

辊速及晶化工艺对(Nd, Pr)₁₃Fe₈₀Nb₁B₆ 快淬薄带组织和矫顽力的影响

刘新才^{1,2,3}, 郭鹏举^{1,2,4}, 潘晶^{1,2}, 徐峰¹, 李勇², 崔平²

(1. 宁波大学, 浙江 宁波 315211)

(2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315040)

(3. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(4. 中国科学院固体物理研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要: 用熔体快淬法制备(Nd,Pr)₁₃Fe₈₀Nb₁B₆ 快淬薄带并晶化处理, 研究辊速和晶化条件对其组织和矫顽力的影响。结果表明, 在 10~20、25 和 35 m/s 分别得到纳米晶、部分非晶和完全非晶薄带, 且在 18 m/s 制备的薄带有较好的 *c* 各向异性。快淬态薄带的矫顽力随辊速(10~25 m/s)的增大而增加。非晶薄带晶化后由(Nd,Pr)₂Fe₁₄B 相和富稀土相组成, 且完全非晶薄带晶化后比部分非晶薄带晶化后的矫顽力要高, 这是由于前者比后者具有更均匀的微结构造成的。非晶薄带晶化后矫顽力最大为 1616 kA/m, 高的矫顽力与添加 Pr 和 Nb 有关。

关键词: 辊速; 晶化; 矫顽力; 富稀土合金

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-2027-05

目前, 对用熔体快淬法制备纳米复合磁体进行了广泛的研究, 结果表明辊速对其磁性能的影响较大, 在最佳辊速下制备的纳米晶薄带相对于较高辊速下制备的非晶薄带晶化后的磁性能要高^[1~3], 但辊速对 Nd₁₃Fe₈₁B₆ 合金快淬薄带矫顽力的影响还未见报道。Pr₂Fe₁₄B 比 Nd₂Fe₁₄B 的各向异性场高约 30%^[4], 用 Pr 部分替代 Nd 有提高 Nd-Fe-B 磁体矫顽力的可能^[5]。在快淬薄带中添加 Nb 将在晶界处富集 Nb 或形成晶界相, 有抑制形成 α -Fe 相、细化晶粒、提高矫顽力的作用^[6,7]。

本实验在不同辊速下制备(Nd,Pr)₁₃Fe₈₀Nb₁B₆ 快淬薄带并对其进行了晶化处理, 研究辊速对快淬薄带晶化前后的微结构和矫顽力的影响, 同时, 也研究晶化温度和时间对薄带微结构和矫顽力的影响。

1 实验

将稀土元素 Nd、Pr (纯度>99.5%), Nb (纯度>99.9%)和 Fe-20%(质量分数)B 中间合金置于电弧熔炼炉中, 制备成分为 (Nd,Pr)₁₃Fe₈₀Nb₁B₆ 的合金铸锭, 进而将铸锭破碎成小块放入 LZK-12A 型熔体快淬炉

的铜坩埚中。先抽真空至 1.8×10^{-3} Pa, 接着在氩气保护下, 用单辊急冷法制备薄带, 钼辊线速度在 10~35 m/s 之间。在氩气保护下用自制的晶化炉晶化处理快淬薄带。晶化过程中, 先将炉温升高到设定的温度再放入薄带, 保温一定的时间将薄带移出炉体, 并在周围环境下进行冷却。晶化温度为 913~1003 K, 晶化时间为 5~25 min。

采用 D8 Bruker X 射线衍射仪(Cu-K α)分析快淬薄带粉体晶化前后的相组成。用振动样品磁强计 (Lake Shore 7410VSM) 测量磁体粉末的矫顽力, 最大充磁场为 2.5 T。用物理性能测试系统(PPMS)在更大的外场 5 T 也测量了磁体的磁性能。

2 结果与分析

2.1 辊速对快淬态薄带组织和矫顽力的影响

不同辊速下所得快淬薄带的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。可以看出, 在 10~20 m/s 辊速下得到的薄带是纳米晶, 在 25 和 35 m/s 的辊速下则分别得到部分非晶和完全非晶的薄带, 且 10~25 m/s 的辊速下制备的薄带中只出现(Nd,Pr)₂Fe₁₄B 相的衍射峰。Li

