

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Семаида Ашраф Масуд Абделхади

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОГО СОСТОЯНИЯ
В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ И
БЫСТРОЗАКАЛЁННОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Nd-Fe-B, ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ**

Специальность: **1.3.8** – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Магнитотвердые материалы (далее – МТМ) находят бесчисленные области применения в качестве постоянных магнитов – практически неиссякаемых источников статического магнитного поля. Постоянные магниты сегодня стали неотъемлемой частью нашей жизни. Помимо бытовых приборов, они находят широкое применение в приборостроении, в том числе для научных исследований, космической, компьютерной и робототехнике, биомедицине и медицинской технике, в энергетике, в том числе «зелёной», изделиях электротехнической, радиоэлектронной, автомобильной, авиационной и многих других отраслей реальной экономики.

В общем случае, МТМ, используемые для изготовления постоянных магнитов, работающих в климатическом диапазоне температур и при повышенных температурах, можно разделить на несколько групп, каждая из которых обладает рядом специфически эксклюзивных свойств или характеристик, которые и определяют их практическую востребованность. А именно, МТМ на основе: (а) интерметаллических соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с переходными металлами группы железа (со структурой типа SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ThMn_{12} и др.), (б) оксидов железа или ферритов (гексаферриты М-типа со стехиометрией $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$, где $\text{M} = \text{Ba}$ или Sr , феррит кобальта CoFe_2O_4 , магнетит Fe_3O_4 , маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$), (в) сплавов систем Fe-Cr-Co , Fe-Co-Ni-Al и др., (г) упорядочивающихся по типу L_{10} сплавов систем Fe-Pt , Co-Pt , Mn-Bi , Mn-Al , Mn-Ga , Fe-Ni . При этом постоянные магниты с высокими энергетическими характеристиками [$(BH)_{\max} \geq 400 \text{ кДж/м}^3$] изготавливаются в основном из сплавов системы Nd-Fe-B , высококоэрцитивные магниты ($H_c \geq 2.5 \text{ МА/м}$) – из сплавов системы Sm-Co или сплавов Nd-Fe-B , легированных тяжёлыми РЗМ (Dy , Tb), магниты с высокой коррозионной стойкостью и высокими механическими свойствами – из сплавов системы Fe-Cr-Co , магниты, работающие при высоких температурах ($T_p \geq 550^\circ\text{C}$), – из сплавов системы Fe-Co-Ni-Al . Однако общим недостатком перечисленных МТМ, существенно ограничивающим их сферы применения, является высокая стоимость и/или высокое содержание стратегически важных металлов.

Сегодня и, по всей видимости, в ближайшее десятилетие, наиболее массово выпускаемыми и используемыми в промышленности МТМ являются и останутся порошки магнитотвёрдых ферритов и, в частности, гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, которые используются для производства спечённых магнитов, а также магнитов с полимерной связкой (магнитопластов). Магниты из $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, в отличие от магнитов других групп, являются диэлектриками, биосовместимы, обладают высокой химической и радиационной стойкостью, высокой температурной и временной стабильностью, при этом значительно дешевле магнитов из сплавов Nd-Fe-B и Sm-Co , хотя магнитные гистерезисные свойства порошков гексаферрита стронция существенно ниже, чем у редкоземельных магнитов. В то

же время, несмотря на долгую историю исследований и производства, работы других авторов [1-4], а также проведённые нами предварительные исследования показывают, что магнитные гистерезисные характеристики порошков $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ могут быть существенно увеличены. При этом одним из возможных путей в этом направлении, помимо легирования [1-3], является получение наноструктурированных порошков $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [4], а также магнитных нанокомпозитов на их основе в обменно-связном состоянии [5].

Наноразмерные и наноструктурированные порошки $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ получают разными способами: самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, индуцированной микроволнами реакцией окисления, кристаллизацией аморфной фазы, полученной закалкой расплава, различными химическими методами, включая соосаждение, золь-гель, цитрат-нитратный, гидротермальные и др. методы, высокоэнергетическим помолом (путём механоактивации или механохимического синтеза) и др. Но во всех случаях для получения высоких магнитных гистерезисных свойств основной является проблема оптимизации фазово-структурного состояния порошков $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ на заключительном этапе синтеза. Дело в том, что одновременно необходимо решить две задачи: обеспечить протекание до конца твердофазной реакции образования фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, что требует высоких температур отжига, и не допустить при этом формирования крупных многодоменных зёрен $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с низкой коэрцитивной силой. С точки зрения приближения к разрешению этой дилеммы, метод механохимического синтеза представляется наиболее перспективным. Однако, несмотря на большое количество работ, посвящённых изучению нанокристаллических порошков $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных методом механосинтеза, закономерности формирования их структуры и магнитных свойств изучены недостаточно, что существенно затрудняет изготовление МТМ на их основе с повышенными магнитными гистерезисными свойствами.

Порошки гексаферрита стронция обладают достаточно высокой коэрцитивной силой, однако их остаточная намагниченность не высока и, как следствие, максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\text{max}}$ значительно ниже тех значений, которые демонстрируют магнитотвёрдые порошки редкоземельных сплавов. В этой связи одной из основных стратегий настоящей работы, направленной на повышение намагниченности насыщения, а, следовательно, остаточной намагниченности и максимального энергетического произведения порошков гексаферрита стронция, является соединение магнитотвёрдых свойств фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с более высокой намагниченностью насыщения магнитомягких фаз. Как известно, при выполнении определённых условий (оптимальном объёмном содержании, характере распределения и дисперсности кристаллитов магнитомягкой и магнитотвёрдой фаз), обеспечивающих реализацию в системе обменно-связного состояния [5], такое сочетание позволяет магнитомягкой фазе увеличить намагниченность магнитного нанокомпозита без значительного уменьшения коэрцитивной силы магнитотвёрдой фазы. Однако только установление в процессе экспериментальных исследований корреляций между фазово-структурным состоянием таких нанокомпозитов и

их магнитными гистерезисными свойствами само по себе не может объяснить особенности обменного взаимодействия между кристаллитами магнитомягкой и магнитотвёрдой фаз, а также условия формирования в них обменно-связного состояния. В этой связи сопоставление экспериментальных данных с результатами компьютерного моделирования станет эффективным инструментом, который позволит получить более полное представление о процессах перемагничивания магнитных нанокompозитов на основе феррита стронция в зависимости от особенностей их фазово-структурного состояния.

Таким образом, учитывая вышесказанное, тема настоящей диссертационной работы безусловно **является актуальной**.

Цель работы

Синтез порошков, экспериментальное и теоретическое исследование закономерностей формирования высококоэрцитивного состояния в магнитотвёрдых нанокompозитах на основе гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и быстрозакалённого сплава системы Nd-Fe-B, полученных методом высокоэнергетического измельчения и последующего отжига.

Задачи

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

1. Получить порошки гексаферрита стронция с нанокристаллической структурой методом высокоэнергетического помола (механосинтеза) и последующего отжига и исследовать различными методами их фазовый состав, размер нанокристаллитов, морфологию частиц и магнитные гистерезисные свойства.

2. Исследовать влияние легирования Nd на фазово-структурное состояние, микроструктуру и магнитные гистерезисные свойства наноструктурированных порошков гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных методом высокоэнергетического помола с последующим отжигом при высоких температурах.

3. Установить взаимосвязь между составом, фазово-структурным состоянием, магнитными гистерезисными свойствами и обменными взаимодействиями в нанокompозитах $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Co}$, полученных методом высокоэнергетического помола с последующим отжигом при высоких температурах.

4. Отработать методику высокоэнергетического помола (механоактивации) и исследовать влияние его длительности на фазово-структурное состояние и магнитные гистерезисные свойства порошков закристаллизованного быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$.

5. Проанализировать полученные экспериментальные данные с использованием компьютерного микромагнитного моделирования процессов перемагничивания магнитных нанокompозитов для определения механизмов их магнитного твердения в зависимости от фазово-структурного состояния.

Научная новизна

В настоящей работе впервые получены следующие результаты:

1. Методом высокоэнергетического помола смеси порошков номинального состава $(1-x)\text{SrCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3 + (x/2)\text{Nd}_2\text{O}_3$, где $x = 0 \dots 0.5$, и последующего высокотемпературного отжига получены наноструктурированные порошки гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, легированного Nd, и детально изучено их фазово-структурное состояние и магнитные гистерезисные свойства.

2. Используя закон приближения к насыщению, определены значения удельной намагниченности насыщения σ_s Nd-замещённой фазы гексаферрита $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), а также выполнены оценки соответствующих величин эффективной константы анизотропии (K_{eff}), поля магнитной анизотропии (H_a) и поля анизотропии формы (H_d).

3. В результате сравнительного анализа рентгеновских дифракционных спектров наноструктурированных порошков гексаферрита стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, методом Шерера, методом Вильямсона-Холла, методом Гальдера-Вагнера и методом размерно-деформационных графиков показано, что методы Гальдера-Вагнера и размерно-деформационных графиков позволяют получить более точные данные о размерах областей когерентного рассеяния (в исследуемых порошках они совпадают с размерами нанокристаллитов), что даёт возможность рекомендовать указанные методы для анализа рентгеновских дифракционных спектров наноструктурированных порошков на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных различными способами.

4. Показано, что использование вместо сложных химических методов синтеза процесса высокоэнергетического помола порошков $(1-x)(\text{SrCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3) + x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , и последующего высокотемпературного отжига позволяет получить двухфазные наноконкомпозиты на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с сильной обменной связью между кристаллитами образующихся магнитотвердой и магнитомягкой фаз. Установлено, что изменения фазово-структурного состояния порошков наноконкомпозитов коррелируют с графиками распределения полей перемангничивания $dM(H)/dH$.

5. Разработана и с использованием полученных в работе экспериментальных данных подтверждена методика микромагнитного моделирования в субзёрённом масштабе на поликристаллических моделях обменно-связных двухфазных магнетиков. В частности, сопоставление магнитных характеристик синтезированных обменно-связных наноконкомпозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ с характеристиками, полученными с помощью теоретически разработанной модели, показывает удовлетворительное согласие. При этом показано, что для наноконкомпозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ максимальное значение $(BH)_{\text{max}} = 10.8$ кДж/м³ может быть получено, когда размеры зёрен магнитотвёрдой ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) и магнитомягкой (Fe_3O_4) фаз составляют около 10 нм, а объёмная доля магнитомягкой фазы $V_s = 30$ %.

Научная и практическая значимость

1. В работе заложены теоретические и практические основы процессов получения

методом высокоэнергетического измельчения и последующего отжига перспективных магнитотвёрдых материалов, в том числе нанокпозиционных, находящихся в обменно-связном состоянии, на основе гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, а также варьирования их магнитных гистерезисных свойств. Полученные в работе наноструктурированные порошки гексаферрита $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, а также порошки обменно-связных нанокпозитивов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ с высокими магнитными гистерезисными свойствами могут быть использованы при получении материалов для магнитной записи информации, поглощения и преобразования энергии электромагнитного излучения, в биомедицине, например, для целей магнитной гипертермии, а также для изготовления магнитов с полимерной связкой (магнитопластов).

2. Отработанная в работе методика высокоэнергетического помола (механоактивации) с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ) быстрозакалённых сплавов системы Nd-Fe-B (на примере быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$), в результате которой получены находящиеся в обменно-связном состоянии нанокпозиционные порошки с высокими гистерезисными характеристиками, а также разработанная методика комплексных исследований и совместного анализа их фазово-структурного состояния и магнитных гистерезисных свойств, открывают перспективы расширения исследований в этом направлении с целью повышения магнитных гистерезисных свойств быстрозакалённых сплавов на основе системы Nd-Fe-B, а также разработки технологий получения материалов для постоянных магнитов на их основе.

3. Предложенная в работе численная модель для микромагнитного моделирования в субъёренном масштабе процессов перемагничивания магнитных нанокпозитивов может стать мощным и надёжным инструментом, позволяющим существенно ускорить, за счёт сокращения необходимого количества дорогостоящих, трудо- и энергоёмких экспериментов, процесс разработки нового поколения нанокпозиционных магнитотвёрдых материалов с высокими, в том числе, заданными гистерезисными характеристиками.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Методики и режимы синтеза:

1.1 методом высокоэнергетического измельчения (механосинтеза) и последующего отжига (а) из высокочистых порошков-прекурсоров SrCO_3 , Fe_2O_3 и Nd_2O_3 – наноструктурированных порошков гексаферрита стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, (б) из порошков-прекурсоров SrCO_3 , Fe_2O_3 и металлического кобальта – магнитных нанокпозитивов номинального состава $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 ;

1.2 методом высокоэнергетического измельчения (механоактивации) с добавлением поверхностно-активных веществ наноструктурированных порошков быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$.

2. Результаты сравнительного анализа рентгеновских дифракционных спектров наноструктурированных порошков гексаферрита стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, методом Шерера, методом Вильямсона-Холла, методом Гальдера-Вагнера и методом размерно-деформационных графиков.

