

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622:537.624:537.624.8

ПОВЫШЕНИЕ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ ПОРОШКОВ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ МЕХАНИЧЕСКИМ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2021 г. Д. А. Колодкин^{а, *}, А. Г. Попов^{а, б}, В. С. Гавико^{а, б}

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бИнститут естественных наук и математики, Уральский Федеральный университет,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: kolodkin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 15.12.2020 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 01.02.2021 г.

Проведено систематическое исследование влияния процесса механического измельчения нитрида $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ в вибрационной мельнице, включая отношение массы шаров и порошка m , времени измельчения t_{mill} , среды измельчения и концентрации дополнительных вводимых поверхностно-активных веществ (ПАВ), с целью выявления оптимальных параметров, обеспечивающих наиболее высокий уровень гистерезисных свойств магнитно-анизотропного порошка. Показано, что при увеличении m от 15 до 50 прирост коэрцитивной силы H_c порошка на начальных стадиях измельчения ($t_{\text{mill}} \leq 4$ ч) существенно ускоряется, при этом около 80% частиц имеют размер менее 1 мкм. С увеличением длительности помола ($t_{\text{mill}} > 4$ ч) коэрцитивная сила продолжает увеличиваться, однако удельная остаточная намагниченность σ_r и максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\text{max}}$ начинают снижаться из-за развивающегося процесса агломерации частиц, приводящего к ухудшению текстуремости порошка. Добавка ПАВ к защитным жидкостям заметно интенсифицирует процесс и ускоряет кинетику роста H_c на начальных стадиях измельчения при $m = 15$. Наилучшей комбинацией магнитных гистерезисных свойств $\sigma_r \geq 135$ Гс см³/г, $H_c \geq 8$ кЭ и $(BH)_{\text{max}} \geq 18$ МГс Э обладают порошки, измельченные в 5%-ных растворах олеиновой кислоты в ацетоне и капроновой кислоты в толуоле, а также в 1%-ном растворе метилкапроата в толуоле.

Ключевые слова: порошок $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, механическое измельчение, поверхностно-активное вещество, гистерезисные свойства

DOI: 10.31857/S001532302106005X

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитно-анизотропные порошки соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ являются одним из наиболее перспективных материалов для производства магнитопластов [1–3], металлопластов [4–6] и субмикрорекристаллических магнитов, спеченных при низкой температуре методом искрового плазменного спекания (ИПС или SPS – spark plasma sintering) [7–14]. Исходные порошки для изготовления анизотропных магнитов Sm–Fe–N должны иметь высокие значения остаточной индукции B_r и коэрцитивной силы H_c . Восстановительная диффузия [15–18] и механическое измельчение [19–22] – наиболее распространенные методы для получения таких порошков. Крупнозернистые порошки $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ с размером частиц 20–100 мкм после азотирования обладают низкой коэрцитивной силой (0.5–1.5 кЭ). Их H_c повышается с уменьшением размера частиц D менее 1 мкм и приближением к однодоменному состоянию. Экспериментальная оценка размера однодоменно-

сти составляет 0.3 мкм [23]. Уменьшить размер частиц порошка Sm–Fe–N менее, чем 2–3 мкм методом традиционного измельчения в вибрационных, шаровых или струйных мельницах представляет собой сложную проблему. Увеличение времени измельчения и применение высокоэнергетических шаровых мельниц для приготовления тонких порошков приводит к образованию агломератов субмикронных частиц, которые не только препятствуют текстурованию порошка в магнитном поле, уменьшая его остаточную намагниченность, но и снижают коэрцитивную силу. Более того, Wang с соавторами показали, что по сравнению с высокоэнергетическим измельчением низкоэнергетический шаровой помол оказывается более приемлемым для повышения H_c и B_r порошков [21]. Таким образом, оптимизация процесса получения анизотропных ультрадисперсных порошков Sm–Fe–N становится ключевой задачей.

Одним из активно разрабатываемых подходов к приготовлению субмикронных и наноструктури-

рованных магнитных порошков интерметаллидов является механическое измельчение в среде защитных жидкостей с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ) [24–29]. Согласно теории Ребиндера [30], молекулы и/или атомы ПАВ, взаимодействуя с поверхностью частиц порошка, уменьшают их поверхностную энергию и снижают механическую прочность материала. Под действием капиллярных сил молекулы ПАВ мигрируют по стенкам микротрещин и, развивая в них высокое внутреннее давление, способствуют дополнительному измельчению частиц порошка. С другой стороны, мелкие частицы, свежие сколы которых покрыты мономолекулярным слоем ПАВ, понижающим поверхностную энергию, в значительно меньшей степени склонны к образованию агломератов и последующей “холодной сварке” частиц под воздействием ударов шаров. Таким образом, действие ПАВ способствует формированию субмикронных порошков с узким распределением частиц по размерам.

Олеиновая кислота (ОК), растворенная в гептане, является наиболее часто используемым поверхностно-активным веществом для приготовления субмикронных частиц $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ [31–34]. Однако из-за высокой температуры кипения (360°C) ОК очень трудно удалить с поверхности частиц, а ее остатки значительно ухудшают коррозионную стойкость порошка. Окисление порошка происходит особенно интенсивно, если он используется для консолидации методом SPS. Не было представлено убедительного объяснения широкого использования ОК, и лишь несколько исследований отклонились от этой тенденции. В частности, в предшествующей работе мы проводили измельчение порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, применяя в качестве ПАВ порошок стеарата цинка, растворенный в толуоле [35].

В настоящем исследовании мы расширили ряд ПАВ, растворенных в различных защитных жидкостях, для получения субмикронных магнитотвердых порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ измельчением в вибрационной мельнице. Представлены результаты по оптимизации соотношения массы шаров и порошка, времени измельчения, концентрации ПАВ и среды измельчения, которые обеспечивают наиболее высокий уровень магнитных гистерезисных свойств магнитно-анизотропного порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный сплав $\text{Sm}_{2,08}\text{Fe}_{17}$ был изготовлен на Уральском электромеханическом заводе по технологии strip-casting [35]. Скорость вращения колеса при разливке составляла около 1 м/с. Пластинки сплава $\text{Sm}_{2,08}\text{Fe}_{17}$ имели толщину 0.2–0.3 мм и ширину около 3 см. Сплав гомогенизировали при температуре 1000°C в течение 1 ч. Для получения

порошков пластинки сплава предварительно гидрировали в течение 4 ч при температуре 250°C и давлении водорода 2 атм. Гидрированный сплав измельчали в ступке до размера частиц менее 56 мкм и затем азотировали в течение 4 ч при температуре 500°C в смеси газов H_2 и N_2 при давлении 2 атм. Для полного удаления водорода после азотирования порошок дополнительно отжигали в вакууме при 350°C , 1 ч. Концентрацию азота x в нитриде $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ контролировали взвешиванием порошка до и после азотирования. Азотированные порошки измельчали в вибрационной мельнице при соотношении массы шаров m_b и порошка m_p от 15 до 50 в среде толуола, гексана, гептана и ацетона с добавками поверхностно-активных веществ. В качестве ПАВ использовали олеиновую, капроновую кислоту и метиловый эфир капроновой кислоты (метилкапроат). Все операции по загрузке, выгрузке и сушке гидрированного, азотированного и измельченного порошка осуществляли в перчаточном боксе, заполненном азотом. Концентрация остаточного кислорода в боксе не превышала 200 ppm. Перед измерением магнитных характеристик азотированные порошки текстуровали в магнитном поле напряженностью 12 кЭ и затем намагничивали в импульсном магнитном поле напряженностью 60 кЭ. Кривые размагничивания измеряли с помощью вибрационного магнетометра Lake Shore с максимальным намагничивающим полем 17 кЭ. Данные рентгеновской дифракции получены на рентгеновском дифрактометре Empyrean (PANalytical) в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Изображения микроструктуры порошков получены на настольном сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX, оборудованном микроанализатором.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование влияния соотношения масс шаров и порошка на интенсивность измельчения

