

快淬参数对 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_{6.5}$ 合金磁性能和微观结构的影响

任科智, 谭晓华, 徐 晖, 侯雪玲, 李荷芸, 梁 扬, 鲁 波

(上海大学, 上海 200072)

摘 要: 采用直接快淬法制备了 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_{6.5}$ 合金, 研究了腔室压力和甩带速度对其磁性能和微观结构的影响, 建立了两者之间的关联性。研究发现: 熔体快淬过程中在其它条件保持不变时, 腔室压力和甩带速度之间存在着互相补偿的关系。腔室压力为 0.03 MPa、快淬速度为 19 m/s 时制备的条带样品与腔室压力为 0.05 MPa、快淬速度为 15 m/s 时制备的样品厚度和磁性能的数值相近。X 射线衍射和透射电子显微镜分析结果表明: 这 2 种条件下得到的条带样品具有相同的相组成和相似的微观结构。因此, 通过调整腔室压力和甩带速度可以得到微观结构和磁性能相近的条带样品。

关键词: 稀土永磁材料; 熔体快淬参数; 磁性能; 微观结构

中图法分类号: TM271⁺.3; TG132.2⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)10-3208-05

Nd-Fe-B 永磁材料自 1984 年间世以来^[1], 由于其具有极其优异的磁性能, 已广泛地应用于机电、信息、通讯和医疗等多个领域。目前制备高性能稀土永磁材料的方法主要有熔体快淬^[2], 机械合金化^[3], 高能球磨^[4], HDDR^[5]和磁控溅射^[6]等。其中, 熔体快淬因其工艺简单而成为常用的方法之一。其主要特征是在惰性气体保护下, 通过感应加热将熔融的合金溶液喷射到高速旋转的铜辊表面使其快速凝固, 冷却速度可达 $10^4 \sim 10^6$ K/s, 得到厚度为微米级的条带样品。根据铜辊转速的高低, 可以将熔体快淬法分为非晶晶化法和直接快淬法。非晶晶化法是在较高的转速下得到具有非晶结构的条带样品, 并通过后续的退火处理得到永磁材料。直接快淬法是在较低的转速下制备出具有良好磁性能的条带样品。与非晶晶化法相比, 直接快淬法不需要退火处理, 不但降低了成本, 而且有时样品的磁性能要优于用非晶晶化法制备的样品^[7]。然而, 影响直接快淬法的工艺参数较多, 这导致制备出的条带样品的重复性较差。这些工艺参数包括熔体温度^[8,9]、甩带速度^[10-13]和腔室压力^[14-17]等, 它们对于条带样品的微观结构和磁性能有着重要的影响。

Zeng 等人^[8]和 Tang 等人^[9]的研究表明, 熔体温度会改变 Nd-Fe-B 合金的相组成和比例。Chen 等人^[10,11]在研究甩带速度对 $\text{Pr}_3\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 合金微观结构和磁性能的影响时发现存在一个最佳的甩带速度(16.7 m/s), 这时

合金中的晶粒细小且分布均匀, 矫顽力显著增加。腔室压力对于条带样品的微观结构的影响到目前为止还存在争议。Kramer^[14-16]等人指出: 增加腔室压力会使条带样品的辊面(与铜辊接触的条带表面)形成较多的气体口袋, 从而造成微观结构的不均匀; 然而 Wang 等人^[17]在研究 $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{83}\text{Zr}_1\text{B}_6$ 合金时发现: 腔室压力太低将会使熔体与铜辊之间的传热不均匀, 引起磁性能的降低。因此, 快淬工艺参数对于制备出磁性能优异且微观结构均匀的稀土永磁材料是至关重要的。但是, 前期的的工作基本都集中于研究单一参数对其结构和磁性能的影响, 而这些参数之间是否具有关联性还不是很清楚。

本实验利用直接快淬法制备 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_{6.5}$ 合金条带样品, 研究了甩带速度和腔室压力对该合金磁性能和微观结构的影响, 并且建立了二者之间的关联性。

1 实 验

以纯度大于 99% 的工业纯铁、Nd 和含 B 量为 18.69% (质量分数) 的 Fe-B 合金为原材料, 在高纯氩气保护下, 采用 WK-II 型非自耗真空电弧炉熔炼名义成分为 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_{6.5}$ 的合金锭。为保证熔炼均匀, 每个锭子熔炼 4 次。将熔炼均匀的合金锭破碎后取 5 g 装入石英管中, 在 WK-1 型真空甩带机中感应熔化并制备出薄带样品。石英管底部小孔的直径约为 0.8 mm, 石英管与铜辊表面的距离约为 8 mm。在熔体快淬过程

