Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-1275-6
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017
© Тверской государственный университет, 2017

УДК 537.62

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ 3d – И 4f – ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

О.Б. Дегтева, Е.М. Семенова, М.Б. Ляхова, Ю.В. Кузнецова
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33
semenova.em@tversu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.169

Аннотация: В работе представлены результаты исследования процессов перемагничивания спеченных порошковых композиций на основе микропорошков сплавов $Nd_2Fe_{14}B$ и $Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$. Получены образцы в высококоэрцитивном состоянии. Показано, что увеличение объемного содержания $Nd_2Fe_{14}B$ в составе исследуемых образцов приводит к росту значений намагниченности насыщения и к значительному падению коэрцитивной силы.

Ключевые слова: магнитные свойства, гетерогенность, редкоземельные интерметаллиды, коэрцитивная сила.

1. Введение

Область применения магнитотвердых ферромагнетиков определяется несколькими ключевыми характеристиками: намагниченностью насыщения, остаточной намагниченностью, коэрцитивной силой и их температурной стабильностью. Первый параметр зависит от элементного состава материала, а остальные являются структурно-чувствительными и их можно варьировать в широком диапазоне контролируя микро- или наноструктуру магнитного материала термическими обработками.

Примером гетерогенного магнитного материала с высокими значениями намагниченности насыщения и коэрцитивного поля могут служить сплавы $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ [1-4]. В процессе термических обработок в них формируется регулярная микро- и наногетерогенная структура, образованная составляющими с интегральным стехиометрическим соотношением SmM_5 и Sm_2M_{17} ($M = Fe,Co,Cu$) [1-3]. В сплавах такого типа в высококоэрцитивном состоянии перемагничивание осуществляется по смешанному механизму: кроме задержки смещения доменных границ одновременно происходят процессы необратимого вращения вектора спонтанной намагниченности [4].

Данная работа направлена на создание искусственных гетерогенных композиций, состоящих из областей с разными механизмами перемагничивания.

В качестве исходных сплавов, на основе которых были изготовлены спеченные порошковые композиции, использовались соединения $Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$ и $Nd_2Fe_{14}B$. Оба соединения вблизи комнатной температуры

характеризуются магнитокристаллической анизотропией (МКА) типа «ось легкого намагничивания», но принципиально различаются как по магнитным характеристикам, так и по механизму магнитного гистерезиса. Сплав $Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$ характеризуется высокими значениями константы анизотропии ($k_1 \sim 10^7$ эрг·см$^{-3}$) и коэрцитивной силы, низкой намагниченностью насыщения, и механизмом магнитного гистерезиса, обусловленным задержкой смещения доменных границ [6, 7]. Соединение $Nd_2Fe_{14}B$ имеет высокие значения намагниченности насыщения и сравнительно низкую константу анизотропии ($k_1 \sim 10^6$ эрг·см$^{-3}$). В порошковых постоянных магнитах типа $Nd-Fe-B$ матричные зерна имеют состав $Nd_2Fe_{14}B$ и перемагничиваются по механизму задержки роста зародышей обратной магнитной фазы [8].

Необходимо отметить, что, исходя из фазового состава сплавов $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$, логичнее было бы выбрать в качестве второго компонента гетерогенных композиций соединение $Sm_2(Co,Fe)_{17}$. Однако, в интересующем нас интервале концентраций железа, это соединение характеризуется МКА типа «легкая плоскость», что существенно усложняет изготовление магнитотекстурованных образцов.

2. Методика изготовления образцов и измерений

В качестве исходных компонентов использовались металлы высокой степени чистоты: $Sm,Nd-99,9\%$, $Co,Cu,Fe-99,99\%$, $B-99,9\%$. Перед приготовлением шихты поверхность исходных металлов очищалась от окислов и обезжиривалась.

Исходные сплавы получали методом высокочастотной индукционной плавки в атмосфере особо чистого аргона (содержание влаги менее $0,02$ м$^{-3}$, азота – $0,0005\%$, кислорода – $0,001\%$). Контроль микроструктуры производился методами оптической металлографии и термомагнитного анализа.