Интенсивность процесса измельчения контролировали изменением соотношения масс шаров и загружаемого порошка. На рис. 1 (а–г) показаны кривые размагничивания и зависимости магнитных параметров порошков (рис. 1д–1з), измельченных в толуоле, от времени измельчения t_{mill} и соотношения масс шары/порошок $m = m_b/m_p$. С увеличением t_{mill} при $m \leq 40$ максимальная удельная намагниченность σ_{17} , измеренная в максимальном намагничивающем поле $H = 17$ кЭ, сначала несколько увеличивается, а после достижения максимума при $t_{\text{mill}} = 2$ ч монотонно снижается. При $m = 50$ максимум на зависимости $\sigma_{17}(t_{\text{mill}})$ отсутствует. Значения σ_{17} определяются намагниченностью насыщения материала порошка, но, в большей мере, степенью текстуры порошков. Повышение σ_{17} при увеличении времени измельчения до 2 ч связано с тем, что часть частиц,

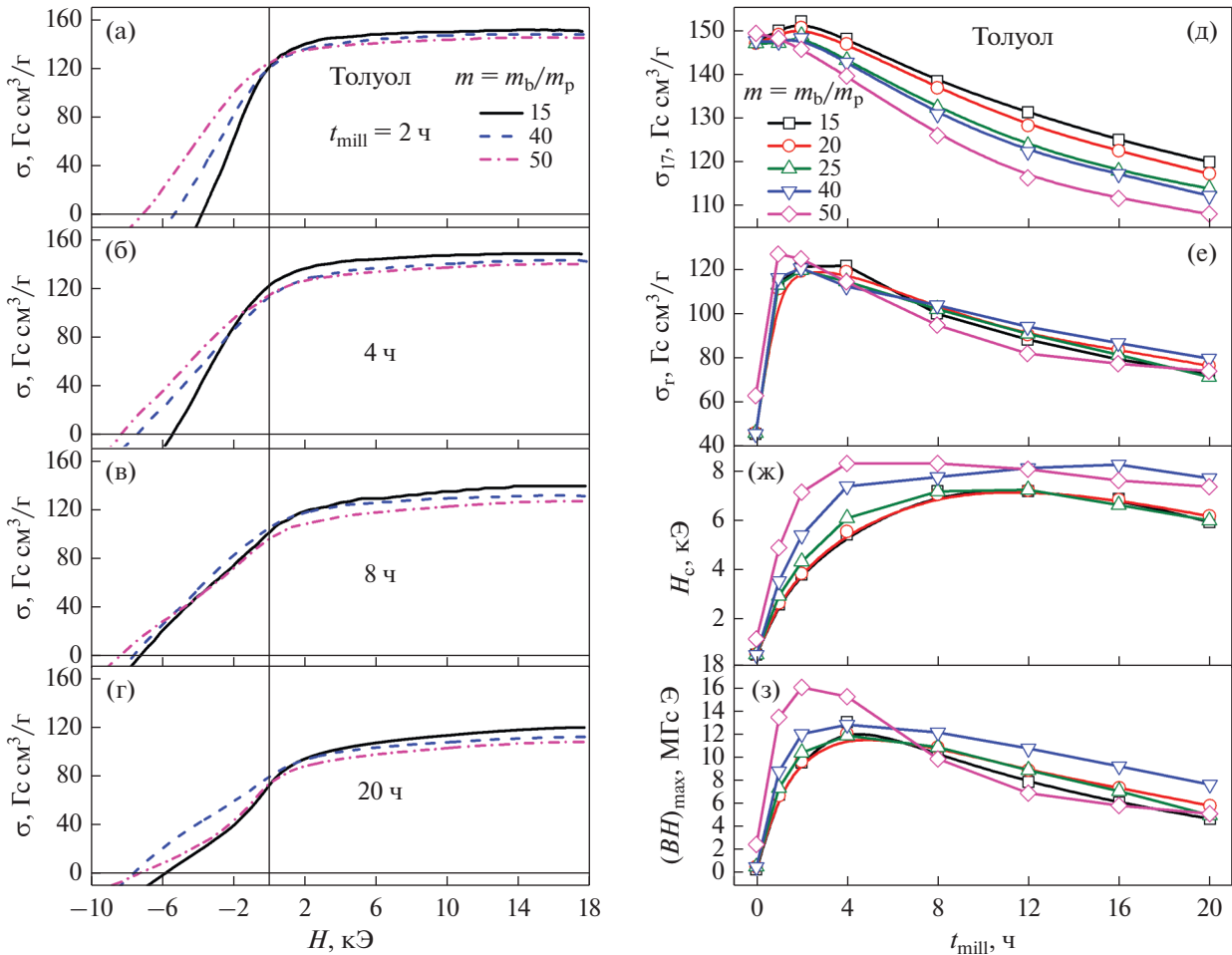


Рис. 1. Кривые размагничивания (а–г) и зависимости магнитных параметров порошков (д–з) от времени измельчения t_{mill} в толуоле и соотношения масс шаров и порошка m .

которые после азотирования оказались в поликристаллическом состоянии, разбивается на монокристаллические фрагменты, и степень текстуры порошка, ориентированного в магнитном поле, повышается. Монотонное снижение σ_{17} при $t_{\text{mill}} > 2$ ч обусловлено тремя основными причинами: увеличением доли мелких частиц, повышением плотности дефектов и малоугловых границ в частицах и образованием поликристаллических агломератов субмикронных зерен. Все три эффекта проявляются тем сильнее, чем больше m .

Коэрцитивная сила порошков (рис. 1ж) резко увеличивается при непродолжительном времени измельчения и возрастает тем быстрее, чем больше m . Как правило достигается максимум H_c , положение которого смещается к меньшим значениям t_{mill} с увеличением m . Значения удельной остаточной намагниченности σ_r (рис. 1е) зависят как от поведения $\sigma_{17}(t_{\text{mill}})$, так и $H_c(t_{\text{mill}})$. Отчетливый максимум σ_r достигается при $t_{\text{mill}} = 4$ ч в порошке, измельченном при $m = 15$, и сдвигается к 1 ч при $m = 50$. Наиболее высокое максимальное

энергетическое произведение $(BH)_{\text{max}}$ реализовано интенсивным измельчением порошка при соотношении $m = 50$ в течение 2 ч. Однако такой режим измельчения приводит к наиболее быстрому снижению как σ_r , так и $(BH)_{\text{max}}$ из-за прогрессирующего процесса агломерации частиц.

Структурное состояние порошков рассмотрим на примере образцов, полученных измельчением с малыми и большими значениями m и t_{mill} . На рис. 2 показаны кривые размагничивания порошков, выбранных для структурного исследования. Исходный азотированный порошок (кривая размагничивания 1) имеет низкую коэрцитивную силу $H_c = 1.34$ кЭ и самое высокое значение $\sigma_{17} = 151.3$ Гс cm^3/g . Измельчение порошков в течение 4 ч существенно увеличивает H_c , но при этом значения σ_r и σ_{17} начинают снижаться. После длительного измельчения (20 ч), помимо продолжающегося снижения σ_r и σ_{17} порошков, ухудшается прямоугольность кривых размагничивания, что свидетельствует о неоднородности гистерезисных свойств частиц порошков.

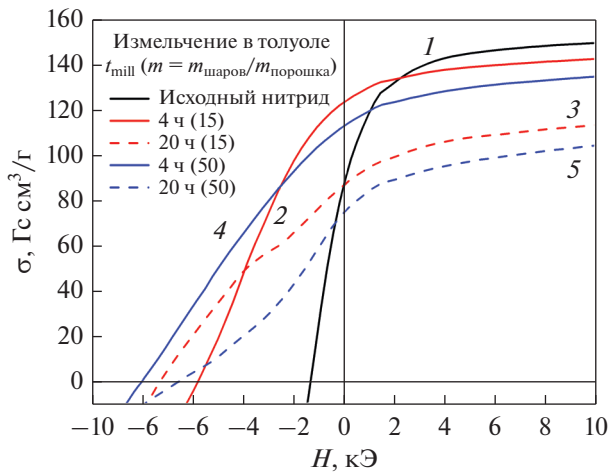


Рис. 2. Кривые размагничивания порошков исходного нитрида (1), измельченного порошка в среде толуола в течение 4 (2) и 20 ч (3) при $m = 15$, в течение 4 (4) и 20 ч (5) при $m = 50$.