收稿日期: 2017-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(51471101)

作者简介: 任科智, 女, 1992 年生, 硕士, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072, 电话: 021-56337032, E-mail: kezhiren0920@163.com

中, 利用红外测温仪监测熔体温度, 使其固定为 1280 ± 5 °C。腔室压力为 0.03 和 0.05 MPa, 甩带速度的范围为 10~21 m/s。采用日本理学 D/max 2200V 型全自动 X 射线衍射仪(XRD, Cu 靶, K α 射线)对样品进行物相分析。用 HELIOS NanoLab 600i 双束型聚焦离子束制备 TEM 样品, 采用 JEM-2010F 型透射电子显微镜(TEM)对样品进行微观结构分析。用 Lakeshore 7407 型振动样品磁强计(VSM)测量磁性能, 最大磁场为 1.8 T。

2 结果与讨论

图 1 是腔室压力为 0.03 MPa 时, Nd_{9.5}Fe₈₄B_{6.5} 合金的磁性能随着甩带速度的变化。为分析条带的均匀性, 各种条件均测试了 6 根条带的性能。可以看出, 当甩带速度为 13 m/s 时, Nd_{9.5}Fe₈₄B_{6.5} 条带样品的重复性较差, 尤其是矫顽力的值偏差较大。甩带速度在 15~19 m/s 范围内, 合金具有较好的硬磁性能并且重复性好。矫顽力(iH_c)的平均值分别为 439.69, 463.54 和 496.71 kA/m (6 根条带的误差范围 ± 5 kA/m); 剩磁(B_r)的平均值分别为 0.91, 0.97 和 1.01 T (误差范围 ± 0.01 T); 最大磁能积($(BH)_{\max}$)的平均值分别为 106.54, 116.12 和 130.78 kJ/m³ (误差范围 ± 2 kJ/m³)。这一结果明显优于本课题组在前期工作中用非晶晶化法制备的同一成分条带的磁性能^[18]: $iH_c=318.00$ kA/m, $B_r=0.87$ T, $(BH)_{\max}=77.00$ kJ/m³。继续升高甩带速度至 21 m/s 时, 条带样品表现为软磁性(未在图 1 中显示)。这说明, 当腔室压力为 0.03 MPa 时, 甩带速度在 15~19 m/s 范围内(如图 1 中虚线框所示), 可以制备出重复性好且磁性能优良的 Nd_{9.5}Fe₈₄B_{6.5} 快淬条带。

增加腔室压力到 0.05 MPa 时, Nd_{9.5}Fe₈₄B_{6.5} 合金

的磁性能随着甩带速度的变化如图 2 所示。可以看出, 甩带速度为 10 m/s 时, 合金的磁性能重复性较差; 甩带速度为 12 和 15 m/s 时, 条带样品磁性能的重复性较好(如图 2 虚线框所示)。当快淬速度增加至 18 m/s 时, 条带样品的磁性能呈现出软磁性(未在图 2 中显示)。

Kramer 等人^[14]发现条带的厚度 t 和甩带速度 v 之间存在如下关系:

$$t = c \sqrt{\frac{\left(\frac{a}{v} + b\right) \eta}{\rho v}} \quad (1)$$

其中, c 为常量; b 是熔化的合金液滴从石英管中流出时的直径(即石英管底部小孔直径); η 是熔体粘度; ρ 是样品的密度; a 是与腔室压力有关的参数。

如果令 $A=c^2\eta/\rho$, 则由式(1)可得式(2):

$$t^2 = A \left(\frac{a}{v^2} + \frac{b}{v} \right) \quad (2)$$

在本实验中, 由于石英管底部小孔的直径是固定值(0.8 mm), 所以 b 是常数; 在快淬过程中保持熔体温度不变(1280 ± 5 °C), 故粘度 η 也可视为定值; 样品的密度 ρ 为已知数值, 因此式(2)中的参数 A 是个常数。

由式(2)可以知道, 当固定腔室压力时, a 为定值, 此时快淬条带的厚度 t 随着甩带速度的增加而减少。但是, 当固定甩带速度, 改变腔室压力时, a 不再是个常数。实验结果表明: 当甩带速度为 15, 17 和 19 m/s, 条带的厚度分别为 36, 34 和 33 μm 。也就是说, 快淬条带的厚度 t 随着腔室压力的增加而减小。因此, 假设参数 a 与腔室压力(用字母 P 表示)之间存在一个简单的反比例关系, 即令 $a=k/P$ 。那么, 由式(2)可以得到快淬条带的厚度(t), 甩带速度(v)和腔室压力(P)之间

