

УДК 621.7

А.А. Попович, Н.Г. Разумов, Т.А. Попович

ОСОБЕННОСТИ АЗОТИРОВАНИЯ МАГНИТОТВЕРДОГО МАТЕРИАЛА $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

A.A. Popovich, N.G. Razumov, T.A. Popovich

PECULIARITIES OF NITRIDING MAGNETICALLY MATERIAL $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Интерметаллические соединения на основе $3d$ -переходных элементов и $4f$ -редкоземельных элементов стали широко применять в изготовлении постоянных магнитов. Среди соединений железа с редкоземельными элементами самое высокое содержание железа и, следовательно, самую высокую намагниченность насыщения имеют R_2Fe_{17} (R — редкоземельные элементы). Однако их невозможно напрямую использовать для изготовления постоянных магнитов из-за низкой температуры Кюри и плоской магнитной кристаллической анизотропии. В работе представлен обзор способов азотирования порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ и проанализировано их влияние на фазовый состав и магнитные свойства соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$.

СПЛАВ. МАГНИТ. МЕХАНОЛЕГИРОВАНИЕ. СИНТЕЗ. САМАРИЙ. АММИАК. АЗОТ.

Recently, intermetallic compounds based on 3 d-transition elements and 4f-rare earth elements are widely used in the manufacture of permanent magnets. Among the compounds of iron and rare earth elements, compounds R_2Fe_{17} (R-rare earth elements) have the highest iron content and therefore the highest saturation magnetization. But R_2Fe_{17} but not directly used for the manufacture of permanent magnets because of the low Curie temperature and magnetic flat crystalline anisotropy. The paper presents a review of ways nitriding $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ powders and their influence on the phase composition and magnetic properties of the compound $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$.

ALLOY. MAGNET. MECHANICAL ALLOYING. SYNTHESIS. SAMARIUM. AMMONIA. NITROGEN.

Интерметаллические соединения на основе $3d$ -переходных элементов и $4f$ -редкоземельных элементов стали широко применять в изготовлении постоянных магнитов [1–5]. Среди соединений железа с редкоземельными элементами самое высокое содержание железа и, следовательно, самую высокую намагниченность насыщения имеют соединения R_2Fe_{17} (R-редкоземельные элементы) [2]. Однако их невозможно напрямую использовать для изготовления постоянных магнитов из-за низкой температуры Кюри и плоской магнитной кристаллической анизотропии. Важное сообщение о достижении высоких магнитных свойств R_2Fe_{17} после азотирования сделано в работах [3, 6]. Конкретно: для $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ после азотирования температура Кюри возрастает со 150 до 470 °С, намагниченность насыщения — со 0,94 до 1,57 Тл, а анизотропия становится одноосной [1].

Одна из основных трудностей, возникающих при азотировании соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ — низкая

диффузионная подвижность азота в его решетке. Кроме того, азотированию соединения препятствует температурная нестабильность, обусловленная разложением нитрида на SmN и α -Fe, которое начинается при температурах порядка 440 °С.

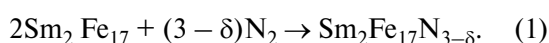
При использовании традиционных способов необходимо проводить азотирование до десятков часов. Это, с одной стороны, повышает содержание магнитно-мягких фаз в полученной смеси, а с другой стороны, не позволяет получать большое количество порошков из-за низкой производительности [5–9]. Поэтому разработка подходящего способа азотирования соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ — весьма актуальная проблема в исследовании и изготовлении магнитов на основе данного соединения.

Цель настоящей статьи — обзор способов азотирования порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ и их влияния на фазовый состав и магнитные свойства соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$.

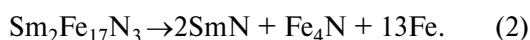
Современное состояние исследований

В работах [3–10] показано, что азотирование порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ протекает относительно легко, только если размер частиц порошков достаточно мал. Сплав, полученный разными методами (дуговая плавка, индукционная плавка и др.), подвергается измельчению до размера десятка микрометров для азотирования.

Азотирование в техническом азоте при температуре 350–500 °С и давлении от 0,1 до десятков МПа происходит по реакции [3–8]



Азотирование не происходит при температурах ниже 350 °С, а при температурах выше 450 °С идет процесс термического разложения нитрида по реакции



Образование нитрида считают промежуточным этапом во взаимодействии между N_2 и $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при реакции (2) [9]. Следовательно, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ является метастабильной фазой, но термическое разложение незаметно при температурах ниже 450 °С из-за большого энергетического барьера для диффузии атомов Fe. В процессе азотирования частично идет реакция термического разложения (2), которая происходит путем диффузии Fe и Sm. Продукты этой реакции — магнитно-мягкие материалы, и их присутствие снижает магнитно-твердые свойства получаемых порошков. Поэтому торможение реакции термического разложения — одна из важных задач при азотировании $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Способы азотирования $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, с одной стороны, должны обеспечивать достижение большого содержания азота в нитриде в течение разрешаемого периода азотирования, а с другой стороны, должны тормозить заметное термическое разложение и обеспечивать содержание продуктов термического разложения в пределах разрешаемых значений.

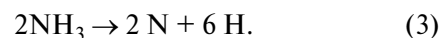
Ниже приведен обзор существующих методов изготовления слитков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ и способы их азотирования.

