

Study on Magnetic Properties of Nanocomposite $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5 - 22$) Permanent Alloys*

Xiaohua Tan, Hui Xu, Xueyun Tao

Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai
Email: tanxiaohua123@shu.edu.cn

Received: Dec. 27th, 2012; revised: Jan. 13th, 2013; accepted: Jan. 28th, 2013

Abstract: For the $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5 - 22$) nanocomposite permanent alloys, the relative content of the soft magnetic phase and the hard magnetic phase is sensitive to B addition. Proper B addition can enhance the exchange coupling effect between soft and hard magnetic phases, resulting in improving the magnetic properties. More addition of B promotes the formation of non-magnetic phases which degrades the magnetic properties of the $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5 - 22$) alloys. When B = 10 at%, optimal magnetic properties can be obtained. That is, $jH_c = 936.0$ kA/m, $B_r = 0.91$ T and $(BH)_{\max} = 125.9$ kJ/m³ for the $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{76}\text{B}_{10}\text{Nb}_4$ alloy annealed at 690°C for 4 minutes. It is due to the enhancement of exchange coupling effect between soft and hard magnetic phases.

Keywords: Nanocomposite; Magnetic Properties; Exchange Coupling Effect

纳米晶复合 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) 永磁合金磁性能的研究*

谭晓华, 徐 晖, 陶雪云

上海大学微结构重点实验室, 上海
Email: tanxiaohua123@shu.edu.cn

收稿日期: 2012 年 12 月 27 日; 修回日期: 2013 年 1 月 13 日; 录用日期: 2013 年 1 月 28 日

摘 要: 在纳米晶复合 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$)合金中, B 含量的变化对合金磁性能有重要影响。B 元素的含量变化可以调整合金软、硬磁相的相对含量, 适量的 B 含量可以使合金中软、硬磁性相间的交换耦合作用增强, 从而提高合金的综合磁性能; 过量的 B 元素的添加增加了合金中非磁性相的含量, 导致了合金的综合磁性能的下降。B 含量为 10 at%的合金在退火温度为 690°C, 退火时间为 4 min 时具有最佳的磁性能, 为: $jH_c = 936.0$ kA/m, $B_r = 0.91$ T, $(BH)_{\max} = 125.9$ kJ/m³。

关键词: 纳米晶复合; 磁性能; 交换耦合作用

1. 引言

纳米复合永磁材料是近年来发现的一种新型永磁材料, 因其具有独特的磁性理论体系、高的理论磁能积和较低的稀土含量成为目前永磁材料的研究热点之一^[1-6]。其磁性能与合金成分密切相关^[7,8], 提

高合金的综合磁性能的研究主要集中在优化合金成分这个方面。其中, B 元素作为其基本元素对纳米晶复合永磁材料的磁性能具有显著影响。Chang 等^[9]对合金 $\text{Pr}_{9.5}\text{Fe}_{86.5-x}\text{Nb}_4\text{B}_x$ ($x = 11\sim 18$)的研究表明, 随着 B 含量的增加, 合金的剩磁逐渐降低, 矫顽力和最大磁能积呈现先增大后减小的趋势。当 B 含量为 15 at%时, 合金具有最佳磁性能, 当 B 含量大于 15 at%时,

*资助信息: 国家自然科学基金资助(51071099, 51171101)。

合金的综合磁性能下降。夏华等人^[10]对合金 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{89-x}\text{Zr}_1\text{B}_x$ ($x = 5\sim 8$) 研究表明, B 元素的含量对合金的磁性能和温度稳定性具有重大影响。在前期研究^[11]的基础上, 本文以 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) 为研究对象, 研究了合金中 B 含量的变化对其磁性能的影响。

2. 实验方法

实验采用名义成分为 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) (原子百分比, at%) 的合金, 在氩气保护的气氛中用 WK-II 真空电弧炉熔炼母合金锭 15 g, 所用原料为纯度 $> 99.9\%$ 的纯金属, B 以 Fe-B 合金形式加入。为了保证铸锭成分均匀, 每个母合金铸锭都要反复熔炼 4 次。然后再把母合金铸锭破碎成小块, 放入内径为 10 mm, 下端中心开有约 0.7 mm 小孔的石英管中, 用感应熔炼法将母合金铸锭再次在高纯氩气保护下熔化后, 在正压作用下, 使熔体喷射到旋转铜辊(辊面速度 18 m/s)上快速凝固, 形成快淬薄带。快淬薄带在真空度为 3×10^{-3} Pa 石英管式炉中退火处理(退火温度为 $650^\circ\text{C}\sim 710^\circ\text{C}$, 退火时间为 4 min)。利用日本理学 D/max 2200 V 型全自动衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 射线)做 X 射线衍射分析(XRD)。利用美国 Lake Shore 7407 型振动样品磁强计(VSM)测量样品磁性能和 Henkel 曲线($\delta M(H)$ 曲线)。

