

Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe/非晶 Nd-Fe-B 三相纳米 交换耦合磁体中的结构弛豫*

计齐根^{1,2)} 田宗军^{1,2)} 顾本喜¹⁾ 章建荣¹⁾ 都有为^{1,2)}

1) 南京大学物理系, 南京 210093

2) 南京大学固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

摘 要 用熔淬法制备了 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 基复相纳米交换耦合磁体粉末样品. 发现样品由于在室温下的结构弛豫导致磁性能的较大变化. 在淬态 Nd-Fe-B 非晶相和 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 纳米晶共存的三相交换磁体中, 其效果更为明显. 而在淬态完全非晶态或晶态的单相或复相交换磁体中, 结构弛豫对磁性能的影响较弱. 淬态 Nd₁₀Fe₈₃B₆In 磁体粉末经过在室温下置放 1 年后, 内禀矫顽力 H_c 由刚出炉时的 296 kA/m 增加至 384 kA/m, 剩磁比 m_r 从 0.55 增至 0.62. 非晶相的存在为晶粒发展完备的晶界提供了可能. 应力和缺陷集中的边界区域的结构弛豫和原子调整使得相邻接的相与相、晶粒与晶粒之间的结晶学相关性提高, 交换耦合增强. 同时完善的晶界也增强磁体的磁硬化. X 射线衍射结果显示结构弛豫的最终结果使得衍射峰宽化, 极有可能在晶界处形成了畸变的晶间相. 而正是这种畸变的晶间相对磁性能的增强起了关键的作用.

关键词 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe, 多相纳米交换耦合磁体, 结构弛豫, 晶间相.

中图法分类号 O751, O763, O482.54 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)05-0463-04

STRUCTURAL RELAXATION IN Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe/ AMORPHOUS Nd-Fe-B TRI-PHASE EXCHANGE COUPLING MAGNETS

Ji Qigen^{1,2)}, Tian Zongjun^{1,2)}, Gu Benxi¹⁾, Zhang Jianrong¹⁾, Du Youwei^{1,2)}

Physics Department of Nanjing University, Nanjing 210093

1) Physics Department of Nanjing University, Nanjing 210093

2) National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093

Correspondent: GU Benxi, Tel: (025)3594588, E-mail: qgji@ufp.nju.edu.cn, ufp@netra.nju.edu.cn

Manuscript received 2000-10-16, in revised form 2001-01-13

ABSTRACT The nano-scaled Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe based exchange coupling magnets were prepared by the melt-spun technology. It was found that the structural relaxation at room temperature leads to an enhancement of both coercivity H_c and remanence rate m_r of the powder samples. Such effect is stronger in tri-phase system of nanocrystalline Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe and amorphous Nd-Fe-B than in pure crystal or amorphous structures. After stored at temperature of 0-35 °C for one year, a quenched Nd₁₀Fe₈₃B₆In sample's coercivity H_c and remanence rate m_r has increased from 296 kA/m and 0.55 of the fresh powder to 384 kA/m and 0.62 of that stored respectively. The existence of the amorphous phase provides space for grains to complete their boundaries. This structural relaxation or atomic adjustment in boundary region results in enhanced crystallographic coherence and exchange coupling between adjacent grains and phases. A perfect grain boundary also results in enhanced magnetic hardening. The result of X-ray diffraction shows a distorted boundary phase which is most likely developed by the structural relaxation due to stress relief and defect elimination.

KEY WORDS Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe, nanocomposites, structural relaxation, boundary phase

交换耦合磁体 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 具有独特的磁性能

和应用潜力而得到广泛的研究. 它的磁性能的表现取决于纳米微结构及 Nd₂Fe₁₄B 和 α -Fe 晶粒之间的耦合程度.

