

На правах рукописи

НГУЕН ВАН ЗЫОНГ

**Структура и магнитные свойства нитрида соединения
 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, полученного газобарическим методом**

Специальность 05.02.01 – материаловедение (металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2006

Работа выполнена в Московском государственном институте стали и сплавов (технологический университет).

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, профессор

А.С. Лилеев

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник

И.С. Терешина

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник

Н.Н.Конеv

Ведущее предприятие

Федеральное государственное унитарное предприятие «Спецмагнит»
(г. Москва)

Защита состоится 15 июня 2006 г. в 15³⁰ на заседании Диссертационного Совета Д212.132.03 при Московском государственном институте стали и сплавов (технологический университет) по адресу: 110949, Москва, Ленинский проспект, 4, ауд. 607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного института стали и сплавов (технологический университет).

Автореферат разосланмая 2006г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д212.132.03

доктор физико-математических наук,
профессор

Я.М.Муковский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время внимание исследователей, изучающих новые материалы для постоянных магнитов, привлекают нитриды соединений редкоземельных элементов с 3d-переходными металлами. Одним из наиболее перспективных является нитрид $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, который по сравнению с традиционным соединением $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеет более высокие магнитные свойства: высокая температура Кюри и поле анизотропии при почти одинаковой намагниченности насыщения.

Основная трудность при использовании стандартных методов азотирования порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ – низкая диффузионная подвижность азота в решетке этого соединения и, следовательно, низкая производительность (получение нитридов при температуре $400\div 500^\circ\text{C}$ занимает десятки часов). Кроме того, имеет место температурная нестабильность процесса азотирования из-за разложения нитрида на SmN и $\alpha\text{-Fe}$, что повышает содержание магнитомягких фаз в конечном продукте и ухудшает магнитные свойства. Поэтому разработка более прогрессивного метода азотирования соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ – актуальная проблема в исследовании и изготовлении магнитов на основе нитрида соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Актуальность работы обусловлена также ростом роли материалов для постоянных магнитов в электронике и микроэлектронике. Примерами могут служить различного рода датчики перемещения углов и расхода, вентильные микродвигатели, магнитные ловушки и спин-вентильные магнитные системы.

Цели и задачи исследования

Целью настоящего исследования является изучение структуры и магнитных свойств нитридов $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, полученных с использованием метода газобарического азотирования, выяснение роли высоких давлений в процессе азотирования и также оценка возможности применения газобарического

азотирования в качестве метода изготовления порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ для высококачественных постоянных магнитов.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить возможность получения нитрида соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ перспективным металлургическим методом, каким является газобарическое азотирование.

2. Исследовать структуру и магнитные свойства фаз внедрения при различных режимах газобарического азотирования.

3. Установить механизм формирования структуры нитридов $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при газобарическом азотировании и выяснить влияния высокого давления на механизмы диффузии атомов азота.

4. Определить механизм перемагничивания полученного порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ и исследовать возможности изготовления из него постоянных магнитов.

Научная новизна

- Проведенные в работе исследования механизмов внедрения азота в кристаллическую решетку соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ впервые позволили установить, что высокое давление активизирует участие в процессе диффузии относительно малых по размеру и обычно недоступных при низких давлениях тетраэдрических пор.

- Показано, что высокое давление существенно повышает скорость азотирования так, что уже на начальных стадиях азотирования образование твердого раствора $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x < 1$) охватывает весь объем материала.

- Обнаружено, что при определенных режимах газобарического азотирования, полученные порошки имеют две температуры Кюри, обусловленные сосуществованием двух твердых растворов азота на основе соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

- Установлен резкий скачок концентрации азота на границе между двумя твердыми растворами, когда содержание азота в диффузионной зоне достигает критического значения и твердый раствор $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ превращается в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ ($\delta=0,2-0,4$).

- Определен механизм процесса перемагничивания полученного порошка и объяснена причина роста коэрцитивной силы при дополнительном измельчении появлением частиц размером, меньшим критического размера однодоменности.

Практическая значимость работы определяется тем, что в ней впервые систематически исследованы особенности газобарического метода при получении порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ для постоянных магнитов с улучшенными магнитными характеристиками. По результатам диссертации рекомендован режим получения порошка, содержащего более 90% высокоазотистой фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ при низком содержании α -Fe (менее 10%) с высоким значением коэрцитивной силы (до 540кА/м).

Результаты работы рекомендованы к использованию при производстве постоянных магнитов в ГУП «Спецмагнит» и НПО ООО «ЭМКО» г. Москвы.

Положения, выносимые на защиту:

- Идентификация структур двух твердых растворов с различными содержаниями азота, которые имеют две температуры Кюри на кривой термомагнитного анализа и две системы отражений на дифрактограмме.

- Особенности механизма диффузии атомов азота при газобарическом азотировании, заключающиеся в высокой скорости азотирования с участием тетраэдрических пор и анизотропном расширении элементарной ячейки $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при малом содержании азота.

- Закономерности изменения магнитных свойств при азотировании и

измельчении соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ до критического размера однодоменности.

- Оценка возможности применения газобарического метода азотирования для получения постоянных магнитов с высокими эксплуатационными характеристиками из полученных порошков высокоазотистого нитрида $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Публикации и апробация работы

Материалы диссертации были доложены на международных конференциях:

XV международная конференция по постоянным магнитам, Суздаль, 19-22, Сентябрь, 2005; Россия.

II France –Russian Seminar “New achievements in materials Science”, MISA, Moscow, 10-12, November, 2005; Russia.

XX Международная школа - семинар "Новые магнитные материалы микроэлектроники" (НМММ), МГУ, Москва, Россия, 12-16 июня 2006 г.

По результатам диссертации опубликовано 3 статьи.

Структура работы

Диссертационная работа изложена на 110 страницах машинописного текста, иллюстрирована 42 рисунками и 11 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 113 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность теоретических и экспериментальных исследований по структуре и магнитным свойствам нитрида соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, полученного газобарическим методом; сформулированы цель и задачи работы, дана оценка научной новизны и практической значимости полученных результатов.

