

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА

МАГНЕТИЗМА

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

«Влияние легирования цирконием и кобальтом на стабилизацию соединений на основе железа и легких редкоземельных элементов для производства постоянных магнитов: термодинамический расчет и эксперимент»

Выполнил
студент 419 группы
Новицкий О.А.

Допущен к защите _____

Зав. кафедрой
магнетизма,
д.ф.-м.н., профессор Перов Н.С.

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. Карпенков Д.Ю.

Содержание

Введение.....	3
Основная часть	5
1. Литературный обзор.....	5
1.1. ThMn ₁₂ фаза. Кристаллическая структура	5
1.2. Методы стабилизации фаз типа ThMn ₁₂	8
1.3. Потенциал Леннарда-Джонса и Морзе.....	12
1.3.1. Потенциал Леннарда-Джонса	12
1.3.2. Потенциал Морзе	13
1.4. Метод Миедымы.....	14
2. Методика эксперимента.....	17
2.1. Вакуумно-дуговая плавка	17
2.2. Микрокалориметрическое исследование	19
2.3. Рентгенофазовый анализ.....	20
3. Разработка программы для расчета энтальпии формирования	21
3.1. Учет пространственной группы симметрии.....	21
3.2. Графический интерфейс программы.....	22
3.3. Построение кристалла и анализ.....	23
3.4. Расчёт потенциалов Морзе и Леннарда-Джонса.....	23
3.4. Визуализация и изменение кристалла.....	23
4. Определение концентрационного интервала стабильности соединений со структурой ThMn ₁₂ в системе (Nd _{1-y} Zr _y)(Fe _{1-x} Co _x) ₁₂	27
4.1. Расчет концентрационных зависимостей энтальпии образования	27
4.2. Исследований кристаллической структуры и магнитных свойств сплавов (Nd _{0,7} Zr _{0,3})(Fe _{0,5} Co _{0,5}) ₁₂	28
4.3. Сравнительный анализ значений энтальпий образования соединений со структурами ThMn ₁₂ , TbCu ₇ и Th ₂ Zn ₁₇ для системы сплавов (Nd _{1-y} Zr _y)(Fe _{1-x} Co _x) ₁₂	30
Список использованных источников	34

Введение

В последнее время ученые интересуются интерметаллическими соединениями с кристаллической структурой типа ThMn_{12} , так как это может позволить сократить использование редкоземельных элементов.

Соединения со структурой, как у ThMn_{12} , не могут быть стабильны, если $M = \text{Fe}$, но существует много соединений $R(\text{Fe},M)_{12}$, где $M = \text{Ti, V, Nb, Mo, Ta, W}$, которые остаются стабильными, по крайней мере, в некотором диапазоне температур. Поскольку элементы M уменьшают намагниченность $R\text{Fe}_{12-x}M_x$, важен диапазон замещения. Литые сплавы $\text{Nd}_{1-y}\text{Zr}_y(\text{Fe},\text{Co},\text{Ti})_{12}$ показали, что частичное замещение Zr для Nd позволило получить структуру 1:12 с половинным количеством Ti .

Для прогнозирования устойчивости таких соединений проводятся расчеты энтальпии образования, но для соединений, содержащих 4f-элементы с локальными магнитными моментами, не используют DFT-анализ. Для таких соединений используются полуэмпирические методы, в том числе метод Миедымы. Однако данный метод не учитывает особенности кристаллической решетки. В этом контексте был предложен подход для расчета энтальпии образования многокомпонентных интерметаллических соединений с учетом их пространственной группы симметрии на основе метода Миедымы.

В связи с вышеперечисленным объектом и предметом исследования были выбраны соединения системы $(\text{Nd}_{1-x}\text{Zr}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{12}$ с кристаллической структурой типа ThMn_{12} . Целью данной работы является определение концентрационного интервала стабильности соединений со структурой типа ThMn_{12} в системы сплавов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Zr}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{12}$.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Разработка программы с графическим интерфейсом, которая позволила бы производить расчёт энтальпии образования

многокомпонентных интерметаллических соединений с учетом их пространственной группы симметрии.

2. Калибровка данной программы на экспериментально измеренных значениях для соединения $YFe_{11}Ti$.
3. Расчёт с помощью разработанной программы концентрационной зависимостей энтальпии образования соединений системы $(Nd_{1-x}Zr_x)(Fe_{1-y}Co_y)_{12}$ со структурой типа типа $ThMn_{12}$.
4. Изготовка образцов сплавов системы $(Nd_{1-x}Zr_x)(Fe_{1-y}Co_y)_{12}$ и проведение их аттестации.

Основная часть

1. Литературный обзор

1.1. ThMn_{12} фаза. Кристаллическая структура

Тетрагональные ферромагнитные соединения типа ThMn_{12} [1], известные как соединения RT_{12} , где Т в основном представляет собой железо (Fe), привлекли внимание исследователей в качестве перспективных материалов с высокой магнитной индукцией еще в 1980-х годах [2]. В то время, однако, другое соединение на основе железа 4f-3d, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, стало объектом активного развития и превратилось в мощные постоянные магниты. Насыщенная магнитная индукция, достижение полезной коэрцитивной силы (H_c) сравнительно легко, а также фазовое равновесие, поддерживающее жидкостное спекание и горячую пластическую деформацию, способствовали первоначальному успеху Nd-Fe-B магнитов, которые сегодня доминируют на рынке высокомоощных постоянных магнитов [3].

В последнее время возник растущий спрос на магниты, работающие при высоких температурах (150-200 °C), и кризис снабжения редкоземельными металлами, произошедший в 2010-2011 годах, стимулировал исследования "новых материалов" [2]. Соединения типа RT_{12} , содержащие наименьшее количество редкоземельных элементов среди соединений 4f-3d, могут представлять интерес, поскольку магниты на основе этих соединений могут быть менее зависимы от критически важных сырьевых материалов.

В отличие от $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, соединения RFe_{12} обладают отрицательным значением параметра кристаллического поля A_0^2 , что обеспечивает наиболее сильную одноосную магнитокристаллическую анизотропию с положительным коэффициентом Стивенса для редкоземельных элементов R, таких как самарий (Sm) [3]. Однако самарий считается менее уязвимым для ограничений в снабжении по сравнению с другими редкоземельными

металлами [4]. Было предположено, что двойные сплавы RFe_{12} могут обладать наибольшим содержанием железа среди соединений $4f-3d$ и, следовательно, ожидалось, что они будут иметь наибольшие значения намагниченности и плотности энергии [5].

В последние годы, при разработке твердых магнитных материалов RT_{12} , исследователи широко использовали расчеты с использованием метода функционала плотности (DFT) и, недавно, молекулярную динамику для выбора стабильных структур с высокой намагниченностью [6]. Эксперименты также были проведены с целью повышения концентрации магнитных атомов железа (Fe) и кобальта (Co) в соединениях RT_{12} . Другое направление исследований включает использование более распространенных и недостаточно использованных редкоземельных элементов церия (Ce) и лантана (La), а также не критически важного циркония (Zr), хотя немагнитные атомы этих элементов не вносят вклад в магнитные свойства и анизотропию соединений [7].

Основной вызов заключается в превращении перспективных фундаментальных магнитных свойств соединений RFe_{12} в функциональные и, по возможности, полностью плотные и анизотропные магниты, которые могли бы конкурировать с практически идеальными Nd-Fe-B магнитами. Несмотря на проведенные исследования, до сих пор достижение этой цели остается вызовом.

Рисунок 1 показывает элементарную ячейку $ThMn_{12}$, которая содержит две формульные единицы. В ячейке присутствуют два больших атома тория (Th), занимающих позицию 2a, а 24 малых атома марганца (Mn) равномерно распределены между позициями 8i, 8j и 8f [4, 5]. Тетрагональная структура RT_{12} , аналогично ромбоэдрической и гексагональной структурам R_2T_{17} , моноклинной структуре R_3T_{29} и неупорядоченному гексагональному твердому раствору, известному как прототип $TbCu_7$, может быть получена из гексагональной структуры RT_5 путем частичной замены атомов R парами

атомов Т [4, 5]. В случае, когда Т = Fe, третий элемент М необходим для стабилизации структуры RT_{12} , и поэтому соединение записывается как $R(Fe,M)_{12}$. Большие атомы переходных металлов ($M = Ti, V, Nb, Mo, Ta, W$) занимают позиции $8i$ в структуре $R(Fe,M)_{12}$, которые характеризуются наибольшей ячейкой Вигнера-Зейтца. Атомы sp -элементов ($M = Al, Si$) предпочитают позиции $8f$, что позволяет им иметь две непосредственные связи с атомами R [4, 5]. В структуре RT_{12} могут также присутствовать один или несколько легких элементов (например, H, N или C) в междуатомных положениях, но эти модифицированные решетки являются метастабильными и могут существовать только при подавлении образования более стабильных редкоземельных гидридов, нитридов или карбидов кинетическими факторами [4].

