

АНАЛИЗ НАНОСТРУКТУРЫ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОГО КВАЗИБИНАРНОГО СПЛАВА $\text{Sm}(\text{CoCuFe})_5$ В ТЕРМИНАХ ФРАКТАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИИ

Е.М. Семенова¹, Д.В. Иванов¹, М.Б. Ляхова¹, Ю.В. Кузнецова¹, Д.Ю. Карпенков²,
А.И. Иванова¹, А.Ю. Карпенков¹, А.С. Антонов¹, Н.Ю. Сдобняков¹

¹Тверской государственный университет, 170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33;

²НИТУ «МИСиС», 119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4
semenova_e_m@mail.ru, nsdobnyakov@mail.ru

AN ANALYSIS OF THE NANOSTRUCTURE OF HIGH COERCITIVITY $\text{Sm}(\text{CoCuFe})_5$ QUASI-BINARY ALLOY IN THE FRAMEWORK OF FRACTAL GEOMETRY

E.M. Semenova¹, D.V. Ivanov¹, M.B. Lyakhova¹, Yu.V. Kuznetsova¹, D.Yu. Karpenkov²,
A.I. Ivanova¹, A.Yu. Karpenkov¹, A.S. Antonov¹, N.Yu. Sdobnyakov¹

¹Tver State University, 33 Zhelyabova str., Tver, 170100 Russia;

²NUST «MISiS», 4 Leninskiy ave., Moscow, 119049 Russia
semenova_e_m@mail.ru, nsdobnyakov@mail.ru

Представлены результаты исследований наноструктуры сплавов $\text{Sm}(\text{CoCuFe})_5$ в высококоэрцитивном состоянии. Определена фрактальная размерность поверхности металлографических шлифов после электрохимического травления на разных этапах термообработки. Проведен сравнительный анализ магнитных свойств и микро- и наноструктуры в рамках фрактальной геометрии.

The results of the investigation of $\text{Sm}(\text{CoCuFe})_5$ alloys' nanostructure in high-coercivity state via means of atomic force microscopy are presented. The fractal dimension of the surface of the $\text{Sm}(\text{CoCuFe})_5$ alloy metallographic specimen was determined at different stages of heat treatments. The comparative analysis of magnetic properties, and micro- and nano-structure in the framework of fractal geometry was carried out.

Несмотря на значительные результаты, достигнутые в формировании высококоэрцитивного состояния сплавов Sm-Co-Fe-Cu-Zr , его механизм до сих пор является предметом изучения и обсуждается в публикациях различных авторов [1-4]. Эти сплавы являются гетерогенными и характеризуются наличием регулярной микро- и наноструктуры, которые образуются при термообработках. Основные структурные составляющие таких сплавов имеют гексагональную кристаллическую структуру и стехиометрические соотношения близкие к 1:5 и 2:17. Согласно [5], сплавы этого типа с преобладающим содержанием структурного компонента 1:5 характеризуются повышенной температурной стабильностью. Хорошо известно, что параметры микро- и наноструктуры определяют коэрцитивность магнитных материалов [2]. В свою очередь, для описания сложной геометрии микро- и наноструктуры можно использовать фрактальную геометрию. Кроме того, связь между фрактальной размерностью микроструктуры образцов магнитомягких материалов и их магнитными свойствами была экспериментально исследована в [6]. Таким образом, фрактальные характеристики могут быть использованы для оценки процессов, ответственных за формирование структурно чувствительных характеристик магнитных материалов. В [6] с использованием различных технологических схем для модификации поверхности образцов магнитомягких материалов значение фрактальной размерности профиля оценивалось в диапазоне $1,106 \leq D_L \leq 1,424$, что характеризует достаточно неразвитый фрактальный рельеф.

Целью данной работы является сравнительный анализ параметров наноструктуры и магнитных свойств сплавов $\text{Sm}(\text{Co,Cu,Fe})_5$ после термообработки с использованием аппарата фрактальной геометрии.

Сплав $\text{Sm}(\text{Co}_{0.45}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.15})_5$ был приготовлен методом дуговой плавки и подвергнут следующим отжигам: 1) гомогенизация при температуре 1100°C в течение 6 часов и 2) последующая низкотемпературная обработка при температуре 400°C в течении 55 часов. Микроструктура шлифов $\text{Sm}(\text{Co}_{0.45}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.15})_5$ исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6610LV, а наноструктура – с применением сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) SolverNext в контактном режиме.

