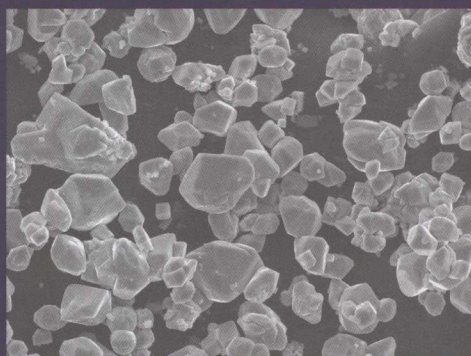


纳米复合磁性材料

—— 制备、组织与性能

◎ 车如心 著

NAMI FUHE CIXING CAILIAO
ZHIBEI ZUZHI YU XINGNENG



化学工业出版社

014013871

TM271

21

大连交通大学学术著作出版专项基金资助

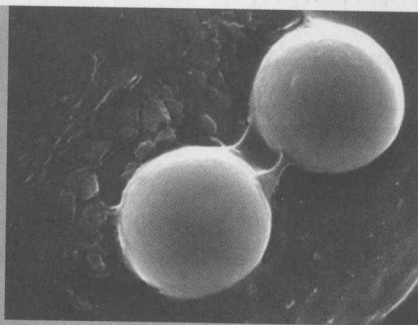
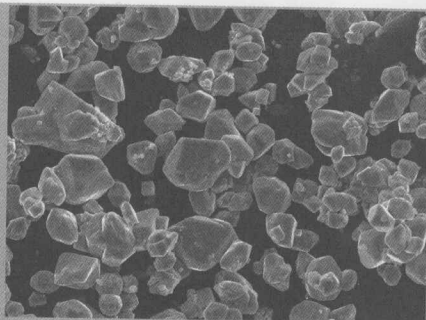
纳米复合磁性材料

—— 制备、组织与性能

NAMI FUHE CIXING CAILIAO
ZHIBEI ZUZHI YU XINGNENG



© 车如心 著



TM 271/21



化学工业出版社

· 北京 ·



北航

C1700594

178310910

本书结合作者近年来在纳米复合磁性材料方面所取得的研究成果,对纳米复合碱土永磁粉体、纳米复合稀土永磁粉体、空心微珠核-壳型纳米复合磁性材料、富铁空心微珠型纳米复合磁性材料的制备、组织、性能与应用以及热分析动力学做了详细介绍。

本书可供从事纳米复合磁性材料研究与生产的科研人员和广大工程技术人员使用,也可供大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米复合磁性材料——制备、组织与性能/车如心著.

—北京:化学工业出版社,2014.1

ISBN 978-7-122-18544-0

I. ①纳… II. ①车… III. ①纳米材料-复合材料-磁性材料-研究 IV. ①TM271

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 231058 号

责任编辑:邢 涛

文字编辑:颜克俭

责任校对:宋 夏

装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张11 $\frac{3}{4}$ 字数224千字 2013年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:58.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

纳米复合磁性材料指材料尺寸线度在纳米级,由不同磁性组分构成的复合磁性材料,因其各组分具有的特征性磁性而获得优良的综合磁性。纳米复合磁性材料的出现,引起了世界各国材料工作者的高度重视,无论从理论研究还是从试验上,都进行了深入的研究,并取得了很大进展,经过20余年的发展,已成为当今社会重要的磁性材料,有力地推动着微波电子学、信息存储与处理技术和无线电电子学等科学技术的迅速发展,也促使器件不断小型化,受到材料界的广泛关注。

笔者在近10年来的科研工作中发现,虽然该材料自20世纪80年代末问世以来,国内外研究人员对其进行了大量的研究,但国内在这方面的研究工作还只是局限于各向异性黏结磁性材料,非常不完善,到目前为止也未见到一部系统介绍该材料的专著。由于各研究者实验条件和侧重点不同,有些结果也不尽相同,行业内迫切需要一部这方面的专著对本领域已取得的研究成果进行全面的归纳总结,笔者因而萌发了撰写一部能够反映该领域最新研究成果的学术专著的愿望。在阅读了国内外学术期刊上20多年来所发表的几乎所有与纳米复合磁性材料相关的文献资料的基础上,笔者结合对自己研究成果的整理、分析和思考,经过近两年的努力终于完成了本书的写作。

