

*на правах рукописи*

Ракунов Павел Андреевич

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

Специальность 1.3.12. Физика магнитных явлений

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Тверь — 2026

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет».

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент  
**Карпенков Алексей Юрьевич**

Официальные оппоненты: **Ховайло Владимир Васильевич**,  
доктор физико-математических наук, доцент,  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСИС»,  
профессор кафедры функциональных  
наносистем и высокотемпературных  
материалов;

**Прокофьев Павел Александрович**,  
кандидат технических наук, федеральное  
государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им.  
А.А. Байкова Российской академии наук,  
научный сотрудник лаборатории физикохимии  
тугоплавких и редких металлов и сплавов (№12)

Ведущая организация: федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Балтийский федеральный  
университет имени Иммануила Канта»

Защита состоится 10 апреля 2026 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.411.03 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Советская, д. 58 и в сети Интернет на сайте ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» <https://dissertations.tversu.ru>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2026 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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) [1-7]. 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 [3]. Уникальные магнитотвердые свойства делают магниты типа  $Sm_2Co_{17}$  в настоящее время единственным выбором для применения при высоких температурах в диапазоне 300-500°C [3,6-7]. 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) [5]. 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 [1-5]. Несмотря на значительное количество работ, 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 последействия). Магнитное последействие играет значительную роль в процессах намагничивания и перемагничивания 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 [8-9]. Касательно постоянных магнитов,

одним из проявлений МВ является то, что при намагничивании или перемагничивании 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. Анализ временной зависимости намагниченности дает возможность изучить динамику процессов перемагничивания, 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.

**Целью настоящей работы** стало комплексное изучение процессов перемагничивания, 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.

#### **Основные задачи исследования:**

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.

**Объектами исследования** в настоящей работе 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  $R = Gd, Sm$ , к которым можно отнести центральные области «ячеек» тонкой структуры сплавов, 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 зависит 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 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.

**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.

**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.

**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.

**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.

**Апробация работы.** 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).

**Публикации.** 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.

**Структура и объем работы.** 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы основная цель и задачи исследования, определен объект исследований, продемонстрированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Представлены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о степени достоверности результатов, апробации работы, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

**Первая глава** является обзорной. Разделы 1.1 – 1.4 посвящены описанию химического состава, кристаллической структуры и магнитных свойств сплавов  $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ . Большое внимание уделено процессам переметалличивания, включая особенности трансформации их доменной структуры. Обзор механизмов магнитного гистерезиса и их проявление в исследуемых сплавах представлен в разделе 1.5. Далее приведены литературные данные о температурной стабильности гистерезисных свойств и магнитной вязкости в литых и спеченных постоянных магнитах на основе системы R-Co.

**Вторая глава** посвящена описанию основных методов приготовления образцов, а также описанию экспериментального оборудования и методик комплексного исследования магнитных свойств и структуры исследуемых образцов. Исходные сплавы  $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ , где R=Sm, Gd были получены методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Для двух синтезированных серий сплавов проведен комплекс термических обработок, включающий этапы высокотемпературной (отжиг при температурах 1180-1185°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°C/мин до температуры 400°C), который позволил сформировать высококоэрцитивное состояние образцов. 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 [7]. С применением рентгенофазового анализа, оптической, растровой электронной и зондовой атомно-силовой микроскопии проведена аттестация их химического и фазового состава, микро- и наноструктуры.

Для микроскопических исследований микро- и наноструктуры, а также магнитной доменной структуры готовились металлографические шлифы на

базисной плоскости образцов. Для выявления особенностей микро- и наноструктуры использовались методы химического и электрохимического травления. Исследования фазового и химического состава сплавов проводились на поверхностях образцов на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV. Исследования тонкой структуры (наноструктуры) образцов проводились контактным методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопах NT-MDT Solver P47 и Solver Next с использованием кантилевера марки CSG-01 с радиусом закругления иглы 35 нм.

Исследования полевых, температурных и угловых зависимостей магнитных характеристик, процессов перемагничивания и магнитной вязкости образцов были проведены на разработанном аппаратно-программном комплексе, предназначенном для прецизионного исследования магнитных свойств материалов. Основу комплекса составляет автоматизированный вибрационный магнитометр, интегрированный с температурной приставкой [B2].

**Третья глава** посвящена анализу химического и фазового состава, микро- и наноструктуры, а также комплексным исследованиям процессов перемагничивания образцов индукционным методом с помощью вибрационного магнитометра и методом наблюдения трансформации доменной структуры.

**Раздел 1.** Ключевым механизмом достижения высокой коэрцитивной силы в сплавах рассматриваемого типа является формирование специфической наноразмерной микроструктуры, эффективно сдерживающей смещения доменных границ. В литых сплавах  $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$  после гомогенизации и длительного многоступенчатого отжига такая микро- и наноструктура формируется в результате сложных процессов фазового распада пересыщенных твердых растворов.

Микроструктура сплавов  $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$  с  $R = Sm, Gd$  имеет выраженный анизотропный характер и представляет собой регулярное чередование областей, разделенных четкими границами. При исследовании микроструктуры образцов методами оптической и электронной микроскопии (СЭМ) были выявлены три структурные составляющие, условно обозначенные *A*, *B* и *C* (рисунок 1). На рисунке 1 б для сплава  $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$  дополнительно представлены результаты энергодисперсионного анализа (ЭДА) поверхности при сканировании вдоль зеленой линии, показанной на рисунке. Относительное содержание каждого химического элемента вдоль зеленой линии сканирования представлено в виде линий различных цветов.

