

Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 永磁材料中软磁相晶粒尺寸及其含量的确定

柳 昆, 王书桓, 冯运莉, 赵定国

(华北理工大学, 河北 唐山 063210)

摘 要: 对 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 永磁材料中软磁相晶粒尺寸及其含量的实验结果和分析基础上, 通过建立简单模型进一步证明并相对精确的计算了双相纳米复合永磁材料中软磁相晶粒尺寸及软磁相的含量范围。综合分析得出 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 永磁材料获得最优磁性能时的软磁相尺寸约 8 nm, 软磁相含量约 40% (体积分数)。该数据为 FePt/Fe₃O₄ 和 Sm₂Fe₁₇N₃/ α -Fe 等其它双相纳米复合永磁材料最优磁性能对晶粒尺寸及其含量的要求在理论上奠定了基础。

关键词: 纳米双相永磁材料; 晶间交换耦合; 晶粒尺寸; 相含量

中图分类号: TM271

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2215-05

Nd-Fe-B 永磁材料已被深入的研究并得以应用, 但 Nd-Fe-B 单相永磁材料的磁能积研究达到瓶颈^[1]; 新一代永磁材料 Sm₂Fe₁₇N₃ 性能优异, 但其制备方法、相组成以及组织均匀性的不可控性造成该纳米永磁材料的研究步履维艰^[2]。理论研究表明, 双相纳米复合永磁材料兼具软磁相的高饱和磁化强度及硬磁相的高矫顽力, 呈现明显的剩磁增强效应, 磁能积理论值可达到 1 MJ/m³ ^[3]。因此, 双相纳米永磁材料的研究成为研究者关注的重点。但多年实验结果表明, 双相纳米复合永磁材料的剩磁与矫顽力之间此消彼长的关系使得退磁曲线的方形度差, 实际磁能积远低于理论值, 这与两相的尺寸、含量及其分布有密不可分的关系^[4]。因此, 需要对这些双相纳米永磁材料中两相的晶粒尺寸及其含量进行深入的研究和理论计算, 以期得到最优磁性能的永磁材料。目前, 对双相纳米永磁材料的研究主要集中在 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe^[5]、Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B^[6]和 FePt/Fe₃O₄ 等双相纳米永磁材料上。本研究在前人的研究基础上对 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 双相永磁材料软磁相的尺寸及其含量进行了确定, 希望为 Sm₂Fe₁₇N₃/ α -Fe 等其他双相纳米材料的研究提供帮助。

1 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 双相纳米永磁材料晶粒尺寸的确定

磁晶本身的各向异性作用会迫使晶粒的磁矩沿自身易磁化轴方向排列, 相互直接接触的晶粒在界面处不同取向的磁矩间产生交换耦合作用, 这种作用是短

程作用, 使磁矩偏离自身的易磁化轴方向取向, 使混乱取向的晶粒磁矩趋于一致(类平行排列), 该一致的取向为耦合方向, 与外磁场方向相同。磁矩沿外磁场方向分量增加, 在退磁过程中, 产生剩磁增强效应。在双相纳米复合永磁材料中, 随软、硬磁晶粒尺寸的减小, 剩磁增强, 但软、硬晶粒的磁晶各向异性均降低。整个磁体的有效各向异性的高低取决于软、硬磁相晶粒尺寸和相的含量。有效各向异性越高, 在施加反向磁场时, 磁矩越不易向相反方向转动, 矫顽力越大, 因此有效各向异性与矫顽力的变化趋势一致。磁体有效各向异性的大小又与软硬磁相的晶粒尺寸及其分布直接相关, 所以要提高矫顽力就要严格的控制软、硬磁相晶粒的尺寸及相对含量^[7], 来使双相纳米复合永磁材料获得最大的磁能积。

Arcas^[8]等人指出, 当晶粒尺寸大于交换耦合长度时, 晶粒间存在部分交换耦合作用, 晶粒表层存在交换耦合作用, 内部不存在交换耦合作用。心部和表层对应的各向异性常数分别为 K_1 、 K_1' , 未发生交换耦合并分的晶粒各向异性常数就等于 K_1 。由于晶界处原子处于无序状态, 在交换耦合作用下, 耦合部分的原子磁矩类似于畴壁内原子磁矩会发生连续转动, 距晶粒表层不同距离, 耦合程度不同, 磁矩转动程度不同, 因此各向异性也是连续变化的, 所以表层耦合部分的各向异性常数 $K_1'=K_1(r/L_{ex})^{3/2}$ ^[9], 与表层厚度有关。因为硬磁相的磁晶各向异性明显高于软磁相磁晶各向异性, 所以发生交换耦合作用时, 耦合作用降低了硬磁