В работах [3–10] для азотирования $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ были использованы следующие атмосферы: а) газ N_2 (1 атм.); б) газ N_2 под высоким давлением; в) водородная обработка + газ N_2 ; г) смешанный газ $\text{N}_2 + \text{H}_2$; д) газ NH_3 ; е) смешанный газ $\text{NH}_3 + \text{H}_2$.

Азотирование в атмосфере азота исследовано в работе Соуэ [10]. Полностью азотированные порошки $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{x-\delta}$ ($\delta = 0,7$) были получены в атмосфере N_2 (давление 1 атм.) из порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (диаметр частиц 2 мкм) при температуре 500 °С в течение 2-х часов. Коэффициент диффузии при 500 °С был рассчитан из количества поглощенного азота: $D = 8 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Н. Sun и другие [8] проводили азотирование порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ размером 25–38 мкм в атмосфере N_2 при температуре 450 °С и получили полностью азотированные порошки $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x \sim 3$) после 48 часов. Однако они также обнаружили повышенное содержание фаз Fe_4N и $\alpha\text{-Fe}$, что указывает на развитие термического разложения при долгой выдержке.

Традиционным способом, применяемым для сплавов на основе железа, служит азотирование в атмосфере NH_3 . При азотировании молекулы NH_3 диссоциируют и адсорбируются на поверхности металла в соответствии с реакцией



Атомарный азот с высокой активностью диффундирует от поверхности в металл. Оптимальный режим азотирования $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ в атмосфере NH_3 получен в работе [12]: температура — 430 °С, статичная атмосфера — NH_3 (1 атм.), время азотирования — 6 часов при размере частиц 20–45 мкм. После азотирования и дополнительного измельчения в течение 9 часов получены порошки размером 1,2 мкм и коэрцитивной силой до 800 кА/м.

Т. Igiyama и другие [13] полностью азотировали крупные (диаметр до 100 мкм) частицы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ в смеси $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ в течение 16 часов при 465 °С. Однако высокое содержание азота в полученных порошках (до 5,9 атома на формульную единицу) вызывает сомнение в точности их работы.

Взаимодействие аммиака с частицами $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ происходит каталитически на поверхности частиц $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ путем разложения NH_3 на атомарные азот и водород. Часть атомов азота и водорода диффундируют в центр зерен $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, а остальная часть воссоединяется и образует молекулы N_2 , H_2 и NH_3 [13]. Если реакция выполняется в закрытой камере, то реагирующий газ (первоначально чистый NH_3) становится смесью газов NH_3 , N_2 , H_2 с понижением содержания NH_3 в процессе реакции. Активность

азота на поверхности частиц описывается формулой: $a_N = 1/K_p(P_{NH_3}/P_{H_2}^{3/2})$, где K_p — константа равновесная реакции диссоциации аммиака.

Регулирование величин a_N и, следовательно, коэффициента диффузии D имеет большое значение для избегания термического разложения. Поэтому необходимо управлять температурой (K_p и D) и парциальным давлением NH_3 и H_2 в ходе азотирования. Более надежный вариант для избегания высокого начального значения a_N — азотирование в смеси NH_3 и H_2 . Азотирование в динамическом потоке NH_3 не используется, потому что в динамическом потоке NH_3 почти все генерируемые молекулы H_2 удаляются от поверхности частиц, в результате получается высокое значение a_N , которое облегчает реакцию термического разложения и ухудшает магнитные свойства полученных порошков.

Chris N. Christodoulou и другие [14] обнаружили интересные микроструктурные особенности при азотировании Sm_2Fe_{17} в атмосферах N_2 , N_2+H_2 , NH_3 . Эффективная глубина проникновения нитрида становилась большей, когда заменили источник азота из газа N_2 на смешанный газ $N_2 + H_2$ и на газ NH_3 .

В работе [15] предложен способ для азотирования соединений Sm_2Fe_{17} на основе химической реакции при использовании азиды натрия NaN_3 как источника азота:



После азотирования натрий легко смывается водой, затем порошок нитрида сушится в вакууме при 20 °С. Для соединения Sm_2Fe_{17} порошок размером 5 мкм может быть азотирован за 5 часов при 350 °С.

Трудности, возникающие при синтезе $Sm_2Fe_{17}N_3$:

1) низкая диффузионная подвижность азота в решетке соединения требует долгого времени азотирования и маленького размера частиц порошка;

2) малая температурная стабильность соединения $Sm_2Fe_{17}N_3$ из-за термического разложения нитрида на Sm и α -Fe при температуре выше 450 °С. Долгое азотирование в этом диапазоне температуры приводит к повышению количества α -Fe и других продуктов термического разложения в полученном порошке, что резко снижает магнитные характеристики материала.

Одним из решений проблемы низкой диффузионной активности азота является азотирование при высоких давлениях. Азотирование под давлением имеет два преимущества: 1) подавление сегрегации α -фазы в порошке при азотировании; 2) возможность достигнуть содержания азота ($x \sim 3$) за довольно короткое время азотирования [16].

В работе [17] сообщено об азотировании порошков Sm_2Fe_{17} размером 32–53 мкм при 460 °С и давлении 6 МПа. После 84 часов азотирования получены высококачественные порошки $Sm_2Fe_{17}N_3$ без выделения α -Fe. Температура Кюри полученного порошка составляет 480 °С. При азотировании в водородсодержащих атмосферах, таких, как $N_2 + H_2$, NH_3 , $NH_3 + H_2$ и $H_2 + N_2$, водород играет роль путевода для азота. Атомы водорода с малым размером легко диффундируют в структуру Sm_2Fe_{17} и вызывают искажение решетки, которое облегчает процесс внедрения азота в ее структуру. Это позволяет, с одной стороны, азотировать при низких температурах и, с другой стороны, часто перенасыщает азотом (более трех атомов на формульную единицу) поверхностный слой частиц.

