

单相纳米晶 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ 合金的 交换耦合作用与显微组织

隋延力, 高学绪, 包小倩, 张茂才, 周寿增

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用熔体快淬及晶化退火工艺制备了含铌单相纳米晶 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ 合金, 研究添加 Nb 对单相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶合金的磁性能、交换耦合和微观结构的影响规律。结果表明: Nb 的添加提高了合金的非晶热稳定性, 使得合金最佳晶化温度升高; 合金晶化退火后, Nb 可使晶粒尺寸分布均匀, 并得到单一 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相; 晶粒边界比较完整, 存在共格、半共格或大角度晶界, 但没有观察到晶界相。上述结构可有效提高合金的磁性能, 增强交换耦合作用。通过对 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ 合金磁性能分析可知: $650\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化退火 10 min 后的合金性能最佳, 交换耦合作用最强。

关键词: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶合金; 显微组织; 交换耦合作用

中图分类号: TG 132.2

文献标识码: A

Intergranular exchange coupling interaction and microstructures of nano-crystal $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ alloy

SUI Yan-li, GAO Xue-xu, BAO Xiao-qian, ZHANG Mao-cai, ZHOU Shou-zeng

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China)

Abstract: The effect of Nb on the magnetic properties, microstructures and exchange coupling interactions of $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ alloy prepared by melt-spinning and subsequent annealing were systematically studied. The results show that the addition of Nb improves the thermal stability of the as-spun amorphous ribbons, as well as improves the optimum crystallization temperature. The ribbons annealed at $650\text{ }^\circ\text{C}$ are composed of only $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase with the grain size uniformly distributing, no intergranular phases are observed. The grain boundary can be almost perfect and coherent, semi-coherent or large angle grain boundary. Therefore, the comprehensive magnetic properties and intergranular exchange coupling interactions of the materials are strengthened. From the analysis of the magnetic properties of the alloy, it is found that, after annealed at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min, $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ alloy has the optimum magnetic properties and the strongest exchange coupling interactions.

Key words: nano-crystal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ alloy; microstructure; intergranular exchange coupling interaction

纳米永磁材料以其较高的磁性能和较低的稀土含量成为当今磁性材料的研究热点^[1-6]。当晶粒尺寸减小到纳米量级时, 材料的磁性能发生显著的改变。由于纳米尺度晶粒间的交换耦合作用, 材料出现剩磁增强效应等物理现象, 表现出较高的综合永磁性能。单相

纳米晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 永磁材料比双相纳米晶复合永磁材料具有较高矫顽力和较好的综合性能, 其制备工艺也可以采用熔体快淬获得非晶薄带, 然后经过非晶晶化处理获得纳米晶^[2]。但由于非晶相与晶化相之间的差异小, 晶化过程中晶粒尺寸不容易控制, 容易出现晶

粒的异常长大, 严重降低材料的磁性能。为了获得均匀细小的纳米晶结构, 添加微量合金元素有助于控制晶粒粗化。

研究表明^[7-14], Nb 是 Nd-Fe-B 永磁材料微合金化最常用的添加元素。在 Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B 等纳米复合材料中添加适量 Nb 可以抑制晶粒生长, 使晶粒细化, 增强晶粒间的交换耦合作用, 有助于提高磁体的矫顽力, 减少不可逆损失。烧结 Nd-Fe-B 中添加 Nb 元素后, 在硬磁性相的界面形成 NbFe 化合物, 从而达到控制晶粒长大的目的^[10], 在 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 纳米复合永磁材料中添加 Nb 元素后, Nb 以 NbFeB 的形式存在于 Nd₂Fe₁₄B 硬磁性相的界面, 也起到细化晶粒的作用^[11-13], 在 Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B 纳米复合永磁材料中添加 Nb 元素后, 富集 Nb 和 Cu 的原子团簇的析出提高了 Fe₃B 相的形核率, 从而抑制了 Fe₃B 相的长大, 进而增强了软磁性相和硬磁性相间的交换耦合作用^[14]。然而, 在添加 Nb 的单相纳米晶 Nd-Fe-B 永磁合金中, Nb 对该合金的交换耦合作用特征及其对显微结构和晶界结构的作用, 至今尚未见文献的报道。本文作者主要研究含 Nb 的 Nd₂Fe₁₄B 型单相纳米晶合金的磁性能、显微结构和交换耦合作用的关系。

1 实验

实验合金名义成分(摩尔分数, %)为 Nd_{12.3}Fe_{81.7}B₆ 和 Nd_{12.3}Fe_{79.2}Nb_{2.5}B₆。原材料为工业纯度。采用 WS-4 非自耗真空电弧炉熔炼母合金 3~4 次, 用真空感应快淬熔炼炉对预合金进行重熔, 制备快淬薄带样品, 炉内采用高纯氩气保护, 辊轮表面线速度为 22 m/s, 带厚 40~50 μ m。薄带样品在真空热处理炉中进行晶化处理(真空度为 4 mPa, 退火温度 500~800 $^{\circ}$ C, 退火时间 10 min)。利用 NETZSCHSTA449 型差热分析仪测定合金快淬带的示差热分析(DTA)曲线以确定晶化温度, 加热速度是 10 $^{\circ}$ C/min。采用 X 射线衍射分析仪(XRD, Cu K α 辐射)、透射电子显微镜(TEM)以及高分辨透射电子显微镜(HRTEM)分析合金的相变化和组织结构, 采用 LDJ9600 型振动样品磁强计(VSM)测量磁性能, 外加磁场平行于薄带表面, 最大测量场为 1.6 MA/m。纳米晶粒之间的交换耦合作用可以用 Henkel 曲线^[7]来检验, Henkel 关系式为

