

熔体温度对快淬法制备纳米晶复合 $\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{Zr}_3\text{B}_{6.5}$ 合金微观结构和磁性能的影响

梁 永, 徐 晖, 侯雪玲, 鲁 波

(上海大学 材料研究所, 上海 200072)

摘 要: 将 $\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{Zr}_3\text{B}_{6.5}$ (at%) 合金熔化至不同温度后, 以 18 m/s 的甩带速度快淬, 对淬态条带进行了退火处理, 分析了其微观结构和磁性能的变化。结果表明, 熔体温度对淬态及其退火态合金的微观结构和磁性能可以产生重要影响, 熔体温度为 1210 °C 时制备的快淬条带由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和部分非晶相组成, 具有一定的硬磁性; 随着快淬时熔体温度的升高, 淬态条带中非晶相的质量分数逐渐增加, 其磁性逐渐转变为软磁性。几种合金经退火处理后均由大量 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相与少量软磁相组成, 熔体温度较低的合金退火后其晶粒尺寸较小, 磁性能较好。熔体温度为 1210 °C 时制备的合金退火后磁性能最佳, 内禀矫顽力 H_{ci} 为 559.2 kA/m, 剩余磁化强度 B_r 为 0.98 T, 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 为 127.8 kJ/m³。

关键词: 熔体温度; 纳米复合; NdFeB ; 磁性能

中图分类号: TG132.2⁺72; TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)04-1132-04

纳米晶复合永磁材料具有极高的理论最大磁能积^[1], 是近年来永磁材料研究的热点之一^[2-5]。人们一般采用熔体快淬法^[5]、机械合金化法^[6]、HDDR 法^[7]、磁控溅射法^[8]、放电等离子烧结法^[9]等方法制备纳米晶复合永磁材料。其中熔体快淬法工艺简单、可操作性强、便于工业化生产, 是制备纳米晶复合永磁材料最常用的方法。但是, 目前通过熔体快淬法制备的纳米晶复合永磁材料的磁性能与其理论值^[10]还相差甚远, 其根本原因是实际制得合金的微观结构与其理论模型中的微观结构有着较大差异^[11]。人们主要从合金成分调整^[5,12]和制备工艺优化^[13-15]两方面来改善合金的微观结构。研究发现, 淬态合金的微观结构对合金热处理后得到的微观结构及磁性能起着关键性的作用。通常, 人们通过调节快淬时的甩带速度来调整淬态合金的微观结构^[16,17]。近年来 Manov 等人^[18,19]和 Kramer 等人^[20,21]研究发现, 快淬时的熔体温度也对淬态条带的微观结构产生重要影响, 也就是说, 可以通过控制熔体温度得到不同初始状态的淬态条带。但是, 熔体温度的变化与快淬条带及其退火后的微观结构及磁性能的相关性还不是很明确。本实验在前期研究的基础上, 选用 $\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{Zr}_3\text{B}_{6.5}$ 合金^[17,22], 探索熔体温度对快淬法制备纳米晶复合永磁材料的微观结构和磁性能的影响。

1 实 验

采用真空电弧熔炼法, 在高纯氩气的保护气氛下, 制备了名义成分为 $\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{Zr}_3\text{B}_{6.5}$ (原子分数) 的母合金锭, 所用原料为纯度大于 99.9% 的纯金属, B 元素以 Fe-B 合金形式加入。熔炼过程中每个铸锭反复熔炼 4 次, 保证其成分均匀。将母合金锭破碎后装入石英管中, 在真空甩带机中感应熔化至熔体温度 T (T 的范围为 1210~1310 °C) 后快淬, 制得淬态条带, 熔体温度 T 通过熔体正上方的红外测温仪探测。快淬过程中, 石英管底部小孔的直径约为 0.8 mm, 石英管与铜辊表面的距离约为 3 mm, 快淬速度为 18 m/s。将淬态条带置于真空退火炉中退火, 退火炉中的真空度优于 3×10^{-3} Pa, 在 670~720 °C 等温退火 4 min 后水冷。

