

# 快淬速度对纳米晶复合 $\text{Nd}_{8.5}\text{Dy}_1\text{Fe}_{76}\text{Co}_5\text{Zr}_3\text{B}_{6.5}$ 永磁材料磁性能和微观结构的影响

黄 正, 谭晓华, 徐 晖, 杨丽萍, 侯雪玲

(上海大学 微结构重点实验室, 上海 200072)

**摘 要:** 采用熔体快淬和随后的退火处理制备了  $\text{Nd}_{8.5}\text{Dy}_1\text{Fe}_{76}\text{Co}_5\text{Zr}_3\text{B}_{6.5}$  纳米晶复合永磁合金, 研究了快淬速度对合金磁性能和微观结构的影响。随着快淬速度的增加, 合金的磁性能呈现先升高再下降的趋势, 当快淬速度为 15 m/s 时, 合金有最佳的磁性能,  $B_r=0.70$  T,  $H_{c1}=706.05$  kA/m,  $(BH)_{\max}=74.54$  kJ/m<sup>3</sup>。透射电镜的分析结果表明: 合金的晶粒分布均匀, 晶粒尺寸约为 20 nm。三维原子探针的结果显示 Zr 元素在硬磁相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的晶界处富集, 起到了抑制晶粒长大、细化晶粒的作用, 从而提高了材料的磁性能。

**关键词:** 快淬速度; 纳米晶复合永磁材料; 微观结构; 磁性能

**中图分类号:** TM271<sup>+</sup>.3; TG132.2<sup>+</sup>7

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2015)11-2873-04

1988 年, 荷兰飞利浦公司的 Coehoorn 等人<sup>[1,2]</sup>利用熔体快淬和晶化处理的方法制备出了纳米晶复合永磁材料。这种材料通过纳米尺度的软磁相和硬磁相之间的交换耦合作用, 使合金具有显著的剩磁增强效应和极高的理论最大磁能积<sup>[3]</sup>, 逐渐成为永磁材料领域的研究热点。Kneller 等人<sup>[4]</sup>提出了这种材料的最佳微观结构应是软、硬磁相均匀分布, 而且软磁相的平均晶粒尺寸应是硬磁相畴壁宽度的 2 倍, 这样可以使软磁相和硬磁相之间有最佳的交换耦合作用。然而, 实际制得的纳米晶复合永磁材料的最大磁能积相比于理论预测值还存在很大的差距, 这主要是由于制备样品的微观结构远没有满足理想模型的条件。制备纳米晶复合永磁材料最常用的方法之一是熔体快淬法。有研究表明, 快淬速度对于微观结构有着显著的影响<sup>[5-13]</sup>。当快淬速度较低时, 合金通常在淬态下就已完全晶化, 晶粒较为粗大且不均匀, 磁性能不高<sup>[8]</sup>; 如果快淬速度过高则会得到完全非晶的薄带样品, 经退火处理后晶粒尺寸往往会变得粗大, 分布也不均匀, 从而降低了磁性能<sup>[8]</sup>。目前的研究结果表明: 通过优化快淬速度和退火工艺可以得到磁性能优异的纳米晶复合永磁材料<sup>[5,7,11]</sup>。

在纳米晶复合永磁材料中添加合金元素是提高磁性能的重要方法之一。添加重稀土元素 Dy 和 Tb 等可以形成  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  或者  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相, 它们的各向异性场都大于  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的各向异性场, 因此可以有效地

提高合金的矫顽力<sup>[14-19]</sup>。但是重稀土元素的添加也会增加晶化温度, 即需要更高的退火温度, 从而导致软、硬磁相的晶粒尺寸粗大和分布的不均匀, 造成磁性能的下降<sup>[20-23]</sup>。添加高熔点的合金元素如 Zr 或 Nb 可以有效地抑制晶粒的长大, 细化晶粒<sup>[24-26]</sup>, 从而提高合金的磁性能。本工作研究了不同快淬速度对  $\text{Nd}_{8.5}\text{Dy}_1\text{Fe}_{76}\text{Co}_5\text{Zr}_3\text{B}_{6.5}$  合金的磁性能和微观结构的影响, 并用三维原子探针技术研究了合金中元素的分布, 进一步探求纳米晶复合永磁材料的矫顽力机理。

