

高矫顽力的低钕 $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ 纳米晶合金的制备^①

刘颖 陈悦 涂铭旌
(四川联合大学金属材料系, 成都 610065)

王永强
(中国西南应用磁学研究所, 绵阳 621600)

赵文金 李聪 彭倩 李卫军
(中国核动力院核燃料及材料重点实验室, 成都 610041)

摘要 采用单辊快淬工艺制备了一种低钕含量 $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ 纳米晶合金, 研究了快淬工艺与热处理工艺对该合金纳米晶的形成及磁性的影响。结果表明快淬速度和热处理温度都明显地影响低钕含量 $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ 纳米晶的形成及其磁性(内禀矫顽力 jH_c , 矫顽力 h_c , 剩磁 B_r 和最大磁能积 $(BH)_m$)。快淬速度 23 m/s 制备的非晶态合金, 在 685 °C 处理 30 min, 可获得最佳的磁性, 其粘结磁体的密度为 6.01 g/cm³ 时, $B_r = 655$ mT, $jH_c = 639.2$ kA/m, $h_c = 381.6$ kA/m, $(BH)_m = 65.68$ kJ/m³。

关键词 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$ 纳米晶 矫顽力 热处理 磁性

中图法分类号 O485.2

自 1984 年美国 GM 公司 Coat 等人公布了 NdFeB 快淬磁体以来^[1], 人们不断地改进和提高稀土永磁材料的磁性能, 特别是人们发现纳米尺寸的稀土 NdFeB 永磁合金的剩磁增强效应后^[2~4], 制成了低稀土含量的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$ 系和 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系等纳米复合永磁材料。它们虽然具有低的钕含量, 使其成本低, 剩磁高, 但内禀矫顽力低^[2~8] (一般小于 400 kA/m), 因而这类新材料的应用受到限制。为了满足实际使用要求, 需要提高其内禀矫顽力, 我们通过在三元 NdFeB 合金的基础上, 添加适量的 Co, Zr, Al 等合金元素, 制成了一种高内禀矫顽力(约 640 kA/m)和低钕含量(9%, 摩尔分数)的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$ 纳米复合永磁材料。

本文的目的是介绍快淬工艺和热处理工艺对所研究的 $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ 合金的组织结构和磁性能变化的影响规律, 并对其进行适当的分析讨论。

1 实验方法

采用工业纯的金属钕、钆、铝、钴及 DT2 工业纯 Fe 和 B-Fe 合金为原料, 在真空感应炉中熔炼成 $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ 合金, 然后在中国核动力院研制的电弧式单辊快淬炉中, 在高纯氩气氛的保护下进行不同速度快淬制成 $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ 合金条屑, 并分别将其在管式真空炉空中进行不同温度的热处理, 以获得低钕的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$ 纳米复合晶合金。其热处理保温时间为 20~30 min。

用透射电镜和 X 衍射方法分析上述合金快淬条屑及其热处理后的相结构, 并采用 5~10 μm 硅粉作标样, 用 Scherrer 方法^[9] 分析该低钕的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$ 纳米复相晶合金中的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的晶粒尺寸大小, 并用 TEM 观察 αFe 相晶粒尺寸大小。

将上述不同热处理工艺下制得的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/$

① 国家高性能核燃料及材料重点实验室资助项目
刘颖, 33 岁, 男, 副教授, 博士

收稿日期: 1998-07-16; 修回日期: 1998-10-30

α -Fe 纳米复相合金粉末分别与环氧树脂(含固化剂)混合均匀制成粘结永磁体试样,并在国产 DGY-2 型多功能永磁测量仪上测定粘结永磁体的磁性。

2 结果和分析

XRD 和 TEM 分析表明低钕含量的 $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ 合金在 20 m/s 淬速下制成的快淬条屑基本上呈非晶状态并伴有少量的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相,厚度约 28 μm ;在 23 m/s 淬速下制成的快淬条屑基本上呈完全的非晶状态,厚度约 25 μm ;在 26 m/s 淬速下制成的快淬合金条屑呈现完全的非晶状态,厚度约 24 μm 。它们在随后的热处理过程中均析出了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相,同时伴有一定量的 α -Fe 相 Fe_2B 相和少量非晶相。

