

Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=0~4.0)块体合金晶化过程和磁性能的研究

黄晓倩¹, 徐 晖¹, 谭晓华¹, 王同辉^{1,2}, 张 晴¹, 侯雪玲¹

(1. 上海大学, 上海 200072)

(2. 上海工程技术大学, 上海 201620)

摘 要: 采用铜模吸铸法制备了直径为 2 mm 的 Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=0~4.0)块体合金, 利用 X 射线衍射仪 (XRD)、差示扫描量热仪 (DSC)、振动样品磁强计 (VSM) 和多功能物理性质测量系统 (PPMS) 研究了 Nb 含量对该体系合金非晶形成能力、晶化行为及磁性能的影响。结果表明: 适当的添加 Nb 有助于提高该体系合金的非晶形成能力, 当 Nb 含量为 2.0 at%、2.2 at% 和 2.5 at% 时, 可以获得基本为非晶结构的块体合金。Nb 含量对该体系合金的晶化行为有着重要影响, Nb 含量为 2.5 at% 的合金在晶化过程中能有效抑制非磁性相的析出, 增强了晶粒间的交换耦合作用, 使得其剩磁得到明显的提高, 具有最佳的综合磁性能: $B_r=0.63$ T, $H_{ci}=448.97$ kA/m, $(BH)_{max}=36.32$ kJ/m³。

关键词: Fe 基大块非晶合金; 永磁体; 晶化; 剩磁

中图分类号: TG132.2⁺72

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0214-05

2002 年, Zhang 等人^[1]利用 Fe 基块体非晶合金晶化, 制得了具有永磁性的块体合金, 与粉末烧结法和熔体快淬法相比, 该方法制备的永磁合金具有致密度高、精度高、工艺简单等优点, 这引起了人们的广泛兴趣, 相继开发出了一系列晶化后具有永磁性的块体非晶合金^[2-9]。但是, 这类合金普遍存在着非晶形成能力较弱、矫顽力较低、综合磁性能不高等问题。

近年来, 人们研制出一系列含 Nb 元素的 Fe 基块体非晶合金体系^[10-16], 明显提高了合金的非晶形成能力以及晶化后合金的内禀矫顽力 (> 1000 kA/m)。如满华等人^[13]研究发现: 成分为 Fe₄₄Co₂₀Nd₇Nb₄B₂₅ 的合金晶化后内禀矫顽力 H_{ci} 可达 1164.00 kA/m; 但是, 由于该合金中同时还存在着大量非磁性相, 使得合金的剩磁 B_r 仅为 0.27 T, 综合磁性能不高, 最大磁能积 $(BH)_{max}=15.76$ kJ/m³。魏珊等人^[17]在这一合金的基础上, 降低合金中 B 的含量, 制备出的 Fe₄₈Co₂₀Nd₇B₂₁Nb₄ 块体合金, B_r 提高到 0.47 T, $(BH)_{max}=34.08$ kJ/m³, 但 H_{ci} 有所下降, 为 828.80 kA/m。研究表明^[14], 合金剩磁不高的原因是合金晶化时析出了大量非磁性相, 这可能是由于合金中 Nb 元素偏多, 在吸铸成样品时形成了大颗粒的 NbFeB 化合物, 而在合金晶化时 Nb 未能富集在晶界处, 未能起到细化晶粒、调整析出相的作用。

针对这一问题, 本实验在前期研究的基础上, 用

Fe 取代原合金中的 Co (即不添加 Co), 选择成分为 Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=0~4.0) 的合金, 研究 Nb 元素含量对合金的非晶形成能力、晶化行为、晶化后相组成和磁性能的影响。

1 实 验

利用 WK-II 型真空电弧熔炼炉, 在高纯氩气氛围下制备名义成分为 Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=0~4.0) (原子分数) 的母合金。其中 Fe、Nd、Nb 均为高纯金属 (纯度 ≥ 99.99%), B 以 Fe-B 合金形式加入。为保证母合金成分的均匀性, 每个铸锭反复熔炼 4 遍。采用铜模吸铸法在氩气保护下重熔母合金, 制备直径 d 为 2 mm 的合金棒。合金棒在真空度为 3×10^{-3} Pa 石英管式炉中热处理保温 10 min 后快速冷却, 热处理温度为 670~750 °C。

