностей пиков I в спектрах $N1s$ и $B1s$. Полученные значения отношения N_I/B_I (таблица 18) превышают номинальную величину, соответствующую порошку гексагонального BN, в 1,3 ... 1,5 раза как на исходных поверхностях МС-порошков $Fe:BN = 1$ до и после отжига, так и после ионного травления. Это означает, что концентрация азота, рассчитанная по пику I $B1s$, относится не только к нитриду бора. Можно предположить, что избыточный по отношению к BN азот образует связи $Fe-N$, что указывает на возможное присутствие в структуре образца нитрида железа с соотношением $Fe:N = 8$. Из данных, приведённых в таблице 18, видно явное превышение концентраций бора и азота над концентрацией железа. Причиной этого может служить неоднородность состава по объёму частиц, ядро которых состоит из Fe, а оболочку образуют оксид бора B_2O_3 (или оксинитрид BO_xN_y [135]) и нитрид бора BN.

Таким образом, анализ результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, полученных на образцах из смеси порошков $Fe:BN = 1$ после МС в течение 60 ч, указывает на то, что в процессе взаимодействия механоактивированного порошка с атмосферным кислородом и парами воды, содержащимися в воздухе (на

стадиях извлечения порошка или приготовления образцов для последующих исследований), в структуре синтезированных образцов, помимо α -Fe и BN, могут присутствовать B_2O_3 , BO_xN_y , $FeO(OH)$, а также нитриды железа.

Учитывая эти данные можно заключить, что при высокоэнергетическом измельчении смеси Fe и BN идет развитие двух процессов: во-первых, в частицах железа формируются неравновесные дефекты структуры, а именно, дислокации, вакансии, внутренние напряжения; во-вторых, при последующем взаимодействии МС порошка с атмосферным кислородом и парами воды при его извлечении из стакана шаровой мельницы происходит дополнительное изменение фазово-структурного состояния, приводящее к формированию на поверхности и приповерхностном слое частиц железа нановыделений B_2O_3 , BO_xN_y , $FeO(OH)$.

5.2.3 Магнитные свойства порошков Fe - BN после механосплавления

Исходный железный порошок ПЖР имел следующие магнитные характеристики: удельная намагниченность насыщения $\sigma_s = 207 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ (emu/g), коэрцитивная сила $H_c = 3,3 \text{ кА/м}$ ($41,5\text{Э}$).

На рисунке 78 приведены кривые изменения намагниченности насыщения σ_s порошков Fe - BN после МС в зависимости от содержания Fe в смеси порошков при различной продолжительности МС. Отклонение экспериментальных кривых σ_s (% Fe) от линейной зависимости (при продолжительности МС $t \neq 0$) в направлении уменьшения σ_s свидетельствует о некотором изменении состава α -Fe, возможно, вследствие частичного внедрения атомов бора, наряду с атомами азота, в межузельное пространство решетки Fe. Об этом свидетельствуют также изменение периода решетки железа в зависимости от продолжительности МС (таблица 14).

На рисунке 79 и в таблице 19 приведены кривые изменения коэрцитивной силы в зависимости от состава образцов Fe-BN и продолжительности МС. Максимальная величина $H_c = 32,5 \text{ кА/м}$ (408 Э) получена на образце $Fe:BN = 1$ после МС длительностью 60 ч.

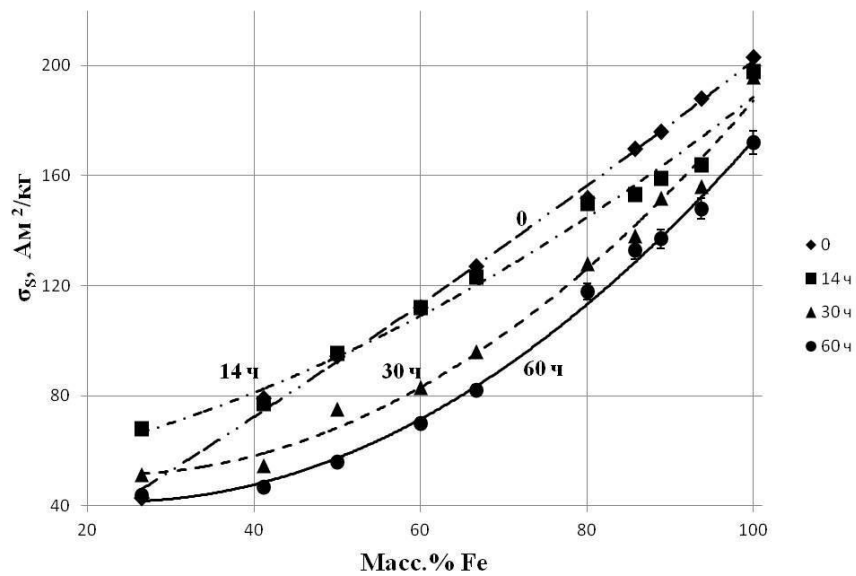


Рисунок 78 – Изменение удельной намагниченности насыщения σ_s в зависимости от содержания железа в смесях Fe-BN и продолжительности МС (ч)

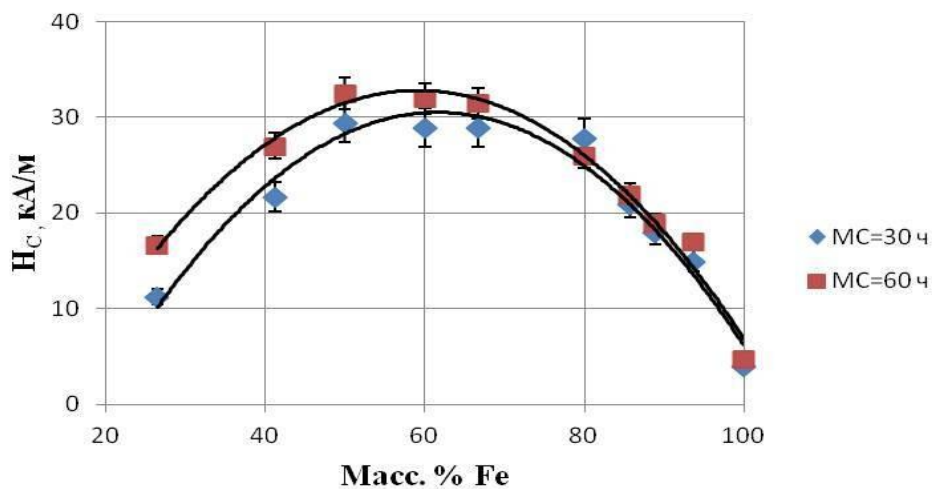


Рисунок 79 – Изменения коэрцитивной силы H_c в зависимости от состава образцов Fe-BN при длительностях МС 30 ч и 60 ч

На рисунке 80 для сравнения приведены дифрактограммы образцов чистого Fe и Fe:BN = 1 после МС длительностью 7, 30 и 60 ч. При увеличении длительности высокоэнергетического измельчения от 7 до 60 ч вид дифрактограмм чистого Fe не изменяется, увеличивается только ширина линий от α -Fe. При этом появление и на-

копление неравновесных дефектов структуры в частицах железа (дислокации, вакансии, внутренние напряжения) в процессе механического измельчения приводит к некоторому изменению H_C и σ_s (рост H_C от 3,3 до 6 кА/м и уменьшение σ_s от 207 до 172 Ам²/кг, соответственно).

Таблица 19 – Величина H_C в зависимости от состава образцов Fe-BN и длительности МС

Состав Fe в смесях Fe- BN, %	Коэрцитивная сила, кА/м (Э)			
	МС, 7 ч	МС, 14 ч	МС, 30 ч	МС, 60 ч
100	5,3 (67)	6,2 (78)	4,0 (50)	4,7 (53)
93,75	10,6(133)	12,7 (160)	15 (189)	18 (226)*
88,9	-	12,9 (162)	18 (226)	19 (239)
85,7	-	16,5 (207)	21 (264)	22 (276)
80,0	-	-	27,9 (351)	26 (285)
66,7	-	-	29 (364)	31,5 (396)
60	-	-	29(364)	32 (402)
50,0	18,6 (234)	24,7 (310)	29,5 (370)	32,5 (408)**
41,2	6,1 (77)	8,2 (1030)	21,7 (273)	27 (339)
26,5	6,7 (84)	7,6 (96)	11,3 (142)	16,7 (210)

Примечания:

* – коэрцитивная сила образца Fe:BN = 15 после МС 75 ч составила 21,5 кА/м (270 Э); после МС 90 ч значение H_C не изменялось;

** – "вылеживание" образца Fe:BN = 1 при комнатной температуре после МС 60 ч в течение полугода, а также после МС в течение 90 ч не привело к изменению величины H_C .

На дифрактограммах образцов Fe:BN = 1 по мере увеличения продолжительности МС растет количество РАФ (площадь под гало). Следствием этого является

изменения магнитных характеристик образцов $\text{Fe:BN} = 1$ после МС (рисунок 79, таблица 19). Отсюда можно сделать вывод о том, что не столько появление и накопление дефектов структуры в частицах железа определяет рост H_C , сколько появление нановыделений (гало) приводит к росту коэрцитивной силы.

Согласно данным, приведенным в разделе 5.2.2, в состав РАФ могут входить B_2O_3 , BO_xN_y , $\text{FeO}(\text{OH})$. Эти нановыделения могут играть роль центров закрепления доменных границ и приводить к формированию высококоэрцитивного состояния в синтезированных образцах.

