

NdFeB 磁体的晶粒相互作用、矫顽力和 $\delta M(H)$ 曲线*

高汝伟 张建成 赵文瑾

(山东大学物理系, 济南 250100)

李卫 李岫梅

(钢铁研究总院新材料研究所, 北京 100081)

张桂英

(山东师范大学物理系, 济南 250014)

摘要 采用 $\delta M(H)$ 曲线方法研究了烧结和快淬纳米双相 NdFeB 磁体的矫顽力与晶粒微结构和相互作用的关系. 随磁化场的增强, $\delta M(H)$ 由正值增加, 达到峰值后下降, 然后变为负值. 标志晶粒相互作用从以交换耦合作用为主转变为以静磁相互作用为主, 使 $\delta M(H)$ 取正向峰值的磁场略小于磁体的矫顽力. 烧结 NdFeB 磁体 $\delta M(H)$ 曲线的正向峰值随取向磁场的增加而增大, 且峰值位置左移, 表明取向磁场对磁体性能的影响类似于晶粒交换耦合作用. 纳米双相 NdFeB 磁体 $\delta M(H)$ 曲线的正向峰值随晶粒尺寸的减小而增大, 表明晶粒交换耦合相互作用随晶粒的减小而增强; 较强磁场下的 $\delta M(H)$ 有较大的负值, 表明具有高磁化强度的软磁性相对静磁相互作用有较大的贡献.

关键词 NdFeB 磁体 晶粒相互作用 矫顽力 $\delta M(H)$ 曲线

NdFeB 磁体的矫顽力取决于材料的内禀磁性(如各向异性)、微结构及晶粒之间的相互作用. 晶粒之间的相互作用与材料的微结构(晶粒尺寸、形状、取向分布及界面耦合程度)及磁化状态有关. 由于材料具体微结构的复杂性, 很难严格计算晶粒相互作用及其对磁体矫顽力的影响. $\delta M(H)$ 曲线方法经常用来研究磁体内的晶粒相互作用及其与材料磁性能的关系. Beardsley 等^[1] 和 Hilo 等^[2] 对磁性薄膜、Grady 等^[3] 和 Maro 等^[4] 对小粒子磁记录介质、Panagiotopoulos 等^[5] 对纳米双相复合永磁材料、Folks 等^[6] 对快淬 NdFeB (MQI, II, III) 材料采用 $\delta M(H)$ 曲线方法研究其晶粒相互作用及其对材料磁性能的影响, 取得了满意的结果. 我们采用磁性测量与 $\delta M(H)$ 曲线相结合的方法研究烧结及快淬(纳米双相)NdFeB 磁体的晶粒相互作用及其与磁体矫顽力的关系.

1999-09-17 收稿, 1999-11-22 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:59971026)

1 磁性材料中的晶粒相互作用及 $\delta M(H)$ 曲线

1.1 晶粒相互作用与磁体矫顽力

磁性材料中晶粒间的相互作用可分为长程静磁相互作用和近邻晶粒之间的交换耦合相互作用. 两种相互作用都使磁性材料的矫顽力下降, 但它们对磁体性能的影响程度随着磁体微结构和材料磁化状态的不同而改变. 长程静磁相互作用起源于晶粒界面磁荷和晶粒内部体磁荷的不均匀分布. 当晶粒尺寸较大(μm 量级) 并且结构形状复杂时, 长程静磁相互作用对磁体的矫顽力有显著的减小作用^[7]. 近邻晶粒之间的交换耦合相互作用是指两个相邻晶粒直接接触时, 界面处不同取向晶粒的磁矩间产生的交换耦合作用, 它阻止其磁矩沿各自的易磁化方向取向, 使有效各向异性减小、磁体的剩磁增加、矫顽力减小. 交换耦合作用的影响范围为 nm 数量级, 与 NdFeB 磁体的畴壁厚度相当. 晶粒尺寸越小、取向越混乱(近邻晶粒的易轴方向夹角越大), 交换耦合相互作用的影响越明显^[8].

