

[文章编号] 1004-0609(2001)S2-0139-04

纳米 Fe 粉制备的高性能 NdFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x 氮化物^①

杨红川, 张久兴, 周美玲, 左铁镛

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 教育部新型功能材料重点实验室, 北京 100022)

[摘要] 研究了纳米 Fe 粉掺杂的 Nd, Fe, Mo 混合粉末的机械合金化过程。用 X 射线衍射及扫描电镜分析了球磨过程粉末微结构的变化, 并结合选区电子衍射分析, 证实球磨的最终产物为非晶、 α -Fe 和少量的 Mo。差示扫描量热法(DSC)分析球磨粉的晶化过程中发现, 其非晶晶化过程中无结构弛豫现象。通过优化工艺, 得到了非常好的磁性能。

[关键词] 纳米; 球磨; 非晶; 晶化

[中图分类号] TG 273

[文献标识码] A

Nd(Fe, M)₁₂N_x (M = V, Mo 等) 氮化物具有优良的内禀磁性能, 能与 Nd-Fe-B 磁体相媲美^[1~3], 因此, 引起日益广泛的关注和研究。磁性材料工作者为了使之尽早的实用化, 对其制备工艺进行了初步研究, 遗憾的是其技术磁性能并不理想, Nd(Fe, M)₁₂N_x (M = V, Mo 等) 所具有的永磁潜力远未开发出来。由于纳米材料具有独特的纳米晶粒及高浓度晶界特征以及由此而产生的小尺寸量子效应和晶界效应, 使其表现出一系列与普通多晶体和非晶态固体有本质差别的力学、磁、光、电、声等性能^[4], 使得对纳米材料的制备、结构、性能及其应用研究成为 90 年代后材料科学的研究热点。机械合金化是 70 年代末发展起来的一种制备材料的新工艺, 该法能够制备多种亚稳态材料, 如非晶^[5]、准晶、纳米晶以及稀土永磁^[6]等, 该方法具有设备简单、工艺流程短、工艺技术容易控制的特点。作者采用纳米 Fe 粉掺杂的方法对机械合金化制备具有纳米结构的 NdFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x 氮化物进行了探索性研究。

1 实验过程

将 Nd 粉(纯度 99.5%, 粒度约 0.5 mm)、纳米 Fe 粉(纯度 99.9%, 粒度<100 nm) 和 Mo 粉(纯度 99.9%, 粒度<4 μ m) 按化学计量式 NdFe_{10.5}Mo_{1.5} 混合, 为弥补 Nd 在球磨过程的损耗多加 25% (质量分数)。使用前, 纳米 Fe 粉必须进行活化处理, Mo 粉必须进行还原处理, Nd 粉为实验室自备。把

单质元素粉连同球磨介质装入不锈钢球磨罐内, 在 GN-2 型高能球磨机上进行机械合金化, 高纯氩保护, 球料重量比为 15:1, 球磨介质为 GCr15 钢球, 球径为 d10 mm 和 d6 mm 两种, 转速 700 r/min。每隔一段时间取样分析, 所有的装粉和取粉过程均在充满氩气的手套操作箱中进行。用 Philipsx-1800 X 射线衍射仪分析粉末的微结构, 通过 X 射线衍射仪上自带的软件程序测定粉末的平均晶粒度。所使用的公式为: 晶粒度 = $K \lambda W_{\text{size}} \cos \theta$, 式中 $W_{\text{size}} = W_b - W_s$; 微观应变 = $W_{\text{strain}} / 4 \tan \theta$, 式中 $W_{\text{strain}} = (W_{b2} - W_{s2})^{1/2}$ 。 W_{size} 为由晶粒细化导致的宽化, W_{strain} 为由微观应变导致的宽化, W_b 为仪测宽度, W_s 为工具宽度, K 为尺寸和形状因子, λ 为波长。粉末微观组织观察在扫描电子显微镜(SEM) 上进行, 通过透射电子显微镜进行选区电子显微分析, 非晶粉末的晶化相变过程分析在差示扫描量热分析仪(DSC) 上进行; 磁性能在振动样品磁强计(VSM) 上, 使用氮化后的粉末直接测得, 所加外场为 20 kOe。

2 结果和分析

图 1 所示为 Nd, Fe, Mo 单质元素粉末在不同球磨时间的 X 射线衍射图。从图中可以看到, 随着球磨的进行, Nd 峰迅速消失, Fe, Mo 衍射峰发生宽化, 强度逐渐变弱, 到 3 h 在 45°附近出现展宽峰, 这预示着非晶开始形成。随着球磨的进行, 衍