Методами контактной атомно-силовой микроскопии высокого разрешения на поверхности шлифов сплава после полного цикла термических обработок было выявлено наличие наноразмерной структуры. АСМ-изображения различных масштабов микроскопически однородного сплава после электрохимического травления представлены на рис. 1.

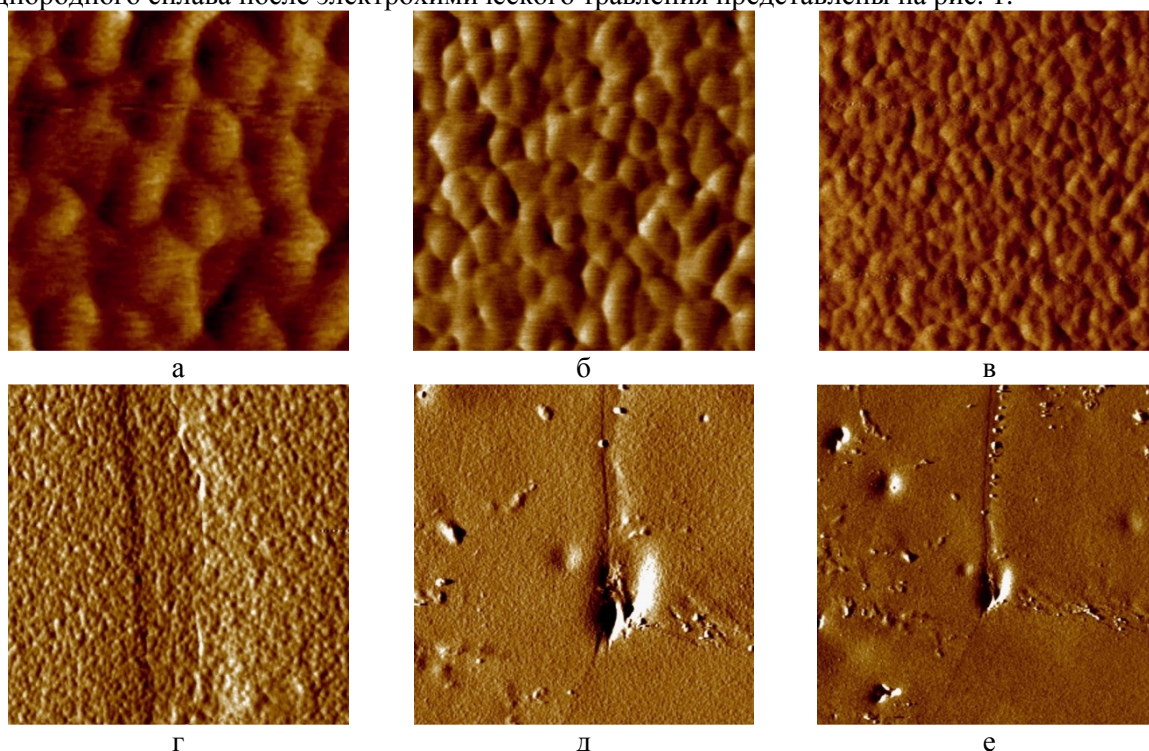


Рис. 1 - АСМ-изображения поверхности шлифа сплава $\text{Sm}(\text{Co}_{0.45}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.15})_5$ после низкотемпературного отжига. Размеры области сканирования: $1,5 \times 1,5$ мкм (а), 3×3 мкм (б), 5×5 мкм (в), 10×10 мкм (г), 50×50 мкм (д), 100×100 мкм (е)

Электрохимическое травление визуализирует наноструктуру металлографического шлифа, создавая топографию, которая отражает распределение фаз и неоднородностей. Как показано на рис. 1, при большом увеличении на поверхности наблюдаются плотно упакованные участки круглой формы диаметром $100\text{-}200$ нм. Наличие такой структуры обусловлено регулярными неоднородностями элементного состава в объеме сплава на наноуровне. Наиболее вероятно, что наблюдаемые периодические концентрационные неоднородности связаны с неравномерным распределением меди. Таким образом, изменение режимов термообработки приводит к образованию регулярной наноструктуры в образцах. Ниже проведен сравнительный анализ магнитных свойств образцов и фрактальных характеристик их поверхности.