Таким образом, исследования соединений RT_{12} находятся в активной стадии, и ученые стремятся разработать материалы с высокой намагниченностью и плотностью энергии, которые могут конкурировать с магнитами на основе Nd-Fe-B. Однако преодоление вызовов, связанных с превращением перспективных свойств в функциональные и плотные магниты, остается предметом дальнейших исследований.

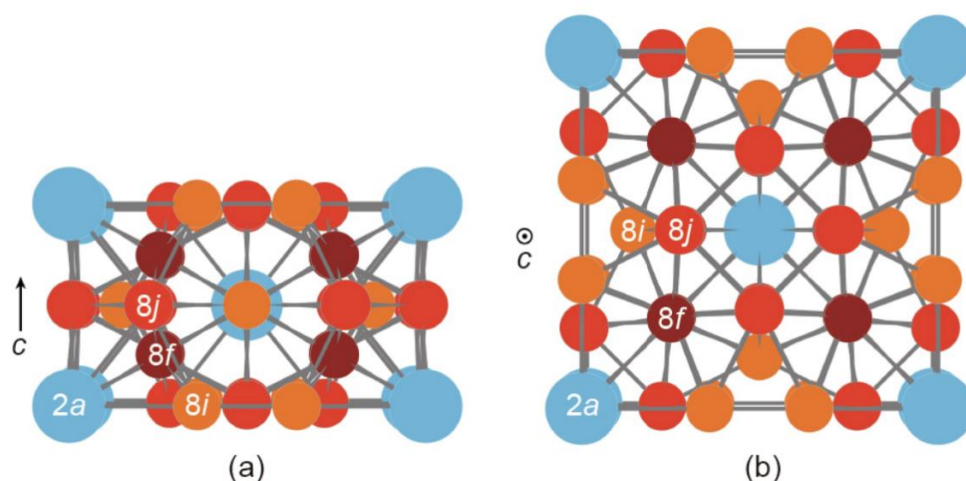


Рисунок 1 - Схематическое изображение элементарной ячейки $ThMn_{12}$ вдоль (а) $[1\ 0\ 0]$ и (б) $[0\ 0\ 1]$ направлений

1.2. Методы стабилизации фаз типа ThMn_{12}

В последние годы активно ведутся исследования по стабилизации фаз типа ThMn_{12} . Одно из интересующих направлений исследований связано с замещением элементов в соединениях ThMn_{12} . В этом контексте было проведено исследование влияния замещения Zr в соединениях ThMn_{12} . Результаты этого исследования показали, что замещение Zr привело к стабилизации соединения $(\text{Nd}_{1-\alpha}\text{Zr}_\alpha)(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.25}\text{Ti}_{0.75}\text{N}_{1.2-1.4}$ ($\alpha = 0-0.3$) с уменьшением постоянной решетки вдоль оси a. Было также отмечено, что атомы Zr предпочтительно находятся в участках Nd 2a. Особый интерес представляет достижение наилучших показателей поля магнитной анизотропии и намагниченности насыщения при соотношении замещения Zr $\alpha = 0,1$. Показано, что соединения $(\text{Nd}_{1-\alpha}\text{Zr}_\alpha)(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.25}\text{Ti}_{0.75}\text{N}_{1.2-1.4}$ ($\alpha = 0-0.3$) обладают более высокой намагниченности насыщения при высоких температурах по сравнению с $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [8]. Детальные результаты представлены на рисунках 2 и 3.

Другое исследование, проведенное в данной области [9], рассматривает материалы на основе соединений $(\text{Sm,Zr})(\text{Fe,Co})_{11,0-11,5}\text{Ti}_{1,0-0,5}$ для создания постоянных магнитов. Отмечается, что порошок $(\text{Sm}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})(\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,25})_{11,5}\text{Ti}_{0,5}$ проявляет выдающиеся магнитные свойства благодаря ограниченному количеству α -(Fe, Co) фазы. Данный порошок достигает намагниченности насыщения (J_s) 1,63 Тл и анизотропного поля (H_a) 5,90 мА/м при комнатной температуре и температуре Кюри (T_c) около 880 К. Замечательно, что даже при высокой температуре (473 К) значение J_s составляет более 1,5 Тл, а H_a более 3,70 МА/м. Магнитные свойства данного материала при повышенных температурах оказываются лучше, чем у $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Графическое представление зависимостей анизотропного поля и намагниченности насыщения приведено на рисунке 4.

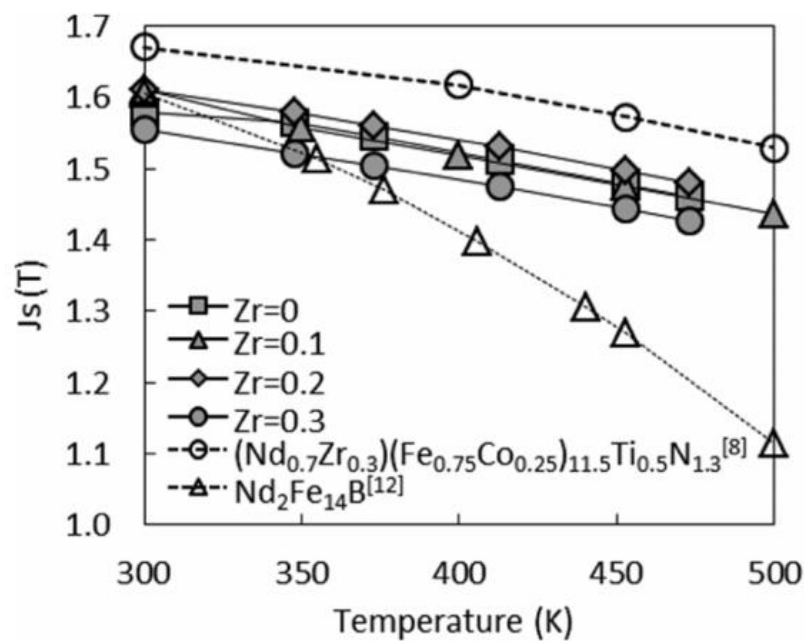


Рисунок 2 - Температурная зависимость намагниченности насыщения J_s полученных соединений и литературных данных $(\text{Nd}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}\text{N}_{1.3}$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

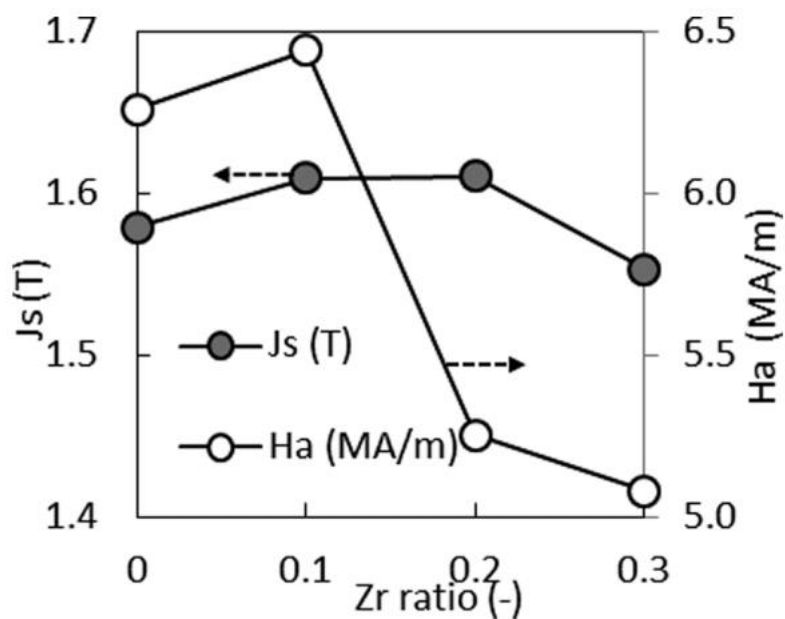
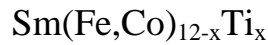


