

УДК 538.245

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА  
ОСНОВЕ СПЛАВОВ  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{Sm}(\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})_5$  и  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$**

**О.Б. Дегтева, Н.П. Супонев, А.Г. Пастушенков, Ю.В. Кузнецова**

*Тверской государственный университет,  
кафедра магнетизма*

Спеченные композиты различных составов на основе сплавов  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{Sm}(\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})_5$  и  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  были получены методами порошковой металлургии. Измерены магнитные характеристики в зависимости от состава образцов. Методом атомно-силовой микроскопии на плоскости, перпендикулярной оси магнитной текстуры образцов, выявлены рельеф поверхности и поверхностная доменная структура композиционных материалов двух типов. Обнаружены крайне измельченные картины ДС со средним размером доменов от 0,9 до 2,0 мкм, типичные для редкоземельных интерметаллидов типа R-Co. Для оценки плотности энергии доменных границ применен метод Боденбергера-Хуберта.

**Введение.** В настоящее время наибольшее распространение получили две группы редкоземельных постоянных магнитов: на основе сплавов R-Zr-Co-Cu-Fe и Nd-Fe-B. Потенциальные возможности этих материалов в значительной степени исчерпаны, что побуждает исследователей к поиску новых магнитотвердых материалов и разработке методов их получения.

Одним из направлений такого поиска является создание композиционных материалов, в которых фазовые составляющие с высокой намагниченностью насыщения сочетаются с фазами, имеющими высокие значения коэрцитивной силы. Большие перспективы открываются при получении таких материалов с применением нанотехнологии [1].

Известно, что современные магнитотвердые материалы R-Zr-Co-Cu-Fe и Nd-Fe-B представляют собой естественные гетерогенные системы. В сплавах типа R-Zr-Co-Cu-Fe перемагничивание осуществляется путем задержки смещения доменных границ на структурных неоднородностях, а в сплавах Nd-Fe-B – путем задержки роста зародышей обратной магнитной фазы. Особенности процессов перемагничивания спечённых порошковых композитов  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}+\text{Sm}(\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})_5$  (тип I) и  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+\text{Sm}(\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4})_6$  (тип II) рассмотрены в статье [2].

Цель настоящей работы состояла в комплексном исследовании закономерностей изменения магнитных характеристик и параметров

доменной структуры порошковых композитов на основе сплавов  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{5.0}$  и  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в зависимости от их состава.

**Методика эксперимента.** Исходные сплавы получали методом высокочастотной индукционной плавки в атмосфере особо чистого аргона в индукционной печи «Донец-1». Образцы композитов  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})_{6.0}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  получали из исходных сплавов методами порошковой металлургии. Технология получения порошковых брикетов таких композиций подробно описана в [3]. Частицы исходного порошка имели размеры 1...10 мкм. Спекание порошковых брикетов производили при температуре 1100°C в течение одного часа.

Измерения кривых намагничивания проводились в открытой магнитной цепи методом вибрационного магнитометра. Погрешности измерения удельной намагниченности и перемагничивающего поля не превышали  $\pm 2,5\%$ . Образцы для магнитных измерений вырезали из спеченных брикетов и придавали им сферическую форму по стандартной технологии.

В работе исследованы композиты двух типов с различным содержанием основных компонент. В табл.1 приведены составы исследованных образцов.

Таблица 1. Составы двух типов исследованных композитов

Тип I	Тип II
(1) 0.4 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ + 0.6 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_5$	(1) 0.1 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ + 0.9 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})_6$
(2) 0.5 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ + 0.5 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_5$	(2) 0.3 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ + 0.7 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})_6$
(3) 0.6 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ + 0.4 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_5$	(3) 0.5 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ + 0.5 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4})_6$
(4) 0.7 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ + 0.3 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_5$	

Намагничивание образцов осуществлялось в статических магнитных полях до 30 кЭ (3 Т) и при необходимости в импульсных полях до 100 кЭ (10 Т). Исследования рельефа поверхности и доменной структуры образцов проводились методами атомно-силовой микроскопии на микроскопе SOLVER P 47.