В первой главе представлен анализ имеющейся научной литературы по нитридам соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ и соединений R_2Fe_{17} . Большое внимание уделено методам получения нитридов соединения и их структурам после азотирования.

Показано, что введение атомов азота в структуру R_2Fe_{17} (R =редкоземельный элемент) приводит к расширению элементарной ячейки и образованию гибридизации между электронными орбитами некоторых позиций атомов железа и ближайшими к ним атомов азота. В результате изменяется обменное взаимодействие Fe-Fe и локальная симметрия в расположении атомов железа вокруг атома R. Макроскопический эффект азотирования $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ проявляется в повышении температуры Кюри и смене типа кристаллической анизотропии от плоской анизотропии к одноосной с направлением оси легкого намагничивания вдоль ребра призмы гексагональной кристаллической структуры.

Проведен анализ традиционных методов азотирования, используемых при синтезе нитрида соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ для постоянных магнитов. Однако отдать предпочтение одному из них не представляется возможным из-за низкого коэффициента диффузии азота в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ и термического разложения нитрида в процессе азотирования. Исходя из предположения, что давление может повышать скорость азотирования, наиболее перспективным представляется газобарическое азотирование при высоких давлениях.

Более того, структура нитрида зависит от условий азотирования. Существуют разные, даже противоречивые модели формирования структуры нитрида и диффузии азота в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Из анализа литературы видно, что в зависимости от условий азотирования атомы азота могут входить кроме октаэдрических пор в тетраэдрические поры структуры типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$. С участием тетраэдрических пор процесс диффузии азота в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ приобретает необычные черты, что приводит к своеобразной структуре нитрида. Поэтому при использовании газобарического азотирования можно ожидать получение

новых отличительных структур нитрида $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

На основе анализе литературы обосновываются актуальность проблемы и постановка задач диссертационной работы.

Во второй главе описана методика получения образцов и техника эксперимента по исследованию структуры и магнитных свойств.

Объектом исследования в данной работе являются порошки нитрида соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, полученные при разных режимах газобарического азотирования.

Материал для азотирования был изготовлен на опытном заводе ФГУП ГИРЕДМЕТа. Исходный сплав $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ выплавляли из металлического самария (99,5 %) и технического железа (99,9 %) в индукционной печи в атмосфере аргона при 1300°C . Материал подвергали гомогенизирующему отжигу в вакуумной печи при 1100°C в течение 50 ч и затем измельчали до частиц размером 20 – 40 мкм.

Порошки азотировали в течение $\tau = 10 - 60$ мин. в установке газобарического легирования, разработанной в ЦНИИЧЕРМЕТе, при температуре до 460°C и давлении в интервале от 40 до 60 МПа.

Дифрактограммы порошковых образцов снимали на рентгеновском аппарате ДРОН-3 с монохроматизированным излучением $\text{CoK}\alpha$. При проведении количественного фазового анализа методом Ривельда использовали банк данных PHAN и программу PHAN%, составленные на кафедре физического материаловедения МИСиС. При многократной съемке по разным режимам погрешность в определении доли фаз была не более 5%, а ошибка в определении периодов решетки не превышала 0,001 нм для параметра «a» (Δa) и 0,0015 нм для параметра «c» (Δc).

Образцы в форме шарика для термомагнитного анализа были приготовлены при смешении порошка и термостойкого клея. При измерении образцы нагревались от комнатной температуры до 500°C в поле 800 кА/м.

Гистерезисные свойства порошков измерены на вибромагнитометре УКЭ МГП-24 в полях до 1600кА/м на кафедре физического материаловедения МИСиС.

В третьей главе проведен сравнительный анализ структуры порошков при азотировании $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ газобарическим методом.

Фазовый состав и периоды решетки полученных порошков после газобарического азотирования были определены с помощью рентгеноструктурного и термомагнитного анализов.

На дифракционной картине образцов с низким содержанием нитрида (рис. 1(а)) различаются две системы отражений, соответствующих двум твердым растворам азота в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. На их кривой термомагнитного анализа (рис. 1 (б)) видна только одна температура Кюри, которая находится в интервале $280\div 300^\circ\text{C}$.

