

05,01

Вклады магнитных фаз в диаграмму FORC в магнитах (NdDy)(FeCo)B

© В.В. Кучеряев¹, Е.И. Куницына², Р.А. Валеев¹, Д.В. Королев¹, В.П. Пискорский¹, Р.Б. Моргун^{1,2,¶}

¹ Всероссийский институт авиационных материалов, Москва, Россия

² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

¶ E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2018 г.)

Обсуждается взаимосвязь микромагнитной структуры, вкладов различных кристаллических фаз и гистерононов, полученных методом кривых обратного намагничивания первого порядка (First Order Reversal Curves) в спеченных магнитах (NdDy)(FeCo)B. Построена карта распределения параметров частичных петель магнитных гистерезисов, позволяющих разделить вклады различных спиновых ансамблей в намагниченность.

ФГУП „ВИАМ“. Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 11.1 „Термостабильные магнитотвердые материалы и математические модели расчета их температурных характеристик для навигационных приборов нового поколения“ („Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г.“).

DOI: 10.21883/FTT.2018.12.47347.127

1. Введение

Сверхсильные магниты семейства $RE-TM-B$ (RE — редкоземельный металл, TM — переходный металл) широко известны самым высоким энергетическим произведением $(BH)_{\max}$, где B — индукция магнитного поля, пропорциональная остаточной намагниченности M_{REM} , а H — напряженность магнитного поля, пропорциональная коэрцитивной силе H_C . Техническая характеристика магнитов, как правило, исчерпывается упомянутыми выше величинами. Новые физические методы исследования магнитов приносят более разнообразные параметры, позволяющие больше судить о внутренних взаимодействиях в магнитной системе, состоящей из ансамблей намагниченных частиц (зерен) и разделенных на области намагничивания (домены и фаза обратной намагниченности). Распределение и взаимодействие этих объектов многообразно и сложно. Именно оно определяет конечные свойства постоянных магнитов, которые нуждаются в совершенствовании.

Одним из методов изучения межчастичных взаимодействий и коллективов частиц в магните является широко распространенный метод кривых перемагничивания первого порядка, более известный как FORC (First Order Reversal Curves) [1–5]. Метод впервые был предложен в теоретической работе [1] и основан на анализе кривых перемагничивания, получаемых при уменьшении магнитного поля до значения H_b , выводящем систему из насыщения (рис. 1). При этом получение двумерного распределения намагниченности $M(H_b; H_a)$ как функции поля H_b и текущего поля H_a на кривой размагничивания позволяет успешно разделять вклады различных подсистем в магнитные свойства образца даже без глубокого анализа [1–5]. Однако кроме феноменологического подхода в литературе развиты изящные математические

методы извлечения физической информации из петель гистерезиса, причем довольно универсальные и пригодные не только в магнетизме [1–3]. Применение FORC для анализа магнитных свойств постоянных магнитов системы $RE-TM-B$ показало продуктивность этого подхода [4,5]. Физические основания для возможности разделения вкладов магнитных подсистем в спеченных магнитах заключаются в том, что в классическом магните $Nd_2Fe_{14}B$ магнитная корреляционная длина составляет $d = (A/K)^{1/2} = 1.35$ nm, что сопоставимо с межзерненным расстоянием и создает особенности намагничивания вблизи краев зерен (A — константа обменного взаимодействия, K — константа магнитокристаллической анизотропии). Кроме того, в постоянных магнитах $RE-TM-B$ в зависимости от системы легирования помимо основной фазы 2–14–1 содержатся магнитные фазы, которые могут давать соответствующие различные отклики на диаграмме FORC.

Цель работы заключается в экспериментальном получении серий кривых перемагничивания и их анализе

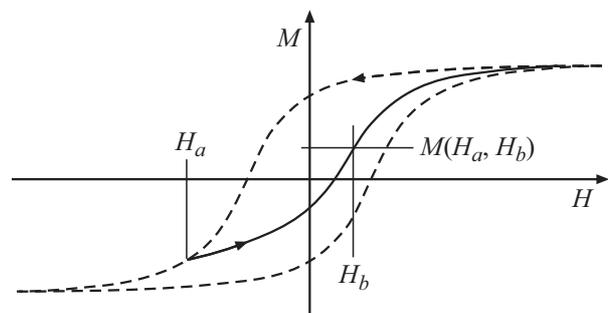


Рис. 1. Схематическое изображение петли гистерезиса и параметров H_b и H_a метода FORC (пояснения см. в тексте).

