

纳米复合 $\text{Nd}_{4.5}(\text{Fe}, \text{Ga}, \text{Co})_{77.5}\text{B}_{18}$ 磁体的矫顽力和交换耦合作用 *

朱明刚^{1,2)} 李卫¹⁾ 李岫梅¹⁾ 郭永权¹⁾

1) 钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081

2) 河北师范大学物理系, 石家庄 050016

摘要 通过研究 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.5-x}\text{Ga}_x\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ ($x=0-0.6$, (原子分数, %)) 纳米复合粘结磁体的微结构和矫顽力, 发现 Ga 在晶界富 Nd 相中的分布高于 $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{B}$ 和 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 相, 矫顽力随 Ga 含量的增加是先下降然后增加, 当 Ga 含量较低时 ($x=0.2$), 磁体的矫顽力随退火时间的变化关系出现一个明显的峰值, 这些现象可用合金的微结构和纳米双相复合磁体的交换耦合作用来解释.

关键词 $\text{Nd}_{4.5}(\text{Fe}, \text{Ga}, \text{Co})_{77.5}\text{B}_{18}$, 纳米复合磁体, 矫顽力, 交换耦合

中图分类号 TG132

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)02-0217-04

EXCHANGE COUPLING AND COERCIVITY OF NANO-CRYSTALLINE $\text{Nd}_{4.5}(\text{Fe}, \text{Ga}, \text{Co})_{77.5}\text{B}_{18}$ BONDED MAGNETS

ZHU Minggang^{1,2)}, LI Wei¹⁾, LI Xiumei¹⁾, GUO Yongquan¹⁾

1) Division of Functional Materials, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081

2) Department of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016

Correspondent: ZHU Minggang, associate professor, Tel: (010)62184522, Fax: (010)62182380, E-mail: mgzhu@sina.com

Supported by National High Technology Research and Development Programme of China (No.2001AA320401) and National Natural Science Foundation of China (Nos.50071051; 10074013)

Manuscript received 2002-04-27, in revised form 2002-08-14

ABSTRACT The microstructure and coercivity of nanocomposite $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.5-x}\text{Ga}_x\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ ($x=0-0.6$ (atomic fraction, %)) bonded magnets were studied. The results show that addition of small amount of Ga in $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.5-x}\text{Ga}_x\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ makes the grains finer and more uniform. A notable peak of coercivity was observed on the variation curve of coercivity with annealing time when Ga content is low ($x=0.2$). This phenomenon could be explained by the microstructure and the exchange coupling interaction of two-phase nanocomposite.

KEY WORDS $\text{Nd}_{4.5}(\text{Fe}, \text{Ga}, \text{Co})_{77.5}\text{B}_{18}$, nanocomposite magnet, coercivity, exchange coupling

探讨保持较高剩磁的前提下, 提高纳米复合磁体的矫顽力, 进而提高磁能积, 是近年来磁性材料研究的重点. Skomski 和 Coey^[1] 提出: 在纳米双相永磁材料中, 由于软、硬磁性相晶粒间产生强烈的交换耦合作用, 可使材料同时具有软磁性相的高饱和和磁极化强度和硬磁性相的高矫顽力. 文献 [2—5] 认为: 纳米复合 Nd-Fe-B 永磁合金的矫顽力仍由反磁化畴的成核机制控制. 并从理论上给出

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 磁体的平均晶粒尺寸为 10—20 nm 时具有最大的矫顽力. 在实验上, 人们通过添加替代型元素, 探讨对矫顽力和微结构的影响. 对于添加微量 Ga 元素含量 (原子分数, %, 下同) 大于 1 或在 1 附近的情况已有过报道^[6—8]. 本文研究添加元素 Ga (<0.6%) 替代 Fe 对永磁材料 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}/(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{B}+(\text{少量})\alpha\text{-Fe}$ 微结构和矫顽力的影响, 用合金的微结构和纳米双相复合磁体的交换耦合作用来解释所发现的现象.

