

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1234-04

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^①

杨 森^{1, 2}, 李山东², 刘先松², 谢国治², 田宗军², 彭 坤², 宋晓平¹, 都有为²
(1. 西安交通大学 理学院材料物理系, 西安 710049; 2. 南京大学 物理系, 南京 210093)

[摘 要] 用熔体快淬法制备了高性能纳米双相耦合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 磁体, 研究了快淬速率对其微结构和交换耦合作用的影响。实验结果表明, 控制快淬速率在 12 m/s 时, 可直接得到显微组织均匀, $\alpha\text{-Fe}$ 相粒子细小且均匀分布的纳米双相耦合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 磁体。低温退火消除由快速凝固带来的成分不均匀性后, 强烈的铁磁交换耦合作用导致其最高磁性能为: $H_c = 432.2 \text{ kA/m}$, $J_r = 1.08 \text{ T}$, $(BH)_{\max} = 115 \text{ kJ/m}^3$ 。快淬速率提高, 非晶相体积分数增加, 在高温晶化热处理时软硬磁相析出不均匀, 个别 $\alpha\text{-Fe}$ 相粒子奇异长大, 尺寸达到 100 nm 左右, 这不利于软硬磁相间的交换耦合作用, 有损磁性能。

[关键词] 纳米复合磁体; 交换耦合作用; 微结构; 矫顽力

[中图分类号] TG 146; TM 277

[文献标识码] A

纳米晶双相永磁合金是近年来稀土永磁材料领域研究热点。这类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^[1~8]。理论预期其体积电磁能为 1 MJ/m^3 , 远高于非纳米 NdFeB 磁体的体积电磁能^[3]。实验上通过各种材料制备方法对 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ ^[4], $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Pr}$)^[5], $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x/\text{Fe}$ ^[6], $\text{Sm}_2(\text{CoFe})_{17}/\text{Fe}$ ^[7] 等纳米双相永磁体系进行了深入地研究, 但目前, 实验室制备该种磁体的最高磁性能与其理论值相差甚远^[9]。实际纳米双相永磁体的性能与理论值相差太大的原因之一是没有满足理想模型条件。Fischer 计算表明^[10]: 软磁相晶粒尺寸为 10 nm, 硬磁相晶粒尺寸为 20 nm, 且两相均匀分布时, 才能产生强烈的铁磁性耦合。所以获得高磁性能纳米双相磁体的关键是控制晶粒尺寸。对于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米双相磁体来说, 通常用熔体快淬法得到非晶, 然后经适当退火处理得到纳米双相结构。但由于硬磁相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的晶化温度高于软磁相 $\alpha\text{-Fe}$ 的晶化温度, 导致软硬磁相晶粒生长动力学不同, 往往 $\alpha\text{-Fe}$ 相尺寸过大, 微结构不均匀, 磁性能下降。

本文作者采用降低快淬速度, 直接得到 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米双相磁体, 控制 $\alpha\text{-Fe}$ 相粒子的长大。研究了快淬速率对纳米双相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$

磁体微结构和交换耦合作用的影响。

1 实验方法

用氩弧熔炼炉熔炼名义成分为 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 的合金, 为了保证合金成分的均匀性, 铸锭在氩弧炉中被熔炼 3 次。然后将铸锭置于坩埚内, 通过氩弧重熔后浇注到一快速旋转的 Mo 轮表面上淬成薄带。改变 Mo 轮表面速度 (10~34 m/s) 得到不同快淬条件下的薄带。样品在真空热处理炉中不同温度区间进行 10 min 退火热处理。用最大测量磁场为 1.6 MA/m 的振动样品磁强计 (VSM) 测量了样品的磁性能。用 D/max-RA 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品相组成 ($\text{CuK}\alpha$ 靶), 样品经离子减薄后在 JEM-200CX 型透射电子显微镜上进行了显微组织观察。

2 结果与讨论

图 1 所示为 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 合金快淬带在不同淬速下的 XRD 衍射图。由图可知, 在较低的淬速 14 m/s 下, 可得到完全由硬磁相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和软磁相 $\alpha\text{-Fe}$ 组成的快淬带。随着快淬速率提高至 26 m/s 时, 快淬带完全由非晶态组成。图 2 所示是 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 合金快淬带淬态和最优热处理后矫顽力随快淬速率变化的关系。在淬态下, 矫顽力开始随转轮速度的提高而增加, 当转速增至 12 m/s 时, 矫顽力达到最高值 423.2 kA/m, 随后矫顽力随转速的提高而急剧

