

Nitriranje zlitine $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ modificirane s Ta

Nitrogenation of Ta Modified $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Alloy

B. Saje, Magneti Ljubljana

B. Reinsch, Max Planck Institute for Metals Research, PML, Stuttgart, Germany

S. Kobe-Beseničar, D. Kolar, IJS Ljubljana

I. R. Harris, School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, United Kingdom

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Opisan je postopek nitriranja zlitine Sm-Fe-Ta, ki se lahko uporablja za pripravo trajnih magnetov na osnovi Sm-Fe nitrida. Uporabljena je bila zlitina s 5 at.% Ta. Analiza absorpcije dušika v zlitino pri povišani temperaturi je pokazala, da je optimalno področje nitriranja za ta tip zlitine med 400 in 500°C. Iz difuzijskih eksperimentov na tankih poliranih ploščicah so bili izračunani parametri nitriranja. Primerjava rezultatov je pokazala, da se difuzijski parametri za stehiometrično $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ in Sm-Fe-Ta zlitino razlikujejo v aktivacijski energiji in pred eksponencialnem faktorju. Aktivacijska energija za stehiometrično zlitino je 82 ± 8 kJ/mol s frekvenčnim faktorjem $1.7 \cdot 10^{-5}$ cm²/s in aktivacijska energija za Sm-Fe-Ta zlitino je 92 ± 11 kJ/mol s frekvenčnim faktorjem $5.3 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. Časi, v katerih se je zlitina z velikostjo delcev okrog 10 µm popolnoma nitrirala, so bili okrog 6 ur, kar je manj, kot bi pričakovali glede na izračunane parametre. Ker so bili izračuni narejeni s predpostavljenimi sferičnimi delci z uniformno porazdelitvijo velikosti zrn smo razliko pripisali napakam na mletem prahu.

Ključne besede: Sm-Fe-Ta, trajno magnetne zlitine, nitriranje

The nitrogenation behaviour of Sm-Fe-Ta based alloy, which can be used for preparation of Sm-Fe-N based permanent magnets has been described. The $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ alloy with 5 at.% of Ta addition which leads to the nearly Fe free alloy in the as-cast state was used. Thermopiezic analysis revealed that nitrogenation has to be carried out within the temperature range of 400 to 500°C. Comparison of the data provided by the diffusion experiments conducted on the thin polished plates of the annealed $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and as-cast Sm-Fe-Ta alloy revealed some minor differences in the activation energy for nitrogenation and preexponential frequency factors between the two investigated alloys. Activation energy for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ alloy was determined to be 82 ± 8 kJ/mole with frequency factor of $1.7 \cdot 10^{-5}$ cm²/s and activation energy for Sm-Fe-Ta alloy 92 ± 11 kJ/mole with frequency factor of $5.3 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. The nitrogenation times to obtain fully nitrated alloy were for the powder with average grain size of 10 µm around 6 hours which is less than predicted by calculations assuming spherical powder particles with uniform grain size distribution. The discrepancy between the idealized powder used for theoretical calculations and real powder was attributed to the condition of the milled powder.

Key words: Sm-Fe-Ta, permanent magnets alloys, nitrogenation

1 Uvod

Trajni magneti na osnovi $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$ ($d \approx 0.3$) intersticijske ternarne faze veljajo za potencialno zanimive za uporabo v plastomagnetih. V primerjavi z $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ima $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$ faza višjo Curijevo temperaturo in polje anizotropije, pri čemer je magnetizacija nasičenja le za okrog 10% nižja¹.

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$ se tvori pri nitriranju $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ faze v različnih plinskih medijih (N_2 , NH_3 ali N_2+H_2) pri značilnih procesnih parametrih 400-500°C in 1 bar²⁻³.

