

烧结 Nd-Fe-B 永磁合金矫顽力 机制的理论实验研究*

高汝伟 李 华 姜寿亭 章亚明

(山东大学物理系, 济南 250100)

周寿增 李佛标 张黎东

(北京科技大学材料系, 北京 100083)

1993年3月24日收到

从理论和实验上研究了烧结 Nd-Fe-B 永磁合金的矫顽力随取向磁场的变化规律, 指出磁体反磁化过程主要是晶粒边界软磁性区的反磁化成核以及反磁化核长大成畴并向晶粒内部不可逆畴壁位移的过程, 比较了成核场与退钉扎场的大小及其随磁场方向的变化, 并得出结论: 退钉扎场是决定烧结 Nd-Fe-B 磁体矫顽力的主要机制。

PACC: 7550B;7560G

一、引 言

关于 Nd-Fe-B 永磁合金矫顽力机制的研究, 已发表了许多论文, 阐明了各不相同的观点。Strunat 等人认为 Nd-Fe-B 磁体的矫顽力由晶粒边界对畴壁的钉扎所决定^[1-3]。Kronmüller, Givord 等人主张矫顽力由晶粒边界处反磁化畴的成核场决定^[4-6]。Chikazumi 则认为在 Nd-Fe-B 磁体中, 既存在反磁化畴成核, 也存在晶粒边界处“磁性种子”(magnetic seeds)对畴壁的钉扎^[7]。我们在以前的研究中, 提出了在晶粒边界软磁性区存在反磁化成核以及从边界向晶粒内部不可逆畴壁位移的反磁化机制。本文从实验和理论两方面通过分析磁体粉料压型过程中施加不同的取向磁场对磁体矫顽力的影响, 进一步研究了控制烧结 Nd-Fe-B 磁体矫顽力的机制。

二、实验结果分析

合金成份为 Nd₁₅Fe_{77.2}B_{6.8}, 采用常规 Nd-Fe-B 磁体烧结工艺。磁粉压型时, 施加不同强度的取向磁场 H₀。用 CL6-1 直流自动迴线仪测磁化曲线和磁滞迴线, 用 3 T 脉冲场充磁后测退磁曲线。测量时沿取向织构轴施加磁场。表 1 为有关测量结果。图 1 给

* 国家自然科学基金及中国科学院磁学开放研究实验室资助的课题。

出相应的矫顽力 $\mu_0 H_c$ 、剩磁比 J_r/J_s 与取向磁场 $\mu_0 H_a$ 的关系。

表 1 剩磁比、矫顽力、分布系数与取向磁场关系

样品编号	1	2	3	4	5
取向磁场 $\mu_0 H_a$ (T)	0.00	0.05	0.15	0.50	1.40
剩磁比 J_r/J_s	0.50	0.57	0.66	0.83	0.98
矫顽力 $\mu_0 H_c$ (T)	1.44	1.33	1.29	1.16	1.05
分布系数 σ	3.05	2.35	1.70	0.83	0.20

磁粉压型时施加不同的取向磁场，导致磁体内各晶粒的 c 轴有不同的分布。根据文献[9]，采用高斯分布模型，晶粒 c 轴与取向织构轴(取向磁场方向)夹角为 θ 的晶粒分布几率为

$$P_N(\theta) = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{\tan^2\theta}{2\sigma^2}\right) \left(0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}\right), \quad (1)$$

式中 σ 为与取向程度有关的分布系数。在剩磁状态，各晶粒磁矩沿各自 c 轴取向，在织构轴方向(即外磁场方向)投影为 $J_s \cos\theta$ ，整个磁体的剩磁比为

$$J_r/J_s = \int_0^{\pi/2} P_N(\theta) \cos\theta d(\tan\theta) \quad (2)$$

$$= \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\pi/2} \exp\left(-\frac{\tan^2\theta}{2\sigma^2}\right) \cos\theta d(\tan\theta).$$