3. 结果及讨论

3.1. B 含量变化对淬态下 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ 合金磁性能和相组成的影响

图 1 为 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) 合金淬态下的磁滞回线。可以看出, 当 B 含量为 22 at% 时, 矫顽力为 2.7 kA/m。当 B 含量为 18 at% 时, 矫顽力仅为 2.6 kA/m。当 B 含量为 10 at% 时, 合金表现为较好的硬磁性, 其矫顽力为 993.4 kA/m, 剩磁为 0.76 T, 最大磁能积为达到 96.4 kJ/m^3 。当 B 含量为 6.5 at% 时, 合金仍表现为硬磁性, 但其磁滞回线呈葫芦状, 合金的综合磁性能明显降低: 矫顽力为 746.0 kA/m, 剩磁为 0.71 T, 最大磁能积为 46.3 kJ/m^3 。

图 2 为合金 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5, 10, 18, 22$) 淬态下 XRD 图谱, 可以看出, 当 B 含量为 22 at% 和 18 at% 时, 合金为完全非晶态。当 B 含量为 10 at% 和

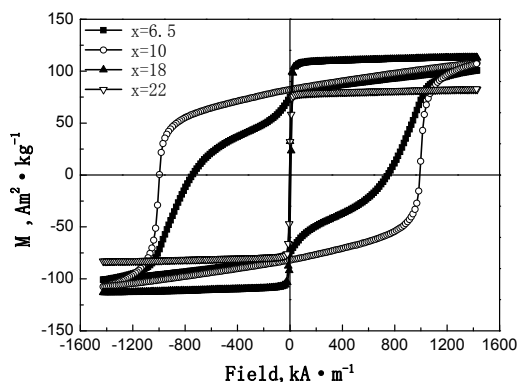


Figure 1. Hysteresis loops of the as-spun $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) alloys

图 1. $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) 快淬薄带的磁滞回线

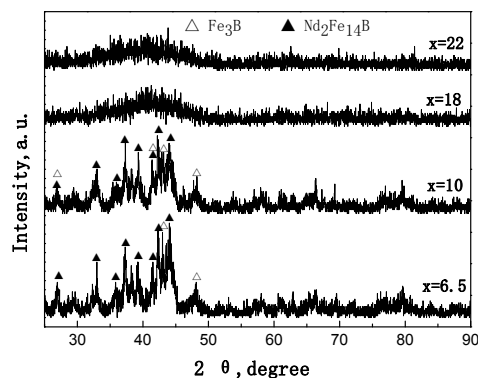


Figure 2. XRD patterns for the as-spun $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) alloys

图 2. 淬态 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) 合金的 XRD 图谱

6.5 at% 时, 合金中出现了软磁性的 Fe_3B 相和硬磁性的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相。这与图 1 中的合金淬态下磁性能的结果相一致。

3.2. B 含量变化对 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ 合金热处理后的磁性能和相组成的影响

图 3 为合金 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) 经最佳热处理后的退磁曲线。从图中可以看出, 随着 B 含量的增加, 合金的退磁曲线发生了明显的变化, 适量的 B 元素的添加明显地改善了曲线的方形度。当 B 含量为 10 at% 时, 合金的退磁曲线具有最好的方形度。当 B 含量继续增加时, 合金退磁曲线的方形度变差, 这可能是由于添加了过量的 B 元素后, 增加了合金中非磁性相的含量, 导致交换耦合作用减弱。此外, 从图中还可以直观的看出, 适量的 B 元素的添加可大幅度的提高合金的矫顽力。表 1 列出了淬速为 18 m/s 的纳米晶合金 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) 的磁性能数值。可

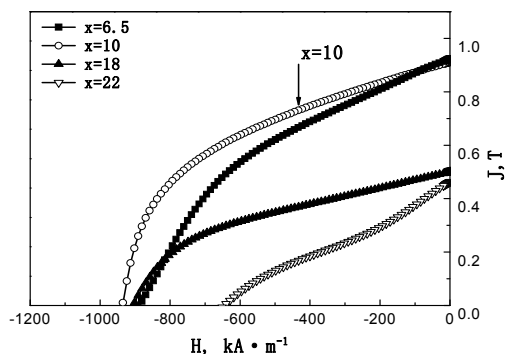


Figure 3. The demagnetization curves for optimally annealed $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5 - 22$) alloys
图 3. $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) 合金最优退火处理后的退磁曲线

