

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ  
СВОЙСТВА

УДК 537.622:537.624:537.624.8

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ  
С КОМБИНАЦИЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ  
НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРУ  
СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

© 2023 г. Д. А. Колодкин<sup>a, b, \*</sup>, А. Г. Попов<sup>a, b</sup>, Т. И. Горбунова<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Институт естественных наук и математики, УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>c</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620108 Россия

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

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.

После доработки 29.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Представлены результаты использования комбинации нескольких поверхностно-активных веществ (ПАВ) для получения субмикронных магнитотвердых порошков  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  размолотом в центробежной мельнице. Помимо добавок метилкапроата, с целью защиты порошка от окисления, изучена эффективность применения силиксана. Применение комбинации ПАВ позволило как дополнительно увеличить значение  $(BH)_{\text{max}}$  порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  до 23.6 МГс Э, так и повысить его коррозионную стойкость. Определено влияние кинетики измельчения на угловую зависимости коэрцитивной силы  $H_c$ . Получены сведения о преимущественном механизме перемагничивания порошков.

**Ключевые слова:**  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , гистерезисные свойства, поверхностно-активные вещества, силиксан

**DOI:** 10.31857/S0015323022601659, **EDN:** CMRUHR

ВВЕДЕНИЕ

Анизотропные порошки соединения  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  с намагниченностью насыщения  $4\pi M_s = 15.7$  кГс и полем магнитокристаллической анизотропии  $H_a = 260$  кЭ являются одним из наиболее перспективных материалов для производства высокоэнергоемких магнитопластов (магнитов из магнитотвердых порошков с полимерной связкой) [1, 2], а также консолидированных магнитов из порошков методом искрового плазменного спекания (ИПС) [3–8] или горячего прессования [9–14]. Такие порошки получают из исходных литых сплавов  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  или синтезируют методом восстановительной диффузии с последующим азотированием. Для изготовления анизотропного магнита Sm–Fe–N с высокой остаточной магнитной индукцией  $B_r$  и коэрцитивной силой  $H_c$  обычно требуются частицы порошка со средним размером  $d < 1$  мкм, приближающимся к размеру однодоменности ( $D_c \approx 0.3$  мкм [15]). Поэтому процесс измельчения становится ключевым для получения анизотропных ультрадисперсных порошков Sm–Fe–N.

В настоящее время порошки, приготовленные струйным измельчением, проявляют наиболее высокие магнитные гистерезисные свойства [16, 17]. Традиционный метод измельчения порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  в шаровых мельницах также достаточно широко используют [18–28], однако проблема агломерации субмикронных частиц создает препятствие для формирования хорошей текстуры порошков при ориентации осей легкого намагничивания (ОЛН) частиц в магнитном поле. Слипание мелких частиц в конгломераты снижает остаточную намагниченность порошков. Проблема агломерации тонких порошков в значительной степени решается путем применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) при механическом измельчении [23–28]. Олеиновая кислота наиболее часто используется в качестве ПАВ для приготовления субмикронных частиц  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  [25, 26]. Для достижения эффективного результата измельчения ( $d < 1$  мкм) количество добавляемой олеиновой кислоты составляет от 10 до 100% от массы измельчаемого порошка. После измельчения олеиновую кислоту очень трудно удалить с поверхности частиц, а ее остатки ухудшают коррозионную

стойкость, что приводит к снижению  $H_c$  порошка, особенно, если он используется для консолидации методом ИПС.

В предшествующих работах нами была продемонстрирована оптимизация процесса помола нитрида  $\text{Sm-Fe-N}$  в вибрационной мельнице в среде различных защитных жидкостей (толуол, гексан, гептан, ацетон) с добавками ряда ПАВ, которые оказались более эффективными по сравнению с олеиновой кислотой [27, 28]. Было показано, что измельчение порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  в ацетоне, который обладает свойствами ПАВ, удается существенно интенсифицировать процесс при времени измельчения  $t_{\text{mill}} \leq 4$  ч. и, соответственно, ускорить кинетику роста  $H_c$ . Введение в качестве ПАВ 5% капроновой кислоты и 1% метилкапроата позволило дополнительно интенсифицировать процесс измельчения. В результате были получены порошки с максимальным энергетическим произведением  $(BH)_{\text{max}} \geq 18$  МГс Э [27].

В настоящей работе представлены результаты использования комбинации нескольких ПАВ для получения субмикронных магнитотвердых порошков  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  размолотом в центробежной мельнице. Помимо добавок метилкапроата, с целью защиты порошка от окисления, изучена эффективность применения силосксана. Добавка силосксана позволила как дополнительно увеличить  $(BH)_{\text{max}}$  порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , так и повысить его коррозионную стойкость. Определено влияние кинетики измельчения на угловую зависимости  $H_c$ . Получены данные о преимущественном механизме намагничивания порошков.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный сплав  $\text{Sm}_{2.08}\text{Fe}_{17}$  был изготовлен на Уральском электромеханическом заводе по технологии strip-casting [28]. Скорость вращения медного закалочного барабана 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 в среде аргона 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 50%  $\text{H}_2$  и 50%  $\text{N}_2$  при давлении 2 атм. Концентрацию азота  $x$  в нитриде  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  контролировали взвешиванием порошка до и после процесса азотирования. Азотированные порошки измельчали в центробежной мельнице (ЦМ) при соотношении массы шаров  $m_{\text{ш}}$  и порошка  $m_{\text{п}}$  от 15 до 40 в среде ацетона с добавками ПАВ. В качестве ПАВ использовали метиловый эфир капроновой кислоты (метилкапро-

