S. I. Popkov, S. V. Semenov, A. V. Shabanov, N. V. Volkov, N. V. Mikhashenok

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF HIGH-QUALITY SINGLE CRYSTALS LA0,75CA0,25MNO3

Growth modes of single crystals $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ are developed with optical floating zone technique. X-ray, RFA, magnetization and resistivity studies performed on the crystals point out that high-quality single crystals are obtained.

Keywords: single crystal of manganite; optical floating zone technique.

© Попков С. И., Семенов С. В., Шабанов А. В., Волков Н. В., Михашенок Н. В., 2012

УДК 29.19.22

В. Н. Саунин, С. В. Телегин

МАГНИТОЖЕСТКИЕ ПЛАЗМОНАПЫЛЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ SM-CO-СПЛАВОВ

Предложен способ получения магнитожестких покрытий методом плазменного напыления на основе Sm-Co сплавов, полученных электродуговым методом. Исследовано влияние технологических параметров процесса напыления и термообработки на структуру и магнитные свойства покрытий.

Ключевые слова: сплав Sm-Co, коэрцитивная сила, плазмотрон, напыление.

Магнитожесткие материалы характеризуются высокими значениями остаточной индукции B_r , коэрцитивной силы H_c , а также максимальной магнитной энергией. Кроме этого, магнитные свойства должны быть стабильными во времени [1] и при воздействии окружающей среды, а именно: механических нагрузках [2], радиации, наличии внешних магнитных полей или ферромагнитных масс, температуры [3–5].

Редкоземельные элементы могут с переходными металлами И незаполненной электронной 3dоболочкой образовывать соединения, названные интерметаллическими. При комнатной температуре они являются ферромагнетиками и характеризуются очень сильным магнитным полем - остаточной индукцией почти вдвое большей, чем у ферритов, высоким значением размагничивающего поля (коэрцитивной силой) и магнитной энергией, уровень которой превосходит все максимальные значения, известные еще до появления этих соединений. Они имеют чрезвычайно высокую магнитокристаллическую анизотропию с полями, достигающими 300 кЭ, и намагничиванием до насыщения, близкого к 12 000 Гс.

Сплав RCo₅-системы (редкоземельный металлкобаль) из числа многих интерметаллических соединений имеет гексагональную структуру с низкой симметрией, высокую магнитную кристаллографическую анизотропию, сравнительно высокую температуру Кюри и высокое значение намагниченности насыщения. Магнитные моменты редкоземельных металлов и кобальта действуют параллельно, поэтому в качестве материалов для постоянных магнитов желательно применять соединения кобальта (RCo₅) с редкоземеньными металлами: иттрием, лантаном, церием, празеодимом, самарием и другими металлами. Магнитные характеристики постоянных магнитов, полученных литьем из интерметаллических соединений, зависят:

- от состава сплава;
- чистоты входящих в него элементов;
- влияния входящих в него элементов;
- способа плавки и использованной атмосферы;

 стабилизирующей термической обработки (оптимальная температура стабилизирующего отжига, продолжительность отжига, атмосфера в печи, критическая скорость охлаждения), температуры и продолжительности отпуска;

- структуры сплава.

Перечисленные факторы определяют сложность поставленной задачи установления оптимальных условий тем более, что взаимозависимость факторов не поддается расчету.

Фирма Philips изготовила магнит из стандартного соединения SmCo₅ с характеристиками: $B_r = 8,7$ кГс, $H_c = 8,4$ кЭ,

$$(BH)_{\text{max}} = 18,5 \text{ M}\Gamma \text{c} \cdot \Im.$$

Если при изготовлении порошковых магнитов на основе соединений RCo₅ обеспечить высокую плотность, то стабильность характеристик этих магнитов повышается.

