

# 纳米结构的意义

2014年9月，中国绵阳

# 磁学是最难于理解的学科

***"Few subjects in science are more difficult to understand than magnetism"***

***-- Encyclopedia Britannica***

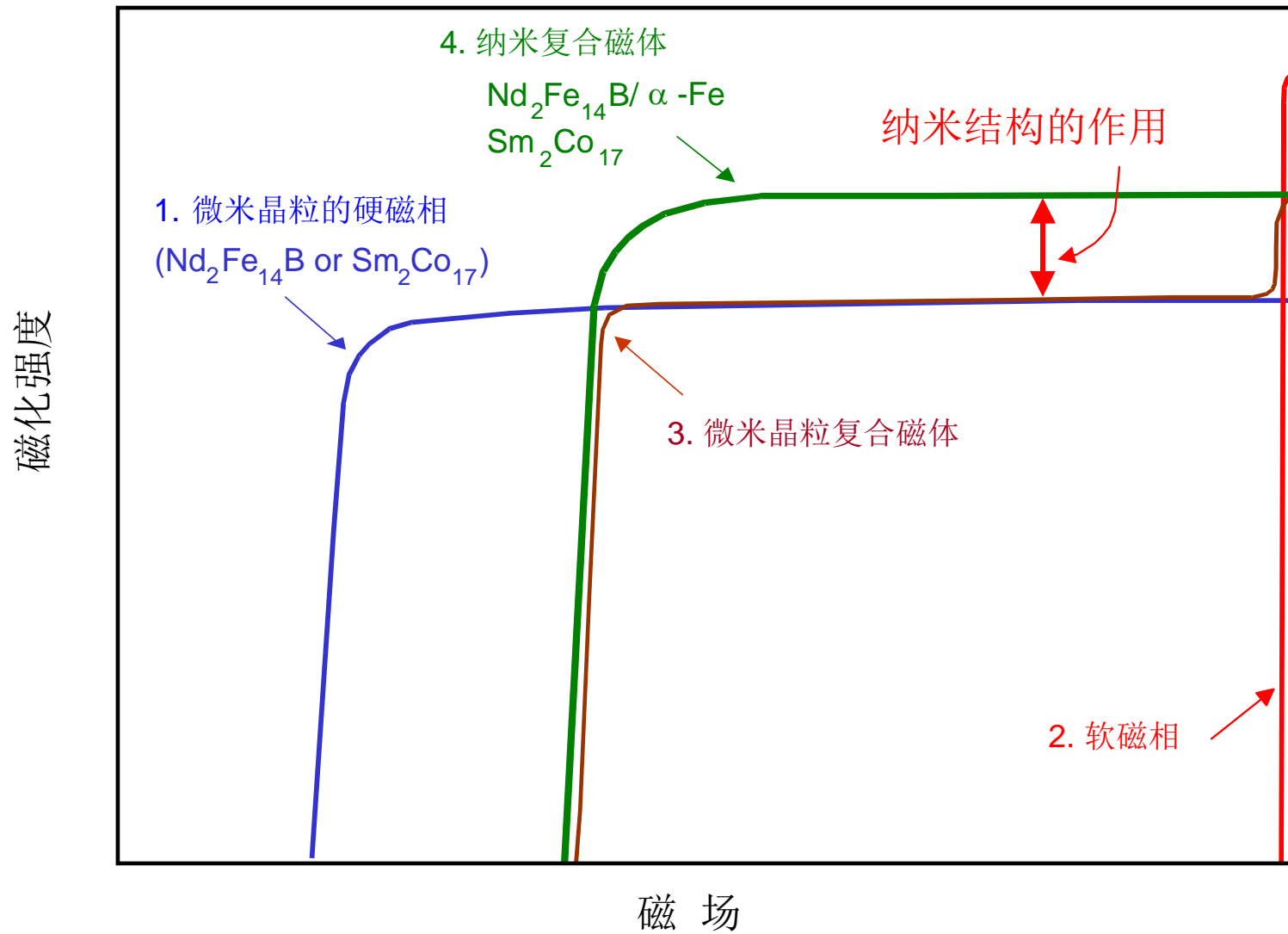
**“在科学中，磁学是最难于理解的学科”**

**-- 大英百科全书**

# 纳米结构作用的解释

- 界面交换耦合作用仅存在于纳米结构材料中（言外之意，在微米结构的传统材料中不存在界面交换耦合作用）
- 硬磁相, 如 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 等, 具有高的矫顽力
- **微米复合磁体**, 如 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}/\text{Co}$ , 呈双相特征的退磁曲线. 高的矫顽力是其中硬磁相矫顽力的表现
- 由于**纳米复合磁体**中界面交换耦合作用的结果, 复合磁体呈现单相特征的平滑退磁曲线