3. Результаты исследований различными структурными и физическими методами:

3.1 фазового состава, размера кристаллитов, морфологии частиц и магнитных гистерезисных свойств (а) отожжённых по оптимальному режиму (1000 °C, 2 часа) наноструктурированных порошков гексаферрита стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$; (б) отожжённых в диапазоне температур 800 ... 1000 °C, 2 часа порошков нанокompозитов номинального состава $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 .

3.2 влияния длительности помола (в интервале 0.5 ... 8 час) на фазово-структурное состояние и магнитные гистерезисные свойства механоактивированных порошков быстрозакалённого сплава номинального состава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$.

4. Результаты компьютерного микромагнитного моделирования в субзёрненном масштабе на поликристаллических моделях с использованием программного пакета OOMMF процессов перемагничивания магнитных нанокompозитов, а также результаты анализа полученных в работе экспериментальных данных (путём подгонки параметров разработанных поликристаллических моделей): кривых намагничивания, параметров петель магнитного гистерезиса, распределений полей перемагничивания dM/dH нанокompозитов из порошков $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , и механоактивированных порошков быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$) с целью определения механизмов их магнитного твердения.

Достоверность результатов работы

Достоверность результатов работы обеспечивается их воспроизводимостью при выполнении экспериментов, проведением исследований на современном оборудовании, функционирование которого основано на различных физических принципах, взаимодополняющих друг друга (рентгенография, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и гравиметрический анализ, измерения магнитных гистерезисных свойств на вибрационном магнитометре), применением проверенных, признанных мировым научным сообществом методик исследования и диагностики материалов, сопоставлением полученных данных с известными литературными данными.

Апробация работы

Результаты работы доложены и обсуждались на:

(1) конференции «Концепции современного образования: системные изменения и перспективные направления развития», г. Казань, Россия, 20-22 октября 2020; (2) XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». г. Москва, Россия, 12-23 Апреля 2021; (3) 7th Nano Today Conference,

Guangzhou, China, November 15-18, 2021; (4) IX International Scientific Conference «Actual problems of Solid-State Physics» (APSSP-2021), Minsk, Belarus, November 22-26, 2021; (5) 30th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, May 26-28, 2021; (6) XXIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». г. Москва, Россия, 11-22 Апреля 2022; (7) XXII Международной конференции по постоянным магнитам, г. Суздаль Владимирской обл., Россия, 27-30 сентября 2022, (8) XIV Международном конкурсе научных работ для учащихся, преподавателей и исследователей, г. Москва, Россия, 16 августа 2022.

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 7 печатных работ, в том числе 3 статьи в международных журналах и сборнике трудов научной конференции, индексируемых поисковыми системами Web of Science и Scopus, и 4 тезисов в сборниках трудов научных конференций.

Личный вклад автор

Автор принимал непосредственное участие в формулировке темы, цели и задач исследования. Лично выполнил анализ литературных данных по теме исследования, освоил программу по компьютерному микромагнитному моделированию процессов перемагничивания магнитных нанокompозитов, методики высокоэнергетического помола и отжига наноструктурированных порошков ферритов и сплавов с редкоземельными металлами, методики приготовления образцов и проведения рентгеноструктурных исследований и анализа полученных рентгеновских дифракционных спектров, методики приготовления образцов и проведения магнитных измерений на лабораторном вибромагнитометре. Автор принимал участие в подготовке образцов при проведении исследований методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии, выполненных в лаборатории кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС». Анализ результатов экспериментальных исследований и компьютерного моделирования, а также формулировка научных и практических выводов были выполнены автором после их обсуждения с научным руководителем работы. Тексты публикаций в научных журналах и докладов на конференциях готовились автором по результатам их обсуждения с научным руководителем и соавторами.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 242 страницах машинописного текста, включая 90 рисунков, 19 таблиц и списка литературы из 217 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована её цель и основные задачи, описана научная новизна и научная и практическая значимость полученных результатов. Приводятся основные положения, выносимые на защиту, обоснование достоверности результатов работы, апробация результатов и личный вклад автора. Описана структура и объём диссертационной работы.

В первой главе приведен обзор и анализ литературных данных по теме диссертации, в котором изложены фундаментальные представления об основах магнетизма, основных типах магнетиков (диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетики) и видах энергии, дающих вклад в свободную энергию Гиббса ферромагнитных материалов, приведены общие сведения о магнитных доменах, доменной структуре, магнитном гистерезисе и механизмах перемагничивания ферромагнитных кристаллов. Рассмотрены два основных метода получения магнитных наночастиц (НЧ) и низкоразмерных магнитных материалов: закалка из расплава (спиннингование) и механическое измельчение, включая процессы механоактивации и механосинтеза. Обсуждаются имеющиеся в научной литературе сведения о структуре и свойствах магнитотвёрдых материалов на основе сплавов системы Nd-Fe-B, полученных методом высокоэнергетического помола с добавлением поверхностно-активных веществ, а также сведения о процессах получения, структуре и свойствах гексаферритов М-типа, типичным представителем которых является гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Особое внимание в обзоре уделено обменно-связным наноконпозиционным магнитам, в том числе на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Рассмотрены основы теории микромагнетизма, используемой для расчёта распределения намагниченности в магнетиках в статическом (путем минимизации энергии магнитной системы) и динамическом (базируется на решении уравнения Ландау-Лифшица-Гилберта) приближениях.

Во второй главе описаны исходные материалы и процессы, использованные для синтеза порошков наноконпозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $(100-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ и $\text{Nd}_{9,6}\text{Fe}_{80,3}\text{Zr}_{3,7}\text{B}_{6,4}$.

Высокоэнергетический помол для получения наноструктурированных порошков проводили в планетарной шаровой мельнице «Активатор 2S» с частотой вращения 400 об/мин, при соотношении массы порошка к массе мелющих тел 1:10. Стехиометрические смеси исходных материалов SrCO_3 , Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и 5 мл ацетона загружали в размольный стакан. Процесс проводили на воздухе в течение 6 ч при комнатной температуре. Порошки, полученные после высокоэнергетического помола, подвергали отжигу при температуре 1000 °С в течение 2 ч, который проводили в трубчатой печи сопротивления.

Для получения наноконпозитов номинального состава $(100-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 10, 20$ и 30 вес. %, синтезированный $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и промышленно выпускаемый порошок Co перемешивали с 5 мл ацетона и подвергали высокоэнергетическому помолу в течение 6 ч. Порошки после помола отжигали на воздухе при 800, 900 и 1000 °С в течение 2 ч.

Быстрозакаленные порошки сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ смешивали с гептаном и олеиновой кислотой и помещали в размольные стаканы. Помол проводили в атмосфере аргона в течение 0.5, 1, 2, 4 и 8 ч. По окончании процесса помола порошки заливали этанолом или толуолом и центрифугировали в специальных пробирках в течение 1 ч для удаления олеиновой кислоты и гептана. После чего проводили повторное диспергирование порошков в ультразвуковой ванне в среде этанола или толуола, соответственно, в течение 1 ч.

Исследования структуры и свойств синтезированных материалов проводили методом рентгеноструктурного анализа (РСА) порошковых образцов на дифрактометре типа ДРОН-4-07 с использованием монохроматизированного Co K_α -излучения. Фазовый состав, среднюю микродеформацию решётки и средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли методом Ритвельда с использованием программного пакета Rigaku PDXL. При этом чувствительность фазового анализа составляла 1 % (об.), статистическая погрешность определения содержания фаз – 0.5 ... 2 % (об.), ошибка определения среднего размера нанокристаллитов – 10 ... 20 %. Размер и форму частиц наноструктурированных порошков определяли методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии на микроскопах Bruker AX-S Quantax 200 и JEM 1400. Измерение магнитных свойств выполняли при комнатной температуре на вибрационном магнитометре VSM-250 в полях напряженностью до 2 Тл.

В третьей главе изложены результаты исследований эффекта замещения части Fe на Nd на фазовый состав, структуру, морфологию и магнитные свойства наноструктурированных порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$.

1. Фазовый состав и структура порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ [6]

Как видно на рис. 1, фаза со структурой гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ является доминирующей в синтезированных порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$ – дифракционные пики при значениях угла $2\theta = 35.4^\circ, 37.7^\circ, 39.9^\circ, 43.4^\circ, 47.3^\circ$ и 49.8° соответствуют наиболее сильным плоскостям дифракции (110), (107), (114), (203), (205) и (206) гексагонального $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Однако во всех случаях в качестве второй фазы присутствует кубический $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наличие $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в магнитных порошках гексаферрита $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ с содержанием Nd (x) от 0 до 0.5 может быть обусловлено незавершенностью реакций образования $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [7]. Как показано на рис. 1, интенсивность линий (107) и (114) уменьшается по мере увеличения концентрации Nd, при этом увеличивается интенсивность линий $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В результате, с увеличением концентрации Nd^{3+} увеличивается содержание фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ за счет фазы М-типа. При высокой концентрации Nd, учитывая низкую растворимость редкоземельных ионов в гексаферрите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, их введение приводит к образованию соединения $\text{SrFeO}_{2.83}$.

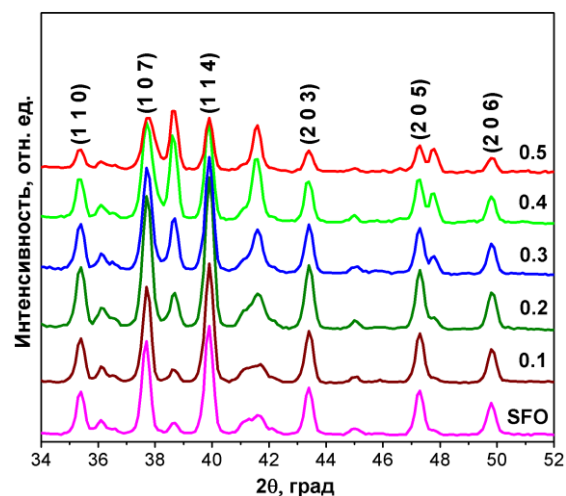


Рис. 1. Рентгенограммы порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) в углы $2\theta = 34^\circ \dots 52^\circ$

1.1. Сравнительный анализ размеров кристаллитов в порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

1.1.1. Метод Шеррера

Уширение дифрагированного Брэгговского пика в нанокристаллах связано с размером кристаллитов и эффектами внутренней деформации. Это уширение состоит из физической и инструментальной частей, при этом последняя может быть скорректирована, используя следующее соотношение [8]:

$$\beta_{hkl} = [\beta_{measured}^2 - \beta_{instrumental}^2]^{1/2} \quad (1)$$

где β_{hkl} – скорректированное уширение пика. Инструментальное уширение и физическое уширение образца измерялись по полуширине. Таким образом, методом Шеррера можно рассчитать размер частиц без учета вклада деформации. Размер кристаллитов рассчитывали, используя следующие уравнения:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (2)$$

где K – морфологический параметр или коэффициент формы, длина волны (λ) рентгеновского излучения, угол брэгговской дифракции (θ) и полуширина, в качестве которой берется β_{hkl} , выраженная в радианах.

Модифицирование уравнения Шеррера состоит в том, что размер нанокристаллитов определяют для каждого основного пика. При этом ошибка в оценке размера областей когерентного рассеяния уменьшается:

$$\ln \beta_{hkl} = \ln \left(\frac{K\lambda}{D} \right) + \ln \left(\frac{1}{\cos \theta} \right) \quad (3)$$

1.1.2. Метод Вильямсона-Холла

По сравнению с формулой Шеррера, метод Вильямсона-Холла (ВХ) учитывает эффект вызванного деформацией уширения дифракционных линий и может использоваться для расчета собственной деформации отдельно от размера кристаллитов. Поэтому полное уширение можно записать в виде [8]:

$$\beta_{total} = \beta_{size} + \beta_{strain} \quad (4)$$

где β_{size} – уширение за счет размера и β_{strain} – уширение из-за микронапряжений. Собственная деформация влияет на физическое уширение профиля РФА, и это уширение β_{strain} связано с эффективными микронапряжениями и углом Брэгга уравнением:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (5)$$

1.1.3. Метод размерно-деформационных графиков

В модели размерно-деформационных графиков (РДГ) размерное уширение профиля линии рассматривается как функция распределения Лоренца, а уширение, вызванное деформацией, рассматривается как функция распределения Гаусса. В результате уширение линии в этом графическом методе может быть представлено, как:

$$\beta_{hkl} = \beta_L + \beta_G \quad (6)$$

где β_L и β_G – полная ширина на половине максимума функций Лоренца и Гаусса соответственно. В рамках метода РДГ анализ экспериментальных данных выполняется с использованием следующего уравнения [9]:

$$(d_{hkl} \beta_{hkl} \cos \theta)^2 = (K\lambda/D)(d_{hkl}^2 \beta_{hkl} \cos \theta) + (\epsilon/2)^2 \quad (7)$$

где d_{hkl} – расстояние между (hkl) плоскостями.

