

低温热处理增强 α -Fe/Sm₂Fe₁₇C_x 纳米复合永磁合金磁性能的机制研究

张朋越¹, 葛洪良¹, 陈良辅¹, 陈奎宇¹, 刘建华²

(1. 中国计量学院 浙江省磁学重点实验室, 浙江 杭州 310018)

(2. 燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 采用 X 射线衍射分析、透射电子显微镜、振动样品磁强计研究了经 400 °C 低温热处理前后对 Sm₅Fe₈₀Cu₁Si₅B₃C_{2.5}Zr_{3.5} 非晶合金的非晶微结构、晶化后纳米复合永磁体的组织结构及磁性能的影响规律。结果表明, 非晶合金直接于 750 °C 退火后软磁 α -Fe 相和硬磁 Sm₂(Fe,Si)₁₇C_x 相的尺寸分别为 50.6 和 20.6 nm, 体积分数分别为 71.1% 和 28.9%; 而经 400 °C 热处理后复纳米晶组织结构中 α -Fe 相和 Sm₂(Fe,Si)₁₇C_x 相的晶粒尺寸分别改变为 36.5 和 24.4 nm, 体积分数分别为 76.7% 和 23.3%, 磁交换耦合作用明显增强。径向分布函数计算表明, 低温热处理优化了非晶合金的短程有序范围、配位数和最近邻原子间距等微结构参数, 改变了原始态非晶合金中 α -Fe 相和 Sm₂(Fe,Si)₁₇C_x 相的晶化行为, 这是细化 α -Fe/Sm₂(Fe,Si)₁₇C_x 复合纳米晶结构和提高磁耦合性能的根本原因。

关键词: 非晶合金; 纳米复合永磁材料; 径向分布函数; α -Fe/Sm₂(Fe,Si)₁₇C_x

中图分类号: O646; 0484.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)06-0995-04

在纳米复合永磁材料中, 具有高矫顽力的硬磁相和高饱和磁化强度的软磁相, 会在纳米尺度上产生强烈的交换耦合作用, 使得这类复合永磁体能兼具两者优点, 表现出明显的剩磁增强效应 ($M_r/M_s > 0.5$), 这一效应引起国内外磁性材料界的广泛关注^[1-4]。近期, 微磁计算结果显示, 各向同性的纳米复合永磁材料的最大磁能积可达 $6.369 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ^[5], 而各向异性的纳米复合永磁合金的最大磁能积可突破 $7.962 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ^[6], 这远高于任何一种单相各向异性永磁合金的最大磁能积 $5.096 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 。而且该合金具有稀土含量低、化学稳定性好、制备工艺简单等特点, 因而备受各国学者的重视。然而, 目前实际制备的纳米复合永磁材料的最佳磁能积仅为 $1.934 \sim 71 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, 远低于理论预计值。其中主要原因是实际制备的合金在晶粒尺寸、体积分数及均匀性等微结构方面与理论要求偏差较大^[7,8], 特别是软磁 α -Fe 相的晶粒尺寸 (20~100 nm) 远大于理论预算要求的最佳值 ($\leq 10 \text{ nm}$)^[9], 严重制约了该类合金磁性能的进一步提高。因此, 控制纳米复合永磁材料的微结构, 细化其纳米晶粒尺寸 (使其达到理论所要求的临界尺寸), 成为这类新型永磁材料进一步发展的关键性问题。

目前制备复合纳米永磁材料的一个主要方法是非晶晶化法^[10]。研究表明^[11], 由于软磁相 (α -Fe 相) 和硬磁相的晶化温度相差很大且晶粒的长大速率不同。为了使硬磁相充分晶化, 合金就需要在较高的温度下退火, 这又必然导致软磁相和硬磁相晶粒尺寸与理论要求偏差较大, 最终影响到纳米双相交换耦合性能。

成核理论表明^[10], 非晶合金的晶化过程由成核和长大两部分组成, 其驱动力依赖于非晶相和结晶相之间的能量差。而非晶合金的微结构, 如短程有序范围或近邻原子间距等, 是影响该能量差的主要因素。因此, 控制非晶合金的微结构参数可以在一定程度上控制其晶化后的组织状态和磁性能。为此, 采用 400 °C 低温热处理方法 (晶化温度以下) 来调整 Sm₅Fe₈₀Cu₁Zr_{3.5}Si₅B₃C_{2.5} 非晶合金的微结构, 通过研究晶化后复相的组织结构及磁性能的变化规律, 而达到细化复合纳米晶微结构和提高磁性能的目的。

