

Ga 替代对纳米晶 $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Co})\text{B}$ 黏结 磁体磁性能的影响^{*}

朱明刚^{1,2)} 李 卫¹⁾ 董生智¹⁾ 李岫梅¹⁾

¹⁾ 钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081)

²⁾ 河北师范大学物理系, 石家庄 050016)

(2000 年 11 月 8 日收到, 2001 年 1 月 17 日收到修改稿)

探讨了微量的 Ga 替代 Fe 对 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_4\text{B}/(\text{Fe}, \text{Co})\text{B} + (\text{少量})\alpha\text{-Fe}$ 永磁材料的晶体结构及磁性能的影响, 并讨论了双相纳米晶磁体性能的变化机理以及所适用的理论模型. 结果表明, Ga 的添加不仅使晶粒尺寸显著变小, 而且在 Ga 含量 $x < 1\text{at}\%$ 的范围, 随着 x 的增加, B_r 和 $(BH)_{\text{max}}$ 随退火时间的变化关系由形似马鞍的曲线转化为抛物曲线, 矫顽力 jH_c 先下降到一个最小值后再上升, 当 $x = 0.2$ 时, 综合磁性能较好.

关键词: 双相纳米晶磁体, 快淬, 退火, 交换耦合, 磁性能

PACC: 7530, 7500, 7560

1 引 言

双相纳米晶复合永磁体理论上的高性能与实际达到的 $(BH)_{\text{max}}$ 技术指标之间的较大差别, 使它仍成为人们普遍关注的热点. 目前, 对它的理论研究集中在交换耦合模型的设计与计算上, 其中 Fischer 等^[1]建立的三维模型考虑了不规则晶粒形状, 以及晶核生长时的随机择位, 晶粒沿不同方向以相同速度生长. 将该模型应用到 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 得到了剩磁随体积以及剩磁、矫顽力随平均晶粒尺寸 D 的变化. 另外, Schrefl 等^[2]用限定单元模型对非均匀微结构纳米晶磁体的计算结果表明, 当晶粒尺寸达到 15 nm , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相与 Fe_3B 相的体积比各占 50% 时, 磁体的剩磁比 $M_r/M_s = 0.71$, 显示了磁体的高剩磁现象, 他们还给出 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 磁体的平均晶粒尺寸为 $15\text{—}20\text{ nm}$ 时具有最大的矫顽力. 最近, 初业隆、孙校开等^[3]假定边长为 a 的立方形纳米晶粒以简立方形式紧密堆砌, 硬磁性相的易磁化轴在磁体内随机分布, 并在此基础上, 建立了模型. 实验研究仍侧重于材料的性能设计与工艺, 人们通过对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}/\text{Fe}_3\text{B}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/$

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 等系列的研究, 确定原料的选取与最终样品性能的关系, 分析比较添加微量元素给材料的微观结构和磁性能带来的影响, 从更深层次掌握相的形成规律及微观结构与磁性能的内在联系. 考虑到所做实验的规律性和特殊性, 以及有关模型的抽象性和模型所应具有的普适性, 我们对所得到的结果进行了初步讨论.

2 实验过程

将按照 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.5-x}\text{Ga}_x\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ ($x = (0\text{—}0.5)\text{at}\%$) 的成分配制好的初始原料置于真空电弧炉中的高纯氩气氛下熔炼, 然后进行快淬处理, 为了尽量减少纳米晶薄带的氧化, 并考虑到溶体快淬为单辊, 以及冷却速率的不均匀会导致薄带的自由面与贴辊面产生温度梯度, 使晶粒的粒度呈梯度分布, 导致无法继续提高直接快淬的纳米晶合金磁性能, 为此, 我们采用单辊液态快淬法, 选定适当速度, 将炼好的合金制备成原始非晶薄带, 取出后研磨成粉或直接放入烧结炉中, 以不同的温度和时间进行晶化热处理. 这里调整工艺参量的取值范围分别在: 退火温度为 $T = 620\text{—}750^\circ\text{C}$; 退火时间为 $t = 3\text{—}20\text{ min}$; 辊速为 $v = 23\text{—}28\text{ m/s}$; 调整喷嘴宽度为 0.44

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50071051 和 59901010)资助的课题.

mm 辊轮间距 0.35 mm, v 的取值要求能确保薄带成为完全非晶, 以便于薄带在退火过程和制粉时不易氧化, 加强磁体的抗氧化性, 同时还能通过退火过程控制晶粒大小. 为了使得硬磁相和软磁相有均匀分布的微结构, 且晶粒尺寸变小, 采用 600℃/min 的升温速度对样品进行快速退火. 取出后经过研磨、和胶、压形、固化和充磁处理得到不同标记的待测磁体.