用日本理学 D\max-2200X 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 射线) 测定样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱, 用德国耐驰 DSC 404C 型差示扫描量热仪 (DSC) 进行热分析, 用 LakeShore 7407 型振动样品磁强计测量样品的磁性能。

2 结果与讨论

图 1 为合金熔化至不同温度后快淬制得条带的 XRD 图谱, 可以看出, 熔体温度为 1210 °C 时, 合金主要由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和部分非晶相组成, 熔体温度为

收稿日期: 2016-04-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51171101, 51471101); 上海市教委科研创新项目 (13YZ015)

作者简介: 梁 永, 男, 1991 年生, 硕士生, 上海大学材料研究所, 上海 200072, E-mail: liangnoy@163.com

1250 °C时,合金中非晶相的质量分数明显增加,熔体温度为 1310 °C时,合金则基本由非晶相组成。也就是说,熔体温度增加,快淬后更易得到非晶相。

图2为合金熔化至不同温度后快淬制得条带的DSC曲线,可以看出,几种合金的DSC曲线上均有1个明显的放热峰,这可能是非晶晶化产生的放热峰。随着熔体温度的升高,晶化峰逐渐增大,对照图1的结果可知,这可能是合金中非晶相的质量分数逐渐增加引起的。另外,其起始晶化温度 T_x 随熔体温度的升高而逐渐升高。

图3为不同熔体温度快淬制得条带的淬态及其在不同温度退火态样品的磁滞回线。从淬态条带的磁滞回线(图3中的黑色回线)可以看出,在1210 °C时快淬制备的淬态条带具有一定的硬磁性,其磁滞回线呈缩颈状, H_{ci} 为 260.9 kA/m, B_r 为 1.04 T, $(BH)_{max}$ 为 30.5 kJ/m³,随着熔体温度升高,淬态条带的矫顽力迅速下降,1250 和 1310 °C时快淬的条带表现为软磁性,这与图1中的XRD的结果相一致。

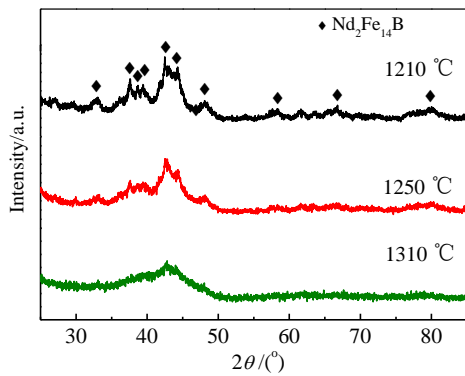


图1 Nd_{8.5}Fe₇₇Co₅Zr₃B_{6.5}合金熔化至不同温度后快淬条带的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of Nd_{8.5}Fe₇₇Co₅Zr₃B_{6.5} alloys melt-spun at various temperatures

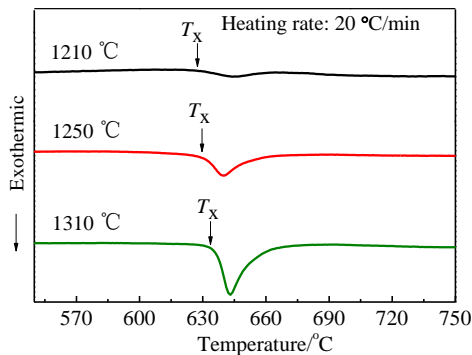


图2 Nd_{8.5}Fe₇₇Co₅Zr₃B_{6.5}合金熔化至不同温度后快淬条带的DSC曲线

Fig.2 DSC curves of Nd_{8.5}Fe₇₇Co₅Zr₃B_{6.5} alloys melt-spun at various temperatures

退火后的合金均表现为硬磁性,且在零场附近,磁滞回线上都存在一个很小的台阶,对应软磁相在退磁过程中磁矩的偏转,说明合金在退火过程中析出了极少量的软磁相。值得注意的是,虽然退火温度的变化将引起合金磁性能的变化,但快淬时熔体温度的差异对合金退火后性能的影响则更为显著。

图4为不同熔体温度快淬合金的磁性能随退火温度变化的曲线,可以看出,合金的磁性能(B_r , H_{ci} 和 $(BH)_{max}$)均随熔体温度的升高而降低。熔体温度为