Рисунок 3 - Магнитные свойства соединений $(\text{Nd}_{1-\alpha}\text{Zr}_\alpha)(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.25}\text{Ti}_{0.75}\text{N}_{1.2-1.4}$ ($\alpha = 0-0.3$)

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки соединений



Alloy	a / nm	c / nm	V / nm ³	(c/a) / %
(A) SmFe ₁₁ Ti	0.856	0.480	0.352	56.0
(B) Sm(Fe _{0.75} Co _{0.25}) ₁₁ Ti	0.855	0.478	0.350	55.9
(C) Sm(Fe _{0.75} Co _{0.25}) _{11.5} Ti _{0.5}	0.854	0.477	0.348	55.9
(D) (Sm _{0.8} Zr _{0.2})(Fe _{0.75} Co _{0.25}) _{11.5} Ti _{0.5}	0.851	0.477	0.346	56.0

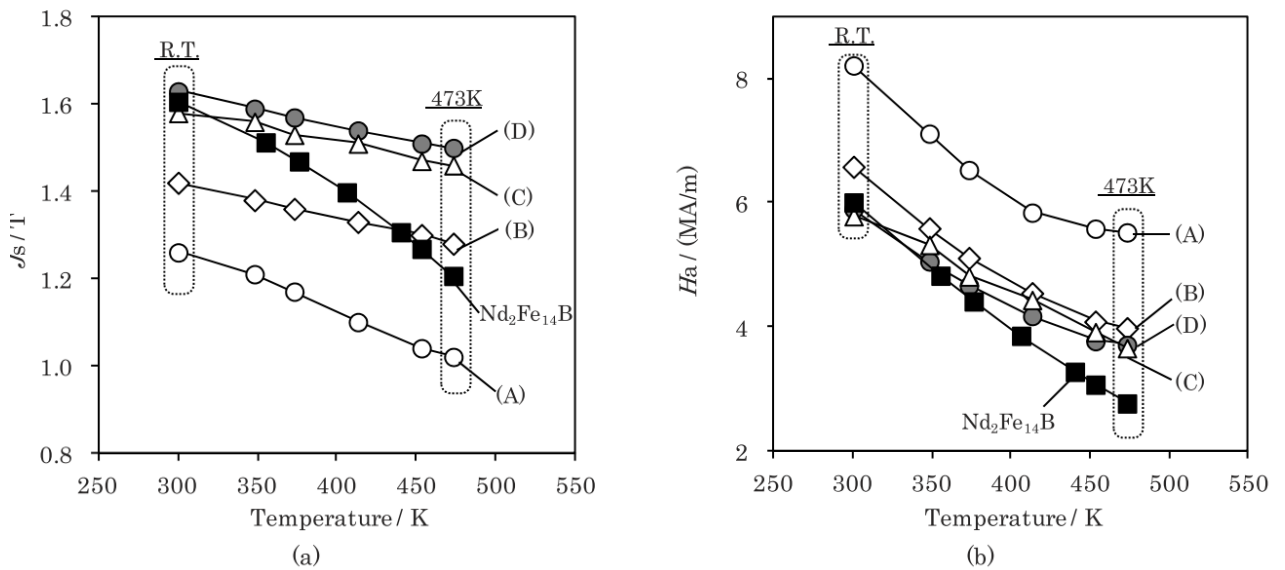


Рисунок 4 - (a) значение J_s и (b)

значение H_a 300-473 K для сплавов A–D из таблицы 1, а также для сплавов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

В работе [10] исследуется замещение Co в соединении NdFe_{12} . Результаты исследования показывают, что Co оказывает положительное влияние на стабильность структуры ThMn_{12} . В отличие от замещения Ti, замещение Co не приводит к значительному снижению намагниченности. Параметр кристаллического поля $\langle r^2 \rangle A_2^0$ практически не изменяется при замещении Co, а азотирование $\text{NdFe}_{11}\text{Co}$ существенно улучшает значение $\langle r^2 \rangle A_2^0$. Это свидетельствует о том, что Co может быть перспективным замещающим элементом для NdFe_{12}N . Кроме Co, также были исследованы замещения Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn на различные позиции в структуре

типа ThMn_{12} 8i, 8j, 8f. Подробные результаты исследования представлены на рисунке 5.

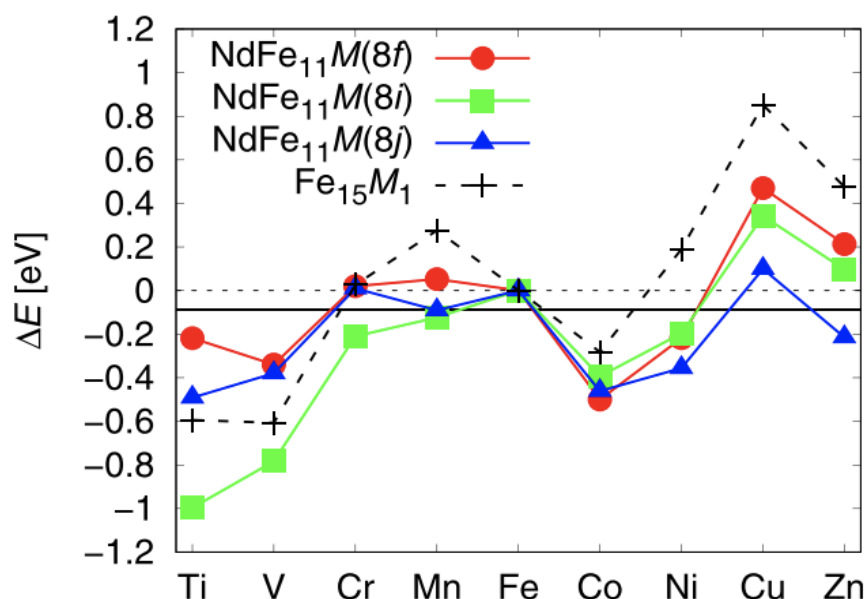


Рисунок 5 - Энергия образования NdFe_{11}M . Значения, соответствующие пст замещения 8f, 8i и 8j, показаны в виде красных кружков, зеленых квадратов и синих треугольников соответственно. Энергия образования Fe_{15}M_1 , рассчитанная с использованием фиксированной решетки оцк-Fe, также показана черными крестиками.

Важно отметить, что исследования, проводимые в области стабилизации фаз типа ThMn_{12} , имеют высокую значимость. Они направлены на разработку новых материалов с улучшенными магнитными свойствами и потенциалом использования в постоянных магнитах. Эти исследования способствуют расширению наших знаний о структуре и свойствах данных материалов, а также могут привести к созданию более эффективных и экологически устойчивых магнитных материалов.

1.3. Потенциал Леннарда-Джонса и Морзе

Для разработки программы одним из важных и принципиальных моментов оценить энтальпию образования является оценка энергии взаимодействия между атомами в кристалле в зависимости от их расположения. В качестве оценки глубины потенциальной ямы был предложен модуль энтальпии смешения, полученный по методу Миедемы.[11] В качестве формы потенциала был выбран потенциал Леннарда-Джонса и потенциал Морзе.

1.3.1. Потенциал Леннарда-Джонса

Потенциал Леннарда-Джонса был предложен в 1924 году учеными Джоном Леннардом и Джоном Джонсом. Он представляет собой эффективную модель для описания притяжения и отталкивания между магнитными атомами в твёрдых телах. Функциональная форма данного потенциала задается выражением:

$$\varphi(x) = \left[x^{-n} - \frac{n}{m} \cdot x^{-m} \right] \cdot \frac{m}{n-m}, \quad (1)$$

где $x=r/r_0$, r_0 – равновесное межатомное расстояние, доставляющее минимум. Степени ветвей потенциала n и m ($n>m>0$) задает пользователь (по умолчанию $n=12$ и $m=6$).

Потенциал Леннарда-Джонса отражает основные черты магнитного взаимодействия, такие как притяжение на больших расстояниях и отталкивание на близких расстояниях.