与常规的快速 Nd₂Fe₁₄B 系磁体相比较, 它具有较高的饱和磁化强度 M_s 和大于 1/2 的剩磁比 m_r . 边界相的存在和它的性质对磁体的性能至关重要^[1], 晶界处磁晶各向异性常数 K 和交换能常数 A 对基体相的偏离直接影响着磁

* 国家重点基础研究发展规划项目 G1999064508 和江苏省自然科学基金资助项目 BJ97043

收到初稿日期: 2000-10-16, 收到修改稿日期: 2001-01-13

作者简介: 计齐根, 男, 1963 年生, 讲师, 博士

体的矫顽力 H_c 和剩磁比 m_r [2,3]. 合适和完备的晶界相结构可使相邻晶粒结构之间具有更高的结晶学相关性, 导致更强的相间耦合 [4,5]. 纳米晶交换耦合磁体通常用旋淬急冷技术制得, 先冷凝成非晶体, 然后通过一定条件的热处理使其晶化而达到所要的纳米结构. 也可直接淬成所需的纳米晶结构. 后者往往是纳米晶 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ 和非晶 $Nd-Fe-B$ 的混合体. 对非晶结构的结构弛豫的研究表明, 非晶态是亚稳结构, 它有逐渐过渡到更稳定状态的趋势. 结构转变主要有两种方式: 结构弛豫和晶化. 结构弛豫与非晶态中的应力消除对应. 材料退火时, 原始非晶结构会向生成前的液态平衡结构弛豫 [6]. 此过程中原子扩散是主要的. Egami 的观察表明 [7,8], 非晶的结构弛豫包含有结构缺陷在几个原子间距上的集体运动. 晶化的过程是非常复杂的, 取决于动力学和热力学的许多因素. 晶化过程中, 形核和生长率是重要的参数. 对于纳米晶和非晶混合体的含有晶核的结构来说, 在远低于材料晶化温度时, 晶核极有可能会连续生长. 对于纳米晶和非晶混合体的结构弛豫的研究尚未见报道, 显然这种多相混合体内部有非常不均匀的结构和应力分布, 而作为分界面的晶间应该是应力和缺陷的主要集中区. 它的结构弛豫是可以预见的. 本文对多相纳米交换耦合磁体在室温和低温下发生的结构弛豫进行了研究. 发现它对交换磁体的性能有明显的影响. 纳米晶和非晶等相混合程度愈高, 结构弛豫对磁性能的影响愈明显. 晶界的应力释放和缺陷消灭即结构弛豫使得纳米晶粒边界处有畸变的晶界相形成, 使得晶界发展更完备.

1 实验方法

用氩弧熔炼不同成分的 $Nd-Fe-B-X$ ($X=Ti, In$) 铸锭, X 是微量添加元素. 原始组元的纯度分别为: Nd 99.8%, Fe 99.5%, In 99.9%, $Fe_{1.3}B$ 97.5%, Ti 99.9%. 将粉碎的铸锭置于坩埚内, 通过氩弧重融后浇注到一快速旋转的 Cu 轮表面淬成薄带或薄丝. Cu 轮表面线速度在 5 m/s 至 25 m/s 之间. 熔炼过程中充 Ar 气保护, 其纯度为 99.9%. 所制得的薄片厚度在 $0.01-0.06\text{ mm}$ 之间. 样品在自制的石英管式炉中进行 0 至 9 h 的 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 低温热处理. 磁滞回线用振动样品磁强计 (VSM) 测得. 最大测量磁场为 1200 kA/m . 用 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行相分析 ($CuK\alpha$). 在自制的热磁测量仪 (TMA) 中进行了磁体 Curie 点的测量. 用差热分析仪 (DTA) 对磁体进行了从室温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 间 ($5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率) 的扫描以确定相变点.

2 实验结果和讨论

对淬态及在室温环境下 ($0-35\text{ }^\circ\text{C}$) 放置 1 年的淬态 $Nd_{10}Fe_{83}B_6In$ 纳米交换耦合磁体的磁性能重新测量时, 发现磁体的性能发生了很大的变化. 矫顽力 H_c 和剩磁比

m_r 分别由刚制成时的 296 kA/m 和 0.55 增至 384 kA/m 和 0.62 . 对以不同淬速 v 制成的 $Nd_7Fe_{86.5}B_{5.5}Ti$ 系列样品进行了相同的性能比较, 发现了同样的磁性增强现象.