Table 1. The magnetic properties for optimally annealed $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5 - 22$) alloys
表 1. $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) 合金最优退火处理后的磁性能

B, at %	最佳退火温度, °C	j_{H_c} , kA/m	B_r , T	$(BH)_{\max}$, kJ/m ³
6.5	650	887.6	0.93	116.4
10	690	936.0	0.91	125.9
18	710	906.3	0.50	40.2
22	710	644.9	0.46	25.0

可以看出, 合金的最大磁能积的变化受到了矫顽力、剩磁以及方形的综合影响, 呈现出先增大后减小的趋势。当 B 含量为 10 at% 时, 合金薄带具有最佳的综合磁性能, 为: $j_{H_c} = 936.0$ kA/m, $B_r = 0.91$ T, $(BH)_{\max} = 125.9$ kJ/m³。

图 4 为纳米晶复合 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) 合金的 XRD 图谱。从图中可以看出, B 含量的变化对合金的相组成具有重要的影响。当 B 含量为 22 at% 和 18 at% 时, 合金主要由 Fe_3B 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相组成; 当 B 含量为 10 at% 和 6.5 at% 时, 合金主要由 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_3B 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相组成。此外, 当 B 含量为 18 at% 时, 合金中开始出现非磁性相 $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$, 因此, B 含量为 18 at% 和 22 at% 的合金的磁性能下降。

3.3. B 含量变化对 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ 合金交换耦合作用的影响

纳米晶复合永磁材料的剩磁增强和磁硬化起源于纳米尺寸的软、硬磁相之间的交换耦合作用。为了探讨 B 含量的变化对纳米晶复合 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) 合金中晶粒间相互作用的影响, 选取 $x = 6.5, 10$ 和 18 三种合金进一步研究。

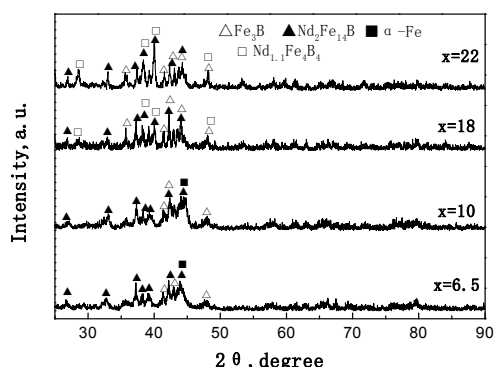


Figure 4. XRD patterns for the optimally annealed $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5 - 22$) alloys
图 4. $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) 合金最优退火处理后的 XRD 图谱

磁性材料内的晶粒相互作用, 通常为交换耦合作用和长程静磁作用。根据材料磁化和退磁方式的不同, 可以得到两种剩磁化曲线^[12]。一种是等温剩磁化曲线, 其测试方法是: 从退磁状态出发, 沿正向施加逐渐增强的磁化场 H , 除去磁场后测量其剩磁化强度 $M_r(H)$ 。正向饱和磁化后的剩磁化强度记作 $M_r(\infty)$ 。另一种是直流退磁剩磁曲线, 其测试方法是: 先将样品在反方向饱和磁化, 除去磁场后测量其剩磁化强度 $M_d(0)$, 然后沿正方向依次施加、去掉逐渐增强的磁化场, 并测量对应的剩磁化强度 $M_d(H)$ 。

两种剩磁曲线与磁体内晶粒相互作用的性质存在以下关系:

$$\delta M(H) = \frac{M_d(H)}{M_r(H)} - \left[1 - \frac{2M_r(H)}{M_r(H)} \right]$$

将测得的数据带入上式后, 描绘的 $\delta M(H)$ 曲线称为 δM 曲线。如果 $\delta M > 0$, 则表示晶粒相互作用支持磁化状态, 晶粒间的交换耦合相互作用为主; 如果 $\delta M < 0$, 则表示晶粒相互作用促进退磁化, 晶粒间的长程静磁相互作用为主; 如果 $\delta M = 0$, 表示晶粒间不存在相互作用。根据 δM 曲线可以判断磁体内晶粒相互作用的性质和强度。

图 5 给出了该合金体系的 $\delta M(H)$ 曲线。可以看出, 当 B 含量为 18 at% 时, $\delta M(H)$ 曲线的正向峰平缓且峰值较低, 说明交换耦合作用较弱。当 B 含量为 10 at% 时, 合金的 $\delta M(H)$ 曲线的正向峰明显尖锐且峰值较高, 交换耦合作用增强。当 B 含量为 6.5 at% 时, $\delta M(H)$ 曲线的正向峰值又有所降低, 交换耦合作用变弱。这与图 3 合金磁性能的结果相一致。

