广西科学 Guangxi Sciences 2013,20(4):299~302

$Nd_{60}Fe_{30-x}Zr_{x}Al_{10}(x=5,10,15,20)$ 合金的制备及磁性 能研究* **Preparation and Study of Magnetic Property for** $Nd_{60}Fe_{30-x}Zr_{x}Al_{10}$ (x=5,10,15 and 20) Alloys

欧阳义芳1,王 进1,庞 智1,王戎丞1,陈红梅1,钟夏平2 OUYANG Yi-fang¹, WANG Jin¹, PANG Zhi¹, WANG Rong-cheng¹, CHEN Hongmei¹, ZHONG Xia-ping²

(1. 广西大学物理科学与工程技术学院,广西南宁 530004;2. 广西科学院,广西南宁 530007) (1. The College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. The Academy of Guangxi, Nanning, Guangxi, 530007, China)

摘要:分别采用电弧熔炼和机械合金化法制备 $Nd_{60}Fe_{30-x}Zr_xAl_{10}(x=5,10,15,20)$ 晶态和纳米非晶态合金,并 利用 X 射线衍射仪、振动样品磁强计等对制备的晶态合金和纳米非晶态合金的结构及其磁性能进行分析,研究 Fe 和 Zr 相对含量的变化对合金相的组成及磁性能的影响。结果表明: $Nd_{60} Fe_{30-x} Zr_x Al_{10}$ (x = 5, 10, 15, 20)合 金晶态及纳米非晶态合金均显示软磁性;对于晶态样品,随着 Zr 含量的增加,样品的磁化强度逐步降低;对于纳 米非晶态合金,随着 Zr 含量的增加,合金的饱和磁化强度降低;相同成分的纳米非晶态合金的饱和磁化强度高 于相应的晶态合金的饱和磁化强度。 $Nd_{60} Fe_{20} Zr_{10} Al_{10}$ 混合粉末球磨 100 h 后达到了完全非晶化,说明 $Nd_{60} Fe_{20}$ Zr₁₀Al₁₀有较好的非晶形成能力。

关键词:软磁 饱和磁化强度 非晶

中图法分类号:O472⁺.5 文献标识码:A **文章编号:**1005-9164(2013)04-0299-04

Abstract: Crystalline and nano-amorphous Nd₆₀ Fe_{30-x} Zr x Al₁₀ (x = 5, 10, 15 and 20) alloys were prepared by arc melting and mechanical alloying, respectively. The evolution of microstructures and magnetic properties for the alloys were investigated by X-ray diffraction (XRD) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The results indicate that both of crystalline and nano-amorphous Nd₆₀ Fe_{30-x} Zr $_x$ Al₁₀ (x = 5, 10, 15, 20) alloys exhibit soft magnetic properties. The saturation magnetization of the alloys decreases when Fe is substituted by Zr. The saturation magnetizations of nano-amorphous alloys are larger than those of the corresponding crystalline alloy. $Nd_{60}Fe_{20}Zr_{10}Al_{10}$ mixture powder is fully amorphization after ball-milling for 100 hours, indicating that $Nd_{60}Fe_{20}Zr_{10}Al_{10}$ exhibits high amorphous forming ability. Key words: soft magnet, saturation magnetization, amorphous

稀土由于其独特的 4f 电子层结构,可以在一些 与 3d 元素化合物组合成的晶体结构中形成单轴磁各 向异性,具有十分优异的磁性能^[1~5]。稀土磁性材料 主要包括稀土永磁材料、磁致伸缩材料、磁致冷材料、 磁光存贮材料与稀土巨磁阻材料等。其中稀土永磁 材料在稀土磁性材料的研发和产业化过程中得到了

*国家自然科学基金项目(51061004)资助。

广西科学 2013年11月 第20卷第4期

极大的关注^[6]。Inoue 等人用吸注方法制备了 Nd-Fe-Al大块非晶后^[7],开展了对该体系的磁性能 研究^[7~9]。文献^[10]探讨了锆(Zr)等的加入对 Nd-Fe-Al-B 非晶形成能力和磁性能的影响。从文献来看尚 未有用机械合金化方法制备 Nd-Fe-Zr-Al 体系的研 究报道。为了探讨锆对 Nd-Fe-Al 非晶体系的形成 能力和性能的影响,以及不同的制备方法对该体系非 晶形成的结构和性能的影响,本文拟分别通过电弧熔 炼及均匀化退火和机械合金化法制备 Nd_{60} Fe_{30-x} Zr $_x$ Al₁₀(x = 5, 10, 15, 20) 合金, 并对 Nd-Fe-Zr-Al 合 金的结构演变和磁性能进行研究,制备出高性能钕基