图 1 是不同淬速 $Nd_7Fe_{86.5}B_{5.5}Ti$ 样品经在室温环境下 ($0-35\text{ }^\circ\text{C}$) 放置 1 年前后磁性能的比较. 可以看出矫顽力和剩磁比均得到了增强. 值得注意的是矫顽力增量随着淬速的增加而增加. $v=6\text{ m/s}$ 的低淬速对应于高度结晶的样品, 其矫顽力几乎没有变化. m_r 与 H_c 一样, 弛豫导致的变化随淬速 v 增加而增强. 而磁化强度在发生弛豫前后没有明显的变化. 图 2 是相应的 $Nd_7Fe_{86.5}B_{5.5}Ti$ 系列样品的 X 射线衍射谱. 谱线揭示出随着淬速的增加, 样品内的非晶相含量逐渐增加. 结合 Curie 点的测量, 发现除了淬速 $v=6\text{ m/s}$ 的样品没有明显的非晶相外, 其余样品均含有除主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 和 $\alpha-Fe$ 外的第三相, Curie 点为 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 左右.

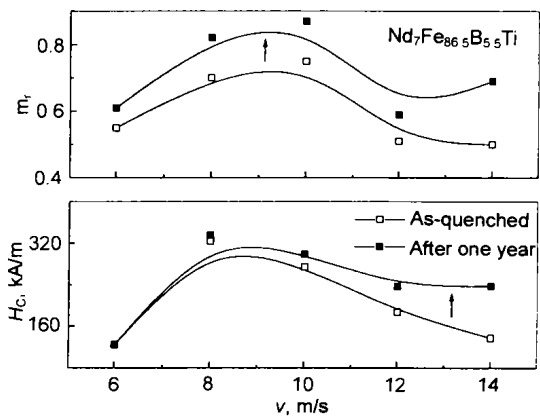


图 1 不同淬速 v 的淬态 $Nd_7Fe_{86.5}B_{5.5}Ti$ 系列样品在室温的环境下 ($0-35\text{ }^\circ\text{C}$) 放置 1 年前后的矫顽力 H_c 和剩磁比 m_r

Fig.1 The property changes of the quenched $Nd_7-Fe_{86.5}B_{5.5}Ti$ magnets after stored at temperature of $0-35\text{ }^\circ\text{C}$ for one year

为进一步研究这种随时间磁性增强的现象, 采用低温热处理的方法来模拟和加速晶体结构随时间的变化过程. 图 3 是不同淬速 $Nd_{12}Fe_{82}B_5In$ 系列粉末样品的 X 射线衍射谱. 可以看出随着淬速的提高, 样品逐渐由全部纳米晶态向非晶态过渡. 淬速 $v=8\text{ m/s}$ 时, 样品基本由纳米晶组成. $v=22\text{ m/s}$ 时, 样品基本为非晶结构, 处于中间淬速的样品, 内部是非晶和纳米晶的混合体. 图 4 是样品 $v=22\text{ m/s}$ 和 12 m/s 的热磁曲线. Curie 点的测量证明了第三相即为 $Nd-Fe-B$ 非晶相, 其 Curie 点为 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 左右. 同样样品的磁化强度在发生弛豫前后无明显变化. 图 5 是不同淬速 $Nd_{12}Fe_{82}B_5In$ 系列粉末样品经 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 不同时间 (t_a) 低温热处理前后的矫顽力 H_c 和剩磁比 m_r 的比较. 可以看出, 对纳米晶或非晶样品而言, 矫顽力 H_c 经 $0-9\text{ h}$ 的 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, 基本保持不变. 对于那些非晶和纳米晶的三相混合体, 矫顽力 H_c

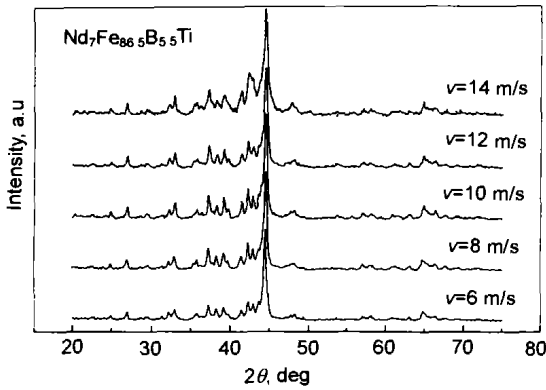


图 2 不同淬速 v 的淬态 Nd₇Fe_{86.5}B_{5.5}Ti 系列样品的 X 射线衍射谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of as-quenched Nd₇-Fe_{86.5}Ti samples for different quenching speeds

