

文章编号: 1004 - 0609(2004) 12 - 2085 - 05

# 磁场热处理对纳米复相 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ α-Fe 永磁体磁性能的影响<sup>①</sup>

连利仙, 刘 颖, 李 军, 高升吉, 涂铭旌  
(四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610065)

**摘 要:** 研究了磁场热处理工艺对 Nd<sub>10.5</sub>Fe<sub>76.4</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>6.1</sub> 永磁体组织结构和磁性能的影响, 采用 XRD、AFM 等方法对合金的组织结构、晶化行为进行了研究。结果表明: 与传统热处理工艺相比, 晶化过程中外加磁场可促进快淬 NdFeB 粉末的晶化, 降低晶化温度, 缩短晶化时间; 磁场热处理可细化晶粒, 增强晶粒间磁交换耦合作用, 提高磁性能; 在外加磁场为 0.28 T, 经 670 °C/10 min 晶化处理后, 可获得最佳磁性能,  $B_r = 0.670$  T,  $H_{cj} = 687$  kA/m,  $H_{cb} = 427$  kA/m,  $(BH)_m = 75$  kJ/m<sup>3</sup>。

**关键词:** 磁场热处理; 纳米复相磁体; 磁性能

中图分类号: TM 273; TG 132.2

文献标识码: A

## Effect of magnetic-field heat treatment on magnetic properties of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ α-Fe nanocrystalline permanent magnets

LIAN Lixian, LIU Ying, LI Jun, GAO Shengji, TU Mingjing  
(College of Materials Science and Engineering,  
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The crystallization behavior and microstructure of Nd<sub>10.5</sub>Fe<sub>76.4</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>6.1</sub> permanent magnets were studied by X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). Effect of magnetic-field heat treatment on microstructure and magnetic properties was discussed. The results show that, compared with the conventional heat treatment, an externally applied magnetic field during heat treatment of a melt-spun NdFeB powder can promote crystallization from amorphous phase, decrease the crystallization temperature and shorten the crystallization time. Magnetic-field heat treatment can refine grains, enhance the exchange coupled interaction between the grains, and increase the magnetic properties. The optimal magnetic properties of Nd<sub>10.5</sub>Fe<sub>76.4</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>6.1</sub> ( $B_r = 0.670$  T,  $H_{cj} = 687$  kA/m,  $H_{cb} = 427$  kA/m,  $(BH)_m = 75$  kJ/m<sup>3</sup>) are obtained while annealed at 670 °C for 10 min with an external magnetic field of 0.28 T.

**Key words:** magnetic-field heat treatment; nanocomposite magnets; magnetic properties

纳米复相永磁合金是利用硬磁相高磁晶各向异性和软磁相高饱和磁化强度的优点, 通过纳米尺度下两相晶粒间的铁磁交换耦合作用来获得优异的磁性能, 且其稀土含量少, 价格便宜, 抗蚀性好, 因而引起磁学界的广泛关注<sup>[1, 2]</sup>。理论和实践表明,

纳米复相永磁合金磁性能强烈地依赖于该材料的显微结构, 如晶粒尺寸、晶粒分布及相分布等。减小硬磁相晶粒尺寸有利于增强硬磁相晶粒间的磁交换耦合作用, 进而提高剩磁, 而细化软磁相晶粒有利于增强软硬磁两相间的交换耦合作用, 有助于提高

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA324030); 四川省重大科技攻关资助项目(03GG009 - 006)

收稿日期: 2004 - 06 - 06; 修订日期: 2004 - 09 - 21

作者简介: 连利仙(1976 -), 女, 博士研究生。

通讯作者: 刘 颖, 教授; 电话: 028 - 85405332; E-mail: LiuYing5536@163.com)

矫顽力<sup>[3]</sup>。

目前的纳米晶复相永磁粉主要是通过快淬及后续热处理制备而得的。虽然在热处理过程中伴随有  $\alpha\text{Fe}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  及  $\text{Fe}_3\text{B}$  等磁性相的析出和长大,但由于相的析出顺序和晶粒的长大速率不同,在实际的晶化热处理过程中容易造成晶粒的过分长大尤其是晶粒的不均匀长大,从而影响了该材料的交换耦合作用<sup>[4]</sup>。晶化退火工艺的优化是获得均匀、细化的晶粒分布的有效方法之一,有关这方面的研究已有一些报道<sup>[5-10]</sup>,但大多都是对传统晶化退火方法的研究。磁场热处理是非传统热处理的一种新方法<sup>[3, 11-14]</sup>。