**Полученные результаты и их обсуждение.** На рис. 1 приведены кривые намагничивания образцов типа I, измеренные вдоль и перпендикулярно оси магнитной текстуры. Удельная намагниченность насыщения  $\sigma_s$  линейно возрастает с увеличением содержания фазы  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (рис. 2, а), что объясняется более высоким значением  $\sigma_s$  сплава  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  по сравнению с  $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ .

Составы типа I после спекания характеризуются высококоэрцитивным состоянием со значениями  $H_c$  от 0,2 до 10 кЭ (0,02...1 Т). Зависимость  $H_c$  от содержания  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  приведена на рис. 2, б.

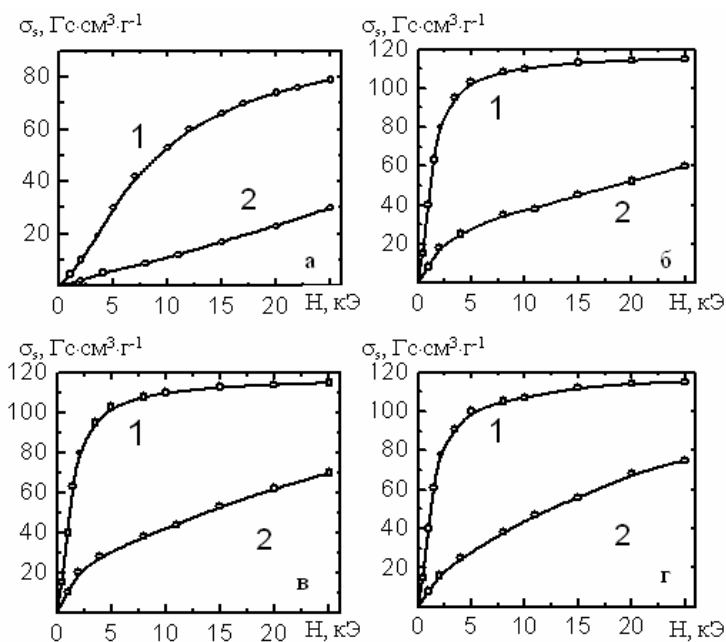


Рис. 1. Кривые намагничивания порошковых спеченных образцов  $\{x Sm_2Co_{17} + (1-x) Sm(Co_{0,5}Cu_{0,5})_5\}$ , измеренные вдоль легкой (1) и трудной (2) осей намагничивания.  $x = 0,4$  (а),  $0,5$  (б),  $0,6$  (в) и  $0,7$  (г)

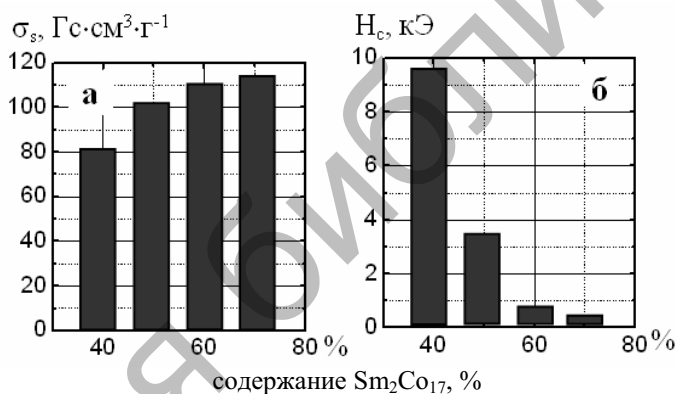


Рис. 2. Зависимость  $\sigma_s$  (а) и  $H_c$  (б) порошковых композиций  $\{Sm_2Co_{17} + Sm(Co_{0,5}Cu_{0,5})_{5,0}\}$ , от процентного содержания  $Sm_2Co_{17}$

С увеличением  $x$  коэрцитивная сила монотонно убывает. Это объясняется более низкими значениями коэрцитивной силы фазовой составляющей  $Sm_2Co_{17}$ .

