

大块非晶 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ 合金在晶化过程中磁粘滞行为的研究

产斯飞, 谭晓华, 刘洁, 徐晖, 鲁波

(上海大学材料研究所和微结构重点实验室, 上海 200072)

摘要: 通过铜模吸铸法制备出了 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ 大块非晶合金, 研究了该合金在晶化过程中的结构与磁性能, 并利用等待时间法研究了其在晶化过程中的磁粘滞行为, 结果表明: 在 453~783 K 温度退火时, 合金的磁性能变化不大。当退火温度高于 783 K 时, 合金的剩余磁化强度 (M_r)、饱和磁化强度 (M_s) 和矫顽力 (H_c) 的值均急剧降低, 在 803 K 退火后, 合金完全晶化, 铁磁性消失。当合金在 703 和 753 K 退火后, 合金的激活体积 v_a 和激活直径 D_a 的数值变化不大, 而合金的扰动场 H_f 则呈现先上升后下降的现象, 并且在 703 K 时达到最大值, 这是因为 703 K 样品中存在的亚稳相造成了扰动场的增加。此外, 还讨论了这些微观磁性参数与合金宏观磁性能的关联性。

关键词: 大块非晶合金; 磁粘滞行为; 晶化; 磁性能

中图分类号: TG132.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0445-04

一般来说, 非晶态合金的微观结构是长程无序和各向同性的, 因而铁磁性非晶合金通常表现为软磁性。但近年来发现的 Nd 基大块非晶合金^[1,2]在室温下却表现为硬磁性, 使其有可能作为一种新型的永磁材料, 这引起了国内外学者的广泛关注^[3-6]。他们对于 Nd 基大块非晶合金的硬磁性机理也提出了多种模型, 包括随机各向异性模型^[1,7,8]、 δ 相模型^[9]和畴壁钉扎模型^[10,11]等。研究表明^[1,4,7,8,12-15], Nd 基大块非晶合金的矫顽力机理可以通过非晶晶化的方法进行研究。该系列合金的一个重要特征是在晶化后, 其硬磁性会迅速下降甚至消失, 并且这种磁性能的转变与合金晶化后的相组成和微观结构的变化是密切相关的。有学者认为合金中非晶相的存在是其硬磁性的来源^[4,7,8,12,13], 即非晶相消失, 硬磁性也消失。然而, 到目前为止, 关于 Nd 基大块非晶合金的矫顽力机理还没有达成共识。

磁粘滞是铁磁材料中普遍存在的一个现象, 它来自于磁矩越过能垒的热激活过程^[16], 可以反映与矫顽力机制相关的能垒和激活体积等信息。近年来, Collocott^[17-22]和 Tan 等人^[23,24]对一系列 Nd 基大块非晶合金室温下的磁粘滞行为做了相关研究, 得到了该类合金的扰动场 (H_f)、激活体积 (v_a) 和激活直径 (D_a) 等相关信息, 这对于深入理解 Nd 基大块非晶合金的矫顽力机理具有重要的意义。本实验选取 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ 大块非晶合金, 研究该合金在晶化过程中的磁粘滞行

为, 分析相关磁性参数的变化规律, 与合金磁性能的变化相对比, 从而有助于进一步理解 Nd 基大块非晶合金的矫顽力机理。

1 实验

采用 WK-II 型真空电弧炉在高纯氩气保护气氛下, 熔炼名义成分为 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ (at%) 的母合金, 原材料 Nd、Fe、Co 和 Al 均为高纯金属 (纯度 $\geq 99.9\%$)。为了保证母合金锭的成分均匀, 铸锭反复熔炼 4 次, 然后在氩气气氛下重熔母合金, 利用铜模吸铸法制备出直径为 2 mm 的棒状样品。在真空度为 2.0×10^{-3} Pa 的真空退火炉内进行热处理实验, 温度范围为 453~803 K, 保温时间为 20 min。利用日本理学 D\max-2200 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 射线) 测定样品的 X 射线衍射谱进行物相分析。用德国耐驰公司生产的 DSC-404C 型差式扫描量热仪进行热分析 (升温速率为 20 K/min)。在美国 Lake Shore 7407 型振动样品磁强计上进行合金磁性能和磁粘滞行为的测量, 实验中所加的最大磁场是 1.8 T。