1.1.4. Метод Гальдера-Вагнера

Метод Гальдера-Вагнера (ГВ) основан на предположении, что уширение пика представляет собой симметричную функцию Фойгта, являющуюся сверткой функций Лоренца и Гаусса. Следовательно, для функции Фойгта полная ширина на половине максимума физического профиля в методе Г-В может быть записана как:

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_L \beta_G + \beta_G^2, \quad (8)$$

Этот метод придает больший вес пикам Брэгга в диапазоне малых и средних углов, где перекрытие дифракционных пиков невелико. Теперь связь между размером кристаллита и деформацией решетки по методу ГВ определяется выражением:

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*} \right)^2 = \frac{1}{D} \left(\frac{\beta^*}{d^{*2}} \right) + \left(\frac{\epsilon}{2} \right)^2 \quad (9)$$

где $\beta^* = \frac{\beta_{hkl} \cos \theta}{\lambda}$ и $d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$. При этом можно утверждать, что, по сравнению с ранее рассмотренными методами, метод ГВ более точен (т.е. описание уширения дифракционных

линий симметричными функциями Фойгта представляется более реалистичным).

1.1.5. Сравнение результатов определения размеров областей когерентного рассеяния, полученных разными методами

В табл. 1 показано, что все использованные методы анализа рентгеновских дифракционных спектров однозначно свидетельствуют об увеличении размера нанокристаллитов по мере увеличения концентрации Nd в системе.

Таблица 1. Объемная доля фаз и методы измерения размера кристаллитов.

x	Фазовый состав, об. %			Сравнительный размер кристаллов			
	SrFe ₁₂ O ₁₉	α-Fe ₂ O ₃	SrFeO _{2.83}	Метод Шерера	Метод ВХ	Метод ГВ	РДГ
0	95	5	-	60.9	49.4	66.5	66.5
0.1	94	6	-	59.7	47.7	63.9	63.3
0.2	90	10	-	59.1	51.1	66.3	66.3
0.3	75	23	2	72.2	63.9	77.8	81.4
0.4	60	35	5	88.6	77.8	89.5	85.2
0.5	36	55	9	97.5	89.5	99.4	99.4

Из результатов, приведенных в табл. 1, видно, что размер нанокристаллитов в порошках гексаферритов Sr_{1-x}Nd_xFe₁₂O₁₉ существенно не изменяется при увеличении содержания Nd до x = 0.2 и заметно увеличивается при x ≥ 0.3. В этой связи можно предположить, что деформация решетки, создаваемая ионами Nd³⁺, до x = 0.2 может поглощаться в кристаллической структуре зерен гексаферрита, не меняя ее типа, но при x ≥ 0.3 решетка не может «поглотить» всю возникающую деформацию и, как следствие, в ней нарастают микронапряжения, решетка гексаферрита становится неустойчивой, в структуре порошков появляются крупные кристаллиты фазы SrFeO_{2.83}, количество которой возрастает по мере увеличения x (табл. 1). Мы аппроксимировали приведенные в табл. 1 значения размеров нанокристаллитов в порошках Sr_{1-x}Nd_xFe₁₂O₁₉, где 0 ≤ x ≤ 0.5, полученные методом ГВ, линейной функцией, функцией Гаусса и двумя линейными функциями и, как видно на рис. 2, в (а)тверждение вышесказанно(б) наилучшими представля(в)ся результаты их аппроксимации двумя линейными функциями: (1) в диапазоне x = 0 ... 0.2 <D> = 65.88 нм, (2) в диапазоне 0.2 < x ≤ 0.5 <D> = 47.09 нм.

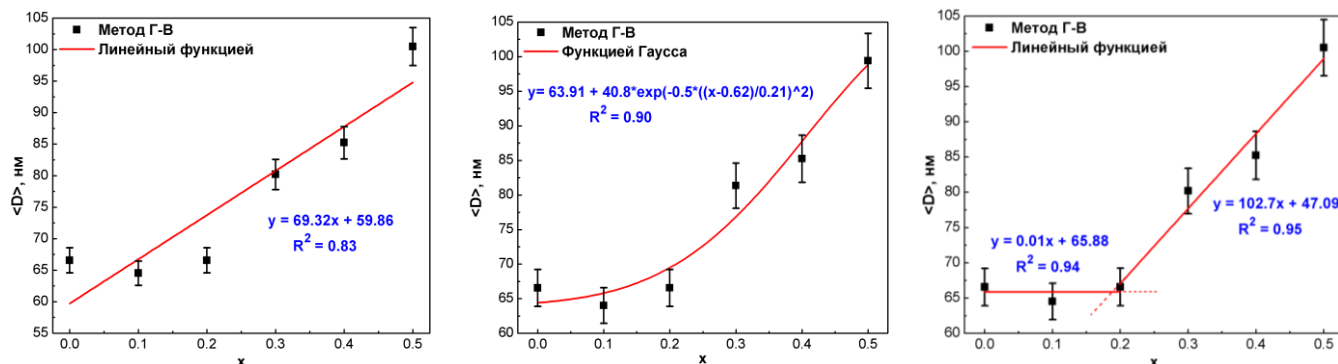


Рис. 2. Результаты аппроксимации размеров нанокристаллитов в порошках

$\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, полученные методом Г-В, линейной функцией (а), функцией Гаусса (б) и двумя линейными функциями (в).

1.2. Параметры решетки порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Как видно из результатов, приведенных в табл. 2, параметры решетки a и c колеблются с увеличением x вследствие различия ионных радиусов Fe^{3+} (0.64 Å), Sr^{2+} (1.18 Å) и Nd^{3+} (0.98 Å) [10]. В частности, мы предполагаем, что ионы Nd^{3+} замещают преимущественно ионы Fe^{3+} , однако существует ненулевая вероятность того, что некоторое количество ионов Nd^{3+} замещает ионы Sr^{2+} , что и обуславливает флуктуации параметров решетки.

Таблица 2. Расчетные значения параметров решетки, отношения (c/a) и объемы элементарных ячеек фазы со структурой SFO в порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$.

x	c (Å)	a (Å)	V_{cell} (Å ³)	c/a
0	23.12	5.891	695.0	3.925
0.1	23.08	5.888	693.0	3.920
0.2	23.08	5.889	693.3	3.920
0.3	23.07	5.891	693.5	3.917
0.4	23.09	5.889	693.6	3.922
0.5	23.07	5.886	692.0	3.919

Из результатов, приведенных в таблице 2, видно, что значения отношения c/a для фазы со структурой гексаферрита SFO находятся в диапазоне от 3.919 до 3.925, что соответствует области устойчивости фазы со структурой гексаферрита М-типа. Последнее подтверждается также тем, что V_{cell} меняется незначительно из-за его более сильной зависимости от параметра решетки « a », на который практически не влияет замена Fe^{3+} на Nd^{3+} [8].

2. Морфология частиц порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0.3$)

На рис. 3 приведены СЭМ- и ПЭМ-изображения порошков с $x = 0.3$. Исследование с помощью СЭМ показало, что все порошки состоят из пластинчатых частиц гексагональной формы (что согласуется с их гексагональной структурой), с поперечными размерами частиц от 200 до 300 нм. Средний размер кристаллитов, определенный другими методами, меньше среднего размера частиц, полученного с помощью, СЭМ. В результате был сделан вывод, что каждая частица наблюдаемая в СЭМ, образована агрегацией нескольких кристаллитов.

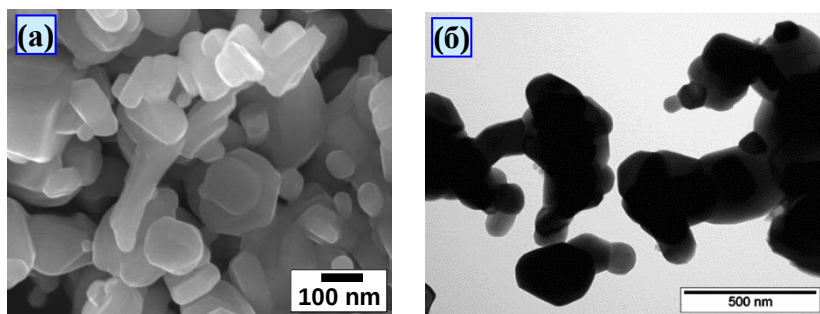


Рис. 3. Микрофотографии, полученные с помощью, СЭМ (а) и ПЭМ (б), для порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ с $x = 0.3$

3. Магнитные свойства порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Учитывая закон приближения к насыщению, *W.F. Brown Jr.* [11] предложил использовать следующее выражение для оценки величин удельной намагниченности насыщения и поля магнитной анизотропии:

$$\sigma = \sigma_s \left(1 - \frac{b}{H^2} \right) \quad (10)$$

где b – параметр, связанный с магнитокристаллической анизотропией. С помощью приближенного уравнения для одноосных магнитных наночастиц можно определить величину эффективной константы анизотропии (K_{eff}):

$$K_{\text{eff}} = \sigma_s \left(\frac{15b}{4} \right)^{0.5} \quad (11)$$

Для гексаферрита стронция *B.D. Cullity* [12] получил, что эффективная константа анизотропии $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ K_{eff} равна 3.3×10^5 Дж/м³. Для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ нами получена $K_{\text{eff}} = 2.78 \times 10^5$ Дж/м³, что находится в хорошем соответствии с результатами *B.D. Cullity*. Следовательно, полученные нами значения K_{eff} (табл. 3) для порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ в значительной своей части могут быть связаны именно с одноосной магнитокристаллической анизотропией. В случае нанокристаллитов, по крайней мере, имеем дело с двумя типами полей магнитной анизотропии: H_a и H_d , где H_a – поле магнитокристаллической анизотропии, а H_d – поле анизотропии формы, которое можно определить выражением [10]:

$$H_d = N_d \sigma_s \quad (12) \quad H_a = \frac{2K_{\text{eff}}}{\sigma_s} \quad (13)$$

где N_d – коэффициент размагничивания. В соответствии с теорией Стонера-Вольфарта для невзаимодействующих однодоменных частиц, для коэрцитивной силы высокоанизотропных порошков гексаферритов можно записать,

$$H_c = 0.48(H_a - H_d) \quad (14) \quad H_c = 0.48 \left[\left(\frac{2K_{\text{eff}}}{\sigma_s} \right) - N_d \sigma_s \right] \quad (15)$$

Как видно из результатов, приведенных в табл. 3, величина H_d , которая зависит только от формы частиц, находится в очень узком диапазоне значений, при этом по абсолютной величине значения H_d почти в четыре раза меньше соответствующих значений H_a , то есть магнитокристаллическая анизотропия фазы гексаферрита стронция действительно дает основной вклад в магнитное твердение синтезированных нами

порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

Таблица 3. Магнитные гистерезисные свойства и расчетные значения σ_s , K_{eff} , H_a , и H_d для нанопорошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

x	H_c , кА/м	$\sigma_{1.8}$, А·м ² /кг	σ_r , А·м ² /кг	$\sigma_r/\sigma_{1.8}$	σ_s , А·м ² /кг	K_{eff} , 10 ⁵ Дж/м ³	H_a , кА/м	H_d , кА/м
0	424.1	65.81	34.97	0.531	67.2	2.78	1249.4	366.1
0.1	431.3	66.62	34.80	0.522	67.0	2.78	1249.4	350.1
0.2	445.6	59.81	31.12	0.520	60.0	2.49	1257.3	334.2
0.3	452.8	50.14	26.59	0.530	48.6	2.07	1265.3	318.4
0.4	460.0	42.81	22.95	0.536	42.6	1.86	1297.1	310.4
0.5	446.4	35.23	18.51	0.525	34.7	1.48	1281.2	318.3

Из результатов, приведенных в таблице 3, видно, что удельная намагниченность насыщения σ_s частиц в порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $x = 0 \dots 0.5$, по мере увеличения x уменьшается быстрее, чем K_{eff} , что должно приводить к увеличению напряженности поля магнитной анизотропии H_a (13) и, следовательно, коэрцитивной силы порошков (15).

Действительно, в табл. 3 видно, что σ_s порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ уменьшается, а коэрцитивная сила увеличивается (примерно на 9 % при $x = 0.4$) при увеличении степени замещения ионов Fe^{3+} на Nd^{3+} . В частности, увеличение H_c можно объяснить следующими тремя причинами: (1) согласно уравнению (15), уменьшение σ_s с увеличением содержания Nd (x) должно приводить к увеличению H_c [7], (2) увеличением размера частиц с увеличением содержания Nd (x), (3) присутствием вторичных фаз. Как видно из результатов, приведенных в таблице 3, магнитные порошки с содержанием Nd (x) от 0 до 0.5 содержат в качестве второй фазы частицы антиферромагнитного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Это, учитывая закрепление доменных стенок в качестве доминирующего механизма перемангничивания в сравнительно слабых полях, а также возрастание объемного содержания фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с ростом x , должно приводить к возрастанию H_c .

Удельная намагниченность насыщения σ_s для чистого $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при $x = 0$ составляет 67.2 А·м²/кг, что больше, чем полученные нами значения для порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, легированных Nd^{3+} (табл. 3). Можно предположить, что уменьшение значения σ_s в случае легирования может быть вызвано следующими причинами: (1) присутствием примесной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в порошках, (2) разница ионных радиусов между Fe^{3+} и Nd^{3+} увеличивает расстояние между магнитными ионами, что, наряду с микродеформациями, неизбежно приводит к ослаблению сверхобменных взаимодействий между ними [10], (3) замена каждого Fe^{3+} (5 μ_B) ионом Nd^{3+} (3 μ_B) приводит к уменьшению результирующего магнитного момента на 2 μ_B [10].