для разделения вкладов магнитных подсистем кристалла (различных фаз, зерен, зародышей фазы обратной намагниченности и др.) в намагниченность спеченных магнитов семейства $(\text{NdDy})(\text{FeCo})\text{B}$.

2. Методика

В качестве объекта исследования были выбраны спеченные магниты $(\text{Nd}_{0.7}\text{Dy}_{0.3})_{16}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{78}\text{B}_6$. На них были проведены нами ранее систематические исследования магнитных свойств, а их основные магнитные характеристики хорошо известны [6–10]. Образцы получали путем спекания предварительно прессованной заготовки из порошка с размером частиц $\sim 10\text{--}50\ \mu\text{m}$ в высокотемпературной вакуумной печи. Размер зерен основной магнитной фазы находился в интервале от 10 до $20\ \mu\text{m}$. Подробная методика получения исследуемых магнитов описана в работах [9,10]. Метод FORC, используемый в данной работе, позволяет проводить разделение вкладов в намагниченность образцов от различных структурно-фазовых составляющих, если есть данные по коэрцитивной силе и намагниченности насыщения, полученных из петли гистерезиса этих добавок. В работе [11] подобным образом проведено разделение вкладов в намагниченность керамического соединения BaFe_2O_4 , феррита Sg и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Все измерения магнитного момента образцов проводили с помощью магнитометра MPPMS 5XL Quantum design при температуре $T = 300\ \text{K}$. Внешнее магнитное поле было направлено вдоль легкой оси намагничивания образца. Исследование локального состава фаз проводили методом качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа (MPCA) на сканирующем электронном микроскопе „SUPERPROB-733“ („JSMA-733“, фирма JEOL, Япония) с применением энергодисперсионного анализатора INCAENERGY (Англия). Локальность анализа — $1\ \mu\text{m}^2$, глубина анализа — $1\ \mu\text{m}$. Количественный фазовый анализ проводили на порошковых не текстурированных образцах с использованием дифрактометра ДРОН-3М, излучением $\text{CuK}\alpha$.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Построение диаграммы FORC проводилось в следующем порядке:

- намагничивание образца в поле насыщения $H_{\text{sat}} = 50\ \text{kOe}$ и последующее уменьшение напряженности внешнего магнитного поля до значения H_a , отличающегося для каждой следующей кривой намагничивания;

- развертка магнитного поля от разных значений H_a до H_{sat} с постоянной скоростью и запись магнитного момента. Шаг изменения H_a был постоянен и составлял $1.5\ \text{kOe}$ (H_a — стартовое поле, а H_b — текущее поле для данной кривой FORC, изменяемое с шагом $1.5\ \text{kOe}$).

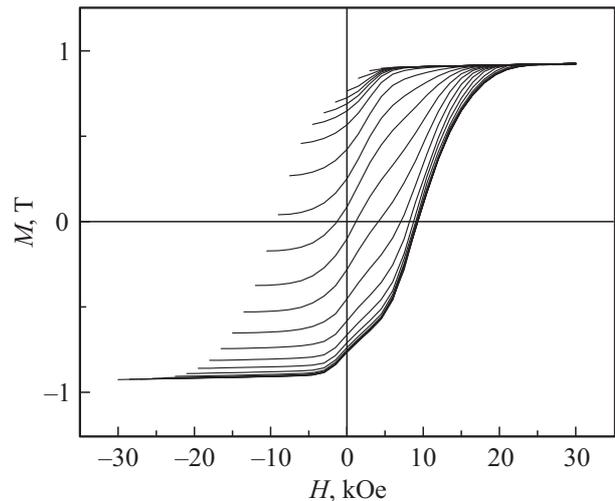


Рис. 2. Частичные петли гистерезиса образца $(\text{Nd}_{0.7}\text{Dy}_{0.3})_{16}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{78}\text{B}_6$, полученные при $300\ \text{K}$.