1.2 比较两种晶粒相互作用的 $\delta M(H)$ 曲线

根据材料磁化和退磁方式的不同, 有两种不同的剩余磁化曲线^[1-6]: 一种是等温剩余磁化曲线(isothermal remanent magnetization IRM) $M_r(H)$. 从磁体的热退磁或交流退磁状态出发, 沿正向施加逐渐增强的磁化场 H , 除去磁场后测量其剩余磁化强度 $M_r(H)$. 正向饱和磁化后的剩余磁化强度记做 $M_r(\infty)$. 另一种是直流退磁剩磁曲线(dc demagnetization remanence DCD) $M_d(H)$, 其测量方法为先将样品在正方向饱和和磁化, 除去磁场后测量其剩余磁化强度 $M_d(0)$, 然后沿反方向依次施加、然后去掉逐渐增强的反向退磁场, 并测量在每一个退磁场下的剩余磁化强度 $M_d(H)$.

两种剩磁曲线与磁体内的晶粒相互作用之间存在下面的关系^[5]:

(1) 对于由非相互作用的单畴粒子组成的磁体, $M_d(H)$ 与 $M_r(H)$ 满足 Wohlfarth 关系

$$M_d(H) = M_r(\infty) - 2M_r(H). \quad (1)$$

以 $M_r(\infty)$ 为标准归一化, $m_r(H) = M_r(H)/M_r(\infty)$, $m_d(H) = M_d(H)/M_r(\infty)$, (1) 式可改写为

$$m_d(H) = 1 - 2m_r(H). \quad (1.1)$$

(2) 若晶粒之间存在相互作用, 则 $m_d(H)$ 与 $m_r(H)$ 之间偏离上述线性关系. 用 δM 表示这种偏离

$$\delta M(H) = m_d(H) - [1 - 2m_r(H)]. \quad (2)$$

根据(2)式得出的曲线称为 $\delta M(H)$ 曲线, 若 $\delta M > 0$, 表示晶粒相互作用支持磁化状态, 交换耦合相互作用为主; 若 $\delta M < 0$, 表示晶粒相互作用促进退磁化, 长程静磁相互作用为主^[2-6]. 因此可以根据 $\delta M(H)$ 曲线来判断磁体内晶粒相互作用的性质和强度.

2 实验及结果

2.1 烧结 $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73}\text{Co}_5\text{B}_6$ 的实验与结果

成分为 $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73}\text{Co}_5\text{B}_6$ 的磁体采用通常的烧结工艺制备: 球磨后的磁粉压制成型时, 一部分(A)不加取向磁场, 另一部分(B)施加 796 kA/m(1T) 的取向磁场. 成型磁体进行 $1100^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 烧结, 并在 $600^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 的条件下退火后急冷.

采用 HG-105 回线测试仪测量磁性和退磁曲线,正向饱和磁化时所加的脉冲磁场为 4T. 样品饱和磁化后的磁性能如表 1 所示, $\delta M(H)$ 曲线如图 1 所示,其中 $\delta M(H)$ 正向峰值对应的磁场 H_0 也示于表 1.

表 1 Nd₁₆Fe₇₃Co₅B₆ 烧结磁体的剩磁 J_r , 矫顽力 H_c 及 $\delta M(H)$ 正向峰值对应的磁场 H_0

样品	J_r/T	$H_c/kA \cdot m^{-1}$	$H_0/kA \cdot m^{-1}$
A(未取向)	0.589	947	876
B(取向)	1.167	768	656

2.2 快淬(纳米双相)Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5}的实验与结果

用快淬法(辊速为 23 m/s)制备非晶薄带,然后在(氩气保护)不同温度下退火 10 min,得到不同晶粒尺寸的纳米双相磁粉,做成 $\Phi 8 \times 8$ 的粘结磁体,采用 HG-105 回线测试仪测两种退磁曲线,用 X 射线衍射仪测量相成分与晶粒尺寸. 磁体的相成分为 Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B. 不同晶粒尺寸 Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5} 磁体的剩磁 B_r 和矫顽力 H_c 如表 2 所示,磁体的 $\delta M(H)$ 曲线如图 2 所示,其中 $\delta M(H)$ 正向峰值对应的磁场 H_0 示于表 2.

由表 1,2 和图 1,2 显示的资料可以看出 Nd-FeB 磁体的磁性能与晶粒微结构及 $\delta M(H)$ 曲线的变化规律如下:

表 2 纳米双相 Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5} 的剩磁 J_r , 矫顽力 H_c 及 $\delta M(H)$ 正向峰值对应的磁场 H_0

样品	晶粒尺寸/nm	J_r/T	$H_c/kA \cdot m^{-1}$	$H_0/kA \cdot m^{-1}$
A	22	0.931	231	200
B	28	0.885	217	160

(1)在外加磁化场比较小时,不论是烧结磁体,还是纳米双相粘结磁体,其 $\delta M(H)$ 值大于零,且随外场的增加而增加,达到一个峰值后下降. $\delta M(H)$ 正向峰值对应的磁场 H_0 略小于磁体的矫顽力 H_c (晶粒为 28 nm 的双相粘结磁体的 H_0 与 H_c 的差值较大). 随磁化场的继续增加, $\delta M(H)$ 下降为零,然后变为负值.