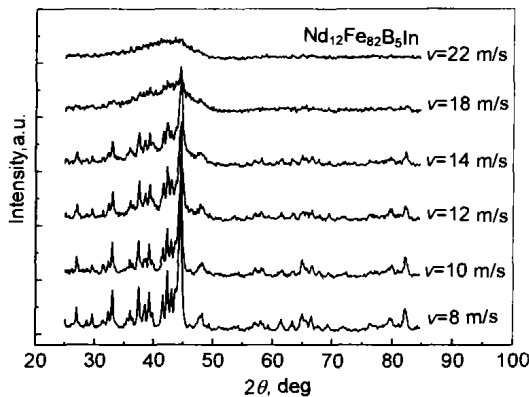


图 3 不同淬速 v 的淬态 Nd₁₂Fe₈₂B₅In 系列样品的 X 射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of as-quenched Nd₁₂-Fe₈₂B₅In samples for various quenching speed

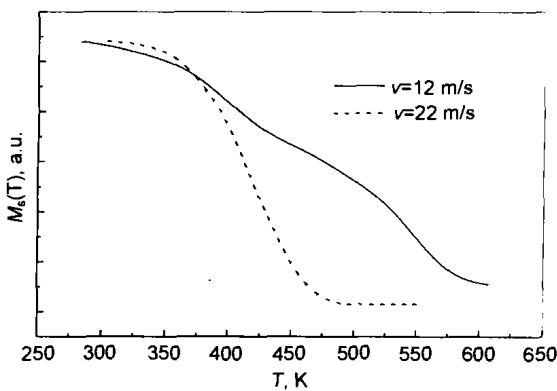


图 4 淬速 $v=12, 22$ m/s 的淬态 Nd₁₂Fe₈₂B₅In 样品的热磁曲线

Fig.4 The thermal magnetic curves of the quenched Nd₁₂Fe₈₂B₅In samples for $v=12$ and 22 m/s

和剩磁比 m_r 变化比较大. 最大的增强发生在 $v=14$ m/s 的样品上, 此时非晶和纳米晶混合程度比较高. 值得注意的是在低淬速端, 即基本为纳米晶的样品, 其 m_r 值经 200 °C 低温处理后也有增加. 这与前面所讨论的图 1 情形是一

致的. 对高淬速样品, 即基本为非晶的样品, 矫顽力 H_c 和剩磁比 m_r 都几乎没有变化. 图 5 中经 200 °C, 9 h 的热处理后磁体 $v=12$ m/s 和 14 m/s 样品的矫顽力有些下降, 其原因有待进一步研究.

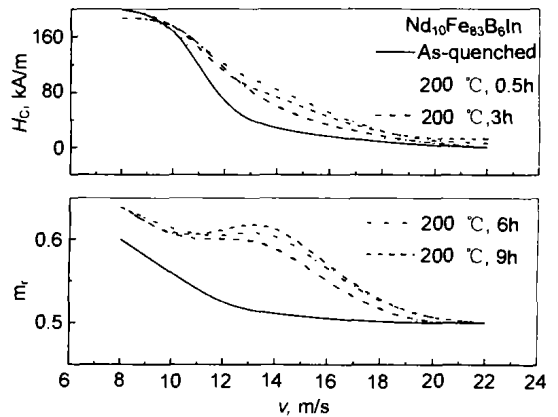


图 5 不同淬速 v 的淬态 Nd₁₀Fe₈₃B₆In 系列样品经 200 °C 不同时间 (t_a) 低温热处理前后的矫顽力 H_c 和剩磁比 m_r 的比较

Fig.5 The coercivity H_c and remanence rate m_r of the quenched Nd₁₀Fe₈₃B₆In exchange coupling magnets for different quenching speeds v after annealing at 200 °C for various times t_a

图 6 是淬速 $v=12$ m/s, 22 m/s 的 Nd₁₂Fe₈₂B₅In 样品的差热分析曲线. 从图中没有发现室温附近的相变点, 意味着磁性增强不可能是由于发生某种结构相变而引起的. 图中 T_{c1} 和 T_{c2} 分别对应于 Nd-Fe-B 基非晶相和 Nd₂Fe₁₄B 纳米晶相的铁磁性转变温度. 很宽的峰揭示出淬态样品具有非常复杂的内部结构. T_g 是玻璃化转变温度. 值得注意的是, 在所谓的完全非晶化样品中 (X 射线衍射测定) 似乎仍然存在一些 Nd₂Fe₁₄B 相, 可能由于晶粒尺寸太小或是晶核的缘故而呈现很弱的硬磁性. 事实上, 对该非晶样品的精确测量揭示出经 200 °C 热处理后有矫顽力微小增加的现象.