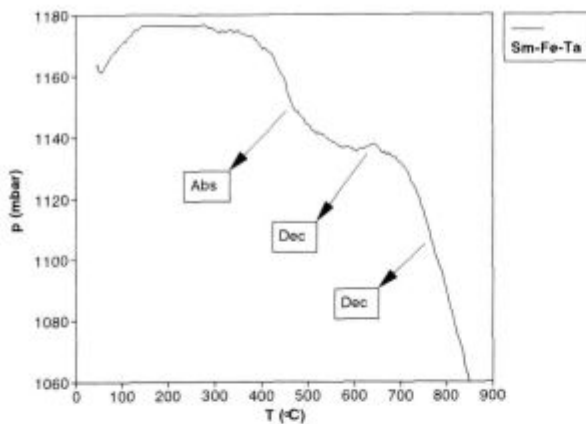
Podatki o difuzijskih parametrih, navedenih v literaturi, si za lito ali homogenizirano zlitino nasprotujejo. Navedena aktivacijska energija nitriranja v čistem dušiku je v območju od 66 do 133 kJ/mol in frekvenčni faktor (D_0) od $1.02 \cdot 10^{-6}$ do $1.95 \cdot 10^{-10}$ m²/s⁴⁻⁷. Podatkov za zlitino, modificirano s Ta, ni na voljo.

Namen tega dela je bil primerjati izračunane in eksperimentalne podatke za nekatere difuzijske parametre nitriranja lite in homogenizirane stehiometrične zlitine ter jo primerjati z zlitino, modificirano s Ta.

2 Eksperimentalno delo

Zlitina je bila pripravljena z obločnim pretaljevanjem izhodnih elementov - Sm (99.9, Johnson Matthey), Fe (99.9, Ventron) in Ta (99.9, Plansee). Stehiometrična $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ zlitina je bila dodatno homogenizirana en teden na 1100°C s čimer smo dosegli skoraj enofazno sestavo. Temperatura nitriranja je bila določena s termo-piezo analizo, to je merjenjem padca tlaka dušika v reaktorju s konstantnim volumnom v temperaturnem območju od sobne temperature do 850°C. Zlitine so bile nitrirane pri 1 baru čistega dušika v temperaturnem območju 350 do 550°C različne čase (od 1 do 16 ur) in preiskane z optično in vrstični elektronsko mikroskopijo. Aktivacijska energija in frekvenčni faktorji so bili izračunani iz meritev globine nitrirane plasti. Za študij nitriranja prahu je bila zlitina z dodatkom Ta tudi mleta v krogličnem mlinu in nitrirana različne čase pri 1 baru čistega dušika na temperaturi 450°C. Nitriran prah je bil analiziran z vrstično elektronsko mikroskopijo, rentgensko difrakcijo (XRD Philips, Cu K α izvor) in termomagnetno analizo (TMA, Manics DSM 8, horizontalni Faradayev princip, $H_{ext} = 100$ kA/m, Ni standard).

¹ Dr. Boris SAJE, dipl.Inž.met.
Magneti Ljubljana d.d.
1000 Ljubljana, Stegne 37



Slika 1: Padec tlaka dušika v odvisnosti od temperature (merjeno s termopiezo analizatorjem) za Sm-Fe-Ta zlitino. Prvi padec tlaka (Abs) je bil pripisan absorpciji dušika v $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ fazo, porast tlaka (Dec) razpadu $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$ v Fe in Sm-nitrid, drugi padec tlaka (Dec) od 700 do 850°C pa razpadu TaFe_2 faze

Figure 1: TPA trace of the Sm-Fe-Ta alloy. The features on the graph correspond to absorption of nitrogen (Abs), decomposition of already formed $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$ into SmN in Fe and decomposition (Dec) of TaFe_2 (from 700 to 850°C)