(2)对 Nd₁₆Fe₇₃Co₅B₆ 烧结磁体,磁粉压型时施加取向磁场,使取向磁体的剩磁增加、矫顽力下降. 取向磁体 $\delta M(H)$ 的峰值大于未取向磁体 $\delta M(H)$ 的峰值,且峰值位置左移,峰值对应的磁场 H_0 减小.

(3)对 Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5} 纳米双相粘结磁体,随晶粒尺寸的减小,磁体的剩磁增加, $\delta M(H)$ 曲线正向峰值增强,矫顽力也略有增加,但变化不大. 当外加磁场较强时, Nd₄Fe_{77.5}B_{18.5} 纳米双相磁体的 $\delta M(H)$ 有比较大的负值(-0.3 ~ -0.4).

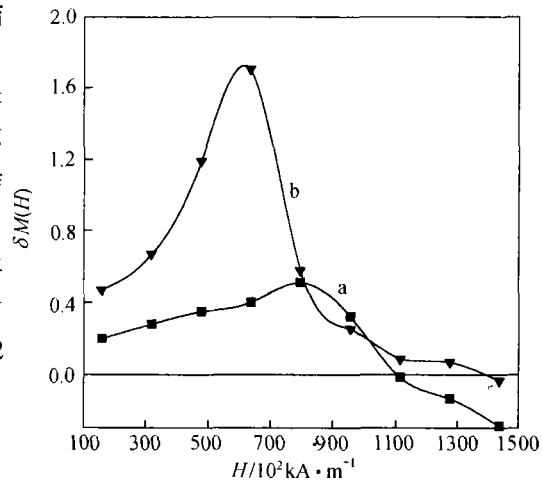


图 1 烧结 Nd₁₆Fe₇₃Co₅B₆ 磁体的 $\delta M(H)$ 曲线

a 为未取向磁体, b 为取向磁体

3 讨论

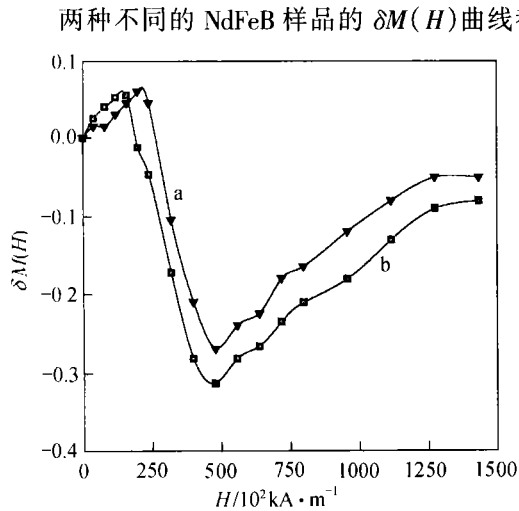


图 2 纳米双相 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 的 $\Delta M(H)$ 曲线
a 晶粒尺寸为 22 nm, b 晶粒尺寸为 28 nm

两种不同的 NdFeB 样品的 $\Delta M(H)$ 曲线都随外加磁化场的变化而改变, 当外加磁化场比较小时, 其 $\Delta M(H)$ 值大于零, 且随外场的增强而增加, 达到一个峰值后下降为零, 然后变为负值. 说明晶粒间的相互作用与磁体的磁化状态有关. 当外加磁场比较小时, 磁体处于起始磁化阶段, 各晶粒磁矩尚处于混乱取向状态, 磁矩之间夹角较大, 交换耦合相互作用影响强, 所以 $\Delta M(H)$ 值大于零. 随外加磁场的增强, 磁体内各晶粒磁矩逐渐趋于平行取向, 磁矩之间夹角变小, 从而导致交换耦合相互作用减弱, 长程静磁相互作用的影响相对突出、显著. 当长程静磁相互作用超过交换耦合相互作用的影响时, $\Delta M(H)$ 变为负值. 长程静磁相互作用的影响可以归类于有效退磁场项 $-N_{\text{eff}}M_s$, 当外场 H 接近矫顽力 H_c 时, 磁体内各晶粒磁矩在外场方向上投影基本抵消, 因而在外场方向的有效磁化强度接近于零, 致使静磁相互作用的影响很小, 交换耦合相互作用的影响最明显, 所以 $\Delta M(H)$ 出现峰值. $\Delta M(H)$ 随外磁场的增强而增加, 达到峰值后下降为零, 然后变为负值的现象, 在磁性薄膜材料^[1,2]、磁记录介质材料^[3,4]、纳米永磁材料^[5]、快淬 NdFeB (MQI, II, III) 材料^[6] 中均有类似的变化规律. 不同磁性材料 $\Delta M(H)$ 曲线的区别在于使 ΔM 达到峰值所需要的外磁场不同, 峰值强度不同. 其中 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}$ 纳米双相永磁材料^[5] 的 $\Delta M(H)$ 曲线与我们的纳米双相永磁材料的实验结果非常相似. 这一共同的变化规律反映了这些磁性材料中晶粒相互作用随外磁场的增强而由弱到强, 由交换耦合相互作用为主到静磁相互作用为主的变化特点.

