УДК 531:548.736.398:669

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ГАЛІЄМ ФАЗИ Sm_2Fe_{17} НА ФОРМУВАННЯ НІТРИДУ $Sm_2(Fe,Ga)_{17}N_X$

Васильєва О.О., к.ф.-м.н., доцент

Запорізький державний університет

Останнім часом особлива увага приділяється вивченню Sm-Fe-N магнітів, які мають максимальну магнітну енергію $(BH)_{max}$=112 кДж/м^3, коерцитивну силу H_c=1200 kA/м [1,2]. Сполука $Sm_2Fe_{17}N_x$ (x = 2÷3), отримана методом механічного синтезу (mechanical alloying - MA), характеризується підвищеними магнітними властивостями (T_c = 470^o C; J_s = 1,5 Тл; H_c = 2000 кА/м; $(BH)_{max}$ = 450 кДж/м^3) [3].

Зміна внутрішніх властивостей підгратки заліза і самарію та обмінна взаємодія між ними завдяки азоту призводить до зміни температури Кюрі, намагніченості та анізотропії поля системи [4,5,6]. Фаза Sm_2Fe_{17} має ромбоедричну кристалічну структуру (просторова група R3m) типу Th_2Zn_{17} із періодами гратки a = 0,855 нм; c = 1,244 нм [4]. Азот займає октаедричні проміжні позиції сполуки Sm_2Fe_{17}, розміщаючись між двома атомами самарію і чотирма атомами заліза. У Sm_2Fe_{17} проміжною позицією є 9e, а ідеальним складом - $Sm_2Fe_{17}N_3$. Нітрид також має кристалічну симетрію вихідного складу , але об'єм елементарної комірки збільшується на 6%. Звичайно 9e позиції займаються не цілком, залежно від умов процесу абсорбції, і тоді формула має вигляд $Sm_2Fe_{17}N_{3-\delta}$ [1,3]. З погляду намагніченості заліза, негативний вплив проміжних атомів азоту призводить до підвищення температури Кюрі у порівнянні з не азотованим матеріалом (від 116 ^{0}C до 475 ^{0}C для $Sm_2Fe_{17}N_{3-\delta}$).

Для одержання магнітожорстких характеристик сплаву на базі сполуки $Sm_2Fe_{17}N_x$ його структура повинна являти собою магнітожорстку фазу $Sm_2Fe_{17}N_x$ і невелику кількість магнітом'яких фаз, що обволікають зерна магнітожорсткої фази. Фазовий склад отриманих після нітрування порошків являє собою суміш фаз: $Sm_2Fe_{17}N_3$ (80%), α-Fe (10%), Sm (10%). Дифузійний процес впровадження азоту проводиться при визначених часових і температурних параметрах. Вважається, що максимальне впровадження азоту складає біля 3 ат.% [6,7,8]. Дані по зміні параметрів гратки залежно від вмісту азоту наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 - Залежність параметрів гратки від вмісту азоту

Сплав	*a*, нм	*c*, нм
$Sm_2Fe_{17}N$	0,8630	1,248
$Sm_2Fe_{17}N_2$	0,8732	1,263
$Sm_2Fe_{17}N_3$	0,8750	1,264

Модифікація хімічного складу сплаву (легування у невеликій кількості Ga, Zr, Nb) призводить до зміни параметрів гратки основної магнітної фази ($Sm_2Fe_{17}N_x$) та викликає контрольоване утворення додаткових фаз на границях зерен, тим самим обмежуючи розростання цих зерен. Відомо [7,8], що введення додатково невеликої кількості металу (Ti, V, Co, Ga, Al) призводить до зміни температури Кюрі, анізотропії поля і температури розпаду фази $Sm_2Fe_{17}N_x$. При легуванні базового сплаву такими елементами може змінитися фазовий склад сплаву [9], або параметри основної фази (у випадку утворення розчину заміщення)[10]. Температура розпаду магнітожорсткої фази $Sm_2Fe_{17}N_x$ підвищується при легуванні галієм від 640 ^{o}C до 675 ^{o}C [9]. Практичний інтерес представляє вивчення структури легованого сплаву $Sm_2(Fe,Ga)_{17}N_x$, отриманого методом механічного синтезу, у взаємозв'язку з його магнітними властивостями.