Измерение фрактальной размерности наноструктур на поверхности металлографических образцов сплавов на разных этапах технологического процесса их изготовления позволит установить корреляцию между морфологическими факторами формы и поверхности литых, гомогенизированных и подвергнутых низкотемпературному отжигу образцов. Это позволит определить оптимальные параметры формирования наиболее развитой поверхности магнитотвердого материала данного типа.

Как правило, для характеристики основного свойства фрактальных кластерных агрегатов – самоподобия их внутренней структуры, мы вводили в рассмотрение кластерную размерность D_c , определяемую из соотношения [7, 8]:

$$N = (d/a)^{D_c}, \quad (1)$$

где N – число частиц в кластере (число мономеров), d – линейный размер, т.е. диаметр кластера (агрегата), a – размер частиц, из которых состоит кластер (средний размер мономера). Как уже отмечалось ранее, фрактальность размерность профиля D_L образцов магнитомягких материалов была определена в [6]. Фрактальная размерность поверхности D_f может быть вычислена следующим образом:

$$D_L = D_f - 1, \quad (2)$$

т.е. можно ожидать, что фрактальная размерность поверхности будет лежать в диапазоне следующих значения $D_f = 2,106 \div 2,424$. В данной работе оценка фрактальной размерности и обработка графических материалов производилась в программном комплексе Image Analysis (версия 3.5.30.19856). Предлагаемая методика определения фрактальной размерности изложена в [9]. Приведем лишь кратко отдельные ее положения. Для определения фрактальной размерности используется следующее соотношение

$$D_c = 3 - \alpha, \quad (3)$$

где α – скейлинговый коэффициент, называемый показателем шероховатости (показатель Херста H). Показатель Херста определяется через наклон $\text{tg } \beta$ начального участка корреляционной функции высота-высота для выбранного направления, построенной в логарифмических координатах

$$H = \text{tg } \beta / 2. \quad (4)$$

Более того, как было показано в [10], фрактальная размерность поверхности D_f может быть отождествлена с соответствующей размерностью кластера трехмерных агрегатов. Анализ фотографий наноструктуры образцов, представленных на рис. 1, предсказывает диапазон изменения фрактальной размерности поверхности $2,21 \leq D_f \leq 2,35$. Этот диапазон значений соответствует неразвитому фрактальному рельефу и значениям, полученным для магнитомягких материалов. Средняя фрактальная размерность для масштабов $1,5 \times 1,5$ мкм, 3×3 мкм, 5×5 мкм практически одинакова, что подтверждает адекватность предложенного в [8-12] метода определения фрактальной размерности на различных масштабах. Однако при анализе более крупных масштабов (в частности 5×5 мкм) поверхностных агломератов $\text{Sm}(\text{Co}_{0,45}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,15})_5$ наблюдались участки с фрактальной размерностью до 2,46. Эта величина соответствует умеренно развитому фрактальному рельефу. Возможно, эти фрактальные агломераты на поверхности образца не деградировали в процессе цикла термообработки. Для масштабов 10×10 мкм, 50×50 мкм, 100×100 мкм, т.е. на микроуровне неразвитый или умеренно развитый фрактальный рельеф не обнаруживается. Фактически можно говорить о формировании 3D структуры.

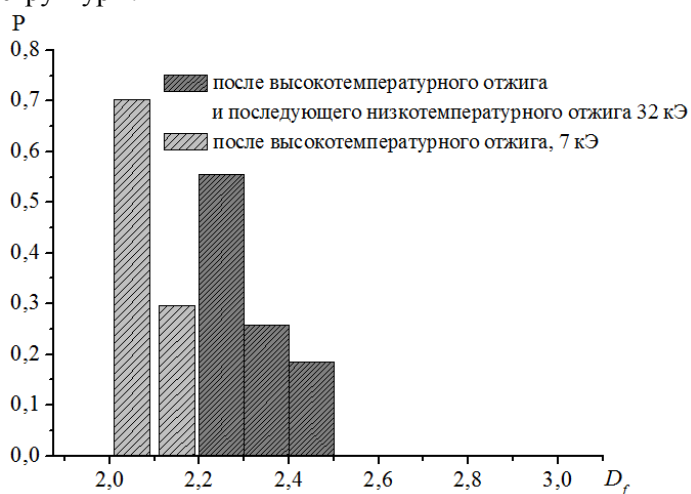


Рис. 2 - Обобщенное распределение вероятности P обнаружения в образце $\text{Sm}(\text{Co}_{0,45}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,15})_5$ кластеров с определенной фрактальной размерностью поверхности

