

## آثار مغناطوالاتیکی در آهنرباهای نانوکامپوزیتی $Nd_4Fe_{77/5}B_{18/5}$

محمد رضا علی نژاد و ناصر تجبر

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد  
پست الکترونیکی: alinejad@ferdowsi.um.ac.ir

(دریافت مقاله: ۸۳/۷/۱۴ ؛ پذیرش: ۸۳/۱۰/۱۲)

### چکیده

در این تحقیق مغناطوتنگش و انبساط گرمایی نانوکامپوزیتهای  $Nd_4Fe_{77/5}B_{18/5}$  به هم‌بسته با پلیمر به روش پیمانه کرنشی مورد مطالعه قرار گرفته است. اثر بازپخت نمونه بر کمیت‌های اندازه‌گیری شده نیز بررسی شده است. طرح‌های پراش پرتو X به همراه تصاویر SEM از نمونه اصلی و بازپخت شده نشان می‌دهند که بازپخت موجب رشد دانه فازهای مغناطیسی نرم  $\alpha$ -Fe و  $Fe_2B$  در زمینه آمورف و سختی مکانیکی نمونه می‌شود. رفتار عمومی منحنی‌های انبساط گرمایی دو نمونه مشابه است، اما اندازه ضریب انبساط نمونه بازپخت شده در حدود ۲۰٪ بزرگتر است. اندازه‌گیری مغناطوتنگش مقادیر بزرگی از مرتبه  $10^{-4}$  را در حضور میدان‌های مغناطیسی نسبتاً ضعیف نشان می‌دهد. اندازه مغناطوتنگش پس از بازپخت به شدت کاهش می‌یابد که ریشه در عوامل متفاوتی دارد. مغناطوتنگش نمونه اصلی عمدتاً ناشی از آثار تک ذره‌ای زیر شبکه Nd در فاز  $Nd_4Fe_{77/5}B_{18/5}$  است، اما در مورد نمونه بازپخت شده وضعیت بسیار متفاوت است. تغییر پیچیده رفتار منحنی‌های همدمای مغناطوتنگش پس از بازپخت بر اساس سه عامل تنش‌های داخلی، ناهمسانگردی مغناطوبلوری و نیز سازوکارهای مؤثر در واگردانی مغناطیسی بررسی می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: مغناطوتنگش، انبساط گرمایی، نانوکامپوزیت، نئودیمیوم، آهن، بور

### ۱. مقدمه

حاصلضرب انرژی (بیش از ۵۰ MG.Oe) را تحقق بخشیده‌اند [۵]. یک کامپوزیت نوعی ساخته شده از این عناصر متشکل از درصدهای متفاوتی از  $Nd_4Fe_{77/5}B_{18/5}$  به عنوان فاز سخت مغناطیسی،  $\alpha$ -Fe و  $Fe_2B$  به عنوان فازهای نرم مغناطیسی، فازهای پارامغناطیسی غنی از Nd و یک زمینه آمورف است. هر یک از فازهای نرم و سخت به ترتیب میدان القایی و ناهمسانگردی مغناطیسی را افزایش می‌دهند. خواص فیزیکی آهنرباهای کامپوزیتی ساخته شده از این عناصر شدیداً تابع ریزساختار و ترکیب آنهاست [۶]. بزرگترین حاصلضرب انرژی  $(BH)_{max}$  در آهنربایی با ریزساختار نانومتری که دانه‌ها تک حوزه باشند به دست می‌آید. با اینکه مطالعات فیزیکی گسترده‌ای پیرامون آهنرباهای چند فازه ساخته شده از عناصر

در سالهای اخیر مطالعه مغناطوتنگش<sup>۱</sup> کامپوزیتهای مورد توجه ویژه پژوهشگران فیزیک و مهندسی بوده است. این تحقیقات شامل بررسی اثر سختی فاز زمینه<sup>۲</sup> [۱]، ریز ساختار<sup>۳</sup> [۲]، فشار خارجی [۳] و شکل دانه‌ها [۴] بر خواص مغناطوالاتیکی کامپوزیتهای بوده است. بنابر مطالعات انجام شده، ریزساختار و ترکیب متنوع کامپوزیتهای، ساخت نمونه‌هایی با آثار مغناطوتنگشی بزرگ در میدان‌های خارجی نسبتاً کوچک را ممکن می‌سازد. همزمان، آهنرباهای چند فازه ساخته شده از عناصر Nd-Fe-B امید اولیه برای ساخت آهنربایی با بزرگترین

۱. Magnetostriction

۲. Matrix

۳. Microstructure

فاز نرم را به دنبال خواهد داشت. اما حضور مقادیر زیاد بور در ترکیب  $Nd_{40}Fe_{50}B_{10}$  که آثار مغناطوآلاستیکی آن در این تحقیق بررسی می‌شود، باعث پایداری نسبی فاز سخت حین بازپخت می‌شود [۹]. افزایش قطر ذرات فاز نرم به مقادیر بزرگتر از  $b_{cm}$  در رابطه ۱ باعث تضعیف برهمکنشهای تبادل بین دانه‌ای و در نتیجه کاهش مغناطش مانده<sup>۵</sup> می‌شود [۵]. علاوه بر این، در پی افزایش قطر دانه‌های فاز نرم، گشتاورهای مغناطیسی واقع در نواحی مرکزی حجم این دانه‌ها به طور ضعیفتری تحت تأثیر میدان ناهمسانگردی مغناطیسی حاصل از فاز سخت قرار خواهند داشت، و لذا واگردانی مغناطیسی کامپوزیت Nd-Fe-B با بازپخت کاهش می‌یابد [۱۰]. چهارمین اثر مهم بازپخت، بلوری شدن فاز آمورف باقیمانده پس از عمل گداخته‌تیدن است که باعث افزایش سختی مکانیکی نمونه می‌شود [۱]. به منظور بررسی تغییرات فوق بر خواص مغناطوآلاستیکی، مغناطوتنگش کامپوزیت  $Nd_{40}Fe_{50}B_{10}$  بازپخت شده نیز اندازه‌گیری شد.

## ۲. روش آزمایش

ترکیب  $Nd_{40}Fe_{50}B_{10}$  به روش گداخته‌تیدن در شرکت سامیتوموی ژاپن آلیاژسازی شد. ابتدا، مخلوط موازنه شیمیایی مواد اولیه در یک کوره القایی و در محیط گاز آرگون ذوب شد. سپس، حدود ۳۰ گرم از بدنه این آلیاژ جدا و درون ظرف قیفی شکل کوارتز، که قطر دهانه آن برابر با ۰/۸ mm بود، قرار داده شد. آلیاژ درون قیف به روش القایی ذوب شد. با توجه به این که فشار گاز آرگون در این قیف برابر با ۳۱/۳ kPa نگه داشته می‌شد، بلافاصله پس از افزایش دمای آلیاژ به بیش از حدود ۱۳۰۰°C، ترکیب مذاب از دهانه قیف خارج و بر سطح یک چرخ دوار مسی به قطر ۲۰ cm، که از درون با آب خنک می‌شد، فرومی‌ریخت. سرعت محیط چرخ مسی برابر با ۵ m/s تنظیم شد. محفظه چرخ با گاز آرگون خالص در فشار ۱/۳ kPa پر شده بود، که به این ترتیب فشار گاز روی فاز مذاب درون قیف در

Nd-Fe-B انجام شده است، ولی آثار مغناطوآلاستیکی آنها چندان مورد مطالعه قرار نگرفته است. لذا در این تحقیق مغناطوتنگش و انبساط گرمایی آهنربای نانوکامپوزیتی سه فازه  $Nd_{40}Fe_{50}B_{10}$  اندازه‌گیری و بررسی شدند. علاوه بر اهمیت علمی که در ادامه مورد بحث قرار خواهد گرفت، نتایج این تحقیق در زمینه امکان ساخت حسگرهای کرنش، مبدل‌های مغناطومکانیکی و نوکهای مغناطیسی<sup>۱</sup> از ترکیبات Nd-Fe-B کاربرد دارد. همچنین در صنایع مختلف، از جمله ساخت موتورهای الکتریکی و خودروسازی که پایداری قطعه مورد نیاز است، آهنرباهای نانوکامپوزیتی  $Nd_{40}Fe_{50}B_{10}$  می‌تواند مورد استفاده قرار گیرند.