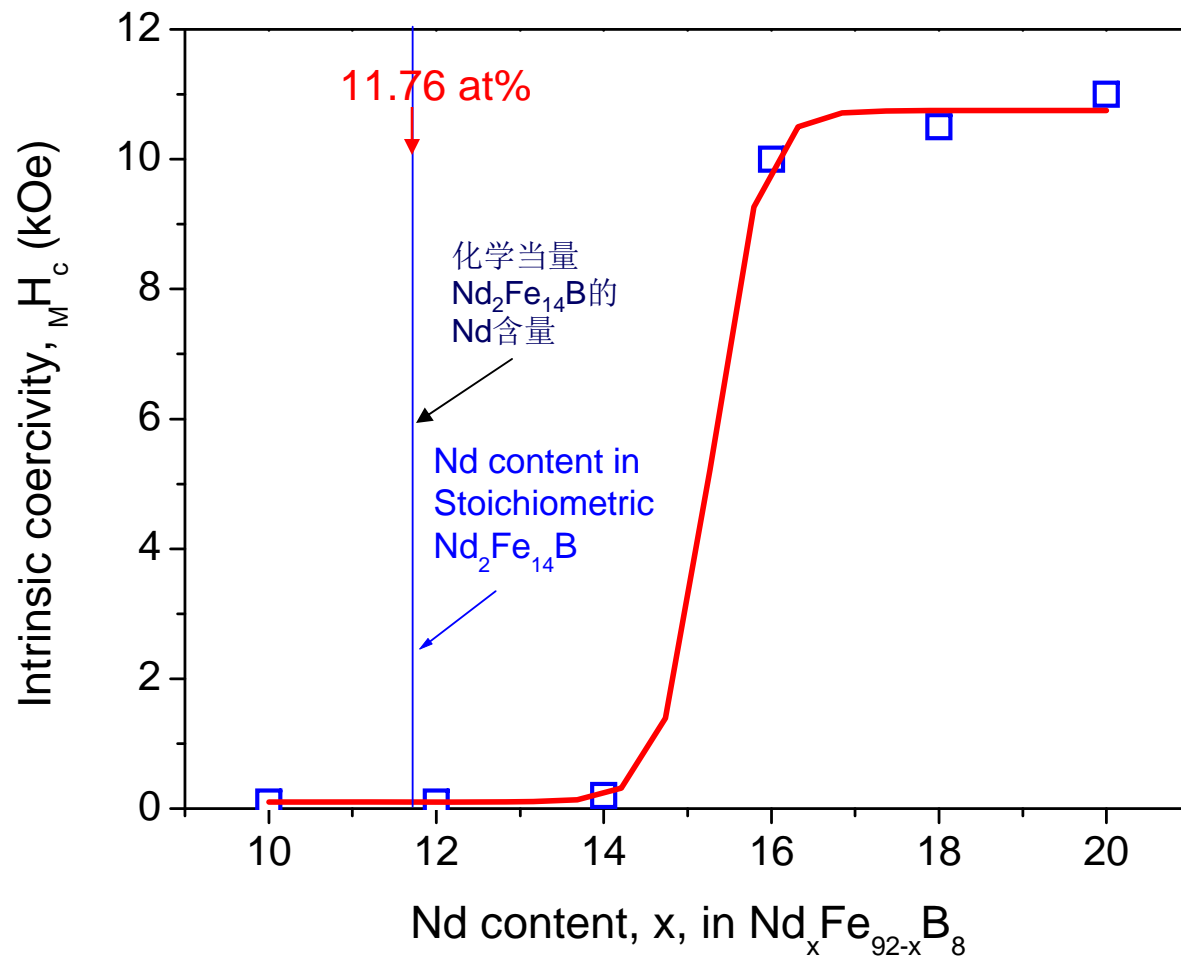
# 纳米结构的作用 1



# Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 的矫顽力

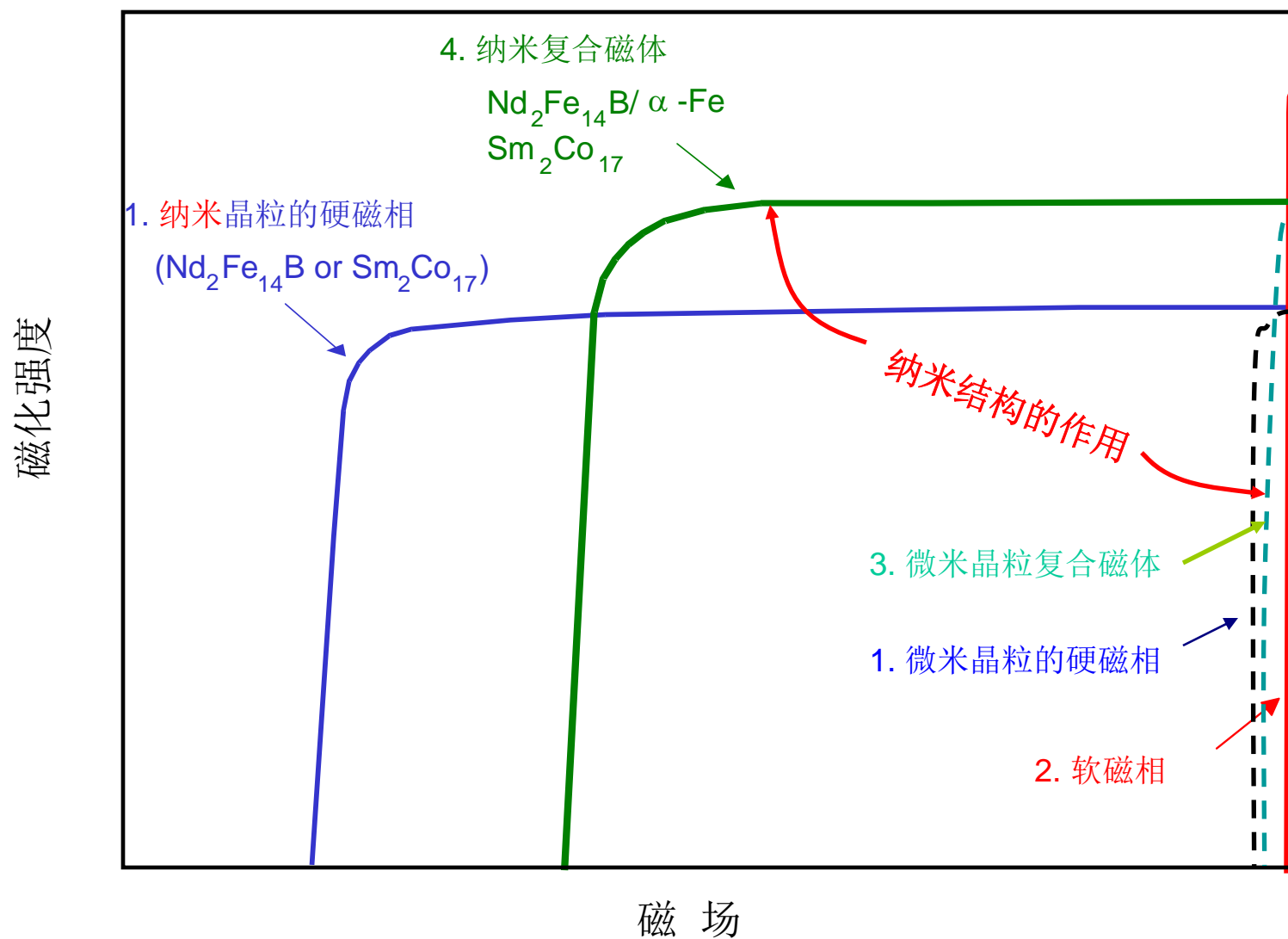
- Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B
  - $4\pi M_s = 16 \text{ kG}$
  - $H_A = 75 \text{ MGOe}$
- 微米晶粒的纯Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相的矫顽力很低, 接近于0
- 富Nd相的存在是发展高的矫顽力所必需
- 既然纯Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B合金的矫顽力接近于0, 那么复合Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe (微米晶粒)的矫顽力自然也接近于0
- 1988年, 菲利普在纳米复合的Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 中获得3 kOe的矫顽力

# Nd含量对微米晶粒Nd-Fe-B磁体矫顽力的影响



- 图中曲线相对于横坐标的位置与磁体中的氧含量密切相关，减少氧含量会使曲线稍微移向左侧

# 纳米结构的作用 2



# Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>的矫顽力

## □ 微米晶粒的Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>

### ■ Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>

- $K_1 = 3.2 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$
- $H_A = 65 \text{ kOe}$
- $M H_C < 2 \text{ kOe}$

- 为了获得足够大的矫顽力, 必须添加多余的 **Sm** 以及 **Cu** 和 **Zr** 从而形成 **Sm(Co<sub>0.745</sub>Fe<sub>0.15</sub>Cu<sub>0.08</sub>Zr<sub>0.025</sub>)<sub>~7.4</sub>**

## □ 纳米晶粒2:17磁体

- J. Wecker et al. 1991, **Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>**, 700° C-30 m,  $M H_C = 6 \text{ kOe}$
- S.K. Chen et al. 1996, **SmCo<sub>10</sub>**, 750° C-20 m,  $M H_C = 4 \text{ kOe}$
- U of Dayton, 2002, **Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>**, 750° C-**1 m**,  $M H_C = 15.6 \text{ kOe}$

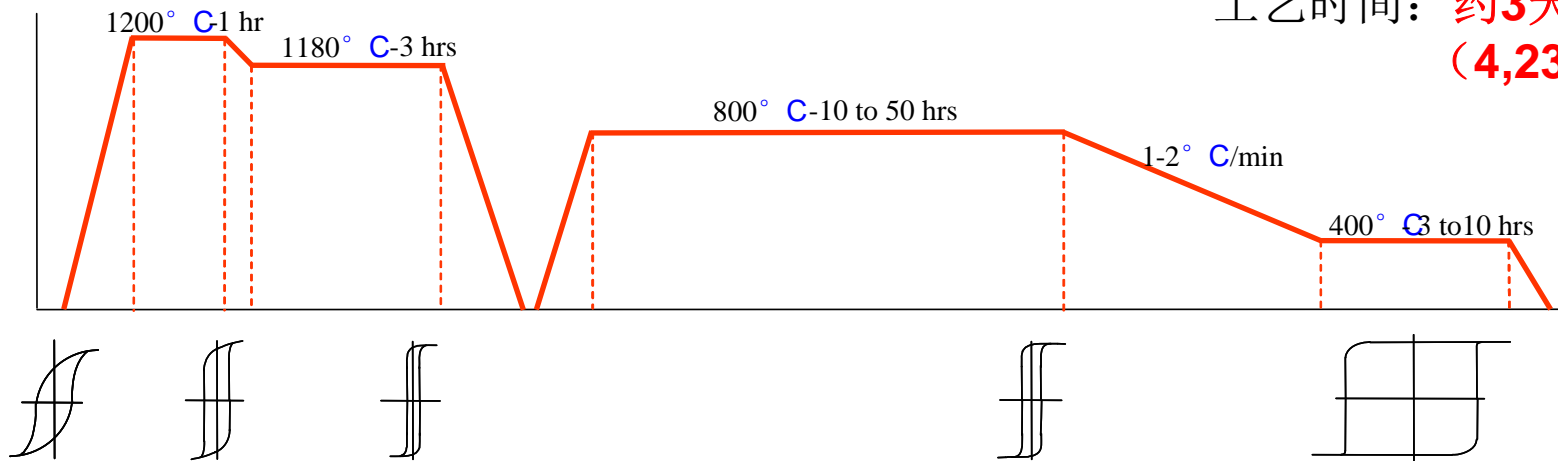


# 微米及纳米晶粒 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 中矫顽力的发展

传统烧结  $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{17}$

微米晶粒 2:17

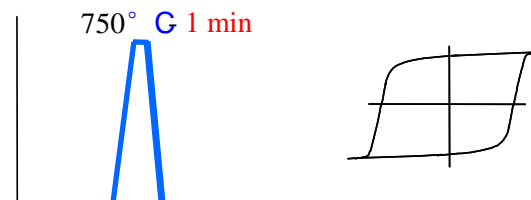
工艺时间: 约**3天3夜**  
(**4,230** 分钟)



