

⑤ 21-24

# 机械合金化 Nd-11Fe-Ti 合金和机械研磨 NdFe<sub>11</sub>Ti 化合物退火时的相转变\*

唐少龙<sup>1,2)</sup> 吴昌衡<sup>2)</sup> 金希梅<sup>2)</sup> 王博文<sup>2)</sup> 庄育智<sup>2)</sup>

1) 湘潭大学机械工程系, 湘潭 411105

2) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110015

TF12  
TG11

**摘要** 采用 X 射线衍射、初始交流磁性率和差热分析研究了机械合金化 Nd-11Fe-Ti (原子比) 合金粉和机械研磨 NdFe<sub>11</sub>Ti 化合物粉在退火过程中的相转变。球磨 7 h 后二者均由非晶相和 Ti 在  $\alpha$ -Fe 中过饱和固溶体组成。机械合金化粉末样品中的非晶相的晶化温度为 620 °C, 晶化亚稳相为 TbCu<sub>7</sub> 结构的 Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub>, 900 °C 以上退火时, 亚稳相转变成 ThMn<sub>12</sub> 结构 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相; 机械研磨的 NdFe<sub>11</sub>Ti 化合物粉中非晶相在 638 °C 晶化形成的 Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 在 1000 °C 以上退火向 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相转变。这些差别归因于两种样品中 Ti 原子在非晶相与  $\alpha$ -Fe 相中分配的不同。

**关键词** 机械合金化, 机械研磨, 非平衡相转变, Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相, Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相

相变

中图法分类号 TG111

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)01-0021-04

## PHASE TRANSFORMATION IN ANNEALED MECHANICAL ALLOYING Nd-11Fe-Ti ALLOY AND ANNEALED MECHANICAL MILLING NdFe<sub>11</sub>Ti COMPOUND

TANG Shaolong<sup>1,2)</sup>, WU Changheng<sup>2)</sup>, JIN Ximei<sup>2)</sup>, WANG Bowen<sup>2)</sup>, ZHUANG Yuzhi<sup>2)</sup>

1) Department of Mechanical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105

2) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: TANG Shaolong, associate professor, Tel: (025)3592482, Fax: (025)3326028,

E-mail: ufp@netra.nju.edu.cn

Manuscript received 1999-01-11, in revised form 1999-09-27

**ABSTRACT** Phase transformation in annealed mechanical alloying Nd-11Fe-Ti alloy and annealed mechanical milling NdFe<sub>11</sub>Ti compound is investigated by using X-ray diffraction, an initial susceptibility measurement and differential thermometric analysis. Both the as-milled samples consist of a mixture of an amorphous phase and a bcc solid solution of Ti in  $\alpha$ -Fe. For mechanical alloying Nd-11Fe-Ti alloy the crystallized temperature of the amorphous phase is 620 °C and the alloy transforms into the TbCu<sub>7</sub>-type Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> phase after crystallization. When the annealing temperature is 900 °C, the ThMn<sub>12</sub>-type Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> is readily formed. For mechanical milling NdFe<sub>11</sub>Ti compound the crystallized temperature is 638 °C and only when the annealing temperature is higher than 1000 °C the Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> phase begins to transform into the Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> phase. These differences are attributed to the differences of Ti distribution in the amorphous and  $\alpha$ -Fe phases.

**KEY WORDS** mechanical alloying, mechanical milling, phase transformation, Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> phase, Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> phase

研究表明<sup>[1]</sup>, 具有 ThMn<sub>12</sub> 结构的 Nd(Fe,Ti)<sub>12</sub> 化合物中引入间隙原子氮时, 其饱和磁化强度和 Curie 温度升

高, 弱单轴各向异性转变为强单轴各向异性。同时, 由于这类化合物所含稀土相对较低, 可望成为实用磁体的候选材料。然而, 用球磨后退火的方法在低温却难以合成 ThMn<sub>12</sub> 结构的 Nd(Fe,Ti)<sub>12</sub> 化合物, 其原因是低温形成的 TbCu<sub>7</sub> 结构的 Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 相阻碍了 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相的形成<sup>[2]</sup>, 要得到 ThMn<sub>12</sub> 结构 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相, 退火温度必须高于 900 °C<sup>[3]</sup>。球磨退火过程中相的形成受到诸多因素影响,

\* 国家自然科学基金资助项目 59471022

收到初稿日期: 1999-01-11, 收到修改稿日期: 1999-09-27

作者简介: 唐少龙, 男, 1963 年生, 副教授, 博士, 现在南京大学物理系, 南京 210093

如球磨条件、合金成分、材料的初始状态、退火温度和时间等。故有必要研究这些因素对 NdFe<sub>11</sub>Ti 相形成的影响、了解其形成的规律、为发展以 Nd(Fe,Ti)<sub>12</sub>N<sub>x</sub> 为基的永磁材料打下基础。