收稿日期: 2018-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(51574104); 河北省研究生创新资助项目(2017B04)

作者简介: 柳 昆, 女, 1988 年生, 博士生, 华北理工大学, 河北 唐山 063210, E-mail: 79890799@qq.com

相耦合部分磁晶各向异性，提高了软磁相耦合部分各向异性，未发生耦合部分的磁晶各向异性保持不变。因此，晶粒的有效各向异性常数与发生耦合作用的体积有直接关系。那么晶粒表面耦合作用范围的大小与耦合范围对晶粒尺寸的限制关系又成为研究的重点。

Han^[10]等人通过创建模型研究软硬晶粒尺寸对有效各向异性的影响，根据晶粒尺寸与交换耦合长度的大小关系，晶粒的各向异性应分为表层耦合部分和内部未耦合部分，对应模型见图 1。

得出当软磁晶粒尺寸 $D_s > L_{ex}$ 时，软磁晶粒内部会有存在未发生耦合的部分，不利于有效各向异性的提高；当 $D_s > L_{ex}$ 时，交换耦合作用越过相邻的晶粒而扩展到非邻近晶粒（硬磁晶粒间）时，导致材料矫顽力降低。其中原因之一是这种跨晶粒的耦合作用会促进反磁畴形核，从而降低矫顽力^[11]，另外一个原因就是软磁晶粒尺寸小，硬磁相会跨过软磁相直接发生硬-硬耦合，从而进一步降低原有硬磁晶粒的有效各向异性，使矫顽力降低^[12]。因此，要想获得矫顽力高的纳米双相永磁材料，就要使交换耦合作用范围恰好覆盖整个软磁晶粒，这就要求对软磁晶粒尺寸进行相对精确的确定。

对于 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ 复合永磁材料，其软硬磁晶粒间的交换耦合长度公式为：

$$L_{ex} = \pi \left(\frac{A_s}{2K_h} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中， L_{ex} 为交换耦合长度， A_s 为交换耦合常数， K_h 为硬磁相的各向异性常数。

因为交换耦合系数 A 是随温度的变化而变化的，在室温条件下，晶粒间的交换耦合系数如表 1 所示，软磁相的交换耦合常数 $A_s=25$ pJ/m，硬磁相的各向异性常数 $K_h=4.3$ MJ/m³，将两者代入公式，可得出 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ 复合永磁材料中软硬磁相间的交换耦合长度 $L_{ex}=5.4$ nm。

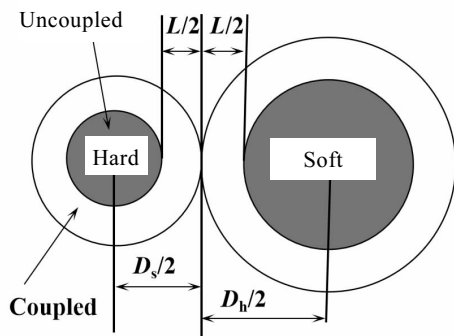


图 1 软硬晶粒交换耦合作用模型

Fig.1 Model of exchange coupling effect between hard-soft grains

表 1 纳米复合永磁材料中软、硬磁性相的内禀磁性参数
Table 1 Magnetic parameters of soft and hard magnetic phase in nano-composite permanent magnetic materials^[9,13]

Phase	$K_h/MJ \cdot m^{-3}$	J_s/T	$A_s/pJ \cdot m^{-1}$
$Nd_2Fe_{14}B$	4.3	1.61	7.7
$\alpha-Fe$	0.46	2.15	25

Schrefl 等人利用有限元模拟研究得出，若将硬磁相的磁硬度引入软磁相，软磁晶粒尺寸应小于硬磁相畴壁厚度的 2 倍^[13]。在表 1 中硬磁晶粒的交换耦合系数 $A_h=7.7$ pJ/m，有效各向异性常数 $K_h=4.3$ MJ/m³，因此硬磁晶粒的畴壁厚度为 4.2 nm。