本文作者采用熔体快淬法获得非晶薄带后,分别通过传统晶化和磁场热处理晶化退火制备出  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$  复相纳米晶磁粉,系统研究了磁场热处理对其显微结构和磁性能的影响。

## 1 实验

合金的名义成分为  $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{76.4}\text{Co}_5\text{Zr}_2\text{B}_{6.1}$ ,所用原料为纯度大于 99% 的金属以及  $\text{Fe-B}$  合金,用 10 kg 真空感应炉熔炼。采用真空熔炼快淬炉制备快淬薄带样品,根据已有实验结果,本实验转轮的线速度为 28 m/s。将快淬薄带样品分别进行传统晶化和磁场热处理 2 种晶化退火处理。传统晶化的晶化温度为 670~720 °C,保温时间为 30~50 min;磁场化处理的外加磁场为 0.28 T,晶化温度为 625~715 °C,晶化时间为 6~12 min。将 2 种晶化方式处理后的磁粉分别与环氧树脂按质量比 100:2.5 的比例混合,压制成尺寸为 10 mm × 10 mm 的标准试样,密度为 6.0 g/cm<sup>3</sup> 左右。

用 X 射线衍射分析仪(采用  $\text{CuK}\alpha$  辐射)研究样品相组成,用原子力显微镜(AFM)观察样品的显微结构。标准试样的磁性能通过 AMT-3 磁化特性自动测量仪进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁场热处理对磁性能的影响

图 1 所示为  $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{76.4}\text{Co}_5\text{Zr}_2\text{B}_{6.1}$  合金淬态 X 射线衍射谱。由图可见,合金衍射谱均由漫射包状峰及其上少量的尖锐峰组成,且尖峰强度较弱,表明合金主要由非晶相和少量部分晶态相( $\alpha\text{Fe}$  和  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ )组成。为使磁性相充分析出以提高磁性

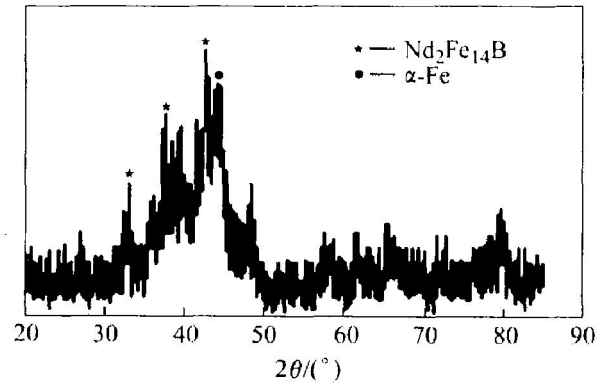


图 1  $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{76.4}\text{Co}_5\text{Zr}_2\text{B}_{6.1}$  合金快淬薄带的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of  $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{76.4}\text{Co}_5\text{Zr}_2\text{B}_{6.1}$  melt-spun alloy

能,须进行后续热处理退火。

$\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{76.4}\text{Co}_5\text{Zr}_2\text{B}_{6.1}$  合金快淬薄带分别经传统热处理和磁场热处理后其磁体磁性能随晶化工艺的变化规律如图 2 所示。由图 2(a) 可知,该合金无论是经传统热处理还是磁场热处理,其剩磁  $B_r$ 、磁能积  $(BH)_m$  均随着晶化温度的升高先上升而后下降,存在一个最佳晶化温度。这主要是因为退火温度较低时,由于晶化不完全,残存的非晶相将晶粒彼此隔开,从而降低了晶粒间的交换耦合作用,此时合金主要由软磁相  $\alpha\text{Fe}$  和亚稳相组成,硬磁相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的含量较少,因此磁性能较低。而温度较高时,晶粒尺寸较大,表面积与体积比减小,削弱了晶粒间的交换耦合作用。值得注意的是,磁场热处理的最佳温度低于传统热处理的最佳温度。若采用磁场热处理,当晶化温度为 655 °C 时,该合金的  $B_r$ 、 $(BH)_m$  均达到最高值,比传统热处理的峰值温度(700 °C)低了 45 °C。 $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{76.4}\text{Co}_5\text{Zr}_2\text{B}_{6.1}$  合金的内禀矫顽力  $H_{cj}$  随着晶化温度的升高而升高。但通过磁场热处理样品在较低温度下的  $H_{cj}$  值高于传统热处理高温晶化的  $H_{cj}$  值。晶化温度为 700 °C 时,保温时间对该合金磁性能的影响规律如图 2(b) 所示,合金的  $B_r$ 、 $H_{cj}$  和  $(BH)_m$  随着晶化时间的增加先上升而后下降。由图中还发现,该合金传统热处理时的最佳保温时间为 40 min,远远大于磁场热处理的最佳保温时间 8 min。

