

05

Динамика самопроизвольных потерь намагниченности магнитов (Pr,Dy)–(Fe,Co)–В

© И.И. Резчикова,¹ Н.С. Моисеева,¹ Д.В. Королев,¹ Р.Б. Моргунов,^{1,2} В.П. Пискорский¹

¹ Всероссийский институт авиационных материалов,
105005 Москва, Россия

² Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
e-mail: rezchikovai@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 8 сентября 2019 г.

Принято к публикации 18 сентября 2019 г.

Сравнение самопроизвольных потерь намагниченности в спеченных магнитах $(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{80}\text{B}_7$ и $(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{79}\text{Cu}_1\text{B}$ at.% показало, что легирование медью приводит к уменьшению этих потерь. Это связано как с фазовой гомогенизацией, уменьшающей поля рассеяния на границах фаз, так и с ростом среднего поля анизотропии и коэрцитивной силы, стабилизирующей временные характеристики магнита. Обнаружено, что при комнатной температуре динамика размагничивания описывается экспоненциальной функцией.

Ключевые слова: намагниченность, спеченные магниты, потери намагниченности, магнитная релаксация, размагничивающий фактор.

DOI: 10.21883/JTF.2020.03.48922.145-19

Введение

Использование магнитов в точных приборах (например, в навигационных устройствах) требует предвидения их поведения на десятки лет вперед при различных температурах, поэтому его временная стабильность (стойкость) должна быть известна заранее. Стойкость магнита зависит от его геометрии, потому что с увеличением размагничивающего фактора и размагничивающего поля необратимые потери намагниченности $\Delta\Psi$ также увеличиваются. Хорошо известно, что необратимые потери намагниченности определяются рабочей точкой магнита [1,2]. Например, рабочая точка (P_c) магнита в форме прямоугольной призмы дается выражением [3]:

$$P_c = 1.77 \frac{h}{lw} [h(l+w) + lw]^{1/2}. \quad (1)$$

Здесь h — размер магнита по текстуре, l — длина магнита, w — ширина магнита.

В работе [4] приводятся данные по необратимым потерям намагниченности до 10^4 h. Подобное длительное время (более года) продолжались эксперименты в работе [5]. В работе [6] время эксперимента также доходило до 10^3 h, но экстраполяцию делали до 10^5 h (почти 10 лет). В работе [7] время эксперимента составляло примерно 10^3 h, а экстраполяция была до 10^6 h. Измерения потокоцепления в этих опытах, как правило, производят в катушках Гельмгольца [4–7]. Зависимость $\Delta\Psi(t)$ легко экстраполируется, поскольку обычно она подчиняется логарифмическому закону от времени выдержки [8,9]. Поэтому в полулогарифмических координатах имеет место легко экстраполируемая линейная

зависимость $\Delta\Psi(\lg t)$. В литературе исследовали самопроизвольное размагничивание в Sm–Co [10]. В работах [11,12] рассмотрена релаксация намагниченности материала (Nd,Sm,Dy)–(Fe,Co)B. Зависимость релаксации намагниченности спрямляется в полулогарифмических координатах.

Целью настоящей работы является определение типа динамики необратимых потерь намагниченности в магнитах из спеченного материала (Pr,Dy)–(Fe,Co)–В прямоугольной формы при комнатной температуре.

Настоящая 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 года“) [13].

Материалы и методика эксперимента

В наших опытах были исследованы спеченные материалы двух типов: A1 — $(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{80}\text{B}_7$ и A2 — $(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{79}\text{Cu}_1\text{B}$. Здесь и далее составы даны в at.%. В образцах составов $(\text{Pr}_{0.53}\text{Dy}_{0.47})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{81}\text{B}_6$ и $(\text{Pr}_{0.53}\text{Dy}_{0.47})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{80}\text{Cu}_1\text{B}_6$ были определены содержание и состав фаз (табл. 1). Технология изготовления магнитов, методика исследований и фазовый состав описаны в работах [14,15]. Слитки дробили в конусной инерционной дробилке ВКМД 10 до размера менее $630\ \mu\text{m}$ в атмосфере азота. Дальнейшее

Таблица 1. Результаты МРСА основных фаз в материалах состава $(\text{Pr}_{0.53}\text{Dy}_{0.47})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{81}\text{B}_6$ и $(\text{Pr}_{0.53}\text{Dy}_{0.47})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{80}\text{Cu}_1\text{B}_6$ после отжига при температуре 500°C