① [收稿日期] 2001-04-09; [修订日期] 2001-07-20

[作者简介] 杨红川(1968-), 男, 博士研究生。

射峰继续宽化, 到12 h, X射线衍射峰基本不再发生变化, 且已形成非常明显的宽峰分布。说明机械合金化过程已完成, 此时的展宽峰是漫散的非晶峰和残留的 α -Fe峰的叠加。最终的球磨产物为非晶态、 α -Fe和微量Mo的混合物。

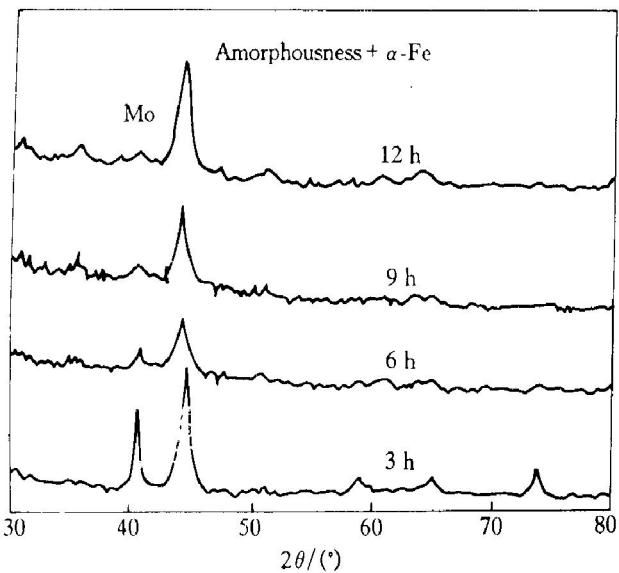


图1 Nd, Fe, Mo混合粉末不同球磨时间的X射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns for Nd, Fe, Mo blended powders for different milling time

图2所示为球磨产物的选区电子衍射图, 从图中可以看到漫散的非晶衍射环和少量的单晶衍射斑点。

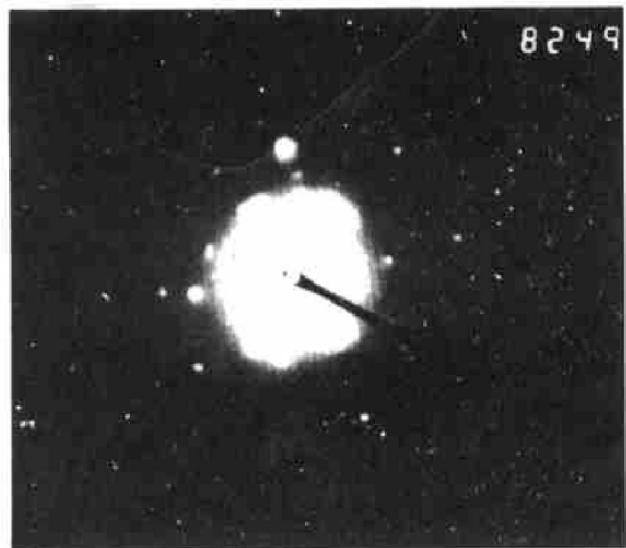


图2 球磨12 h选区电子衍射

Fig. 2 Selected area electron diffraction of MA powdered sample for 12 h

图3所示为球磨过程中铁的晶粒度随球磨时间的变化规律, 从图中可以看到, 在球磨过程中, 铁的晶粒迅速变细, 球磨结束时, 铁的平均晶粒度已

达10 nm以下。粉末在球磨过程中, 由于冷焊的作用会形成复合颗粒^[7]。图4为球磨12 h复合颗粒的背散射电子原子序数像, 从图中可以看到非常细小的层片状Fe, Mo结构, 由于Nd在球磨过程中迅速纳米化且快速向Fe, Mo层中扩散, 因此, 在图4中已看不到Fe, Mo之间的Nd层。在图1中, 球磨初期Nd的衍射峰迅速消失也说明了这一点。通过电子能谱分析, 可以进一步证明Fe, Mo片层中均含有一定量的Nd元素, 且Nd在铁层中的含量明显高于在Mo层中的含量, 这同时也说明Nd在Fe层中的扩散速度高于Mo层中的扩散速度。