利用日本理学公司生产的 D/max-2200 X 射线衍射仪 (Cu 靶, K α 射线) 在 1°/min 的扫描速率下测量样品的 X 射线衍射图谱; 利用 NETZSCH DSC 404C 高温差示扫描量热仪对样品进行热分析 (升温速率 20 °C/min); 利用 Lake Shore 7407 型振动样品磁强计 (最大磁场为 1.80 T) 测试样品的磁性能, 用 Quantum Design PPMS-9 多功能物理性质测量系统测量合金的磁交互作用曲线 (即 $\delta M-H$ 曲线), 测量方法见文献^[18,19]。

收稿日期: 2017-01-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51171101, 51471101); 国家“973 计划”项目 (2015CB856800)

作者简介: 黄晓倩, 女, 1991 年生, 硕士生, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56337887, E-mail: shawtsain@126.com

2 结果与讨论

2.1 Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=0~4.0)块体合金的非晶形成能力

图 1 为 Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=0~4.0)合金在铸态下的 XRD 图谱。可以看出,当 Nb 含量为 0at%, 1.0 at%和 1.5 at%时,合金由大量 α -Fe 相,部分 Nd_{1.1}Fe₄B₄ 相以及少量 Nd₂Fe₁₄B 相组成。当 Nb 含量为 2.0 at%, 2.2 at%和 2.5 at%时,观察不到明显晶态相的衍射峰,基本为非晶结构。当 Nb 含量继续增加,合金中非晶相的相对含量有所减少,出现了 Nd₂Fe₁₄B 相和 Nd_{1.1}Fe₄B₄ 相。

图 2 为 Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=0~4.0)合金在铸态下的 DSC 曲线。可以看出,当 x=0, 1.0, 1.5 时, DSC 曲线为一直线,说明该合金完全由晶态相组成,即不含有非晶相。当 x=2.0 时, DSC 曲线在 670 °C 附近出现了 1 个放热峰,可能是由合金中非晶相晶化引起的,且该合金的晶化过程为一步晶化;增加 Nb 到 x=2.2 时,仍然只有 1 个放热峰;继续增加 Nb 到 x=2.5, DSC 曲线在 650~780 °C 温度区间出现了 2 个明显的放热峰,第 1 个放热峰平缓,第 2 个放热峰较为尖锐,说明该合金的晶化过程分为两步进行;进一步增加 Nb,合金中仍然有 2 个放热峰。

综上所述:在 Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=0~4.0)合金中,适当的添加 Nb (x=2.0~2.5),可以提高合金的非晶形成能力。同时,Nb 含量也将影响合金的晶化过程。下面选取 Nb 含量分别为 2.0 at%, 2.5 at%和 4.0 at%的合金,进一步研究其晶化过程、晶化后相组成和磁性能的变化。

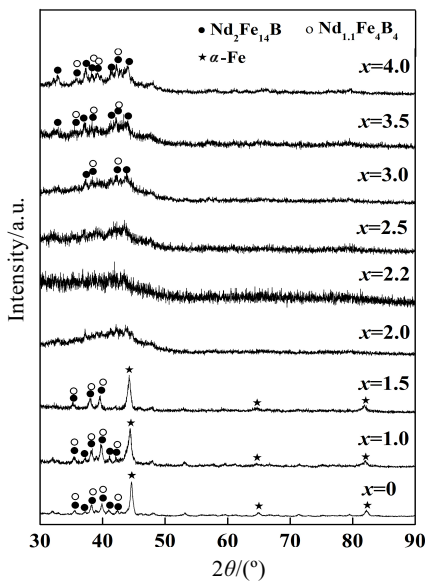


图 1 Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=0~4.0)合金铸态下的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns for the cast Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=0~4.0) alloys

