

热处理对非晶态合金 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x$ 磁性的影响

张俊先 沈保根 杨林原 沃 峰
宁太山 赵见高 郭慧群 詹文山

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

1989 年 12 月 29 日收到

本文研究了用单辊急冷方法制备的非晶态合金 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x$ 的晶化, 以及热处理对其硬磁性和相组成的影响. 发现非晶态合金 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x$ 的晶化温度比相同 B 含量的非晶态合金 $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ 高 120—190K. X 射线衍射和热磁测量表明, $15 \leq x \leq 25$ 的样品晶化相是由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(T_1)$, Fe_3B 和 $\alpha\text{-Fe}$ 组成. 内禀矫顽力 H_c 和磁能积 $(BH)_{\max}$ 随 B 含量 x 的变化显示出一个极大值. $x = 19$ 的样品在 670°C 约 2min 退火后 $H_c = 2.8\text{kOe}$, $(BH)_{\max} = 12.3\text{MGOe}$. 由于这一材料有较高的剩磁和磁能积, 因此可以成为实用的粘结磁体.

PACC: 7550K; 7550B; 7520E

一、引 言

快淬合金 NdFeB 具有较高的矫顽力和磁能积, 且有各向同性的特点, 因此能成为一种新的廉价粘结磁体而引起人们的广泛重视. 近年来, 快淬合金 NdFeB 磁性的研究已有很多报道. Zhao 等人^[1]对快淬合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Nd}_x)_{94}\text{B}_6$ ($0.07 \leq x \leq 0.93$) 的磁矩和矫顽力进行过详细的报道. Shen 等人^[2]也研究过快淬合金 $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_{1-x}(\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4)_x$ 在热处理后的微结构和相组成对矫顽力的影响. 最近, Coehoorn 等人^[3]报道了快淬合金 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96}\text{B}_{20}$ 在适当的温度退火后磁能积为 11.7MGOe . 这种合金是多相的, 主相是 Fe_3B 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. 为进一步弄清楚相组成与硬磁性的关系, 我们在很宽的成份范围内制备了非晶态合金 NdFeB . 文献[4]已详细报道了合金 $\text{M}_{1-x}\text{T}_1x$ ($\text{M} = \text{Fe}_3\text{B}, \text{Fe}_2\text{B}, \text{T}_1 = \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}, 0 \leq x \leq 0.1$) 的研究结果. 本文报道非晶态合金 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x$ ($10 \leq x \leq 35$) 的晶化及热处理对其硬磁性的影响.

二、实验方法

使用的原料纯度分别为 99.9at% 的 Fe, 99.9at% 的 Nd 和 98.5at% 的 FeB 合金. 配比成份为 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x$ ($x = 10, 13, 15, 17, 19, 21, 25, 30$ 和 35), 用电弧炉在高纯氩

的保护下反复熔炼三次成 20—30g 的均匀合金锭。非晶态带是在氩气保护下用单辊急冷技术制备而成的。辊面的线速度约为 47m/s, 带的厚度约为 $20\mu\text{m}$, 宽度约为 1mm。非晶态带在 600—800℃ 的不同温度下分别退火 2—15min, 然后急冷到室温; 为防止样品氧化, 样品退火均在 $2 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 的真空中进行。通过 X 射线衍射和热磁测量分析了热处理样品的相组成。样品的室温磁滞回线由振动样品磁强计测量得到, 最高磁场为 8kOe; 为了得到饱和磁滞回线, 少数高矫顽力样品是用提拉法测得, 最大磁场为 60kOe。饱和磁化强度与温度的关系由磁天平在 12kOe 磁场下测量。非晶态样品的晶化温度由 CDR-1 型差动热分析仪测量, 升温速率为 20K/min。

三、结果与讨论

1. 晶化温度

非晶态合金 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x$ 的差动热分析仪测量表明, 当 $x \leq 21$ 时, 样品显示出两个晶化放热峰; 当 $x > 21$ 时, 仅出现一个尖锐的放热峰。这与非晶态合金 $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ 的结果相似。非晶态合金 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x$ 晶化温度 T_{cr} 与 B 含量 x 的关系示于图 1。 T_{cr1} 和 T_{cr2} 分别为第一和第二晶化放热峰温度。由图 1 可见, T_{cr1} 随 x 的增加而单调增加, 与相同 B 含量的 $\text{FeB}^{[5]}$ 相比, 4at% Nd 的加入使 T_{cr} 增加 120—190K, 增加的数值因 B 含量不同而不同。例如 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{83}\text{B}_{13}$ 的 T_{cr1} 比 $\text{Fe}_{87}\text{B}_{13}$ 的增加 190K, $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}$ 的 T_{cr1} 比 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ 的增加 120K, 表明 Nd 的作用可使非晶态合金 FeB 的热稳定性得到明显提高, 这与 Nd 原子有较大的原子半径有关。在 FeB 合金中, 用大原子半径的原子替代部分 Fe 原子, 破坏了密

