纳米晶复合 $Pr_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe 快淬薄带的织构与磁性*

杨 白 沈保根 赵同云 孙继荣

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室和北京凝聚态物理国家实验室,北京 100080) (2007年2月27日收到2007年3月27日收到修改稿)

采用快淬方法制备了纳米晶复合 Pr₂ Fe₁₄ B/a-Fe 永磁薄带,研究了不同淬火速率对薄带织构和磁性的影响.通 过改善快淬工艺,使得薄带中 Pr₂ Fe₁₄ B 相的晶粒在薄带的自由面形成显著的织构,Pr₂ Fe₁₄ B 相晶粒易轴沿垂直于带 面方向取向.分析了快淬凝固过程中 Pr₂ Fe₁₄ B 相的晶粒取向过程和机理,以及晶粒的大小和薄带结构的均匀性对 薄带磁性的影响.对自由面有显著取向的薄带,进行酸蚀和打磨减薄处理,去除贴辊面未取向的部分,剩余部分为 具有 Pr₅ Fe₁₄ B 相晶粒取向的各向异性薄带,Pr₅ Fe₁₄ B 相取向使薄带的剩磁得到增强,矫顽力也有所提高.

关键词:快淬,纳米晶复合 Pr₂Fe₁₄B/α-Fe 永磁薄带,织构,磁性能 PACC:7550B,7530G,7550V

1.引 言

由铁磁学理论可知,提高磁能积的有效方法是 在保持足够高的矫顽力的情况下尽量提高剩磁和饱 和磁化强度,实验发现,在具有纳米尺寸的硬磁相和 软磁相组成的纳米复合材料中,硬磁相提供大的矫 顽力 软磁相提供高饱和磁化强度 当二者颗粒尺寸 小到几纳米至几十纳米时,颗粒间将会发生强烈的 交换耦合作用而导致剩磁增强.因此 这类纳米复合 永磁材料具有相对高的矫顽力、高剩磁和高磁能积、 由于这类材料具有相对低的稀土含量、较好的耐蚀 性和较低的成本 ,一直受到人们的重视并得到广泛 的研究.纳米复合永磁材料是从掺 Nd 的快淬 FeB 合金^[1]和快淬 NdFeB 复合材料^[2]的研究开始的,较 早研究的是低钩 Fe₃B 基快淬复相永磁材料^{3-7]}, 1993 年后又研究了 $Nd_2Fe_{14}B + \alpha - Fe^{[8]} \pi Sm_2Fe_{17}N_x$ $+ \alpha$ -Fe^[9]等系列的纳米复合永磁材料, 2002 年 Zeng 等人采用纳米颗粒自组装法制备纳米晶复合 FePt/ FeaPt 永磁薄膜 其室温磁能积为 160 kI/m^{〔10]}.

理论预计纳米复合永磁材料的磁能积可超过 800 kJ/m¹¹¹.但由于对这类材料的许多物理及技术 问题,如剩磁增强机理,颗粒间发生交换耦合的临界 尺寸以及硬磁相和软磁相比例对交换耦合影响等尚 未完全清楚,也由于制备工艺的限制,不能得到理想 微结构的材料,纳米复相永磁材料磁能积的实验值 和理论计算值之间目前还存在很大的差距.在材料 中软磁相和硬磁相的晶粒分布均匀、尺寸合适和形 状规则的前提下,硬磁性相晶粒形成织构、沿易轴方 向形成平行的取向是提高纳米复合永磁材料磁性能 的重要因素^[12].但至今在实验上还不能制备出理想 结构的各向异性纳米复合永磁材料,对硬磁性相晶 粒取向的作用和机理还需进一步加以研究.本文采 用熔体快淬法制备了纳米晶复合 Pr₂Fe₁₄ B/α-Fe 永 磁薄带,分析了快淬凝固过程中 Pr₂Fe₁₄ B 相的晶粒 取向过程和机理,并对自由面取向的薄带进行酸蚀 和打磨处理,研究了 Pr₂Fe₁₄ B 相的取向、晶粒的大小 以及薄带结构的均匀性对薄带磁性的影响.

