

复相 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ 合金的 结构与磁性

董生智 李岫梅 李 卫

(钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081)

(1999 年 8 月 16 日收到; 1999 年 10 月 8 日收到修改稿)

利用快淬法制备了 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ 非晶合金, 晶化处理后获得主相为 Fe_3B 与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的纳米晶永磁材料. 采用 X 射线衍射、透射电子显微镜及磁测量手段分析研究了材料的微观结构与磁性能, 并通过测量磁体的 δM 曲线, 研究了晶粒间的交换耦合作用及其与微观结构、磁性能的关系.

PACC: 7500; 7560

1 引 言

纳米晶复相稀土永磁材料是近年来出现的一种新型永磁材料, 尤其是 $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 与 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的研究十分引人注目^[1-5], 由于其在各向同性状态时就具有高剩磁、高磁能积, 在粘结磁体领域有着巨大的应用潜力. 纳米晶复合永磁材料一般同时包含有软磁相与硬磁相, 在晶粒尺寸为纳米量级时, 软磁相与硬磁相晶粒间强烈的交换耦合作用, 将使材料表现出显著的剩磁增强现象, 即剩磁比大于 0.5, 从而使得在各向同性材料中获得高磁能积成为可能.

本文利用熔体快淬工艺制备了 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ 合金, 研究了晶化过程中样品微观结构与磁性能的关系, 并通过测量其粘结磁体的 δM 曲线, 提供了晶粒间交换耦合作用的信息.

2 实验方法

以电弧炉熔炼制备成分为 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ 的合金, 继之以单辊快淬法获得相应的非晶薄片, 淬火速率 $V_s = 23 \text{ m/s}$. 在流动氩气保护下进行晶化热处理, 退火温度为 $550\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$, 退火时间为 $3\text{--}20 \text{ min}$. 利用 X 射线衍射与透射电子显微镜检测样品的晶粒尺寸及其相结构. 用振动样品磁强计与磁滞回线测量仪分别测定薄片与粘结磁体的磁性能.

为研究晶粒间交换耦合作用的变化, 实验中测量了不同晶化条件下制备的粘结磁体的 δM 曲线. 具体方法为: (1) 由热退磁状态开始, 沿正向对样品施加一定的磁场 H , 撤掉

磁场后测量相应的剩磁 M_r ; 增加磁场 H , 可得到一系列 $M_r(H)$, 相应的 $M_r(H)-H$ 曲线即为等温退磁剩磁曲线. (2) 将样品正向充磁到饱和, 撤掉磁场后沿反向施加磁场 H , 并测量相应的剩磁 M_d ; 不断增加磁场 H , 即可得到直流退磁剩磁曲线 $M_d(H)-H$. (3) 若饱和和磁化后的剩磁记为 $M_r(\infty)$, 则可推出 $\delta M(H)$ 的数值并用以判定晶粒间相互作用的性质及强度,

$$\delta M(H) \equiv \frac{M_d(H)}{M_r(\infty)} - \left[1 - \frac{2M_r(H)}{M_r(\infty)} \right].$$

若 $\delta M < 0$, 表示晶粒间长程静磁相互作用占优势; 若 $\delta M > 0$, 则表示晶粒间交换作用占主导地位^[6].

3 结果及讨论

3.1 样品的相组成

对 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ 合金进行 X 射线衍射 (Co 靶) 分析, 以确定样品的相结构. 图 1 为晶化前后样品的 X 射线衍射谱, 可以看出快淬样品在晶化前为完全非晶态, 晶化后出现明显的晶体衍射峰, 对衍射峰进行标定后可知, Fe_3B 相占主导地位, 其次是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相, 另外还有少量的 $\alpha\text{-Fe}$ 相 (在 $2\theta = 99.8^\circ$, 即 $\alpha\text{-Fe}$ 相第二强峰位置未发现明显的峰值).

3.2 晶粒尺寸的测定

Fe_3B 相晶粒尺寸的测定用衍射线宽法计算. 为使晶粒尺寸更具有可比性, 根据 X 射线衍射图样, 选择了主相 Fe_3B 相的独立峰值 ($2\theta = 60^\circ$, $I_0/I = 60\%$) 作为计算依据, 原因是其 100%, 87% 相对强峰与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$ 峰有重叠, 难以准确估算相应衍射峰的半高宽. 不同退火时间、退火温度下样品中 Fe_3B 的晶粒尺寸在表 1、表 2 中列出. 从表 1 可以看出, 在退火温度固定时, 晶粒尺寸随退火时间的延长 (在十几分钟内) 只是略微增大, 变化不明显. 表 2 则清楚表明, 晶粒尺寸的变化与退火温度关系密切, 保持退火时间不变, 当退火温度由 570°C 升高到 750°C 时, 晶粒尺寸则由 17 nm 左右增大到 29 nm , 且基本呈线性增长趋势, 增长率约为 $6.7\text{ nm}/100^\circ\text{C}$.