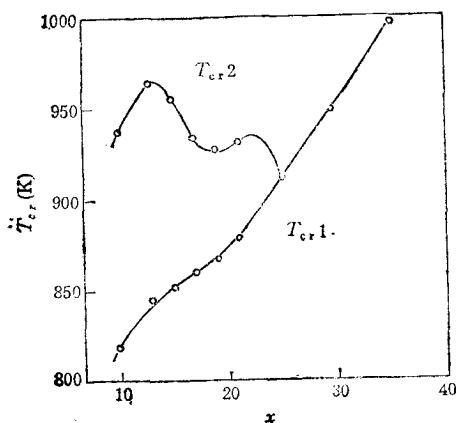


图 1 非晶态合金 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x$ 晶化温度 T_{cr} 与 B 含量 x 的关系

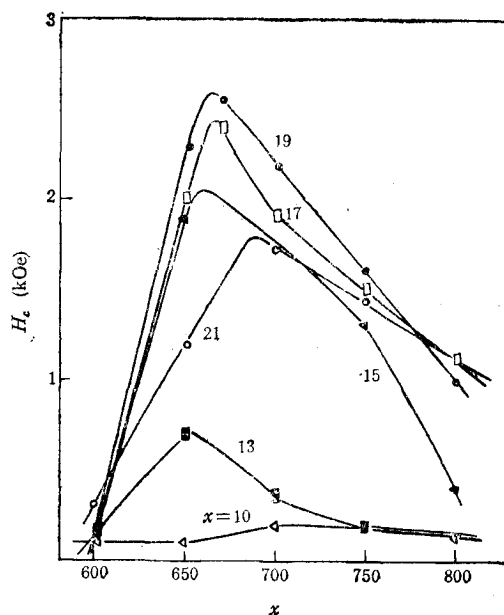


图 2 非晶态合金 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x$ 内禀矫顽力 H_c 与退火温度 T_a 的关系

堆积结构,因而减小了自由体积和扩散系数,使热稳定性得到提高^[6]。从晶化方面分析,三元系合金的这种较高的热稳定性,一是由于抑制了成核或降低了长大速率,二是由于三元系合金的共晶温度一般比二元系合金低,从而降低了生成玻璃的临界冷却速率或在同样的冷却速率下减少了急冷成核数目。

2. 热处理对磁性的影响

图2给出非晶态合金 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x$ 内禀矫顽力 iH_c 与退火温度 T_a 的关系。淬火态样品是非晶态的,在它们的晶化温度 T_{cr} 以下退火, iH_c 一般小于 10 Oe,当样品在晶化温度以上退火时, iH_c 随 T_a 的升高而迅速升高,达到一个极大值,然后下降。随成份的不同, iH_c 随 T_a 的变化有明显差别。对于 $15 \leq x \leq 19$ 的样品,在约 670°C 退火时, iH_c 达到极大;而 $x = 13, 21$ 时, iH_c 分别在约 650°C 和 700°C 退火时达到极大。

最佳退火时得到的室温矫顽力 iH_c 和最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 与成份的关系列于表1。 iH_c 和 $(BH)_{\max}$ 随 B 含量 x 的增大首先增大,在约 $x = 19$ 时达到极大,然后单调下降。当 $x \leq 13$ 或 $x > 25$ 时, iH_c 很小,大矫顽力只出现在一个较小的成份范围。

表1 最佳热处理的非晶态合金 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x$ 的磁参数

x	退火条件 T_a (°C) t (min)	iH_c (kOe)	BH_c (kOe)	σ_s (emu/g)	σ_r/σ_s	B_r (kG)	$(BH)_{\max}$ MGOe	测量磁场 (kOe)
10	750, 10	0.2	0.15	167.7	0.41	6.8	0.2	8
13	650, 10	0.7	0.6	149.9	0.69	10.0	1.7	8
15	670, 10	2.0	1.7	169.3	0.67	10.5	5.3	60
17	670, 2	2.4	2.3	170.2	0.71	11.0	7.7	60
19	670, 2	2.8	2.6	165.4	0.78	12.4	12.3	60
21	700, 10	1.8	1.6	149.9	0.67	10.0	4.2	8
25	750, 10	1.5	1.25	135.9	0.61	7.9	2.1	8
30	750, 10	0.5	0.4	124.8	0.53	6.3	1.0	8
35	750, 10	0.3	0.2	115.2	0.62	6.85	0.6	8

