

# СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ $(\text{Sm},\text{Ho})_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ( $x = 0; 2.4$ ) И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОРОШКОВ НИТРИДА НА ЕГО СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

С.В. Веселова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Москва, sv\_veselova@mail.ru

*Представлены результаты по синтезу и магнитным свойствам исходного соединения  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ , нитрида  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$  и его измельченных порошков. Установлено, что частичное замещение атомов самария (4,2 ат. % Ho) в  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  в сочетании с эффектом внедрения атомов азота в кристаллическую решетку исходного соединения увеличивают такие магнитные характеристики, как удельная намагниченность насыщения и коэрцитивная сила. Высокоэнергетический шаровой помол порошков Sm-Ho-Fe-N (15, 30, 45 и 60 мин) способствует последующему повышению основных магнитных характеристик. Полученные результаты измельченных порошков Sm-Ho-Fe-N важны для разработки новых высококоэрцитивных магнитов на их основе.*

*The results on the synthesis and magnetic properties of the parent compound  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ , nitride  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$  and its crushed powders are presented. It was found that the substantial replacement of samarium by holmium atoms (4.2 at. %) in  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  in combination with the effect of the introduction of nitrogen atoms into the crystal lattice of the initial compound increase such magnetic characteristics as the specific saturation magnetization and coercive force. High-energy ball grinding of Sm-Ho-Fe-N powders with (15, 30, 45, and 60 min) enhances the main magnetic characteristics. The results obtained crushed Sm-Ho-Fe-N powder materials are important for the development of new high-coercivity magnets based on them.*

Интерметаллические соединения (ИМС)  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  являются привлекательными объектами исследования как с фундаментальной, так и с практической точек зрения из-за высокого содержания железа в них, обладая максимальным значением намагниченности насыщения среди всех бинарных R-T (T – переходный металл) интерметаллидов [1,2]. Многочисленные исследования показали, что они могут рассматриваться в качестве потенциальных кандидатов в производстве постоянных магнитов. Однако существуют лимитирующие факторы для непосредственного использования их в качестве магнитотвердых материалов: низкие температуры упорядочения и наличие

магнитокристаллической анизотропии типа «легкая плоскость» у большинства соединений. Нитриды  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$  демонстрируют высокие магнитные параметры среди всех соединений  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ . Замещение самария редкоземельным элементом, железа - немагнитными атомами или внедрение таких атомов как H, C, N в кристаллическую решетку исходного соединения способны модифицировать важнейшие магнитные характеристики исходных соединений [3]. Вместе с тем в отличие от хорошо изученных нитридов  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  сведения о нитридах на основе  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{Fe}_{17}$  на сегодняшний день в литературе отсутствуют.

Цель данной работы: синтез сплава  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ , нитрида на его основе, а также исследование структуры и магнитных гистерезисных свойств образца  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ , после его азотирования и высокоэнергетического шарового помола.

Исходный сплав  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  приготовлен методом вакуумной индукционной плавки из исходных металлов высокой чистоты (Sm, Ho - 99.5 %, Fe - 99.9 %) в атмосфере аргона. Полученный образец подвергался гомогенизирующему отжигу при температуре 1273 К в течение 8 дней в вакууме. После выплавки литого сплава с целью контроля его химического состава проводился количественный анализ на рентгенфлуоресцентном спектрометре PRIMUS II. Микроструктуру и химический состав фаз до и после гомогенизации исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «LEO EVO 50 XVP» (СЭМ), оборудованного приставкой для рентгеновского энергодисперсионного (ЭДС) анализа, в режиме вторичных электронов. Фазовый состав сплава, его нитрида изучался с помощью рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 в  $\text{CoK}\alpha$ -излучении. Уточнение дифракционных профилей проводилось по методу Ритвельда с использованием программы RIETAN-2000.

Синтез нитридов проводили прямой реакцией газа  $\text{N}_2$  с образцом (измельченный порошок сплава массой до 25 г). После предварительного цикла гидрирования-дегидрирования на неокисленную поверхность образца воздействовали газом  $\text{N}_2$  высокой чистоты под давлением до 35 МПа и при температуре  $450 \pm 5^\circ\text{C}$ . Количество поглощенного водорода/азота определяли уравнением Ван-дер-Ваальса. Механоактивационная обработка нитрида была выполнена в высокоэнергетической планетарной мономельнице «Пульверизетте 6» («Fritsch», Германия) в течение 15, 30, 45 и 60 минут (скорость вращения барабана – 300 об/мин). Для диспергирования и деагломерации измельченных порошков их обрабатывали с помощью ультразвука. Размер частиц нитрида после серии помолов и последующего

ультразвукового дробления (в течение 30 сек) и морфологию поверхности мелкодисперсных порошков определяли с помощью СЭМ.

