

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»
Институт естественных наук и математики
Кафедра магнетизма и магнитных наноматериалов

На правах рукописи

Уржумцев Андрей Николаевич

ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОЕ СОСТОЯНИЕ
И ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ
НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $Nd_2Fe_{14}V$ И Sm_2Co_{17}

1.3.12 Физика магнитных явлений

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук,
доцент,
Волегов Алексей Сергеевич

Екатеринбург – 2022

Оглавление

Введение	5
Актуальность темы исследования.....	6
Степень проработанности темы исследования	7
Научная новизна.....	8
Методология и методы исследования.....	9
Цель работы.....	10
Задачи	10
Положения, выносимые на защиту	10
Степень достоверности и апробация результатов.....	11
Теоретическая и практическая значимость работы	12
Связь работы с научными программами и темами	12
Структура диссертации.....	12
1 История развития магнитотвёрдых материалов и представлений о механизмах их высококоэрцитивного состояния	13
1.1 Открытие редкоземельных магнитотвердых материалов.....	14
1.2 Процессы перемагничивания и механизмы высококоэрцитивного состояния	16
1.3 Необратимые процессы вращения	19
1.4 Задержка зародышеобразования	21
1.5 Задержка смещения доменных границ.....	25
1.6 Модель Кнеллера-Хавига	28
1.7 Кристаллическая структура и магнитные свойства магнитотвердых сплавов типа $Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_z$	30
1.8 Кристаллическая структура и магнитные свойства магнитотвердых сплавов на основе фазы $Nd_2Fe_{14}B$	38
2 Методика экспериментов	47
2.1 Исследуемые образцы.....	47
2.1.1 Получение сплавов.....	47
2.1.2 Получение пресс-порошков.....	48
2.1.3 Прессование заготовок для спекания.....	48
2.1.4 Термообработки	48
2.1.5 Механическая обработка	50

2.1.6	Получение нанокристаллических порошков марки MQA	51
2.2	Рентгеноструктурный анализ	51
2.3	Микроскопия	52
2.4	Измерения кривых намагничивания	53
2.5	Измерения угловых зависимостей коэрцитивной силы.....	53
2.6	Анализ угловых зависимостей коэрцитивной силы.....	54
2.7	Измерения магнитной восприимчивости.....	55
2.8	Анализ магнитной восприимчивости.....	55
2.9	Расчеты	56
2.10	Построение кривых $\delta M(H)$ по методике Келли.....	56
2.11	Построение графиков $\Delta\sigma(H)$	57
3	Процессы перемагничивания в спеченных магнитотвердых материалах на основе фазы $Nd_2Fe_{14}B$.....	58
3.1	Структурный анализ	59
3.2	Анализ кривых намагничивания и размагничивания, магнитной восприимчивости	66
3.3	Анализ кривых возврата в спеченном материале Nd-Fe-B	73
3.4	Анализ зависимостей $\delta M(H)$	75
3.5	Анализ обратимых магнитных восприимчивостей.....	78
3.6	Анализ разностей удельных намагниченностей в поле и остаточных намагниченностей после выключения поля	85
3.7	Угловые зависимости коэрцитивной силы	90
3.8	Анализ частных петель гистерезиса.....	94
3.9	Модель перемагничивания спеченных микрокристаллическим материалов типа Nd-Fe-B.....	98
3.10	Заключение к главе	107
4	Процессы перемагничивания в MQA	109
4.1	Структурный анализ	110
4.2	Анализ кривых намагничивания и размагничивания, магнитной восприимчивости	112
4.3	Анализ кривых возврата порошка марки MQA.....	117
4.4	Анализ зависимостей $\delta M(H)$	118
4.5	Анализ зависимостей обратимых магнитных восприимчивостей	120

4.6 Анализ зависимостей разностей удельных намагниченностей в поле и остаточных намагниченностей после выключения поля.....	122
4.7 Угловые зависимости коэрцитивной силы	125
4.8 Анализ частных петель гистерезиса.....	127
4.9 Модель перемагничивания нанокристаллического сплава марки MQA	129
4.10 Заключение к главе	132
5 Процессы перемагничивания в спеченных магнитовердых соединениях	
Sm(Co, Fe, Zr, Cu)_{7,5-8,5}	133
5.1 Структурный анализ	134
5.2 Анализ кривых намагничивания и размагничивания, магнитной восприимчивости	135
5.3 Перемагничивание при низких температурах	138
5.4 Анализ кривых возврата	139
5.5 Анализ зависимостей $\delta M(H)$	140
5.6 Анализ обратимых магнитных восприимчивостей.....	142
5.7 Анализ зависимостей разностей удельных намагниченностей в поле и остаточных намагниченностей после выключения поля.....	143
5.8 Угловые зависимости коэрцитивной силы	145
5.9 Модель перемагничивания в спеченных магнитовердых соединениях Sm(Co, Fe, Zr, Cu) _{7,5-8,5}	148
5.10 Заключение к главе	154
Заключение	155
Список обозначений и сокращений	157
Список использованных источников	158
Список публикаций автора	173
Благодарности	177

Введение

На сегодняшний день невозможно представить современные индустриальные отрасли без применения высокоэнергоемких магнитотвердых материалов. Уникальность данных материалов заключается в их ключевом свойстве «сохранять» магнитное поле без затрат энергии для его поддержания. На основе магнитотвердых материалов производятся постоянные магниты (ПМ). Сфера применения магнитов чрезвычайно широка, их наиболее значимая доля приходится на сектор электроэнергетики – это генераторы, электродвигатели, магнитные муфты и др. Существует также ряд приложений, где предъявляются повышенные требования к однородности магнитных свойств для каждого магнита. Особые требования предъявляются к магнитам, устанавливаемым в магнитные системы для магнитно-резонансных томографов, магнитных концентраторов электронных пучков ускорителей частиц, вигглеров, ондуляторов, различного рода навигационных систем.

Человечество знакомо с явлениями магнетизма уже на протяжении нескольких тысяч лет. В первой половине прошлого века сформулированы основные представления о природе магнетизма. Начиная с начала 30-х по конец 80-х годов XX века продлилась эра активного технологического прогресса в сфере разработки магнитотвердых материалов и создания на их основе ПМ, пройдя этапы от легированных сталей до редкоземельных металлокерамических постоянных магнитов.

Предъявляемые на сегодняшний день промышленностью требования на магнитные свойства могут обеспечить лишь редкоземельные магнитотвердые материалы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{17}$. Для реализации потенциала этих материалов и освоения технологии получения из них ПМ был проделан долгий путь, как фундаментального, так и технологического развития.

Дальнейшее совершенствование магнитотвердых материалов может пойти в следующих направлениях:

1) применение новых подходов, включающих машинное обучение, к изменению технологических процессов для повышения магнитных свойств уже известных материалов;

2) открытие новых высокоанизотропных фаз и создание технологии для реализации высококоэрцитивного состояния;

Актуальность темы исследования

Принимая во внимание тот факт, что высококоэрцитивные магнитотвердые материалы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{17}$ используются уже на протяжении почти четырёх десятилетий, и в ближайшей перспективе пока нет альтернативных материалов, способных составить им конкуренцию, встаёт вопрос о перспективности их дальнейшего изучения с точки зрения влияния технологии производства на гистерезисные магнитные свойства с целью дальнейшего их повышения до теоретического предела.

Существует определенная проблема глубокого понимания процессов перемагничивания в магнитотвердых материалах и ПМ. Это обусловлено тем, что концепции формирования высококоэрцитивного состояния хорошо сформулированы лишь для модельных объектов, в то время как, общей теории, которая могла бы описать многообразие явлений, происходящих в коммерческих постоянных магнитах так и не представлено. Также на сегодняшний день существует несогласованность существующих моделей процессов перемагничивания. Противоречия возникают из-за применения разных подходов к исследованию и трактовке результатов. Определенные сложности вызывает согласовать результаты микроскопии, магнитометрических методов и численного моделирования.

Для дальнейшего развития технологической сферы ПМ важно понимание процессов намагничивания и перемагничивания, выделение ключевых факторов, влияющих на инициирующий механизм для начала процесса перемагничивания и, соответственно, хорошо согласованную модель формирования высококоэрцитивного

состояния для магнитотвердых материалов в виде нано- и микрокристаллических сплавов.

Степень проработанности темы исследования

На сегодняшний день сформировалось довольно устойчивое представление о том, что процессы перемагничивания в ПМ определяются по большей части магнитотвердым материалом, на основе которого изготовлен ПМ, это $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ или $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{17}$. При этом принято считать, что для магнитотвердых сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ свойственен механизм перемагничивания, основывающийся на дефектной структуре границ зерен, и процесс перемагничивания инициируется проращением зародыша обратной магнитной фазы внутрь зерна. Данный процесс принято называть задержка зародышеобразования. Процессами перемагничивания в материалах типа Nd-Fe-V начали активно заниматься еще с конца 80-х годов XX века, здесь свою роль сыграли О. Гутфляйш, Х. Кронмюллер, О. Шольц, Т. Шрефл, Ю. Тиелш и др. Наиболее свежие работы по данной теме опубликованы Х. Сепери-Амином и К. Хоно. Их подход в основном складывается на основе данных просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), а также численного моделирования. В их работах появился тезис о вариативности механизма высококоэрцитивного состояния в данном классе магнитотвердых материалов и по результатам численного моделирования возможны ситуации, когда тот или иной механизм является более энергетически выгодным.

Для материалов на основе сплавов $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$ сформировалась ситуация подобная той, что и для Nd-Fe-V. Основные работы в области определения процессов перемагничивания опираются на результаты микроскопии и численного моделирования, хотя и тот и другой методы не могут охватить весь образец даже крошечного реального магнита т.к. их разрешающая способность ограничена

областями в сотни нанометров, в то время как размер одного зерна в магните достигает десятка микрон.

В настоящей работе по исследованию процессов перемагничивания сделан упор на результаты магнитных измерений реальных образцов данных материалов в мелкодисперсном и спеченном виде, на кривых размагничивания которых, в большинстве случаев наблюдаются своего рода перегибы, которые не предсказываются теорией. В работе выполняется анализ магнитометрических методик в совокупности с элементами моделирования, на основе которых формируется концепция протекания процессов намагничивания и размагничивания в данных магнитотвердых материалах и ПМ на их основе. Этот подход позволяет расширить представления о механизме высококоэрцитивного состояния на широкий спектр образцов ПМ, при этом он является менее время- и энергозатратным по отношению к подходам перечисленных авторов.

Образцы исследуемых материалов представляют репрезентативный материал ввиду отлаженной технологии получения и существенных объемов производства и потребления.

Научная новизна

Показано, что при эквивалентных значениях остаточной намагниченности и максимального энергетического произведения, но различных величинах коэрцитивной силы спеченных образцов Nd-Fe-B, превалирующим механизмом перемагничивания может выступать как задержка смещения доменных стенок, так и задержка зародышеобразования.

Показаны различия между размагниченными термически и внешним магнитным полем состояниями спеченных образцов на основе соединения типа $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. В терморазмагниченном состоянии в нанокристаллических ячейках основной фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ образцов составов $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{6,5-8,5}$ присутствуют

незакрепленные доменные границы, при размагничивании внешним полем наличие таких доменных границ не установлено.

Предложена модель перемагничивания спеченных образцов составов $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{6,5-8,5}$, учитывающая роль обогащенной цирконием фазы. Отличие данной модели от общепринятой заключается в том, что фаза, обогащенная Zr, выступает не только в роли места задержки доменной границы, но также в качестве места формирования зародыша перемагничивания. Показано, что процессы перемагничивания в таких образцах не могут быть корректно описаны в рамках модели одного механизма перемагничивания.

Предложено дополнение модели Кондорского, состоящее в учете магнитостатического взаимодействия между зернами. Предложенное дополнение приводит к улучшению аналитического описания экспериментально получаемых зависимостей коэрцитивной силы магнитотвердых материалов, в которых основным механизмом высококоэрцитивного состояния является задержка смещения доменных стенок, от угла между осью текстуры и направлением размагничивающего поля.

Методология и методы исследования

Исследуемые в работе образцы представляют собой промышленно выпускаемые спеченные высококоэрцитивные сплавы, являющиеся основой для постоянных магнитов. Определение фазового состава и микроструктурного состояния выполнены посредством метода порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре Bruker B8 Advance. Исследования микроструктурного состояния выполнены посредством сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопов Tescan Mira3 LMU с автоэмиссионным катодом, оборудованного кольцевым детектором обратно рассеянных электронов (BSE) сцинтилляторного типа и Zeiss Supra 40. Магнитные измерения выполнены посредством вибрационного магнитометра КВАНС-1, гистерезисграфа Magnet-Physik Permagraph L, измерительных установок Quantum

Design MPMS XL 7 EC и Quantum Design PPMS DynaCool с опцией Vibrating Sample Magnetometer.

Цель работы

Детализация механизмов формирования высокой коэрцитивной силы в магнитотвердых сплавах типа Nd-Fe-B и Sm(Co, Fe, Zr, Cu)_z в мелкодисперсном и спеченном состоянии.

Задачи

- определение фазового состава и микроструктуры образцов редкоземельных магнитотвердых сплавов;
- исследование обратимых и необратимых составляющих процессов намагничивания и перемагничивания магнитотвердых микро- и нанокристаллических сплавов;
- исследование магнитных гистерезисных свойств в рамках механизмов задержки смещения доменных границ, задержки формирования зародыша перемагничивания и когерентного вращения векторов намагниченности для микро- и нанокристаллических магнитотвердых сплавов;
- анализ полученных экспериментальных результатов в рамках модельных представлений и выявление механизмов процессов намагничивания и перемагничивания с учетом особенностей реальной микроструктуры.

Положения, выносимые на защиту

1 Характер обратимого изменения намагниченности при намагничивании и размагничивании указывает на механизм коэрцитивной силы магнитотвердых сплавов: задержки зародышеобразования или пиннинг доменных границ.

2 Изменение максимальной намагниченности на частных петлях гистерезиса спеченных сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ немонотонно и может быть интерпретировано в рамках модели задержки зародышеобразования.

3 В наноразмерных зернах спеченного сплава на основе фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ в терморазмагниченном состоянии присутствуют доменные стенки.

4 Причиной отклонения экспериментальных угловых зависимостей коэрцитивной силы от таковых, предсказываемых в рамках модели механизма задержки смещения доменных границ, является магнитостатическое взаимодействие между зернами.

Степень достоверности и апробация результатов

Результаты подтверждаются измерениями на магнитоизмерительных установках, среди которых вибромагнитометр КВАНС – 1, DynaCool, и СКВИД-магнитометр MPMS XL 7. Последний внесен в Государственный реестр средств измерений и поверен. Исследуемые образцы спеченных магнитотвердых материалов произведены на предприятии ООО «ПОЗ – Прогресс» в соответствии с ТУ № 48-4/0531-6-92 изм. 6., и № 6391-002-55177547-2005, часть образцов заказана в Китае. Магнитные гистерезисные свойства коммерческих магнитов оценивались на гистерезисграфе Permagraph – L, который внесен в Государственный реестр средств измерений и поверен.

Полученные результаты измерений согласуются между собой.

Полученные результаты не противоречат современным представлениям о процессах перемагничивания. Результаты диссертации опубликованы в ведущих мировых и российских рецензируемых изданиях и представлены на нескольких конференциях. По теме диссертации опубликованы 3 научные статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, а также тезисы 14 докладов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Высококоэрцитивные магнитотвердые материалы относятся к функциональным материалам, на которых базируется множество наукоемких и высокотехнологичных устройств. Понимание процессов их перемагничивания дает возможность дальнейшей миниатюризации таких устройств, где применяются изделия из магнитотвердых материалов, а также создания новых. Настоящая работа может быть использована при разработке новых способов получения постоянных магнитов, например, селективным лазерным плавлением.

Практическая значимость работы обоснована разработкой более простой методики оценки механизмов перемагничивания, чем модельный подход, а также показанной возможностью изменения механизма перемагничивания в нано- и микрокристаллических сплавах и постоянных магнитов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ за счет вариации содержания кислорода в их составе.

Связь работы с научными программами и темами

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 20-32-90211 «Аспиранты» Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ), Госзадания Министерство науки и высшего образования РФ FEUZ-2020-0051 и программы целевой аспирантуры УрФУ.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка обозначений и сокращений, списка использованных источников. Общий объем диссертации – 177 страниц, включая 82 рисунка, 3 таблицы и список использованных источников из 147 наименований.

1 История развития магнитотвёрдых материалов и представлений о механизмах их высококоэрцитивного состояния

Обращаясь к учениям о магнетизме, к началу XX века в качестве постоянного источника магнитного поля – магнита, был доступен лишь природный материал – магнетит FeO или магнитный железняк $\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Технологическое развитие магнитотвердые материалы получили лишь в первой половине XX века при должном уровне развития черной и цветной металлургии [1].

Первым созданным человеком магнитотвердым материалом стала углеродистая сталь, содержащая около 1,2 – 1,5 масс. % углерода. При образовании структуры мартенсита кубическая решетка железа сильно искажается, превращаясь в тетрагональную, что приводит к росту микронапряжений и числа дислокаций, это способствует увеличению коэрцитивной силы H_c за счет закрепления доменных границ на структурных дефектах [2]. Продолжение работы по легированию сталей вольфрамом и хромом до 3 масс. %, а позднее хромом совместно с кобальтом до 6 масс. % позволило К. Хонда из Тохокского университета в Японии создать новый тип магнитотвердой стали KS, для которой было обнаружено, что коэрцитивная сила зависит не только от состава, но и от микроструктуры сплава [3].

К 1932 году был достигнут качественный скачок в получении новой микроструктуры: дисперсионно твердеющих сплавов. За счёт легирования стали KS никелем, алюминием и медью, доктор Т. Мискима получил сталь МК. Это был значительный шаг в разработке сплавов, получивших позднее общее название – «Альнико» (Alnico), по российским стандартам – ЮНДК. Результаты исследований магнитных свойств легированных сталей легли в основу развития постоянных магнитов (ПМ) [2,4].

Следующий существенный прорыв в области магнитотвердых материалов произвели в 1930-х годах японские ученые, доктор Ё. Като и Т. Такэи из Токийского технологического института, получив по металлокерамической технологии новые

структуры – кобальтового и железного ферритов, которые формируют твердый раствор с коэрцитивной силой 600 – 900 Э (48 – 72 кА/м). Следующий шаг в данной технологии случился в связи с открытием бариевого феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [5].

К началу 1950-х годов были получены магнитотвердые сплавы Mn-Al-C, Mn-Vi и Fe-Al-C, не содержащие кобальта, обладающие на тот момент выдающимися магнитными свойствами [3].

До 1968 года магнитотвердым материалом с наивысшим значением максимального энергетического произведения $(BH)_{\max} = 13,4$ МГс·Э был сплав Alnico на основе Fe-Co-Ni-Al, легированный медью и титаном (тикональ). Величина $(BH)_{\max}$ серийно выпускаемых магнитов ЮНДК была незначительно ниже теоретического предела и составляла ~ 10 МГс·Э [6]. Однако самые высокие значения максимальных энергетических произведений, достигнутых в постоянных магнитах Alnico, составляют 13,4 и 9,0 МГс·Э в лабораторных и коммерческих магнитах Alnico 9, соответственно, с коэрцитивной силой $H_c = 1,5$ кЭ (120 кА/м) [7]. Коэрцитивная сила магнитов Alnico зависит от наноструктуры, формирующейся в процессе спинодального распада при охлаждении на магнитную фазу, обогащенную Fe-Co (α_1), и фазу, обогащенную Al-Ni (α_2). Коэрцитивная сила в сплавах Alnico формируется из-за магнитной анизотропии формы, вытянутой в виде стержней фазы α_1 и парамагнитной прослойки из фазы α_2 между ними [7,8].

Из вышеизложенного краткого обзора магнитотвердых материалов на основе легированных сталей и ферритов, с учетом их фундаментальных магнитных характеристик, следует, что прогресс в направлении дальнейшего улучшения их свойств и мог быть ожидаем, но не был бы столь значительным, в виду того, что их теоретический потенциал практически уже был реализован [4].

1.1 Открытие редкоземельных магнитотвердых материалов

В 1966 году К. Дж. Страт и его коллеги из лаборатории материалов ВВС США обнаружили чрезвычайно высокую магнитокристаллическую анизотропию в сплавах

RE-Co, что указало на возможность реализовать максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max} = 18 - 25$ МГс·Э для соединения SmCo_5 [9]. Это открытие было названо одним из 100 величайших моментов в истории материалов и технологий во всем мире [10].

Следующим сенсационным стало сообщение К. Х. Ю. Бушоу с коллегами, которые уже в 1968 – 1969 годах из порошков сплава SmCo_5 получили спеченный образец с $(BH)_{\max}$ около 20 МГс·Э [11]. В 1973 году уральские ученые А. С. Ермоленко, А. В. Королёв и Я. С. Шур достигли рекордного значения максимального энергетического произведения $(BH)_{\max} = 32$ МГс·Э для данного соединения [12]. Сообщалось, что для монокристаллов SmCo_5 основным выплывает механизм нуклеации, а для спеченных поликристаллических сплавов установлен механизм перемещения доменных границ за счет смещения доменных границ [13–15]. Эти работы и многие другие стимулировали новый шаг в интенсивном исследовании физических свойств магнитных материалов на базе интерметаллических соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с переходными 3d-металлами группы железа (Т) во многих магнитных лабораториях мира. Так стартовала новая глава в истории развития сферы магнитотвердых материалов [6].

В 1972 году в сотрудничестве с другими исследовательскими лабораториями по всему миру К. Стрнат и О. Рэй из Университета Дейтона разработали материал $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$ на основе фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ с добавками Fe, Cu и Zr с более высоким значением максимального энергетического произведения, чем у SmCo_5 [16]. Введение легирующих добавок Zr и Cu и достаточно сложный режим термообработки создают энергетические барьеры для перемещения доменных границ, тем самым повышая коэрцитивную силу данного материала до 30 кЭ (2400 кА/м) и более. Энергетическое произведение для спеченных магнитов типа $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{6,5-8,5}$ достигает $(BH)_{\max} = 40$ МГс·Э [17]. При этом данный класс ПМ обладает отличной термостойкостью и может использоваться при температурах до 550 °С. Механизм перемещения доменных границ $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$, спеченных по металлокерамической

технологии, определяется схожим с таковым для SmCo_5 и основан на закреплении доменных стенок [17].

Следующим большим вкладом в развитие редкоземельных магнитотвердых материалов стало открытие в 1982 году М. Сагава из корпорации Sumitomo Corp. и Дж. Кроатом из General Motors, независимо друг от друга, соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которое легло в основу производства современных постоянных магнитов [18]. Рекордное значение $(BH)_{\max}$ для спеченных образцов Nd-Fe-B составляет 59,5 МГс·Э [19]. Основным механизмом формирования высокой коэрцитивной силы в микрокристаллическом спеченном материале и ПМ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ предполагался механизм задержки формирования зародыша перемагничивания [20].

1.2 Процессы перемагничивания и механизмы высококоэрцитивного состояния

Модели процессов перемагничивания и природа высококоэрцитивного состояния магнитотвердых материалов начали активно разрабатываться, начиная с 1930-х годов, и описаны в работах Е. И. Кондорского [21], М. Керстена [22], Л. Нееля [23], Ф. Блоха [24], С. В. Вонсовского и Я. С. Шура [25], Ч. Киттеля [26,27], Ф. Б. Брауна [28] и других [29,30]. На сегодняшний день это направление до сих пор активно развивается, уточняются представления о процессах перемагничивания в магнитотвердых материалах и постоянных магнитах на их основе [31–34].

Перемагничивание магнитотвердых материалов происходит за счет зарождения доменов с обратной намагниченностью и последующего увеличения их размеров за счет движения доменных стенок под действием обратного магнитного поля. В постоянных магнитах важным параметром является коэрцитивная сила, которая никогда не равна теоретически предсказанному значению поля анизотропии, $H_A = 2K_1/M_s$, где K_1 – константа анизотропии первого порядка, а M_s – намагниченность насыщения [35]. Перемагничивание происходит в полях намного ниже предсказанного выше значения.

Одной из основных задач при разработке постоянных магнитов является достижение высоких значений H_c . В случае магнитов, механизм перемагничивания которых не связан с необратимым вращением вектора намагниченности, высокая H_c может быть достигнута одним из двух способов: затруднением зарождения обратного домена или затруднением движения доменной стенки.

Эти два метода естественным образом приводят к двум типам постоянных магнитов: магниты с «контролируемым зародышеобразованием» и магниты с «контролируемым пиннингом» [36].

Формальный аспект механизма зародышеобразования заключается в том, что после зарождения обратного домена, окруженного доменной стенкой, перемагничивание происходит почти мгновенно, т. е. в объеме магнита не происходит значительного закрепления доменной стенки [37].

Несмотря на тот факт, что теоретическое максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max} = M_s^2/4$ для магнитов зависит только от величины спонтанной намагниченности M_s [38], возможность его реализации ограничена величиной коэрцитивной силы и качеством магнитной текстуры зерен.

Коэрцитивная сила H_c – структурно зависимый параметр, который ограничен сверху величиной поля анизотропии H_A . Максимальное значение H_c при любом процессе перемагничивания пропорционально полю анизотропии, однако, коэффициент пропорциональности всегда меньше единицы и сильно зависит от дефектности кристаллитов [39,40], размеров зерен, толщины и однородности межзеренных границ, величины градиента энергии доменной границы на границах зерен и др. Отличие коэрцитивной силы от поля анизотропии называют парадоксом Брауна [41,42]. Последний имеет ряд причин:

- 1) локальные размагничивающие поля, связанные с разориентацией ОЛН кристаллитов и разной величиной спонтанной намагниченности, обусловленной составом кристаллитов;

2) локальные градиенты констант анизотропии вблизи структурных дефектов, как между кристаллитами, так и внутри кристаллической решетки. В таких местах происходит возникновение зародыша перемагничивания (области с противоположным направлением векторов намагниченности);

3) различие размера дефектов и ширины доменной границы (ДГ) при задержке смещения ДГ;

4) тепловые флуктуации магнитных моментов, приводящие к преодолению энергетического барьера между различными направлениями намагниченности при возникновении зародышей перемагничивания или задержке смещения ДГ;

5) динамические процессы движения ДГ.

Необратимые изменения намагниченности ферромагнетиков при их намагничивании и перемагничивании приводят к явлению магнитного гистерезиса, т.е. к неоднозначной зависимости намагниченности ферромагнетиков от внешнего поля.

Характер доменной структуры ферромагнетика зависит, как от внутренних его свойств, так и от внешних условий, в первую очередь, от внешнего магнитного поля. В сильных магнитных полях любой образец стремится перейти в абсолютно устойчивое термодинамическое равновесие с минимумом соответствующего термодинамического потенциала. В отсутствие внешнего поля или в случае слабых или средних магнитных полей существует, как правило, много метастабильных состояний, обладающих различными значениями термодинамического потенциала, соответствующим его локальным минимумам.

Когда осуществляется переход в другие равновесные состояния, которым соответствует меньшая энергия, эти переходы, как правило, являются необратимыми, и при восстановлении исходных внешних условий система не возвращается в свое первоначальное состояние. В этом и заключается основная общая причина магнитного гистерезиса ферромагнетиков. Можно указать три основных механизма магнитного гистерезиса [43,44]:

- 1) гистерезис, обусловленный необратимыми процессами вращения векторов намагниченности в отсутствие зародышей перемагничивания;
- 2) гистерезис, обусловленный задержкой роста зародышей перемагничивания;
- 3) гистерезис, обусловленный задержкой смещения границ между доменами.

Далее рассмотрим модели, описывающие особенности каждого из механизмов гистерезиса.

1.3 Необратимые процессы вращения

Если в ферромагнитном материале исключена возможность возникновения зародышей перемагничивания, в силу малого размера зерен, не превышающего размер абсолютной однодоменности и отсутствия взаимодействия с соседними зернами, то в таком ферромагнетике исключаются процессы смещения ДГ, и перемагничивание может осуществляться лишь с помощью процесса вращения векторов намагниченности M_s согласно теории Н. Акулова [45,46].

Процесс перемагничивания частиц в однодоменном состоянии может происходить как путем когерентного вращения векторов M_s во всем объеме частицы [47], так и посредством более сложного процесса некогерентного вращения [41,48,49]. Необходимо также учитывать возможность переходной доменной структуры, т.е. возможности замыкания доменов на поверхности частицы [50–52], поверхностной анизотропии [23,53] и обменной анизотропии [54]. Создание магнитной текстуры в конгломерате однодоменных частиц, когда ОЛН частиц параллельны, приводит к резкому возрастанию коэрцитивной силы и остаточной намагниченности.

Модель Стонера-Вольфарта [47] описывает магнитные гистерезисные свойства моно- и поликристаллических ферромагнитных материалов, имеющих одну константу анизотропии K_1 , в приближении когерентного вращения намагниченности в частицах, при отсутствии взаимодействия между ними, а также в отсутствие

тепловых флуктуаций. Основное принимаемое в данной модели предположение – однородная намагниченность зерен, которая обуславливается за счет сильного межатомного обменного взаимодействия в материале.

В модели Стонера-Вольфарта угловая зависимость коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ единичной частицы в угловом диапазоне $0 < \theta \leq 45^\circ$ приложения поля относительно ОЛН совпадает с полем переключения $H_{SF}(\theta)$ и описывается уравнением (1):

$$H_c^{CR}(0^\circ < \theta \leq 45^\circ) = H_{SF}(\theta) = H_A \left(\cos \theta^{2/3} + \sin \theta^{2/3} \right)^{-3/2} \quad (1)$$

где θ – угол между направлением размагничивающего поля H и осью текстуры ПМ, H_c^{CR} – коэрцитивная сила, обусловленная механизмом когерентного вращения векторов намагниченности, H_A – поле анизотропии.

В этом диапазоне углов ориентация проекции намагниченности на ОЛН изменяется скачком в поле, равном коэрцитивной силе. В диапазоне углов $45 < \theta \leq 90^\circ$ коэрцитивная сила описывается формулой (2):

$$H_c^{CR}(45^\circ < \theta \leq 90^\circ) = \left(\frac{H_A}{2} \right) \sin 2\theta \quad (2)$$

где θ – угол между направлением размагничивающего поля H и ОЛН, H_A – поле анизотропии.

Модель Стонера-Вольфарта обычно применяется к ансамблям частиц с размером последних меньше размера абсолютной однодоменности, то есть таких размерах, при которых некогерентное упорядочение магнитных моментов внутри частицы энергетически невыгодно из-за увеличения обменной энергии.

Для частиц большего размера, чем абсолютный размер однодоменности, перемагничивание может происходить с помощью механизма скручивания. Эта модель была разработана для эллипсоида, в котором перемагничивание происходит через формирование магнитной структуры с закручиванием намагниченности вокруг

ОЛН, то есть длинной оси эллипсоида. Таким образом, увеличение обменной энергии меньше снижения энергии во внешнем магнитном поле.

1.4 Задержка зародышеобразования

Задержка возникновения и роста зародышей обратной магнитной фазы имеет место быть в той или иной степени во всех ферромагнетиках. В чистом виде данный механизм проще исследовать в монокристаллических магнитах с прямоугольной петлей гистерезиса [12,17]. При прямоугольной форме петли процесс перемагничивания осуществляется одним скачком, механизм которого заключается в том, что в каком-то месте образца возникает зародыш с обратным направлением вектора намагниченности, относительно основного объема, который начинает расти и в конечном итоге поглощает весь объем образца.

Теорию поля старта, в котором зародыш обратного домена становится устойчивым и начинает свой рост, подробно разработал В. Дёринг [55,56], который, исходя из общих представлений и процессах технического намагничивания, теоретически получил условия роста зародышей перемагничивания. В частности, он получил формулу (3) для поля старта:

$$H_s = H_0 + a \frac{\gamma_{гр}}{M_s} \frac{1}{d} \quad (3)$$

где a – численная постоянная порядка единицы, $\gamma_{гр}$ – плотность свободной энергии граничного слоя, окружающего зародыш перемагничивания, d – диаметр поперечного сечения зародыша.

Из общей теории поля старта H_s остается неясным один весьма важный вопрос – как происходит само зарождение области перемагничивания до начала её роста [43].

Г. С. Кандаурова, А. В. Дерягин и А. Е. Лагутин также предположили, что эффект влияния размера зерен на коэрцитивную силу может быть объяснен с точки зрения статистической теории зарождения доменных стенок [14]. Статистическая

модель для объяснения перемагничивания за счет зарождения доменных стенок на дефектах кристалла была разработана на основе более ранних моделей В. Брауна [57] и Д. МакИнтаер [58].

Чуть позднее была разработана модель типа «статистика слабого звена» для спеченных поликристаллических магнитов с механизмом зародышеобразования с использованием пуассоновского распределения дефектов на поверхности (т. е. поверхности зарождения) [37]. Авторами было показано, что коэрцитивная сила, измеренная для объемного магнита, должна изменяться обратно пропорционально логарифму площади поверхности зерна. Модель также предсказывает, что для неоднородного распределения зерен по размерам будут наблюдаться перегибы во втором квадранте петли гистерезиса.

Как известно [20], одной из наиболее удивительных особенностей современных постоянных магнитов является тот факт, что H_c в 4 – 5 раз меньше, чем теоретическое поле нуклеации (4), предсказываемое теорией Стонера-Вольфарта [59]:

$$H_N = \frac{2K_1}{M_s} - (N_{\parallel} - N_{\perp})M_s \quad (4)$$

где N_{\parallel} и N_{\perp} – размагничивающие факторы, параллельные и перпендикулярные вращению оси эллипсоидальной частицы.

Поэтому было предложено преодолеть рассогласование между экспериментальными результатами и теоретическими предсказаниями путем разработки идеальных микроструктур. Одновременно теория Стонера-Вольфарта [47] была расширена в отношении трех аспектов:

- 1) снижение магнитной анизотропии на поверхности зерен за счет неупорядоченных областей [60];
- 2) роль неэллипсоидальных форм и ансамблей зерен с обменными и дипольными связями [61];

3) усовершенствование микромагнитной теории за счет учета подрешеток RE- и 3d- переходных металлов [62].

В реальных магнитотвердых материалах существует много отклонений от идеальных представлений, потому что используемые частицы, как правило, не имеют ни эллипсоидальной формы, ни магнитной изоляции друг от друга, и не ожидается, что они будут идеально упорядочены. Несмотря на сложность ситуации в системах с малыми частицами, небольшая модификация уравнения (4) для поля нуклеации H_N , предложенная Х. Кронмюллером и соавторами [33] в целом, дает удовлетворительное описание коэрцитивного поля в формуле (5):

$$H_N = \alpha \frac{2K_1}{M_s} - N_{\text{eff}} M_s \quad (5)$$

Здесь вводятся два микроструктурных параметра α и N_{eff} . Параметр N_{eff} предложен для описания снижения идеального поля зародышеобразования из-за уменьшенной поверхностной анизотропии и из-за смещенных зерен, которые связаны диполь – дипольным взаимодействием дальнего порядка или обменными взаимодействиями ближнего. Эти два эффекта приводят к совместным процессам размагничивания. Данное описание было успешно применено к большому количеству магнитов, изготовленных совершенно разными способами и из разных материалов.

Феноменологическая модель коэрцитивной силы, иногда в литературе называемая «глобальная модель коэрцитивной силы», была предложена Д. Живором с соавторами [63]. В этой и последующих работах перемагничивание в постоянных магнитах рассматривается как совокупность локальных процессов, первый из которых, называемый «истинным зародышеобразованием», происходит внутри или вблизи дефекта. Суть этого процесса заключается в локальном отклонении ориентации магнитных моментов от насыщения под действием размагничивающего поля и тепловых флуктуаций. В результате истинного зародышеобразования возникает нестабильный зародыш, который может как прекратить свое существование, так и стать стабильным. Изначально происходит отклонение

магнитных моментов от состояния насыщения в процессе «true nucleation», возникающее на локальных или поверхностных дефектах, когда обратное поле H_R достигает значения поля нуклеации H_N . Поле H_R является суммой внешнего и собственного размагничивающего поля. В соответствии с моделью Стонера-Вольфарта, размагничивающее поле H_R должно превосходить локальное поле анизотропии дефекта H_A^{def} . Затем образуется зародыш, в котором намагниченность не полностью ориентирована по первоначальному легкому направлению. Конфигурация ориентации момента внутри зародыша обязательно имеет сходство с доменной стенкой, поскольку стенка представляет собой неоднородную конфигурацию момента с самой низкой энергией. Стабильный зародыш увеличивается в объеме, и доменная стенка переходит из области дефекта к основной магнитотвердой фазе с «нормальными» (бездефектными) фундаментальными магнитными свойствами. Этот процесс сопровождается двумя механизмами увеличения энергии доменной стенки: увеличение ее площади (расширение, expansion) и постепенное увеличение энергии стенки по мере того, как стенка перемещается в области со свойствами, приближающимися к свойствам основной магнитотвердой фазы (проход, passage). Этот сценарий позволяет количественно интерпретировать коэрцитивную силу в магнитотвердых материалах. Они связаны с характерными критическими полями H_{pass} и H_{expans} , соответственно (разделение между проходом и расширением в некоторой степени искусственно, поскольку оба механизма, вероятно, тесно связаны). Наконец, возможный пиннинг-депиннинг доменных стенок может иметь место, когда магнитные свойства меняются локально в пределах основной фазы и соответствующее критическое поле равно H_{depin} . Эффективное поле размагничивания H_R является наибольшим из этой серии критических полей и определяет величину коэрцитивной силы.

Вышеупомянутый ряд процессов (истинное зарождение, прохождение, расширение, депиннинг) соответствует критическим явлениям, каждое из которых

происходит в локальном критическом объеме под действием эффективного критического поля.

Первым процессом, который следует рассматривать как определяющий величину коэрцитивной силы, является истинная нуклеация. В этом случае H_c будет порядка H_A^{defect} . Экспериментальное значение коэрцитивной силы спеченных магнитов обычно на порядок меньше, чем H_A . Таким образом, зародышеобразование подразумевает, что поле анизотропии в области дефекта на порядок меньше, чем H_A . Такое малое значение H_A^{defect} означает, что анизотропия в области дефекта практически не связана с анизотропией основной фазы и, следовательно, нет причин быть пропорциональной H_A .

После зародышеобразования в ходе механизмов прохождения и расширения исходный зародыш прорастает в основную фазу, прежде чем он достигнет критического состояния для полного перемагничивания. Ожидается, что физические свойства в активационном объеме будут постепенно приближаться к свойствам основной фазы. Коэрцитивная сила определяется разницей между активационным объемом и физическими свойствами основной фазы. Чем меньше коэрцитивная сила, тем больше свойства активационного объема приближаются к свойствам основной фазы. Таким образом, можно ожидать качественно разного поведения, в зависимости от того, определяет ли перемагничивание истинным зародышеобразованием или одним из трех других механизмов [64].

В работе [65] представлено объединение и сравнение микромагнитной модели Х. Кронмюллера и феноменологической модели Д. Живора. Обе модели показывают, что преобладающим процессом перемагничивания спеченных постоянных магнитов Pr-Fe-B является задержка формирования зародыша перемагничивания.

1.5 Задержка смещения доменных границ

Механизм задержки смещения доменных границ (пиннинг) основывается на эффекте их «торможения» при пересечении ими разного рода дефектов на пути их

движения, таковыми могут являются дислокации, локальные неоднородности структуры, локальные напряжения и др [21,66]. Для того, чтобы переместить ДГ в новое положение необходимо приложить некоторое магнитное поле. Коэрцитивная сила при таком процессе перемагничивания определяется выражением (6):

$$H_c = \frac{1}{2M_S} \left(\frac{\partial \gamma_{\text{ГР}}}{\partial x} \right)_{\text{макс}} \quad (6)$$

где $\left(\frac{\partial \gamma_{\text{ГР}}}{\partial x} \right)_{\text{макс}}$ является максимальным градиентом граничной энергии на пути смещения ДГ.

Для одноосных магнитотвердых материалов, в которых механизм перемагничивания контролируется срывом доменных границ с мест пиннинга, угловая зависимость коэрцитивности, в самой простом варианте, описывается отношением Кондорского (7):

$$H_c^{\text{Kon}}(\theta) = H_c(\theta = 0) / \cos \theta \quad (7)$$

где θ – угол между направлением размагничивающего поля H и осью текстуры ПМ. H_c^{Kon} – коэрцитивная сила в рамках механизма пиннинга.

В этом выражении угловая зависимость отделяется от факторов, зависящих от материала, определяющих $H_c(0)$. Очевидно, это соотношение стремится к бесконечности при $\theta \rightarrow 90^\circ$. Это является следствием того факта, что предполагается, что вектор намагниченности не отклоняется от оси анизотропии, независимо от угла приложения и напряженности размагничивающего поля. Энергия смещения ДС от минимума потенциальной энергии составляет разницу в энергии Зеемана магнитных фаз с противоположным направлением намагниченностей.

Более сложная форма угловой зависимости получена в рамках подхода Р. М. Гречишкина, Н. П. Супонева и др. [67]. Этот подход базируется на том, что кривая намагничивания состоит из ветвей однодоменной фазы, описываемых

моделью когерентного вращения, и двухфазных ветвей, описываемых фазовой теорией Л. Нееля [23].

Уменьшая прикладываемое поле от насыщения, система следует однодоменной ветви. При определенном поле зародышеобразования доменная граница зарождается в материале, и возникает двухфазная система. Граница свободно перемещается через образец, и ее положение равновесия определяется термодинамическим равновесием двух фаз, которое, в свою очередь, зависит от приложенного поля. Таким образом, поле смещает ДГ и приводит к вращению векторов намагниченности в доменах. Когда ДГ взаимно уничтожаются, система снова находится в фазе одного домена и снова следует ветви когерентного вращения. Для такой петли гистерезиса требуется, чтобы ДГ могли перемещаться после их возникновения. Получена аналитическая формула (8) для коэрцитивной силы в двухфазной системе с учетом процессов поворота намагниченности в многодоменных кристаллах [23,67–69]:

$$H_c^{2\text{-phase}}(\theta) = H_c(0) \frac{(N_x + N_N) \cos \theta}{N_z \sin^2 \theta \cdot (N_x + N_N) \cos^2 \theta} \quad (8)$$

где N_z и N_x – представляют собой эффективные размагничивающие факторы в направлении оси z (соответствующие направлению ОЛН), и направлению оси x соответственно. Оси x и z находятся в плоскости действия внешнего магнитного поля и вращения намагниченности. $N_N = H_A/M_s$ является формальным параметром, который можно интерпретировать как эффективный размагничивающий фактор, природой которого является магнитокристаллическая анизотропия. Для больших значений отношения $y = (N_x + N_N)/N_z$, подразумевающих сильную магнитокристаллическую анизотропию по сравнению с анизотропией формы, приведенное выше уравнение сводится к оригинальному отношению Кондорского (7). Это уравнение предсказывает максимум вблизи ОН и для монокристаллов $H_c^{2\text{-ph}}(90^\circ) = 0$. Для поликристаллических материалов ожидается распределение ОЛН, в результате чего $H_c^{2\text{-ph}}(90^\circ) \neq 0$ [70].

1.6 Модель Кнеллера-Хавига

Некоторые из существующих моделей процессов перемагничивания не могут быть однозначно отнесены к одному из перечисленных выше механизмов. К таким относится модель, предложенная немецкими магнитологами Е. Кнеллером и Р. Хавигом [71]. В рамках этой модели идея получения композиционных магнитотвердых материалов, состоящих из двух ферромагнитных обменно-связанных фаз, одна из которых является магнитотвердой (к-фаза) для обеспечения высокой коэрцитивной силы H_c , а другая магнитомягкой (т-фаза) для обеспечения высокой намагниченности насыщения M_s . Авторами для одномерной модели было аналитически установлено соотношение между размерами кристаллитов, их фундаментальными характеристиками и гистерезисными магнитными свойствами композита, позволяющее предсказать, каким образом можно значительно усилить эффект увеличения остаточной намагниченности [72].

В исходном состоянии все магнитные моменты обеих фаз сонаправлены с направлением оси z (рисунок 1а). Увеличение обратного поля H приводит к обратимому изменению исходного состояния модельной системы. В первую очередь от своего начального положения отклоняются магнитные моменты средней части зерна т-фазы (рисунок 1б). Если линейные размеры зерна т-фазы сопоставимы с шириной доменной стенки (рисунок 1в), то последняя окажется «зажатой» между образовавшимся доменом и границей с соседним зерном. При этом плотность энергии доменной стенки в т-фазе возрастает.

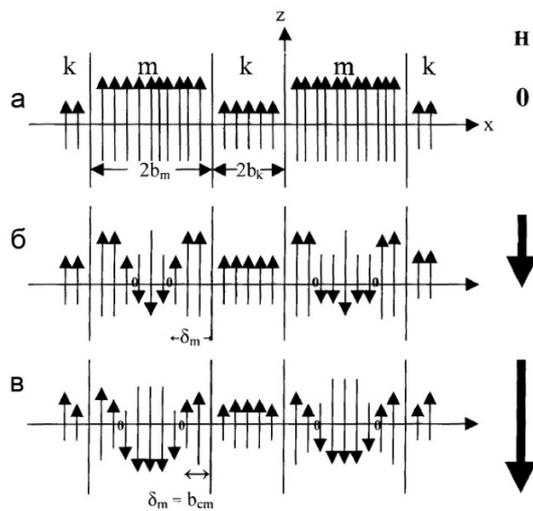


Рисунок 1 – Одномерная модель микромагнитной структуры обменно-связанного материала, используемая для вычисления критических размеров зерен; а – состояние остаточной намагниченности, б и в – перемагничивание в возрастающем обратном поле H в случае $b_m \gg b_{cm}$ [71]

Предполагается, что процесс перемагничивания в такого рода материалах будет протекать следующим образом: происходит образование зародыша обратной магнитной фазы в месте, с пониженной эффективной константой анизотропии. При этом формируется микромагнитная неоднородность, подобная по структуре доменной границе, но отличающаяся шириной. По мере увеличения поля такая граница уплотняется и сдвигается к зернам магнитотвердой фазы. При совпадении плотности энергии доменной границы в магнитотвердой фазе с плотностью, сформировавшейся под действием размагничивающего поля, уплотненной границы в магнитомягком зерне, происходит переход границы в магнитотвердое зерно и его перемагничивание.

При этом происходит снижение высоты энергетического барьера, разделяющего противоположные направления намагниченности соседних зерен и, соответственно, снижение их поля перемагничивания. Дальнейшее увеличение размагничивающего поля приведет к перемагничиванию соседних с первоначально перемагниченным зерном и образованию обменного домена с намагниченностью противоположной остаточной. Возникнет граница между обменными доменами с противоположной намагниченностью, которая в зависимости от напряженности и

направления прикладываемого магнитного поля, будет смещаться скачком при перемагничивании зерна, расположенного на границе [73].