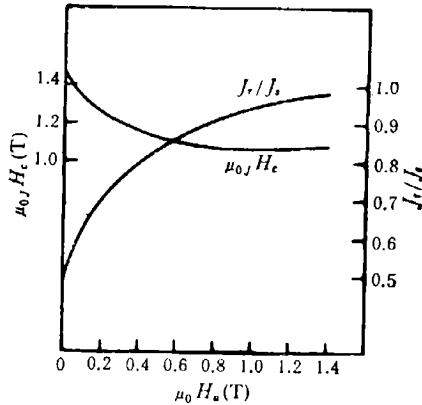


图 1 矫顽力 $\mu_0 H_c$ 、剩磁比 J_r/J_s 与取向磁场 $\mu_0 H_a$ 的关系

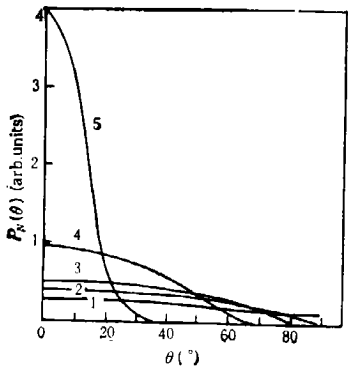


图 2 晶粒分布曲线 $P_N(\theta)-\theta$ 曲线说明
见表 1

磁粉压型时施加不同的取向磁场 H_a ，磁体有不同的剩磁比 J_r/J_s 。由(2)式可以计算出相应的分布系数 σ 并绘制晶粒分布曲线。根据实验结果得出的分布系数 σ 与取向磁场 H_a 的关系由表 1 给出，图 2 示出对应的晶粒分布曲线。

实验结果表明，随取向磁场的增加，剩磁比增加，晶粒取向度增强，分布系数 σ 变小，分布曲线变得尖锐、集中，沿织构轴取向的晶粒增多，本征矫顽力变小。

为了解释矫顽力 J_c 随取向磁场 H_a 的增加而下降的现象，我们设想当晶粒的 c 轴与取向织构轴平行时，晶粒的矫顽力为 $J_c(0)$ ，当晶粒的 c 轴与织构轴夹角为 θ 时，晶粒的矫顽力为 $J_c(\theta)$ ，整个磁体的矫顽力应等于各晶粒矫顽力的平均值，即

$$jH_c(\sigma) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} P_N(\theta) jH_c(\theta) d(\tan\theta).$$

令 $h(\sigma) = jH_c(\sigma)/jH_c(0)$, 表示分布系数为 σ 的磁体的约化矫顽力, $g(\theta) = jH_c(\theta)/jH_c(0)$, 表示取向角为 θ 的晶粒的约化矫顽力, 则上式可改写为

$$h(\sigma) = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp\left(-\frac{\tan^2\theta}{2\sigma^2}\right) g(\theta) d(\tan\theta). \quad (3)$$

三、矫顽力机制与 $g(\theta)$ 公式

Nd-Fe-B 永磁合金的硬磁性主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒内部结构完整, 基本上无缺陷, 但在晶粒边界处, 由于结构、成份和形状的起伏以及晶粒之间的相互影响, 有效磁性参数不同于晶粒内部, 形成软磁性畸变区^[5,9]. Givord 称之为激活体积^[6]. 这一畸变区既是反磁化成核中心, 又是畴壁位移的钉扎部位, 对磁体的矫顽力起决定作用. 目前多数学者认为成核机制控制 Nd-Fe-B 磁体的矫顽力, 并用下式表示^[4-6]:

$$jH_c = \alpha_n H_n - N_{\text{eff}} M_s = \alpha_n \frac{2K_1}{J_s} - N_{\text{eff}} M_s, \quad (4)$$

式中 H_n 为孤立的球状粒子的成核场 $\frac{2K_1}{J_s}$, α_n 为晶粒表面不均匀磁性参数对成核场的减弱 ($\alpha < 1$), N_{eff} 为磁体内晶粒相互作用散磁场的有效退磁因子, 随磁体内晶粒的结构、形状及近邻晶粒状况而变化, 一般取值在 1—2 之间. 我们在文献[9]中也给出类似的公式

$$H_n = \frac{2\sqrt{A_1 K_1}}{J_s r_0} - (p - p') M_s, \quad (5)$$

式中 r_0 为晶粒边界软磁性区等效厚度, p 为晶粒自退磁系数, p' 为晶粒相互作用的散磁场系数. 若用(4)式的形式表示, 则相当于

$$\alpha_n = \frac{1}{r_0} \sqrt{\frac{A_1}{K_1}}, \quad N_{\text{eff}} = p - p'. \quad (6)$$

