

链球状纯铁磁粉的磁粘滞性

高晓云 李 谨 侯登录 杨福明

北京化工学院, 北京 100029

钟夏平 罗河烈

中国科学院物理研究所, 北京 100080

1992年11月6日收到; 1993年3月30日收到修改稿

报道了对激光法制备的链球状纯铁超细磁粉磁粘滞性研究结果. 结果表明, n 个链球段构成反磁化单元, 并等效于一个单轴单畴粒子. 不同条件下制备的粉体激活体积的变化趋势与磁性针状氧化物相似.

PACC: 7550B; 7530G; 7560J

一、引 言

制备超细铁粉的方法有多种, 研究其性能的工作也不少, 但近年来出现的激光法在制备超细铁粉方面具有许多优点^[1], 如颗粒细 ($< 0.1 \mu\text{m}$)、纯度高、粒度分布窄和易于控制等. 对这种方法制备的超细铁粉的磁性研究尚不多. 本文通过对激光法制备的超细铁粉磁粘滞性的研究, 探讨这类磁粉的反磁化过程.

二、理 论

磁性材料从技术饱和磁化状态退到磁化强度为零的状态, 这一过程称为反磁化过程. 磁性材料的磁粘滞性与反磁化过程有着密切关系. 如果将某种磁性材料正向饱和后加一稳定的反向磁场, 那么磁化强度 M 与时间 t 存在着下述关系^[2]:

$$M = C - S \ln t, \quad (1)$$

式中 S 在给定温度和反向磁场时为一常数, 称为磁粘滞系数. 这种时间效应是由于在反磁化过程中畴壁发生移动, 受到热激活所致. (1) 式并可写作 $S = -dM/d \ln t$. 已知 S 与磁性材料的不可逆磁化率 χ_{irr} 成比例, 因此定义 S/χ_{irr} 为涨落场 H_f , 并具有如下关系^[3]:

$$H_f = S/\chi_{\text{irr}} = -K_B T / (\partial E / \partial H), \quad (2)$$

式中 E 为激活能, K_B 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度. H_f 在给定温度下为一常数, 称为涨落场.

磁性材料的磁化强度与外加磁场强度、环境温度及磁化作用时间有关, 这主要是由于需要克服一个能垒来使磁畴达到一致转动. Gaunt^[4]给出了在磁场作用下体积为 V 的单个粒子磁化反转的激活能为

$$E = KV(1 - H/H_K)^2, \quad (3)$$

式中 K 为各向异性常数, V 为粒子的体积, H 为外加磁场, H_K 为各向异性场. 在给定温度下对 H 求微商, 并已知在 $E = 25K_B T$ 时, H 值等于材料的矫顽力 $H_c^{[5]}$, 则有

$$(\partial E / \partial H)_T |_{E=25K_B T} = -K_B T / S_v = -2KV(1 - H_c/H_K) / H_K. \quad (4)$$

当近似地忽略链之间的相互作用, 颗粒聚集体矫顽力 H_c 与 H_K 相差一系数 q , 即有

$$H_c = qH_K, \quad (5)$$

$$\text{合并(4)和(5)式得} \quad K_B T / H_i = 2KVq(1 - q) / H_c. \quad (6)$$

由 Néel 的涨落场理论, 可得材料的热激活体积^[6]

$$V_{f(ex)} = K_B T / H_i M_s, \quad (7)$$

式中 M_s 为饱和磁化强度. 合并(5), (6)和(7)式可得

$$V_{f(ex)} = (2KV / H_c M_s) (H_c / H_K) (1 - H_c / H_K). \quad (8)$$

$$\text{再将 Gaunt 推导的关系式}^{[4]} \quad H_c = H_K [1 - (V_p / V)^{1/2}], \quad (9)$$