由图 2 还发现,与传统热处理相比,磁场热处理明显提高了合金磁性能。 $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{76.4}\text{Co}_5\text{Zr}_2\text{B}_{6.1}$  磁体分别在传统热处理和磁场热处理各自最佳热处理条件下获得的磁性能参数值列于表 1。 $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{76.4}\text{Co}_5\text{Zr}_2\text{B}_{6.1}$  永磁体在外加磁场为 0.28 T、经 670 °C/10 min 晶化时获得最佳磁性能:  $B_r = 0.670$  T,

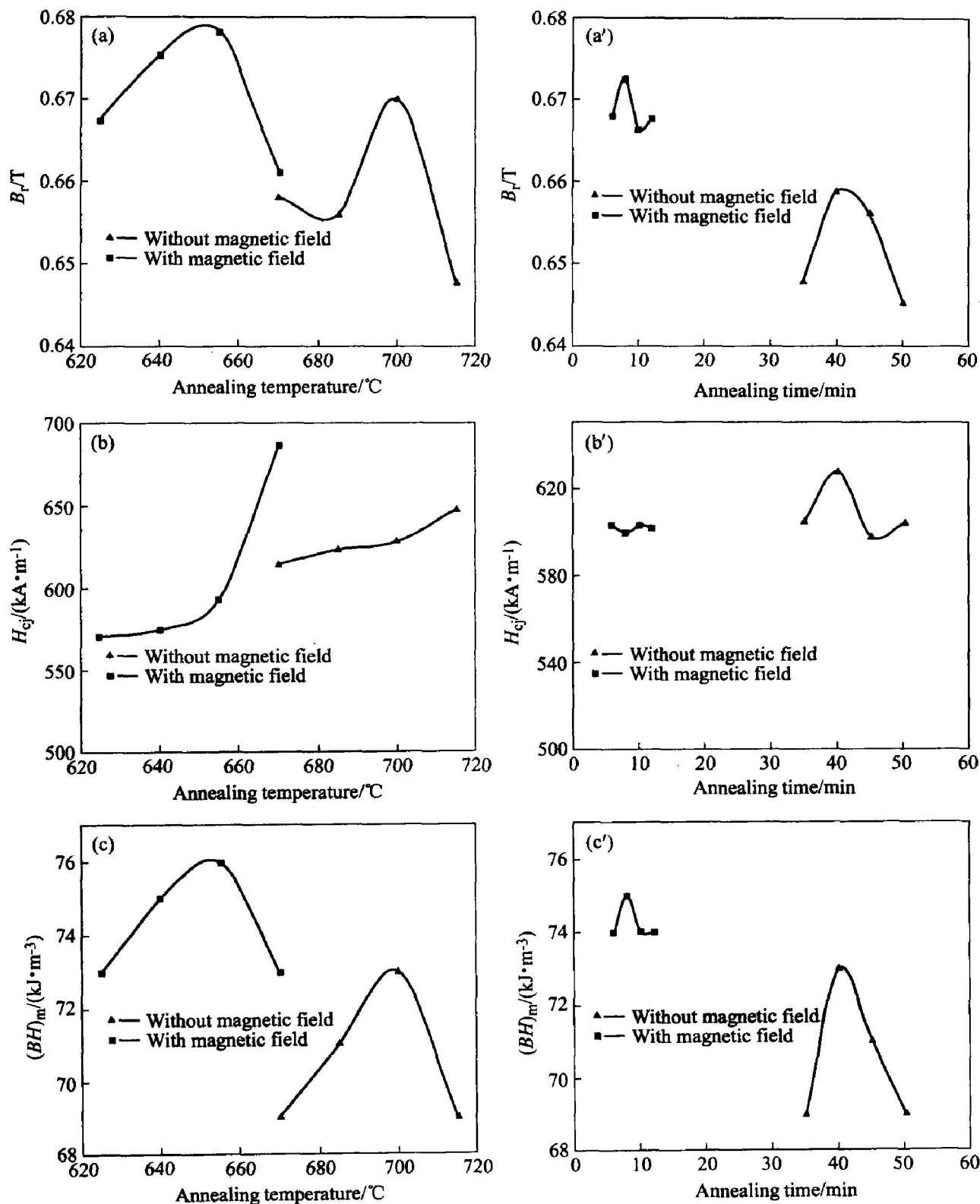


图 2 磁场热处理与传统热处理对 Nd<sub>10.5</sub>Fe<sub>76.4</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>6.1</sub> 磁体磁性能的影响