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划资助项目 (G1999064058); 教育部科学技术重点项目和西安交通大学博士生基金资助课题
[收稿日期] 2002-01-09; [修订日期] 2002-04-01 [作者简介] 杨 森 (1974-), 男, 博士研究生。

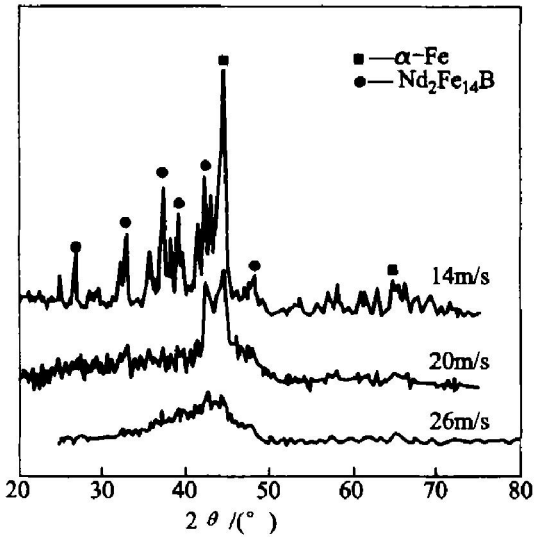


图 1 Nd₈Fe₈₆B₆ 快淬样品 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of as-spun Nd₈Fe₈₆B₆ ribbons at different wheel speeds

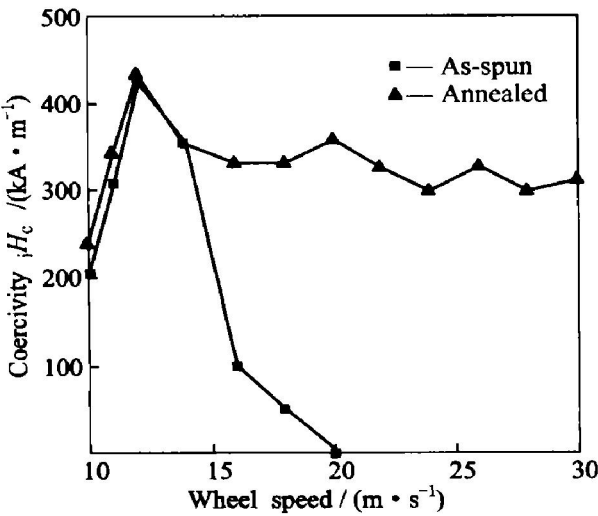


图 2 矫顽力 H_c 快淬速率的关系

Fig. 2 Coercivity H_c of Nd₈Fe₈₆B₆ ribbons as function of wheel speed

下降。最佳热处理后, 矫顽力仍在淬速 12 m/s 时得到最大值, 因此可见 Nd₈Fe₈₆B₆ 合金的最佳快淬速率为 12 m/s。

图 3 所示是 Nd₈Fe₈₆B₆ 合金快淬带在不同淬速下 TEM 显微组织。从图中可以看出, 低淬速 10 m/s 下得到的快淬带, Nd₂Fe₁₄B 和 α-Fe 相晶粒粗大, 平均晶粒尺寸达到 100 nm, 如图 3(a) 所示, 因此样品矫顽力低; 在最佳淬速 12 m/s 下, 可直接得到晶粒细小, 微结构均匀的 Nd₂Fe₁₄B/α-Fe 组织, 350 °C 低温退火处理消除由快速凝固带来的成分不均匀性后, 平均晶粒尺寸在 15 nm 左右, 如图 3(b) 所示; 随着快淬速率增加至 26 m/s, 得到了完全非晶组织, 如图 3(c) 所示, 这进一步证实了 XRD 的实验结果; 但

是过快淬样品经高温晶化处理后显微组织不均匀, 个别 α-Fe 粒子奇异长大, 尺寸达到 100 nm 左右, 如图 3d 所示, 这是由于硬磁相 Nd₂Fe₁₄B 和软磁相 α-Fe 的晶化温度不同, 晶化时 α-Fe 相粒子优先从成分不均匀的非晶相中析出并长大的结果。