На рис. 3 приведены кривые намагничивания спеченных композитов типа II. Аналогичные зависимости  $\sigma_s$  и  $H_c$  от содержания  $Nd_2Fe_{14}B$  приведены на рис. 4.

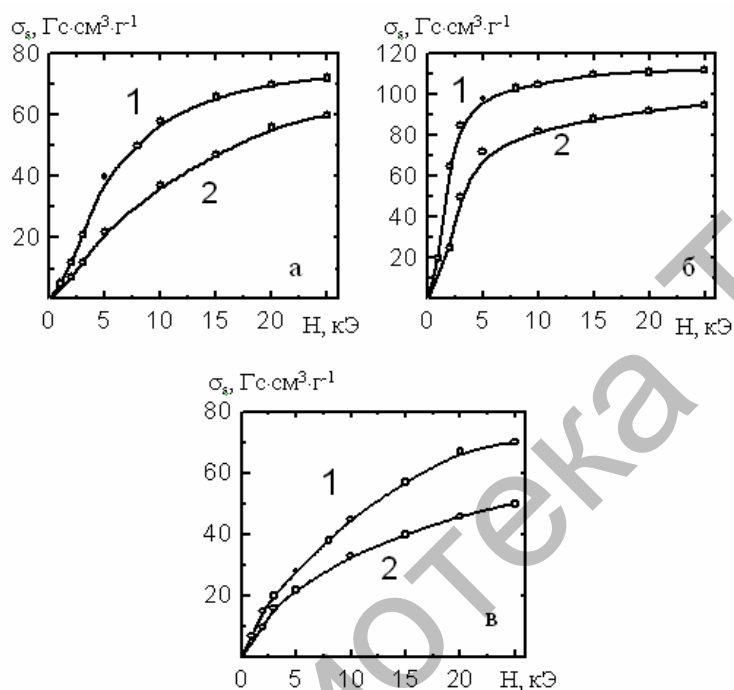


Рис. 3. Кривые намагничивания порошковых спеченных композитов  $\{x Nd_2Fe_{14}B + (1-x) Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_6\}$ , измеренные вдоль легкой (1) и трудной (2) осей намагничивания.  $x = 0,1(a), 0,3(б), 0,5(в)$

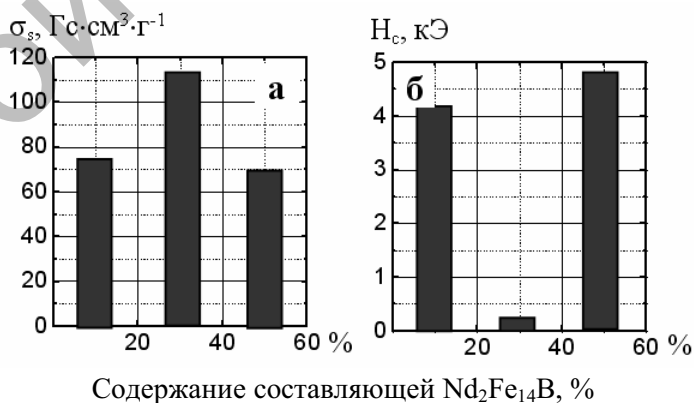


Рис. 4. Зависимость  $\sigma_s$  (а) и  $H_c$  (б) порошковых спеченных образцов  $\{Nd_2Fe_{14}B + Sm(Co_{0,6}Cu_{0,4})_6\}$  от процентного содержания  $Nd_2Fe_{14}B$

Анализ зависимостей  $\sigma_s(x)$  и  $H_c(x)$  для композитов типа II показывает, что они изменяются немонотонно при увеличении содержания  $Nd_2Fe_{14}B$ . Наибольшее значение намагниченности насыщения наблюдается для состава с  $x = 0,3$ , он же характеризуется наименьшим значением коэрцитивной силы.