Kronmüller 等人认为: 在晶粒边界软磁性区反磁化成核以后, 立即使整个晶粒反磁化, 成核场即是矫顽力. 我们则认为, 由于边界软磁性区尺寸很小, 仅具有畴壁的数量级^[4,6,9], 反磁化核必须长大成畴, 然后由边界向晶粒内部畴壁位移才能使晶粒反磁化. 虽然晶粒内部对畴壁位移没有阻力, 但在晶粒边界处核长大成畴并开始位移, 却需要一定的能量. 设晶粒表面层各向异性常数随表面层深度呈指数衰减

$$K'_i = K_i \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{z}{r_0}\right)^2\right] \right\} \quad (i = 1, 2), \quad (7)$$

表面层软磁性区畴壁能密度 γ' 相应地改为^[9]

$$\gamma' = \gamma \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{z}{r_0}\right)^2\right] \right\}, \quad (8)$$

式中 γ 为晶粒内部畴壁能密度^[9]

$$\gamma = 2\sqrt{A_1 K_1} \left(1 + \frac{K_1 + K_2}{\sqrt{K_1 K_2}} \arcsin \sqrt{\frac{K_2}{K_1 + K_2}} \right). \quad (9)$$

根据 180° Bloch 畴壁不可逆运动的临界场公式, 可以导出从晶粒边界向内部不可逆畴壁位移需要克服的临界场 H_0 为^[9]

$$H_0 = \frac{1}{2J_s r_0} \gamma = \frac{\sqrt{A_1 K_1}}{J_s r_0} \left(1 + \frac{K_1 + K_2}{\sqrt{K_1 K_2}} \arcsin \sqrt{\frac{K_2}{K_1 + K_2}} \right). \quad (10)$$

反磁化核长大成畴所需要的能量, 可以等效为一扩张场 H'_s , 采用 Döring 的分析结果^[10]

$$H'_s = \frac{5\pi}{16} \frac{\gamma'}{J_s d_0}, \quad (11)$$

式中 d_0 是椭球状粒子短半轴, 用晶粒边界软磁性区等效厚度的一半 $\left(\frac{r_0}{2}\right)$ 代替, γ' 为

反磁化核处畴壁能密度, 由于 γ' 随 z 而变化, 根据(8)式, 取 $0 \rightarrow r_0$ 范围内 γ' 的平均值 $\bar{\gamma}' = \frac{1}{r_0} \int_0^{r_0} \gamma' dz = 0.4\gamma$. (11) 式可以改写为 $\frac{\pi}{4} \frac{\gamma}{J_s r_0}$. 反磁化核长大成畴并向晶粒内部

不可逆畴壁位移所需要的起动机 H_s 为

$$H_s = H_0 + H'_s = \frac{1}{2J_s r_0} \gamma \left(1 + \frac{\pi}{2} \right). \quad (12)$$

考虑到磁体内晶粒相互作用等效退磁场对磁化的影响, 这样当晶粒 c 轴与磁体取向织构轴平行时, 晶粒反磁化所需要的退钉扎场 H_{dp} 为

$$H_{dp} = H_s - N_{\text{eff}} M_s = \frac{1}{2J_s r_0} \gamma \left(1 + \frac{\pi}{2} \right) - N_{\text{eff}} M_s. \quad (13)$$

若用(4)式的形式表示(13)式, 可得系数:

$$\alpha_{dp} = \frac{\left(1 + \frac{\pi}{2} \right)}{2r_0} \sqrt{\frac{A_1}{K_1}} \left(1 + \frac{K_1 + K_2}{\sqrt{K_1 K_2}} \arcsin \sqrt{\frac{K_2}{K_1 + K_2}} \right). \quad (14)$$

使磁体内晶粒完全反磁化所需要的外磁场(即矫顽力)取决于成核场 H_n 与退钉扎场 H_{dp} 的比较, 磁场数值大者决定矫顽力. 由于两个场都可以用(4)式的形式表示, 只是系数 α 的表示方式不同, 对比(6)和(14)式, 可以明显地看出, $\alpha_{dp} > \alpha_n$, 所以烧结 Nd-Fe-B 磁体的矫顽力应由退钉扎场 H_{dp} 确定. 若磁体内所有晶粒完全在织构轴方向取向, 则磁体矫顽力为

$$jH_c(0) = \frac{\sqrt{A_1 K_1}}{J_s r_0} \left(1 + \frac{\pi}{2} \right) \left(1 + \frac{K_1 + K_2}{\sqrt{K_1 K_2}} \arcsin \sqrt{\frac{K_2}{K_1 + K_2}} \right) - N_{\text{eff}} M_s, \quad (15)$$