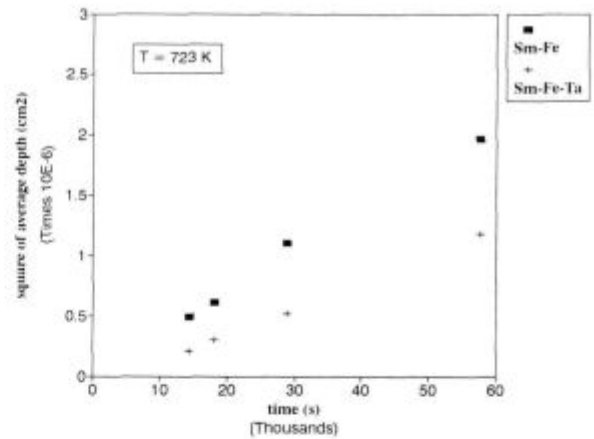
3 Rezultati in diskusija

Za določitev temperature nitiranja je bil uporabljen termo piezo analizator. Iz rezultatov ki so prikazani na **sliki 1**, sta razvidna dva glavna temperaturna območja absorpcije dušika. Prvega (od 350 do 550°C) smo pripisali absorpciji dušika v $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ fazo in drugega (od 700°C dalje) razpadu TaFe_2 faze. Iz odvoda dp/dT je bila izračunana temperatura 450°C kot primerna za nitiranje. Desorpcija pri 650°C je bila pripisana razpadu nitrida $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$ v SmN in Fe.

Rezultati difuzijskih eksperimentov so prikazani na **slikah 2** in **3**. Kvadrat povprečne debeline nitridne plasti (in torej hitrost difuzije) je v stehiometrični zlitini rahlo večji (**slika 2**). Iz meritev debeline difuzijske plasti na vzorcih, nitiranih različne čase in pri različnih temperaturah, so bile z linearno regresijsko analizo izračunane aktivacijske energije in frekvenčni faktor (**slika 3**). Aktivacijska energija nitiranja za Sm-Fe zlitino je 82 ± 8 kJ/mol s frekvenčnim faktorjem $1.7 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s in aktivacijska energija nitiranja za Sm-Fe-Ta zlitino je 92 ± 11 kJ/mol s frekvenčnim faktorjem $5.3 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s . Izračunana vrednost za Sm-Fe zlitino leži v območju že objavljenih vrednosti. Očitna je le razlika med obema zlitinama, vendar z upoštevanjem napak obeh izračunanih vrednosti ni možno z gotovostjo trditi, da modifikacija s Ta bistveno vpliva na difuzijske parametre.

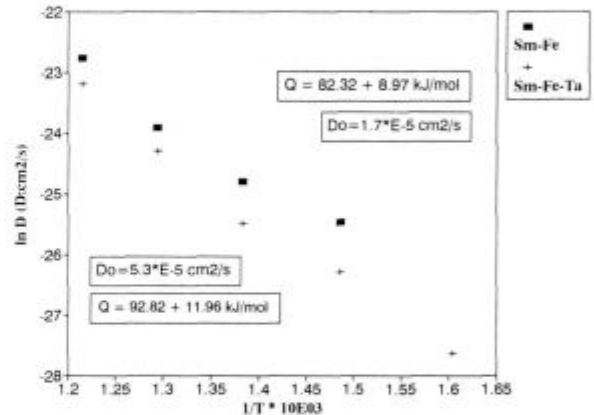
Iz dobljenih podatkov je bilo po enačbi, objavljeni v⁷ možno izračunati, da bi bil potreben čas za nitiranje sferičnih delcev s premerom 10 μm okoli 10 h.

Za magnetne meritve in nitiranje smo torej uporabili mlet prah povprečne velikosti okoli 10 μm (Cilas Alcatel). Zaradi nepravilne morfologije, porazdelitve veli-



Slika 2: Kvadrat debeline nitridne plasti v odvisnosti od časa za Sm-Fe in Sm-Fe-Ta zlitini pri temperaturi 723 K

Figure 2: Square of the average nitrogen layer depth vs. time at 723 K for Sm-Fe and Sm-Fe-Ta alloys



Slika 3: $\ln D$ vs. $1/T$ za Sm-Fe in Sm-Fe-Ta zlitini in ustrezni izračuni za aktivacijsko energijo nitiranja (Q) in frekvenčni faktor (D_0)

