摘　要

纳米晶复合永磁材料是由硬磁相和软磁相在纳米尺度内，通过两相间的交换耦合作用复合而成，它由硬磁相提供高的矫顽力，软磁相提供高的饱和磁化强度，具有高剩磁、高最大磁能积以及低稀土含量等优点，有望发展成为新一代高性能的稀土永磁材料。

为改善纳米晶复合永磁合金的微观结构以提高磁性能，本论文从合金成分的优化和晶化工艺的改进两个方面，对纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁合金进行了较为深入的研究。通过采用 X 射线衍射(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)、透射电镜(TEM)、三维原子探针技术(3DAP)、振动样品磁强计(VSM)和穆斯堡尔谱仪等分析仪器和手段，重点研究了微合金化元素 Zr、Nb、Ga 对纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁合金的晶化行为、微观结构、磁性能及其温度稳定性的影响规律和作用机理。通过对快淬 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁合金进行脉冲磁场退火，探讨了磁退火对合金的晶化过程、交换耦合作用、显微结构以及磁性能的影响机制，寻求到一种新的有效提高纳米晶复合永磁材料磁性能的晶化工艺方法。本文的主要研究结果如下：

在纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x＝0~4)合金中，Zr 元素的添加优化了合金的晶化过程，抑制了软磁相晶粒的长大，改善了材料的微结构，从而增强软、硬磁相之间的交换耦合作用，有效提高合金的磁性能。同时，Zr 在一定程度上提高了磁体的温度稳定性，改善了磁体的不可逆磁通损失。制备的纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 粘结磁体的温度系数 α＝－0.13%/℃，β＝－0.35%/℃，在 150℃环境温度下时效 100h 后，磁体的不可逆磁通损失 δ_{irr}＝－4.50%。

Nb 元素的添加，明显提高了纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0~3)合金的矫顽力，细化了合金晶粒尺寸，从而有利于减小材料内部的散磁场，改善了合金的温度稳定性。3DAP 研究结果发现，在纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 永磁合金中，添加的 Nb 原子在晶间产生明显的富集，形成了晶间 NbFeB 相，从而增强了硬磁相的磁晶各向异性场，提高了合金的磁性能。

在纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0~1)永磁合金中，添加微量的Ga元素后，提高了合金的居里温度，从而改善合金的温度系数和不可逆磁通损失。快淬速度为 18m/s 的合金经 710℃退火处理，制备的纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 粘结磁体具有优异的磁性能，J_r=0.73T，$_iH_c$=643kA/m，$(BH)_{max}$=82kJ/m^3，α=−0.095%/℃，β=−0.35%/℃，δ_{irr}=−4.06%。

对快淬非晶 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金进行脉冲磁场退火发现，同常规退火相比，磁退火降低了合金的最佳退火温度，提高了非晶晶化时的形核率，改善了合金的微结构，从而增强了软、硬磁性晶粒间的交换耦合作用，明显提高了合金的磁性能，经 670℃磁退火后合金具有最佳的磁性能，即 $_iH_c$=586kA/m，J_r=1.01T，$(BH)_{max}$=138kJ/m^3，最大磁能积比常规退火提高 15%。

对 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金在居里温度以下进行脉冲磁场退火发现，磁退火后样品的磁性能明显提高，尤其是剩磁和最大磁能积，其中最大磁能积较常规退火最大可提高 24.8%。利用脉冲磁场在合金的居里温度以下进行退火为制备高性能纳米晶复合永磁材料提供了一种新的工艺方法。

关键词： 纳米晶复合；微结构；磁性能；脉冲磁场

ABSTRACT

Nanocomposite magnets consisting of a hard magnetic phase with high anisotropy and a soft magnetic phases with high saturation magnetization have been widely studied experimentally and theoretically owing to their unusually high remanence, energy product and low cost. The high remanence in nanocomposites arises from the exchange coupling between the magnetically hard and soft phases.

In this dissertation, the influences of alloy compositions and crystallization techniques on the magnetic properties and microstructure for nanocomposite $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe permanent magnets have been investigated clearly. X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimeter (DSC), transimission electron microscope (TEM), three-dimensional atom probe (3DAP), vibrating sample magnetometer (VSM) and Mössbauer spectroscopy have been employed. Special attention has been paid to the effects of Zr, Nb and Ga on the crystallization behavior, microstructure, magnetic properties and temperature stability for nanocomposite $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe magnets. Pulsed magnetic field was employed when annealing, and the effects of manetic annealing on the exchange coupling, microstructure and magnetic properties for nanocomposite $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe magnets have been studied in detail. The results show that:

The addition of Zr changed the crystallization behavior of amorphous phase, inhibited the grain growth, and thus enhanced the exchange coupling bwteen magnetically soft and hard phases for nanocomposite $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0~4) magnets. The temeperature stability and irreversible flux aging loss were improved by proper Zr addition. The optimal magnetic properties for nanocomposite $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ magnet are: $\alpha=-0.13\%/℃$, $\beta=-0.35\%/℃$ and $\delta_{irr}=-4.50\%$, respectively.

The addition of Nb element improved obviously the coercivity of nanocomposite $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0~3) magnets. Nb addition made grains smaller and led to the homogenization and regularization of grains, which is benifical to reduce inner dispersal magnetic field and improve the thermal stability of the alloys. An intergranular NbFeB phase with Nb-enriched atoms between magnetic phases was observed by 3DAP technique, which is the main reason for microstructure refinement and magnetic properties improvement for nanocomposite $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ alloy.

Proper Ga addition improved the Curie temperature of nanocomposite $Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0~1) alloys, thus the temperature coefficient and irreversible flux aging loss were improved. The optimal magnetic properties of J_r= 0.73T, ${}_iH_c$=643kA/m, $(BH)_{max}$=82kJ/m^3, α=−0.095%/℃, β=−0.35%/℃ and δ_{irr} =−4.06% were obtained for nanocomposite $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ alloy.

The melt-spun $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ alloy ribbons were annealed in a pulsed magnetic field. The results revealed that the optimal annealing temperature was degraded and the nucleation rate was elevated by magnetic annealing. The magnetic annealing also led to a refined microstructure and an enhanced exchange coupling between magnetically hard and soft phases. The optimal magnetic properties of ${}_iH_c$= 586kA/m, J_r=1.01T and $(BH)_{max}$=138kJ/m^3 were obtained for nanocomposite $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ alloy ribbons annealed with a pulsed magnetic field at 670 ℃ for 4min. The $(BH)_{max}$ was enhanced by 15% compared with that of samples without magnetic annealing.

The melt-spun $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ alloy ribbons were annealed in a pulsed magnetic field at temperatures near the Curie temperature of the alloy. The results demonstrated that the remanence and the maximum energy product were obviously improved when annealed below the Curie temperature of the alloy. The $(BH)_{max}$ was enhanced by 24.8% compared with that of samples without magnetic annealing at 300℃. It provides a new way to improve the magnetic properties of

nanocomposite permanent magnets produced by pulsed magnetic annealing at temperatures below the Curie point of the alloys.

Keywords: nanocomposite, microstructure, magnetic properties, pulsed magnetic field

原 创 性 声 明

本人声明：所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已发表或撰写过的研究成果。参与同一工作的其他同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签 名：张士岩 日 期：2007.12.13

本论文使用授权说明

本人完全了解上海大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留论文及送交论文复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签 名：张士岩 导师签名：徐晖 日期：2007.12.13

第一章 绪 论

随着人类文明的进步，现代社会对高性能磁性材料的需求日益增大，特别是电子工业的迅猛发展更是对其性能提出了越来越高的要求。近年来的磁性材料，由于组织的微细化、晶体学方位的控制、薄膜化、超晶格等新技术的开发，其特性显著提高。这些不仅对电子、信息产品等特性的飞跃提高作出了重大贡献，而且成为新产品开发的原动力。目前，磁性材料已成为支持并促进社会发展的关键材料。

1.1 永磁材料概述及其应用背景

根据用途和特性不同，磁性材料可分为：软磁材料、硬磁材料、半硬磁材料、磁滞伸缩材料、磁致冷材料、磁记录材料等。磁性材料已经广泛应用于各行各业，与人们的生活休戚相关。无论是从计算机产业中所必须的磁记录材料到通讯器件，还是从电子电机行业到自动化行业，无不体现出磁性材料广泛的应用背景，其中用量最大和用途最广的当属软磁材料和硬磁材料。

软磁材料是既容易受外加磁场磁化，又容易退磁，矫顽力很低的磁性材料，其主要特点是：高磁导率、低矫顽力、高饱和磁通密度、低磁损耗以及高稳定性。软磁材料主要有以金属软磁材料（如硅钢片、坡莫合金等）和铁氧体软磁材料（如 MnZn，NiZn 系等）为代表的晶体材料、非晶态软磁合金（主要分为 Fe 基和 Co 基两种）、纳米晶软磁合金、纳米粒状软磁合金、纳米结构软磁薄膜和纳米线等，其中纳米晶合金的综合性能最好，其大体可以分为三类：Fe 基、Co 基、Ni 基，而 Fe 基纳米晶软磁合金成为当今研究开发的重点。

硬磁材料是指材料被外场磁化后去掉外磁场仍能保持较强剩磁的磁性材料，其主要特点是：高矫顽力、高剩余磁化强度、最大磁能积高等。由于软磁材料的矫顽力低，技术磁化到饱和并去掉外磁场后，它很容易退磁；而硬磁材料矫顽力高，经技术磁化到饱和并去掉磁场后，仍能长期保持很强的磁性，因此硬磁材料又称为永磁材料或恒磁材料。

永磁材料能够把外磁场对它所做的磁化功以磁能的形式储存起来，利用永磁材料磁极的相互作用，可以实现机械能或声能与电磁能的相互转换。利用其能量转换功能和磁的各种物理效应，如磁共振效应、磁化学效应、磁生物效应、磁光效应、磁阻效应和磁霍尔效应等，可将永磁材料做成多种形式的永磁功能器件[1]。这些永磁功能器件已成为计算机、网络信息、通讯、航空航天、交通、办公自动化、家电、人体健康与保健等高新技术领域的核心功能器件。可以认为，永磁材料已成为高新技术、新兴产业与社会进步的重要物质基础之一。表1.1为永磁材料的主要应用领域。

表1.1 永磁材料的应用领域

应用领域	具体用途
微波通讯技术	磁控电子管、磁控行波管、返波管、环形器
电机工程	音圈电机、步进电机
仪器仪表	磁电式测量仪表、磁电式电子钟表
电声器件	扬声器、话筒、拾音器、助听器、电声传感器
磁力机械	磁力传感器、磁制动器、磁性轴承、磁力泵、磁性阀、磁锁
磁分离技术	选矿、原材料处理、水处理
交通运输工程	磁悬浮列车、轿车
医疗器械	核磁共振成像仪、静磁医疗磁片、磁疗机

1.2 永磁材料的发展历程

1.2.1 永磁材料的发展概述

永磁材料主要有铁氧体永磁材料、稀土永磁材料和其他永磁材料等，根据材料成分可以把永磁材料的发展过程分为三个阶段[2]。第一阶段：1900年开始

生产的铸造永磁材料，如铝镍钴合金，此类材料的居里温度很高（可高达 890 ℃），温度稳定性很好，但是它含有较多的战略金属 Co 和 Ni，价格昂贵。第二阶段：1950 年初发展的铁氧体，主要有钡铁氧体和锶铁氧体，铁氧体永磁材料的磁性能不高，但原材料资源丰富、价格低，应用广泛。第三阶段：1960 年初发现的稀土永磁材料。稀土永磁材料又称为稀土金属间化合物永磁材料，它是以稀土金属元素与过渡族金属元素所形成的金属间化合物为基体的永磁材料。稀土永磁材料是当今磁性能最好，发展最快的永磁材料，它自出现以来，已历经三代：$SmCo_5$(1:5)系列、Sm(Co, Cu, Fe, Zr)$_{7.2}$(2:17)系列和 NdFeB 系稀土永磁材料[3-5]。目前，人们对稀土永磁材料正做更深入和广泛的研究及开发，其性能、产量都在进一步提高。

1.2.2 NdFeB 基稀土永磁材料

由于 Co 属于战略元素，Sm 在地球中的含量较为稀少，这使 Sm-Co 型磁体的推广应用受到限制。为了摆脱 Sm 和 Co 的束缚，人们把注意力转到了第三代稀土铁基化合物的研究上。从 1980 年起，Croat、Koon、Becker 和 Hadjipanayis 等人[6-9]广泛研究了 R-Fe 系微晶永磁体。在研究 B 对合金非晶化的影响中，发现了具有高各向异性的四方结构的 $R_2Fe_{14}B$ 化合物。1984 年，Sagawa、Croat 和 Koon 等人[10,11,5]几乎同时报道了以四方相 $Nd_2Fe_{14}B$ 为主相的 NdFeB 稀土永磁材料，从而宣告了第三代稀土永磁材料的诞生。

稀土 Nd 的资源相对丰富，而且在 NdFeB 稀土永磁材料中含量也不高，使其价格大幅降低，同时它又具有创记录的最大磁能积（理论磁能积可高达 512kJ/m^3）、高的磁晶各向异性场（H_A=7.3T）和高的饱和磁极化强度（J_S=1.6T），因而受到广泛关注。

NdFeB 系永磁材料的不足之处是其居里温度相对较低（T_c=312℃），矫顽力也不够高，热稳定性和抗腐蚀性较差，一定程度上限制了它的应用。因此，自从 NdFeB 磁体问世以来，人们一直致力于通过合金元素的部分替代等方法来改善其热稳定性和抗腐蚀性，并进一步提高其相关技术磁性。

1.2.3 铁基稀土间隙化合物永磁材料

为获得性能优良而价格低廉的磁体，1990 年，Coey 和杨应昌等人开展了稀土－过渡族金属间化合物的研究。Coey 等[12]采用气－固相反应的方法制备出了 $R_2Fe_{17}N_x$（x=0~3）系列间隙化合物，其中化合物 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 的居里温度为 521 ℃，各向异性场为 14T，均高于 $Nd_2Fe_{14}B$ 相，饱和磁化强度为 1.54T，与 $Nd_2Fe_{14}B$ 相当。杨应昌等人[13]首次研究发现 $NdFe_{12-x}M_xN_y$（M＝Ti，Mo，W，x＝1~2）等间隙化合物具有强的各向异性，采用气－固相反应法制备出性能为 J_r＝1.02T，μ_0H_c＝0.6T，$(BH)_{max}$＝21.2MGOe 的间隙化合物稀土永磁材料，随后对 1:12 型稀土铁基化合物的氮化工作作了更为详细的研究[14]，开创了稀土永磁新型化合物研究的新局面。

然而，气－固相反应形成的氮化物高温情况下并不稳定，况且采用烧结工艺进行材料制备存在一定的困难。1992 年，中科院物理所沈保根等人采用快淬工艺制备了高稳定性的 $R_2Fe_{17}C_y$ 碳化物，其后的研究表明，少量的非磁性元素 Ga，Al，Si 等替代 2:17 相中的部分 Fe 原子也可以改善磁性能，有助于高稳定性稀土碳化物的合成[15,16]，但是非磁性原子的替代导致饱和磁化强度有所降低，况且制备出具有一定优势的商品化磁体还存在很大困难。

人们在开发利用第三代稀土永磁材料的同时，并没有停止新一代永磁材料的研究和发现。其中纳米晶复合交换耦合磁体就是一种全新的稀土永磁材料，它由具有纳米级尺寸的硬磁相晶粒和软磁相晶粒复合而成，具有不可比拟的优异的理论磁性能，我们将其单独列为一个章节进行详细介绍。

1.3 纳米晶复合永磁材料

任何一种磁性材料的出现均有其应用背景和理论依据。硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的高磁晶各向异性使得各种烧结 NdFeB 磁体和单相粘结 NdFeB 磁体在高退磁场环境中得到了广泛的应用。而软磁相的低磁晶各向异性、高饱和磁极化强度使其成为一种性能超群的软磁材料。人们很自然地想到，能否得到一种磁体，使其既具有硬磁相的高矫顽力又具有软磁相的高饱和磁极化强度的优点。正是在

这种背景下，纳米晶复合永磁材料应运而生。

1.3.1 纳米晶复合永磁材料的发现

1988 年荷兰飞利浦公司的 Coehoorn 等人[17]利用熔体快淬的方法制备出了 $Nd_4Fe_{78}B_{18}$ 非晶薄带，经 670℃/30min 晶化处理后得到的各向同性磁粉，具有明显的剩磁增强效应，即 M_r/M_s=0.75（由 Stoner-Wohlforth 理论可知，单轴各向同性的永磁体剩磁比一般为 M_r/M_s=0.5），并呈现永磁特性：$\mu_0 M_s$=1.6T，$\mu_0 M_r$=1.2T，$_iH_c$=320kA/m，$(BH)_{max}$=95kJ/m^3。令人感兴趣的是，这种合金同时存在着软磁相和硬磁相，尺寸约为 10nm 的硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒分布在尺寸约为 30nm 的软磁相 Fe_3B 晶粒之间。在这种磁体中，软磁相抗反磁化的能力来自软磁相晶粒和硬磁相晶粒间的铁磁交换耦合作用，这种由软磁相提供高的饱和磁化强度和硬磁相提供高的矫顽力，且基于纳米结构并通过交换耦合的紧束缚作用使软磁相硬磁化的永磁材料，可称之为双相纳米结构交换耦合永磁材料，即纳米晶复合永磁材料。这种新概念和新原理的出现，是永磁材料发展的一个重要里程碑，为研究开发下一代超高性能的永磁材料提供了新思路。

1.3.2 纳米晶复合永磁材料的特点

纳米晶复合永磁材料是硬磁相与软磁相在纳米尺度范围内复合而成的。与传统的永磁合金相比，纳米晶复合永磁合金具有以下特点：

（1）明显的剩磁增强效应[18-20]。纳米晶复合磁体的基体相可以是软磁相，也可以是硬磁相，两相的数量可以连续地过渡，两相均高度弥散地均匀分布，彼此在纳米级范围内复合，两相颗粒尺寸达到纳米级大小，两相的界面在晶体学上是共格的；存在界面相，两相的界面处存在磁交换耦合作用；虽然两相的磁晶各向异性常数相差较大，但在磁交换耦合作用下，当有外磁场作用时，软磁相的磁矩要随硬磁相的磁矩同步转动，磁体的磁化与反磁化具有单一铁磁性特征，剩磁状态下软磁性相的磁矩将停留在硬磁性相磁矩的平均方向上，使整个磁体的剩磁大大高于仅由硬磁相组成的单相永磁材料，产生明显的剩磁增强

效应。

（2）极高的理论最大磁能积。微磁学计算表明[21-23]，各向同性的 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 型复合磁体的最大磁能积 $(BH)_{max}$ 可达到 662kJ/m^3，$Sm_2Fe_{17}N_3/\alpha$-Fe 型可达到 880kJ/m^3，而 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 与 $Fe_{65}Co_{35}$ 做成的复合多层膜，$(BH)_{max}$ 可高达兆焦耳(10^6J/m^3)，即所谓的“兆焦磁体”，理论值大大高于现有 $Nd_2Fe_{14}B$ 单相永磁材料的 512kJ/m^3。

（3）较低的稀土含量。复合磁体中含有 α-Fe，Fe_3B 等软磁性相，磁体的稀土含量大大降低，这不但降低了永磁材料制造的原材料成本，还会使永磁材料的温度稳定性、耐热性和抗氧化性均有一定的改善和提高[24,25]。

（4）较高的居里温度[26]。在纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁合金中，软磁相α-Fe 的居里温度为 760℃，硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的居里温度为 310℃，因其纳米尺度下的交换弹性耦合作用，会使整体 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 系纳米晶复合永磁材料的居里温度提高，这种“交换弹性耦合”作用比只具有硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 永磁材料的 3d 轨道与稀土元素 4f 轨道之间的相互作用力更有效。

1.3.3 纳米晶复合永磁材料的制备工艺

1.3.3.1 机械合金化法

机械合金化法是以纯元素粉或合金粉的混合物为原始材料，在惰性气体保护下，用球磨机对原料粉进行高能球磨，利用球磨产生的能量使原料粉发生固相反应，得到非晶相或纳米晶相，然后对其进行晶化热处理，最终获得所需的相组成和显微结构。1993 年 Ding 等人[27]首先采用机械合金化来制备纳米晶复合 $Sm_2Fe_{17}N_x/\alpha$-Fe 永磁材料。其工艺过程是将原材料和钢球按一定比例一起放入球磨罐中，充入高纯氢气后进行研磨，研磨后在手套箱的保护气氛下打开容器，用硬质合金刮板从球磨容器内刮取机械合金化材料，并在玛瑙研钵中研制成粉。这种粉末经较低温度（700℃）下退火，再在氮气中于 400～500℃进行氮化处理，可得到由硬磁相 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 和软磁相 α-Fe 组成的纳米晶复合材料，平均晶粒尺寸约为 50nm。Jurczyk 和 Miao 等人[28,29]用机械合金化法对

$Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 型纳米晶复合磁体进行了研究，结果发现：长时间高能球磨的产物为非晶相和极细小的 α-Fe 晶粒。将高能球磨的产物在 600～850℃晶化处理 30min，可得到纳米晶软、硬磁性相复合的微结构。

机械合金化法成本低，是制备纳米晶复合永磁体的重要方法之一。用该方法已制备出 $Sm_2Fe_{17}N_x/\alpha$-Fe、$SmCo_5/\alpha$-Fe、$Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 等纳米晶复合磁体。但机械合金化制备的超微细粉不能与空气接触，否则极易氧化自燃，工艺条件苛刻。

1.3.3.2 HDDR 法

HDDR 方法是 Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination 的简称，即氢化－歧化－分解－再结合。其过程是把合金破碎成粗粉，在真空炉内加热到一定温度，通入氢气进行氢化处理，合金吸氢并发生歧化反应，然后将氢气抽出，使之再化合为具有纳米晶粒结构的稀土永磁粉末。Hidaka 等人[30]首次采用 HDDR 法制备出了 $Sm_2Fe_{17}N_x/\alpha$-Fe 复合磁体。他们把电弧炉熔炼的母合金通过单辊激冷法制成合金薄带，经 HDDR 处理后进行氮化，从而获得了由 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 和 α-Fe 两相组成的纳米晶复合磁体。

HDDR 工艺具有氧含量低、粉末晶粒细小等优点，因而磁体的矫顽力得以提高，适合制备各向同性的粘结磁体。Gutfeis 等[31]采用 HDDR 法将 $Nd_{16.2}Fe_{75.2}B_{8.6}$ 合金在氢气下研磨反应，并在 650℃低温进行恢复重组过程，获得了 18.8kOe 的矫顽力。就目前而言，用 HDDR 法制备纳米晶复合交换耦合磁体的工艺条件及参数要求相当苛刻，因而目前对它的研究较少；而且氢气的加入使操作变得非常危险，应配备专用的安全装置。

1.3.3.3 磁控溅射法

磁控溅射法是通过磁控溅射将待制备的化合物溅射到基片上，形成磁性薄膜。采用这种方法可以通过调整溅射的时间来控制膜层的厚度。研究表明，这种方法制备的多层膜具有磁交换耦合特性。如在 650℃基片上制备的 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 薄膜，在 α-Fe 体积分数为 17%时，可获得 $M_r/M_s=0.96$ 的高剩磁

比[32]。这类方法存在的主要问题是容易出现晶粒的异常长大。磁控溅射法对于制备高磁能积的纳米晶复合交换耦合磁体有很好的应用前景，但是这种方法不适合制备块体。

1.3.3.4 熔体快淬法

熔体快淬法是在惰性气体保护下，将熔融的合金液喷射(或浇铸)到高速旋转的冷却辊轮表面，以 10^5~10^6℃/s 的冷却速度快速凝固，直接形成纳米晶复合永磁材料，或者将快淬形成的非晶薄带经过适当晶化热处理获得纳米晶软、硬磁相的复合结构。目前用于制备快淬纳米晶复合永磁材料的设备有两种，分别是感应喷淬式快淬炉和电弧溢流式快淬炉。

由于熔体快淬法具有工艺简单，操作方便等优点，有利于工业化生产。本研究也是采用这种方法来开展工作。

1.3.4 纳米晶复合永磁材料的理论研究

纳米晶复合永磁材料中，晶粒间存在两种相互作用：长程静磁相互作用和近邻晶粒间的交换耦合作用。晶粒间的交换耦合作用是一种短程作用，其影响范围与晶粒畴壁厚度相当，一般为纳米数量级。随着晶粒尺寸的减小，晶粒间的交换耦合相互作用对材料磁性能的影响越来越大。纳米磁性材料中的晶粒交换耦合相互作用远远超过了静磁相互作用，致使晶粒尺寸减小到纳米量级(1～100nm)时，材料的磁性能发生显著的改变。图 1.1 为典型的纳米晶复合永磁材料的理想模型及其退磁曲线。

交换耦合相互作用是指两个相邻晶粒直接接触时，界面处不同取向的磁矩产生交换耦合相互作用，阻止其磁矩沿各自的易磁化方向取向，使界面处的磁矩取向从一个晶粒的易磁化方向连续的改变为另一个晶粒的易磁化方向，使混乱取向的晶粒磁矩趋于平行排列，从而导致磁矩沿外场方向的分量增加，产生剩磁增强效应。晶粒交换耦合相互作用的强弱与晶粒耦合程度同晶粒的尺寸及相对取向有关。晶粒界面直接耦合越多，交换作用越强；晶粒尺寸越小，比表面积越大，界面处的交换耦合相互作用对磁体性能影响越显著；近邻晶粒的易

磁化方向夹角越大，交换耦合相互作用越明显地使混乱取向的晶粒趋于平行排列，磁体的剩磁增强作用越显著。例如，对于由硬磁性的 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒和软磁性的 α-Fe 或 Fe_3B 晶粒构成的纳米晶复合永磁材料，Kneller 等人[33]的一维简化模型理论分析指出：当晶粒尺寸接近 10～20nm 时，由于软、硬两相晶粒的交换耦合作用，具有高各向异性的硬磁性晶粒阻止软磁性晶粒反磁化核的形成及扩张，可使材料同时具有软磁相的高饱和磁化强度和硬磁相的高矫顽力，从而具有高的最大磁能积。

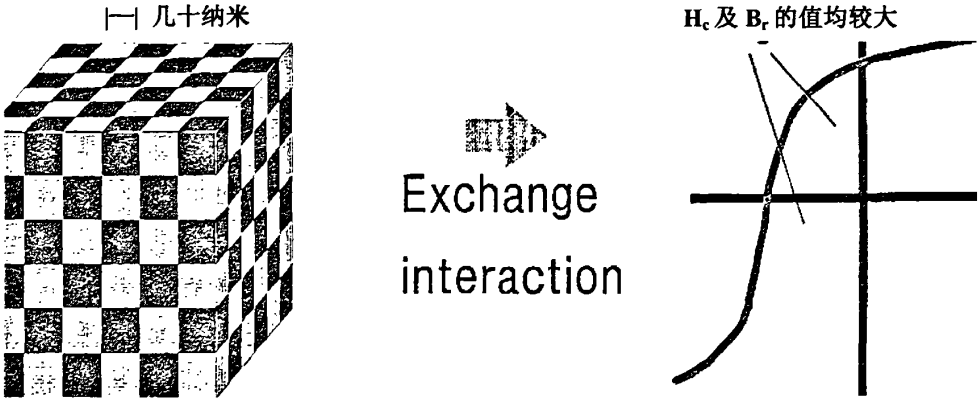


图 1.1 典型的纳米晶复合永磁材料及其退磁曲线

1992 年，Fukunaga 等人[34]开始采用微磁学有限元方法研究各向同性纳米晶磁体磁性能与晶粒尺寸之间的关系。他们考虑纳米晶复合 NdFeB 永磁体由 8000 个边长为 L、混乱取向的立方体组成，通过描述 6 个最近邻晶粒的交换耦合相互作用和 1330 个晶粒之间的静磁相互作用，给出系统的总磁自由能，然后根据总磁自由能取最小值决定系统平衡状态的原理进行求解，其结果定性说明了晶粒尺寸减小和剩磁增强以及矫顽力减小之间的关系。

1993 年 Skomski 和 Coey[21-23]提出了取向的各向异性模型，基体相是硬磁相 2:17 型稀土铁氮化物，软磁相 α-Fe 是纳米级的球状颗粒，高度弥散地分布于基体相内，如图 1.2 所示。模型假定理想的复合磁体的微观结构满足如下条件：两相结晶连续，尺寸在 10nm 左右，两相之间无非磁性相存在且完全耦合。他

们分析从取向完全一致的磁化状态开始，当内场达到成核场时，开始出现磁化反转。应用微磁学理论计算这种模型的磁化与反磁化过程和它的磁参量。计算表明：若将 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 和 α-Fe 制成纳米晶复合磁体，其磁能积可达到 $(BH)_{max}$=880kJ/m^3。如果将 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 和 $Fe_{65}Co_{35}$ 做成复合多层膜，当硬磁相的体积百分数仅为 9%时，并使 $Fe_{65}Co_{35}$ 厚度等于硬磁相的畴壁宽度，则这种纳米晶复合多层膜的最大磁能积可达 1090kJ/m^3，这就是所谓的“兆焦耳磁体”。

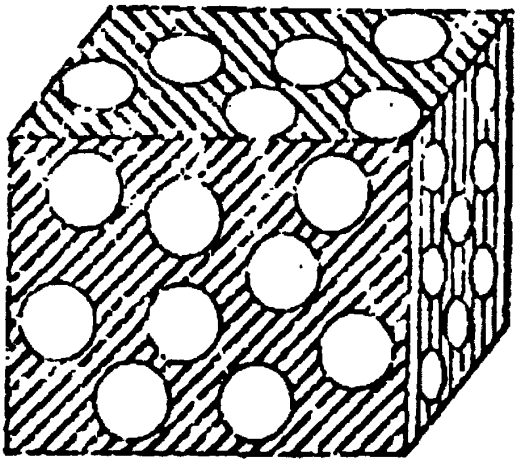


图 1.2 取向的各向异性模型

另外，近些年，中科院金属所、中科院物理所、山东大学以及吉林大学等国内相关专家学者也开展了相应的理论模拟工作。其中孙校开等人[35]将纳米晶复合永磁体计算模型建立在由边长为 a 的立方体纳米晶粒以简立方形式紧密堆砌，硬磁性相的易磁化轴在磁体内随机分布的基础上，根据磁体的总自由能极小值原理进行了计算，并给出了纳米晶复合永磁体矫顽力随晶粒尺寸变化在某一个值出现极大值的结论。

高汝伟等[36,37]利用计算机模拟技术研究了纳米晶复合永磁材料中晶粒交换耦合作用对有效各向异性的影响。计算结果表明：交换耦合作用随纳米晶粒尺寸减小而增强，材料的有效各向异性随晶粒的减小而下降，随软磁性相成分的增加而降低。综合考虑剩磁和各向异性随晶粒尺寸减小具有相反的变化趋势，

为得到具有高磁能积的复合磁体，晶粒尺寸应在 10~15nm 范围，软磁相的比例应限制在 50%以内。

韩广兵等[38,39]研究了硬磁相晶粒间交换耦合作用对磁体有效各向异性的影响，以及软、硬磁性晶粒间的交换耦合作用和有效各向异性随晶粒尺寸和软、硬磁性晶粒尺寸比之间的关系。研究结果表明晶粒间的交换耦合作用随晶粒尺寸的减小而增强，材料的有效各向异性常数 K_{eff} 随晶粒尺寸的减小而逐渐下降，随软磁相成分的增加而降低，K_{eff} 随晶粒尺寸的变化与矫顽力的变化规律相似，而剩磁和各向异性随晶粒尺寸减小具有相反的变化趋势。纳米晶单相永磁材料有效各向异性的减小是矫顽力下降的主要原因。

吉林大学金汉民等[40,41]运用微磁学有限元法研究了纳米晶 NdFeB 永磁材料的跨晶界交换作用与晶粒大小的关系以及晶粒形状对计算纳米晶 NdFeB 永磁材料退磁曲线的影响。研究结果表明，跨晶界单位面积交换作用随晶粒尺寸的增加而减小，晶粒形状对退磁曲线的计算影响较小。

张静贤等[42]采用计算机模拟的方法计算了纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁材料的磁性能，并对软磁相比例和不规则晶粒对磁性能的影响进行了研究。结果显示，软磁相比例增加时，由于软磁相高饱和磁极化强度以及软、硬磁性相间交换耦合作用的影响，剩磁逐渐增加而矫顽力逐渐下降。不规则晶粒对磁体的剩磁基本没有影响，但降低材料的矫顽力。

总之，纳米晶复合永磁材料的磁性能强烈依赖于磁体的微结构，如磁性相的分布、晶粒的大小和形状以及结构类型等。只有使纳米晶复合永磁材料达到理想的微结构，才能保证软硬磁相产生完全的交换耦合作用，从而获得高性能的纳米晶复合永磁材料。

1.3.5 纳米晶复合永磁材料的实验研究

纳米晶复合永磁材料磁性能的实验值远低于理论预期值[43-50]，其主要原因是实验上制备的磁粉没有满足理想模型的条件：即晶粒尺寸为 10nm 左右，晶粒形状规则、分布均匀，硬磁性晶粒理想平行取向，软、硬磁性相晶粒充分交

换耦合。实验室及工业生产的磁粉晶粒尺寸一般大于 20nm，且尺寸波动变化范围大，晶粒形状复杂。软、硬磁性相之间存在 1～1.5nm 厚的过渡层[51]，降低了晶粒间的交换耦合作用。上述微结构缺陷导致材料的矫顽力降低，不满足 $H_c \geq M_r/2$ 的条件。为此，人们在调整成分配方和改进工艺过程参数等方面力图实现理想模型的要求。

1.3.5.1 合金元素的优化

通过合金化的手段可以改善纳米晶复合磁体的微结构或提高内禀磁性，从而提高合金的硬磁性能。添加元素主要起两种作用：一是添加元素原子直接进入 $Nd_2Fe_{14}B$ 相的四方晶体结构，形成了 $Nd_2(Fe,M)_{14}B$ 相或$(Nd,M)_2Fe_{14}B$ 相，改善其内禀磁学性质；二是添加元素起到细化晶粒，调整晶化相分布的作用。因此根据添加元素原子在合金晶粒结构中的位置及所起的作用，可以把添加元素分为替代型和掺杂型两类。

（1）添加替代型元素是指用稀土金属元素、过渡族元素及类金属元素原子替代硬磁相或软磁相中的 Nd，Fe，B 原子，以提高其内禀磁性。

实验表明[52-54]，采用 Tb，Dy，Pr 等元素替代 Nd，可以提高硬磁性相的各向异性，从而提高磁体的矫顽力，但同时降低了合金的剩磁。如张敏刚[55]通过复合添加 Dy 和 Ga，使含 26%α-Fe 相的纳米晶 NdFeB 双相合金的矫顽力由 380kA/m 提高到 580kA/m，其中 Dy 主要溶入 $Nd_2Fe_{14}B$ 相置换 Nd，使各向异性常数 K_1 增大，少量 Dy 分布于晶间，有利于改善微结构。Zhang 等[56]研究表明，Pr 替代纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe 合金中的部分 Nd，可有效提高磁体的性能，使合金成分为$(Nd_{1-x}Pr_x)_9Fe_{86}B_5$(x=0~0.6)的矫顽力和最大磁能积分别由 414kA/m、124kJ/m^3 增加到 493kA/m、152kJ/m^3，同 Dy 一样，Pr 溶入 $R_2Fe_{14}B$ 主相，使 K_1 增大。

Fe 原子的主要替代元素有 Co，Ni 等，其对材料磁性能的改善也多以牺牲另一方面的性能为代价。Jakubowicz[57]的研究指出，将 Co 添加到 $Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe 中，可以使软磁相由纯α-Fe 转变为 Fe(Co)，它的饱和磁化强度比纯α-Fe 高，但

合金的矫顽力却因此而降低。Zhang 等人[58]的研究指出，在纳米晶复合 NdFeB 合金中，利用部分 Co 替代其中的 Fe 可以大大提高材料的磁性能。其中，剩磁比从 0.65 提高到 0.71，最大磁能积从 13.5MGOe 提高到 17.8MGOe，磁性能的提高归因于 Co 的添加降低了非晶晶化的温度，从而使材料的微结构得到改善。

对于 B 的替代，Chen 等人[59]的实验表明：C 可以替代软磁性相 Fe_3B 中的 B，出现正交 $Fe_3(B, C)$相，其矫顽力比四方 btc-Fe_3B 相的矫顽力低，致使合金的矫顽力下降。Wang 等[60]研究指出，在快淬纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}(BC)/\alpha$-Fe 合金中，一定量的 C 替代 B 降低了非晶形成的能力，合金的矫顽力得到改善；当超过 4at%的 C 替代 B 后，退火后的晶粒尺寸变得粗大，从而削弱了磁性相之间的交换耦合作用，降低了合金的磁性能。Daniil 等人[61]在研究纳米晶复合 $Nd_{10}Fe_{82}B_{8-x}C_x$(x＝0, 2, 4, 5, 6, 7)合金时指出，淬态合金的物相结构根据 C 含量和快淬速度而有所不同；当合金薄带经过退火后，2:17:C_x 相转变为 2:14:1 相，同时软磁相α-Fe 的体积分数随 C 含量的增加而下降，合金的矫顽力在 x＝2 时取得最大值，当 C 含量超过 4at%时，由于晶化行为的改变和晶粒尺寸的增大，使合金的磁性能恶化。

（2）添加掺杂性元素，是指添加的元素原子不取代软、硬磁性相中的相应原子，而是以脱溶物的形式析出于晶粒边界，阻止晶粒长大，使晶粒细化，优化材料的晶化行为，改善合金的微结构和磁性能，常用的掺杂性元素有 Ga，Al，Cu，Si，Cr，Ti，Mo，Nb，Zr，V 等[62-67]。单独添加某一种元素会使磁体的某一磁性能得到改善和提高，但同时可能使磁体的其他磁性能降低。为了全面提高磁体的综合磁性能，经常采用复合添加元素的方法，使其对磁体性能的有利影响优势互补。

Miyoshi 等人[68]研究了 Cu 和 Nb 对 $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ 纳米晶复合永磁材料的组织和磁性能的影响，发现同时添加 Cu 和 Nb 的 $Nd_{4.5}Fe_{72.3}B_{18.5}Co_2Cr_2Cu_{0.2}Nb_{0.5}$ 合金的磁能积(123kJ/m^3)比单独添加或不添加 Cu 和 Nb 的合金高出 10%～13%。

Chang 等[69-71]先后研究了 La，Co 和 Cr 单独添加或组合添加对双相纳米晶复合永磁材料组织及磁性能的影响，其中$(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{68}Co_{10}Cr_2B_{10.5}$ 合金获

得最佳的磁性能：J_r=1.04T，$_iH_c$=760kA/m，$(BH)_{max}$=157.6kJ/m^3。

严密等人[72-73]研究了 Nb 和 Zr 的复合添加对纳米晶双相$(Nd, Pr)_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 磁体的微观结构和晶化行为的影响。结果表明：添加 Nb 和 Zr 可提高α-Fe 相的晶化温度，抑制α-Fe 的析出和长大，避免亚稳相的形成；同时细化了软硬磁相的晶粒，从而增强了磁性相之间的交换耦合作用，显著提高了纳米晶双相永磁合金的磁性能。

Xie 等人[74]研究纳米晶复合$Nd_9Fe_{85-x}Mn_xB_6$(x=0, 0,5, 1)合金中 Mn 的作用时发现，添加 Mn 元素后促进了非晶相的晶化，提高了材料的磁性能；热磁分析技术表明，添加 Mn 后降低了硬磁相的居里温度，提高了软磁相的居里温度。

Chen 等[75]研究了 $Pr_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 系纳米晶复合永磁合金中，添加 M 元素(M=Cr, Nb, Ti, Zr)对合金微结构和磁性能的影响，发现 M 元素的添加可得到更均匀的 2:14:1 相和α-Fe 相的微结构。一般认为 10%的晶间相，如果分布均匀的话，可以使晶粒间得到较完全的隔离，从而产生较大的矫顽力。

徐晖等[76-79]在纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 系永磁材料的研究中发现，添加 Zr 和 Cr 元素可以有效提高材料的磁性能，尤其是有利于矫顽力的提高。如在$Nd_{8.5}Fe_{75}Co_5Cu_1Nb_1Zr_3B_{6.5}$ 纳米晶复合永磁体的基础上，研究了 Cr 的添加对合金晶粒尺寸和磁性能的影响[76]，结果表明适量的 Cr 添加能够有效抑制磁性相晶粒的长大，提高了合金的矫顽力，Cr 含量为 1at%的粘结磁体的最佳磁性能为：J_r=0.62T，$_iH_c$=806.4kA/m，$(BH)_{max}$=69kJ/m^3。在纳米晶复合 $Nd_{10.5}Fe_{78}Co_5B_{6.5}$ 永磁合金的基础上，添加 2at%的 Zr 元素，发现合金的晶粒尺寸得到明显细化，软硬磁性相的平均晶粒尺寸仅为 20nm，从而有效提高了含 Zr 合金的室温磁性能[77]。

总之，在纳米晶复合永磁材料中，通过添加微量元素，优化材料成分设计，可以改变磁性相的构成，改善相的化学性质，优化合金的微结构，控制晶粒的大小和分布，从而在一定程度上提高合金的磁性能。