У сплавов редкоземельных элементов с кобальтом большая спонтанная намагниченность достигается лишь в тех соединениях, у которых подрешетки редкоземельного элемента и кобальта дают ферромагнитное упорядочение. Для оптимального использования большой спонтанной намагниченности в постоянном магните необходимо создать совершенную текстуру высокой плотности, что достигается специальными способами прессования и спекания. Дислокации, точечные дефекты, включения других фаз, неизбежно присутствующих в реальных материалах, при большой магнитострикции могут оказывать определяющее влияние на коэрцитивную силу. Поэтому одна из важных задач состоит в выборе технологических приемов, обеспечивающих создание структуры дефектов кристаллического строения, соответствующих максимальной коэрцитивной силе.

Энергия постоянных магнитов на основе сплавов $SmCo_5$ в настоящее время подошла к теоретическому пределу. Однако коэрцитивная сила получаемых спеканием магнитов не превышает 15...20 кЭ. Низкие значения коэрцитивной силы можно объяснить дефектами порошков, возникающими от окисления трещин при помоле и ростом размеров кристаллов в процессе спекания и термообработки, которые приводят к низким значениям точки Кюри сплава, что значительно снижает стабильность постоянных магнитов при температуре 100...300 °C.

Следовательно, для повышения стабильности постоянных магнитов во время эксплуатации при повышенных температурах необходимы высокие значения коэрцитивной силы.

При плазменном напылении постоянных магнитов можно получить покрытия с низким уровнем окисления (менее 0,2 %) и мелкокристаллической структурой, а следовательно, с высокими значениями стабильности магнитных характеристик.

Для формирования постоянных магнитов на основе порошков сплавов переходных металлов и редкоземельных элементов нами предложен и реализован метод плазменного напыления, который позволяет получать покрытия толщиной от 50 мкм до 10 мм и выше на поверхности деталей сложной геометрической формы, состоящей из различных материалов (металлических, керамических, термопластиковых, углепластиковых, на тканой основе). В процессе выполнения исследований по плазменному напылению сплавов Sm–Co впервые в России получены изотропные магниты с уникальным значением коэрцитивной силы около 60 кЭ [6].

Приготовление порошков осуществлялось в лабораторных условиях из сплавов, полученных электродуговой плавкой в среде инертных газов (аргон, гелий и их смеси). В качестве катода применялся неплавящийся электрод, выполненный из торированного вольфрама, установленного в медный водоохлаждаемый корпус. Тигель-анод изготавливался из меди, внутренняя полость которого представляла собой полусферу, и охлаждался водой, что обеспечивало образование направленной кристаллизации слитка от периферии к центру. Полученный слиток весил 100 г и легко разрушался при грубом помоле. Для повышения однородности проводилась повторная плавка слитка, прошедшего грубый помол, с добавлением корректирующего модификатора, обеспечивающего заданный химический состав.

Грубый помол осуществлялся на гидравлическом прессе в контейнере, представляющем собой пуансон

и матрицу, усилие разрушения слитка составляло 50 т. Внутренняя полость контейнера перед прессованием заполнялась аргоном. Полученный брикет разрушался в керамической ступке. Разрушение брикета, грубый помол и предварительный просев порошка через сито с ячейкой 1 мм проводились в боксе для работы с радиоактивными материалами в среде аргона.

Тонкий помол порошка до фракции 10 мкм осуществлялся на вибростенде в герметичном стакане, заполненном аргоном, с набором металлических шаров различного диаметра: от 5 до 15 мм. Выгружали порошок из стакана, отделяли его от шаров, затем загружали в герметичную рабочую полость питателя в боксе. Таким образом, на всех технологических переходах приготовления порошка исключался его контакт с атмосферным кислородом.

Полученные порошки с размером от 1 до 10 мкм – тяжелые, неаэрируемые, коагулируют между собой, напоминая консистентную смазку. Такие порошки трудно дозировать и транспортировать по типовым пневмопроводам. Поэтому существующие устройства на различных принципах подачи (аэрационные, вибрационные, шнековые, роторные и др.) не могут обеспечить точное дозирование и приготовление однородной пылегазовой смеси.