Состав материала, at.%	Фаза	Содержание, vol.%	Состав фазы, at.%
$(\text{Pr}_{0.53}\text{Dy}_{0.47})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{81}\text{B}_6$	$\text{R}_2\text{F}_{14}\text{B}$	81.7	$(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_2(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34})_{14}\text{B}_1$
	$\text{R}2\text{F}14\text{B}$		$(\text{Pr}_{0.61}\text{Dy}_{0.39})_2(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34})_{14}\text{B}_1$
	RF_4B	14.8	$(\text{Pr}_{0.52}\text{Dy}_{0.48})_1(\text{Fe}_{0.47}\text{Co}_{0.53})_4\text{B}_1$
	$(\text{R,F})-\text{O}$	1.8	$(\text{Pr}_{0.49}\text{Dy}_{0.12}\text{Fe}_{0.24}\text{Co}_{0.15})_1\text{O}_1$
$(\text{Pr}_{0.53}\text{Dy}_{0.47})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{80}\text{Cu}_1\text{B}_6$	$\text{R}_2\text{F}_{14}\text{B}$	89.5	$(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_2(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.35}\text{Cu}_{0.01})_{14}\text{B}_1$
	RF_4B	6.6	$(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_1(\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.53}\text{Cu}_{0.02})_4\text{B}_1$
	RF_2	2.2	$(\text{Pr}_{0.97}\text{Dy}_{0.03})(\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.07}\text{Cu}_{0.88})_2$
	$(\text{R,F})-\text{O}$		$(\text{Pr}_{0.69}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_{0.03}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_{0.01})\text{O}_2$

Таблица 2. Размеры образцов (последний размер по текстуре), составы, плотность, свойства и величина рабочей точки магнитов

№	Размеры образцов, mm	Состав	ρ , g/cm ³	B_r , Т	H_{ci} , kA/m	P_c
P315-2	$17.55 \times 9.8 \times 8.9$	A1	7.87	0.889	1243	1.87
P316-1	$17.6 \times 10.95 \times 9.15$	A2	7.83	0.839	1387	1.79

Примечание: A1 — $(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{80}\text{B}_7$; A2 — $(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{79}\text{Cu}_1\text{B}_7$.

измельчение проводили на центробежно-планетарной мельнице САНД-1 в среде SOLKANE 141b CN (формула $\text{C}_2\text{FCl}_2\text{H}_3$, температура кипения 31.9°C) до среднего размера $10\ \mu\text{m}$. Заготовки магнитов в виде прямоугольных призм компактировали методом влажного прессования в магнитном поле $800\ \text{kA/m}$, перпендикулярном направлению прессования. Спекание проводили в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16-ИЗ при температуре 1120°C в течение 1 h. Плотность определяли взвешиванием образцов в дистиллированной воде и на воздухе. После спекания образцы шлифовали алмазным инструментом в форме прямоугольных призм. Намагничивание проводили в импульсном поле величиной $1600\ \text{kA/m}$. Магнитные измерения проводили на установке PERMAGRAPH C300 при комнатной температуре. Величину необратимых потерь намагниченности определяли измерением потокосцепления Ψ в катушках Гельмгольца с помощью флюксметра EF5 при комнатной температуре путем сравнения Ψ до и после выдержки образцов в термостате при заданной температуре. Магниты выдерживали в термостате при температуре 20°C в течение времени 1–3000 h. Точность поддержания температуры составляла $\pm 2^\circ\text{C}$. Величину необратимых потерь намагниченности находили по формуле

$$\Delta\Psi = (\Psi - \Psi(t))/\Psi \cdot 100. \quad (2)$$

Здесь $\Psi(t)$ и Ψ величины потокосцепления магнита в катушке Гельмгольца после выдержки в течение времени t и потокосцепления образца в начальный момент време-

ни соответственно. Величину рабочей точки магнитов вычисляли по формуле (1).

Экспериментальные результаты

Свойства магнитов представлены в табл. 2. Зависимость необратимых потерь намагниченности образца A1 от времени выдержки представлена на рис. 1. С целью определения закона релаксации намагниченности были подобраны параметры аппроксимирующих функций, представленных в работе [16]:

$$M(t) = M_0 e^{(-t/\tau)}, \quad (3)$$

$$M(t) = M_0 - S(H, T) \ln\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad (4a)$$

$$M(t) = M_0 - S(H, T) \ln\left(1 + \frac{t}{\tau}\right), \quad (4b)$$

$$M(t) = M_0 t^{-\xi}, \quad \xi < 1, \quad (5)$$

$$M(t) = M_0 e^{(-\frac{t}{\tau})^\beta}, \quad \beta < 1, \quad (6)$$

$$M(t) = M_0 e^{(-\frac{t}{\tau})^\beta}, \quad 1 < \beta < 3, \quad (7)$$

где τ — время релаксации.