收稿日期:2013-08-05

修回日期:2013-09-18

作者简介:欧阳义芳(1965-),男,教授,主要从事凝聚态物理研究。

非晶态合金。

1 材料与方法

将 Nd(99.9%)、Fe(99.99%)、Zr(99.5%)和 Al (99.9%)按名义成分称量后,采用电弧炉熔炼,在氩 气的保护气氛下用铜坩锅反复熔炼 3 次使其充分均 匀化制备 Nd₆₀ Fe_{30-x} Zr_x Al₁₀ (x = 5, 10, 15, 20)合 金锭。制备的合金样品封装在石英管里,封装时石英 管内抽真空,然后置于管式炉中在 500℃均匀化退火 180 h。

在机械合金化制备过程中,由于 Nd 容易氧化, 我们首先将 Al 和 Nd 按照一定成分配比在真空电弧 炉中预熔,取出后研磨成 Al-Nd 粉末,然后将纯 Zr 粉(99.9%,300 目)、纯 Fe 粉(99.8%,200 目)与 Al-Nd 粉末按原子百分比配制成 Nd $_{60}$ Fe $_{30-x}$ Zr $_x$ Al $_{10}$ (x=5,10,15,20)成分的混合粉末,与不锈钢球一起置 于 QM-ISP 型行星式球磨机中。球磨用的不锈钢球 直径为 20mm,球磨机转速为 300r/min,球粉质量比 为 20:1,球磨机每 10min 改变一次旋转方向,经不 同球磨时间后在手套箱里取出少量粉末样品进行 分析。

结构测定采用 Rigaku D/Max-2500V 型 X 射线 衍射仪(XRD),扫描范围为 $20 \sim 80^{\circ}$,扫描速度为 10 deg/min,步长为 0.02° ,Cu K_a辐射($\lambda = 0.1542$ nm),工作电压和电流分别为 40 kV 和 120 mA。磁 性能的测试采用美国 Quantum Design 公司的 PPMS 磁性测试单元,磁场范围为 $0 \sim 2T$,测试温度为 300K。

2 结果与分析

采用电弧熔炼制备 Nd₆₀ Fe_{30-x} Zr_x Al₁₀ (x = 5, 10,15,20)合金并对其进行退火处理。由图 1 可以看 出,在 500℃退火 180 h后,Nd₆₀ Fe_{30-x} Zr_x Al₁₀ (x = 5,10,15,20)合金中均有 Nd 单质存在。Nd₆₀ Fe_{30-x} Zr_x Al₁₀ (x = 5,10,15,20)合金在 500℃退火 180 h 后的相组成主要是有 Nd、Fe₂ Zr 和 AlNd₃ 。 Nd₆₀ Fe₂₅ Zr₅ Al₁₀ 及 Nd₆₀ Fe₂₀ Zr₁₀ Al₁₀ 合金中有少量的 Fe₂ Zr 相 存在,而 Nd₆₀ Fe₁₅ Zr₁₅ Al₁₀ 与 Nd₆₀ Fe₁₀ Zr₂₀ Al₁₀ 合金中 几乎没有 Fe₂ Zr 相的存在。从 Al-Fe-Nd、Al-Zr-Nd 和 Al-Fe-Zr 等相图可知,在所研究的合金成分中,可 能存在的相有 Fe₁₇ Nd₂、Nd、 λ - Al_{4.5} Fe_{9.5} Nd₆ 和 Fe₂ Zr 和 AlNd₃等相,可能的原因是其余相的含量相对较少 或其形成能与已出现的相相比能量更高,从而抑制了 未观察到的相的生长所致。



图 1 Nd₆₀ Fe_{30-x} Zr _x Al₁₀ 合金的 XRD 图谱 Fig. 1 XRD patterns of Nd₆₀ Fe_{30-x} Zr _x Al₁₀ alloys (a) x = 5,(b) x = 10,(c) x = 15,(d) x = 20;∎: Nd, •: Fe₂ Zr, ▲: AlNd₂.

