

# 晶粒边界对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米 复合材料性能的影响\*

计齐根 都有为

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2000 年 5 月 30 日收到)

用快淬急冷技术制备了  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84-x}\text{B}_6\text{In}_x$  ( $x=0$  和 1) 系列薄带磁体. 利用添加和挥发微量 In 元素的方法从宏观表现上研究了晶粒边界对晶粒之间交换耦合和磁硬化等性能的影响. 发现晶粒边界性质以不同方式影响着磁体矫顽力和剩磁比. 某些晶界特性, 像缺陷、应力等主要影响磁硬化机制; 而另外一些性能, 如晶界类型、边界处的自旋取向及结晶学相关性等则控制着交换耦合的强度.

关键词: 晶界, 纳米复合材料, 热处理, 微量添加

PACC: 7530E, 7530K, 7560J

## 1 引 言

交换耦合磁体  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  具有优异的性能和潜在的实用前景而越来越受到人们的关注. 它不仅可降低稀土永磁的 Nd 含量, 减少生产成本, 而且使得磁体的热稳定性得以改善. 从研究角度来看, 其复杂的微结构和硬磁相与软磁相之间的相互作用也引起人们的广泛兴趣. 许多模型的计算<sup>[1-3]</sup>揭示出纳米双相交换材料的磁性能强烈地依赖于磁体的微结构, 例如磁性相的分布、晶粒的平均尺寸、形状和晶界类型等. 实际磁体的磁性能总是远小于理论模型所预计的数值, 原因在于其复杂的微结构. 尤其是晶界性质以及它在相间交换耦合和软磁相磁硬化中所起的作用, 尚不得而知. Fischer 和 Kronmüller 的模型计算<sup>[4,5]</sup>结果表明, 当晶界附近的交换常数  $A$  和磁晶各向异性常数  $K$  同时减小时, 磁体的矫顽力  $H_c$  和剩磁比  $m_r$  几乎线性地下降. 由于磁性相之间存在交换耦合作用, 两相之间必须满足结晶学相关性<sup>[6]</sup>. 这暗示着硬磁相的易轴取向不是任意的. 边界性质对复合磁体磁性能的影响应该是至关重要的. 均匀的微结构和较好的相间耦合对一个较佳表现的纳米复合磁体必不可少. 但到目前为止, 尚无一个有效的办法来研究晶界性质对磁性能的作用, 其

中一个很大的原因在于晶界的小尺寸. 将微量元素添加至基体磁性相中不失为一种研究晶界效应的好办法. 选择合适的元素可以使被添加的微量元素不进入主相而被排斥在边界区域凝聚, 从而改变晶界的性质. 添加微量元素的作用已被广泛地研究<sup>[7-12]</sup>, 晶界对磁性能的影响也渐露端倪. 少量 Nd 和 Ga 元素的添加<sup>[7]</sup>可使晶界和微结构更完善. Ga 和 Mo 元素的渗入<sup>[8]</sup>不仅可以改善矫顽力, 减小晶粒尺寸, 还可以均匀微结构. 微量 Al 和 Si 元素<sup>[9]</sup>可细化晶粒, 改善相分布. Cr 的添加<sup>[10]</sup>可阻碍  $\text{RFe}_{23}\text{B}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{B}$  相在快淬过程中的形成, 从而提高  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  主相的含量. Cu 的替代<sup>[11]</sup>未进入 2:17 型 Sm-Fe-Cu-Si-C 主相而凝聚于晶界形成非磁性层, 引起矫顽力的显著增加. 为进一步探索晶粒边界性质对交换耦合磁体性能的具体影响, 在本工作中进行了 In 微量元素的添加. 并对由此添加而产生的性能变化作了观察和研究. 由于 In 金属具有很低的熔点(约为  $140^\circ\text{C}$ ), 在热处理过程中产生挥发而导致各种不同的晶界性质, 从而为研究提供了各种不同的角度.