Главная проблема этих способов азотирования — присутствие водорода в структуре полученных нитридов, которое может оказать нежелательное влияние на магнитные свойства. Поэтому после азотирования в атмосферах с водородом требуется отжиг в вакууме при температуре 200 °С в течение 3 часов, чтобы вывести водород из полученного нитрида [12, 14].

Азотирование в атмосфере азота требует до десятков часов; в результате получены порошки с повышенным содержанием α -Fe.

Азотирование под давлением, вероятно, — превосходный способ по качеству полученных порошков. Это один из методов с высокой производительностью, однако необходимо отметить сложности установки азотирования под давлением и ее дороговизну.

При азотировании Sm_2Fe_{17} газобарическим способом высокое давление обеспечивает высокую скорость образования $Sm_2Fe_{17}N_x$ а температура определяет формирование $Sm_2Fe_{17}N_{3-\delta}$ из $Sm_2Fe_{17}N_x$.

По результатам исследований [17–22] можно представить процесс внедрения азота в решетку $Sm_2Fe_{17}N_x$ при газобарическом азотировании следующим образом: под высоким давлением

атомы азота адсорбируются на поверхности и быстро диффундируют внутри частиц до образования твердого раствора $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ с низким содержанием азота ($x < 1$). Когда содержание азота в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ достигает критического значения, примерно 1 атом на одну формульную единицу, твердый раствор $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ превращается в твердый раствор $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ [18–20]. Два процесса идут параллельно в течение азотирования, пока концентрация азота в центре частиц остается ниже критического значения. В результате получается структура двух твердых растворов с различными содержаниями азота и, следовательно, профиль распределения азота имеет резкий скачок в границе между двумя растворами [21, 22].

При азотировании $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ газобарическим способом благодаря высокому давлению определенное количество атомов азота входит в тетраэдрические поры и создаются дополнительные легкие пути диффузии, следовательно, скорость введения азота существенно повышается [17].

Твердый раствор $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ с большинством атомов азота в 18(g)-тетраэдрических порах формируется очень быстро за счет доминирующей диффузии 18(g)–18(g); когда содержание азота в этом растворе достигает критического значения, он превращается в твердый раствор $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ перескоками азота из тетраэдрических пор в октаэдрические поры 18(g)–9(e) [17]. В результате получается структура из двух твердых растворов с различным содержанием азота: внешнего насыщенного слоя — $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ ($\delta = 0,2-0,4$); внутреннего диффузионного слоя — $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x < 1,0$).

Преимущество газобарического азотирования $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ заключается в том, что можно получить полностью азотированные порошки $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ за короткое время, при этом содержание α -Fe в образцах довольно низкое (ниже 10 % по объему). Порошки после азотирования имеют низкую коэрцитивную силу (ниже 100 кА/м), следовательно, не могут прямо использоваться в изготовлении постоянных магнитов. Для повышения коэрцитивной силы порошки после азотирования подвергались дополнительному измельчению [23]. В данной работе порошки после азотирования дополнительно измельчали в толуоле с временем помола, варьирующимся от 10 до 60 минут. После

каждого режима помола изготавливали изотропный образец и определяли коэрцитивную силу и намагниченность.

Как видно из табл. 1, после измельчения в течение 60 минут коэрцитивная сила образца увеличивается до 540 кА/м. Такое повышение коэрцитивной силы образца можно объяснить уменьшением размеров частиц в результате измельчения. Известно, что при уменьшении размера частиц уменьшается вероятность выживания зародышей обратной намагниченности после намагничивания. Для начала перемагничивания в частице необходимо более высокое поле, чтобы возникли зародыши обратной намагниченности. Коэрцитивная сила при этом возрастает. Более того, коэрцитивная сила быстро увеличивается, если в результате измельчения появляются однодоменные частицы, так как эти частицы перемагничиваются в очень высоких полях.

Таблица 1

Магнитные свойства изотропных образцов после различных режимов помола [23]

| Время помола, мин. | Коэрцитивная сила, кА/м | Намагниченность при поле 1600 кА/м, Ам ² /кг |
|--------------------|-------------------------|---|
| 0 | 78 | 91 |
| 10 | 234 | 92 |
| 20 | 334 | 86 |
| 30 | 417 | 81 |
| 45 | 485 | 74 |
| 60 | 540 | 68 |

Измельченные порошки обладают способностью к текстурованию. Показано, что максимальная способность к текстурованию может быть достигнута в порошке после небольшого времени измельчения (10 минут) [23]. Длительное измельчение приводит к уменьшению способности к текстурованию из-за образования конгломератов [23].

Метод механического легирования используется для получения магнитотвердых материалов с нанокристаллической структурой [6, 24–30]. Механическое сплавление представляет собой гетерогенный твердофазный процесс, в котором диспергирование компонентов, создание контактов между ними и массоперенос в зонах контакта являются следствием деформа-

ции, вызванной механическим воздействием на смесь твердых реагентов. Механическая обработка смеси компонентов снимает кинетический запрет на массоперенос, и он осуществляется в местах контакта частиц разной химической природы по механизмам, которые характерны для процессов трения и пластической деформации. Это приводит к тому, что при низкой температуре и определенном уровне микронапряжений существует подвижность атомов, не связанная с термической диффузией. Особая роль здесь принадлежит дефектам кристаллической структуры взаимодействующих компонентов и продуктов твердофазной реакции, накапливающихся за счет ударной деформации при помолу [25–28].