Составляющая *A* обогащена медью и редкоземельным элементом, близка к составу фазы типа 1:5. Составляющая *B* обогащена железом и близка по составу к фазе типа 2:17. Дополнительной структурной составляющей в литых и гомогенизированных образцах сплавов является обогащенная цирконием гексагональная «пластинчатая» фаза (ламели) (*C*). Она всегда локализована внутри составляющей *A*. Рентгенофазовый анализ позволил определить кристаллическую структуру фазовых составляющих: *A* -  $P6/mmm$ , группа №191; *B* –  $P6_3/mmc$ , группа №194; *C* –  $P6_3/mmc$ , группа №194.

Методом стереометрической металлографии были определены относительные объемы структурных составляющих *A*, *B* и *C* во всех сплавах обеих серий (таблица 1).

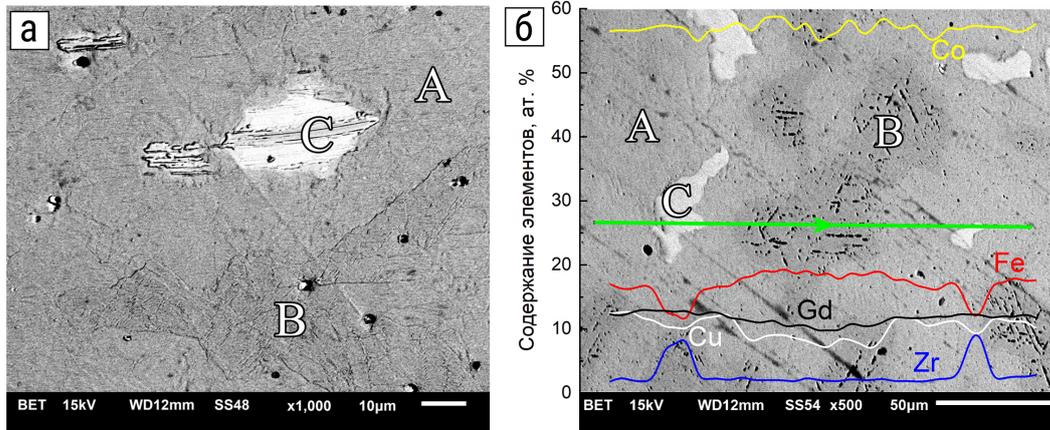


Рисунок 1 – СЭМ-изображения поверхности образцов сплавов  $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,1}$  (а) и  $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$  (б) (дополнительно представлен элементный анализ вдоль линии сканирования)

Таблица 1. Объемное содержание структурных составляющих сплавов  $\text{R}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$

R	z	Содержание составляющих, об. %		
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Sm	6,1	80	15	5
	6,4	60	35	5
	6,7	35	60	5
Gd	5,6	78	13	9
	6,0	59	36	5
	6,2	47	49	4
	6,4	32	65	3
	6,8	13	85	2

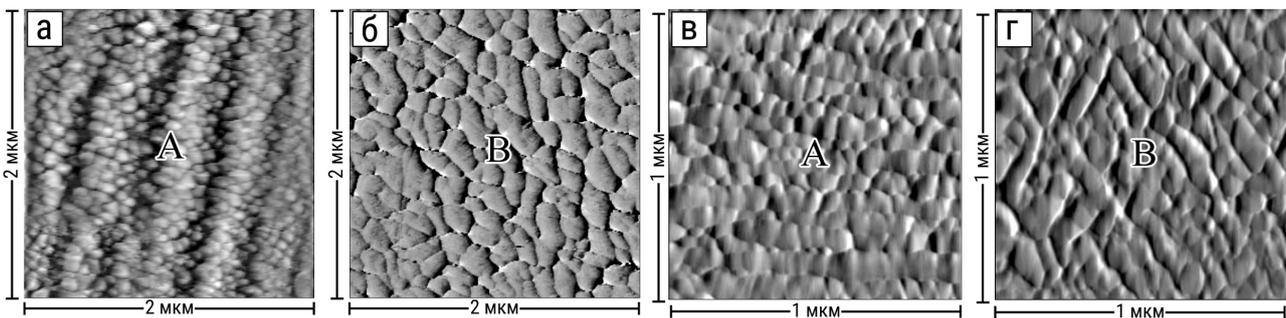


Рисунок 2 – АСМ-изображения участков поверхности после электрохимического травления образцов сплавов  $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,2}$  (а, б) и  $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_{6,4}$  (в, г).

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. Установлено, что низкотемпературные обработки приводят к формированию «ячеистой» наноструктуры в составляющих *A* и *B* (рисунок 2 а, в и б, г, 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 формы как бы выстраиваются в цепочки.

**Раздел 2.** Важной особенностью сплавов  $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$  является сильная зависимость вида доменной структуры от способа размагничивания и величины коэрцитивной силы образцов. 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 (рисунки 3 а-г) 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 (рисунки 4 а-в), прошедшие одинаковые термические обработки.

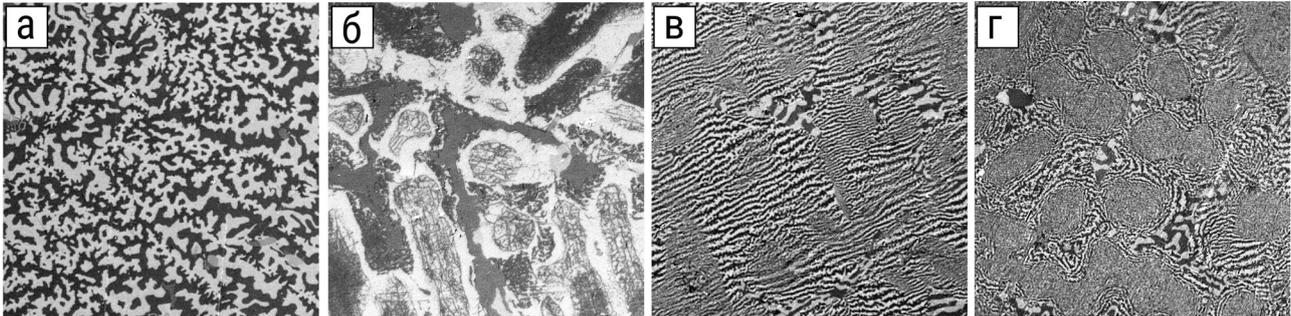


Рисунок 3 – Доменная структура на базисной плоскости образца  $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,1}$  в высококоэрцитивном состоянии: (а) – после термического размагничивания; (б) – после РОП; (в) – после РПП (вращение образца в зазоре электромагнита); (г) после РПП (в установке вибрационного магнитометра). Размер снимков 200 x 200 мкм.