В контексте магнетизма и исследований свойств твёрдых тел, потенциал Леннарда-Джонса применяется для описания магнитного взаимодействия между атомами и молекулами, а также для моделирования

и компьютерных симуляций в этой области.

1.3.2. Потенциал Морзе

Потенциал Морзе был предложен ученым Г. Дж. Морзе в 1929 году для описания колебательных состояний молекул. В контексте магнетизма и твёрдого тела, данный потенциал может быть применен для моделирования взаимодействия между магнитными атомами в кристаллической структуре. Функциональная форма потенциала Морзе выглядит следующим образом:

$$\varphi(x) = e^{-2\alpha(x-1)} - 2e^{-\alpha(x-1)}, \quad (2)$$

где $x=r/r_0$, r_0 – равновесное межатомное расстояние, доставляющее минимум, $\alpha = \text{Error!}$ для соответствующего потенциала Л.-Дж.

Потенциал Морзе представляет собой аналитическую модель, учитывающую особенности колебательных состояний молекул и их энергетическую структуру. В магнетизме и исследовании твёрдых тел, потенциал Морзе может быть использован для описания взаимодействия между магнитными атомами и анализа их колебательных состояний.

1.4. Метод Миедымы

Метод Миедымы (Miedema)[11-13] представляет собой полуэмпирический подход, широко используемый для оценки важных термодинамических характеристик бинарных сплавов и предсказания возможности образования твердых растворов или соединений. В рамках данного метода, основным параметром является энтальпия смешения ($\Delta H_{см}$), которая определяется изменением энтальпии при формировании бесконечно разбавленного твердого раствора компонента А в компоненте В.

Модель Миедымы описывает твердые растворы, состоящие из ячеек Вигнера-Зейтца компонентов, которые взаимно подстроены друг под друга. При различных размерах ячеек происходит их деформация, приводящая к искажению структуры. Изменение энтальпии при растворении атома сорта А в матрице из атомов В пропорционально площади поверхности раздела А-В, то есть площади поверхности атома А.

Вводится понятие плотности электронов проводимости на границе ячеек Вигнера-Зейтца (n_{ws}) в модели Миедымы. Также величина S_c используется для учета статистического отклонения исходной модели Миедымы от эксперимента, уменьшая площадь контакта между разнородными ячейками Вигнера-Зейтца и энергию связи между атомами разных компонентов.

Фактор S_c зависит от выбора растворенного металла и может быть вычислен как:

$$S_c = 1 - \frac{C_B^S (V_A^{\frac{2}{3}} - V_B^{\frac{2}{3}})}{(C_A^S V_A^{\frac{2}{3}} + C_B^S V_B^{\frac{2}{3}})} \quad (3)$$

где C_A^S – поверхностные концентрации атомов А в сплаве;

C_B^S – поверхностные концентрации атомов В в сплаве;

V_A – молярный объем атомов А, см³;

V_B – молярный объем атомов В, см³.

Второй параметр, влияющий на изменение энтальпии при сплавлении, является работа выхода электрона Φ (в вольтах). Формула – $(\Phi_A - \Phi_B)^2$ описывает изменение потенциальной энергии системы при контакте двух незаряженных металлов с различными работами выхода Φ_A и Φ_B .

Функция состава f учитывает особенности распределения разноименных и одноименных атомов компонентов в сплаве. Значения молярных объемов, плотности электронов проводимости и работ выхода для различных элементов можно найти в справочных данных. Константа R принимает значения 14,2, 10,7 и 12,35 для сплавов из двух переходных металлов, двух непереходных металлов и сплавов переходного металла с непереходным металлом соответственно. Если сплав состоит из двух переходных металлов или двух непереходных металлов, значение константы R принимается равным 0. В случае сплава, состоящего из переходного и непереходного металлов, значение R может быть вычислено как произведение двух соответствующих значений из таблиц констант для переходного и непереходного металлов.

$$f = C_A^S \cdot C_B^S \cdot \left(1 + 5 \cdot (C_A^S \cdot C_B^S)^2\right) \quad (4)$$

где C_A^S – поверхностные концентрации атомов А в сплаве;

C_B^S – поверхностные концентрации атомов В в сплаве.

Поверхностные концентрации C_A^S , C_B^S определяются по следующим формулам:

$$C_A^S = \frac{C_A V_A^{2/3}}{C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}}, \quad C_B^S = \frac{C_B V_B^{2/3}}{C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}}, \quad (5)$$

где C_A – атомная доля компонента А;

C_B – атомная доля компонента В;

V_A – молярный объем атомов А, см³;

V_B – молярный объем атомов В, см³.

В таком случае итоговая формула для расчёта энтальпии смешения бинарного соединения:

$$\Delta H_{\text{см}} = \frac{2 \cdot P \cdot f(C_A^S, C_B^S) \cdot (C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3})}{(n_{B-3}^A)^{-1/3} + (n_{B-3}^B)^{-1/3}} \cdot \left(-(\Delta\Phi^*)^2 + \frac{Q}{P} \left(\Delta n_{B-3}^{1/3} \right)^2 - \frac{R}{P} \right) \cdot S_c, \quad (6)$$

где $\Delta H_{\text{см}}$ – энтальпия смешения бинарного соединения, Дж/моль;

P, Q, R – эмпирические константы;

$f(C_A^S, C_B^S)$ – функция состава, учитывающая особенности распределения разноименных и одноименных атомов компонентов в сплаве;

C_A^S – поверхностные концентрации для границ ячеек Вигнера – Зейтца атомов А в сплаве;

C_B^S – поверхностные концентрации для границ ячеек Вигнера – Зейтца атомов В в сплаве;

C_A – атомная доля компонента А;

C_B – атомная доля компонента В;

V_A – молярный объем атомов А, см³;

V_B – молярный объем атомов В, см³;

n_{B-3}^A – плотность электронов проводимости атомов А;

n_{B-3}^B – плотность электронов проводимости атомов В;

$\Delta\Phi^*$ – разность работ выхода, В;

S_c – фактор Вингера-Зейтца.

2. Методика эксперимента

2.1. Вакуумно-дуговая плавка

Для получения образцов использовался метод вакуумной дуговой плавки. Вакуумная дуговая плавка является процессом, используемым для получения металлов и сплавов высокого качества и чистоты. В процессе плавки, осуществляемой в специальной печи, воздух удаляется вакуумным насосом до достижения требуемого давления. Затем через электроды пропускается электрический ток, создающий высокотемпературную дугу. Дуга плавит металлическое сырье, которое затем стекает в кристаллизатор и затвердевает в блоке металла. Процесс контролируется с помощью внешней панели, отображающей температуру, давление и другие параметры. Вакуумная среда предотвращает загрязнение и окисление материала, обеспечивая высокую чистоту металлов.

Метод вакуумной дуговой плавки и использование вакуумной дуговой печи ARC 200 представляют инновационные технологии, применяемые в металлургической промышленности для термической обработки материалов. Основанный на использовании высокотемпературной дуги метод дуговой плавки и специализированная вакуумная дуговая печь ARC 200 создают контролируемую вакуумную среду во время плавки. При этом используется электрическая дуга, обеспечивающая достаточно высокую температуру для плавления материала. Вакуумная среда, создаваемая вакуумной дуговой печью ARC 200, исключает наличие воздуха и других примесей, что предотвращает окисление и способствует повышению качества материала.

Основным преимуществом вакуумной дуговой печи ARC 200 является создание защитной среды для обработки материалов, что обеспечивает высокое качество продукции. Это особенно важно для

материалов, требующих высокой степени чистоты и отсутствия дефектов. Кроме того, метод дуговой плавки и вакуумная дуговая печь ARC 200 обеспечивают высокую эффективность и контролируемость процесса, что способствует повышению производительности и снижению энергозатрат.

Таким образом, метод дуговой плавки и вакуумная дуговая печь ARC 200 представляют собой современные и эффективные технологии для термической обработки материалов с высокой точностью и контролем, способствующие получению высококачественной продукции в металлургической промышленности. Схема печи и её вид представлены на рисунках 6 и 7, соответственно.