图 1~4 给出了低钕含量的 $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ 合金在不同快淬速度和热处理温度下制备的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe 纳米复相合金与 2% (质量分数) 的环氧树脂复合成的粘结磁体的磁性。由此可知, (1) 随着快淬速度增加, 粘结磁体的磁性包括剩磁感应强度(B_r), 内禀矫顽力(jH_c), 矫顽力(H_c) 和最大磁能积(BH)_m 增大; 当快淬速度达到某一临界值后, 磁性变差。这是由于随着快淬速度增大, 快淬 $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ 合金将由微晶状态转变成非晶状态, 其快淬

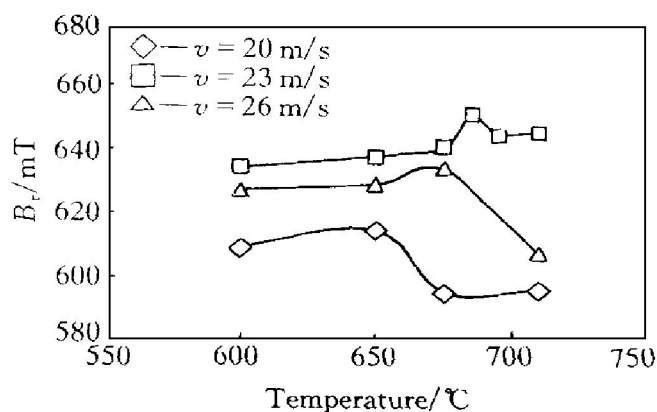


图 1 $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ 合金在不同快淬速度和热处理温度下的粘结磁体的剩磁

Fig. 1 Remanence of $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ alloy bonded magnet at different rapidly quenching speed and heat treatment temperature

条屑厚度由 28 μm 减小到约 25 μm , 快淬条屑中的成分也更均匀, 因而在随后的热处理过程中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 α -Fe 相析出就更加均匀, 磁性变好; 当快淬速度继续增大, 其快淬条屑呈完全的非晶状态, 且其厚度基本不变(24 μm), 它们在随后的热处理过程中, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 α -Fe 相析出反而会不均匀, 导致磁性下降。这与文献 [4, 7] 的结果相一致。(2) 在相同的快淬速度下, 低钕 $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ 非晶合金随着热处理温度的升高, 其磁性 B_r , jH_c , H_c , (BH)_m 增

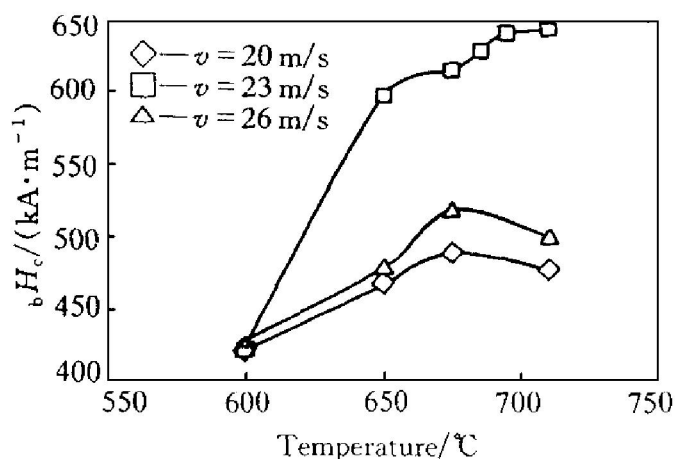


图 2 $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ 合金在不同快淬速度和热处理温度下的粘结磁体的内禀矫顽力

Fig. 2 jH_c of $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ alloy bonded magnet at different rapidly quenching speed and heat treatment temperature

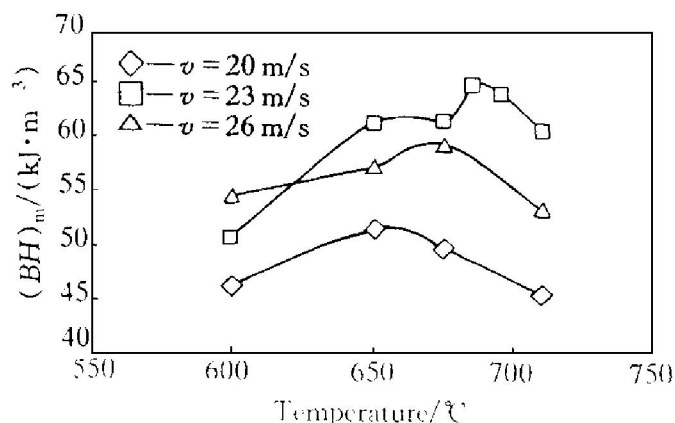


图 3 $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ 合金在不同快淬速度和热处理温度下的粘结磁体的最大磁能积

