

富铁 Fe-Nd-Al 系大块非晶合金的制备及其性能

陈 鼎^{1,2}, 陈振华¹, A. Inoue²

(1. 湖南大学 材料学院, 长沙 410083;

2. Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

摘 要: 利用普通的铜模铸造制备了一系列富 Fe 的 Fe-Nd-Al 块状非晶合金, 采用 X 射线衍射仪、差示量热扫描仪、振动样品磁仪和 Instron 万能材料试验机研究了 Fe-Nd-Al 块状非晶合金的热稳定性、室温磁性和力学性能。结果表明: Fe₅₀Nd₃₅Al₁₅、Fe₄₅Nd₄₀Al₁₅ 和 Fe_{42.5}Nd_{42.5}Al₁₅ 块状非晶合金的 ΔT_m ($\Delta T_m = T_m - T_x$) 和晶化开始温度(T_x)与熔点(T_m)的比值分别为 106、90 和 64 K 及 0.88、0.90 和 0.93; 其临界尺寸分别为 1.5、3 和 4 mm。此外, 随 Fe 含量的减少, 大块非晶的非晶形成能力和硬磁性能提高, 但其力学性能有所下降。

关键词: Fe-Nd-Al 合金; 大块非晶合金; 非晶形成能力; 热稳定性; 硬磁性能; 力学性能

中图分类号: TF 649

文献标识码: A

Preparation and properties of Fe-rich bulk Fe-Nd-Al amorphous alloys

CHEN Ding^{1,2}, CHEN Zhen-hua¹, A. Inoue²

(1. School of Materials Science, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

Abstract: Fe-rich Fe-Nd-Al bulk amorphous alloys with hard magnetic properties were produced by copper mold casting method. The amorphous forming ability, thermal stability, magnetic properties and mechanical properties of these alloys were investigated by XRD, DSC, VSM and Instron type tester. The results show that ΔT_m ($\Delta T_m = T_m - T_x$) and reduced crystallization temperature (T_x/T_m) of Fe₅₀Nd₃₅Al₁₅, Fe₄₅Nd₄₀Al₁₅ and Fe_{42.5}Nd_{42.5}Al₁₅ bulk amorphous alloys are 106 K, 90 K, 64 K and 0.88, 0.90, 0.93, respectively. And the maximum diameters of these alloys are 1.5, 3 and 4 mm, respectively. Moreover, with decreasing Fe atom content, the amorphous-forming ability and hard magnetic properties of Fe-Nd-Al alloys are improved, but the mechanical properties are decreased. These Fe-Nd-Al bulk amorphous alloys with hard magnetic properties and high amorphous-forming ability are promising for future progress as a new type of Fe-based magnetic material.

Key words: Fe-Nd-Al alloy; bulk amorphous alloy; amorphous-forming ability, hard magnetic properties; mechanical properties

自从 1996 年日本东北大学 Inoue 等^[1-5]成功地开发了具有硬磁性能的最大直径达 15 mm 的 Nd-Fe-Al 系大块非晶以来, 该类大块非晶合金系因其显著的非晶形成能力(AFA)和独特的室温硬磁性而成为块状非晶领域一个研究的热点。随后各国学者对该系大块非

晶合金进行了广泛的研究^[6-14], 其中 Kong 等^[6]和 Chau 等^[7]研究了在 Nd₆₀Fe₃₀Al₁₀ 中加入 B 对合金非晶能力的影响。Wei 等^[8]、Fan 等^[9]和 Kumar 等^[10]研究了加 Co 的作用, Qiu 等^[11]和 Sun 等^[12]研究了在 Nd-Fe-Al 中加 Y 的作用, Chiriac 等^[13]和 Chau 等^[14]研究了加 Si、

Ti 和 V 的作用。但现有的研究工作基本上还停留在对 Nd-Fe-Al 块状非晶合金的微观结构的探索方面: 如硬磁机理以及第四合金组元对合金非晶形成能力以及磁学性能的影响, 而未对合金成分进行了大改进。另一方面, 由于现有的合金体系中 Nd 含量过高(60%~70%, 摩尔分数), 这既在性能上限制了该类大块非晶合金的磁化强度, 又导致该类大块非晶合金的成本偏高, 所以在保持高的非晶形成能力(AFA)前提下, 开发出高 Fe 含量的 Fe-Nd-Al 大块非晶具有重要的实际意义。本文作者已开发出一系列室温下表现出硬磁性能的富 Fe Fe-Nd-Al 大块非晶^[15-16], 并对该类新型稀土大块非晶硬磁材料的非晶形成能力、热稳定性、室温磁性性能以及力学性能进行了初步研究。