材料内部软硬磁相间耦合作用的强弱可用退磁曲线分析方法 ΔM 来描述, 其定义为

$$\Delta M(H) = m_d(H) - [1 - 2m_r(H)]$$

式中 m_d 是退磁曲线的剩磁比, m_r 是初始磁化曲线的剩磁比。根据 Wohlfarth 的分析^[11], 若 $\Delta M > 0$, 则晶粒以交换耦合作用为主, ΔM 峰值越高, 交换耦合作用越强; 若 $\Delta M < 0$, 晶粒以长程静磁作用为主; $\Delta M = 0$ 说明晶粒间不存在相互作用。图 4 所示是淬速为 12 m/s 和 26 m/s 的样品最佳退火后 ΔM 随外加磁场 H 的变化曲线。在外磁场小于 500 kA/m 时 $\Delta M > 0$, 说明硬磁 Nd₂Fe₁₄B 相和软磁 α-Fe 相发生铁磁性耦合, 且 12 m/s 样品的 ΔM 峰值明显高于 26 m/s 的样品, 交换耦合作用强, 这是由于其显微组织均匀, α-Fe 相粒子细小且均匀分布的原故。较强的铁磁交换耦合作用导致其最大磁性能为: $H_c = 432.2$ kA/m, $J_r = 1.08$ T, $(BH)_{\max} = 115$ kJ/m³, 如表 1 所列。与 26 m/s 快淬并最优热处理后的样品比较, 矫顽力和体积电磁能分别提高了 20% 和 5%。

以上实验结果表明: 微观结构均匀、α-Fe 相粒子细小且均匀分布的组织有利于磁性能的提高, 我们可通过控制快淬速率达到这种理想的结构。当处于最佳淬速时, 软硬磁晶体相直接从液相析出, α-Fe 具有高形核率低生长率的特点, 因此其粒子细小且均匀分布。当快淬速率较高时, 液相首先淬成非晶相, 在随后晶化过程中, 由于软硬磁相的晶化温度不同, α-Fe 相将首先从非晶相中析出。快淬速率越高, α-Fe 的形核率越低, 同时非晶相的成分不

表 1 各种淬速下的磁性能

Table 1 Magnetic properties of Nd ₈ Fe ₈₆ B ₆ ribbons at different wheel speeds				
Wheel speed / (m·s ⁻¹)	Anneal temp. / °C	H_c / (kA·m ⁻¹)	J_r / T	$(BH)_{\max}$ / (kJ·m ⁻³)
12	350	432.2	1.08	115.0
16	630	356.1	1.08	100.4
20	700	358.3	1.01	110.7
26	650	327.2	1.05	105.7
32	700	335.2	1.06	106.4

