

快淬 $\text{Nd}_{3.6}\text{Pr}_{5.4}\text{Fe}_{83}\text{Co}_3\text{B}_5$ 薄带的 反磁化行为和磁黏滞性*

张宏伟 张文勇 阎阿儒 沈保根

(中国科学院物理研究所与凝聚态物理中心磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(1999 年 6 月 10 日收到)

用电弧熔炼法制备了 $\text{Nd}_{3.6}\text{Pr}_{5.4}\text{Fe}_{83}\text{Co}_3\text{B}_5$ 合金铸锭, 然后利用熔旋快淬法在铜辊转速 $V = 20 \text{ m/s}$ 下制备了 $\text{Nd}_{3.6}\text{Pr}_{5.4}\text{Fe}_{83}\text{Co}_3\text{B}_5$ 薄带. 快淬带主要由软磁相 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型的硬磁相组成. 采用直流退磁剩磁曲线方法分析了样品在反磁化过程中的可逆与不可逆磁化部分, 并研究了软磁相和硬磁相的反磁化行为, 得到样品的不可逆磁化形核场 H_{n0} 约为 440 kA/m . 同时研究了样品的磁黏滞性, 结果表明由于软磁相的存在使得热激活体积较大.

PACC: 7560E; 7560L; 7550B

1 引 言

纳米复合稀土永磁材料的理论最大磁能积远高于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的理论最大磁能积, 因此纳米复合稀土永磁材料的研究成为当前稀土永磁研究的热点^[1-7]. 目前实验室所获得的最大磁能积在 160 kJ/m^3 左右, 实验研究大多集中在制备工艺上, 以期获得较高的最大磁能积. 虽然从各种理想的模型出发在模拟计算上已取得了一定的进展, 但与实验结果仍有较大的距离. 反磁化行为和磁黏滞性的研究不仅能为进一步开发材料硬磁性能提供参考, 而且也有助于深入了解纳米尺度下材料所显现现象的物理本质. 我们的课题组早已在这方面开展了研究工作^[8-10]. 但是, 我们注意到纳米复合稀土永磁材料的反磁化行为和磁黏滞性研究鲜有报道^[11]. 本文将报道快淬 $\text{Nd}_{3.6}\text{Pr}_{5.4}\text{Fe}_{83}\text{Co}_3\text{B}_5$ 薄带的反磁化行为和它的磁黏滞性.

2 实 验

在氩气气氛下用电弧熔炼法制备了 $\text{Nd}_{3.6}\text{Pr}_{5.4}\text{Fe}_{83}\text{Co}_3\text{B}_5$ 合金铸锭, 所用原料纯度不低于 99.9%. 利用熔旋快淬法在氩气气氛保护下制备了 $\text{Nd}_{3.6}\text{Pr}_{5.4}\text{Fe}_{83}\text{Co}_3\text{B}_5$ 快淬薄带, 铜辊转速 V 为 20 m/s . 薄带宽约 2 mm 、厚约 $20 \mu\text{m}$.

*国家自然科学基金(批准号: 59831010, 59771024 和 59525101)和国家重点基础研究发展规划(批准号: G1998061300)资助的课题.

利用 X 射线衍射(Cu $K\alpha$ 靶)检测了样品的相组成. 用最大磁场为 1.6 MA/m 的振动样品磁强计(VSM)测量了快淬带在室温下的磁滞回线、回复曲线和磁化强度随时间的变化关系. 除特殊说明外, 磁场的变化速度 $dH/dt = 6 \text{ kA/m}\cdot\text{s}$. 用最大磁场为 5.2 MA/m 的 SQUID 磁强计测量了室温下的磁滞回线. 采用文献[11]的方法, 测量了样品的总磁化率和可逆磁化率.

3 结果及讨论

图 1 给出了 $\text{Nd}_{3.6}\text{Pr}_{5.4}\text{Fe}_{83}\text{Co}_3\text{B}_5$ 快淬薄带的 X 射线衍射谱. 从图 1 可以看出, 快淬薄带主要由 2:14:1 相和 $\alpha\text{-Fe}$ 组成. 由其 X 衍射谱根据 Scherrer 方法得到 2:14:1 相和 $\alpha\text{-Fe}$ 平均晶粒尺寸分别约为 30 和 20 nm.