2.实验方法

采用电弧炉熔炼制备了 $Pr_8 Fe_8 B_5$ 合金,所用原 料为纯度 99.9%的 Pr 和 Fe,以及 98.5%的 Fe-B(B 含量为 17.8at%)合金,合金铸锭经过多次熔炼,确 保样品的均匀性.采用单辊熔体快淬法制备了纳米 晶复合 $Pr_2 Fe_{14} B/\alpha$ -Fe 永磁薄带,淬火速率 12— 25 m/s,快淬过程中通过控制加热的温度和时间、喷 嘴直径和喷嘴距辊面高度以及喷射压力等工艺参

^{*} 科技部重大基础研究前期研究专项基金(批准号: 2004CCA04000)资助的课题.

数 ,在合适的工艺条件下 ,可使薄带中 Pr₂Fe₁₄B 相晶 粒在自由面形成显著的织构.

选择自由面有明显取向的薄带,对其贴辊面用 浓度为4%的稀硝酸进行腐蚀,并用粒度小于1000 目的细砂纸均匀地打磨,去除贴辊面上没有取向的 部分,获得硬磁性相基本取向的各向异性薄带.

用 X 射线衍射仪(Cu Kα 靶)测量薄带的相结构 和硬磁性相织构,用振动样品磁强计(VSM)测量了 样品的室温磁滞回线,以确定磁化强度和矫顽力,最 大磁化场为 2 T.

3. 结果与讨论

图 1 为在淬火速率 $V_s = 12$,16,18,20 和 22 m/s 时快淬 $Pr_8Fe_{87}B_5$ 薄带自由面的 X 射线衍射图.实验 结果表明,薄带由 $Pr_2Fe_{14}B$ 硬磁相和 α -Fe 软磁相组 成.由图 1 可见,薄带自由面的 X 射线衍射图只显 示出(004)(006)(008)(0010)面的衍射峰,表明 $Pr_2Fe_{14}B$ 相晶粒沿垂直于带面方向取向,形成明显 的织构特征. α -Fe 相(110)面的衍射峰与 $Pr_2Fe_{14}B$ 相 (006)面的衍射峰重合.随着淬火速率的降低,样品 中的晶粒长大, $Pr_2Fe_{14}B$ 相晶粒沿易轴方向的取向 增强,但过低的淬火速率也不利于织构的形成.当 $V_s = 12$ m/s 时,薄带自由面开始出现了 $Pr_2Fe_{14}B$ 相 晶粒(410)面的衍射峰,表明低的淬火速率会使 $Pr_2Fe_{14}B$ 相晶粒沿易轴方向的取向相对减弱.

Pr₈Fe₈₇B₅ 合金在快淬过程中,薄带中 Pr₂Fe₁₄B 相晶粒的易轴沿着与带面垂直的方向取向,这是由 于在合适的冷却条件下,合金熔液与铜辊表面接触 时,沿垂直于铜辊表面的热流有着比较一致的散热 方向,使 Pr₂Fe₁₄B相晶粒在形核之后也沿着热流方 向定向长大.在冷却过程中,晶粒长大具有方向性, 沿不同方向长大的速度受热流的影响也是各向异性 的.Pr₂Fe₁₄B相为四方结构,晶粒沿易轴方向长大的 速度较快^[13-16],冷却过程中晶粒长大快的方向与热 流的方向一致,因此快淬过程中 Pr₂Fe₁₄B相晶粒沿 易轴方向长大.纳米复合永磁材料中至少包含有两 种合金相,快淬过程中硬磁性相织构的形成与材料 本征的相组成有关,因为织构的形成实际上是合金 相晶粒的优先定向长大的过程,在超过两相的多相 系统中,组成相的长大过程是相互竞争的过程,相的



图 1 快淬 $P_{P_8}F_{e_{87}}B_5$ 合金在淬火速率 $V_s = 12$,16,18,20 和 22 m/s时薄带自由面的 X 射线衍射图

比例影响晶粒的优先长大过程,因此材料的成分在 一定程度上影响材料在冷却过程中组成相晶粒的 取向.

快淬冷却过程中,由于薄带的自由面和贴辊面 冷却速率相差较大,导致薄带微结构分布的不均匀 性.我们的实验发现,薄带的贴辊面没有取向特征, Pr₂Fe₁₄B相晶粒易轴的织构没有穿透薄带的厚度. 由此可见,快淬过程中 Pr₂Fe₁₄B相的取向先从自由 面开始形成.