Nanostructured  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

纳米晶粒 2:17

工艺时间: **1 分钟**



## 传统2:17与纳米2:17性能的比较



$$4\pi M_s = 12 \text{ kG}, \quad T_C = 820 \text{ }^\circ\text{C}$$



$$4\pi M_s = 12.5 \text{ kG}, \quad T_C = 920 \text{ }^\circ\text{C}$$

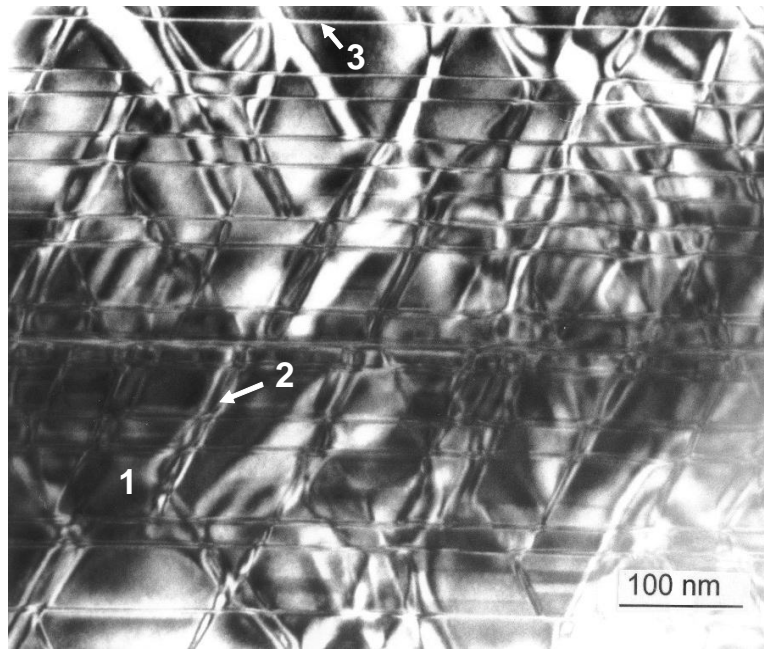


$$4\pi M_s = 14 \text{ kG}, \quad T_C = 870 \text{ }^\circ\text{C}$$

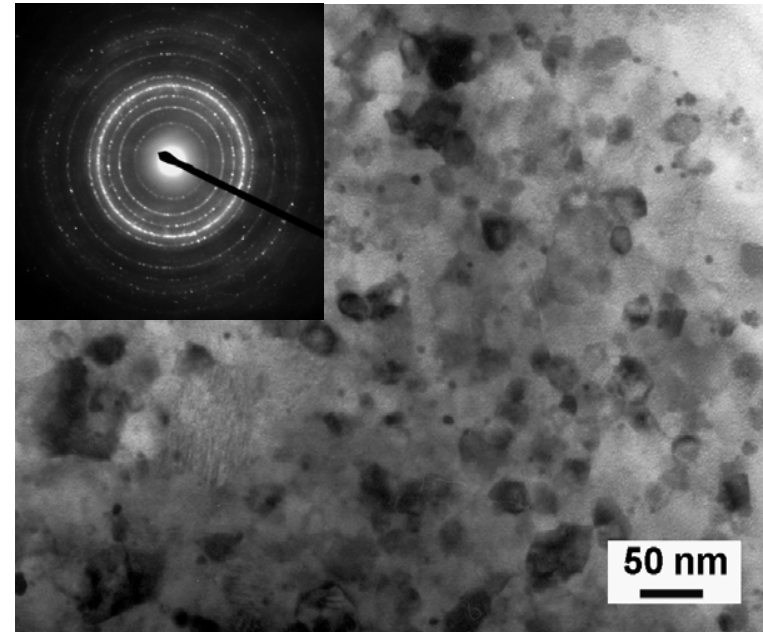


更高的  $4\pi M_s$

# 微米晶粒及纳米晶粒2:17磁体的透射电镜照片



**$\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{7.1}$**   
**Sintering: 1200 ° C – 1 hr**  
**SSHT: 1180 ° C – 5 hrs**  
**Aging: 800 ° C – 50 hrs**  
**Slow cooling: 800-400 ° C at 1 ° C/m**  
**Aging: 400 ° C-10 hrs**  
 **$MH_c = 15 \text{ kOe}$**



**$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$**   
**Anneal: 750 ° C - 1 m,**  
 **$MH_c = 15.6 \text{ kOe}$**

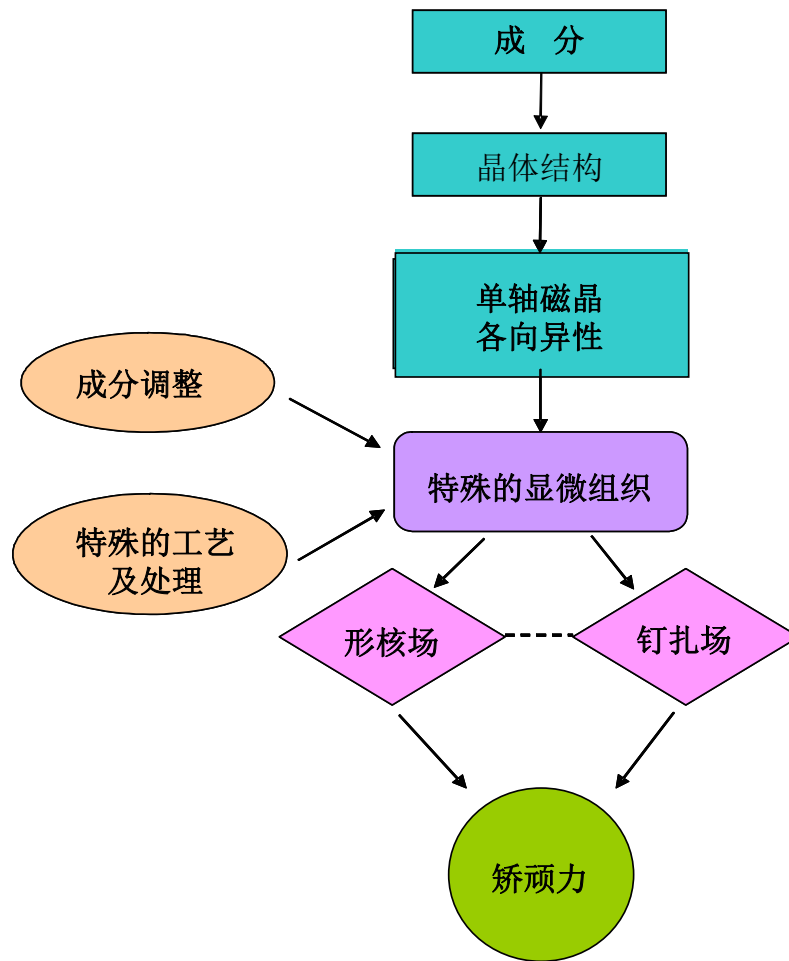
## 纳米晶粒结构的作用

- 当晶粒尺寸由传统的微米减小到纳米时，矫顽力的机制发生根本性的改变（量变到质变）
- 高的单轴磁晶各向异性场在微米晶粒材料中只是获得高矫顽力的**必要条件**，而不是**充分条件**
- 高的单轴磁晶各向异性场不但是获得高矫顽力的**必要条件**，在纳米晶粒材料中，它也成为**充分条件**