收稿日期: 2008-12-15

基金项目: 国家重大基础研究前期专项(2004CCA04000); 国家自然科学基金(50744014); 浙江省科技计划重点项目(2008C21046); 浙江省自然科学基金(Y406389); 江西省重要学科跨世纪学术和技术带头人培养计划资助项目(CA99110901); 宁波市科技攻关项目(2006B100054); 宁波大学王宽诚幸福基金

作者简介: 刘新才, 男, 1963 年生, 博士, 教授, 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211, 电话: 0574-87600392, E-mail: liuxincai@nbu.edu.cn

Shandong 等对 $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{82}\text{B}_{5.5}$ 快淬薄带的研究表明, 在最佳辊速(13 m/s)下得到的薄带只有 $(\text{Nd, Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相, 而在较低的辊速(10 m/s)下制备的薄带则由 $(\text{Nd, Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和 $\alpha\text{-Fe}$ 相两相组成^[2]。由此可见, 实验中增加 0.5at% 的稀土尤其是 Nb 元素的添加有效抑制了 $\alpha\text{-Fe}$ 相的形成^[6]。

对比不同辊速下所得快淬薄带研磨成粉体的 X 射线衍射谱, 可以看出在 18 m/s 的辊速下制备的快淬薄带的 $(\text{Nd, Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的衍射峰最全, 峰强最大, 不仅出现(006) 晶面的衍射峰, 还出现了(004) 和 (008) 面的衍射峰, 表明形成了较好的 c 轴各向异性, 该现象值得进一步探索。

在不同淬速下所得快淬态薄带的 $(\text{Nd, Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的平均晶粒尺寸、矫顽力随辊速的变化如图 2 所示。其中平均晶粒尺寸是用 X'Pert Highscore 软件自带的 Scherrer 公式计算得到的。可以看出, 随辊速的增大, 晶粒尺寸整体呈减小趋势, 在 10 和 18 m/s 制备的薄带中变化不大, 在 105 nm 左右, 而在 25 m/s 制备的薄带的晶粒尺寸减小到 60 nm。同时, 矫顽力随辊速增大而增加, 在 25 m/s 的辊速下制备的薄带中得到了最大的矫顽力, 1216 kA/m。Li 等对 $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{82}\text{B}_{5.5}$ 快淬薄带的研究得出在 10~16 m/s 的辊速下所得薄带有较高且稳定的矫顽力, 在 1000~1210 kA/m 之间, 而增加辊速时, 矫顽力下降迅速, 如在 17 m/s 制备的薄带矫顽力下降到 700 kA/m^[2]。与之对比, 在 10~25 m/s 制备的薄带与其有相当的矫顽力(860~1216 kA/m), 但得到高矫顽力的辊速范围较宽, 这在工业上具有重要意义。

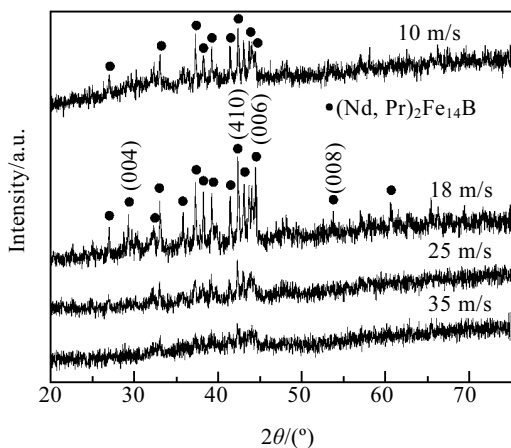


图 1 在 10~35 m/s 的辊速下所得 $(\text{Nd, Pr})_{13}\text{Fe}_{80}\text{Nb}_1\text{B}_6$ 快淬薄带粉体的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of the $(\text{Nd, Pr})_{13}\text{Fe}_{80}\text{Nb}_1\text{B}_6$ as-spun ribbons spun at 10~35 m/s

