

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

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)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Москва – 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Увеличение спроса на постоянные магниты в мире, наблюдающееся в настоящее время, связано с непрерывно увеличивающимся объемом их применения практически во всех инновационных отраслях науки и техники (от автомобилестроения и бытовой техники до медицины, электротехники и электроники). Это определяет неослабевающий интерес к разработке и исследованию сплавов, которые могут оказаться перспективными для их использования в качестве магнитотвердых материалов (МТМ) для постоянных магнитов, особенно – сплавов с уменьшенным количеством редкоземельных металлов (РЗМ), прежде всего, Nd, Sm, Dy, а также без РЗМ. В связи с этим в последнее десятилетие возобновились исследования сплавов на основе 3d-металлов, в первую очередь, на основе железа.

По сравнению со сплавами 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 железе и сплавах на его основе увеличение магнитных характеристик можно добиться азотированием с образованием соответствующих нитридов. В 1972 г. М. Такахаши [1] сообщил о новом магнитном материале, обладающим сверхвысоким магнитным моментом, состав которого соответствовал Fe_{16}N_2 – упорядоченной метастабильной α' -фазе в системе Fe–N. Для такого материала теоретическая величина максимального энергетического произведения $(\text{BH})_{\text{max}}$ составляет 1035 кДж/м^3 (130 МГсЭ) [2].

Для азотирования железа с объемным насыщением азотом в количествах, достаточных для образования нитридов железа, в работе были применены методы реакционно-го спекания железа с нитридами BN, AlN или Si_3N_4 . Такой же способ был использован для азотирования перспективного магнитотвердого сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}(\text{Ti})_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ с тетрагональной структурой типа ThMn_{12} [3]. В качестве альтернативного метода получения высококоэрцитивного материала были использованы процессы, протекающие в высокоэнергетических шаровых мельницах, приводящие к изменению состава – механосплавлению (механосинтезу) – МС – порошковых смесей железа и упомянутых нитридов, прежде всего, нитрида бора или нитрата аммония [4,5].

Применение для объемного азотирования высокотемпературного спекания и/или низкотемпературного отжига после МС потребовало уточнения обоснования теоретического подхода к выбору температурного диапазона протекания необратимых химических реакций, приводящих к формированию нитридов на основе железа.

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 методами высокотемпературного спекания, а также методом механосплавления 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 МС 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 [6] о химическом средстве реакции предложен инженерный 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 до 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 МС при температурах от 200 до 600 °С в атмосфере азота приводит к образованию нитридов и оксинитридов железа нестехиометрического состава, а также оксида железа, что приводит к закреплению доменных стенок и высокой коэрцитивности. Максимальные магнитные гистерезисные свойства, полученные для образца Fe:BN = 1:1 с последующим отжигом при 600 °С 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 ос-

нове 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 °С, 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 Si₃N₄ 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 немагнитных 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, формулировке выводов.

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.

Связь исследования с научными программами

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда "Разработка постоянных магнитов нового поколения с обменно-связанными фазами: исследование механизмов формирования высококоэрцитивного состояния, оптимизация технологического производства" (номер проекта 18-72-10161, коды классификатора 01-207; дополнительные 02-204, 20-208).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 12 статей, в том числе 5 статей, в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ и в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, 7 тезисов к докладам, представленным на конференциях, получен один патент на изобретение.

Материалы диссертации изложены на 166 страницах машинописного текста, содержат 88 рисунка, 24 таблиц, библиографический список содержит 137 наименований. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и одного приложения.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель настоящего исследования и определены задачи, которые необходимо было решить при выполнении исследования. Дана общая характеристика работы.

В первой главе представлен обзор работ, посвященных рассмотрению структурно-фазовых превращений, приводящих к формированию боридов и нитридов, а также известных в настоящее время методов введения азота в железо и сплавы на его основе (химико-термическая обработка, внутреннее азотирование, магнетронное напыление и пр.). Показано, что применение традиционных методов азотирования не обеспечивает необходимое для формирования нитрида α' -Fe₈N 3,0 масс. % азота при толщине образцов более 1 мм. Рассмотрены пути образования из этой фазы упорядоченного нитрида α'' -Fe₁₆N₂, обладающего, по данным работ [1,2,5], очень высокой намагниченностью насыщения и заметной магнитокристаллической анизотропией, что позволяет рассматривать этот нитрид в качестве перспективного магнитотвердого материала для постоянных магнитов. Получение нитрида α'' -Fe₁₆N₂, по данным разных исследователей [3], возможно либо путем закалки с температуры выше 650 °С и последующего отжига (отпуска), либо путем изотермического азотирования при температуре, не превышающей 214 °С.

Анализ литературы показал, что структурно-фазовый состав сплавов системы Fe-B и Fe-N и их магнитные свойства изучены недостаточно полно, а имеющиеся по этим вопросам литературные данные зачастую носят противоречивый характер. В обзоре рассмотрены также результаты работ, посвященных исследованию МТМ с кристаллической решеткой типа ThMn₁₂, содержащих железо и церий - CeFe₁₀Si₂.

Обзор литературных данных показал отсутствие простого инженерного алгоритма термодинамической оценки необратимых процессов в замкнутой системе, адекватно описывающей известные химические, в том числе, металлургические химические реакции. Такой алгоритм позволили бы прогнозировать возможность образования, в частности, нитридов железа в заданном температурном диапазоне.