بر اساس مدل تبادل فیزی<sup>۲</sup> برای آهنرباهای نانوکامپوزیتی Nd-Fe-B [۷]، و این فرض که دانه‌های فاز مغناطیسی نرم متوسط فاز سخت احاطه شده‌اند، قوی‌ترین برهمکنش تبادل وقتی حاصل می‌شود که قطر متوسط دانه‌های فاز نرم، کوچکتر از  $b_{cm}$  در رابطه زیر باشد،

$$b_{cm} = 2\pi \sqrt{\frac{J}{2K_1}} \quad (1)$$

که در آن،  $J$  ثابت انرژی تبادل ذرات فاز نرم و  $K_1$  ثابت ناهمسانگردی مغناطوبلوری فاز سخت است. با جایگذاری مقادیر  $J$  و  $K_1$  ارائه شده برای  $Fe_2B$  و  $Nd_2Fe_{14}B$  در رابطه (۱)، قطر بحرانی دانه‌های فاز نرم در حدود ۸ nm به دست می‌آید [۶]. قطر متوسط دانه‌ها در یک نمونه گداخته‌تیده<sup>۳</sup> شده  $Nd_{40}Fe_{50}B_{10}$  در شرایط  $v = 5 \text{ m/s}$  و  $p = 1/3 \text{ Pa}$  در حدود ۳۰ nm است که بزرگتر از مقدار بهینه<sup>۴</sup>  $b_{cm} = 8 \text{ nm}$  است [۸].

بازپخت<sup>۵</sup> نمونه گداخته‌تیده شده Nd-Fe-B، موجب رشد اندازه دانه‌ها خواهد شد. در ترکیباتی با مقادیر  $B$  کمتر، افزایش دمای بازپخت تا حدود ۱۰۰۰°C رشد بیشتر فاز سخت ۱-۱۴-۲، و افزایش مدت بازپخت رشد چشمگیر قطر دانه‌های

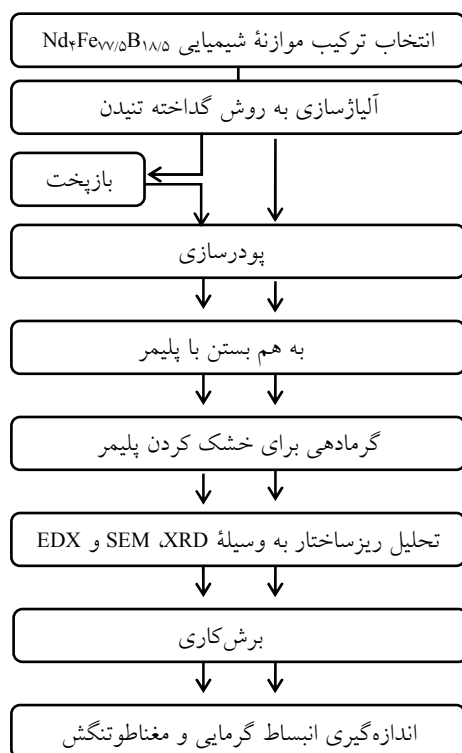
۱. Heads

۲. Exchange-Spring

۳. Melt-spun

۴. Annealing

۵. Remanent magnetization



نمودار ۱. شمای کلی مراحل انجام آزمایش.

ذرات در هر یک از نمونه‌ها با اندازه‌گیری سطح حدود ۷۰ ذره با دقت  $2 \mu\text{m}$  در دو جهت عمود بر هم، نسبت به سطح کل تصاویر میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده تخمین زده شد. به منظور اندازه‌گیری خواص مغناطوالاستیکی، قرصهایی به قطر  $6 \text{ mm}$  و ضخامت  $2 \text{ mm}$  از بدنه نمونه‌های استوانه‌ای شکل و به موازات مقطع آنها برش داده شدند. انبساط گرمایی و مغناطوتنگش واداشته قرصهای برش داده شده در بازه دمایی  $77 \text{ K}$  تا  $300 \text{ K}$  و در میدانهای مغناطیسی خارجی به بزرگی تا  $1.5 \text{ T}$  با استفاده از پیمانۀ کرنشی و با دقتی بهتر از  $5 \times 10^{-6}$  اندازه‌گیری شد [۱۲]. شیب دما حین این اندازه‌گیریها کمتر از  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  بود. با توجه به ناهمسانگردی مغناطیسی قوی نمونه‌ها، و امغانطیده کردن آنها در جهت عمودی دشوار است. بنابراین، مغناطوتنگش تنها در امتداد موازی با میدان خارجی که از نظر کاربردی کمی مهم است، اندازه‌گیری شد. پذیرفتاری

حدود  $30 \text{ kPa}$  بیشتر از فشار گاز محفظه بود. مواد مذاب پس از تماس با سطح چرخ مسی به سرعت منجمد شده و نوارهایی به پهنای  $5 \text{ mm}$  و ضخامت حدود  $200 \mu\text{m}$  تشکیل می‌دادند. جزئیات بیشتر تهیه این آلیاژهای نواری شکل و نحوه انتخاب شرایط آزمایش پیش از این در مرجع [۱۱] توصیف شده است. بخشی از ورقه‌های حاصل در حضور گاز آرگون درون کپسول کوآرتز مجبوس و به مدت  $20$  دقیقه در کوره‌ای که دمای آن در  $700^\circ\text{C}$  تنظیم شده بود بازپخت و سپس تا دمای اتاق سرد شد. شمای مراحل انجام آزمایش در نمودار ۱ نشان داده شده است. نمونه‌های اصلی و بازپخت شده به آرامی توسط هاون دستی تا قطر کمتر از  $200 \mu\text{m}$  پودر شدند. برای پیشگیری از اکسایش احتمالی نمونه، پودر سازی در حضور اتانول انجام شد. پودر حاصل در دمای  $70^\circ\text{C}$  خشک و سپس با  $5$  در صد وزنی رزین پلیمری مخلوط شد. مخلوط نمونه‌ها و پلیمر با فشار  $0.5 \text{ GPa}$  به شکل قرصهایی به قطر و ارتفاع  $1 \text{ cm}$  پرس شدند. به منظور گیرش رزین پلیمری، نمونه‌های استوانه‌ای شکل به مدت  $2$  ساعت در دمای  $150^\circ\text{C}$  عملیات گرمایی شدند. با توجه به این که در این دما، رزین از نمونه‌ها در برابر اکسایش محافظت می‌کند، لذا این مرحله گرمادهی در محیط آزمایشگاه انجام شد. در بررسی ترکیب عنصری انجام شده با EDX<sup>۳</sup>، و نیز طیفهای پراش پرتو X نمونه‌ها نیز آثار اکسایشی مشاهده نشد. با توجه به پایین بودن دما، بدیهی است که این مرحله گرمادهی نمی‌تواند موجب تغییر ترکیب فازی و نیز ریزساختار نمونه‌ها شود. پس از این گرمادهی، رزین به کار برده شده تا حد مطلوبی سخت شد، به نحوی که در حین اندازه‌گیری مغناطوتنگش آثار مخرب ناشی از لغزش دانه‌ها مشاهده نشد.

