

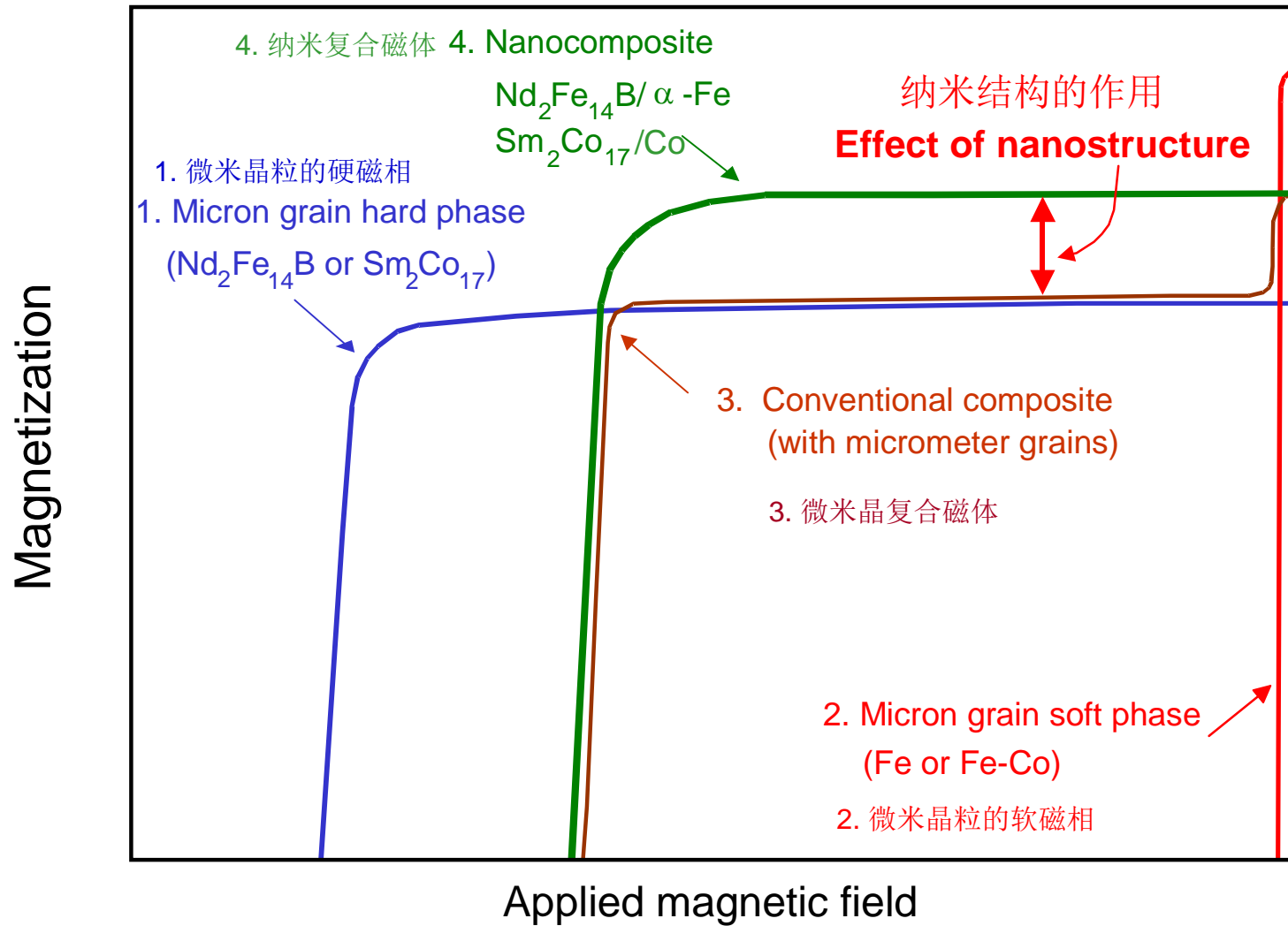
双相复合磁体的矫顽力机理

2007年10月于中国北京、绵阳

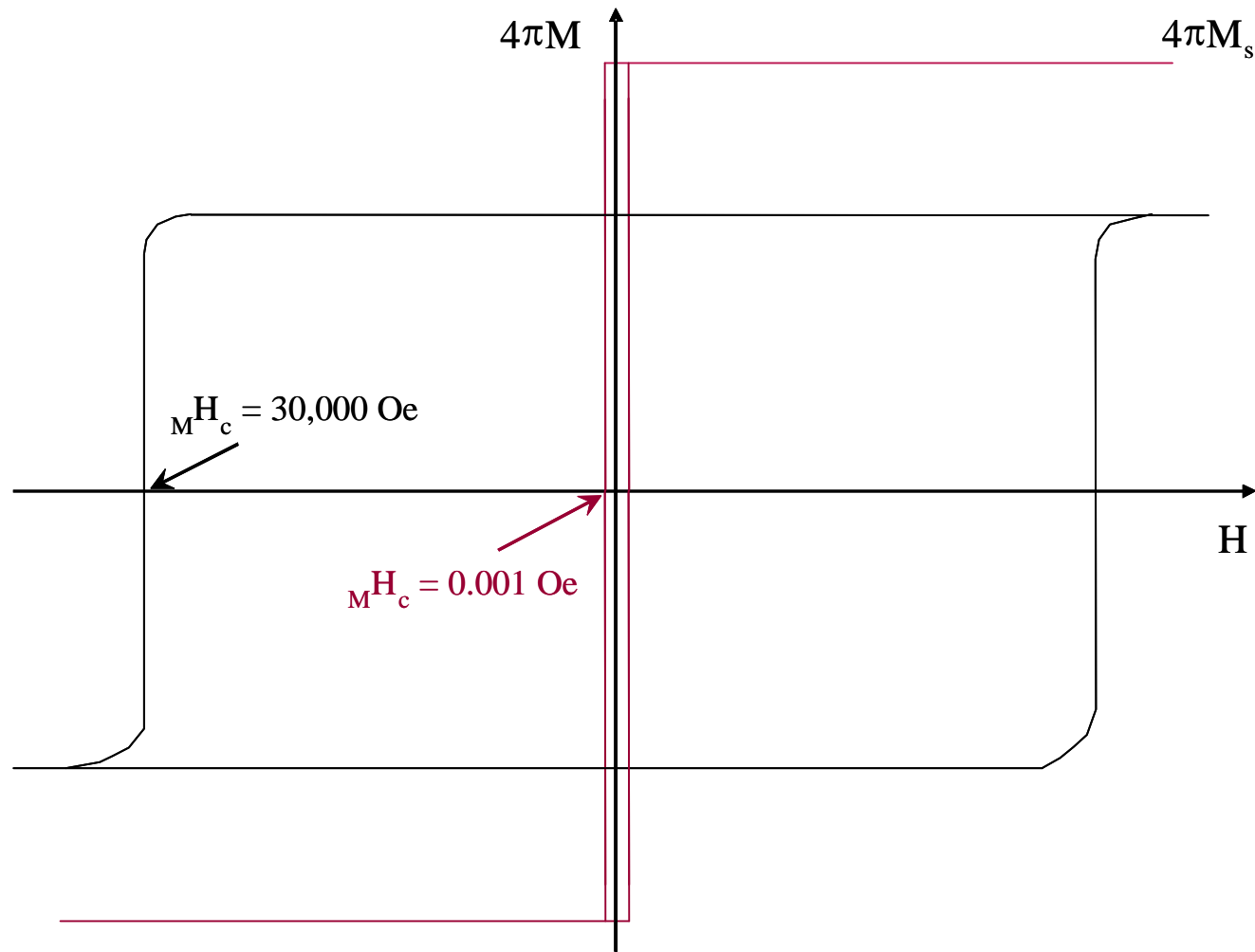
内容提要

- 复合磁体的概念
- 纳米晶结构的作用
- 反磁化的机制
- 软磁相尺寸的上限
- 未来的复合磁体

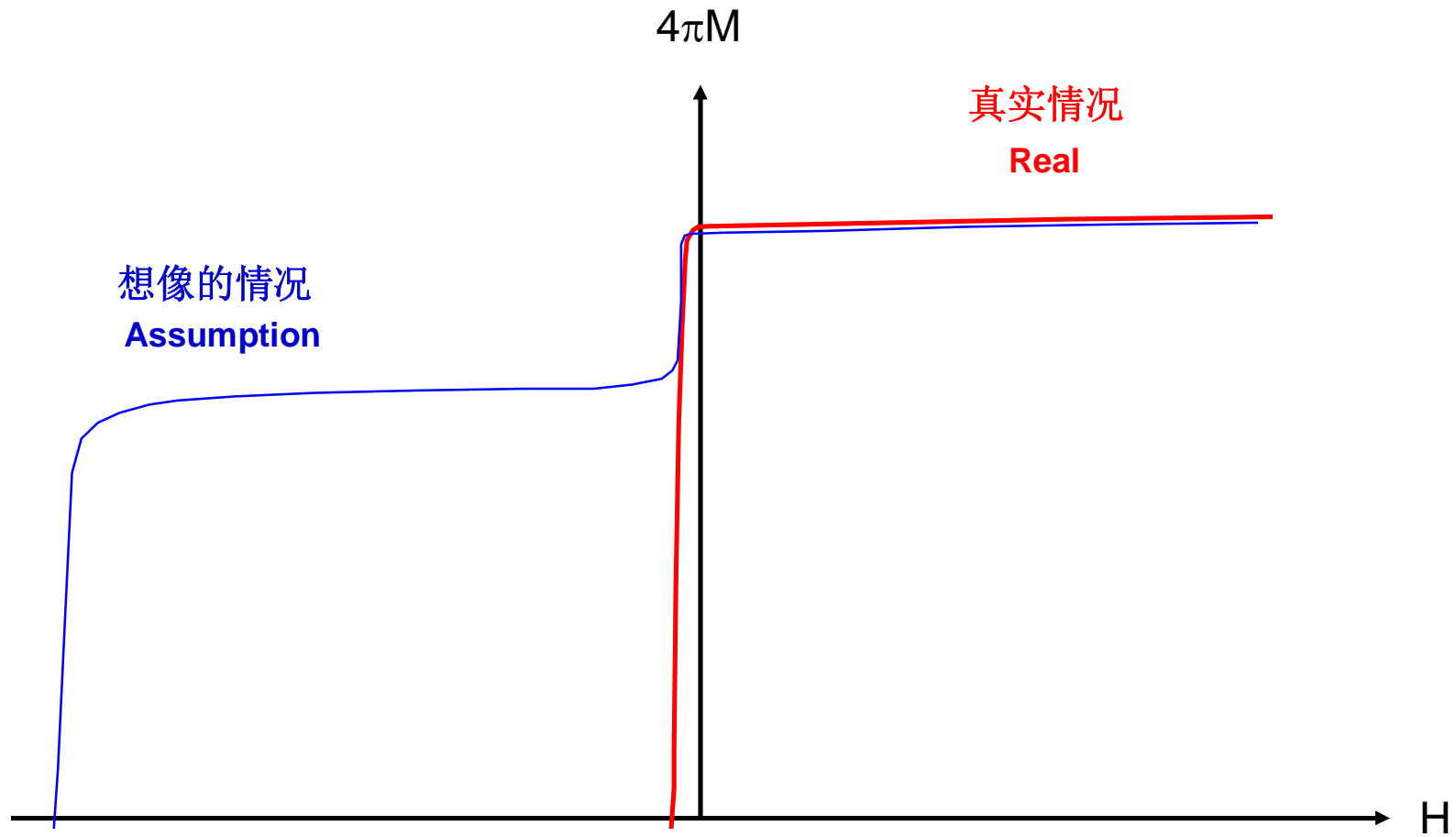
纳米结构的作用



软硬双相复合磁体的概念



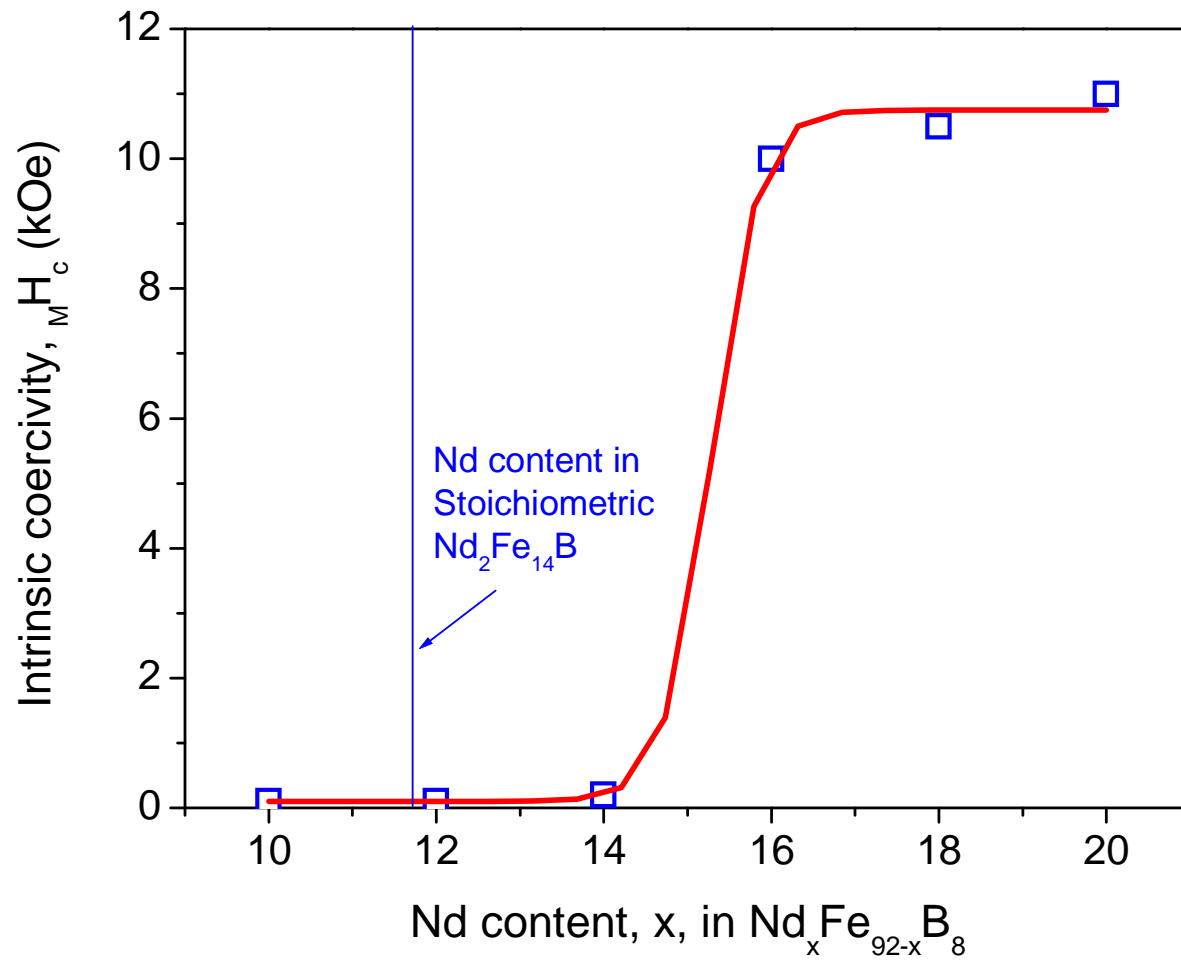
微米晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 复合磁体



Nd-Fe-B磁体的矫顽力

- $Nd_2Fe_{14}B$
 - $4\pi M_s = 16 \text{ kG}$
 - $H_A = 75 \text{ MGOe}$
- 纯 $Nd_2Fe_{14}B$ 合金(微米晶粒)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 $Nd_2Fe_{14}B$ 合金的矫顽力接近于0, 那么复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha\text{-Fe}$ (微米晶粒)的矫顽力自然也接近于0
- 直到1988年, 菲利普才在纳米复合的 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha\text{-Fe}$ 中获得3 kOe的矫顽力

Nd含量对Nd-Fe-B磁体矫顽力的影响



Sm₂Co₁₇的矫顽力

□ 微米晶粒的Sm₂Co₁₇