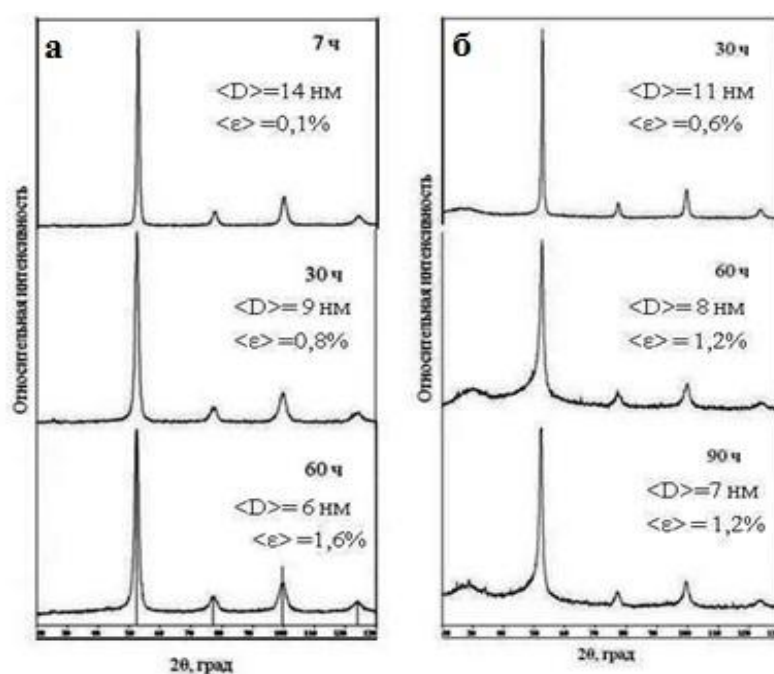


Рисунок 80 – Дифрактограммы чистого Fe (а) и смеси $\text{Fe:BN} = 1$ (б) после высоко-энергетического измельчения; штрихом указано положение линий $\alpha\text{-Fe}$

На рисунке 81 приведена петля магнитного гистерезиса порошка $\text{Fe:BN} = 1$ после МС в течение 60 ч. при комнатной температуре ($\sigma_s = 49,6 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, $H_C = 32,5 \text{ кА/м}$). Судя по среднему размеру частиц Fe ($\approx 100 \text{ нм}$) в МС-порошке $\text{Fe:BN} = 1$ (рисунок 69 г), на порядок превышающему критический размер однодоменности для чистого железа ($d_{\text{кр}} = 15\text{--}25 \text{ нм}$ [133]), механизм их магнитного твердения может быть связан с закреплением доменных границ (ДГ), о чем свидетельствует также вид

кривых намагничивания и форма петли гистерезиса (рисунок 81).

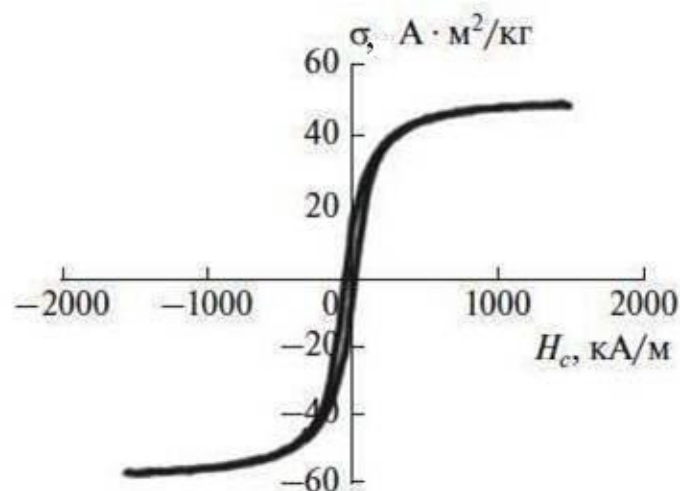


Рисунок 81 - Петля гистерезиса образца Fe:BN = 1 после МС 60 ч при 25 °С

Основываясь на представленных выше результатах структурного анализа и измерений магнитных свойств порошков чистого железа и Fe - BN, можно заключить, что основной причиной магнитного твердения частиц железа в результате МС совместно с порошком BN, включая последующее взаимодействие после МС порошка с атмосферным кислородом и парами воды при его извлечении из стакана шаровой мельницы, являются преимущественно формирование в образце частиц железа нановыделений B_2O_3 , BO_xN_y , $FeO(OH)$, которые могут играть роль центров закрепления доменных границ.

5.3 Структура и магнитные свойства порошков Fe - BN после механосплавления и последующего отжига

5.3.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия порошков Fe:BN=1 после механосплавления

Процессы, протекающие при проведении отжига после МС, удобно исследовать с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравитационного анализа (ТГ).

На рисунке 82 представлены данные ДСК и ТГ, снятые при нагреве образцов Fe:BN = 1 после МС 30 и 60 ч в особо чистом Ar. ДСК не показала наличия экзотермических максимумов, характерных для превращения аморфная фаза – кристаллическая фаза [134] как фазового перехода I-го рода.

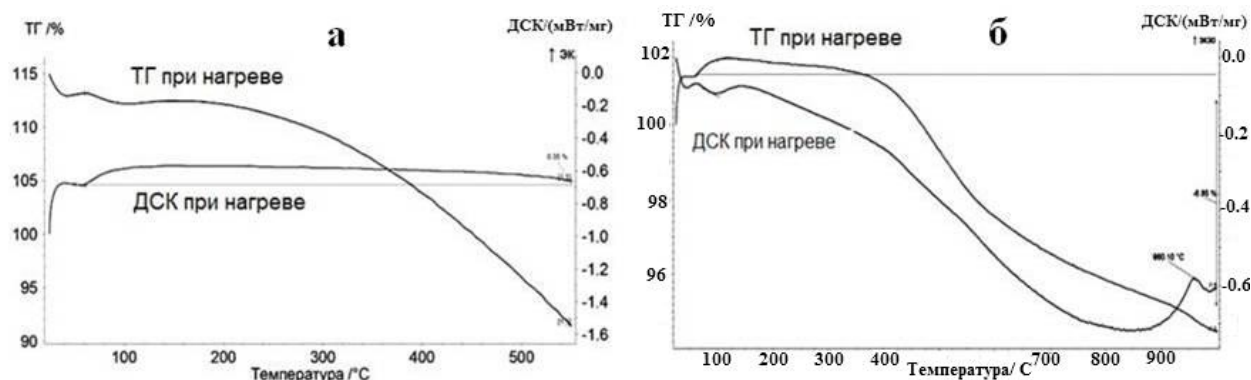


Рисунок 82 – Результаты ДСК и ТГ для образца Fe:BN=1 после МС 30 ч (а) и 60 ч (б)

Сравнение кривых ДСК свидетельствует о зависимости начала эндотермических реакций от продолжительности проведения МС. Экзотермический эффект наблюдается на ДСК-кривой образца Fe:BN = 1 после МС 60 ч при температуре 960 °С. Эта температура существенно выше температурного интервала плавления (325 – 450 °С) аморфного (стеклообразного) или кристаллического (450 °С) оксида бора [135]. Уменьшение массы образца при нагреве в аргоне, судя по данным, приведенным в таблице 18, связано с деазотированием образца.

5.3.2 Изменение структуры и гистерезисных свойств МС порошков Fe–BN при последующем отжиге

Высокодеформированное состояние материалов, возникающее после проведения МС, может быть частично или полностью снято в результате отжига, при проведении которого возможно также протекание структурных и фазовых превращений, способствующих появлению новых фаз, например, нитридов и оксидов

железа. Эти новые фазы, особенно в наноструктурированном состоянии, в свою очередь, могут повлиять на величину коэрцитивной силы и намагниченности отожженных порошков.

На рисунке 83 показано изменение намагниченности насыщения и коэрцитивной силы образцов Fe:BN=1 с максимально высоким значением коэрцитивной силы после МС ($H_c = 32,5$ кА/м (408 Э)) в зависимости от температуры отжига, проведенного после МС при постоянной выдержке 5 ч. Как видно из рисунка 83, как σ_s , так и H_c , изменяются немонотонно с максимумом после отжига при 500 °С, 5 ч.

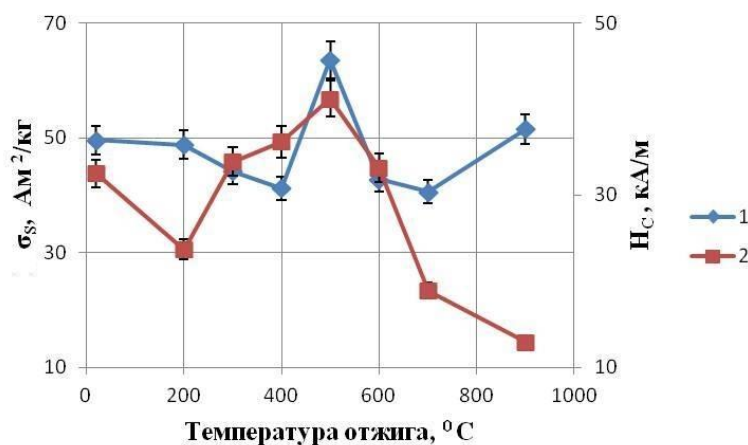


Рисунок 83 – Изменение намагниченности насыщения σ_s (1) и коэрцитивной силы H_c (2) от температуры отжига при постоянной выдержке 5 ч

В таблице 20 представлены данные о влиянии температуры и продолжительности отжига при разных температурах на фазовый состав и магнитные свойства порошковых смесей Fe:BN=1 после МС 30ч и 60 ч. Высокое значение $H_c = 41,8$ кАм (525 Э) получено при температуре отжига 500 °С и выдержке 5 ч. Однако еще более высокие значения H_c могут быть получены и при более высокой температуре за счет сокращения длительности отжига (например, после отжига при 600 °С и выдержке 2 ч $H_c = 43,0$ кАм (540 Э)), и при более низкой температуре с увеличенным временем отжига (например, при 200 °С, но при большой выдержке 50 ч ($H_c = 44,7$ кАм (562 Э))).

