ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2024, том 125, № 3, с. 270–279

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.624

ПРОЦЕССЫ НАМАГНИЧИВАНИЯ В ОБМЕННОСВЯЗАННЫХ СПЛАВАХ $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ В РАЗЛИЧНЫХ РАЗМАГНИЧЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ

© 2024 г. И. В. Алексеев[a], *, С. В. Андреев[a], А. С. Волегов[a], Н. В. Селезнева[a]

[a] *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия*

* *e-mail: alekseeviv.work@gmail.com*

Поступила в редакцию 12.04.2023 г.
После доработки 02.12.2023 г.
Принята к публикации 03.12.2023 г.

Исследованы процессы намагничивания в обменносвязанных быстрозакаленных нанокристаллических сплавах $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$, где $x = 0, 0.07, 0.2, 0.5$. Получены начальные кривые намагничивания и графики взаимодействия $\delta M(H)$ для различных размагниченных состояний. На основе сравнения результатов измерений показано влияние механизма задержки смещения доменной границы на процесс намагничивания. С помощью кривых $\delta M(H)$ исследовано изменение межзеренного обменного взаимодействия в зависимости от концентрации кобальта в быстрозакаленных нанокристаллических сплавах $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$.

Ключевые слова: межзеренное обменное взаимодействие, графики взаимодействия, Nd–Fe–B, процессы намагничивания

DOI: 10.31857/S0015323024030042, **EDN:** WUBQHC

ВВЕДЕНИЕ

Со времени открытия соединения $Nd_2Fe_{14}B$ было проведено множество фундаментальных и прикладных исследований по изучению его магнитных характеристик [1]. С одной стороны, одной из причин неугасающего интереса является рекордное экспериментально достигнутое максимальное энергетическое произведение $(BH)_{max} \sim 60$ МГсЭ при комнатной температуре среди коммерческих постоянных магнитов [2]. С другой стороны, сейчас нанокристаллические материалы системы Nd–Fe–B вновь вызвали волну интереса ввиду использования их в качестве сырья при аддитивном производстве постоянных магнитов и модельного материала для исследования межзеренного обменного взаимодействия (МОВ) [3–5].

В качестве основного механизма перемагничивания материалов на основе соединения $Nd_2Fe_{14}B$ принят механизм задержки образования домена обратной намагниченности. Однако, как показывают недавние исследования, в горячедеформированных (hot deformed), спеченных и быстрозакаленных постоянных магнитах межзеренная прослойка ферромагнитна [6], в результате чего перемагничивание может осуществляться путем задержки смещения доменной границы на межзеренной прослойке. С одной стороны, экспериментально показано, что в быстрозакаленных сплавах Nd–Fe–B процессы перемагничивания сопровождаются задержкой смещения доменных границ [7–10]. С другой стороны, процессы перемагничивания могут быть описаны механизмом задержки образования домена обратной намагниченности [11–13]. Помимо этого, в некоторых работах представлен смешанный механизм, включающий и задержку смещения доменных границ, и задержку образования домена обратной намагниченности [14, 15].

Анализ необратимых процессов перемагничивания лежит в основе графиков взаимодействия $\delta M(H)$ [16], которые являются одной из наиболее используемых методик для оценки межзеренного взаимодействия в нанокристаллических материалах с изотропным распределением осей легкого намагничивания (ОЛН) зерен. Для магнитных измерений намагниченность зерен исследуемого материала должна быть распределена изотропно, иными словами, материал должен быть размагничен. Такое состояние может быть достигнуто разными способами: термическим размагничиванием, размагничиванием путем приложения магнитного поля или поворотом образца относительно оси, вдоль которой происходит измерение. При наличии взаимодействия между зернами данные способы не являются эквивалентными, что долж-

но отразиться на графиках взаимодействия и помочь с анализом процессов намагничивания.

Цель данной работы – исследование процессов намагничивания в быстрозакаленных сплавах $Nd_2(FeCo)_{14}B$ из анализа начальных кривых намагничивания и графиков взаимодействия $\delta M(H)$, полученных для различных размагниченных состояний.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбрана серия сплавов $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$, где $x = (0; 0.2; 0.5)$, а также коммерчески выпускаемый сплав марки MQP-B. Исходные слитки $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ + 5 вес.% Nd получены методом индукционной плавки в среде аргона. Дополнительное количество Nd необходимо для избежания потерь Nd во время плавки ввиду его высокой летучести. Быстрая закалка выполнена в среде аргона при линейной скорости движения закалочной поверхности медного колеса 25 м/с для достижения аморфного состояния. Для достижения нанокристаллического состояния выполнен кристаллизационный отжиг быстрозакаленных лент в вакуумированных кварцевых ампулах в течение (20–30) мин при температурах (500–700) °C. Нанокристаллическое состояние характеризуется совокупностью высокой коэрцитивной силы, высокой прямоугольности предельной петли гистерезиса и низкой магнитной восприимчивости при намагничивании из терморазмагниченного состояния. Сплав марки MQP-B ($Nd_{11.55}Pr_{0.09}Dy_{0.24}B_{5.91}Al_{0.24}Fe_{76.46}Co_{5.52}$ [17] (≈ $(Nd, Pr, Dy, Al)_{12.12}(Fe_{0.93}Co_{0.07})_{81.98}B_{5.91}$) выбран в качестве сплава с промежуточным содержанием кобальта. Образцы для исследования представляют собой фрагменты быстрозакаленных лент.

Магнитные измерения выполнены при комнатной температуре с помощью вибрационного магнитометра в полях до 26 кЭ и магнитоизмерительного комплекса на основе сверхпроводящего интерференционного датчика MPMS XL 7 в полях до 70 кЭ. Намагниченность насыщения исследуемых сплавов определена из закона приближения к насыщению.

Кристаллическая структура и фазовый состав быстрозакаленных сплавов исследованы методом рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance в Cu$K\alpha$-излучении.