У исследованных порошков величина отношения $\sigma_r/\sigma_{1.8}$ изменялась в диапазоне 0.536 ... 0.520, что указывает на то, что в полученных порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ магнитотвердая фаза на основе замещенного гексаферрита стронция представлена однодоменными, обменно взаимодействующими между собой кристаллитами.

В четвёртой главе изложены результаты исследований фазово-структурных состояний и магнитных свойств нанокompозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 .

1. Рентгеновские дифракционные исследования [14,15]

Порошки нанокompозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Co}$, состоящие из магнитотвердой ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) и магнитомягкой (Co) фаз получали путем высокоэнергетического помола. При этом фазовый состав нанокompозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Co}$ определяли в предположение, что структура магнитотвердой (MT) фазы относится к пространственной группе $\text{R}\bar{6}_3/\text{mmc}$, а магнитомягкой (ММ) к пространственной группе $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$.

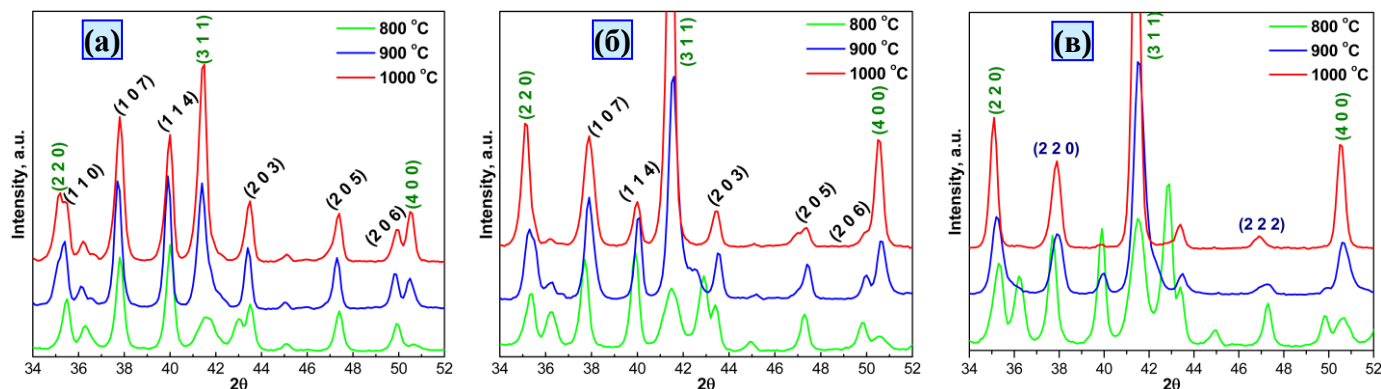


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм, приведенных на рис. 6.1, порошков нанокompозита $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ с $x = 0.1$ (а), 0.2 (б) и 0.3 вес. % Co (в).

Как видно на рис. 4, по мере увеличения массовой доли Co (вес. %) и температуры отжига монотонно увеличивается интенсивность линий дифракционного спектра фазы Fe_3O_4 . При $800\text{ }^\circ\text{C}$ присутствие фазы Co_3O_4 объясняется незавершенностью реакций, протекающих в процессе отжига. После отжига при $900\text{ }^\circ\text{C}$ и выше в порошках появляется фаза феррита типа перовскита SrFeO_3 . В спектре всех полученных композитов после отжига пики металлического Co отсутствовали, что свидетельствовало о том, что Co целиком растворяется в структуре $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, а также участвует в образовании фазы Fe_3O_4 .

Из результатов, приведенных в табл. 4, видно, что параметры элементарной ячейки a , c и V_{cell} фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ изменяются по мере увеличения весовой доли Co от 0.1 до 0.3 и температуры отжига от 800 до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. При $800\text{ }^\circ\text{C}$ значения параметров ячейки a , c и V_{cell} фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ слабо изменяются по мере увеличения содержания Co, что подтверждает высказанное ранее предположение о том, что ионы Co не очень эффективно внедряются в решетку феррита при этой температуре. В то же время, при $900\text{ }^\circ\text{C}$, когда весовое содержание Co увеличивается с 0.2 до 0.3 , параметр c увеличивается с 5.867 до $5.885\text{ \AA}$. Это увеличение объясняется большим ионным радиусом замещенного Sr^{2+} ($1.18\text{ \AA}$) по сравнению с Co^{2+} ($0.74\text{ \AA}$) [10]. V_{cell} $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ также увеличился с $685.6\text{ \AA}^3$ до $686.8\text{ \AA}^3$.

Таблица 4. Состав образцов x , объемная доля фаз, расчетные параметры решетки и размера нанокристаллических фаз $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и Fe_3O_4 в нанокompозите $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , отожженных при $T_{\text{отж}} = 800, 900$ и $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч .

x	$T_{\text{отж}}$ (°C)	Фазовый состав (%)				Параметры фаз $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$					Параметры фаз Fe_3O_4		
		SFO	Fe_3O_4	Co_3O_4	SrFeO_3	a (Å)	c (Å)	V_{cell} (Å ³)	c/a	$\langle D \rangle$ (нм)	a (Å)	V_{cell} (Å ³)	$\langle D \rangle$ (нм)
0	1000	100	-	-	-	23.1	5.89	694.0	3.922	85	-	-	-
0.1	800	82	13	5	-	23.0	5.87	687.5	3.920	48	8.36	585.9	25
	900	61	37	-	2	23.1	5.88	692.0	3.922	81	8.39	590.9	40
	1000	55	40	-	5	23.0	5.86	685.5	3.929	65	8.38	589.1	62
0.2	800	66	17	17	-	23.1	5.89	692.3	3.921	51	8.38	589.0	34
	900	49	44	1	6	23.0	5.87	685.6	3.920	85	8.36	586.1	42
	1000	12.5	76	-	11.5	23.0	5.88	687.3	3.903	60	8.38	589.4	55
0.3	800	45	28	25	2	23.1	5.88	692.5	3.925	55	8.37	586.7	41
	900	11	81	-	8	22.9	5.89	686.8	3.892	49	8.38	590.0	46
	1000	5	80	-	15	-	-	-	-	-	8.37	587.2	53

Как видно из результатов, приведенных в табл. 4, при увеличении количества ММ фазы наблюдается рост размера кристаллитов как МТ, так и ММ фазы. Примечательной особенностью является то, что с повышением температуры отжига с 800 до 900 °C в нанокompозите $0.9\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.1\text{Co}$ размер кристаллитов МТ фазы увеличивается с 48 до 81 нм, тогда как размер кристаллитов фазы Fe_3O_4 увеличивается с 25 до 40 нм. По-видимому, разница скоростей роста кристаллитов МТ и ММ фаз, может быть связана с разницей в механизмах их образования. Кристаллиты Fe_3O_4 препятствуют росту кристаллитов фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, поэтому они будут увеличиваться в размерах быстрее.

3. Магнитные гистерезисные свойства

На рис. 5 видно, что с увеличением содержания ММ фазы дипольное взаимодействие между зернами ММ фазы становится преобладающим. Как следствие, петли магнитного гистерезиса порошков с $x = 0.2$ и 0.3 , отожженных при 1000 °C, все больше напоминают петли гистерезиса ММ материалов.

Петли гистерезиса всех исследованных нанокompозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ на рис. 5 не являются гладкими (односвязными), а наблюдаемые перегибы в окрестности нулевых полей указывают на присутствие в их структуре двух фаз, которые переманчиваются независимо друг от друга [5]. На рис. 6(а) видно, что H_c порошков $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ ($x = 0.1, 0.2$ и 0.3) монотонно уменьшается с увеличением x и температуры отжига. Это может быть

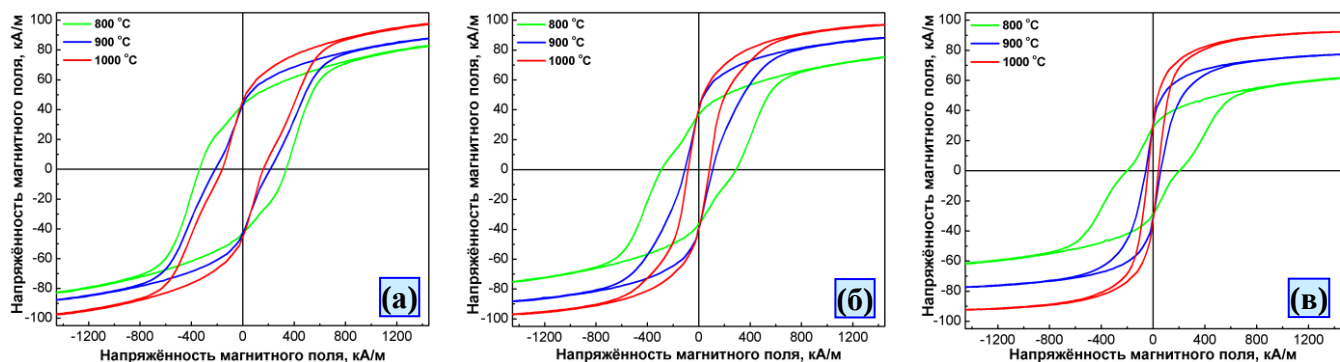


Рис. 5. Петли магнитного гистерезиса порошков нанокмпозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1$ (а), 0.2 (б) и 0.3 (в), отожженных при $T_{\text{отж}} = 800, 900$ и 1000 °C, 2 ч.

обусловлено двумя причинами: (1) при увеличении объемного содержания ММ фазы дипольное взаимодействие между магнитными моментами ММ зёрен становится значительным [17], (2) ММ зерна индуцируют дополнительные внутренние размагничивающие поля. Как следствие, при приложении размагничивающего поля доменные стенки легко перемещаются в пределах ММ зерен и, за счет обменной связи между зернами, облегчают зарождение обратных доменов и перемагничивание зерен МТ фазы.

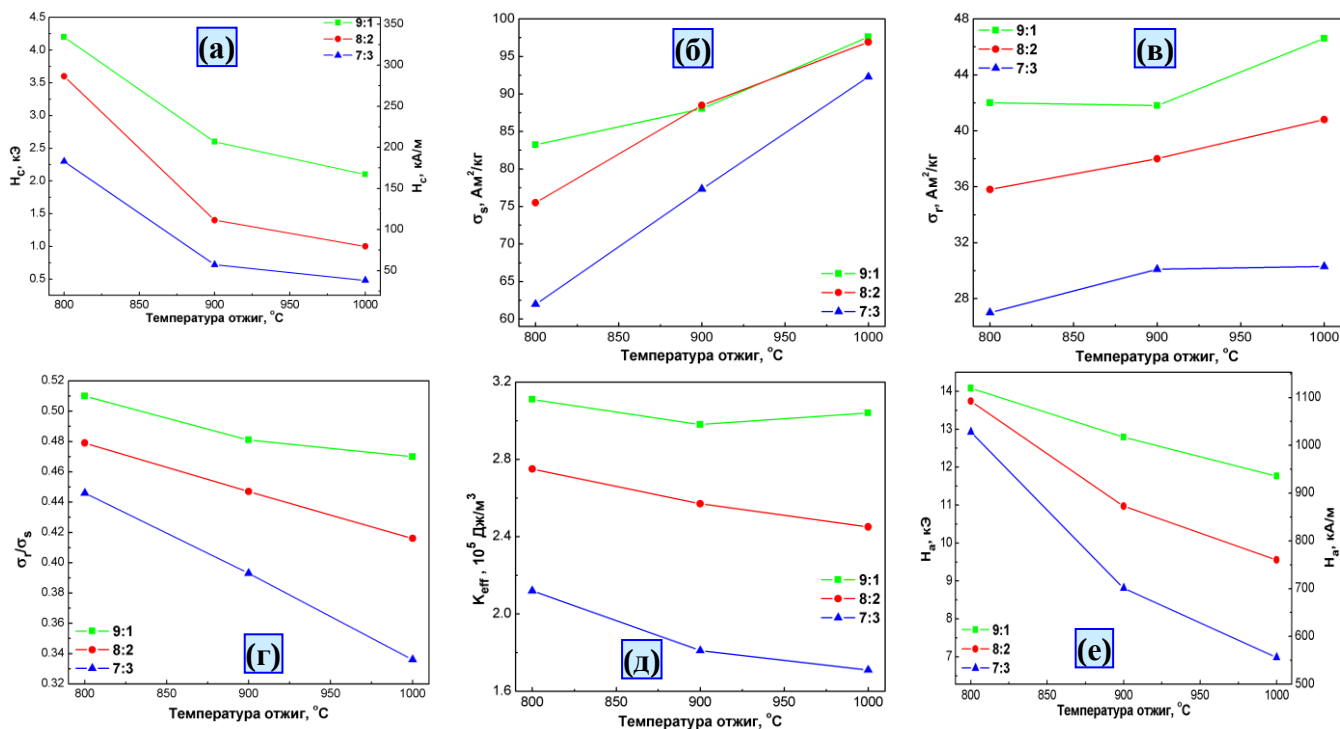


Рис. 6. Изменение H_c (а), σ_s (б), σ_r (в), σ_r/σ_s (г), K_{eff} (д) и H_a (е) НК $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, в зависимости от содержания Co (x) и температуры отжига.