图 2 给出了用 SQUID 磁强计测量的快淬薄带的磁滞回线. 样品表现为单一硬磁相的磁化行为, 这说明软磁相与硬磁相较好地交换耦合. 薄带中 $\alpha\text{-Fe}$ 平均晶粒尺寸为 20 nm, 该值大于文献[1—3]中所描述的理想状态下所要求的两倍硬磁相畴壁宽度(约等于 10 nm), 因此在反磁化过程中晶粒较大的 $\alpha\text{-Fe}$ 的磁矩容易率先反转, 这一点从退磁曲线的矩形度不尽理想可以看出. 快淬带的内禀矫顽力 H_c 为 460 kA/m, 剩磁 M_r 为 876 kA/m. 最大磁场为 1.6 MA/m 的 VSM 测量结果为 $H_c = 454 \text{ kA/m}$, $M_r = 844 \text{ kA/m}$, 都略低于 SQUID 磁强计所得结果, 这是由于样品处于接近饱和状态.

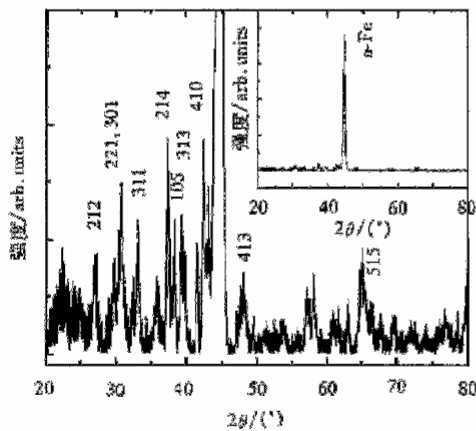


图 1 $\text{Nd}_{3.6}\text{Pr}_{5.4}\text{Fe}_{83}\text{Co}_3\text{B}_5$ 薄带的 X 射线衍射谱

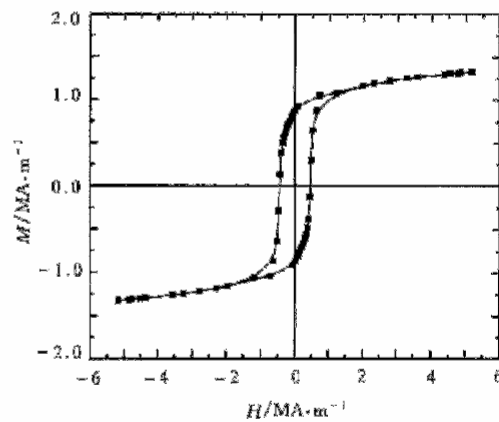


图 2 用 SQUID 磁强计测量快淬薄带的磁滞回线

用 VSM 采用直流退磁(DCD)法按文献[1]中分析退磁曲线及回复曲线中可逆、不可逆磁化部分的方法, 我们测量了快淬带在不同磁场下的回复曲线, 得到了约化量 $D(H) = [M_r - M_d(H)]/2M_r = -\Delta M_{\text{irrev}}(H)/2M_r$ 及 $\Delta M_{\text{rev}}(H)/M_r$ 与磁场 H 的关系, 图 3 中给出了这一结果. 这里 M_r 为饱和剩磁, $M_d(H)$ 为直流剩磁, $\Delta M_{\text{irrev}}(H)$ 为不可逆磁化变化量, $\Delta M_{\text{rev}}(H)$ 为可逆磁化变化量. 根据一维磁矩连续反转模型^[1]用 $\sin(\theta) \cdot H_{\text{m0}}/\cos(\theta)$ 曲线拟合 $D(H)-H$ 曲线(H_{m0} 为不可逆磁化反转的形核场), 可得 H_{m0} 约为 440 kA/m, 与 $\Delta M_{\text{rev}}/M_r-H$ 曲线中的极值点所对应的 446 kA/m 相近, 均略低于 460 kA/m 的矫顽力

值.图3的 $\Delta M_{rev}/M_r-H$ 曲线出现极大值的原因可能是:由于外加磁场与晶粒间交换耦合作用之间的相互竞争, $\Delta M_{rev}/M_r$ 先随着外加磁场的增大而增加;当外加磁场的强度足以使硬磁相的磁矩不可逆反转时,即 $H > H_{n0}$, $\Delta M_{rev}/M_r$ 开始减小.结合文献[1]中 Nd_{3.8}Fe_{73.3}V_{3.9}B_{18.0}Si 的 H_{n0} 大于 H_c 的结果与本实验的事实,我们分析认为,纳米复合永磁材料中软磁相对硬磁相的含量比决定了内禀矫顽力 H_c 对硬磁相不可逆磁化反转形核场 H_{n0} 之比.