本文研究了机械研磨 NdFe<sub>11</sub>Ti 的化合物和机械合金化 Nd-11Fe-Ti 合金在退火过程中 1:12 相的形成规律。

### 1 实验方法

实验用原料纯度为: Nd 99.9%, Fe 99.8%, Ti 99.9%。机械合金化样品 (记作样品 A) 所用原料为 Nd, Fe, Ti 金属粉末 (Fe, Ti: 3—10 μm, Nd: 200—500 μm), 按 Nd-11Fe-Ti 原子比配料。用于机械研磨的 NdFe<sub>11</sub>Ti 化合物 (记作样品 B) 按 Nd-11Fe-Ti 原子配比的原料在磁控电弧炉中高纯氩气保护下熔炼两次。铸态样品用 Mo 箔包裹装入石英管中, 高纯氩气保护下在 1100 °C 均匀化处理 48 h 后水淬。X 射线衍射检测为单相 ThMn<sub>12</sub> 结构的 NdFe<sub>11</sub>Ti 化合物, 其 Curie 温度为 270 °C。机械研磨前, 将 NdFe<sub>11</sub>Ti 化合物粗破碎成颗粒度为 100—280 μm 的粉末。机械合金化和机械研磨均在高能球磨机上进行, 每次取粉末样品 10 g, 球料质量比为 10 : 1。将盛有钢球和粉末的球磨罐抽真空至 266×10<sup>-5</sup> Pa, 充氩气保护。每一样品球磨 7 h。球磨后的粉末样品在高纯氩气保护下于 650—1100 °C 温度范围内退火处理 30 min。用 D/max-rA 型 X 射线衍射仪测定相的结构, 以交流初始磁化率方法测量 Curie 温度, 采用差热分析仪 (DTA) 研究加热过程中相的转变。

### 2 实验结果与分析

图 1 示出球磨 7 h 后机械合金化 Nd-11Fe-Ti (样品 A) 在不同温度退火 30 min 后的 X 射线衍射图。从图可见, 球

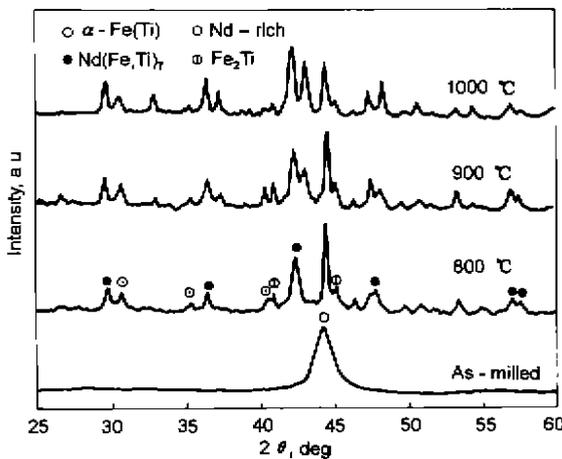


图 1 机械合金化 Nd-11Fe-Ti 合金粉 (样品 A) 在不同温度退火 30 min 的 X 射线衍射谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of mechanical alloying Nd-11Fe-Ti alloy (Sample A) after annealing for 30 min at various temperatures

磨 7 h 后, 除 α-Fe(Ti) 宽化的主峰外, 在低角度 (30° 左右) 处可观察到漫散的衍射峰, 说明已形成 Nd-Fe-Ti 非晶和纳米晶 α-Fe(Ti) 固溶体两相混合物。由于 Ti 原子半径大于 Fe 原子半径, 固溶到 α-Fe 中后, 使铁晶胞膨胀, 衍射峰朝低角度方向偏移, 晶格常数 a 由 0.2866 nm 增至 0.2888 nm。根据 Vegard 定律计算, 可得到 Ti 原子在 α-Fe 中的固溶度 (原子分数, 下同) 是 4.8%, 为过饱和固溶体。根据 William-Hall 公式计算得到 α-Fe(Ti) 晶粒尺寸为 15 nm。X 射线衍射谱表明, 当退火温度为 800 °C 时, 出现了亚稳相 Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 及少量的 Fe<sub>2</sub>Ti 和含氧的富 Nd 相; 当退火温度为 900 °C 时, α-Fe(Ti) 衍射峰的强度降低, 2θ = 33°, 37.5° 等处衍射峰的出现表明 Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相开始向 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相转变; 当退火温度升至 1000 °C 时, α-Fe(Ti) 衍射峰的强度进一步降低, Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相衍射峰的强度增加, 表明 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相转变量增大。