## 2 实 验

用氩弧熔炼制得  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84-x}\text{B}_6\text{In}_x$  ( $x=0$  和 1) 铸锭, 原始组元的纯度分别为 Nd, 99.8%; Fe,

\* 国家重点基础研究发展规划(批准号 G1999064508)及江苏省自然科学基金(批准号 B197043)资助的课题.

99.5% ;In, 99.9% ;Fe<sub>1.3</sub>F, 97.5% . 将粉碎的铸锭置于石英管中, 通过感应重融后喷注到一快速旋转的铜轮表面淬成薄带或薄片. 铜轮表面线速度在 19—50m/s 之间. 熔炼过程中充氩气保护, 其纯度为 99.9% . 喷注孔径约为 1mm. 所制得的薄片厚度在 0.02—0.06mm 之间. 样品在自制石英管式炉中进行加场或不加场热处理. 所加磁场固定在 480 kA/m. 处理温度在 200—750℃ 范围内. 时间范围为 12—60min. 磁滞回线用振动样品磁强计( VSM)测得, 最大测量磁场为 1200kA/m. 为了确保数据较可靠, 所有样品在进一步处理之前进行预测. 退磁效应已在数据处理中得到校正. 用 X 射线衍射( XRD)仪对样品进行相分析( CuK $\alpha$  ). 用 X 射线荧光光谱分析仪( VF-320 )进行成分及其含量的估计. 在自制的热磁测量仪中进行了磁体居里点的测量.

### 3 结果与讨论

图 1 为  $x$  分别为 0 和 1 时 Nd<sub>10</sub>Fe<sub>84-x</sub>B<sub>6</sub>In <sub>$x$</sub>  的最佳淬速样品的磁滞回线的比较. 由该两样品的剩磁比  $m_r$  均大于 0.5 可断定皆为交换耦合磁体. 由 XRD 分析确定其主相均为 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 和  $\alpha$ -Fe. 由谢乐公式( Scherrer )估算出 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 和  $\alpha$ -Fe 晶粒的平均尺寸分别为 47.44.8nm(  $x=0$  )和 38.34nm(  $x=1$  ). 显然, In 的添加可使晶粒细化. XRD 分析及居里点的测量均无迹象表明 In 原子进入了 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 和或  $\alpha$ -Fe 主相. X 射线荧光光谱分析证实样品内确实含有 In 元素, 且含量在 1wt% 左右, 与实际的配方量相当. 虽然金属 In 具有很低的熔点( 140℃ 左右 ), 但是它在熔炼快淬过程中并没有大量地蒸发, 大部分仍然滞留在内部. 要绝对确定 In 究竟处于什么位置十分困难, 但根据前面的讨论, 既然 In 原子没有进入主相, 它必然以金属或化合物的形态与其他各类杂质一起处于主相之间的晶界区域内.

由图 1 可以清楚地看到, In 微量元素的添入不仅改变了磁体性能, 矫顽力和剩磁比分别从不含 In 磁体的 400 kA/m 和 0.71 增至含 In 磁体的 464 kA/m 和 0.86, 而且很明显地改善了磁滞回线的方形度. 这些性能的改善最终使得磁体的最大磁能积(  $BH$  )<sub>max</sub> 大幅度地由 96 上升至 124kJ/m<sup>3</sup>. In 元素的掺杂, 类似于其他大部分元素的掺杂, In 或其化合物由于未进入主相而处于主相的晶界. 这种集结不仅阻碍晶粒的进一步长大, 而且也使得晶界性质

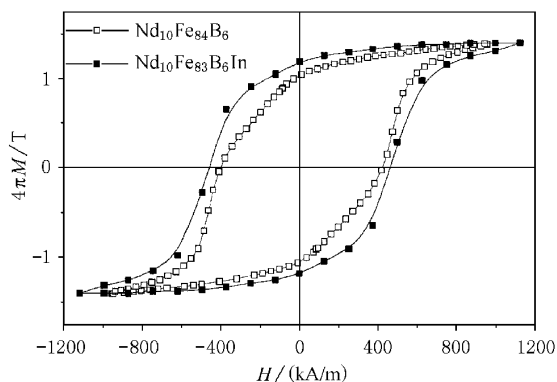


图 1 最佳淬速 Nd<sub>10</sub>Fe<sub>83</sub>B<sub>6</sub>In 和 Nd<sub>10</sub>Fe<sub>84</sub>B<sub>6</sub> 纳米复合材料薄片样品的磁滞回线比较