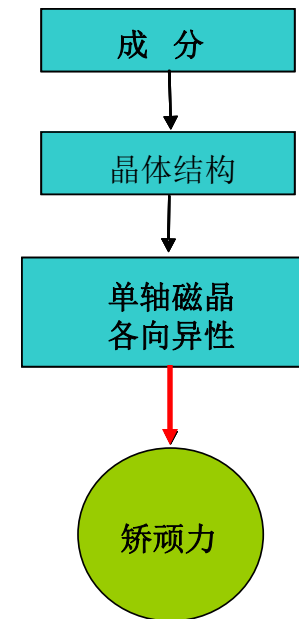
# 界面交换耦合作用的新概念

- 界面交换耦合作用是一个普遍现象。它存在于所有多晶磁性材料中，而与晶粒大小并无关系
- 在纳米晶粒磁性材料中，如在晶粒内部形成多畴结构，会导致整体自由能升高，所以每个纳米晶粒呈单畴状态
- 纳米磁性材料的反磁化不是以形成反磁化核或者畴壁移动的方式进行的，而是通过磁化矢量的非一致转动进行的
- 因此，在纳米材料中，就没有必要造成某种特殊的组织结构，防止反磁化核的形成或者阻碍畴壁的迁移
- 高的单轴磁晶各向异性不仅是获得高矫顽力的必要条件，如同在微米晶材料中一样，而且在纳米晶材料中，它也成为获得高矫顽力的充分条件
- 这样，在纳米晶材料中，就建立起矫顽力与磁晶各向异性的直接联系
- 因之，在任何具有高的单轴磁晶各向异性的纳米晶材料中，都可以容易地获得高的内禀矫顽力

# 稀土磁体中的矫顽力机理

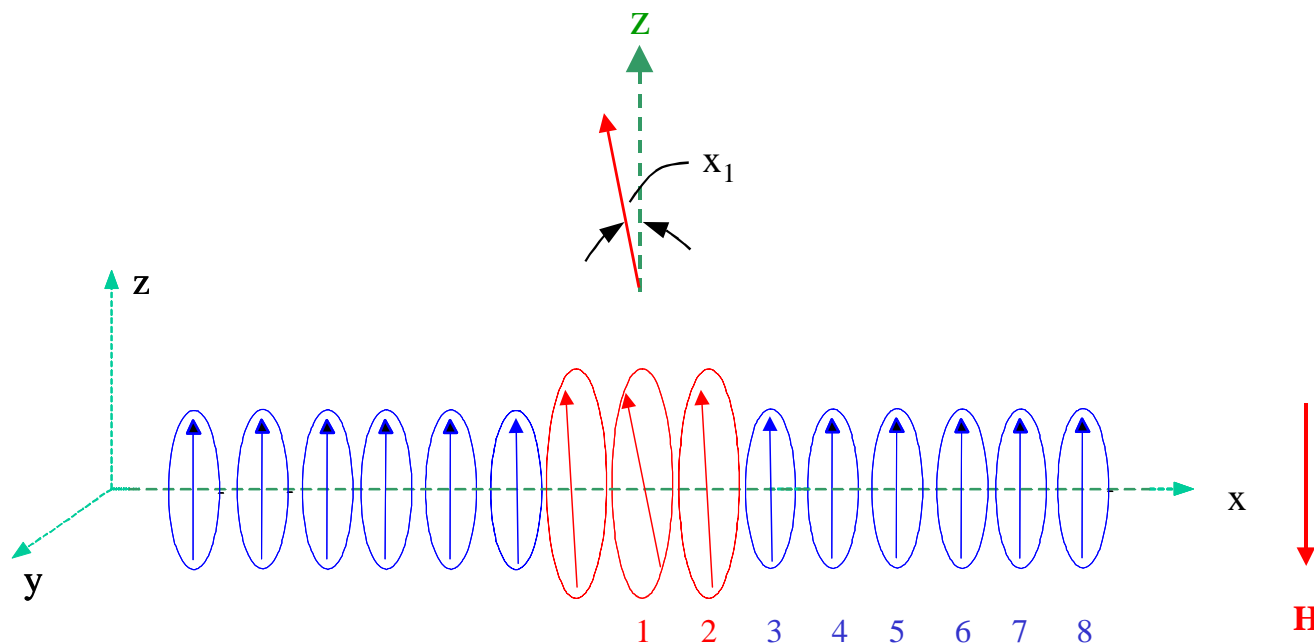


a. 微米晶稀土磁体



b. 纳米晶稀土磁体

# 一维复合磁体的反磁化



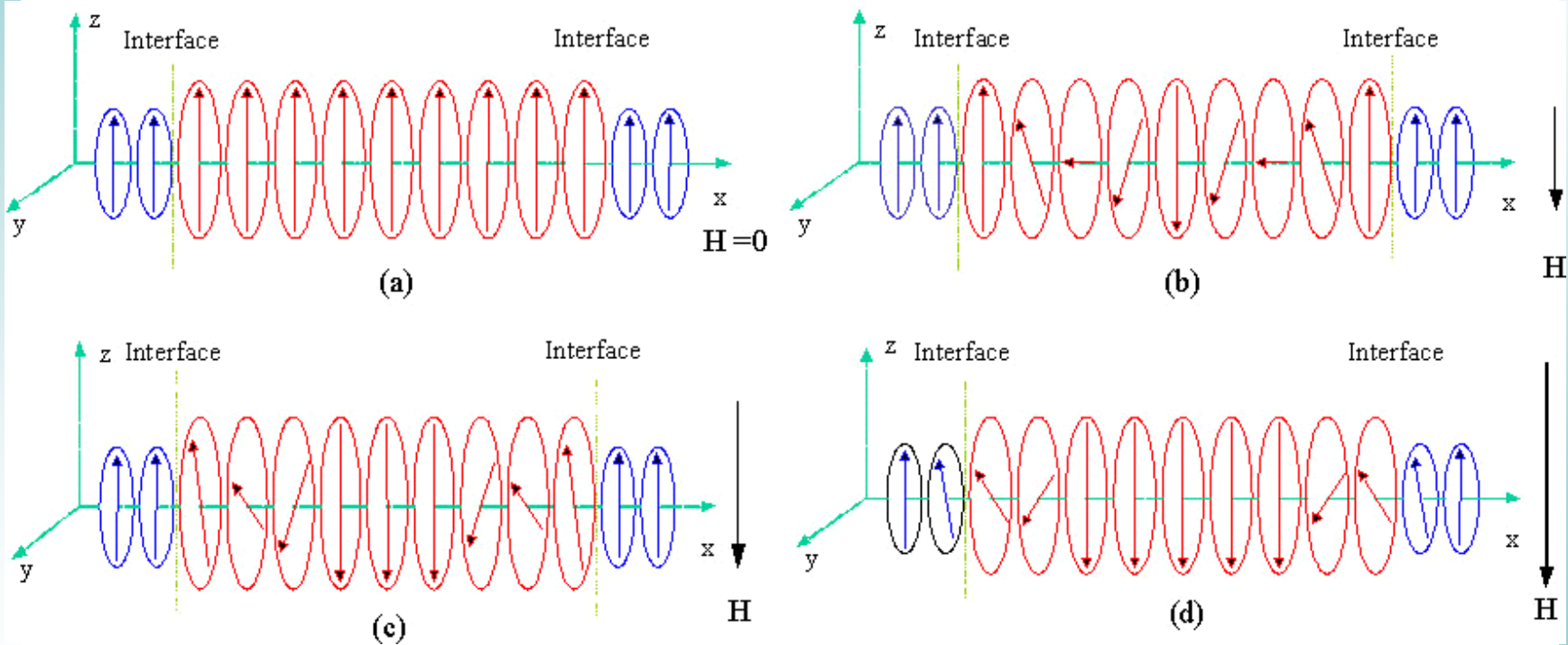
- $E_{st} = -M_s H \cos(180^\circ - x_1)$  (Magneto-static energy) 静磁能
- $E_a = K_1 \sin^2 x_1$  (Magneto-crystalline anisotropy energy) 磁晶各向异性能
- $E_{ex} = -A_{ex} S_1 S_2 \cos(x_1 - x_2)$  (Exchange energy between moments 1 and 2)

