

18191-195

Sn 对 Nd-Fe-B 合金高温 (423 K) 磁后效和畴壁钉扎的影响 *

张正富 黄伯云 周科朝

左铁镛

(中南工业大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083) (北京工业大学材料科学与工程系, 北京 100022)

摘 要 研究了 Nd-Dy-Fe-B 和 Nd-Dy-Fe-B-Sn 合金在 423 K 的磁后效, 发现两者的磁化强度都按时间对数衰减, Nd-Dy-Fe-B-Sn 合金的磁后效起伏场 H_f 大于 Nd-Dy-Fe-B 合金. 用 Gaunt 的畴壁钉扎理论分析该温度下两者的钉扎机制后发现, 对于 Nd-Dy-Fe-B-Sn 合金, 按畴壁强钉扎模型计算的钉扎密度与显微分析一致. 因而, 其反磁化过程在此温度下由畴壁强钉扎控制. 而 Nd-Dy-Fe-B 合金的实验结果, 与强钉扎模型计算结果不相符. 进一步分析表明, Nd-Dy-Fe-B 合金的磁化反转过程由局域化弱钉扎控制.

关键词 Nd-Fe-B 磁体, 磁后效, Sn 掺杂, 畴壁钉扎

永磁体 钕

中图分类号 TM271

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)02-0191-05

TM273

MAGNETIC VISCOSITY AND DOMAIN WALL PINNING IN Nd-Fe-B MAGNET DOPED Sn AT 423 K

ZHANG Zhengfu, HUANG Baiyun, ZHOU Kechao

State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University of Technology, Changsha 410083

ZUO Tieyong

Department of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022

Correspondent: HUANG Baiyun, professor, Tel: (0731)8879205, Fax: (0731)8825755.

E-mail: hby@mail.csut.edu.cn

Manuscript received 1999-08-10, in revised form 1999-11-12

ABSTRACT Magnetic viscosities of Nd-Dy-Fe-B and Nd-Dy-Fe-B-Sn were investigated at 423 K. It is shown that the time dependence of the magnetization decay is logarithmic. The fluctuation field of Nd-Dy-Fe-B-Sn is larger than that of Nd-Dy-Fe-B. After analyzing with Gaunt's pinning theory, it is found that pin density calculated by the strong pinning model is in agreement with experiment for Nd-Dy-Fe-B-Sn. So the coercivity of Nd-Dy-Fe-B-Sn is controlled by strong pinning of domain wall, but Nd-Dy-Fe-B by localized weak pinning.

KEY WORDS Nd-Fe-B magnet, magnetic viscosity, Sn doping, domain wall pinning

饱和磁化的永磁体是一亚稳系统, 它有自发退磁趋向于自由能最小状态的倾向. 当外场接近矫顽力时, 这种磁后效现象会变得很明显. 分析磁后效现象, 可以更好地理解磁化反转机制. 文献 [1—3] 等研究了永磁材料的矫顽力与磁后效的关系. 文献 [1] 将畴壁运动类比于位错运动, 并考虑热激活作用, 推导出缺陷对畴壁的强钉扎和弱钉扎模型. 在强钉扎情况下, 畴壁每次只能从一个钉扎中心脱钉; 而弱钉扎情况下, 畴壁每次不可逆移动可通过多个钉扎中心 [4,5].

由微磁学矫顽力模型分析可知, 423 K 以上, 含 Sn 合金 Nd-Dy-Fe-B-Sn 的反磁化过程由畴壁钉扎控制, 且掺

杂 Sn 可能形成更有效的钉扎中心 [6]. Shrey 等 [7] 发现, Sn 能显著改善烧结 Nd-Fe-B 合金矫顽力的热稳定性, 可能与磁体中形成了更有效的钉扎中心有关. 下面借助于 Gaunt 的理论 [1], 进一步分析在较高温下 (423 K), Sn 对 Nd-Dy-Fe-B 合金畴壁钉扎作用的影响.