В настоящем исследовании рассматриваются следующие начальные магнитные состояния:

1) терморазмагниченное состояние, полученное во время синтеза быстрозакаленных сплавов путем остывания и прохождения через температуру Кюри;

2) AC-размагниченное состояние, полученное приложением знакопеременного магнитного поля с убывающей амплитудой к образцу в состоянии остаточной намагниченности. Размагничивание осуществляли в электромагните вибромагнитометра. На первом шаге к образцу в состоянии остаточной намагниченности и ориентированному вдоль направления остаточной намагниченности прикладывали постоянное магнитное поле равное 26 кЭ. Затем поле уменьшали до нуля, прикладывали поле –25 кЭ, снова уменьшали до нуля и так далее. Шаг изменения поля подбирали экспериментально. В данной работе выбраны следующие параметры размагничивания: от 26 до 10 кЭ шаг 1 кЭ, от 10 до 2 кЭ шаг 0.2 кЭ, от 2 до 1 кЭ шаг 0.1 кЭ, от 1 до 0.1 кЭ шаг 0.05 кЭ, от 0.1 до 0 кЭ шаг 0.01 кЭ;

3) DC-размагниченное состояние, полученное однократным приложением отрицательного магнитного поля к образцу в состоянии остаточной намагниченности. Это поле соответствует релаксационной коэрцитивной силе $H_г$. Значения $H_г$, полученные для исследуемых сплавов, представлены в табл. 1;

4) образец в состоянии остаточной намагниченности, ориентированный таким образом, что намагничивание происходит в направлении, перпендикулярном остаточной намагниченности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Фазовый анализ и магнитные свойства сплавов $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$

Рентгенограммы серии сплавов $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ после оптимального отжига представлены на рис. 1 (параметры отжига представлены в табл. 1). Анализ экспериментальных дифрактограмм показал наличие железа в количестве около 2% для сплава $Nd_2Fe_{14}B$ и 3% для образца $Nd_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{14}B$. Средние размеры зерен, намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила исследуемых сплавов представлены в табл. 1.

2. Начальное размагниченное состояние

Исходные размагниченные состояния имеют нулевую намагниченность, но характеризуются различными проекциями намагниченности зерен в ансамбле.

Терморазмагниченное состояние (TD-случай)

При охлаждении ферромагнетика ниже температуры Кюри магнитный момент каждой частицы будет занимать наиболее энергетически выгодное состояние. В отсутствие внешнего поля

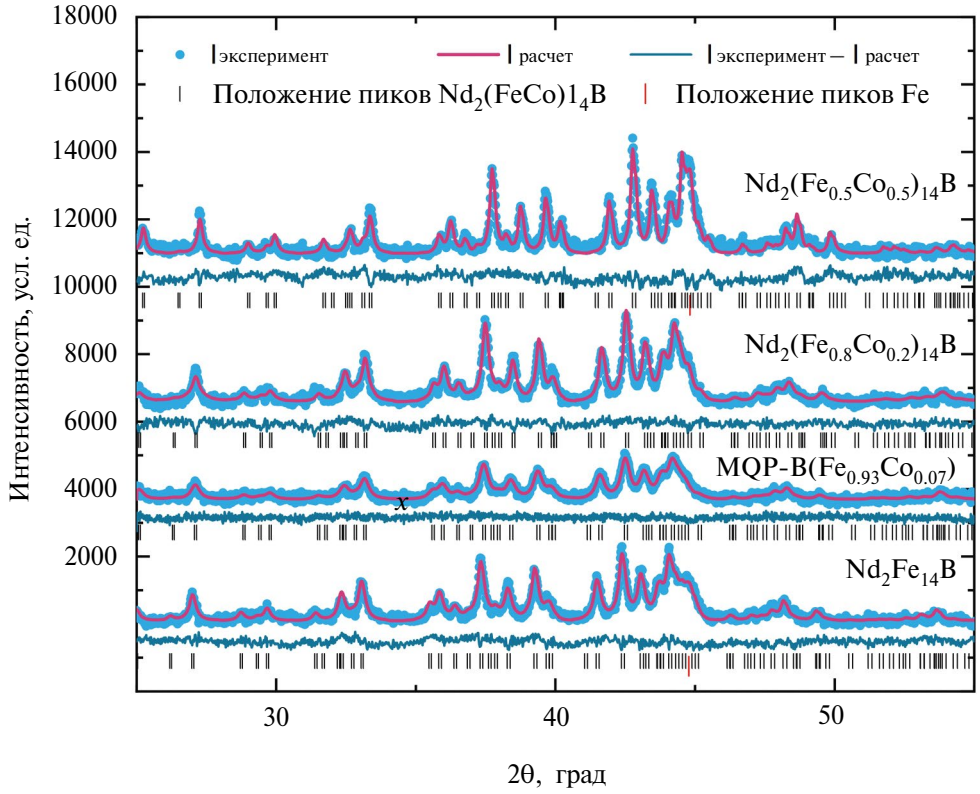

Рис. 1. Рентгенограммы быстрозакаленных лент $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$.

Таблица 1. Магнитные свойства сплавов $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$

Номинальный состав	$Nd_2Fe_{14}B$	MQP-B ($Fe_{0.93}Co_{0.07}$)	$Nd_2(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{14}B$	$Nd_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{14}B$
Параметры отжига	575 °C, 30 мин	–	650 °C, 30 мин	725 °C, 20 мин
σ_s, Гс·см^3/г	149	169	160	146
σ_r, Гс·см^3/г	84	95	91	79
H_c, кЭ	8.9	9.6	8.3	6.5
H_r, кЭ	9.3	10.1	8.7	6.8
L, нм	42	34	45	68

и взаимодействий между зернами таковым является направление вдоль ОЛН частицы. Так как распределение ОЛН изотропно, то в терморазмагниченном состоянии для каждого магнитного момента, лежащего вдоль ОЛН (красные стрелки на рис. 2а), найдется магнитный момент, лежащий вдоль ОЛН, но в противоположном направлении (синие стрелки на рис. 2а).

AC-размагниченное состояние (AC-случай)

В работе [18] показано, что AC-размагниченное состояние должно быть эквивалентно терморазмагниченному состоянию: переменное поле с уменьшающейся амплитудой H_{sat}-$i\Delta H$, где H_{sat} – поле, в котором образец достигает насыщения, i – номер цикла перемагничивания, последовательно перемагничивает зерна, у которых коэрцитивная сила меньше приложенного поля, $H_c < H_{sat}$-$i\Delta H$. В результате при достаточно малом шаге ΔH и достаточном количестве циклов i должно получиться состояние с равновероятным распределением проекций намагниченности в образце, аналогичное терморазмагниченному состоянию.