1 实验方法

实验合金为 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.5-x}\text{Ga}_x\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ (原子分数, %, $x=0-0.6$), 在高纯氩气氛下用真空电弧炉中熔

* 国家高技术研究发展计划 2001AA320401 和国家自然科学基金 50071051, 10074013 资助项目

收到初稿日期: 2002-04-27, 收到修改稿日期: 2002-08-14

作者简介: 朱明刚, 男, 1961 年生, 副教授, 博士生

炼母合金 3—4 次, 采用单辊液态快淬法制备非晶薄带, 辊轮转速 $v=23-28$ m/s. 将薄带研磨成粉进行退火处理, 退火温度为: $620-750$ °C; 退火时间 $t=3-20$ min. 然后做样品的 X 射线衍射图谱与样品 TEM 形貌像和相应的衍射图. 获得的磁粉与 3% 的环氧树脂粘结剂混合、压型, 然后放入烘干箱中固化. 用磁滞回线测量仪测定粘结磁体的磁性能.

2 结果与讨论

2.1 退火温度对实验合金微结构和矫顽力的影响

由图 1 可见, 淬态的衍射谱是一个漫散包, 没有任何明显的衍射峰, 说明热处理前的合金带是非晶态. 图中显示, 经 630 °C 热处理后仍残留非晶, 但此时晶体相的谱线较宽, 说明晶粒较小. 经 690 °C 热处理后, 采用 X 射线衍射线线宽法计算晶粒尺寸 D 在 25 nm 左右, 此时 Fe_3B 相占主导地位, 其次是 $Nd_2Fe_{14}B$ 相, 还有微量的 $\alpha-Fe$ 相, 但其第二强峰未发现明显峰值. 经 720 °C 热处理后, 衍射峰较尖锐, 表明晶粒已长大. 可见在一定退火时间内退火温度决定了晶粒的平均粒径. 在同样的工艺条件下, 与未掺 Ga 的 X 射线衍射图相比较, 掺 Ga 的谱线相应峰值较低并较宽^[9], 说明 Ga 有细化晶粒的作用.

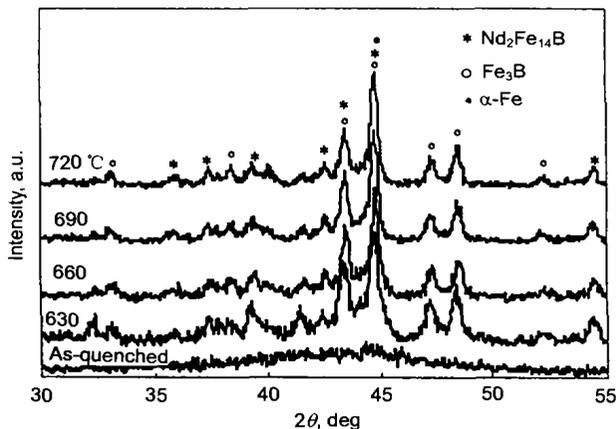


图 1 $Nd_{4.5}Fe_{76.3}Ga_{0.2}Co_{1.0}B_{18}$ 在不同退火温度下退火 13 min 后的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of $Nd_{4.5}Fe_{76.3}Ga_{0.2}Co_{1.0}B_{18}$ annealed at different temperatures for 13 min

图 2a 中灰白色基体为 $Nd_2Fe_{14}B$ 相, 黑色为 Fe_3B 相, 由 TEM 照片测算的晶粒尺寸与 X 射线衍射测算的结果基本一致, 平均晶粒尺寸为 $17-28$ nm, 未添加掺杂元素 Ga 和 Co 的 $Nd_{4.5}Fe_{77.5}B_{18}$ 的平均晶粒尺寸为 $40-50$ nm, 联合添加 0.2% 的 Ga 和 1.0% 的 Co 后可使晶粒细化^[6]. 经 690 °C 退火处理后的样品晶化较完整, 交换耦合作用也达到最佳, 图 2b 显示出明显的多晶环, 表明晶粒细小. 图 2c 为同一成分的样品在 720 °C 下退火 13 min 后的衍射图, 显示多晶环较弱且单晶程度增高, 表明个别晶粒尺寸已比较大, 与图 1 结论一致.