Fig. 3 (BH)_m of $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ alloy bonded magnet at different rapidly quenching speed and heat treatment temperature

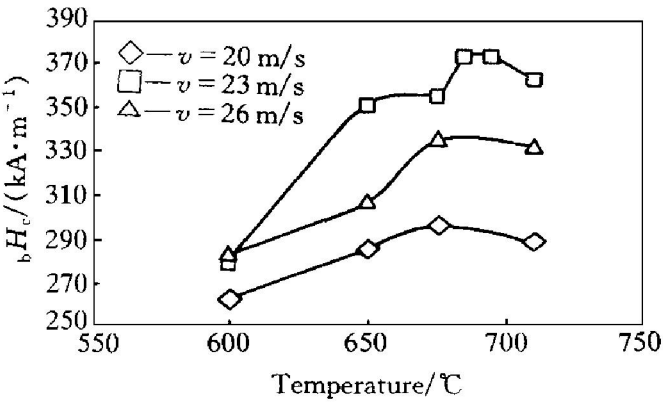


图 4 Nd₉(FeCoZrAl)₈₅B₆ 合金在不同快淬速度和热处理温度下的粘结磁体的矫顽力

Fig. 4 bH_c of Nd₉(FeCoZrAl)₈₅B₆ alloy bonded magnet at different rapidly quenching speed and heat treatment temperature

大,随后减小;该合金只有在 685 ℃热处理时,才可获得最佳的磁性。这是由于该非晶热处理后,将得到不同晶粒度的 Nd₂Fe₁₄B/ αFe 组织结构(见表 1),这种合金中的 Nd₂Fe₁₄B 相和 αFe 相,以及 Nd₂Fe₁₄B 相和 Nd₂Fe₁₄B 相之间的交换耦合效应对其磁性 B_r , bH_c , jH_c 和 $(BH)_m$ 起着决定性作用,而这种交换耦合效应与 Nd₂Fe₁₄B 相和 αFe 相的晶粒大小密切相关^[2-4]。当热处理温度低于 685 ℃时, Nd₂Fe₁₄B 相析出不充分,同时它周围存在过多的非晶相,而 αFe 相较少,使 Nd₂Fe₁₄B 相和 αFe 相, Nd₂Fe₁₄B 相和

表 1 非晶态 Nd₉(FeCoZrAl)₈₅B₆ 合金在不同温度晶化后的相组成及其尺寸大小

Table 1 Phase component and size of nano-crystalline Nd₉(FeCoZrAl)₈₅B₆

alloy crystallized under different temperatures

Temperature of heat treatment/ ℃	Phase component	Average size of Nd ₂ Fe ₁₄ B phase/ μm	Average size of αFe phase/ nm
600	Nd ₂ Fe ₁₄ B+ Am	—	—
650	Nd ₂ Fe ₁₄ B+ αFe+ Fe ₂ B+ Am	77.3	47
675	Nd ₂ Fe ₁₄ B+ αFe+ Fe ₂ B+ Am	53.2	—
685	Nd ₂ Fe ₁₄ B+ αFe+ Fe ₂ B	49.7	35
695	Nd ₂ Fe ₁₄ B+ αFe+ Fe ₂ B	52.7	—
710	Nd ₂ Fe ₁₄ B+ αFe+ Fe ₂ B	—	—

Nd₂Fe₁₄B 相之间的交换耦合效应减弱,从而使永磁性能下降,当热处理温度过高时, Nd₂Fe₁₄B 相虽然析出充分,但其晶粒尺寸也较大,反而也会减弱 Nd₂Fe₁₄B 相和 αFe 相之间, Nd₂Fe₁₄B 相和 Nd₂Fe₁₄B 相晶粒间的交换耦合效应。只有当热处理温度适中即 685 ℃时,既可保证 Nd₂Fe₁₄B 相和 αFe 相析出充分,又不至于明显长大,才能使 Nd₂Fe₁₄B 相和 αFe 相之间, Nd₂Fe₁₄B 相和 Nd₂Fe₁₄B 相之间的耦合效应达到最佳,从而增大剩磁,使该合金获得最佳的磁性能。