3 结果与讨论

试验显示, 未添加掺杂元素 Ga 和 Co 的 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18}$ 的平均晶粒尺寸为 40—50 nm. 当单独添加 Co 元素时, Co 代替 Fe 主要占据硬磁性相的 J_2 晶位(使正交换作用增强)和 K_2 晶位(使负交换作用得到改善), 增强硬磁性相的交换作用, 提高居里温度, 改善温度特性^[4]. 对于纳米复合 NdFeB 磁体, 添加 Co 可能同时取代硬磁性相和软磁性相中的 Fe, 得到 $(\text{Fe,Co})_3\text{B}/\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_4\text{B}$ 复合磁体, 使磁体的居里温度、各向异性 and 矫顽力同时增强^[4,5]. 当掺杂元素 $\text{Ga}_{0.2}$ 和 $\text{Co}_{1.0}$ 联合添加后, 使晶粒细化到 20—30 nm, 磁体的综合性能提高, 其原因是, Ga 和 Co 在 $(\text{Fe,Co})_3\text{B}/\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_4\text{B}$ 非晶带的晶化初期, 富集在 Fe_3B 与非晶母体的界面, 或在晶粒边界形成含 Ga 富 Nd 相, 有效地控制着 Fe_3B 相的生长, 并阻止 $\alpha\text{-Fe}$ 的过早析出, 使晶粒细化^[6]. 实验中还发现, 当 Ga 含量小于 1at% 时, 矫顽力随着 Ga 含量的增加先下降然后再上升(见图 1), 这与有关报道 Ga 含量在 (1—2)at% 时的情况不同^[7]. 可能的原因是所加入的微量 Ga 几乎全部进入晶粒边界形成了富 Nd 相, 也就是说, 这时 Ga 不取代软、硬磁相中的相应原子, 而是以脱溶物的形式析出于晶粒边界形成含 Ga 富 Nd 相, 在 $(\text{Fe,Co})_3\text{B}$ 和 $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_4\text{B}$ 中 Ga 含量几乎为零, 样品的成分分析也证实了 Ga 的分布确实如此. 这样交换磁体实际矫顽力的萎缩源于含 Ga 富 Nd 相的 K 值与主相 NdFeB 的 K 值的不同, 致使它容易成为反磁化核的成核中心, 而失去钉扎作用.

当 Ga 含量接近 1% 时情况发生了变化, 随 Ga 含量的增加, 进入到 $(\text{Fe,Co})_3\text{B}$ 和 $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_4\text{B}$ 相中的 Ga 显著增加, 我们知道, Ga 原子代替 Fe 优先占据四方相中的 J_2 和 K_2 晶位, 使四方相的晶格常量发生变化, 使平面各向异性减小, 相当于增强单轴各向异性, 从而提高矫顽力^[8]. 同时, 非磁性的 Ga 替代 Fe 还将影响磁性原子的交换作用, 使正交换作用

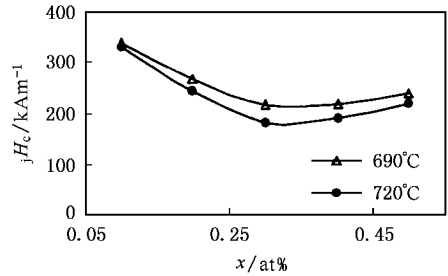


图 1 当 $t = 8\text{min}$; $v = 25\text{m/s}$; $T = 690, 720^\circ\text{C}$ 时, 矫顽力随 Ga 含量 x 的变化曲线

增强, 居里温度上升, 并减小磁体的不可逆损失, 提高温度稳定性^[9]. 另一方面, 薄带完全晶化后, Ga 和 Co 进入硬磁性四方相, 增强各向异性, 同时部分出现在 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18}$ 的界面或进入富 Nd 相中的 Ga 替代 Fe 改变了富 Nd 相的结构, 使 Fe, Nd, B 原子向 $(\text{Fe,Co})_3\text{B}$ 和 $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_4\text{B}$ 相中扩散, 使边界变得更加平直、光滑和清晰, 这也可提高矫顽力^[10,11].