ат)  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  с плотностью 0.885 г/см<sup>3</sup> и силосксан  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  с плотностью 0.934 г/см<sup>3</sup>. Концентрацию добавляемых ПАВ задавали в весовых процентах по отношению к весу загружаемого порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  (~10 г). 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. Кривые размагничивания азотированных порошков, текстурованных в магнитном поле напряженностью 12 кЭ, измеряли при комнатной температуре с помощью вибрационного магнетометра Lake Shore. Максимальная напряженность магнитного поля электромагнита составляла 17 кЭ. Изображения микроструктуры порошков были получены с применением сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX, оборудованного микроанализатором. Поверхность измельченных порошков исследовали с помощью ИК-Фурье спектрометра “Perkin Elmer Spectrum One” в интервале 4000–400 см<sup>-1</sup> методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Молекулярный состав защитной среды измельчения, активированной метилкапроатом и силосксаном, анализировали, используя газовый хроматограф “Shimadzu GC 2010” с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой ZB-5.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 1. Оптимизация параметров измельчения порошка в центробежной мельнице

В порядке очередности первая задача состояла в оптимизации процесса измельчения порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  в центробежной мельнице. Два основных параметра: время измельчения  $t_{\text{mill}}$  и отношение массы шаров к массе загружаемого порошка  $m = m_{\text{ш}}/m_{\text{п}}$  в основном определяют результат измельчения. На рис. 1 представлены зависимости гистерезисных свойств порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , измельченного в среде ацетона с добавкой 1 вес. % метилкапроата (МК), от времени измельчения для отношений  $m = 15, 20, 30$  и 40. Все параметры кривых размагничивания: удельная намагниченность  $\sigma_{17}$ , достигаемая в максимальном намагничивающем поле напряженностью 17 кЭ, остаточная удельная намагниченность  $\sigma_r$ , коэрцитивная сила  $H_c$  и  $(BH)_{\text{max}}$  — резко возрастают на начальной стадии измельчения и достигают максимума. Увеличение отношения  $m_{\text{ш}}/m_{\text{п}}$  приводит к сдвигу максимальных значений всех гистерезисных характеристик в сторону меньших времен  $t_{\text{mill}}$ . Значения  $H_c$  оказываются наиболее чувствительными к изменению параметра  $m$ . При  $m = 40$  коэрцитивная сила быстро достигает величины  $H_c = 10$  кЭ при

$t_{\text{mill}} = 0.75$  ч, однако, значения  $\sigma_r$  и  $(BH)_{\text{max}}$  уже начинают снижаться. Следует отметить, что значения  $\sigma_r$  и  $(BH)_{\text{max}}$  здесь и далее были определены без учета размагничивающего фактора порошковых образцов и поэтому оказываются несколько заниженными. Снижение  $\sigma_r$  и  $(BH)_{\text{max}}$  связано с уменьшением степени текстуры, которую качественно можно характеризовать отношением  $\sigma_r/\sigma_{17}$ , и ухудшением выпуклости кривой размагничивания 4, показанной на рис. 1д в сравнении с кривыми размагничивания порошков 1–3, измельченных при меньших соотношениях  $m$ . Наиболее высокое значение  $(BH)_{\text{max}} = 22.9$  МГс Э было достигнуто после измельчения порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  в течение 0.75 ч при  $m = 20$ . Эти параметры измельчения были использованы в последующих экспериментах.

2. Влияние концентрации метилкапроата на гистерезисные свойства порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

На основании ранее полученных результатов эффективного влияния добавки МК на размер частиц измельчаемых порошков [28, 29] использовали это ПАВ в настоящем исследовании. На рис. 2 показана зависимость гистерезисных свойств порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  от концентрации МК, добавляемого в ацетон при измельчении в центробежной мельнице. Концентрация МК определяется в процентах по отношению к массе измельчаемого порошка. При увеличении концентрации МК значения  $\sigma_{17}$  слегка увеличиваются на начальной стадии измельчения ( $t_{\text{mill}} = 0.25$  и  $0.75$  ч) из-за улучшения текстуруемости порошка. Однако при  $t_{\text{mill}} = 2$  ч порошок становится достаточно мелким, причем его дисперсность повышается с увеличением  $x$ . Ориентация мелких частиц в магнитном поле затрудняется и значения  $\sigma_{17}$  и  $\sigma_r$  монотонно понижаются. Значения коэрцитивной силы повышаются с увеличением  $t_{\text{mill}}$  и концентрации МК и достигают максимума при  $x = 1$ . В результате наблюдаемых тенденций изменения магнитных свойств максимальное значение  $(BH)_{\text{max}} = 22.9$  МГс Э достигается после измельчения порошка в течение 0.75 ч при  $x = 1$ . Именно такая концентрация МК была использована в комбинации с добавкой силоксана при выполнении дальнейших экспериментов.