1 试验方法

以纯度为 99.9% 的稀土金属 Sm、硼含量为 19.33% 的硼铁、Fe-C 合金、高纯金属 Fe、Zr、Cu 和 Si 为原料, 用真空电弧炉熔炼成分为 Sm₅Fe₈₀Cu₁Zr_{3.5}Si₅B₃C_{2.5}

收稿日期: 2007-07-01

基金项目: 浙江省科学计划项目 (2006C14014); 国家自然科学基金资助项目 (20571067)

作者简介: 张朋越, 男, 1976 年生, 博士, 讲师, 中国计量学院 浙江省磁学重点实验室, 浙江 杭州 310018, 电话: 0571-81302291, E-mail: Zhang_pengyue@cjlue.edu.cn

的母合金。在氩气保护下用单辊快淬法 (35 m/s) 制备出宽为 2~3 mm, 厚度约 20 μm 的非晶 Sm₅Fe₈₀Cu₁-Zr_{3.5}Si₅B₃C_{2.5} 合金薄带。经 XRD 分析确认该条带为非晶态 (见图 1)。采用日本理学转靶 D/max-rB (Cu Kα) 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析合金的微结构, 利用径向分布函数 (Radial distribution function, 缩写 RDF) 法分析非晶微结构; 采用等离子减薄仪制备电镜样品, 用 H-800 型透射电子显微镜 (TEM) 观察纳米晶形貌; 采用 LDJ9600 型振动样品磁强计 (VSM) 测量晶化薄带在室温的磁滞回线, 最大磁场为 5.17×10⁵ J/m³。

径向分布函数描述非晶态结构特征 (最近邻配位数、短程有序范围等) 的有效方法^[12,13]。多原子体系的径向分布函数可表示为:

$$RDF(r) = \sum_m K_m 4\pi r^2 \rho_m(r) = \sum_m K_m 4\pi r^2 \rho_0 + 32\pi r \int_0^\infty s \cdot i(s) \sin(4\pi r s) ds \quad (1)$$

约化径向分布函数 G(r)为:

$$G(r) = \sum_m K_m 4\pi r [\rho_m(r) - \rho_0] = 32\pi r \int_0^\infty s \cdot i(s) \sin(4\pi r s) ds \quad (2)$$

双体分布函数:

$$g(r) = 1 + G(r) / 4\pi r \rho_0 \quad (3)$$

式中, $s = \sin\theta / \lambda$, θ 是散射角, λ 是 X 射线波长, $i(s)$ 是同散射强度有关的干涉函数。 $\rho_m(r)$ 表示相对于原子 m 的电子密度径向分布函数, ρ_0 为物质平均电子密度, K_m 为原子 m 的平均有效电子数。

2 结果与分析

已知非晶 Sm₅Fe₈₀Cu₁Si₅B₃C_{2.5}Zr_{3.5} 合金样品差热曲线 (DTA) 的起始晶化温度约为 556 °C。因此, 选择 400 °C 保温 30 min 对非晶合金进行低温热处理。图 1 为 Sm₅Fe₈₀Cu₁Si₅B₃C_{2.5}Zr_{3.5} 非晶合金原始态和经 400 °C 热处理后的 XRD 图谱。从图中可以看出, 经 400 °C 热处理后的非晶合金未发生晶化, XRD 谱仍为典型的非晶衍射峰。但通过比较发现, 低温热处理前后非晶合金的衍射峰位和峰形有了微量变化。这可以由插图中 Peakfit 软件平滑处理后的 (2θ 为 30°~60°) 非晶衍射谱明显看出, 低温热处理使非晶衍射峰的半高宽变窄, 峰位向右偏移, 说明非晶合金的内部微结构已产生了改变。

图 2 给出 400 °C 低温处理前后 Sm₅Fe₈₀Cu₁Zr_{3.5}Si₅-B₃C_{2.5} 再经 750 °C, 30 min 晶化后的 XRD 谱。研究发现, 经 750 °C 晶化退火后, 2 个样品 XRD 谱的峰位置

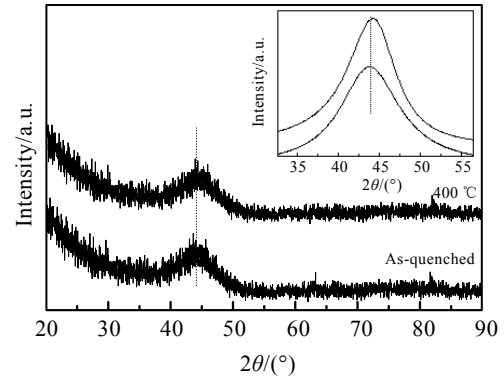


图 1 Sm₅Fe₈₀Cu₁Si₅B₃C_{2.5}Zr_{3.5} 原始态非晶合金和 400 °C 热处理后的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD spectra of the amorphous Sm₅Fe₈₀Cu₁Si₅B₃C_{2.5}Zr_{3.5} alloys as-annealed and annealed at 400 °C