1 实验

用真空电弧炉在高纯氩气的保护气氛下配置出 Fe-Nd-Al 母合金, 原料均为高纯的 Fe, Nd, Al 单质金属(>99.9%)。Fe-Nd-Al 合金成分范围的选定基于前期的快速凝固 Nd-Fe-Al 非晶合金薄带的有关实验数据^[1]。母合金破碎成小块后在石英管内重熔, 利用普通的铜模铸造设备制备出直径 1~5 mm、长度 50~70 mm 的棒材, 同时利用单辊甩带设备制备出 20~30 μm 左右的合金带材用于对比实验。对于制备出的合金棒材和带材, 采用 RIGAKU-B 型 X 射线衍射仪(Cu 靶)对样品进行晶体结构分析, 用 S II EXSTR6000 系列 DSC6300 微分扫描量热器对样品进行热分析(升温速度为 0.67 K/S), 用 VSM 振动样品磁强仪测量样品的室温磁学性能, 外加磁场强度为 1 432 kA/m, 用 Instron 一型万能材料试验机测量非晶样品的力学性能(应变速率 $5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)。

2 结果和讨论

图 1 所示是采用普通铜模铸造方法制备的不同直径的 Fe-Nd-Al 合金的 X 射线衍射谱。如图所示, 所有的 X 射线衍射谱上除了在 $25^\circ \sim 40^\circ$ 出现非晶胞外, 并未出现其他明显的晶态峰。所以通过普通的铜模铸造方法可以分别得到最大临界尺寸为 1.5、3 和 4 mm 的 $\text{Fe}_{50}\text{Nd}_{35}\text{Al}_{15}$ 、 $\text{Fe}_{45}\text{Nd}_{40}\text{Al}_{15}$ 和 $\text{Fe}_{42.5}\text{Nd}_{42.5}\text{Al}_{15}$ 块状非晶合金。图 2 和表 1 所示分别为直径 1 mm 的上述 3 种 Fe-Nd-Al 大块非晶合金的 DSC 曲线以及相关的热稳定性性能数据。从图 2 可知, 与 Nd-Fe-Al 大块非晶类似,

Fe-Nd-Al 大块非晶的 DSC 曲线上没有明显的玻璃转变点, 且在熔化吸热峰出现之前只有一个结晶放热峰出现。根据文献[1]可以认为, 该类块状非晶的玻璃转变温度(T_g)高于结晶开始温度(T_x), 因此衡量此类块状非晶合金的热稳定的参数, 可以沿用 Nd-Fe-Al 块状非晶中的约化晶化温度 T_x/T_m (T_x 和 T_m 分别为合金的晶化和熔化开始温度)以及这两温度之间的差值 ΔT_m ($\Delta T_m = T_m - T_x$)。从图 2 和表 1 可知, 在 $\text{Fe}_{50}\text{Nd}_{35}\text{Al}_{15}$ 、 $\text{Fe}_{45}\text{Nd}_{40}\text{Al}_{15}$ 和 $\text{Fe}_{42.5}\text{Nd}_{42.5}\text{Al}_{15}$ 块状非晶合金的 T_x 与 T_m 值分别为 774、790 和 813 与 880、880 和 877 K 时, 相应的 T_x/T_m 值分别为 0.88、0.90 和 0.93, ΔT_m 分别为 120、90 和 64 K。综合 XRD 与 DSC 实验结果, 发现在 Fe-Nd-Al 块状非晶合金系中随着 T_x/T_m 值的增大和 ΔT_m 值的下降, 合金的非晶形成能加大, 这种趋势与

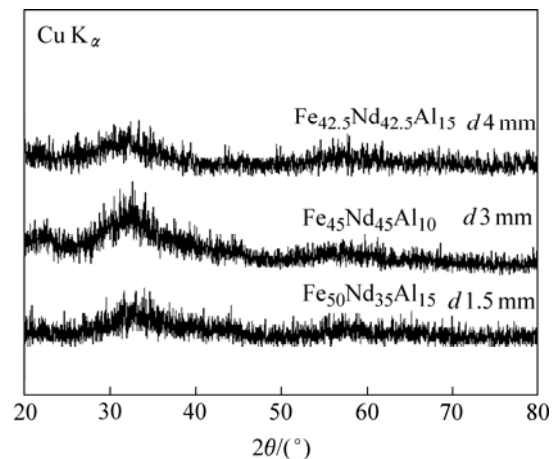


图 1 直径不同的 Fe-Nd-Al 块状非晶的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of as-cast bulk Fe-Nd-Al amorphous alloys with different diameters