合金磁粘滞行为的研究是采用等待时间法 (通常也叫“一步法”)^[17], 具体的测试过程为: 首先给样品加正向磁场至饱和, 然后使磁场下降至反方向的一个值 H_1 处并保持不变, 测量磁极化强度 J 随时间 t 的变化曲线。

收稿日期: 2016-02-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51171101, 51471101)

作者简介: 产斯飞, 男, 1990 年生, 硕士生, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072, 电话: 021-56337032, E-mail: chansifei@163.com

2 结果与讨论

图 1 为铸态 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ 大块非晶合金的 DSC 曲线。从图中可以看出，曲线中存在两个放热峰：1 个是在 620~755 K 区间内的平缓放热峰；另 1 个是在 783~820 K 区间内的尖锐放热峰，这是由于剩余非晶相晶化引起的，合金的初始晶化温度 T_x 为 783 K。

铸态 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ 合金和经退火处理后样品的 XRD 图谱如图 2 所示。从图中可以看出，铸态 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ 合金的衍射图谱呈现漫散峰，表明其相组成主要为非晶相。样品在 453~653 K 温度区间退火处理后，合金的衍射图谱（图 2 中未给出）与铸态样品的相近，说明合金仍主要由非晶相组成。在 703 K 退火后，合金中开始有少量的晶态 Nd 相出现，并出现了未知相和一种亚稳相，该亚稳相在 753 K 退火后消失。当样品在高于 753 K 的温度退火后，合金中晶化相的衍射峰的强度进一步增强。在 783 K 及其以上温度退火后，合金已经完成晶化，主要由 Nd 相和未知相所组成。

图 3 为 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ 合金经不同温度(453~803 K)退火处理后的磁性能变化图。从图中可以看出，在退火温度低于 783 K 时，合金的剩余磁化强度 (M_r)、饱和磁化强度 (M_s) 和矫顽力 (iH_c) 变化不大；当退火温度高于 783 K 时， $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ 合金的 M_r 、 M_s 及 iH_c 的值均急剧降低；在 803 K 退火后，铁磁性消失。相关磁性参数详见表 1。结合图 2 中 XRD 的结果，可以知道，合金在低于 783 K 的温度退火处理后，晶化相和亚稳相的析出对合金磁性能的影响不大；当合金完全晶化后，硬磁性消失。

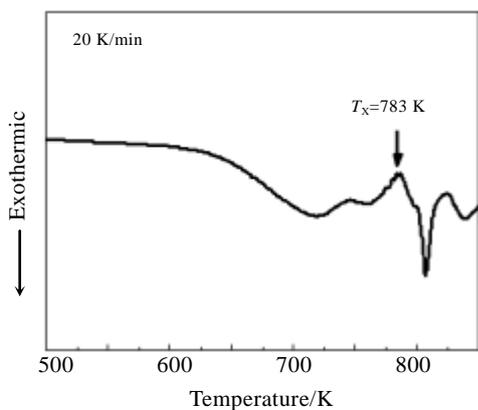


图 1 大块非晶合金 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ 的 DSC 曲线
Fig.1 DSC curve for the as-cast $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ bulk amorphous alloy

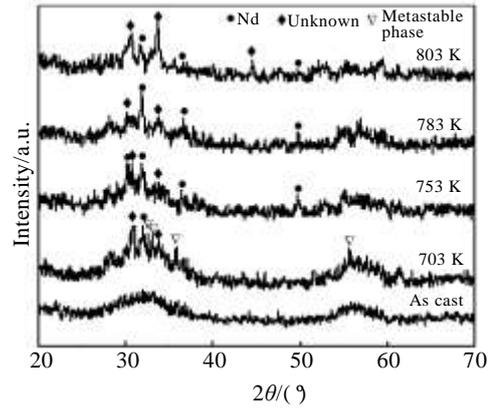


图 2 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ 合金铸态和经不同退火温度处理后样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the as-cast and the annealed $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ alloys at different temperatures for 20 min

