

УДК 537.622.4

ВЛИЯНИЕ ЗАКАЛКИ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ И АЗОТИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ (ГДЕ $0 \leq x \leq 0.3$)

© 2019 г. М. В. Железный¹*, И. В. Шетинин¹, А. Г. Савченко¹, М. В. Горшенков¹, А. И. Базлов¹, Э. Н. Занаева¹, В. Н. Вербецкий²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

*E-mail: markiron@mail.ru

Поступила в редакцию 07.09.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 27.03.2019 г.

В работе показано влияние на структуру и магнитные гистерезисные свойства при комнатной температуре сплавов на основе соединения $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ со структурным типом ThMn_{12} закалки из жидкого состояния, азотирования и легирования церием. Установлено, что оптимальное сочетание магнитных гистерезисных свойств наблюдается для сплавов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ при $x = 0.2$ и 0.3 после закалки из жидкого состояния и азотирования.

DOI: 10.1134/S0367676519070445

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе интерметаллических соединений $\text{NdFe}_{12-y}\text{M}_y\text{N}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mo}$) со структурным типом ThMn_{12} относятся к перспективным магнитотвердым материалам, которые обладают высокими значениями намагниченности насыщения, температуры Кюри, поля и константы магнитокристаллической анизотропии [1–3]. Рассматриваемые сплавы, после закалки из жидкого состояния или механоактивации находятся в наноструктурированном состоянии, что позволяет получать относительно высокие значения коэрцитивной силы [4–8]. В работе [9] показано, что для быстрозакаленных сплавов $(\text{Nd}, \text{Ce})(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ после азотирования удалось получить значения магнитных свойств: $T_c = 337^\circ\text{C}$, $H_c = 2.9$ кЭ, $(B \cdot H)_{\text{max}} = 1.6$ МГс · Э.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы состава $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ ($x = 0; 0.1; 0.2; 0.3$) массой 120 г получали методом дугового плавления в атмосфере аргона. Затем часть каждого слитка подвергалась закалке из жидкого состояния в атмосфере аргона, которую проводили на установке DVX-II. Линейная скорость вращения медного закалочного диска составляла $30 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Образцы после закалки из жидкого состояния азотиرو-

вали при давлении азота 15 атм и температуре 430°C в течение 40 ч.

Элементный состав образцов определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией Rigaku ZSX Primus II. Рентгеноструктурные исследования при комнатной температуре проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CoK_α -излучение, $\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$); экспериментальные спектры обрабатывали методом Ритвельда с помощью программного обеспечения RigakuPDXL2. Микроструктуру литых сплавов изучали на сканирующем электронном микроскопе TescanVega 3SB, оснащенный приставкой для энергодисперсионного элементного микроанализа Oxford Instruments. Микроструктуру закаленных образцов исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOLJEM 1400. Магнитные гистерезисные свойства образцов определяли на вибромагнетометре VSM-250 в магнитном поле до $1.6 \text{ MA} \cdot \text{м}^{-1}$ (20 кЭ) при комнатной температуре.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгенофлуоресцентного спектрального анализа, элементный состав каждого сплава в литом состоянии практически отвечает точной стехиометрии интерметаллического соединения $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ ($x = 0-0.3$).

Таблица 1. Магнитные гистерезисные свойства при комнатной температуре сплавов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ ($x = 0-0.3$) после различных обработок

Образец	Коэрцитивная сила H_c , $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ (Э)	Остаточная намагниченность σ_r , $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	Намагниченность насыщения σ_s , $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$
После выплавки			
$x = 0$	9.1 (114.3)	5.3	128.0
$x = 0.1$	9.1 (113.9)	5.4	124.0
$x = 0.2$	9.2 (115.4)	5.4	119.0
$x = 0.3$	9.3 (116.1)	5.5	116.0
После закалки из жидкого состояния			
$x = 0$	15.4 (193.7)	9.3	97.3
$x = 0.1$	19.2 (240.7)	11.2	86.8
$x = 0.2$	28.3 (355.9)	15.8	97.6
$x = 0.3$	38.7 (486.4)	20.5	104.0
После азотирования			
$x = 0$	30.8 (387.0)	16.8	120.0
$x = 0.1$	31.8 (400.2)	20.3	112.0
$x = 0.2$	49.9 (626.5)	32.2	137.0
$x = 0.3$	112.9 (1418.0)	41.5	117.0

Методами РФА и СЭМ-МРСА было определено, что литые сплавы, микроструктура которых характеризовалась дендритной ликвацией, находились в многофазном состоянии. Основной фазой каждого сплава являлось соединение со структурным типом ThMn_{12} ($I4/mmm$), объемная доля которой составляла 70–80 об. %. В образцах также были обнаружены примесные фазы: $\alpha\text{-Fe}$ ($Im-3m$), Fe_2Ti ($P6_3/mmc$), $(\text{Nd}, \text{Ce})\text{Fe}_2$ ($Fd-3m$) и $\alpha\text{-Ce}$ ($P6_3/mmc$), содержание которых не превышало 10–15 об. %.