На рис. 2 представлены усредненные значения (по масштабам) распределения вероятности P обнаружения кластеров с определенной фрактальной размерностью поверхности в образцах сплава $\text{Sm}(\text{Co}_{0.45}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.15})_5$, подвергнутых высокотемпературному и последующему низкотемпературному отжигам. Анализ данных диаграммы на рис. 2 говорит о том, что высокотемпературный отжиг является менее эффективным инструментом для формирования разнообразия фрактального рельефа поверхности $\text{Sm}(\text{Co}_{0.45}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.15})_5$ по сравнению с низкотемпературным отжигом, при котором несмотря на умеренную деградацию рельефа, наблюдается процесс формирования участков с более высокой фрактальной размерностью. Таким образом, можно говорить о том, что для поверхности сплава $\text{Sm}(\text{Co}_{0.45}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.15})_5$ не обнаруживается развитый фрактальный рельеф, т.е. рельеф отвечающий значениям $D_f > 2,5$. После высокотемпературного отжига для поверхности шлифов характерен рельеф со средним значением фрактальной размерности $D_f : 2,08$ соответствующим коэрцитивной силе $H_{ct} = 7$ кЭ. Применение к этим образцам низкотемпературного отжига приводит к росту H_{ct} до 32 кЭ и значению $D_f : 2,3$. Т.е. высококоэрцитивное состояние характерно для более развитого фрактального рельефа. В процессе длительного низкотемпературного отжига в объеме образца происходит твердофазная реакционная диффузия, приводящая образец к микроскопически гомогенному состоянию и как следствие естественная деградация рельефа. При этом на наноуровне остаются неоднородности по меди, образующие регулярную структуру областей обогащенных и обедненных медью.

Наноразмерные неоднородности по меди являются эффективными центрами задержки смещения доменных границ, что подтверждается высоким значением коэрцитивной силы, наблюдаемой на образцах после низкотемпературного отжига – до 32 кЭ. Следовательно, такой режим термической обработки сплавов $\text{Sm}(\text{Co}_{0.45}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.15})_5$ приводит к формированию в них высококоэрцитивного состояния. Суммируя вышеизложенное, можно сказать, что впервые для сплава $\text{Sm}(\text{Co},\text{Cu},\text{Fe})_5$ показано возможное соответствие между магнитными свойствами и значениями фрактальной размерности поверхности. Получены данные, которые показывают, что регулировка режимов термических обработок позволяет получать образцы с требуемым значением фрактальной размерности.

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и Российского научного фонда (проект № 18-13-00135). Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Список использованных источников:

1. *Skomski R.* // Journal of Applied Physics. 1997. V. 81. I. 8. P. 5627-5629.
2. *Yan A., Handstein A., Gemming T., Muller K.-H., Gutfleisch O.* // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2005. V. 290-291. Part 2. P. 1206-1209.
3. *Lyakhova M.B., Semenova E.M., Pastushenkov Yu.G., Pastushenkov A.G., Sinekov V.I., Zezyulina P.A.* // Solid State Phenomena. 2011. V. 168-169. P. 400-403.
4. *Дегтева О.Б., Семенова Е.М., Ляхова М.Б., Кузнецова Ю.В.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2017. Вып. 9. С. 169-176.
5. *Lyakhova M.B., Semenova E.M., Ivanov R.P.* // Metal Science and Heat Treatment. 2015. V. 56. I. 11-12. P.602-608.
6. *Кем А.Ю.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 12. P. 29-33.
7. *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. Вып. 10. С. 931-959.
8. *Иванов Д.В., Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю., Семенова Е.М., Скопич В.Л., Романовская Е.В., Афанасьев М.С.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. Вып. 11. С. 138-152.
9. Image Analysis P9. Справочное руководство. М.: NT-MDT SI, 2019. 582 с.
10. *Самсонов В.М., Кузнецова Ю.В., Дьякова Е.В.* // Журнал технической физики. 2016. Т. 86. Вып. 2. С. 71-77.
11. *Белко А.В., Никитин А.В., Стрекаль Н.Д., Герман А.Е.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 5. С. 11-15.
12. *Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Иванов Д.В.* Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография. Тверь: Тверской государственный университет, 2019. 168 с.