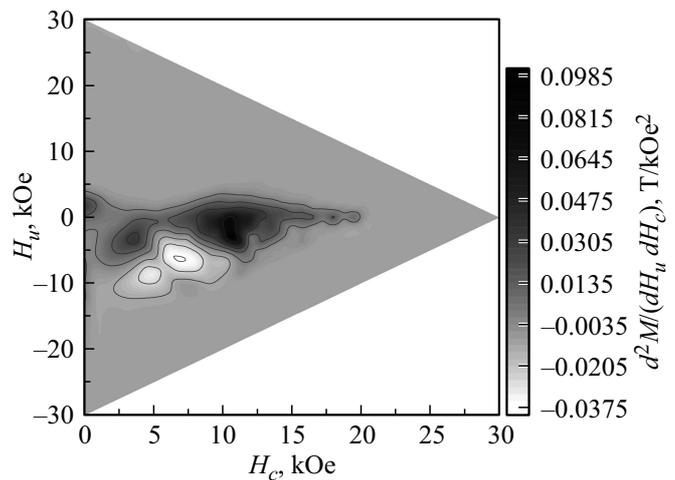


Рис. 3. Поле распределения $\rho(H_c; H_u)$ образца $(\text{Nd}_{0.7}\text{Dy}_{0.3})_{16}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{78}\text{B}_6$ при $300\ \text{K}$.

Диапазон значений H_a лежал в интервале от $-30\ \text{kOe}$ до $30\ \text{kOe}$ (рис. 2);

- формирование массива данных в матрицу, выражающую собой функцию двух переменных $M(H_a; H_b)$;

- смена координат H_a, H_b на $H_c = (H_b - H_a)/2$ и $H_u = (H_b + H_a)/2$.

Распределение FORC представляет собой смешанную вторую производную намагниченности по стартовому и текущему полям

$$\rho(H_u, H_c) = \frac{\partial^2 M(H_u, H_c)}{\partial H_u \partial H_c}, \quad (1)$$

где H_u — характеризует распределение полей взаимодействия спиновых ансамблей, а H_c — соответствует распределению полей переключения намагниченностей локальных областей.

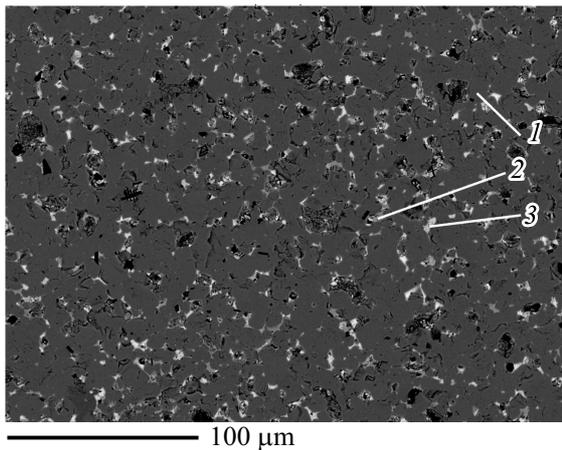


Рис. 4. Микроструктура спеченого магнита $(\text{Nd}_{0.7}\text{Dy}_{0.3})_{16}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{78}\text{B}_6$.

На рис. 3 представлено распределение параметра $\rho(H_u; H_c)$ исследуемого магнита в координатах „поле взаимодействия–поле переключения“. Как видно из рис. 3 распределение FORC исследуемого магнита представлено полем, обладающим четырьмя экстремумами, двумя положительными и двумя отрицательными.

Рассмотрим сначала отрицательные максимумы $\rho(H_u; H_c)$. Отрицательные значения, очевидно, характеризуют такие ансамбли спинов, которые уменьшают намагниченность с ростом поля и могут отвечать, например, такой ситуации, когда намагниченность падает за время ее измерения в результате магнитной релаксации, как это было упомянуто в [3].