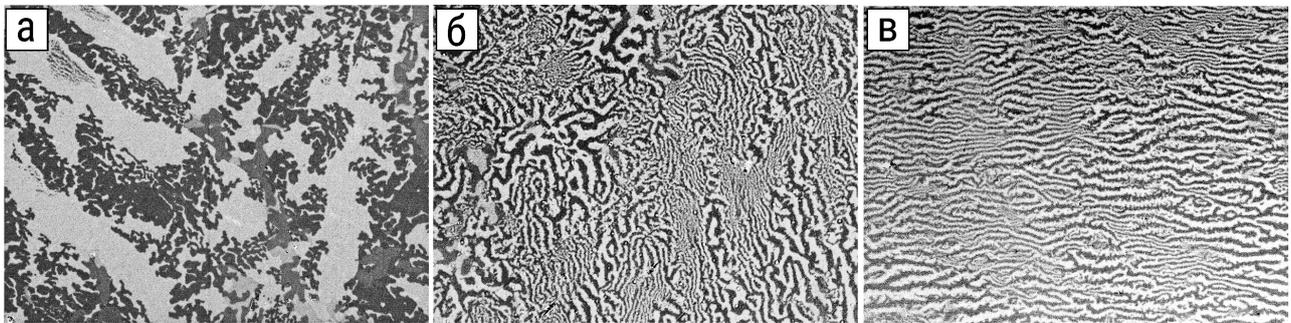


Рисунок 4 - Доменная структура на базисной плоскости образца  $Gd_{0,81}Zr_{0,19}(Co_{0,7}Cu_{0,1}Fe_{0,2})_{5,16}$ : (а) после РОП; после РПП в установке ВМ (б) и при вращении образца в зазоре электромагнита (в). Размер снимков 270 x 200 мкм (а и б), 410x310 мкм (в).

Очевидно, что вид ДС в сплавах  $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$  зависит от способа размагничивания образца: термическое размагничивание, размагничивание приложением обратного поля (РОП) и размагничивание в знакопеременном убывающем по амплитуде поле (РПП). Несмотря на отличия ДС, на всех фотографиях четко различимы фазовые составляющие, характеризующиеся определенной шириной и конфигурацией доменов. Наиболее тонкие домены имеет составляющая *B*, 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.

**Раздел 3.** В таблице 2 приведены все магнитные характеристики образцов  $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ , где  $R = Gd, Sm$ , определенные в данной работе. Удельная намагниченность насыщения  $\sigma_S$  и остаточная намагниченность  $\sigma_r$  сплавов  $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$  растет с повышением  $z$ , что объясняется увеличением содержания в сплавах железа и кобальта. Этим же обусловлен и рост остаточной индукции  $B_r$  и максимального энергетического произведения  $(BH)_{max}$ . Наибольшее значение  $(BH)_{max} = 72,7$  кДж/м<sup>3</sup> достигнуто на образце с  $z=6,2$ . Концентрационные зависимости коэрцитивной силы  $H_{cl}(z)$  и  $H_{cb}(z)$  так же имеют максимум при  $z=6,2$ , когда согласно металлографическим исследованиям в сплавах данной группы реализуется равенство объемного содержания двух основных структурных составляющих  $A$  и  $B$  (таблица 1).

Таблица 2. Магнитные характеристики образцов  $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$

$z$	$\sigma_S$ , А·м <sup>2</sup> /кг	$\sigma_r$ , А·м <sup>2</sup> /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 <sup>3</sup>
Сплавы $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$								
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
Сплавы $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$								
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

Аналогично сплавам с  $Gd$ ,  $\sigma_S$  и  $\sigma_r$  сплавов  $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$  растут с повышением  $z$ . Концентрационные зависимости коэрцитивной силы  $H_{cl}(z)$  и  $H_{cb}(z)$  имеют линейный возрастающий характер, также как и зависимости  $B_r(z)$  и  $(BH)_{max}(z)$ . 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  $\sigma_S$ . 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 справедлива в определенном диапазоне  $z$ . Слишком высокое значение  $z$  может привести к образованию нежелательных парамагнитных фаз (богатых  $Cu$ ), нарушению непрерывности «ячейки»

структуры, снижению остаточной индукции из-за уменьшения объема фазы с большой намагниченностью [A1].

**Раздел 4.** Поскольку в высококоэрцитивных магнетиках трансформация поверхностной магнитной ДС полностью отражает процессы перемагничивания в объеме образца, при исследованиях процессов перемагничивания многокомпонентных сплавов и получении информации о характере перемагничивания отдельных фаз и распределения в них величины коэрцитивности доменных границ помимо измерений намагниченности были проанализированы процессы перестройки доменной структуры во внешних магнитных полях. Для анализа изображений ДС и расчета петель гистерезиса составляющих образцов в данной работе применялась специальная компьютерная программа, разработанная на кафедре физики конденсированного состояния ТвГУ [B1].