Таблица 20 – Влияние отжига образцов Fe:BN=1 после МС 30 ч и 60 ч на их фазовый состав (масс. доля, %; фазовый состав определен без учета РАФ) и магнитные свойства

Образцы	Длительность МС (ч)/Режим отжига	Фазовый состав	Фаза РАФ	σ_s , Ам ² /кг	H _C , кА/м (Э)
1	30/Исходный	Fe	Да	76,8	29,5(371)
2	60/Исходный	Fe	Да	49,6	32,5 (408)
3	30/ Азот, 200 °С, 10 ч	Fe(96); Fe ₁₀ N (4)	Да	68,8	23,4(294)
4	30/ Азот, 400 °С, 5 ч	Fe (83); Fe ₄ N(17)	Да	47,9	27,5(346)
5	30/ Азот, 500 °С, 5 ч	Fe (66); Fe ₄ N(30); Fe ₂ B(4);	Да	96	23,4(294)
6	30/ Азот, 700 °С, 5 ч	Fe;Fe ₂ B; Fe(BO ₂) ₂ ; Fe ₃ N; BN _{кр.} ; оксибориды железа ^{*)}	Нет	45	11,8(148)
7	60/Азот, 200 °С, 5 ч	Fe(82); Fe(BO ₂) ₂ (18)	Да	48,8	23,7 (298)
8	60/Азот, 200 °С, 50 ч	Fe (64); Fe ₁₀ N(36)	Да	56,6	44,7 (562)
9	90/Азот, 200 °С 50 ч	Fe (71); Fe ₄ N(13); Fe ₂ B(5); Fe _{0,9} O(11)	Да	42,9	41,4(520)
10	60/Азот, 300 °С, 5 ч	Fe(45); Fe ₄ N(55)	Да	44,2	33,9 (426)
11	60/Азот, 400 °С, 5 ч	Fe(59); Fe ₄ N(41)	Да	41,2	36,2 (455)
12	60/Азот, 500 °С, 1 ч +200 °С 5 ч	Fe(16); Fe ₃ N(46); Fe ₄ N(38)	Да	60,3	29,9 (376)
13	60/Азот, 500 °С, 5 ч	Fe(77); Fe ₄ N(23)	Да	63,6	41,8 (525)
14	90/Азот, 500 °С, 5 ч	Fe(88); Fe ₂ B(12)	Да	88,6	34,4(432)
15	60/Вакуум 1 Па, 600 °С, 2 ч	Fe (73); Fe ₂ B(22); Fe ₈ N(5)	Да	83,3	22,0 (276)
16	60/Азот, 600 °С, 2 ч	Fe (100)	Да	65,6	43,0 (540)
17	60/Азот, 600 °С, 5 ч	Fe(59); Fe ₂ B(6); Fe ₄ N(14); BN _{кр.} (21)	Нет	42,8	33,2 (417)
18	60/Азот, 700 °С 5 ч	Fe;Fe ₂ B; Fe(BO ₂) ₂ ; оксибориды железа ^{*)}	Нет	40,6	18,9 (238)
19	60/Азот, 900 °С 5 ч	Fe(49); BN _{кр.} (51)	Нет	51,5	12,9 (162)

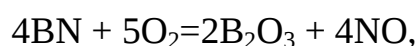
Примечание: *) – количественный анализ по Ритвельду провести не уда-

лось.

Из данных, приведённых в таблице 20, также видно, что рентгеноаморфная фаза (РАФ) в виде гало на рентгенограммах присутствует в структуре всех образцов $\text{Fe:BN} = 1$, отожжённых при температурах ниже $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ или после отжига при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ длительностью не более 2 ч. На дифрактограммах этих образцов, помимо РАФ, присутствуют, в зависимости от температуры отжига, отражения от боридов (Fe_2B , $\text{Fe}(\text{BO}_2)_2$) и/или низкоазотистых нитридов различного состава (Fe_{10}N , Fe_8N , Fe_4N , Fe_3N); если в результате отжига образуется отсутствовавший при более низких температурах и меньших временах отжига кристаллический (или вторичный по отношению к загружаемому перед МС) нитрид бора, то в таблице 20 он обозначен как $\text{BN}_{\text{кр}}$.

Данные, приведенные в этой таблице, показывают также, что в РАФ при нагреве происходит перераспределение бора и азота. При этом борид железа для МС 60 ч появляется только при температуре отжига при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 ч в вакууме или при более длительном нагреве в азоте (образцы 15, 17). После МС 60 ч и отжига высокие значения коэрцитивной силы были зафиксированы тогда, когда в фазовом составе идентифицируются Fe и РАФ; при наличии низкоазотистого нитрида железа (Fe_8N или Fe_{10}N) в структуре образцов также наблюдается коэрцитивная сила, величина которой выше коэрцитивной силы образцов в исходном состоянии.

Анализ полученных результатов показывает, что изменения в фазовом составе и магнитных свойствах МС образца $\text{Fe:BN} = 1$ при последующем отжиге связаны с взаимодействием МС порошка с кислородом воздуха, происходящим с заметным выделением тепла, которое обусловлено протеканием реакции между продуктами МС и кислородом воздуха. Так, в частности, по термодинамическим оценкам для реакции



которая для мелкодисперсного нитрида бора может протекать и при комнатной температуре, энтальпия равна: $\Delta H(298\text{ K}) = -1179\text{ кДж/моль}$.

С целью исключения взаимодействия порошка после МС с воздухом при

его выгрузке из стакана мельницы были проведен эксперимент, при котором и извлечение и прессование порошка после МС проводили в герметичном боксе в атмосфере аргона. Далее пресс-форма с порошком в специальном контейнере (атмосфера в контейнере – аргон) перегружалась в наполненную аргоном печь при непрерывном токе аргона. Несмотря на то, что контакт порошка с воздухом был исключен, после отжига в азоте при 600 °С, 2 ч (замена атмосферы осуществляли в результате вакуумной откачки до давления 1 Па и напуска азота) и извлечения образца из печи на воздух фазовый состав и магнитные свойства не изменились по сравнению с образцом, контакт которого с воздухом проводили до отжига. Следует отметить, что при извлечении пресс-формы из печи на воздух она заметно нагревалась (до 65-70 °С). Следовательно, и в этом случае - после МС и спекания при 600 °С, происходит взаимодействие частиц порошка в объеме спеченного образца с кислородом, который, по-видимому, проникает вглубь недоспеченного материала по открытым порам.

На рисунке 84 приведены результаты СЭМ для образца Fe:BN = 1 после МС и после дополнительных отжигов в азоте при температурах 200 °С, 50 ч, 500 °С, 5 ч и 600 °С, 2 ч.

В результате отжига микроструктуры порошков становятся более размытыми; происходит увеличение размеров ОКР ($\langle D \rangle$) и уменьшение значений микродеформации решетки ($\langle \epsilon \rangle$). При отжиге образцов Fe:BN = 1 величина $\langle D \rangle$ увеличивается от 8 нм (после МС) до 40 нм (после МС и отжига при температуре 900 °С в течение 5 ч); $\langle \epsilon \rangle$ изменяется от 1,1 % до величины $< 0,01$ %, соответственно.

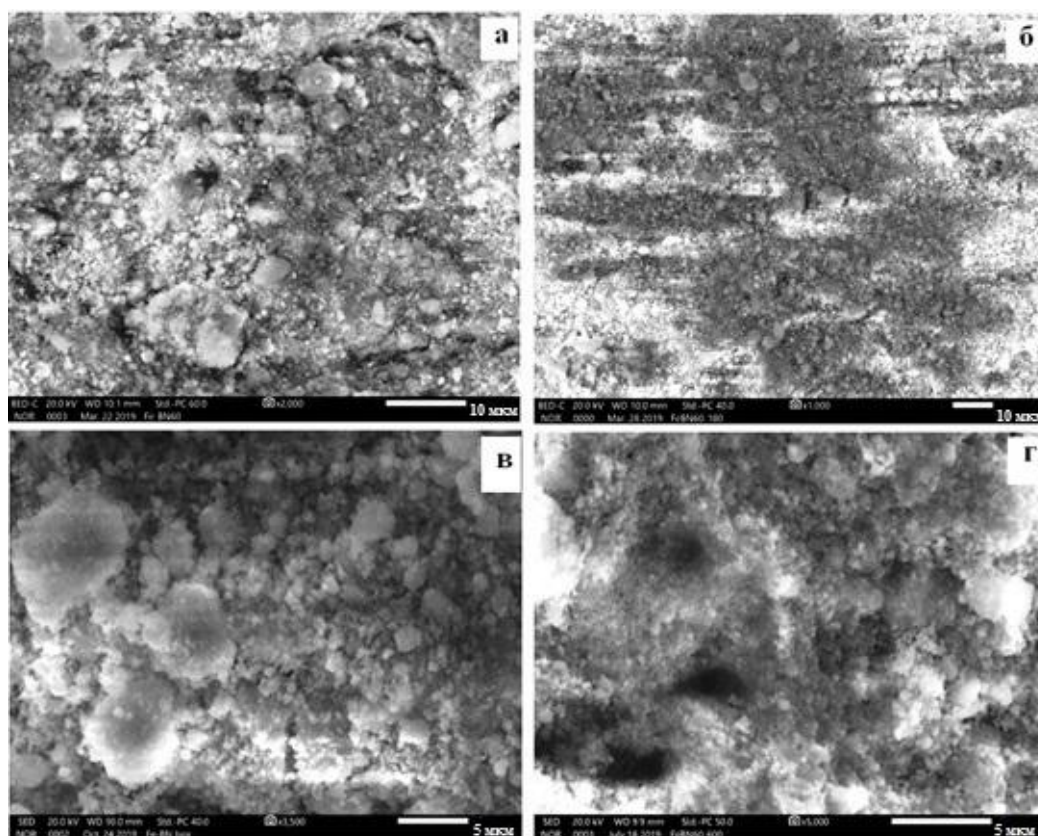


Рисунок 84 – СЭМ-микрофотографии порошков после МС 60 ч (а) и после дополнительных отжигов в азоте при температурах 200 °С, 50 ч (б), 500 °С, 5 ч (в) и 600 °С, 2 ч (г)

В таблицах 21 – 23, по аналогии с таблицей 20, представлены данные о влиянии температуры и продолжительности отжига при разных температурах на фазовый состав и магнитные свойства порошковых смесей $\text{Fe:BN} = 15$, $\text{Fe:BN} = 4$ и $\text{Fe:BN} = 0,36$ после МС 60 ч. Следует отметить, что на рентгенограммах образцов $\text{Fe:BN} = 15$ и $\text{Fe:BN} = 4$ гало, соответствующее рентгеноаморфной фазе, не выявлено. Поэтому расчеты количественного фазового состава (таблица 21) после низкотемпературного отжига дают величину $\alpha\text{-Fe} = 100\%$.