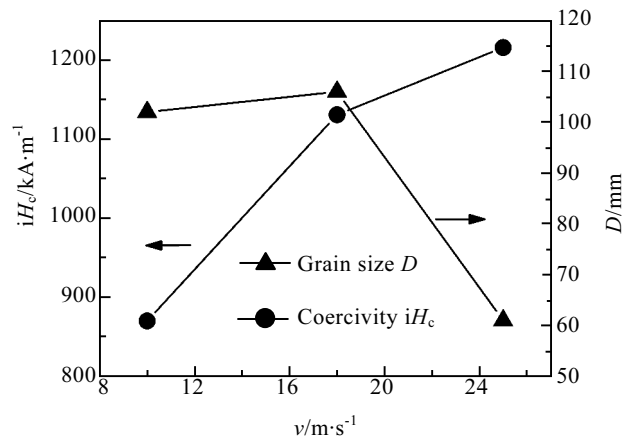


图 2 快淬态薄带的矫顽力、平均晶粒尺寸与辊速的变化关系
Fig.2 The relationship among wheel velocity, coercivity and average grain size of the as-spun ribbons

矫顽力随辊速的变化关系可能与薄带的晶粒尺寸和相组成随辊速的变化有关。由图 1 可知, 在 18 m/s 制备的快淬态薄带结晶最为充分, 其内硬磁性相 $(\text{Nd, Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的含量最高, 有利于矫顽力的提高, 但同时由于薄带内没有富稀土相, $(\text{Nd, Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁性相晶粒间直接接触将发生交换耦合作用, 减小了 α_{ex} , α_{ex} 表征晶粒间交换耦合作用的强弱, 在没有交换耦合作用的体系中, $\alpha_{\text{ex}}=1$, 由矫顽力公式(1), 可知对矫顽力有降低作用。

$$H_c = \alpha_k \alpha_\phi \alpha_{\text{ex}} H_N^{\text{min}} - N_{\text{eff}} M_s \quad (1)$$

在 25 m/s 的辊速下制备的快淬薄带为部分非晶, 硬磁性相的体积分数较 18 m/s 所得薄带中的要少, 但少量的非晶相填充在硬磁性相晶粒间起到了降低交换耦合的作用, 有利于矫顽力的提高, 因此, 矫顽力会随辊速的增大而增加。但硬磁性相的含量随辊速的增大而逐渐减小, 矫顽力不可能随辊速的增大而一直增加。

2.2 晶化工艺对快淬薄带组织和矫顽力的影响

晶化处理温度和时间对快淬薄带的微结构进而对其磁性能有很重要的影响。为进一步提高磁性能, 对 25 和 35 m/s 的辊速下制备的薄带分别在 913~973 K 和 943~1003 K 进行了晶化处理。

图 3 为 25 和 35 m/s 的辊速下所得快淬薄带在 973 K 晶化不同时间后的 XRD 图谱。由图 3a 可以看出, 随晶化时间的延长, 富稀土相的衍射峰越来越明显, 在 973 K 晶化 15 min 时, 在 $2\theta=30.25^\circ$ 出现了富稀土相较为尖锐的衍射峰。随晶化的进行, 各衍射峰的峰强均增大, 表明晶化更加完全。图 3b 为完全非晶的薄带, 晶化 12 min 时, 出现了尖锐的衍射峰; 晶化 19 min 时, 衍射峰最全, 表明此时已完全晶化。由于测 X 射

线衍射数据时, 图 3b 的扫描速度比图 3a 的扫描速度快, 因此图 3b 的噪声较大, 可在晶化 19 min 时的衍射图上(图 3b)看到富稀土相明显的衍射峰。

对比快淬薄带前后的衍射图谱可以看出, 快淬态薄带中只有(Nd,Pr)₂Fe₁₄B 相, 而晶化处理后则由(Nd,Pr)₂Fe₁₄B 相和富稀土相两相组成。

对 35 m/s 的辊速下所得快淬薄带 X 射线衍射数据的系统分析发现, 在 943~1003 K 晶化 5 min 时, 有微弱的(Nd,Pr)₂Fe₁₄B 相衍射峰出现。随晶化温度的升高, 开始出现明显衍射峰的时间大大缩短, 表明非晶晶化要先经过一个孕育期晶粒才会长大。等温晶化孕育时间随着晶化温度的升高而缩短, 在 943 K 时大概需要 12 min, 973 K 时为 5 min, 而 1003 K 不足 5 min。

图 4 为快淬薄带晶化后其矫顽力与晶化温度和时间关系。由图 4a 可以看出, 在 25 m/s 的辊速下得到的部分非晶薄带在 913 K 晶化时, 矫顽力随晶化时间的延长而增大, 由晶化 5 min 时的 1160 kA/m 上升到 20 min 时的 1420 kA/m, 而在 943~973 K 晶化时, 矫顽力在晶化 10 min 时出现最大值, 缩短或延长晶化

