

УДК 537.622.4

## **НОВЫЕ БЕЗРЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ 3D-МЕТАЛЛОВ И СВИНЦА**

**Д.Ю. Карпенков, П.А. Захаров, К.П. Скоков, Р.П. Иванов,  
Ю.Г. Пастушенков**

Тверской государственной университет  
*кафедра магнетизма*

Путем механосинтеза получены новые магнитотвердые материалы на основе смеси порошков Fe и Pb. Анализ результатов измерений показывает, что с увеличением времени размола уменьшается размер частиц, а так же наблюдается увеличение коэрцитивной силы и уменьшение намагниченности. Проведенные термические обработки в сильных статических магнитных полях способствуют увеличению магнитных характеристик материалов.

**Ключевые слова:** механосинтез, нанокмпозиционные материалы, магнитотвердые материалы.

Современные технологии в решающей степени зависят от набора перспективных неорганических материалов для полупроводников, катализаторов, аккумуляторов, магнитов и специальных сплавов, которые необходимы для поддержания привычного образа жизни. При использовании некоторых критически важных химических элементов в электронных схемах в виде пленок, толщиной в несколько нанометров, их стоимость не является большой проблемой. Но для преобразования энергии и систем хранения данных необходимо большое количество материала от граммов до килограммов. В отдельных случаях необходимый расход материала достигает порядка 105 тонн в год. Имеющиеся в земной коре запасы химических элементов могут оказаться недостаточными для обеспечения всех нужд. Критически важные функциональные материалы могут стать недоступными в скором времени, если не будут найдены новые материалы на основе дешевых элементов.

Редкоземельные постоянные магниты являются хорошим примером. С момента открытия в 1983 году магнитов на основе  $Nd_2Fe_{14}B$  их производство выросло до 80-100 тыс. тонн в год. Постоянные магниты данного типа используются в конструкции звуковых катушек, электрических приводов и двигателей, используются в жестких дисках. На этот материал в настоящее время приходится более половины (9 млрд. долл. США) мирового рынка постоянных магнитов. До 40% приходится на гексагональные ферриты. Доля рынка

других типов магнитов (AlNiCo, Sm-Co, CoPt) составляет менее 10% от общего объема.

Увеличивающийся спрос на постоянные магниты со стороны автомобильной промышленности и технологий использования возобновляемых источников энергии, требует большое количество высокоэнергоемких постоянных магнитов (электрические транспортные средства требуют около 3 кг Nd-Fe-B магнитов, а привода генератора ветра около 250 кг.) Развитие данных технологий в настоящее время находится под угрозой в результате кризиса редкоземельных материалов, который наблюдается в течение последних двух лет, после изменения экспортной политики редкоземельного производства в Китае.

На сегодняшний день во всем мире известно несколько систем безредкоземельных материалов, которые обладают достаточно большими значениями основных магнитных характеристик. Они необходимы для того, чтобы частично заменить широко используемые постоянные магниты на основе неодима и самария. Первой системой с коэрцитивной силой 5кЭ стали композиционные слоистые материалы Co-Pt [1]. В 90-х годах прошлого столетия был открыт новый класс подобных материалов – быстрозакаленные образцы сплавов Co-Zr(Hg)-B-Si [2]. Максимальные значения характеристик составили  $H_c = 3.3$  кЭ,  $M_r = 4.7$  кГс, и  $(BH)_{max} = 3.5$  МГсЭ.

В новом тысячелетии, параллельно с ростом цен на редкоземельные металлы, несколько новых классов материалов на основе композиционных структур, стали привлекать внимание исследователей, работающих как в области прикладного металловедения, а так же ученых, занимающихся решением фундаментальных проблем: Fe-Pt [3], Fe-Pd, Fe-Pb, Bi [4-6], Mn-Ga [7].

Однако стоит отметить, все открытые материалы получены в виде либо многослойных пленок, либо в виде нанопроводов, что сдерживает их активное внедрение в промышленность. Необходимы новые подходы для получения постоянных магнитов с размерами 1-10 см и массами 1-100 г.

Новизна и перспективность подходов, предлагаемых в данной работе, заключается в поиске новых методов и механизмов формирования высококоэрцитивного состояния в материалах, имеющих наноструктуру, которые можно производить в количестве, достаточном для удовлетворения потребностей высокотехнологического производства в России. Предлагается провести комплексные металлофизические исследования, которые совмещают как различные методы высокоэнергетических механических обработок, так и отжиги в стационарных и импульсных магнитных полях.

