文章编号:1004-0609(2011)05-1118-05

铜模吸铸法制备 Fe-Nd-Al-B-Dy 合金的结构和磁性能

白 琴¹, 满 华, 唐永军, 郝彦斐, 徐 晖, 夏 爽, 胡业旻

(上海大学 材料研究所, 上海 200072)

摘 要:为了进一步改善 Fe-Nd-Al-B 非晶合金的非晶形成能力和磁性能,研究添加 Dy 元素对此体系合金的显微 结构、磁性能以及晶化行为的影响。利用铜模吸铸法制备厚度为 1mm 的片状 (Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{100-x}Dy_x(x=0, 1, 3, 6)合金。采用示差扫描量热法(DSC),振动样品磁强计(VSM)和 X 射线衍射仪(XRD)研究 Dy 对该系列合金非晶 形成能力、磁性能和晶化行为的影响。结果表明,添加少量 Dy 元素使得合金 Fe-Nd-Al-B-Dy 的磁性能各项指标 大幅度提高,得到较好的硬磁性。然而,当进一步提高 Dy 含量到 6%时,合金呈现顺磁性。Fe-Nd-Al-B-Dy 系合 金晶化后,磁性能会发生很大转变,其中具有较好硬磁性的(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})₉₉Dy₁ 合金在完全晶化后呈现为 顺磁性。

关键词:大块非晶合金;非晶形成能力;磁性;晶化行为 中图分类号:TG139;TG115.27 文献标志码:A

Structure and magnetic properties of Fe-Nd-Al-B-Dy alloys by suction casting

BAI Qin, MAN Hua, TANG Yong-jun, HAO Yan-pei, XU Hui, XIA Shuang, HU Ye-min

(Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai, 200072, China)

Abstract: In order to improve the glass-forming ability and magnetic properties of the Fe-Nd-Al-B alloy, the effect of Dy addition on the microstructure, magnetic properties and crystallization behavior of the Fe-Nd-Al-B alloy were investigated. The $(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{100-x}Dy_x(x=0, 1, 3, 6)$ alloy plate with thickness of 1mm were prepared by suction casting into the copper mold. The glass-forming ability, magnetic properties and thermal stability of the Fe-Nd-Al-B-Dy bulk alloys were investigated by differential scanning calorimetry(DSC), vibrating sample magnetometer (VSM) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the little addition of Dy can effectively enhance the magnetic property of the alloy and the alloy shows hard magnetic property. However, the alloy with 6% addition of Dy shows paramagnetic property. The magnetic properties of the alloys are greatly changed after crystallization. The $(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{99}Dy_1$ alloy, which shows hard magnetic property as the suction casting sample, shows paramagnetic property after crystallization.

Key words: bulk amorphous alloy, glass forming ability, magnetic property, crystallization behavior

1996 年, Inoue 等^[1-2]成功制备了 Nd-Fe-A1 系三 元大块非晶合金,该合金体系具有很好的玻璃形成能 力,且在室温下具有硬磁性,引起了人们的广泛关注。 但是 Nd-Fe-Al 大块非晶合金也存在着自身的不足,其 饱和磁化强度和剩磁比较低^[3-4],这一点大大限制了该

合金作为永磁材料的应用。另外,该合金的稀土含量 超过 50%(摩尔分数),成本较高,其实际应用前景令 人担忧。

研究人员考虑在 Nd-Fe-Al 体系的基础上增加铁的含量,从而提高合金的饱和磁化强度和剩余磁化强

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51001066);上海市重点学科建设项目(S30107)