В механосинтезированных сплавах могут образовываться метастабильные и стабильные нанокристаллические фазы, а также квазикристаллические и аморфные. В зависимости от интенсивности помола (энергетики механического воздействия) в сплавах одного и того же состава может быть сформирована различная структура [28].

В работе [31] данным методом синтезированы магнитотвердые сплавы в системах Nd-Fe-B и Sm-Fe- X (X — это N, V, Ti, Zr) имеющие высокие магнитные свойства. Так, например, коэрцитивная сила для сплавов в системе Sm-Fe-N со структурой, соответствующей фазе Nd₅Fe₁₇, составляла 51,6 кА/м. Все образцы имели анизотропию и температуру Кюри выше 650 °С. По-

лученный сплав имел двухфазную структуру, состоящую из Sm₂Fe₁₇N₃ и α -железа. Установлено, что азотирование механолегированных сплавов Sm₂Fe₁₇ значительно повышает их магнитные свойства. При этом параметры процесса механолегирования оказывают значительное влияние на соотношение фаз Sm₂Fe₁₇N₃ и α -железа, тем самым воздействуя на магнитные свойства нанокompозита.

В работах [32, 33] азотирование механолегированных сплавов осуществляли в атмосфере аммиака. В табл. 2 приведено влияние размера исходных частиц температуры и времени азотирования на содержание азота в сплаве Y₂Fe₁₇N₂.

Как видим, на содержание азота в сплаве влияет множество факторов: размер исходных частиц, температура и время азотирования. На рис. 1 показана зависимость магнитного момента от содержания азота в сплаве.

Зависимости, представленные на рис. 1, построены для двух атмосфер азотирования: аммиака (светлые окружности) и азота (темные). В случае использования аммиака в качестве атмосферы азотирования зависимость имеет экстремальный характер. Максимальное значение магнитного момента достигается при 4 % азота, а затем уменьшается [33]. В случае использования азота в качестве атмосферы азотирования представленные на рис. 1 данные не позволяют делать определенные выводы из-за ограниченности экспериментальных данных по содержанию азота в сплаве.

Таблица 2

Y₂Fe₁₇N_x, полученный азотированием Y₂Fe₁₇ в атмосфере NH₃ [33]

| Размер частиц, мкм | Температура, °С | Время, мин | Содержание N, % |
|--------------------|-----------------|------------|-----------------|
| 20–25 | 310 | 30 | 1,3 |
| 25–32 | 330 | 30 | 1,6 |
| 25–32 | 350 | 30 | 2,3 |
| 20–25 | 350 | 50 | 3,3 |
| < 20 | 350 | 60 | 3,8 |
| 25–32 | 350 | 360 | 4,1 |
| 25–32 | 380 | 180 | 4,6 |
| 20–25 | 350 | 270 | 5,6 |
| < 20 | 350 | 360 | 6,3 |

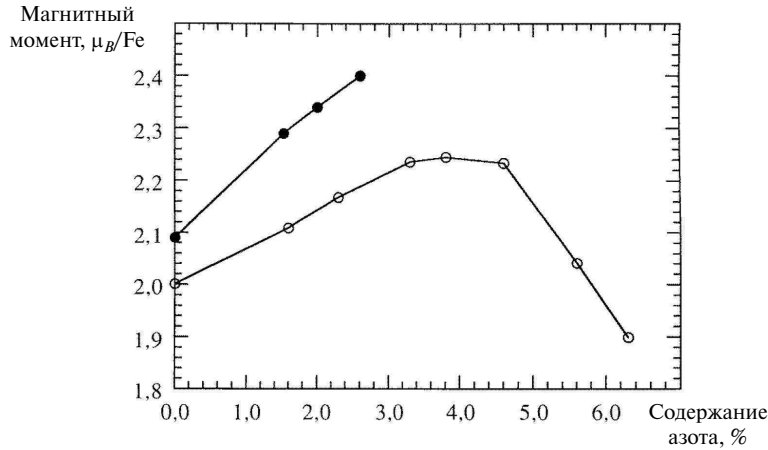


Рис. 1. Изменение магнитного момента соединения $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ в зависимости от содержания азота (светлые окружности — NH_3 , темные — N_2) [33]

В работе [34] исследовали влияние времени гомогенизации на фазовый состав композиции $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ и α -железа, которое получали по следующей технологии: выплавка сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, гомогенизирующий отжиг в вакууме при 1000°C , измельчение данного сплава в атмосфере аммиака в течении 5 часов и последующее азотирование при 450°C в течении 6 часов. На рис. 2 представлена зависимость фазового состава сплава от

времени гомогенизации. С увеличением времени гомогенизации доля α -железа в композиции $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ увеличивается [34].

Авторы работы [34] провели исследования магнитных свойств полученного сплава. На рис. 3 приведены результаты исследований.

Увеличение времени гомогенизации с 10,8 до 18 кс уменьшает магнитные свойства сплава. Так, например, $(BH)_{\text{max}}$ уменьшается на 40 % [34].