Во второй главе описаны исходные материалы, использованные в работе, рассмотрены основные методы образования и исследования фазово-структурного состояния и магнитных свойств полученных сплавов, дано описание экспериментальных установок и

оборудования. Содержащие нитрид материалы на основе Fe получали с использованием следующего электротермического оборудования: экспериментальная вакуумная дуговая печь; лабораторная вакуумная индукционная печь фирма Leybold-Heraeus; вакуумная печь сопротивления ВОж-16-22; опытная установка для получения быстрозакаленных металлических лент методом спиннингования расплава; лабораторной вакуумная закалочная печь; процессы МС реализованы в высокоэнергетической мельнице Активатор 2S. При прессовании применяли лабораторный гидравлический пресс "400 kN", а также экспериментальный пресс для прессования в магнитном поле. Твердость (HRC) определяли на твердомере Galileo durametric.

Основными методами изучения структуры и свойств синтезированных материалов были качественный и количественный рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (СЭМ, ПЭМ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), мессбауэровская спектроскопия (МСС), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК); измерения магнитных свойств были проведены при комнатной температуре на вибрационном магнетометре VSM-250 и гистеризисграфе АМТ-4, а при пониженных температурах (до 2 К) – с помощью комплекса для исследований физических свойства материалов PPMS EverCOOL-II.

В третьей главе представлены результаты исследования микроструктуры, фазово-структурного состояния и магнитных свойств сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$, полученного металлургическими методами в вакууме и в азоте (дуговая и индукционная плавки).

При выплавке некоторых образцов Si вводили в виде Si_3N_4 , а Zr был заменен на Ti или нитриды титана. Часть выплавленных образцов была подвергнута повторному расплавлению и закалке из жидкого состояния на быстро вращающийся медный диск (БЗС) на установке для спиннингования. Ряд образцов спекали в аргоне при температуре 1250 °С в течение 3 ч. В качестве дополнительной термообработки применяли отжиг в аргоне: режимы отжига 1050 °С, 3 ч или 600 °С, 50 ч. Было установлено, что вне зависимости от предыстории получения образцов сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ в них формируются морфологически близкие структуры, характеризующиеся высокой неоднородностью по химическому составу (рисунки 1, 2). Гистерезисные свойства сплавов с церием приведены в таблице 1.

Как видно из представленных данных, использование азотосодержащей среды или содержащих азот компонентов при плавке, а также применение закалки из расплава на быстровращающийся медный барабан приводит к увеличению намагниченности насыщения, по сравнению с намагниченностью исходного сплава $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$. При этом зна-

чения коэрцитивной силы остаются весьма незначительными, что, по-видимому, обусловлено высокой неоднородностью полученных сплавов.

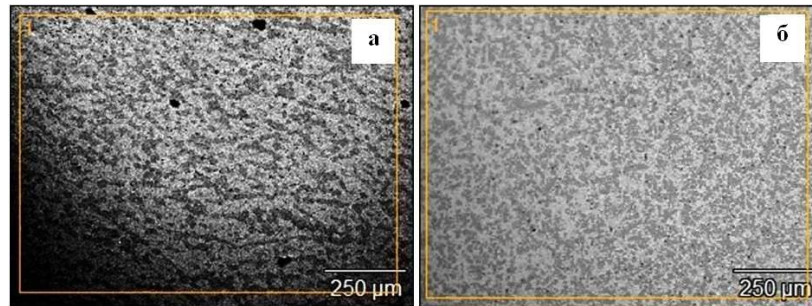


Рисунок 1 – Микроструктура образцов после спекания при температуре 1250 °С в течение 3 ч (а) и при выплавке в дуговой печи (б) после 4-х переплавов

Таблица 1 – Удельная намагниченность насыщения σ_s и коэрцитивная сила H_c сплавов Ce-Fe-Si, приготовленных различными методами. Измерения – на VSM-250.

Материал	Термические операции	σ_s , Ам ² /кг	H_c , кА/м
Ce _{0,6} Zr _{0,4} Fe ₁₀ Si ₂	Плавка в аргоне	115	по данным [7]
	Плавка в аргоне	100	6,3
	Плавка в азоте	130	5,3
	Плавка в аргоне, введение в шихту Si ₃ N ₄	158	3,2
	Плавка в аргоне +БЗС*	131	3,5
	Плавка в азоте, введение в шихту BN	130	2,7
Ce _{0,6} Ti _{0,4} Fe ₁₀ Si ₂	Плавка в аргоне, введение в шихту Si ₃ N ₄	142	12,4
	Плавка в аргоне + БЗС*	138	10,0
	Плавка в аргоне + БЗС*, введение TiN и Si ₃ N ₄	146	12,4

Примечание: *) – закалка из расплава на быстровращающийся Cu-диск.

При спекании и плавке могут протекать необратимые химические реакции. Существующие способы оценки направления пути химической реакции либо не учитывают необратимого характера протекающих превращений, либо не всегда позволяют осуществить аналитическую оценку, так как для нее не хватает экспериментальных данных.

