

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

на правах рукописи

Ракунов Павел Андреевич

**ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ И
ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОГО
СОСТОЯНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СПЛАВОВ R-Zr-Co-Cu-Fe (R = Sm, Gd)**

1.3.12. – Физика магнитных явлений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физ.-мат. наук,
доцент, Карпенков А.Ю.

Тверь – 2026 г.

СОДЕРЖАНИЕ	
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ РЗМ И Со	14
1.1. Химический состав, кристаллическая структура и магнитные свойства сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$	14
1.2. Микроструктура сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$	20
1.4. Доменная структура и процессы перемангничивания в сплавах $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$	25
1.5. Механизмы магнитного гистерезиса и их проявление в сплавах R-Zr-Co-Cu-Fe	29
1.7. Температурная стабильность и магнитная вязкость сплавов R-Zr-Co-Cu-Fe ₃₄	
1.8. Заключение по обзору литературы и постановка задач исследования	39
2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА.....	41
2.1. Объекты исследования	41
2.2. Методы исследования структуры	43
2.2.1. Рентгенофазовый анализ	43
2.2.2. Подготовка металлографических шлифов, оптические методы исследования микроструктуры и магнитной доменной структуры	44
2.2.3. Сканирующая электронная микроскопия	49
2.2.4. Атомно- и магнитно-силовая микроскопия	50
2.3. Магнитные измерения	53
3. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ СПЛАВОВ (R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z (R=Sm, Gd).....	59
3.1. Микроструктура и химический состав сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$	59
3.2. Магнитная доменная структура сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$	77

3.3. Магнитные характеристики сплавов R-Zr-Co-Cu-Fe	84
3.4. Процессы перемангничивания сплавов (R,Zr)(Co,Cu,Fe) _z	89
4. ТЕМПЕРАТУРНАЯ И ВРЕМЕННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СПЛАВОВ (R, Zr)(Co,Cu,Fe)_z (R=Sm, Gd)	116
4.1. Температурные зависимости магнитных свойств сплавов R-Zr-Co-Cu-Fe	116
4.2. Магнитная вязкость и термическое намагничивание сплавов R-Zr-Co-Cu-Fe	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	143
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	148

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

РЗЭ – редкоземельный элемент

РЗМ – редкоземельный металл

ЛРЗМ – легкий редкоземельный металл

ТРЗМ – тяжелый редкоземельный металл

ПМ – постоянный магнит

ЭМ - электромагнит

ВМ – вибрационный магнитометр

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

МКА – магнитокристаллическая анизотропия

ОЛН – ось легкого намагничивания

ОТН – ось трудного намагничивания

РОП – размагничивание обратным полем

РПП – размагничивания знакопеременным полем убывающей амплитуды

ДС – доменная структура

ДГ – доменная граница

МО – магнитооптический

T_C – температура Кюри

H_{cl} – коэрцитивная сила по намагниченности

H_{cb} – коэрцитивная сила по индукции

σ_s – удельная намагниченность насыщения

σ_r – удельная остаточная намагниченность

B_r – остаточная индукция

$(BH)_{max}$ – максимальное энергетическое произведение

α - температурный коэффициент остаточной намагниченности

β - температурный коэффициент коэрцитивной силы

МВ – магнитная вязкость

S – коэффициента магнитной вязкости

ПО – программное обеспечение

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Материалы для постоянных магнитов (ПМ) с высокими значениями остаточной намагниченности M_r и коэрцитивной силы H_c , обладающие повышенными температурными коэффициентами остаточной намагниченности ($\alpha = dM_r/dT$) и коэрцитивной силы ($\beta = dH_c/dT$), требуются для усовершенствованных энергетических систем и других применений (электромобили, гибридные магнитные подшипники для турбинных двигателей, гироскопы и акселерометры, двигатели-маховики и силовые гироскопы для управления ориентацией космических аппаратов) [1-10]. Дисперсионно-твердеющие магнитные материалы на основе сплавов Sm-Zr-Co-Cu-Fe являются важной группой материалов, используемых в промышленности, поскольку в отличие от постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B они обладают высокой температурой Кюри ($T_C > 800$ °C) и магнитокристаллической анизотропией [5-11]. Уникальные магнитотвердые свойства делают магниты типа $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ в настоящее время единственным выбором для применения при высоких температурах в диапазоне 300-500°C [1-3, 10]. Повышение температурной стабильности сплавов Sm-Co, легированных Cu, Fe и Zr, может быть обеспечено частичным и полным замещением самария тяжелыми редкоземельными металлами (РЗМ, R), такими как гадолиний (Gd) [12]. Многоступенчатый процесс термообработки, используемый при производстве указанных материалов, необходим для формирования «ячеистой» наноструктуры, которая отвечает за высокую коэрцитивную силу и механизм коэрцитивности, преимущественно связанный с процессом задержки смещения доменных границ (ДГ) на структурных неоднородностях [5-13]. Несмотря на значительное количество работ [2-14], посвященных изучению влияния микроструктуры и химического состава на магнитные свойства постоянных магнитов R-Zr-Co-Cu-Fe, системные исследования, позволяющие построить детальную картину процессов перемагничивания при воздействии внешнего магнитного поля и температуры, включающие исследования трансформации доменной структуры, остаются немногочисленными.

Помимо полевых и температурных исследований фундаментальную значимость для раскрытия механизмов процессов намагничивания в магнитотвердых магнитоупорядоченных материалах имеют исследования временной стабильности

магнитных свойств, связанные с эффектом магнитной вязкости (МВ) (магнитного последствия). Магнитное последствие играет значительную роль в процессах намагничивания и перемангничивания указанных сплавов, и изучение этого явления представляет интерес для выяснения тонких особенностей их гистерезисных процессов и возможностей практического использования. Под магнитной вязкостью понимаются явления, связанные с влиянием времени на величину намагниченности в магнитных телах, за следующими исключениями: влияние индуктивности образца, вихревые токи, необратимые релаксационные процессы химической или топологической микроструктуры и явления релаксации с характерными временными масштабами менее 10^{-5} с [15, 16]. Касательно постоянных магнитов, одним из проявлений МВ является то, что при намагничивании или перемангничивании образцов, которые находятся в состоянии термодинамической метастабильности, равновесное значение намагниченности при неизменном внешнем поле достигается не сразу, а в течение некоторого промежутка времени. Феномен временной задержки установления равновесной намагниченности после изменения внешнего поля представляет собой прямое экспериментальное свидетельство сложной энергетической структуры материала, а именно – существования множества метастабильных состояний, разделенных энергетическими барьерами [15-18]. Анализ временной зависимости намагниченности дает возможность изучить динамику процессов перемангничивания, установить распределение энергетических барьеров и определить характерные времена релаксации системы, что составляет одну из ключевых задач физики магнитных явлений. Построение адекватной модели поведения магнитных материалов в переменных полях является невозможным без детального понимания указанных релаксационных процессов.

Учитывая вышеизложенное, **целью** настоящей работы стало комплексное изучение процессов перемангничивания, высокотемпературного поведения и релаксационных явлений широкой группы сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ с $R = Sm$ и Gd , на основе сопоставления данных магнитных измерений, исследований микро- и наноструктуры и магнитной доменной структуры.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработать и создать автоматизированную установку на основе вибрационного магнитометра, оснащенную температурной приставкой, и разработать

комплект программного обеспечения для управления процессом измерений, сбора и первичной обработки экспериментальных данных.

2. Методом индукционной плавки синтезировать серию интерметаллических сплавов на основе системы $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, где $R = Sm$ и Gd . Для всех полученных образцов провести оптимальную термическую обработку, направленную на формирование высококоэрцитивного состояния.

3. Методами рентгенофазового анализа, оптической, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии провести аттестацию химического и фазового состава, микро- и наноструктуры синтезированных образцов.

4. Выполнить комплексные исследования процессов перемагничивания, магнитных релаксационных явлений и температурной стабильности гистерезисных свойств образцов с применением разработанного вибрационного магнитометра и оптической микроскопии.

5. Провести исследования условий полного восстановления гистерезисных характеристик образцов $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ после нагрева до температуры $800^{\circ}C$: определить минимальную критическую массу образца и режим температурной обработки.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации заключается в расширении знаний о процессах перемагничивания, температурной стабильности реальных литых постоянных магнитов со смешанным механизмом магнитного гистерезиса. Раскрытие природы магнитной вязкости в том числе при повышенных температурах в высококоэрцитивных системах представляет интерес для выяснения тонких особенностей гистерезисных процессов и возможностей практического использования материалов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ в качестве высокотемпературных литых ПМ.

Все представленные результаты были достигнуты в процессе выполнения следующих научно-исследовательских работ: в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности на 2023 - 2025 гг: "Разработка научных основ получения стабильных металлических наночастиц и наносистем, управления микро- и наноструктурой объемных фаз и поверхностных слоев металлических сплавов, диэлектрических и полупроводниковых монокристаллов: эксперимент, атомистическое и термодинамическое моделирование" (проект № 0817-2023-0006), Государственного

задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности на 2026 - 2028 гг: "Научные основы получения стабильных металлических наносистем, формирования микро- и наноструктуры объемных фаз и поверхностных слоев металлических, полупроводниковых и диэлектрических функциональных материалов: эксперимент, теория, атомистическое моделирование" (проект № 0817-2026-0006). Результаты исследований могут быть востребованы в курсах лекций по магнитным материалам в ТвГУ, МГУ им. В.М. Ломоносова, НИТУ МИСИС, УрФУ и других университетах.

Методология и методы исследования. В работе использовались современные методы синтеза, термических обработок, исследования и анализа экспериментальных результатов: индукционный метод синтеза материалов (вакуумная индукционная печь, ТвГУ), методы длительной регулируемой термообработки материалов (трубчатая трехзонная печь Carbolite TZF 15/610, ТвГУ), атомно- и магнитно-силовая микроскопия (зондовые микроскопы NT-MDT Solver P47 и Solver Next, ТвГУ), сканирующая электронная микроскопия (растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6610LV, ТвГУ), оптическая микроскопия (металлографический микроскоп Neophot 30, ТвГУ), рентгенофазовый анализ (рентгеновском аппарате «ДРОН-7», ОАО НПЦ «Тверьгеофизика»). В рамках исследований магнитных свойств в больших магнитных полях (до 2,5 Тл длительно и до 4 Тл кратковременно) и при высоких температурах (до 730°C) создан автоматизированный вибрационный магнитометр, оснащенный температурной приставкой.

В качестве объектов исследования были выбраны две группы сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$, которые отличались типом редкоземельного металла:

1. $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, где $z = 6,1; 6,4; 6,7$;
2. $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, где $z = 5,2; 5,6; 6,0; 6,2; 6,4; 6,8$;

Научная новизна работы определяется следующими результатами исследований, полученными впервые:

1. Установлено, что в низкоанизотропных областях составляющей ***B*** (со стехиометрией 2:17) сплавов $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, где $R = Sm$ и Gd , к которым можно отнести центральные области «ячеек» тонкой структуры обогащенных железом, наряду со смещением доменных границ происходят процессы как обратимого, так и

необратимого вращения вектора спонтанной намагниченности во внешнем магнитном поле.

2. В ходе исследований процессов намагничивания сплавов $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, где $R = Gd, Sm$, по данным магнитных измерений и наблюдения трансформации магнитной доменной структуры (ДС) установлено, что ход кривых намагничивания и конфигурация ДС существенным образом зависят от химического состава, микроструктуры и магнитной предыстории образцов. Экспериментально обнаружено и теоретически интерпретировано, что кривые намагничивания образцов после размагничивания знакопеременным полем убывающей амплитуды сильно отличаются от кривой намагничивания после размагничивания обратным полем не только наклоном, но и четко различимыми перегибами, соответствующих задаваемым значениям полей в зазоре электромагнита в процессе размагничивания.

3. На основе исследований температурной стабильности магнитных гистерезисных свойств сплавов $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, где $R = Gd, Sm$, установлено, что рабочие гистерезисные характеристики (остаточная намагниченность и коэрцитивная сила) для сплавов в высококоэрцитивном состоянии ($\mu_0 H_c > 0,5$ Тл) имеют температурную стабильность до $280^\circ C$ включительно и их термоциклирование в диапазоне от $22^\circ C$ до $400^\circ C$ не приводит к изменениям магнитных свойств при охлаждении до комнатной температуры.

4. Определено значение критической массы (4-5 грамм) образцов литых постоянных магнитов на основе сплавов $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, для которых происходит полное восстановление исходных гистерезисных характеристик после цикла «повреждающей» (нагрев до $800^\circ C$ и выдержки в течение 15 минут) и «восстанавливающей» термических обработок (нагрев до $800^\circ C$, охлаждение со скоростью $0,4^\circ C/мин$ до $400^\circ C$ с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью $5^\circ C/мин$).

5. Выполнены полевые и температурные исследования эффекта магнитной вязкости (МВ) сплавов $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, где $R = Gd, Sm$. Установлено, что МВ исследуемых сплавов обусловлена в первую очередь термоактивируемым преодолением доменными границами энергетических барьеров, создаваемых благодаря их сложной наноструктурой, при этом, при комнатной температуре данные процессы происходят

преимущественно в структурной составляющей обогащенной медью по стехиометрическому соотношению близкой к 1:5, в то время как при повышении температуры дополнительным источником вязкости становятся процессы релаксации в составляющей со стехиометрией близкой к 2:17, связанные с уменьшением эффективной анизотропии граничной фазы, разделяющей «ячейки» тонкой структуры указанной составляющей.

6. Проведены прямые исследования эффекта термического намагничивания (ТН) образцов сплавов $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, где $R = Gd, Sm$, методами магнитных измерений и наблюдения трансформации доменной структуры. Обнаружено, что максимальные значения эффекта ТН наблюдаются в образцах с большим z и предварительно размагниченных методом приложения обратного поля. Данное поведение объясняется тем, что с рост параметра z сопровождается увеличением объемной доли фазовой составляющей со стехиометрией близкой к 2:17, низкокоэрцитивные центральные области которой играют определяющую роль в процессе ТН.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Вариации химического состава сплавов $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, где $R = Gd, Sm$, приводят к изменению объемных соотношений его структурных составляющих: составляющей 1:5 со структурой $CaCu_5$ - **A** и составляющей 2:17 со структурой Th_2Zn_{17} - **B**. Соотношение объемов **A** и **B** в основном определяет гистерезисные свойства образцов в высококоэрцитивном состоянии. Максимальные значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы в совокупности с высокой прямоугольностью петель гистерезиса достигаются на сплавах с близкими объемами **A** и **B**.

2. В сплавах $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, где $R = Gd, Sm$, реализуется смешанный механизм магнитного гистерезиса: наряду со смещением доменных границ происходят процессы как обратимого, так и необратимого вращения вектора намагниченности в низкоанизотропных областях составляющей **B**, к которым относятся центральные области «ячеек» тонкой структуры сплавов по стехиометрии близкие к 2:17 и обогащенных железом.

3. Рабочие гистерезисные характеристики (остаточная намагниченность и коэрцитивная сила) сплавов $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, где $R = Gd, Sm$, в

высококоэрцитивном состоянии ($\mu_0 H_c > 0,5$ Тл) имеют температурную стабильность до 280°C включительно и их термоциклирование в диапазоне от 22°C до 400°C не приводит к изменениям магнитных свойств при комнатной температуре. Полное восстановление исходных гистерезисных характеристик сплавов после нагрева до 800°C при повторении последнего этапа первоначальной термообработки (нагрев до 800°C, охлаждение со скоростью 0,4°C/мин до 400°C с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 5°C/мин) наблюдается при массе образца не менее 4–5 граммов.

4. Магнитная вязкость в сплавах $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$, где $R = Gd, Sm$, обусловлена в первую очередь термоактивируемым преодолением доменными границами энергетических барьеров, создаваемых благодаря их сложной наноструктуре, при этом данные процессы происходят преимущественно в структурной составляющей *A* обогащенной медью. Метастабильные состояния доменной структуры вблизи барьеров и их «высвобождение» под действием тепловых флуктуаций приводят к наблюдаемому медленному изменению намагниченности во времени после изменения внешнего магнитного поля и/или температуры.

Степень достоверности полученных результатов. Результаты, представленные в диссертации, получены на основе экспериментов, проведенных на современном научном оборудовании, с использованием статистических методов обработки экспериментальных данных. Достоверность полученных результатов обеспечивалась набором взаимодополняющих экспериментальных методик, воспроизводимостью получаемых результатов и согласованием получаемых результатов с имеющимися в литературе данными других научных групп. Полученные результаты исследований опубликованы в индексируемых журналах и апробированы на тематических международных конференциях.

Личный вклад автора.

В диссертации изложены результаты прямых экспериментальных исследований, полученные и обработанные лично автором или при его непосредственном участии. Автором лично проведен синтез и термическая обработка исследуемых сплавов, а также исследования температурных и полевых зависимостей гистерезисных характеристик.

Разработка и создание автоматизированного вибрационного магнитометра были выполнены совместно с заведующим отделом моделирования пластовых процессов ОАО

НПЦ «Тверьгеофизика» Айрияном Э.Л. и ведущим инженером 10/5 сектора разработки электротехнических устройств Института химического машиностроения Ивановым Р.П.

Элементный анализ поверхности микроструктуры методом ЭДА образцов исследуемых сплавов, выполнен доцентом кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» к. ф.-м. н. , доцентом А.И. Ивановой.

Экспериментальные рентгенограммы получены заведующим отделом геолого-литологических исследований отделения петрофизических исследований ОАО НПЦ «Тверьгеофизика» к. ф.-м. н. Грушичевым А. Г.

Расчетные рентгенограммы образцов, исследования доменной структуры, микро- и наноструктуры, постановка цели и ключевых задач, обсуждение результатов экспериментов и численного моделирования, формулировка выводов выполнялись автором совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций и научных докладов по результатам научных исследований в рамках диссертационной работы осуществлялась совместно с соавторами.

Апробация результатов исследования.

Результаты работы были неоднократно представлены автором в форме устных докладов на научных конференциях и семинарах: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2025» (Москва, 11-25 апреля 2025 года), XXXI Каргинские чтения: ежегодная Всероссийская научно-техническая конференция студентов и молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» (Тверь, 27–29 марта 2025 года, I Всероссийская научно-техническая конференция «Постоянные магниты: Наука и Технологии. Производство. Применение» (Суздаль, 24-27 сентября 2024 года), XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (Тверь, 03-06 октября 2023 года), Черноголовская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 16 – 19 июня 2025 года), VI International Baltic Conference on Magnetism: focus on magnetooptics, smart materials and biomedicine, (Калининград, 17 -21 августа 2025 года), II Всероссийская научно-техническая конференция «Постоянные магниты: Наука и Технологии. Производство. Применение» (Москва, 13-15 октября 2025 года).

По материалам диссертации опубликовано 6 научных работ, из них 4 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных, приравниваемых к журналам

перечня ВАК, 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ и 1 патент на полезную модель.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Диссертационная работа Ракунова П.А. «Особенности процессов перемангничивания и температурная стабильность высококоэрцитивного состояния гетерогенных сплавов R-Zr-Co-Cu-Fe (R = Sm, Gd)» соответствует паспорту научной специальности 1.3.12 «Физика магнитных явлений»: областям исследования паспорта специальности, в частности: «3. Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий» и «4. Исследование изменений различных физических свойств вещества, связанных с изменением их магнитных состояний и магнитных свойств».

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованной литературы, состоящего из 111 источников. Материал изложен на 157 страницах, включает 10 таблиц и 92 рисунка.

1. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ РЗМ И Co

1.1. Химический состав, кристаллическая структура и магнитные свойства сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$

Сплавы на основе редкоземельных металлов (РЗМ, R) и кобальта представляют собой классические и наиболее изученные объекты в физике магнитных материалов. Уникальное сочетание высокой магнитокристаллической анизотропии, вносимой атомами редкоземельного элемента, и значительной намагниченности насыщения, обеспечиваемой подрешеткой переходных металлов (Co, Fe), послужило основанием для создания на их основе семейства постоянных магнитов с рекордными характеристиками [1-14]. Фундаментальной основой для понимания и управления свойствами как равновесных, так и метастабильных сплавов (включая системы с легирующими добавками, такие как R-Zr-Co-Cu-Fe) служат базовые диаграммы состояния двойных систем R–Co и кристаллохимия формирующихся в них интерметаллических фаз.

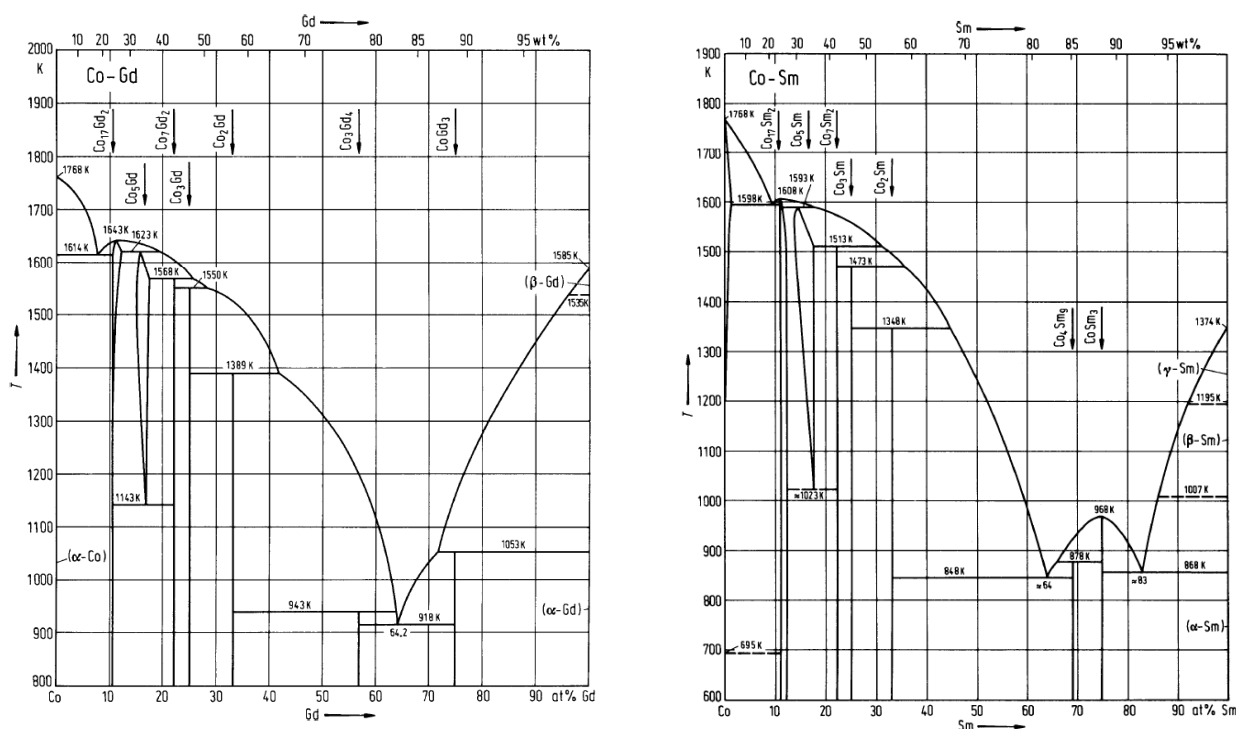


Рисунок 1.1 - Диаграммы состояния сплавов систем Gd-Co и Sm-Co [19].

Фазовая диаграмма систем R–Co отличается высокой сложностью и включает множество интерметаллических фаз (рисунок 1.1.) [19]. Для легких РЗМ (например, Sm, Nd) и иттрия установлено наличие фаз: R_3Co , R_2Co_3 , RCO_2 , RCO_3 , R_2Co_7 , R_5Co_{19} , RCO_5 и R_2Co_{17} . Значительная часть этих соединений, такие как RCO_5 , R_2Co_7 , RCO_3 , RCO_2 и R_9Co_4 ,

формируется посредством перитектических реакций. В то же время фазы R_3Co и R_2Co_{17} образуются конгруэнтно [20]. Практический интерес для создания высокоэнергоемких постоянных магнитов ограничивается преимущественно двумя соединениями с высоким содержанием кобальта – RCo_5 и R_2Co_{17} [21-22].

Соединение RCo_5 кристаллизуется в гексагональной структуре типа $CaCu_5$ (пространственная группа $P6/mmm$) (рисунок 1.2) [9]. Параметры решетки для ключевых соединений составляют: для $SmCo_5$ $a = 5,002 \text{ \AA}$, $c = 3,974 \text{ \AA}$, $c/a \approx 0,794$ [23]; для $GdCo_5$ $a^* \approx 4,996 \text{ \AA}$, $c \approx 3,970 \text{ \AA}$ [23]. Из структуры $CaCu_5$ можно получить все кристаллические структуры, которые встречаются в системах R-Co, с помощью перемещения атомов и сдвигов атомных слоев.

Соединение R_2Co_{17} существует в двух полиморфных модификациях (рисунок 1.2): гексагональной (тип Th_2Ni_{17} , пространственная группа $P6_3/mmc$) и ромбоэдрической (тип Th_2Zn_{17} , пространственная группа $R\bar{3}m$) [23]. Они различаются типом чередования гантелей кобальта и атомов R вдоль c -оси. Высокотемпературной формой для большинства РЗМ является гексагональная, которая при понижении температуры переходит в ромбоэдрическую. Для самария стабильной при комнатной температуре является именно ромбоэдрическая модификация Sm_2Co_{17} с параметрами решетки: $a = 8,554 \text{ \AA}$, $c = 12,429 \text{ \AA}$ [23]. Структура Th_2Zn_{17} может быть получена из структуры $CaCu_5$ заменой каждой третьей пары атомов РЗМ в базовых слоях RCo_5 на пары кобальта. Это приводит к более высокому содержанию кобальта и, как следствие, к большей намагниченности насыщения по сравнению с RCo_5 .

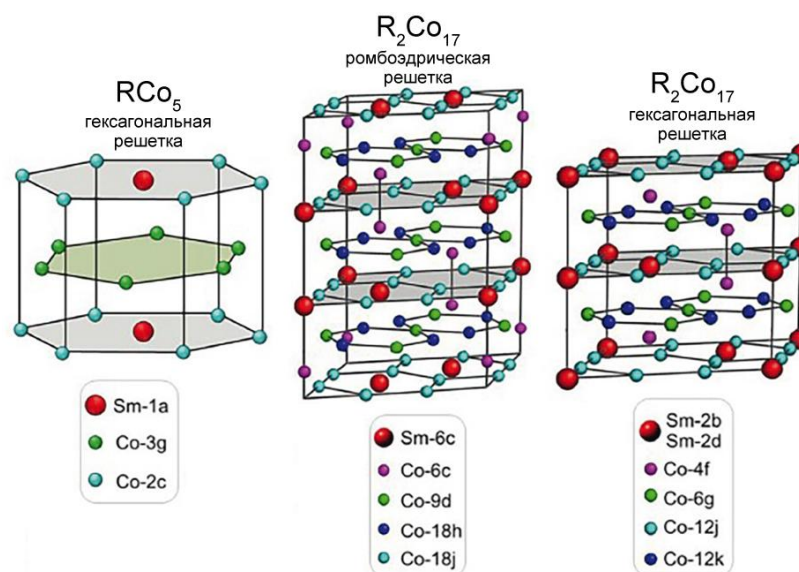


Рисунок 1.2 - Основные типы кристаллических структур соединений R-Co [9].

Большинство соединений R-Co относятся к коллинеарным ферро- и ферримагнетикам [21], магнитная структура которых образована из двух электронных подрешеток, где магнитные электроны $3d$ - и $4f$ -электронных оболочек ионов Co и R находятся в узлах. Характер магнитного упорядочения соединений R-Co обусловлен тремя типами взаимодействий: R-R, R-Co и Co-Co [13, 14]. Самое сильное взаимодействие – прямое Co-Co. Взаимодействие R-Co – косвенное, доказано, что оно приводит к антипараллельному выстраиванию результирующих спиновых моментов подрешеток R и Co. Косвенное взаимодействие R-R является самым слабым.

Магнитные свойства RCo_5 определяются сильным обменным взаимодействием внутри подрешетки кобальта (T_C для YCo_5 составляет $\sim 714^\circ\text{C}$ [24]) и взаимодействием R-Co. Намагниченность насыщения формируется в основном вкладом кобальта, который в этих соединениях обладает собственным магнитным моментом $\sim 1,5\text{--}1,7$ мБ/атом [26]. Для SmCo_5 наиболее важным свойством является исключительно высокая одноосная магнитокристаллическая анизотропия. При комнатной температуре константа анизотропии составляет $K_I = 1,93 \cdot 10^7$ Дж/м³, а поле анизотропии $\mu_0 H_A = 44$ Тл [23].

Однако увеличение содержания Co в бинарных соединениях R-Co снижает концентрацию РЗМ. Константа анизотропии $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ($K_I \sim 3,3 \cdot 10^5$ Дж/м³) существенно меньше, чем у SmCo_5 [23]. Несмотря на это, соединение $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ является основой для промышленных высокоэнергетических магнитов серии $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})$ благодаря возможности существенного легирования и формирования сложной высококоэрцитивной микроструктуры [13]. Температура Кюри соединения R_2Co_{17} выше, чем у RCo_5 : для $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ $T_C \approx 917^\circ\text{C}$ [23] (SmCo_5 $T_C \approx 720^\circ\text{C}$), для $\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$ $T_C \sim 977^\circ\text{C}$ [23] (GdCo_5 $T_C \approx 750^\circ\text{C}$). Это обеспечивает лучшую термостабильность постоянных магнитов на их основе. Анизотропия для $\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$ ($K_I \sim -0,8 \cdot 10^6$ Дж/м³) меньше, чем для GdCo_5 ($K_I \sim -7,2 \cdot 10^6$ Дж/м³), но намагниченность значительно выше: 9,8 мБ и 1,0 мБ, соответственно.

Фундаментальные исследования двойных систем R-Co заложили основу для создания первых промышленных редкоземельных постоянных магнитов на основе SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Однако дальнейший прогресс в увеличении максимального энергетического произведения $(BH)_{\text{max}}$ и, что критически важно, в повышении коэрцитивной силы, а также температурной стабильности, оказался невозможен без целенаправленного легирования этих интерметаллидов дополнительными элементами. Исторический путь, приведший к формированию класса сплавов состава R-Zr-Co-Cu-Fe (где R = Sm, Gd), представляет

собой яркий пример того, как последовательное решение фундаментальных проблем материаловедения через контролируемое легирование привело к созданию материалов с уникальными свойствами [13, 4]. Важно подчеркнуть, что данная эволюция изначально происходила в контексте разработки спеченных магнитов, однако полученные знания о роли каждого легирующего элемента оказались исключительно ценными для проектирования литых сплавов с высокими магнитными характеристиками без применения методов порошковой металлургии.

Первым и наиболее очевидным направлением модификации было повышение намагниченности насыщения и, как следствие, теоретического предела $(BH)_{max}$. Поскольку магнитный момент атома Fe в интерметаллических соединениях (около 2,2 μ_B /атом) выше, чем у Co (~1,7 μ_B /атом), частичное замещение кобальта железом стало естественным решением. Исследования системы Sm–Co–Fe показали, что железо способно изоморфно замещать кобальт в решетках как фазы 1:5, так и 2:17 в значительных количествах [8]. Введение Fe приводит к существенному росту намагниченности насыщения и температуры Кюри соединения $Sm_2(Co,Fe)_{17}$. Например, при замещении 20 ат.% Co на Fe в Sm_2Co_{17} намагниченность насыщения возрастает на 10–15%, а T_c повышается с ~1190 К до ~1300 К [13].

Однако у этого подхода обнаружились фундаментальные ограничения:

1. Снижение магнитокристаллической анизотропии. Ион Fe, в отличие от Co, вносит отрицательный вклад в константу одноосной анизотропии. При превышении определенной концентрации Fe (примерно 20–25% от общего числа атомов переходных металлов) анизотропия может сменить знак с одноосной на легкоплоскостную, что катастрофически снижает коэрцитивную силу [8, 27].

2. Образование магнитомягкой фазы Fe–Co. При высоких концентрациях Fe и определенных режимах термической обработки возможно выделение объемной мягкомагнитной фазы на основе α -Fe(Co), которая, создавая сильные магнитные связи между жесткими зернами, резко снижает коэрцитивность по механизму роста зародышей доменов обратного знака [28].

Таким образом, было установлено, что легирование бинарных составов атомами Fe эффективно для повышения намагниченности насыщения и температуры Кюри, но требует строгого контроля концентрации и микроструктуры для сохранения высокой анизотропии.

Несмотря на высокую температуру Кюри $T_C \sim 800^\circ\text{C}$, постоянные магниты SmCo_5 имеют невысокие значения коэрцитивной силы $\sim 0,10$ Тл, что и ограничивает их высокотемпературные применения [29]. Для устранения ограничений проводились поиски замещения кобальта. Результаты были достигнуты для сплавов $\text{Sm}(\text{Co},\text{Cu})_5$ [30], а также в ферримагнитных монокристаллах $\text{Gd}(\text{Co},\text{Cu})_5$ был обнаружен гигантский рост коэрцитивной силы вблизи точки компенсации [31].

Физическая суть явления заключается в следующем:

1. Медь практически не растворяется в основных магнитных фазах (2:17, 1:5) при низких температурах, но имеет ограниченную растворимость при высоких.
2. В результате закалки фиксируется пересыщенный твердый раствор.
3. При последующем отжиге в диапазоне $800\text{--}900^\circ\text{C}$ формируются обогащенные медью области (будущие границы ячеек) и обедненные медью области (будущие ячейки основной фазы) [32].
4. Дальнейший отжиг при более низких температурах ($400\text{--}500^\circ\text{C}$) приводит к упорядочению и окончательному формированию «ячеистой структуры». [32].

Именно межфазные границы, обладающие высокой плотностью и непрерывностью, служат эффективными центрами задержки смещения доменных границ, препятствуя их движению и обеспечивая высокую коэрцитивную силу. Таким образом, медь стала не просто легирующей добавкой, а ключевым элементом, обеспечивающим формирование необходимой для высокой коэрцитивной силы наноразмерной микроструктуры.

Следующим критически важным шагом стало введение циркония в систему $\text{Sm}\text{--}\text{Co}\text{--}\text{Cu}\text{--}\text{Fe}$. Исследования показали, что Zr выполняет несколько взаимосвязанных функций:

1. Стабилизация ромбоэдрической фазы 2:17. Цирконий способствует стабилизации именно ромбоэдрической модификации $\text{Sm}_2(\text{Co},\text{Fe})_{17}$ при комнатной температуре, которая является предпочтительной для получения высоких магнитных свойств [33].
2. Введение Zr позволяет получить более мелкую и однородную ячеистую структуру. Размер ячейки уменьшается с ~ 500 нм в сплавах без Zr до $\sim 50\text{--}100$ нм в легированных Zr сплавах [34].

3. Формирование пластинчатых Zr-обогащенных фаз. В оптимально термически обработанных сплавах Zr способствует образованию тонких пластинчатых выделений. Эти пластины, также обогащенные Sm, Co и Zr, пронизывают ячеистую структуру и дополнительно упрочняют ее, создавая дополнительные барьеры для доменных стенок [33, 35].

В результате синергетического действия Cu и Zr было получено оптимальное сочетание элементов, обеспечивающее рекордное сочетание высоких значений коэрцитивной силы (более 3 Тл) и энергетического произведения.

Описанные выше фундаментальные открытия, сделанные в рамках технологии спеченных магнитов, сформировали четкое понимание роли каждого легирующего элемента. Это понимание легло в основу исследований, направленных на получение высококоэрцитивных материалов альтернативными методами — путем быстрого охлаждения из расплава и последующей контролируемой закалки, а также литье и гомогенизацию. Задача заключалась в том, чтобы воспроизвести аналогичную сложную наноразмерную микроструктуру не в процессе спекания и длительного отжига спеченной компактной массы, а непосредственно в объеме сплава, полученного из жидкой фазы [36].

Для систем на основе Gd логика легирования сохраняется, но с важной спецификой: поскольку Gd не дает значительного вклада в анизотропию, основная цель легирования Fe, Cu, Zr увеличение намагниченности насыщения (атомы Fe) и «управление» микроструктурой (атомы Cu, Zr) для достижения высоких характеристик за счет механизма задержки смещения доменных границ. Кроме того, ферритмагнитные сплавы на основе Gd привлекают внимание из-за более высокой температурной стабильности гистерезисных характеристик [37].

В первых постоянных магнитах $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_z$ содержалось около 1,5 вес.% циркония и достигались невысокие значения коэрцитивной силы $\mu_0 H_{cl} = 0,6\text{--}0,7$ Тл и $(BH)_{max}$ до 238 кДж/м³ (30 МГс·Э) [38–40]. Введение в сплавы циркония до 3 вес.% позволило увеличить содержание железа до 20 вес.% и уменьшить содержание меди до 4 вес.%, а также получить величину $(BH)_{max} = 262$ кДж/м³ (33 МГс·Э) при $\mu_0 H_{cl} = 2\text{--}2,5$ Тл [41–44].

На основе сплавов типа $(\text{Sm}, \text{TP3M}, \text{Zr})(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_z$ с частичным замещением самария на тяжелые редкоземельные металлы – TP3M = Gd, Er, Tb, Dy получены

постоянные магниты с нулевым температурным коэффициентом обратимых изменений намагниченности в интервале температур от комнатной до 100–200°C [45–47].

В отдельной группе данных сплавов с гадолинием $(\text{Gd,Zr})(\text{Co,Cu,Fe})_z$ реализован температурный рост не только намагниченности насыщения, но и максимального энергетического произведения [48–50].

В последние десятилетия интерес к сплавам $(\text{Sm,Zr})(\text{Co,Cu,Fe})_z$ существенно возрос, так как были разработаны новые составы с высоким содержанием меди, на которых при некотором снижении индукции насыщения сохраняются высокие значения коэрцитивной силы вплоть до 500°C [45-49, 55–60].

1.2. Микроструктура сплавов $(\text{R,Zr})(\text{Co,Cu,Fe})_z$

Ключевым механизмом достижения высокой коэрцитивной силы в сплавах рассматриваемого типа является формирование специфической наноразмерной микроструктуры, эффективно сдерживающей смещения доменных границ. В сплавах $(\text{R,Zr})(\text{Co,Cu,Fe})_z$, полученных методами литья с последующей гомогенизацией и длительным многоступенчатым отжигом, такая микро- и наноструктура формируется в результате сложных процессов фазового распада пересыщенных твердых растворов.

Микроструктура сплавов $(\text{R,Zr})(\text{Co,Cu,Fe})_z$ с $\text{R} = \text{Sm}, \text{Gd}$ в высококоэрцитивном состоянии имеет выраженный анизотропный характер и представляет собой регулярное чередование областей, разделенных четкими границами. При исследовании микроструктуры образцов сплавов $(\text{R,Zr})(\text{Co,Cu,Fe})_z$ с $\text{R} = \text{Sm}$ и Gd в высококоэрцитивном состоянии методами оптической микроскопии были выявлены три структурные составляющие, условно обозначенные **A**, **B** и **C** [5, 60-64] (рисунок 1.3).

Составляющая **A** обогащена медью и редкоземельным элементом, близка к составу фазы типа 1:5. Составляющая **B**, занимающая наряду с **A** основной объем материала (до 85–95%) обогащена железом и близка по составу к фазе типа 2:17. Составляющая **C** представляет собой тонкие пластинчатые (ламельные) выделения, ориентированные строго параллельно базисной плоскости образцов. Она всегда локализована внутри составляющей **A**. Химический анализ показывает ее обогащение цирконием. Важно подчеркнуть, что эти макроскопические составляющие не являются гомогенными фазами в классическом понимании. Каждая из них представляет

собой микрогетерогенную систему со своей собственной внутренней наноразмерной структурой.

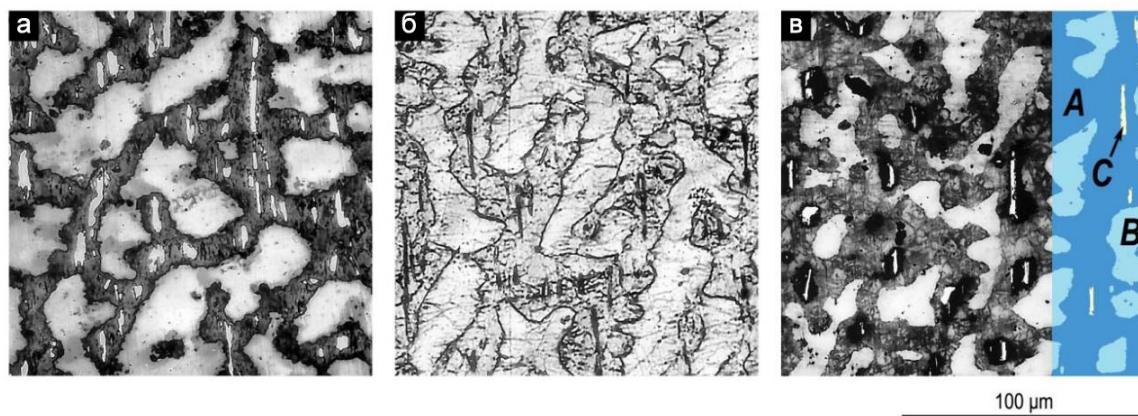


Рисунок 1.3 - Микроструктура на призматической плоскости псевдомонокристаллических образцов сплава $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,702}\text{Cu}_{0,088}\text{Fe}_{0,210})_{6,4}$ в (а) литом состоянии, (б) после гомогенизации и (в) после завершения цикла термообработки (оптический микроскоп, травление 5%-ным спиртовым раствором HNO_3). Ось легкого намагничивания расположена в плоскости изображения и строго горизонтальна [5].

На рисунке 1.4 представлены типичные концентрационные зависимости коэрцитивной силы (H_{cl}) и объемного содержания составляющих (V_C) для системы $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$.

Коэрцитивная сила демонстрирует максимум вблизи значения $z = z_k$, при котором объемные доли составляющих **A** и **B** становятся приблизительно равными. Этот факт является ключевым для понимания механизма коэрцитивности. Оптимальное сочетание высоких H_{cl} и прямоугольности петли гистерезиса достигается именно при таком балансе. При $z < z_k$ доминирует составляющая **A**, обогащенная медью. При $z > z_k$ преобладает составляющая **B** [62, 63].

Комплексное исследование микроструктуры методами просвечивающей электронной микроскопии позволило обнаружить «ячеистую» структуру (рисунок 1.5) [13], которая состоит из фазы внутри «ячеек» (**B**), граничных фаз (**A**) и пластинчатых (ламельных) выделений (**C**) (рисунок 1.5) [13].

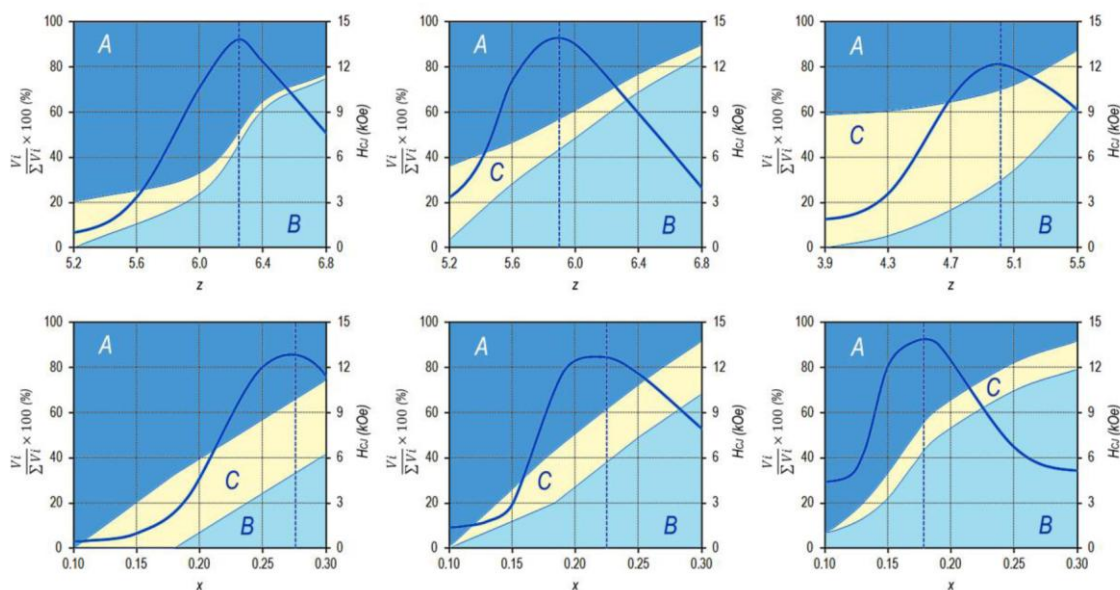


Рисунок 1.4 - Концентрационные зависимости коэрцитивной силы H_{c1} и объемного содержания составляющих V_C образцов сплавов $Gd_{1-x}Zr_x(Co_{0.70}Cu_{0.09}Fe_{0.21})_z$ [5].

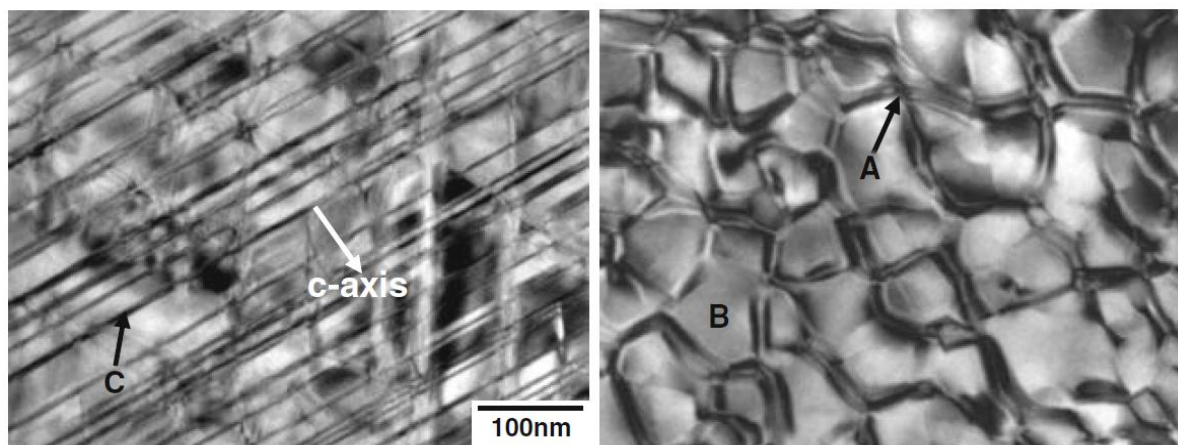


Рисунок 1.5 - Изображения просвечивающей электронной микроскопии спеченного магнита $Sm(Co_{0.784}Fe_{0.100}Cu_{0.088}Zr_{0.028})_{7.19}$ перпендикулярно(слева) и параллельной(справа) оси текстуры [13].

Использование энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при исследованиях образцов спеченных постоянных магнитов состава $Sm(Co_{0.925-x}Fe_xCu_{0.05}Zr_{0.025})_{7.74}$ ($x = 0,27$ и $0,31$) на просвечивающем электронном микроскопе (рисунок 1.6), проведенные авторами [65], позволили определить химический состав элементов тонкой структуры материалов.

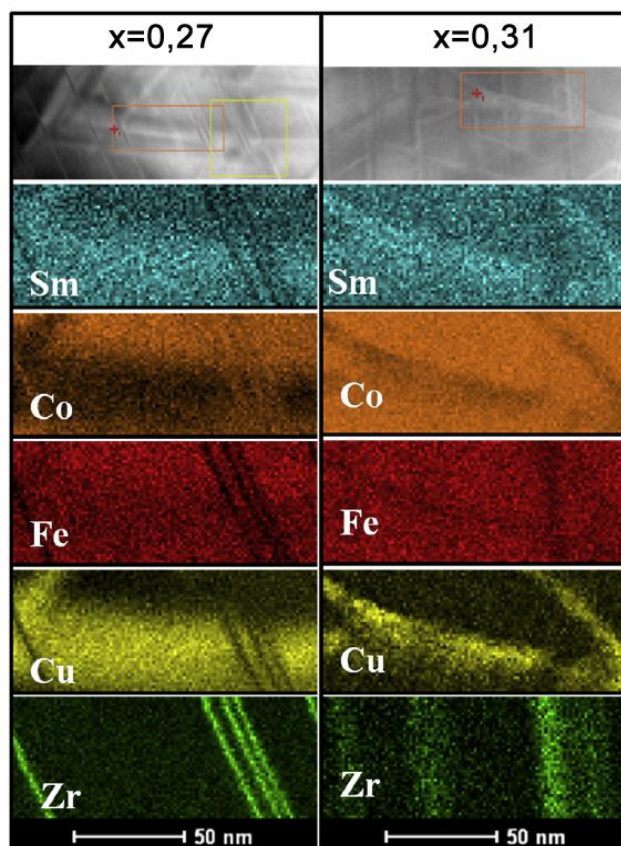


Рисунок 1.6 - Химический анализ элементов тонкой структуры спеченных постоянных магнитов $\text{Sm}(\text{Co}_{0,925-x}\text{Fe}_x\text{Cu}_{0,05}\text{Zr}_{0,025})_{7,74}$ ($x = 0,27$ и $0,31$) [65].

По данным [65], области внутри ячеек обогащены железом. Они представляют собой фазу со структурой типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17} - \text{R}_2(\text{Co},\text{Fe})_{17}$. Эта фаза обладает высокой намагниченностью насыщения, но относительно умеренной константой анизотропии.

Границы ячеек представляют тонкую сетку, окружающую ячейки. Границы обогащены медью и соответствуют по структуре фазе типа $\text{CaCu}_5 - \text{R}(\text{Co},\text{Cu})_5$. Эта фаза имеет значительно более высокую константу магнитокристаллической анизотропии, но меньшую намагниченность [14].

Пластинчатые (ламелльные) выделения – тонкие пластины, ориентированные перпендикулярно оси с матричной фазы. Они пронизывают «ячеистую» структуру и имеют обогащенную цирконием структуру, близкую к гексагональной $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ [27, 70].

Исследованиям тонкой структуры и ее роли в формировании высококоэрцитивного состояния постоянных магнитов $(\text{Sm},\text{Zr})(\text{Co},\text{Cu},\text{Fe})_z$ посвящено большое число работ [66–72]. Установлено, что за задержку смещения доменных границ отвечает граничная фаза $\text{Sm}(\text{Co},\text{Cu})_5$. Центральная фаза «ячеек» $\text{Sm}_2(\text{Co},\text{Fe})_{17}$ имеет более высокую намагниченность и меньшую константу анизотропии, чем граничная фаза

$\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$. За счет этого на границе «ячеек» возникает барьер для смещения доменных границ.

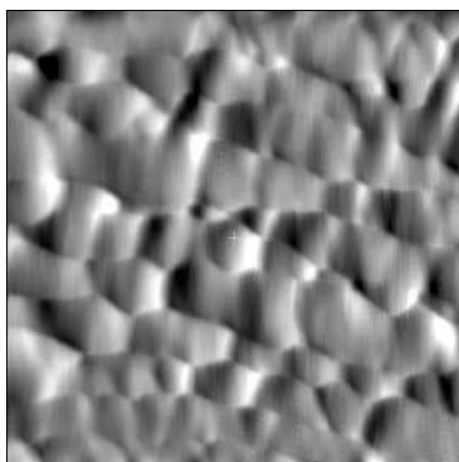
Исследования с высоким разрешением (атомно-силовая микроскопия, высокоразрешающая СЭМ) показали, что составляющая *A* также обладает внутренней ячеистой организацией, но качественно иной [60]. Ячейки в составляющей *A* имеют меньший размер (20–50 нм против 50–100 нм в *B*) и более округлую, изометричную форму (рисунок 1.7). Микроструктура здесь выглядит более «равновесной» и характеризуется высокой плотностью мелких сферических выделений. Эта разница объясняется различным химическим составом: высокая концентрация *Cu* в составляющей *A* способствует более быстрой диффузии и сферидизации выделений.

Пластинчатая *Zr*-обогащенная фаза играет критическую важную роль в формировании всей микроструктуры. Считается, что она:

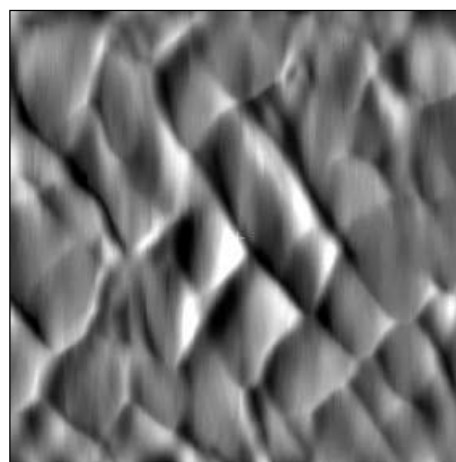
1. Служит быстрыми путями диффузии для атомов меди, обеспечивая ее транспорт от внутренних областей будущих ячеек к формирующимся границам.
2. Создает дополнительные центры задержки смещения доменных границ, особенно эффективные против их смещения в направлении, параллельном пластинам [73].

Высокая коэрцитивная сила в сплавах с ячеистой структурой объясняется механизмом задержки смещения доменных границ на межфазных границах (interface domain wall pinning) [74, 75]. Доменная граница, стремящаяся пройти через объем сплава, встречает на своем пути сетку границ ячеек. На границе между ячейкой (фаза 2:17, высокая намагниченность, меньшая константа анизотропии) и граница (фаза 1:5, более низкая намагниченность, очень высокая константа анизотропии) возникает резкий градиент магнитных параметров, в первую очередь, константы анизотропии *K*. Для того чтобы проникнуть в фазу 1:5, доменной границе необходимо преодолеть значительный энергетический барьер, связанный с высокой анизотропией этой фазы. В работе [70] было показано, что повышенная концентрация меди в граничной фазе существенно увеличивает разницу значений *K* между ядром и оболочкой «ячейки», что приводит к сильному закреплению доменной границы и, соответственно, к более высокой H_{cl} . Таким образом, эффективность механизма задержки смещения доменных границ напрямую зависит от: резкости химического и, как следствие, магнитного контраста на границе

ячейка/оболочка, непрерывности и толщины границы, а также размера ячеек – более мелкие ячейки создают более высокую плотность барьеров.



а)



б)

Рисунок 1.7 - Микроструктура составляющих **A** (а) и **B** (б) на призматической плоскости образца $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,4}$. Размер кадров 500 x 500 нм [53].

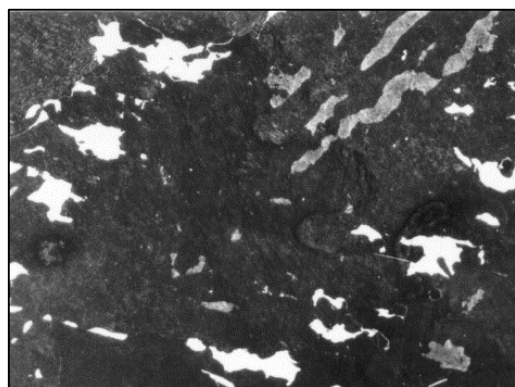
Пластинчатые выделения слабо влияют на величину H_{cl} напрямую, но играют ключевую роль в формировании оптимальной геометрии ячеистой структуры (размер, однородность), обеспечивая тем самым условия для задержки смещения доменных границ [70, 76].

1.4. Доменная структура и процессы перемангничивания в сплавах $(\text{R},\text{Zr})(\text{Co},\text{Cu},\text{Fe})_z$

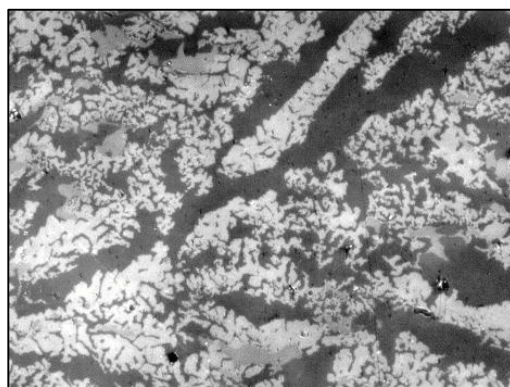
Исследования доменной структуры являются прямым экспериментальным методом визуализации процессов перемангничивания и позволяют установить непосредственную связь между сложной иерархической микроструктурой сплавов $(\text{R},\text{Zr})(\text{Co},\text{Cu},\text{Fe})_z$ и их магнитными характеристиками, прежде всего коэрцитивной силой [77, 78]. Поскольку магнитные свойства определяются не усредненными параметрами, а поведением доменных границ в конкретной неоднородной среде, изучение эволюции доменной структуры в размагничивающих полях дает ключевое понимание механизмов формирования высококоэрцитивного состояния.

Систематические исследования перестройки доменной структуры были выполнены на литых и термически обработанных образцах сплавов $(\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ ($z = 5,6 - 6,8$) [79]. Использовались методы магнитооптической микроскопии на одном и том же участке полированной поверхности,

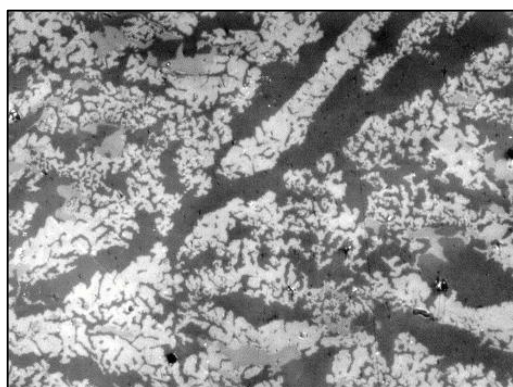
что позволяло непосредственно соотносить особенности доменной структуры с макроскопическими структурными составляющими А и В, наблюдаемыми в оптический металлографический микроскоп (рисунки 1.8а – 1.11а). Образцы исследовались в состоянии остаточной намагниченности после воздействия намагничивающего поля (+3 Тл) и последующего приложения размагничивающих полей возрастающей величины.



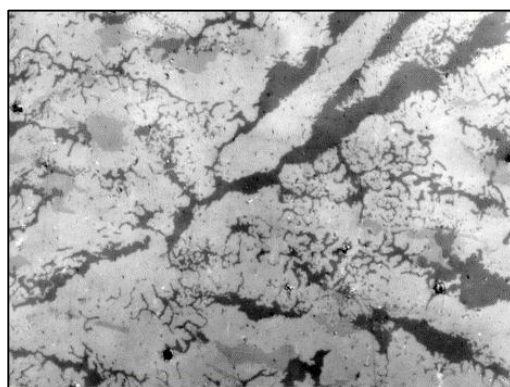
а)



б)



в)



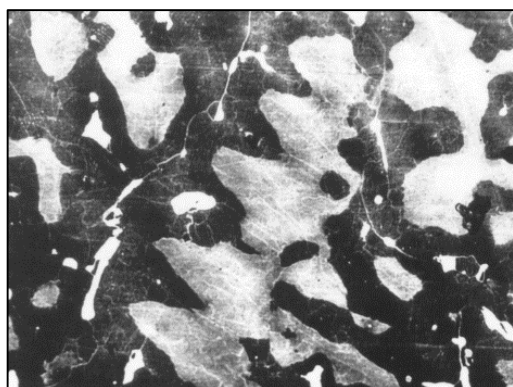
г)

Рисунок 1.8 - Микроструктура (а) и доменная структура (б–г) образца $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{5,6}$ после воздействия полей -0,1 (б), -0,3 (в), -0,5 Тл (г) [79].