Разработка замещающих безредкоземельных материалов для производства постоянных магнитов проводилась в направлении «сверху вниз», представляющее собой смешивание магнитомягких и магнитотвердых фаз, путем механосинтеза в высокоэнергитической шаровой мельнице. Целью являлось создание слоистого нанокпозиционного материала с обменно-связанными фазами, и получения наведенной анизотропии в материале. Так же, были проведены температурные отжиги в сильных постоянных полях для образования дополнительной текстуры.

На рис.1 представлены полевые зависимости намагниченности. Как видно из графиков намагниченность образцов с увеличением времени размола плавно уменьшается с  $120 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$  до  $80 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$  для 20 минутного размола и 210 минутного размола соответственно. Это связано с появлением наведенной анизотропии в образце, что связано с формированием слоистой структуры.

Зависимость коэрцитивной силы образцов смеси Fe-Pb-Fe от времени размола изображена на рис. 2. Результаты исследований показывают, что увеличение времени размола приводит к значительному росту  $H_c$ .

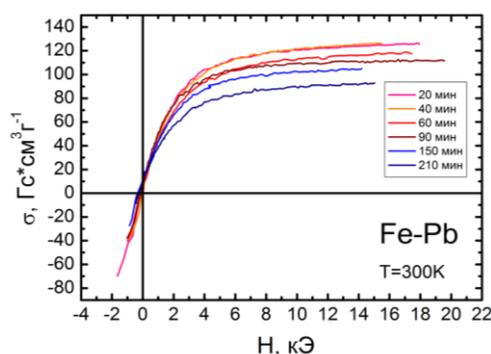


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности для образцов смеси Fe-Pb, полученные при различных времени размола

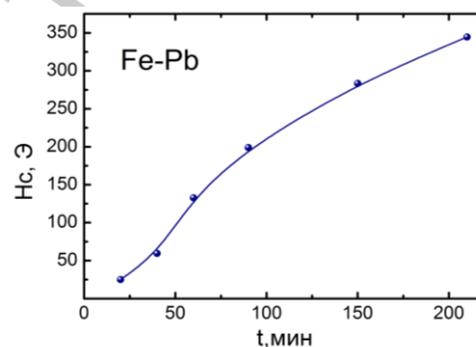


Рис. 2. Зависимость коэрцитивной силы образцов Fe-Pb, полученных методом механосинтеза от времени размола

Проведенные исследования методами электронной микроскопии показали уменьшение размера частиц при увеличении времени размола. Микрофотографии полученных образцов представлены на рис.3.

В дальнейшем были проведены термические обработки в сильных (до 30 кЭ) стационарных магнитных полях по следующему режиму: нагрев до  $500^{\circ}\text{C}$  с шагом  $50^{\circ}\text{C}$  в поле 10 кЭ, на каждом этапе проводились измерения петель гистерезиса. Целью проведения обработок явилось формирование дополнительной текстуры в образцах.

После проведенных отжигов наблюдается незначительное увеличение магнитных характеристик образцов.