В 3-й главе описан разработанный инженерный алгоритм определения температурного диапазона, в рамках которого возможно протекание необратимых химических реакций в замкнутой системе. Основываясь на введенных Т. де Донде и И.Пригожиным [6]

понятиях о сродстве химической реакции A и степени протекания реакции ξ , а также в соответствии с базовым принципом Ле Шателье – Брауна, нам удалось показать, что условие протекания химической реакции слева – направо выглядит следующим образом ($T_2 > T_1$):

$$\Delta G \cdot R < 0,$$

$$\text{где } R = \left| \left(\frac{1}{\Delta \xi} \right) \right| \cdot K.$$

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

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

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

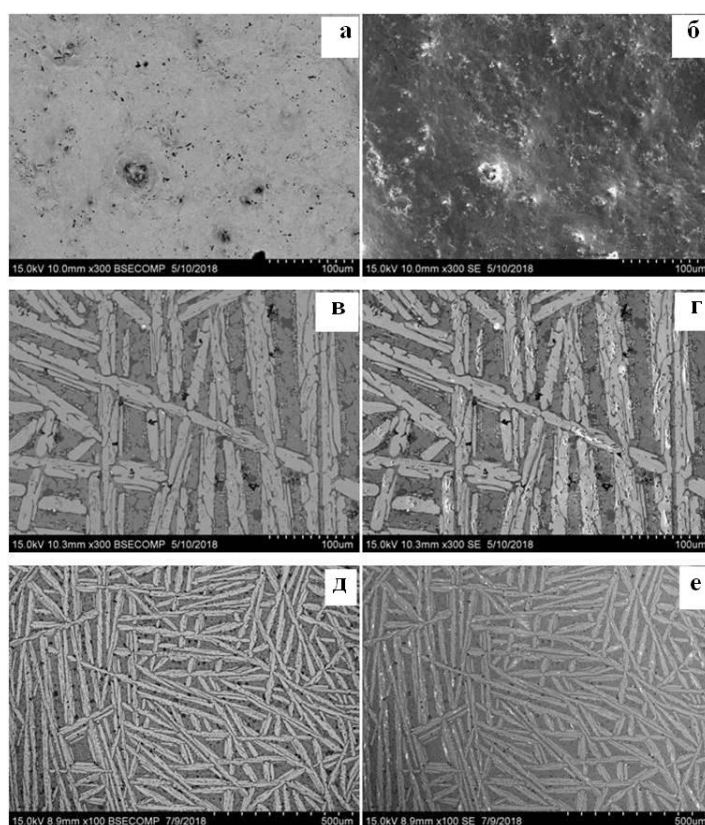


Рисунок 2 – Микроструктура быстрозакаленных образцов $\text{Ce}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ с азотом (сплав получен из шихты, в которой Si был заменен на Si_3N_4) после БЗС (а,б), с последующим отжигом при температуре 1050°C в течение 3 ч (в,г) и с последующим отжигом при температуре 600°C в течение 50 ч (д,е). Микрофотографии получены в обратно-рассеянных (отраженных) электронах (а,в,д) и вторичных электронах (б,г,е)

Термодинамические потенциалы ΔG и ΔH рассчитываются для обратимых химических реакций, v – скорость реакции, $t = t_2 - t_1$ – время протекания реакции; T – температура.

Тогда алгоритм расчета направления пути химической реакции включает написание собственно формулы этой реакции, расчет энтальпии (ΔH) и энергии Гиббса (ΔG) для обратимой реакции, определение знака коэффициентов K и R и оценку произведения $\Delta G \cdot R$. При отрицательном значении произведения реакция идет слева направо. Этот алгоритм позволил адекватно охарактеризовать металлургические и восстановительные про-

цессы, описанные в литературе или полученные в результате экспериментов, приведенных в настоящей работе, и, главное, – определить температурные интервалы, в которых ожидаемое химическое взаимодействие, связанное с получением нитридов железа, термодинамически возможно.

В четвертой главе исследованы структура и магнитные свойства спеченных смесей порошков Fe (ПЖР 3.200.28) с нитридами бора, алюминия и кремния. Полученные образцы после смешивания порошков и их прессования с последующим спеканием или плавкой при температурах 1350 – 1550 °С состоят из двух ферромагнитных частей: спеченного композита (керамика) и металлических фрагментов, закристаллизовавшихся в виде сферических капель на поверхности керамики.

Фотографии микроструктуры металлической части образца Fe+BN 5 % (здесь и далее – массовая доля), полученные методами СЭМ, показаны на рисунке 3 (а-в). В структуре образца присутствует эвтектика, которая мало отличается от аналогичных эвтектик Fe-Fe₃C и Fe-Fe₂B в системах Fe-C и Fe-B. Эвтектика состоит из темных областей с пониженным содержанием железа, обогащенных бором – темные области (маркер на рисунке 3б), – и светлых областей, обогащенных железом и азотом (маркер на рисунке 3в).

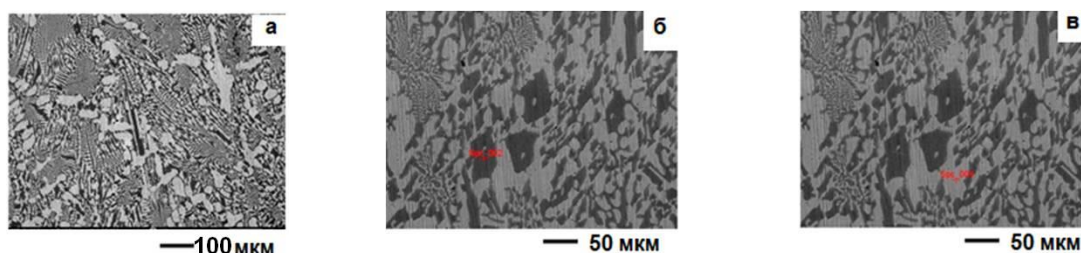


Рисунок 3 – СЭМ изображения металлической части образца ПЖР + BN (5 %) после прессования, нагрева и выдержки в атмосфере азота при 1550 °С 3 ч (а); темные области обогащены бором (б); светлые области обогащены азотом (в)

На рисунке 4 представлены дифрактограммы образцов с 10% BN после двух обработок: 1) спекания в азоте при температуре 1550 °С, 3 ч (а), медленное охлаждение с печью; 2) после спекания, охлаждения с печью до 700 °С, 0,5 ч, закалка в воде, последующий нагрев в азоте до 180 °С, 4 ч и охлаждение с печью (б). Разницы в положении и интенсивности отражений на обеих дифрактограммах обнаружено не было.