图4(a)和(b)分别给出了室温下总磁化率 χ_{total} 和可逆磁化率 χ_{rev} 随外磁场的变化.由图4可见, χ_{total} 在矫顽力值附近出现一极大值.值得注意的是,可逆磁化率 χ_{rev} 先是随外加磁场增加变化不明显,并且 χ_{rev} 的值与 χ_{total} 接近,当接近矫顽力值时开始迅速降低.这说明交换耦合作用所导致的弹性行为在硬磁相不可逆磁化反转之前表现显著,较高的 χ_{rev} 值源于软磁相.

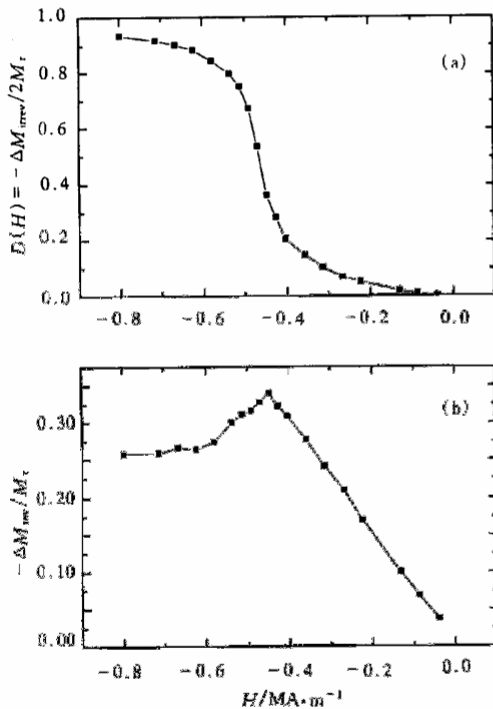


图3 $D(H) = -\Delta M_{rev}(H)/2M_r$ 与磁场 H 的关系(a)和 $\Delta M_{rev}/M_r$ 与磁场 H 的关系(b)

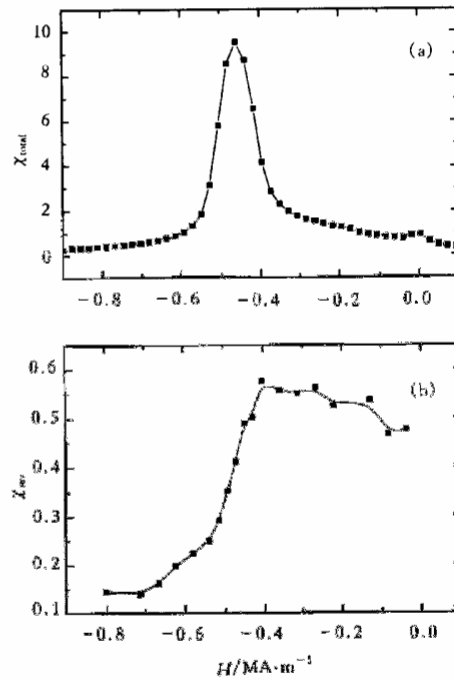


图4 室温下总磁化率 χ_{total} 随外磁场的变化(a)和可逆磁化率 χ_{rev} 随外磁场的变化(b)

图5给出了快淬带在外磁场为 -430 kA/m 下磁化强度随时间变化的事例.它很好地符合对数关系^[12-14],

$$M(t) = M_0 - S \ln t, \tag{1}$$

式中 S 是磁黏滞系数, M_0 为常数.通常体系的这种弛豫过程是由激活能 E 存在一个分布 $f(E)$ 所引起的. Gaunt^[12]认为:磁黏滞系数 S 等于 $2M_s K T f(E)$, 而不可逆磁化率 χ_{ir}

可以表示为 $\chi_{\text{irr}} = 2M_s f(E)(\partial E / \partial H)_T$, 进而可得热涨落场 H_f 的表达式,

$$H_f = kT / (\partial E / \partial H)_T = S / \chi_{\text{irr}}. \quad (2)$$

图 6 给出了 S 随外磁场变化的关系. 由图 6 可以看出 S 值在矫顽力附近呈现极大, 与图 4(a) 中 χ_{total} 的变化规律相似, 这说明纳米复合永磁材料的磁黏滞性主要与硬磁相的磁化反转相关.