1.7 Кристаллическая структура и магнитные свойства магнитотвердых сплавов типа $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$

Спеченные магнитотвердые сплавы на основе фазы 2:17R формируют структуру ромбоэдрического (R) типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ и обычно имеют состав, близкий к $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{7.5}$. Структура гомогенизированной высокотемпературной фазы данных сплавов описывается по-разному. Л. Рабенберг и соавторы [74] предположили, что структура является гексагональной (H) $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (2:17H) (рисунок 2). Позже О. Гутфляйш с коллегами [75] сообщили, что гексагональная структура типа TbCu_7 (1:7H) более реалистична и после закалки от 1200°C , материал состоит из пересыщенной фазы 1:7H с частичным упорядочением типа 2:17R.

```
-R 3 2" [R -3 m:h] #166  
a=8.379Å  
b=8.379Å  
c=12.212Å  
α=90.000°  
β=90.000°  
γ=120.000°
```

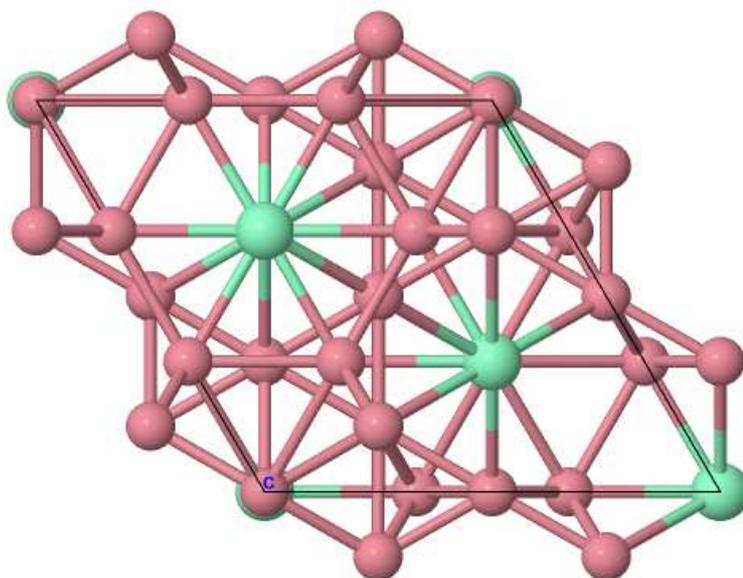


Рисунок 2 – Кристаллическая решетка фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ [76]

Микроструктура сплава $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{7.5}$ определяется его составом и условиями термообработки. Наиболее часто наблюдается микроструктура, состоящая из зерен основной фазы $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ (2:17) размером порядка 50 – 100 нм. Зерна фазы (2:17) окружены тонкими прослойками из фазы $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$ (1:5), обогащенной медью Cu, с толщиной порядка 10 нм. Зерна основной фазы и межзеренные границы пересекают плоскости из обогащенной цирконием фазы толщиной 1 – 2 нм, предполагаемого состава $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Co})_3$ [75].

На рисунке 3 показана модель структуры спеченного по металлокерамической технологии сплава $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$.

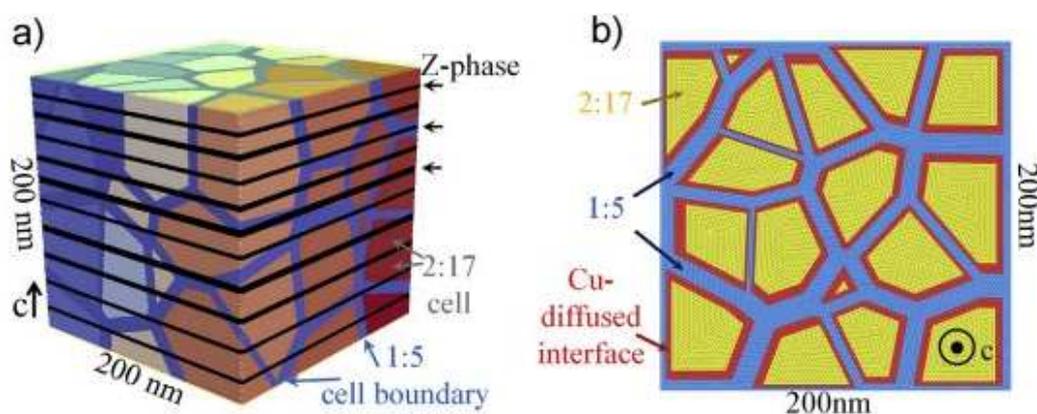


Рисунок 3 – Модель микроструктуры сплава $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ в высококоэрцитивном состоянии [32]

Кристаллическая структура плоскостей Zr-фазы остается дискуссионной ввиду ее малой толщины в пределах 2 нм. Последние исследования показывают, что формируется фаза на основе $\text{Zr}(\text{Co}, \text{Fe})_3$ (Z-фаза) [77].

Считается, что Z-фаза стабилизирует микроструктуру зерен основной фазы и, что более важно, обеспечивает диффузионные пути для Cu, Fe и Co, тем самым обеспечивая кинетику упорядочения фаз [75,78]. Ее ключевая роль состоит в обеспечении диффузионного интерфейса для выхода меди из основной фазы 2:17, чтобы сформировать межзеренную границу на основе фазы $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$, магнитные свойства которой напрямую зависят от концентрации меди, как показано в таблице 1 [32].

Таблица 1 – Магнитные свойства фаз в сплавах типа $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$

Фаза	K_1 , МДж/м ³	M_s , Тл	A , пДж/м	Источник
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	4,20	1,22	14,0	[79,80]
Диффузионный интерфейс с высоким содержанием меди на границе зерна	0,42	1,22	14,0	
Z-фаза	0,41	1,70	20,0	[79]
$\text{Sm}(\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})_5$	15,10	0,82	8,0	[81]
$\text{Sm}(\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2})_5$	12,00	0,70	7,4	
$\text{Sm}(\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,3})_5$	8,70	0,56	6,6	

Результаты многих работ показывают [32,77,82], что в процессе спекания текстурированного порошка и последующего высокотемпературного отжига по режиму SST (Solid State Treatment) начинает формироваться Z-фаза в виде тонких ламелей. Их толщина, протяженность по объему образца и фазовый состав очень чувствительны к температуре и длительности отжига. При этом, температура подбирается максимально близко к температуре спекания, на 2 – 5 °С ниже температуры границы ликвидуса, при которой структура зерен сохраняется. При данной температуре растворимость меди в основной фазе 2:17 максимальна. Растворимость Cu в фазе $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ составляет 16 ат. % при 1200 °С и снижается до 4 ат. % при 800 °С. В процессе высокотемпературного отжига по границам зёрен формируется основа для межзеренных границ на основе фазы 1:5. Далее следует процесс закалки до 800 °С, чтобы предотвратить перетектический распад и выпадение побочных фаз.

На рисунке 4 показан изотермический срез при 1200 °С для фазовой диаграммы Sm-Co-Cu. Из фазовой диаграммы следует, что в данной комбинации элементов, в зависимости от стехиометрического соотношения, присутствуют области

формирования однофазных соединений, а также области сосуществования трех равновесных фаз. Красной стрелкой выделена интересующая нас область, в которой сформировались фазы 2:17 и 1:5, а также жидкая фаза в области ликвидуса, в которой растворена медь.

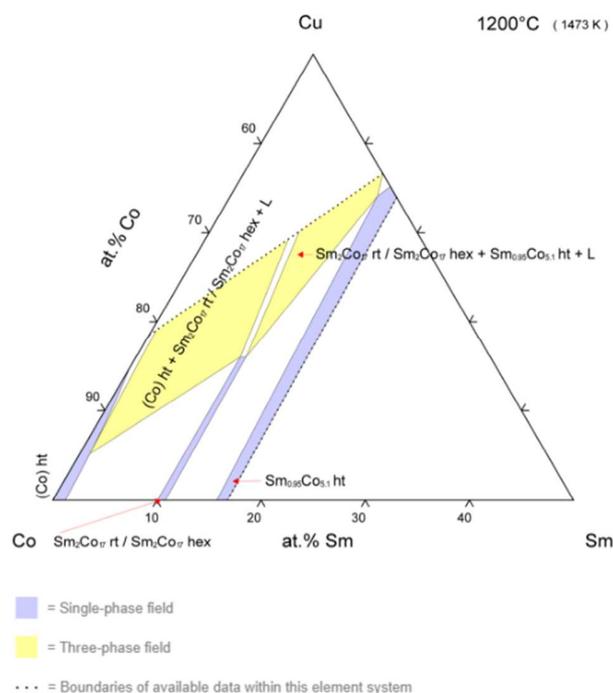


Рисунок 4 – Изотермический срез фазовой диаграммы Sm-Co-Cu при 1200 °C [76]

Следующим технологическим этапом является длительный низкотемпературный изотермический отжиг (ЛТТ) при температуре 800 – 850 °C с выдержкой 12 – 24 ч с последующим медленным охлаждением 0,5 – 0,7 °C/мин до температуры 400 °C. На рисунке 5 представлены изотермические срезы для фазовой диаграммы Sm-Co-Cu при 800 °C и 850 °C. В процессе отжига при данной температуре начинается формирование интерфейса, обогащенного медью, между фазами 2:17 и 1:5, за счет выделения избытка растворенной меди из фазы 2:17, циркониевые ламели выступают диффузионными каналами для этого процесса. Вдоль границы стыка основной фазы и фазы 1:5, формируется тонкая прослойка близкая по составу к фазе $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$, далее диффузионный путь для этого процесса лежит между зёрнами 2:17.

Таким образом, большая часть Cu должна перераспределиться по границам фазы 1:5 во время изотермического отжига и плавного охлаждения, из-за низкой растворимости Cu в фазе 2:17 при этой температуре, и количество меди, диффундирующей в зерна во время медленного охлаждения, должно быть весьма ограничено.

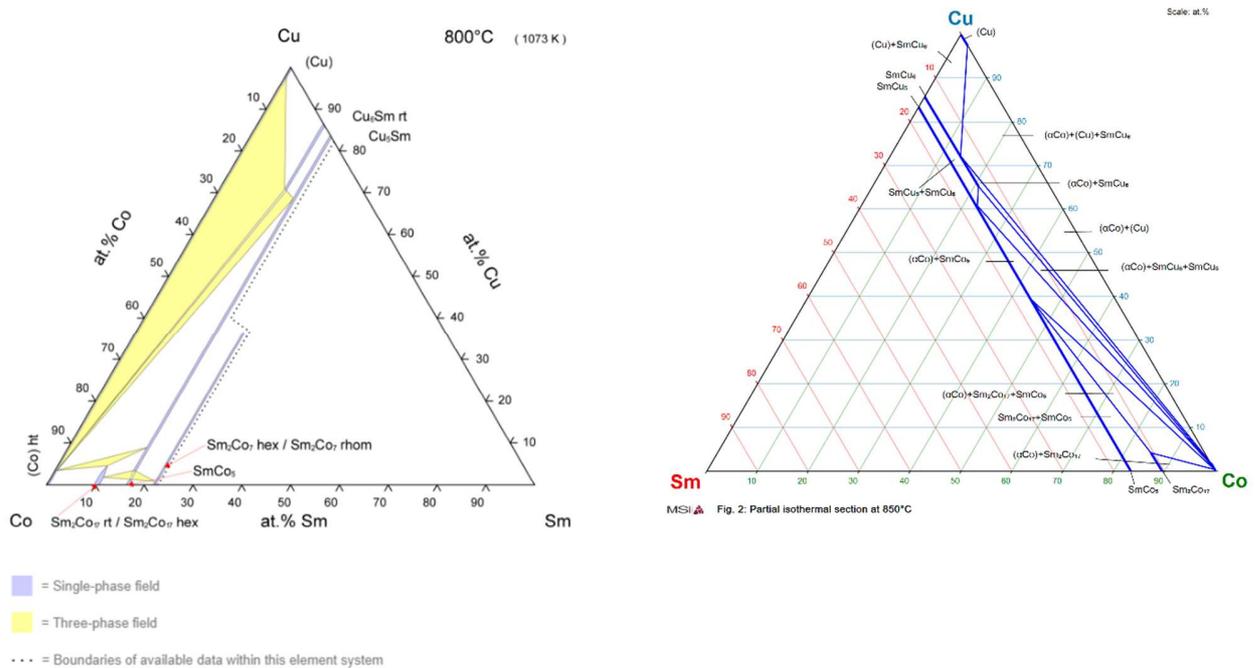


Рисунок 5 – Изотермический срез при 800 °С и 850 °С фазовой диаграммы Sm-Co-Cu [76]

В результате описанных выше технологических операций формируется мелкоячеистая разветвленная сеть зерен фазы 2:17 и межзеренных границ на основе фазы 1:5 со значительным градиентом концентрации меди, пересекаемая тонкими прослойками Z-фазы, эта структура реализуется только при условии соблюдения режима медленного охлаждения. В результате зерна основной фазы 2:17 окутаны лабиринтной структурой фазы 1:5 с интерфейсом, обогащенным медью, с возможными разрывами и неоднородностями, и в дополнение к этому, пересечениями с обогащенными Zr ламелями.

Формирование сетчато-пластинчатой микроструктуры во время длительного изотермического отжига еще не гарантирует высокой H_c . Высокая коэрцитивность

развивается только при достаточной диффузии Cu в фазу границы зерна, что приводит к изменению магнитных свойств фазы 1:5 и, таким образом, к значительному различию в энергии ДГ между фазами 2:17 и 1:5. Считается, что механизм высококоэрцитивного состояния магнитов на основе $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, связан с задержкой смещения ДГ на стыках зерен основной фазы и межзеренных границ [83]. Эффективность задержки ДГ определяется величиной градиента энергии в этой переходной области. Величина коэрцитивной силы определяется разностью энергий доменных стенок между фазами 2:17 и 1:5 в уравнении (9):

$$H_c = (K_1^{2:17} A_1^{2:17})^{1/2} - (K_1^{1:5} A_1^{1:5})^{1/2} \quad (9)$$

где K_1 – первая константа анизотропии, A_1 – обменный параметр.

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) показывают, что большие потери в коэрцитивной силе спеченных сплавов $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ сопровождаются исчезновением большого градиента содержания Cu в межзеренной границе, так как поле анизотропии H_A фазы $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$ очень чувствительно к содержанию Cu, и замена Cu на Co приводит к значительному снижению этого значения. Неоднородность содержания Cu приведет к большому градиенту поля анизотропии на границы зерна и фазы 2:17 [83]. На рисунке 6 представлена модель зависимости эффективной константы анизотропии K_1 от ширины прослойки фазы $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$ между зёрнами основной фазой 2:17.

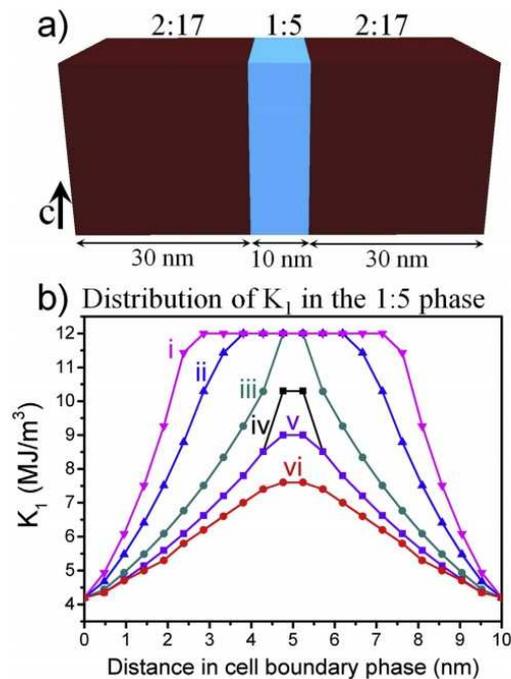


Рисунок 6 – Влияние толщины фазы $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$ на эффективную константу анизотропии K_1 в межзёрненной границе [32]

В экспериментах по исследованию мест пиннинга доменных границ в основном используется лоренцевская микроскопия на тонких ламелях. Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показывают зигзагообразные ДГ, которые следуют за границами зерен 1:5 [75]. Следует отметить, что наблюдение доменов с помощью ПЭМ имеет лишь ограниченную информативность в отношении доменных структур объемных материалов и изменения этих структур в процессе намагничивания, поскольку доменные структуры очень чувствительны к толщине образца и, следовательно, домены в образцах, подготовленных для исследования ПЭМ, могут сильно отличаться от образцов в объеме.

Существует другая точка зрения относительно механизма перемагничивания в магнитах на основе соединения $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Домены с намагниченностью, параллельной полю, начинают зарождаться в Z-фазе и расширяться в ячейки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, но их росту препятствуют границы зерен из $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$. Расчеты показывают, что постепенное уменьшение остаточной намагниченности связано с перемагничиванием Z-фазы раньше, чем у остального объема материала, что является еще одним подтверждением

того, что Z-фаза не проявляет значительную магнитокристаллическую анизотропию по сравнению с двумя другими фазами. Отмечается отклонение моментов от оси c внутри обогащенной Z-фазы, данный эффект скручивания векторов намагниченности имеет значительную проекцию магнитного момента вне плоскости вдоль оси c , и доменная стенка входит в магнитотвердую фазу в месте контакта трех фаз [84].

Малая толщина доменной границы препятствует вращению вектора намагниченности из плоскости Z-фазы, и, следовательно, требуется более сильное внешнее поле, чтобы инициировать процесс перемагничивания, который начинается на пересечении Z-фазы и зерен $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ [85]. Размагничивание начинается на пересечениях между Z-фазой и матрицей $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ в виде зарождающихся доменов, которые постепенно растут внутри зерен $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ и жестко закрепляются стенками межзеренной фазы $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$.

Предположим, что сформировалась нормальная микроячейная структура зерен 2:17, граничной фазы $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$ и обогащенный медью интерфейс между ними. В данной конфигурации, следуя данным из микроскопии, перпендикулярно к оси текстуры матрицу зерен 2:17 пересекают плоскости Z-фазы, ориентировочный состав которой – $\text{Sm}(\text{Zr}, \text{Co})_3$, в виде тонких ламелей с периодом 1 – 3 плоскости на зерно. До низкотемпературного отжига ламели формируются довольно широкими, до десятков нанометров, что соизмеримо с характерным размером зёрен 2:17 и их окружения. При медленном охлаждении в процессе ЛТТ ламели Z-фазы становятся значительно тоньше, до единиц нанометров. При этом наблюдаются области, где довольно толстые прослойки Z-фазы разбиваются на своего рода дуплеты, триплеты и более тонкие многослойные периодические структуры, при этом как они разделены между собой по составу вопрос остаётся открытым. Высока вероятность того, что при данном режиме отжига снижается концентрация кобальта в составе Z-фазы, также снижается, почти в 2 раза, содержание Fe в межзерённых границах фазы 1:5 [83].

1.8 Кристаллическая структура и магнитные свойства магнитотвердых сплавов на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

На рисунке 7 приведена элементарная ячейка высокоанизотропного интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Пространственная группа $P4_2/mnm$; элементарная ячейка состоит из 68 ионов. Ионы неодима занимают две неэквивалентные позиции, ионы железа – шесть, ион бора – одну. Кристаллическая структура впервые была определена Хербстом и др. [86] путем исследования дифракции нейтронов на поликристаллических образцах.

Методом магнитной нейтронографии [86] установлено, что при комнатной температуре магнитные моменты всех ионов железа и неодима сонаправлены и ориентированы вдоль оси c . Существует широкий ряд изоморфных соединений со структурой $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ для $\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Th}, \text{Yb}$.

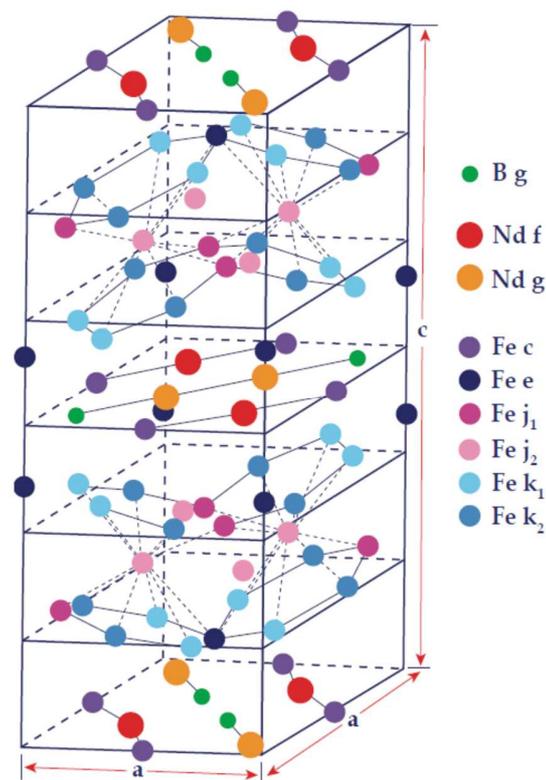


Рисунок 7 – Элементарная ячейка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (пространственная группа $P4_2/mnm$) [86]

В идеализированной модели для материала $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, принято считать, что в таких сплавах кристаллиты отделены один от другого тонким слоем, обогащенным редкоземельными металлами парамагнитной фазы. Как следствие, между зёрнами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ отсутствует прямое обменное взаимодействие, и они перемагничиваются независимо друг от друга. Коэрцитивная сила магнитов из таких сплавов довольно высока, вследствие магнитной изоляции и отсутствия взаимодействия между зёрнами.

На рисунке 8 представлена типичная микроструктура для спеченного материала на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в высококоэрцитивном состоянии. Из рисунка следует, что помимо основной фазы присутствуют фазовые выделения, обогащенные неодимом, в том числе металлический неодим, его оксидов NdO_x , Nd_2O_3 и фазы NdFe_4B_4 .

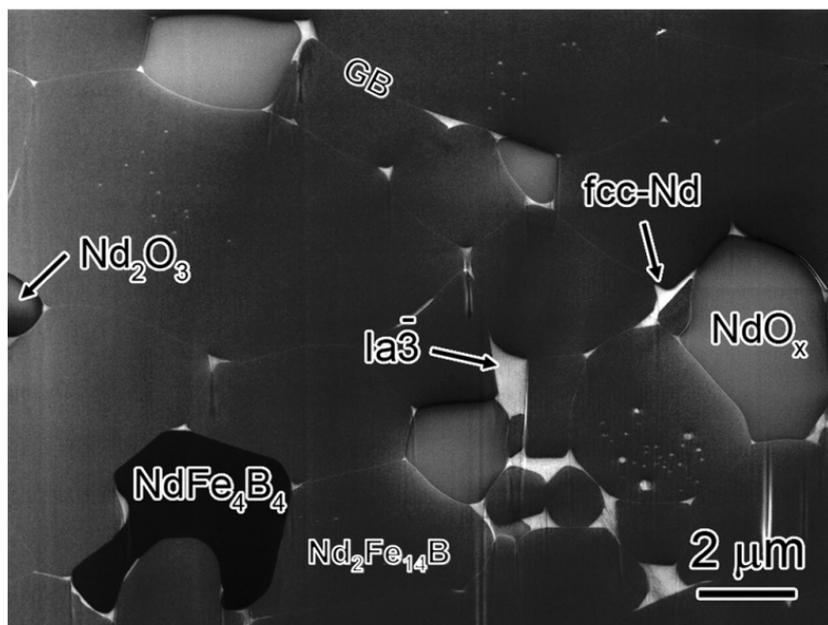


Рисунок 8 – Микроструктура спеченного материала Nd-Fe-B [87]

Установлено, что в случае спеченных ПМ зарождение доменов с обратной намагниченностью не происходит в большинстве зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Этот вывод согласуется с наблюдениями К. Хираги и др. [88,89] и Ж. Фидлера и др. [90], которые обнаружили, что в основной своей массе зерна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеют очень высокую степень совершенства с почти полным отсутствием дефектов кристаллической решетки. Отклонения от стехиометрического состава в сплавах Nd-Fe-B приводят к

выделению различных фаз и снижению локальной анизотропии [60,91]. Оба условия чаще всего возникают на поверхности зерен или межзеренных границах [92].

В широких кругах магнитологов признано, что эффект наличия локальных напряжений или дефектов вблизи границы зерна вызывает снижение констант анизотропии в Nd-Fe-B [93–95]. В спеченных микрокристаллических сплавах Nd-Fe-B могут существовать следующие области с низкой магнитокристаллической анизотропией:

- 1) нарушенные поверхностные области объемных зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [80];
- 2) зерна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на поверхности образца [96];
- 3) области между зернами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которые, как предполагается, состоят из ГЦК обогащенной Nd-фазы и оксидов неодима [97–99].

Прямые наблюдения процессов перемагничивания спеченных магнитотвердых сплавов Nd-Fe-B впервые были выполнены в работе [100]. В этой работе использовалась специализированная техника шлифования поверхности для минимизации внесения дефектов. В термически размагниченном состоянии практически все зерна сплава многодоменны. Магнитные домены в соседних зернах взаимодействуют друг с другом. В процессе намагничивания объем доменов с намагниченностью, направленной против поля, уменьшается и в конце остаются игловидные домены вблизи границы зерна. Эти домены исчезают в полях, равных или превышающих коэрцитивную силу. При размагничивании домены переходят из однодоменного состояния в многодоменное. Зародыши доменов с обратной намагниченностью появляются вблизи дефектов таких как оксид неодима или соединение NdFe_4B_4 . В этой работе впервые показано, что сильное магнитостатическое взаимодействие в спеченных сплавах на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ между соседними зернами приводит к формированию так называемых каналов перемагничивания. Не наблюдалось смещение доменных границ за пределы зерна. Полученные в этой работе результаты не могут быть применены ко всему объему образца, поскольку шлифовка и полировка поверхности приводят к

возникновению дефектов и уменьшению поля формирования зародыша перемагничивания.

Наблюдения за доменной структурой в спеченных магнитах Nd-Fe-B под действием размагничивающих полей показали, что зарождение доменов, в основном, происходит в таких зернах, которые примыкают к неферромагнитным фазовым выделениям NdFe_4B_4 или порам [80,101]. Результаты микромагнитного моделирования предсказывают, что образование неферромагнитной межзеренной фазы, способной разрывать обменную связь между зернами, приведет к существенному увеличению коэрцитивной силы спеченных магнитов [102,103].

По результатам Керр-микроскопии установлено, когда доменная граница проникает в зерно, происходит одновременное перемагничивание нескольких зерен вдоль направления оси текстуры и начинается распространение этого процесса на соседние зерна [34,104]. При таком сценарии перемагничивания коэрцитивная сила определяется из уравнения (10) [80]:

$$H_c = \frac{2K_1}{M_s} \frac{\delta_B}{\pi r_0} - N_{\text{eff}} M_s \quad (10)$$

где δ_B – ширина доменной стенки; r_0 соответствует полуширине неоднородной межзеренной границы.

Как следствие из уравнения (10) более высокие коэрцитивные поля возможны благодаря:

- 1) увеличению константы магнитокристаллической анизотропии K_1 ;
- 2) уменьшению ширин размера r_0 магнитомягкой области, в которой возникает зародыш;
- 3) уменьшения эффективного размагничивающего поля $N_{\text{eff}} M_s$.

Анализ петель гистерезиса при различных полях и исследование доменных структур спеченных материалов Nd-Fe-B показывают, что поверхностные зерна магнитов имеют более низкую H_c , чем расположенные в объеме зерна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [104]. Однако эти поверхностные зерна не влияют на коэрцитивную силу объемных зерен,

что объясняется сильной «обменной развязкой» соседних зерен. Эти результаты указывают на то, что поле зародышеобразования в межзеренных границах и магнитное взаимодействие между зернами являются важными контролирующими факторами коэрцитивной силы спеченных постоянных магнитов Nd-Fe-B [104,105].

Установлено, когда кривая намагничивания из термически размагниченного состояния показывает большую начальную восприимчивость, намагниченность легко выходит к насыщению после приложения небольшого внешнего магнитного поля. Данный механизм намагничивания указывает на отсутствие эффективных мест закрепления доменной стенки внутри зерен, что указывает на основной механизм зародышеобразования [20,106].

Начиная с ранних работ К. Дурста и Х. Кронмюллера от 1987г. [80] по изучению процессов перемагничивания в материале типа Nd-Fe-B показано, что механизм перемагничивания может варьироваться между задержкой формирования зародыша и пиннингом, и для магнитов пока нет единого мнения о главенстве роли того или иного механизма. Интерпретацией измеренных значений коэрцитивной силы в магнитах $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ в рамках пиннинга или нуклеации занимались в следующих ранних работах [107–109]. Из наблюдений за доменами К. Дурст [80] показал, что области на/в границах зерен ответственны за пиннинг доменных стенок.

В работе Х. Кронмюллера [20] продолжает обсуждаться модель формирования высокой коэрцитивной силы в магнитах Nd-Fe-B на основе механизмов пиннинга и нуклеации. В обоих подходах предполагается, что именно магнитные свойства границ между зернами основной фазы $Nd_2Fe_{14}B$ ответственны за фактическое значение H_c . Показано, что теория нуклеации приводит к гораздо более последовательной интерпретации всех соответствующих магнитных свойств, чем теория пиннинга, если ввести параметры для учета большого числа микромагнитных особенностей, таких как разориентация ОЛН соседних зерен, возникновение локальных полей рассеяния, уменьшение анизотропии в границах зерен и др.

Вследствие того, что поверхностные зерна больше подвержены механическим воздействиям и воздействию кислорода, поверхностные зерна становятся многодоменными в состоянии остаточной намагниченности, а их перемагничивание происходит при гораздо более низком магнитном поле, чем поле зародышеобразования, что часто наблюдается методами магнитооптической микроскопии на эффекте Керра. Это подтверждают и измерения методом XMCD в работе Д. Биллингтона и др. [110], которые также показали многодоменные зерна с малой коэрцитивной силой на полированной поверхности. Перемагниченные зерна на полированной поверхности создают поля рассеяния для соседних зерен.

В продолжение идей Х. Кронмюллера, Д. Биллингтона и др. Р. Рамешем и др. [37] была разработана модель «статистика слабого звена» с использованием пуассоновского распределения дефектов на поверхности (т.е. поверхности, где наиболее вероятно возникновения зародышей премагничивания). Модель использовалась для расчета петель гистерезиса для спеченных поликристаллических магнитов типа Nd-Fe-B с механизмом зародышеобразования. Показано, что собственная коэрцитивная сила, измеренная для объемного магнита, должна изменяться обратно пропорционально логарифму площади поверхности зерна. Приближение типа среднего поля использовалось для включения эффекта размагничивающего поля и для расчета общего поля зародышеобразования на основе внутренней коэрцитивной силы. Теоретически рассчитанные петли гистерезиса прекрасно согласовались с общей формой экспериментальных петель гистерезиса для аналогичных магнитов по типу нуклеации. Модель также предсказывает, что для неоднородного распределения размера зерна, такого как бимодальное распределение размера зерна, перегибы будут наблюдаться во втором квадранте петли гистерезиса.

Анализ современных представлений о механизме перемагничивания в данном классе магнитотвердых материалов указывает на то, что причиной высококоэрцитивного состояния магнитов типа Nd-Fe-B является задержка формирования зародыша перемагничивания при низких температурах и пиннинг при

высоких температурах [111]. Критическая температура для изменения механизма высококоэрцитивного состояния сильно зависит от микроструктуры границ зерен, макроскопической зеренной и фазовой структуры и энергии анизотропии кристалла. Коэрцитивная сила как спеченных магнитов, так и быстрозакаленных сплавов Nd-Fe-V может быть хорошо описана процессами зарождения доменов перемагничивания в магнитомягких областях, прилегающих к немагнитным зернам или порам шириной около 5 нм. Показано, что низкая температурная стабильность коэрцитивной силы в спеченных микрокристаллических сплавах Nd-Fe-V выше комнатной температуры в основном обусловлена высокими локальными размагничивающими полями, которые являются прямым следствием гетерогенной микро- и фазовой структуры [112].

Микромагнитное моделирование редкоземельных магнитотвердых материалов с сильной межзеренной обменной связью показало, что увеличение коэрцитивной силы за счет уменьшения размера зерна связано с более низкой эффективной константой размагничивания N_{eff} . Это означает, что эффективное поле размагничивания $N_{\text{eff}}M_s$ уменьшается по мере уменьшения размера зерна, что приводит к большей коэрцитивной силе для меньшего размера зерна [112].

В наноструктурированных сплавах стехиометрического состава Nd₂Fe₁₄V зерна основной фазы находятся в непосредственном контакте друг с другом, поэтому их магнитные свойства определяются межкристаллитным обменным взаимодействием. Это так называемые однофазные обменносвязанные нанокристаллические магнитотвердые материалы. Если размеры кристаллитов Nd₂Fe₁₄V меньше 50 нм, то благодаря обменному взаимодействию между ними, нанокристаллические магнитотвердые материалы этой группы могут обнаруживать остаточную намагниченность по величине превосходящую Стонер-Вольфартовский предел. По мере уменьшения средних размеров зерен Nd₂Fe₁₄V ниже определенного предела, остаточная намагниченность M_r материала продолжает увеличиваться, однако вследствие возрастания объемной доли обменносвязанных областей происходит снижение коэрцитивной силы H_c , что негативно сказывается на максимальном

энергетическом произведении. Последнее подтверждается результатами микромагнитного моделирования, а также численными расчетами [113].

Наличие обменного взаимодействия между зёрнами приводит к возникновению некоторых характерных особенностей такого рода магнетиков. К общепризнанным особенностям можно отнести: снижение коэрцитивной силы по сравнению со сплавом без межзёрненного взаимодействия обменной природы, эффект обменного усиления остаточной намагниченности, отсутствие перегиба на предельной петле гистерезиса композиционных сплавов [72,114]. В двухфазных нанокристаллических сплавах малый средний размер зёрен повышает остаточную намагниченность и коэрцитивную силу. В сплавах со средним размером зёрна примерно равном удвоенной толщине доменной стенки в магнитотвёрдой фазе, объёмная доля магнитомягкой фазы может быть доведена до 50 % без значительного снижения коэрцитивной силы [71].

Для наноструктурированных сплавов стехиометрического состава $Nd_2Fe_{14}B$ зависимость гистерезисных свойств от структуры зёрен обычно рассматривается в рамках следующих моделей: в случае существенного обменного взаимодействия между зёрнами модели Кнеллера-Хавига [71], в случае хорошей магнитной изоляции зёрен модели Стонера-Вольфарта [47].

Несмотря на долгое исследование современных магнитотвёрдых материалов на основе соединений $Nd_2Fe_{14}B$ и $Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_z$, до сих пор остаются спорные вопросы по процессам перемагничивания в них. Концептуальная проблема тут заключается в том, что современный тренд, касающийся подходов к исследованию процессов перемагничивания, строится в основном на микромагнитном моделировании, анализе микроструктуры зёрен, межзёрненных границ и доменных структур, соответствующих данной микроструктуре сплавов. Последнее место в приоритете, как правило, отводится трактовке измерений магнитных свойств.

Реальные образцы постоянных магнитов представляют собой сложные гетерогенные структуры, зачастую наноразмерных масштабов. На примере магнитов $Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_z$, в которых каждое зёрно пересекает Z-фаза, толщиной порядка

1 – 2 нанометра. На сегодняшний день заглянуть в такую структуру даже с помощью ПЭМ микроскопии является практически невозможно, хотя данная фаза является ключевой в спорах о процессах перемагничивания в данном классе ПМ. Другая проблема заключается в том, что процессы перемагничивания – динамические, и в полной мере отразить их на изображениях невозможно. При этом не стоит забывать об особенности подготовки поверхности образцов к микроскопии, в данных условиях влияние поверхностных зерен в процессах перемагничивания может оказаться ключевым и полученные представления окажутся нерепрезентативными для объемных магнитов.

Вычислительных мощностей современных кластеров хватает лишь на моделирование наноразмерных областей подобных систем, что охватывает область лишь несколько зерен в структуре магнита.

В этом отношении использование интегральных методов, как магнитные измерения, позволяет более полно получить информацию о процессах изменения магнитного состояния. Развитие данного подхода для дальнейшего развития моделей перемагничивания видится наиболее перспективным в точки зрения полноты представлений о столь деликатных процессах. Это ни в коем случае не умаляет результаты, реализованные с помощью микромагнитного моделирования и наблюдения магнитных структур.

Данная работа направлена на расширение возможностей методик магнитных измерений для формирования представлений о механизмах формирования высококоэрцитивного состояния в редкоземельных магнитотвердых материалах типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ с нано- и микрокристаллическом структурой.

2 Методика экспериментов

2.1 Исследуемые образцы

В данной работе исследованы образцы спеченных магнитотвердых сплавов на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ марок N35, N48 и N48SH, магнитные свойства которых приведены в таблице 2, и $\text{Sm}(\text{Co}_{0,796-x}\text{Fe}_{0,177}\text{Cu}_x\text{Zr}_{0,027})_{6,63}$, где $x = 0,078$ (образец А) и $x = 0,117$ (образец Б). Образцы спеченных магнитотвердых сплавов получены на предприятии ООО «ПОЗ-Прогресс» в г. Верхняя Пышма.

Нанокристаллические сплавы Nd-Fe-B марки MQA-38-14, полученные методом HDDR (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination), фирмы Magnequench Ltd.

Таблица 2 – Магнитные свойства магнитотвердых сплавов типа Nd-Fe-B

Марка материала	B_r^{\min} , кГс	B_r^{\max} , кГс	H_c^{\min} , кЭ	H_c^{\max} , кЭ	BH_{\max}^{\min} , МГс·Э	BH_{\max}^{\max} , МГс·Э
N35	11,7	12,5	10	12	33	38
N48	13,7	14,3	9	11	45	49
N48SH	13,6	14,2	17	19	45	50

2.1.1 Получение сплавов

Для получения исследуемых сплавов используются химические элементы чистотой 99,70 – 99,95 %. Для технологических процессов применяется инертный газ: аргон жидкий высший сорт ГОСТ 10157-2016 (99,993 %) и газификатор РЦВ-0,5/1,6.

Выплавку сплавов проводят в вакуумной плавильно-заливочной установке УППФ-3М в защитной атмосфере аргона. Камеру печи герметизируют и вакуумируют до остаточного давления не выше 1×10^{-2} мм рт.ст. Давление в камере печи контролируют вакуумманометром ОБ1-150. Контроль вакуума ведут по прибору ВТ-2 с датчиком ПМТ-4.

Выплавку сплава проводят в две стадии. На первой стадии шихту прогревают при постоянной откачке газов и выдерживают при этой в течение часа. По окончании выдержки в камеру печи запускают инертный газ до давления 0,1 – 0,2 кгс/см².

Вторую стадию нагрева проводят до полного расплавления шихты и образования сплава. Протекание процесса плавления контролируют визуально через смотровое окно камеры печи. Расплав выдерживают в течение 7 ± 1 минут, затем с помощью поворотного механизма индуктора печи расплав сливают в изложницу. Получившийся слиток охлаждают в изложнице в течение двух часов.

2.1.2 Получение пресс-порошков

Слитки сплавов типа Nd-Fe-B подвергаются водородному диспергированию для измельчения до фракции 0 – 400 мкм, что позволяет исключить для данного типа материалов операции дробления и грубого измельчения.

Предварительное измельчение слитков $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{6,5-8,5}$ проводится в щековой дробилке ДЩ-100х60 до размеров фракции 0,5 – 1,5 см. Затем кусочки сплавов помещаются в установку дробильную дисковую УДД 2, где измельчаются до фракции 300 – 400 мкм в защитной атмосфере аргона.

Следующим этапом порошок доводится до фракции 25 – 45 мкм в шаровой мельнице М-10М, в качестве среды для помола применяется ацетон. Далее порошок проходит вакуумную сушку при температуре 60 °С в течении 8 часов.

2.1.3 Прессование заготовок для спекания

Готовый порошок сплавов компактируется в заготовки для спекания и термообработок методом изостатического прессования под давлением от 4 до 10 т/см² в текстурующем поле от 0,7 до 1,6 Тл.

2.1.4 Термообработки

а) термообработки для сплавов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($x = 0,05 - 0,20$):

Спекание проводят на установках СГВ 2.4.2-15/43 и СНВЭ 2.4.2-/16И1. Регулирование температуры производится автоматически ПИД-регулятором ОВЕН ТРМ-251. Температура контролируется с помощью термопар типа ПП, ВР или ХА. Регистрация температуры автоматически ведется на ПК.

Спекание пресс-заготовок сплавов типа Nd-Fe-B ведут по следующему режиму:

- 1) вакуумирование камеры спекания до достижения вакуума не выше 1×10^{-3} мм рт.ст.;
- 2) разогрев до температуры спекания 1150 ± 100 °С со скоростью 30 ± 5 °С/мин;
- 3) выдержка при температуре спекания в течение 50 ± 20 мин в вакууме не более 1×10^{-3} мм рт.ст. и в течение 50 ± 20 мин в атмосфере аргона при давлении $0,5 \pm 0,6$ кг/см²;
- 4) проводится закалка потоком аргона;

Гомогенизирующий отжиг спеченных заготовок из сплавов Nd-Fe-B проводят по следующему режиму:

- 1) камеру печи герметизируют до остаточного давления не более 1×10^{-3} мм.рт.ст.;
- 2) производят напуск аргона в реторту печи до давления $0,8 \pm 0,1$ кгс/см²;
- 3) температуру в печи доводят до 600 ± 50 °С и выдерживают при этой температуре в течение 60 ± 30 мин;
- 4) по окончании выдержки производят резкое охлаждение образцов.

Термообработки для сплавов Sm(Co, Fe, Zr, Cu)_{6,5-8,5}:

Спекание проводится в горизонтальных вакуумных печах NVFG(GL)–ГОРТ(S6). Регулирование температуры осуществляется автоматически с использованием ПИД-регуляторов с помощью термопар типа ПП.

Процесс термообработок можно разделить на следующие этапы:

- 1) дегазация при комнатной температуре до достижения вакуума не менее 1×10^{-3} мм рт. ст.;

- 2) нагрев заготовок в вакууме со скоростью $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры спекания $T = 1120 - 1280\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 3) выдержка в вакууме не менее 1×10^{-3} мм рт. ст., при температуре спекания в течение $5 - 30$ мин;
- 4) напуск инертного газа в камеру спекания до давления $0,7 \pm 0,1\text{ кг}/\text{см}^2$;
- 5) выдержка в среде инертного газа при $T = 1120 - 1280\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 ± 1 мин;
- 6) снижение в течение $5 - 10$ мин до температуры $T = 1070^{\circ} - 1230\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 7) выдержка в среде инертного газа $T = 1120^{\circ} - 1280\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов – высокотемпературный отжиг (SST);
- 8) резкое охлаждение путем обдува аргоном до комнатной температуры.

Далее следует этап низкотемпературного отжига (ЛТТ), который проводят по следующему режиму:

- 1) вакуумирование заготовок без нагрева до остаточного давления не менее 1×10^{-3} мм рт. ст.;
- 2) заготовки нагревают в вакууме до температуры $800 \pm 50^{\circ}\text{C}$ со скоростью $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и выдерживают при этой температуре в течение 1 часа;
- 3) камеру печи заполняют инертным газом до давления $0,8 \pm 0,1\text{ кг}/\text{см}^2$ и заготовки выдерживают при этой температуре в течение 1 – 24 часов;
- 4) по окончании выдержки происходит равномерное снижение температуры со скоростью $0,8 - 2,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до $T = 400^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующим отжигом при этой температуре в течение 6 – 10 часов и резким охлаждением до комнатной температуры обдувом аргоном.

2.1.5 Механическая обработка

После спекания и термообработок исследуемые образцы для очистки поверхности от загрязнений подвергают галтовке на виброгалтовочном станке СВТ-16, либо на станке Корвет-55. Затем осуществляется резка заготовок на

электроэрозионных станках до необходимой формы. Финальную обработку поверхностей проводят алмазным инструментом на плоскошлифовальных станках.

2.1.6 Получение нанокристаллических порошков марки MQA

Основой для получения нанокристаллических порошков марки MQA является анизотропный высококоэрцитивный сплав Nd-Fe-B полученный методами strip-cast и прошедших обработку водородом гидрирование-дегидрирование-десорбция-рекомбинация (HDDR).

Применение данной технологии позволяет уменьшить размер зерен материала Nd-Fe-B от 0,1 – 0,3 мм в исходном сплаве до 50 нм после HDDR процесса. На рынке доступны подобные материалы разных категорий, в том числе MQA™: MQA-P, MQA-G, MQA-38-14 и др., подробные магнитные характеристики приведены в таблице 3 [115].

Таблица 3 – Магнитные свойства нанокристаллических сплавов марок MQA

	MQA-36-19	MQA-37-18	MQA-38-17	MQA-39-15	MQA-38-14
B_r , Тл	1,235	1,269	1,299	1,317	1,283
B_r , кГс	12,4	12,7	13,0	13,2	12,8
$(BH)_{max}$, кДж/м ³	275	289	298	306	286
$(BH)_{max}$, МГс·Э	34,5	36,3	37,5	38,4	36,0
H_{cJ} , кА/м	1576	1491	1448	1265	1084
H_{cJ} , кЭ	19,8	18,7	18,2	15,9	13,6
H_{cB} , кА/м	844	857	863	851	801
H_{cB} , кЭ	10,6	10,8	10,9	10,7	10,1

2.2 Рентгеноструктурный анализ

Кристаллическая структура и фазовый состав образцов магнитотвердых материалов исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с геометрией съемки

по Бреггу-Брентано, излучение $\text{Cu-K}\alpha$. Размеры частиц определены по формуле Шеррера [116]. Съемка рентгенограмм и их обработка выполнены к.ф.-м.н. Н.В. Селезневой.

2.3 Микроскопия

Для исследования микроструктуры материалов типа $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ образцы фиксировались при помощи горячей запрессовки с использованием специальных прессов, внутрь которых (в запрессовочный цилиндр) помещался образец, вместе со специальной смолой. Такая технология является наиболее быстрым и простым способом подготовить образцы, а также она позволяет удерживать поверхностный слой или край образца параллельным.

Шлифование и полировка образцов осуществлялось при помощи установки марки Struers. Шлифование образца проводилось в три ступени с постепенным уменьшением зернистости материала шлифовальной влагостойкой абразивной бумаги. При процессе шлифовки использовалась проточная вода в качестве смазки и с целью обеспечения охлаждения. На завершающей стадии проводилась полировка образца с использованием алмазных суспензий 9 мкм, 3 мкм и 1 мкм по 10 минут на каждой стадии. Для окончательного этапа полировки, предназначенного для устранения деформаций и размытия поверхности образца, использовалась оксидная полировальная суспензия (Oxide Polishing Suspension – OP-S NonDry) с размером частиц ~ 0,25 мкм. Исследования микроструктуры проводились посредством сканирующего электронного микроскопа Zeiss model Supra 40 в моде BSD. Исследования выполнены в университете Бремена (Германия) Н.М. Носовой.

Образцы материалов типа Nd-Fe-B и MQA запрессовывались в электропроводящую смолу и шлифовались механически с постепенным уменьшением размера зерна суспензии на установке Struers TegraPol 15. Финальная полировка проведена на суспензии коллоидного раствора оксида кремния для удаления наклепанного слоя. Исследования проводились с использованием сканирующего

электронного микроскопа Tescan Mira3 LMU с автоэмиссионным катодом, оборудованного кольцевым детектором обратно рассеянных электронов (BSE) сцинтилляторного типа. Исследования выполнены в Институте реакторных материалов В.Ю. Ярковым и к.ф.-м.н. В.И. Пастуховым.

2.4 Измерения кривых намагничивания

Для магнитных измерений образцы спеченных сплавов вырезались или выкалывались из средней части заготовки. Образцы представляли собой цилиндры или прямоугольные параллелепипеды с высотой 1 мм и диаметром 5 мм. Измерение кривых намагничивания образцов спеченных материалов проводилось из терморазмагниченного состояния. Терморазмагниченное состояние образцов обеспечивалось использованием нового кусочка образца из заготовки для каждого этапа измерения. Размагничивающий фактор N составлял около 0,1 (при $N_{\text{макс}} = 1$). Магнитные измерения выполнялись в магнитном поле напряженностью до до 90 кЭ при температурах 300 К и 2 К с применением измерительных установок PPMS DynaCool T9 EC с опцией вибрационного магнитометра и MPMS-XL-7 (Quantum Design, США).

2.5 Измерения угловых зависимостей коэрцитивной силы

Измерения угловых зависимостей коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ и релаксационной коэрцитивной силы $H_r(\theta)$ проводились на вибрационном магнитометре КВАНС – 1 с системой углового позиционирования образца относительно оси измерительных катушек и посредством магнитоизмерительной установки MPMS XL-7. Образцы спеченных магнитотвердых материалов предварительно намагничивались вдоль оси текстуры в магнитном поле напряженностью не менее 70 кЭ, после намагничивания образцы поворачивались на угол θ относительно направления поля и оси текстуры. После чего измерялись кривые размагничивания путем измерения удельной намагниченности $\sigma(H)$ в размагничивающем поле напряженностью H и остаточной

намагниченности $\sigma_r(H)$ после его выключения. Из набора кривых $\sigma(H)$ и $\sigma_r(H)$ определялись зависимости коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ и релаксационной коэрцитивной силы $H_r(\theta)$ при различных ориентациях оси текстуры относительно внешнего магнитного поля. Перед каждой ориентацией образца повторялась процедура намагничивания.