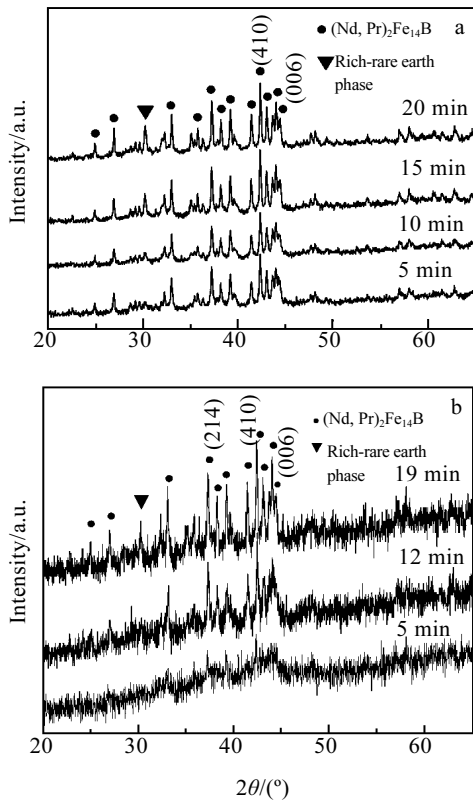


图 3 在 25 m/s (a)和 35 m/s (b)的辊速下所得快淬薄带在 973 K 晶化不同时间的 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD patterns of the ribbons spun at 25 m/s (a) and 35 m/s (b) after crystallizing at 973 K for 5~20 min and 5~19 min, respectively

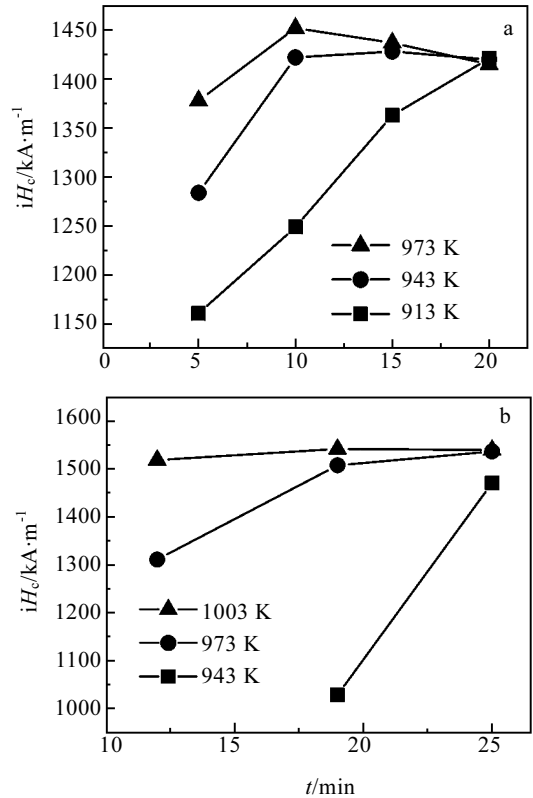


图 4 在 25 m/s (a)和 35 m/s(b)的辊速下所得快淬薄带的矫顽力随晶化温度和时间变化关系

Fig.4 The relationship between crystallization conditions and the coercivity of the ribbons spun at 25 m/s (a) and 35 m/s (b), respectively

时间所得矫顽力均不如晶化 10 min 时的高。在 973 K 晶化 10 min 时矫顽力有最大值 1452 kA/m。图 4b 为 35 m/s 的辊速下制备的完全非晶薄带晶化后的矫顽力与晶化温度和时间关系。可以看出, 在各晶化温度下, 矫顽力随晶化时间的延长而增大, 在 943 K 晶化时, 快淬薄带矫顽力由晶化 19 min 时的 1028 kA/m 上升到 25 min 时的 1470 kA/m, 增长较快。而在 1003 K 晶化时, 其矫顽力随晶化时间的延长(12~25 min) 变化缓慢, 在 973 K 晶化 12、19 和 25 min 时, 矫顽力分别为 1520、1542 和 1540 kA/m。可见, 在较高的温度下, 晶化较短的时间也可得到较高的矫顽力, 晶化时间太长反而会使矫顽力稍有降低。