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 2 третьей главы 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 5 а, б представлены полные петли гистерезиса (черные кривые), полевые зависимости удельной намагниченности в процессе размагничивания методом РПП (серые кривые), кривые намагничивания вдоль оси легкого намагничивания (ОЛН) после РОП (красные кривые 1) и РПП (синие кривые 2), а также кривые намагничивания вдоль оси трудного намагничивания (ОТН) (зеленые кривые 3) для образцов  $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$  и  $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,1}$ .

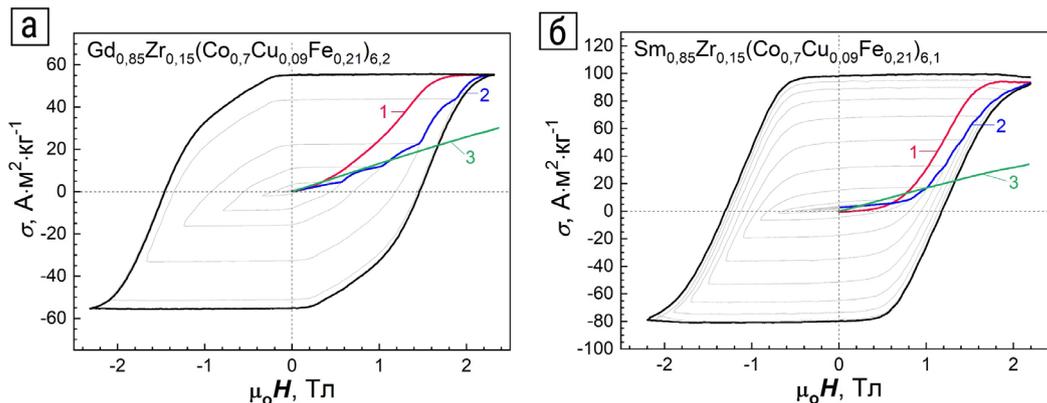


Рисунок 5 – Полные петли гистерезиса и кривые намагничивания вдоль ОЛН из состояния РОП (1) и РПП (2) и вдоль ОТН (3) образцов  $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$  (а) и  $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,1}$  (б)

Помимо наклона кривая намагничивания после РПП (кривая 2) отличается от кривой после РОП (кривая 1) четко различимыми перегибами, соответствующими задаваемым значениям полей в зазоре электромагнита в процессе размагничивания методом РПП. Сложный вид кривой намагничивания из состояния РПП с большим шагом изменения поля

продемонстрирован впервые и обусловлен последовательным перемагничиванием областей образца с различной ориентацией локальной намагниченности по отношению к намагничивающему полю.

Для получения информации о характере перемагничивания отдельных фазовых составляющих и распределения в них локальной коэрцитивности доменных границ были проведены исследования процессов перестройки доменной структуры во внешних магнитных полях в образце  $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$  при его намагничивании из состояний РОП и РПП, а также при размагничивании из состояния остаточной намагниченности. Анализ полученных данных позволил установить, что область кривой  $\sigma(H)$ , характеризующаяся большей скоростью изменения намагниченности, соответствует интенсивным процессам перестройки ДС в составляющей *A*, перемагничивающейся в узком интервале полей, в то время как начальные и конечные участки кривой  $\sigma(H)$  связаны с процессами намагничивания области *B* с широким интервалом полей перемагничивания [A2].

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

В дальнейшем в работе представлены исследования поведения образцов в полях, ориентированных под углом  $\varphi$  к ОЛН, целью которых было установление механизма гистерезиса в исследуемых сплавах. На рисунке 6 а,б показаны построенные угловые зависимости приведенной коэрцитивной силы  $H_{cl}/H_{cl0}(\varphi)$ , где  $H_{cl0}$  – величина коэрцитивной силы при  $\varphi=0^\circ$ .

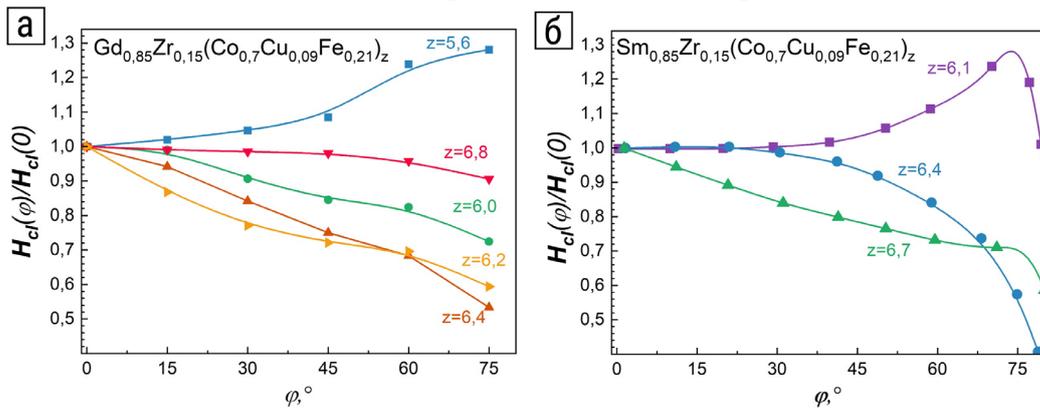


Рисунок 6 – Угловые зависимости коэрцитивной силы  $H_{cl}$  образцов  $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$  (а) и  $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$  (б).