Магнитные свойства исследуемых образцов исследованы при 2-300 К в статическом магнитном поле до 70 кЭ на вибрационном магнитометре VSM-250 с помощью установки измерения физических свойств материалов PPMS-9 (Quantum Design) и в импульсном магнитном поле до 600 кЭ в лаборатории сильных магнитных полей в Центре Гельмгольца (Дрезден-Россендорф, Германия).

По данным РФА и СЭМ, установлено, что после проведения высокотемпературной гомогенизации исходный образец состоит из основной фазы 2:17 на 92 масс. %, которая кристаллизуется в ромбоэдрической структуре типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ), и побочной магнитомягкой фазы  $\alpha\text{-Fe}$  (рис. 1, б). На рентгеновских спектрах после отжига отсутствуют рефлексы, соответствующие фазе  $(\text{Sm},\text{Ho})\text{Fe}_3$ .

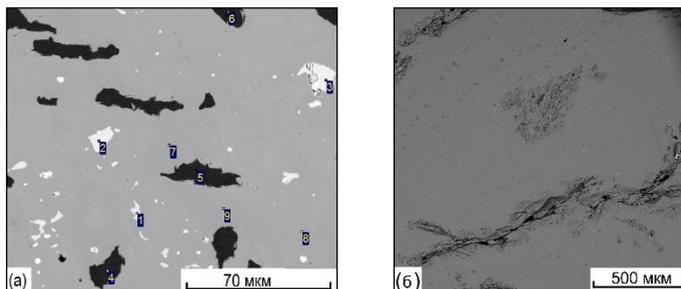


Рис. 1. Микрофотография сплава  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  в литом состоянии (а) и после гомогенизирующего отжига при 1273 К (б).

Анализ дифракционного спектра нитридной фазы показал, что внедрение азота в кристаллическую решетку  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  привело к сдвигу и заметному уширению дифракционных линий основной фазы типа 2-17 на низких углах, а также к увеличению параметров и объема кристаллической решетки интерметаллического соединения (до 6.5 %) без изменения ее структурного типа. Частичное замещение в совокупности с внедрением атомов азота слабо повлияли на абсорбционную способность исследуемого сплава относительно стехиометрического  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Сопоставляя структурные характеристики нитрида на основе интерметаллического соединения  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ , можно предположить, что замещение самария гольмием

не препятствует растворению азота в фазе 2:17, а абсорбционная емкость такого сплава практически не уступает соединениям серии  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ .

Сравнительный анализ магнитных гистерезисных свойств порошков образцов, измеренных в магнитных полях напряженностью до 2 и 9 Тл при комнатной температуре, показал, что увеличение длительности измельчения порошков Sm-Нo-Fe-N с помощью высокоэнергетического помола способствует повышению основных магнитных характеристик (в частности, увеличивается коэрцитивная сила материалов) и появлению агломератов [4].

Впервые проведены исследования образцов  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$  при  $T = 4.2$  К в сильных магнитных полях до 60 Тл. Измерение полевых зависимостей намагниченности в сильных магнитных полях позволило выявить, что переход отсутствует в исходном соединении  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  до полей 60 Тл, но в гидриде критическое поле перехода составляет 55 Тл, в то время как в нитриде он начинается в поле 43 Тл. Рост намагниченности в нитриде начинается в меньших полях, чем в исходном соединении. Проведены также исследования свойств порошков  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$ , имеющих различную дисперсность в результате различного времени помола в шаровой мельнице. Обнаружено, что она не оказывает заметного влияния на индуцированный полем спин-переориентационный фазовый переход и на обменное взаимодействие R-Fe в нитридах Sm-Нo-Fe-N. Функциональные характеристики, полученные для порошков Sm-Нo-Fe-N до и после их измельчения, являются важными для разработки на их основе новых высококоэрцитивных магнитов.

#### Литература:

1. *Coe J.M.D.* Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press. – 2010. – P. 614.
2. *Hirosawa S., Nishino M., Miyashita S.* Perspectives for high-performance permanent magnets: applications, coercivity, and new materials // *J. Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* – 2017. – Vol. 8, 013002 (12pp).
3. *Isnard O., Miraglia S., Fruchart D.* Interstitial insertion in  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ , volume effects and their correlation with the magnetic properties // *J. Magn. Magn. Mat.* – 1995. – V. 140-144. – P. 981-982.
4. *Веселова С.В., Терёшина И.С., Вербейцкий В.Н., Карпенков А.Ю., Савченко А.Г.* Влияние режимов измельчения порошковых материалов  $(\text{Sm},\text{Ho})_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  ( $x = 0; 2.4$ ) на их структуру и магнитные свойства // *ЖТФ.* – 2020. – Вып. 7. – С. 1159-1167.