$$\Delta M(H) = [M_d(H) - M_r + 2M_i(H)]/M_i \quad (1)$$

式中: $M_i(H)$ 是沿正向施加磁化场 H 得到的剩余磁化强度; M_r 是沿正向饱和磁化后的剩余磁化强度; $M_d(H)$

是沿正向饱和磁化后, 加反方向磁化场 H 测得的剩余磁化强度。

2 结果及分析

2.1 快淬薄带的晶化行为

为了弄清 Nd_{12.3}Fe_{79.2}Nb_{2.5}B₆ 合金的相变及晶化行为, 因此对不添加 Nb 元素的 Nd_{12.3}Fe_{81.7}B₆ 合金和添加 Nb 元素的 Nd_{12.3}Fe_{79.2}Nb_{2.5}B₆ 合金的淬态样品分别进行 DSC 分析(见图 1)。从图 1 中可以看出, 对于不添加 Nb 元素的合金, 体系晶化过程中出现一个放热峰, 在 575 $^{\circ}$ C 左右, 即为 Nd₂Fe₁₄B 相的晶化温度; 当 Nb 增加到 2.5% 时, 在 508 和 629 $^{\circ}$ C 出现了两个析晶峰, 前者可能为某一亚稳相的形成, 后者对应 Nd₂Fe₁₄B 的析出。放热峰值所对应的温度随 Nb 含量增加有所提高, 不添加 Nb 元素的合金 Nd₂Fe₁₄B 相的晶化温度为 575 $^{\circ}$ C, 添加 Nb 元素 2.5% 合金的 Nd₂Fe₁₄B 相晶化温度为 629 $^{\circ}$ C, 生成硬磁相 Nd₂Fe₁₄B 的晶化温度提高 54 $^{\circ}$ C, 这表明 Nb 可稳定非晶相, 推迟晶化过程, 同时 Nb 的添加提高了淬态合金的热稳定性, 也影响到 Nd₂Fe₁₄B 相的晶化行为与结晶动力学。

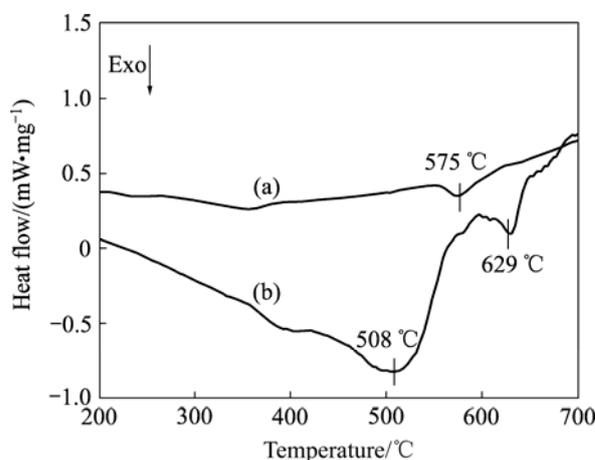


图 1 Nd_{12.3}Fe_{81.7}B₆ 和 Nd_{12.3}Fe_{79.2}Nb_{2.5}B₆ 合金快淬带的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of as-spun ribbons of Nd_{12.3}Fe_{81.7}B₆(a) and Nd_{12.3}Fe_{79.2}Nb_{2.5}B₆(b) alloys

2.2 合金薄带的磁性能

在不加 Nb 的 Nd_{12.3}Fe_{81.7}B_{6.0} 薄带合金中, 快淬薄带的磁性能与经 500 $^{\circ}$ C 晶化处理的磁性能相近, 说明快淬态薄带已经部分晶化; 经 500 $^{\circ}$ C 晶化处理后, 合金的磁性能为 $B_r=0.88$ T, $H_{ci}=640$ kA/m, $(BH)_{max}=90$ kJ/m³。添加 2.5% Nb 的合金快淬态薄带的磁性能很

低,说明快淬态的组织为非晶态,此时剩磁 B_r 为 0.03 T,矫顽力 H_{ci} 为 4.9 kA/m,磁能积 $(BH)_{max}$ 几乎为零(见表 1),其磁滞回线具有软磁材料特征。X 射线衍射分析证明,快淬态合金呈非晶态,但该合金薄带分别于 600 和 650 °C 晶化退火后,其磁特性发生很大的变化。600 °C 晶化处理的磁滞回线呈蜂腰状,具有两个铁磁性相组成的特征,一个是低矫顽力的软磁性相,另一个是较高矫顽力的硬磁性相;而经 650 °C 晶化处理后,合金具有单一铁磁性相的特征,说明经 650 °C 晶化退火后,样品已转化为单一铁磁性相。经晶化处理后薄带样品的磁性能列于表 1。与快淬态样品相比,经 600 °C 晶化处理 10 min 后,其剩磁、矫顽力和磁能积分别达到 0.52 T、48 kA/m 和 2.4 kJ/m³,然而剩磁比 $m_r(m_r=J_r/J_s$,其中 J_r 为剩余磁极化强度; J_s 为饱和极化强度)仅为 0.42,没有剩磁增强效应;经 650 °C 晶化 10 min, J_r 、 H_{ci} 和 $(BH)_{max}$ 分别提高到 0.87 T、963.8 kA/m 和 118.1 kJ/m³,剩磁比 m_r 增加到 0.725,说明