1 实验方法

合金 $Nd_{31.9}Dy_1Fe_{66}B_{1.1}$ (D 合金) 和 $Nd_{31.9}Dy_1Fe_{65.7}B_{1.1}Sn_{0.3}$ (K 合金) 用粉末冶金烧结法制备. Dy, Sn 通过液相合金 $Nd_{30}Dy_{40}Fe_{38.9}B_{1.1}$ 和 $Nd_{45}Fe_{43.9}Sn_{10}B_{1.1}$ 引入. 合金粉在甲苯保护下球磨至 3—5 μm (Fisher 粒度), 经真空干燥后, 在约 1190 kA/m 磁场中垂直压型. 然后在 1393 K 烧结, 873—1173 K 热处理. 用于电镜观察的样品经超声波切割成直径 3 mm×0.5 mm 薄片, 手工研磨至约 90 μm 后用电解抛光进一步减薄, 电解液配比为 10% 高

* 收到初稿日期: 1999-08-10, 收到修改稿日期: 1999-11-12

作者简介: 张正富, 男, 1967 年生, 博士生

氯酸 +90% 甲醇。最后用 Gatan 600 型离子减薄仪清除表面污染。减薄时样品置于液氮冷却试样台上, 工作电压约 5 kV, 样品表面与 Ar 离子束夹角为 10° 。制好的样品立即装机观察。用 H9000 分析电镜观察显微组织, 其工作电压为 300 kV、仪器常数 $L\lambda=2.0915 \text{ mm nm}$ (校正值)。

用于磁测量的样品切割成直径 $2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$, 表面磨光。用 LDJ9600 型振动样品磁强计 (VSM) 测量 423 K 的磁滞回线和磁化强度随时间的变化。样品先经 1591 kA/m 外场饱和, 然后从剩磁状态缓慢增加一反向外场至约 80 kA/m, 再将反向场突然增到接近矫顽力的一个 H_a 值。等待 5 s 后, 开始记录磁化强度 M 值。每隔 5 s 记录一次。测量完毕后, 重新将样品饱和磁化、重复以上程序, 并将 H_a 增高。所加反向外场 H_a 如表 1 所示。

表 1 磁后效测量中所加反向外场 H_a 值
Table 1 Applied fields during measurement

Sample	H_a , kA/m				
D	129.950	132.496	134.088	135.520	138.783
K	224.408	227.194	230.615	233.958	236.584

上述测量由于在接近矫顽力的外场下进行, 退磁因子的影响可忽略不计。合金中的少量 Dy 和 Sn 用液相合金引入, 它们溶入硬磁相的量很有限。故计算过程中, 内禀磁性参数近似采用 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的值。

2 实验结果与讨论

2.1 合金的显微组织

图 1 显示 K 合金中硬磁相 (Φ 相) 晶粒边缘附近具有高的缺陷密度。粒状缺陷粒径在 2—10 nm 间, 粒间距为 7—16 nm, 平均约 11 nm。在 $165 \text{ nm} \times 231 \text{ nm}$ 的视场内分布着约 50 个缺陷。由于缺陷随机分布, 可以合理假定沿垂直图面方向, 粒状缺陷分布间隔也在 11 nm 左右。这

样, 可推算出粒状缺陷密度高达约 10^{23} 个 $/\text{m}^3$ 。图 2 是相应区域的电子衍射花样, 其上叠加的衍射环的分析结果如表 2(环半径从底片上测得) 所示。可见, 衍射环对应 bcc 结构的 $\alpha\text{-Fe}$ 。Raja 等的研究也表明, Sn 在 Nd-Fe-B 合金中有促使 $\alpha\text{-Fe}$ 析出的作用^[5]。