После магнитной аттестации были отобраны образцы для исследования доменной структуры (ДС) методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ). Для выявления микроструктуры образцов применялся метод химического травления с использованием травителей двух составов: (а) 1...5 вес.% концентрированной  $HNO_3$  в этиловом спирте, (б) 5 вес.%  $FeCl_3$ , 10 вес.% концентрированной  $HCl$  и 85 вес.% этилового спирта.

Изображения рельефа поверхности и поверхностной ДС для одного и того же участка исследуемых образцов порошковых композиций на плоскости, перпендикулярной оси магнитной текстуры, представлены на рис. 5 для образцов типа I и рис. 6 для образцов типа II. Качественно картины доменной структуры обеих групп образцов являются характерными для соединений РЗМ-Со.

В композитах на основе сплавов  $Sm_2Co_{17}$  и  $Sm(Co,Cu)_5$  домены пересекают границы зерен, средняя ширина доменов не превышает 1,2 мкм.

Для композитов на основе сплавов  $Nd_2Fe_{14}B$  и  $Sm(Co,Cu)_5$  доменная структура имеет ряд особенностей. Для составов с  $x = 0,3; 0,5$  домены не пересекают границы зерен и имеют вид «звездочек» или «лабиринтов» в зависимости от кристаллографической ориентации зерен. Кроме того, на границах зерен выявляются дополнительные замыкающие домены. В образцах с  $x = 0,3$  зерна имеют слабую магнитостатическую связь и для этого состава наблюдаются наименьшие значения  $H_c$  (0,1 кЭ). Доменная структура образцов с  $x = 0,1$  близка по виду к доменной структуре композитов типа I, домены пересекают границы зерен. Наибольшие значения коэрцитивной силы (5 кЭ) наблюдаются для образца с  $x = 0,5$ , для которого в широких переходных областях между зернами, образующихся в процессе спекания, наблюдаются необычные домены, локализованные вокруг границ зерен. Средняя ширина поверхностных доменов в композитах типа II не превышает 0,9 мкм.

Необходимо отметить, что попытки выявить поверхностную ДС рассматриваемых композиционных материалов магнитооптическими методами были неудачными, так как размеры доменов находились на пределе разрешения металлографического микроскопа. Картины поверхностной ДС данных образцов с помощью МСМ выявлены впервые.