将 Nd₆₀ Fe₂₀ Zr₁₀ Al₁₀ 混合粉末在球磨机中球磨不 同时间。从图 2 可以看出, Nd_{60} Fe₂₀ Zr₁₀ Al₁₀ 在球磨 15h 后只剩下 Nd 及 Fe 主峰。随着进一步的球磨, 衍射峰逐渐宽化,且 Nd 和 Fe 的衍射峰逐渐消失,出 现非晶的漫散射峰,这是由于球磨过程中,球的不断 撞击产生了大量的微层状结构,使合金的晶粒不断细 化,原子可以通过层间的界面扩散形成非平衡固溶 体[11]。晶粒的内应力和内应变不断增大,大量位错 积累的结果导致位错胞的形成,并最终发展为纳米 晶。当晶格畸变和位错密度增加到系统自由能足够 高的时候可以获得非晶结构^[12]。从图 2 可见 Nda Fe_{20} Zr₁₀ Al₁₀ 球磨 100h 后已经完全非晶化。Nd₆₀ Fe_{30-x} Zr_x Al₁₀(x = 5, 10, 15, 20) 中其余 3 个样品在 球磨过程中的结构演变与 Nd60 Fe20 Zr10 Al10 相似,从 $Nd_{60}Fe_{30-x}Zr_{x}Al_{10}(x=5,10,15,20)$ 球磨 100 h 后 的 XRD 衍射图谱(图 3)可以看出,该体系的衍射峰 的形状基本相似,只是除了 Nd60 Fe20 Zr10 Al10 外,其余 3个样品中有少量的纳米晶铁存在,因而形成了非晶 和纳米晶的混合物。



图 2 $Nd_{60} Fe_{20} Zr_{10} Al_{10}$ 混合粉末球磨不同时间后的 XRD 图谱

Fig. 2 ~ XRD patterns of $Nd_{60}\,Fe_{2\,0}\,Zr_{10}\,Al_{10}$ mixture powders at different milling time



Guangxi Sciences, Vol. 20 No. 4, November 2013

从晶态 Nd_{60} Fe_{30- x} Zr _x Al₁₀ (x = 5, 10, 15, 20) 合金在 300K 温度下的磁滞回线(图 4)可见:合金皆 显示软磁性。而一般来说, Nd_{60} Fe₃₀ Al₁₀ 合金无论是 晶态还是非晶态均表现出硬磁特性^[7~9],锆的加入改 变了钕基合金的磁性能。当外加磁场为 2T 时,Nda $Fe_{25}Zr_5 Al_{10}$ 、 $Nd_{60} Fe_{20} Zr_{10} Al_{10}$ 、 $Nd_{60} Fe_{15} Zr_{15} Al_{10}$ 和 $Nd_{60} Fe_{10} Zr_{20} Al_{10}$ 合金的磁化强度分别为 8. 1 emu/g、 5.5 emu/g、1.9 emu/g 和 0.7 emu/g。磁化强度随 着 Zr 替代 Fe 量的增加而逐步降低。说明随着 Zr 逐 步替代 Fe, Nd₆₀ Fe_{30-x} Zr _x Al₁₀ (x = 5, 10, 15, 20)合 金的磁性能下降。由图 1 可知, $Nd_{60} Fe_{30-x} Zr_x Al_{10}$ (x = 5, 10, 15, 20)合金系主要由 Nd、Fe₂ Zr 和 AlNd。组成。Nd 固溶相是非磁性相,由 ALLOY DATABASE(http://alloy. phys. cmu. edu/)可知: Fe_2Zr 与 AlNd₃相磁矩的理论计算值分别为 5.994 μ_B 和 $0.000\mu_{\rm B}$,即 AlNd₃也是非磁性相,只有 Fe₂Zr 显 示出磁性。



图 3 $Nd_{60} Fe_{30-x} Zr_x Al_{10}$ 混合粉末球磨 100h 后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Nd_{60} Fe_{30- x} Zr _x Al₁₀ mixture powders after milling for 100h

(a) x = 5, (b) x = 10, (c) x = 15, (d) x = 20.

从图 4 可知: $Nd_{60} Fe_{25} Zr_5 Al_{10} 与 Nd_{60} Fe_{20} Zr_{10}$ Al₁₀ 合金在外加磁场为 2T 时合金磁化强度分别为 8.1 emu/g 与 5.5 emu/g;而 $Nd_{60} Fe_{15} Zr_{15} Al_{10} 与 Nd_{60}$ $Fe_{10} Zr_{20} Al_{10}$ 合金在外加磁场为 2T 时合金磁化强度 分别为 1.9 emu/g 和 0.7 emu/g。很明显, $Nd_{60} Fe_{25}$ $Zr_5 Al_{10} 与 Nd_{60} Fe_{20} Zr_{10} Al_{10}$ 合金的磁性要高于 Nd_{60} $Fe_{15} Zr_{15} Al_{10} 与 Nd_{60} Fe_{10} Zr_{20} Al_{10}$ 合金。由图 1 可知, 只有 $Nd_{60} Fe_{25} Zr_5 Al_{10}$ 及 $Nd_{60} Fe_{20} Zr_{10} Al_{10}$ 合金中有少 量的 $Fe_2 Zr$ 相存在,而 $Nd_{60} Fe_{15} Zr_{15} Al_{10}$ 与 $Nd_{60} Fe_{10}$ $Zr_{20} Al_{10}$ 合金中几乎没有 $Fe_2 Zr$ 相的存在。所以正是 由于 $Fe_2 Zr$ 相的存在导致合金磁性的差异。