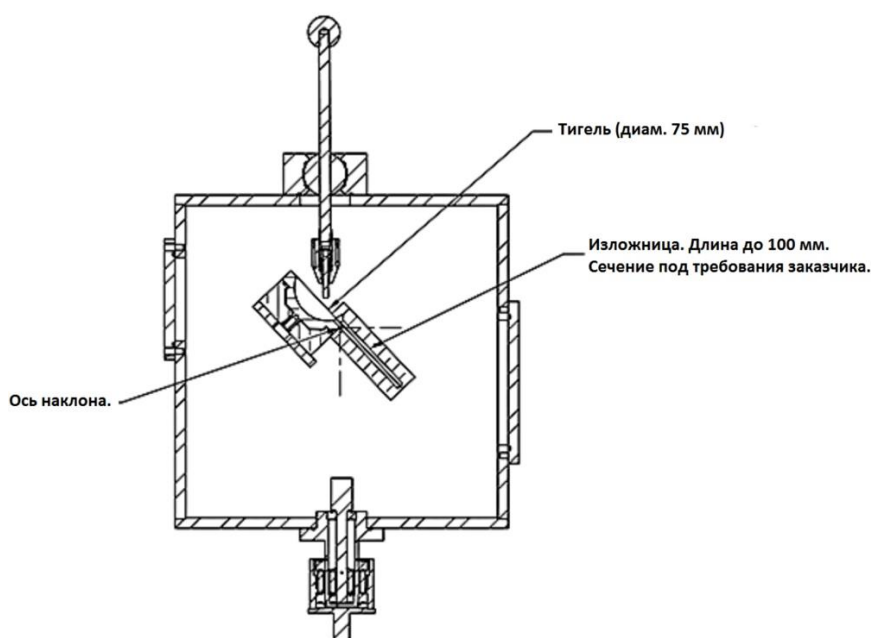


Рисунок 6 - Схема вакуумной дуговой печи ARC 200.



Рисунок 7 - Вакуумная дуговая печь ARC 200.

2.2. Микрокалориметрическое исследование

Для определения энтальпии соединения проводили микрокалориметрические исследования измерения тепловых эффектов после отжига образца. В экспериментах использовался высокотемпературный микрокалориметр растворения Tian-Calvet Alexsys 1000 с 3D-датчиком Calvet, который измеряет тепловые эффекты, связанные с растворением компонентов и соединений в растворителе в ванне. Эксперименты проводились при температуре 800 °С, при использовании чистых металлов и их соединений, растворенных в алюминии, в атмосфере чистого аргона.

Высокотемпературный микрокалориметр растворения Tian-Calvet Alexsys 1000 с 3D-датчиком Calvet представляет собой специализированное устройство для измерения тепловых эффектов, возникающих при растворении веществ при высоких температурах. Этот прибор широко

применяется в химических и физико-химических исследованиях. 3D-датчик Calvet обеспечивает более точные измерения тепловых изменений. Он состоит из пары камер, заполненных раствором и пустой камеры для компенсации теплового шума, что позволяет точно измерять разницу в тепловом потоке, связанном с растворением вещества.

Tian-Calvet Alexsys 1000 обладает высокой чувствительностью и стабильностью измерений при высоких температурах, и позволяет получать данные о калориметрических характеристиках веществ, таких как энтальпия растворения, экзотермические и эндотермические реакции, термодинамические свойства и кинетические параметры при высоких температурах. Этот микрокалориметр находит применение в различных областях, включая химическую промышленность, фармацевтику, материаловедение и энергетику, где требуются точные измерения тепловых эффектов и свойств веществ при высоких температурах.

2.3. Рентгенофазовый анализ

Для получения дифракционных образцовых изображений использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-4 (см. рисунок 14), основанный на принципе дифракции рентгеновских лучей в кристаллической решетке. Этот современный и мощный прибор материаловедения и научных исследований позволяет анализировать структуру кристаллических материалов. Он измеряет углы дифракции для каждой плоскости кристаллической решетки и анализирует распределение интенсивности дифрагированных лучей. Затем полученные данные сравниваются с базой данных известных структурных параметров для определения структуры материала.

Рентгеновский дифрактометр ДРОН-4 обладает высококачественным источником рентгеновского излучения, таким как рентгеновская трубка, и детектором, способным регистрировать отраженное дифракционное

излучение. Прибор обладает широким диапазоном параметров, позволяющих анализировать различные типы материалов и проводить исследования в широком диапазоне углов.

Основное преимущество рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 заключается в его высокой разрешающей способности ($\lambda = 1,79 \text{ \AA}$) и точности. При помощи этого прибора можно определить параметры решетки материала, такие как межатомные расстояния и углы между плоскостями решетки, что имеет важное значение для понимания структуры и свойств материала. Кроме того, ДРОН-4 обладает возможностью проведения кинетических исследований, анализа микрофаз и других задач, расширяющих наши научные знания в области материаловедения.



Рисунок 8 - Рентгеновский дифрактометр ДРОН-4.

3. Разработка программы для расчета энтальпии формирования

3.1. Учет пространственной группы симметрии

Теперь, опираясь на предыдущие пункты, мы можем получить итоговую формулу, которую мы используем в разработанной программе для расчёта энтальпии образования с учетом глубины потенциальной ямы, энтальпии смешения бинарного сплава и пространственной группы симметрии:

$$\Delta H = \frac{1}{N_{\text{общ}}} \cdot \sum_{i,j} N_{ij} \sum_{A,B} p_{iA} p_{iB} U_{\text{см}} \cdot \varphi \left(\frac{d_{AB}}{r_A + r_B} \right), \quad (7)$$

где ΔH – энтальпия образования, Дж/моль;

$N_{\text{общ}}$ – общее число атомов в ячейке;

N_{ij} – число пар i -й и j -й ПСТ на расстоянии d_{AB}

p_{iA}, p_{iB} – вероятность оккупации i -той ПСТ атомами сорта А и В;

$U_{\text{см}}$ – энергия смешения бинарного соединения, Дж;

φ – потенциал, В;

d_{AB} – какое-то из расстояний между i -й и j -й пст, м;

r_A, r_B – атомные радиусы А и В, м.

Стоит отметить, что добавляется лишь половина энергии, если $i=j$.

3.2. Графический интерфейс программы

В ходе исследования была разработана программа для оценки глубины потенциальной ямы по методу Миеды и расчёта потенциалов Морзе и Леннарда-Джонса для систем твердых тел и расчёта энтальпии образования по итоговой формуле (7). Графический интерфейс программы разработан с использованием библиотеки Kivy на языке Python. Главная страница программы предоставляет возможность задать параметры решётки кристалла, пространственную группу, местоположение атомов и тип соединения, а также указать степень заполнения каждой позиции атомами и отсечку для ограничения расстояния поиска соседей для каждого атома. Дополнительно реализована возможность изменять число базовых атомов с помощью кнопок "+" и "-".

3.3. Построение кристалла и анализ

По нажатию кнопки "Start" происходит построение кристалла с использованием библиотек PyXtal, определение количества атомов и их типов в каждой правильной системе точек (ПСТ) с помощью библиотек ASE и OVITO. Далее составляется таблица попарных расстояний между атомами в каждой паре ПСТ и подсчитывается количество таких пар. Программа также производит расчёт энергии соединения с использованием соответствующих формул для оценки глубины потенциальной ямы методом Миедымы.

3.4. Расчёт потенциалов Морзе и Леннарда-Джонса

В программе реализованы расчёты потенциалов Морзе и Леннарда-Джонса для систем твердых тел. Для расчёта потенциала используются ионные или атомные радиусы и расстояние между элементами в кристалле. В программе имплементированы соответствующие формулы для расчёта этих потенциалов.

3.4. Визуализация и изменение кристалла

Пользователь имеет возможность перейти на вторую страницу программы, где может просмотреть построенный кристалл с помощью кнопки "show". Также пользователь может внести изменения в существующий кристалл, добавив атомы в соответствующие позиции и изменив степени заполнения. После внесения изменений возможно пересчитать энергию соединения нажатием кнопки 'restart'. Вид программы представлен на рисунках 9-10.