得到改变. 对掺杂而引起磁性能改善的一个广为接受的解释是杂质在边界凝聚而细化晶粒, 且使微结构均匀化. 这确实是一个原因. 但我们认为存在另外一个原因, 那就是晶界性质的变化也能使磁体的磁性能得以改变.

图 2 为上述最佳磁体 Nd<sub>10</sub>Fe<sub>83</sub>B<sub>6</sub>In 粉末样品( 轮速  $V=43$ m/s )经在真空中不同温度(  $T_a$  )下进行 12min 处理后的矫顽力  $H_c$  和剩磁比  $m_r$  的性能比较曲线. 图 2 也示出相同样品在相同条件下氩气保护处理后的性能比较. 可以看出, 当退火温度超过 400℃ 后, 两条曲线表现出很大的区别. 在真空退火中观察到了 In 元素的挥发现象, 在石英炉管冷端内壁处产生 In 原子的沉积. 用测量其熔点的方法确定是 In 金属. 正是 In 原子在高温端( 大于 400℃ )的大量逸出, 导致了图 2 中两条曲线的差异. 毋庸置疑, In 的挥发, 更确切地说, In 从晶界的挥发, 同时损害了磁体的矫顽力和剩磁. 这种损害的原因可能有两

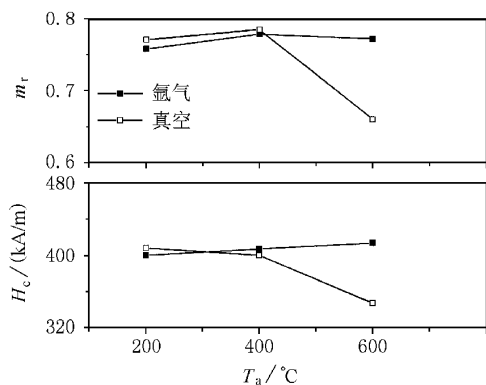


图 2 最佳淬速 Nd<sub>10</sub>Fe<sub>83</sub>B<sub>6</sub>In 粉末样品( 轮速  $V=43$ m/s )经不同温度(  $T_a$  )12min 真空和氩气热处理后的矫顽力  $H_c$  和剩磁比  $m_r$  的比较

个,其一是由于 In 的逸出改变了晶界性质,从而导致相之间交换耦合的变化,影响了软磁相和硬磁相的磁硬化;其二可能是 In 的挥发有助于纳米晶粒的进一步长大.根据理论模型的计算结果<sup>[1-3]</sup>,当磁体晶粒尺寸增加至超过某一最佳值时,矫顽力和剩磁将随着尺寸的进一步增加而减小.