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 спонтанной намагниченности [3]. 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]. Перед каждым измерением образцы намагничивались до насыщения вдоль ОЛН, затем подвергались воздействию размагничивающего поля конкретной величины от 0 до 2,5 Тл. Сначала измерялось значение удельной намагниченности вдоль ОЛН – ( $\sigma$ ), затем шток магнитометра поворачивался на угол  $45^\circ$  и возвращался в исходное положение, определялось значение намагниченности после поворота – ( $\sigma_{45}$ ) и разность значений  $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_{45}$ . Результаты эксперимента представлены на рисунках 7 а,б. Видно, что после поворота на  $45^\circ$  дополнительно перемагничивается значительная часть объема образцов.

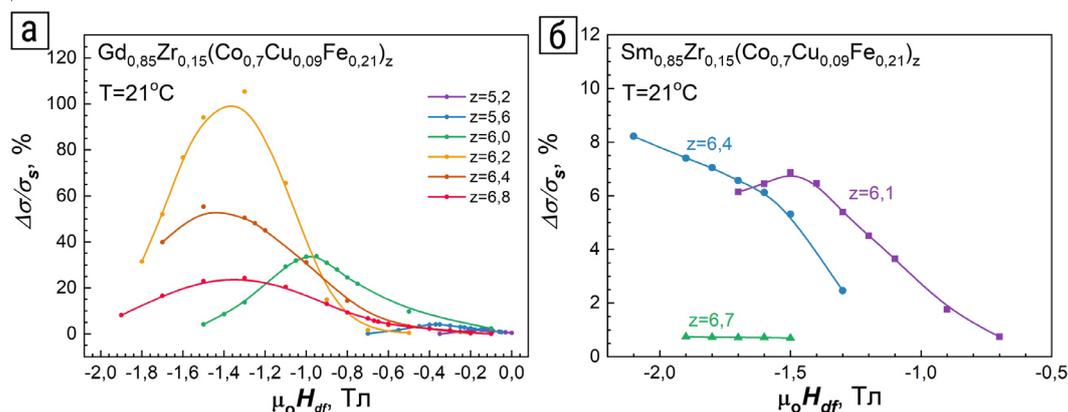


Рисунок 7 – Полевые зависимости величины  $\Delta\sigma/\sigma_s$  для образцов  $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$  (а) и  $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$  (б)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в сплавах  $(\text{R},\text{Zr})(\text{Co},\text{Cu},\text{Fe})_z$  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.

**Четвертая глава** посвящена исследованиям температурной стабильности гистерезисных свойств и магнитной вязкости исследуемых сплавов.

**Раздел 1.** Температурные зависимости характеристик гистерезиса сплавов  $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$  в интервале от  $21^\circ\text{C}$  до  $350^\circ\text{C}$  представлены на рисунках 8 а-е. Ферромагнитное упорядочение магнитных моментов атомов приводит к монотонному убыванию всех гистерезисных характеристик сплавов с ростом температуры, при этом с ростом  $z$  понижается их температурная стабильность.

Изменение гистерезисных свойств сплавов  $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$  в температурном интервале от  $21^\circ\text{C}$  до  $350^\circ\text{C}$  иллюстрируется рисунками 9 а-е. Наблюдаемый на рисунке 9 а монотонный рост удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  с температурой является характерным признаком

ферромагнитных материалов. Коэрцитивная сила по намагниченности  $H_{cl}$  (рисунок 9 в) образцов монотонно убывает с ростом температуры, что указывает на наличие механизма термоактивируемого преодоления ДГ энергетических барьеров. Тем не менее, как видно из зависимости остаточной индукции  $B_r(T)$  (рисунок 9 д), для всех образцов сохраняется ферромагнитный температурный рост остаточной индукции выше комнатной температуры. В образцах с  $z = 6,0-6,2$  с высокой степенью прямоугольности петли гистерезиса реализован температурный рост коэрцитивной силы по индукции  $H_{CB}$  (на 7% от 20°C до 150°C, рисунок 9 г) и максимального энергетического произведения  $(BH)_{max}$  (на 20% от 20°C до 250°C, рисунок 9 е). Наилучшей температурной стабильностью магнитных свойств обладают сплавы с  $z$  в диапазоне 5,6-6,2.