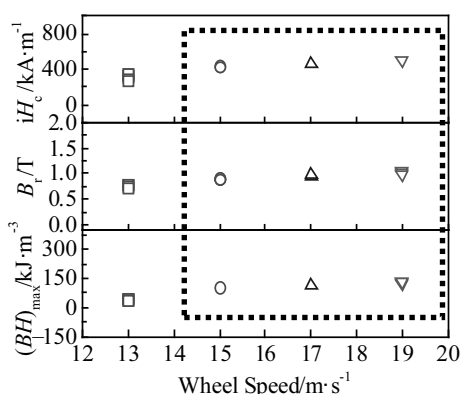


图 1 在腔室压力为 0.03 MPa 时 Nd_{9.5}Fe₈₄B_{6.5} 条带样品磁性能随着甩带速度的变化

Fig.1 Magnetic properties of the Nd_{9.5}Fe₈₄B_{6.5} alloy as a function of the wheel speed at the chamber pressure of 0.03 MPa

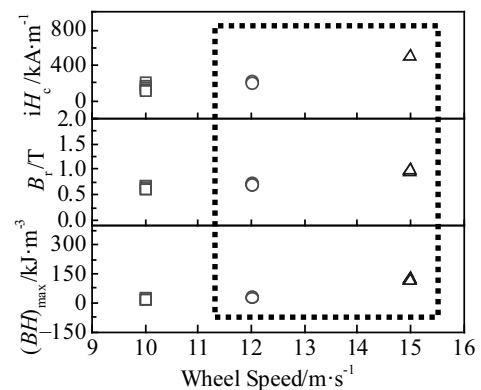


图 2 在腔室压力为 0.05 MPa 时 Nd_{9.5}Fe₈₄B_{6.5} 条带样品磁性能随着甩带速度的变化

Fig.2 Magnetic properties of the Nd_{9.5}Fe₈₄B_{6.5} alloy as a function of the wheel speed at the chamber pressure of 0.05 MPa

存在如下关系:

$$t = \sqrt{A \left(\frac{k}{Pv^2} + \frac{b}{v} \right)} \quad (3)$$

其中, A , k 和 b 都是常数。

在式(3)中建立了条带样品的厚度(t), 甩带速度(v)和腔室压力(P)之间的关系。也就是说, 当条带样品的厚度一定时, 腔室压力和甩带速度之间存在一个互相补偿的关系。即: 当条带样品的厚度一定时, 增加腔室压力时可以减小甩带速度, 或者减小腔室压力时可以增加甩带速度。实验结果表明: 在这 2 种情况下, 均可以得到具有相近的磁性能和微观结构的条带样品。例如, 在腔室压力为 0.03 MPa, 甩带速度为 19 m/s 条件下制备的条带样品(以下简记为: 0.03 MPa+19 m/s)与腔室压力为 0.05 MPa, 甩带速度为 15 m/s 条件下制备的 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_{6.5}$ 条带样品(以下简记为: 0.05 MPa+15 m/s)的厚度相近, 分别为 33 和 32 μm 。它们具有相近的磁性能, 即: 矫顽力分别为 479.59 和 484.75 kA/m, 剩磁分别为 0.99 和 0.98 T。

图 3 为在 0.03 MPa+19 m/s 和 0.05 MPa+15 m/s 条件下 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_{6.5}$ 合金的 XRD 图谱。可以看出, 在这 2 种条件下, 合金均由硬磁相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和软磁相 $\alpha\text{-Fe}$ 组成。

图 4a 是在 0.03 MPa+19 m/s 条件下制备的 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_{6.5}$ 条带样品自由面的 TEM 明场像。可以看到,

合金的平均晶粒尺寸约为 33 nm。图 4b 是图 4a 实线圆形区域中较大颗粒的选区电子衍射花样, 其标定结果为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相。图 4c 是图 4a 中实线圆形区域的放大图, $\alpha\text{-Fe}$ 相(如箭头所示)围绕在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒周围, 衍射环的标定结果如图 4d 所示。这与 XRD 的结果相一致。

在 0.05 MPa+15 m/s 条件下制备的 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_{6.5}$ 快淬条带样品自由面的 TEM 明场像如图 5a 所示, 平均晶粒尺寸约为 35 nm。图 5b 是图 5a 实线圆形区域中较大颗粒的选区衍射花样, 经标定为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相。图