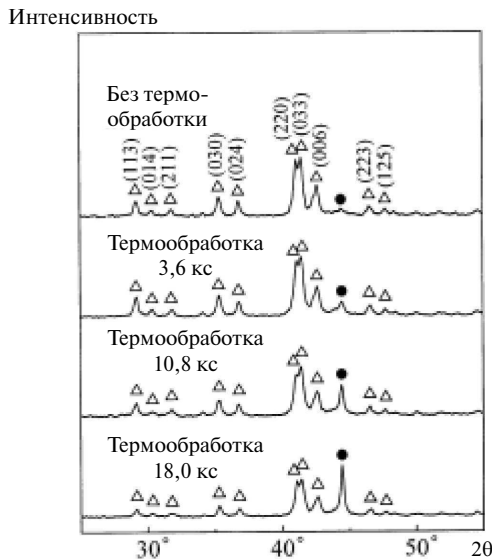


Рис. 2. Рентгенограммы порошков после различного времени гомогенизации [34]:

(Δ — $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$; \bullet — $\alpha\text{-Fe}$)

а) Намагниченность I , Т

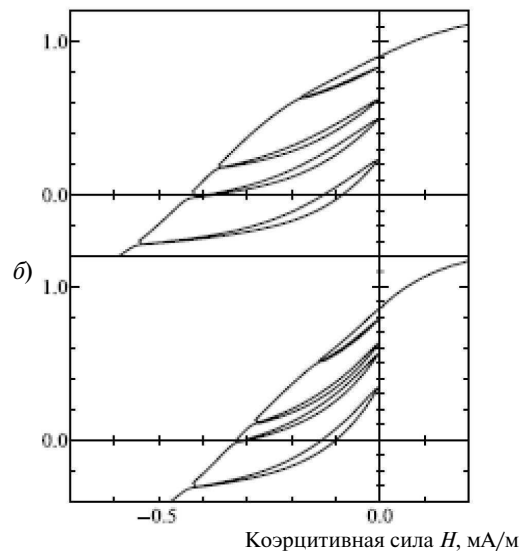


Рис. 3. Кривые магнитных свойств композиции $\alpha\text{-Fe} + \text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ после 10,8 (а) и 18,0 (б) кс длительности гомогенизации [34]:

а) $H_c = 0,44 \text{ мА/м}$, $M = 1,32 \text{ Т}$, $M = 0,96 \text{ Т}$,
 $(BH)_{\text{max}} = 87,1 \text{ кДж/м}^3$;
 б) $H_c = 0,33 \text{ мА/м}$, $M = 1,34 \text{ Т}$, $M = 0,88 \text{ Т}$,
 $(BH)_{\text{max}} = 53,9 \text{ кДж/м}^3$

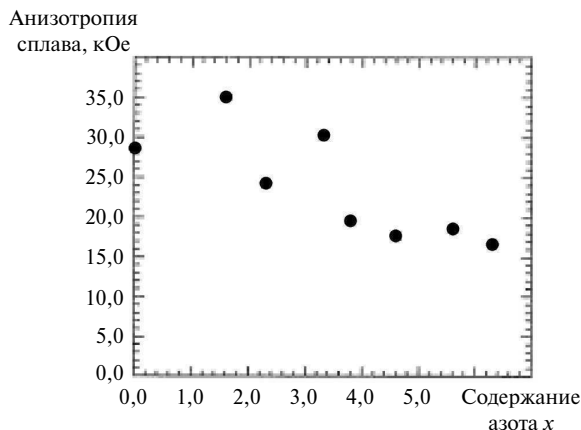


Рис. 4. Анизотропия сплава $Y_2Fe_{17}N_x$ в зависимости от количества азота [33]

На рис. 4 показана анизотропия сплава по сравнению с количеством азота. Важно отметить, что использование NH_3 азотирования с номинальным содержанием азота до $x = 6,3$ приводит к уменьшению анизотропии примерно на половину [33].

Анализ имеющихся в литературе данных показывает, что природа повышения магнитных свойств при введении атомов N в структуру Sm_2Fe_{17} изучена достаточно полно. В процессе азотирования частично идет реакция термического разложения (2), которая происходит путем

диффузии Fe и Sm. Продукты этой реакции являются магнитно-мягкими материалами, и их присутствие снижает магнитно-твердые свойства получаемых порошков. Поэтому торможение реакции термического разложения представляет одну из важных задач при азотировании Sm_2Fe_{17} .

Структура порошков после азотирования может быть разнообразной в зависимости от условий этого процесса. Подробно изучены классические способы азотирования, включая газобарическое. В литературе не существует сведений о структуре порошков Sm_2Fe_{17} после механохимического метода азотирования. В публикациях мало внимания уделено изучению влияния параметров механолегирования на процесс азотирования Sm_2Fe_{17} и магнитные свойства порошков. Однако, несмотря на недостаток экспериментальных данных, метод механолегирования достаточно прост, не требует специального оборудования и позволяет получать нанокристаллические композиции $Sm_2Fe_{17}N_x$ и α -железо, имеющие достаточно высокие магнитные свойства.