由于 Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相和 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相的 XRD 谱线非常相似, 峰位重叠比较严重, 只能通过衍射峰的细微差别进行辨别, 当两相之间发生转变时, 很难判别转变的程度和转变过程。初始磁化率的测量结果却能较清晰地反映磁性相的转变, 并给出更多微观结构变化的信息。图 2 示出样品 A 在不同温度退火时的初始交流磁化率 χ<sub>a.c.</sub> 与温度 t 的关系曲线。每个峰谷处温度定为磁性相的磁有序转变温度。当退火温度为 800 °C 时, 存在一磁有序转变温度 (185 °C), 表明粉末已晶化形成 Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 相; 当退火温度升至 900 °C 时, 仅有一宽化的磁有序转变, Curie 温度为 260 °C, 表明 Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相已开始连续向 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相转变; 当退火温度升至 1000 °C 时, Curie 温度为 270 °C, 表明 Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相已完全转变形成了 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相。

图 3 为 NdFe<sub>11</sub>Ti 化合物 (样品 B) 经机械研磨 7 h 后在不同温度退火的 X 射线衍射结果。图 4 示出 (样品 B) 机

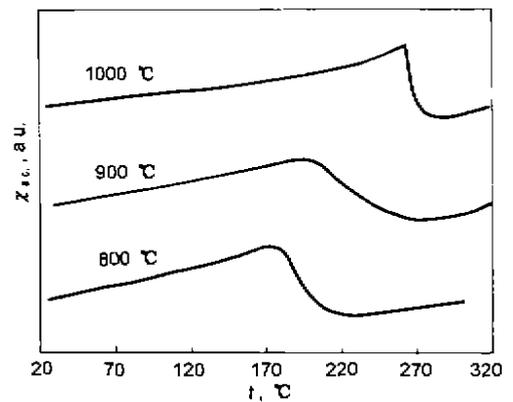


图 2 在不同温度退火 30 min 样品 A 的初始交流磁化率与温度的关系曲线

Fig.2 Dependence of the ac initial susceptibility on the temperature for Sample A after annealing for 30 min at various temperatures

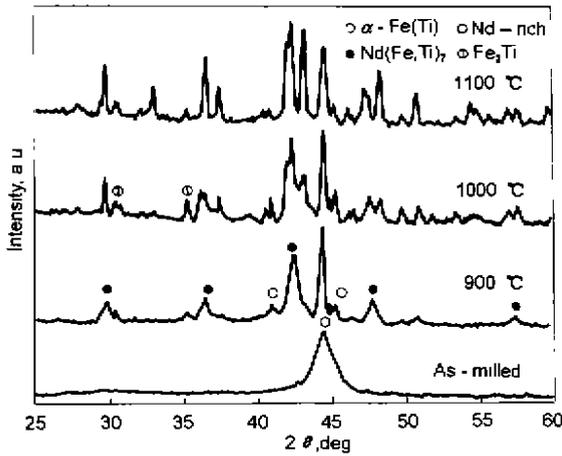


图3 机械研磨 NdFe<sub>11</sub>Ti 化合物粉 (样品 B) 在不同温度退火 30 min 的 X 射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction pattern of mechanical milling NdFe<sub>11</sub>Ti compound (Sample B) after annealing for 30 min at various temperatures

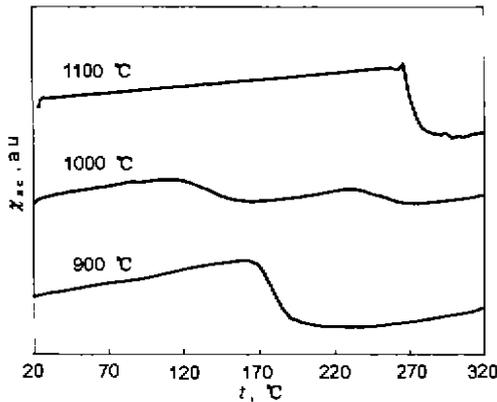


图4 样品 B 在不同温度退火 30 min 的初始交流磁化曲线

Fig.4 Dependence of the ac initial susceptibility on the temperature for Sample B after annealing for 30 min at various temperatures