DC-размагниченное состояние (DC-случай)

При DC-размагничивании происходит перемагничивание наиболее низкокоэрцитивных зерен (синие стрелки на рис. 2б) до момента, пока средняя проекция векторов намагниченности перемагниченных частиц не компенсирует намагниченность высококоэрцитивной части (красные стрелки на рис. 2б). Следует отметить, что суммарный нулевой магнитный момент не гарантирует равномерного распределения проекций намагниченности.

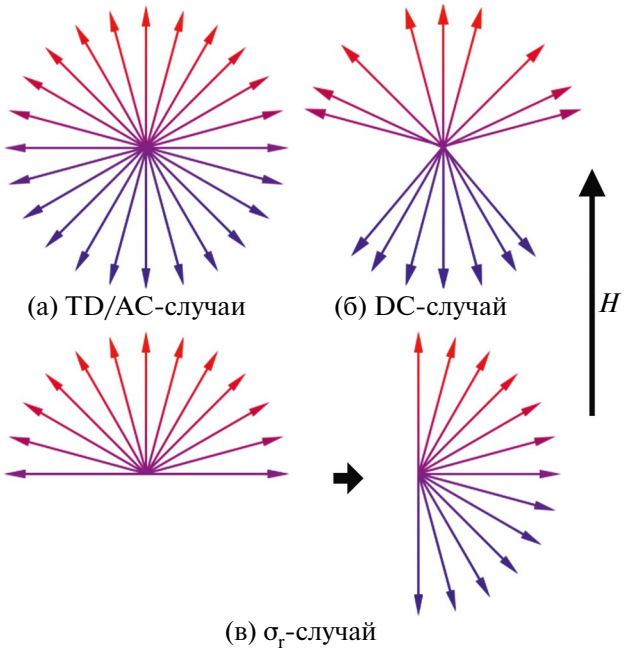

Рис. 2. Иллюстрация проекций векторов намагниченности в различных размагниченных состояниях при отсутствии взаимодействий. Черной стрелкой обозначено направление, вдоль которого происходит измерение.

Образец в состоянии остаточной намагниченности, ориентированный таким образом, что намагничивание происходит в направлении, перпендикулярном остаточной намагниченности (σ_r-случай).

В данном случае образец также имеет нулевую проекцию на ось, вдоль которой измеряется магнитный момент. При отсутствии взаимодействий до поворота распределение проекций намагниченности на плоскость представляет из себя полукруг (рис. 2в). После поворота на 90 градусов распределение делится пополам и вклад остаточной намагниченности в полуплоскости одинаков. Это похоже на распределение для TD- и AC-случаев, поэтому можно ожидать, что процесс намагничивания для этих трех случаев будет одинаковым.

3. Начальные кривые намагничивания

Начальные кривые намагничивания для серии сплавов $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ представлены на рис. 3. Для всех сплавов характерна тенденция к относительно легкому намагничиванию DC-размагниченного образца, более трудному

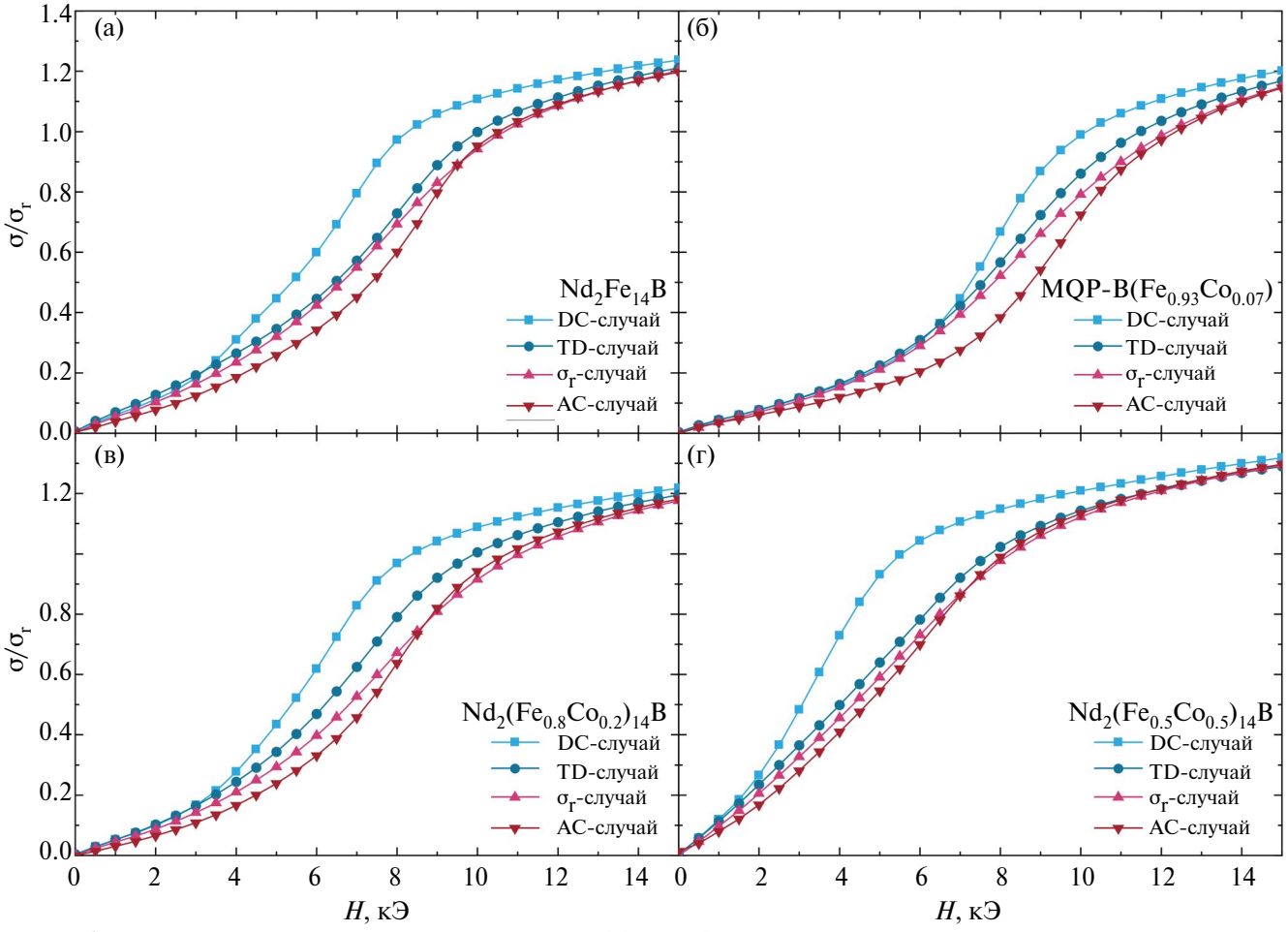

Рис. 3. Начальные кривые намагничивания образцов $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$, полученные из различных начальных состояний.

