

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

На правах рукописи



Уржумцев Андрей Николаевич

ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОЕ СОСТОЯНИЕ И ОСОБЕННОСТИ
ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА
 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ И $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

1.3.12 Физика магнитных явлений

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена на кафедре магнетизма и магнитных наноматериалов ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

Официальные оппоненты:

Пастушенков Юрий Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет», заведующий кафедрой физики конденсированного состояния

Терёшина Ирина Семёновна, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник кафедры физики твердого тела физического факультета

Герасимов Евгений Германович, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), заведующий лабораторией перспективных магнитных материалов

Защита состоится «15» декабря 2022 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета УрФУ 1.3.04.16 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248 (зал заседаний диссертационного совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=4031>.

Автореферат разослан « » _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук, доцент

 Овчинников А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Высококоэрцитивные редкоземельные магнитотвердые материалы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$ развиваются уже на протяжении почти четырёх десятилетий для применения в качестве основы для постоянных магнитов. В данных материалах все еще сохраняется потенциал для дальнейшего повышения их магнитных гистерезисных свойств вплоть до теоретического предела. Для этого необходимо глубокое понимание процессов перемагничивания в магнитотвердых материалах и магнитах на их основе. 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 промышленно выпускаемых магнитотвердых материалах и магнитах на их основе, не представлено. На сегодняшний день существует несогласованность существующих моделей процессов перемагничивания. Противоречия возникают из-за применения разных подходов к исследованию и трактовке результатов, в частности между микромагнитным моделированием и методами микроскопии. Определенные сложности вызывает обобщение результатов микроскопии, магнитометрических методов и численного моделирования. По данному направлению исследований ежегодно в базе данных Scopus выходит более сотни работ.

Для дальнейшего развития технологической сферы магнитотвердых материалов важно фундаментальное понимание механизмов намагничивания и перемагничивания, выделение ключевых факторов, влияющих на иницирующий механизм данных процессов и, соответственно, хорошо согласованную модель формирования высококоэрцитивного состояния для материалов в виде нано- и микрокристаллических сплавов.

Степень разработанности темы исследования

На сегодняшний день сформировалось довольно устойчивое представление о том, что механизмы перемагничивания по большей части определяются типом магнитотвердого материала. Принято считать, что для магнитотвердых сплавов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ свойственен механизм перемагничивания, основанный на дефектной структуре границ зерен, когда процесс перемагничивания инициируется возникновением и прорастанием зародыша обратной магнитной фазы внутрь зерна. Процессами перемагничивания в материалах типа Nd-Fe-B начали активно заниматься еще с конца 80-х годов XX века, здесь свою роль сыграли М. Сагава (M. Sagawa), Х. Кронмюллер (H. Kronmüller), [1], Дж. Хаджипанаис (G. Hadjipanayis) [2], Т. Шрефл (T. Schrefl) [3] и др. Наиболее свежие работы по данной теме опубликованы Дж. Ли (J. Li), Х. Сепери-Амином (H. Sepehri-Amin) и К. Хоно (K. Hono) [4]. Для материалов на основе сплавов $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$ общепризнанным стало, что их высококоэрцитивное состояние обеспечивается за счет механизма задержки смещения доменных стенок на границе зерен основной фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ и фазы $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$. Значительный вклад в развитие данного класса магнитотвердых материалов внесли А. Дерягин (A. Deryagin) [5], В. Шольц (W. Scholz) [6], Д. Живор (D. Givord) [7], А. Йан (A. Yan) [8] и др.

Подход к формированию представлений о природе коэрцитивной силы в исследуемых материалах во многом основан на анализе данных просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), а также численного моделирования. В работах Дж. Хаджипанаиса и Д. Живора впервые был выдвинут тезис о возможности вариативности механизма высококоэрцитивного состояния в магнитотвердых материалах за счет особенностей их

микроструктуры. По результатам численного моделирования возможны ситуации, когда тот или иной механизм является более энергетически выгодным.

В настоящей работе по исследованию механизмов перемагничивания сделан упор на анализ результатов магнитных измерений реальных образцов данных материалов в мелкодисперсном и спеченном виде. В работе выполняется разработка и анализ магнитометрических методик в совокупности с элементами моделирования и анализа микроструктуры, на основе которых формируется концепция протекания процессов намагничивания и размагничивания в данных магнитотвердых материалах и постоянных магнитах на их основе. Этот подход позволяет расширить представления о механизме высококоэрцитивного состояния на широкий спектр образцов постоянных магнитов, при этом он является менее время- и энергозатратным по отношению к подходам перечисленных авторов.

Объект и предмет исследования

В диссертации исследованы образцы спеченных магнитотвердых сплавов на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ марок N35, N48 и N48SH 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 предоставлены предприятием ООО «ПОЗ-Прогресс» (г. Верхняя Пышма). Также исследованы нанокристаллические сплавы Nd-Fe-B марки MQA-38-14, полученные методом HDDR (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination), от фирмы Magnaquench Ltd.

Цель работы и задачи

В рамках данного исследования была сформулирована цель: детализация механизмов формирования высокой коэрцитивной силы в магнитотвердых сплавах типа Nd-Fe-B и $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$ в мелкодисперсном и спеченном состоянии. Для достижения этой цели были поставлены задачи:

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

Методология и методы исследования

Исследуемые в работе образцы магнитотвердых материалов представляют собой 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 с помощью 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 с помощью 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.

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.

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.

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.

Степень достоверности полученных результатов

Обсуждаемые в работе представления о механизмах перемагничивания подтверждаются результатами 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 в работе 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.

Апробация работы

Ключевые результаты и достижения работы представлены и обсуждались на международных и всероссийских конференциях, симпозиумах и школах-семинарах, среди которых можно выделить следующие мероприятия:

- IV, VI, VIII и IX Международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2017. ФТИ-2019. ФТИ-2021. ФТИ-2022 (г. Екатеринбург, Россия, 2017 г.; 2019 г.; 2021 г.; 2022 г.);
- VII и VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism». EASTMAG – 2019 и EASTMAG – 2022 (г. Екатеринбург, Россия, 2019 г.; г. Казань, Россия, 2022 г.);
- XXII и XXIII Международная конференция по постоянным магнитам. МКПМ-2019 и МКПМ-2022 (г. Суздаль, Россия, 2019 г.; 2022 г.);
- XXI Всероссийская школа – семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества. СПФКС-21 (г. Екатеринбург, Россия, 2021 г.);
- XXIV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах». НМММ-2021 (г. Москва, Россия, 2021 г.);
- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных. Ломоносов-2022 (г. Москва, Россия, 2022 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 3 из них в рецензируемых научных изданиях, включенных в международные реферативные базы данных и систему цитирования Scopus, 14 – тезисы докладов российских и международных конференций. Перечень публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора

Цели и задачи работы сформулированы совместно с научным руководителем.