Экспоненциальный закон (дебаевская релаксация), описываемый функцией вида (3), применим для одной частицы или пленок с одним узким энергетическим барьером нуклеации или смещения доменных границ.

Функция вида (4a) описывает логарифмический закон для магнитных пленок с плоскостной анизотропией,

(46) — для пленок с перпендикулярной анизотропией. Временная зависимость намагниченности может быть описана логарифмическим законом при широком распределении высот энергетических барьеров.

Силовой закон релаксации описывается функцией вида (5). Такой тип наблюдали в спиновых стеклах и однодоменных ферромагнитных наночастицах.

Растянутая экспоненциальная релаксация, описываемая функцией вида (6), наблюдалась в пленках с лог-нормальным распределением энергетического барьера, в таких как разнообразные кластеры, аморфные материалы, сильно разупорядоченные пленки и спиновые стекла.

Сжатая экспоненциальная релаксация, описываемая функцией вида (7), применима для описания процессов размагничивания в спиновых стеклах, тонких пленках и многослойных образцах.

Из рис. 1 видно, что наилучшей аппроксимирующей функцией является функция вида (7) (релаксация Колмогорова–Аврами–Фатгуззо), так как среднеквадратичное отклонение (СКО) наиболее близко к единице [16]. Для тонких пленок размагничивание является результатом разворота спинов, а также примыкающих к ним спинов за счет энергии обмена малой дальности, что представляет собой механизм зарождения доменов обратной намагниченности или нуклеацию. Такая модель описывает релаксацию, когда размагничивание управляется процессом нуклеации и ускоряется за счет движения доменных стенок [16].

На рис. 2 представлены зависимости необратимых потерь намагниченности, а также аппроксимации их

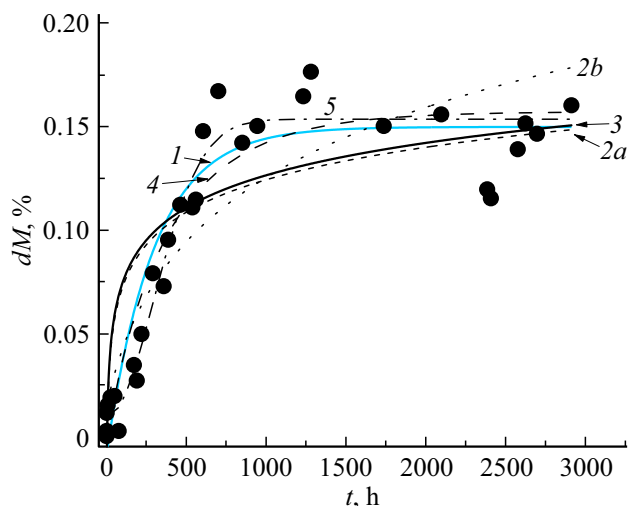


Рис. 1. Зависимость необратимых потерь намагниченности спеченного магнита состава $(Pr_{0.51}Dy_{0.49})_{13}(Fe_{0.64}Co_{0.36})_{80}B_7$ от времени выдержки при температуре $20^\circ C$; 1 — аппроксимация данных уравнением (3), СКО = 0.87; 2a — аппроксимация данных уравнением (4a), СКО = 0.67; 2b — аппроксимация данных уравнением (46), СКО = 0.77; 3 — аппроксимация данных уравнением (5), СКО = 0.68; 4 — аппроксимация данных уравнением (6), СКО = 0.87; 5 — аппроксимация данных уравнением (7), СКО = 0.92. Круглые метки — экспериментальные точки.