**Fig. 2** Curves of magnetic properties of Nd<sub>10.5</sub>Fe<sub>76.4</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>6.1</sub> magnets after annealed with or without magnetic field

(a), (b), (c) —Relation between temperature and magnetic properties  
 (a'), (b'), (c') —Relation between time and magnetic properties

$H_{cj} = 687 \text{ kA/m}$ ,  $H_{cb} = 427 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_m = 75 \text{ kJ/m}^3$ 。其原因与磁场热处理对合金显微结构的影响有关。

## 2.2 磁场热处理对晶化行为与显微结构的影响

Nd<sub>10.5</sub>Fe<sub>76.4</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>6.1</sub> 合金经传统热处理和磁场热处理后的 XRD 谱如图 3 所示。由图可见, 该

表1 传统热处理与磁场热处理方式对Nd<sub>10.5</sub>Fe<sub>76.4</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>6.1</sub>磁性能的影响

**Table 1** Effect of conventional heat treatment and magnetic-field heat treatment on magnetic properties of Nd<sub>10.5</sub>Fe<sub>76.4</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>6.1</sub>

Heat treatment mode	t/ °C	Time/ min	B <sub>0</sub> / T	H <sub>cb</sub> / (kA·m <sup>-1</sup> )	H <sub>cj</sub> / (kA·m <sup>-1</sup> )	(BH) <sub>m</sub> / (kJ·m <sup>-3</sup> )
Conventional heat treatment	700	40	0.659	419	628	73
Magnetic-field heat treatment	670	10	0.670	427	687	75

合金经热处理晶化后，晶化峰较淬态时(图1)明显增多，软、硬磁相均已充分析出，晶化后合金主要由Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B和α-Fe相组成。而经磁场热处理后，其XRD谱(图3(a))与传统晶化样品(图3(b))相比，样品的谱线较矮而宽，表明磁场热处理有细化晶粒的作用。图3(b)中最强峰在图3(a)中变为次强峰，这是因为该峰为Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相与α-Fe相的叠加，在磁场热处理时由于α-Fe相的减少，所以此峰的强度下降。

由此可知，快淬NdFeB非晶粉末在加热处理过程中，外加磁场可降低晶化温度，缩短晶化时间，提高合金的磁性能。这主要是由于磁场热处理

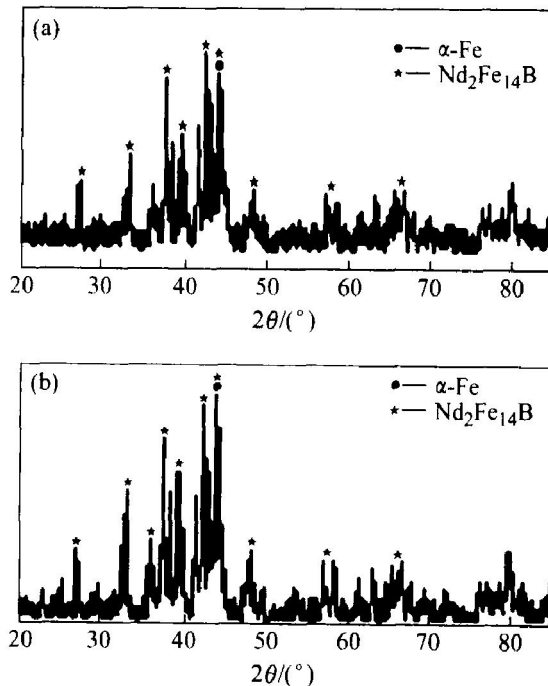


图3 Nd<sub>10.5</sub>Fe<sub>76.4</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>6.1</sub>合金晶态XRD谱

**Fig. 3** XRD patterns of Nd<sub>10.5</sub>Fe<sub>76.4</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>6.1</sub> annealed alloys with (a) and without (b) magnetic field