Для осуществления возможности формирования образцов постоянных магнитов плазменным методом из таких порошков была разработана и создана оригинальная конструкция электромеханического питателя [7] для прецизионного дозирования малого количества порошка весом до 100 г. В предложенной конструкции питателя порошок принудительно вытесняется с вращением из полости приемной камеры через зазор в мембране в полость смесительной камеры, где равномерно смешивается с транспортирующим газом. Смесительная камера непосредственно стыкуется с аксиальным транспортирующим каналом плазмотрона.

Для напыления были подготовлены порошки с различным содержанием самария (33, 37, 39, 40, 42 вес. %) в исходном сплаве.

Плазменное напыление порошков осуществлялось в камере в среде отработанных инертных газов на наружную поверхность водоохлаждаемого цилиндрического кольца диаметром 16 мм и высотой 20 мм из алюминиевого сплава. Толщина напыленного слоя составляла 2 мм (табл. 1).

Основа отделялась от покрытия на токарном станке.

Морфология покрытия изучалась на металлографическом микроскопе JANEVERT с автоматизированным комплексом по обработке изображений IBAS-2000. Плотность образцов измерялась методом гидростатического взвешивания. Рентгенографические исследования проводились автоматизированным дифрактометром ДРОН-3 на образцах в виде порошка фракцией 1 мкм, приготовленных из слитка и напыленного покрытия. В рентгенографических исследованиях использовалось нефильтрованное излучение железного катода.

Таблица 1

| Парамет | пы ппонесся | напыления |
|---------|-------------|-----------------------|
| mapante | ры процесса | i nandistenn <i>n</i> |

| Параметр | Единица измерения | Значение | | |
|---|----------------------|----------|--|--|
| Напряжение катод-анод U | В | 67 | | |
| Ток дуги I | А | 200 | | |
| Мощность дугового разряда плазмотрона W | кВт | 13,4 | | |
| Расход порошка q _п | г/с | 1 | | |
| Размер частиц порошка q _{чп} | МКМ | 110 | | |
| Расход плазмообразующего газа аргона $q_{\rm a}$ | л/с | 1,5 | | |
| Расход транспортирующего газа гелия q _г | л/с | 2 | | |
| Дистанция напыления L | MM | 80 | | |
| Скорость взаимного перемещения вдоль оси вращения V | мм/об | 3 | | |
| Скорость вращения образца ω | об/мин | 60 | | |
| Расход охлаждающей жидкости q _ж | л/мин | 6 | | |

Таблица 2

| Весовое содержание Sm в сплаве, % | Коэрцитивная сила <i>H_c</i> , э | Намагниченность насыщения σ_m , г \cdot см ³ /г | Остаточная намагниченность σ _r , г·см ³ /г | | |
|--------------------------------------|---|---|---|--|--|
| 33 | 10 | 36 | 26 | | |
| 37 | 6 | 61 | 37 | | |
| 39 | 12 | 44 | 33 | | |
| 40 | 55 | 39 | 33 | | |
| 42 | 33 | 35 | 26 | | |

Магнитные характеристики сплавов

Образцы для магнитных измерений на вибромагнитометре размером 2 × 2 × 2 вырезались из покрытия методом электроэрозионной обработки с последующей огранкой и обкаткой на шлифовальном круге, превращаясь в шарики диаметром 1,8...2 мм. Перед измерением размагничивающей части петли гистерезиса на вибромагнитометре [8] образец, помещенный в кювету, намагничивался в импульсном магнитном поле 200 кЭ, ориентировался легкой осью и фиксировался парафином.