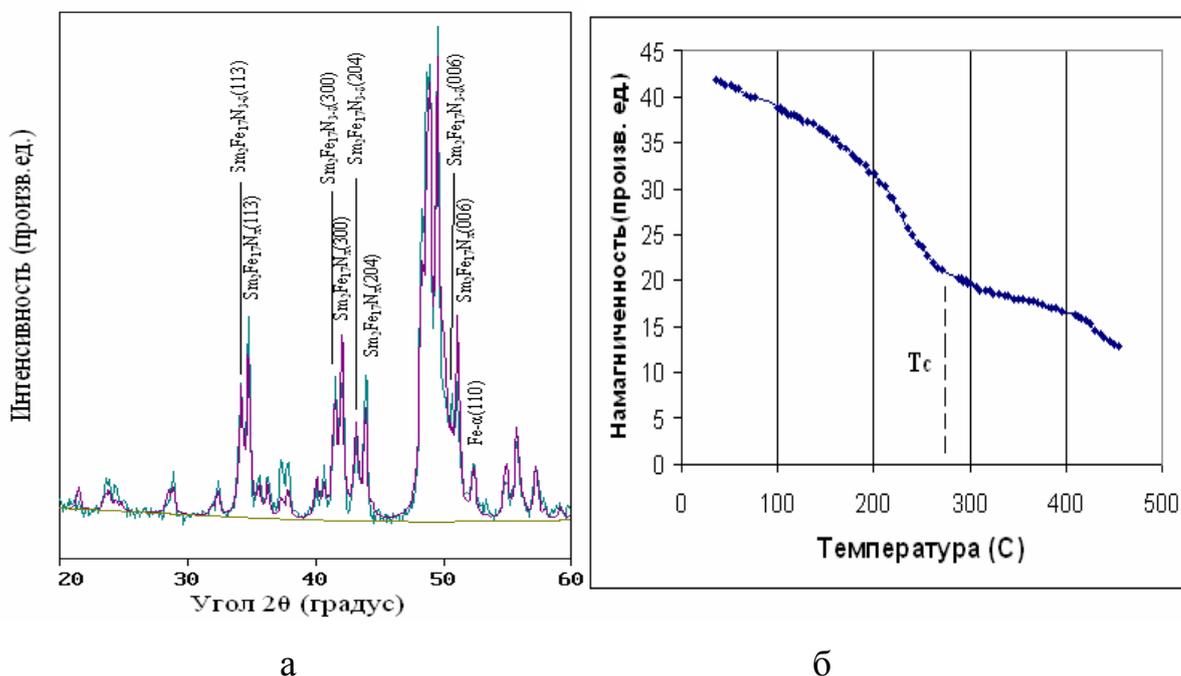
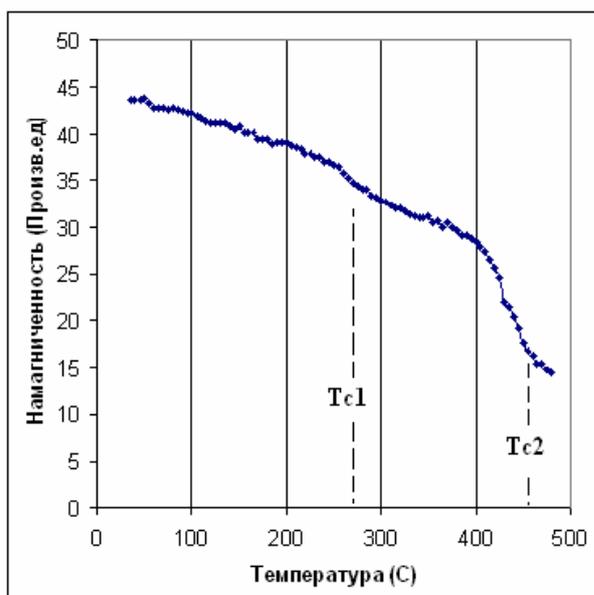
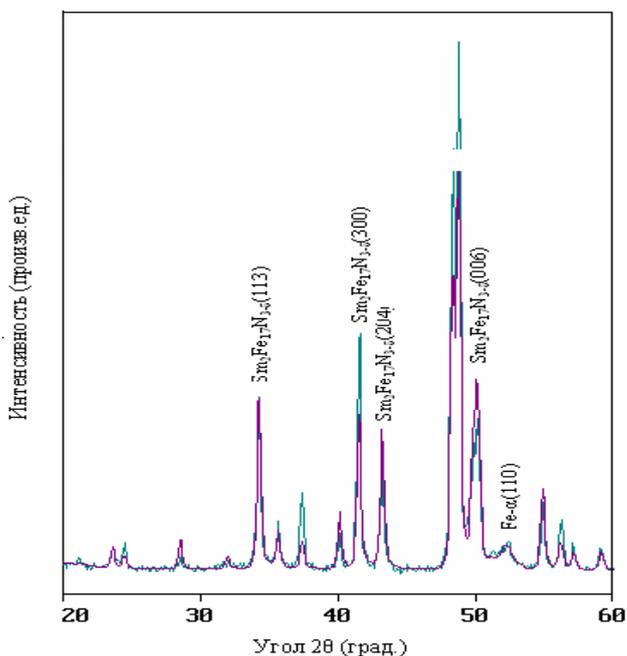


Рис. 1. Дифракционная картина (а) и кривая термомагнитного анализа (б) образца, азотированного в 400°C и 60 МПа в 1 час.

На дифракционной картине образца с высоким содержанием нитрида (рис. 2(а)) кроме линий спектра α - Fe наблюдали линии только одного твердого раствора азота в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Однако, на кривой термомагнитного

анализа этого образца (рис. 2(б)) обнаружили две температуры Кюри: одна около 470 °С и другая в интервале 280÷300 °С.



а

б

Рис. 2. Дифракционная картина (а) и кривая термомагнитного анализа (б) образца, азотированного в 460 °С и 50 МПа в 1 час.

На основании зависимости периодов решетки и температуры Кюри нитрида от содержания азота, опубликованных в работе Brennam S. и др., определили содержание азота в полученных твердых растворах. Получено,

что высокая температура Кюри около $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ принадлежит твердому раствору $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ ($\delta=0,2\div 0,4$) с периодами решетки ($a=8,72\div 8,74\text{ \AA}$, $c=12,66\div 12,68\text{ \AA}$). А низкая температура Кюри в интервале $280\div 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ – температура Кюри твердого раствора $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ с содержанием примерно 1 атома азота на одну формульную единицу и с периодами решетки ($a=8,62\div 8,64\text{ \AA}$, $c=12,44\div 12,45\text{ \AA}$).

Из результатов исследования рентгеновского и термомагнитного анализов можно сделать следующее заключение, что порошки после азотирования могут иметь структуру двух твердых растворов. Внешний насыщенный слой представляет собой твердый раствор $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ ($\delta=0,2\div 0,4$) и внутренний диффузионный слой – твердый раствор $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x\leq 1$). Следует отметить, что на кривых термомагнитного анализа всех образцов (в том числе образца, азотированного короткое время, и образца, азотированного при низкой температуре) не наблюдали следов чистой фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Это указывает на то, что во всех образцах благодаря высокому давлению твердый раствор $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ образуется очень быстро и на начальной стадии азотирования охватывает весь объем, полностью заменяя чистую фазу $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

В качестве примера на рис. 3 приведена кривая термомагнитного анализа для образца, азотированного при температуре $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, которая значительно ниже необходимой температуры для азотирования ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$).