На рис. 3 показано сравнение дифрактограмм исходного азотированного порошка и порошков, измельченных в толуоле с соотношением масс шаров и порошка $m = 15$ и $m = 50$ в течение 4 и 20 ч. Фазовый состав и параметры решетки фаз представлены в табл. 1. Исходный азотированный порошок оказывается практически однофазным. Количество V магнитомягкой фазы α -Fe в нем не

превышает 1.8%. Значения параметров a и c ромбоэдрической решетки фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ исходного сплава составляли 8.553 и 12.443 Å соответственно. Параметры a и c фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ азотированного порошка существенно увеличились, что указывает на то, что значение $x \approx 3$, т.е. атомы азота почти полностью заселяют позиции внедрения $9e$ [22, 36, 37]. После измельчения при соотношении $m = 15$ в течение 4 ч дифракционные линии фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ несколько уширяются, указывая на уменьшение размера зерен. Сильное уширение линий этой фазы после измельчения в течение 20 ч (рис. 3в) происходит не только из-за уменьшения размера зерен, но также и вследствие повышения плотности дефектов, на что указывает 10-кратное увеличение степени деформации. Количество фазы α -Fe при этом возрастает до 10.6%. Оба этих фактора приводят к появлению множества частиц с пониженной H_c , и на кривой размагничивания (кривая 3 на рис. 2) появляется перегиб, свидетельствующий о неоднородности магнитной твердости порошка. Наиболее высокая коэрцитивная сила реализована интенсивным измельчением при соотношении $m = 50$ в течение 4 ч. Несмотря на это, объемная доля фазы α -Fe в этом порошке составила 4.3% (рис. 3г), наиболее оптимальное структурное состояние порошка с областями когерентного рассеяния (ОКР) от фазы 2:17 в 24 нм позволило достичь $H_c = 8.2$ кЭ. Увеличение времени измельчения до 20 ч при $m = 50$ при-

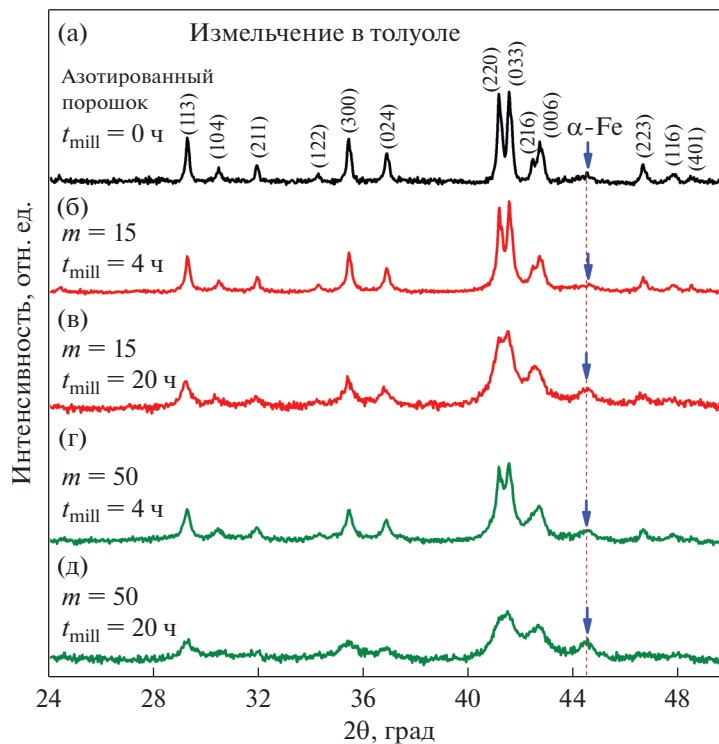


Рис. 3. Дифрактограммы исходного азотированного порошка и порошков, измельченных в толуоле с соотношением масс шаров и порошка $m = 15$ и $m = 50$ в течение 4 и 20 ч.

Таблица 1. Фазовый состав и параметры решетки фаз

m	$t_{\text{mill}}, \text{ч}$	Фазовый состав						
		$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$					$\alpha\text{-Fe}$	
		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \%$	ОКР, нм	деформация, %	$a, \text{Å}$	$V, \%$
	0	8.761	12.692	98.2	100–120	0.08	2.865	1.8
15	4	8.762	12.694	98.1	35	0.01	2.885	1.9
	20	8.772	12.725	89.4	12	0.10	2.884	10.6
50	4	8.765	12.705	95.7	24	0.10	2.883	4.3
	20	8.761	12.679	86.7	10	1.00	2.883	13.0

вело к ярко выраженному эффекту “замола”. Количество фазы $\alpha\text{-Fe}$ повысилось до 13%, линии фазы 2:17 существенно уширились, что позволяет судить о начале процесса ее аморфизации. Эти структурные изменения привели к снижению H_c и к появлению прогиба на кривой размагничивания (кривая 5 на рис. 2).

На рис. 4 показана микроструктура исходного азотированного порошка и порошков, измельченных при соотношении $m = 15$ и 50 в течение 4 и 20 ч. Гистограммы распределения частиц по размерам в этих порошках представлены на вставке (рис. 4б, 4в). Для исходного азотированного порошка (рис. 4а) распределение частиц по размерам является бимодальным (рис. 4б). Наряду с частицами размером $\sim 30\text{--}50$ мкм порошок состоит из большого количества ($>30\%$) мелких частиц размером менее 10 мкм. Средний размер частиц d_{cp} исходного порошка, определенный из анализа микроснимков, составил 17.9 мкм.

Измельчение порошка при соотношении $m = 15$ в течение 4 ч (рис. 4г) привело к уменьшению размера частиц до $d_{\text{cp}} = 0.94$ мкм. Коэрцитивная сила порошка при этом повысилась до 5.8 кЭ (кривая 2 на рис. 2). Распределение частиц по размерам сохранило бимодальный характер (рис. 4б). Количество мелких частиц размером менее 0.7 мкм выросло до 60%, а количество частиц размером, близким к состоянию однодоменности (<0.3 мкм) [23], составило более 15%. Крупные и мелкие частицы имеют тенденцию к слипанию, образуя блоки. Магнитный момент субмикронных частиц оказывается недостаточным для преодоления сил взаимодействия с крупными частицами и идеального выстраивания своих осей легкого намагничивания вдоль ориентирующего магнитного поля при текстуировании. Этот фактор наряду с повышением плотности дефектов и малоугловых границ в частицах приводит к снижению значений σ_{17} и σ_r текстурированного порошка. После измельчения в течение 20 ч (рис. 4д) доля частиц с $d_{\text{cp}} < 1$ мкм составила более 80%, а количество частиц размером, близким к состоянию однодоменности, превысило 25% (рис. 4б). Это привело к увеличению H_c до 7.3 кЭ (кривая 3 на рис. 2). Однако в процессе длительного помола под воздей-

ствием удара шаров мелкие частицы подвергаются холодной сварке и формированию поликристаллических агломератов субмикронных зерен с разориентированными осями легкого намагничивания. На рис. 4д такие агломераты показаны стрелками. Появление агломератов становится дополнительным фактором, способствующим снижению σ_{17} и σ_r . Кроме того, как было отмечено выше, количество магнитомягкой фазы $\alpha\text{-Fe}$ возрастает до 10.6%, и это наряду с неоднородностью распределения частиц по размерам приводит к появлению перегиба на кривой размагничивания.