Автором лично проведена подготовка и аттестация исследуемых образцов, обработка и систематизация результатов измерений. Автором совместно с научным руководителем разработана концепция к модификации модели Кондорского для описания угловых зависимостей коэрцитивной силы в рамках механизма пиннинга. Совместно с научным руководителем произведены расчеты распределений магнитной индукции и магнитного поля в зернах Nd-Fe-B с учетом межзеренного магнитостатического взаимодействия методом конечных элементов в программном пакете Comsol Multiphysics. Автором лично разработан и опробован метод установления превалирующего механизма перемагничивания основываясь на оценке формы кривых обратимого вклада в намагниченность от внешнего поля. Автором совместно с научным руководителем предложен и опробован метод оценки механизма формирования высококоэрцитивного состояния на основе анализа частных петель гистерезиса при циклическом перемагничивании из терморазмагниченного состояния.

Рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов проведен Н.В. Селезневой (УрФУ). Исследования микроструктуры образцов Nd-Fe-B и MQA выполнены В.Ю. Ярковым и В.И. Пастуховым в Институте реакторных материалов (г. Заречный, Россия). Исследования микроструктуры сплавов $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$ выполнены в Н.М. Носовой (г. Бремен, Германия).

Структура и объем 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена актуальность направления исследования, выполнена постановка цели и задач работы, обоснована теоретическая и практическая значимость работы, описана методология и методы исследования, показана научная новизна исследования и сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор по теме диссертации. Описана история развития магнитотвердых материалов и формирования представлений о их механизмах перемагничивания. Рассмотрены механизмы перемагничивания за счет необратимого вращения векторов намагниченности, задержки формирования и роста зародыша перемагничивания и задержки смещения доменных границ (ДГ).

Механизмы перемагничивания рассматриваются в работе в рамках моделей Стонера-Вольфарта [9], Кондорского [10], Кнеллера-Хавига [11], Д. Живора [12], Г. Кронмюллера [3] и фазовой теории Нееля [13].

Детально рассмотрены особенности кристаллической решётки, микроструктуры и магнитных свойств наиболее актуальных магнитотвёрдых материалов типа Nd-Fe-B и $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$ от их состава, условий синтеза и термообработок. Приведены современные представления о процессах перемагничивания этих материалов.

Во второй главе описаны исследуемые образцы магнитотвердых материалов, их составы и основные магнитные свойства. Подробно описана методика получения сплавов и их обработки. Представлены методики структурного анализа и микроскопии. Рассмотрены магнитометрические подходы для определения механизмов перемагничивания, в том числе из измерений кривых намагничивания из терморазмагниченного состояния, получения и анализа угловых зависимостей коэрцитивной силы, анализа обратимых магнитных восприимчивостей, построения и анализа кривых Келли, анализа зависимостей обратимого вклада в намагниченность в процессе перемагничивания.

В третьей главе рассматриваются экспериментальные результаты исследования микроструктуры и магнитометрических методов, которые обобщены в модель о процессах перемагничивания в спеченных магнитотвердых материалах на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

На рисунке 1 приведены кривые намагничивания и размагничивания материалов марок N35, N48, N48SH. Установлено, что образцы материала Nd-Fe-B намагничивается из терморазмагниченного состояния тем легче, чем меньше дефектов в виде оксидных включений присутствует в объеме их зерен. Ключевым механизмом, затрудняющим намагничивание, можно считать задержку смещения доменных стенок внутри зерен, что обеспечивается наличием внутризеренных локальных дефектов, либо дефектов в границе зерен, затрудняющих выход доменных стенок за его пределы.

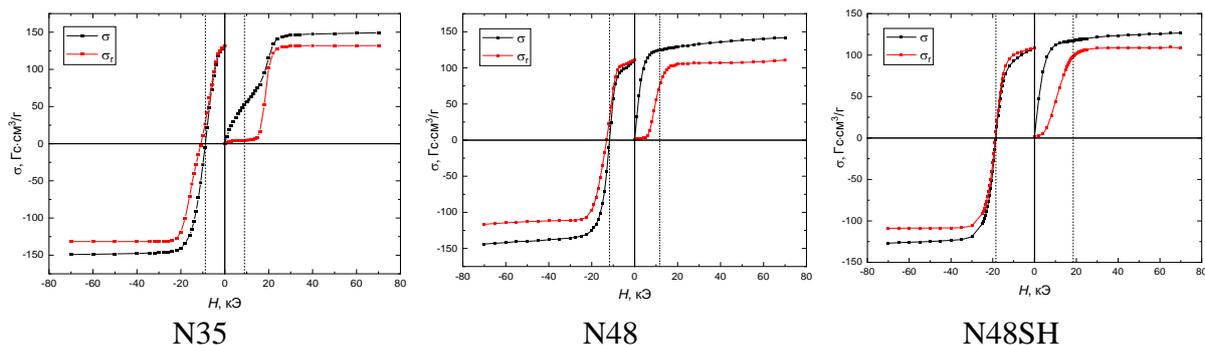


Рисунок 1 – Зависимости удельной намагниченности $\sigma(H)$ и остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$ из терморазмагниченного состояния для спеченного микрокристаллического материала марок N35, N48, N48SH

На рисунке 2 показаны зависимости полной $d\sigma(H)/dH$ и необратимой $d\sigma_r(H)/dH$ магнитной восприимчивости спеченного микрокристаллического материала Nd-Fe-B. При приближении размагничивающего поля к величине коэрцитивной силы отмечено, что значительное расхождение в полной $d\sigma(H)/dH$ и необратимой $d\sigma_r(H)/dH$ восприимчивостях указывает на существенную долю обратимых процессов при размагничивании, что косвенно свидетельствует о преобладании механизма задержки смещения доменных границ. Когда кривые полной и необратимой восприимчивости почти совпадают, как в случае N48SH, процесс перемагничивания происходит необратимо, это является косвенным признаком механизма задержки образования зародыша обратной магнитной фазы.