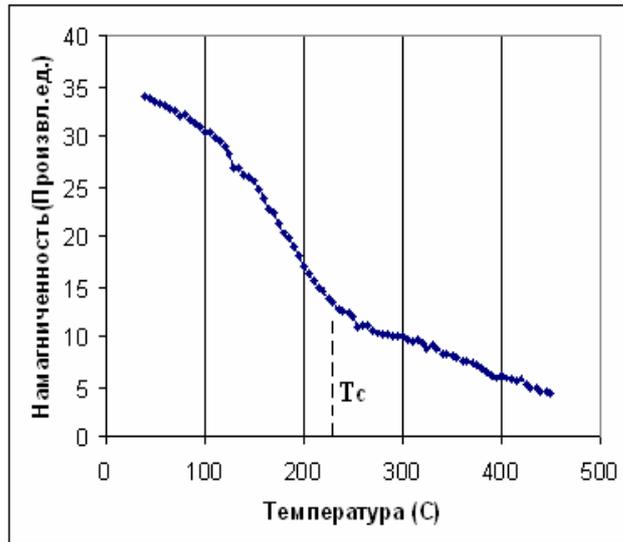


Рис. 3 Кривая термомагнитного анализа

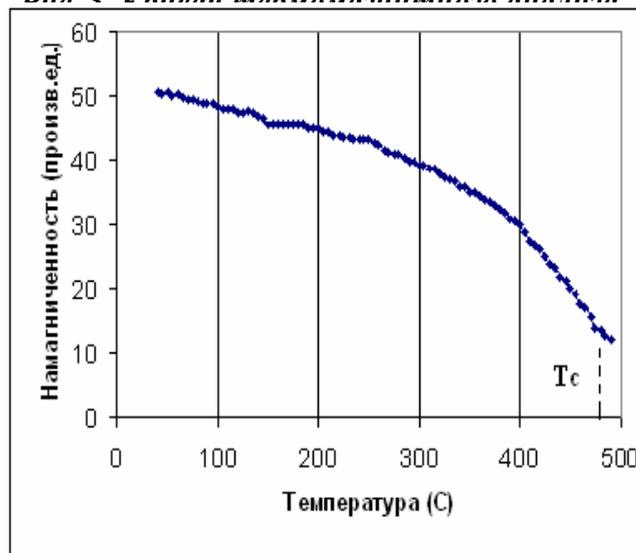


Рис. 4. Кривая термомагнитного анализа образца, в $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 60 МПа в 1 час

В результате исследования найден полностью азотированный образец. На его дифракционной картине и кривой термомагнитного анализа (рис. 4) кроме $\alpha\text{-Fe}$ наблюдается только твердый раствор $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$. Этот образец был полностью азотирован всего за 1 час, при этом количество $\alpha\text{-Fe}$ ниже 10%.

Поэтому можно этот режим рекомендовать в качестве метода для изготовления порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ с высоким содержанием азота, позволяющим получить большие величины намагниченности насыщения и константы одноосной анизотропии.

Обращает на себя внимание результат рентгеновского анализа: по сравнению с чистой фазой $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ($a = 8,56\text{ \AA}$ и $c = 12,44\text{ \AA}$) твердый раствор $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($a = 8,64\text{ \AA}$ и $c = 12,44\text{ \AA}$) имеет при одинаковом параметре «с» существенно увеличенный параметр «а». Это означает, что при введении азота в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ элементарная ячейка сначала расширяется в базисной плоскости, а её размер по оси «с» практически неизменен.

Для объяснения данного явления рассмотрим геометрию пор в кристаллической структуре $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ и ее изменение при введении в нее атомов азота (рис. 5).

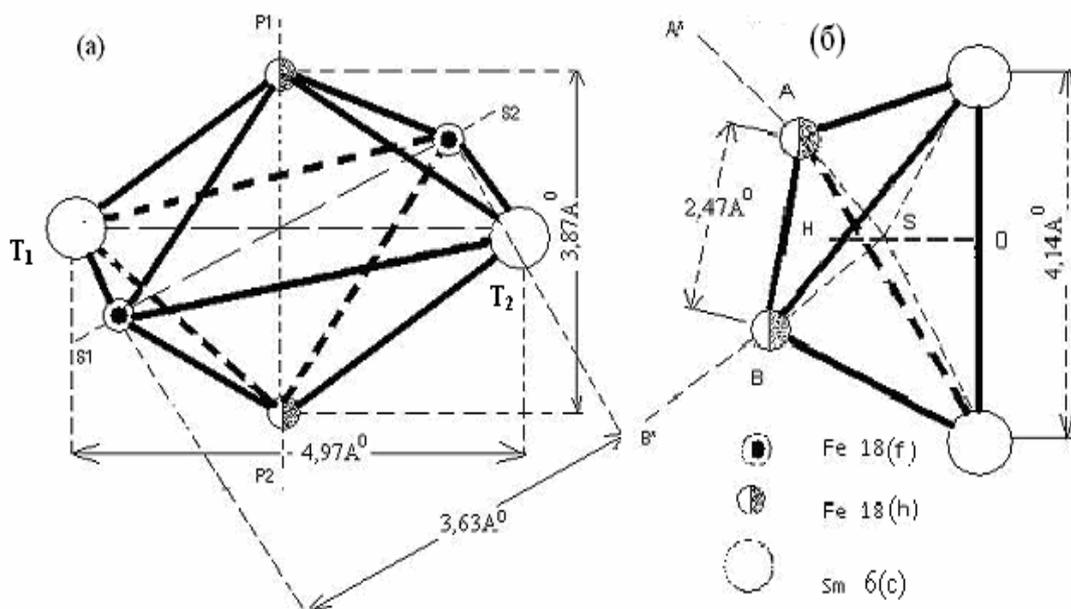


Рис. 5. Октаэдрическая (а) и тетраэдрическая (б) поры в решетке $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Расчеты показали, что при внедрении азота в 9(е)-октаэдрическую пору, два атома Fe 18(h) смещаются вдоль оси «с» до точек P_1 и P_2 , и два атома Fe 18(f) смещаются в базисной плоскости «а» до точек S_1 и S_2 (рис. 5(а)). В результате внедрения атома азота в 9(е)-октаэдрическую пору, ячейка расширяется и по оси «с», и в базисной плоскости.