2.6 Анализ угловых зависимостей коэрцитивной силы

Результаты измерений угловой зависимости коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ часто анализируются для выяснения механизма перемагничивания. Теоретически предсказанная форма кривой $H_c(\theta)$ зависит от механизма перемагничивания (задержки зародышеобразования или задержки смещения доменных стенок), а также от дополнительных факторов, таких как распределение ориентации ОЛН кристаллитов вдоль оси текстуры и распределение зерен по величине H_c [67]. Наблюдаемое изменение коэрцитивной силы от угла приложения размагничивающего поля $H_c(\theta)$ к ОЛН хорошо согласуется с моделью, основанной на фазовой теории Л. Нееля [23], которая предсказывает максимум на кривой $H_c(\theta)$ с последующим уменьшением до нуля при $\theta = \pi/2$. В данном подходе обычно рассматриваются механизмы, которые связаны с качественно различным поведением угловой зависимости коэрцитивной силы $H_c(\theta)$. Зародышеобразование, в большинстве случаев, идентифицируется в паре с механизмом когерентного вращения и, соответственно, проявляется, как предсказывает модель Стонера-Вольфарта [47]. Пиннинг порождает поведение $H_c(\theta)$ согласно модели Кондорского [21,66]. Идея Д. Живора разграничивать данные механизмы состоит в следующем: в магнитах, где коэрцитивная сила намного меньше, чем поле анизотропии, перемагничивание в каждом зерне определяется законом Кондорского $1/\cos(\theta)$, то есть эффективна только проекция поля вдоль направления намагниченности. В магнитах, в которых коэрцитивной силой нельзя пренебречь, по сравнению с полем анизотропии,

когерентное обратимое вращение моментов происходит до перемагничивания и изменяет закон Кондорского в сторону приближения Стонера-Вольфарта [63].

2.7 Измерения магнитной восприимчивости

Магнитная восприимчивость в АС – моде измерялась в переменном магнитном поле частотой 7 Гц напряженностью $H = 3,7$ Э. Такая частота выбрана для того, чтобы квадратурное значение магнитной восприимчивости было хотя бы на порядок (экспериментально – в 50 раз) меньше синфазного. Восприимчивость измерялась во внешнем постоянном магнитном поле $\chi(H)$ и после его выключения $\chi(H = 0)$.

2.8 Анализ магнитной восприимчивости

Магнитную восприимчивость в классическом понимании можно рассматривать с точки зрения коэффициента пропорциональности между приложенным полем и результирующей намагниченностью образца. Магнитная восприимчивость, как и коэрцитивная сила, относится к структурно-чувствительным характеристикам материалов, и ее измерение может быть использовано для анализа, как процессов намагничивания и перемагничивания, так и разного рода взаимодействий, имеющих магнитную природу (обменного взаимодействия между зернами, магнитостатического и др.) в исследуемых образцах. При этом принимается, что в процессах перемагничивания восприимчивость, инициируемая механизмом движения доменных границ значительно больше, чем от вращения векторов намагниченности ($\chi_{\text{смещения}} \gg \chi_{\text{вращения}}$) [72].

Для отдельно взятой частицы, в которой процессы намагничивания и перемагничивания обусловлены исключительно вращением вектора намагниченности, величина магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях ($H \ll K_{\text{эфф}}/M_s$) определяется соотношением (11) [117]:

$$\chi = \frac{M_s^2 \sin^2 \theta}{2K_{\text{эфф}}} \quad (11)$$

где θ – угол между вектором напряженности магнитного поля и ближайшим к нему направлением ОЛН, $K_{\text{эфф}}$ – эффективная константа анизотропии.

В случае, когда перемагничивание магнитотвердых материалов происходит через образование зародыша обратной магнитной фазы и движения доменной стенки внутри зерна при этом магнитная восприимчивость, обусловленная движением доменной стенки, на 1 – 2 порядка превышает таковую, обусловленную вращением магнитного момента [25].

2.9 Расчеты

Расчеты распределений магнитной индукции и магнитного поля выполнены методом конечных элементов в программном пакете Comsol Multiphysics. Выбрано двумерное пространство, модуль Magnetic Fields, No Currents, стационарная задача. Зерна представляют собой квадраты с размером стороны 10 мкм. Углы зерен имеют закругления с радиусом 0,5 мкм. Между границами зерен имеется пустое пространство шириной 20 нм. Размер конечных элементов варьируется от 4 нм вблизи границы зерна до 200 нм в центре.

2.10 Построение кривых $\delta M(H)$ по методике Келли

Для построения кривых $\delta M(H)$ по методике Келли для терморазмагниченного образца магнитотвердого материала измерялись частные кривые намагничивания и размагничивания $\sigma(H)$. Для дальнейшей обработки используются кривые остаточной намагниченности от поля при намагничивании $\sigma_r(H)$ и при размагничивании $\sigma_d(H)$. После чего эти массивы данных нормируются на значение $\sigma_r(H)$ при максимальном намагничивающем поле H_{max} , и происходит преобразование $\sigma_r(H) \rightarrow M_r(H)$, а $\sigma_d(H) \rightarrow M_d(H)$. Далее применяется оригинальная формула Келли (12) [118]:

$$\delta M(H) = M_r(H) + 2M_d(H) - 1 \quad (12)$$

2.11 Построение графиков $\Delta\sigma(H)$

В диссертации предложен метод оценки механизма перемагничивания в спеченных и микродисперсных магнитотвердых материалах на основе измерений из терморазмагниченного состояния удельной намагниченности $\sigma(H)$ в поле и остаточной намагниченности после его выключения $\sigma_r(H)$. Полученные данные представляются в виде графика $\sigma(H) - \sigma_r(H)$. На представленной зависимости $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ наблюдаются аномалии типа «рост» или «спад». Установлено, что аномалия типа «спад» косвенно соответствует механизму задержки формирования и роста зародыша, а типа «рост» – пиннинга. Отмечена чувствительность данного метода к качеству текстуры образцов, для изотропных образцов материалов эти эффекты проявляются слабо. Данный подход опробован на образцах спеченных магнитотвердых материалах $\text{Sm}(\text{Co}_{0,796-x}\text{Fe}_{0,177}\text{Cu}_x\text{Zr}_{0,027})_{6,63}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, и нанокристаллического порошка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ марки MQA. Данный метод хорошо согласуется с результатами измерений магнитной восприимчивости.

3 Процессы перемагничивания в спеченных магнитотвердых материалах на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

На протяжении многих лет считалось, что высококоэрцитивное состояние в микрокристаллическом высококоэрцитивном материале на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ главным образом обусловлено механизмом задержки образования зародыша перемагничивания [20]. В традиционном понимании механизма коэрцитивности за счет задержки формирования зародышей перемагничивания принималось, что процесс перемагничивания инициируется обратным размагничивающим полем за счет возникновения области с противоположно направленным вектором намагниченности относительно основного объема образца. При критической величине размагничивающего поля происходит прораствание данного домена по всему объему образца.

Было сформировано представление, что зерна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, в структуре спеченных материалов, окружены фазой богатой неодимом, которую рассматривают, как парамагнитную фазу, и что все зерна находятся в магнитной изоляции от соседей. Приводя в пример начальные кривые намагничивания из терморазмагниченного состояния, считается, что в зерне $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ нет мест пиннинга [111,119].

Следующим этапом развития представлений о механизмах перемагничивания на основании возможности полной магнитной изоляции зерен была предложена следующая трактовка процесса перемагничивания: обратный магнитный домен возникает за счет когерентного вращения при участии тепловых флуктуаций в области уменьшенной анизотропии вблизи дефекта или границы зерна [64,120], затем обращенный домен распространяется на все зерно. Но недавнее исследование границ зерен с помощью атомной зондовой микроскопии показало, что границы зерен содержат больше Fe, чем считали ранее, и по своему составу относятся к ферромагнитной фазе, близкой по составу к NdFe_4B_4 [105].

При детальном рассмотрении микроструктуры с помощью просвечивающей электронной микроскопии совместно с микромагнитным моделированием удалось косвенно установить, что доминирующим механизмом является не задержка возникновения зародыша перемагничивания, а задержка смещения доменных стенок. Поэтому на сегодняшний день нет однозначного ответа, какой механизм высококоэрцитивного состояния в материалах на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ является основным, и данный вопрос остается открытым.

3.1 Структурный анализ

На рисунках 9 – 17 представлены изображения шлифованных поверхностей постоянных магнитов, спеченных магнитотвердых сплавов марок N35, N48, N48SH соответственно. Ось текстуры образцов перпендикулярна плоскости рисунка. Наблюдаемая микроструктура вполне типична для спеченных материалов типа Nd-Fe-B: зерна правильной формы с однородной структурой, между которыми видны тонкие границы, в тройных стыках зерен наблюдаются фазовые выделения, содержащие преимущественно редкоземельные металлы и их соединения с кислородом [104,112,121]. В структуре зерен наблюдается совсем незначительное число поверхностных неоднородностей. По результатам анализа структуры видно, что спеченные материалы на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ состоят, в основном, из отдельных зерен с четко различимыми границами, и межзеренным пространством.

Для спеченного материала N35 на рисунке 9 наблюдается существенное количество оксидных включений, попадающих в межзеренное пространство. Межзеренные границы отчетливо видны, но они достаточно тонкие по сравнению с размерами зерен. Зерна не имеют четко выделенной формы поперек оси текстуры.

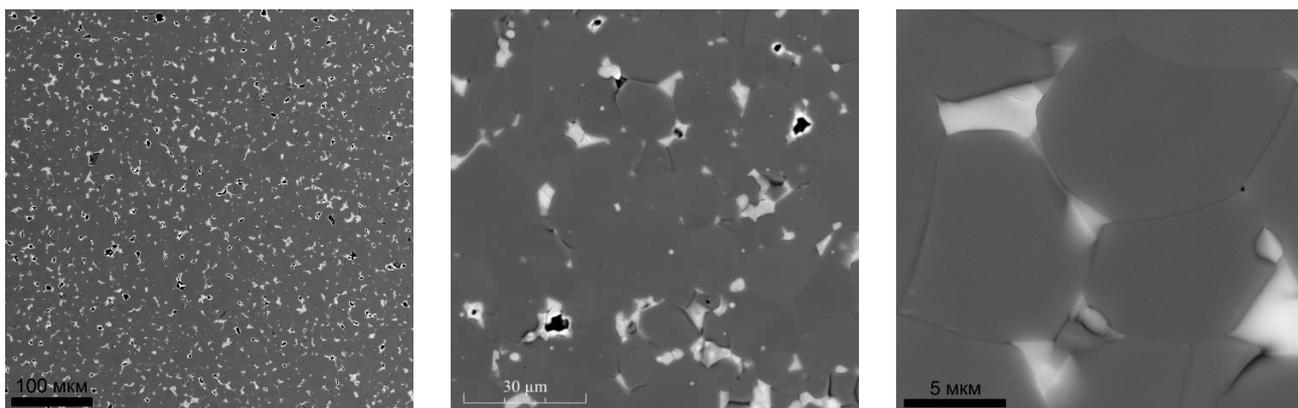


Рисунок 9 – Изображения поверхности спеченного магнитотвердого материала марки N35 полученные методом сканирующей электронной микроскопии

На рисунке 10 представлены изображения поверхности материала N35, на которой проведен анализ энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), по результатам которого получена картина поэлементного распределения. Можно отметить, что состав зерен наиболее однороден, а фазовые выделения приходится на межзеренное пространство и тройные стыки.

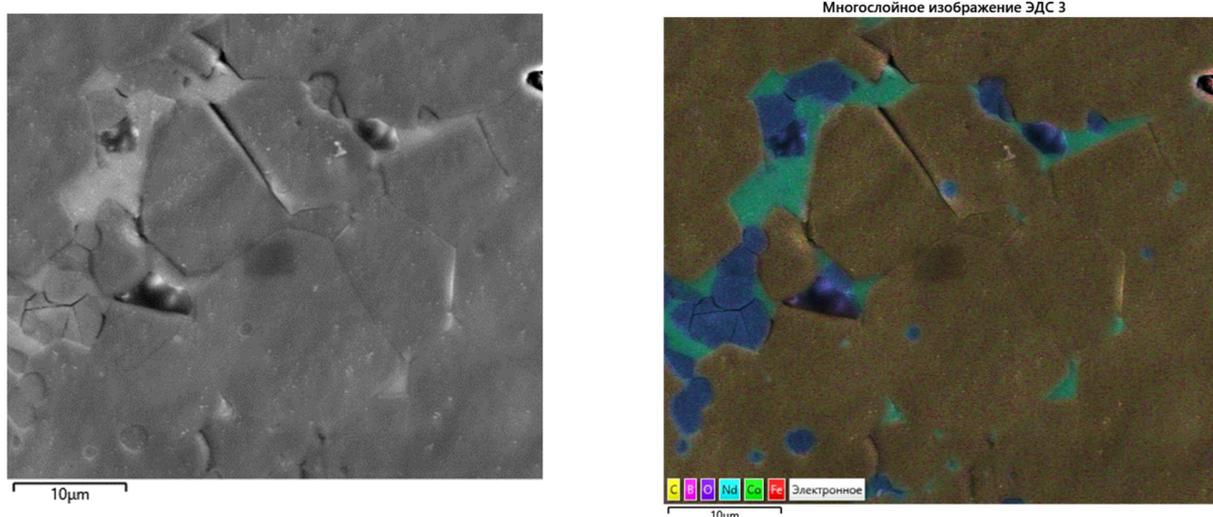


Рисунок 10 – Изображение исследуемой поверхности спеченного материала марки N35 во вторичных электронах (а), цветовая карта распределения элементов (б)

Изображения исследуемой области на рисунке 11 демонстрируют, что межзеренные выделения состоят из оксидов РЗМ и кобальта. В составе зерен кислорода практически не наблюдается, но возможны микровключения углерода

(углерод входит в состав смазки стенок пресс-форм при прессовании заготовок), основная доля кислорода сосредоточена в межзеренном пространстве.

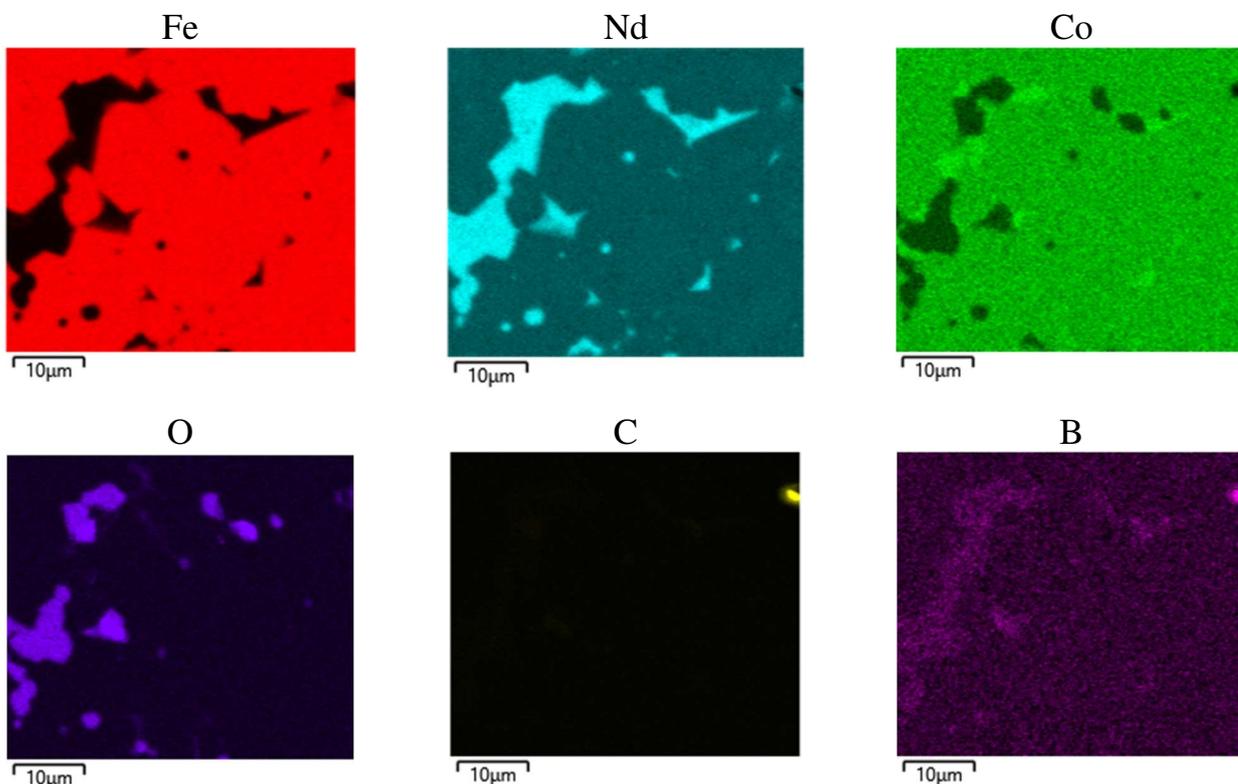


Рисунок 11 – Распределение содержания отдельных элементов на шлифе спеченного материала марки N35

На рисунке 12 приведены изображения структуры поверхности спеченного материала N48. Структура поверхности спеченного материала N48 достаточно схожа с таковой для N35: по-прежнему наблюдается существенное число межзеренных включений, но в меньшей степени, чем в N35. При этом, ключевой особенностью, в отличие от N35, является практически неразличимая, при данном разрешении, межзеренная граница.

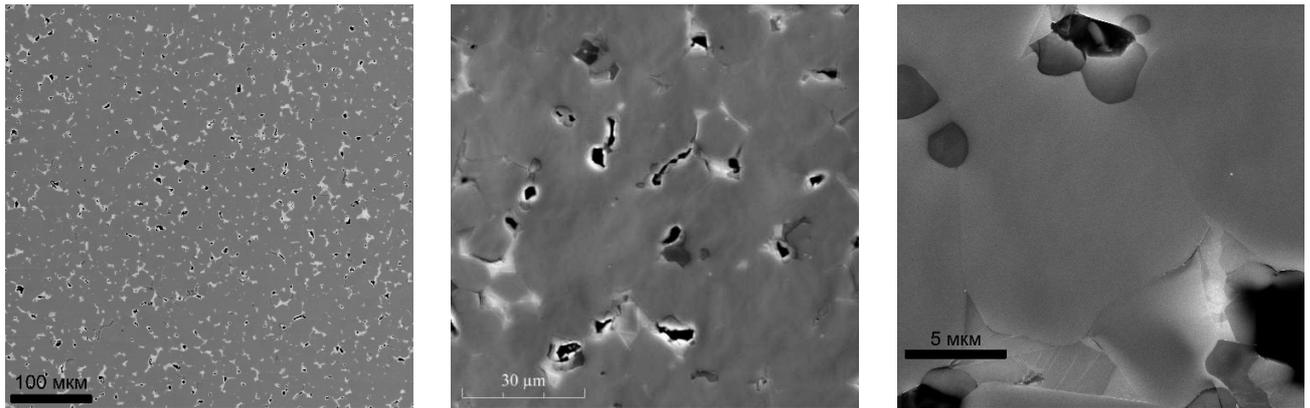


Рисунок 12 – Изображения поверхности спеченного материала марки N48 полученные методом сканирующей электронной микроскопии

На рисунке 13 представлены изображения поверхности спеченного материала N48, полученные в обратноотраженных электронах и методом энергодисперсионного анализа. Как и в случае с N35, в межзеренном пространстве оказываются оксиды неодима и включения кобальта, отмечается также присутствие бора. Структура зерен является достаточно однородной по составу.

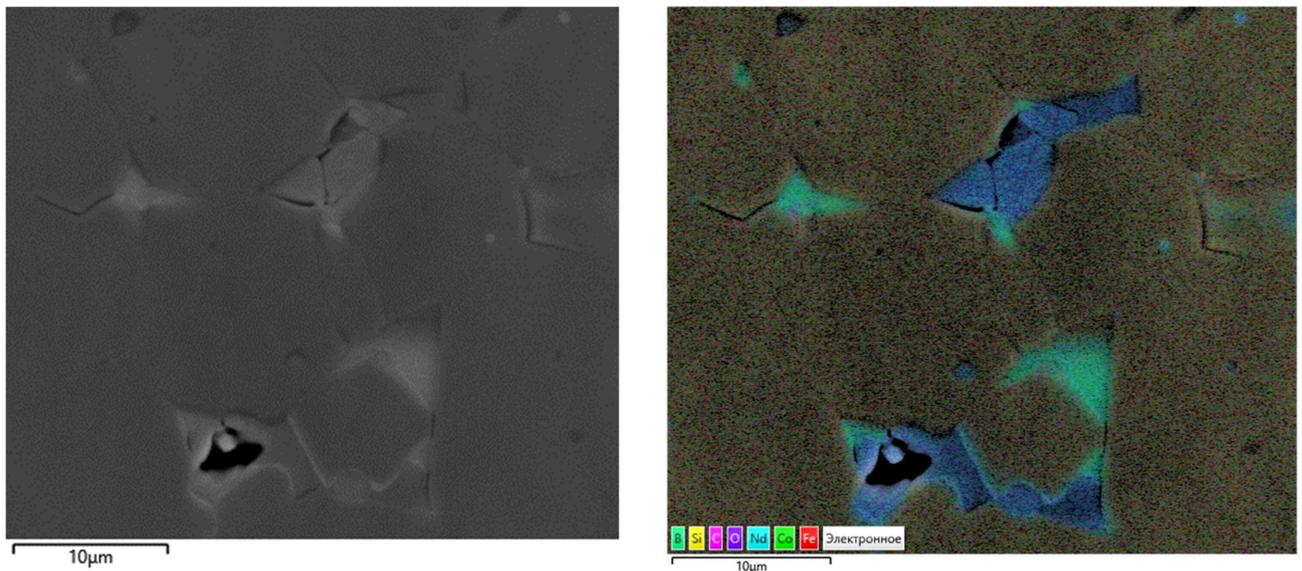


Рисунок 13 – Изображение исследуемой поверхности магнита марки N48 во вторичных электронах (слева), цветовая карта распределения элементов (справа)

Изображения карты содержания отдельных элементов в той же области поверхности, что представлена на рисунке 13, спеченного материала N48 приведены на рисунке 14.

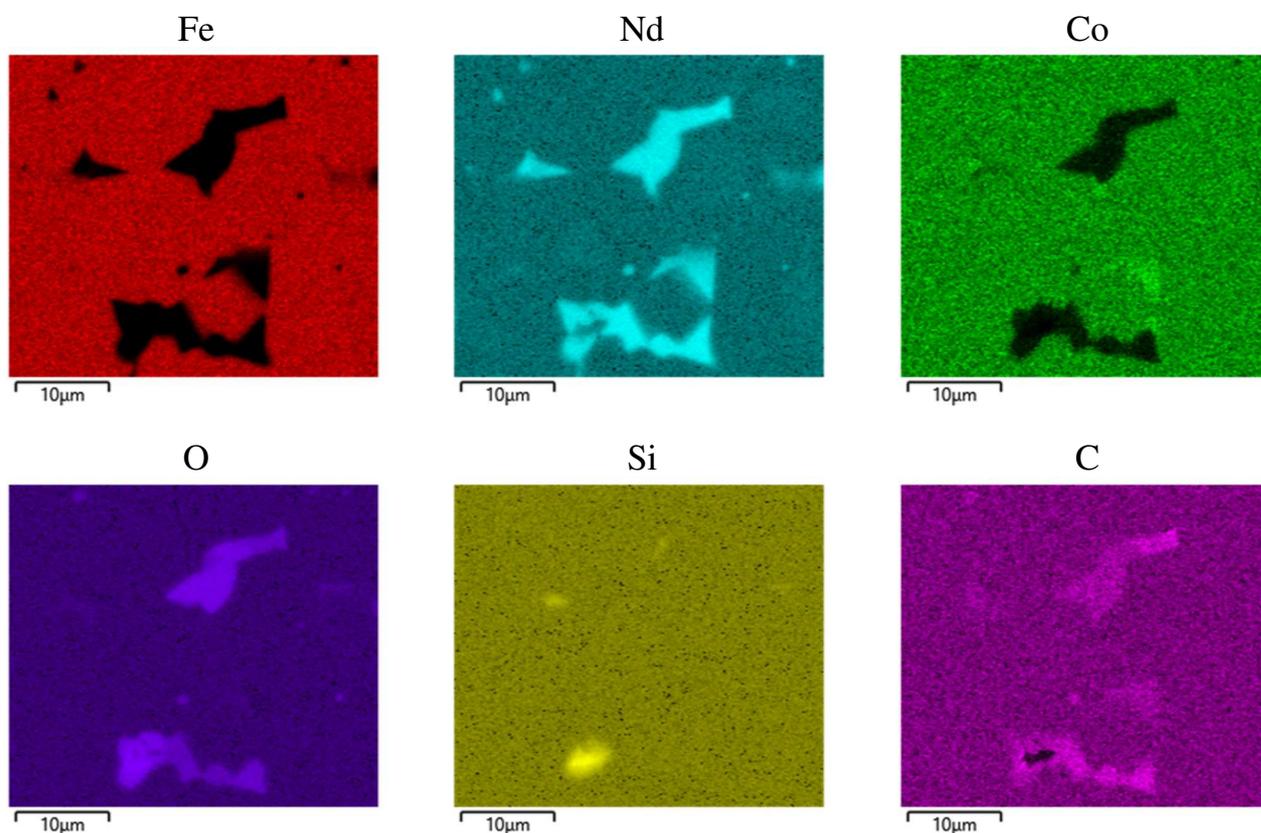


Рисунок 14 – Распределение содержания отдельных элементов на шлифе спеченного материала марки N48

На изображениях структуры на рисунке 15 для спеченного материала N48SH виден существенно меньший объем различного рода включений между зернами. Хорошо различима межзеренная граница. В структуре магнита не наблюдается явных оксидных выделений.

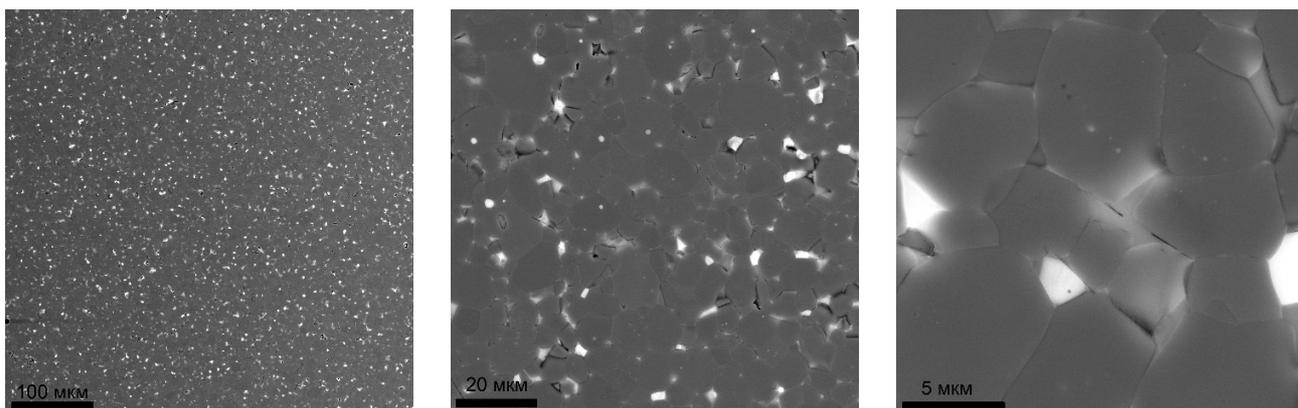


Рисунок 15 – Изображения поверхности спеченного материала марки N48SH полученные методом сканирующей электронной микроскопии

На рисунке 16 представлены изображения поверхности спеченного материала N48SH, полученные в обратноотраженных электронах и методом энергодисперсионного анализа. В межзеренном пространстве оказываются области, обогащенные неодимом и празеодимом, структура зерен однородна по составу. Присутствие кислорода на изображениях не наблюдается.

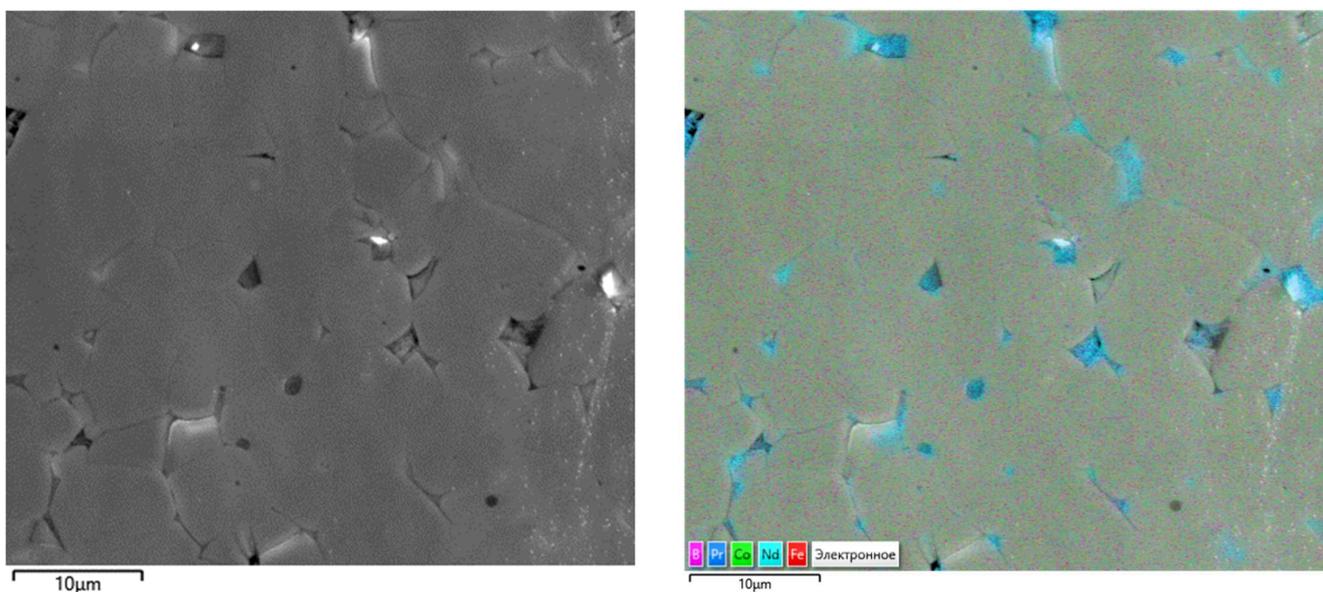


Рисунок 16 – Изображение исследуемой поверхности спеченного материала марки N48SH во вторичных электронах (а), цветовая карта распределения элементов (б)

Изображения карты содержания отдельных элементов в той же области поверхности, что представлена на рисунке 16 спеченного материала N48SH приведены на рисунке 17. В межзеренном пространстве видны выделения неодима, празеодима, галлия и бора.

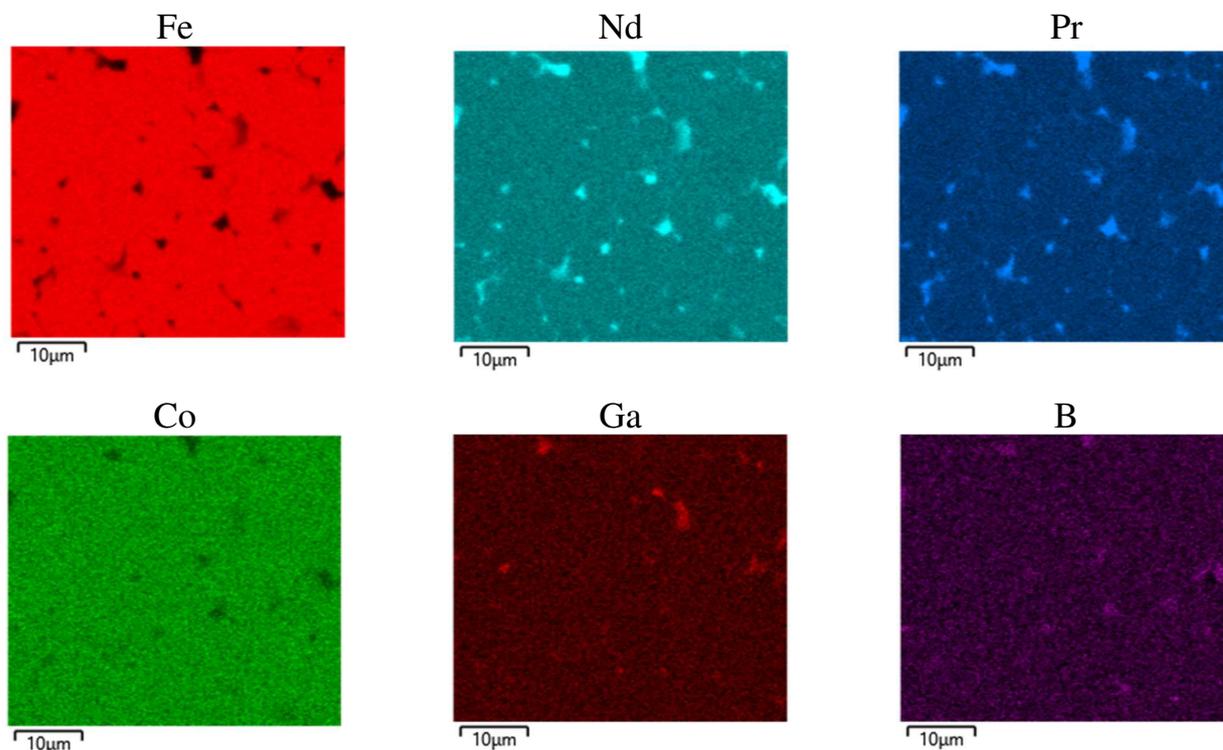


Рисунок 17 – Распределение содержания отдельных элементов на шлифе спеченного материала марки N48SH

Отметим, что среднее содержание кислорода в низкокоэрцитивных спеченных образцах выше, чем в высококоэрцитивных, при этом его основная доля приходится на межзеренные границы и тройные стыки. Для достижения высокой коэрцитивной силы в спеченном материале N48SH часть неодима замещена на празеодим, помимо этого наблюдается присутствие галлия и кобальта в небольших количествах в качестве легирующих элементов.

3.2 Анализ кривых намагничивания и размагничивания, магнитной восприимчивости

Один из подходов для получения представлений о механизме перемангничивания является анализ кривых намагничивания из терморазмагниченного состояния и петель гистерезиса [119].

На кривых намагничивания $\sigma(H)$ спеченного материала N35 на рисунке 18 визуально наблюдается сначала процесс быстрого увеличения намагниченности, после чего происходит его замедление в районе 10 – 15 кЭ (800 – 1200 кА/м), затем процесс вновь проходит достаточно быстро.

На зависимости магнитной восприимчивости на рисунке 19 сначала наблюдается снижение полной восприимчивости $d\sigma(H)/dH$, отмечен локальный минимум в поле, равном коэрцитивной силе (значение коэрцитивной силы здесь и далее отмечено пунктирными вертикальными линиями). При дальнейшем увеличении поля происходит повторный рост восприимчивости, и она достигает максимума в поле 20 кЭ (1600 кА/м), практически до величины, как в терморазмагниченном состоянии, после чего восприимчивость уменьшается практически до нуля при $H = 35$ кЭ (2800 кА/м). В этом поле образец достигает состояния технического насыщения.

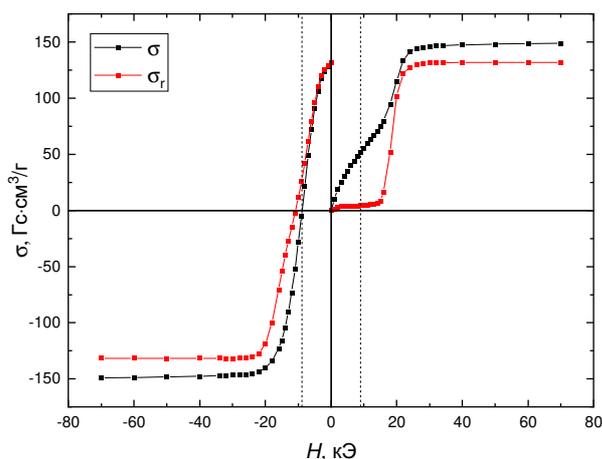


Рисунок 18 – Зависимости $\sigma(H)$ и $\sigma_r(H)$ для спеченного микрокристаллического материала марки N35

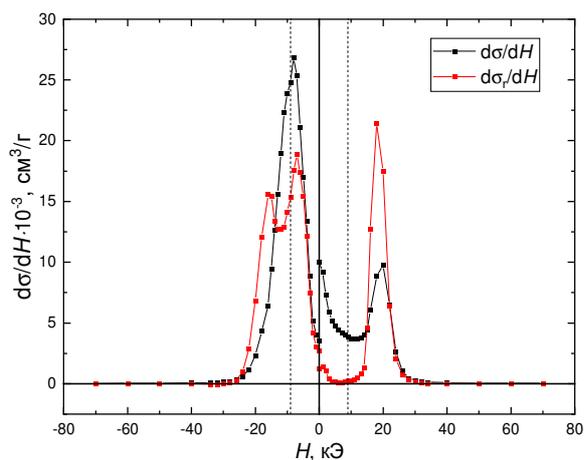


Рисунок 19 – Зависимости полной $d\sigma(H)/dH$ и необратимой $d\sigma_r(H)/dH$ магнитной восприимчивости для спеченного микрокристаллического материала марки N35

Рассмотрим кривую остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$, измеренную из терморазмагниченного состояния и представленную на рисунке 18. Величина $\sigma_r(H)$ измерялась после измерения $\sigma(H)$ и выключения намагничивающего поля напряженностью H . Из рисунка видно, что до $H = 15$ кЭ (1200 кА/м) величина остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$ практически не увеличивается. Это указывает на тот факт, что процесс намагничивания проходит практически полностью обратимо, при этом намагниченность $\sigma(H)$ в поле $H = 15$ кЭ (1200 кА/м) достигает примерно половины от удельной намагниченности насыщения. При этом на рисунке 19 необратимая магнитная восприимчивость $d\sigma_r(H)/dH$ при намагничивании начинает расти лишь после намагничивающего поля 10 кЭ (800 кА/м). Отмечено, что положения пиков полной и необратимой магнитной восприимчивостей почти совпадают и соответствуют $H = 20$ кЭ (1600 кА/м).

Рассмотрим приближение, когда образец высококоэрцитивного материала находится в терморазмагниченном состоянии. В данной конфигурации он состоит из большого числа доменов и доменных границ. Под действием внешнего поля стенки начинают свое движение, и образец начинает намагничиваться, этот процесс

обеспечивает начальный уровень магнитной восприимчивости. При выключении внешнего поля образец размагничивается под действием внутреннего поля. Задержка роста необратимой восприимчивости происходит за счет действия внутреннего размагничивающего поля пропорционального NM_s , которого достаточно, чтобы вернуть границы в состояние близкое к исходному.

Ключевым процессом, затрудняющим намагничивание, можно считать задержку смещения доменных стенок внутри зерен, что обеспечивается наличием внутризеренных локальных дефектов, либо дефектов в границе зерна, затрудняющих выход границ за его пределы.

Наблюдаемый значительный рост необратимой восприимчивости $d\sigma_r(H)/dH$ при намагничивании указывает на факт закрепления доменных границ за границы зерен, данный процесс можно считать, как «жесткое закрепление», что прекращает их реверсивное движение под действием собственного размагничивающего поля образца при выключении намагничивающего поля. Увеличение полной восприимчивости $d\sigma(H)/dH$ до исходного уровня указывает на выход доменных стенок из зерен основной фазы $Nd_2Fe_{14}B$ и возможность их дальнейшего перемещения в соседние зерна.

Также рассмотрим процесс размагничивания из состояния технического насыщения (рисунок 18). В процессе размагничивания, обратимого хода на кривых $\sigma(H)$ и $\sigma_r(H)$ в малых полях, в той степени, как это было при намагничивании, не наблюдается. Но с увеличением размагничивающего поля обратимость процесса размагничивания растет и достигает максимума в поле, близком к полю коэрцитивности. При этом полная и необратимая магнитная восприимчивость в размагничивающем поле растут достаточно синхронно до поля, близкого к величине коэрцитивной силы. При приближении размагничивающего поля к величине коэрцитивной силы наблюдается значительное расхождение в восприимчивостях $d\sigma(H)/dH$ и $d\sigma_r(H)/dH$, предположительно, за счет широкого распределения зерен по коэрцитивности, а также из-за нарушения ориентации ОЛН зерен относительно

текстуры образца. Пиковый уровень полной восприимчивости при намагничивании составляет порядка $10 \text{ см}^3/\text{г}$, при размагничивании происходит почти 3-х кратное увеличение до $28 \text{ см}^3/\text{г}$, при этом необратимая восприимчивость достигает максимума при обоих процессах почти на одном уровне в $20 \text{ см}^3/\text{г}$. Высокий уровень восприимчивости указывает на высокую интенсивность процесса необратимого перемагничивания.

Зависимости остаточной намагниченности от напряженности внешнего поля указывают на существенную обратимость процесса намагничивания, что не свойственно механизму пиннинга в чистом виде. Кривые размагничивания показывают практически полное отсутствие обратимости при приложении малого обратного поля, и уже существенную обратимость при полях близких к полю коэрцитивности, что может быть характерно для процессов вращения.

Рассмотрение данных результатов уже позволяет косвенно установить, что процессы перемагничивания проявляют двойственную природу, и пока сложно представить их полную картину. В частности, это позволяет пересмотреть результаты традиционного подхода к оценке подобного рода процессов, по-крайней мере в объектах, являющихся спеченными постоянными магнитами.

Двойственная природа процессов перемагничивания скорее всего связана с переходом от движения доменной стенки внутри зерна, когда этот процесс обратим, на переход к движению доменной стенки между зерен, когда доменная стенка закреплена на границе зерна и без достаточной величины поля покинуть данную позицию не может.

На кривых намагничивания материала N48 на рисунке 20 наблюдается значительно более «легкий» процесс намагничивания из терморазмагниченого состояния, чем у N35. Состояние, близкое к техническому насыщению, достигается при намагничивающем поле напряженностью в половину от H_c . С этой же величины поля начинается и процесс необратимого изменения остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$. В то время как для N35 для этого требовалось поле в два раза больше

коэрцитивной силы. В случае материала N48 в терморазмагниченном состоянии наблюдается высокий уровень полной магнитной восприимчивости $d\sigma(H)/dH = 32 \text{ см}^3/\text{Г}$, плавно снижающийся практически до нуля в поле равном коэрцитивной силе, что изображено на рисунке 21. Это свидетельствует о том, что в данном магните намагничивание протекает равномерно. Необратимая восприимчивость $d\sigma_r(H)/dH$ при этом сохраняет практически нулевой уровень до намагничивающего поля в 5 кЭ (400 кА/м), после чего достигает пика в $15 \text{ см}^3/\text{Г}$ в поле близком к H_c .

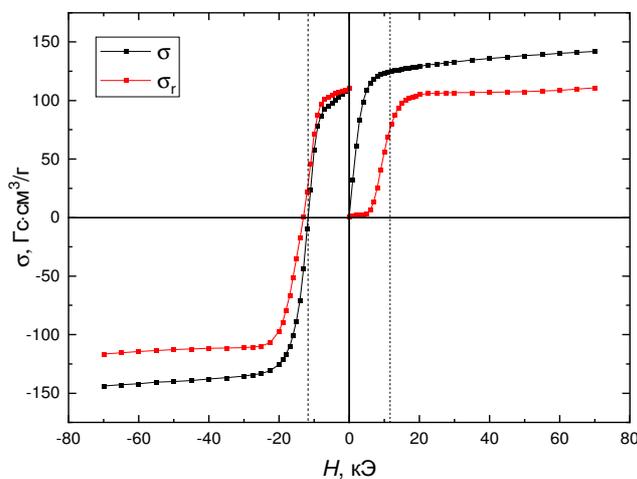


Рисунок 20 – Зависимости $\sigma(H)$ и $\sigma_r(H)$ для спеченного микрокристаллического материала марки N48

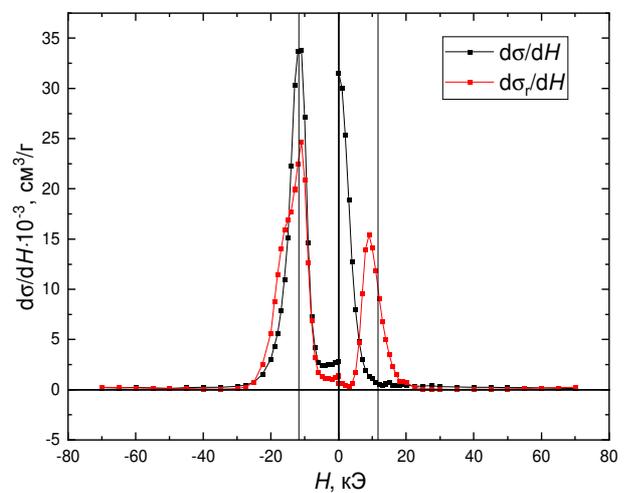


Рисунок 21 – Зависимости полной $d\sigma(H)/dH$ и необратимой $d\sigma_r(H)/dH$ магнитной восприимчивости для спеченного микрокристаллического материала марки N48

По аналогии с материалом N35 можно отметить, что до приложения внешнего поля более 5 кЭ (400 кА/м), собственное размагничивающее поле способно практически полностью размагнитить образец, т.е. доменные стенки еще находятся внутри зерен. Далее при увеличении поля предполагается плавный выход доменных границ за пределы зерен и их закрепление.

При размагничивании образца N48 из состояния технического насыщения на кривых $\sigma(H)$ и $\sigma_r(H)$ в полях до 7 кЭ (550 кА/м) наблюдается высокая обратимость

данного процесса. Полная и необратимая магнитная восприимчивость в размагничивающем поле находятся на плато, при этом при дальнейшем увеличении поля растут достаточно синхронно до поля, близкого к величине коэрцитивной силы.

Наибольшее значение полной магнитной восприимчивости $d\sigma(H)/dH$ при размагничивании достигает уровня восприимчивости в терморазмагниченном состоянии. При этом необратимая восприимчивость $d\sigma_r(H)/dH$ достигает уровня $25 \text{ см}^3/\text{г}$ против $15 \text{ см}^3/\text{г}$ при намагничивании. При размагничивании наблюдается небольшое различие между полной и необратимой восприимчивостями, как и у спеченного материала N35.

Изменение величины остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$ при приложении магнитного поля – 10 кЭ (800 кА/м) не превосходит 35% , в то время как в случае образца N35 наблюдалось уже практически полное его размагничивание.

На рисунке 22 представлены кривые намагничивания и предельная кривая размагничивания спеченного микрокристаллического образца N48SH. Весь процесс намагничивания до 95% от намагниченности насыщения происходит в диапазоне магнитных полей до 10 кЭ (800 кА/м), что и в случае N48, составляет примерно половину коэрцитивной силы. Остаточная намагниченность образца этого материала при намагничивании практически не изменяется до намагничивающего поля в 5 кЭ (400 кА/м). Техническое насыщение образца N48SH, исходя из представленных на рисунке 23 восприимчивостей, наступает в поле 25 кЭ (2000 кА/м), что немногим больше коэрцитивной силы. Максимальный уровень полной магнитной восприимчивости в терморазмагниченном состоянии составляет $23 \text{ см}^3/\text{г}$, при размагничивании $27 \text{ см}^3/\text{г}$; разница между этими значениями невелика, как и в случае N48. При этом пик остаточной восприимчивости при намагничивании составляет $7 \text{ см}^3/\text{г}$, при размагничивании уже $27 \text{ см}^3/\text{г}$, что указывает на существенный рост необратимого вклада в восприимчивость при размагничивании.