1.3.5.2 制备工艺的影响

在合金成分确定的前提下，制备工艺直接影响纳米晶复合永磁材料的组织结构和磁性能。要使纳米晶复合永磁材料的软磁相与硬磁相发生有效的交换耦合作用，必须满足：(1)软磁相与硬磁相晶粒尺寸在纳米范围内，并尽可能接近硬磁相畴壁厚度的两倍（～10nm）。(2)软磁相与硬磁相界面在晶体学上共格，不存在界面相。基于这两点要求，熔体快淬法是制备纳米晶复合永磁材料较为有效的途径，同时也是目前工业化规模生产应用最多的制备方法。快淬速度及后续晶化工艺，直接影响合金的显微组织和结构，进而影响合金的磁性能。

关于快淬速度对纳米晶复合 NdFeB 磁体的性能和微结构的影响报到已有许多[80-86]。冷却轮的转速决定合金液滴的冷却速度，从而决定薄带的厚度和微结构，影响晶化后合金的微结构和磁性能。一般规律是：液滴的冷却速度随冷却轮转速的提高而提高，薄带的厚度相应减小，晶粒尺度变小，由微晶、纳米晶直至变成非晶结构。研究发现，纳米晶复合永磁材料中，以最佳速度直接获得微晶组织的薄带，磁性能总是优于完全过快淬+最佳晶化退火处理获得的薄带，这可能与晶化退火时 α-Fe 结晶成核率低、晶粒粗化有关。但最佳快淬速度工艺参数“窗口”较窄，影响因素较多，难以准确控制和把握。实际制备商品化快淬磁粉时，采用完全或部分过快淬加上后续晶化退火的工艺路线更加可行。

对非晶或微晶薄带进行晶化处理的过程同样是获得高磁性能纳米晶复合永磁材料的重要环节。而晶化退火工艺的优化是获得均匀、细小晶粒的有效方法。许多研究工作者对快淬非晶薄带晶化过程中相分布和微结构变化，以及对合金磁性能的影响进行了研究[87-90]。研究表明，在用非晶晶化法制备纳米晶复合永磁材料的过程中，由于软磁相和硬磁相的析出温度相差较大，硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的晶化温度高于软磁相 α-Fe 的晶化温度，为了使硬磁相充分结晶，就需要在较高温度下退火，这必然导致先行析出的软磁相晶粒的急剧长大，微结构不均匀，从而使得磁性能下降。纳米晶复合永磁材料的结构和磁性能随晶化热处理条件而变化。晶化温度对纳米晶复合永磁材料的相组成有较大的影响。晶化温度较低时，磁性相析出不充分，试样中含有非晶成分，磁硬化机制未建立，交换耦合作用较弱，磁性能较低；当晶化温度较高时，虽然磁性相析出充分，但是晶粒粗化，交换耦合作用减弱，磁性能也较低。只有当晶化温度较合适时，既能

保证磁性相的充分析出，又能获得细小均匀的组织结构，从而得到最佳的磁性能。晶化时间对相组成影响较小，而主要影响晶粒尺寸。晶化时间越长，晶粒越容易长大，但当热处理时间达到一定值后，晶粒长大到一定程度，长大速率趋于缓慢，时间效应减弱。较高温度短时间热处理时，晶粒来不及长大就结束了热处理过程，使晶粒尺寸较小，交换耦合作用增强，因此比较低温度长时间热处理样品的磁性能稍好一些。除了以上传统的晶化热处理方法外，最近几年还出现了几种新型晶化退火的方法，主要包括快速加热退火、高压退火、激光退火以及磁场热处理等，这些方法都在一定程度上提高了纳米晶复合永磁材料的磁性能。

（1）快速加热退火

Shih 等人[91]在研究纳米晶复合 $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ 永磁合金时，发现利用 3.3K/s 的升温速率进行退火，使含 V 和 Cr 的 $Fe_{77}Nd_5B_{18}$ 合金的矫顽力得到明显提高，同时改善了材料的磁硬化机制。

Fang 等[92]研究了快速退火工艺对于纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 合金系磁性能的影响，发现用极快的升温速率(>600℃/min)将非晶薄带升温到硬磁相晶化温度进行短时间保温，并快速冷却，软、硬磁相将同时析出，与传统退火法相比，α-Fe 相晶粒尺寸明显减小，软硬磁相分布均匀，合金的磁性能提高。

Gao 等人[93]用非晶晶化法研究了加热速度对 $Nd_7Fe_{86}Nb_1B_6$ 纳米晶复合永磁材料晶化时的相变过程、组织及磁性能的影响，结果发现快速加热退火可得到比常规退火更高的磁性能。加热速度低于 60℃/min 时会形成 $Nd_2Fe_{23}B_3$ 和 $Nd_3Fe_{62}B_{14}$ 等中间相，加热速度高于 90℃/min 时不出现中间相，并且随加热速度的提高，平均晶粒尺寸由 50nm 降到 20nm，磁能积由 10℃/min 的 57kJ/m^3 提高到 90℃/min 的 101kJ/m^3。

Chu 等人[94]对 NdFeB 基纳米晶复合永磁体的磁硬化机制进行了研究，发现利用 200K/s 的加热速率，一秒之内即可完成非晶相的晶化过程，并且得到了高达 10.2kOe 的矫顽力，延长退火时间后并没有继续增加合金的矫顽力。

（2）高压退火法

Wang 等人[95]利用高压退火法获得了高性能的 $Re_2(FeCo)_{14}B/\alpha$-(FeCo)纳米晶复合永磁材料。$Pr_8Dy_1Fe_{74.5}Co_{10}Nb_{0.5}B_6$ 合金经 25m/s 快淬后，在 700℃和 125MPa~7GPa 压力下退火 10min，结果发现 5GPa 压力下退火的磁性能最佳：J_r=1.11T，$_iH_c$=816kA/m，$(BH)_{max}$=188.8kJ/m^3。晶粒尺寸由 125MPa 压力时的 25～30nm 减为到 5Gpa 的 8～10nm。

（3）激光退火法

Chen 等人[96]利用激光束以 200℃/s 的加热速度将 $Nd_{15}Fe_{78.5}C_{5.5}B$ 合金非晶薄带迅速加热到 800～900℃进行退火 20～60s，与 700℃/4min 的传统退火相比，800℃/20s 快速加热退火由于 2:14:1 和α-Fe 相形核迅速而长大受限，因而组织细小且均匀，磁滞回线光滑，永磁性能优异。

（4）磁场热处理法

You 等人[97]在研究 Sm-Co/$Fe_{65}Co_{35}$ 多层膜时，发现对利用磁控溅射法制备的薄膜进行退火时，施加一个沿膜面方向的磁场有利于薄膜矫顽力的提高。另外，通过磁粘度的研究发现，磁退火提高了薄膜磁性能的稳定性。

O'Shea 等人[98]研究 NdFeB/Co 薄膜时，发现在 0.17T 的磁场中对薄膜进行退火后，材料的矫顽力和磁能积均得到提高。同常规退火比较，磁退火后薄膜的自旋再取向温度的变化，表征了材料中两相间的交换作用得到增强。

Cui 等人[99]研究了纳米晶复合$(Nd, Pr, Dy)_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 磁粉在磁场中退火后微结构和磁性能的变化，发现在 12kOe 的磁场下对合金磁粉退火后，矫顽力、剩磁和最大磁能积均得到提高。并且，在材料中发现了磁晶各向异性行为，指出磁退火后材料磁性能得到提高的原因来自于晶粒细化导致的软、硬磁相间交换耦合作用的增强和磁各向异性产生的织构。

总之，合金元素的添加以及制备工艺的改进，其目的都是为了改善合金的显微组织和微观结构，从而使其更接近于理想要求，获得性能优异的永磁合金。

1.4 纳米晶复合永磁材料的应用前景

纳米晶复合永磁材料是一种引人注目的新型永磁材料，它结合了硬磁相的高磁晶各向异性和软磁相的高饱和磁化强度等优点，通过纳米尺度下两相间的磁交换耦合作用获得高的综合磁性能。理论预计，纳米晶复合永磁材料的磁能积可高达 1MJ/m^3，高于任何一种单相永磁材料。这类材料还具有稀土含量低，化学稳定性好的优点，因此，它具有很高的实用价值，有可能成为一种具有广泛应用前景的廉价、高性能的稀土永磁材料。

利用纳米晶复合 NdFeB 快淬粉制备的粘结磁体，由于具有优良的形状自由度、尺寸精度高、不需后加工、易批量生产的特点，因而广泛应用于计算机周边设备、办公自动化、电子消费和汽车等领域；并且它的机械强度好，成本低，易制成各种复杂磁体，如可成径向、轴向、薄形、多极等各种状态，被认为是现代最适合新技术发展要求的理想材料[100]。目前，这种材料已经用于 HDD、CD－ROM、DVD－ROM 的主轴电机和步进电机中。同时，在诸如汽车和小型工具领域市场的需求还有很大的潜力。随着纳米晶复合粘结 NdFeB 磁体价格的持续降低，在经济优势的推动下，这种材料必将迅速渗入到更多领域中，如医疗器械、精密仪器、家用电器、通讯设备、船舶海洋等领域。另外，随着电子设备和系统产品向集成化、小型化、数字网络化的发展，纳米晶复合粘结 NdFeB 磁体将具有更大的应用空间。

1.5 本论文的选题目的和意义

我国稀土资源丰富，拥有的稀土资源占全球总量的 75%，发展稀土永磁材料产业具有优势。中国是世界上开发和生产稀土永磁材料起步较早的国家之一，目前总产量处于世界领先地位。因此大力开发新型稀土永磁材料有利于将我国的资源优势转化为产业优势，具有重要的经济效益。同时，国外有关 NdFeB 永磁材料的专利即将到期失效，给我国稀土永磁材料的发展带来了新的机遇，具有重要的社会价值。

合金化元素可以改善合金的微观结构、优化材料的综合磁性能，是制备高性能纳米晶复合永磁材料的重要手段。以往的工作大都局限在合金化对晶粒尺寸影响方面，而对于材料晶化行为和相变过程的研究工作较少，而这恰恰是形成理想纳米晶微结构和提高合金磁性能的关键所在。同时，由于纳米晶复合永磁材料的晶粒尺寸仅有几十个纳米，常规手段很难精确描述合金化元素在纳米晶复合永磁材料中的分布及其作用，而三维原子探针技术的出现很好的解决了这个难题。它可以在原子尺度和纳米空间内分析材料中各个元素的分布特征及其存在形式，有利于更为直观的研究合金元素在优化合金微结构、提高磁性能方面所起的作用。另外，随着电子信息技术的迅猛发展，特别是为满足高温工作环境的微特电机之需求，迫切需要开发高居里温度和高温度稳定性的特种功能的稀土永磁体。近年来，研究者在烧结 NdFeB 和单相粘结 NdFeB 的温度稳定性方面做了大量工作，但对纳米晶复合 NdFeB 永磁体的温度稳定性的研究鲜有报道，而这对于促进纳米晶复合 NdFeB 永磁材料的产业实用化无疑是非常重要的。

制备工艺的优化是提高纳米晶复合永磁材料磁性能的另一个重要手段。近年来，研究者在对纳米晶复合永磁材料的晶化处理工艺方面也进行了探索。其中，对合金磁性能提高较为明显就是外加磁场热处理法。但由于稳恒外磁场的制造成本和维护费用非常高，所以研究者应用的磁场强度比较小。而脉冲磁场的制造成本低，同时可以实现很高的瞬时强度。利用脉冲磁场对软磁材料进行热处理已经取得了一些成果。而在纳米晶复合永磁材料中，还没有发现有关脉冲磁场退火的报到。利用脉冲磁场对纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁合金进行晶化处理，对它的微观结构、形核机理及两相间的交换耦合作用会产生怎样的影响呢？对这些问题的研究不仅具有重要的理论价值，而且为开发新的有效的晶化处理工艺具有重要的指导意义。

针对上述问题，本论文将对纳米晶复合永磁材料微结构改善的机制和磁性能提高的机理进行深入的研究。通过微合金化元素的添加，弄清它们影响材料晶化行为、微观结构、磁性能及其温度稳定性的机理，借助 3DAP 技术从原子角度对合金元素改善材料微结构的机制进行全面合理的解释。利用脉冲磁场对

纳米晶复合永磁材料进行磁退火研究，探索新的有效提高纳米晶复合永磁材料磁性能的工艺；弄清磁退火改善材料微结构、加强软硬磁性间交换耦合作用以及它对纳米晶复合永磁材料的织构行为的影响机理。

总之，通过合金元素优化和晶化工艺改进两方面对纳米晶复合 NdFeB 永磁材料的微观结构、晶化过程、室温磁性能及其温度稳定性进行研究，不仅具有重要的理论价值，而且可以充分利用我国丰富的稀土资源，加速稀土永磁产业链的发展，使我国成为稀土永磁材料生产和应用的强国，具有重要的科学和实际意义。

1.6 本论文的研究内容

本论文将从合金化元素的添加和晶化工艺的改进两方面着手，对纳米晶复合永磁材料的微观结构和磁性能进行深入的研究。首先研究微合金化元素的添加，对纳米晶复合永磁材料的晶化行为，相变过程以及微结构的影响规律，弄清添加元素在合金中的存在形式和分布特征，找出它们影响材料磁性能和温度稳定性的机理。然后选择综合磁性能较好的合金成分进行脉冲磁场退火的研究，探讨磁场退火对纳米晶复合永磁材料的微观结构、交换耦合作用以及织构行为的影响机理，从而找到一种新的有效提高纳米晶复合永磁材料磁性能的晶化工艺技术。

基于上述的研究思路，本论文将重点研究以下几方面内容：

（1）在纳米晶复合 NdFeCoB 合金中，研究添加合金元素 Zr、Nb 对合金的晶化行为、微观结构以及磁性能的影响规律；利用 3DAP 技术研究添加的 Nb 元素在合金中的存在形式及分布特征，探讨其细化合金晶粒的作用机理；在 NdFeCoZrB 五元合金的基础上，通过成分微调并加入低熔点的 Ga 元素，研究其在合金中所起的作用。

（2）通过测定纳米晶复合粘结磁体在不同温度下的磁性能和不可逆磁通损失的变化，研究微合金化元素 Zr，Nb，Ga 对纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁合金的温度稳定性的影响规律，并分析其作用机理。

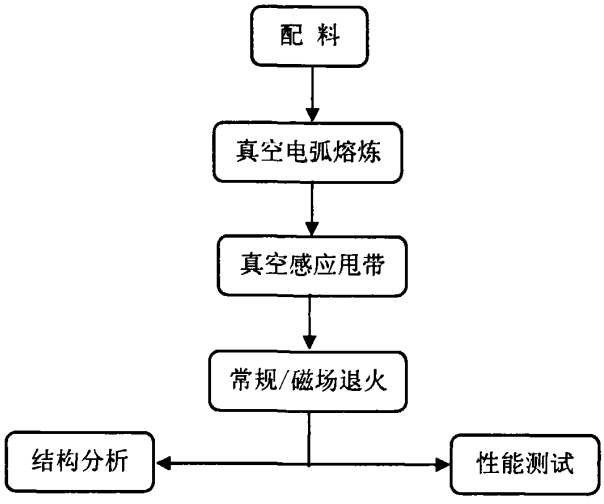
（3）选定综合磁性能较好的纳米晶复合 NdFeCoZrGaB 合金进行脉冲磁场退火的研究。分析脉冲磁场退火对纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁合金织构行为、晶化过程、微观结构及磁性能的影响规律，探讨磁场退火对软、硬磁相间交换耦合作用的影响机制以及细化合金晶粒的机理。

第二章 实验原理和研究方法

2.1 样品制备

2.1.1 工艺流程

合金样品的制备工艺过程如图 2.1 所示。



2.1 样品制备工艺流程图

2.1.2 母合金熔炼

本实验所用原料为工业纯铁，硼铁合金（B 含量为 20.05wt%）和纯度高于 99.5%的金属 Nd，Co，Zr，Nb，Ga 等。按设计的化学计量成分进行配料。采用非自耗电弧熔炼炉熔炼母合金纽扣锭，每个锭子的重量约为 20g。将称好的金属及合金放入真空电弧炉中，为避免熔炼过程中合金氧化，确保获得成分准确的母合金，熔炼前抽高真空至 3×10^{-3}Pa 以下，并充入高纯氩气洗炉后，在氩气保护气氛下大功率送电使炉料完全熔化。为确保合金成分的均匀性，每个铸锭都要来回翻身熔炼 4 次。

2.1.3 快淬条带制备

采用真空单辊熔体快淬炉将母合金制成合金薄带，图 2.2 给出了感应快淬设备的简图。将熔炼好的母合金去除表面氧化皮，并破碎成小块放入石英管中，合金料在高频电流的作用下产生涡流而被加热熔化，通过气阀调节氩气压力，利用压力差将熔体从石英管下端的圆孔直接喷射到高速旋转的紫铜辊表面。利用紫铜辊的良好导热性质，将喷射到其表面的合金熔液以 10^5～10^6℃/s 速度冷却形成快淬非晶或纳米晶薄带。

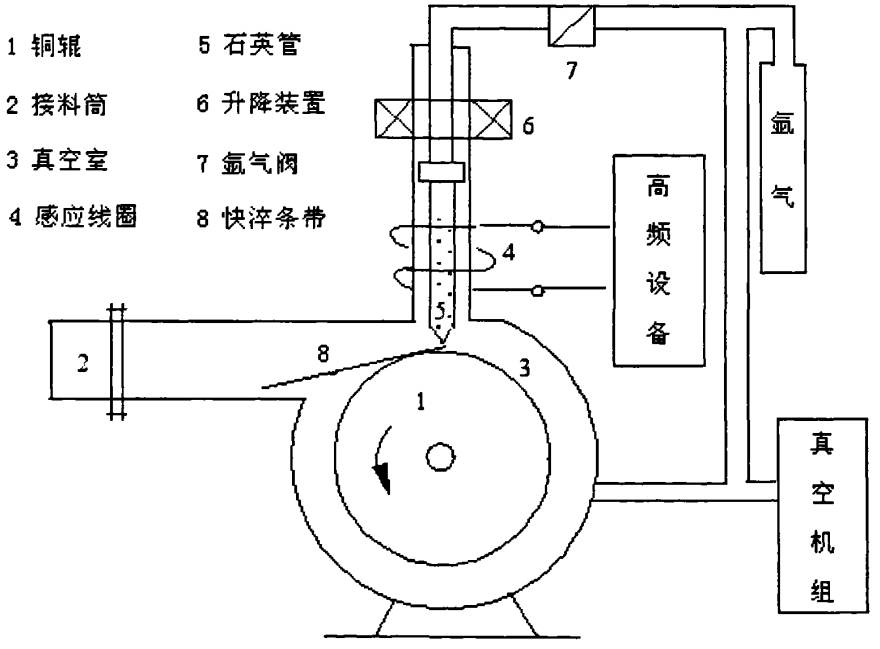


图 2.2 真空感应快淬设备简图

熔体快淬法制备合金薄带的工艺参数为：喷嘴直径为 0.7mm，喷嘴与辊面距离为 8mm，氩气压力差为 1.3×10^5Pa，辊面线速度为 10～30m/s 等。

铜辊边缘线速度 V_s 是单辊快淬中最重要的工艺参数，它直接决定了合金熔液的冷却速度大小。当线速度较低时，一般形成规则的快淬薄带，宽约 1～2mm，厚度约为 30～40μm。随着线速度的增加，逐渐形成更薄的细长快淬带。另外喷

嘴的大小及其距轮辊表面的高度也在一定程度上影响材料的非晶程度和微结构，所以直接快淬制成所需的合金薄带具有一定的困难。通常做法是先把材料快淬成非晶（或非晶＋纳米晶）条带，然后再用热处理的方法使其晶化而实现所需的微结构。

2.1.4 晶化热处理

采用不同的晶化热处理方法及调整退火的工艺参数可以形成不同的最终微结构形貌，因此晶化过程同样是制备纳米晶永磁材料的关键步骤。本文的研究采用了两种退火方式。

一种为常规的晶化热处理方式。本实验采用自制真空电阻管式炉，它的特点是：温度控制准确，真空度高，操作方便；同时装有水冷装置，克服了石英管冷却速度慢的缺点。先将快淬薄带装入铜舟内，放入石英管，待真空度达到 4×10^{-3}Pa 后，将已经预热的管式炉推至石英管外围进行热处理，保温一定时间后移走管式炉并水冷石英管，本实验中退火时间一般选为 4min。

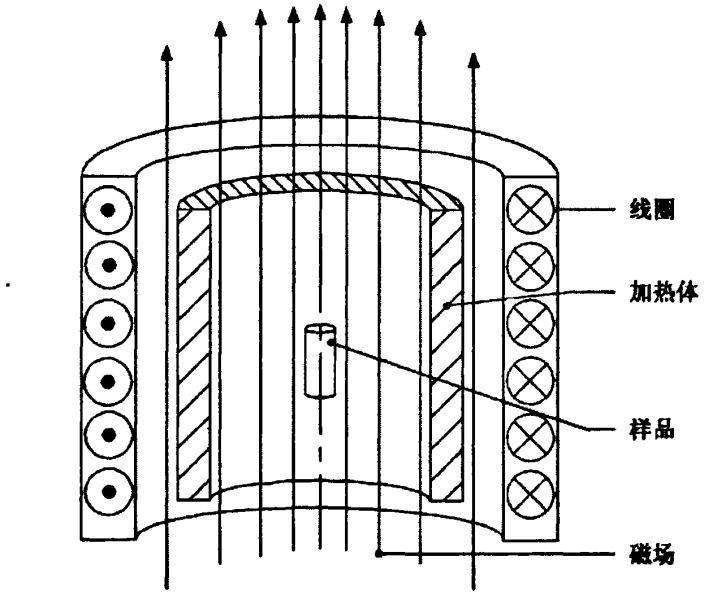


图 2.3 磁退火装置示意图

另一种晶化处理方式为脉冲磁场退火。磁退火装置的原理如图 2.3 所示。先将薄带样品装入无磁不锈钢管内，抽真空到 4×10^{-3}Pa 后，将已升温到设定温度的管式炉机械提升至磁体腔内。进行晶化热处理的同时施加脉冲磁场。保温一定时间后移去管式炉，将装有样品的不锈钢管水冷或者在磁场中冷却，直至室温。

2.1.5 粘结磁体制备

将晶化处理后的快淬薄带研磨成粉，与环氧树脂按质量比 100:2 的比例混合。粘结时，先用丙酮将称量好的粘结剂完全溶化，再加入粒度为 120 目左右的磁粉，混合均匀。在丙酮挥发干燥过程中，对磁粉充分搅拌，以得到分布均匀、颗粒一致的粘结磁粉。利用模压成型法压制成重约 5.1g、外形尺寸为 Φ10mm ×10mm 的圆柱磁体，密度为 6.1g/cm^3 左右。然后再在烘箱内经 150℃，固化处理 1h，得到最终用于磁性测量的圆柱状磁体。

2.2 显微组织结构分析方法

2.2.1 差示扫描量热分析法

非晶晶化过程是一个自由能降低的过程，同时伴随着相变潜热的释放。研究晶化过程的最基本的方法就是差示扫描量热分析仪，监测非晶态合金在升温过程中的热量变化。差示扫描量热分析（Differential Scanning Calorimetry，简称 DSC）是在程序控制温度下，测定输入到试样和参比物之间的能量差随温度或时间变化的一种技术。该法通过对试样因发生热效应而发生的能量变化进行及时的应有补偿，保持试样与参比物之间温度始终保持相同，无温差、无热传递，使热损失小，检测信号大。因此在灵敏度和精度方面比示差热分析（DTA）都大有提高，可进行热量的定量分析工作。

本论文的实验采用美国TA仪器公司生产的SDT Q600型差示扫描量热仪来测定样品的 DSC 曲线，以分析合金由非晶向晶态转变的过程以及合金的热力学稳定性。具体过程为：将快淬薄带研磨成粉末，放入测试仪的坩埚内，测试过

程始终通入氩气进行保护，防止合金氧化。升温速率为 20℃/min，测试的温度范围为 20～900℃。

2.2.2 X-ray 衍射分析

X 射线衍射（X-ray diffraction，简称 XRD）分析是一种重要的晶体结构和物相分析技术[101]。X 射线衍射的产生过程如下：将一束电子在高压下加速，并碰击一金属靶材（如 Cu 靶）。加速后的电子使某些 Cu 原子的 1s（K 层）电子电离，处于外层轨道（2p 或 3p）上的电子便会跃迁到 1s 轨道，跃迁中所释放的能量即为 X 光辐射。Cu 靶的 2p-1s 越迁线称为 K_α。实际上 K_α 为双重跃迁线，$K_{\alpha1}$=1.5405Å，$K_{\alpha2}$=1.5444Å。在 Cu 光谱线中以 $K_{\alpha1}$ 线最强，常用于衍射实验。由于 X 射线是波长约 1Å 的电磁辐射波，与晶格中的原子间距在同一量级上，因此当 X 射线入射晶体时，便会出现衍射现象。根据布拉格定律，当 X 射线发生衍射时，其波长 λ、入射角 θ 和晶面间距 d 满足：

$2dsin\theta=n\lambda$。

记录衍射强度对衍射角（通常用 2θ）的变化，即为 X 射线衍射谱。一定的空间群对应一定的衍射谱，据此可以确定物质的晶体结构。

X 射线衍射技术的另一个重要应用是根据衍射峰的宽化效应测定晶粒尺寸。若假设试样的 X 射线的衍射峰的宽化仅是由晶粒尺寸的大小引起的，没有晶体结构的不完整引起的宽化，则有 Sherrer 公式：

$$D_{hkl}=\frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta}$$

式中：D_{hkl} 为晶面法线方向的平均晶粒尺寸；β_{hkl} 为衍射峰的半高宽宽化度（弧度单位）。用 Sherrer 公式计算晶粒尺寸仅适用于晶粒尺寸小于 100nm 的情况。

点阵常数是晶体的重要参量，它随物质的化学成分和外界条件而发生变化。采用 X 射线衍射分析技术能够精确测定物质的点阵常数。从 X 射线衍射谱中确定 $Nd_2Fe_{14}B$ 的特征峰，并对其晶面指数和衍射角进行计算机拟合，从而确定出

点阵常数 a、c 和晶胞体积的大小，其绝对误差小于±0.004Å。

本论文的实验采用 Rigaku D/max 2550 型 X-ray 衍射仪，用 Cu 靶作为 K_α 射线，波长为 λ=1.5406Å，扫描角度范围为 20～110°。所用样品形状为粉末状或条带样品。

2.2.3 透射电镜观察

透射电子显微镜(TEM)的原理是利用一束高聚焦的单色电子束轰击处于真空中的薄固体样品，电子束的能量很高足以穿透样品，利用一系列的电磁透镜将透射电子信号放大，这样可以在样品下方形成各种衍射花样。在晶体结构的衍射分析中，电子衍射可以做为 X 射线衍射方法的有益补充。单晶的衍射图为排列规则不连续的斑点，非晶态试样的衍射图样为晕环，而对于几个纳米的晶粒组成的多晶体则为明锐的衍射环。通过对透射衍衬像和电子衍射图样的分析可以对晶体缺陷、相变过程，非晶态、晶态和准晶态的鉴定，表面和界面结构，以及测定点阵类型、晶胞大小、晶体取向、密排面堆垛顺序、原子位置坐标等方面进行研究[101-103]。

本文实验工作所用的透射电子显微镜的型号为 JEM-200CX。主要对纳米晶复合永磁材料中晶粒的尺寸、形状及其分布情况进行观察。制备 TEM 样品的方法是：将快淬薄带研磨成几十微米的粉末颗粒，与铝粉按体积比 3:7 均匀混合，经过压坏、轧制、冲片和离子溅射减薄，最后制得磁粉的 TEM 样品[104]。

2.2.4 原子力显微镜

原子力显微镜（AFM）的工作原理是：将针尖固定在用光刻技术制成的“V”字形微悬臂的顶端下方，针尖端曲率半径小于 30nm，保证了 AFM 的分辨率。针尖与样品表面轻轻接触，当针尖进行扫描时，可通过反馈系统控制压电陶瓷管伸缩来保持原子间的作用力恒定，带有针尖的微悬臂将随着样品表面的起伏而颤动，利用一束激光照射到微悬臂的背面，微悬臂将激光束反射到一个光电检测器，检测器不同象限接受的激光强度差值与微悬臂的形变量呈一定比例关

系，由此得到样品表面的形貌图像。

本实验采用 Nspm-6800 型扫描探针显微镜（SPM），它集 SPM 和 AFM 于一体，采用独特的振敲模式，克服了横向力的干扰。其分辨率横向为 0.1nm，纵向为 0.01nm。通过扫描快淬薄带的表面，可以观察材料晶粒尺寸的大小、均匀性及分布情况。

2.2.5 三维原子探针技术

三维原子探针（3DAP）技术是近年来在普通一维原子探针技术的基础上发展起来的一种新技术，可以在接近原子的尺度对合金材料中各个组成元素原子的分布进行较为系统地研究。因为它可以直观的将原子在三维空间上的分布显示出来，所以具有其它技术不可替代的优势。

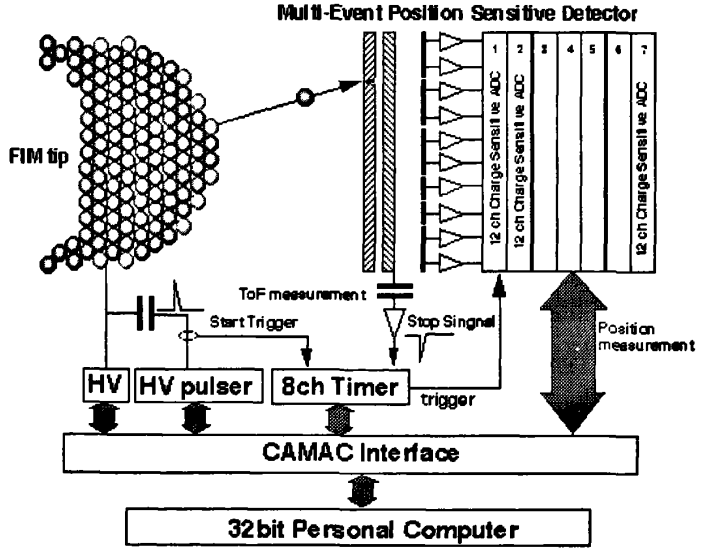


图 2.4 层析三维原子探针示意图

1951 年，美国宾尼法尼亚州立大学的 Erwin E. Muller 发明了场离子显微镜（Field Ion Microscope，简称 FIM[105]），人类第一次观察到了原子。通过这种手段可以给出样品尖端表面原子的分布情况，但不能定性地确定原子的种类。1968 年，Muller 等人将 FIM 和用于元素定性分析的飞行时间质谱仪组合在一起，开

发出了原子探针场离子显微镜，简称 APFIM。它通过飞行时间质谱仪可以测定每个原子电离后的飞行时间，进而确定其质荷比，从而可以确定原子的种类。1988 年，通过在飞行时间原子探针中应用位置灵敏探头，牛津大学的 Cerezo，Godfrey 和 Smith 成功地同时检测出离子的质量一电荷比和位置信息，开发出了位置灵敏原子探针，简称 PoSAP。它在亚纳米空间分辨率尺度上给出了二维元素分布图，利用图形工作站重构一系列的二维元素图就可以绘出几个纳米区域的实空间的三维元素分布图。1993 年，法国 Rouen 大学的"laboratoire microscopie ionique"小组利用多重阳极探头，研制出了层析原子探针（TAP[106]），如图 2.4 所示。它可以同时探测到达探测器的多个原子，揭示出金属材料中原子的层析像。前面介绍的这两种原子探针都使用了位置灵敏探头，并可以测定导体材料中原子的质量和位置，从而获得在几十个纳米尺度的实空间内金属材料的原子分布，因此统称为三维原子探针（简称 3DAP）。

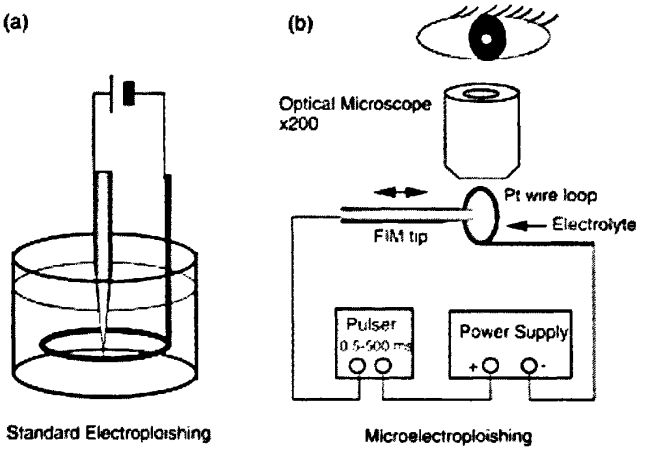


图 2.5 3DAP 样品电解抛光过程示意图[105]

三维原子探针试样的制备过程为：将快淬条带机械研磨成细方棍（30μm×30μm×10mm），然后用导电银胶粘结剂将样品粘到前端扁平的镍管上，利用微电化学抛光技术将其制备成针尖样品。其中电解抛光过程如图 2.5 所示，抛光液为 2%高氯酸＋98%乙二醇－丙醚溶液。经过电解抛光的样品前端愈来愈尖，直至针尖的曲率半径为几十纳米为止。

表 2.1 场蒸发离子的价态和质荷比

元素	价态	质荷比
Nd	3+, 2+	47.3, 47.7, 48, 48.3, 48.7, 49.3, 50,71, 71.5, 72, 72.5, 73, 74, 75
Fe	2+, 1+	27, 28, 28.5, 29, 54, 56, 57, 58
Co	2+, 1+	29.5, 59
Nb	2+, 3+	31, 46.5
Zr	2+, 3+	45, 45.5, 46, 47, 48, 30, 30.3, 30.7, 31.3, 32
Ga	2+, 3+	23, 23.7, 34.5, 35.5
B	1+, 2+	10, 11, 5, 5.5

本工作采用的三维原子探针为英国 Oxford NanoScience Ltd 公司的产品。工作时，样品尖端的温度为 70K，且处于超高真空状态（$<1\times10^{-8}$Pa），成像气体为 Ne 气，采集后的数据用专门的软件 PoSAP 进行分析。表 2.1 为本研究所涉及到的主要元素在一般情况下出现的价态和质荷比，然后再根据样品针尖的曲率半径、样品的原子密度等条件，来确定各种元素的原子分布图。

2.2.6 穆斯堡尔谱

原子核γ射线的无反冲发射及共振吸收效应（也称为γ射线的零声子发射及共振吸收效应或γ射线的共振荧光效应）称为穆斯堡尔谱效应[107,108]。它是由德国物理学家鲁道夫·穆斯堡尔于 1957 年发现。穆斯堡尔谱实验由放射源、样品、探测器、显示和记录装置组成。透射实验得到的是一系列的吸收峰，由这些峰的位置、强度和线宽可以得到样品中被探测核素所在处的电磁环境，它们由一系列超精细参数（同质异能位移、四级劈裂裂距、超精细场和线宽等）表征，可以用来研究价态、磁有序、相变和化学反应等。

穆斯堡尔谱学进行相分析的基本原理是：在薄吸收体(即实验样品)近似下，穆斯堡尔谱的总吸收强度正比于共振同位素的含量，即正比于相应元素的含量。当所研究的物质为多相合金时，其中某一相对应的谱线分量的总强度正比于该

相中共振元素的含量。在固溶体的复杂谱中，分解出来的谱线分量的强度反映固溶体中围绕中间试探原子的相应原子组态的分布。所以，某一相的相对含量就可以通过这一相谱线的强度与合金谱线的总强度的比求出。

本实验采用的穆斯堡尔谱为微机控制的恒加速透视式，辐射源为 ^{57}Co/Pd。用 α-Fe 箔做标样进行速度定标，并以其中心道为速度零点。所有谱线均采用最小二乘法拟合。实验所用样品为粉末状。

2.3 磁性能测试表征

2.3.1 振动样品磁强计

振动样品磁强计是基于电磁感应原理制成的测量样品磁矩的仪器，其特点是采用的样品比较小，而灵敏度却很高。尺寸较小的样品在磁场中被磁化后可近似为一个磁矩为 m 的磁偶极子，使样品在某一方向做小振幅振动，用一组相互串联反接的探测线圈在样品周围感应该磁偶极子场的变化，探测线圈的感应电动势直接正比于样品的总磁矩 M，并且正比于振动频率 ω，振幅 A 及代表探测线圈形状和位置的几何因子。当其他条件都固定时，利用标准样品进行标定后，就可以直接测量感应电动势的大小得到被测样品的磁矩。

本研究工作利用 JDM-13 型振动样品磁强计对合金薄带的性能进行测试，得到样品的磁滞回线以及矫顽力、剩磁和最大磁能积等参数。设备提供的最大测试磁场为 1.8T，测试薄带的质量为 5～10mg，薄带长轴平行于磁场方向放置。

2.3.2 多功能磁性测量仪

根据法拉第电磁感应定律，当与线圈交联的磁通发生变化时会在线圈中产生一个感应电动势，把绕有测量线圈的样品夹在电磁铁中，当磁化电流在电磁铁中产生扫描磁化场时，通过样品的磁通变化，在测量线圈中就会感应出一个交流电压信号，该信号经过放大后进行记录和显示，按不同方式改变磁化电流值，就可以绘出样品的退磁曲线和磁滞回线等，由这些曲线可以进一步求出相

应样品的各种磁性能参数。根据上述原理，本实验所用的 ATM-4 型多功能磁性测量仪主要采用集成电路按 IEC 标准设计，采用高精度电子计分器测定 B 和 J 参数，用霍尔效应测定 H，用数字电压表显示参数兼作调节指示，该测量仪和电脑结合以后，使样品的测量具有精度高、功能全、测试迅速和操作简便的特点。

用 AMT-4 型多功能磁测量仪测定粘结磁体的室温磁性能，所得到的磁性能参数主要有剩磁 J_r、矫顽力 ${}_iH_c$、最大磁能积$(BH)_{max}$。

利用多功能测量仪还可以测定粘结磁体在不同温度时的剩磁、矫顽力以及磁通变化，通过计算可以表征永磁材料的温度稳定性。通常，永磁材料的温度稳定性用T_c、α、β、δ_{irr}四个参量来加以表征。其中，T_c为合金的居里温度。众所周知，在合金中添加Co可以有效提高材料的居里温度，本实验将不再赘述。α和β分别为剩磁的温度系数和矫顽力的温度系数，指温度每变化1℃，磁性能变化的百分数，其绝对值越小表明温度稳定性越好，其表达式如下：

$$\alpha(20℃-T)=\frac{J_r(20℃)-J_r(T)}{J_r(20℃)\times(20-T)}\times100\% \qquad (2-1)$$

$$\beta(20℃-T)=\frac{{}_iH_c(20℃)-{}_iH_c(T)}{{}_iH_c(20℃)\times(20-T)}\times100\% \qquad (2-2)$$

其中 $J_r(20℃)$、${}_iH_c$（20℃）为室温下永磁合金的剩磁值和矫顽力值。J_r（T）、${}_iH_c$（T）则代表温度 T 时合金的剩磁值和矫顽力值。本实验中 T 选择为 100℃和 150℃。

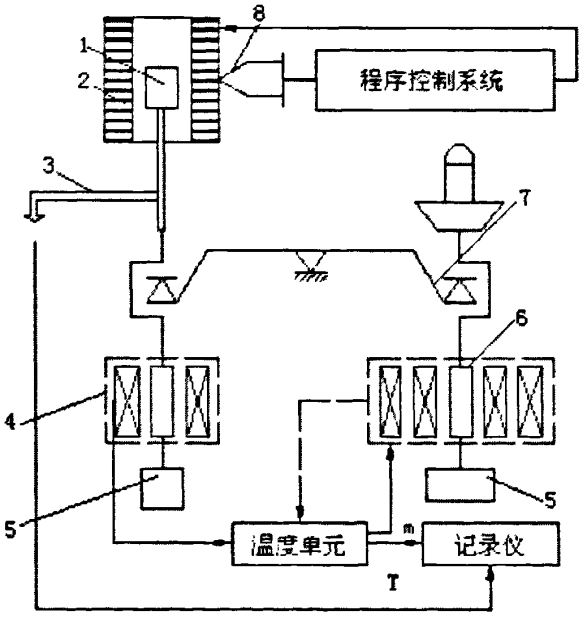
不可逆磁通损失 δ_{irr} 是表征永磁材料温度稳定性的另一个重要参量。它是指由室温开始、经过加热达到 T_1 后，又回到室温 T_0 时的开路磁通的变化率，即不可逆磁通损失表示为：

$$\delta_{irr}=\frac{\phi'(T_0)-\phi(T_0)}{\phi(T_0)}\times100\% \qquad (2-3)$$

其中$\phi(T_0)$代表室温 T_0 时的开路磁通，$\phi'(T_0)$为当环境温度升高到 T_1 保温一段时间后恢复到 T_0 时的开路磁通。本文中，T_0 为室温 20℃，T_1 为 150℃。

2.3.3 热重分析

热重分析法（Thermogravimetric Analysis，简称 TGA）是在程序控制温度下，测量物质质量与温度关系的一种技术。热重分析仪主要分为热天平式和弹簧称式两种。图 2.6 给出了热天平式的结构示意图。该装置由精密天平和线性程序控温加热炉组成。物质在加热过程发生质量变化，天平失去平衡，并立即由传感器检测并输出天平失衡信号。通过平衡复位器中的线圈电流变化记录试样质量连续变化的信息。于是得到试样质量与温度（或时间）关系的曲线，即 TG 曲线。



1. 试样支持器，2. 炉子，3. 测温热电偶，4. 传感器（差动变压器），5. 平衡锤，6. 阻尼及天平复位器，7. 天平，8. 阻尼信号

图 2.6 热天平式热重分析仪示意图

热重法的特点是定量性强，能准确地测量物质的质量变化及变化的速率。目前，它已经在诸多方面得到应用，如无机、有机物及聚合物的分解；金属的腐蚀过程；固态反应；升华过程；液体的蒸馏和汽化；物质居里温度的测定等。