1989年,R. Coehoorn等首次报道了用快淬法制备的由软磁相和硬磁相组成的纳米复合磁体,从实验上揭开了发展纳米复合永磁材料的序幕。1991年,Kneller和Hawig等,首次对这种现象作出了理论解释,提出了“双相复合型纳米晶永磁合金”的全新概念。由软磁相和硬磁相在纳米尺度内复合组成的永磁材料,通过矫顽力低的软磁相与矫顽力高的硬磁相之间的交换相互作用而实现磁耦合,获得较高的磁性能,进而发展新一代高性能永

磁材料。因此本书在内容安排和写作思路尝试着将理论指导、实验与理论分析紧密结合。例如在“纳米复合碱土永磁粉体”一章中,首先从理论上可知磁铅石型铁氧体($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$, M为Ba、Sr、Pb等)对称性较低、具有较强的单轴磁晶各向异性场,因此有较大的矫顽力和磁能积等优点,广泛用作磁存储、磁记录介质、微波毫米波段材料、微波吸收材料等,因此其开发利用是磁性材料工业中的一个重要发展方向;目前其磁能积及矫顽力仅为理论值的 $1/8\sim 1/6$,将磁铅石型铁氧体改造为复合永磁材料,磁性能提升有很大的空间;然后经过试验制备得到性能优良的纳米复合碱土永磁粉体,并对其组织与性能进行了理论研究。本书的另一个特点是突出了制备工艺对材料组织和性能的影响,介绍了笔者独创的几种制备工艺,例如溶胶-凝胶包裹法、一步固相等。书中所引资料和数据均注明了出处,以便读者检索和进一步阅读。但为了编写的需要,对部分文献内容作了取舍,有些较明显的错误也作了更正。

全书共分三部分。第一部分对磁性材料基本概念和纳米复合永磁粉体的制备、组织与性能做了介绍,重点介绍了纳米复合碱土永磁粉体和纳米复合稀土永磁粉体;第二部分主要介绍了富铁空心微珠核-壳型纳米复合磁性材料,将制备、组织及热分析动力学几个方面的研究成果做了全面的归纳和总结;第三部分简介了纳米复合磁性材料研究的最新动态并对其发展前景做了展望。希望本书的问世能够起到抛砖引玉的效果,通过阅读本书,激发读者对纳米复合磁性材料研究和开发的兴趣,为推动我国纳米复合磁性材料的发展尽一份绵薄之力。

纳米复合磁性材料研究涉及学科知识较广,笔者学识有限,虽然在撰写过程中竭尽全力,但时间精力有限,书中不足之处,还望读者不吝指正,甚为感激。

本书的出版获得了大连交通大学学术著作出版专项基金的资助,在此表示感谢。

车如心

2013年5月于大连交通大学

第 1 章 绪论

1

1.1 磁性材料	1
1.1.1 磁性材料定义	1
1.1.2 磁性材料分类	1
1.1.3 纳米磁性材料性质	3
1.2 纳米复合磁性材料	4
1.2.1 纳米复合永磁材料	4
1.2.2 纳米复合磁性材料的应用	7
参考文献	8

第 2 章 纳米复合碱土永磁粉体

9

2.1 材料与方法	9
2.1.1 试验试剂及仪器设备	9
2.1.2 样品表征	10
2.1.3 试验方法	12
2.2 制备、组织与性能	14
2.2.1 溶胶-凝胶燃烧法原理	14
2.2.2 纳米复合碱土永磁粉体制备	15
2.2.3 组织影响因素	16
2.3 络合剂与分散剂的作用机制	28
2.3.1 柠檬酸的作用机制	28
2.3.2 乙二醇的作用机制	29
2.3.3 络合剂柠檬酸与 EDTA 的比较	29
2.3.4 分散剂的选择及其作用机制	32

2.4 成胶过程的热力学与动力学	34
2.4.1 成胶过程的热力学	34
2.4.2 成胶过程的动力学	42
2.4.3 相变过程	43
2.5 纳米复合磁性吸波剂	46
2.5.1 尖晶石型铁氧体结构与组成	46
2.5.2 制备	47
2.5.3 组织影响因素	48
2.5.4 磁性能	53
2.5.5 电磁损耗特性	54
参考文献	59