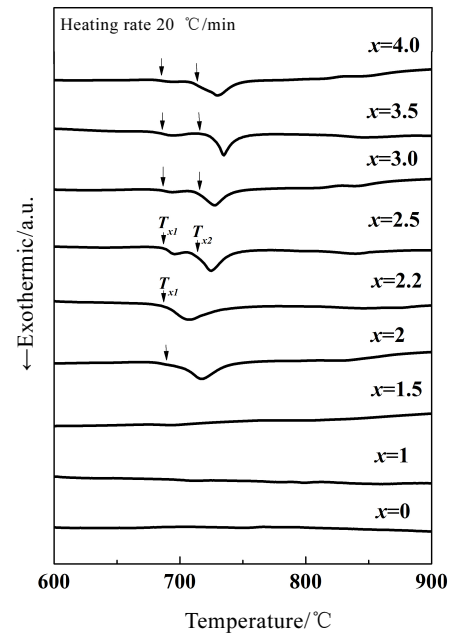


图 2 Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=0~4.0)合金铸态下的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curves for the cast Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=0~4.0) alloys

2.2 Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=2.0, 2.5, 4.0)合金的晶化过程

根据 DSC 曲线的结果,选取适当温度对 Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=2.0, 2.5, 4.0)合金进行退火处理。退火后样品的 XRD 图谱如图 3 所示。可以看出,当 Nb 含量为 2.0 at%时(见图 3a),在 680 °C 退火后,合金已完全晶化,析出了: Nd₂Fe₁₄B+Nd_{1.1}Fe₄B₄+Nd₂Fe₂₃B₃+Fe₂₃B₆;其中 Nd₂Fe₁₄B 为硬磁性相, Nd₂Fe₂₃B₃、Fe₂₃B₆ 为软磁性相, Nd_{1.1}Fe₄B₄ 为非磁性相。随着退火温度的升高,合金中 Nd₂Fe₂₃B₃ 相的相对含量逐渐减少,乃至消失, Nd_{1.1}Fe₄B₄ 相的相对含量逐渐增加,析出了 α -Fe 相,这可能是 Nd₂Fe₂₃B₃ 相在较高温度下分解为 Nd_{1.1}Fe₄B₄+ α -Fe 的缘故^[20]。当 Nb 含量为 2.5 at%时(见图 3b),合金在 680 °C 退火后,只有少量 Nd₂Fe₁₄B 相析出,这可能对应着图 2 中 DSC 曲线上第 1 个小的放热峰;在 700 °C 退火后析出了较多的亚稳相 Nd₂Fe₂₃B₃;随退火温度的升高,亚稳相 Nd₂Fe₂₃B₃ 分解为 Nd_{1.1}Fe₄B₄+ α -Fe 相;该合金的晶化过程为:非晶相→Nd₂Fe₁₄B₄→Nd₂Fe₁₄B+Nd_{1.1}Fe₄B₄+Nd₂Fe₂₃B₃→Nd₂Fe₁₄B+Nd_{1.1}Fe₄B₄+ α -Fe。当 Nb 含量为 4.0 at%时(见图 3c),在 680 °C 退火后,合金已完全晶化,析出了大量 Nd₂Fe₁₄B 相及 Nd_{1.1}Fe₄B₄ 相,进一步升高退火温度,合金的相组成无明显变化。