Miedema program

elem	x	y	z	occ	a	b	c
Th	0.5	0.5	0.5	1	8.7	8.7	5
Mn	0.277	0.5	0	1			
Mn	0.361	0	0	1	alpha	beta	gamma
Mn	0.25	0.25	0.25	1	90	90	90
					space group	cutoff	compound type
					139	3.61	2

+

-

->

H =

Start

elem	x	y	z	wp	site	occ
Y	0.0000	0.0000	0.0000	2a	/m	1
Fe	0.2770	0.5000	0.0000	8j	mm2.	0.92
Fe	0.3610	0.0000	0.0000	8i	mm2.	0.92
Fe	0.2500	0.2500	0.2500	8f	..2/m	0.92
Ti	-	-	-	8j	-	0.08
Ti	-	-	-	8i	-	0.08
Ti	-	-	-	8f	-	0.08

+

-

show

<-

H =

Restart

Рисунок 9 - Интерфейс программы

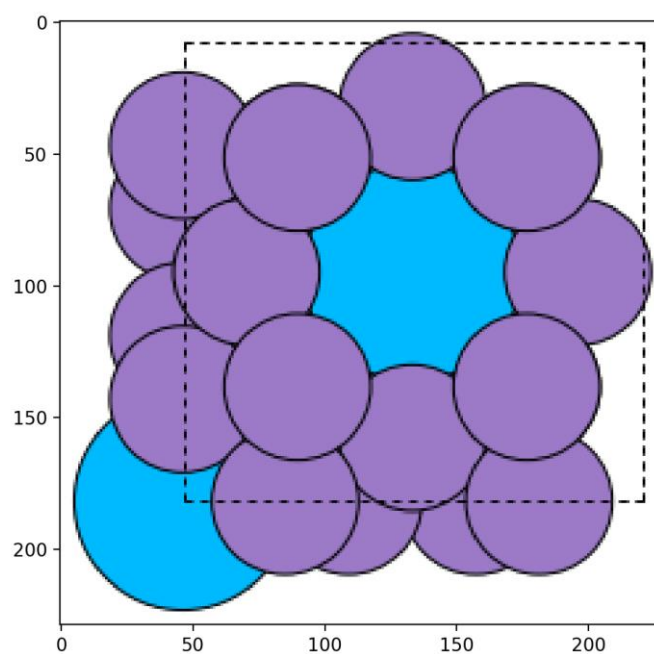


Рисунок 10 - Визуализация кристалла после нажатия 'show'

3.5. Калибровка программы

После написания данная программа была откалибрована по экспериментально измеренным значениям для соединения $YFe_{11}Ti$. Для этого были получены образцы соединения $YFe_{11}Ti$ с использованием метода вакуумной дуговой плавки (подробнее о методе в главе ‘Эксперимент’). Затем полученные образцы отжигали при температуре $1050\text{ }^{\circ}C$ в течение 12 дней. Микроструктура одного из образцов представлена на рисунке 11.

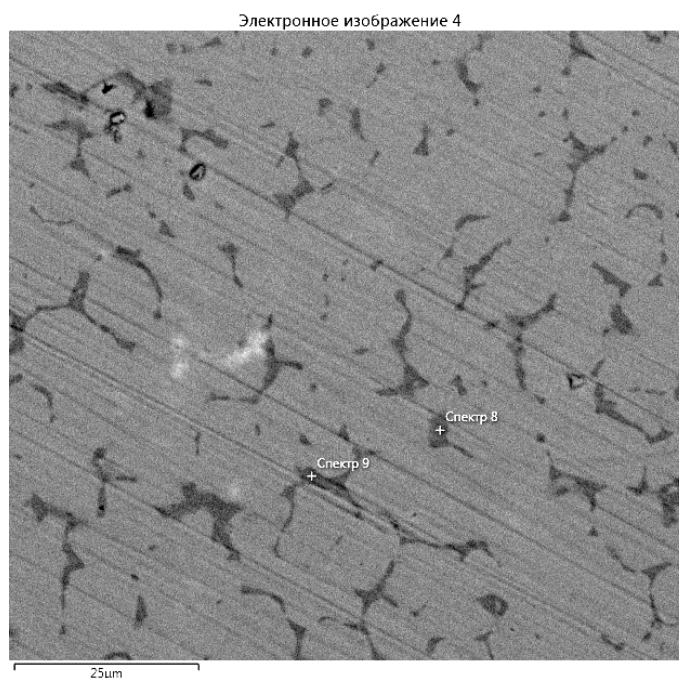


Рисунок 11 - Микроструктура $YFe_{11}Ti$

С использованием метода микрокалориметрии было измерено значение энтальпии образования соединения $YFe_{11}Ti$, которое составило $-6,42\text{ кДж/моль}$ с погрешностью измерений $\pm 1,18\text{ кДж/моль}$.

Полученное по программе для потенциала Морзе и атомных радиусов $-4,89\text{ кДж/моль}$. Этот результат был признан достаточным для проведения дальнейшего исследования.

4. Определение концентрационного интервала стабильности соединений со структурой ThMn_{12} в системе $(\text{Nd}_{1-y}\text{Zr}_y)(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{12}$

4.1. Расчет концентрационных зависимостей энтальпии образования

После калибровки была рассчитана (при фиксированных $a = 8,74 \text{ \AA}$, $c = 4,95 \text{ \AA}$) концентрационная зависимость для $(\text{Nd}_{1-y}\text{Zr}_y)(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{12}$. Зависимости представлены на рисунке 12. Установлено, что в области концентраций $x > 0.15$ и $y > 0.2$ соединений данного типа являются стабильными. Также можно заметить, что с увеличением доли Zr относительно Nd устойчивость растёт.

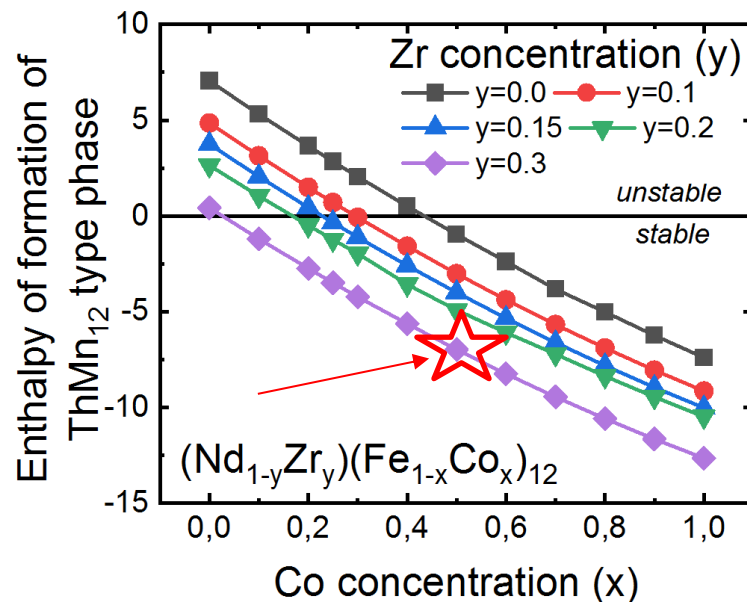


Рисунок 12 - Энтальпия образования $(\text{Nd}_{1-y}\text{Zr}_y)(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{12}$

В качестве экспериментальной верификации зависимостей в качестве объекта исследований было выбрано соединение $(\text{Nd}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{12}$. Ожидаемое значение $-6,986 \text{ кДж/моль}$.

4.2. Исследований кристаллической структуры и магнитных свойств сплавов $(\text{Nd}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{12}$

Было проведено исследование влияния скорости закалки на образец $(\text{Nd}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{12}$ при двух скоростях закалки - 10 м/с и 40 м/с. Дифрактограмма образцов после закалки со скоростью 10 м/с представлена на рисунке 13, а обнаруженные фазы приведены в таблице 2. Для скорости 40 м/с - рисунок 14 и таблица 3 соответственно.