■ Sm₂Co₁₇

- $K_1 = 3.2 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$

- $H_A = 65 \text{ kOe}$

- $M H_c < 2 \text{ kOe}$

- 为了发展矫顽力, 必须添加多余的Sm以及Cu和Zr形成
Sm(Co_{0.745}Fe_{0.15}Cu_{0.08}Zr_{0.025})_{~7.4}

- 复杂的热处理工艺, 费时两三天之久

□ 纳米晶粒2:17磁体

- *J. Wecker et al. 1991*, Sm₂Co₁₇, 700° C-30 m, $M H_c = 6 \text{ kOe}$

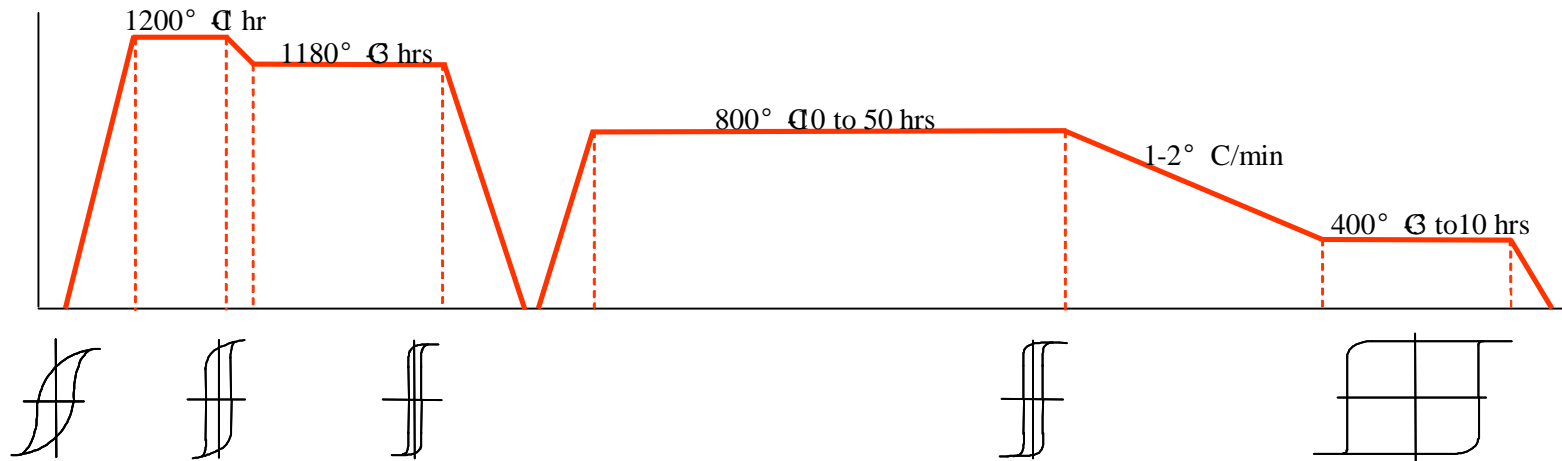
- *S.K. Chen et al. 1996*, SmCo₁₀, 750° C-20 m, $M H_c = 4 \text{ kOe}$

- *U of Dayton, 2002*, Sm₂Co₁₇, 750° C-1 m, $M H_c = 15.6 \text{ kOe}$

微米及纳米晶 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 基磁体的矫顽力发展

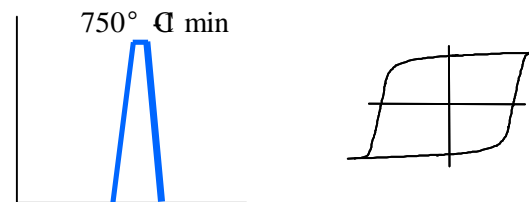
Conventional $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{17}$

微米晶粒2:17

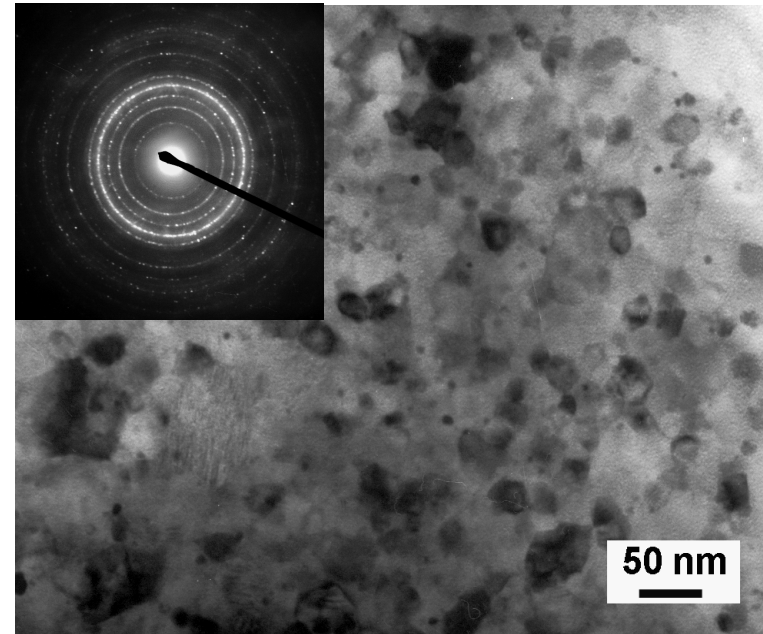
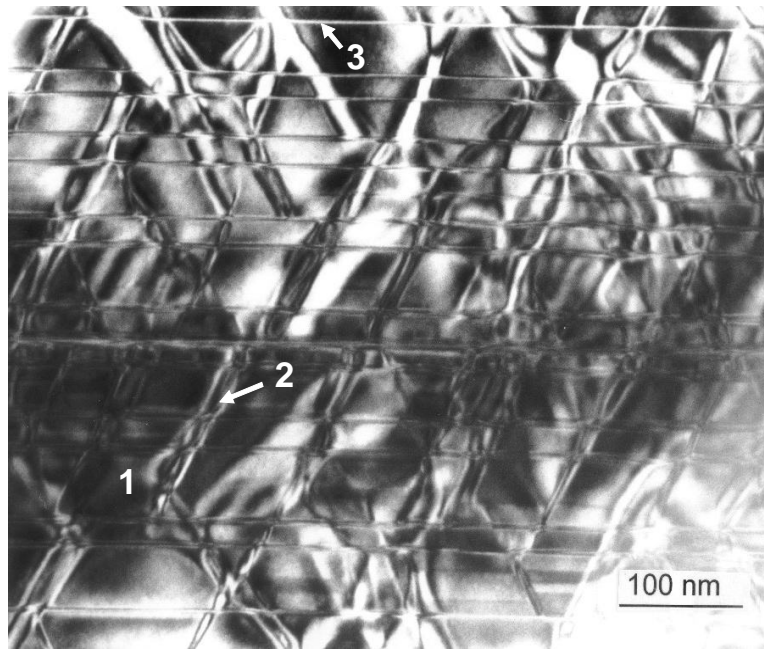