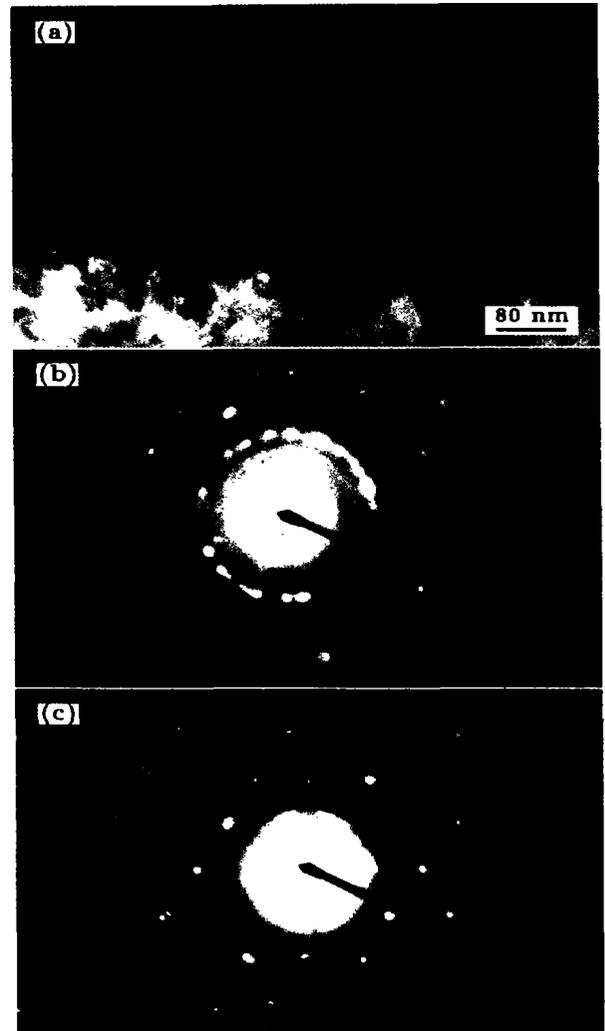


图 2 $Nd_{4.5}Fe_{76.3}Ga_{0.2}Co_{1.0}B_{18}$ 的显微组织及电子衍射图

Fig.2 TEM micrograph (a) and electron diffraction patterns of amorphous ribbons of $Nd_{4.5}Fe_{76.3}Ga_{0.2}Co_{1.0}B_{18}$ annealed at 690 °C for 13 min (b) and at 720 °C for 13 min (c)

图 3 表明, 在 Ga 含量 $x < 0.6\%$ 的范围, 矫顽力随着 Ga 含量的增加先下降然后再上升, 这与文献 [6,7] 所报道的矫顽力随 Ga 含量的增加是先上升然后再下降的情况不同. 其原因可能是所加入的微量 Ga 还没有取代软、硬磁相中的相应原子, 而是以脱溶物的形式析出于晶粒边界形成含 Ga 富 Nd 相, 在软磁相 $(Fe, Co)_3B$ 和硬磁相 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 中 Ga 含量几乎为零 (见图 4). 这样, 含 Ga 富 Nd 相磁晶各向异性常数、饱和磁化强度以及交换能密度都与周围环境不同, 它容易成为反磁化核的成核中心, 使矫顽力降低^[9]. 这说明微量 Ga 元素的添加首先改变晶粒的边界状态. 由于晶界极薄, 探针很难得到晶界的能谱. 当 Ga 含量较多时, Ga 不仅存在于晶界, 而且进入 $(Fe, Co)_3B$ 和 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 相中取代相应原子, 图 5 是 Ga 含量为 0.5% 时的样品中 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 相的能谱.

2.2 退火时间对实验合金矫顽力和交换耦合作用的影响

图 6 为实验合金在 690 °C 退火温度下退火 4 min(曲线 1) 和退火 10 min(曲线 2) 的磁滞回线的形状. 说明退

火时间对矫顽力的影响较大, 这是由于 Ga 原子在晶化初期控制软磁相 Fe_3B 的晶粒尺寸随退火时间的延长几乎不变, 而析出的硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的晶粒尺寸随退火时间的延长有变化 [8], 从而导致在某一退火时间段内软、硬磁相晶粒尺寸的比例出现差别, 影响了软磁相与硬磁相耦合强度, 致使矫顽力改变. 曲线 1 对应着软硬磁相交换耦合作用较弱的情况, 表现出磁滞回线的收缩 [6]. 可见, Ga 的添加量是矫顽力的敏感因子.