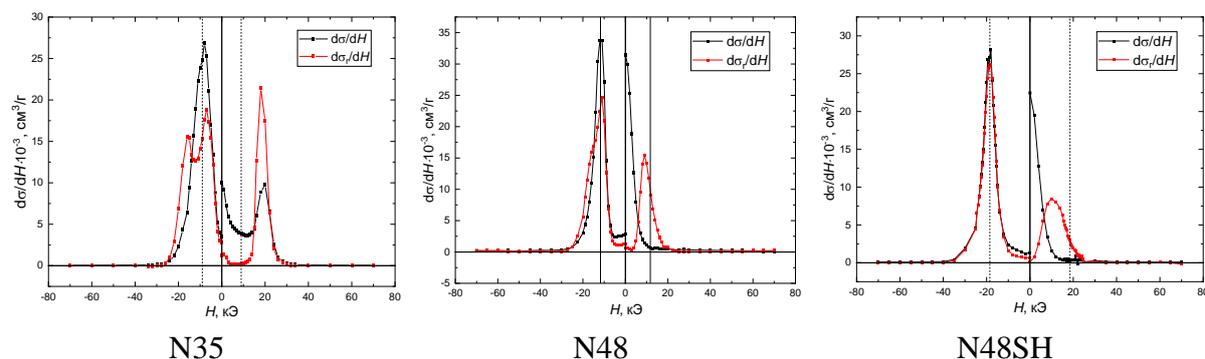


Рисунок 2 – Зависимости полной $d\sigma(H)/dH$ и необратимой $d\sigma_r(H)/dH$ магнитной восприимчивости для спеченного микрокристаллического материала марок N35, N48, N48SH

Зависимости обратимой магнитной восприимчивости $\chi(H)$ на рисунке 3 демонстрируют синфазное изменение намагниченности образца, находящегося в слабом переменном и значительном постоянном магнитных полях. Отклик обеспечивается перемагничивающимся объемом под действием возбуждающего переменного поля амплитудой 3,7 Э. 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 образце материала N35 в терморазмагниченном состоянии низкий уровень остаточной восприимчивости $\chi(H=0)$ может быть обусловлен закреплением доменных границ из-за наличия дефектов внутри зерен. В этом сценарии до значительных намагничивающих полей сохраняется высокий уровень остаточной восприимчивости,

т. е. доменная стенка не закрепляется жестко на дефектах внутри зерна, у нее есть определенная степень свободы, что характерно для механизма задержки смещения доменных границ. 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; сохраняется значительная площадь доменных стенок в образце.

Для образцов N48 и N48SH наблюдается обратная ситуация, когда уровень начальной восприимчивости существенно превышает такой при размагничивании, это косвенно указывает на тот факт, что при размагничивании в N48 начинают формироваться так называемые каналы перемагничивания, и доменная стенка пересекает сразу цепочки из нескольких зерен. Практически отсутствие отклика N48SH указывает на то, что его перемагничивание осуществляется практически без существования свободных доменных границ, что свидетельствует о преобладающей роли задержки возникновения и роста зародыша.

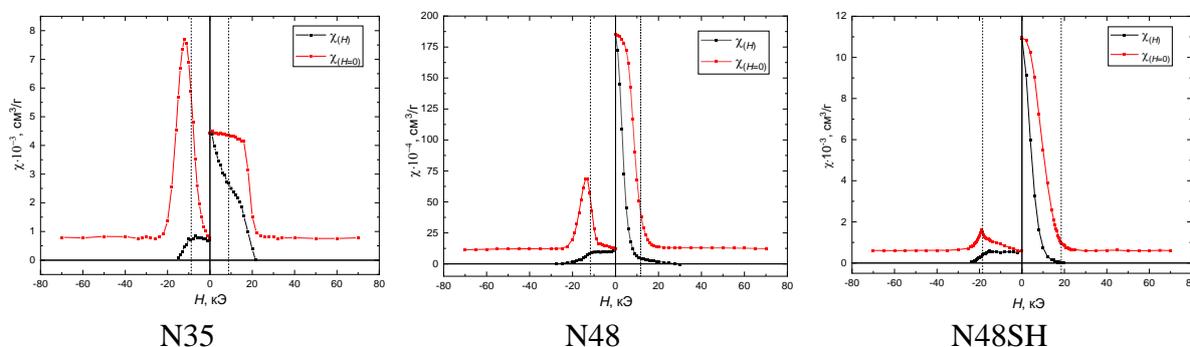


Рисунок 3 – Зависимости обратимой магнитной восприимчивости $\chi(H)$ и магнитной восприимчивости после выключения поля $\chi(H=0)$ спеченного микрокристаллического материала марок N35, N48, N48SH

Зависимость намагниченности $\sigma(H)$ от прикладываемого поля 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 H от терморазмагниченного состояния. 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. 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. Таким образом, до определенного момента происходит достаточно легкое перемещение доменных стенок внутри образца, они не достигают мест жесткого закрепления, и внутреннее размагничивающее поле $NM_r(H)$ легко возвращает систему к минимуму свободной энергии. Далее, при

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

Уменьшение величины $|\sigma(H) - \sigma_r(H)|$ при увеличении магнитного поля по абсолютной величине свидетельствует об увеличении вклада процессов необратимого перемагничивания. Напряженность поля, при 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.

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 зёрна 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 материала, поскольку перемагничивание происходит во внешних полях такой напряженности, что ДГ не будет останавливаться вблизи границы соседних зерен.

В случае преобладания механизма задержки смещения доменных границ, как в случае материала марки N35, наблюдается одинаковый рост обратимых процессов, как при намагничивании, так и при размагничивании, как показано на рисунке 4. В том случае, когда зерна могут перемагничиваться коллективно по механизму пиннинга, при размагничивании наблюдается также увеличение обратимого вклада, но в меньшей степени, чем при намагничивании. Это наблюдается в случае материала марки N48. Для превалирующего механизма задержки возникновения зародышей перемагничивания, как в материале N48SH, с хорошей магнитной изоляцией соседних зерен, при размагничивании происходит снижение обратимого вклада, практически до нулевого уровня, это объясняется тем, что внутреннего поля образца недостаточно, чтобы создать новый зародыш внутри уже перемагниченного зерна.