Как видно на рис. 6(б), значения σ_s для всех композитов монотонно увеличиваются с повышением температуры отжига. Целесообразно увеличивать общую намагниченность нанокмпозита за счет увеличения массовой доли ММ фазы, имеющей более высокую σ_s . С

другой стороны, если нет обменного взаимодействия между кристаллитами ММ и МТ фазы или оно очень слабое, неколлинеарное расположение спинов на границе раздела МТ и ММ фаз будет приводить к снижению результирующей намагниченности насыщения.

В результате увеличения размеров зерен ММ фазы по мере увеличения температуры отжига ориентирующее влияние обменного взаимодействия на ориентировку магнитных моментов в объеме зёрен ММ фазы ослабевает [18]. Это приводит к наблюдаемому снижению отношения σ_r/σ_s в порошках, отожженных при температурах выше 900 °С, а также при $x > 0.1$. Однако значение $\sigma_r/\sigma_s = 0.51$, полученное для порошков нанокompозита $0.1\text{Co}/0.9\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, отожженных при 800 °С, свидетельствует о том, что в них, благодаря однодоменной структуре зёрен, обменные взаимодействия превышают дипольные и реализуется обменно-связное состояние. По мере увеличения объемной доли ММ фазы Fe_3O_4 в нанокompозите $0.1\text{Co}/0.9\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ значение σ_r/σ_s уменьшается с 0.51 до 0.47 при 800 и 1000 °С соответственно, указывая на то, что порошки имеют многодоменную структуру.

С помощью уравнения (11) нами получены значения эффективной константы одноосной магнитной анизотропии K_{eff} для всех исследованных порошков. На рис. 6(д) видно, что K_{eff} уменьшается по мере увеличения концентрации ММ фазы, что, как уже отмечалось, обусловлено преобладанием слабых дальнедействующих дипольных взаимодействий над гораздо более сильными, но короткодействующими обменными взаимодействиями.

Нами построены распределения полей перемагничивания $dM(H)/dH$ (приведены на рис. 7) для всех исследованных порошков нанокompозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , отожженных при 800, 900 и 1000 °С, 2 час. Как видно на рис. 7, после отжига при 800 °С в порошках $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ с $x = 0.1$ и 0.2 наиболее интенсивным является пик в окрестности сильных полей, что свидетельствует о наличии сильного обменного взаимодействия между зернами МТ и ММ фаз в этих порошках [18]. Однако уже при $x = 0.3$ интенсивности «обменного» и «дипольного» пика сравниваются, т. е. обменное взаимодействие между зернами в этих порошках заметно ослабевает.

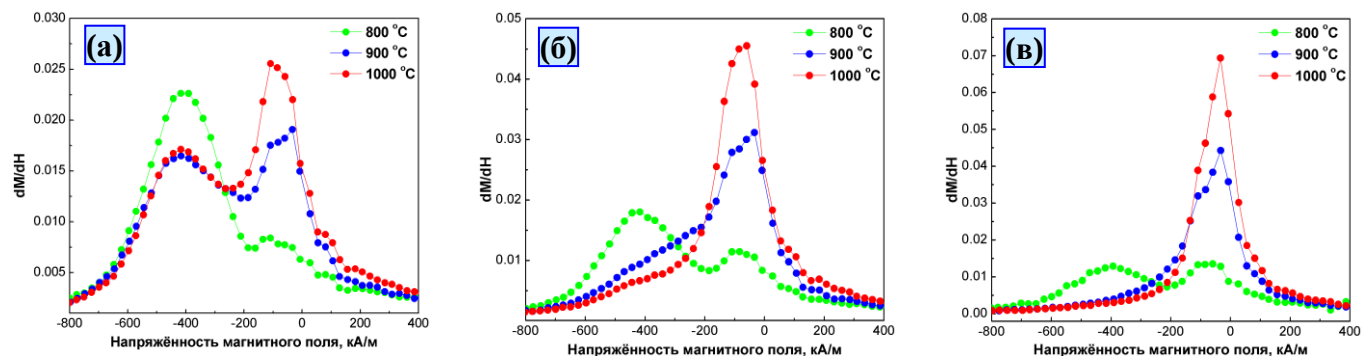


Рис. 7. $dM(H)/dH$ в порошках НК $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1$ (а), 0.2 (б) и 0.3 (в).

После отжига при 900 °С и 1000 °С в порошках нанокompозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ с $x = 0.1$ и 0.2 обменное взаимодействие между зернами слабее дипольного. То есть можно

считать, что на перемагничивание порошков нанокompозита $0.7\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.3\text{Co}$, отожженных при 900°C и 1000°C , обменные взаимодействия между зернами МТ и ММ фаз не оказывают влияния. Кроме того, большая ширина «дипольного» пика, характерная для порошков $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ с $x = 0.1$ и 0.2 после всех исследованных температур отжига, а также для порошков $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ с $x = 0.3$ после отжига при 800°C , указывает на то, что распределение по размерам зерен ММ фазы, не участвующих в обменном взаимодействии с зернами МТ фазы, является очень широким.

Из результатов РФА (табл. 4) следует, что размер зерен ММ фазы в порошках $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ с 0.1 вес. % Co , отожженных при 800°C , находится в диапазоне критических размеров, необходимых для реализации обменной связи между нанозернами МТ и ММ фаз, что вполне согласуется с результатами, приведенными на рис. 6(г) и рис. 7(а), являясь косвенным подтверждением достоверности полученных нами результатов.

В пятой главе изложены результаты исследований влияния длительности измельчения на размер, структуру и магнитные свойства нанокompозитов $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}/\alpha\text{-Fe}$, полученных методом высокоэнергетического измельчения с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также влияние различных растворителей на эффективность удаления ПАВ с поверхности порошков и их магнитные свойства.

1. Рентгеновские исследования порошков [19]

Анализ рентгеновских дифракционных спектров показывает (табл. 5), что после измельчения и промывки растворителем все порошки состоят из МТ фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а также небольшого количества ММ фазы $\alpha\text{-Fe}$ и оксида Nd_2O_3 . Стабильность МТ фазы и малое количество обнаруживаемых оксидов можно объяснить использованием поверхностно-активного вещества при измельчении и эффективностью промывочного растворителя для удаления ПАВ. Как видно из результатов, приведенных в табл. 5, при увеличении времени измельчения с 0.5 до 8 ч параметры решетки a и c увеличиваются. Это увеличение может быть связано с большим количеством дефектов решетки, возникающих в процессе измельчения. Из данных таблице 5 видно, что при увеличении времени измельчения до 8 ч значения ε увеличиваются почти в два раза (с 0.29 до 0.48 %), а параметр $\langle D \rangle$ наоборот, уменьшается более чем в два раза (с 12.1 до 5.1 нм), т.е. процесс механоактивации более эффективно снижает $\langle D \rangle$.

2. Магнитные свойства

Из рис. 8(а) видно, что зависимости H_c , σ_s , σ_r/σ_s и $(BH)_{\max}$ от времени измельчения сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ имеют немонотонный характер, при этом для порошков, промытых в толуоле, наибольшее значение $H_c = 709.8$ кА/м, а для порошков, промытых в этаноле, наибольшее значение $H_c = 615.1$ кА/м достигаются после помола в течение 1 ч, снижаясь до 604.8 кА/м и 468.7 кА/м, соответственно, после помола длительностью 8 ч. Результаты рентгеновских дифракционных исследований (табл. 5) показывают, что

причиной роста коэрцитивной силы в процессе увеличения длительности помола до 1 ч может быть умень-

Таблица 5. Объемная доля фаз, параметры решетки и дифракционных спектров фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после измельчения в течение 0.5 ... 8 ч и последующей промывки порошка в толуоле.

Время измельчения, час	Фазовый состав, %			Параметры решетки и дифракционного спектра фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$				
	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\alpha\text{-Fe}$	Nd_2O_3	a , нм	c , нм	V_{cell} , $\text{\AA}^3$	$\langle D \rangle$	ε
0	94 ± 2	4 ± 2	2 ± 1	8.775	12.121	933.4	20	0.19
0.5	92 ± 2	5 ± 2	3 ± 1	8.782	12.132	935.7	12.1	0.29
1	92 ± 2	5 ± 2	4 ± 1	8.783	12.133	935.9	11.6	0.32
2	90 ± 2	6 ± 2	4 ± 1	8.784	12.134	936.1	11.1	0.34
4	87 ± 2	8 ± 2	5 ± 1	8.785	12.137	936.5	10.2	0.42
8	81 ± 2	12 ± 2	7 ± 1	8.801	12.146	943.3	5.1	0.48

шение размера частиц, а последующее снижение H_c (при больших длительностях помола), по-видимому, связано с увеличением объемной доли ММ фаз – $\alpha\text{-Fe}$ и аморфной фазы в результате распада МТ фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [20].

На рис. 8(б) видно, что увеличение длительности измельчения приводит к увеличению значений удельной намагниченности в поле 2 Тл σ_s со 112 до 120 $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ у порошков, промытых в толуоле, и со 108 до 114 $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ у порошков, промытых в этаноле. Это увеличение также, вероятно, связано с увеличением объемного содержания фазы $\alpha\text{-Fe}$, обладающей высокой удельной намагниченностью насыщения ($\sigma_s = 210 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) [21].

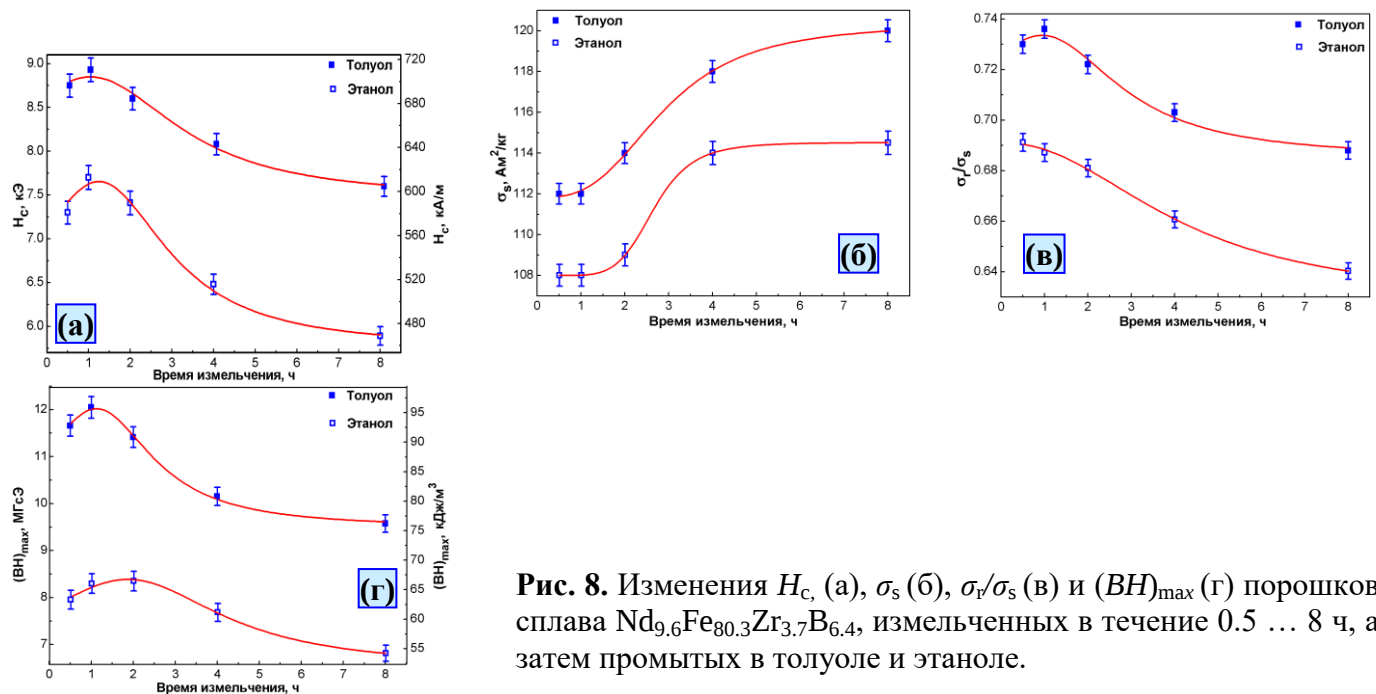


Рис. 8. Изменения H_c , (а), σ_s (б), σ_r/σ_s (в) и $(BH)_{\text{max}}$ (г) порошков сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, измельченных в течение 0.5 ... 8 ч, а затем промытых в толуоле и этаноле.

