

УДК 538.245

**ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ПРОЦЕССЫ
ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СПЛАВОВ
ТИПА R - Zr - Co - Cu - Fe**

М.Б. Ляхова, Е.М. Семенова, Н.П. Супонев, Р.П. Иванов
Тверской государственный университет
170100, Тверь, ул. Желябова, 33
Lahova_M_B@mail.ru

Аннотация: Приведены результаты АСМ-исследований наноструктуры гетерогенного сплава $(Sm_{0,5}Gd_{0,5})_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222})_{6,0}$ в зависимости от режимов термических обработок. Показано, что в процессе термических обработок в обеих основных структурных составляющих сплава формируется «ячеистая» структура, обеспечивающая высококоэрцитивное состояние.

Ключевые слова: высококоэрцитивное состояние, наноструктура, гетерогенный магнитотвердый сплав, атомно-силовая микроскопия.

Сплавы редкоземельных интерметаллидов на основе кобальта являются основой для создания высокоэнергоемких постоянных магнитов. К базовым соединениям относятся $SmCo_5$ и Sm_2Co_{17} , характеризующиеся гексагональной кристаллической решеткой, высокой намагниченностью насыщения, температурой Кюри более 800°С и одноосной магнитокристаллической анизотропией в широком температурном интервале, в том числе, и вблизи комнатной температуры. Это позволило создать на их основе спеченные постоянные магниты $Sm-Zr-Co-Cu-Fe$ с величиной максимального энергетического произведения $BH_{max} = 38$ МГс·Э [1–3].

Постоянные магниты являются автономным источником постоянного магнитного поля. Чтобы магнитный материал сохранял состояние остаточной намагниченности без внешнего поля необходимо присутствие в образце регулярной структуры неоднородностей, которые служат центрами задержки смещения доменных границ. Оптимальные размеры неоднородностей эффективно задерживающих доменные границы по порядку величины должны быть сравнимы с шириной границ, то есть не превышать десятков нанометров.

При создании постоянных магнитов ферромагнитный сплав измельчается, прессуется в магнитном поле и спекается для того, чтобы сформировать микроструктуру, представляющую собой чередование областей основной фазы и межзеренных границ, выполняющих роль нанонеоднородностей. Размер зерен в порошковых магнитах составляет 10–100 мкм, ширина межзеренных границ – до 10–50 нм. В результате, после намагничивания до насыщения во внешнем магнитном поле, магнит сохраняет состояние остаточной намагниченности, поскольку для полного

размагничивания необходимо приложить обратное размагничивающее коэрцитивное поле, под действием которого доменные границы могут преодолеть энергетические барьеры, образованные наноразмерными неоднородностями. Коэрцитивное поле (H_{CI}) является важной структурно-чувствительной характеристикой магнитного материала. Его величина может варьироваться в широких пределах для магнитных материалов одного и того же химического состава в зависимости от технологических режимов приготовления постоянных магнитов и термических обработок.

Современные технологии позволяют реализовать в материале не только упорядоченную микро-, но и наноструктуру. Например, методики спиннингования позволяют получать нанокристаллические порошковые магниты, что в ряде случаев позволило значительно повысить H_{CI} .

Реализовать упорядоченную наноструктуру и высококоэрцитивное состояние в литом образце удалось в сплавах системы $R-Co$ легированных железом, медью и цирконием – $R-Zr-Co-Cu-Fe$ где R – редкоземельный металл (Sm, Gd) [1-3].

Целью данной работы являлось изучение влияния параметров наноструктуры на магнитные свойства сплавов системы $R-Zr-Co-Cu-Fe$. В качестве объекта исследования был выбран гетерогенный сплав $(Sm_{0,5}Gd_{0,5})_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222})_{6,0}$.

Исходные сплавы были получены методом индукционной плавки в атмосфере аргона, после чего подвергались термическим обработкам (ТО) по различным режимам. Гомогенизация проводилась при $1175^{\circ}C$ в течение 3 часов с резкой закалкой для фиксирования высокотемпературных твердых растворов в структурных составляющих сплава. Далее сплав подвергался изотермическому отжигу при $800^{\circ}C$ в течение 8, 16 и 24 часов по двум режимам: ТО-1: закалка от температуры отжига до комнатной температуры; ТО-2: медленное охлаждение до $400^{\circ}C$ со средней скоростью $2^{\circ}C/мин$. В процессе таких длительных низкотемпературных отжигов частично или полностью проходят процессы распада и формируется необходимая структура нанонеоднородностей [1-3].