3. Влияние концентрации силоксана на гистерезисные свойства порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

В качестве дополнительного ПАВ при измельчении порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  был использован силоксан с химической формулой  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (тетраэтилсилоксан). Силоксан вводили с целью защиты измельченного порошка от гидратации и окисления [30]. На рис. 3 сравниваются зависи-

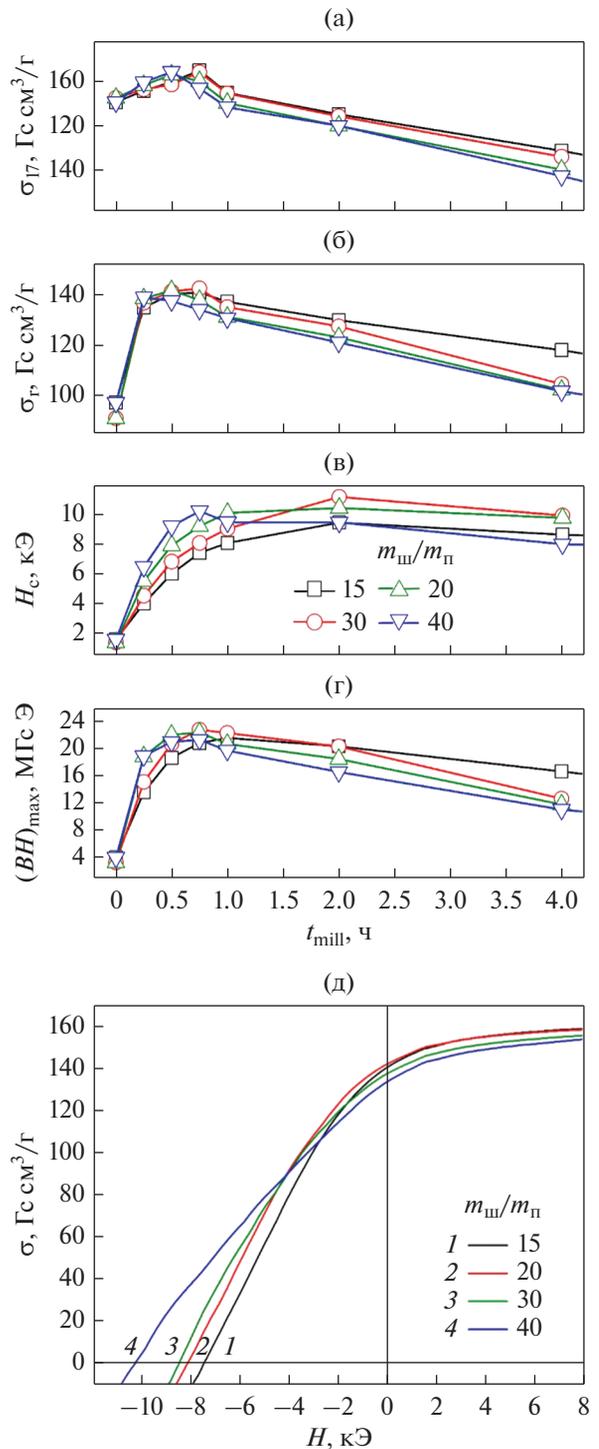


Рис. 1. Зависимости гистерезисных свойств порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , измельченного в среде ацетона с добавкой 1% метилкапроата, от  $t_{\text{mill}}$  для соотношений  $m_w/m_n = 15, 20, 30$  и  $40$  (а–г); кривые размагничивания для  $m_w/m_n = 15, 20, 30$  и  $40$  при  $t_{\text{mill}} = 0.75$  ч (д).

мости гистерезисных свойств порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  от  $t_{\text{mill}}$  при измельчении его в среде ацетона без добавления ПАВ, с добавкой 1% МК или силоксана

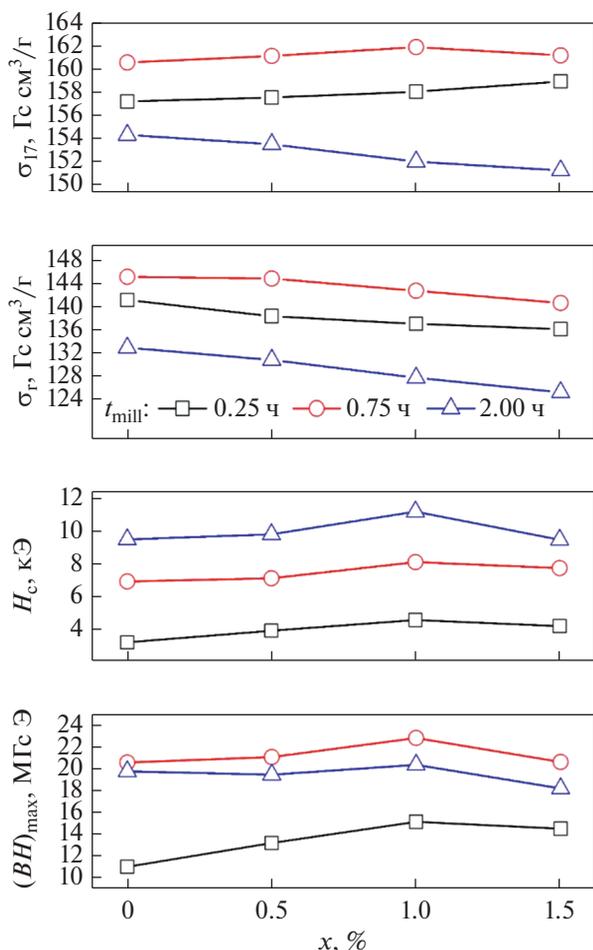


Рис. 2. Зависимость гистерезисных свойств порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  от концентрации метилкапроата ( $x$ ) при времени помола  $t_{mill} = 0.25; 0.75$  и  $2$  ч.