Методами ПЭМ удалось показать, что в составе образца Fe+BN (10%) присутствует фаза α'-Fe₁₆N₂, одно из рентгеновских отражений которой (002) обозначено на рисунке 4, как "1". Результаты РСА, измерения магнитных характеристик и данные об изменении

массы смеси Fe–BN после спекания в азоте при температурах 1300 – 1600 °С в течение 1 – 4 ч позволили выбрать оптимальный режим спекания: температура спекания 1550 °С, выдержка 3 ч.

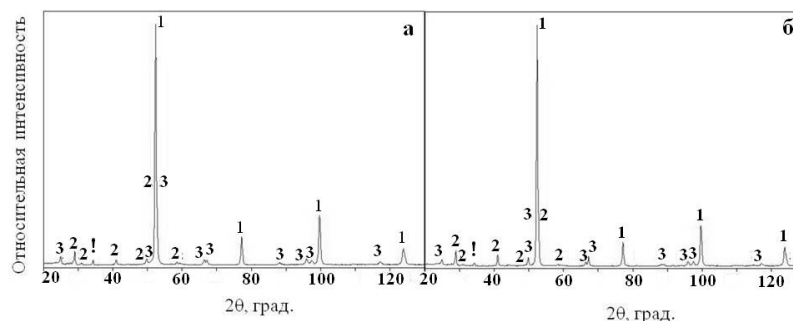


Рисунок 4 – Дифрактограммы образца Fe+BN (10%) после спекания в азоте при температуре 1550 °С, 3 ч – (а); тот же образец после спекания, отжига (700 °С 0,5 ч), закалки в воде и последующего нагрева в азоте (180 °С, 4 ч) – (б). Обозначения отражений от фаз на дифрактограммах: 1 – Fe; 2 – Fe₂B; 3 – Fe₃N; пик при 2θ=35° 16' – от α''-Fe₁₆N₂ – (002).

Исходный порошок ПЖР 3.200.28 имел следующие магнитные характеристики: удельная намагниченность $\sigma_s = 207 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$; коэрцитивная сила $H_c = 3,3 \text{ кА/м}$ (42 Э), то есть, являлся магнитомягким материалом. В исходном состоянии порошки нитридов бора, алюминия и кремния не обладают ферромагнитными свойствами. Для металлической части образцов, полученных плавкой порошков железа с нитридами при температуре 1550 °С, 3 ч, были получены следующие максимальные значения коэрцитивной силы: $H_c = 39,7 \text{ кА/м}$ (0,5 кЭ) для Fe – BN; $H_c = 25,5 \text{ кА/м}$ (0,32 кЭ) для Fe – AlN; и $H_c = 3,2 \text{ кА/м}$ (0,04 кЭ) для Fe – Si₃N₄. Удельная намагниченность насыщения изменяется в диапазоне от 164 до 207 А·м²/кг (после спекания Fe с Si₃N₄ намагниченность 81,3 А·м²/кг).

Спекание или плавка железа с нитридами приводит к упрочнению образца. Если слиток переплавленного железного порошка ПЖР имел твердость по HB < 150, то твердость "металлической части" (Fe – BN) брикетов (без термообработки) достигала HRC = 45 и не зависела от количества нитрида бора в порошковой смеси в исследованном диапазоне составов (от 5 до 33 %).

В пятой главе приведены результаты исследования магнитных характеристик во взаимосвязи со структурно-фазовым состоянием материалов Fe-BN, синтезированных путем механосплавления (МС) с длительностью помола от 1 до 90 ч при массовом отношении компонентов Fe:BN = 0,36 – 15, включая данные после МС и отжига порошка в атмосфере азота, который проводился при температурах 200-900 °С при выдержке от 1 до 50 ч.

На рисунке 5, в качестве примера, приведены результаты РСА образцов после МС, отличающихся соотношением Fe:BN и длительностью МС. На дифрактограммах образцов с Fe:BN = 15, 6 и 4 присутствуют только уширенные линии от α -Fe, в то время как на дифрактограммах образцов с Fe:BN = 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.

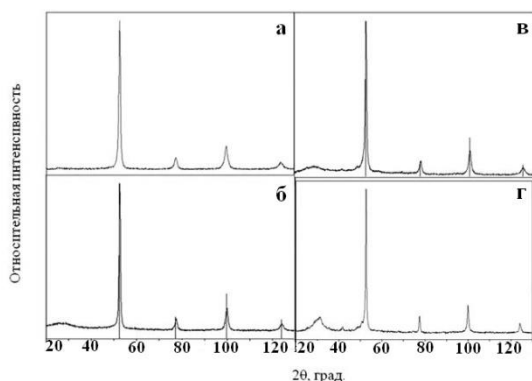


Рисунок 5 – Дифрактограммы образцов после МС: а – образец Fe:BN = 4, длительность МС 7 ч; б – образец Fe:BN=1, длительность МС 30 ч; в – образец Fe:BN=1, длительность МС 60 ч; г – образец Fe:BN = 0,36, длительность МС 7 ч; штрихами указано положение линий α -Fe

Аморфное гало в области малых углов θ на рентгеновских спектрах после МС 30-60 ч образцов Fe:BN $\leq$ 4 свидетельствует о присутствии в их структуре рентгеноаморфной фазы (РАФ). При этом количество РАФ растет с уменьшением отношения Fe:BN, но мало зависит от продолжительности МС. Продолжительность МС оказывает влияние на уширение пиков α -Fe, и, следовательно, на величину ОКР ($\langle D \rangle$) и микронапряжений ($\langle \epsilon \rangle$).