Nanostructured $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

纳米晶粒2:17



传统及纳米2:17的显微组织



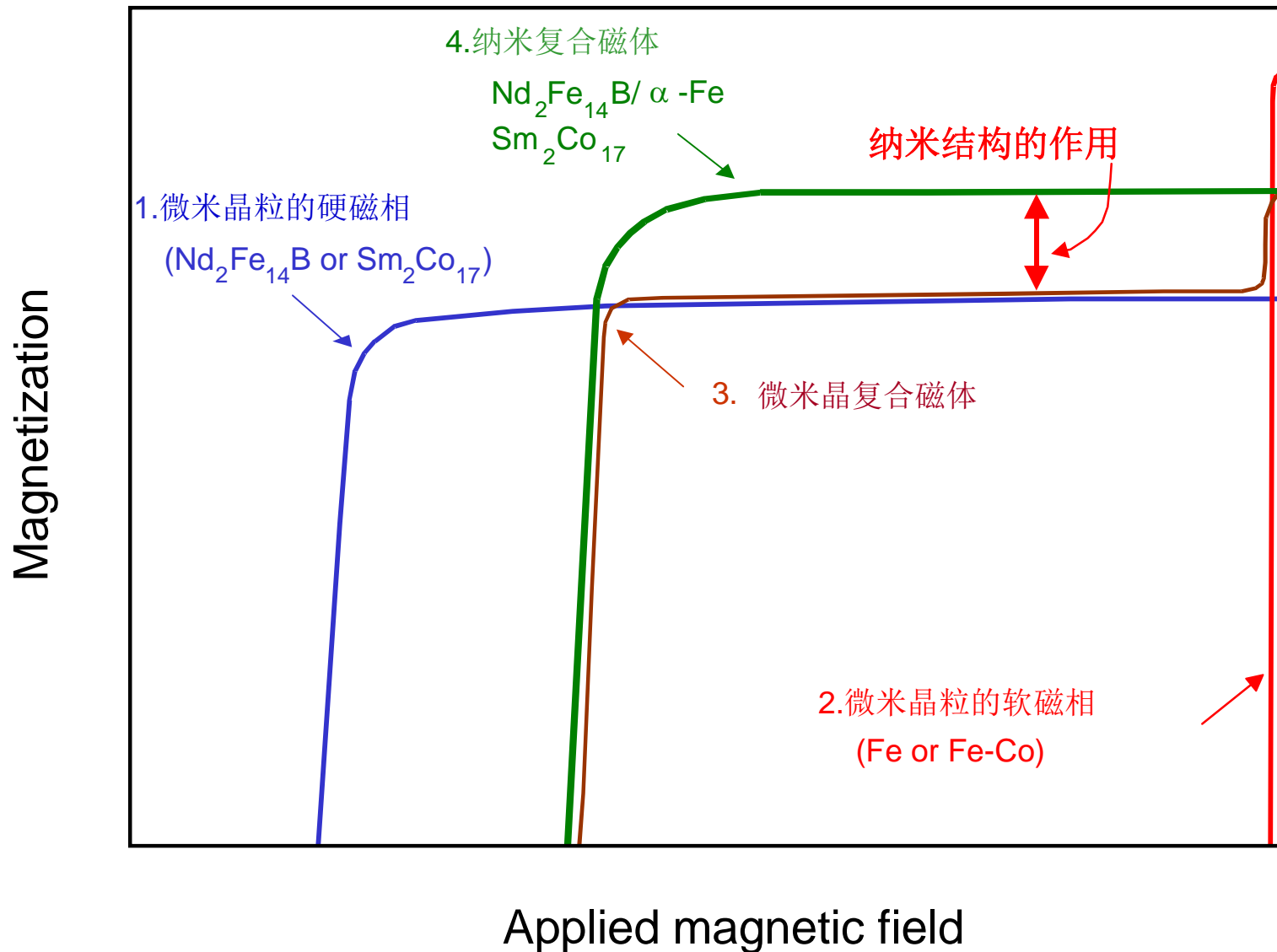
$\text{Sm}(\text{Co}_{0.794}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.026})_{7.0}$
烧结: 1200 °C – 1 hr
固溶: 1180 °C – 5 hrs
时效: 800 °C – 50 hrs
缓冷: 800-400 °C, 1 °C /m
时效: 400° C – 10 hrs
 $M_H C = 15 \text{ kOe}$

$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$
750 °C - 1 分钟
 $M_H C = 15.6 \text{ kOe}$

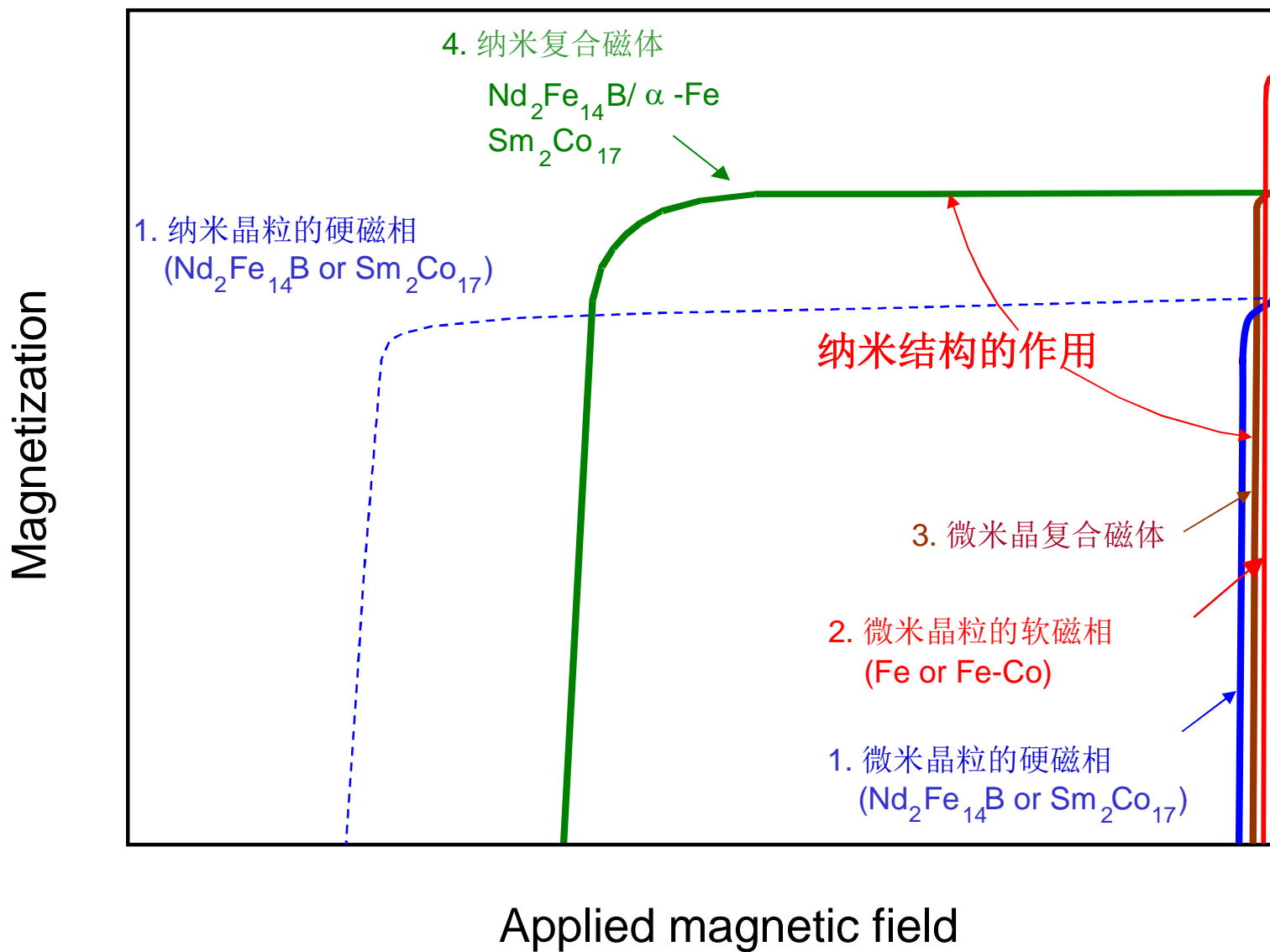
纳米结构的作用

- 当晶粒尺寸由微米减小的纳米时，矫顽力的机制发生根本性的改变
- 高的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

Effect of Nanostructure – Old Model



纳米结构的作用 - 新概念



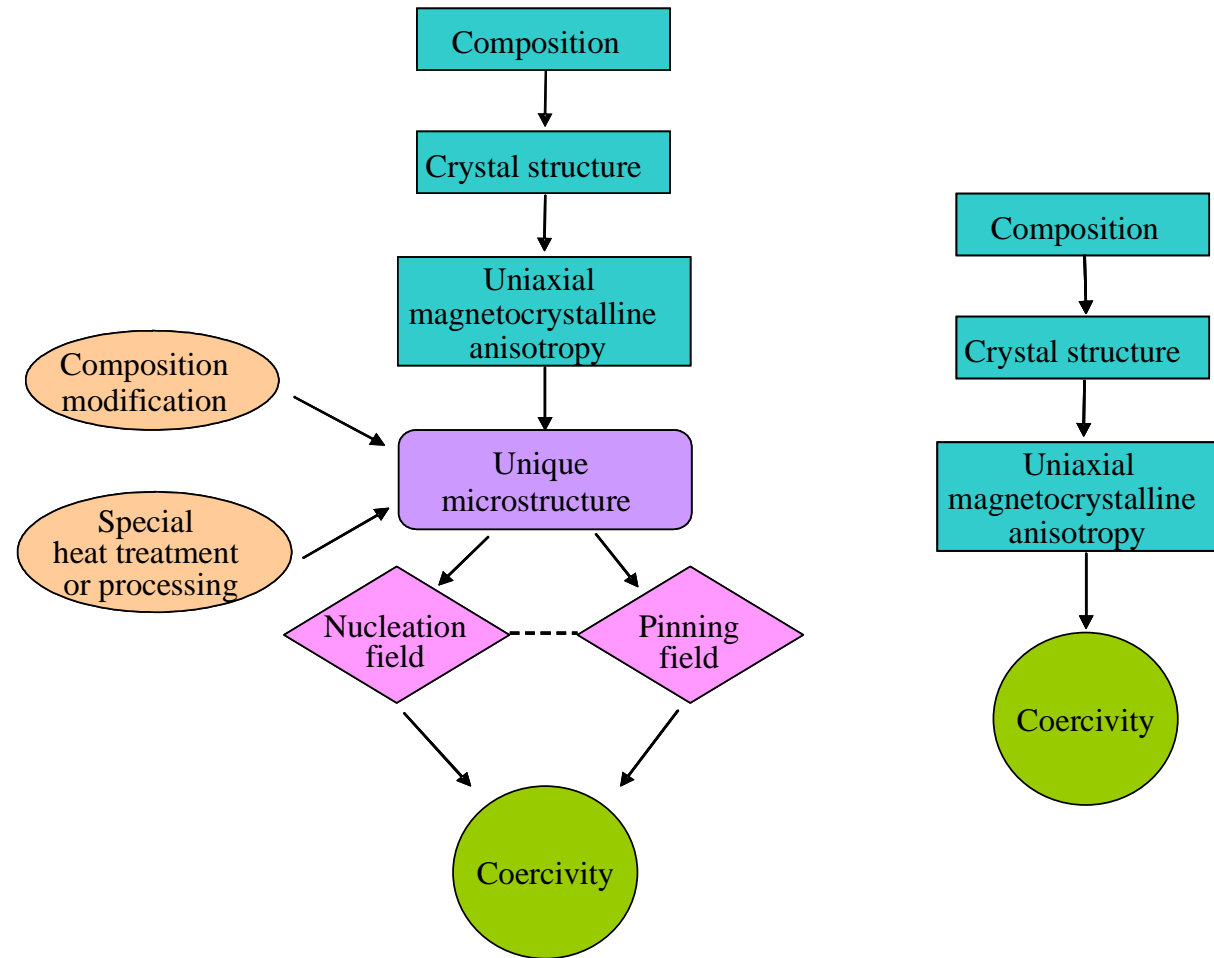
纳米结构作用的流行的解释

- 界面交换耦合作用只存在于纳米结构材料中，不存在于微米结构的传统材料中
- 硬磁相，如 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 等，都具有高的矫顽力
- 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

纳米结构作用的新概念

- 在纳米晶粒磁性材料中，在晶粒内部形成多畴结构，导致整体自由能升高
- 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

纳米结构作用



a. Rare earth magnets with microstructure.

微米晶稀土磁体

b. Rare earth magnets with nanostructure

纳米晶稀土磁体

交换耦合与反磁化的现有模型

- 交换能密度可以表示为

$$E_A = A (d\psi / dx)^2$$

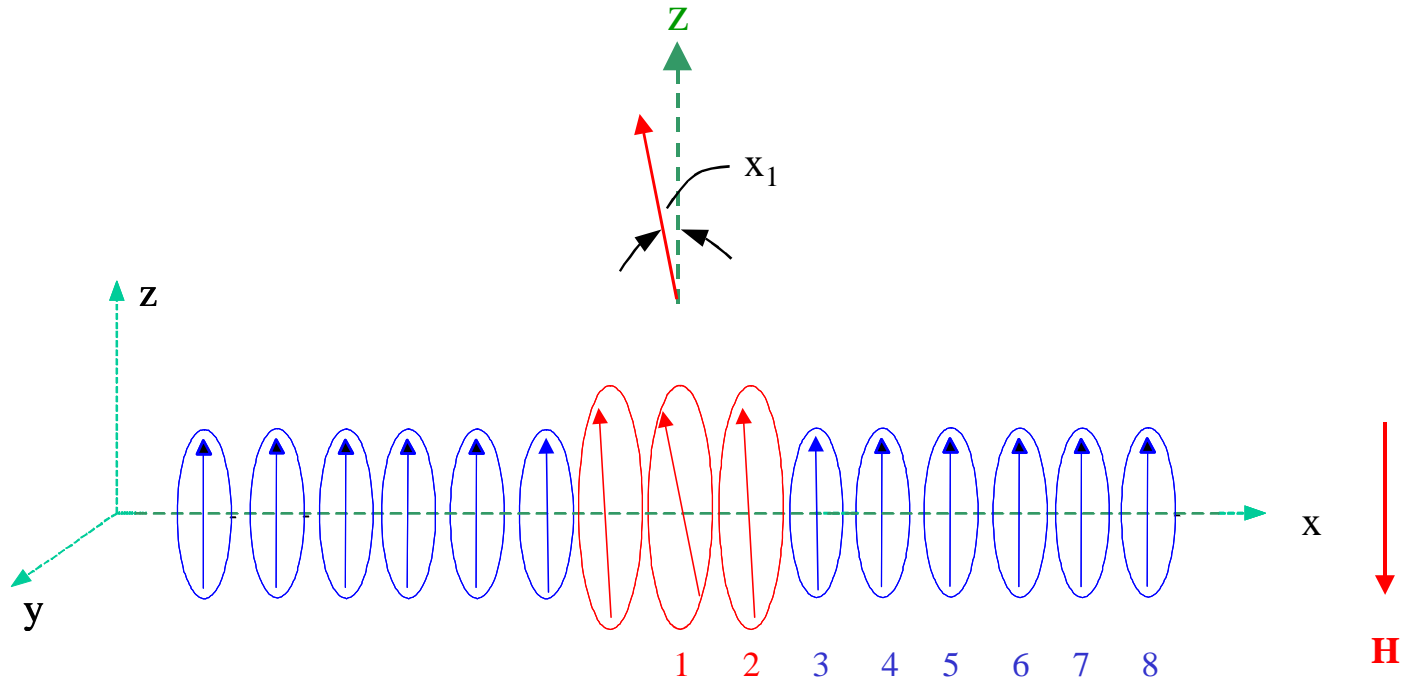
A 是常数，在室温下为 10^{-11} 的数量级； ψ 是 M_s 与 c 轴之间的夹角