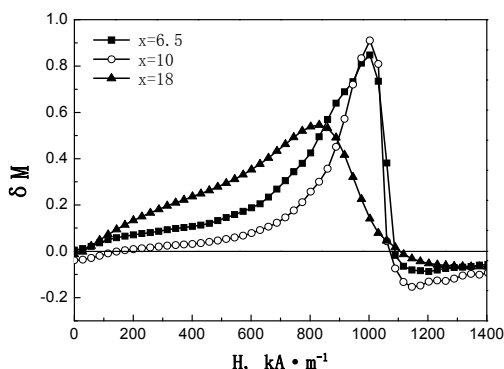


Figure 5. $\delta M(H)$ plots for optimally annealed $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5 - 18$) alloys

图 5. $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 18$) 合金最优退火处理后 $\delta M(H)$ 曲线

4. 结论

1) 在纳米晶复合 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) 中, 随着 B 含量的增加, 合金的剩磁呈现逐渐下降的趋势, 合金的矫顽力和最大磁能积呈现先增大后减小的趋势; B 含量为 10 at% 的合金在退火温度为 690°C , 退火时间为 4 min 时具有最佳的磁性能, 为: $jH_c = 936.0 \text{ kA/m}$, $B_r = 0.91 \text{ T}$, $(BH)_{\max} = 125.9 \text{ kJ/m}^3$ 。

2) 在纳米晶复合 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Nb}_4$ ($x = 6.5\sim 22$) 中, 适量的 B 元素的添加可增强合金中软、磁性相间的交换耦合作用, 提高合金的综合磁性能; 过量的 B 元素的添加增加了合金中非磁性相的含量, 导致了合金的综合磁性能的下降。

参考文献 (References)

- [1] X. K. Sun, J. Zhang, Y. L. Chu, et al. Dependence of magnetic properties on grain size of α -Fe in nanocomposite $(\text{Nd,Dy})(\text{Fe, Co,Nb,B})_{5.5}/\alpha$ -Fe magnets. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(12): 1740-1742.
- [2] B. Z. Cui, X. K. Sun, W. Liu, et al. Effects of Ga substitution for Fe on the structure and magnetic properties of $\text{Nd}_{8.4}\text{Fe}_{87.1-x}\text{Ga}_x\text{B}_{4.5}$ ($x = 0 - 2.2$) alloys prepared by mechanical alloying. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(9): 5335-5337.
- [3] M. Brown, D. B. Ma and Z. M. Chen. Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, 248(3): 432-440.
- [4] 高汝伟, 代由勇, 陈伟等. 纳米晶复合永磁材料的交换耦合作用和磁性能[J]. *物理学进展*, 2001, 21(2): 131-154.
- [5] 王晨, 张文勇, 严密. 铈和锆对 $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe 快淬合金晶化行为和磁性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2005, 23(3): 307-311
- [6] 徐兴国, 徐晖, 谭晓华, 满华, 蔡平平, 侯雪玲, 倪建森. 快淬速度对纳米晶复合 $\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{77.7}\text{Nb}_2\text{Ga}_{0.6}\text{B}_{6.2}$ 粘结永磁体温度系数的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(8): 1450-1453.
- [7] 包小倩, 周寿增, 王佐诚. 合金成分对 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Fe 纳米复合永磁材料组织与磁性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(2): 414-418.
- [8] B. G. Shen, L. Y. Yang, J. X. Zhang, et al. Magnetic properties of rapidly quenched Nd-Fe-B alloys with lower Nd concentration. *Solid State Communication*, 1990, 74(9): 893-897.
- [9] H. W. Chang, W. C. Chang and J. C. Ho. Magnetic properties and Mossbauer studies of $\text{Pr}_y\text{Fe}_{90-y}\text{B}_{10}$ ($y = 8 - 11.76$) nanocomposites. *Physical B*, 2003, 327(2): 292-295.
- [10] 夏华. 纳米复相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe 型永磁材料温度稳定性研究 [D]. 浙江大学, 2006.
- [11] H. Man, H. Xu, H. W. Liu, X. H. Tan, J. C. Peng and Q. Bai. Study of microstructure and correlative magnetic property in bulk $\text{Fe}_{61}\text{Nd}_{10}\text{B}_{25}\text{Nb}_4$ permanent magnet. *Materials Science and Engineering: B*, 2012, 177(18): 1655-1659.
- [12] K. O'Grady, M. E. Hilo and R. W. Chantrell. The characterization of interaction effects in fine particle systems. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1993, 29(6): 2608-2613.