对 $x = 19$ 的样品, 670°C 约 2min 退火后, 在 60kOe 磁场下测得其内禀矫顽力 $iH_c = 2.8\text{kOe}$ 。最大磁能积 $(BH)_{\max} = 12.3\text{MGOe}$ 。这一合金的 Nd 含量仅为 4at%, 但磁能积与含 (12—16)at% Nd 的快淬合金 NdFeB 的磁能积相当, 且具有各向同性的特点; 因此, 开发成实用的粘结磁体是有前途的。

图3为 $x = 19$ 的样品在 670°C 约 2min 退火后测得的磁化强度与温度的关系。它的热磁曲线清楚地显示出三个磁相变点, 分别对应于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fe_3B 和 αFe 的居里温度。这一样品的内禀矫顽力 iH_c 随温度线性下降, 如图4所示。当温度达到 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的居里点时, iH_c 降到零。这些结果表明, 在低钕快淬合金 NdFeB 中, 其硬磁性来源于硬磁相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。Coehoorn 等人^[9]的研究也证明 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的存在。

3. 热处理样品的相组成

X射线衍射的测量表明, 淬火态样品是非晶态的, X射线衍射曲线为一弥散的宽峰。在晶化温度 T_{cr} 以上退火时, 样品是由多个结晶相组成的, 晶化相随成份不同有很大差

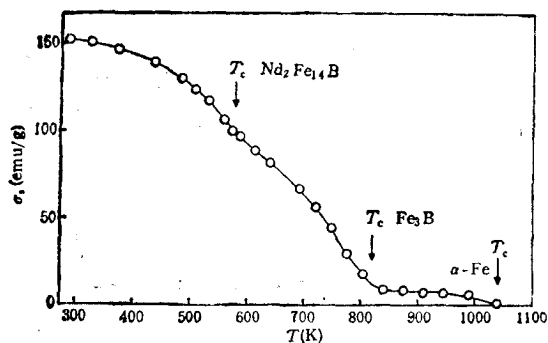


图3 $x=19$ 的样品在 670°C 约 2min 退火后的热磁曲线

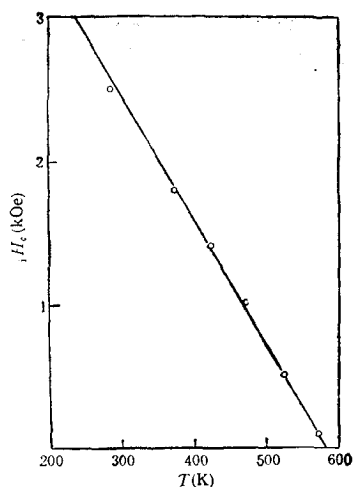


图4 $x=19$ 的样品在 670°C 约 2min 退火后的内禀矫顽力 H_i 与温度 T 的关系

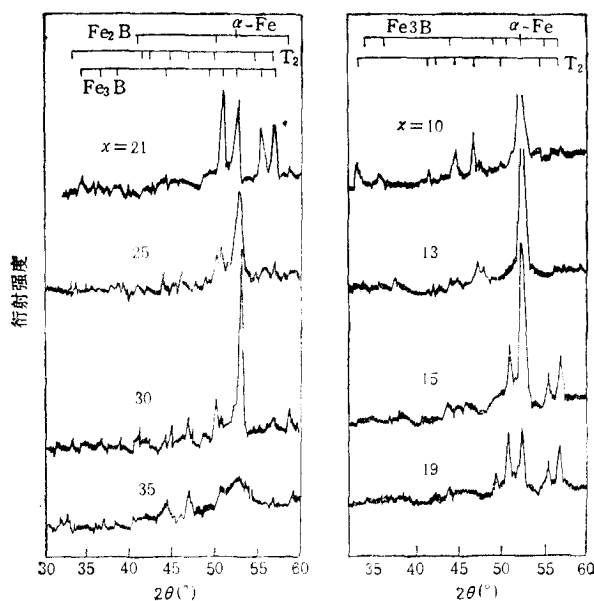


图5 某些晶化的合金 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x$ 的X射线衍射曲线

异。图5表示某些热处理样品的X射线衍射曲线。晶化相与成份的关系列于表2。当 $x \leq 13$ 时,晶化后的样品是由 $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4(\text{T}_2)$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 组成; $x \geq 30$ 的样品,在 750°C 退火后,晶化相为 T_2 , Fe_2B 和 $\alpha\text{-Fe}$ 。Buschow 等人^[7]曾报道从非晶态晶化合金 NdFeB 中发现了六角的 $\text{NdFe}_{12}\text{B}_6$ ($\text{Nd}_{5.3}\text{Fe}_{63.1}\text{B}_{31.6}$) 亚稳相,在我们的研究中, $x=30$ 的样品成分与这一亚稳相的成份接近,但在其 T_c 到 850°C 的温度范围退火未观察到 $\text{NdFe}_{12}\text{B}_6$ 相,