В сравнении с $m = 15$ более интенсивное измельчение при $m = 50$ привело к смещению гистограммы распределения частиц порошка по размерам в сторону меньших значений (рис. 4в). После 4 ч помола распределение частиц по размерам стало более однородным. Количество мелких частиц с $d_{\text{cp}} < 1$ мкм в этом порошке увеличилось до 80%, а значение d_{cp} снизилось до 0.74 мкм. Это наиболее оптимальное структурное состояние порошка обеспечило повышение значения H_c до 8.06 кЭ. В результате сильной агломерации после измельчения в течение 20 ч при $m = 50$ порошок представляет совокупность крупных поликристаллических пластинок, которые, как показывает изображение с большим увеличением на вставке рис. 4ж, состоят из субмикронных зерен. Доля частиц размером менее 0.3 мкм в этих агломератах выросла до 60%. Следует отметить, что из-за эффекта агломерации частиц порошки после измельчения в течение 20 ч дают более высокую оценку величины d_{cp} как при $m = 15$ (1.01 мкм), так и при $m = 50$ (1.39 мкм) по сравнению с порошками, измельченными 4 ч. Измельчение 20 ч при $m = 50$ привело к самым низким значениям σ_{17} и σ_r , понижению H_c до 5.82 кЭ и существенно ухудшению прямоугловости кривой размагничивания (рис. 2, кривая 5). Причинами снижения гистерезисных характеристик являются интенсивный процесс агломерации частиц и появление большого количества фазы $\alpha\text{-Fe}$.

Таким образом, наиболее благоприятным сочетанием магнитных гистерезисных параметров σ_{17} , σ_r , H_c и $(BH)_{\text{max}}$ обладают порошки после из-

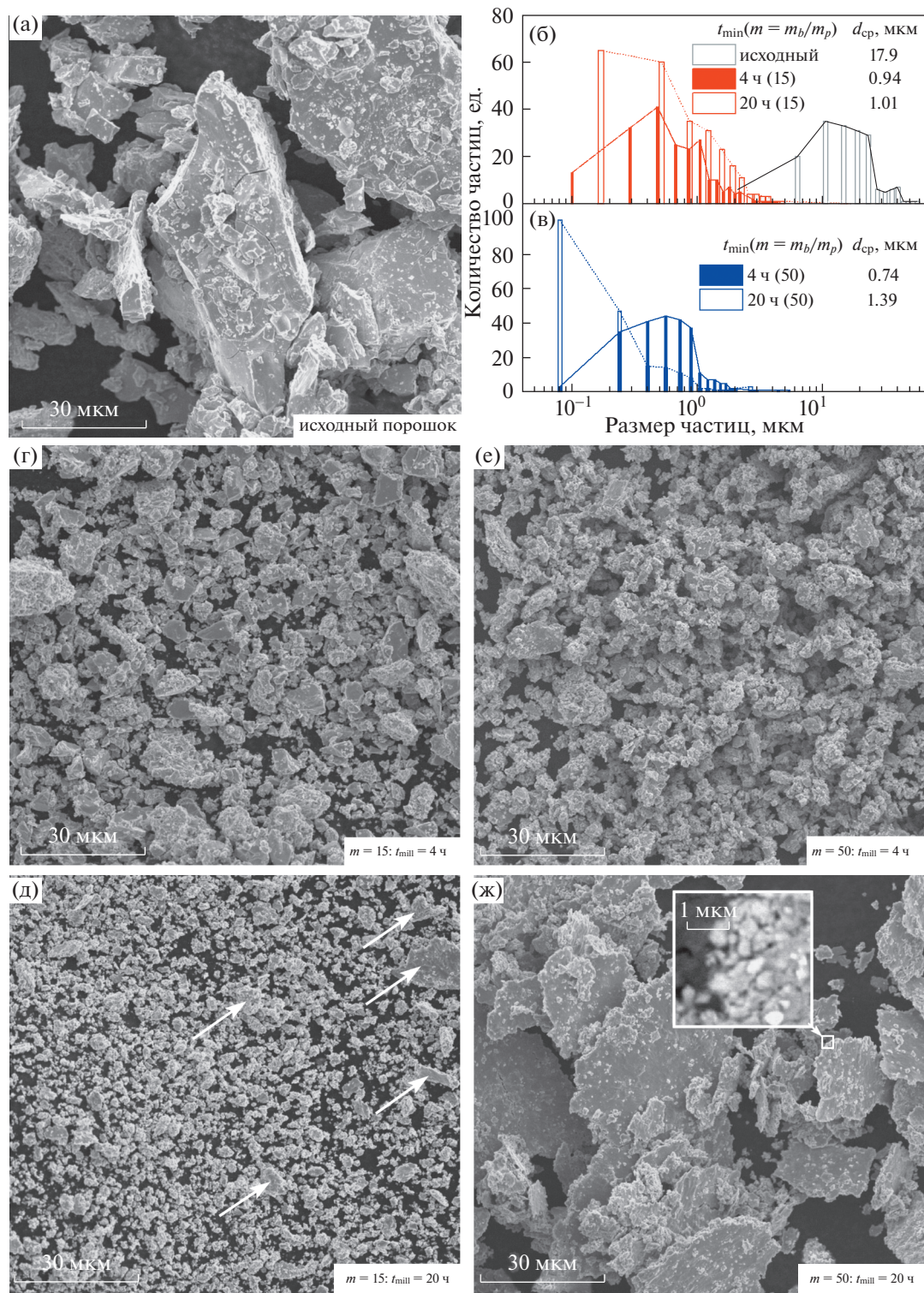
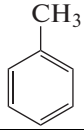
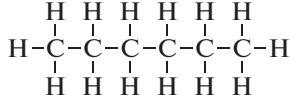
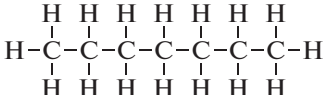
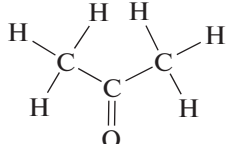


Рис. 4. Микроструктура порошка исходного нитрида (а) и порошков после измельчения в толуоле в течение 4 (г) и 20 ч (д) при $m = 15$; 4 (е) и 20 ч (ж) при $m = 50$; гистограммы распределения по размерам частиц исходного порошка и порошков после измельчения в толуоле в течение 4 и 20 ч при $m = 15$ (б) и при $m = 50$ (в).

мельчения при $2 \leq t_{\text{mill}} \leq 4$ ч. В дальнейших экспериментах по выбору оптимальных условий измельчения в различных защитных жидкостях с применением добавки нескольких ПАВ мы по-

прежнему будем проводить помол до $t_{\text{mill}} = 20$ ч, однако более пристальное внимание будет уделено изменению гистерезисных свойств порошков на начальной стадии измельчения.

Таблица 2. Свойства жидкостей – защитных сред

Защитная жидкость	Формула	Структурная форма	Молярная масса, M (г/моль)	Плотность, ρ (г/см ³)	Динамическая вязкость, η (мПа с)	Температура кипения, T_b (°C)
Толуол	C_7H_8		92.14	0.8669	0.584	110.62
Гексан	C_6H_{14}		86.18	0.6548	0.307	68
Гептан	C_7H_{16}		100.21	0.6795	0.414	98.42
Ацетон	C_3H_6O		58.08	0.7899	0.325	56.1

3.2. Влияние химии рабочих жидкостей (толуол, ацетон, гексан, гептан) на кинетику свойств порошков при измельчении

При измельчении порошков использовали не только толуол, но и другие органические защитные жидкости: гексан, гептан и ацетон. Химические формулы и некоторые свойства этих жидкостей представлены в табл. 2. Основные требования, которые предъявляются к защитным жидкостям, это недопустимость растворения кислорода воздуха и отсутствие химического взаимодействия с материалом порошка. Поскольку эти жидкости в последующих экспериментах планировались для использования в качестве растворителей добавок ПАВ, то предстояло выяснить, в какой степени их собственные свойства оказывают влияние на магнитные характеристики измельчаемого порошка.

Толуол относится к аренам – циклическим органическим соединениям. В молекуле толуола один атом водорода, связанный с углеродом бензольного кольца, замещен на метильную группу CH_3 . Гексан и гептан относятся к классу алканов – ациклических углеводородов линейного строения, содержащих только простые связи и образующие гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2} . Молекулы гексана и гептана состоят из шести и семи связанных друг с другом метиленовых групп CH_2 , соответственно. Ацетон относится к насыщенным кетонам – органическим веществам, в молекулах которых карбоксильная группа CO связана с двумя метильными группами CH_3 . Наличие атома кислорода в этой структуре предопределяет возможность поверхностно активного воздействия молекул ацетона на частицы

измельчаемого порошка. Как следует из табл. 2, толуол обладает наибольшими значениями ρ , η и T_b , ацетон – наименьшими M и T_b .