На рисунке 6 приведены зависимости $\langle D \rangle$ и $\langle \epsilon \rangle$ от состава смеси Fe - BN и длительности МС. Период решетки α -Fe после МС в течение 60 ч изменяется от $0,2866 \pm 0,0001$ нм до $0,2872 \pm 0,0001$ нм. Количественный фазовый анализ (без учета РАФ) показал значительное превышение содержания железа по отношению к его загруженному количеству даже при отсутствии гало (рисунок 8 а - доля фазы α -Fe – 100 %). Исходя из условия соблюдения массового баланса, можно предположить, что основное количество В и N содержится в РАФ.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (рисунок 7) не выявила экзотермических максимумов, характерных для превращения аморфная фаза–кристаллическая фаза, типичных для фазового перехода I-го рода. Следовательно, можно предположить, что в состав РАФ входит ультрадисперсная кристаллическая фаза. Согласно СЭМ, порошок Fe:BN = 1 после МС 60 ч (рисунок 8 в) характеризуется присутствием слабо различимых ультрадисперсных частиц Fe (средний размер около 100 нм) на фоне аморфоподобной матричной фазы.

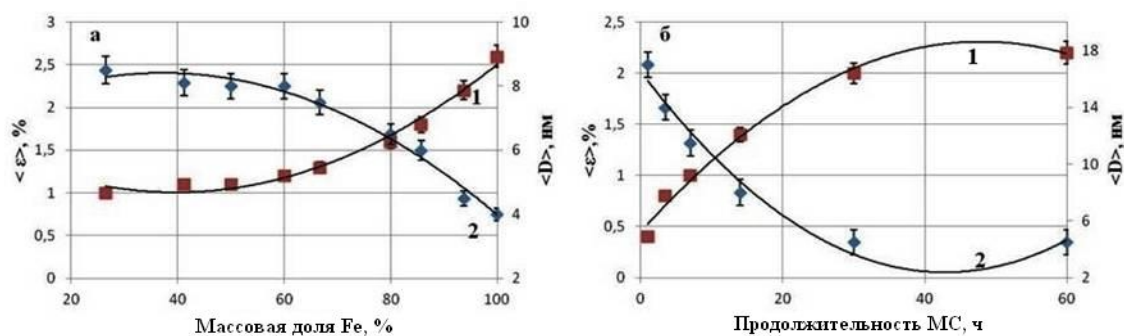


Рисунок 6 – Изменение размера величины $\langle \epsilon \rangle$ ■ (кривые 1) и размера ОКР ◆ (кривые 2) в зависимости от содержания железа в смеси при МС 60 ч (а); для смеси Fe:BN=15 в зависимости от длительности измельчения (б)

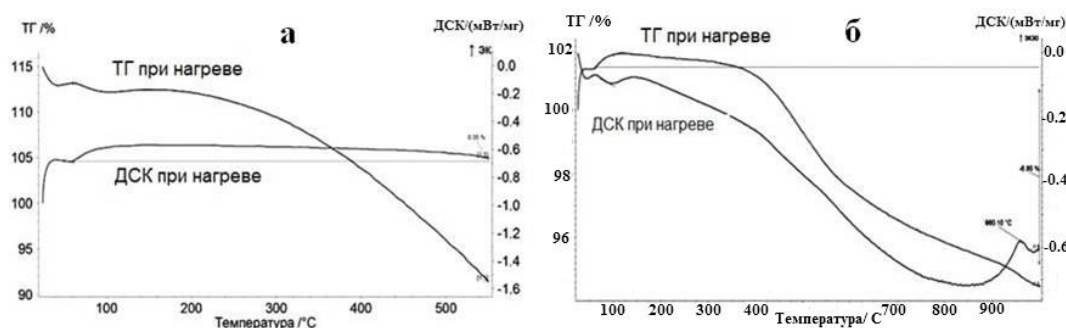


Рисунок 7 – Результаты ТГ и ДСК для образца Fe:BN=1 после МС 30 ч (а) и 60 ч (б)

После отжига при 600 °C порошок Fe:BN = 1 (рисунок 8 г) характеризуется однородной по размеру частиц структурой и становится морфологически похожим на порошок BN после механосплавления (рисунок 8 б).

При извлечении порошков Fe - BN после высокоэнергетического помола из стакана мельницы происходит взаимодействием частиц порошка с кислородом и парами воды, содержащимися в воздухе. Изучение элементного состава образцов после МС с помощью РФЭС показало присутствие в них большого количества кислорода. В таблице 2, на примере порошка Fe:BN = 1 после МС 60 ч, представлены атомные концентрации элементов, полученные в результате обработки обзорных спектров с использованием значений факторов элементной чувствительности.

Концентрация кислорода на поверхности образцов (до нагрева и после отжига при 600 °C превышает 35 ат. доли % как в исходном состоянии, так и после ионного травления, которое использовали для очистки поверхности от адсорбированных примесей. Для сравнения в таблице 2 приведены данные для исходного порошка гексагонального BN, в

котором содержание адсорбированного кислорода даже без очистки не превышает 2 ат. долей %.