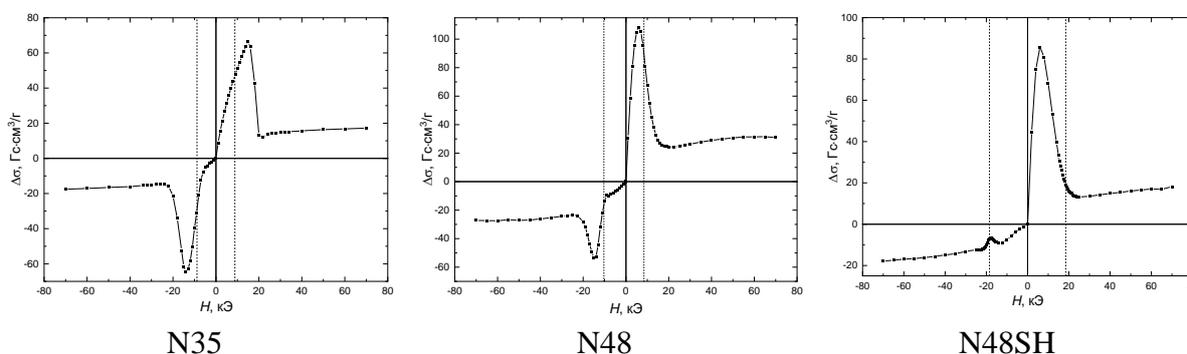


Рисунок 4 – Зависимости $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ образцов спеченного микрокристаллического материала марок N35, N48, N48SH

Предложена модификация модели Кондорского [10] для описания угловых зависимостей коэрцитивной силы магнитотвердых материалов с ключевым механизмом перемагничивания за счет задержки смещения доменных границ. В работе Кондорского

рассматривается приближение, что в магнитотвердых материалах, где превалирует механизм задержки смещения доменных границ, на доменную стенку действует только эффективная проекция размагничивающего поля на ОЛН, при этом угловая зависимость коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ выражается уравнением:

$$H_c(\theta) = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1)$$

При этом, в модели Кондорского не учитывается, что уже перемагниченный объем или заряженная доменная стенка создает собственное локальное магнитное поле H_{loc} , направленное вдоль оси текстуры, и равно $H_{loc} \approx 4\pi M_s$. 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:

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{ext} + \vec{H}_{loc} \quad (2)$$

Модуль напряженности магнитного поля может быть записан как:

$$H_{eff} = (H_{loc}^2 + H_{ext}^2 - 2H_{loc}H_{ext} \cos(\pi - \theta))^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

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

$$\theta^* = \arcsin(H_{ext} \sin(\pi - \theta) / H_{eff}) \quad (4)$$

Новая угловая 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:

$$H_{loc} = 4\pi M_s, \quad (5)$$

$$H_{ext} = H_c \quad (6)$$

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

$$k = \frac{H_c}{4\pi M_s} \quad (7)$$

Подставляем k в формулу (3). Выражение для эффективного угла θ^* для внешнего размагничивающего поля относительно оси текстуры магнита принимает следующий вид:

$$\theta^* = \arcsin \left(\frac{k \sin(\theta)}{\sqrt{k^2 + 2k \cos(\theta) + 1}} \right) \quad (8)$$

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:

$$H_c(\theta^*) \rightarrow H_c^*(\theta) \quad (9)$$

Поскольку реальное распределение магнитного поля в образцах спеченных материалов существенно сложнее предложенного в модели, на рисунке 5 представлены (а) результаты расчетов заданных значений намагниченности в нескольких зернах ансамбля, (б) напряженности внешнего магнитного поля, (в) распределений магнитного

поля в этих же зернах при внешнем магнитном поле напряженностью $H_{ext} = 0$ кЭ, (г) 10 кЭ и (д) 16 кЭ, соответственно, при неизменной ориентации.

Из рисунков 5(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 перемагниченного 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.

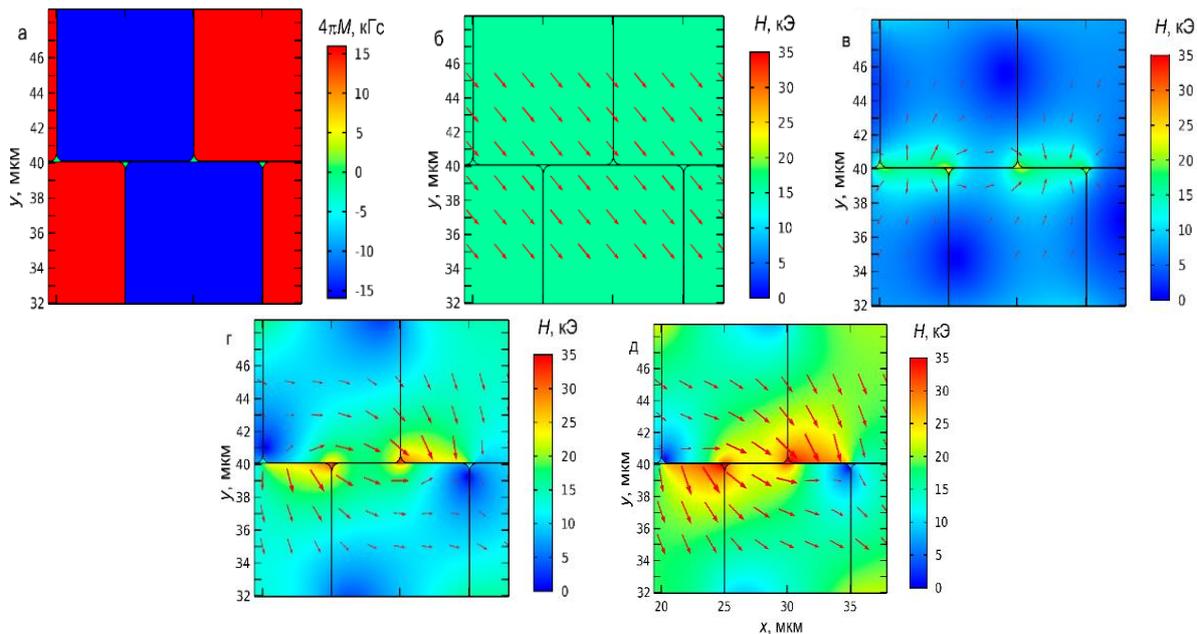


Рисунок 5 – Картина модели распределения магнитного поля в зернах Nd-Fe-B: (а) намагниченности M_s в нескольких зернах ансамбля, (б) напряженности внешнего магнитного поля, (в) распределений магнитного поля в этих же зернах при внешнем магнитном поле напряженностью $H_{ext} = 0$ кЭ, (г) 10 кЭ и (д) 16 кЭ