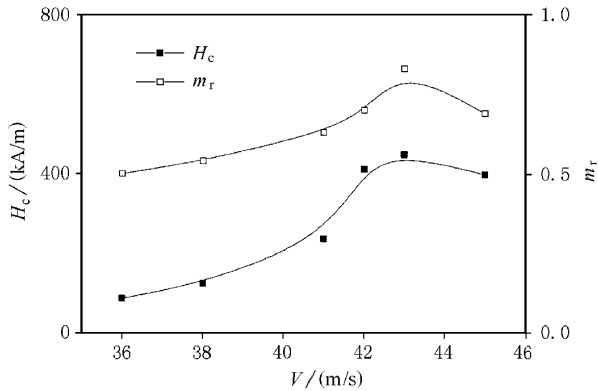


图3 不同淬速 Nd<sub>10</sub>Fe<sub>83</sub>B<sub>6</sub>In 薄片样品的性能比较

图3为 Nd<sub>10</sub>Fe<sub>83</sub>B<sub>6</sub>In 磁体对应不同淬速的矫顽力和剩磁的性能比较.由图3可以发现确实存在一个最佳淬速,或称最佳晶粒尺寸,因为晶粒大小与淬速有着几乎线性的关系.大于该最佳晶粒尺寸,矫顽力和剩磁将随着尺寸的进一步增加而减小,这与理论预测相一致,亦即晶粒的长大会导致矫顽力和剩磁的减小.为了区分上述二者对磁体性能的不同影响,对欠淬磁体粉末样品 Nd<sub>10</sub>Fe<sub>83</sub>B<sub>6</sub>In( V=42.2 m/s)经 600 至 700℃,24min 的氩气保护退火处理后的性能变化进行了讨论.氩气压力约接近一个大气压.图4为此条件下退火后的矫顽力 H<sub>c</sub> 和剩磁比 m<sub>r</sub> 的性能比较曲线.由于在氩气氛围中样品加

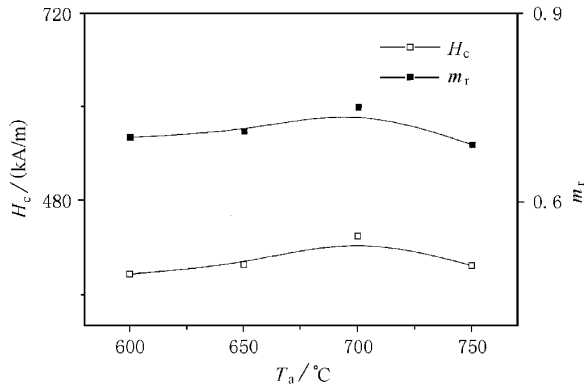


图4 经 600—750℃,24min 氩气保护热处理后欠淬 Nd<sub>10</sub>Fe<sub>83</sub>B<sub>6</sub>In粉末样品( V=42.2m/s)的性能比较

热时没有观察到 In 元素的挥发现象,极少量的 In 挥发对磁性能的影响可以不计.由图4可以看出,当退火温度超过 700℃时磁体性能开始下降.在这个温度晶粒发生明显的长大.这与上述提到的理论预测和报道<sup>[13]</sup>相一致.尽管如此,仍然有可能 In 的逸出加速了晶粒的长大.由此,对与上述欠淬磁体相同的样品分别进行真空及氩气磁场退火后的性能比较.图5为经 100 至 600℃,12min 磁场退火后的性能比较曲线.所加磁场 H<sub>a</sub> 固定在 480kA/m.发现对氩气退火情形,矫顽力 H<sub>c</sub> 和剩磁比 m<sub>r</sub> 在 300 至 400℃的退火温度范围内有峰值出现.这肯定与在此温度范围内外加磁场和样品内部磁晶格的较强相互作用有关.在此温度范围内,硬磁相仍保留一定的磁有序(硬磁相的居里点约为 320℃).在不含 In 磁体中也观察到了类似现象.这说明该峰值出现与 In 的逸出无关,是一个普遍的现象.但值得注意的是:比较真空处理和氩气处理样品的磁性能表现,它们有很大的不同.真空处理后的剩磁比 m<sub>r</sub> 与氩气处理后的 m<sub>r</sub> 表现几乎相同,仅存在一个峰位的稍许偏移.似乎 In 的挥发有助于加强磁场热处理的效果.比较二者的矫顽力 H<sub>c</sub> 曲线,有明显的不同.氩气退火的矫顽力 H<sub>c</sub> 也表现出一个与 m<sub>r</sub> 曲线相对应的矫顽力峰值,而真空退火的矫顽力并不出现与它的 m<sub>r</sub> 曲线相对应的矫顽力峰值,却随着退火温度的上升而单调下降.这说明 In 的挥发,亦即晶界特性的改变对矫顽力和剩磁的影响不同,是由不同的机理所控制.换言之,晶界特性的不同对相之间耦合及磁硬化影响的机理不同.从图2的讨论可知,在没有 In 大量挥发的氩气气氛处理中,矫顽力 H<sub>c</sub> 和剩磁比 m<sub>r</sub> 均随着退火温度的升高,即 In 的挥发量的增加性能单调下降.加场后热处理没有阻止住矫顽力 H<sub>c</sub> 的单调下降,但遏制住了剩磁比 m<sub>r</sub> 的单调减小.即加场处理可以保持住相之间的交换耦合强度,能止住挥发对它的损害.对于以上的结果,我们的解释是:In 原子从边界的逸出,改变了边界的微结构和特性,也改变了在快淬过程中建立的晶粒之间的所谓结晶学相关性,从而破坏它们之间的交换耦合作用.同时,边界特性的改变也使得相间的磁硬化机制受到了影响.另外从图5还可以看到,即使在退火温度为 600℃时,真空中退火样品的剩磁比 m<sub>r</sub> 与氩气中退火的样品比较基本上没有由于 In 的逸出而受到损害.如果用由于 In 的逸出而导致晶粒长大来解释磁性能的下降显然是不通的.由此可以相当肯