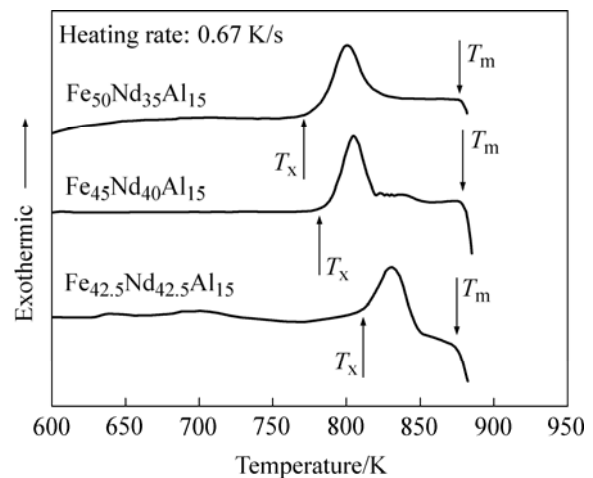


图 2 直径 1 mm 的 Fe-Nd-Al 块状非晶的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of as-cast bulk Fe-Nd-Al amorphous alloys with diameters of 1 mm

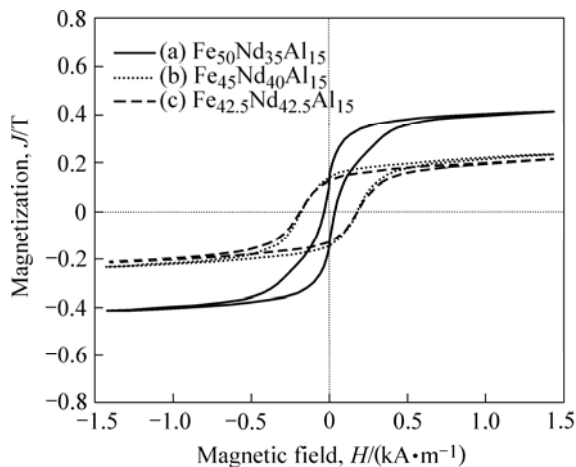
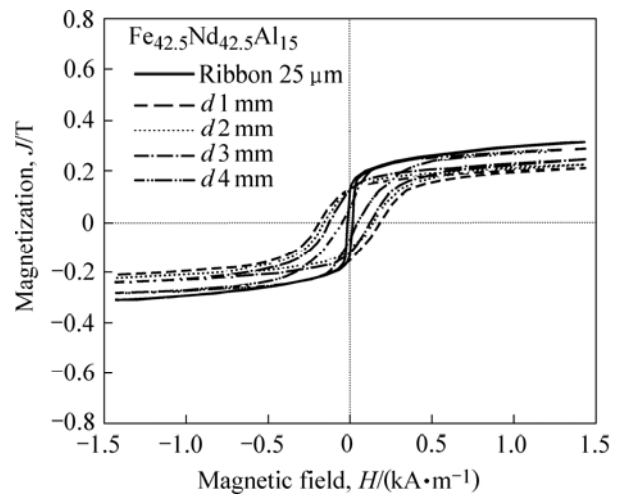
表1 Fe-Nd-Al 系块状非晶合金的热稳定性

Table 1 Thermal stability of Fe-Nd-Al bulk amorphous alloys

Alloy	T_x / K	T_m / K	T_x/T_m	ΔT_m	d_{max} / mm
Fe ₅₀ Nd ₃₅ Al ₁₅	774	880	0.88	106	1.5
Fe ₄₅ Nd ₄₀ Al ₁₅	790	880	0.90	90	3
Fe _{42.5} Nd _{42.5} Al ₁₅	813	877	0.93	64	4

Nd-Fe-Al 大块非晶中表现出来的趋势一致,同时也说明在 DSC 曲线中未出现玻璃转变点 T_g 或者 T_g 温度不明显时, T_x/T_m 和 ΔT_m 作为非晶形成能的一个替代判据具有一定的合理性。