Исследование микроструктуры были выполнены методами оптической металлографии на микроскопе Axiovert 200MAT (Zeiss). Наноструктура сплавов выявлялась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 (NT-MDT). Для выявления микроструктуры применялись методы химического и электрохимического травления. Магнитные измерения выполнены методом вибрационного магнитометра в полях до 30 кЭ.

Микроструктура сплава после выплавки включает три микроскопических структурных составляющих: А – со стехиометрическим

соотношением близким к $R(\text{Co}, \text{Cu})_5$, $B - R_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$, $C -$ составляющая, обогащенная цирконием.

На рис. 1 приведена микроструктура исходного литого образца $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,690}\text{Cu}_{0,088}\text{Fe}_{0,222})_{6,0}$, выявленная методом химического травления на призматической плоскости образца: темные области соответствуют составляющей A , серые – B , белые – C .

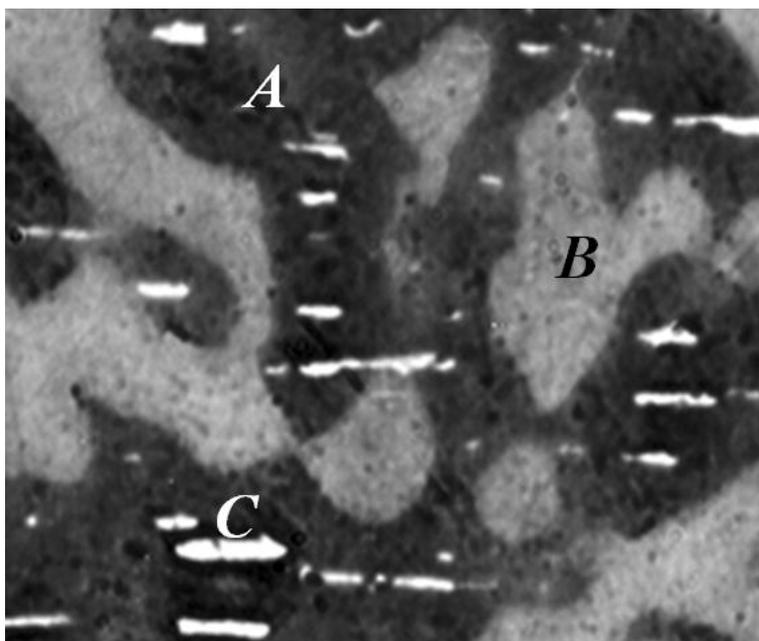


Рис. 1. Микроструктура, на призматической плоскости литого образца $(\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})(\text{Co}_{0,69}\text{Cu}_{0,088}\text{Fe}_{0,222})_{6,0}$

В процессе термических обработок относительное содержание структурных составляющих в сплаве практически не меняется, однако внутри них формируется наноструктура. В составляющей B формируется регулярная наноразмерная «ячеистая» структура. Методами просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что размеры ячеек составляют порядка 50–150 нм [4]. Границы «ячеек» обогащены медью и являются эффективными центрами задержки смещения доменных границ. «Ячеистая» наноструктура, возникающая в процессе термических обработок в гетерогенных сплавах данного типа, является причиной высоких значений их коэрцитивного поля (более 30 кЭ).

В данной работе исследования наноструктуры выполнялись методами атомно-силовой микроскопии. На рис. 2 приведены АСМ-изображения, зарегистрированные в области составляющих A (рис. 2 а) и B (рис. 2 б) после гомогенизации сплава. Видно, что в сплаве отсутствует регулярная наноструктура.