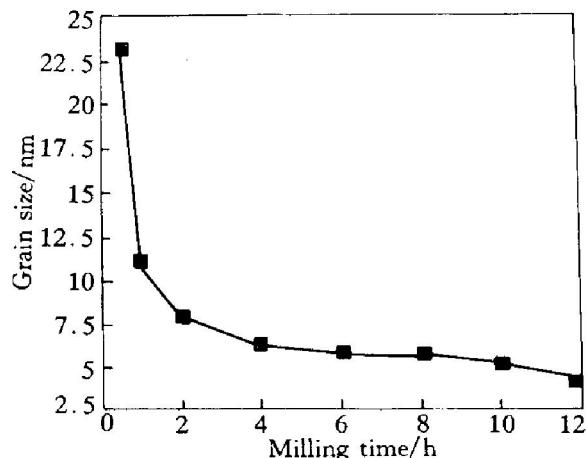


图3 晶粒度与球磨时间的关系图

Fig. 3 Grain size vs milling time

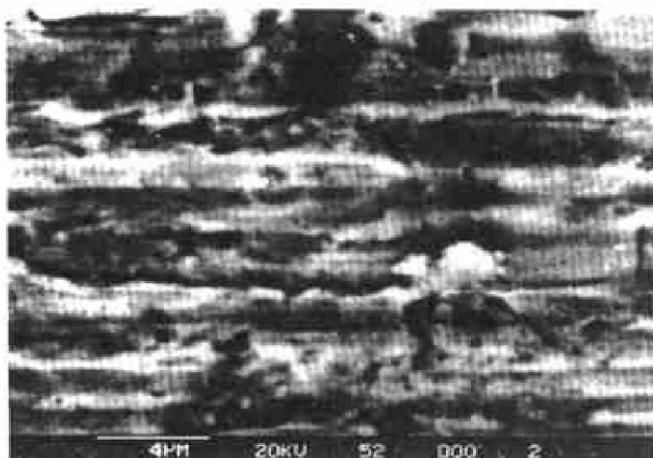


图4 MA 12 h复合颗粒背散射电子原子序数像

Fig. 4 MA 12 h back-scattered electron atom ordinal image for mutip particles

图5所示为球磨12 h粉末的DSC曲线, 升温速率为20 K/min。从图上可以看到在280 °C左右有一明显的放热峰, 而在280~800 °C间未出现明显的放热峰, 说明球磨粉的相转变发生在280 °C温度附近, 没有出现通常非晶晶化过程中的结构弛豫现象, 而是在较低的温度下直接发生了非晶晶化的相转变。为了更充分地证明这一现象, 把球磨粉末在

500 °C下进行晶化退火 40 min, 结果得到了单相性很好的具有 ThMn₁₂结构的 NdFe_{10.5}Mo_{1.5}相, 如图 6 所示。由此可见, 与微米粉制备的球磨粉相比^[8], 由纳米 Fe 粉掺杂的球磨粉末, 其晶化退火温度降低了大约 250~300 °C, 相转变温度的降低大大改善了 1:12 相的成相性, 使之在晶化退火过程中, 更易得到晶粒细小、结构完整的纳米晶。通过优化工艺, 球磨 12 h, 在 700 °C达 30 min 的条件下进行晶化退火, 随后在 450 °C吸氮 2 h, 结果得到非常优异的磁性能: 剩磁 $J_r = 0.74$ T, 矫顽力 $H_c = 7.1 \times 10^5$ A/m, 磁能积 $(BH)_{max} = 6.8 \times 10^4$ T·A/m, 其优异的磁性能主要是得益于获得了细小的纳米晶。通过机械合金化制备的磁粉, 矫顽力为钉扎机制^[9]。永磁体的畴壁的钉扎中心可以是第二相或晶体缺陷如晶界、空位、位错等。而纳米晶材料具有大量的界面, 这样大量的界面结果会导致对畴壁的钉扎作用大大加强。因此, 具有纳米结构的细小晶粒回使矫顽力大为增加。同时, 剩磁提高的原因是因为细小的晶粒之间产生了单相耦合作用, 发生了剩磁增强作用^[10~12]。因此, 最终使磁性能得到大幅度地提高。

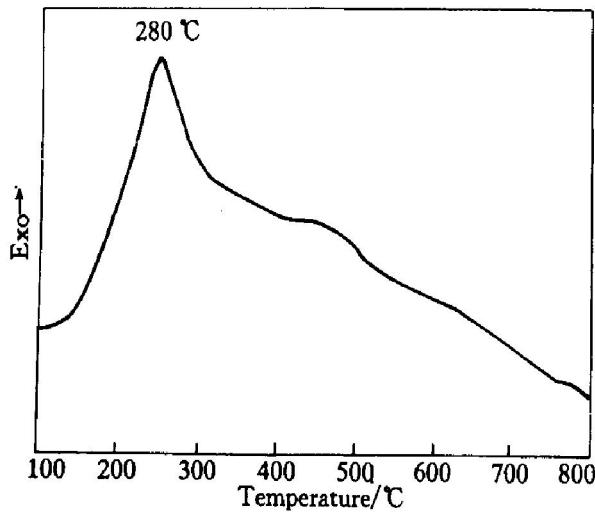


图 5 球磨 12 h Nd-Fe-Mo 非晶粉末的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC scan for amorphous Nd-Fe-Mo powder by 12 h ball milling