定地说,在较低温度下(小于  $600^{\circ}\text{C}$ )是由于  $\text{In}$  的逸出改变了边界的特性才使得磁性能得到了影响.

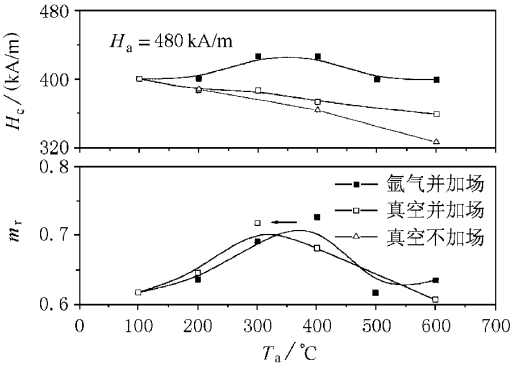


图 5 欠淬  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{83}\text{B}_6\text{In}$  粉末样品 ( $V=42.2\text{m/s}$ ) 经不同温度 ( $T_a$ ) 12min 真空和氩气磁场 ( $H_a$ ) 热处理后的矫顽力  $H_c$  和剩磁比  $m_r$  的比较,也列出了不加场真空处理后磁体的矫顽力比较

另外还值得一提的是,尽管外磁场在退火时没有完全遏制住  $\text{In}$  挥发对矫顽力  $H_c$  的破坏作用,但在一定程度上缓解了其被损害的程度.图 5 也示出同样样品经加场和不加场真空处理后的矫顽力  $H_c$  的比较.可以明显地看出,曲线下落速度得到了缓解.其实这也很容易理解,在磁场热处理过程中,由于相间的交换耦合得到了保持,而软磁相  $\alpha\text{-Fe}$  的磁硬化是通过它与硬磁相的交换耦合来实现的.一旦耦合得以维持,部分与交换耦合相关的矫顽力也应该得以恢复.那部分没有被恢复的矫顽力应该与边界的性质有关. $\text{In}$  的逸出导致了这类性质的改变,且这种性质是外加磁场热处理无法恢复的,像晶界处的应力、空洞和缺陷等,从而对矫顽力  $H_c$  产生了影响.

为进一步阐述晶界性质对纳米材料复合磁体的影响,对同样样品在恒定温度 ( $600^{\circ}\text{C}$ ) 下进行不同时间 ( $t_a$ ) 的真空退火处理.图 6 示出上述最佳淬速样