На рис. 5 показана зависимость магнитных свойств от времени измельчения t_{mill} для порошков, измельченных в толуоле, гексане, гептане и ацетоне при соотношениях масс шаров и порошка $m = 15$ (а–г) и $m = 50$ (д–з). На начальных стадиях измельчения ($t_{mill} \leq 4$ ч) с соотношением $m = 15$ наиболее низкие значения H_c имеют порошки, измельченные в толуоле и гексане. Кроме того, порошки после измельчения в толуоле имеют самые низкие значения σ_r и $(BH)_{max}$ при всех временах измельчения. С другой стороны, ацетон, обладающий свойствами ПАВ, обеспечивает наиболее высокие значения σ_r , H_c и $(BH)_{max}$ порошков в широком интервале времен измельчения. После измельчения порошка в ацетоне в течение 8 ч его $(BH)_{max}$ достигло 18.2 МГсЭ. Однако при интенсивном измельчении при $m = 50$ активный ацетон по сравнению с пассивным толуолом дает лишь небольшой выигрыш в значениях H_c при $2 \leq t_{mill} \leq 8$ ч (рис. 5ж). Более низкими значениями $(BH)_{max}$ при всех временах измельчения обладали порошки, измельченные в ацетоне (рис. 5з). Таким образом, интенсивный помол в ацетоне при $m = 50$ не обеспечил существенного повышения уровня магнитных свойств, но позволил получить максимальные значения H_c и $(BH)_{max}$ за более короткие времена измельчения ($t_{mill} \leq 4$ ч). На основании этого результата в последующих экспериментах по измельчению порошка с добавками ПАВ, таких как олеиновая, капроновая кислоты и метилкапроат был использован более мягкий режим помола в вибромельнице при $m = 15$.

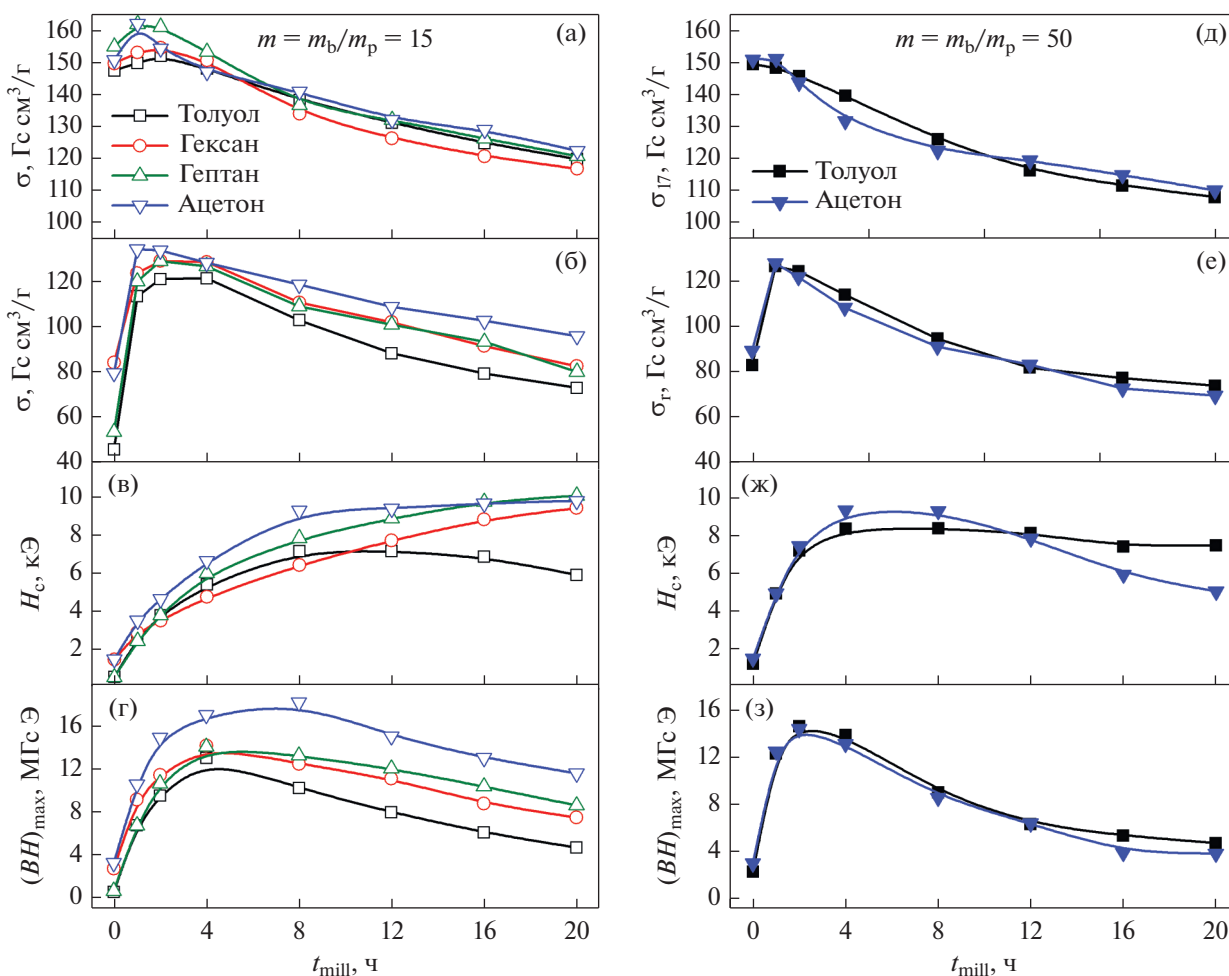


Рис. 5. Зависимость магнитных свойств порошков от времени измельчения в толуоле, гексане, гептане и ацетоне: (а–г) для соотношения масс шаров и порошка $m = 15$ и (д–з) $m = 50$.

3.3. Влияние поверхностно-активных веществ на интенсивность измельчения и кинетику свойств измельченных порошков

Для интенсификации измельчения на начальных стадиях применяли добавки ПАВ. Химические формулы и некоторые свойства использованных ПАВ представлены в табл. 3. Молекулы использованных ПАВ имеют цепную структуру.

Они легко поляризуются со стороны карбоксильных групп COOH , и полярными концами активно взаимодействуют с поверхностью измельчаемых частиц металлического сплава.

3.3.1. Влияние концентрации олеиновой кислоты, добавляемой в гептан при измельчении, на магнитные свойства порошка. Раствор олеиновой кислоты (ОК) в гептане наиболее часто используется

Таблица 3. Свойства ПАВ

ПАВ	Химическая формула Рациональная формула	Описание	Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Температура кипения, °С
Олеиновая кислота	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	Мононенасыщенная жирная кислота	282.46	0.895	360
Капроновая кислота	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Одноосновная предельная карбоновая кислота	116.16	0.920	203
Метилкапроат	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$	Метилвый эфир капроновой кислоты	130.19	0.884	152

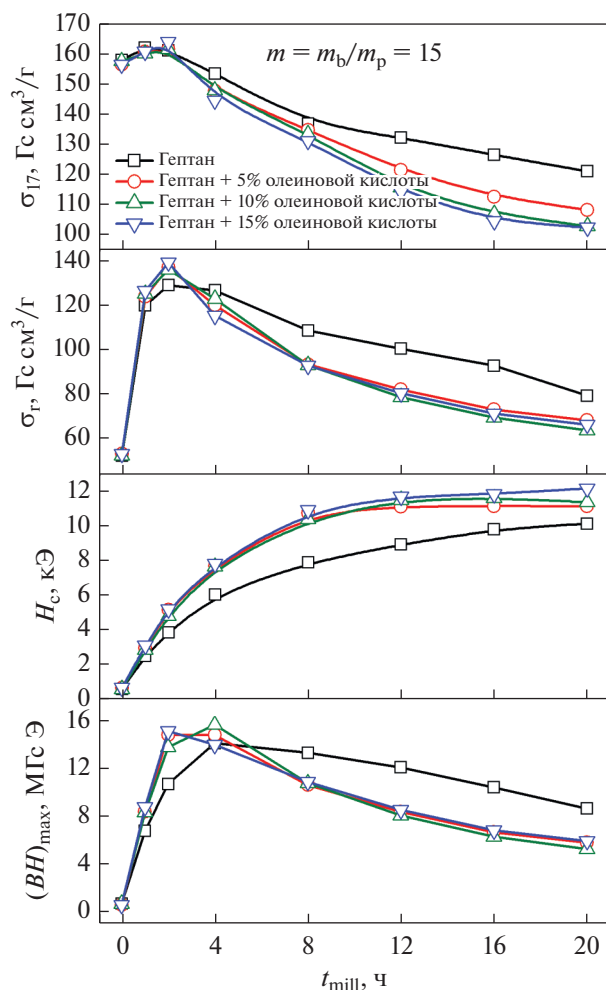


Рис. 6. Зависимости магнитных свойств от t_{mill} и концентрации олеиновой кислоты, добавляемой в толуол.