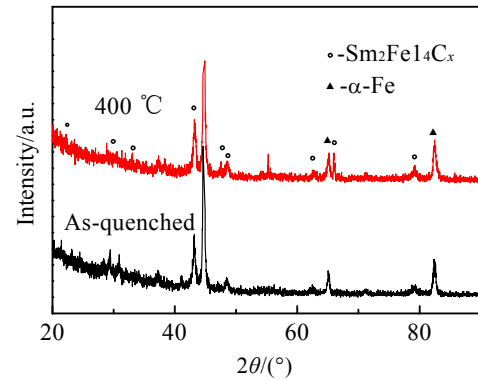


图 2 Sm₅Fe₈₀Cu₁Si₅B₃C_{2.5}Zr_{3.5} 非晶合金经 400 °C 热处理前后再经在 750 °C, 30 min 晶化退火的 XRD 谱

Fig.2 XRD spectra of the amorphous Sm₅Fe₈₀Cu₁Si₅B₃C_{2.5}Zr_{3.5} alloy annealed at 750 °C for 30 min before and after annealed at 400 °C

和形状基本相似, 说明晶化相的种类相同。经指标化确认, 它们由体心立方结构的 α-Fe 相 (空间群为 Im3m) 和 Th₂Zn₁₇ 型结构的 Sm₂(Fe,Si)₁₇C_x 相 (空间群为 R/3m) 组成。细致对比发现, 各相的主衍射峰强度和半高宽均产生了一定的变化, 这说明 400 °C 热处理改变了晶化合金中各相的晶粒尺寸和相体积含量。

由 Scherrer 公式计算可知, 经 400 °C 退火处理后的合金中 α-Fe 相晶粒平均尺寸约为 36.5 nm, 比非晶合金直接晶化后 α-Fe 相的晶粒尺寸 (50.6 nm) 减小了约 14.1 nm; 但 400 °C 热处理对合金中 Sm₂(Fe,Si)₁₇C_x 相的晶粒尺寸影响却较小, 仅从原来的 20.56 nm 略微增大至 24.4 nm。同时, 在 400 °C 热处理也改变了晶化后合金中复合相的体积分数, 使 α-Fe 相和 Sm₂(Fe,Si)₁₇C_x 相的体积分数分别从原来的 71.1% 和 28.9% 改变为 76.7% 和 23.3%。

图3为 Sm₅Fe₈₀Cu₁Si₅B₃C_{2.5}Zr_{3.5} 合金经 400 °C 低温热处理后再经 750 °C 退火的 TEM 照片和电子衍射花样。由图可以看出, 经 400 °C 热处理会使晶化后合金晶粒尺寸明显减小且均匀分布。图4给出 Sm₅Fe₈₀-Cu₁Si₅B₃C_{2.5}Zr_{3.5} 原始态非晶合金及其经 400 °C 热处理后, 再经 750 °C 晶化后的磁滞回线。从图中可以看出, 原始态非晶合金直接在 750 °C 晶化退火的磁滞回线呈现两相行为, 说明合金中软/硬磁相耦合性能很差; 而经 400 °C 低温热处理后合金的磁滞回线呈现单相行为, 表明其软、硬磁相间存在较好的耦合作用^[14]。

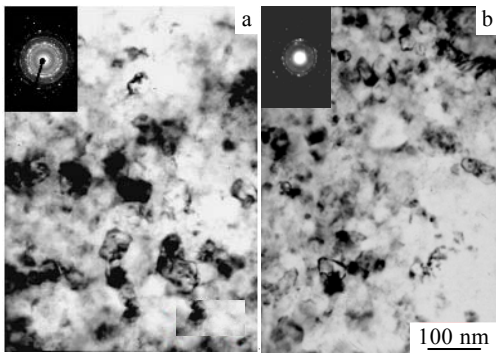


图3 非晶合金经 400 °C 热处理后再经 750 °C 退火的 TEM 照片和电子衍射花样

Fig.3 TEM bright field images and electron diffraction pattern of the amorphous alloy annealed at 750 °C before and after annealed at 400 °C (a: As-quenched, b: annealed at 400 °C)