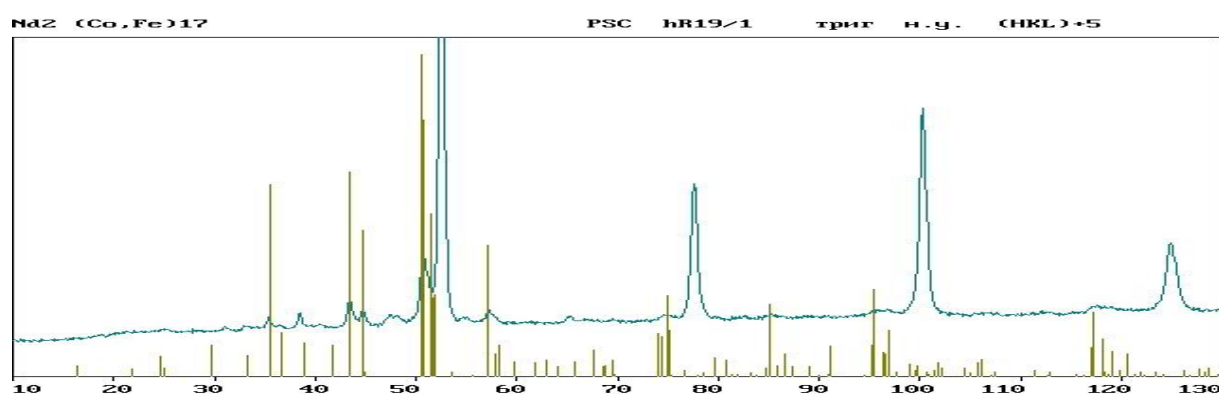


Рисунок 13 - Дифрактограмма образца $(\text{Nd}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{12}$ после закалки (скорость 10 м/с)

Таблица 2. Рентгенофазовый анализ после закалки (скорость 10 м/с)

Фаза	стр.тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды, анг.
$\text{Nd}_2(\text{Co,Fe})_{17}$	hR19/1	8.3 ± 0.1	8.8 ± 0.1	A= 8.363 C=12.409
Fe (type A2)	cI2/1	90.4 ± 0.1	90.2 ± 0.1	A= 2.854

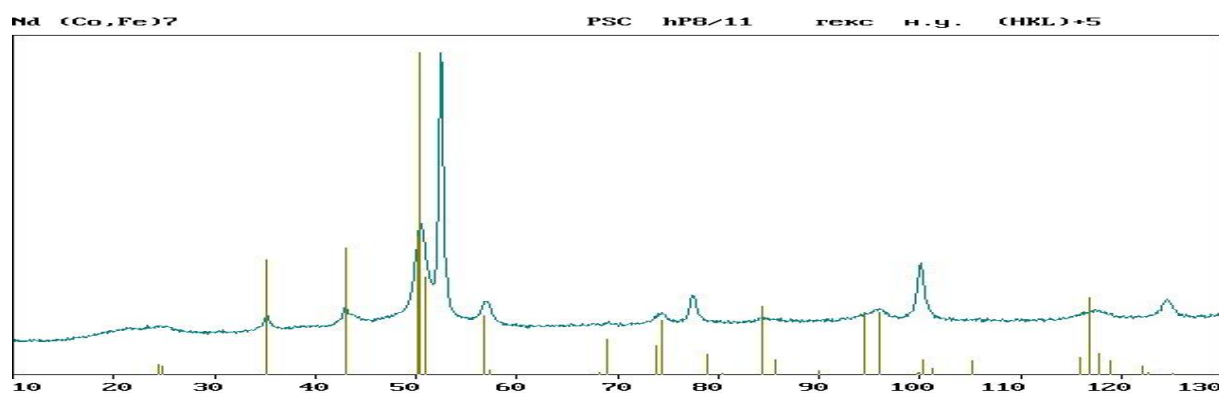


Рисунок 14 - Дифрактограмма образца $(\text{Nd}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{12}$ после закалки (скорость 40 м/с)

Таблица 3. Рентгенофазовый анализ после закалки (скорость 40 м/с)

Фаза	стр.тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды, анг.
Fe (type A2)	cI2/1	53.9 ± 0.4	52.8 ± 0.4	A= 2.859
Nd (Co,Fe) ₇	hP8/11	46.1 ± 0.4	47.2 ± 0.4	A= 4.867

В результате оказалось, что при скорости 10 м/с образовывается Nd₂(Co, Fe)₁₇ и α-Fe, при скорости 40 м/с - Nd(Co, Fe)₇ и α-Fe, хотя ожидалось получить фазу типа ThMn₁₂.

После этого был проведен отжиг образцов с целью стабилизации искомой фазы при температуре 1050 °С в течение 5 дней с последующей закалкой в воду. Результаты рентгено-фазового анализа представлены на рисунках 15 и 16 и таблицах 4 и 5.

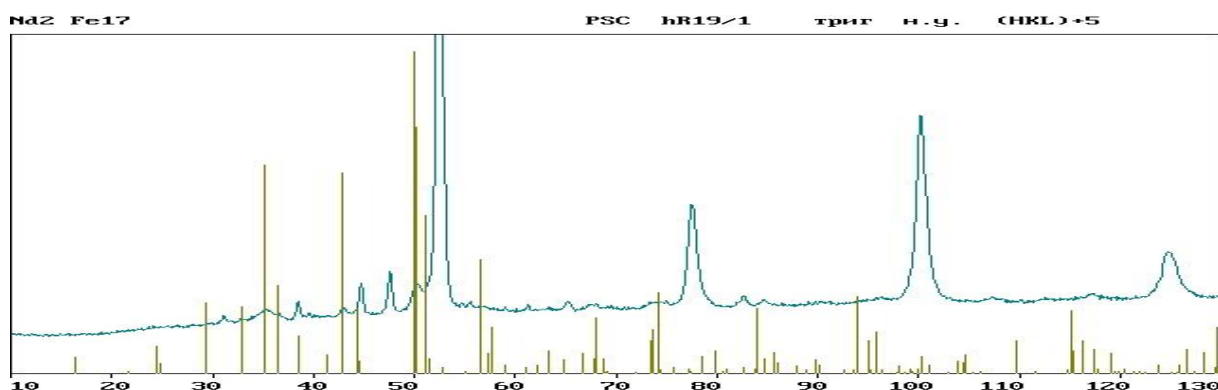


Рисунок 15 - Дифрактограмма образца (Nd_{0,7}Zr_{0,3})(Fe_{0,5}Co_{0,5})₁₂ после закалки (скорость 10 м/с) и термического отжига

Фаза	стр.тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды, анг.
alpha-Fe (type A2)	cI2/1	86.8 ± 0.1	89.0 ± 0.1	A= 2.855
Nd2 Fe17	hR19/1	4.5 ± 0.0	4.6 ± 0.0	A= 8.444 C=12.457
Zr C (type B1)	cF8/2	1.8 ± 0.0	1.5 ± 0.0	A= 4.691

Таблица 4. Рентгенофазовый анализ после закалки (скорость 40 м/с) и термического отжига

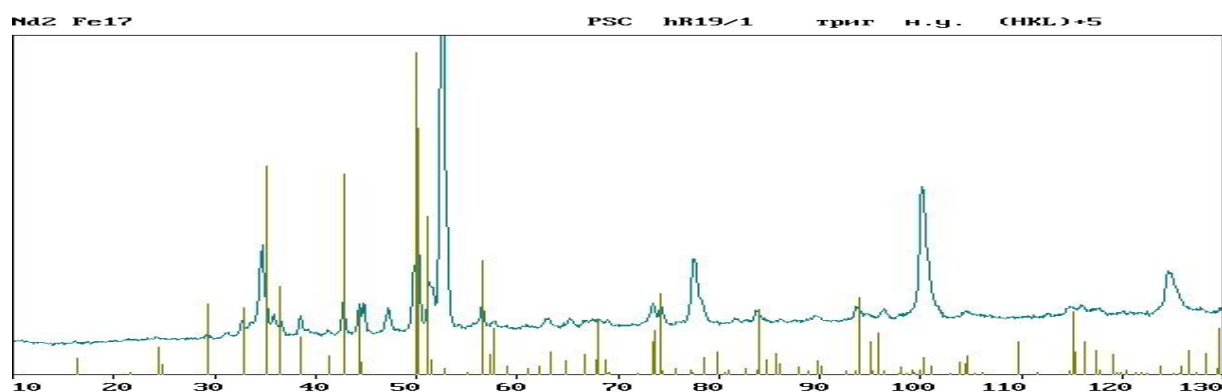


Рисунок 16 - Дифрактограмма образца $(\text{Nd}_{0,7}\text{Zr}_{0,3})(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{12}$ после закалки (скорость 10 м/с) и термического отжига

Таблица 5. Рентгенофазовый анализ после закалки (скорость 40 м/с) и термического отжига

Фаза	стр.тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды, анг.
alpha-Fe (type A2)	cI2/1	64.4 ± 0.2	64.9 ± 0.1	A= 2.856
Nd2 Fe17	hR19/1	26.4 ± 0.3	26.6 ± 0.3	A= 8.501 C=12.385
Zr C (type B1)	cF8/2	2.0 ± 0.0	1.6 ± 0.0	A= 4.694

Результаты исследований показывают, что для обеих скоростей закалки более стабильными являются соединений с кристаллическими решетками типа TbCu_7 и $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$. Для объяснения данного факт был проведен сравнительный анализ значений энтальпий образования трех соединений.