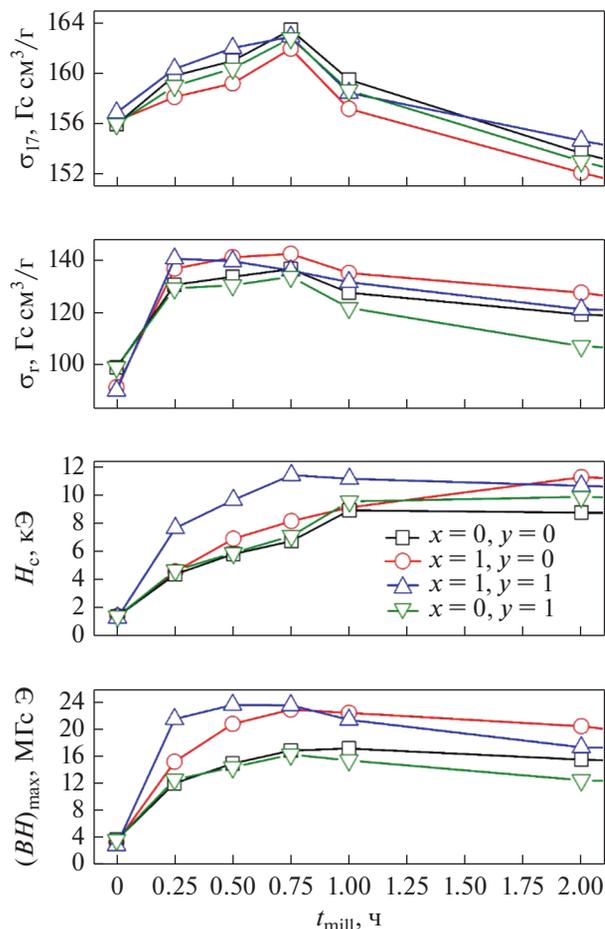


Рис. 3. Зависимости гистерезисных свойств порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , измельченного в среде ацетона без добавок ( $x = 0, y = 0$ ), с добавкой 1% МК ( $x = 1, y = 0$ ), 1% СО ( $x = 0, y = 1$ ) и 1% МК + 1% СО ( $x = 1, y = 1$ ) от  $t_{mill}$ .

(СО), а также с комбинированной добавкой 1% МК + 1% СО.

Из рис. 3 видно, что добавка в ацетон 1 вес. % СО при измельчении порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  практически не влияет на его магнитные гистерезисные свойства, т.е. СО не проявляет свойств ПАВ при измельчении. Однако комбинированная добавка 1 вес. % МК и 1 вес. % СО интенсифицирует процесс измельчения и заметно повышает  $H_c$  на 67, 40 и 22% при  $t_{mill} = 0.25, 0.75$  и  $1$  ч соответственно. Максимальное энергетическое произведение при совместной добавке 1% МК + 1% СО значительно увеличилось на начальных стадиях измельчения и достигло значения  $(BH)_{max} = 23.6$  МГс Э при  $t_{mill} = 0.5$  ч.

На рис. 4 показано влияние концентрации СО ( $y$ ), добавляемого в ацетон с 1% МК, на магнитные гистерезисные характеристики измельченного порошка. Увеличение концентрации до  $y = 1$  и  $t_{mill}$  до  $0.75$  ч сопровождается повышением зна-

чений  $H_c$  и  $(BH)_{max}$ . При последующем увеличении как  $y$ , так и  $t_{mill}$  гистерезисные характеристики начинают постепенно понижаться.

С целью выяснения возможного взаимодействия молекул используемых ПАВ между собой и с поверхностью частиц измельчаемого порошка были выполнены исследования взаимодействия ацетона с метилкапроатом и силоксаном методом газовой хроматографии, а также изучение спектров отражения инфракрасного излучения от поверхности частиц  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  методом фурье-спектроскопии. Результаты хроматографии показали, что никаких химических реакций между ацетоном, МК и СО не происходит и новых химических соединений не образуется. Вместе с тем в ИК-спектрах отражения обнаружено смещение характеристических полос поглощения, принадлежащих индивидуальным компонентам из смеси ПАВ. Это свидетельствует о межмолекулярном взаимодействии на поверхности частиц. К сожа-

лению, сделать качественную и количественную оценку химического состава молекул на поверхности частиц полностью высушенного порошка сделать не удалось из-за очень низкой концентрации ПАВ.

#### 4. Влияние времени измельчения на микроструктуру порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

Изображения микроструктуры исходного порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  непосредственно после азотирования в сравнении с микроструктурой измельченного в среде ацетона с добавкой 1% МК и 1% СО порошка показаны на рис. 5а–5г. На рис. 5д–5з представлены распределения частиц по размерам исходного порошка, а также после его измельчения при  $t_{\text{mill}} = 0.25; 0.75$  и 1 ч. Средний размер  $d_{\text{cp}}$  частиц исходного порошка составляет 10.2 мкм. На начальной стадии измельчения ( $t_{\text{mill}} = 0.25$  ч) средний размер частиц быстро уменьшается до 0.9 мкм, и коэрцитивная сила резко повышается от 1.5 до 7 кЭ. На рис. 5б наряду с мелкими частицами, размер которых приближается к  $D_c$ , а их доля составляет около 23%, можно наблюдать большое количество крупных частиц с  $d > 2$  мкм, что приводит к очень широкому распределению частиц по размерам (рис. 5е). С увеличением времени помола до 0.75 ч  $d_{\text{cp}}$  уменьшается до 0.5 мкм, при этом доля частиц с размером, близким к  $D_c$ , возрастает до 70%. Распределение частиц по размерам заметно сужается (рис. 5ж), и только небольшой дополнительный максимум выявляется при  $d \sim 1$  мкм. Максимальное энергетическое произведение порошка  $(BH)_{\text{max}} = 23.6$  МГс Э.