第3章 纳米复合稀土永磁粉体

61

3.1 溶胶-凝胶包裹法制备纳米复合稀土永磁粉体	61
3.1.1 纳米复合稀土永磁粉体制备	61
3.1.2 组织影响因素	62
3.1.3 交换耦合作用	76
3.2 高能球磨固相法制备纳米复合稀土永磁粉体	82
3.2.1 掺 Sm 纳米复合稀土永磁粉体	82
3.2.2 掺 La 纳米复合稀土永磁粉体	86
3.2.3 掺 Nd 纳米复合稀土永磁粉体	89
参考文献	92

第4章 空心微珠/ γ - Fe_2O_3 核-壳型纳米复合磁性材料

93

4.1 空心微珠预处理	93
4.1.1 空心微珠的筛选	93
4.1.2 空心微珠的预处理	95

4.1.3	空心微珠的选量	95
4.2	制备	95
4.3	组织与性能影响因素	96
4.3.1	透射电镜	96
4.3.2	扫描电镜	96
4.3.3	XRD 分析	97
4.3.4	吸波性能分析	97
	参考文献	98

第 5 章 富铁空心微珠型纳米复合磁性材料及热分析动力学 100

5.1	概述	100
5.1.1	富铁空心微珠	100
5.1.2	空心微珠型复合材料	100
5.1.3	稀土材料的应用	101
5.2	热分析动力学	102
5.2.1	热分析	102
5.2.2	热分析动力学	103
5.2.3	热分析动力学方法	103
5.2.4	热分析动力学展望	107
	参考文献	107

第 6 章 制备方案与研究方法 109

6.1	材料与方法	109
6.1.1	试验试剂	109
6.1.2	试验设备及应用	109
6.2	热分析动力学原理	110
6.2.1	Doyle-Ozawa 法	111

6.2.2	Kissinger 法	112
6.2.3	晶粒生长活化能	113
	参考文献	115

第 7 章 富铁空心微珠型复合材料的制备、组织及热分析动力学 116

7.1	制备	116
7.1.1	单一吸波剂的制备	116
7.1.2	富铁空心微珠型复合材料的制备	116
7.2	组织影响因素	116
7.2.1	样品的 XRD 表征	116
7.2.2	样品的 SEM 照片	117
7.3	热分析动力学	118
7.3.1	实验过程	118
7.3.2	Doyle-Ozawa 法分析	119
7.3.3	Kissinger 法分析	121
7.3.4	速率方程	123
7.3.5	晶粒生长活化能	124
7.4	吸波性能	124
	参考文献	125

第 8 章 掺杂稀土的富铁空心微珠型纳米复合磁性材料制备及热分析动力学 126

8.1	掺杂 Nd 的富铁空心微珠型纳米复合磁性材料	126
8.1.1	样品的制备	126
8.1.2	样品的表征与结果讨论	126
8.1.3	样品的热分析动力学研究	127
8.2	掺杂 Sm 的富铁空心微珠型纳米复合磁性材料	131
8.2.1	样品的制备	131

8.2.2	样品的表征与结果讨论	132
8.2.3	样品的热分析动力学研究	133
8.3	掺杂 La 的富铁空心微珠型纳米复合磁性材料	139
8.3.1	样品的制备	139
8.3.2	样品的表征与结果讨论	139
8.3.3	样品的热分析动力学研究	140
8.4	掺杂 Dy 的富铁空心微珠型纳米复合磁性材料	147
8.4.1	样品的制备	147
8.4.2	样品的表征与结果讨论	147
8.4.3	样品的热分析动力学研究	149
8.5	掺杂 Pr 的富铁空心微珠型纳米复合磁性材料	155
8.5.1	样品的制备	155
8.5.2	样品的表征与结果讨论	156
8.5.3	样品的热分析动力学研究	158
8.6	磁性能	164
	参考文献	165

第 9 章 纳米复合磁性材料国内外研究动态

167

9.1	纳米磁性材料	167
9.1.1	纳米颗粒型	167
9.1.2	纳米微晶型	168
9.1.3	磁微电子结构材料	168
9.2	纳米复合磁性材料	169
9.3	空心微珠型纳米复合磁性材料应用	170
9.3.1	吸波材料	170
9.3.2	磁分离技术中“磁性种子”	175
	参考文献	177

绪 论

1.1 磁性材料

1.1.1 磁性材料定义

磁性材料是具有磁有序的强磁性物质，广义还包括可应用其磁性和磁效应的弱磁性及反铁磁性物质。磁性是物质的一种基本属性。物质按照其内部结构及其在外磁场中的性状可分为铁磁性、亚铁磁性、抗磁性、顺磁性和反铁磁性物质。铁磁性和亚铁磁性物质为强磁性物质，抗磁性和顺磁性物质为弱磁性物质。