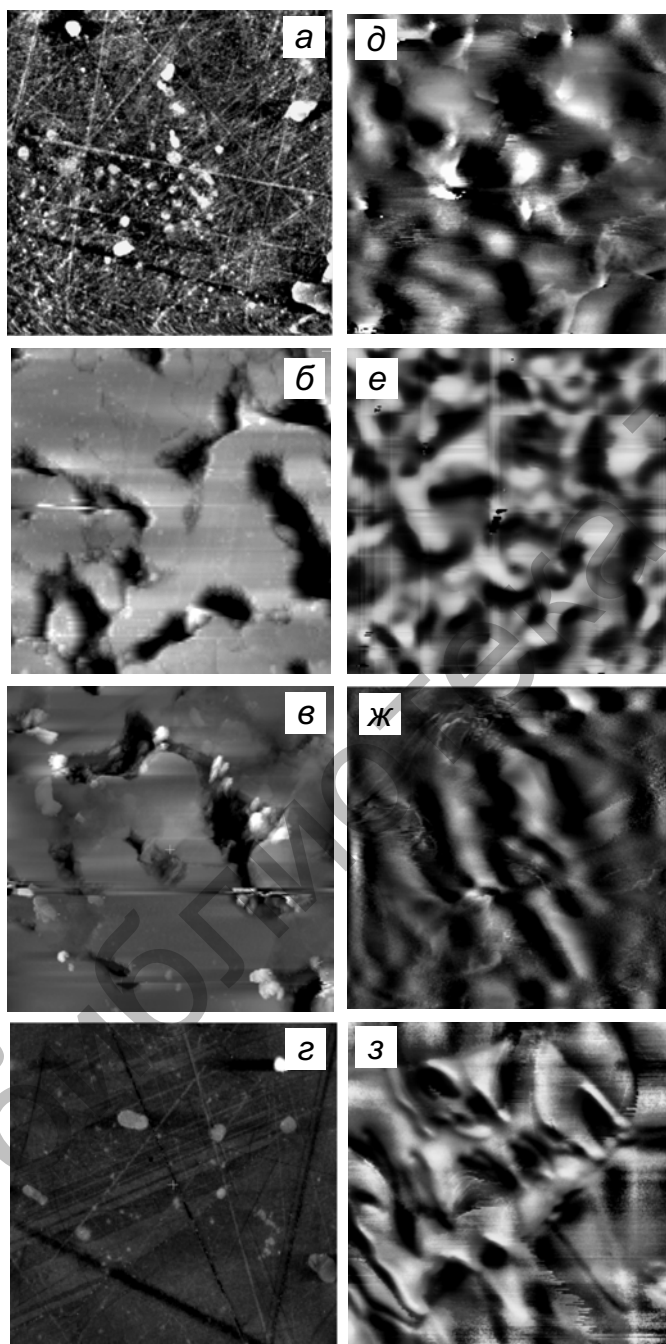


Рис. 5. Рельеф поверхности (а, б, в, г) и доменная структура (д, е, ж, з) порошковых спеченных образцов  $\{x \text{Sm}_2\text{Co}_{17} + (1-x) \text{Sm}(\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})_5\}$  на плоскостях, имеющих ориентацию, близкую к базисной.  $x = 0,4$  (а, д),  $0,5$  (б, е),  $0,6$  (в, ж) и  $0,7$  (г, з). Поле зрения  $25 \times 25$  мкм.

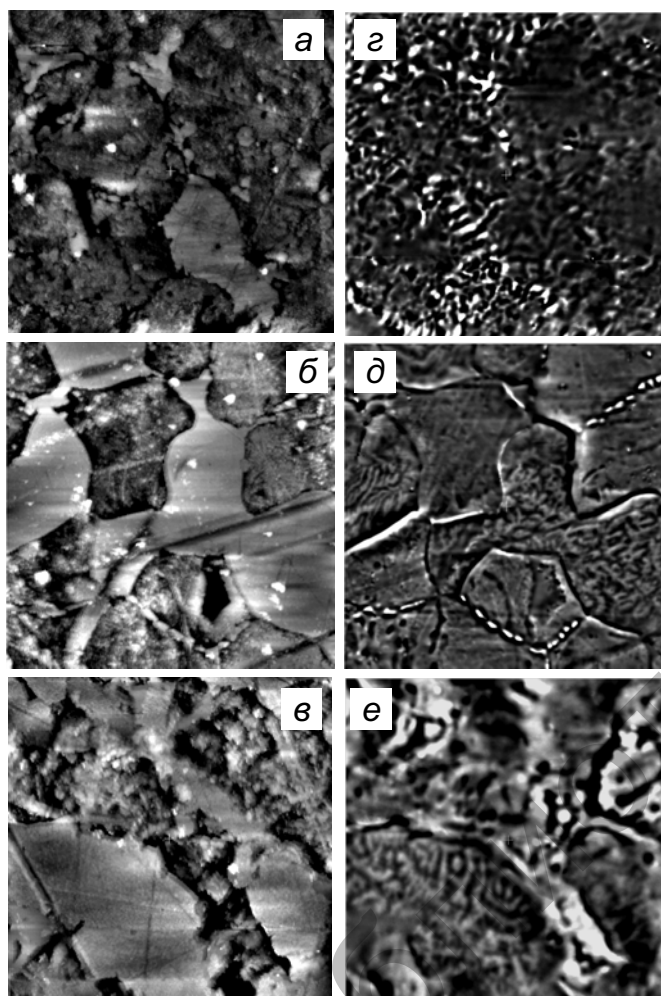


Рис. 6. Рельеф поверхности (а, б, в) и поверхностная доменная структура (г, д, е) порошковых спеченных образцов  $\{x \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + (1-x) \text{Sm}(\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4})_6\}$  на плоскостях, имеющих ориентацию, близкую к базисной.  $x = 0,1$  (а, г),  $0,3$  (б, д),  $0,5$  (в, е). Поле зрения  $25 \times 25$  мкм.