Результаты магнитных измерений представлены на рисунке 17.

4.3. Сравнительный анализ значений энтальпий образования соединений со структурами ThMn_{12} , TbCu_7 и $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ для системы сплавов $(\text{Nd}_{1-y}\text{Zr}_y)(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{12}$

Для того, чтобы разобраться, почему получился такой результат в эксперименте, был проведен расчет с использованием разработанной

программы значений энтальпии образования соединений $\Delta H_{NdCo_7} = -11.3$ кДж/моль, $\Delta H_{Nd_2Co_{17}} = -9.7$ кДж/моль. Результаты сравнительного анализа оказалось, что фазы 1:7 и 2:17 более устойчивы и вытесняют фазу 1:12.

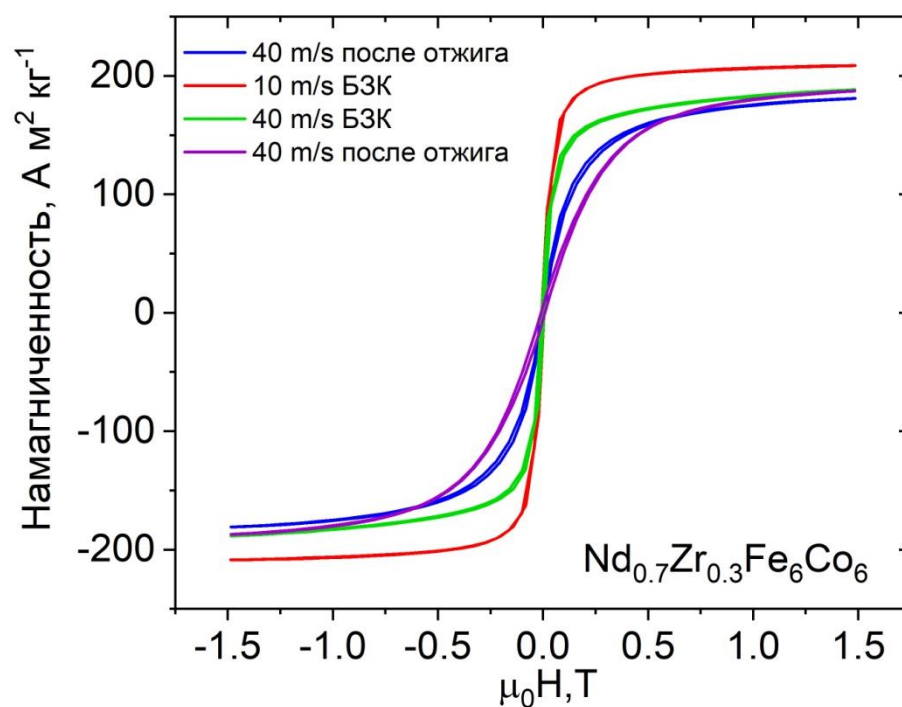


Рисунок 17 – Полевые зависимости намагниченности для быстрозакаленных образцов сплава $(Nd_{0.7}Zr_{0.3})(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{12}$

Результаты и выводы

Данный дипломный проект включал анализ имеющейся литературы, разработку методики и программы с графическим интерфейсом, предназначенной для проведения расчетов энтальпии образования интерметаллических соединений с учетом их пространственной симметрии. Для верификации программы была проведена ее калибровка на основе экспериментальных данных, измеренных для соединения $YFe_{11}Ti$: -6.42 ± 1.18 кДж/моль на атом в сравнении с $-4,89$ кДж/моль на атом, рассчитанными с использованием разработанного программного продукта. С использованием разработанной программы были рассчитаны концентрационные зависимости энтальпии образования соединений систему $(Nd_{1-x}Zr_x)(Fe_{1-y}Co_y)_{12}$.

В рамках экспериментальных исследований были исследованы кристаллическая структура и магнитные свойства быстрозакаленных образцов сплава $(Nd_{0.7}Zr_{0.3})(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{12}$, полученных при скорости вращения закалочного диска 10 м/с и 40 м/с. Дополнительно был проведен гомогенизирующий отжиг с целью стабилизации искомой фазы. Результаты рентгено-фазового анализа показали, что в образцах стабилизировались фазы $Nd_2(Co,Fe)_{17}$ и $Nd(Co,Fe)_7$ соответственно. Для объяснения полученных экспериментальных результатов был проведен сравнительный анализ значений энтальпий образования для соединений $\Delta H_{NdCo_7} = -11.3$ кДж/моль на атом, $\Delta H_{Nd_2Co_{17}} = -9.7$ кДж/моль на атом. Данные расчеты показали, что в исследуемом интервале концентраций более стабильными являются соединения со структурой типа $TbCu_7$ и Th_2Zn_{17} . В дальнейшем планируется исследовать влияние атомов внедрения на стабильной данных соединений, так как азотирование или гидрирование позволит увеличить отношение c/a , что, согласно литературе, будет способствовать стабилизации фазы со структурой $TnMn_{12}$.

Таким образом, данная дипломная работа включала разработку программы и проведение экспериментов, позволяющих более полно понять процессы образования интерметаллических соединений и их свойства с учетом пространственной симметрии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hadjipanayis G. C. et al. ThMn₁₂-type alloys for permanent magnets //Engineering. – 2020. – Т. 6. – №. 2. – С. 141-147.
2. Hirosawa S. Permanent Magnets Beyond Nd-Dy-Fe-B //Jom. – 2015. – Т. 67. – №. 6. – С. 1304-1305..
3. Nassar N. T., Du X., Graedel T. E. Criticality of the rare earth elements //Journal of Industrial Ecology. – 2015. – Т. 19. – №. 6. – С. 1044-1054.
4. Buschow K. H. J. Permanent magnet materials based on tetragonal rare earth compounds of the type RFe₁₂– xMx //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1991. – Т. 100. – №. 1-3. – С. 79-89.
5. Bacmann M. et al. Exchange interactions and magneto-crystalline anisotropy in RFe₁₂– xMx and parent interstitial compounds //Journal of alloys and compounds. – 2004. – Т. 383. – №. 1-2. – С. 166-172.
6. Wang Y. Z., Hadjipanayis G. C. Magnetic properties of Sm- Fe- Ti-V alloys //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1990. – Т. 87. – №. 3. – С. 375-378.
7. Schultz L., Schnitzke K., Wecker J. High coercivity in mechanically alloyed Sm-Fe-V magnets with a ThMn₁₂ crystal structure //Applied physics letters. – 1990. – Т. 56. – №. 9. – С. 868-870.
8. Sakuma N. et al. Influence of Zr substitution on the stabilization of ThMn₁₂-type (Nd_{1- α} Zr α)(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.25}Ti_{0.75}N_{1.2-1.4} (α = 0–0.3) compounds //AIP Advances. – 2016. – Т. 6. – №. 5. – С. 056023.
9. Kuno T. et al. (Sm, Zr)(Fe, Co)_{11.0-11.5}Ti_{1.0-0.5} compounds as new permanent magnet materials //AIP Advances. – 2016. – Т. 6. – №. 2. – С. 025221.
10. Harashima Y. et al. First-principles study on stability and magnetism of NdFe₁₁M and NdFe₁₁MN for M= Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn //Journal of Applied Physics. – 2016. – Т. 120. – №. 20. – С. 203904.

11. Miedema A. R. Simple model for alloys // Philips Tech. Rev. – 1973. – T. 33. – №. 6. – C. 149-160.
12. Miedema, A. R. (1975). Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys // Journal of Solid State Chemistry.- 1975.- T.12.-№2.- C. 198-216.
13. Miedema, A. R. (2007). On the Semi-Empirical Approach to Alloy Formation and Phase Diagram Calculations// Calphad. – T. 31. - №2. – C. 237-257.