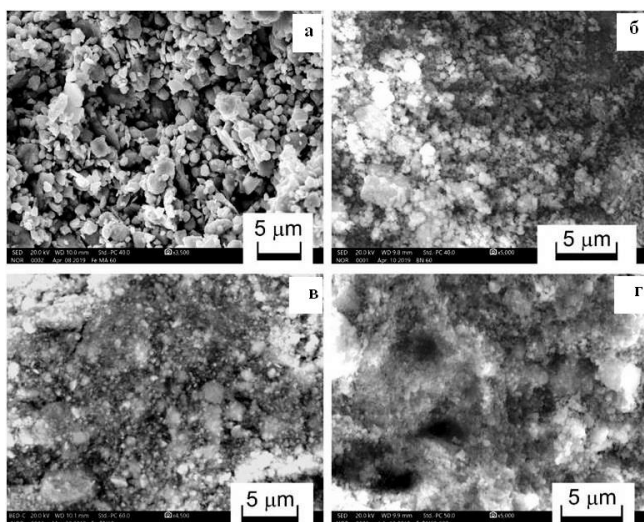


Рисунок 8 – СЭМ-микрофотографии порошков после высокоэнергетического помола длительностью 60 ч: (а) чистого Fe, (б) чистого BN, (в) порошка Fe:BN = 1 после MC 60 ч и (г) порошка Fe:BN = 1 после MC 60 ч и отжига при 600 °C, 2 ч

Таблица 2 – Атомная доля элементов (%) на поверхности образцов MC-порошка Fe:BN = 1 после 60 ч. и исходного порошка гексагонального BN Атомная доля элементов (%) на поверхности образцов Fe:BN = 1 после MC, 60 ч и исходного порошка гексагонального BN

Образец	Состояние поверхности	Концентрации, 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, азот	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 h-BN	Исходная	6,0	45,5	46,5	2,0	-

Анализ спектров высокого разрешения бора (B1s), азота (N1s) и железа (Fe2p) позволил определить химическое состояние элементов и объяснить высокое содержание кислорода в порошках Fe – BN после механосплавления. В MC-порошке Fe:BN = 1 на спектрах B1s, помимо пика (190,5 эВ) от BN, присутствует пик в области 192,2 эВ, который можно отнести к оксиду бора B₂O₃.

Спектр Fe2p₃ от поверхности МС-порошка хорошо описывается мультиплетом, относящимся к метагидроксиду FeO(OH), 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. Следовательно, высокая концентрация кислорода в МС-порошке может быть связана не только с окислением нитрида бора, но также и с окислением железа. 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_{св} = 715 эВ, характерный для оксида Fe₃O₄. Применение мультиплетов для Fe²⁺ (3 пика), Fe³⁺ (4 пика), пика-сателлита Fe²⁺ и пика от Fe⁰, позволяет достаточно точно описать спектр Fe2p₃. Хотя пик Fe⁰ (706,8 эВ) соответствует металлическому железу, для нитрида железа Fe₈N величина E_{св}(Fe2p₃) также равна 706,8 эВ. Следовательно, не исключено образование химических связей Fe-N.

Из данных, приведённых в таблице 2, видно явное превышение концентраций бора и азота над концентрацией железа. Причиной этого может служить неоднородность состава по объёму частиц, ядро которых состоит из железа, а оболочку образуют оксид бора B₂O₃ (или оксинитрид BO_xN_y) и нитрид BN.

Таким образом, анализ результатов РФЭС, полученных на образцах из порошка Fe:BN=1 после МС 60 ч, указывает на то, что в процессе взаимодействия активированного порошка с атмосферным кислородом и парами воды, содержащимися в воздухе (на стадиях извлечения порошка или приготовления образцов для последующих исследований), в структуре, помимо α-Fe и BN, присутствуют B₂O₃, BO_xN_y, FeO(OH).

Изменение намагниченности насыщения σ_s при проведении МС в зависимости от соотношения Fe:BN и продолжительности МС приведено на рисунке 9. Коэрцитивная сила изменяется нелинейно в зависимости от величины отношения Fe:BN и имеет максимальное значение H_c = 32,5 кА/м (410 Э) для образца Fe:BN = 1 после МС, 60 ч.

Отжиг образцов после МС, сопровождающийся диффузионным перераспределением элементов, приводит к изменению фазового состава, структуры и гистерезисных свойств синтезированного материала. В таблице 3 показано влияние отжига после МС, 60 ч на фазовый состав порошков и магнитные свойства образца Fe:BN = 1. Из данных, приведенных в этой таблице, видно, что при отжиге происходят фазовые превращения, связанные с перераспределением бора и азота и формированием новых фаз. Высокие гистерезисные свойства получены при следующих режимах термообработки после МС, 60 ч: отжиг в азоте при 200 °С, 50 ч; при 500 °С, 5 ч, или при 600 °С 2 ч.

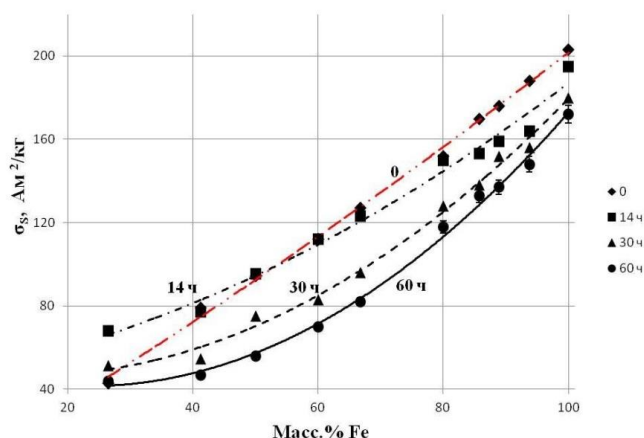


Рисунок 9 – Изменение удельной намагниченности насыщения σ_s в зависимости от содержания железа в смесях Fe-BN и продолжительности МС, ч

Таблица 3 – Влияние отжига образцов Fe:BN = 1 после МС 30 ч и 60 ч на их фазовый состав (%; фазовый состав определен без учета РАФ) и магнитные свойства.