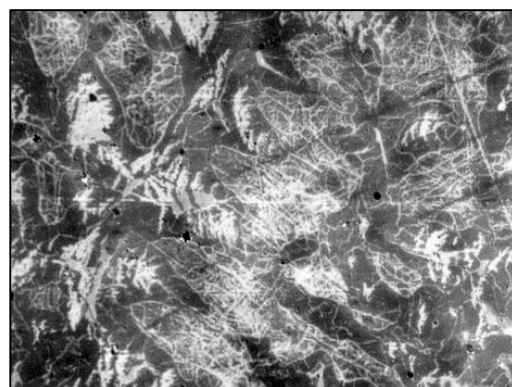
Анализ серий снимков (рисунки 1.8–1.11) выявил четкую зависимость как вида формирующейся доменной структуры, так и величины поля перемагничивания от параметра z и, следовательно, от типа преобладающей структурной составляющей.

В образце с $z = 5,6$ почти весь объем занимает составляющая А (темные области на рисунке 1.8а). Ее перемагничивание начинается практически сразу после снятия намагничивающего поля и происходит в относительно слабых полях (до ~0,8 Тл) путем развития доменов неравновесной «папоротникообразной» конфигурации (рисунок 1.8 б–г). Это указывает на низкую коэрцитивность доменных границ в этой составляющей при данном составе, что согласуется с ее более равновесной и мелкомасштабной внутренней

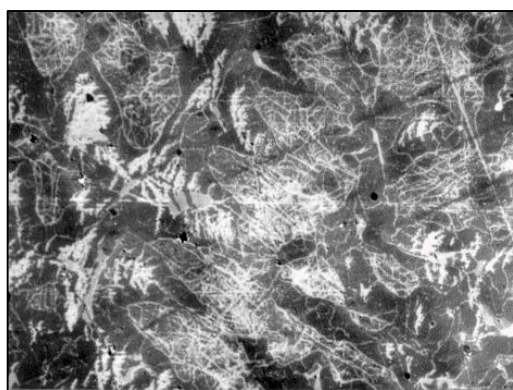
«ячеистой» структурой. Составляющая **B**, занимающая малый объем, перемагничивается при более высоких полях ($\sim 1,2$ Тл).



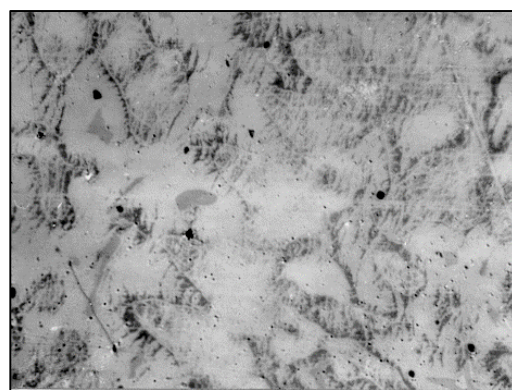
а)



б)



в)

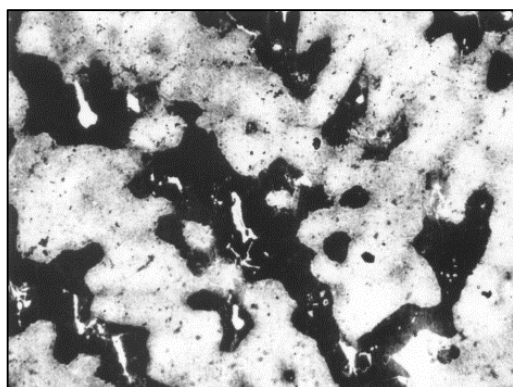


г)

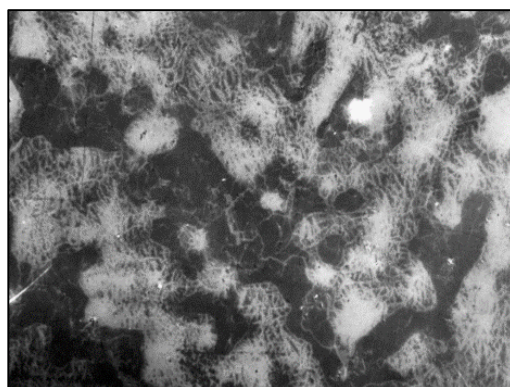
Рисунок 1.9 - Микроструктура (а) и доменная структура (б–г) образца $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,0}$ после воздействия полей -0,08 (б), -1,2 (в), -1,6 Тл (г) [79].

В образцах с $z = 6,0$ (рисунок 1.9) и $z = 6,4$ (рисунок 1.10) наблюдаются разные структурные составляющие, которые перемагничиваются по-разному: в составляющей **B** (обогащенной Fe, фаза 2:17) процесс перемагничивания носит прогрессивный, распределенный во времени и поле характер. Первые домены обратного знака появляются в виде очень тонких извилистых полосок (нитевидных доменов) уже в полях $\sim 0,5\text{--}0,8$ Тл. С ростом размагничивающего поля эти домены не расширяются, а их плотность постепенно увеличивается, заполняя весь объем составляющей **B** плотной сеткой к полям $\sim 1,6\text{--}2,4$ Тл (рисунки 1.9 в,г; 1.10 в,г). Такое поведение является классическим признаком задержки смещения доменных границ на многочисленных наноразмерных препятствиях. В данном случае это границы ячеистой структуры. Каждая тонкая доменная граница закреплена на множестве центров задержки, и для ее движения

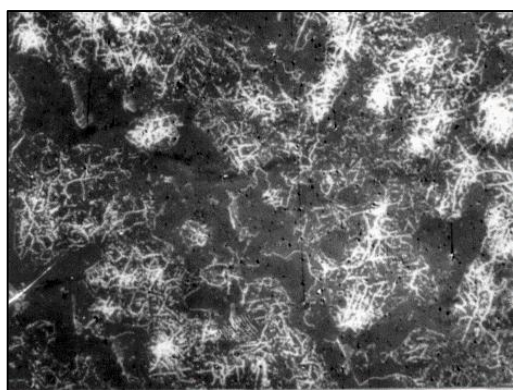
требуется преодоление локальных энергетических барьеров, что приводит к широкому интервалу полей перемангничивания.



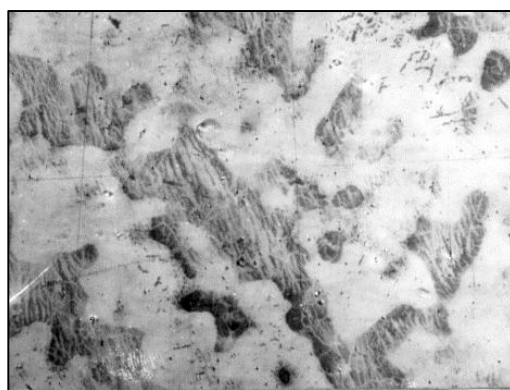
а)



б)



в)



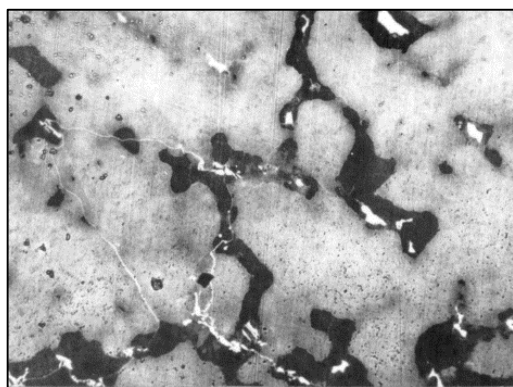
г)

Рисунок 1.10 - Микроструктура (а) и доменная структура (б–г) образца $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,4}$ после воздействия полей -0,8 (б), -1,2 (в), -1,6 Тл (г) [79].

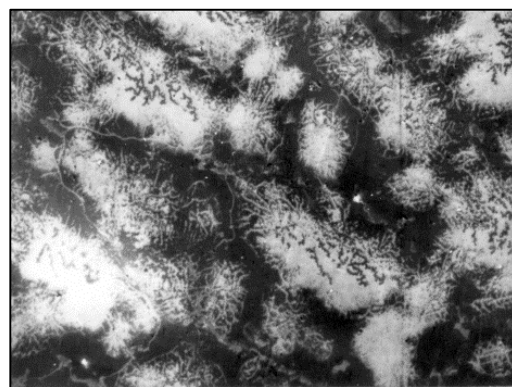
В составляющей **A** характер перемангничивания меняется с ростом z . При $z = 6,0$ наблюдается развитие «папоротникообразной» доменной структуры в узком интервале полей (0,8–1,6 Тл). При $z = 6,4$, когда объем **A** меньше, в ней формируются узкие ламельные (пластинчатые) домены, которые с ростом поля увеличиваются по ширине (рисунки 1.10 б–г). Это свидетельствует о повышении эффективной коэрцитивности составляющей **A** при уменьшении ее объемной доли.

В образце с $z = 6,8$ (рисунок 1.11), где практически весь объем занимает составляющая **B**, по поведению доменной структуры можно сделать вывод о неоднородности ее наноструктуры. Центральные области **B** демонстрируют очень низкую коэрцитивность: домены «папоротникообразной» конфигурации возникают даже после снятия намагничивающего поля, а после воздействия сильного размагничивающего поля появляются домены первоначальной ориентации. Это может указывать на

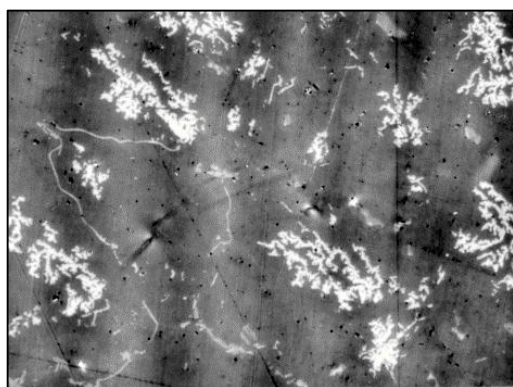
неполноту формирования оптимальной ячеистой структуры или на наличие крупных, слабозакрепленных доменных стенок в объеме ячеек фазы 2:17. В то же время приграничные области **В** перемангничиваются по механизму развития сетки тонких доменов. В составляющей **А** образца развиваются ламельные домены в интервале полей 1,2–2,0 Тл.



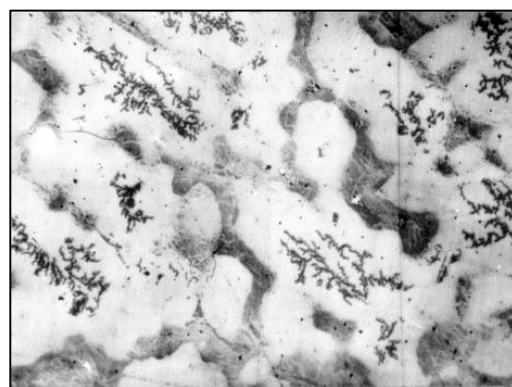
а)



б)



в)



г)

Рисунок 1.11 - Микроструктура (а) и доменная структура (б–г) образца $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,8}$ после воздействия полей 0 (б), -0,6 (в), -1,4 Тл (г) [79].

Таким образом, исследования доменной структуры наглядно подтверждают, что высококоэрцитивное состояние в сплавах $(\text{R}, \text{Zr})(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_z$ является результатом сложного коллективного поведения системы доменных границ в неоднородной среде, созданной целенаправленным легированием и термообработкой.

1.5. Механизмы магнитного гистерезиса и их проявление в сплавах R-Zr-Co-Cu-Fe

Активное изучение моделей процессов перемангничивания и природы высококоэрцитивного состояния магнитотвердых материалов ведется с 1930-х годов, что нашло отражение в многочисленных научных трудах Е. И. Кондорского [80], М. Керстена

[81], Л. Нееля [82], Ф. Блоха [83], С. В. Вонсовского и Я. С. Шура [84], Ч. Киттеля [85, 86], Ф. Б. Брауна [87] и других [88, 89].

В течение долгого времени считалось общепринятым, что в сплавах и спеченных магнитах системы $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ причиной магнитного гистерезиса является задержка смещения доменных границ на структурных неоднородностях [90]. В рамках этой модели процесс перемагничивания описывается как преодоление доменной границей потенциальных барьеров, создаваемых областью с повышенной анизотропией (границы фазы 1:5). Эта модель хорошо объясняет поведение образцов при намагничивании полем, направленным вдоль оси легкого намагничивания. Однако исследования процессов перемагничивания в полях произвольной ориентации выявили серьезные аномалии, не укладывающиеся в рамки классической теории задержки смещения доменных границ. Анализ угловых зависимостей коэрцитивной силы $H_c(\varphi)$ стал ключевым методом для идентификации доминирующего механизма гистерезиса и выявления вклада других процессов, таких как необратимое вращение вектора спонтанной намагниченности.

Как было показано в предыдущих разделах, микроструктура сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ представляет собой сложную систему, а их угловые зависимости коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ носят аномальный, экстремальный характер, не соответствующий классическим моделям. Для корректной интерпретации этих данных и понимания природы высококоэрцитивного состояния в данных материалах необходимо обратиться к фундаментальным теориям магнитного гистерезиса. В литературе описаны три основных механизма, определяющих коэрцитивную силу в магнитных материалах [91-93].

1. Гистерезис, обусловленный задержкой смещения доменных границ.

Приложение внешнего магнитного поля к размагниченному магнетику вызывает смещение доменных границ. В идеальном, бездефектном кристалле это смещение обратимо, и гистерезис отсутствует. Наличие дефектов (дислокаций, включений второй фазы, границ зерен и субзерен) делает смещение существенно необратимым. Это связано с тем, что в окрестности дефектов эффективные значения основных магнитных констант — константы анизотропии K и обменного параметра A — отличаются от их величин в совершенной части кристалла. В результате поверхностная плотность энергии доменных границ $\gamma \sim \sqrt{AK}$ становится различной по величине в совершенной и дефектной части

кристалла. Критическая величина поля H_k необходимая для отрыва 180° -ной доменной границы в направлении нормали n к ней определяется величиной максимального градиента энергии доменных границ и, в сущности, обуславливает величину коэрцитивной силы:

$$H_k = \frac{1}{2l_s} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial n} \right)_{\max}, \quad (1)$$

Угловые зависимости коэрцитивной силы образцов, перемагничивание которых происходит по механизму задержки смещения доменных границ, подчиняются закону (рисунок 1.12 красная кривая) (модель Кондорского):

$$H_c(\theta) = \frac{H_c(0)}{\cos \theta}, \quad (2)$$

где θ – угол между ОЛН образца и направлением поля.

2. Гистерезис, обусловленный необратимым вращением вектора спонтанной намагниченности.

Этот тип гистерезиса реализуется в чистом виде, когда возникновение зародышей обратной магнитной фазы затруднено, либо когда размер магнетика меньше критического размера однодоменной частицы. В этих случаях намагничивание и перемагничивание осуществляются путем однородного когерентного вращения вектора спонтанной намагниченности I_s под действием магнитного поля.

Вращение вектора I_s может быть как обратимым, так и необратимым. В случае обратимого вращения, вектор I_s поворачивается от ОЛН образца к направлению внешнего поля H , но после снятия магнитного поля он возвращается к своему первоначальному положению вдоль ОЛН.

Рассмотрим более подробно процесс необратимого вращения вектора I_s в образце с одноосной анизотропией. Пусть кристалл игольчатой формы с эффективной константой анизотропии K_u ориентирован во внешнем поле H как показано на рисунок 1.13.

Расчеты показывают, если медленно увеличивать магнитное поле H , то вектор I_s будет постепенно поворачиваться, а угол φ – расти. Начиная с некоторого поля H_{sw} (switching field) ориентация I_s станет неустойчивой и произойдет его необратимый поворот к направлению поля.

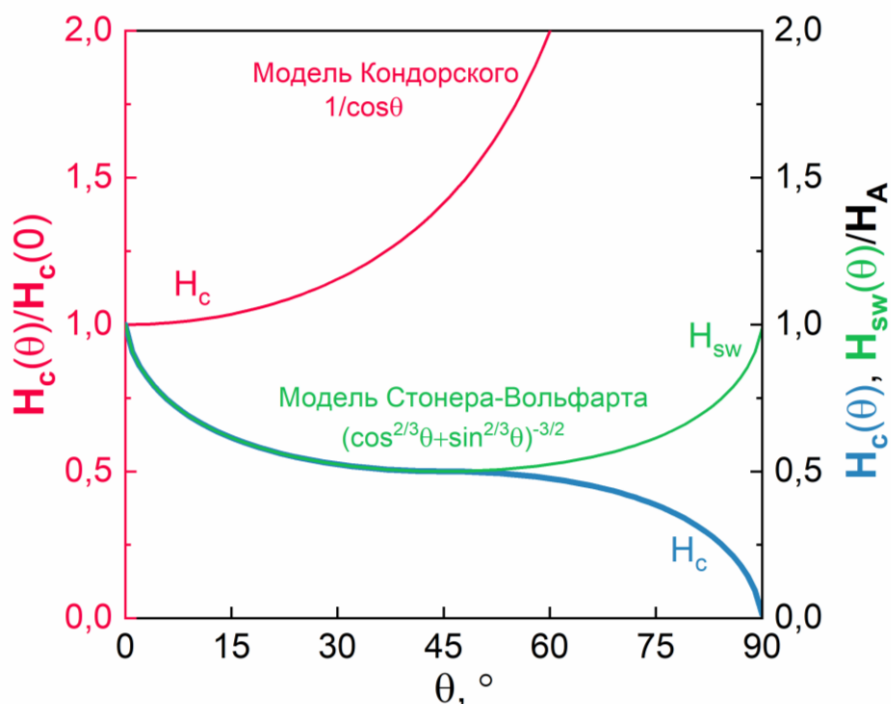


Рисунок 1.12 - Угловые зависимости коэрцитивной силы для механизмов задержки смещения доменных границ (красная кривая) и необратимого вращения I_S (синяя кривая). Для модели необратимого вращения также представлена угловая зависимость поля скачка $H_{sw}(\theta)$.

График зависимости величины поля H_{sw} необратимого скачка вектора I_S от угла θ между направлением поля и ОЛН образца представлен на рисунок 1.12 зеленой линией. Поле скачка минимально $H_{sw} = K_U/I_S$ при $\theta = 45^\circ$ и максимально $H_{sw} = 2 K_U/I_S$ при $\theta = 0$ или 90° .

Угловая зависимость коэрцитивной силы для данного механизма гистерезиса описывается кривой Стонера-Вольфарта (рисунок 1.12 синяя кривая). В литературе термины поля скачка и коэрцитивной силы часто взаимозаменяемы, однако существует разница: поле H_c – поле, при котором намагниченность материала равна нулю, в то время как поле H_{sw} – поле, при котором происходит необратимый скачек намагниченности. При малых значениях угла $\theta < 45^\circ$ угловые зависимости $H_c(\theta)$ и $H_{sw}(\theta)$ совпадают, однако при $\theta > 45^\circ$ значения H_{sw} превосходят H_c (рисунок 1.12 и 1.14). Предполагая идеальные условия, предложенные в модели Стонера-Вольфарта, поле анизотропии H_A считается верхним теоретическим пределом коэрцитивной силы.

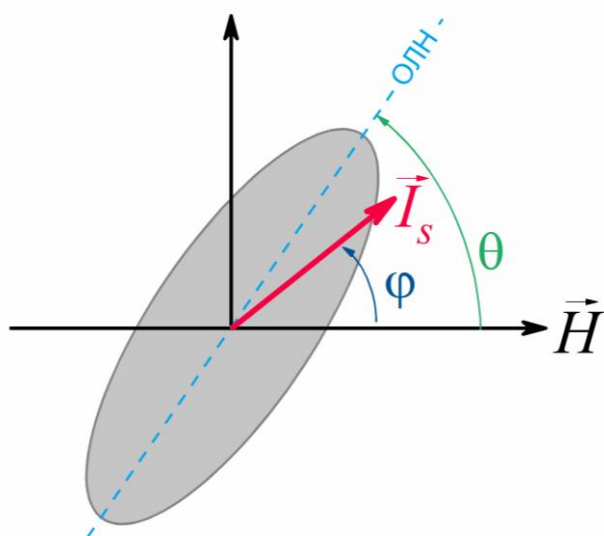


Рисунок 1.13 - Вращение вектора I_s в частице игольчатой формы.

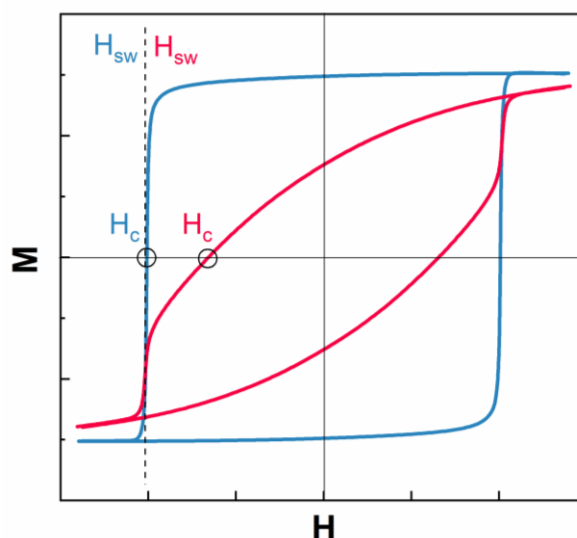


Рисунок 1.14 - Две петли гистерезиса с одинаковыми значениями поля скачка H_{sw} и разными полями H_c .

Как видно из рисунка 1.12 угловые зависимости коэрцитивной силы для механизмов задержки смещения доменных границ и необратимого вращения вектора I_s различны, следовательно, по виду этих кривых можно определить какие процессы обуславливают магнитный гистерезис.

3. Гистерезис, обусловленный задержкой роста зародышей обратной магнитной фазы.

В магнетике, намагниченном до насыщения, доменные границы отсутствуют. При перемагничивании зародыши обратной намагниченности возникают в областях вблизи дефектов кристаллической решетки (скопления точечных дефектов, дислокации, включения других фаз, границы зерен, внешние поверхности). В области дефекта наблюдается снижение поля анизотропии, вследствие чего могут появляться магнитные моменты не параллельные ОЛН, из которых и образуются зародыши обратной магнитной фазы. Данный тип гистерезиса связан с тем, что, только начиная с некоторого критического размера зародышей они способны необратимо увеличивать свои размеры в некотором поле старта H_0 . Достаточно одного такого зародыша, чтобы в поле H_0 за счет смещения доменных границ произошло полное перемагничивание образца.

В работах [51-43] показаны, что угловые зависимости коэрцитивной силы образцов $(\text{Sm,Zr})(\text{Co,Cu,Fe})_z$ имеют аномальный характер и высказано предположение о смешанном характере магнитного гистерезиса в сплавах данного типа.

1.7. Температурная стабильность и магнитная вязкость сплавов R-Zr-Co-Cu-Fe

С точки зрения практического применения важной характеристикой постоянных магнитов является их температурная стабильность. Как правило, отдельно рассматривают температурную стабильность намагниченности (индукции) и коэрцитивной силы.

Известно [12], что соединения R-Co с легкими РЗМ обладают ферромагнитным характером упорядочения подрешеток кобальта и РЗМ, а соединения с тяжелыми РЗМ (ТРЗМ) – ферримагнитным.

Из рисунка 1.15 видно, что в сплавах $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_5$ с разным содержанием самария и гадолиния можно реализовать различный температурный ход намагниченности насыщения [94]. Для $x = 0,45$ наблюдается стабильность намагниченности до температур ~ 600 К, при $x > 0,45$ – рост намагниченности до ~ 650 К, для $x < 0,45$ – ее падение во всем интервале температур.

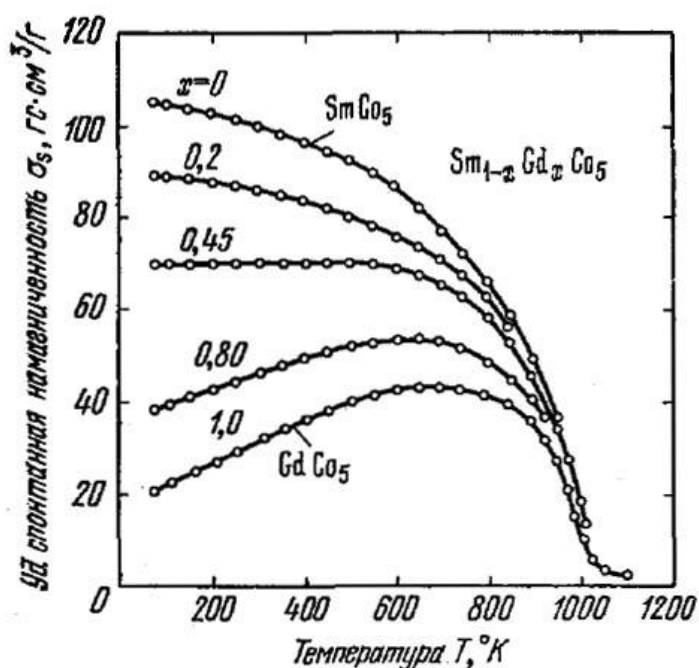


Рисунок 1.15 - Температурные зависимости удельной намагниченности насыщения монокристаллов $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_5$ [94].

Аналогичные закономерности изменения температурных зависимостей намагниченности реализованы и в сплавах типа $(\text{Sm}, \text{ТРЗМ}, \text{Zr})(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_z$ с частичным замещением самария на ТРЗМ = Gd, Er, Tb, Dy, Tm, Ho (рисунки 1.16 а-б).

В последние десятилетия интерес к сплавам $(\text{Sm}, \text{Zr})(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_z$ существенно возрос, так как были разработаны новые составы с высоким содержанием меди, на которых при некотором снижении индукции насыщения реализуется стабильность

коэрцитивной силы вплоть до 500°C [64]. Повышенная температурная стабильность сплавов такого типа объясняется образованием в граничной фазе «ячеистой» структуры парамагнитных прослоек SmCu_5 , которые являются эффективными центрами задержки доменных границ при повышенных температурах.

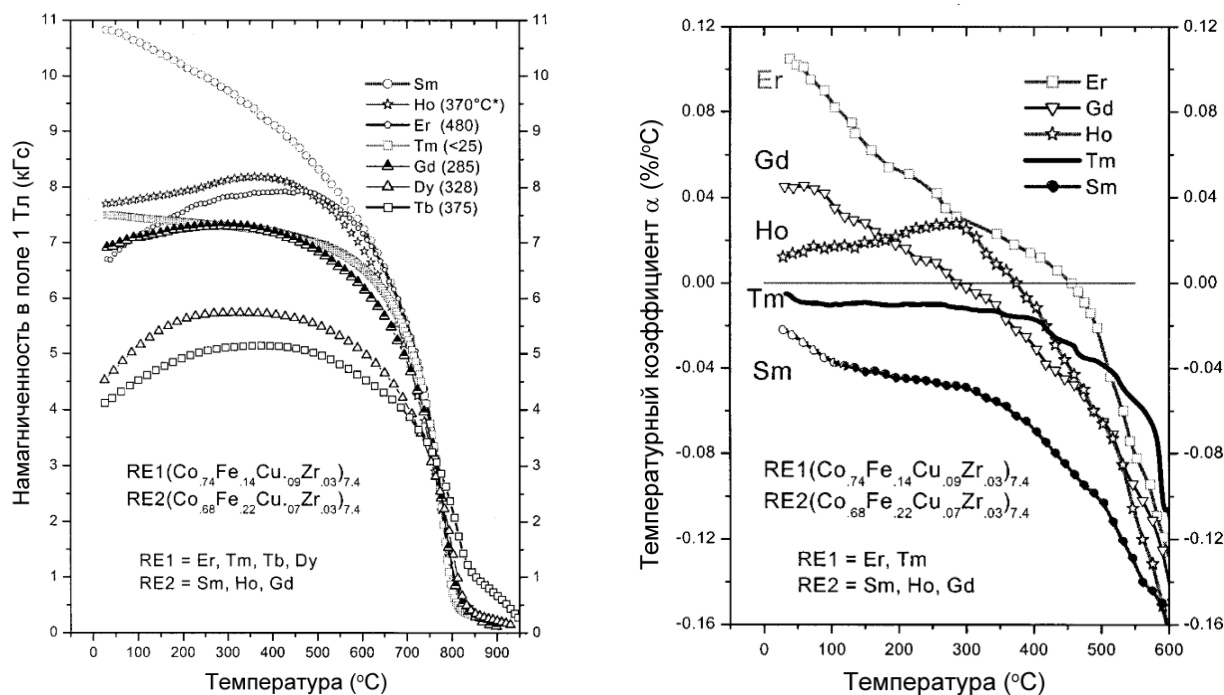


Рисунок 1.16 - Температурные зависимости намагниченности (а) и температурного коэффициента α (б) для постоянных магнитов $\text{RE}(\text{Co}, \text{Fe}_{0.14-0.22}\text{Cu}_{0.07-0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.4}$. [95]

Анализ коэрцитивной силы спеченных постоянных магнитов $\text{Sm}(\text{Co}_{0.784}\text{Fe}_{0.100}\text{Cu}_{0.088}\text{Zr}_{0.028})_{7.19}$ при комнатной температуре после измерений при различных температурах, что коэрцитивная сила магнитов уменьшается с повышением температуры измерения [96]. При температуре 550°C была получена коэрцитивная сила до 0,5 Тл (рисунок 1.17 слева).

После высокотемпературных измерений (рисунок 1.17 справа) при температуре ниже 400°C не было обнаружено явных изменений коэрцитивной силы при комнатной температуре. Однако коэрцитивная сила, измеренная при комнатной температуре (КТ), начинает снижаться после высокотемпературных измерений выше 400°C, и чем выше температура измерения, тем больше потеря коэрцитивной силы при КТ. После измерения при 550°C коэрцитивная сила при комнатной температуре снижается с 2,8 до 2,3 Тл [97]. Было обнаружено, что наблюдаемое снижение коэрцитивной силы при нагреве выше 400°C связано с микроструктурными изменениями в объеме, а не с деградацией

поверхности. Потери коэрцитивной силы могут быть полностью восстановлены при повторении последнего этапа первоначальной термообработки магнита ($550-400^{\circ}\text{C}$ при $0,7\text{ К/мин}$ и 3 часа при 400°C) (как показано на рисунке 1.17 б). Авторы [70] утверждают, что медленное охлаждение приводит к расширению распределения практически любого элемента в области локализации фазы 1:5 – граница «ячеек» (рисунок 1.18 в и г), которая является местом фиксации доменной границы. Это вызывает значительное расширение границ между «ячейками» в тонкой структуре, что очень важно, поскольку фиксация доменной границы наиболее эффективна, когда размер этой области сравним с толщиной ДГ.

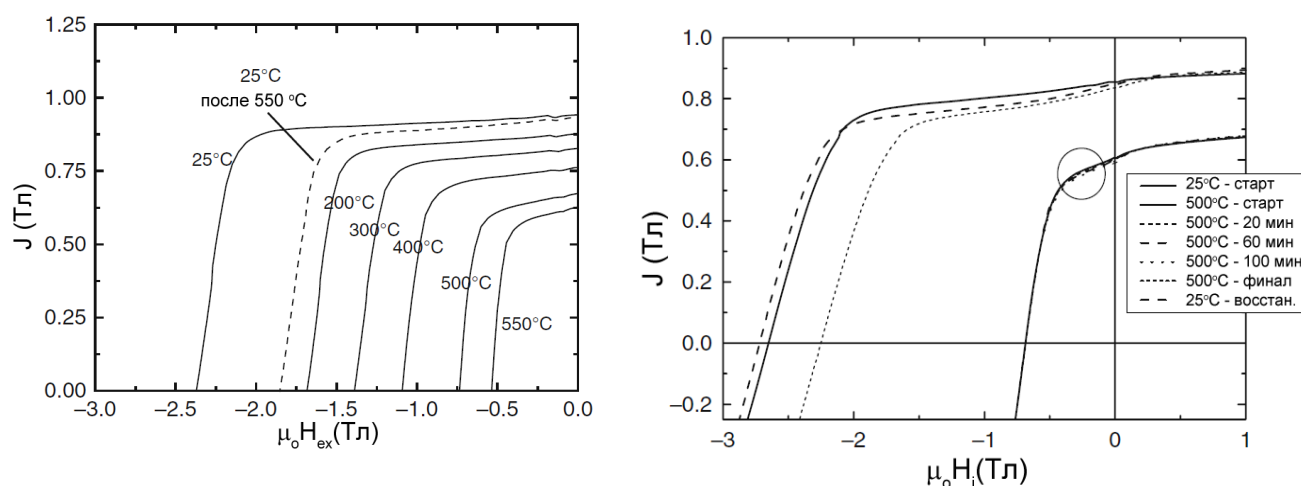


Рисунок 1.17- Кривые размагничивания спеченного магнита $\text{Sm}(\text{Co}_{0.784}\text{Fe}_{0.100}\text{Cu}_{0.088}\text{Zr}_{0.028})_{7.19}$ при различных температурах (слева); кривые размагничивания спеченного магнита $\text{Sm}(\text{Co}_{0.784}\text{Fe}_{0.100}\text{Cu}_{0.088}\text{Zr}_{0.028})_{7.19}$ после циклов высокотемпературных измерений (справа) [13].

Необходимо отметить, что высокая коэрцитивная сила сплавов $(\text{R}, \text{Zr})(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_z$, достигнутая благодаря процессам задержки ДГ на «ячеистой» структуре, является не абсолютной, а метастабильной характеристикой. При конечных температурах тепловые флуктуации могут способствовать преодолению энергетических барьеров, что приводит к медленным, зависящим от времени изменениям намагниченности. Это явление, известное как магнитная вязкость или магнитное последствие, критически важно для оценки долговременной стабильности и работоспособности материалов в реальных устройствах [16, 18, 98-100].

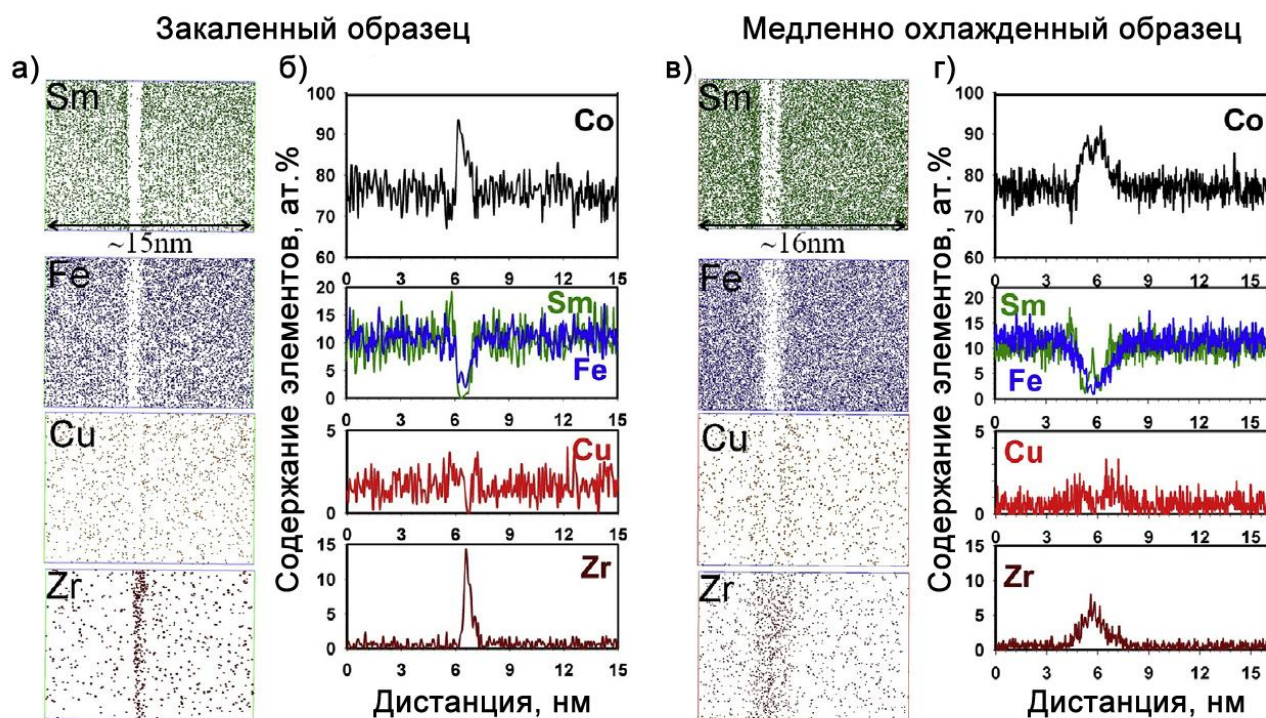


Рисунок 1.18 - (а) и (в) 3D карты распределения атомов Sm, Zr, Fe и Cu и (б) и (г) соответствующие профили составляющих элементов, рассчитанные на основе представленных 3D карт атомов, полученных для закаленных ($\mu_0 H_c = 0,14$ Тл) и медленно охлажденных ($\mu_0 H_c = 2,56$ Тл) образцов магнитов $\text{Sm}(\text{Co}_{0,784}\text{Fe}_{0,100}\text{Cu}_{0,088}\text{Zr}_{0,028})_{7,19}$ [70].

Магнитная вязкость в материалах с высокой коэрцитивной силой объясняется в рамках модели термически активируемых процессов. Движение доменной границы, закрепленной на центрах задержки, требует преодоления энергетического барьера. При абсолютном нуле для этого необходимо приложить строго определенное внешнее поле. Однако при любой конечной температуре существует вероятность, что тепловая энергия поможет границе «перепрыгнуть» через барьер даже в несколько меньшем поле. Это приводит к тому, что наблюдаемая коэрцитивная сила становится функцией не только поля, но и времени его приложения, а также температуры.

Чем выше средняя энергия активации (величина барьеров) и чем уже их распределение, тем слабее проявляется магнитная вязкость и тем стабильнее коэрцитивная сила при нагреве. Таким образом, температурный коэффициент коэрцитивной силы и параметры магнитной вязкости служат прямыми индикаторами «качества» тонкой структуры.

Как уже отмечалось ранее, ключевым центром задержки смещения доменных границ является резкий химический и «магнитный» контраст на границе между фазой

центров «ячеек» (фаза 2:17, высокая намагниченность, умеренная анизотропия) и их границей (фаза 1:5, более низкая намагниченность, очень высокая анизотропия). Энергия, необходимая для преодоления ДГ такой границы, и формирует основной энергетический барьер. В идеально регулярной структуре все барьеры были бы одинаковы. Однако реальная микроструктура всегда обладает неоднородностью: флуктуации ширины границ, локальные отклонения химического состава фаз, наличие дефектов, изгибы пластинчатых выделений циркониевой фазы. Это приводит к тому, что барьеры имеют широкое статистическое распределение по высоте. В определенном внешнем поле и при заданной температуре преодолеваются лишь те из них, эффективная высота которых становится соизмеримой с энергией тепловых флуктуаций. Постепенное, поэтапное преодоление барьеров разной высоты и наблюдается экспериментально как магнитная вязкость. Чем больше разница в магнитокристаллической анизотропии между фазовыми составляющими (что достигается, в частности, оптимальным легированием медью), тем выше становятся энергетические барьеры. Это не только увеличивает коэрцитивную силу при комнатной температуре, но и снижает магнитную вязкость, повышая термическую стабильность.

В работе [101] выполнено сравнительное исследование магнитной вязкости в тонких пленках соединений $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{Zr}_{0,03})_{7,0}$ и $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{Zr}_{0,03})_{7,5}$ в широком температурном диапазоне. Экспериментально установлено, что вязкостные свойства в обоих случаях определяются динамикой необратимых процессов изменения намагниченности. Полученные данные позволили авторам связать наблюдаемые различия в температурных зависимостях ключевых параметров с микрохимическими особенностями граничной фазы. В частности, было предположено, что вариации концентрации меди и ее гомогенности в оболочке ячеек являются основным микроструктурным фактором, контролирующим как величину энергетических барьеров, так и ширину их распределения, что в итоге и отражается на термостабильности и кинетике перемагничивания.

Хотя систематических исследований магнитной вязкости в $(\text{Gd}, \text{Zr})(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_z$ в литературе меньше, фундаментальные механизмы остаются теми же. Однако ферромагнитное взаимодействие подрешеток Gd и Co/Fe может приводить к иной температурной зависимости намагниченности насыщения, и возможно, на параметры вязкости через изменение эффективного поля анизотропии.

Таким образом, управление магнитной вязкостью и термической стабильностью сводится к управлению микроструктурой на наноуровне. Понимание этой связи позволяет целенаправленно оптимизировать технологические режимы получения не только спеченных магнитов, но и литых исследуемых сплавов для применений, требующих высокой стабильности свойств во времени и в широком температурном диапазоне.

1.8. Заключение по обзору литературы и постановка задач исследования

Сплавы R-Zr-Co-Cu-Fe ($R = \text{Sm, Gd}$) представляют собой классический пример высококоэрцитивных материалов, чьи функциональные свойства являются прямым и сложным следствием их наноразмерной микроструктуры. Достижение рекордных характеристик возможно только при синергетическом сочетании точно выверенного многокомпонентного состава и строго контролируемой многоступенчатой термической обработки, направленной на формирование оптимальной ячеисто-пластинчатой наноструктуры.

Несмотря на полувековую историю изучения, сплавы R-Zr-Co-Cu-Fe остаются объектом активных фундаментальных исследований. Это обусловлено несколькими ключевыми факторами. Выявленный смешанный механизм коэрцитивности, сочетающий элементы необратимого вращения вектора намагниченности и задержки смещения доменных границ, ставит новые теоретические задачи. Существующие микромагнитные модели, как правило, фокусируются на одном доминирующем механизме. Для адекватного описания перемагничивания в реальной структуре данных сплавов требуются более сложные многомасштабные модели, способные учесть поведение доменных границ в среде с широким распределением величины как анизотропии, так и энергетических барьеров. Особенно это важно для понимания поведения сплавов при высоких температурах и в импульсных полях, где динамические эффекты становятся определяющими.

Кроме того, понимание фундаментальных взаимосвязей между составом, фазообразованием, микроструктурой и механизмами перемагничивания, изложенное в данной главе, создает необходимую теоретическую основу для оптимизации таких свойств сплавов для конкретных практических применений.

Таким образом, актуальность дальнейших исследований сплавов R-Zr-Co-Cu-Fe определяется необходимостью перехода от феноменологического описания к прогнозированию свойств на основе детального понимания атомно-структурных и микромагнитных процессов.

Учитывая вышеизложенное, **целью** настоящей работы стало комплексное изучение процессов перемангничивания, высокотемпературного поведения и релаксационных явлений широкой группы сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ с $R = Sm$ и Gd , на основе сопоставления данных магнитных измерений, исследований микро- и наноструктуры и магнитной доменной структуры.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработать и создать автоматизированную установку на основе вибрационного магнитометра, оснащенную температурной приставкой, и разработать комплект программного обеспечения для управления процессом измерений, сбора и первичной обработки экспериментальных данных.

2. Методом индукционной плавки синтезировать серию интерметаллических сплавов на основе системы $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, где $R = Sm$ и Gd . Для всех полученных образцов провести оптимальную термическую обработку, направленную на формирование высококоэрцитивного состояния.

3. Методами рентгенофазового анализа, оптической, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии провести аттестацию химического и фазового состава, микро- и наноструктуры синтезированных образцов.

4. Выполнить комплексные исследования процессов перемангничивания, магнитных релаксационных явлений и температурной стабильности гистерезисных свойств образцов с применением разработанного вибрационного магнитометра и оптической микроскопии.

5. Провести исследования условий полного восстановления гистерезисных характеристик образцов $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ после нагрева до температуры $800^{\circ}C$: определить минимальную критическую массу образца и режим температурной обработки.

2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Данная глава посвящена описанию основных методов приготовления образцов, а также описанию экспериментального оборудования и методик комплексного исследования магнитных свойств и структуры исследуемых образцов.

2.1. Объекты исследования

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны две группы сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$, которые отличались типом РЗМ:

1. $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, где $z = 6,1; 6,4; 6,7$;
2. $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, где $z = 5,2; 5,6; 6,0; 6,2; 6,4; 6,8$;

Выбор такого химического состава исследованных сплавов был обусловлен тем, что в указанном интервале стехиометрических соотношений z фазовый состав и гистерезисные характеристики сплавов изменяются в широких пределах [48-53].

Сплавы первой группы с легким $R = Sm$ являются ферромагнитными, в них реализуются высокие значения намагниченности, коэрцитивной силы и максимального энергетического произведения. Эти сплавы находят широкое применение как материалы для высокоэнергоемких постоянных магнитов.

Сплавы второй группы с тяжелым $R = Gd$ имеют ферримагнитное упорядочение, их применяют как магнитные материалы с положительным температурным коэффициентом индукции.

Для получения слитков выбирались исходные металлы с максимально высокой степенью чистоты. Для приготовления шихты исходные металлы измельчались на куски массой 1–5 г, их поверхность очищалась от окислов и обезжиривалась. Металлы, входящие в состав шихты, взвешивались с точностью до $\pm 0,1$ мг на аналитических весах ВЛ-120.

Для получения слитков массой 100 г применялся метод высокочастотной индукционной плавки (рисунок 2.1 а). Плавка проводилась в атмосфере особо чистого аргона при давлении 0,7 атм, предварительно рабочая камера обезгаживалась до вакуума 10^{-3} мм рт. ст. Плавка проводилась в тигле из алунда по специальному режиму. Сначала в тигле расплавлялись Co, Fe и Zr, затем в расплав одновременно добавлялись РЗМ и Cu,

после чего расплав в течение 1–2 минут выдерживался в жидком состоянии, чтобы прошло полное перемешивание, и, наконец, слиток медленно охлаждался $2^{\circ}\text{C}/\text{с}$. В результате получались крупнозернистые слитки с размерами зерен до 3 мм.

Термические обработки (ТО) сплавов проводились в трубчатой трехзонной печи TZF 15/610, оснащенной восьмисегментным температурным программатором (Великобритания, Carbolite) (рисунок 2.1 б). Перед термическими обработками кусочки слитка массой 10–20 г заворачивались в железно-никеливую фольгу и помещались в кварцевую ампулу, которая сначала откачивалась до вакуума 10^{-7} бар, наполнялась аргоном до давления 0,7 атм. и герметически закрывалась (рисунок 2.1 б). При процессе закалки ампула не разбивалась, а помещалась в воду при температуре 10°C . Наличие в ампуле инертного газа аргона способствовало ускоренной передаче тепла при закаливании, а также предотвращало испарение компонентов сплава в процессе отжига.

Формирование высококоэрцитивного состояния образцов достигалось путем применения комплекса ТО, которые включали нескольких этапов. Первый этап ТО: высокотемпературная обработка – отжиг при температурах $1180\text{--}1185^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов с закалкой до комнатной температуры. В результате такого гомогенизирующего отжига (solid solution treatment – обработка для образования твердого раствора) происходит выравнивание химического состава по объему сплавов и формируются пересыщенные твердые растворы в структурных составляющих образцов. Второй этап ТО: низкотемпературная обработка – изотермический отжиг при 800°C длительностью 24 часа с медленным охлаждением со скоростью порядка $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры 400°C . В процессе этого отжига в сплавах происходит распад твердых растворов и формируется сложная структура фаз, которая и обеспечивает высококоэрцитивное состояние образцов. В некоторых случаях последним этапом ТО был 12-часовой отжиг при температуре 400°C , с последующим охлаждением до комнатной температуры, для улучшения распределения Fe и Cu в структуре образцов.

Точные данные о магнитных свойствах магнетиков можно получить только на совершенных монокристаллах. Сплавы $(\text{R},\text{Zr})(\text{Co},\text{Cu},\text{Fe})_z$ имеют сложную гетерогенную структуру, но все фазы обладают гексагональными кристаллическими решетками, которые в объеме образцов когерентно связаны. Поэтому отдельные зерна сплавов $(\text{R},\text{Zr})(\text{Co},\text{Cu},\text{Fe})_z$ можно рассматривать как псевдомонокристаллические образцы.

Для проведения исследований из крупнозернистых поликристаллических слитков выкалывались отдельные зерна. Для придания образцам сферической формы диаметром 2–3 мм зерна обкатывались в специальной установке на абразивном круге. По данным магнитных измерений, которые были проведены на большом количестве образцов одного состава, производилась оценка количества зерен в образцах. Отбирались только образцы, которые имели практически совпадающие кривые намагничивания и петли гистерезиса.

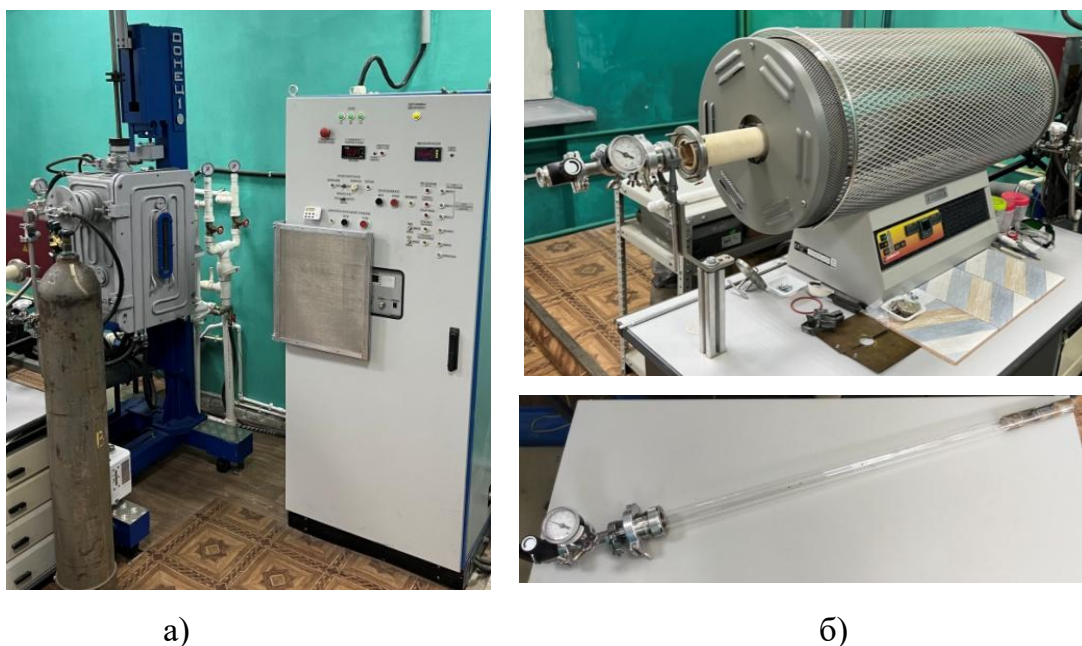


Рисунок 2.1 - Индукционная печь (а) и печь Carbolite TZF 15/610 и кварцевой трубкой с образцами (б).

2.2. Методы исследования структуры

2.2.1. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав образцов определялся на рентгеновском аппарате «ДРОН-7» модифицированного системой быстрой регистрации на основе линейного стрипового позиционно-чувствительного детектора Mythen 1K (производитель – фирма Dectris Ltd., Швейцария) (ОАО НПЦ «Тверьгеофизика»). Данная система увеличивает быстродействие прибора на два порядка при сохранении углового разрешения. Высокое энергетическое разрешение детектора, подавляющее вторичный рентгенфлуоресцентный фон, позволяет получать значительное улучшение отношения сигнал/шум, т.е. более высокую контрастность спектра и, как следствие, более низкий предел обнаружения фазы в образце.

Щелевая система гониометра состоит из входного и выходного щелевых устройств, дающих возможность вырезать первичный и отраженный пучок требуемой формы и размеров. В отличие от фотографического метода дифракционная картина регистрируется последовательно по мере вращения образца и счетчика. Поэтому необходимо, чтобы интенсивность излучения рентгеновской трубки была постоянной; геометрия съемки была фокусирующей, а размеры образца сравнительно большими.

В качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 0,1540598$ нм). Параметры элементарной ячейки определялись по отражениям в области углов $2\theta = 15-105^\circ$.

Для приготовления образца: сплав измельчался до размеров зерен меньше 10 мкм и в виде тонкого ровного слоя наносился на плоскую поверхность кварцевой кюветы в соответствии с методиками дифрактометрических измерений.

Кювета с образцом помещалась под рентгеновский пучок дифрактометра и в координатах: угол Брэгговского отражения – интенсивность отражения записывалось дифрактограмма.

Дифрактограммы анализировали с помощью полной процедуры подгонки спектра с использованием программного обеспечения Powder Cell 2.4. для определения структурных свойств. Каждая структурная модель была уточнена до сходимости, и наилучшие результаты были выбраны на основе коэффициента согласия и стабильности уточнения. Фазовый состав образца исследовался с помощью Ритвельд анализа.

2.2.2. Подготовка металлографических шлифов, оптические методы исследования микроструктуры и магнитной доменной структуры

Для микроскопических исследований микроструктуры и магнитной доменной структуры готовились металлографические шлифы на базисной плоскости образцов исследуемого сплава.

Для получения определенной ориентации поверхности шлифа применялась следующая методика. Сферические образцы помещались в силиконовые оправки в форме цилиндров диаметром 20 мм и высотой 15 мм и заливались стоматологической пластмассой Белакрил–М. Образцы в оправке устанавливались в ориентирующее магнитное поле постоянного магнита, так чтобы ось легкого намагничивания (ОЛН)

образца совпадала с направлением намагниченности постоянного магнита, и выдерживались в поле до полного затвердевания пластмассы.



Рисунок 2.2 - Шлифовально-полировальный станок Metapol 160E.

Дальнейшее шлифование и полировка образцов осуществлялась при помощи шлифовально-полировального станка Metapol 160E (рисунок 2.2). На первом этапе с помощью устройства для плоскопараллельного шлифования на шлифовальной влагостойкой абразивной бумаге SiC P120 (абразивный минерал - карбид кремния) плоскость шлифа. Дальнейшее шлифование образцов проводилось в две ступени с постепенным уменьшением зернистости материала шлифовальной влагостойкой абразивной бумаги (P320, P600, P1200). При процессе шлифовки использовалась проточная вода в качестве смазки и с целью обеспечения охлаждения. Полировка образца осуществлялась с использованием алмазных суспензий с крупностью абразивных частиц 3 мкм и 1 мкм по 10 минут на каждой стадии. Чтобы избежать случайных дефектов шлифов, после каждой смены суспензии образцы очищались в этиловом спирте в ультразвуковой ванне.

Исследования микроструктуры и доменной структуры проводились на металлографическом микроскопе Neophot 30 (рисунок 2.3).

Для выявления микро- и наноструктуры образцов использовались методы (I) химического и (II) электрохимического травления.

(I) *метод химического травления* в растворах двух составов [102-103]:

1) HNO_3 – 1–5 мас.%, этиловый спирт – остальное (ниталь).

2) FeCl_3 – 5 мас.%, HCl – 10 мас.%, этиловый спирт – 85 мас.%.

Применялся, так называемый «голодный» режим травления – при комнатной температуре в течение нескольких секунд поверхность шлифа протиралась ватным тампоном, пропитанным травителем.

(II) *электрохимическое травление* в насыщенном растворе хромового ангидрида в ортофосфорной кислоте при плотности тока $1-2 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение нескольких секунд.

В обоих случаях протравленные шлифы промывались под струей холодной воды, обезжиривались в этиловом спирте в ультразвуковой ванне и высушивались на воздухе. Поверхность шлифа не протиралась, чтобы не нарушить картину травления.

Увеличение снимков определялось по фотографиям объект-микрометра.

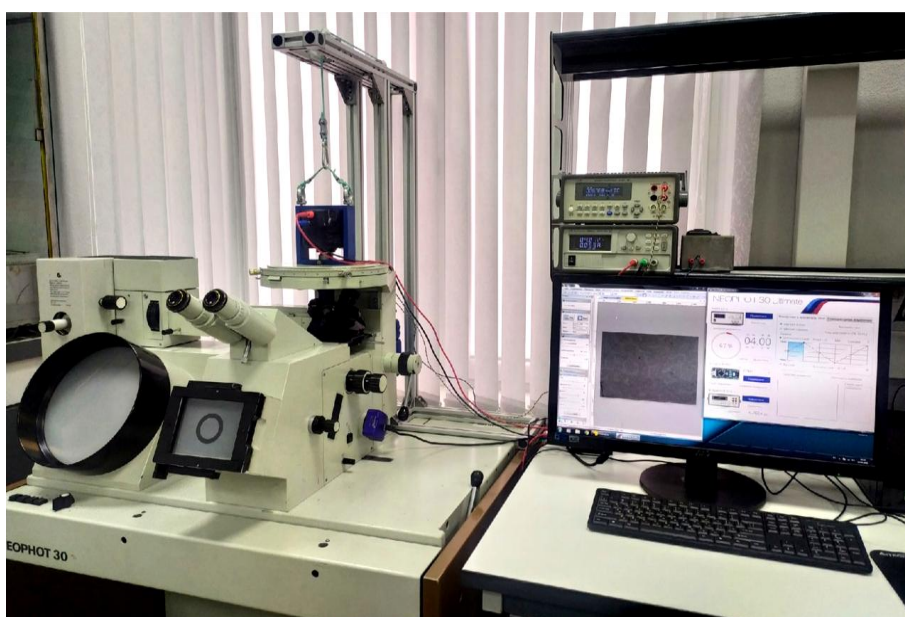


Рисунок 2.3 - Программно-аппаратный комплекс для автоматической регистрации и анализа изображений трансформации доменной структуры во внешнем магнитном поле.

Определение объемного содержания структурных составляющих проводилось на базисных и призматических плоскостях образцов точечным методом А.А. Глаголева [104].

Анализируемая структура покрывалась системой точек и подсчитывалось их число, попавшее на каждую из структурных составляющих в отдельности. Относительный объем структурной составляющей определялся по формуле:

$$V_{cc} = \frac{n}{N} \cdot 100\% , \quad (3)$$

где V_{cc} – объемное содержание структурной составляющей в сплаве в об.%, N – полное число точек сетки, n – число точек сетки, попавших на все сечения данной составляющей.

Магнитная доменная структура (ДС) выявлялась на базисной плоскости образцов. Выявленные картины структур сохранялись в цифровом формате с помощью видео камеры Levenhuk M800PLUS. Ее технические характеристики: максимальное разрешение: 3624x2448, число мегапикселей: 8, формат изображений: *.jpg, *.bmp, *.png, *.tif, кадровая частота: 1,9 кадров в секунду при максимальном разрешении, 8 кадров в секунду при разрешении 1600x1200, 27 кадров в секунду при разрешении 800x600, время выдержки: 0,4-2000 мс, питание осуществляется через кабель USB 2.0. Для осуществления связи с компьютером используется программное обеспечение Levenhuk.

Для исследования процессов трансформации ДС образцов в медленно меняющемся магнитном поле был разработан и создан программно-аппаратный комплекс на основе микроскопа Neophot 30 (рисунок 2.3). Общая схема методики представлена на рисунке 2.4.

В использованном поляризационном оптическом микроскопе перед конденсором – зеркально-линзовой оптической системой, собирающей лучи света от источника излучения и необходимой для направления их на поверхность испытуемого образца, помещается поляризатор, за окуляром – анализатор. Поскольку конструкция микроскопа устроена так, что направление света перпендикулярно плоскости поверхности объекта исследования, для наблюдения доменной структуры можно использовать лишь полярный тип магнитооптического эффекта Керра. Большим преимуществом данного метода наблюдения ДС является возможность исследования перестройки доменов во внешнем магнитном поле.