При дальнейшем увеличении времени помола до 1 ч интенсифицируется процесс агломерации мелких частиц. Образование конгломератов (показано на вставке рис. 5г) отражается на достоверности оценки реального размера частиц. Выполненная оценка показывает, что  $d_{\text{cp}}$  повышается до 0.6 мкм, доля частиц с размером порядка  $D_c$  снижается до 53%, а распределение частиц по размерам несколько расширяется (рис. 5з). Агломерации мелких частиц препятствует созданию острой текстуры при ориентировке осей легкого намагничивания порошка в магнитном поле, и значения  $\sigma_r$  и  $(BH)_{\text{max}}$  начинают снижаться при  $t_{\text{mill}} \geq 1$  ч.

#### 5. Угловая зависимость коэрцитивной силы

С целью определения преимущественных процессов перемагничивания порошков  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , измельченных при  $t_{\text{mill}} = 0.25–1$  ч в среде ацетон + 1% МК + 1% СО, были выполнены измерения угловой зависимости коэрцитивной силы  $H_c(\theta)$ . Перед измерением  $H_c(\theta)$  образцы текстурированных в магнитном поле порошков намагничивали

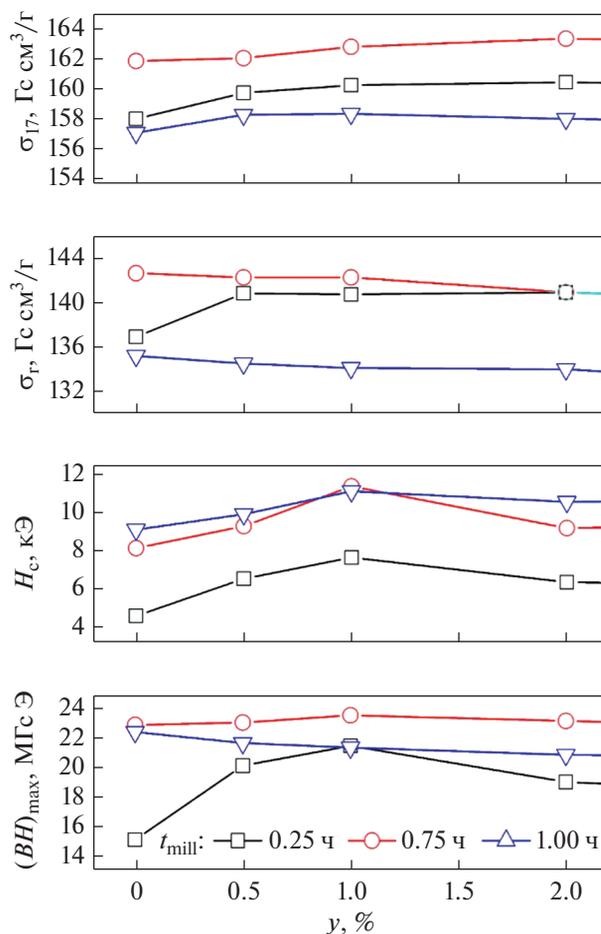
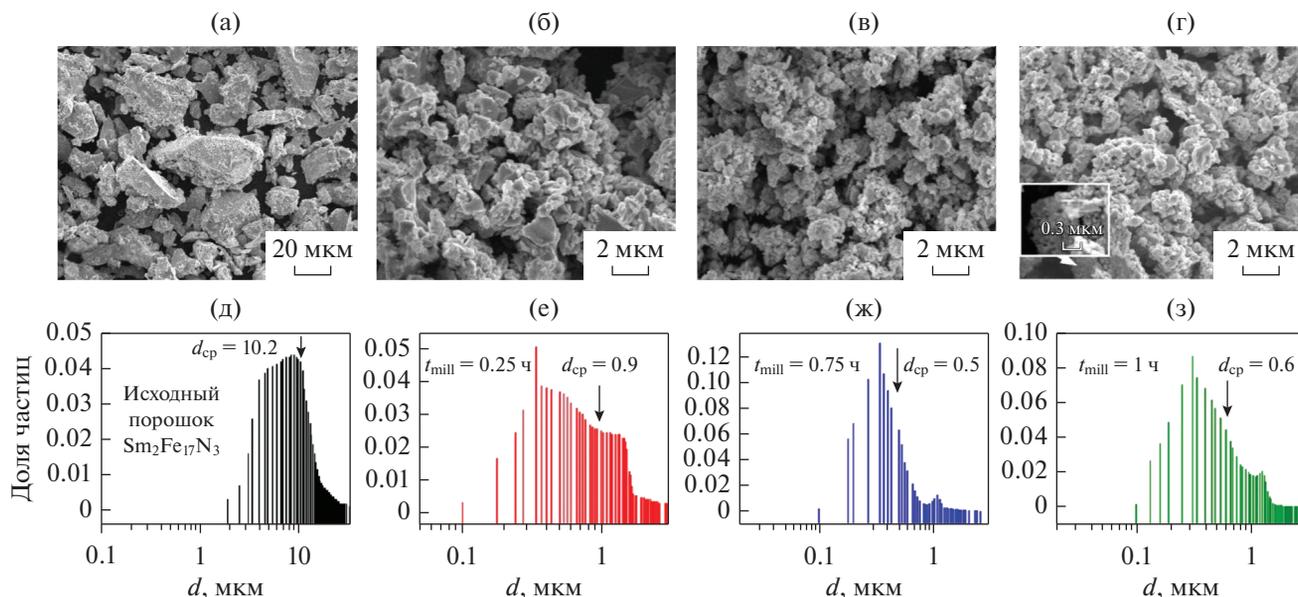


Рис. 4. Зависимость гистерезисных свойств порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  от концентрации силоксана ( $y$ ), добавляемого в защитную жидкость (ацетон + 1% МК), при времени помола  $t_{\text{mill}} = 0.25; 0.75$  и 1 ч.