## 1 实 验

名义成分为  $\text{Nd}_{8.5}\text{Dy}_1\text{Fe}_{76}\text{Co}_5\text{Zr}_3\text{B}_{6.5}$  的合金铸锭, 采用纯度大于 99.9% 的纯金属在有氩气保护下的真空熔炼炉中熔炼, B 以 Fe-B 合金的形式加入, 为保证熔炼均匀, 每个锭子熔炼 4 次。在氩气的保护下用熔体快淬法将铸锭甩成条带, 选取了 4 个快淬速度, 分别为 10、15、18 和 22 m/s, 研究不同冷速对其磁性能和微观结构的影响。在不同快淬速度下得到的  $\text{Nd}_{8.5}\text{Dy}_1\text{Fe}_{76}\text{Co}_5\text{Zr}_3\text{B}_{6.5}$  合金的条带样品在 650~730 °C 温度范围内退火 4 min。退火后的样品研磨成粒度约 125 μm 粉末, 将粉末与粘结剂按质量比为 100:2 的比例混合, 压制成 10 mm×10 mm 的圆柱, 密度约为 6.1 g/cm<sup>3</sup>。利用 ATM-4 型多功能永磁测量仪测定粘结磁体的磁性能。采用日本理学 D/max 2200V 型全自动 X 射线衍

收稿日期: 2014-11-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51071099; 51171101); 上海市教委科研创新基金 (13YZ015)

作者简介: 黄 正, 男, 1990 年生, 硕士, 上海大学微结构重点实验室, 上海 200072, E-mail: fylhz2012@163.com

射仪(Cu 靶, K $\alpha$ 射线)(XRD)对样品做物相分析。利用型号为 JEM-2010F 的透射电子显微镜(TEM)观察合金的微观结构。用 LEAP 3000HR 型号的三维原子探针(3DAP)分析合金中每种元素的原子分布情况。

## 2 结果与讨论

图 1 是 Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> 磁体在不同快淬速度下经最佳退火工艺处理后的退磁曲线。从图中可以看出,随着快淬速度的增加,合金的内禀矫顽力和剩磁均是先增大后减小。合金的退磁曲线的方形度也发生了明显的变化,具体数值见表 1。当快淬速度为 15 和 22 m/s 时合金的方形度最好,在快淬速度为 15 m/s 时合金的综合磁性能最好。

图 2 为 Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> 磁体经最佳温度退火后的磁性能随快淬速度变化的曲线。从图中可以看

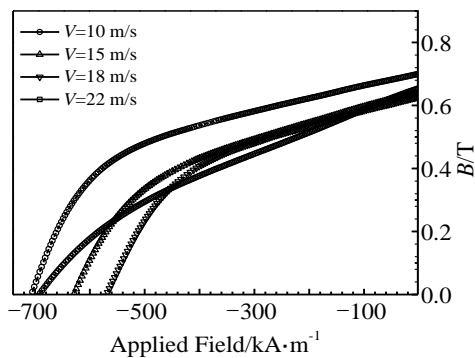


图 1 Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> 合金在不同快淬速度下经最佳退火处理后的退磁曲线

Fig.1 Demagnetization curves of Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> alloy with various wheel speeds annealed at optimal temperature

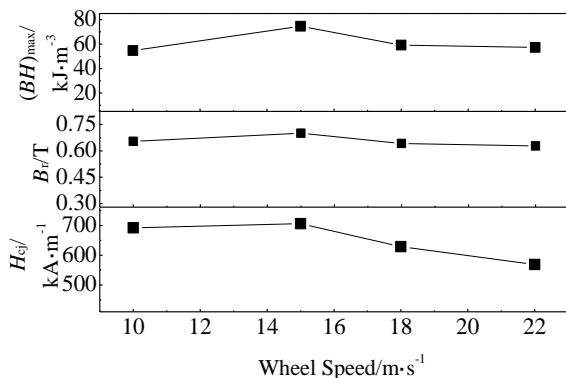


图 2 Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> 合金经最佳温度退火后的磁性能随快淬速度变化的曲线

Fig.2 Magnetic properties of the Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> alloy annealed at optimal temperature as a function of the wheel speed

出,随着快淬速度的增加,合金的剩磁、内禀矫顽力和最大磁能积都呈现相似的变化趋势,即:先随着快淬速度的增加而增大,在 15 m/s 时达到最高值,然后随着快淬速度的增加而下降。合金在 15 m/s 时具有最佳的磁性能:  $B_r=0.70$  T,  $H_{cj}=706.05$  kA/m,  $(BH)_{max}=74.54$  kJ/m<sup>3</sup>。具体的数值见表 1。