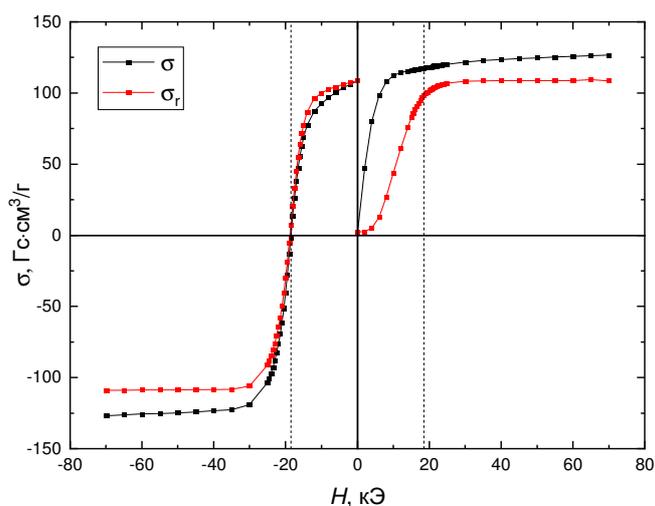


Рисунок 22 – Зависимости $\sigma(H)$ и $\sigma_r(H)$ для спеченного микрокристаллического материала марки N48SH

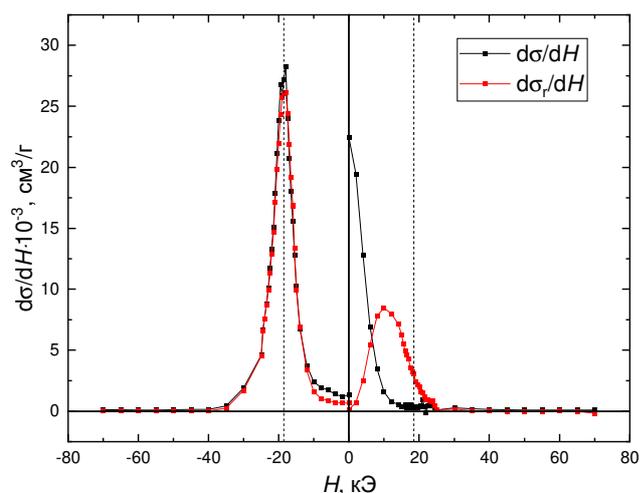


Рисунок 23 – Зависимости полной $d\sigma(H)/dH$ и необратимой $d\sigma_r(H)/dH$ магнитной восприимчивости для спеченного микрокристаллического материала марки N48SH

У спеченного микрокристаллического материала N48SH отмечено принципиальное отличие от N35 и N48 в величине коэрцитивной силы и в практически полном совпадении зависимостей полной и необратимой восприимчивостей от напряженности размагничивающего поля. Такое распределение восприимчивостей указывает, что после выключения размагничивающего поля образец уже не меняет свое магнитное состояние.

Изменение величины остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$ при приложении магнитного поля -10 кЭ (800 кА/м) не превосходит 8 %, в то время как в случае материала N48 наблюдалось размагничивание в 35 %.

Процессы намагничивания в N48SH происходят преимущественно в меньших по напряженности полях по сравнению с рассмотренными ранее. При намагничивании доменная граница беспрепятственно пересекает объем зерен, и не происходит ее закрепления на границе зерен. Несмотря на то, что в литературе иногда встречаются попытки определить механизм высококоэрцитивного состояния на основании измерений кривых намагничивания и размагничивания, а также частных

петель магнитного гистерезиса [122], этих данных недостаточно для однозначного определения процессов перемагничивания.

3.3 Анализ кривых возврата в спеченном материале Nd-Fe-B

На рисунке 24 представлены кривые возврата для материала N35 при размагничивании из состояния технического насыщения. Кривые возврата демонстрируют, что присутствуют, как обратимая составляющая изменения намагниченности, так и необратимая.

Величина магнитной восприимчивости на кривых возврата возрастает при увеличении напряженности размагничивающего поля. Относительно высокая восприимчивость петель на кривых возврата свидетельствует об обратимых процессах, происходящих при выключении размагничивающего поля.

Кривые возврата характеризуются узкими частными петлями гистерезиса. Гистерезис на кривых возврата связан с перемагничиванием зерен магнитомягкой фазы, сопряженным межзеренным обменным взаимодействием с магнитотвердой фазой.

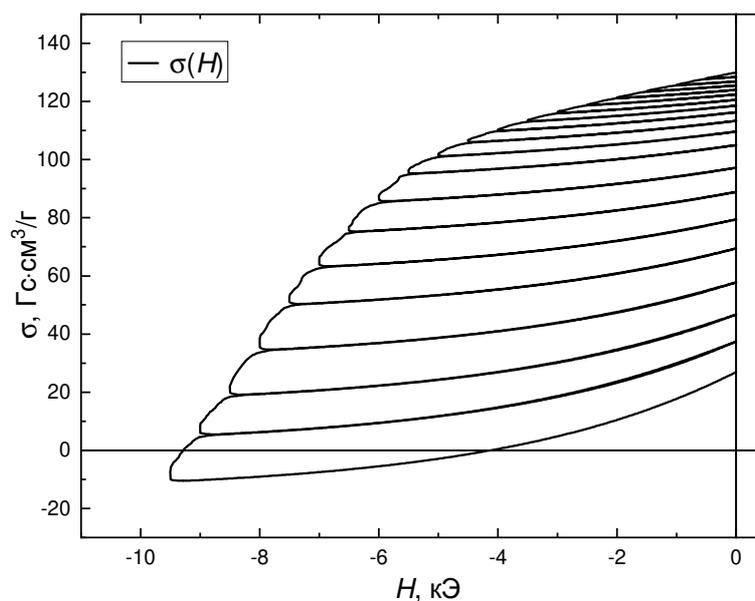


Рисунок 24 – Кривые возврата при размагничивании для спеченного микрокристаллического материала марки N35

На рисунке 25 представлены кривые возврата для спеченного материала N48. При увеличении размагничивающего поля начинается рост восприимчивости и проявляется значительный вклад обратимого процесса. Значительного гистерезисного вклада в возвратные кривые, как для N35, не наблюдается.

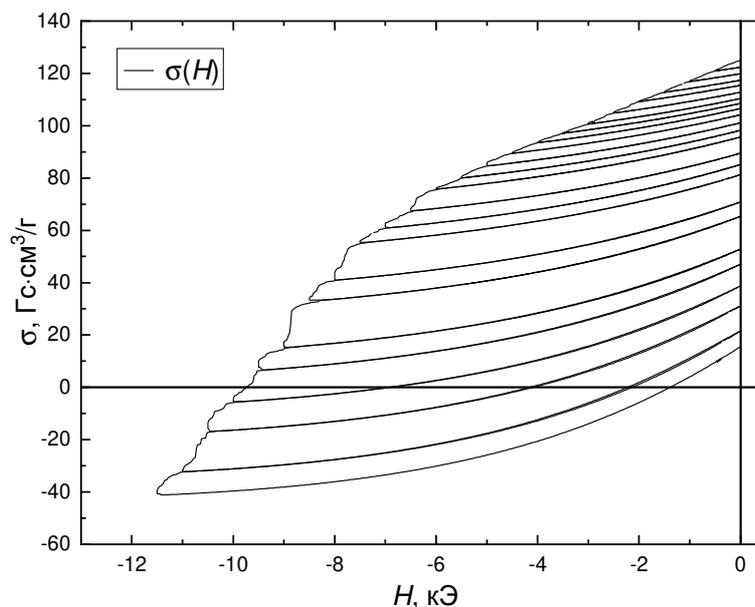


Рисунок 25 – Кривые возврата при размагничивании для спеченного микрокристаллического материала марки N48

На рисунке 26 представлены кривые возврата материала N48SH. Отличительной особенностью кривых возврата данного магнита, по сравнению с N35 и N48, является значительный гистерезис в малых полях до 3 кЭ (240 кА/м) и слабая зависимость магнитной восприимчивости от размагничивающего поля.

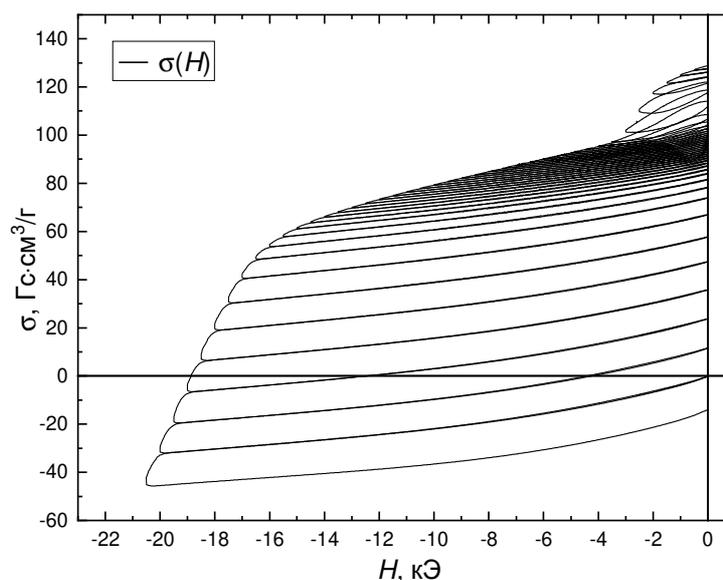


Рисунок 26 – Кривые возврата при размагничивании для спеченного микрокристаллического материала марки N48SH

3.4 Анализ зависимостей $\delta M(H)$

Зависимости Келли $\delta M(H)$ могут иметь как положительную, так и отрицательную часть на кривой δM . Согласно оригинальной работе [118], положительная часть $\delta M(H)$ наблюдается, когда относительная большая доля частиц с отрицательной проекцией намагниченности на магнитное поле необратимо перемагничивается в намагничивающем поле. Отрицательная величина $\delta M(H)$ прямым образом указывает на то, что при этой напряженности магнитного поля легче происходит перемагничивание ферромагнетика в отрицательных полях, по сравнению с намагничиванием в положительных. Поскольку зависимости Келли построены на основе модели Стонера-Вольфарта, зачастую отрицательный вклад в данную зависимость обычно приписывают отсутствию влияния магнитостатического взаимодействия между зернами, прямым образом, влияющим на N_{eff} .

На рисунке 27 представлены графики Келли для спеченного материала N35. Кривая $\delta M(H)$ для N35 имеет исключительно отрицательную часть. Это указывает на то, что процессы размагничивания проходят легче, чем намагничивания во всем

диапазоне полей, то есть объем необратимого изменения намагниченности при размагничивании более чем в два раза превышает аналогичный объем при намагничивании. При этом пик на зависимости $\delta M(H)$ приходится на поле выше, чем величина коэрцитивной силы. Учет внутреннего размагничивающего поля в значительной степени не меняет форму наблюдаемой зависимости.

Данный график позволяет сделать заключение, что процесс намагничивания данного образца магнита претерпевает определенные трудности. Такая нетипичная для постоянных магнитов зависимость, по всей видимости, связана с наличием дефектов внутри зерен или вблизи от их поверхности. При этом доменная стенка не может свободно перемещаться и покидать зерно, а после намагничивания до технического насыщения вблизи этих дефектов образуются зародыши перемагничивания.

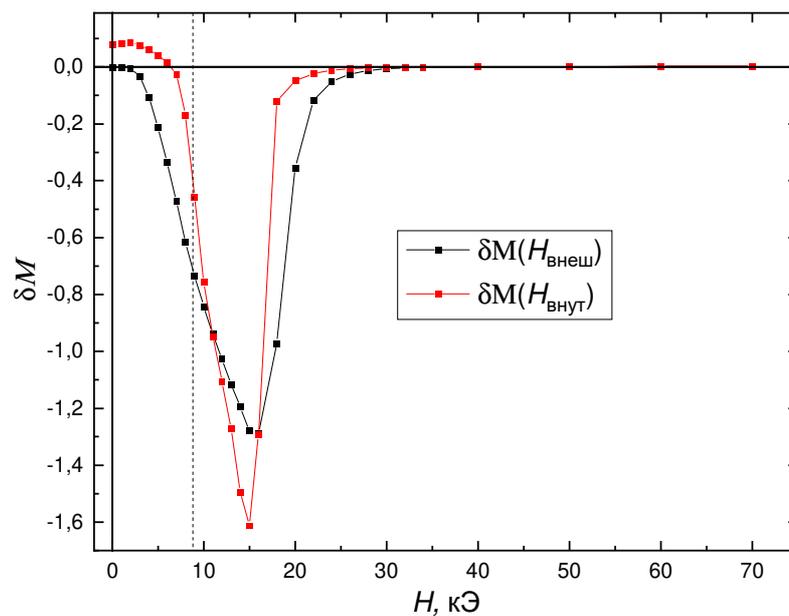


Рисунок 27 – Зависимости $\delta M(H)$ для спеченного микрокристаллического материала марки марки N35

На рисунке 28 представлена зависимость $\delta M(H)$ образца спеченного микрокристаллического материала N48. Кривые Келли для N48 имеют преимущественно положительную часть. Это указывает, на то, что процессы намагничивания проходят легче, чем размагничивания, во всем диапазоне полей. При

этом пик зависимости $\delta M(H)$ для образца N48 приходится на поле, близкое к значению коэрцитивной силы. В координатах внутреннего поля распределение $\delta M(H)$ принимает гораздо более высокие значения, положение экстремума также соответствует коэрцитивной силе.

Кривая $\delta M(H)$ указывает, что материал N48 фактически не демонстрирует необратимых процессов намагничивания или размагничивания до поля напряженностью 5 кЭ (400 кА/м).

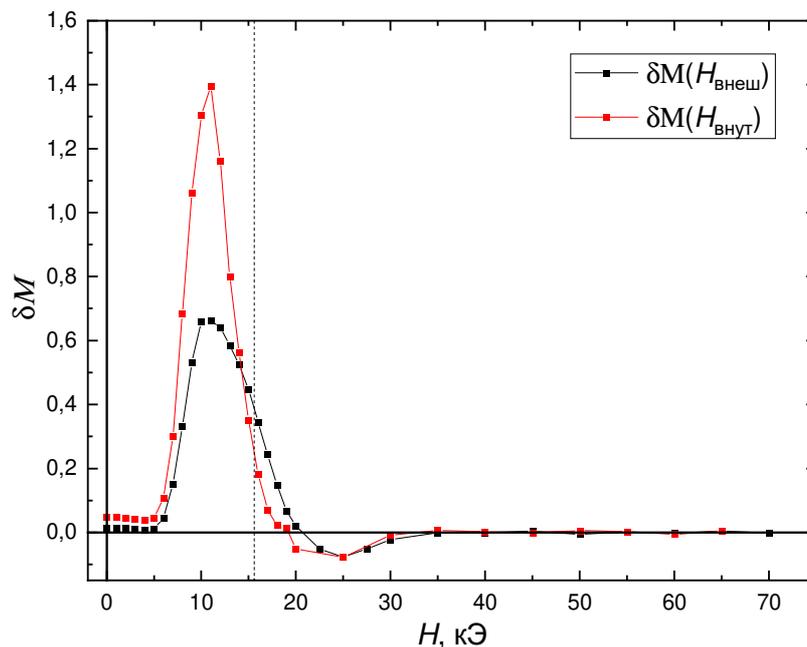


Рисунок 28 – Зависимости $\delta M(H)$ для спеченного микрокристаллического материала марки N48

На рисунке 29 представлена зависимость $\delta M(H)$ образца материала N48SH. График Келли во многом схож с таковым для N48, но имеет большие значения высоты пика $\delta M(H)$, при этом его положение не совпадает с коэрцитивной силой. Это указывает на то, что основной объем образца намагничивается в поле меньшем, чем коэрцитивная сила.

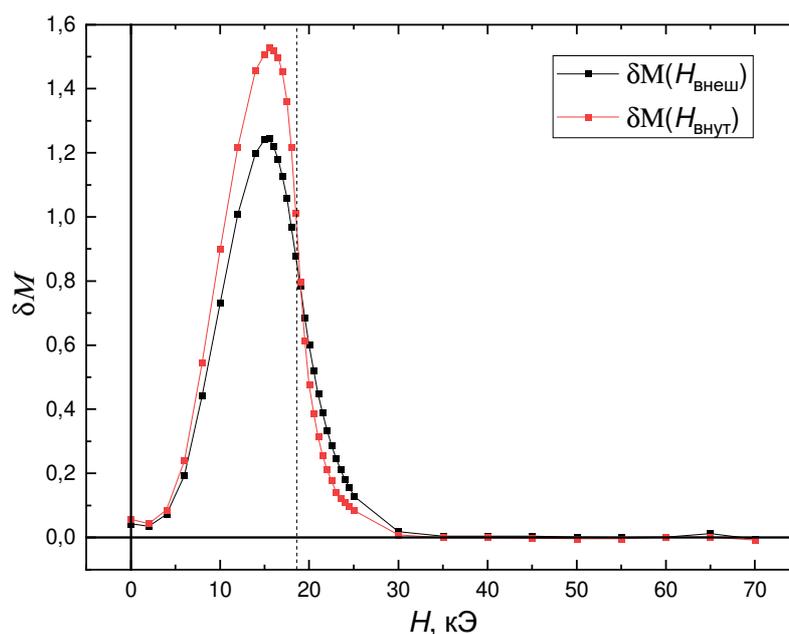


Рисунок 29 – Зависимости $\delta M(H)$ для спеченного микрокристаллического материала марки N48SH

3.5 Анализ обратимых магнитных восприимчивостей

Зависимости обратимой магнитной восприимчивости $\chi(H)$ демонстрируют синфазное изменение намагниченности образца, находящегося в слабом переменном и значительном постоянном магнитных полях. Амплитуда переменного поля составляет 3,7 Э (294 А/м). Этот отклик обеспечивается перемагничивающимся объемом под действием возбуждающего переменного поля. Даже столь малое поле способно инициировать изменение магнитного состояния образца, как за счет движения доменных стенок, так и обратимого вращения намагниченности.

Высокий уровень начальной обратимой магнитной восприимчивости обеспечивается обратимым смещением доменных стенок. В случае свободного смещения доменных стенок без естественного пиннинга можно ожидать величины удельной магнитной восприимчивости образцов магнитов χ от 0,04 см³/г до 0,15 см³/г. Такой разброс связан с различиями в форме образцов. Подавляющее большинство образцов изготовлено с одинаковым размагничивающим фактором, для которого характерна $\chi = 0,10$ см³/г. Снижение уровня восприимчивости относительно этих

значений указывает естественный пиннинг, связанный с дискретностью структуры доменных стенок и их закреплением на дефектах, либо исчезновением стенок в результате выхода из зерна в парамагнитную прослойку или взаимного уничтожения в зерне. Обращение $\chi(H)$ в ноль достигается в случае совпадения векторов намагниченности и зондирующего магнитного поля, то есть в состоянии насыщения.

Ненулевой уровень остаточной магнитной восприимчивости $\chi(H=0)$, т.е. восприимчивости, измеренной при выключенном постоянном поле, указывает на наличие доменных границ в терморазмагниченном состоянии. Снижение уровня $\chi(H=0)$ при намагничивании, свидетельствует о том, что часть доменных стенок необратимо закрепляется. Это происходит таким образом, что в терморазмагниченном состоянии доменные стенки могут перемещаться внутри зерен. При намагничивании стенки покидают объем зерен и закрепляются на границе зерна. Остаточный уровень $\chi(H=0)$ при намагничивании обусловлен процессами вращения векторов намагниченности под действием поля.

При намагничивании из терморазмагниченного состояния для всех образцов магнитов наблюдается снижение остаточной магнитной восприимчивости.

Исходя из зависимости $\chi(H)$ на рисунке 30 образец материала N35 достигает технического насыщения в намагничивающем поле 20 кЭ (1600 кА/м). Это также подтверждает выход на плато остаточной магнитной восприимчивости $\chi(H=0)$, что косвенно указывает на исчезновение объема, способного менять свое магнитное состояние под действием возбуждающего переменного поля.

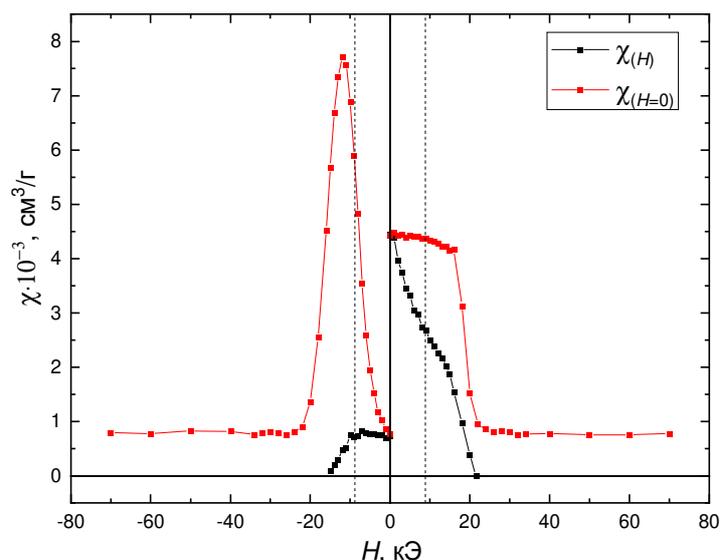


Рисунок 30 – Зависимости обратимой магнитной восприимчивости $\chi(H)$ и магнитной восприимчивости после выключения поля $\chi(H=0)$ спеченного микрокристаллического материала марки N35

В образце материала N35 в терморазмагниченном состоянии наблюдается невысокий уровень начальной восприимчивости $\chi(H=0)$ относительно процесса перемагничивания. Низкий уровень остаточной восприимчивости $\chi(H=0)$ в исходном состоянии может быть обусловлен закреплением ДГ из-за наличия дефектов внутри зерен. В этом сценарии до значительных намагничивающих полей сохраняется высокий уровень остаточной восприимчивости, т. е. дефекты внутри зерна не закрепляют доменную стенку жестко, у нее есть определенная степень свободы, это характерно для механизма пиннинга. При этом существует большое количество центров пиннинга незначительно отличающихся по энергии потенциальной ямы для закрепления доменной стенки. В этом случае существует большое количество зерен, не намагниченных до насыщения, внутри которых существует ДГ, и сохраняется большая площадь доменных границ в образце.

При намагничивании полем выше 20 кЭ (1600 кА/м) наблюдается снижение необратимой восприимчивости и выход на плато, что соответствует закреплению доменных границ на границах зерен или их исчезновению, в этом состоянии слабое переменное поле уже не в состоянии вызвать отклик доменных стенок.

При включении обратного поля величина начальной восприимчивости $\chi(H)$ совпадает с таковой, измеренной после приложения соответствующего поля $\chi(H=0)$. При дальнейшем увеличении размагничивающего поля восприимчивость незначительно возрастает. В поле, равном коэрцитивной силе, начинается ее уменьшение, и, примерно к $H = 15$ кЭ (1200 кА/м), ее значение снижается до нуля. При этом величина этого поля меньше, чем необходимо для технического насыщения при намагничивании.

Остаточная магнитная восприимчивость, измеренная после выключения внешнего магнитного поля $\chi(H=0)$, наоборот, претерпевает рост и превосходит начальное значение. При размагничивании абсолютный уровень восприимчивости выходит примерно на уровень $\chi(H=0) \approx 0,008$ см³/г, что в два раза выше начальной восприимчивости. В этом состоянии сформировавшиеся в процессе перемагничивания доменные стенки оказываются в местах зерен, свободных от дефектов, что позволяет первым смещаться свободно, и образец при этом демонстрирует большую величину магнитной восприимчивости, чем в терморазмагниченном состоянии.

При увеличении размагничивающего поля начинается рост магнитной восприимчивости после выключения размагничивающего поля, также наблюдается пик восприимчивости $\chi(H=0)$ в поле, равном релаксационной коэрцитивной силе H_r .

На рисунке 31 представлены зависимости $\chi(H)$ и $\chi(H=0)$ при намагничивании из терморазмагниченного состояния и размагничивании предварительно намагниченного до состояния магнитного насыщения материала марки N48. Из графика видно, что уровень $\chi(H)$ материала N48 стремится к нулю в намагничивающем поле близком к 12 кЭ (950 кА/м), но полностью достигает технического насыщения в намагничивающем поле 25 кЭ (2000 кА/м), и далее его восприимчивость является постоянной. Намагничивающего поля, равного полю коэрцитивности, достаточно, чтобы намагнитить основной объем образца. При этом для практически полного устранения доменов с обратным направлением

намагниченности требуются поля в два раза больше. Отмечено, что уменьшение уровня восприимчивостей при намагничивании значительно плавнее и равномернее, чем в N35.

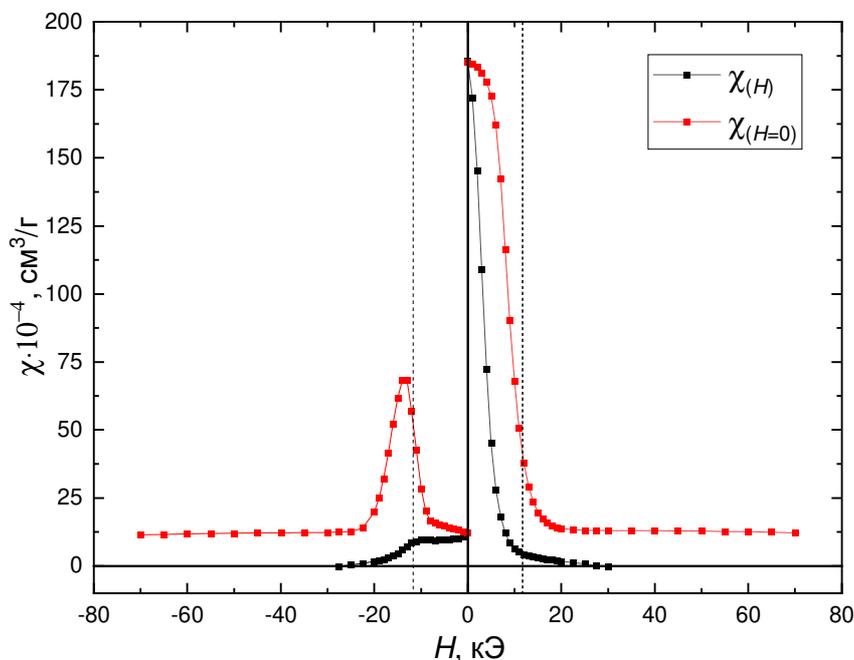


Рисунок 31 – Зависимости обратимой магнитной восприимчивости $\chi(H)$ и после выключения поля $\chi(H=0)$ магнитной восприимчивости спеченного микрокристаллического материала марки N48

Восприимчивость $\chi(H)$ при размагничивании имеет участок в виде плато до величины поля равного коэрцитивной силе, далее происходит её плавное снижение до нуля в поле 25 кЭ (2000 кА/м). При увеличении напряженности размагничивающего поля наблюдается плавный рост остаточной восприимчивости $\chi(H=0)$ до величины поля равной коэрцитивной силе, после чего начинается плавное снижение и выход на плато в поле 20 кЭ (1600 кА/м).

Отмечено, что в случае спеченного микрокристаллического материала N48 $\chi(H)$ достигает нуля в поле $H = 20$ кЭ (1600 кА/м), как при намагничивании, так и при размагничивании, при этом такой симметричности $\chi(H)$ для N35 не наблюдалось.

Из зависимостей восприимчивости следует, что начальное значение $\chi(H)$ материала N48 значительно выше такового для N35 и составляет 0,018 см³/г против

0,004 см³/г, соответственно. Данный факт можно объяснить тем, что в материале N48 в зернах практически нет дефектов и ДГ при намагничивании не закрепляется внутри зерна и довольно легко их покидает. На это так же указывают изображения СЭМ структуры образцов: у N48 практически не различимы границы между зернами, а у N35 отчетливо видны, причем в последних содержится значительное количество кислорода.

Уровень восприимчивости $\chi(H=0)$ при размагничивании спеченного микрокристаллического материала N48 составляет 0,007 см³/г, в то время как в случае N35 $\chi(H=0) = 0,008$ см³/г, что можно считать одинаковыми значениями. Доменные стенки в объеме зерен вдали от дефектов в обоих магнитах демонстрируют естественный пиннинг и одинаковую характерную «подвижность».

На рисунке 32 приведены зависимости $\chi(H)$ и $\chi(H=0)$ спеченного высококоэрцитивного материала N48SH. При намагничивании $\chi(H=0)$ плавно снижается, как и в случае образцов марки N48. Это указывает на факт того, что доменные границы начинают покидать некоторые зерна, и закрепляться на их границах при относительно малых полях, и при величине поля равном коэрцитивной силе большая часть зерен уже необратимо намагничена.

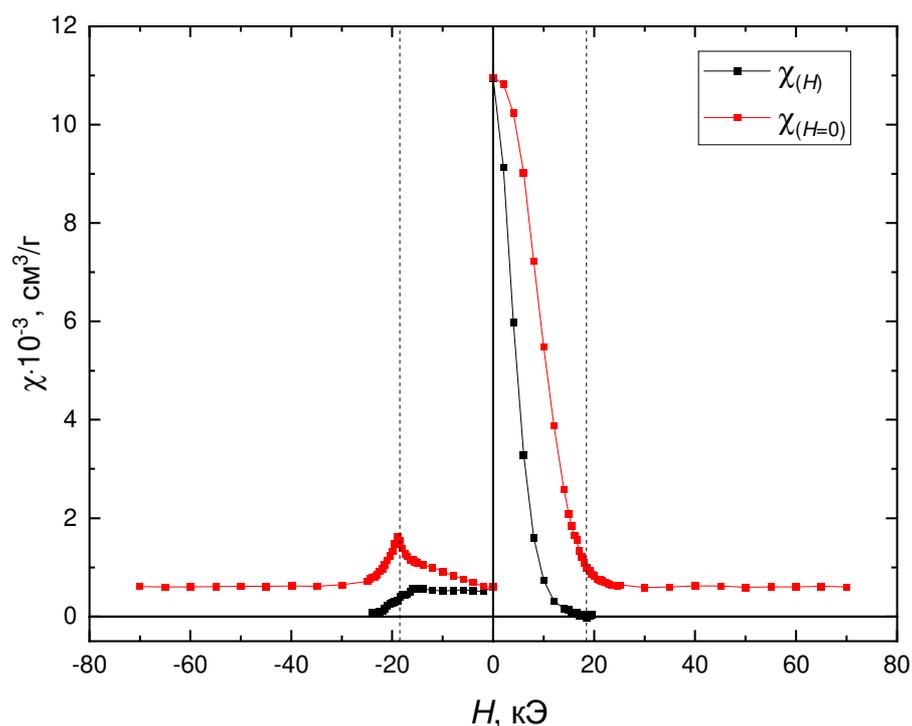


Рисунок 32 – Зависимости обратимой магнитной восприимчивости $\chi(H)$ и после выключения поля $\chi(H=0)$ магнитной восприимчивости спеченного микрокристаллического материала марки N48SH

В спеченном микрокристаллическом высококоэрцитивном материале N48SH в процессе намагничивания восприимчивости показывают монотонное снижение, аналогично материалу N48. При этом при размагничивании практически не наблюдается пика остаточной восприимчивости $\chi(H=0)$ в поле равном коэрцитивной силе. Пик зависимости $\chi(H=0)$ составляет $0,002 \text{ см}^3/\text{г}$ против $0,008 \text{ см}^3/\text{г}$ у N48 и N35. Так происходит, потому что появившаяся ДГ фактически сразу перемагничивает весь объём внутри зерна, жестко закрепляется у противоположной его границы или исчезает, и не происходит обратимого движения доменных стенок во внутрь зерна.

Для высококоэрцитивных спеченных микрокристаллических сплавов характерно наличие четко выраженных границ зерен. Данный факт можно объяснить тем, что фактически не возникает свободных доменных стенок, возникает зародыш и прорастает, скачком, на весь объём зерна, при этом доменная стенка закрепляется только на его внешней границе.

Исследовано изменение обратимого вклада в магнитную восприимчивость спеченный микросталлических материалов Nd-Fe-B в процессе намагничивания из терморазмагниченного состояния и перемагничивания. Показано, что в терморазмагниченном состоянии в данных материалах присутствует значительное количество доменных границ, которые могут перемещаться в малых по сравнению с полем анизотропии полях.

3.6 Анализ разностей удельных намагниченностей в поле и остаточных намагниченностей после выключения поля

На рисунке 33 представлен график зависимости разности удельной намагниченности в поле $\sigma(H)$ и остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$ после выключения поля $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ образца марки N35. Часть графика $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ в области положительных значений напряженности магнитного поля получена при намагничивании из термически размагниченного состояния; отрицательная часть получена после предварительного намагничивания образца до состояния технического насыщения.

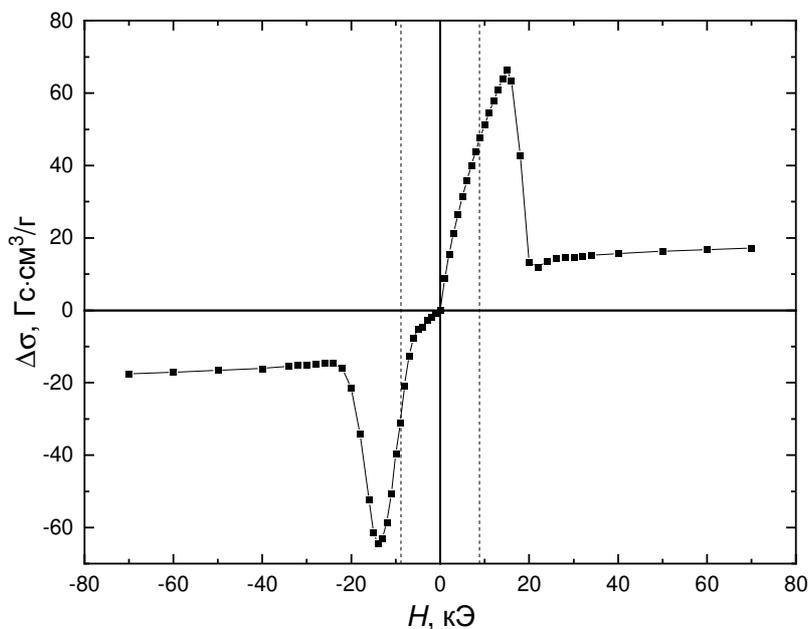


Рисунок 33 – Зависимость $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ образца спеченного микросталлического материала марки N35

Зависимость намагниченности $\sigma(H)$ несет в себе все изменения магнитного состояния образца, как обратимые, так и необратимые. Зависимость остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$ отражает только необратимые изменения в образце после действия на него внешнего магнитного поля. Соответственно, абсолютная величина разности значений этих величин $|\sigma(H) - \sigma_r(H)|$ должна показывать обратимое изменение намагниченности под действием поля H , относительно остаточной намагниченности, после его выключения.

При намагничивании из терморазмагниченного состояния наблюдается существенный рост величины обратимого вклада $|\sigma(H) - \sigma_r(H)|$, при размагничивании возможен, как рост, так и снижение обратимого вклада в намагниченность.

Из рисунка 33 следует, что процессы обратимого изменения намагниченности претерпевают три этапа: первый сопровождается довольно равномерным ростом $|\sigma(H) - \sigma_r(H)|$ величины обратимого вклада в намагниченность, при достижении намагничивающего поля в 15 кЭ (1200 кА/м) происходит его резкое снижение, далее величина обратимого изменения намагниченности фактически выходит на плато. При дальнейшем увеличении намагничивающего поля наблюдаем плавный монотонный рост обратимого вклада. Остаточный уровень обратимого изменения намагниченности и его плавный рост с увеличением поля обусловлен увеличением роли процесса вращения векторов намагниченности, когда процессы движения доменных границ уже фактически завершились. Схожее поведение мы наблюдаем на зависимости необратимой магнитной восприимчивости $\chi(H=0)$ (рисунок 30).

Увеличение обратимого вклада в намагниченность при намагничивании указывает на то, что образец стремится сохранить исходную магнитную конфигурацию, как в терморазмагниченном состоянии. Для намагничивания доменной стенке необходимо преодолеть потенциальный барьер, соответствующий ее уничтожению или пиннингу на границе зерна. До соответствующих величин внешнего магнитного поля процесс хорошо обратим. При этом намагниченность

значительно меняется, соответственно, это может происходить за счет движения доменных стенок. Значит до определенного момента происходит достаточно легкое перемещение доменных стенок внутри образца магнита, соответственно, они не достигают мест жесткого пиннинга, и внутреннее размагничивающее поле $NM_r(H)$ легко возвращает систему к минимуму свободной энергии.

При этом, при достижении определенной величины намагничивающего поля происходит довольно резкое снижение обратимости при намагничивании, что косвенно указывает на закрепление доменной стенки на границах зерен или ее исчезновение, т.к. при этом поле намагниченность уже близка к величине технического насыщения.

Далее, при приближении к насыщению, вклад от вращения векторов намагниченности можно рассматривать, как остаточную долю обратимого изменения $|\sigma(H) - \sigma_r(H)|$, которая слабо растёт с увеличением поля. При этом, доля обратимого перемагничивания за счет вращения векторов симметрична, как при намагничивании, так и при размагничивании.

В случае исключительно обратимых процессов намагничивания, включающих вращение векторов намагниченности, должно наблюдаться монотонное возрастание этой величины во всем диапазоне магнитных полей. Уменьшение величины $|\sigma(H) - \sigma_r(H)|$ при увеличении магнитного поля по абсолютной величине свидетельствует об увеличении вклада процессов необратимого перемагничивания. Особо отметим, что напряженность поля, в которой уменьшается обратимое изменение намагниченности и начинают превалировать необратимые процессы намагничивания, почти в два раза выше, чем коэрцитивная сила. Это указывает на обратимую задержку доменных границ, другими словами, дефекты препятствуют смещению границ при намагничивании, но пиннинга этих границ не происходит и при выключении намагничивающего поля они смещаются обратно.

При размагничивании для N35 форма кривой $|\sigma(H) - \sigma_r(H)|$ практически зеркально совпадает с таковой при намагничивании, за тем лишь исключением, что в

поле до 5 кЭ (400 кА/м) вклад в обратимые процессы при размагничивании очень мал и достигает своего пика в полях, превышающих коэрцитивную силу, что однозначно указывает на наличие смещающихся доменных границ в магните при коэрцитивной силе.

На рисунке 34 представлена кривая обратимого изменения намагниченности спеченного микрокристаллического материала N48. Из рисунка 34 следует, что при намагничивании N48 обратимые процессы $|\sigma(H) - \sigma_r(H)|$ достигают своего пика в намагничивающем поле 5 кЭ (400 кА/м), что составляет примерно половину от коэрцитивной силы, после чего доля обратимого вклада в намагниченность также быстро снижается, как и возрастала. После приложения поля больше 20 кЭ (1600 кА/м) наступает медленный рост обратимых изменений за счет механизма вращения.

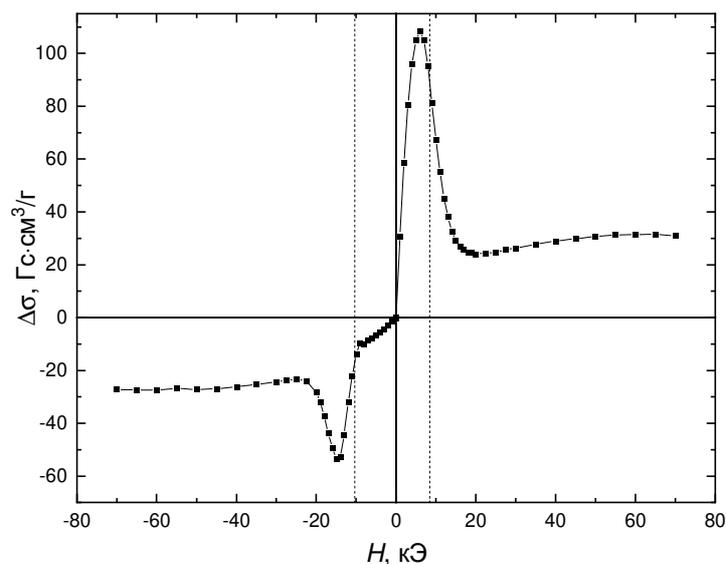


Рисунок 34 – Зависимость $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ образца спеченного микрокристаллического материала марки N48

При размагничивании образца N48 низкий уровень обратимости сохраняется практически до поля, равного коэрцитивной силе, далее возрастает вклад обратимых процессов. При размагничивании уровень обратимых процессов почти в два раза меньше, чем при намагничивании. Аналогичная особенность наблюдается и на

графиках необратимой магнитной восприимчивости $\chi(H=0)$ (рисунок 31) для данного магнита.

На рисунке 35 приведена кривая обратимого изменения намагниченности $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ спеченного микрокристаллического высококоэрцитивного материала N48SH.

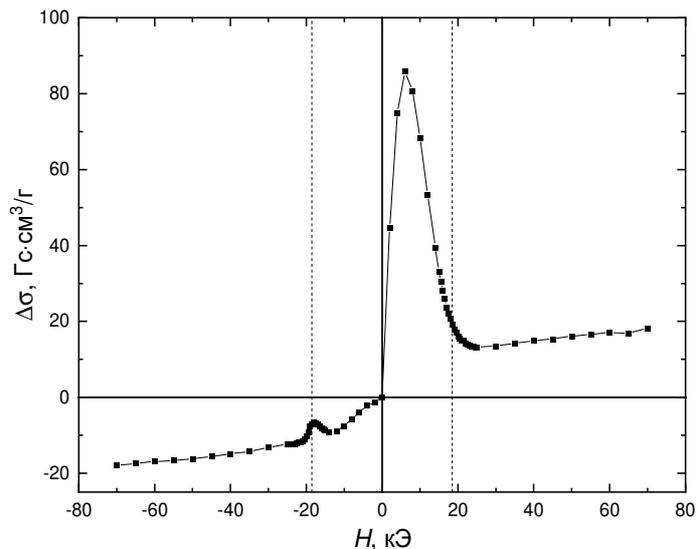


Рисунок 35 – Зависимость $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ образца спеченного микрокристаллического высококоэрцитивного материала марки N48SH

При намагничивании образца N48SH происходит резкий рост величины обратимого изменения намагниченности, при этом пик данного процесса приходится на поле 5 кЭ (400 кА/м), далее происходит симметричный спад и выход на плавный монотонный рост. Подобная картина наблюдалась также при исследовании образца N48.

При размагничивании наблюдается незначительный плавный рост обратимого процесса в поле до 12 кЭ (950 кА/м), при этом величина обратимого вклада не превышает 10 $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$. Далее происходит снижение обратимого вклада примерно на половину, до поля, равного коэрцитивной силе. Для данного образца в поле, равном коэрцитивной силе, происходит снижение роли обратимых процессов, о чем также свидетельствует и кривая остаточной магнитной восприимчивости $\chi(H=0)$ (рисунок 32), чего не наблюдалось на N35 и N48. После коэрцитивной силы снова

происходит рост обратимых процессов и переход к обратимым процессам за счет вращения.

Существенное снижение обратимого вклада при размагничивании косвенно может указывать на хорошую магнитную изоляцию зерен в магните, т.к. в таком случае перемагничивание одного зерна практически никак не воздействует на соседние, и процесс протекает, как локальные акты перемагничивания отдельных зерен. При этом можно учесть, что зерна такого материала практически не имеют внутренних дефектов и доменные стенки не могут закрепляться внутри зерна, соответственно, если размагничивающего поля достаточно, чтобы сформировался зародыш обратной магнитной фазы, ДГ перемещается через все зерно и исчезает на противоположной стороне. Этому также способствует высокая коэрцитивная сила магнита, поскольку перемагничивание происходит во внешних полях такой напряженности, что ДГ не будет останавливаться вблизи границы соседних зерен.

3.7 Угловые зависимости коэрцитивной силы

На рисунке 36 представлены зависимости коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ и релаксационной коэрцитивной силы $H_r(\theta)$ от угла ориентации оси текстуры относительно направления размагничивающего поля для материала марки N35. Из рисунка 36 следует, что сначала наблюдается легкое увеличение коэрцитивной силы до угла 50° , затем активный рост до 70° с последующим снижением до 0 при 90° . В целом, в диапазоне от 0° до 50° выражена слабая угловая зависимость коэрцитивной силы от угла с тенденцией в рамках приближения Кондорского. Далее в углах от 60° до 90° наблюдается поведение, предсказываемое моделью Стонера-Вольфарта. Релаксационная коэрцитивная сила повышается до 60° почти синхронно с H_c , и далее до 80° происходит более быстрый рост с последующим крутым снижением.

Релаксационная коэрцитивная сила в литературе, как правило, не рассматривается с точки зрения исследования ее угловой зависимости, хотя в рамках модели Стонера-Вольфарта есть описание, как для коэрцитивной силы, так и для

релаксационной коэрцитивной силы, а модель Кондорского должна описывать именно релаксационную коэрцитивную силу, поскольку в ней не учитывается обратимое вращение векторов намагниченности.

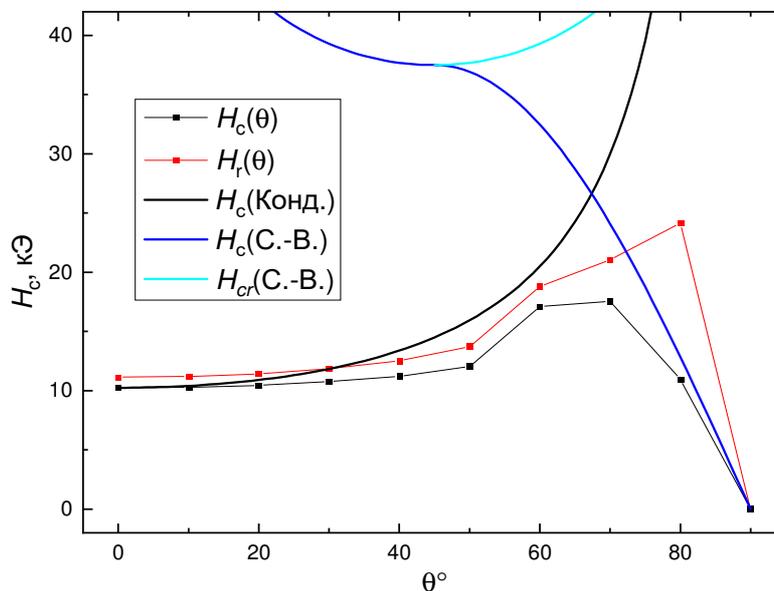


Рисунок 36 – Угловые зависимости коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ и релаксационной коэрцитивной силы $H_r(\theta)$, $H_c(\text{Конд.})$ – зависимость $H_c(\theta)$ в рамках модели Кондорского (формула 7), $H_{cr}(\text{С.-В.})$ и $H_c(\text{С.-В.})$ – зависимости $H_c(\theta)$ в рамках модели Стонера-Вольфарта (формулы 1 и 2) спеченного микрокристаллического материала марки N35

Из анализа графиков угловых зависимостей коэрцитивной силы следует, что форма зависимостей не укладывается в рамки моделей Кондорского и Стонера-Вольфарта [123]. В действительности угловые зависимости коэрцитивной силы и релаксационной коэрцитивной силы магнитов на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ напоминают форму кривых в рамках модели пиннинга, но значительно растянуты по угловому диапазону. При этом форма кривых в диапазоне углов $70 - 90^\circ$, вполне может быть описана в рамках модели Стонера-Вольфарта. После превышения угла в 60° начинается значительное расхождение между величинами коэрцитивной и релаксационной коэрцитивной силы. Это указывает на то, что в данном диапазоне углов между осью текстуры и размагничивающим полем начинают оказывать значительное влияние процессы обратимого вращения векторов намагниченности.

На рисунке 37 приведены кривые угловой зависимости коэрцитивной силы от угла ориентации размагничивающего поля относительно оси текстуры спеченного образца марки N48. В диапазоне углов $0 - 70^\circ$ наблюдается тенденция монотонного роста $H_c(\theta)$ при увеличении угла, что косвенно свидетельствует о преобладании механизма задержки смещения доменных границ, однако процессы оказываются сложнее, чем в приближении модели Кондорского. В углах $70 - 90^\circ$ коэрцитивная сила значительно снижается в рамках приближения Стонера-Вольфарта. При этом релаксационная коэрцитивная сила $H_r(\theta)$ растет вплоть до угла в 85° . Это наталкивает на мысль, что столь значительное расхождение в величине коэрцитивной силы может быть обусловлено лишь за счет обратимого вращения векторов намагниченности к оси текстуры после выключения размагничивающего поля. Данная тенденция наблюдается практически на всех образцах магнитов.