采用 X 射线衍射线线宽(谢乐公式)法计算晶粒尺寸 D , 根据不同温度下晶粒尺寸的变化也可说明退火温度对磁性能的影响. 图 2 和图 3 是针对 Ga 含量 $x = 0.2$ 时, 淬速为 23m/s 的薄带所制成的黏结磁体. 由图 2 可见, 晶粒尺寸随退火温度的提高基本呈线性增加; 当退火温度低于 690℃ 时磁性能呈上升趋势, 达到 690℃ 时磁性能有最高值, 从其 δM 曲线上可看出此时该样品中晶粒间交换耦合作用最强^[12], 说明形成适当尺寸的纳米颗粒能使耦合强度得以提高, 高于 690℃ 时磁性能呈下降趋势, 下降幅度较大. 图 3 是在退火温度 660℃ 退火 6 和 13min 时, 黏结磁体的磁滞回线, 其中曲线①是将晶化好的薄带磨成极细粉(过 200 目)后制备成样品的磁性能, 可见, 磨粉过细对晶粒的完整性有一定的破坏作用, 使晶粒的内应力增加, 降低了磁性能. 曲线③和②是淬带磨粉过 80 目后所制样品的磁滞曲线, 前者比后者的磁性能好, 说明在 $650^\circ\text{C} \leq T \leq 690^\circ\text{C}$ 的退火温度范围, 延长退火时间可改善其微结构, 有助于性能的提高. 曲线③表现出单相永磁的特征, 衍射照片也证明了这一点^[12], 这是由于硬磁相和软磁相之间存在着较强的交换耦合作用的结果. 由曲线②和③可见, 退火时间对剩磁和磁滞回线的形状影响不大, 但对矫顽力有明显影响, 考虑到软磁相 Fe_3B 的晶粒尺寸随退火时间的延长几乎不变, 而析出的硬磁相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的晶粒尺寸随退火时间的延长有变化^[12], 这将导致在退火时间段内出现软硬磁相晶粒

尺寸的比例发生变化的情况,从而降低了它们之间的耦合强度,使矫顽力发生变化.

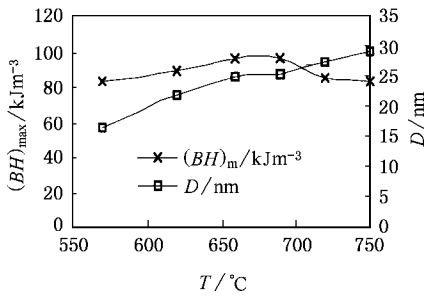


图 2 当 $x = 0.2 \text{at\%}$; $v = 23 \text{m/s}$; $t = 10 \text{min}$ 时, D 和 $(BH)_{\text{max}}$ 随退火温度 T 的变化曲线

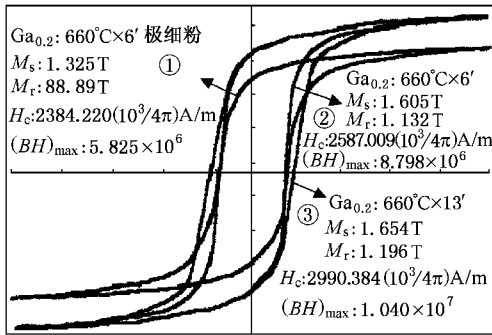


图 3 当 $x = 0.2 \text{at\%}$; $v = 23 \text{m/s}$; $T = 660^\circ\text{C}$ 时, 分别退火 6 和 13min 后的黏结磁体的磁滞回线

图 4 是 Ga 含量 $x = 0.3$ 0.5 淬速为 25m/s 的薄带, 在 690°C 时经过不同退火时间处理后, 其黏结磁体的内禀矫顽力 H_c 、剩磁 B_r 和磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 的变化曲线. 由图 4 可见, 当 Ga 含量较高时, 即, $x = 0.5$ 磁性能随退火时间的变化呈单调增长; 而 Ga 含量较低时, 即, $x = 0.3$, 磁性能随退火时间的变化幅度较大.

这一结果与初业隆、孙校开等通过计算得到的规律一致. 即, 当软磁相含量较低时, 磁性能随晶粒尺寸呈单调变化, 表现为, 内禀矫顽力随晶粒尺寸的减少而下降, 剩磁比随晶粒尺寸降低而单调增加. 当软磁相含量较高时, 磁性能随晶粒尺寸的变化呈复杂化, 随晶粒尺寸降低, 剩磁必先增加, 后降低, 在晶粒尺寸为某值时达到极小值后继续增加. 当软磁相体积含量大于某一定值时, 随晶粒尺寸的减小, 矫顽力首先增加, 达到一个极大值后下降. 随软磁相体积含量 f_s 的进一步增加, 矫顽力出现最大值对应的晶粒尺寸也将增加^[3].