式中 r_0 和 N_{eff} 为磁体内全部晶粒相应取值的平均值. 由于每个晶粒 r_0 和 N_{eff} 取值随晶粒具体状态而变化, 所以磁体矫顽力与工艺过程密切相关. 一般规律是: 晶粒尺寸小, 边界光滑, 清晰, 周围为非磁性间隔层, 则 r_0 和 N_{eff} 取值较小, 矫顽力 jH_c 大.

如果磁体内晶粒并非完全平行取向, 而是有一分布 $P_N(\theta)$, 则磁体的矫顽力 $jH_c(\sigma)$ 应由(3)式计算, 式中的 $jH_c(0)$ 由(15)式给出. 晶粒约化矫顽力 $g(\theta)$ 的函数关

系应与矫顽力机制相符合。根据(11)和(15)式,有效退磁场 $-N_{\text{eff}}M_s$ 和反磁化核长大的扩张场 H'_c 不随晶粒取向角度 θ 变化,只有不可逆畴壁位移的临界场 H_0 随 θ 的变化应符合钉扎机制的变化规律,由(12)式中 H'_c 与 H_0 数值对比,可以近似得出

$$g'(\theta) = \frac{3}{5} + \frac{2}{5} \frac{1}{\cos\theta}. \quad (16)$$

当 θ 角较大(接近 $\pi/2$)时,按钉扎机制 $1/\cos\theta$ 关系,需要很大的外磁场才能使晶粒反磁化,这些晶粒可以通过一致转动方式反磁化,其 $g(\theta)$ 关系应符合 Stoner-Wohlfarth 公式(见(21)式),考虑到 α_n 因子的影响,则

$$g''(\theta) = \frac{g_2(\theta)}{\alpha_n} = \frac{1}{\alpha_n} [(\sin\theta)^{\frac{2}{3}} + (\cos\theta)^{\frac{2}{3}}]^{-\frac{1}{2}}, \quad (17)$$

设在 θ_0 角, $g'(\theta) = g''(\theta)$, 则 $g(\theta)$ 的表示式应为

$$g(\theta) = \begin{cases} g'(\theta) = \frac{3}{5} + \frac{2}{5} \frac{1}{\cos\theta} & \theta < \theta_0, \\ g''(\theta) = \frac{1}{\alpha_n} g_2(\theta) & \theta \geq \theta_0. \end{cases} \quad (18)$$

四、讨论与结论

由前面给出的理论公式,进行数值计算,并与实验结果比较。根据文献[9]有关磁性参数取值为: $K_1 = 4.2 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$, $K_2 = 0.7 \times 10^6 \text{ M} \cdot \text{m}^{-3}$, $A_1 = 1.66 \times 10^{-11} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$, $J_s = 1.61 \text{ T}$ 。取 $r_0 = 8 \text{ nm}$, $N_{\text{eff}} = 2$, 由(14),(15)式可以算出 $\alpha_{dp} = 0.65$, $\mu_0 H_c(0) = 1.07 \text{ T}$ 。若按纯成核机制由(6)式算出 $\alpha_n = 0.25$, 成核场 H_n 则为负值,说明有效退磁场足以在晶粒边界产生反磁化核。根据本实验结果, $\mu_0 H_c(0)$ 的外推值应取 1.03 T 左右。显然由(15)式给出的退钉扎场 H_{dp} 作为矫顽力 H_c ,与实验结果基本符合。

关于磁体矫顽力与晶粒取向度的关系,把(18)式代入(3)式,其中 θ_0 取 78° ,可以根据下式计算磁体约化矫顽力 $h(\sigma)$:

$$h(\sigma) = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left\{ \int_0^{78^\circ} \exp\left(-\frac{\tan^2\theta}{2\sigma^2}\right) \left(\frac{3}{5} + \frac{2}{5} \frac{1}{\cos\theta}\right) d(\tan\theta) + \int_{78^\circ}^{90^\circ} \exp\left(-\frac{\tan^2\theta}{2\sigma^2}\right) \cdot 4 [(\sin\theta)^{\frac{2}{3}} + (\cos\theta)^{\frac{2}{3}}]^{-\frac{1}{2}} d(\tan\theta) \right\}. \quad (19)$$