намагничиванию терморазмагниченного образца и далее σ_r и AC-случаи соответственно. Следует отметить, что вопреки теоретическим результатам [18] TD- и AC-случаи сильно отличаются друг от друга. Подобное поведение связано с некоторым характерным для каждого начального состояния распределением доменных границ.

В нанокристаллических сплавах с изотропным распределением ОЛН однодоменных невзаимодействующих частиц процессы намагничивания и размагничивания должны осуществляться путем когерентного или некогерентного вращения векторов намагниченности отдельных зерен, так как доменной границе энергетически невыгодно образовываться и находиться внутри кристаллита [19]. Однако доменная граница существует и оказывается вытеснена на межзеренную границу [10, 20]. Наличие обменного взаимодействия приводит к образованию обменных доменов – областей с общей проекцией векторов намагниченности, превышающих размер зерна, с доменной границей, локализованной на границе зерен [20, 21]. Таким образом в процесс перемагничивания включается механизм задержки смещения доменных границ, а в качестве центра задержки выступают межзеренные границы. Поле, необходимое для смещения доменной границы, зависит от коэрцитивной силы близлежащего зерна. Эта коэрцитивная сила, в свою очередь, связана с величиной энергетического барьера, препятствующего прохождению доменной границы через зерно. В отсутствие внешнего магнитного поля величина энергетического барьера будет обусловлена суммой энергии обменного взаимодействия, магнитостатической энергии, энергии анизотропии, энергии тепловых флуктуаций, энергии доменной границы. Способ, которым получено исходное магнитное состояние, влияет на распределение векторов намагниченности и как следствие меняет соотношение энергий. Это влияет на величину энергетического барьера и коэрцитивную силу отдельных зерен, что, в свою очередь, отражается на процессе намагничивания. Стоит отметить, что размер зерен в исследуемых сплавах превышает размер абсолютной однодоменности (для $Nd_2Fe_{14}B$ ~ 20 нм [19]), поэтому некогерентное вращение вектора намагниченности также будет влиять на величину энергетического барьера и приводить к уменьшению коэрцитивной силы отдельных зерен.

Проходя через точку Кюри во время охлаждения, система принимает равновесное состояние с локальным минимумом энергии и соответствующим распределением доменных границ. Во время AC-размагничивания доменные границы локализуются уже в местах, индуцированных большим магнитным полем во время AC-размагничивания [22]. Поле способствует тому, что доменная граница попадает в более глубокую энергетическую яму. Это приводит к тому, что требуется большее магнитное поле при намагничивании, чтобы преодолеть энергетический барьер и сместить доменную границу. Поэтому намагничивание AC-размагниченного образца более трудное относительно терморазмагниченного образца. В процесс DC-размагничивания включаются лишь низкокоэрцитивные зерна. Поэтому энергетический барьер, который необходимо преодолеть доменной границе, чтобы “перескочить” через зерно, меньше, чем для терморазмагниченного состояния. Более того, оставшиеся высококоэрцитивные зерна за счет МОВ создают эффективное обменное поле, действующее на низкокоэрцитивные зерна, что приводит к еще большему уменьшению поля, необходимого для смещения доменной границы при намагничивании. Поэтому очевидно, что намагничивание из DC-размагниченного состояния будет происходит легче всего. Случай σ_r наиболее интересный. Упрощенная модель процесса намагничивания приведена на рис. 4. Состояние остаточной намагниченности характеризуется отсутствием доменных границ внутри материала, поэтому после поворота образца намагничивание начнется только с процессов вращения векторов намагниченности (рис. 4а). Стоит оговориться, что хоть суммарный вектор намагниченности представлен одной стрелкой, строго говоря вращение может осуществляться некогерентным поворотом вектора намагниченности зерен. При достаточно малом магнитном поле векторы на-

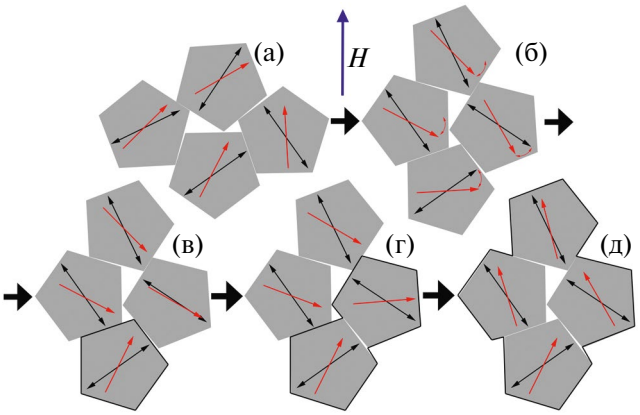

Рис. 4. Упрощенная схема этапов намагничивания образца в σ_r-случае: а) состояние остаточной намагниченности; б) состояние остаточной намагниченности после поворота на 90 градусов; в) необратимое перемагничивание первого зерна; г) необратимое перемагничивание соседнего зерна и распространение доменной границы; д) полное перемагничивание области. Красная стрелка – вектор намагниченности, черная стрелка – ось легкого намагничивания, черная линия – доменная граница.

магниченности будут обратимо отклоняться от первоначальных положений по направлению поля (рис. 4б). После достижения определенного критического поля, например, нижнее зерно необратимо перемагнитится, а вокруг зерна сформируется доменная граница. Так как доменной границе энергетически невыгодно образовываться внутри однодоменного зерна, ее распространение будет обусловлено только необратимым перемагничиванием соседних зерен. Дальнейшее увеличение поля может быть недостаточно, чтобы перемагнитить соседние зерна, поэтому до некоторого нового критического поля процесс перемагничивания будет так же сопровождать обратимым вращением векторов намагниченности. При достижении некоторого нового критического поля соседнее зерно необратимо перемагнитится, а доменная граница "проскочит" через него (рис. 4г). Дальнейшее увеличение поля может привести к кооперативному перемагничиванию обменносвязанных зерен (рис. 4д). Так как вклад положительной и отрицательной проекции намагниченности на ось, вдоль которой происходит измерение, для TD- и σ_r-случаев при отсутствии взаимодействий между зернами одинаковы, можно предположить, что процессы намагничивания должны быть похожи. Однако в терморазмагниченном состоянии изначально есть доменные границы. Вероятно, задержка образования зерен с обратной намагниченностью с последующей задержкой смещения образованных доменных границ и является причиной более трудного намагничивания в σ_r-случае.