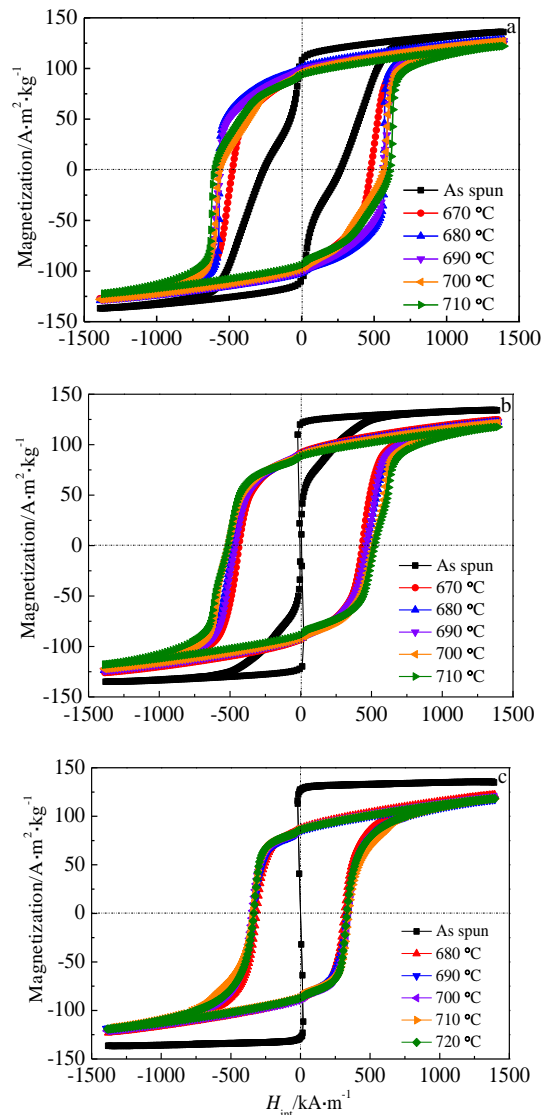


图3 Nd_{8.5}Fe₇₇Co₅Zr₃B_{6.5}合金熔化至不同温度后快淬的条带的淬态及其在不同温度退火后的磁滞回线

Fig.3 Hysteresis loops of as-spun ribbons and as-annealed ribbons at various annealing temperatures of Nd_{8.5}Fe₇₇Co₅Zr₃B_{6.5} alloys melt-spun at 1210 °C(a), 1250 °C (b) and 1310 °C (c)

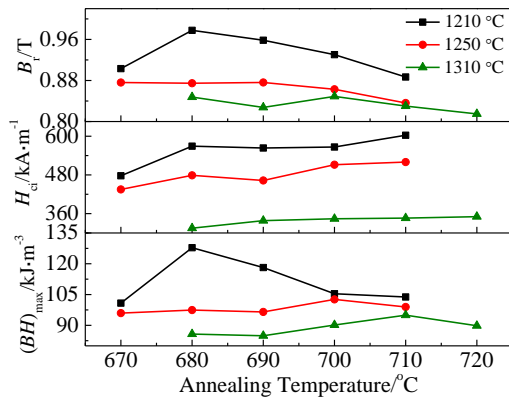


图 4 Nd_{8.5}Fe₇₇Co₅Zr₃B_{6.5} 合金熔化至不同温度后快淬条带的磁性能随退火温度变化的曲线

Fig.4 Variation of magnetic properties of as-annealed ribbons of Nd_{8.5}Fe₇₇Co₅Zr₃B_{6.5} alloys melt-spun at various temperatures with annealing temperature

1210 °C 时的合金的各项磁性参数均高于其它熔体温度的合金，其在 680 °C 退火后合金的磁性能最佳， $H_{ci}=559.2$ kA/m, $B_r=0.98$ T, $(BH)_{max}=127.8$ kJ/m³。根据最大磁能积确定出各种合金的最佳退火温度，结果表明当熔体温度分别为 1210, 1250, 1310 °C 时条带的最佳退火温度依次为 680, 700, 710 °C。即随着熔体温度的升高，条带的最佳退火温度也升高。