利用纳米晶复合永磁合金在居里温度处存在着铁磁性到顺磁性转变的特点，可以用 TGA 来加以表征其居里点。本工作采用美国 TA 仪器公司生产的 TG2050 型热重分析仪，测试试样为短小的快淬条带，质量为 30mg 左右，升温速率为 10℃/min，温度范围为 20～600℃。

第三章 Zr 元素对纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁材料磁性能和微结构的影响

3.1 引言

微合金化是改善材料微观结构、提高材料性能的重要方法之一。在纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁材料中，添加合金元素主要分为两类：一类为置换型元素，如 Dy，Pr，Tb，Co 等，添加的元素原子直接进入 $Nd_2Fe_{14}B$ 的四方相结构，形成$(Nd,Re)_2Fe_{14}B$ 相或 $Nd_2(Fe,M)_{14}B$ 相。另一类为掺杂型元素，添加元素起到细化晶粒，调整晶态相分布形态的作用，如 Zr，Nb，Cr，Ga，V，Cu，Mo，Si 等。

在稀土永磁材料中，添加 Zr 元素能够细化晶粒，提高合金的矫顽力。但 Zr 的过量添加不仅会增加成本，还会产生非磁性相，从而使得合金的其它磁性能指标降低。在文献报道中[49,62,77]，研究者大都局限于 Zr 对材料微结构的影响研究，而添加 Zr 元素对材料晶化行为的影响恰恰是形成理想纳米晶材料的关键所在。因此，本章在前期研究工作的基础上[109,110]，以纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)永磁合金作为研究对象，通过调整制备工艺，较为深入地研究添加 Zr 元素对于合金的晶化行为、微观结构和磁性能的影响，并探讨 Zr 的作用机理和在合金中的行为。

3.2 快淬速度对 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 合金磁性能的影响

目前，快淬法已成为制备纳米晶 NdFeB 永磁合金最主要的方法。在合金成分确定的前提下，制备工艺成为控制纳米晶复合永磁材料微结构的主要因素，其中制备工艺主要包括快淬工艺和晶化热处理方法。快淬速度决定合金的淬态组织，从而影响合金晶化后的微结构和磁性能。用最佳快淬速度虽然可以直接获得纳米晶薄带，其磁性能也优于过快淬加后续晶化退火制备的磁体，但最佳快淬速度的分布范围相当窄，工艺条件难以准确控制。因此，在实际制备和生

产过程中，通常先将合金快淬为非晶或微晶薄带，然后再通过晶化退火得到优化的微结构，从而使得合金具有较好的磁性能。

本节选取了四个快淬速度，分别为 12m/s、15m/s、18m/s、30m/s，研究了快淬速度对 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 合金组织结构和磁性能的影响。

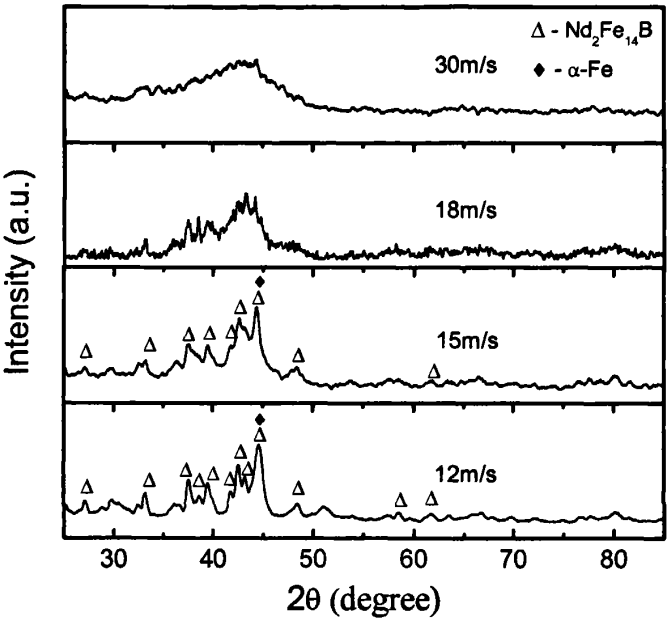


图 3.1 不同淬速时 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 合金的 XRD 图谱

图 3.1 为不同快淬速度时 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 合金的淬态 XRD 图谱。由图可以看出，淬速为 12m/s 的样品基本上为完全晶态组织，由 $Nd_2Fe_{14}B$ 相和 α-Fe 相组成。淬速为 15m/s 时，衍射峰的相对强度变弱，有微量的非晶相存在。随着快淬速度的继续提高，熔体冷却速率增大，非晶相逐渐增多，在 18m/s 淬速时，衍射谱由漫散包状峰及其上的尖锐峰组成，说明合金中出现了大量的非晶相，同时存在部分微晶组织。而在 30m/s 淬速下制备的合金，其衍射谱主要由漫散包状峰组成，表明合金中几乎不含有晶态组织，为完全非晶相结构。

图 3.2 为淬态 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 合金在不同快淬速度下的磁滞回线。对于 12m/s 淬速的合金，由于析出软硬磁性相，同时两相之间存在交换耦合作用，因而磁滞回线表现为单一硬磁性特征；但由于快淬时温度梯度的不均匀性造成

晶粒较为粗大，使得第二象限退磁部分的方形度比较差。增加淬速到 15m/s 时，由于非晶相的出现，使得软硬磁性相之间的交换耦合作用减弱，在第二象限出现台阶，因而磁性能也不是很高。随着快淬速度进一步增加到 18m/s，合金中出现了大量的非晶相，磁滞回线出现了“缩颈”现象，表现为两相特征。当快淬速度增加到 30m/s 时，合金为完全非晶相，磁滞回线表现为明显的软磁行为特征。

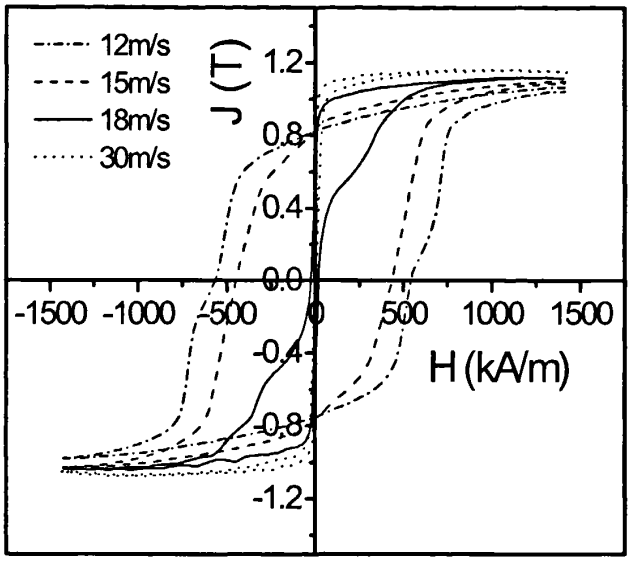


图 3.2 淬态 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 合金的磁滞回线

图 3.3 为不同快淬速度的 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 合金经过最佳热处理后的磁滞回线，相应的磁性能列于表 3.1 中。从中可以看出，淬态合金经过热处理后，磁性能均有所提高，特别是方形度得到改善，说明合金中的非晶相已基本完全晶化，形成了硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 和软磁相 α-Fe，同时两相之间存在交换耦合作用，所以磁滞回线均表现为单一硬磁行为。随着快淬速度的增加，合金晶化后的磁性能逐步增加，在 18m/s 淬速时，磁性能达到最大值，即 $J_r=0.93T$，$_iH_c=687kA/m$，$(BH)_{max}=129kJ/m^3$。

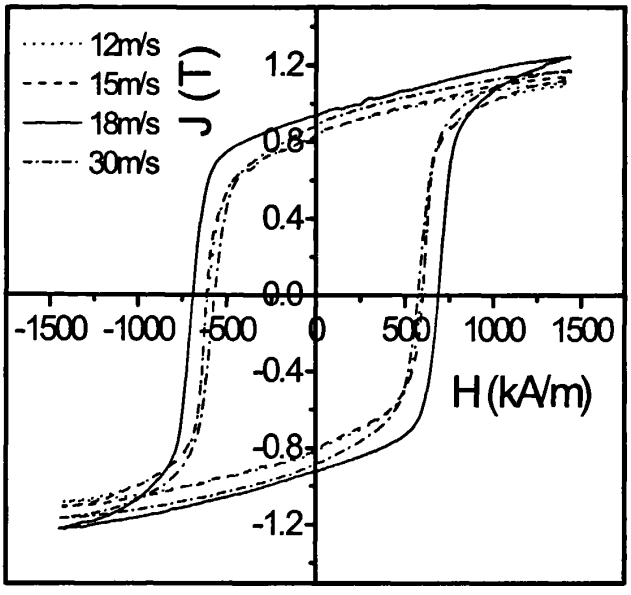


图 3.3 不同淬速的 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 合金经最佳热处理后的磁滞回线

表 3.1 不同淬速的 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 的合金经最佳热处理后的磁性能

淬速（m/s）	J_r (T)	$_iH_c$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m^3)
12	0.85	602	107
15	0.87	607	111
18	0.93	687	129
30	0.90	565	114

这是因为，在较低的快淬速度下，由于熔体合金的冷却速度比较慢，淬态组织基本为 $Nd_2Fe_{14}B$ 相和 α-Fe 相的晶态组织，在随后的退火处理中，两相的晶粒尺寸开始长大，且分布不均匀，从而不利于晶粒间的交换耦合作用，相应地，合金磁性能比较低[84,85]，如 12m/s 和 15m/s 淬速的快淬合金就属于这种情况。

随着快淬速度的增加，熔体合金的冷却速率增大，部分原子来不及形核结晶，淬态合金的结构由晶态过渡为微晶与非晶成分共存的结构。在合适的温度进行退火时，小尺寸的微晶一方面作为晶核长大，更重要的是，它们可以作为

新相形核时的中心，从而使晶化形核率大大增加。因此，晶化后获得的 $Nd_2Fe_{14}B$ 相和 α-Fe 相的晶粒尺寸细小，且分布均匀，有利于增强软硬磁性相间的交换耦合作用，所以 18m/s 淬速的合金经适合的热处理后，表现为最佳的综合磁性能，同时，其磁滞回线也具有良好的方形度。

当快淬速度进一步提高到 30m/s 时，合金熔体的冷却速率非常高，过冷度很大，熔体中原子的扩散速率和相应浓度梯度起伏较小，形核受到了抑制，形核率趋近于零，淬态组织基本为完全非晶相。晶化退火时以均匀形核长大为主，晶化所需克服的晶化势垒较大，形核困难，造成合金形核率低，长大率高。同时非晶相的成分不均匀，其内应力也很大，容易导致晶粒的奇异长大，因而晶化后的晶粒粗大且呈不均匀分布，削弱了晶粒间的交换耦合作用，在反磁化过程中容易形成反磁化畴，使得合金的剩磁、矫顽力和最大磁能积均较低。

综上所述，对于纳米晶复合永磁材料来讲，快淬速度对于淬态合金和晶化处理后合金的组织结构和磁性能具有重要的影响。选择合适的快淬速度对于改善合金的微观结构和提高合金的磁性能具有重要的意义。

3.3 Zr 元素对 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 合金晶化行为的影响

通过 3.2 节中快淬速度对合金磁性能的影响可知，淬速为 18m/s 的快淬合金由于具有非晶和少量微晶成分共存的结构，因此晶化热处理后合金具有细化的微结构和良好的磁性能。接下来将以 18m/s 淬速制备快淬合金进行研究。图 3.4 给出了不同 Zr 含量的 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)合金在 18m/s 快淬速度时的 XRD 衍射图谱。从中可以看出，所有合金的衍射谱均由漫散包状峰和其上的尖锐峰组成，表明合金由非晶相和晶态相组成。不含 Zr 的合金由大量的晶化组织和微量的非晶相组成，含 Zr 为 1.5at%的合金的衍射峰强度减弱，表明非晶成分比例增多，进一步增加 Zr 含量后，我们可以看到合金的衍射峰强度已经很低，含 Zr 为 4at%的合金衍射谱基本为漫散包状，说明该合金基本由非晶相组成，仅含有少量的晶化相。通过上面分析，我们可以发现，Zr 的添加提高了合金的非晶形成能力，这同 Zr 在大块非晶合金中所起的作用是类似的。

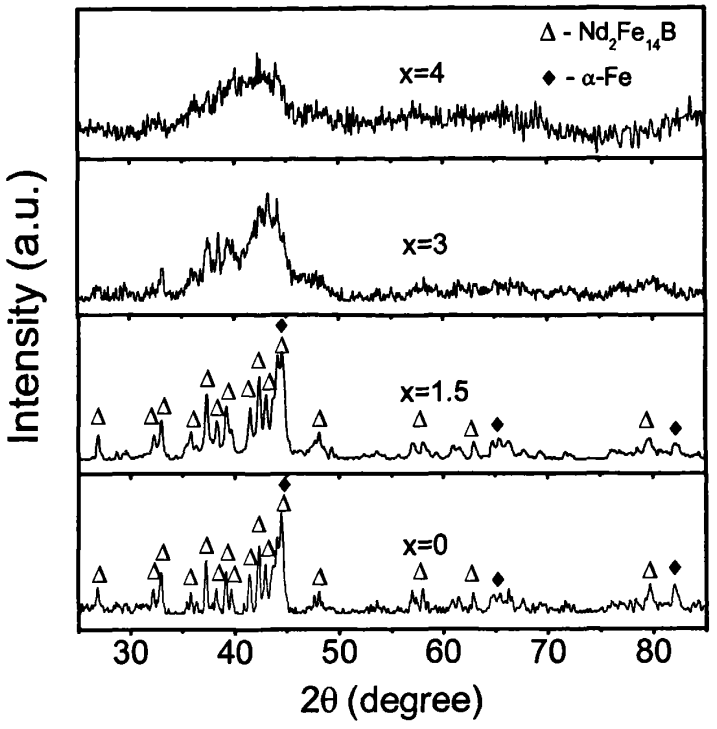


图 3.4 淬态 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)合金的 XRD 图谱

为了研究 Zr 添加对合金晶化行为的影响，利用差示扫描量热仪测定了不同 Zr 含量的 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)合金的 DSC 曲线。图 3.5 给出了淬速为 18m/s 的 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 3)合金的 DSC 曲线，测试时的升温速率为 20℃/min，同时通入高纯氩气进行保护，以防止样品被氧化。从中可以清楚地发现，不含 Zr 的 $Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$ 合金在 DSC 曲线上存在两个放热峰，表明在 608℃和 671℃存在两个相的晶化；对于含 Zr 为 3at%的快淬合金，只存在一个较窄的放热峰，其中标定的初始晶化温度为 634℃。同时，我们还可以看到，添加 Zr 后合金 DSC 曲线的峰值要高于不含 Zr 的合金，并且放热峰包含的面积也大于后者，说明含 Zr 合金在晶化过程中的单位质量放热焓要更大一些，这从另一个角度证明了 Zr 的添加可以提高合金的非晶形成能力。

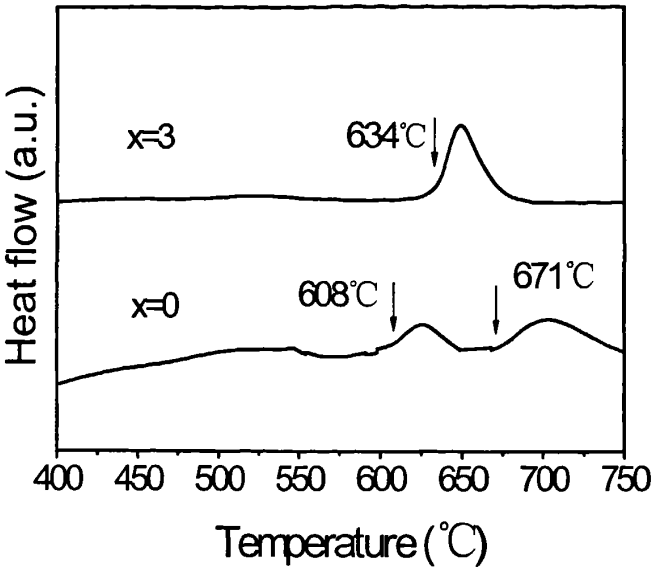


图 3.5 快淬 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 3)合金的 DSC 曲线

接下来，考察不同 Zr 含量合金在放热峰处发生的相变过程。将 18m/s 淬速的快淬 $Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$ 合金在各个放热反应结束的温度处进行退火，测定的 XRD 图谱如图 3.6 所示。其中图 3.6(a)为不含 Zr 的 $Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$ 合金的淬态 XRD 图谱，(b)、(c)分别为在 640℃和 700℃退火 4min 后的 XRD 图谱。从中可以发现，淬态合金的组织主要包括 $Nd_2Fe_{14}B$ 相、α-Fe 相以及少量的非晶相。淬态合金经 640℃退火后，非晶相的相对含量减少，$Nd_2Fe_{14}B$ 相和 α-Fe 相的衍射峰增强，同时有亚稳相 $Nd_2Fe_{23}B_3$ 析出。继续将合金在 700℃退火后，发现亚稳相 $Nd_2Fe_{23}B_3$ 已不复存在，同时软、硬磁相的衍射峰强度进一步提高，并且各个衍射峰彼此叠加的程度也变小，衍射峰的半高宽变窄，说明合金在 700℃退火时晶粒已经开始长大。

对于含 Zr 为 3at%的 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 快淬合金，分别在 650℃、670℃、690℃进行退火 4min，并测定它们的 X 射线衍射谱。与淬态样品比较发现，该样品在各个温度晶化后没有析出亚稳相，只是随着退火温度的升高，软磁 α-Fe 相和硬磁 $Nd_2Fe_{14}B$ 相相继析出，并且含量越来越多，直至最终非晶成分完全晶

化为软、硬磁性晶粒。

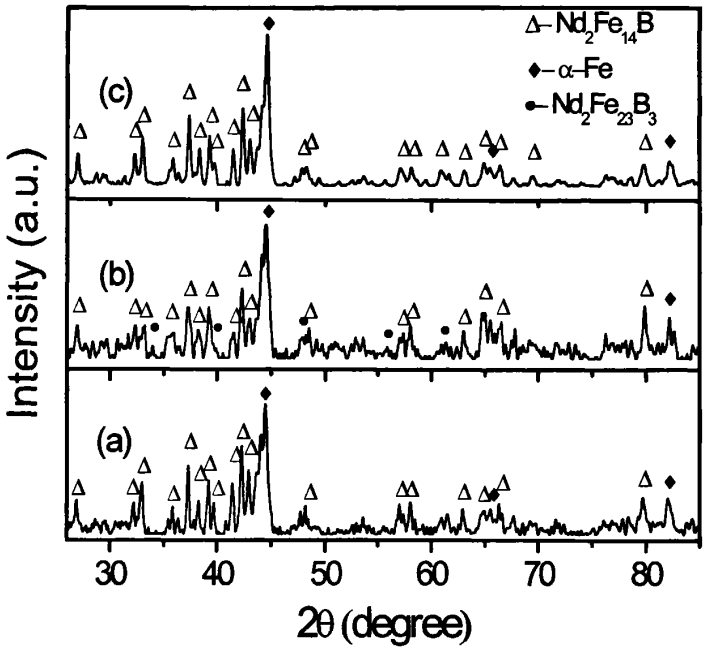


图 3.6 快淬 $Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$ 合金在不同退火温度时的 XRD 图谱

(a) 淬态 (b) 640℃退火 (c) 700℃退火

通过上面的分析，总结如下：对于不含 Zr 的 $Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$ 合金，在非晶晶化过程中存在两个步骤，其中第一个放热峰对应着亚稳相 $Nd_2Fe_{23}B_3$ 从非晶基体中析出，同时伴有 $Nd_2Fe_{14}B$ 相和 α-Fe 相的析出和长大；第二个放热峰对应于亚稳相 $Nd_2Fe_{23}B_3$ 分解为 $Nd_2Fe_{14}B$ 相和 α-Fe 相的过程，即：

$$Am \rightarrow \alpha\text{-}Fe+Nd_2Fe_{14}B+Nd_2Fe_{23}B_3 \rightarrow \alpha\text{-}Fe+Nd_2Fe_{14}B。$$

添加 3at%的 Zr 元素后，提高了第一个放热峰的温度，降低了第二个放热峰的温度，从而使 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 合金只有一个放热峰存在，表明该合金由非晶相向 α-Fe 相和 $Nd_2Fe_{14}B$ 相的转变温度非常接近，即在一个较窄的温度区间同时完成非晶向两相的转变。这种相变过程可以避免先行析出的 α-Fe 晶粒的长大，对于改善合金的微结构，提高磁性能具有积极的作用，这在后面的章节会提到。

另外，通过其它 Zr 含量合金的 DSC 曲线，发现均有一个放热峰存在，不同的只是对应的初始晶化温度随着 Zr 含量的增加而提高，即各合金由非晶向晶态转变的温度随着 Zr 含量的增加而提高，这也正表明了 Zr 可以提高合金的非晶稳定性。

3.4 Zr 元素对 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 合金磁性能和微结构的影响

图 3.7 给出了经最佳温度退火后 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)合金与 Zr 含量的关系曲线。对于不含 Zr 的 $Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$ 合金，剩磁 J_r 和矫顽力 ${}_iH_c$ 都很低，特别是矫顽力仅为 445kA/m，导致合金的最大磁能积$(BH)_{max}$ 也很低。添加 Zr 元素后，合金的矫顽力大幅度提高，Zr 含量增加到 1.5at%时，矫顽力迅速增加到 563kA/m，提高了近 27%；继续增加 Zr 含量至 3at%时，矫顽力依然保持线性增加到 687kA/m；但随 Zr 含量的进一步增加，矫顽力增速降低。剩磁随着 Zr 含量的增加首先增加，在 1.5at%的 Zr 含量时有一个最大值；进一步增加 Zr 含量后，剩磁反而下降。受矫顽力和剩磁的综合影响，合金的最大磁能积的变化规律与剩磁类似，只是由于合金具有持续增长的矫顽力，磁能积的最大值出现在含 Zr 为 3at%的合金中。在该体系的合金中，含 Zr 为 3at%的 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 合金具有的最优综合磁性能为：J_r=0.93T，${}_iH_c$=687kA/m，$(BH)_{max}$=129kJ/m^3。

与上面磁性能相对应的 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)合金的磁滞回线在图 3.8 中给出。从中可以看出，随着 Zr 含量的增加，合金的矫顽力单调增加，而剩磁的变化幅度很小。值得注意的是，磁滞回线中的退磁部分反映出的退磁方形度发生了明显变化。随着 Zr 含量的增加，合金的方形度得到改善，并且在含 Zr 为 3at%的 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 合金中具有最好的方形度，说明该合金中软硬磁性相的晶粒尺寸比较细小，增强了它们之间的交换耦合作用，从而表现为最好的方形度。进一步增加 Zr 含量后，发现方形度又变差，其中的原因认为是添加过量的 Zr 元素后，易在晶粒间产生非磁性相，削弱软硬磁相间的交换耦合作用[24]，从而使合金的方形度降低，这在后面的章节会提到。

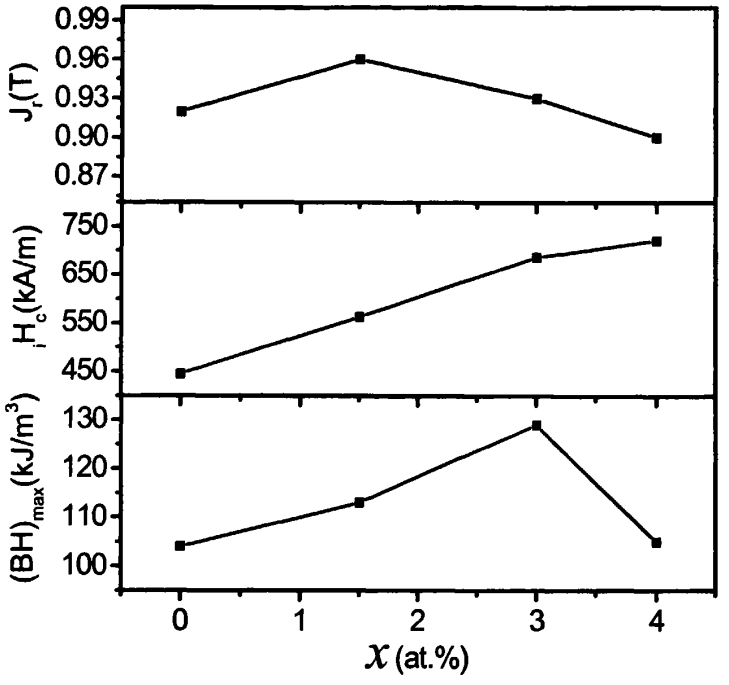


图 3.7 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)合金经最佳热处理后的磁性能

图 3.9 给出了经最佳热处理后纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)合金的 XRD 图谱，与淬态合金的 XRD 图谱（图 3.4）相比，合金的晶化程度明显提高，说明软硬磁性相充分析出，晶化后的衍射峰主要由 $Nd_2Fe_{14}B$ 相和 α-Fe 相组成；并且随着 Zr 含量的增加，衍射峰的半高宽也逐渐增加，说明 Zr 元素能细化磁性相的晶粒尺寸。有报道称[24]，当合金添加过量的 Zr 元素时，晶化过程中容易形成高熔点 Fe-Zr 合金立方拉夫斯相 Fe_2Zr。该富 Zr 相在合金中起到两方面作用：一方面，这些富 Zr 相聚集在晶界处，可以有效地阻止晶界移动，细化晶粒；另一方面，当该富 Zr 相增多时，会削弱晶粒间的交换耦合作用，从而降低磁性能。由于 Fe_2Zr 相与 $Nd_2Fe_{14}B$ 相的 XRD 谱非常相似，很难区分，所以在我们的 XRD 图谱上未能标出该相，但从图 3.8 中的磁滞回线上看到，Zr 含量为 4at%时，合金磁滞回线的方形度明显变差，说明了富 Zr 相的存在。

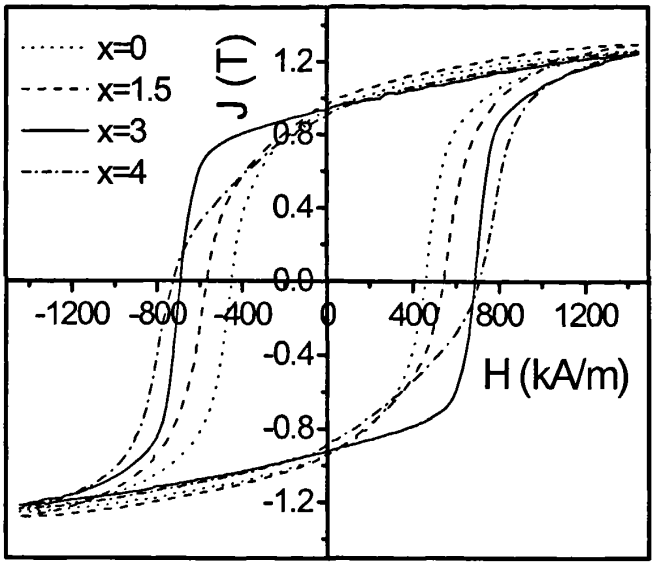


图 3.8 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)合金经最佳热处理后的磁滞回线

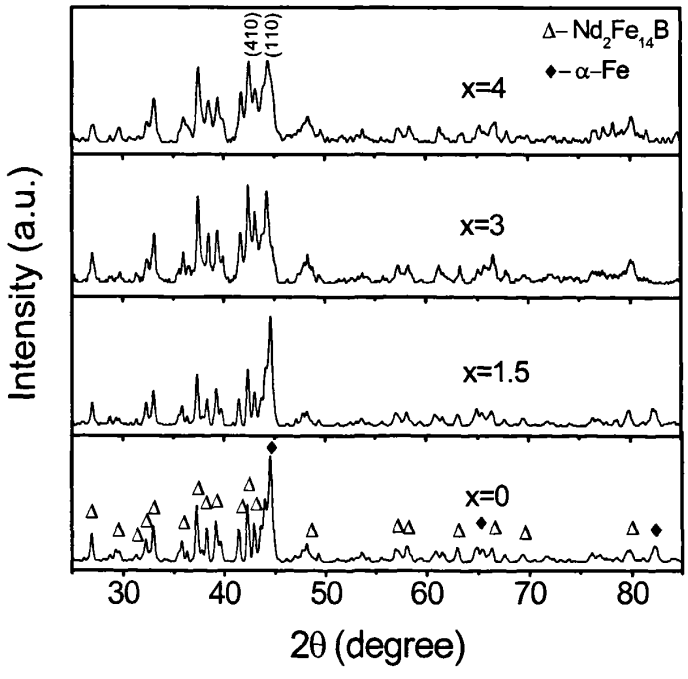
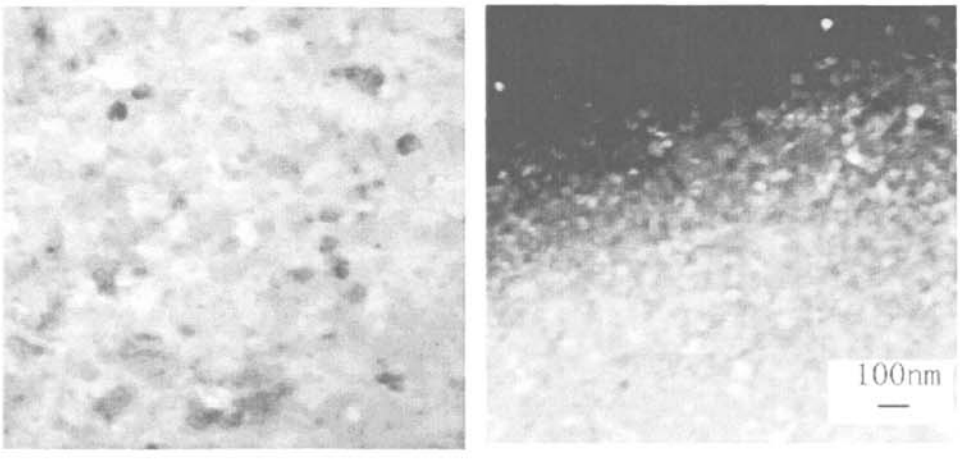


图 3.9 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)合金经最佳热处理后的 XRD 图谱

从图3.9中还可以看出，不含Zr的$Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$合金含有相对较多的α-Fe相，且α-Fe相的三个最强衍射峰(110)、(200)、(211)都存在。加入1.5at%的Zr后，α-Fe相的衍射峰相对强度减弱，继续增加Zr到3at%时，可以发现，α-Fe相的相对含量明显减少，且仅存在(110)最强衍射峰，同时$Nd_2Fe_{14}B$相的最强衍射峰(410)的强度也高于α-Fe相的(110)峰，说明添加Zr元素后，抑制了α-Fe相的析出，同时使$Nd_2Fe_{14}B$相的相对含量增加，这也是添加Zr元素可以明显提高合金矫顽力的一个重要原因。

图3.10为$Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 3)合金经最佳热处理后的透射电镜明场象。由图3.10(a)可以看出，不含Zr的$Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$合金的晶粒粗大，平均晶粒尺寸约40～60nm，同时存在个别晶粒异常长大(~100nm)，晶粒大小分布不均匀。这种粗化和不均匀的晶粒，减小了晶界区域的体积分数，使得两相之间存在的有效交换耦合区域减小，从而削弱了软硬磁性相之间的交换耦合作用。而且存在的不规则晶粒，使得晶粒棱角处杂散场较大，在合金的退磁反转过程中，容易成为反磁化畴的形核中心，从而导致合金矫顽力较低。



(a) x=0　　(b) x=3

图3.10 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 3)合金经最佳热处理后的TEM图

添加Zr元素后，合金的晶粒尺寸明显细化，且形状变得规则，其中$Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$合金样品的平均晶粒尺寸最小，约为30nm左右，且分布比

较均匀，无过大或过小的晶粒，如图 3.10(b)所示。细小且分布均匀的晶粒使得软硬磁相之间相互接触的几率增加，从而增强了两相之间的交换耦合作用，有效抑制了软磁相晶粒中反磁化核的形成和长大，因而大大提高了合金的磁性能。另外，晶粒的形状变得规则完整，则降低了尖锐的边缘和棱角的体积分数，这有利于减小杂散场，从而提高合金的矫顽力[1]。

为了进一步研究添加的 Zr 元素对合金内禀磁特性的影响，实验测定了 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 3)合金的居里温度，如表 3.2 所示。从中可以看出，在不含 Zr 的 $Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$ 合金中，硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的居里温度为 364℃，添加 3at%的 Zr 元素后，硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的居里温度降低了 29℃。但是，Zr 的加入几乎没有改变软磁相 α-Fe 的居里温度。这说明 Zr 原子进入了 $Nd_2Fe_{14}B$ 相，而没有进入 α-Fe 相。因为 $Nd_2Fe_{14}B$ 相和 α-Fe 相的居里温度是由晶格中不同晶位上的 Fe－Nd 原子对和 Fe－Fe 原子对的交换作用确定。当有外来原子替换原有的 Fe 或 Nd 原子时，原子间的交换作用将产生改变从而改变居里温度。

根据 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 3)合金的 XRD 图谱拟合计算得到的 $Nd_2Fe_{14}B$ 相的晶格常数和晶包体积也在表 3.2 中列出。结果发现加入 Zr 后，$Nd_2Fe_{14}B$ 相的晶格常数和晶包体积均出现收缩。考虑到 Zr 的原子半径为 0.160nm，小于 Nd 的 0.182nm 而大于 Fe 的 0.124nm。所以，认为 Zr 原子进入 $Nd_2Fe_{14}B$ 相结构后替代了某些 Nd 的晶位，从而使得加入 Zr 后 XRD 图谱上衍射峰的角度向右偏移，虽然在图上不能发现，但在给定的 XRD 图谱数据上可以得到体现。

由于 Zr 原子在 $Nd_2Fe_{14}B$ 相中的溶解度是有限的[111]，所以只有部分 Zr 原子进入 $Nd_2Fe_{14}B$ 相，减小了磁性原子间的交换作用，导致含 Zr 合金的 $Nd_2Fe_{14}B$ 相居里温度下降。在含 Zr 合金的退火晶化过程中，晶化相从非晶基体中析出，Zr 原子富集在剩余的非晶相中，使得剩余非晶相的结构更加无序，原子长程扩散激活能增大，从而减慢了原子的扩散速率，这有利于降低晶粒的长大速率，使得最终完全晶化后的合金的微结构得以细化。

表 3.2 $Nd_2Fe_{14}B$ 和 α-Fe 相的晶粒尺寸、居里温度变化以及硬磁相的晶格参数

Sample	D (nm)		T_c (℃)		Lattice parameters		Unit cell volume (nm^3)
	$Nd_2Fe_{14}B$	α-Fe	$Nd_2Fe_{14}B$	α-Fe	*a*(nm)	*c*(nm)	
$Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$	50±2	42±2	364	820	0.8796	1.2187	0.9430
$Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$	40±2	28±1	335	819	0.8782	1.2132	0.9356

另外，根据谢尔乐公式计算的 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 3)合金的晶粒尺寸也列在了表 3.2 中。可以发现，添加 Zr 元素后，合金的晶粒尺寸明显细化，这与图 3.10 中合金的 TEM 结果是一致的。

3.5 Zr 元素对 $Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe 合金软硬磁性相之间交换耦合作用的影响

在纳米晶复合永磁材料中，高饱和磁化强度、低矫顽力的软磁相晶粒之所以在外加退磁场作用下，没有先于硬磁相发生磁反转，而保持与硬磁相磁性一致，是因为其临近的硬磁相晶粒对它的强烈抑制作用，也即两相间的磁交换耦合作用，使其具有较高的抵抗外磁场的能力，从而使磁体具有剩磁增强效应。

通常采用退磁曲线分析方法，来研究材料内的晶粒相互作用，即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，可以得到两种剩余磁化曲线[112,113]。一种是等温剩余磁化曲线，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余磁化强度 $M_r(H)$。正向饱和磁化后的剩余磁化强度记作 $M_r(\infty)$。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余磁化强度 $M_d(0)$，然后沿正方向依次施加、去掉逐渐增强的磁化场，并测量对应的剩余磁化强度 $M_d(H)$。

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：

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

将测得的数据带入上式后，描绘的$\delta M-H$曲线称为 Henkel 曲线。如果$\delta M>0$，则表示晶粒相互作用支持磁化状态，晶粒间以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，晶粒间以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 Henkel 曲线可以判断磁体内晶粒相互作用的性质和强度。

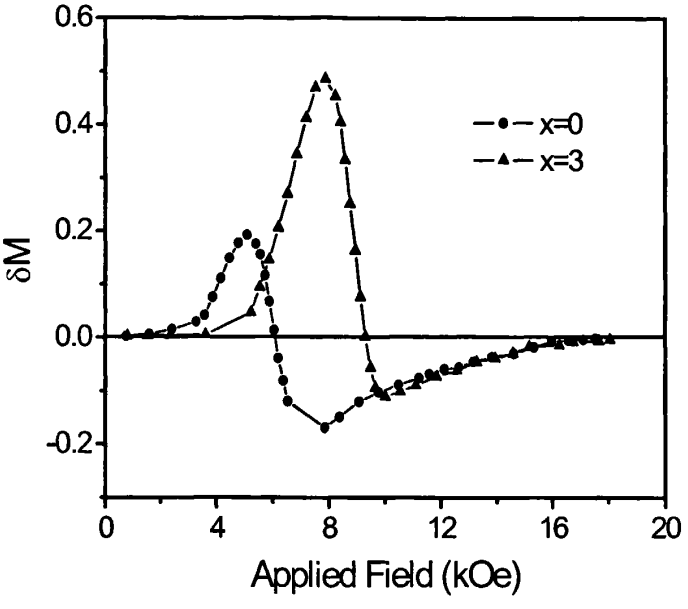


图 3.11 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 3)合金的 Henkel 曲线

图 3.11 给出了 $Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$ 合金和 $Nd_{9.5}Fe_{76}Zr_3Co_5B_{6.5}$ 合金经最佳热处理后样品的 Henkel 曲线。从中可以看出，两个样品具有类似的变化规律，即当外加磁化场比较小时，其$\delta M(H)$值均大于零，表明晶粒间的相互作用在低磁场时以交换耦合作用为主。随外场的增加，$\delta M(H)$的数值也随之提高，在外场增大到接近合金矫顽力附近时，$\delta M(H)$达到一个峰值，此时表明晶粒间的静磁相互作用最弱，交换耦合作用最强。当外加磁场进一步增加时，$\delta M(H)$则急剧下

降，变为负值，静磁相互作用开始占据主导地位。

比较两个样品的 Henkel 曲线发现，添加 Zr 后的 $Nd_{9.5}Fe_{76}Zr_3Co_5B_{6.5}$ 合金对应的 $\delta M(H)$ 正向峰值明显高于不含 Zr 的合金，说明该合金中硬磁相和软磁性相之间的交换耦合作用要强于不含 Zr 的合金。由于 Henkel 曲线的正向峰值处对应的磁场与合金的矫顽力相当，所以含 Zr 合金的 Henkel 曲线向高磁场方向移动。Henkel 曲线进一步证明了添加 Zr 元素使得晶粒细化，增强了软硬磁相晶粒间的交换耦合作用，从而提高了合金的综合磁性能。

3.6 Zr 元素对 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 合金温度稳定性的影响

通过前面几个章节的研究可以发现，在快淬 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)合金中添加适量的 Zr 元素，使合金的晶化行为得以优化，磁性能明显提高。接下来的工作，将退火后的合金制备成粘结磁体，研究 Zr 元素对合金磁性能的温度稳定性影响。表 3.3 列出了不同 Zr 含量的纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)粘结磁体在各自最佳工艺条件下取得的磁性能。从中可以发现，不同 Zr 含量的合金对应着不同的最佳淬速和退火温度，并且随着 Zr 含量的增加，取得最优磁性能的快淬速度逐渐减小，这与 Zr 影响合金的非晶形成能力密切相关。

表 3.3 纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$ (x=0, 1.5, 3, 4)粘结磁体的室温磁性能

Zr (at%)	最佳处理条件	J_r (T)	$_iH_c$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m^3)
0	22m/s+710℃	0.68	578	63
1.5	20m/s+710℃	0.71	601	71
3	18m/s+690℃	0.71	652	80
4	15m/s+700℃	0.67	697	69

图 3.12 给出了纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)粘结磁体的室温磁性能随 Zr 含量的变化曲线。可以发现，随着 Zr 含量的增加，粘结磁体的剩磁首先略有增加，当 Zr 含量超过 3at%时，剩磁开始下降。矫顽力则随着 Zr

含量的增加单调递增。纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)粘结磁体的最大磁能积则受剩磁和矫顽力的共同影响，在含 Zr 为 3at%时取得最大值为 80kJ/m^3，进一步增加 Zr 含量时，最大磁能积又开始降低。