代入(8)式, 可得理论激活体积

$$V_{f(th)} = (2KV_p / M_s H_c) [(V / V_p)^{1/2} - 1], \quad (10)$$

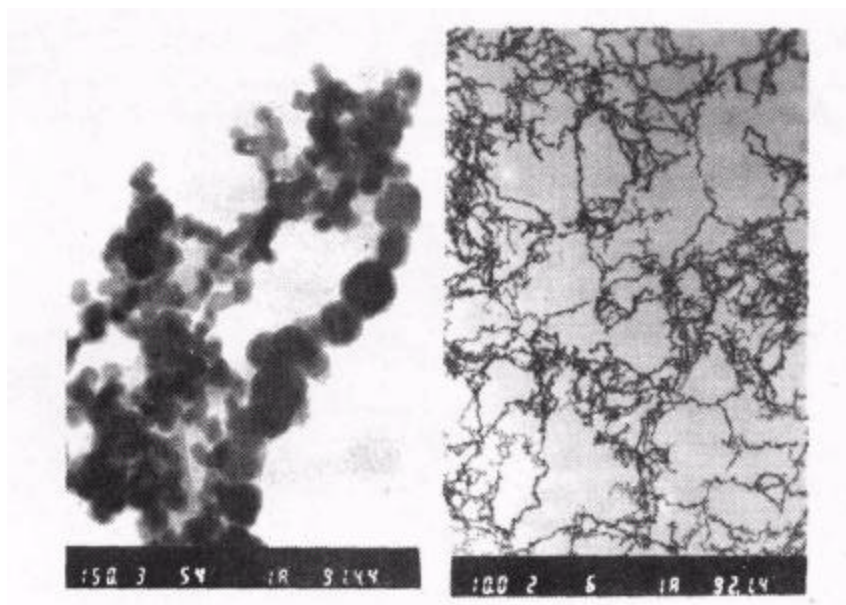
$$\text{式中 } V_p \text{ 为超顺磁临界体积, 并具有关系} \quad V_p = 25K_B T / K. \quad (11)$$

三、实验方法

链球状纯铁磁粉是由激光热解法制备的^[7], 利用功率为150 W 的非调谐式 CW CO₂ 激光器作气相热解反应的热源. 在压力 P 分别为30和50 KPa, 加 $20 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 定向磁场或不加磁场下制备铁粉. 经 X 射线衍射分析表明, 粉体的晶体主要为 $\alpha\text{-Fe}$, 并显示较弱的 Fe₃O₄ 谱线. 用 H-800型电子显微镜(TEM)观察超细铁粉的形貌, 并求出其颗粒直径 d 的大小. 粉体的磁性和磁粘滞性在 PAR155型振动磁强计上测定. 测定矫顽力 H_c 和比饱和磁化强度 δ_s , 测量温度分别为293, 233, 193, 153和113 K, 测量最大磁场 $H = 796 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$. 由于所用超微粉, 无论是制备时加磁场与否, 都是链球状的(见图1), 故可假设这种粉体的各向异性主要是由它的形状各向异性决定的, 进而用 $H_c M_s$ 近似地代表它的单轴各向异性常数 K .

测量磁化强度 M 随时间 t 的变化, 求出磁粘滞系数 S . 等温剩磁曲线的具体测定方法是: 将样品正向饱和磁化后去掉外加磁场, 再加一稳定的反向磁场, 记录反向磁场的强度, 将这一反向磁场降为零, 记录此时的磁化强度值. 反向磁场每次增加约 $11.94 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, 共记录10点. 由此绘制的等温剩磁曲线见图2.

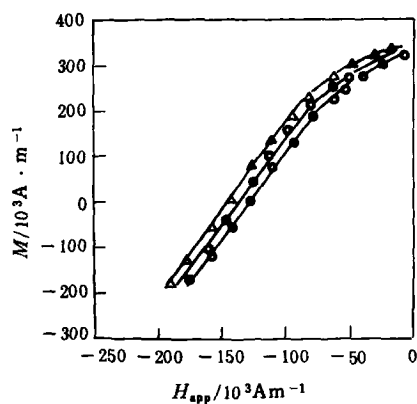
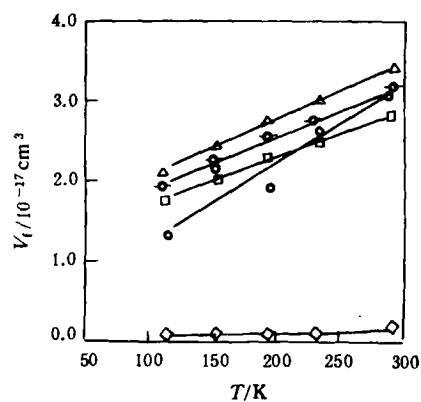
磁粘滞性测定过程是将样品在 $796 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 磁场下正向饱和后加一稳定的反向磁场, 记录磁化强度随时间的变化, 当反向磁场稳定后, 分别记录0, 5, 15, 30, 60和120 s 时的磁化强度值. 由 $M - \ln t$ 曲线的斜率可得到磁粘滞系数 $S = -dm/d \ln t$. 忽略粒子间的静磁相互作用, 即可由剩磁曲线的微商求出不可逆磁化率 χ_{ir} 的值, 方法是测得等温剩磁曲线在某一温度附近的两个 H_i 值(H_i 取值点一个为 $H_c + 3.98 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 一个为 $H_c - 3.98 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$), 然后取其平均值, 以消除单点取值的误差. 然后由(2)和(7)式求出不