Количественные оценки параметров поверхностной ДС были проведены с применением метода Боденбергера-Хуберта [4] и созданной на кафедре магнетизма специальной программы для обработки изображений методом случайных секущих.

Средний размер поверхностных доменов определяли в десяти полях зрения для каждого образца. Сначала были определены общая длина секущих линий в каждом поле зрения  $L_s$  и число точек их пересечения с доменными границами  $A_p$  по реальным изображениям ДС. Затем были найдены средние значения искомых величин по всем

полям зрения для каждого состава. Средняя ширина доменов была рассчитана по формуле

$$W = \frac{2L_s}{\pi A_p}. \quad (1)$$

Плотность энергии доменных границ  $\gamma$  определяли по формуле

$$W = \beta \frac{4\pi\gamma}{M_s^2}, \quad (2)$$

где  $M_s$  – намагниченность насыщения;  $\beta$  – постоянный коэффициент.

Числовой фактор корреляции  $\beta$  описывает зависимость энергии магнитного поля рассеяния от вида ДС на поверхности образца. Учитывая сходство геометрии поверхностной ДС у всех одноосных магнетиков, в наших расчетах использовалось значение  $\beta = 0,31 \pm 0,02$ , приведенное для сплава  $\text{SmCo}_5$  в работе [4].

Полученные результаты приведены в табл. 2 для композитов типа I и II.

Т а б л и ц а 2. Числовые данные компьютерной обработки изображений ДС, расчетов ширины доменов  $W$  и плотности энергии доменных границ  $\gamma$  для композитов типа I и II.

$x$	$L_{cp}$ , мкм	Число точек пересечения с ДГ, $A_{s, cp}$ .	$W_{cp}$ , мкм	$\Delta W_{cp}$ , мкм	$M_s, 10^3$ А/м	$\gamma, 10^{-3}$ Дж/м <sup>2</sup>	$\Delta \gamma, 10^{-3}$ Дж/м <sup>2</sup>
Композиты $\{x \text{Sm}_2\text{Co}_{17} + (1-x) \text{Sm}(\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})_5\}$							
0,4	130,3	68,7	1,20	$\pm 0,21$	576,0	10,16	$\pm 1,79$
0,5	49,6	40,8	0,78	$\pm 0,19$	744,7	11,03	$\pm 2,71$
0,6	79,0	61,1	0,82	$\pm 0,21$	970,1	19,91	$\pm 5,08$
0,7	40,7	36,8	0,71	$\pm 0,18$	1041,3	19,63	$\pm 5,01$
Композиты $\{x \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + (1-x) \text{Sm}(\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4})_6\}$							
0,1	125,0	97,2	0,82	$\pm 0,25$	672,00	9,50	$\pm 2,89$
0,3	125,0	118,1	0,67	$\pm 0,27$	977,50	16,5	$\pm 6,62$
0,5	129,3	114,7	0,72	$\pm 0,24$	554,40	5,67	$\pm 1,89$

Плотность энергии доменных границ увеличивается при увеличении содержания  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  в порошковых композитах  $\{x \text{Sm}_2\text{Co}_{17} + (1-x) \text{Sm}(\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})_5\}$  (рис. 7, а). Для композитов  $\{x \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + (1-x) \text{Sm}(\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4})_6\}$  наблюдается немонотонная зависимость  $\gamma(x)$  (рис. 7, б).



