

Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 双相永磁合金快淬带的 织构与形貌*

张敏刚¹⁾²⁾ 柴跃生²⁾ 粉川良平³⁾ 郑建军²⁾ 金志浩¹⁾

1)(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

2)(太原重型机械学院材料工程系, 太原 030024)

3)(日本岛津表面、半导体机器部, 日本 秦野)

(1999 年 6 月 10 日收到; 1999 年 8 月 18 日收到修改稿)

利用 X 射线衍射仪和扫描探针显微镜研究了 NdFeB 系双相永磁合金快淬带的织构与形貌. 结果表明, 合金快淬带自由面存在择优取向. 与三元 NdFeB 合金相比, 复合添加 Dy 和 Ga 具有增加合金快淬带织构和细化组织形貌的作用.

PACC: 6116C; 7560C; 7550B

1 引 言

纳米双相永磁合金因利用了硬磁相的高磁晶各向异性和软磁相的高饱和磁化强度的优点, 并借助了纳米尺度范围内两相间的铁磁交换耦合作用, 有可能获得高的综合永磁性能^[1]. 采用快淬工艺制备的 2:14:1/ α -Fe 双相永磁合金是其中一类重要的合金. 这类合金 Nd 含量通常较低, 为 5%—10%, 低于普通的近正分 Nd(11%—13%)和高 Nd(13%—18%)的 NdFeB 合金. 已有实验^[2,3]表明, 近正分和高 Nd 的 NdFeB 合金快淬带存在着显著的择优取向, 四方 2:14:1 相易磁化 c 轴垂直于快淬带带面. 但这种织构产生的原因并不清楚^[3]. 低 Nd 含量的纳米双相永磁合金快淬带织构尚未见报道.

以原子力显微镜(AFM)为代表的扫描探针显微镜(SPM)是 80 年代问世的新一代显微分析仪器^[4], 与普通扫描电子显微镜(SEM)相比, SPM 具有分辨率高、样品不需特别制备、可在大气中直接进行高倍率观察和获得三维放大形貌图等优点, 在纳米材料研究方面已显示出其独特的优势. Al-Khafaji 等^[5,6]应用 SPM(AFM 和磁力显微镜(MFM))研究了近正分的纳米 NdFeB 快淬带的形貌和磁结构.

本文运用 SPM 和 X 射线衍射(XRD)研究了两种成分的纳米双相 NdFeB 快淬带的织构与形貌, 分析了合金元素 Dy + Ga 对合金织构和组织形貌的影响.

* 山西省青年科学基金(批准号:971020)资助的课题.

2 实验方法

实验合金名义成分为: Nd_{8.5}Fe₈₆B_{5.5} (Z01 合金) 和 Nd_{7.5}Dy₁Fe₈₅B_{4.5}Ga₂ (Z03 合金). 用真空非自耗电弧炉熔炼母合金三、四次, 用单辊熔旋法(线速度 v_s 为 17.5 m/s) 制备快淬薄带样品, 带厚约为 40 μm . 采用日本岛津公司的 SPM-9500J 型扫描探针显微镜进行表面形貌观察, 样品表面不作任何处理. 采用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪(Cu K α 辐射, 石墨单色器)进行衍射分析.

3 实验结果

3.1 X 射线衍射实验结果

图 1 为 Z01 和 Z03 两个合金淬态粉末样品和快淬带自由面(不与辊面接触的带面) XRD 谱, 粉末样品是由快淬带直接研磨制得的. 衍射谱标定结果(见图 1 的(a3)和(b3))表明: 两个合金均由四方 2:14:1 相和体心立方 α -Fe 相组成. 与粉末样品 XRD 谱(作为无织构的参照谱)相比, 快淬带自由面 XRD 谱中 2:14:1 相的(00 m)($m = 2, 4, 6, \dots$)晶面衍射强度明显增强, 由于四方 2:14:1 相的(00 m)晶面垂直于其易磁化 c 轴, 表明四方 2:14:1 相易磁化 c 轴垂直于快淬带自由面. 对比快淬带与粉末的 α -Fe 相衍射峰, 没有发现明显的差异, 说明 α -Fe 相未发生择优取向. 为进一步说明这种织构程度的大小, 以无织构情况下 2:14:1 最强衍射晶面(410)为基准, 计算了(004)和(008)晶面相对衍射强度的变化. 由于(006)晶面衍射峰与 α -Fe 最强衍射峰|110|很接近, 故未作计算, 同时还忽略了衍射强度较弱的(0010)晶面. 计算结果列于表 1.