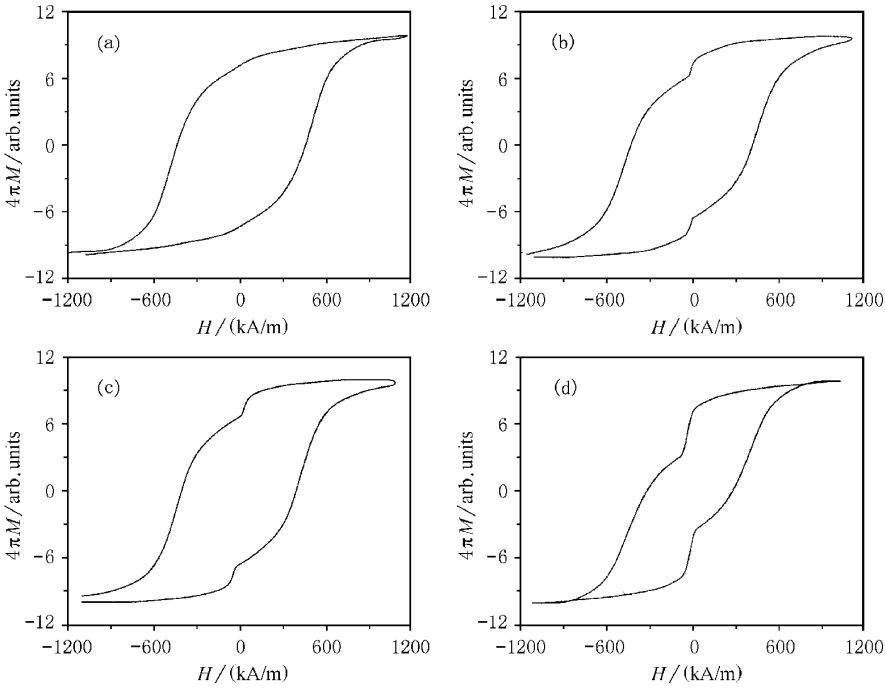


图 6 最佳淬速  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{83}\text{B}_6\text{In}$  磁体样品经不同时间  $600^{\circ}\text{C}$  真空处理后的磁滞回线的比较 (a)(b), (c)和(d)分别对应于退火时间为 6,18,36 和 42min

品分别经过 6,18,36 和 42min 真空退火处理所得的磁滞回线比较.与氩气气氛退火不同的是,真空退火过程中出现了软、硬相之间的脱耦现象.图 6(a) 曲线对应为 6min 情形,此时尚无脱耦现象发生.当退火时间超过 18min,像图 6(b)(c)(d) 情形,出现了不同程度的脱耦.但需要注意的是(b)(c) 曲线中虽然出现了相间的脱耦,但其矫顽力并无明显下降.这

与(d)情形不同.在(d)曲线中,显然也出现了脱耦现象,但其矫顽力大幅下降.根据以上情况的讨论,(b)(c)的脱耦是由于  $\text{In}$  从边界的逸出而引起的.这再一次说明  $\text{In}$  的逸出破坏了晶界的结晶学相关性而导致交换耦合的破坏.退火时间的加长意味着更多的  $\text{In}$  的挥发,脱耦现象更为严重.由于矫顽力机制并非完全由相间的交换耦合所控制,所以矫顽

力并不随脱耦现象的出现而同步下降. 我们认为可能在 600℃ 的高温退火时, In 的逸出所造成的对晶界的损害被热平衡有所弥补. 对于(d)的情形, 长时间的 In 的逸出和高温的退火不仅使得脱耦现象的进一步加剧, 而且使得晶粒长大, 导致矫顽力  $H_c$  和剩磁比  $m_r$  的下降. 图 7 为图 6 相对应的性能比较曲线. 可以看出矫顽力  $H_c$  和剩磁比  $m_r$  在小于 36min 和大于 36min 退火后的性能变化差异. 同样样品在氩气保护下进行同样条件的热处理没有发现类似的脱耦现象.