فازهای بلوری موجود در هر نمونه به وسیله پراش پرتو X با تابش  $\text{Mo-K}\alpha$  بررسی شد. ریزساختار میکرونی و ترکیب شیمیایی نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تحلیلگر انرژی (EDX) آن بررسی شد. توزیع اندازه

۱. Quench

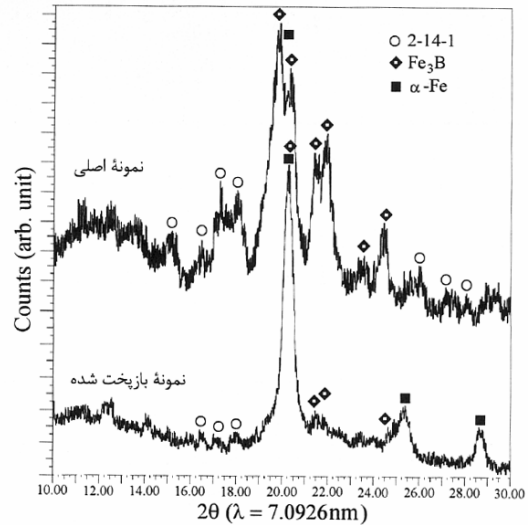
۲. Heat treatment

۳. Energy dispersion X-ray analysis

۴. Forced Magnetostriction

ویژه  $\alpha$ -Fe، و نیز کاهش نسبی زمینه آمورف را در نمونه‌های بازپخت شده نشان می‌دهند. مهاجرت اتمهای کوچک بور در فاز آمورف باعث رشد فاز مغناطیسی نرم  $\text{Fe}_3\text{B}$  می‌شود. تشکیل این فاز با پس‌زنی اتمهای Nd در زمینه آمورف همراه است، که رشد جزئی دانه‌های فاز سخت ۱-۱۴-۲ را در پی خواهد داشت. موازی با پخش اتمهای B در زمینه آمورف، اتمهای نسبتاً بزرگ آهن که به طور طبیعی امکان تحرک کمتری دارند نیز به تدریج فاز  $\alpha$ -Fe را در بخشهایی از زمینه آمورف که دورتر از نواحی پرتراکم بور هستند ایجاد می‌کنند. قطر بلورکهای فاز  $\alpha$ -Fe در نمونه بازپخت شده به کمک رابطه تقریبی شرر در حدود  $30\text{ nm}$  تخمین زده شد که با گزارشهای پیشین سازگاری خوبی دارد [۶]. از آنجا که این مقدار بزرگتر از اندازه بهینه پیش‌بینی شده توسط رابطه ۱ است، لذا تشکیل حوزه‌های مغناطیسی در حجم این دانه‌ها محتمل است، که این مسئله موجب تغییر منحنیهای مغناطش و مغناطوتنگش نمونه بازپخت شده نسبت به نمونه اصلی خواهد شد. با توجه به کوچک بودن نسبی بلورکهای فاز ۱-۱۴-۲، به ویژه پس از بازپخت که دانه‌های فاز آهن رشد کرده‌اند، تحلیل کمی قله‌های پراشی مربوط به این فاز در طرح XRD ممکن نیست. نتایج قبلی نشان داده‌اند که بزرگی دانه‌های فاز سخت ۱-۱۴-۲ در نمونه اصلی حدود  $20$  تا  $30\text{ nm}$  است که پس از بازپخت در دمای  $700^\circ\text{C}$  تا حدود  $50\text{ nm}$  افزایش می‌یابد [۸].

دو نمونه از تصاویر SEM در شکل‌های ۲-الف و ب نشان داده شده‌اند. ذرات به رنگ روشن در این تصاویر دانه‌هایی از نمونه گداخته‌تپیده شده اولیه هستند که ترکیب شیمیایی آنها توسط دستگاه EDX مطابق با ترکیب انتخاب شده،  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ، به دست آمد. به استناد طرحهای پراش پرتو X، ذرات فوق متشکل از فازهای  $\alpha$ -Fe،  $\text{Fe}_3\text{B}$  و  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$  و یا آمورف می‌باشند. به طور طبیعی پس از بازپخت که با افزایش نسبت فازهای بلوری به فاز آمورف موجود در این ذرات و افزایش یک‌پارچگی ناشی از جوش خوردن دانه‌ها همراه است، سختی مکانیکی این ذرات افزایش می‌یابد. افزایش سختی مکانیکی نمونه بازپخت شده در جریان پودرسازی و برشکاری



شکل ۱. طرحهای پراش پرتو X با تابش  $\text{Mo-K}\alpha$  از نمونه گداخته-تپیده شده  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  پیش و پس از بازپخت.

مغناطیسی متناوب نمونه اصلی به کمک یک دستگاه تجاری اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی<sup>۱</sup> اندازه‌گیری شد.