Согласно общей схеме методики (рисунок 2.4), свет при прохождении поляризатора становится линейно поляризованным, при помощи полупрозрачного зеркала падает на поверхность шлифа исследуемого образца. При падении линейно поляризованного света на поверхность ферромагнетика плоскость поляризации отраженного луча повернется на угол, зависящий от направления и величины вектора намагниченности \vec{I}_S в каждом домене. Проходит только тот свет, плоскость поляризации которого совпадает с плоскостью пропускания анализатора. На наилучший контраст выбирается такие положения анализатора, чтобы проходил свет только от одной системы доменов. Выявленное изображение – чередование «светлых» и «темных» участков – доменной структуры через оптический канал микроскопа выводится на цифровую камеру.

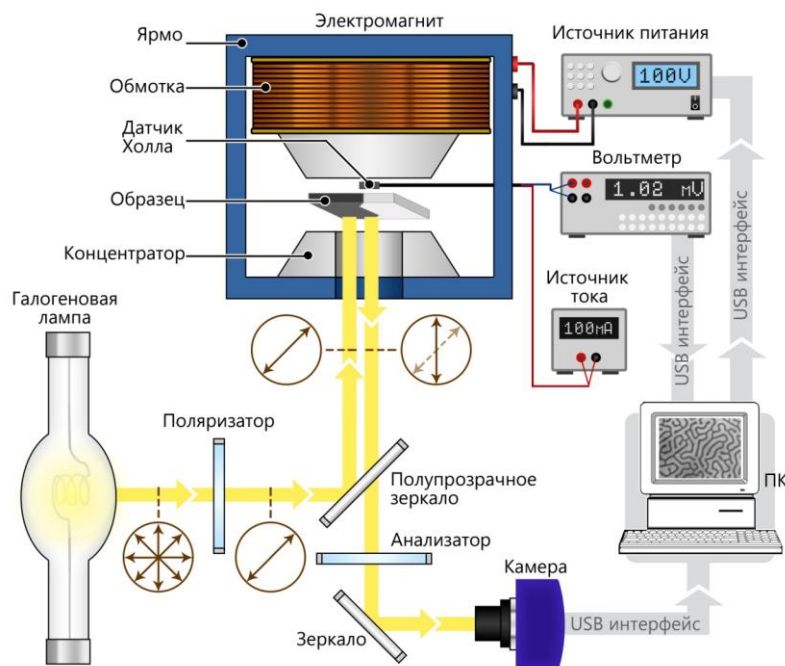


Рисунок 2.4 - Общая схема методики наблюдения и регистрации изображений трансформации доменной структуры магнетиков в магнитном поле.

В данной методике в качестве источника магнитного поля используется электромагнит. Поскольку масса электромагнита не позволял непосредственно расположить его на столике оптического металлографического микроскопа, для его крепления над объективом была изготовлена система разгрузки, состоящая из станины из алюминиевого профиля, набора блоков и противовеса. Главной особенностью конструкции электромагнита является возможность наблюдения ДС на базисной плоскости при намагничивании образца вдоль ОЛН. Для этого в нижнем концентраторе имеется отверстие, через которое свет падает на исследуемый объект.

Необходимо отметить, что согласно схеме методики (рисунок 2.4) датчик Холла, необходимый для регистрации величины поля в зазоре электромагнита, установлен в единственном возможном месте на электромагните возле верхнего концентратора. Несмотря на наличие замыкающего магнитный поток ярма и близость концентраторов исследуемому образцу, наличие отверстия в нижнем концентраторе для прохождения света приводит к сильному градиенту магнитного поля в зазоре электромагнита, что учитывалось при построении полевых зависимостей намагниченности из данных трансформации ДС с помощью моделирования в САПР Comsol Multiphysics.

2.2.3. Сканирующая электронная микроскопия

Исследования фазового и химического состава сплавов проводились на поверхностях образцов на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV. При работе электронного микроскопа пучок электронов выходит из источника (электронной пушки) и ускоряется высоким напряжением. При попадании на образец часть электронов рассеивается в зависимости от порядкового номера элемента (отраженные или обратно-рассеянные электроны), часть электронов эмитируется мишенью при бомбардировке ее первичным электронным пучком (вторичные электроны), часть ионизирует атомы вещества образца, вызывая при этом эмиссию характеристического излучения

Для определения топографии образца используется режим вторичных электронов (SEI), т.к. количество таких электронов зависит от угла столкновения электронного пучка с поверхностью образца, то есть от топографии, а для исследований состава образца – режим отраженных (обратно-рассеянных) электронов (BEC). Детектирование отраженных электронов позволяет различать химический состав образца. Композиционный контраст создается отраженными электронами и обусловлен сложным фазовым и атомным составом мишени. Коэффициент отражения электронов зависит от атомного номера элемента и растет с ростом последнего. Поэтому на экране монитора СЭМ области, содержащие элементы с высоким атомным номером, будут иметь более светлый контраст по сравнению с областями с более легкими элементами.

Рентгеновский энергодисперсионный анализ (ЭДА) основан на детектировании характеристического рентгеновского излучения, генерируемого в зоне взаимодействия первичного пучка ускоренных электронов с поверхностью образца. Энергия характеристического рентгеновского излучения зависит от атомного номера данного атома и от энергии квантовых уровней, участвующих в данном электронном переходе. Энергодисперсионный детектор представляет собой кремниевый полупроводниковый диод. Попадание кванта рентгеновского излучения на диод приводит к генерации импульса тока, амплитуда которого пропорциональна энергии кванта. Интенсивность возбужденного в объекте характеристического излучения элемента пропорциональна его массовой концентрации. ЭДА позволяет определить химический состав образца в интервале концентраций от 0,1 до 100% с точностью $\pm 0,1\%$.

2.2.4. Атомно- и магнитно-силовая микроскопия

Исследования тонкой структуры (наноструктуры) образцов проводилось контактным методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопах NT-MDT Solver P47 и Solver Next (рисунок 2.5) с использованием кантилевера марки CSG-01 с радиусом закругления иглы 35 нм (рисунок 2.6).

В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом (острой иглой кантилевера) и поверхностью образца. Сила, действующая на кончик иглы со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия иглы и поверхностью. Получение АСМ изображений рельефа поверхности связано с регистрацией тех самых малых изгибов упругой консоли зондового датчика. Острие кантилевера может находиться в контакте с образцом (контактный режим) или же может совершать колебания над поверхностью образца (полуконтактный или прерывисто-контактный режим). При исследовании поверхностей образцов был применен метод рассогласования (DFL).

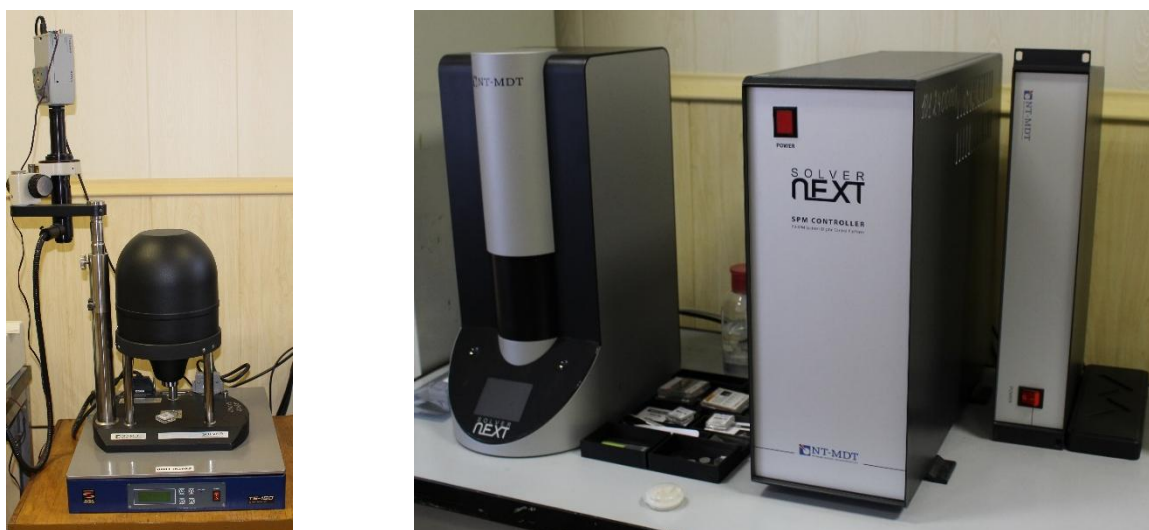


Рисунок 2.5 - Сканирующие зондовые микроскопы Solver P47(слева) и Solver Next (NT-MDT) (справа).

В процессе сканирования в соответствии с рельефом поверхности образца изменяется величина изгиба кантилевера. Цепь обратной связи стремится поддержать заданный уровень величины изгиба кантилевера (SetPoint), точнее, уровень сигнала, связанного с изгибом (в нашем случае это сигнал DFL). Однако цепь обратной связи не может мгновенно вернуть текущее значение DFL к заданному уровню, поскольку обладает некоторой инерционностью (характеризуемой постоянной времени).

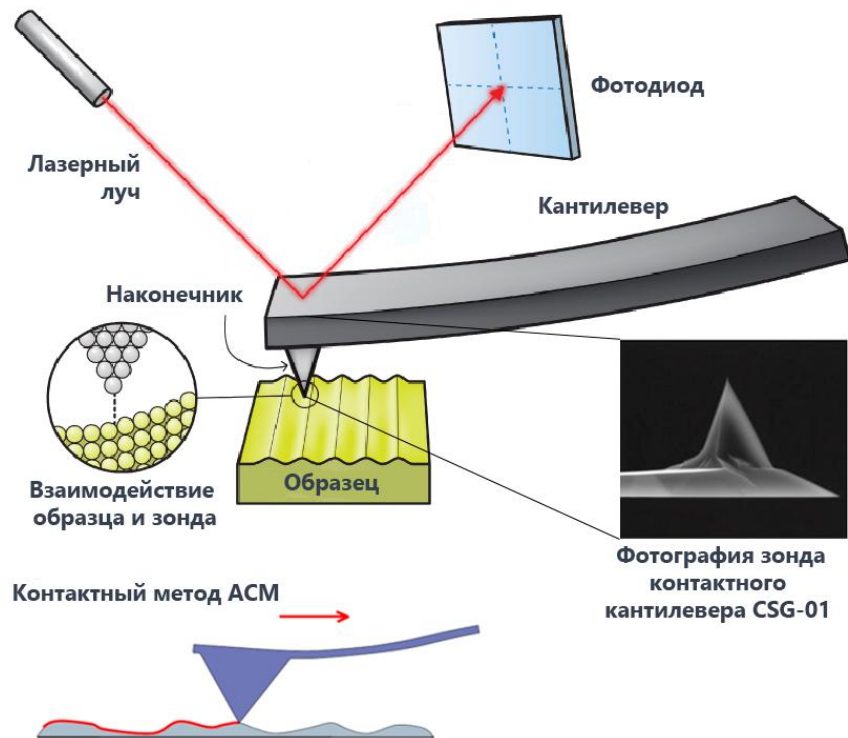


Рисунок 2.6 - Схематичное изображение работы зондового датчика ACM в контактном методе и снимок, полученный с помощью электронного микроскопа, контактного кантилевера CSG-01 из монокристаллического кремния Si, допированного сурьмой Sb.

При сканировании текущее значение сигнала DFL (сигнала, связанного с изгибом кантилевера) является сигналом рассогласования цепи обратной связи и содержит дополнительную информацию о рельефе поверхности. Этот сигнал может быть использован для более точного воспроизведения рельефа. Метод, в котором, одновременно с получением рельефа поверхности производится измерение сигнала рассогласования (в нашем случае сигнала DFL) называется *контактным методом рассогласования*.

Метод рассогласования (DFL) заключается в отображении сигнала рассогласования на входе системы обратной связи в процессе реализации метода постоянной силы. Метод рассогласования при контактном сканировании поверхности образца позволяет выявить малоразмерные детали рельефа поверхности.

DFL — сигнал, пропорциональный отклонению кантилевера в вертикальном направлении.

LF — сигнал, пропорциональный боковому отклонению луча, который позволяет измерять крутильную деформацию кантилевера.

Одним из эффективных методов исследования локальных магнитных свойств магнитных материалов является магнитно-силовая микроскопия. Изображения, получаемые с помощью магнитно-силовой микроскопии, отражают пространственное распределение параметра, характеризующего магнитное взаимодействие между зондом и образцом, например, силу взаимодействия, амплитуду или фазу колебаний магнитного зонда. Метод магнитно-силовой микроскопии реализован в сканирующем зондовом микроскопе Solver Next (NT-MDT) (рисунок 2.5).

В качестве магнитного зондового датчика использовался кантилевер серии MFM10. Для данного кантилевера типичные характеристики: общая форма иглы – тетраэдр, длина 125 мкм, высота 30 мкм, толщина 2 мкм, силовая константа $5,1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, резонансная частота 150 кГц. Во избежание окисления и продления срока службы отражающая поверхность кантилевера покрыта Al, торцевая сторона чипа CoCr.

При проведении сканирования магнитных материалов необходимо выделить изображение магнитной доменной структуры за исключением изображения рельефа выбранного участка поверхности исследуемого образца. Регистрация полей рассеяния проводится по двухпроходной методике (рисунок 2.7).

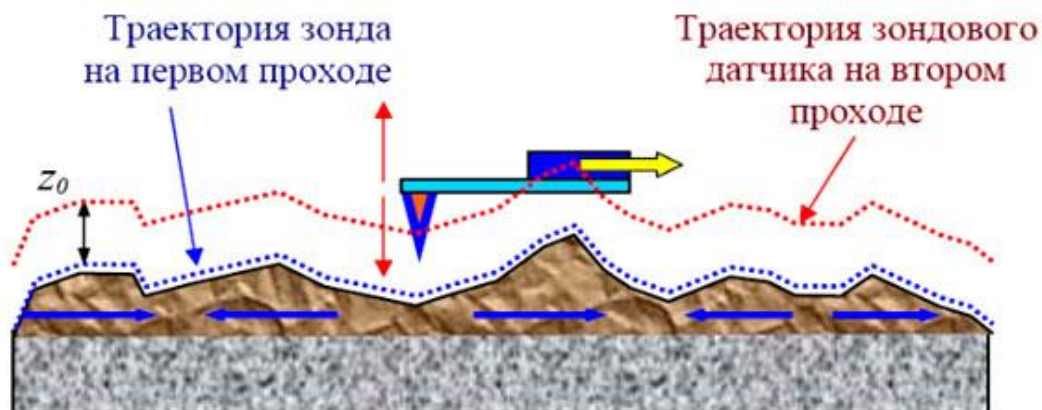


Рисунок 2.7 - Схематичное изображение двухпроходной методики магнитно-силовой микроскопии.

При первом проходе в полуконтактном режиме регистрируется рельеф поверхности. На втором проходе измерение осуществляется на задаваемой высоте, при этом расстояние между концом закрепленного кантилевера и участком исследуемой поверхности остается постоянным на каждой линии сканирования. Выбираемое значение высоты должно быть таким, чтобы силой Ван-дер-Ваальса можно было пренебречь, и на

кантилевер оказывала влияние только сила его магнитного взаимодействия с магнитным материалом.

2.3. Магнитные измерения

Исследования процессов перемагничивания, а также измерение магнитных характеристик объектов исследования было проведено в открытой магнитной цепи на вибрационном магнитометре.

Для достижения поставленных цели и задач диссертационной работы была разработана и создана установка автоматизированного вибрационного магнитометра с температурной приставкой. На рисунке 2.8 показана схема автоматизированного вибрационного магнитометра, созданного на кафедре физики конденсированного состояния ТвГУ. Измерительная схема вибрационного магнитометра основана на индукционно-непрерывном методе. При вибрации образца в рабочем зазоре магнитометра возникает изменение магнитного потока. Измеряется ЭДС индукции в специальных измерительных катушках. Сигнал с измерительных катушек сигнал делится на модуль сигнала, полученного с опорных катушек, в связи с этим пропадает зависимость измеряемой величины от частоты и амплитуды сигналов с катушек. Регистрация сигналов производится с помощью селективных вольтметров SR830 компании Stanford Research System. Вибрация штока с образцом обеспечивается с помощью встроенного в SR830 высокоточного генератора, усилителя мощности и специально спроектированной вибрационной головки. Знак удельной намагниченности определяется по фазе сигнала с измерительных катушек.

Намагничивающее устройство магнитометра включает в себя электромагнит наклонного типа с максимальной величиной поля ± 2.5 Тл в рабочем зазоре 30 мм и программируемый источник тока SGI 240-40. Регистрация напряженности магнитного поля в межполюсном зазоре электромагнита проводится с помощью датчика Холла и вольтметра В7/78-1. Питание датчика Холла осуществляется от прецизионного источника тока.

Используя компактную систему измерительных катушек, относительно больших колебаний амплитуды с частотой 37 Гц, система способна определить изменение намагниченности до $0,01 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$.

Измерения намагниченности исследуемого образца на магнитометре проводятся путем сравнения с намагниченностью эталонного образца отожженного никеля массой 100 ± 1 мг, для которого магнитный момент единицы массы известен с достаточной точностью – $54,8 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ в поле 1 Тл при комнатной температуре.

Максимальная погрешность измерения магнитного момента единицы массы определяется как

$$\Delta_m = \delta_{co} + \delta_{иу}, \quad (4)$$

где δ_{co} – погрешность аттестации эталонного образца, а $\delta_{иу}$ – погрешность измерительного устройства. В связи с отсутствием аттестованных стандартных образцов магнитного момента, погрешность измерения оценивается по отношению к эталонному образцу и не превышает 1,5 %.

Точность измерения перемангничивающего поля определяется в основном параметрами преобразователя Холла и не превышает 2,5 %.

Установка предназначена для измерения величины удельной намагниченности. Температурная приставка к вибрационному магнитометру позволяет осуществлять магнитные измерения при температурах от -190°C до 750°C . Конструктивно приставка является печью сопротивления, оснащенной воздушной рубашкой, предотвращающей от перегрева полюса электромагнита и датчика Холла. Внутри герметичной трубки из латуни размещена латунная трубка меньшего диаметра с бифилярно намотанной нихромовой проволокой. Исследуемый образец, закрепленный на штоке, во время измерений находится в центре нагревателя. Измерение температуры производится с помощью хромель-алюмелевой термопары [В2]. Нагрев образца происходит в результате пропускания через нагреватель постоянного электрического тока, создаваемого источником питания Акип-1118. Значение выходного тока источника рассчитывается ПИД-регулятором, реализованным в коде основной управляющей программы.

На установке также реализована возможность проводить высокотемпературные исследования не только в атмосфере воздуха, но и динамической атмосфере аргона. Для это имеется система, состоящая из баллона с аргоном, редуктора, клапанов и ротаметра, позволяющая контролировать поток продуваемого газа.

Шток вибрационного магнитометра, к которому крепились исследуемые образцы, представлял собой разборную конструкцию, состоящую из карбоновой трубки 4 мм с направляющими – верхняя часть и кварцевой трубки диаметром 4,9 мм – нижняя часть.

Рисунок 2.8 - Схема установки автоматизированного вибрационного магнитометра.

Измеряемые образцы имели форму как сферы, для которой известен размагничивающий фактор $N = 0,33$, так и шарового сегмента.

Перед измерениями полных петель гистерезиса образцы намагничивались в импульсном поле до 8 Тл. Ориентация образцов вдоль оси легкого намагничивания проводилась в два этапа. Сначала образцы устанавливали на кварцевый измерительный штوك и ориентировали в магнитном поле, создаваемом двумя постоянными магнитами и повторяющего конфигурацию магнитного поля электромагнита. Фиксация образцов на штоте происходила с помощью пинеина для измерений при комнатной температуре и силиконового клея для высокотемпературных измерений. После того, как штот с образцом устанавливался в электродинамический вибратор, с помощью автоматической системы выполнялась ориентация образца в соответствии с максимальным/минимальным значением сигнала намагниченности с точностью $0,1^\circ$.

Регистрация результатов измерения на установке происходила автоматически с помощью специального программного обеспечения. Интерфейс программы представлен на рисунке 2.9.

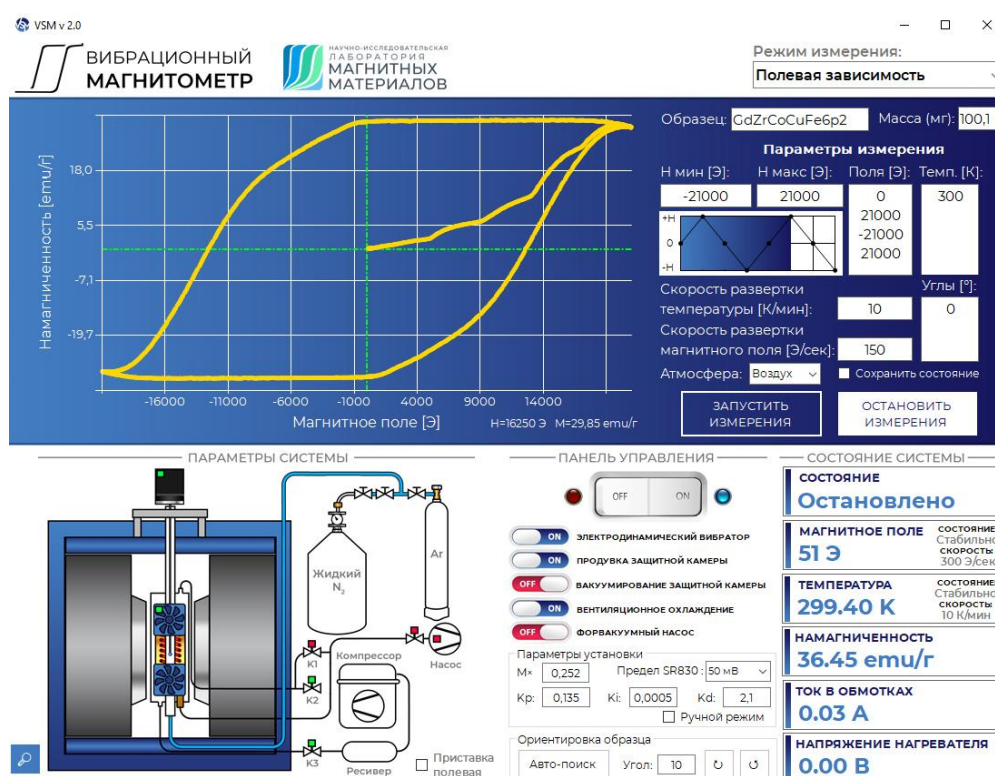


Рисунок 2.9 - Интерфейс программы для установки автоматизированного вибрационного магнитометра.

Программа разработана в среде Microsoft Visual Studio на языке C#. Для реализации полностью автоматизированного процесса измерения в программно-аппаратном комплексе используются интерфейсы GPIB (IEEE-488) для управления селективными нановольтметрами SR830 и вольтметром Акип В7-78/1, интерфейс RS-232 для управления источником питания Акип 1118, высокомоушным источником SGI 250/40, контроллерами Arduino UNO и NANO, обеспечивающих работу электронных реле и шагового двигателя, интерфейс RS-485 для регистрации температуры посредством терморегулятора ТРМ 210 ОВЕН.

Разработанное ПО позволило выполнять в автоматическом режиме следующие измерения:

1) Температурные исследования удельной намагниченности:

Параметры измерения: начальная температура, конечная температура, последовательность постоянных полей для измерений, скорость изменения температуры, скорость изменения магнитного поля. Возможность измерений в циклическом режиме (нагрев-охлаждение);

2) Полевые исследования удельной намагниченности:

Параметры измерения: последовательность (секвенция) значений магнитных полей, которое необходимо приложить к образцу в процессе измерений, температуры измерений, углы поворота образца относительно направления внешнего магнитного поля, скорость изменения температуры, скорость изменения магнитного поля. Данный режим позволял измерять кривые намагничивания, полные и частные петли гистерезиса, а также проводить размагничивание образца обратным полем (РОП), при котором образец сначала намагничивался вдоль ОЛН до насыщения, затем поле уменьшалось до нуля и увеличивалось в противоположную сторону до величины немного большей коэрцитивной силы, такой чтобы после снятия поля образец приходил в полностью размагниченное состояние с $I = 0$. Возможность задания угла ориентации образца относительно направления поля позволяло измерять угловые зависимости коэрцитивной силы.

3) Размагничивание знакопеременным убывающим по величине полем (РПП):

Параметры измерения: максимальное намагничивающее поле, шаг уменьшения намагничивающих полей, температуры измерений, скорость изменения температуры, скорость изменения магнитного поля.

В данном режиме образец сначала намагничивался вдоль ОЛН до насыщения в максимальном задаваемом поле, затем переманичивался в отрицательном поле по величине меньшей на заданный шаг от максимального поля и т.д. При необходимости в малых полях интервал изменения поля сокращался до 0,05 Тл. В результате образец приходил в полностью размагниченное состояние с $\sigma = 0$.

4) Исследование магнитного последствия:

Параметры измерения: максимальное намагничивающее поле, коэрцитивная сила образца, шаг по полю, с помощью которого рассчитывается 16 значений полей (8 значений меньше H_c и 8 значений больше H_c), в которых проходили измерения временных зависимостей удельных намагниченностей, время ожидания при каждом поле, скорость изменения температуры, скорость изменения магнитного поля. Помимо этого, данный режим позволял проводить измерения магнитного последствия при вращении образца на заданный угол относительно направления внешнего поля. Для этого пользователь мог задать время, после которого начиналось вращение образца, а также угол вращения.

5) Метод повышенной точности:

Для более детальных и точных измерений разработан режим, в котором пользователь может задать последовательность полей измерений удельной намагниченности и количество точек выборки, после измерений которых происходит усреднение измеренной величины.

Параметры измерения: последовательность (секвенция) значений магнитных полей, которое необходимо приложить к образцу в процессе измерений, количество измерений удельной намагниченности при каждом значении поля, рассчитываемых в пределах минимального и максимальных полей температуры измерений с заданным шагом, скорость изменения температуры, скорость изменения магнитного поля.

6) Угловые зависимости намагниченности:

Параметры измерения: поле, в котором снимается угловая зависимость удельной намагниченности, угол максимального поворота головы электродинамического вибратора, шаг изменения угла.

7) Высокополевые исследования:

Для измерений при комнатной температуре петель гистерезиса высококоэрцитивных образцов с коэрцитивной силой более 2,5 Тл межполюсное пространство электромагнита уменьшалось до 7 мм. Это позволяло при кратковременном пропускании через обмотки намагничивающих катушек тока 35 А достигать полей до 4 Тл.

3. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ СПЛАВОВ



3.1. Микроструктура и химический состав сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$

Величина и температурная зависимость коэрцитивной силы сплавов типа $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ определяется микроструктурой и элементным составом фаз, образующихся в ходе серии термообработок (ТО). Многоступенчатый процесс термообработки приводит к формированию в структурных составляющих сплава «ячеистой» наноструктуры, которая отвечает за высокую коэрцитивную силу и механизм коэрцитивности, который преимущественно связан с процессом задержки смещения доменных границ на структурных неоднородностях. Гомогенизированный образец после нагрева до 1180°C и процесса закалки кристаллизуется в неупорядоченную фазу 1:5, которую обычно идентифицируют как метастабильную фазу типа TbCu₇ (или 1:7). Предполагается, что присутствие в гомогенизированном состоянии сильно пересыщенного твердого раствора благоприятно для получения высокой H_c . Необходимо отметить, что в случае гетерогенного сплава рассматриваемого состава оптимальная гомогенизация приводит к однородному распределению элементов только внутри фазовых составляющих, что в дальнейшем и дает возможность провести распад пересыщенных твердых растворов, то есть магнитное твердение каждой их составляющих. В процессе второго этапа термической обработки (изотермический отжиг при 800-850°C) в сплавах происходит распад твердых растворов и формируется сложная структура фаз - фаза 1:7 разделяется на две составляющих после дисперсионного твердения, т.е. фазовую составляющую 1:5 со структурой CaCu₅ (**A**) и фазовую составляющую 2:17R со структурой Th₂Zn₁₇ (**B**). Дополнительной структурной составляющей в литых и гомогенизированных образцах сплавов является обогащенная Zr гексагональная «пластинчатая» фаза (ламели) (**C**). «Ячеистая» наноструктура **B** 2:17 образуется в результате распада из фазы 1:7. Так как растворимость меди в фазе 2:17 при 800°C мала (4%), а в фазе 1:5 максимальна при этих температурах (35%), то в процессе распада твердого раствора при 850°C почти вся медь соберется в выделениях фазы 1:5. Важным аспектом является то, что структуры фаз типа 1:7 и 1:5 имеют одинаковую пространственную группу $P6/mmm$. При медленном охлаждении от 800°C до 400°C – третий этап ТО – выделения могут оказаться пересыщенными медью и атомы меди будут

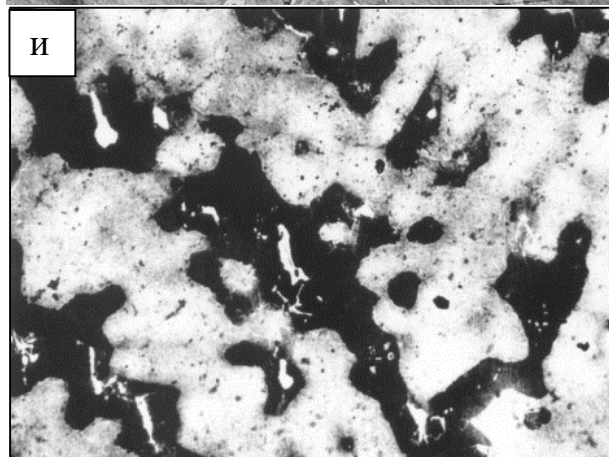
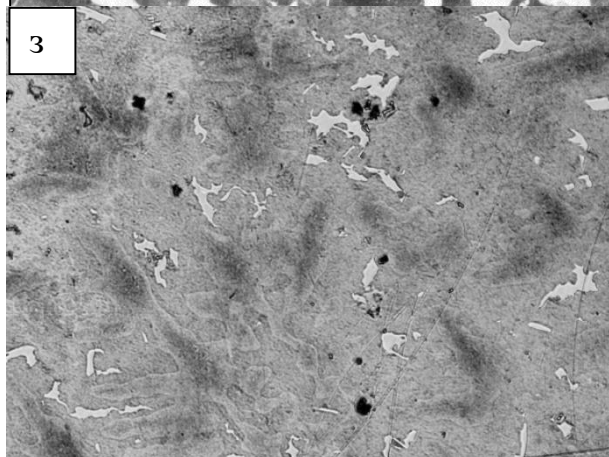
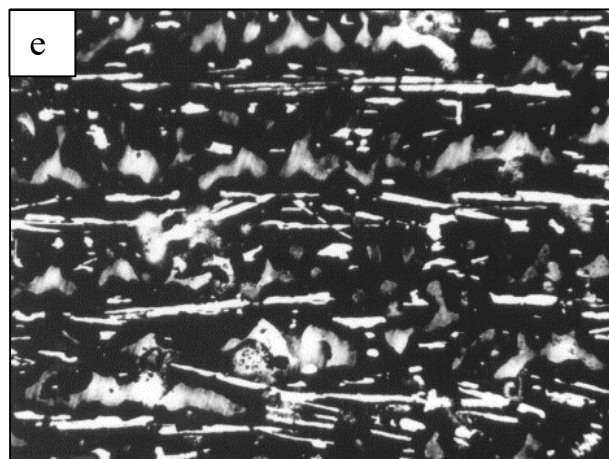
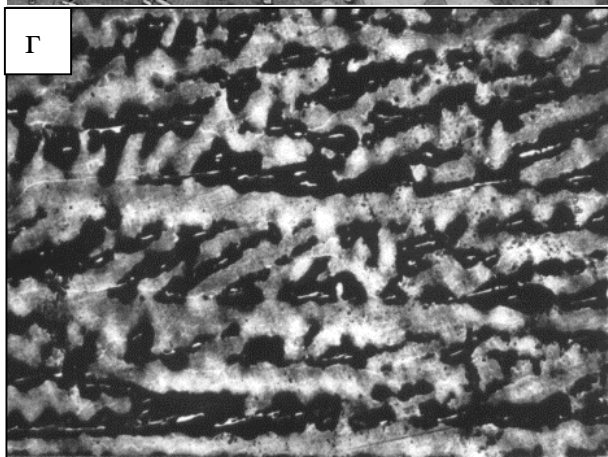
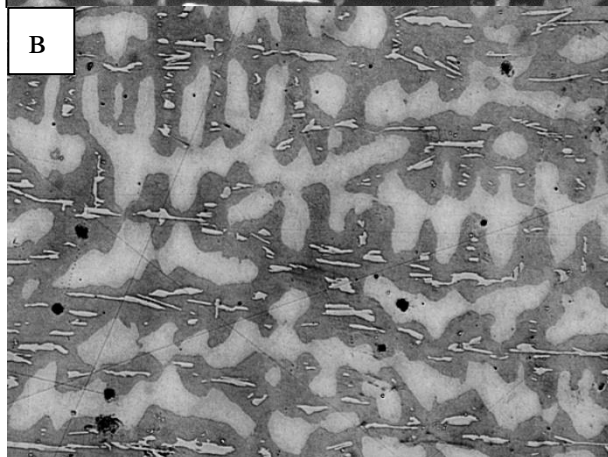
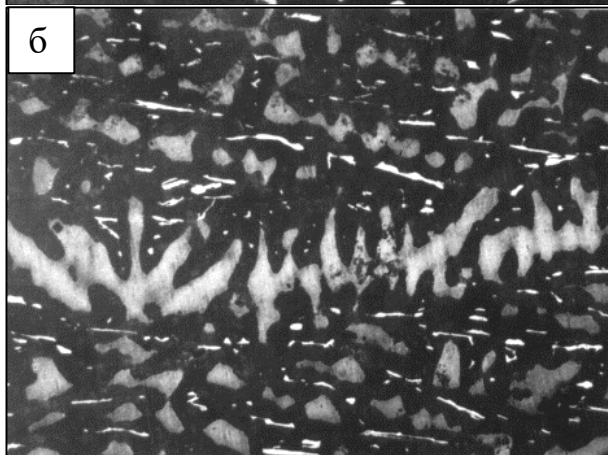
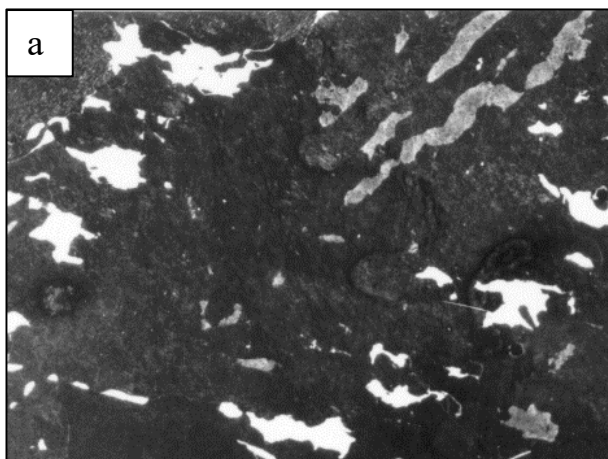
диффундировать на границы фаз 1:5 и 2:17, где образуются прослойки, обогащенные медью толщиной размером 5-10 нм.

Таким образом «ячеистая» и «пластинчатая» фазы образуются в процессе первых двух этапов ТО, но именно при медленном охлаждении от 800°C до 400°C происходит диффузия меди в фазу типа 1:5 на границе раздела «ячеек». Считается, что *C* стабилизирует «ячеистую» наноструктуру и обеспечивает пути диффузии Cu, Fe и Co, тем самым изменяя кинетику фазового упорядочения [13, 77]. Градиент содержания меди по границам ячеек обусловлен наличием пластинок (ламелей), обогащенных Zr, и приводит к изменению магнитных свойств граничной фазы, а, следовательно, к существенной разнице энергий доменных границ между фазами типа 2:17 и 1:5. При перемагничивании описанная гетерогенная наноструктура сплава обеспечивает эффективный механизм задержки смещения доменной границы (закрепление) на границе раздела «ячеек» [5-13]. Таким образом для достижения высокой коэрцитивной силы при комнатной температуре необходимо, чтобы после высокотемпературного отжига последовало медленное охлаждение сплава. При этом величина H_c определяется в основном градиентом параметров обменного взаимодействия. Можно ожидать увеличения этого градиента за счет неоднородности фаз по составу.

Сплавы $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, $z = 5,6; 6,0; 6,2; 6,4$ и $6,8$

По фотографиям микроструктуры на призматической и базисной плоскостях образцов сплавов $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, представленных на рисунке 3.1, методом стереометрической металлографии были определены относительные объемы структурных составляющих *A*, *B* и *C* (таблица 1). Различие в полученных значениях на базисной и призматической плоскостях можно объяснить анизотропностью микроструктуры. По средним значениям объемов построены зависимости объемного содержания составляющих от соотношения z (рисунок 3.2).

На рисунке 3.3 представлено изображение, полученное методом СЭМ на базисной поверхности зерна сплава $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$ после выплавки и термической обработки, обеспечивающей высокие магнитные гистерезисные свойства.



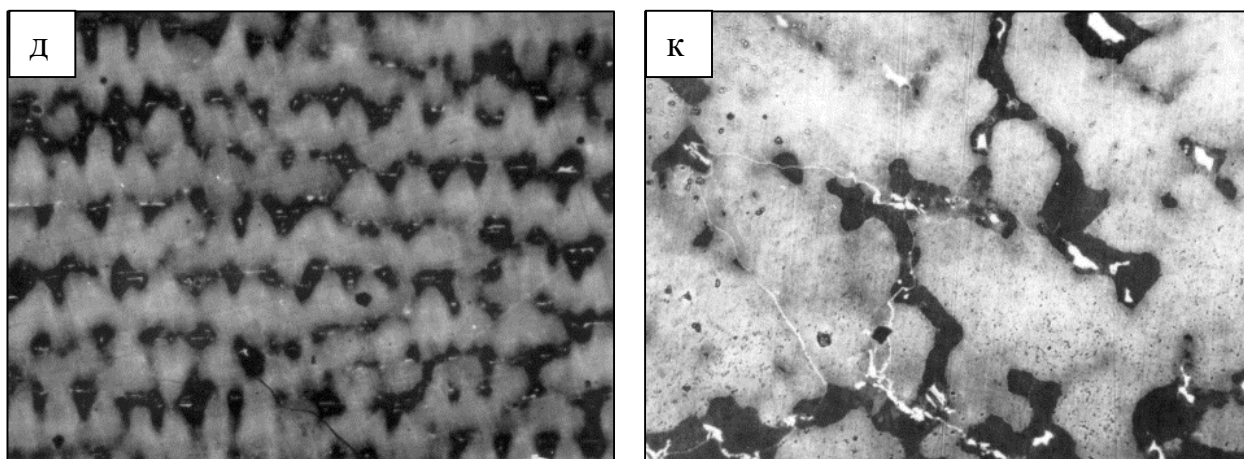


Рисунок 3.1 - Микроструктура на призматических (а-д) (размер снимка 460х340 мкм) и базисных плоскостях (е-к) (размер снимка 280х210 мкм) образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ с $z = 5,6$ (а,е); 6,0 (б,ж); 6,2(в,з); 6,4 (г,и); 6,8 (д,к).

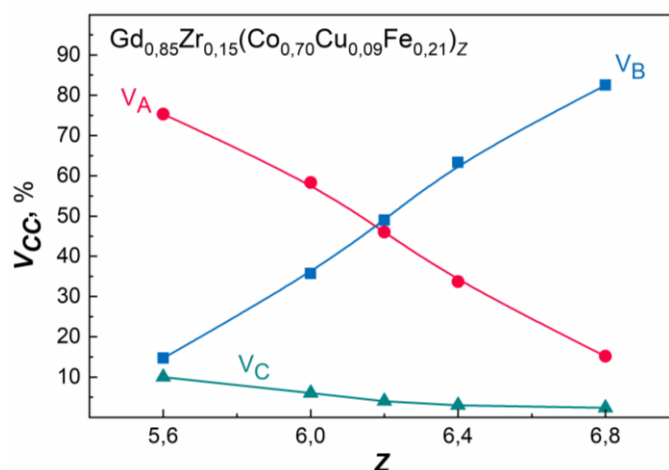


Рисунок 3.2 - Зависимости объемного содержания структурных составляющих образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ от стехиометрического соотношения z .

Таблица 1. Относительное объемное содержание структурных составляющих *A*, *B* и *C* в образцах $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$

z	Объем структурных составляющих, об. %								
	<i>A</i>			<i>B</i>			<i>C</i>		
	базис	призма	среднее	базис	призма	среднее	базис	призма	среднее
5,6	85	71	78	7	19	13	8	10	9
6,0	51	66	58,5	44	28	36	5	6	5,5
6,2	45	49	47	49	49	49	4	4	4
6,4	30	35	32,5	67	63	65	3	3	3
6,8	12	14	13	86	85	85,5	2	2	2

Хорошо видно, что в объеме образца присутствует 3 фазовых составляющих, имеющих разный композиционный контраст. Энергодисперсионный анализ, проведенный на образце, позволил определить химический состав каждой из фазовых составляющих сплава, а также общий химический состав сплава.

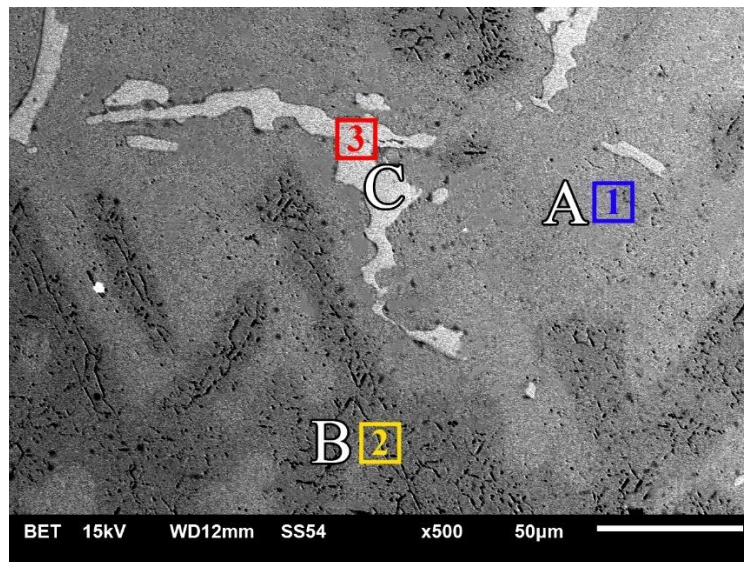


Рисунок 3.3 - СЭМ-изображение поверхности образца сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$.

На рисунке 3.3 цветными квадратами обозначены области сканирования, на которых определялось относительное содержание (в ат.%) химических элементов. Содержание элементов в областях сканирования приведены в таблице 2. Полученные результаты показывают, что основной объем образца занимает составляющая, представляющая собой пересыщенный раствор со стехиометрией 1:5 (светло-серые области на рисунке 3.3) – *A*. Второй по объемному содержанию в сплаве является область, представляющая собой обедненный раствор на основе фазы 2:17 (темно-серые области на рисунке 3.3) – *B*. Третья структурная составляющая - фаза со стехиометрией 2:7 (белые области на рисунке 3.3) – *C*. Интегральный химический состав сплава совпал со стехиометрическим составом шихты.

Таблица 2. Атомные проценты содержания элементов в различных областях сканирования, указанных на рисунке 3.3.

Спектр	Fe	Co	Cu	Zr	Gd	
Спектр 1	16,60	57,60	11,60	2,20	12,00	Пересыщенные раствор на основе фазы 1:5
Спектр 2	18,90	59,20	8,90	1,90	11,00	Обедненный раствор на основе фазы 2:17
Спектр 3	11,70	56,00	10,30	9,40	12,60	Фаза 2:7

На рисунке 3.4 представлены результаты ЭДА поверхности шлифа высококоэрцитивного сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ при сканировании вдоль зеленой линии, показанной на рисунке. Относительное содержание каждого химического элемента вдоль зеленой линии сканирования представлена в виде линий различных цветов.

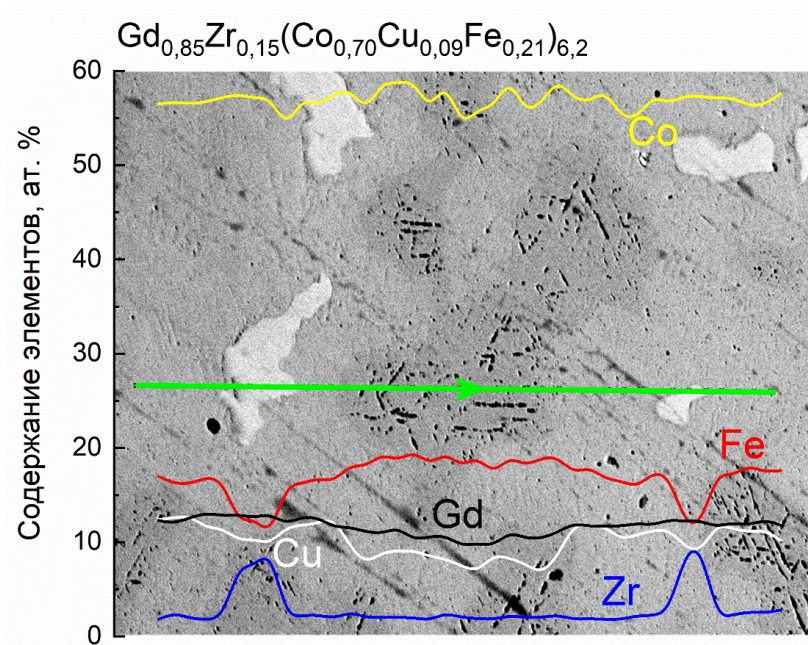


Рисунок 3.4 - Элементный анализ шлифа сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$.

Проведенные исследования показали, что медью наиболее обогащена фазовая составляющая со стехиометрией 1:5 (составляющая *A*), наибольшее содержание циркония имеет фаза 2:7 (составляющая *C*), в то время как максимальное содержание железа наблюдается в фазе 2:17 (составляющая *B*). Важным фактом является неоднородность составляющей *B* по содержанию кобальта и меди и, следовательно, к разнице коэрцитивности доменных границ разных областей.

Для подтверждения результатов о фазовом составе полученных образцов был проведен рентгенофазовый анализ. На рисунке 3.5 представлена рентгеновская дифрактограмма образца сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$. Наложение расчетных спектров и применение метода Ритвельда позволило рассчитать количественное содержание фазовых составляющих: фаза 1:5 – 47,2% (группа $P6/mmm$ №191, $a=b=0,4880$ нм, $c=0,40769$ нм), фаза 2:7 – 4,2% (группа $P6_3/mmc$ №194 $a=b=0,5022$ нм, $c=2,4618$ нм) и фаза 2:17 – 48,6 % (группа $P6_3/mmc$ №194, $a=b=0,8438$ нм, $c=0,8210$ нм). Расширенные

пики на рентгеновских спектрах образцов указывают на наличие тонкой микроструктуры после фазового превращения.

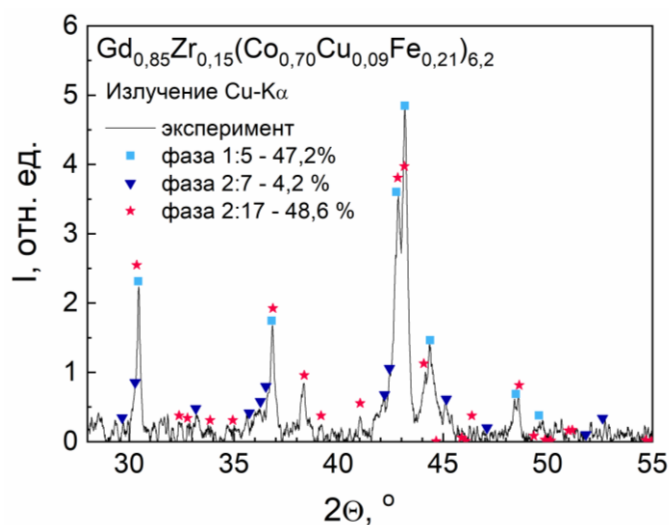


Рисунок 3.5 - Данные рентгенофазового состава для образца сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ с обозначенными рефлексами, соответствующих фазам 1:5, 2:7 и 2:17.

Поскольку гистерезисные свойства и стабильность магнитных свойств в широком диапазоне температур исследуемых материалов обусловлены наличием гетерогенной «ячеистой» наноструктуры, в дальнейшем были проведены исследования методом атомно-силовой микроскопии в контактном режиме сканирования металлографических шлифов, поверхность которых была ориентирована двумя способами: перпендикулярно (базисная плоскость) и параллельно (призматическая плоскость) оси легкого намагничивания образца. Установлено, что низкотемпературные обработки приводят к формированию «ячеистой» наноструктуры в составляющих **A** и **B** (рисунок 3.6 а и в, соответственно). При этом размер «ячеек» в этих составляющих отличается и варьируется от 40 до 60 нм для **A** и от 100 до 150 нм для **B**. Кроме того, в **B** форма выделений ближе к ромбовидным «ячейкам», а в составляющей **A** детали рельефа более округлой форму как бы выстраиваются в цепочки. Данный результат дает возможность высказать предположение, что для формирования высококоэрцитивного состояния в исследуемых материалах важно наличие упорядоченной «ячеистой» наноструктуры с определенным химическим составом, при этом размер ячеек имеет меньшее значение. На поверхности шлифа в области составляющей **C** «ячеистая» наноструктура не выявляется (рисунок 3.6 г). На призматической плоскости помимо «ячеистой» наноструктуры наблюдается четкая, упорядоченная структура ламелей, образованная фазой, обогащенной Zr (рисунок 3.6 б).

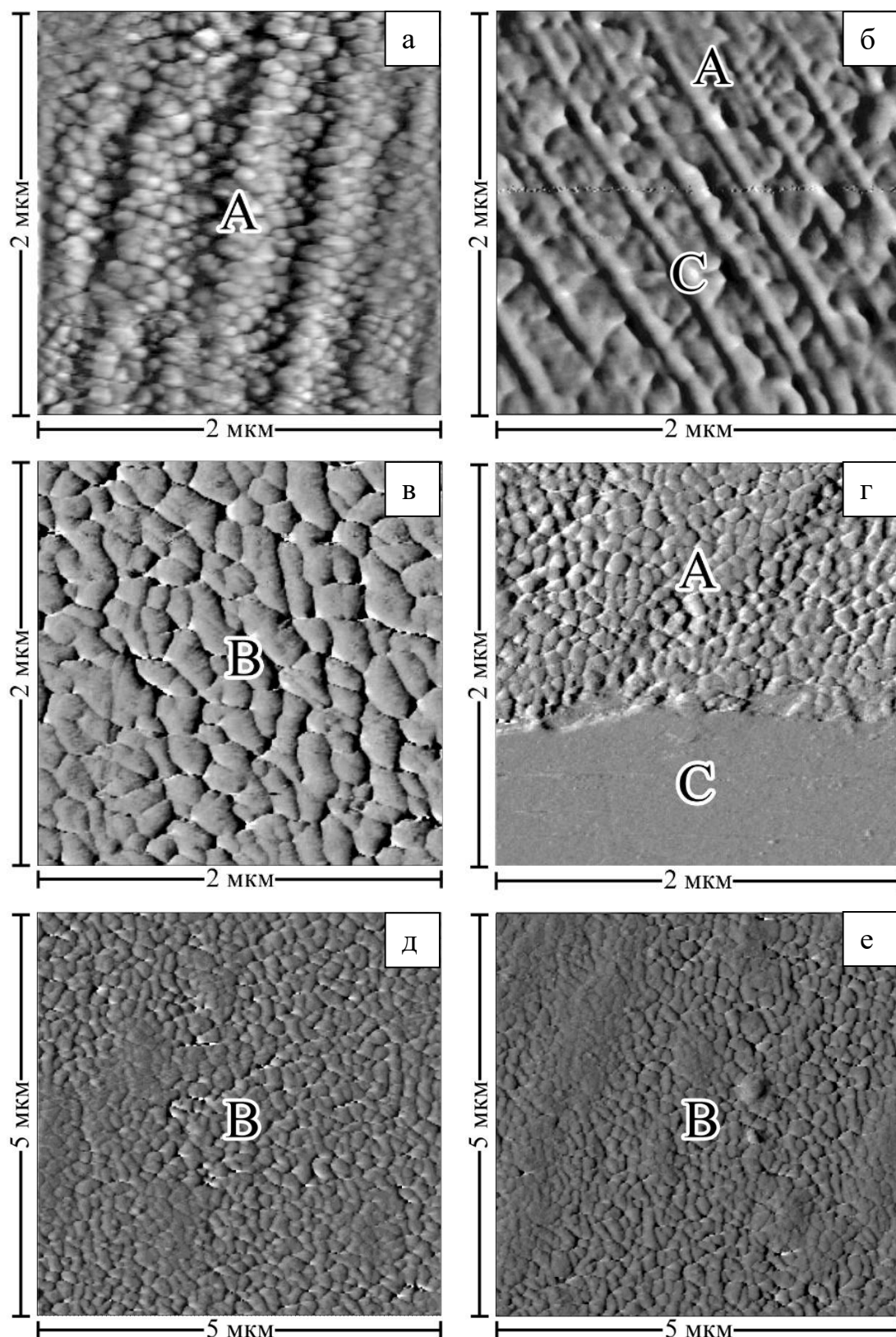


Рисунок 3.6 - АСМ-изображения участков поверхности образца сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ после электрохимического травления, ориентированного перпендикулярно (а, в, г, д, е) и параллельно (б) ОЛН: а – структурная составляющая *A*, б – «пластинчатая» составляющая *C* и «ячеистая» *A*, в, д, е – структурная составляющая *B*, г – граница между структурными составляющими *A* и *C*.

Сплавы $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$, $z = 6,1; 6,4 \text{ и } 6,7$

Исследования микроструктуры проведены на призматических плоскостях образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$, которые представляли собой одно зерно сплава. На рисунках 3.7 а-и представлены изображения микроструктуры образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$, полученные на металлографическом микроскопе после электро-химического травления. В высококоэрцитивных образцах $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$, прошедших полную термическую обработку, методом электрохимического травления выявляется крайне слабо контрастная микроструктура, которую удалось наблюдать в оптическом микроскопе только при косом падении света. В качестве общей закономерности можно указать, что в некоторых случаях можно различить тонкую полосовую микроструктуру составляющих образцов.

По фотографиям микроструктуры на призматической плоскости образцов сплавов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$, представленных на рисунке 3.7, были определены относительные объемы структурных составляющих **A**, **B** и **C** (таблица 3).

Таблица 3. Объемное содержание структурных составляющих сплавов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$

z	Содержание составляющих, об. %		
	A	B	C
6,1	80	15	5
6,4	60	35	5
6,7	35	60	5

На рисунке 3.8 представлено СЭМ-изображение поверхности образца сплава $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,2})_{6,1}$ в высококоэрцитивном состоянии. ЭДА позволил определить химический состав каждой из структурных составляющих, а также общий химический состав сплава. На рисунке 3.8 также обозначены области сканирования, на которых определялось содержание (в ат. %) химических элементов. ЭДА спектры и атомные проценты элементов в областях сканирования приведены на рисунке 3.8 и таблице 4. Полученные результаты указывают, что основной объем образца занимает фаза, представляющая собой пересыщенный раствор со стехиометрией 1:5 (**A**). Второй по содержанию является структурная составляющая на основе обедненного раствора фазы 2:17 (**B**). Третья составляющая - фаза со стехиометрией 2:7 (**C**). Из данных химического

состава установлено, что медью наиболее обогащена фаза со стехиометрией 1:5, в то время как большее содержание Zr имеет фаза 2:7.

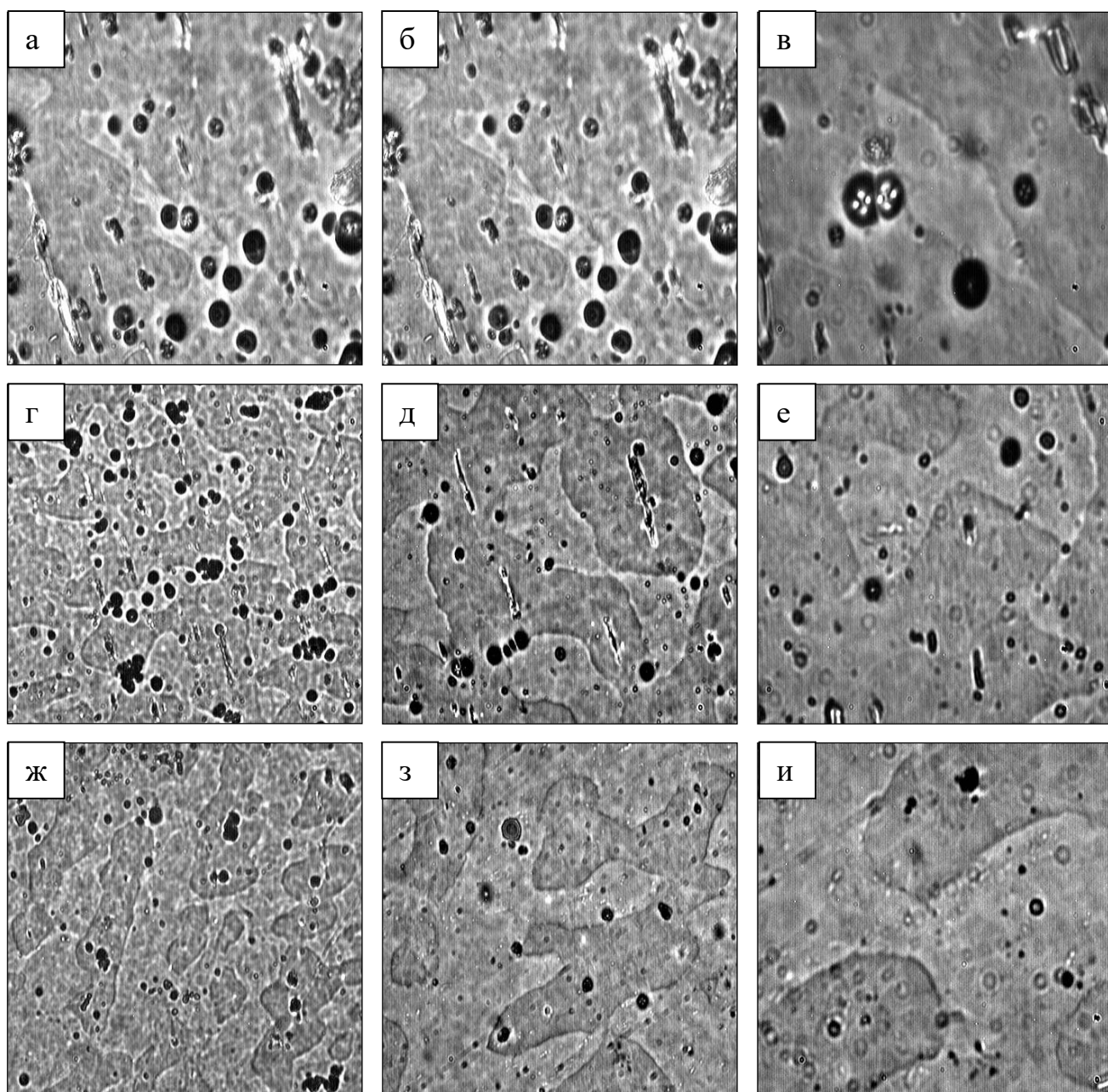


Рисунок 3.7 - Микроструктура на призматической плоскости образцов $\text{Sm}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_z$ после отжига при 800°C в течение 24 часов с последующим медленным охлаждением: а-в $z=6,1$; г-е $z=6,4$; ж-и $z=6,7$.
Размер кадров 300x300 (а, г, ж), 150x150 (б, д, з) и 60x60 мкм (в, е, и).