Таблица 21 – Влияние отжигов в азоте после МС для Fe =93,72 % на фазовый состав смеси (%), фазы без учета РАФ) и магнитные свойства

Образцы	Продолжительность МС/Режим отжига	Фазовый состав, %	σ_s , Ам ² /кг	H _C , кА/м (Э)
1	1/200 °C, 50 ч	Fe (100)	183	3,7(47)
2	3,5/ 200 °C, 50 ч	Fe (100)	180	6,6(83)
3	7/ 200 °C, 50 ч	Fe (100)	179	9,6(121)
4	30/200 °C, 50 ч	Fe (100)	163	16,1(202)
5	60/ 200 °C, 50 ч	Fe (95); Fe ₄ N(5)	163	21,2(266)
6	75/ 200 °C, 50 ч	-	135	10,5(132)
7	1/500 °C, 5 ч	Fe (100)	180	6,1(77)
8	3,5/500 °C, 5 ч	Fe (88,5); Fe ₃ O ₄ (11,5)	185	6,9(87)
9	7/500 °C, 5 ч	Fe (100)	188	8,6(108)
10	14/500 °C, 5 ч	Fe (88); Fe ₄ N(12)	178	12,1(152)
11	30/500 °C, 5 ч	Fe (95); Fe ₄ N(5)	180	14,5(182)
12	60/500 °C, 5 ч	Fe (67); Fe ₄ N(33)	171	10,6(133)
13	75/500 °C, 5 ч	Fe (41); Fe ₄ N(53); Fe(BO ₂) ₂ (6)	135	14,3(180)
14	7/600 °C, 2 ч	Fe (100)	171	5,2(65)
15	14/600 °C, 2 ч	Fe (95); Fe(BO ₂) ₂ (5)	183	7,7(97)
16	60/600 °C, 2 ч	Fe (94); Fe(BO ₂) ₂ (6)	180	4,1(52)
17	75/600 °C, 2 ч	Fe (94); Fe(BO ₂) ₂ (6)	158	8,9(112)
18	90/ 600 °C, 2 ч	Fe (94); Fe(BO ₂) ₂ (6)	145	9,7(122)
19	60/600 °C, 2 ч, 200 °C, 5 ч	Fe (100)	200	22,5(283)

Таблица 22 – Влияние отжигов после МС (ч) для Fe =80 % на фазовый состав смеси (%), фазы без учета РАФ) и магнитные свойства

Образцы	Продолжительность МС/Режим отжига	Фазовый состав, %	σ_s , Ам ² /кг	H _C , кА/м (Э)
1	7/500 °C, 0,5 ч	Fe (91); Fe ₄ N(9)	157	21,9(275)
2	7/500 °C, 1 ч	Fe (88); Fe ₄ N(12)	150	22,9(288)
3	7/500 °C, 5 ч	Fe (64); Fe ₄ N(36)	158	23,5(295)
4	7/500 °C, 10 ч	Fe (90); Fe ₄ N(10)	122	20,7(260)
5	7/500 °C, 15 ч	Fe (100)	141	23,4(294)
6	7/500 °C, 30 ч	Fe (72); Fe ₄ N(16); Fe ₈ N(12)	127	22,5(283)
7	30/500 °C, 1 ч	Fe (100)	133	31,1(391)
8	60/600 °C, 2 ч	Fe (81); Fe(BO ₂) ₂ (19)	112	26,8(337)
9	30/600 °C, 2 ч, 200 °C, 5 ч	Fe (100)	63	38,8(488)

Таблица 23 – Влияние отжигов после МС (ч) для Fe =26,5 % на фазовый состав смеси (%), фазы без учета РАФ) и магнитные свойства

Образцы	Продолжительность МС/Режим отжига	Фазовый состав, %	σ_s , Ам ² /кг	H _C , кА/м (Э)
1	60/600 °C, 2 ч, 200 °C, 5 ч	Fe (40); Fe ₄ N(23); Fe ₃ O ₄ (37)	126	15,7(197)
2	7/500 °C, 0,5 ч	Fe (100) ^{*)}	4,8	6,8(85)
3	14/500 °C, 0,5 ч	Fe (100) ^{*)}	2,8	17,8(224)
4	7/500 °C, 1 ч	Fe (100) ^{*)}	7,2	8,2(103)
5	14/500 °C, 1 ч	Fe (100) ^{*)}	4,3	15,2 (191)
6	7/1100 °C, 3 ч	BN (96); Fe ₂ B (4)	5,6	2,1(26)
7	14/1100 °C, 3 ч	BN (94); Fe ₂ B (6)	1,1	2,8(35)

Примечание: *) – после проведения МС линии сильно размыты (рисунок 85).

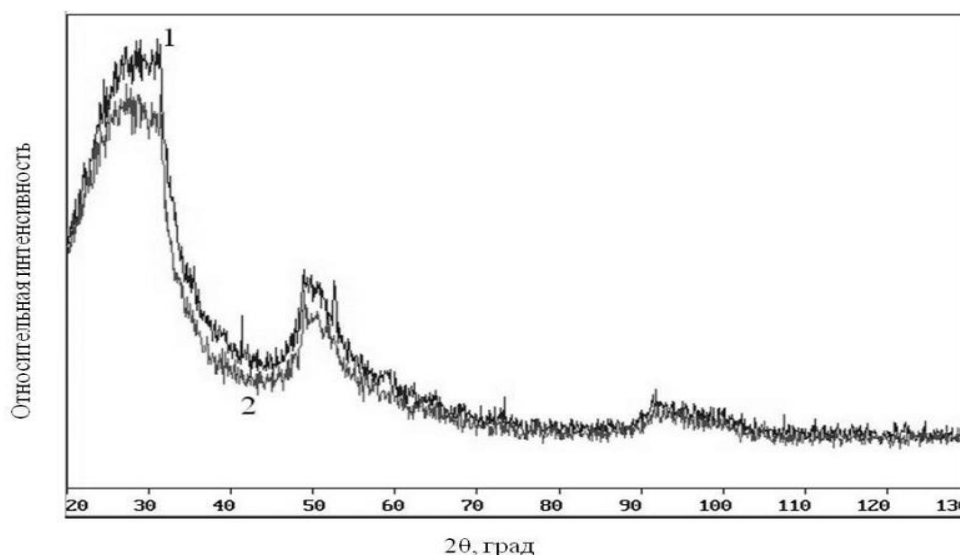


Рисунок 85 – Дифрактограммы образцов с содержанием Fe 26,5 масс. % (пример):

1 – исходный после МС 14 ч; 2 – образец 1 с последующим отжигом в азоте при температуре 500 °С в течение 1 ч

Рентгеновскими методами нам не удалось идентифицировать фазы, обнаруженные с помощью РФЭС и мессбауэровской спектроскопии. Полагаем, что причина этого заключается в следующем. Как было рассмотрено Я.С. Уманским, Ю.А. Скаковым [99] и др. чувствительность рентгеноструктурного анализа, зависящая от соотношения интенсивности фазы к интенсивности фона, составляет 0,3 – 0,5 % для случая размытых линий (малые значения $\langle D \rangle$ и высокие значения $\langle \epsilon \rangle$) может достигать 5 – 6 %, а в некоторых случаях и 10 %. Однако данные, полученные с помощью мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рисунки 73 – 77), показывают наличие оксинитрида Fe и метацианооксида Fe.

Анализ полученных выше данных указывает на то, что отжижки образцов Fe-BN после МС приводят к распаду метацианооксида $\text{FeO}(\text{OH})$ и образованию в приповерхностном слое частиц α -Fe оксида Fe_3O_4 , а также к формированию новых фаз - Fe_4N , $\text{Fe}(\text{BO}_2)_2$. После отжига при высоких температурах (таблицы 20, 24) на дифрактограммах идентифицирован нитрид бора. Его появление может быть следствием реакции между оксидом бора и молекулярным азотом (отжиг прово-

дился в печи в атмосфере азота) с образованием выделяющихся в атмосферу печи оксидов азота N_2O , NO , NO_2 . Возможность протекания этой реакции подтверждается выполнением условия: $\Delta G(T) \cdot R < 0$.

Обобщение вышеприведенных результатов, позволяет предложить гипотетическую схему изменений фазового состава и структуры порошков Fe:BN в процессе высокоэнергетического помола и последующего отжига, представленную на рисунке 86.

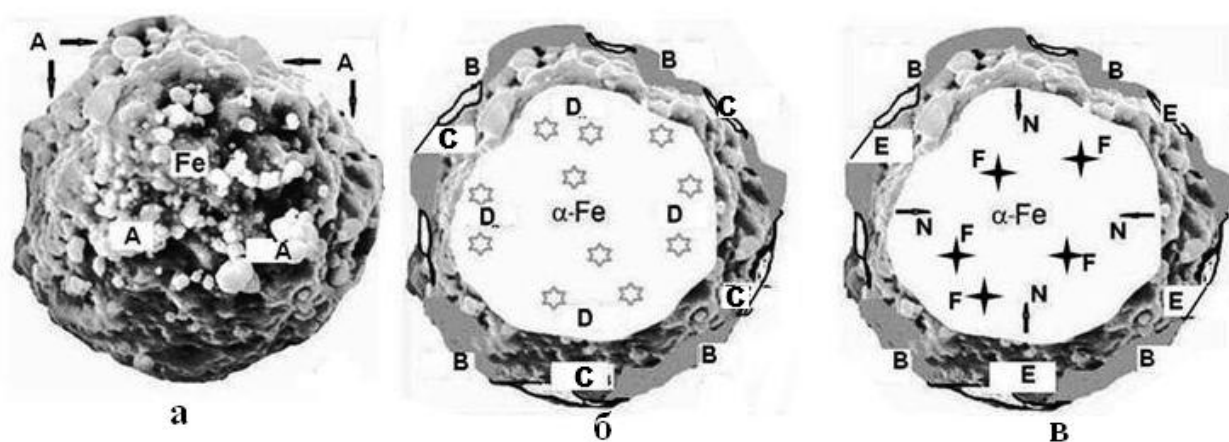


Рисунок 86 – Схемы микроструктуры порошков после МС 60 ч: исходный порошок (а), образование аморфного оксида бора при извлечении порошка на воздух (б), после отжига МС-порошков в азоте по различным режимам (в)

На рисунке 86 обозначены: А – исходный порошок BN; В – аморфный B_2O_3 ; С – $FeO(OH)$; D – нестехиометрический нитрид железа и оксинитрид железа; Е – Fe_3O_4 ; F – в зависимости от температуры и продолжительности отжига в азоте после МС, нитриды и бориды железа и вновь образованный нитрид бора.

Согласно этой схеме при проведении МС в исходной порошковой смеси (рисунок 86 а) происходит островковое (в окрестности точек соударения частиц

Fe и BN) внедрение нитрида бора в поверхностный слой частиц Fe (рисунок 86 б). Далее ионы азота из частично разложившегося BN (в процессе диссипации энергии соударения) диффундируют к центру частиц Fe с образованием пересыщенного твердого раствора внедрения в α -Fe, а высвободившийся при разложении BN бор вступает в химическое взаимодействие с поверхностными атомами Fe. По мере измельчения, деформации и накопления дефектов кристаллические частицы BN трансформируются в рентгеноаморфную фазу.

После завершения МС и извлечения МС-порошка из стакана шаровой мельницы он активно взаимодействует с атмосферным кислородом и парами воды (идет экзотермическая реакция), образуя на поверхности частиц железа-островки из метагидроксида железа $\text{FeO}(\text{OH})$ и, по-видимому, аморфного оксида бора B_2O_3 (рисунок 86 б). В процессе отжига МС-порошка (рисунок 86 в) метагидроксид железа $\text{FeO}(\text{OH})$ разлагается с образованием оксида Fe_3O_4 и воды, а в частицах сохраняются Fe_2B , остатки BN, оксиды железа, оксид (оксинитрид) бора, а также нитриды Fe, сформировавшиеся в приповерхностном слое частиц железа, которые на дифракционных спектрах проявляются в виде аморфного гало.