Предложенная модификация выражения (1) трактуется, как «растяжение» зависимости $H_c(\theta)$ из модели Кондорского вдоль оси ординат. На рисунке 6 показаны угловые зависимости коэрцитивной силы в рамках модели Кондорского и модифицированной модели от параметра k . Из рисунка видно, что при малых значениях k ожидается слабая угловая зависимость $H_c(\theta)$, при $k \rightarrow \infty$ модифицированная зависимость $H_c^*(\theta)$ переходит в классическую $H_c(\theta)$, описываемую соотношением Кондорского (1). 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.

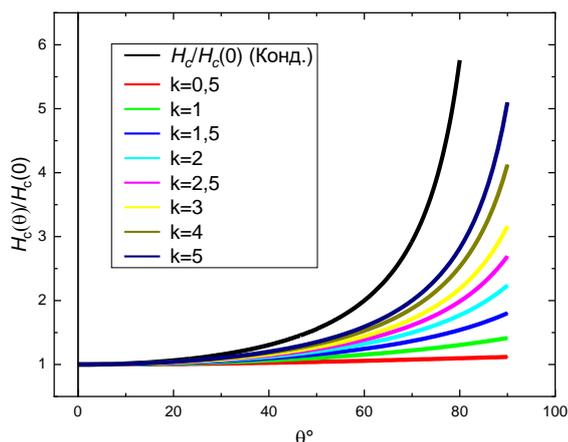


Рисунок 6 – Угловые зависимости $H_c(\theta)/H_c(0)$ в рамках модифицированной модели Кондорского

Формальный учет влияния этих факторов осуществляется с помощью введения параметра N_{eff} , который рассматривается как локальный размагничивающий фактор, аналогичного таковому в формуле Кронмюллера [3]. При этом выражение (16) для локального внутреннего поля модифицируется:

$$H_{loc} = 4\pi M_s (1 - N_{eff}) \quad (10)$$

Это приводит к зависимости параметра k от микроструктурных особенностей образцов $k(N_{eff})$. Результаты описания угловых зависимостей коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ при введении N_{eff} и соответствующего изменения k приведены на рисунке 7. Введение параметра N_{eff} в большинстве случаев позволяет улучшить описание экспериментальных зависимостей $H_c(\theta)$ вплоть до полного совпадения.

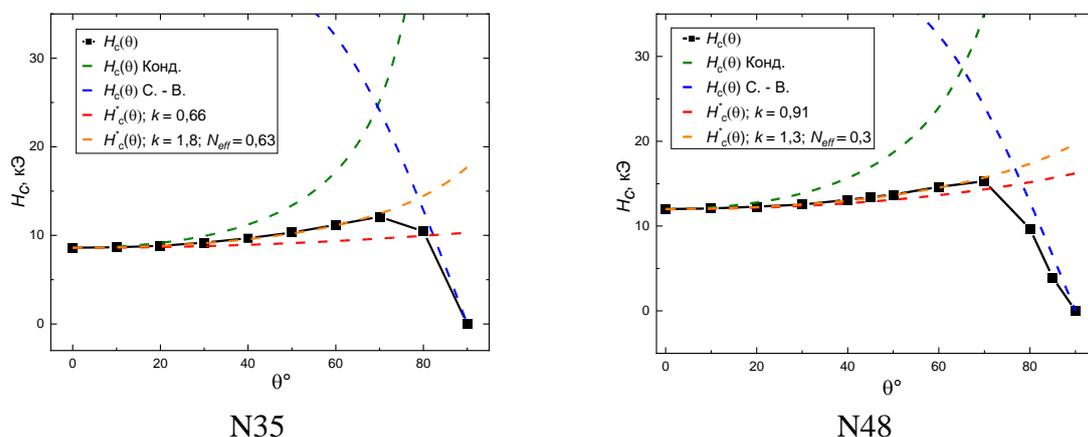


Рисунок 7 – Угловые зависимости коэрцитивной силы спеченного материала Nd-Fe-B марок N35 и N48

Предложенная модель значительно лучше описывает угловые зависимости $H_c(\theta)$ образцов магнитотвердых материалов марок N35, N48 и других образцов с предполагаемым механизмом пиннинга, 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 отмечается наличие в реальных магнитах разориентации осей легкого намагничивания отдельных кристаллитов, неоднородности межзернной

границы, локальных размагничивающих полей, которые начинают действовать на перемангниченные зерна, формируя в них доменную структуру.

В четвертой главе рассматриваются особенности процессов перемангничивания в нанокристаллическом материале Nd-Fe-B марки MQA, обсуждается механизм высококоэрцитивного состояния.

На рисунке 8 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 текстурированного образца MQA.

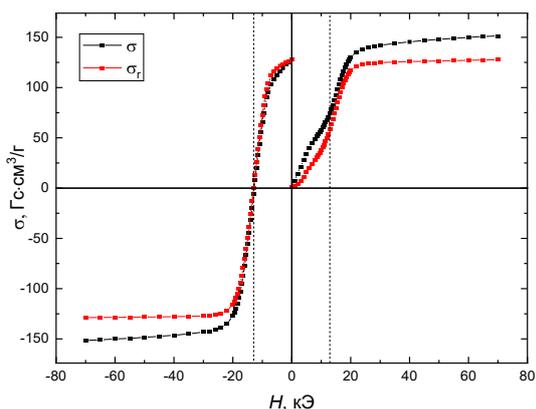


Рисунок 8 – Зависимости намагниченности $\sigma(H)$ и остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$ для текстурированного образца порошка марки MQA