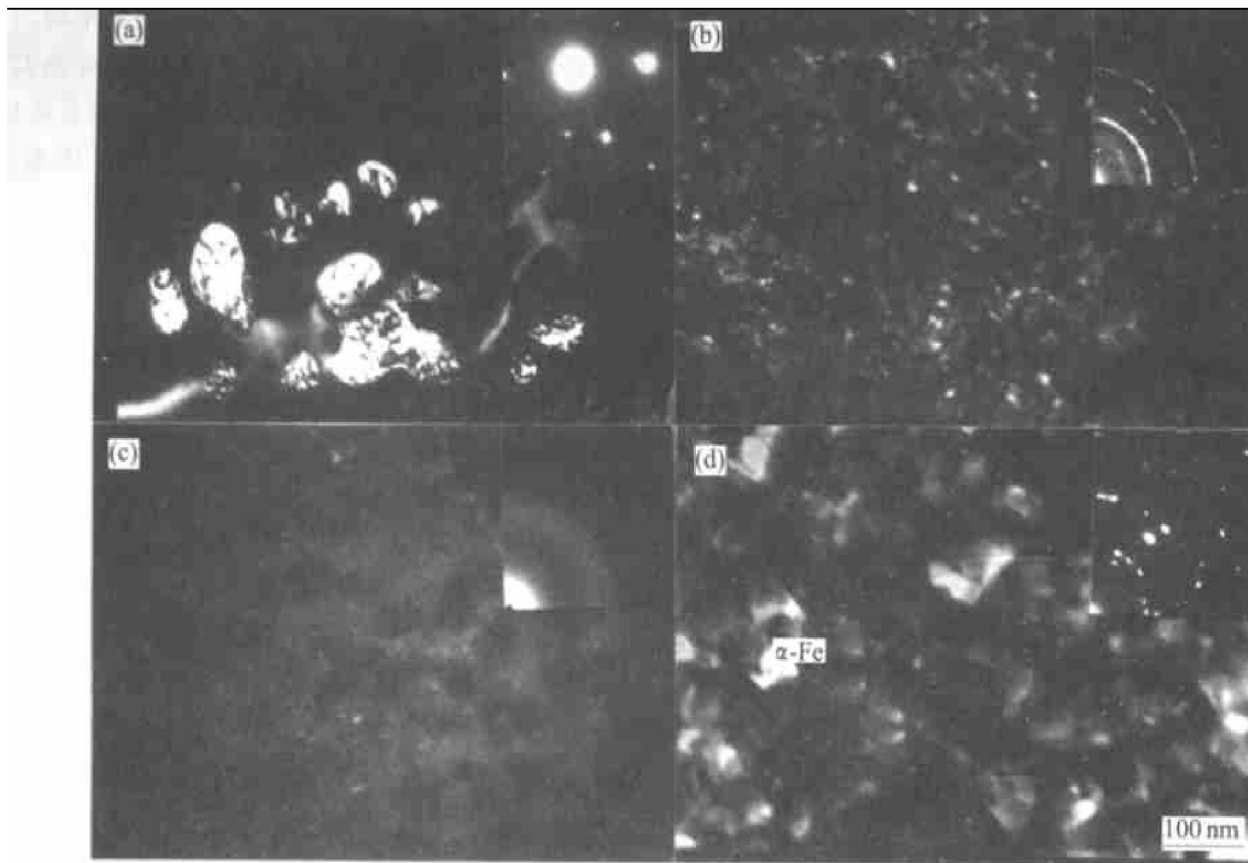


图 3 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 快淬样品 TEM 形貌像及电子衍射图

Fig. 3 TEM micrographs of optimum annealed $\text{Nd}_6\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ ribbons

(a) -10 m/s , as-spun; (b) -12 m/s , 350°C annealed;
(c) -26 m/s , as-spun; (d) -26 m/s , 650°C annealed

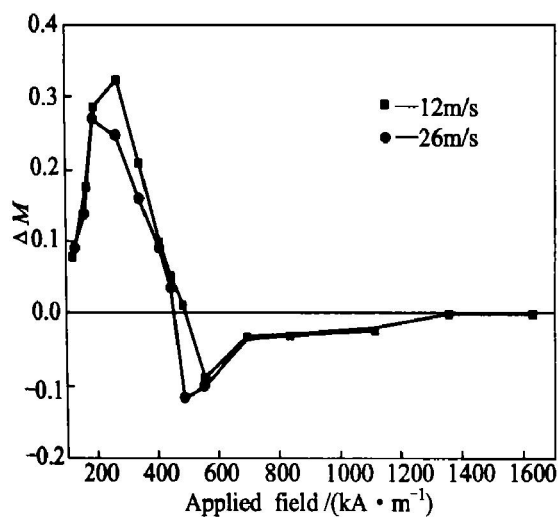


图 4 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 快淬带退磁曲线分析

Fig. 4 ΔM as a function of applied field to annealed $\text{Nd}_6\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ ribbons

均匀性和内应力也越大, 导致 $\alpha\text{-Fe}$ 粒子奇异长大, 这对材料的内禀磁性能是不利的。正是因为这两种结构的晶化过程和 $\alpha\text{-Fe}$ 相粒子长大动力学不同, 才导致磁性能的差异。当然完全达到最佳淬速是不现实的, 这是因为快淬过程受设备条件和材料成分

影响较大。将快淬速率控制在最佳淬速范围之内还是较为容易实现, 然后通过低温热处理, 消除少量非晶相带来的微观结构不均匀性, 同样可达到提高磁性能的目的。

3 结论

1) 对成分为 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 合金, 控制快淬速率在 12 m/s 时, 可直接得到显微组织均匀, $\alpha\text{-Fe}$ 相粒子细小且均匀分布的纳米双相耦合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 磁体。低温退火处理消除少量非晶相带来的成分不均匀性后, 磁性能为: $H_c = 432.2 \text{ kA/m}$, $J_r = 1.08 \text{ T}$, $(BH)_{\max} = 115 \text{ kJ/m}^3$ 。较之过快淬高温晶化的磁体, 矫顽力和体积电磁能分别提高了 20% 和 5%。