图 2 为快淬 $Pr_8 Fe_{87} B_5$ 薄带贴辊面和自由面 $Pr_2 Fe_{14} B$ 相和 α -Fe 相晶粒的平均晶粒尺寸随淬火速 率的变化关系曲线.利用薄带两个面上的 X 射线衍 射数据,采用谢乐公式分别计算了两相晶粒的平均 尺寸.从图 2 可以看出,薄带中 $Pr_2 Fe_{14} B$ 相和 α -Fe 相晶粒的平均尺寸均随着淬火速率的增加而减小, 这是由于冷却速率随淬火速率的增加而增大,使晶 粒的长大受到了抑制.对于同一条薄带,由于薄带贴 辊面与铜辊表面接触,贴辊面的冷却速率较大,使硬 磁相和软磁相的晶粒都较小.从图 2 还可以看出,薄 带的自由面和贴辊面之间晶粒大小的差距随淬火速 率的减小而增大,这可能是由于晶粒取向的过程往 往伴随着晶粒的长大,当 $V_s < 18$ m/s 时,薄带自由 面 $Pr_5 Fe_{14} B$ 相晶粒取向增强,相应的两个面之间晶



表 1



图 2 快淬 $P_{r_8}F_{e_87}B_s$ 薄带中 $P_{r_2}F_{e_{14}}B$ 相和 α -Fe 相晶粒的平均晶粒尺寸 d 与淬火速率 V_s 的变化关系 (a)自由面(b)贴辊面

不同淬火速率下快淬 $Pr_8 Fe_{87} B_5$ 薄带在 2 T 磁场下沿平行带面方向(//)和垂直带面方向(\perp)

$V_{\rm s}/{\rm m\cdot s^{-1}}$	测量方向	$_{\rm i} H_{\rm c}/{\rm kA}\cdot{\rm m}^{-1}$	$B_{\rm r}/{ m T}$	$B_{\rm r}/B_{\rm s}$	(BH) _{max} /kJ·m ⁻³	$t_{ m r}/\mu{ m m}$		
12	//	217.3	1.07	0.64	51.1	75—70		
	\perp	216.5	1.04	0.63	49.9			
16	//	350.2	1.11	0.67	107.5	55—50		
	\perp	343.1	1.08	0.65	105.8			
18	//	370.1	1.27	0.77	143.3	35—30		
	\perp	374.9	1.24	0.75	139.5			
20	//	399.6	1.18	0.72	144.9	35—30		
	\perp	393.2	1.17	0.72	144.2			
22	//	342.3	1.04	0.63	85.3	30—25		
	\perp	337.5	1.06	0.64	83.2			
25	//	7.9	0.25	0.15	9.6	30—25		
	\perp	7.2	0.24	0.14	7.9			

测量的室温矫顽力_i H_c ,刺磁 B_r ,刺磁比 B_r/B_s 和最大磁能积(BH)_{max} (沿垂直于薄带厚度方向的退磁因子取为 1)以及相应淬火速率下薄带的平均厚度 t_r

不同淬火速率下快淬 $Pr_8 Fe_{87} B_5$ 薄带的室温矫 顽力_i H_c , 剩磁 B_r , 剩磁比 B_r/B_s 和最大磁能积 (*BH*)_{max}以及相应淬火速率下薄带的平均厚度 t_r 如 表 1 所示.可以看出,对于不同淬火速率下的同一条 薄带,沿垂直(\perp)于薄带带面方向测量的磁性能与 沿平行(//)于带面方向测量的结果基本上一致.当 $V_s < 18$ m/s 时,随着淬火速率的降低,薄带的厚度增 加,由于薄带结构上的不均匀性,因此较低淬速下, 薄带的磁性能并未因为取向的形成而增强.当 V_s 在 18—20 m/s 时,薄带的厚度在 30—35 nm 之间,而且 随淬火速率的变化较小,较高的淬火速率使薄带厚 度较薄, $Pr_2 Fe_{14} B$ 相取向减弱,而且薄带中晶粒大小 的差异减小,硬磁和软磁两相的晶粒之间有着较好 的交换耦合作用,导致磁性增强,在 $V_s = 20 \text{ m/s}$ 时, 薄带的室温剩磁、矫顽力和最大磁能积分别为: B_r = 1.18 T, H_c = 399.6 kA/m (*BH*)_{max} = 144.9 kJ/m³. 当 $V_s > 20 \text{ m/s}$ 时,薄带厚度更薄,使冷却速率提高, 薄带中出现非晶相,破坏了硬磁相和软磁相之间的 交换耦合作用,导致磁性能降低.