表 1 Z01 和 Z03 合金 XRD 谱定量分析结果

	(00 m) 晶面	粉 末		自 由 面	
		$2\theta/(\circ)$	$I_{(00m)}/I_{(410)}/\%$	$2\theta/(\circ)$	$I_{(00m)}/I_{(410)}/\%$
Z01 合金	(004)	29.26	21.66	29.24	87.50
	(008)	60.86	19.49	60.72	40.28
Z03 合金	(004)	29.24	19.45	29.24	103.8
	(008)	60.78	20.04	60.76	59.21

由表 1 可见, 粉末样品的强度比 $I_{(00m)}/I_{(410)}$ 在 20% 左右, 而快淬带自由面的强度比大大高于 20%, 说明快淬带自由面存在明显的织构; 由于 Z03 合金 $I_{(00m)}/I_{(410)}$ 值高于 Z01 合金, 表明 Z03 合金织构度高于 Z01 合金.

3.2 扫描探针显微镜实验结果

图 2 为 Z01 和 Z03 两个合金快淬带自由面的 SPM 三维立体形貌图. 由图 2 可清楚看出, 两合金自由面均由柱状晶组成. 与 Z01 合金相比, Z03 合金柱状晶更为细长和均匀.

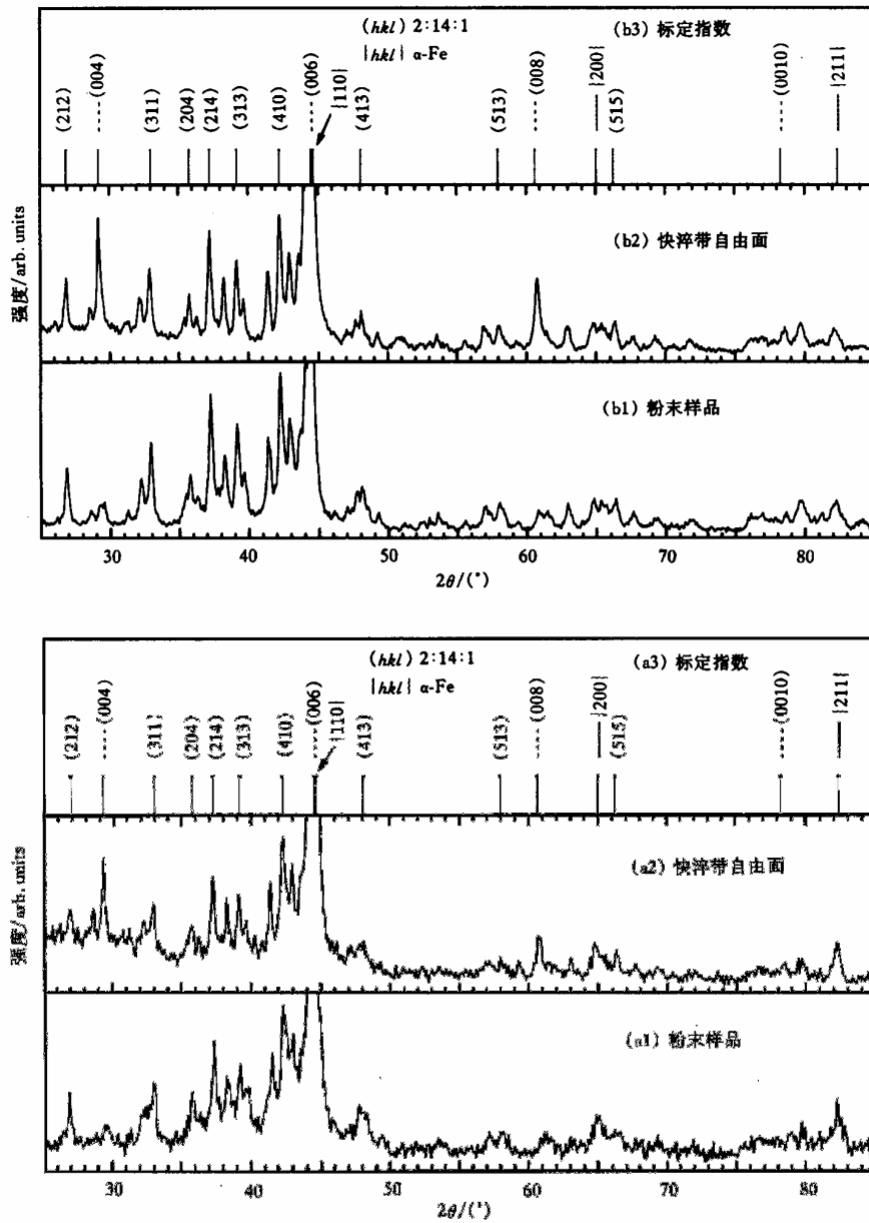


图 1 淬态合金的 XRD 谱 (a)Z01 合金, (b)Z03 合金

为进一步说明两合金在形貌上的差别,采用 SPM-9500 粒子分析软件 (particle analysis software for SPM-9500) 对 SPM 三维立体形貌图进行了定量分析, 计算结果列于表 2. 由表 2 可见, Z03 合金平均最大粒径 \bar{D} 小于 Z01 合金, 标准偏差 D_{sd} 也小于 Z01 合金, 表明 Z03 合金柱状晶分布比 Z01 合金更为细小均匀. 从平均最大 Z 向尺寸 \bar{Z} 看, Z03 合金

柱状晶长度高于 Z01 合金. 表 2 中最后一项说明, 在同样大小的研究区域内 Z03 合金粒子数远多于 Z01 合金.