В экспериментах по получению гетерогенных композиций на основе сплавов $Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$ и $Nd_2Fe_{14}B$ проводились операции измельчения, формования порошковых брикетов и спекания.

Сплавы грубо измельчались до размеров частиц менее 300 мкм, нужная фракция выделялась с помощью сита. Тонкое измельчение до размеров частиц $1-10$ мкм проводилось в центробежно-планетарной мельнице. В качестве ПАВ использовался этиловый спирт. Время размола изменялось в пределах $6-8$ минут. Для предотвращения возможного перегрева порошка после каждой минуты размола делался 10 минутный перерыв для охлаждения кюветы.

Формирование порошковых брикетов проводилось методом влажного прессования с взаимно перпендикулярными направлениями приложенного давления и ориентирующего поля. Пресс-форма из немагнитной стали устанавливалась между полюсами электромагнита в ориентирующем поле 15 кЭ. Этот способ позволял при приложении давления $5 \cdot 10^3$ Н·см$^{-2}$ получать брикеты с плотностью порядка 50% от плотности литого состояния. Такая плотность требует спекания при повышенной температуре, однако высокая степень текстуры и ее однородность дает возможность реализовать в образцах постоянных порошковых магнитов высокие магнитные характеристики. Плотность спеченных образцов определялась методом гидростатического взвешивания.

Высокотемпературные обработки (спекание и гомогенизация) гетерогенных композиций проводились в печи сопротивления СШВ 0,6/16 И 2 с применением геттера, в качестве которого использовался крупный порошок $Sm-Co$ с содержанием самария 36 – 37 вес.%. Спекание проводилось в течение 1 часа в вакууме 10^{-3} мм.рт.ст, где процесс идет более активно, гомогенизация – в атмосфере особо чистого аргона при давлении 1,5 атм.

Измерения магнитных свойств проводились при комнатной температуре на вибрационном магнитометре в полях до 30 кЭ.

3. Эксперимент и обсуждение результатов

Оба сплава $Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$ и $Nd_2Fe_{14}B$ были получены в однофазном состоянии и на их основе получены порошки с размерами частиц 1 – 10 мкм. Аттестация их магнитных свойств проводилась на текстурованных порошках (см. Таблица 1).

Таблица 1. Магнитные характеристики порошков исходных сплавов

Сплав	σ_s, Гс·см^3·г$^{-1}$	σ_r, Гс·см^3·г$^{-1}$	H_{cI}, кЭ
$Nd_2Fe_{14}B$	130,90	14,00	0,20
$Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$	29,00	23,50	19,25

На их основе были сформированы порошковые композиции с различным содержанием компонентов: $10\% Nd_2Fe_{14}B + 90\% Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$, $30\% Nd_2Fe_{14}B + 70\% Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$, $50\% Nd_2Fe_{14}B + 50\% Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$.

Оптимальная температура спекания порошковых композиций подбиралась экспериментально. В Таблице 2 представлены по два наиболее удачных режима. Оптимальная длительность спекания в среднем составила 1 час. Плотность полученных спеченных брикетов также приведена в Таблице 2. Самую высокую плотность имели образцы с

содержанием порошка $Nd_2Fe_{14}B$ 10%вес., которые спекались при более высоких температурах (1100 и 1070 °С). Остальные спеченные порошковые брикеты имели меньшую плотность, и характеризовались пористостью и низкой механической прочностью. Следует отметить, что увеличение температуры спекания в ряде случаев приводило к сплавлению порошков и формированию неоднородной пористой структуры композитов.