### ۳. نتایج و بحث

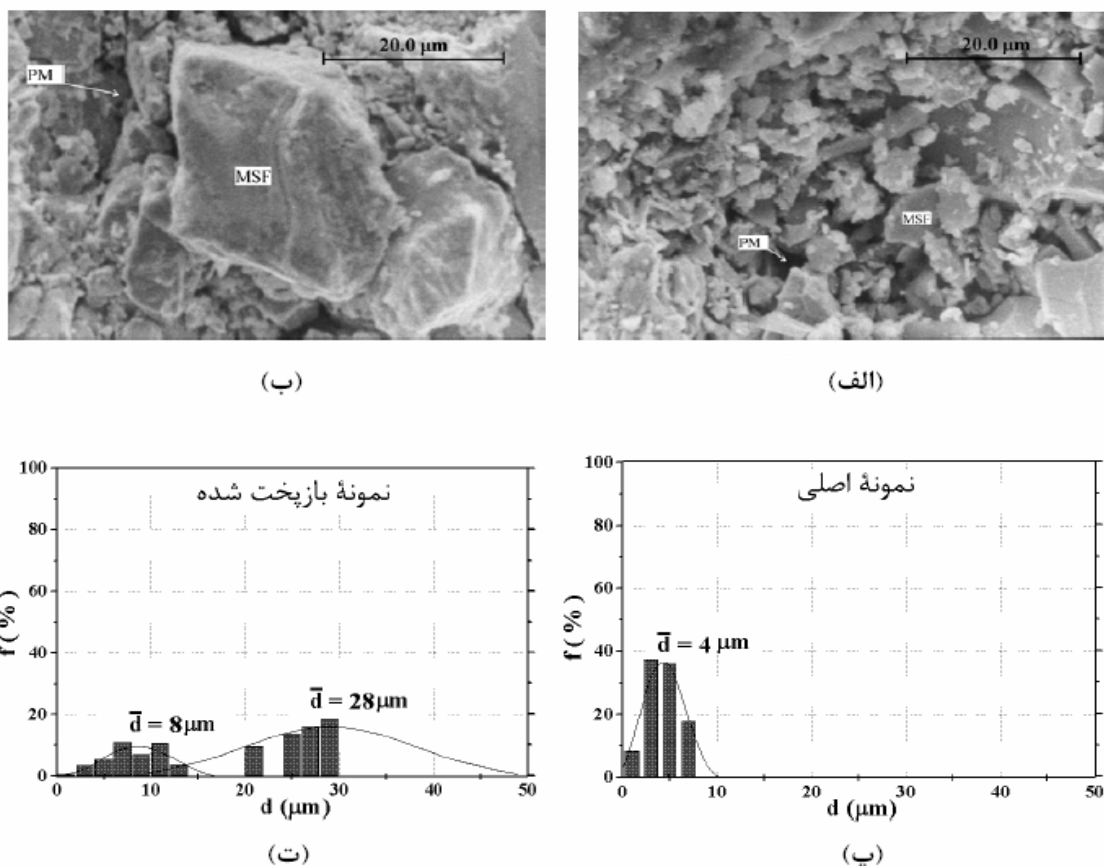
#### ۳.۱. مطالعات ساختاری

طرحهای پراش پرتو X از نمونه گداخته تپیده شده  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  پیش و پس از بازپخت در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. پهنای نسبتاً زیاد قله‌های پراشی ناشی از ساختار نانومتری آنهاست. این طرحها نشان می‌دهند که هر دو نمونه از درصد‌های متفاوتی از سه فاز بلوری  $\alpha$ -Fe،  $\text{Fe}_3\text{B}$  و  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$  به همراه یک زمینه آمورف تشکیل شده‌اند. تشکیل فازهای اکسیدی در نمونه‌ها به وسیله اکسیدهای Nd<sup>۲</sup> که به طور طبیعی سریعتر از اکسید بقیه عناصر شکل می‌گیرند تحقیق شد، که آثار اکسیدی قابل تشخیص دیده نشد. شکل‌گیری مستقیم فاز ۱-۱۴-۲ در نمونه گداخته‌تپیده شده ناشی از شرایط انجام عمل گداخته‌تپیدن است [۱۱].

طرحهای پراش پرتو X رشد چشمگیر فازهای بلوری، به

۱. Ac-Susceptometer

۲. در این زمینه، فازهای  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ،  $\text{NdFe}_2\text{O}_x$  و  $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{17}\text{O}_y$  در نظر گرفته شدند.



شکل ۲. دو نمونه تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) نمونه اصلی و (ب) نمونه گرمادهی شده. نمودارهای پ و ت توزیع اندازه ذرات به ترتیب در نمونه اصلی و گرمادهی شده به همراه توابع گاوسی قابل انطباق بر هر یک را نشان می‌دهند. نواحی به رنگ روشن در تصاویر الف و ب ذرات آلیاژ و نواحی تیره زمینه پلیمری را نشان می‌دهند.

ذرات در نمونه اصلی است، که طی مدت بازپخت با سرعت کمتری نسبت به تابع گاوسی با متوسط ۲۸ میکرون که پس از بازپخت به وجود آمده است رشد می‌کند. با در نظر گرفتن رشد سریع فاز  $\alpha$ -Fe پس از بازپخت که در طرحهای پراش پرتو X مشاهده شد می‌توان گفت که ذرات بزرگتر محتوی درصد بیشتری فاز  $\alpha$ -Fe نسبت به ذرات موجود در نمونه اصلی هستند. به این ترتیب توابع گاوسی با متوسط کوچکتر توزیع اندازه ذراتی را نشان می‌دهند که محتوی درصد بیشتری از فاز مغناطیسی نرم  $Fe_2B$  هستند. به منظور تحکیم بیشتر این استدلال باید بپذیریم که توزیع اتمهای بور در نمونه اصلی یکسان نبوده است، که البته در روش گداخته تیندن چندان دور از انتظار نیست. به این ترتیب پس از بازپخت، سختی مکانیکی

آن کاملاً محسوس بود. متأسفانه دستگاهی برای اندازه‌گیری کمی سختی مکانیکی در دسترس نبود.

نتایج حاصل از بررسی توزیع اندازه ذرات به رنگ روشن در تصاویر SEM به صورت نمودار ستونی در شکل‌های ۲-پ و ت نشان داده شده است. منحنیهای پیوسته در این شکلها توابع توزیع گاوسی هستند که بهترین تطابق را با نمودار توزیع اندازه ذرات دارند. شکل ۲-پ وجود ذراتی به قطر متوسط ۴ میکرون را در نمونه اصلی نشان می‌دهد. در عین حال، توزیع اندازه ذرات در نمونه بازپخت شده در شکل ۲-ت قابل انطباق بر دو تابع گاوسی مختلف است. از این دو، تابع گاوسی با متوسط ۸ میکرون قابل مقایسه با تابع به دست آمده برای توزیع اندازه

۱. از آنجا که مطالعه سختی مکانیکی قطعات در حیطه علم مهندسی قرار دارد، لذا اندازه‌گیری آن در تحقیق حاضر که بر مطالعه جنبه‌های فیزیکی مسئله تأکید دارد پیش‌بینی نشده بود.

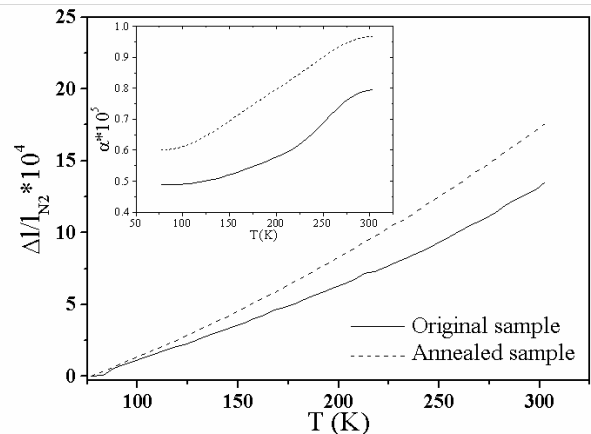
جدول ۱. ضرایب مغناطوتنگشی  $\lambda_i$  مغناطوتنگش اشباعی  $\lambda_s$  و ضریب انبساط دمایی  $\alpha$  در نمونه‌های نانوکامپوزیتی  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

	$\lambda_2$	$\lambda_4$	$\lambda_6$	$\lambda_s$ (۷۷ K)	$\lambda_s$ (۳۰۰ K)	$\alpha$ (۷۷ K)	$\alpha$ (۳۰۰ K)
نمونه اصلی	$-130 \times 10^{-6}$	$80 \times 10^{-6}$	$-110 \times 10^{-6}$	$-125 \times 10^{-6}$	$-64 \times 10^{-6}$	$4.8 \times 10^{-6}$	$7.9 \times 10^{-6}$
نمونه بازپخت شده	-	-	-	$5 \times 10^{-6}$	$10 \times 10^{-6}$	$6.0 \times 10^{-6}$	$9.7 \times 10^{-6}$