- 交换长度, l_{ex} , 是一特征长度. 如果晶粒尺寸大于 l_{ex} , 则退磁曲线呈双相叠加. l_{ex} 的大小为

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A}{M_s^2}}$$

- Fe , Co , Ni , $SmCo_5$, 及 $Nd_2Fe_{14}B$ 的 l_{ex} 值分别为 1.5, 2.0, 3.4, 4.9, and 1.9 nm
- 双相纳米复合磁体的反磁化过程是通过反磁化核的形成以及畴壁移动来进行的, 如同在传统微米晶磁体中一样
- 界面交换耦合只有当晶粒尺寸减小到纳米数量级时才存在. 软磁相的最佳尺寸约为10纳米, 其上限约为20 – 30 纳米

一维复合磁体的反磁化模型



□ $E_{st} = - M_s H \cos (180^\circ - x_1)$

静磁能

□ $E_a = K_1 \sin^2 x_1$

磁晶各向异性能

□ $E_{ex} = - A_{ex} S_1 S_2 \cos (x_1 - x_2)$

1 与 2 两相邻原子磁矩之间的交换能

每一磁矩所涉及的能量

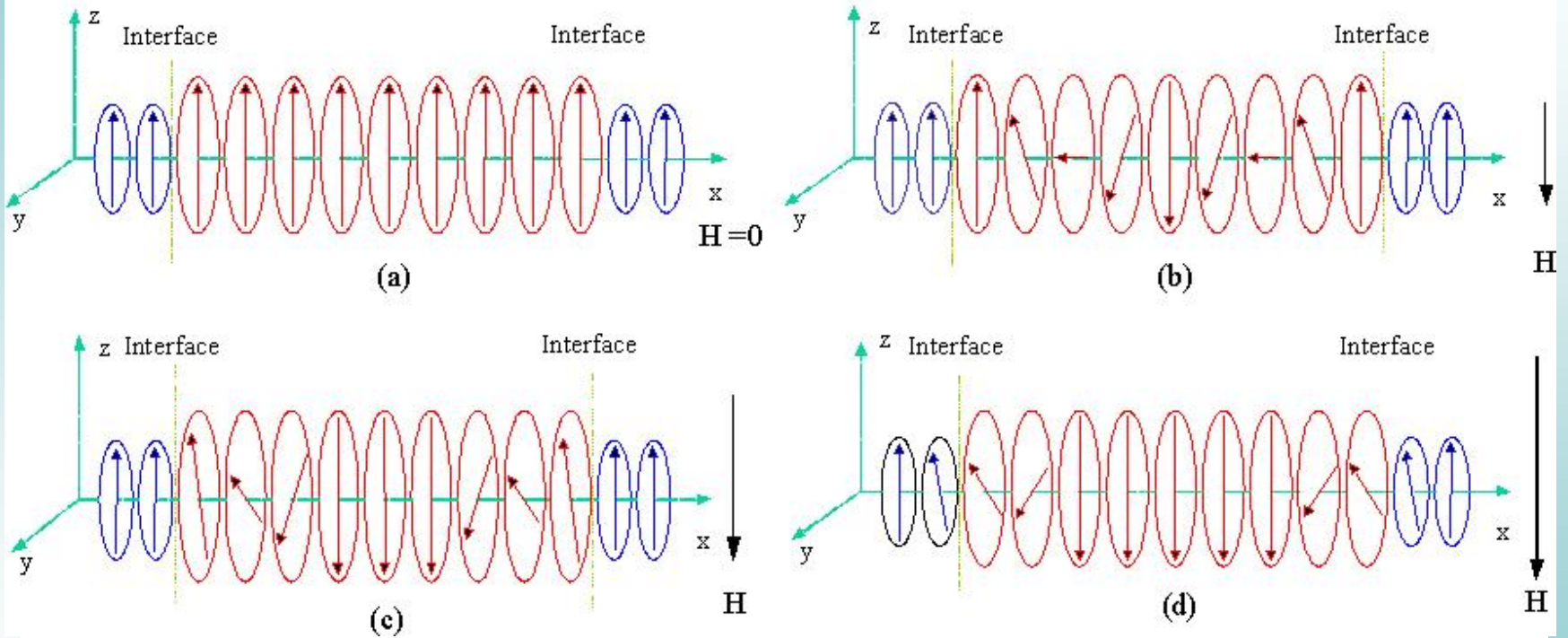
- $E_1^s = K_1^s \sin^2 x_1 - M_s^s H \cos (180 - x_1) - 2 A_s S_1 S_2 \cos (x_1 - x_2)]$
- $E_2^s = 2 [K_1^s \sin^2 x_2 - M_s^s H \cos (180 - x_2) - A_s S_1 S_2 \cos (x_1 - x_2) - A_s^h S_2 S_3 \cos (x_2 - x_3)]$
- $E_3^h = 2 [K_1^h \sin^2 x_3 - M_s^h H \cos (180 - x_3) - A_s^h S_2 S_3 \cos (x_2 - x_3) - A_h S_3 S_4 \cos (x_3 - x_4)]$
-
- $E_8^h = 2 [K_1^h \sin^2 x_8 - M_s^h H \cos (180 - x_8) - A_h S_7 S_8 \cos (x_7 - x_8)]$

系统最小能量的条件

- $d\Sigma E / dx = 0$
- $d^2\Sigma E / dx^2 > 0$

一维复合磁体的反磁化过程

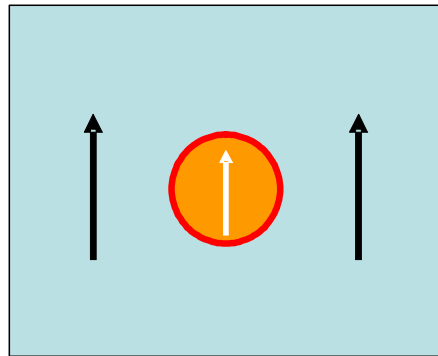
→ Magnetization in soft phase
→ Magnetization in hard phase



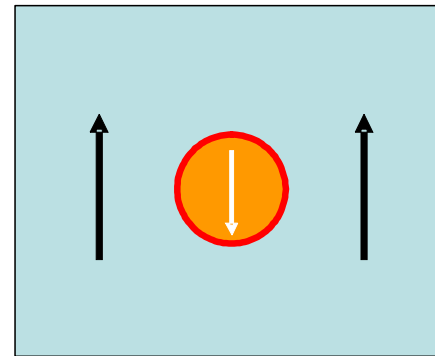
反磁化过程的新概念

- 软/硬相界面交换耦合作用是一个普遍的现象, 存在于所有多晶铁磁性材料之中, 包括传统的微米晶铁磁材料. 然而, 只有当晶粒尺寸减小到纳米数量级时, 这种交换耦合作用的效果才易于被观察到
- 软/硬相界面处的交换耦合作用使磁化矢量旋转成为非一致转动
- 软磁相的中部是阻止反磁化最薄弱的地方
- 减小软磁相的尺寸等于减小软磁相的中部至软/硬相界面处的距离, 因而可以有效地改善退磁曲线的方形度

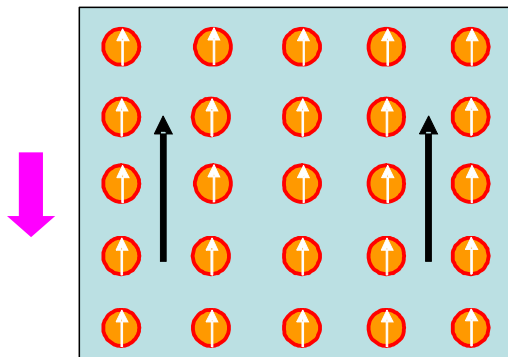
软磁相尺寸的效果







(a)



(b)



(c)

-  *Hard phase*
-  *Soft phase*
-  *Hard/soft interface*
-  *Applied demagnetizing field*

复合磁体的磁性能

$$\square (4 \pi M_s)_{comp} = (4 \pi M_s)_{hard} (1 - v_{soft}) + (4 \pi M_s)_{soft} v_{soft}$$

- v_{soft} : 软磁相的体积百分数

$$\square (M H_c)_{hard} = \alpha (H_A)_{hard} - N_{eff} (4\pi M_s)_{hard}$$

- $\alpha < 1$, 与晶格, 晶粒及晶界缺陷有关的常数
- N_{eff} : 有效退磁因子
- $(H_A)_{hard}$: 硬磁相的磁晶各向异性场

$$\square (H_k / M H_c)_{comp} = k (1 - 1/\rho) (H_k / M H_c)_{hard}$$

- k : 与 v_{soft} 有关的常数
- $\rho = (S / V)_{soft}$ - 分散常数
- S : 软磁相的总表面积
- V : 软磁相的总体积

新的矫顽力模型的意义

- 在磁晶各向异性场, 成分与矫顽力之间建立起了直接的联系
- 是朝向材料设计的方向前进了一大步
- 对材料研制的意义
 - 改善现有磁性材料的性能
 - 有利于新材料的发现

对新的矫顽力模型的验证

□ YCo_5

- *The 1st RE-TM compound studied*
是所研究的第一个稀土-钴化合物
- $H_A = 130 \text{ kOe}$
- *High coercivity cannot be developed*
未能获得高矫顽力

□ *Mechanically alloyed YCo_5*

机械合金化的 YCo_5

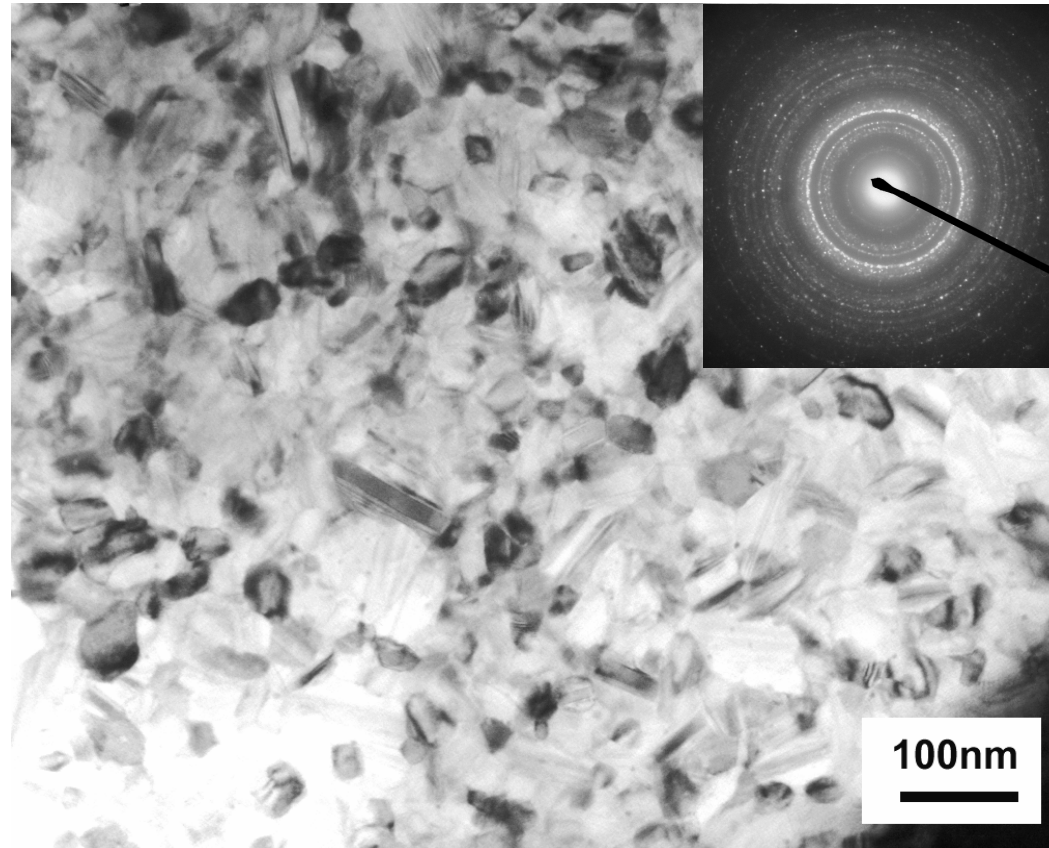
- ${}_M H_c = 12 \text{ kOe}$ after 750° C for 2 min.