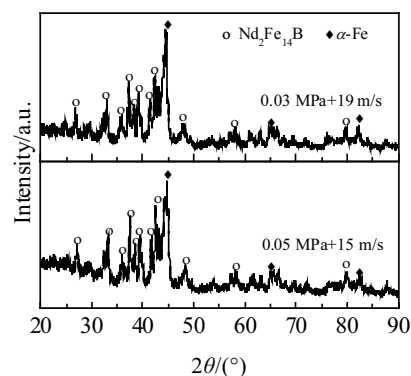


图 3 在不同快淬条件下制备的 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_{6.5}$ 合金的 XRD 图谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of the $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_{6.5}$ alloy under various quenching conditions

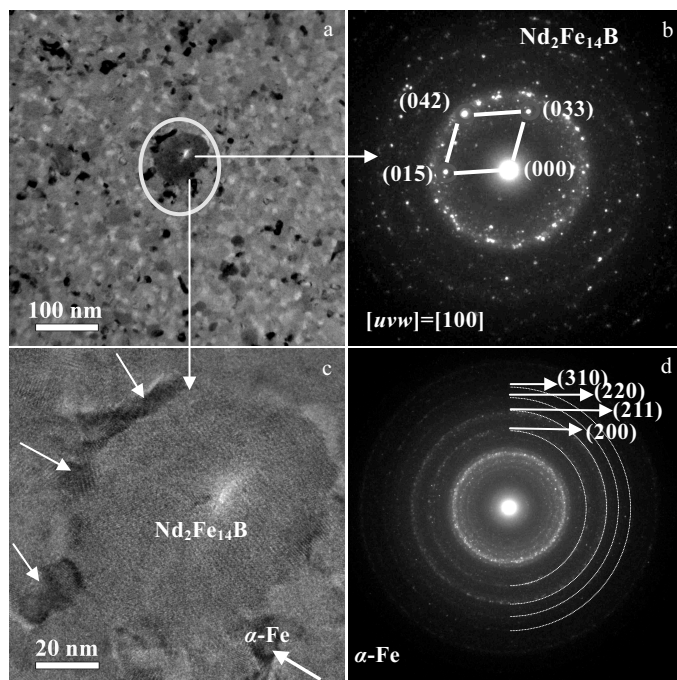


图 4 在 0.03 MPa+19 m/s 条件下制备的 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_{6.5}$ 合金条带样品的 TEM 明场像及其选区电子衍射花样

Fig.4 Bright-field TEM images (a, c) and corresponding selected area electron diffraction patterns (b, d) of the $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_{6.5}$ ribbons prepared at the chamber pressure of 0.03 MPa and the wheel speed of 19 m/s

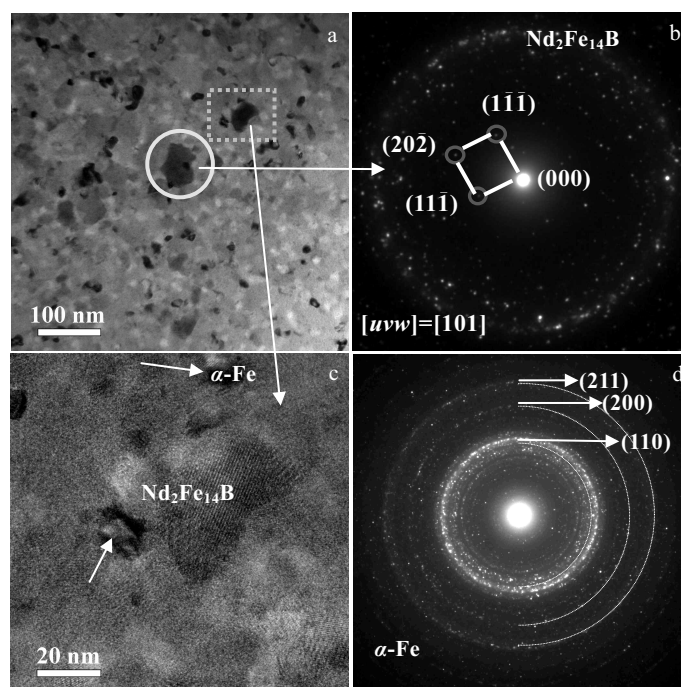


图 5 在 0.05 MPa+15 m/s 条件下制备的 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_{6.5}$ 合金条带样品的 TEM 明场像及其选区电子衍射花样

Fig.5 Bright-field TEM images (a, c) and corresponding selected area electron diffraction patterns (b, d) of the $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_{6.5}$ ribbons prepared at the chamber pressure of 0.05 MPa and the wheel speed of 15 m/s