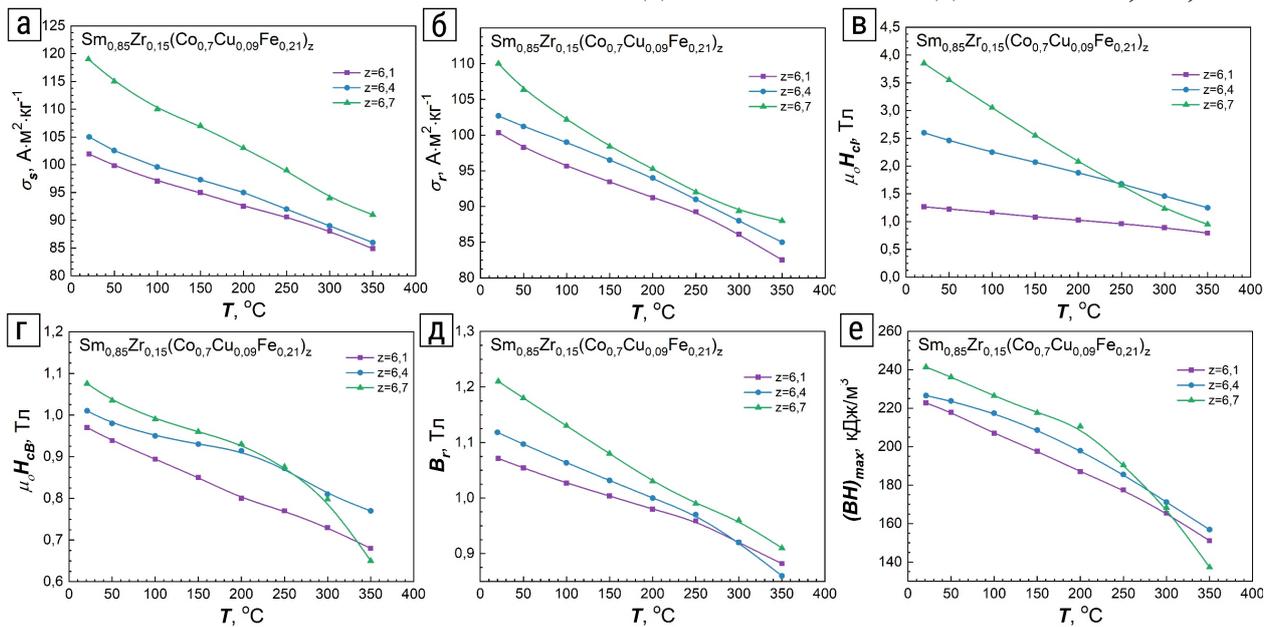


Рисунок 8 – Температурные зависимости  $\sigma_S$  (а),  $\sigma_r$  (б),  $H_{cl}$  (в),  $H_{CB}$  (г),  $B_r$  (д) и  $(BH)_{max}$  (е) для сплавов  $\text{Sm}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$

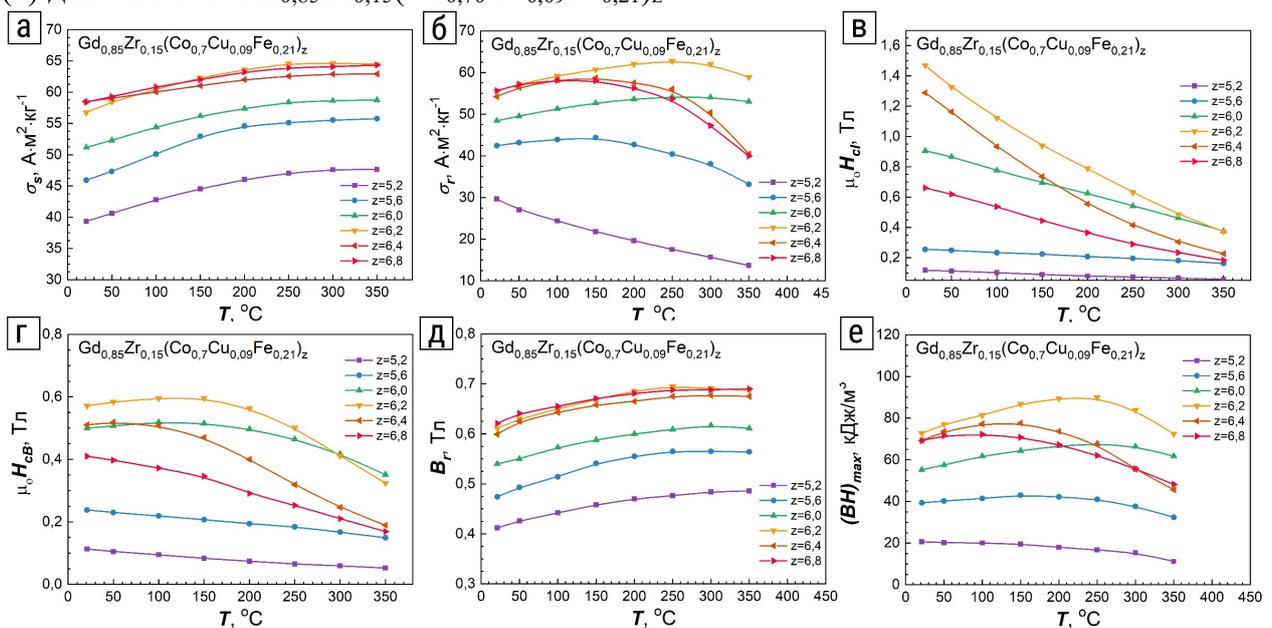


Рисунок 9 – Температурные зависимости  $\sigma_S$  (а),  $\sigma_r$  (б),  $H_{cl}$  (в),  $H_{CB}$  (г),  $B_r$  (д) и  $(BH)_{max}$  (е) для сплавов  $\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,09}\text{Fe}_{0,21})_z$

Известно [6], 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 он приводит к резкому снижению коэрцитивной силы. Низкотемпературный отжиг способствует восстановлению магнитных свойств сплава, поэтому такую термообработку (ТО) называют «восстановлением».

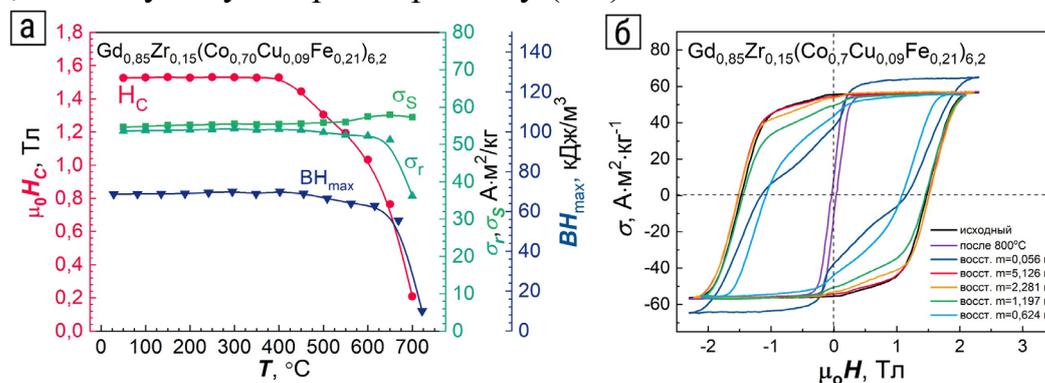


Рисунок 10 – (а) Температурные зависимости магнитных характеристик для образца сплава  $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$ , полученные из петель гистерезиса, измеренных при температуре  $21^{\circ}C$  после предварительного нагрева до температур вплоть до  $727^{\circ}C$ . (б) Петли гистерезиса образца массой  $0,056$  г в исходном состоянии и образцов разной массы сплава  $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$  после цикла «повреждающей»-«восстанавливающей» термических обработок.