Работа выполнена в соответствии с государственным контрактом № 14.513.11.0029 на выполнение научно-исследовательских работ для государственных нужд в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Никитин, С.А.** Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов [Текст] / С.А. Никитин. — М.: МГУ, 1989. — 248 с.
2. **Тиказуми, Д.Д.** Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения [Текст] / С.А. Никитин / Перев. с англ. — М.: Мир, 1987. — 420 с.
3. **Sun H., Coey J.M.D., Otami Y., Hurley D.P.F.** Magnetic properties of new series of rare-earth iron nitrides: $R_2Fe_{17}N_y$ ($y = 2,6$) [Text] // J. Phys: Condens. Mater. — 1990. — Vol. 2. — P. 6465–6470.
4. **Hiromasa Yabe, Toshiro Kuji.** Crystal structure and its magnetization of rare earth–iron alloys by mechanical alloying [Text] // Journal of Alloys and Compounds. — 2006. — № 408–412. — P. 313–318.
5. **Tetsuji Saito, Hiroshi Kitazima.** Hard magnetic properties of anisotropic Sm–Fe–N magnets produced by compression shearing method [Text] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2011. № 323. P. 2154–2157.
6. **Jung-Goo Lee, Seok-Won Kang, Ping-Zhan Si and Chul-Jin Choi.** The Influence of Mechanical Milling on the Structure and Magnetic Properties of Sm-Fe-N Powder Produced by the Reduction-Diffusion Process [Text] // Journal of Magnetism. — 2011. №16(2). — P. 104–107.
7. **Coey J.M.D., Smith P.A.I.,** Magnetic nitrides [Text] // J. Magn. Magn. Mater. 1999. Vol. 200. — P. L405–L424.
8. **Sun H., Tomida T., Makita K., Maehara Y.** Nitrogenation process of Sm_2Fe_{17} [Text] // J. Alloys Corp., 1996, Vol. 237, p. 108–112.
9. **Coey J.M.D.** Interstitial intermetallics [Text] // J. Magn. Magn. Mater. 1996, Vol. 59. — P. 80–89.
10. **Coey J.M.D., Flawler J.F., Sun H., Allan J.E.M.** // Nitrogenation of R_2Fe_{17} compounds: R = rare earth [Text] // J. Appl. Phys. — 1990. Vol. 69. — P. 3007.

11. **Минкевич, А.Н.** Химико-термическая обработка металлов и сплавов [Текст] / А.Н. Минкевич.— М.: Машиностроение, 1965.— 491с.
12. **Brennan S.** Intrinsic Magnetic Properties of R_2Fe_{17} Rare — Earth Intermetallics Gas — Phase Interstitially Modified with Ammonia [Текст]: Ph.D. Thesis.— Trinity College, Dublin 2, Ireland.— 1995.
13. **Iriyama T., Kobayashi K., Ymaoka N., Fukada T.** Effects of nitrogen content on magnetic properties of $Sm_2Fe_{17}N_x$ ($x < 6$) [Text] // IEEE Trans. Magn.— 1992, Vol. 28.— P. 2362–2331.
14. **Christodoulou C.N., Komada N.** High coercivity anisotropic $Sm_2Fe_{17}N_3$ powders [Text] // J. Alloys Corp. 1995, Vol. 222.— P. 92–95.
15. **Febri M.** A new method of nitrogenation of Re-Tm alloys via chemical reaction with sodium azide as an oxygen-free nitrogen source [Text] // J. Magn. Magn. Mater.— 1996, Vol. 157–158.— P. 103–104.
16. **Fujii H., Akayama M., Nakao K., Tatami K.** Effect of interstitial hydrogen and nitrogen on magnetic and structural properties of R_2T_{17} ($R = Y, Ce$ and Sm ; $T = Fe, Co$ and Ni) [Text] // J. Alloys Corp.— 1995, Vol. 219.— P. 10.
17. **Fujii H., Tatami K., Koyama K.** Nitrogenation process of Sm_2Fe_{17} under various N_2 -gas pressure up to 6 MPa [Text] // J. Alloys Corp.— 1996, Vol. 236.— P. 156–164.
18. **Teresiak A., Gebel B., Handstein A., Mattem N.** In-situ observation of the nitrogenation of Sm_2Fe_{17} by means of high temperature x-ray diffraction [Text] // J. Anal. Chem.— 1998.— Vol. 361.— P. 674–676.
19. **Shen N.X., Zhang Y.D., Budnick J.I., Hines W.A.** / X-ray diffraction and magnetization studies on Sm_2Fe_{17} and its nitride [Text] // J. Magn. Magn. Mater., 1996.— Vol. 162.— P. 265–270.
20. **Zhang Y.D., Budnick J.I., Hines W.A., Shen N.X., Gronck J.M.** Nitrogen diffusion in R_2Fe_{17} lattice: a trapping diffusion process [Text] // J. Phys.: Condens. Matter. 1997, Vol. 9, p. 1201.
21. **Zhang Y.D., Budnick J.I., Hines W.A.** Study of the nitrogenation mechanism in R_2Fe_{17} [Text] // J. Appl. Phys. 1996, Vol. 79, p. 4596–4598.
22. **Skomski R., Coey J.M.D.** Nitrogen diffusion in Sm_2Fe_{17} and local elastic and magnetic properties // J. Appl. Phys.— 1993, Vol. 73.— P. 7602–7611.
23. **O'Donnell K., Coey J.M.D.** Characterization of hard magnetic two-phase mechanically alloyed $Sm_2Fe_{17}N_3/\alpha$ -Fe nanocomposites [Text] // J. Appl. Phys. 1997.— Vol. 81.— P. 6310–6321.
24. **Chung Hyo Lee.** Effect of Mechanical Alloying on the Formation of $Sm_2Fe_{17}N_x$ [Text] // Compound Metals and Materials.— 2002, Vol. 8, № 2. P. 151–154.
25. **Benjamin J. S.** // Mechanical alloying. Scientific American.— 1976, Vol. 234.— P. 40–48.
26. **Schafer G.B., McCormick P.G.** // Mechanical alloying. Materials Forum.— 1992, № 16.— P. 91–97.
27. **Schafer G.B., McCormick P.G.** On the kinetics of mechanical alloying [Text] // Metallurg. Trans. A.— 1992, 23A.— P. 1285–1290.
28. **Koch C.C.** Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities [Text] // NanoStructured Mater.— 1997, № 9.— P. 13–22.
29. **Mikio Ito, Kazuhiko Majima, Toru Shimuta, Shigeru Katsuyama, Hiroshi Nagai.** Magnetic properties of $Sm_2(Fe_{0.95}M_{0.05})_{17}N_x$ ($M = Cr$ and Mn) anisotropic coarse powders with high coercivity [Text] // Journal of applied physics.— 2002, Vol. 92, № 5.— P. 2641–2645.
30. **Joon-Chul Yun, Jai-Sung Lee.** Synthesis of nanoscale SmFe intermetallic phases by a reduction-diffusion process of a powder mixture of Sm_2O_3 - CaH_2 -Fe [Text] // Journal of Ceramic Processing Research.— 2012, Vol. 13, №. 3.— P. 215–220.
31. **Schultz L., Schnitzke K., Wecker J., Katter M., Kuhrt C.** Permanent magnets by mechanical alloying [Text] // J. Appl. Phys.— 1991, Vol. 70, p. 6339.
32. **Kobayashi K., Skomski R., Coey J.M.D.** Dependence of coercivity on particle size in $sm_2fe_{17}n_3$ powders [Text] // Journal of alloys and compounds.— 1995, Vol. 222, № 1–2.— P. 1–7.
33. **Shen N.X., Budnick J.I., Hines W.A., Zhang Y.D., Yang D.P.** Structural and magnetic properties of ammonia-nitrided Y_2Fe_{17} [Text] // J. Phys.: Condens. Matter.— 1999, № 11.— P. 833–845.
34. **Mikio Ito, Hiroki Yoshioka 1, Kazuhiko Majima, Shigeru Katsuyama, Hiroshi Nagai.** $Sm_2Fe_{17}N_x$ α -Fe anisotropic composite powders prepared by Sm evaporation and mechanical grinding in NH_3 [Text] // Scripta Materialia.— 2002, Vol. 46.— P. 695–698.