图3所示为样品直径均为 1 mm 的 Fe₅₀Nd₃₅Al₁₅、Fe₄₅Nd₄₀Al₁₅ 和 Fe_{42.5}Nd_{42.5}Al₁₅ 块状非晶合金的 $J-H$ 磁滞回线图。从图中可知,3种 Fe-Nd-Al 块状非晶合金均表现出典型的硬磁性能, Fe₅₀Nd₃₅Al₁₅、Fe₄₅Nd₄₀Al₁₅ 和 Fe_{42.5}Nd_{42.5}Al₁₅ 块状非晶合金的剩磁 (B_r) 与矫顽力 (H_{ci}) 分别为 0.115、0.124 和 0.137 T 以及 36、175 和 182 kA/m。关于块状非晶出现硬磁性能的原因,现在还没有统一的解释,但一般认为是因为块状非晶中存在各向异性的短程有序原子团簇,以及这些团簇相互之间及其与非晶基体间相互耦合作用所导致^[3]。图4所示为不同直径的 Fe_{42.5}Nd_{42.5}Al₁₅ 块状非晶合金的 $J-H$ 磁滞回线图,相应的磁性能数据见表2。综合图4和表2的数据,可以看出 Fe-Nd-Al 块状非晶中,从非晶薄带到块状非晶,磁学性能出现了从软磁→硬磁转变的趋势,但随着样品直径的增加,硬磁

图3 直径为 1 mm 的 Fe₅₀Nd₃₅Al₁₅、Fe₄₅Nd₄₀Al₁₅ 和 Fe_{42.5}Nd_{42.5}Al₁₅ 块状非晶合金的 $J-H$ 磁滞回线图Fig.3 Hysteresis $J-H$ loops of as-cast Fe-Nd-Al bulk amorphous alloys with diameter of 1 mm图4 不同直径的 Fe_{42.5}Nd_{42.5}Al₁₅ 块状非晶合金的 $J-H$ 磁滞回线图Fig.4 Hysteresis $J-H$ loops of as-cast Fe_{42.5}Nd_{42.5}Al₁₅ bulk amorphous alloys with different diameters表2 Fe_{42.5}Nd_{42.5}Al₁₅ 系大块非晶合金的磁性性能Table 2 Magnetic properties of as-cast bulk Fe_{42.5}Nd_{42.5}Al₁₅ amorphous alloys

Shape	Diameter/ μm	J_{1432} / T	B_r / T	H_{ci} / (kA·m ⁻¹)
Ribbon	25 ¹⁾	0.312	0.099	9
Cylinder	1	0.212	0.137	182
	2	0.223	0.117	159
	3	0.241	0.116	143
	4	0.283	0.059	48

1) Thickness.

性能有下降的趋势。我们认为,在制备不同直径的非晶带材和棒材时,不同的冷却速度会引起显微结构变化,从而产生了这种变化趋势,但具体的显微结构变化规律还有待进一步的研究。

图5所示为3种 Fe-Nd-Al 块状非晶的压缩应力—应变曲线,其中 Fe₅₀Nd₃₅Al₁₅ 块状非晶压缩试样的直径为 1.5 mm,其他两种 Fe-Nd-Al 系块状非晶的试样直径为 2 mm。从图中可以看出,随合金成分中 Fe 含量的增加,合金的断裂强度 (σ_f) 从 880 MPa 增加到 1 150 MPa,合金的弹性模量 E 从 45 GPa 增加到 58 GPa,说明 Fe 含量的增加可以提高块状非晶的断裂强度和弹性模量。

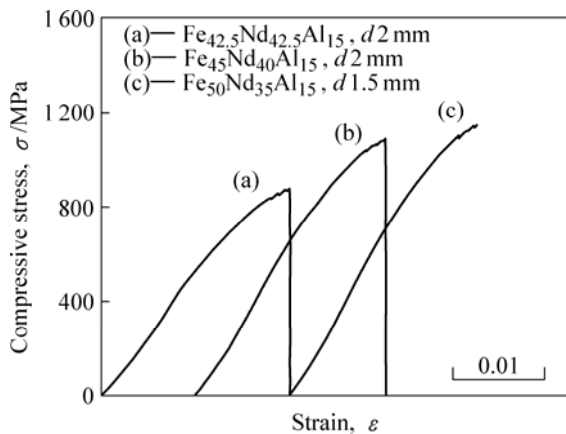


图 5 Fe-Nd-Al 块状非晶的压缩应力应变曲线

Fig.5 Compressive stress—strain curves of the bulk Fe-Nd-Al amorphous alloys with different diameters.