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

Примечание: *) – количественный анализ по Ритвельду провести не удалось

На рисунке 10 приведены петли гистерезиса образца Fe:BN = 1 после МС, 60 ч и последующего отжига в азоте при 600 °С, 2 ч, измеренные при различных температурах в интервале 2 – 295 К. Отжиг привел к дополнительному увеличению всех гистерезисных характеристик: коэрцитивной силы H_c – от 32,5 кА/м (410 Э) до 42 кА/м (525 Э), удельной намагниченности насыщения σ_s – от 40,6 до 65,7 Ам²/кг, удельной остаточной намагниченности σ_r – от 9 до 15 Ам²/кг.

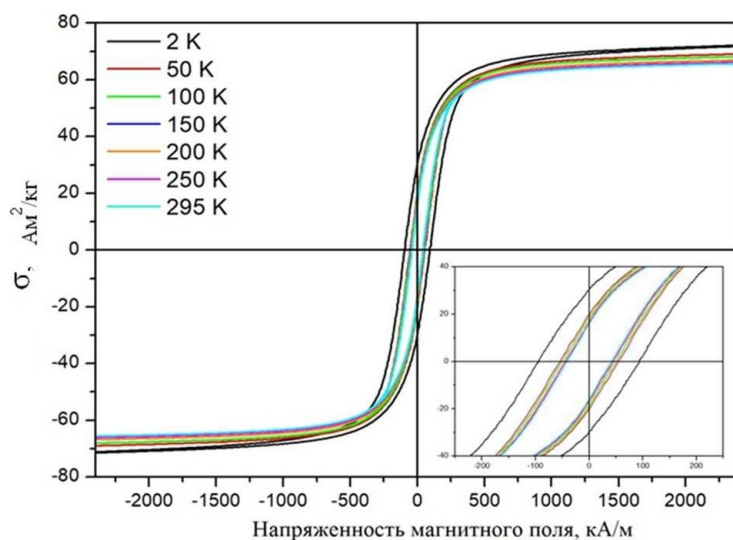


Рисунок 10 – Петли магнитного гистерезиса образца Fe:BN=1 при температурах от 2 до 295 К после МС 60 ч и отжига в азоте при 600 °С, 2 ч

Вид начальных кривых намагничивания, величины отношения намагниченностей $\sigma_r/\sigma_s = 1/2$ и коэрцитивной силы $H_c = 90$ кА/м (1130 Э) при 2 К (рисунок 10), указывают на то, что образец ведет себя как ансамбль однодоменных, невзаимодействующих ферромагнитных частиц с изотропной ориентацией кристаллических осей. Однако, поскольку средний размер частиц после МС (около 100 нм) превышает критический размер однодоменности для железа ($d_{кр} = 20 - 25$ нм [8]), высокая коэрцитивная сила должна быть обусловлена закреплением доменных границ.

Проведенный в работе фазово-структурный анализ позволяет заключить, что магнитное твердение магнитомягкого железа (до помола $H_c = 3,3$ кА/м (41 Э)) в процессе высокоэнергетического помола порошков Fe - BN, включая последующее взаимодействие МС-порошка с атмосферным кислородом и парами воды при его извлечении из стакана шаровой мельницы, связано с двумя факторами. Во-первых, с накоплением неравновесных дефектов структуры (дислокации, вакансии, внутренние напряжения), которые в процессе последующего отжига при температурах 500 - 600 °С релаксируют и их роль существенно снижается. Во-вторых, с формированием на поверхности и в приповерхностном слое частиц железа центров закрепления доменных границ, роль которых играют наночастицы оксидов и нитридов железа, формирующиеся в процессе МС и отжига.

Результаты фазово-структурного анализа МС-порошков Fe-BN позволяют заключить, что основным фактором, определяющим магнитное твердение магнитомягкого железа (до помола $H_c = 3,3$ кА/м (41 Э)) в результате совместного с порошком BN высокоэнергетического помола, включая последующее взаимодействие МС-порошка с атмосферным кислородом и парами воды при его извлечении из стакана шаровой мельницы, являются: 1) неравновесные дефекты структуры (дислокации, вакансии, внутренние напряжения, поверхностные примеси), появляющиеся в процессе МС, 2) изменение фазово-структурного состояния частиц железа, приводящего к формированию на поверхности и в приповерхностном слое частиц железа центров закрепления доменных границ - наночастицы оксидов железа и наночастиц нитридов железа, образующиеся в результате распада пересыщенного твёрдого раствора азота в железе и располагающиеся преимущественно в приповерхностном слое частиц Fe. Неравновесные дефекты структуры в процессе отжига при 600 °С в значительной степени релаксируют, и их роль существенно снижается.

Для компактирования МС-порошков перед отжигом предложено вводить в них порошок сплава Al – Si (12,2 ат. доля % Si), у которого температура плавления составляет 577 °С. Введение порошка этого сплава в количестве 10% позволяет получать изделия заданной формы; 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.

ВЫВОДЫ

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 $Se_{0,6}Zr_{0,4}Fe_{10}Si_2$ 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 силы 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 боридом железа. Установлено влияние режимов спекания и термической обработки на получение в структуре синтезированного материала фазы α' -Fe₁₆N₂. 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 α' -Fe₈N.