(a) 无磁场制备的粉体

(b) 有磁场制备的粉体

图1 超细铁粉的 TEM 形貌

图2 超细铁粉的等温剩磁曲线 $\triangle$ 为 113K; $\square$ 为 193K; $\circ$ 为 293K图3 样品 FL-25 的 $V_{f(th)}$ 和 $V_{f(ex)}$ 随温度的变化 $\circ$ 为 $V_{f(ex)}$; $\diamond$ 为 $V_{f(th, n=1)}$; $\square$ 为 $V_{f(th, n=52)}$; $\times$ 为 $V_{f(th, n=62)}$; $\triangle$ 为 $V_{f(th, n=72)}$

同温度下的 H_f 和激活体积 $V_{f(ex)}$. 利用表2的磁性数据及(10), (11)式可算出不同温度的激活体积理论值 $V_{f(th)}$ 和超顺磁临界体积 $V_p^{[8]}$.

四、实验结果与讨论

图2是用不同条件制备的超细铁粉的透射电子显微镜照片. 观察无磁场条件制备的粉

体为弥散的链网状,磁场条件下制备的粉体为链球状,反应压力小,链球直径小;压力大,直径增大.样品的链球直径 d 在10—28 nm 之间,链球长 $>50d$,经测定和计算,铁磁粉表面为 Fe_3O_4 钝化层,厚度约为 3nm. 虽然在无磁场条件下制备的超细铁粉也呈链球状,但在定向磁场中形成的链球弯曲和枝叉较少.

表1 不同制备条件下的粉体磁性

样品号	制备压力 Kpa	定向磁场 $10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$	d nm	H_c $10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$	$\sigma_s/10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$
PL-25	30	0	15	59.7	163
PL-18	10	20	10	62.1	138
PL-02	50	20	20	84.6	163
PL-06	90	20	28	57.3	138

表2 不同温度下样品的一些参数

样 品	T/K	H_f $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$	V 10^{-24} m^3	V_p $10^{-24} \cdot \text{m}^3$	K $10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$	$V_{f(\text{ex})}$ 10^{-23} m^3	$V_{f(\text{th})}$ 10^{-23} m^3	n
FL-25	293	222	1.8	3.16	3.20	3.15	3.12	62
	233	214	1.8	2.31	3.35	2.58	2.74	
	193	236	1.8	1.91	3.48	1.92	2.53	
	153	171	1.8	1.44	3.66	2.09	2.25	
	133	209	1.8	1.02	3.80	1.26	1.93	
FL-06	293	306	11.5	3.76	2.69	2.81	2.72	7
	233	224	11.5	2.83	2.84	3.02	2.59	
	193	254	11.5	2.26	2.94	2.20	2.32	
	153	335	11.5	1.72	3.07	1.31	2.00	
	133	384	11.5	1.44	3.19	0.84	1.86	
FL-18	293	494	0.52	4.19	2.41	1.91	1.91	87
	233	381	0.52	3.33	2.41	1.92	1.79	
	193	328	0.52	2.60	2.56	1.83	1.64	
	153	422	0.52	1.93	2.73	1.12	1.48	
	133	376	0.52	1.58	2.91	0.92	1.38	
FL-02	293	278	4.0	2.27	4.45	2.77	2.74	28
	233	214	4.0	1.76	4.58	2.84	2.45	
	193	240	4.0	1.40	4.74	2.09	2.22	
	153	194	4.0	1.06	4.98	2.04	1.96	
	133	220	4.0	0.88	5.18	1.32	1.81	

表1列出样品的制备压力 P 、磁场 H_m ,链球直径 d 和室温下的比饱和磁化强度 σ_s 和矫顽力 H_c .