При внедрении атома азота в 18(г)-тетраэдрическую пору два атома Fe 18(h) смещаются по направлениям SA и SB до точек A^* и B^* , соответственно (рис. 5(б)). Центр атома азота перемещается из геометрического центра тетраэдрической поры (точка S) в новую позицию (точка H) при фиксированных позициях двух атомов Sm 6(c). Следовательно, при внедрении атома азота в 18(г)-тетраэдрическую пору элементарная ячейка расширяется только в базисной плоскости, а ее размер по оси «с» не меняется.

Из вышесказанного сделано предположение, что в твердом растворе $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ большинство атомов азота размещаются в 18(g)-тетраэдрических порах.

Размещение азота в 18(g)-тетраэдрических порах обосновано, если принять во внимание изменение скорости формирования нитрида $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ при использовании высокого давления. Известно, что при традиционном азотировании $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ в атмосфере азота (равновесном азотировании) азот только входит в октаэдрические поры структуры, поэтому диффузия азота медленна из-за неблагоприятной взаиморасположения этих пор: они между собой не имеют ни общей плоскости, ни общего ребра. При неравновесном азотировании, например, азотировании в аммиаке, в смеси аммиака и азота, скорость азотирования повышается благодаря новым путям диффузии через тетраэдрические поры. В данной работе быстрое образование $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ при азотировании, даже при низкой температуре, и получение полностью азотированного порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ в течение 1 часа свидетельствуют о необыкновенно высокой скорости диффузии при использовании высокого давления, по сравнению с 50 часами при традиционном нитрировании.

При анализе путей диффузии с участием тетраэдрических пор была предложена модель формирования структуры нитрида при азотировании газобарическим методом. Согласно этой модели, под высоким давлением атомы азота входят кроме октаэдрических в тетраэдрические поры структуры $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Следовательно, диффузия азота в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ осуществляется не только через октаэдрические, но и через тетраэдрические поры. В результате очень быстро образуется твердый раствор $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, в котором большинство атомов азота находится в тетраэдрических порах за счет доминирующей между ними диффузии. Когда содержание азота в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ достигает критического значения, этот раствор превращается в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ путем перехода азота из тетраэдрических в октаэдрические поры. Твердый раствор $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ стабильнее, чем $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, так как в его структуре атомы азота

занимают в основном октаэдрические поры структуры типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$.

Для проверки предположения о существовании твердого раствора с преимущественным расположением азота в 18(g)-тетраэдрических порах был проведен термомагнитный анализ при повторенном нагреве. Образцы после термомагнитного анализа охлаждали с печью установки до комнатной температуры, и затем измерение повторяли при том же режиме, нагревая в магнитном поле.

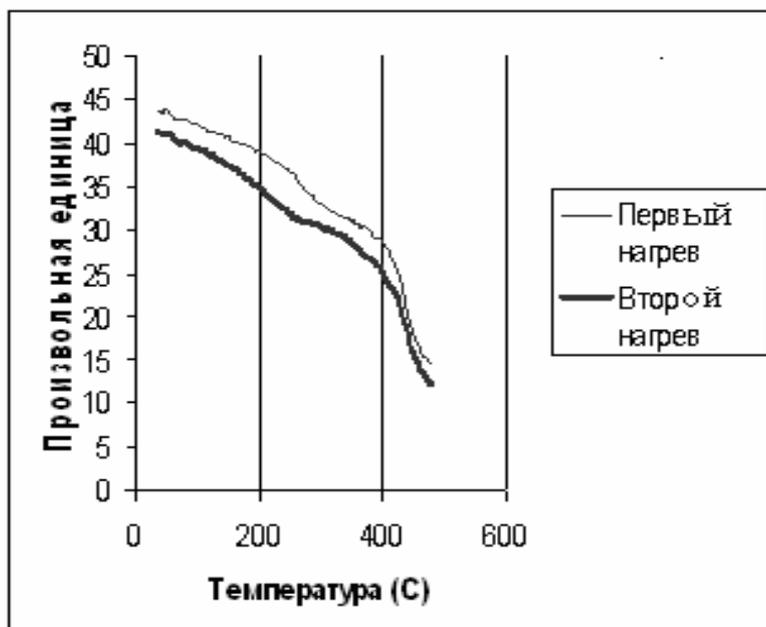


Рис. 6. Кривые термомагнитного анализа частичного азотированного образца при повторном нагреве.

Как видно из рис. 6, кривая при повторенном нагреве находится ниже кривой первого

термомагнитного анализа. Разница между двумя кривыми существенна в области температуры, соответствующей переходу твердого раствора $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ в парамагнитное состояние. Такую разницу можно объяснить переходом атомов азота из 18(g)-тетраэдрических пор в 9(e)-октаэдрические поры при охлаждении после первого нагрева.

Для образца, содержащего только фазу $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$, не наблюдали разницу между двумя кривыми, так как в его структуре кроме α -Fe присутствует только один твердый раствор $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$, где атомы азота занимают в основном 9(e)-октаэдрические поры. Поэтому при охлаждении этого образца отсутствуют переходы атомов азота из 18(g)-тетраэдрических в 9(e)-октаэдрические поры.

В четвертой главе представлены результаты исследования магнитных

свойств и процессов перемагничивания порошка нитрида $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$, полученного газобарическим методом

В работе исследовали магнитные свойства полученного порошка и возможность изготовления из него постоянных магнитов. В качестве объекта выбрали полностью азотированный порошок $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$, полученный при газобарическом азотировании $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при температуре 450°C и давлении 40 МПа и в течение 1 часа. Согласно результатам рентгеноструктурного и термомагнитного анализов этот порошок состоит из фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ (более 90%) и небольшого количества α -Fe (меньше 10%).

За намагниченность насыщения фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ принимали значение намагниченности текстурованного анизотропного образца с низкой долей $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ в связующем веществе (16% по весу), измеренную в магнитном поле напряженностью 2000 кА/м и равную $\sigma_s = 150 \text{ Ам}^2/\text{кг}$. Образец, приготовленный при таком условии, имеет очень высокую степень текстуры, так как частицы располагаются далеко друг от друга, и могут свободно поворачиваться в магнитном поле. Кроме того, при таких концентрациях магнитной фазы можно пренебречь магнитостатическим взаимодействием между частицами порошка.