Таблица 2. Магнитные характеристики спеченных порошковых композиций: температуры спекания T_s, плотность ρ, удельная намагниченность насыщения σ_s, удельная остаточная намагниченность σ_r и коэрцитивная сила H_{cI}

Состав	T_s, °С	ρ, г·см$^{-3}$	σ_s, Гс·см^3·г$^{-1}$	σ_r, Гс·см^3·г$^{-1}$	H_{cI}, кЭ	Условное обозначение образцов
10% $Nd_2Fe_{14}B$ +90% $Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$	1100	8,40	55,30	25,00	3,82	$Nd10(I)$
	1070	8,30	50,40	24,30	4,78	$Nd10(II)$
30% $Nd_2Fe_{14}B$ +70% $Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$	1000	7,16	76,30	6,00	0,22	$Nd30(I)$
	900	6,90	81,40	6,80	0,24	$Nd30(II)$
50% $Nd_2Fe_{14}B$ +50% $Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$	1000	7,50	124,60	<1,00	<0,10	$Nd50(I)$
	900	7,28	107,00	<1,00	<0,10	$Nd50(II)$

Как видно из Таблицы 2, увеличение в спеченных образцах содержания порошка $Nd_2Fe_{14}B$ приводит к росту намагниченности насыщения. Величину коэрцитивной силы, достаточную для исследования ее угловых зависимостей, удалось реализовать на составах $Nd10(I,II)$ и $Nd30(I,II)$. В образцах $Nd50(I,II)$ наблюдается резкое падение H_{cI} до значений меньше 0,1 кЭ. Этот эффект, по-видимому, связан с сильной диффузией атомов железа в процессе спекания в фазу $Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$, в результате чего могут происходить заметные изменения состава фаз спеченных композиций по сравнению с химическим составом исходных порошков.

На рис.1 представлены экспериментальные кривые намагничивания текстурованных порошков исходных сплавов и спеченных композиций на их основе. Измерения проводили вдоль оси магнитной текстуры при комнатной температуре. Во всех случаях образцы, спеченные при более высоких температурах, имеют удельную намагниченность насыщения выше, чем у аналогичных составов с более низкой температурой спекания, что связано с уменьшением плотности образцов.

На рис. 2, в качестве примера, приведены кривые размагничивания для исходных сплавов и порошковых композиций $Nd10(I,II)$ Характер кривых свидетельствует о преобладающем механизме задержки смещения доменных границ. Необходимо отметить, что при увеличении содержания

порошка $Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$, на них наблюдаются перегибы, связанные с присутствием двух магнитных фаз.

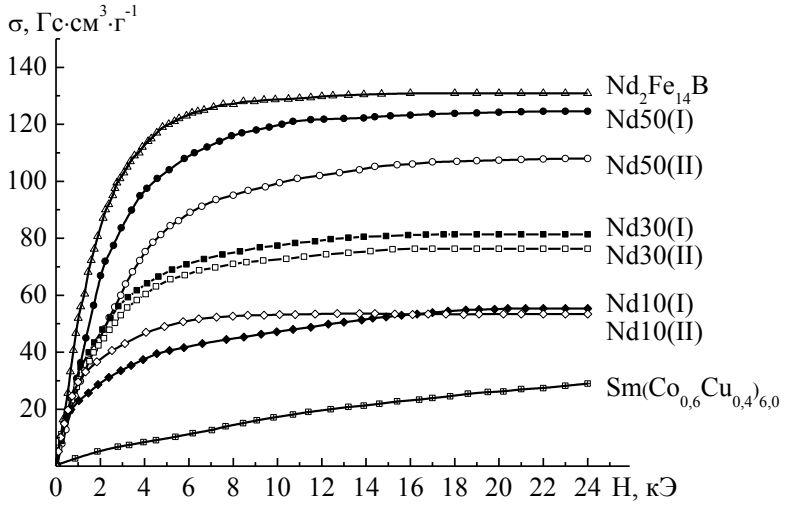


Рис. 1. Кривые намагничивания текстурованного порошка исходного сплава $Nd_2Fe_{14}B$, порошковых композиций $Nd50, Nd30$ и $Nd10$, спеченных при разных температурах, и сплава $Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$.