经 650 °C 晶化后薄带合金具有显著的剩磁增强效应。随着晶化温度提高,合金的晶粒长大,经 800 °C 晶化后,薄带合金的磁性能相对经 650 °C 晶化的磁性能有所下降。不同温度晶化处理磁性能会有很大不同的原因,主要是因为磁性能是结构敏感参数,很显然,在晶化处理过程中,合金相组成和微结构均发生变化。

2.3 合金晶化退火后的相变与显微结构

为了弄清合金薄带经 600 °C 和 650 °C 晶化处理后磁性能变化的原因,将合金薄带进一步做了 X 射线衍射分析和 TEM 观察。对 Nd_{12.3}Fe_{79.2}Nb_{2.5}B₆ 单相合金薄带分别经 600 和 650 °C 晶化处理 10 min 后,进行 X 射线衍射分析,其结果分别示于图 2。由图 2 可以看出,合金薄带样品于 600 °C 晶化处理后,发生了非晶态到晶态的转变,这导致 Nd₂Fe₁₄B 相主要衍射峰的出现。

透射电镜(TEM)观察的微区电子衍射分析如图 3 所示。由图 3 可看出,在不加 Nb 的薄带合金中,经 500 °C 晶化后合金薄带的晶粒尺寸约为 70~90 nm,且晶粒尺寸不均匀(见图 3(a));而在加 Nb 2.5%薄带合金中,600 °C 处理的晶粒不连续地分布(见图 3(b))。微区衍射环的不连续也可说明该样品由 Nd₂Fe₁₄B 晶体相和非晶相组成。Nd₂Fe₁₄B 相晶粒分布在非晶态相基体上,彼此被非晶态相隔开,尽管 Nd₂Fe₁₄B 相晶粒尺寸仅有 20~30 nm,但纳米晶粒间彼此不存在交换耦合作用,因此,经 600 °C 晶化后合金的 J_r 、 H_{ci} 均很低, $(BH)_{max}$ 几乎为零。

当晶化温度由 600 °C 提高到 650 °C 退火 10 min 时, Nd₂Fe₁₄B 相晶粒衍射峰增多,其强度也进一步增强。TEM 观察和微区电子衍射斑点(见图 3(c))表明, Nd₂Fe₁₄B 相晶粒的体积密度大大地增加,已几乎由单

表 1 Nd_{12.3}Fe_{79.2}Nb_{2.5}B₆ 合金与 Nd_{12.3}Fe_{81.7}B_{6.0} 磁性能及其相应的处理条件

Table 1 Magnetic properties and corresponding conditions for Nd_{12.3}Fe_{81.7-3x}Nb_xB_{6.0} ribbons

Nb content/ %	Condition	$(BH)_{max}/$ (kJ·m ⁻³)	$H_{ci}/$ (kA·m ⁻¹)	J_r/T
0	As-spun	96.3	582.6	0.85
	500 °C, 10 min	90.0	640.0	0.88
2.5	As-spun	0	4.9	0.03
	600 °C, 10 min	2.4	48.0	0.52
	650 °C, 10 min	118.1	963.8	0.87
	800 °C, 10 min	75.5	942.0	0.75

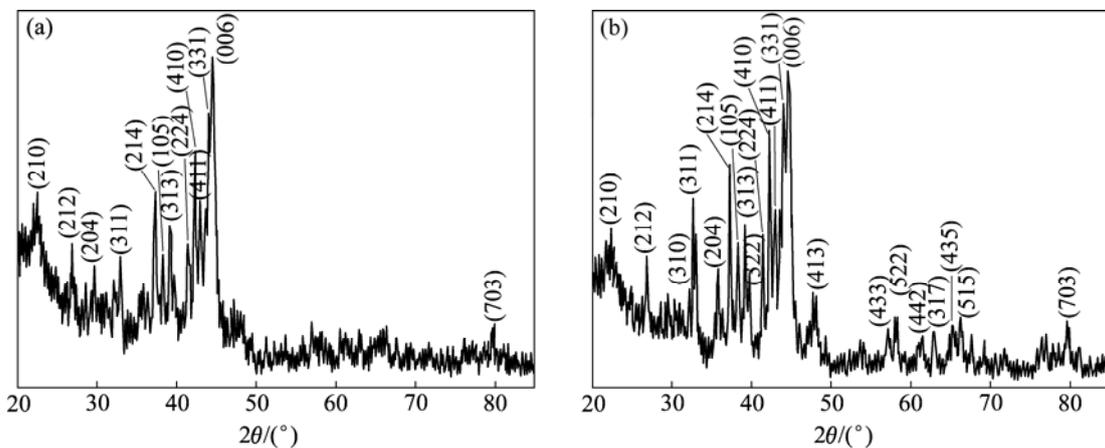


图 2 Nd_{12.3}Fe_{79.2}Nb_{2.5}B₆ 合金经 600 °C(a)和 650 °C(b)晶化退火 10 min 后的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of Nd_{12.3}Fe_{79.2}Nb_{2.5}B₆ alloy annealed at 600 °C(a) and 650 °C(b) for 10 min

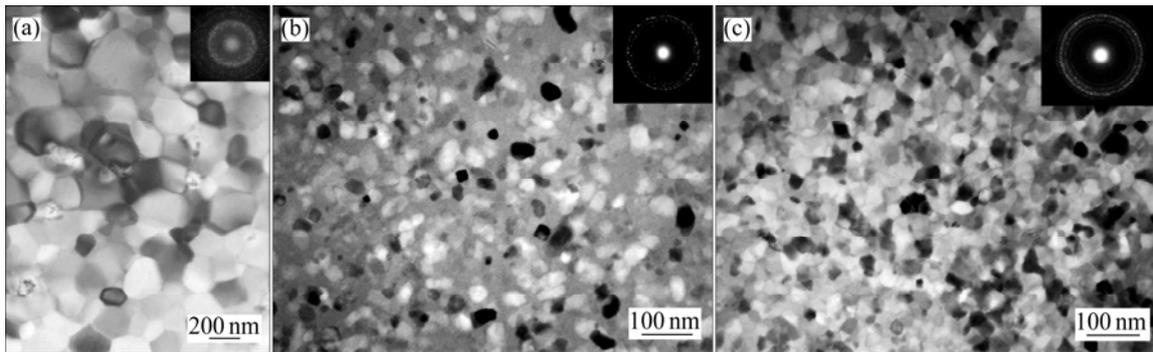


图 3 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{81.7}\text{B}_6$ 500 °C 退火 10 min 和 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ 合金经 600 和 650 °C 晶化 10 min 后的 TEM 像

Fig.3 TEM images of $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{81.7}\text{B}_6$ ribbons annealed at 500 °C for 10 min(a) and $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ ribbons annealed at 600(b) and 650 °C(c) for 10 min

一的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相组成。晶粒尺寸仍在 30~40 nm, 其结果导致经 650 °C 晶化处理后的合金的磁性能提高, 尤其是剩磁比增加到 0.725, 剩磁增强效应显著地提高。

2.4 交换耦合作用与晶界结构的关系

上述结果表明, 经 650 °C 晶化退火 10 min 样品, 由单一的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相晶粒组成, 晶粒尺寸约 30~40 nm, 存在很强的剩磁增强效应。而剩磁增强效应与相邻纳米晶粒间存在交换耦合作用有关^[15], 且晶粒之间的交换耦合作用与晶粒尺寸和晶界状态或结构有关。

2.4.1 晶化退火温度对交换耦合作用的影响

图 4 所示为 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ 合金经 650 °C 和 800 °C 晶化退火 10 min 后样品的 $\Delta M-H$ 曲线。Henkel 关系表明, 当 $\Delta M(H) > 0$ 时, 相邻纳米晶粒之间存在

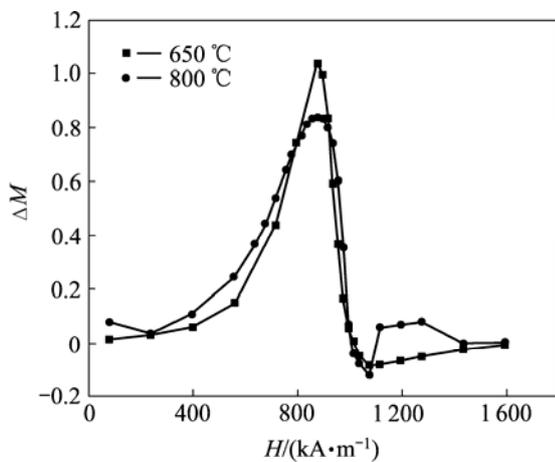


图 4 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ 合金 650 °C 和 800 °C 退火 10 min 后的 $\Delta M-H$ 曲线

Fig.4 $\Delta M-H$ curves of $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ alloy annealed at 650 and 800 °C for 10 min

交换耦合作用; $\Delta M(H)$ 的数值越大, 则晶粒间交换耦合相互作用越强。 $\Delta M(H)$ 的峰值对应的磁场值与合金的 H_{ci} 数值有关。当 $\Delta M(H) < 0$ 时, 相邻纳米晶粒之间存在长程静磁相互作用。由图 4 可看出, $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ 合金薄带经 650 °C 晶化退火后合金的 $\Delta M-H$ 的峰值较高。表明该合金晶粒之间存在较强的交换耦合作用; 而经 800 °C 晶化退火后, 晶粒之间虽然也存在交换耦合作用, 但其作用强度显著降低了, 原因是经 800 °C 晶化退火 10 min 样品的晶粒尺寸已明显地增大, 因而交换耦合作用强度降低。同时经 800 °C 晶化合金的剩磁比较 650 °C 晶化的 m_r 低。

2.4.2 晶粒间交换作用与纳米晶晶界状态或结构的关系

纳米晶粒间的交换作用除了与晶粒尺寸有关外, 还与纳米晶粒的晶界状态或结构有关。交换耦合作用与纳米晶粒尺寸的关系已有较多的文献报导, 但是纳米晶粒间交换作用与纳米晶粒的晶界状态或结构的研究报导较少, 只是要求纳米晶粒的晶界是共格的、不存在晶界相等^[1]。本研究采用 HRTEM 研究了经 650 °C 晶化退火合金的纳米晶粒的晶界结构。

图 5 所示为 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ 合金薄带经 650 °C 晶化退火 10 min 后样品的 HRTEM 像。此图中给出 6 个区域, 均是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相晶粒内部的区域。图 5(a) 1 区下部为摩尔纹, 是由两个以上晶格像叠加而成。为了进一步弄清各区的显微结构和晶化状况, 对图 5 各区分别做相应的 Fourier 变换, 得知 6 个区域 Fourier 变换谱均有明显的晶化点阵像特征。尽管图 5(b) 4 区的 HRTEM 像看不到规则的晶格排列, 但是经过 Fourier 变换后, 可知此处是晶化点阵像, 这说明该区已经晶化, 如图 6 所示。对 4 区的 Fourier 变换谱进

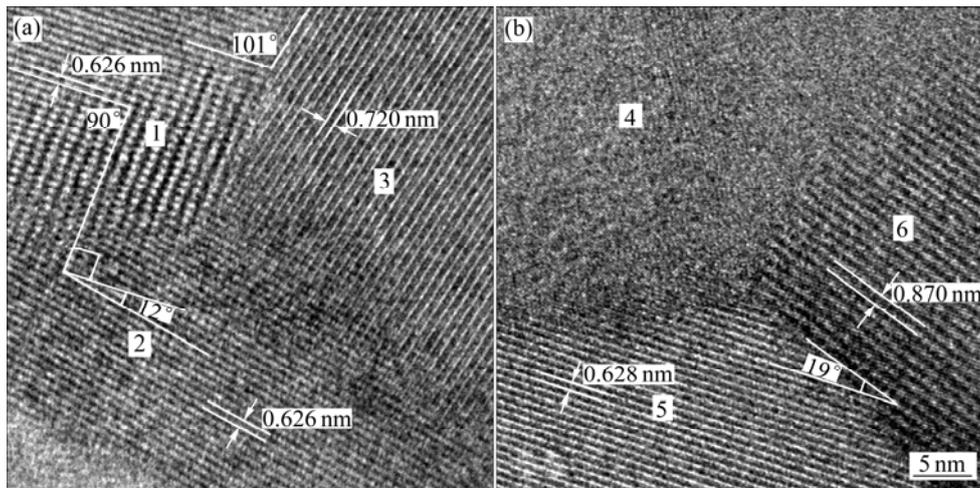


图5 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ 合金 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 10 min 晶化后的 HRTEM 像

Fig.5 HRTEM image of $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ alloy annealed at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min

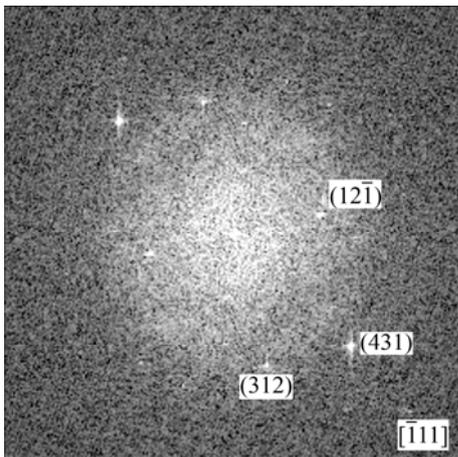


图6 图5(b)中4区相应的 Fourier 变换谱

Fig.6 Fast Fourier transform image of area 4 shown in Fig.5(b)

行标定, 得知此部分为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的 $[\bar{1}11]$ 取向。由图5测量得知, 1与2区晶面的夹角为 12° , 晶界是半共格的; 2与3区晶界是共格的; 1与3区晶面的夹角为 101° , 5与6区晶面夹角为 19° 。

由于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相为四方晶体结构, 可计算各种晶面面间距的理论值, 经过测量计算得到图5中各区的实际晶面间距。比较实测面间距与理论面间距, 得出相应各区的晶面指数。表2列出与图5相对应主要区域的实测和理论晶面间距与晶面指数的对应关系。表中 D_s 表示用高分辨透射电镜照片实测的面间距数值; D_l 表示理论面间距数值; hkl 为晶面指数, 即 (hkl) 。

由图5可以看出, 晶粒内部的点阵条纹十分清晰, 并且相当规则, 表明经 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化退火的合金, 晶化

表2 与图5相对应主要区域的实测和理论晶面间距与晶面指数的对应关系

Table 2 Correspondence between experimental and theoretical interplanar spacing or crystal face index of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase shown in Fig.5

Area	$D_s/\text{Å}$	$D_l/\text{Å}$	(hkl)
1	6.26	6.226 0	(110)
2	6.26	6.226 0	(110)
3	7.20	7.140 9	(101)
4	2.13	2.134 3	(431)
	2.46	2.410 7	(312)
	3.83	3.935 4	$(12\bar{1})$
5	6.28	6.226 0	(110)

形成的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体结构十分完整, 其他多个视场也是如此。可以看出, 虽然各区显示的组织结构有所不同, 不论晶粒内部或晶界处, 从其 Fourier 变换谱可判断它们有相同的晶化程度和完整的晶体结构。

为了弄清晶粒边界状态或结构, 进一步对其晶粒边界做 Fourier 滤波像, 图7所示为与图5相对应晶粒边界的 Fourier 滤波像。从图7可看出, Fourier 滤波像的晶界规则, 尽管其相邻晶粒的晶面间距不同, 位相差也较大, 但晶界没有发现其他相。图7(b)边界处于共格状态; 有些晶粒边界为大角度晶界, 如图7(a)和7(c)晶界; 有些晶界处于半共格状态, 如图8所示。图8所示为 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ 合金经 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 10 min 后的 HRTEM 像及其半共格晶界示意图。由图8可看出, 在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化退火的薄带样品中, 仅观察到

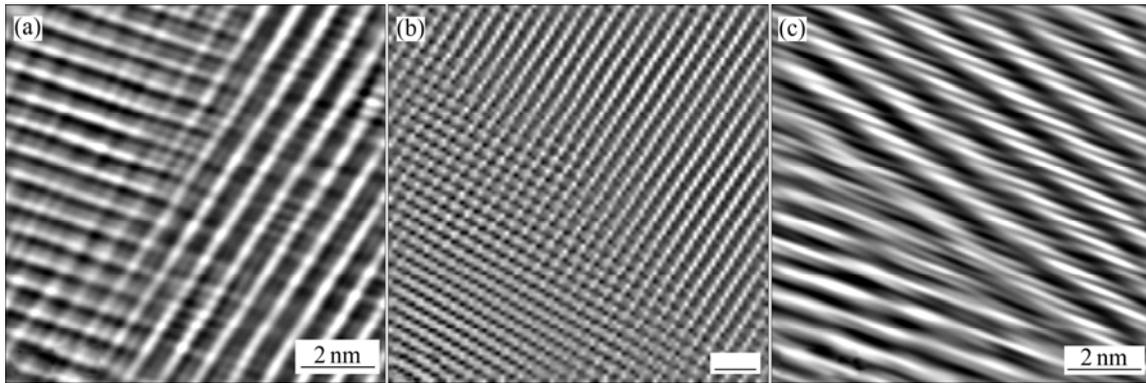


图 7 与图 5 相对应晶粒边界的 Fourier 滤波像

Fig.7 Fourier filtered images according to grain boundary in Fig.5: (a) Boundary of grains 1 and 3 in Fig.5(a); (b) Coherent boundary of grains 2 and 3 in Fig.5(a); (c) Boundary of grains 5 and 6 in Fig.5(b)

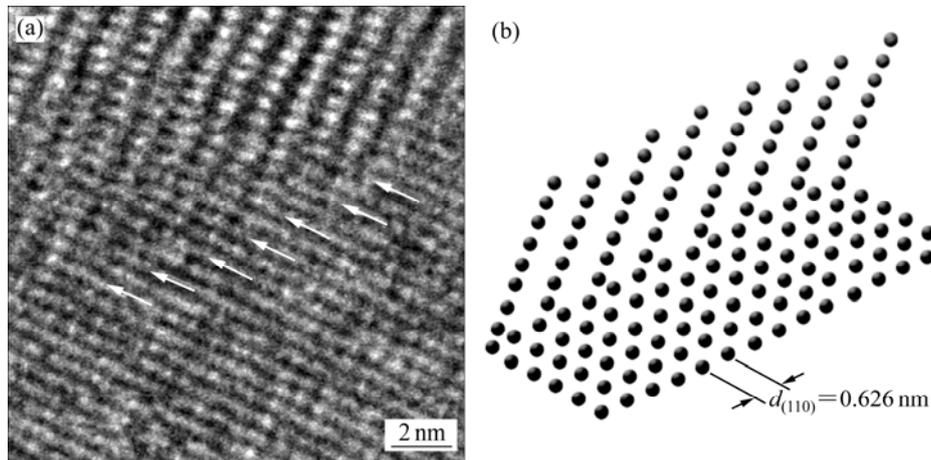


图 8 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ 合金 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶化 10 min 后的 HRTEM 像(a)及其半共格晶界示意图(b)

Fig.8 HRTEM image(a) and semi-coherent grain boundary(b) of $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ alloy annealed at $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10 min

共格、半共格或大角度晶界, 没有观察 Nb 的富集物或 Nb 的化合物。

3 讨论

纳米晶永磁材料当两个相邻磁性晶粒直接接触时, 界面处不同取向的磁矩产生交换耦合相互作用, 使界面处的磁矩取向从一个晶粒的易磁化方向连续地改变为另一个晶粒的易磁化方向, 从而使混乱取向的磁矩趋于平行排列, 导致磁矩沿外磁场方向的分量增加, 产生剩磁增强效应。含 2.5%Nb 的 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_6$ 的合金快淬薄带, 在 22 m/s 的快淬态, 合金是非晶态。非晶态的各向异性很低, 具有软磁性的特征, 剩磁和矫顽力均很低, 最大磁能积几乎为零。该合金