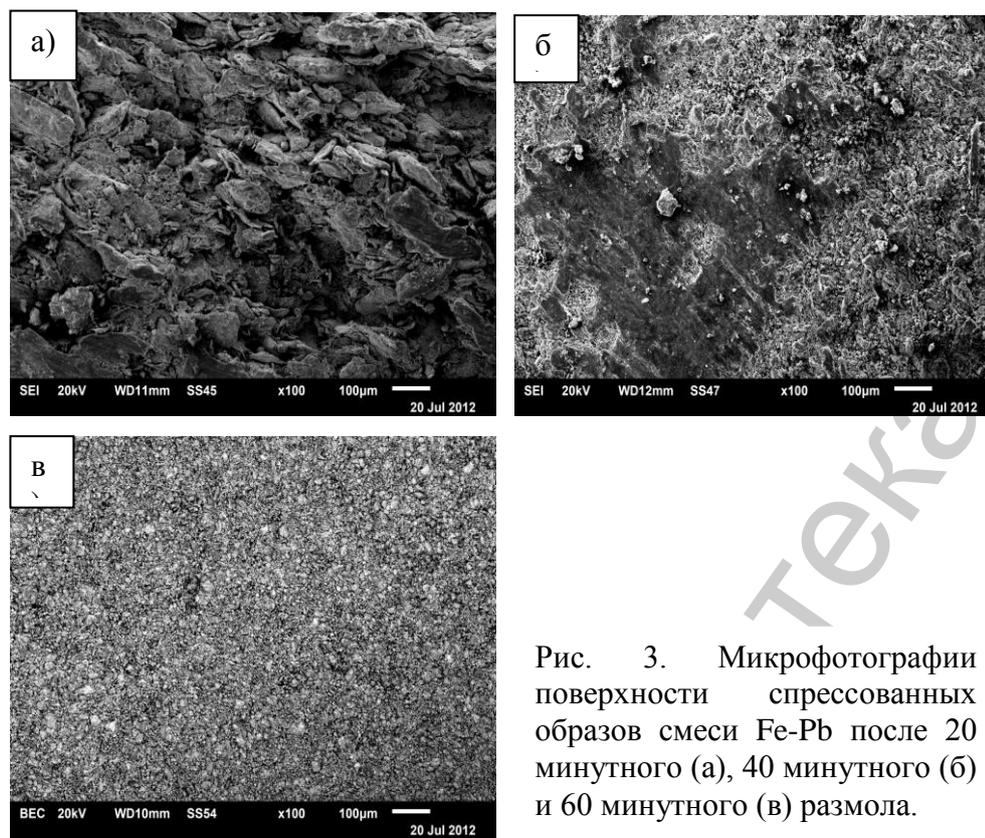


Рис. 3. Микрофотографии поверхности спрессованных образцов смеси Fe-Pb после 20 минутного (а), 40 минутного (б) и 60 минутного (в) размола.

В результате механосинтеза получены новые магнитотвердые материалы на основе смеси порошков Fe и Pb. Анализ результатов измерений показывает, что с увеличением времени размола уменьшается размер частиц, при этом наблюдается увеличение коэрцитивной силы и уменьшение намагниченности.

#### Список литературы

1. Hadjipanayisand G.C., Tao Y.F. // J. Phys. (Paris) Colloq. 1985. V. 237, P. 6.
2. Ghemawut A.M., McHenry M.E. and O'Handley R.C. // J. Appl Phys. 1988. V. 63, P. 3388.
3. Cuia B.Z., Li K.D.S., Garmestani H., Liu J.P., Dempsey N.M., Schneider-Muntau H. J. // Journal of applied physics. 2006. V. 100, P. 13902.
4. Wang R.L., Tang S.L., Nie B., Fei X.L., Shi Y.G., Du Y.W. // Solid State Communications. 2007. V. 142, P. 639–642.
5. Jen-Hwa Hsu, J.T. Lee, Ching-Ray Chang, M.T. Lin // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2001. V. 226-230, P. 502-504.

6. Harada Y., Nakanishi Y., Yoshimoto N., Daibo M., Nakamura M., Yoshizawa M. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108, P. 8862-8865.
7. Winterlik J., Balke B., Fecher G. H., and Felser C. // Physical review B. 2008. V. 77, P. 054406.

### **NEW RARE-EARTH FREE MATERIALS FOR PERMANENT MAGNETS BASED ON 3D-METAL AND PB.**

**D.Yu. Karpenkov, P.A. Zakharov, K.P. Skokov, R.P. Ivanov,  
Yu.G. Pastushenkov**

Tver State University  
Department of magnetism

New hard magnetic materials based on a mixture of Fe and Pb powders were produced by means of mechanical alloying. Analysis of the magnetic measurements shows that during the increasing of milling time the particle size reduces. The increasing of the coercive force and a decrease of magnetization occur. Heat treatments in a strong static magnetic fields were held, it leads to insignificant increasing the magnetic properties of materials.

*Keywords: mechanical alloying, nanocomposite materials, hard magnetic materials.*

#### *Сведения об авторах:*

КАРПЕНОВ Дмитрий Юрьевич – аспирант, ведущий инженер кафедры магнетизма физико-технического факультета ТвГУ, e-mail: [karpenkov\\_d\\_y@mail.ru](mailto:karpenkov_d_y@mail.ru)

ЗАХАРОВ Павел Александрович – студент физико-технического факультета ТвГУ, e-mail: [www.razorrr.ru@mail.ru](mailto:www.razorrr.ru@mail.ru)

СКОКОВ Константин Петрович – кандидат ф.-м. наук, доцент кафедры магнетизма ТвГУ, e-mail: [Skokov\\_k\\_P@mail.ru](mailto:Skokov_k_P@mail.ru)

ИВАНОВ Роман Петрович – студент магистратуры физико-технического факультета ТвГУ, e-mail: [riv69@bk.ru](mailto:riv69@bk.ru)

ПАСТУШЕНКОВ Юрий Григорьевич – профессор, д-р ф.-м. наук, зав. кафедрой магнетизма ТвГУ, e-mail: [yupast@mail.ru](mailto:yupast@mail.ru)