в качестве поверхностно активной среды для получения субмикросталлических и нанокристаллических порошков интерметаллических соединений механическим измельчением [31–34]. Концентрация ОК при этом варьируется в очень широких пределах от нескольких единиц до 100% по отношению к массе порошка. В своем эксперименте мы использовали концентрации ОК 0, 5, 10 и 15%; зависимости магнитных свойств от t_{mill} показаны на рис. 6. Добавка ОК при всех концентрациях увеличивает как скорость прироста H_c , так и саму величину H_c . Вследствие этого на начальной стадии процесса измельчения наблюдается прирост значений σ_r ($t_{\text{mill}} \leq 2$ ч) и $(BH)_{\text{max}}$ ($t_{\text{mill}} \leq 4$ ч). При дальнейшем увеличении t_{mill} значения σ_m , σ_r и $(BH)_{\text{max}}$ порошков, измельченных с добавкой ПАВ, быстро понижаются из-за ухудшения текстуруемости порошка подобно тому, как это имело место при увеличении соотношения m .

Сушка порошка, измельчаемого с повышенной концентрацией ОК, затруднена. После испа-

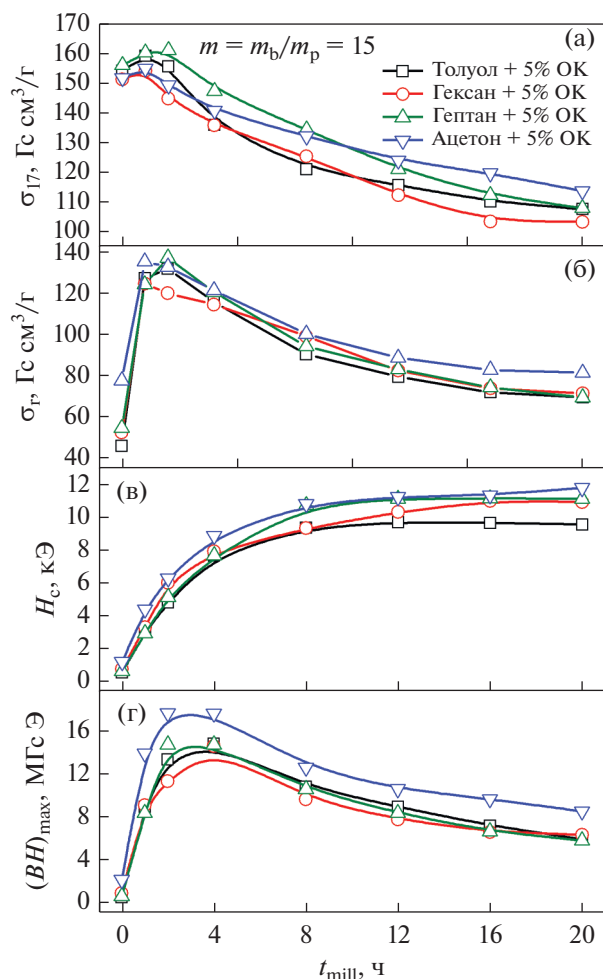


Рис. 7. Зависимость магнитных свойств порошков от времени измельчения в толуоле, гексане, гептане и ацетоне при $m = 15$ и добавке 5% ОК.

рения гептана порошок представляет собой маслянистую пасту. Для того чтобы продолжать дальнейшее экспериментальное исследование такого порошка приходится проводить длительную и тщательную его промывку в органических растворителях (гексан, ацетон, толуол). Поскольку оказалось, что магнитные свойства порошков не критическим образом изменяются при увеличении концентрации ОК от 5 до 15%, в дальнейших экспериментах мы использовали преимущественно 5%-концентрацию как олеиновой кислоты, так и других ПАВ.

3.3.2. Влияние добавки олеиновой кислоты в различные защитные жидкости на магнитные свойства порошка. Олеиновую кислоту добавляли также в толуол, гексан и ацетон. На рис. 7 показана зависимость магнитных свойств порошков от времени измельчения в толуоле, гексане, гептане и ацетоне с добавкой 5% ОК при $m = 15$. Сравнивая зависимости гистерезисных характеристик от t_{mill} на этом рисунке и на рис. 5, где приведены подоб-