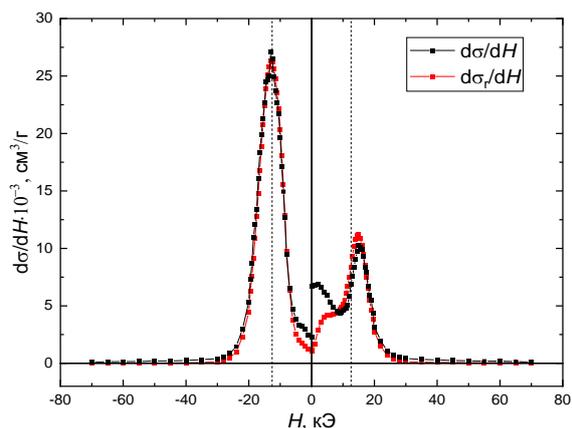


Рисунок 9 – Зависимости полной $d\sigma(H)/dH$ и необратимой магнитной восприимчивости $d\sigma_r(H)/dH$ для текстурированного порошка марки MQA

На основе представлений о микроструктуре, кривых намагничивания и кривых полной и необратимой магнитной восприимчивости делается заключение: чем меньше дефектов наблюдается в зернах и их границах, тем в меньших полях проходит процесс необратимого намагничивания из терморазмагниченного состояния, как в случае магнитотвердых материалов N35, N48, N48SH, так и в случае MQA. Практическое полное отсутствие вклада в обратимую восприимчивость на рисунке 9 демонстрирует в основном необратимые процессы как при намагничивании, так и размагничивании, что указывает на наиболее вероятный механизм задержки формирования и роста зародыша перемангничивания в материале MQA. Данное предположение также подтверждают зависимости обратимых магнитных восприимчивостей, представленные на рисунке 10 и зависимости обратимого вклада в намагниченность, представленные на рисунке 11, характер которых очень схож с таковыми для материала N48SH, для которого установлен механизм задержки формирования зародыша перемангничивания.

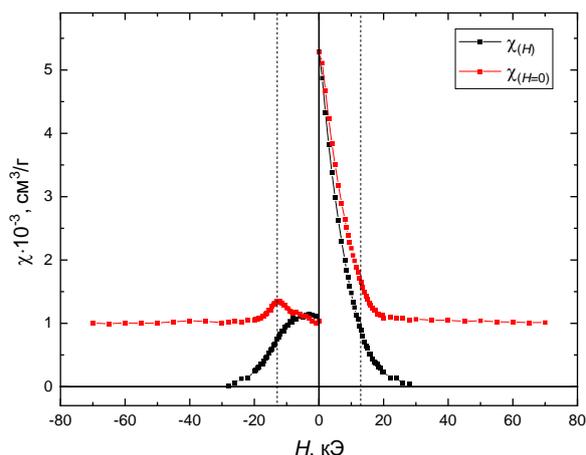


Рисунок 10 – Зависимости обратимой магнитной восприимчивости $\chi(H)$ и магнитной восприимчивости $\chi(H=0)$ после выключения поля текстурованного порошка MQA

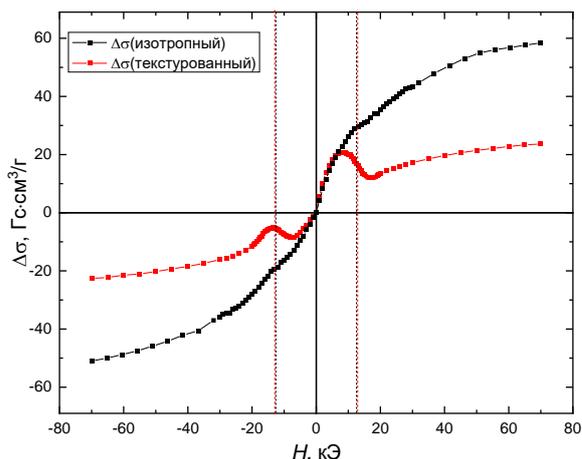


Рисунок 11 – Зависимость $\sigma(H) - \sigma_r(H)$ для изотропного и текстурованного порошка MQA

На основе полученных представлений о структуре данного материала и анализа результатов магнитных измерений представлена модель процессов перемагничивания в данном магнитотвердом материале. На рисунке 12а приведена характерная структура зерен в MQA. Высокий уровень обратимой восприимчивости в терморазмагниченном состоянии указывает на существование незакрепленной доменной границы, показанной на рисунке 12б, пронизывающей зерна внутри частицы материала. При приложении намагничивающего поля граница начинает покидать отдельные зерна и жёстко закрепляться на их границах (рисунок 12в), это приводит к необратимым изменениям остаточной намагниченности уже в малых намагничивающих полях. На рисунке 12г показан переход к состоянию насыщения, когда доменная граница покидает зерна внутри частицы. При приложении размагничивающего поля в межзеренной границе возникает зародыш обратной магнитной фазы, как показано на рисунке 12д. При достижении критического поля зародыш перемагничивает существенный объем зерен, и доменная граница закрепляется в границе зерен. Это приводит к незначительному пику остаточной восприимчивости на рисунке 12е в поле, близком к величине коэрцитивной силы.