Fischer 指出永磁材料的畴壁厚度用来表示晶粒间交换耦合相互作用影响范围，即交换耦合长度 L_{ex} ，该结论与上述计算是不相符的，软硬磁间交换耦合长度 L_{ex} 不能用硬磁相畴壁厚度来表示，这一点还有待于进一步确定。按照 Schrefl 有限元模拟的理论，若软磁相尺寸不大于硬磁相磁畴壁厚度的 2 倍，那么软磁相晶粒尺寸约为 8.4 nm。

在 Han 模型中^[14]，软磁晶粒发生耦合的范围与硬磁晶粒一致，若想达到耦合作用恰好覆盖整个软磁晶粒的效果，那么软磁晶粒的尺寸范围为：5.4~8.4 nm。

软硬磁晶粒在外磁场作用下磁距的旋转难易程度是不一样的。因为当 $A > 0$ ，为使交换能最小，则相邻原子 3d 电子的自旋磁矩夹角为零，即彼此同向平行排列，或称铁磁性耦合；当 $A < 0$ ，为使交换能最小，则相邻原子 3d 电子的自旋磁矩夹角位 180°，即彼此反向平行排列，称为反铁磁耦合。当 $A=0$ ，交换作用十分微弱。可以认为 A 的绝对值越大，自旋磁距越易发生旋转呈平行排列。假定晶粒内部各处交换耦合系数是相等的，那么在室温条件下，硬磁晶粒的交换耦合系数 $A_h=7.7$ pJ/m，软磁晶粒的交换耦合系数 $A_s=25$ pJ/m， $A_s/A_h=3.247$ ，所以可以假设在交换耦合作用下软磁晶粒磁距沿外磁场方向的易旋转程度为硬磁晶粒磁距易旋转程度的 3.247 倍，那么也就可以认为软硬磁晶粒发生耦合作用时，在软磁晶内部发生耦合作用的范围是硬磁晶内部相应耦合范围的 3.247 倍。区别于 Han 等人构建的耦合作用模型，由于软硬磁晶粒交换耦合系数的不同，本研究将软硬磁晶粒的耦合作用范围进行了修正。那么根据软硬磁晶间交换耦合长度公式(1)计算出 $A_s=25$ pJ/m， $K_h=4.3$ MJ/m³，代入可得， $L_{ex}=5.35$ nm。由软硬晶粒耦合示意图可得，软磁晶粒内耦合范围长度距表层距离 $L_s=3/4L_{ex}=0.76L_{ex}=4.09$ nm，硬磁晶内部的耦合长度距表层 $L_h=1/4L_{ex}=1.3$ nm，相应单个晶粒耦合示意图如图 2 所示。

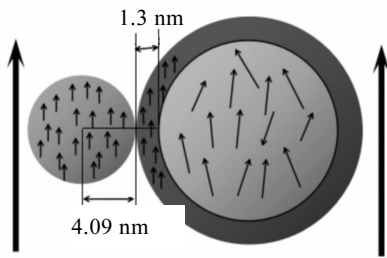


图 2 软硬晶粒耦合示意图

Fig.2 Coupling schematic diagram of soft and hard grains

若软磁晶粒完全与硬磁晶粒发生耦合, 其直径 D_s 应为:

$$D_s = 2L_s = 2 \times 4.09 = 8.18 \text{ nm} \quad (2)$$

该尺寸与 Schrefl 有限元模拟的理论(软磁相尺寸不大于硬磁相磁畴壁厚度的 2 倍)得出的结论一致。但因为该模型是在 Han 等人^[14]建立的模型基础上进行的条件假设, 所以该模型或假定条件的确定性还有待于进一步去验证。

从图 3^[15]可以看出, 软硬磁晶粒间交换耦合作用随着软磁晶粒尺寸的增加而减小, 随着硬磁晶粒尺寸的增加而增大, 且当软磁晶粒尺寸在 5~10 nm 时, 交换耦合常数 K_{eff} 达到最大值, 这也与上述软磁晶粒尺寸的计算大致相符^[13]。

2 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 双相纳米永磁材料相含量的确定

晶粒尺寸制约着软硬晶粒的有效各向异性常数, 永磁体整体的各向异性还由两相所占体积分数及分布决定。软磁相饱和磁化强度高, 与硬磁相发生耦合作用时, 若软磁相比比例过低, 剩磁增强效果不明显; 若软磁相比比例过高, 软磁晶粒相本身较低的磁晶各向异性会造成材料整体有效各向异性常数降低, 使矫顽力降低。