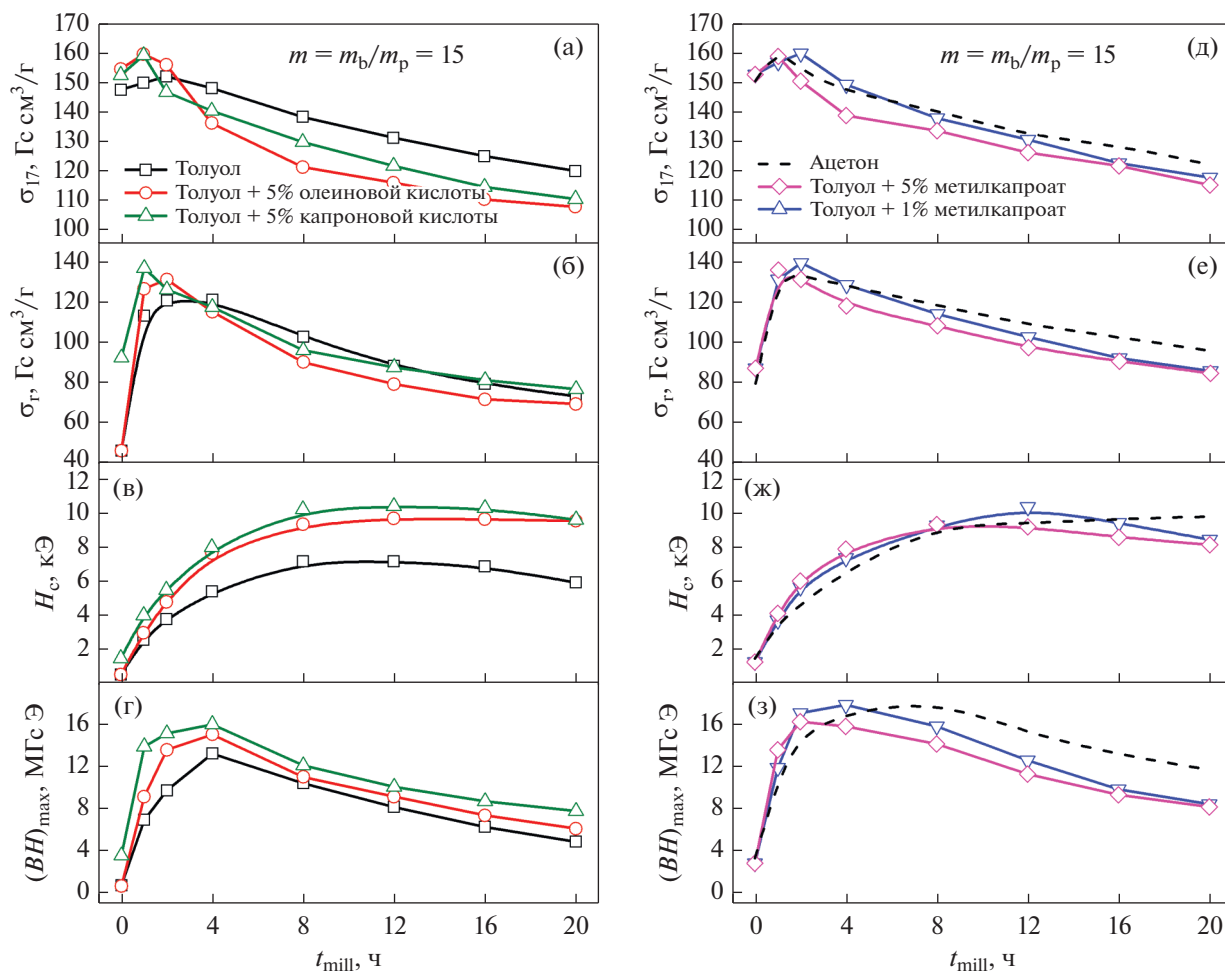


Рис. 8. Зависимость магнитных свойств порошков от t_{mill} в толуоле для соотношения масс шаров и порошка $m = 15$ без добавки ПАВ, с добавкой 5% ОК и КК (а–г), с добавкой 1 и 5% метилкапроата (д–ж).

ные данные об измельчении порошков в чистых жидкостях, следует отметить их качественное подобие. Отличительной особенностью является более быстрый рост H_c на начальной стадии измельчения ($t_{\text{mill}} \leq 4$ ч). Прирост H_c от введения 5% ОК в интервале $2 \leq t_{\text{mill}} \leq 4$ ч составляет 2–4 кЭ. Наибольший прирост H_c наблюдается у порошков, измельченных в толуоле и гексане, однако самая высокая коэрцитивная сила сохраняется у порошка, измельченного в ацетоне. В результате ускоренной кинетики роста H_c максимальное значение $(BH)_{\text{max}} = 18$ МГс Э для этого порошка достигается после 2–4 ч измельчения, а не после 8 ч, как это имело место при помоле без добавки ОК.

3.3.3. Влияние добавки в толуол капроновой кислоты и метилкапроата на магнитные свойства. Ранее Grouse с соавторами для приготовления наноструктурного порошка SmCo_5 использовали в качестве ПАВ широкий ряд карбоновых кислот [27]. Они показали, что применение в качестве ПАВ карбоновых кислот с меньшей, чем ОК, молекулярной массой способствует не только более

легкому удалению с поверхности измельченных частиц слоя адсорбированных молекул, но и способствует достижению меньшего размера частиц и, как следствие, повышению H_c порошков. Опираясь на результаты этой работы, при измельчении порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ мы использовали капроновую кислоту (КК) с меньшей молярной массой, а также метилкапроат (МК), являющийся эфиром КК. Ранее метилкапроат был нами успешно применен при измельчении порошка сплава Nd–Fe–В, который далее был задействован в PLP-технологии (PLP – pressless process – процесс без прессования) [38]. На рис. 8 (а–г) сравниваются зависимости магнитных свойств от t_{mill} для порошков, измельченных в толуоле, а также с добавкой в толуол 5% олеиновой и капроновой кислот. Значения H_c и $(BH)_{\text{max}}$ оказываются самыми высокими при добавке КК при всех временах измельчения. Отличительной особенностью добавки метилкапроата в толуол заключается в том, что при достаточно быстром повышении H_c при увеличении t_{mill} до 8 ч значения σ_m и σ_r сни-

жаются достаточно медленно (рис. 8д–8ж). В результате максимальные значения $(BH)_{\max}$ достигаются при высоком уровне H_c . Уменьшение концентрации метилкапроата от 5 до 1% способствует повышению значений σ_m , σ_r и $(BH)_{\max}$. Отметим, что добавка 1% метилкапроата в толуол превратила его из самой малоэффективной защитной жидкости при измельчении в активную среду, похожую на поверхностно-активный ацетон по своему воздействию на структуру и магнитные свойства порошка. Для сравнения зависимости магнитных свойств порошка от времени измельчения в ацетоне на рис. 8 (д–з) приведены пунктирными линиями.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведена детальная оптимизация процесса измельчения в вибрационной мельнице порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, синтезированного из сплава типа strip-casting отечественного производства. В результате системного исследования влияния на структуру и магнитные свойства порошка ряда ПАВ, вводимых в защитные органические жидкости при измельчении, получены магнитно-анизотропные порошки $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ с максимальным энергетическим произведением $(BH)_{\max}$ более 18 МГс Э. Эти порошки обладают наилучшей комбинацией магнитных гистерезисных свойств среди аналогов, реализованных в России [36, 37, 39, 40].

На основании полученных результатов сделаны следующие основные выводы:

1. Показано, что интенсивность процесса измельчения порошка в толуоле возрастает по мере увеличения соотношения масс шаров и порошка $m = m_b/m_p$ от 15 до 50. При увеличении времени измельчения t_{mill} до 2–4 ч доля субмикронных частиц приближается к 80%, значение H_c повышается до 8 кЭ, а $(BH)_{\max}$ достигает максимума. Длительное измельчение ($t_{\text{mill}} > 4$ ч) приводит к ухудшению текстуруемости порошка и прямоуглольности кривых размагничивания из-за повышения плотности дефектов и малоугловых границ в частицах, усиления процесса агломерации частиц и возрастания объемной доли магнитомягкой фазы α -Fe.

2. Установлено, что органические жидкости (толуол, гексан, гептан и ацетон), используемые для предотвращения контакта порошка с кислородом воздуха, оказывают различное влияние на магнитные свойства измельчаемого порошка. Наиболее низкими гистерезисными свойствами обладал порошок, измельченный в толуоле, имеющем самые высокие значения плотности, динамической вязкости и температуры кипения. С другой стороны, порошок, измельченный в ацетоне, который проявляет свойства поверхностно-активного вещества, имел наилучшее сочетание гистерезисных характеристик, включая $(BH)_{\max} \geq 18.2$ МГс Э, при $t_{\text{mill}} = 8$ ч и $m = 15$.

3. Введение поверхностно-активных добавок к защитным жидкостям позволило существенно интенсифицировать процесс измельчения на начальных стадиях ($t_{\text{mill}} \leq 4$ ч) и, соответственно, ускорить кинетику роста H_c . Наилучшее сочетание магнитных гистерезисных свойств $\sigma_r \geq 135$ Гс см³/Г, $H_c \geq 8$ кЭ и $(BH)_{\max} \geq 18$ МГс Э получено при измельчении порошка в растворе 5% олеиновой кислоты в ацетоне. Подобные характеристики удалось реализовать при добавках 5% капроновой кислоты и 1% метилкапроата в толуол, которые превратили толуол из самой пассивной в наиболее активную защитную жидкость при измельчении.