3 结论

- (1) 快淬速度明显地影响着低钕含量的 Nd₉(FeCoZrAl)₈₅B₆ 合金快速凝固结晶的过程和热处理过程中 Nd₂Fe₁₄B 相和 αFe 相的析出过程。
- (2) 热处理温度显著地影响低钕含量的 Nd₉(FeCoZrAl)₈₅B₆ 非晶态合金热处理过程中 Nd₂Fe₁₄B 相和 αFe 相的析出行为和它们的晶粒尺寸大小。
- (3) 低钕含量的 Nd₉(FeCoZrAl)₈₅B₆ 非晶态合金晶化后的 Nd₂Fe₁₄B 相和 αFe 相晶粒尺寸大小对 Nd₂Fe₁₄B/ αFe 双相永磁合金的磁耦合效应具有决定性的作用,从而影响其磁性能。
- (4) 低钕含量的 Nd₉(FeCoZrAl)₈₅B₆ 非晶态合金在最佳条件下处理后制得的粘结磁体性能为 $B_r= 655$ mT, $jH_c= 639.2$ kA/ m, $bH_c= 381.6$ kA/ m, $(BH)_m= 65.68$ kJ/ m³。

REFERENCES

1 Croat J *et al.* J Appl Phys, 1984, 55: 2078.
2 Coehoorn R *et al.* J Mag Mat, 1989, 80: 101.
3 Satoshi Hirosawa, Hirokozu Kanekiyo *et al.* J Appl Phys, 1993, 73(10): 6488.
4 Manaf A, Buckley R A, Davies H D. J Mag Mag Mat, 1993, 128, 302.
5 Manaf A, Buckley R A and Davies H D *et al.* J Mag Mag Mat, 1991, 101: 360.

- 6 Hirosawa and Tomizawa H. J Japanese Appl Mag Soc, 1997, 21(4-1): 160.
- 7 Dahlgren M, Kou X C *et al.* IEEE Transaction on Magnetism, 1997, 33(3): 2366.
- 8 Jurczyk M. Alloy and Compound, 1995, 230, L1- L3.
- 9 Sheng Shixiong (盛世雄). X-ray Diffraction Analyzing (X射线衍射分析). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1986: 441.

PREPARATION OF $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ NANO-CRYSTALLINE ALLOY WITH HIGH COERCIVE FORCE

Liu Ying, Chen Yue and Tu Mingjing

Department of Metal Material, Sichuan Union University, Chengdu 610065, P. R. China

Wang Yongqiang

The Institute of Applied Magnetic of South-west in China, Mianyang 621600, P. R. China

Zhao Wenjin, Li Cong, Peng Qian and Li Weijun

The State Key Lab of Nuclear Fuel and Material of CNPI, Chengdu 610041, P. R. China

ABSTRACT A $\text{Nd}_9(\text{FeCoZrAl})_{85}\text{B}_6$ nanostructured alloy has been prepared by melt spinning onto a copper roll, and the effect of the circumferential speed and the heat treatment process on its crystallizing and magnetic properties has been studied. The results showed that the speed and the heat treatment process influence obviously the crystallizing of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\alpha\text{-Fe}$ phase, the grain size and the magnetic properties of the alloy. Firstly, the magnetic properties increase with increasing the rapidly quenching speed, and then decrease. When the heat treatment temperature is raised, the magnetic properties increase, but the magnetic properties decrease with continuing to raise heat treatment temperature. The reasons are that the difference of the crystallizing and the grain size of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase $\alpha\text{-Fe}$ results in the difference of the magnetic coupling effect between the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains and the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grain and $\alpha\text{-Fe}$ grain. Thus, the nanocrystalline alloy has different magnetic properties. The alloy possesses optimum magnetic properties, and the magnetic properties of its epoxy resin bonded magnet are $B_r = 655 \text{ mT}$, $jH_c = 639.2 \text{ kA/m}$, $jH_c = 381.6 \text{ kA/m}$, $(BH)_m = 65.68 \text{ kJ/m}^3$.

Key words $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite rapidly quenching speed heat treatment magnetic properties

(编辑 朱忠国)