فازهای بلوری یاد شده (مثلاً،  $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  برای  $\alpha\text{-Fe}$ ) [۱۰] در نمونه بازپخت شده نشان می‌دهد که نسبت فازهای مغناطیسی نرم به فاز سخت در نمونه بازپخت شده دست‌کم ۲۰٪ بیشتر از نمونه اصلی است. ملاحظات زیر نشان خواهند داد که مقدار واقعی این رقم حدود دو برابر بزرگتر است. اندازه کرنش حاصل از تفاوت ضریب انبساط فازها ( $\Delta\alpha$ ) در بازه دمایی  $\Delta T$  به کمک رابطه تقریبی زیر قابل تخمین است:

$$\varepsilon \approx \Delta\alpha \times \Delta T \quad (2)$$

که به ازای  $\Delta\alpha \approx 4.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  و  $\Delta T \approx 223 \text{ K}$  مقدار  $\varepsilon \approx 1.07 \times 10^{-3}$  به دست می‌آید. در حالی که کرنش مشاهده شده به صورت اختلاف منحنیهای انبساط گرمایی دو نمونه در شکل ۳ و در بازه دمایی  $\Delta T = 300 - 77 = 223 \text{ K}$  برابر با  $4 \times 10^{-4}$  است. بنابراین مقدار دقیقتر ۳۶٪ برای افزایش درصد فازهای مغناطیسی نرم به فاز سخت از نمونه اصلی به نمونه بازپخت شده به دست می‌آید، که با مقدار محاسبه شده از سطح زیر قله‌های پراشی پرتو X در شکل ۱ همخوانی دارد. علاوه بر این، منحنی ضریب انبساط گرمایی هر دو نمونه در بازه دمایی  $120 \text{ K}$  تا نزدیکی دمای اتاق در شکل ۳- داخلی به طور غیر عادی با دما افزایش می‌یابد. با توجه به مشابهت رفتار غیرعادی ضریب انبساط نمونه‌ها با هم می‌توان گفت که این رفتار عمدتاً از فاز سخت ۱-۱۴-۲ ناشی می‌شود که در حضور مقادیر زیاد بور تقریباً پایدار است و اندازه دانه‌های آنها چندین تغییر نمی‌کند [۹]. اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی متناوب (شکل ۴) نشان داد که پذیرفتاری در دمایی که رفتار غیرعادی ضریب

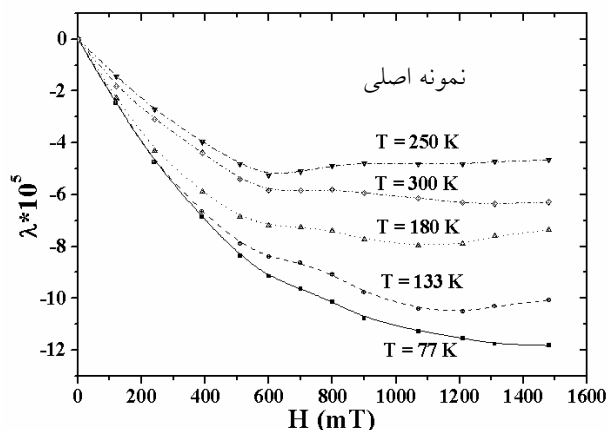


شکل ۳. انبساط گرمایی نمونه‌های نانوکامپوزیتی به هم‌بسته با پلیمر  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . شکل داخلی: ضریب انبساط گرمایی نمونه‌ها.

دانه‌ها افزایش می‌یابد به نحوی که در جریان پودرسازی با هاون دستی به سادگی شکسته نمی‌شوند.

### ۲.۳. انبساط گرمایی

انبساط گرمایی نمونه‌ها به همراه ضریب انبساط آنها که از طریق محاسبه مشتق منحنیهای انبساط گرمایی نسبت به دما به دست آمده‌اند در شکل ۳ نشان داده شده است. اندازه ضریب انبساط گرمایی نمونه‌ها در دمای اتاق و  $77 \text{ K}$  در جدول ۱ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که ضریب انبساط گرمایی پس از بازپخت در حدود بیست درصد افزایش می‌یابد که ناشی از تبدیل فاز آمورف زمینه به فازهای بلوری  $\alpha\text{-Fe}$  و  $\text{Fe}_2\text{B}$  یک سهم اضافی مثبت در انبساط گرمایی نمونه بازپخت شده ایجاد می‌کنند و لذا ضریب انبساط افزایش می‌یابد. مقایسه ضریب انبساط گرمایی دانه‌های مغناطوتنگشی  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $5.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) با

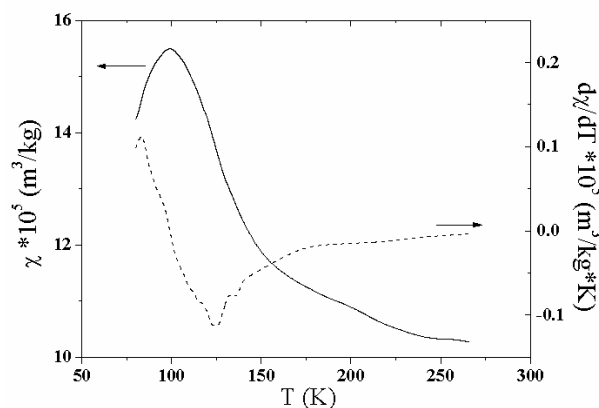


شکل ۵. منحنیهای همدمای مغناطوتنگش بر حسب میدان خارجی در نمونه نانوکامپوزیتی به هم بسته با پلیمر  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{B}_{18}\text{O}_5$ .

میدان القایی را افزایش می دهد، و زمینه کشسان (فاز  $\text{Fe}_2\text{B}$  آمورف در نمونه های مورد آزمایش) امکان انتقال کرنشهای ایجاد شده به سطح خارجی نمونه را فراهم می کند. رفتار عمومی هر یک از منحنیهای شکل ۵ به طور پدیدۀ شناختی با تابع نمایشی زیر قابل مقایسه است،

$$\lambda(H) = \lambda_s + A_1 \exp\left[\frac{-H}{H_1}\right] \quad (3)$$

که در آن،  $\lambda_s$  مغناطوتنگش اشباعی و  $H_1$  و  $A_1$  ثابتهای قابل تنظیم هستند که خارج قسمت آنها ( $A_1/H_1$ ) شیب مماس بر منحنی مغناطوتنگش در حد میدان خارجی صفر (مغناطوتنگش-پذیری آغازین<sup>۱</sup>) را نشان می دهد. منحنیهای همدمای مغناطوتنگش آلیاژ ریخته گری شده  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  در میدانهای خارجی به بزرگی تا ۱۵ T نیز رفتار مشابهی را نشان می دهند [۱۳]. از آنجا که در نمونه کامپوزیتی مورد مطالعه فازهای نرم  $\alpha\text{-Fe}$  و  $\text{Fe}_2\text{B}$  میدان القایی درون نمونه و در نتیجه اثر میدان خارجی بر فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  را تقویت می کنند، لذا رفتار مذکور در حضور میدانهای خارجی نه چندان قوی ( $H \leq 1.5 \text{ T}$ ) ظاهر شده است. بخشی از رفتار اشباعی مغناطوتنگش در شکل ۵ نیز می تواند ناشی از تعادل نیروهای مغناطوتنگشی با نیروهای کشسانی فاز زمینه باشد که در برابر تغییر بعد بیش از پیش ذرات مغناطوتنگشی مقاومت می کنند. تشابه فوق نشان می دهد



شکل ۴. پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نمونه  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{B}_{18}\text{O}_5$  بر حسب دما. منحنی نقطه چین شیب مماس بر منحنی پذیرفتاری است. اندازه گیری در شرایط زیر انجام شده است: فرکانس و دامنه میدان متناوب =  $50 \text{ A/m}$  و  $333 \text{ Hz}$ ، میدان مستقیم =  $0$ ، شیب دما =  $-3 \text{ K/min}$ .