4. Графики взаимодействия сплавов $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$

Кривые $\delta M(H)$ описывают соотношение зависимостей остаточной намагниченности термически размагниченного образца после приложения последовательно увеличивающегося намагничивающего поля, $M_r(H)$, и остаточной намагниченности при последовательном размагничивании намагниченного до насыщения образца в тех же полях, $M_d(H)$, (рис. 5) через выражение:

$$\delta M = m_d(H) - [1 - 2m_r(H)], \qquad (1)$$

где $m_d(H)$, $m_r(H)$ — приведенные к остаточной намагниченности после намагничивания образца до насыщения остаточные намагниченности после приложения поля H.

Для ансамбля невзаимодействующих одноосных однодоменных частиц с изотропным распределением ОЛН, перемагничивание которого осуществляется за счет когерентного вращения векторов намагниченности (ансамбль Стонера–Волфарта), $\delta M(H) \equiv 0$. Положительное отклонение обычно связывают с преобладанием обменного взаимодействия ферромагнитного типа между зернами (обменносвязанный ансамбль), отрицательное отклонение – с преобладанием магнитостатического взаимодействия, а величину отклонения с силой взаимодействия [20, 23–25]. Следует отметить, что на величину δM также оказывает влияние явление магнитной вязкости материала, которое увеличивает отрицательное значение $\delta M(H)$ при увеличении задержки между моментом установления магнитного поля и моментом измерения намагниченности [26]. В данной работе это время было выбрано равным 1 секунде. Для определения связи между МОВ и механизмом процессов намагничивания, выполнены измерения зависимостей $\delta M(H)$ из различных начальных магнитных состояний. Значения $m_d(H)$ были фиксированы и взяты из измерений терморазмагниченного образца, а кривые $m_r(H)$ измерены для каждого размагниченного состояния отдельно.

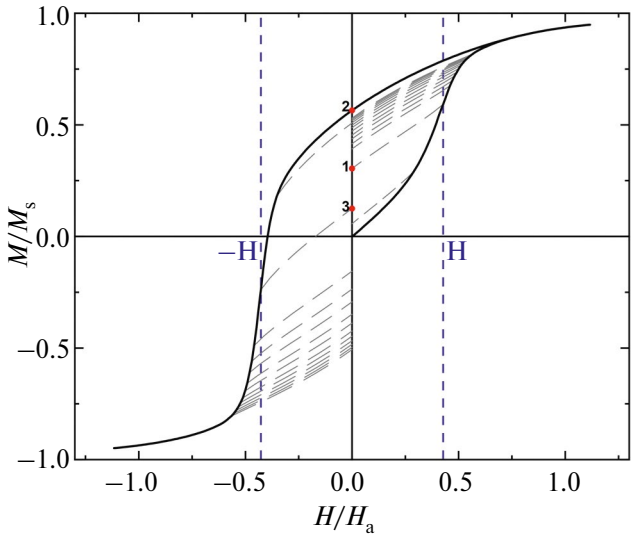

Рис. 5. Иллюстрация методики Хенкеля. *1* – остаточная намагниченность $M_r(H_1)$ после приложения намагничивающего поля H_1; *2* – остаточная намагниченность насыщения $M_r(\infty)$; *3* – остаточная намагниченность $M_d(H_1)$ после приложения размагничивающего поля, равного H_1.

Зависимости $\delta M(H)$ для терморазмагниченного состояния при разном содержании кобальта в сплаве представлены на рис. 6. Наибольшее значение δM постепенно растет с увеличением содержания кобальта в сплаве, однако при $x = 0.5$ значительно снижается. Это может быть связано либо с изменениями электронной структуры, либо микромагнитной. Известно, что замещение железа кобальтом в соединении $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ ведет к уменьшению атомного обменного взаимодействия между 3*d*-металлом и редкоземельным

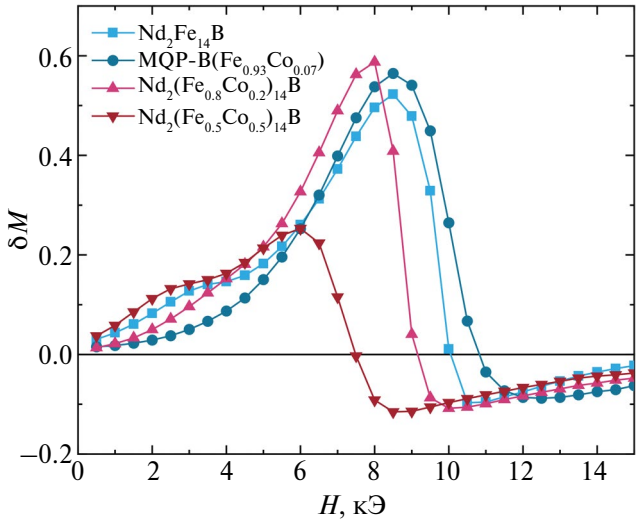

Рис. 6. Зависимости $\delta M(H)$ образцов $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$.

элементом [27, 28]. Также при увеличении концентрации кобальта происходит уменьшение параметра кристаллической решетки *c*. Подобное сжатие приводит к ослаблению межатомного обменного взаимодействия между атомами железа [29]. С другой стороны, обменное взаимодействие Co–Co сильнее, чем Fe–Fe, что обуславливает повышенную температуру Кюри. Более того, в работе [30] показано, что величина обменного взаимодействия Fe–Co имеет не промежуточное значение между Fe–Fe и Co–Co взаимодействиями, а такое же большое, как Co–Co взаимодействие. Исходя из этого, сложно однозначно связать уменьшение значения δM с изменением электронной структуры. Более вероятно, что причина кроется в изменении фазового состава и микроструктурного состояния вблизи границ зерен, что приводит к значительному изменению магнитных свойств, как прямо показано в исследованиях зернограничной диффузии в постоянных магнитах системы Nd–Fe–B [31–34]. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, в сплаве с максимальным содержанием кобальта обнаружено присутствие свободного железа. Формирование фазы железа на границе зерен или в виде отдельных включений вызывает искажение кристаллической решетки основной фазы вблизи границы зерен, что приводит к ослаблению обменного взаимодействия между зернами и уменьшению максимального значения δM. С другой стороны, увеличенный размер зерен этого сплава приводит к уменьшению отношения площади границ к его объему, что приводит к преобладанию магнитокристаллической анизотропии над МОВ. Также увеличенный размер зерен может приводить к увеличению влияния некогерентного вращения намагниченности в зернах, что, вероятно, вносит вклад в уменьшение максимального значения δM.