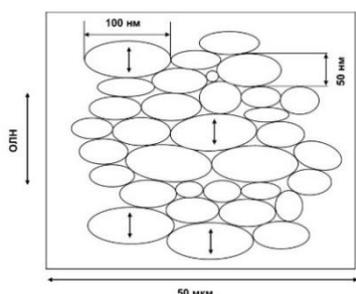


Рисунок 12а – Модель зерен внутри частицы MQA

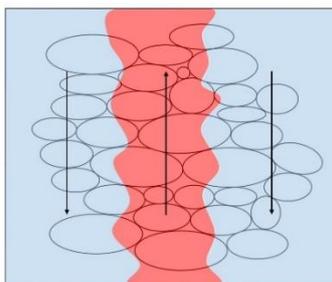


Рисунок 12б – Исходное состояние. Доменная граница лежит внутри зерен

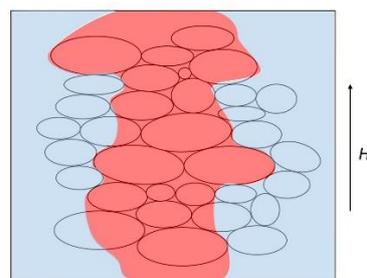


Рисунок 12в – Процесс намагничивания

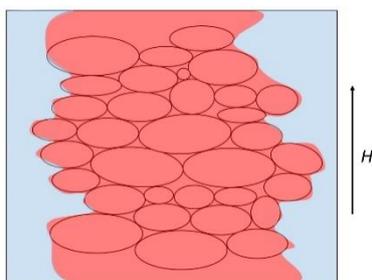


Рисунок 12г – Доменная стенка покидает границы зерен при намагничивании

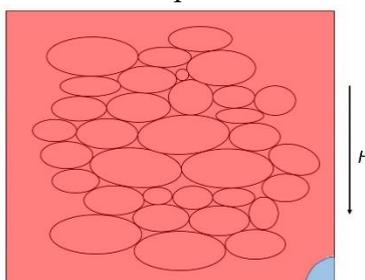


Рисунок 12д – Начало процесса перемагничивания. Возникает зародыш ДГ

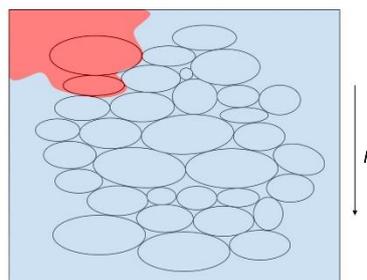


Рисунок 12е – В поле, близком к коэрцитивности, ДГ прорастает практически на весь объем частицы

В пятой главе приводится обобщение результатов магнитометрических методов исследования процессов перемагничивания и формулируется концепция перемагничивания в магнитотвердом материале типа $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$.

В данной главе исследованы процессы перемагничивания в спеченном магнитотвердом материале $\text{Sm}(\text{Co}_{0,796-x}\text{Fe}_{0,177}\text{Cu}_x\text{Zr}_{0,027})_{6,63}$, где $x = 0,078$ (образец А) и $0,117$ (образец Б). Из графиков кривых намагничивания из терморазмагниченного состояния, полных петель гистерезиса и кривых полных магнитных восприимчивостей на рисунке 13 следует, что данный материал легче намагничивается, чем размагничивается, в полях до 20 кЭ. Это косвенно свидетельствует о том, что механизм высококоэрцитивного состояния для данного материала сложнее, чем предсказываемый в рамках задержки смещения доменных границ.

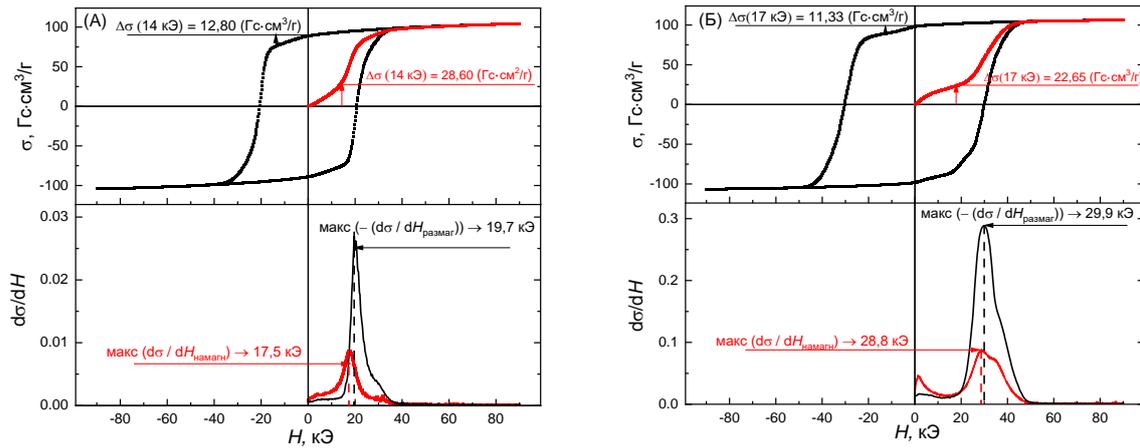


Рисунок 13 – Петли гистерезиса и графики полной магнитной восприимчивости для $\text{Sm}(\text{Co}_{0,796-x}\text{Fe}_{0,177}\text{Cu}_x\text{Zr}_{0,027})_{6,63}$, где $x = 0,078$ (образец А) и $0,117$ (образец Б)

Кривые обратимой магнитной восприимчивости, представленные на рисунке 14, показывают, что в терморазмагниченном состоянии в данном материале присутствуют незакрепленные доменные границы, при размагничивании магнитным полем такого состояния уже не наблюдается. При размагничивании на кривых остаточной восприимчивости $\chi(H=0)$ не наблюдается отклика от доменных границ, что косвенно подтверждает превалирующую роль механизма задержки формирования зародыша обратной магнитной фазы.

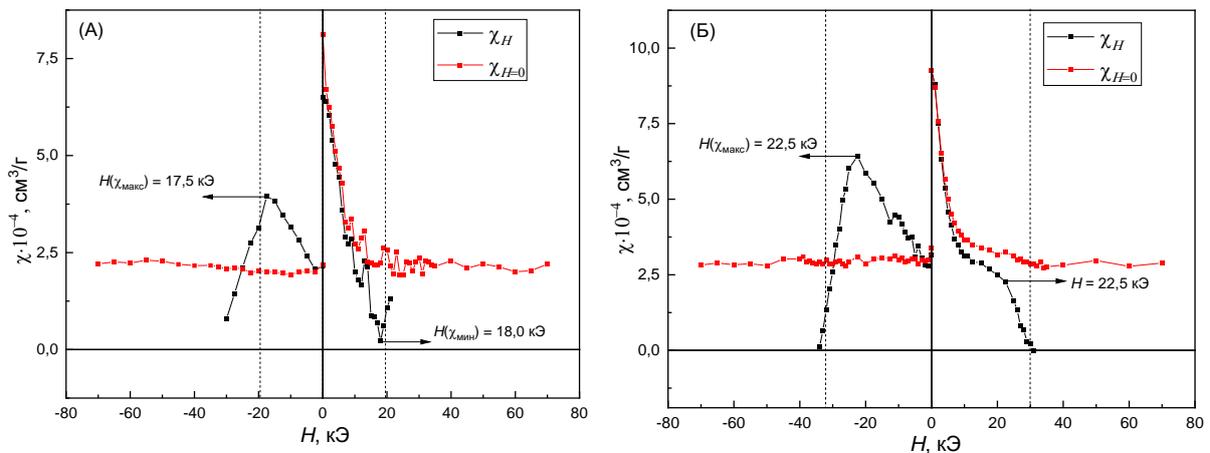


Рисунок 14 – Зависимости обратимой магнитной восприимчивости $\chi(H)$ и после выключения поля $\chi(H=0)$ магнитной восприимчивости образцов (А) и (Б)

Анализ угловых зависимостей коэрцитивной силы на рисунке 15 показывает, что в данном материале их не удастся описать в рамках моделей Кондорского и Стонера-Вольфарта, что не позволяет однозначно выделить ключевой механизм, ответственный за высококоэрцитивное состояние данного материала.

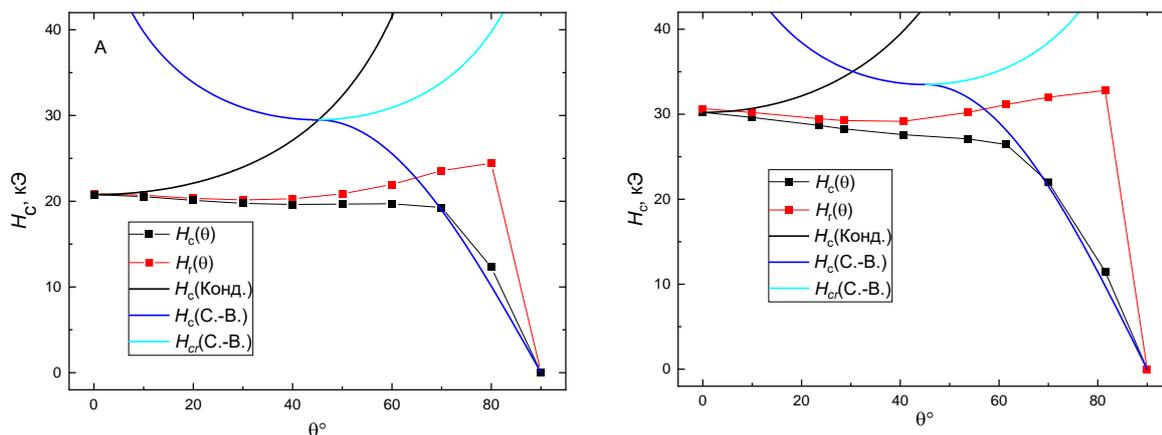


Рисунок 15 – Угловые зависимости коэрцитивной $H_c(\theta)$ и релаксационной коэрцитивной силы $H_r(\theta)$ для образца А и Б в приближении моделей Кондорского и Стонера-Вольфарта

На рисунке 16 представлена модель перемагничивания в материале $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$. В терморазмагниченном состоянии в данном материале присутствует отклик от свободных доменных границ, которые при увеличении намагничивающего поля достигают границы зерен и закрепляются в межзеренной фазе. В состоянии насыщения образец однородно намагничен, при приложении обратного поля в тройных стыках зерен с прослойкой Zr-фазы начинает формироваться структура, подобная доменной границе, при достижении критического поля доменная граница скачком поглощает ячейку основной фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ и жестко закрепляется в межзеренной прослойке. При этом отмечено, что богатая цирконием фаза, формирующая тонкие ламели, может выступать не только в качестве места возникновения зародыша перемагничивания, но и в качестве центра пиннинга доменной границы в зависимости от ее толщины и состава.

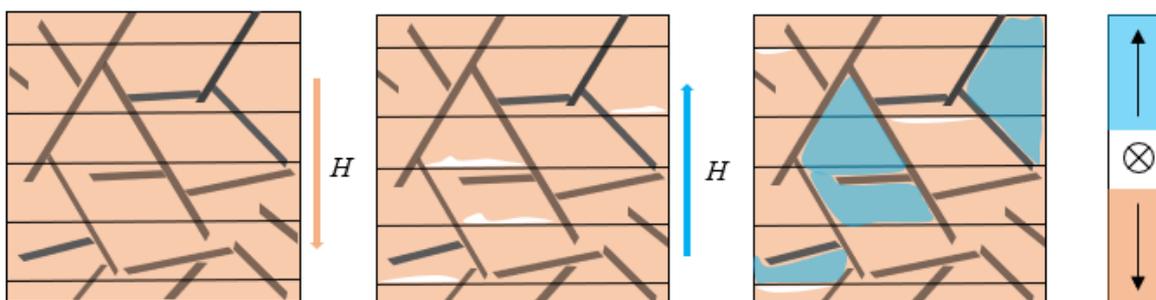


Рисунок 16 – Иллюстрация модели процесса возникновения зародыша в Zr-фазе и перемагничивания им объема зерна в $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_z$

Данное приближение позволяет объяснить неоднозначность трактовки механизма перемагничивания в данном классе магнитотвердых материалов.

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 перемагничеными 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 вращения 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.

6. 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.

Рекомендации и перспективы 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ
ДИССЕРТАЦИИ**

1. 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), – 012121; 0.58 п.л./0.19 п.л. (Scopus);
2. 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). – 012115; 0.69 п.л./0.35 п.л. (Scopus);
3. Urzhumtsev, A.N. Magnetization reversal processes in sintered permanent magnets Sm(Co, Fe, Zr, Cu)_Z / **A.N. Urzhumtsev**, V.E. Maltseva, A.S. Volegov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – Vol. 551, – 169143; 0.92 п.л./0.46 п.л. (Scopus).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Single-domain magnetically hard $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 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.
6. Micromagnetic three-dimensional simulation of the pinning field in high temperature $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ magnets / Scholz W. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 91. – № 10. – P. 8492.
7. Givord, D., Coercivity mechanisms in ferrites and rare earth transition metal sintered magnets (SmCo_5 , Nd-Fe-B) / D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu // *IEEE Trans. Magn.* 1988. Vol. 24, № 2. P. 1921–1923.
8. Fast development of high coercivity in melt-spun $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ magnets / Yan A. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80. – № 7. – P. 1243–1245.
9. 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.
10. Kondorsky, E.J. // *J. Exp. Theor. Fiz.* – 1940. – Vol. 10. – P. 420.
11. 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.
12. 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.
13. Neel, L. L'approche à la saturation de la magnétostriction / L. Neel // *J. Phys. Radium*. – 1954. – Vol. 15. – № 5. – P. 376–378.