На рисунке 87, в качестве примера, показаны петли гистерезиса образца $\text{Fe}:\text{BN} = 1$ после МС 60 ч и последующего отжига в азоте при температуре 600 °С в течение 2 ч, измеренные на установке PPMS при различных температурах. При понижении температуры отношение магнитных моментов M_r и M_s повышается и при 2 К достигает значения $M_r/M_s = 1/2$, а величина коэрцитивной силы растет от $H_c = 43$ кА/м (540 Э) при комнатной температуре до $H_c = 89,9$ кА/м (1130 Э) при 2К.

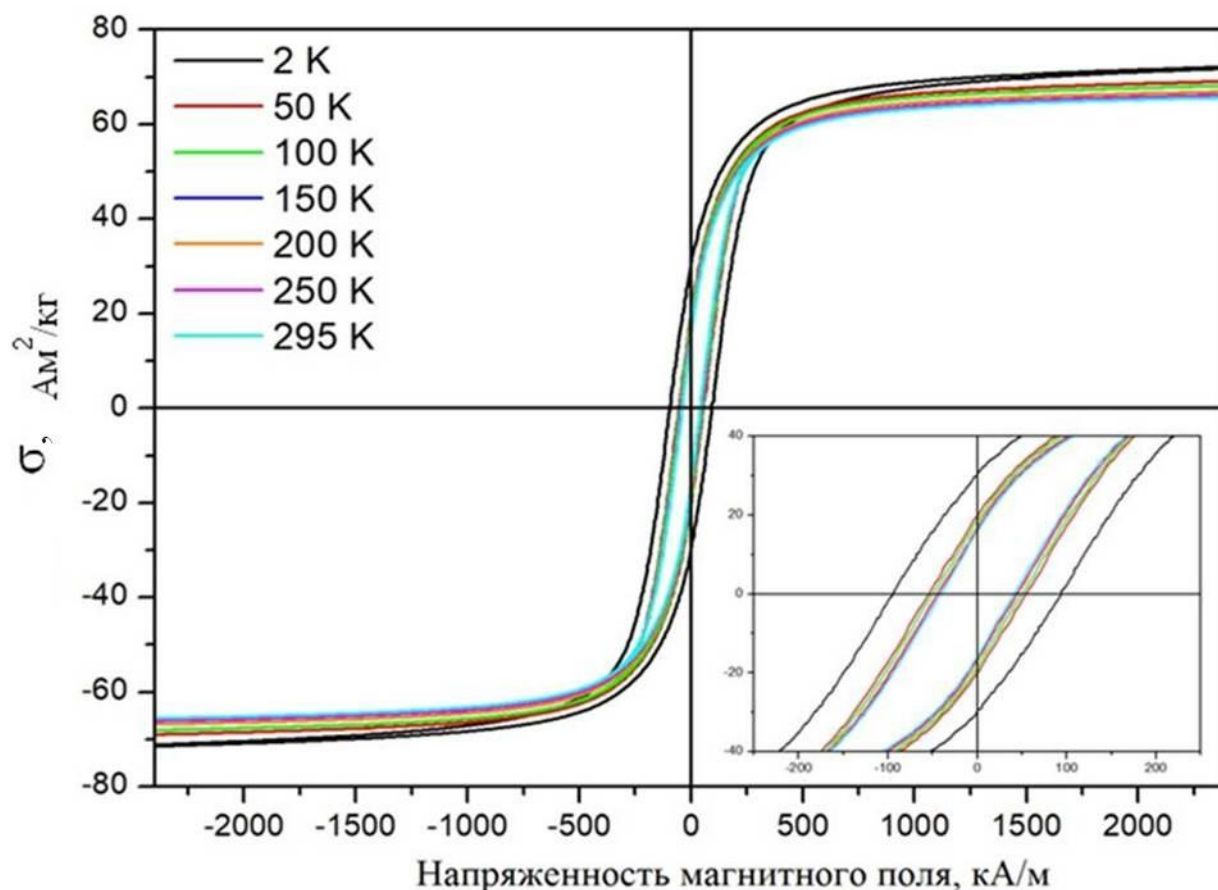


Рисунок 87 – Петли магнитного гистерезиса образцов Fe:BN = 1, измеренные при температурах 2 – 295 К. Образец после МС был отожжен в азоте при температуре 600 °С в течение 2 ч

Форма петли гистерезиса, высокое значение H_c и ее изменения при охлаждении позволяют предположить, что образец ведет себя как система однодоменных, невзаимодействующих ферромагнитных частиц с изотропной ориентацией кристаллических осей. Как после МС, так и после МС и отжига – средний размер частиц Fe (≈ 100 нм), как следует из анализа микроструктуры (микрофотографии СЭМ на рисунок 85 г), существенно превышает критический размер однодоменности для чистого железа ($d_{кр} = 20 - 25$ нм [133]).

Полученные значения коэрцитивной силы образцов Fe - BN после отжига при оптимальных режимах (таблицы 19, 20) заметно превышают величину H_c МС образцов без отжига. Можно предположить, что в результате отжига вклад в формирование высококоэрцитивного состояния неравновесных дефектов структуры

МС порошка (дислокации, вакансии, внутренние напряжения, поверхностные примеси) должен уменьшиться. Поэтому рост H_c МС порошков в результате отжига может быть связан с увеличением эффективности старых и появлением новых центров закрепления доменных границ. Учитывая результаты анализа фазового состава и структуры порошков Fe - BN после высокоэнергетического измельчения и последующего отжига, рассмотренные выше, можно предположить, что доминирующими центрами закрепления доменных стенок становятся наночастицы оксидов Fe, появляющиеся в результате разложения метгидроксида FeO(OH), и, что более вероятно, наночастицы нитридов Fe, образующиеся в результате распада пересыщенного твердого раствора азота в Fe и располагающиеся преимущественно в приповерхностном слое частиц Fe.

5.3.3 Компактирование высококоэрцитивных порошков Fe - BN после МС и отжига

Задача компактирования порошковой смеси Fe – BN после МС 60 ч и отжига при температуре 200 °С в течение 20 ч была успешно решена в работе [34], в которой применяли ударное прессование для получения изделия в форме диска [34]. В работе [137] порошок отдельно получаемой фазы α -Fe₁₆N₂ смешивалась с порошками Fe₂O₃, SrCO₃ и Al₂O₃. После МС полученная смесь прессовалась в специально сконструированной прессформе и гидравлическом прессе в Ag при давлении 400 МПа.

Нами был предложен иной способ компактирования материала. Поскольку высокие магнитные свойства были получены после отжига МС образцов при температуре 600 °С, то логично в качестве "связующего" использовать материал, который, с одной стороны имел бы температуру плавления ниже 600 °С, а, с другой стороны, расплав при этой температуре не должен иметь слишком высокую жидкотекучесть. Исходя из соображений простоты и относительной дешевизны, в качестве такого материала был выбран сплав Al-Si (силумин) эвтектического состава.

ва. Этот сплав, содержащий 12,2 ат. доля % Si, плавится при температуре 577 °C [124].

Введение предварительно измельченного в ступке парамагнитного порошка Al-Si в состав порошковой смеси Fe-BN уменьшает σ_s MC порошка пропорционально количеству парамагнитной составляющей. Порошки Fe:BN=1 после MC 60 ч были смешаны со сплавом-добавкой Al-Si эвтектического состава (содержание сплава-добавки варьировалось от 0 до 10 %). Полученную смесь засыпали в графитовую форму, уплотняли небольшим грузом, создавая давление ~ 2 кПа и далее вместе с грузом отжигали в атмосфере азота при 600 °C, 2 ч.

Количественной мерой эффективности компактирования служила прочность отоженной прессовки.

В таблице 24 приведены значения давлений, полученных на гидравлическом прессе, при которых наблюдалось разрушение спеченного образца.

Таблица 24 – Величина давления, при котором происходит разрушение образца Fe:BN=1 после MC 60 ч и отжига при 600 °C, 2 ч, в зависимости от количества введенного сплава Al-Si

% Al-Si в порош- ках Fe-BN	Давление разрушения, МПа, после отжига 600 °C, 2 ч
0	0
2	0
4	0-1
6	1
8	2
10	2-3
100*	7-8

Примечание: *) –измерения проведены на выплавленных слитках Al-Si

На рисунке 88 приведена фотография образца Fe:BN =1, в который было

добавлено 10 % порошка эвтектического сплава Al-Si. Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения такого компакта после отжига в азоте при температуре 600 °С после отжига в течение 2 ч составила: $H_C = 42$ кА/м; $\sigma_s = 60$ Ам²/кг.



Рисунок 88 – Образец Fe:BN=1 с добавкой в порошковую смесь 10 масс. % эвтектического сплава Al – Si после отжига в азоте при температуре 600 °С, 2 ч

Полученные результаты позволяют предложить лабораторную технологию получения постоянных магнитов из высококоэрцитивного порошка Fe-BN с использованием сплава-добавки Al – Si.

Исходя из вышеизложенного, лабораторная технологическая схема получения материала может выглядеть следующим образом:

- приготовление смеси порошков Fe и BN в равных долях;
- загрузка смеси порошков в высокоэнергетическую мельницу; замена воздуха на атмосферу азота путем продувки стаканов и их заполнение азотом;
- помол в течение 60 ч в атмосфере азота;
- извлечение порошка;
- добавка в измельченный образец Fe и BN сплав Al – Si эвтектического состава (8 – 10 %), предварительно выплавленного в вакуумной индукционной печи и размолотого в ступке;
- перемешивание порошков в смесителе;

- загрузка смеси в графитовую форму, уплотнение порошка;
- отжиг спрессованной заготовки в печи сопротивления в атмосфере азота при температуре 600 °С в течение 2 ч.

5.4 Выводы по главе 5

1. Высокоэнергетический помол в планетарной шаровой мельнице (длительностью до 90 ч.) приводит к получению магнитотвердого материала из исходного магнитомягкого железа и немагнитного нитрида бора.

2. Магнитные свойства материала Fe – BN существенно зависят от продолжительности помола при длительности до 60 ч и слабо зависят от продолжительности при дальнейшем ее увеличении до 90 ч для смеси, содержащей равное количество Fe и BN. Изменения магнитных свойств и фазового состава смесей, состав которых отличается от соотношения Fe:BN = 1, носят нерегулярный характер. В исследованном диапазоне составов наибольшие значения коэрцитивной силы $H_c = 32,5$ кА/м (408 Э) получены при равном отношении массы порошков железа и нитрида бора.