对烧结钕铁硼磁体, 由于晶粒尺寸较大 ($\sim \mu\text{m}$ 数量级), 并且晶粒之间多数被非磁性相间隔, 所以晶粒之间的交换耦合相互作用比较弱, 对磁体矫顽力的影响较小, 长程静磁相互作用对磁体矫顽力的影响较大. 按照 $\Delta M(H)$ 曲线理论, $\Delta M(H)$ 应为负值. 实际上, 烧结 NdFeB 磁体在外场 H 比较小时, $\Delta M(H)$ 为正值, 只有在磁场比较大的情况下 $\Delta M(H)$ 才为负值, 这是由于通常的 $\Delta M(H)$ 曲线理论及其结论适合于由单畴粒子构成的磁体, 而烧结钕铁硼磁体的晶粒为多畴粒子, 虽然各晶粒之间的交换耦合相互作用比较弱, 但是在退磁后 (磁中性状态) 的起始磁化阶段, 同一晶粒内各磁畴的磁矩取向各不相同 (磁矩之间的夹角大), 不同取向磁畴之间 (畴壁) 的交换耦合相互作用很强, 所以导致 $\Delta M(H)$ 出现正值. 另外, 如 Folks^[6] 等指出的: 晶粒内部与晶粒表面软磁性层之间存在交换耦合相互作用, 对 $\Delta M(H)$ 曲线出现正值也有贡献. 由于烧结钕铁硼磁体内晶粒之间的交换耦合相互作用很弱, 仅可能存在同一晶粒内部与表面软磁性层之间的交换耦合相互作用及晶粒内不同取向磁畴之间的交换耦合相互作用, 总的交换耦合相互作用的影响较小, 所以未取向烧结钕铁硼磁体的 $\Delta M(H)$ 曲线变化平缓, 正向峰值较低.

取向(压型时施加取向场)烧结磁体的剩磁增强、矫顽力下降可以用矫顽力的发动场理论解释^[8]. 与未取向烧结磁体的 $\delta M(H)$ 曲线相比较,取向磁体的 $\delta M(H)$ 曲线峰值位置左移,峰值对应的磁场 H_0 减小,是与取向烧结磁体的矫顽力下降相对应的;取向烧结磁体的 $\delta M(H)$ 曲线峰值增强,按照 $\delta M(H)$ 曲线的一般理论,似乎是取向烧结磁体比未取向磁体的交换耦合相互作用更强一些,实际上这是因为取向磁体内近邻晶粒的 c 轴在取向磁场的作用下趋于平行排列,使各晶粒的磁矩平行取向程度增强,起到了与纳米结构磁体中晶粒交换耦合作用等效的作用,两者都使磁体的剩磁增强、矫顽力下降,因而取向烧结磁体比未取向磁体的 $\delta M(H)$ 曲线峰值增强,且峰值对应的磁场 H_0 减小. 我们对取向烧结 $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73}\text{Co}_5\text{B}_6$ 磁体的实验 $\delta M(H)$ 曲线与具有标定成分的纳米单相 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{79.2}\text{Al}_{0.7}\text{B}_6\text{Si}$ 磁体 $\delta M(H)$ 曲线^[5] 的相似性说明了在烧结磁体压型时施加取向磁场与晶粒交换耦合相互作用对磁体性能影响的等效性. Folks^[6] 等对快淬钕铁硼磁体的研究给出了类似的结果:各向异性粘结磁体(MQIII)与各向同性粘结磁体(MQI)相比, $\delta M(H)$ 曲线峰值增强,且峰值对应的磁场 H_0 较小.