样品在 690 °C 的最佳退火温度下的矫顽力随退火时间的变化关系见图 7. $x=0.6$ 的曲线对应的磁体含 Ga 含量较高, 其矫顽力随着退火时间的延长而单调增加, 具有通常所说的快淬粘结 Nd-Fe-B 的性质, 而在 Ga 量较低的曲线上则出现了一个明显的高峰. 导致两条曲线形状不同的原因是当 Ga 含量较低时 ($x=0.2$), Ga 只是在晶粒边界形成含 Ga 富 Nd 相, 仅改变了晶粒的边界状况, 而

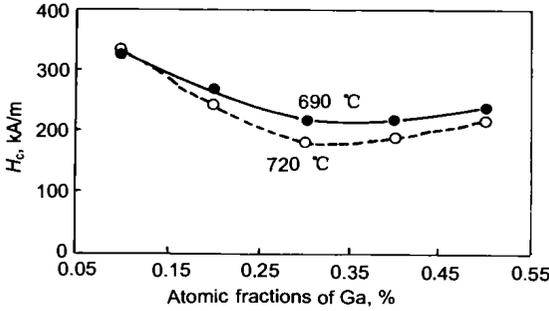


图 3 不同退火温度下 $Nd_{4.5}Fe_{76.5-x}Ga_xCo_{1.0}B_{18}$ 矫顽力随 Ga 含量 x 的变化关系
Fig.3 Dependence of the coercivity on Ga content x for $Nd_{4.5}Fe_{76.5-x}Ga_xCo_{1.0}B_{18}$ annealed at different temperatures

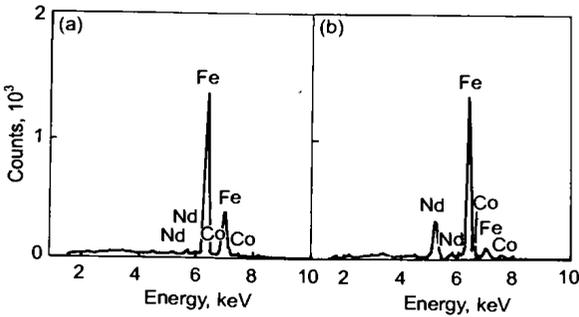


图 4 样品 $Nd_{4.5}Fe_{76.3}Ga_{0.2}Co_{1.0}B_{18}$ 软磁相和硬磁相的能谱
Fig.4 EDXS of the soft and hard magnetic phase of the sample $Nd_{4.5}Fe_{76.3}Ga_{0.2}Co_{1.0}B_{18}$
(a) soft magnetic phase (b) hard magnetic phase

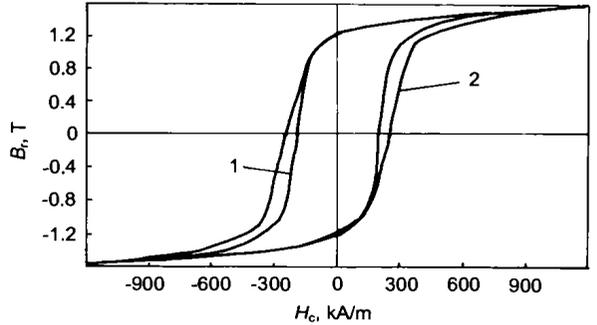


图 6 $Nd_{4.5}Fe_{76.3}Ga_{0.2}Co_{1.0}B_{18}$ 在 690 °C 退火 4 min 和 10 min 后的磁滞回线
Fig.6 The hysteresis loops of $Nd_{4.5}Fe_{76.3}Ga_{0.2}Co_{1.0}B_{18}$ annealed at 690 °C for 4 min (curve 1: remanence $B_r=1.189$ T, intrinsic coercivity $H_c=245$ kA/m, maximum energy product $(BH)_{max}=89.5$ kJ/m³) and 10 min (curve 2: $B_r=1.196$ T, $H_c=257$ kA/m, $(BH)_{max}=96$ kJ/m³)