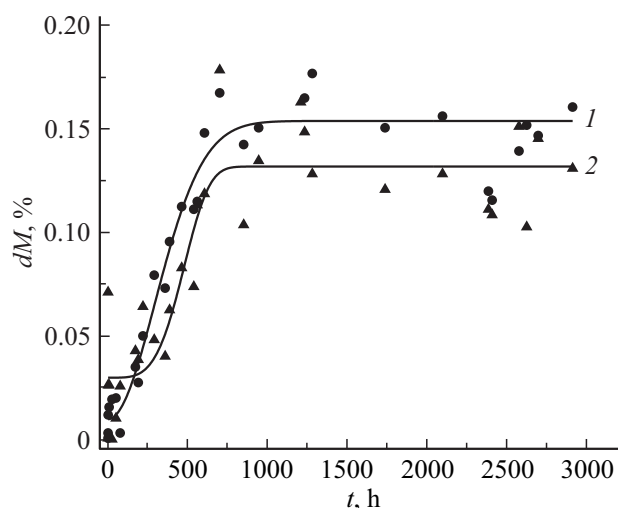


Рис. 2. Зависимость необратимых потерь намагниченности спеченных магнитов составов $(Pr_{0.51}Dy_{0.49})_{13}(Fe_{0.64}Co_{0.36})_{80}B_7$ (1), $(Pr_{0.51}Dy_{0.49})_{13}(Fe_{0.64}Co_{0.36})_{79}Cu_1B_7$ (2) от времени выдержки при температуре $20^\circ C$; ● — аппроксимация данных уравнением (8); ▲ — аппроксимация данных уравнением (9).

функцией (7) для образцов двух составов. Для образца состава A1 получена зависимость

$$\Delta\Psi = 0.15 - 0.14e^{(-\frac{t}{420})^{1.98}}, \quad (8)$$

для образца состава A2 получена зависимость

$$\Delta\Psi = 0.13 - 0.11e^{(-\frac{t}{499})^{2.9}}. \quad (9)$$

Таким образом, время релаксации образца состава A1 составляет 420 h, параметр β равен 1.98, что соответствует незначительному вкладу смещения доменных границ. Время релаксации образца состава A2 составляет 499 h, параметр β равен 2.9, что свидетельствует о том, что вклад смещения доменных границ является доминирующим [16].

Из рис. 2 видно, что потери намагниченности образца, легированного медью, меньше по сравнению с образцом, в котором меди нет.

Обсуждение результатов

Известно, что величина необратимых потерь увеличивается с уменьшением значения рабочей точки магнита [4]. При одинаковых значениях P_c , величина $|\Delta\Psi|$ уменьшается с ростом коэрцитивной силы магнита H_N [4,9]. Следует также отметить, что неоднородности внутренней структуры магнита также усиливают необратимые потери [9], поскольку, например, на границе раздела фаз $(Pr,Dy)_2(Fe,Co)_{14}B$ и $(Pr,Dy)(Fe,Co)_4B$ возникают домены обратной намагниченности в фазе 2–14–1, увеличивающие потери $|\Delta\Psi|$. Легирование спеченного материала $(Pr,Dy)–(Fe,Co)–B$

медью приводит к уменьшению содержания в нем фазы $(\text{Pr,Dy})(\text{Fe,Co})_4\text{B}$ [17,18], т.е. к увеличению его однородности и соответствующему уменьшению величины потерь $\Delta\Psi$. Таким образом, причина увеличения потерь в магнитах состава А1 заключается в увеличенном количестве в них фазы $(\text{Pr,Dy})(\text{Fe,Co})_4\text{B}$. При этом видно, что у образца, легированного медью, коэрцитивная сила оказывается выше, чем в нелегированном образце. Это можно объяснить на основе данных табл. 1, где приведены результаты микрорентгено-спектрального анализа (МРСА) образцов, близких по составу к образцам $(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_{13.6}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{79.6}\text{B}_{6.8}$ и $(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_{13.4}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{78.8}\text{Cu}_{1.1}\text{B}_{6.7}$. Видно, что при легировании медью происходит исчезновение фазы 2–14–1 с пониженным содержанием диспрозия. В то же время известно [19], что соединение $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ обладает более высоким значением поля анизотропии (12 000 кА/м) по сравнению с полем анизотропии соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (600 кА/м). Поэтому исчезновение фазы, обогащенной Pr, за счет увеличения доли фазы, обогащенной Dy, ведет к росту среднего значения магнитной анизотропии и соответствующему росту коэрцитивной силы. Таким образом, можно назвать, по крайней мере, два фактора, которые приводят к улучшению временной стабильности магнитов при легировании медью: фазовая гомогенизация и устранение фазы с низкой коэрцитивностью.