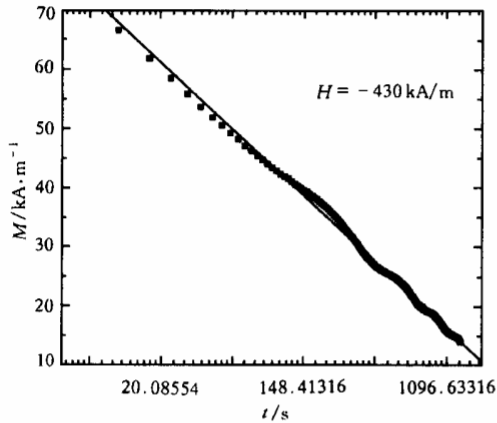


图 5 快淬带在外磁场为 -430 kA/m 下磁化强度随时间的变化关系

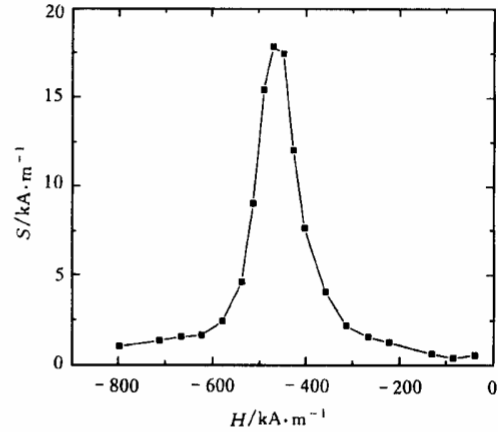


图 6 S 随外磁场的变化关系

图 7 给出了 S 与 χ_{irrev} 关系图, 其中不可逆磁化率 $\chi_{\text{irrev}} = \chi_{\text{total}} - \chi_{\text{rev}}$. 可以看出 S 与 χ_{irrev} 表现出很好的线性关系. 由 (2) 式计算可得 $H_f = 2.0 \text{ kA/m}$. 这一值远低于烧结 NdFeB 磁体的值 ($6\text{--}11 \text{ kA/m}$)^[14, 15], 也小于熔旋快淬法或机械合金化法制备的 NdFeB 的 $6\text{--}20 \text{ kA/m}$ ^[16]. 我们知道, 热激活体积 v 可表示为 $kT / (H_f M_s)$. 由此可以得出, 在这种纳米复合永磁材料中, 热激活体积较单相永磁材料的要大许多, 这主要是软磁相对热激活的贡献.

图 8 给出了不同外磁场变化速度 dH/dt 下的矫顽力. 由图 8 可以看出, H_c 与

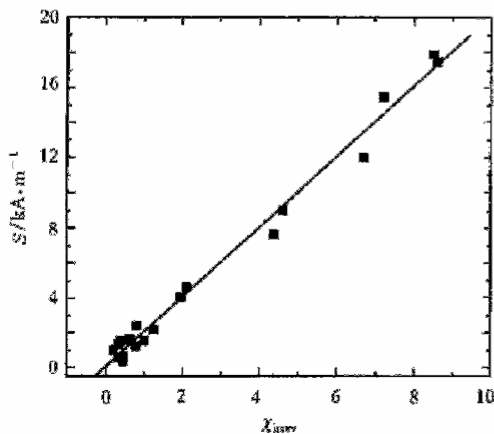


图 7 S 与 χ_{irrev} 关系图

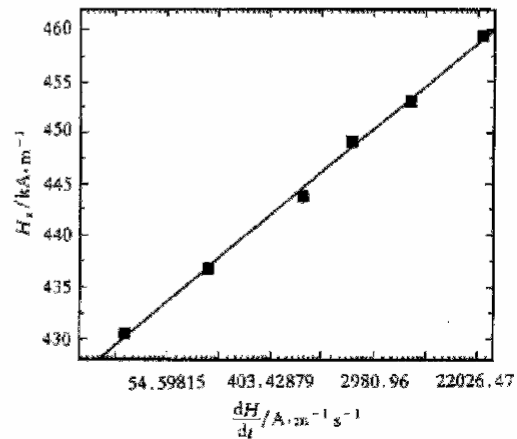


图 8 不同外磁场变化速度 dH/dt 与矫顽力的关系

$\ln(dH/dt)$ 呈较好的线性关系. 我们采用文献[17]中以 $\delta(E - E_0)$ 代替 $f(E)$ 所得的公式, 计算得 $H'_f = 4.2 \text{ kA/m}$. 与 $H_f = 2.0 \text{ kA/m}$ 相比较, 可以认为, 这种纳米复合永磁材料中的热激活能 E 也呈现一个较宽的分布.