Измерение поля анизотропии на порошковых образцах - тонкое измерение, которое требует использование большого внешнего поля, особенно для случая высокоанизотропных сплавов. Поэтому для определения поля анизотропии и для выяснения причин влияния дополнительного измельчения на величину коэрцитивной силы использовали комбинацию измерений в магнитных полях напряженностью до 1600кА/м и результатов моделирования процесса перемагничивания в магнитотвердых материалах.

Для моделирования процесса перемагничивания в полученных порошках развили компьютерную программу с использованием феноменологической модели процессов перемагничивания постоянных магнитов, разработанную на кафедре физического материаловедения МИСиС. При моделировании

предполагали, что процесс перемагничивания порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ связан с трудностью зарождения обратных доменов с типом петли гистерезиса, изображенного на рис. 7. Обоснованность предположения была доказана адекватностью расчетных и экспериментальных кривых.

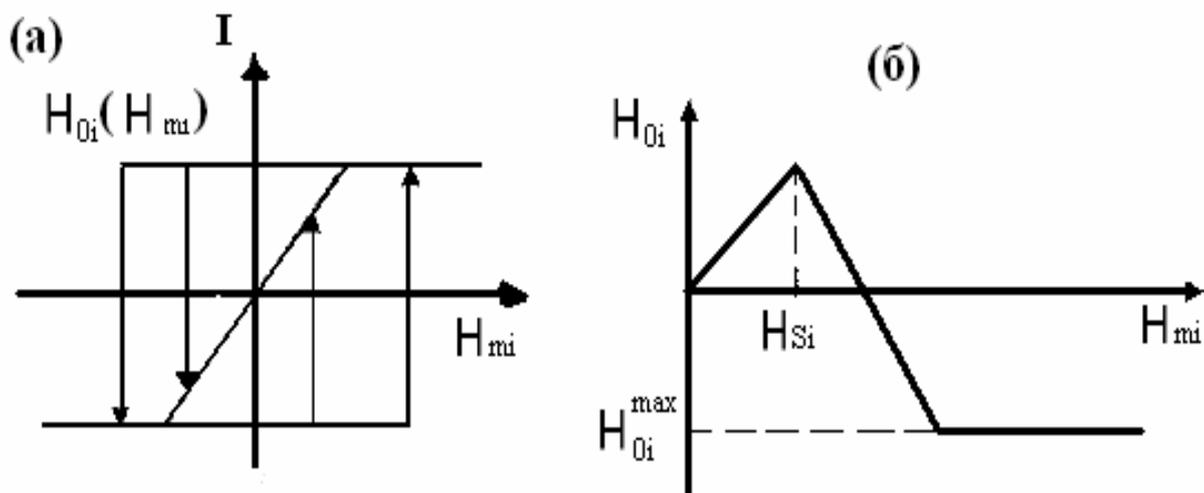


Рис. 7. Петли гистерезиса при разных полях намагничивания (а) и зависимость величины поля скачка от намагничивающего поля (б) для микрообъема i .

При моделировании процесса намагничивания и размагничивания изотропного образца при низких полях (до 1600 кА/м) построили ансамбль, имитирующий данный образец. Для того чтобы имитировать процесс определения поля анизотропии, построили соответствующий анизотропный ансамбль со стандартным распределением по углу θ (центр 0° и дисперсия 30°).

Как видно из рис. 8, кривые намагничивания вдоль и перпендикулярно оси текстуры анизотропного ансамбля пересекаются друг с другом в поле $\mu_0 H = 18 \text{ Тл}$ ($H = 14400 \text{ кА/м}$).

Из результатов моделирования можно сказать, что полученный порошок имеет поле анизотропии, примерно, $\mu_0 H = 18 \text{ Тл}$ ($H = 14400 \text{ кА/м}$).

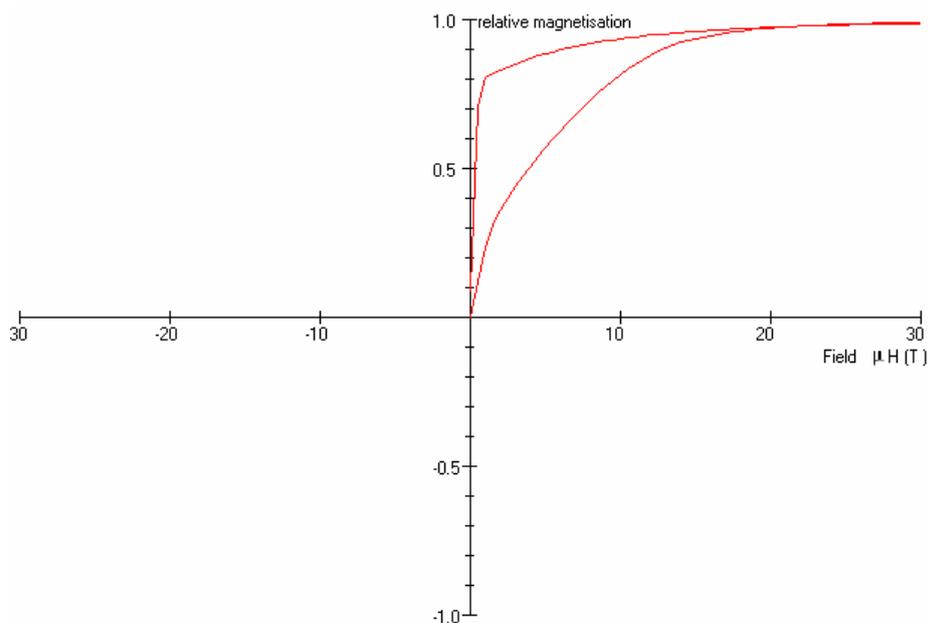


Рис. 8. Рассчитанные кривые намагничивания, измеренные вдоль и перпендикулярно оси текстуры для анизотропного ансамбля (стандартное распределение частиц по углу: центр 0° и дисперсия 30°).