实验结果表明,在相对低的淬火速率下,快淬 Pr₈Fe₈₇B₅薄带的贴辊面没有形成织构,通过快淬直 接制备的纳米晶复合 Pr₂Fe₁₄B/α-Fe 永磁薄带只是 部分各向异性的.从表 1 可见,在部分取向的情况 下,由于薄带结构的不均匀性,在磁性能上并未表现



图 3 淬火速率在 16 m/s 时制备的 Pr₈ Fe₈₇ B₅ 薄带的自由面(a), 贴辊面(c)和经腐蚀和打磨处理后中间层表面(b)的 X 射线衍射 图

出各向异性.为了分析 $Pr_2 Fe_{14} B$ 相晶粒的取向对磁 性能的影响,我们选择自由面有明显取向的薄带,用 浓度为 4%的稀硝酸腐蚀薄带贴辊面,并用粒度小 于 1000 目的细砂纸均匀地打磨,去除了贴辊面没有 取向的部分,得到了 $Pr_2 Fe_{14} B$ 硬磁相晶粒基本取向 的各向异性薄带.图 3 为在淬火速率 16 m/s 时制备 的 $Pr_8 Fe_{87} B_5$ 薄带经酸蚀和打磨处理前后不同表面 的 X 射线衍射图.当 $V_s = 16$ m/s 时,薄带的厚度约 为 55 μ m,薄带自由面有明显的取向,沿薄带厚度方 向去除贴辊面的部分到达中间层,剩余薄带的厚度 约为 25 μ m.从图 3 可见,中间层出现明显的 $Pr_2 Fe_{14} B$ 相晶粒沿易轴方向的取向,因此从自由面到中间层 部分的薄带在结构上基本上是晶体学各向异性的.

表 2 在淬火速率 16 m/s 时制备的快淬 $P_{r_8}F_{e_87}B_5$ 薄带 以及经酸蚀和打磨处理后各向异性薄带的室温剩磁 B_r , 矫顽力; H_c 和最大磁能积(*BH*)_{max}

(沿垂直于薄带厚度方向的退磁因子取为1)

	测量方向	$B_{\rm r}/{\rm T}$	$_{\rm i}H_{\rm c}/{\rm kA}\cdot{\rm m}^{-1}$	$(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$
淬火态薄带	//	1.01	364.6	109.8
酸蚀和打磨处	//	0.93	318.4	101.1
理后的薄带	\perp	1.13	351.8	125.0

表 2 为在淬火速率 16 m/s 时制备的快淬 $Pr_8 Fe_{87}$ B₅ 薄带以及经酸蚀和打磨处理后各向异性薄带的 室温剩磁、矫顽力和最大磁能积 ,图 4 为相应的退磁 曲线.由表 2 可见 ,沿垂直(\perp)薄带带面方向的磁性 能要高于沿平行(//)薄带带面方向的磁性能 ,室温 剩磁、矫顽力和最大磁能积分别为 $B_r = 1.13$ 和 0.93 T, $H_e = 351.8 \pi 318.4 \text{ kA/m}$ 和(BH)_{max} = 125.0 和 101.1 kJ/m³,表现出显著的各向异性,硬磁相晶粒 的取向使材料的剩磁得到了增强,矫顽力也有所提高.微磁学模拟的结果表明^[12],在硬磁性相取向的 情况下,纳米复合永磁材料的矫顽力随着晶粒尺寸 的减小而增加,纳米尺度范围内两相晶粒之间的耦 合作用仍然是各向异性材料的硬磁化过程主要的影响因素.