□ *Mechanically alloyed $YCo_5/\alpha\text{-Fe}$ (5 wt%)*

机械合金化的 $YCo_5/\alpha\text{-Fe}$ (5 wt%)

- ${}_M H_c = 7 \text{ kOe}$ after 750° C for 2 min.

$YCo_5/\alpha-Fe$ 复合磁体的透射电镜显微组织

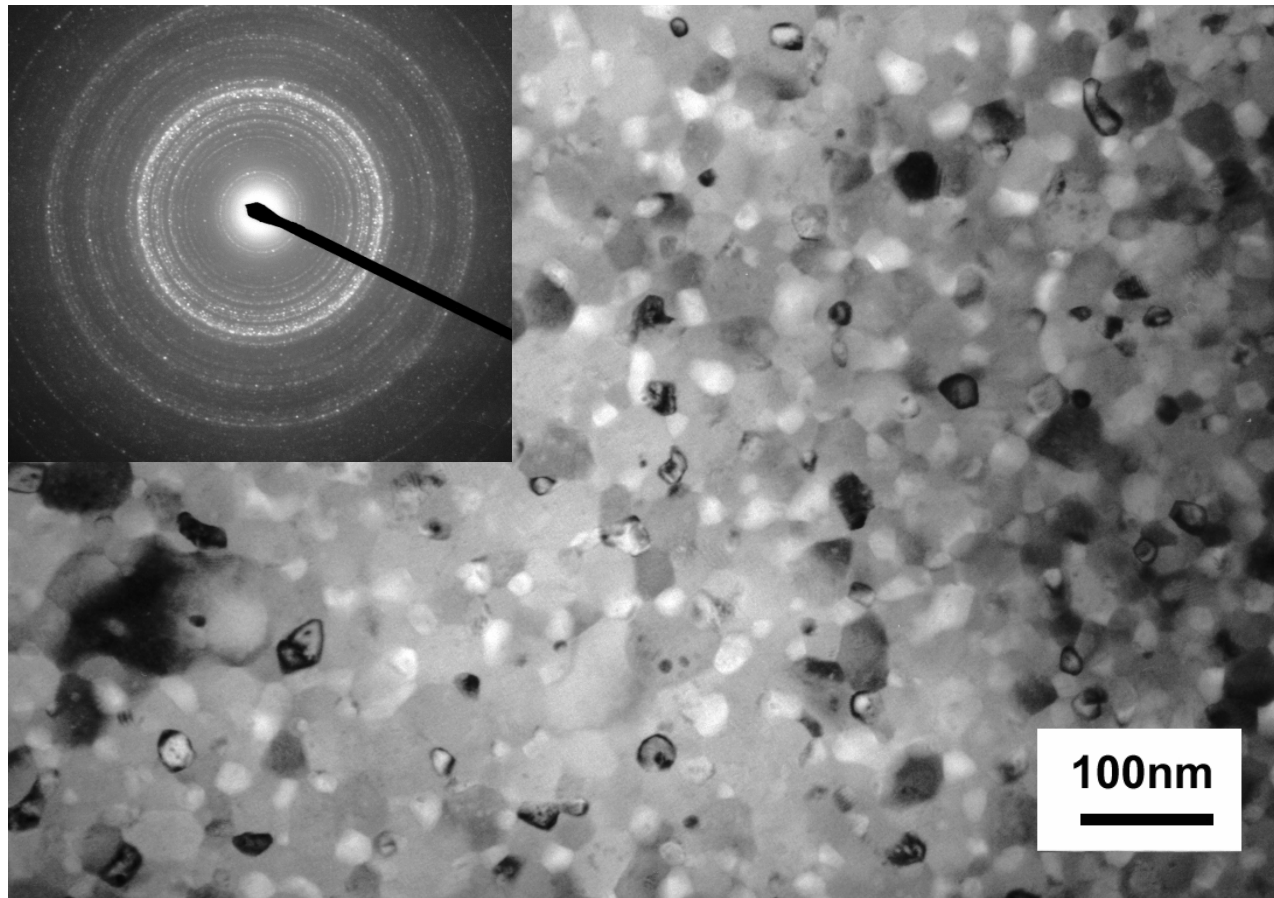


TEM image and selected area electron diffraction pattern of a mechanically alloyed $YCo_5/\alpha-Fe$ specimen after annealing at $750^\circ C$ for 2 minutes

现有交换耦合模型所要求的软磁相的尺寸

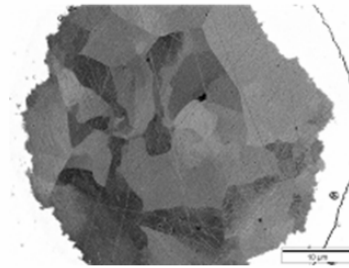
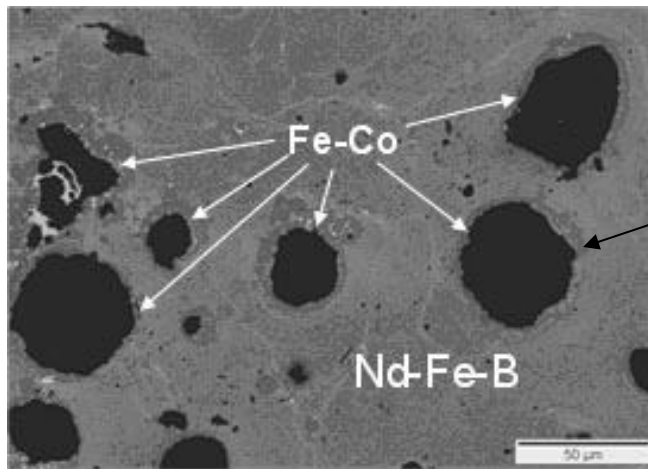
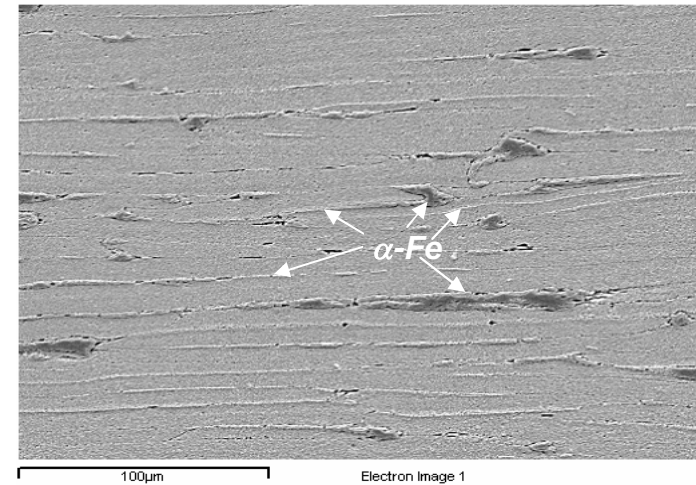
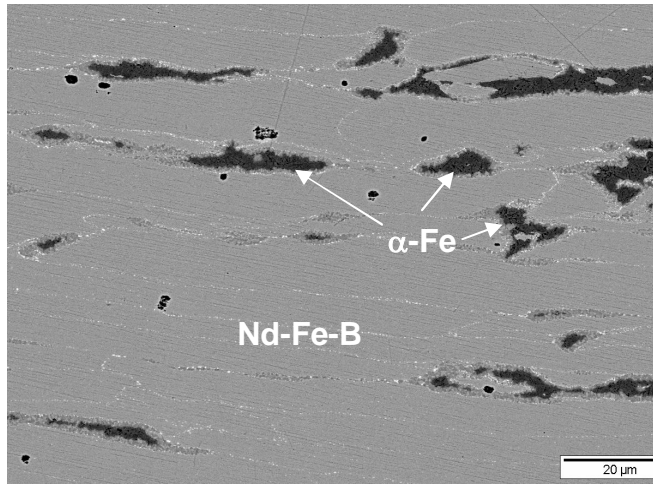
- 软磁相的最佳尺寸
 - 9 nm
- 软磁相的尺寸上限
 - $20 - 30\text{ nm}$

快淬及退火后 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ 样品的透射电镜组织



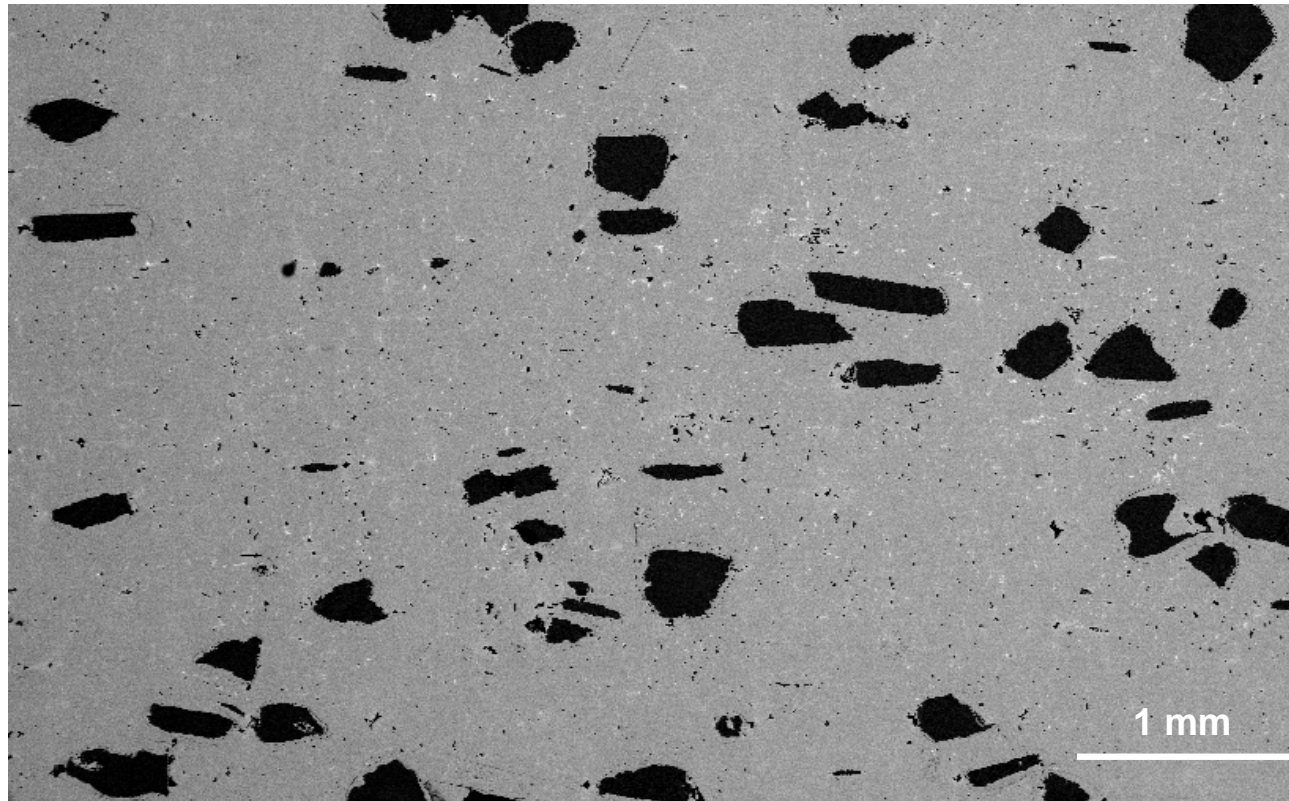
$Nd_{2.4}Pr_{5.6}Dy_1Fe_{85}B_6$, Anneal at $680^\circ C$ - 1 m, $MH_c = 6$ kOe