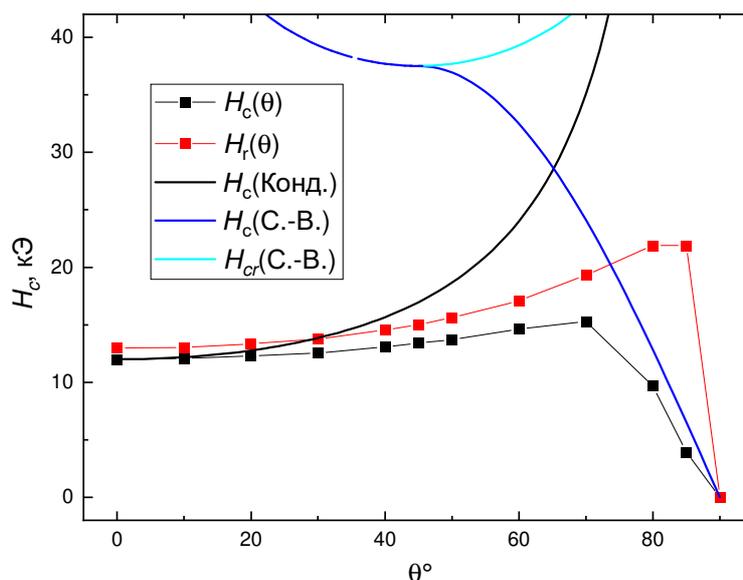


Рисунок 37 – Угловые зависимости коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ и релаксационной коэрцитивной силы $H_r(\theta)$, $H_c(\text{Конд.})$ – зависимость $H_c(\theta)$ в рамках модели Кондорского (формула 7), $H_{cr}(\text{С.-В.})$ и $H_c(\text{С.-В.})$ – зависимости $H_c(\theta)$ в рамках модели Стонера-Вольфарта (формулы 1 и 2) спеченного микрокристаллического материала марки N48

Для спеченного высококоэрцитивного микрокристаллического материала марки N48SH угловая зависимость коэрцитивной силы представлена на рисунке 38.

Для N48SH наблюдается наиболее слабая угловая зависимость коэрцитивной силы, без тенденции к определенному механизму перемагничивания в угловом диапазоне $0 - 70^\circ$, в углах $70 - 90^\circ$ происходит приближения к модели Стонера-Вольфарта, как и у образцов N35 и N48. Отмечено, чем выше коэрцитивная сила магнита, тем слабее выражена угловая зависимость коэрцитивной силы. Релаксационная коэрцитивная сила, повторяет тренд, как у N48.

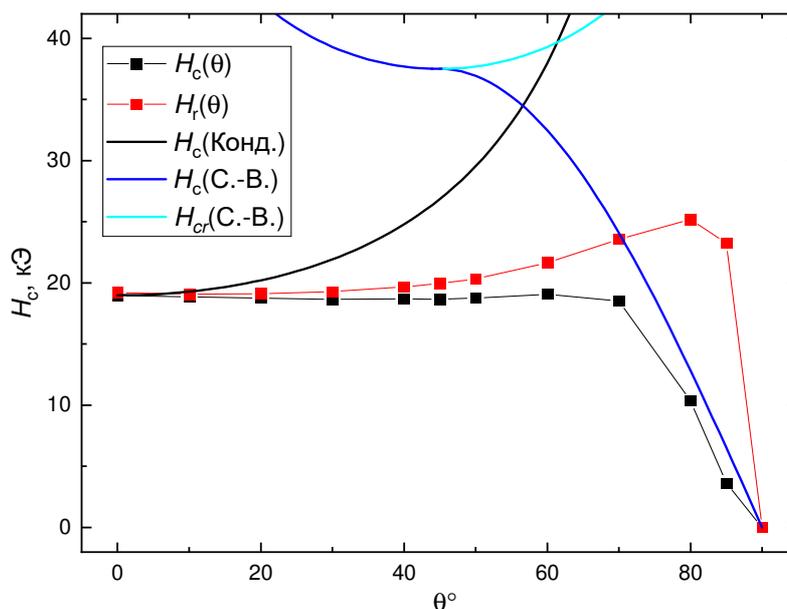


Рисунок 38 – Угловые зависимости коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ и релаксационной коэрцитивной силы $H_r(\theta)$, $H_c(\text{Конд.})$ – зависимость $H_c(\theta)$ в рамках модели Кондорсокго (формула 7), $H_{cr}(\text{С.-В.})$ и $H_c(\text{С.-В.})$ – зависимости $H_c(\theta)$ в рамках модели Стонера-Вольфарта (формулы 1 и 2) спеченного микрокристаллического материала марки N48SH

Для микрокристаллического материала Nd-Fe-B с высокой коэрцитивной силой $H_c > 15$ кЭ (1200 кА/м) характерна хорошая магнитная изоляция зерен друг от друга, что в свою очередь препятствует возникновению подобия каналов перемагничивания или схожих структур. Соответственно, наличие зерен, соседствующих с дефектной структурой межзеренной границы, из которой доменная стенка проникнет в эти зерна, приводит к их перемагничиванию, тем самым создавая локальный градиент магнитостатической энергии и снижая коэрцитивность своих ближайших соседей. В системе изолированных зерен первыми должны начать перемагничиваться зерна с

нарушением ориентации ОЛН относительно текстуры образца под углом в 45°, но количество подобных зерен не велико, что не оказывает существенного влияния на общую коэрцитивную силу образца.

3.8 Анализ частных петель гистерезиса

На рисунке 39 приведены кривые намагниченности $\sigma(H)$ и остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$, полученные из частных петель гистерезиса из терморазмагниченного состояния. При измерении частных петель гистерезиса амплитуда намагничивающего поля увеличивалась на 1 кЭ (79,6 кА/м) для каждой следующей петли при этом измерялись значения намагниченности $\sigma(H)$ от максимального намагничивающего поля H , остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$ и коэрцитивной силы $H_c(H)$ для каждой петли.

В поле до 8 кЭ (640 кА/м) на кривой удельной намагниченности $\sigma(H)$ спеченных образцов N35 и N48 наблюдается рост, а остаточная намагниченность $\sigma_r(H)$ практически отсутствует. Далее на кривой намагниченности $\sigma(H)$ наблюдается спад в поле от 8 кЭ (640 кА/м) до 12 кЭ (960 кА/м), при этом, в этом же диапазоне полей начинает расти остаточная намагниченность $\sigma_r(H)$, далее они начинают синхронно увеличиваться и выходят к насыщению в поле 20 кЭ (1600 кА/м).

Сначала в процессе перемагничивания все процессы проходят обратимо, начиная с амплитуды поля в 8 кЭ (640 кА/м), можно отметить, что в отрицательных полях начинается процесс закрепления доменных границ. Начало роста остаточной намагниченности свидетельствует о начале необратимых процессов, косвенно это указывает, что выход доменной границы за пределы зерна и ее закрепление на границах, обеспечивает наблюдаемый уровень коэрцитивной силы.

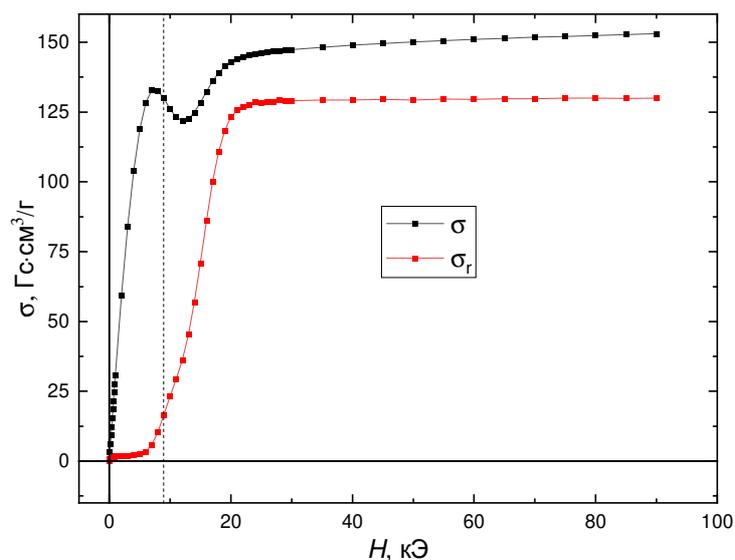


Рисунок 39 – Кривые намагниченности $\sigma(H)$ и остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$, полученные из частных петель гистерезиса из терморазмагниченного состояния, спеченного микрокристаллического материала марки N35

Для образца N48 кривые намагниченности $\sigma(H)$ и остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$, полученные из частных петель гистерезиса представлены на рисунке 40.

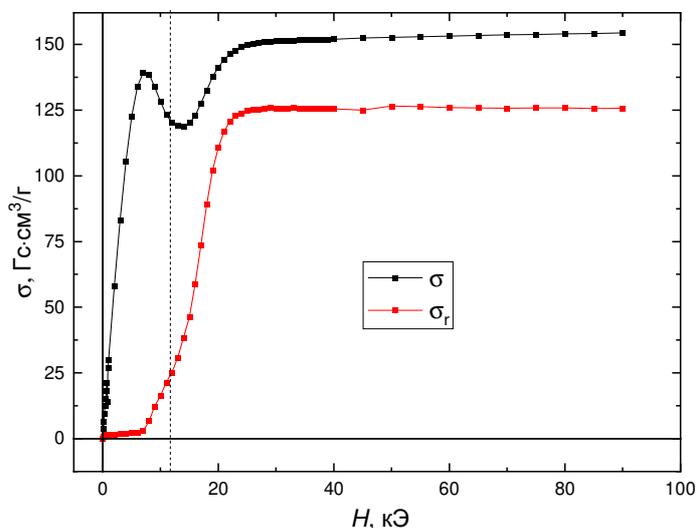


Рисунок 40 – Кривые намагниченности $\sigma(H)$ и остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$, полученные из частных петель гистерезиса из терморазмагниченного состояния, спеченного микрокристаллического материала марки N48

Для образца N48SH кривые намагниченности $\sigma(H)$ и остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$, полученные из частных петель гистерезиса представлены на рисунке 41.

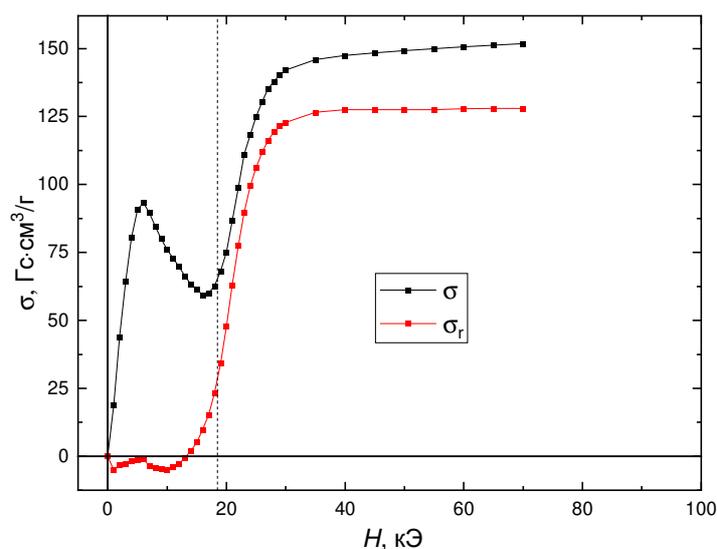


Рисунок 41 – Кривые намагниченности $\sigma(H)$ и остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$, полученные из частных петель гистерезиса из терморазмагниченного состояния, спеченного высококоэрцитивного микрокристаллического материала марки N48SH

Кривая намагниченности $\sigma(H)$ для спеченного материала N48SH растет в поле до 5 кЭ (400 кА/м), затем начинается ее спад в поле от 5 кЭ (400 кА/м) до 15 кЭ (1200 кА/м), при этом, остаточная намагниченность $\sigma_r(H)$ начинает расти только после 15 кЭ (1200 кА/м), далее они начинают синхронно расти и выходят к насыщению в поле 30 кЭ (2400 кА/м).

Для материала N48SH эффект закрепления доменных границ начинается с поля в 5 кЭ (400 кА/м), при этом данный эффект можно считать обратимым, ведь при выключении поля образец размагничивается почти до исходного значения. Начало необратимых процессов можно считать только с увеличения $\sigma_r(H)$. Этот момент совпадает с локальным экстремумом для $\sigma(H)$, далее с увеличением поля преобладают уже процессы намагничивания.

Для данных материалов на кривых намагниченности из частных петель гистерезиса отмечен эффект «недомагничивания», при этом, кривые остаточной намагниченности ведут себя стандартным образом, как в случае включения только намагничивающего поля. Можно предположить, что данные эффекты свойственны механизму пиннинга, ведь результаты показывают, что в малых полях

перемагничивание протекает фактически симметрично, и не происходит необратимых изменений остаточной намагниченности. Интерпретация этого такова, что доменные границы существуют внутри зерен и свободно перемещаются. Когда напряженности поля становится достаточно, чтобы ДГ покинула пределы зерна, происходит ее закрепление на границе зерен. При циклическом процессе перемагничивания факты закрепления границ происходят, как в отрицательных, так и в положительных полях. Присутствие таких зерен с обратным направлением намагниченности снижает $\sigma(H)$ в относительно небольших положительных полях, которых недостаточно, чтобы вернуть границу обратно в зерно. При дальнейшем увеличении амплитуды намагничивающего поля, его становится достаточно, чтобы примагнитить зерна с отрицательной проекцией вдоль поля. Данные кривые позволяют оценить распределение зерен по силе пиннинга доменных стенок.

На рисунке 42 представлены кривые коэрцитивной силы от максимальной напряженности прикладываемого намагничивающего поля $H_c(H)$, полученные из частных петель гистерезиса. Из графика следует, что процесс намагничивания для всех образцов спеченных материалов типа Nd-Fe-B проходит достаточно трудно, коэрцитивная сила не формируется вплоть до намагничивающего поля 8 кЭ (640 кА/м) для N35 и N48, далее наблюдается ее монотонный рост до 18 кЭ (1400 кА/м), затем ее величина выходит к насыщению. Похожая ситуация наблюдается и для N48SH, коэрцитивная сила начинает формироваться только с намагничивающего поля в 15 кЭ (1200 кА/м), а к полю 25 кЭ (2000 кА/м) образец достигает насыщения по H_c .

На рисунке 43 приведены зависимости производной коэрцитивной силы от величины намагничивающего поля $dH_c(H)/dH$. Из кривых производной $dH_c(H)/dH$ для образцов N35 и N48 следует, что практически до намагничивающего поля $H = 8$ кЭ (640 кА/м) они имеют практически нулевую «восприимчивость по коэрцитивности». Данные кривые показывают распределение зерен по коэрцитивности в рамках механизма пиннинга.

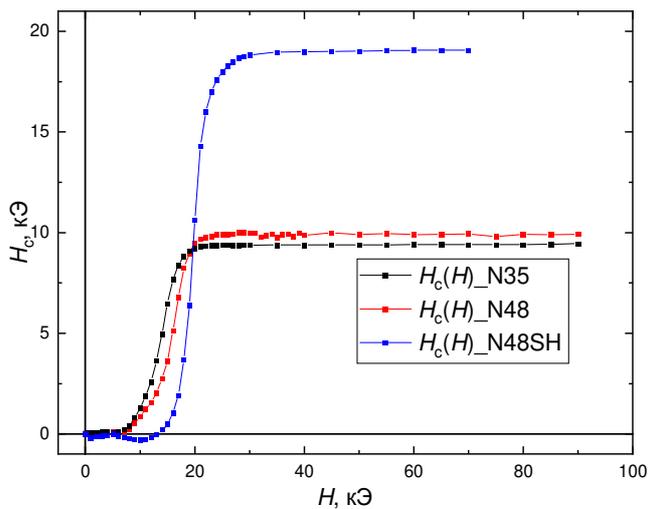


Рисунок 42 – Зависимости коэрцитивной силы $H_c(H)$ от величины намагничивающего поля

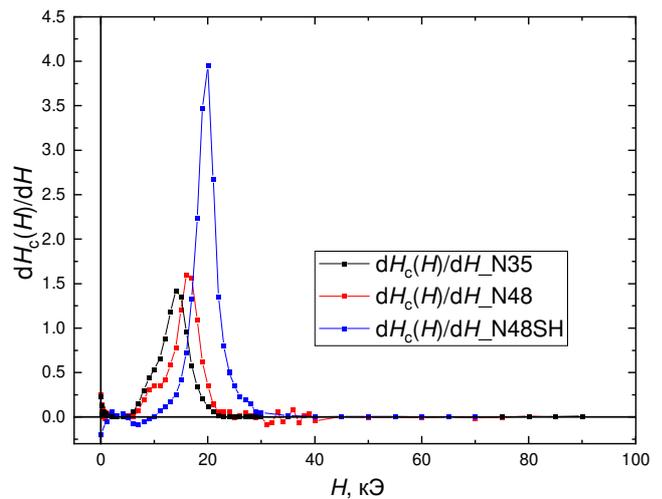


Рисунок 43 – Зависимости производной коэрцитивной силы $dH_c(H)/dH$ от величины намагничивающего поля

3.9 Модель перемагничивания спеченных микрокристаллическим материалов типа Nd-Fe-B

В спеченных микрокристаллических материалах типа Nd-Fe-B в термически размагниченном состоянии наблюдается свободное движение доменных стенок, об этом свидетельствует высокий уровень начальной необратимой восприимчивости, и хорошо известно, что это подразумевает, что пиннинг не участвует в препятствии изменению направления намагниченности. Рассматривая механизм задержки формирования зародыша перемагничивания Х. Кронмюллер и др. утверждают, что наблюдаемая угловая зависимость будет соответствовать поведению в рамках модели Стонера-Вольфарта, которое может быть сильно изменено, либо из-за влияния констант анизотропии более высокого порядка, и / или из-за влияния взаимодействий между зёрнами магнита [124].

Рассматривая реальный образец магнитотвёрдого материала на основе фазы $Nd_2Fe_{14}B$, предполагаем, что распределение зёрен по коэрцитивности вследствие формирования локальных дефектов, приводит к перемагничиванию некоторых зёрен в сравнительно слабых магнитных полях. Что довольно наглядно передается на

графиках полной магнитной восприимчивости $d\sigma/dH$, когда ее рост начинается уже с самых малых обратных полей. Формально их можно рассматривать, как место формирования зародыша обратной магнитной фазы. Это вызывает появление заряженных и незаряженных доменных стенок на границах, соседствующих с ними зерен. В модели Кондорского учитывается, что на еще не перемагниченный объем образца действует только проекция внешнего размагничивающего поля под углом θ к оси текстуры [49]. При этом, в модели Кондорского не учитывается, что перемагниченный объем или заряженная доменная стенка создает собственное локальное магнитное поле H_{loc} , направленное вдоль оси текстуры, и равное $H_{loc} \approx 4\pi M_s$. Принимая во внимание данный факт, доменная стенка и домены вблизи нее оказываются под действием не только внешнего размагничивающего поля H_{ext} , а суперпозиции размагничивающих полей, которую можно обозначить, как эффективное поле $H_{eff} = H_{loc} + H_{ext}$.

Представим эффективное размагничивающее поле, как векторную сумму:

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{ext} + \vec{H}_{loc}, \quad (13)$$

тогда модуль напряженности магнитного поля может быть записан как:

$$H_{eff} = (H_{loc}^2 + H_{ext}^2 - 2H_{loc}H_{ext} \cos(\pi - \theta))^{\frac{1}{2}}, \quad (14)$$

а угол между направлением эффективного действующего магнитного поля и ближайшим направлением оси текстуры как:

$$\theta^* = \arcsin(H_{ext} \sin(\pi - \theta) / H_{eff}) \quad (15)$$

Рассмотрим новую угловую зависимость коэрцитивной силы в приближении, что локальное поле соответствует размагничивающему полю, создаваемого перемагниченным зерном, а внешнее поле рассматривается в пределах величины поля коэрцитивной силы для данного образца магнита:

$$H_{loc} = 4\pi M_s, \quad (16)$$

$$H_{ext} = H_c \quad (17)$$

Введем параметр k , соответствующий отношению коэрцитивной силы H_c к внутреннему полю в зерне H_{loc}

$$k = \frac{H_c}{4\pi M_s} \quad (18)$$

Подставляем k в формулу (15). Выражение для эффективного угла θ^* для внешнего размагничивающего поля относительно оси текстуры магнита принимает следующий вид:

$$\theta^* = \arcsin\left(\frac{k \sin(\theta)}{\sqrt{k^2 + 2k \cos(\theta) + 1}}\right) \quad (19)$$

Далее перестраиваем угловую зависимость коэрцитивной силы $H_c(\theta^*)$ от нового угла действия эффективного поля θ^* , как новые значения $H_c^*(\theta)$ в координатах θ приложения внешнего поля:

$$H_c(\theta^*) \rightarrow H_c^*(\theta) \quad (20)$$

Предложенную модификацию выражения (7) можно трактовать, как «растяжение» зависимости $H_c(\theta)$ из модели Кондорского вдоль оси ординат.

Поскольку реальное распределение магнитного поля в образцах спеченных материалов существенно сложнее предложенного в модели, на рисунке 44 представлены результаты расчетов заданных значений намагниченности в нескольких зернах ансамбля (а), напряженности внешнего магнитного поля (б), распределений магнитного поля в этих же зернах при внешнем магнитном поле напряженностью $H_{ext} = 0$ кЭ (0 кА/м)(в), 10 кЭ (800 кА/м)(г) и 16 кЭ (1300 кА/м)(д), соответственно, при неизменной ориентации.

Из рисунков 44(а – д) видно, что угол ориентации магнитного поля, например, в верхнем правом зерне, намагниченность которого направлена вверх, изменяется при изменении величины внешнего размагничивающего поля. Вблизи границы уже перемагниченого зерна (центральное внизу) величина вектора эффективного размагничивающего поля максимальна и ориентирована под углом к оси текстуры, меньшим, чем внешнее магнитное поле H_{ext} . Как раз в таком месте наиболее вероятно происходит переход доменной границы из межзеренной фазы в зерно.

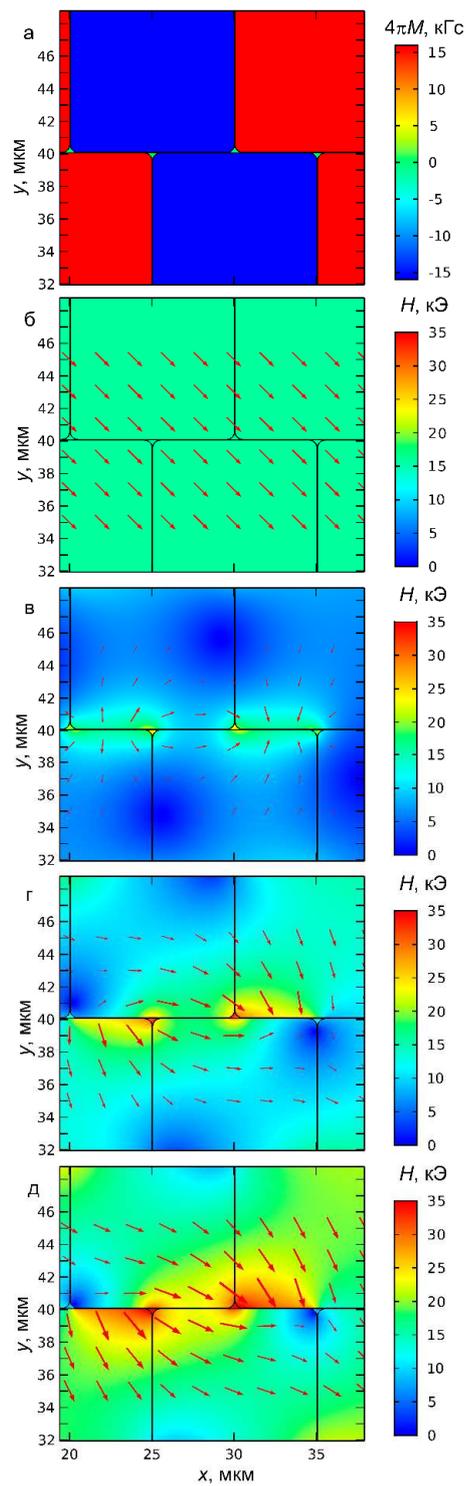


Рисунок 44 – Картина модели распределения магнитного поля в зернах Nd-Fe-В: намагниченности M_s в нескольких зернах ансамбля (а), напряженности внешнего магнитного поля (б), распределений магнитного поля в этих же зернах при внешнем магнитном поле напряженностью $H_{ext} = 0$ кЭ (0 кА/м)(в), 10 кЭ (800 кА/м)(г) и 16 кЭ (1300 кА/м)(д)

На рисунке 45 представлены угловые зависимости коэрцитивной силы в рамках модифицированной модели Кондорского $H_c^*(\theta)$ от параметра k . Из рисунка видно, что кривые $H_c^*(\theta)$ с малыми значениями k (высокая намагниченность при низкой коэрцитивной силе) имеют слабую угловую зависимость коэрцитивной силы. Изменение формы зависимости $H_c^*(\theta)$ связано с сильным влиянием внутреннего поля H_{loc} , в качестве источника которого можно рассматривать, как перемагниченные кристаллиты, так и заряженные доменные стенки. Величина такого поля в случае материала типа Nd-Fe-B сопоставима по величине с коэрцитивностью отдельных зерен и петля гистерезиса образцов таких магнитов прямоугольна. С увеличением значений параметра k наблюдается все большее приближение угловой зависимости $H_c^*(\theta)$ к таковой в рамках модели Кондорского, когда величина коэрцитивной силы H_c существенно больше внутреннего поля H_{loc} . При этом, на практике магниты с $k > 2$, как правило, не используются. При $k \rightarrow \infty$ модифицированная зависимость $H_c^*(\theta)$ переходит в классическую $H_c(\theta)$, описываемую соотношением Кондорского (1).

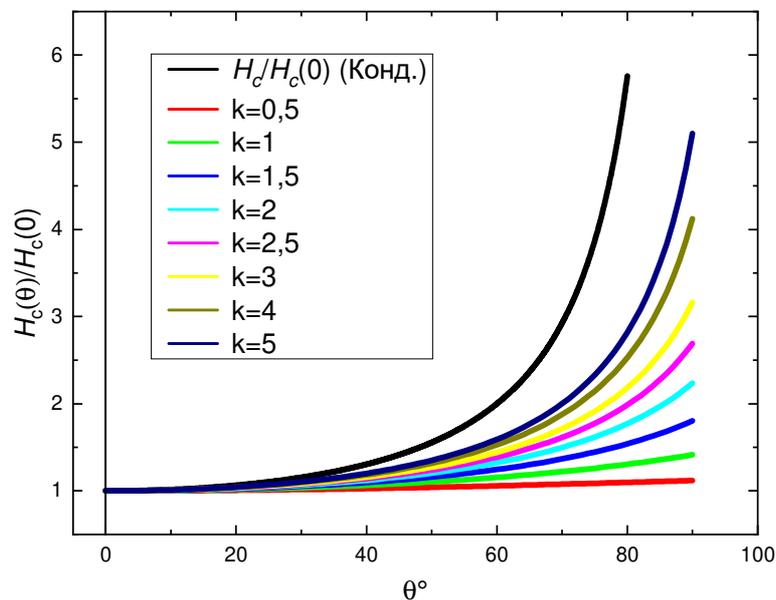


Рисунок 45 – Угловые зависимости $H_c(\theta)/H_c(0)$ в рамках модифицированной модели Кондорского

На рисунке 46 – 49 представлены результаты измерений угловых зависимостей коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ спеченных образцов магнитотвердого материала Nd-Fe-B и

угловые зависимости, предсказываемые в рамках моделей Кондорского, Стонера-Вольфарта и предлагаемой модификации модели Кондорского с учетом параметра k , определенного в выражении (18), и определенной из аппроксимации экспериментальной зависимости выражением (19).

Из рисунка 46 для образца марки N48 (образец 1) видно, что выражение Кондорского описывает зависимость $H_c(\theta)$ для исследуемого материала лишь в угловом диапазоне $0 - 10^\circ$, в то время, как предложенная модель дает достаточно хорошую сходимость $H_c(\theta)$ вплоть до 70° . Дальнейший ход угловой зависимости меняет тенденцию в сторону резкого снижения H_c и хорошо описывается в рамках модели Стонера-Вольфарта, что указывает на превалирующую роль механизма вращения векторов намагниченности в диапазоне углов $70^\circ - 90^\circ$. На преобладание вращения векторов намагниченности в больших углах θ указывали в работах [33,124].

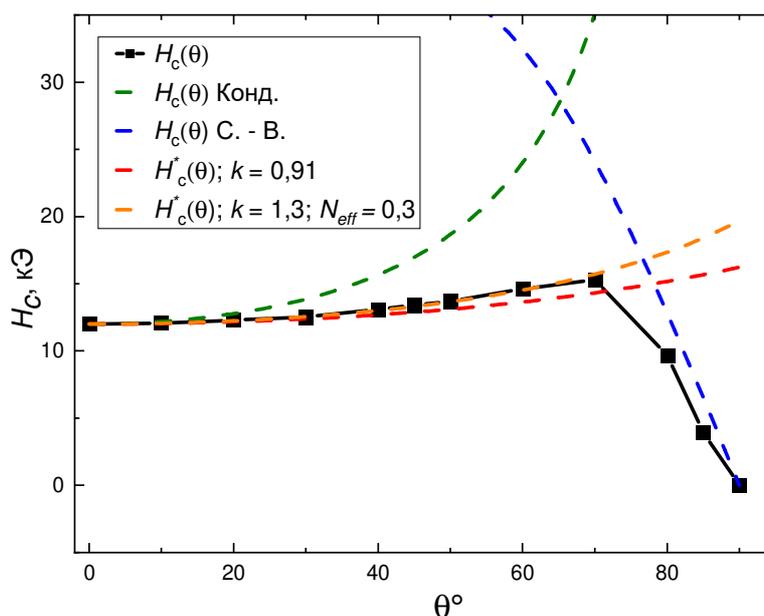


Рисунок 46 – Угловые зависимости коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ для спеченного материала марки N48 (образец 1)

Подводя краткий итог можно сказать, что в целом, из рисунков 46 – 49 следует, что предложенная модель значительно точнее описывает угловые зависимости $H_c(\theta)$ для образцов магнитотвердых материалов марок N35 и N48, с точки зрения феноменологической постановки вопроса о действии размагничивающего поля на

зерна постоянного магнита, чем модель Кондорского. Среди возможных причин отклонения модельных кривых от экспериментальных данных отметим наличие в реальных магнитах разориентации осей легкого намагничивания отдельных кристаллитов, неоднородности межзернной границы, локальных размагничивающих полей, которые начинают действовать на перемагниченные зерна, формируя в них доменную структуру. Формальный учет влияния этих факторов можно осуществить с помощью введения параметра N_{eff} , который можно рассматривать как локальный размагничивающий фактор, аналогичного таковому в формуле Кронмюллера [33]. При этом выражение (16) для локального внутреннего поля модифицируется:

$$H_{\text{loc}} = 4\pi M_s (1 - N_{\text{eff}}) \quad (21)$$

Это приведет к зависимости параметра k от микроструктурных особенностей магнитов $k(N_{\text{eff}})$. При учете локального поля от размагниченных зерен H_{loc} следует принять во внимание, что поле остального объема образца стремится его подавить, минимизируя свободную энергию, что выражается введением N_{eff} в формулу (16). При этом, чем больше величина параметра N_{eff} , тем больше принимает значение параметр k . Проблема заключается в том, что аналитически оценить N_{eff} не представляется возможным ввиду того, что он зависит от большого числа факторов. Введение параметра N_{eff} в большинстве случаев позволяет улучшить описание экспериментальных зависимостей $H_c^*(\theta)$ вплоть до полного совпадения. Результаты описания при введении N_{eff} и соответствующего изменения k приведены на рисунках 46 – 49.

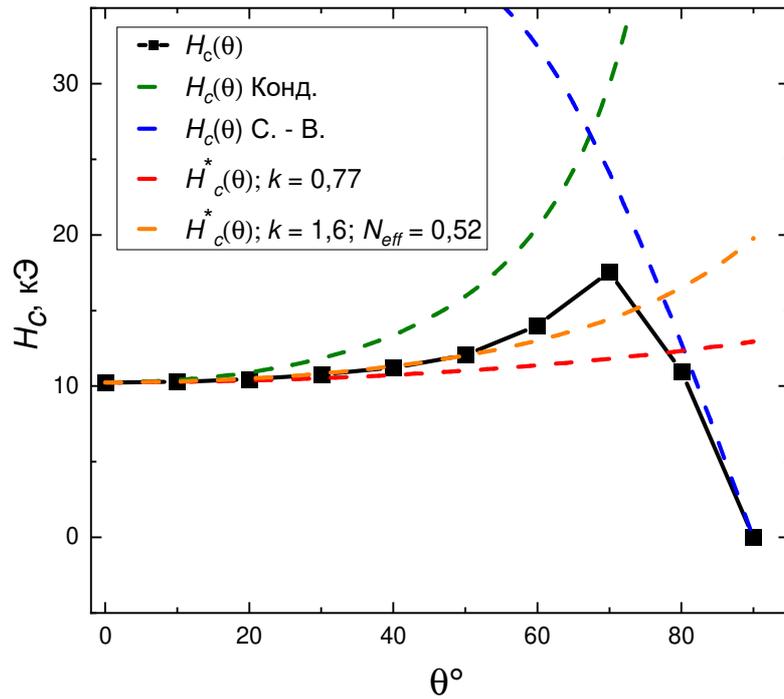


Рисунок 47 – Угловые зависимости коэрцитивной силы спеченного материала марки N48 (образец 2)

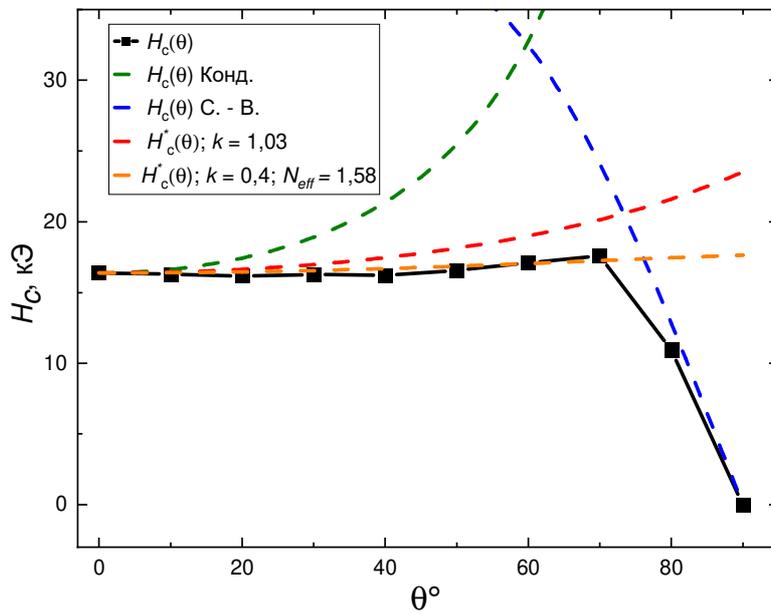


Рисунок 48 – Угловые зависимости коэрцитивной силы спеченного материала марки N35SH

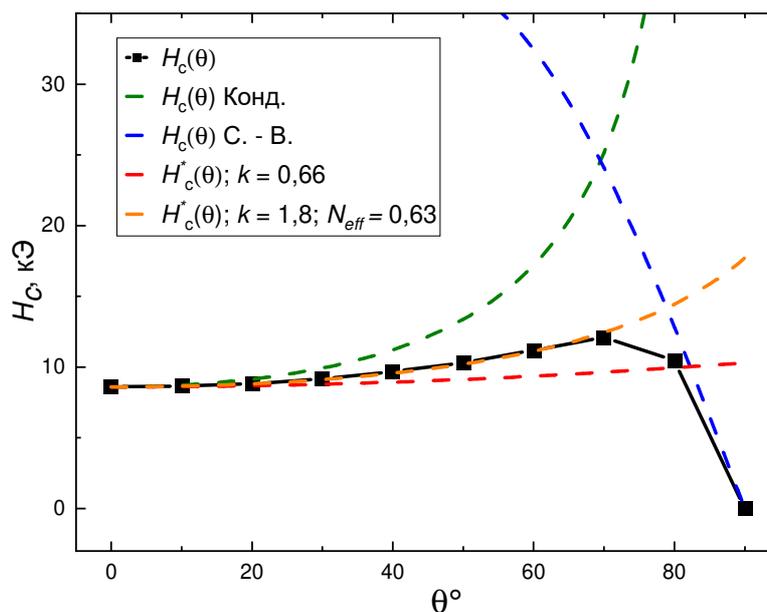


Рисунок 49 – Угловые зависимости коэрцитивной силы спеченного материала марки N35

3.10 Заключение к главе

В ходе работы проведено исследование магнитных гистерезисных свойств спеченных магнитотвердых материалов типа Nd-Fe-B. В том числе получены: частные петли гистерезиса на основе которых приведены зависимости $\sigma(H)$, $\sigma_r(H)$ и коэрцитивной силы $H_c(H)$ от максимального намагничивающего поля H , графики Келли $\delta M(H)$, зависимости обратимой восприимчивости в поле $\chi(H)$ и остаточной восприимчивости $\chi(H=0)$ после его выключения. Получены зависимости коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ и релаксационной коэрцитивной силы $H_r(\theta)$ от угла ориентации оси текстуры образца к размагничивающему полю. Представлены концепции механизмов высококоэрцитивного состояния в исследуемых образцах спеченных магнитотвердых материалов в зависимости от их микроструктуры.

Предложен подход к дополнению модели Кондорского для описания угловых зависимостей коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ в рамках механизма пиннинга, с учетом внутренних магнитных полей, создаваемых уже переманитившимися зернами

образца. Предложенная модель показывает лучшее согласие с экспериментом в случае спеченных магнитотвердых материалов Nd-Fe-B.

Полученные результаты косвенно подтверждают представления о том, что в спеченных микрокристаллических магнитотвердых материалах типа Nd-Fe-B ключевым механизмом высококоэрцитивного состояния является задержка смещения доменных границ, при этом, при углах более 70° между направлением внешнего магнитного поля и ближайшим направлением оси текстуры, превалирующим становится механизм обратимого вращения векторов намагниченности. Данная тенденция выполняется для всех исследованных образцов.

Полученные результаты подтверждают, что механизмы перемагничивания сложно разделить однозначно.

4 Процессы перемагничивания в MQA

Материал MQA был выбран в качестве модельного объекта для расширения представления о процессах перемагничивания в спеченных микрокристаллических магнитотвердых материалах на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Исследование процессов перемагничивания этого магнитотвердого материала показало, что данные процессы могут проходить по-разному, даже в случае материалов с одной высокоанизотропной фазой, в первую очередь ввиду особенностей микроструктуры, фазового состава и неоднородностей межзеренных границ. Все это приводит к вариативности механизмов перемагничивания, что затрудняет их рассмотрение в рамках единой модели. Применение в качестве объекта исследования материала MQA позволит обойти ряд из этих трудностей.

MQA – это анизотропный порошок сплава на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, полученный методом HDDR (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination, гидрирование-дегидрирование-десорбция-рекомбинация). Особенностью данного материала является его структура: наноразмерные зерна с латеральными размерами (перпендикулярно оси c кристаллита) 50 – 100 нм с выделенной осью текстуры, в пределах частицы размером до 50 мкм. Также для данного материала характерно практически полное отсутствие межзеренных прослоек, которые свойственны структуре микрокристаллических спеченных материалов. Именно эти особенности MQA позволяют рассматривать его в качестве референсного для более детального понимания процессов перемагничивания в сплавах на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и построения модели процессов перемагничивания.

Стоит добавить, что данный магнитотвердый материал также интересен в качестве основы для аддитивного производства постоянных магнитов со структурой керамики, основываясь на методах селективного лазерного спекания [125,126]. Поэтому детальное понимание его гистерезисных свойств позволит быстрее реализовать данный потенциал материала MQA.

4.1 Структурный анализ

На рисунке 50 представлен результат рентгеноструктурного анализа порошка MQA. График углового распределения интенсивности позволяет идентифицировать пики от основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а также отмечено присутствие ферритной фазы на основе оксида железа Fe_2O_3 .

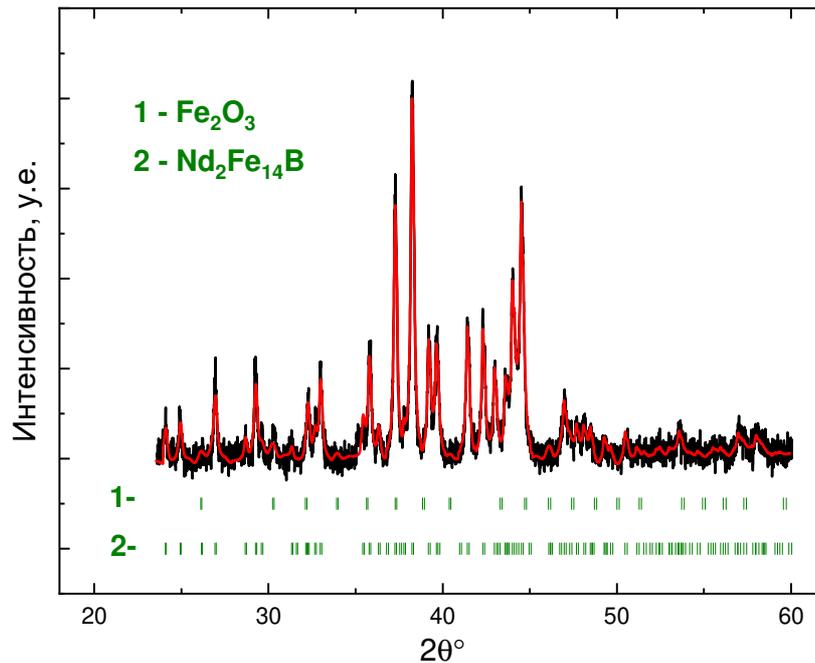


Рисунок 50 – Результаты рентгеноструктурного анализа порошка MQA

На рисунке 51 приведены изображения микроструктуры материала MQA, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На левом рисунке приведен характерный размер и форма частицы порошка MQA, из изображения следует, что размер частиц сплава может достигать 150 мкм. На рисунке 52 видны очертания зерен и контуры межзеренных границ. Можно заметить, что зерна имеют слегка вытянутую форму с характерным размером 50x100 нм.

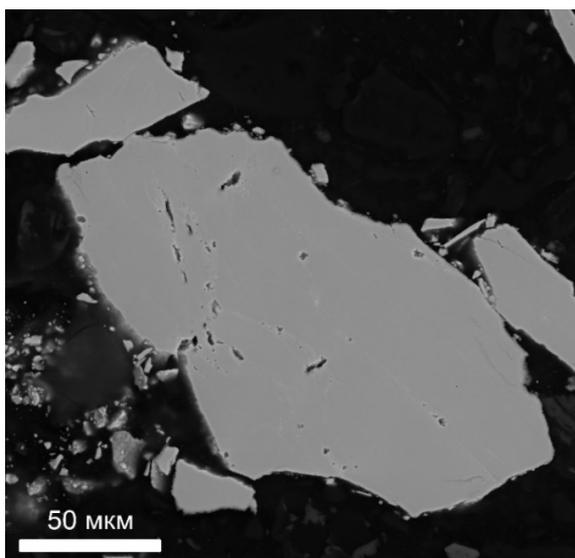


Рисунок 51 – Изображение шлифа частицы порошка MQA полученное методом сканирующей электронной микроскопии

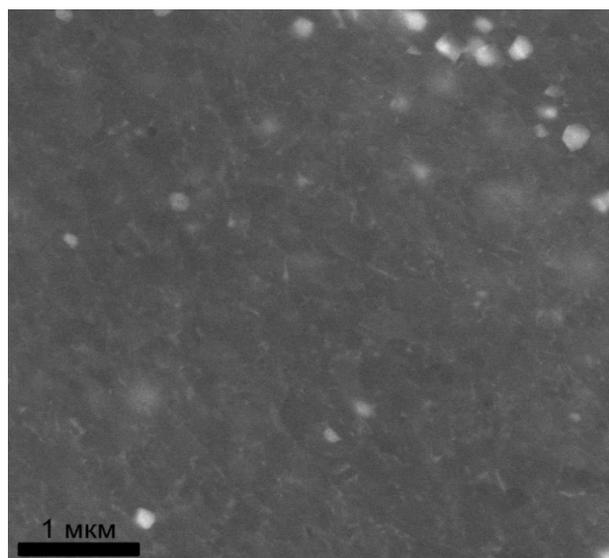


Рисунок 52 – Изображение шлифа частицы порошка марки MQA, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

На рисунке 53 представлены изображения шлифованной поверхности порошка MQA, на которой проведен анализ химического состава методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Изображения карты распределения элементов в исследуемой области представлены на рисунке 54.

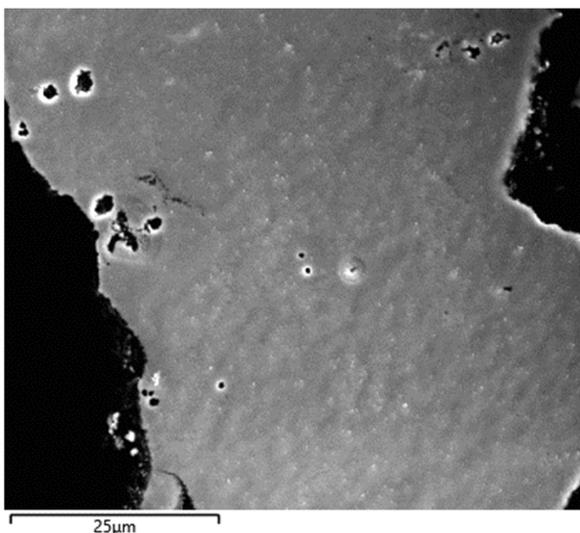


Рисунок 53 – Изображение исследуемой поверхности частицы марки MQA во вторичных электронах

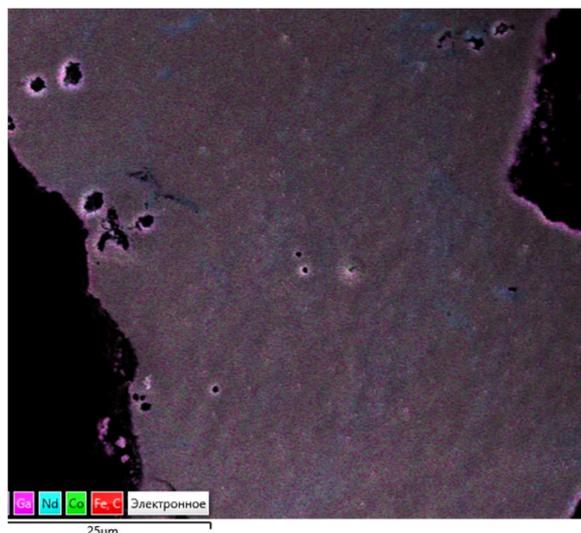


Рисунок 54 – Изображение цветовой карты распределения элементов исследуемой поверхности частицы марки MQA

По результатам анализа получена картина поэлементного распределения содержания разных химических элементов, представленная на рисунке 55. Кислород преимущественно находится вблизи поверхности частиц, а также в порах и обогащенных неодимом областях. Видны области с повышенным содержанием неодима и пониженным содержанием железа. Такая структура напоминает характерную дендритную структуру сплавов, полученных методом Strip-Casting (быстрое охлаждение сплава на вращающемся барабане в условиях градиента температур).