图 3 为不同淬速下 Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> 合金经最佳温度退火处理后的 XRD 图谱。可以看出,合金主要由硬磁相 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 和软磁相  $\alpha$ -Fe 组成,随着快淬速度的变化,合金中软、硬磁相的相对含量发生明显的变化。当快淬速度为 15 m/s 时,软磁相  $\alpha$ -Fe 的衍射峰相对强度最高,表明该合金中软磁相  $\alpha$ -Fe 的相对含量最多,这一结果与表 1 中合金剩磁的变化是一致的,即  $\alpha$ -Fe 相的体积百分含量较多,使得合金的剩磁明显提高。

Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> 合金在 15 和 18 m/s 快淬速度下经最佳退火温度晶化处理后具有较好的磁性能,利用 TEM 对合金的微观结构进行了进一步的研究,见图 4。可以看出,在 15 m/s 的快淬速度下(图 4a),合金的晶粒分布均匀,晶粒尺寸约为 20 nm。当快淬速度为 18 m/s (图 4b)时,合金的晶粒分布不均匀,尺

表 1 不同快淬速度下制备的纳米晶复合 Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> 磁体经最佳退火工艺的磁性能

Table 1 Magnetic properties of Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> alloy with various wheel speeds annealed at optimal temperature

Wheel speed/m s <sup>-1</sup>	Optimal annealing temperature/°C	B <sub>r</sub> /T	H <sub>cj</sub> /kA m <sup>-1</sup>	(BH) <sub>max</sub> /kJ m <sup>-3</sup>	H <sub>k</sub> /H <sub>cj</sub> /%
10	710	0.65	692.22	54.78	14.20
15	710	0.70	706.05	74.54	25.60
18	670	0.64	629.06	59.14	21.20
22	710	0.63	569.04	57.30	25.60

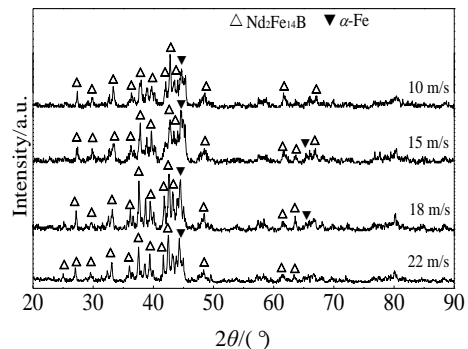


图 3 不同快淬速度下的 Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> 合金经最佳温度退火处理后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> alloy with different wheel speeds annealed at optimal temperature

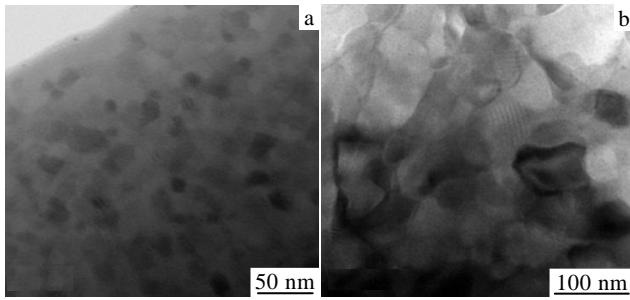


图 4 Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> 合金在不同快淬速度下在最佳退火温度晶化处理后条带样品的 TEM 形貌

Fig.4 TEM images of annealed Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> alloy: (a) 15 m/s, 710 °C/4 min and (b) 18 m/s, 670 °C/4 min

寸大小不一。有些晶粒尺寸达到 80~90 nm, 而有些晶粒尺寸为 30~40 nm。由此可以看出, Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> 合金在 15 m/s 的快淬速度下具有晶粒尺寸细小且分布均匀的微观结构, 这也是该合金有最佳综合磁性能的主要原因。

图 5 是快淬速度为 15 m/s 时的 Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> 合金经最佳温度热处理后的 Zr 原子分布图。可见, 在尺度为 70 nm×43 nm×42 nm 的空间区域内可以看到有 Zr 原子的富集区, 用椭圆表示。为了更好地研究合金中其它元素的分布, 从图 5 内选取尺寸为 5 nm×5 nm×35 nm 的空间区域(用长方形表示)进行研究。

图 6 是与图 5 中所选择的长方形区域相对应的不同元素的浓度-深度曲线图, 其中横坐标代表分析的深度, 纵坐标为不同深度处某元素的原子分数。从图中可以清楚地看到, 在某些区域内合金中所含元素的原子分布发生了变化。B 元素、Co 元素和 Dy 元素的原子基本上均匀分布, 而 Nd 元素、Fe 元素和 Zr 元素的