热变形复合磁体的SEM显微组织



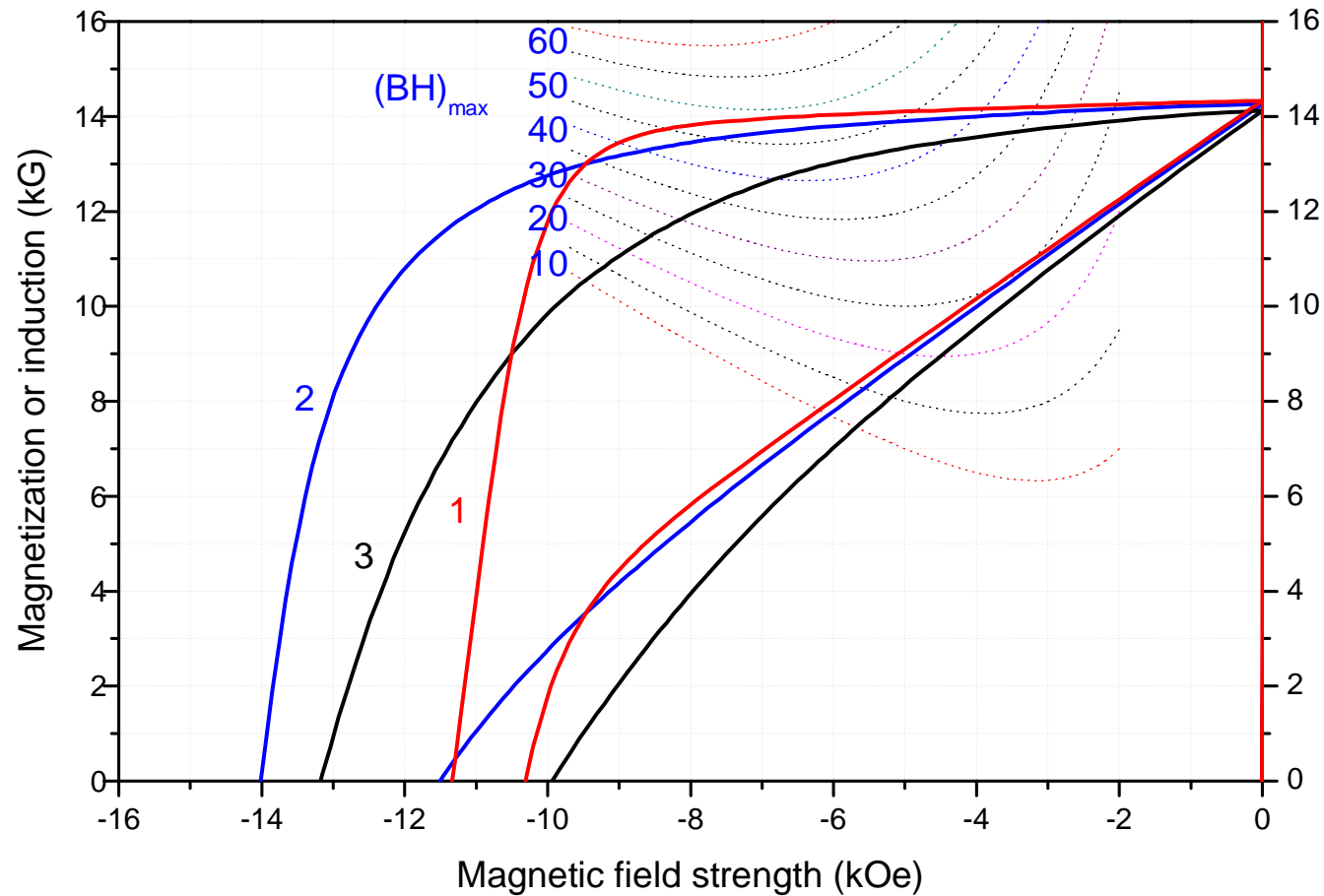
软磁相的尺寸比现有交换耦合模型要求的尺寸上限大1000倍以上

Fe-Co-B软磁相在硬磁基体中的分布



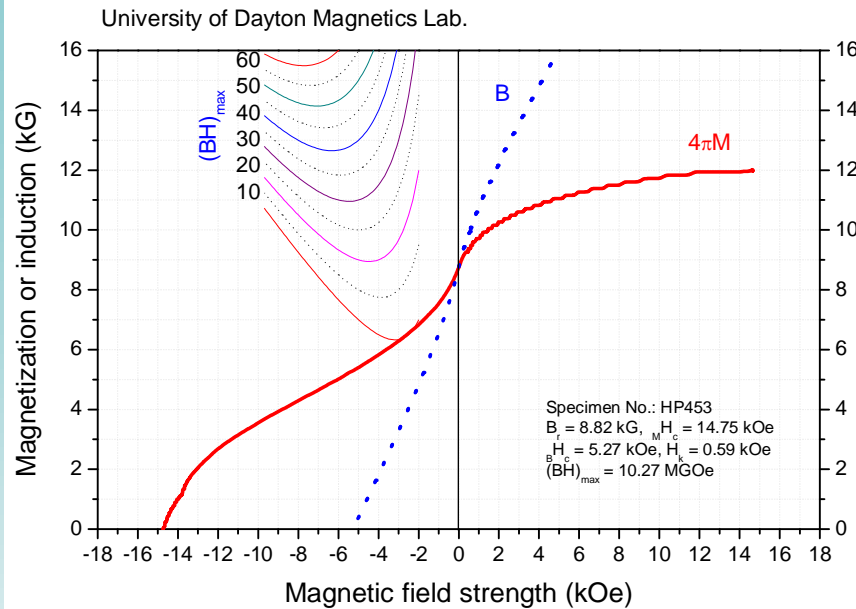
- $Nd_{13.5}Fe_{74.4}Co_6Ga_{0.5}B_{5.6}/Fe_{56.7}Co_{35.9}B_{7.4}$ (97 wt%/7 wt%)
- Fe-B alloy preparation: Ball milled for 7 hrs
- 7 wt% Fe-B
- > 53 microns
- $MH_c = 13.2$ kOe, $H_k = 6.8$ kOe, $(BH)_{max} = 42.4$ MGOe

软磁相尺寸的影响



1. $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{74.4}\text{Co}_6\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{5.6}/\text{Fe}_{56.8}\text{Co}_{35.8}\text{B}_{7.4}$ (97 wt%/3 wt%), ball milled < 53 microns
2. $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{74.4}\text{Co}_6\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{5.6}/\text{Fe}_{56.8}\text{Co}_{35.8}\text{B}_{7.4}$ (97 wt%/3 wt%), ball milled > 53 microns
3. $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{74.4}\text{Co}_6\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{5.6}/\text{Fe}_{56.7}\text{Co}_{35.9}\text{B}_{7.4}$ (93 wt%/7 wt%), ball milled > 53 microns