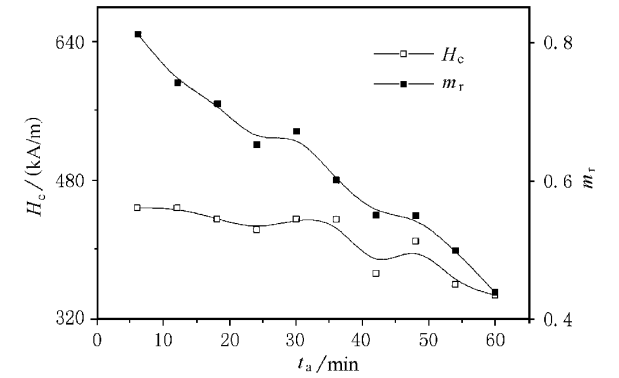


图 7 最佳淬速 Nd<sub>10</sub>Fe<sub>83</sub>B<sub>6</sub>In 磁体样品经不同时间 600℃ 真空处理后的矫顽力  $H_c$  和剩磁比  $m_r$  的比较

4 结 论

利用 In 的添加和逸出来改变边界性能, 从而从不同角度对晶界性质对交换耦合磁体的性能影响进行了探讨. 发现边界性质对软、硬相间的交换耦合和磁硬化有不同的作用. 晶粒间的耦合可以被加磁场

退火恢复和增强, 而晶粒间的磁硬化除一部分与交换耦合有关的也被恢复和保持外, 另一部分不能被退火时的外加磁场控制. 晶粒间的耦合可能与所谓的结晶学相关性有关, 而 In 的逸出会破坏该结晶学相关性. 与交换耦合有关的那部分磁硬化主要源于软磁相的磁硬化, 而另一部分可能与硬磁相本身硬磁化有关.

[ 1 ] T. Leineweber, H. Kronmüller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **176** (1997), 145.  
[ 2 ] W. Rave, K. Ramstück, *J. Magn. Magn. Mater.*, **171** (1997) 69.  
[ 3 ] R. Fisher, T. Schrefl, H. Kronmüller, J. Fidler, *J. Magn. Magn. Mater.*, **150** (1995) 329.  
[ 4 ] R. Fischer, H. Kronmüller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **184** (1998) 166.  
[ 5 ] R. Fischer, H. Kronmüller, *J. Appl. Phys.*, **83** (1998) 3271.  
[ 6 ] E. F. Kneller, R. Hawig, *IEEE Trans. on Magn.*, **27** (1991) 3585.  
[ 7 ] J. Bauer, M. Seeger, H. Kronmüller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **139** (1995) 323.  
[ 8 ] G. Rieger, M. Seeger, S. Li, H. Kronmüller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **151** (1995) 193.  
[ 9 ] S. Hirose, H. Kanekiyo, M. Uehara, *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 6486.  
[ 10 ] W. C. Chang, D. Y. Chion, S. H. Wu, B. M. Ma, C. O. Bounds, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 121.  
[ 11 ] H. W. Zhang, S. Y. Zhang, B. G. Shen *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **48** (1999), 163 [ in Chinese ] 张宏伟、张绍英、沈保根等, *物理学报*, **48** (1999), 163 ].  
[ 12 ] Y. Z. Wang, J. F. Hu *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **48** (1999), 520 [ in Chinese ] 王亦忠、胡季帆等, *物理学报*, **48** (1999), 520 ].  
[ 13 ] R. Fisher, T. Schrefl, H. Kronmüller, J. Fidler, *J. Magn. Magn. Mater.*, **153** (1995) 35.

# THE ROLE OF GRAIN BOUNDARY IN THE $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ EXCHANGE COUPLING MAGNET<sup>\*</sup>

Ji Qi-Gen Du You-Wei

( *Department of Physics , State Key Laboratory of Solid State Microstructures , Nanjing University , Nanjing 210093 , China* )

( Received 30 May 2000 )

## ABSTRACT

The  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84-x}\text{B}_6\text{In}_x$  ( $x = 0, 1$ ) ribbon magnets were prepared with the melt-spun method. Influences of boundary feature on exchange coupling and hardening were investigated by means of indium addition and evaporation. It was found that both coercivity and remanence were affected by the grain boundary but in quite different way. Some boundary features affect hardening remarkably, while others strongly influence the exchange coupling.

**Keywords :** grain boundary , nanocomposites , heat-treatment , indium addition

**PACC :** 7530E , 7530K , 7560J

---

<sup>\*</sup>Project supported by the State Key Program of Basic Research of China ( Grant No. G1999064508 ), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China ( Grant No. BJ97043 ).