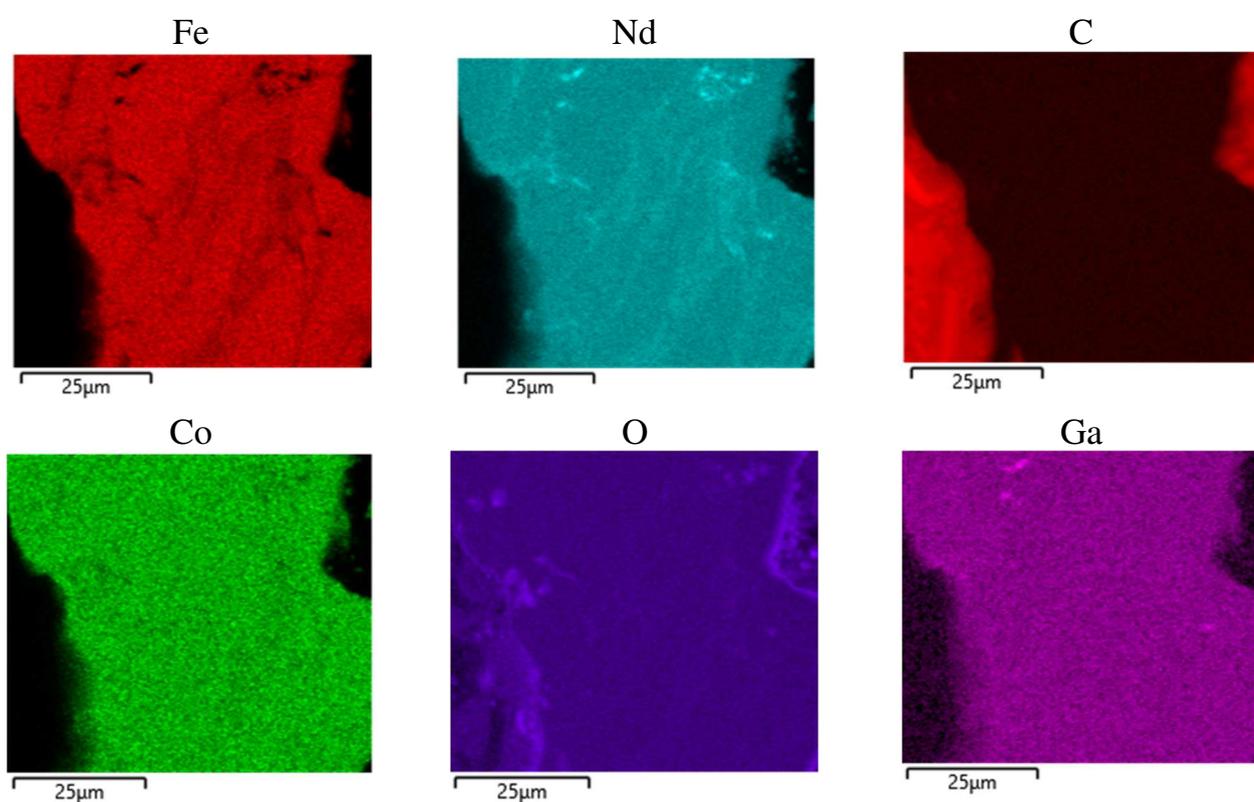


Рисунок 55 – Элементное картирование исследуемой поверхности зерна MQA

4.2 Анализ кривых намагничивания и размагничивания, магнитной восприимчивости

На рисунках 56 и 57 представлены кривые намагничивания $\sigma(H)$ из терморазмагниченного состояния, предельные кривые размагничивания $\sigma(H)$ во внешнем магнитном поле напряженностью H и кривые остаточной намагниченности

$\sigma_r(H)$ после выключения действующего поля H изотропного (рисунок 56) и текстурированного (рисунок 57) образца MQA.

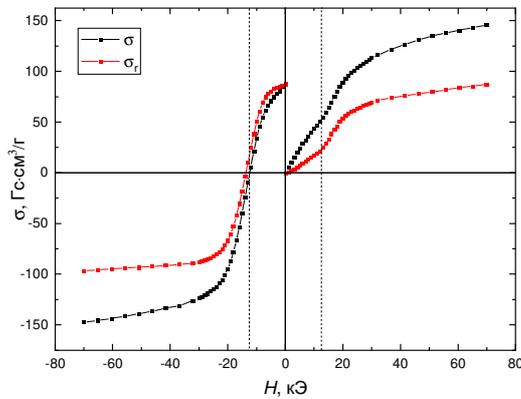


Рисунок 56 – Зависимости намагниченности $\sigma(H)$ и остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$ для изотропного образца порошка марки MQA

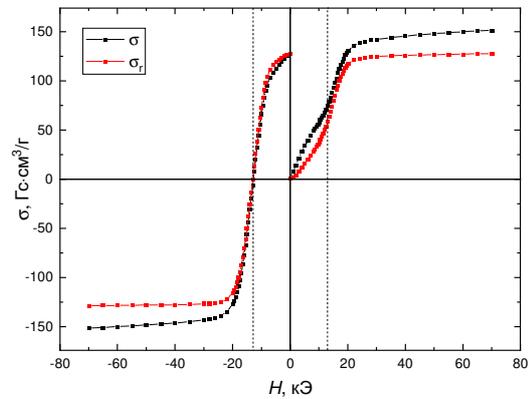


Рисунок 57 – Зависимости намагниченности $\sigma(H)$ и остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$ для текстурированного образца порошка марки MQA

Из кривых намагничивания $\sigma(H)$ изотропного и текстурированного образца MQA видно, что процесс намагничивания протекает в несколько этапов с разной магнитной восприимчивостью. Общую тенденцию при намагничивании можно разделить на несколько составляющих: первая – достаточно линейный участок кривой намагничивания в поле до 7 кЭ (560 кА/м), вторая – снижение восприимчивости, вплоть до величины коэрцитивной силы $H_c = 13 - 14$ кЭ (1035 – 1110 кА/м), третья – еще один линейный участок в полях 15 – 20 кЭ (1200 – 1600 кА/м), после чего начинается этап обратимого вращения намагниченности при $H > 20$ кЭ (1600 кА/м). При приложении даже малых намагничивающих полей уже наблюдаются значительные необратимые изменения остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$. Данное изменение остаточной намагниченности не характерно для металлокерамических сплавов в терморазмагниченом состоянии, для N35 и N48 практически не наблюдается роста $\sigma_r(H)$ до намагничивающих полей 20 кЭ (1600 кА/м) и 7 кЭ (560 кА/м), соответственно, для N48SH рост $\sigma_r(H)$ начинается уже

с нулевого поля, но не значительно, как MQA, линейный участок роста $\sigma_r(H)$ для N48SH начинался с 5 кЭ (400 кА/м).

На основе представлений о микроструктуре и кривых намагничивания можно сделать небольшое заключение: чем меньше дефектов наблюдается в зернах, тем в меньших полях проходит процесс необратимого намагничивания из терморазмагниченного состояния, как для постоянных магнитов, так и для MQA.

Характеры намагничивания текстурованного и изотропного порошка MQA схожи, но в текстурованном окончании необратимых процессов вращения происходит в меньших полях. Намагниченность спеченных микрокристаллических материалов растет схожим образом, как и для текстурованного MQA.

Процесс размагничивания, представленный по втором квадранте рисунков 56 и 57, условно можно разделить на два этапа: первый, когда наблюдается небольшое снижение намагниченности в полях до 5 – 7 кЭ (400 – 560 кА/м) и далее на втором этапе наблюдается уже практически линейная зависимость $\sigma(H)$ и $\sigma_r(H)$ вплоть до полного перемагничивания образца. Подобное поведение при размагничивании свойственно и для спеченных материалов типа Nd-Fe-B. Из рисунков 56, 57 следует, что влияние магнитной текстуры на характер перемагничивания незначительный, для изотропного образца видна чуть большая степень обратимости, что ожидаемо.

На рисунках 58, 59 представлены кривые необратимой и полной магнитной восприимчивостей изотропного и текстурованного порошка MQA.

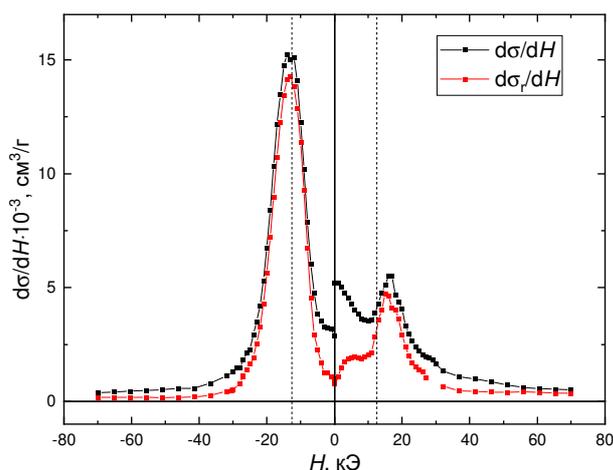


Рисунок 58 – Зависимости полной $d\sigma(H)/dH$ и необратимой магнитной восприимчивости $d\sigma_r(H)/dH$ для изотропного порошка марки MQA

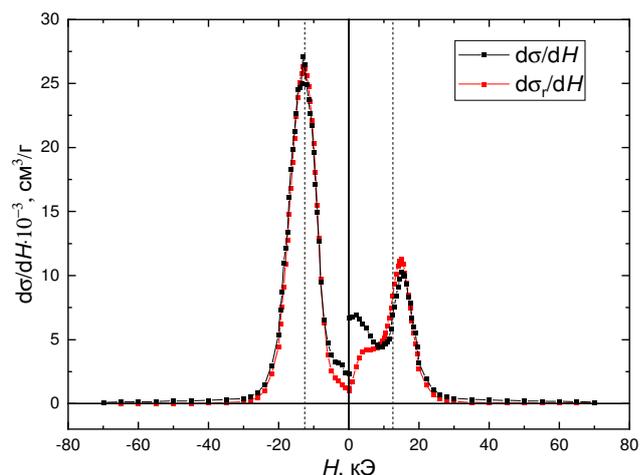


Рисунок 59 – Зависимости полной $d\sigma(H)/dH$ и необратимой магнитной восприимчивости $d\sigma_r(H)/dH$ для текстурированного порошка марки MQA

Кривые магнитной восприимчивости $d\sigma/dH$ отражают сумму обратимого и необратимого вкладов в изменение намагниченности под действием внешнего поля, кривые $d\sigma_r/dH$ показывают необратимую долю изменения намагниченности.

При намагничивании полная восприимчивость $d\sigma/dH$ текстурированного и изотропного образцов MQA сначала испытывает небольшое снижение, затем подъём примерно на прежний уровень и выше, завершается процесс спадом восприимчивости почти до нулевого значения. Для изотропного образца спада восприимчивости до нуля не происходит, т.к. всегда при приложении поля присутствуют процессы обратимого вращения векторов намагниченности.

Подобную картину изменения восприимчивости при намагничивании мы наблюдали для микрокристаллического материала марки N35. При этом для изотропного MQA и спеченных образцов $Nd_2Fe_{14}B$ $d\sigma/dH$ поднимается на исходный уровень, а для текстурированного MQA наблюдается прирост в 1,5 раза.

Первоначальный спад полной восприимчивости $d\sigma/dH$ для MQA обусловлен снижением доли обратимых процессов при намагничивании, т.к. при этом происходит рост необратимой восприимчивости $d\sigma_r/dH$. Снижение доли обратимого вклада

связано с закреплением доменных стенок на границах зерен и остановки их свободного смещения обратно. Поскольку размер зерен сплава MQA примерно на два порядка меньше такового в спеченных магнитах, длина пути, который необходимо пройти доменной стенке, чтобы закрепиться на межзеренной границе, также на два порядка меньше, а вероятность смещения стенки в малых полях на расстояние до границы зерна существенно больше.

На зависимости необратимой восприимчивости $d\sigma_r/dH$ можно выделить четыре этапа при намагничивании: первичный рост $d\sigma_r/dH$ в диапазоне намагничивающих полей от 0 до 4 кЭ (320 кА/м) с небольшого начального значения, затем плато, приблизительно до 9 кЭ (720 кА/м), после чего начинается дальнейший рост вплоть до 15 кЭ (1200 кА/м), далее следует равномерный спад к нулю, как и полной восприимчивости $d\sigma/dH$. Коэрцитивное поле при этом попадает примерно на середину интервала роста от 9 до 15 кЭ (720 – 1200 кА/м). По абсолютным значениям максимума необратимых восприимчивостей для изотропного и текстурированного образца MQA наблюдается, что восприимчивость текстурированного двукратно превосходит восприимчивость изотропного, что пропорционально уровню их намагниченностей.

В случае спеченных постоянных магнитов сначала наблюдается спад необратимого вклада практически до нуля, затем он держится возле нуля на плато до определенной величины намагничивающего поля, после чего восприимчивость формирует пик с последующим симметричным спадом.

При намагничивании MQA значения восприимчивостей $d\sigma/dH$ и $d\sigma_r/dH$ практически сравниваются, для текстурированного это происходит в поле примерно 7,5 кЭ (600 кА/м), для изотропного в 15 кЭ (1200 кА/м). Для изотропного образца наблюдается небольшая разность между полной $d\sigma/dH$ и необратимой $d\sigma_r/dH$ восприимчивостями, связанная с процессами обратимого вращения векторов намагниченности. Наличие плато на зависимости необратимой восприимчивости от поля при намагничивании, по всей видимости, обусловлено смещением доменных

стенок до границ зерен и их закреплением. Форма плато связана с размагничивающим фактором и особенностями доменной структуры образца. Наличие пика при намагничивающем поле, несколько превышающем коэрцитивную силу, указывает на то, что большинство зерен образца однодоменные и перемагничиваются в поле равном коэрцитивной силе. Небольшое смещение обусловлено размагничивающим фактором. Высота пика по своей величине в 2,2 – 2,4 (два раза соответствует исключительно однодоменным частицам и модели Стонера-Вольфарта) раза меньше величины такового при размагничивании вследствие многодоменного состояния части зерен.

В процессе размагничивания MQA наблюдается пик восприимчивости, который соответствует значению коэрцитивной силы, и равномерный спад $d\sigma/dH$ к нулю. Форма зависимости $d\sigma_r/dH$ повторяет форму $d\sigma/dH$. По характеру размагничивания изотропного MQA можно сказать, что изначально процесс начинается с обратимого и необратимого вклада, которые переходят в практически необратимый процесс к 7 кЭ (560 кА/м). Подобная ситуация происходит и с текстурованным MQA, но начальный уровень обратимости ниже, чем у изотропного, после поля в 7 кЭ (560 кА/м) исчезает различимый вклад от обратимых процессов. Соответствие амплитуды пиков $d\sigma/dH$ и $d\sigma_r/dH$ свидетельствует об узком распределении частиц по коэрцитивности.

Для спеченных микрокристаллических образцов Nd-Fe-B зависимость $d\sigma_r/dH$ имеет два пика на фоне одного пика $d\sigma/dH$ и более широкое его распределение по полю, что свидетельствует о широком распределении зёрен по коэрцитивности, величина H_c также приходится примерно на середину пика.

4.3 Анализ кривых возврата порошка марки MQA

На рисунках 60 и 61 представлены кривые возврата для изотропного и текстурованного образцов MQA при размагничивании из состояния технического насыщения. На частных кривых размагничивания отмечается наличие наклона, что свидетельствуют об определенной обратимости процесса размагничивания. Величина

магнитной восприимчивости на кривых возврата практически не меняется при увеличении напряженности размагничивающего поля. Относительно высокая восприимчивость петель отдачи свидетельствует об обратимых процессах, происходящих при выключении размагничивающего поля.

Для текстурированного образца MQA на кривых возврата отмечается наличие ярко выраженных петель гистерезиса. Возникновение подобного рода петель возможно в ситуации, когда магнитотвердая фаза удерживает от перемагничивания более низкокоэрцитивную за счет обменной связи. В данном случае зерна MQA могут находиться в обменной связи с прослойкой магнетита Fe_2O_3 на их поверхности, на присутствие которой указывает результат рентгеноструктурного анализа. При этом для всех исследуемых спеченных образцов Nd-Fe-B появление петель практически не наблюдалось.

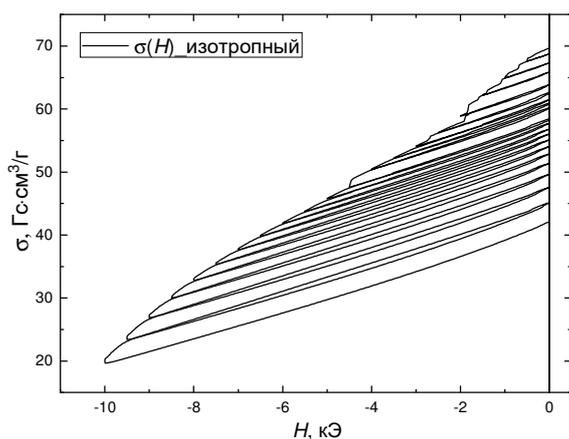


Рисунок 60 – Кривые возврата при размагничивании для изотропного порошка марки MQA

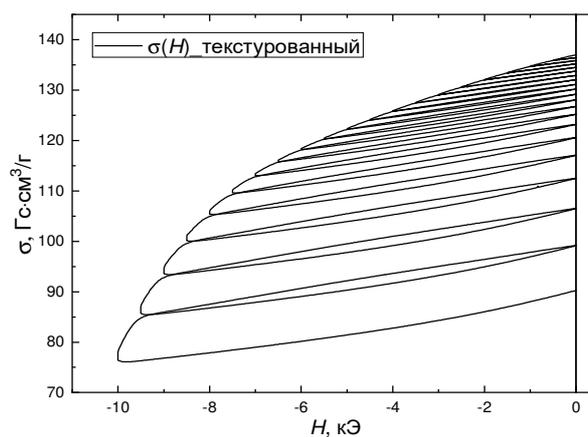


Рисунок 61 – Кривые возврата при размагничивании для текстурированного порошка марки MQA

4.4 Анализ зависимостей $\delta M(H)$

На рисунке 62 представлены кривые Келли $\delta M(H)$ изотропного и текстурированного образцов порошка MQA. Данные кривые демонстрируют как наличие положительных, так и отрицательных значений величины δM . Согласно оригинальной работе Е. Келли [118] положительная часть δM наблюдается, когда

больше относительная доля частиц с отрицательной проекцией намагниченности на магнитное поле необратимо намагничивается в поле. Положительный характер зависимости $\delta M(H)$ в поле до 12 кЭ (960 кА/м) указывает на преобладание процессов намагничивания в этом диапазоне полей. Отрицательный вклад в данную зависимость обычно приписывают влиянию магнитостатического взаимодействия. Значение максимума $\delta M(H)$ определяется, как 0,26 во внешнем поле 7 кЭ (560 кА/м), что довольно мало по сравнению с предельным значением ($\delta M_{\max} = 2$). Минимум наблюдается в поле 15 кЭ (1200 кА/м). При эквивалентности процессов намагничивания и перемагничивания и отсутствии влияния собственных полей рассеяния, $\delta M(H)$ должна быть тождественно равна нулю. Эквивалентными эти процессы могут быть в двух случаях: необратимое вращение намагниченности в ансамбле одноосных невзаимодействующих частиц или задержка смещения доменных границ при эквивалентном профиле градиентов энергии доменной границы при намагничивании и перемагничивании. При указанных условиях, но при учете магнитостатического взаимодействия $\delta M(H)$ может иметь только отрицательные отклонения от нулевого значения, поскольку ненулевая намагниченность образца даже с небольшим размагничивающим фактором приводит к смещению внутреннего поля в область отрицательных значений относительно внешнего. Это фактически означает, что при намагничивании объем необратимо намагнитившихся областей будет отставать от такового во внутреннем поле. Такие рассуждения справедливы для таких значений напряженности магнитного поля, при которых модуль намагниченности в размагничивающих полях не превосходит намагниченность в положительных, что почти не ограничивает справедливость рассуждений.

Положительные значения δM в области магнитных полей почти до коэрцитивной силы указывает на «более легкое» протекание процессов намагничивания. Среди таких процессов можно отметить необратимое вращение намагниченности при наличии сильного межзеренного обменного взаимодействия ферромагнитного типа [72,127] и возможность свободного смещения доменных

стенок в кристаллитах и их закрепление на межзренных границах. Для реализации первого механизма необходимо, чтобы размер кристаллитов был близок к размеру абсолютной однодоменности, который составляет для соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ около 18 нм. По результатам микроскопии размер кристаллитов сплава MQA составляет около 100 нм, что исключает влияние межзренного обменного взаимодействия через вращение векторов намагниченности. Размер кристаллитов достаточно велик, чтобы в нем могла существовать доменная стенка и механизм намагничивания, обусловленный ее смещением, является единственно возможным.

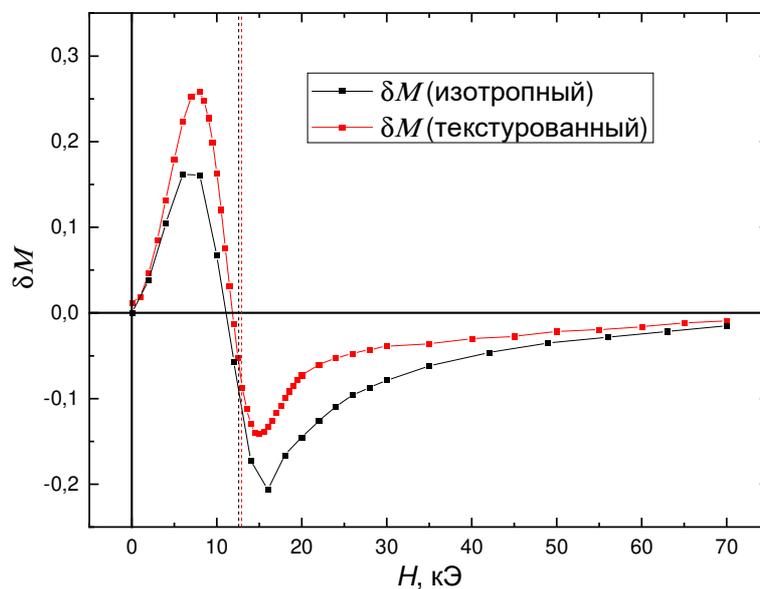


Рисунок 62 – Зависимости $\Delta M(H)$ для изотропного и текстурированного порошка MQA

4.5 Анализ зависимостей обратимых магнитных восприимчивостей

На рисунках 63, 64 приведены зависимости обратимых магнитных восприимчивостей $\chi(H)$ образцов MQA. В терморазмагниченном состоянии образец MQA имеет магнитную восприимчивость $\chi(H = 0) \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$. При намагничивании из терморазмагниченного состояния происходит снижение магнитной восприимчивости.

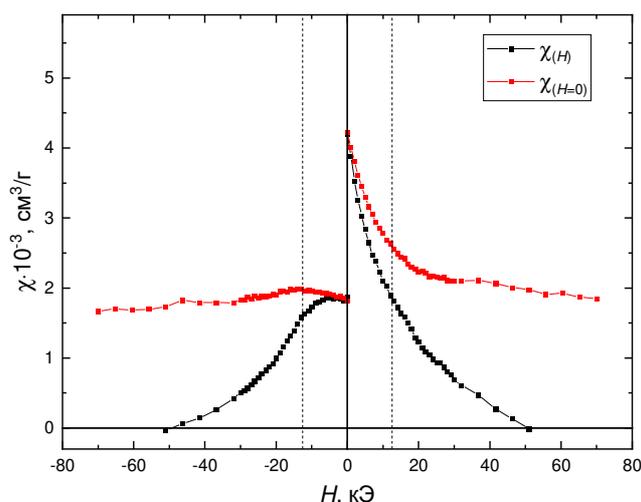


Рисунок 63 – Зависимости обратимой магнитной восприимчивости $\chi(H)$ и магнитной восприимчивости $\chi(H=0)$ после выключения поля изотропного порошка MQA

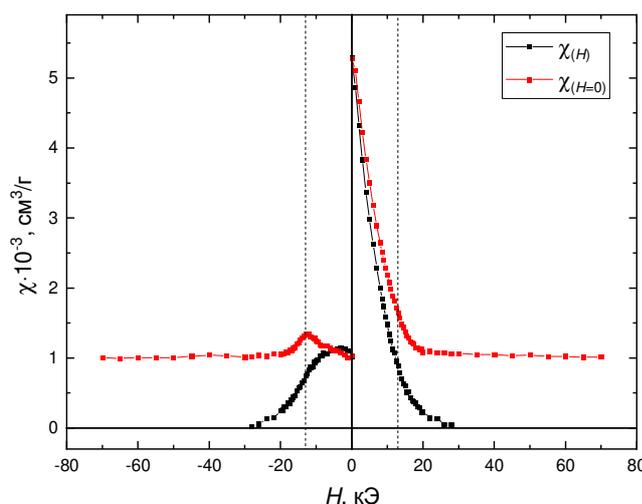


Рисунок 64 – Зависимости обратимой магнитной восприимчивости $\chi(H)$ и магнитной восприимчивости $\chi(H=0)$ после выключения поля текстурированного порошка MQA

Судя по кривой $\chi(H = 0)$ текстурированный образец достигает насыщения в поле 20 кЭ, после чего его восприимчивость в состоянии остаточной намагниченности не изменяется. Величина магнитной восприимчивости в поле монотонно уменьшается, что связано с увеличением проекции магнитных моментов на направление магнитного поля.

При отрицательных полях наблюдается небольшой пик на зависимости $\chi(H = 0)$ при $H \approx H_c$. Небольшая величина пика по сравнению с начальной магнитной восприимчивостью указывает на почти полное или полное отсутствие доменных стенок в зернах. Небольшой пик может быть обусловлен сильным обменным взаимодействием между зернами [72]. В случае изотропного образца пик примерно такой же интенсивности распределен в большем диапазоне углов и практически незаметен.

Столь малый пик необратимой восприимчивости при размагничивании указывает на то, что в данном образце практически не возникает свободных доменных границ. Так происходит, потому что появившаяся ДГ фактически сразу

перемагничивает весь объем зерна, и не происходит обратного движения доменных стенок. При этом доменная стенка, в качестве места закрепления остановится на границе зерна.

На основе этого можно представить гипотезу, что наноразмерные зерна MQA перемагничиваются практически независимо от ближайших соседних зерен, а за счет локальных актов движения доменных стенок внутри зерен и их закрепления за поверхность, но при этом при приближении поля к величине коэрцитивной силы, такие акты перемагничивания приобретают уже лавинообразный характер, и доменные границы уже способны пересекать агломераты зерен целиком, именно этот процесс мы наблюдаем на зависимости $\chi(H=0)$. При этом частицы сплава перемагничиваются практически независимо друг от друга. Подобное поведение необратимой восприимчивости наблюдалось в случае материала N48SH. Такой характер восприимчивости при размагничивании указывает на достаточно хорошую магнитную изоляцию зерен друг от друга.

При этом в спеченных образцах марок N35 и N48 рост восприимчивости достигает 8-кратного увеличения относительно уровня в состоянии остаточной намагниченности, и в 2 раза выше, чем из терморазмагниченного состояния.

Абсолютные значения $\chi(H=0)$ изотропного образца в 2 раза выше, чем текстурованного, $2 \cdot 10^{-3}$ см³/г против $1 \cdot 10^{-3}$ см³/г, соответственно.

4.6 Анализ зависимостей разностей удельных намагниченностей в поле и остаточных намагниченностей после выключения поля

На рисунке 65 представлена зависимость разности удельной намагниченности в поле $\sigma(H)$ и намагниченности $\sigma_r(H)$ после выключения соответствующего поля H : $\sigma(H) - \sigma_r(H)$. Положительная часть графика показывает зависимость, полученную при намагничивании из состояния термического размагничивания; в отрицательной части – кривая, полученная после предварительного намагничивания образца до насыщения. Абсолютная величина $|\sigma(H) - \sigma_r(H)|$ показывает обратимое изменение

намагниченности под действием поля H относительно остаточной намагниченности после его выключения.

Из рисунка 65 следует, что процессы намагничивания претерпевают 3 этапа (за исключением изотропного MQA), сопровождающихся резким ростом, частичным снижением и последующим монотонным ростом абсолютного значения $|\sigma(H) - \sigma_r(H)|$. В случае исключительно обратимых процессов намагничивания должно наблюдаться монотонное возрастание $|\Delta\sigma(H)|$ во всем диапазоне магнитных полей.

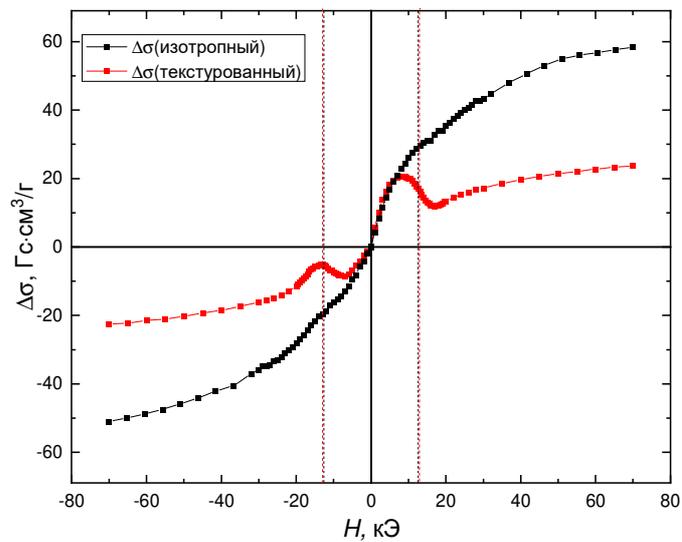


Рисунок 65 – Зависимость $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ для изотропного и текстурированного порошка MQA

Из рисунка 65 видно, что зависимости $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ как для текстурированного, так и для изотропного образца MQA, имеют достаточно хорошее совпадение как при намагничивании, так и при размагничивании в диапазоне полей до 5 кЭ (400 кА/м). Это позволяет предположить, что в этом диапазоне превалирующим является механизм перемагничивания, слабо связанный с влиянием текстуры образца. В таком случае в обоих образцах происходит обратимое смещение доменных стенок в диапазоне магнитного поля до 5 кЭ (400 кА/м), после которого доменные стенки начинают задерживаться на границах зерен или исчезать.

Уровень обратимого вклада в намагниченность $\sigma(H) - \sigma_r(H)$, особенно в больших полях, обусловлен механизмом обратимого вращения векторов намагниченности.

При намагничивании текстурованного образца MQA наблюдается сначала рост обратимого вклада, затем при достижении поля в 7 кЭ (560 кА/м) происходит его снижение, а затем происходит плавный рост. Плавный рост $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ в полях $H > 15$ кЭ (1200 кА/м) преимущественно обусловлен процессами вращения векторов намагниченности в зернах с нарушением ориентации ОЛН относительно оси текстуры образца. Подобным образом обратимое изменение намагниченности проявляется и в изотропном образце MQA, но в нем обратимость намагниченности проявляется в большей мере ввиду равновероятного распределения ОЛН частиц в образце.

При размагничивании сначала происходит небольшой рост обратимого изменения намагниченности до размагничивающего поля $H = -7$ кЭ (560 кА/м), далее наблюдается некоторый «провал» обратимого вклада в намагниченность и плавный переход к увеличению обратимости за счет вращения. Снижение обратимого вклада при размагничивании уже наблюдалось при исследовании образца N48SH и обусловлено это явление тем, что доменная граница после формирования до стабильного размера и роста зародыша с обратной намагниченностью полностью проходит через все зерно. Объем перемагниченной части материала в диапазоне полей от -7 до -20 кЭ (560 – 1600 кА/м) увеличивается (рисунки 56, 57), при этом происходит уменьшение вклада в обратимое изменение намагниченности ввиду неэквивалентного изменения проекции магнитного момента на ось, вдоль которой прикладывается магнитное поле при положительном и отрицательном знаках проекции, то есть при положительной проекции намагниченности на направление магнитного поля по мере увеличения последнего угол между полем и намагниченностью будет уменьшаться, что будет приводить к уменьшению «вращающего момента», действующего на вектора намагниченности, в то время как отрицательная проекция приведет к увеличению «вращающего момента».

Соответственно, перемагничивание частиц сплава приводит к изменению знака проекции магнитных моментов и уменьшению обратимого изменения намагниченности.

В случае спеченных микрокристаллических материалов уровень пика $|\sigma(H) - \sigma_r(H)|$ при намагничивании в 3 раза выше, чем для текстурованного MQA, этот вклад в обратимую намагниченность связан с на порядок большим размером зерен в спеченных материалах и возможностью доменной границы в них изгибаться при приложении магнитного поля, в то время как в сплаве MQA небольшое (порядка 50 нм) смещение доменной границы в одном зерне приводит к зацеплению доменной границы в соседнем зерне и резкому уменьшению подвижности доменной границы в первом.

4.7 Угловые зависимости коэрцитивной силы

На угловых зависимостях $H_c(\theta)$ текстурованного порошка MQA, представленных на рисунке 66, наблюдается слабая зависимость коэрцитивной силы от угла в диапазоне от 0 до 60°, далее происходит снижение в диапазоне 60 – 90°. Данная угловая зависимость практически соответствует таковой для образца N48SH (рисунок 38). При этом релаксационная коэрцитивная сила проявляет себя похожим образом.

Экспериментальная зависимость имеет схожие элементы как с предсказанными в рамках модели Кондорского, так модели Стонера-Вольфарта. С первой моделью схожесть заключается в общем увеличении коэрцитивной силы при увеличении угла θ , а со второй – в наличии минимума величины коэрцитивной силы вблизи угла 45°.

Зависимость релаксационной коэрцитивной силы $H_r(\theta)$ начиная с $\theta \approx 45^\circ$ демонстрирует увеличение до $\theta \approx 80^\circ$. Это свидетельствует, что зерна удерживаются от перемагничивания обменной связью.

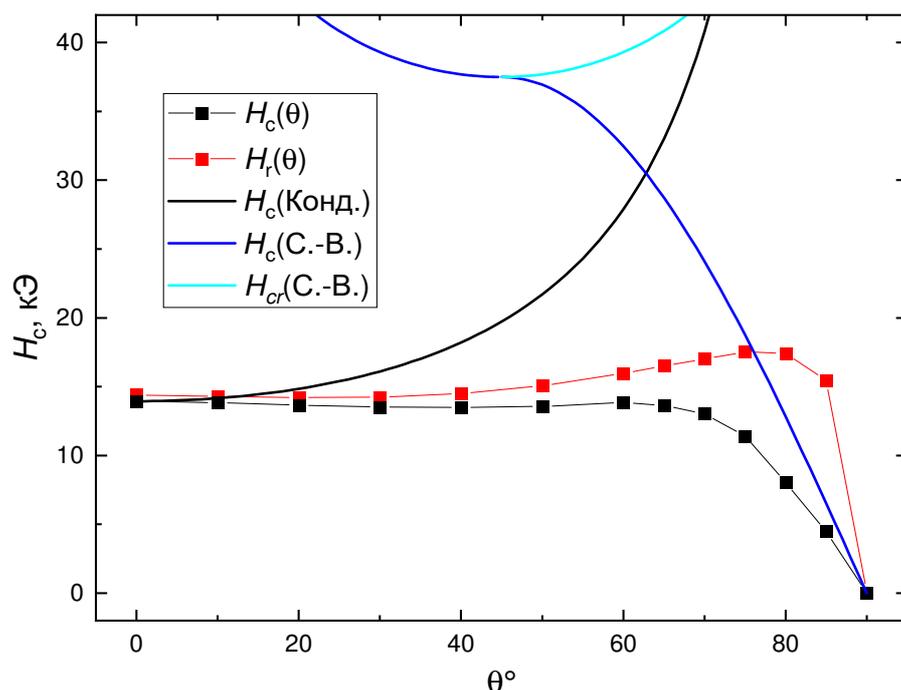


Рисунок 66 – Угловые зависимости коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ и релаксационной коэрцитивной силы $H_r(\theta)$ для текстурированного порошка марки MQA

На рисунке 67 представлены угловые зависимости коэрцитивной силы для текстурированного порошка MQA, прошедшего инфильтрацию сплавом Pr-Co-Cu (20 %). Проведение инфильтрации направлено на достижение лучшей магнитной изоляции зерен MQA от соседних за счет введения парамагнитной прослойки. Инфильтрация прошла успешно, о чем можно судить по увеличению коэрцитивной силы исходного сплава на 4 кЭ (320 кА/м). При этом характер угловых зависимостей $H_c(\theta)$ фактически не изменился, произошло лишь изменение абсолютной величины коэрцитивной силы. Это указывает на то, что обменное взаимодействие между зернами не оказывает влияния на механизм перемагничивания и парамагнитная прослойка между зернами не изменяет его. Для заряженной доменной стенки, которая существует в зернах в условиях сильно неоднородных магнитных полей, парамагнитная прослойка между зернами представляет собой место пиннинга, ввиду уменьшения обменной энергии. Механизм перемагничивания, по всей видимости, схож с таковым для высококоэрцитивного микрокристаллического спеченного образца N48SH и основан на сильном закреплении доменной стенки на границе зерна.

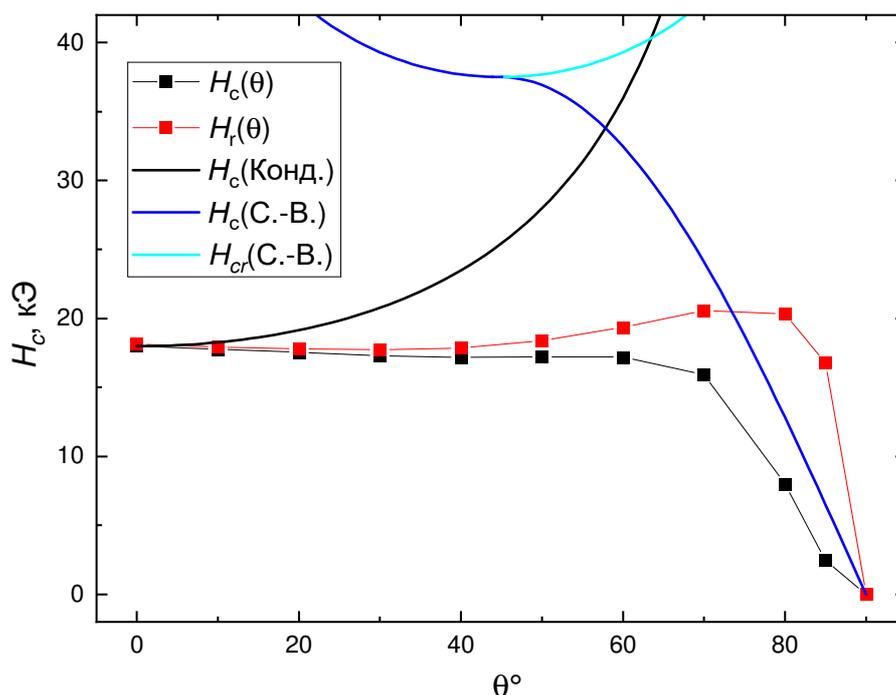


Рисунок 67 – Угловые зависимости коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ и релаксационной коэрцитивной силы $H_r(\theta)$ текстурированного образца сплава MQA инфильтрованного сплавом Pr-Co-Cu

4.8 Анализ частных петель гистерезиса

На рисунках 68 и 69 представлены кривые намагниченности $\sigma(H)$, остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$ и коэрцитивной силы $H_c(H)$ от напряженности намагничивающего поля, полученные из частных петель гистерезиса для порошков MQA из терморазмагниченного состояния. Из рисунка 69 следует, что намагниченность и остаточная намагниченность сплава MQA начинают равномерно расти от нулевого намагничивающего поля до коэрцитивной силы, после чего скорость увеличения намагниченности возрастает с последующим выходом на плато. Два участка с различной магнитной восприимчивостью указывают на различные процессы намагничивания: в области малых полей смещение доменных стенок, существовавших в зернах после термического размагничивания, в области полей в диапазоне 10 – 20 кЭ (800 – 1600 кА/м) – перемагничивание однодоменных зерен.

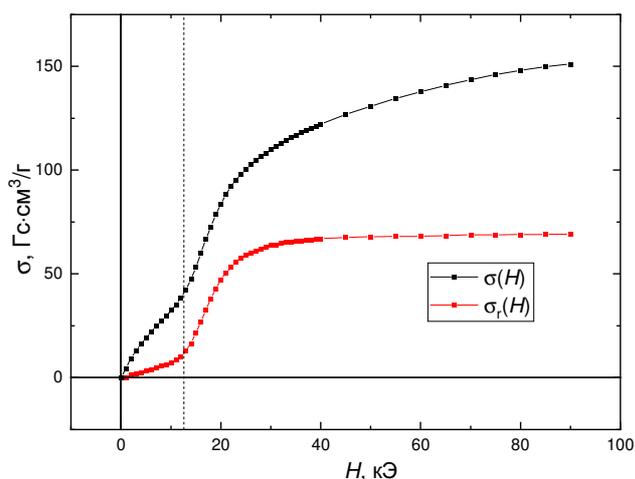


Рисунок 68 – Кривые намагниченности $\sigma(H)$ и остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$, полученные из частных петель гистерезиса из терморазмагниченного состояния для изотропного порошка MQA

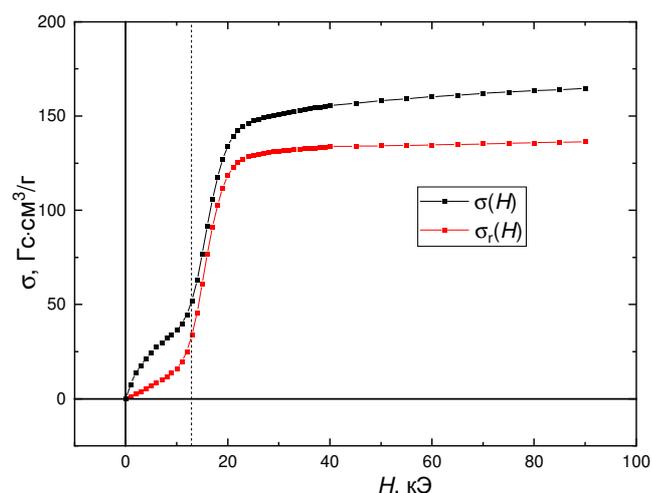


Рисунок 69 – Кривые намагниченности $\sigma(H)$ и остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$, полученные из частных петель гистерезиса из терморазмагниченного состояния для текстурированного порошка MQA

На рисунке 70 представлены зависимости коэрцитивной силы от намагничивающего поля $H_c(H)$. Зависимости на рисунке 71 показывают, как происходит намагничивание зерен с разной коэрцитивностью внешним полем. Из графика следует, что процесс перемагничивания MQA проходит достаточно линейно, вплоть до 12 кЭ (960 кА/м), далее наблюдается интенсивный рост до 20 кЭ (1600 кА/м) и переход к насыщению. В случае изотропного образца MQA более плавный рост и также переход к насыщению.

Коэрцитивная сила текстурированного образца выше, чем изотропного. Такое соотношение между коэрцитивными силами свойственно для модели Стонера-Вольфарта, в соответствии с которой механизмом гистерезиса является необратимое вращение векторов намагниченности. Аналогичная особенность должна наблюдаться в случае задержки формирования зародыша перемагничивания [91].

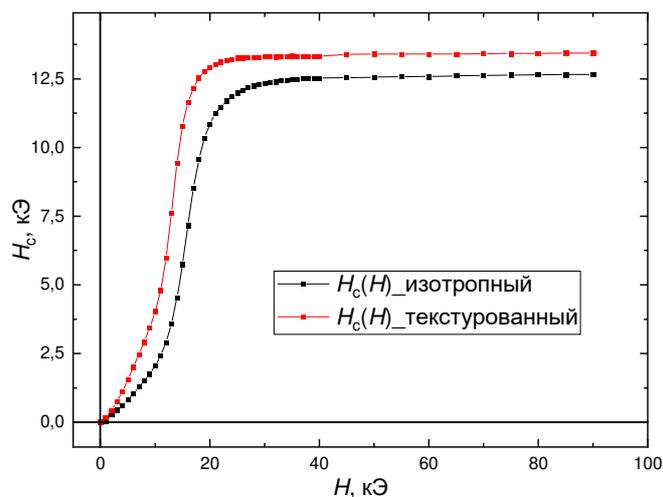


Рисунок 70 – Зависимости коэрцитивной силы $H_c(H)$ от величины намагничивающего поля для изотропного и текстурированного порошка MQA

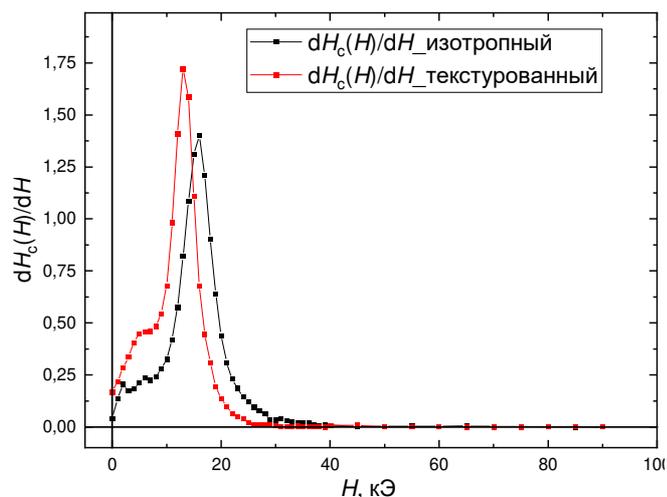


Рисунок 71 – Зависимости первой производной коэрцитивной силы от величины намагничивающего поля $H_c(H)$ для изотропного и текстурированного порошка MQA

4.9 Модель перемагничивания нанокристаллического сплава марки MQA

На рисунке 71а представлена модель частицы сплава MQA с магнитными зернами, характерный размер которых составляет 50 нм вдоль ОЛН и порядка 100 нм поперек текстуры. Оси легкого намагничивания отдельных кристаллитов ориентированы параллельно друг другу. Все зерна сплава плотно сочленены.

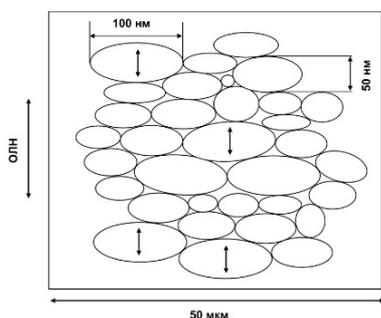


Рисунок 72а. Модель зерен внутри частицы MQA

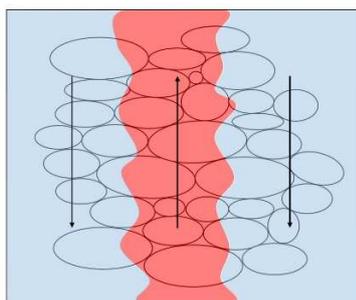


Рисунок 72б. Исходное состояние. Доменная граница лежит внутри зерен

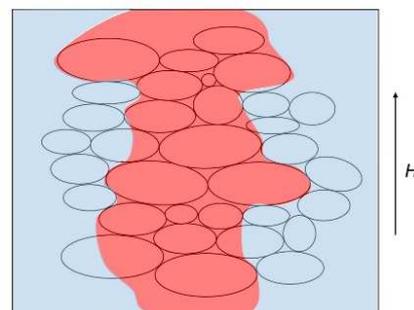


Рисунок 72в. Процесс намагничивания

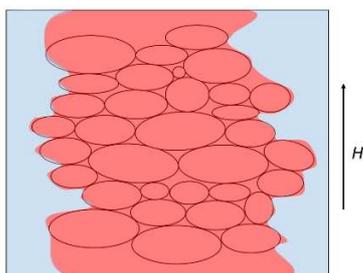


Рисунок 72г. Доменная граница покидает границы зерен при намагничивании

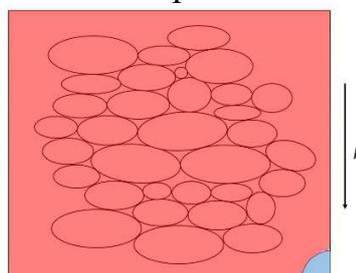


Рисунок 72д. Начало процесса перемагничивания. Возникает зародыш ДГ

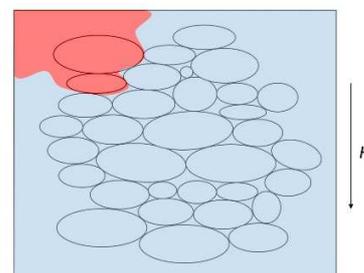


Рисунок 72е. В поле, близком к коэрцитивности, ДГ прорастает практически на весь объем частицы

При намагничивании из терморазмагниченного состояния наблюдается довольно высокий уровень $\chi(H=0) \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$. Этот факт свидетельствует о том, что изначально доменные границы находятся внутри зерен, как это показано на рисунке 72б, где у них нет мест пиннинга и их перемещение внутри зерен проходит практически беспрепятственно. По мере увеличения намагничивающего поля (рисунок 72в) наблюдается снижение необратимой восприимчивости $\chi(H=0)$, что объясняется началом выхода ДГ из объема зерен, при этом границы соседних зерен начинают выступать центрами пиннинга. Далее в поле 18 кЭ (1440 кА/м) восприимчивость $\chi(H=0)$ достигает своего минимума на уровне $5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$ и выходит на плато. Данный процесс показан на рисунке 72г, к этому моменту ДГ практически полностью покидает объем зерен, а остаточный вклад в восприимчивость

объясняется наличием частиц с нарушением ориентации ОЛН к оси текстуры образца. Об этом процессе свидетельствует и график $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ (рисунок 65), на котором наблюдается снижение обратимого вклада в намагниченность после преодоления намагничивающего поля коэрцитивной силы.