1.1.2 磁性材料分类

磁性材料按使用分为软磁材料、永磁材料和功能磁性材料，见表 1.1。

表 1.1 磁性材料分类

永磁材料	金属永磁材料	第一类:碳钢、钨钢、钴钢、铬钢 第二类:Al-Ni-Co 系、Fe-Cr-Co 系、Cu-Ni-Fe 系等
	铁氧体永磁材料	以 Fe_2O_3 为主要组元的 Ba、Pb、Sr 等铁氧体
	稀土永磁材料	第一代:SmCo ₅ 系
		第二代:Sm ₂ Co ₁₇ 系
		第三代:Nd-Fe-B 系
	其他永磁材料	第四代:在研 半硬(软)永磁材料,液态急冷永磁材料,微粉永磁材料,胶塑永磁材料,纳米永磁材料,纳米复合永磁材料
软磁材料	铁及铁系合金,坡莫合金,铁氧体化合物,非晶材料系和其他系	
功能磁性材料	信磁材料	磁记录材料,磁头材料,巨磁材料,磁泡材料,旋磁微波材料,磁光材料
	特磁材料	压磁材料,磁电阻材料,磁致冷材料,纳米强磁材料,复合强磁功能材料

1.1.2.1 永磁材料

永磁材料是矫顽力很大的磁性材料，即去掉磁场，仍有很大的剩磁的磁性材料。其主要特点是不消耗能量就可以提供一个稳定的磁场，它可以用于各种驱动器、功率源元件、传感器和仪器仪表等。它具有高剩磁 (B_r) 和高剩余磁化强度 (M_r)、高矫顽力 (H_c)、高最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 、稳定性好（对于环境因素如温度、振动等的稳定性高）等特点。

永磁材料具有广泛的应用领域。高性能的粉体材料可以实现机电设备的小型化和高功能化；性能优异的微波吸收涂层材料可以更有效地吸收特定雷达频率范围内的电磁波；信息材料是以粒子颗粒为基本单元，性能优异、粒径较小的粉体材料可以实现记录的高密度、高信噪比，是磁记录材料的发展方向。在医学上，采用铁氧体磁性粉末作为药物载体，利用外磁场使其定域于某一部位，以便有效地发挥药物作用，这就为生物学研究提供了一个新的研究途径。总之从军用到民用，从改造传统产业到发展高新技术产业，永磁材料得到广泛的应用，正如半导体材料的发展带动了计算机和信息产业的发展一样，新型永磁材料也促进了相关高技术产业的发展。

关于永磁材料的发展。当前的研究主要集中在以下方面：①用第三组元对稀土 (R) - 过渡金属 (T) 化合物进行改性处理，包括渗碳和氮化；②研究开发新型 R-T 金属间化合物，如 1:12 型和 3:29 型；③制备纳米晶复合交换耦合永磁材料。近年来的研究表明，由方法①和②获得的磁体的综合磁性能均低于钕铁硼。

永磁材料的特征。永磁材料性能的好坏，最全面的判据是在各种外界条件（温度、时间、辐射、振动等）下退磁曲线的形状。但为简单起见，通常采用下述几个参量来标志永磁材料性能的好坏。

- ① 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ ，永磁材料的磁能积越大越好。
- ② 矫顽力 H_c ，矫顽力越大越好。
- ③ 剩磁 B_r ，剩磁越大，永磁性能就越好。磁能积、矫顽力和剩磁三者是有联系的。以上标志永磁材料性能的参量见图 1.1~图 1.4。