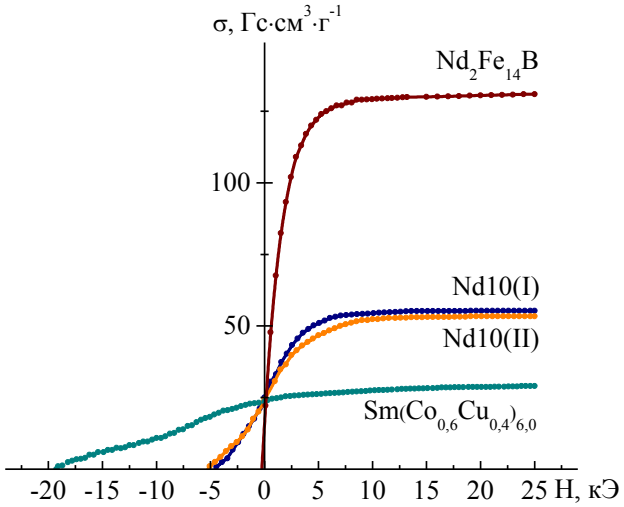


Рис. 2. Размагничивающие части петель гистерезиса текстурованного порошка исходного сплава $Nd_2Fe_{14}B$, порошковых композиций $Nd10(I)$, $Nd10(II)$ и сплава $Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$.

Для дополнительного анализа механизмов магнитного гистерезиса были измерены угловые зависимости коэрцитивной силы $H_{cI}(\varphi)$. Значения H_{cI} образцов различаются (см. Таблица 2), поэтому для того, чтобы наглядно сопоставить ход кривых, были построены угловые зависимости в приведенной форме: значения $H_{cI}(\varphi)$, измеренные при размагничивании образца под углом φ к оси текстуры, соотнесены со значением коэрцитивной силы в направлении оси текстуры $H_{cI}(\varphi)/H_c(0)$ (см. рис. 3). Анализ полученных графиков показывает, что для образцов с 10% и 30%

содержанием порошка $Nd_2Fe_{14}B$ кривые не описываются ни законом $1/cos\varphi$, ни кривой Стонера-Вольфарта [9], что не позволяет отнести их к одному из известных механизмов гистерезиса.

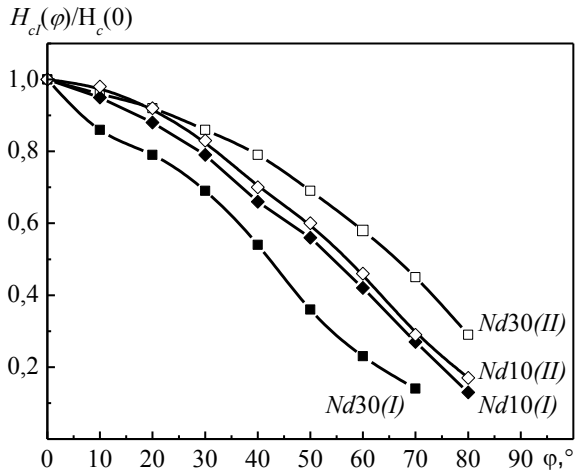


Рис. 3. Угловые зависимости коэрцитивной силы образцов $Nd30$ и $Nd10$.

На тех же образцах были измерены угловые зависимости удельной намагниченности в постоянном по величине магнитном поле $\sigma_H(\varphi)$ (см. рис. 4). Измерение $\sigma_H(\varphi)$ производилось следующим образом: 1) исследуемый образец намагничивался до насыщения в направлении оси легкого намагничивания в поле 30 кЭ; 2) затем значение поля уменьшалось до заданной величины H (от 0 до 18 кЭ с шагом 2 кЭ) и в постоянном поле при вращении образца на $360°$ с шагом $10°$ регистрировались значения удельной намагниченности.

Основные закономерности изменения хода кривых $\sigma_H(\varphi)$ спеченных композиций при увеличении внешнего поля в основном аналогичны тем, которые ранее были описаны для сплавов $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ со смешанным механизмом перемагничивания [4]. При величине внешнего поля $H < H_{cI}$ на кривых наблюдается минимум при $\varphi = 180°$ в области отрицательных значений намагниченности. При $H > H_{cI}$ на зависимостях $\sigma_H(\varphi)$ присутствует два минимума при $\varphi = 90°$ и $270°$, разделенные максимумом при $\varphi = 180°$. Характер кривых $\sigma_H(\varphi)$ в больших по величине полях свидетельствует о существенном вкладе процессов вращения вектора намагниченности в перемагничивание образцов.