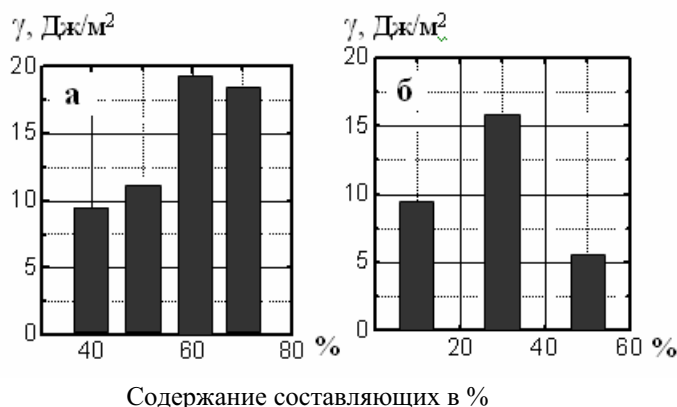


Рис. 7. Зависимость плотности энергии доменных границ от содержания составляющих Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> (а) и Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (б) в порошковых композитах типов I и II.

Поскольку метод Боденбергера-Хуберта для анализа изображений доменной структуры, полученных на атомно-силовом микроскопе, ранее не применялся, необходимо было оценить величину ошибки при определении  $\gamma$ . Абсолютная ошибка  $\Delta\gamma$  оценивалась из соотношения

$$\Delta\gamma = \sqrt{\left(\frac{\Delta WM_s^2}{\beta 4\pi}\right)^2 + \left(\frac{WM_s \Delta M_s}{\beta 4\pi}\right)^2}. \quad (3)$$

Её значения для каждого состава исследованных образцов приведены в табл. 1. Установлено, что они не превышают ошибок метода Боденбергера-Хуберта, применяемого к анализу магнитооптических изображений.

Работа выполнена в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» при поддержке гранта РФФИ № 09-02-01274 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.».

#### Список литературы

1. Zhang S., Xu H. Effect of Ga addition on magnetic properties of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-based  $\alpha$ -Fe nanocomposite magnets // J. Rare Earths. 2007. V. 25. P. 74-78.
2. Дегтева О.Б., Семенова Е.М., Супонев Н.П., Пастушенков А.Г. Особенности процессов перемангничивания композиционных материалов, полученных на основе сплавов Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> и Sm(Co<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>)<sub>5</sub>, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B и Sm(Co<sub>0,6</sub>Cu<sub>0,4</sub>)<sub>6,0</sub> // Перспективные материалы, Специальный выпуск, март 2008. С. 237–242.

3. Супонев Н.П., Дегтева О.Б., Семенова Е.М. Исследование процессов перемангничивания спеченных гетерогенных композиций на основе порошков сплавов Nd-Fe-B и Sm-Co-Cu // ФММ. Тверь, 1997. С. 38-48.
4. Bodenberger R., Hubert A. Zur Bestimmung der Blochwandenergie von Einachigen Ferromagneten // Phys. Stat. Sol.(a). 1977. Bd. 44. S. K7-K11.

**MAGNETIC PROPERTIES AND DOMAIN STRUCTURE OF  
COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  
 $\text{Sm}(\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})_5$  AND  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ALLOYS**

**O.B. Dyogteva, N.P. Suponev, A.G. Pasushenkov, Yu.V. Kuznetsova**

A number of sintered composites on the basis of  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{Sm}(\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})_{5,0}$  and  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  were prepared by the methods of powder metallurgy. The magnetic characteristics were measured as a function of the samples composition. Surface relief and domain structure of two types of composites was revealed on the planes perpendicular to the magnetic texture axis with the aid of atomic force microscopy. Extremely diminished domain structure with characteristic domain sizes of 0.9 to 2  $\mu\text{m}$  typical to R-Co rare earth intermetallics was revealed. Domain wall energy density was estimated by the Bodenberger-Hubert method.