机械研磨 7 h 后在不同温度退火的初始交流磁化率与温度的关系曲线。从图 3 可见，球磨 7 h 后，除非晶外只有宽化的 α-Fe(Ti) 衍射峰存在，类似于 Nd-11Fe-Ti 机械合金化 7 h 后的结果，表明 NdFe<sub>11</sub>Ti 化合物分解为非晶和 α-Fe(Ti) 固溶体。在 900 °C 以下退火时，X 射线衍射谱表明形成了亚稳的 Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 相，另外存在 α-Fe(Ti)、少量的 Fe<sub>2</sub>Ti 和富 Nd 相。900 °C 退火时的 X 射线衍射和热磁曲线亦分别见图 3,4；当退火温度升至 1000 °C 时，发生了 Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 相向 Nd(Fe,Ti)<sub>12</sub> 相的转变 (图 3)，热磁曲线上有两个磁有序转变温度 (图 4)，分别对应 Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 和 Nd(Fe,Ti)<sub>12</sub> 化合物的 Curie 温度，表明 1000 °C 退火时为两相共

存：1100 °C 退火时，Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 相已完全转变成 Nd(Fe,Ti)<sub>12</sub> 化合物，其 Curie 温度为 270 °C (图 4)。

为了进一步了解加热过程中相转变过程，对球磨 7 h 的样品 A 和 B 分别作了差热分析 (升温速度为 15 °C /min，结果见图 5)。从图可见，样品 A 和 B 分别在 620 和 638 °C 时出现非晶晶化放热峰。本工作测得的 X 射线衍射和热磁分析结果表明，晶化形成了 Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 相。两样品均在 1202 °C 出现一强的吸热峰，确定为 Nd(Fe,Ti)<sub>12</sub> 相包晶分解温度。在晶化温度和 Nd(Fe,Ti)<sub>12</sub> 相分解温度之间，没有观察到明显的放热或吸热峰，说明 Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 相向 Nd(Fe,Ti)<sub>12</sub> 相的转变过程是缓慢的。

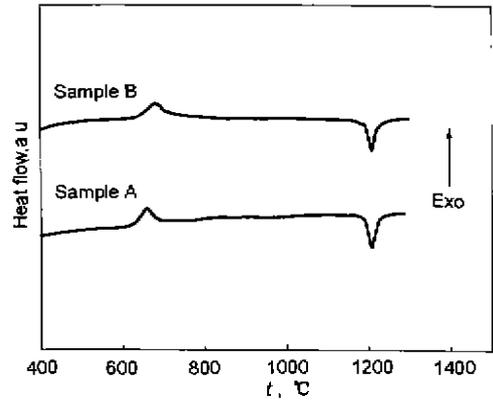


图5 样品 A 和样品 B 球磨 7 h 的差热分析曲线

Fig.5 The DTA curves for the as-milled for 7 h for Samples A and B at a heating rate of 15 C /min

以上结果表明，机械合金化与机械研磨形成的 Nd-Fe-Ti 合金粉末在退火过程中相的转变有很大差别。其一，晶化温度不同，前者约为 620 °C，后者约为 638 °C。其二，亚稳 Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 相向 Nd(Fe,Ti)<sub>12</sub> 相转变的温度不同，前者为 900 °C，后者升至 1000 °C。其三，亚稳 Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 相向 Nd(Fe,Ti)<sub>12</sub> 相转变的过程不同，前者，Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 相连续向 Nd(Fe,Ti)<sub>12</sub> 相转变；后者在一定温度出现两相共存。这些差别可能是由于球磨后 Ti 原子在非晶与 α-Fe 中分配的差异引起的。机械合金化 7 h 后，Ti 原子可能在非晶与 α-Fe 中的分配差别不大；而在机械研磨后，大部分 Ti 原子固溶到 α-Fe 中，使非晶相中贫 Ti。近期本文作者详细研究了具有 ThMn<sub>12</sub> 结构的 NdFe<sub>11</sub>Ti 化合物机械研磨过程中的非平衡相转变<sup>[4]</sup>，发现 NdFe<sub>11</sub>Ti 化合物在研磨过程中首先转变成无序的 Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 相和 α-Fe(Ti) 固溶体的混合物。继续研磨，Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 相转变成非晶相。由于研磨过程中得到的 Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 相的 Curie 温度非常接近 NdFe<sub>7</sub> 相的 Curie 温度，而 Ti 的含量可明显影响 NdFe<sub>7</sub> 相的 Curie 温度，因此可以认为 Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 中含有很少的 Ti 原子，结果导致 Nd(Fe,Ti)<sub>7</sub> 非晶化后非晶中贫 Ti，而绝大多数 Ti 原子固溶于先析出的 α-Fe 中。据此估算的 Ti 在