表2列出不同温度下样品的热涨落场 H_f 、由(7)式算出的实验激活体积 $V_{f(\text{ex})}$ 以及由(10)式计算出的激活体积的理论值 $V_{f(\text{th})}$. 计算 $V_{f(\text{th})}$ 时,若 V 取单个链球体积($\pi d^3/6$), 所得的值远小于 $V_{f(\text{ex})}$,需用 $n \times V$ 代入,求得的 $V_{f(\text{th})}$ 值才能与 $V_{f(\text{ex})}$ 相符. 链球直径不同的样品, n 的大小亦不同;由表1和表2可见; d 愈小, n 值愈大;随 d 的变化, n 值取在7—87 之间. 此外,由于每个样品的 $V_{f(\text{ex})}$ 值比其单个链球的体积约大一个数量级,这就说明这些

链球的超细铁粉在反磁化时,实际上是由 n 个链球段构成反磁化单元的;它等效于一个单轴单畴粒子. 链球直径 d 愈小,等效的链球段愈长; d 愈大,链段愈短. 这表明,激光气相合成的超细铁粉的磁粘滞性与针状氧化物的不同,它的 $V_{f(ex)}$ 比单个链球的体积 V 大 n 倍,而氧化物磁粉的 $V_{f(ex)}$ 则要比其几何体积 V 小数倍^[9].

由表2可以看出,一经选择适当的 n 后,就可以使每个样品在不同温度下激活体积的理论值 $V_{f(th)}$ 与其实验值 $V_{f(ex)}$ 较好符合. 图3是样品 FL-25 的激活体积理论值 $V_{f(th)}$ 和实验值 $V_{f(ex)}$ 随温度 T 的变化,为了比较,也给出 $n=1$ 时偏离较大的曲线,给出 $n=52$ 和 72 的计算曲线表明不同 n 时 $V_{f(th)}$ 与 $V_{f(ex)}$ 的拟合精度. 拟合点以室温点为基准,所有样品的激活体积都随温度下降而变小,但 $V_{f(th)}$ 与 $V_{f(ex)}$ 的变化斜率略有差异. 这样的变化趋势与针状氧化物磁粉的变化趋势相同,表明激光气相法制备的超细铁粉的反磁化机制可能与针状氧化物磁粉相似^[9]. 由文献[2]所提出的磁粘滞理论同样适用于这种超细铁粉.

- [1] W. R. Cannon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(1982), 324.
- [2] J. F. Liu and H. L. Luo, *J. Magn. Magn. Mat.*, **86**(1990), 153.
- [3] E. P. Wohlforth, *J. Phys. F*, **14**(1984), L155.
- [4] P. Gaunt, *J. Appl. Phys.*, **59**(1986), 4129.
- [5] P. Gaunt, *Phil. Mag.*, **B48**(1983), 261.
- [6] L. Néel, *J. Phys. Rad.*, **11**(1950), 49.
- [7] 高晓云等,中国激光,**19**(1992), 3.
- [8] Sun Ke *et al.*, *J. Phys. D*, **23**(1990), 439.
- [9] W. H. Qiao *et al.*, *Chinese Science Bulletin*, **37**(1992), 983.

MAGNETIC VISCOSITY OF CHAIN-SPHERICAL Fe ULTRA-FINE PARTICLES

GAO XIAO-YUN LI JIN HOU DENG-LU YANG FU-MING

Institute of Chemical Technology, Beijing 100029

ZHONG XIA-PING LUO HE-LIE

Institute of Physics, Academia sinica, Beijing 100080

(Received 6 November 1992; revised manuscript received 30 March 1993)

ABSTRACT

This paper reports the study on the magnetic viscosity for chain-spherical Fe UFP prepared by laser pyrolysis. Fluctuation field, anisotropy and active volume of the particles were measured and calculated. The results show that the reverse magnetizing unit is made up of n chain spheres, and equivalent to a single-domain with uniaxial particle. Variation tendency of active volume of the particles is similar to the acicular γ -type ferric oxide particles.

PACC: 7550B; 7530G; 7560J