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 °C 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 сред-

него размера частиц железа (ориентировочно 100 нм) над критическим размером однодоменности позволяет предположить, 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.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Kim T.K., Takahashi M. New magnetic material having ultrahigh magnetic moment//J. Appl. Phys. Lett., 1972, V.20, №12, P.492 – 494.
2. 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). Darnshtad, 2016, 28.08 – 01.09.2016 (013-1430) P. 234 – 240.
3. 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.
4. 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 et al.// Journal of alloys and compounds, 2004, V.384, P. 268 – 273.
5. Preparation of an α'' – Fe₁₆N₂ magnet via a ball milling and shock compaction approach/ Y. Jiang, J. Liu, P.K. Suri et al.//J. Advantage engineering materials, 2016, V.18, №6, P. 1009 1016.
6. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. 1966. - Новосибирск: Наука., 512 с.
7. Gabay A.M., Hadjipanayis G.C. Development of ThMn₁₂ – type compounds for permanent magnets//Rare-Earth and future permanent magnets and their application (REMP 2016). Darnshtad, 2016, 28.08 – 01.09.2016 (04-1530) P. 84 – 91.
8. Кондорский, Е. И. Микромагнетизм и перемагничивание квазиоднодоменных частиц // Известия АН СССР, сер. физическая. 1978,Т.42, № 8, С. 1638 – 1645.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОТРАЖЕНО В РАБОТАХ:

Публикации в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ и в международных базы цитирования Scopus и Web of Science

1. Минкова И.О., Менушенков В.П., Савченко Е.С., Железный М.В. Влияние азотирования на магнитные свойства железа//МитОМ, 2018, №8, С.52 – 56 (англ. версия: Minkova I.O., Menushenkov V.P., Savchenko E.S., Zheleznyi M.V. Effect of bulk nitriding on magnetic properties of iron, Met. Sci. Heat Treat. 2018, iss. 60, P.539– 543).
2. Minkova I.O., Menushenkov V.P., Savchenko A.G., Minkov O.B. Formation of iron borides and iron nitrides in interaction of iron powder with boron nitride powder // Mater. Res. Innovat. 2019. V. 23. № 7. P. 422- 426.
3. Минков О.Б., Минкова И.О., Тарасов В.П., Чукина Е.В. Аллюминотермическое восстановление кальция из его оксида с применением термической добавки//Цветные металлы, 2019, №7, С.67-71.
4. Menushenkov V.P., Minkova I.O., Savchenko A.G. Magnetic Properties and Structure of Materials Obtained from Solid-State Reaction Process between Iron and Boron Nitride Induced by Mechanical Milling// The Physics of Metals and Metallography, 2019, V.120, №13, P.1337-1340.
5. Менушенков В.П., Минкова И.О., Дорофиевич И.В., Щетинин И.В. Жуков Д.Г., Пархоменко Ю.Н., Скрылева Е.А., Савченко А.Г. Влияние высокоэнергетического помола на фазово-структурное состояние и магнитные свойства смеси порошков железа и нитрида бора//Известия РАН. Серия физическая, 2020, Т.84, №7, С.1057-1064 (англ. версия: Menushenkov V.P., Minkova I.O., Dorofievich I.V., Shchetinin I.V., Zhukov D.G., Parhomenko Yu.N., Skryleva E.A., Savchenko A.G. Effect of high-energy ball milting on the structural phase state and magnetic properties of boron nitride and iron powder mixture, Bull. of the Russian Acad. of Sci.:Physics, 2020, V.84, №7, p.p. 871-878).

Патент РФ №2665658 МПК C21C7/00, C21D10/00, C21D1/78, C22C33/00 Способ легирования железа азотом / Комков Н.Т, Менушенков В.П., Минкова И.О., Минков О.Б., Савченко А.Г. опубл.: 03.09.2018 бюл.№25.

Труды и тезисы конференций

1. Минкова И.О., Менушенков В.П., Железный М.В. Объемное азотирование – метод повышения магнитных прочностных характеристик железа // Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ", 2017, С. 410 – 412.
2. Минкова И.О., Менушенков В.П., Савченко Е.С., Железный М.В. Влияние объемного азотирования на магнитные свойства железа и магнитотвердого сплава $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ // XXI Международная конференция по постоянным магнитам (МКПМ-2017) 18-22 сентября 2017 г., г. Суздаль / Сборник материалов , 2017 г., 212 с. С. 86-87.

3. Menushenkov V., Minkova I., Savchenko A., Minkov O. Microstructure and Properties Investigations of Alloy Prepared by Aging of Fe-Based Alloy Powders Mixed with Nitride Powders (BN, Si_3N_4 , AlN) //27-th International Conference on Metallurgy and Materials. ABSTRACTS May 23-rd – 25-th 2018, Brno, Czech Republic, EU. P. 163.

4. Минкова И.О., Менушенков В.П. Свойства порошка железа, спеченного с нитридом бора//VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" 1- 5 октября 2018 г. Суздаль //Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2018, С.40 – 41.

5. Минкова И.О., Менушенков В.П. Влияние азотирования на структуру и магнитные свойства сплавов $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2$ и $\text{TiFe}_{10}\text{Si}_2$ //V международная научно – практическая конференция "Вопросы современных технических наук: свежий взгляд и новые решения". //Сборник научных трудов конференции. С. 32 – 36.

6. Минкова И.О., Менушенков В.П., Савченко А.Г. Получение высококоэрцитивного материала на основе железа методом механоактивации //XXII-th International Conference on permanent magnets September 23 – 27, 2019 Suzdal, Russia. С. 102 – 103.

7. Menushenkov V.P., Minkova I.O., Savchenko A.G. Phase composition and morphology of the powders synthesized from boron nitride and iron by mechanical alloying //VII Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism", Sept. 08-13, 2019, Ekaterinburg, Russia. V. II, P. 182 -183.