对比图 4a 和图 4b, 完全非晶薄带晶化后比部分非晶薄带晶化后的矫顽力要高, 且前者在 973~1003 K 晶化 19~25 min 时有高且稳定的数值, 这与快淬薄带晶化后的微结构有关。部分非晶薄带中结晶相和非晶相共存, 晶化时, 非晶相要先形核后长大, 而结晶相则不需形核而直接长大, 因此, 晶化后在薄带的不同

区域具有不均匀的微结构^[1]。在磁化翻转过程中,大晶粒易于形成反磁化核心而翻转,从而降低了矫顽力,而在 35 m/s 的辊速下制备的是完全非晶薄带,易于得到晶粒大小均匀的结构。因此部分非晶薄带晶化后的矫顽力不如完全非晶薄带晶化后的矫顽力高。

本实验在完全非晶薄带晶化处理后得到了最高的矫顽力,而 Li 等^[2]对 $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{82}\text{B}_{5.5}$ 快淬薄带的研究表明,在最佳辊速(13 m/s)下得到纳米晶的薄带具有最佳的矫顽力,比较高辊速下得到的非晶薄带晶化后的矫顽力要高^[2]。本实验和 Li 等所得结果的区别和所得薄带有不同的相组成有关。Li 等在最佳辊速下得到了只有 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相纳米晶的快淬薄带,有均匀的微结构。而在较高的辊速下制备的薄带经晶化处理后,由差热分析(DTA)和 XRD 检测发现薄带由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和 $\alpha\text{-Fe}$ 相组成。由于 $\alpha\text{-Fe}$ 相的晶化温度比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的晶化温度低,在晶化过程中会先于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相析出而长大^[2],使其微结构不均匀,且 $\alpha\text{-Fe}$ 相和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相间存在交换耦合作用,不利于矫顽力的提高。因此,在最佳辊速下制备的薄带磁性能最好。而本实验由于 Nb 元素的添加和稀土含量的增多,抑制了 $\alpha\text{-Fe}$ 相的形成,且随晶化的进行形成了富稀土相,该相可隔离硬磁性相晶粒,对提高矫顽力有重要的作用。且完全非晶薄带晶化比部分非晶薄带晶化后的微结构较均匀,因此,本实验会在完全非晶薄带晶化处理后得到最高的矫顽力。

富稀土相对 Nd-Fe-B 系磁体的矫顽力有很重要的影响。研究发现,在稀土含量为 13at%~18at%Nd 的三元系合金快淬薄带中,矫顽力随稀土含量的增大而升高^[8]。因此可以推测,分别在 36 和 60 m/s 制备的 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ ^[9]和 $\text{Nd}_{18}\text{Fe}_{76}\text{B}_6$ 薄带^[10]比 $(\text{Nd,Pr})_{13}\text{Fe}_{80}\text{-Nb}_1\text{B}_6$ 薄带有高的矫顽力,但实验结果表明,他们的最大矫顽力分别为 1417 和 1115 kA/m。可见本实验在稀土含量较低的快淬薄带中得到了高的矫顽力,对比其成分可以看出,高的矫顽力与添加 Pr 和 Nb 有关。 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 有高的各向异性场^[5], H_N^{min} 为最小形核场,与各向异性场成正比。由式(1)可以看出,Pr 部分替代 Nd 后磁体的 iH_c 增大。添加 Nb 抑制了 $\alpha\text{-Fe}$ 相的形成,且 Nb 在 $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相中的溶解度较小,用三维原子探针对于 $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{80.5}\text{B}_6\text{Nb}_{1.5}$ 的研究发现,Nb 在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和富稀土边界相中的原子分数分别为 1at% 和 4at%^[7],在晶界处富集的 Nb 会减弱 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相晶粒间的交换耦合作用,增大了 α_{ex} ,有利于矫顽力的提高。

用 VSM 测量磁性能时,发现薄带在 2.5 T 的外场

下没有磁化饱和,因此,接着用物理性能测试系统(PPMS)在 5 T 的最大外场下将其磁化至饱和测量磁性能,发现所得矫顽力比用 VSM 测的要高。完全非晶薄带在 973 K 晶化 19 min 时,用 PPMS 在 5 T 的最大外场下得到的矫顽力为 1616 kA/m,用 VSM 在 2.5 T 的外场下得到的矫顽力为 1542 kA/m,增大了 74 kA/m。