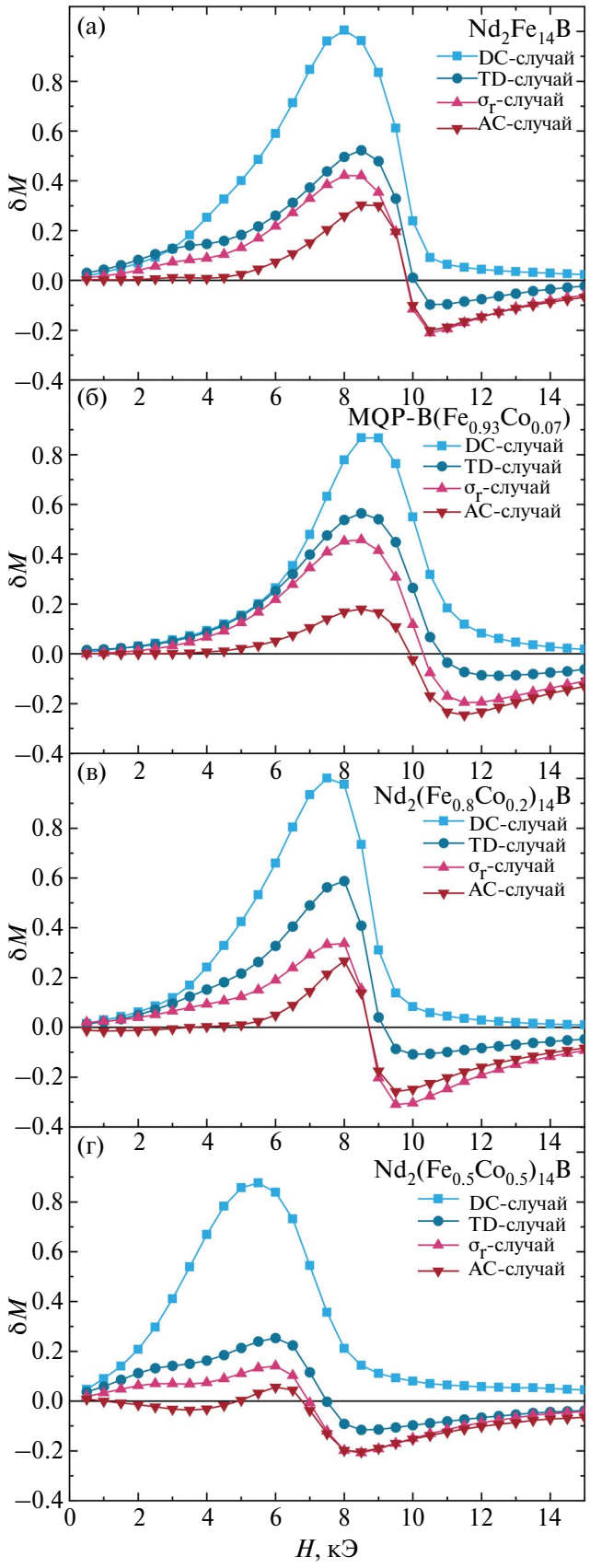

Рис. 7. Зависимости $\delta M(H)$ образцов $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$, полученные из различных начальных состояний.

Дополнительно отметим наличие перегиба в малых магнитных полях у образцов с нулевой и максимальной концентрацией кобальта, связанный с присутствием свободного железа. Магнитомягкая фаза в виде железа легко намагничивается в малых магнитных полях, однако обменное взаимодействие железа с магнитотвердой основной фазой препятствует размагничиванию в малых магнитных полях, что приводит к раннему увеличению значения $\delta M(H)$.

Зависимости $\delta M(H)$, полученные из разных начальных магнитных состояний, представлены на рис. 7. Для всех сплавов характерны следующие тенденции: положение положительного пика δM для различных начальных состояний находится примерно в одном поле, близком к коэрцитивной силе, наибольшее значение δM убывает в последовательности $\delta M_{DC} > \delta M_{TD} > \delta M_{ог} > \delta M_{AC}$. Подобная тенденция уменьшения значения δM совпадает с экспериментальными результатами, приведенными в работе [18], однако снова отметим, что AC- и TD-случаи не являются равноценными, как это было предсказано теоретически в этой же работе.

Метод построения кривых $\delta M(H)$ основан на анализе процессов необратимого перемагничивания, которые тесно связаны с необратимым вращением векторов намагниченности зерен и, соответственно, смещением доменных границ в материале. Как было отмечено ранее, движение доменных границ сильно зависит от величины энергетического барьера, формируемого в исходном состоянии. Поэтому помимо рассмотрения начальных кривых намагничивания, проведем анализ необратимых процессов намагничивания, используя полевую зависимость распределения полей перемагничивания (switching field distribution) $SFD(H) = dM_r(H)/dH$. Данная зависимость показывает, какая доля частиц необратимо перемагнитилась при достижении поля H [35, 36].

Чтобы оценить это значение, строится график SFD(H), и площадь фигуры под графиком нормируется на единицу. Площадь вычисляется путем интегрирования кривой от 0 до 15 кЭ. Затем интегрирование части кривой до некоторого поля позволяет определить долю частиц, перемагниченных при достижении этого поля. В нашем случае интегрирование от нуля до H_{peak}, где $\delta M_{max} = \delta M(H_{peak})$, соответствует доле перемагниченных частиц при достижении поля, в котором наблюдается максимальное отклонение $\delta M(H)$.