可见, Nb 含量对合金的晶化过程具有重要影响,当各合金具有最佳磁性能(见下一节)时,对应的 XRD 图谱在图 3 中用红色标识,对应的相组成详见表 1。

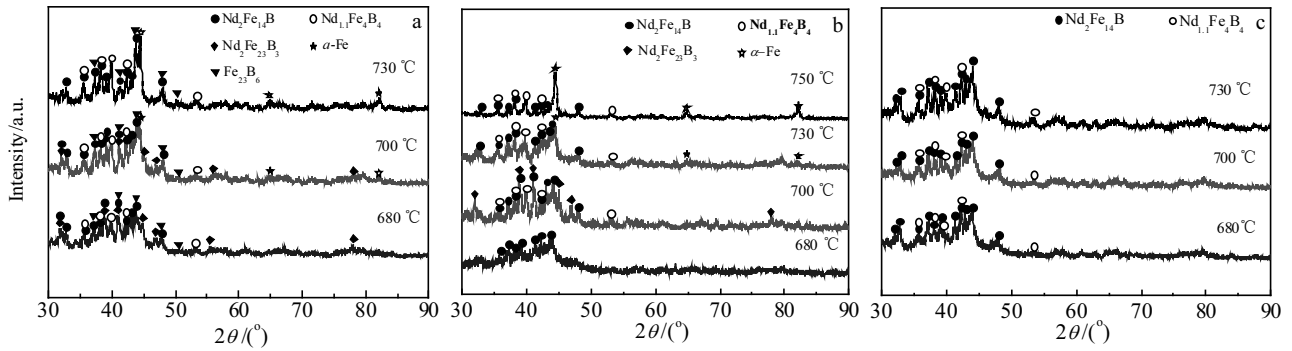


图 3 Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x 合金不同温度退火后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns for the annealed Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x alloys at various temperatures: (a) x=2.0, (b) x=2.5, and (c) x=4.0

表 1 Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=2.0, 2.5, 4.0)合金起始晶化温度、最佳退火温度、磁性能和相组成

Table 1 Onset temperature, optimal annealing temperature, magnetic properties and phase composition of

Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=2.0, 2.5, 4.0) alloys

x	Onset temperature		Optimal annealing temperature/°C	Magnetic properties			Phase composition
	T _{x1} /°C	T _{x2} /°C		H _{ci} /kA·m ⁻¹	B _r /T	(BH) _{max} /kJ·m ⁻³	
2.0	686	-	700	267.37	0.67	28.80	Nd ₂ Fe ₁₄ B+Nd ₁₁ Fe ₄ B ₄ +Nd ₂ Fe ₂₃ B ₃ +Fe ₂₃ B ₆ +α-Fe
2.5	686	710	730	448.97	0.63	36.32	Nd ₂ Fe ₁₄ B+Nd ₁₁ Fe ₄ B ₄ +α-Fe
4.0	680	710	700	584.25	0.51	32.64	Nd ₂ Fe ₁₄ B+Nd ₁₁ Fe ₄ B ₄

2.3 Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=2.0, 2.5, 4.0)合金退火后的磁性能

图 4 为合金的内禀矫顽力 H_{ci}, 剩磁 B_r, 最大磁能积(BH)_{max} 随退火温度变化曲线。可以看出, 退火后, 各合金都表现出一定的硬磁性能, 它们的剩磁与最大磁能积均先增加后降低。当 Nb 含量为 2.0 at%时, 合金的内禀矫顽力较低, 但其剩磁在 690, 700 °C退火后较高; 该合金在 700 °C退火时, 综合磁性能最佳, 其最大磁能积 (BH)_{max} 为 28.80 kJ/m³。当 Nb 含量为 2.5 at%时, 合金的内禀矫顽力在 730 °C退火后有最大值 448.97 kA/m; 值得注意的是, 该合金具有较高的剩磁, 在 740 °C退火时达到 0.68 T; 在 730 °C退火后, 综合磁性能最佳, 最大磁能积 (BH)_{max} 为 36.32 kJ/m³。当 Nb 含量为 4.0 at%时, 合金表现出高矫顽力低剩磁的特点, 在退火温度为 670 °C时, 合金的内禀矫顽力为 967.99 kA/m。随退火温度的增加, 合金的矫顽力逐渐降低至 291.89 kA/m; 该合金的剩磁不高, 其值在 0.42~0.55 T 之间; 合金在 700 °C退火后, 具有最佳综合磁性能, 最大磁能积 (BH)_{max} 为 32.64 kJ/m³。几种合金的最佳综合磁性能的数据详见表 1。

合金的磁性能与合金内相组成密切相关, 结合图 3 和图 4 的结果可知, 当 Nb 含量为 2.0 at%和 2.5 at%时, 合金在晶化过程析出了亚稳相 Nd₂Fe₂₃B₃, 该相的析出降低了合金内非磁性相的相对含量, 使得合金的剩磁较高。