3.3 退火温度和退火时间对磁性能的影响

用振动样品磁强计测定 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ 合金快淬薄片晶化后的磁性能, 样品

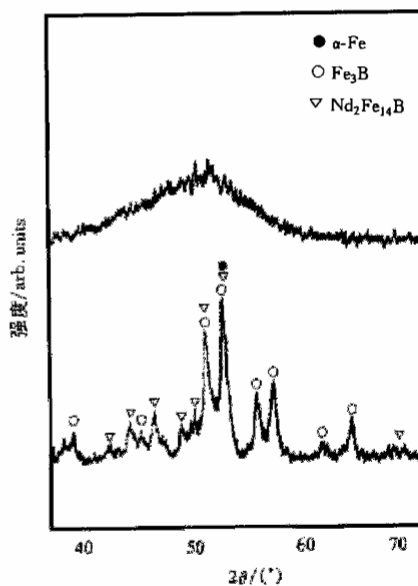


图 1 快淬样品晶化前后的 X 射线衍射谱

分为两组. 一组是固定退火温度, 改变退火时间; 另二组是固定退火时间, 改变退火温度. 表 1 列出了在 650 °C 的退火温度下, 退火时间与晶粒尺寸及磁性能之间的关系. 表 2 为在不同退火温度下退火 10 min 后样品的晶粒尺寸和磁性能的结果.

表 1 退火时间对晶粒尺寸及磁性能的影响

退火条件	晶粒尺寸 d/nm	剩磁 B_r/T	内禀矫顽力 $H_c/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$
650 °C, 3 min	21.4	1.169	237	88.2
650 °C, 6 min	22.0	1.189	245	90.5
650 °C, 10 min	22.0	1.190	251	91.2
650 °C, 16 min	22.1	1.196	253	92.3
650 °C, 20 min	22.3	1.178	252	91.8

表 2 退火温度对晶粒尺寸及磁性能的影响

退火条件	晶粒尺寸 d/nm	剩磁 B_r/T	内禀矫顽力 $H_c/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$
非晶态	—	0.01—0.07	2.7—4.2	0—0.1
570 °C, 10 min	16.8	1.159	217	84.0
620 °C, 10 min	22.0	1.189	251	89.4
660 °C, 10 min	25.0	1.190	254	95.8
690 °C, 10 min	25.3	1.196	257	96.0
720 °C, 10 min	27.4	1.184	243	84.1
750 °C, 10 min	29.0	1.182	236	82.2

由表 1 可看出, 主相 Fe_3B 晶粒尺寸对退火时间不敏感, 磁性能则随退火时间的延长呈上升趋势. 在 650 °C, 3 min 退火时, 晶化还不完全, 由于有部分非晶态的存在, 剩磁与矫顽力都较低. 随着退火时间的延长, 晶化程度逐渐增强, 磁性能也不断上升, 在 650 °C, 16 min 时达到最高值. 随退火时间的再延长磁性能又开始下降, 这可能与 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒长大有关.

图 2 给出了 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ 快淬合金薄片的晶粒尺寸 d 、剩磁 B_r 、内禀矫顽力 H_c 随退火温度 T_a 变化的关系. 由图 2 可清楚地看出, 随退火温度的升高, 晶粒尺寸单调增长, 而剩磁与矫顽力最初上升较快, 在退火温度提高到 620 °C 后增长比较缓慢, 当退火温度 $T_a \geq 690$ °C 时, 剩磁与矫顽力均下降, 尤其是矫顽力随退火温度的变化更加显著. 可以认为, 退火温度较低时, 磁性能较低主要是由于晶化不彻底的缘故; 随着退火温度上升, 晶化程度增强, 磁性能随之提高; 而在退火温度超过 690 °C 后磁性能的下降, 则归因于晶粒尺寸的长大. 由于晶粒尺寸的增大, 将降低晶粒间交换耦合作用, 从而影响纳米晶复相永磁材料的矫顽力.

图 3 给出了 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ 非晶合金在不同温度下退火 10 min 后的电子衍射图. 图 3(a) 表明退火温度为 660 °C 时, 样品已基本晶化. 此时晶粒尺寸较小, 交换耦合作用较强, 相应磁性能也比较高. 而图 3(b) 的衍射图显示, 样品在 750 °C 退火后, 晶粒尺寸已相对较大, 此时晶粒间的交换耦合作用减弱, 相应磁性能明显下降.