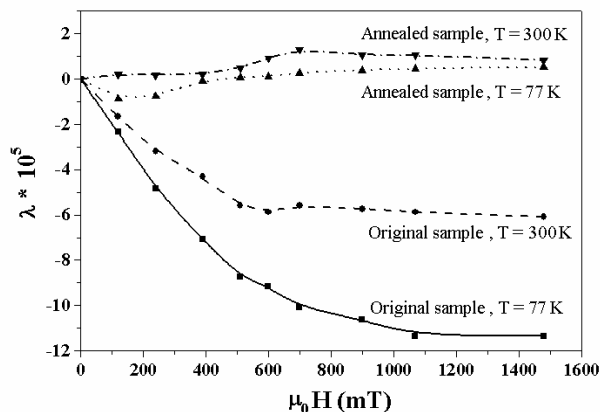
انبساط شروع می شود ( $120 \text{ K}$ ) از یک بیشینه می گذرد. این دما نظیر دمای گذار بازجهت گیری اسپینی در آلیاژ  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  است [۱۲]. به این دلیل، رفتار غیرعادی ضریب انبساط گرمایی نمونه ها در شکل ۲ نیز می تواند ناشی از آثار مغناطوحجمی تغییر مغناطش فاز ۱-۱۴-۲ حین گذار بازجهت گیری اسپینی باشد.

### ۳.۳. مغناطوتنگش

#### الف. نمونه اصلی

منحنی های همدمای مغناطوتنگش نمونه اصلی در چند دمای برگزیده در شکل ۵ نشان داده شده است. اندازه نسبتاً بزرگ مغناطوتنگش (از مرتبه  $10^{-4}$ ) در این شکل قابل توجه است. در آلیاژهای تک فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  با توجه به ناهمسانگردی مغناطوبلوری بزرگی که دارند، آثار مغناطو الاستیکی از این مرتبه تنها در حضور میدانهای مغناطیسی نسبتاً بزرگ ( $H \geq 10 \text{ T}$ ) مشاهده شده اند [۱۳]. در عین حال، در کامپوزیت های چند فازه ای که در آنها علاوه بر فاز سخت، فازهای مغناطیسی نرم همراه با یک زمینه مکانیکی نرم نیز حضور دارند، آثار مغناطو الاستیکی بزرگ در میدانهای خارجی کمتر از یک تسلا قابل مشاهده هستند [۱ و ۳]. فاز مغناطیسی نرم (مثل  $\alpha\text{-Fe}$  و

۱. Initial magnetostrictivity



شکل ۷. منحنیهای همدمای مغناطوسنگش بر حسب میدان خارجی در نمونه نانوکامپوزیتی به هم بسته با پلیمر  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}_{18/5}$  پس از گرمادهی در دمای  $700^\circ\text{C}$  به مدت ۱۰ دقیقه.

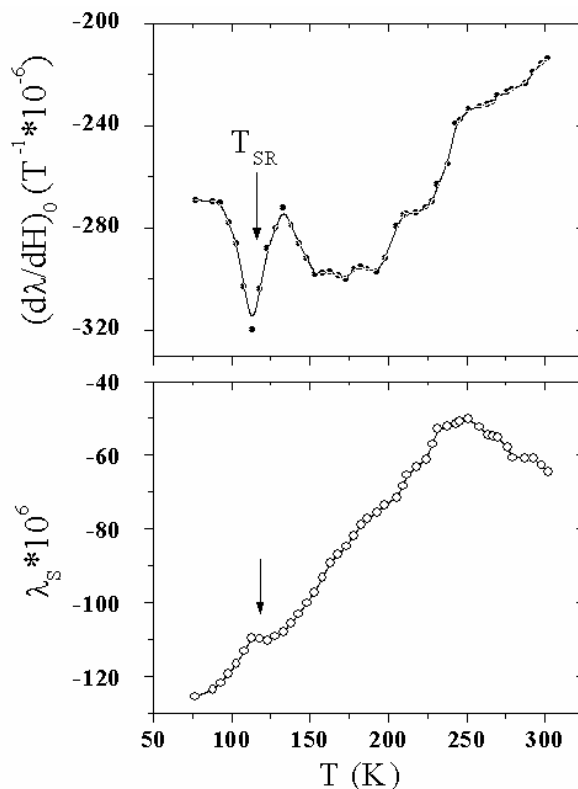
زیرشبکه Nd (m) قابل توصیف است [۱۵]،

$$\lambda_s(T) = \lambda_r(\circ) m^3 + \lambda_p(\circ) m^1 + \lambda_e(\circ) m^2 \quad (4)$$

که در آن ضرایب مغناطوسنگشی  $\lambda_i$  کمیتهای قابل تنظیم هستند. با استفاده از نتایج مغناطس کاهش یافته زیرشبکه Nd در ترکیب  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$  از مرجع [۱۶]، منحنی مغناطوسنگش اشباعی نمونه اصلی در شکل ۶ با رابطه ۴ مقایسه شد. این مقایسه نشان داد که با چشم پوشی از انحرافهای جزئی در ناحیه دمای بازجهت-گیری اسپینی و دمای اتاق که به طور طبیعی ناشی از ضعف ناهمسانگردی مغناطوبلوری زیرشبکه Nd در آن دماهاست [۱۴]، منحنی مغناطوسنگش اشباعی نمونه اصلی تطابق قابل قبولی با رابطه ۴ دارد. بهترین مقادیر ضرایب مغناطوسنگشی به دست آمده در جدول ۱ ارائه شده‌اند. ضرایب  $\lambda_r$  و  $\lambda_e$  از نظر علامت با ضرایب استیونز<sup>۲</sup> مرتبه دوم و ششم ( $\alpha$  و  $\gamma$ ) میدان بلوری زیر شبکه Nd در ترکیب  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$  سازگارند [۱۷]. به این ترتیب می‌توان گفت که ناهمسانگردی مغناطوبلوری زیرشبکه Nd عامل اصلی مغناطوسنگش مشاهده شده در نمونه اصلی است و فازهای زمینه نقش چندانی در آن ندارند.

#### ب. نمونه بازپخت شده

نتایج اندازه‌گیری مغناطوسنگش نمونه بازپخت شده بر حسب



شکل ۶. وابستگی دمایی مغناطوسنگش پذیری اولیه (شکل بالایی) و نیز مغناطوسنگش اشباعی (شکل پایینی) نمونه  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}_{18/5}$  اصلی که از تحلیل منحنیهای تجربی شکل ۵ به دست آمده‌اند.

که بلورکهای  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$  عامل اصلی مغناطوسنگش مشاهده شده در نمونه اصلی هستند. در این صورت نظریه‌های تک ذره‌ای قادر به توصیف وابستگی دمایی مغناطوسنگش اشباعی خواهند بود [۱۴]. به منظور تحقق این امر، مقادیر مغناطوسنگش اشباعی ( $\lambda_s$ ) و مغناطوسنگش پذیری آغازین ( $A_1/H_1$ ) نمونه اصلی، که از نظر کاربردی کمیتهی مهم است، از طریق مقایسه منحنیهای تجربی شکل ۵ با تابع نمایی<sup>۳</sup> محاسبه شد که وابستگی دمایی آنها در شکل ۶ نشان داده شده است. رفتار غیر عادی منحنیهای شکل ۶ در حدود دمای  $120\text{K}$  ناشی از پدیده بازجهت‌گیری اسپینی در فاز  $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$  است، که در منحنی پذیرفتاری مغناطیسی متناوب در شکل ۳ مشاهده شد. در چارچوب نظریه تک‌ذره‌ای کالن<sup>۱</sup>، وابستگی دمایی مغناطوسنگش اشباعی به صورت رابطه زیر بر حسب مغناطس اشباعی کاهش یافته

