

*Богданов Д. В.*

## **ИЗГОТОВЛЕНИЕ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛУРГИИ**

*Работа выполнена под руководством к. т. н., проф. Брусенцова Ю. А.*

*ГГТУ, Кафедра «Материалы и технология»*

Постоянные магниты имеют огромное значение для промышленности. Они широко используются в разных отраслях науки и техники. С каждым годом требуются всё более новые материалы с новыми более качественными свойствами.

Значительную часть магнитотвёрдых материалов в настоящее время изготавливают из сплавов на основе Fe–Ni–Al. Часто эти сплавы дополнительно легируют кобальтом и медью, а также титаном, ниобием, серой и другими элементами. Это, а также различные способы термообработки необходимы для создания в материалах магнитных частиц определённой формы и направленности. Размеры этих частиц имеют определяющее значение для магнитных свойств материалов. Последнее время всё чаще можно услышать о материалах с магнитными наночастицами. Свойства таких материалов по сравнению с материалами, в которых магнитные частицы имеют микроразмеры, сильно отличаются. Одной из главных причин изменения физических и химических свойств малых частиц по мере уменьшения их размеров является рост относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.п.), нежели атомы внутри объёмной фазы. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию роли поверхностной энергии.

В настоящее время известно, что в наночастицах намагниченность на атом и магнитная анизотропия может быть заметно больше, чем в массивном образце, а отличия в температурах Кюри и Нееля могут составить сотни градусов. Иными словами, меняя размеры, форму, состав, строение наночастиц можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе. Все это позволяет надеяться на использование материалов, содержащих наночастицы, в перспективных системах записи и хранения информации, для создания новых постоянных магнитов, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров и т.п.

Существует несколько методов получения наночастиц в материалах:

1. Из компактных материалов того же (или иного) состава путем диспергирования различными методами.

2. Из химических соединений путем направленного изменения их состава с последующей остановкой (теми или иными методами) роста новой фазы на стадии наноразмеров.

3. Превращением наночастиц одного состава в наночастицы другого состава.

В настоящее время разработан ряд общих методов получения наночастиц; большинство из них могут быть использованы для получения магнитных наночастиц. Имеются, однако, достаточно существенные особенности; их можно сформулировать в виде требований к технологии синтеза магнитных наночастиц. Необходимо получать частицы заданного размера и формы, во всяком случае, разброс по размерам должен быть небольшим (5-10%) и поддающимся контролю. Для получения магнитных наночастиц большое значение имеет контроль формы частиц и возможность синтеза анизотропных частиц несферической формы. Для того, чтобы исключить (или существенно уменьшить) межчастичные взаимодействия, во многих случаях магнитные наночастицы необходимо включать в немагнитные матрицы. Важно также иметь возможность менять расстояния между частицами в матрице. Методика синтеза должна быть относительно простой, недорогостоящей, дающей воспроизводимые результаты. Для магнитных материалов часто необходимо получать наночастицы сложного состава, такие как разнообразные ферриты, сложные сплавы NdFeB, SmCo<sub>5</sub> и т.п. В этих случаях набор пригодных методов значительно сужается. Например, при термическом испарении таких сложных составов в паровой фазе нарушается стехиометрия, идет образование других составов. При синтезе из атомных пучков не удастся сохранить однородное распределение столь разных элементов. Механохимические методы диспергирования порошков нарушают, иногда очень существенно, фазовый состав. Для ферритов во всех этих случаях также не сохраняется кислородная стехиометрия. И, наконец, получение из гетерометаллических предшественников встречает трудности, связанные с их синтезом; например, невозможно получить прекурсор, в котором один атом Sm был бы связан с пятью атомами Co, химия позволяет синтезировать лишь Sm[Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>, где соотношение элементов 1:3. Трудно представить формулу прекурсора, из которого можно было бы получить наночастицы состава NdFeB.

К сожалению, большинство известных на сегодняшний день методов позволяют получать наночастицы с широким распределением по размерам; тщательный контроль параметров реакции, таких как время, температура процесса, скорость перемешивания, концентрация реагентов и стабилизирующих добавок позволяют сузить распределение по размерам получающихся наночастиц, но не всегда до нужных размеров. Известно, что большинство физических характеристик наночастиц существ-

венно зависят от размера частиц. Поэтому, наряду с созданием методов синтеза наночастиц с узким распределением по размерам были предприняты попытки разработать приемы разделения уже полученных наночастиц на достаточно монодисперсные фракции. Чаще всего для этих целей используют контролируемое высаживание из раствора стабилизированных ПАВами наночастиц с последующим центрифугированием; первой осаждается наиболее крупная фракция; после деконтации осадок может быть заново растворен и оба раствора – вновь полученный и оставшийся после деконтации – могут быть повторно подвергнуты операциям осаждения и центрифугирования. Процесс повторяют до получения фракций с нужным размером частиц и распределением по размерам.