3 结 论

1) 在 10~20 m/s 的辊速下所得薄带为纳米晶薄带,而在 25 和 35 m/s 的辊速下分别得到了部分非晶和完全非晶的薄带。且在 10~25 m/s 的辊速下快淬薄带由 $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相组成。

2) 在 18 m/s 的辊速下制备的快淬薄带粉体中出现了(004), (006)和(008)面的衍射峰,表明快淬薄带形成了较好的 c 轴各向异性。

3) 将 25 和 35 m/s 的辊速下制备的薄带晶化处理,发现薄带均由 $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和富稀土相组成。

4) 快淬薄带的矫顽力随辊速(10~25 m/s)的增大而增加。在 25 m/s 的辊速下所得薄带的矫顽力为 1216 kA/m。完全非晶薄带晶化后的矫顽力比部分非晶薄带晶化后的矫顽力要高。高的矫顽力与添加 Nb 和 Pr 有关。

参考文献 References

- [1] Chen Zhongmin, Zhang Yong, Hadjipanayis G C *et al.* *J Magn Mater*[J], 1999, 206: 8
- [2] Tian Zongjun, Li Shandong, Peng Kun *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 380: 143
- [3] Wang Zuocheng, Zhou Shouzeng, Qiao Yi *et al.* *J Magn Mater*[J], 2000, 218: 72
- [4] Hirose S, Matsuura Y, Yamamoto H *et al.* *J Appl Phys*[J], 1986, 59(3): 873.
- [5] Betancourt J I, Davies H A. *J Appl Phys*[J], 1999, 85(8): 5911
- [6] Betancourt I, Davies H A. *J Magn Mater*[J], 2003, 261(3): 328
- [7] Wu Y Q, Kramer M J, Chen Z *et al.* *IEEE Trans Magn*[J], 2004, 40(4): 2886
- [8] Ahmad I, Davies H A, Buckley R A. *J Magn Mater*[J], 1996, 157~158: 31
- [9] Sun Wensheng, Li Shandong, Quan Mingxiu. *J Magn Mater*[J], 1997, 176: 307
- [10] Panagiotopoulos I, Murthy A S, Hadjipanayis G C. *IEEE Trans Magn*[J], 1995, 31(6): 3617

Effects of Wheel Velocity and Subsequent Crystallization on the Microstructures and Coercivities of (Nd, Pr)₁₃Fe₈₀Nb₁B₆ Melt-Spun Ribbons

Liu Xincal^{1,2,3}, Guo Pengju^{1,2,4}, Pan Jing^{1,2}, Xu Feng¹, Li Yong², Cui Ping²

(1. Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(2. Ningbo Institute of Materials Science of Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315040, China)

(3. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(4. Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: (Nd,Pr)₁₃Fe₈₀Nb₁B₆ ribbons were melt-spun at 10~35 m/s and subsequently crystallized, the effect of wheel velocity and crystallization conditions on the microstructures and coercivities were studied. The XRD results indicate that the ribbons spun at 10~20 m/s consist of (Nd, Pr)₂Fe₁₄B nano-crystalline phase, while the ribbons spun at 25 and 35 m/s are partly and fully amorphous, respectively. In addition, the (004), (006) and (008) peaks of (Nd, Pr)₂Fe₁₄B are obvious on the ribbons spun at 18 m/s, suggesting the *c*-axis anisotropy. The coercivity of the ribbons prepared at 10~25 m/s increases with the increase of wheel velocity, with the maximum of 1216 kA/m at 25 m/s. After the ribbons spun at 25 m/s and 35 m/s are crystallized, the (Nd, Pr)₂Fe₁₄B phase and rich-rare earth phase are co-existed. And the coercivities of the ribbons spun at 35 m/s are much higher and with more homogeneous microstructures than those at 25 m/s. The maximum coercivity, 1616 kA/m, is obtained in the ribbons spun at 35 m/s after crystallizing at 973 K for 19 min due to the Pr and Nb addition. Because the Pr₂Fe₁₄B has a higher anisotropic coercive field than that of Nd₂Fe₁₄B, and the Nb element can inhibit the formation of α -Fe phase and refine the sizes of grains.

Key words: wheel velocity; crystallization; coercivity; rich-rare earth alloys

Biography: Liu Xincal, Ph.D., Professor, Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo 315211, P. R. China, Tel: 0086-574-87600392, E-mail: liuxincal@nbu.edu.cn