为了进一步说明合金磁性能变化机理, 选择综合磁性能较高的 x=2.5 和 x=4.0 合金, 测量其磁交互作用曲线, 即 δM-H 曲线, 结果如图 5 所示。δM-H 曲线可以表征材料内部铁磁相互作用, 其中正向峰表示合金以铁磁

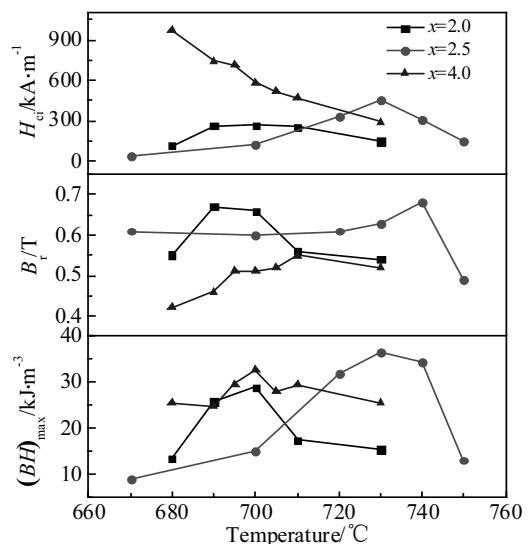


图 4 Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x(x=2.0, 2.5, 4.0)合金的内禀矫顽力 H_{ci}, 剩磁 B_r, 最大磁能积 (BH)_{max} 随退火温度的变化

Fig.4 Intrinsic coercivity H_{ci}, remanence B_r, maximum energy product (BH)_{max} for the annealed Fe_{72-x}Nd₇B₂₁Nb_x (x=2.0, 2.5, 4.0) alloys at various temperatures

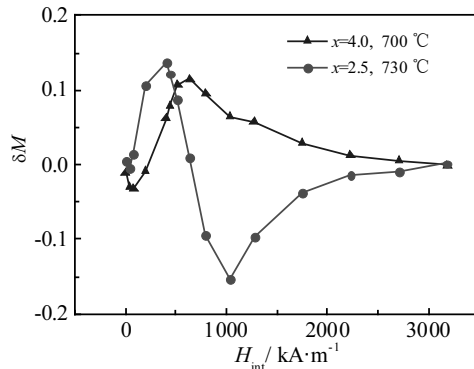


图 5 $\text{Fe}_{72-x}\text{Nd}_7\text{B}_{21}\text{Nb}_x$ ($x=2.5, 4.0$) 合金 δM - H 曲线
Fig.5 δM - H curves for the annealed $\text{Fe}_{72-x}\text{Nd}_7\text{B}_{21}\text{Nb}_x$ ($x=2.5, 4.0$) alloys

交换耦合作用为主, 负向峰表示合金以长程静磁作用为主^[19]。当 $\delta M > 0$ 时, 2 种合金均有 1 个明显的峰, 说明合金中均存在着铁磁交换耦合作用。其中 $x=2.5$ 合金的峰的强度较高, 表明其具有较强的交换耦合作用。当 $\delta M < 0$ 时, $x=2.5$ 合金在 $H=1000$ kA/m 附近有 1 个较大的峰值, 表明合金此时存在着较大的静磁相互作用。而 $x=4.0$ 合金静磁相互作用十分微弱, 这可能与合金中存在着较多非磁性相有关, 还有待于下一步深入研究。

综上所述可以看出, 添加 2.5 at% 的 Nb 元素可以有效抑制非磁性相析出, 调整各相的相对含量, 这有助于增强合金的交换耦合作用, 提高合金的剩磁, 进而改善合金的综合磁性能。

3 结 论

1) $\text{Fe}_{72-x}\text{Nd}_7\text{B}_{21}\text{Nb}_x$ ($x=0\sim 4.0$) 合金中 Nb 含量的变化影响合金的非晶形成能力, 当 Nb 含量为 2.0 at%, 2.2 at% 和 2.5 at% 时, 可以获得基本为非晶结构的块体合金。