实验表明,各向同性的纳米复合永磁材料中的 硬磁性相晶粒近似为球形^{17]},而取向的硬磁性相晶 粒为沿易轴方向生长的纳米级柱状晶^{16]}.相对于球 状晶粒,沿易轴方向取向纳米级柱状晶的存在使得 硬磁相和软磁相在晶体学上共格性更好,两相之间 的界面增加,两相晶粒之间的强烈交换耦合作用使 得晶粒边界的磁矩偏离其易磁化轴而转向近邻的硬 磁性相晶粒的易轴,从而导致了沿取向方向的剩磁 的增强.

由于硬磁相和软磁相晶粒之间在纳米尺度范围 内发生强烈的交换耦合作用,使得纳米复合永磁材 料表现出单一硬磁性相的磁化行为并且具有明显的 剩磁增强现象,晶粒尺寸是影响纳米复合永磁材料 磁化行为的重要因素.在磁性能较高的各向同性纳 米复合永磁体中,硬磁性相的晶粒约为 20 nm,软磁 性相约为 10 nm^[18-20].对快淬 Pr₈Fe₈₇B₅ 合金在淬火 速率为 16 m/s 的薄带,自由面、中间层和贴辊面的 Pr₂Fe₁₄B 晶粒的平均晶粒尺寸分别为 42.8,35.6 和 18.5 nm,晶粒尺寸及微结构的不均匀性,是影响剩 磁增强和提高磁能积的因素.



图 4 快淬 $Pr_8 Fe_{87} B_5$ 合金在淬火速率 $V_s = 16 m/s$ 时快淬薄带和 打磨处理后的各向异性薄带垂直(\perp)及平行(//)于带面方向的 退磁曲线

4.结 论

采用快淬方法制备了 $Pr_8 Fe_{87} B_5$ 合金,得到了纳 米晶复合 $Pr_2 Fe_{14} B/\alpha$ -Fe 永磁薄带,当淬火速率 $V_s < 20 \text{ m/s}$ 时,快淬薄带中 $Pr_2 Fe_{14} B$ 相晶粒在自由面上 形成明显的织构, $Pr_2 Fe_{14} B$ 相晶粒的易轴沿着与带 面垂直的方向取向,这是快淬过程中硬磁相晶粒在 形核之后也沿着垂直于铜辊表面的热流方向定向长 大的结果.

实验结果表明,较低的淬火速率,会使薄带的厚度增加,引起薄带自由面和贴辊面之间晶粒大小的 差距增大以及微结构的不均匀性,薄带的磁性能并 未因为取向的形成而增加.在较高的淬火速率下,薄 带厚度较薄,不利于 $Pr_2 Fe_{14} B$ 相晶粒取向,但薄带中 晶粒大小的差异减小,硬磁相和软磁相晶粒之间的 交换耦合作用增强,使材料的磁性能得到提高.在 $V_s = 20 \text{ m/s}$ 时,薄带的室温剩磁、矫顽力和最大磁 能积分别为: $B_r = 1.18 \text{ T}_r H_c = 399.6 \text{ kA/m} (BH)_{max}$ = 144.9 kJ/m³.

对快淬 Pr₈ Fe₈₇ B₅ 合金在淬火速率为 16 m/s 的 薄带,进行酸蚀和打磨处理,去除贴辊面上未取向的 部分,得到了硬磁相晶粒基本取向的各向异性薄带, 研究了 Pr₂ Fe₁₄ B 相的取向对薄带的剩磁和矫顽力的 影响.实验结果表明,硬磁相晶粒的取向使材料的剩 磁得到了增强,矫顽力也有所提高.

- [1] Coehoom R, De Mooij D B, Duchateau J P W B, Buschow K H J 1988 J. de Phys. 49 C8-669
- [2] Shen B G , Ding J , Gu B X , Homburg H , Methfessel S 1988 J. de Phys. 49 C8-615
- [3] Gu B X, Shen B G, Methfessel S, Zhai H R 1989 Solid State Commun. 70 933
- [4] Coehoom R , De Mooij D B , De Waard C 1989 J. Magn. Magn. Mater. 80 101
- [5] Gu B X, Zhai H R, Shen B G, Methfessel S 1989 Acta Phys. Sin.
 38 1919 (in Chinese) [顾本喜、翟宏如、沈保根、Methfessel S 1989 物理学报 38 1919]
- [6] Zhang J X, Shen B G, Yang L Y, Wo F, Ning T S, Zhao J G, Guo H Q, Zhan W S 1990 Acta Phys. Sin. 39 1820 (in Chinese)[张 俊先、沈保根、杨林原、沃 峰、宁太山、赵见高、郭慧群、詹文 山 1990 物理学报 39 1820]
- [7] Shen B G , Zhang J X , Yang L Y , Wo F , Ning T S , Ji S Q , Zhao J G , Guo H Q , Zhan W S 1990 J. Magn. Magn. Mater. 89 195
- [8] Manaf A, Al-Khafaji M 1993 J. Magn. Magn. Mater. 128 307
- [9] Ding J, McCormick P G, Street R 1993 J. Magn. Magn. Mater. 124 1
- [10] Zeng H , Li J , Liu J P , Wang Z L , Sun S H 2002 Nature 420 395