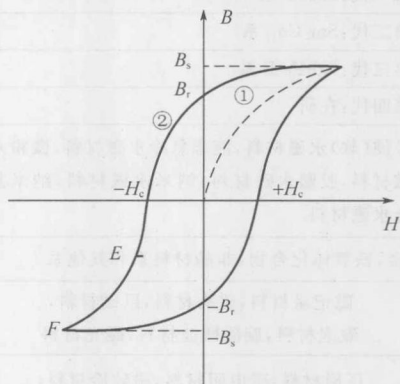


图 1.1 磁滞回线（磁化曲线）

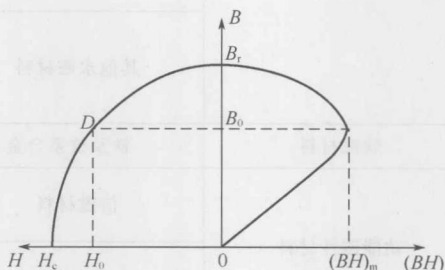


图 1.2 退磁曲线

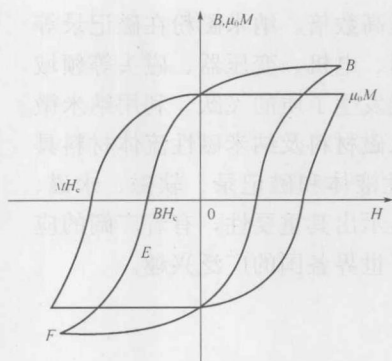
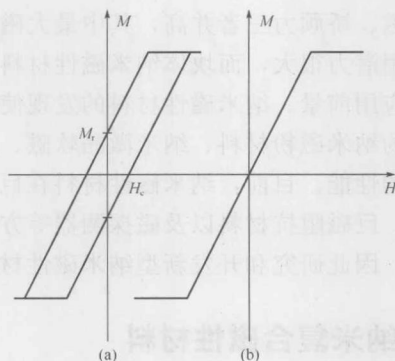

 图 1.3 磁性材料的 B - H 曲线


图 1.4 硬(软)磁材料

(a) 硬磁材料; (b) 软磁材料

1.1.2.2 软磁材料

软磁材料是既容易受外加磁场磁化又容易退磁,矫顽力很小的磁性材料,即去掉磁场,几乎没有多少剩磁的磁性材料。软磁铁氧体材料是软磁材料的主干,同金属软磁材料相比,软磁铁氧体材料的突出优点是电阻率极高,在高频下具有高磁导率、高电阻率、低损耗等特点。用铁氧体磁芯制成的各种电感器、变压器、扼流器、电磁干扰抑制器、滤波器、电子镇流器、调制器等,已广泛应用于工业自动化设备及电子仪器仪表、通信设备、计算机及其外设等方面,是品种多、应用广的一类磁性材料。

1.1.2.3 功能磁性材料

功能磁性材料主要有磁致伸缩材料、磁记录材料、磁电阻材料、磁泡材料、磁光材料、旋磁材料以及磁性薄膜材料等。目前在多种多样的功能磁性材料中,发展较为显著和应用受到重视,或者富有发展前景的是磁电阻材料、磁致伸缩材料,特别是这两种材料中的巨磁效应材料以及磁性液体和多功能磁性材料。

1.1.3 纳米磁性材料性质

纳米磁性材料是 20 世纪 80 年代出现的一种新型磁性材料。当颗粒尺寸为纳米级时,由于纳米颗粒的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等,其多种电磁特性或物理特性发生变化,例如:光吸收显著增加,并产生吸收峰的等离子共振频移;磁有序态向磁无序态的转变、超导向正常相的转变;声谱发生改变。研究发现,当纳米级强磁性颗粒尺寸为单畴磁临界尺寸时,具有甚高的矫顽力,可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等,还可以制成磁性液体,广泛地用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域。

铁磁性的物质进入纳米级时,由于从多畴变成单畴,显示出极强的顺磁效应。纳米磁性金属的磁化率是普通金属的 20 倍,而饱和磁矩是普通金属的 $1/2$ 。软磁性能达到高磁导率、高磁感应强度和低矫顽力,而硬磁性能则达到最大磁能

积、剩磁、矫顽力三者并高,其中最大磁能积更是提高数倍。纳米磁粉在磁记录等领域应用潜力很大,而块体纳米磁性材料在微控制器、电机、变压器、磁头等领域有广泛应用前景。纳米磁性材料的发现使材料磁性能发生了质的飞跃。利用纳米微粒制备的纳米磁粉材料、纳米微晶软磁、纳米稀土永磁材料及纳米磁性流体材料具有优异的性能。目前,纳米磁性材料在巨磁阻、磁性液体和磁记录、软磁、永磁、磁制冷、巨磁阻抗材料以及磁探测器等方面已日益显示出其重要性,有着广泛的应用前景。因此研究和开发新型纳米磁性材料已引起了世界各国的广泛兴趣。