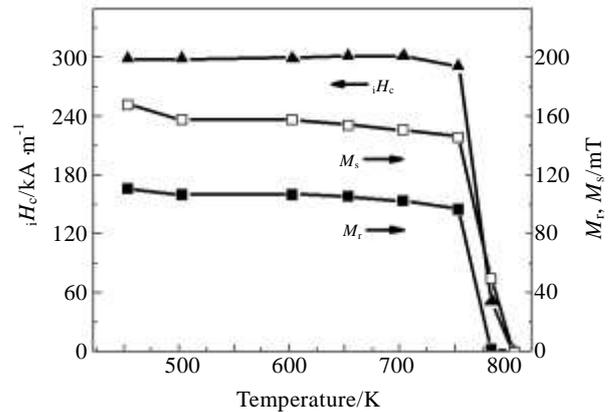


图 3 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ 合金不同温度退火处理后的磁性能变化图

Fig.3 Values of M_r , M_s and iH_c as functions of annealing temperatures for the as-cast and the annealed $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ alloys

为了进一步研究该合金的矫顽力机理，选取铸态样品、703 和 753 K 退火处理后的样品进行磁粘滞行为的研究。磁粘滞，即在一定的外加磁场下，材料的磁极化强度随时间的变化，通常可以用下式来描述^[17]：

$$J(t) = J_0 + S \ln(t + t_0) \tag{1}$$

其中， J 是磁极化强度， J_0 、 t_0 为常数， t 为时间， S 是磁粘滞系数。

扰动场 (H_f) 是一个非常重要的参数，它可以衡量热激活效应的强弱。在本工作中，采用等待时间法得到 H_f ，该方法是由 Street 和 Brown 基于 Stoner–Wohlfarth 模型提出来的^[16]，其表达式为：

$$\Delta H = \frac{k_B T}{\partial E / \partial H|_M} \ln(t_i) = H_f \ln(t_i) \quad (2)$$

式中, t_i 是磁极化强度 J 为一常数时与 $J-t$ 曲线交点所对应的时间。从式 (2) 可知: 若 ΔH 与 $\ln t$ 呈线性关系时, 该直线的斜率即为合金的扰动场。

图 4a 为 Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ 铸态合金的磁极化强度 J 随时间 t 的变化曲线。从图中可以看出, 合金在一定的外加磁场下, 磁化强度和时间的变化曲线符合等式 (1)。用同样的方法, 对于 703 和 753 K 退火处理后的样品也得到了相同趋势的曲线。

当图 4a 中磁极化强度 J 分别取 4.74, 0, -4.74, -9.49, -14.23, -18.97, -23.71 mT 时, 与图 4a 中各曲线相交, 读取在不同外场 H_1 下对应的时间, 作磁场与时间的关系曲线, 如图 4b 所示, 通过求直线斜率的平均值可得 Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ 铸态合金的扰动场 H_f 为 8.23 kA/m。用同样的方法可以得到 703 和 753 K 退火样品的扰动场分别为 9.45 和 8.36 kA/m。

由合金的扰动场 H_f 可以计算得到合金的激活体积 v_a 和激活直径 D_a 。激活体积 v_a 可由下式求出:

$$v_a = \frac{k_B T}{M_s H_f} \quad (3)$$

式中, k_B 是波尔兹曼常数, M_s 是饱和磁化强度, T 为绝对温度。激活直径 D_a 可以由下式求出:

$$D_a = \sqrt[3]{\frac{6v_a}{\pi}} \quad (4)$$

表 1 列出了 Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ 合金的铸态样品和经 703、753 K 退火后样品的磁性能参数、扰动场、激活体积和激活直径。可以看出, 合金在退火处理后, 其 M_s 、 M_r 和 iH_c 均有所下降。经 753 K 退火后的合金中, M_s 、 M_r 分别为 122.21 和 83.14 mT, 与铸态合金的值相比, 分别下降了 14.19% 和 14.80%, 而 iH_c 则仅下降了 5.71% (从 308.67 kA/m 下降到 291.05 kA/m), 这可能与该合金的微观磁结构有关。