Зависимости максимального значения δM от доли перемагниченных частиц исследуемых сплавов представлены на рис. 8. Зависимости для всех образцов линейны и отчетливо показывают, что чем больше частиц перемагничено, тем больше максимальное значение δM в соответствующем поле. С другой стороны, чем меньше энергетический барьер, который необходимо преодолеть для смещения ДГ, тем больше доля перемагниченных частиц. На основе этих результатов можно сделать вывод, что максимальное значение δM косвенно зависит от величины эффекта задержки смещения доменных границ обменносвязанных доменов, поэтому стоит крайне аккуратно связывать максимальное значение δM с величиной МОВ.

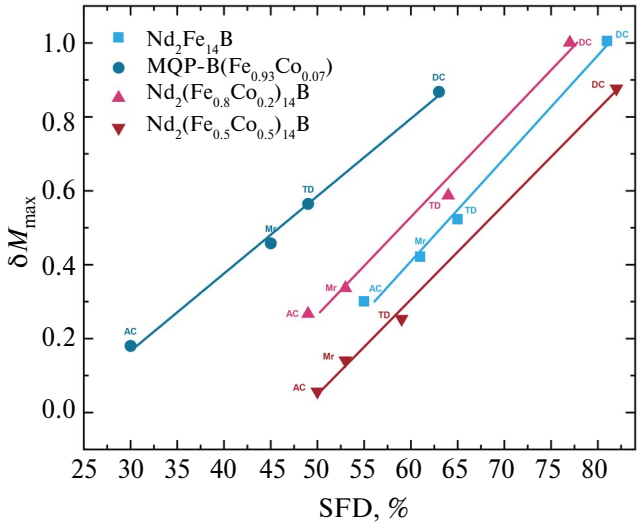

Рис. 8. Зависимости величины δM_{max} от доли перемагниченных частиц в поле H_{peak}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были синтезированы и исследованы сплавы $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$, где $x = 0$; 0.2; 0.5, а также исследован коммерчески доступный сплав марки MQP-B ($Fe_{0.93}Co_{0.07}$).

Проанализировано влияние начального размагниченного состояния (TD, DC, AC, σ_r) на процессы намагничивания. DC-случай характеризуется самым легким намагничиванием. TD- и σ_r-случаи очень похожи, но для последнего намагничивание происходит немного труднее. Для AC-случая характерно самое трудное намагничивание. Это связано с задержкой смещения доменных границ, закрепленных на границах зерен и формирующих обменносвязанные домены. TD-случай характеризуется некоторой конфигурацией распределения доменных границ, закрепленных в локальных энергетических минимумах. Во время DC-размагничивания происходит перемагничивание наиболее низкокоэрцитивных зерен, для них характерен небольшой энергетический барьер, который необходимо преодолеть для смещения доменной границы. Во время AC-размагничивания доменные границы смещаются полем в более глубокие энергетические

ямы, что требует большее поле, необходимое для срыва доменной границы. Случай σ_r близок к TD-случаю, однако более трудное намагничивание, вероятно, связано с задержкой образования домена обратной намагниченности.

Проведены исследования межзеренного обменного взаимодействия, используя зависимости $\delta M(H)$. Показано, что максимальное значение δM немонотонным образом зависит от концентрации кобальта в сплаве: сначала растет, достигая максимума при $x = 0.2$, затем уменьшается. Уменьшение δM_{max} для образца с максимальной концентрацией кобальта, по всей видимости, связано с многофазностью образца и увеличенным размером зерен по сравнению с другими сплавами в серии.

Установлено, что вид δM графиков зависит от начального магнитного состояния. Максимальное значение δM убывает в последовательности $\delta M_{DC} > \delta M_{term} > \delta M_{от} > \delta M_{AC}$. На основе зависимости распределения полей перемагничивания показана линейная связь между δM_{max} и долей перемагниченных частиц. Показано, что особенности механизмов перемагничивания, связанных с движением доменных границ, существенно сказываются на зависимости $\delta M(H)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект FEUZ-2023-0020.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herbst J.F.* $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects // Rev. Modern Physics. 1991. V. 63. № 4. P. 819–898.
2. *Matsuura Y.* Recent development of Nd–Fe–B sintered magnets and their applications // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 303. № 2. P. 344–347.
3. *Volegov A.S., Andreev S.V., Selezneva N.V., Ryzhikhin I.A., Kudrevatykh N.V., Mädler L., Okulov I.V.* Additive manufacturing of heavy rare earth free high-coercivity permanent magnets // Acta Mater. 2020. V. 188. P. 733–739.
4. *Bolyachkin A.S., Ruta S., Chantrell R.W., Woodcock T.G., Andreev S.V., Selezneva N.V., Volegov A.S.* Characterisation of high-anisotropy nanocrystalline alloys based on magnetic susceptibilities in the remanent state // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 486. P. 165270.
5. *Bolyachkin A.S., Alekseev I.V., Andreev S.V., Volegov A.S.* δM plots of nanocrystalline hard magnetic alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 529. P. 167886.
6. *Hono K., Sepehri-Amin H.* Strategy for high-coercivity Nd–Fe–B magnets // Scripta Mater. 2012. V. 67. № 6. P. 530–535.
7. *Hussain M., Liu J., Zhao L.Z., Zhong X.C., Zhang G.Q., Liu Z.W.* Composition related magnetic properties and coercivity mechanism for melt spun $[(La_{0.5}Ce_{0.5})_{1-x}RE_x]_{10}Fe_{84}B_6$ (RE = Nd or Dy) nanocomposite alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 399. P. 26–31.
8. *Hadjipanayis G.C., Lawless K.R., Dickerson R.C.* Magnetic hardening in iron-neodymium-boron permanent magnets // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. № 8. P. 4097–4099.
9. *Hadjipanayis G.C., Kim A.* Domain wall pinning versus nucleation of reversed domains in R-Fe-B magnets // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. № 8. P. 3310–3315.
10. *Pinkerton F.E., Van Wingerden D.J.* Magnetization process in rapidly solidified neodymium-iron-boron permanent magnet materials // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. № 10. P. 3685–3690.
11. *Liu Z.W., Davies H.A.* Intergranular exchange interaction in nanocrystalline hard magnetic rare earth–iron–boron-based melt-spun alloy ribbons // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 14. P. 145006.
12. *Grönefeld M., Kronmüller H.* Initial magnetization curve and hardening mechanism in rapidly quenched Nd-Fe-B magnets // J. Magn. Magn. Mater. 1990. V. 88. № 3. P. L267–L274.
13. *Betancourt J.I., Davies H.A.* Coercivity mechanism in nanophase (Nd–Pr)–Fe–B melt spun alloys // Physica B: Condensed Matter. 2002. V. 320. № 1–4. P. 294–296.
14. *Gavigan J.P., Givord D.* Intrinsic and extrinsic properties of rare earth-transition metal compounds and permanent magnets // J. Magn. Magn. Mater. 1990. V. 84. № 3. P. 288–298.
15. *Chu K.T., Jin Z.Q., Chakka V.M., Liu J.P.* Rapid magnetic hardening by rapid thermal annealing in Nd-FeB-based nanocomposites // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. № 22. P. 4009–4014.
16. *Kelly P.E., O'grady K., Mayo P.I., Chantrell R.W.* Switching mechanisms in cobalt-phosphorus thin films // IEEE Trans. Magn. 1989. V. 25. № 5. P. 3881–3883.
17. *Волегов А.С.* Межзеренное обменное взаимодействие в наноструктурированных сплавах системы РЗМ-3d-металл-бор и его роль в формировании их фундаментальных и гистерезисных магнитных свойств / Дис. ... канд. физ.-мат. наук. 2012. С. 160.
18. *Thamm S., Hesse J.* The remanence of a Stoner–Wohlfarth particle ensemble as a function of the demagnetisation process // J. Magn. Magn. Mater. 1998. V. 184. № 2. P. 245–255.
19. *Skomski R.* Nanomagnetics // Journal of Physics: Condensed Matter. 2003. V. 15. P. R841–R896.
20. *Mishra R.K.* Microstructure of melt-spun Nd–Fe–B magnequench magnets // J. Magn. Magn. Mater. 1986. V. 54. P. 450–456.
21. *Givord D., Lu Q., Rossignol M.F., Tenaud P., Viadieu T.* Experimental approach to coercivity analysis in hard magnetic materials // J. Magn. Magn. Mater. 1990. V. 83. № 1–3. P. 183–188.