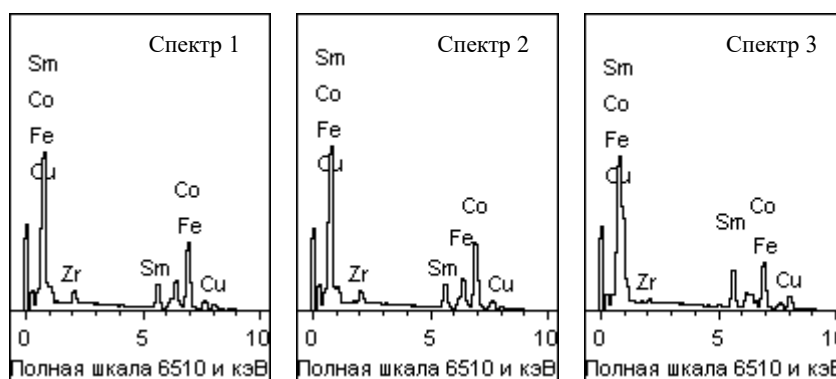
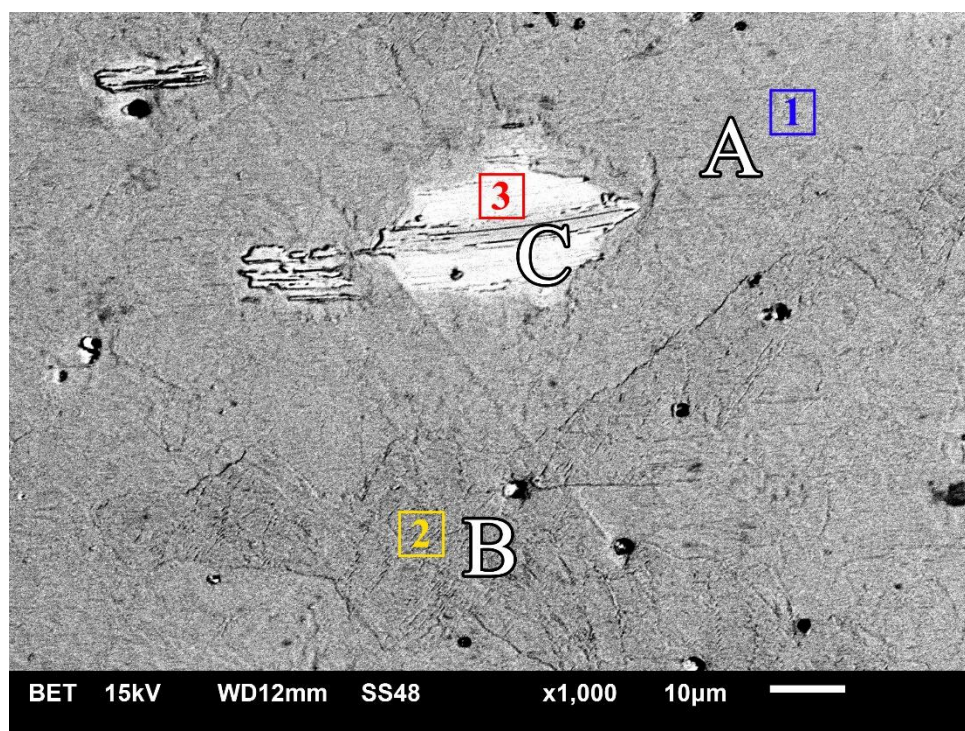


Рисунок 3.8 - СЭМ-изображение поверхности образца сплава $\text{Sm}_{0,81}\text{Zr}_{0,19}(\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,2})_{6,1}$. Ниже приведены спектры рентгеновского энергодисперсионного анализа.

Таблица 4. Содержание элементов (ат.%) в различных областях сканирования, указанных на рисунке 3.8.

Спектр	Fe	Co	Cu	Zr	Sm	Примечание
Спектр 1	19,40	56,40	10,10	2,60	11,50	Пересыщенные раствор на основе фазы 1:5
Спектр 2	20,7	57,2	9,00	2,3	10,8	Обедненный раствор на основе фазы 2:17
Спектр 3	11,40	55,00	10,30	10,30	12,60	Фаза 2:7

На рисунках 3.9-3.11 представлены изображения поверхности образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$, полученные на призматической поверхности зерен сплавов методом атомно-силовой микроскопии. Для выявления микро- и наноструктуры, так же как и в предыдущем АСМ-исследовании, шлифы были предварительно подвергнуты

электрохимическому травлению в насыщенном растворе хромового ангидрида в ортофосфорной кислоте.

На первом этапе работы была исследована тонкая структура составляющих *A* и *B* образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$. Целью этого этапа работы было описание основных конфигураций тонкой структуры составляющих, выявление их общих черт и различий. На рисунке 3.9 приведены картины тонкой структуры в составляющей *A* образца $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,1}$. Объем составляющей *B* в данных образцах не превышает 15 об.% и картина травления имеет очень слабый контраст, поэтому областей соответствующих составляющей *B* точно идентифицировать не удалось.

Как видно из рисунка 3.9 уже в процессе изотермического отжига при 800°C в течение 20 часов в составляющей *A* образца $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,1}$ формируется регулярная микроструктура. Во всем объеме *A* рельеф травления однородный, отдельные элементы имеют форму капель с размерами порядка 200–300 нм (рисунок 3.9 а–в). Кроме того, наблюдаются системы тонких полос толщиной от 100–200 нм. При высоких разрешениях видно, что и внутри каплевидных выделений присутствует мелкий рельеф с выделениями округлой формы.

После проведения медленного охлаждения от температуры отжига тонкая структура составляющей *A* образца $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,1}$ принципиально видоизменяется (рисунок 3.9 г–е). При сканировании участков поверхности размером 10x10 мкм и 5x5 мкм в составляющей *A* выявляется мелкий полосой рельеф. Установлено, что ориентация полос тонкой структуры совпадает с осью легкого намагничивания образца, то есть с кристаллографической осью *c*. При больших увеличениях видно, что в структуре составляющей *A* присутствуют участки с широкими (~200 нм) и узкими (менее 100 нм) полосами (рисунок 3.9 г). Кроме первоначальной становится заметной вторая система прерывистых полос или «зигзагов», причем углы между направлениями преимущественной ориентации этих систем полос составляет 60° и 120° (рисунок 3.9 г). Средняя ширина структурных полос составляет 50 нм. При высоких разрешениях видно, что детали рельефа имеют округлую, но не сферическую форму, в сечении близкую к правильным треугольникам или параллелепипедам с углами 60° и 120° и размерами ~50 нм. Такая конфигурация деталей рельефа травления очень близка по форме к так называемой «ячеистой» структуре, обнаруженной в порошковых постоянных магнитах рассматриваемого типа.

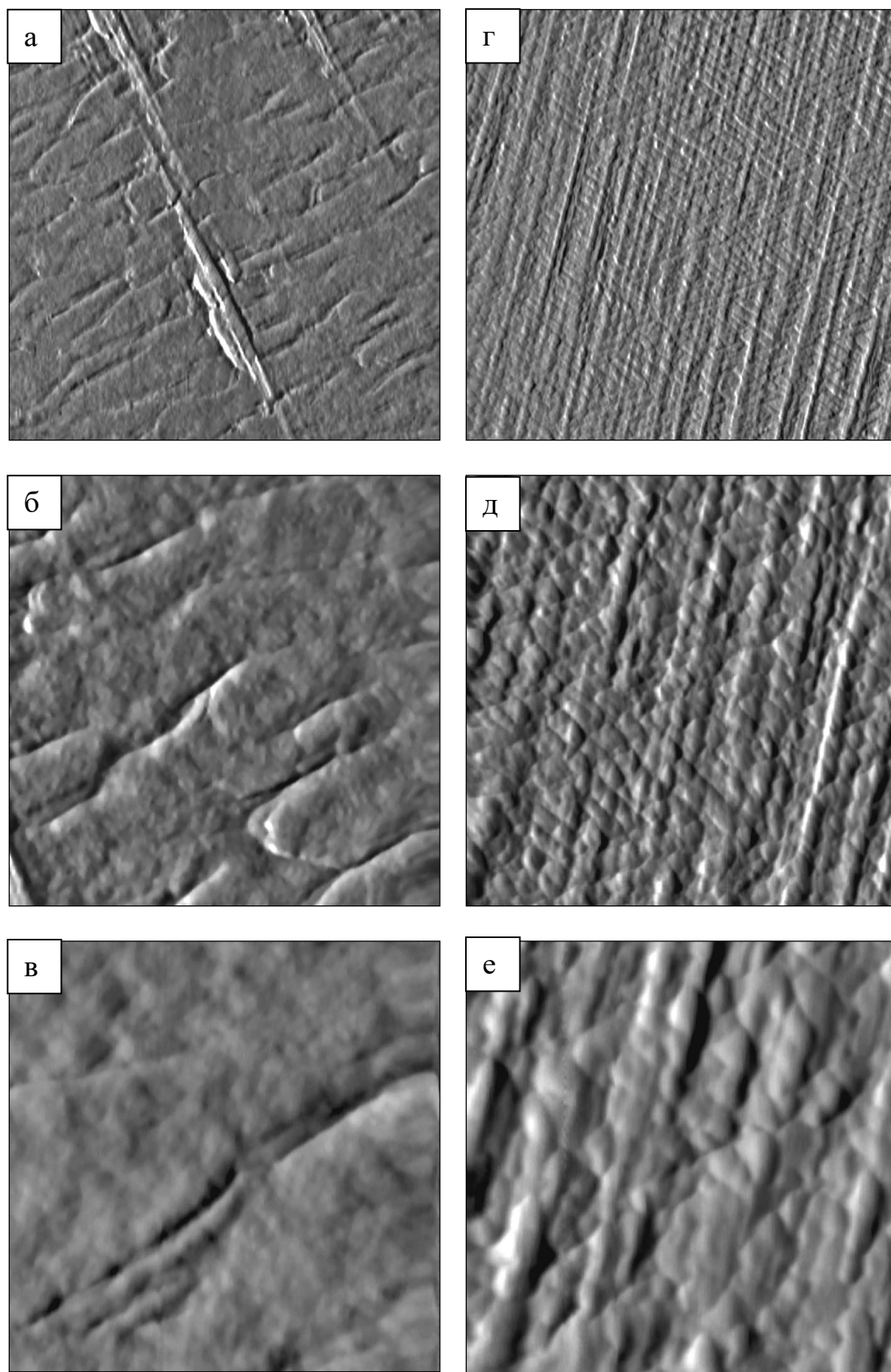


Рисунок 3.9 - Наноструктура составляющей *A* на призматической плоскости образца $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,1}$ после отжига при 800°C в течение 20 часов с последующей закалкой (а–в) и медленным охлаждением (г–е).

Размер кадров 2,5х2,5 (а, г), 1х1 (б, д), 0,5х0,5 мкм (в, е).

Исследования наноструктуры образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ с $z = 6,4$ и $6,7$ после термических обработок, обеспечивающих высококоэрцитивное состояние, показали, что конфигурация тонкой микроструктуры во многом аналогична в обеих составляющих **A** и **B**. Наблюдается две системы структурных полос, причем более глубокие полосы всегда ориентированы вдоль оси c , а отдельные элементы рельефа по форме близки к «ячейкам».

Однако, при больших увеличениях можно обнаружить некоторые различия в тонкой структуре составляющих **A** и **B** образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ с $z = 6,4$ и $6,7$. Для образца $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,4}$ после медленного охлаждения от температуры отжига в составляющей **A** наблюдается более очерченная структура «ячеек», а в **B** близкий по конфигурации, но более мягкий рельеф травления (рисунок 3.10). Размеры деталей структуры в процессе медленного охлаждения практически не изменяются и составляют ~ 50 нм.

В образце $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,7}$, прошедшего медленное охлаждение, также более крупная структура с размерами «ячеек» до 100 нм наблюдается в составляющей **B** (рисунок 3.11), кроме того, в этой составляющей форма выделений ближе к «ячейкам», а в составляющей **A** детали рельефа более округлой форму как бы выстраиваются в цепочки вдоль оси c (рисунок 3.11 б, д).

Таким образом, было установлено, что в обеих составляющих **A** и **B** образцов в процессе термических обработок формируется тонкая структура близкой конфигурации. Наблюдаются две системы структурных полос, одна из которых ориентирована вдоль кристаллографической оси c образцов. Элементы рельефа травления по конфигурации близки к «ячейкам» в форме параллелепипедов с углами 60° и 120° . Размеры «ячеек» составляют от 50 до 150 нм.

В дальнейшем были проведены исследования тонкой структуры составляющих **A** и **B** образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,4}$, прошедших изотермические отжиги различной длительности. Целью этой части исследований было изучение процесса формирования «ячеек» при термических обработках.

Как видно из рисунка 3.12 а-б уже в процессе изотермического отжига при 800°C в течение 5 часов в обеих структурных составляющих **A** и **B** образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,4}$ формируется регулярная микроструктура. В образце наиболее наглядно видны различия в конфигурации тонкой структуры составляющих: в

A – более округлые выделения, в *B* – «ячейки» с сечениями в форме параллелограммов с углами 60° и 120°. В образцах $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,4}$ после отжига в течение 10 часов тонкая структура составляющих *A* и *B* становится близкой по конфигурации (рисунок 3.12 в и г). По полученным фотографиям были проведены оценки средних размеров «ячеек» тонкой структуры составляющих *A* и *B* образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,4}$ при различных режимах и длительности отжига при 800°C. Полученные результаты приведены в таблице 5.

На основе проведенных оценок были обнаружены следующие закономерности. Средние размеры деталей тонкой структуры исследованных образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,4}$ изменяются в пределах от 50 до 100 нм. В процессе изотермического отжига при 800°C происходит увеличение «ячеек» структуры, причем в первые 10 часов отжига «ячейки» растут по размерам, а в последующие 10 часов практически не изменяются. Кроме того, для всех исследованных образцов размеры ячеек в составляющей *B* больше на 5–10 нм, чем в составляющей *A*.

Таблица 5. Средние размеры «ячеек» тонкой структуры составляющих *A* и *B* образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,4}$ при различной длительности отжига при 800°C.

Средний размер «ячеек» d, нм			
Составляющая		<i>A</i>	<i>B</i>
Длительность термической обработки, t, часов	5	60	80
	10	90	95
	20	85	100

Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что тонкая микроструктура в двух основных составляющих *A* и *B* высококоэрцитивных образцов $\text{R}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ (R=Gd, Sm) имеет «ячеистую» конфигурацию, что подтверждает модель формирования структуры данной группы магнитотвердых материалов.

Различие химических составов центральных областей и граничной фазы «ячеек» в *A* и *B*, определяет локальные градиенты основных магнитных констант и эффективность границ микро- и наноструктуры как центров задержки ДГ при перемагничивании образцов во внешнем магнитном поле, что в свою очередь приводит к различию конфигурации доменной структуры и величины коэрцитивности доменных границ в составляющих *A* и *B*.

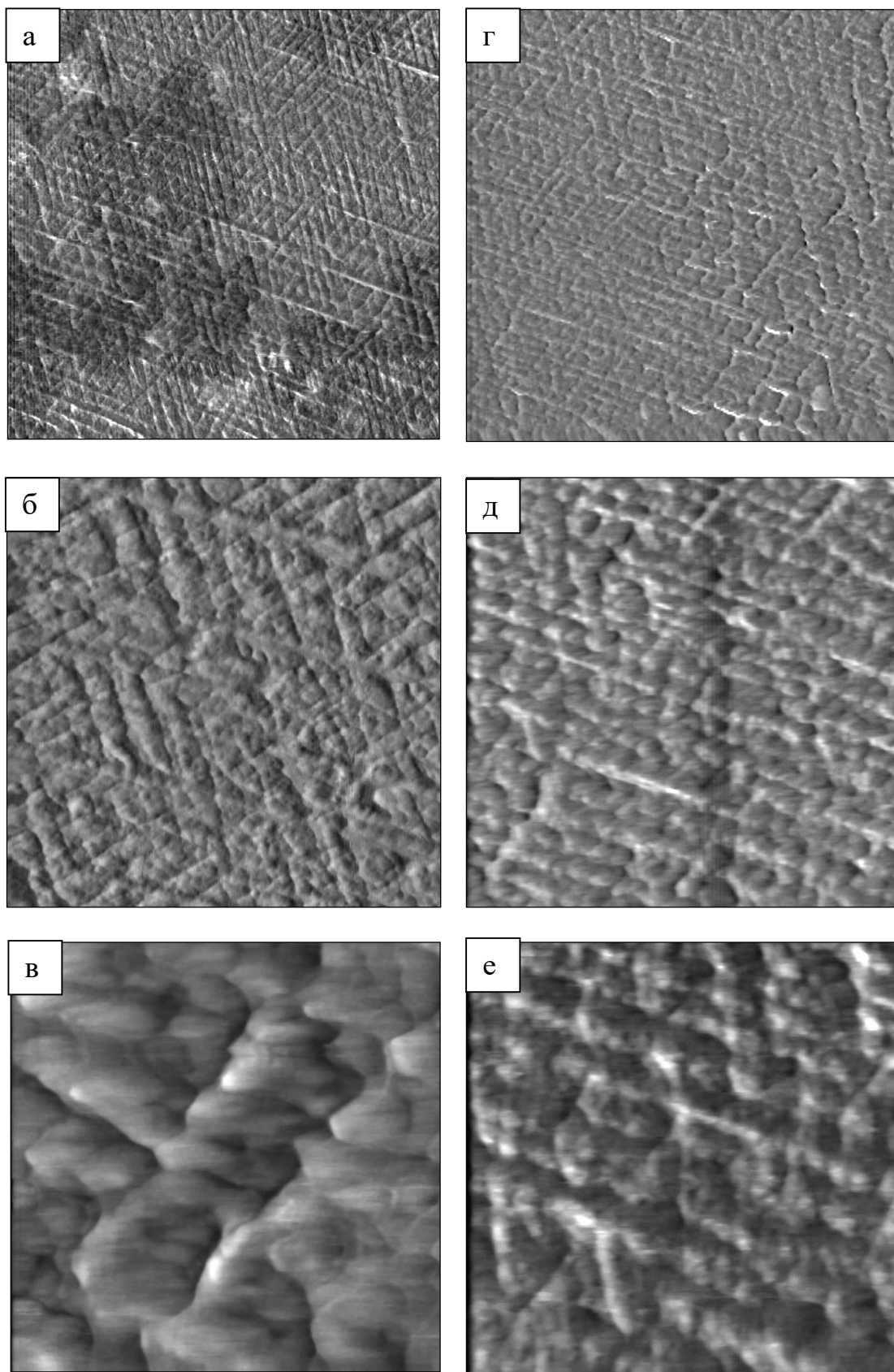


Рисунок 3.10 - Микроструктура составляющих *A* (а–в) и *B* (г–е) на призматической плоскости образца $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,4}$ после отжига при 800°C в течение 20 часов с последующим медленным охлаждением.
Размер кадров 2,5х2,5 (а, г), 1х1 (б, д), 0,5х0,5 мкм (в, е).

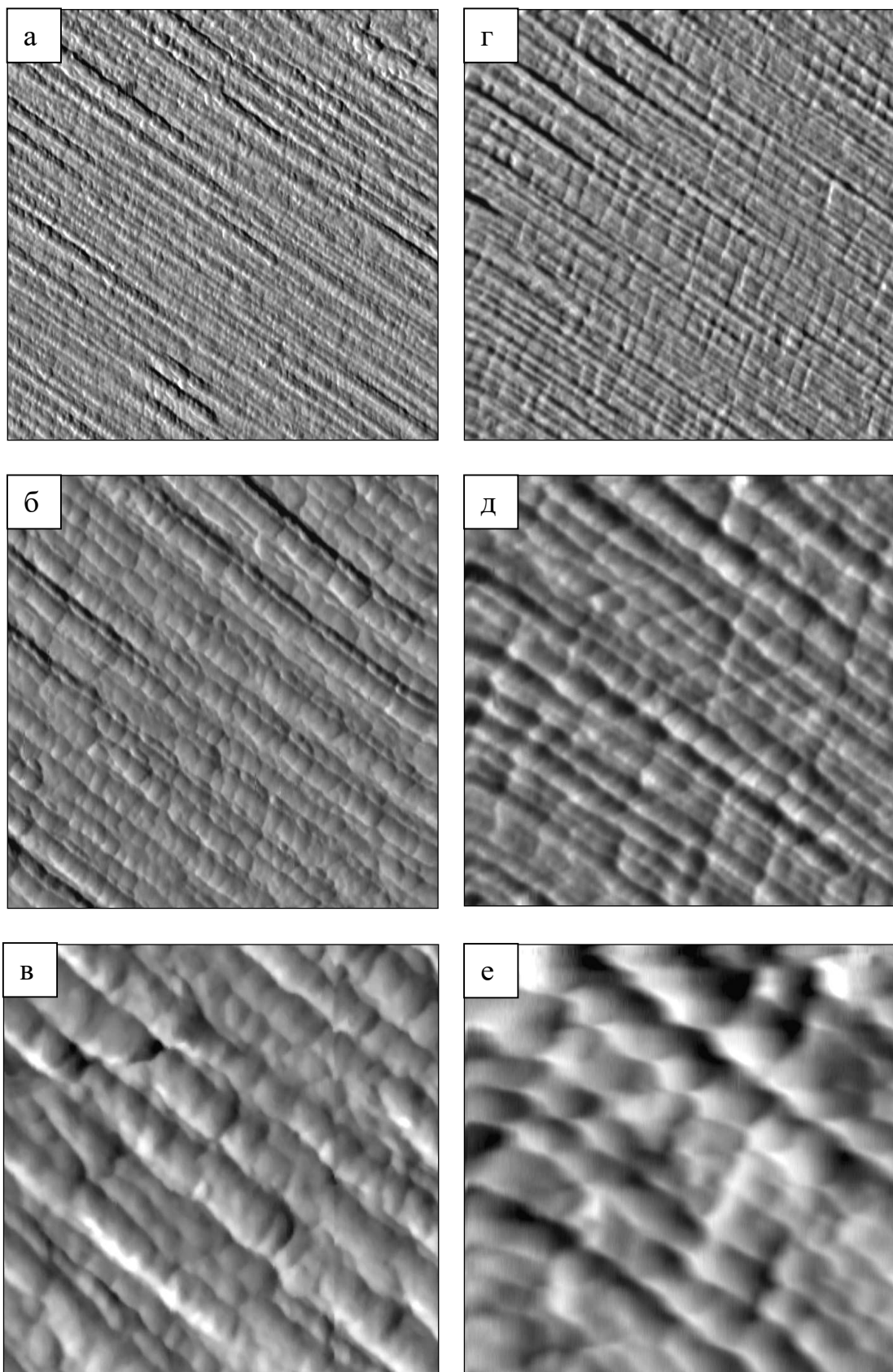


Рисунок 3.11 - Микроструктура составляющих *A* (а–в) и *B* (г–е) на призматической плоскости образца $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,7}$ после отжига при 800°C в течение 20 часов с последующим медленным охлаждением.

Размер кадров 2,5х2,5 (а, г), 1х1 (б, д), 0,5х0,5 мкм (в, е)

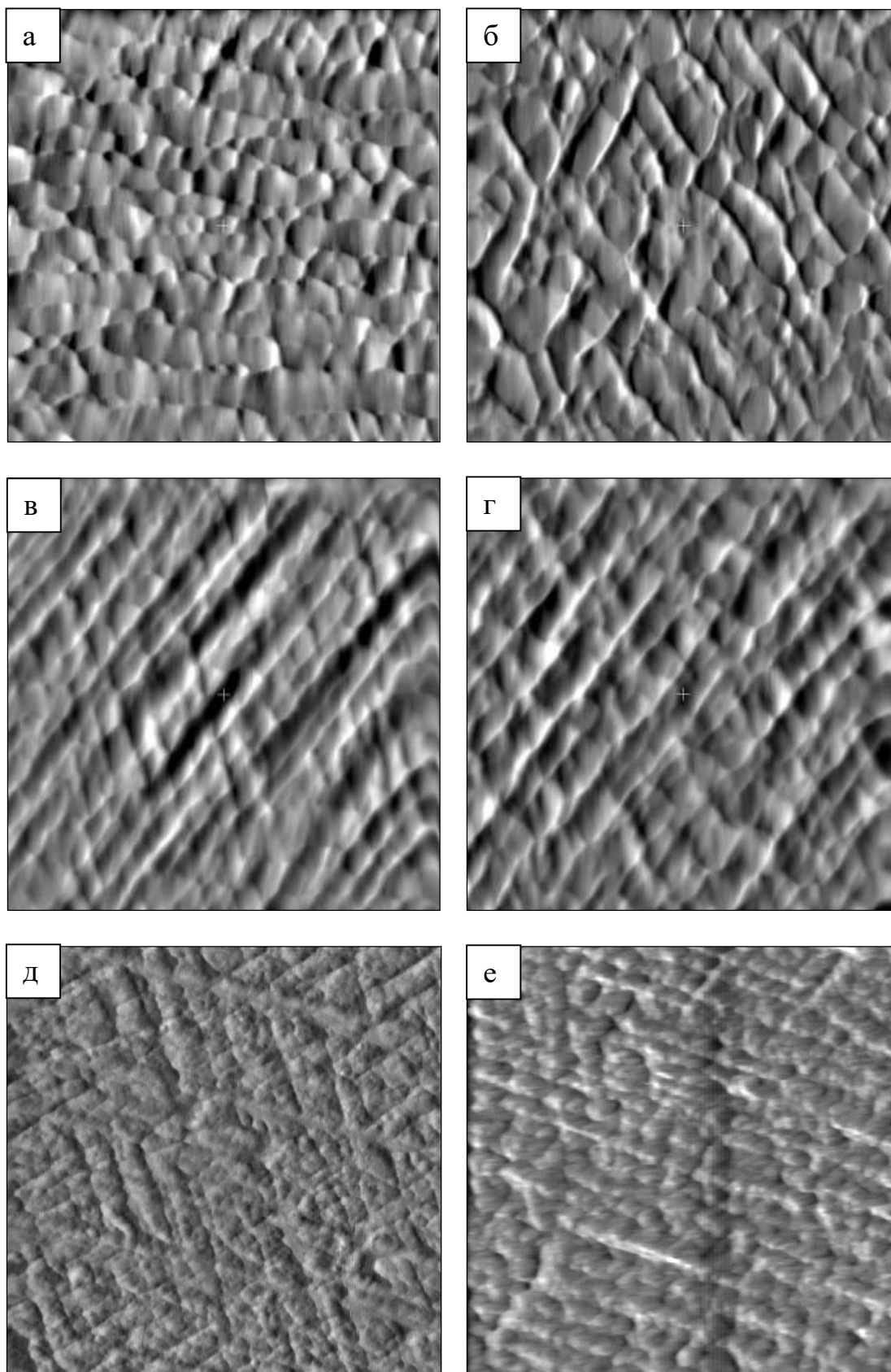


Рисунок 3.12 - Микроструктура составляющих *A* (а–в) и *B* (г–е) на призматической плоскости образца $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,4}$ после отжига при 800°C в течение: 5 часов (а и б), 10 часов (в и г), 20 часов (д и е) с последующим медленным охлаждением. Размер кадров 1×1 мкм.

3.2. Магнитная доменная структура сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$

Значительный интерес представляет собой экспериментальное изучение доменной структуры магнетиков рассматриваемого типа, как с точки зрения развития представлений о доменной структуре как таковой, так и с целью более глубокого понимания процессов перемангничивания и природы высококоэрцитивного состояния. Многочисленные исследования показали, что для соединений типа RCo_5 и R_2Co_{17} характерно формирование доменной структуры по конфигурации, близкой к «звездочкам» (рисунок 3.13 а и б). В квазибинарных соединениях типа $Sm(Co,M)_5$ и им аналогичным замещение части кобальта на медь приводит к существенному изменению вида доменной структуры, которая при достаточном высокой концентрации меди и, соответственно, значительной величине поля смещения доменных границ характеризуется качественно новыми закономерностями.

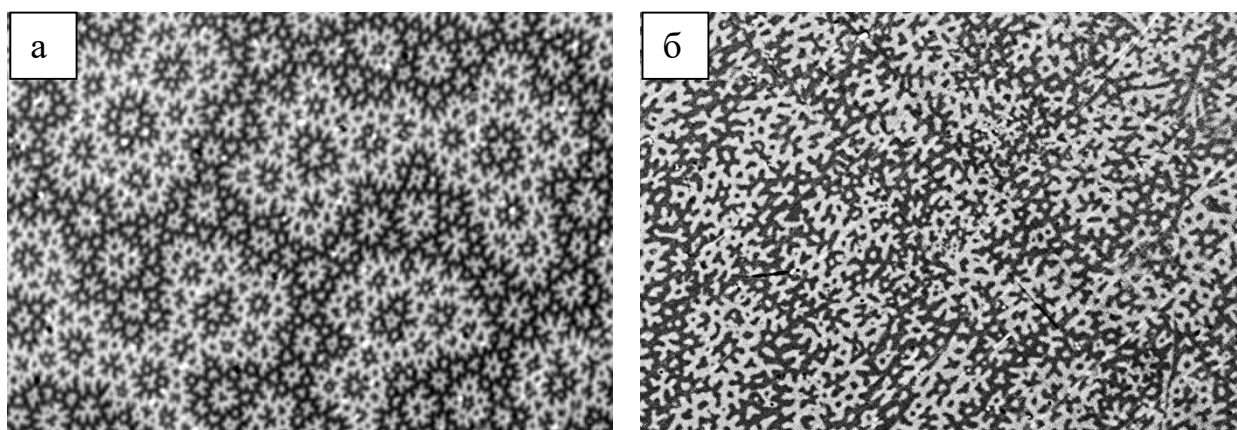


Рисунок 3.13 - Доменная структура на базисной плоскости монокристаллов Sm_2Co_{17} (а) и $SmCo_5$ (б), выявленная методом полярного эффекта Керра.

Важной особенностью соединений $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ является сильная зависимость вида доменной структуры от способа размагничивания и величины коэрцитивной силы образцов.

Сплавы $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$

Для исследований поверхностной ДС в сплавах с Gd были выбраны образцы в высококоэрцитивном состоянии $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,1}$ $\mu_0 H_c = 1,3$ Тл и низкокоэрцитивном $Gd_{0,81}Zr_{0,19}(Co_{0,7}Cu_{0,1}Fe_{0,2})_{5,16}$ $\mu_0 H_c = 0,3$ Тл, прошедшие одинаковые термические обработки. На рисунке 3.14 представлены петли гистерезиса для обоих образцов.

Исследуемые образцы имеют тип магнитокристаллической анизотропии «легкая ось», при этом ось легкого намагничивания в основных структурных составляющих совпадает с кристаллографической осью c , что позволяет ориентировать псевдомонокристаллические образцы в поле постоянного магнита с достаточной точностью.

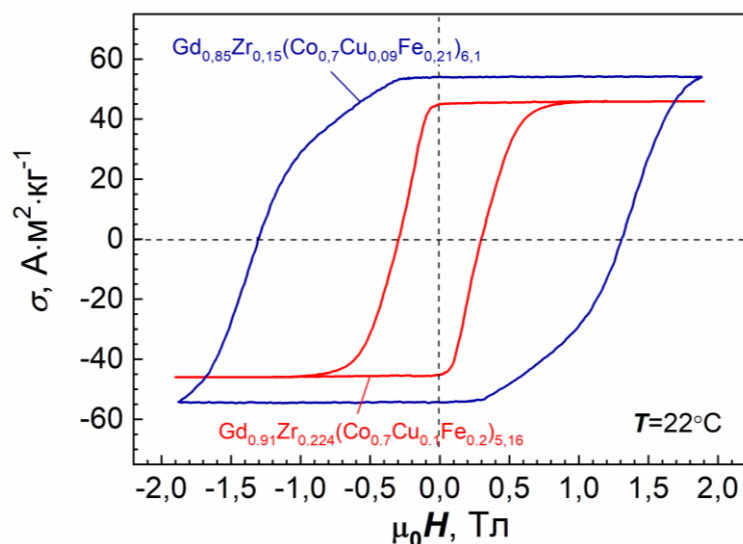


Рисунок 3.14 - Петли гистерезиса для образцов сплавов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,1}$ (синяя кривая) и $\text{Gd}_{0,81}\text{Zr}_{0,19}(\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,2})_{5,16}$ (красная кривая).

Высококоэрцитивный образец. В термически размагниченном состоянии на поверхности образца $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,1}$ (рисунок 3.15 а) формируется доменная структура, характеризующаяся сильно искривленными ДГ, образующими сложные конфигурации, отличающиеся от картин типа «звездочек» и от известных картин ДС одноосных монокристаллов при других промежуточных ориентациях поверхности наблюдения относительно оси легкого намагничивания. После намагничивания термически размагниченного образца и его повторного размагничивания приложением обратного магнитного поля (РОП) (рисунок 3.15 б), доменная структура резко изменяется. Метод РОП предполагает экспериментальный подбор такого значения размагничивающего поля после намагничивания образца до насыщения, при котором образец переходит в размагниченное состояние по кривой возврата. Видно, что в состоянии РОП для доменной структуры в обеих составляющих *A* и *B* характерна неравновесная конфигурация. Возникшие зародыши обратной магнитной фазы разрастаются, образуя домены «папоротникообразной» формы в составляющей *A*. Перемагничивание составляющей *B* происходит за счет развития неравновесной

конфигурации доменной структуры в виде сетки тонких доменов. Необходимо подчеркнуть, что перемагничивание образца происходит в строго локализованных областях, соответствующих структурным составляющим, ДГ не пересекают границ между составляющими.

На рисунках 3.15 в и г представлены фотографии ДС на ориентированной перпендикулярно ОЛН поверхности образца $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,1}$ после размагничивания знакопеременным полем убывающей амплитуды (РПП), проводимого двумя способами. Отличительной особенностью процессов размагничивания являлась ориентация размагничивающего поля, скорость изменения поля и шаг изменения максимальной амплитуды прикладываемого поля. Так, на рисунке 3.15 в представлена ДС в случае, когда вектор индукции внешнего магнитного поля был ориентирован всегда параллельно оси ОЛН и изменялась лишь его величина и направлению, при этом скорость изменения поля составляла не более 0,03 Тл/сек. Во втором случае (рисунок 3.15 г) размагничивание проходило путем вращения образца в убывающем по амплитуде магнитном поле. При размагничивании в строго ориентированном и медленно меняющемся поле ДС (рисунок 3.15 г) в составляющей **A** представляет деформированную ДС с искривленными ДГ, при этом в составляющей **B** формируется мелкая ДС. Конфигурация ДС образца в состоянии после РПП при вращении образца в зазоре электромагнита однородна и представляет собой тонкие полосы: в **A** более широкие в **B** – узкие (~1 мкм). Данное поведение можно объяснить особенностями упорядоченной конфигурации «ячеистой» наноструктуры сплава и ее процессами перемагничивания в магнитном поле, вектор которого отклонен от ОЛН.

С целью подтверждения данного предположения были проведены исследования ДС образца после РПП, при которых внешнее поле было направлено под разными углами к ОЛН. На рисунках 3.16 а-в представлены изображения ДС на базисной плоскости образца сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,1}$ после размагничивания знакопеременным медленноменяющимся полем убывающей амплитуды при ориентации вектора магнитного поля в зазоре электромагнита относительно ОЛН образца: а – 0°; б – 10°; в – 30°. На рисунке 3.16 г представлено изображение ДС этого же образца после размагничивания знакопеременным быстроменяющимся полем убывающей амплитуды (вращение образца в зазоре электромагнита). Хорошо видно, что с увеличением угла ориентации магнитного поля относительно ОЛН в конфигурации ДС начинает

преобладать четкая направленность доменов, близкая к конфигурации ДС после РПП при вращении образца в поле.

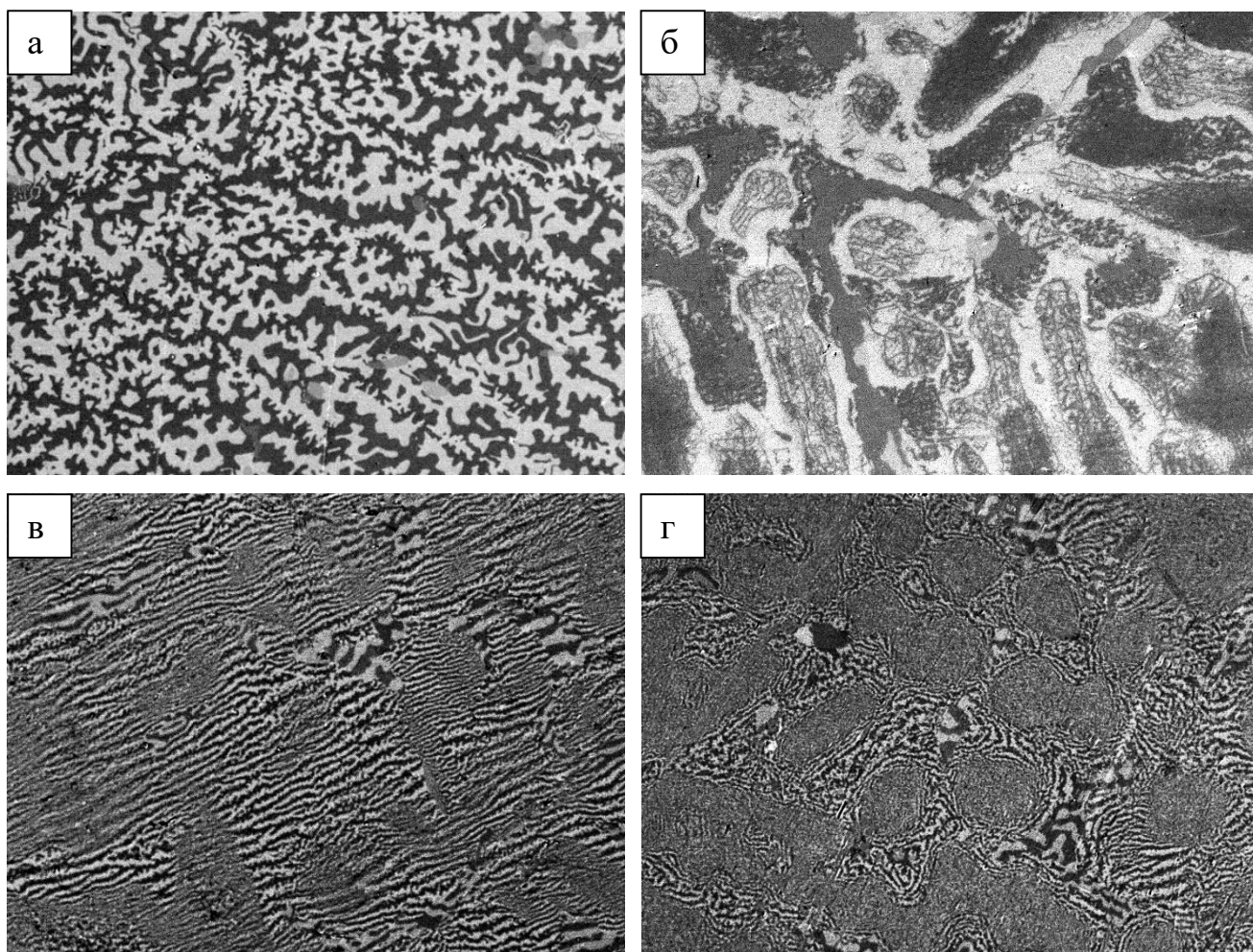


Рисунок 3.15 - Доменная структура на базисной плоскости образца $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,1}$ в высококоэрцитивном состоянии: (а) после термического размагничивания; (б) после размагничивания обратным полем; (в) после размагничивания знакопеременным быстроменяющимся полем убывающей амплитуды (вращение образца в зазоре электромагнита); (г) после размагничивания знакопеременным медленно меняющимся полем убывающей амплитуды (в установке вибрационного магнитометра). Размер снимков 270 x 200 мкм.

Исследуемые сплавы характеризуются наличием больших интервалов полей коэрцитивности фазовых составляющих, которые определяются химическим составом и параметрами «ячеистой» наноструктуры. Вращение образца во внешнем магнитном поле активирует движение доменных границ областях с различной коэрцитивностью. По мере снижения амплитуды магнитного поля, ДГ фиксируются в положениях, соответствующих наиболее глубокому энергетическому минимумам. Размагниченное состояние, достигнутое методом РПП является наиболее термодинамически устойчивым к воздействиям внешнего поля.

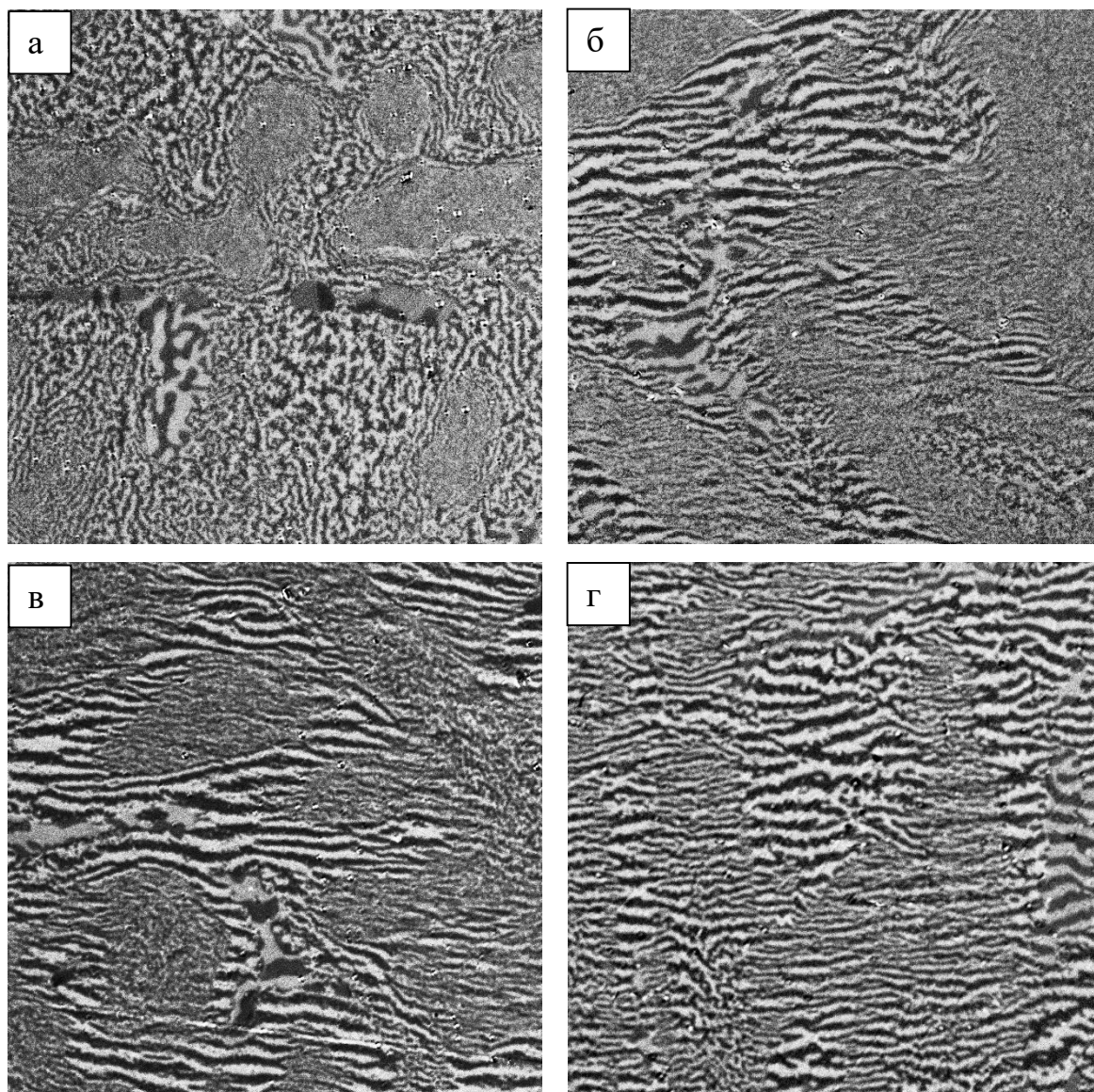


Рисунок 3.16 - Доменная структура на базисной плоскости образца $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,1}$ в высококоэрцитивном состоянии после размагничивания знакопеременным медленноменяющимся полем убывающей амплитуды (в установке вибрационного магнитометра) при ориентации вектора магнитного поля в зазоре электромагнита относительно ОЛН образца: (а) 0° ; (б) 10° ; (в) 30° ; (г) после размагничивания знакопеременным быстроменяющимся полем убывающей амплитуды (вращение образца в зазоре электромагнита). Размер снимков 200 x 200 мкм.

Очевидно, что вид поверхностной ДС зависит от способа размагничивания образца. Несмотря на отличия ДС, на всех микрофотографиях четко различимы фазовые составляющие, характеризующиеся определенной шириной и конфигурацией доменов. Наиболее тонкие домены имеет составляющая **В**, обладающая высокой намагниченностью насыщения M_S и относительно низкой магнитной анизотропией. Вторые по ширине домены наблюдаются в области шлифа, соответствующей

составляющей *A*, обладающей высокой магнитной анизотропией и низкой M_s . Составляющая *C* имеет самые крупные домены, обусловленные ее низкой намагниченностью.

Низкокоэрцитивный образец. На рисунке 3.17 а представлено СЭМ-изображение поверхности образца $\text{Gd}_{0,81}\text{Zr}_{0,19}(\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,2})_{5,16}$, ориентированной перпендикулярно ОЛН (базисная плоскость). В полученном сплаве присутствует большее количество фазы 1:5 – структурная составляющая *A*. Второй по объемному содержанию является составляющая *C*. Составляющая *B* занимает в сплаве наименьший объем.

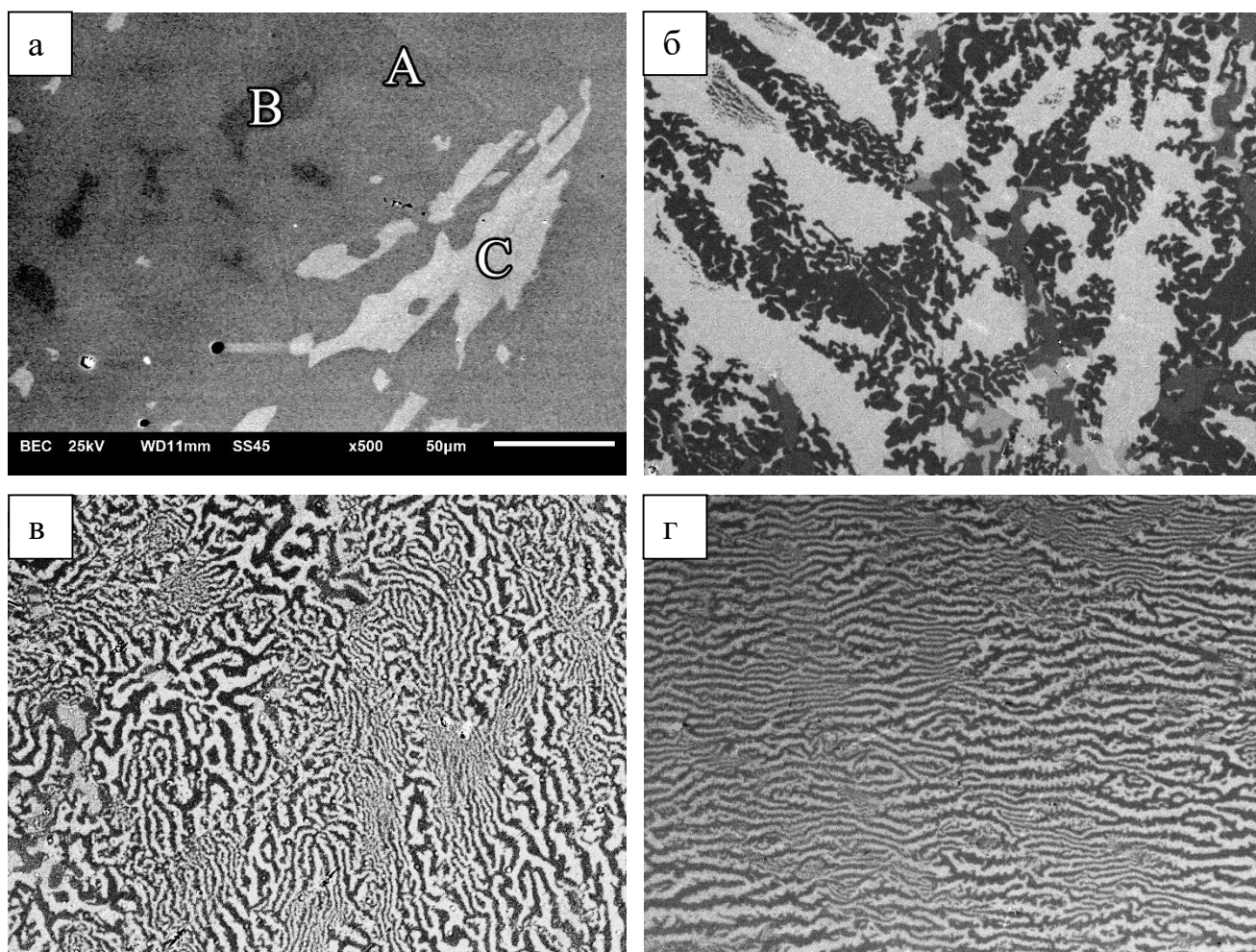


Рисунок 3.17 – (а) СЭМ-изображение поверхности образца сплава $\text{Gd}_{0,81}\text{Zr}_{0,19}(\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,2})_{5,16}$ (базисная плоскость). Доменная структура на базисной плоскости образца $\text{Gd}_{0,81}\text{Zr}_{0,19}(\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,2})_{5,16}$: (б) после размагничивания обратным полем; после РПП в установке ВМ (б) и при вращении образца в зазоре электромагнита (в). Размер снимков 270 x 200 мкм (б и в), 410x310 мкм (г).

На рисунках 3.17 б-г представлены микрофотографии ДС на ориентированной перпендикулярно ОЛН полированной поверхности шлифа, после размагничивания методом РОП (рисунок 3.14 б) и РПП (рисунки 3.14 в и г). Хорошо видно, что вид ДС в сплаве с более низкой H_c также зависит от способа размагничивания. Так, после РОП в

образце в составляющей **A** формируются домены «папоротникообразной» формы, при этом в **B** наблюдается тонкая сетка из доменом обратного знака. В составляющей **C**, аналогично высококоэрцитивному образцу, формируется доменная структура, характеризующаяся сильно искривленными ДГ, при этом распределение доменов обратного знака в ней строго соответствует доменам составляющей **A**, окружающей ее.

Конфигурации ДС образца в состоянии после РПП в случае медленного изменения поля строго сонаправленного с ОЛН и при вращении образца в зазоре электромагнита так же отличаются, как и в случае высококоэрцитивного образца. Так, после размагничивания методом РПП в установке вибрационного магнитометра на поверхности образца в фазовых составляющих формируется ДС без четкой ориентации вдоль отдельного направления (рисунок 3.17 в), в то время как после РПП при вращении образца формируется более однородная в виде тонких полос ДС (рисунок 3.17 г).

Сплавы $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$

На рисунках 3.18 а-в. представлены картины ДС, выявленные на базисной плоскости образцов $(Sm_{0,85}Zr_{0,15})(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, $z=6,1$; $6,4$; $6,7$, подвергнутых полному циклу термических обработок.

Анализ картин доменной структуры всех образцов указывает на то, что медленное охлаждение сплава после изотермического отжига способствует формированию наноструктуры в структурных составляющих **A** и **B**. Структура ДС после РПП характеризуется упорядочением доменов в составляющей **A**. Для образца с $z=6,1$ в составляющей **B** наблюдаются тонкие лабиринтные домены, вытянутые вдоль выделенного направления.

Оценить изменения ДС в составляющей **B** для составов с $z=6,4$, $6,7$ не удалось, т.к. размагничивание образцов знакопеременным полем в 3 Тл позволяет привести в равновесное размагниченное состояние только составляющую **A**. Это объясняется тем, что доменные границы составляющей **B** характеризуются высокой коэрцитивностью превышающей 3 Тл.

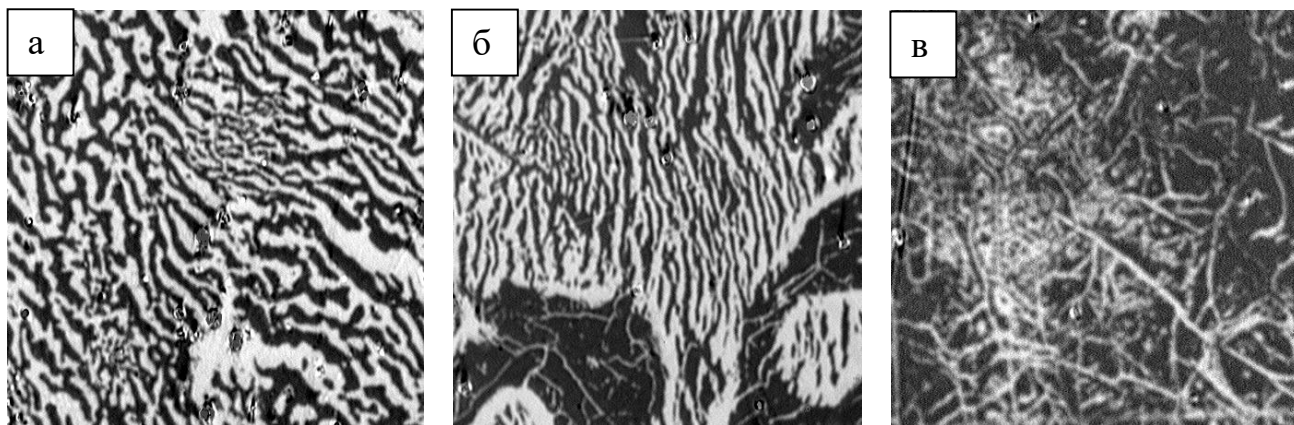


Рисунок 3.18 - Доменная структура, выявленная методом полярного эффекта Керра на базисной плоскости образцов $(\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$: $z=6,1$ (а), $z=6,4$ (б), $z=6,7$ (в). Увеличение 25×16 .

3.3. Магнитные характеристики сплавов R-Zr-Co-Cu-Fe

На первом этапе исследований процессов перемагничивания была проведена аттестация магнитных характеристик исследованных образцов. Были измерены полные петли гистерезиса $\sigma(H_e)$ всех образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$, размагничивающие части петель гистерезиса образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ во внешнем магнитном поле (H_e) и кривые намагничивания вдоль ОЛН и ОТН. Из кривых $\sigma(H_e)$ определены величины удельных остаточной намагниченности (σ_r) и намагниченности насыщения (σ_s). Петли гистерезиса были перестроены в координатах «намагниченность (I)» – «внутреннее магнитное поле (H_i)», построены размагничивающие части петель гистерезиса по индукции $B(H_i)$ и кривые энергетического произведения $BH(B)$. Истинное поле H_i определялось как разница внешнего и собственного размагничивающего поля $H_0 = NI$, фактор формы сферы $N = 1/3$: $H_i = H_e - H_0 = H_e - NI = H_e - I/3$, намагниченность I равна $\rho\sigma$, где $\rho = 8,3-8,6 \text{ г/см}^3$ – плотность исследованных сплавов. Величина магнитной индукции определялась как $B = \mu_0(I + H_i)$. По результатам построений определены величины намагниченности остаточной (I_r) и насыщения (I_s), остаточной индукции (B_r), коэрцитивной силы по намагниченности (H_{cl}) и по индукции (H_{cB}).

Сплавы $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$, $z = 5,2; 5,6; 6,0; 6,2; 6,4$ и $6,8$

На рисунке 3.19 показаны измеренные полные петли гистерезиса и размагничивающие части петель гистерезиса образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$.

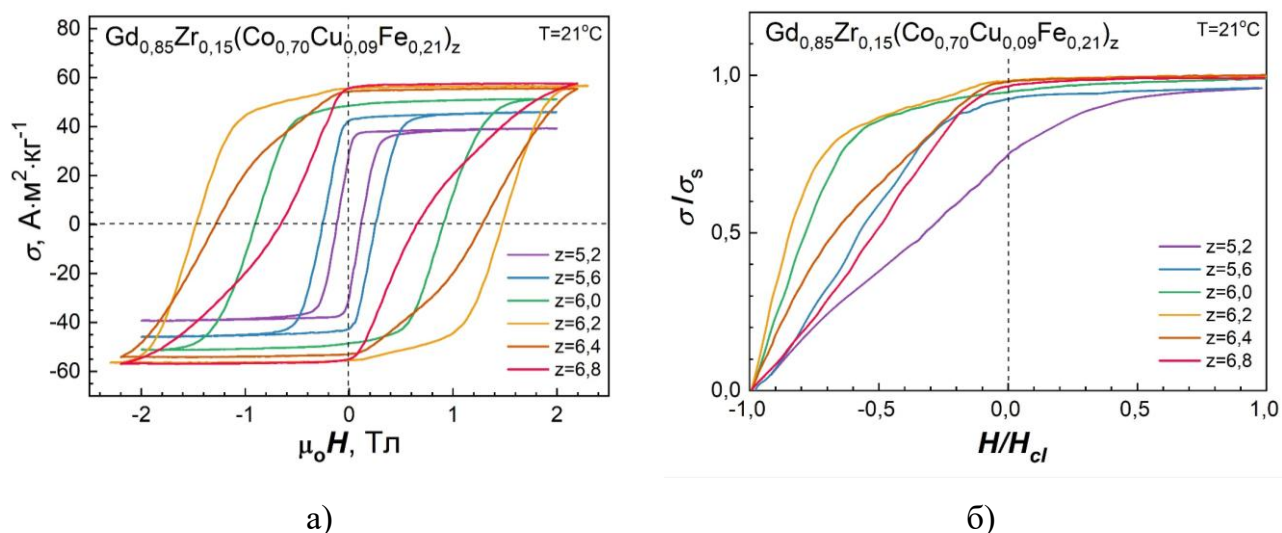


Рисунок 3.19 - Изображения полных петель гистерезиса (а) и размагничивающих частей петель гистерезиса (б) в приведенных единицах образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$.

Перестроенные размагничивающие части петель $B(H_i)$ и кривые энергетического произведения $BH(B)$ представлены на рисунке 3.20. Как видно петли гистерезиса $B(H_i)$ образцов с $z=6,0 - 6,4$ близки к предельным, так как для них приблизительно выполняется равенство $B_r \approx H_{CB}$.