图 5 为不同熔体温度快淬的条带经最佳温度退火后的 XRD 图谱。可以看出，合金中均只观察到 Nd₂Fe₁₄B 相，熔体温度越高，其衍射峰越尖锐，半高宽越窄。通过 Scherrer 公式^[23]计算得熔体温度为 1210, 1250, 1310 °C 时的合金的晶粒尺寸分别为 36, 42 和

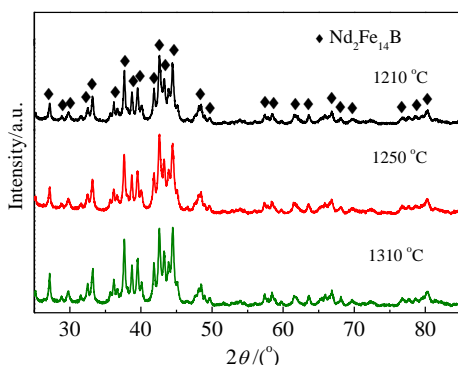


图 5 Nd_{8.5}Fe₇₇Co₅Zr₃B_{6.5} 合金在不同熔体温度快淬的条带经最佳温度退火后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of optimally annealed ribbons of Nd_{8.5}Fe₇₇Co₅Zr₃B_{6.5} alloys melt-spun at various temperatures

53 nm，说明其晶粒尺寸随熔体温度的升高而增大。

以上结果可以看出，熔体温度对合金淬态及退火态的微观结构和磁性能具有重要影响。这可能是由于在熔体温度较低的合金中存在着一一定的小的原子团簇^[24,25]，快淬时，这些团簇作为形核中心，在淬态合金中形成一定量的 Nd₂Fe₁₄B 相或微晶，使淬态合金具有一定的硬磁性。这些微晶的周围存在着一定的成分不均匀，退火处理时，这些成分不均匀的位置易成为晶化过程中的形核中心，使得晶化的形核率增加，析出的 Nd₂Fe₁₄B 相晶粒尺寸细小，获得良好的磁性能。随着熔体温度的升高，合金中原子的无序程度增加，合金熔体中的原子团簇被破坏，淬态合金中非晶相的相对含量明显增加，其磁性变为软磁性。其晶化过程中形核中心较少，形核率将下降，退火后得到的合金中 Nd₂Fe₁₄B 相晶粒尺寸较大，磁性能下降。可见，可以通过控制熔体温度，调整淬态合金的微观结构，经晶化处理获得综合磁性能良好的永磁材料。

3 结 论

1) 在 Nd_{8.5}Fe₇₇Co₅Zr₃B_{6.5} 合金中，熔体温度对淬态及退火态合金的微观结构和磁性能具有重要影响。熔体温度为 1210 °C 时可制得含有 Nd₂Fe₁₄B 相和部分非晶相的淬态合金；随着熔体温度的升高，合金中的非晶相的质量分数逐渐增加；熔体温度为 1310 °C 时的合金基本由非晶相组成，呈软磁性。

2) 熔体温度影响淬态合金的微观结构，进而对退火处理后合金的磁性能和微观结构产生重要影响；熔体温度越低，退火态合金的晶粒越细小，磁性能越好；熔体温度为 1210 °C 时快淬的合金经最佳退火处理后获得最佳的综合磁性能： $H_{ci}=559.2$ kA/m, $B_r=0.98$ T, $(BH)_{max}=127.8$ kJ/m³。

参考文献 References

[1] Skomski R, Coey J M D. *Phys Rev B*[J], 1993, 48(21): 15 812
 [2] Wang Y P, You C Y, Wang J W et al. *J Rare Earths*[J], 2012, 30(8): 757
 [3] Liu X Y, Hu L X, Li Y P et al. *Mod Phys Lett B*[J], 2013, 27(19): 1 341 026
 [4] Nakano M, Tsutsumi T, Yanai T et al. *IEEE Trans Magn*[J], 2014, 50(11): 2 102 803
 [5] Liu Z W, Qian D Y, Zhao L Z et al. *J Alloy Compd*[J], 2014, 606: 44
 [6] Neu V, Crespo P, Schäfer R et al. *J Magn Magn Mater*[J], 1996, 157-158: 61
 [7] Shi G, Hu L X, Wang E D. *J Magn Magn Mater*[J], 2006,