1 与 2 两相邻原子磁矩之间的交换能

# 一维复合磁体的反磁化

## 反磁化过程

→ Magnetization in soft phase  
→ Magnetization in hard phase

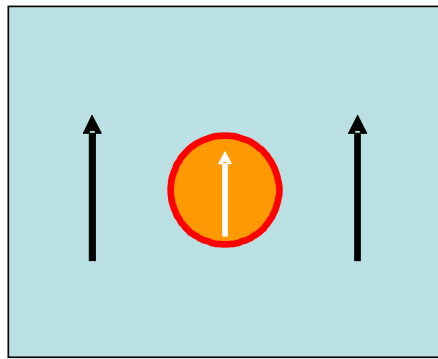




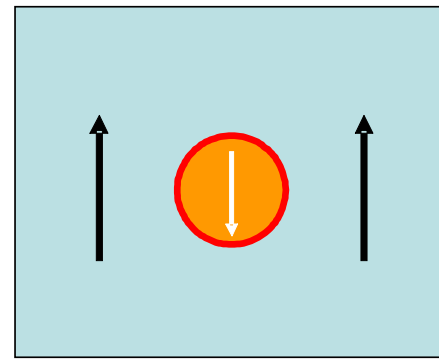
## 复合磁体的反磁化过程

- 反磁化经由磁矩向反磁场方向的转动而进行而非经由反向磁畴的形核和畴壁移动而进行
- 硬/软界面的交换耦合作用导致非一致转动
- 软磁晶粒的中间部位的反磁化阻力最低
- 减小软磁晶粒的尺寸可以有效地增加矫顽力及改善退磁曲线的方形度
- 界面的交换耦合作用是一个普遍现象，存在于所有多晶铁磁材料中，包括微米晶粒材料。然而，只有当软磁相的晶粒尺寸减低到纳米时(??)，界面交换耦合作用才变得明显

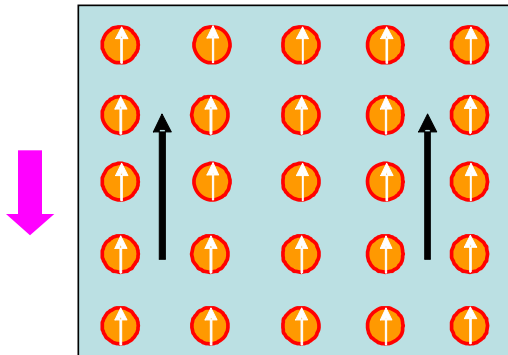
# 软磁相尺寸的作用



(a)



(b)



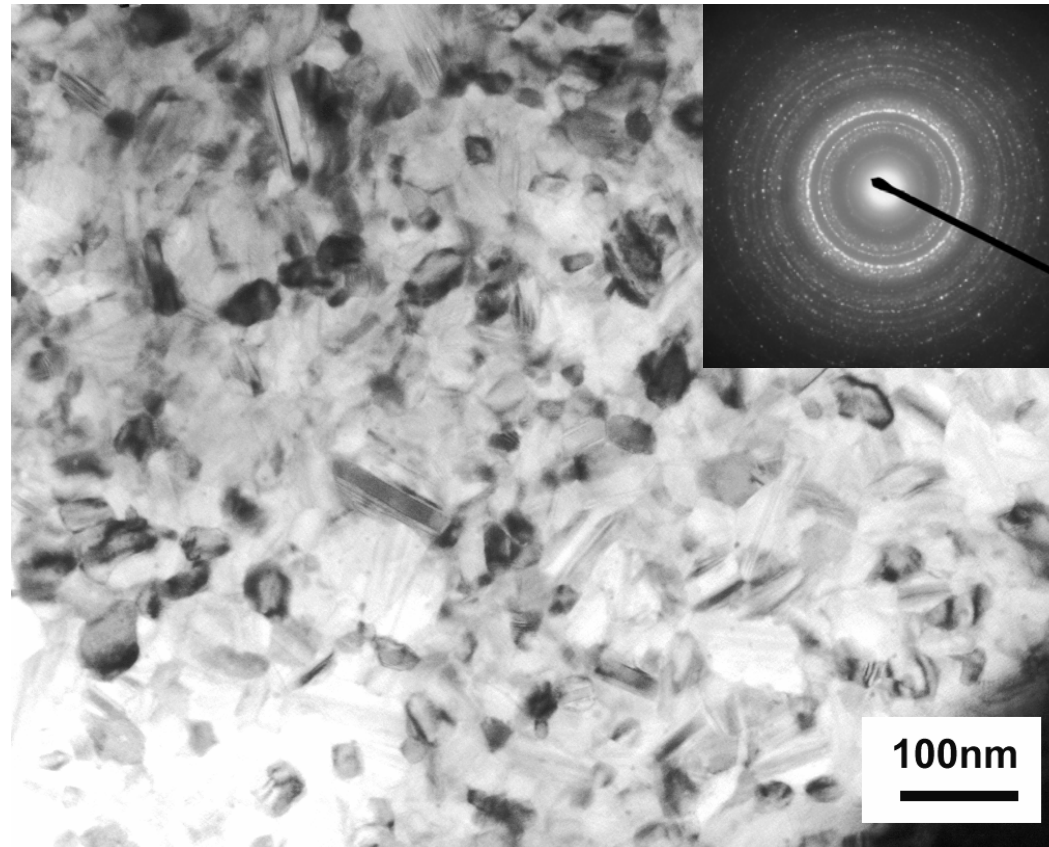
(c)

-  硬磁相
-  软磁相
-  硬/软 界面
-  外加的反磁化场

# 对新概念的验证

- $\text{YCo}_5$ 
  - 是第一个被研究的RE-TM 化合物
  - $H_A = 130 \text{ kOe}$
  - 在微米晶粒的材料中不能获得  $> 1 \text{ kOe}$  的高矫顽力
  
- 机械合金化的  $\text{YCo}_5$ 
  - 经 $750^\circ \text{ C}$  - 2 分钟处理后,  $MH_c = 12 \text{ kOe}$  (纳米晶粒)
  
- 机械合金化的 $\text{YCo}_5/\alpha\text{-Fe}$  (**5 wt%**)
  - 经 $750^\circ \text{ C}$  - 2 分钟处理后,  $MH_c = 7 \text{ kOe}$

# $\text{YCo}_5/\alpha\text{-Fe}$ 的透射电镜照片



机械合金化的 $\text{YCo}_5/\alpha\text{-Fe}$  样品经 $750^\circ\text{C}$  处理2分钟后的透射电镜照片及选区电子衍射图形

# 在UD实验室里经过验证的合金系统

- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$
- $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$
- $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}/\text{Co}$
- $\text{YCo}_5$
- $\text{YCo}_5/\text{Fe}$
- $\text{Y}_2(\text{Fe,Cr})_{14}\text{B}$
- $(\text{Sm,Gd})_2(\text{Co,Fe})_{17}$
- $(\text{Sm,Gd})_2(\text{Co,Fe})_{17}/\text{Co-Fe}$

# 利用纳米结构改善磁性能

## □ 1:5 compounds

- $\text{YCo}_5$ :  $H_A = 130 \text{ kOe}$
- $\text{LaCo}_5$ :  $H_A = 175 \text{ kOe}$
- $\text{CeCo}_5$ :  $H_A = 210 \text{ kOe}$
- $\text{MMCo}_5$ :  $H_A = 180 \text{ kOe}$