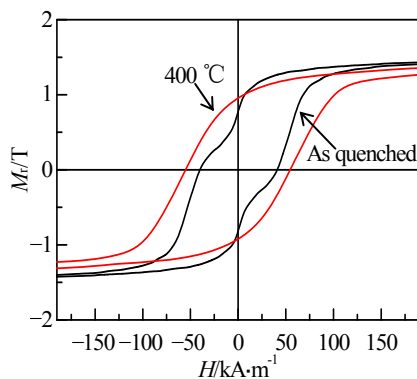


图4 Sm₅Fe₈₀Cu₁Zr_{3.5}Si₅B₃C_{2.5} 非晶合金经 400 °C 热处理后再 750 °C 晶化后的磁滞回线

Fig.4 Hysteresis loops of the α -Fe/Sm₂(Fe,Si)₁₇C_x nanocomposite magnets prepared by Sm₅Fe₈₀Cu₁Zr_{3.5}Si₅B₃C_{2.5} annealed at 750 °C

微磁学计算表明^[15,16], 复合纳米永磁材料的磁性能主要依赖于微结构和各相固有的磁性能。特别重要

的是, 软磁相的晶粒尺寸应小于硬磁相畴壁厚度 δ 的 2 倍 ($2\delta=10$ nm)^[2]。这是由于硬磁相的矫顽力远大于软磁相, 当软磁相的晶粒尺寸超过临界尺寸(软、硬磁相实现交换耦合的范围)时, 在反磁化场作用下, 非耦合区内软磁相的磁矩首先发生反转, 这导致复合纳米永磁材料的矫顽力降低, 从而影响其磁性能。由此可见, 经 400 °C 热处理再经 750 °C 晶化退火后, 合金的磁滞回线呈明显的单相磁性, 表明其软、硬磁相间存在较好的耦合作用。这主要归因于低温热处理优化了合金中纳米晶组织结构(见图2), 因此矫顽力 H_c 从 42.69 kA/m 提高到 56.11 kA/m, 剩磁 M_r 从 0.457 T 提高到 0.967 T。

一般, 低温热处理主要通过改变非晶微结构参数来优化合金晶化后的组织结构及磁性能。为此, 希望通过研究低温热处理对非晶微结构参数的影响规律来弄清其细化复合纳米相的组织结构机制, 为开发新工艺来优化纳米复合合金的微结构和增强磁性能提供一定的理论依据。

通常, 均匀分布且晶粒细小的复相纳米晶结构状态与非晶合金中晶化相的成核数目和晶粒长大速率密切相关, 而这 2 个晶化参数主要取决于非晶合金的微结构参数。依据 RDF 方程(1)~(3)计算 Sm₅Fe₈₀Cu₁-Zr_{3.5}Si₅B₃C_{2.5} 原始态非晶合金和在 400 °C 热处理后合金的非晶微结构参数, 其结果表明: 经 400 °C 低温热处理后, Sm₅Fe₈₀Cu₁Si₅B₃C_{2.5}Zr_{3.5} 非晶合金的短程有序范围由原始态的 1.008 nm 增大到了 1.256 nm, 配位数从 9.86 增加到 10.76, 而最近邻原子间距从 0.2631 nm 减小到 0.2563 nm。这可能是由于 400 °C 热处理加剧了非晶合金中原子的热运动速率, 原子可以跃过势垒的激活能长程扩散, 导致原子集团重排(Cooperation rearrangement)或局域原子重排(Local rearrangement), 金属和类金属原子产生富集。该过程使局域原子有序化或集团化, 即短程有序程度增加, 这就降低了合金中第一相 α -Fe 的成核自由能, 因此有利于增大 α -Fe 晶化相的成核数目。但由于 α -Fe 相的大量成核, 导致周围其他原子的富集, 进而又将抑制合金中 α -Fe 相晶粒的长大速率。因此, 400 °C 热处理有利于降低 Sm₅Fe₈₀Cu₁Si₅B₃C_{2.5}Zr_{3.5} 非晶合金中 α -Fe 相的晶粒尺寸, 而使 α -Fe/Sm₂(Fe,Si)₁₇C_x 相的组织结构变得细化且均匀。这与卢柯^[17]等人所得的结果相似, 即低温退火处理有利于增大非晶合金中 Ordering Cluster, 从而增加晶化相的成核数目, 同时又使非晶合金发生结构弛豫, 降低非晶合金中原子迁移速率, 抑制了核长大。

3 结 论

1) 400 °C 热处理对 $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}\text{Zr}_{3.5}$ 非晶合金的非晶微结构、晶化后复合纳米结构和磁性能产生重要的影响。