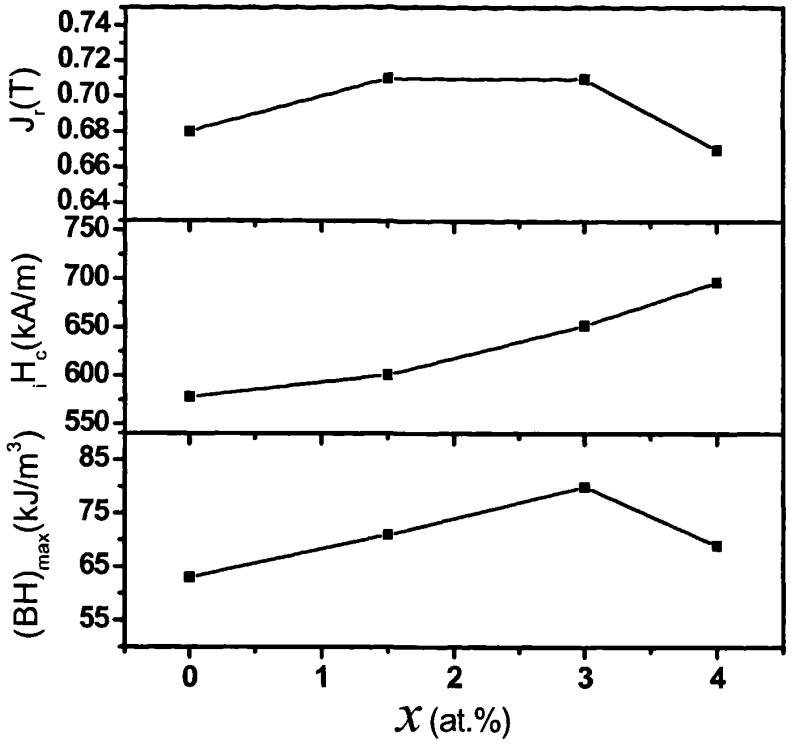


图 3.12 纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)粘结磁体的室温磁性能

图 3.13 是不同 Zr 含量的纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 3, 4)粘结磁体在室温 20℃、100℃和 150℃时测得的退磁曲线。从中可以看出，粘结磁体的剩磁和矫顽力随着温度的升高明显下降，并且方形度也变差。同时，纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 3, 4)粘结磁体高温下磁性能的下降速率强烈地依赖于 Zr 元素的含量。

图 3.14 是纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)粘结磁体在 20－100℃、20－150℃温度区间内剩磁和矫顽力温度系数 α、β 的变化情况。α、β 以及下文的不可逆磁通损失 δ_{irr} 是表征纳米晶复合永磁合金温度稳定性的主要

参量，其绝对值越小，说明材料的温度稳定性越好。从图中可以看到，在20－100℃温度区间内，随着Zr含量的增加α呈单调增加的趋势（绝对值，下同）。在20－150℃温度区间内，α从不含Zr时的－0.095%/℃增加到含Zr为3at%时的－0.13%/℃，进一步增加Zr元素后，α则继续增加到－0.147%/℃，说明Zr元素的添加在一定程度上恶化了剩磁的温度稳定性。

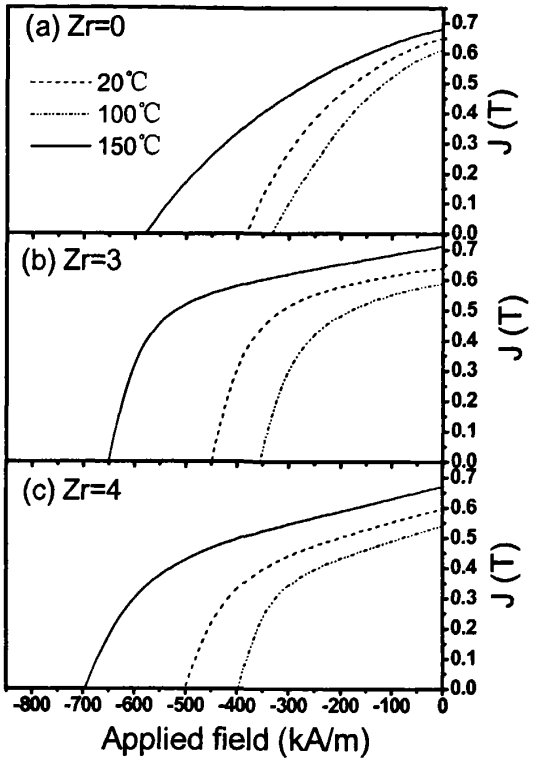


图3.13 纳米晶复合$Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$ (x=0, 3, 4)粘结磁体在不同温度时的退磁曲线

在20－100℃温度区间内，粘结磁体的β从不含Zr时的－0.43%/℃下降到含Zr为4at%时的－0.35%/℃。在20－150℃区间内，粘结磁体的β从不含Zr时的－0.38%/℃线性降低到含Zr为3at%时的－0.35%/℃，进一步增加Zr元素后，β继续降至－0.33%/℃。

另外，从图3.14中还可以看出，粘结磁体的α和β在不同的温度区间表现为不同的变化规律。即温度区间增大后，α的值略有增大，而β的值则明显减

小。这说明剩磁和矫顽力具有不同的温度依赖性。

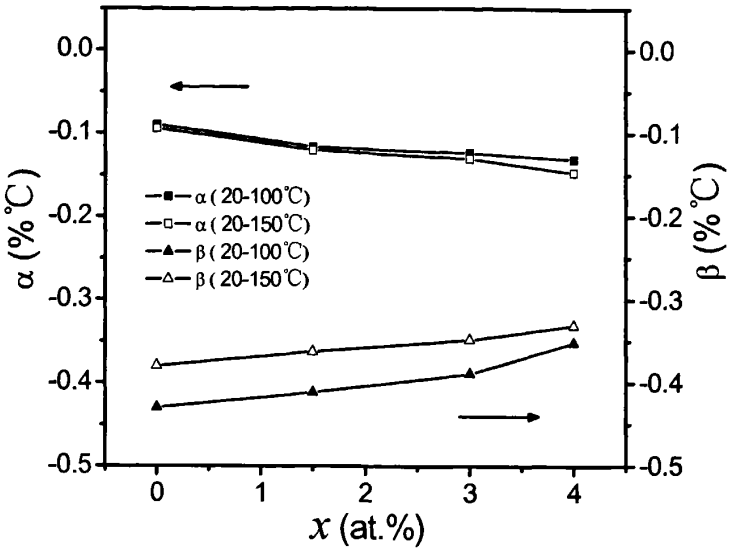


图 3.14 纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)粘结磁体剩磁和矫顽力的温度系数

图 3.15 是纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)粘结磁体不可逆磁通损失的变化曲线，实验数据是将样品在150℃环境温度下放置不同时间（1h, 2h, 4h, 24h, 48h, 100h）后测定得到。由图可以看出，不含 Zr 的粘结磁体，在 150℃的环境温度中放置 4 小时后，不可逆磁通损失迅速增至－3.78%，而后随着时效时间的延长，粘结磁体的不可逆磁通损失变化平缓，100 小时后的不可逆磁通损失为－4.94%。添加 1.5at%的 Zr 元素后，粘结磁体的不可逆磁通损失较不含 Zr 的略有降低，100 小时后的不可逆磁通损失为－4.86%。当继续增加 Zr 含量后，磁体的不可逆磁通损失进一步降低，100 小时后含 Zr 为 3at%的磁体的不可逆磁通损失仅为－4.50%。当增加 Zr 含量为 4at%时，粘结磁体的不可逆磁通损失又略有增加。可见，适当的添加 Zr 元素可以降低磁体的不可逆磁通损失，从而提高材料的温度稳定性。

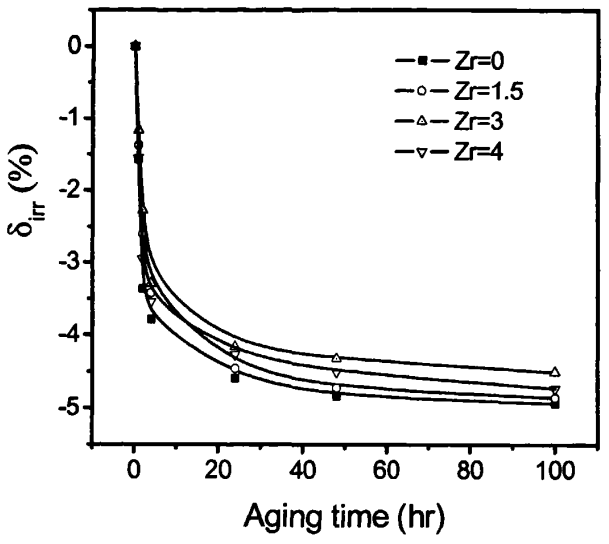


图 3.15 纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)粘结磁体的不可逆磁通损失

通常，添加元素主要是通过改变磁体的微结构或者改变磁性相的内禀磁行为，使磁体的温度稳定性发生变化。在纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)磁体中添加的 Zr 主要通过下面几个因素影响磁体的温度稳定性：（1）Zr 可以细化软、硬磁性相的晶粒，改善微结构的均匀分布，从而增强两相之间的交换耦合作用，促使磁体的温度稳定性随 Zr 元素的增加而改善。（2）添加的 Zr 元素进入硬磁相后可以提高该相的各向异性场[114]，从而有利于矫顽力温度系数的减小。（3）当粘结磁体中添加过量的 Zr 元素时，可能会形成更多的晶间富 Zr 相，增加了非磁性相的体积含量，从而降低磁体在室温和高温时的磁性能。（4）添加的 Zr 原子进入 $Nd_2Fe_{14}B$ 相后替代其中的 Nd 原子，导致硬磁相的居里温度降低（如 x=0 时，T_c 为 364℃，而 x＝4 时，T_c 仅为 330℃）。一般认为，低的居里温度会使合金的饱和磁化强度的温度稳定性降低，因而使得剩磁的温度系数随 Zr 含量的增加而增大。总之，不同 Zr 含量的纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)粘结磁体的温度稳定性是由以上诸多因素共同作用的结果。当添加适当的 Zr 元素时，因素（1）、（2）起决定作用，使得磁体的温度稳定性得到改善。而当添加过量 Zr 元素时，因素（3）、（4）起决定作

用，从而导致磁体的温度稳定性降低。

3.7 本章小结

本章研究了 Zr 元素添加对纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁合金晶化行为、微观结构、磁性能及其温度稳定性的影响，小结如下：

（1）快淬速度对于 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 淬态合金的晶化过程和组织性能具有重要的影响。快淬速度为 18m/s 时，快淬合金由微晶和非晶组成，晶化过程中形核率高，因而晶粒尺寸细小，分布均匀，使得合金具有最佳的磁性能：J_r ＝0.93T，$_iH_c$＝687kA/m，$(BH)_{max}$＝129kJ/m^3。快淬速度过低或过高时，由于晶化生成的晶粒尺寸粗大，微结构不均匀，容易形成反磁化畴，从而降低合金的磁性能。

（2）在纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 3)合金中，添加 Zr 元素后，使合金的非晶稳定性增强；同时改变了合金的晶化行为，即由不含 Zr 时的：$Am \rightarrow \alpha\text{-}Fe+Nd_2Fe_{14}B+Nd_2Fe_{23}B_3 \rightarrow \alpha\text{-}Fe+Nd_2Fe_{14}B$，转变为含 Zr3at%时，非晶相直接转变为$\alpha$-Fe 和 $Nd_2Fe_{14}B$ 相，即添加 Zr 元素后抑制了亚稳相的出现。

经最佳热处理后，合金的磁性能具有如下的趋势：即随着 Zr 含量的增加，合金的矫顽力呈逐步增加的趋势，而剩磁在含 Zr 为 1.5at%时取得最大值，最大磁能积在含 Zr 为 3at%时存在一个峰值。这是因为添加 Zr 元素后，合金的晶粒尺寸得到细化，尤其是含 Zr 为 3at%的合金晶粒细小，分布均匀，从而增强了软硬磁相之间的交换耦合作用，提高了合金的磁性能。另外，添加 Zr 元素后，抑制了软磁相α-Fe 的析出，增加了硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的体积含量，这也成为其矫顽力提高的一个重要原因。

（3）通过测量合金的居里温度发现，添加 Zr 元素后，合金硬磁相的居里温度降低，而软磁相的居里温度基本没有变化。计算 $Nd_2Fe_{14}B$ 相的晶格参数和晶包体积发现，Zr 添加后使得它们均发生缩减，因此认为 Zr 进入 $Nd_2Fe_{14}B$ 相晶格后，占据了部分 Nd 原子的晶位。

（4）在纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0, 1.5, 3, 4)粘结磁体中，添加 Zr 元素后，显著降低磁体的矫顽力温度系数 β，并有效改善磁体的不可逆磁通损失 δ_{irr}。在 18m/s 的快淬速度下经 690℃退火处理的纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 粘结磁体具有最佳的综合磁性能，即 J_r＝0.71T，$_iH_c$=652kA/m，$(BH)_{max}$＝80kJ/m^3；20－150℃温度区间内，α＝－0.13%/℃，β＝－0.35%/℃；在 150℃环境温度下时效 100h 后，δ_{irr}＝－4.50%。

第四章 Nb 元素对纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe 永磁材料磁性能和微结构的影响

4.1 引言

高熔点元素 Nb 是人们研究稀土永磁材料时经常添加的一种微量元素。在烧结 NdFeB 中，它在不显著降低磁体剩磁和磁能积的前提下，可以提高磁体的矫顽力。Liu 等人[115]发现 Nb 在 $Nd_2Fe_{14}B$ 中的溶解度很低，大部分以大小不同、形状各异的 Fe_2Nb 相的形式存在于晶粒边界。另外，添加 Nb 使烧结 NdFeB 的晶粒形状更加规则、尺寸趋于一致，晶界富 Nd 相分布更加均匀；同时，Nb 使合金铸锭中 $Nd_2Fe_{14}B$ 相的形状由粗大的片状晶逐渐变为细小的颗粒状晶粒；Nb 还可适当控制合金铸锭中 α-Fe 相的析出[116]。

在纳米晶复合 ReFeB 永磁材料中，添加适量的 Nb 元素后，同样使材料的晶粒尺寸得到细化，矫顽力提高，并且可以阻止亚稳相的生成，但研究者未能对其中的机理给出充分的解释[111,117,118]，本章将采用目前最微观的材料分析技术－三维原子探针(3DAP)，研究纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 1, 2, 3)永磁材料中 Nb 的存在形式和分布状态，揭示材料微结构改善和磁性能提高的机理。另外，Nb 在烧结 NdFeB 磁体和单相快淬 NdFeB 材料中，可以显著降低材料的矫顽力温度系数和不可逆磁通损失，从而有效改善了材料的温度稳定性，增加了材料在高温领域的应用范围[119]。然而，Nb 元素的添加对纳米晶复合永磁材料的温度稳定性影响的研究鲜有报道，本章将对纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 1, 2, 3)永磁材料的温度稳定性进行研究，弄清 Nb 元素对纳米晶复合永磁材料温度稳定性的影响规律，从而为拓展纳米晶复合永磁材料在高温领域的应用提供坚实的理论基础。

4.2 Nb 元素对 $Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe 合金组织和磁性能的影响

图 4.1 给出了快淬速度为 18m/s 的 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 1, 2, 3)合金的

XRD 衍射图谱。从中可以发现，对于不含 Nb 的 $Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$ 合金，衍射峰主要由 $Nd_2Fe_{14}B$ 和 α-Fe 两相组成，同时含有少量的非晶相。随着 Nb 含量的增多，合金衍射峰的相对强度逐渐变弱，表明晶化相的相对含量减少，非晶成分逐渐增多。在含 Nb 为 3at%的 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Nb_3B_{6.5}$ 合金中含有大量的非晶相，晶化态组织的含量已经比较少。可以看出，在该合金系中，Nb 与 Zr（详见第三章）同样具有增强合金非晶形成能力的作用，但其效果不如 Zr 更为明显。

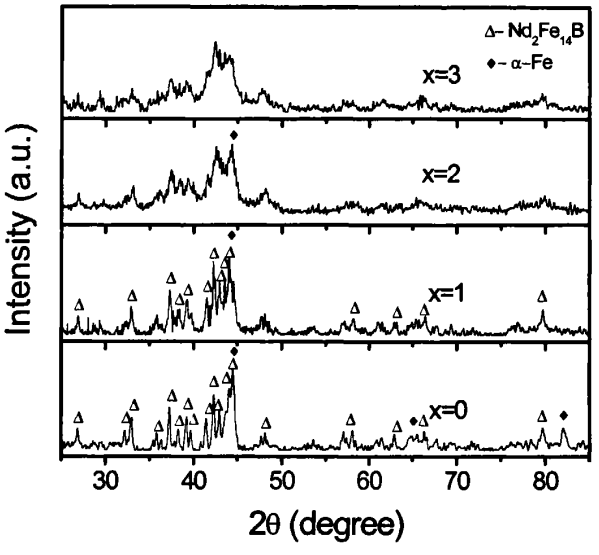


图 4.1 淬态 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 1, 2, 3)合金的 XRD 图谱

将快淬 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 1, 2, 3)永磁合金分别在最佳温度 700℃，680℃，710℃，710℃进行热处理后测定磁滞回线，如图 4.2 所示。从中可以发现，不含 Nb 的合金，磁性能比较低；添加 Nb 后合金的矫顽力明显提高。值得注意的是，添加 Nb 后合金的方形度得到明显改善，其中含 Nb 为 2at%的 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 合金具有最好的方形度，说明此时合金中的软、硬磁性相之间达到最好的交换耦合程度，因而具有优异的磁性能。添加过多的 Nb 元素后，合金磁滞回线的形状又变差，方形度也出现了塌陷，说明此时软、硬磁相之间的交换耦合作用减弱。

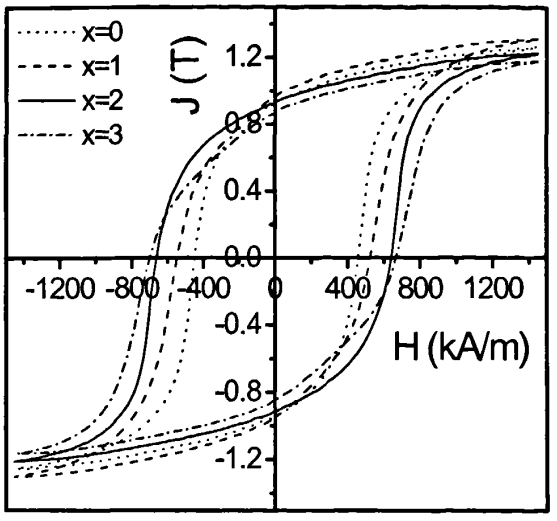


图 4.2 经最佳热处理后 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 1, 2, 3)合金的磁滞回线

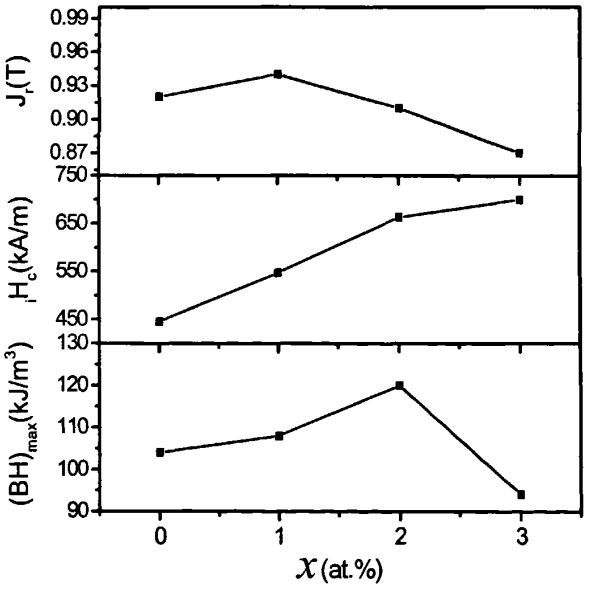


图 4.3 经最佳热处理后 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 1, 2, 3)合金的磁性能

图 4.3 为经最佳热处理后 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 1, 2, 3)合金的磁性能与 Nb 含量的关系曲线。随着 Nb 含量的增加，合金的剩磁 J_r 首先增加，在 Nb 含量为 1at%时取得了最大值，为 0.94T。继续增加 Nb 含量后，合金的剩磁 J_r 开始下降。矫顽力 $_iH_c$ 随着 Nb 含量的增加几乎呈线性增加，当 Nb 含量大于 2at%

后，增加幅度变缓。受剩磁和矫顽力的共同影响，合金的最大磁能积$(BH)_{max}$开始随着 Nb 含量的增加而增加，在含 Nb 为 2at%时取得了最大值，进一步增加 Nb 含量后，由于受到剩磁降低的影响，最大磁能积开始急剧下降。将经最佳热处理后的$Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 1, 2, 3)合金的磁性能列于表 4.1 中，综合比较发现，含 Nb 为 2at%的快淬$Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$合金，经 710℃退火 4min 后具有最佳的磁性能，即J_r=0.91T，$_iH_c$=663kA/m，$(BH)_{max}$=120kJ/m^3。

表 4.1 最佳热处理后$Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 1, 2, 3)合金的磁性能

Nb (at%)	最佳处理条件	J_r (T)	$_iH_c$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m^3)
0	700℃	0.92	445	104
1	680℃	0.94	547	108
2	710℃	0.91	663	120
3	710℃	0.87	700	94

经最佳热处理后$Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 1, 2, 3)合金的 XRD 图谱在图 4.4 中给出。可以发现，所有合金的衍射峰均由$Nd_2Fe_{14}B$和 α-Fe 两相组成，表明并没有亚稳相的产生。图 4.5 是根据谢尔乐公式计算的经最佳热处理后合金晶粒尺寸的变化，可以发现，Nb 添加后软硬磁性相的晶粒尺寸明显细化。不含 Nb 的$Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$合金中，$Nd_2Fe_{14}B$和 α-Fe 相的晶粒尺寸分别为 50nm 和 42nm，添加 Nb 后，合金的晶粒尺寸减小，尤其是 α-Fe 相的晶粒尺寸明显细化。在含 Nb 为 3at%的$Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Nb_3B_{6.5}$合金中，两相的尺寸分别减小为 31nm 和 20nm。另外，从图 4.4 中还可以发现，随着 Nb 含量的增加，α-Fe 相衍射峰的相对强度逐渐增强，$Nd_2Fe_{14}B$相的相对强度相应的变弱，这从 α-Fe 相的最强峰（110）峰和$Nd_2Fe_{14}B$相的最强峰（410）峰之间的相对强度变化上可以得到体现。也就是说，Nb 元素的添加促进了软磁相 α-Fe 的生成，而抑制了硬磁相的产生，使得合金中的软磁相的相对含量增加。

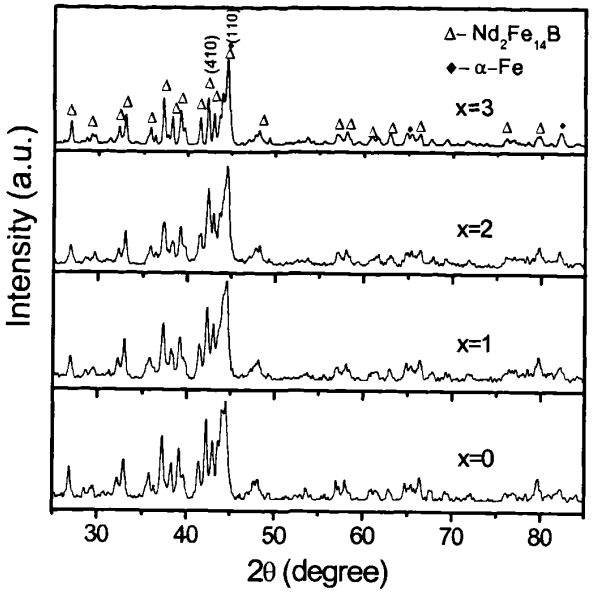


图 4.4 经最佳热处理后 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 1, 2, 3)合金的 XRD 图谱

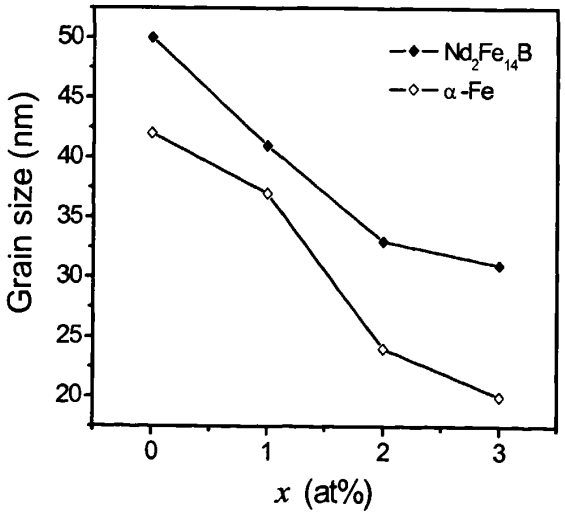


图 4.5 经最佳热处理后的 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 1, 2, 3)合金的晶粒尺寸

通过以上分析可知，添加 Nb 元素后，纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 1, 2, 3)合金的晶粒尺寸明显细化，根据理论模型的计算，这势必会增强软硬磁性相之间的交换耦合作用，从而提高剩磁；同时，添加 Nb 使得合金中软磁相 α-Fe

的相对含量增多，这也有利于合金剩磁的提高。然而，在图 4.3 中发现，除了含 1at%的 Nb 元素时合金的剩磁略有提高外，并未发现明显的剩磁增强效应，这其中的原因何在呢？另外，添加 Nb 元素后，合金的矫顽力呈线性增加，这其中的机理是怎样的呢？Nb 是如何细化晶粒尺寸，改善合金微结构的呢？为了解决这些问题，我们将在下一节中进行详细地讨论。

4.3 Nb 元素改善 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 合金微结构的机理

材料的性能与显微组织结构密切相关，而显微组织结构又决定于材料的成分和加工工艺。观察研究显微组织结构，并分析它们与成分、加工工艺和使用性能之间的关系，已成为开发高性能材料工作中的一个非常重要的环节[120]。而对于观察研究纳米尺度的一些显微组织结构问题，则要求分辨率更高的分析仪器。三维原子探针可以获得纳米三维空间内不同元素的分布，分辨率接近原子尺度，在研究纳米材料问题时有着无法替代的作用。

为了研究微合金化元素 Nb 是如何影响纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁合金的磁性能，本文利用三维原子探针（3DAP）技术研究了 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 合金微观结构特征，分析了合金中不同元素的分布状态和合金中添加 Nb 的存在形式。其中研究的样品为 18m/s 淬速的 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 合金薄带经 710℃退火 4min 后得到。3DAP 针尖样品的制备过程如 2.2.5 节所述。

图 4.6 是经最佳热处理后 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 合金中 Nb 原子的 3DAP 实验结果，给出了 Nb 原子在 $14\times14\times23nm^3$ 体积空间内的分布图。图中一个圆球代表一个原子。从中可以看出，Nb 元素在某一区域内发生了明显的偏聚。为了更为清晰地分析合金在偏聚处的特征以及其它元素的原子分布情况，选取了图中所示的小长方体内的空间进行微区分析。

图 4.7 为 $3\times3\times10nm^3$ 体积空间选区内不同元素的原子分布图，直观的描述了不同元素的原子分布和特征。图 4.8 是与图 4.7 相对应的不同元素的浓度－深度曲线图，可以给出各个元素定量分析的结果。其中横坐标代表分析的深度，纵坐标为不同深度处某元素的原子百分含量，从中可以明显的看出在某些区域

内元素原子分布的起伏变化。结合图 4.7 和图 4.8 分析得到：在所研究的体积空间内存在两个相，相界面由垂直的黑线标出。富集 Nb 的区域内几乎不存在 Nd，Co 的含量也非常少，B 在该区域内也存在明显的富集，同时还存在一定含量的 Fe。根据左右两端区域处元素原子的分布情况知道，Nd、Fe、B 的原子百分含量之比基本为 2:14:1，故可以断定该区域为硬磁 $Nd_2Fe_{14}B$ 相。在硬磁相中，也含有一定的 Nb 原子，这不同于 Ping 所报道的结果[65]，即在纳米晶复合 $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ 合金中，Nb 原子几乎不存在于软硬磁性相中的情况，这应该是本实验成分添加较多的 Nb 元素时增加了它在磁性相中的溶解度所致。另外，还可以发现 Co 原子进入了硬磁相中，替代了其中的 Fe 原子，从而提高了合金的居里温度，这个观点已被广为接受。因此，在所观察的这个选区内，两端为硬磁 $Nd_2Fe_{14}B$ 相，而硬磁相的晶间区域为 NbFeB 相。从各个元素的浓度－深度曲线图可以知道，晶间区域中 Nb、Fe、B 的原子百分含量分别为 26at%、48at%、26at%，故该晶间相的基本成分可近似为 Nb26Fe48B26。

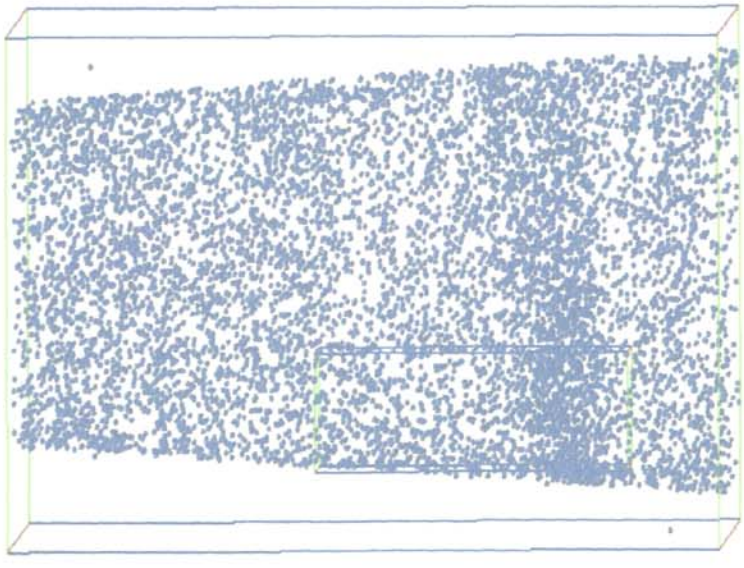


图 4.6 最佳热处理后 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 合金的 Nb 原子分布图 ($14\times14\times23nm^3$)

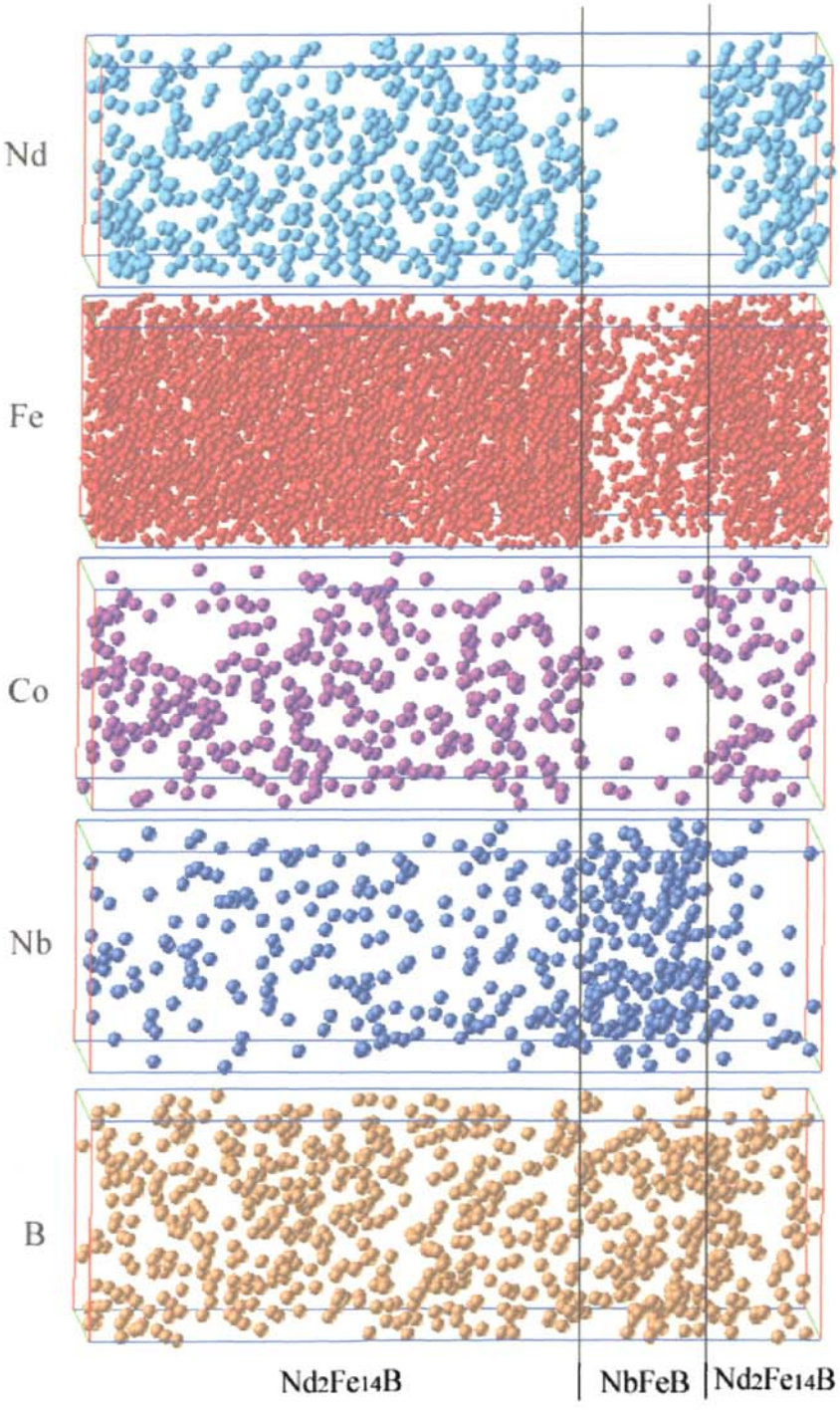


图 4.7 最佳热处理后 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 合金的 3DAP 原子分布图($3\times3\times10nm^3$)

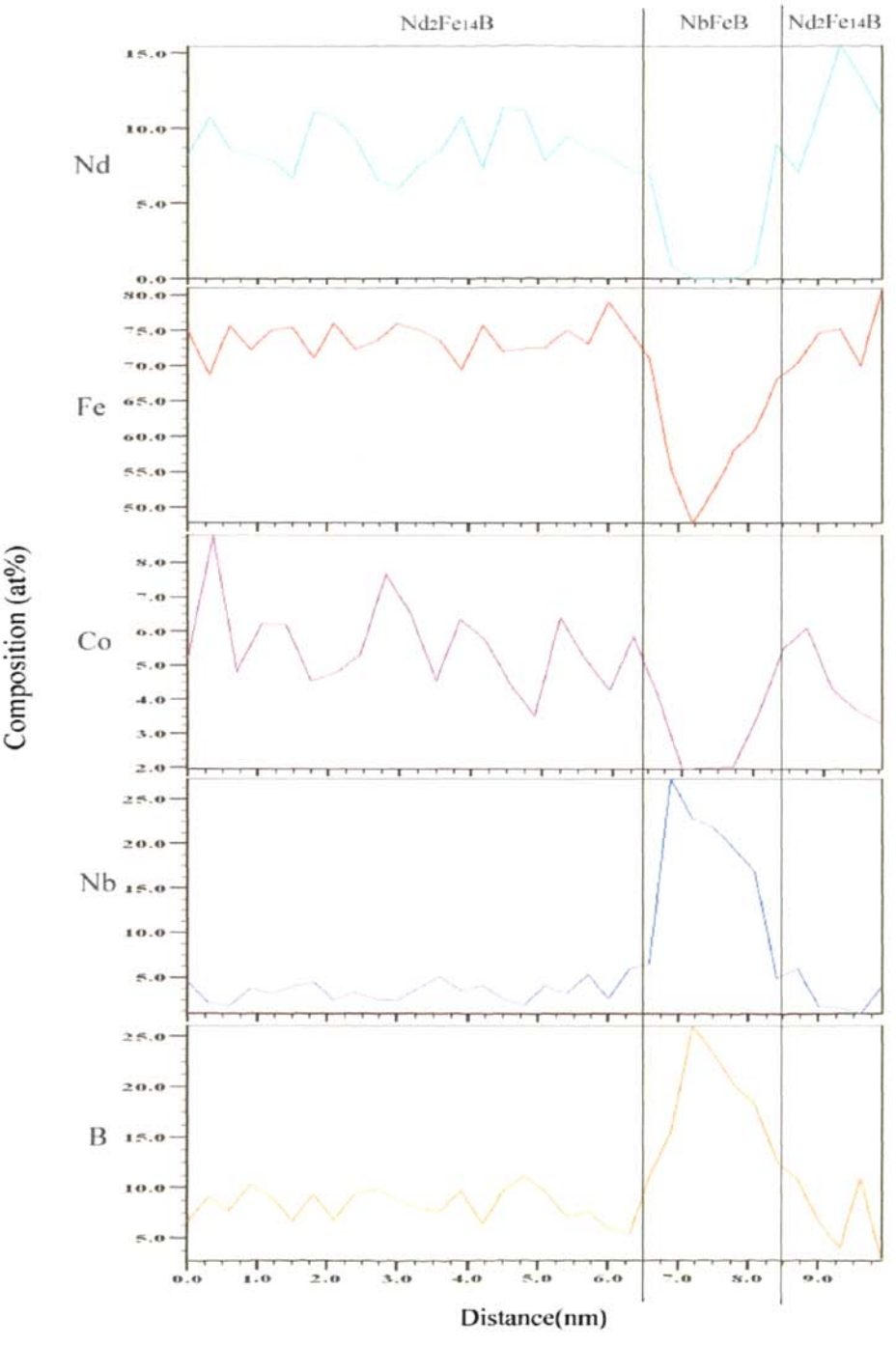


图 4.8 最佳热处理后 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 合金的 3DAP 原子浓度－深度曲线图

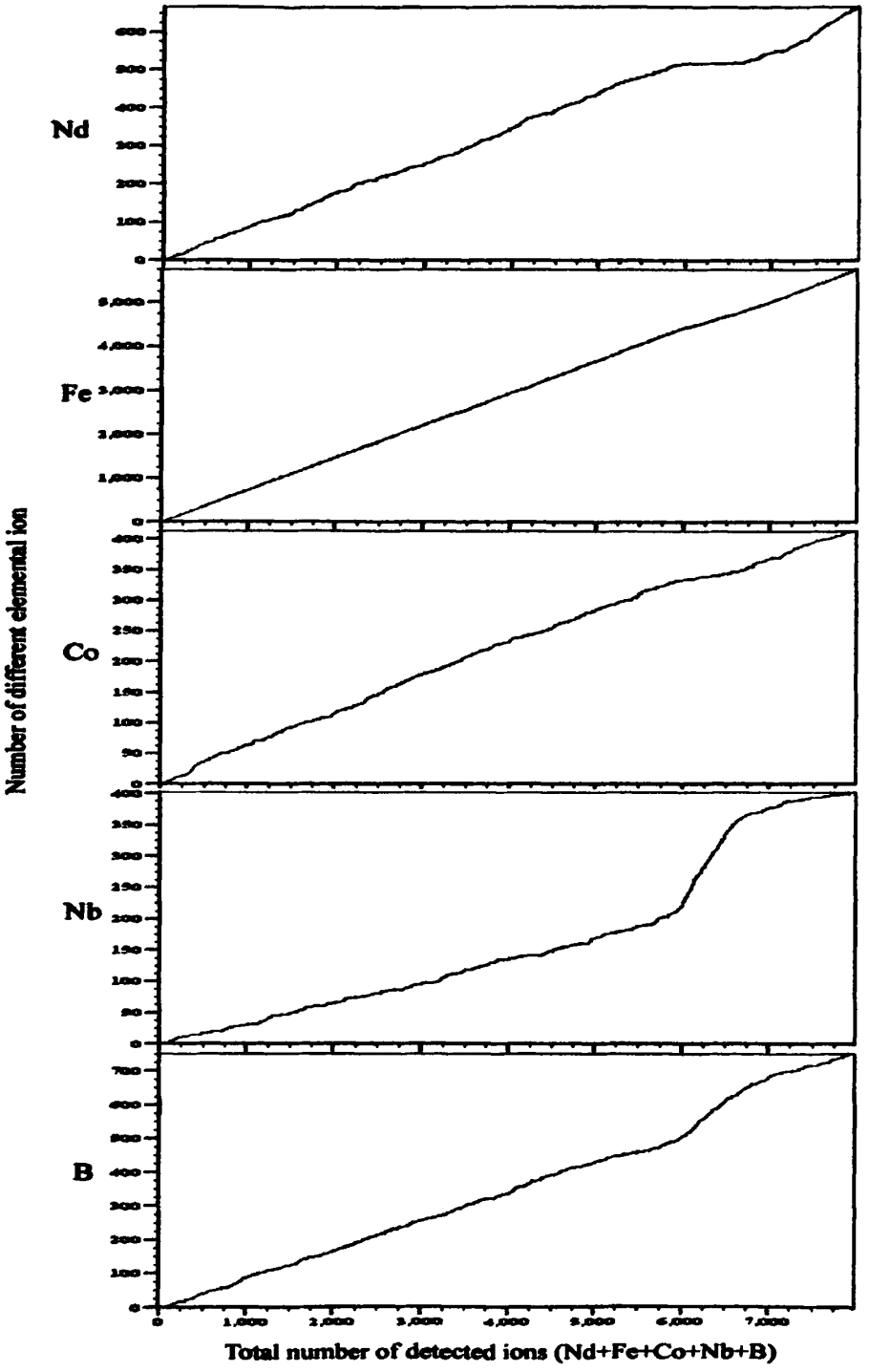


图 4.9 最佳热处理后 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 合金的 3DAP 原子累积成分剖析图

图 4.9 为所研究体积空间内原子的累积成分剖析图，可以从另一个侧面反映合金中元素的原子分布情况，图中横坐标为所有元素的原子总数，纵坐标为某种元素的原子数目，图中曲线局部的斜率代表某元素的浓度变化，用于观察界面附近的成分起伏变化。从中可以发现，在原子总数为 0～5800 和 6600～8000 之间的范围内，Nb 元素随原子总数的增加变化很小，即斜率较低，说明这一区域内 Nb 元素的含量比较少；而在原子总数为 5800～6600 区间范围内，Nb 元素的分布斜率陡增，说明在该区域内产生了明显的 Nb 富集，B 在该区域内也有一个明显的斜率增加，说明 B 和 Nb 在同一区域内富集。而在该区域内几乎不存在 Nd 原子，表现为斜率几乎为零，Co 在该区域内的含量也非常少。需要指出的是，由于 Fe 原子在合金中所占有的比例非常大，因此很难从 Fe 元素的累积成分剖析图上看出它的变化情况。

在硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 中，B 的化学计量成分为 5.88at%，在所研究的 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 合金中，形成 $Nd_2Fe_{14}B$ 相只需 4.75at%的 B 元素，因而合金中多余的 B 在晶化过程中一定会被排斥于 $Nd_2Fe_{14}B$ 相之外；高熔点元素 Nb 在软、硬磁相中的溶解度较小，因此 Nb 和多余的 B 都将排斥于晶化相之外，并富集于晶间，形成了 NbFeB 晶间相。在合金的晶化过程中，Nb 在非晶相中的含量逐渐增多，造成非晶晶化需要克服的能量增大，从而提高了非晶的稳定性。同时，NbFeB 晶间相在界面上的钉扎效应使得软、硬磁性相晶界的迁移变得困难，即增加了晶粒长大的阻力，因此含 Nb 合金晶粒细化的主要原因在于晶间 NbFeB 相的存在。另一方面，晶间 NbFeB 相的存在，削弱了硬磁相之间的相互作用，从而抑制了磁晶各向异性的平均效应，增加了硬磁相的磁晶各向异性场，从而使合金的矫顽力得到提高。另外，由于添加 Nb 元素后，合金的晶粒尺寸细化，增加了软、硬磁相之间的交换耦合作用，从而产生了剩磁增强效应；但是 Nb 为非磁性元素，形成的富 Nb 晶间 NbFeB 相的饱和磁化强度远低于软磁相 α-Fe 的饱和磁化强度，因而随着 Nb 含量的增加，合金的剩磁产生了明显的降低。

综上所述，在纳米晶复合永磁合金中，晶间 NbFeB 相具有以下作用：它可

以提高合金的非晶稳定性；具有明显的细化晶粒的作用；减弱硬磁相之间的相互作用，从而大大提高合金的矫顽力；当 Nb 元素过量添加时，其低的软磁性能将导致合金的剩磁降低。

4.4 Nb 元素对 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 合金温度稳定性的影响

表 4.2 纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 2, 3)粘结磁体的磁性能及相应的工艺条件

Nb (at%)	最佳处理条件	J_r (T)	$_iH_c$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m^3)
0	22m/s+710℃	0.68	578	63
2	20m/s+700℃	0.69	692	72
3	15m/s+680℃	0.65	754	68

表 4.2 列出了纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 2, 3)粘结磁体在室温时的最佳磁性能及相应的工艺条件。由于 Nb 具有提高合金非晶形成能力的作用，因此随着磁体中 Nb 含量的增加，取得最佳磁性能的快淬速度逐渐降低。

图 4.10 是同表 4.2 相对应的纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 2, 3)粘结磁体在室温 20℃、100℃、150℃时的退磁曲线。从中可以看出，Nb 含量对磁体的磁性能具有重要的影响。室温下，不含 Nb 的 $Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$ 磁体的剩磁和矫顽力都较低，退磁曲线的方形度比较差，说明软、硬磁相的晶粒尺寸较大，晶粒间的交换耦合作用较弱。添加 2at%Nb 元素的纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 粘结磁体，则表现为较好的退磁方形度，且在不降低剩磁的前提下，磁体的矫顽力从 578kA/m 提高到 692kA/m，说明添加 Nb 元素后，使软、硬磁性相的晶粒尺寸细化，从而加强了软、硬磁性相之间的交换耦合作用，提高了磁体的磁性能。继续增加磁体中 Nb 含量到 3at%，发现矫顽力继续增加，但剩磁却从 0.69T 降低到 0.65T，因而磁体的磁能积仅有 68kJ/m^3。环境温度升高后，所有磁体的磁性能均下降，且方形度较室温的要差，但由于磁体中 Nb 含量的不同，剩磁和矫顽力下降的速率也不一样。不含 Nb 的粘结磁体，剩磁下降的速率较慢，而矫顽力则迅速下降。含 Nb 的磁体则恰恰相反，剩磁下降

速率稍快，但矫顽力下降速率较慢。另外，同 3.4 节中添加 Zr 的磁体相比，添加 Nb 元素对改善磁体方形度的效果要劣于 Zr 的作用，但添加少量的 Nb 就可以大幅度提高磁体的矫顽力，这一点要优于 Zr 的作用。

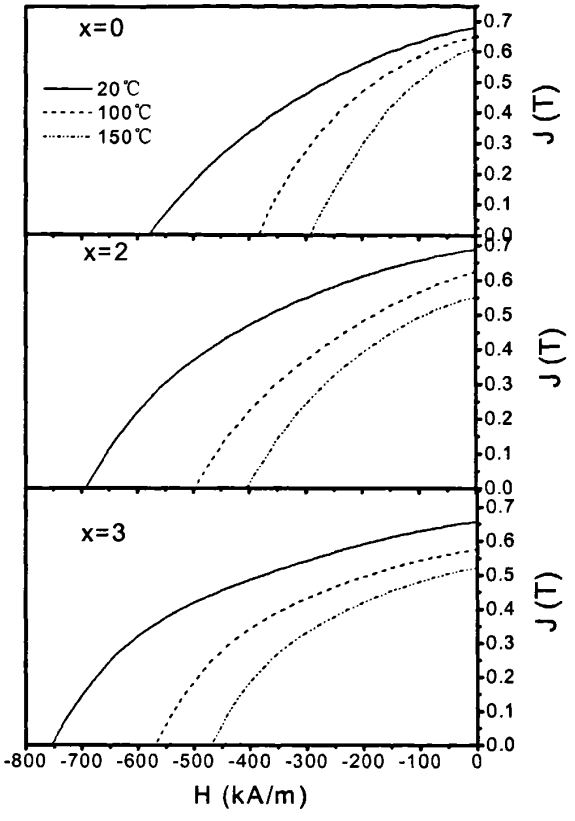


图 4.10 纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 2, 3)粘结磁体在不同温度时的退磁曲线

图 4.11 给出了纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 2, 3)粘结磁体在 20－100℃、20－150℃温度区间内剩磁温度系数 α 和矫顽力温度系数 β 的变化曲线。可以看出，在 20－100℃温度区间内，不含 Nb 的 $Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$ 磁体的剩磁温度系数 α 较小，添加 2at%的 Nb 元素后，粘结磁体的 α 几乎不变，继续添加 Nb 元素到 3at%后，α 值从不含 Nb 时的－0.091%/℃增至－0.12%/℃。在 20－150℃温度区间内，α 从不含 Nb 时的－0.095%/℃增至含 Nb 为 2at%的－0.13%/℃，继续增加 Nb 含量时，α 几乎不发生变化。这说明添加适当的 Nb 元素时基本不会

影响剩磁的温度稳定性。

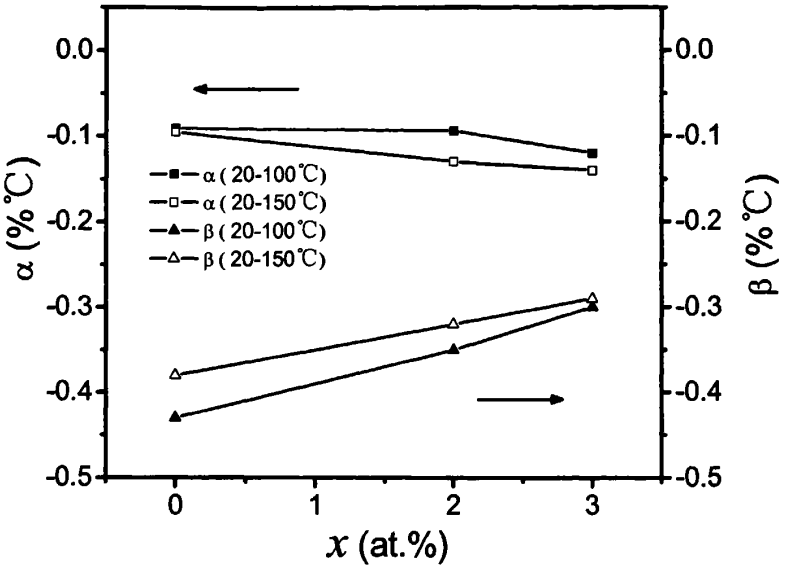


图 4.11 纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 2, 3)粘结磁体剩磁和矫顽力的温度系数

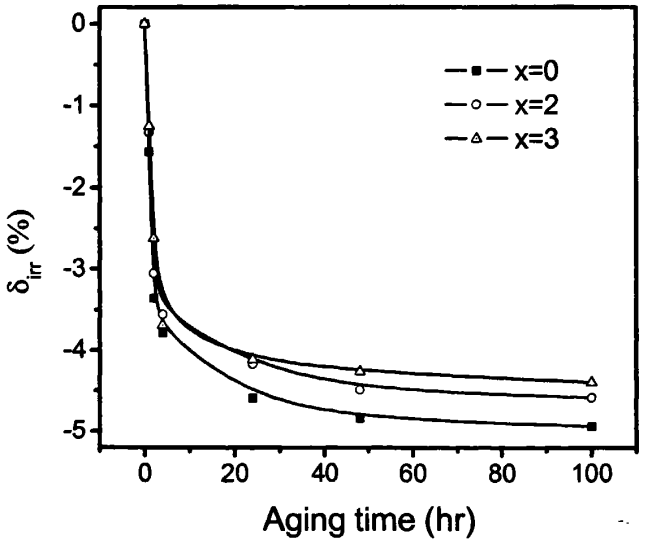


图 4.12 纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 2, 3)粘结磁体的不可逆磁通损失

添加 Nb 元素对纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 2, 3)粘结磁体的矫顽

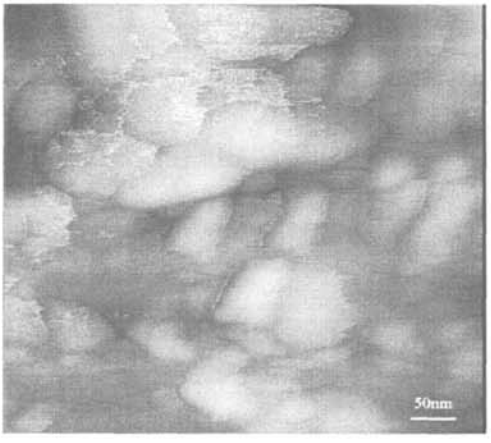
力温度系数则具有重要的影响。从图 4.11 中可以看到，随着 Nb 含量的增加，矫顽力的温度系数 β 几乎成线性降低。在 20－100℃温度区间内，β 从不含 Nb 的－0.43%/℃降低到含 Nb 为 3at%时的－0.30%/℃。在 20－150℃温度区间内，β 则从不含 Nb 的－0.38%/℃降低到含 Nb 为 3at%时的－0.29%/℃。并且，粘结磁体的 β 随着温度区间的增加而降低，说明随着环境温度的增加，矫顽力的下降速率变缓。因此，在纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 2, 3)粘结磁体中添加 Nb 元素，有利于改善矫顽力的温度稳定性。

图 4.12 是不同 Nb 含量的纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 2, 3)粘结磁体不可逆磁通损失的变化。实验数据是将样品在 150℃环境温度下放置不同时间（1h, 2h, 4h, 24h, 48h, 100h）后测定得到。从中可以看到，所有磁体在较短的时效时间内，不可逆磁通损失迅速增加；时效时间超过 4 小时后，不可逆磁通损失的增加速率变小。不含 Nb 的 $Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$ 粘结磁体在 150℃时效 100 小时后的不可逆磁通损失为－4.94%。在磁体中添加 Nb 元素后，不可逆磁通损失明显降低，含 Nb 为 2at%磁体的不可逆磁通损失为－4.58%，继续增加 Nb 含量到 3at%时，磁体的不可逆磁通损失进一步降低到－4.39%。由此可见，在纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$ 粘结磁体中添加 Nb 元素，可以有效降低磁体的不可逆磁通损失，提高材料的温度稳定性。

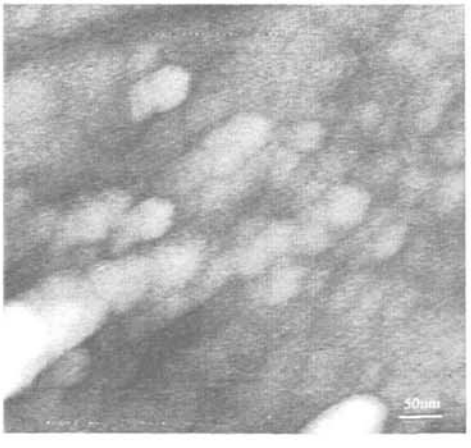
纳米晶复合永磁材料的温度稳定性强烈地依赖于材料的反磁化机制，而材料的反磁化机制与组成成分和工艺参数密切相关，磁体成分和工艺参数反过来又影响其微观结构，因此材料的温度稳定性与其微观结构密切相关[121]。周寿增等[1]指出，纳米晶复合永磁材料的反磁化过程是：在较小反磁化场作用下，首先在软磁性相晶粒内部形成反磁化畴，随反磁化场增加，畴壁位移将遇到由于交换耦合作用引起的最大阻力峰，而当反磁化场增加到使畴壁能摆脱该阻力峰时，畴壁将发生最大的不可逆位移，与之相对应的反磁化场，便是交换耦合钉扎场，即 ${}_iH_c$。因此，纳米晶复合永磁材料的矫顽力由交换耦合钉扎场确定，其表达式为：

$$H_p = \frac{2K_1^H}{\mu_0 M_s} \times \frac{\delta_B^H}{\pi r_0} - N_{eff} M_s \qquad (4\text{-}1)$$

式中，K_1^H 为硬磁性相的磁晶各向异性常数，M_s 为材料的磁化强度，δ_B^H 为硬磁相晶粒的畴壁厚度，r_0 为软磁性相的晶粒尺寸。可见，交换耦合钉扎场，即矫顽力与硬磁性相的各向异性场 $H_A^H\left(=\frac{2K_1^H}{\mu_0 M_s}\right)$ 成正比，与软磁性相的晶粒尺寸 r_0 成反比。$-N_{eff}M_s$ 是材料内部的散磁场或者称为有效退磁场，N_{eff} 为有效退磁因子，是对磁体显微结构的敏感参量。



(a) x=0



(b) x=2

图 4.13 纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 2)合金薄带的 AFM 照片

图 4.13 为纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 2)合金的 AFM 照片。从中

可以看出，不含 Nb 元素的 $Nd_{9.5}Fe_{79}Co_5B_{6.5}$ 合金晶粒比较粗大，约为 40-60nm，同时晶粒分布不均匀，大小及形状差别较大，存在奇异长大的晶粒，尺寸约为 100nm，晶粒之间接触较少，因此使参与交换耦合作用的晶界区域的体积分数减少，表现为磁体的矫顽力偏低，且温度稳定性较差。相比之下，添加 Nb 元素的 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 合金晶粒尺寸则非常细小，晶粒尺寸约为 35nm 左右，且显微组织均匀，无过大或过小晶粒，晶粒形状规则且圆滑，基本上没有尖角和棱状突出部分，晶粒之间结合得比较紧密，这样细小均匀的显微结构则使磁体的钉扎效应增强，有利于减小材料内部的散磁场，从而提高合金的矫顽力和温度稳定性。

4.5 本章小结

本章研究了 Nb 元素添加对纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁合金晶化行为、微观结构和磁性能的影响，并分析讨论了它们影响合金磁性能和微结构的作用机理，得到如下结果：

（1）在纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 1, 2, 3)合金中，添加 Nb 后提高了合金的非晶形成能力，减小了合金的晶粒尺寸，尤其是软磁相α-Fe 的晶粒得到明显细化。经最佳退火处理后，合金的矫顽力呈单调递增的趋势，而剩磁开始首先增加，在含 Nb 为 1at%时取得最大值，进一步增加 Nb 后，合金的剩磁又开始降低，在含 Nb 为 2at%的 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 合金中取得了最佳的综合磁性能，即：J_r=0.91T，${}_iH_c$=663kA/m，$(BH)_{max}$=120kJ/m^3。

（2）利用三维原子探针技术（3DAP）对经最佳退火处理后的 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 合金进行研究发现，添加的 Nb 原子在晶间产生了明显的富集，形成了晶间 NbFeB 相。该相的存在增强了合金的非晶稳定性，抑制了软硬磁相晶粒尺寸的长大，提高了合金的矫顽力。

（3）在纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0, 2, 3)粘结磁体中，磁体的矫顽力温度系数 β 随 Nb 含量的增加几乎呈线性减小，并且磁体的不可逆磁通损失 δ_{irr} 也大幅度降低，而 Nb 元素的添加对磁体的剩磁温度系数 α 则无明显影响。

在 20m/s 快淬速度下经 700℃退火处理制备的纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 粘结磁体具有最佳的综合磁性能，即 J_r＝0.69T，$_iH_c$=692kA/m，（BH）$_{max}$＝72kJ/m^3；20－150℃温度区间内，α＝－0.13%/℃，β＝－0.36%/℃；在 150℃环境温度下时效 100h 后，磁体的不可逆磁通损失 δ_{irr}＝－4.58%。

第五章 Ga元素对纳米晶复合$Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe永磁材料磁性能和微结构的影响

5.1 引言

磁能积$(BH)_{max}$是永磁材料的重要技术指标[1]。在理想情况下，当$M_r=M_s$时，永磁材料磁能积的理论值$(BH)_{max}=(\mu_0M_s)^2/4$；实际上永磁材料总是$M_r<M_s$，因此实际永磁材料$(BH)_{max}$的理论值为$(BH)_{max}=(\mu_0M_r)^2/4$，即最大磁能积与剩余磁化强度的平方成正比。对于纳米晶稀土NdFeB永磁材料来说，由于其矫顽力比较高，因此，提高$(BH)_{max}$的关键在于如何提高材料的剩磁J_r。通过前面两章微合金化的研究发现，元素Zr在提高材料磁性能方面的效果要好于Nb的作用，因为前者能够很好的改善材料退磁曲线的方形度。因此，我们在保证软硬磁相具有较好交换耦合作用的前提下，通过调整稀土Nd和元素Zr的含量来增加材料中软磁相的体积分数，以提高材料的剩磁和最大磁能积，在前期研究中[125,126]，发现$Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$合金具有优异的磁性能。另外，Ga元素由于熔点比较低，因此在烧结NdFeB和热压热变形磁体中可以改善合金晶界的润滑性，有利于材料取向和各向异性磁体的生成[122]。Panchanathan等[123]研究快淬NdFeCoGaB合金的显微结构时，发现合金中存在很薄的NdFeGa晶间相，它被认为是提高矫顽力的重要因素，这些晶界相作为畴壁钉扎点提高了畴壁钉扎的效果，从而有利于高温下矫顽力的稳定性。Endoh等[124]研究了20多种合金化元素的替代效果，提出Ga对提高Nd-Fe-Co-B烧结磁体的矫顽力和降低不可逆损失优于其它所有元素。那么，Ga在纳米晶复合NdFeB永磁体中表现为什么样的作用呢？本章正是在这样的背景下，通过在纳米晶复合$Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$合金的基础上添加Ga元素，研究Ga元素对合金晶化行为、磁性能及其温度稳定性的影响，以期进一步提高材料的磁性能。

5.2 Ga 元素对 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 合金组织和磁性能的影响

图 5.1 为快淬速度为 18m/s 时淬态 $Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0, 0.3, 0.6, 1.0)合金的 DSC 曲线，从中可以看出，所有样品均出现一个放热峰，也就是说软磁相 α-Fe 和硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 几乎同时析出，这样可以避免因软磁相 α-Fe 过早析出而使晶粒过度长大的缺陷，有利于晶化后合金晶粒尺寸的细化和均匀分布。同时从图中还可发现，除添加 1.0at%Ga 元素的合金外，添加少量的 Ga 基本没有改变合金的晶化温度，说明 Ga 元素对合金的非晶稳定性影响很小。

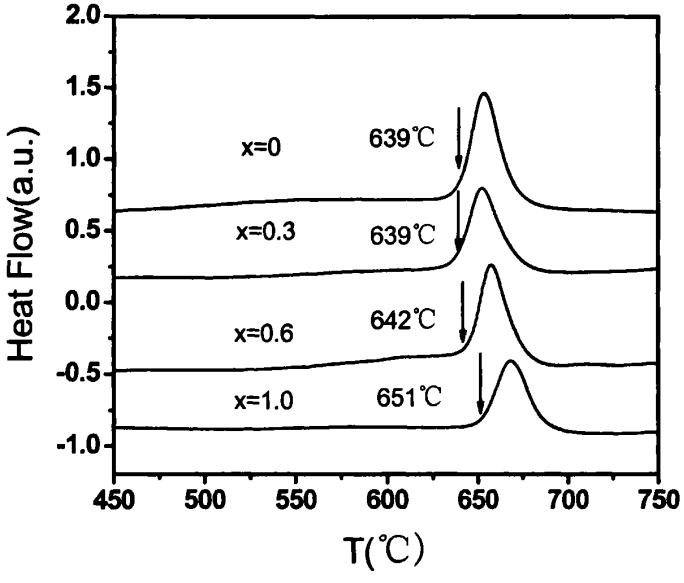


图5.1 淬态$Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0, 0.3, 0.6, 1.0)合金DSC曲线

图5.2为淬态$Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0, 0.3, 0.6, 1.0)合金经710℃/4min退火后的磁性能随Ga含量的变化曲线。从中可以看出，合金的剩磁随Ga含量的增加首先增加，在含Ga为0.6at%的合金时取得最大值为0.97T，进一步增加Ga含量后，合金的剩磁又降低。合金的矫顽力也是随Ga含量的增大而逐步提高，从不含Ga时的589kA/m增加到含Ga为0.6at%时的667kA/m，当继续添加Ga元素时，合金的矫顽力又略有降低。受到合金剩磁和矫顽力的共同影响，合金的最大磁能积在$Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga0.6B_{6.2}$合金中取得最大值为130kJ/m^3。

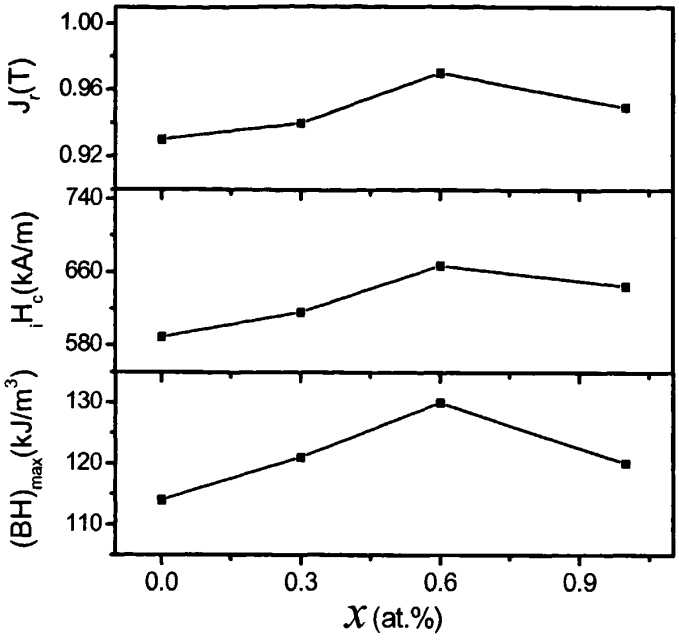


图5.2 纳米晶复合$Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0, 0.3, 0.6, 1.0)合金退火后的磁性能

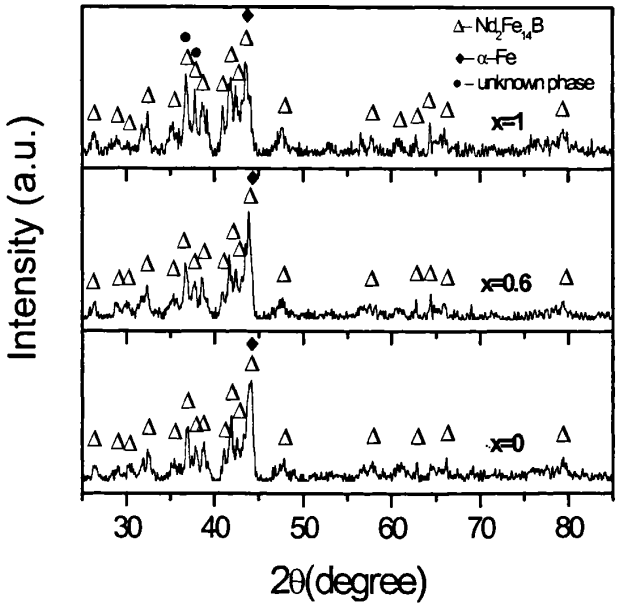


图5.3 纳米晶复合$Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0, 0.6, 1.0)合金退火后的XRD图谱

图5.3是纳米晶复合$Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0, 0.6, 1.0)合金退火后的XRD图谱。从中可以发现，不含Ga的纳米晶复合$Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$合金与添加0.6at%Ga元素的$Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$合金，退火后的XRD图谱均由$Nd_2Fe_{14}B$相和α-Fe相组成，即添加少量的Ga元素后并没有改变退火后合金的物相组成。对于添加1at%Ga元素的合金来说，XRD图谱中除了含有$Nd_2Fe_{14}B$相和α-Fe相外，同时存在不能确定的未知相。有研究表明[64,127]，在纳米晶复合永磁材料中，添加适量的Ga元素可以细化晶粒，因为添加的Ga原子部分以脱溶物的形式析出于晶粒边界，阻止晶粒长大，使晶粒细化，改善了材料的微结构，增强软硬磁性相间的交换耦合作用，从而提高样品磁性能。但加入过多的Ga元素时，将导致更多的富Ga相分布在晶界处，增加了非磁性相的体积分数，这将使软磁相和硬磁相晶粒被隔离，即软磁相晶粒和硬磁相晶粒脱耦，从而部分削弱软磁相晶粒和硬磁相晶粒间的交换耦合，使磁体的磁性能降低[123]。

5.3 Ga元素对$Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe合金温度稳定性的影响

本节研究Ga元素的添加对纳米晶复合$Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$(x=0, 0.6, 1.0)粘结磁体温度稳定性的影响。图5.4为纳米晶复合$Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0, 0.6, 1.0)粘结磁体在室温20℃、100℃、150℃时的退磁曲线，由于Ga元素对该系列合金的非晶形成能力影响不大，因此，所有磁体都是在18m/s快淬速度下经710℃退火后制备得到。从图中可以看出，室温下，不含Ga的$Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$粘结磁体磁性能较低，添加0.6at%的Ga元素后，粘结磁体的剩磁从0.71T增加到0.73T，矫顽力从576kA/m增加到643kA/m，最大磁能积则从不含Ga的71kJ/m^{3}增加到82kJ/m^3。进一步增加Ga含量到1.0at%后，粘结磁体的剩磁和矫顽力略有下降，但仍然高于不含Ga的样品。

当环境温度升高后，粘结磁体的剩磁和矫顽力均下降，但受Ga含量的影响，表现为不同的下降速率。图5.5给出的是不同Ga含量的纳米晶复合$Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0, 0.6, 1.0)粘结磁体的剩磁和矫顽力温度系数的变化曲线，从中可以看出，不同Ga含量的粘结磁体剩磁和矫顽力的下降速率有所不同。对于不含Ga的$Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$粘结磁体，在20－100℃和20－

150℃两个温度区间内的剩磁温度系数 α 均较大，添加 0.6at%的 Ga 元素后，α 略有减小，进一步添加 Ga 元素，α 几乎不发生变化，这说明添加 Ga 元素有利于减小合金的剩磁温度系数。

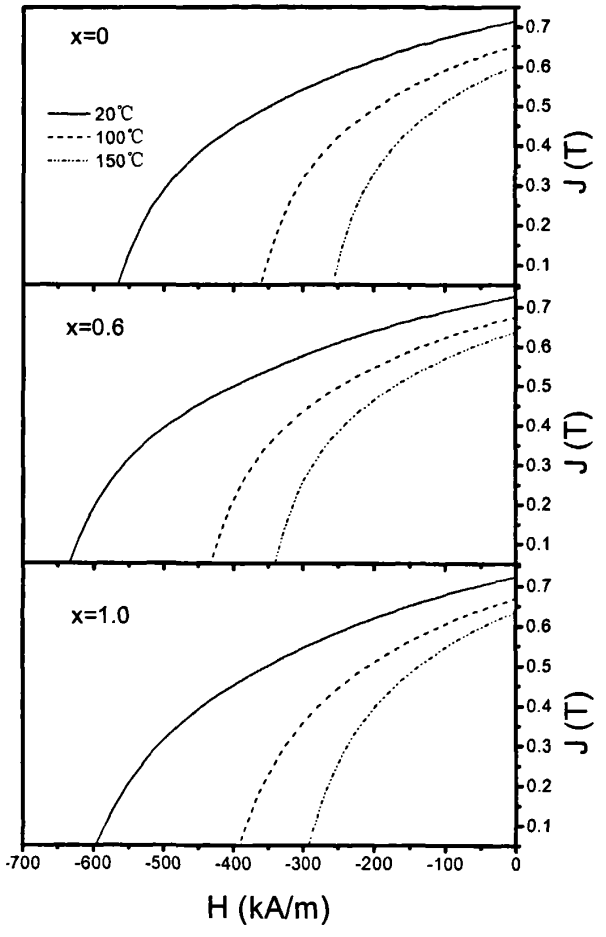


图 5.4 纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0, 0.6, 1.0)粘结磁体的退磁曲线

在 20－100℃温度区间内，粘结磁体的矫顽力温度系数 β 先随着 Ga 含量的增加而减小，在 0.6at%时达到最小值为－0.39%/℃，然后随着 Ga 含量的继续增加而增大。在 20－150℃温度区间内，β 的变化规律与 20－100℃区间内的相类似，在含 0.6at%Ga 元素的粘结磁体中取得了最小值，即 β＝－0.35%/℃。可见，适量的添加 Ga 元素有利于改善合金矫顽力的温度稳定性。

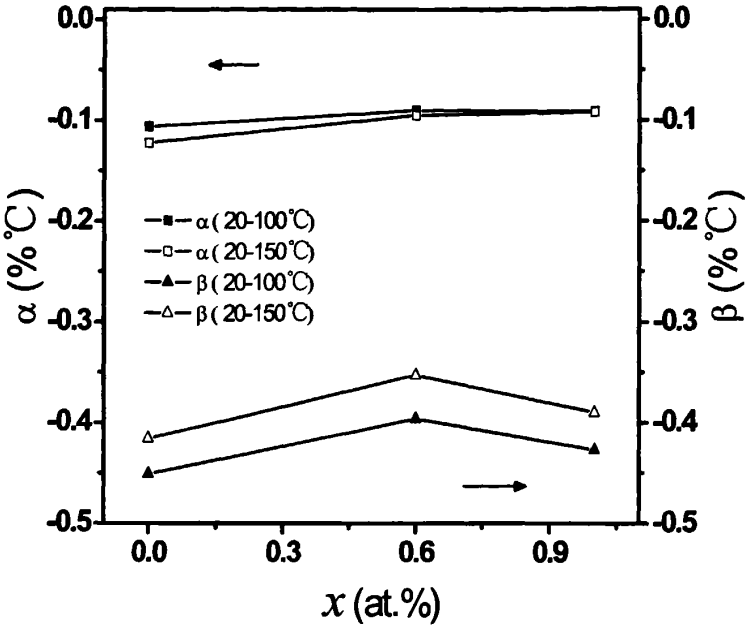


图 5.5 纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0, 0.6, 1.0)粘结磁体剩磁和矫顽力温度系数

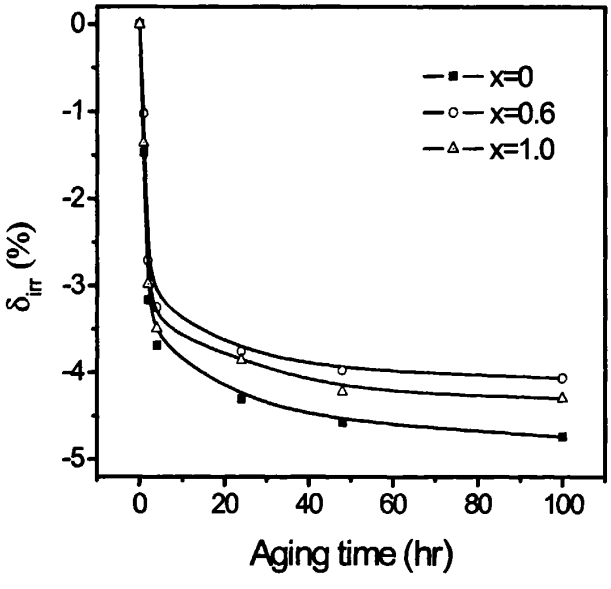


图 5.6 纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0, 0.6, 1.0)粘结磁体的不可逆磁通损失

图 5.6 给出了纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0, 0.6, 1.0)粘结磁体在 150℃时效不同时间后的不可逆磁通损失变化曲线。可以看到，不含 Ga 的

$Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$ 粘结磁体时效 100 小时后的不可逆磁通损失为－4.74%。在磁体中添加 Ga 元素后，不可逆磁通损失明显降低，含 Ga 为 0.6at%磁体的不可逆磁通损失仅为－4.06%，继续增加 Ga 含量到 1at%时，磁体的不可逆磁通损失又稍有增大，为－4.29%。由此可见，在纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$ 粘结磁体中添加 Ga 元素，可以有效降低磁体的不可逆磁通损失，从而提高材料的温度稳定性。

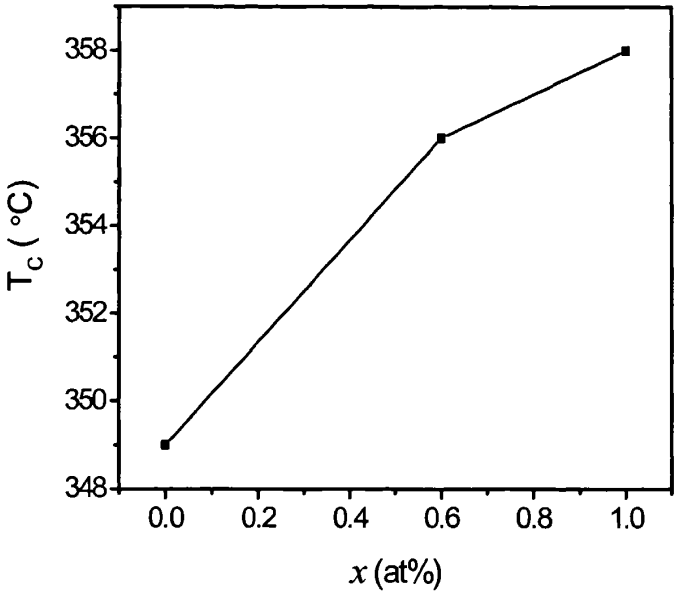


图 5.7 纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0, 0.6, 1.0)合金的居里温度

分析认为，部分 Ga 原子替代 Fe 优先占据 $Nd_2Fe_{14}B$ 四方相中的 J_2 和 K_2 晶位[128,129]，形成 $Nd_2Fe_{14-x}Ga_xB$，使四方相的晶格常数发生变化，平面各向异性减小，相当于增强单轴各向异性，这有利于提高矫顽力及其温度稳定性。同时，非磁性的 Ga 原子替代 Fe 原子将影响磁性原子的交换作用，使 $Nd_2Fe_{14}B$ 主相中 Fe 原子的正交换作用增强，居里温度上升，如图 5.7 所示(x=0 时，T_c=349℃；x=0.6 时，T_c=356℃；x=1.0 时，T_c=358℃)，从而减小磁体的不可逆磁通损失和剩磁温度系数[130]，提高合金的温度稳定性。当磁体中 Ga 含量过多时，矫顽力有所降低，且其温度系数也有所增大，这可能是随着 Ga 含量的增多，会导致

一些新相形成[123]，使 $Nd_2Fe_{14}B$ 主相遭到破坏，磁体的晶粒尺寸不均匀度及晶粒分布不均匀度增大，导致软、硬磁性相之间的交换耦合作用减弱，所以使磁体的矫顽力降低，温度稳定性变差。

5.4 本章小结

本章通过在纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$ 永磁合金中添加微量元素 Ga，研究了它对合金晶化行为、磁性能及其温度稳定性的影响，得到如下结果：

（1）在纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0, 0.3, 0.6, 1.0)合金中，适量的 Ga 添加有利于合金剩磁和矫顽力的提高，从而改善合金的最大磁能积。

（2）在纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0, 0.6, 1.0)粘结磁体中，添加微量的 Ga 元素提高了合金的居里温度，使剩磁温度系数 α 略有降低，剩磁稳定性得到改善。同时，由于添加 Ga 元素后，提高了硬磁相的单轴各向异性，从而提高了磁体的矫顽力及其温度稳定性。快淬速度为 18m/s 的 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金，经 710℃退火处理制备的粘结磁体具有最优的综合磁性能，即 J_r＝0.73T，${}_iH_c$=643kA/m，$(BH)_{max}$＝82kJ/m^3，α＝－0.095%/℃，β＝－0.35%/℃；在 150℃环境温度下时效 100h 后，δ_{irr}＝－4.06%。

第六章 脉冲磁场退火对纳米晶复合$Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe永磁材料晶化行为和磁性能的影响

6.1 引言

为了提高纳米晶复合永磁材料的磁性能，国内外众多磁学理论和材料研究工作者进行了大量的理论和实验工作，并取得了一定成果，但至今尚没有实质性的突破。实验上及工业生产中的磁性能与理论预测值相差很大，其主要原因是制备的磁粉没有满足理想模型的条件，即晶粒尺寸为10nm左右，晶粒形状规则、分布均匀，硬磁性晶粒理想平行取向，软、硬磁性相晶粒之间具有充分的交换耦合作用[53,58,60]。实验室及工业生产的磁粉，晶粒尺寸一般大于20nm，且晶粒分布不均匀，存在粗大、形状不规则的晶粒，晶粒未发生取向，软、硬磁性相之间交换耦合作用不充分，这些微结构缺陷导致磁体的磁性能较低。为此，人们通过调整成分配方和改进工艺过程参数等方面力图实现理想模型的要求，在这方面的工作已经取得很大进展[62-67]，继续提高磁性能的潜力已经不大，要使纳米晶复合永磁材料的磁性能有一个质的飞跃，亟需新的制备方法的出现。

上世纪八十年代，随着低温超导技术的日趋成熟，超导直流强磁场的广泛应用成为可能；九十年代后，有关强磁场在材料科学中的理论和实验研究迅速增多，目前已在定向凝固、粉末冶金、热处理、塑性加工、液体悬浮和分离等方面进行了广泛的探索性研究，涉及到磁性材料，金属材料，超导陶瓷材料、高分子材料等诸多领域[131-133]。

Yang等[134]在研究快淬$Nd_4Fe_{73.5}Co_3(Hf_{1-x}Ga_x)B_{18.5}$(x=0, 0.5, 1.0)合金样品时发现，在强度为400kA/m的稳恒磁场中退火可诱发晶粒细化20%，并且$Nd_2Fe_{14}B$、Fe_3B和α-Fe三相的分布更加均匀，从而使材料的剩磁比提高了30%左右。Zhao等[135]在研究$Nd_{5.5}Fe_{66}B_{18.5}Cr_5Co_5$合金时，施加0.15T和0.25T的磁场进行晶化，发现外加磁场促进了非晶材料的晶化，使取得最佳磁性能的退火温度从常规退火时的680℃分别降低到650℃和630℃，从而使合金具有足够高的形核率，优化了合

金的微结构，最大磁能积提高了17％。Chiriac等[136]利用0.8T的稳恒磁场对α-Fe/$Nd_2Fe_{14}B$纳米晶合金进行退火时，提高了合金的矫顽力。

众所周知，稳恒强磁场需要强大的电源供应和苛刻的低温实验环境，其高额的运行费用也不是一般的实验室能够承担，所以仅有少数国家实验室才能花巨资和投入大量人力设计和建造，但磁场的强度也受到限制。而脉冲磁场具有结构设计紧凑、运行费用低廉和强度高等特点，在材料和物理科学领域得到了广泛的应用。晁月盛等[137]对非晶合金 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 进行了低频脉冲磁场处理，研究发现，脉冲磁场作用导致的原子周期振动促进了非晶中空位型缺陷的迁移与湮灭，使非晶合金的电阻呈降低趋势，因而非晶合金产生了纳米晶化。日本住友金属公司的研究人员[138]进行了在脉冲磁场中对烧结NdFeB磁体的成型研究，结果表明，随着加压成形时所加脉冲磁场强度的增大，剩余磁通密度提高，同时改善了磁体的磁场取向度。

然而，到目前为止，还没有发现利用高强脉冲磁场对纳米晶复合永磁材料进行研究的报道。在脉冲磁场中对纳米晶复合永磁材料进行退火会产生怎样的影响，它如何影响纳米晶复合永磁材料的织构行为、微观结构及磁性能？另外，磁场属于一种物理场，在非晶晶化的过程中，磁场同温度场一样，可以提供非晶形核、长大的能量，脉冲磁场退火对非晶的形核与长大会有什么样的影响？本章将对这些问题进行详细地研究，以期得到一种提高纳米晶复合永磁材料磁性能的新方法。

6.2 实验方法

根据前面几章微合金化和温度稳定性的研究，发现 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金具有优异的综合磁性能，因此，接下来的工作将选择它作为研究对象。首先制备纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 永磁合金的非晶薄带，快淬速度为25m/s。将薄带样品放入无磁不锈钢管内，其中薄带的长轴方向平行于磁场方向放置；待管内真空度达到 4×10^{-3}Pa 后，将已经升温至设定温度的管式炉机械提升到磁体空腔内，并保证样品位于磁场最强处；退火温度选择在 630～730℃区