各向同性及各向异性磁体中的交换作用

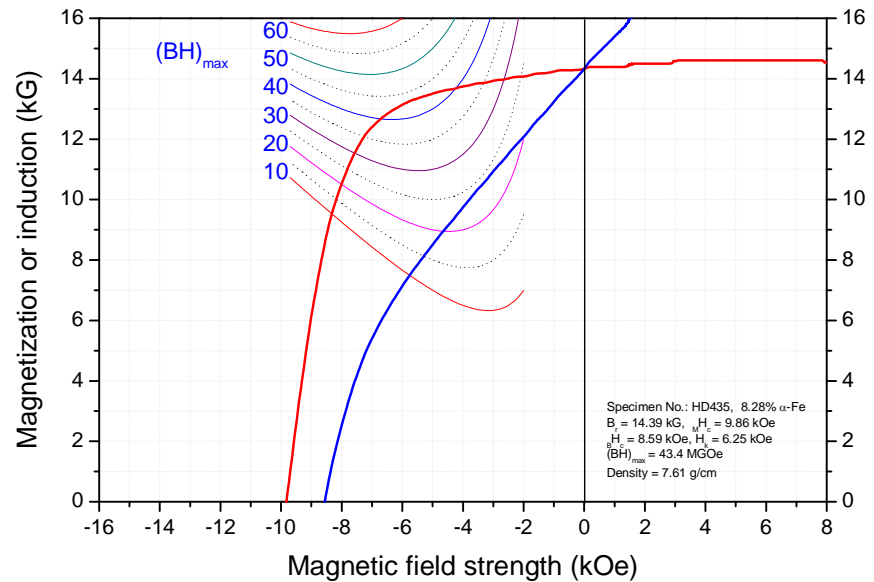


各向同性磁体

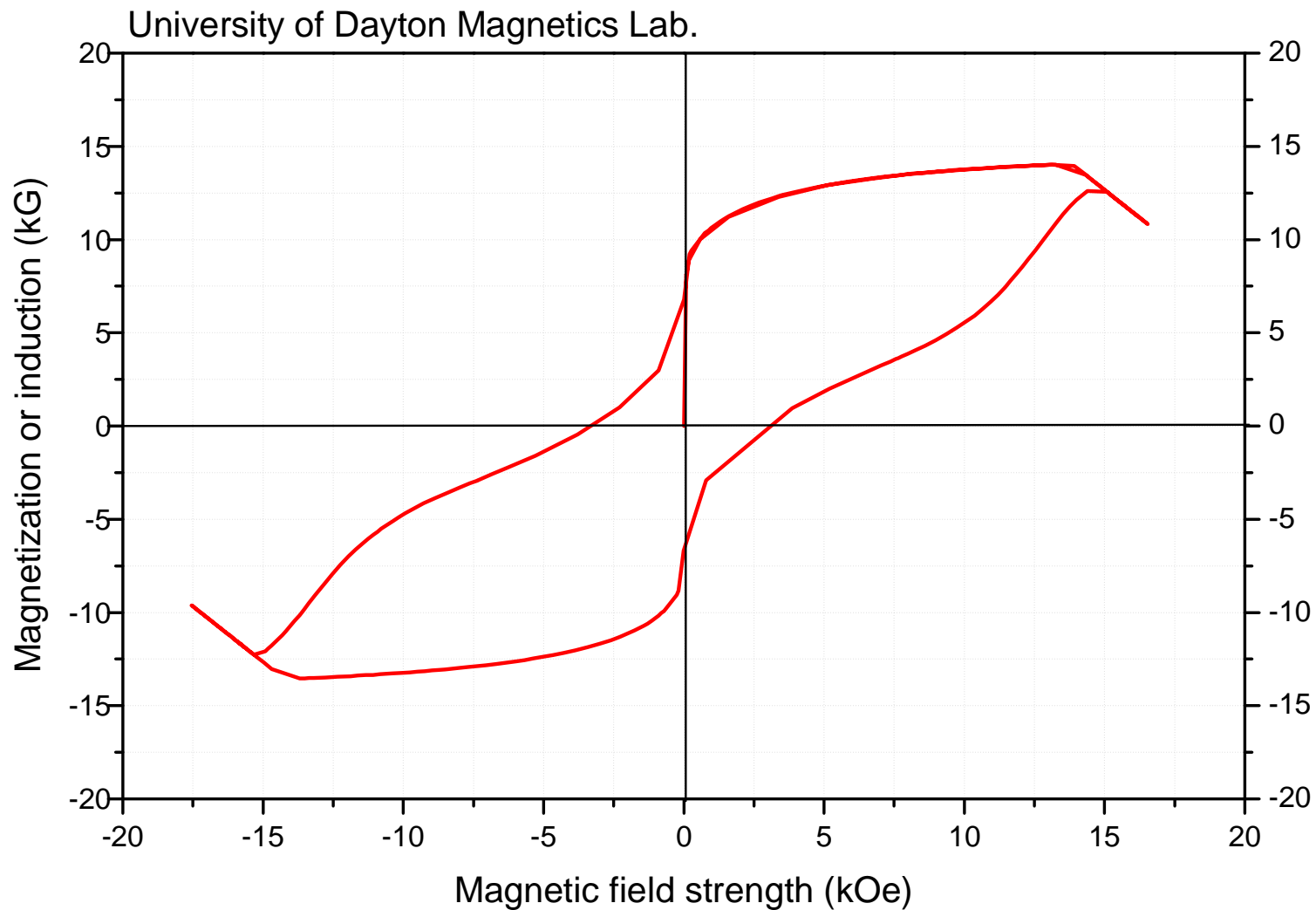
- 叠加的退磁曲线
- 并非有效的交换耦合

各向异性磁体

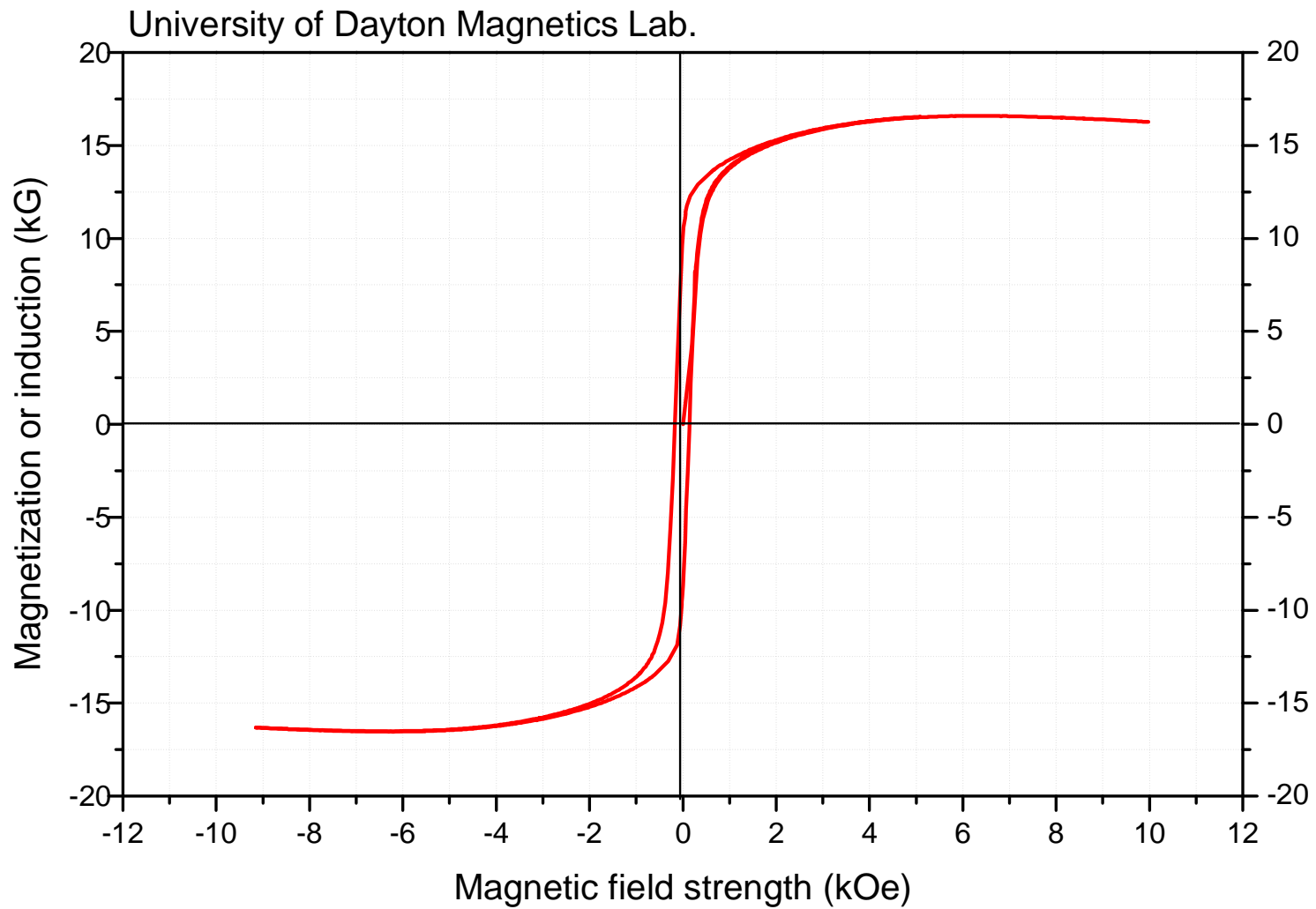
- 平滑的退磁曲线
- 有效的交换耦合
- 软磁相尺寸可以很大



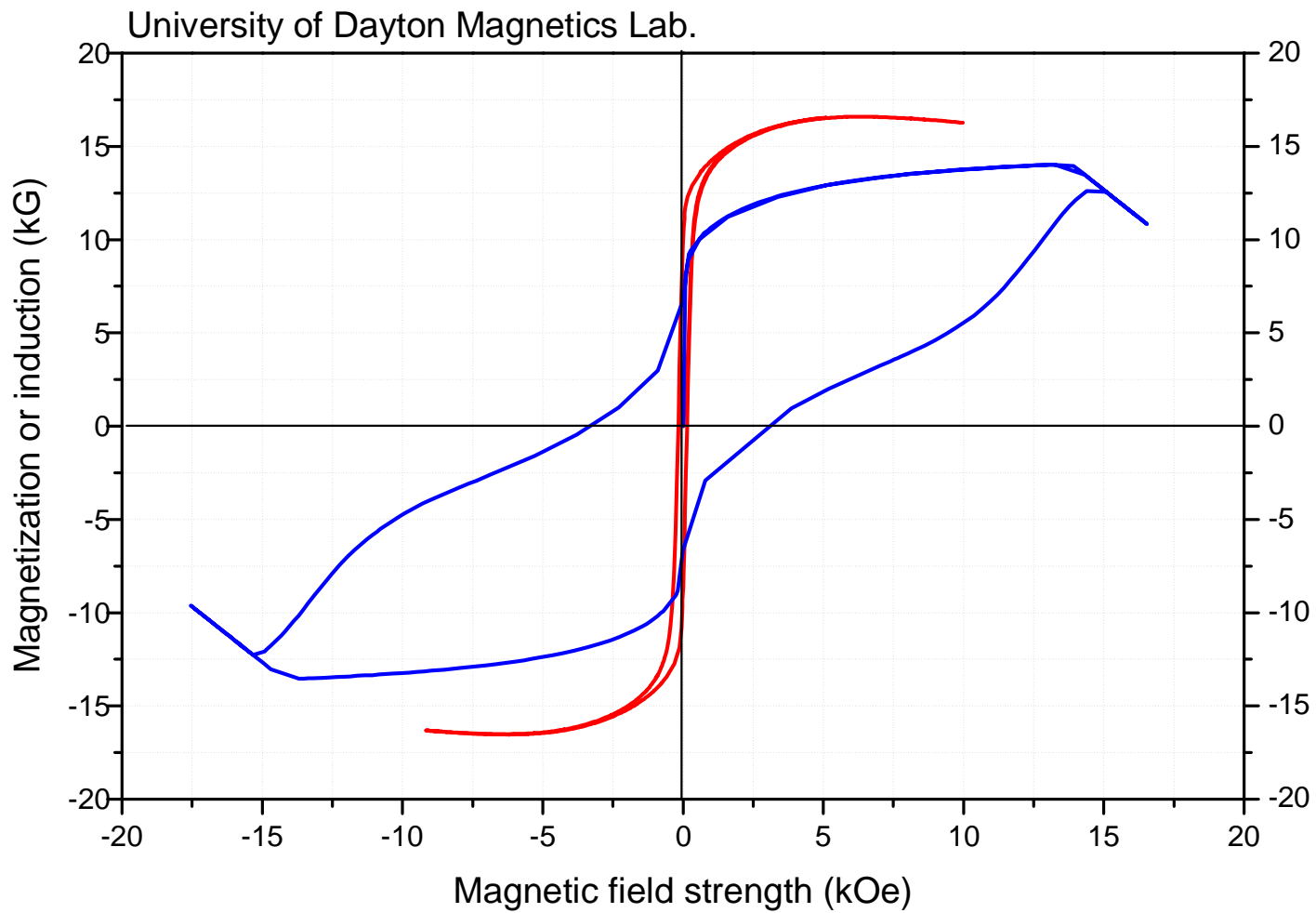
Nd-Fe-B/ α -Fe (60%/40%) 复合材料 热压后的磁滞回线



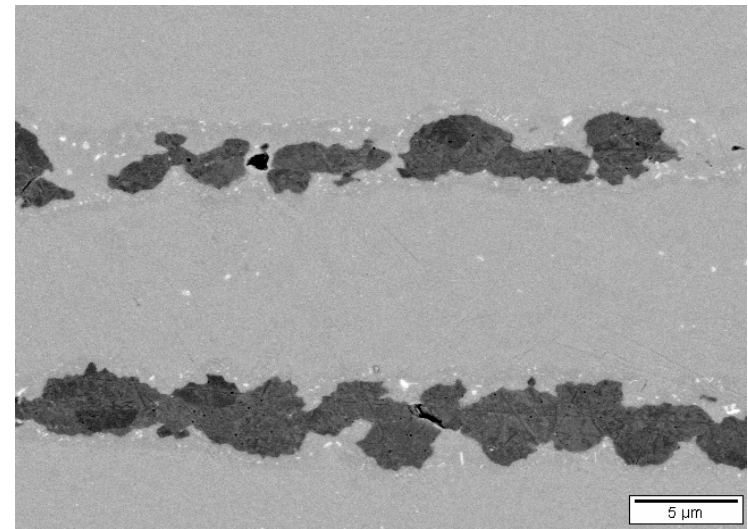
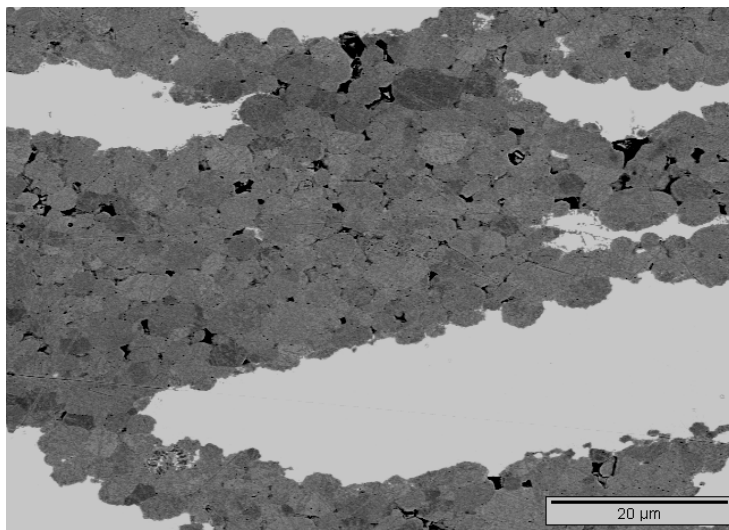
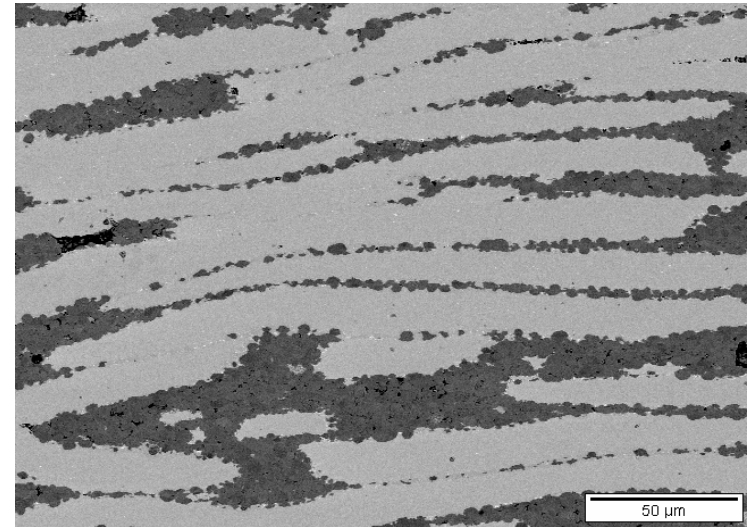
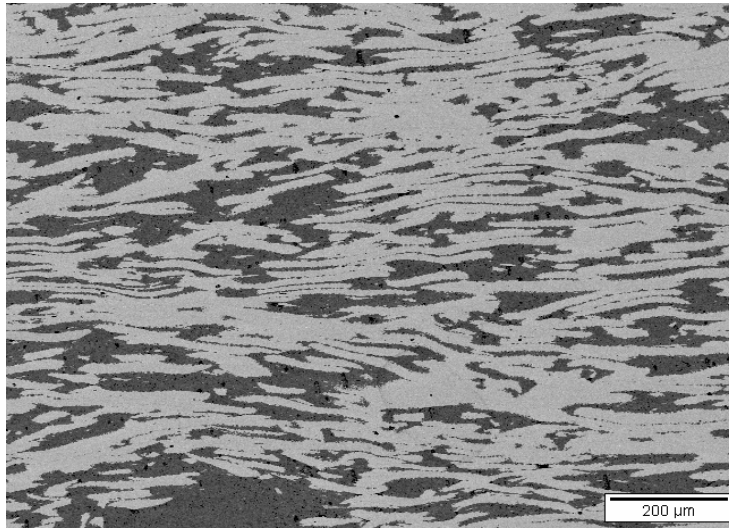
Nd-Fe-B/ α -Fe (60%/40%) 复合材料 热变形后的磁滞回线