в импульсном магнитном поле напряженностью 60 кЭ вдоль оси текстуры, после чего каждый из образцов устанавливали в вибрационный магнитометр, осуществляли поворот на заданный угол и выполняли измерение кривой размагничивания.

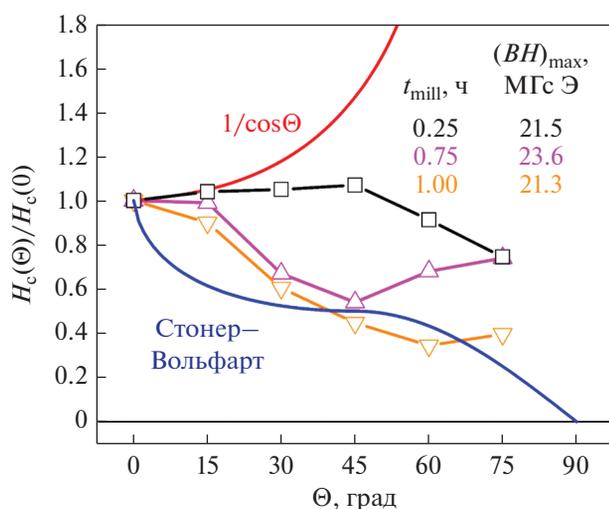
На рис. 6 представлены угловые зависимости относительной коэрцитивной силы  $h_c = H_c(\theta)/H_c(0)$ , где  $H_c(\theta)$  – значения, измеренные под углом  $\theta$  по отношению к оси текстуры образцов,  $H_c(0)$  – вдоль текстуры. Экспериментальные зависимости сравниваются с двумя известными теоретическими моделями угловой зависимости коэрцитивной силы. Модель Кондорского применима для рассмотрения механизмов закрепления доменных границ (ДГ) на внутренних дефектах [31]. В этой модели  $H_c$  имеет простую зависимость:

$$H_c^K(\theta) = \frac{H_p}{\cos \theta},$$



**Рис. 5.** Изображения СЭМ измельченного порошка в ЦМ в среде ацетона с добавкой 1% МК + 1% СО – а; б – 0.25; в – 0.75; г – 1 ч. Гистограммы распределений частиц по размерам исходного порошка (д) и порошка, измельченного в ЦМ в среде ацетона с добавкой 1% МК + 1% силоксана: е – 0.25, ж – 0.75, з – 1 ч.

где  $H_p$  – поле пиннинга, необходимое для отрыва ДГ от дефектов при перемагничивании вдоль оси легкого намагничивания. Модель Стонера–Вольфарта (С–В) разработана для механизма когерентного вращения векторов намагниченности в магнитоносных частицах с размером абсолютной одноносности ( $D_a$ ) [32, 33]. По модели С–В относительная коэрцитивная сила  $h_c = H_c(\theta)/H_a(0)$  уменьшается от 1 до 0 с увеличением  $\theta$  от 0 до  $90^\circ$ .



**Рис. 6.** Угловые зависимости  $H_c(\theta)$  порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , измельченного в ЦМ в среде ацетона с добавкой 1% МК + 1% силоксан в течение 0.25, 0.5, 0.75 и 1 ч.

Из рис. 6 видно, что ни одна из теоретических моделей не описывает адекватно эксперимент. У порошка, измельченного 0.25 ч, при углах  $\theta < 45^\circ$  значения  $h_c > 1$ , т.е. в большей степени перемагничивание определяется процессами задержки смещения ДГ зародышей обратной намагниченности в крупных частицах с  $d > 2$  мкм, объемная доля которых превышает 70%. Ранее в работе Kobayashi [19] также показано, что перемагничивание крупнозернистых ( $3.8 < d < 52$  мкм) порошков  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  качественно соответствует модели Кондорского. Однако значения  $h_c(\theta)$  порошка, измельченного 0.25 ч, при  $\theta < 45^\circ$  оказываются ниже, чем  $1/\cos\theta$ , а при  $\theta = 45^\circ$  имеют максимум. Уменьшение  $h_c$  при  $\theta > 45^\circ$  происходит потому, что при больших значениях  $\theta$  достаточно сильно увеличивается угол отклонения векторов намагниченности в доменах от оси легкого намагничивания к направлению приложенного поля, и процесс перемагничивания сильно облегчается [34].