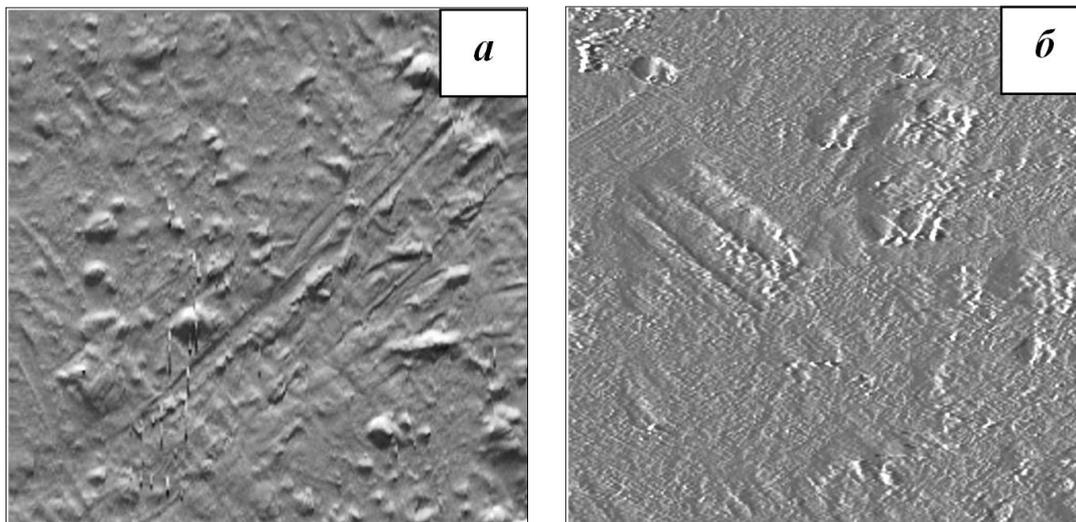


Рис. 2. АСМ-изображения (2x2 мкм) поверхности гомогенизированного образца $(Sm_{0,5}Gd_{0,5})_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222})_{6,0}$ после электрохимического травления. а) структурная составляющая А, б) структурная составляющая В

После термических обработок в образцах формируется «ячеистая» наноструктура. Причем, как видно из рис. 3, регулярная наноструктура формируется в обеих основных структурных составляющих: в А наблюдается структура «ячеек» имеющих округлую форму, а в В – «ячейки» имеют форму близкую к параллелепипедам с углами 60° и 120° .

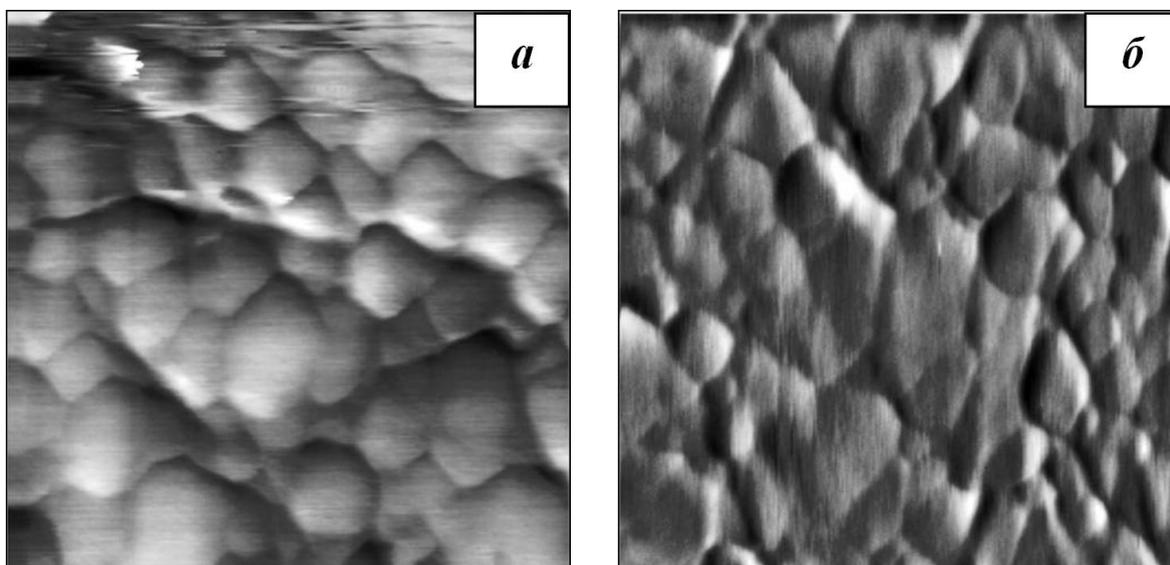


Рис. 3. АСМ-изображения (0,5x0,5 мкм) на поверхности образца $(Sm_{0,5}Gd_{0,5})_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222})_{6,0}$, после отжига при 800°C в течение 24 часов и медленного охлаждения до 400°C со средней скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин.}$ а) структурная составляющая А, б) структурная составляющая В

Средние размеры «ячеек» изменяются в интервале от 50 до 100 нм в зависимости от режима термических обработок. Во всех исследованных образцах размеры «ячеек» в составляющей *B* оказались крупнее на 5–10 нм, чем в составляющей *A*. Значительное укрупнение «ячеек» на 20–30 нм происходит в процессе изотермического отжига при 800°C.

Важным выводом является факт наличия «ячеистой» наноструктуры в обеих структурных составляющих сплава. По данным работ [4-5] именно структурная составляющая *B* определяет величину коэрцитивного поля материалов данного типа. Однако результат, представленный в данной работе, показывает, что структурная составляющая *A* также находится в высококоэрцитивном состоянии.