Обсудим теперь динамику размагничивания. Для обоих исследованных в настоящей работе сплавов наблюдается следующая закономерность: при комнатной температуре зависимость магнитных потерь от времени описывается функцией (7). Важно отметить, что ни при каких условиях динамика размагничивания не подчинялась логарифмической зависимости, обычно наблюдаемой в редкоземельных магнитах. Из этого можно сделать следующие предположения. Отсутствие логарифмической зависимости размагничивания от времени и наличие экспоненциальной зависимости говорит о том, что спектр времен релаксации намагниченности далек от равномерного распределения и близок к ситуации, когда высота потенциальных барьеров релаксации одинакова в разных участках образца. Это может быть обусловлено равномерностью магнитной структуры и сильным взаимодействием между элементами спеченного магнита (зернами, фазами). Обычно такие зависимости магнитной релаксации от времени возникают в спиновых стеклах и материалах с непрерывным спектром времен релаксации, далеким от прямоугольного (который приводит к логарифмической зависимости).

Выводы

Уменьшение намагниченности с течением времени у образцов состава $(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{80}\text{B}_7$ больше по сравнению с образцами состава $(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{79}\text{Cu}_1\text{B}_7$, что объясняется

меньшей однородностью материала, связанной с повышенным количеством фазы $(\text{Pr,Dy})(\text{Fe,Co})_4\text{B}$, а также меньшей величиной коэрцитивной силы, обусловленной наличием фазы 2–14–1 с пониженным содержанием диспрозия.

Временная зависимость намагниченности материалов при комнатной температуре описывается экспоненциальной функцией. Причиной необратимых потерь намагниченности магнита состава А1 $(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{80}\text{B}_7$, вероятнее всего, является зарождение зародышей фазы обратной намагниченности фазе 2–14–1 с последующим их ростом, необратимые потери намагниченности магнита состава А2 $(\text{Pr}_{0.51}\text{Dy}_{0.49})_{13}(\text{Fe}_{0.64}\text{Co}_{0.36})_{79}\text{Cu}_1\text{B}_7$ обеспечиваются смещением доменных границ.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства промышленности и торговли Российской Федерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Strnat K.J., Xiao Y., Mildrum H.F.* // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64. N 10. P. 5522–5524.
- [2] *ГОСТ 19693-74.* Материалы магнитные. Термины и определения. М.: Изд-во стандартов, 1986. 32 с.
- [3] *Haavisto M.* // Doctoral thesis. Tampere: Tampere University of Technology, 2013. 86 p.
- [4] *Haavisto M., Paju M.* // IEEE Tr. Magn. 2009. Vol. 45. N 12. P. 5277–5280.
- [5] *Haavisto M., Tuominen S., Kankaanpää H., Paju M.* // IEEE Tr. Magn. 2010. Vol. 46. P. 3582–3584.
- [6] *Haavisto M., Paju M.* // Proc. 20th International Workshop on Rare Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications. Beld. 2010. P. 224–226.
- [7] *Haavisto M., Tuominen S., Kankaanpää H., Paju M.* // IEEE Tr. Magn. 2011. Vol. 47. P. 170–174.
- [8] *Wohlfarth E.P.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1984. Vol. 14. P. L155–L159.
- [9] *Миткевич А.В.* Стабильность постоянных магнитов. Л.: Энергия, 1971. 129 с.
- [10] *Liu J., Vora P., Dent P., Walmer M., Chen C., Talnagi J., Wu S., Harmer M.* // Proc. Space Nucl. Conf. Boston, 2007. P. 2036.
- [11] *Дмитриев А.И., Кучеряев В.В., Куницына Е.И., Валева Р.А., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П., Оспенникова О.Г., Каблов Е.Н.* // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 8. С. 1530–1533.
- [12] *Дмитриев А.И., Таланцев А.Д., Куницына Е.И., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П., Оспенникова О.Г., Каблов Е.Н.* // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. № 2(8). С. 350–355.
- [13] *Каблов Е.Н.* // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3–33.
DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33

- [14] Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Пискорский В.П., Резчикова И.И., Валеев Р.А., Давыдова Е.А. // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № S2. С. 5–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-5-10
- [15] Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Резчикова И.И., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В. // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № S2. С. 24–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-24-29
- [16] Morgunov R., Lu Y., Lavanat M., Fache T., Deveaux X., Migot S., Kolpak O., Talantsev A., Mangin S. // *Phys. Rev. B*. 2017. Vol. 96. P. 054421.
- [17] Каблов Е.Н., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Волков Н.В., Давыдова Е.А., Шайхутдинов К.А., Балаев Д.А., Семенов С.В. // *Металлы*. 2014. № 1. С. 65–69.
- [18] Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Чередниченко И.В., Резчикова И.И., Валеев Р.А., Пискорский В.П. // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № S2. С. 11–19. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-11-19
- [19] Herbst J.F. // *Rev. Mod. Phys.* 1991. Vol. 63. N 4. P. 819–898.