3 结论

1) 由于纳米 Fe 粉的作用, 在高能球磨过程中, 粉末非晶的形成能力增强, 残余 α -Fe 晶粒度及复合颗粒的微观组织也更细小。球磨产物为非晶相、 α -Fe 和少量 Mo 的混合物。

2) 由纳米 Fe 粉制备的球磨粉, 其晶化温度大为降低, 使得到的 NdFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x 氮化物的晶粒

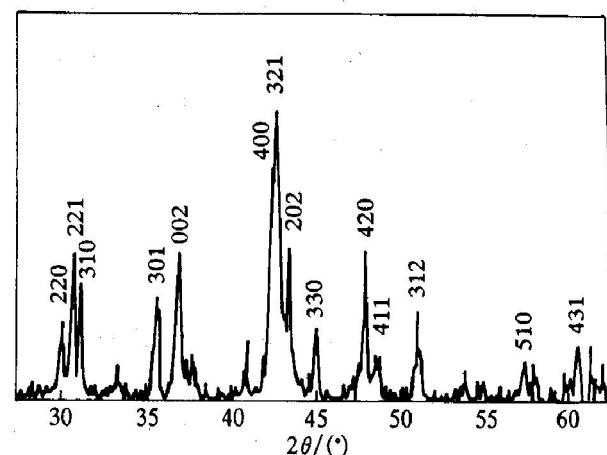


图 6 500 °C, 30 min 退火的 X 射线衍射图

Fig. 6 XRD patterns of the MA powdered samples of annealing at 500 °C for 30 min

度更小, 结构更完整, 也能有效地抑制损害其硬磁性的杂相的析出, 通过优化工艺, 能得到磁性能非常优异的氮化物, 其磁能积达到 $(BH)_{max} = 6.8 \times 10^4$ T·A/m。

[REFERENCES]

- [1] WANG Yizhong, HU Biping, RAO Xiriling. Structural and magnetic properties of NdFe_{12-x}Mo_xN_{1-x} compounds [J]. J Appl Phys, 1993, 73(10): 6251–6253.
- [2] YANG Ying-chang, ZHANG Xiao-dong, KONG Lin-shu. Neutron diffraction study of the nitride YTiFe₁₁N_x [J]. Solid state communications, 1991, 78: 313–316.
- [3] Chen X, Liao L X, Altounian Z. Structures and magnetocrystalline anisotropies of NdFe₁₀Mo₂NO₅ [J]. J Magn Magn Mater, 1992, 111: 130–134.
- [4] Gleiter H. Defects in semiconductors [J]. Prog in Mater Sci, 1989, 33: 33–35.
- [5] Koch C C, Cavin O B, McKancey C G, et al. Preparation of “amorphous” Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying [J]. Appl Phys Lett, 1983, 43: 107.
- [6] Miao F, Ding J, McCormick P G, et al. A comparative study of mechanically alloyed and mechanically milled Nd₁₀Fe₈₄B₆ [J]. J Appl Phys, 1983, 43: 1017–1019.
- [7] YANG Hong-chuan(杨红川), ZHANG Jiu-xing(张久兴), ZHOU Mei-ling(周美玲), et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), To be published.
- [8] ZHANG Shen-gen(张深根). 1:12 相新型稀土-铁-氮化物永磁材料制备工艺、结构和性能研究 [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1998.

- [9] YANG Ying-chang, PAN Qi, MAO Wei-hua. The magnetic properties of mechanically alloyed NdFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x [J]. J Appl Phys, 1994, 76(5): 6275– 6278..
- [10] Schrefl T, Fidler J. Numerical simulation of magnetization reversal in hard magnetic materials using a finite element method [J]. J Magn Magn Mater, 1992, 111: 105– 114.
- [11] Pinkerton F E, Fuerst C D. High coercivity samarium-iron-nitrogen for nitriding melt-spun ribbons [J]. J Mater Eng Perf, 1993, 128: 302– 305.
- [12] McCormick P G, Ding J, Feutrill E H. Mechanically alloyed hard magnetic materials [J]. J Magn Magn Mater, 1996, 158: 7– 10.

High performance NdFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x nitrides prepared by nano-sized Fe powder

YANG Hong-chuan, ZHANG Jiu-xing, ZHOU Mei-ling, ZUO Tie-yong

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education,

School of Materials Science and Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, P. R. China)

[Abstract] MA processes of Nd, Fe, Mo blending powders doped with nano-sized Fe powder were investigated. By X-ray and SEM, the change of powder microstructure was analyzed during ball milling. It has been verified that the mixture of amorphous phase, α -Fe and Mo was obtained, combined with the analysis of selected area diffraction. Using DSC, it is found that the amorphous crystallization of ball milling powders has its own specialty. The optimum magnetic properties were acquired with the selected technology.

[Key words] nanometer; ball milling; amorphous; crystallization

(编辑 吴家泉)