Рассмотрим теперь положительные максимумы $\rho(H_u; H_c)$. В окрестностях нулевых значений H_c присутствует область значений $\rho(H_u; H_c)$, отличных от нуля. Данная область соответствует обратимой намагниченности, пик которой приходится на значения $H_u = 2 \text{ kOe}$. Согласно [3], значения ρ , отличные от нуля

Химический состав и объемная доля фаз, содержащихся в исследуемом магните $(\text{Nd}_{0.7}\text{Dy}_{0.3})_{16}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{78}\text{B}_6$, определенные методом количественного микрорентгеноспектрального анализа на аппарате „SUPERPROB-733“ с применением энергодисперсионного анализатора INCAENERGY

Фаза	Объемная доля, %	Содержание элементов, mass%				Σ , mass%
		Fe	Co	Nd	Dy	
1	88.5	61.4	9.9	22.7	6.0	100.0
2	4.7	48.4	12.8	31.7	5.8	98.7*
3	3.4	7.0	1.1	66.7	9.5	84.3*

Примечание. * — остальное от 100.0% — кислород.

вблизи нулевых значений поля переключения H_c , также свидетельствуют о влиянии размагничивающего фактора. Подробное исследование влияния формы образца на поле распределения FORC в магнитах с основной магнитной фазой $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ проведено в работе [5], в которой показано, что изменение формы образца с пластины на кубическую форму, позволяет исключить из распределения псевдогистероны, вызванные размагничивающим фактором. Поэтому для построения кривых перемангничивания первого порядка был использован образец с размагничивающим фактором $N = 0.33$.

Так же на рис. 3 наблюдаются два положительных экстремума значений $\rho(H_u; H_c)$ с координатами H_c, H_u : 10 kOe, –3 kOe и 3 kOe, –3.5 kOe соответственно. Наличие подобных пиков свидетельствует о присутствии двух магнитных фаз, дающих вклад в петлю гистерезиса исследуемого магнита, причем коэрцитивная сила данных фаз составляет около 10 kOe и 3.5 kOe соответственно.

Для определения фазового состава исследуемого магнита был проведен микрорентгеноспектральный анализ, результаты которого представлены на рис. 4. Обнаружены три фазы, химический состав и объемные доли которых представлены в таблице. По химическому составу

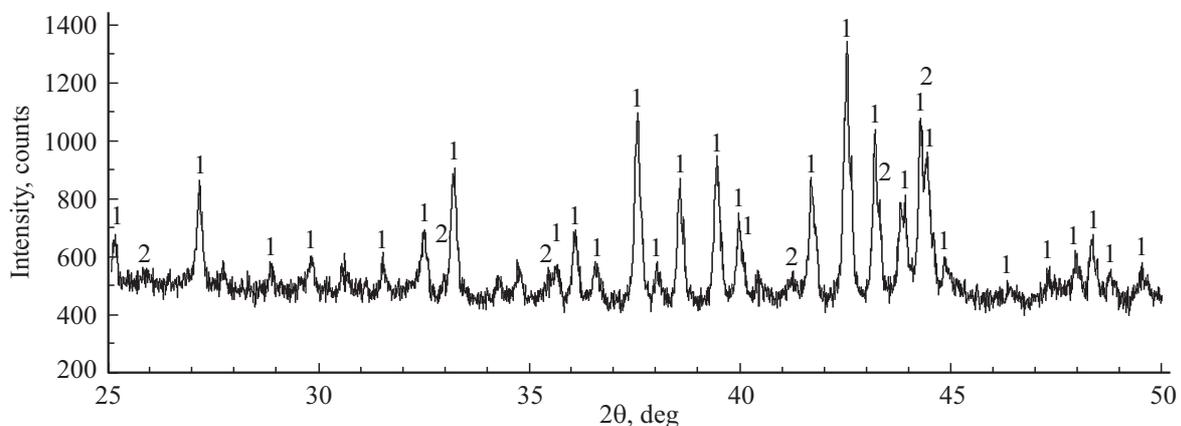


Рис. 5. Результаты рентгенофазового анализа образца $(\text{Nd}_{0.7}\text{Dy}_{0.3})_{16}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{78}\text{B}_6$, выполненные с использованием дифрактометра ДРОН-3М, излучением $\text{CuK}\alpha$, цифрами обозначены пики соответствующие фазам, присутствующих в исследуемом образце: 1) 2–14–1, 2) 1–4–1.