3.4 晶粒间交换耦合作用

当合金中存在的硬磁相与软磁相的晶粒尺寸为纳米量级时, 晶粒间强烈的交换耦合

作用是导致软磁相硬磁化的重要原因. 在 $690\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 10 min 后, 将 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ 合金的快淬薄片研磨成粉制备成各向同性粘结磁体, 图 4 是这种粘结磁体在室温下的直流退磁回复曲线. 由图 4 可以看出, 磁体呈现出明显的“交换弹性”^[7], 即使在反向场已达到矫顽力时, 撤掉磁场后剩磁仍能恢复到饱和剩磁的 65% . 这表明在由 Fe_3B 与

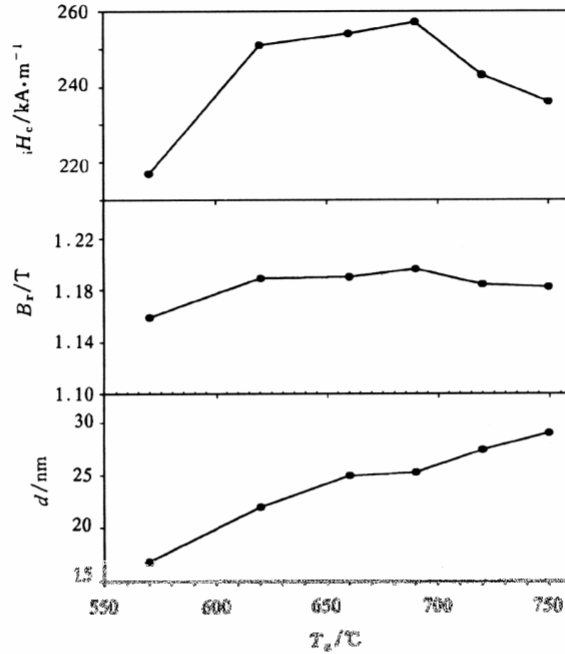


图 2 样品的晶粒尺寸 d 、剩磁 B_r 和内禀矫顽力 H_c 随退火温度 T_a 变化关系

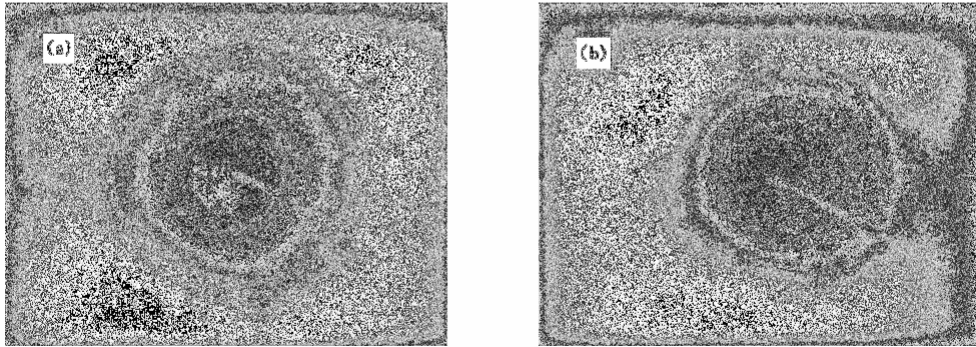


图 3 样品在不同温度下退火 10 min 后的电子衍射图 (a)为 $T_a = 660\text{ }^\circ\text{C}$, (b)为 $T_a = 750\text{ }^\circ\text{C}$

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 为主相组成的 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ 纳米材料中, 在合适的退火温度、退火时间下可获得较好的微结构, 使得在硬磁相与软磁相晶粒间存在较强的交换耦合作用. 这种交换耦合作用, 对于保持复相纳米材料的矫顽力, 以及维持各向同性磁体的高剩磁, 都起着至关重要的作用.

我们分别测量了 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ 材料在不同温度退火后的等温剩磁曲线 $M_r(H)$ 和直流退磁剩磁曲线 $M_d(H)$, 并进而推出 $\delta M(H)$ 的数值, 用以判定晶粒间交换耦合作用的性质及强度.