۲. Stevens factors

۱. Callen



اختلاف ضریب انبساط دمایی فازهای مغناطیسی نرم با فاز سخت ۱-۱۴-۲ است که در دماهای پایتتر از دمای بازپخت ( $700^{\circ}C$ ) با یک فشار منفی بر ذرات فاز نرم همراه است و وابستگی دمایی آن از رابطه تقریبی زیر به دست می آید،

$$P (GPa) \approx E \times \Delta\alpha \times \Delta T \quad (5)$$

$$\approx 30 \times 4.8 \times 10^{-6} \times (T - 700)$$

که در آن، کمیت  $E \approx 30 GPa$  برای مدول یانگ متوسط فاز مغناطوتنگشی ۱-۱۴-۲ در نظر گرفته شده است. انقباض مغناطوتنگشی دانه‌های فاز سخت ۱-۱۴-۲ در حضور میدان خارجی، زمینه آزادی این انرژی را فراهم می‌کند و یک مغناطوتنگش مثبت در بدنه نمونه ظاهر می‌شود. عامل دوم در پی رشد اندازه دانه‌های فاز نرم، که گشتاورهای مغناطیسی واقع در ناحیه مرکزی حجم آنها از تأثیر ناهمسانگردی مغناطوبلوری فاز سخت رها می‌شوند، وارد صحنه شده و توزیع ناهمسانگردی موضعی در حجم نمونه را تغییر می‌دهد. چرخش نسبی گشتاورهای مغناطیسی در حضور میدان خارجی به طرف همسو شدن، با آثار مغناطوتنگشی مثبت همراه خواهد بود. در حالی که به نظر می‌رسد عامل اول نقش اصلی را در تغییر علامت مغناطوتنگش بر عهده دارد، جداسازی سهم هر یک از این دو عامل آسان نیست.

وابستگی دمایی مغناطوتنگش نمونه‌ها در شکل ۸ نشان داده شده است. رفتار ظاهری منحنیهای مغناطوتنگش نمونه بازپخت شده در شکل ۸-ب مشابه با منحنیهای مربوط به نمونه اصلی در شکل ۸-الف است. اما همانگونه که ذیل رابطه ۴ توضیح داده شد، مغناطوتنگش نمونه اصلی منشأ تک ذره‌ای داشته و با رفتار مغناطوتنگش آلیاژ ریخته‌گری شده  $Nd_2Fe_{14}B$  قابل مقایسه است، در حالی که افزایش اندازه مغناطوتنگش نمونه بازپخت شده با دما در شکل ۸-ب بر اساس نظریه‌های تک‌ذره‌ای قابل توصیف نیست و ریشه در مغناطش سرگردان<sup>۱</sup> فازهای مغناطیسی نرم زمینه نیز دارد. تلاش شد تا مغناطوتنگش اشباعی نمونه بازپخت شده (منحنی  $H = 1/5 T$  در شکل

میدان خارجی در چند دمای برگزیده همراه با نتایج مربوط به نمونه اصلی برای مقایسه در شکل ۷ نشان داده شده است. دیده می‌شود که علاوه بر تغییر علامت، اندازه مغناطوتنگش در نمونه بازپخت شده نسبت به نمونه اصلی کاهش یافته است. این در حالی است که به دنبال رشد فازهای مغناطیسی نرم پس از بازپخت، میدان القایی عمل کننده بر دانه‌های فاز ۱-۱۴-۲ و در نتیجه تمایل آنها برای تغییر بعد مغناطوتنگشی در یک میدان خارجی معلوم افزایش می‌یابد. در بخش الف مشاهده شد که بازپخت موجب بلوری شدن فاز آمورف زمینه و افزایش سختی نمونه می‌شود. از این رو، فشار مکانیکی زمینه سخت بر دانه‌های مغناطوتنگشی باعث ذخیره انرژی کشسانی در حجم نمونه خواهد شد [۱۰]. این انرژی به همراه اثر شکل و اندازه دانه‌ها، که معمولاً پس از بازپخت تغییر می‌کنند، منحنی مغناطش و در نتیجه مغناطوتنگش بر حسب میدان خارجی را تغییر می‌دهند. علاوه بر این، تغییر سازوکارهای مؤثر در واگردانی مغناطیسی پس از بازپخت و نیز رشد چشمگیر فازهای مغناطیسی نرم به مقادیر بزرگتر از  $b_{cm}$  در رابطه ۱، تأثیر به سزایی بر رفتار منحنی‌های هم‌دمای مغناطوتنگش به ویژه در ناحیه میدانهای ضعیف دارند [۲]. مثلاً در حدود چند درصد انحراف شکل دانه‌های فازهای مغناطیسی نرم از حالت کروی باعث افزایش چشمگیر میدان واگردانی مغناطیسی آنها تا چند هزار اورستد خواهد شد. مجموعه این عوامل رفتار منحنیهای هم‌دمای مغناطوتنگش نمونه بازپخت شده را به صورت نشان داده شده در شکل ۷ نسبت به نمونه اصلی در شکل ۵ تغییر داده‌اند.

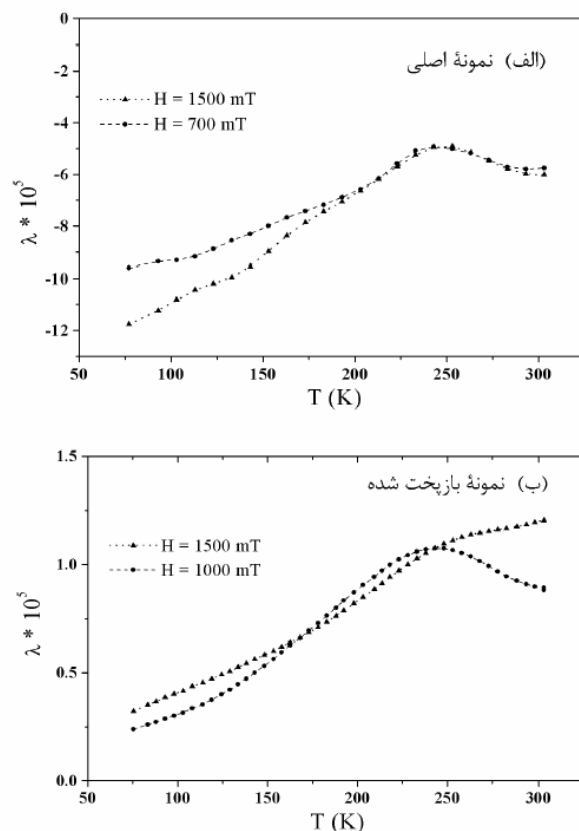
تغییر علامت مغناطوتنگش در نمونه بازپخت شده نسبت به نمونه اصلی، به ویژه در مجاورت دمای اتاق، می‌تواند ناشی از دو عامل زیر باشد: اول تنش‌های گرمایی باقیمانده در نمونه بازپخت شده حین سردسازی سریع آن از دمای بازپخت ( $700^{\circ}C$ ) به دمای اتاق، دوم اختلاف علامت ضریب ناهمسانگردی مغناطوبلوری فاز  $Nd_2Fe_{14}B$  ( $K_1 \approx 4.5 MJ/m^3$ ) با فازهای  $\alpha-Fe$  و  $Fe_3B$  ( $K_1 \approx -0.32 MJ/m^3$ ) [۱۸]، که این فازها سهم اصلی را در مغناطوتنگش دمای اتاق، به ویژه در ناحیه میدانهای ضعیف، ایجاد می‌کنند [۱۲]. عامل اول ناشی از

ملاحظه دقیقتر آثار غیرذاتی، مثل سختی مکانیکی فازهای زمینه، ضروری است. به طور کلی، بحث نظری مغناطوتنگش سرگردان فازهای زمینه (به ویژه  $\alpha$ -Fe و Fe-B) ساده نیست و جز در موارد خاص [۱۹]، تاکنون نظریه منسجمی برای تفکیک سهم مغناطش سرگردان (الکترونهاي نوار ۳d اتمی) از موضعی (گشتاور مغناطیسی هسته‌ها و الکترونهاي نوار ۴f اتمی) در مغناطوتنگش ارائه نشده است. ضمن این که شواهد فوق‌الذکر نشان می‌دهند که در نظر گرفتن مغناطوتنگش کامپوزیت به صورت جمع جبری مغناطوتنگش مؤلفه‌ها به شکل رابطه ۶ چندان صحیح نیست.