При начале процесса размагничивания наблюдается уровень восприимчивости равный таковому при завершении намагничивания, что указывает на отсутствие зародышей с обратной ориентацией намагниченности. При дальнейшем увеличении размагничивающего поля наблюдается незначительный рост восприимчивости, который связан с возникновением зародышей обратной магнитной фазы в некоторых зернах, как это иллюстрирует рисунок 72д. Пик восприимчивости при размагничивании соответствует напряженности размагничивающего поля, равного величине коэрцитивной силы. Это означает, что при данном поле есть некоторое количество доменных стенок, расположенных на границах зерен. При этом изменение восприимчивости при размагничивании на порядок меньше, чем при намагничивании. Это свидетельствует о том, что при размагничивании ДГ остаются закреплены на границах зерен, и они практически не проникают в их объем до какого-то критического поля, при котором ДГ лавинообразно пересекает некоторое количество зерен, как это проиллюстрировано на рисунке 72е. При напряженности размагничивающего поля в 20 кЭ (1600 кА/м) происходит исчезновение последних наиболее изолированных зерен, и восприимчивость $\chi(H=0)$ возвращается на уровень $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$.

Из полученных экспериментальных результатов следует, что преобладающим механизмом перемагничивания в магнитотвердом материале Nd-Fe-B получаемом по технологии HDDR марки MQA является суперпозиция механизмов задержки формирования зародыша перемагничивания и задержки смещения доменных границ. Об этом косвенно свидетельствует слабая угловая зависимость коэрцитивной силы в угловом диапазоне $0 - 60^\circ$, при этом при углах $60 - 90^\circ$ коэрцитивная сила

описывается соотношением Стонера-Вольфарта. Наличие слабо выраженного минимума при $\theta = 45^\circ$ также указывает на пинниг.

Положительная часть графика Келли в поле до коэрцитивной силы, показывает, что доменной стенке легче покинуть пределы зерен, чем войти в него обратно через границу зерна или путем формирования зародыша обратной магнитной фазы.

4.10 Заключение к главе

Представлена концепция перемагничивания порошка марки MQA как в изотропном, так и текстурированном виде. Показано, как текстура образца в данном магнитовердом нанокристаллическом материале влияет на процессы намагничивания и перемагничивания.

Установлено, что предложенный метод выявления преобладающего механизма формирования высококоэрцитивного состояния исходя из анализа обратимого вклада в намагниченность $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ оказался чувствителен к текстуре исследуемого образца магнитотвердого материала и не применим к объектам с низкой степенью текстуры.

Выявлено, что в процессе намагничивания нанокристаллического текстурированного сплава Nd-Fe-B (MQA) наблюдается тенденция к закреплению доменных стенок на границах зерен, при этом в процессе перемагничивания данного материала преобладает процесс, подобный задержке формирования зародыша перемагничивания, когда сформировавшийся зародыш перемагничивает значительный объем частицы материала.

5 Процессы перемагничивания в спеченных магнитотвердых соединениях

$\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{7,5-8,5}$

Магнитотвердые материалы на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ являются наиболее востребованными при производстве высокотехнологичных устройств, работающих при комнатных температурах. Однако при повышенных температурах эксплуатации и в некоторых технических устройствах, где требуются высокие температурная и временная стабильность магнитных свойств, применяются материалы на основе соединения $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ($\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{7,5-8,5}$). Эти материалы уже в достаточной степени изучены, отработаны технологии создания постоянных магнитов из них. Однако механизм их перемагничивания и природа формирования их гистерезисных свойств до сих пор остается дискуссионным.

К середине 2000-х годов преобладающее мнение магнитологов по вопросам перемагничивания заключалось в том, что процессы перемагничивания спеченных магнитотвердых материалов типа $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ основаны на механизме пиннинга. В разработке данного направления работали: О. Гутфляйш, К.-Х. Мюллер, Т. Шрефл, Н.П. Супонев и др. [67,128–130]. Ключевое направление в их исследовании основано на результатах микроскопии: лоренцевская микроскопия, ТЭМ, СЭМ и EDX-анализ. В дополнении к этому результаты подкреплены серьезным моделированием микроструктуры данных соединений. Слабой стороной данного подхода является малый объем исследуемых объектов: объекты для микроскопии имеют толщину около 5 – 10 нм, а область для моделирования и того меньше.

В целом, механизм формирования высокой коэрцитивной силы в материале $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ в настоящее время считается задержкой смещения доменных стенок [75,129–132]. Аргументами в пользу этого служат результаты наблюдений доменной структуры в термически размагниченном состоянии и в dc-размагниченном состоянии [131], наблюдение доменных стенок в фазе $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$ методом лоренцевской микроскопии, совпадение коэрцитивной силы с предсказанными в

различных моделях [84,129,133], характерный вид кривых намагничивания и размагничивания [84,132]. В то же время имеются работы [67,129,134], указывающие на более сложный механизм процесса перемагничивания.

Целью данной главы является детальное исследование на основе магнитометрических методов процессов перемагничивания спеченных образцов высококоэрцитивного материала типа $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$.

5.1 Структурный анализ

На рисунке 73 представлены изображения микроструктуры спеченного текстурованного порошка на основе сплава $\text{Sm}(\text{Co}_{0,73}\text{Fe}_{0,15}\text{Zr}_{0,03}\text{Cu}_{0,09})_{6,63}$, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 73 (слева) видны поры (черные области) и небольшие выделения оксида самария (светлые области). И те, и другие располагаются преимущественно на границах зерен. На рисунке 73 (справа) видны несколько частиц порошка и дефекты на их границах. Разница в контрасте зерен обусловлена небольшой разориентацией кристаллографических осей соседних частиц.

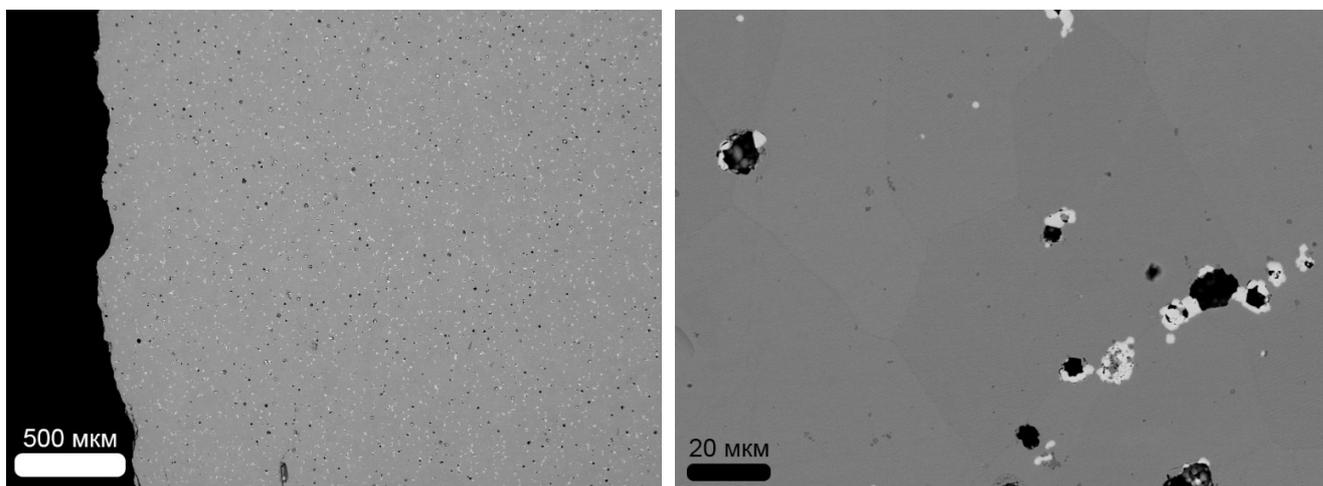


Рисунок 73 – Изображения шлифа поверхности спеченного материала $\text{Sm}(\text{Co}_{0,73}\text{Fe}_{0,15}\text{Zr}_{0,03}\text{Cu}_{0,09})_{6,63}$ полученные методом сканирующей электронной микроскопии

5.2 Анализ кривых намагничивания и размагничивания, магнитной восприимчивости

На рисунке 74 приведены кривые намагничивания из термически размагниченного состояния, предельные петли гистерезиса образцов $\text{Sm}(\text{Co}_{0,796-x}\text{Fe}_{0,177}\text{Cu}_x\text{Zr}_{0,027})_{6,63}$, где $x = 0,078$ (образец А) и $0,117$ (образец Б) вдоль оси текстуры и кривые полной магнитной восприимчивости $d\sigma(H)/dH$. Кривые намагничивания имеют перегиб и характеризуются несколькими областями с различной магнитной восприимчивостью. Это указывает на немонотонный характер процессов намагничивания и перемагничивания спеченных образцов материала $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$, что косвенно подтверждает предположения о том, что механизм формирования коэрцитивной силы более сложный, чем исключительно задержка смещения доменных границ.

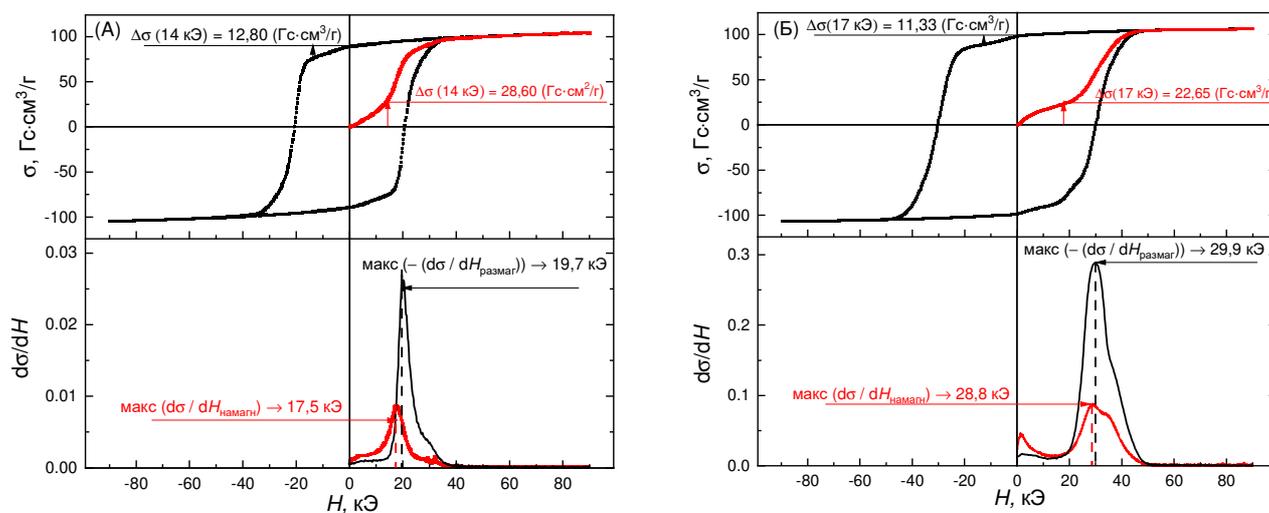


Рисунок 74 – Петли гистерезиса и графики полной магнитной восприимчивости для $\text{Sm}(\text{Co}_{0,796-x}\text{Fe}_{0,177}\text{Cu}_x\text{Zr}_{0,027})_{6,63}$, где $x = 0,078$ (образец А) и $0,117$ (образец Б)

Процессы намагничивания образца Б наиболее интенсивны в магнитном поле в диапазоне $H = 0 - 10$ кЭ ($0 - 800$ кА/м) и $H = 25 - 40$ кЭ ($2000 - 3200$ кА/м). В поле $H > 45$ кЭ (3600 кА/м) наблюдается приближение к техническому насыщению. На петле гистерезиса виден небольшой перегиб в диапазоне напряженности магнитного поля от 0 до 10 кЭ ($0 - 800$ кА/м). Такой перегиб является довольно

распространенным для спеченных материалов $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ и может быть обнаружен в других образцах. Изменение намагниченности на кривой намагничивания, при увеличении напряженности магнитного поля от нуля до $H = 17$ кЭ (1360 кА/м), составляет $\Delta\sigma_{\text{magn}} = 22,6$ Гс·см³/г, а при аналогичном изменении поля на предельной петле гистерезиса $\Delta\sigma_{\text{rev}} = 11,3$ Гс·см³/г. В случае перегиба на предельной петле гистерезиса, вызванного наличием магнитомягкой фазы, отношение $\Delta\sigma_{\text{magn}}/\Delta\sigma_{\text{rev}}$ должно быть равно 0,5, так как при намагничивании вклад в перегиб петли связан с изменением намагниченности от 0 до M , а при перемагничивании такой же вклад связан с изменением намагниченности с M на $-M$. Экспериментально наблюдаемое отношение $\Delta\sigma_{\text{magn}}/\Delta\sigma_{\text{rev}}$ равно 2. Такое изменение намагниченности свидетельствует о том, что основная часть вклада в перегиб кривой намагничивания связана с процессами намагничивания магнитотвердых фаз, вызванными движением доменной стенки в многодоменных зернах. Намагничивание в диапазоне напряженностей магнитных полей $H = 25 - 40$ кЭ (2000 – 3200 кА/м) может быть связано как с процессами пиннинга, так и с необратимым вращением. Качественно подобные зависимости наблюдаются для образца А. Отличие заключается в меньшей величине перегиба как на кривой намагничивания, так и на петле гистерезиса.

Значение коэрцитивной силы H_c образца А ниже, чем образца Б, поэтому перегиб на кривой намагничивания первого образца более выражен. На кривой размагничивания образца А также имеется перегиб, и отношение $\Delta\sigma_{\text{magn}}/\Delta\sigma_{\text{rev}} = 2,2$ (при $H = 14$ кЭ) (1120 кА/м).

Магнитомягкая фаза, приводящая к перегибу на полной петле гистерезиса, может быть определена как $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Co})_3$ [82,135], установление ее точного состава на сегодняшний день вызывает трудности, поэтому зачастую ее называют, как Zr-богатая, Zr-обогащенная фаза, или Z-фаза [31,82]. Намагниченность насыщения этой фазы в соответствии с работой Х. Сепери-Амина и др. $M_s = 213,6$ Гс·см³/г [32]. Количество этой фазы в образце оценивалось по изменению намагниченности (высоте

перегиба) как 9 ± 2 мас. %. Исходя из химического состава образцов, предполагая, что Zr в составе магнита образует только эту фазу, массовое содержание этой фазы составляет до 10 %. Могут формироваться включения чистого Zr, но их общая массовая доля незначительна, и они не дают вклада в результаты магнитных измерений [31,82]. Также Zr частично растворяется в основной фазе, поэтому оценка содержания Z-фазы на основе химического состава несколько завышена.

Такая относительно простая оценка, демонстрирующая количественное совпадение содержания фазы $Zr(Fe, Co)_3$ из разных подходов, косвенно указывает на эту фазу в магните, как на магнитомягкую. Толщина ламелей Z-фазы в исследованных образцах находится в диапазоне 2,5 – 5,0 нм [82], что с учетом оценок константы анизотропии K_1 и обменного параметра A , оцененного из температуры Кюри [78], мала для того, чтобы внутри нее сформировалась доменная стенка, так как равновесная ширина последней составляет 22 нм, что на порядок больше толщины выделений этой фазы. В результате такого соотношения ширин ламели и доменной стенки перемагничивание низкоанизотропной фазы $Zr(Fe, Co)_3$ «растягивается» в магнитном поле H до 20 кЭ за счет сильного межзеренного обменного взаимодействия с кристаллитами фаз 2-17 по обеим сторонам ламели. Эта модель перемагничивания магнитомягкой слоистой фазы с высоким содержанием Zr аналогична модели Кнеллера-Хавига [71], но в последней неявно предполагалось, что соседние спины в зернах разных фаз когерентно связаны. На примере нанокристаллических сплавов системы Nd-Fe-B экспериментально показано, что константа межзеренного обменного взаимодействия, характеризующая энергию обменного взаимодействия на границе разных зерен, примерно в три раза меньше энергии доменной стенки в одном зерне [32,113]. Это свидетельствует о том, что на границе зерна формируется микромагнитная неоднородность, подобная доменной границе. Это похоже на то, что основные параметры фаз различны по разные стороны границы раздела.

Полная магнитная восприимчивость, рассчитанная из кривой намагничивания и предельной петли гистерезиса, показывает различия в форме, высоте и положении

пиков. Восприимчивость в области магнитного поля до 20 кЭ (1600 кА/м) при намагничивании больше, чем на полной петле гистерезиса. В эквивалентных процессах намагничивания и перемагничивания высоты пиков должны различаться в два раза, а положение пиков должно быть в одном и том же магнитном поле. Ни одно из этих условий в исследованных образцах не выполняется, что свидетельствует о различии процессов намагничивания и перемагничивания.

5.3 Перемагничивание при низких температурах

На кривых размагничивания $\sigma(H)$ при температуре 2 К для образца текстурованного магнита Б на рисунке 75 наблюдаются скачки Баркгаузена, в то время как эта же зависимость изотропного образца имеет плавный характер. По-видимому, широкое распределение ОЛН зерен исходного сплава, использованного при изготовлении магнита, привело к широкому распределению по коэрцитивной силе соседних зерен. Локальный нагрев не приводит к достаточному изменению магнитных гистерезисных свойств, как за счет изменения фундаментальных свойств материала, так и увеличения флуктуационного поля [136], вследствие чего не происходит изменения намагниченности. В случае текстурованного постоянного магнита распределение по коэрцитивностям снижается и нагрев, обусловленный перемагничиванием части частиц, приводит к формированию тепловой волны, в результате распространения которой перемагничиваются соседние зерна. Процесс лавинообразного распространения перемагнитившейся области останавливается, когда внутреннее магнитное поле становится меньше критического, при котором может продолжаться перемагничивание.

Намагниченность зерен меняется, и этот процесс продолжается до тех пор, пока размагничивающее поле не уменьшится до такой величины, когда нагрев становится недостаточным для уменьшения поля переключения для перемагничивания следующих зерен. Изотропный образец имеет другую микроструктуру с беспорядочно ориентированными кристаллитами. Это приводит к широкому

распределению коэрцитивных сил и подавлению теплового контакта между зернами с близкими значениями коэрцитивной силы. Подобные скачки намагниченности наблюдались на изотропном быстрозакаленном сплаве системы Nd-Fe-B [136].

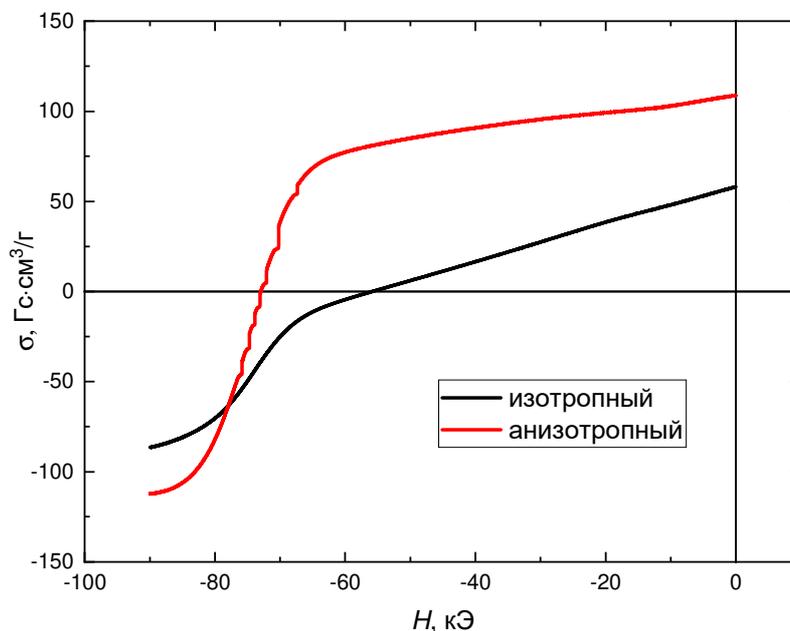


Рисунок 75 – Кривые размагничивания для образца Б при 2 К

5.4 Анализ кривых возврата

На рисунке 76 представлены кривые возврата образцов А и Б, из которых видно, что в области малых полей есть как обратимая составляющая изменения намагниченности, так и необратимая. Кривые возврата образца Б, начиная с напряженности размагничивающего поля $H = 4$ кЭ (320 кА/м), демонстрируют явный гистерезис. Наибольшая величина разности намагниченностей на восходящей и нисходящей ветви кривых возврата приходится на диапазон размагничивающих полей от -2 до -7 кЭ (160 – 560 кА/м). Гистерезис на возвратных кривых связан с перемагничиванием зерен магнитомягкой фазы, связанной межзеренным обменным взаимодействием с магнитотвердой фазой [137–139]. Сравнительно высокая восприимчивость кривых возврата указывает на обратимые процессы, происходящие при выключении размагничивающего поля. Наиболее вероятным таким процессом

является возникновение с последующим «уплотнением» доменной границы в фазе $Zr(Fe, Co)_3$ при включении размагничивающего поля и процесс исчезновения доменной границы при выключении поля.

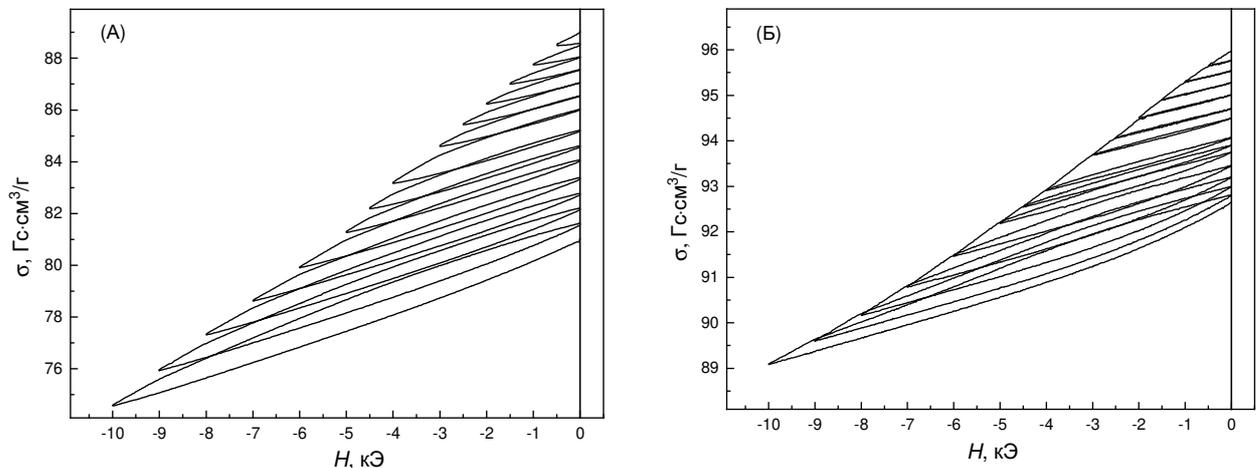


Рисунок 76 – Кривые возврата при размагничивании для образцов (А) и (Б)

5.5 Анализ зависимостей $\delta M(H)$

Из уравнения, в соответствии с которым выполняются построения Келли (12) следует, что положительное значение $\delta M(H)$ наблюдается в тех случаях, когда магнитотвердый материал намагничивается в меньших полях, чем он размагничивается. Это может наблюдаться, как в случаях сильной обменной связи ферромагнитного типа между зёрнами материала, так и в случае высококоэрцитивного состояния за счет механизма нуклеации [75,140–142].

Отклонение величины $\delta M(H)$ от нуля во всем диапазоне полей обусловлено одной из следующих причин: неэквивалентность мест пиннинга доменных стенок в материале при намагничивании и размагничивании, многодоменное исходное состояние некоторых зёрен и значительное межзёрненное обменное взаимодействие [143].

На рисунке 77 представлены графики Келли образцов А и Б. Значение $\delta M(H)$ на обеих зависимостях положительны вплоть до $H = 40$ кЭ (3200 кА/м), после которых обращаются в ноль.

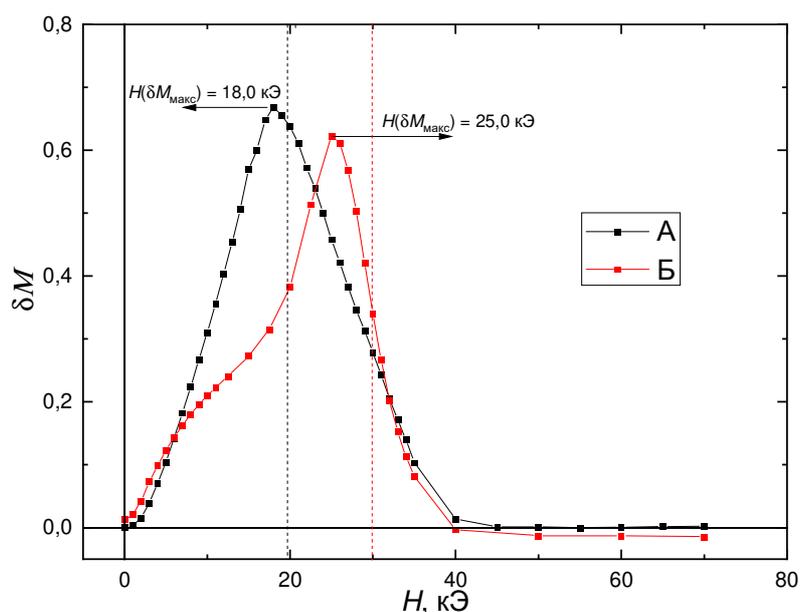


Рисунок 77 – Зависимости $\delta M(H)$ образцов (А) и (Б)

Исходя из методики построения графиков Келли, положительная часть δM наблюдается в тех случаях, когда в намагничивающем поле переключается большая относительная доля частиц с отрицательной проекцией намагниченности на магнитное поле. В случае терморазмагниченного состояния вклад в $\delta M(H)$ вносят области образца с отрицательной проекцией намагниченности на направление магнитного поля, а в случае намагниченного – весь образец. Различие значений необратимых изменений намагниченности в процессах намагничивания и перемагничивания $\delta M(H)$ образца А практически линейно увеличивается до магнитного поля напряженностью $H = 18$ кЭ (1440 кА/м), после чего также линейно снижается. В случае образца Б максимум зависимости наблюдается при напряженности магнитного поля $H = 25$ кЭ (2000 кА/м), а при увеличении $\delta M(H)$ в поле $H \approx 12$ кЭ (960 кА/м) наблюдается перегиб. Похожий перегиб также присутствует на кривой намагничивания и позволяет условно разделить процессы смещения доменных границ, присутствовавших в крупных зернах, от смещения границ, расположенных на границах зерен или в зернах фазы типа SmCo_5 . Положение наибольших значений $\delta M_{\text{макс}}(H)$ для обоих образцов смещено в меньшие поля относительно коэрцитивной силы. Это указывает на тот факт, что в этом диапазоне

магнитных полей изменение намагниченности при перемагничивании происходит интенсивней, чем при намагничивании.

5.6 Анализ обратимых магнитных восприимчивостей

На рисунке 78 (образцы А и Б) представлены зависимости обратимой магнитной восприимчивости во внешнем магнитном поле и после его выключения в состоянии остаточной намагниченности. В терморазмагниченном состоянии образцы имеют магнитную восприимчивость $\chi(H=0) \sim 8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$ ($1,01 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$). По мере увеличения напряженности магнитного поля величины магнитных восприимчивостей $\chi(H)$ и $\chi(H=0)$ уменьшаются, при этом зависимости $\chi(H=0)$ выходят на плато. На уровне примерно в 3,7 раза меньшем, чем были исходные восприимчивости. При перемагничивании наблюдается сначала увеличение $\chi(H)$ по мере увеличения напряженности размагничивающего поля, а затем снижение. При этом $\chi(H=0)$ является постоянной с учетом неопределенности измерений, то есть не зависит от магнитного состояния образца. Величина магнитной восприимчивости в случае обратимого вращения намагниченности определяется соотношением (22).

$$\chi_{H=0} = \frac{M_S^2 \sin^2 \theta}{2K_{\text{eff}}} \quad (22)$$

где θ – угол между вектором напряженности магнитного поля (выделенным направлением) и ближайшим к нему направлением ОЛН, K_{eff} – эффективная константа анизотропии. Из этого соотношения видно, что причин изменения магнитной восприимчивости в исследуемых образцах нет. Также восприимчивость должна обращаться в ноль при совпадении ОЛН и приложенного зондирующего магнитного поля. В текстурированных образцах магнитотвердых сплавов всегда имеется отклонение ОЛН отдельных частиц от общей оси текстуры, что и позволяет измерять отличную от нуля восприимчивость. Наличие сравнительно легко смещающейся доменной границы в зернах основной магнитотвердой фазы приводит к увеличению магнитной

восприимчивости [144]. Высокое значение магнитной восприимчивости в терморазмагниченных образцах постоянных магнитов обусловлено именно этой причиной.

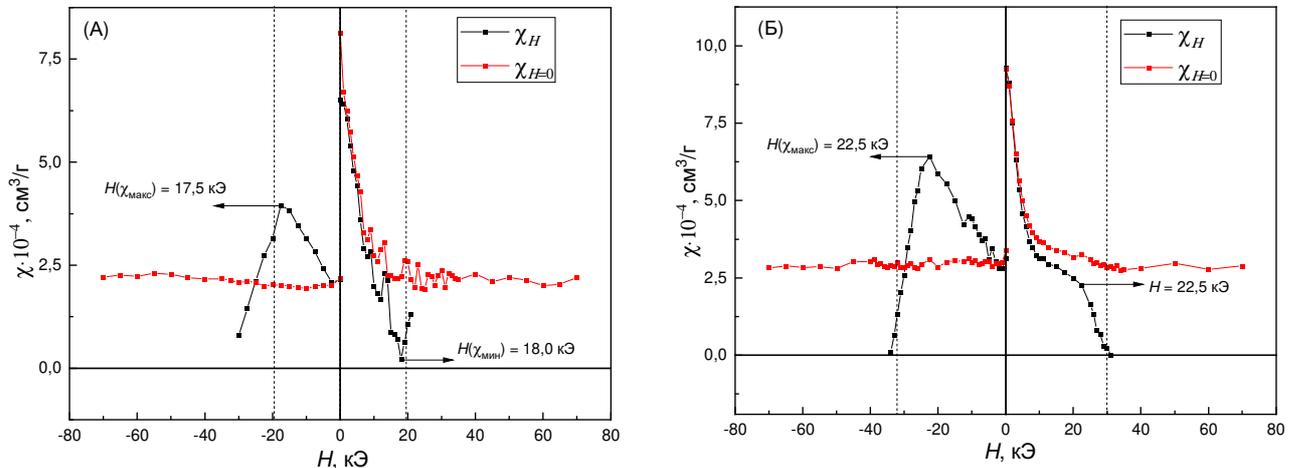


Рисунок 78 – Зависимости обратимой магнитной восприимчивости $\chi(H)$ и после выключения поля $\chi(H=0)$ магнитной восприимчивости образцов (А) и (Б)

5.7 Анализ зависимостей разностей удельных намагниченностей в поле и остаточных намагниченностей после выключения поля

На рисунке 79 представлена зависимости разности удельной намагниченности в намагничивающем/размагничивающем поле и намагниченности после выключения соответствующего поля $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ образцов А и Б. В положительной области графика представлена кривая, полученная при намагничивании из терморазмагниченного состояния, в отрицательной части – кривая, полученная после предварительного намагничивания образца до состояния технического насыщения. Эти зависимости выражают обратимое изменение намагниченности после выключения намагничивающего или размагничивающего поля [144]. Кривые как при намагничивании, так и при размагничивании демонстрируют немонотонную зависимость $\Delta\sigma(H)$. Увеличение по модулю $|\Delta\sigma(H)|$ с увеличением магнитного поля вызвано обратимыми процессами вращения намагниченности, связанными с небольшой разориентацией осей легкого намагничивания отдельных зерен. Это

явление будет наблюдаться вне зависимости от знака проекции намагниченностей зерен на направление приложенного магнитного поля. При положительном знаке проекции поле будет «стягивать» магнитные моменты, при отрицательном – «распушать». В случае исключительно обратимых процессов намагничивания во всем диапазоне магнитных полей должен наблюдаться монотонный рост этой величины. Экспериментально на зависимостях наблюдается особенность в диапазоне полей H от 20 до 25 кЭ (1600 – 2000 кА/м) при намагничивании и H от 25 до 37 кЭ (2000 – 3000 кА/м) при перемагничивании образца Б и 10 – 18 кЭ (800 – 1440 кА/м) при намагничивании и $H = 15 – 35$ кЭ (1200 – 3200 кА/м) при размагничивании в случае образца А. В этих диапазонах полей наблюдается аномалия $\Delta\sigma(H)$: увеличение напряженности магнитного поля по модулю приводит к уменьшению $|\Delta\sigma(H)|$. В случае образца А в указанный диапазон попадают две аномалии, одна из которых формирует ступеньку, а вторая – рост $\Delta\sigma(H)$. Уменьшение $|\Delta\sigma(H)|$ по мере увеличения магнитного поля по абсолютной величине указывает на увеличение вклада необратимых процессов перемагничивания.

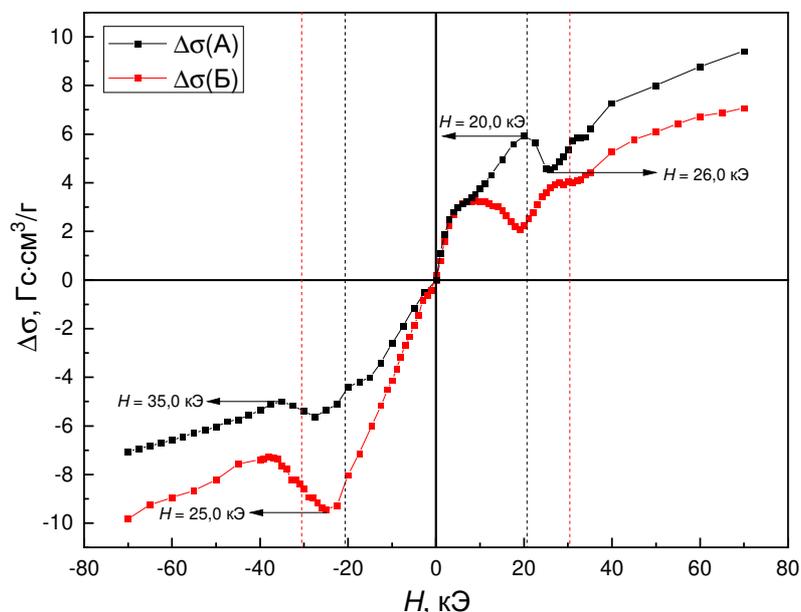


Рисунок 79 – Зависимость $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ образцов А и Б

Зависимости $\delta M(H)$, так же, как и $|\Delta\sigma(H)|$ указывают на неэквивалентность процессов намагничивания и перемагничивания. Исключительно положительные зависимости $\delta M(H)$ наблюдались ранее на спеченных постоянных магнитах системы Nd-Fe-B [141], в которых намагничивание осуществляется путем смещения доменных границ.

В зависимости от магнитной предыстории образец либо полностью намагничен и не содержит в себе областей с разным знаком проекции намагниченности на одно из направлений на ось текстуры, либо, в случае терморазмагниченного состояния, разбит на области с различными знаками проекции намагниченности. Эти области с различной намагниченностью, судя по результатам лоренцевской микроскопии, [75,84] захватывают несколько зерен основной фазы. По этой причине намагничивание образцов магнитов происходит в результате смещения доменных границ, которые присутствуют в терморазмагниченном образце. Величина коэрцитивной силы, которая могла бы быть обеспечена пиннингом в случае образца Б, составила бы 22 – 23 кЭ (1760 – 1840 кА/м), в то время как измеренное значение этой величины составляет 30 кЭ (2400 кА/м), что примерно равно середине интервала от 25 до 37 кЭ (2000 – 2960 кА/м). В случае образца А $H_c = 20$ кЭ (1600 кА/м), что наступает раньше аномалии с 27 до 35 кЭ (2160 – 2800 кА/м). Такая разница в интервалах аномалий косвенно указывает на то, что пиннинг доменных стенок на границах зерен происходит в полях меньшей напряженности, чем коэрцитивная сила. Такой сдвиг ставит под сомнение пиннинг как основной механизм коэрцитивной силы в этих материалах.

5.8 Угловые зависимости коэрцитивной силы

На рисунках 80 и 81 представлены зависимости коэрцитивной силы H_c и релаксационной коэрцитивной силы H_r от угла между размагничивающим полем и ближайшим к нему направлением оси текстуры исследуемого материала. Также на рисунках приведены зависимости коэрцитивной силы и поля переключения в рамках

моделей Кондорского и Стонера-Вольфарта (С.-В.). Методом Singular Point Detection оценено значение $H_A = 59$ кЭ (4720 кА/м) для образца А и $H_A = 67$ кЭ (5360 кА/м) для образца Б. Соответствующие значения использованы для построения угловых зависимостей поля переключения и коэрцитивной силы в рамках модели С.-В. Оба исследованных спеченных образца демонстрируют качественную зависимость, подобную зависимости в рамках модели Стонера-Вольфарта, при этом, не совпадая даже качественно с моделью Кондорского. В углах вблизи 45° модель С.-В. с учетом поправки на магнитную вязкость дает количественное согласие с экспериментально определенными значениями H_c и H_r образца Б. Отличие от зависимости С.-В. в малых углах обусловлено разориентацией осей легкого намагничивания отдельных зерен и соответствующим локальным изменением поля формирования зародыша [63,102], а также ввиду наличия магнитомягкой фазы $Zr(Fe, Co)_3$, приводящей к возникновению зародыша в меньших полях, чем предсказывает модель С.-В. Перемагничивание при обменной связи между зернами фазы 2:17 и 1:3 похоже на механизм, как в модели Кнеллера-Хавига, однако в работах [32,140,145] показано, что энергия межзеренного обменного взаимодействия меньше энергии доменной границы в основной фазе, что препятствует реализации модели Кнеллера-Хавига и приводит к задержке формирования зародыша вместо пиннинга ДГ.

Зависимости релаксационной коэрцитивной силы $H_r(\theta)$ имеют не ярко выраженный локальный минимум в угловом диапазоне $40 - 45^\circ$. Наблюдается слабо выраженная зависимость $H_r(\theta)$, при этом в угловом диапазоне $60 - 90^\circ$ при снижении коэрцитивности наблюдается небольшое увеличение H_r . Это косвенно указывает на то, что процесс перемагничивания инициируется механизмом формирования зародыша.

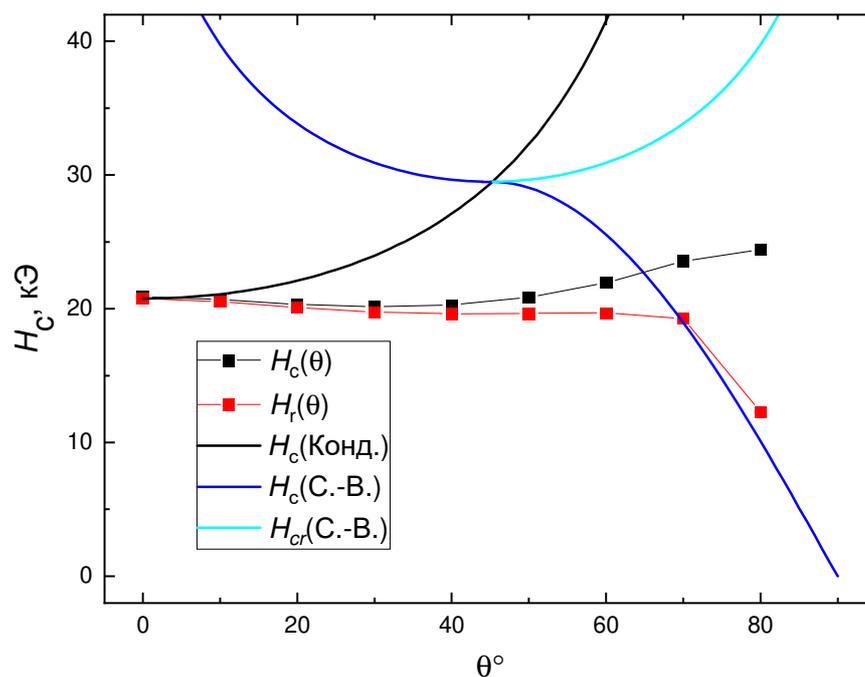


Рисунок 80 – Угловые зависимости коэрцитивной $H_c(\theta)$ и релаксационной коэрцитивной силы $H_r(\theta)$ для образца А в приближении моделей Кондорского и Стонера-Вольфарта

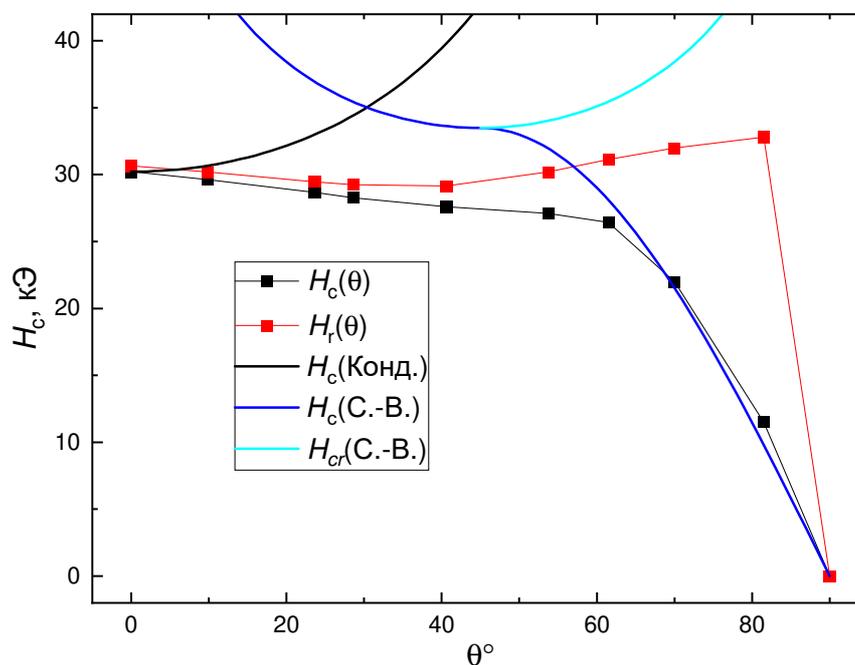


Рисунок 81 – Угловые зависимости коэрцитивной $H_c(\theta)$ и релаксационной коэрцитивной силы $H_r(\theta)$ для образца Б в приближении моделей Кондорского и Стонера-Вольфарта

5.9 Модель перемагничивания в спеченных магнитовердых соединениях



На основании кривых намагничивания из терморазмагниченного состояния и предельных петель гистерезиса, кривых возврата, обратимой магнитной восприимчивости в различных магнитных состояниях, кривых Келли и угловых зависимостей коэрцитивной силы показано, что высококоэрцитивное состояние в исследуемых образцах обусловлено в первую очередь механизмом задержки возникновения зародыша, а не задержкой смещения доменных границ, как считалось ранее.

Основные экспериментально установленные факты по особенностям процессов намагничивания и перемагничивания следующие:

- предельные петли магнитного гистерезиса имеют перегиб в области малых полей обусловленный, по всей видимости, наличием обменно связанной магнитомягкой фазы $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Co})_3$;
- процессы намагничивания и размагничивания проходят неэквивалентно;
- обнаружена аномалия обратимого изменения намагниченности при увеличении напряженности магнитного поля, что отражается и на участках кривых магнитной восприимчивости;
- в терморазмагниченном состоянии в некоторых зернах основной магнитотвердой фазы присутствуют доменные границы;
- в процессе перемагничивания не может быть получено магнитное состояние, аналогичное терморазмагниченному.

Полученные факты позволяют предположить, что на границе интерфейса Zr-обогащенных ламелей и кристаллитов основной фазы реализуется обменное взаимодействие ферромагнитного типа, описанное в модели Кнеллера-Хавига, когда магнитотвердая матрица удерживает граничный магнитомягкий слой от перемагничивания.

Прежде всего отметим, что микроструктура исследованных постоянных магнитов типична для всех высококоэрцитивных магнитов $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$.

В соответствии с моделью Д. Живора величина коэрцитивной силы определяется наибольшим из полей процессов перемагничивания. Если истинное поле формирования зародыша оказывается наибольшим, как это происходит в нанокристаллических сплавах Nd-Fe-B, то после образования зародыша, он распространяется почти на весь объем образца, так как другие критические поля ниже. Если процессы пассажа и экспансии обладают наибольшим критическим полем, то зарождение приводит только к появлению небольшой области, пропорциональной кубу ширины доменной стенки δ^3 , которая не будет расти до тех пор, пока не будут достигнуты критические поля соответствующих процессов. В этом случае не следует ожидать значительного изменения намагниченности, так как образование зародыша происходит в относительно небольших дефектных объемах образца. Аналогично, если критическое поле депиннинга наибольшее, то образование, прохождение и расширение зародыша происходит до ближайшего места пиннинга доменной стенки, после чего она будет оставаться закрепленной в этом месте до тех пор, пока не будет достигнуто существенное критическое поле. В соответствии с результатами, полученными при исследовании постоянных магнитов $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$, все критические поля достаточно близки друг к другу, и однозначно отделить один процесс от другого затруднительно.

Рассмотрим модель процессов намагничивания и перемагничивания, которая объясняет все полученные в данной работе эксперименты, не противореча при этом имеющимся результатам наблюдений доменной структуры и модельных расчетов.

Типичная микроструктура для таких материалов следующая: имеются магнитотвердые ячейки основной фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, окруженные слоем граничной фазы типа SmCo_5 , в которой Co частично замещен Cu и, соответственно, меньшее значение обменного интеграла и температуры Кюри. Эту структуру насквозь пересекает

богатая Zr фаза с пониженным обменным взаимодействием и незначительной анизотропией [77,78,132,133].

После изготовления спеченных образцов и их охлаждения до магнитоупорядоченного состояния на границах фаз SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ формируются доменные границы [75,77,78,84,129–133]. В то же время нельзя исключить, что доменные стенки располагаются в ячейках основной фазы. Некоторые из таких доменных стенок относительно легко перемещаются внутри ячеек фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Это движение влияет на величину обратимой магнитной восприимчивости в отсутствие магнитного поля (рисунок 78). Из рисунка следует, что в термически размагниченном состоянии восприимчивость максимальна и необратимо уменьшается с ростом намагничивающего поля. Она уменьшается как в намагничивающем поле, так и после его выключения. Пока в основной фазе есть доменные стенки и они не закреплены жестко, магнитная обратимая восприимчивость достаточно высока за счет их движения. В то же время число таких ячеек, в которых легко смещаются доменные стенки, невелико. На это указывает относительно небольшой наклон кривых намагничивания (рисунок 74).