1.2 纳米复合磁性材料

1.2.1 纳米复合永磁材料

1.2.1.1 纳米复合永磁材料的进展

1989年,R. Coehoorn等首次报道了用快淬法制备的由软磁相和硬磁相组成的纳米复合磁体,从实验上揭开了发展纳米复合永磁材料的序幕。1991年,Kneller和Hawig等,首次对这种现象作出了理论解释,提出了“双相复合型纳米晶永磁合金”的全新概念。由软磁相和硬磁相在纳米尺度内复合组成的永磁材料,通过矫顽力低的软磁相与矫顽力高的硬磁相之间的交换相互作用而实现磁耦合,获得较高的磁性能,进而发展新一代高性能永磁材料。

1993年Skomski和Coey等指出:取向排列的纳米复合磁体理论磁能积可达到 $1\text{MJ}/\text{m}^3$,它要比磁性能优良的烧结Nd-Fe-B磁体的磁能积高一倍,而目前所报道的纳米复合磁体磁能积最大值仅为 $385\text{kJ}/\text{m}^3$,还远低于理论值。一般地说,软磁相的颗粒尺寸需小于硬磁相磁畴壁宽的两倍。即对于单轴晶体的永磁材料来说,其 M_r 可大于理论预言值 $0.5M_s$ 。例如利用微磁学计算方法, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 合金中硬磁相仅占9%体积时,其理论最大磁能积为 137MGOe ^①。双相纳米晶永磁材料的高剩磁、高矫顽力和高的最大磁能积的获得,关键在于其具有纳米级微结构。Schrefle等扩展了StonerWohlfarth的经典理论,并在研究中发现矫顽力随晶粒尺寸的增大而急剧降低,其原因主要是具有纳米尺寸的粒子之间存在很强的相互作用。当晶粒尺寸较大时由于杂散场的作用部分抵消了粒子之间的交换耦合作用,导致剩磁、矫顽力和最大磁能积的下降。因此,复合型纳米晶永磁材料的纳米尺度微结构是其永磁性的决定因素。

纳米晶复合永磁材料的出现,引起了世界各国材料工作者的高度重视,无论从理论上还是从试验上,都进行了深入的研究,并取得了很大的进展。到目前,主要发展了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ 、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Pr}$) / $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x/\alpha\text{-Fe}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x/\alpha\text{-Fe}$ 四个体系的纳米复合永磁材料。

① $1\text{MGOe}=8\text{kJ}/\text{m}^3$ 。MGOe为常用单位,下同。

1.2.1.2 纳米复合永磁材料的理论研究

由于纳米双相复合永磁体的矫顽力较低是制约其永磁性能的关键影响因素,许多研究者从不同角度开展关于纳米双相复合永磁体的反磁化过程和矫顽力机制的研究,提出了各自不同的观点,目前尚未达成共识。

(1) 钉扎理论 周寿增等认为 $R_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ ($R=Pr, Nd$) 纳米晶复合永磁材料的反磁化过程是,在较小反磁化场作用下,首先在软磁性相晶粒内部形成反硬化畴,随反磁化场增加,畴壁位移将遇到由于交换耦合作用引起的最大阻力峰,而当反磁化场增加到使畴壁能摆脱该阻力峰时,畴壁发生不可逆的跳跃式壁移。位移需要克服的交换耦合钉扎场,即矫顽力,可表达为:

$$H_p = \frac{2K_1^H}{\mu_0 M_s} \times \frac{\delta_B^H}{\pi r_0}$$

可见矫顽力与硬磁性相的各向异性场 H_A^H 成正比,与软磁性相晶粒尺寸 r_0 成反比。 r_0 增加时,则其 H_{ci} 将随晶粒尺寸增加而降低。当 r_0 相当于硬磁性相畴壁厚度 100 倍,则 H_{ci} 将降低到它最大值的 1%。这与实验结果大体上是相符的。

这说明 $R_2Fe_{14}B/a-Fe$ ($R=Pr, Nd$) 纳米晶复合永磁材料的矫顽力是由交换耦合钉扎场决定的,其最大值将达到 H 相的各向异性场,而实际纳米晶复合永磁材料的矫顽力却与软磁性相的晶粒大小有密切关系。

Emura 等的研究也表明,纳米复合磁体的反磁化包括软磁性相的成核反磁化过程和通过晶界相硬磁性相晶粒的 180° 畴壁扩张过程,晶粒间的畴壁钉扎确定硬磁性晶粒的磁化反转。