3 结论

1) 利用普通铜模铸造工艺得到了最大临界直径分别为 1.5、3 和 4 mm 的 $\text{Fe}_{50}\text{Nd}_{35}\text{Al}_{15}$ 、 $\text{Fe}_{45}\text{Nd}_{40}\text{Al}_{15}$ 和 $\text{Fe}_{42.5}\text{Nd}_{42.5}\text{Al}_{15}$ 块状非晶合金。

2) $\text{Fe}_{50}\text{Nd}_{35}\text{Al}_{15}$ 、 $\text{Fe}_{45}\text{Nd}_{40}\text{Al}_{15}$ 和 $\text{Fe}_{42.5}\text{Nd}_{42.5}\text{Al}_{15}$ 块状非晶合金表现出典型的硬磁性能, 它们的剩磁(B_r)与矫顽力(H_{ci})分别为 0.115、0.124 和 0.137 T 以及 36、175 和 182 kA/m。

3) 随着合金中 Fe 含量的增高, 合金的断裂强度 σ_f 从 880 MPa 增加到 1 150 MPa, 合金的弹性模量 E 从 45 GPa 增加到 58 GPa。

REFERENCES

[1] Inoue A, Zhang T, Zhang W, Takeuchi A. Bulk Nd-Fe-Al amorphous alloys with hard magnetic properties [J]. Mater Trans JIM, 1996, 37(2): 99–108.
 [2] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A, Zhang W. Hard magnetic bulk amorphous Nd-Fe-Al alloys of 12 mm in diameter made by suction casting [J]. Mater Trans JIM, 1996, 37(4): 636–640.
 [3] Inoue A, Takeuchi A, Zhang T. Ferromagnetic bulk amorphous alloys [J]. Metall Mater Trans A, 1998, 29(7): 1779–1793.
 [4] Takeuchi A, Inoue A. Bulk amorphous and partially crystallized

alloys in Nd-Fe-(Al, B) system with hard magnetic properties prepared by arc melting [J]. Materials Transactions, 2002, 43(8): 1985–1991.

- [5] Takeuchi A, Inoue A. Size dependence of soft to hard magnetic transition in (Nd, Pr)-Fe-Al bulk amorphous alloys [J]. Mater Sci Eng A, 2004, 375/377: 1140–1144.
 [6] Kong H Z, Li Y, Ding J. Effect of boron addition to the hard magnetic bulk $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ amorphous alloy [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 217(1/3): 65–73.
 [7] Chau N, Luong N H, Huu C X, Phuc X, Dan N H. Influence of B content substituting for Al on the magnetic properties of $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10-x}\text{B}_x$ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 242–245: 1314–1316.
 [8] Wei B C, Zhang Y, Zhuang Y X, Hu Z Q. $\text{Nd}_{65}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{25-x}\text{Co}_x$ ($x=0,5,10$) bulk metallic glasses with wide supercooled liquid regions [J]. J Appl Phys, 2001, 89(6): 3529–3531.
 [9] Fan G J, Lose W, Roth S. Glass-forming ability and magnetic properties of $\text{Nd}_{70-x}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_x$ alloys [J]. J Mater Res, 2000, 15(7): 1556–1563.
 [10] Kumar G, Eckert J, Roth S, et al. Effect of microstructure on the magnetic properties of mold-cast and melt-spun Nd-Fe-Co-Al amorphous alloys [J]. Acta Mater, 2003, 51(1): 229–238.
 [11] Qiu K Q, Zhang H F, Wang A M, et al. Glass-forming ability and thermal stability of $\text{Nd}_{70-x}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Y}_x$ alloys [J]. Acta Mater, 2002, 50(14): 3567–3578.
 [12] Sun Z G, Loser W, Eckert J, et al. Magnetic properties of $\text{Nd}_{60-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ ($x=0,10,30$) melt-spun ribbons containing two amorphous magnetic phases [J]. J Appl Phys, 2002, 91(11): 9267–9271.
 [13] Chiriac H, Lupu N. On the magnetic and structural behaviour of the $\text{Nd}_{50}\text{Fe}_{40}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_{10}$ bulk amorphous alloys [J]. Mater Sci Eng A, 2001, 304/306: 727–730.
 [14] Chau N, Luong N H, Huu C X, Thép N T, Anh H D. Influence of Ti and V substitution for Al on the properties of $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ alloys [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 262(3): 441–444.
 [15] Chen D, Takeuchi A, Inoue A. Thermal stability and magnetic properties of Fe-Nd-Al amorphous alloys [J]. Materials Transactions, 2005, 46(12): 2844–2847.
 [16] Chen D, Takeuchi A, Inoue A. Bulk Fe-Nd-Al amorphous alloys with hard magnetic properties [J]. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2006, 8(5): 1727–1730.

(编辑 龙怀中)