收稿日期:2010-08-25;修订日期:2010-11-22

通信作者:白琴,讲师,博士;电话:021-66135058;E-mail:baiqin31@shu.edu.cn

度,改善合金的磁性能,但这同时也降低了合金的非 晶形成能力^[5-7]。BAI 等^[8]的研究结果表明,成分为 Fe₅₃Nd₃₇Al₁₀的合金具有较强的非晶形成能力,在室温 下表现为软磁性。在该合金中添加少量 B 元素后,获 得了具有较好硬磁性的 (Fe_{0.53}Nd_{0.37}Al_{0.1})_96B_4 \approx Fe₅₁Nd₃₅Al₁₀B₄合金^[9]。在 Fe-Nd-Al-B 合金的基础上, 尝试添加其他元素(如 Zr^[10], Nb^[11]), 对合金的非晶形 成能力都有所提高,但是合金的硬磁性都有所降低。 本实验将在 $Fe_{51}Nd_{35}Al_{10}B_4$ 合金的基础上,添加合金 元素 Dy,研究此元素对合金非晶形成能力、磁性能以 及晶化行为的影响。考虑在 Fe₅₁Nd₃₅Al₁₀B₄ 合金中添 加元素 Dy 是因为 Dy₂Fe₁₄B 的各向异性场比 Nd₂Fe₁₄B 大得多,这可能会使合金的内禀矫顽力有很大的提高。 而且据文献报道 ,Dy 元素的添加对永磁材料的磁性有 很大的影响, 会使得合金的内禀矫顽力有所提高, 而 剩余磁化强度和饱和磁化强度稍有降低[12-13],可以通 过适量 Dy 元素的加入提高永磁材料的最大磁能积。

1 实验

将纯度(质量分数)为 99.9%的 Fe、Nd、Al、Dy 纯金属和 Fe-B 合金按名义成分(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}-B_{0.04})_{100-x}Dy_x(x=0, 1, 3, 6)配料,用电弧炉在高纯氩气气 氛下熔炼成母锭。为保证母合金成分的均匀性,每个 铸锭反复熔炼4次。用铜模吸铸法制得1mm×10mm ×80mm的合金片材。样品在D/max 2550V型全自动 X射线衍射仪(Cu靶、K_a射线)上进行X射线衍射分析。 用 Perkin-Elmer DSC-7示差扫描量热仪进行热分析, 加热速度为20 K/min。利用 JDM-13 型振动样品磁强 计(VSM)测量合金的磁性能,最大外加磁场是1.8 T。 合金的居里转变点在 TGA2050 热重分析仪上进行测 试分析。

2 结果与讨论

图 1 所示为铸态(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{100-x}Dy_x($x = 0 \sim 6$)合金的 DSC 曲线。从合金的 DSC 曲线可以观察 到,随着 Dy 含量的增加,合金的非晶形成能力发生 了很大变化。合金中 Dy 含量(摩尔分数)为 0、1%和 3%时,DSC 曲线有明显的放热峰,说明合金中含有一 定比例的非晶相。当 Dy 含量达到 6%时,DSC 曲线中 已没有明显的放热峰,说明该合金中不含有非晶相。 所以,添加 Dy 元素会降低 Fe-Nd-Al-B 合金的非晶形 成能力,特别是当 Dy 元素达到一定含量后(如 6%)。

铸态(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{100-x}Dy_x(x=0~6)合金的 磁滞回线如图 2 所示,合金的 M_s 、 M_r 与_j H_c 随 Dy 含 量的变化曲线如图 3 所示。没有添加 Dy 元素时,合 金的内禀矫顽力为 237.4 kA/m,剩余磁化强度为 13.4 A·m²/kg;当 Dy 含量(摩尔分数)为 1%时,合金的内禀 矫顽力提高到 491 kA/m,剩余磁化强度提高到 20.1 A·m²/kg,饱和磁化强度也略有提高。但随着合金中 Dy 含量的不断增加,合金的 M_s 和 M_r 明显下降,同时 内禀矫顽力也有所减小。当合金中 Dy 含量达到 6%时, 合金表现为顺磁性。

图 4 为(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{100-x}Dy_x(x=0~6)合金 的 XRD 谱。从图 4 中可以看出,随着 Dy 含量的增加, 合金中的非晶相的相对含量逐渐减少。XRD 谱表明,



图 1 铸态(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{100-x}Dy_x 合金的 DSC 曲线 **Fig.1** DSC curves of suction casting (Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}-B_{0.04})_{100-x}Dy_x alloys: (a) x=0; (b) x=1; (c) x=3; (d) x=6