(2) 成核理论 以 Kronmüller 为代表的成核理论认为纳米复合 $NdFeB$ 永磁合金的矫顽力由反磁化畴的成核机制控制并由硬磁性相和软磁性相的磁性参数给出了矫顽力的具体计算公式:

$$H_c = H_n^0 (0.22 - 0.41 \ln D / \delta_B^{\text{hard}})$$

式中, D 为平均晶粒尺寸,矫顽力随平均晶粒尺寸的减少成对数关系增加。

由于上述公式是假定晶粒形状规则,尺寸分布均匀,晶界的磁极化强度 J ,各向异性常数 K 及交换积分 A 与晶粒内部相同,所以按照这个理论公式计算出的矫顽力比实际纳米永磁合金的矫顽力大得多。而实际磁体的晶粒形状及尺寸分布复杂,晶界处的 J 、 K 及 A 都可能与晶粒内部不同,这就造成了理论与实验的差别。纳米复合永磁合金矫顽力是由通过晶界使硬磁性晶粒反磁化的磁场确定的。但这个磁场究竟有哪些影响因素确定,应属于成核场,还是畴壁钉扎场,还需要进一步深入研究。

(3) 耦合理论 自 1988 年 Coehoorn 等用快淬法制备了 $M_r/M_s = 0.75$ 的 $Fe_3B + \alpha-Fe/Nd_2Fe_{14}B$ 交换耦合磁体以来,纳米复相永磁材料的剩磁比通常都大于 0.5,这就是“剩磁增强”(remanenceenhancement)。人们为进一步弄清其磁硬化原理,从不同角度对交换耦合磁体进行了模型设计和计算模拟,其中包括

一维、二维、三维以及三维取向的交换耦合模型。所得结论的共同特点是：交换耦合作用控制的纳米复相永磁材料中软磁相和硬磁相都存在一个临界尺寸 ($D_{cs} \approx 20\text{nm}$, $D_{ch} \approx 30\text{nm}$), 只有软、硬磁相的尺寸都在这个临界尺寸以下时, 交换耦合才真正起作用。因此, 只有使纳米复相永磁材料达到理想的微结构, 才能保证软硬磁相的交换耦合作用, 从而获得高性能的纳米复相永磁材料。

如果多相复合磁体仅仅是硬磁相颗粒和软磁相颗粒的简单堆积组合, 则剩余磁极化强度 (J_r) 和饱和磁极化强度 (J_s) 的关系应满足 Stoner-Wohlfarth 理论。该理论描述了单易磁化轴晶系多晶永磁体的磁学性质。假设多晶永磁体内各个晶粒都具有单易磁化轴, 且未经过特殊的织构化处理, 则整个永磁体并不显示出单轴各向异性的特点, 各个晶粒的易磁化轴在空间随机均匀分布, 如图 1.5 (a) 所示。当外加磁场 H 沿磁体的任一方向磁化至饱和状态后, 在剩磁状态下, 多晶体内的磁极化强度分布在外磁场方向的正半球内, 从 0° 到 180° 均匀分布, 如图 1.5 (c) 所示。

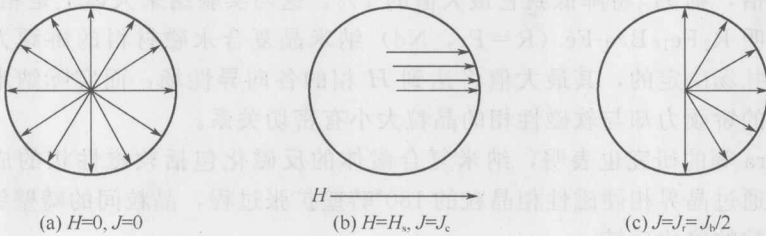


图 1.5 单轴晶系多晶体的剩磁

1988 年, Clemente 在 Nd-Fe-B-Si 系合金中得到了与上述理论不符的结果。成分为 $\text{Nd}_{12.2}\text{Fe}_{81.9}\text{B}_{5.4}\text{Si}_{0.5}$ 的非晶态薄带, 在最佳条件下进行晶化处理, 其磁性能为 $(BH)_{\max} = 18.8\text{MGOe}$, $H_{ci} = 11.69\text{kOe}$, $B_r = 9.25\text{kGs}$, $B_s = 15.3\text{kGs}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相晶粒大小为 19nm , $B_r/B_s = 0.6$, 超过了 Stoner-Wohlfarth 理论所预言的 0.5。这显然不能用 Stoner-Wohlfarth 理论来解释。