图 3 是不含 Sn 的 D 合金 Φ 相晶粒的 [001] 方向投影

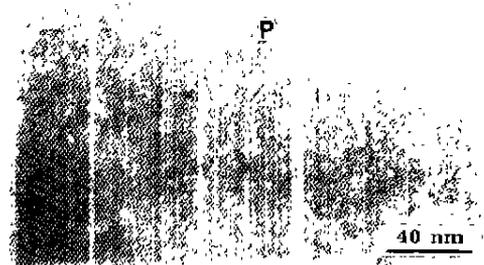


图 1 K 合金 Φ 相晶粒内的析出相

Fig.1 Precipitates (P) in a grain of Φ phase in sample K

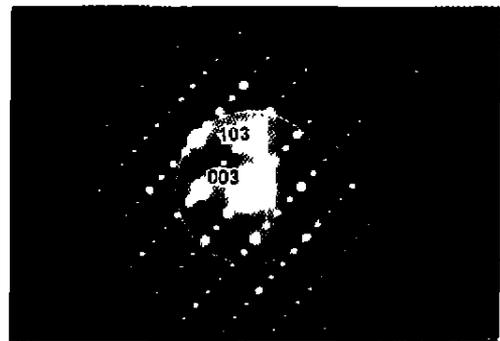


图 2 K 合金中 Φ 相 [010] 取的电子衍射图

Fig.2 [010, electron diffraction pattern of Φ phase in sample K

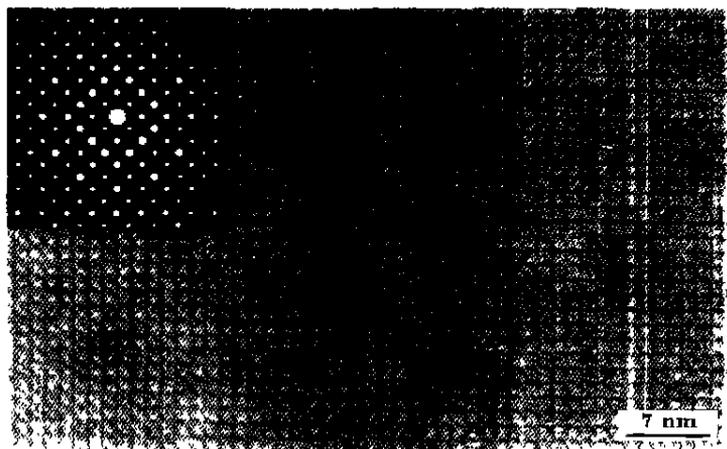


图 3 D 合金 Φ 相晶粒的高分辨像和电子衍射图

Fig.3 HRTEM image and electron diffraction pattern for Φ in sample D
(The fringes correspond to (100) and (010) planes. Both plane spacings are 0.88 nm)

表 2 图 2 中衍射环的分析结果

Table 2 Results of analysis for diffraction rings in Fig.2

R, mm	d, nm	{hkl}	a, nm
10.30	0.203	110	0.287
14.52	0.144	200	0.288
17.72	0.118	211	0.289

晶格像及电子衍射花样, 可见 D 合金晶粒内部相当完整, 几乎看不到缺陷, 衍射图上也没有图 2 中出现的衍射环.

2.2 磁后效参数计算

423 K 时, 从 D 和 K 样品的磁滞回线上 (见图 4) 可测得其矫顽力 H_c 分别为 161.359 与 239.915 kA/m. 图 5

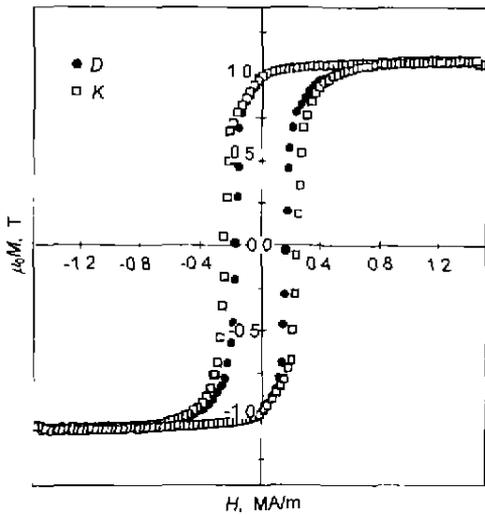


图 4 样品在 423 K 的磁滞回线

Fig.4 Hysteresis loops for samples D and K at 423 K

和 6 是 D 和 K 样品在该温度下的 M/M_s 与 $\ln t$ 关系 (其中 M_s 为饱和磁化强度, t 为时间), 可看出它们具有很好的线性关系, 与 Givord 等的测量一致¹².

磁后效起伏场 H_f 是反映磁弛豫过程的一个重要动力学参数⁹. 参考 Brown 等的方法¹⁰, 在图 5 和 6 中取不同的 M/M_s 值, 作平行于 $\ln t$ 轴的平行线, 与不同外场 H_a 所测得的 M/M_s 变化线相交 (见图 7). 以交点的横坐标 $\ln t$ 为新的横坐标, 相应的 H_a 为纵坐标作图, 得 H_a 与 $\ln t$ 关系图 (见图 8 和 9). 可求出起伏场 H_f ¹¹