После движения доменных стенок в относительно небольших полях (до $H = 10$ кЭ (800 кА/м)), обеспечивающих высокую обратимую восприимчивость, начинается процесс депиннинга. В случае сильных градиентов константы анизотропии доменная граница превращается в некоторую микромагнитную структуру, подобную доменной границе. Для оценки напряженности магнитного поля, в котором будет происходить депиннинг, модель доменной границы вполне пригодна. Фактически пиннинг наблюдается при намагничивании. Этот механизм отвечает за большую часть процесса намагничивания.

При перемагничивании из состояния технического насыщения доменная стенка должна сначала зародиться, чтобы реализовать механизм пиннинга. Согласно модели Кнеллера-Хавига, в случае низкоанизотропной и сильноанизотропной фаз образование доменной границы происходит в низкоанизотропной фазе (в случае

$\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$ магнитов, это происходит в ламелях богатой Zr фазы). В рассматриваемых образцах толщина богатой Zr фазы составляет от 2,5 до 5,0 нм, что меньше ширины доменной стенки. Выключение размагничивающего поля приводит к исчезновению доменной границы и восстановлению исходной ориентации намагниченности. «Разомкнутые» возвратные кривые связаны с малым гистерезисом этой фазы, так как ее магнитокристаллическая анизотропия отлична от нуля.

Существующие модели и расчеты методами конечных элементов [34,78] демонстрируют достаточно сложные процессы формирования доменной структуры и закрепления доменных стенок как на SmCo_5 , так и на Zr-обогащенных фазах. Более того, эта же модель демонстрирует образование зародышей в богатой Zr фазе. На рисунке 82 представлена иллюстрация модели, в которой процесс перемагничивания инициируется в Z-фазе. Л. Пьеробон и др. [84] показали, что фаза, обогащенная Zr, демонстрирует перемагничивание в меньших полях, чем другие магнитотвердые фазы. Наличие магнитомягкой фазы $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Co})_3$, приводящей к зародышеобразованию в полях меньших, чем предсказывает модель Стонера-Вольфарта для фазы с высокой анизотропией. Нуклеация с обменным взаимодействием между фазами $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ и богатой Zr фазой аналогично модели Кнеллера-Хавига. Однако А. Болячкин и соавт. в работе [113] показали, что энергия межзеренного обменного взаимодействия меньше энергии доменной стенки в основной фазе. В работе [84] также было показано, что Cu осаждается на границах между плоскостями Z-фазы и фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, что оказывает существенное влияние на межзеренное обменное взаимодействие.

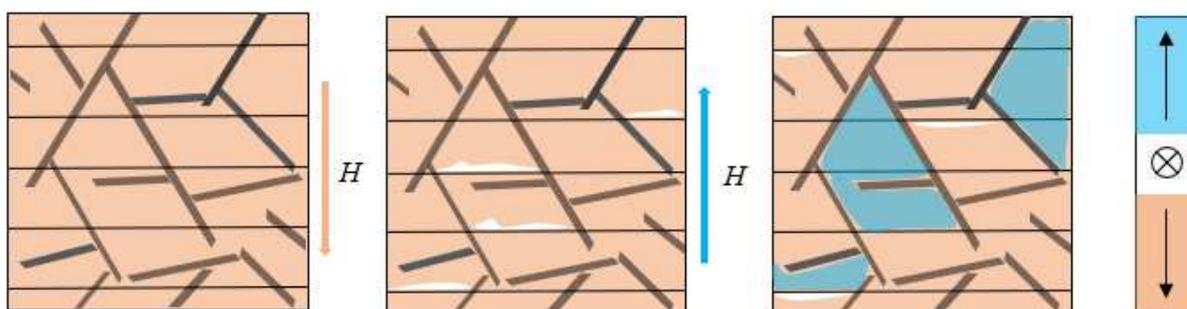


Рисунок 82 – Иллюстрация модели процесса возникновения зародыша в Zr-фазе и перемагничивания им объема зерна в $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_2$

При выполнении условий переход доменной стенки из низкоанизотропной фазы в высокоанизотропную не может произойти, но низкоанизотропная фаза с обратной намагниченностью эффективно снижает напряженность поля зародышеобразования в высокоанизотропной фазе, граничащей с низкоанизотропной. Доменная структура в этом случае выглядит так, будто пиннинг является основным механизмом перемагничивания за счет того, что межфазная граница является местом, где формируется микромагнитная структура, подобная доменной стенке. По процессу перемагничивания предложенная модель больше похожа на нуклеацию, хотя и с сильным влиянием соседних фаз с намагниченностью, антипараллельной рассматриваемой. Модель позволяет устранить противоречия между двумя моделями перемагничивания и объяснить наблюдаемые особенности гистерезисных свойств и доменных структур.

Разница между намагничиванием и перемагничиванием демонстрируется на графике Келли. Положительное значение $\delta M(H)$ означает, что в поле H в образце при намагничивании переключается большая доля частиц, чем при перемагничивании. Природа этого может быть связана как с обменным взаимодействием [140,146], так и с перемагничиванием [146], и не может быть определена явно из графика Келли. В предлагаемой модели перемагничивания термически размагниченного образца, в магнитах образуются протяженные вдоль оси с домены с зигзагообразными доменными стенками [75,77,78,84,129,132,133]. Приложение намагничивающего поля

приводит к перемещению доменных стенок и изменению объема доменов. Смещение доменных стенок происходит через фазу $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$, и в этом случае пиннинг доменных стенок является причиной относительно низкой восприимчивости. Положительные значения δM во всем диапазоне полей указывают на то, что смещение доменных стенок при намагничивании происходит при более низком модуле поля, чем при перемагничивании. Отметим, что на это указывают и производные удельной намагниченности по напряженности магнитного поля. Максимум на производной кривой намагничивания сдвинут в область меньших магнитных полей на 5 – 20 % относительно максимума на предельной петле гистерезиса.

Угловые зависимости коэрцитивной силы для моделей пиннинга и нуклеации имеют разные характерные особенности. В случае пиннинга значение коэрцитивной силы монотонно возрастает до углов порядка 80° по мере увеличения угла отклонения размагничивающего поля от оси текстуры, в то время как нуклеация по [147] должна приводить к немонотонной зависимости с минимумом под углом 45° . Экспериментальные результаты на зависимости $H_c(\theta)$ показывают минимум, но при меньших углах, чем это должно быть. Это расхождение можно объяснить влиянием обоих процессов на перемагничивание. Также это вместе с графиками Келли и различием положений максимумов зависимостей производных намагниченности от поля указывает на близость критических полей процессов зародышеобразования и пиннинга.

5.10 Заключение к главе

Магнитометрические методы в соответствии с существующими моделями показывают, что пиннинг является не единственно возможным механизмом перемагничивания для данного класса высококоэрцитивных спеченных материалов.

Показано наличие мультидоменных зерен в спеченных образцах на основе сплавов $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{6,5-8,5}$.

Предложена модель механизма перемагничивания, позволяющая объяснить всю совокупность свойств магнитотвердых материалов типа $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$. В целом, показано, что процессы перемагничивания в данных соединениях более сложны, чем механизм пиннинга.

Заключение

На основании полученных экспериментальных и теоретических результатов сделаны следующие выводы.

1. Показано, что применение магнитометрических методов позволяет получать косвенную информацию о превалирующих механизмах высококоэрцитивного состояния магнитотвердых материалов, включающих задержку зародышеобразования, задержку смещения доменных границ, обратимое и необратимое вращение векторов намагниченности.

2. Предложен способ модификации модели Кондорского путем учета локальных магнитных полей, создаваемых перемагниченными зернами. Зависимости коэрцитивной силы от угла между размагничивающим полем и осью текстуры магнитотвердого образца, предсказываемые модифицированной моделью, демонстрируют значительно лучшее описание экспериментальных результатов по сравнению с моделью Кондорского.

3. Показано, что в спеченных микрокристаллических сплавах Nd-Fe-B превалирующим механизмом высококоэрцитивного состояния является задержка смещения доменных границ. Основным механизмом формирования высококоэрцитивного состояния в нанокристаллических сплавах $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ является задержка формирования зародыша перемагничивания. При углах более 70° между внешним магнитным полем и осью текстуры, преобладающим становится механизм обратимого вращение векторов намагниченности.

4. Установлено присутствие незакрепленных доменных стенок внутри зерен основной фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ в нанокристаллических сплавах $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ в терморазмагниченном состоянии. Продемонстрировано, что размагничивание внешним магнитным полем не приводит к появлению незакрепленных доменных стенок в зерне.

5. Предложен метод определения механизма перемагничивания магнитотвердых материалов из анализа зависимостей обратимого изменения

намагниченности от напряженности магнитного поля. На зависимостях $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ наблюдаются аномалии с выпуклостью вверх и выпуклостью вниз. В области отрицательных магнитных полей аномалия с выпуклостью вверх соответствует механизму задержки формирования зародыша перемагничивания, а с выпуклостью вниз – задержки смещения доменных границ.

б. Показано, что немонотонное изменение максимальной намагниченности на частных петлях гистерезиса спеченных сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ немонотонно. Это обусловлено влиянием межзеренного магнитостатического взаимодействия на процессы смещения доменных границ и формирование однодоменного состояния зерен.

Перспективы и рекомендации для дальнейшей разработки темы

В качестве перспектив дальнейшей разработки темы исследования можно отметить применение методик определения механизма высококоэрцитивного состояния при разработке новых методов получения магнитотвердых материалов, к которым, в частности, относится аддитивное производство магнитных систем, включающих магнитотвердые материалы.

Варьируя содержание кислорода можно управлять механизмом высококоэрцитивного состояния, что будет полезно при создании магнитотвердых материалов с заданным уровнем магнитных свойств.

Список обозначений и сокращений

M_s – намагниченность насыщения;

H_c – коэрцитивная сила (коэрцитивность);

H_A – поле магнитокристаллической анизотропии;

H_r – релаксационная коэрцитивная сила;

σ_s – удельная намагниченность насыщения;

σ_r – остаточная удельная намагниченность;

T_C – температура Кюри;

K_1 – первая константа магнитокристаллической анизотропии;

K_{eff} – эффективная константа магнитокристаллической анизотропии;

A – обменный параметр;

γ – энергия доменной границы;

$H_c(\theta)$ – коэрцитивная сила от угла ориентации оси текстуры магнита к направлению размагничивающего поля H ;

B_r – остаточная магнитная индукция;

ПМ – постоянный магнит;

HDDR – гидрирование-диспропорционирование-десорбция-рекомбинация;

ДГ – доменная граница;

РЗМ – редкоземельные металлы;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;

SST – Solid State Treatment;

LTT – Low Temperature Treatment;

ОЛН – ось легкого намагничивания;

ОТН – ось трудного намагничивания.

Список использованных источников

1. Киренский, Л.В. Магнетизм / Л.В. Киренский. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Наука, 1967. – 196 с.
2. Преображенский, А.А. Магнитные материалы и элементы / А.А. Преображенский. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высшая школа, 1976. – 336 с.
3. Livingston, J.D. The history of permanent-magnet materials / J.D Livingston // JOM. – 1990. – Vol. 42. – № 2. – P. 30–34.
4. Преображенский, А.А. Магнитные материалы и элементы / А.А. Преображенский, Е.Г. Бишард. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высшая школа, 1986. – 352 с.
5. Townes, W.D. The Crystal Structure and Refinement of Ferromagnetic Barium Ferrite $BaFe_{12}O_{19}$ / W.D Townes., J.H. Fang, A.J. Perrotta // Ztschr. Kristallogr. – 1967. – Vol. 125. – P. 437–449.
6. Дерягин, А.В. Редкоземельные магнито жесткие материалы / А.В. Дерягин // Успехи физических наук. – 1976. – Т. 120. – №. 11. – С. 393-437.
7. Chapter 3 The structure and properties of alnico permanent magnet alloys / McCurrie R.A. // Handbook of Ferromagnetic Materials. – Elsevier, 1982. - Vol. 3. – P. 107–188.
8. Architecture and magnetism of alnico / Zhou L. et al. // Acta Materialia. – 2014. – Vol. 74. – P. 224–233.
9. Ferrimagnetism of the Rare-Earth-Cobalt Intermetallic Compounds R_2Co_{17} / Strnat K. et al. // Journal of Applied Physics. – 1966. – Vol. 37. – № 3. – P. 1252–1253.
10. Wyslocka, E. Magnets: History, the current state and the future / R. Ulewicz, E. Wyslocka //Metal Conference: 24th International Conference on Metallurgy and Materials At: Brno, CZECH REPUBLIC. – 2015.
11. Buschow, K.H.J. Intermetallic compounds in the system samarium-cobalt / K.H.J. Buschow, A.S. Van Der Goot // Journal of the Less Common Metals. – 1968. – Vol. 14. – № 3. – P. 323–328.

12. Ermolenko, A.S. SmCo₅ Crystals with Magnetic Energy 32 Million Gauss-oersted / A.S. Ermolenko, A.V. Korolev, Ya.S. Shur // JETP Letters. – 1973. – Vol. 17. – № 9. – P. 499–501.
13. Grechishkin R.M. Rare-Earth Metals, Alloys, and Compounds / Grechishkin R.M. et al. – Москва: Наука, 1973. – 112 с.
14. Kandaurova, G.S. On the Statistical Character of Magnetic Properties of Single-Crystal Particles in Highly Anisotropic Ferromagnetics / G.S. Kandaurova, A.V. Deryagin, A.E. Lagutin // Phys. Stat. Sol. (a). –1975. – Vol. 27. – № 2. – P. 429–440.
15. Magnetic properties of SmCo₅ single crystals acted upon by shock wave / Nikiforov A.K. et al. // Soviet Physics Journal. – 1977. – Vol. 20. – № 5. – P. 673–675.
16. Мишин, Д.Д. Магнитные материалы / Д.Д. Мишин. – Москва: Высшая школа, 1981. – 335 с.
17. Single-domain magnetically hard Sm₂Co₁₇ single crystals with magnetic energy equal to the theoretical limit / Deryagin A.V. et al. // Soviet Physics Journal. – 1979. – Vol. 22. – № 6. – P. 664–666.
18. Croat, J.J. The history of permanent -magnets / J.J. Croat, J. Ormerod // Modern Permanent Magnets. – Elsevier, 2022. – P. 1–30.
19. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient / Gutfleisch O. et al. // Adv. Mater. – 2011. – Vol. 23. – № 7. – P. 821–842.
20. Kronmüller, H. Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets / H. Kronmüller, K.-D. Durst, M. Sagawa // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1988. – Vol. 74. – № 3. – P. 291–302.
21. Кондорский, Е.И. К вопросу о природе коэрцитивной силы и необратимых изменениях при намагничивании / Е.И. Кондорский // ЖЭТФ. – 1937. – Vol. 7. – № 9. – P. 1117.
22. Kersten, M. Zur Theorie der Koerzitivkraft / M. Kersten// Z. Physik. – 1948. – Vol. 124. – № 7–12. – P. 714–741.

23. On the Laws of Magnetization of Ferromagnetic Single Crystals and Polycrystals. Application to Uniaxial Compounds / Néel L. et al. // Journal of Applied Physics. – 1960. – Vol. 31. – № 5. – P. S27–S29.
24. Bloch, F. On the theory of the exchange problem and the remanence phenomenon of ferromagnets / F. Bloch // Z. Phys. – 1932. – Vol. 74. – P. 295.
25. Кондорский, Е.И. Ферромагнетизм / Е.И. Кондорский, С.В. Вонсовский, Я.С. Шур // Успехи физических наук. 1948. – Vol. 36. – № 9. – P. 129–131.
26. Kittel, C. Domain Theory and the Dependence of the Coercive Force of Fine Ferromagnetic Powders on Particle Size / C. Kittel // Phys. Rev. – 1948. – Vol. 73. – № 7. – P. 810–811.
27. Kittel, C. Physical Theory of Ferromagnetic Domains / C. Kittel // Rev. Mod. Phys. – 1949. – Vol. 21. – № 4. – P. 541–583.
28. Браун, Б.Ф. Кривая намагничения и домены ферромагнетиков / Б.Ф Браун // Успехи физических наук. – 1944. – Vol. 26. – № 1. – P. 45–73.
29. Физика магнитных явлений: учебное пособие / Г.С. Кринчик – Москва: МГУ, 1976.
30. Физика магнитных явлений: учебное пособие / Г.С. Кринчик – Москва: МГУ, 1985.
31. Investigation of magnetization reversal processes in $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{7.5}$ magnets / Urzhumtsev A.N. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2019. – Vol. 1389. – № 1. – P. 012115.
32. Correlation of microchemistry of cell boundary phase and interface structure to the coercivity of $\text{Sm}(\text{Co}_{0.784}\text{Fe}_{0.100}\text{Cu}_{0.088}\text{Zr}_{0.028})_{7.19}$ sintered magnets / Sepehri-Amin H. et al. // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 126. – P. 1–10.
33. Kronmüller, H. Interactive and cooperative magnetization processes in hard magnetic materials / H. Kronmüller, T. Schrefl // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1994. – Vol. 129. – № 1. – P. 66–78.

34. Magnetization reversal of exchange-coupled and exchange-decoupled Nd-Fe-B magnets observed by magneto-optical Kerr effect microscopy / Soderžnik M. et al. // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 135. – P. 68–76.
35. Soft and hard magnetic materials with applications: proceedings of a symposium held in conjunction with ASM's Materials Week '86, Lake Buena Vista, Florida, 4-9 October 1986 / ed. Salsgiver J.A., American Society for Metals, 1986. – 207 p.
36. Livingston, J. Nucleation fields of permanent magnets / J. Livingston // *IEEE Trans. Magn.* – 1987. – Vol. 23. – № 5. – P. 2109–2113.
37. Ramesh, R. Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. I. Theory / R. Ramesh, K. Srikrishna // *Journal of Applied Physics*. – 1988. – Vol. 64. – № 11. – P. 6406–6415.
38. Meiklejohn, W.H. New Magnetic Anisotropy / W.H. Meiklejohn, C.P. Bean // *Phys. Rev.* – 1956. – Vol. 102. – № 5. – P. 1413–1414.
39. Mishin, D.D. Effects of Lattice Defects on the Properties of Magnetic Materials / D.D. Mishin. – Sverdlovsk: Ural'skii Gosuniversitet, 1969.
40. Mishin, D.D. Dislocation theory of the energy loss during remagnetization of a ferromagnet / D.D. Mishin, G.A. Mar'in // *Soviet Physics Journal*. – 1971. – Vol. 14. – № 5. – P. 626–631.
41. Brown, W.F. Micromagnetics / W.F. Brown. – Interscience publishers, 1963.
42. Friedman, A. Micromagnetics / A. Friedman // *Mathematics in Industrial Problems*. – New York, NY: Springer New York, 1992. – Vol. 49. – P. 182–192.
43. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.
44. Акулов, Н.С. Ферромагнетизм / Н.С. Акулов. – Москва-Ленинград: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1939. – 188 с.
45. Akulov, N.S. Über die Natur der Remanenz und der Hysteresisverluste / N.S. Akulov // *Z. Physik*. – 1930. – Vol. 64. – № 11–12. – P. 817–829.

46. Akulov, N.S. Zur Theorie der Hysteresisverluste / N.S. Akulov // Z. Physik. – 1933. – Vol. 81. – № 11–12. – P. 790–794.
47. Stoner, E. C. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys / E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1948. – Vol. 240. – №. 826. – P. 599–642.
48. Jacobs, I.S. Fine particles, thin films and exchange anisotropy / I.S. Jacobs, C.P. Bean // Magnetism. – 1963. – Vol. 3. – P. 271–350.
49. Kondorsky, E.J. // J. Exp. Theor. Fiz. – 1940. – Vol. 10. – P. 420.
50. Шур, Я.С. // Труды Ин-та физики металлов. – 1958. – № 20. – P. 111.
51. The domain structure and magnetic properties of the Mn-Ga alloy particles / Ya.S. Shur et al. // Fiz. Metal. Metalloved. – 1970. – Vol. 5. – № 30. – P. 908–914.
52. Shur, Ya.S. Magnetization reversal of magnetically uniaxial highly anisotropic ferromagnetics / Ya.S. Shur // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. – 1982. – Vol. 138. – № 10. – P. 331.
53. Neel, L. L'approche à la saturation de la magnétostriction / L. Neel // J. Phys. Radium. – 1954. – Vol. 15. – № 5. – P. 376–378.
54. Meiklejohn, W.H. New Magnetic Anisotropy / W.H. Meiklejohn, C.P. Bean // Phys. Rev. – 1957. – Vol. 105. – № 3. – P. 904–913.
55. Döring, W. Das Anwachsen der Ummagnetisierungskeime bei großen Barkhausen-Sprüngen / W. Döring // Probleme der Technischen Magnetisierungskurve, Springer Berlin Heidelberg. – 1938. – P. 26–41.
56. Деринг, В. Рост зародышей перемагничивания при больших скачках Баркгаузена / В. Деринг // Успехи физических наук. – 1939. – Т. 22. – № 5. – С. 78–97.
57. Brown, W.F. Statistical Aspects of Ferromagnetic Nucleation-Field Theory / W.F. Brown // Journal of Applied Physics. – 1962. – Vol. 33. – № 10. – P. 3022–3025.
58. McIntyre, D.A. The size dependence of the coercivity of small particles: a statistical approach / D.A. McIntyre // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1970. – Vol. 3. – № 10. – P. 1430–1433.

59. Schultz, L. Intrinsic Properties and Coercivity of Sm-Fe-TM Phases / L. Schultz, M. Katter // *Supermagnets, Hard Magnetic Materials*. – 1991. – P. 227–259.
60. Kronmüller, H. Theory of Nucleation Fields in Inhomogeneous Ferromagnets / H. Kronmüller // *Phys. Stat. Sol. (B)*. – 1987. – Vol. 144. – № 1. – P. 385–396.
61. Schmidts, H.F. Size dependence of the nucleation field of rectangular ferromagnetic parallelepipeds / H.F. Schmidts, H. Kronmüller // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1991. – Vol. 94. – № 1–2. – P. 220–234.
62. Kronmüller, H. Nucleation fields and hysteresis loops of uniaxial rare earth-transition metal intermetallics in the two-sublattice model / H. Kronmüller, V. Özpamir, K. Ried // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1993. – Vol. 127. – № 3. – P. 315–326.
63. Givord, D. Angular dependence of coercivity in sintered magnets / D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1988. – Vol. 72. – № 3. – P. 247–252.
64. Givord, D. The physics of coercivity / D. Givord, M. Rossignol, V.M.T.S. Barthem // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – Vol. 258–259. – P. 1–5.
65. Coercivity mechanism of sintered $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ and $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$ permanent magnets / Kou X.C. et al. // *Phys. Rev. B*. – 1994. – Vol. 50. – № 6. – P. 3849–3860.
66. Кондорский, Е.И. Работы учёных СССР по ферромагнетизму / Е.И. Кондорский // *Успехи физических наук*. – 1947. – Т. 33. № 10. – С. 194–217.
67. Angular dependence of coercive field in (Sm,Zr)(Co,Cu,Fe) alloys / Suponev N.P. et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1996. – Vol. 157–158. – P. 376–377.
68. Bar'yakhtar, V.G. The physics of magnetic domains / V.G. Bar'yakhtar, A.N. Bogdanov, D.A. Yablonskiĭ // *Sov. Phys. Usp.* – 1988. – Vol. 31. – № 9. – P. 810–835.

69. Angular dependence of coercive field in (Sm, Zr)(Co, Cu, Fe)_z alloys / Suponev N. P. et al. // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1996. – Vol. 157. – P. 376-377.
70. Magnetization reversal mechanism in La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ thin films on NdGaO₃ substrates / Mathews M. et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 107.– № 1. – P. 013904.
71. Kneller, E.F. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets / E.F. Kneller, R. Hawig // *IEEE Trans. Magn.* – 1991. – Vol. 27. – № 4. – P. 3588–3560.
72. Волегов А.С. Межзеренное обменное взаимодействие в наноструктурированных сплавах системы РЗМ-3d-металл-бор и его роль в формировании их фундаментальных и гистерезисных магнитных свойств: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.11 / Волегов Алексей Сергеевич. – Тверь, 2012. – 161 с.
73. Badurek, G. Magnetic properties and neutron depolarization studies of nanocrystalline Pr₁₂Fe₈₂B₆ / G. Badurek, R. Grössinger, M. Dahlgren // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2001. – Vol. 226–230. – P. 1452–1454.
74. Rabenberg, L. Microstructures of precipitation-hardened SmCo permanent magnets / L. Rabenberg, R.K. Mishra, G. Thomas // *Journal of Applied Physics*. – 1982. – Vol. 53. – № 3. – P. 2389–2391.
75. Evolution of magnetic domain structures and coercivity in high-performance SmCo 2:17-type permanent magnets / Gutfleisch O. et al. // *Acta Materialia*. – 2006. – Vol. 54. – № 4. – P. 997–1008.
76. SpringerMaterials – properties of materials [Электронный ресурс] / Springer Nature Switzerland AG, Part of Springer Materials. – Режим доступа: <https://materials.springer.com>. – Дата обращения: 03.10.2022.
77. Structure and Magnetic Properties of Heat-Resistant Sm(Co_{0.796-x}Fe_{0.177}Cu_xZr_{0.027})_{6.63} Permanent Magnets with High Coercivity / Popov A.G. et al. // *JOM*. – 2019. – Vol. 71. – № 2. – P. 559–566.

78. Yuan, T. Role of primary Zr-rich particles on microstructure and magnetic properties of 2:17-type Sm-Co-Fe-Cu-Zr permanent magnets / T. Yuan // *Journal of Materials Science*. – 2020. – P. 9.
79. Coey, J.M.D. *Magnetism and Magnetic Materials*. 1st ed. / J.M.D. Coey // Cambridge University Press, 2001.
80. Durst, K.-D. The coercive field of sintered and melt-spun NdFeB magnets / K.-D. Durst, H. Kronmüller // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1987. – Vol. 68. – № 1. – P. 63–75.
81. Lectard, E., Saturation magnetization and anisotropy fields in the Sm(Co_{1-x}Cu_x)₅ phases / E. Lectard, C.H. Allibert, R. Ballou // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 75. – № 10. – P. 6277–6279.
82. Structure and Properties of Sm – Co – Fe – Cu – Zr Magnets for High-Temperature Applications / Beketov V.N. et al. // *Met Sci Heat Treat*. – 2018. – Vol. 60. – № 7–8. – P. 498–503
83. Microchemistry and magnetization reversal mechanism in melt-spun 2:17-type Sm-Co magnets / Yan A. et al. // *Appl. Phys. Lett*. – 2003. – Vol. 83. – № 11. – P. 2208–2210.
84. Unconventional magnetization textures and domain-wall pinning in Sm–Co magnets / Pierobon L. et al. // *Scientific reports*. – 2020. – Vol. 10. – №. 1. – P. 1-11.
85. Micromagnetic investigation on the coercivity mechanism of the SmCo₅/Sm₂Co₁₇ high-temperature magnets / Rong C.-B. et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 100. – № 12. – P. 123913.
86. Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄B / Herbst J.F. et al. // *Phys. Rev. B*. – 1984. – Vol. 29. – № 7. – P. 4176–4178.
87. Sasaki, T.T. Structure and chemical compositions of the grain boundary phase in Nd-Fe-B sintered magnets / T.T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 115. – P. 269–277.

88. A Study of Microstructures of Grain Boundaries in Sintered $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ Permanent Magnet by High-Resolution Electron Microscopy / Hiraga K. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1985. – Vol. 24. – № Part 1. – No. 6. – P. 699–703.
89. Magnetic properties of rare-earth-iron-boron permanent magnet materials / Sagawa M. et al. // *Journal of Applied Physics.* – 1985. – Vol. 57. – № 8. – P. 4094–4096.
90. Gschneidner, K.A. Handbook on the physics and chemistry of rare earths / K.A. Gschneidner. – Amsterdam New York: North-Holland, 1989.
91. Kronmüller, H. The Nucleation Fields of Uniaxial Ferromagnetic Crystals / H. Kronmüller // *Phys. Stat. Sol. (B).* – 1985. – Vol. 130. – № 1. – P. 197–203.
92. Experimental and computational analysis of magnetization reversal in (Nd,Dy)-Fe-B core shell sintered magnets / Helbig T. et al. // *Acta Materialia.* – 2017. – Vol. 127. – P. 498–504.
93. The role of local anisotropy profiles at grain boundaries on the coercivity of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnets / Hrkac G. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97. – № 23. – P. 232511.
94. Modeling of Nd-Oxide Grain Boundary Phases in Nd-Fe-B Sintered Magnets / Hrkac G. et al. // *JOM.* – 2014. – Vol. 66. – № 7. – P. 1138–1143.
95. Impact of different Nd-rich crystal-phases on the coercivity of Nd–Fe–B grain ensembles / Hrkac G. et al. // *Scripta Materialia.* – 2014. – Vol. 70. – P. 35–38.
96. Givord, D. Analysis of hysteresis loops in Nd-Fe-B sintered magnets / D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu // *Journal of Applied Physics.* – 1986. – Vol. 60. – № 9. – P. 3263–3265.
97. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds / Sagawa M. et al. // *IEEE Trans. Magn.* – 1984. – Vol. 20. – № 5. – P. 1584–1589.
98. Schrey, P. TEM studies of sintered Fe-Nd-B magnets / P. Schrey // *IEEE Trans. Magn.* – 1986. – Vol. 22. – № 5. – P. 913–915.

99. El-Masry, N.A. Nanometer particles in the intergranular microstructure of Fe-Nd-B permanent magnets / N.A. El-Masry, H.H. Stadelmaier // *Materials Letters*. – 1985. – Vol. 3. – № 9–10. – P. 405–408.
100. Pastushenkov, J. Domain observations under applied fields of sintered Fe₇₇Nd₁₅B₈ permanent magnets / J. Pastushenkov, K.-D. Durst, H. Kronmüller // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1987. – Vol. 104. – № 1. – P. 487–495.
101. Micromagnetic analysis of the magnetic hardening mechanisms in RE-Fe-B magnets / Kronmüller H. et al // *J. Phys. Colloques*. – 1988. – Vol. 49. – № C8. – P. C8-623-C8-628.
102. Schrefl, T. Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets / T. Schrefl, J. Fidler, H. Kronmüller // *Phys. Rev. B*. – 1994. – Vol. 49. – № 9. – P. 6100–6110.
103. Micromagnetic simulation of the orientation dependence of grain boundary properties on the coercivity of Nd-Fe-B sintered magnets / Fujisaki J. et al. // *AIP Advances*. – 2016. – Vol. 6. – № 5. – P. 056028.
104. Analysis of Magnetization Reversal Process of Nd–Fe–B Sintered Magnets by Magnetic Domain Observation Using Kerr Microscope / Takezawa M. et al. // *IEEE Trans. Magn.* – 2013. – Vol. 49. – № 7. – P. 3262–3264.
105. Grain boundary and interface chemistry of an Nd–Fe–B-based sintered magnet / Sepehri-Amin H. et al. // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60. – № 3. – P. 819–830.
106. Reversal of magnetization in Nd₂Fe₁₄B magnets / Handstein A. et al. // *Materials Letters*. – 1985. – Vol. 3. – № 5–6. – P. 200–205.
107. Strnat, K.J. Proceedings of the eighth International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications and the fourth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys / K.J. Strnat. – Dayton, Ohio, USA, 1985. – 793 p.

108. Herzer, G. On the theory of nucleation fields in uniaxial ferromagnets / G. Herzer, W. Fernengel, E. Adler // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1986. – Vol. 58. – № 1–2. – P. 48–54.

109. The hard magnetic properties of sintered Nd₂Fe₁₄B permanent magnets / Grössinger R. et al. // Journal of the Less Common Metals. – 1986. – Vol. 118. – № 1. – P. 167–172.

110. Unmasking the interior magnetic domain structure and evolution in Nd-Fe-B sintered magnets through high-field magnetic imaging of the fractured surface / Billington D. et al. // Phys. Rev. Materials. – 2018. – Vol. 2. – № 10. – P. 104413.

111. Temperature properties of the alignment dependence of coercive force decrease ratio and the angular dependence of coercive force in Nd–Fe–B sintered magnets / Matsuura Y. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 398. – P. 246–252.

112. Most frequently asked questions about the coercivity of Nd-Fe-B permanent magnets / Li J. et al. // Science and Technology of Advanced Materials. – 2021. – Vol. 22. – № 1. – P. 386–403.

113. Characterisation of high-anisotropy nanocrystalline alloys based on magnetic susceptibilities in the remanent state / Bolyachkin A.S. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 486. – P. 165270.

114. Коверчик, В.В. Визуализация морфологической и магнитной структуры быстрозакаленных сплавов типа Nd-Fe-B методом атомной силовой зондовой микроскопии / Коверчик В.В. et al. – Москва, 2007. – P. 66–67.

115. Номеpage - Magnequench [Электронный ресурс] / Magnequench International, LLC. – Режим доступа: <https://mqitechnology.com>. – Дата обращения: 03.10.2022.

116. Русаков, А.А. Рентгенография металлов / А.А. Русаков. – Москва: Атомиздат, 1977. – 480 с.

117. Kneller, E. Ferromagnetismus / E. Kneller, A. Seeger, H. Kronmüller // Ferromagnetismus. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1962. – P. 30–37.
118. Switching mechanisms in cobalt-phosphorus thin films / Kelly P.E. et al // IEEE Trans. Magn. – 1989. – Vol. 25. – № 5. – P. 3881–3883.
119. Hadjipanayis, G.C. Domain wall pinning versus nucleation of reversed domains in R-Fe-B magnets (invited) / G.C. Hadjipanayis, A. Kim // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 63. – № 8. – P. 3310–3315.
120. Kronmüller, H. Angular dependence of the coercive field in sintered Fe₇₇Nd₁₅B₈ magnets / H. Kronmüller, K.-D. Durst, G. Martinek // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1987. – Vol. 69. – № 2. – P. 149–157.
121. Magnetic Hysteresis Properties and Microstructure of High-Coercivity (Nd,Dy)–Fe–B Magnets with Dy less than 10 wt % and Low Oxygen / Vasilenko D.Yu. et al. // Phys. Metals Metallogr. – 2022. – Vol. 123. – № 2. – P. 145–154.
122. Rapid magnetic hardening by rapid thermal annealing in NdFeB-based nanocomposites / Chu K.-T. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – Vol. 38. – № 22. – P. 4009–4014.
123. Magnetostatic grain interaction and angular dependence of the nucleation field in FeNdB and SmCo₅ permanent magnets / Pastushenkov Yu.G. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1996. – Vol. 157–158. – P. 67–68.
124. Angular dependence of coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets: Proof that coherent rotation is not involved / Cebollada F. et al. // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52. – № 18. – P. 13511–13518.
125. Additive manufacturing of heavy rare earth free high-coercivity permanent magnets / Volegov A.S. et al. // Acta Materialia. – 2020. – Vol. 188. – P. 733–739.
126. The Magnetic Properties of a NdFeB Permanent Magnets Prepared by Selective Laser Sintering / Maltseva V.E. et al. // Phys. Metals Metallogr. – 2022. – Vol. 123. – № 8. – P. 740–745.

127. Болячкин А.С. Роль обменного и магнитостатического взаимодействий в формировании гистерезисных свойств нанокристаллических сплавов: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.11 / Болячкин Антон Сергеевич. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2019. – 132 с.
128. Micromagnetic three-dimensional simulation of the pinning field in high temperature $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_z$ magnets / Scholz W. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 91. – № 10. – P. 8492.
129. Microstructure, microchemistry, and magnetic properties of melt-spun $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_z$ magnets / Yan A. et al. // *Journal of Applied Physics.* – 2003. – Vol. 93. – № 10. – P. 7975–7977.
130. Fast development of high coercivity in melt-spun $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_z$ magnets / Yan A. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80. – № 7. – P. 1243–1245.
131. Martinek, G. Influence of grain orientation of the coercive field in Fe-Nd-B permanent magnets / G. Martinek, H. Kronmüller // *Journal of magnetism and magnetic materials.* – 1990. – Vol. 86. – №. 2-3. – P. 177-183.
132. High temperature 2:17 magnets: relationship of magnetic properties to microstructure and processing / Hadjipanayis G.C. et al. // *IEEE Trans. Magn.* – 2000. – Vol. 36. – № 5. – P. 3382–3387.
133. Attractive-domain-wall-pinning controlled Sm-Co magnets overcome the coercivity-remanence trade-off / Chen H. et al. // *Acta Materialia.* – 2019. – Vol. 164. – P. 196–206.
134. Magnetization reversal process in (Sm, Dy, Gd) (Co, Fe, Cu, Zr)_z magnets with different cellular structures / Liu L. et al. // *AIP Advances.* – 2017. – Vol. 7. – № 5. – P. 056221.
135. Grain boundary effect on the microstructure of solution-treated Fe-rich Sm-Co-Fe-Cu-Zr alloys / Musa M. et al. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2021. – Vol. 853. – P. 156974.

136. Magnetization jumps in nanostructured Nd–Fe–B alloy at low temperatures / Neznakhin D.S. et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Vol. 377. – P. 477–479.
137. Evaluation of interlayer exchange coupling in α -Fe(100)/Nd₂Fe₁₄B(001) films / Ogawa D. et al. // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2013. – Vol. 63. – № 3. – P. 489–492.
138. δM plots of nanocrystalline hard magnetic alloys / Bolyachkin A.S. et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – Vol. 529. – P. 167886.
139. Exchange coupling and recoil loop area in Nd₂Fe₁₄B nanocrystalline alloys / Harland C.L. et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – Vol. 271. – № 1. – P. 53–62.
140. Bolyachkin, A.S. Intergrain exchange interaction estimation from the remanence magnetization analysis / A.S. Bolyachkin, A.S. Volegov, N.V. Kudrevatykh // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Vol. 378. – P. 362–366.
141. Hard magnetic property and M(H) plot for sintered NdFeB magnet / Gao R.W. et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2000. – Vol. 208. – № 3. – P. 239–243.
142. Buschow, K.H.J. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials* / K.H.J. Buschow, F.R. de Boer Boston. – MA: Springer US, 2003.
143. Fearon, M. A theoretical study of interaction effects on the remanence curves of particulate dispersions / M. Fearon, R.W. Chantrell, E.P. Wohlfarth // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1990. – Vol. 86. – № 2–3. – P. 197–206.
144. Urzhumtsev, A. Magnetization reversal processes in sintered permanent magnets Sm(Co, Fe, Zr, Cu)_Z / A. Urzhumtsev, V. Maltseva, A. Volegov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2022. – Vol. 551. – P. 169143.
145. Volegov, A.S. A New Method of Intergrain Exchange Interaction Energy Determination in Nanostructured Alloys with Spontaneous Spin-Reorientation Transition /

A.S. Volegov, A.S. Bolyachkin, N.V. Kudrevatykh // SSP. – 2015. – Vol. 233–234. – P. 615–618.

146. Effect of intergrain exchange interaction on magnetic viscosity of nanocrystalline isotropic NdFeB magnets / Volegova E.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2019. – Vol. 1389. – № 1. – P. 012121.

147. Kronmüller, H. Micromagnetic analysis of nucleation-hardened nanocrystalline PrFeB magnets / H. Kronmüller, D. Goll // Scripta Materialia. – 2002. – Vol. 47. – № 8. – P. 551–556.

Список публикаций автора

Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе, представлены на всероссийских и международных конференциях, семинарах и симпозиумах, а также в статьях, опубликованных в рецензируемых изданиях.

Публикации в рецензируемых изданиях по теме диссертации:

1) Urzhumtsev A. N. Investigation of magnetization reversal processes in Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_{7,5} magnets / **A. N. Urzhumtsev**, S. V. Andreev, M. K. Sharin, V. N. Moskalev and A. S. Volegov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1389(1). – 012121. Doi: 10.1088/1742-6596/1389/1/012115;

2) Volegova E. A. Effect of intergrain exchange interaction on magnetic viscosity of nanocrystalline isotropic NdFeB magnets / E. A. Volegova, S. V. Andreev, N. V. Selezneva, **A. N. Urzhumtsev** and A. S. Volegov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1389(1). – 012115. Doi:10.1088/1742-6596/1389/1/012121;

3) Urzhumtsev A. Magnetization reversal processes in sintered permanent magnets Sm(Co, Fe, Zr, Cu)_Z / **A. Urzhumtsev**, V. Maltseva, A. Volegov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – Vol. 551. – 169143. Doi: 10.1016/j.jmmm.2022.169143;

Материалы и тезисы конференций по теме диссертации:

1) Уржумцев А. Н. Соединения Sm–Fe–Ti как новый материал для постоянных магнитов / **А. Н. Уржумцев**, Е. Н. Тарасов, А. А. Титов, А. В. Зинин // IV Международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2017 (15 – 19 мая 2017 г., Екатеринбург) : тез. докл. – Екатеринбург, 2017. – С. 153-154;

2) Уржумцев А. Н. Процессы перемагничивания в постоянных магнитах системы Sm-Co / **А. Н. Уржумцев**, В. Н. Москалев, А. С. Волегов // VI Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации.

ФТИ-2019 (20 – 24 мая 2021 г., Екатеринбург) : тез. докл. – Екатеринбург, 2017. – С. 249-250;

3) Volegova E. A. Effect of intergrain exchange interaction on magnetic viscosity of nanocrystalline isotropic Nd-Fe-B magnets / E. A. Volegova, S. V. Andreev, N. V. Selezneva, **A. N. Urzhumtsev** and A. S. Volegov // VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism». EASTMAG – 2019 (23 – 27 сентября 2019 г., Екатеринбург) : Book of Abstracts. – Ekaterinburg, 2019. – P. 193;

4) Urzhumtsev A. N. Investigation of magnetization reversal processes in systems Sm-Co / **A. N. Urzhumtsev**, A. S. Volegov, S. V. Andreev, M. K. Sharin and V. N. Moskaev // VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism». EASTMAG – 2019 (23 – 27 сентября 2019 г., Екатеринбург) : Book of Abstracts. – Ekaterinburg, 2019. – P. 241-242;

5) Уржумцев А. Н. Исследование процессов перемагничивания в спеченных магнитах Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_{7.5-8.5} / **Уржумцев А. Н.**, М. К. Шарин, В. Н. Москалев, А. С. Волегов // XXII Международная конференция по постоянным магнитам. МКПМ-2019 (23 – 27 сентября 2019 г., Суздаль) : тез. докл. – Суздаль, 2019. – С. 76-77;

6) Уржумцев А. Н. Процессы перемагничивания в постоянных магнитах систем Nd-Fe-B и Sm-Co / **А. Н. Уржумцев**, В. Е. Мальцева, М. К. Шарин, Д. В. Таранов, А. С. Волегов // XXI Всероссийская школа – семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества. СПФКС-21 (18 – 25 марта 2021 г., Екатеринбург) : тез. докл. – Екатеринбург, 2021. – С. 109;

7) Уржумцев А. Н. Процессы перемагничивания в спеченных постоянных магнитах систем Sm-Co и Nd-Fe-B / **А. Н. Уржумцев**, В. Е. Мальцева, М. К. Шарин, Д. В. Таранов, А. С. Волегов // VIII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021 (17 – 21 мая 2021 г., Екатеринбург) : тез. докл. – Екатеринбург, 2021. – С. 339-340;

8) Мальцева В. Е. Особенности перемагничивания магнитотвердых сплавов при низких температурах / В. Е. Мальцева, С. В. Андреев, **А. Н. Уржумцев**, Д. С. Незнахин, А. С. Болячкин, А. С. Волегов // VIII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021 (17 – 21 мая 2021 г., Екатеринбург) : тез. докл. – Екатеринбург, 2021. – С. 365-367;

9) Уржумцев А. Н. Угловые зависимости коэрцитивной силы в разных типах постоянных магнитах и магнитотвердых материалов / **А. Н. Уржумцев**, В. Е. Мальцева, А. С. Волегов // XXIV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах». НМММ-2021 (1 – 8 июля 2021 г., Москва) : тез. докл. – Москва, 2021. – С. 2-84 – 2-85;

10) Уржумцев А. Н. Магнитные свойства HDDR порошка Nd-Fe-B (MQA) / **А. Н. Уржумцев**, В. Е. Мальцева, // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных. Ломоносов-2022 (11 – 22 апреля 2022 г., МГУ, Москва) : тез. докл. – Москва, 2021. – С. 536-537;

11) Уржумцев А. Н. Процессы перемагничивания в спечённых постоянных магнитах $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$ / **А. Н. Уржумцев**, В. Е. Мальцева, А. С. Волегов // IX Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022 (16 – 20 мая 2022 г., Екатеринбург) : тез. докл. – Екатеринбург, 2022. – С. 371-372;

12) Urzhumtsev A. N. Magnetization reversal processes in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{6.63}$ permanent magnets / **A. N. Urzhumtsev**, V. E. Maltseva, A. S. Volegov // VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism». EASTMAG – 2022 (22 – 26 августа 2022 г., Казань) : Book of Abstracts. – Kazan, 2022. – P. 265-266;

13) Волегов А. С. Процессы перемагничивания нанокристаллических быстрозакаленных сплавов $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ / А. С. Волегов, В. Е. Мальцева, **А. Н. Уржумцев**, С. В. Андреев, Д. С. Незнахин, И. В. Алексеев, И. В. Солдатов, О. А. Головная // XXIII Международная конференция по постоянным магнитам. МКПМ-2022 (27 – 30 сентября 2022 г., Суздаль) : тез. докл. – Суздаль, 2022. – С. 58;

14) Уржумцев А. Н. Особенности процессов перемагничивания в постоянных магнитах Nd-Fe-B и $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$ / **А. Н. Уржумцев**, В. Е. Мальцева, А. С. Волегов, М. К. Шарин, А. В. Огурцов, Д. В. Таранов // XXIII Международная конференция по постоянным магнитам. МКПМ-2022 (27 – 30 сентября 2022 г., Суздаль) : тез. докл. – Суздаль, 2022. – С. 60.

Благодарности

Автор выражает искреннюю признательность своему научному руководителю к.ф.-м.н., доценту кафедры магнетизма Алексею Сергеевичу Волегову за стремление направить на верный путь развития в обширном и многогранном мире магнетизма. Выражаю свою бесконечную благодарность за руководство в подготовке данной диссертации и поднятие уровня мотивации к ее завершению.

Отдельной благодарности заслуживает инженер 2-й категории кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов Мальцева Виктория Евгеньевна за искреннюю всестороннюю поддержку в самые трудные моменты.

Особую благодарность выражаю доктору физико-математических наук, заведующему кафедрой магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ УрФУ Васьковскому Владимиру Олеговичу и заведующему отделом магнетизма твердых тел НИИ ФПМ Института естественных наук и математики УрФУ Кудреватых Николаю Владимировичу за чуткое руководство и поддержку на всем пути обучения.

Благодарю Незнахина Дмитрия Сергеевича и Андреева Сергея Витальевича за помощь в подготовке образцов и проведение их аттестации.

Благодарю Носову Наталью Максимовну, к.ф.-м.н. Селезневу Надежду Владимировну, Яркова Валентина Юрьевича и к.ф.-м.н. Пастухова Владимира Игоревича за неоценимую помощь в проведении аттестации структуры исследуемых образцов.

Хочу отдельно выразить благодарность директору ООО «ПОЗ-Прогресс» Транову Денису Васильевичу, начальнику цеха Огурцову Александру Викторовичу и главному технологу Шарину Максиму Константиновичу за предоставление образцов для исследования и подробное знакомство с технологией их получения.

Выражаю благодарность всем сотрудникам кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов и отдела магнетизма твердых тел НИИ ФПМ за создание комфортной атмосферы сотрудничества в коллективе.