Термообработка образцов осуществлялась в герметичной керамической трубке с установленным во внутренней полости нагревательным элементом. Серия из 5...6 образцов помещалась в танталовый контейнер, который устанавливался в кювету, выполненную так же из тантала, и засыпался геттером сплава Sm-Co, с повышенным содержанием самария (67 %). Кювета закреплялась на конце соломки, в отверстиях которой проходили электроды термопары, ее спай имел тепловой контакт с корпусом контейнера. Через отверстия в соломке во внутреннюю полость кюветы подавался гелий. Кювета размещалась в центральной части кольцевого нагревательного элемента. Подачей гелия вытеснялся воздух из полости трубки, затем включался нагревательный элемент, и автоматическая система обеспечивала заданную температуру и время отжига. После отжига внутренняя полость контейнера резко захолаживалась гелием.

Из исходных порошков с различным химическим составом были напылены покрытия по параметрам, представленным в табл. 1, и приготовлены образцы.

Исследованная структура покрытия характерна для монолитной, не содержащей включений и микропор. Плотность образцов составляла 99,9 % от литого сплава.

В процессе напыления с высокой температурой плазменной струи, при которой происходит расплавление порошка, наиболее летучий компонент сплава Sm испаряется, поэтому результатом сформированного плазмонапыленного покрытия будет химический состав, структура образцов и соответствующие им магнитные характеристики (табл. 2): коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и остаточная намагниченность.

Известно, что фаза SmCo₅ с гексагональной структурой обладает наибольшими значениями магнитной анизотропии и коэрцитивной силы. По всей вероятности, в напыленном образце с исходным содержанием Sm в сплаве 40 вес % и коэрцитивной силой 55 кЭ, будет максимальное количество фазы SmCo₅. Коэрцитивная сила исходного сплава близка к нулю. И, следовательно, можно предположить, что в процессе затвердевания расплава образуется в основном фаза Sm₂Co₇.

Для подтверждения этих предположений сделали рентгеноструктурный анализ порошка исходного сплава и плазмонапыленного покрытия. На рентгенограмме для порошка исходного сплава с содержанием 40 вес. % Sm (рис. 1) наблюдался явно выраженный узкий рефлекс при $2\theta = 53^{\circ}$, соответствующей фазе Sm₂Co₇ и расположенными на склонах плечами фазы SmCo₅, что характерно для неоднородного кристаллического сплава.

до 53 гс см³/г. Такое поведение магнитных характеристик сохраняется в диапазоне до 500 °С при многократных повторяющихся режимах термообработки, что свидетельствует о высокой термостабильности магнитных свойств плазмонапыленных изотропных постоянных магнитов.



Рис. 1. Рентгенограмма порошка исходного сплава: $I-5 - \text{SmCo}_5; 2-7 - \text{Sm}_2\text{Co}_7$

Как следует из анализа дифрактограмы, наиболее интенсивные линии фаз Sm_2Co_7 и $SmCo_5$ находятся в углах 20 от 35 до 60°, причем самые сильные линии этих соединений лежат очень близко друг к другу. Это вызвано тем, что структуры этих соединений родственны, и межплосткостные расстояния близки. Наложение самых интенсивных линий различных фаз затрудняет проведение фазового анализа и снижает его точность. Однако линии, соответствующие отражению от базисных и призматических плоскостей этих соединений, не перекрываются, и это позволяет заметить присутствие второй фазы, если ее количество превышает 5...10 %.

Дифрактограмма напыленного покрытия приведена на рис. 2. Обработка дифрактограммы показала, что содержание самария в напыленном покрытии составляет примерно 37 %, следовательно 3 % Sm испарилось при термосиловом взаимодействии плазменной струи и напыляемого порошка. Преобладающее количество, приблизительно 2/3 объема напыляемого покрытия, соответствует фазе SmCo₅, а оставшееся количество объема принадлежит фазе Sm₂Co₇.

Следовательно, предположение о том, что высокое значение коэрцитивной силы будет у покрытия из исходного сплава с 40 вес. % Sm, оказалось верным.

Результаты исследования стабильности магнитных характеристик плазмонапыленного покрытия от температуры термообработки приведены на рис. 3.