Для создания магнитных материалов на основе наночастиц часто необходимо их внедрение в химически инертную, немагнитную основу - матрицу, которая оказывала бы незначительное влияние на магнитные свойства изолированных друг от друга наночастиц.

Методы получения наночастиц нельзя отделять от методов их стабилизации. Для частиц наноразмеров (1-30 нм) из-за их высокой поверхностной энергии не существует инертной среды – в любой среде, на поверхности отдельно взятой наночастицы всегда имеются продукты взаимодействия со средой, оказывающие существенное влияние на свойства наночастиц. Это особенно важно для магнитных наночастиц, поскольку продукты поверхностного окисления могут иметь иные магнитные характеристики, чем ядро частицы.

Одним из перспективных методов получения постоянных магнитов можно считать порошковую металлургию, которая позволяет получать изделия практически без припусков на обработку и обеспечить высокие магнитные характеристики. Рассмотрим её подробнее.

Основная технология получения магнитов методом порошковой металлургии, заключается в приготовлении шихты из порошков чистых компонентов с последующим прессованием и спеканием.

Определяющую роль в формировании свойств порошковых магнитов играет спекание. Для протекания высококоэрцитивного распада  $\alpha$ -твёрдого раствора АЛНИКО необходим высокий уровень физической и химической однородности спечённого сплава. Постоянные магниты отличаются сложностью состава. При спекании таких многокомпонентных систем могут наблюдаться как усадка, уплотнение материала, так и увеличение пористости за счёт нескомпенсированности встречных диффузионных потоков.

За спеканием следует термическая обработка. Она состоит из закалки, ТМО и последующего многоступенчатого отпуска. Основными фазами при распаде являются:  $\alpha$ -фаза, имеющая ОЦК решётку,  $\gamma$ -фаза с ГЦК решёткой и  $\alpha'$ -фаза, выделяющаяся в виде однодоменных частиц при

ТМО из  $\alpha$ -фазы. Критическая температура закалки находится ниже температуры плавления сплава, но выше температурной границы  $\alpha + \gamma$  области. При нагревании сплава до этой температуры он перейдет в однофазное  $\alpha$ -состояние.

Наиболее ответственным этапом при формировании магнитных свойств является термомагнитная обработка. При этом скорость охлаждения в нижнем температурном интервале (область  $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$  превращения) должна быть такой, чтобы в присутствии магнитного поля выделилось максимальное число частиц  $\alpha'$ -фазы, но не прошла их коагуляция. Термомагнитная обработка имеет смысл только в том случае, если точка Кюри сплава находится выше температуры высококоэрцитивного  $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$  распада.

Максимальные магнитные свойства после всех видов термообработки можно получить только в том случае, если ТМО проведена в узком интервале скоростей охлаждения. При малых скоростях образуется ограниченное число центров выделения  $\alpha'$ -фазы, имеющих высокую анизотропию формы. Поэтому оптимальной является скорость, при которой выделяется достаточно большое количество частиц  $\alpha'$ -фазы, имеющих одновременно и высокую степень анизотропии формы. Оптимальная скорость охлаждения зависит также и от химического состава.

Заключительным этапом термообработки является отпуск. Он проводится для реализации дораспада, так как высококоэрцитивное превращение  $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$  не идет до конца. В результате этого происходит значительное увеличение коэрцитивной силы и магнитной энергии. Однако, увеличение продолжительности отпуска может привести к снижению коэрцитивной силы за счет коагуляции  $\alpha'$ -фазы.

Усовершенствование этой методики приведет к появлению материалов с новыми, более высокими качественными свойствами.

### Список литературы

1. А. А. Преображенский. Магнитные материалы и элементы. М.: Высшая школа. 1976. 336с.
2. Я. М. Довгалецкий. Легирование и термическая обработка магнитотвердых сплавов. М.: Металлургия. 1971. 176с.
3. Д. Д. Мишин. Магнитные материалы. М.: Высшая школа. 1981. 335с.