Han 等人^[14]得出要使 K_{sh} 达到最大值, 需控制软磁相晶粒尺寸约 10 nm, 硬磁相晶粒尺寸约 30 nm, 且软磁相体积分数在 30%~70%之间时, 矫顽力达到最大值。也有研究得出, 软磁相体积分数的最佳控制范围为: 30%~50%。冯维存等人^[15]利用实验对该范围进行了进一步的确定(如图 4)。由图 4 中可以看出, 当软磁相晶粒尺寸为 10 nm, 体积分数为 40%时, 得到有效各向异性极值最大值时的硬磁晶粒尺寸 $D_f=17 \text{ nm}$ 。由图可知当软磁相体积分数逐渐增加, 得到极值 K_{eff} 的硬磁

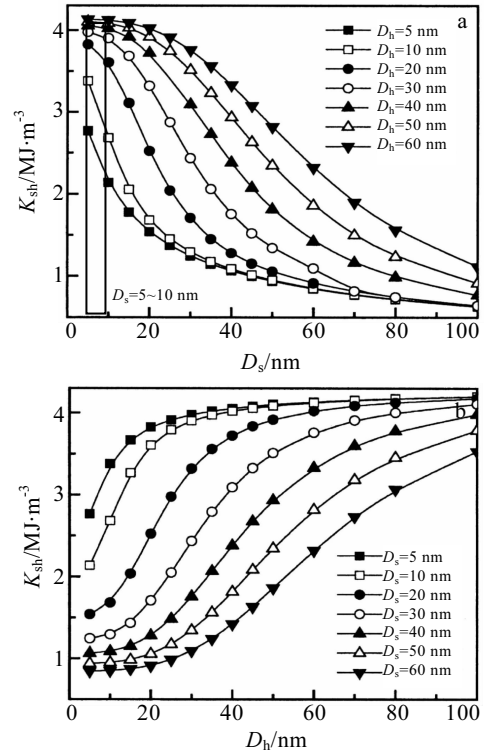


图 3 软硬磁晶粒尺寸与有效各向异性常数 (K_{sh}) 之间的关系
Fig.3 Dependence of effective anisotropic constant (K_{sh}) on the size of soft-hard grain^[15]

晶粒尺寸不断减小, 当软磁比例大于 40%时, 硬磁晶粒尺寸几乎不变。此时, 硬磁晶粒尺寸大致为软磁晶粒尺寸的 2 倍, 也就是当软磁晶粒尺寸为 8.4 nm 时, 硬磁晶粒尺寸在 18 nm 左右。可见, 软磁相的含量可以进一步确定, 软磁相最佳含量为~40%。

Li 等人^[16]利用物理方法制备出三维自组类核壳结构高性能纳米永磁体。通过控制凝固过程中软、硬晶粒的谐调增长, 纳米晶软磁相 α -Fe (~13 nm) 以类似于壳结构的形式分布于硬磁相 Nd₂Fe₁₄B 晶粒 (~45 nm) 周围, 且软磁相 α -Fe 的体积分数高达 28%。该实验得出的核壳结构中, 软磁相 α -Fe 壳的分布是不连续的, 也就说明软磁相 α -Fe 的体积分数相对于完美的核壳结构应有的含量是偏低的, 如果进一步对实验进行控制, 修正晶粒的尺寸及含量, 其范围也可能处在 40%左右。在先前研究的基础上, Li^[17]等人采用对非晶薄带进行室温大塑性变形 (HPT) 和后续退火处理相结合的方法得到 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 双相结构, 在应变 $\epsilon=6.2$ 时, α -Fe 和 Nd₂Fe₁₄B 的晶粒尺寸分别为 12.7 和 22.4 nm, 明显小于未经大变形处理直接退火后得到的相应晶粒尺寸 23 和 53 nm。最终组织中的 α -Fe 体积