取 $\mu_0 H_c(0)$ 的实验外推值为 1.03 T , 则本文中不同取向度磁体的约化矫顽力 $h(\sigma)_*$ $= H_c(\sigma)_*/H_c(0)$ 。表2和图3为理论计算值与实验结果的比较,从图和表中给出的数据对比可以看出,根据晶粒约化矫顽力 $g(\theta)$ 关系,确定磁体约化矫顽力 $h(\sigma)$,理论计算值与实验结果符合很好。

下面把不同矫顽力机制确定的 $g(\theta)$ 曲线同实验曲线作一比较。按单纯畴壁位移的钉扎机制应有

$$g_1(\theta) = 1/\cos\theta. \quad (20)$$

按磁矩转动的成核机制, $g(\theta)$ 应符合 Stoner-Wohlfarth 公式^[6]

$$g_2(\theta) = 1/[(\sin\theta)^{\frac{2}{3}} + (\cos\theta)^{\frac{2}{3}}]^{\frac{1}{2}}. \quad (21)$$

表 2 不同取向程度磁体的约化矫顽力 $h(\sigma)$

σ	0.20	0.83	1.70	2.35	3.05
$h(\sigma)$ 计算值	1.01	1.09	1.21	1.30	1.42
$h(\sigma)$ 实验值	1.02	1.13	1.25	1.29	1.40

Kronmüller 等人考虑到 Nd-Fe-B 磁体中 K_2 项作用, 又增加一项因子, 把 $g_2(\theta)$ 改为^[5]

$$g_3(\theta) = g_2(\theta) \left[1 + \frac{2K_2}{K_1} \frac{(\tan \theta)^{2/3}}{1 + (\tan \theta)^{2/3}} \right]. \quad (22)$$

按照本文的理论分析, $g(\theta)$ 函数应由(18)式确定, 其中 θ_0 取 78° , 即

$$g(\theta) = \begin{cases} \frac{3}{5} + \frac{2}{5} \frac{1}{\cos \theta} & \theta < 78^\circ, \\ 4[(\sin \theta)^{3/2} + (\cos \theta)^{3/2}]^{-2/3} & \theta \geq 78^\circ. \end{cases} \quad (18')$$

图 4 给出上述几个公式确定的函数曲线与 Kronmüller 等人实验结果的对比。他们的实验样品成份为 $\text{Fe}_{75}\text{Nd}_{18.5}\text{B}_{6.5}$, 样品取向度用沿平行于和垂直于磁体织构轴方向施加磁化场时, 所测得的剩磁比表示, $B_R^{\parallel}/B_R^{\perp} = 4.3$, 平行于织构轴加磁化场, 对应的矫顽力 $\mu_0 H_c = 1.1\text{T}$ ^[5]。应当指出, 实验 $g(\theta)$ 曲线中的 θ 角是指测量时外加磁场方向与磁体

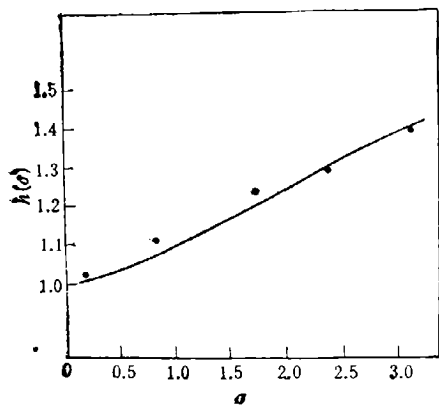


图 3 约化矫顽力 $h(\sigma)$ - σ 关系——
为理论计算曲线; · 为实验结果

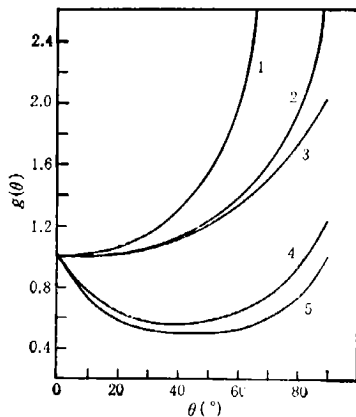


图 4 $g(\theta)$ - θ 曲线 曲线 1 为 $g_1(\theta)$; 曲线 2 为 $g(\theta)$
(本文); 曲线 3 为 $g(\theta)$ 实验; 曲线 4 为 $g_3(\theta)$; 曲线 5 为 $g_2(\theta)$