间内；退火的同时，通过调整充磁电压来施加 0～6T 强度的脉冲磁场，并定义为常规退火（0T 磁场强度）和脉冲磁场退火；退火 10min 后移走管式炉，将装有样品的不锈钢管迅速水冷直至室温。

6.3 脉冲磁场退火对 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金磁性能和交换耦合作用的影响

6.3.1 退火温度对合金磁性能和微结构的影响

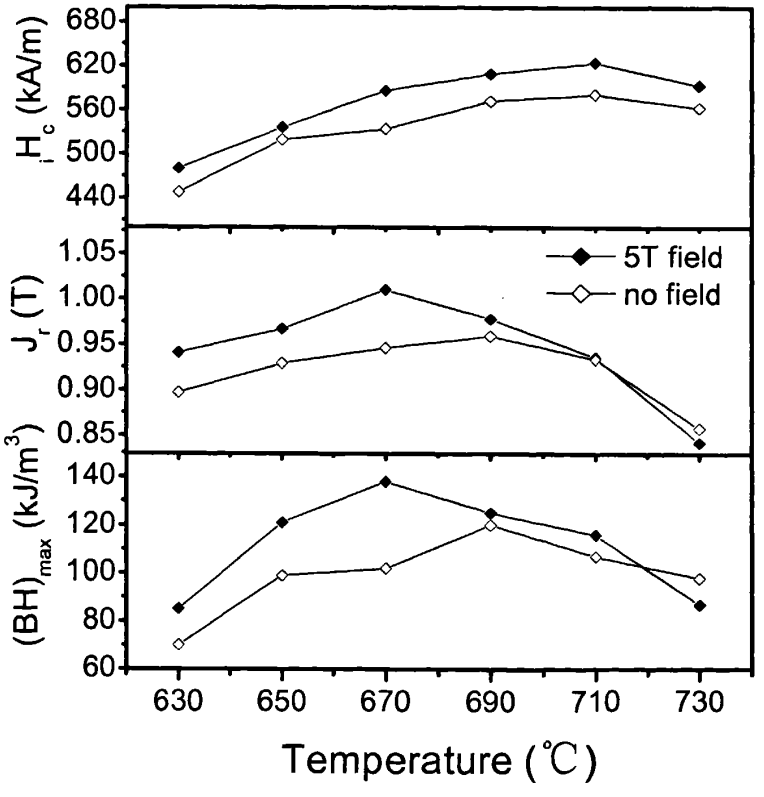


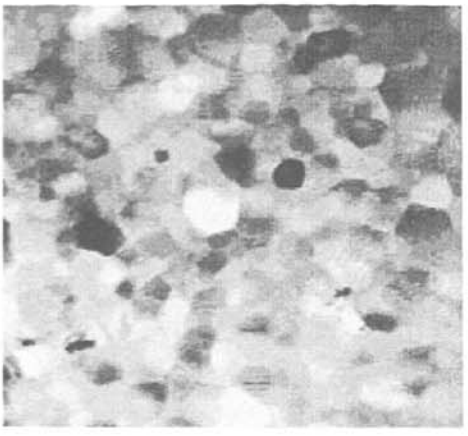
图 6.1 经常规退火和磁场退火后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的磁性能

图 6.1 给出了快淬 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金经不同温度常规退火和脉冲磁场退火的磁性能，其中磁场强度为 5T。从图中可以看到，对于常规退火来讲，随着退火温度的升高，合金的矫顽力逐步增加，从 630℃退火时的 448kA/m

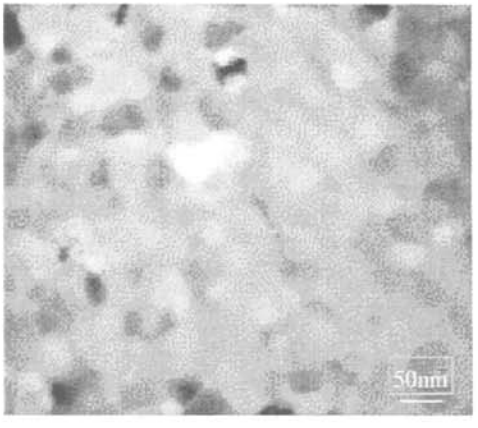
提高到 710℃退火时的 581kA/m，继续升高退火温度，矫顽力略有下降。合金的剩磁随着退火温度首先增加，在 690℃退火时取得最大值为 0.96T，进一步升高退火温度后，合金的剩磁急剧下降。受矫顽力和剩磁的共同影响，合金的最大磁能积在 690℃退火取得最大值，此时合金具有最佳的综合磁性能，即 ${}_iH_c$＝572kA/m，J_r＝0.96T，$(BH)_{max}$＝120kJ/m^3。

经 5T 脉冲磁场退火后，除较高温度退火的情况外，合金的磁性能明显高于常规退火时的磁性能。合金的磁性能随退火温度的变化规律与常规退火的情况类似。矫顽力随着退火温度成线性增加，在 730℃退火时略有降低，合金的剩磁和最大磁能积在退火温度范围内存在一个峰值，即在 670℃取得最大值，此时合金具有最佳的综合磁性能，即 ${}_iH_c$＝586kA/m，J_r＝1.01T，$(BH)_{max}$＝138kJ/m^3。经各自最佳温度退火后，脉冲磁场退火的剩磁和最大磁能积较常规退火具有明显提高，最大磁能积提高了 15%。值得注意的是，脉冲磁场退火的最佳温度在 670℃，较常规退火时最佳温度 690℃下降了 20℃，即外加脉冲磁场促进了非晶相的晶化，降低了合金的最佳退火温度。

材料的性能与显微组织结构密切相关，脉冲磁场退火的磁性能明显高于常规退火的磁性能，其原因与磁场处理对合金显微结构的影响必然有关。图 6.2（a）、（b）分别为经最佳热处理后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的 TEM 图。从中可以发现，常规退火的合金样品，晶粒粗大且分布不均匀，平均晶粒尺寸约为 45nm 左右；而经脉冲磁场退火后，样品的晶粒细小，形状规则且分布比较均匀，约 30nm 左右。Schreft[139]认为，只有两相平均晶粒尺寸小于 40nm 时，才能发生近邻晶粒间强烈的交换耦合作用，合金的剩磁增强效应明显，当反向磁化时，软磁相不易发生磁矩反转，磁滞回线表现为单相永磁体的特征。因此，经脉冲磁场退火后，合金的微结构得到明显改善，从而增强了软硬磁相之间的交换耦合作用，使脉冲磁场退火后合金磁性能优于常规退火的磁性能。



（a）690℃常规退火



（b）670℃脉冲磁场退火

图 6.2 经最佳热处理后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的 TEM 图

图 6.3 是经最佳热处理后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的退磁曲线。可以发现，对于常规退火，由于晶粒较为粗大，使得软、硬磁性相之间的交换耦合作用比较弱，并且粗大的 α-Fe 软磁相在反转磁化时容易形成反畴中心，从而使退磁曲线的方形度变差，并且在退磁开始时存在一个明显的台阶，导致合金经常规退火时磁性能相对较低。当在脉冲磁场作用下进行退火时，由于降低了合金的晶化温度，改善了合金的微结构，增强了软硬磁性相之间的交换耦合作用，

合金样品退磁曲线具有良好的方形度，从而表现为优异的综合磁性能。显然，对于纳米晶复合永磁材料来说，脉冲磁场退火提供了一种获得优异磁性能永磁合金的重要方法。

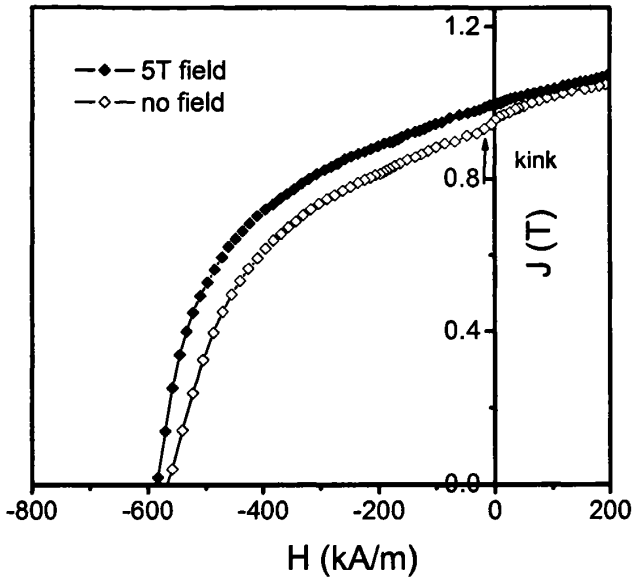


图 6.3 经最佳热处理后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的退磁曲线

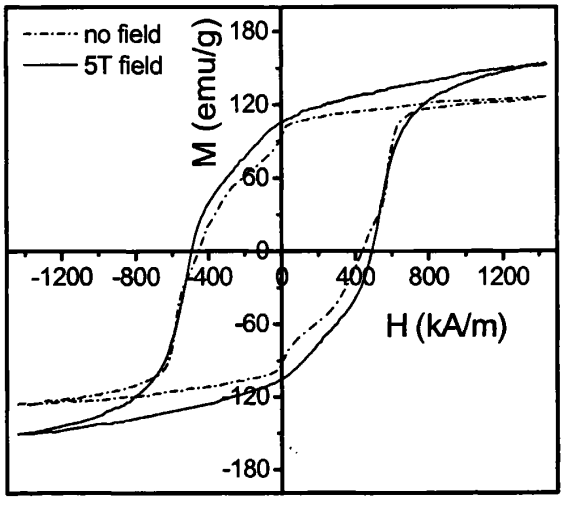


图 6.4 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金在 630℃常规退火和磁场退火的磁滞回线

图 6.4 到图 6.9 是纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 永磁合金经不同温度

常规退火和脉冲磁场退火后的磁滞回线，可以反映两种条件下合金的不同晶化过程。其中图 6.4 为 630℃退火时两种条件下合金的磁滞回线，从中可知，由于晶化温度比较低，合金中仍然存在非晶相，削弱了软硬磁性相之间的交换耦合作用，从而使两种条件下的磁滞回线，在第二象限内的方形度比较差，相应的磁性能也比较低。但由于脉冲磁场退火同时具有温度场和物理磁场两种作用，合金的晶化程度相对比较高，因而其方形度略好于常规退火的情况。

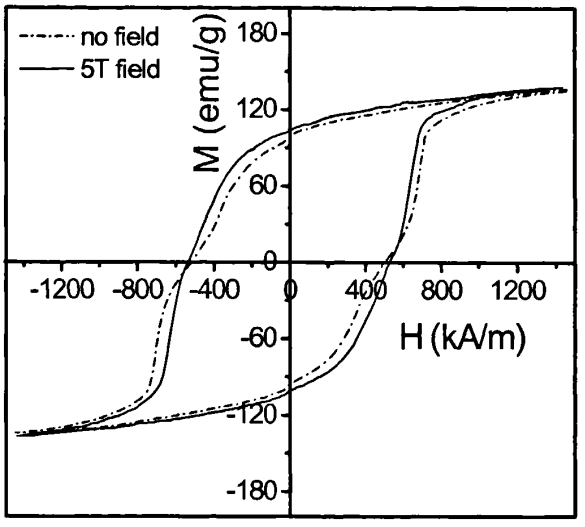


图 6.5 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金在 650℃常规退火和磁场退火的磁滞回线

图 6.5 为 650℃退火时，两种条件下 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的磁滞回线。从中可以看出，两者的方形度均有所改善，但常规退火的磁滞回线仍然表现为软、硬两相特征，说明合金中仍然存在非晶相，而脉冲磁场退火的磁滞回线则表现为相对较好的方形度。

当退火温度升高到 670℃时，脉冲磁场退火使合金具有最好的磁性能，说明此时合金中的非晶成分已基本晶化，并且达到最佳的微结构，从而使软、硬磁性相之间存在良好的交换耦合作用，这从图 6.6 中得到体现。而对于常规退火的最佳退火温度则出现在 690℃，如图 6.7 给出的是 690℃退火时，两种条件下 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的磁滞回线。此时快淬非晶合金已基本完全晶化，但由于晶粒不如磁场退火的细小，且分布均匀，因而表现出的磁性能也小

于 670℃磁场退火的性能，这在前面微结构分析中已经得到体现。

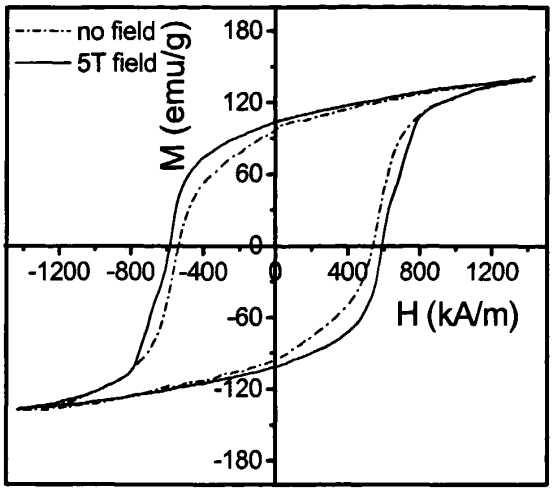


图 6.6 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金在 670℃常规退火和磁场退火的磁滞回线

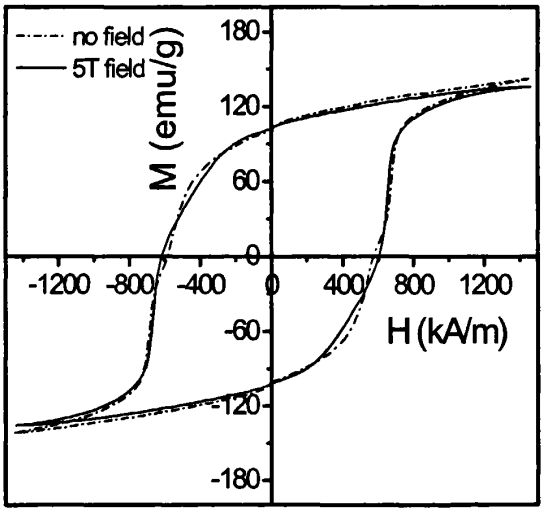


图 6.7 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金在 690℃常规退火和磁场退火的磁滞回线

图 6.8 和图 6.9 分别为 710℃和 730℃退火时，两种条件下 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的磁滞回线。从中可以看出，所有的磁滞回线变得很不规整，退磁方形度变差，说明软、硬两相间的交换耦合作用明显减弱。并且，由于温度场和磁场的同时存在，使得在 730℃脉冲磁场退火制备的样品，

晶粒长大可能更为容易，从而其磁性能比常规退火的要低，表现在退磁曲线上出现了明显的台阶，说明粗大的晶粒使磁性相之间的交换耦合作用非常弱。这些晶化行为的不同，表现为图 6.1 中两种条件处理后合金磁性能的差异。

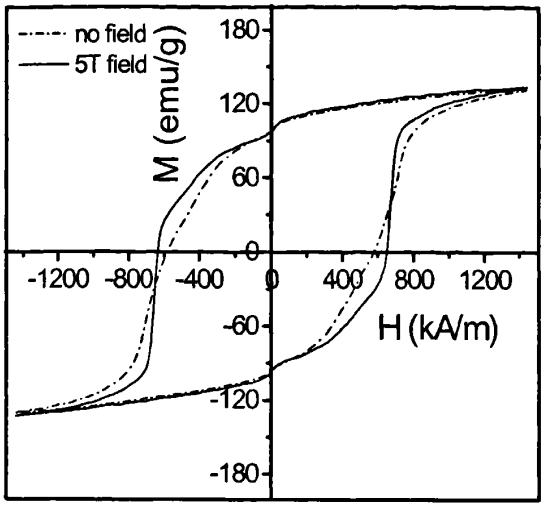


图 6.8 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金在 710℃常规退火和磁场退火的磁滞回线

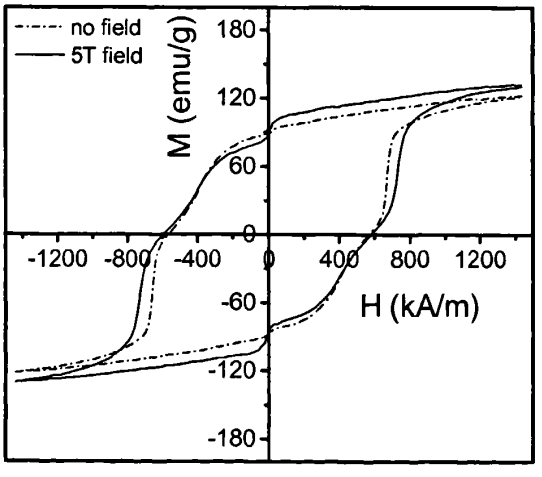


图 6.9 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金在 730℃常规退火和磁场退火的磁滞回线

纳米晶复合永磁材料中软、硬磁相晶粒间的交换耦合作用属于短程作用[22]，因此对退火温度的选择有一定要求。若退火温度过低，非晶基体晶化不完全，支撑合金硬磁性的 $Nd_2Fe_{14}B$ 相的相对含量较少，同时晶间的非晶相使软硬两相间的交换耦合作用不充分，因而合金的磁性能较低。当退火温度过高时，磁性

相的晶粒容易长大，特别是当软磁相的晶粒尺寸较大时，其晶粒内存在不能被来自最近邻硬磁相晶粒的交换场覆盖的自由区，在反向磁化时极易在此产生反磁化核，这将显著降低纳米晶复合永磁材料的磁性能。因此，退火温度的选择应使合金中的非晶成分完全晶化析出的同时得到尺寸细小、分布均匀且形状规则的晶粒为宜。

6.3.2 脉冲磁场退火对合金交换耦合作用的影响

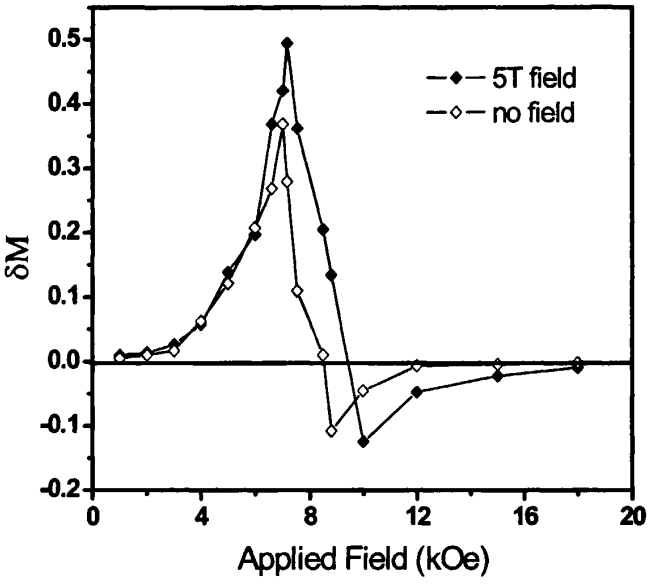


图 6.10 经最佳热处理后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的 Henkel 曲线

为了表征常规退火和脉冲磁场退火对合金晶粒之间相互作用的影响，图 6.10 给出了 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金样品在最佳退火条件下的 Henkel 曲线。当外加磁化场比较小时，其 $\delta M(H)$ 值均大于零，表明晶粒间的相互作用在低磁场时以交换耦合作用为主。随外场的增加，$\delta M(H)$ 的数值也随之提高，在外场增大到接近矫顽力附近时，$\delta M(H)$ 达到一个峰值，因为此时磁体内各晶粒磁矩在外场方向上的投影基本抵消，有效磁化强度接近于零，致使静磁相互作用的影响最小，交换耦合作用的影响最强。当外加磁场进一步增加时，$\delta M(H)$

则急剧下降，直至为负值，表明具有高饱和磁化强度的软磁相对静磁相互作用有较大的贡献[112,113]。

比较两个样品的 Henkel 曲线发现，脉冲磁场退火的样品对应的$\delta M(H)$正向峰值明显高于常规退火时的情况，说明脉冲磁场退火后的合金样品中，软磁相和硬磁相之间的交换耦合作用较强，从而使合金具有较优异的综合磁性能。

通过以上实验结果表明，快淬$Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$合金在退火时，外加脉冲磁场可以促进非晶相的晶化，降低合金的退火温度，改善合金的微观结构，增强晶粒间的交换耦合作用，从而提高了合金的磁性能。

6.3.3 脉冲磁场退火对合金织构的影响

磁体取向是发展高性能永磁材料的重要途径。微磁学计算表明，取向的纳米晶复合 NdFeB 永磁材料的理论最大磁能积可达 800kJ/m^3，远高于单相各向异性 NdFeB（512kJ/m^3）。对单相 NdFeB 的研究表明，具有各向异性的永磁体沿其易磁化轴 C 轴方向磁化可以大幅度提高磁性能[21-23]。因此，如果能使纳米晶复合永磁材料中的硬磁相（如 $Nd_2Fe_{14}B$）获得晶体学织构，这对进一步提高纳米晶复合永磁材料的磁性能将具有重要的影响。

在材料结晶凝固、固态相变等过程中外加磁场处理可以获得有取向的组织。利用脉冲磁场对纳米晶复合永磁合金的快淬非晶薄带进行退火会产生什么样的结果呢？本节将对这一问题进行讨论。

图 6.11 是淬速为 25m/s 的纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金快淬样品的 XRD 图谱。从中可以看出，样品的谱线由明显的漫散射包和其上一个尖锐的衍射峰组成，分析认为，该衍射峰为 α-Fe 的最强峰（110）面。即淬态合金基本由非晶相加上少量的微晶 α-Fe 相组成。在这样的快淬速度下，之所以没有硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的产生，是因为 $Nd_2Fe_{14}B$ 相为四方结构，比立方结构的 α-Fe 相要复杂得多，形成 $Nd_2Fe_{14}B$ 相所需原子扩散和调整的时间比 α-Fe 相要长，在 25m/s 的快淬速度下熔体的冷却速度非常大，其原子的活动能力很低，原子

来不及扩散和调整，因此与 α-Fe 相相比，$Nd_2Fe_{14}B$ 相的析出变得相对困难。而在快淬非晶样品中存在的微晶 α-Fe 组织，易于成为退火时形核的中心，从而提高合金晶化时的形核率，有利于改善合金的微结构。

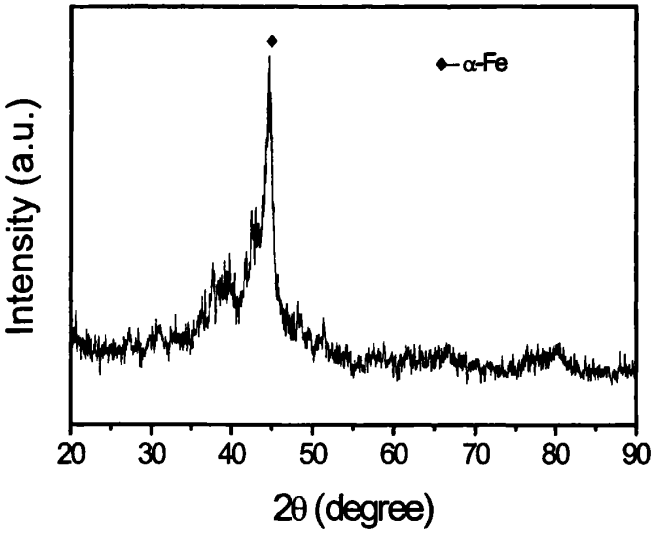


图 6.11 快淬速度为 25m/s 的 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的 XRD 图谱

为了研究脉冲磁场退火对合金薄带织构的影响，实验测定了退火态样品自由面的 XRD 图谱。图 6.12 为两种条件下，经最佳退火处理后纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金薄带自由面的 XRD 图谱。从中可以看出，常规退火和脉冲磁场退火的样品均由 $Nd_2Fe_{14}B$ 相和 α-Fe 相组成。与常规退火相比，脉冲磁场退火后合金的硬磁相的峰值更加清晰明显，说明磁场的存在促进了硬磁相的析出。另外，值得注意的是经脉冲磁场退火后，α-Fe 相的衍射峰明显增强。为了细致地观察 α-Fe 相衍射峰的强度变化，将图 6.12 中的部分数据放大显示，如图 6.13 所示。脉冲磁场退火后，α-Fe 相的（220）衍射峰明显强于（211）和（200）峰。根据 XRD 衍射曲线的数据可知，常规退火时，I_{220}/I_{211}=1.3；脉冲磁场退火时，I_{220}/I_{211}=2.1，两者均高于标准衍射谱中的 0.33，这说明 α-Fe 相晶粒沿垂直于带面方向产生取向，合金中形成了明显的（110）织构特征。并且脉冲磁场的作用使 α-Fe 相晶粒沿易轴方向的取向增强，即脉冲磁场的施加加强了 α-Fe 相的织构形成。

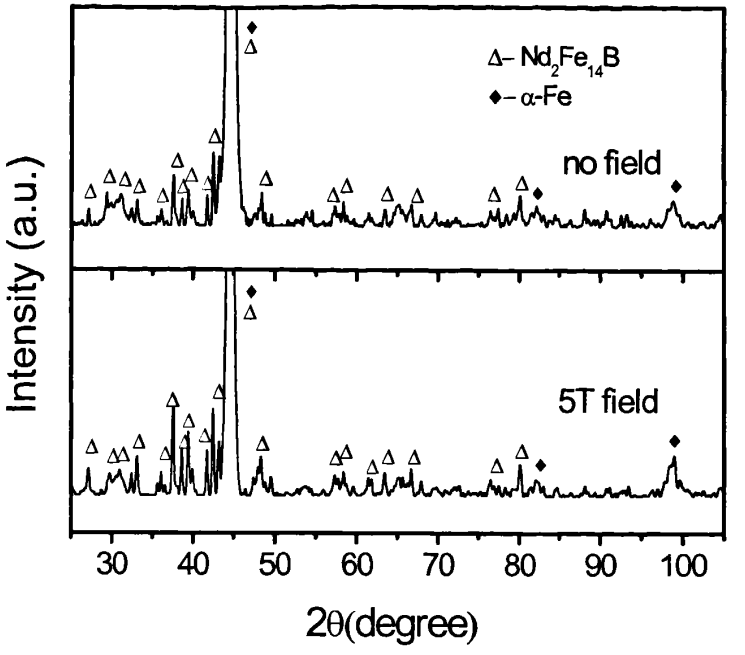


图 6.12 经最佳热处理后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的 XRD 图谱

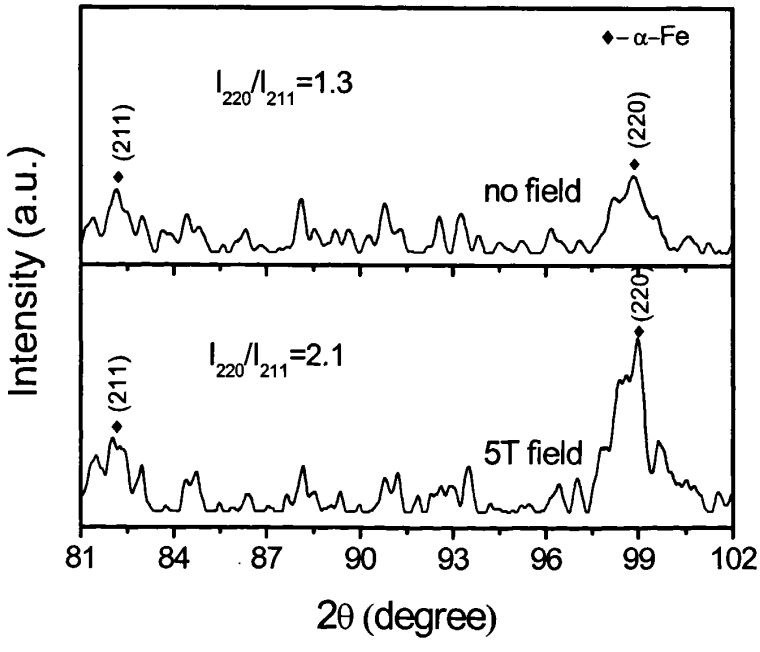


图 6.13 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的局部 XRD 图谱

常规退火情况下 α-Fe 相的（110）织构源自淬态合金初生织构的“种子效应”，也就是说，合金在淬态过程中由于温度梯度的存在产生了垂直于带面方向的织构，退火后这种织构被遗传下来。这是因为，在合适的冷却条件下，合金熔液与铜辊表面接触时，沿垂直于铜辊表面的热流有着比较一致的散热方向，使 α-Fe 相晶粒形核后也沿着热流方向定向长大。从自由能的角度来看，晶粒生长总是趋于降低其总的表面自由能，而（110）晶面是 α-Fe 相的最密排面，其表面能最低，因此在晶化退火时，晶粒沿易轴方向长大的速度较快，因此使这种织构增强。

脉冲磁场退火时，之所以加强了 α-Fe 相垂直于带面方向的织构，原因如下：一是淬态合金在快淬过程中由于温度梯度的作用产生了初生织构，依靠其“种子效应”，在退火后增强了这种织构；二是磁场退火的温度在 670℃，低于 α-Fe 相的居里温度（约为 760℃），此时 α-Fe 相处于铁磁性状态，磁退火后，其磁晶各向异性能增强，使晶化过程中的驱动力要大于由形状各向异性及热扰动效应引起的相关能量，因而诱发产生了磁性相的织构。即快淬合金初生织构的种子效应和 α-Fe 相的铁磁性状态是磁退火加强合金织构的两个主要原因。

6.3.4 脉冲磁场强度对合金磁性能和晶粒间相互作用的影响

通过前面两节的研究可知，同常规退火相比，脉冲磁场退火有利于改善合金的微结构，加强软硬两相间的交换耦合作用，从而明显提高了合金的磁性能。本节将研究不同磁场强度退火对 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金磁性能的影响。图 6.14 为快淬 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金经 670℃不同磁场强度（0T, 2T, 4T, 5T, 6T）退火的磁性能。从中可以看到，随着磁场强度的增加，合金的磁性能提高。其中矫顽力基本上成线性增加，从 0T 磁场退火的 534kA/m 增加到 6T 磁场退火时的 599kA/m。合金的剩磁开始增加比较缓慢，在磁场强度超过 4T 后明显增加，在 6T 磁场强度退火时剩磁达到 1.03T。合金的最大磁能积同剩磁的变化规律类似，随磁场强度的增加开始增加的幅度较小，当磁场强度大于 4T 后，磁能积明显上升，在 5T 和 6T 磁场强度时达到比较高的值。快淬 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金经 670℃、6T 磁场退火的最优磁性能为：$_iH_c$=

599kA/m，J_r=1.03T，$(BH)_{max}$=141kJ/m^3。

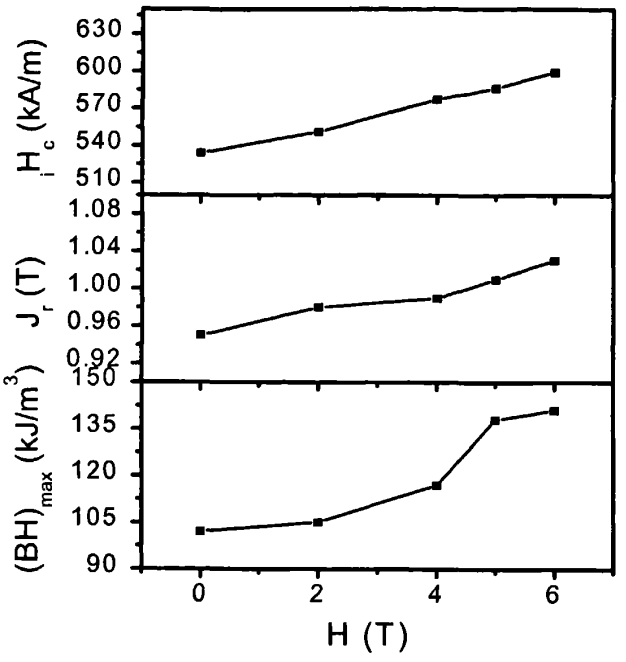


图 6.14 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金在 670℃不同磁场强度退火的磁性能

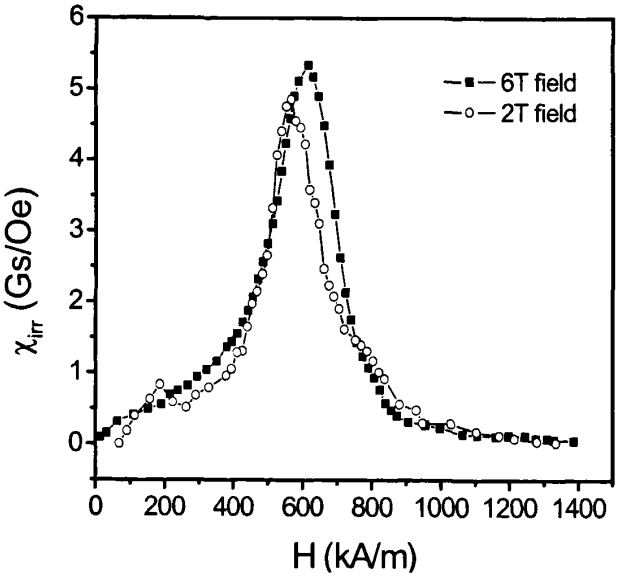


图 6.15 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金不可逆磁化率 χ_{irr} 随磁化场的变化

为了考察不同磁场强度退火对样品晶粒间相互作用的影响，计算了样品的不可逆磁化率 χ_{irr}。磁性材料的磁化率与材料的磁化过程密切相关，不可逆磁化率的峰值反映材料的急剧不可逆磁化过程，也反映材料内晶粒间相互作用的强弱与性质。磁性材料的不可逆磁化率等于总磁化率减去可逆磁化率[140]，即

$$\chi_{irr} = \chi_{tot} - \chi_{rev}$$

式中 χ_{tot} 为总磁化率，χ_{rev} 为可逆磁化率。χ_{tot} 和 χ_{rev} 是按照微分公式 $\chi = dJ/dH$ 从磁滞回线的不同阶段计算得到。χ_{rev} 对应于从饱和磁化状态到剩磁状态，χ_{tot} 对应于磁滞回线中的反磁化过程。

图 6.15 为纳米晶 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金经 2T 和 6T 磁场、670℃退火处理后，不可逆磁化率随磁化场的变化曲线。从中可以发现，对于 2T 磁场退火的样品，其不可逆磁化率随磁场的变化曲线存在两个峰值，一个是在 H＝187kA/m 处的低场峰，可能对应于大的软磁性晶粒或近邻硬磁性晶粒的磁化反转；高场处的峰值位于 H＝567kA/m 处，则对应于尺寸较小、耦合较好的软硬磁性晶粒的磁化反转[140]。低场峰的存在表明低磁场强度退火处理的样品可能存在一些尺寸较大、耦合作用较差的晶粒，从而表现出软、硬两个磁性相不同的磁化反转过程。而对于 6T 磁场处理的样品，其不可逆磁化率随磁场的变化曲线上仅在 H＝617kA/m 处存在一个高场峰，表明软硬磁性相的晶粒尺寸细小，且分布均匀，软硬磁性晶粒间存在较好的交换耦合作用，使软硬磁性晶粒具有统一的磁化反转过程，其峰值处对应的磁场强度接近于合金的矫顽力。不可逆磁化率的分析结果进一步证实了图 6.14 中磁性能的变化。

6.4 脉冲磁场退火改善 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金微结构的的机理

脉冲磁场退火使合金的微结构得到明显改善，其中的机理是怎样呢？本节利用金属学的一些基本原理对这种现象作简单的定性分析。

材料的非晶态是一种短程有序而长程无序的结构，它的结构与液体的结构非常相似[141]。因此，可以利用液体凝固过程中的热力学理论对非晶晶化的过程来加以阐释。

在非晶基体中析出晶化相时(假设晶化相为球状)，系统自由能的变化为[142]：

$$\Delta G=-\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_v+\varepsilon)+4\pi r^2\sigma \qquad (6-1)$$

式中，ΔG_v是单位体积自由能的减少，为负值；ε是单位体积应变能增量，为正值；两者之和构成晶化形核的驱动力。σ是单位面积界面能增量，为正值，它是结晶形核的阻力。r为形成的晶核半径。

当外加脉冲磁场后，磁场对非晶晶化的能量贡献可表示为：

$$G=\frac{1}{2}\int BHdv=\frac{1}{2}\int\mu H^2dv=\frac{2}{3}\mu H^2\pi r^3 \qquad (6-2)$$

其中，μ为样品的磁导率，B为磁感应强度，H为磁场强度。

当晶化相析出后，磁场对能量的贡献可表示为：

$$\Delta G_M=\frac{1}{2}(\mu_2-\mu_1)H^2\frac{4}{3}\pi r^3 \qquad (6-3)$$

式中，μ_1为非晶态的磁导率，μ_2为析出晶化相的磁导率。此时，系统总的自由能变化为：

$$\Delta G_A=-\frac{4}{3}\pi r^3[\Delta G_v+\varepsilon+\frac{1}{2}H^2(\mu_1-\mu_2)]+4\pi r^2\sigma \qquad (6-4)$$

由$\frac{\partial\Delta G_A}{\partial r}=0$，可以得到临界形核半径$r_c$为：

$$r_c=\frac{2\sigma}{\Delta G_v+\varepsilon+\frac{1}{2}H^2(\mu_1-\mu_2)} \qquad (6-5)$$

在该式中可以知道$\Delta G_v+\varepsilon$必定为正值，因为如果$\Delta G_v+\varepsilon$为负值的话，则当 H=0 时，r_c亦为负值，这就表明在没有磁场时进行退火，无论退火温度多

么高，样品都不会形核晶化，这显然与事实不符，所以$\Delta G_v+\varepsilon$必为正值。同H=0的情况比较，当H≠0时，$\mu_1>\mu_2$时会使r_c变小，反之使r_c变大。

将式（6－5）带入（6－4）得到临界形核能为：

$$\Delta G_c=\frac{16\pi\sigma^3}{3[\Delta G_v+\varepsilon+\frac{1}{2}H^2(\mu_1-\mu_2)]^2} \qquad (6-6)$$

通过比较式（6－5）和式（6－6）可以发现，临界形核半径r_c和临界形核能ΔG_c具有相同的变化趋势，前者变小，后者随之变小。

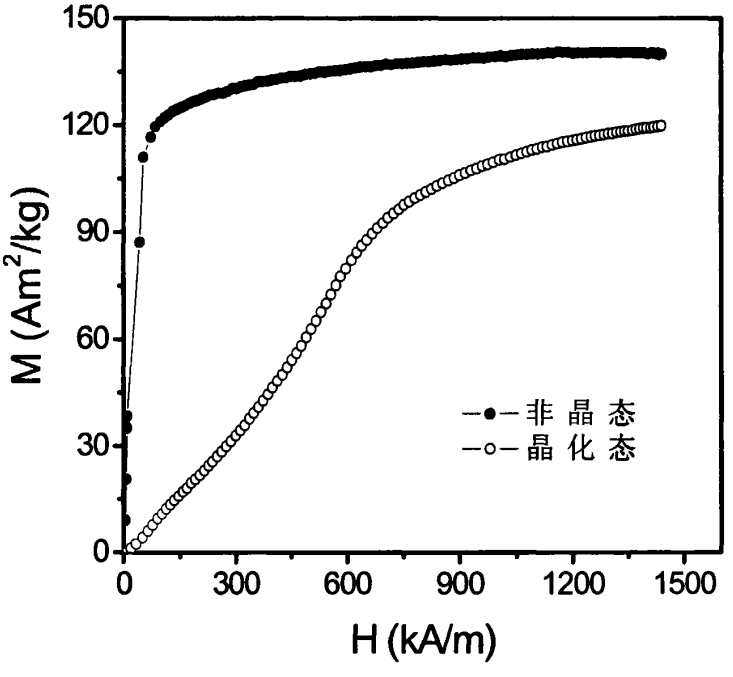


图 6.16 非晶态与晶化态的初始磁化曲线

在本实验中，μ_1为合金非晶相的磁导率，μ_2为合金中有晶化相形成后样品的磁导率。通过比较非晶样品和存在晶化相的样品的磁化率，即可比较磁导率的大小。如图6.16为非晶样品和有晶化相析出样品的初始磁化曲线，即M－H曲线。从中可以看出，非晶样品磁化曲线的斜率明显高于晶化样品磁化曲线的

斜率。由公式 M=χH，得到 χ=M/H，其中 χ 为合金的磁化率。因此非晶样品的磁化率 χ_1 要明显大于晶化样品的磁化率 χ_2。根据公式：

$$\mu = \mu_0(1+\chi) \qquad (6-7)$$

其中 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} H/m$，称为真空磁导率，可以得到，$\mu_1 > \mu_2$。根据前面的结论，当 $\mu_1 > \mu_2$ 时，临界形核半径 r_c 会减小，相应的临界形核能 ΔG_c 也将减小。因此，可以得到结论：即同常规退火相比，当外加脉冲磁场进行退火时，非晶基体中析出晶化相所需的临界形核能 ΔG_c 将会减小，并且外加磁场强度 H 愈大，临界形核能 ΔG_c 愈小。