تشابه نتایج مربوط به نمونه اصلی در شکل ۸-الف با منحنیهای هم میدان مغناطوتنگش آلیاژ ریخته‌گری شده  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  در حضور میدانهای خارجی به بزرگی تا ۱۵ T یک بار دیگر مؤید این نتیجه است که مهمترین اثر فازهای مغناطیسی نرم زمینه در نمونه اصلی، تقویت میدان القایی عمل کننده بر دانه‌های فاز ۱-۱۴-۲ است، و تغییر شکل مغناطوتنگشی آنها را به صورتی تقریباً کسان انتقال می‌دهند. این در حالی است که افزایش سختی مکانیکی نمونه پس از بازپخت خاصیت کشسانی آن را کاهش می‌دهد و اندازه مغناطوتنگش ظاهر شده در بیرون نمونه متفاوت از آلیاژ ۱-۱۴-۲ می‌شود.

#### ۴. جمع‌بندی

مغناطوتنگش و انبساط گرمایی آهنرباهای سه‌فازه  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  اندازه‌گیری شد. مقادیر بزرگ مغناطوتنگش ( $\sim 10^{-4}$ ) در میدانهای نه چندان بزرگ در یک آهنر  $700^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه نشان داد که ضریب انبساط در حدود ۲۰٪ نسبت به نمونه اصلی افزایش می‌یابد. همچنین مغناطوتنگش به شکل پیچیده‌ای با افزایش اندازه دانه‌های فاز مغناطیسی نرم و کاهش فاز آمورف پس از بازپخت تغییر می‌کند. کاهش اندازه مغناطوتنگش از مرتبه  $10^{-4}$  به  $10^{-5}$  پس از بازپخت می‌تواند ناشی از افزایش سختی مکانیکی، و تغییر علامت آن از منفی به مثبت (به ویژه در ناحیه دماهای بالا)



شکل ۸. وابستگی دمایی مغناطوتنگش نمونه‌های نانوکامپوزیتی به همبسته با پلیمر  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_{17.5}$ ، (الف) نمونه اصلی، (ب) نمونه بازپخت شده.

۸-ب) نیز با نظریه‌های موجود مقایسه شود که توافق قابل قبولی به دست نیامد. این مقایسه در تقریب مرتبه دوم و استفاده از نظریه تک ذره‌ای کالن برای مغناطوتنگش فاز سخت  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  و نظریه میدان متوسط برای مغناطوتنگش ذرات  $\alpha$ -Fe به شکل رابطه زیر انجام شد [۱۴]:

$$\lambda_s(T) = \kappa_T(\circ) I_n(x(m)) + \kappa'_T(\circ) m_{Fe}^2 \quad (6)$$

در این رابطه تابع بسل هیپربولیک کاهش یافته است که در حد  $m \rightarrow 1$  به صورت جمله اول در رابطه ۴ ساده می‌شود. کمیت  $m_{Fe}$  در رابطه ۶ مغناطش کاهش یافته فاز  $\alpha$ -Fe و کمیات  $\kappa_T$  ضرایب قابل تنظیم هستند. عدم توافق منحنیهای شکل ۸-ب با روابط ۴ و ۶ نشان می‌دهد که نتیجه به دست آمده در نمونه اصلی مبنی بر نقش تعیین کننده ناهمسانگردی مغناطوبلوری زیرشبکه Nd در مغناطوتنگش و کم‌تأثیر بودن فازهای زمینه را نمی‌توان به نمونه بازپخت شده تعمیم داد و

### تشکر و قدردانی

از همکاری آقایان اچ. کانکیو از شرکت فلزات خاص سامیتومی ژاپن به خاطر تأمین نمونه‌ها و دکتر هادی سلامتی استاد دانشگاه صنعتی اصفهان برای اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی در آن دانشگاه قدردانی می‌نماید. همچنین از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد برای تأمین هزینه‌های این تحقیق سپاسگزاریم.

می‌تواند ناشی از تنشهای باقی مانده در نمونه باشد.

مغناطوتنگش نمونه اصلی عمدتاً ناشی از آثار تک‌ذره‌ای زیر شبکه Nd در فاز  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  است، در حالی که فازهای دیگر تأثیر چشمگیری بر مغناطوتنگش نمونه بازپخت شده دارند. علاوه بر این، مغناطوتنگش نمونه بازپخت شده از جمع جبری مغناطوتنگش فازها پیروی نمی‌کند که ناشی از آثار غیرذاتی، مثل توزیع اندازه دانه‌ها و سختی مکانیکی است.

### مراجع

1. Y Chen, et al., *Appl. Phys. Lett.* **74**(1999)1159.
2. C W Nan and G J Weng, *Phys. Rev.* **B60**(1999)6723.
3. F E Pinkerton, J F Herbst and M S Meyer, *J. Appl. Phys.* **87**(2000)8653.
4. R W Gao, D H Zhang, W Li, X M Li and J C Zhang, *J Magn. Magn. Mater.* **208**(2000)239.
5. G C Hadjipanayis, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**(1999)373.
6. Q F Xiao, T Zhao, Z D Zhang, E Bruck, K H J Buschow and F R de Boer, *J. Magn. Magn. Mater.* **223**(2001)215.
7. E F Kneller and R Hawing, *IEEE Trans. Magnet.* **27**(1991)3588.
8. D H Ping, K Hono, H Kanekiyo and S Hirose, *J. Appl. Phys.* **85**(1999)2448.
9. W C Chang, D M Hsing, B M Ma and C O Bounds, *IEEE Trans. Magnet.* **32**(1996)4425.
10. L H Lewis, A R Moodenbaugh, D O Welch and V Panchanathan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**(2001)744.
11. H Kanekiyo and S Hirose, *J. Appl. Phys.* **83**(1998)6265.
12. N Tajabor, M R Alinejad and F Pourarian, *Physica* **B321**(2002)63.
13. P A Algarabel, A del Moral, M R Ibarra and C Marquina, *J. Magn. Magn. Mater.* **114**(1992)161.
14. N Tajabor, M R Alinejad and F Pourarian, *J. of Scientia Iranica* **10**(2003)392.
15. E R Callen and H B Callen, *Phys. Rev.* **A139** (1965)455.
16. H Onoedera, A Fujita, H Yamamoto, M Sagawa, S Horosawa, *J. Magn. Magn. Mater.* **68**(1987)6(15).
17. R O C'Handley, "Modern Magnetic Materials", John Wiley (2000).
18. T Schrefl and J Fidler, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**(1998)970.
19. A del Moral, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245**(2002)788, and references therein.