$$H_f = - \left. \frac{\partial H}{\partial \ln t} \right|_{M_s} \quad (1)$$

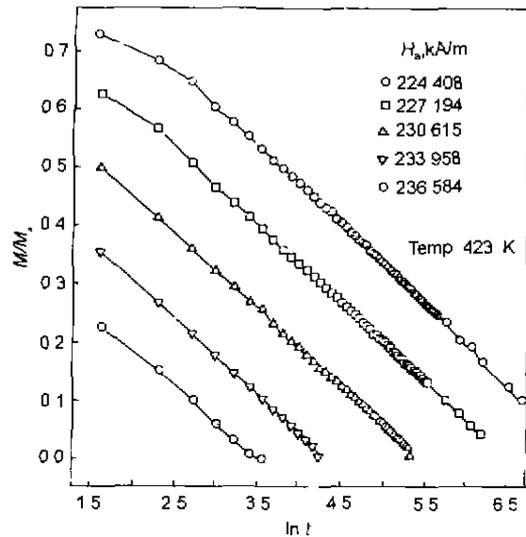


图 6 不同外场条件下 K 样品的磁化强度与时间关系

Fig.6 Time dependence of magnetization for sample K at different applied fields

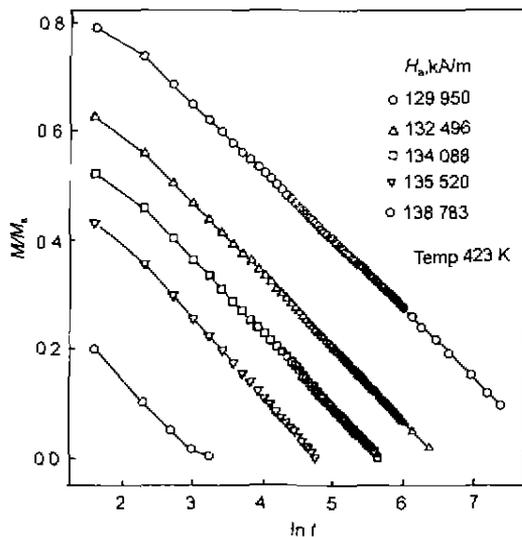


图 5 不同外场条件下 D 样品的磁化强度与时间关系

Fig.5 Time dependence of magnetization for sample D at different applied fields

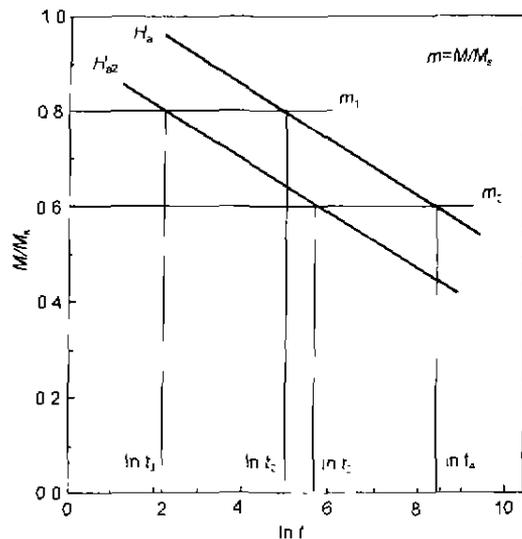


图 7 H_a - $\ln t$ 关系图解法示意

Fig.7 Determination of correlation between H_a and $\ln t$ from M/M_s vs $\ln t$ curve