Немонотонный характер изменения величины отношения σ_r/σ_s (рис. 8(в))

предположительно является следствием развития двух конкурирующих процессов: (а) усиления ориентирующего влияния обменного взаимодействия между кристаллитами МТ фазы в результате измельчения порошков (на начальном этапе помола) и (б) ослабления обменной связи между кристаллитами МТ фазы в результате появления аморфной фазы между ними в процессе помола большой длительности [20].

Вышесказанное подтверждается тем, что для всех исследованных порошков величина отношения $\sigma_r/\sigma_s > 0.5$, а наибольшее из полученных значений σ_r/σ_s равно 0.74. То есть исследованные нами порошки находятся в обменно-связном состоянии, а обменное взаимодействие между зернами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ является очень сильным. Как видно на рис. 8(г) промывка порошков $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ в толуоле после 1 ч измельчения дает наибольшее значение для максимальной энергии $(BH)_{\max} = 97.9 \text{ кДж/м}^3$. Зависимость H_c ($<D>$) порошков сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, измельченных от 0.5 до 8 ч, а затем промытых в толуоле, имеет немонотонный характер (рис. 9(а)). В частности, H_c достигает максимального значения при $<D> = 11.6 \text{ нм}$, после чего происходит ее падение, обусловленное изменением механизма перемагничивания в результате ослабления обменного взаимодействия между МТ зёрнами.

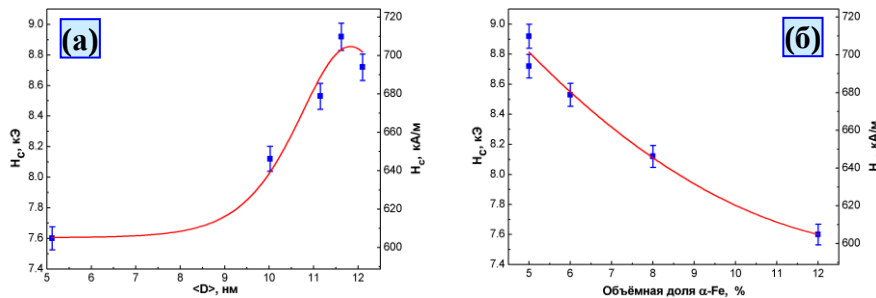


Рис. 9. H_c порошков NdFeB , измельченных от 0.5 до 8 ч, а затем промытых в толуоле, в зависимости от $<D>$ (а) и от объемной доли $\alpha\text{-Fe}$ (б).

3. Удельная намагниченность насыщения магнитотвердой фазы

Связь между фазовым составом и σ_s порошков рассчитывали по аддитивному вкладу фаз в общую удельную намагниченность [21]:

$$\sigma_s = \sigma_N V_N + \sigma_{Fe} V_{Fe} \quad (16) \quad \text{или}$$

$$\sigma_s = \frac{\sigma_N \rho_N V_N + \sigma_{Fe} \rho_{Fe} V_{Fe}}{\rho_N V_N + \rho_{Fe} V_{Fe}} \quad (17)$$

В то время как σ_r определяется:

$$\sigma_r = k_N \sigma_N V_N + 0.832 \sigma_{Fe} V_{Fe} \quad (18)$$

где σ_N , σ_{Fe} удельная намагниченность насыщения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$, ρ_N , ρ_{Fe} – теоретическая плотность $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$, и V_N , V_{Fe} – объемная доля фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\alpha\text{-Fe}$ соответственно. Коэффициент k_N – отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Используя уравнения (16) и (17), ожидаемые значения σ_N были оценены по экспериментальным значениям σ_s , V_N и V_{Fe} . Отличие величин экспериментально полученной удельной намагниченности ($\sigma_N = 108.0 \pm 2.5 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) и удельной намагниченности фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\sigma_N = 164 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) [21], вероятно, является результатом того, что атомы Zr входят в решетку фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и замещают позиции Fe и Nd ,

уменьшая тем самым ее удельную намагниченность.

4. Обменное взаимодействие и обменно-связанное состояние

Согласно теории Стонера-Вольфарта (С-В), если оси легкого намагничивания в зёрнах одноосных магнетиков ориентированы случайным образом, а зерна намагничены до насы-

щения, то отношение σ_r/σ_s будет равно 0.5 [11]. В этой связи увеличение $\sigma_r/\sigma_s = K_N$ до примерно 0.73, как это видно из рис. 10, наблюдаемое уже через 1 ч измельчения, можно объяснить уменьшением $\langle D \rangle$, которое приводит к усилению обменной связи между зёрнами МТ фазы, и МТ и ММ фаз. Дальнейшее увеличение длительности высокоэнергетического помола приводит к снижению K_N , которое может быть связано с увеличением объемной доли и неоднородным распределением ММ фазы (табл. 5).

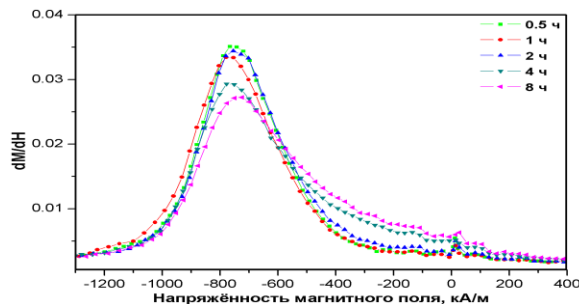


Рис. 11. Кривые $dM(H)/dH$ для порошков NdFeB, измельченных в течение 0.5 ... 8 ч и промытых в толуоле.

кристаллитов МТ фазы, а также обменно связанных между собой кристаллитов МТ и ММ фаз. Относительная узость пиков ($dM(H)/dH$) для порошков, измельченных в течение 0.5, 1 и 2 ч свидетельствует об узости распределения кристаллитов по размерам, а также о доминировании процессов перемагничивания путем когерентного вращения магнитных моментов зерен, связанных между собой однородным по величине обменным взаимодействием. Дальнейшее увеличение длительности помола (≥ 4 ч) приводит к уширению этого пика, т.е. обменное взаимодействие между зёрнами становится все более неоднородным и все больший объем материала перемагничивается путем смещения доменных границ.

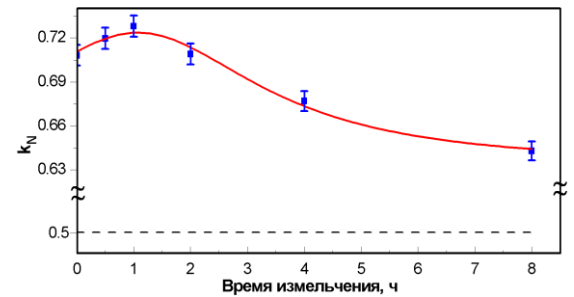


Рис. 10. K_N как функция длительности помола. Пунктирная линия в соответствии с моделью (С-В).

Как видно на рис. 11, на кривых распределения полей переключения ($dM(H)/dH$ от H) видны два пика. Малый пик вблизи нулевого поля указывает на низкое содержание ММ фазы, не связанной обменным взаимодействием с МТ фазой и перемагничивающейся путем смещения границ доменов взаимодействия. Большой пик на кривых $dM(H)/dH$, с максимумом в области сильных отрицательных полей, характеризующий коэрцитивную силу нанокompозита, связан с перемагничиванием

В шестой главе изложены результаты микромагнитного моделирования

гистерезисных свойств обменно-связных нанокмпозитов и их вариаций в зависимости от размера зерна и объемной доли ММ фазы, выполненных с помощью микромагнитного метода конечных элементов (ММКЭ), а также проведено сравнение полученных расчётных кривых намагничивания и петель гистерезиса с экспериментальными кривыми, полученными для обменно-связных нанокмпозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

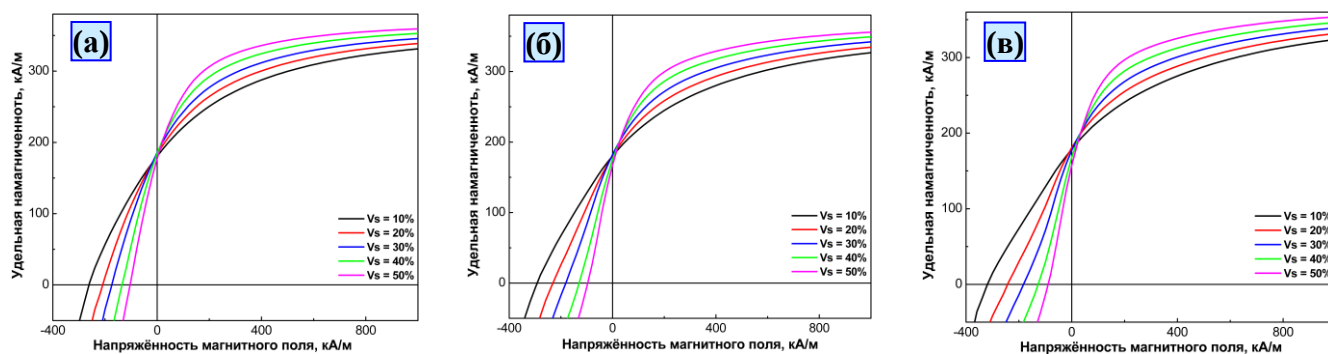
1. Форма кривой размагничивания

Для нанокмпозитов с объемной долей ММ фазы менее 20 % были получены гладкие (односвязные) кривые размагничивания, свидетельствующие о том, что эти нанокмпозиты ведут себя как магнитно однофазные материалы. Однако для нанокмпозитов с объемной долей ММ фазы более 20 % перемагничивание не является односвязным. На кривой размагничивания появляются перегибы или ступеньки, свидетельствующие о магнитно двухфазном состоянии, что, в свою очередь, указывает на то, что не все магнитные моменты в ММ зёрнах достаточно сильно обменно связаны с магнитными моментами МТ фазы.

Наиболее эффективно обменное взаимодействие в магнитных нанокмпозитах проявляется, когда размеры кристаллитов ММ фазы равны или меньше приблизительно удвоенной толщине блоховской доменной стенки в МТ фазе (δ_B). Установлено, что характеристическая длина обменной связи (b_{cs}) для ММ фазы примерно:

$$b_{cs} = \pi \left(\frac{A_s}{2K_h} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

где A_s – константа обмена магнитомягкой фазы, равная 1.2×10^{-11} Дж/м и K_h – эффективная константа анизотропии магнитотвердой фазы 3.2×10^5 Дж/м³ (расчетная) или 3.6×10^5 Дж/м³ согласно [7], [8]. То есть для получения достаточно сильной обменной связи размер зерен магнитомягкой фазы должен быть меньше $2b_{cs} \approx 25.2 \dots 26.8$ нм (рис. 12 (а, б)).



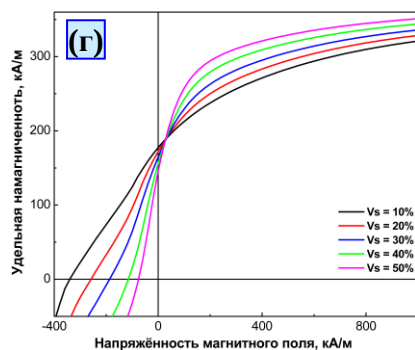


Рис. 12. Кривые размагничивания нанокомпозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ с различной объемной долей магнитомягкой фазы Fe_3O_4 (V_s), при $D = 10$ нм (а), $D = 20$ нм (б), $D = 30$ нм (в) и $D = 40$ нм (г).

Результаты, полученные для нанокомпозитов с объемной долей ММ фазы более 20 % вес., показывают, что встречающееся в этом случае контакты зёрен ММ фазы приводят к образованию более крупных областей, обладающих свойствами ММ материала. Это не позволяет межзеренному обменному взаимодействию полностью подавлять дипольное взаимодействие в средней части таких областей и облегчает их перемагничивание. По этой причине во втором квадранте кривая размагничивания имеет вогнутую форму (рис. 12(в, г)).

2. Коэрцитивная сила

На рис. 13(а) показаны расчеты изменения коэрцитивной силы с увеличением размера зерна D . Как видно, при $V_s \leq 30\%$ коэрцитивная сила H_c увеличивается с увеличением размера зерна. Как правило, по мере увеличения размера зерна энергия магнитокристаллической анизотропии увеличивается, при этом явление возрастания коэрцитивной силы с увеличением размера зерна наблюдается ниже порога однодоменности в наноструктурированных магнитных материалах [22]. Кроме того, при объемной доле ММ фазы более 40 %, по мере увеличения D за пределы 40 нм, область, не затронутая обменным взаимодействием, также увеличивается, и поле зародышеобразования постепенно уменьшается. При одинаковых размерах зерен МТ и ММ фаз коэрцитивная сила уменьшается с увеличением объемной доли ММ фазы. Причём, как видно на рис. 13(б), коэрцитивная сила уменьшается с увеличением объемной доли ММ фазы для любого заданного размера зерна МТ фазы.