3. Проведение помола порошковых смесей Fe и BN приводит к развитию двух процессов: а) физическому измельчению частиц Fe и BN (минимальный размер частиц Fe в МС-порошке Fe:BN = 1 составляет примерно 100 нм); б) взаимодействию механоактивированных частиц Fe и BN друг с другом, а также с кислородом и парами воды, содержащимися в воздухе, в результате экзотермической реакции в процессе извлечения порошка из стакана мельницы или на стадии приготовления образцов.

4. Результатом взаимодействия Fe и BN является формирование на поверхности частиц железа химических связей типа N-Fe, B-Fe и Fe-O, которые можно ассоциировать с формированием нитридов и боридов Fe, а также метагидроксида FeO(OH) и аморфного оксида бора B₂O₃. По данным мессбауэровской спектроскопии в результате МС происходит образование нитридов железа нестехиомет-

рического состава, оксинитридов железа; возможно образование фазы $\text{FeO}(\text{OH})$. Образование рентгеноаморфной фазы (РАФ) в структуре порошков после МС связано с высокой дисперсностью синтезированных порошков, а также с появлением аморфного оксида бора B_2O_3 при взаимодействии нитрида бора с кислородом воздуха и парами воды на стадии извлечения порошка из стакана и/или изготовления изделий или образцов.

5. Наибольшие значения коэрцитивной силы получены после МС и последующего отжига порошков в азоте по режимам: температура отжига $200\text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительность 50 ч или температура $600\text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительность 2 ч, составляют, соответственно, 44,7 кА/м (562 Э) и 43,0 кА/м (540 Э). Достигнутая величина коэрцитивной силы превышает уровень H_c для магнитотвердых материалов на основе дисперсионно-твердеющих сплавов Fe-Mo, Fe-Co-Mo и Fe-Co-W, у которых рост коэрцитивной силы обусловлен выделением из пересыщенного твердого раствора дисперсных частиц интерметаллидов Fe_3Mo_2 , CoW или Fe_3W_2 , выполняющих роль стопоров для движущихся доменных стенок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами рентгеноструктурного анализа, электронной сканирующей и просвечивающей микроскопии, мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и измерений гистерезисных магнитных свойств исследованы особенности изменения химического состава, фазовых и структурных превращений, закономерности в образовании высококоэрцитивного состояния композитов на основе железа и его соединений, полученных путем объемного азотирования при выплавке сплавов, высокотемпературным спеканием, а также методом механосплавления в атмосфере азота с последующим отжигом.

2. Показано, что азотирование сплавов типа $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ путем отжига в атмосфере молекулярного азота, а также путем введения нитрида кремния при подготовке шихты, приводит к увеличению их намагниченности насыщения в 1,3 – 1,5 раза. Вместе с тем, независимо от метода получения и способа азотирования сплава и его последующей термической обработки, величина коэрцитивной образцов остается невысокой.

3. Разработан алгоритм определения направления пути реакции для обратимых и необратимых процессов в закрытой системе, позволяющий определить температурную область, в которой химические реакции не могут идти. Показана и подтверждена экспериментально возможность протекания реакций между железом и нитридами бора, алюминия, кремния и титана. Полученные данные позволили спрогнозировать и экспериментально получить спеченные материалы из смеси порошков Fe и нитридов, обладающие магнитотвердыми свойствами, а также повышенными механическими характеристиками.

4. Разработан оптимальный режим спекания порошков Fe и BN (температура спекания 1550 °C, 3 ч), который обеспечивает получение в составе синтезированного материала максимального количества нитрида железа, наряду с железом и боридами железа. Установлено влияние режимов спекания и термической обра-

ботки на получение в структуре синтезированного материала фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. Показано, что эта фаза может быть получена не только в результате закалки и последующего отпуска, но и при медленном охлаждении в результате процесса упорядочения фазы $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$.

5. Разработан альтернативный высокотемпературному спеканию метод механосплавления (МС) порошков Fe и BN в высокоэнергетической шаровой мельнице. При проведении МС из исходно магнитомягкого порошка железа и немагнитного нитрида бора был получен магнитотвердый материал, коэрцитивная сила которого ($H_c = 32,5 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-1}$ (410 Э)), превышает коэрцитивную силу сталей, закаливаемых на мартенсит, и сплавов на основе α -железа с дисперсионным твердением. Показано, что отжиг МС порошков при 500-600 °С в атмосфере азота приводит к дополнительному повышению H_c до $42 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-1}$ (525 Э).

6. Установлено, что после МС смеси порошков Fe – BN в интервале составов от 26,5 до 93,7 % Fe максимальную коэрцитивную силу имеет МС порошок состава Fe:BN = 1. Комплексный фазово-структурный анализ МС-порошков показал, что основной причиной формирования высококоэрцитивного состояния в результате МС и последующего взаимодействия МС-порошка с атмосферным кислородом и парами воды при его извлечении из стакана шаровой мельницы, являются, во-первых, появляющиеся в процессе МС неравновесные дефекты структуры (дислокации, вакансии, внутренние напряжения, поверхностные примеси), и, во-вторых, продукты фазово-структурных превращений в процессе МС и отжига, приводящие к формированию в приповерхностном слое частиц железа центров закрепления доменных границ (оксиды и нитриды железа).

7. Анализ изменения формы петель гистерезиса МС образцов при понижении температуры (при 2 К отношение $M_r/M_s = 1/2$; величина $H_c = 89,9 \text{ кА/м}$ или 1130 Э) показывают, что магнитное поведение МС образцов характерно для изотропного ансамбля однодоменных, невзаимодействующих ферромагнитных частиц. Однако заметное превышение среднего размера частиц железа (ориентировочно 100 нм) над критическим размером однодоменности позволяет предполо-

жить, что механизм магнитного твердения связан с закреплением доменных границ на стопорах, роль которых играют наночастицы оксидов и нитридов железа.

8. Предложена технологическая схема получения плотного магнитотвердого материала на основе Fe – BN после МС и отжига путем введения перед его компактированием и низкотемпературным спеканием порошка, полученного из сплава Al–Si эвтектического состава с низкой температурой плавления, без существенного ухудшения гистерезисных характеристик.

Библиографический список

1. Физическое металловедение: В 3-х томах/ Под ред. Р.У.Кана, П.Хаазена. Т.3, Физико-механические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1987. – 663 с.
2. Kim T.K., Takahashi M. New magnetic material having ultrahigh magnetic moment//J. Appl. Phys. Lett., 1972, V.20, №12, P.492 – 494.
3. Гольдшмит Х.Дж. Сплавы внедрения. Выпуск 1. – М.: Мир, 1971. – 424 с.
4. Bulk Fe₁₆N₂ compound permanent magnet with 20 MGOe magnetic energy product and beyond magnet/J.P. Wang, Y. Jiang, Md A. Mehedi, J.M. Liu//Rare-Earth and future permanent magnets and their application (REMP 2016). Darmshtad, 2016, 28.08 – 01.09.2016 (013-1430) P. 234 – 240.
5. Gabay A.M., Hadjipanayis G.C. Mechanochemical synthesis of magnetically hard anisotropic RFe₁₀Si₂ powders with R representing combinations of Sm,Ce and Zr.// J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, V.422, P.43 – 48.
6. Coey J.M.D. Magnetism and magnetic materials. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. – 616 p.
7. Упрочнение ферритной коррозионностойкой стали методом внутреннего азотирования/С.А. Никулин, С.О. Рогачев, В.М. Хаткевич, А.Б. Рожнов // МиТОМ, 2013, №7, С.9 –12.
8. Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnet/ J.Cui, M.Kramer, L.Zhou et al.//J. Acta materialia, 2018, V.118, P.118-137.
9. Coey J.M.D. Hard magnetic materials: a perspective// IEEE Trans. on magnetic, 2011, V.47, № 12, P. 4671 – 4681.
10. Mechanism of formation of Fe-N alloys in the solid-state reaction process between iron and boron nitride/J.G. Tao, B. Yao, J.H. Yang// Journal of alloys and compounds, 2004, V.384, P.268 – 273.
11. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. 1966. – Новосибирск: Наука. – 512 с.
12. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Машиностроение, 1965. – 491 с.

13. Теория и технология азотирования/Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Шпис Г.-И., Бемер З. – М.: Металлургия, 1991. – 320 с.
14. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник/ Г.В. Борисенок, Л.А. Васильев, Л.Г. Ворошнин и др. М: Металлургия, 1981. – 424 с.
15. Magnetic and electrical properties of iron nitride films containing both amorphous matrices and nanocrystalline grains/Н.Naganuma, R. Nakatania, Y.Endo et al// J. Sci. Technol. Adv. Mater., 2004, iss.5, P.101 – 106.
16. Timoshevskii A.N., Yanchitsky B.Z. Ordering effects and hyperfine interaction in Fe – N austenites//J. Hyperfine interaction, 2004, V.158, P.111-115.
17. Тимошевский А.Н., Янчицкий Б.З., Бакай А.С. Композиционная зависимость низкотемпературного магнитного упорядочения и сверхтонкие взаимодействия в аустените Fe - N// Физика низких температур, 2004, Т.30, №6, С.626-638.
18. Effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of 0.08%C-17.0%Cr-0.8%Ti steel after "internal" nitriding/ S.A. Nikulin, S.O. Rogachev, V.M. Khatkevich et al.// J. of Alloys and Compounds, 2013,V. 564,P.114 – 116.
19. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник/ Под. ред. О.А. Банных и М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
20. Влияние газобарического азотирования на свойства стали мартенситного класса/М.С. Алексеева, М.А. Гресс, С.П. Щербаков и др.//МиТОМ, 2017, №8, С.52 – 56.
21. Алюминобаротермический синтез высокоазотистой стали. / В.И. Лукьянов, Г.А. Дорофеев, Е.В. Кузьминых и др.//Известия ВУЗов Черная металлургия, 2019, Т.62, №2, С.154 – 162.
22. Use of the aluminothermic reaction in the treatment of steel industry by-products/M. Kallio, P. Ruuskanen, J. Maki et al. //J. Mater.Synthes Proc., 2000, V.8, №2, P.87 – 92.
23. Пат. РФ. № 2394107, МПК C21C 7/00. Способ легирования сталей азотом. Заявлено 13.04.2009, опубликовано 20.02.2010.