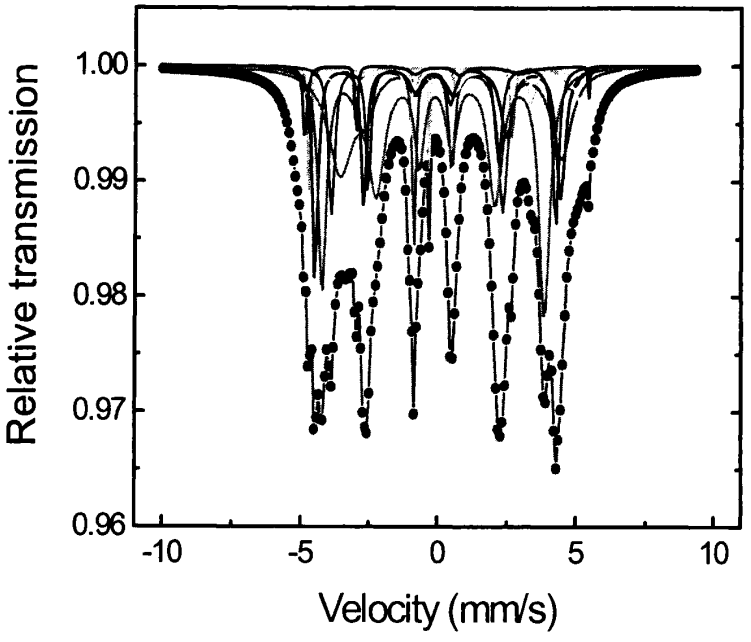
根据金属学原理中形核理论，均质形核率 I 的表达式为[143]：

$$I = I_0 \exp(-\frac{Q}{RT}) * \exp(-\frac{\Delta G_c}{RT}) \qquad (6-8)$$

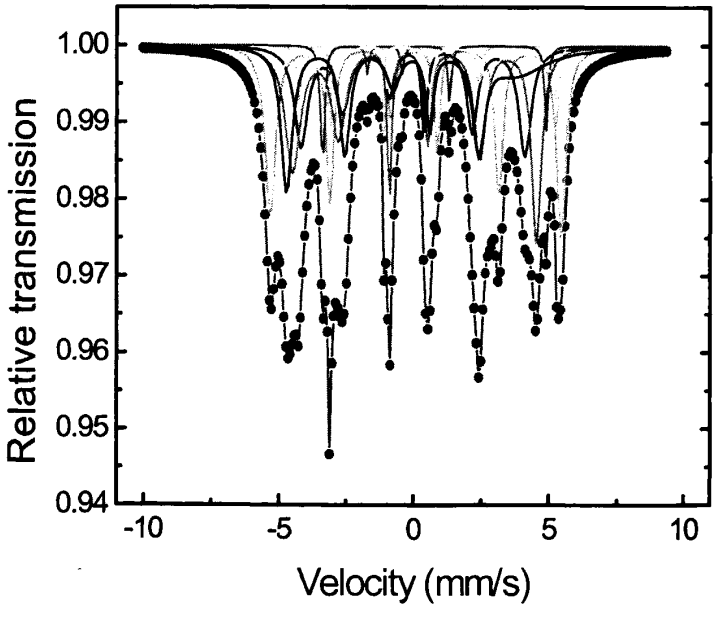
式中，I_0 为形核因子；Q 为跨越晶核界面的激活能，相当于扩散激活能，可近似为常数；ΔG_c 为临界形核能。当外加磁场进行退火时，由于减小了临界形核能 ΔG_c，从而使形核率 I 大于常规退火的形核率。由于磁场的施加增加了非晶晶化时的形核率，从而有利于晶粒的细化，这就很好地解释了外加磁场退火可以细化晶粒、改善微结构的现象。

6.5 脉冲磁场退火对 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金物相组成的影响

为了进一步分析脉冲磁场退火引起纳米晶复合永磁材料磁性能变化的原因，实验测定了合金晶化处理后的穆斯堡尔谱。图 6.17 是快淬 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金经最佳条件下，脉冲磁场退火和常规退火样品的穆斯堡尔吸收谱及其拟合曲线。利用最小二乘法对图 6.17 中的图谱进行解谱拟合分析，结果如表 6.1 所示。从中可以发现，两种条件下，合金样品的穆斯堡



(a) H=0T



(b) H=5T

图 6.17 快淬 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金经最佳温度处理后的 Mössbauer 谱及其拟合曲线

尔亚谱的线宽都是比较尖锐和细长的，说明常规退火和磁场退火后的合金基本都是完全晶化的。通过亚谱分析和数据比较可以看到，磁场退火样品的吸收谱对应着 α-Fe 和 6 个不同 Fe 晶位的 $Nd_2Fe_{14}B$ 相的亚谱，说明合金由 $Nd_2Fe_{14}B$ 和 α-Fe 两相组成。值得注意的是，常规退火的样品除了含有 $Nd_2Fe_{14}B$、α-Fe 相以外，还发现了亚稳相 $Nd_2Fe_{23}B_3$ 的亚谱线，通过其所占面积比可知该相在合金中的含量为 3.38%，而这通过普通的 XRD 分析是很难看到的。由于 $Nd_2Fe_{23}B_3$ 为软磁亚稳相，且性能较低，势必会削弱合金中软、硬磁相的交换耦合作用，影响合金的磁硬化行为，从而不利于合金磁性能的提高。

表 6.1 Mössbauer 谱的分析结果

样品	Component		H_{hf} (kOe)	Area (%)
H=0T	α-Fe		328.03	16.81
	$Nd_2Fe_{14}B$	$8j_2$	308.25	4.26
		$16k_2$	296.68	4.47
		$16k_1$	277.62	13.69
		$8j_1$	270.15	21.16
		$4e$	253.35	10.83
		$4c$	230.55	25.40
	$Nd_2Fe_{23}B_3$		320.17	3.38
H=5T	α-Fe		335.71	21.87
	$Nd_2Fe_{14}B$	$8j_2$	326.40	9.74
		$16k_2$	297.70	3.17
		$16k_1$	281.20	23.81
		$8j_1$	266.36	20.75
		$4e$	258.08	16.98
		$4c$	256.75	3.68

从表 6.1 中的数据还可以看出，磁场退火后合金中软磁相 α-Fe 的超精细场要稍高于常规退火的情况，也就是说，磁场退火增加了 α-Fe 相的磁矩，这将有

利于提高合金的剩磁。另外，从 α-Fe 相所占的面积比可以发现，合金中 α-Fe 相的含量从常规退火时的 16.81%增加到了磁场退火时的 21.87%，这与 Yang 等[134]在利用 0.5T 稳恒磁场对 $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ 合金进行退火研究的结果是一致的，即外加磁场对合金进行晶化处理，合金中硬磁相的比例稍有减少，同时软磁相的相对含量增加。

比较两种条件下，合金硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 超精细场的变化可以发现，磁场退火增加了其各个 Fe 晶位的超精细场，结合前面 α-Fe 相的超精细场的增加，说明磁场退火增强了合金中软、硬磁性相的长程有序化，这有利于合金磁性能的提高。

因此，脉冲磁场退火使得合金的磁性能得到明显改善的原因，除了晶粒细化的因素外，磁场退火调整了合金中软、硬磁性相的相对含量及亚稳相 $Nd_2Fe_{23}B_3$ 的消失也起到了重要作用。

6.6 本章小结

本章研究了脉冲磁场退火对纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 合金的物相结构、晶化行为、显微组织及磁性能的影响，得到如下结果：

（1）快淬速度为 25m/s 的 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金经 630~730℃脉冲磁场退火，结果表明，合金的磁性能除较高温度退火外，均高于常规退火的磁性能，并且磁退火降低了合金的最佳退火温度，有利于合金微结构的改善。磁退火使合金的晶粒更为细小且分布均匀、形状规则，从而增强了软、硬磁性晶粒间的交换耦合作用。同时，磁退火使软磁相 α-Fe 产生了明显的垂直于带面方向的（110）织构，这可能是由于淬态合金初生织构的种子效应和 α-Fe 相处于铁磁性状态的原因。

（2）研究不同磁场强度退火对 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金磁性能影响，结果表明，合金的磁性能随磁场强度的增强而提高，分析不同磁场强度退火时样品的不可逆磁化率变化，发现高磁场强度退火时的样品由于其细小均匀的微结构，加强了晶粒间的交换耦合作用。

（3）分析磁场退火细化合金微结构的机理，结果表明，退火时施加外加脉冲磁场，降低了合金的临界形核能，从而提高了非晶晶化时的形核率，有利于微结构的改善。

（4）对常规退火和脉冲磁场退火样品进行穆斯堡尔谱分析发现，常规退火的样品中存在亚稳 $Nd_2Fe_{23}B_3$ 相，磁场退火的样品则不存在该相，同时磁场退火后合金中软磁 α-Fe 相的相对含量有所增加，α-Fe 相和不同 Fe 晶位的 $Nd_2Fe_{14}B$ 相的超精细场也有所提高，从而使合金的磁性能得到提高。

第七章 居里温度附近磁退火对快淬纳米晶 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁材料磁性能的影响

7.1 引言

众所周知，利用直接快淬法制备纳米晶复合永磁材料，由于可以得到细小均匀的微结构而使材料具有最佳的磁性能。然而，由于最佳快淬速度工艺参数“窗口”较窄，影响因素较多，难以准确控制和把握。实际制备商品化快淬磁粉时，采用完全或部分过快淬加晶化退火的工艺路线更加可行。为了实现快淬非晶或微晶合金的完全晶化，一般根据晶化温度或相变温度将退火温度大都选择在 650～750℃之间，以保证合金晶化后不存在非晶成分。在第六章的研究中，我们通过对快淬非晶 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 样品晶化的同时施加脉冲磁场，使非晶晶化过程中形核率增加，晶粒变得细小均匀，并且最佳退火温度也有所降低，从而大大提高了合金晶化后的磁性能。然而，在这样高的晶化温度对合金进行磁退火时（远大于合金硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的居里温度 310℃），由于形成的 $Nd_2Fe_{14}B$ 相晶粒处于顺磁性状态，而使外加磁场与磁晶格的相互作用变得很弱，因而外加磁场对硬磁相晶粒间的相互作用未能体现。因此，我们设想，如果在合金硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的居里温度以下施加磁场进行退火会产生什么样的结果呢？此时，外加磁场对处于铁磁性状态的 $Nd_2Fe_{14}B$ 相会产生什么作用呢？另外，在第五章的成分研究中，发现低熔点的 Ga 在提高合金磁性能方面具有重要作用，在本章磁退火实验中它会起到什么作用呢？基于这些问题，本章将选择较低淬速制备的快淬 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金进行居里温度附近磁退火的研究。

7.2 实验方法

首先制备 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的快淬薄带，快淬速度为 15m/s。快淬薄带的居里温度利用 TG 热重分析仪进行测定。将快淬薄带放入无磁不锈钢

管内，其中薄带的长轴方向平行于磁场方向放置；待管内真空度达到 4×10^{-3}Pa 后，将已经升温至设定温度的管式炉机械提升到磁体空腔内，并保证样品位于磁场最强处；退火的温度选择在 200～600℃区间内；退火的同时，通过调整充磁电压来施加 0T 或 5T 的脉冲磁场，并定义为常规退火和脉冲磁场退火；保温一定时间后移走管式炉，将样品水冷或者在磁场中冷却直至室温。退火的工艺如图 7.1 所示。

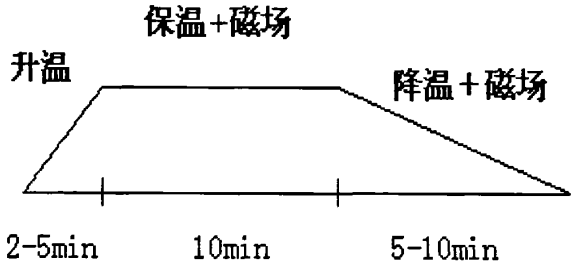


图 7.1 脉冲磁场退火工艺示意图

7.3 居里温度附近磁退火对 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金磁性能的影响

图 7.2 为快淬 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的磁滞回线，从中可以看出，回线表现为单一硬磁性的特征，表明此时合金中已经存在有大量的晶态组织。但由于没有经过退火，合金中存在一定量的非晶相，所以表现为磁滞回线的方形度不是很好。

图 7.3 是利用热重分析仪测定的快淬 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的 TG 曲线，其中升温速率为 10℃/min，从中可以发现，该合金的居里温度为 322℃。虽然该合金中含有 5at%的 Co 元素，但由于 Zr 降低了硬磁相的居里温度，致使合金的居里温度只有 322℃，这在第三章已经提及。居里温度对于 NdFeB 合金来讲，就是硬磁性变为顺磁性的转折点，以此来确定合金的退火温度，即退火在居里温度上下一个温度范围内进行，考察脉冲磁场与硬磁相之间的相互作用。

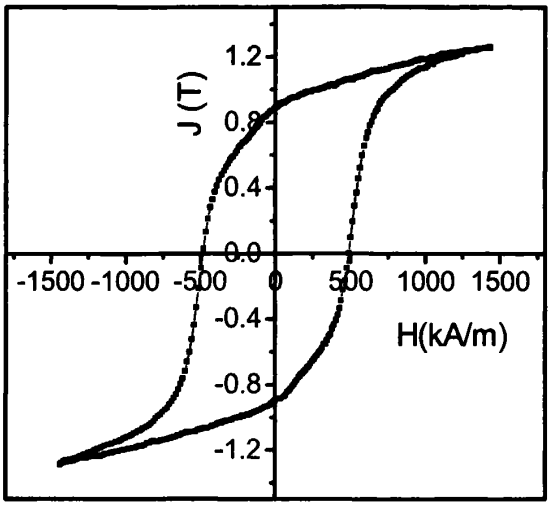


图 7.2 淬态 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的磁滞回线

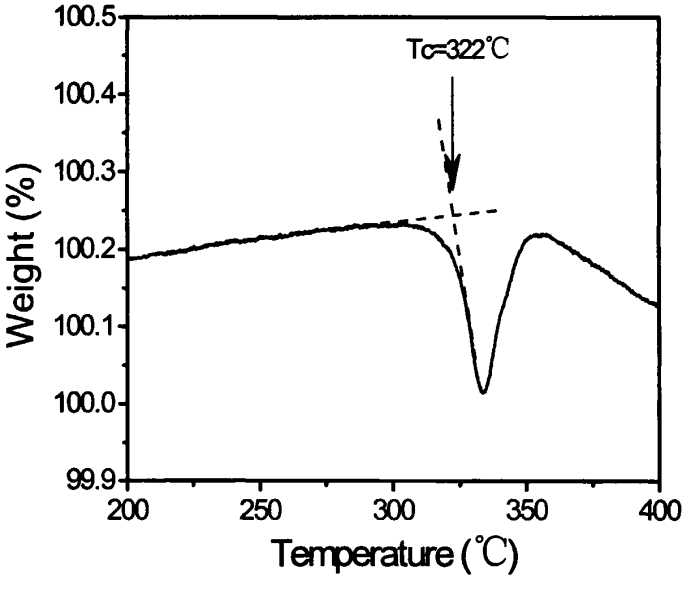


图 7.3 淬态 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的 TG 曲线

对快淬 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金在 200～600℃区间内进行脉冲磁场退火，其性能见图 7.4，同时，为了便于比较，图中还给出了淬态和常规退火样品的磁性能。从中可以看出，对于常规退火来讲，随着退火温度的增加，合金的矫顽力逐步缓慢地增加，从淬态时的 482kA/m 增加到 600℃退火时的 561kA/m。

剩磁则随着退火温度的增加先增加，在 400℃退火时取得最大值为 0.94T，继续升高退火温度，剩磁又开始降低。受剩磁和矫顽力的共同影响，合金的最大磁能积在 300℃和 400℃退火时有相近的最大值，分别为 105kJ/m^3 和 107kJ/m^3，进一步增加退火温度后，最大磁能积开始下降。分析认为，对于淬态合金来说，在快淬急冷的过程中，薄带内部容易产生晶格应力和畸变应力，在稍低的温度内保温一段时间，应力释放消除，因而合金的磁性能得到一定提高，如从淬态时的 J_r=0.89T，$_iH_c$=482kA/m，$(BH)_{max}$=88kJ/m^3 提高到 400℃退火时的 J_r=0.94T，$_iH_c$=553kA/m，$(BH)_{max}$=107kJ/m^3；当退火温度比较高时，由于淬态合金中存在的晶态组织发生晶粒长大，尤其是软磁相 α-Fe 的长大更为容易，削弱了合金中软、硬磁相之间的交换耦合作用，从而降低了合金的磁性能。

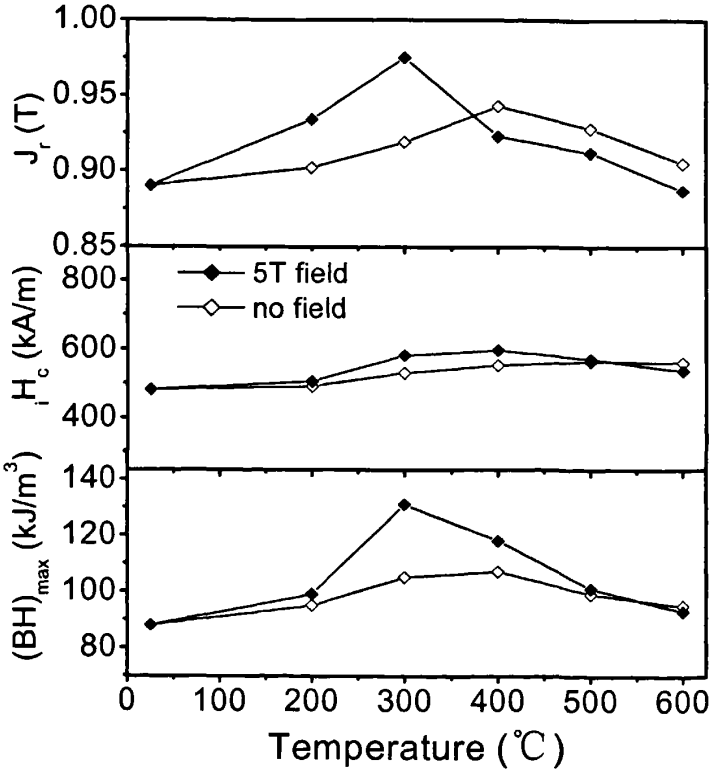


图 7.4 不同温度退火的 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的磁性能

从图 7.4 中还可以看到，脉冲磁场退火后，合金的磁性能发生了明显的变化。即随着退火温度的提高，合金的矫顽力逐步增加，当退火温度超过 400℃

时，矫顽力又开始下降，但磁场退火的矫顽力基本上比常规退火的要高。值得注意的是合金的剩磁在磁退火后急剧增加，在 300℃附近退火时达到一个最大值为 0.98T，比淬态合金的剩磁提高了 10%。进一步提高退火温度后，合金的剩磁发生了明显的降低，而且要低于常规退火的数值。受剩磁变化的影响，合金的最大磁能积在 300℃磁退火时也取得了一个最大值。

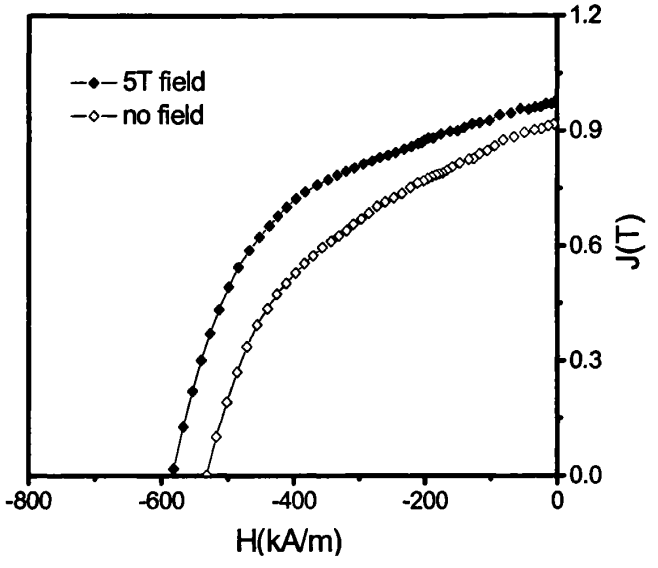


图 7.5 经 300℃常规退火和磁场退火后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的退磁曲线

为了比较常规退火和脉冲磁场退火对合金磁性能的影响效果，图 7.5 给出了快淬合金在两种条件下 300℃退火时的退磁曲线。从中可以发现，合金经脉冲磁场退火的磁性能要明显高于常规退火的性能，方形度也得到明显改善。常规退火的磁性能为：J_r=0.92T，$_iH_c$=531kA/m，$(BH)_{max}$=105kJ/m^3，脉冲磁场退火后的磁性能为：J_r=0.98T，$_iH_c$=582kA/m，$(BH)_{max}$=131kJ/m^3，快淬合金经磁场退火后的最大磁能积比常规退火最大可提高 24.8%，这在以往的退火工艺技术中是难以实现的。

由单相 NdFeB 的研究可知[144]，具有各向异性的永磁体沿其易磁化轴 C 轴方向磁化将会使磁性能得到很大提高。如果能使纳米晶复合永磁材料中的硬磁相具有晶体学织构，就可以进一步提高剩磁比，从而获得更高的永磁性能。在

本实验中发现，通过脉冲磁场退火，合金的剩磁和最大磁能积明显提高，这是否是由于经磁场退火后产生了 $Nd_2Fe_{14}B$ 相 C 轴(00l)织构所致？为此，测定了经300℃常规退火和脉冲磁场退火后合金的 XRD 图谱，如图 7.6 所示，其中内置图为部分角度范围内的放大图。从中可以发现，两种条件下，合金均由硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 和软磁相 α-Fe 组成，经磁场退火后的样品中并没有发现明显的（00l）织构。但是，通过部分区域的内置放大图，可以发现，硬磁相的（222）、（311）、（204）等衍射峰在强度上发生了一定的变化，可能的原因是晶粒在磁场作用下沿某些方向上发生了一定的转动或者长大，使硬磁相的磁矩在平行于磁场方向的分量增加，从而使合金的剩磁和矫顽力在脉冲磁场退火后明显提高。

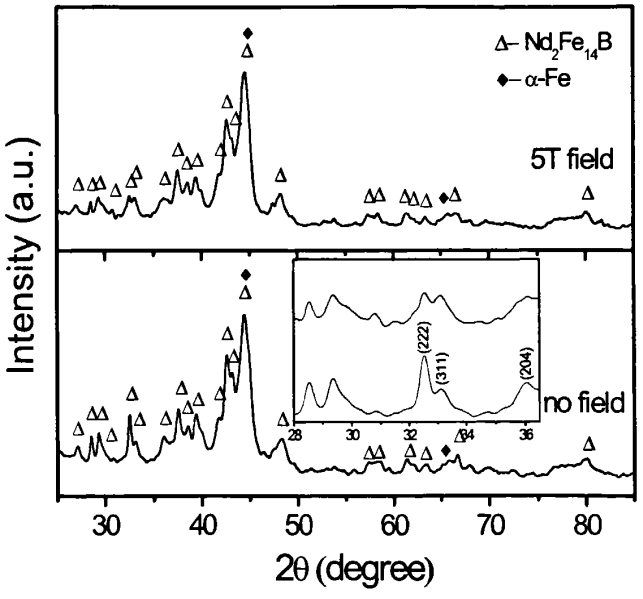


图 7.6 经 300℃常规退火和磁场退火后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的 XRD 图谱

通过以上分析可以得知，快淬 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金经 300℃附近脉冲磁场退火后，磁性能明显提高，这是一个值得关注的有趣现象。分析认为，在300℃附近退火时，由于位于硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的居里温度以下，此时 $Nd_2Fe_{14}B$ 相处于铁磁性状态，脉冲磁场的施加增强了合金磁性相之间的交换耦合作用，从而使磁性能明显提高。另一个重要原因是脉冲磁场使合金的内部微结构发生

了一定的择优取向，平行于磁场方向的硬磁相磁矩分量增加，从而大大提高了合金的磁性能。

另外，当退火温度大于 400℃时，磁退火样品的剩磁低于常规退火时的剩磁，其它磁性能较较低温度退火时也有所下降。分析认为，当退火温度超过合金的居里温度后，硬磁相的铁磁性消失而转变为顺磁性，由磁场产生的磁矩沿外场方向的择优随即消失。同时，脉冲磁场在高于居里温度时充当的作用为“提供能量”，即磁场退火的样品处于温度场和磁物理场的双重能量作用中，此时晶粒长大较常规退火更为容易，因而使磁场退火时合金的磁性能在大于 400℃后开始降低，尤其是剩磁降低得更为明显。因为晶粒长大后，减小了软、硬磁相之间存在的有效交换耦合区域，从而削弱了软、硬磁性相之间的交换耦合作用。而且存在的不规则粗大晶粒，容易成为反磁化畴的形核中心，从而导致合金的矫顽力也较低。

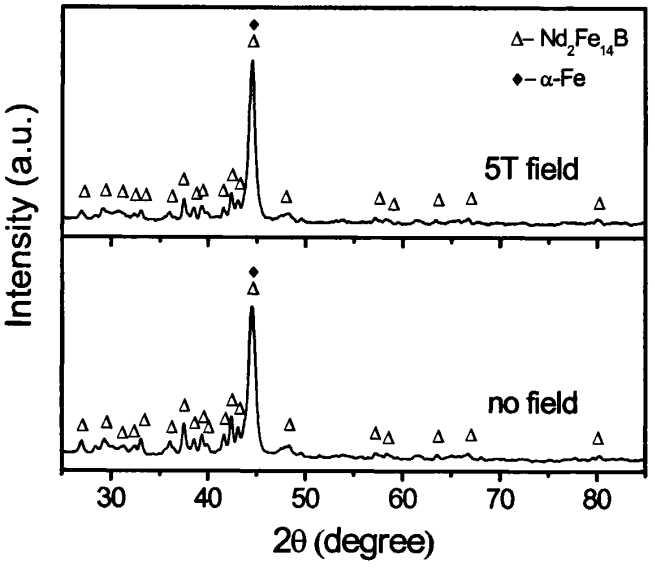


图 7.7 经 600℃常规退火和磁场退火后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的 XRD 图谱

图 7.7 给出了 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金经 600℃常规退火和脉冲磁场退火时的 XRD 图谱。同 300℃退火时的 XRD 图谱比较发现，相邻衍射峰分辨的

已经比较清晰，同时软磁相 α-Fe 的衍射峰变得强而尖锐，说明此时晶粒已经发生了明显的长大，尤其是 α-Fe 相的长大，这更为严重地恶化了合金的磁性能。而且，比较常规退火和脉冲磁场退火的情况发现，脉冲磁场退火时软磁相 α-Fe 的衍射峰相对强度更高，且半高宽更窄，说明磁场退火时两种能量的同时作用使软磁相晶粒的长大更为容易，这很好的解释了高温下脉冲磁场退火的磁性能反而低于常规退火时的磁性能。

7.4 居里温度附近磁退火对 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金微结构的影响

理论预言，纳米晶复合永磁材料的最大磁能积可超过 800kJ/m^3，但是目前实际制备的纳米晶复合永磁合金的最大磁能积只有 80～160kJ/m^3，远远低于理论预测值[23]。有研究者认为[139]，交换耦合作用是近距离作用，其作用范围等于畴壁厚度（约为 5nm），所以只有当晶粒尺寸小于 20nm 时，其剩磁增强的效果才比较显著。交换耦合作用是发生在软磁相 α-Fe 晶粒与硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒的晶界上，它在 $Nd_2Fe_{14}B$ 相中的有效作用范围是 4.2nm，在 α-Fe 中的有效作用范围是 8.4nm，在这个范围内，两相的原子是彼此协调的，超出了这个范围，就没有这种协调关系，也就削弱了软硬磁性相之间的交换耦合作用。张湘义等[145]采用高压退火非晶合金，获得了接近 10nm 的细小均匀的微结构，其磁性能也只有 25MGOe，与理论值仍有较大差距。重新审视理论模型时可以知道，纳米晶复合永磁材料中的界面结构也是影响其磁性能的一个非常重要的因素。

计齐根[146]在研究纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe 永磁材料时，发现 In 元素的微量掺杂可以细化纳米晶的晶粒尺寸，改善晶界的交换耦合性质，提高相邻晶粒间的结晶学相关性，大大改善了磁滞回线的矩形度，从而增强了磁体的磁性能。当对含 In 合金进行退火时，施加 6kOe 的稳恒磁场，发现低熔点 In 的存在有助于在外加磁场中磁体晶粒的转动，从而使合金的磁性能发生了择优取向。张文勇[147]和 Ping[127]分别在研究纳米晶复合 PrFeB 永磁材料和 $Nd_2Fe_{14}B/Fe_3B$ 型复合永磁材料时发现，添加 Ga 后合金的磁性能得到明显改善，认为添加的 Ga 在

晶界富集，增强了软硬磁性相之间的交换耦合作用，从而提高了合金的磁性能。

为了考察纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 永磁合金中 Ga 的作用，实验对相同条件下不含 Ga 的 $Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$ 快淬合金进行了同样的常规退火和脉冲磁场退火处理，磁性能的结果如图 7.8 所示。从中可以看出，常规退火时，纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$ 合金的矫顽力随退火温度的升高略有提高；剩磁则随退火温度的升高开始先增大，在 400℃退火时达到最大值，其后又略有降低；合金的最大磁能积则同剩磁具有类似的变化规律。脉冲磁场退火时的情况则略有不同，矫顽力同常规退火时的情况类似，也是随着退火温度的升高略有增加；剩磁则随着退火温度的升高，开始增加较为显著，当退火温度在 400℃以后，即超过合金硬磁相的居里温度时，剩磁则线性降低；磁场退火时，纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$ 合金的磁能积同剩磁的变化规律相似，即在 300℃退火时取得一个最大值，其后又明显降低。

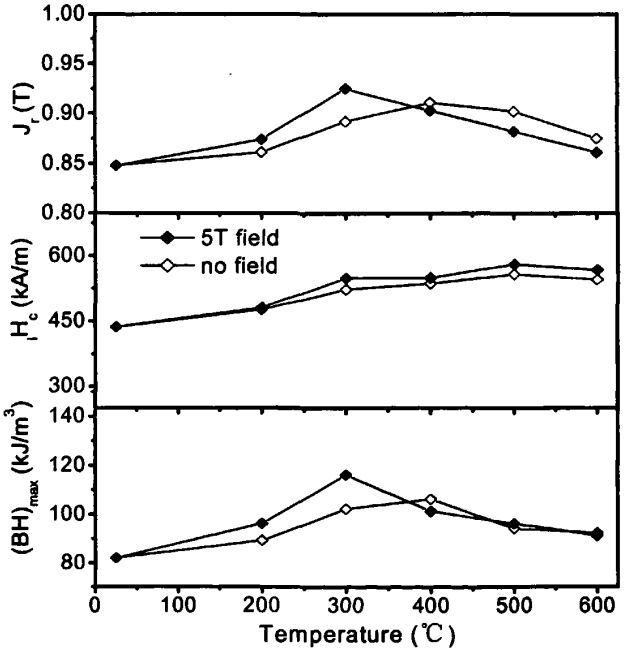


图 7.8 不同温度处理后的 $Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$ 合金的磁性能

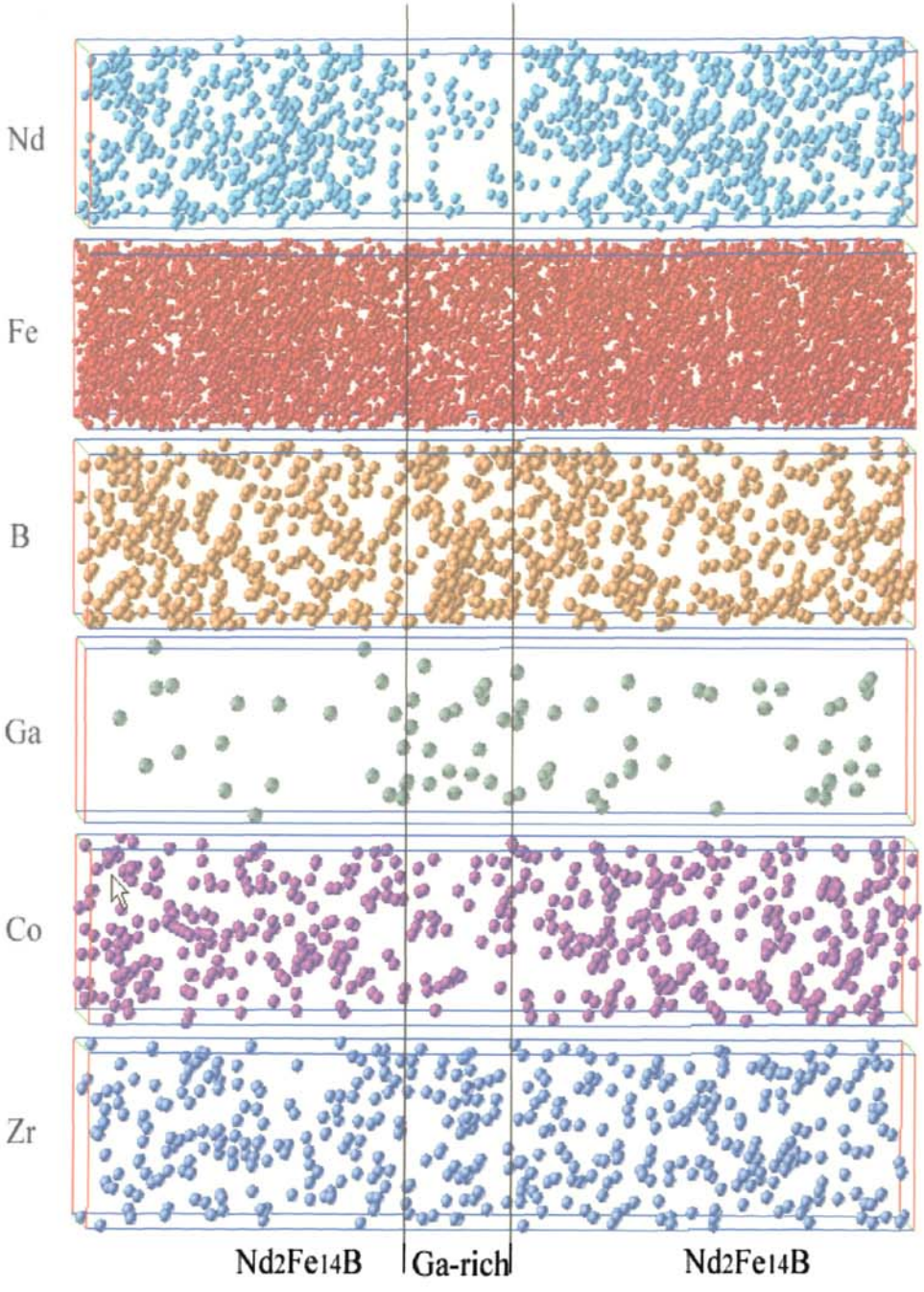


图 7.9 经 300℃脉冲磁场退火后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的 3DAP 原子分布图

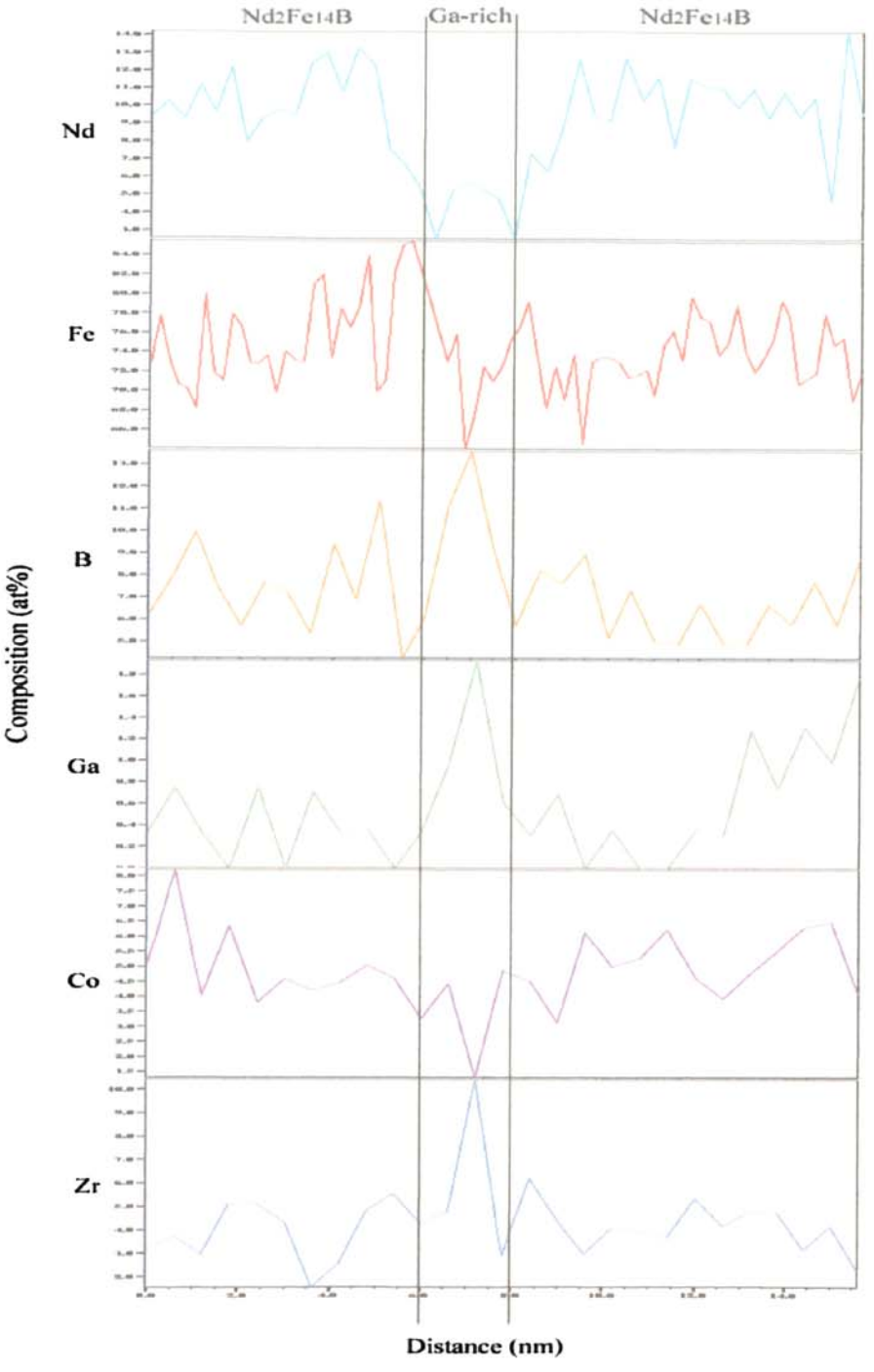


图 7.10 经 300℃脉冲磁场退火后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的 3DAP 浓度-深度曲线图

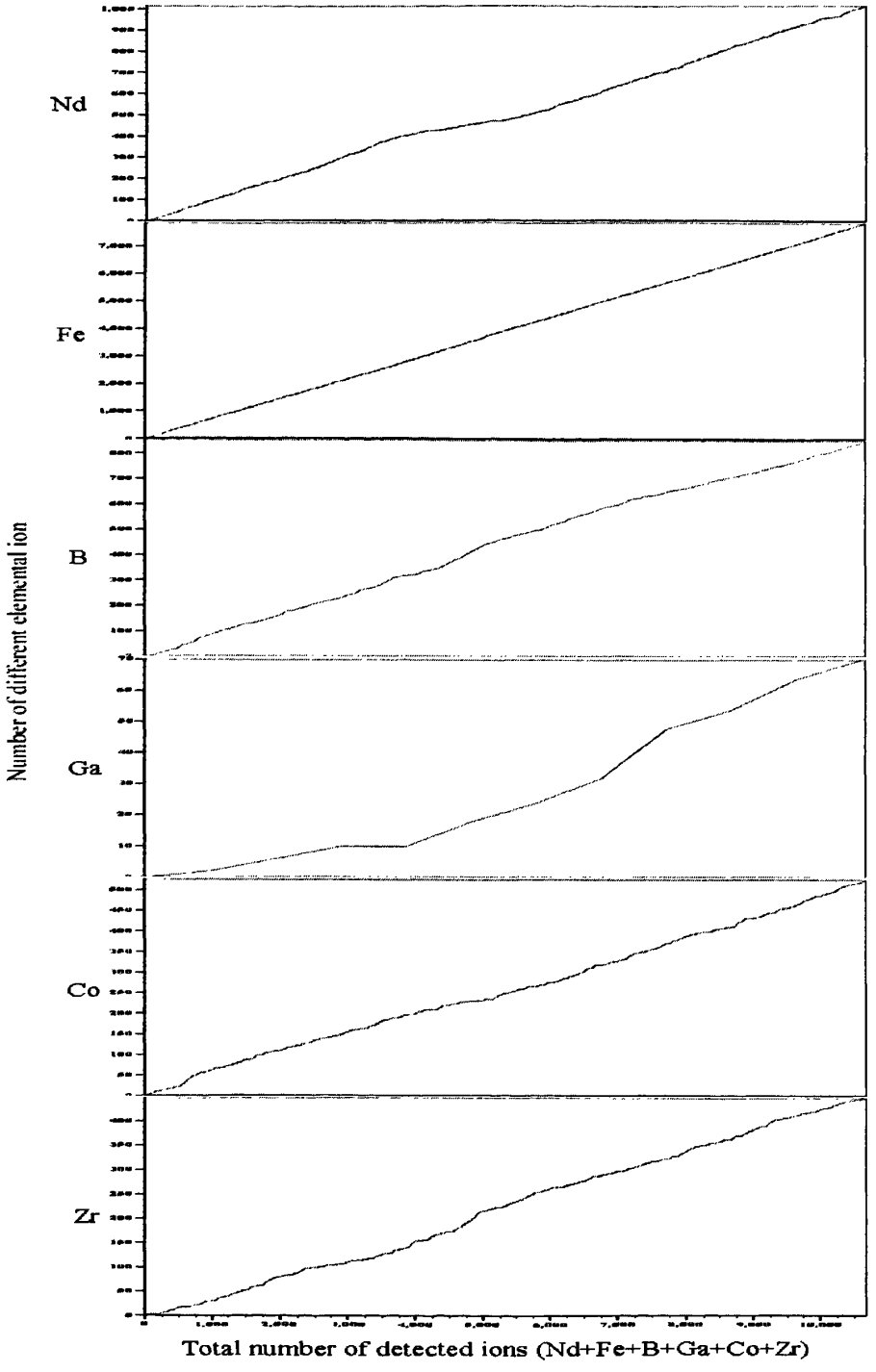


图 7.11 经 300℃脉冲磁场退火后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的 3DAP 累积成分剖析图