织构轴的夹角, 由于磁体内晶粒并非完全沿织构轴取向 ($B_R^{\parallel}/B_R^{\perp}$ 并非趋近于无穷大), 所以实验曲线中的 θ 角与上述几个公式中的 θ 值并不完全一致。从图 4 给出的曲线可以看出, 无论是单纯的钉扎机制还是成核机制, 对应的 $g(\theta)$ 曲线与实验曲线都相差很多, 即使考虑到 K_2 项作用, 加一修正因子, 其 $g_3(\theta)$ 曲线也与实验曲线相差很大。我们的理论结果给出的 $g(\theta)$ 曲线则与实验结果符合很好, 若考虑两条曲线中 θ 角的不一致因素的影响, 对实验曲线加以修正, 则与我们的理论曲线符合更好。

根据上述理论分析计算与实验结果的对比, 可以得出结论:

1. 烧结 Nd-Fe-B 磁体的晶粒边界软磁性区既是反磁化成核中心, 又是畴壁位移的钉扎部位, 对磁体的矫顽力起决定性作用。

2. 反磁化过程是: 在晶粒边界生成反磁化核、反磁化核长大成畴并向晶粒内部不可逆畴壁位移, 所需要的磁场分别为成核场 H_n , 扩张场 H' , 及临界场 H_0 。

3. 使畴壁开始运动的退钉扎场 $H_{dp} = H' + H_0 - N_{eff}M_s$, 大于成核场 H_n , 矫顽力应由 H_{dp} 确定。

4. 不同取向度磁体的矫顽力 $H_c(\sigma)$ 应按(3)式计算, 其中晶粒的约化矫顽力 $g(\theta)$ 由(18)式给出。鉴于大部分烧结 Nd-Fe-B 磁体取向度较好, 与织构轴夹角 θ 很大的晶粒分布几率很小, $g(\theta)$ 可以仅取 $g'(\theta) = \frac{3}{5} + \frac{2}{5} \frac{1}{\cos\theta}$ 的形式。

- [1] D. Li, K. J. Strunat, *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 4143.
- [2] Li Dong, K. J. Strunat, 中国稀土学报, **7**(1989), 28.
- [3] G. C. Hadjipanayis *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, **71**(1988), 235.
- [4] H. Kronmuller, K. D. Durst, *J. Magn. Magn. Mat.*, **74**(1988), 291.
- [5] G. Martinek, H. Kronmuller, *J. Magn. Magn. Mat.*, **86**(1990), 177.
- [6] D. Givord *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, **83**(1990), 183.
- [7] S. Chikazumi, *J. Magn. Magn. Mat.*, **54-57**(1986), 1551.
- [8] Gao Ruwei *et al.*, *Chinese Science Bulletin*, **34**(1989), 902.
- [9] Gao Ruwei, Li Hua, Jiang Shouting, *J. Magn. Magn. Mat.*, **95**(1991), 205.
- [10] W. Doring, *Probleme der Technischen Magnetisierungskurve*, **z. 26**(1938).

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY ON COERCIVITY MECHANISM OF SINTERED Nd-Fe-B PERMANENT MAGNET ALLOYS

GAO RU-WEI LI HUA JIANG SHOU-TING ZHANG YA-MING

Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100

ZHOU SHOU-ZENG LI FO-BIAO ZHANG LI-DONG

Department of Materials, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083

(Received 24 March 1993)

ABSTRACT

The coercivity dependence of sintered Nd-Fe-B permanent magnet alloys on orienting magnetic field was studied. The results indicate that demagnetization process of the magnet is basically the nucleation process of anti-magnetization in the soft magnetization regions located at the surface of magnetic grains, and the process in which the nuclei grow into domains and irreversible domain wall displacement takes place from the surface to the inside of grains. We compared the value and the variation dependence of nucleation field with that of depinning field on the orientation of magnetic field. we come to the conclusion that depinning field is the main mechanism controlling the coercivity of sintered Nd-Fe-B permanent magnet alloys.

PACC: 7550B; 7560G