对纳米双相 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 永磁合金,随晶粒尺寸的减小,剩磁增加,矫顽力也略有增加,这个变化与 Kronmüller^[9] 等对纳米复合 NdFeB 永磁材料的理论计算结果基本符合. 随晶粒尺寸的减小, $\delta M(H)$ 曲线峰值增强、右移,说明软、硬磁性相之间的交换耦合相互作用随晶粒尺寸的减小而增强. 当外加磁场较强时, $\delta M(H)$ 曲线有比较大的负值,与 Panagiotopoulos^[5] 等对 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}$ 的实验结果相似,这是由于具有高饱和磁化强度的软磁性相(Fe_3B 或 αFe)使磁体的平均磁化强度增加,晶粒之间静磁相互作用的影响增强,致使 $\delta M(H)$ 有较大的负值.

综合上述讨论,我们可以得到下述结论:本实验材料内的晶粒相互作用与磁性材料的微结构和磁化状态有关. 当晶粒较大,且形状复杂,有不规则的棱和尖角时,长程静磁相互作用较强. 当晶粒减小到纳米尺寸时,近邻晶粒间的交换耦合相互作用增强,长程静磁相互作用的影响减弱. 烧结钕铁硼磁体内晶粒之间的交换耦合相互作用很弱,在同一晶粒内部不同取向磁畴之间(畴壁)存在交换耦合相互作用. 在材料的起始磁化阶段,晶粒内各磁矩之间夹角较大,交换耦合相互作用的影响较大;当磁化场较强时,各磁矩趋于平行取向,静磁相互作用的影响较大. $\delta M(H)$ 曲线方法可以用来描述烧结及快淬纳米双相 NdFeB 磁体的微结构及晶粒相互作用对磁体性能的影响. 磁化场较小时, $\delta M > 0$,表示交换耦合相互作用为主;磁化场较强时, $\delta M < 0$,表示长程静磁相互作用为主,使 $\delta M(H)$ 取正向峰值的磁场略小于磁体的矫顽力. 烧结 NdFeB 磁体 $\delta M(H)$ 曲线的正向峰值随取向磁场的增加而增大,且峰值位置左移,表明取向磁场对磁体性能的影响类似于晶粒交换耦合作用. 纳米双相 NdFeB 磁体 $\delta M(H)$ 曲线的正向峰值随晶粒尺寸的减小而增大,表明晶粒交换耦合相互作用随晶粒的减小而增强;较强磁场对应的 $\delta M(H)$ 有较大的负值,表明双相 NdFeB 磁体中具有高磁化强度的软磁性相对静磁相互作用有较大的贡献.

参 考 文 献

- 1 Beardsley I A, Zhu J G. Significance of δM measurements in film Media. IEEE Trans Magn, 1991, 27(6): 5 037
- 2 Hilo M E, Grady K O, Mayo P I, et al. The effects of different demagnetization processes on interaction effects in thin film media. IEEE Trans Magn, 1992, 28(5): 3 282

- 3 Grady K O, Hilo M E, Chantrell R W. The Characterization of interaction effects in fine particle systems. *IEEE Trans Magn*, 1993, 29(6): 2 608
- 4 Maro T, Kitakami O. Influence of self-reorientation effect on isothermal and DC demagnetization remanence curves. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32(8): 3 448
- 5 Panagiotopoulos I, withanawasam L, hadjiapanayis G C. Exchange spring behavior in nanocomposite hard magnetic materials. *J Magn Magn Mater*, 1996, 152: 353
- 6 Folks L, Street R, Woodward R. Investigation of interaction mechanisms in melt-quenched NdFeB. *J Appl Phys*, 1994, 75(10): 6 271
- 7 Schrefl T, Schmidts H F, Fidler J, et al. Nucleation field and grain boundaries in hard magnetic materials. *IEEE Trans Magn*, 1993, 29(6): 2 878
- 8 Gao R W, Li W, Zhang J C, et al. Effects of the orientation and the interaction between the grains on the coercivity for NdFeB sinter-magnets. *Science in China A*, 1999, 42(6): 653
- 9 Kronmüller H, Fischer R, Seeger M et al. Micromagnetism and microstructure of hard magnetic materials. *J Phys D: Appl Phys*, 1996, 29: 2 274