从图 4 还可以发现, $Nd_{60} Fe_{30-x} Zr_x Al_{10}$ (x = 5, 10,15,20)合金的磁滞回线有明显的无饱和趋势。这 有可能是因为在铁磁体中的空隙、弱磁性和非磁性掺 杂物产生了散磁场,使晶体内磁化不均匀,因而阻止 其达到饱和;也有可能是因为晶体内部有剧烈的不均 广西科学 2013 年 11 月 第 20 卷第 4 期 匀局部形变,影响到很大体积范围内的电子自旋分 布,使其发生微扰,因而推迟了趋近饱和的过程。由 于合金中的主要相组成为 Nd、Fe₂Zr 及 AlNd₃,其中 Nd、AlNd₃皆不显示磁性,而有着磁性的 Fe₂Zr 相含 量很少,这点比较符合是由于大量的弱磁性和非磁性 掺杂物所产生的散磁场导致晶体内磁化不均匀,从而 阻止了样品磁化达到饱和的过程。



图 4 Nd₆₀ Fe_{30-x} Zr _x Al₁₀ 系列合金的磁滞回线 Fig. 4 Magnetic hysteresis loops of Nd₆₀ Fe_{30-x} Zr _x Al₁₀ alloys

(a) x = 5, (b) x = 10, (c) x = 15, (d) x = 20.

从 $Nd_{60} Fe_{30-x} Zr_x Al_{10} (x = 5,10,15,20)$ 系混 合粉末在球磨 100 h 后形成的纳米非晶态合金在 300K 温度下的磁滞回线(图 5)可见,合金均表现出 软磁性。 $Nd_{60} Fe_{25} Zr_5 Al_{10}$ 、 $Nd_{60} Fe_{20} Zr_{10} Al_{10}$ 、 Nd_{60} $Fe_{15} Zr_{15} Al_{10}$ 和 $Nd_{60} Fe_{10} Zr_{20} Al_{10}$ 的饱和磁化强度分 别为 17.4 emu/g、13.8 emu/g、13.0 emu/g 和 9.7 emu/g,即随着 Zr 含量的增加,混合粉末的饱和磁化 强度逐步递减。由此可知, $Nd_{60} Fe_{30-x} Zr_x Al_{10} (x = 5,10,15,20)$ 系混合粉末中随着 Zr 的逐步替代 Fe, 其磁性能是逐步减弱的。与图 4 相比较可以发现,同 成分纳米非晶态合金的磁性能略优于相应的晶态材 料的磁性能。从图 4 和图 5,并结合图 1 和图 3 可以 看出,随着锆含量增加,合金磁化强度的降低主要取 决于样品中 Fe₂Zr 含量的减少。



图 5 球磨 100 h Nd₆₀ Fe_{30-x} Zr _x Al₁₀ 混合粉末的磁滞回线 Fig. 5 Magnetic hysteresis loops of Nd₆₀ Fe_{30-x} Zr _x Al₁₀ mixture powders after milling for 100h

(a) x = 5, (b) x = 10, (c) x = 15, (d) x = 20.

3 结论

分别采用电弧熔炼和机械合金化方法制备了晶 态和纳米非晶态 $Nd_{60} Fe_{30-x} Zr_x Al_{10}$ (x = 5, 10, 15, 20)合金,并对其结构和磁性能进行了研究,结果 表明:

(1)采用电弧熔炼制备的晶态 $Nd_{60} Fe_{30-x} Zr_x$ $Al_{10}(x = 5, 10, 15, 20)$ 合金主要由 $Nd_{x}Fe_{2} Zr$ 和 $AlNd_{3}$ 组成,其中对于合金磁性能起主导作用的为有 磁性的 $Fe_{2}Zr$ 相。晶态的 $Nd_{60}Fe_{30-x}Zr_x Al_{10}$ 合金均 为软磁性合金。随着 Zr 的逐步替代 Fe_{3} 合金磁性逐 步减弱。