$\alpha$ -Fe 中的实际固溶度应接近 20%，远大于平衡状态下 700 °C 时 Ti 在  $\alpha$ -Fe 中的固溶度 (2.3%)。固溶度的扩展可归因于  $\alpha$ -Fe 中位错密度的增高<sup>[5]</sup> 和  $\alpha$ -Fe 纳米晶晶界处 Ti 原子的偏聚<sup>[6]</sup>。

退火相变过程需要原子的扩散来实现。Ti 原子分配的差别，必然影响 Ti 原子的扩散，结果影响了相形成，特别是需要原子分数约为 7.7% Ti 稳定的化合物 NdFe<sub>11</sub>Ti 相的形成。

对机械合金化和机械研磨合金粉末的退火研究表明，低温退火时都形成了 Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相；当退火温度分别升至 900 和 1000 °C 时，Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相逐步地向 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相转变。根据热力学可以断定，900 °C 以上时，Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相已成为热力学稳定相。两种方法，其转变温度的不同和转变过程的差异可归因于转变的动力学。从六方晶 Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相和四方晶 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相的关系来看，要实现 Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相向 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相的转变，只需 Ti 或 Fe 原子哑铃无序替代 Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相的少部分 2a 晶位上的 Nd 原子。虽然两种结构的对称性不同，但它们的原子排列极其相似，它们的 X 射线衍射谱中许多强峰几乎重叠也说明了这一点。因此可以认为，Ti 和 Fe 原子的扩散对结构转变起到关键性作用。机械合金化后，Ti 原子在非晶或  $\alpha$ -Fe 中不存在偏聚，微区成分比较接近 NdFe<sub>11</sub>Ti 化合物的化学计量成分。要实现 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相转变，原子只需进行短程扩散。当退火温度升至 900 °C 时，热力学稳定的 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相驱使 Ti 或 Fe 原子哑铃连续替代 Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相 2a 晶位上的 Nd 原子。由于替代后近邻原子之间的交换作用改变，引起 Curie 温度升高；同时，在不同的微观区域，Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相中被替代的 Nd 原子数目不一定相同，Curie 温度也会有差异，结果导致磁有序转变宽化 (如图 2 所示)。当退火温度增至 1000 °C 时，Ti 和 Fe 原子

的扩散能力增强，替代速度加快，在短时退火后，便形成了 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相。而 NdFe<sub>11</sub>Ti 化合物经机械研磨后，大部分 Ti 原子偏聚在  $\alpha$ -Fe 中，要实现 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相转变，需要 Ti 原子进行较长距离的扩散。当退火温度为 900 °C 时，长距离扩散难以实现，结果仍保持为 Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相；当退火温度为 1000 °C 时，Ti 和 Fe 的原子扩散能力增强，在靠近  $\alpha$ -Fe(Ti) 固溶体的区域转变成了 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相，远离  $\alpha$ -Fe(Ti) 固溶体的区域仍因贫 Ti，保持 Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相，出现两相共存 (如图 4 所示)；当退火温度升至 1100 °C 时，Ti 和 Fe 原子扩散能力进一步增强，短时间退火便可实现长距离的扩散，通过无序替代形成 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相。

### 3 结论

机械合金化 Nd-11Fe-Ti 合金粉和机械研磨 NdFe<sub>11</sub>Ti 化合物粉退火过程中相的转变不同。机械合金化得到的合金粉，晶化温度为 620 °C，晶化得到亚稳 Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相，900 °C 以上退火时，Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相连续转变成 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相；机械研磨得到的合金粉，晶化温度为 638 °C，Nd(Fe, Ti)<sub>7</sub> 相要在 1000 °C 以上的高温退火，才开始向 Nd(Fe, Ti)<sub>12</sub> 相转变。

### 参考文献

- [1] Yang Y C, Zhang X D, Kong L S, Pan Q, Ge S L. *Solid State Commun*, 1991; 78: 317
- [2] Gong W, Hadjipanayis G C. *IEEE Trans Magn*, 1992; MAG-28: 2563
- [3] Jin Z Q, Sun X K, Liu W, Zhao X G, Xiao Q F, Sui Y C, Zhang Z D, Wang Z G. *J Appl Phys*, 1996; 79: 5525
- [4] Tang S L, Wu C H, Wang B W, Jin X M, Li G S, Ding B Z, Chuang Y C. *J Magn Magn Mater*, 1998; 188: 387
- [5] Lu K. *Nanostruct Mater*, 1993; 2: 3
- [6] Weissmuller J, Krauss W, Hanbold T, Birringer K, Gleiter H. *Nanostruct Mater*, 1992; 1: 439