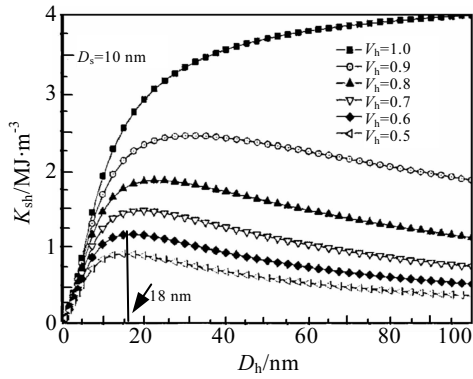


图 4 硬磁晶粒尺寸与含量对材料有效各向异性的影响
Fig.4 Effect of hard magnetic grain size and content on the effective anisotropy of materials^[15]

分数为 35%，高于直接退火后体积分数（14%）。除了组织的改变，大塑性变形处理后磁性能也得到大幅度的提高，在最佳应变（ $\epsilon=6.2$ ）下，大塑性变形后获得磁体的磁能积 $(BH)_{\max}=141.69 \text{ kJ/m}^3$ ；矫顽力 $H_c=573.12 \text{ kA/m}$ ；而直接退火非晶相得到的磁体磁能积 $(BH)_{\max}=97.11 \text{ kJ/m}^3$ ，矫顽力 $H_c=493.52 \text{ kA/m}$ 。可见，当晶粒尺寸减小，软磁相比例升高到 40%，可得到性能更加优异的磁体。

图 5 为 Rui 等人对 FePt-Fe₃Pt 纳米复合永磁材料软磁相（Fe₃Pt）含量与磁能积的关系的实验结果^[18]。从图中可以看出，模拟实验中达到最优磁性能时，软磁相含量在 40%~50%，实际实验中该含量为 50%，这与结论是一致的。

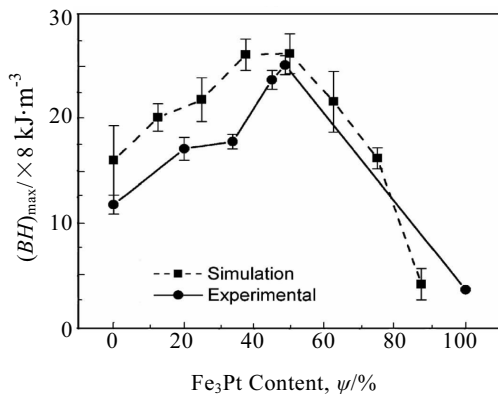


图 5 FePt-Fe₃Pt 纳米复合永磁材料软磁相（Fe₃Pt）含量与磁能积的关系
Fig.5 Relationship between the content of soft magnetic phase (Fe₃Pt) and magnetic energy in FePt-Fe₃Pt nanocomposite permanent-magnet material^[18]

核壳结构中软磁晶粒分布在硬磁晶粒周围，可知当软磁晶粒含量在 40%左右，得到最优的磁性能。另外一种可能就是软磁相周围分布着硬磁性相晶粒，那么建立一个简易堆垛模型，如图 6 和图 7 所示：当软磁晶粒尺寸 $D_s=8.4 \text{ nm}$ ，硬磁晶粒尺寸设定为 $D_h=17 \text{ nm}$ 时，一个软磁晶粒被 6 个硬磁晶粒包围，假定硬磁晶粒间的空隙完全被软磁晶粒占据，那么根据计算，在白色线条围成的立方体体积范围内，立方体的体积 $V_1=34^3=39304$ ，硬磁晶粒（绿色）所占的体积 $V_2=4/3\pi R^3 \times 8=4/3\pi(8.5)^3 \times 8=20569$ ，计算得出软磁相所占体积分数为 $\psi=47\%$ ，该结果也大致符合上述软磁相的含量。