4 结 论

本文研究和分析了快淬 $\text{Nd}_{3.6}\text{Pr}_{5.4}\text{Fe}_{83}\text{Co}_3\text{B}_5$ 薄带中硬磁相和软磁相在反磁化过程中所起的作用, 得到了样品的不可逆磁化形核场 H_{n0} 约为 440 kA/m . 同时, 我们发现快淬 $\text{Nd}_{3.6}\text{Pr}_{5.4}\text{Fe}_{83}\text{Co}_3\text{B}_5$ 薄带的磁黏滞性主要与硬磁相的磁化反转相关, 而软磁相的存在使得热激活体积较单相永磁材料的要大许多.

- [1] E. F. Kneller, R. Hawig, *IEEE Trans. Magn.*, **27**(1991), 3588.
- [2] R. Skomski, J. M. D. Coey, *IEEE Trans. Magn.*, **30**(1994), 607.
- [3] R. Fischer, T. Leineweber, H. Kronmuller, *Phys. Rev.*, **B57**(1998), 10723.
- [4] H. M. Jin, Y. B. Kim, X. F. Wang, *J. Phys.: Condensed Matter*, **10**(1998), 7243.
- [5] D. Goll, M. Seeger, H. Kronmuller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **185**(1998), 49.
- [6] W. C. Chang, D. M. Hsing, B. M. Ma, C. O. Bounds, *IEEE Trans. Magn.*, **32**(1996), 4425.
- [7] J. Bauer, M. Seeger, A. Zern, H. Kronmuller, *J. Appl. Phys.*, **80**(1996), 1667.
- [8] B. G. Shen, J. Ding, B. X. Gu, Z. Y. Zhang, H. Homburg, J. G. Zhao, S. Methfessel, *J. Magn. Magn. Mater.*, **92**(1990), 53.
- [9] Z. H. Cheng, H. Kronmuller, B. G. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(1998), 1586.
- [10] H. W. Zhang, S. Y. Zhang, B. G. Shen, L. Chin, *J. Appl. Phys.*, **85**(1999), 4660.
- [11] E. H. Feutrill, P. G. McCormick, R. Street, *J. Phys. D: Applied Physics*, **29**(1996), 2320.
- [12] P. Gaunt, *Philosophical Magazine*, **34**(1976), 775.
- [13] E. P. Wohlfarth, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **14**(1984), L155.
- [14] D. Givord, A. Lienard, P. Tenaud, Y. Viadieu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **67**(1987), L281.
- [15] L. Jahn, R. Schumann, W. Rodewald, *J. Magn. Magn. Mater.*, **153**(1996), 302.
- [16] V. Villas-Boas, J. M. Gonzalez, F. Cebralada, M. F. Rossignol, D. W. Taylor, D. Givord, *J. Magn. Magn. Mater.*, **185**(1998), 180.
- [17] P. Bruno, G. Bayreuther, P. Beauvillain, C. Chappert, G. Lugert, D. Renard, J. P. Renard, J. Seiden, *J. Appl. Phys.*, **68**(1990), 5759.

**MAGNETIZATION REVERSAL BEHAVIOR AND MAGNETIC
VISCOSITY OF NANOCOMPOSITE $\text{Nd}_{3.6}\text{Pr}_{5.4}\text{Fe}_{83}\text{Co}_3\text{B}_5$
PREPARED BY MELT SPINNING ***

ZHANG HONG-WEI ZHANG WEN-YONG YAN A-RU SHEN BAO-GEN

(*State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

(Received 10 June 1999)

ABSTRACT

Nanocomposite $\text{Nd}_{3.6}\text{Pr}_{5.4}\text{Fe}_{83}\text{Co}_3\text{B}_5$ ribbons were prepared by direct melt spinning at wheel speed of 20 m/s. Although $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -type phase and $\alpha\text{-Fe}$ were found in the ribbons, a single hard magnetic behavior with high coercivity can only be found in the hysteresis loop. The recoil curves show a comparatively high degree of reversibility in the fields below coercivity. From the investigations of reversible and irreversible portions in DC demagnetization remanence curve, the irreversible nucleation field of about 440 kA/m has been obtained in melt-spun $\text{Nd}_{3.6}\text{Pr}_{5.4}\text{Fe}_{83}\text{Co}_3\text{B}_5$ ribbons. The measurements of magnetic viscosity show that the time-dependent magnetization changes are associated with reversal of the hard phase. The thermal fluctuation field of about 2.0 kA/m was obtained.

PACC: 7560E; 7560L; 7550B

*Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 59831010, 59771024 and 59525101) and the State Key Project of Basic Research of China (Grant No. 1998061300).