фаза 1 соответствует основной магнитной фазе 2–14–1, объемная доля которой составляет 88.5%. Фаза 2 по химическому составу близка к соединениям гомологического ряда $RE_{n+1}TM_{3n+5}B_{2n}$, объемная доля — 4.7%. Также в образце присутствует фаза 3, объемная доля — 3.4%, обогащенная РЗМ с содержанием кислорода до 15%. Объемная доля пор, возникших при механической обработке поверхности образца, составляет 3.4%. Для определения типа фазы 2, обнаруженной в исследуемом магните, был проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рис. 5. Согласно данным анализа в сплаве $(Nd_{0.7}Dy_{0.3})_{16}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{78}B_6$ присутствует фаза 1–4–1.

Согласно данным работы [12] коэрцитивная сила H_c связана со средним размером зерен D в магнитах NdFeB следующим соотношением:

$$H_c = \frac{\gamma}{M_s} \frac{1}{D}, \quad (2)$$

где γ — энергия доменной стенки, которая была определена стереологическим методом [13], по изображению, полученным методом магнитосилового микроскопии, и равна $\sim 28 \text{ erg/cm}^2$, $4\pi M_s$ — намагниченность насыщения, равная 8 kG, D — средний размер зерна основной магнитной фазы. Согласно анализу рис. 4, средний размер зерна основной магнитной фазы составляет $\sim 10 \mu\text{m}$. Из формулы (2) следует, что расчетное значение коэрцитивной силы исследуемого магнита при таких размерах зерен составляет $\sim 44 \text{ kOe}$.

На рис. 6 представлена гистограмма распределения зерен основной магнитной фазы в объеме исследуемого образца, при статистической обработке распределения использовались линейные размеры 300 зерен. С использованием выражения (2) и поправочного коэффициента, рассчитанного из сравнения эмпирического и расчетного значения коэрцитивной силы, построена гистограмма распределения H_c от размера зерна основной магнитной фазы, рис. 7, а. Из распределения на рис. 7, а видно, что максимальное и минимальное значения коэрцитивной

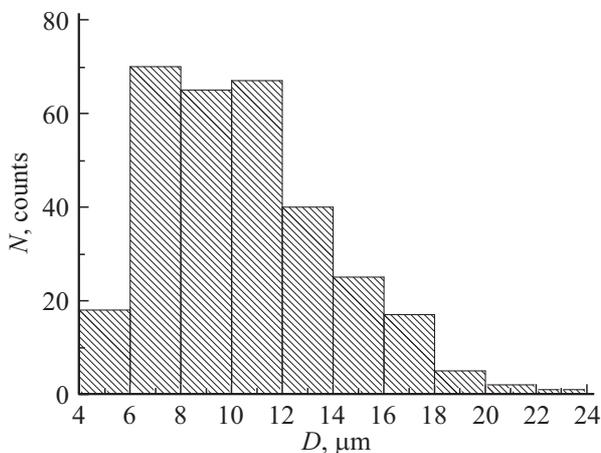


Рис. 6. Распределение зерен по диаметру в образце $(Nd_{0.7}Dy_{0.3})_{16}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{78}B_6$.