从图 7.8 中比较常规退火和磁场退火两种条件下合金的磁性能变化可知，低于合金居里温度时，磁场退火后合金的磁性能要高于常规退火的情况，如在300℃常规退火的磁性能为：J_r=0.89T，$_iH_c$=523kA/m，$(BH)_{max}$=102kJ/m^3，脉冲磁场退火后的磁性能则为：J_r=0.92T，$_iH_c$=549kA/m，$(BH)_{max}$=116kJ/m^3，快淬 $Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$ 合金经磁场退火后的最大磁能积比常规退火的提高了13.7%，提高幅度比含 Ga 合金 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 的 24.8%要低得多。超过合金的居里温度后，$Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$ 合金经两种条件退火后磁性能差别的规律性则不是很明显，如磁场退火的剩磁在超过 400℃退火时要低于常规退火的数值，而矫顽力则稍高于常规退火的数值。因此，经脉冲磁场退火处理后 $Nd_{8.5}Fe_{77.6}Co_5Zr_{2.7}B_{6.2}$ 合金的磁性能较常规退火也得到了提高，但是幅度不如含 Ga 合金的明显。添加的 Ga 元素在 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 永磁合金的脉冲磁场退火过程起到什么样的作用呢？接下来，将利用 3DAP 技术研究经 300℃脉冲磁场退火处理后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 快淬合金样品中各个元素的分布情况及 Ga 元素的存在特征，以此解释 Ga 在磁场退火中的作用。

图 7.9 是经 300℃脉冲磁场退火处理后纳米晶 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的 3DAP 原子图，反映了 3×3×16nm^3 体积空间内各元素原子的分布情况，图 7.10 为与之相应的浓度一深度曲线图。结合两图分析得到：所研究体积空间的两端区域中 Nd，Fe，B 的原子比例基本为 2:14:1，因此可以确定两端区域为硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$。另外，Ga 原子在两个硬磁相晶粒间产生明显的富集，其原子百分比约为 1.8at%，为名义成分 0.6at%的三倍之多。因此，我们可以认为，该体积空间的基本特征为：硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 中间夹着一层富 Ga 晶间相。该区域的成分分布特征概括如下：

（1） 在晶间区域，Ga 发生明显的富集，原子百分含量约为 1.8at%，为原始合金成分配比中 Ga 含量的 3 倍；

（2） B 在晶界区域含量也比较高；

（3） 晶界区域内同时含有一定量的 Fe 和 Co，Nd 在该区域含量非常低。

（4） Zr 在晶界区域内也有一定的富集，这对晶粒的细化是有好处的。

（5） 在 $Nd_2Fe_{14}B$ 相中也溶解了一定的 Ga 和 Zr 原子。

图 7.11 为磁退火后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的成分剖析图，从另一个侧面反映了合金中各个元素的分布特征。通过以上分析可以知道，在硬磁相的晶粒间产生了一层富 Ga 相。结合前面含 Ga 和不含 Ga 合金的磁性能变化，认为晶间富 Ga 相在磁退火中起到重要的作用。由于 Ga 在晶间的富集，改善了晶界的环境，同时 Ga 的熔点非常低，当在 300℃进行磁场退火时，完全熔融的富 Ga 相使晶粒在磁场作用下容易发生调整和转动，软硬磁性相的磁矩一致平行排列，从而大大提高了合金的剩磁和最大磁能积。这也为利用添加晶界“润滑剂”的方法来生产块体各向异性磁体提供了重要的参考作用。

总之，经过脉冲磁场退火后 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的磁性能明显改善的原因可以归结为两点：其一是在居里温度下进行退火，硬磁相仍保留一定的磁有序，即处于铁磁性状态，外加脉冲磁场的同时作用增强了磁性相之间的相互交换耦合作用，从而提高了合金的综合磁性能；其二是熔融的 Ga 在晶界的富集，改善了合金的晶界环境，使晶粒沿外场方向的调整和转动变得容易，从而增加了软硬磁性相的磁矩在外场方向的一致排列，提高了合金的磁性能。利用脉冲磁场在合金的居里温度以下进行退火为改善纳米晶复合永磁材料的磁性能提供了一种新的有效的工艺方法。

7.5 本章小结

本章研究了纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 合金经居里温度附近磁场退火后的物相结构和磁性能变化，得到如下结果：

（1）淬速为 15m/s 的 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金样品进行 200～600℃温度区间的退火，发现利用脉冲磁场退火的样品在 300℃附近磁性能明显高于常规退火的样品，尤其是剩磁增强明显，磁能积较常规退火最大可以提高 24.8%。利用 XRD 和 3DAP 技术分析原因认为，在 300℃附近退火时，正处于硬磁相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的居里温度以下，此时 $Nd_2Fe_{14}B$ 相表现为铁磁性状态，脉冲磁场的施加加强了磁性相之间的交换耦合作用，从而大大改善了合金的磁性能；另一个

重要原因是，合金中的 Ga 元素在晶界处产生明显的富集，在 300℃附近磁场退火时，富 Ga 相处于完全熔融的状态，改善了合金的晶界环境，磁场的施加使晶粒沿外场方向产生一定的择优取向，从而软、硬磁性相的磁矩沿外场方向一致平行排列，致使合金的磁性能得到提高。

（2）利用脉冲磁场在合金的居里温度以下进行退火为改善纳米晶复合永磁材料的磁性能提供了一种新的工艺方法。

第八章 全文总结

8.1 主要结论

本论文通过微合金化元素的添加，较为深入的研究了 Zr，Nb，Ga 元素对纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁合金的晶化行为、微观结构、磁性能及其温度稳定性的影响规律与作用机理；通过脉冲磁场退火以改进晶化工艺，探讨了磁退火对纳米晶 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 永磁合金的物相结构、交换耦合作用以及磁性能的影响机制，得到如下结论：

（1）在纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0~4)合金中，Zr 元素的添加，改变了合金的晶化行为。合金晶化时，软、硬磁性相几乎同时析出，有利于退火后合金微结构的改善，尤其是抑制了软磁相晶粒的长大，明显提高了合金的磁性能。添加适量的 Zr 元素，降低了纳米晶复合粘结磁体的矫顽力温度系数 β，并有效改善磁体的不可逆磁通损失 δ_{irr}，提高了磁体的温度稳定性。在 18m/s 的快淬速度下，经 690℃退火处理 4min 后制备的纳米晶 $Nd_{9.5}Fe_{76}Co_5Zr_3B_{6.5}$ 合金具有优异的综合磁性能，J_r＝0.93T，$_iH_c$＝687kA/m，$(BH)_{max}$＝129kJ/m^3，相应粘结磁体的温度系数，α＝－0.13%/℃，β＝－0.35%/℃，在 150℃环境温度下时效 100h 后，磁体的不可逆磁通损失 δ_{irr}＝－4.50%。

（2）在纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{79-x}Co_5Nb_xB_{6.5}$(x=0~3)合金中，Nb 元素的添加，明显增加了合金的矫顽力。利用三维原子探针技术（3DAP）对纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 永磁合金进行研究发现，添加的 Nb 原子在晶间产生明显的富集，形成了晶间 NbFeB 相。合金矫顽力的提高可能是由于晶间 NbFeB 相在界面上的钉扎效应，抑制了软、硬磁相晶粒尺寸的长大，增强了硬磁相磁晶各向异性场的缘故。

（3）在纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77.6-x}Co_5Zr_{2.7}Ga_xB_{6.2}$(x=0~1)永磁合金中，添加 Ga 元素后，提高了合金的居里温度，从而改善合金的温度系数和不可逆磁通损失。18m/s 快淬速度下经 710℃退火处理制备的纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$

粘结磁体具有较优异的综合磁性能为：J_r＝0.73T，$_iH_c$=643kA/m，$(BH)_{max}$＝82kJ/m^3，α＝－0.095%/℃，β＝－0.35%/℃，δ_{irr}＝－4.06%。

（4）对 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金进行脉冲磁场退火，与常规退火相比，磁退火后合金的晶粒更为细小且分布均匀、形状规则，从而增强了软、硬磁性晶粒间的交换耦合作用，明显提高了合金的磁性能，其中在 670℃磁退火后合金具有最佳的磁性能，即 $_iH_c$＝586kA/m，J_r＝1.01T，$(BH)_{max}$＝138kJ/m^3。合金的最大磁能积比常规退火合金提高了 15%。这主要是由于退火时施加外加磁场降低了合金的临界形核能，提高了非晶晶化时的形核率，有利于形成细小均匀微结构的缘故。

（5）对 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金在居里温度附近进行脉冲磁场退火。相比常规退火后的样品，磁退火的样品在合金的居里温度以下，即 300℃附近磁性能明显提高，尤其是剩磁增强明显，合金的最大磁能积较常规退火最多可提高 24.8%。这可能是由于在合金居里温度以下退火时，$Nd_2Fe_{14}B$ 相表现为铁磁性状态，脉冲磁场的施加加强了磁性相之间的交换耦合作用，从而大大改善了合金的磁性能；另一个重要原因是，合金中熔融状的 Ga 在晶界处产生明显的富集，改善了合金的晶界环境，磁场的施加利于软、硬磁性相的磁矩沿外场方向一致平行排列，从而提高合金的磁性能。

利用脉冲磁场在合金的居里温度以下进行退火可以明显提高合金的剩磁和最大磁能积，这为今后制备高性能纳米晶复合永磁材料提供了一条新的途径。

8.2 论文创新点

（1）在纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{77}Co_5Nb_2B_{6.5}$ 永磁合金中，利用 3DAP 技术直观地观察到晶间 NbFeB 相的存在，并阐释了该富 Nb 相在晶粒细化和矫顽力提高方面的作用机理。

（2）对快淬非晶 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金进行脉冲磁场退火，有效降低了合金的临界形核能，明显提高了非晶晶化的形核率，从而进一步改善材料的微结构，加强了软、硬磁相晶粒间的交换耦合作用，提高了纳米晶复合永磁

合金的磁性能。

（3）在快淬 $Nd_{8.5}Fe_{77}Co_5Zr_{2.7}Ga_{0.6}B_{6.2}$ 合金的居里温度以下进行脉冲磁场退火，明显提高了材料的剩磁和最大磁能积，其中磁能积较常规退火最大可提高24.8%，这为制备高性能的纳米晶复合永磁材料提供了新的途径。

参考文献

[1] 周寿增, 董清飞. 超强永磁体—稀土铁系永磁材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004

[2] 周寿增. 稀土永磁材料及其应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995

[3] M. Merches, W. E. Wallace, R. S. Craig. Magnetic and structural characteristics of some 2:17 rare earth-cobalt systems[J]. J. Magn. Magn. Mater., 1981, 24:97~105

[4] T. Ojima, T. Shiro, Y. Tetsuhito, et al. New type rare earth cobalt magnets with an energy product of 30MGOe[J]. J. Appl. Phys., 1977, 4:671~672

[5] N. C. Koon, B. N. Pas. Crystallization of NdFeB alloys with rare earths to produce hard magnetic materials[J]. J. Appl. Phys., 1984, 55:2063~2066

[6] J. J. Croat. Observation of large room-temperature coercivity in melt-spun $Nd_{0.4}Fe_{0.6}$[J]. Appl. Phys. Lett., 1981, 39:357~358

[7] N. C. Koon, B. N. Das. Magnetic properties of amorphous and crystallized $(Fe_{0.82}B_{0.18})_{0.9}Tb_{0.05}La_{0.05}$[J]. Appl. Phys. Lett., 1981, 39:840~842

[8] J. J. Becker. Rapidly quenched metals for permanent magnet materials (invited)[J]. J. Appl. Phys., 1984, 55:2067~2072

[9] G. C. Hadjipanayis, R. C. Hazelton, K. R. Lawless. Cobalt-free permanent magnet materials based on iron-rare-earth alloys (invited)[J]. J. Appl. Phys., 1984, 55:2073~2077

[10] M. Sagawa, S. Fujimura, M. Togawa, et al. New material forpermanent magnets on a base of Nd and Fe[J]. J. Appl. Phys., 1984, 55:2083~2087

[11] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, et al. Pr-Fe and Nd-Fe based materials: A new class of high-performance permanent magnets[J]. J. Appl. Phys., 1984, 55:2078~2082

[12] J. M. D. Coey, H. Sun. Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in anmonia[J]. J Magn. Magn. Mater., 1990, 87:L251~L254

[13] Y. C. Yang, X.D. Zhang, L.S. Kong, et al. Neutron diffraction study of ternary nitrides of the type $R_2Fe_{17}N_x$[J]. J. Appl. Phys., 1991, 70:6018~6020

[14] Y. C. Yang, X.D. Zhang, S.L. Ge, et al. Neutron diffraction study of the nitride

$YTiFe_{11}N_x$[J]. Solid State Commun.,1991, 78:313~316

[15] B. G. Shen, L. S. Kong, L. Cao. Formation and magnetic properties of rapidly quenched $R_2Fe_{17}C_x$ (R=Gd and Ho) compounds with higher C concentration[J]. Solid State Commun., 1992, 83(10):753~755

[16] B. G. Shen, L. S. Kong, F. W. Wang, et al. Structure and magnetic properties of $Sm_2Fe_{14}Ga_3C_x$(x=0~2.5) compounds prepared by arc melting[J]. Appl. Phys. Lett., 1993, 63:2288~2290

[17] R. Coehoorn, D. B. de Mooij, C. de. Waard. Melt spun permanent magnet materials containing Fe_3B as the main phase[J]. J. Magn. Magn. Mater., 1989, 80:101~104

[18] A. Manaf, R. A. Buckley, H. A. Davies. New nanocrystalline high-remanence Nd-Fe-B alloys by rapid solidification[J]. J Magn. Magn. Mater., 1993, 128(6): 302~306

[19] J. Bauer, M. Seeger, A. Zern, et al. Nanocrystalline FeNdB permanent magnets with enhanced remanence[J]. J Appl. Phys., 1996, 80(3):1667~1673

[20] W. F. Miao, J. Ding, P. G. McCormick, et al. Remanence-enhanced $Nd_8Fe_{87}M_1B_4$ alloys[J]. J. Magn. Magn. Mater., 1998, 177-181:976~977

[21] R. Skomski, J. M. D. Coey. Nucleation field and energy product of aligned two-phase magnets-progress towards the $1MJ/m^3$ magnet[J]. IEEE Transs. on Magn., 1993, 29:2860~2862

[22] R. Skomski. Aligned two-phase magnets: permanent magnetism of the future?[J]. J. Appl. Phys., 1994, 76:7059~7064

[23] R. Skomski, J. M. D. Coey. Giant energy product in nanostructured two-phase magnets[J]. Phys. Rev. B, 1993, 48:15812~15816

[24] J. Jakubowicz, M. Jurczyk, A. Hand, et al. Temperature dependence of magnetic properties for nanocomposite $Nd_2(Fe,Co,Cr)_{14}B/\alpha$-Fe magnets[J]. J. Magn. Magn. Mater., 2000, 208:163~168

[25] M. Jurczyk, J. Jakubowicz. Nanocomposite $Nd_2(Fe,Co,Cr)_{14}B/\alpha$-Fe materials[J]. J. Magn. Magn. Mater., 1998, 185:66~70

[26] M. Dahlgren, R. Grossinger, E. de Morais, et al. Enhancement of the Curie temperature for exchange coupled Nd-Fe-B and Pr-Fe-B magnets[J]. IEEE. Trans. on Magn., 1997,

33:3895~3897

[27] J. Ding, P. G. Mccormick, R. Street. Remanence enhancement in mechanically alloyed isotropic Sm_7Fe_{93} nitride[J]. J. Magn. Magn. Mater., 1993, 124(1):1~4

[28] M. Jurczyk, J. Jakubowicz. Improved temperature and corrosion behaviour of nanocomposite $Nd_2(Fe,Co,M)_{14}B/\alpha$-Fe magnets[J]. J. Alloys Compd., 2000, 311:292~298

[29] W. F Miao, J. Ding, P. G. McCormick, et al. Structure and magnetic properties of mechanically milled $Nd_{2x}Fe_{100-3x}B_x$(x=2~6)[J]. J Alloys Compd.,1996, 240:200~205

[30] T. Hidaka, T. Yamamoto, T. Yoneyama. Nanostructured $Sm_2Fe_{17}N_x/\alpha$-Fe magnets by HDDR[J]. J. Appl. Phys., 1995, 19:885~891

[31] O. Gutfleisch, B. Gebel, M. Kubis. Modified HDDR procedures applied to Nd-Fe-B alloys[J]. INTERMAG 1999 IEEE:DD03

[32] J. S. Fang, J. C. Shin, T. S. Chin. Magnetic activation volume of two-phase Fe-Nd-B nanocomposite. 第十届全国磁学和磁性材料会议论文集, 北京, 1999, 8:211~215

[33] E. F. Kneller, R. Hawig. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets[J]. IEEE. Trans. Magn., 1991, 27:3588~3600

[34] H. Fukunaga, H. Inoue. Effect of intergrain exchange interaction on magnetic properties in isotropic Nd-Fe-B magnets[J]. J. Appl. Phys., 1992, 31(5A):1347~1349

[35] X. K. Sun, J. Zhang, Y. L. Chu, et al. Dependence of magnetic properties on grain size of α-Fe in nanocomposite (Nd, Dy)(Fe,Co,Nb,B)$_{5.5}$/α-Fe magnets[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 74:1740~1742

[36] 高汝伟, 冯维存, 陈伟等. 纳米复合永磁材料的交换耦合相互作用与有效各向异性[J]. 科学通报, 2002, 47(11):829~832

[37] 冯维存, 高汝伟, 李卫等. 纳米晶复合永磁材料的交换耦合相互作用与有效各向异性[J]. 电工材料, 2002, (3):9~11

[38] 韩广兵, 高汝伟, 冯维存等. 纳米硬磁晶粒间的交换耦合相互作用和有效各向异性[J]. 功能材料, 2004, 35(2):159~161

[39] 韩广兵, 高汝伟, 刘汉强等. 晶粒尺寸对软一硬磁性晶粒间有效各向异性的影响[J]. 材料研究学报, 2003, 17(6):561~565

[40] 金汉民, 王学凤, 闫羽等. 快淬纳米晶 NdFeB 永磁材料的跨晶界交换作用与晶粒大小的关系[J]. 金属功能材料, 2003, 10(3):5~7

[41] 闫羽, 金汉民, 王学风等. 晶粒形状对计算纳米晶NdFeB永磁材料退磁曲线的影响[J]. 金属功能材料, 2003, 10(3):8~9

[42] 张静贤, 张同俊, 崔山昆等. $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe 纳米晶复合永磁材料的计算机模拟研究[J]. 稀土, 2002, 23 (5):65~68

[43] N. J. Harrison, H. A. Davies, I. Todd. $Nd_2Fe_{14}B$-based nanocomposite magnets with transition metal and carbon additions[J]. J. Appl. Phys., 2006, 99:08B5041~5043

[44] S. Yang, S. D. Li, X. S. Liu, et al. Exchange coupled $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe nanocomposite magnets with fine α-Fe grains obtained by low wheel speed spinning[J]. J. Alloys Compd., 2002, 343:217~222

[45] A. M. Gabay, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis. Effect of Cu and Ga additions on the anisotropy of $R_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe nanocomposite die-upset magnets (R=Pr, Nd)[J]. J. Magn. Magn. Mater., 2006, 302:244~251

[46] J. H. Yin, Y. X. Zhou, S. L. Tang, et al. Effect of Mo concentration on the phase composition and magnetic properties of $Nd_8(Fe, Mo)_{86}B_6$ nanocomposite magnets[J]. J. Appl. Phys., 1999, 85(10):7336~7339

[47] B. Z. Cui, X. K. Sun, W. Liu, et al. Effects of Ga substitution for Fe on the structure and magnetic properties of $Nd_{8.4}Fe_{87.1-x}Ga_xB_{4.5}$(x=0-2.2) alloys prepared by mechanical alloying[J]. J. Appl. Phys., 2000, 87(9):5335~5337

[48] W. C. Chang, J. K. Chang, H. W. Chang, et al. Magnetic properties and phase evolution of nanocomposite $Nd_{10}Fe_{bal.}MCB_{10.5}$(M=Ti, Nb, V, Cr and Mo) melt-spun ribbons[J]. Physica B, 2003, 327:296~299

[49] H. W. Chang, C. H. Chiu, W. C. Chang. Improvement on the magnetic properties of $Pr_{8.5}Fe_{81.5}B_{10}$ nanocomposites by refractory elements substitution[J]. IEEE Trans on Magn., 2004, 40(4):2871~2873

[50] H. W. Zhang, W. Y. Zhang, A. R. Yan. The hard magnetic properties of nanocomposite $Nd_{3.6}Pr_{5.4}Fe_{83}Co_3B_5$ ribbons prepared by melt spinning[J]. Mater. Sci. Eng. A, 2001,

304-306:997~1000

[51] K. O'Donnell, X. L. Rao, J. R. Cullen, et al. Exchange coupling and the grain boudary in magnetic nanocomposites[J]. IEEE Trans.on Mag., 1997, 33:3886~3888

[52] Y. J. Shi, X. L. Zhang, Y. G. Yi. Influence of terbium on the magnetic properties of the heat-resistant NdFeB permanent magnet[J]. Rare Metal Mater. Eng., 1999, 28(4):236~239

[53] W. S. Zha, Y. Liu, S. J. Gao, et al. Influence of Pr on magnetic properties and microstructure of melt-spun $(Nd_{1-x}Pr_x)_{10.5}(FeCoZr)_{83.5}B_6$ Alloy[J]. J. Rare Earths., 2004, 22(6):808~811

[54] S. G. Kim, M. J. Kim, K. S. Ryu, et al. Effects of Dy on magnetic properties of α-Fe/$Nd_2Fe_{14}B$ type alloy[J]. IEEE Trans. on Magn., 1999, 35(5):1316~1318

[55] 张敏刚,郭东城. 孔海旺. $Nd_2Fe_{14}B$ /α-Fe 纳米晶双相复合永磁合金[J]. 金属学报, 1999, 35(7):777~780

[56] W. Y. Zhang, S. Y. Zhang, A. R. Yan, et al. Effect of the substitution of Pr for Nd on microstructure and magnetic properties of nanocomposite $Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe magnets[J]. J. Magn. Magn. Mater., 2001, 225:389~393

[57] T. Jakubowicz, A.Szlaferck, M. Jurczyk. Magnetic properties of nanostructured $Nd_2(Fe,Co,Cr)_{14}B$/α-Fe magnets[J]. J. Alloys Comp., 1999, 283:307~310

[58] J. Zhang, B. G. Shen, S. Y. Zhang, et al. Effects of Co substitution on the crystallization behavior and magnetic properties of as-milled $Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe[J]. J. Phys. D:Appl. Phys., 2000, 33:3161~3164

[59] Z. H. Chen, B.G. Shen, F. W. Wang, et al. Effect of carbon substitution on the magnetic properties and crystalline phases of melt-spun $Nd_4Fe_{77.5}B_{18.5}$ alloys[J]. Phys. Rev. B, 1995, 51:12433~12438

[60] Z. C. Wang, H. A. Davies, S. Z. Zhou, et al. Preparation and magnetic properties of melt-spun $Nd_2Fe_{14}(BC)$/α-Fe nanocomposite magnets[J]. J. Appl. Phys., 2002, 91(10):7884~7886

[61] M. Daniil, H. Okumura, G. C. Hadjipanayis, et al. Effect of carbon substitution on the magnetic properties of Nd–Fe–(B,C) nanocomposite magnets[J]. J. Magn. Magn. Mater., 2003,

267:316~324

[62] A. Jianu, M. Valeanu, D. P. Lazar, et al. Effect of Zr and Ti substitutions on the crystallization process of $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ nanocomposite magnetic system[J]. J. Magn. Magn. Mater., 2004, 272-276:1493~1494

[63] C. Y. You, X. K. Sun, W. Liu, et al. Effects of W and Co additions on the phase transformation and magnetic properties of nanocomposite $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe magnets[J]. J. Phys. D:Appl. Phys., 2002, 35:943~950

[64] B. Z. Cui, X. K. Sun, W. Liu, et al. Effects of additional elements on the structure and magnetic properties of $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe-type nanocomposite magnets[J]. J. Phys. D:Appl. Phys., 2000, 33:338~344

[65] D. H. Ping, K. Hono, H. Kanekiyo, et al. Microstructural evolution of $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ nanocomposite magnets microalloyed with Cu and Nb[J]. Acta Mater., 1999, 47(18):4641~4651

[66] :K. Suzuki, J. M. Cadogan, M. Uehara, et al. Effect of Cr content on decomposition behavior of amorphous $Nd_5Fe_{74}Cr_3B_{18}$[J]. Scripta Mater., 2000, 42:487~492

[67] S. Hirosawa, H. Kanekiyo, T. Miyoshi. Unusual effects of Ti and C additions on structural and magnetic properties of Nd-Fe-B nanocomposite magnets in a B-rich and Nd-poor composition range[J]. J. Magn. Magn. Mater., 2004, 281:58~67

[68] T. Miyoshi, H. Kanekiyo, S. Hirosawa. Effects of Cu-Nb/Zr addition on magnetic properties of $Fe_3B/(Nd, Dy)_2Fe_{14}B$ nanocomposite magnets[J]. IEEE. Trans. on Magn., 2001, 37(41):2558~2560

[69] W. C. Chang, S. H. Wu, B. M. Ma, et al. Effects of La substitution on the microstructure and magnetic properties of nanocomposite NdFeB melt spun ribbons[J]. J. Magn. Magn. Mater., 1997, 167:65~70

[70] W. C. Chang, D. Y. Chiou, B. M Ma, et al. High performance α-Fe/$R_2Fe_{14}B$-type nanocomposites with nominal compositions of $(Nd,La)_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$(x=0~10)[J]. J. Magn. Magn. Mater., 1998, 189:55~61

[71] W. C. Chang, S. H. Wu. Magnetic properties enhancement of α-Fe/$Nd_2Fe_{14}B$-type nanocomposites by Co substitution[J]. J. Appl. Phys., 1998, 83(4):2147~2149

[72] 王晨, 文玉华, 严密. Nb 和 Zr 对$(Nd,Pr)_2Fe_{14}B$/α-Fe 磁体晶化行为和磁性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(11):1782~1785

[73] 王晨, 张文勇, 严密. 铌和锆对$(Nd,Pr)_2Fe_{14}B$/α-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

[74] G. Z. Xie, S. L. Yin, F. M. Zhang, et al. Effects of Mn doping on structural and magnetic properties in NdFeB nanocomposites[J]. Mater. Letters, 2004, 58:636~640

[75] Z.M. Chen, H. Okumura, G. C. Hadjipanayis, et al. Microstructure refinement and magnetic property enhancement of nanocomposite $Pr_2Fe_{14}B$/α-Fe magnets by small substitution of M for Fe (M=Cr, Nb, Ti and Zr)[J]. J. Alloys Comp., 2001, 327:201~205

[76] 何永周, 徐晖, 侯雪玲等. Cr 对纳米晶复合 $Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe 永磁材料磁性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13:381~383

[77] X. H. Tan, H. Xu, Q. Li, et al. Influence of Zr additions on microstructure and magnetic properties of nanocomposite $Nd_{10.5}Fe_{78-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$(x=0~5) alloys[J]. J. Rare Earths., 2005, 23(1):24~26

[78] J. S. Ni, Z. Wang, H. Xui, et al. Study on two-phase nanocrystalline $Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe bonded magnet[J]. Materials Science Forum, 2005, 475-479:2165~3168

[79] S. S. Feng, J. S. Ni, Z. Y. Wang, et al. Influence of zirconium addition on the microstructure and magnetic properties of nanocomposite $Nd_{10.1}Fe_{78.2-x}Co_5Zr_xB_{6.7}$ permanent magnets[J]. Rare Metals, 2007, 26(3):218~221

[80] 关颖, 杨丽, 张克勤等. $Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe 纳米复相永磁合金微结构的形成[J]. 材料研究学报, 2001, 15(6):615~618

[81] 陈烨, 姜忠良, 陈秀云等. 纳米双相钕铁硼永磁合金的织构及磁畴[J]. 清华大学学报（自然科学版）, 2003, 43(10):1301~1304

[82] 杨森, 李山东, 刘先松等. 纳米双相 $Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe 磁体的微结构和交换耦合作用[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6):1234~1237

[83] 包小倩, 周寿增, 王佐诚等. 制备工艺对 $Pr_2Fe_{14}B$/α-Fe 纳米复合永磁材料组织与磁性的影响[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(1):27~30

[84] Z. C. Wang, S. Z. Zhou, Y. Qiao, et al. Phase transformations and magnetic properties of

melt-spun $Pr_7Fe_{88}B_5$ ribbons during annealing[J]. J. Alloys Comp., 2000, 229:258~263

[85] L. H. Lewis, S. M. Collins, M. J. Kramer, et al. Solidification, quenching gas and magnetic properties in melt-spun $Nd_2Fe_{14}B$[J]. IEEE Trans Magn, 2001, 37(4):2486~2488

[86] R. Hermann, I. Bacher, D. M. Matson, et al. Growth kinetics in levitated and quenched Nd-Fe-B alloys[J]. IEEE Trans Magn, 2001, 37(3):1100~1105

[87] Q. F. Xiao, T. Zhao, Z. D. Zhang, et al. Effect of grain size and magnetocrystalline anisotropy on exchange coupling in nanocomposite two-phase Nd-Fe-B magnets[J]. J. Magn. Magn. Mater., 2001, 223:215~220

[88] S. Yang, X. S. Liu, S. D. Li, et al. Effect of wheel speed on the microstructure and exchange coupling interaction of nanocomposite $Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe magnets[J]. Mater. Sci. Eng. A, 2003, 347:325~329

[89] J. S. Ni, H. Xu, M. Y. Zhu, et al. Study on two-phase nanocrystalline $Nd_{8.5}Fe_{74}Co_5Cu_1Nb_1Zr_3Cr_1B_{6.5}$ permanent magnet[J]. J. Mater. Sci. Technol., 2004, 20(2):142~144

[90] W. Wang, J. S. Ni, H. Xu, et al. Preparation and magnetic properties of melt-spinning $Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe nanocomposite magnets[J]. J. Rare Earths., 2004, 22(4):505~508

[91] J. C. Shih, A. J. Saldanha, K. Suzuki, et al. Magnetic hardening in $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ nanocomposite magnets induced by rapid thermal annealing[J]. J. Appl. Phys., 2006, 99:08B505-1~3

[92] J. S. Fang, T S. Chin, S. K. Chen. Nanocrystalline $Nd_6Fe_{88-x}M_xB_6$(M=Ti or V) magnets by rapid thermal annealing[J]. IEEE Trans. on Magn., 1996, 32:4401~4403

[93] Y. D. Gao, S. Q. Zhang, B. C. Liu. Crystallization behavior of melt-spun $Nd_7Fe_{86}Nb_1B_6$ ribbons under different heating rates[J]. J. Magn. Magn. Mater. 2000, 208:158~162

[94] K. T. Chu, Z. Q. Jin, V. M. Chakka, et al. Rapid magnetic hardening by rapid thermal annealing in NdFeB-based nanocomposites[J]. J. Phys. D:Appl. Phys., 2005, 38:4009~4014

[95] Z. C. Wang, S. Z. Zhou, High performance α-Fe/$Pr_2Fe_{14}B$-type nanocomposite magnets produced by hot compaction under high pressure[J]. J. Appl. Phys., 2000, 88:591~593

[96] Z. Chen, Y. Zhang, M. Daniil, et al. Proc 16 th International Workshop on Rare-earth

Magnets and Their Applications, Senda, Japan, 2000,449

[97] C. Y. You, Z. D. Zhang, C. J. Yang, et al. The effect of magnetic heat treatment on exchange interaction and magnetic properties of Sm-Co/$Fe_{65}Co_{35}$ multi-layered films[J]. J. Alloys Comp., 2004, 366:94~100

[98] M. J. O'Shea, B. Z. Cui. Hard magnetic properties of NdFeB/Co films annealed in the presence of a magnetic field[J]. IEEE Trans. on Magn., 2004, 40(4):2889~2891

[99] B. Z. Cui, M. Q. Huang, R. H. Yu, et al. Magnetic properties of (Nd, Pr, Dy)$_2Fe_{14}B$/α-Fe nanocomposite magnets crystallized in a magnetic field[J]. J. Appl. Phys., 2003, 93(10):8128~8130

[100] 田民波. 磁性材料[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001

[101] 周玉, 武高辉. 材料分析测试技术[M]. 黑龙江: 哈尔滨工业大学出版社, 1997

[102] 郭可信, 叶恒强, 吴玉琨. 电子衍射图在晶体学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1983

[103] 王华馥, 吴自勤. 固体物理实验方法[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990

[104] 李强, 周邦新. 快淬Nd-Fe-B粉末的TEM样品制备[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(4):283~284

[105] M.K.Miller, Atom probe tomography: analysis at the atomic level[M], New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000

[106] K. Hono. Nanoscale microstructural analysis of metallic materials by atom probe field ion microscopy[J]. Progress in Materials Science. 2002, 47:621~729

[107] 夏元复, 叶纯濒, 张健.穆斯堡尔效应及应用[M]. 北京: 原子能出版社, 1984

[108] 马如璋, 徐英庭. 穆斯堡尔谱学[M]. 北京: 科学出版社, 1996

[109] S. Y. Zhang, H. Xu, J. S. Ni, et al. Microstructure refinement and magnetic property enhancement for nanocomposite $Nd_2Fe_{14}B$/α-Fe alloys by Co and Zr additions[J]. Physica B, 2007, 39:153~157

[110] 沙辉, 徐晖, 倪建森等. 纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{81-x}Co_x$ Zr_3 $B_{6.5}$ 永磁材料磁性能的研究[J]. 功能材料, 2006, 37(4):549~551

[111] I. Betancourt, H. A. Davies. Influence of Zr and Nb additions on the microstructure

and magnetic properties of nanocomposite $Re_2(Fe,Co)_{14}B/\alpha$-(Fe,Co) (RE=Nd-Pr) alloys[J]. J. Magn. Magn. Mater., 2003, 261:328~336

[112] K. O'Grady, M. E. Hilo, R. W. Chantrell. The characterization of interaction effects in fine particle systems[J]. IEEE Trans. on Magn., 1993, 29:2608~2613

[113] P. E. Kelly, K. O'Grady, P. J. Mayo, et al.. Switching mechanisms in cobalt-phosphorus thin films[J]. IEEE Trans. on Magn., 1989, 25:3881~3883

[114] M. Jurczyk, W. E. Wallace. Magnetic behavior of $R_{1.9}Zr_{0.1}Fe_{14}B$ and $R_{1.9}Zr_{0.1}Fe_{12}Co_2B$ compounds[J]. J. Magn. Magn. Mater., 1986, 59:L182~184

[115] J. F. Liu, H. L. Luo, J. Wan. Magnetic properties and electron microscopy analysis of Nb-Containing (NdDy)FeB sintered magnets[J]. J. Magn. Magn. Mater., 1992, 103:65-72

[116] 吕豫湘, 易健宏, 彭元东等. 烧结 Nd-Fe-B 系永磁材料的稳定性研究现状[J]. 材料导报, 2004, 18(1):25~28

[117] J. E. Shield, Y. Liu, R. Marr, et al. The effect of transition metal additions on the microstructure and properties of nanocomposite Pr-Fe-B permanent magnets[J]. IEEE Trans. on Magn., 2004, 40(4):2901~2903

[118] I. Betancourt, H. A. Davies. Magnetic properties of B-rich nanocomposite α-(Fe,Co)$(NdPr)_2Fe_{14}B$ alloys[J]. Physica B, 2006, 384:286~289

[119] Z. Chen, Y. Q. Wu, M. J. Kramer, et al. A study on the role of Nb in melt-spun nanocrystalline NdFeB magnets[J]. J. Magn. Magn. Mater., 2004, 268:105-113

[120] 周邦新. 三维原子探针一从探测逐个原子来研究材料的分析仪器[J]. 自然杂志, 2005, 27(3):125~129

[121] 郭朝晖, 李卫. 新型高温稀土永磁体的研究概况[J]. 金属功能材料, 2000, 7(5):1~6

[122] D. Lee, J. S. Hilton, C. H. Chen, et al. Bulk isotropic and anisotropic nanocomposite rare-earth magnets[J]. IEEE Trans. on Magn., 2004, 40(4):2904~2906

[123] V. Panchanathan, J. J. Croat. Properties of rapidly solidified Nd-Fe-Ga-Co-B alloys[J]. IEEE Trans. on Magn., 1989, 25(5):4111~4113

[124] M. Endoh, M. Tokunaga, H. Harada. Magnetic properties and thermal stabilities of Ga substituted Nd-Fe-Co-B magnets[J]. IEEE Trans. on Magn., 1987, 23(5):2290~2292

[125] S. Y. Zhang, H. Xu, J. S. Ni, et al. Effect of Ga addition on magnetic properties of $Nd_2Fe_{14}B$-based/α-Fe nanocomposite magnets[J]. J. Rare Earths, 2007, 25:74~78

[126] 王海龙, 徐晖, 张士岩. 纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{76.6-x}Ga_xCo_5Zr_{2.7}B_{6.2}$(x=0~0.5)粘结磁体磁性能的研究[J]. 功能材料, 2007, 38(5):721~723

[127] D. H. Ping, K. Hono, S. Hirosawa. Partition of Ga and Co atoms in a $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ nanocomposite magnet[J]. J. Appl, Phys., 1998, 83: 7699~7771

[128] 潘树明, 马如璋, 李国保. Nd-Fe(Co,Al,Ga)-B 合金的磁性及 Al, Co, Ga 原子的晶位占据研究[J]. 中国科学, 1991, A5:538~545

[129] R. Grossinger, S. Heib, G. Wiesinger. The effect of substitutions on the hard magnetic properties of Nd-Fe-B based materials[J]. J. Magn. Magn. Mater., 1989, 80(1):61~66

[130] M. Tokunaga, H. Kogure, M. Endoh, et al. Improvement of thermal stability of Nd-Dy-Fe-Co-B sintered magnets by additions of Al, Nd and Ga[J]. IEEE Trans. on Magn., 1987, 23:2287~2289

[131] B. A. Legrand, R. Tournier. Orientation by solidification in a magnetic field: A new process to texture SmCo compounds used as permanent magnets[J]. J. Magn. Magn. Mater., 1997,173:20~28

[132] A. D. Sheikh, D. A. Molodov, H. Garmestani. Zn-Al Magnetically induced texture development in zinc alloy sheet[J]. Scripta Mater., 2002, 46:857~862

[133] S. Liesert, P. De Rango, J. L. Soubeyroux. Anisotropic and coercive HDDR Nd-Fe-B powders prepared under magnetic field[J]. J. Magn. Magn. Mater., 1996, 157-158:57~58

[134] C. J. Yang, E. B. Park, The effect of magnetic field treatment on the enhanced exchange coupling of $Nd_2Fe_{14}B/Fe_3B$ magnet[J]. J. Magn. Magn. Mater., 1997, 166:243~248

[135] T. M. Zhao, Y. Y. Hao, X. R. Xu, et al. Promotion of crystallization and magnetic property improvement enhancement of the energy product in $Nd_{5.5}Fe_{66}B_{18.5}Cr_5Co_5$ by magnetic field heat treatment[J]. J. Appl. Phys., 1999, 85(1)518~521

[136] H. Chiriac, M. Marinescu, K.H.J. Buschow, et al. Influence of the annealing procedures on magnetic properties of α-$Fe/Nd_2Fe_{14}B$ nanocrystalline alloys[J]. J. Magn. Magn. Mater.,1999, 202:22~26

[137] 晁月盛, 李明扬, 耿岩. 铁基非晶的低频脉冲磁场处理效应[J]. 物理学报, 2004, 53(10):3453~3456

[138] 吴全兴. 喷雾干燥造粒粉末在脉冲磁场中成形的 NdFeB 系烧结磁体的磁性能[J]. 稀有金属快报, 2001, 4:16

[139] T. Schrefl, J. Fidler, H. Kronmuller. Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets[J]. Phys. Rev. B, 1994, 49(9):6100~6110

[140] O. V. Billoni, S. E. Urreta, L. M. Fabietti, et al. Dependence of the coercivity on the grain size in a FeNdB+αFe nanocrystalline composite with enhanced remanence[J]. J. Magn. Magn. Mater., 1998, 187:371~380

[141] 戴道生, 韩汝琪. 非晶态物理[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989

[142] 胡庚祥, 蔡荀. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2003

[143] K. Lu. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties[J]. Mater. Sci. Eng., 1996, 16:161~221

[144] T. Harada, T. Ando, R. C. O'Handley, et al. Microstructures and magnetic properties of anisotropic Nd-Fe-B magnets produced by splat quenching[J]. J. Appl. Phys., 1991, 70(10):6468~6470

[145] X. Y. Zhang, J. W. Zhang, W. K. Wang. Crystallization kinetics and phase transition under high-pressure of amorphous $Sm_8Fe_{85}Si_2C_5$ alloy[J]. Acta Mater., 2001, 49:3889~3897

[146] Q. G. Ji, B. X. