

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0362-05

稀土大块状非晶/纳米晶双相 NdFeAl 的制备与性能测量^①

邵元智, 蓝图, 林光明

(中山大学物理系凝聚态物理研究所, 广州 510275)

[摘要] 用铜模急冷法制得直径达 8 mm 的棒状稀土 NdFeAl 样品, X 射线衍射、扫描电镜 (SEM) 和差热扫描 (DSC) 分析表明制备样品主要为大量非晶加少量纳米晶。测得起始晶化温度 (T_x) 和熔点 (T_m) 分别为 743 K 和 823 K, $\Delta T_m = 80$ K, $T_x = 0.90$ 。极小的 ΔT_m 和高的 T_x 是具有良好的非晶形成能力的主要原因。磁热重分析测量得到该非晶材料的居里温度点为 525 K。通过控制大块状非晶样品的热处理工艺可得到不同纳米晶比例的非晶/纳米晶双相材料。振动样品磁强计测量结果表明, 当晶相比比例约为 40% 时, 材料的硬磁性最差。

[关键词] 急冷法; 非晶/纳米晶; 稀土; 磁性

[中图分类号] O 751

[文献标识码] A

非晶合金以其超强的抗腐蚀性、良好的耐磨能力、优良的光电和磁性能、极好的加工能力等奇异特性引起了科学家们的广泛兴趣^[1,2]。而对非晶进行热处理, 使非晶相中引入一定比例的纳米相, 更是进一步改善了材料的性能^[3~5]。在关于非晶/纳米晶复合材料的磁性产生机理上, Inoue 等人认为硬磁性只存在于大块非晶中^[6], 他们将大块非晶进行热处理使之晶化, 在比较了晶化样品与大块非晶的硬磁性能之后, 得到随着晶化程度的加深, 硬磁性单调下降的结论。Fischer 的理论工作表明, 在非晶/晶体双相体系中, 非晶和晶体的内禀磁性特征可以分别用随机各向异性和单轴各向异性来表征^[7,8]。基于 Fischer 的理论, 我们在前期进行了稀释海森堡模型磁性自旋体系的 Monte Carlo 理论模拟计算, 通过改变模型中的随机各向异性(非晶)/单轴各向异性(晶相)两相的比例, 计算了该双相体系中的磁滞回线面积随两相比比例的变化, 得到当纳米晶的比例为某一值时, 磁滞回线面积出现最小值, 表明此时体系的硬磁性最弱。纪松用简单统计力学方法对纳米软磁合金的双向无规磁各向异性模型的研究中也得到类似结果^[9]。

为证实上述理论计算结果, 我们进行了相关的实验工作。制备了稀土大块状 NdFeAl 非晶材料, 分析了其具有良好非晶形成能力的原因; 通过控制热处理工艺在非晶相中引入适当比例的纳米晶相, 得到不同两相比比例的大块状非晶/纳米晶双相材料;

对不同纳米相比比例的双相材料进行了磁性测量, 实验结果很好地支持我们的理论模拟计算结果。

1 实验结果及讨论

1.1 大块状 NdFeAl 非晶样品的制备

称取高纯度的金属 Nd, Fe 和 Al (99.9%), 在氩气保护气氛下用非自耗电弧炉熔炼得到 NdFeAl 锭状母合金。采用了 4 种不同的成分比例配料, Nd, Fe 和 Al 3 种金属的摩尔百分比分别为 80: 10: 10, 75: 15: 10, 70: 20: 10 和 60: 30: 10。实验中发现以 70: 20: 10 的成分具有最佳的非晶形成能力, 所以在接下来的实验中都采取了该摩尔百分比配料, 下面的讨论也都是针对 Nd₇₀Fe₂₀Al₁₀ 展开的。将母合金置于石英管中, 从顶部通氩气保护, 用高频感应炉加热熔化后, 加大气压将液态 NdFeAl 从底部的小孔处喷出, 进入铜模中急速冷却, 得到直径为 8 mm, 长度约 40 mm 的样品。实验制得的样品具有光滑的外表、明显的金属光泽和极高的硬度, 样品的外部形貌如图 1 所示。样品表面有个别细小凹凸不平的地方, 这是铜模内壁不光滑导致的, 而且二者的缺陷正好完全反相, 说明样品具有很好的可铸造性, 这正是非晶物质的一大特征。

1.2 大块状 NdFeAl 非晶样品的结构表征

图 2(a) 展示的是实验制得的非晶样品 A 的 X

① [基金项目] 广东省自然科学基金资助项目(990213)

[收稿日期] 2000-08-04; [修订日期] 2000-11-24

[作者简介] 邵元智(1963-), 男, 副教授, 博士。

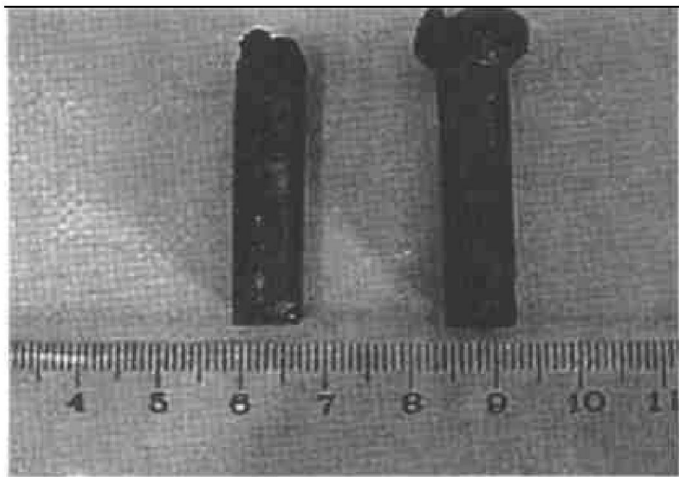


图 1 棒状 NbFeAl 样品的外观形貌

Fig. 1 Morphology and outer surface appearance of cylindrical NbFeAl samples with diameter of 8 mm prepared by copper mold casting

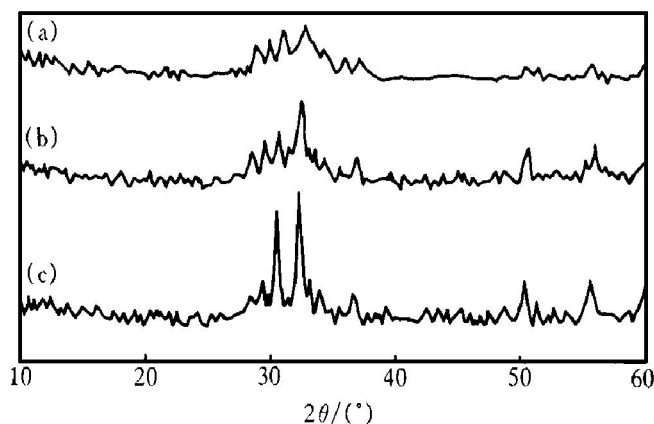


图 2 热处理前后 NbFeAl 样品的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of NbFeAl samples

- (a) —Sample A without heat treatment;
- (b) —Sample B annealed for 4 min at 590 K;
- (c) —Sample C annealed for 10 min at 590 K

射线衍射图, 实验仪器为 Rigaku D/max-3A 型 X 射线衍射分析仪, X 射线波长 $\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$ 。在 $2\theta = 27 \sim 38^\circ$ 范围内出现了一个典型的非晶馒头峰, 馒头峰上叠加有宽化的晶化峰, 表明所得样品为非晶加少量的纳米晶。

对样品做差热扫描分析 (NETZSCH DSC 204), 得到图 3 所示的 DSC 曲线。温度扫描范围为 323~773 K, 升温速率为 5 K/min。图中除了有一个明显的晶化峰外, 还有一个明显的玻璃化峰, 表明这是一个很好的非晶样品。图示样品的玻璃化温度 (T_g) 和晶化温度 (T_x) 分别为 703 K 和 743 K, 另外测得样品熔点 (T_m) 为 823 K, 由此计算出过冷度 $\Delta T_x = T_x - T_g = 40 \text{ K}$, $\Delta T_m = T_m - T_x = 80 \text{ K}$, 约化晶化温度 $T_{rx} = T_x / T_m = 0.90$ 。Inoue 等人对不同体系

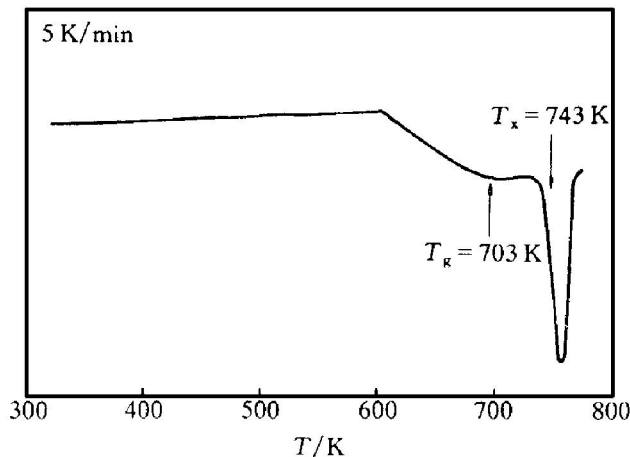


图 3 制得的棒状 NbFeAl 样品的 DSC 分析图

Fig. 3 DSC curve of cast amorphous NbFeAl cylinders

合金的非晶形成能力的分析表明^[10], 随着 ΔT_m 的减小, 约化温度 (T_g / T_m 和 T_x / T_m) 的增加, 以及过冷液相区 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) 的增大, 材料的非晶形成能力有明显的增加。过冷度 ΔT_x 并不算太宽, 但是这种样品具有极好的非晶形成能力, 其主要原因在于该样品具有极高的约化晶化温度 T_{rx} 和极小的 ΔT_m 。

图 4(a) 所示的是在 SEM 电镜 (HITACHI S-520) 下观察到的铜模急冷法制得的棒状样品横截面的微观结构图。观察前样品在室温下用氢氟酸溶液腐蚀 15 s, 腐蚀液用 40% 的氢氟酸溶液和蒸馏水以 1:100 的体积比配制而成。图中的黑色部分是腐蚀出来的深坑, 表明该处原来是晶体成分, 而非晶因其良好的抗腐蚀性能, 在 SEM 图上得到的是毫无特征的白色图案。从图中可以看到, 铜模急冷法制得的样品含有比较单一的非晶相。

1.3 大块状 NdFeAl 非晶/纳米晶双相样品的制备与分析

将前面制得的棒状大块状非晶样品切片, 用纯氩气氛保护, 在 590 K 的恒温下退火处理。样品 A 为铜模急冷法制得的非晶样品, 样品 A 经恒温退火处理 4 min 得到样品 B, 退火处理 10 min 得到样品 C, 退火处理 15 min 得到样品 D, 退火处理 20 min 得到样品 E。经 X 射线衍射分析, 在非晶的馒头状衍射峰上长出尖锐的晶化峰, 图 2 只给出了具有代表意义的样品 A, B 和 C 的 X 射线衍射图。可以看到随退火时间的增加, 晶体衍射峰增高, 晶体峰所围面积增大, 说明经过一定的热弛豫, 非晶成分逐渐减少, 非晶相转变成纳米晶相, 而纳米晶相逐渐

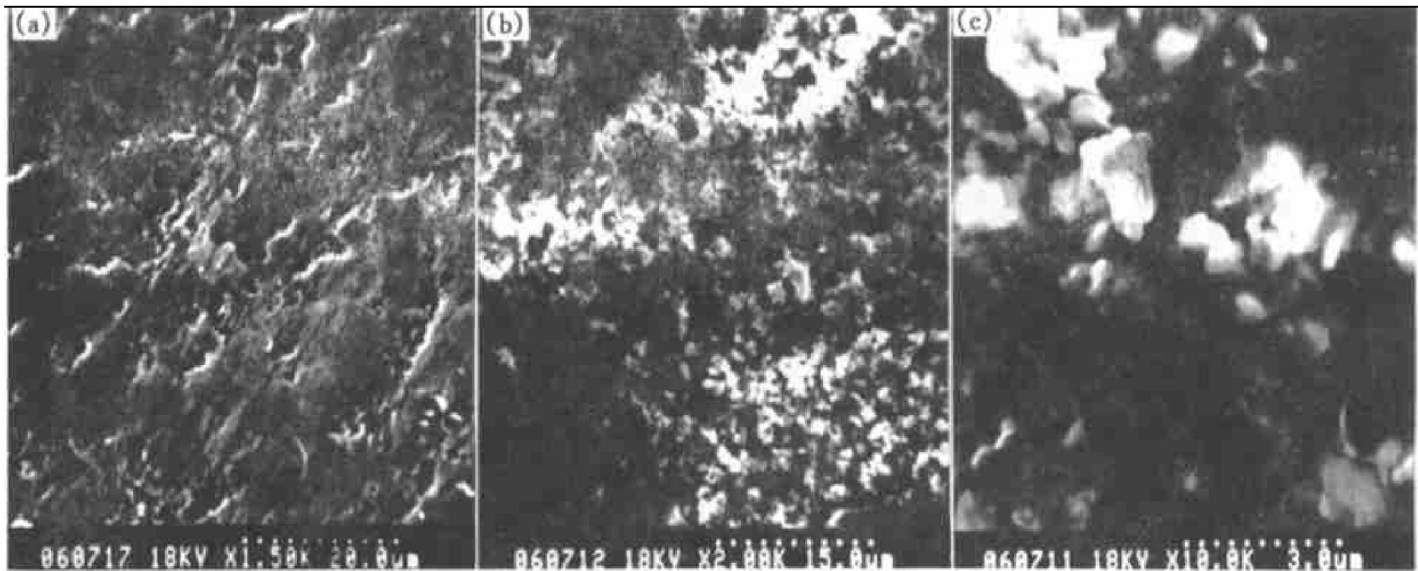


图 4 样品腐蚀后的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of corroded samples A (a) and C (b), (c)

长大, 两相最后以一定比例共存, 经热处理得到的是非晶/纳米晶复合样品。表 1 列出了各样品的晶粒大小 D_{hkl} 和晶相所占体积百分比 φ_c , 计算中所用关系式为

$$D_{hkl} = \frac{0.89 \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}, \quad \varphi_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \cdot 100\%$$

表 1 不同热处理工艺得到的样品晶粒大小、晶相所占体积百分比和测得的磁滞回线面积

Table 1 Grain size, crystalline volume fraction and hysteresis area of various samples

Sample	Annealing time / min	D_{hkl} / nm	φ_c / %	Area of hysteresis loop / ($A^2 m \cdot kg^{-1}$)
A	0	11.3	5	1.637×10^7
B	4	21.9	32	3.842×10^6
C	10	65.5	61	4.727×10^6
D	15	72.3	75	5.883×10^6
E	20	75.5	78	6.287×10^6

样品 C 在室温下用氢氟酸溶液腐蚀后, 其 SEM 照片如图 4(b) 所示。与图 4(a) 相比较而言, 样品 C 的照片上均匀地多出了许多细小的黑色区域。进一步放大的照片表明, 这些黑色区域是由被腐蚀了的晶相形成的(图 4(c)), 图中可以清晰地看到纳米量级的微小晶粒。可见在经过恒温退火热处理后, 大块非晶中发生了非晶相 $\rightarrow$ 纳米晶相的转变, 得到了双相组织结构。

1.4 大块状 NdFeAl 非晶样品的磁热重分析

图 5 是用磁热重分析技术(MTGA)测量得到的相对磁化强度 σ 与温度 T 的 $\sigma-T$ 曲线和 $(d\sigma/dT)-T$ 曲线, 实验用仪器为 NETZSCH TG 209

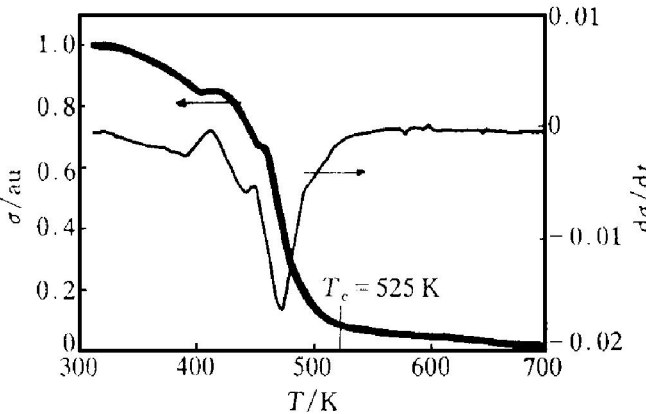


图 5 MTGA 法测量得到的 $\sigma-T$ 和 $(d\sigma/dT)-T$ 曲线
Fig. 5 Curves of both relative magnetization (σ) and derivative relative magnetization ($d\sigma/dT$) vs temperature (T) measured by MTGA

热重分析仪, 升温速率为 10 K/min。从图中可以看到样品的相对磁化强度一开始在室温下几乎不变, 在 410 K 左右的时候开始急剧下降, 在 525 K 时磁化强度消失, 表明材料的居里点为 $T_c = 525$ K, 较以往报道的 NdFe 二元非晶合金薄带所能获得的最高的居里点(大约是 480 K)高。

1.5 大块状 NdFeAl 非晶/纳米晶双相样品的磁性测量

对制得的样品 A, B, C, D 和 E 进行磁性测量, 以期研究样品磁性随晶相比比例变化而变化的规律。图 6 为不同样品的磁滞回线。图 7 给出磁滞回线面积(Area)-晶相体积百分比(φ_c)曲线, 在 $\varphi_c = 40\%$ 附近磁滞回线面积达到一个最低值, 表明材料此时的硬磁性能最低。这直接证实了 Fischer 关于合金

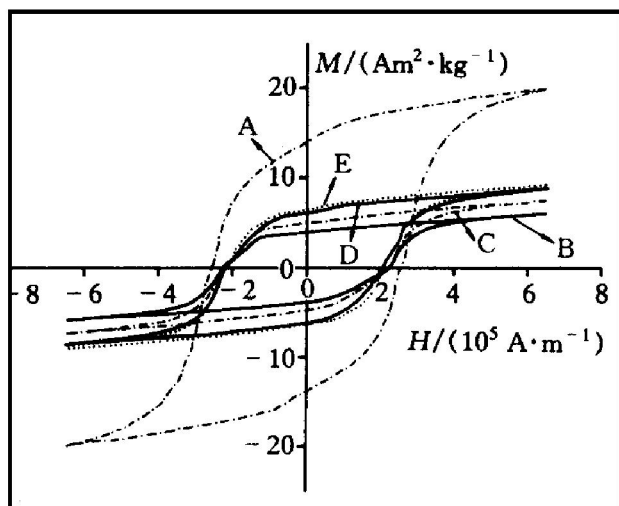


图 6 晶化程度不同的 NbFeAl 非晶/纳米晶双相材料的磁滞回线图

Fig. 6 Hysteresis loop of various samples

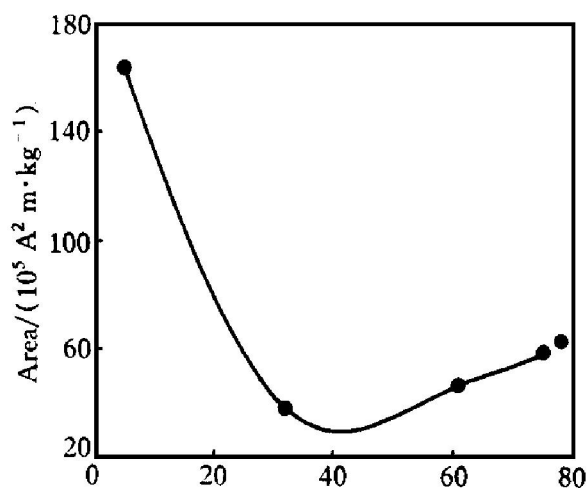


图 7 NbFeAl 非晶/纳米晶双相材料的磁滞回线面积—晶相体积百分比曲线图

Fig. 7 Area of hysteresis loop vs crystalline volume fraction curve

的磁性是单轴磁各向异性的晶体与随机单磁各向异性的非晶两相共同作用的结果的观点^[7,8], 并与我们在早期利用 Monte Carlo 方法针对稀释海森堡自旋体系的计算机模拟理论结果相吻合, 理论计算结果也表明在晶相体积百分比约为 40% 时, 体系具有最小的磁滞回线面积。

2 结论

1) 用铜模急冷法成功制得直径达 8 mm 的棒状大块状 NdFeAl 非晶样品, X 射线衍射分析、扫描电镜(SEM)及差热扫描分析(DSC)结果都表明, 所得样品具有基本上单一的非晶相。NdFeAl 样品之

所以具有如此好的非晶形成能力, 主要是因为具有极小的 ΔT_m 和高的 T_{rx} 。

2) 非晶样品经恒温退火热处理, 发生非晶相 $\rightarrow$ 纳米晶相的结构转变, 并随退火时间的增长, 纳米晶粒的尺寸逐渐长大, 所占体积百分比也逐渐增加。

3) 对大块状 NdFeAl 非晶/纳米晶复合材料进行了磁性测量, 测量结果表明, 当纳米晶的体积百分比变化时, 材料的磁能积在体积百分比为 40% 附近出现极小值, 表明此时材料具有最差的硬磁性能。

[REFERENCES]

- [1] ZHANG Lin, BIAN Xin-fang, WU Your-shi, et al. Effect of quenching condition on microinhomogeneous structure of Al-Fe-Ce amorphous alloy [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(3): 414.
- [2] CAO Biao, CHEN Zhen-hua, HUANG Pei-yun. Structural relaxation dynamics of Fe₈₃B₁₇ and Al_{88.5}Y_{6.5}Ni₅ amorphous alloys [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(1): 19.
- [3] Inoue A, Fan C, Takeuchi A. Synthesis of high strength bulk nanocrystalline alloys containing remaining amorphous phase [J]. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 1999, 1: 1-8.
- [4] Huang Bin, Ishihara K N, Shingu H P. Amorphous and nanocrystalline structures of mechanically-alloyed Al-24.4% Fe (mole fraction) powder mixture [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(4): 747.
- [5] HU Wang-yu, ZHAO Qian-qin, WANG Ling-ling, et al. Crystallization behavior of amorphous Fe_{86.38-1.06x}-W_{0.62+0.06x}Si₃B_{10+x} alloys [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(1): 64.
- [6] Inoue A, Takeuchi A, Zhang T. Ferromagnetic bulk amorphous alloys [J]. Metallurgical and materials transactions A, 1998, 29A: 1779.
- [7] Fisch R. Cubic models with random anisotropy [J]. Phys Rev B, 1993, 48: 15764.
- [8] Fisch R. Quasi-long-range order in random anisotropy heisenberg models [J]. Phys Rev B, 1998, 58: 5684.
- [9] JI Song(纪松), YANG Guo-bin(杨国斌), WANG Run(王润). 纳米软磁合金的双相无规磁各向异性模型 [J]. Acta Physica Sinica(物理学报), 1996, 45: 2061.
- [10] Inoue A. Stabilization and high strain rate superplasticity of metallic supercooled liquid [J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 267: 171-183.

Investigation on bulk rare-earth Nd-Fe-Al amorphous/ nano-crystalline alloy

SHAO Yuanzhi, LAN Tu, LIN Guang-ming

(Institute of Condensed Matter Physics, Department of Physics, Zhongshan University,
Guangzhou 510275, P. R. China)

[Abstract] Cylindrical ingots of bulk amorphous $\text{Nd}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}$ with a diameter of 8 mm were prepared by a copper mold casting method. It was proved that as-prepared samples are mainly consisted of amorphous phase by measurement of X-ray diffraction, observation of scanning electronic microscopy and analysis of differential scanning calorimetry. The onset crystallization temperature (T_x) and the melting temperature (T_m) of the samples were measured to be 743 K and 823 K, respectively. The temperature interval between T_x and T_m (ΔT_m) is as small as 80 K and the resulting reduced ratio of T_x/T_m is as high as 0.90. The extremely high T_x/T_m and the small ΔT_m values are assumed to be the reason for the achievement of the large glass-forming ability. The Curie temperature (T_c) of these samples was determined to be 525 K by magnetothermal gravity analysis, which is higher than the highest T_c of binary Nd-Fe amorphous alloys. Dual phase alloys of different nano-crystalline volume fraction were obtained by means of various annealing treatments to the as-prepared samples. The magnetic measurement indicated that the hard magnetic behaviour of the dual phase samples deteriorates most at the volume fraction about 40%, which has predicted in our previous theoretical computation.

[Key words] solidification; rare-earth; amorphous/nano-crystalline alloy; magnetism

(编辑 袁赛前)