(2) 采用机械合金化方法制备的纳米非晶态 Nd₆₀ Fe_{30-x} Zr_x Al₁₀ (x = 5, 10, 15, 20)合金中,Nd₆₀ Fe₂₀ Zr₁₀ Al₁₀ 完全非晶化。Nd₆₀ Fe₂₅ Zr₅ Al₁₀、Nd₆₀ Fe₂₀ Zr₁₀ Al₁₀、Nd₆₀ Fe₁₅ Zr₁₅ Al₁₀ 和 Nd₆₀ Fe₁₀ Zr₂₀ Al₁₀ 合金的 饱和磁化强度分别为 17.4 emu/g、13.8 emu/g、13.0 emu/g 和 9.7 emu/g。随着 Zr 含量的增加,混合粉 末的饱和磁化强度下降。

(3) 锆替代铁,使得钕基合金的磁性能由硬磁变 为软磁。相同成分的纳米非晶态 $Nd_{60} Fe_{30-x} Zr_x Al_{10}$ (x = 5,10,15,20) 合金的饱和磁化强度要高于相应 的晶态材料的饱和磁化强度。

(4)从非晶形成来看, $Nd_{60} Fe_{30-x} Zr_x Al_{10}$ (x = 5,10,15,20)合金中, $Nd_{60} Fe_{20} Zr_{10} Al_{10}$ 的非晶形成能力最强。

参考文献:

- [1] Yang Y C, Zhang X D, Kong L S, et al. New potential hard magnetic material-NdFe₁₁ TiN_x [J]. Solid State Commun, 1991, 78(4): 317-320.
- [2] Li Y P, Coey J M D. Electronic structure and magnetism of Y(Fe₁₁ Ti) and Y(Fe₁₁ Ti)N[J]. Solid State Commun, reserves reserves

1992,81 (6):447-449.

- [3] Asano S, Ishida S. Electronic structures and improvement of magnetic properties of RFe₁₂ X(R=Y,Ce,Gd; X=N,C)[J]. J Phys: Condens Matter, 1993, 2:155-168.
- [4] Yang Y C, Zhang X D, Ge S L, et al. Magnetic and crystallographic properties of novel Fe-rich rare-earth nitrides of the type RFe₁₁ TiN₁₋₈[J]. J Appl Phys, 1991, 70 (10):6001-6005.
- [5] Tetean R, Burzo E, Chioncel L, et al. Electronic structures and magnetic properties of YFe_{12-x} V x compounds
 [J]. J Magn Magn Mater, 2002, 242-245: 836-838.
- [6] 林河成.中国稀土永磁材料的发展现状及前景(续)[J]. 矿业快报,2006:1-4.
- [7] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A. Hard magnetic bulk amorphous Nd-Fe-Al alloys of 12 mm in diameter made by suction casting[J]. Mater Trans JIM, 1996, 37:636-640.
- [8] Inoue A, Zhang T, Zhang W. Bulk Nd-Fe-Al amorphous alloys with hard magnetic properties [J], Mater Trans JIM, 1996, 37:99-108.
- [9] Bai Q,Xu H,Tan X H. Magneic properties of the Fe-Nd -Al alloys prepared by suction casting [J]. J Mater Sci, 2007,42:8248-8250.
- [10] Bai Q.Xu H. Tan X H. Effect of Zr addition on glassforming ability and magnetic properties of Fe-Nd-Al-B alloys prepared by suction casting[J]. Chin Phys Lett, 2009,26:057503-1-4.
- [11] 庞秋,谷万里,冯柳,等. 机械球磨法制备 CNTs/Al 复合粉末的工艺过程研究[J]. 热加工工艺,2009(04):46 -48.
- [12] 余宗森,田中卓.金属物理[M].北京:冶金工业出版 社,1982.

(责任编辑:陈小玲)

广西认定首批 60 个院士工作站

新闻时间:2013-05-28

广西柳工机械股份有限公司、广西科学院等 50 家企事业单位建立的 60 个院士工作站,日前被认定为首批 广西院士工作站。首批 60 个广西院士工作站中,建在企业的有 24 家,建在大学的有 16 家,建在科研事业单位 的有 20 家。据了解,借助院士等高层次人才智力,推进"富民兴桂"、"人才强桂"战略,是实现"广西梦"的重要 举措。此前,广西已聘请 116 位院士担任自治区主席院士顾问。

摘自科学网