2) 非晶合金直接在 750 °C 退火后所得软磁 α -Fe 相和硬磁 $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Si})_{17}\text{C}_x$ 相的尺寸分别为 50.6 nm 和 20.6 nm, 体积分数分别为 71.1% 和 28.9%。

3) 400 °C 低温热处理可以有效地优化合金晶化后的复纳米晶组织结构和磁性能, α -Fe 相和 $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Si})_{17}\text{C}_x$ 相的晶粒尺寸分别为 36.5 nm 和 24.4 nm, 体积分数分别为 76.7% 和 23.3%; 矫顽力和剩磁分别增加到 56.11 kA/m 和 0.967 T, 磁滞回线呈单相行为, 耦合作用也明显增强。

参考文献 References

- [1] Yin J H, Shen B G, Wang D H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 316: 296
- [2] Fischer R, Schrefl T, Kronmüller H *et al.* *J Magn Magn Mater* [J], 1996, 153: 35
- [3] Yan Mi(严密). *Magnetics Base and Magnetism Materials(磁学基础与磁性材料)*[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006: 12
- [4] Zhang H W, Zhang W Y, Yan A R *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 304~306: 997
- [5] Chrefl T, Fidler J, Kronmüller H. *Phys Rev B*[J], 1994, 49(9): 6100
- [6] Skomski R, Coey J M D. *Phys Rev B*[J], 1993, 48(21): 15 812
- [7] Chang W C, Chiou D Y, Wu S H. *Appl Phys Lett*[J], 1998, 72(1): 121
- [8] Ding J, McCormick P G, Street R. *J Magn Magn Mater*[J], 1993, 124: 1
- [9] Schrefl T, Fidler J. *J Appl Phys*[J], 1998, 83: 6262
- [10] Yang S, Song X P, Li S D *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2003, 263: 134
- [11] Skomski R, Coey J M D. *Phys Rev B*[J], 1993, 48: 15 812
- [12] Kaplow R, Strong S L, Averback B L. *Phys Rev*[J], 1965, 138: A1336
- [13] Warren B E. *J Appl Phys*[J], 1937, 8: 645
- [14] Kou X C, Grossinger R. *J Magn Magn Mater*[J], 1990, 88: 1
- [15] Schrefl T, Fischer R, Fidler J. *J Appl Phys*[J], 1994, 76(10): 7053
- [16] Fisher R, Schrefl T, Kronmüller H *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 1995, 150(3): 329
- [17] Lu Ke(卢柯), Wang Jingtang(王景唐). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)* [J], 1988, 24(2): B103

Enhancement of Magnetic Properties by Annealing at Low Temperature for the α -Fe/ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ Nano Composite Alloy

Zhang Pengyue¹, Ge Hongliang¹, Chen Liangfu¹, Chen Kuiyu¹, Liu Jianhua²

(1. Magnetism Key Lab of Zhejiang Province, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The effects of pre-annealing below the crystallization temperature of an amorphous alloy on the amorphous microstructure, the nano crystalline structure and the magnetic properties of α -Fe/ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ nano composite alloy have been investigated by XRD, TEM, and VSM. Experimental results show that, the short-range order range and the coordination number increase, whereas the nearest neighbor atomic distance decreases, as the amorphous $\text{Sm}_5\text{Fe}_{80}\text{Cu}_1\text{Si}_5\text{B}_3\text{C}_{2.5}\text{Zr}_{3.5}$ is annealed at 400 °C for 30 min. The change of microstructure parameter of the amorphous alloy is helpful for the formation of α -Fe/ $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Si})_{17}\text{C}_x$ composite with a fine and an uniform grain size. The grain size of the α -Fe phase of 36.5 nm is smaller than that of the α -Fe phase of 50.6 nm in the alloy without preannealing treatment for the α -Fe/ $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Si})_{17}\text{C}_x$ nano composites prepared at 750 °C for 30 min after pre-annealing at 400 °C. Moreover, both the coercivity and the remanent magnetization of the α -Fe/ $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Si})_{17}\text{C}_x$ nano composite magnets prepared by preannealing the amorphous alloy are higher than those of the nano composites prepared without preannealing treatment.

Key words: amorphous alloy; nano composite magnet; radial distribution function; α -Fe/ $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Si})_{17}\text{C}_x$

Biography: Zhang Pengyue, Ph. D., Lectuer, Magnetism Key Lab of Zhejiang Province, China Jiliang University, Hangzhou 310018, P. R. China, Tel: 0086-571-81302291, E-mail: Zhang_pengyue@cjlu.edu.cn