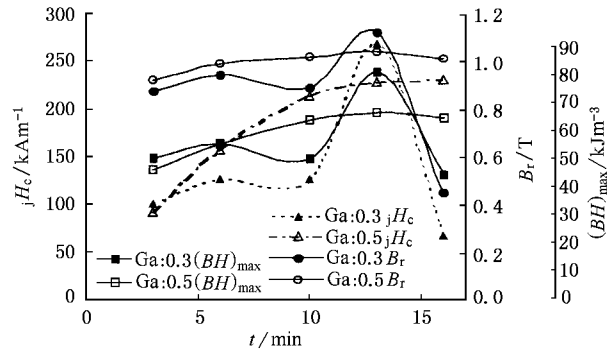


图 4 当 $x = 0.3$ 0.5at\% ; $v = 25 \text{m/s}$; $T = 690^\circ\text{C}$ 时, 磁性能随退火时间 t 的变化曲线

考虑到退火时间与晶粒尺寸的正比例线性关系, 实验中是通过控制退火时间来调整晶粒尺寸, 显然在一定的温度下, 随着退火时间的延长晶粒逐渐长大, 这样就可利用图 4 曲线对应以上规律, 它表明按照我们的工艺条件, 将快淬非晶薄带经过晶化退火处理后, 单峰曲线对应着硬磁性相含量较高的磁性能状态, Ga 含量较高, 而形似马鞍的曲线对应着软磁性相含量较高的磁性能状态, Ga 含量较低, 由此可见, 通过 Ga 的添加不仅可使晶粒减小, 还可调整软、硬磁相的比例. 在 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体中, 基底是软磁的 Fe_3B , 而 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 是析出的硬磁性相, 对于这种结构, 图 4 所示的抛物曲线和形似马鞍的曲线表明了两种不同的矫顽力机理. 抛物曲线对应的磁体含 Ga 量较高, 具有我们通常所说的快淬黏结 Nd-FeB 的性质, 即, 认为钉扎机制控制其矫顽力^[13]. 而出现形似马鞍的曲线的可能原因是: 软、硬两相的交换耦合相互作用一方面提高了软磁性相的成核场, 另一方面又降低了硬磁性相的成核场. 当晶粒尺寸较小时, 交换耦合作用的影响增强, 后者起主要作用, 矫顽力随晶粒尺寸增加而增加; 当晶粒尺寸较大时, 交换耦合作用的影响较弱, 前者起主要作用, 矫顽力随晶粒尺寸减小而增强^[3], 两种因素使矫顽力随晶粒尺寸的改变呈相反趋势变化, 所以矫顽力随晶粒尺寸变化到某一值出现极大值. 而在这里, 对应于 Ga 含量较低的情况, 矫顽力随晶粒尺寸变化的曲线也出现两个峰, 而且第二个峰较高. 对于这种情况一般可解释为, 由于目前的工艺和技术条件, 合金的相组成是靠热处理过程中相的自然析出产生的, 相的分布和晶粒的大小都无法精确控制, 当 690°C 希望控制晶粒尺寸较小 (10nm 左右) 时, 非晶快淬薄带并没有完全晶化, 而晶化完全时, 晶粒却长得过大

($> 25\text{nm}$),致使所找到的交换耦合作用较强点,并不是交换耦合作用得最强点,这样来说,晶粒尺寸较小时所对应的第一个峰值应该是强交换耦合作用点,它所对应的磁性能应高于晶粒尺寸较大时所对应的第二个峰值,致使第二个峰很小或不存在.但在我们的实验中,从退火温度为 690°C ,退火时间在 6min 左右时的 X 射线图谱来看,晶化热处理后的样品没有明显得非晶迹象^[14].这样,在退火温度较低时,在形似马鞍的曲线上,较低峰暗示其磁化机制主要由畴壁位移机制控制,而阻碍畴壁位移的应力、缺陷和杂质等没有磁晶各向异性常量变化的明显,磁化首先从软磁相内部开始,然后通过畴壁位移将磁化扩散致整个材料,杂质的添加使边界相变得复杂从而损害了磁体的矫顽力.较高峰对应着交换耦合较强的情况,此时软磁相的磁化受到通过边界相传递的硬磁相的阻碍.

4 结 论

在相同的工艺条件下,Ga 元素的添加可调整硬、软磁相的体积比,进而改变磁性能.另一方面,

硬、软相耦合是通过其边界相互接触的,其边界接触程度直接影响着交换耦合的强度,Ga 元素的添加改变了硬、软磁相之间的晶间结构(如含 Ga 富 Nd 相),在该结构中由于结晶学相关或化学迁移,可能形成了磁晶各向异性常量逐渐变化的情况,这种过程同样控制着此类材料的磁性能.