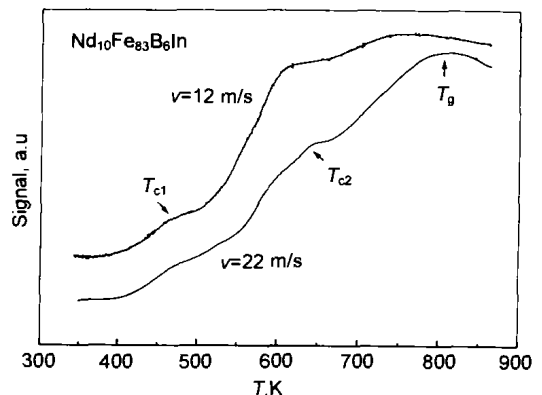


图 6 不同淬速 $v=12, 22$ m/s 的淬态 Nd₁₂Fe₈₂B₅In 样品的差热分析曲线

Fig.6 DTA curves for the Nd₁₂Fe₈₂B₅In samples of $v=12$ and 22 m/s (heating rate 5 °C /min)

在对玻璃态物质的研究中,发现在远低于晶化温度退火时,虽然没有引起晶化,但它的一些性质会发生明显的变化.例如磁各向异性的减少^[9]和应力的释放^[10,11].这些改变起源于原子的常规扩散而导致结构的微小变化,或称为结构弛豫.在急冷过程中,原子没有足够的时间从高温原子组态向低温组态弛豫.因此该冻结的液态不仅相对于结晶态,而且相对于已经弛豫了的玻璃态来说是亚稳态.在合适的温度条件下,它必然要向能量更低的状态弛豫.对于纳米复合体来说,情况要复杂的多.作为多相混合结构,其晶粒与晶粒,相与相接壤的边界必然是应力和结构缺陷的集中区.发生结构弛豫也是所预期的.由于边界对晶粒之间的耦合及矫顽力非常重要^[1-5],它的结构的微小改变必然对磁体的磁性能有很大的影响.图7是淬速为 $v=12$ m/s的 $\text{Nd}_7\text{Fe}_{86.5}\text{B}_{5.5}\text{Ti}$ 样品室温下放置1年前后的X射线衍射谱线,对比谱线可见,谱峰均有不同程度的变宽.很显然,磁体内部并没有发生晶化或晶粒长大,因为晶化或晶粒长大导致衍射峰变高和变锐.恰恰相反,衍射峰的宽化说明晶粒结构经结构弛豫后发生了畸变.结合上面所述的实验结果,可以解释为边界处发生的结构弛豫使晶粒边界处形成了一畸变的晶间相.它具有与基体相相同的晶体结构,但发生了一定程度的扭曲^[8].正是由于这种界面的拓展和弛豫完善了晶界,从而增强了磁体的磁性能^[2,3].显然这种晶间相结构的形成和调整,有利于提高相或晶粒之间的结晶学相关性^[5],使结构均匀化和消除结构缺陷^[8],从而增强晶粒间的耦合,提高矫顽力和剩磁比.磁体内晶界处的非晶相为该相的形成提供了基体.完全晶化的磁体由于不含非晶相,矫顽力没有增强,但晶界处结构的微小调整同样使相间耦合有较大的增加,从而增大磁体的剩磁比.图8是淬态 $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_5\text{In}$ 样品