5c 是图 5a 中虚线矩形区域的放大图, 箭头所示的是 α -Fe 相, 衍射环的标定结果如图 5d 所示。值得注意的是: 图 5 的 TEM 结果与图 4 的相近。结合 XRD 的结果可以知道, 在 0.03 MPa+19 m/s 和 0.05 MPa+15 m/s 条件下制备的条带样品具有相同的相组成和相似的微观结构。

3 结 论

1) 当条带样品的厚度一定时, 甩带速度和腔室压力之间存在着互相补偿的关系。即: 增加腔室压力时可以减小甩带速度, 或者减小腔室压力时可以增加甩带速度。在这 2 种情况下都可以得到具有相近微观结构和磁性能的条带样品。

2) 熔体温度为 1280 ± 5 °C, 腔室压力为 0.03 MPa 时, 甩带速度在 15~19 m/s 范围内, 可以制备出重复性好且磁性能优良的 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{84}\text{B}_{6.5}$ 快淬条带。

参考文献 References

- [1] Sagawa M, Fujimura S, Togawa N *et al.* *J Appl Phys*[J], 1984, 55: 2083
- [2] Croat J J, Herbst J F, Lee R W *et al.* *J Appl Phys*[J], 1984, 55: 2078
- [3] Zhou Y, Liu W, Zhao X G *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2004,

278: 1

- [4] Jurczyk M, Jakubowicz J. *J Alloy Compd*[J], 2000, 311: 292
- [5] Shi G, Hu L X, Wang E D. *J Magn Magn Mater*[J], 2006, 301: 319
- [6] Fukunaga H, Nakano M, Matsuura Y *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2006, 408-412: 1355
- [7] Sheng H C, Zeng X R, Fu D J *et al.* *Phys B*[J], 2010, 405: 690
- [8] Sheng H C, Zeng X R, Qian H X *et al.* *J Non-Cryst Solids*[J], 2010, 356: 19
- [9] Tang Y L, Kramer M J, Dennis K W *et al.* *J Magn Magn Mater* [J], 2003, 267: 307
- [10] Chen Z M, Zhang Y, Hadjipanayis G C *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 1999, 206: 8
- [11] Chen Z, Zhang Y, Hadjipanayis G C *et al.* *Nanostruct Mater* [J], 1999, 11: 1285
- [12] Ma Le(马 乐), Xu Hui(徐 晖), Bai Qin(白 琴) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(4): 1003
- [13] Huang Zheng(黄 正), Tan Xiaohua(谭晓华), Xu Hui(徐 晖) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(11): 2873
- [14] Kramer M J, Lewis L H, Tang Y *et al.* *Scr Mater*[J], 2002, 47: 557

- [15] Kramer M J, Lewis L H, Fabietti L M *et al. J Magn Magn Solids*[J], 2007, 353: 3633
Mater[J], 2002, 241: 144
- [17] Wang C, Yan M. *Mater Sci Eng B*[J], 2006, 128: 216
- [16] Kramer M J, Mecco H, Dennis K W *et al. J Non-Cryst* [18] Zhang S Y, Xu H, Ni J S *et al. Phys B*[J], 2007, 393: 153

Effect of Quenching Parameters on Magnetic Properties and Microstructure of Nd_{9.5}Fe₈₄B_{6.5} Alloy

Ren Kezhi, Tan Xiaohua, Xu Hui, Hou Xueling, Li Heyun, Liang Yang, Lu Bo
(Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The Nd_{9.5}Fe₈₄B_{6.5} ribbons were prepared by melt-spinning. The effects of chamber pressure and wheel speed on the magnetic property and microstructure of Nd_{9.5}Fe₈₄B_{6.5} alloy were investigated. A complementary relationship between the chamber pressure and the wheel speed in rapid solidification of melt-spinning was proposed. The values of thickness and magnetic property in the ribbon sample prepared at a chamber pressure of 0.03 MPa and a wheel speed of 19 m/s are similar to those prepared at a chamber pressure of 0.05 MPa and a wheel speed of 15 m/s. XRD and TEM results show that the ribbons prepared under the two conditions have the same phase composition and similar microstructure. The melt-spun Nd_{9.5}Fe₈₄B_{6.5} ribbons with similar magnetic properties and microstructure can be obtained by controlling the chamber pressure and wheel speed in rapid solidification.

Key words: rare earth permanent magnets; quenching parameters; magnetic property; microstructure

Corresponding author: Tan Xiaohua, Ph. D., Professor, Institute of Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56337032, E-mail: tanxiaohua123@shu.edu.cn