2) 过高速率的快淬样品, 由于软硬磁相晶化温度不同, 高温晶化时软磁 $\alpha\text{-Fe}$ 相首先析出, 快淬速率越高, 非晶相的成分不均匀性和内应力越大, 导致 $\alpha\text{-Fe}$ 粒子奇异生长, 尺寸可达到 100 nm 左

右, 这不利于软硬磁相的交换耦合作用, 有损磁性能。

[REFERENCES]

- [1] Kneller E F, Hawig R. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets [J]. IEEE Trans on Mag, 1991, 27: 3588 - 3600.
- [2] Schrefl T, Fidler J, Kronmüller H, et al. Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets [J]. Phys Rev B, 1994, 49: 6100 - 6110.
- [3] Skomski R, Coey J M D. Giant energy product in nanostructured two-phase magnets [J]. Phys Rev B, 1993, 48: 15812 - 15816.
- [4] Coehoorn R, de Mooij D B, de Waard C. Meltspun permanent magnet materials containing Fe_3B as the main phase [J]. J Magn Magn Mater, 1989, 80: 101 - 104.
- [5] Withanawasam L, Murphy A S, Hadjipanayis G C, et al. Nanocomposite $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ exchange coupled magnets [J]. J Appl Phys, 1994, 76: 7065 - 7067.
- [6] Ding J, McCormick P G, Street R. Remanence enhancement in mechanically alloyed isotropic $\text{Sm}_7\text{Fe}_{93}$ -nitride [J]. J Magn Magn Mater, 1993, 124: 1 - 4.
- [7] Smith P A I, Ding J, Street R, et al. Mechanically alloyed $\text{Sm}-(\text{Co-Fe})$ permanent magnets [J]. Scripta Mater, 1996, 34: 61 - 66.
- [8] 刘 颖, 陈 悦, 涂铭旌, 等. 高矫顽力的低钕 $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ 纳米晶合金的制备 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 259 - 262.
- LIU Ying, CHEN Yue, TU Ming-jing, et al. Preparation of $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ nanocrystalline alloy with high coercive force [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(2): 259 - 262.
- [9] Bauer J, Seager M, Zerm A, et al. Nanocrystalline FeNdB permanent magnets with enhanced remanence [J]. J Appl Phys, 1996, 80: 1667 - 1673.
- [10] Fischer R, Schrefl T, Kronmüller H. Grain size dependence of remanence and coercive field of isotropic nanocrystalline composite permanent magnets [J]. J Magn Magn Mater, 1996, 153: 35 - 49.
- [11] Wohlfarth E P. Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles [J]. J Appl Phys, 1958, 29: 595 - 596.

Microstructure and exchange coupling interaction of nanocomposite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ magnets

YANG Sen^{1, 2}, LI Shan-dong², LIU Xian-song², XIE Guo-zhi²,
TIAN Zong-jun², PENG Kun², SONG Xiao-ping¹, DU You-wei²

(1. Department of Physical Materials, School of Science,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

[Abstract] Nanocomposite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ magnets are synthesized by melt-spinning a $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ alloy and the effect of wheel speed on the microstructure and exchange coupling interaction is investigated. The results show that there is an optimum wheel speed about 12 m/s at which a homogeneous $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ microstructure with fine $\alpha\text{-Fe}$ grains is developed directly from the melt. After low temperature annealing, the non-uniform composition from amorphous is eliminated and the magnetic properties can increase. The maximum magnetic properties are: $H_c = 432.2 \text{ kA/m}$, $J_r = 1.08 \text{ T}$, $(BH)_{\max} = 115 \text{ kJ/m}^3$. However, higher wheel speed leads to the appearance of amorphous phase and its volume fraction increases with the increase of wheel speed. These result in a $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ structure with large $\alpha\text{-Fe}$ grains after a subsequent crystallization annealing, which deteriorates the exchange coupling between $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase and $\alpha\text{-Fe}$ phase and decrease its magnetic properties.

[Key words] nanocomposite magnets; exchange coupling interaction; microstructure; coercivity

(编辑 朱忠国)