图 2 铸态(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{100-x}Dy_x合金的磁滞回线 **Fig.2** *M*—*H* hysteresis loops for suction casting (Fe_{0.51} Nd_{0.35}-Al_{0.10}B_{0.04})_{100-x}Dy_x alloys: (a) x=0; (b) x=1; (c) x=3; (d) x=6

不含 Dy 元素的 $Fe_{51}Nd_{35}Al_{10}B_4$ 合金由部分非晶相和晶 态相组成,其中晶态相为 Nd_2Fe_{17} 、Nd 和 $Nd_2Fe_{14}B_0$ 在添加了 1%Dy 的合金中,非晶相的相对含量减小, 晶态相为 Nd_2Fe_{17} 、Nd 和 $Nd(Dy)_2Fe_{14}B_0$ 结合图 2 和 图 4 可知,合金的内禀矫顽力在 Dy 含量为 1%时有了 明显的提高。这是因为 Dy 元素部分替代了硬磁性相



图 **3** 铸态(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{100-x}Dy_x(x=0~6)合金饱和磁 化强度、剩磁和内禀矫顽力随 Dy 含量的变化曲线

Fig.3 Change curves with Dy content in saturation magnetization, remanent magnetization and coercive force for suction casting $(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{100-x}Dy_x(x=0~6)$ alloys: (a) M_{s} ; (b) M_{r} ; (c) $_{j}H_{c}$ Nd₂Fe₁₄B 中的 Nd,产生了 Dy₂Fe₁₄B 相,且 Dy₂Fe₁₄B 的各向异性场(12.57 MA/m)比 Nd₂Fe₁₄B 相的各向异性 场(7 MA/m)大很多^[14]。当 Dy 含量增加到 3%时,合金 中 Nd₂Fe₁₇相的比例减少,出现了晶态相 AlNd₃^[15],该 相在室温下表现为顺磁性。Dy₂Fe₁₄B 相的饱和磁化强 度为 0.7T,比 Nd₂Fe₁₄B 相的饱和磁化强度 1.6T 小很 多,这导致合金在 Dy 含量为 3%和 6%时,合金的饱 和磁化强度有了明显的降低,特别是当合金的 Dy 含 量为 6%时,合金表现为顺磁性。当 Dy 含量为 6%时, 合金完全由晶态相组成,这个结果是与合金的 DSC 结 果(见图 1)一致。



图 4 铸态(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{100-x}Dy_x 合金的 XRD 谱 **Fig.4** XRD patterns of $[(Fe_{0.53}Nd_{0.37}Al_{0.1})_{96}B_4]_{100-x}Nb_x(x=0~6)$ alloys: (a) x=0; (b) x=1; (c) x=3; (d) x=6;

图 5 所示为铸态(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{100-x}Dy (x= 0~6)合金在磁场下的 TG 曲线。从 TG 曲线上可以看 出,当x为0、1 和 3 时,合金在 575K 左右都有明显 的质量损失现象;当x=6 时,TG 曲线中的质量损失 现象不明显。这说明在 Dy 含量为 0、1%和 3%时,合 金中含有 Nd(Dy)₂Fe₁₄B 相,而 Dy 含量为 6%时合金 已经没有该相,合金表现为顺磁性。这个结果和合金 的 XRD 分析结果(见图 4)相一致。

适量添加 Dy 元素(如 1%)可以使合金的磁性能得 到明显的提高,合金的内禀矫顽力、剩余磁化强度以 及饱和磁化强度都有所提高。但是,如前所述,Dy 元素的添加会使 Fe₅₁Nd₃₅Al₁₀B₄ 合金的非晶形成能力 降低,特别是 Dy 含量达到 6%时,合金中已经不含有 非晶相,因此 Dy 元素一旦过度加入(如 6%)会使合金 转变成顺磁性。

Fe₅₁Nd₃₅Al₁₀B₄合金(Dy 含量为 0)在铸态时表现为 硬磁性,其内禀矫顽力达到 237.4 kA/m^[9],在 823K 晶 化退火 20 min 后,合金的内禀矫顽力大幅度提高,达 到 588 kA/m(见图 6)。当 $Fe_{51}Nd_{35}Al_{10}B_4$ 合金中添加 1%Dy 元素时,合金的磁性能有很大程度的提高。为 了研究该合金在晶化退火后内禀矫顽力的变化规律以 及比较 x=0 和 x=1 时合金的晶化行为,将($Fe_{0.51}Nd_{0.35}-Al_{0.10}B_{0.04}$)99Dy1合金也在 823 K 退火 20 min,观察该 合金的磁性能变化。