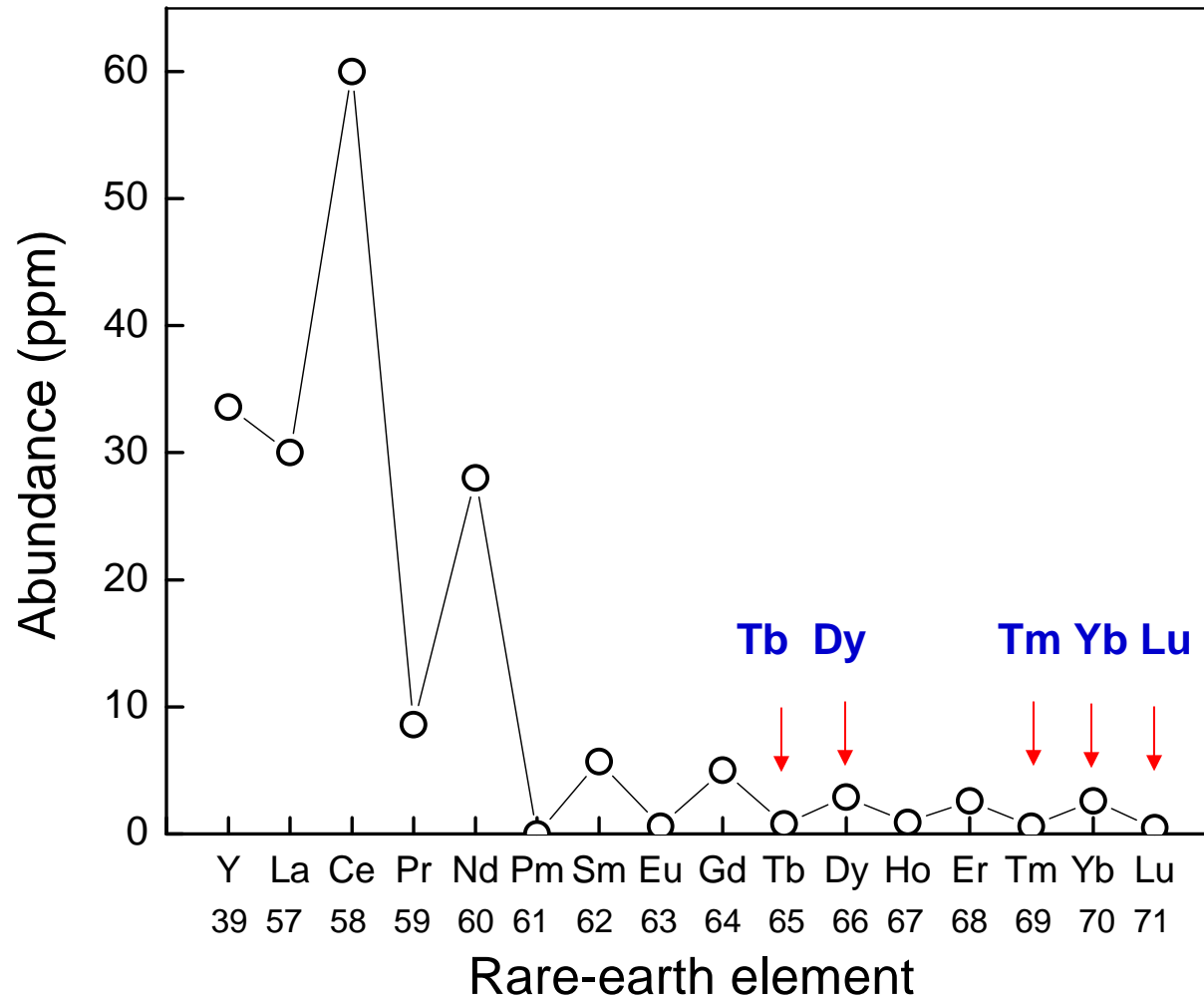
## □ 2:4:1 compounds

- $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ :  $H_A = 23 \text{ kOe}$
- $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ :  $H_A = 20 \text{ kOe}$
- $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ :  $H_A = 26 \text{ kOe}$
- $\text{MM}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ :  $H_A = 25 \text{ kOe}$