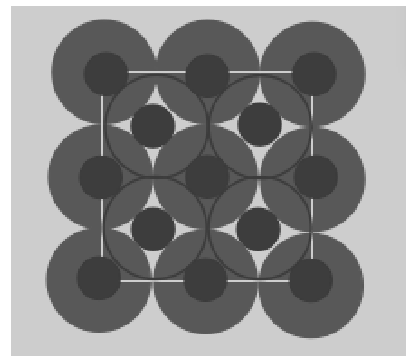


图 6 软硬晶粒堆垛模型平面图
Fig.6 Plane graph of stacking model of soft and hard grains

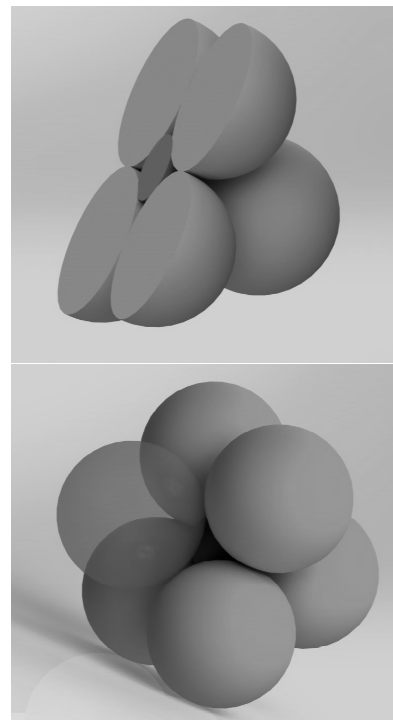


图 7 软硬晶粒堆垛模型立体图
Fig.7 Solid diagram of stacking model of soft and hard grains

3 结 论

1) 最优磁性能的纳米双相复合永磁材料需得到的软磁晶粒尺寸~8 nm, 软磁相含量~40%。

2) 双相纳米永磁材料主要为 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 及 FePt-Fe₃Pt 双相纳米永磁材料, 这对 Sm₂Fe₁₇N₃/ α -Fe 双相纳米永磁材料的研究有指导作用。

参考文献 References

- [1] Brown David, Bao Minma, Zhong Minchen. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2002, 248(3): 432
- [2] Coehoorn R, De Mooij D B, Duchateau J P W B *et al. J Phys*[J], 1988, 49(C8): 669
- [3] Skomski R, Coey J M D. *Phys Rev B*[J], 1993, 48(21): 15 812
- [4] Poudyal N, Liu J P. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2013, 46(4): 3001
- [5] Li H L, Li Lou *et al. Applied Physics Letters*[J], 2013, 103(14): 142 406
- [6] Yang C J, Park E B. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1997, 168(3): 278
- [7] Gutfleisch O, Willard M A, Brück E *et al. Adv Mater*[J], 2011, 23(7): 821
- [8] Arcas J, Hernando A, Barandiarán J M *et al. Physical Review B*[J], 1998, 58(9): 5193
- [9] Gao R W, Feng W C, Liu H Q *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2003, 94(1): 664
- [10] Han G B, Gao R W, Feng W C *et al. Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*[J], 2003, 46(4): 398
- [11] Han G B, Gao R W, Fu S *et al. Applied Physics A*[J], 2005, 81(3): 579
- [12] Gao Ruwei(高汝伟), Dai Youyon(代由勇), Chen Wei(陈伟) *et al. Progress in Physics(物理学进展)*[J], 2001(2): 131
- [13] Schrefl T, Fidler J, Kronmüller H. *Physical Review B*[J], 1994, 49(9): 6100
- [14] Han G B, Gao R W, Fu S *et al. Applied Physics A*[J], 2005, 81(3): 579
- [15] Feng Weicun(冯维存), Gao Ruwei(高汝伟), Han Guangbing(韩广兵) *et al. Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2005, 53(9): 3171
- [16] Li H L, Li X H, Guo D F *et al. Nano Letters*[J], 2016, 16(9): 5631
- [17] Li H L, Li W, Zhang Y M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 651: 434
- [18] Rui X, Shield J E, Sun Z *et al. J Mag Mag Mater*[J], 2008, 320(21): 2576

Determination of Size and Content of Soft Magnetic Phase Grain in Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe Permanent Magnetic Material

Liu Kun, Wang Shuhuan, Feng Yunli, Zhao Dingguo

(North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Based on the experimental results and analysis of grain size and content of soft magnetic phase in Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe permanent magnetic material, simple models were established to give a further evidence and relatively accurate result of grain size and content of soft magnetic phase in two-phase nanometer composite permanent magnetic materials. The comprehensive analysis shows that the optimal soft magnetic phase size of Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe permanent magnetic material is ~8 nm and its content is ~40%. The data lay a foundation in theory for the requirement of grain size and phase content to obtain the optimal magnetic properties of two-phase nanometer composite permanent magnetic materials, such as FePt/Fe₃O₄ and Sm₂Fe₁₇N₃/ α -Fe.

Key words: nano two-phase permanent magnet material; intergranular exchange coupling; grain size; phase content

Corresponding author: Wang Shuhuan, Ph. D., Professor, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, P. R. China, E-mail: wshh88@ncst.edu.cn