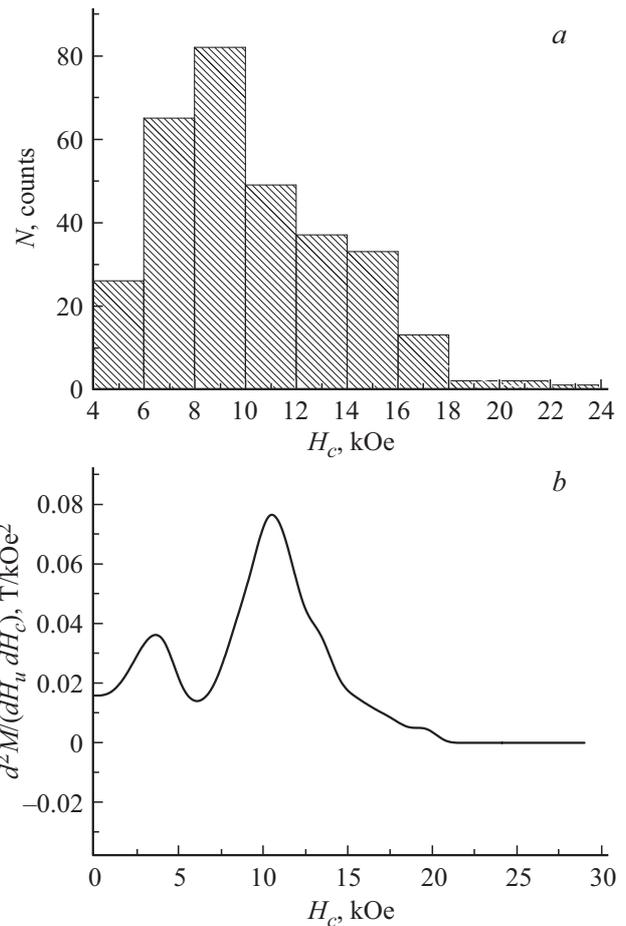


Рис. 7. Распределение коэрцитивной силы в образце $(Nd_{0.7}Dy_{0.3})_{16}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{78}B_6$ в зависимости от диаметра зерна основной магнитной фазы (а), двумерное распределение поле переключения H_c на диаграмме FORC с $H_u = -2, 0 \text{ kOe}$ (б).

силы зерен составляют 24 kOe и 4 kOe соответственно. Полученные значения совпадают с границами распределения значений поля переключения на диаграмме FORC (рис. 7, б). Данное совпадение позволяет считать, что гистерон с центром при $H_c = 10 \text{ kOe}$ характеризует фазу 2–14–1, а гистерон с центром при $H_c = 3 \text{ kOe}$ характеризует вклад фазы 1–4–1.

4. Выводы

На диаграмме обратной намагниченности FORC обнаружены максимумы, отвечающие вкладам двух фаз 1–4–1 и 2–14–1. Наблюдаются также максимумы, отвечающие отрицательным значениям второй производной магнитного момента, вызванные магнитной релаксацией в процессе измерений магнитного момента. Расчет распределений по размерам зерен, показывает, что ширины гистеронов (максимумов на диаграммах FORC) обусловлены распределением критических полей переключения намагниченности зерен.

Список литературы

- [1] I.D. Mayergoyz. Phys. Rev. Lett. **56**, 1518 (1986).
- [2] C.R. Pike, A.P. Roberts, K.L. Verosub. J. Appl. Phys. **85**, 6660 (1999).
- [3] C.R. Pike, C.A. Ross, R.T. Scalettar, G. Zimanyi. Phys. Rev. B **71**, 134407 (2005).
- [4] M. Ito, M. Yano, N. Sakuma, H. Kishimoto, A. Manabe, T. Shoji, A. Kato, N.M. Dempsey, D. Givord, G.T. Zimanyi. AIP Adv. **6**, 056029 (2016).
- [5] T. Schrefl, T. Shoji, M. Winklhofer, H. Oezelt, M. Yano, G. Zimanyi. J. Appl. Phys. **111**, 07A728 (2012).
- [6] E.N. Kablov, O.G. Ospennikova, D.E. Kablov, V.P. Piskorskii, E.I. Kunitsyna, A.I. Dmitriev, R.A. Valeev, D.V. Korolev, I.I. Rezhchikova, A.D. Talantsev, R.B. Morgunov. J. Appl. Phys. **117**, 243903 (2015).
- [7] E. Kablov, O. Ospennikova, V. Piskorskii, D. Korolev, A. Dmitriev, E. Kunitsyna, R. Morgunov. Eur. Phys. J. Plus **131**, 40 (2016).
- [8] R.B. Morgunov, E.I. Kunitsyna, V.V. Kucheryaev, V.P. Piskorskii, O.G. Ospennikova, E.N. Kablov. Eur. Phys. J. Plus **131**, 344 (2016).
- [9] Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, В.П. Пискорский, И.И. Резчикова, Р.А. Валеев, Е.А. Давыдова. Авиационные материалы и технологии **S2**, 5 (2015).
- [10] R. Morgunov, A. Talantsev, E. Kunitsyna, V. Piskorskii, O. Ospennikova, E. Kablov. IEEE Transact. Magn. **52**, 1 (2016),
- [11] B.C. Dodrill. Magn. Busin. & Technology Mag. (2015).
- [12] M.F. de Campos. Mater. Sci. Forum **660–661**, 284 (2010).
- [13] R. Bodenberger, A. Hubert. Phys. Status Solidi **K7–K11**, B 44 (1977).

Редактор Т.Н. Василевская