Для дослідження були обрані порошки складів: $Sm_{16,5}Fe_{83,5}$; $Sm_{16,5}Fe_{83}Ga_{0,5}$; $Sm_{16,5}Fe_{82,25}Ga_{1,25}$; $Sm_{16,5}Fe_{78,5}Ga_5$. Сплави піддавалися МА в атмосфері аргону протягом 48 годин у кульових млинах із сталевими кулями. Співвідношення маси куля: порошок приблизно рівнялося 5:1. Після МА порошки піддівали дифузійному відпалу у вакуумі в інтервалі температур від 700 до 800^{0}C протягом 1 години. Відпалені порошки азотували при температурі 460^{0}C протягом 1 години. Магнітні властивості цих

зразків вимірювалися на імпульсному гістериографі. З метою виявлення фазових перетворень у сплавах застосовували термомагнітний аналіз, а також калориметрію (DSK). Для визначення фазового складу сплавів, стану фаз, а також розмірів зерен використовували рентгенівський фазовий і рентгеноструктурний аналізи (Co-K_α випромінювання). Для вивчення мікроструктури сплавів виготовляли спеціальні зразки, що являли собою суміш не азотованого порошку із сумішшю, що твердіє при нагріві до 70°С. Зразки піддавалися металографічному аналізу на оптичному мікроскопі та скануючому електронному мікроскопі CAMECA з мікроаналізатором.

Дифрактометрично встановлено, що в порошках досліджуваних складів основною фазовою складовою є фаза $Sm_2Fe_{17}N_3$ (~ 80%), також фіксуються лінії фаз Sm (~10%) і α-Fe (~10%). Гратка фази $Sm_2Fe_{17}N_3$ є ромбоедричною, в елементарній комірці міститься 51 атом заліза, які займають чотири позиції, 6 атомів самарію і 9 атомів азоту [1,2]. При азотуванні вихідного порошку утворюється розчин занурення азоту в гратку фази Sm_2Fe_{17}. Максимальна кількість атомів азоту, які можуть зануритись в елементарну комірку, дорівнює дев'яти. В роботі експериментально отримані параметри гратки азотованого порошку складу $Sm_{16,5}Fe_{83,5}$: a = 0,8744 нм; c = 1,2623 нм, які корелюють з літературними даними (a = 0,874 нм, c = 1,266 нм) [2]. Рентгенівська величина зерен фази $Sm_2Fe_{17}N_3$, розрахована методом Шерера, складає ~ 30 нм. Помилка вимірювань - δ ~ 0,0037 нм. Залежно від кількості галію у сплаві, фазовий склад не змінювався, змінювались лише параметри гратки фази $Sm_2(Fe,Ga)_{17}N_x$. Дані про параметри гратки цієї фази, залежно від кількості галію, наведені у таблиці 2.

Таблиця 2 - Параметри гратки фази $Sm_2(Fe,Ga)_{17}N_x$

Вміст Ga, ат.%	*a*, нм	*c*, нм
0	0,8744	1,2657
1,25	0,8744	1,2644
5	0,8739	1,2673

Металографічний аналіз, виконаний на оптичному мікроскопі, показав, що структура сплавів, які досліджувались, неоднорідна, являє собою різні за величиною кристаліти (рис.1). Використання растрової електронної мікроскопії у режимі атомарного контрасту дало змогу встановити, що кристаліти неоднорідні за хімічним складом. Основний об'єм займає фаза, що має сірий колір, також спостерігаються більш темні та більш світлі ділянки. Мікроаналіз типових "сірих" ділянок підтвердив їх належність до фази Sm_2Fe_{17}. На рисунку 2 наведений розподіл присутніх у сплаві елементів у зразку, який містить 0,5% Ga. Зафіксована наявність одиничних (на рисунку білого кольору) ділянок, що збагачені самарієм та галієм. Аналіз на розподіл азоту у сплаві показує рівномірний його вміст у структурі зразка.

Мікроаналіз зразка, що містить 5% Ga, вказує на те, що азот у ньому відсутній, тобто не відбулася абсорбція азоту у сплаві цього складу при вищевказаному температурному режимі, азот локалізований у міжзерновому просторі.