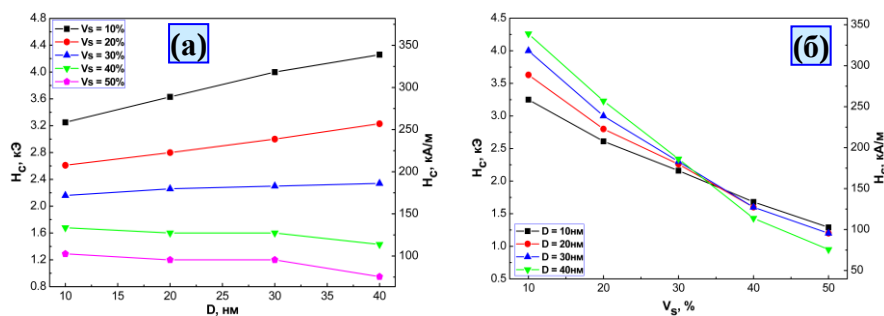


Рис. 13. Зависимости H_c (а) от D при различных объемных содержаниях Fe_3O_4 (V_s) и (б) от объемной доли V_s (Fe_3O_4) при различных D .

3. Удельная остаточная намагниченность

На рис. 14(а) видно, что по мере увеличения размера зерна при любом содержании ММ фазы удельная остаточная намагниченность уменьшается. Максимальные значения σ_r

получены при размерах зерен 10 и 20 нм при $V_s = 30\%$, – 185 и 182 кА/м соответственно. Высокие значения σ_r при $D < 30$ нм и $V_s \leq 30\%$ связаны с тем, что характеристическая длина обменного взаимодействия МТ и ММ фаз для ММ фазы составляет 25.2 ... 26.8 нм.

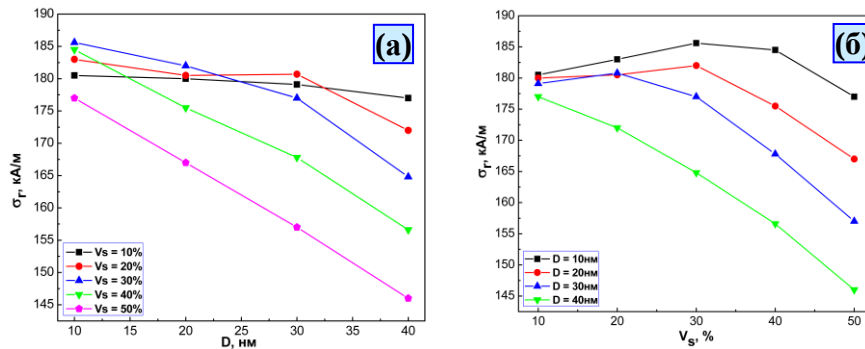


Рис. 14. Зависимости σ_r (а) от размера зерна D при различных объемных содержаниях Fe_3O_4 (V_s) и (б) от объемной доли V_s (Fe_3O_4) при различных размерах зерен D .

На рис. 14(а) видно, что чем выше объемная доля ММ фазы, тем быстрее падает остаточная намагниченность. Кроме того, при D равном 10 и 20 нм по мере увеличения V_s (рис. 14(б)) σ_r сначала увеличивается, достигая максимума при $V_s = 30\%$, а затем уменьшается. В случае $D = 30$ нм удельная остаточная намагниченность возрастает по мере увеличения V_s до 20 %, а затем уменьшается с увеличением V_s . Наибольшая σ_r при заданном размере зерна связана с содержанием ММ фазы V_s . Остаточная намагниченность находит свое максимальное значение при более высоких содержаниях V_s и для меньших D .

4. Максимальное энергетическое произведение

На рис. 15(а) видно, что $(BH)_{\max}$ уменьшается с увеличением размера зерна независимо от объемной доли ММ фазы. Максимумы $(BH)_{\max}$ при разных размерах зерен проявляются при разной объемной доле ММ фазы. При размерах зерен 20, 30 и 40 нм при $V_s = 30\%$ значения $(BH)_{\max}$ составляют 10.5, 10 и 8.9 кДж/м³ соответственно и уменьшаются на 2.7, 7.4 и 17.6 % по сравнению с $(BH)_{\max}$ в нанокompозите с размером зерна 10 нм (10.8 кДж/м³). На рис. 15(б), в случае, когда размеры зерен МТ и ММ фаз равны 10 нм, достигается максимальное значение $(BH)_{\max}$, равное 10.8 кДж/м³, при $V_s = 30\%$. $(BH)_{\max}$ монотонно уменьшается с увеличением V_s для $D \geq 30$ нм. Это означает, что увеличение $(BH)_{\max}$ в НК $\text{SFO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ проявляется только при $D \leq 30$ нм.

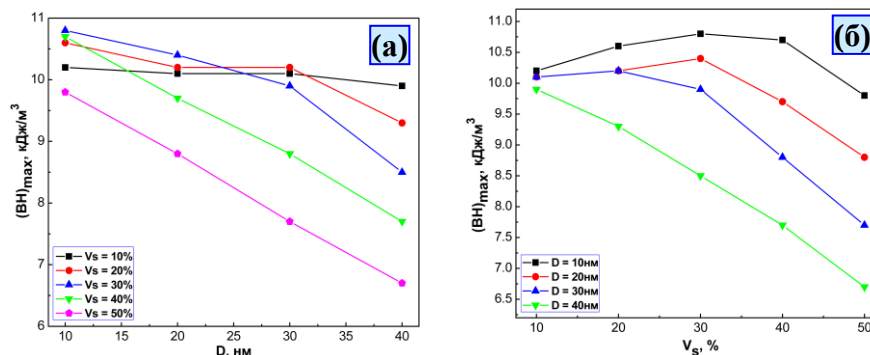


Рис. 15. Зависимости $(BH)_{\max}$ (а) от размера зерна D при различных объемных содержаниях Fe_3O_4 (V_s) и (б) от объемной доли V_s (Fe_3O_4) при различных размерах зерен D .

5. Распределение полей перемангничивания

В исследованных нанокompозитах $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ распределение полей

перемагничивания обнаруживает только один пик в поле высокой коэрцитивной силы для $D = 10$ нм, рис. 16(а) и для $D = 15$ и 20 нм при $V_s = 10$ % вес. рис. 16(б) и (в) соответственно, что указывает на то, что перемагничивание этих нанокмозитов происходит за одну стадию. Однако с увеличением D и содержания ММ фазы в композите на кривых dM/dH наблюдаются два частично перекрывающихся отчетливых пика (рис. 16(б ... г)), что указывает на то, что процесс перемагничивания происходит в две стадии, причем вторая стадия перемагничивания начинается до завершения первой. В целом наилучшее поведение при перемагничивании наблюдалось для $D = 10$ нм, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -10 вес. % Fe_3O_4 .

6. Схема перемагничивания

Схема перемагничивания помогает понять магнитное поведение материалов. Намагниченность в центре зерен ММ фазы редко подвергается влиянию межзеренного обменного взаимодействия (МЗОВ) и в основном контролируется дипольным взаимодейст-

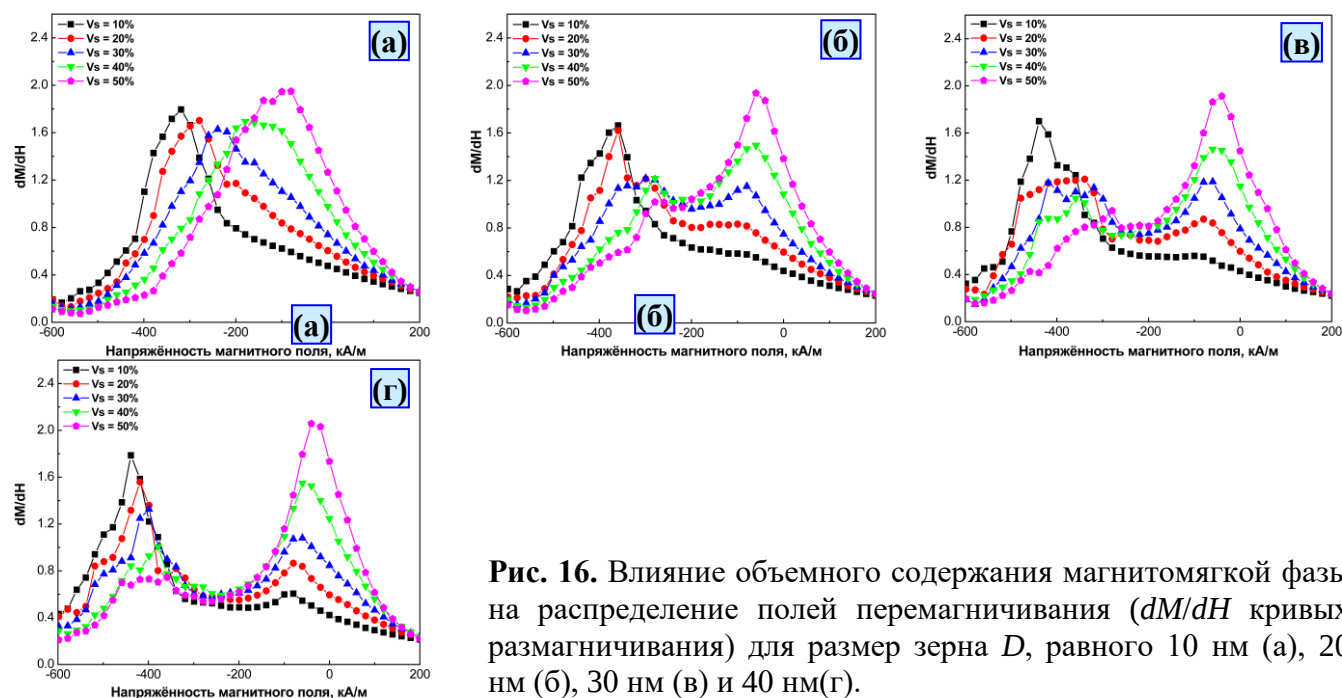


Рис. 16. Влияние объемного содержания магнитомягкой фазы на распределение полей перемагничивания (dM/dH кривых размагничивания) для размер зерна D , равного 10 нм (а), 20 нм (б), 30 нм (в) и 40 нм(г).

вием, когда размер зерна больше характеристической длины обменной связи. Как следствие, в нанокмозите с большим V_s могут образовываться большие области, обладающие свойствами ММ материала. Как показано на рис. 17(а), в магните с $V_s = 20$ % имеется много взаимодействующих зёрен магнитомягкой фазы. Поскольку диапазон обменного взаимодействия составляет всего около $2\delta_B$, межзёренное обменное взаимодействием не может подавить дипольное взаимодействие в большой ММ области и приводит к возникновению состояния магнитного вихря и, как следствие, к низкой остаточной намагниченности [23].

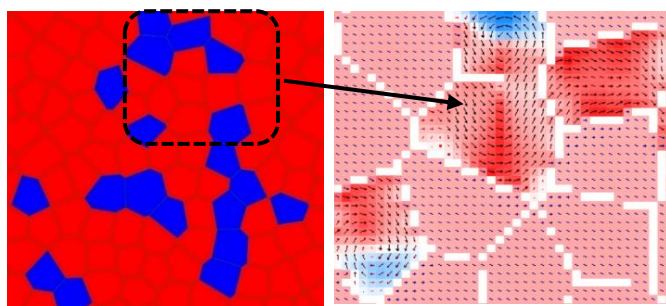


Рис. 17. (а) Сечение НК SFO / 20 % Fe_3O_4 с $D = 30$ в имитационной модели: синий цвет – фаза Fe_3O_4 , красный цвет – фаза SFO, зеленый цвет – границы зерен. (б) 2D-эволюция магнитных моментов, рассчитанная OOMMF в состоянии остаточной намагниченности.

7. Экспериментальная проверка

Чтобы проверить правильность нашей модели, мы сравнили экспериментальные и расчетные данные для нанокompозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. На рис. 18 показаны расчётные, полученные с помощью программного пакета OOMMF, и экспериментальные петли магнитного гистерезиса нанокompозиционных порошков 90% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ /10%Co, которые хорошо согласуются друг с другом. Это сходство свидетельствует о точном подборе внутренних параметров материала и о реалистичности структуры в принятой модели. На рис. 18 видно также, что прямоугольность и форма петель гистерезиса ухудшаются по мере увеличения содержания ММ фазы вследствие ослабления обменного взаимодействия в центре зерен ММ фазы.

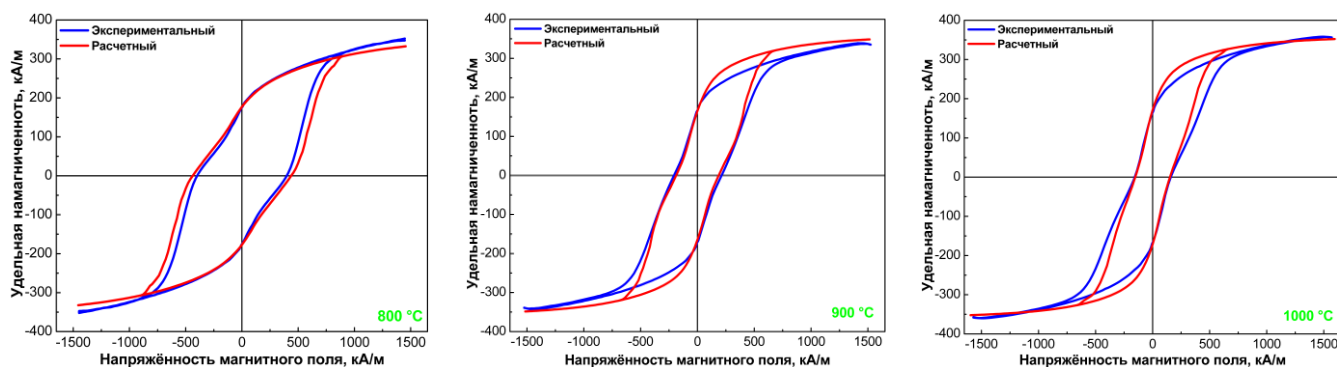


Рис. 18. Расчетные и экспериментальные петли гистерезиса порошков нанокompозита 90% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ / 10%Co, отожженных при 800, 900 и 1000 °C.