对合金微结构的改善，增强了晶粒间的交换耦合作用，进而提高了矫顽力和剩磁。一方面，在热处理过程中伴随有α-Fe、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B及Fe<sub>3</sub>B等磁性相的析出和长大，由于Co原子向α-Fe相和Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相中扩散，生成α(Fe, Co)和Nd<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>14</sub>B，使晶格常数发生变化，产生晶格畸变能。在外场作用下，内部畸变能增大，相变驱动力变大，促进了合金的晶化过程，形核率增大，形核率大于长大率，从而起到细化晶粒的作用。图4(a)和(b)分别为该合金经700 °C/40 min传统热处理和0.28 T、670 °C/10 min磁场热处理后的AFM照片。由图4可见，合金经传统热处理后，晶粒粗大且不均匀，而经磁场热处理后，晶粒细小，形状规则且分布均匀，约40 nm左右。Schrefl<sup>[15]</sup>认为，只有两相平均晶粒尺寸小于40 nm时，才能发生近邻晶粒间强烈的交换耦合作用，使合金剩磁增强，当反向磁化时，软磁相不易发生磁矩反转，磁滞回线表现为单相永磁体的特征。另一方面，磁场可能使得磁体内部的微结构发生了一定的择优取向，使晶粒沿一定的方向发

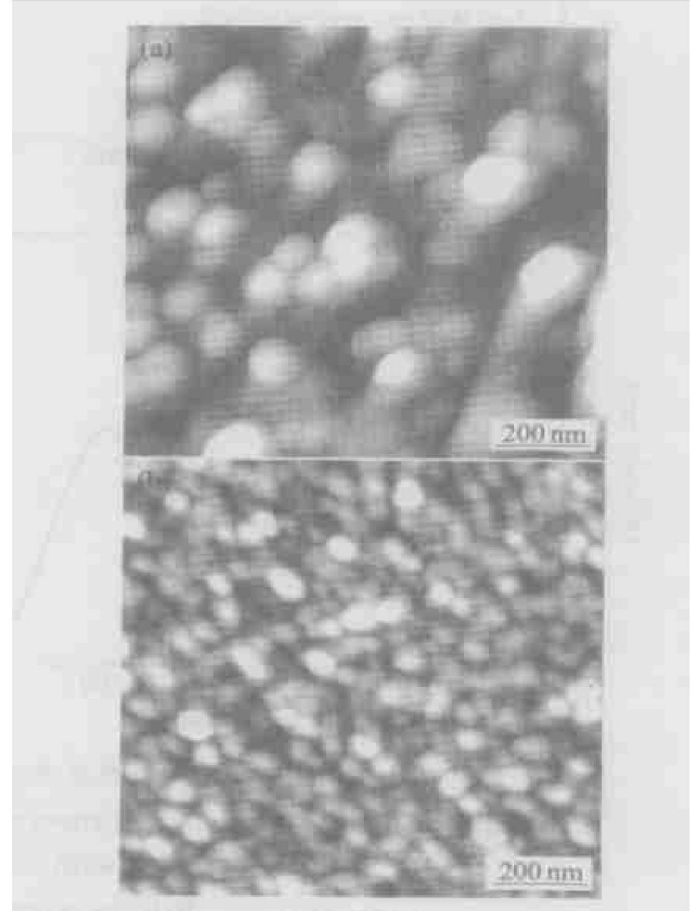


图4 Nd<sub>10.5</sub>Fe<sub>76.4</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>6.1</sub>合金晶化薄带自由面AFM照片

**Fig. 4** AFM photos of Nd<sub>10.5</sub>Fe<sub>76.4</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>2</sub>B<sub>6.1</sub> after annealed without (a) or with (b) magnetic field