Работа была выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5). Рентгеноструктурные исследования и измерения магнитных свойств проведены в Центре коллективного пользования Института физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suzuki S., Miura T., Kawasaki M. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Bonded Magnets with High Performance // IEEE Trans. Magn. 1993. V. 29. № 6. P. 2815–2817.
2. Makita K., Hirose S. Coercivity of Zn evaporation-coated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ fine powder and its bonded magnets // J. Alloys Compd. 1997. V. 260. № 1–2. P. 236–241.
3. Yamaguchi W., Soda R., Takagi K. Metal-coated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ magnet powders with an oxide-free direct metal-metal interface // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 498. 166101.
4. Otani Y., Moukarika A., Sun H., Coey J.M.D., Devlin E., Harris I.R. Metal bonded $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ magnets // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. № 9. P. 6735–6737.
5. Rodewald W., Wall B., Katter M., Velicescu M., Schrey P. Microstructure and magnetic properties of Zn- or Sn-bonded $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnets // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. № 10. P. 5899–5901.
6. Matsuura M., Shiraiwa T., Tezuka N., Sugimoto S., Shoji T., Sakuma N., Haga K. High coercive Zn-bonded Sm–Fe–N magnets prepared using fine Zn particles with low oxygen content // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 452. P. 243–248.
7. Tokita M. Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology // J. Soc. Powder Technol. Jpn. 1993. V. 30. № 11. P. 790–804.
8. Saito T. Production of Sm–Fe–N bulk magnets by spark plasma sintering method // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 369. P. 184–188.
9. Zhang D., Yue M., Zhang J. Structure and magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ sintering magnets prepared by spark plasma sintering // J. of Rare Earths. 2006. V. 24. № 1. Sup. 1. P. 325–328.
10. Saito T. Structures and magnetic properties of Sm–Fe–N bulk magnets produced by the spark plasma sintering method // J. Mater. Res. 2007. V. 22. № 11. P. 3130–3136.
11. Takagi K., Nakayama H., Ozaki K. Microstructural behavior on particle surfaces and interfaces in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

- powder compacts during low-temperature sintering // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. V. 324. № 15. P. 2336–2341.
12. *Prabhu D., Sepehri-Amin H., Mendis C.L., Ohkubo T., Hono K., Sugimoto S.* Enhanced coercivity of spark plasma sintered Zn-bonded Sm–Fe–N magnets // *Scripta Materialia*. 2012. V. 67. № 2. P. 153–156.
 13. *Dudina D.V., Mukherjee A.K.* Reactive Spark Plasma Sintering: Successes and Challenges of Nanomaterial Synthesis // *J. Nanomaterials*. 2013. V. 11. ID 625218.
 14. *Saito T., Deguchi T., Yamamoto H.* Magnetic properties of Sm–Fe–N bulk magnets produced from Cu-plated Sm–Fe–N powder // *AIP Advances*. 2017. V. 7. 056204.
 15. *Kawamoto A., Ishikawa T., Yasuda S., Takeya K., Ishizaka K., Iseki T., Ohmori K.* $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ magnet powder made by reduction and diffusion method // *IEEE Trans. Magn.* 1999. V. 35. P. 3322–3324.
 16. *Lee J., Kang S., Si P., Choi C.* The influence of mechanical milling on the structure and magnetic properties of Sm–Fe–N powder Produced by the reduction-diffusion process // *J. Magnetism*. 2011. V. 16. № 2. P. 104–107.
 17. *Okada S., Suzuki K., Node E., Takagi K., Ozaki K., Enokido Y.* Preparation of submicron-sized $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ fine powder with high coercivity by reduction-diffusion process // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 695. P. 1617–1623.
 18. *Okada S., Suzuki K., Node E., Takagi K., Ozaki K., Enokido Y.* Improvement of magnetization of submicron-sized high coercivity $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powder by using hydrothermally synthesized sintering-tolerant cubic hematite // *AIP Advances*. 2017. V. 7. 056219.
 19. *Wendhausen P.A.P., Gebel B., Eckert D., Müller K.-H.* Effect of milling on the magnetic and microstructural properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ permanent magnets // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. № 10. P. 6018–6020.
 20. *Kobayashi K., Skomski R., Coey J.M.D.* Dependence of coercivity on particle size in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powders // *J. Alloys Compd.* 1995. V. 222. № 1–2. P. 1–7.
 21. *Wang J.L., Li W.Z., Zhong X.P., Gao Y.H., Qin W.D., Tang N., Lin W.G., Zhang J.X., Zhao R.W., Yan Q.W., Yang Fu-ming* Study on high performance $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnets // *J. Alloys Compd.* 1995. V. 222. № 1–2. P. 23–26.
 22. *Xing M., Han J., Wan F., Liu S., Wang C., Yang J., Yang Y.* Preparation of anisotropic magnetic materials by strip casting technique // *IEEE Trans. Magn.* 2013. V. 49. № 7. P. 3248–3250.
 23. *Mukai T., Fujimoto T.* Kerr microscopy observation of nitrogenated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ intermetallic compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. V. 103. № 1–2. P. 165–173.
 24. *Chakka V.M., Altuncevhair B., Jin Z.Q., Li Y., Liu J.P.* Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. № 8. 08E912.
 25. *Yue M., Wang Y.P., Poudyal N., Rong C.B., Liu J.P.* Preparation of Nd–Fe–B nanoparticles by surfactant-assisted ball milling technique // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. № 7. 07A708.
 26. *Poudyal N., Rong C., Liu J.P.* Effects of particle size and composition on coercivity of Sm–Co nanoparticles prepared by surfactant-assisted ball milling // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. № 9. 09A703.
 27. *Crouse C.A., Michel E., Shen Y., Knutson S.J., Hardenstein B.K., Spowart J.E., Leontsev S.O., Semiatin S.L., Horwath J., Turgut Z., Lucas M.S.* Effect of surfactant molecular weight on particle morphology of SmCo_5 prepared by high energy ball milling // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. № 7. 07A724.
 28. *Zhao L., Akdogan N.G., Hadjipanayis G.C.* Hard magnetic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ flakes nitrogenized at lower temperature // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 554. P. 147–149.
 29. *Ullah M., Ali Md.E., Hamid Sh.B.A.* Surfactant-assisted ball milling: a novel route to novel materials with controlled nanostructure – a review // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. V. 37. P. 1–14.
 30. *Ребиндер П.А., Шукин Е.Д.* Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения // *УФН*. 1972. Т. 108. № 1. С. 3–42.
 31. *Ma X.B., Li L.Z., Liu S.Q., Hu B.Y., Han J.Z., Wang C.S., Du H.L., Yang Y.C., Yang J.B.* Anisotropic Sm–Fe–N particles prepared by surfactant-assisted grinding method // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 612. P. 110–113.
 32. *Yue M., Li Y.Q., Liu R.M., Liu W.Q., Guo Z.H., Li W.* Abnormal size-dependent coercivity in ternary Sm–Fe–N nanoparticles // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 637. P. 297–300.
 33. *Lu C., Hong X., Bao X., Gao X., Zhu J.* Changing phase equilibria: A method for microstructure optimization and properties improvement in preparing anisotropic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powders // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 784. P. 980–989.
 34. *Li Y., Wang F., Liu J.P., Wang F., Wang S., Zhang J.* Fabrication of remarkably magnetic-property-enhanced anisotropic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ nanoflakes by surfactant assisted ball milling at low temperature // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 498. 166191.
 35. *Kolodkin D.A., Popov A.G., Protasov A.V., Gaviko V.S., Vasilenko D.Yu., Kavita S., Prabhu D., Gopalan R.* Magnetic properties of $\text{Sm}_2 + \alpha\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders prepared from bulk and strip-cast alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 518. 167416.
 36. *Менушенков А.П., Савченко А.Г., Иванов В.Г., Иванов А.А., Щетинин И.В., Менушенков В.П., Руднев И.А., Рафальский А.В., Жуков Д.Г., Платунов М., Вилхельм Ф., Роголев А.* Влияние процессов азотирования и гидрирования на магнитные свойства и структуру сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$: анализ ХМCD данных // *Письма в ЖЭТФ*. 2018. Т. 107. № 4. С. 232–236.
 37. *Shchetinin I.V., Bordyuzhin I.G., Sundeev R.V., Menushenkov V.P., Kamynin A.V., Verbetsky V.N., Savchenko A.G.* Structure and magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ alloys after severe plastic deformation by high pressure torsion // *Materials Letters*. 2020. V. 274. 127993.
 38. *Popov A.G., Gaviko V.S., Shchegoleva N.N., Golovnia O.A., Gorbunova T.I., Hadjipanayis G.C.* Effect of addition of esters of fatty acids on the microstructure and properties of sintered Nd–Fe–B magnets produced by PLP // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 386. P. 134–140.
 39. *Тарасов В.П., Игнатов А.С., Кутенов Д.А.* Разработка способов повышения коррозионной стойкости магнитотвердых материалов $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ // *Металлург*. 2016. № 11. С. 74–76.
 40. *Кутенов А.В., Тарасов В.П., Игнатов А.С.* Оптимизация режимов азотирования порошков сплавов $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ // *Металлург*. 2016. № 12. С. 59–62.