ВЫВОДЫ

1. Отработаны методики и оптимизированы режимы синтеза методом высокоэнергетического измельчения и последующего отжига: (а) наноструктурированных порошков гексаферрита стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$ из порошков-прекурсоров SrCO_3 , Fe_2O_3 и Nd_2O_3 , (б) нанокompозитов номинального состава $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}-x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , из порошков-прекурсоров SrCO_3 , Fe_2O_3 и металлического кобальта, (в) магнитотвердых наноструктурированных порошков быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$.

2. На основе анализа фазово-структурных изменений и магнитных гистерезисных

свойств наноструктурированных порошков на основе гексаферрита стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$ установлено, что удельная намагниченность насыщения $\sigma_{1.8}$ монотонно уменьшается (с $67.0 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ при $x = 0.1$ до $34.7 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ при $x = 0.5$), а коэрцитивная сила с ростом x монотонно возрастает, достигая максимума при $x = 0.4$ ($H_c \approx 460 \text{ кА/м}$ (5.78 кЭ)), что на 9 % больше, чем у не легированных Nd порошков. При этом при $x < 0.4$ отношение $\sigma_r/\sigma_{1.8} > 0.5$, что обусловлено обменным взаимодействием между однодоменными кристаллитами магнитотвёрдой фазы $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

Используя закон приближения к насыщению определены значения σ_s Nd-замещённой фазы гексаферрита $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), а также выполнены оценки соответствующих величин эффективной константы анизотропии (K_{eff}), поля магнитной анизотропии (H_a) и поля анизотропии формы (H_d).

3. В результате исследования фазового состава, размера кристаллитов, морфологии частиц и магнитных гистерезисных свойств порошков нанокмпозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ ($x = 0.1, 0.2$ и 0.3) установлено, что после высокотемпературных отжигов ($800 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч) механоактивированных порошков в них отсутствует фаза металлического кобальта, при этом, по мере увеличения содержания Co (x) и температуры отжига растёт объемная доля магнитомягкой фазы Fe_3O_4 , увеличивается средний размер зёрен магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз, что приводит к снижению магнитотвердых свойств синтезированных порошков.

Используя закон приближения к насыщению определены значения удельной намагниченности насыщения σ_s , величин эффективной константы анизотропии (K_{eff}) и поля магнитной анизотропии (H_a) нанокмпозитов номинального состава $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$.

4. Отработана методика высокоэнергетического помола (механоактивации) с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ, олеиновая кислота + гептан) порошков быстро закалённого сплава номинального состава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$. Показано, что промывка механоактивированных порошков в толуоле наиболее эффективна для удаления ПАВ с поверхности частиц порошков и повышения их магнитных свойств.

Установлено, что в механоактивированных порошках $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ основными фазами являются интерметаллид $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$ и оксид неодима Nd_2O_3 . По мере увеличения длительности помола до 8 час, количество магнитотвёрдой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ уменьшается с примерно 94 до 81 %, а содержание фаз $\alpha\text{-Fe}$ и Nd_2O_3 увеличивается. При этом средний размер ОКР (кристаллитов) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ уменьшается с 12 до 5 нм, а микродеформация увеличивается с -0.27 до 0.48 %. Проведена оценка нижнего предела для значения удельной намагниченности насыщения σ_N фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в исследованных порошках $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$: $\sigma_N = 108.0 \pm 2.5 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$.

Установлено, что во всех исследованных порошках реализуется обменно-связное состояние с сильной обменной связью между нанозёрнами магнитотвёрдой ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) и магнитомягкой ($\alpha\text{-Fe}$) фаз, при этом величина отношения $\sigma_r/\sigma_{1.8}$ больше 0.5 и достигает $\sigma_r/\sigma_{1.8} = 0.74$ после механоактивации длительностью 1 час.

5. С использованием программного пакета OOMMF на поликристаллических моделях (в субзёрённом масштабе) выполнено компьютерное микромагнитное моделирование процессов перемагничивания нанокompозитов, а также анализ полученных в работе кривых намагничивания, параметров петель магнитного гистерезиса, распределений полей перемагничивания dM/dH синтезированных нанокompозитов из порошков $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ и механоактивированных порошков быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ с целью определения механизмов их магнитного твердения.

Установлено, что при использовании реальных физических значений подгоночных параметров моделей (основные магнитные характеристики магнитотвёрдых и магнитомягких фаз, морфологические характеристики структуры) экспериментальные и расчётные кривые намагничивания и петли гистерезиса хорошо согласуются между собой.

Показано, что предложенная в работе численная модель может служить эффективным инструментом, позволяющим существенно ускорить (за счёт сокращения необходимого количества дорогостоящих, трудо- и энергоёмких экспериментов) процесс разработки нового поколения нанокompозиционных магнитотвёрдых материалов с высокими гистерезисными характеристиками.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОТРАЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. **Semaida A.M.**, Bordyuzhin I.G., El-Dek S.I., Menushenkov V.P., Savchenko A.G. Magnetization performance of hard/soft $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}/\alpha\text{-Fe}$ magnetic nanocomposites produced by surfactant-assisted high-energy ball milling // Mater. Res. Express. 2021. Vol. 8. P. 1–11. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac0f1b>. (Scopus, Web of science, IF 2.025).
2. **Semaida A.M.**, Darwish M.A., Karpenkov D.Yu., Trukhanov A.V., Kostishyn V.G., Korovushkin V.V., Menushenkov V.P., Savchenko A.G. Correlation between composition and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Co}$ nanocomposite synthesized by the high energy ball-milling process // Key Eng. Mater. 2022. Vol. 911. P. 77–85. <https://doi.org/10.4028/p-485x14>. (Scopus, IF 0.49).
3. **Semaida A.M.**, Darwish M.A., Salem M.M., Zhou D., Zubar T.I., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Menushenkov V.P., Savchenko A.G., Impact of Nd^{3+} substitutions on the structure and magnetic properties of nanostructured $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite // Nanomaterials. 2022. Vol. 12. Art. No. 3452 (21 p.). <https://doi.org/10.3390/nano12193452>. (Scopus, Web of science, IF 5.719).

Труды и тезисы конференций

1. **Semaida A.M.** Effect of the milling time on crystal structure and magnetic properties of powder $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ prepared by surfactant-assisted high-energy ball milling /

Концепции современного образования: системные изменения и перспективные направления развития // Казань, Russia. 2020.

2. **Semaida A.M.**, Bordyuzhin I.G., Mogilnikov P., Shchetinin I., Menushenkov V.P., Savchenko A.G. Structural, magnetic properties and exchange-coupling behavior of magnetically hard/soft $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Co}$ nanocomposite produced by the high energy ball-milling method // Proceedings of the 30th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials. 2021. P. 1074–1080. <https://doi.org/10.37904/metal.2021.4219>. (Scopus).

3. **Semaida A.M.** Micromagnetic simulation of magnetic properties of exchange-coupled $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposites / XXIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» // Moscow. Russia. 2022.

4. **Semaida A.M.** Effect of short milling time and annealing treatment on the phase composition, morphology, and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ prepared by mechanochemical method / XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» // Moscow, Russia. 2021.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ketov S.V., Yagodkin Yu.D., Chernopyatova Yu.V., Khlopkov K. Structure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ alloy produced by high-energy ball milling and annealing // J. Magn. Magn. Mater. 2006. Vol. 300(1). P. e479–e481.

2. Luo H., Rai B., Mishra S., Nguyen V., Liu J. Physical and magnetic properties of highly aluminum doped strontium ferrite nanoparticles prepared by auto-combustion route // J. Magn. Magn. Mater. 2012. Vol. 324(17). P. 2602–2608.

3. Wang H., Hai Y., Yao B., Xu Y., Shan L., Xu L., Tang J., Wang Q. Tailoring structure and magnetic characteristics of strontium hexaferrites via Al doping engineering // J. Magn. Magn. Mater. 2017. Vol. 422. P. 204–208.

4. Trusov L.A., Gorbachev E.A., Lebedev V.A., Sleptsova A.E., Roslyakov I.V., Kozlyakova E.S., Vasiliev A.V., Dinnebier R.E., Jansen M., Kazin P.E. Ga-Al double substituted strontium hexaferrites with giant coercivity // Chem. Commun. 2018. Vol. 54. P. 479–482.

5. Савченко А.Г. Нанокристаллические магнитотвёрдые материалы: Обзор текущего состояния / In Proc. of 2nd Russian-Japanese seminar «Perspective technologies, materials and equipments of Solid-State electronic components». MISA-ULVAC Inc., April 6th, 2004. // Moscow. MISA Publ. 2004. P. 280–332.

6. Semaida A.M., Darwish M.A., Salem M.M., Zhou D., Zubar T.I., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Menushenkov V.P., Savchenko A.G. Impact of Nd^{3+} substitutions on the structure and magnetic properties of nanostructured $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite // Nanomaterials. 2022. Vol. 12. Art. No. 3452 (21 p.).

7. Yang Y., Wang F., Liu X., Huang D. Magnetic and microstructural properties of Al substituted M-type Ca–Sr hexaferrites. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. Vol. 421. P. 349–354.

8. Basma H., Rahal H.T., Awad R. Enhancement of the magnetic properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. 2021. Vol. 539.
9. Mote V., Purushotham Y., Dole B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles // J. Theor. Appl. Phys. 2012. Vol. 6.
10. Thakur A., Singh R.R., Barman P.B. Synthesis and characterizations of Nd^{3+} doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles // Mater. Chem. Phys. 2013. Vol. 141. P. 562-569.
11. Brown Jr W.F. Theory of the approach to magnetic saturation // Phys. Rev. 1940. Vol. 58. P. 736-743.
12. Cullity B.D. On the nucleation of a magnetic domain wall in a perfect crystal // IEEE Trans. Magn. 1972. Vol. 8. P. 354.
13. Skomski R., Coey J.M.D. Magnetic anisotropy - How much is enough for a permanent magnet? // Scr. Mater. 2016. Vol. 112. P. 3-8.
14. Semaida A.M., Darwish M.A., Karpenkov D.Yu., Trukhanov A.V., Kostishyn V.G., Korovushkin V.V., Menushenkov V.P., Savchenko A.G. Correlation between composition and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Co}$ nanocomposite synthesized by the high energy ball-milling process // Key Eng. Mater. 2022. Vol. 911. P. 77–85.
15. Semaida A.M., Bordyuzhin I.G., Mogilnikov P., Shchetinin I., Menushenkov V.P., Savchenko A.G. Structural, magnetic properties and exchange-coupling behavior of magnetically hard/soft $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Co}$ nanocomposite produced by the high energy ball-milling method // Proceedings of the 30th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials. 2021. P. 1074–1080.
16. Wang L., Yang C., Zhang L., Li J., Xu S., Li H. The exchange coupling interaction in $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ hard and soft magnetic nanocomposites // Vacuum. 2020. Vol. 181.
17. Rong C.b., Zhang H.w., Chen R.j., He S.l., Shen B.g. The role of dipolar interaction in nanocomposite permanent magnets // J. Magn. Magn. Mater. 2006. Vol. 302. P. 126-136.
18. Meng X.L. Nanocrystalline $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ composite fibers with enhanced exchange coupling behavior // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 48005-48011.
19. Semaida A.M., Bordyuzhin I.G., El-Dek S.I., Menushenkov V.P., Savchenko A.G. Magnetization performance of hard/soft $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}/\alpha\text{-Fe}$ magnetic nanocomposites produced by surfactant-assisted high-energy ball milling // Mater. Res. Express. 2021. Vol. 8. P. 1–11.
20. Simeonidis K., Sarafidis C., Papastergiadis E., Angelakeris M., Tsiaoussis I., Kalogirou O. Evolution of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanoparticles magnetism during surfactant-assisted ball-milling // Intermetallics. 2011. Vol. 19. P. 589-595.
21. Saiden N.M., Schrefl T., Davies H.A., Hrkac G. Micromagnetic finite element simulation of nanocrystalline $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ magnets // J. Magn. Magn. Mater. 2014. Vol. 365. P. 45-50.
22. Krishnan K. Fundamentals and applications of magnetic materials, Oxford University Press, 2016.

23. Guslienko K.Y. Magnetic vortex state stability, reversal and dynamics in restricted geometries // J. Nanosci. Nanotechnol. 2008. Vol. 8. P. 2745-2760.