- [11] Skomski R , Coey J M D 1993 Phys. Rev. B 48 15812
- [12] Zhang H W, Rong C B, Zhang S Y, Shen B G 2004 Acta Phys. Sin. 53 4337 (in Chinese)[张宏伟、荣传兵、张绍英、沈保根 2004 物理学报 53 4337]
- [13] Dadon D, Gefen Y, Dariel 1987 IEEE Trans. Magn. MAG-23 3605
- [14] Tu G H, Altounian Z, Ryan D H, Ström-Olsen J O 1988 J. Appl. Phys. 63 3330
- [15] Zhang M G, Cai Y S, Ryohei K, Zheng J J, Jin Z H 1999 Acta Phys. Sin. 48 S22(in Chinese)[张敏刚、柴跃生、粉川良平、郑 建军、金志浩 1999 物理学报 48 S22]
- [16] Sun G, Zhang M G, Cai Y S 2001 J. Chin. Electr. Microsc. Soc. 20 344 (in Chinese)[孙 刚、张敏刚、柴跃生 2001 电子 显微学报 20 344]
- [17] Lewis L H, Moodenbaugh A H, Welch D O, Panchanathan V 2001 J. Phys. D: Appl. Phys. 34 744
- [18] Goll D , Sssger M , Kronmuller H 1998 J. Magn. Magn. Mater. 185 49
- [19] Zhang Y, Warren P J, Cerezo A, Harland C L, Davis H A 2001 Appl. Phys. Lett. 79 797
- [20] Betancourt J I, Davies H A 2002 J. Magn. Magn. Mater. 246 6

Texture and magnetic properties of nanocomposite $Pr_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe melt-spun ribbons *

Yang Bai Shen Bao-Gen Zhao Tong-Yun Sun Ji-Rong

(State Key Laboratory of Magnetism , Institute of Physics & Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China) (Received 27 February 2007 ; revised manuscript received 27 March 2007)

Abstract

The effect of quenching rate on texture formation and magnetic properties of nanocomposite $Pr_2 Fe_{14} B/\alpha$ -Fe melt-spun ribbons has been investigated. The *c*-axis texture of $Pr_2 Fe_{14} B$ phase perpendicular to the ribbon plane was found on free surface of melt-spun ribbons prepared by optimized melt-spun technique. The formation of *c*-axis texture mainly result from the crystallites of $Pr_2 Fe_{14} B$ growing up along the flow of heat , which is induced by the contact of melt alloy with the surface of Cu wheel. The texture of $Pr_2 Fe_{14} B$ phase does not penetrate through the thickness of melt-spun ribbons , and the incompletely textured structure does not bring about remanence enhancement. Anisotropic nanocomposite $Pr_2 Fe_{14} B/\alpha$ -Fe ribbons were obtained by eliminating the unaligned part of the ribbons melt-spun at 16 m/s through acid-etching and polishing the side of ribbons in contact with the roller surface during spinning. Both B_r and $_i H_c$ of the anisotropic ribbon measured along the direction perpendicular to the plane were improved obviously due to the *c*-axis alignment of $Pr_2 Fe_{14} B$ phase.

Keywords : optimized melt-spun technique , nanocomposite $Pr_2 Fe_{14} B/\alpha$ -Fe melt-spun ribbons , texture , magnetic properties **PACC** : 7550B , 7530G , 7550V

^{*} Project supported by the Special Program for Key Basic Research of the Ministry of Science and Technology , China Grant No. 2004CCA04000).