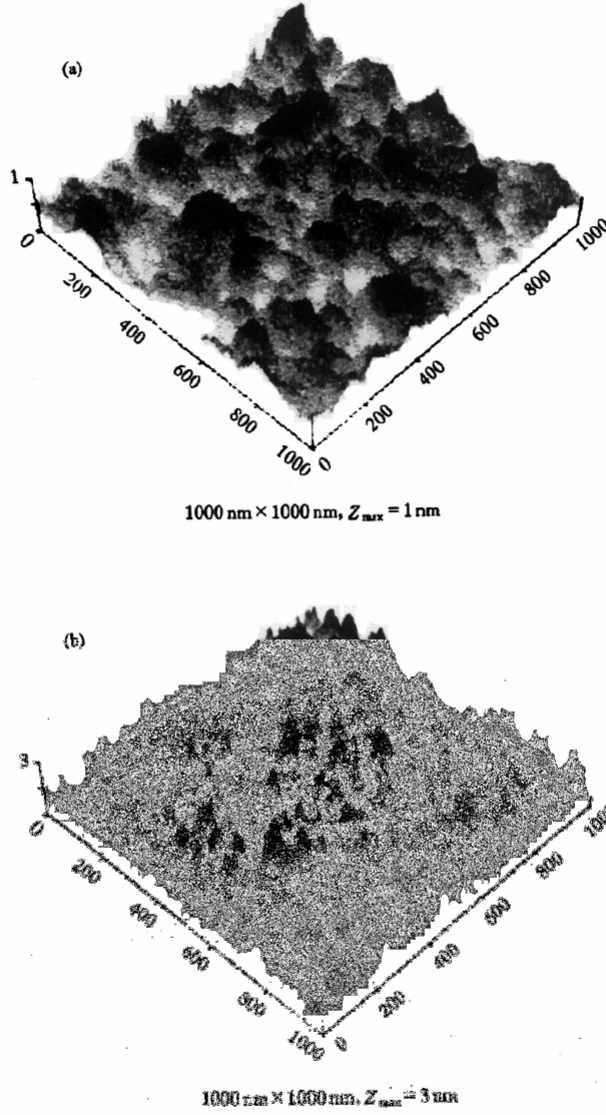


图 2 合金快淬带自由面的三维形貌图 (a) Z01 合金, (b) Z03 合金

表 2 Z01 和 Z03 合金快淬带自由面 SPM 形貌定量统计计算结果

	最大直径 D/nm		最大长度 Z/nm		1 $\mu m \times 1 \mu m$ 内粒子数
	平均值 \bar{D}	标准偏差 D_d	平均值 \bar{Z}	标准偏差 Z_d	
Z01 合金	97	58	405	219	143
Z03 合金	67	27	1205	509	317

4 分析与讨论

近正分和高 Nd 含量的 NdFeB 合金快淬带自由面存在织构已被实验所证实^[2,3,7]. 本文实验表明, 低 Nd 含量的双相合金快淬带自由面也存在织构, 表现为四方 2:14:1 相的易磁化 c 轴垂直于带平面. 对于单相合金, 可采用强度比 $I_{(410)}/I_{(006)}$ 衡量织构强弱^[7,8]. 对于 2:14:1/ α -Fe 双相合金, 由于 α -Fe 最强衍射晶面 $\{110\}$ 峰位与 2:14:1 相(006)晶面衍射峰位基本重叠, 故本文采用强度比 $I_{(00m)}/I_{(410)}$ 衡量织构变化, 该比值越大表明织构程度越强. 从表 1 结果可见, 采用这种方法可清楚反映织构的变化.

Dadon 等^[2]采用 SEM 对 Nd₁₆Fe₇₆B₈ 快淬带断面进行了观察, 发现靠自由面区是由柱状晶组成. 我们也曾尝试进行类似的观察, 但由于样品晶粒尺寸过细(透射电子显微镜测算 Z01 合金 2:14:1 尺寸约为 60 nm)以及所使用 SEM 分辨率的限制, 未能取得预期的结果. 采用高分辨率的 SPM 清楚地观察到了快淬带自由面的形貌(见图 2), 表明双相 NdFeB 快淬带自由面是由凸出表面的柱状晶组成, 但其最大粒径较小(在 100 nm 以内). 由图 2 结果可说明快淬带自由面织构产生的原因, 即自由面存在大量沿四方 2:14:1 相 c 轴方向生长的柱状晶.

对比图 1 和表 1 中的 Z03 合金与 Z01 合金, 可清楚看出添加 Dy + Ga 的 Z03 合金快淬带自由面织构度大大高于三元 Z01 合金, 即 Dy + Ga 具有增加自由面织构、使四方相 c 轴垂直于带面的程度增加的作用. 对比图 2 和表 2 中 Z03 合金与 Z01 合金的自由面形貌及其参数, 不难看出添加 Dy + Ga 的 Z03 合金快淬带自由面柱状晶直径小于三元 Z01 合金, 而长度大于 Z01 合金, 即 Dy + Ga 具有细化柱状晶直径和增加柱状晶长度的作用. 因此, Dy + Ga 是通过细化柱状晶直径增加柱状晶长度和数量从而提高自由面织构度的. Kim 等^[7]对 Nd₁₂Fe₈₀B₆Nb₁M₁ ($M = \text{Ti/Cu/Ga}$) 快淬带自由面织构的研究表明, $M = \text{Ga}$ 的合金织构程度最高, 这说明 Z03 合金添加的 Dy 和 Ga 中, Ga 可能对织构起着更为重要的作用.

通常认为, 纳米双相永磁合金在晶体学和磁性能上是各向同性的^[9], 本文研究表明, 在一定线速度(一般 $v_s \leq 19 \text{ m/s}$)下, 纳米双相永磁合金也存在一定的结晶学织构, 这势必产生性能各向异性, 对磁性能产生一定的影响. 单相 NdFeB 合金四方 2:14:1 相易 c 轴织构对合金剩磁和磁能积的提高起着重要的作用. 实验表明^[7], 高易 c 轴织构的单相 NdFeB 合金经磁场取向后剩磁和磁能积高于无磁场取向的合金. 但对于纳米双相永磁合金, 由于含有高饱和磁化强度的 α -Fe 相, 这种易 c 轴织构对剩磁和磁能积的贡献是否能利用, 还有待于进一步的研究. 因为这类合金通过细化两相晶粒尺寸和增加两相间交换耦合作用, 已可获得高的剩磁和磁能积^[10].

5 结 论

1) 纳米双相永磁合金快淬带自由面存在着择优取向, 合金四方 2:14:1 相易磁化 c 轴垂直于快淬带面. 这种织构的产生与快淬带自由面存在大量沿 c 轴生长的柱状晶有关.

2) 在纳米双相永磁合金中添加合金元素 Dy 和 Ga, 可提高合金快淬带自由面的织构度, 这与 Dy + Ga 细化自由面柱状晶粒径、增加柱状晶长度和数量有关。

感谢北京岛津科学仪器中心李家驹研究员为实验提供的大力帮助。

- [1] T. Schrell, R. Fischer, J. Fidler *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994), 7053.
- [2] D. Dadon, Y. Gefen, M. P. Dariel, *IEEE Trans. Magn.*, **23**(1987), 3605.
- [3] G. H. Tu, Z. Altounian, D. H. Ryan *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **63**(1988), 3330.
- [4] G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 930.
- [5] M. A. Al-Khafaji, W. M. Rainforth, M. R. J. Gibbs *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **182**(1998), 111.
- [6] M. A. Al-Khafaji, S. P. H. Marashi, W. M. Rainforth *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **190**(1998), 48.
- [7] Y. B. Kim, C. S. Kim, K. H. Kim *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994), 4756.
- [8] J. Yamasaki, A. Furuta, Y. Hirokado, *IEEE Trans. Magn.*, **25**(1989), 4120.
- [9] A. Manaf, R. A. Buckley, H. A. Davies, *J. Magn. Magn. Mater.*, **128**(1993), 302.
- [10] 张敏刚、郭东城、孔海旺、金志浩, *金属学报*, **35**(1999), 777 [M. G. Zhang, D. C. Gou, H. W. Kong, Z. H. Jin, *Acta Metall. Sinica*, **35**(1999), 777(in Chinese)].

THE TEXTURE AND TOPOGRAPHY OF MELT-SPUN RIBBONS OF Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe TWO-PHASE PERMANENT MAGNETIC ALLOYS *

ZHANG MIN-GANG^{a,b)} CAI YUE-SHENG^{b)} KOKAWA RYOHEI^{c)} ZHENG JIAN-JUN^{b)} JIN ZHI-HAO^{a)}

^{a)}(State Key Laboratory for Mechanical Behaviour of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

^{b)}(Department of Materials Engineering, Taiyuan Heavy Machinery Institute, Taiyuan 030024)

^{c)}(Surface Analysis & Semiconductor Equipment Department, Shimadzu Corporation, Hadano-shi, Japan)

(Received 10 June 1999; revised manuscript received 18 August 1999)

ABSTRACT

The texture and topography of melt-spun ribbons of nanocrystalline two-phase permanent magnetic alloys was studied by X-ray diffractometry and scanning probe microscopy. It was found that a pronounced preferred orientation existed in the free-side surface of melt-spun ribbons. Compared with ternary NdFeB alloy, adding Dy + Ga can increase the texture in free-side surface and refine the microstructure and topography of the ribbons.

PACC: 6116C; 7560C; 7550B

* Project supported by the Youth Science Foundation of Shanxi Province (Grant No. 971020), China.