## □ 1:12 Compounds

## □ Other Compounds

# 自然界中的稀土元素储量

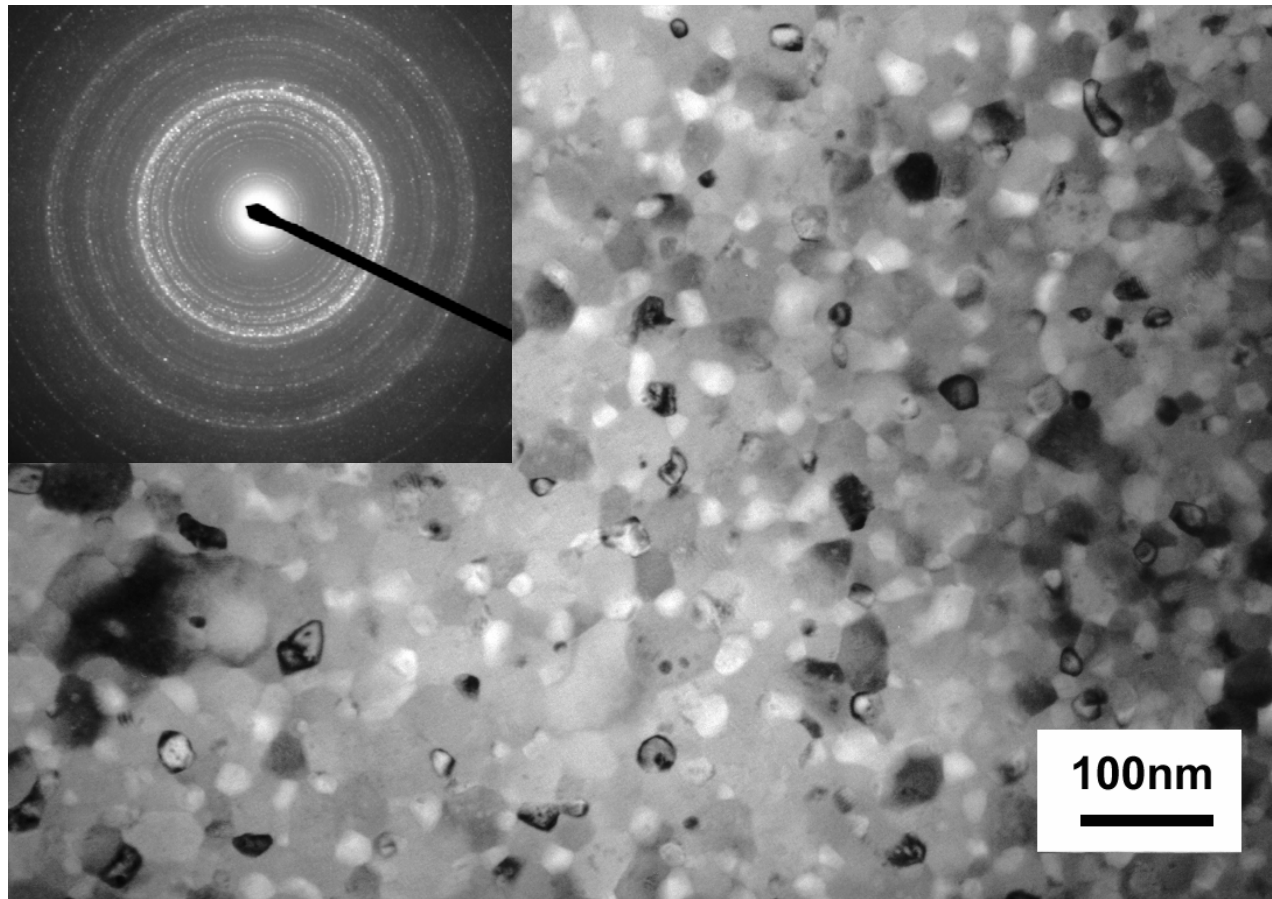


## 现有交换耦合模型推断的软磁相尺寸

- 最佳尺寸
  - 9 nm
- 软磁相的上限
  - 20 – 30 nm



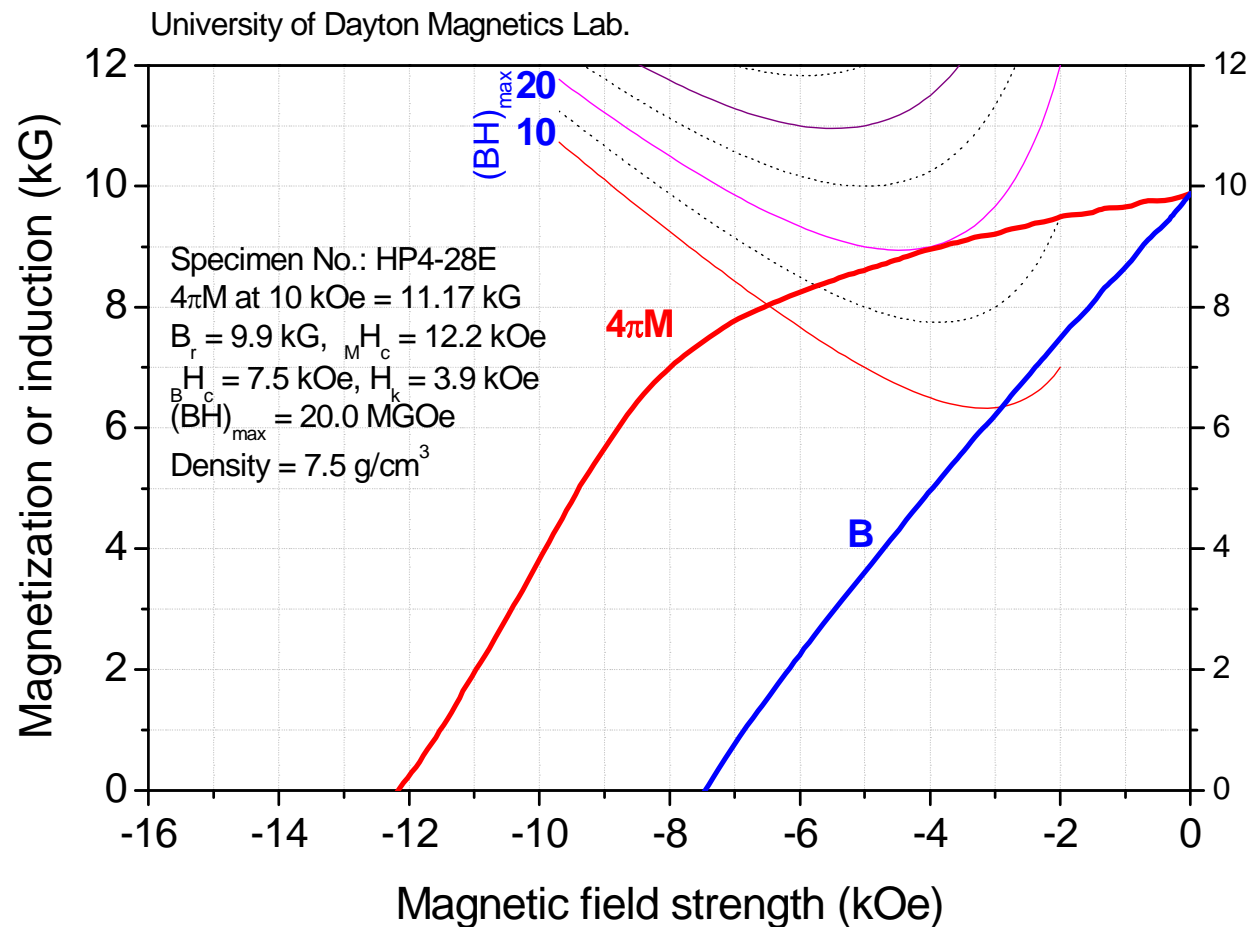
# 快淬及退火后 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 的透射电镜组织



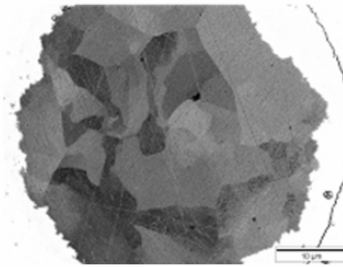
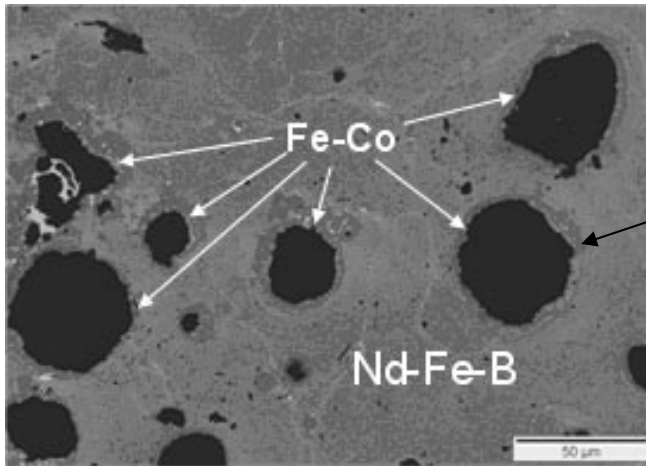
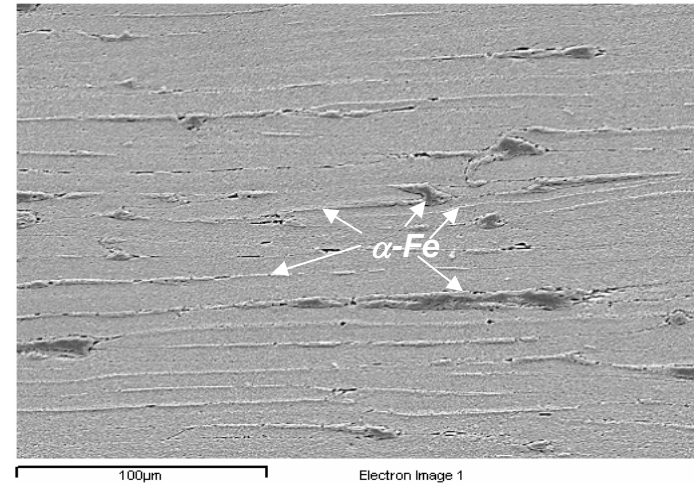
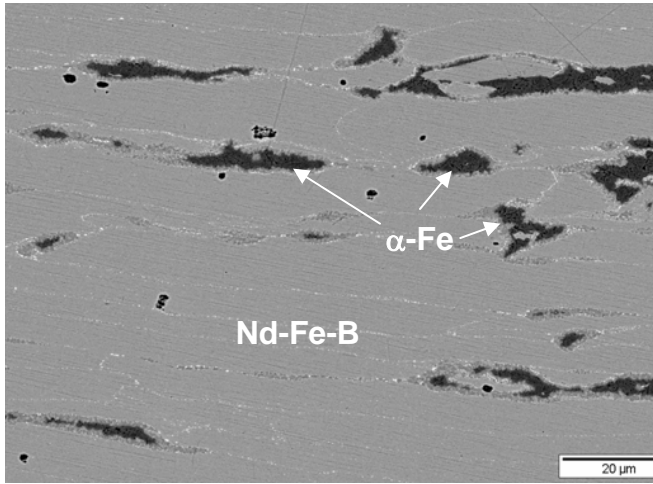
$\text{Nd}_{2.4}\text{Pr}_{5.6}\text{Dy}_1\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ , 于  $680^\circ\text{C}$  退火1 分钟,  $M\text{H}_c = 6\text{ kOe}$

# 各向同性复合磁体

## $\text{Nd}_{6.7}\text{Pr}_{4.3}\text{Fe}_{77.7}\text{Co}_{5.5}\text{Ga}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{B}_{5.5}$ 的退磁曲线