REFERENCES

1. **Nikitin S.A.** Magnitnye svoistva redkozemel'nykh metallov i ikh splavov [Текст].— М.: MGU, 1989, 248 s. (rus.)
2. **Tikazumi D.D.** Fizika ferromagnetizma. Magnitnye kharakteristiki i prakticheskie primeneniia [Текст].— Perv. s ang.— М: MIR, 1987, 420 s. (rus)
3. **Sun H., Coey J.M.D., Otami. Y., Hurley D.P.F.** Magnetic properties of new series of rare-earth iron nitrides: $R_2Fe_{17}N_y$ ($y = 2,6$) // J. Phys: Condens. Mater. 1990, Vol. 2. P. 6465–6470.
4. **Hiromasa Yabe, Toshiro Kuji.** Crystal structure and its magnetization of rare earth—iron alloys by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds.— 2006, № 408–412.— P. 313–318.
5. **Tetsuji Saito, Hiroshi Kitazima.** Hard magnetic properties of anisotropic Sm—Fe—N magnets produced by compression shearing method // Journal of Magnetism and Magnetic Materials.— 2011, № 323.— P. 2154–2157.

6. **Jung-Goo Lee, Seok-Won Kang, Ping-Zhan Si and Chul-Jin Choi.** The Influence of Mechanical Milling on the Structure and Magnetic Properties of Sm-Fe-N Powder Produced by the Reduction-Diffusion Process // *Journal of Magnetism*.— 2011. №16(2).— P.104–107.
7. **Coey J.M.D., Smith P.A.I.** Magnetic nitrides // *J.Magn.Magn.Mater.*— 1999. Vol. 200.— P. L405–L424.
8. **Sun H., Tomida T., Makita K., Maehara Y.** Nitrogenation process of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ // *J. Alloys Comp.*, 1996, Vol. 237/— P. 108–112.
9. **Coey J.M.D.** Interstitial intermetallics // *J.Magn. Magn.Mater.*— 1996. Vol. 59.— P. 80–89.
10. **Coey J.M.D., Flawler J.F., Sun H., Allan J.E.M.** // Nitrogenation of R_2Fe_{17} compounds: R = rare earth // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 69.— P. 3007.
11. **Minkevich A.H.** Khimiko-Termicheskaia obrabotka metallov i splavov [Tekst].— M: Mashinostroenie, 1965, 491 s. (rus.)
12. **Brennan S.** Intrinsic Magnetic Properties of R_2Fe_{17} Rare — Earth Intermetallics Gas — Phase Interstitially Modified with Ammonia [Text] Ph.D. Thesis.— Trinity College, Dublin 2, Ireland, 1995.
13. **Iriyama T., Kobayashi K., Ymaoka N.** Fukada T. Effects of nitrogen content on magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x < 6$) // *IEEE Trans. Magn.*— 1992, Vol. 28.— P. 2362–2331.
14. **Christodoulou C.N., Komada N.** High coercivity anisotropic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powders // *J. Alloys Comp.* 1995, Vol. 222.— P. 92–95.
15. **Febri M.** A new method of nitrogenation of Re-Tm alloys via chemical reaction with sodium azide as an oxygen-free nitrogen source // *J.Magn.Magn. Mater.*— 1996. Vol. 157–158.— P. 103–104.
16. **Fujii H., Akayama M., Nakao K., Tatami K.** Effect of interstitial hydrogen and nitrogen on magnetic and structural properties of R_2T_{17} (R = Y, Ce and Sm; T = Fe, Co and Ni) // *J. Alloys Comp.*— 1995.Vol. 219.— P. 10.
17. **Fujii H., Tatami K., Koyama K.** Nitrogenation process of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ under various N_2 -gas pressure up to 6 MPa // *J. Alloys Comp.*— 1996. Vol. 236.— P. 156–164.
18. **Teresiak A., Gebel B., Handstein A., Mattem N.** In-situ observation of the nitrogenation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ by means of high temperature x-ray diffraction // *J. Anal. Chem.*— 1998. Vol. 361.— P. 674–676.
19. **Shen N.X., Zhang Y.D., Budnick J.I., Hines W.A.** / X-ray diffraction and magnetization studies on $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and its nitride // *J. Magn. Magn. Mater.*— 1996, Vol. 162.— P. 265–270.
20. **Zhang Y. D., Budnick J. I., Hines W. A., N.X. Shen, J.M. Gronek.** Nitrogen diffusion in R_2Fe_{17} lattice: a trapping diffusion process // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1997, Vol. 9.— P. 1201.