这一结果虽然是在单相 Nd-Fe-B 永磁材料中得到的, 但对多相复合磁体的发展有着重要的影响。Clemente 以此结果为基础, 提出了一个重要的概念“交换耦合作用”(exchange coupling effect, 见图 1.6 和图 1.7)。晶粒交换耦合作用是指两个相邻晶粒直接接触时, 界面处不同取向的磁矩产生交换耦合作用, 阻止其磁矩沿各自的易磁化方向取向, 使界面处的磁矩取向从一个晶粒的易磁化方向连续的改变为另一个晶粒的易磁化方向, 使混乱取向的晶粒磁矩趋于平行排列, 从而导致磁矩沿外磁场方向的分量增加, 产生剩磁增强效应。

Schrefl 等利用微磁学方法研究了纳米复合永磁颗粒尺寸及软磁相含量对剩磁和矫顽力的影响。剩磁增强一般随软磁相的含量增加而加强, 随软磁颗粒尺寸的增加而减弱; 矫顽力随软磁相含量的增加而降低。

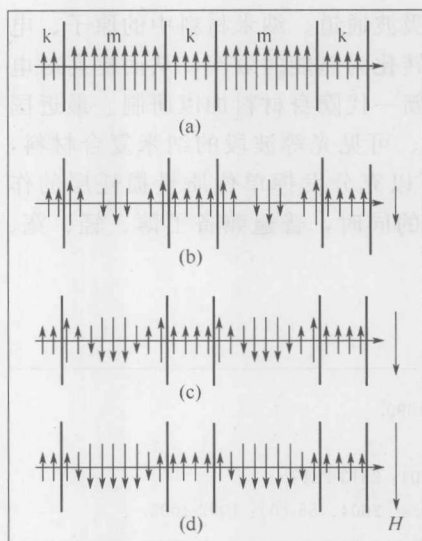


图 1.6 “交换弹性耦合”磁体一维模型

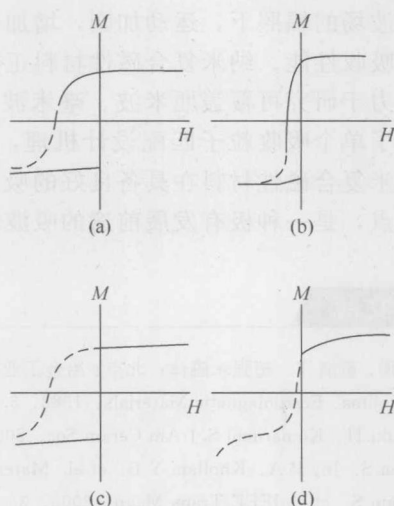


图 1.7 典型退磁曲线示意图

(a) 具有最佳微结构的“交换弹性耦合”磁体；(b) 软磁相颗粒尺寸较大的“交换弹性耦合”磁体；(c) 单相永磁体；(d) 由软磁相和硬磁相简单混合的磁体（缩颈回线）

根据“交换弹性耦合”磁体一维模型，Kneller 和 Hawig 估算了纳米复合永磁材料的最佳微结构。他们指出，当均匀分布在软磁相中的永磁相颗粒尺寸与软磁相颗粒相等，且等于永磁相的畴壁厚度时，具有最佳的永磁性。在这种情况下，仅需大约 10% 的永磁相组成的纳米复合材料即能实现磁硬化。尽管纳米永磁体是双相或复相的，但通过交换弹性耦合软磁相与永磁相一起被磁硬化。

1.2.2 纳米复合磁性材料的应用

自 20 世纪 80 年代以来，功能材料、生态环境材料、智能材料对人类社会的现代文明与社会进步的作用愈来愈大，其中功能材料的研究更是当代材料发展的一个热点。在功能材料中，磁性材料占有重要的地位。现在，一个国家人均消耗永磁材料的数量已成为衡量该国富裕水平的尺度之一。永磁材料具有机械能和电磁能相互转换的功能，已成为现代科学技术，如计算机技术、信息技术、航空航天技术、通信技术、交通运输（汽车）技术，办公自动化技术、家电技术与人体健康和保健等的重要物质基础。纳米复合磁性材料将在信息、能源、交通、医疗、纳米功能器件等领域有广泛的应用前景。

由于纳米材料的界面组元所占比例大，纳米颗粒表面原子比例高，不饱和键和悬挂键增多。大量悬挂键的存在使界面极化，吸收频带展宽。高的比表面积造成多重散射。纳米材料的量子尺寸效应使得电子的能级分裂，分裂的能级间距正