Порошки, измельченные в течение 0.75 и 1 ч, по данным структурных исследований содержат до 70 и 53% частиц с  $d \sim 0.3$  мкм соответственно; их  $H_c$  преимущественно определяется зарождением доменов обратной намагниченности в дефектных областях зерен с локально пониженной константой магнитокристаллической анизотропии. Поскольку размер частиц достаточно мал и приближается к  $D_c$ , процесс формирования доменной границы зародыша, происходящий неоднородным вращением векторов спонтанной намаг-

ниченности, оказывается лимитирующим звеном магнитного гистерезиса в этом случае. В связи с этим зависимости  $h_c(\theta)$  представляют собой кривые с минимумом, характерные для модели перемагничивания ферромагнетиков неоднородным вращением [35]. Смещение минимума на кривых  $h_c(\theta)$  порошков, измельченных в течение 0.75 и 1 ч, может быть связано с усиливающимся межзерненным магнитостатическим взаимодействием в конгломератах мелких частиц порошков.

Таким образом, результаты исследования угловой зависимости  $H_c$  показывают, что порошки с размером частиц, близким к однодоменности  $D_c$ , перемагничиваются преимущественно за счет механизма возникновения зародышей, и процессы неоднородного вращения векторов спонтанной намагниченности при формировании доменных границ этих зародышей играют доминирующую роль.

#### 6. Влияние ПАВ на временную стабильность коэрцитивной силы порошков

Зависимости снижения относительной коэрцитивной силы  $h_c = H_c(t)/H_c(0)$  от времени длительного хранения порошков на воздухе при комнатной температуре приведены на рис. 7. В качестве  $H_c(0)$  использованы значения коэрцитивной силы трех порошков: исходного крупнозернистого порошка непосредственно после азотирования (1), порошка, измельченного с добавкой 1% МК (2), порошка, измельченного с добавкой и 1% МК и 1% СО (3) непосредственно после их помола. Крупнозернистый порошок имел средний размер частиц  $d_{cp} = 10.2$  мкм и относительно малую суммарную площадь их поверхности. Такой порошок в значительно меньшей степени подвержен окислению по сравнению с порошками, измельченными в центробежной мельнице, средний размер частиц которых составляет менее 0.5 мкм. Снижение  $h_c$  порошка исходного нитрида при хранении в течение 200 дней практически не превышает 1–2% (рис. 7, кривая 1). Для измельченных порошков с добавками ПАВ (рис. 7, кривые 2 и 3) наблюдается быстрое снижение  $h_c$  через 50–60 дней хранения на воздухе. Затем с течением времени скорость снижения  $H_c$  замедляется. У порошка, измельченного с добавкой 1% МК, снижение  $H_c$  после длительного хранения достигло 40% (рис. 7, кривая 2). Вместе с тем дополнительная добавка 1% СО при измельчении заметно улучшила стойкость ультрадисперсного порошка к окислению, и снижение  $H_c$  не превысило 12% за весь период длительного хранения (рис. 7, кривая 3). Таким образом, применение СО позволило не только повысить  $H_c$  и  $(BH)_{max}$  порошка  $Sm_2Fe_{17}N_3$  на 40 и

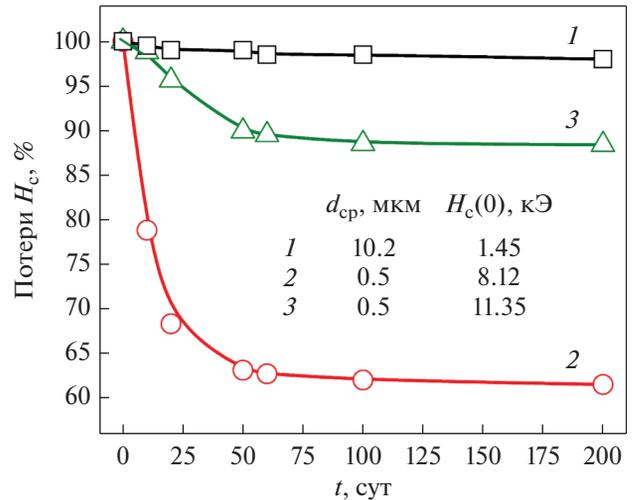


Рис. 7. Зависимости снижения  $H_c$  порошков  $Sm_2Fe_{17}N_3$  от времени хранения на воздухе: (1) исходный крупнозернистый порошок; (2) порошок, измельченный с добавкой 1% МК; (3) порошок, измельченный с добавкой и 1% МК и 1% СО.

30% соответственно, но и существенно повысить его коррозионную стойкость.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние комбинации метилкапроата и силоксана, которые добавляли в ацетон в качестве ПАВ, на свойства порошка  $Sm_2Fe_{17}N_3$ , измельчаемого в центробежной мельнице.

Показано, что при оптимальном соотношении метилкапроата (1%) + силоксана (1%) и времени измельчения 0.75 ч формируется достаточно узкое распределение частиц по размерам со средним размером около 0.5 мкм, при этом доля частиц с размером, близким к однодоменности, возрастает до 70%. Максимальное энергетическое произведение порошка  $(BH)_{max} = 23.6$  МГс Э.

При увеличении времени помола более 1 ч интенсифицируется процесс агломерации мелких частиц. Образование конгломератов мелких частиц препятствует созданию острой текстуры при ориентировке осей легкого намагничивания порошка в магнитном поле, и значения  $\sigma_i$  и  $(BH)_{max}$  начинают снижаться.

На основании исследования угловой зависимости коэрцитивной силы порошков с размером частиц, приближающемся к критическому размеру  $D_c$ , установлено, что они перемагничиваются преимущественно за счет механизма возникновения зародышей. Процессы неоднородного вращения векторов спонтанной намагниченности при формировании доменных границ этих зародышей имеют определяющее значение.