24. Стабильность структуры и свойств азотистых высокопрочных аустенитных сталей при циклических термических и механических нагрузках/Л.М. Капуткина, И.В. Смарыгин, А.Г. Свяжин и др. // МиТОМ, 2019, №1, С.3 – 9.

25. Чеботкевич Л.А., Воробьев Ю.Д., Писаренко И.В. Магнитные свойства пленок нитрида железа, полученных реактивным магнетронным распылением // ФТТ, 1998, Т.40, № 4, С. 706 – 707.

26. Износостойкость и структурные изменения поверхностного слоя высокохромистых мартенситных сплавов при абразивном воздействии и трении скольжения/Н.Б. Эфрос, Л.Г. Коршунов, Б.М. Эфрос и др. // Физика и техника высоких давлений, 2017, Т.24, № 3 – 4, С.129 – 139.

27. Пат. РФ. №2064366, МПК В22F1/00. Способ азотирования порошка. Заявлено 04.08.1994, опубликовано 27.07.1997.

28. High purity core-shell α'' – $\text{Fe}_{16}\text{N}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized from α -hematite for rare-earth-free magnet applications/T.Ogi, Q.Li, S.Horie, et al./Advanced Power Technology, 2016,V.27, iss. 6, P.2520 – 2525.

29. Formation of oriented nitrides by N^+ ion implantation in iron single crystals/A.R.G. Costa, R.C. Silva, L.P. Ferreira et al.//J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, V.350, P.129 – 134.

30. Пат. СССР №SU 1011507, МКЛ. C01B21/06. Способ получения нитрида железа состава Fe_4N . Заявлено 14.09.1981, опубликовано 15.04.83.

31. Юровский А.С., Кардолина Н.И., Колпаков А.С. Фазовые превращения в азотированных порошках железа//МиТОМ, 2015, №8, С.59 – 66.

32. Formation of $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}/\text{BN}$ magnetic nanocomposite and its thermodynamic and kinetic analyses/L.Liu, Y.Bin, W.Hongyan et al.//Chinese Sci. Bulletin, 1998,V.43, № 6, P.467 – 470.

33. Bokhonov B., Korchagin M., Borisova Yu. Formation of nanosized particles encapsulated in boron nitride during low-temperature annealing of mechanochemically treated Fe-BN mixtures//Journal of alloys and compounds, 2004, V.372, P.141 – 147.

34. Preparation of an α'' – Fe_{16}N_2 magnet via a ball milling and shock compaction ap-

proach / Y. Jiang, J.Liu, P.K. Suri et al. // J. Advantage engineering materials, 2016, V.18, №6, P. 1009 – 1016.

35. Synthesis of α'' – Fe_{16}N_2 compound anisotropic magnet by strained-wire method/Y.Jiang, V. Dabade, L.F.Allard et al.//J. Physical review applied, 2016, iss.2, P.1 – 10.

36. Сайт программы FACT-Win/F*A*C*T and ChemSage: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation> (дата актуализации 20.10.2020).

37. Дубнов Л.В., Бакаревич Н.С., Романов А.М. Промышленные взрывчатые вещества. М.: Недра, 1988. – 358 с.

38. Усиков М.П., Хачатурян А.Г. Структура и морфология упорядоченной α'' -фазы в системе Fe – N, ФММ, 1970, т.30, вып.3, С.614 – 626.

39. Crystal structure and magnetic properties of α'' – Fe_{16}N_2 containing residual α -Fe prepared by low-temperature ammonia nitridation/S.Yamashita, Y.Masubuchi. Y.Nakazawa et al. //J. of solid state chemistry, 2012, V.194, P.76 – 79.

40. Kikkawa S., Kubota K., Takeda T. Particle size dependence in low temperature nitridation reaction for Fe_{16}N_2 / Journal of alloys and compound, 2008, v. 449, №1-2, P. 7 – 10.

41. $\alpha''=\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ phase formation of plasma-synthesized core-shell type α -Fe nanoparticles under various conditions/R.Zulhujah, K.Yoshimi, A.B.D. Nandiyanto, et al.//Advanced power technology, 2014, V.25, iss.2, P.582 – 590.

42. Preparation and characterization of magnetic films of well-dispersed single domain of core-shell α'' - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles/ A.Suhendi, Ch.W.Kartikowati, R.Zulhijah et a.l.// Advanced power technology,2015, V.26, iss.6, P.1618 – 1623.

43. Synthesis, morphology, thermal stability and magnetic properties of $\alpha''=\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ nanoparticles/ I. Dirba, C. Schwobel, L.V.B. Diop et al.// Rare-Earth and future permanent magnets and their application (REMP 2016). Darmshtad, 2016, 28.08 – 01.09.2016 (09-1215) P. 185 –192.

44. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов. Челябинск: Metallurgia Челябинское отделение, 1988. – 320 с.

45. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: в 3 т.:

Т.2/ Под общ. ред. Н.П.Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.

46. Synthesis, morphology, thermal stability and magnetic properties of α'' -Fe₁₆N₂ nanoparticles obtained by hydrogen reduction of γ -Fe₂O₃ and subsequent nitrogenation/ I.Dirba, C.Schwobel, L.V.B.Diop et al.//Acta Materialia, 2017, V.123, P.214 – 222.

47. Takahashi M., Shoji H. α'' -Fe₁₆N₂ problem — giant magnetic moment or not//J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, V.208, P.145 – 157.

48. Coey J.M.D. The magnetization of bulk α'' -Fe₁₆N₂ (invited)// J. Appl.Phys., 1994, V.76, iss.10, P.6632 – 6636.

49. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. – 384 с.

50. van Genderen M.J., Bottger A.J., Mittemeijer E.J. Formation of α'' iron nitride in FeN martensite: nitrogen vacancies, iron-atom displacements, and misfit-strain energy// Metal. and mater. transaction A, 1997, V.28A, №1, P.63-77.

51. The role of misfit-strain energy during precipitation of α'' nitride in FeN martensite/ A.Bottger, M.J.van Genderen, K.Han, E.J.Mittemeijer// J. de Phys. IV France, 1997, V.7, P.257-262.

52. First principle calculation of the magnetic properties of Fe-N systems/D.Li, J.W.Roh, K.J. Jeon et al.//Phys. Stat. Sol. (b), 2008, V.245, №11, P.2581 – 2585.

53. Ji N., Liu X., Wang J.P. Theory of giant magnetization in α'' -Fe₁₆N₂: role of partial localization in ferromagnetism of 3d transition metals// New Journal of Physics, 2010, V.12, P.1 – 8.

54. Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. М.: Металлургия, 1989. – 496 с.

55. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys// IEEE Trans. on magnetics, 1991, V.27. №. 4, P. 3475 – 3518.

56. Preparation and magnetic properties of Fe₄N/Fe soft magnetic composites fabricated by gas nitridation/X.Peng, Sh.Yu, J.Chang et al.// J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2020, V.500, P.1 – 7.

57. Wallace W.E., Huang M.Q. Enhanced Fe moment in nitrogen martensite and

Fe₁₆N₂ (invited)//J. Appl.Phys., 1994, V.76, P.6648 – 6652.

58. Synthesis and characterization of Fe₁₆N₂ in bulk form/M. Q. Huang, W. E. Wallace, S. Simizu et al.// J. Appl.Phys., 1994, V.75, P.6574 – 6576.

59. Nanoscale measurement of giant saturation magnetization in α'' -Fe₁₆N₂ by electron energy-loss magnetic chiral dichroism/X.Chen, S.Higashikozono, Keita Ito et al.// Ultramicroscopy, 2019, V.203, P.37 – 43.

60. Азотирование и карбонитрирование/Р.Чаттерджи-Фишер, Ф.-В.Эйзель, Р.Хоффманн и др. М.: Металлургия, 1990. – 280 с.

61. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // МиТОМ. – 2000, № 8, С. 16 – 19.

62. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, Наука, 1986. – 304 с.

63. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. – 224 с.

64. Hysteresis magnetic properties of the Fe(100-x)C(x) x=5-25 at% nanocomposites as-mechanically alloyed and after annealing/E.P.Yelsukov, A.I.Ul'yanov, A.V.Zagainov, N.B.Arsent'yeva// J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, V.258-259, P.513 – 515.

65. Benjamin J.S., Volin T.E. The mechanism of mechanical alloying// Metallurgical Transactions, 1974, V.5, №8, P.1929 – 1934.

66. Effects of alloying and strain on the magnetic properties of Fe₁₆N₂/L.Ke, K.D.Belashchenko, M. van Schilfgaarde et al.//Physical review,2013, V.88, iss.2, P.024404-1 – 024404-9.

67. Кекало И.Б., Менушенков В.П. Быстрозакаленные магнитотвердые материалы системы Nd-Fe-B. – М.: МИСиС, 2000, 118 с.

68. Мишин Д.Д. Магнитные материалы. М.: Высшая школа,1991. – 384 с.

69. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. Ч.1. М.: Мир, 1987. – 419 с.

70. Metastable Sm(Fe,Cu)₅ ordered alloy films formed on Cu(111) underlayers/T.Yanagawa, M.Ohtake, F.Kirino, M.Futamato// Joint European magnetic

symposia. Web of Conferences, 2013, P.060071 – 060074.

71. Тарасов В.П., Игнатов А.С. Исследование и оптимизация фазового состава магнитотвердого материала $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$ /Цветные металлы, 2015, № 12, С.76 – 79.

72. Попович А.А., Разумов Н.Г., Попович Т.А. Особенности азотирования магнитотвердого материала $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ //Научн.–техн. ведомости С.-Петер. государств. политехн. университета, 2013, №3, С.206 – 214.

73. Nitrogen gas pressure synthesis and neutron diffraction study of $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ with $\text{R} \equiv \text{Ce}$ and Nd /O.Isnard, S.Miraglia, J.L.Soubeyroux, D.Fruchart// J. of Alloys and Compounds, 1992, V. 190, P.129 – 135.

74. Korner W., Krugel G., Elsasser Ch. Theoretical screening of intermetallic ThMn_{12} – phases for new hard-magnetic compounds with low earth content//Scientific Reports 6:24686, 2016, 4, P.1 – 8.

75. Structure and magnetic properties of Sm-Fe-N prepared by nitriding high purity $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ grown from Sm-rich melt/W.Jiang, P.Z.Si, H.X.Wang et al.// Advanced materials research, 2011, V. 287-290, P.875 – 878.

76. Structure and permanent magnet properties of $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ alloys with $\text{R} = \text{Y}$, La , Ce , Pr and Sm / A.M. Gabay, R. Cabassi, S. Fabbri et al. // J. of Alloys and Compounds, 2016, V.683, P.271-275.