Видно, что значения коэрцитивной силы не изменяются до температуры 500 °C, остаточная намагниченность при этом незначительно повышается, а намагниченность насыщения повышается с 40



Рис. 2. Рентгенограмма напыленного покрытия: $l-5 - \text{SmCo}_5; 2-7 - \text{Sm}_2\text{Co}_7$



Рис. 3. Зависимости магнитных характеристик от температуры: 1 – коэрцитивная сила; 2 – остаточная намагниченность; 3 – намагниченность насыщения

Размагничивающий участок петли гистерезиса таких магнитов близок к прямоугольной, а максимальная магнитная энергия $W_{\rm max}$ достигает значений 9,6 Мгс·Э.

Проведенные исследования позволили получить плазмонапыленные изотропные высокостабильные постоянные магниты с высокой коэрцитивной силой до 60 кЭ, остаточной индукцией 4 · 10³ Гс и температурной стабильностью остаточной намагниченности 0,000 1 %/град, позволяющей работать в устройствах от –100 до 500 °С, при малых толщинах (с большим размагничивающим фактором) и отсутствии клеевой технологии их крепления на поверхностях магнитопроводов сложной геометрической формы. Такой магнит был напылен на торец ротора гироскопа толщиной 1 мм.

Напыленный ротор прошел весь комплекс испытаний в составе гироскопа и рекомендован к использованию в серийных приборах.

Такие магниты могут найти широкое применение в конструкциях малогабаритных двигателей постоянного тока, бортовой измерительной аппаратуре, а так же различных устройствах, предназначенных для исследования космического пространства.

Библиографические ссылки

1. Саунин В. Н., Жилин Г. П., Лаптей Д. А. Аппаратура для исследования нестабильности постоянных магнитов дифференциально-баллистическим методом // Измерительная техника. 1973. № 5. С. 62–63.

2. Саунин В. Н., Жилин Г. П., Лаптей Д. А. Магнитоупругий гистерезис высококоэрцитивных сплавов // Постоянные магниты : материалы VII Всесоюз. конф. Суздаль, 1979. С. 85–88.

3. Саунин В. Н., Жилин Г. П., Лаптей Д. А. Температурный гистерезис в сплавах альнико // Научное

приборостроение для физических исследований. Ч. 2. Красноярск, 1975. С. 135–139.

4. Саунин В. Н., Жилин Г. П., Лаптей Д. А. Температурный магнитный гистерезис дисперсионнотвердеющих сплавов // Изв. высш. учеб. заведений. Сер. Физика. 1976. № 10. Томск. С. 26–32.

5. Саунин В. Н., Жилин Г. П., Лаптей Д. А. Температурный гистерезис постоянных магнитов из сплавов типа альнико // Изв. высш. учеб. заведений. Сер. Физика. 1979. № 7. Томск. С. 35–38.

6. Саунин В. Н., Лепешев А. А. Магнитные свойства плазмонапыленных покрытий на основе сплавов самарий-кобальт. М. : [б. и.], 1985. 3 с. Сер. Применение газотермических покрытий в машиностроении.

7. А. с. 1656774 А1 SU Кл. В 65 G 53/40, 1982. Устройство для подачи порошка в плазмотрон / В. Н. Саунин, А. А. Лепешев. № 4795374/02 ; заявл. 25.12.1989 ; зарег. 15.02.1991.

8. А. с. 1626231 SU Кл. G 01 R 33/12, 1982. Вибрационный магнитометр / В. Н. Саунин. № 4413872/21 ; заявл. 20.04.1988 ; опубл. 07.02.1991, Бюл. № 5.

V. N. Saunin, S. V. Telegin

HARD MAGNETIC PLASMA-SPRAYED COVERINGS ON THE BASIS OF SM-CO ALLOYS

The authors describe a process of production of hard magnetic coatings by plasma spraying method, based on Sm-Co alloys obtained by the electric arc method. The influence of technological parameters of spraying process and heat treatment on the structure and magnetic properties of the coatings is investigated.

Keywords: Sm-Co alloy, coercive force, plasmatron, dusting.

© Саунин В. Н., Телегин С. В., 2012