Продемонстрировано, что применение добавки силоксана при измельчении заметно улучшает коррозионную стойкость измельченного порошка  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  при длительном хранении на воздухе.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки ИФМ УрО РАН (тема “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5) и программы стратегического академического лидерства УрФУ “Приоритет-2030”. Работа выполнена с использованием оборудования Центров коллективного пользования ИФМ и ИОС УрО РАН (“Спектроскопия и анализ органических соединений”).

### 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. 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. P. 236–241.
3. Tokita M. Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology // J. Soc. Powder Technol. Jpn. 1993. V. 30. P. 790–804.
4. 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. Rare Earths. 2006. V. 24. P. 325–328.
5. 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. P. 3130–3136.
6. Prabhu D., Septhri-Amin H., Mendis C.L., Ohkubo T., Hono K., Sugimoto S. Enhanced coercivity of spark plasma sintered Zn–bonded Sm–Fe–N magnets // Scripta Mater. 2012. V. 67. P. 153–156.
7. Saito T. Production of Sm–Fe–N bulk magnets by spark plasma sintering method // JMMM. 2014. V. 369. P. 184–188.
8. 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, JMMM. 2018. V. 452. P. 243–248.
9. Machida K., Nakamoto A., Nakatani Y., Adachi G., Onodera A. New processing routes for the preparation of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{M}_x$  (M–C and/or N) materials // J. Alloys Compd. 1995. V. 222. P. 18–22.
10. Takagi K., Nakayama H., Ozaki K., Kobayashi K. Fabrication of High-performance Sm–Fe–N isotropic bulk magnets by a combination of High-pressure compaction and current sintering // JMMM. 2012. V. 324. P. 1337–1341.
11. Nakayama H., Takagi K., Ozaki K., Kobayashi K. Correlation between microstructure and magnetic properties in  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  magnet prepared by pulsed current sintering // Mater. Trans. 2012. V. 53. P. 1962–1966.
12. 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 // JMMM. 2012. V. 324. P. 2336–2341.
13. Soda R., Takagi K., Jinno M., Yamaguchi W., Ozaki K. // Anisotropic  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  sintered magnets without coercivity deterioration // AIP Adv. 2016. V. 6. 115108.
14. Takagi K., Soda R., Jinno M., Yamaguchi W. Possibility of high-performance  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  sintered magnets by low-oxygen powder metallurgy process // JMMM. 2020. V. 506. 166811.
15. Mukai T., Fujimoto T. Kerr microscopy observation of nitrogenated  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  intermetallic compounds // JMMM. 1992. V. 10. P. 165–173.
16. 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 // JMMM. 2020. V. 498. 166101.
17. Hosokawa A., Yamaguchi W., Suzuki K., Takagi K. Influences of microstructure on macroscopic crystallinity and magnetic properties of Sm–Fe–N fine powder produced by jet-milling // J. Alloys Compd. 2021. V. 869. 159288.
18. 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. P. 6018–6020.
19. 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. P. 1–7.
20. 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 F. Study on high performance  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  magnets // J. Alloys Compd. 1995. V. 222. P. 23–26.
21. Hadjipanayis G., Neil D., Gabay A. Ultrafine Sm–Fe–N particles prepared by planetary ball milling // Epi Web Conf. 2013. V. 40. 06006.
22. Matsuura M., Nishijima Y., Tezuka N., Sugimoto S., Shoji T., Sakuma N. Increase of energy products of Zn-bonded Sm–Fe–N magnets with low oxygen content // JMMM. 2018. V. 467. P. 64–68.
23. Tajima S., Hattori T., Kato Y. Influence of milling conditions on magnetic properties of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  particles // IEEE Trans. Magn. 1995. V. 31. P. 3701–3703.
24. Izumi H., Machida K., Shiomi A., Iguchi M., Noguchi K., Adachi G. Preparation of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  Powders and Their Bonded Magnets with High-Performance Permanent Magnetic Characteristics // Chem. Mater. 1997. V. 9. P. 2759–2767.
25. 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.
26. 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.
27. Колодкин Д.А., Попов А.Г., Гавико В.С. Повышение коэрцитивной силы порошков  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  механиче-

- ским измельчением с применением поверхностно-активных веществ // ФММ. 2021. V. 122. P. 588–599.
28. *Kolodkin D.A., Popov A.G., Protasov A.V., Gaviko V.S., Vasilenko D.Yu., Kavita S., Prabhu D.B., Gopalan R.* Magnetic properties of  $\text{Sm}_{2+\alpha}\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  powders prepared from bulk and strip-cast alloys // JMMM. 2021. V. 518. 167416.
29. *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 // JMMM. 2015. V. 386. P. 134–140.
30. *Witucki G.L.* A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes // J. Coat. Technol. 1993. V. 65. P. 57–60.
31. *Кондорский Е.И.* О гистерезисе ферромагнетиков // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. С. 420–440.
32. *Stoner E.C.* Ferromagnetism: magnetization curves // Phys. Soc. Rep. Phys. 1950. V. 13. P. 83–183.
33. *Wohlfarth E.P.* Hard magnetic materials // Adv. In Phys. 1959. V. 8. P. 87–224.
34. *Шур Я.С., Кандаурова Г.С., Оноприенко Л.Г.* Об угловой зависимости коэрцитивной силы в магнитоодноосных ферромагнитных монокристаллах // ЖЭТФ. 1965. Т. 48. С. 442–444.
35. *Shtrikman S., Treves D.* The coercive force and rotational hysteresis of elongated ferromagnetic particles // J. Phys. Rad. 1959. V. 20. P. 286–289.