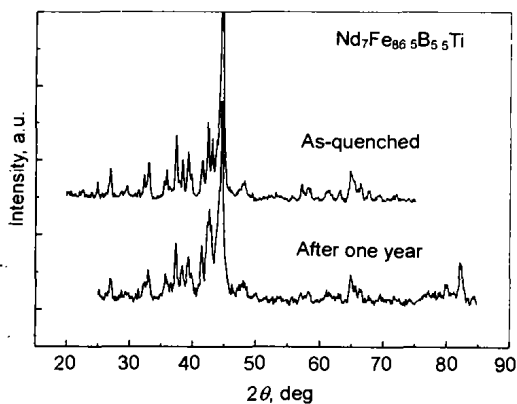


图7 淬速 $v=12$ m/s的淬态 $\text{Nd}_7\text{Fe}_{86.5}\text{B}_{5.5}\text{Ti}$ 样品在室温下放置1年前后的X射线衍射图

Fig.7 X-ray diffraction patterns for quenched $\text{Nd}_7\text{Fe}_{86.5}\text{B}_{5.5}\text{Ti}$ sample ($v=12$ m/s) before and after stored at temperature of 0—35 °C for one year

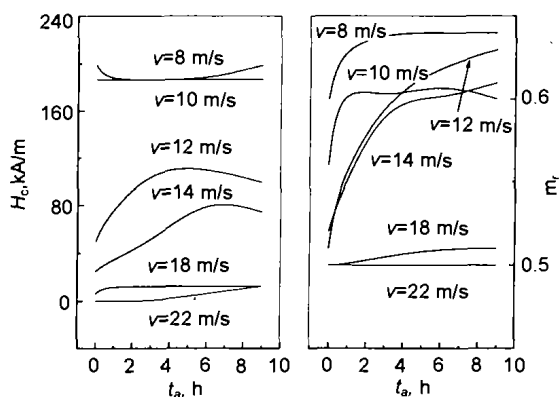


图8 淬态 $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_5\text{In}$ 系列样品在200 °C低温退火后的矫顽力 H_c 和剩磁比 m_r 随退火时间 t_a 的变化关系

Fig.8 The changes of coercivity H_c and remanence rate m_r of the quenched $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_5\text{In}$ samples annealed at 200 °C with annealing time t_a

系列在200 °C退火后的矫顽力 H_c 和剩磁比 m_r 随退火时间 t_a 的变化关系.可以看出,磁体的矫顽力 H_c 和剩磁比 m_r 随退火时间近似指数关系 $(1-\exp(-t_a/t_0))$ 变化,但不同淬速的磁体具有不同的 t_0 值, t_0 随着淬速 v 的增加而增加.

3 结论

三相纳米交换耦合磁体在室温下的结构弛豫有以下几个特点:一方面结构弛豫使得相与相、晶粒与晶粒之间的结晶学相关性提高,剩磁比得到增强.另一方面使晶粒边界发展更完善,导致矫顽力的较大变化.对非晶相和纳米晶共存的交换耦合磁体,其效果更为明显.而对完全晶态或非晶态的交换耦合磁体中,结构弛豫相对较弱.边界相结构以指数关系 $(1-\exp(-t_a/t_0))$ 随时间 t_a 发生弛豫.X射线衍射结果显示存在畸变的边界相晶体.

参考文献

- [1] Donnell K O, Rao X L, Cullen J R, Coey J M D. *IEEE Trans Magn*, 1997; 33: 3886
- [2] Fischer R, Kronmüller H. *J Magn Magn Mater*, 1998; 184: 166
- [3] Fischer R, Kronmüller H. *J Appl Phys*, 1998; 83: 3271
- [4] Kneller E F, Hawig R. *IEEE Trans Magn*, 1991; 27: 3585
- [5] Ji Q G, Gu B X, Du Y W. *J Appl Phys*, 2000; in press
- [6] Waseda Y, Masumoto T. *Z Phys*, 1975; B22: 121
- [7] Egami T. *J Appl Phys*, 1979; 50: 1564
- [8] Egami T. *J Mater Sci*, 1978; 13: 2587
- [9] Egami T, Flanders P J, Graham Jr C D. *AIP Conf Proc*, 1975; 24: 679
- [10] Luborsky F E, Becher J J, McCary R O. *IEEE Trans MAG-11*, 1975: 1644
- [11] Graham Jr C D, Egami T, Williams R S, Takei Y. *AIP Conf Proc*, 1976; 29: 218