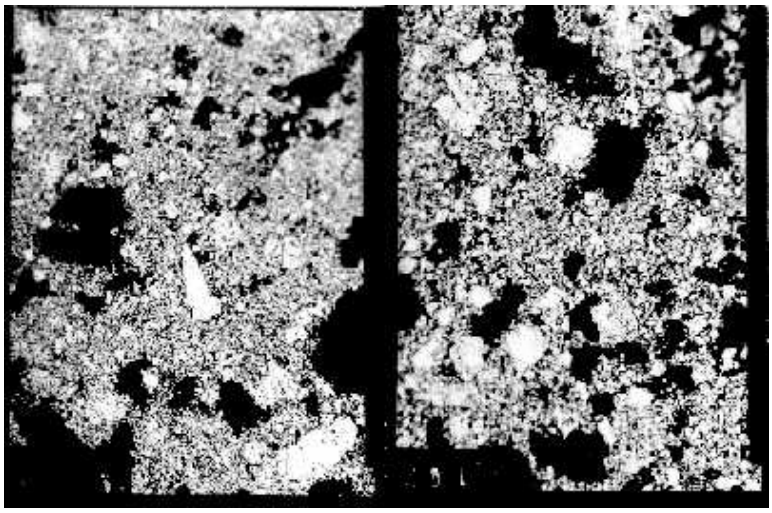


Рис.1. Типова мікроструктура сплаву $Sm_{16,5}Fe_{83}Ga_{0,5}$ після МА (х 400)

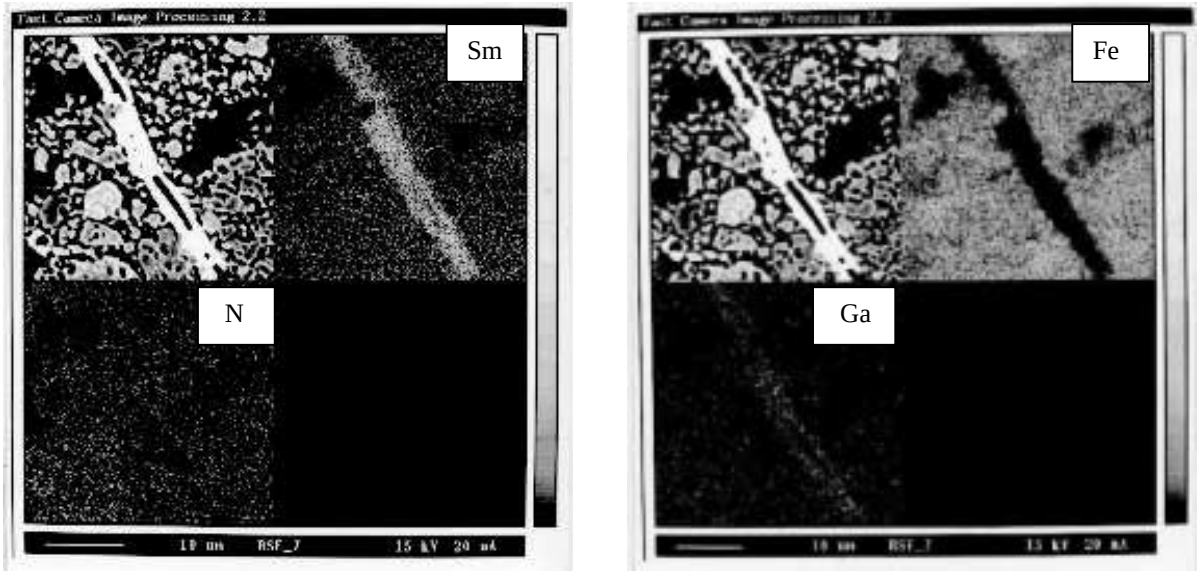


Рис. 2. Розподіл елементів, присутніх в сплаві, який містить 0,5% Ga,

Коерцитивна сила і залишкова індукція визначались за розмагнічуючою частиною петлі гістерезису. Температура Кюрі і температура розпаду для фази $Sm_2Fe_{17}N_x$ вивчалися, використовуючи магнітні ваги і DSC – 7 калориметр. Форма гістерезису підтверджує наявність у сплаві магнітожорсткої $Sm_2(Fe,Ga)_{17}N_3$ та магнітом'якої (α-Fe) фаз. Як показують залежності коерцитивної сили і залишкової індукції від кількості Ga у сплаві, оптимальним з точки зору магнітних властивостей, є азотований сплав, що містить 0,5 ат. % Ga. Гістерезис, одержаний для сплаву, який містить 5% Ga, має інший вигляд і є характерним для магнітом'яких матеріалів.

Для визначення температури Кюрі проводився термомагнітногравіметричний аналіз, який показав, що температура Кюрі зменшується зі зростанням кількості Ga (більше 0,5 ат. %) у сплаві. Для більш точного визначення T_c сплавів, а також фазових перетворень іншого роду (наприклад температури розпаду фази типу $Sm_2(Fe,Ga)_{17}N_x$) застосовувалась калориметрія [9,10].