图 5 铸态(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{100-x}Dy_x合金在磁场下的 TG 曲线

Fig.5 TG curves of suction casting $(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{100-x}$ -Dy_x alloy: (a) x=0; (b) x=1; (c) x=3; (d) x=6



图 6 Fe₅₁Nd₃₅Al₁₀B₄合金的磁滞回线



图 7 所示为铸态和退火态(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})₉₉-Dy₁ 合金的磁滞回线图。铸态和退火态 x=0 和 x=1 合 金的磁性能数据列在表 1 中。铸态 Fe₅₁Nd₃₅Al₁₀B₄ 合 金在晶化退火后,其内禀矫顽力得到大幅度的提高, 但是饱和磁化强度有所降低。而 x=1 合金虽然在铸态 时也表现为硬磁性,而且其内禀矫顽力、剩磁和饱和 磁化强度都比 x=0 合金的大,但该合金的内禀矫顽力 并没有在退火后有所提高,而是在晶化退火后表现为顺磁性。 $(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{99}Dy_1$ 合金的晶化行为与 $Fe_{51}Nd_{35}Al_{10}B_4$ 合金的晶化行为有很大差别。



图 7 (Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})₉₉Dy₁合金的磁滞回线 Fig.7 *M*—*H* hysteresis loops for (Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})₉₉Dy₁

alloys: (a) Suction casting alloy; (b) Annealed alloy

表 1 (Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{100-x}Dy_x(x=0, 1)合金的磁性能 **Table 1** Magnetic properties of (Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10} B_{0.04})_{100-x}-Dy_x(x=0, 1) alloys

Alloy	$M_{\rm s}/$ (A·m ² ·kg ⁻¹)	$M_{\rm r}/$ (A·m ² ·kg ⁻¹)	$_{j}H_{c}/$ (kA·m ⁻¹)
Suction casting alloy, <i>x</i> =0	41.45	13.42	237.4
Annealed alloy, $x=0$	29.37	12.90	588.0
Suction casting alloy, $x=1$	44.50	20.10	491.0
Annealed alloy, $x=1$	Paramagnetic property		

 $Fe_{51}Nd_{35}Al_{10}B_4$ 合金在退火后,硬磁性相 Nd_2Fe_{14}B 的相对含量有所增多,所以该合金在晶化退火后磁性 能有所提高,特别是内禀矫顽力得到大幅提高^[9]。图 8 所示为(Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{99}Dy_1 铸态和退火态合金 的 XRD 谱。从图 8 可以看出,Dy 含量为 1%的(Fe_{0.51}-Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})_{99}Dy_1 铸态合金中,非晶相的相对含量 较少,晶态相为 Nd_2Fe_{17}、Nd 和 Nd(Dy)_2Fe_{14}B。当铸 态合金退火后,其中的 Nd(Dy)_2Fe_{14}B 和 Nd_2Fe_{17}相消 失,合金含有的晶态相为 Nd 和 AlFe^[16]相。这些相在 室温下都表现为顺磁性,所以合金表现为顺磁性。由 此发现,添加微量的 Dy 元素(如 1%)可使铸态 Fe_{51}Nd_{35}Al_{10}B_4 合金的硬磁性提高,但是其晶化行为却 发生了很大的改变,晶化退火后的合金不再表现为硬 磁性,而是转变为顺磁性。



图 8 (Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})₉₉Dy₁ 合金的 XRD 谱 Fig.8 XRD patterns of (Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})₉₉Dy₁ alloys:

(a) Suction casting alloy; (b) Annealed alloy

3 结论

1) 在合金 Fe-Nd-Al-B 中添加适量(如 1%)的 Dy 元素时,合金的磁性能将会大幅度提高,特别是合金 的内禀矫顽力。

2) (Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})₉₉Dy₁ 合金的磁性能如下: M_s =44.50 A·m²/kg, M_r =20.10 A·m²/kg, $_iH_c$ =491 kA/m_o