В работе 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  $727^{\circ}C$ . Из температурных зависимостей  $H_c(T)$ ,  $\sigma_s(T)$ ,  $\sigma_r(T)$  и  $(BH)_{max}(T)$ , представленных на рисунке 10 а, установлено, что нагрев сплава до  $400^{\circ}C$  не приводит к изменениям его магнитных свойств при комнатных температурах. Применение «повреждающей» ТО, включающей нагрев до  $800^{\circ}C$  и выдержку в течение 15 минут, привел к уменьшению  $H_c$  до  $0,05$  Тл (фиолетовая кривая на рисунке 10 б). Исследования химического состава, микро- и наноструктуры показали, что необратимые изменения гистерезисных свойств исследуемых сплавов при нагреве выше температур  $400^{\circ}C$  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.

С целью нахождения условий «восстановления» гистерезисных свойств исследуемого сплава после «повреждающей» ТО на серии образцов разной массы ( $5,126$  г,  $2,281$  г,  $1,197$  г,  $0,624$  г и  $0,056$  г) была проведена одинаковая ТО, включающая нагрев до  $800^{\circ}C$ →выдержку 2 часа→охлаждение до  $400^{\circ}C$  со скоростью  $0,4^{\circ}C/мин$ →охлаждение до  $30^{\circ}C$  со скоростью  $7^{\circ}C/мин$ . Экспериментально установлено, что полное «восстановление» свойств наблюдается на образцах с массой выше  $4-5$  г (рисунок 10 б).

**Раздел 2.** 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. Метастабильные состояния ДС в центрах задержки и их медленное термоактивируемое высвобождение под действием тепловых флуктуаций приводят к наблюдаемому медленному изменению намагниченности в исследуемых сплавах во времени после изменения внешнего магнитного поля.

В большинстве случаев для магнитоупорядоченных материалов релаксация намагниченности вследствие тепловых флуктуаций со временем может быть описана следующим образом [9]:

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

где  $M_{irr}(t)$  – намагниченность, зависящая от времени  $t$ ,  $M(0)$  – намагниченность при  $t=0$  после определенной магнитной предыстории образца (обычно к магнито насыщенному 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 (1) экспериментальных данных.

На рисунках 11 а, б представлены зависимости коэффициента МВ от обратного поля  $S(\mu_0 H_{rev})$  для исследуемых образцов обеих серий при комнатной температуре (сплошные кривые) и температуре 300°C (пунктирные кривые).

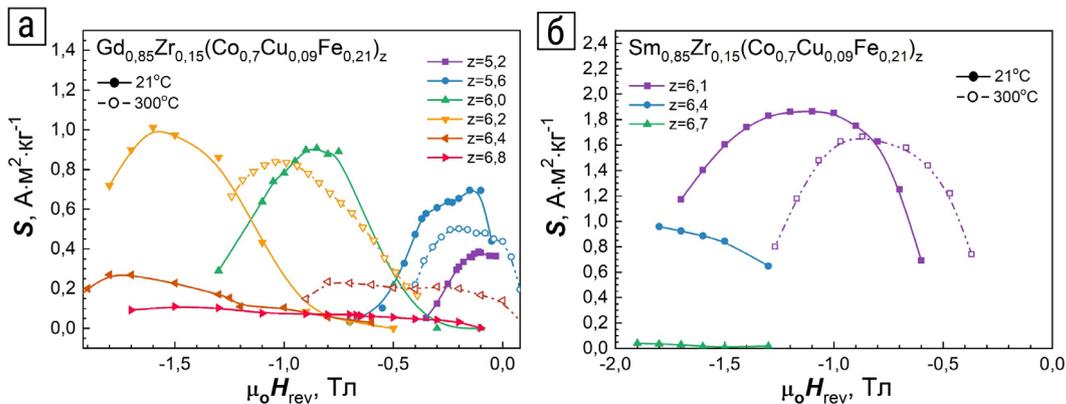


Рисунок 11 – Полевые зависимости коэффициента магнитной вязкости  $S(\mu_0 H_{rev})$  для сплавов  $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$  (а) и  $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$  (б) измеренные при температуре 21°C.

Для обеих систем характерно сходное поведение коэффициента вязкости  $S$  в зависимости от приложенного магнитного поля и температуры. 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. С увеличением температуры эффективная анизотропия граничной фазы 1:5 в составляющей  $B$  резко ослабевает, что приводит к тому, что *дополнительным* источником вязкости становятся процессы релаксации в области  $B$ , сопровождающиеся 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. Помимо этого, уменьшение коэрцитивной силы исследуемых сплавов с ростом температуры приводит к закономерному смещению максимумов на зависимостях  $S(H_{rev})$  в сторону меньших значений магнитного поля (пунктирные кривые на рисунке 11 а,б).

Величина  $S$  в сплавах, содержащих самарий, приблизительно вдвое превышает соответствующее значение для сплавов с гадолинием, что связано с наличием флуктуаций величины и ориентации локальных магнитных моментов, а также параметра анизотропии в межфазных областях, обусловленных высокими анизотропными свойствами ионов Sm.

Одним из интересных эффектов, которые также можно отнести к явлению магнитной вязкости, является термическое намагничивание (ТН), которое заключается в изменении намагниченности предварительно размагниченого высококоэрцитивного образца под действием температуры. Экспериментально установлено, что данный эффект наиболее проявляется на образцах, предварительно размагниченных методом РОП (красная кривая на рисунке 12 а). 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 ТН (синяя кривая на рисунке 12 а) [А4].