22. *Vajda F., Della Torre E., McMichael R.D.* Demagnetized-state dependence of Henkel plots. I. The Preisach model // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. № 10. P. 5689–5691.

23. *Panagiotopoulos I., Withanawasam L., Hadjipanayis G.C.* "Exchange spring" behavior in nanocomposite hard magnetic materials // Journal of magnetism and magnetic materials. 1996. V. 152. № 3. P. 353–358.

24. *Gao R.W., Zhang D.H., Li W., Li X.M., Zhang J.C.* Hard magnetic property and δM (H) plot for sintered NdFeB magnet // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 208. № 3. P. 239–243.

25. *Wang C., Yan M., Zhang W.Y.* Effects of Nb and Zr additions on crystallization behavior, microstructure and magnetic properties of melt-spun (Nd, Pr)2Fe14B/α-Fe alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 306. № 2. P. 195–198.

26. *Alekseev I.V., Andreev S.V., Volegov A.S.* Magnetic viscosity dependence of δM plots for a NdFeB-based alloy // AIP Conference Proceedings. 2019. V. 2174. № 1. P. 020080.

27. *Hirosawa S., Tokuhara K., Yamamoto H., Fujimura S., Sagawa M., Yamauchi H.* Magnetization and magnetic anisotropy of $R_2Co_{14}B$ and $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ measured on single crystals // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. № 8. P. 3571–3573.

28. *Pedziwiatr A.T., Wallace W.E.* Spin reorientations in $R_2Fe_{14-x}Co_xB$ systems (R = Pr, Nd and Er) // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 65. № 1. P. 139–144.

29. *Deppe P., Rosenberg M., Hirosawa S., Sagawa M.* A ^{57}Fe Mössbauer study of $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. № 8. P. 4337–4339.

30. *Gavigan J.P., Givord D., Li H.S., Voiron J.* 3d magnetism in R-M and $R_2M_{14}B$ compounds (M = Fe, Co; R = rare earth) // Physica B+C. 1988. V. 149. № 1–3. P. 345–351.

31. *Kim T.H., Lee S.R., Lee M.W., Jang T.S., Kim J.W., Kim Y.D., Kim H.J.* Dependence of magnetic, phase-transformation and microstructural characteristics on the Cu content of Nd–Fe–B sintered magnet // Acta Mater. 2014. V. 66. P. 12–21.

32. *Liu J., Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Hioki K., Hattori A., Schrefl T., Hono K.* Effect of Nd content on the microstructure and coercivity of hot-deformed Nd–Fe–B permanent magnets // Acta Materialia. 2013. V. 61. № 14. P. 5387–5399.

33. *Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K.* Structure and chemical compositions of the grain boundary phase in Nd–Fe–B sintered magnets // Acta Mater. 2016. V. 115. P. 269–277.

34. *Kim T.H., Lee S.R., Bae K.H., Kim H.J., Lee M.W., Jang T.S.* Effects of Al/Cu co-doping on crystal structure and chemical composition of Nd-rich phases in Nd–Fe–B sintered magnet // Acta Mater. 2017. V. 133. P. 200–207.

35. *Bissell P.R., Chantrell R.W., Tomka G.J., Knowles J.E., Sharrock M.P.* Remanent magnetisation and demagnetisation measurements on particulate recording media // IEEE Trans. Magn. 1989. V. 25. № 5. P. 3650–3652.

36. *Fearon M., Chantrell R.W., Wohlfarth E.P.* A theoretical study of interaction effects on the remanence curves of particulate dispersions // Journal of Magn. Magn. Mater. 1990. V. 86. № 2–3. P. 197–206.

Magnetization Processes of Exchange Coupled $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ Alloys in Various Demagnetized States

I. V. Alekseev[1,*], S. V. Andreev[1], A. S. Volegov[1], N. V. Selezneva[1]

[1] *Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

* *e-mail: alekseeviv.work@gmail.com*

Abstract – Processes of magnetization in exchange-coupled rapidly quenched nanocrystalline alloys $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$, where $x = 0, 0.07, 0.2, 0.5$, have been studied. Initial magnetization curves and interaction plots $\delta M(H)$ for various demagnetized states were obtained. Based on comparison of measurement results, influence of the pinning type mechanism on magnetization process in the $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ melt-spun ribbons is shown. Using $\delta M(H)$ plots, change in intergrain exchange interaction depending on cobalt concentration in rapidly quenched $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ nanocrystalline alloys was investigated.

Keywords: intergrain exchange interaction, interaction plots, Nd–Fe–B, magnetization process