2) 在 $\text{Fe}_{72-x}\text{Nd}_7\text{B}_{21}\text{Nb}_x$ ($x=0\sim 4.0$) 合金中, 添加 2.5 at% 的 Nb 元素能减少合金晶化过程中非磁性相的析出, 增强晶粒间的交换耦合作用, 使剩磁提高, 进而改善合金的综合磁性能。该合金在 730 °C 热处理后具有最佳综合磁性能: $B_r=0.63$ T, $H_{ci}=448.97$ kA/m, $(BH)_{\max}=36.32$ kJ/m³。

参考文献 References

- [1] Zhang W, Inoue A. *Applied Physics Letters*[J], 2002, 80: 1610
- [2] Pawlik P, Davies H A. *Scripta Materialia*[J], 2003, 49: 755
- [3] Pawlik P, Davies H A, Kaszuwara W et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2005, 290: 1243
- [4] Marinescu M, Chiriac H, Grigoras M. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2005, 290: 1267
- [5] Pawlik P, Pawlik K, Davies H A et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2007, 316: e124
- [6] Tan X H, Xu H, Bai Q et al. *Journal of Non-crystalline Solids* [J], 2007, 353: 410
- [7] Tan X H, Xu H, Wu S J. *Journal of Materials Science*[J], 2010, 45: 5543
- [8] Tao S, Ahmad Z, Ma T Y et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2012, 324: 1613
- [9] Ahmad Z, Yan M, Tao S et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2013, 332: 1
- [10] Zhang J, Lim K Y, Feng Y P et al. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56: 943
- [11] Chang H W, Shih M F, Hsieh C C et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2008, 103: 07E105
- [12] Ahmad Z, Tao S, Ma T Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: 8952
- [13] Man Hua(满 华), 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], 2013, 42(9): 1879
- [14] Man H, Xu H, Liu H W et al. *Materials Science and Engineering B*[J], 2012, 177: 1655
- [15] Cui X H, Liu Z W, Zhong X C et al. *Journal of Applied Physics* [J], 2012, 111: 07B508
- [16] Ahmad Z, Yan M, Tao S et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2015, 378: 558
- [17] Wei Shan(魏 珊). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2014
- [18] Tan X H, Xu H, Bai Q et al. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 91: 252 501
- [19] Zhang S Y, Xu H, Ni J S et al. *Physica B*[J], 2007, 393: 153
- [20] Mayot H, Isnard O, Soubeyroux J L et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2007, 316: e477

Crystallization and Magnetic Properties in $\text{Fe}_{72-x}\text{Nd}_7\text{B}_{21}\text{Nb}_x$ ($x=0\sim 4.0$) Bulk Alloys

Huang Xiaoqian¹, Xu Hui¹, Tan Xiaohua¹, Wang Tonghui^{1,2}, Zhang Qing¹, Hou Xueling¹

(1. Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: $\text{Fe}_{72-x}\text{Nd}_7\text{B}_{21}\text{Nb}_x$ ($x=0\sim 4.0$) bulk alloys with 2 mm in diameter were fabricated by copper mold casting. The influence of Nb addition on the glass forming ability, crystallization and magnetic properties of the alloys have been investigated by X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), vibrating sample magnetometer (VSM) and physical property measurement system (PPMS). The results show that appropriate addition of Nb can improve the glass forming ability of the $\text{Fe}_{72-x}\text{Nd}_7\text{B}_{21}\text{Nb}_x$ bulk alloys. The fully amorphous ingots are obtained when Nb content is 2.0 at%, 2.2 at% and 2.5 at%. Nb is found to be effective in adjusting the alloy composition and decreasing the volume fraction of paramagnetic $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ phase. When Nb content is 2.5 at%, the alloy exhibits optimal hard magnetic properties with the remanence (B_r) of 0.63 T, intrinsic coercivity (H_{ci}) of 448.97 kA/m and maximum energy product ($(BH)_{\max}$) of 36.32 kJ/m^3 . The enhanced magnetic properties can be ascribed to the strong exchange coupling among grains and high remanence.

Key words: Fe-based bulk amorphous alloys; permanent magnets; crystallization; remanence

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