这与 Nagayama 等人^[8]报道的结果一致。从图 3 热磁曲线分析,当 $15 \leq x \leq 25$ 时,晶化后样品的主相为 Fe_3B 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(\text{T}_1)$, 同时还有少量的 $\alpha\text{-Fe}$ 存在。但 X 射线衍射曲线上未观察到 T_1 相, 如图 5 所示。这可能是由于 T_1 相的晶粒太小^[3]或晶格不完整。

表 2 非晶态 $\text{Nd}_x\text{Fe}_{90-x}\text{B}_x$ 合金晶化后的相组成

x	退火温度($^{\circ}\text{C}$)	晶化相
10	750	$\text{T}_2 + \alpha\text{-Fe}$
13	650	$\text{T}_2 + \alpha\text{-Fe}$
15	665	$\text{T}_1 + \text{Fe}_3\text{B} + \alpha\text{-Fe}$
17	670	$\text{T}_1 + \text{Fe}_3\text{B} + \alpha\text{-Fe}$
19	670	$\text{T}_1 + \text{Fe}_3\text{B} + \alpha\text{-Fe}$
21	700	$\text{T}_1 + \text{Fe}_3\text{B} + \alpha\text{-Fe}$
25	750	$\text{T}_1 + \text{Fe}_3\text{B} + \alpha\text{-Fe}$
30	750	$\text{T}_2 + \text{Fe}_2\text{B} + \alpha\text{-Fe}$
35	750	$\text{T}_2 + \text{Fe}_2\text{B} + \alpha\text{-Fe}$

$\text{T}_1 = \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; $\text{T}_2 = \text{Nd}_{14}\text{Fe}_4\text{B}_4$; 退火时间为 2min

- [1] Zhao Jian-gao, Shen Bao-gen and Zhan Wen-shan, Proc. Int. Conf. Rare Earth Devel. Appl, ed. G. X. Xu and J. M. Xiao, Science Press, Beijing, China, (1985), p. 895.
- [2] B. G. Shen, J. Ding, B. X. Gu, H. Hombury and S. Methfessel, *J. Phys. Colloq. France*, 49(1988), C8-615.
- [3] R. Coehoorn, D. B. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau and K. H. J. Buschow, *J. Phys. Colloq. France*, 49(1988), C8-669.
- [4] Shen Bao-gen, Yang Lin-yuan, Zhang Jun-xian, Gu Ben-xi, Ning Tai-shan, Wo Feng, Zhao Jian-gao, Guo Hui-qun, Zhan Wen-shan, *Solid State Commun.*, 74(1990), 893.
- [5] R. Ray, R. Hasegawa, C-P. Chou and L. A. Davis, *Scr. Metal.*, 11(1977), 973.
- [6] J. L. Walter, *Mater. Sci. Engig.*, 50(1981), 137.
- [7] K. H. J. Buschow, D. B. de Mooij and H. M. Ven Noort, *J. Less-Common Metals*, 125(1986), 135.
- [8] K. Nagayama and H. Ino, Proceedings of JIMIS-5, Supplement to Trans. *JIM*, 29(1988), 261.

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF AMORPHOUS $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x$ ALLOYS

ZHANG JUN-XIAN SHEN BAO-GEN YANG LIN-YUAN WO FENG NING TAI-SHAN

ZHAO JIAN-GAO GUO HUI-QUN ZHAN WEN-SHAN

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 29 December 1989)

ABSTRACT

The effects of heat treatment on the hard magnetic properties and phase components are studied for amorphous $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x$ alloys prepared by melt quenching technique. The crystallization temperature of amorphous $\text{Nd}_4\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x$ alloys is higher than that of amorphous $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ alloys at same B content in the range of 120—190 K. For $15 \leq x \leq 25$, the samples crystallized from amorphous exhibit the hard magnetic properties, and consist of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fe_3B and $\alpha\text{-Fe}$. It is found that the intrinsic coercivity and magnetic energy product of the samples at optimal heat treatment show a maximum of 2.8 kOe and 12 MGOe for $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}$ ($x=19$) alloy annealed at 670°C for 2 min, respectively. These materials would presumably be used as an inexpensive bonded magnets, due to its higher values of B_r and $(BH)_{\max}$.

PACC: 7550K; 7550B; 7520E