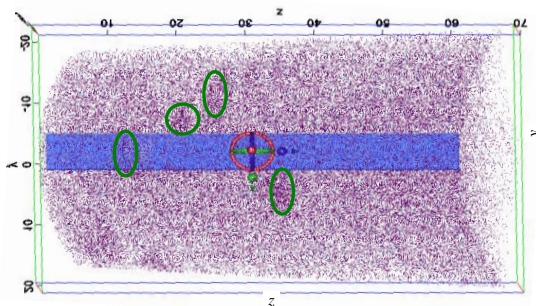


图 5 Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> 合金在 15 m/s 快淬速度下经退火处理后在 70 nm×43 nm×42 nm 的空间区域内 Zr 元素的原子分布图

Fig.5 Zr elemental mapping in the volume of 70 nm×43 nm×42 nm for the annealed Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> alloy at a wheel speed of 15 m/s

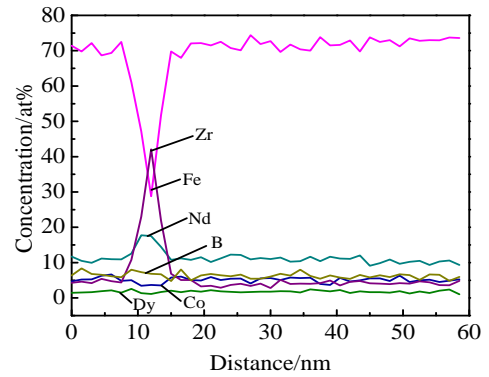


图 6 15 m/s 快淬速度下 Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> 合金经最佳热处理后的各元素原子浓度-深度曲线

Fig.6 Concentration-depth profiles of each element in the annealed Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> alloy at a wheel speed of 15 m/s

原子在一定区域内存在着偏聚和贫化的现象。在 0~10 nm 和 15~60 nm 2 个区间内发现 Nd、Fe、B 的原子百分比为 2:14:1, 故可以认为该区域为 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 硬磁相。在 2 个硬磁相之间有 1 个宽度为 3 nm 的晶界存在, 其中发现 Zr 元素大量富集, Nd 元素有少许富集, 而在该区域中 Fe 原子明显贫化。Zr 原子在晶界处富集可以有效地阻止晶粒长大, 细化晶粒。综合以上分析, 可以认为: 在适当的快淬速度和随后的退火处理可以使合金获得适当比例的硬磁相和软磁相, 同时 Zr 元素在晶界处富集, 这将抑制软、硬磁性相的晶粒长大, 细化晶粒, 从而提高材料的磁性能。

### 3 结 论

1) 不同的快淬速度对于 Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> 合金微观结构和磁性能有着很大的影响。Nd<sub>8.5</sub>Dy<sub>1</sub>Fe<sub>76</sub>Co<sub>5</sub>Zr<sub>3</sub>B<sub>6.5</sub> 合金在快淬速度 15 m/s 时得到了最佳的磁性能:  $B_r=0.70$  T,  $H_{c1}=706.05$  kA/m,  $(BH)_{max}=74.54$  kJ/m<sup>3</sup>。

2) 15 m/s 快淬速度下制备的合金经退火处理后, 晶粒尺寸细小而且分布均匀。在 2 个硬磁相晶粒之间有 1 个宽度为 3 nm 的晶界存在, 在这个区域, Zr 元素有明显地富集, 可以起到抑制晶粒长大、细化晶粒的作用, 从而提高了材料的磁性能。

#### 参考文献 References

[1] Coehoorn R, De Mooij D B, De Waard C. *J Magn Magn Mater* [J], 1989, 80(1): 101  
 [2] Coehoorn R, De Mooij D B, Duchateau J P W B et al. *J De Physique*[J], 1988, 49(C8): 669