Выявить доменную структуру образцов методом магнито-оптического эффекта Керра не удалось по причине того, что размеры доменов находятся на пределе разрешающей способности оптического микроскопа. Доменная структура композиций была выявлена с помощью магнитной силовой микроскопии (см. рис. 5).

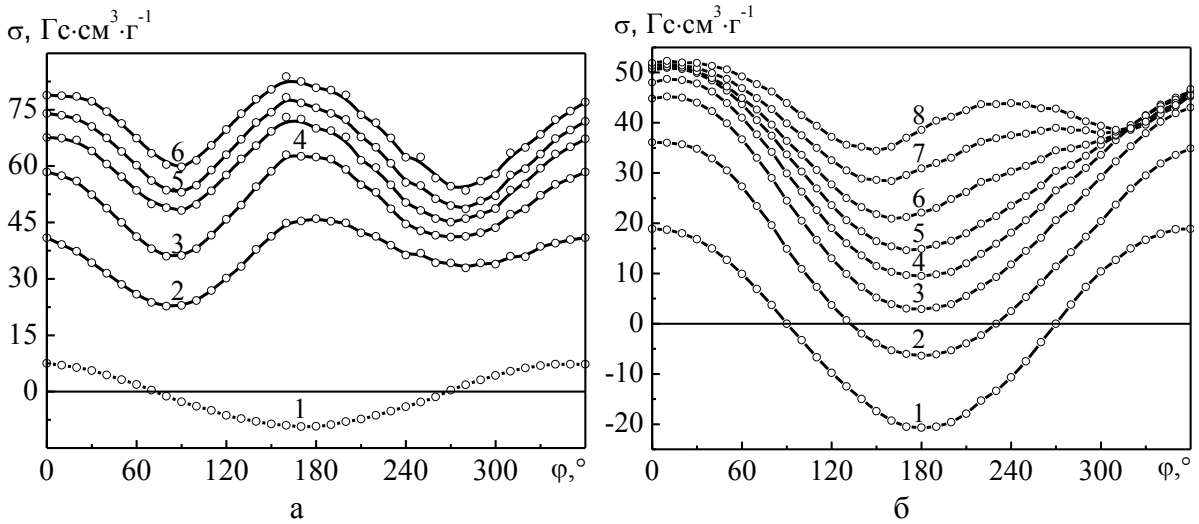
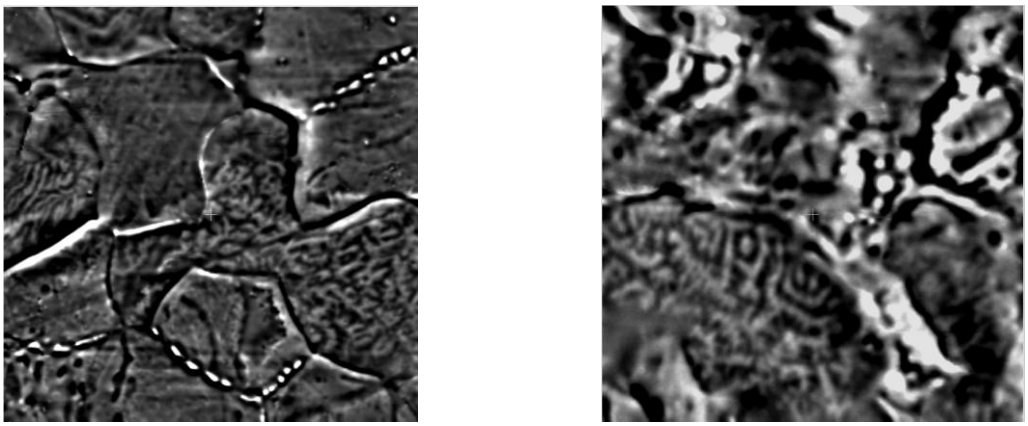


Рис. 4. Угловые зависимости удельной намагниченности образцов: а – $Nd30(I)$, измеренные в полях (кЭ): 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) 14 (6); б – $Nd10(I)$, измеренные в полях (кЭ): 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6), 12 (7), 14 (8).