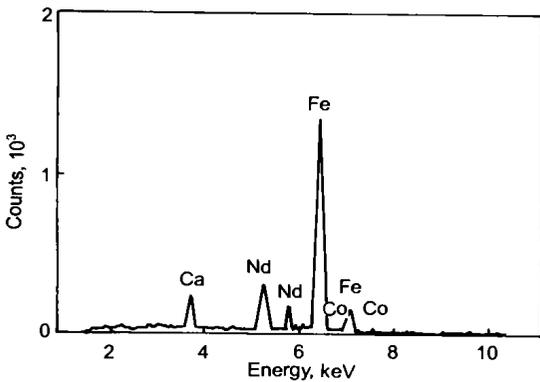


图 5 含 0.5%Ga 时硬磁相 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 的能谱
Fig.5 EDXS of $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ hard magnetic phase in the sample with 0.5%Ga

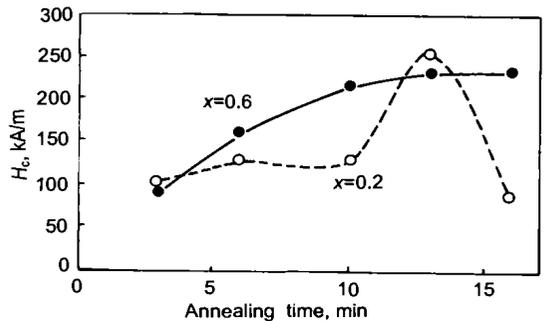


图 7 $Nd_{4.5}Fe_{76.5-x}Ga_xCo_{1.0}B_{18}$ 样品在 690 °C 的最佳退火温度下的矫顽力随退火时间的变化
Fig.7 Dependences of the coercivity with annealing time of $Nd_{4.5}Fe_{76.5-x}Ga_xCo_{1.0}B_{18}$ for $x=0.6$ and 0.2 annealed at 690 °C

Ga 含量较高时 ($x=0.6$), 部分 Ga 原子进入了 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 四方相而形成 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Ga}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 使磁体表现出通常的快淬粘结 Nd-Fe-B 的特性.

软、硬相的交换耦合相互作用一方面提高了软磁相的成核场, 另一方面又降低了硬磁相的成核场. 在热处理的开始阶段, 对应着较小的晶粒尺寸, 交换耦合作用的影响较强, 后者起主要作用, 矫顽力随晶粒尺寸增加而增加; 随着热处理的时间延长, 晶粒尺寸变大, 交换耦合作用的影响较弱, 前者起主要作用, 矫顽力随晶粒尺寸增加而下降, 两种因素使矫顽力随晶粒尺寸的改变呈相反趋势变化, 所以矫顽力随晶粒尺寸变化到某一值出现极大值^[10], 图 7 中 $x=0.2$ 的曲线给出的矫顽力峰值对应的退火时间为 13 min, 平均晶粒尺寸为 25 nm, 可见, $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.5-x}\text{Ga}_x\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ 材料中 Ga 含量较低时, 适当调节退火温度和退火时间就可控制晶粒尺寸为最佳值, 使矫顽力最大.

为进一步比较研究双相纳米晶磁体中晶粒间的交换耦合作用, 测量了不同退火温度处理后各样品的直流退磁剩磁曲线 $M_d(H)$ 和等温剩余磁化磁曲线 $M_r(H)$, 由此可得到 $\delta M(H)$ 的数值, 即做出 Henkel 曲线见图 8. 可用它判断晶粒间的相互作用的性质及强度:

$$\delta M(H) = \frac{M_d(H)}{M_r(\infty)} - \left[1 - 2 \frac{M_d(H)}{M_r(\infty)} \right]$$

其中, $M_r(\infty)$ 为正向饱和磁化后的剩余磁化强度. $\delta M > 0$, 表示晶粒相互作用支持磁化状态, 晶粒的交换耦合作用为主; $\delta M < 0$, 表示晶粒相互作用促进退磁化, 晶粒间的长程静磁相互作用为主^[11].