快淬带于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶化退火 10 min 后, 它的磁滞回线具有典型的蜂腰状, 显示出它由两个磁性相组成, 一个是非晶态的软磁性相, 另一个是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体硬磁性相。说明该合金于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶化处理 10 min, 合金样品已发生由非晶态到晶态的转变, 但晶化转变没有完成。TEM 观察证实, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相晶粒分布在非晶态相的基体上, 晶粒彼此不相互接触, 而被非晶相隔离开。尽管此时晶粒尺寸 20~30 nm, 但纳米晶粒间不可能存在交换耦合作用, 这是此状态样品的磁滞回线具有蜂腰状特征的主要原因。当该合金经 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶化处理 10 min 后, 非晶相已转化为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体相。TEM 观察表明, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相晶粒彼此紧密接触, 晶粒尺寸仍保持 20~40 nm, 此时已几乎观察不到非晶相的存在。此时, 合金样品的磁滞回线已由 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶化的蜂腰状转变为具有单一硬磁性相特征, 硬磁性能大大提高。纳

米晶单相NdFeB永磁材料,当晶粒尺寸 $D < 40$ nm时,随着晶粒尺寸的减小,剩磁增强效应明显,但矫顽力很快下降已被实验所证实^[16]。该合金经650 °C晶化处理10 min与经600 °C晶化的样品相比, J_r 、 H_{ci} 、 $(BH)_{max}$ 和 m_r 均有较大提高,其剩磁增强效应增高,晶粒交换耦合作用较强。

磁性相的种类、晶粒尺寸、晶粒取向、空间分布、晶间交换作用及硬磁相的各向异性场等因素都将影响纳米晶磁性。Nb的添加不仅有利于提高合金非晶态的形成能力,提高了晶化温度,同时Nb的添加有利于阻碍薄带合金晶粒尺寸的长大。在不加Nb的薄带合金中,经500 °C晶化处理10 min,合金的磁性能为 $J_r=0.88$ T, $H_{ci}=640$ kA/m, $(BH)_{max}=90$ kJ/m³,此时合金的晶粒尺寸约为70~90 nm,且晶粒尺寸不均匀(见图3(a))。然而在加入2.5%Nb后,合金经650 °C晶化退火10 min后,其磁性能为 $J_r=0.87$ T, $H_{ci}=963.80$ kA/m, $(BH)_{max}=118.13$ kJ/m³。实验结果表明,2.5%Nb合金650 °C晶化后磁性能提高的主要是因为晶化更加完全,且Nb细化了组织。

HRTEM观察表明,经650 °C晶化10 min薄带样品不论相邻晶粒位相差多大,其晶界存在共格、半共格晶界,归纳晶界类型有3种:共格、半共格或大角度晶界。很显然,这是该样品晶粒间具有较强交换耦合作用,从而使合金硬磁性能大大地提高的主要原因。实验结果表明,纳米晶粒之间交换耦合作用与如下两个因素密切相关:第一是晶粒尺寸要小(约为30~60 nm),另一个是晶界最好不存在晶界相,而是共格、或半共格、或大角度晶界。

4 结论

1) Nb对非晶相有稳定作用,添加Nb 2.5%的合金比不添加Nb的合金Nd₂Fe₁₄B相的晶化温度提高了54 K。

2) 以22 m/s线速度快淬后的Nd_{12.3}Fe_{79.2}Nb_{2.5}B₆合金,小于600 °C退火未完全晶化,而高于650 °C退火则晶化较完全,得到单一的Nd₂Fe₁₄B相。

3) Nb可有效地细化晶粒,提高了单相Nd₂Fe₁₄B纳米晶合金磁性能。Nd_{12.3}Fe_{79.2}Nb_{2.5}B₆合金经650 °C晶化退火10 min后的磁性能最佳,其微观组织结构良好且均匀致密,晶粒尺寸为20~40 nm。

4) Nd_{12.3}Fe_{79.2}Nb_{2.5}B₆的合金经650 °C晶化10 min薄带样品晶界几乎是共格、半共格或大角度晶界。晶粒边界形成比较完整,没有发现晶界相。