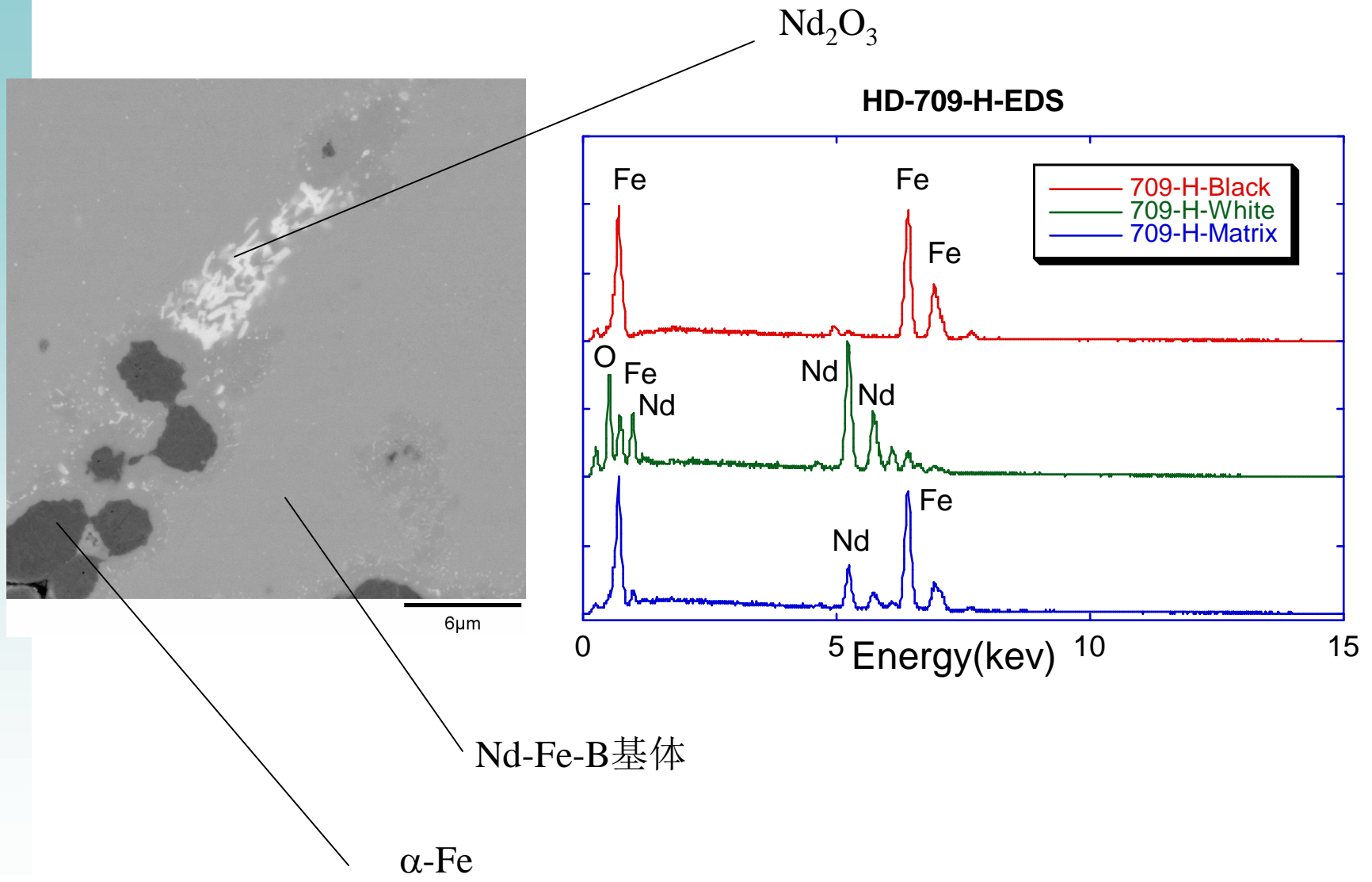
两个磁滞回线的比较



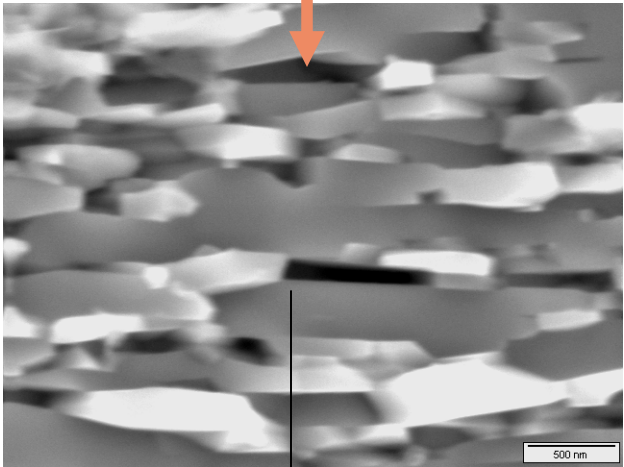
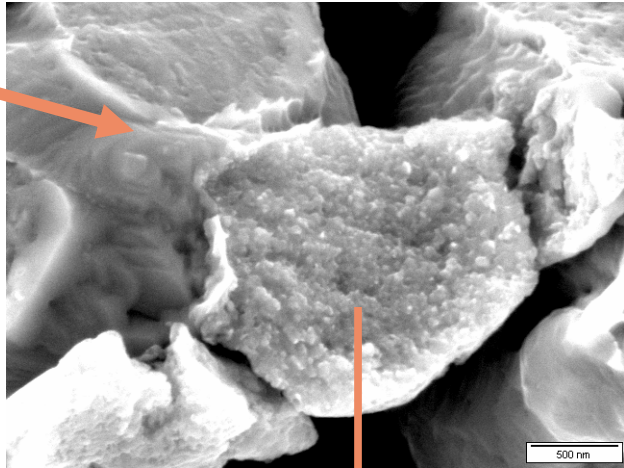
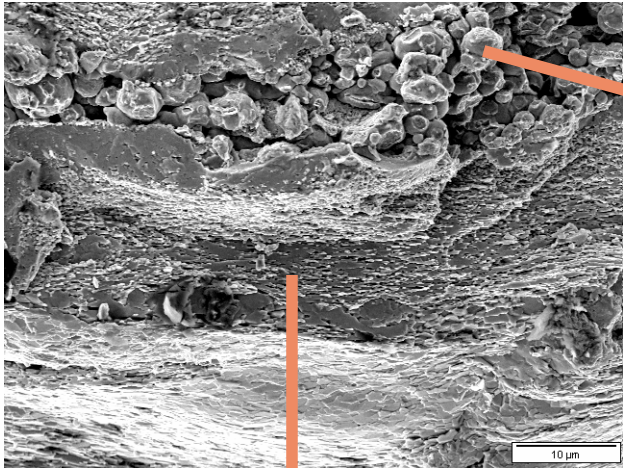
Nd-Fe-B/ α -Fe(60%/40%) 复合材料的SEM显微组织



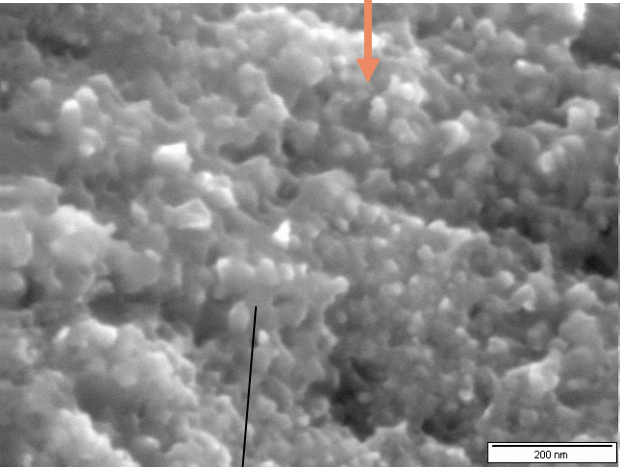
SEM/EDS 分析结果



断面SEM分析结果

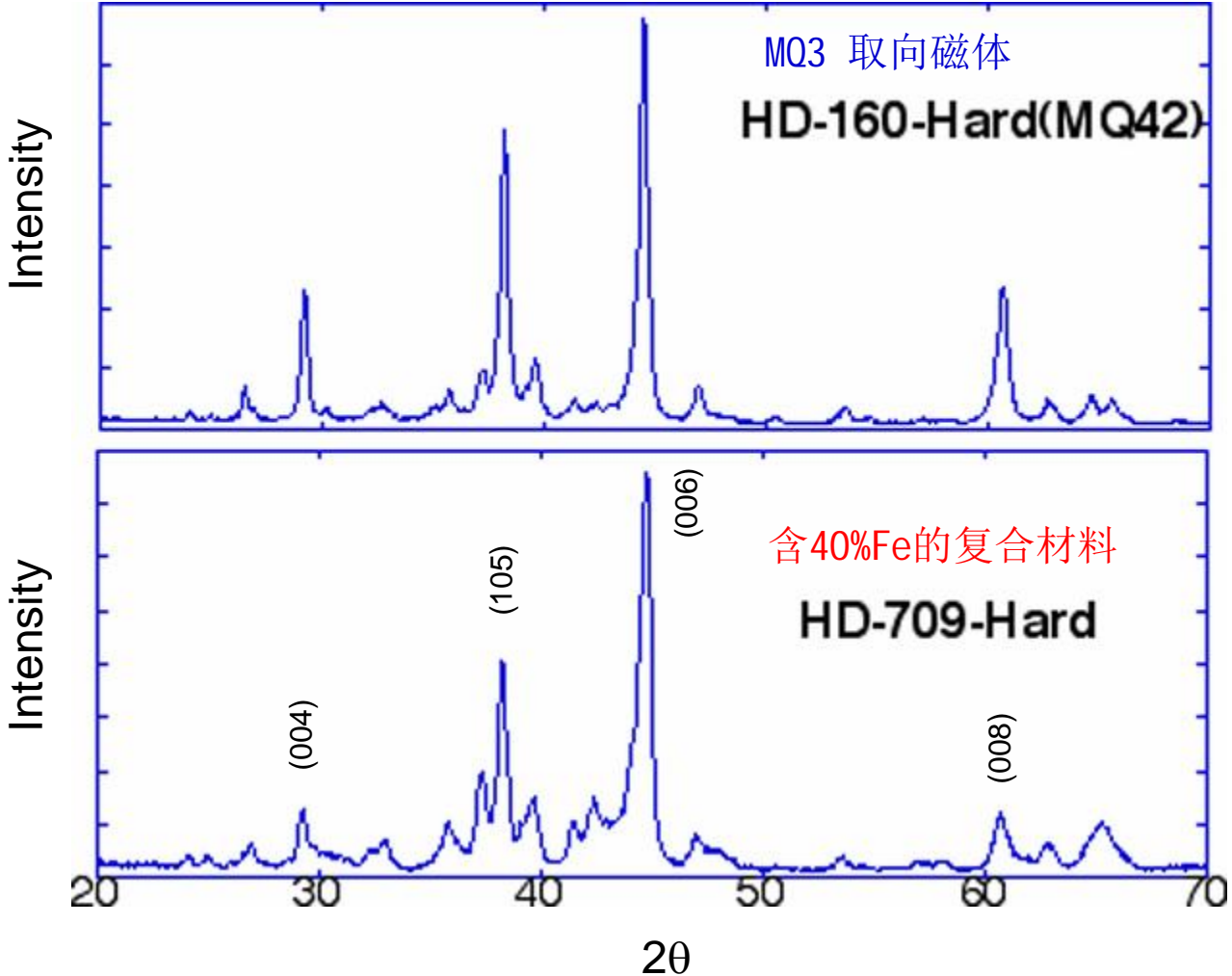


2-14-1 matrix



Inside a Fe particle

X-线衍射结果比较



纳米双相磁体的未来研究

- 改善显微组织
 - 减小晶粒度
 - 避免形成大晶粒
 - 根除反磁化核形成及长大的可能
- 提高硬磁相的取向度
- 减小软磁相的尺寸
- 改善软磁相在硬磁基体相中的分布
- 增加矫顽力