а Б

Рис. 5. Поверхностная доменная структура образцов: а – $Nd30(I)$, б – $Nd50(I)$. Поле зрения 25×25 мкм.

Доменная структура композиций имеет ряд особенностей. Для составов $Nd30$ и $Nd50$ доменные границы не пересекают границы зерен, а домены имеют вид «звездочек» или «лабиринтов» в зависимости от кристаллографической ориентации зерен. Кроме того, на границах зерен выявляются дополнительные замыкающие домены. В композициях $Nd30$ зерна наиболее магнитоизолированы и для этого состава наблюдаются наименьшие значения H_{cI} (0,1 кЭ). Средняя ширина поверхностных доменов не превышает 0,9 мкм.

Заключение

Полученные в работе спеченные композиции представляют собой смесь двух типов ферромагнитных микропорошков на основе соединений

с заведомо различными механизмами перемагничивания. Ход угловых зависимостей коэрцитивной силы $H_{cl}(\varphi)$ и намагниченности $\sigma_H(\varphi)$ спеченных гетерогенных композиций аналогичен зависимостям, полученным для «естественных» гетерогенных сплавов $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$, для которых в высококоэрцитивном состоянии предполагается смешанный механизм магнитного гистерезиса [4]: задержка смещения доменных границ и необратимое вращение вектора спонтанной намагниченности. Таким образом, экспериментально показана возможность получения спеченных смесей на основе соединений $Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_{6,0}$ и $Nd_2Fe_{14}B$ в высококоэрцитивном состоянии.

Авторы выражают благодарность К.П. Скокову за помощь в изготовлении образцов. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 3.7849.2017/8.9).

Библиографический список:

1. **Liu, J.F.** Microstructure and high temperature magnetic properties of $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ ($z = 6,7-9,1$) permanent magnets / J.F. Liu, Y. Zhang, D. Dimitrov, G.C. Hadjipanayis // Journal of Applied Physics. – 1999. – V. 85. – I. 5. – P. 2800-2804.
2. **Matthias, T.** $Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z$ magnets for high-temperature applications: microstructural and micromagnetic analysis / T. Matthias, W. Scholz, J. Fidler et al. // IEEE Transactions on Magnetics. – 2002. – V. 38. – № 5. – P. 2943-2945.
3. **Semenova, E.M.** Micro- and nanostructures of $RCoCuFeZr$ heterogeneous alloys with high temperature stability / E.M. Semenova, M.B. Lyakhova, A.I. Ivanova, M.N. Ulyanov // Materials Science Forum. – 2016. – V. 845. – P. 46-49.
4. **Lyakhova, M.B.** High-temperature behavior of hard magnetic alloys $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_Z$ $(R = Sm,Gd)$ / M.B. Lyakhova, E.M. Semenova, R.P. Ivanov // Metal Science and Heat Treatment. – 2015. – V. 56. – I. 11-12. – P. 602-608.
5. **Ляхова, М.Б.** Магнитный гистерезис сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_Z$ / М.Б. Ляхова, Н.П. Супонев, Е.М. Семенова // Материаловедение. – 2002. – № 8. – С. 26-31.
6. **Yamashita, O.** Coercivity mechanism of $Sm(Co,Cu)_5$ / O. Yamashita // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2004. – V. 65. – I. 5. – P. 907-912.
7. **Penton, A.** On the nature of the disordered microstructure in $Sm(Co,Cu)_5$ alloys with increasing Cu content / A. Penton, E. Estevez, R. Lora et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 429. – I. 1-2. – P. 343-347.
8. **Herbst, J.F.** $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects / J.F. Herbst // Review of Modern Physics. – 1991. – V. 63. – I. 4. – P. 819-898.
9. **Stoner, E.C.** A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys / E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Physical, Mathematical and Engineering Sciences. – 1948. – V. 240. – I. 826. – P. 599-642.