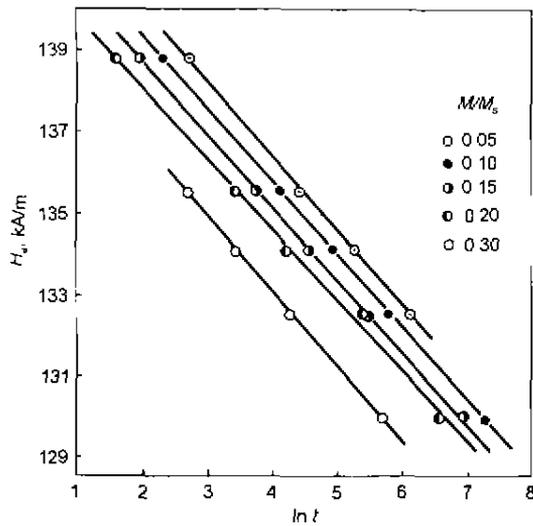


图8 D 样品的 H_a - $\ln t$ 关系
Fig.8 H_a vs $\ln t$ for sample D

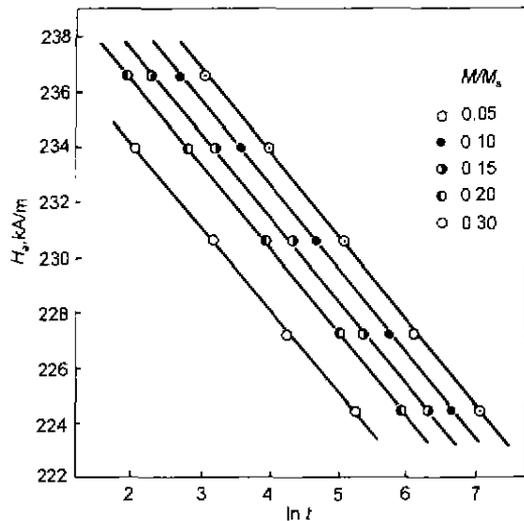


图9 K 样品的 H_a - $\ln t$ 关系
Fig.9 H_a vs $\ln t$ for sample K

其中 M_{irr} 为不可逆磁化强度. 通过最小二乘拟合求得不同 $m=M/M_s$ 时的起伏场如表 3 所示. 取表 3 中 H_f 的平均值可得: 样品 D 的 H_f 约为 1.792 kA/m; 样品 K 的 H_f 约 3.049 kA/m.

表 3 D 和 K 样品在不同剩磁化强度下的起伏场 H_f
Table 3 Fluctuation fields (H_f) of samples D and K at various remanence

Sample	m				
	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
D	1.798	1.790	1.786	1.724	1.860
K	3.045	3.086	3.063	3.050	3.001

2.3 钉扎机制的分析

2.3.1 模型参数计算 本实验的磁后效测量在 5—1500 s 内进行. 平均热激活能 $E \approx 29 kT$. 由 Gaunt 钉扎理论可得^[5]

(1) 强钉扎情形

$$\left. \begin{aligned} \sqrt{H_0} &= \sqrt{H} + 87H_1(4\sqrt{H})^{-1} \\ fb &= (87kT/4)[1 - \sqrt{H/H_0}]^{-3/2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

(2) 弱钉扎情形

$$\left. \begin{aligned} H_0 &= H + 29H_f \\ 31\gamma b^2 &= kTH_0/H_f \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

其中 H_0 为温度在 0 K 时的矫顽力, H 为温度 T 时的矫顽力, f 为单个钉扎中心的钉扎力, b 为畴壁与钉扎的作用程, γ 为畴壁能, k 为 Boltzmann 常数.

423 K 时, $Nd_2Fe_{14}B$ 的畴壁能 $\gamma \approx 0.018 \text{ J/m}^2$ 、畴壁厚度 $\delta_B \approx 4.3 \text{ nm}$, $\mu_0 M_s = 1.36 \text{ T}$ ^[12]. 将这些参数及 D 与 K 样品的 H_0 和 H_f 值代入式 (2) 和 (3) 可求得相应的 H_0 、 fb 和 $31\gamma b^2$, 如表 4 所示.

从表 4 可见, 由弱钉扎模型算得的畴壁厚度与文献 [12] 的结果符合得较好. 但是, 还不能由此判定矫顽力机制, 还需用 Gaunt 强钉扎判据及缺陷密度来进一步分析.

2.3.2 随机分布的强钉扎 从 Gaunt 的钉扎理论可知, 在强钉扎控制矫顽力情形下有^[5]

$$\beta = 3f / (8\pi\gamma b) > 1 \quad (4)$$

将表 3 中的数据代入式 (4), 得 D 和 K 样品的 β 分别为 3.24 与 3.12.

两者均大于 1, 似乎 D 和 K 样品在 423 K, 其矫顽力都由强钉扎控制. 下面进一步用钉扎中心密度来验证. 在强钉扎情况下, 钉扎中心密度为^[13]

$$\rho = \frac{4}{3}\pi\gamma b^2 H_0 \mu_0 M_s (fb)^{-2} \quad (5)$$

其中钉扎中心与畴壁作用程 $b = \delta_B/4$. 将 423 K 时, $Nd_2Fe_{14}B$ 相的 $\mu_0 M_s$ 、 δ_B 及表 4 中的参数代入式 (5), 可得 D 与 K 样品的 ρ 分别为 7.99×10^{22} 与 1.65×10^{23} .

由显微分析可知, 样品 D 晶粒内部相当完好, 几乎连位错都观察不到; 而 K 样品在晶粒边缘区域, 缺陷密度高达约 10^{23} 个/ m^3 (见图 1). 显然, K 样品按强钉扎机制算得的 ρ 与实验观察符合得较好. 说明该样品的反磁化过程, 在 423 K 时由强钉扎控制. 由显微分析可知, 其钉扎中心是晶粒中析出的 $\alpha\text{-Fe}$ 相 (见图 1.2 和表 2).