Для повышения коэрцитивной силы порошок подвергался дополнительному измельчению. После каждого режима измельчения изготавливали изотропный образец и определяли коэрцитивную силу и намагниченность. Дополнительное измельчение приводит к быстрому повышению коэрцитивной силы (до 540 кА/м после 1 часа измельчения) и понижению намагниченности при низких полях.

Проведено моделирование процесса намагничивания и гистерезиса для измельченного образца. Результаты моделирования (рис. 9) показали, что рост коэрцитивной силы связан с уменьшением размеров частиц ниже критического значения однодоменности и прогиб на кривой размагничивания вблизи малых полей вызван присутствием небольшого количества α - Fe в образце. Доля однодоменных частиц, по оценке моделирования, составляет примерно 40% после 1 часа измельчения.

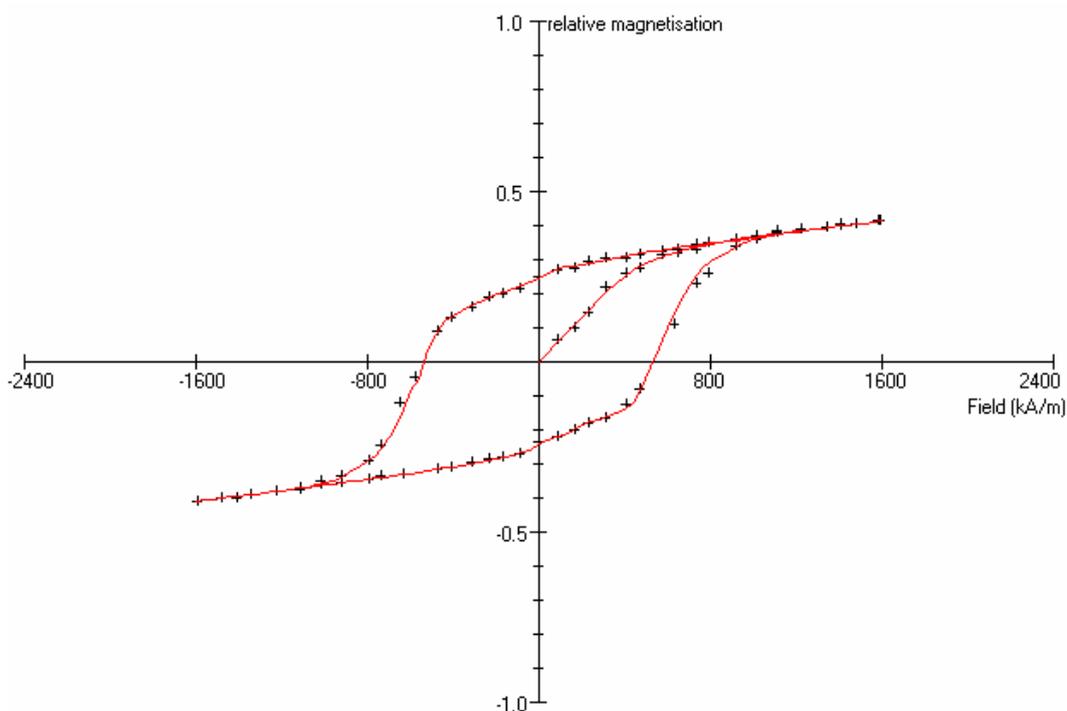


Рис. 9. Экспериментальные точки и рассчитанная кривая намагничивания и размагничивания для образца после 60 минут измельчения.

В результате моделирования показано, что понижение намагниченности при измерении в низких полях так же связано с появлением в порошке однодоменных частиц. Более того, чем больше доля однодоменных частиц, тем кривая намагничивания идет ниже при одинаковых значениях магнитного поля (рис. 10).

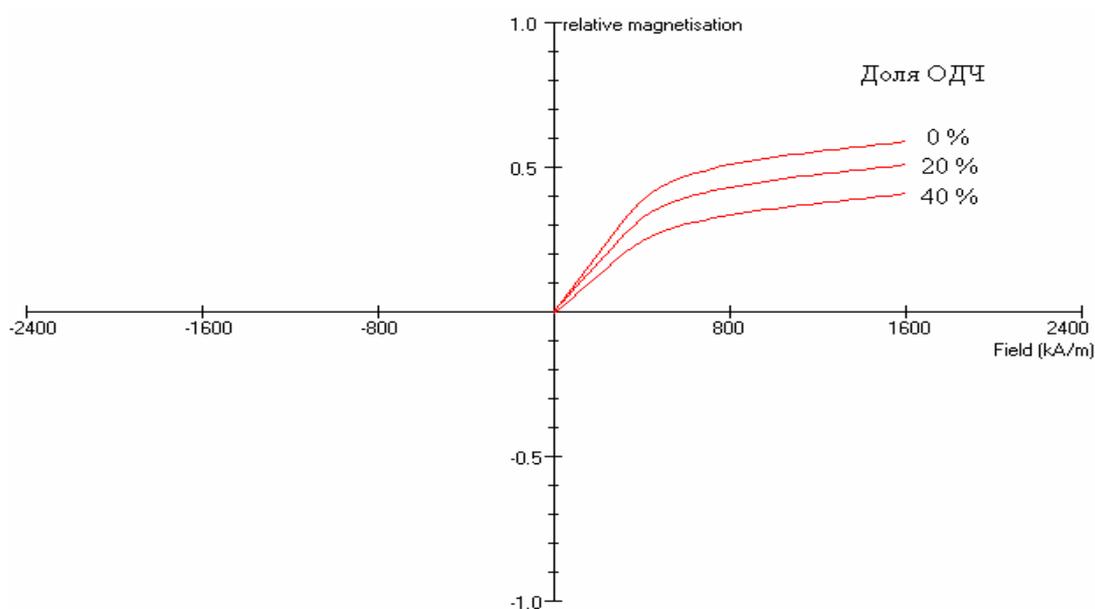


Рис. 10. Кривая намагничивания в низких полях при разных долях однодоменных частиц.