В табл. 1 представлены магнитные гистерезисные свойства, измеренные при комнатной температуре, для сплавов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ ($x = 0-0.3$) после различных обработок. Значение удельной намагниченности насыщения σ_s для сплавов в литом состоянии при увеличении содержания церия x от 0 до 0.3 уменьшилось от 128 до 116 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, а значения удельной остаточной намагниченности σ_r и коэрцитивной силы H_c практически не изменились и составили 5.3 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ и 9.2 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$, соответственно. Такое изменение гистерезисных свойств можно объяснить фазово-структурной неоднородностью (крупнокристаллическое многофазное состояние, дендритная ликвация) сплавов в литом состоянии.

Из рентгеноструктурных исследований следует, что в образцах после закалки из жидкого состояния доля основной фазы превысила 90 об. %. Наибольшее содержание фазы “1 : 12” (до 96 об. %) было обнаружено для сплава $(\text{Nd}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ (при $x = 0.3$). Объем элементарной ячейки фазы

со структурным типом ThMn_{12} уменьшился с 353.4 до 349.8 \AA^3 при увеличении содержания церия x от 0 до 0.3. Примесной фазой во всех изученных сплавах являлось $\alpha\text{-Fe}$. Согласно результатам ПЭМ, средний размер равноосных зерен фазы “1 : 12” после закалки из жидкого состояния составил 100–150 нм.

Коэрцитивная сила и удельная остаточная намагниченность для сплавов после закалки из жидкого состояния при увеличении содержания церия x от 0 до 0.3 монотонно увеличились от 15.4 до 38.7 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ и от 9.3 до 20.5 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, соответственно. Значение удельной намагниченности насыщения немонотонным образом изменилось от 97.3 до 104 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, достигая минимального значения, равного 86.6 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ при $x = 0.1$. Повышение значений коэрцитивной силы и остаточной намагниченности рассматриваемых образцов по сравнению с литым состоянием можно объяснить увеличением дисперсности зеренной структуры и повышением значений поля и константы магнитокристаллической анизотропии фазы “1 : 12” вследствие частичного замещения ионов Nd ионами Ce.

С помощью рентгеноструктурных исследований было установлено, что в закаленных из жидкости сплавах после процесса азотирования объем элементарной ячейки основной фазы “1 : 12” увеличился на 4–5%. Наблюдаемый объемный эффект связан с внедрением атомов азота в определенные позиции (2b) кристаллической решетки интерметаллического соединения со структур-

ным типом ThMn_{12} и образованием фазы $(\text{Nd}, \text{Ce})\text{Fe}_{11}\text{TiN}_{1-\delta}$ ($0 < \delta < 1$). Дисперсность зеренной структуры фазы “1 : 12” и количество примесной фазы α -Fe в рассматриваемых образцах практически не изменились по сравнению с закаленным состоянием.

Азотирование закаленных сплавов привело к заметному повышению гистерезисных свойств по сравнению с предыдущими состояниями. Для рассматриваемых образцов коэрцитивная сила и удельная остаточная намагниченность при увеличении концентрации церия x от 0 до 0.3 монотонно возрастают от 30.8 до 112.9 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ и от 9.3 до 20.5 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, соответственно. Значение удельной намагниченности насыщения немонотонным образом изменилось от 120 до 117 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, достигая максимального значения равного 137 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ при $x = 0.2$. Повышение значений магнитных гистерезисных свойств рассматриваемых образцов по сравнению с образцами, закаленными из жидкого состояния, связано с увеличением объема элементарной ячейки основной магнитотвердой фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования было установлено, что после закалки из жидкого состояния исходных литых сплавов содержание фазы со структурным типом ThMn_{12} повысилось от 70 до 90 об. %, а средний размера зерна составил 100–150 нм. Легирование сплава $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ небольшим количеством церия ($x = 0.1$ – 0.3) приводит к повышению магнитных гистерезисных свойств как после за-

калки из жидкого состояния, так и после азотирования. Оптимальное сочетание магнитных гистерезисных свойств наблюдается на быстрозакаленных сплавах $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ при $x = 0.2$ и 0.3 после азотирования: $H_c = 49.9$ и $112.9 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, $\sigma_r = 32.2$ и $41.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, $\sigma_s = 137$ и $117 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (грант № МК-3616.2017.2). Все магнитные измерения в работе выполнены при частичном финансировании Российским научным фондом в рамках гранта № 18-72-10161.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang Y.C., Hong S., Zhen-yong Zh. et al. // Solid St. Commun. 1988. V. 68. P. 175.
2. Yang J., Dong Sh., Yang Y.-C. et al. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 3013.
3. Buschow K.H.J. // J. Magn. Magn. Mater. 1991. V. 100. P. 79.
4. Efthimiadis K.G., Makridis S., Chadjivasiliou S.C. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 267. P. 19.
5. Itsukaichi T., Umamoto M., Okane I. et al. // J. Alloys Comp. 1993. V. 193. № 1–2. P. 262.
6. Jin Z.-Q., Sun X.K., Liu W. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 169. № 1–2. P. 135.
7. Lin Zh., Han J., Liu Sh. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. P. 196.
8. Liu Sh., Han J., Du H. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 312. № 2. P. 449.
9. Zhou C., Pinkerton F.E. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 369. P. 127.