- 301(2): 319
- [8] Kim J E, Han J S, Kim E C *et al. J Magn Magn Mater*[J], 2004, 272-276: E889
- [9] Saravanan P, Gopalan R, Sivaprahasam D *et al. Intermetallics* [J], 2009, 17(7): 517
- [10] Fischer R, Schrefl T, Kronmüller H *et al. J Magn Magn Mater*[J], 1996, 153(1-2): 35
- [11] Fidler J, Schrefl T. *J Appl Phys*[J], 1996, 79(8): 5029
- [12] Ping D H, Hono K, Hirosawa S. *J Appl Phys*[J], 1998, 83(12): 7769
- [13] Kramer M J, Mecco H, Dennis K W *et al. J Non-Cryst Solids*[J], 2007, 353(32-40): 3633
- [14] Mendoza-Suárez G, Escalante-García J I, López-Cuevas J *et al. J Magn Magn Mater*[J], 1999, 206(1-2): 37
- [15] Yan Mi(严密), Wang Chen(王晨), Duan Yingxu(段缨婷) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(8): 1272
- [16] Chen Z M, Zhang Y, Hadjipanayis G C *et al. J Magn Magn Mater*[J], 1999, 206(1-2): 8
- [17] Xu Xingguo(徐兴国), Xu Hui(徐晖), Tan Xiaohua(谭晓华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1450
- [18] Manov V, Popel P, Brook-Levinson E *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2001, 304-306: 54
- [19] Sidorov V, Popel P, Calvo-Dahlborg M *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2001, 304-306: 480
- [20] Kramer M J, Lewis L H, Tang Y *et al. Scripta Mater*[J], 2002, 47(8): 557
- [21] Tang Y L, Kramer M J, Dennis K W *et al. J Magn Magn Mater*[J], 2003, 267(3): 307
- [22] Zhang S Y, Xu H, Tan X H *et al. J Alloy Compd*[J], 2008, 459(1-2): 41
- [23] Patterson A L. *J Phys Rev*[J], 1939, 56(10): 978
- [24] Sheng H C, Zeng X R, Qian H X *et al. J Non-Cryst Solids*[J], 2010, 356(1): 19
- [25] Sheng H C, Zeng X R, Jin C X *et al. J Cent South Univ*[J], 2014, 21(4): 1275

Effect of Melt Temperature on Microstructure and Magnetic Properties of Nd_{8.5}Fe₇₇Co₅Zr₃B_{6.5} Nanocomposite Magnet by Melting-Spinning

Liang Yong, Xu Hui, Hou Xueling, Lu Bo

(Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Nanocomposite Nd_{8.5}Fe₇₇Co₅Zr₃B_{6.5} alloys were prepared by melt-spinning at different melt temperatures and then they were annealed. The effect of the melt temperature on the microstructure and magnetic properties of the alloys was investigated. Results show that the melt temperature is a key factor that affects the microstructure and magnetic properties of both the as-quenched and as-annealed alloys. The as-quenched alloys melt-spun at 1210 °C are composed of amorphous phase and Nd₂Fe₁₄B phase, showing hard magnetic properties. The relative content of amorphous phase in the as-quenched alloys increases as the melt temperature increases. The as-spun alloys with high content of amorphous phase show soft magnetic properties. Subsequent annealing of as-spun alloys initiates the formation of nanocrystalline Nd₂Fe₁₄B phase and precipitation of a small amount of soft magnetic phase. The alloys with finer microstructure and more favorable magnetic properties are obtained by crystallizing the as-quenched alloys melt spun at lower melt temperature. The as-annealed alloy melt-spun at 1210 °C shows optimum magnetic properties, including an intrinsic coercivity of 559.2 kA/m, remanence of 0.98 T, and maximum energy product of 127.8 kJ/m³.

Key words: melt temperature; nanocomposites; NdFeB; magnetic properties

Corresponding author: Xu Hui, Ph. D., Professor, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56337887, E-mail: huixu8888@163.com