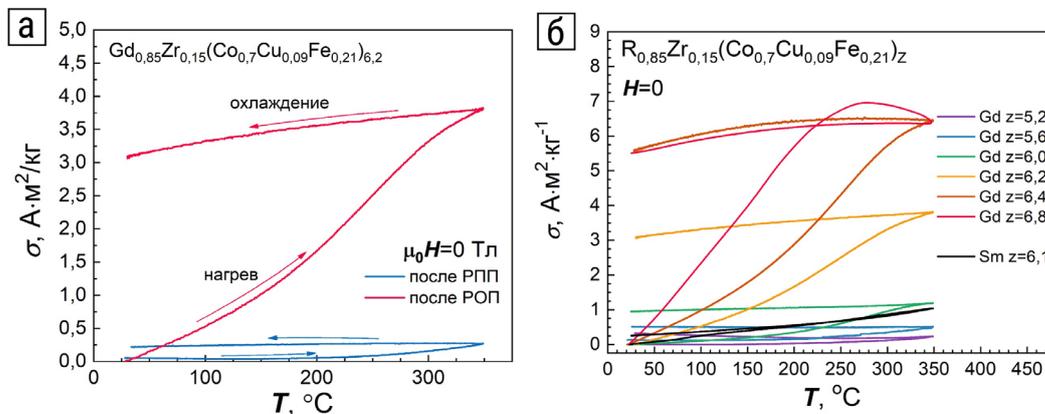


Рисунок 12 – (а) Температурные зависимости удельной намагниченности образца  $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$  в процессе нагрева и последующего охлаждения в нулевом магнитном поле после РПП (синяя кривая) и РОП (красная кривая). (б) Температурные зависимости удельной намагниченности образцов  $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$   $z=5,2; 5,6; 6,0; 6,2; 6,4; 6,8$  и  $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$   $z=6,1$  в процессе нагрева и последующего охлаждения в нулевом магнитном поле после размагничивания методом РОП.

На рисунке 12 б представлены температурные зависимости удельной намагниченности в ходе цикла нагрева до  $350^{\circ}C$  и охлаждения для образцов  $R_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$  с  $R=Gd$  и  $z=5,2; 5,6; 6,0; 6,2; 6,4; 6,8$  и  $R=Sm$  и  $z=6,1$ , предварительно размагниченных методом РОП. Хорошо видно, что с ростом  $z$  эффект термического намагничивания возрастает. Исследования трансформации ДС образца  $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,7}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,2}$  после

размагничивания методом РОП и нагрева до 200°C, показали, что низкокоэрцитивные центральные области составляющей **B** играют определяющую роль в процессе ТН исследуемых сплавов. Данное обстоятельство объясняет усиление эффекта с ростом параметра  $z$ , поскольку повышение его значения сопровождается увеличением объемной доли **B** в структуре сплава (таблица 1).

## 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  $\pm 4$  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  $Gd_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ , где  $z = 5,2; 5,6; 6,0; 6,2; 6,4; 6,8$  и  $Sm_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_z$ , где  $z = 6,1; 6,4; 6,7$ , проведен комплекс термических обработок, включающий этапы высокотемпературной (отжиг при температурах 1180-1185°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°C/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 перемагничивания 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**, перемагничивающаяся в узком интервале полей. Наиболее плавная петля у образцов с  $z>6,4$ , в которых больший объем занимает составляющая **B** с широким интервалом полей перемагничивания. 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 перемагничивания 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 ферромагнитных 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 °С, охлаждение со скоростью 0,4 °С/мин до 400°С с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 5°С/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*.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

**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)<sub>z</sub> (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., Конохов 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 перемагничивания 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 перемагничивания гетерогенного сплава Gd<sub>0,85</sub>Zr<sub>0,15</sub>(Co<sub>0,7</sub>Cu<sub>0,09</sub>Fe<sub>0,21</sub>)<sub>6,0</sub> //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

перемагничивания 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».

В2. 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 ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. – V. 820. – P. 153103.

2. Polin N. et al. Formation of cellular/lamellar nanostructure in Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>-type binary and ternary Sm-Co-Zr magnets // Scripta Materialia. – 2025. – V. 258. – P. 116530.

3. Coey J. M. D. Permanent magnet applications // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – V. 248. – №. 3. – P. 441-456.

4. Liu J. P. et al. (ed.). Nanoscale magnetic materials and applications. – Dordrecht Heidelberg, London, New York: Springer Science + Business Media, LLC. - 2009. – 731 с.

5. 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. – V. 279. – №. 2-3. – P. 143-148.

6. Lileev A. S. Simulation of Domain Structure in Sm (Co, Fe, Cu, Zr)<sub>7.5</sub>-Type Alloy After Different Heat Treatments // Metal Science and Heat Treatment. – 2020. – V. 62. – №. 7. – P. 508-512.

7. Suponev N. P. et al. Angular dependence of coercive field in (Sm, Zr)(Co, Cu, Fe)<sub>z</sub> alloys // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1996. – V. 157. – P. 376-377.

8. Buschow K. H. J. Magnetic viscosity. Encyclopedia of materials: science and technology // Elsevier Ltd. – 2001. - P. 4997–5004.

9. Volegov A. S. et al. Magnetic viscosity of L10 structured Mn-Ga and Mn-Al alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – V. 441. – P. 750-756.

Подписано в печать 09.02.2026. Формат 60 × 84<sup>1/16</sup>.

Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № 23.

Издательство Тверского государственного университета.

Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.

Тел.: (4822) 35-60-63.