77. Buschow K.H.J. Permanent magnet materials based on tetragonal rare earth compounds of the $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ // J. of Magnetism and Magnetic Materials, 1991, V.100, iss.1-3, P.79 – 89.

78. Zhou C., Pinkerton F.E., Herbst J.F. High Curie temperature of Ce-Fe-Si compounds with ThMn_{12} structure// Scripta Mater., 2015, V.95, P. 66 – 69.

79. Gabay A.M., Hadjipanayis G.C. Development of ThMn_{12} – type compounds for permanent magnets//Rare-Earth and future permanent magnets and their application (REMP 2016). Darmshtad, 2016, 28.08 – 01.09.2016 (04-1530) P. 84 – 91.

80. Пугачева Н.Б., Задворкин С.М., Быкова Т.М. Влияние диффузионных боридных покрытий на электромагнитные свойства штамповой стали//Вопросы материаловедения, 2016, №3, С.66 – 73.

81. Structure, magnetic properties and Mossbauer study of melt-spun nanocrystalline Ce-rich ternary Ce-Fe-B alloy/L.Z. Zhao, W.T. Guo, Z.Y. Zhang et al. //J. of Alloys and Compounds, 2017, V.715, P.60 – 64.

82. Improving permanent magnetic properties of rapidly solidified nanophase RE–TM–B alloys by compositional modification/ Z.W. Liu, Y. Liu, P.K. Deheri, R.V. Ramanujan et al.// J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, V.321, iss.15, P.2290 – 2295.

83. Gutfleisch O. Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 33. – P. 157 – 172.

84. Beuerle T., Fahnle M. Ab initio calculation of magnetic moments and Hyperfine fields in Y, Fe, Z (Z=H,C,N)// Phys. Stat. Sol. (b), 1992, V.174, №1, P.257 – 272.

85. Dependence of magnetization and magnetocrystalline anisotropy on site distribution of alloying elements in RE-TM phase with ThMn₁₂ structure/ A.Butcher, W.Korner, G.Krugel, Ch.Elsasser// J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, V.441, P.1 – 5.

86. Effect of carbon on interstitial ordering and magnetic properties of ϵ -Fe₂(N,C)_{1-z} /B.K.Brink, K. Stahl, Th.L.Christiansen et al.// Journal of alloys and compounds, 2017, V.694, P.282-291.

87. Петров Н., Бранков Й. Современные проблемы термодинамики. М.: Мир, 1986. – 288 с.

88. Кулифеев В.К., Кропачев А.Н. Кальций. М.: Изд. Дом МИСиС, 2015. – 302 с.

89. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991. – 432 с.

90. Кулифеев В.К., Тарасов В.П., Криволапова О.Н. Утилизация литиевых источников тока. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. – 262 с.

91. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. Алюминотермия. М.: Металлургия, 1978. – 424 с.

92. Турчанин М.А., Агравал П.Г., Древаль Л.А. Об использовании термодинамических данных для критериального анализа возможности получения высокоэн-

тропийных объемных аморфных сплавов// Вісник Донбаської державної машинобудівної академії, 2017, Т. 68, №2, С.68 – 75.

93. Полинг Л., Полинг П. Химия. М.: Мир, 1978. – 684 с.

94. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000. – 292 с.

95. Де Донде Т., ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства (книга принципов). – М.: Металлургия, 1984. – 134 с.

96. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. – Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", - 2001. – 160 с.

97. Исследование субструктуры нанопорошков NbC/А.Б.Михайлова, В.П.Сиротинкин, Ю.В.Благовещенский, В.Ф.Шамрай//Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012, Т.78, №9, С.29-33.

98. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматгиз, 1961.- 864 с.

99. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия/Я.С.Уманский, Ю.А.Скаков, А.Н.Иванов, Л.Н.Расторгуев. М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

100. Цыбуля С.В., Черепанова С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов: Учебное пособие. – Новосибирский Гос. Университет, 2008. – 89 с.

101. Рентгенофлюоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. Сб. научных трудов/ под ред. Х.Редхардта. М.: Металлургия, 1985. – 256 с.

102. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. – М.: Наука, 1982. – 376 с.

103. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии/ Под ред. Д.Бриггса, М.П.Сиха. М.: Мир, 1987. – 600 с.

104. Gupta R.P., Sen S.K. Calculation of multiplet structure of core p-vacancy level// Phys. Rev. B, 1974, V.10, iss.1, P.71-77.

105. Gupta R.P., Sen S.K. Calculation of multiplet structure of core p-vacancy level II// Phys. Rev. B, 1975, V.12, iss.1, P.15-19.

106. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds/ A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre//Surf. Interface Anal., 2004, V. 36, P. 1564–1574.

107. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012); <http://srdata.nist.gov/xps>.

108. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Книга 1. /Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбеои, П. Эчлин и др. – М.: Мир, 1984. – 303 с.

109. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. – 584 с.

110. Жданов Г.С., Илюшин А.С., Никитина С.В. Дифракционный и резонансный структурный анализ (рентгено-, электроно-, нейтроно-, мессбауэрография и мессбауэровская спектроскопия). – М.: Наука, 1980. – 256 с.

111. Сайт программы UnivemMS: <http://www.github.com/MossbauerLab/UnivemMSAggr> (дата актуализации 25.05.2020).

112. Мессбауэровские исследования наночастиц FeO/Fe₃O₄ типа ядро/оболочка/А.С.Камзин, А.А.Валиуллин, Н. Khurshid и др.//ФТТ, 2018, Т.60, вып.2, С.375-382.

113. Borsa D.M., Boerma D.O. Phase identification of iron nitrides and iron oxynitrides with Mössbauer spectroscopy// J. Hyperfine Interactions, 2003. V.151. iss.1-4, P.31-48.

114. Greenwood N.N., Gibb T.C. Mössbauer spectroscopy. London, Chapman and Hall, 1971. – 668 p.

115. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. М.: Мир, 1987. – 456 с.

116. Марковец М.П. Определение механических свойств металлов по твердости. – Машиностроение, 1979. – 191 с.

117. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. – М.: Высшая школа, 2003. – 479 с.

118. Косынкин В.Д., Глебов В.А. Возрождение российского производства редкоземельных металлов – важнейшая задача отечественной экономики //Тр. III Международ. конф. "Функциональные материалы и высокочистые вещества". Россия, Суздаль, С.4 – 8.
119. Азотосодержащие соединения типа $RFe_{11}TiN_x$ ($R=Gd, Lu$)/И.С.Терешина, Г.А.Бескоровая, Ю.Н.Панкратов и др.//ФТТ, 2003, Т.45, вып.1, С.101-104
120. Аллюминотермическое восстановление кальция из его оксида с применением термической добавки/О.Б.Минков, И.О.Минкова, В.Т.Тарасов, Е.В.Чукина//Цветные металлы, 2019, №7, с.67-71.
121. Химическая энциклопедия. В 5 томах/Главный редактор И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1990, т.2. – 671 С.; 1992, т.3. – 639 с.
122. Еланский Г.Н., Кудрин В.А. Свойства и строение расплавов на основе железа/Вестник ЮУрГУ Серия "Металлургия", 2015, Т.15, №3, С. 11 – 19.
123. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов. – М.: Металлургия, 1978 – 312 с.
124. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: в 3 т.: Т.1/ Под общ. ред. Н.П.Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
125. Raghava V. B – Fe – N. Phase diagram evaluations//J. of phase equilibria. 1993, V.14, №5, P.619.
126. Fe–B nanomaterials by mechanochemical synthesis: A Mössbauer study/E.M. Kutashova, A.V. Pyataev, N.F. Shkodich et al.// J.of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, V. 492, P. 1-5.
127. Tomashik V. Boron – Iron – Nitrogen//J. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry, 2008, V.11, P.457 – 471.
128. Куракевич А.А. Сверхтвердые фазы простых веществ и двойных соединений системы В – С – N – О: от алмаза до последних результатов (обзор)// Сверхтвердые материалы, 2009, №3, С. 3 – 25.
129. Insight into the magnetic moment of iron borides: theoretical consideration from local coordinative and electronic environment/H.Wan, X-W. Liu, M.Qing et al.// Dalton

Transaction, 2020, V.49, P.2168-2175.

130. Coehoorn, R., de Mooij, D. B., de Waard, C. Meltspun permanent magnet materials containing Fe_3B as the main phase.// J. of Magnetism and Magnetic Materials, 1989, V. 80, iss. 1, P.101–104.

131. Low-Temperature Oxidation of Nitrided Iron Surfaces /J.Torres, C. C. Perry, S. J. Bransfield, D. H. Fairbrother//J. Phys. Chem. B 2003, V.107, P.5558 – 5567

132. Structural investigations of iron oxynitride multilayered films obtained by reactive gas pulsing process/ M. Grafouté, C. Petitjean, A. Dima et al.//Surface and coatings technology, 2015, V. 272, P. 158–164.

133. Кондорский, Е. И. Микромагнетизм и перемагничивание квазиоднодоменных частиц // Известия АН СССР, сер. физическая. 1978, Т.42, № 8, С. 1638 - 1645.

134. Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. – М.: Физматлит, 2012. – 360 с.

135. Бор, его соединения и сплавы/Г.В.Самсонов, Л.Я.Марковский, А.Ф.Жигач, М.Г.Валяшко. – Киев: Изд-во Академии наук Украинской ССР, 1960. – 591 с.

136. Kurian S., Gajbhiy N.S., Date S.K. Investigation of different iron sites in $\epsilon\text{-Fe}_y\text{N}$ ($2 < y < 3$) nanoparticles using Mössbauer Spectroscopy//J. of Physics: Conference Series, 2010, V.217, P.1 – 4.

137. Synthesis and magnetic properties of bulk $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2/\text{SrAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ composite magnets// J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2021, V.518, P.1 – 9.

Приложение А

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2665658

СПОСОБ ЛЕГИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА АЗОТОМ

Патентообладатель: *Общество с ограниченной ответственностью
"Научно-производственное Предприятие ВакЭТО" (ООО
НПП ВакЭТО) (RU)*

Авторы: *Комков Николай Тимофеевич (RU), Менушенков
Владимир Павлович (RU), Минкова Ирина Олеговна (RU),
Минков Олег Борисович (RU), Савченко Александр
Григорьевич (RU)*

Заявка № 2017116471

Приоритет изобретения 11 мая 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 03 сентября 2018 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 11 мая 2037 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Иблиев