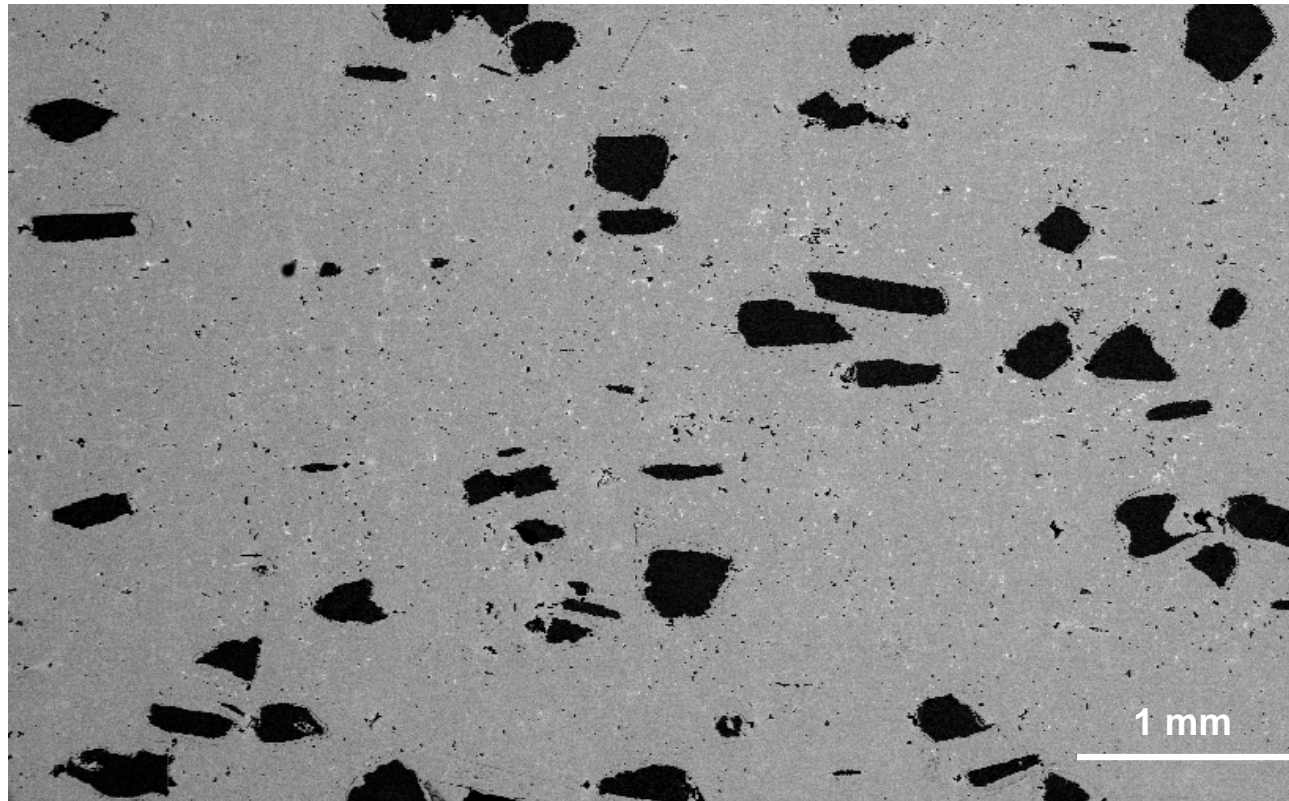


# 热变形后各向异性复合磁体的显微组织



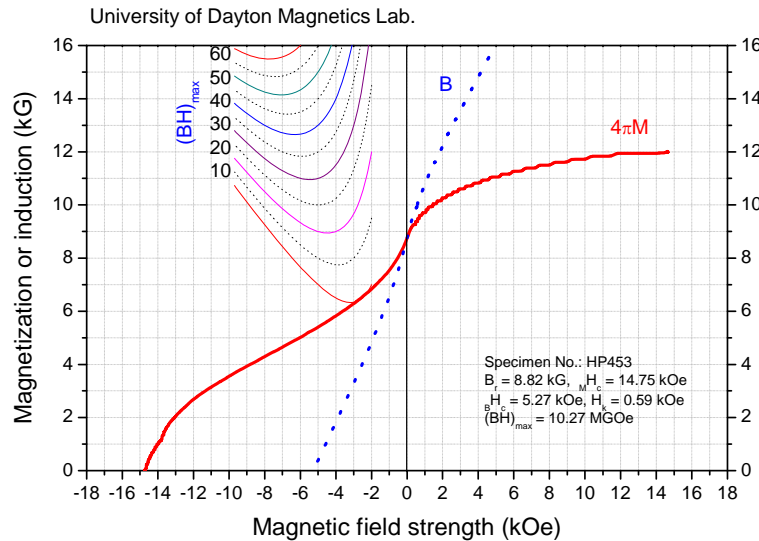
软磁相尺寸远大于现有交换耦合模型推断的软磁相尺寸上限的**1000倍**

# Fe-Co-B软磁相的尺寸及其在硬磁基体上的分布



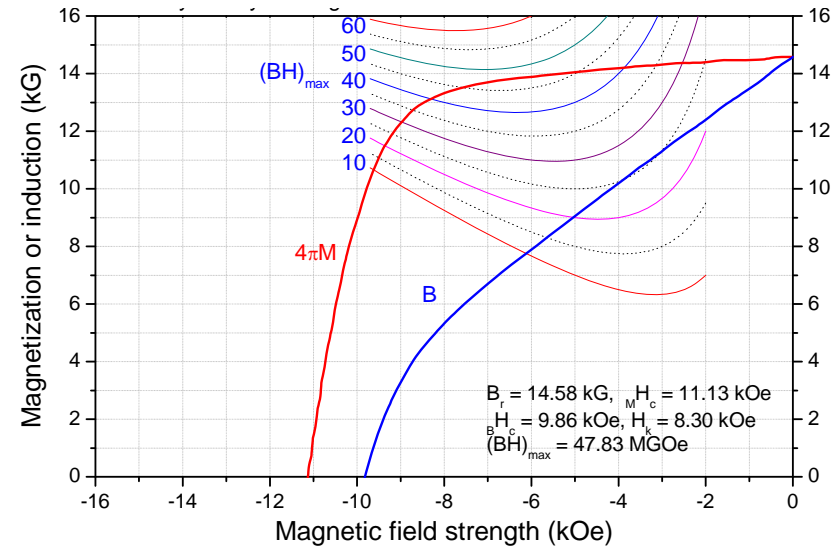
- $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{74.4}\text{Co}_6\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{5.6}/\text{Fe}_{56.7}\text{Co}_{35.9}\text{B}_{7.4}$  (97 wt%/7 wt%)
- Fe-Co-B 合金的制备: 球磨 7 小时
- 7 wt% Fe-Co-B
- **> 53 microns**
- $M_H H_c = 13.2 \text{ kOe}$ ,  $H_k = 6.8 \text{ kOe}$ ,  $(BH)_{\max} = 42.4 \text{ MGOe}$

# 各向同性和各向异性复合磁体中硬/软界面的交换耦合作用的效果



- 各向同性磁体（热压后）  
 $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_6/\alpha\text{-Fe}$  (91.7%/8.3%)
- 双相特征的退磁曲线
  - 界面交换耦合作用不明显

- 各向异性磁体（热变形后）  
 $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_6/\alpha\text{-Fe}$  (91.7%/8.3%)
- 退磁曲线没有双相特征
  - 界面交换耦合效果明显
  - 软磁相的尺寸可以很大，达到微米级



# 总结 – 纳米结构的意义

- 1. 在磁晶各向异性与矫顽力之间建立了直接的联系，这是向“材料设计”概念的一个飞跃
  - 在微米材料中，高的磁晶各向异性仅仅是高矫顽力的必要条件，而不是充分条件
  - 在纳米材料中，高的磁晶各向异性是高矫顽力的充分必要条件
  - 因之，虽然具有高的磁晶各向异性但是在微米结构下却不能获得高矫顽力的材料（如 $\text{YCo}_5$ ），便有可能在纳米结构下获得高的矫顽力，从而有可能发展成为实用磁体
  - 将来如能发现新的具有高的磁晶各向异性的材料，也能经由制成纳米晶粒材料而较为容易地发展高的矫顽力从而制成实用磁体
- 2. 由于硬磁/软磁界面的交换耦合作用，纳米结构的硬磁相磁矩取向限制了软磁相磁矩在反磁化场之下的取向，因此使得制作硬磁/软磁复合磁体成为可能
  - $\text{Nd-Fe-B}/\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Nd-Fe-B}/\text{Fe-Co}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}/\text{Fe-Co}$
  - 在各向同性和各向异性复合磁体中，硬磁/软磁界面交换耦合作用的效果不同，软磁相尺寸的上限也不同
  - 在各向异性复合磁体中，硬磁/软磁界面交换耦合作用的实际效果比现在通行理论所推测的要强得多
- 3. 然而，应当指出，即使有可能达到  $(\text{BH})_{\text{max}} \geq 60 \text{ MGOe}$ ，制成能够挑战现在的商用 $\text{Nd-Fe-B}$ 的纳米复合实用磁体，也是困难的。原因见下回分解