不同退火温度下的 δM 曲线表示出使 δM 达到峰值所需的外场不同, 峰值的强度不同. 这一规律反映出这些磁性材料中晶粒相互作用随外场的增强而增强, 由交换耦合作用为主到静磁相互作用为主的变化特点^[12]. 从

δM 曲线上可看出, 690 °C 热处理后的样品, 其晶粒间交换耦合作用最强, 说明形成适当尺寸的纳米颗粒能使耦合强度得以提高, 从而也使矫顽力提高, 这与文献 [4] 的结论一致. 但 $\delta M(H) < 1$ 说明从整体来看, 交换耦合作用并不是很强, 同时还可看出, $\delta M > 0$ 部分的曲线也出现了两个峰值, 尽管其中的一个不是很明显, 由于 δM 取正向峰值的磁场与磁体的矫顽力相当, 这从另一方面说明了当 Ga 含量较小时矫顽力的机理不同, 存在交换耦合相互作用的晶粒边界处可看作各向异性发生变化的杂质, 对畴壁运动产生钉扎作用. 形核场与钉扎场中较大的一个决定磁体的矫顽力. 软磁相的成核不能决定磁体的矫顽力, 矫顽力应当由通过晶粒边界使硬磁相晶粒反磁化的磁场确定^[12]. 较强磁场下 δM 有较大的负值, 表明具有高饱和磁化强度的软磁性相对静磁相互作用有较大的贡献.

3 结论

交换耦合作用是通过其边界相互接触来实现的, 边界的接触程度直接影响着交换耦合的强度, 微量 Ga 元素的添加量以及退火温度和时间的选择, 不仅是矫顽力的敏感因子, 还关系到存在交换耦合相互作用的适当尺寸的纳米颗粒的边界形式. Ga 含量较少时与较多时的矫顽力机理不同, 此时 Ga 首先出现在晶粒边界形成含 Ga 富 Nd 相而不是取代 Fe 进入硬磁性四方相, 这是其矫顽力随退火时间的变化出现峰值的可能原因; 当退火温度为 690 °C, 退火时间为 13 min 时可使 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ 具有最佳晶粒尺寸 (25 nm), 矫顽力最高.

参考文献

- [1] Skomski R, Coey J M D. *Phys Rev*, 1993; 48B: 15812
- [2] Fischer R, Schrefl T, Kronmüller H, Fidler J. *J Magn Magn Mater*, 1996; 153: 35
- [3] Schrefl T, Fidler J, Kronmüller H. *Phys Rev*, 1994; 49B: 6100
- [4] Kronmüller H, Fischer R, Seeger M, Zern A. *J Phys D: Appl Phys*, 1996; 29: 2274
- [5] Fischer R, Schrefl T, Kronmüller H, Fidler J. *J Magn Magn Mater*, 1995; 150: 329
- [6] Sinnecker E H C P, Ferrara E, Tiberto P. *J Magn Magn Mater*, 1999; 196-197: 291
- [7] Gried B, Fritz k. *J Appl Phys*, 1991; 70: 6447
- [8] Ping D H, Hono K, Hirose S. *J Appl Phys*, 1998; 83: 7769
- [9] Zhu M G, Dong S Z, Li X M, Li W. *Met Funct Mater*, 2001; 8: 26
(朱明刚, 董生智, 李岫梅, 李卫. 金属功能材料, 2001; 8: 26)
- [10] Chu Y L, Xiong L Y, Sun X K. *Acta Metall Sin*, 1998; 34: 423
(初业隆, 熊良钺, 孙校开. 金属学报, 1998; 34: 423)
- [11] Panagiotopoulos I, Withanawasam L, Hadjipanayis G J. *J Magn Magn Mater*, 1996; 152: 353
- [12] Gao R W, Dai Y Y, Li W. *Progr Phys*, 2001; 21: 131
(高汝伟, 代由勇, 李卫. 物理学进展, 2001; 21: 131)

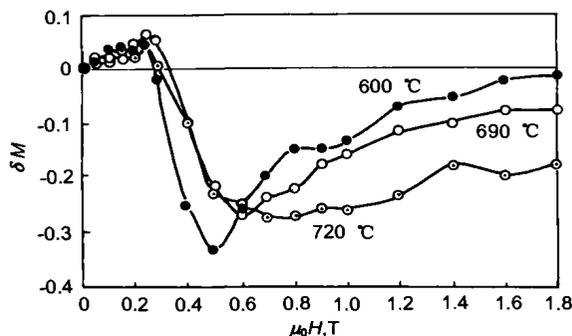


图 8 $x=0.2\%$, $v=23$ m/s, $t=10$ min 时, 不同温度下的 Henkel 曲线

Fig.8 The Henkel curves of the magnet at different temperatures for Ga content $x=0.2\%$, rapidly quenched rotation velocity $v=23$ m/s, annealing time $t=10$ min