- [3] Skomski R, Coey J M D. *Physical Review B*[J], 1993, 48: 15812
- [4] Kneller E F, Hawig R. *IEEE Trans Magn*[J], 1991, 27: 3588
- [5] Chen Z M, Zhang Y, Hadjipanayis G C *et al. J Magn Magn Mater*[J], 1999, 206: 8
- [6] Wang Z C, Zhou S C, Qiao Yi *et al. J Magn Magn Mater*[J], 2000, 218: 72
- [7] Yang S, Li S D, Liu X S *et al. J Alloy Compd*[J], 2002, 343: 217
- [8] Chen Z, Zhang Y, Hadjipanayis G C. *Nanostruct Mater*[J], 1999, 11: 1285
- [9] Hirosawa S, Shigemoto Y, Miyoshi T *et al. Scripta Materialia* [J], 2003, 48: 839
- [10] Wang Z C, Zhou S Z, Qiao Y *et al. J Alloy Compd*[J], 2000, 299: 258
- [11] Jin Z Q, Okumura H, Zhang Y *et al. J Magn Magn Mater*[J], 2002, 248: 216
- [12] Li Wei(李伟), Yang Li(杨丽), Guan Ying(关颖) *et al. Functional Materials(功能材料)*[J], 2004, 35(1): 34
- [13] 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
- [14] Chen W, Zhao X, Hu J J *et al. J Magn Magn Mater*[J], 2006, 306: 51
- [15] The N D, Hoa N Q, Oh S K *et al. J Phys D*[J], 2007, 40: 119
- [16] Chen W, Gao R W, Zhu M G *et al. J Magn Magn Mater*[J], 2003, 261: 222
- [17] Jin Z Q, Okumura H, Hadjipanayis G C. *IEEE Trans Magn*[J], 2001, 37: 2564
- [18] Boltich E B, Oswald E, Huang M Q *et al. J Appl Phys*[J], 1985, 57(1): 4106
- [19] Chen Z M, Okumura H, Hadjipanayis G C *et al. J Appl Phys*[J], 2001, 89: 2299
- [20] Yang J B, Gutfleisch O, Handstein A *et al. Appl Phys Lett*[J], 2000, 76(24): 3627
- [21] Li S D, Gu B X, Yang S *et al. J Phys D*[J], 2002, 35: 732
- [22] Hadjipanayis G C, Withanawasam L, Krause R F. *IEEE Trans Magn*[J], 1995, 31: 3596
- [23] Kim S G, Kim M J, Ryu K S *et al. IEEE Trans Magn*[J], 1999, 35: 3316
- [24] Chen Z M, Okumura H, Hadjipanayis G C *et al. J Alloy Compd*[J], 2001, 327: 201
- [25] Chang W C, Wang S H, Chang S J *et al. IEEE Trans Magn*[J], 1999, 35: 3265
- [26] Betancourt I, Davies H A. *J Magn Magn Mater*[J], 2003, 261: 328

## Effect of Wheel Speed on the Magnetic Properties and Microstructure of Nanocomposite $\text{Nd}_{8.5}\text{Dy}_1\text{Fe}_{76}\text{Co}_5\text{Zr}_3\text{B}_{6.5}$ Alloy

Huang Zheng, Tan Xiaohua, Xu Hui, Yang Liping, Hou Xueling

(Laboratory for Microstructure, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** The effect of wheel speed on the magnetic properties and microstructure of nanocomposite  $\text{Nd}_{8.5}\text{Dy}_1\text{Fe}_{76}\text{Co}_5\text{Zr}_3\text{B}_{6.5}$  alloy which was prepared by melt-spinning followed by annealing was investigated. The results show that the magnetic property and microstructure of the alloy are very dependent on the wheel speed. The remanence ( $B_r$ ), intrinsic coercivity ( $H_{cj}$ ) and maximum energy product ( $(BH)_{\max}$ ) increase with increasing wheel speed, reach their maximum values at 15 m/s and then decrease with further increasing wheel speed. The optimum magnetic property is  $B_r=0.70$  T,  $H_{cj}=706.05$  kA/m, and  $(BH)_{\max}=74.54$  kJ/m<sup>3</sup>. Transmission electron microscope observation reveals a fine and homogeneous microstructure with an average grain size of 20 nm for optimal annealed  $\text{Nd}_{8.5}\text{Dy}_1\text{Fe}_{76}\text{Co}_5\text{Zr}_3\text{B}_{6.5}$  alloy at a wheel speed of 15 m/s. The result of three-dimensional atom probe (3DAP) shows that Zr atoms are enriched in the grain boundary of hard magnetic  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase, which may play a role as a crystal growth inhibitor resulting in a fine microstructure, and hence enhance the magnetic property of nanocomposite  $\text{Nd}_{8.5}\text{Dy}_1\text{Fe}_{76}\text{Co}_5\text{Zr}_3\text{B}_{6.5}$  alloy.

**Key words:** wheel speed; nanocomposite alloy; microstructure; magnetic property

Corresponding author: Tan Xiaohua, Associate Researcher, Laboratory for Microstructure, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56337032, E-mail: tanxiaohua123@163.com