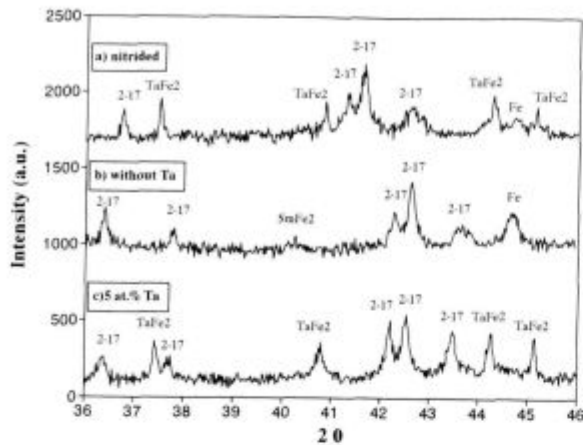
Figure 3: $\ln D$ vs. $1/T$ with corresponding calculations of nitrogeneration activation energy (Q) and frequency factor (D_0) for the Sm-Fe and Sm-Fe-Ta alloy

kosti zrn in površinskih napak vnesenih med mletjem, smo pričakovali odstopanje časov nitiranja od izračunanih.

Difraktogram prahu, nitiranega 10 ur (**slika 4a**), je pokazal karakterističen premik vrhov zaradi ekspanzije $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ celic, v primerjavi z difraktogramom nenitriranega prahu (**slika 4c**).

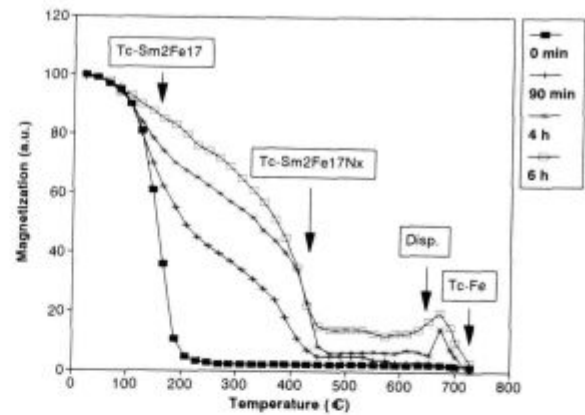
TaFe_2 faza se med nitiranjem ni spremenila, niti ni opaznega Fe vrha v Sm-Fe-Ta zlitini z razliko od lite Sm-Fe (**slika 4 b/c**). Rahel Fe vrh je možno opaziti na difraktogramu nitirane zlitine (**slika 4a**). Ker je bila povprečna temperatura nitiranja prenizka za termični razpad nitrida, je možno pojav tega Fe razložiti s površinskimi pojavi, kot je poročal Platts in drugi² ali pa je posledica primarnega nezreaganega Fe.

Termomagnetna analiza (TMA) popolnoma, delno in ne-nitiranih prahov je prikazana na **sliki 5**. Razvidno je,



Slika 4: Difraktogrami a) nitirane Sm-Fe-Ta zlitine, b) stehiometrične Sm-Fe nenitrirane zlitine in c) nenitrirane Sm-Fe-Ta zlitine

Figure 4: XRD traces of a) nitrated Sm-Fe-Ta alloy, b) as cast $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ alloy and c) as cast Sm-Fe-Ta alloy. Note the absence of the Fe peak in the as cast Sm-Fe-Ta alloy and the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ peak shift for nitrated and Ta modified powder



Slika 5: Termomagnetna analiza Sm-Fe-Ta prahu, nitiranega v dušiku različne čase, z označenimi Curijeve temperature T_c posameznih faz). Porast magnetizacije (Disp) pri okrog 650°C je bil pripisan razpadu $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$ faze