合金退火处理后, 扰动场 H_f 发生了明显的变化, 变化规律与合金磁性能的变化明显不同。从铸态合金的 8.23 kA/m 增加到 703 K 退火后的 9.45 kA/m, 而 753 K 退火后又降为 8.36 kA/m。结合图 2 中的 XRD 结果

分析, 这是由于该合金在 703 K 退火处理后, 亚稳相的析出使得合金中扰动场增大; 而在 753 K 退火处理后, 合金中的亚稳相消失, 扰动场下降。这说明亚稳相的析出容易造成扰动场的增加, 使热激活效应加强。

值得注意的是: 合金退火处理后, 其激活体积和激活直径的数值变化不大, 与合金矫顽力的变化规律类似。对于非单畴粒子而言, 激活体积表示发生磁化反转时畴壁钉扎中心所覆盖的体积^[25], 而激活直径可以看作是磁相干长度^[17]。激活体积和激活直径的数值

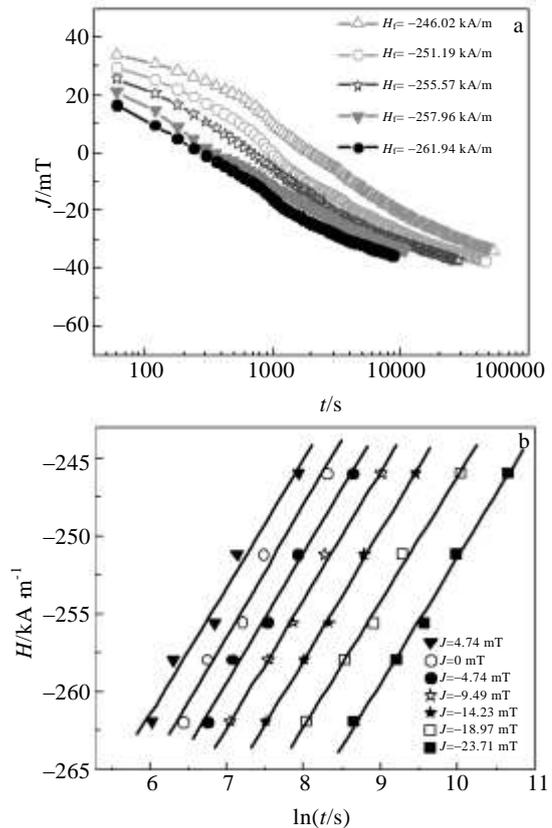


图 4 Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ 铸态合金磁极化强度 J 随时间 t 的变化曲线及外加磁场 H 与 $\ln t$ 的关系直线

Fig.4 (a) Magnetic polarization (J) as a function of the logarithm of time (t) and (b) H vs $\ln t$ curves for the as-cast Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ alloy

表 1 Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ 铸态合金及经 703、753 K 退火处理后样品的内禀矫顽力 iH_c 、剩磁 M_r 、饱和磁化强度 M_s 、扰动场 H_f 、激活体积 v_a 和激活直径 D_a 的数值

Table 1 Values of iH_c , M_r , M_s , H_f , v_a and D_a for the as-cast Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ sample and samples annealed at 703 and 753 K for 20 min

Heat treatment condition	$iH_c / \text{kA m}^{-1}$	M_r / mT	M_s / mT	$H_f / \text{kA m}^{-1}$	v_a / cm^3	D_a / nm
As-cast	308.67	97.58	142.42	8.23	3.45×10^{-18}	18.7
703 K	301.84	87.89	127.87	9.45	3.34×10^{-18}	18.5
753 K	291.05	83.14	122.21	8.36	3.95×10^{-18}	19.6