对于 D 合金, 从强钉扎模型算得的 $\rho \approx 8 \times 10^{22}$ 个/ m^3 . 假定钉扎中心离散分布, 则每个钉扎体约 $1.25 \times 10^{-23} \text{ m}^3$, 钉扎间距线度约 11 nm. 这样的缺陷在透射电镜下应该很容

表 4 Gaunt 钉扎模型中的参数
Table 4 Parameters used in Gaunt's model

Sample	Strong pinning		Weak pinning			
	H_0 , kA/m	$fb \cdot 10^{-19}$ J	H_0 , kA/m	$31\gamma b^2 \cdot 10^{-19}$ J	$4b$, nm	δ_B , nm ^[2]
K	390.625	5.300	328.204	6.296	4.25	4.3
D	249.091	6.077	213.523	6.933	4.46	4.3

易观察到。但是, 高分辨显微分析观察不到这样的缺陷 (见图 3), 说明 D 样品不符合强钉扎机制。

2.3.3 局域化的弱钉扎 (localized weak pinning)
Lorentz 显微术观察发现, 烧结 Nd-Fe-B 中, 畴壁与晶界间有较强的相互作用^[14], 可推测晶界相或晶粒边缘靠近晶界的区域, 对畴壁有钉扎作用。参考对 Al-Mn-C 永磁合金的分析^[13], 可对 D 合金的钉扎机制作如下分析。

若局部钉扎密度为 ρ , 则单位面积内的有效钉扎数为 $\rho\delta_B$, 从而每个钉扎中心的平均面积为 $A_0=1/(\rho\delta_B)$ 。在不考虑热激活情况下, 将 A_0 代入 Kersten 钉扎公式得

$$H_{01} = f/(2\mu_0 M_s A_0) = f\rho\delta_B/(2\mu_0 M_s) \quad (6)$$

而按 Gaunt 理论, 强钉扎起作用时矫顽力为

$$H_{02} = 3\rho f^2/(4\pi\gamma\mu_0 M_s) \quad (7)$$

当外场 $H = H_{01}$ 且 $H_{01} < H_{02}$ 时, 若畴壁脱钉, 则矫顽力由弱钉扎控制, 从而有

$$f\rho\delta_B/(2\mu_0 M_s) < 3\rho f^2/(4\pi\gamma\mu_0 M_s)$$

即

$$3f/(8\pi\gamma b) = \beta > 1$$

由此可见, 局域化弱钉扎判据与强钉扎判据, 在不考虑退磁场情况下, 它们在形式上是一致的。但是, 两者的物理过程却不同。样品 D 虽然满足 $\beta > 1$, 但是, 由强钉扎推算的钉扎密度与实验不符。所以, 其钉扎机制只能是局域化弱钉扎。

3 结论

(1) Nd-Fe-B 合金在 423 K 时的磁弛豫过程中, 磁化强度 M 按时间对数衰减。含 Sn 合金的磁后效起伏场, 大于相应的不含 Sn 的合金。

(2) 423 K 以上时, 含 Sn 合金的反磁化过程由畴壁强钉扎控制, 钉扎中心是硬磁相中析出的 α -Fe 相。

(3) 不含 Sn 的 Nd-Dy-Fe-B 合金, 423 K 以上的反磁化过程由畴壁弱钉扎控制。

参考文献

- [1] Mylvaganam C K, Gaunt P. *Philos Mag*, 1981; B44(5): 581
- [2] Givord D, Lienard A, Tenaud P. *J Magn Magn Mater*, 1987; 67: L281
- [3] Gonzalez J M. *IEEE Trans Magn*, 1996, 32(5): 1350
- [4] Gaunt P. *Philos Mag*, 1979; B39(4): 313
- [5] Gaunt P. *Philos Mag*, 1983; B48(3): 261
- [6] Huang B Y. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2000; 10(2)(in press)
(黄伯云. 中国有色金属学报, 2000; 10(2) 已接收)
- [7] Schrey P. *J Magn Magn Mater*, 1991; 101: 417
- [8] Raja M M, Narayanasamy A, Ravichandran V. *J Magn Magn Mater*, 1996; 159: 345
- [9] Wohlfarth E P. *J Phys F: Met Phys*, 1984; 14: L155
- [10] Brown S D, Street R. *J Appl Phys*, 1996, 79(15): 2594
- [11] Lyberatos A, Chantrell R W. *J Phys: Condens Matter*, 1997, 9: 2623
- [12] Taylor D W. *J Magn Magn Mater*, 1994; 130: 225
- [13] Ram U S. *J Magn Magn Mater*, 1985, 50: 193
- [14] Ramesh R, Thomas G. *J Appl Phys*, 1990, 67: 6968