所带来的影响是:1)当 Ga 含量较小时,综合磁性能随退火时间变化的曲线为非线性,随 Ga 含量增加,综合磁性能随退火时间变化的关系由形似马鞍的曲线转化成抛物曲线;2)当 Ga 含量较小时,随 Ga 含量增加,剩磁 B_r 增加,但内禀矫顽力 jH_c 又随 Ga 含量增加而单调下降;3)晶粒尺寸随退火温度的升高而变大;4)综合磁性能随晶粒长大先上升,达到一个最大值后再下降;5)经 690°C 热处理后的样品最好,在这个温度范围内 $(BH)_{\text{max}}$ 存在最大值;6)成分为 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{18}$ 的最好.

实验结果说明,要提高磁能积,就要使交换耦合作用增强,这要求晶粒尺寸尽可能减小的同时还要消灭磁体内的非晶成分,在工艺条件上需严格控制退火时间和温度.

- [1] R. Fischer, T. Schrefl, H. Kronmüller, J. Fidler, *J. Magn. Magn. Mater.*, **153** (1996), 35.
- [2] T. Schrefl, J. Fidler, *Intermag* (IEEE, Kyongju, Korea, 1999), FA-01.
- [3] Y. L. Chu, L. Y. Xiong, X. K. Sun, *Acta Metall. Sin.*, **34**(4) (1988) 423 [in Chinese] [初业隆、熊良钺、孙校开, *金属学报*, **34**(4) (1998) 423].
- [4] J. F. Liu, H. A. Davies, *J. Magn. Magn. Mater.*, **157-158** (1996), 29.
- [5] S. Hirosawa, *J. Appl. Phys.*, **73** (1993), 6488.
- [6] D. H. Ping, K. Hono, S. Hirosawa, *J. Appl. Phys.*, **83** (1998), 7769.
- [7] B. Gried, K. Fritz, *J. Appl. Phys.*, **70** (1991), 6447.
- [8] R. Grössinger, S. Heib, G. Wiesinger et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **80** (1989), 61.
- [9] M. Tokunaga, *IEEE Trans. Mag.*, **23** (1987), 2287.
- [10] B. Gried, K. Fritz, *J. Appl. Phys.*, **70** (1991), 6447.
- [11] B. Cheng, M. Zhang, *ISPM* (Seoul Korea, 1995), p. 745.
- [12] S. Z. Dong, X. M. Li, W. Li, *Acta Phys. Sin.* (Suppl.), **48S** (1999), 62 [in Chinese] [董生智、李岫梅、李卫, *物理学报* (增刊), **48S** (1999), 62].
- [13] R. W. Gao, X. H. Meng, Y. J. Zhang, *Functional Materials*, **31** (2000), 134 [in Chinese] [高汝伟、猛宪洪、张永军等, *功能材料*, **31** (2000), 134].
- [14] M. G. Zhu, X. M. Li, S. Z. Dong et al., *J. Hebei University (Natural Science Edition)*, **24** (2000), 462 [in Chinese] [朱明刚、李岫梅、董生智等, *河北师范大学学报(自然科学版)*, **24** (2000), 462].

THE EFFECT ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE DUAL-PHASE NANOCRYSTALLINE $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}$ BONDED MAGNETS BY ADDING Ga^{*}

ZHU MING-GANG^{1,2)} LI WEI¹⁾ DONG SHENG-ZHI¹⁾ LI XIU-MEI¹⁾

¹⁾ *Division of Functional Material, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China*

²⁾ *Department of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China*

(Received 8 November 2000; revised manuscript received 17 January 2001)

ABSTRACT

Effect of the Ga content substituting the Fe on the crystal structure and magnetic properties of the $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_4\text{B}(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B} + (\text{little})\alpha\text{-Fe}$ permanent magnetic materials is studied. The change mechanism of magnetic properties of the dual-phase nanocrystalline magnets is discussed. The results show that the crystal size was markedly decreased by adding Ga. With the increase of x , the dependence of the B_r and the $(BH)_{\max}$ on annealing time undergoes a change from two-peak curves to one-peak curves in the Ga content range of $x < 1\text{at}\%$. The coercive force H_c decreases at first to a minimum and then increases slowly. The best value of the magnetic properties is obtained at $x = 0.2$.

Keywords : dual-phase nanocrystalline magnets, metl-spin, annealing, exchange coupling, magnetic properties

PACC : 7530, 7500, 7560

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50071051 and 59901010).