生转动, 改善了晶界的性质。显然, 磁场热处理是获取优异磁性能的重要途径。

## REFERENCES

- [1] Skomski R, Coey J M D. Giant energy product in nanostructured two phase magnets [J]. *Phys Rev B*, 1993, 48: 15812 - 15816.
- [2] 包小倩, 周寿增, 王佐诚, 等. 合金成分对  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  纳米复合永磁材料组织与磁性的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(2): 414 - 418.  
BAO Xiao-qian, ZHOU Shou-zeng, WANG Zu-cheng, et al. Influence of compositions on microstructure and magnetic properties of nanocomposite  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  permanent alloys [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(2): 414 - 418.
- [3] Chiriac H, Marinescu M, Buschow K H J, et al. Influence of the annealing procedures on magnetic properties of  $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  nanocrystalline alloys [J]. *J Magn Magn Mater*, 1999, 202: 22 - 26.
- [4] 杨 森, 李山东, 刘先松, 等. 纳米双相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  磁体的微结构和交换耦合作用 [J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(6): 1234 - 1237.  
YANG Sen, LI Shan-dong, LIU Xian-song, et al. Microstructure and exchange coupling interaction of nanocomposite  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  magnets [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(6): 1234 - 1237.
- [5] 王 伟, 倪建森, 徐 晖, 等. 纳米晶复合  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  合金制备与磁性能的研究 [J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(5): 530 - 533.  
WANG Wei, NI Jian-shen, XU Hui, et al. Preparation and magnetic properties of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  nanocomposite alloy [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2003, 21(5): 530 - 533.
- [6] 查五生, 刘 颖, 高升吉, 等. 高性能含谱快淬 ( $\text{Nd, Pr}$ ) $_{12}(\text{FeCoZr})_{82}\text{B}_6$  粘结磁体的制备 [J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(4): 376 - 379.  
ZHA Wu-sheng, LIU Ying, GAO Sheng-ji, et al. Preparation of ( $\text{Nd, Pr}$ ) $_{12}(\text{FeCoZr})_{82}\text{B}_6$  bonded magnets by spinning [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2003, 21(4): 376 - 379.
- [7] 韩广兵, 高汝伟, 陈 伟, 等. 晶化热处理条件对  $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  纳米复合材料磁性能的影响 [J]. *功能材料*, 2003, 34(5): 511 - 512.  
HAN Guang-bing, GAO Ru-wei, CHEN Wei, et al. Effect of heat-treatment condition on magnetic property of  $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  nanocomposite magnet [J]. *Journal of Functional Materials*, 2003, 34(5): 511 - 512.
- [8] 夏朝晖, 黄钢祥. 低钕铁硼合金的热处理工艺与性能 [J]. *热处理*, 2002, 17(2): 32 - 36.  
XIA Chao-hui, HUANG Gang-xiang. Heat treatment and properties of low-neodymium-iron-boron alloy [J]. *Heat Treatment*, 2002, 17(2): 32 - 36.
- [9] 刘 颖, 陈 悦, 涂铭旌, 等. 热处理对非晶态合金  $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$  磁性能的影响 [J]. *中国稀土学报*, 2000, 18(2): 112 - 115.  
LIU Ying, CHEN Yue, TU Ming-jing, et al. Influence of heat treatment on magnetic properties of  $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$  amorphous alloy [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2000, 18(2): 112 - 115.
- [10] 包小倩, 周寿增, 王佐诚, 等. 制备工艺对  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  纳米复合永磁材料组织与磁性的影响 [J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(1): 27 - 30.  
BAO Xiao-qian, ZHOU Shou-zeng, WANG Zu-cheng, et al. Effect of experimental parameters on microstructure and magnetic properties of nanocomposite  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  permanent alloys [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2003, 21(1): 27 - 30.
- [11] Yang C J, Park E B. The effect of magnetic field treatment on the enhanced exchange coupling of a  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  magnet [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1997, 166: 243 - 248.
- [12] GAO You-hui, ZHU Jing-han, WENG Yu-qing, et al. The enhanced exchange coupled interaction in nanocrystalline  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}+\alpha\text{-Fe}$  alloys with improved microstructure [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 191: 146 - 152.
- [13] 赵铁民, 郝云彦, 徐孝荣, 等. 磁场热处理对  $\text{NdFeB}$  非晶快淬粉末的晶化与磁性的影响 [J]. *材料研究学报*, 1998, 12(5): 558 - 560.  
ZHAO Tie-min, HAO Yun-yan, XU Xiao-rong, et al. Effect of magnetic field treatment on crystallization and magnetic properties of melt-spun  $\text{NdFeB}$  powders [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 1998, 12(5): 558 - 560.
- [14] 连利仙, 刘 颖, 高升吉, 等. 交换耦合稀土永磁微观结构优化及其实现途径 [J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(S): 121 - 124.  
LIAN Li-xian, LIU Ying, GAO Sheng-ji, et al. Optimize of microstructure and measures of exchange coupling rare earth permanent magnetic materials [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2003, 21(S): 121 - 124.
- [15] Schrefl T, Fischer R, Fiedler J, et al. Two- and three-dimensional calculation of remanence enhancement of rare earth based composite magnets [J]. *J Appl Phys*, 1994, 76(10): 7053 - 7058.

(编辑 李向群)