Figure 5: TMA traces of Sm-Fe-Ta powders nitrated for various times. Steps on the curves correspond to the Curie temperatures of the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ and Fe phases. The magnetisation increase (Disp) at 650°C was attributed to disproportionation of the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$ phase

da imajo samo krivulji na diagramu "0 min" (stehiometrična $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) in "6 h" (popolnoma nitirana, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.7}$ faza) po eno koleno, ki ustreza eni T_c - torej magnetno enofazni strukturi. Druge krivulje odgovarjajo dvofaznim zlitinam s po dvema T_c . Curiejeva temperatura $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.7}$ ostaja praktično konstantna (okoli 480°C) ne glede na čas nitiranja, kar kaže na to, da se tudi pri kratkih časih nitiranja ne tvori skorja z nizko vsebnostjo dušika, ampak plast, ki je z dušikom že nasičena. T_c sredice ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$) s časom nitiranja narašča skozi območje od 200 do 300°C . Premik T_c sredice lahko razložimo z ekspanzijo, ki jo povzroča nitirana skorja ali pa s kombinacijo vpliva napetosti in difuzijske plasti z vmesnimi koncentracijami dušika, kot je bilo pokazano v sistemu Sm-Fe-Nb⁸. Glede na rezultate termomagnetne analize je prah popolnoma nitiran že po 6 urah (pri navedenih procesnih parametrih), kar ni v skladu z izračuni, v katerih so definirani temperatura, čas, tlak dušika in povprečna velikost zrn. Razlika je torej v parametrih, ki v izračunih niso upoštevani - to so, nepravilna morfologija prahu, verjetne razpoke, geometrijski faktor, porazdelitev velikosti zrn in površinsko stanje mletega prahu. Porast magnetizacije $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$ faze pri temperaturi nad 630°C (torej nad Curiejevo temperaturo (slika 5)) je bil pripisan tvorbi sekundarnega Fe kot posledica termičnega razpada nitrida na SmN in Fe.

4 Sklepi

Na podlagi analize absorpcije dušika v Sm-Fe-Ta zlitino je bila iz odvoda dp/dT izračunana temperatura 450°C kot primerna za nitiranje.

Primerjava podatkov, dobljenih s študijem nitiranja Sm-Fe in Sm-Fe-Ta zlitin, je pokazala razlike v difuzijskih parametrih zlitin. Aktivacijska energija nitiranja za Sm-Fe zlitino je $82 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ s frekvenčnim faktorjem $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ in za Sm-Fe-Ta zlitino $92 \pm 11 \text{ kJ/mol}$ s frekvenčnim faktorjem $5.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Razlika med izračunanimi časi, potrebnimi za nitiranje zlitine in realnimi pa je bila pripisana parametrom, ki v izračunih niso upoštevani - to so, nepravilna morfologija prahu, verjetne razpoke, geometrijski faktor, porazdelitev velikosti zrn in površinsko stanje mletega prahu.

Temperatura razpada nitrida $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-d}$, ki je bila določena s termo-piezo analizo pri okoli 650°C , je bila potrjena s termomagnetnimi meritvami.

Literatura

- ¹ J. M. D. Coey, Sun Hong, *J. Magn. Magn. Mat.*, 87, 1990, L251
- ² A. E. Platts, I. R. Harris, J. M. D. Coey, *J. Alloys and Compounds*, 185, 1992, 251
- ³ B. Saje, A. E. Platts, S. Kobe Beseničar, I. R. Harris, D. Kolar, *IEEE Trans. Magn.*, 30, 1994, 690
- ⁴ J. M. D. Coey, J. F. Lawler, Sun Hong, J. E. M. Allan, *J. Appl. Phys.*, 69, 1991, 3007
- ⁵ H. Kaneko, T. Kurino, H. Uchida, *Proc. 7th Int. Symp. Mag. Anisotropy and Coercivity in Re-TM Alloys*, Canberra, 1992, 320
- ⁶ R. Skomski, J. M. D. Coey, *J. Mat. Eng. Perf.*, 2, 1993, 241
- ⁷ J. M. D. Coey, R. Skomski, S. Wirth, *IEEE Trans. Magn.*, 28, 1992, 2332
- ⁸ B. Saje, S. Kobe Beseničar, D. S. Edgley, A. E. Platts, I. R. Harris, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 180