Розроблена програма розрахунку розмірів пор, що займають атоми азоту у гратці $Sm_2(Fe,Ga)_{17}$, за допомогою якої визначаються лінійні розміри пор залежно від кількості атомів Ga, що заміщують атоми Fe. За допомогою цієї програми визначається гранична концентрація галію, при якій атоми азоту ще можуть занурюватись у гратку $Sm_2(Fe,Ga)_{17}$, та максимальна концентрація Ga, при якій можливе утворення фази $Sm_2(Fe,Ga)_{17}N_x$, що забезпечує високий рівень магнітних властивостей. Залежно від концентрації j галію у гратці $Sm_2(Fe,Ga)_{17}$ змінюються її параметри a і c [10]. Параметри гратки розраховуються як:

$$a = 8{,}744 + 10^{-3} j$$

$$c = 4{,}363 \cdot 10^{-4} j + 12{,}657 ,$$

де j - концентрація Ga.

Знаючи координати атомів $\{X_i, Y_i, Z_i\}$, що утворюють пору, можна визначити їх фізичні координати, тобто координати в одиницях кристалічної гратки. Потім визначається відстань між центрами атомів, що утворюють пору U1, U2. За відомими розмірами атомів, що утворюють пору, D(Fe) = 0,252 нм; D(Sm) = 0,35 нм; D(Ga) = 0,27 нм визначалась вільна відстань між атомами, тобто лінійний розмір пори. Одержана вільна відстань порівнювалася з розмірами атому азоту. Якщо розмір пори є більшим від діаметру атому азоту, то азот вільно занурюється у кристалічну гратку $Sm_2(Fe,Ga)_{17}$.

Якщо розмір пори при певній концентрації галію є меншим від діаметра атому азоту, азотування припиняється, атоми азоту не можуть занурюватись у гратку $Sm_2(Fe,Ga)_{17}$. Концентрація, при якій атоми азоту припиняють занурення, називається граничною концентрацією.

Проведені розрахунки показують, що при заміщенні трьох атомів заліза атомами галію, вільна відстань дорівнює 0,10527 нм, і є меншою від діаметру азоту, тобто абсорбція атомів азоту у кристалічну гратку припиняється. При збільшенні концентрації галію вільна відстань зменшується. Граничною концентрацією для сплаву $Sm_{16,5}(Fe,Ga)_{83,5}$ є концентрація Ga 4,5455 ат.%, яка відповідає заміщенню

одним атомом галію трьох атомів заліза. При j > 4,5455 атоми азоту припиняють занурення у гратку. Дані залежності лінійного розміру пори від концентрації Ga у сплаві $Sm_2(Fe,Ga)_{17}$ наведені на рисунку 3.

Розрахована кількість атомів галію, що заміщувались (для ідеальної структури), залежно від складу сплаву. У таблиці 3 наведені дані цих розрахунків.

Таблиця 3 - Заміщення атомів Fe атомами Ga у сплаві

Склад сплаву, ат.%	Кількість атомів Ga
$Sm_{16,5}Fe_{83}Ga_{0,5}$	0,33
$Sm_{16,5}Fe_{82,5}Ga_1$	0,66
$Sm_{16,5}Fe_{82,25}Ga_{1,25}$	0.83
$Sm_{16,5}Fe_{82}Ga_{1,5}$	1
$Sm_{16,5}Fe_{78,5}Ga_5$	3,3

Проведені експерименти свідчать про те, що легування галієм базового сплаву $Sm_{16,5}Fe_{83,5}$ призводить до утворення в сплаві після спікання і азотування твердого розчину заміщення заліза галієм. Якщо припустити заміщення в елементарній комірці одного атому заліза одним атомом галію, то (без урахування енергії зв'язку, тобто металічного радіуса) параметри гратки можуть збільшуватися на 0,018 нм. Тобто для гратки, яка не містить атомів азоту, параметри a і c (для твердого розчину заміщення заліза одним атомом галію) були б у ідеальній структурі такими: a = 0,872 нм; c = 1,261 нм. Збільшення кількості Ga у зразку призводить до зменшення розмірів зерен у фазі $Sm_2(Fe,Ga)_{17}$. Подібний вплив спостерігається при заміщенні заліза атомами алюмінію у сплавах $Sm_2(Fe,Al)_{17}N_x$ [10].

Отже, кількість заміщених атомів галію впливає на процес азотування. Оскільки атоми Ga мають більший атомний діаметр у порівнянні з атомами заліза, то при температурах азотування 700-750^{0}C тільки оптимальна концентрація галію у сплаві дає можливість повного протікання дифузійного процесу занурення азоту у фазу $Sm_2(Fe,Ga)_{17}$. При більший концентрації галію гратка деформується і при таких температурах азотування енергія атомів азоту недостатня для занурення у гратку (енергія взаємодії між атомами металу у гратці така, що атоми металу не можуть віддалитися на відстань, можливу для повного занурення азоту у фазу).