变化不大, 说明合金在反磁化过程中, 磁矩的反转行为基本没有变化, 这可能是合金的内禀矫顽力变化较小的根本原因。

3 结 论

1) 合金退火处理后, 扰动场 H_f 发生了明显的变化, 变化规律与合金磁性能的变化明显不同。

2) 而激活体积和激活直径的数值则变化不大, 与合金矫顽力的变化规律类似。

参考文献 References

- [1] Inoue A, Zhang T, Zhang W *et al. Mater Trans JIM*[J], 1996, 37(2): 99
- [2] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A *et al. Mater Trans JIM*[J], 1996, 37(4): 636
- [3] Fan G J, Löser W, Roth S *et al. J Mater Res*[J], 2000, 15(7): 1556
- [4] Wei B C, Wang W H, Xia L *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2002, 334: 307
- [5] Qiu K Q, Zhang H F, Wang A M *et al. Acta Mater*[J], 2002, 50: 3567
- [6] Kumar G, Eckert J, Roth S *et al. Acta Mater*[J], 2003, 51: 229
- [7] Inoue A. *Mater Sci Eng A*[J], 1997, 226-228: 357
- [8] Wang X Z, Li Y, Ding J *et al. J Alloy Compd*[J], 1999, 290: 209
- [9] Kramer M J, O'Connor A S, Dennis K W *et al. IEEE Trans Magn*[J], 2001, 37(4): 2497
- [10] Gaunt P. *Philos Mag B*[J], 1983, 48(3): 261
- [11] Collocott S J. *J Magn Magn Mater*[J], 2010, 322: 2281
- [12] Yang Songping(阳松平), Xu Hui(徐 晖), Tan Xiaohua(谭晓华) *et al. Journal of the Chinese Society of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2003, 21(4): 399
- [13] Xu H, Tan X H, Dong Y D. *J Rare Earths*[J], 2003, 21(5): 552
- [14] Tan X H, Xu H, Wang Q *et al. J Rare Earths*[J], 2003, 22(2): 239
- [15] Tan X H, Chan S F, Han K *et al. Sci Rep*[J], 2014, 4: 6805
- [16] Street R, Brown S D. *J Appl Phys*[J], 1994, 76(10): 6386
- [17] Collocott S J, Dunlop J B. *Phys Rev B*[J], 2002, 66: 224 420
- [18] Collocott S J, Dunlop J B. *J Magn Magn Mater*[J], 2008, 320: 2089
- [19] Collocott S J, Dunlop J B. *J Phys: Conf Ser*[J], 2009, 144: 012 059
- [20] Collocott S J, Dunlop J B. *J Magn Magn Mater*[J], 2009, 321: 3293
- [21] Collocott S J. *J Appl Phys*[J], 2010, 107: 09A720
- [22] Collocott S J, Watterson P A, Tan X H *et al. J Magn Magn Mater*[J], 2014, 360: 118
- [23] Tan X H, Xu H, Man H *et al. J Appl Phys*[J], 2011, 109: 083 927
- [24] Tan X H, Collocott S J, Xu H. *J Magn Magn Mater*[J], 2012, 324: 2565
- [25] Wohlfarth E P. *J Phys F: Met Phys*[J], 1984, 14: L155

Magnetic Viscosity of Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ Bulk Amorphous Alloy during Crystallization Process

Chan Sifei, Tan Xiaohua, Liu Jie, Xu Hui, Lu Bo

(Institute of Materials Science & Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ bulk amorphous alloy was prepared by suction casting into the copper mould. The microstructure and magnetic property of the alloy during the crystallization process were studied. The magnetic viscosity of this alloy during crystallization process was investigated by a waiting time method. Results indicate that magnetic properties of the Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ bulk amorphous alloy annealed below 783 K have a slight change. However, after annealing above 783 K, values of the remanence (M_r), saturation magnetization (M_s) and intrinsic coercivity (iH_c) decrease significantly. Furthermore, the alloy shows paramagnetic behavior after annealing at 803 K. When samples are annealed at 703 K and 753 K, the activation volume (v_a) and activation diameter (D_a) change a little, while the fluctuation field (H_f) exhibits a maximum at 703 K, which is attributed to a metastable phase. The relationship between parameters of magnetic viscosity and magnetic property of the Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ alloy was discussed.

Key words: bulk amorphous alloy; magnetic viscosity; crystallization; magnetic property

Corresponding author: Tan Xiaohua, Ph. D., Associate Professor, Institute of Materials Science & Laboratory for Microstructures, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56337032, E-mail: tanxiaohua123@shu.edu.cn