Для решения задачи о способности измельченных порошков к текстурованию проводили оценки степени текстуры в анизотропных образцах, изготовленных из порошков после различных режимов измельчения. Текстурование проводили на порошках свободной засыпки, в качестве фиксирующей среды использовали парафин. Напряженность поля при текстуровании составляло 800 кА/м

Для оценки степени текстуры использовали три метода: величина относительной остаточной намагниченности измеренной вдоль оси текстуры; отношение относительной остаточной намагниченности, измеренной вдоль оси текстуры, к относительной остаточной намагниченности, измеренной перпендикулярно оси текстуры; отношение остаточной удельной намагниченности, измеренной перпендикулярно оси текстуры, к остаточной удельной намагниченности, измеренной вдоль оси текстуры.

Таблица. Степень текстуры в измельченных порошках.

Время помола, мин.	Параллельно оси текстуры		Перпендикулярно оси текстуры		$\sigma_r^{\parallel} / \sigma_s^{\parallel}$	$\frac{(\sigma_r^{\perp} / \sigma_s^{\perp})}{(\sigma_r^{\parallel} / \sigma_s^{\parallel})}$	$\sigma_r^{\perp} / \sigma_r^{\parallel}$
	σ_s^{\parallel} , А·м ² /кг	σ_r^{\parallel} , А·м ² /кг	σ_s^{\perp} , А·м ² /кг	σ_r^{\perp} , А·м ² /кг			
0	150	41	---	---	0,27	---	---
10	143	94	90	16	0,66	3,61	0,17
20	150	86	103	21	0,57	2,84	0,24
30	120	55	112	37	0,46	1,38	0,68
45	135	68	125	55	0,50	1,14	0,81
60	133	73	119	41	0,55	1,62	0,56

Результаты оценки степени текстуры по трем методам согласуются друг с другом и показали, что максимальная способность к текстурованию достигается в порошке после 10 минут измельчения. Дальнейшее измельчение снижает способность порошка к текстурованию из-за образования конгломератов, что требует использование большего поля при текстуровании.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Показана возможность использования прогрессивного металлургического метода газобарического азотирования для получения нитрида $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ – нового материала для постоянных магнитов.

2. Показано, что высокое давление приводит к принципиальному изменению механизма диффузии азота, существенно повышающему скорость азотирования.

Высокое давление приводит к активному участию относительно малых по объему тетраэдрических пор в процессе диффузии, что создает условия для образования новой фазы – твердого раствора $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, имеющего свою

температуру Кюри ($T_c \approx 280^0\text{C}$) и кристаллическую структуру с занятыми тетраэдрическими порами.

Образование твердого раствора происходит под давлением так быстро, что уже в начальной стадии азотирования он охватывает весь объем материала.

3. Основной особенностью процесса азотирования $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при высоких давлениях является одновременное образование двух твердых растворов: 1) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ в результате заполнения атомами азота тетраэдрических пор $18g$ и доминирующей диффузии $18g - 18g$; и 2) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ в результате заполнения атомами азота октаэдрических пор $9e$ при направленной диффузии $18g - 9e$.

В результате получается структура двух твердых растворов с различными содержаниями азота.

4. Показано, что путем газобарического азотирования можно получить полностью азотированный порошок $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ при низком содержании $\alpha - \text{Fe}$ (ниже 10% по объему). Полученный высококачественный порошок имеет намагниченность насыщения до $150\text{Am}^2/\text{кг}$ при поле анизотропии 18 Тл.

5. В результате анализа магнитных свойств и моделирования установлено, что процесс перемагничивания в порошке $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ связан с трудностью зарождения обратных доменов. Быстрый рост коэрцитивной силы до 540кА/м при измельчении обязан получению частиц, размер которых меньше критического размера однодоменности. Одновременно показано, что наличие однодоменных частиц приводит к снижению намагниченности при измерении в магнитных полях малой напряженности.

6. Показано, что максимальная способность порошка к текстурованию достигается после небольшого времени измельчения, длительное измельчение ухудшает текстурование из-за образования конгломератов.

Основное содержание диссертации изложено в опубликованных статьях:

- 1) Лилеев А.С., Лилеева Ю.Я., Нгуен Ван Зыонг, Шипигина М.Н., Фазовый состав порошков нитрида соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, полученных газобарическим методом, Сталь, 2005г., №12, с. 77-78.
- 2) Лилеев А.С., Лилеева Ю.Я., Нгуен Ван Зыонг, Формирование структуры нитрида соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при азотировании газобарическим методом, Из. вузов. Материалы электронной техники, 2006г., №1, с. 41-44.
- 3) Лилеев А.С., Лилеева Ю.Я., Нгуен Ван Зыонг, Викторов В.Н., Структура нитрида соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, полученного газобарическим методом, Из. вузов. Черная металлургия, 2006г., №3, с. 45-48.

Тезисы докладов на научных конференциях:

- 1) Лилеев А.С., Лилеева Ю.Я., Нгуен Ван Зыонг, Шипигина М.Н., Рентгеноструктурный анализ порошков нитрида, полученных газобарическим методом, Тезисы докладов XV Международной конференции по постоянным магнитам, Россия, Суздаль, 19-23 сентября 2005г, стр. 64-65.
- 2) Lileev A.S., Lileeva Yu.Ya., N.V. Duong, Structure formation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ nitride for permanent magnets during nitrogenation by gas baric method, Abstracts of II France –Russian Seminar “New achievements in Material Science”, Moscow, 10-12, November, 2005, p. 54-55.
- 3) Нгуен Ван Зыонг, Лилеев А.С., Лилеева Ю.Я., Викторов В.Н., Порошки нитрида соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, полученные газобарическим методом, для постоянных магнитов, Сборник трудов XX Международной школы - семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники" (НМММ), 12-16 июня 2006г., Москва, (в печати).