21. **Zhang Y.D., Budnick J.I., Hines W.A.** Study of the nitrogenation mechanism in R_2Fe_{17} // *J. Appl. Phys.*— 1996. Vol. 79.— P. 4596–4598.
22. **Skomski R., Coey J.M.D.** Nitrogen diffusion in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and local elastic and magnetic properties // *J. Appl. Phys.*— 1993, Vol. 73.— P. 7602–7611.
23. **O'Donnell K., Coey J.M.D.** Characterization of hard magnetic two-phase mechanically alloyed $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposites // *J.Appl.Phys.* 1997, Vol. 81.— P. 6310–6321.
24. **Chung Hyo Lee.** Effect of Mechanical Alloying on the Formation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ // *Compound Metals and Materials*. 2002. Vol. 8, № 2 P. 151–154.
25. **Benjamin J.S.** // Mechanical alloying. Scientific American, 1976, 234.— P. 40–48.
26. **Schafer G.B. and McCormick P.G.** // Mechanical alloying. *Materials Forum*, 1992, №16.— P. 91–97.
27. **Schafer G.B. and McCormick P.G.** On the kinetics of mechanical alloying // *Metallurg. Trans. A.*— 1992, **23A**. P. 1285–1290.
28. **Koch C.C.** Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities // *NanoStructured Mater.*— 1997. № 9.— P. 13–22.
29. **Mikio Ito, Kazuhiko Majima, Toru Shimuta, Shigeru Katsuyama, Hiroshi Nagai.** Magnetic properties of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05})_{17}\text{N}_x$ (M = Cr and Mn) anisotropic coarse powders with high coercivity // *Journal of applied physics.*—2002. Vol. 92, № 5.— P. 2641–2645.
30. **Joon-Chul Yun, Jai-Sung Lee.** Synthesis of nanoscale SmFe intermetallic phases by a reduction-diffusion process of a powder mixture of $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CaH}_2\text{-Fe}$ // *Journal of Ceramic Processing Research.*— 2012. Vol. 13, №. 3.— P. 215–220.
31. **L. Schultz, K. Schnitzke, J. Wecker, M. Katter, and C. Kuhrt.** Permanent magnets by mechanical alloying // *J. Appl. Phys.*— 1991. Vol. 70. P. 6339
32. **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 // *Journal of alloys and compounds*. 1995 Vol. 222, № 1–2.— P. 1–7.
33. **N.X. Shen, J.I. Budnick, W.A. Hines, Y.D. Zhang, D.P. Yang.** Structural and magnetic properties of ammonia-nitrided Y_2Fe_{17} // *J. Phys.: Condens. Matter.*— 1999. № 11.— P. 833–845.
34. **Mikio Ito, Hiroki Yoshioka 1, Kazuhiko Majima, Shigeru Katsuyama, Hiroshi Nagai.** $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ $\alpha\text{-Fe}$ anisotropic composite powders prepared by Sm evaporation and mechanical grinding in NH_3 // *Scripta Materialia.*— 2002. Vol. 46.— P. 695–698.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ /AUTHORS

ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич — доктор технических наук профессор, исполнительный директор Объединенного научно-технологического института (ОНТИ) Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: ispdir.onti@spbstu.ru

POPOVICH Anatoly A. — St.-Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St.-Petersburg, Russia; e-mail: ispdir.onti@spbstu.ru

РАЗУМОВ Николай Геннадьевич — аспирант Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: n.razumov@inbox.ru

RAZUMOV Nikolay G. — St.-Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St.-Petersburg, Russia; e-mail: n.razumov@inbox.ru

ПОПОВИЧ Татьяна Алексеевна — кандидат технических наук научный сотрудник Объединенного научно-технологического института (ОНТИ) Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: ispdir.onti@spbstu.ru

POPOVICH Tatyana A. — St.-Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St.-Petersburg, Russia; e-mail: ispdir.onti@spbstu.ru