图 5 为 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ 非晶合金在不同温度退火后粘结磁体的 $\delta M(H)$ 曲线. 由图 5 可知, 所有晶化样品的 δM 值在 H 较小时均为正值, 表明晶粒间的相互作用在外加磁场较小时以交换作用为主. 随着 H 的增大, δM 逐渐上升, 在 H 增大到矫顽力附近时(相应静磁相互作用最弱), δM 升到峰值, 随后便很快下降, 交换耦合作用的影响逐步减小, 静磁相互作用逐渐占据主导地位. 比较不同温度的 δM 曲线可知, 在 690°C 退火的样品 δM 保持为正值所对应的磁场 H_0 最大, 其峰值也最高, 说明该样品中晶粒间交换耦合作用最强. 当退火温度较低或更高时, H_0 均呈下降趋势, δM 的峰值也越来越小. 对于较低的退火温度, 晶粒间交换耦合作用降低的主要原因是晶化不完全, 残存的非晶态将晶粒彼此隔离开. 而对于更高的退火温度, 晶粒尺寸较大, 表面积与体积之比减小, 必然导致主要发生于晶粒表面的交换耦合作用被相对削弱.

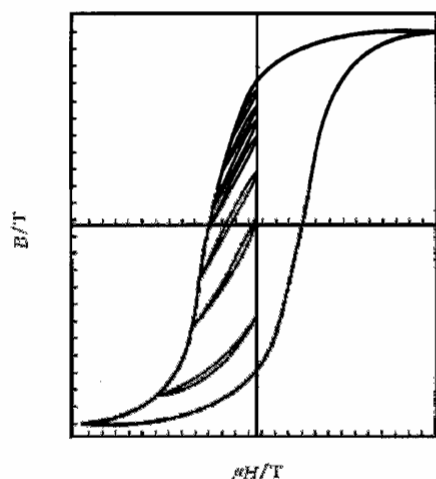


图 4 制备的各向同性粘结磁体室温下的直流退磁回复曲线

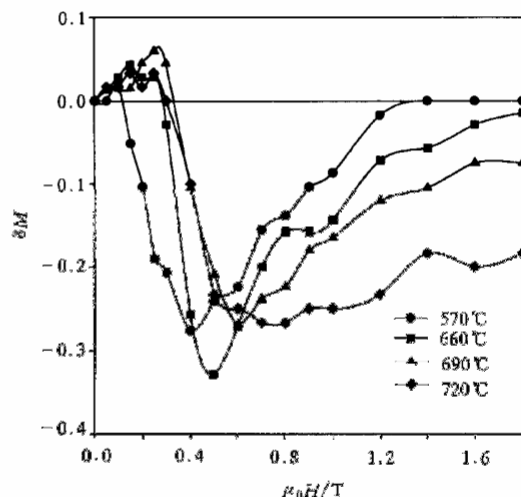


图 5 不同温度退火 10 min 后各向同性粘结磁体的 δM 曲线

晶粒间的交换耦合作用对纳米晶复相磁体磁性能的影响是十分显著的. 比较图 2 与图 5 可知, 样品的剩磁与矫顽力都在交换耦合作用最强时呈现极大值. 随着晶粒间交换耦合作用的降低, 相应磁性能也随之下降. 实验与分析均表明, 获得最佳磁性能的关键是要保证纳米晶双相磁体中晶粒间的交换耦合作用的影响最强, 这就要求在晶化完整的前提下尽量减小晶粒的尺寸.

- [1] A. Manaf, R. A. Buckley, H. A. Davies, M. Leonowicz, *J. Magn. Magn. Mater.*, **101**(1991), 360.
- [2] J. Bauer, M. Seeger, A. Zern, H. Kronmüller, *J. Appl. Phys.*, **80**(1996), 1667.
- [3] R. Coehoorn, D. E. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau, K. H. J. Buschow, *J. Phys. C*, **49**(1988), 669.
- [4] E. F. Kneller, R. Hawig, *IEEE Trans. Magn.*, **27**(1991), 3588.

- [5] H. Kanekiyo, M. Uehara, S. Hirotsawa, *IEEE Trans. Magn.*, **29**(1993), 2863.
[6] I. Panagiotopoulos, L. Withanawasam, G. C. Hadjipanayis, *J. Magn. Magn. Mater.*, **152**(1996), 353.
[7] T. Schrefl, J. Fidler, H. Kronmuller, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 6100.

STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE ALLOY $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$

DONG SHENG-ZHI LI XIU-MEI LI WEI

(*Department of Functional Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081*)

(Received 16 August 1999; revised manuscript received 8 October 1999)

ABSTRACT

Morphological alloy of $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ prepared by rapid quenching was crystallized to obtain the nanocrystalline permanent magnetic materials in which Fe_3B and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ were the dominant phases. The X-ray diffraction method, the transmission electron microscopy technique and magnetic measurement were used to analyze the microstructure and magnetic properties of the nanocomposite materials. The relationship of the microstructure, the magnetic properties with the exchange coupling interaction between crystallites was studied by determining the δM curve of the nanocomposite magnets.

PACC: 7500; 7560