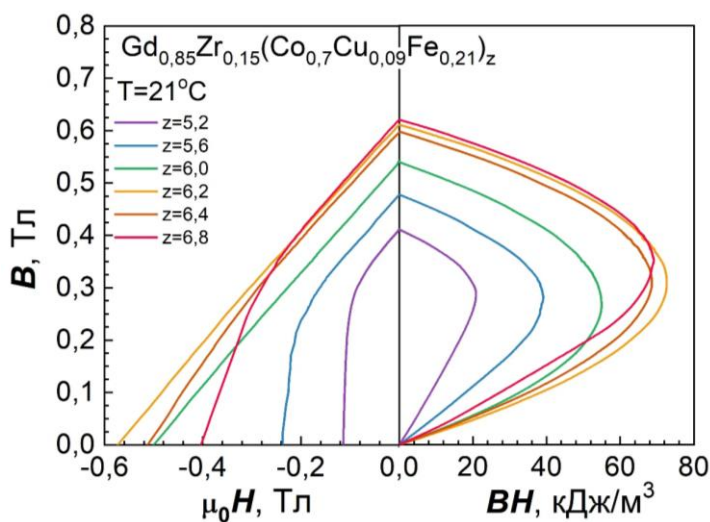
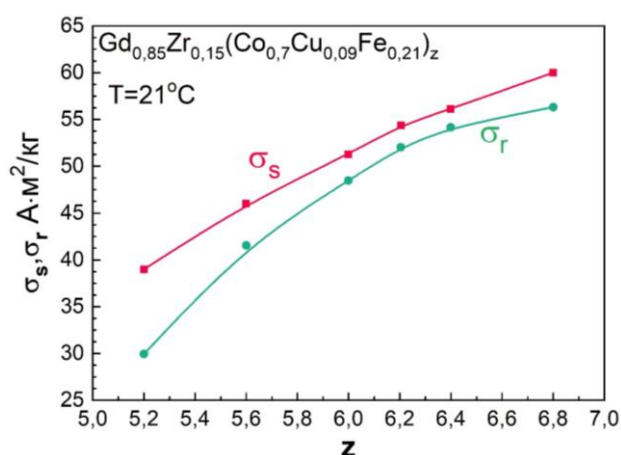


Рисунок 3.20 - Размагничивающие части петель гистерезиса $B(H)$ и кривые энергетического произведения $BH(B)$ образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$.

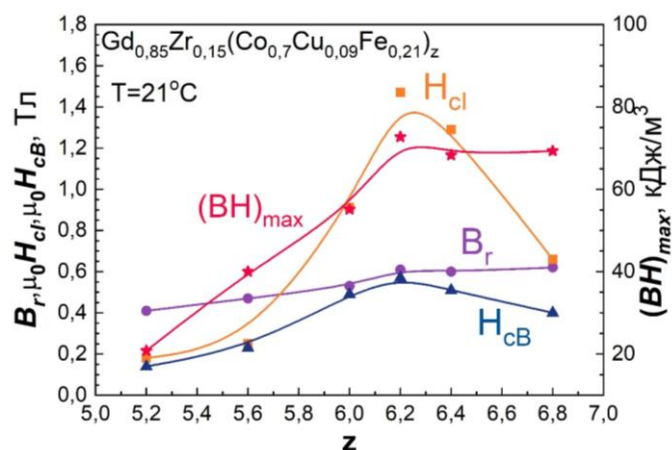
В таблице 6 приведены все магнитные характеристики образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$, определенные в данной работе. Зависимости этих характеристик от стереометрического соотношения z образцов показаны на рисунке 3.21.

Таблица 6. Магнитные характеристики образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$

z	σ_s , $\text{A} \cdot \text{M}^2/\text{K}$ Г	σ_r , $\text{A} \cdot \text{M}^2/\text{K}$ Г	I_s , кА/м	I_r , кА/м	B_r , Тл	$\mu_0 H_{cl}$, Тл	$\mu_0 H_{cb}$, Тл	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³
5,2	39	29	324	241	0,41	0,18	0,14	20,8
5,6	46	42	382	349	0,47	0,25	0,23	40,0
6,0	51	48	423	398	0,53	0,91	0,49	55,1
6,2	56	55	465	457	0,61	1,47	0,57	72,7
6,4	55	54	457	448	0,60	1,29	0,51	68,3
6,8	60	56	498	465	0,62	0,66	0,40	69,3



а)



б)

Рисунок 3.21 - Зависимости магнитных характеристик образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ от стехиометрического соотношения z .

Намагниченность насыщения (σ_s) и остаточная намагниченность (σ_r) образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ растут с повышением z (рисунок 3.21 а), что объясняется увеличением содержания в сплавах железа и кобальта. Этим же обусловлен и рост остаточной индукции B_r и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ (рисунок 3.21 б). Наибольшее значение $(BH)_{\max} = 72,7 \text{ кДж/м}^3$ достигнуто на образце с $z=6,2$.

Концентрационные зависимости коэрцитивной силы $H_{cl}(z)$ и $H_{cb}(z)$ так же имеют максимум при $z=6,2$ (рисунок 3.21 б), когда согласно металлографическим исследованиям

в сплавах данной группы реализуется равенство объемного содержания двух основных структурных составляющих **A** и **B** (рисунок 3.2).

Сплавы $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$, $z = 6,1; 6,4$ и $6,7$

На рисунке 3.22 показаны размагничивающие части петель гистерезиса образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ с $z = 6,1; 6,4; 6,7$ подвергнутых полному циклу термических обработок. Кривые измерены при 21°C. Петли гистерезиса образца с малой величиной $z = 6,1$ характеризуются самой высокой прямоугольностью, а для образца с большой величиной $z = 6,7$ заметны перегибы на кривых размагничивания. Необходимо отметить, что намагниченность сплавов с Sm почти вдвое превосходит намагниченность с Gd, что связано с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов атомов Sm и 3d-металлов. Коэрцитивная сила сплавов также больше, чем у сплавов с Gd, поскольку соединение SmCo_5 , к химическому составу которой близка граничная фаза «ячеек», характеризуется наибольшей МКА при комнатной температуре.

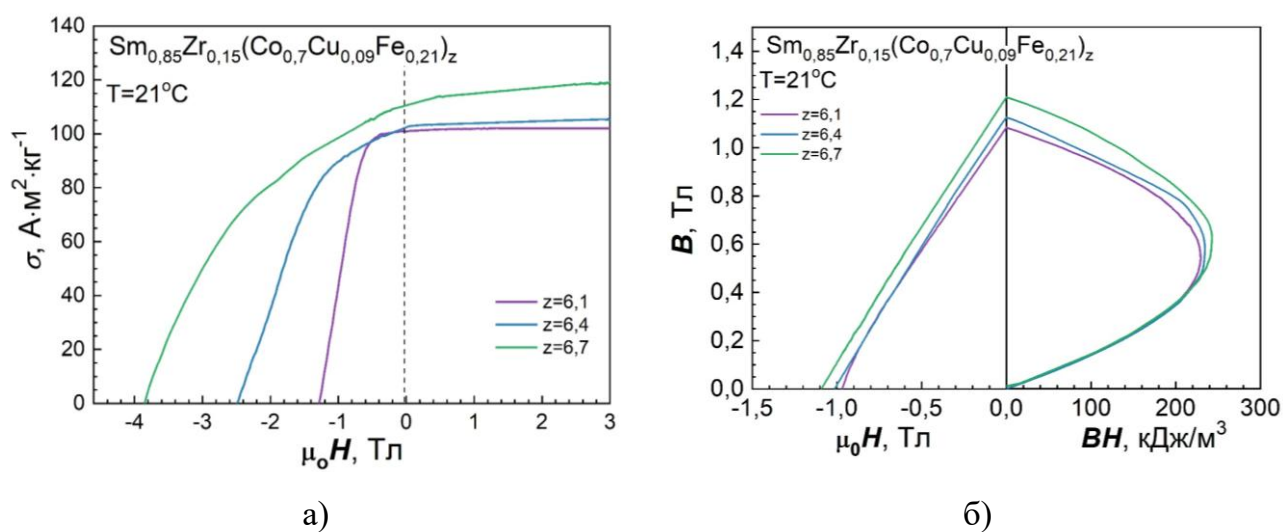


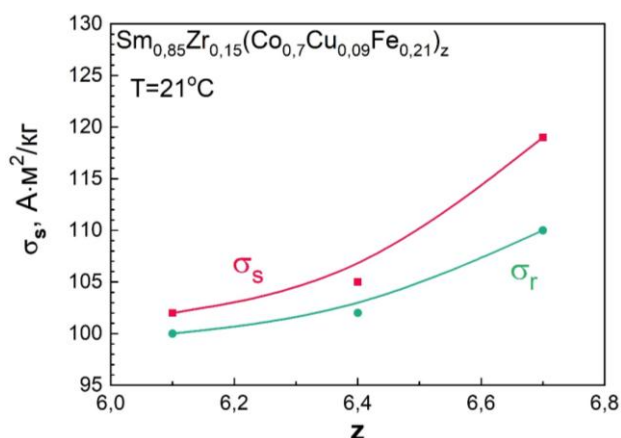
Рисунок 3.22 - (а) Размагничивающие части петель гистерезиса образцов и (б) размагничивающие части петель гистерезиса $B(H)$ и кривые энергетического произведения $BH(B)$ образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$.

Для всех образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ были построены (рисунок 3.22 б) размагничивающие части петель гистерезиса в координатах «магнитная индукция B » – «истинное магнитное поле H », а также кривые энергетического произведения $BH(B)$, по которым были определены величины максимального энергетического произведения $(BH)_{\text{max}}$. Для всех образцов с $z = 6,1; 6,4; 6,7$ после отжига с медленным охлаждением реализуются практически линейные предельные петли $B(H)$, для которых $B_r \approx H_{\text{св}}$.

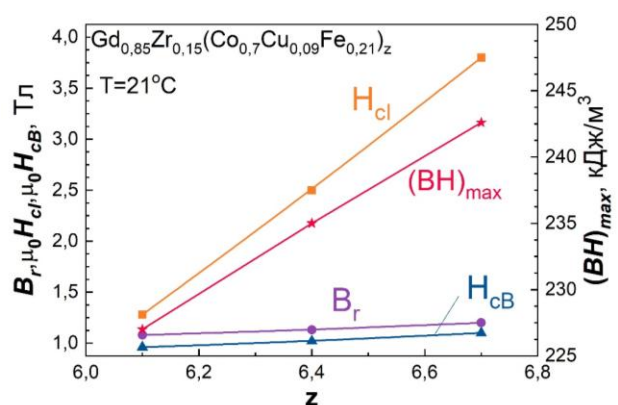
В таблице 7 приведены все магнитные характеристики образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$, определенные в данной работе. Зависимости этих характеристик от стехиометрического соотношения z образцов показаны на рисунке 3.23.

Таблица 7. Магнитные характеристики образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$

z	σ_s , А·м ² /кг	σ_r , А·м ² /кг	I_s , кА/м	I_r , кА/м	B_r , Тл	$\mu_0 H_{cl}$, Тл	$\mu_0 H_{cb}$, Тл	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³
6,1	102	100	867	850	1,08	1,28	0,96	227
6,4	105	102	893	867	1,13	2,5	1,02	235
6,7	119	110	1012	935	1,2	3,8	1,1	242,6



а)



б)

Рисунок 3.23 - Зависимости магнитных характеристик образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ от стехиометрического соотношения z .

Намагниченность насыщения (σ_s) и остаточная намагниченность (σ_r) образцов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ растут с повышением z (рисунок 3.23 а), что объясняется увеличением содержания в сплавах железа и кобальта, аналогично сплавам с Gd. Концентрационные зависимости коэрцитивной силы $H_{cl}(z)$ и $H_{cb}(z)$ имеют линейный возрастающий характер, также как и остаточной индукции B_r и максимума энергетического произведения $(BH)_{\max}$ (рисунок 3.23 б). С ростом z помимо железа и кобальта, в сплавах увеличивается общее содержание меди, при этом медь преимущественно сегрегирует в фазу границ 1:5, а железо — в фазу «ячеек» 2:17. В результате центральные области «ячеек» становятся богаче железом, что повышает их

намагниченность насыщения, а фаза границ обогащается медью, что дополнительно понижает ее намагниченность насыщения. Таким образом, усиливается градиент намагниченности между центром «ячейки» и ее границей. ДГ энергетически невыгодно пересекать границу, что приводит к увеличению H_c . Однако стоит отметить, что данная зависимость работает в определенном диапазоне z . Слишком высокое значение z может привести к образованию нежелательных парамагнитных фаз (богатых Cu), нарушению непрерывности «ячеистой» структуры, снижению остаточной индукции из-за уменьшения объем фазы с большой намагниченностью [A1].

3.4. Процессы перемангничивания сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$

При исследованиях процессов перемангничивания многокомпонентных сплавов и получения информации о характере перемангничивания отдельных фаз и распределения в них величины коэрцитивности доменных границ помимо измерений намагниченности были проанализированы процессы перестройки доменной структуры во внешних магнитных полях, поскольку в высококоэрцитивных магнетиках трансформация поверхностной магнитной ДС полностью отражает процессы перемангничивания в объеме образца.

Сплавы $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, $z = 5,2; 5,6; 6,0; 6,2; 6,4$ и $6,8$

Ход полных петель, представленных на рисунке 3.19 а хорошо коррелирует с результатами исследований перестройки доменной структуры образцов $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ во внешних полях [79].

Низкокоэрцитивный образец с $z=5,2$ начинает процесс перемангничивания в положительном поле 0,15 Тл и заканчивает в -0,5 Тл. Образец с $z=5,6$ перемангничивается в интервале полей от 0 до -0,8 Тл (рисунок 3.19 а), причем процесс начинается в составляющей **B** (рисунок 1.8 б), а заканчивается в составляющей **A** (рисунок 1.8 г). Перемангничивание образца с $z=6,0$ в интервале полей от -0,5 до -2 Тл происходит за счет появления (рисунок 1.9 а) и уплотнения сетки тонких доменов в составляющей **B** (рисунок 1.9 в-г) во всем интервале полей, а также за счет развития доменов неравновесной конфигурации в составляющей **A** в полях от -0,7 до -1,5 Тл (рисунок 1.9 в).

Образец с $z=6,2$ перемагничивается в интервале полей от 0,14 до -2,3 Тл (рисунок 3.19), причем процесс в составляющей **B** происходит в широком интервале полей, а в составляющей **A** в узком – от -1.0 до -2.1 Тл.

Полное перемагничивание образца с $z=6,4$ заканчивается в поле -2,5 Тл (рисунок 3.19). В составляющей **B** перестройка доменной структуры происходит во всем интервале полей (рисунок 1.10 б-в), а в составляющей **A** – от -1,0 до -1,8 Тл (рисунок 1.10г).

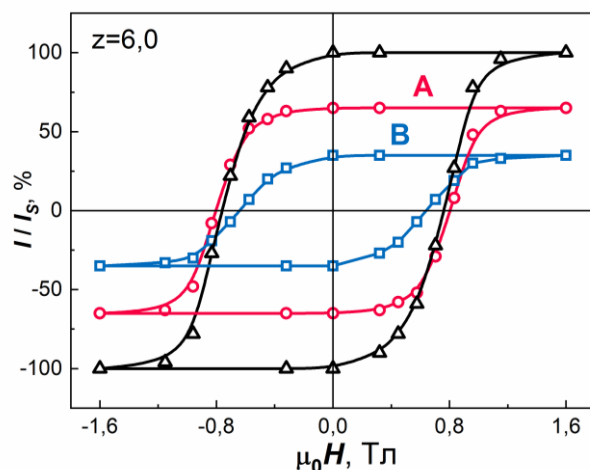
Образец с $z=6,8$ перемагничивается в интервале полей от 0 до -2,5 кЭ (рисунок 3.19), причем процесс в составляющей **B** происходит в широком интервале полей (рисунок 1.11б-в), а в составляющей **A** в узком – от -1.2 до -2.0 кЭ (рисунок 1.11г).

Из графиков размагничивающих частей петель гистерезиса образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ перестроенных в координатах $\sigma/\sigma_s(H/H_c)$ (рисунок 3.19 б) хорошо видно, что максимальная прямоугольность петли гистерезиса характерна для образца с $z=6,2$, а наиболее плавное перемагничивание для образца с $z=6,8$. Объяснить эту закономерность можно, исходя из фазового состава образцов. В образце с $z=6,2$ основной объем (~60 об.%) занимает составляющая **A**, которая перемагничивается в узком интервале полей, а в образце с $z=6,8$ основной объем (~85 об.%) – составляющая **B**, перемагничивающаяся в широком интервале полей.

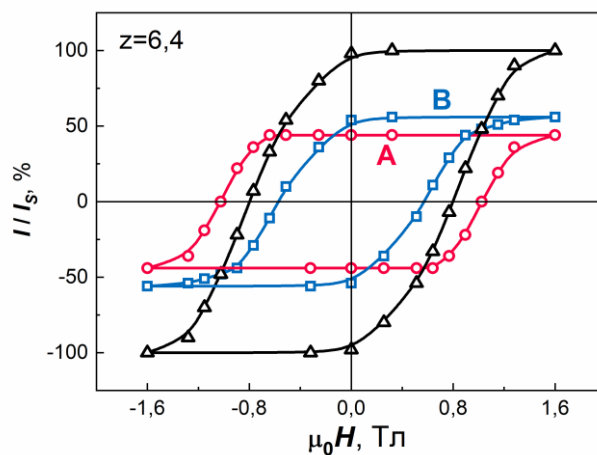
Для анализа изображений доменной структуры и расчета петель гистерезиса составляющих образцов в данной работе применялась специальная компьютерная программа, разработанная на кафедре физики конденсированного состояния ТвГУ [В1]. Считалось, что все черные домены соответствуют направлению намагниченности вдоль первоначального намагничивающего поля (I^+), белые – против поля (I^-). При помощи программы определялись относительные объемы черных (V^+) и белых доменов (V^-) и рассчитывалась намагниченность I в процентах относительно намагниченности насыщения I_s по формуле $I = I^+ - I^-$. Поскольку в работе была поставлена задача только качественного определения хода петель гистерезиса образцов, то величина намагниченности насыщения обеих структурных составляющих **A** и **B** принималась одинаковой. Кроме того, при построении петель гистерезиса составляющих учитывался их относительный объем в образцах (таблица 1).

Для образцов $(\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ с $z = 6,0$ и $6,4$ были построены петли гистерезиса отдельно для структурных составляющих **A** и **B** (рисунок 3.24 а,б кривые с круглыми и квадратными маркерами соответственно). Кроме того, на рисунке 3.24 а,б

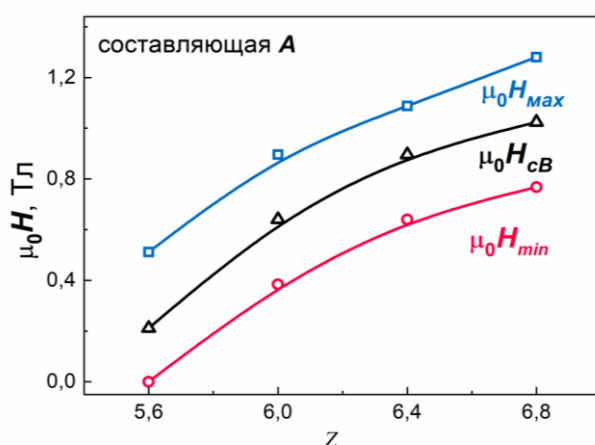
приведены петли гистерезиса образцов, измеренные методом вибрационного магнитометра непосредственно на исследованных шлифах (рисунок 3.24 а,б кривые с треугольными маркерами). Видно, что петли гистерезиса составляющей **A** более имеют более высокую прямоугольность, а петли составляющей **B** являются более пологими.



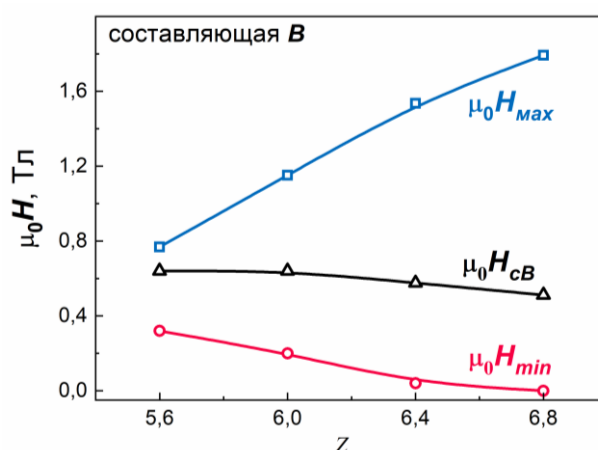
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.24 - Петли гистерезиса (а, б) и интервалы локальной коэрцитивности (в, г) структурных составляющих **A** и **B** образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$.

На рисунке 3.24 в,г приведены зависимости коэрцитивной силы ($\mu_0 H_{cA}$ и $\mu_0 H_{cB}$) и интервалов локальной коэрцитивности доменных границ (от $\mu_0 H_{\min}$ до $\mu_0 H_{\max}$) обеих структурных составляющих от величины стехиометрического соотношения z образцов $(\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$. С увеличением z интервал полей перемангничивания составляющей **A** практически не изменяется по ширине и составляет $\sim 0,8$ Тл, но растет как нижняя, так и верхняя граница интервала: $\mu_0 H_{\min}$ от 0 до 1,2 Т, $\mu_0 H_{\max}$ от 0,8 до 2,0 Тл. Коэрцитивная сила составляющей **A** для всех составов лежит приблизительно посередине

интервала коэрцитивности и растет от 0,33 до 1,6 Тл. Интервал коэрцитивности в составляющей \mathbf{B} с ростом z сильно расширяется: нижняя граница $\mu_0 H_{\min}$ понижается от 0,8 Тл до 0, верхняя $\mu_0 H_{\max}$ повышается от 1,2 до 2,8 Тл. Коэрцитивная сила составляющей \mathbf{B} при этом изменяется в небольших пределах от 1,0 до 0,8 Тл [A2].

Полученные результаты расчетов хорошо коррелируют с величиной коэрцитивной силы и формой петель гистерезиса образцов $(\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$.

Особенности процессов намагничивания и перемагничивания исследуемых материалов обусловлены спецификой протекания процессов смещения доменных границ, в частности, характером распределения потенциальных барьеров, затрудняющих их движение. В разделе 3.2, посвященном исследованию доменной структуры образцов многокомпонентных сплавов $(\text{R}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$, было показано, что вид ДС существенным образом зависит от химического состава, наноструктуры и магнитной предыстории образцов, в связи с чем в дальнейшем были исследованы процессы намагничивания из состояния РПП и РОП.

На рисунках 3.25 а-е представлены полные петли гистерезиса (черные кривые), полевые зависимости удельной намагниченности в процессе размагничивания методом РПП (серые кривые), кривые намагничивания вдоль ОЛН после РОП (красные кривые 1) и РПП (синие кривые 2), а также кривые намагничивания вдоль ОТН (зеленые кривые 3) для всех образцов $(\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$. Для всех образцов кривые намагничивания вдоль ОЛН из состояния РОП идут выше (кривые 1), чем кривые из состояния РПП (кривые 2). Это связано с более равновесной конфигурацией доменной структуры образцов в состоянии РПП (рисунки 3.15 в и г соответственно).

Для понимания данного поведения исследуемых образцов более детально рассмотрим распределение намагниченности при значении поля равном коэрцитивному. На рисунке 3.26 приведены полевые зависимости намагниченности типичные для образцов сплавов рассматриваемого типа в высококоэрцитивном состоянии после РОП и РПП. Если к образцу, начав с состояния остаточной намагниченности (точка А рисунок 3.26), прикладывать вдоль ОЛН обратное магнитное поле, то в его объеме и на

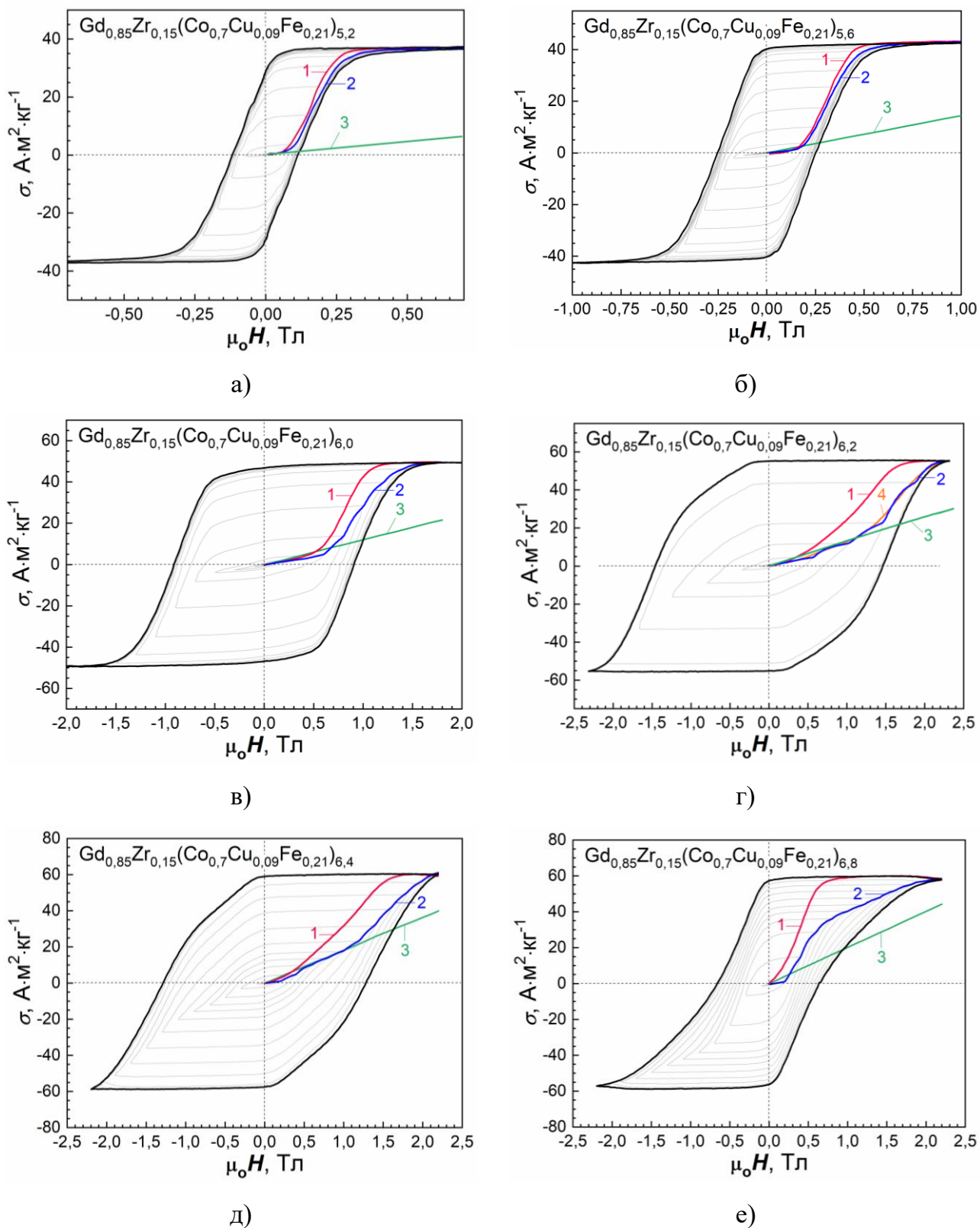


Рисунок 3.25 - Полные петли гистерезиса и кривые намагничивания вдоль ОЛН из состояния РОП (1) и РПП (2) и вдоль ОН (3) образцов $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_z$, для образца $z=6,2$ представлена кривая после РПП при вращении образца в электромагните (4).

поверхности появятся и начнут разрастаться домены обратного знака, в результате чего суммарная намагниченность будет снижаться. Причем в первую очередь домены обратного знака появятся на тех участках, которые находятся в наиболее неустойчивом состоянии. В данном случае имеются ввиду области, в которых доменные границы под действием размагничивающего поля легко преодолевают элементы микро- и наноструктуры, которые в состоянии остаточной намагниченности служили центрами закрепления ДГ. При значении внешнего магнитного поля равного коэрцитивному (точка *B* рисунок 3.26) удельная намагниченность образца равна нулю, что указывает на то, что половина объема образца намагничена в противоположную сторону. Положительно намагниченными остаются участки, в которых сложнее всего изменить направление намагниченности поскольку смещения ДГ затруднено наличием эффективных центров задержки, а высокая МКА в центральных областях «ячеек» не позволяет осуществить перемагничивание за счет необратимого вращения вектора спонтанной намагниченности.

При уменьшении поля от H_c до 0 (участок *B-C* рисунок 3.26) намагниченность практически не меняется и слабое ее изменение связано с обратимыми процессами вращения векторов локальной намагниченности. Однако, когда поле переходит в положительную область (кривая намагничивания, участок *C-D* рисунок 3.26), вектора локальной намагниченности, ориентированные в отрицательном направлении, вновь переориентируются, меняя направление на положительное, и наконец, образец возвращается в состояние насыщения (участок *C-D* рисунок 3.26). Следовательно, образец легко намагничивается в положительном направлении только за счет тех участков, где намагничивание происходит легче всего.

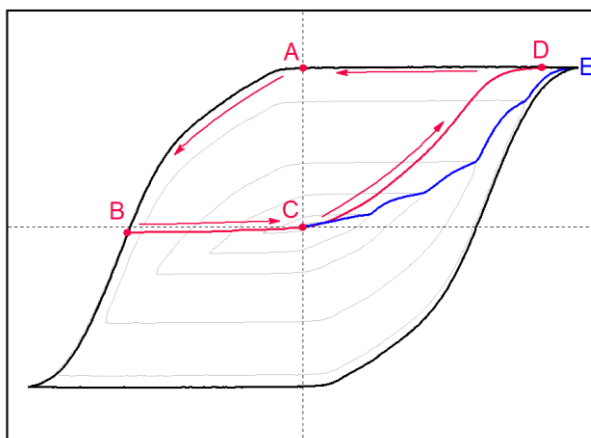


Рисунок 3.26 - Петля гистерезиса и процессы намагничивания из состояния РОП и РПП.

Поскольку регистрация сигнала с измерительных катушек установки вибрационного магнитометра пропорционального намагниченности образца осуществлялось с большой скоростью (10 точек в секунду), это позволило детально изучить процессы намагничивания из разных состояний. Хорошо видно, что вид кривой намагничивания после РПП (кривая 2 на рисунке 3.25) сильно отличается от кривой после РОП (кривая 1 на рисунке 3.25) не только наклоном, но и четко различимыми перегибами, соответствующих задаваемым значениям полей в зазоре электромагнита в процессе размагничивания методом РПП (серые кривые на рисунке 3.25).

Сложный вид кривой намагничивания из состояния РПП с большим шагом изменения поля продемонстрирован впервые и его можно объяснить в рамках следующей модели (рисунок 3.27). При размагничивании высококоэрцитивного образца убывающим по амплитуде знакопеременным полем, образец, по существу, подвергается циклическому перемагничиванию по частным петлям гистерезиса, когда величина намагничивающего в прямом и обратном направлении поля последовательно убывает до тех пор, пока остаточная намагниченность не станет равна нулю. В этом процессе важная роль отводится такому параметру как интервал намагничивающих полей, от которого будет зависеть количество циклов перемагничивания.

Известно, что рассматриваемые гетерогенные сплавы в высококоэрцитивном состоянии обладают широким диапазоном полей локальной коэрцитивности, поэтому интервал (шаг) с которым в процессе РПП изменяется намагничивающее поле должен учитывать эту особенность. Если шаг будет значительным, например, превышающим минимальное значение в диапазоне полей локальной коэрцитивности, то при завершении РПП с таким шагом, часть образца останется в состоянии ненулевой остаточной намагниченности. То есть с таким шагом методом РПП образец размагнитить не удастся. Чем меньше шаг изменения намагничивающего поля при РПП, тем более однородное размагничивание претерпевают фазовые составляющие сплава. Однако, как показано в данном исследовании, величина шага РПП, приводящего к размагниченному состоянию, влияет также и на форму кривой намагничивания.

Наличие перегибов на кривой намагничивания из состояния РПП можно объяснить в рамках следующего предположения. Пусть весь диапазон намагничивающих полей при РПП был разбит на крупные интервалы, в которых осуществлялось последовательное намагничивание образца убывающим по амплитуде полем вдоль ОЛН

в прямом и обратном направлениях (рисунок 3.27 а). Допустим, что при намагничивании такого образца часть объема, который должен намагничиваться в интервале полей $0-1$, намагничен против поля (см. рисунок 3.27 а), поэтому при увеличении поля в этом интервале происходит рост удельной намагниченности (рисунок 3.27 б). В следующем интервале поля $1-2$ намагничивания не происходит, так как соответствующий объем образца уже намагничен в направлении намагничивающего поля, и на кривой намагничивания образуется горизонтальный участок (рисунок 3.27 б). Далее процесс повторяется. Если провести сглаживание кусочно-линейной кривой, представленной на рисунке 3.27 б красными и синими отрезками, можно получить кривую (зеленая кривая на рисунке 3.27 б) схожей по форме с истинной кривой намагничивания, полученной в ходе прямого эксперимента (кривая $C-E$ на рисунке 3.26). Синей пунктирной кривой на рисунке 3.27 б показана кривая намагничивания для предельного случая очень мелкого шага поля при РПП, что подтверждается видом кривой намагничивания образца $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$ при размагничивании с малым шагом (оранжевая кривая 4 на рисунке 3.25 г).

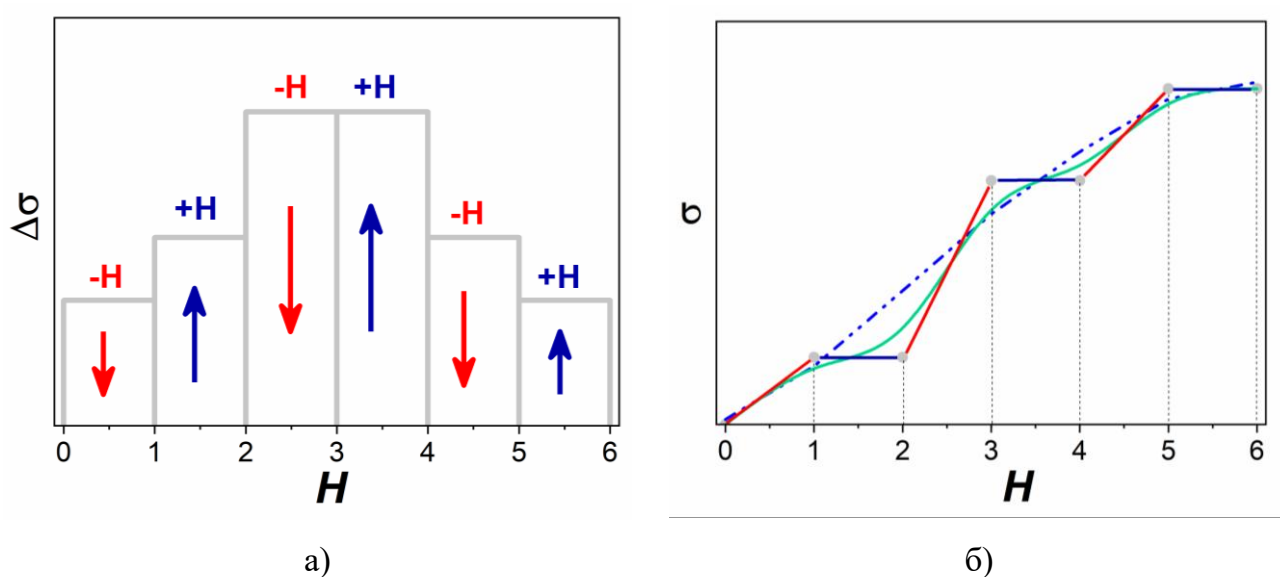


Рисунок 3.27 - Схематическое изображение процесса намагничивания при большом шаге изменения заданных значений полей при РПП.

Кривые намагничивания вдоль ОН для образцов $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ с $z = 5,2; 5,6; 6,0; 6,2; 6,4$ и $6,8$ практически линейны (рисунки 3.25 зеленые кривые 3). Нужно отметить, что все кривые – безгистерезисные и их ход не зависит от исходного состояния образцов – намагниченного до насыщения, РОП или РПП.

Поскольку за угол поворота вектора намагниченности насыщения от ОЛН к направлению поля отвечает магнитокристаллическая анизотропия (МКА), то учитывая структурный состав образцов, можно полагать, что МКА составляющей A значительно выше, чем составляющей B .

При измерении кривых намагничивания вдоль ОТН происходят только процессы вращения вектора I_S и, согласно обозначениям на рисунке 3.28, проекция вектора намагниченности на направление вектора поля H равна $I_H = I_S \cos \psi$.

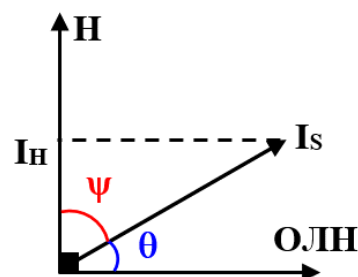


Рисунок 3.28 -
Определение углов.

Для каждой измеренной точки кривых намагничивания вдоль ОТН были рассчитаны значения углов: ψ – между векторами I_S и H и θ – между вектором I_S и ОЛН по формулам $\psi = \arccos(\sigma_H/\sigma_S)$ и $\theta = 90^\circ - \psi$.

Максимальный угол отклонения вектора I_S от ОЛН $\theta=57^\circ$ наблюдается в поле 2,5 Тл для образца с $z=6,8$, минимальный $\theta=37^\circ$ – для образца с $z=6,0$. Зависимости $\psi(H)$ – убывающие, в поле 2,5 Тл максимальный угол вектора I_S от ОТН $\psi=53^\circ$ наблюдается для образца с $z=6,0$, минимальный $\psi=33^\circ$ – для образца с $z=6,0$.

Для определения полей магнитокристаллической анизотропии H_A образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ перестроенные в координатах $I(H_i)$ кривые намагничивания вдоль ОТН аппроксимировались прямой линией до пересечения с прямой $I = I_S$. Эффективная константа МКА образцов определялась по формуле:

$$K_{\text{эфф}} = H_A \cdot I_S / 2. \quad (5)$$

В таблице 8 приведены значения полей анизотропии и эффективной константы МКА образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$.

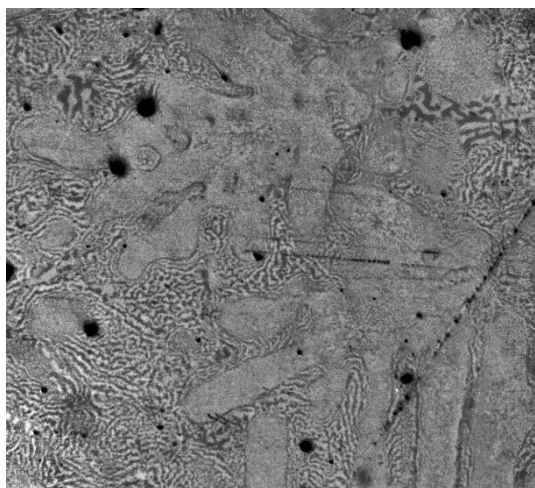
Таблица 8. Значения H_A и $K_{\text{эфф}}$ образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$

z	5,2	5,6	6,0	6,2	6,4	6,8
$\mu_0 H_A$, Тл	4,3	4,21	3,97	3,8	2,77	2,76
$K_{\text{эфф}}$, кДж/м ³	696	804	744	883	633	687

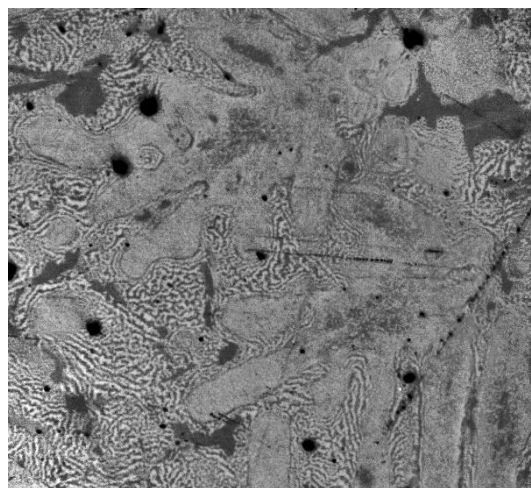
Эффективное поле анизотропии H_A образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ падает с ростом z , что связано с повышением объема составляющей **B**, а эффективная константа МКА сохраняется в пределах $K_{\text{эфф}}=633\text{--}883$ кДж/м³.

Для получения информации о характере перемангничивания отдельных фазовых составляющих и распределения в них локальной коэрцитивности доменных границ были проведены исследования процессов перестройки доменной структуры во внешних магнитных полях в образце $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$, обладающем наибольшей коэрцитивной силой из всей серии, при его намагничивании из состояний РОП и РПП, а также при размагничивании из состояния остаточной намагниченности. Во всех экспериментах вектор индукции магнитного поля был направлен перпендикулярно поверхности шлифа вдоль ОЛН.

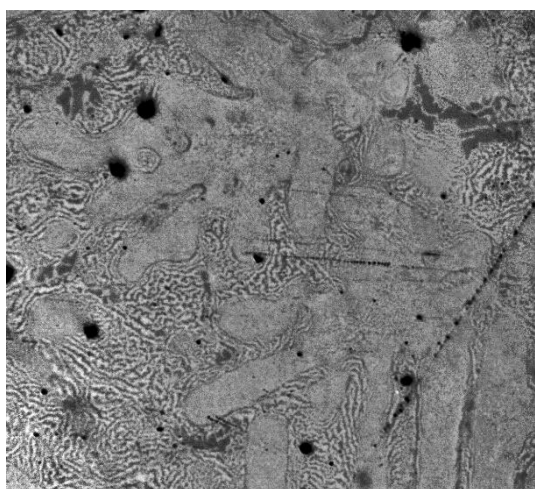
На рисунках 3.29 а-е представлены фотографии ДС на базисной плоскости образца в процессе намагничивания из состояния РПП. В начальном состоянии в нулевом поле на поверхности образца наблюдается сложная картина различных по ширине доменов, соответствующих структурным составляющим сплава, характерная для гетерогенных образцов в высококоэрцитивном состоянии. На первом этапе намагничивания от 0 до 0,3 Тл происходит намагничивание составляющей **C**, данный процесс сопровождается линейным участком на кривой намагничивания (рисунок 3.25 г кривая 2). В полях выше 0,3 Тл начинается процесс перестройки ДС в составляющей **B**, который сопровождается появлением в центральных областях составляющей разветвленных доменов обратного знака. Данное поведение говорит о том, что наибольшей коэрцитивностью характеризуются области **B**, близкие к границам с составляющей **A**. Необходимо подчеркнуть, что намагничивание образца происходит в строго локализованных областях, соответствующих составляющим **A** и **B**, доменные границы не пересекают их границ. С дальнейшим увеличением поля сохраняется строгая локальность перестройки доменной структуры отдельных участков **B**, что говорит о существовании зон с различной коэрцитивностью доменных границ. К сожалению, магнитного поля, создаваемого электромагнитом, было недостаточно для намагничивания всего образца до насыщения, однако можно четко сказать, что **A** в исследуемом сплаве обладает большей коэрцитивностью и более узким диапазоном полей.



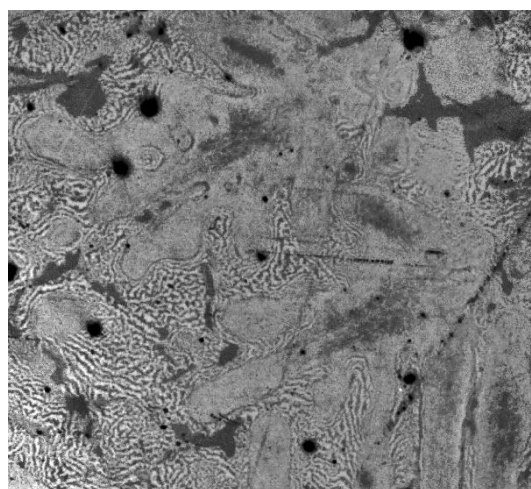
а) +0,02 Тл



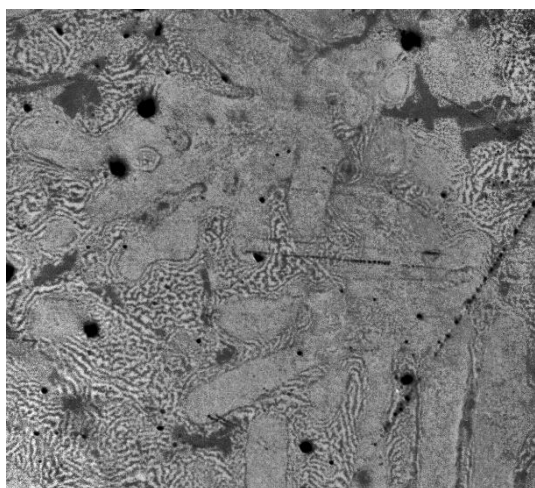
г) +0,43 Тл



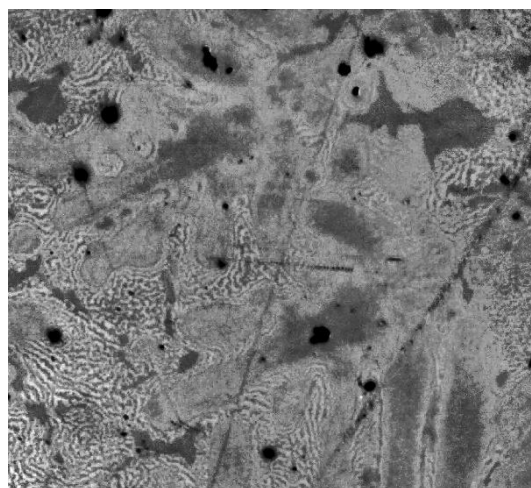
б) +0,07 Тл



д) +0,56 Тл

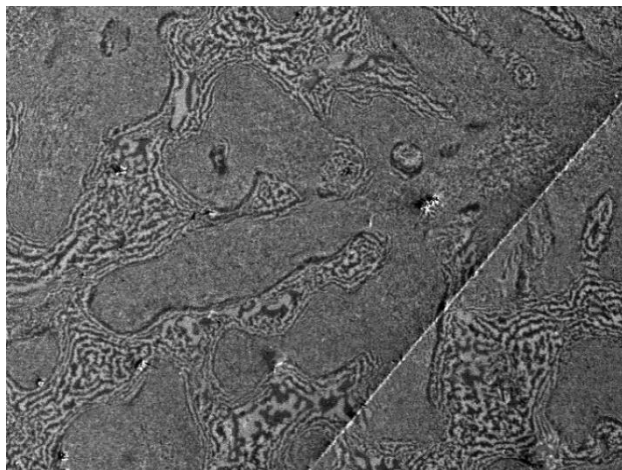


в) +0,16 Тл

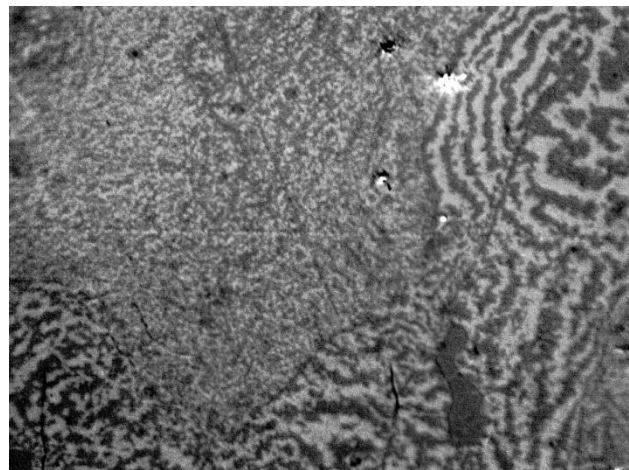


е) +0,78 Тл

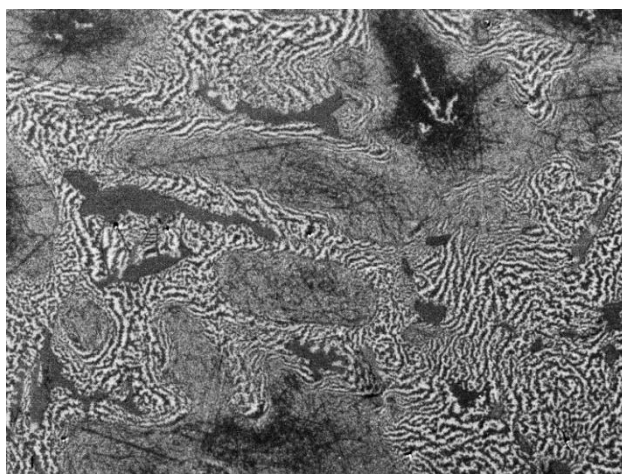
Рисунок 3.29 - Изображения доменной структуры на базисной плоскости образца сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ в процессе намагничивания из состояния РПП. Размер снимков 410x310 мкм.



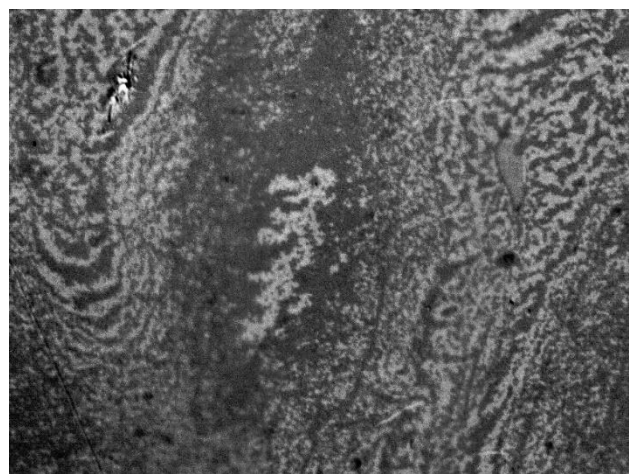
а)



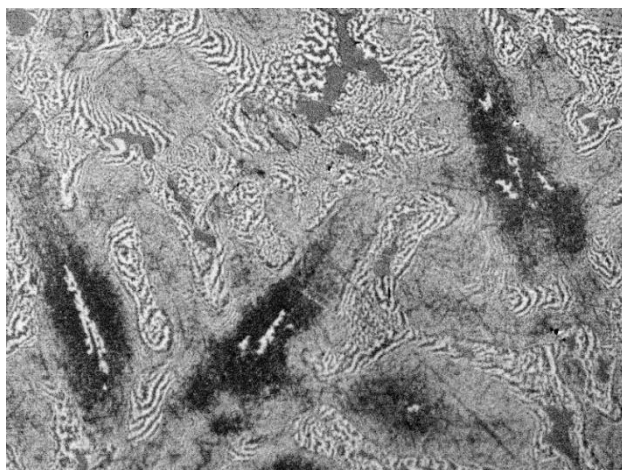
г)



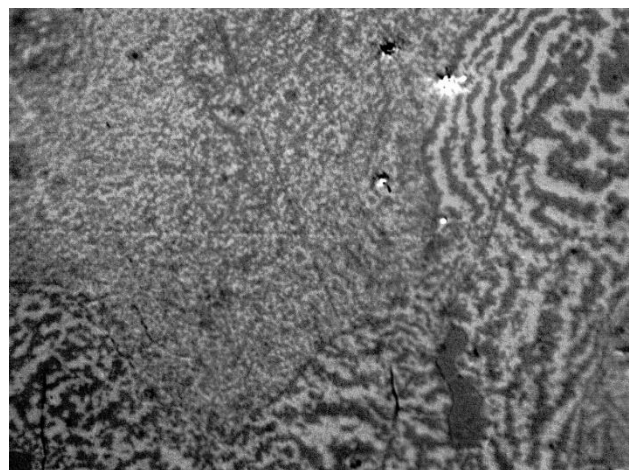
б)



д)



в)



е)

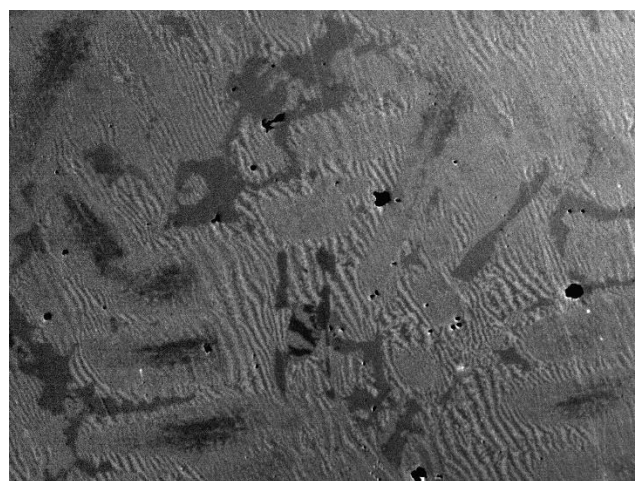
Рисунок 3.30 - Изображения доменной структуры на базисной плоскости образца сплава $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$ после приложения внешнего поля 0,8 Тл из состояния РПП. Размер снимков на фотографиях (а-в): 410x310 мкм, г-е: 50 x 100 мкм.

На рисунках 3.30 представлены фотографии ДС образца $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ в исходном состоянии после РПП (рисунок 3.30 а) и после приложения поля 0,8 Тл (б-е). Видно, что в процессе намагничивания в части областей **B** формируется поверхностная ДС сложной неравновесной конфигурации в виде сетки тонких доменов (рисунок 3.30 б и г), а в другой разветвленные домены обратного знака (рисунок 3.30 б, д, е). При этом, после уменьшения поля до 0 именно в областях с разветвленными доменами (самые темные области на рисунках 3.30 б, в, д) формируются папоротникообразные домены обратного знака, что указывает на то, что именно в этих областях происходит вращение векторов спонтанной намагниченности. Составляющая **C** после снижения поля до 0 остается намагниченной.

Исследования доменной структуры поверхности при намагничивании образца после размагничивания методом РПП при вращении образца в электромагните показали, что процесс намагничивания аналогичен ранее описанному случаю (рисунки 3.31 а-б). В поле 0,8 Тл также наблюдаются намагниченные до насыщения области, соответствующие **C** и локальные участки **B**, в которых формируются разветвленные домены обратного знака. Составляющая **A** также осталась размагниченной.



а) 0,0 Тл

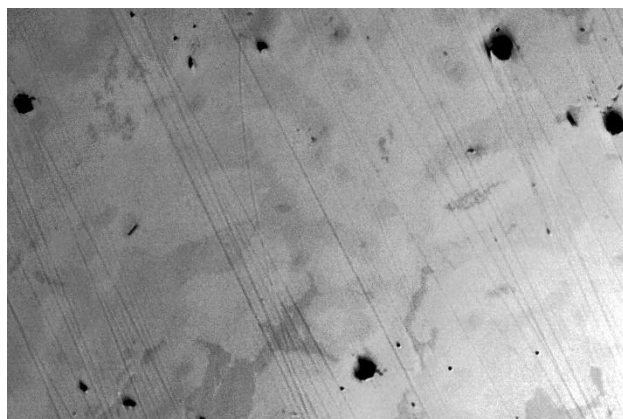


б) +0,8 Тл

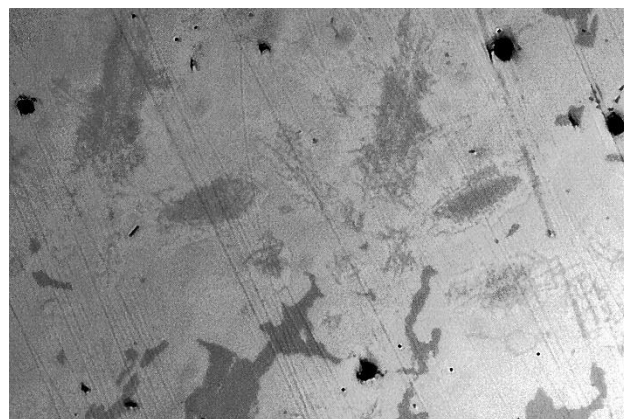
Рисунок 3.31 - Изображения доменной структуры на базисной плоскости образца сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ в процессе намагничивания из состояния РПП при вращении образца в ЭМ. Размер снимков 410x310 мкм.

Подтверждением того, что составляющая **B** в исследуемом образце обладает большим диапазоном полей коэрцитивности являются исследования перестройки ДС при размагничивании образца из состояния насыщения. Так на рисунке 3.32 видно, что в нулевом поле в центральных областях нескольких участков **B** формируются домены

«папоротникообразной» конфигурации, развивающиеся при увеличении размагничивающего поля по всем объему фазы. Важным является то, что в приграничных областях **B** развивается поверхностная доменная структура в виде сетки тонких доменов, что указывает на большую коэрцитивность приграничных областей относительно центральных участков.



а) 0,0 Тл



б) -0,53 Тл

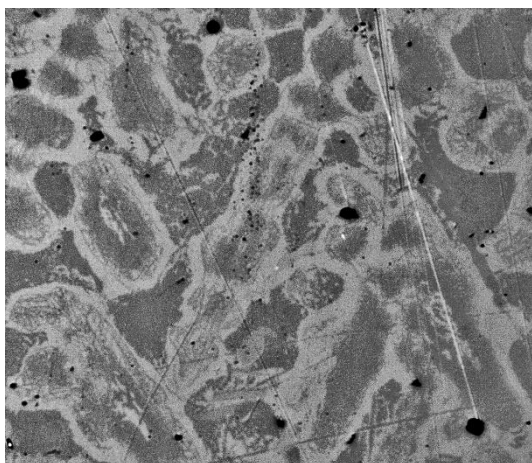
Рисунок 3.32 - Изображения доменной структуры на базисной плоскости образца сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ в процессе размагничивания из состояния насыщения. Размер снимков 410x290 мкм.

В дальнейшем были проведены исследования трансформации ДС на поверхности образца после размагничивания методом РОП (рисунки 3.33-3.34).

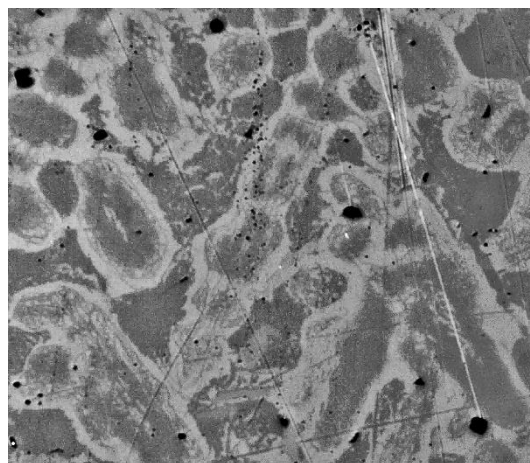
На рисунке 3.33 а представлена микрофотография ДС на базисной плоскости в нулевом поле. Видно, что в состоянии РОП для доменной структуры в обеих составляющих **A** и **B** характерна неравновесная конфигурация. Возникшие зародыши обратной магнитной фазы разрастаются, образуя домены «папоротникообразной» формы в составляющей **A**. Перемагничивание **B** происходит за счет развития неравновесной конфигурации доменной структуры в виде сетки тонких доменов. На первом этапе исследований прикладывалось обратное поле до 0,8 Тл. Конфигурации ДС, соответствующие данному процессу, представлены на рисунках 3.33 а-в и обозначены фиолетовым участком на рисунке 3.33 г, на котором представлена петля гистерезиса исследуемого шлифа, полученная после намагничивания образца из состояния РОП (стрелками указано направление изменения поля). Хорошо видно, что в отрицательном поле 0,8 Тл намагничиваются лишь центральные участки составляющей **B**, в которых при размагничивании сформировались «папоротникообразные» домены (рисунок 3.33 б). При уменьшении поля до 0 (рисунок 3.33 в) в данных участках снова появляются домены

такой же конфигурации, являющиеся результатом процесса обратимого вращения векторов локальной намагниченности.