 (Fe_{0.51}Nd_{0.35}Al_{0.10}B_{0.04})₉₉Dy₁ 合金在完全晶化后 呈现为顺磁性。

4) 当合金 Fe-Nd-Al-B-Dy 的 Dy 含量(摩尔分数)达到 6%时,合金呈现顺磁性。

REFERENCES

- INOUE A, ZHANG T, TAKEUCHI A. Hard magnetic bulk amorphous Nd-Fe-Al alloys of 12 mm in diameter made by suction casting[J]. Materials Transactions JIM, 1996, 37: 636–640.
- [2] INOUE A, ZHANG T, ZHANG W. Bulk Nd-Fe-Al amorphous alloys with hard magnetic properties [J]. Materials Transactions JIM, 1996, 37: 99–108.
- [3] INOUE A, ZHANG T. Thermal stability and glass-forming ability of amorphous Nd-Al-TM (TM = Fe, Co, Ni or Cu) alloys [J]. Materials Science and Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 1997, 226: 393–396.
- [4] TAKEUCHI A, INOUE A. Bulk amorphous and partially crystallized alloys in Nd-Fe-(Al, B) system with hard magnetic properties prepared by arc melting [J]. Materials Transactions,

2002, 43: 1985-1991.

- [5] CHEN D, TAKEUCHI A, INOUE A. Thermal stability and magnetic properties of Fe-Nd-Al amorphous alloys [J]. Materials Transactions, 2005, 46: 2844–2847.
- [6] 陈 鼎, 陈振华, INOUE A. 富铁 Fe-Nd-Al 系大块非晶合金的 制备及其性能[J].中国有色金属学报, 2007, 17: 406-409.
 CHEN Ding, CHEN Zhen-hua, INOUE A. Preparation and properties of Fe-rich bulk Fe-Nd-Al amorphous alloys[J].
 Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17: 406-409.
- [7] CHEN D, TAKEUCHI A, INOUE A. Bulk Fe-Nd-Al amorphous alloys with hard magnetic properties[J]. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2006, 8: 1727–1730.
- [8] BAI Q, XU H, TAN X H. Magnetic properties of the Fe-Nd-Al alloys prepared by suction casting[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42: 8248–8250.
- [9] BAI Q, XU H, TAN X H. Effect of boron addition on the magnetic properties of the Fe-Nd-Al alloys prepared by suction casting[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 445/446: 513-516.
- [10] BAI Q, XU H, TAN X H. Effect of Zr addition on glass-forming ability and magnetic properties of Fe-Nd-Al-B alloys prepared by suction casting[J]. Chinese Physics Letters, 2009, 26: 057503-1-4.
- [11] 蒙 韬,徐 晖,白 琴,谭晓华. 铜模吸铸法制备 Fe-Nd-Al-B-Nb 合金的结构和磁性能的研究[J]. 稀有金属材 料与工程, 2008, 37: 1384–1387.
 MENG Tao, XU Hui, BAI Qin, TAN Xiao-hua. Study on the structure and magnetic properties of Fe-Nd-Al-B-Nb alloys by suction casting[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37: 1384–1387.
- [12] CHEN W, GAO R W, ZHU M G. Magnetic properties and coercivity mechanism of isotropic HDDR NdFeB bonded magnets with Co and Dy addition[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 261: 222–227.
- [13] YU L Q, WEN Y H, YAN M. Effects of Dy and Nb on the magnetic properties and corrosion resistance of sintered NdFeB[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 283: 353–356.
- [14] KIM S G, KIM M J, RYU K S. Effect of Dy on magnetic properties of α-Fe/Nd2Fe14B type alloy[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1999, 35: 3316–3318.
- [15] ZHOU H Y, YAO Q R, YUAN S L. The 500 isothermal section of the Nd-Al-Ti ternary system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 381: 137–139.
- [16] RZYMAN K, MOSER Z, MIODOWNIK A.P, KAUFMAN L. Enthalpies of formation of AlFe: Experiment versus theory[J]. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2000, 24: 309–318.

(编辑 何学锋)