5) Nd_{12.3}Fe_{79.2}Nb_{2.5}B₆的合金经650 °C晶化退火比经800 °C的晶粒间交换耦合作用强。

REFERENCES

- [1] OHKUBO T, MIYOSHI T, HIROSAWA S, HONO K. Effects of C and Ti additions on the microstructures of Nd₉Fe₇₇B₁₄ nanocomposite magnets[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 449/451: 435-439.
- [2] LIU Z W, DAVIES H A. The practical limits for enhancing magnetic property combinations for bulk nanocrystalline NdFeB alloys through Pr, Co and Dy substitutions[J]. J Magn Mater, 2007, 313: 337-341.
- [3] WANG C, YAN M, ZHANG W Y. Significant changes in the microstructure, phase transformation and magnetic properties of (Nd,Pr)₂Fe₁₄B/ α -Fe magnets induced by Nb and Zr additions[J]. Mater Sci Eng B, 2005, 123: 80-83.
- [4] PAMPILLO L G, SACCONI F D, SIRKIN H R M. Structural and magnetic properties of nanocrystalline Nd_{4.5}Fe₇₂Co₂Cr₃-Al₁B_{17.5} ribbons[J]. Phys B, 2007, 389: 172-175.
- [5] BAO X Q, QIAO Y, GAO X X, ZHANG M C, ZHU J, ZHOU S Z. Effect of annealing time on exchange coupling interactions and microstructure of nanocomposite Pr_{7.5}Dy₁Fe₇₁Co₁₅Nb₁B_{4.5} ribbons[J]. J Univ Sci Technol Beijing, 2007, 14(6): 547-551.
- [6] 张敏刚, 金志浩, 郭东城. 非晶晶化法制备纳米晶双相永磁合金的磁性[J]. 西安交通大学学报, 2000, 34(10): 53-56.
ZHANG Min-gang, JIN Zhi-hao, GUO Dong-cheng. Magnetic properties of nanocrystalline two-phase permanent magnetic alloys by crystallizing from amorphous state[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2000, 34(10): 53-56.
- [7] 高汝伟, 代由勇, 陈伟, 章亚明, 张茂才, 乔祎, 王佐诚, 李卫, 李岫梅, 王玉山, 罗军. 纳米晶复合永磁材料的交换耦合相互作用和磁性能[J]. 物理学进展, 2001, 21(2): 131-156.
GAO Ru-wei, DAI You-yong, CHEN Wei, ZHANG Ya-ming, ZHANG Mao-cai, QIAO Yi, WANG Zuo-cheng, LI Wei, LI Xiu-mei, WANG Yu-shan, LUO Jun. Intergranular exchange coupling interaction and magnetic properties in the nanocomposite permanent materials[J]. Progress in Physics, 2001, 21(2): 131-156.
- [8] ZHANG R, LIU Y, YE J W, YANG W F, MA Y L, GAO S J. Effect of Nb substitution on the temperature characteristics and microstructures of rapid-quenched NdFeB alloy[J]. J Alloys Compd, 2007, 427: 78-81.
- [9] RAVIPRASAD K, RAVISHANKER N, CHATTOPADHYAY K, UMEMOTO M. Magnetic hardening mechanism in nanocrystalline Nd₂Fe₁₄B with 0.1at% addition of Cr, Cu or Zr[J]. J Appl Phys, 1998, 83(2): 916-920.
- [10] 成问好, 李卫, 李传健. Nb含量对烧结NdFeB永磁体磁性

- 能及显微结构的影响[J]. 物理学报, 2001, 50(1): 139-143.
- CHENG Wen-hao, LI Wei, LI Chuan-jian. Investigations on the magnetic properties and microstructures of sintered Nd-Fe-B magnets with different Nb additions[J]. Acta Physica Sinica, 2001, 50(1): 139-143.
- [11] 王占勇, 刘文庆, 周邦新, 倪建森, 徐 晖. Nb 对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米复合永磁材料结构和磁性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(5): 830-834.
- WANG Zhan-yong, LIU Wen-qing, ZHOU Bang-xin, NI Jian-sen, XU Hui. Effects of Nb on magnetic properties and microstructure of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite magnets[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(5): 830-834.
- [12] WANG C, YAN M, ZHANG W Y. Significant changes in the microstructure, phase transformation and magnetic properties of $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ magnets induced by Nb and Zr additions[J]. Mater Sci Eng B, 2005, 123(1): 80-83.
- [13] 刘锦云, 查五生, 陈德波, 涂铭旌. Nb 元素对纳米晶 $(\text{Nd,Pr})\text{FeB}/\alpha\text{-Fe}$ 复合永磁合金显微结构与磁性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(11): 1987-1990.
- LIU Jin-yun, ZHA Wu-sheng, CHEN De-bo, TU Ming-jing. Effect of Nb on the microstructure and magnetic properties of nanocrystalline (Nd, Pr)FeB/ α -Fe composite alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(11): 1987-1990.
- [14] PING D H, HONO K, KANEKIYO H, HIROSAWA S. Microstructural evolution of $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite magnets microalloyed with Cu and Nb[J]. Acta Materialia, 1999, 47(18): 4641-4651.
- [15] 韩广兵, 高汝伟, 冯维存, 刘汉强, 王志军. 纳米硬磁晶粒间的交换耦合作用和有效各向异性[J]. 功能材料, 2004, 35(2): 159-161.
- HAN Guang-bing, GAO Ru-wei, FENG Wei-cun, LIU Han-qiang, WANG Zhi-jun. Exchange-coupling interaction and effective anisotropy between magnetically hard grains[J]. Functional Materials, 2004, 35(2): 159-161.
- [16] MANAF A, BUCKLEY R A, DAVIES H A. Enhanced magnetic properties in rapidly solidified Nd-Fe-B based alloys[J]. J Magn Mater, 1991, 101: 360-362.

(编辑 李艳红)