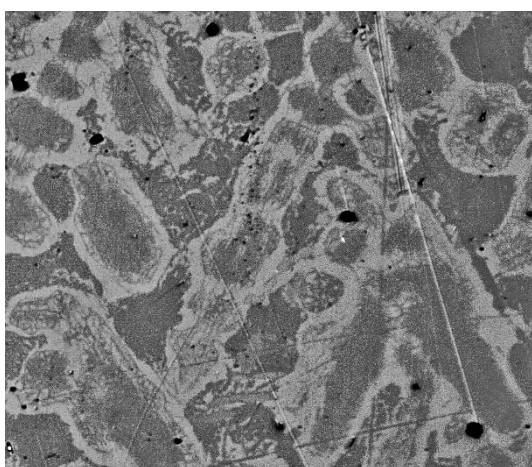
При намагничивании в положительном поле характер перестройки ДС меняется кардинальным образом. В связи с тем, что в состоянии РОП образец размагничен наполовину, включая не только участки **B**, но и **A**, намагничивание происходит за счет



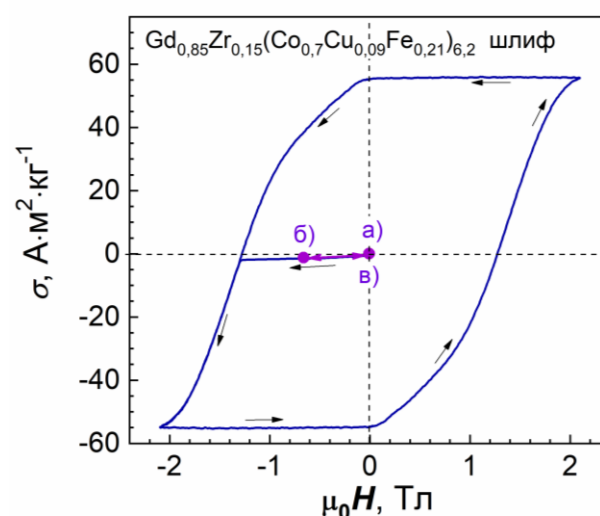
а) 0, 0 Тл



в) +0,0 Тл



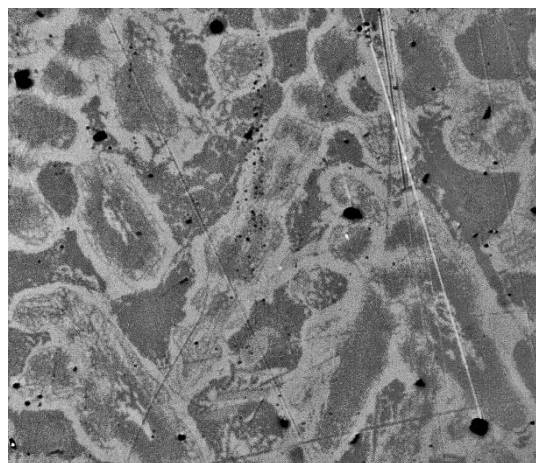
б) -0,78 Тл



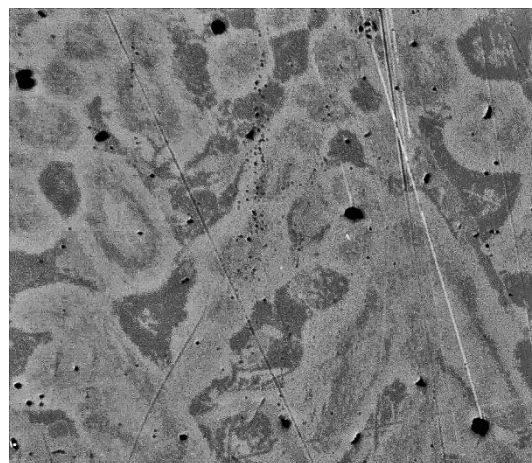
г)

Рисунок 3.33 - Изображения доменной структуры на базисной плоскости образца сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ в процессе намагничивания из состояния РОП (а-в); (г) петля гистерезиса, измеренная из состояния РОП, стрелками указано направление изменения поля. Размер снимков 380x310 мкм.

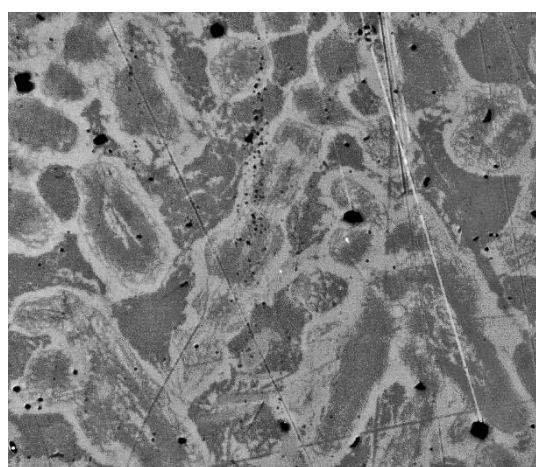
развития доменной структуры неравновесной конфигурации в обоих структурных составляющих, однако в разных полях (рисунки 3.34 а-г). Так в **B** уже в самом начале процесса намагничивания формируются домены «папоротникообразной» конфигурации, развивающиеся при увеличении поля по всему объему области, при этом в поле 0,8 Тл



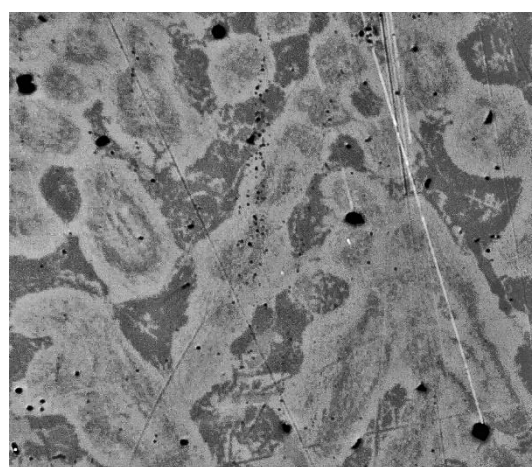
а) 0, 0 Тл



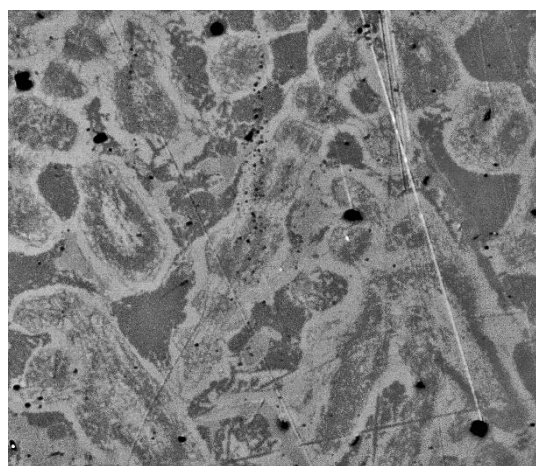
г) +0,78Тл



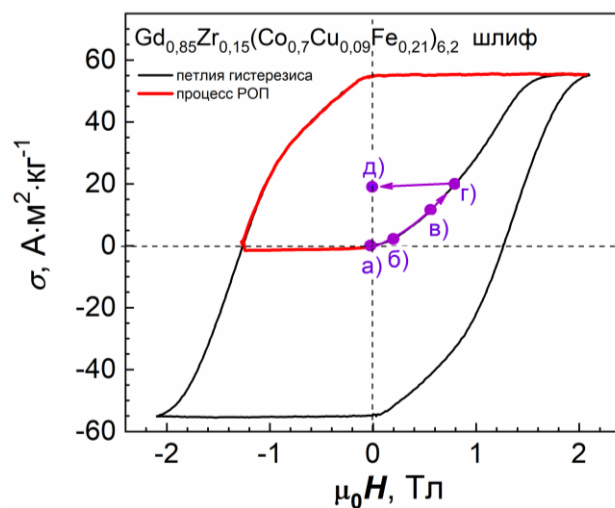
б) +0,13 Тл



д) 0,0 Тл



в) +0,55 Тл

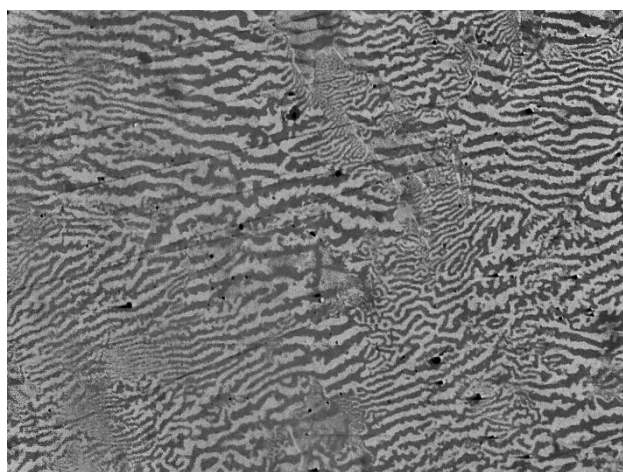


е)

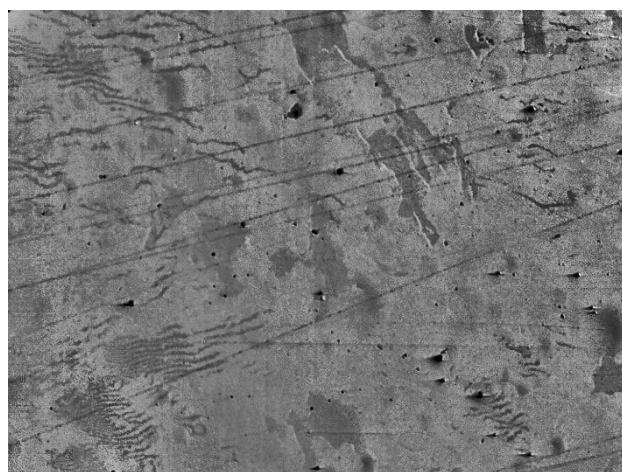
Рисунок 3.34. Изображения доменной структуры на базисной плоскости образца сплава $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_{6.2}$ в процессе намагничивания из состояния РОП (а-д); (е) петля гистерезиса, измеренная из состояния РОП.

Размер снимков 380x310 мкм.

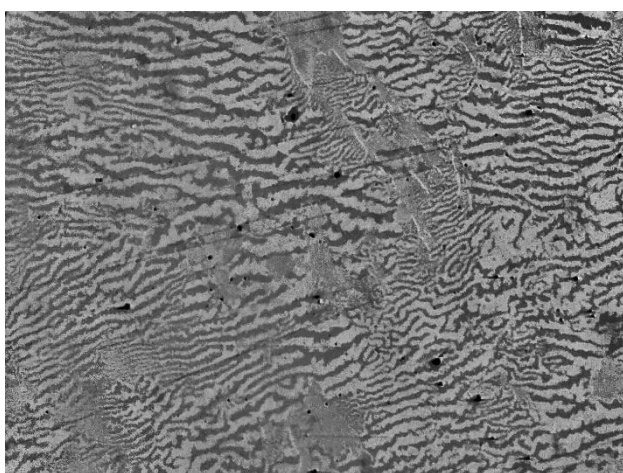
остаются не намагниченными только приграничные к **A** участки, которые обладают большей коэрцитивностью и намагничиваются лишь в больших полях (рисунок 3.34 г). Домены составляющей, в которой магнитные моменты ориентированы по полю, в составляющей **A** начинают развиваться полях порядка 0,6 Тл. Учитывая предыдущие исследования и анализ процессов перемагничивания высококоэрцитивных образцов серии $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ можно предположить, что область кривой намагничивания, характеризующаяся большей скоростью увеличения намагниченности, соответствует интенсивным процессам перестройки ДС в составляющей **A**, в то время как начальные и конечные участки кривой намагничивания связаны с процессами намагничивания **B**. При уменьшении поля до 0 (рисунок 3.34 д) в центральных участках составляющей **B** формируются папоротникообразные домены обратного знака.



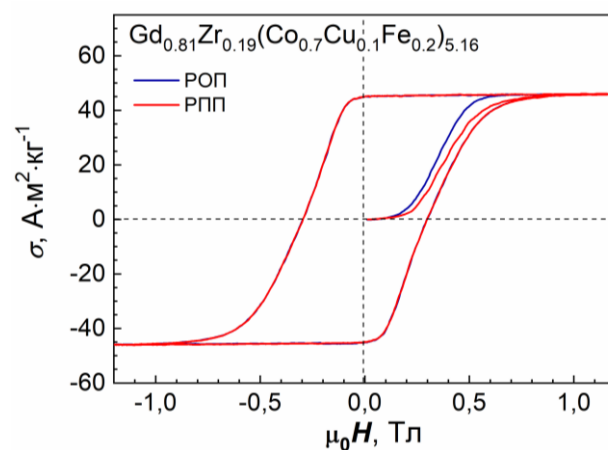
а) 0, 0 Тл



в) +0,5 Тл



б) +0,15 Тл



г)

Рисунок 3.35 - Изображения поверхностной доменной структуры на базисной плоскости образца сплава $\text{Gd}_{0,81}\text{Zr}_{0,19}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{5,16}$ в процессе намагничивания из состояния РПП (а-в); (г) петля гистерезиса, измеренная из состояния РОП и РПП. Размер снимков 410x310 мкм.

В дальнейшем были проведены исследования перестройки ДС низкокоэрцитивного образца $\text{Gd}_{0,81}\text{Zr}_{0,19}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{5,16}$ в процессе его намагничивания из состояния РПП (рисунок 3.35). На кривой намагничивания, при изменении поля от 0 до 0,15 Тл, имеется линейный участок (рисунок 3.35 г) соответствующий намагничиванию структурной составляющей *С* (рисунок 3.35 б). При дальнейшем увеличении поля происходит намагничивание занимающей основной объем сплава составляющей *А* (рисунки 3.35 б-в), сопровождающейся уменьшением тонких извилистых домены обратного знака. В исследуемом образце *В* обладает наибольшей коэрцитивностью ДГ и ее перемагничиванию соответствует нелинейный участок кривой намагничивания вблизи состояния насыщения (рисунок 3.35 г).

Таким образом, исследования магнитных свойств, формирования и динамики перестройки ДС в процессе перемагничивания позволили выявить отличие механизмов формирования высококоэрцитивного состояния в сплавах типа Gd-Zr-Co-Cu-Fe с разным соотношением фаз и распределением коэрцитивности ДГ в них.

Авторами [10, 13-14] сообщается, что в постоянных магнитах типа R-Zr-Co-Cu-Fe основным механизмом магнитного гистерезиса является задержка смещения доменных границ на структурных неоднородностях. При этом в ряде работ [25, 51, 79] на основе исследования поведения образцов в полях, ориентированных под углом к ОЛН высказывается предположение, что помимо указанного механизма в исследуемых материалах имеет место необратимое вращение вектора спонтанной намагниченности в наиболее низкоанизотропных областях структуры.

На рисунке 3.36 а показана угловая зависимость удельной намагниченности образца $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ в намагничивающем поле 0,1 Тл. Исходное состояние образца – намагниченное до насыщения. Определение углов указано на рисунке 3.36 б.

Кривая $\sigma(\varphi)$ четко подчиняются закону: $\sigma_H = \sigma_r \cos \varphi$, который определяет проекцию вектора намагниченности насыщения на направление поля.

Значение намагниченности при угле между вектором поля *H* и ОЛН образца $\varphi=90^\circ$ точно совпало с результатом измерений кривой намагничивания вдоль ОН.

В данной работе исследовано поведение образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ в произвольно ориентированных полях. На рисунке 3.37 приведены петли гистерезиса

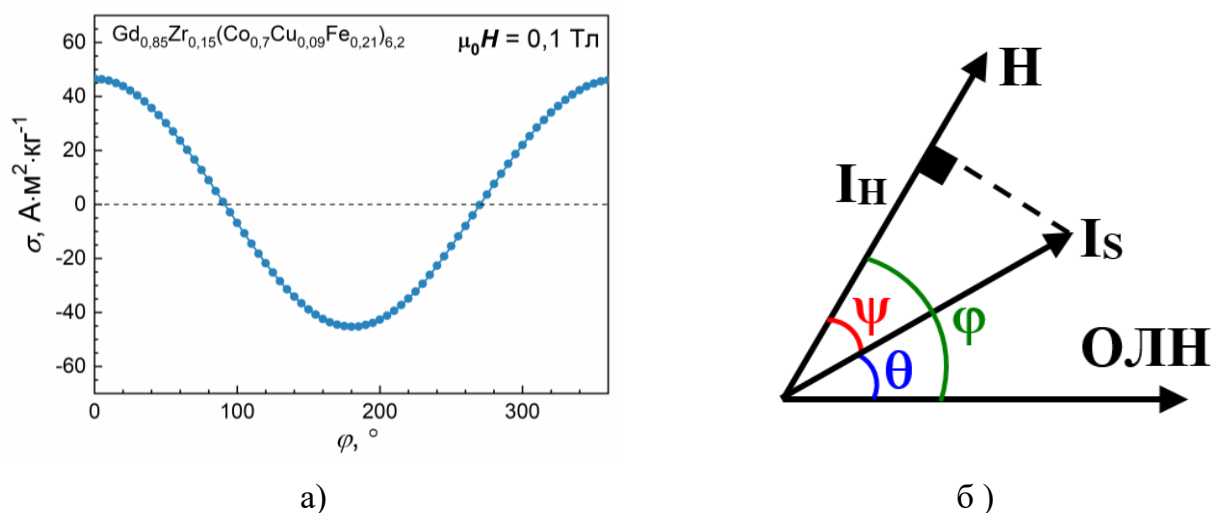


Рисунок 3.36 - (а) Угловая зависимости намагниченности образца сплава $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_{6.2}$ в поле 0,1 Тл; (б) Определение углов.

образца $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_{6.2}$ при различной ориентации внешнего поля относительно ОЛН. Перед каждым измерением образец, как и все другие, намагничивался до насыщения вдоль ОЛН. Видно, что при увеличении угла φ между ОЛН и направлением вектора поля H , петли гистерезиса становятся более пологими и не достигают насыщения вплоть до полей 2,5 Тл. По точкам пересечения кривых $\varphi(H)$ с осью поля определены значения коэрцитивной силы для измеренных кривых.

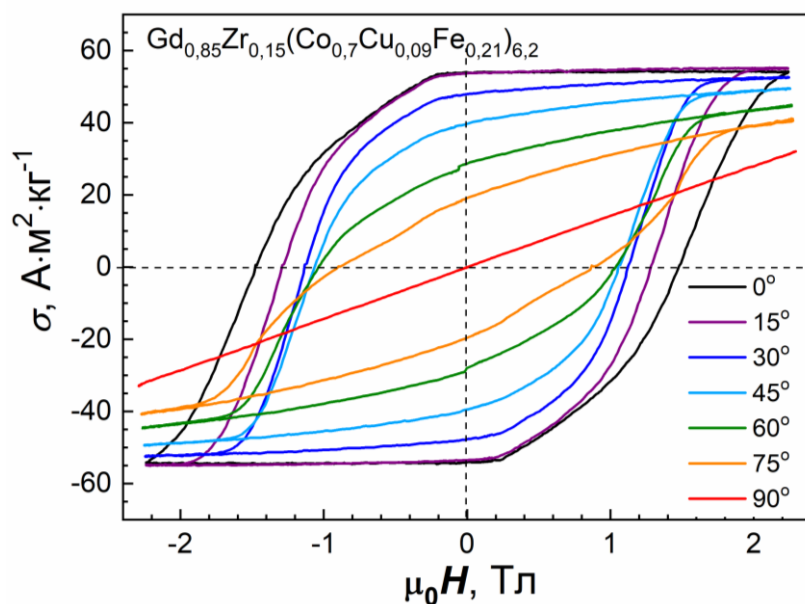


Рисунок 3.37 - Петли гистерезиса образца $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_{6.2}$ при ориентации внешнего поля под углами 0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75° и 90° к ОЛН.

На рисунке 3.38 а,б показаны построенные угловые зависимости коэрцитивной силы $H_{cl}(\varphi)$ и приведенные кривые в координатах $H_{cl}/H_{cl0}(\varphi)$, где H_{cl0} – величина коэрцитивной силы при $\varphi=0^\circ$. В интервале углов $\varphi=0-90^\circ$ наиболее высокий возрастающий ход имеет кривая $H_{cl}/H_{cl0}(\varphi)$ для образца с $z=5,6$. Для остальных образцов кривые – убывающие, самый низкий ход – для образца с $z=6,4$.

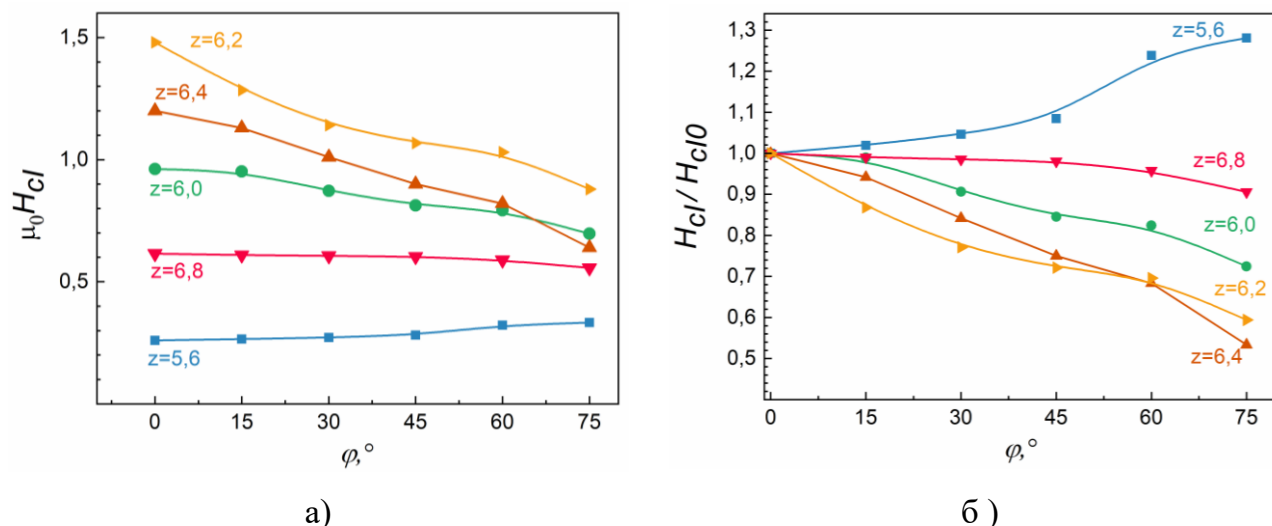


Рисунок 3.38 - Угловые зависимости коэрцитивной силы H_{cl} образцов $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$.

Угловые зависимости коэрцитивной силы всех исследованных образцов имеют аномальный характер – не подчиняются ни закону $1/\cos\varphi$, характерному для механизма смещения доменных границ, ни кривой Стонера-Вольфарта для механизма необратимого вращения вектора \vec{I}_S [93]. Это свидетельствует о смешанном механизме магнитного гистерезиса в исследованных сплавах.

Для подтверждения перемагничивания исследуемых образцов за счет процессов необратимого вращения вектора \vec{I}_S в наиболее низкоанизотропных областях структуры был проведен следующий эксперимент [A2-A3]. Первоначально образцы намагничивались до насыщения вдоль оси легкого намагничивания, затем подвергались воздействию размагничивающего поля $\mu_0 H_{df}$ конкретной величины от 0 до 2,0 Тл с шагом 0,1-0,2 Тл. Режим измерения (протокол № 1) включал следующие этапы: измерение намагниченности насыщения σ_s вдоль оси легкого намагничивания → приложение размагничивающего поля H_{df} и измерение текущего значения удельной намагниченности σ_l (стадия 1 на рисунке 3.39 а) → поворот штока магнитометра на угол 45° (стадия 2 на

рисунке 3.39 а) и выдержка в течении 20 секунд (стадия 3 на рисунке 3.39 а) → обратное вращение штока на угол 45° (стадия 4 на рисунке 3.39 а) и измерение текущего значения удельной намагниченности σ_2 . В последующем из полученных данных рассчитывалось отношение разности значений $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2$ к величине намагниченности насыщения σ_s . На рисунке 3.39 б) представлены временные зависимости удельной намагниченности и зависимость отношения $\Delta\sigma/\sigma_s$ от величины $\mu_0 H_{df}$ для образца с $z=6,2$ соответственно.

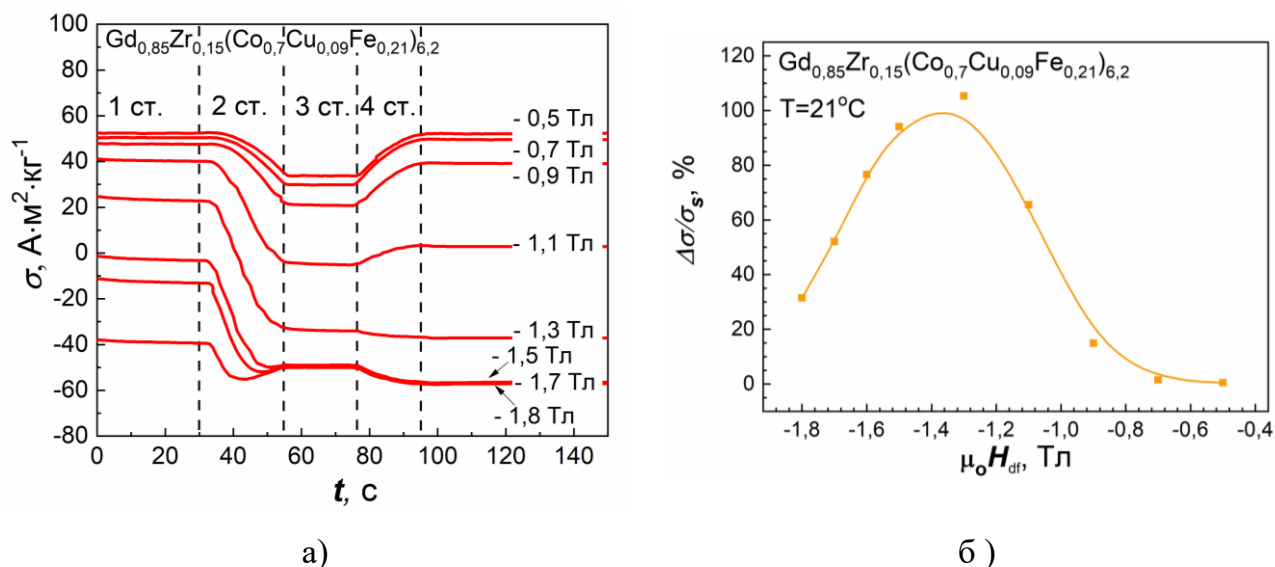


Рисунок 3.39 - Измерение удельной намагниченности по протоколу № 1: (а) временные зависимости удельной намагниченности; (б) зависимость $\Delta\sigma/\sigma_s$ от величины $\mu_0 H_{df}$ для образца $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$.

Результаты эксперимента для всех образцов серии представлены на рисунках 3.40 а, б. Видно, что после поворота на 45° дополнительно перемагничивается значительная часть объема образцов, особенно этот эффект значителен для образцов с $z=6,0, 6,2$ и $6,4$, для которых кривые $\Delta\sigma/\sigma_s(H)$ имеют высокие максимумы (рисунок 3.40 а). Видно, что с ростом z наблюдается смещение максимума на зависимостях $\Delta\sigma/\sigma_s(H)$ к полю 1,5 Тл, что предположительно связано с величиной поля анизотропии областей, перемагничивающихся по механизму необратимого вращения вектора спонтанной намагниченности.

Следующим этапом экспериментальных исследований стало проведение измерений, в которых этапу поворота штока магнитометра (стадия 1 на рисунке 3.39 а) предшествовала выдержка образцов в размагничивающем поле H_{df} в течение 10 минут (протокол № 2). В ходе данных экспериментов были построены полевые $\Delta\sigma/\sigma_s(H/H_c)$ (рисунок 3.41 а-в) и концентрационные зависимости максимальных значений $\Delta\sigma_{max}/\sigma_s(x)$

(рисунок 3.41 г) для обоих протоколов измерения. Анализ зависимостей $\Delta\sigma_{max}/\sigma_s(x)$ показывает, что для всех образцов серии значения $\Delta\sigma_{max}/\sigma_s(x)$, измеренные по протоколу № 2, незначительно меньше аналогичных значений, полученных в ходе эксперимента по протоколу № 1. Данный результат исключает влияние релаксационных процессов (магнитная вязкость) на величину $\Delta\sigma/\sigma_s$.

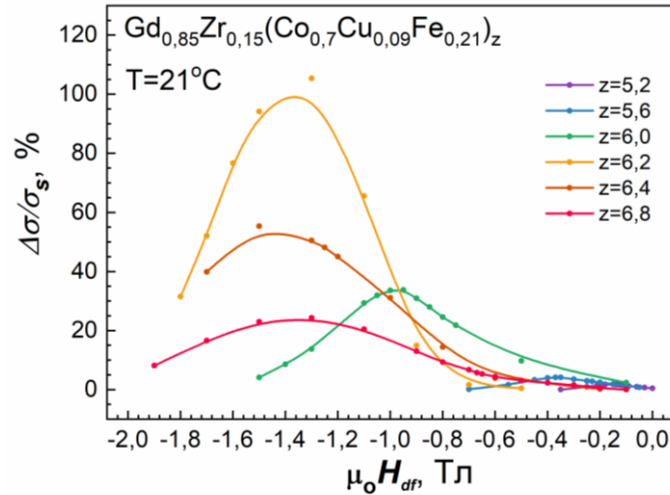


Рисунок 3.40 - Полевые зависимости величины $\Delta\sigma/\sigma_s$ для образцов $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_z$.

В теории процессов необратимого вращения вектора намагниченности \vec{I}_s получена зависимость поля скачка от ориентации магнитного поля, согласно которой при угле между ОЛН и вектором размагничивающего поля равном 45° поле скачка в два раза меньше, чем вдоль ОЛН. В проведенном эксперименте во внешнем поле H при повороте ОЛН образца на 45° дополнительно перемагничиваются те области, в которых поле скачка лежит в интервале полей от H до $2H$.

Полученные экспериментальные данные подтверждают сосуществование двух механизмов перемагничивания в исследованных образцах. При воздействии внешнего поля H вдоль ОЛН, в образцах проходят процессы смещения доменных границ и вращение вектора \vec{I}_s в тех областях образцов, где поля анизотропии H_A не превышают значение H . При дальнейшем воздействии поля под углом $\varphi = 45^\circ$ к ОЛН проходят дополнительные процессы необратимого вращения в тех областях, где $H < H_A < 2H$.

Однако данные, полученные из магнитных измерений, не позволяют ответить определить в какой из структурных составляющих образцов происходят дополнительные

процессы необратимого вращения вектора \vec{I}_S , то есть, где находятся наиболее низкоанизотропные области структуры.

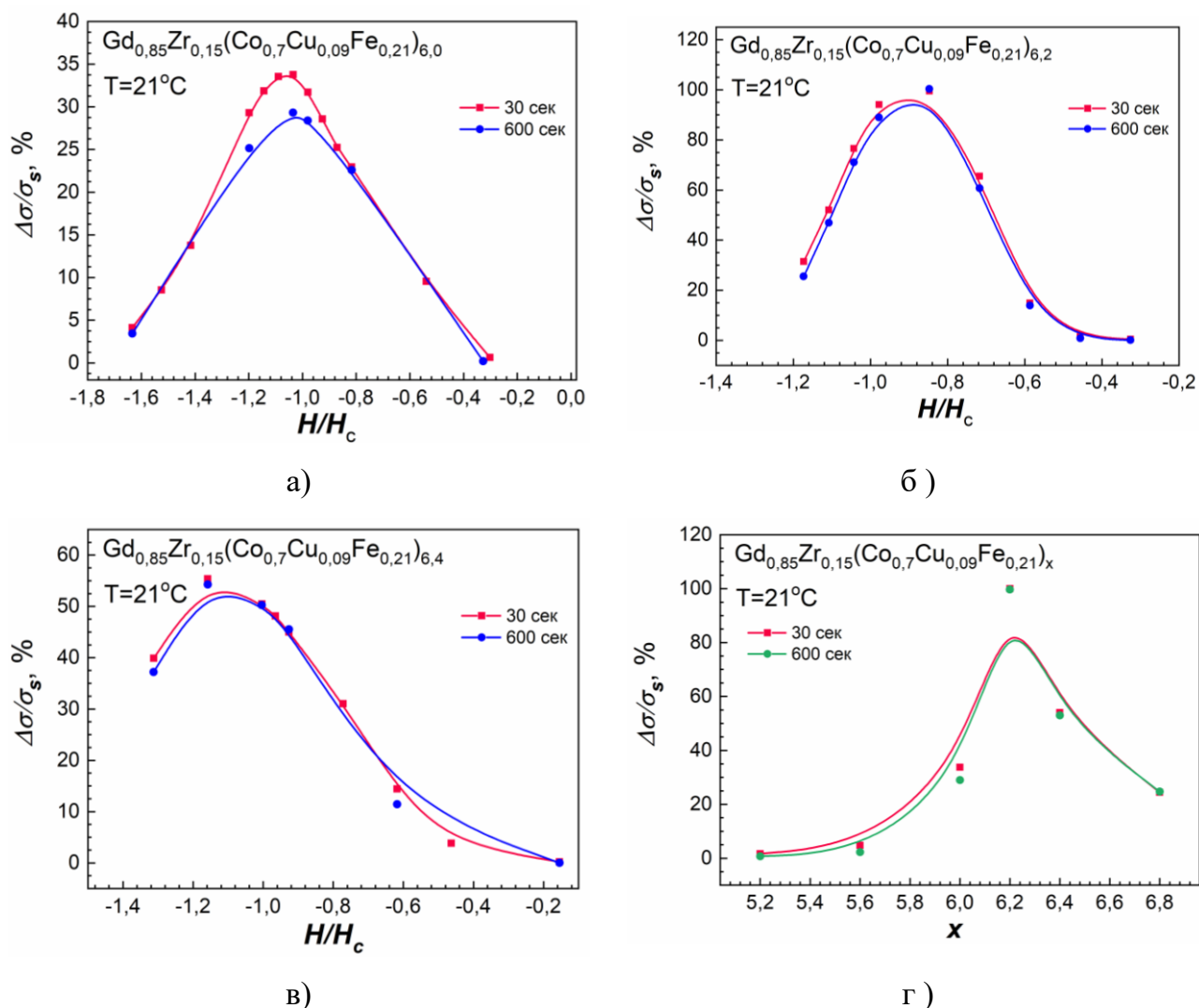


Рисунок 3.41 - Полевые зависимости $\Delta\sigma/\sigma_s$ для образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ $z=6,0; 6,2; 6,4$ (а-в); концентрационные зависимости $\Delta\sigma/\sigma_s$, полученные в ходе экспериментов по протоколу №1 (красная кривая) и №2 (зеленая кривая).

Сплавы $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$, $z = 6,1; 6,4$ и $6,7$

Из-за ограничений максимального поля в установке вибрационного магнитометра из всей серии сплавов с Sm удалось провести полноценные исследования процессов перемангничивания лишь на образце с $z=6,1$. На рисунке 3.42 а представлены полная петля гистерезиса (черная кривая), процесс размагничивания методом РПП (серая кривая), кривая намагничивания вдоль ОЛН из состояния РОП (красная кривая 1) и РПП (синяя кривая 2), а также кривая намагничивания вдоль ОН (зеленая кривая 3) для образца сплава $(\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,1}$. Аналогично сплавам с Gd кривая намагничивания

вдоль ОЛН из состояния РОП (кривая 1) идет выше, чем кривая из состояния РПП (кривые 2). Помимо этого, кривая намагничивания из состояния РПП, при размагничивании в установке вибрационного магнитометра, так же имеет перегибы, что подтверждает схожий механизм перемангничивания. Аппроксимация кривой намагничивания вдоль ОТН позволила определить эффективное поле магнитокристаллической анизотропии H_A , которое составило 5,2 Тл. Эффективная константа МКА образца $K_{эфф} = 2,2$ МДж/м³.

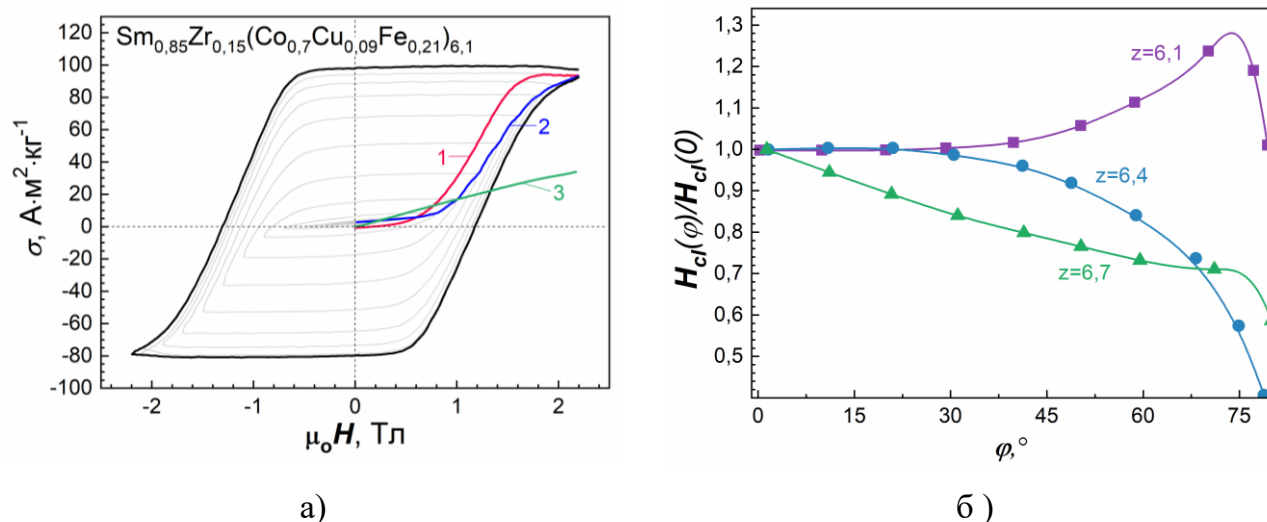


Рисунок 3.40 – (а) Полная петля гистерезиса и кривые намагничивания вдоль ОЛН из состояния РОП (1) и РПП (2) и вдоль ОТН (3) образца $Sm_{0.85}Zr_{0.15}(Co_{0.70}Cu_{0.09}Fe_{0.21})_{6.1}$; (б) угловые зависимости коэрцитивной силы H_{cl} образцов $Sm_{0.85}Zr_{0.15}(Co_{0.70}Cu_{0.09}Fe_{0.21})_z$

Для всех образцов серии были измерены угловые зависимости коэрцитивной силы, представленные на рисунке 3.42 б. Перед каждым измерением образцы намагничивались до насыщения вдоль ОЛН. Угол φ принимал значения от 0 до 90° и представлял собой угол между ОЛН и направлением размагничивающего магнитного поля. Коэрцитивная сила определялась как величина размагничивающего поля, при котором проекция удельной намагниченности на направление поля равна нулю. Анализ полученных зависимостей позволил выявить следующие закономерности.

Угловая зависимость $H_{cl}(\varphi)$ образца сплава с $z=6,1$ носит экстремальный характер. Совпадение экспериментальной кривой с ходом зависимости $H_c(\varphi)=H_c(0)/\cos\varphi$, которая характерна для механизма задержки смещения доменных границ, наблюдается только при небольших углах $\varphi=0-30^\circ$. Для образцов сплавов с $z=6,4$ и $6,7$ зависимости $H_{cl}(\varphi)$ носят монотонно убывающий характер во все интервале углов.

Естественно предположить, что аномальный ход угловых зависимостей коэрцитивной силы образцов сплавов $(\text{Sm,Zr})(\text{Co,Cu,Fe})_z$, обусловлен существенным вкладом процессов вращения вектора намагниченности в наиболее низкоанизотропных областях.

Кроме угловых зависимостей коэрцитивной силы в настоящей работе исследовались полные и частные петли гистерезиса образцов при воздействии внешнего магнитного поля под углом φ к ОЛН. На рисунках 3.43 а-в приведены результаты магнитных измерений для всех образцов серии $(\text{Sm,Zr})(\text{Co,Cu,Fe})_z$.

Кривые 1 на рисунках 3.43 а-в представляют собой проекции $H_c(\varphi)$ на направления ОЛН, т.е. внешнее магнитное поле, под действием которого в образцах проходят процессы смещения ДГ. По кривым 2 и размагничивающим частям петель гистерезиса (рисунок 3.22 а) построены угловые зависимости остаточной намагниченности образцов, размагниченных под углом φ (кривые 3 на рисунках 3.43). Кривые 2 – экспериментальные зависимости остаточной намагниченности для образцов, размагниченных полем $H=H_c(\varphi)$ под углом.

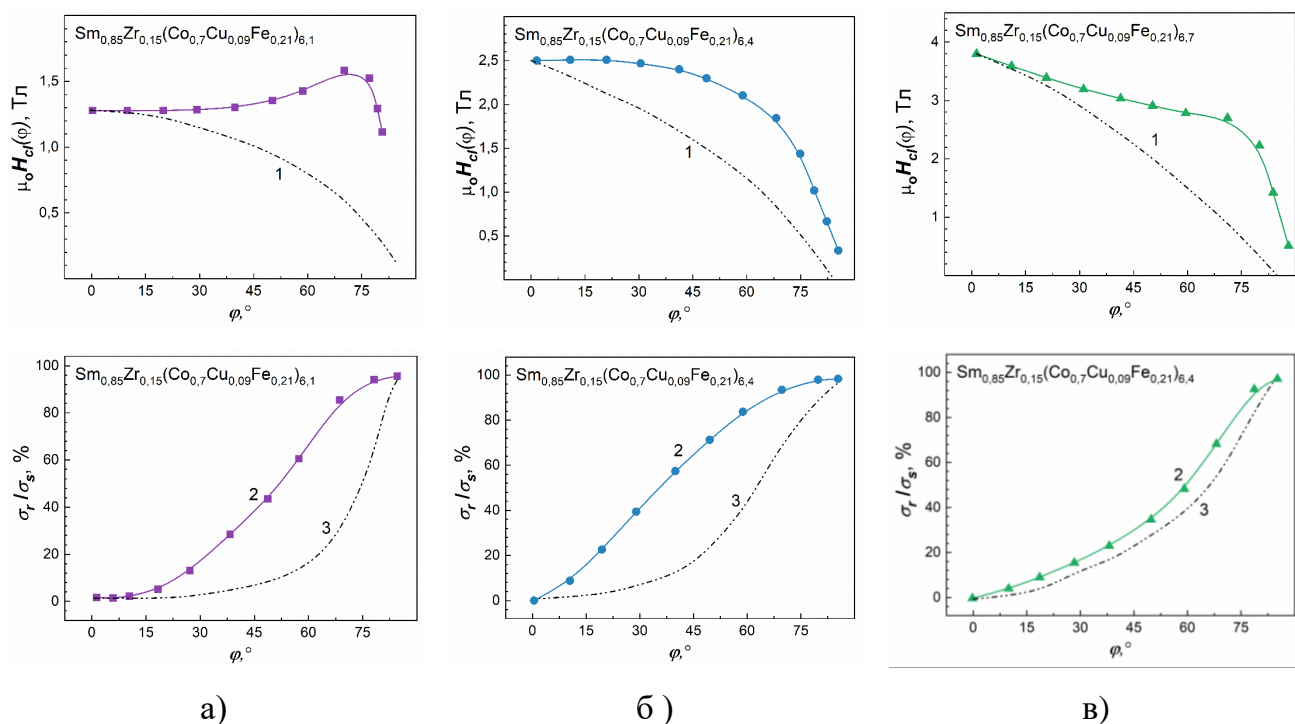


Рисунок 3.43 - Угловые зависимости коэрцитивной силы и остаточной намагниченности образцов сплавов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ $z=6,1; 6,4; 6,7$ (а-в).

Анализ полученных зависимостей позволяет сделать следующие выводы. Для всех образцов при углах $\varphi > 80^\circ$ кривые 2 достигают значений остаточной

намагниченности образцов в состоянии полей снятия намагничивающего до насыщения поля. Следовательно, можно утверждать, что в этом случае размагничивание достигается исключительно за счет обратимого вращения вектора намагниченности и в образцах отсутствуют процессы смещения доменных границ при размагничивании под большими углами между направлением поля и ОЛН. Высокие значения остаточной намагниченности на кривых 2 и ход угловых зависимостей коэрцитивной силы свидетельствуют о том, что процессы обратимого вращения вектора спонтанной намагниченности происходят при углах $\varphi > 30^\circ$ во всех исследованных образцах.

Как видно из рисунка 3.43 в ход кривых 2 и 3 для образца с $z=6,7$ практически совпадает. Интересным результатом получен для образцов с $z=6,1$ и $6,4$: ход расчетных кривых при построении которых учитывались только процессы смещения доменных границ, и экспериментальных кривых 2 существенно различен. В этих случаях при воздействии размагничивавшего поля $H=H_c(\varphi)$ под углом φ к ОЛН в образцах переманивается значительно больший объем, чем это возможно за счет смещения доменных границ при приложении вдоль ОЛН поля, равного проекции $H_c(\varphi)$ (кривые 3). По всей видимости, в данных образцах при перемагничивании происходят процессы необратимого вращения вектора намагниченности.

Аналогично сплавам с ТРЗМ для сплавов с Sm для подтверждения перемагничивания исследуемых образцов за счет процессов необратимого вращения вектора \vec{I}_S в наиболее низкоанизотропных областях структуры был проведен эксперимент по определению $\Delta\sigma/\sigma_S(H)$, результаты которого представлены на рисунке 3.44. Эксперимент показал, что после поворота образцов на 45° в заданном поле дополнительно перемагничивается часть объема образцов, что доказывает обоснованность высказанных предположений о смешанном механизме магнитного гистерезиса.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в сплавах $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ при воздействии внешнего магнитного поля под углом к ОЛН наряду со смещением доменных границ происходят процессы как обратимого, так и необратимого вращения вектора намагниченности. Самостоятельным является вопрос о фазовых составляющих исследуемых сплавов, в которых происходят процессы вращения вектора спонтанной намагниченности. Анализ полученных результатов позволяет предположить, что появление низкоанизотропных областей в сплавах связано с формированием

мелкодисперсной структуры в фазовой составляющей **B**. К наиболее низкоанизотропным составляющим можно, например, отнести центральные области «ячеек» тонкой структуры сплавов поскольку они по стехиометрии близки к 2:17 и обогащены железом. С одной стороны, рост микровыделений в процессе низкотемпературной обработки приводит к существенному увеличению коэрцитивности доменных границ в фазовой составляющей **B** и интегральной коэрцитивной силы образцов. С другой стороны, увеличение длительности отжига усиливает поведение зависимости $H_{cl}(\varphi)$, что наиболее ярко проявляется для сплавов с большим объемным содержание составляющей **B**.

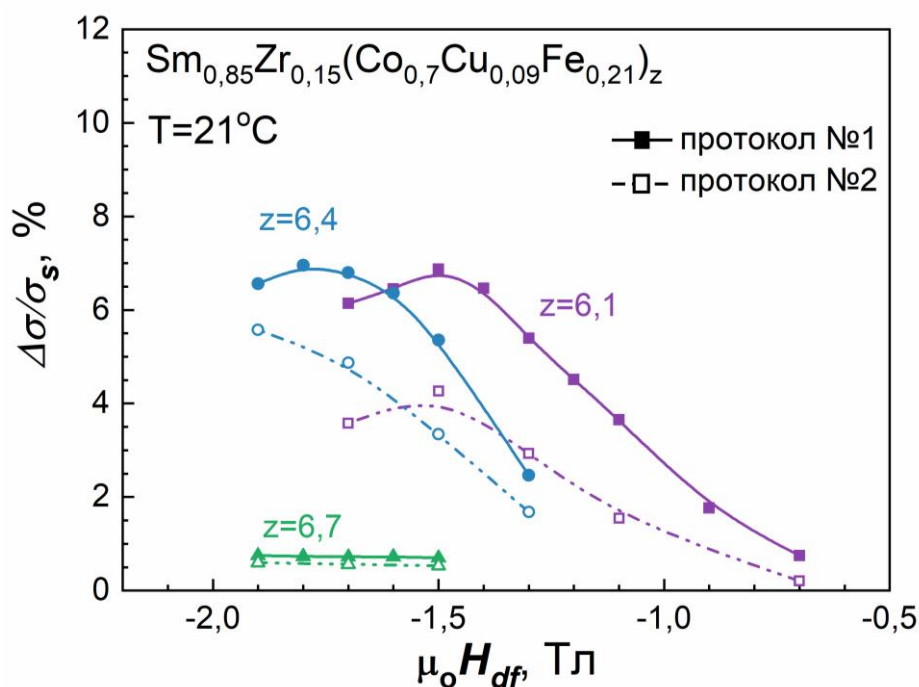


Рисунок 3.44 - Полевые зависимости величины $\Delta\sigma/\sigma_s$ для образцов $\text{Sm}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_z$.

4. ТЕМПЕРАТУРНАЯ И ВРЕМЕННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СПЛАВОВ $(R, Zr)(Co, Cu, Fe)_z$ ($R=Sm, Gd$)

4.1. Температурные зависимости магнитных свойств сплавов $R-Zr-Co-Cu-Fe$

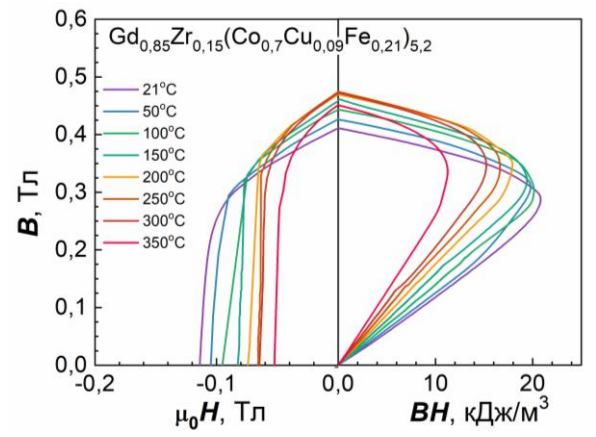
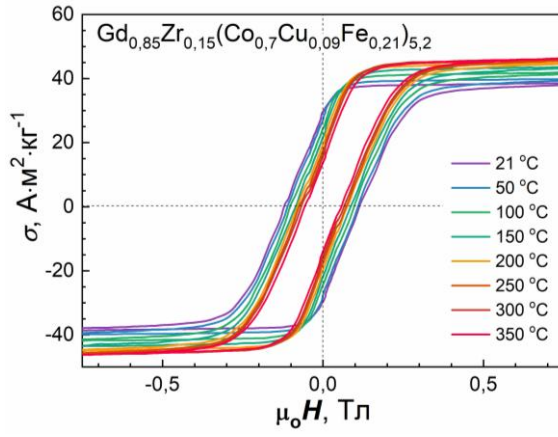
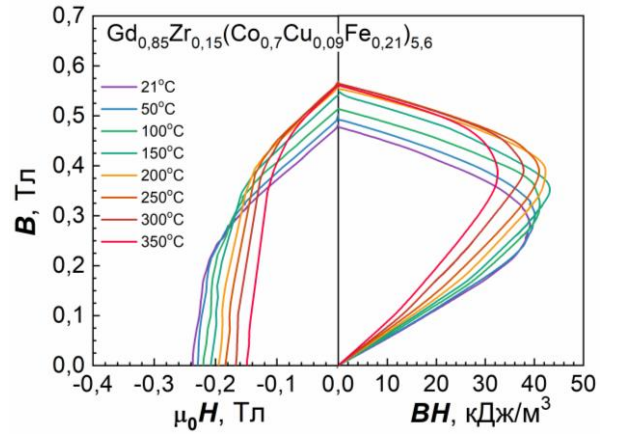
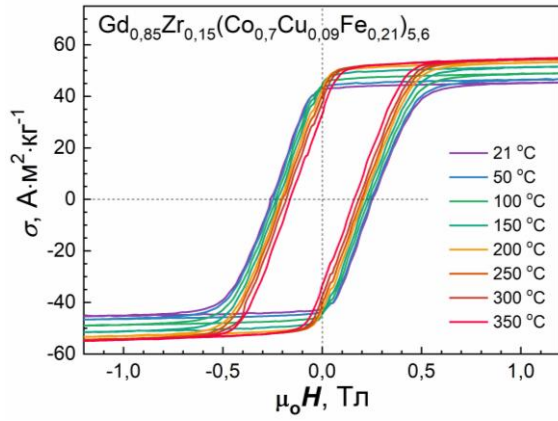
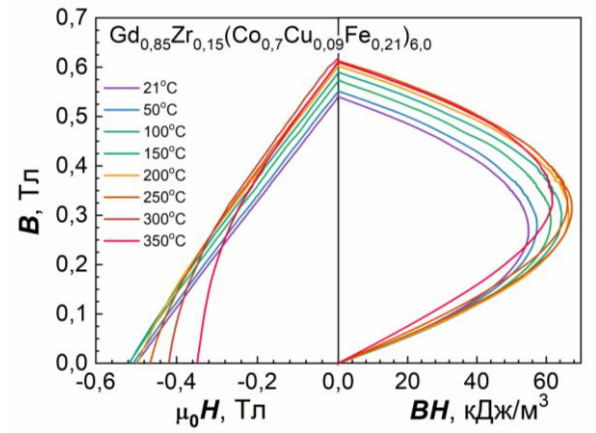
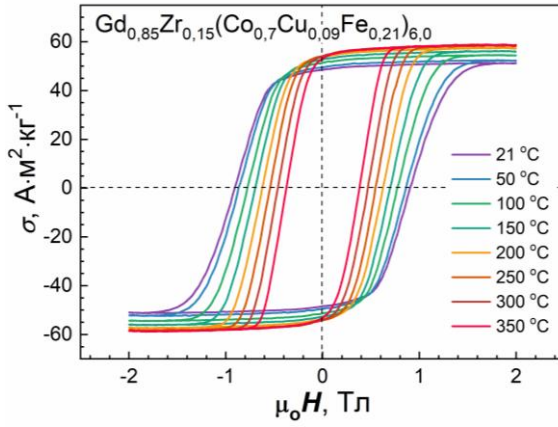
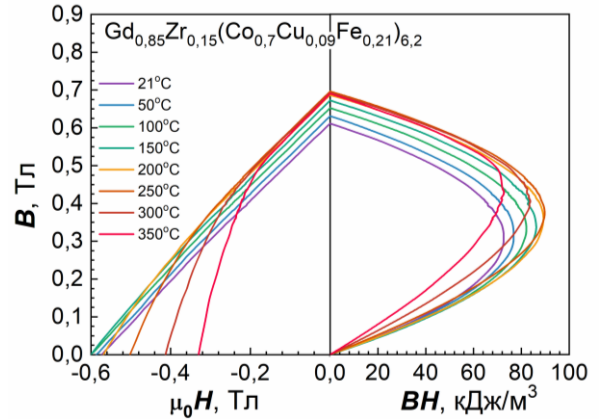
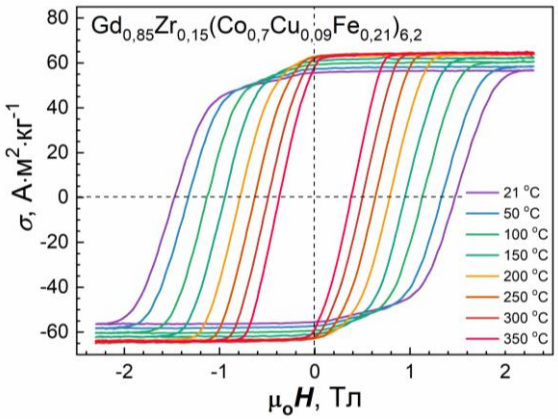
Сплавы $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, $z = 5,2; 5,6; 6,0; 6,2; 6,4$ и $6,8$

Для всех образцов $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ были проведены измерения петель гистерезиса при температурах от комнатной до 350°C . (рисунок 4.1 а-е слева). Петли гистерезиса образцов с $z=5,2; 5,6; 6,0$ и $6,2$ характеризуются высокой прямоугольностью, образцов с $z=6,4$ и $6,8$ – заметным падением намагниченности в малых полях. Хорошо видно, что увеличение z сопровождается ростом намагниченности насыщения, но при высоких значениях $z=6,4$ и $6,8$ прямоугольность петель гистерезиса заметно ухудшается. При нагреве до $150-200^\circ\text{C}$ происходит значительное изменение формы петли для образцов с $z=6,2$ и $6,4$.

Полные петли гистерезиса образцов $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ были пересчитаны в координатах $B(H_i)$, а также построены кривые энергетического произведения $BH(B)$ (рисунок 4.1 а-е справа). Нужно отметить, что для образцов с $z = 5,2, 5,6$ и $6,0$ сохраняется высокая прямоугольность петель гистерезиса вплоть до $200-250^\circ\text{C}$, а для образцов с $z = 6,0$ и $6,2$ петли $B(H)$ близки к предельным с $B_r \approx H_{CB}$.

Для каждого образца из серии были построены температурные зависимости коэрцитивной силы $H_{cl}(T)$, удельной остаточной намагниченности $\sigma_r(T)$, удельной намагниченности насыщения $\sigma_s(T)$ и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}(T)$, представленные на рисунках 4.2 а-е и позволяющие исследовать взаимосвязь и поведение гистерезисных характеристик сплавов при изменении температуры в исследуемом диапазоне.

Температурные зависимости характеристик гистерезиса сплавов $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ представлены на рисунках 4.3 а-е. Наблюдаемый на рисунке 4.3 а монотонный рост удельной намагниченности насыщения σ_s с температурой является характерным признаком ферромагнитных материалов. Зависимости удельной остаточной намагниченности $\sigma_r(T)$ (рисунок 4.3 б) отличаются от $\sigma_s(T)$ (рисунок 4.3 а) особенно для образцов с $z = 5,6, 6,4$ и $6,8$. Только для $z=6,0$ и $6,2$ значение σ_s увеличивается с ростом температуры от комнатной до $250-300^\circ\text{C}$.

a) $z=5,2$ б) $z=5,6$ в) $z=6,0$ г) $z=6,2$ 

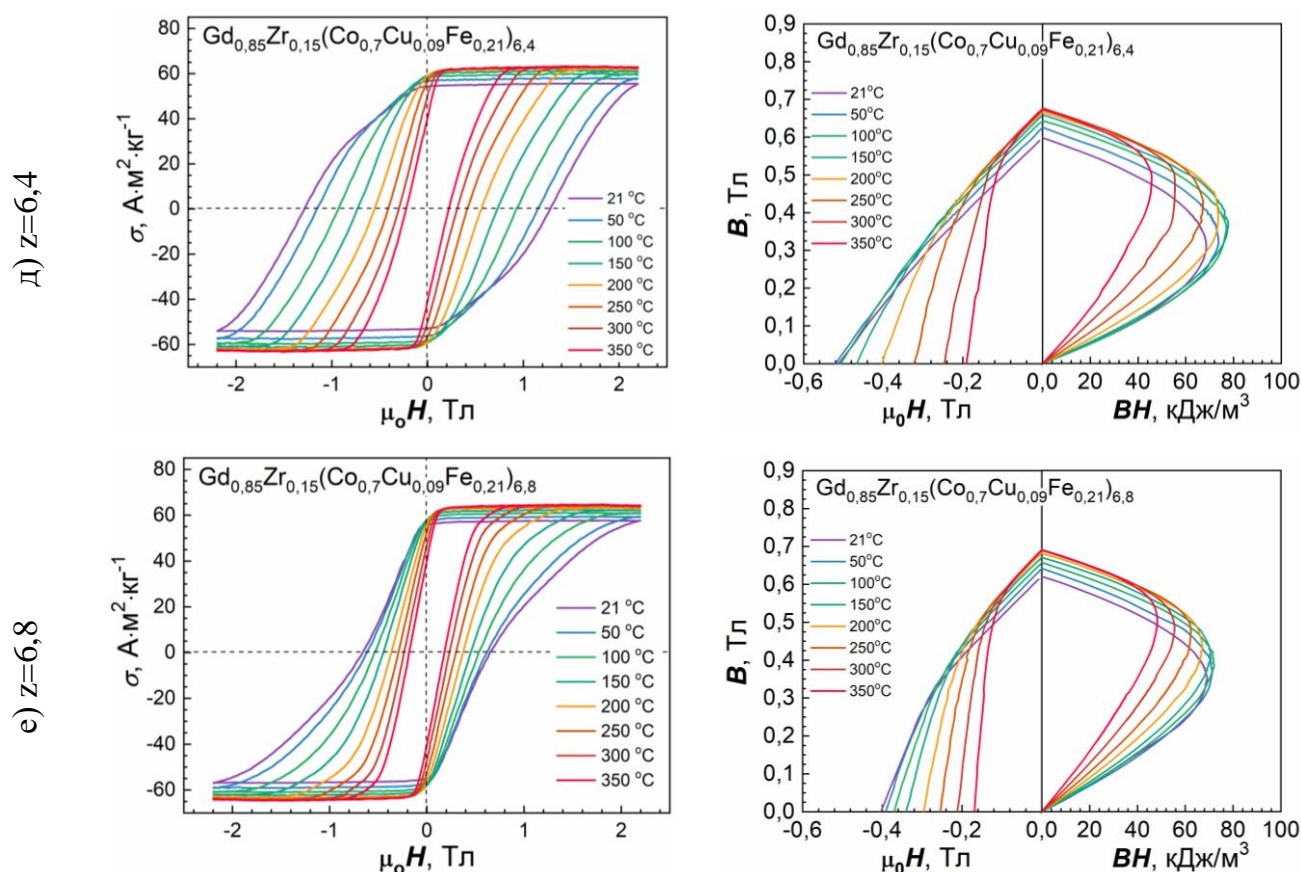


Рисунок 4.1 - Петли гистерезиса $\sigma(H)$ (слева), размагничивающие части петель гистерезиса $B(H)$ и кривые энергетического произведения $BH(B)$ (справа), измеренные при разных температурах для сплавов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$.

Тем не менее, как видно из зависимости остаточной индукции $B_r(T)$ (рисунок 4.3 д) для всех образцов сохраняется ферромагнитный температурный рост остаточной индукции выше комнатной температуры.

Значения коэрцитивной силы по намагниченности H_{cl} (рисунок 4.3 в) образцов монотонно убывают с ростом температуры, что указывает на наличие механизма термоактивируемого преодоления ДГ энергетических барьеров. Благодаря тепловой энергии, спины в области доменной границы могут получать достаточно энергии для преодоления локального энергетического барьера и «перескакивать» из одного метастабильного состояния в соседнее, более энергетически выгодное, что приводит к уменьшению коэрцитивной силы. Необходимо отметить, что увеличение температуры сопровождается уменьшением магнитокристаллической анизотропии фаз, что также способствует уменьшению величин гистерезисных характеристик. Ход кривых $H_{cl}(T)$ (рисунок 4.3 в) указывает на то, что стабильность H_{cl} образцов исследуемых образцов ухудшается с ростом z сплава.

Анализ температурных зависимостей коэрцитивной силы по индукции H_{CB} (рисунок 4.3 г) показывает, что для образцов с $z=6,0$ и $6,2$ значения H_{CB} увеличиваются на 5% при росте температуры от комнатной до 150°C , что связано с ферромагнитным характером температурных зависимостей намагниченности и с сохраненной высокой прямоугольностью петель гистерезиса этих образцов в рассматриваемом температурном диапазоне. Указанными причинами обусловлен и температурный рост максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ (рисунок 4.3 е) образцов с $z=5,6$; $6,0$; $6,2$ и $6,4$.

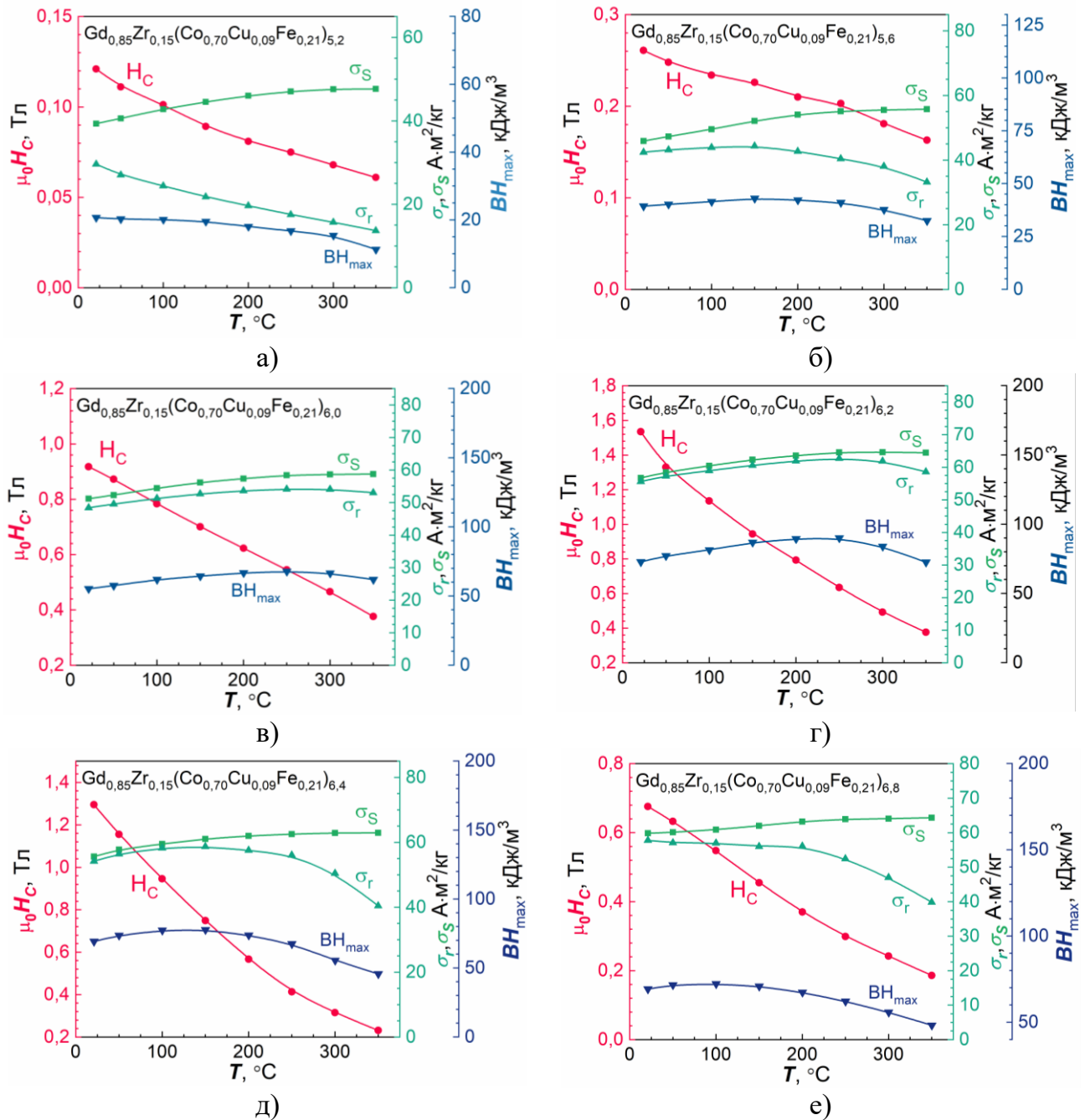


Рисунок 4.2 - Температурные зависимости коэрцитивной силы H_C , остаточной намагниченности σ_r , намагниченности насыщения σ_s и максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ для сплавов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$.

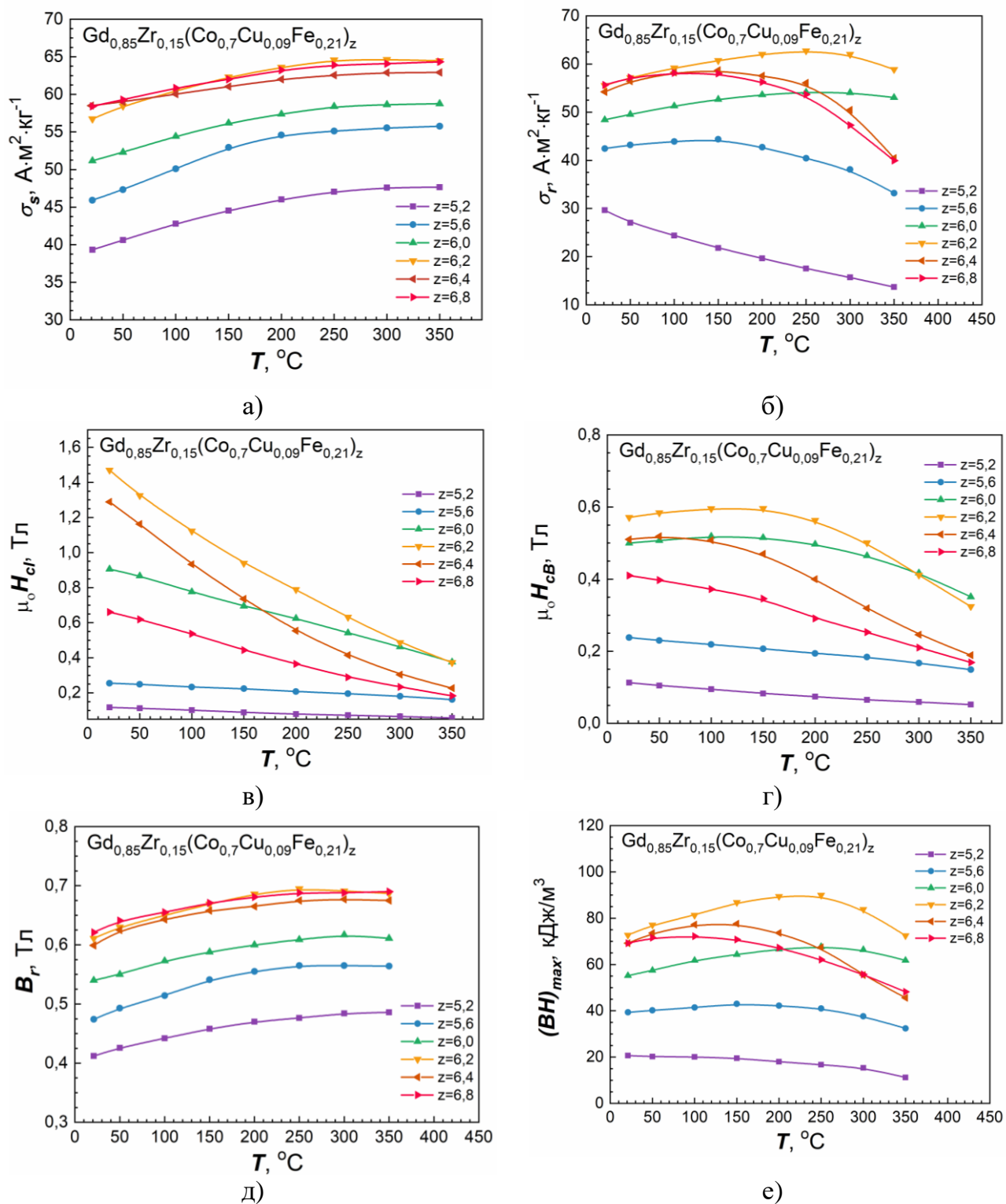


Рисунок 4.3 - Температурные зависимости удельной намагниченности насыщения σ_s (а), удельной остаточной намагниченности σ_r (б), коэрцитивной силы по намагниченности H_{cl} (в), коэрцитивной силы по индукции H_{cb} (г) остаточной индукции B_r (г) и максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ (д) для сплавов $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_z$.

Например, для образца с $z=6,2$ наблюдается максимальный подъем $(BH)_{\max}$ от 72,70 кДж/м³ при 21°C до 89,97 кДж/м³ при 250°C.

В таблице 9 представлены значения температурных коэффициентов остаточной намагниченности α ($= d\sigma_r/dT$) и коэрцитивной силы β ($=dH_c/dT$). Наилучшей температурной стабильностью магнитных свойств обладают сплавы с z в диапазоне 5,6-6,2.

Таблица 9. Значения температурных коэффициентов остаточной намагниченности α и коэрцитивной силы β для сплавов $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$

z	5,2	5,6	6,0	6,2	6,4	6,8
α , %/°C	-0,163	-0,066	0,029	0,018	-0,077	-0,085
β , %/°C	-0,150	-0,114	-0,178	-0,229	-0,249	-0,220

Сплавы $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, $z=6,1; 6,4; 6,7$

Для всех образцов $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ с $z = 6,1; 6,4$ и $6,7$, были измерены размагничивающие части петель гистерезиса при различных температурах в интервале от 20°C до 350°C, представленные на рисунках 4.4 а-в слева. Хорошо видно, что при $z=6,7$ прямоугольность петли гистерезиса ухудшается и достигается максимальное значение коэрцитивной силы. Как и для сплавов с Gd полученные результаты были пересчитаны в координатах $B(H_i)$ и построены кривые энергетического произведения $BH(B)$ (рисунок 4.4 а-в справа). Необходимо отметить, что зависимости $B(H_i)$ являются практически линейными. Для каждого образца из серии были построены температурные зависимости коэрцитивной силы $H_{cl}(T)$, удельной остаточной намагниченности $\sigma_r(T)$, удельной намагниченности насыщения $\sigma_s(T)$ и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}(T)$, представленные на рисунках 4.5 а-в.

На рисунках 4.6 а-е дополнительно показана температурная зависимость характеристик гистерезиса сплавов $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$.

Температурные зависимости удельной намагниченности насыщения (рисунок 4.6 а) имеют ферромагнитный ниспадающий характер. Наиболее высокий ход реализуется для кривой $\sigma_s(T)$ образца с $z = 6,7$; что связано с большим содержанием в сплаве железа и кобальта. Величина удельной остаточной намагниченности также монотонно убывает с ростом температуры для всех сплавов (рисунок 4.6 б).

Как видно из рисунка 4.6 в величина коэрцитивной силы по намагниченности всех образцов $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ убывает с ростом температуры. Анализ

зависимостей показал, что температурная стабильность H_{cl} понижается с ростом z сплава. Так, при 350°C величина H_{cl} падает на ~37% для образца с $z = 6,1$; на ~52% для образца с $z = 6,4$ и на ~76% для образца с $z = 6,7$.

Для всех образцов с ростом температуры уменьшаются также значения коэрцитивной силы по индукции H_{CB} и остаточной индукции B_r (рисунки 4.6 г и д соответственно).

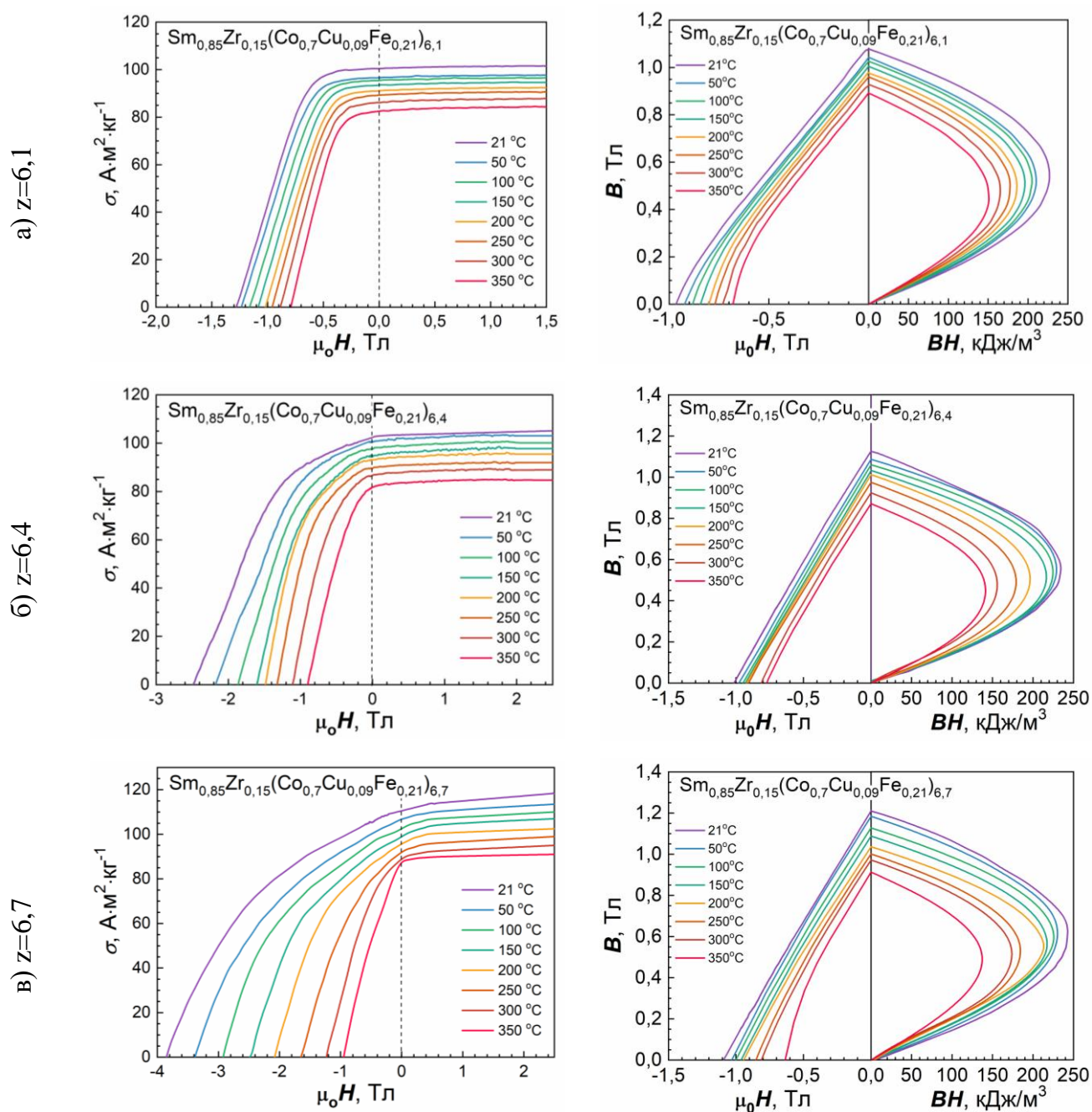


Рисунок 4.4 - Размагничивающие части петель гистерезиса $\sigma(H)$ (слева), размагничивающие части петель гистерезиса $B(H)$ и кривые энергетического произведения $BH(B)$ (справа), измеренные при разных температурах для сплавов $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$.

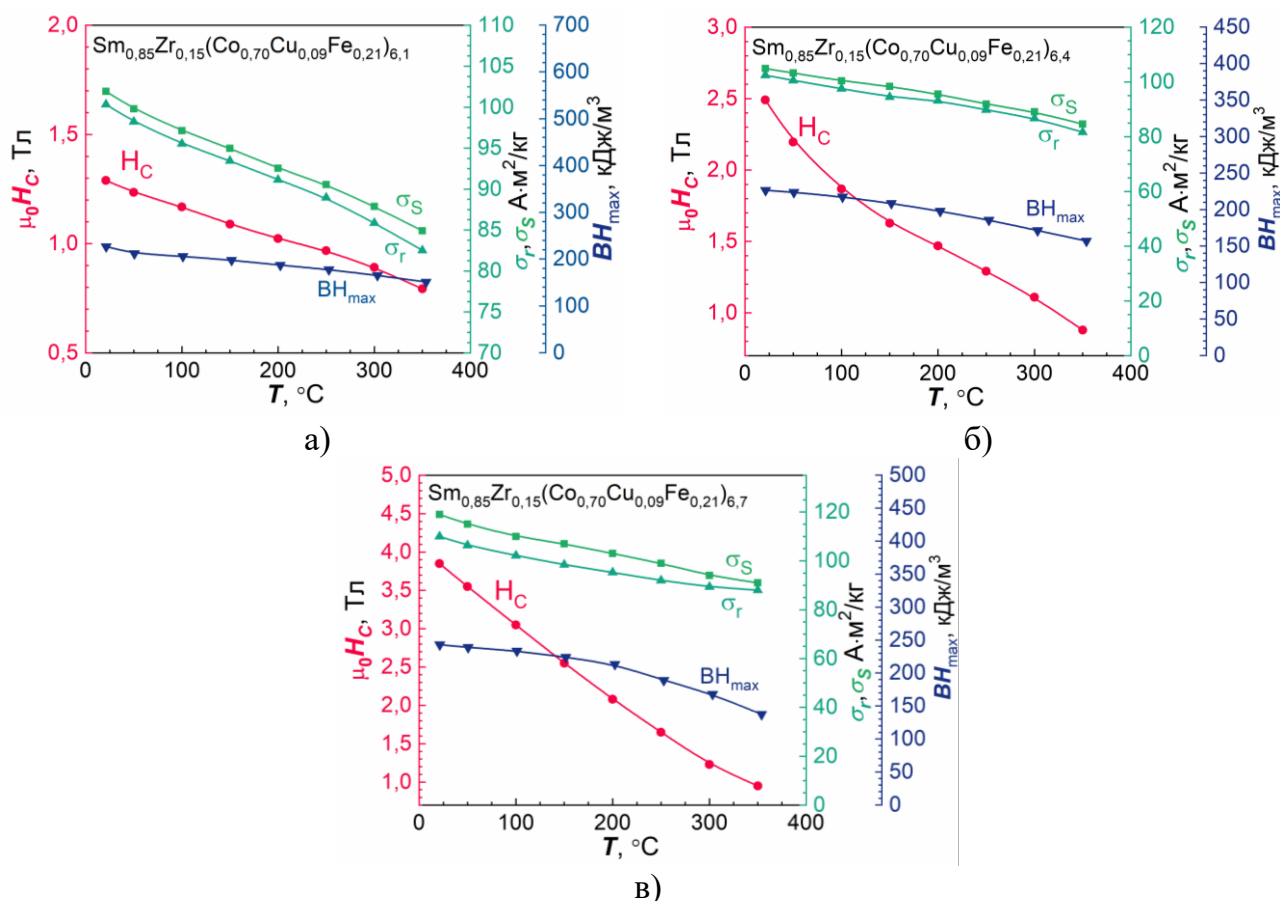


Рисунок 4.5 - Температурные зависимости коэрцитивной силы H_C , остаточной намагниченности σ_r , намагниченности насыщения σ_s и максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ для сплавов $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$.

Для всех образцов $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ максимальное энергетическое произведение $(BH)_{max}$ монотонно убывает с ростом температуры (рисунок 4.6 е). Образцы с $z=6,1$ и $6,4$ характеризуются более высокой стабильностью максимального энергетического произведения, чем образцы с $z = 6,7$, для которого значения падают с 243 кДж/м³ при комнатной температуре до 137 кДж/м³ при температуре 350°C.

Из представленных в таблице 10 представлений значений температурных коэффициентов остаточной намагниченности α и коэрцитивной силы β хорошо видно, что наилучшей температурной стабильностью магнитных свойств обладают сплавы с меньшими значениями z .

Таблица 10. Значения температурных коэффициентов остаточной намагниченности α и коэрцитивной силы β для сплавов $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$

	$z=6,1$	$z=6,4$	$z=6,7$
$\alpha, \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$	-0,054	-0,055	-0,071
$\beta, \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$	-0,117	-0,196	-0,228

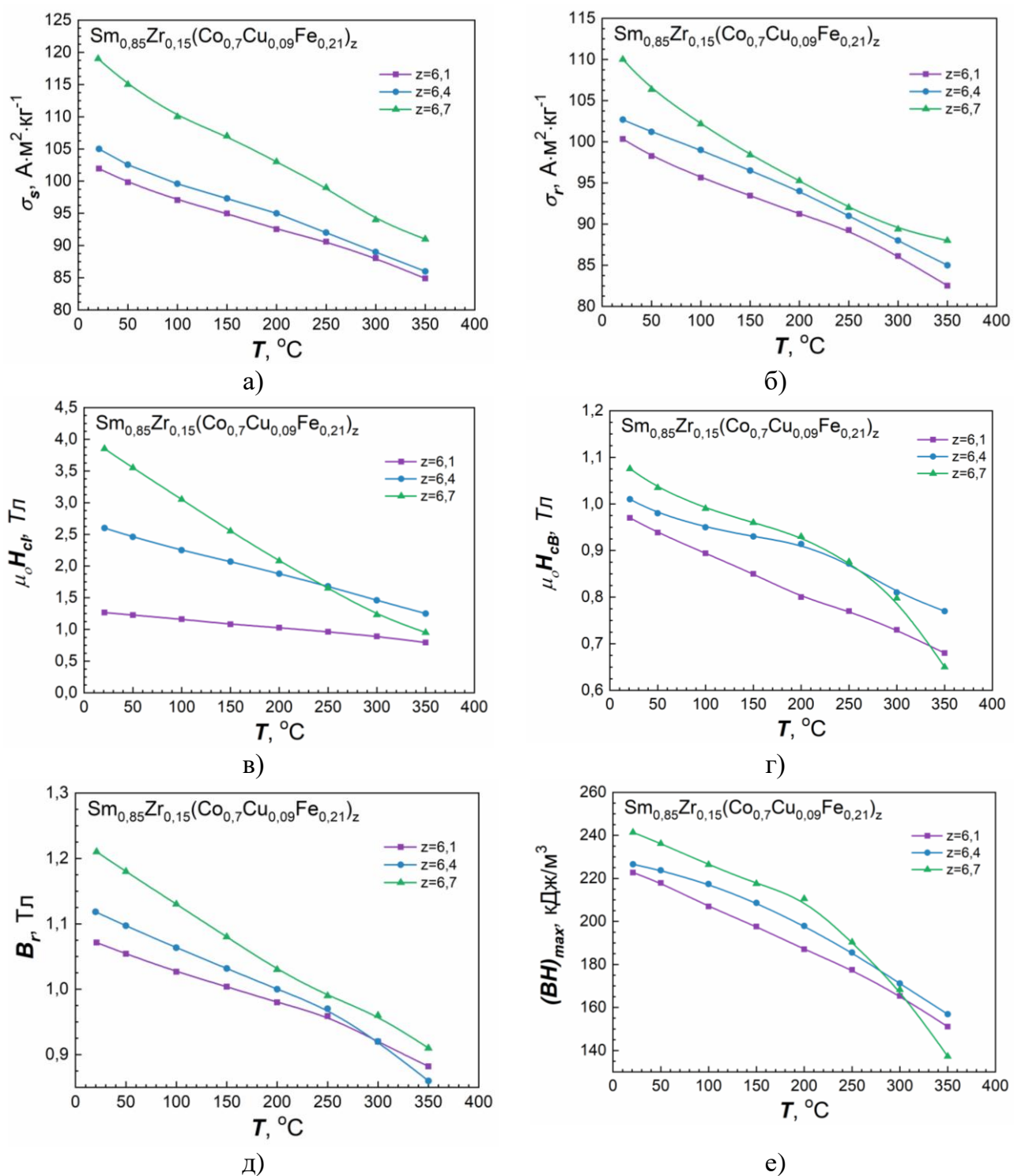


Рисунок 4.6 - Температурные зависимости удельной намагниченности насыщения σ_s (а), удельной остаточной намагниченности σ_r (б), коэрцитивной силы по намагниченности H_{cl} (в), коэрцитивной силы по индукции H_{cb} (г) остаточной индукции B_r (г) и максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ (д) для сплавов $\text{Sm}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_z$.

Важным вопросом является стабильность магнитных свойств магнитных материалов при рабочих температурах, превышающих 400°C. С целью исследования температурной стабильности синтезированных сплавов на образце $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ были проведены температурные измерения по двум протоколам. Согласно первому протоколу, были измерены петли гистерезиса удельной намагниченности при различных температурах вплоть до 727°C. Режим измерения включал в себя следующие процессы: нагрев до заданной температуры → стабилизация температуры → измерение петли гистерезиса.

В дальнейшем из полученных кривых были определены H_c , σ_s , σ_r . Помимо этого, для всех температур были определены величины максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$. Температурные зависимости $H_c(T)$, $\sigma_s(T)$, $\sigma_r(T)$ и $(BH)_{\max}(T)$ представлены на рисунке 4.7 а. Видно, что рабочие гистерезисные характеристики исследуемого сплава сохраняют высокие значения до 300°C включительно, при этом на кривой $\sigma_s(T)$ наблюдается максимум в области температур 400°C. Крайне важным для практического применения является рост $(BH)_{\max}$ вплоть до 250°C [A4].

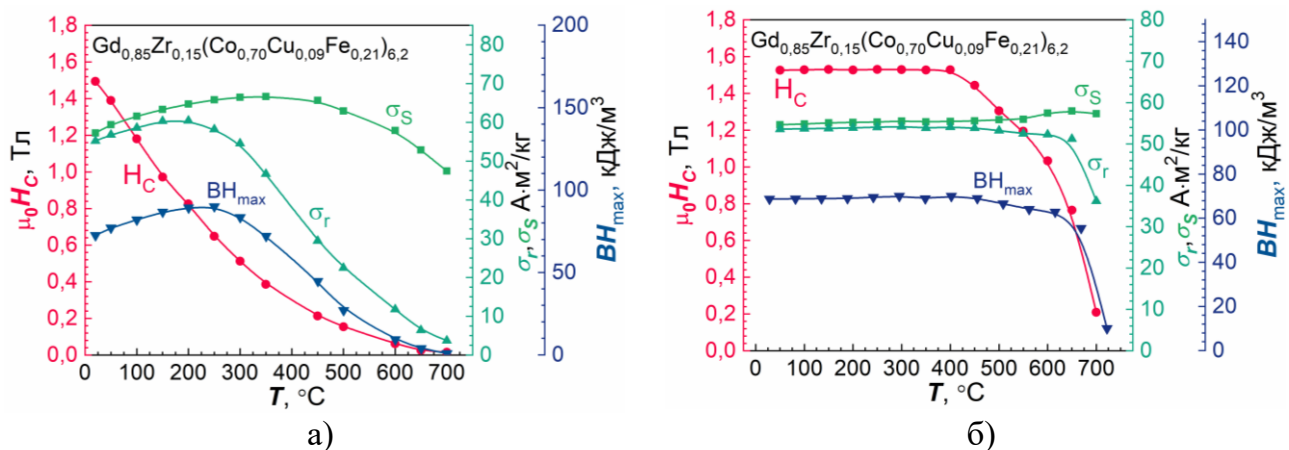


Рисунок 4.7 - Температурные зависимости коэрцитивной силы H_c , остаточной намагниченности σ_r , намагниченности насыщения σ_s и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ для образца сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$: (а) полученные из измерений петель гистерезиса при различных температурах, (б) полученные из петель гистерезиса, измеренных при температуре 21°C после предварительного нагрева до температур вплоть до 727°C.

Известно, что кратковременный нагрев магнитов до высокой температуры после завершения производственного цикла приводит к заметному ухудшению их магнитных свойств, в первую очередь коэрцитивной силы. В литературе данный процесс принято

называть «повреждением», поскольку она приводит к резкому снижению коэрцитивной силы. Низкотемпературный отжиг способствует восстановлению магнитных свойств сплава, поэтому такую термообработку называют «восстановлением». Анализ публикаций и дополнительное изучение сплавы систем Nd–Fe–B и Fe–Co–Cr [57] показали, что явление обратимости коэрцитивной силы при циклической термообработке характерно практически для любого вида коммерческих магнитов [105-106]. Следует отметить, что коэрцитивная сила является структурно-зависимой характеристикой. Исследованные промышленные сплавы существенно различаются по видам структурных превращений, формам состояния с высокой коэрцитивной силой и механизмам перемагничивания. Это делает данное явление важным для понимания закономерностей формирования магнитных свойств магнитов.

Учитывая вышесказанное, на втором этапе исследований температурной стабильности были проведены измерения петель гистерезиса образца $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$ при комнатной температуре после предварительного нагрева до температур вплоть до $727^{\circ}C$. Режим измерения включал в себя следующие процессы: медленный нагрев ($10^{\circ}C/мин$) до заданной температуры → охлаждение до $21^{\circ}C$ → стабилизация температуры → измерение петли гистерезиса. Из температурных зависимостей $H_c(T)$, $\sigma_s(T)$, $\sigma_r(T)$ и $(BH)_{max}(T)$, представленных на рисунке 4.7 б, установлено, что нагрев сплава до $400^{\circ}C$ не приводит к изменениям его магнитных свойств при комнатных температурах. Однако нагрев до температур выше $400^{\circ}C$ сопровождается существенным уменьшением коэрцитивной силы сплава.

В дальнейшем образец сплава был подвигнут «повреждающей» температурной обработке, включающей нагрев до $800^{\circ}C$ и выдержку в течении 15 минут. Нагрев до столь высоких температур привел к уменьшению H_c до 0,05 Тл (фиолетовая кривая на рисунке 4.8).

Исследования химического состава структурных составляющих сплава, проведенные с помощью СЭМ (рисунок 4.9), показали, что, нагрев образца до температуры $800^{\circ}C$ не приводит к изменениям его фазового состава: на поверхности сплава после нагрева до $800^{\circ}C$ наблюдаются три фазовых составляющих, имеющих химический состав, близкий к составу фаз, присутствующих в сплаве после ТО, обеспечивающей высокие гистерезисные свойства.

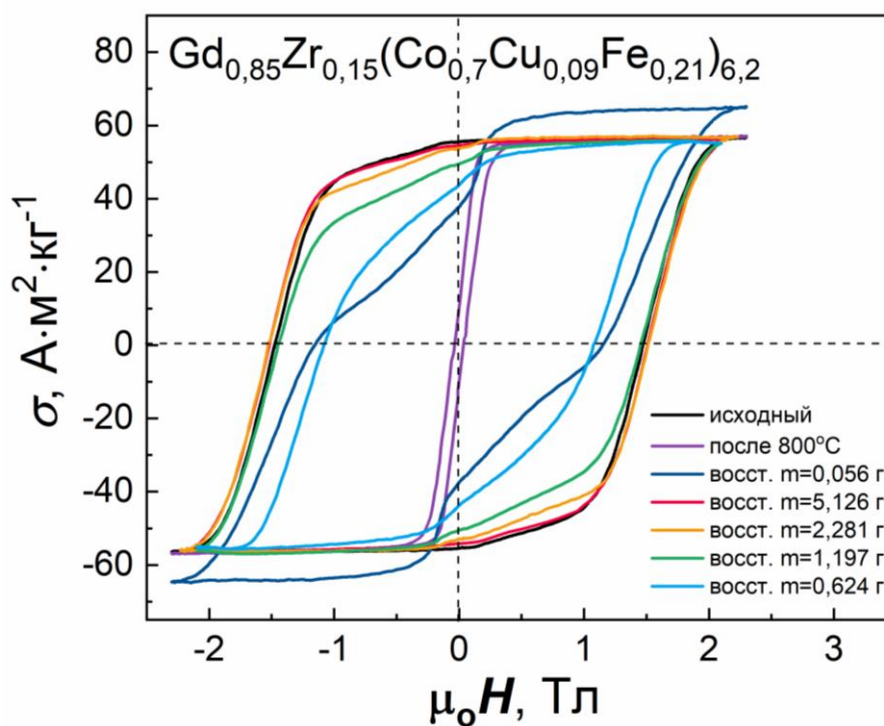


Рисунок 4.8 - Петли гистерезиса сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ в исходном состоянии, после «повреждающей» термической обработки (нагрев до 800°C) и восстанавливающей термической обработки образцов разной массы.

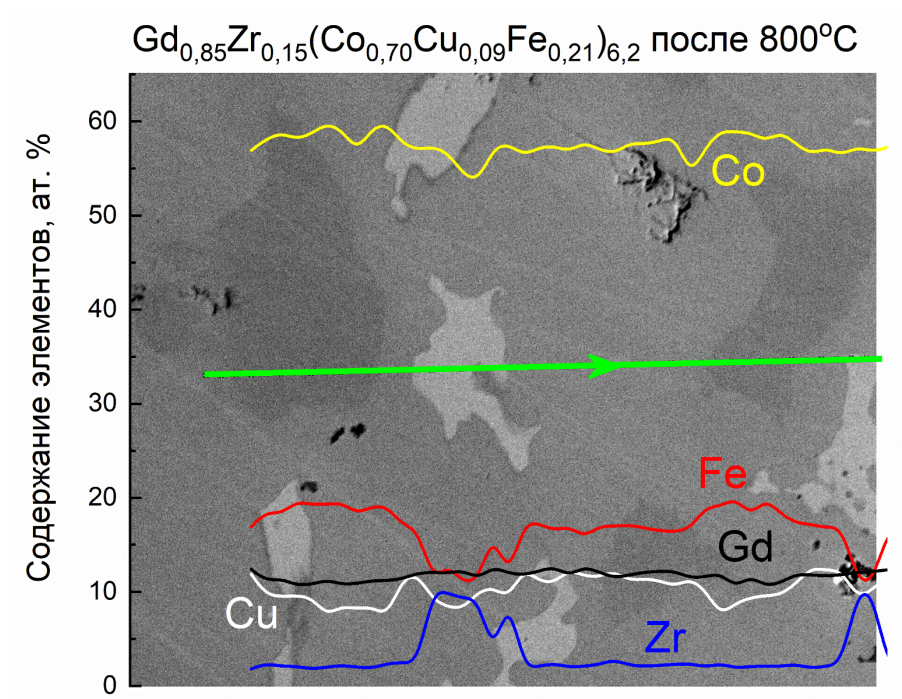


Рисунок 4.9 - Элементный анализ шлифа сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ после нагрева до 800°C

АСМ-изображения поверхности образца сплава после нагрева до температуры 800°C показаны на рисунках 4.10 а и б, свидетельствуют от том, что в сплаве присутствует неоднородная ячеистая структура с нечеткими границами.

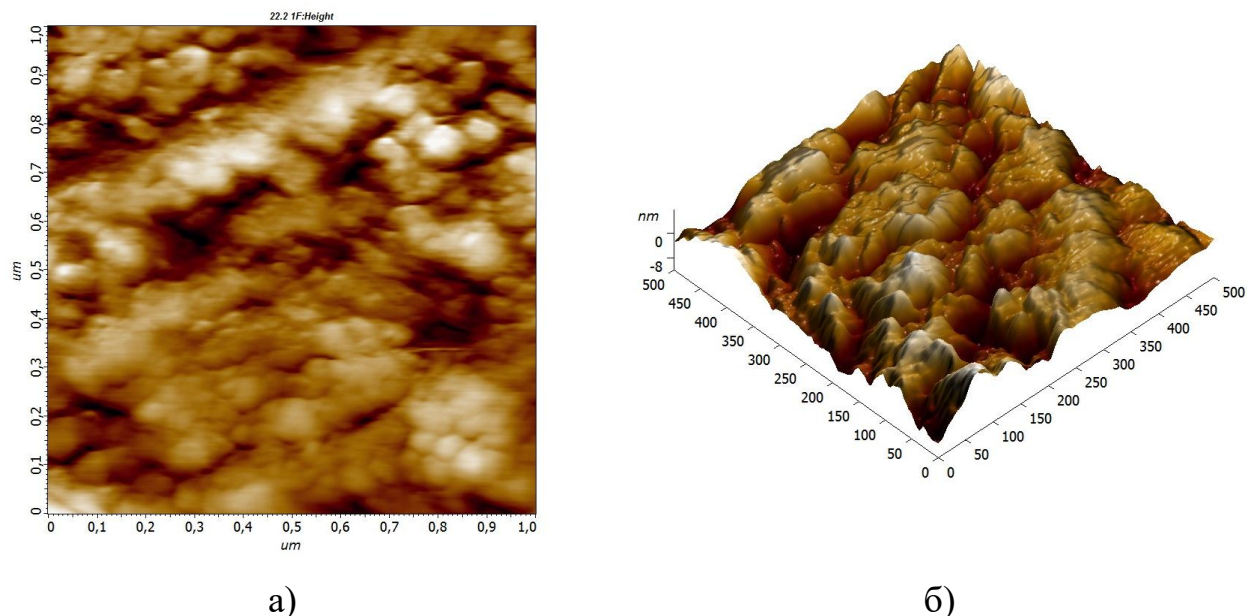


Рисунок 4.10 – (а) АСМ-изображение и (б) 3D визуализация поверхности шлифа сплава $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$ после нагрева до 800°C.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что необратимые изменения гистерезисных свойств исследуемых сплавов при нагреве выше температур выше 400 °С связаны с микроструктурной деградацией, вызванной процессами диффузии атомов меди из граничной фазы внутрь «ячеек», что в свою очередь приводит к «размытию» резкой границы между фазами 1:5 и 2:17, снижая эффективность задержки смещения ДГ.

Для восстановления свойств исследуемого сплава была произведена ТО, включающая нагрев до 800°C→выдержку 2 часа→охлаждение до 400°C со скоростью 0,4°C/мин→охлаждение до 30°C со скоростью 7°C/мин. Данный режим ТО позволил восстановить коэрцитивную силу и намагниченность насыщения сплава до 100% и остаточную намагниченность до 97% (красная кривая на рисунке 4.8).

На рисунке 4.11 представлены СЭМ и АСМ изображение поверхности образца «восстановленного» сплава. Видно, что в объеме сплава также присутствуют 3 фазовых составляющих (рисунок 4.11 а), имеющих схожий состав с фазами до «повреждающих»

ТО. При этом в ходе термической обработки произошло восстановление «ячеистой» наноструктуры (рисунок 4.11б).

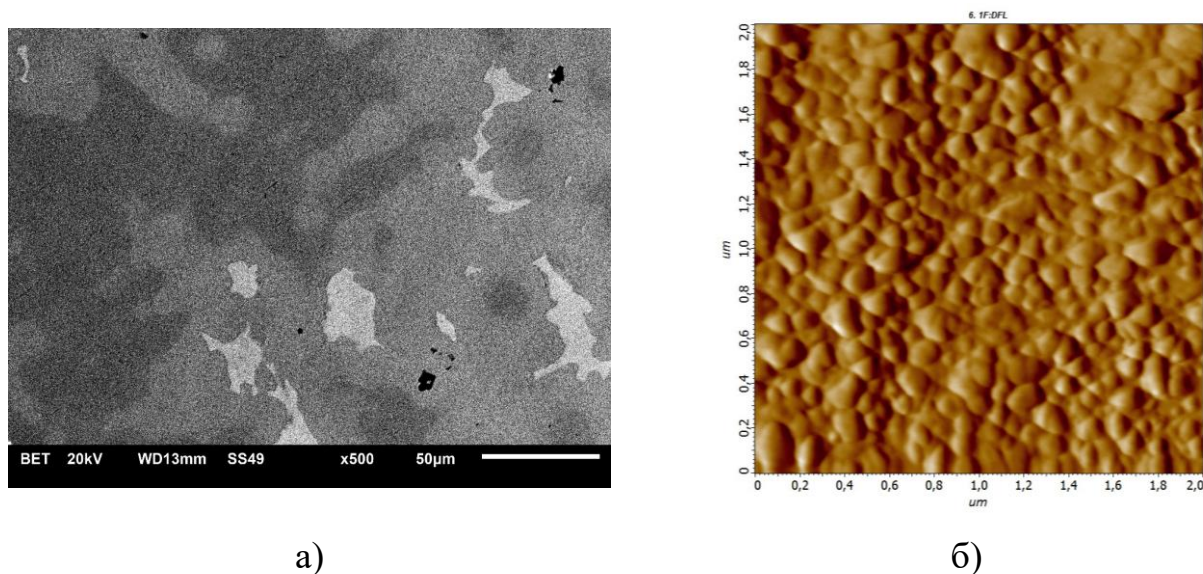


Рисунок 4.11 – (а) СЭМ и (б) АСМ изображения поверхности шлифа сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ после «восстановительной» термической обработки.

Резкий рост коэрцитивной силы сплава обусловлен следующими факторами [107]:

(I) при 800°C сплав характеризуется стабильной микроструктурой, состоящей из фаз 2:17,1:5 и 2:7. Эта структура сохраняется даже после длительной выдержки при данной температуре. Компоненты сплава находятся в высокой степени взаимного растворения, что приводит к низким внутренним напряжениям на границе между фазами, при этом ширина запрещенной зоны фазы 1:5 существенно меньше толщины доменной границы.

(II) Постепенное охлаждение от 800°C до 400°C приводит к следующим изменениям:

- снижению степени взаимного растворения компонентов, соответствующей более низкой температуре (400°C);
- расширению эффективной ширины фазы 1:5 в результате диффузии до значений сопоставимыми с толщиной доменной границы.

В результате, фаза 1:5 становится эффективным местом фиксации доменной границы, что обуславливает резкий скачок коэрцитивной силы.

Крайне важным замечанием к представленным исследованиям является тот факт, что «повреждающие» и «восстанавливающие» ТО производились на куске сплава с массой более 5 грамм. Однако на температурной зависимости удельной намагниченности насыщения $\sigma_s(T)$ образца сплава $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$, подготовленного для измерений на ВМ с массой 0,056 г, (зеленая кривая на рисунке 4.7 б) видно, что σ_s после нагрева выше 550 °С начинает возрастать, что говорит об изменении элементного состава образца. При этом из данных магнитных измерений петли гистерезиса образца, полученного из центра слитка массой более 5 грамм, подвергнутого нагреву выше 800°С (фиолетовая кривая на рисунке 4.8) увеличения σ_s обнаружено не было, не смотря на то, что процессы нагрева в обоих случаях проходили в окислительной среде (воздух).

С целью установления минимальной массы слитка, при которой после восстановительной термообработки полностью восстанавливаются гистерезисные свойства сплава, были проведены дополнительные исследования. Из исходного слитка сплава $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$ было изготовлено пять образцов с массами: 5,126 г, 2,281 г, 1,197 г, 0,624 г и 0,056 г. Все образцы подверглись двухэтапной термообработке. На первом этапе («повреждающая» ТО) проводился нагрев до температуры 800 °С с последующей 15-минутной изотермической выдержкой на воздухе. На втором этапе все образцы прошли «восстановительную» ТО в идентичных условиях. Результаты магнитометрических измерений – петли гистерезиса после цикла ТО – представлены на рисунке 4.8. Анализ полученных зависимостей позволяет сделать следующие выводы:

- Наиболее полное восстановление магнитных характеристик, совпадающих с параметрами исходного материала, наблюдается у образца максимальной массы (5,126 г).
- Образец массой 2,281 г демонстрирует полное восстановление коэрцитивной силы и намагниченности насыщения. Однако начальный участок кривой размагничивания претерпел незначительные изменения, что привело к восстановлению остаточной намагниченности до 97% от исходного значения.
- Дальнейшее уменьшение массы образца ведет к прогрессирующему неполному восстановлению гистерезисных свойств.
- Образец с минимальной массой (0,056 г) характеризуется сложной формой петли гистерезиса с наличием перегибов, что указывает на формирование в его объеме

областей с различными значениями коэрцитивной силы. При этом наблюдается рост намагниченности насыщения, что свидетельствует об изменении химического состава. Вместо восстановления исходной структуры в данном образце происходит ее деградация. Уменьшение массы (и, соответственно, увеличение удельной поверхности) приводит к критическим потерям элементов, особенно в поверхностных и приповерхностных слоях, которые составляют существенную долю от общего объема малого образца. Образовавшиеся оксидные фазы и измененный химический состав делают невозможным формирование правильной «ячеистой» структуры, характерной для исходного сплава.

Данные исследования важны для практического применения исследуемых сплавов для применения в качестве литых постоянных магнитов.

4.2. Магнитная вязкость и термическое намагничивание сплавов R-Zr-Co-Cu-Fe

Известно [108], что намагниченность высококоэрцитивных материалов, особенно при повышенных температурах, изменяется с течением времени (t) в направлении термодинамического равновесия. Магнитная вязкость (МВ), т.е. зависимость намагниченности от времени при постоянном внешнем поле H , возникает из-за термодинамических флуктуаций спинов, приводящих в случае материалов, состоящих из мелкодисперсных однодоменных ферромагнитных частиц, к их термоактивированному перемагничиванию. Зависящая от времени намагниченность M в общем случае задается как $M(t)=M_{irr}(t)+M_{rev}(t)$, где $M_{irr}(t)$ определяется как остаточная составляющая намагниченности, полученная при мгновенном снятии поля H в момент времени t . Изменения M_{rev} со временем относительно невелики и возникают, например, из-за размагничивающего поля, зависящего от намагничивания. В этой части работы мы рассматриваем только составляющую $M_{irr}(t)$, поскольку магнитные изменения при термической активации необратимы.

Если активация происходит через один энергетический барьер E_B , зависимость от времени должна быть экспоненциальной:

$$M_{irr}(t) = A + B e^{-t/\tau_0} \quad (6)$$

где A, B – постоянные, а τ_0 – время релаксации, заданное законом Аррениуса-Нееля

$$\frac{1}{\tau_0} = f_0 e^{-E_B/kT} \quad (7)$$

где f_0 – частотный коэффициент порядка 10^{-9} - 10^{-12} с⁻¹.

В большинстве случаев для магнитоупорядоченных материалов релаксация намагниченности вследствие тепловых флуктуаций со временем может быть описана следующим образом [18, 109]:

$$M_{irr}(t) = M(0) + S \cdot \ln(1 + t/t_0), \quad (8)$$

где $M_{irr}(t)$ – намагниченность, зависящая от времени t , $M(0)$ – намагниченность при $t=0$ после определенной магнитной предыстории образца (обычно к магнитонасыщенному образцу прикладывается отрицательное поле), S – коэффициент магнитной вязкости, имеющий смысл скорости изменения намагниченности, которая в свою очередь пропорциональна скорости движения ДГ, t_0 – некоторое контрольное время, значение которого обычно получается путем аппроксимации уравнением (8) экспериментальных данных.

Стрит и Вулли [110] показали, что логарифмическая зависимость $M_{irr}(t)$ возникает из-за дисперсии энергетических барьеров $f(E_B)=c$, где c – постоянная величина, поскольку зависимость каждого барьера E_B от соответствующего времени релаксации является логарифмической (уравнение (7)). Наблюдаемое экспериментально медленное изменение коэффициента S в зависимости от намагниченности может быть объяснено более реалистичными, неоднородными формами дисперсии $f(E_B)$.

Эффект магнитной вязкости наблюдается на кривых намагничивания и размагничивающих частях петель гистерезиса при значениях внешнего магнитного поля превышающих величину критического поля смещения ДГ. Методически удобнее исследовать вязкость при размагничивании образцов, т.к. исходное намагниченное до насыщения состояние воспроизвести легче, чем размагниченное. В ходе измерений МВ образец доводился до насыщения в направлении ОЛН полем 2,2 Тл, затем выставлялось заданное значение размагничивающего поля, после чего начинался процесс измерения временной зависимости намагниченности. Поскольку в ходе измерений эффект МВ приводил к уменьшению намагниченности, то для аппроксимации экспериментальных кривых в уравнении (8) знак «+» был заменен на «-».

На рисунке 4.12 а представлены петли гистерезиса для образца $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$, измеренные при температурах 22, 150 и 350°С. Рост

температуры сопровождается уменьшением коэрцитивной силы, что указывает на наличие механизма термоактивируемого преодоления ДГ энергетических барьеров. На рисунке 4.12 б показаны временные зависимости удельной намагниченности для различных значений постоянных размагничивающих полей для образца исследуемого сплава при температуре 22°C. Голубыми маркерами обозначены экспериментальные значения, черными кривыми представлены результаты аппроксимации уравнением (8). Для удобства отображения и расчетов из каждой кривой вычтено значение удельной намагниченности, соответствующее начальной точке измерения при $t=0$. Представленные на рисунке 4.12 б временные зависимости $\sigma(t)$ также показаны на рисунке 4.12 а черными кривыми. Метастабильные состояния ДС в центрах задержки и их медленное термоактивируемое высвобождение под действием тепловых флуктуаций приводят к наблюдаемому медленному изменению намагниченности во времени после изменения внешнего магнитного поля. Аналогичные измерения МВ были проведены также при температурах 150 и 300°C. Из полученных временных зависимостей $\sigma(t)$ для трех температур были построены зависимости коэффициента вязкости от величины внешнего размагничивающего поля, представленные на рисунке 4.13 а. Для большинства материалов зависимость $S(H)$ имеет максимум вблизи коэрцитивной силы [4]. Данное поведение объясняется тем, что вблизи H_c система магнитных доменов находится в состоянии метастабильного равновесия и разница в энергиях между различными ориентациями намагниченности (или положениями ДГ) становится очень маленькой. Малейшее изменение времени наблюдения приводит к тому, что ДГ преодолевают препятствия не только под действием поля, но и за счет тепловой энергии, что приводит к значительному изменению намагниченности. В связи с вышесказанным дополнительно были построены зависимости коэффициента вязкости (рисунок 4.13 б) от текущего размагничивающего поля H_{rev} , приведенного к значению коэрцитивного поля при заданной температуре (используемые значения обозначены на рисунке 4.12 а для каждой температуры).

Уменьшение коэрцитивной силы исследуемых сплавов с ростом температуры приводит к закономерному смещению максимумов на зависимостях $S(H_{rev})$ в сторону меньших значений магнитного поля (рисунок 4.13, а).

Как видно на рисунке 4.13 б при температуре 22°C максимум функции $S(H_{rev})$ совпадает по значению напряженности магнитного поля с коэрцитивной силой. Однако,

при повышении температуры экспериментально наблюдаемое значение максимума $S(H_{rev})$ перестает соответствовать $H_c(T)$. Такое поведение объясняется тем, что при комнатной температуре магнитные релаксационные процессы связаны с составляющей **A**, что подтверждается исследованиями ДС насыщенного образца $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$ при приложении внешнего обратного поля (рисунки 3.32), в ходе которых было показано, что первыми начинают размагничиваться участки составляющей **B**, при этом никакого изменения ДС со временем не наблюдалось.

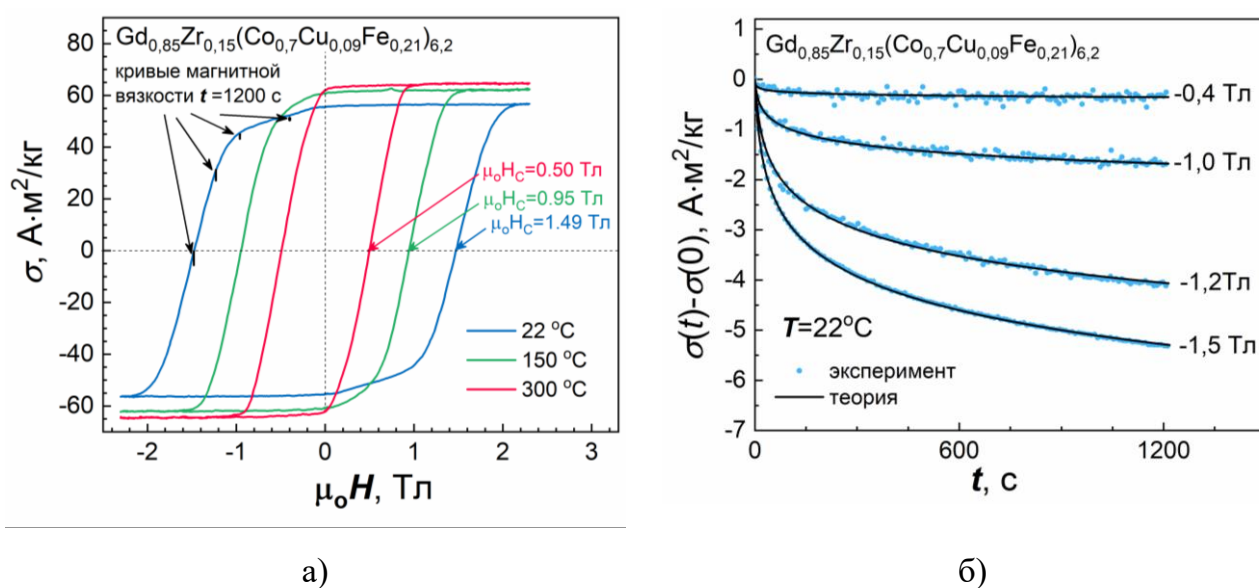
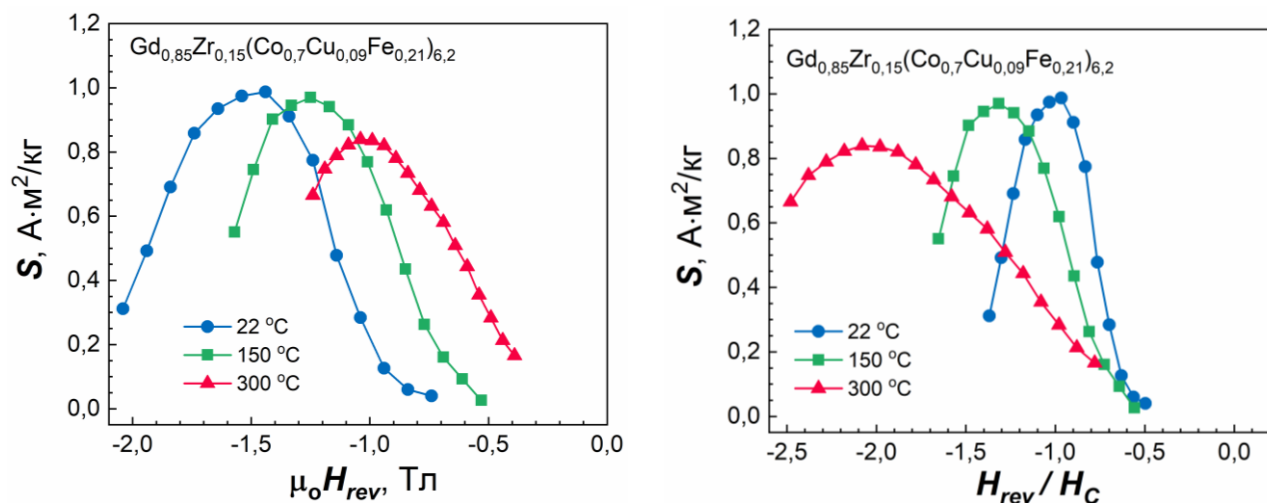


Рисунок 4.12 – (а) петли гистерезиса сплава $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$, измеренные при температурах 22°C (синяя кривая), 150°C (зеленая кривая) и 300°C (красная кривая). На графике обозначены значения коэрцитивной силы сплава при указанных температурах, а также построены кривые магнитной вязкости (черные кривые), представленные на рисунке 4.12 б; (б) экспериментальные (голубые круглые маркеры) и теоретические (черная сплошная линия) кривые магнитной вязкости при различных размагничивающих магнитных полях для сплава $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$ при температуре 22°C.

На границах между фазами 2:17 и 1:5 в составляющей **B** существует сильное обменное взаимодействие, которое жестко связывает магнитные моменты атомов в приграничных слоях. С увеличением температуры эффективная анизотропия граничной фазы 1:5 резко ослабевает, что приводит к тому, что *дополнительным* источником вязкости становятся процессы релаксации в составляющей **B**, что в свою очередь сопровождается разной скоростью реакции ДГ в «ячейках» и граничащих с ними фаз на изменение температуры. По этой же причине с ростом температуры уменьшается и величина максимума $S(H_{rev})$, что не характерно для большинства материалов [18].

Уширение пика зависимости $S(H_{rev})$ связано с расширением интервала энергий активации движения ДГ при повышении температуры в гетерогенном сплаве [А4].

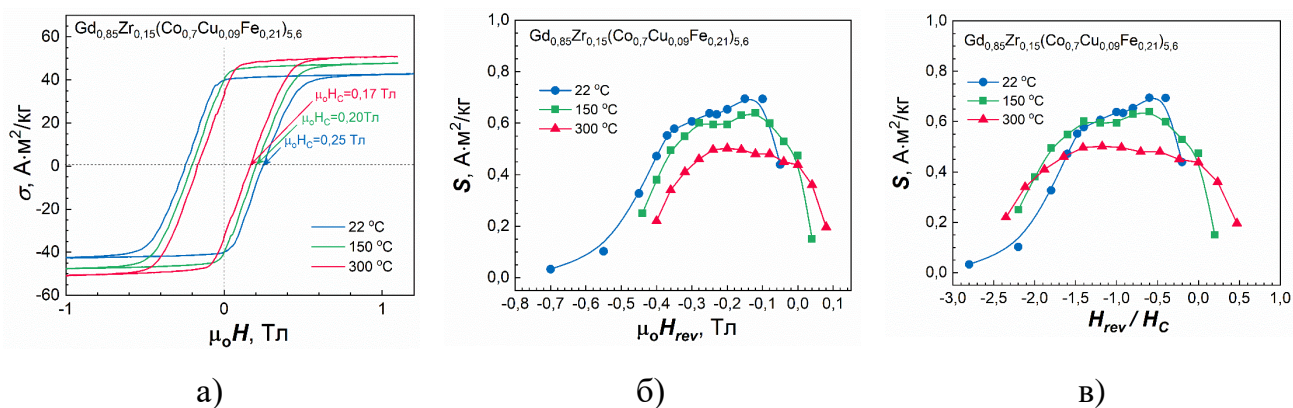


а)

б)

Рисунок 4.13 - Зависимости коэффициента магнитной вязкости (а) $S(\mu_0 H_{rev})$ и (б) $S(H_{rev}/H_c)$ от приложенного обратного поля H_{rev} , измеренные при температурах 22 °С (синие круглые маркеры), 150 °С (зеленые квадратные маркеры) и 300 °С (красные треугольные маркеры).

Аналогичные исследования МВ были проведены также для образцов серии сплавов $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, $z = 5,6$ и $6,4$. На рисунках 4.14 а и 4.15 а представлены петли гистерезиса для образцов $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{5,6}$ и $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,4}$, измеренные при температурах 22, 150 и 350 °С. Увеличение температуры в обоих образцах сопровождается уменьшением коэрцитивной силы, коэффициента максимума МВ и его смещением в сторону меньших полей (рисунки 4.14-4.15 б-в).



а)

б)

в)

Рисунок 4.14 – (а) петли гистерезиса сплава $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{5,6}$, измеренные при температурах 22 °С (синяя кривая), 150 °С (зеленая кривая) и 300 °С (красная кривая); зависимости коэффициента магнитной вязкости (б) $S(\mu_0 H_{rev})$ и (в) $S(H_{rev}/H_c)$ от

приложенного обратного поля H_{rev} , измеренные при температурах 22°C (синие круглые маркеры), 150°C (зеленые квадратные маркеры) и 300°C (красные треугольные маркеры).

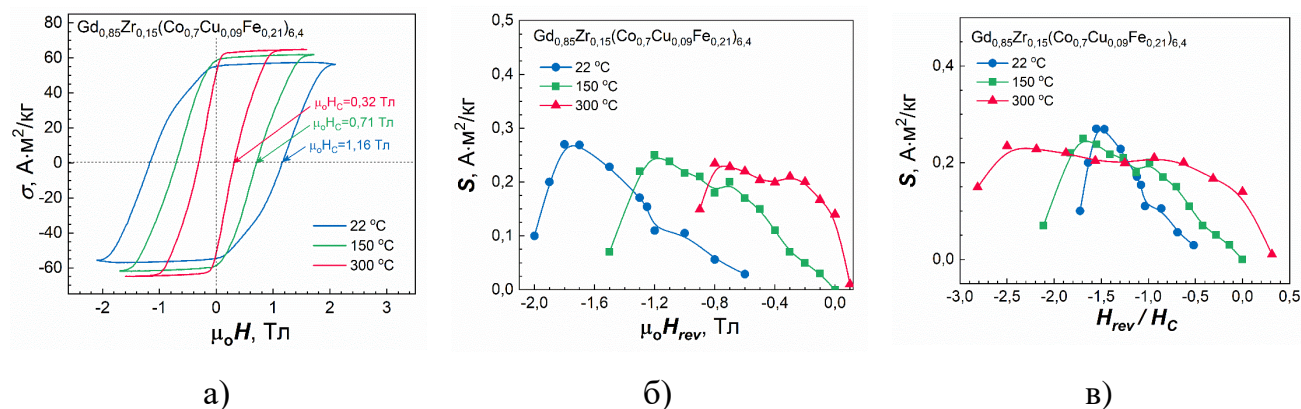
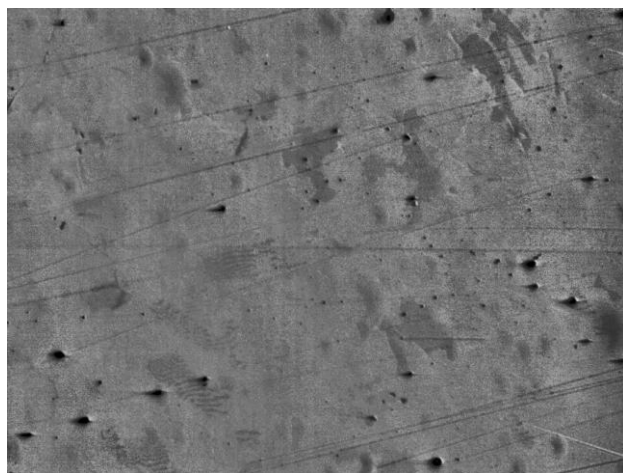
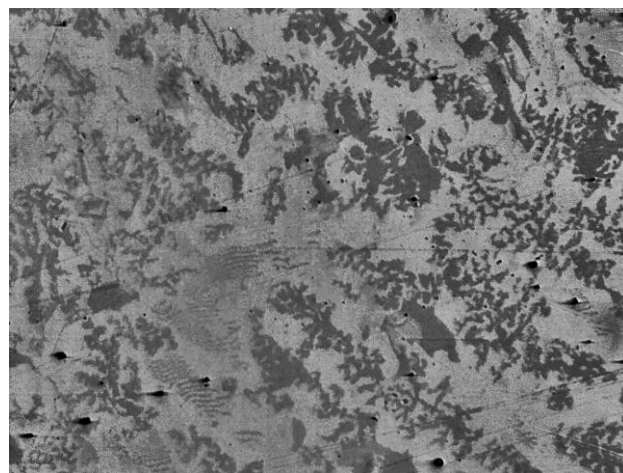


Рисунок 4.15 – (а) петли гистерезиса сплава $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,4}$, измеренные при температурах 22°C (синяя кривая), 150°C (зеленая кривая) и 300°C (красная кривая); зависимости коэффициента магнитной вязкости (б) $S(\mu_0 H_{rev})$ и (в) $S(H_{rev}/H_c)$ от приложенного обратного поля H_{rev} , измеренные при температурах 22°C (синие круглые маркеры), 150°C (зеленые квадратные маркеры) и 300°C (красные треугольные маркеры).

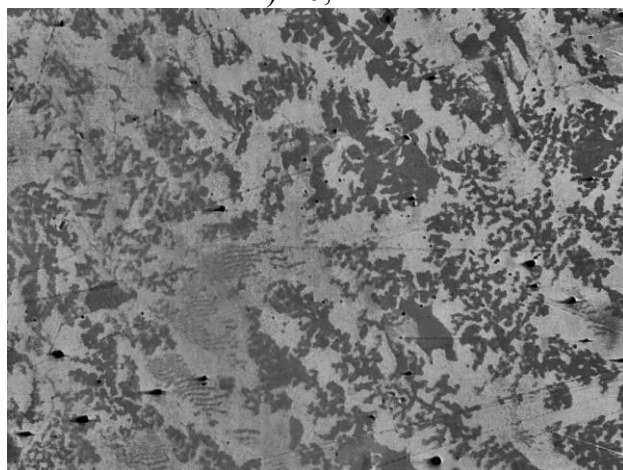
Из рисунков 4.14 б-в и 4.15 б-в видно, что максимум зависимостей $S(H_{rev})$ для образца с $z=5,6$ при всех температурах измерений соответствует полю H_c , в то время как максимумы $S(H_{rev})$ для образца с $z=6,4$ смещены от H_c в сторону больших обратных полей. Важно отметить, что зависимости $S(H_{rev})$ для образца $z=6,4$ имеют перегиб, точно соответствующий полю H_c . Данное поведение связано с фазовым составом образцов: так, в образце с $z=5,6$ основной объем занимает составляющая **A** (75%), которая обогащена медью относительно среднего состава сплава и по своим свойствам близка к соединениям типа $Gd(Co,Cu)_5$, для которых характерна сильная магнитная вязкость. Напротив, образец с $z=6,4$ содержит 70% составляющей **B**, релаксационные процессы в которой, как было отмечено ранее, сильно зависят от магнитоанизотропных свойств граничной фазы 1:5, отделяющей «ячейки» и являющейся центром задержки смещения ДГ. В качестве подтверждения более активных релаксационных процессов составляющей **A** при комнатной температуре были проведены исследования доменной структуры образца с $z=5,6$, в ходе которых к образцу, намагниченному до насыщения (рисунок 4.16 а) прикладывалось размагничивающее поле 0,17 Тл по величине равное его H_c . В ходе эксперимента производилась запись видео, что позволило детально изучить релаксационные процессы.



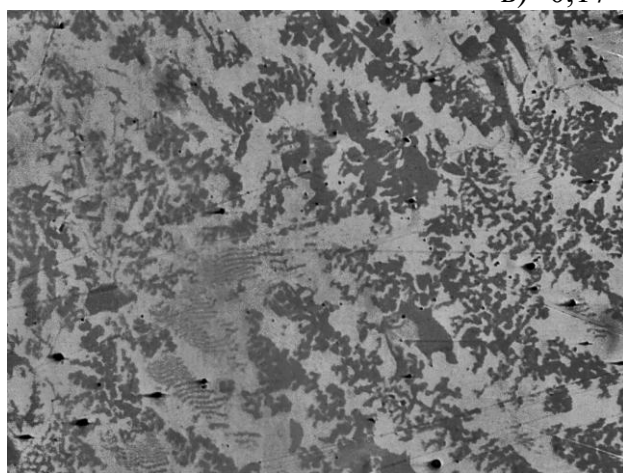
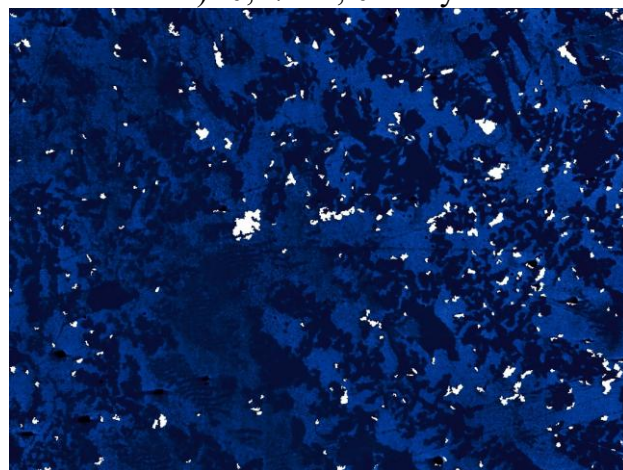
а) +0,2 Тл



б) -0,17 Тл; 0 минут



в) -0,17 Тл; 1 минута



г) -0,17 Тл; 20 минут

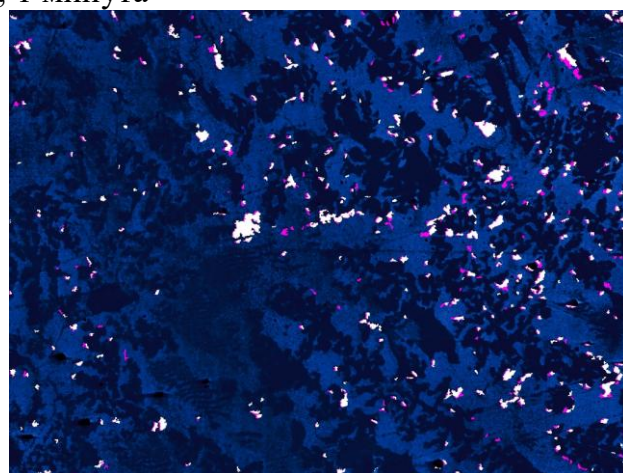


Рисунок 4.16 - Микрофотографии доменной структуры на поверхности шлифа сплава $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{5,6}$ в процессе исследования магнитной вязкости. Для изображений ДС в процессе выдержки в размагничивающем поле представлены обработанные изображения, на которых указаны изменения доменов.

Размер снимков 270 x 200 мкм.

В момент приложения размагничивающего поля (рисунок 4.16 б) на поверхности образца в **A** формируются «папоротникообразные» домены, а в области **B** тонкие более мелкие домены, характеризующиеся четкой взаимной ориентацией. В дальнейшем при длительном воздействии размагничивающего поля постоянной величины происходили трансформации доменов лишь в составляющей **A** (рисунки 4.16 б-в), в то время как домены **B** не изменялись. На обработанных изображениях методом цветового кодирования визуализированы области преобразования ДС: белым цветом обозначены изменения, зафиксированные после 1 минуты экспозиции в размагничивающем поле (рисунок 4.16 б справа), а пурпурным — после 20 минут (рисунок 4.16 в справа).

На рисунках 4.17 а-б представлены зависимости коэффициента МВ от обратного поля $S(\mu_0 H_{rev})$ для всей серии образцов при комнатной температуре. Видно, что максимальными коэффициентами магнитной вязкости обладают образцы, в которых имеется большое содержание фазовой составляющей **A** и которые обладают большой коэрцитивной силой вместе с высокой прямоугольностью петли гистерезиса. Магнитная вязкость в большинстве случаев проявляется как тепло-активационного преодоление доменными границами энергетических барьеров. Если барьеров нет (идеальный материал), перемагничивание происходит мгновенно. Если барьеры есть, тепловые флуктуации помогают границам преодолевать их, что приводит к медленному, «вязкому» изменению намагниченности. Большая коэрцитивная сила исследуемых сплавов означает, что для начала движения доменных границ с мест их закрепления нужно очень сильное поле, что свидетельствует о наличии множества сильных и глубоких потенциальных барьеров (дефектов, границ фаз), в которых задерживаются границы. Прямоугольность петли гистерезиса говорит о высокой однородности материала и одновременном, однородном перемагничивании всего объема. Это означает, что энергетические барьеры для всех областей материала схожи по величине.

Поскольку сплавы с Sm обладают намного большими коэрцитивными полями, то полноценные исследования магнитной вязкости удалось провести лишь на образце с $z=6,1$. На рисунках 4.18 а-б представлены зависимости коэффициента МВ от обратного поля $S(\mu_0 H_{rev})$ для всей серии образцов при комнатной температуре. Для сплава с $z=6,1$ на графиках также приведена полевая зависимость $S(\mu_0 H_{rev})$, измеренная при 300°C. Было установлено, что величина магнитной вязкости в сплавах, содержащих самарий, приблизительно вдвое превышает соответствующее значение для сплавов с гадолинием.

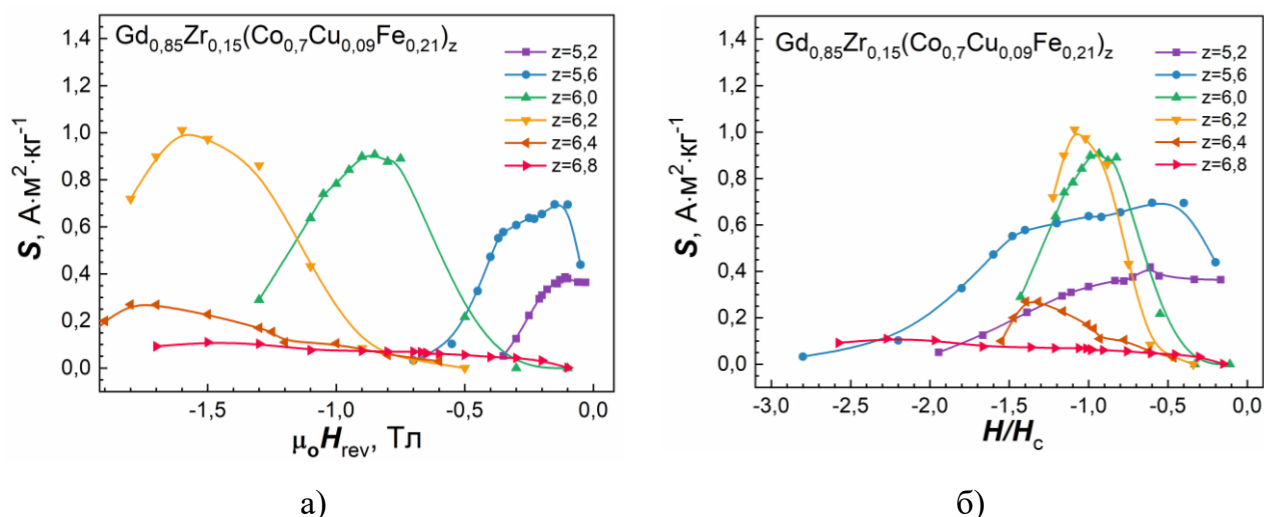


Рисунок 4.17 - Полевые зависимости коэффициента магнитной вязкости $S(\mu_0 H_{\text{rev}})$ и $S(H_{\text{rev}}/H_c)$ для сплавов $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_z$ измеренные при температуре 22°C .

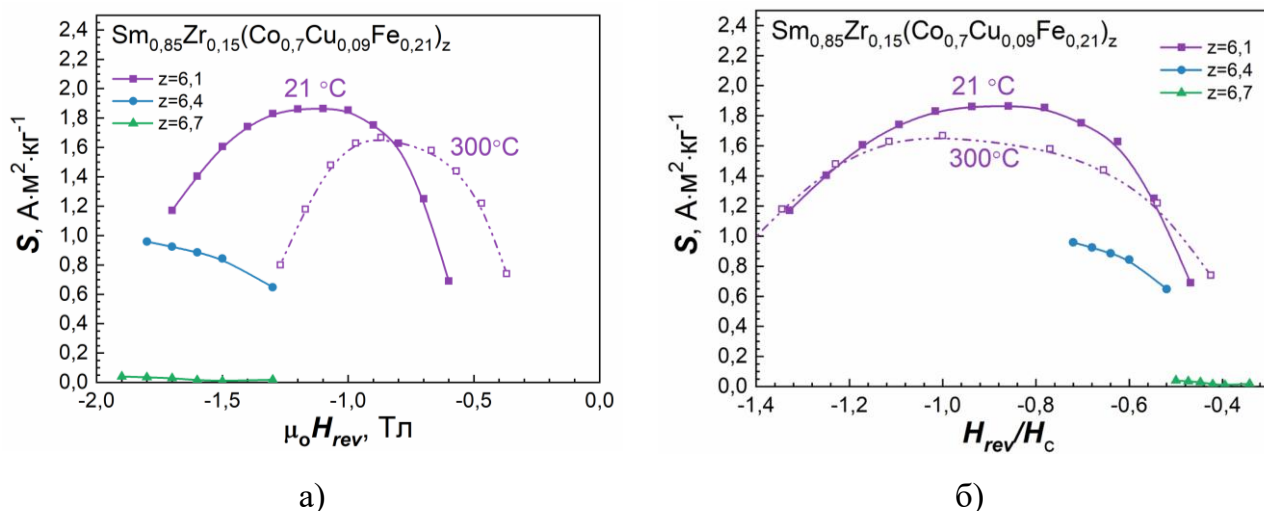


Рисунок 4.18 - Полевые зависимости коэффициента магнитной вязкости $S(\mu_0 H_{\text{rev}})$ и $S(H_{\text{rev}}/H_c)$ для сплавов $\text{Sm}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_z$ измеренные при температуре 21°C .

При этом для обеих систем характерно сходное поведение коэффициента вязкости S в зависимости от приложенного магнитного поля и температуры. Повышенные значения магнитной вязкости в сплавах, содержащих самарий, обусловлены следующими факторами. Ионы Sm вносят существенный вклад в одноосную магнитную анизотропию материала. Это приводит к возникновению ключевого для магнитной вязкости механизма, связанного с флуктуациями величины и ориентации локальных магнитных моментов, а также параметра анизотропии в межфазных областях. Высокая чувствительность магнитной анизотропии к локальным неоднородностям химического

состава и структуры сплава способствует формированию областей с флуктуирующими во времени энергетическими барьерами намагниченности. В сплавах с Gd эти эффекты выражены гораздо слабее, что приводит к меньшей магнитной вязкости.

Термическое намагничивание

Одним из интересных эффектов, которые также можно отнести к явлению магнитной вязкости является термическое намагничивание, которое заключается в изменении намагниченности предварительно размагниченного высококоэрцитивного образца под действием температуры [15,111]. Для изучения механизма термического намагничивания сплава были первоначально были проведены два эксперимента на образце $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$, в которых в нулевом магнитном поле измерялась температурная зависимость удельной намагниченности размагниченного образца (рисунок 14.9 б). Отличие в измерениях заключалось в том, что в первом случае образец был размагничен знакопеременным полем убывающей амплитуды (РПП на рисунок 14.9 а и б синие кривые), а во-втором – обратным полем (РОП на рисунок 14.9 а и б красные кривые). Размагничивание методом РОП не является истинным размагничиванием и приводит к тому, что состояние с нулевой намагниченностью крайне неустойчиво. В случае РПП ДГ постоянно движутся и по мере уменьшения амплитуды внешнего поля каждая доменная граница «застревает» в своем собственном локальном энергетическом минимуме. Это состояние является истинным размагниченным и энергетически стабильным, что приводит к практически нулевому эффекту термического намагничивания (синяя кривая на рисунок 14.9 б).

В связи с тем, что после РОП материал находится в метастабильном состоянии тепловое воздействие легко нарушает это равновесие, что сопровождается возвращением его в намагниченное состояние (красная кривая на рисунок 14.9 б, соответствующая процессу нагревания). Уменьшение намагниченности при охлаждении объясняется ферримагнитным упорядочением магнитных моментов ионов Gd и Fe, Co.

На рисунке 4.20 представлены температурные зависимости удельной намагниченности в ходе цикла нагрева до 350°C и охлаждения для всех образцов серии $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ $z=5,2; 5,6; 6,0; 6,2; 6,4; 6,8$ и одного образца из серии $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ $z=6,1$. Все образцы были предварительно размагничены методом РОП. Хорошо видно, что с ростом z эффект термического намагничивания возрастает. Для выяснения причин указанной зависимости были дополнительно

проведены исследования трансформации ДС образца $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ после размагничивания методом РОП и нагрева до 200°C .

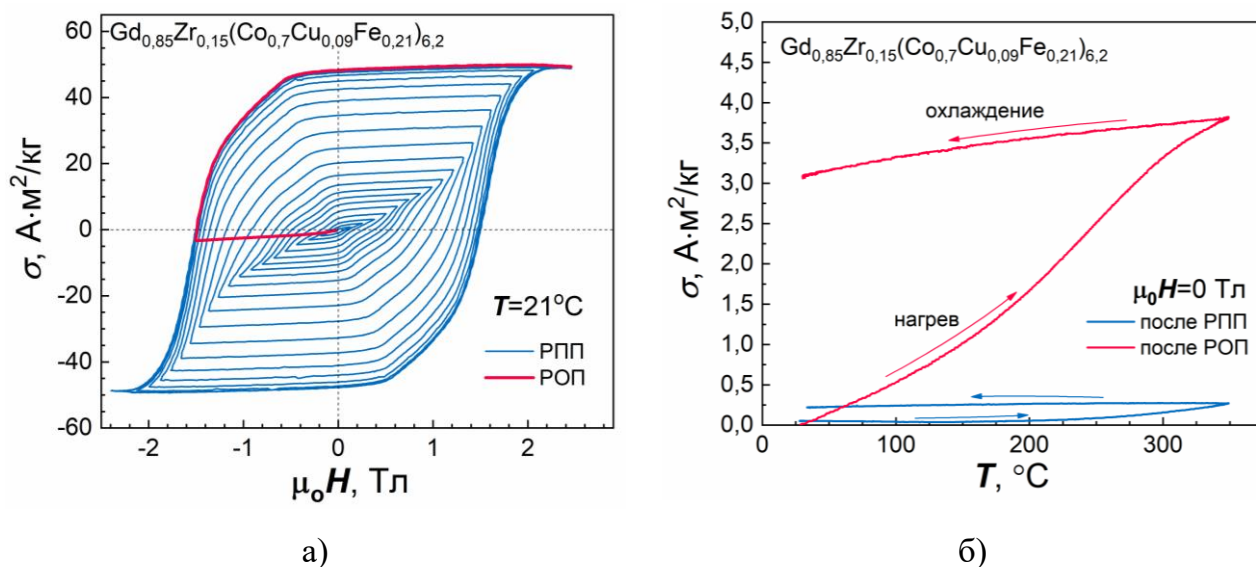


Рисунок 4.19 - (а) полевые зависимости удельной намагниченности образца в ходе размагничивания знакопеременным полем убывающей амплитуды (РПП – синяя кривая) и обратным полем (РОП – красная кривая); (б) температурные зависимости удельной намагниченности образца $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ в процессе нагрева и последующего охлаждения в нулевом магнитном поле после РПП (синяя кривая) и РОП (красная кривая).

После размагничивания образца приложением обратного магнитного поля (рисунок 4.21 а) для доменной структуры в обеих составляющих **A** и **B** характерна неравновесная конфигурация. Возникшие зародыши обратной магнитной фазы разрастаются, образуя домены «папоротникообразной» формы в составляющей **A**. Перемагничивание составляющей **B** происходит за счет развития неравновесной конфигурации доменной структуры в виде сетки тонких доменов. Помимо этого, наблюдается формирование доменов обратного знака в отдельных центральных областях **B**. В процессе нагрева до 200°C именно в указанных областях (обозначены красными рамками на рисунке 4.21, б) происходит формирование дополнительных доменов, приводящая к увеличению намагниченности. Следовательно, низкокоэрцитивные центральные области составляющей **B** играют определяющую роль в процессе термического намагничивания исследуемых сплавов. Данное обстоятельство объясняет усиление эффекта с ростом параметра z , поскольку повышение его значения сопровождается увеличением объемной доли **B** в структуре сплава.

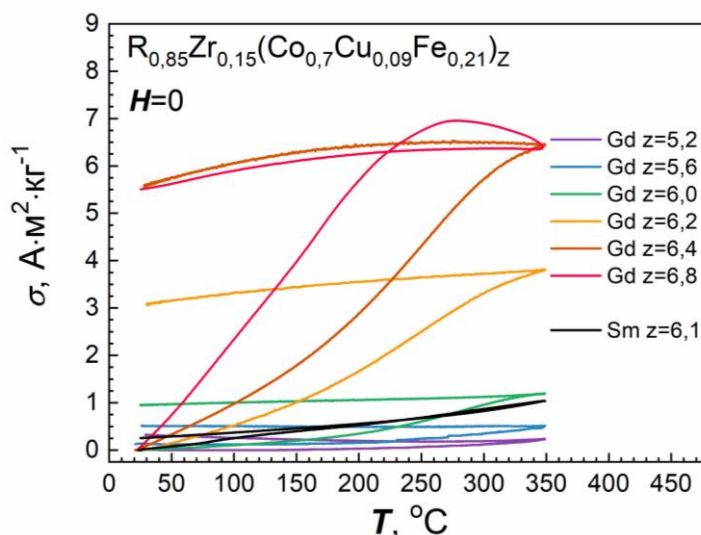
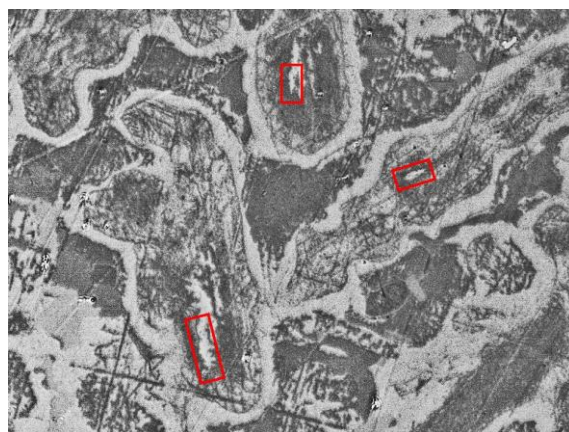


Рисунок 4.20 - Температурные зависимости удельной намагниченности образцов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ $z=5,2; 5,6; 6,0; 6,2; 6,4; 6,8$ и $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$ $z=6,1$ в процессе нагрева и последующего охлаждения в нулевом магнитном поле после размагничивания методом РОП.

Таким образом, метастабильные положения доменных границ в исследуемых сплавах вблизи барьеров и их медленное «высвобождение» под действием тепловых флуктуаций приводят к наблюдаемому медленному изменению намагниченности во времени после изменения внешнего магнитного поля и/или температуры. Изучение этого явления представляет интерес для выяснения тонких особенностей гистерезисных процессов и возможностей практического использования данных материалов в качестве литых ПМ.



а)



б)

Рисунок 4.21 - Доменная структура на базисной плоскости образца $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$ в высококоэрцитивном состоянии: (а) после размагничивания обратным полем и (б) последующего нагрева до 200 °С. Размер снимков 270 x 200 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведено проектирование, разработка и внедрение в эксплуатацию специализированного аппаратно-программного комплекса, предназначенного для прецизионного исследования магнитных свойств материалов. Основу комплекса составляет автоматизированный вибрационный магнитометр, интегрированный с температурной приставкой. Данная конфигурация обеспечивает возможность в широком диапазоне магнитных полей $\pm 2,5$ Тл (до ± 4 Тл при уменьшенном межполюсном зазоре электромагнита) и температур от -190°C до 730°C и в автоматизированном режиме проводить измерения полевых, температурных и угловых зависимостей удельной намагниченности, магнитной вязкости, а также процессов размагничивания образцов методами знакопеременного магнитного поля убывающей амплитуды (РПП) и приложения обратного поля (РОП).

Для двух синтезированных серий сплавов $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$, где $z = 5,2; 5,6; 6,0; 6,2; 6,4; 6,8$ и $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$, где $z = 6,1; 6,4; 6,7$, проведен комплекс термических обработок, включающий этапы высокотемпературной (отжиг при температурах $1180\text{--}1185^\circ\text{C}$ в течение 3 часов с закалкой до комнатной температуры) и низкотемпературной обработки (изотермический отжиг при 800°C длительностью 24 часа с медленным охлаждением со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 400°C), который позволил сформировать высококоэрцитивное состояние образцов. С применением рентгенофазового анализа, оптической, растровой электронной и зондовой атомно-силовой микроскопии проведена аттестация их химического и фазового состава, микро- и наноструктуры.

Выполнены измерения полевых, температурных и угловых зависимостей магнитных характеристик, проведены комплексные исследования процессов перемангничивания и магнитной вязкости образцов индукционным методом с помощью вибрационного магнитометра и методом наблюдения трансформации доменной структуры.

На основе анализа полученных результатов сделаны следующие **основные выводы**:

1. Установлено, что во всех образцах обеих серий наблюдаются разные по химическому составу три фазовых составляющие, объемное содержание которых

определяется величиной z : составляющая, обогащенная медью по стехиометрическому соотношению близкая к 1:5 (**A**), составляющая, обогащенная железом и близкая к 2:17 (**B**) и составляющая, обогащенная цирконием – «пластинчатая» фаза (**C**). Низкотемпературные обработки сплавов приводят к формированию «ячеистой» наноструктуры в составляющих **A** и **B**, при этом в **A** наблюдаются более округлые, изометрические «ячейки» размером 40–60 нм, а в **B** – ромбовидные «ячейки» размером 100–150 нм.

2. Форма полных петель гистерезиса $\sigma(H)$ образцов сплавов $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ ($R = Sm, Gd$) определяется величиной z . Максимальная прямоугольность петли образцов сплавов с Gd характерна для $z=6,0-6,2$, основной объем которых занимает составляющая **A**, перемангничивающаяся в узком интервале полей. Наиболее плавная петля у образцов с $z>6,4$, в которых больший объем занимает составляющая **B** с широким интервалом полей перемангничивания. Показано, что концентрационные зависимости коэрцитивной силы для данных сплавов имеют экстремальный характер, максимальные значения которой наблюдаются при условии близких по величине объемных долей двух основных фазовых составляющих.

3. Установлено, что угловые зависимости коэрцитивной силы и остаточной намагниченности обеих групп образцов имеют аномальный характер, подтверждающий, что процесс перемангничивания исследуемых сплавов реализуется не только за счет смещения доменных границ, но и включает в себя процессы обратимого и необратимого вращения вектора спонтанной намагниченности. Экспериментально показано, что процессы вращения локализованы преимущественно в низкоанизотропных центральных областях составляющей **B**.

4. Вид кривых намагничивания и конфигурации доменной структуры образцов зависят от химического состава и магнитной предыстории. Экспериментально установлено, что для всех исследованных сплавов кривые намагничивания, полученные после процедуры размагничивания методом РПП, значительно отличаются от кривых после размагничивания методом РОП. Наблюдаемые различия проявляются не только в изменении наклона кривых, но и в наличии выраженных перегибов на кривой РПП. Положение данных перегибов коррелирует со значениями напряженности магнитного поля, прикладываемого к образцу в зазоре электромагнита в процессе размагничивания.

5. Установлено, что термоциклирование сплавов $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ ($R = Sm, Gd$) в высококоэрцитивном состоянии в диапазоне от 22°C до 400°C не приводит к изменениям магнитных свойств при комнатной температуре. Показано, что для ферромагнитных образцов с Sm гистерезисные характеристики монотонно убывают с ростом температуры. В ферримагнитных образцах с Gd при $z=6,0-6,2$ с высокой степенью прямоугольности петли гистерезиса реализован температурный рост коэрцитивной силы по индукции H_{CB} (на 7% от 20°C до 150°C) и максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ (на 20% от 20°C до 250°C).

6. Экспериментально установлено значение критической массы – 4-5 г – образцов литых постоянных магнитов на основе сплавов $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$, для которых происходит полное восстановление исходных гистерезисных характеристик после цикла «повреждающей» (нагрев до 800 °C и выдержки в течение 15 минут) и «восстанавливающей» термических обработок (нагрев до 800 °C, охлаждение со скоростью 0,4 °C/мин до 400°C с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 5°C/мин).

7. Установлено, что наблюдаемый эффект магнитной вязкости обусловлен, главным образом, термоактивируемым преодолением доменными границами энергетических барьеров, формируемых их сложной наноструктурой. При комнатной температуре релаксационные процессы локализованы преимущественно в структурной составляющей **A**. С повышением температуры дополнительный вклад в магнитную вязкость вносит релаксация в составляющей **B**, связанная с уменьшением эффективной анизотропии граничной фазы, разделяющей «ячейки» тонкой структуры указанной фазовой составляющей.

8. Обнаружено, что максимальные значения эффекта термического намагничивания (ТН) наблюдаются в образцах с большим z , предварительно размагниченных путем приложения обратного поля. Полученная зависимость указывает на то, что определяющую роль в процессах ТН играют перемагничивающиеся с ростом температуры за счет уменьшения анизотропии граничной фазы в тонкой наноструктуре низкокоэрцитивные центральные области структурной составляющей **B**, к росту объемного содержания которой в сплаве приводит увеличение параметра z .

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО

в журналах, индексируемых в международных базах данных, приравниваемых к перечню ВАК:

A1. Ляхова М.Б., Семенова Е.М., **Ракунов П.А.**, Карпенков А.Ю., Синкевич А.И., Фёдоров М.В. Структура и магнитные свойства сплавов $(R, Zr)(Co, Cu, Fe)_Z$ ($R = Sm, Gd$) //Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – №. 15. – С. 169-177. - DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.169.

A2. Семенова Е.М., Ляхова М.Б., **Ракунов П.А.**, Карпенков А.Ю., Конюхов Ю.В. Механизмы магнитного гистерезиса гетерогенных сплавов типа Gd-Zr-Co-Cu-Fe //Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2024. – Т. 88. – №. 5. – С. 840-846. - DOI: 10.31857/S0367676524050243.

A3. **Ракунов П.А.**, Ляхова М.Б., Семенова Е.М., Карпенков А.Ю. Магнитные свойства и процессы перемангничивания сплавов Sm-Gd-Zr-Co-Cu-Fe //Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2024. – №. 16. – С. 258-266. - DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.258.

A4. Карпенков А.Ю., **Ракунов П.А.**, Ляхова М.Б., Семенова Е.М., Пастушенков Ю.Г. Особенности магнитной вязкости и процессов перемангничивания гетерогенного сплава $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,0}$ //Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2025. – №. 17. – С. 77-91. - DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.077.

Патенты и свидетельства на программный продукт:

B1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2019662041 Российская Федерация. Программа для анализа процессов перемангничивания магнетиков по изображениям магнитной доменной структуры: №2019662041: заявл. 02.09.2019: опубл. 16.09.2019 / А.Ю. Карпенков, Е.М. Семенова, Г.Г. Дунаева, П.А. Ракунов, Д.Ю. Карпенков; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет».

B2. Патент на полезную модель №213289 Российская Федерация. Модуль стабилизации температуры холодного спая термопар для прецизионных систем

измерения температуры: №213289: заявл. 23.05.2022: опубл. 05.09.2022 / А.Ю. Карпенков, П.А. Ракунов; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет».

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coey J. M. D. Permanent magnet applications //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – Т. 248. – №. 3. – С. 441-456.
2. Polin N. et al. Formation of cellular/lamellar nanostructure in Sm₂Co₁₇-type binary and ternary Sm-Co-Zr magnets //Scripta Materialia. – 2025. – Т. 258. – С. 116530.
3. Coey J. M. D. Hard magnetic materials: A perspective //IEEE Transactions on magnetics. – 2011. – Т. 47. – №. 12. – С. 4671-4681.
4. Coey J. M. D., Parkin S. S. P. Handbook of magnetism and magnetic materials // Springer Nature Switzerland AG. – 2021. – 1716 с.
5. Dormidontov A. G. et al. Structure of alloys for (Sm, Zr)(Co, Cu, Fe)_z permanent magnets: First level of heterogeneity //Materials. – 2020. – Т. 13. – №. 17. – С. 3893.
6. Popov A. G. et al. Structure and Magnetic Properties of Heat-Resistant Sm(Co_{0.796}– xFe_{0.177}Cu_xZr_{0.027})_{6.63} Permanent Magnets with High Coercivity //JOM. – 2019. – Т. 71. – №. 2. – С. 559-566.
7. Popov A. G. et al. Development of high-coercivity state in high-energy and high-temperature Sm-Co-Fe-Cu-Zr magnets upon step cooling //Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 820. – С. 153103
8. Wang S. et al. Microstructure characteristics and optimization of 2:17-type Sm-Co sintered magnets with different iron content //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Т. 514. – С. 167288.
9. Sahu D. R. Current Advances in Nanocrystalline Rare Earth Based Modern Permanent Magnet //Modern Permanent Magnets-Fundamentals and Applications. – 2024. – 16 с.
10. Lileev A. S. Simulation of Domain Structure in Sm (Co, Fe, Cu, Zr)_{7.5}-Type Alloy After Different Heat Treatments //Metal Science and Heat Treatment. – 2020. – Т. 62. – №. 7. – С. 508-512.
11. Gutfleisch O. et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient //Advanced materials. – 2011. – Т. 23. – №. 7. – С. 821-842.
12. Rong C. et al. Positive temperature coefficients of remanence and coercivity in precipitation-hardened Gd–Co–Fe–Cu–Zr alloys //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2004. – Т. 279. – №. 2-3. – С. 143-148.

13. Liu J. P. et al. (ed.). Nanoscale magnetic materials and applications. – Dordrecht Heidelberg London New York: Springer Science+ Business Media, LLC. - 2009. – 731 c.
14. Liu S. Sm–Co high-temperature permanent magnet materials //Chinese Physics B. – 2019. – T. 28. – №. 1. – C. 017501.
15. Buschow K. H. J. Magnetic viscosity. Encyclopedia of materials: science and technology //Elsevier Ltd. – 2001. - C. 4997–5004.
16. Serletis C., Efthimiadis K. G. On the measurement of magnetic viscosity //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2012. – T. 324. – №. 16. – C. 2547-2552.
17. Wang J. et al. The magnetization behavior and magnetic viscosity of Sm (Co, Fe, Cu, Zr)_z ribbons with different temperature dependence of coercivity //Journal of Applied Physics. – 2010. – T. 107. – №. 9.
18. Volegov A. S. et al. Magnetic viscosity of L10 structured Mn-Ga and Mn-Al alloys //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – T. 441. – C. 750-756.
19. Predel B. et al. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. – Springer-Verlag. - 1991.
20. Guo K. et al. Recent progress in nanocrystalline Sm–Co based magnets //Materials Today Chemistry. – 2022. – T. 25. – C. 100983.
21. Strnat K. J. Rare earth-cobalt permanent magnets //Handbook of Ferromagnetic Materials. – 1988. – T. 4. – C. 131-209.
22. Bala H. et al. Studies on sintered permanent magnets RE-Fe-M-Co-B (RE= Nd, Pr, Dy, Tb; M= Si, Al, Cr) //Revue de physique appliquée. – 1990. – T. 25. – №. 12. – C. 1205-1211.
23. Coey J. M. D. Magnetism and magnetic materials. – Cambridge university press. - 2010. – 617 c.
24. Buschow K. H. J. New developments in hard magnetic materials //Reports on Progress in Physics. – 1991. – T. 54. – №. 9. – C. 1123-1214.
25. Rong C. et al. Effect of Zr on the crystallographic texture of precipitation-hardened Sm(Co, Fe, Cu, Zr)₇ ribbons //Applied Physics Letters. – 2005. – T. 86. – №. 12.
26. Larson P., Mazin I. I. Magnetic properties of SmCo₅ and YCo₅ //Journal of applied physics. – 2003. – T. 93. – №. 10. – C. 6888-6890.

27. Perkins R. S., Strässler S. Interpretation of the magnetic properties of pseudobinary $\text{Sm}_2(\text{Co},\text{M})_{17}$ compounds. I. Magnetocrystalline anisotropy //Physical Review B. – 1977. – Т. 15. – №. 1. – С. 477.
28. Fidler J., Skalicky P. Microstructure of precipitation hardened cobalt rare earth permanent magnets //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1982. – Т. 27. – №. 2. – С. 127-134.
29. Дерягин А. В. Редкоземельные магнито жесткие материалы //Успехи физических наук. – 1976. – Т. 120. – №. 11. – С. 393-437.
30. Pierobon L. et al. Temperature dependence of magnetization processes in $\text{Sm}(\text{Co},\text{Fe},\text{Cu},\text{Zr})_z$ magnets with different nanoscale microstructures //Journal of Applied Physics. – 2021. – Т. 129. – №. 18. – С. 183903.
31. Мишин Д.Д., Бирюков В.С., Супонев Н.П. Магнитные свойства монокристаллов $\text{Gd}(\text{Co},\text{Cu})_5$ вблизи точки магнитной компенсации // Сплавы редких и тугоплавких металлов с особыми физическими свойствами. М., Наука. 1979. С.155–157.
32. Livingston J. D., Martin D. L. Microstructure of aged $(\text{Co},\text{Cu},\text{Fe})_7\text{Sm}$ magnets //Journal of Applied Physics. – 1977. – Т. 48. – №. 3. – С. 1350-1354.
33. Liu J. F. et al. Microstructure and high temperature magnetic properties of $\text{Sm}(\text{Co},\text{Cu},\text{Fe},\text{Zr})_z$ ($z=6.7-9.1$) permanent magnets //Journal of applied physics. – 1999. – Т. 85. – №. 5. – С. 2800-2804.
34. Tang W., Zhang Y., Hadjipanayis G. C. A high performance magnetic alloy with an operating temperature of 500°C //IEEE transactions on magnetics. – 2002. – Т. 36. – №. 5. – С. 3294-3296.
35. Yan A. et al. Fast development of high coercivity in melt-spun $\text{Sm}(\text{Co},\text{Fe},\text{Cu},\text{Zr})_z$ magnets //Applied physics letters. – 2002. – Т. 80. – №. 7. – С. 1243-1245.
36. Yan A. et al. Melt-spun precipitation hardened $\text{Sm}(\text{Co},\text{Fe},\text{Cu},\text{Zr})_z$ magnets //Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Т. 375. – С. 1169-1172.
37. Tang W., Zhang Y., Hadjipanayis G. C. Effect of Zr on the microstructure and magnetic properties of $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.088}\text{Zr}_x)_{8.5}$ magnets //Journal of Applied Physics. – 2000. – Т. 87. – №. 1. – С. 399-403.
38. Супонев Н. П. и др. Микроструктура и магнитные свойства наноструктурированных сплавов типа Sm-Gd-Zr-Co-Cu-Fe //Физика и химия обработки материалов. – 2011. – №. 3. – С. 48-53.

39. Ojima T. et al. Magnetic properties of a new type of rare-earth cobalt magnets $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{M})_{17}$ //IEEE Transactions on Magnetism. – 2003. – Т. 13. – №. 5. – С. 1317-1319.
40. Супонев Н. П., Пастушенков А. Г., Лукин А. А. Постоянные магниты с максимальным энергетическим произведением 38 МГс·Э //ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. МЕТАЛЛЫ. – 1980. – №. 2. – С. 190-191.
41. Shimoda T. et al. New resin-bonded $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ type magnets //IEEE Transactions on Magnetism. – 1980. – Т. 16. – №. 5. – С. 991-993.
42. Мишин Д.Д., Левандовский В.В. Исследование влияния термических обработок на магнитные свойства многокомпонентных сплавов на основе Sm-Zr-Co-Cu-Fe //Физика магнитных материалов. Калинин, 1980. С. 27–30.
43. Mishra R. K. et al. Microstructure and properties of step aged rare earth alloy magnets //Journal of Applied Physics. – 1981. – Т. 52. – №. 3. – С. 2517-2519.
44. Левандовский В.В., Супонев Н.П. Исследование процессов намагничивания и перемагничивания сплавов Sm-Zr-Co-Cu-Fe //Физика магнитных материалов. Калинин. - 1981. С. 54–62.
45. Мишин Д.Д. и др. Процессы перемагничивания и температурная стабильность многокомпонентных сплавов на основе РЗМ и кобальта //Физика магнитных материалов: Межведомственный тематический сборник. Тверь. 1982. – 1982. – С. 61-66.
46. М.Б. Ляхова и др. Сплавы РЗМ-Zr-Co-Cu-Fe с повышенной температурной стабильностью //Физика магнитных материалов. Калинин, 1985. С. 117–127.
47. Liu J. F., Zhang Y., Haddjipanayis G. C. High-temperature magnetic properties and microstructural analysis of $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ permanent magnets //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1999. – Т. 202. – №. 1. – С. 69-76.
48. Ляхова М. Б. и др. Магнитные свойства, фазовый состав и доменная структура высококоэрцитивных сплавов Gd-Zr-Co-Cu-Fe //Физика магнитных материалов. Калинин. – 1985. – С. 90-105.
49. Пушкарь Ю.Е., Ляхова М.Б. Влияние термических обработок на формирование высококоэрцитивного состояния в сплавах Gd-Zr-Co-Cu-Fe // Физика магнитных материалов. Калинин. – 1985. – С. 118–125.
50. Пушкарь Ю. Е., Ляхова М. Б., Бабушкин Ю. В. Влияние комплексного легирования на микроструктуру и магнитные свойства монокристаллов на основе

интерметаллических соединений GdCo_5 и $\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$ //Высокочистые вещества. – 1988. – №. 4. – С. 164-169.

51. Suponev N. P. et al. Angular dependence of coercive field in $(\text{Sm}, \text{Zr})(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_z$ alloys //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1996. – Т. 157. – С. 376-377.

52. Ляхова М.Б., Пушкарь Ю.Е. Особенности процессов перемангничивания сплавов $(\text{R}, \text{Zr})(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_z$ в зависимости от ориентации внешнего магнитного поля //Электротехника. - 1997. - №3. - С. 12–16.

53. Ляхова М. Б. и др. Исследование микроструктуры высококоэрцитивных литых образцов Sm-Zr-Co-Cu-Fe методами оптической и атомно-силовой микроскопии //Вестник Тверского государственного университета. Серия: Физика. – 2007. – №. 3. – С. 22-29.

54. Иванова Г.В., Магат Л.М. Распад пересыщенных твердых растворов и обратимые изменения коэрцитивной силы сплавов для постоянных магнитов //Физические свойства магнитных материалов. Свердловск. - 1982. – С. 45–49.

55. Иванова Г.В. и др. Структурные превращения и коэрцитивная сила сплавов $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{7,4}$ //Физика магнитных материалов. - 1982. - Т.53. - Вып.4. - С. 687–694.

56. Chen C. H. et al. Thermal stability of Sm-TM high temperature magnets at 300-550°C //IEEE transactions on magnetics. – 2000. – Т. 36. – №. 5. – С. 3291-3293.

57. Hadjipanayis G. C. et al. High temperature 2:17 magnets: relationship of magnetic properties to microstructure and processing //IEEE transactions on magnetics. – 2000. – Т. 36. – №. 5. – С. 3382-3387.

58. Walmer M. S., Chen C. H., Walmer M. H. A new class of Sm-TM magnets for operating temperatures up to 550°C //IEEE Transactions on Magnetism. – 2002. – Т. 36. – №. 5. – С. 3376-3381.

59. Liu S. et al. Abnormal temperature dependence of intrinsic coercivity in sintered Sm-Co-based permanent magnets //Journal of Applied Physics. – 2000. – Т. 87. – №. 9. – С. 6728-6730.

60. Супонев Н. П. и др. Структура и магнитные свойства сплавов Sm-Zr-Co-Cu-Fe в высококоэрцитивном состоянии. 2. Модель формирования структуры //Физика магнитных материалов. Тверь.–1992.–С. – 1992. – С. 78-98.

61. Goll D., Kronmüller H., Stadelmaier H. H. Micromagnetism and the microstructure of high-temperature permanent magnets //Journal of applied physics. – 2004. – Т. 96. – №. 11. – С. 6534-6545.
62. Супонев Н.П. и др. Фазовый состав сплавов Sm-Zr-Co-Cu-Fe //Физика магнитных материалов. Калинин. - 1987. - С. 33–50.
63. Гавико В.С. и др. Рентгеновское исследование структурных превращений в спеченных магнитах типа $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{17}$ //Физика Магнитных Материалов. - 1984. - Т. 58. - Вып. 6. - С. 1117–1120.
64. Dormidontov A. G. et al. Structure of alloys for $(\text{Sm, Zr})(\text{Co, Cu, Fe})_z$ permanent magnets: II. Composition, magnetization reversal, and magnetic hardening of main structural components //Materials. – 2020. – Т. 13. – №. 23. – С. 5426.
65. Yu N. et al. Influence mechanism of Fe content on the magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -type sintered magnets: microstructure and microchemistry //Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 818. – С. 152908.
66. Ray A. E. A revised model for the metallurgical behavior of 2:17-type permanent magnet alloys //Journal of Applied Physics;(USA). – 1990. – Т. 67. – №. 9. – С. 4972-4974.
67. Durst K. D., Kronmüller H., Ervens W. Investigations of the magnetic properties and demagnetization processes of an extremely high coercive $\text{Sm}(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_{7.6}$ permanent magnet II. The coercivity mechanism //physica status solidi (a). – 1988. – Т. 108. – №. 2. – С. 705-719.
68. Derkaoui S. et al. The influence of zirconium on $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{7.2}$ alloys for permanent magnets II: composition and lattice constants of the phases in heat-treated materials //Journal of the Less Common Metals. – 1987. – Т. 136. – №. 1. – С. 75-86.
69. Liu J. F., Hadjipanayis G. C. Demagnetization curves and coercivity mechanism in $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_z$ magnets //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1999. – Т. 195. – №. 3. – С. 620-626.
70. Sepehri-Amin H. et al. 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 //Acta Materialia. – 2017. – Т. 126. – С. 1-10.
71. Burkhanov G. S. et al. Effect of sintering in a hydrogen atmosphere on the density and coercivity of $(\text{Sm,Zr})(\text{Co,Cu,Fe})_z$ permanent magnets //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2018. – Т. 347. – №. 1. – С. 012023.

72. Lukin A. A. et al. Magnetic Properties of the $\text{Sm}(\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.15}\text{Cu}_{0.40})_5$ Alloy Prepared by Strip Casting //Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – Т. 9. – №. 5. – С. 900-905.
73. Li Y. et al. Lamellar Zr-rich phase and its influence on coercivity for $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_z$ magnets //Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Т. 1009. – С. 176937.
74. Kronmüller H. Theory of nucleation fields in inhomogeneous ferromagnets //physica status solidi (b). – 1987. – Т. 144. – №. 1. – С. 385-396.
75. Schrefl T., Fidler J., Kronmüller H. Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets //Physical Review B. – 1994. – Т. 49. – №. 9. – С. 6100.
76. Romero S. A. et al. Abnormal coercivity behavior and magnetostatic coupling in SmCoCuFeZr magnets //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Т. 514. – С. 167147.
77. Beketov V. N. et al. Structure and properties of Sm-Co-Fe-Cu-Zr magnets for high-temperature applications //Metal Science and Heat Treatment. – 2018. – Т. 60. – №. 7. – С. 498-503.
78. Kronmüller H., Durst K. D., Martinek G. Angular dependence of the coercive field in sintered $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ magnets //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1987. – Т. 69. – №. 2. – С. 149-157.
79. Голубева О.Ю., Ляхова М.Б., Семенова Е.М. Исследование процессов перемагничивания образцов $(\text{Gd,Zr})(\text{Co,Cu,Fe})_z$ в произвольно ориентированных полях //Физика магнитных материалов. Тверь. - 2001. - С.17–25.
80. Кондорский, Е.И. К вопросу о природе коэрцитивной силы и необратимых изменениях при намагничивании / Е.И. Кондорский // ЖЭТФ. – 1937. – Т. 7. – № 9. – С. 1117-1118.
81. Kersten M. Zur theorie der Koerzitivkraft //Zeitschrift für Physik. – 1948. – Т. 124. – №. 7. – С. 714-741.
82. Néel L. et al. On the Laws of Magnetization of Ferromagnetic Single Crystals and Polycrystals. Application to Uniaxial Compounds //Journal of Applied Physics. – 1960. – Т. 31. – № 5. – С. S27–S29.
83. Bloch F. On the theory of the exchange problem and the remanence phenomenon of ferromagnets //Z. Phys. – 1932. – Т. 74. – С. 295.

84. Кондорский Е.И., Вонсовский С.В., Шур Я.С. Ферромагнетизм //Успехи физических наук. - 1948. – Т. 36. – № 9. – С. 129–131.
85. Kittel C. Domain theory and the dependence of the coercive force of fine ferromagnetic powders on particle size //Physical Review. – 1948. – Т. 73. – №. 7. – С. 810-811.
86. Kittel C. Physical theory of ferromagnetic domains //Reviews of modern Physics. – 1949. – Т. 21. – №. 4. – С. 541-583.
87. Браун В. Ф. Кривая намагничивания и домены ферромагнетиков //Успехи физических наук. – 1944. – Т. 26. – №. 1. – С. 45-73.
88. Кринчик, Г. С. Физика магнитных явлений / Г. С. Кринчик. – Москва: МГУ, 1976. – 367 с.
89. Кринчик, Г. С. Физика магнитных явлений / Г. С. Кринчик. – Москва: МГУ, 1985. – 367 с.
90. Dormidontov N. A. et al. Peculiarities of the formation of high-coercivity structure of (Sm, Zr)(Co, Cu, Fe)_z alloys in varying the (4f-, 4d-)-to-(3d-) element ratio //Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – Т. 12. – №. 2. – С. 491-498.
91. Вонсовский, С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский. – Москва : Наука, 1971. – 1032 с.
92. 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. – Т. 240, № 826. – С. 599-642.
93. Li J. et al. Angular dependence and thermal stability of coercivity of Nd-rich Ga-doped Nd–Fe–B sintered magnet //Acta Materialia. – 2020. – Т. 187. – С. 66-72.
94. Дерягин А. В. Редкоземельные магнитомягкие материалы //Успехи физических наук. – 1976. – Т. 120. – №. 11. – С. 393-437.
95. Chen C. H. et al. Behavior of some heavy and light rare earth-cobalt magnets at high temperature //Journal of applied physics. – 2002. – Т. 91. – №. 10. – С. 8483-8485.
96. Gutfleisch O. et al. Evolution of magnetic domain structures and coercivity in high-performance SmCo 2:17-type permanent magnets //Acta Materialia. – 2006. – Т. 54. – №. 4. – С. 997-1008.

97. Handstein A. et al. Stability of magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -type magnets at operating temperatures higher than 400°C //IEEE transactions on magnetics. – 2003. – Т. 39. – №. 5. – С. 2923-2925.
98. Collocott S. J., Dunlop J. B. Magnetic and anomalous magnetic viscosity in the bulk amorphous ferromagnet $\text{Pr}_{58}\text{Fe}_{24}\text{Al}_{18}$ and partially amorphous ferromagnet $\text{Pr}_{60}\text{Fe}_{24}\text{Al}_{16}$ //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2009. – Т. 321. – №. 19. – С. 3293-3299.
99. Wang L. et al. Anomalous magnetic viscosity in bulk-amorphous materials //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1999. – Т. 206. – №. 3. – С. 127-134.
100. Givord D. et al. Magnetic viscosity in Nd-Fe-B sintered magnets //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1987. – Т. 67. – №. 3. – С. L281-L285.
101. Wang J. et al. The magnetization behavior and magnetic viscosity of $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ ribbons with different temperature dependence of coercivity //Journal of Applied Physics. – 2010. – Т. 107. – №. 9. – С. 09A707.
102. Приборы и методы физического металловедения / Под ред. Ф. Вейнберга // Т.1. Москва: Мир, 1973. 427 С.
103. Пшеничников, Ю. П. Выявление тонкой структуры кристаллов / Ю. П. Пшеничников. – Москва, 1974. – 71 с.
104. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – Москва: Металлургия, 1970. – 375 с.
105. Liu J. F. et al. Abnormal temperature dependence of intrinsic coercivity in $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ powder materials //Applied physics letters. – 1998. – Т. 73. – №. 20. – С. 3007-3009.
106. Goll D. et al. Melt-spun precipitation-hardened $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$ magnets with abnormal temperature dependence of coercivity //Applied Physics Letters. – 2000. – Т. 76. – №. 8. – С. 1054-1056. S. Liu, J. Yang, G. Doyle, G. Potts, G.E. Kuhl, J. Appl. Phys. 87 (2000) 6728.
107. Lileev A. S. et al. Reversible Changes of Coercive Force in Sm-Co-Cu-Fe-Zr Alloy for Permanent Magnets Under Cyclic Heat Treatment //Metal Science and Heat Treatment. – 2018. – Т. 60. – №. 7. – С. 489-493.
108. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. – 1987.

109. Lyberatos A., Chantrell R. W. The fluctuation field of ferromagnetic materials //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1997. – Т. 9. – №. 12. – С. 2623.
110. Street R., Woolley J. C. A study of magnetic viscosity //Proceedings of the Physical Society. Section A. – 1949. – Т. 62. – №. 9. – С. 562.
111. Манаков Н. А., Плетнева М. В., Толстобров Ю. В. Термическое намагничивание высокоанизотропных магнетиков //Вестник Оренбургского государственного университета. – 2006. – №. 1 (51). – С. 76-80.