Особенности наноструктуры составляющих *A* и *B* обуславливают смешанный механизм перемагничивания в сплавах данного типа. В [6] было установлено, что в сплавах *R-Zr-Co-Cu-Fe* реализуются два механизма перемагничивания: задержка смещения доменных границ и необратимое вращение вектора намагниченности. Из анализа наноструктуры, можно сделать вывод о том, что механизм второго типа реализуется в составляющей *B*, в которой «ячейки» представляют собой однодоменные области, окруженные немагнитной обогащенной медью прослойкой. Механизм смещения доменных границ реализуется в составляющей *A*, которая близка по составу и структуре к квазибинарным соединениям типа $R(Co, Cu)_5$.

Результаты магнитных измерений образцов, представленные на рис. 4, показывают, что увеличение длительности отжига от 8 до 24 часов приводит к росту коэрцитивного поля от 18 до 25 кЭ.

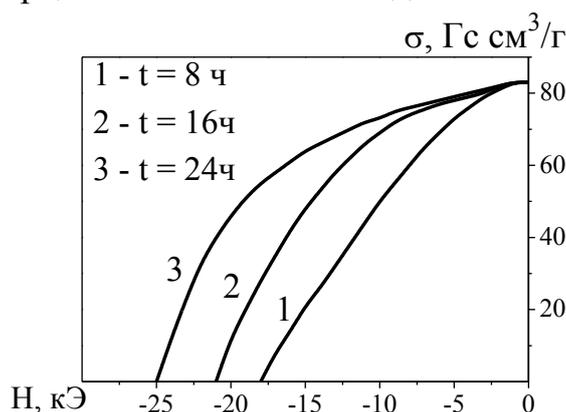


Рис. 4. Кривые размагничивания образцов $(Sm_{0,5}Gd_{0,5})_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222})_{6,0}$ после отжига по режиму ТО-2

Оптимальная наноструктура формируется при длительном (24 часа) отжиге: содержание меди в границах «ячеек» становится достаточным для того, чтобы они служили эффективными центрами задержки смещения

доменных границ. При 8-часовом отжиге процесс формирования наноструктуры не успевает завершиться, что подтверждается относительно низкой величиной H_{CI} . Увеличение длительности отжига позволяет завершиться процессу формирования «ячеистой» структуры и приводит к росту коэрцитивного поля.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 -2013 годы (П745).

Библиографический список:

1. **Yoneyama, T.** $Sm_2(Co,Cu,Fe,Zr)_{17}$ magnets having high iH_c and $(BH)_{max}$ / T. Yoneyama, A. Fukuno, T. Ojima // Proceedings of the Third International Conference on Ferrites (ICF-3). – Kyoto, Reidel, Dordrecht, 1980. – P. 362-365.
2. **Супонев, Н.П.** Структура и магнитные свойства сплавов Sm-Zr-Co-Cu-Fe в высококоэрцитивном состоянии. 1. Структурные составляющие и процессы перемагничивания / Н.П. Супонев, Е.Б. Шаморикова, А.Г. Дормидонтов, Ю.В. Титов, А.А. Лукин, В.В. Левандовский // Физика магнитных материалов. – Калинин: КГУ, 1988. – С. 93-105.
3. **Супонев, Н.П.** Структура и магнитные свойства сплавов Sm-Zr-Co-Cu-Fe в высококоэрцитивном состоянии. 2. Модель формирования структуры / Н.П. Супонев, А.Г. Дормидонтов, В.В. Левандовский, Е.Б. Шаморикова, Е.М. Некрасова // Физика магнитных материалов. – Тверь: ТвГУ, 1992. – С. 78-98.
4. **Yan, A.** Microstructure, microchemistry, and magnetic properties of melt-spun $Sm(Co,Fe,Cu,Zr)_z$ magnets / A. Yan, O. Gutfleisch, A. Handstein, T. Gemming, K.-H. Muller // Journal of Applied Physics. – V. 93. – № 10. – P.7975-7977.
5. **Romero, S.A.** Interacting Stoner–Wohlfarth behavior in hysteresis curves of $Sm(CoFeCuZr)_z$ magnets / S.A. Romero, M.F. de Campos, H.R. Rechenberg, F.P. Missell // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – V. 320. – P. e73-e76.
6. **Ляхова, М.Б.** Магнитный гистерезис сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ / М.Б. Ляхова, Н.П. Супонев, Е.М. Семенова // Материаловедение. – 2002. – № 8. – С. 26-31.