Часткова заміна атомів заліза в елементарній комірці фази Sm_2Fe_{17} атомами галію призводить до зміни обмінної взаємодії між атомами заліза, а це, у свою чергу, обумовлює зміну температури Кюрі. Для не азотованих сплавів $Sm_2(Fe,Ga)_{17}$ температура Кюрі зростає зі збільшенням кількості галію в сплаві, а після азотування температура Кюрі зменшується від 474^{o}C до 453^{o}C для сплавів, що містять 0 та 5 ат.%, відповідно. Оскільки T_c в азотованих зразках тим нижча, чим більша кількість галію в зразках, а кількість азоту з підвищенням вмісту галію в сплаві зменшується, то можна припустити, що для таких сплавів коерцитивна сила формується завдяки двом конкуруючим механізмам: при невисокому вмісті Ga (до 0,5 ат.%) домінує підвищення коерцитивної сили за рахунок ізоляції зерен магнітожорсткої фази $Sm_2(Fe,Ga)_{17}$, при більш високому вмісті галію знижується анізотропія фази $Sm_2(Fe,Ga)_{17}N_x$ [10].

Таким чином, легування магнітів Sm-Fe галієм змінює коерцитивну силу і залишкову індукцію отриманих нітридів $Sm_2(Fe,Ga)_{17}N_x$. Максимум цих властивостей відповідає концентрації галію 0,5ат.%. Зменшення коерцитивної сили магнітів $Sm_2(Fe,Ga)_{17}N_x$ обумовлене зниженням розчинності азоту у гратці фази $Sm_2(Fe,Ga)_{17}N_x$ [10]. Розчинність азоту у гратці фази $Sm_2(Fe,Ga)_{17}N_x$ залежить від лінійних розмірів пор, що вміщують атоми азоту. Гранична концентрація галію у фазі $Sm_2(Fe,Ga)_{17}N_x$ з точки зору лінійних розмірів пор складає 4,3 ат.% Ga. При підвищенні концентрації Ga азотування фази $Sm_2(Fe,Ga)_{17}$ не відбувається.

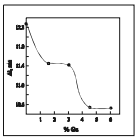


Рис. 4. Залежності лінійного розміру пори від концентрації Ga у сплаві $Sm_2(Fe,Ga)_{17}$

ЛІТЕРАТУРА

1. Coey J.M.D., Sun H. Structure and magnetic proporties of $R_2Fe_{17}N_x$ compounds // J. Magn. Magn. Mater. – 1992. – 117. - P.251.

2. Coey J.M.D., Sun H. Magnetocrystalline anizotropy of $Sm_2Fe_{17}N_2$ // J. Magn. Magn. Mater. – 1990. – 87. – P.251-254.

3. High coercivity in $Sm_2Fe_{17}N_x$ magnets / Skomski R., Murray C., Brennan S. // J. Appl. Phys. – 1993. – 73. - P.6940.

4. Brenann S., Scomski R. Anizotropy of $Y_2Fe_{17}N_3$, Sm_2Fe_{17} and $Sm_2Fe_{17}N_3$ // Departament of Physics. - Trinity Colledge. – Dublin. - Ireland – 1994. – P.71-79.

5. $Sm_2Fe_{17}N_3$ coercive powders: correlation between processing parameters and magnetic properties / Lavielle D., Pere D., Revel R. // Rhone- Poulenc Recherche. – France. – 1994. - P.815.

6. Liu J.P., Winkelman A. J. M. Diffusion of nitrogen in R_2Fe_{17} compounds // University of Amsterdam. – 1995. - P81-87.

7. Kolayushi K. Some aspects of the present status of Sm_2Fe_{17} nitrides // Trinity Colledge. – Dublin. – Ireland. – 1995. - P.717-731.

8. Nitromag - a new member of the permament magnet family / Katter M., Wecker J., Kuhrt C. // J.Magn.Magn. Mat. – 1992. – 117. - P.419-427.

9. Mechanically alloyed Sm-Fe-N magnets with addition of Ga / E.Vasilyeva, D.Januszewski, M.Leonowicz // IEEE Trans. on Magn..- 1997. - 33. - P.3853-3855.

Leonowicz M. Nanokrystaliczne materialy magnetyczne. – Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. - 1998. – 84 s.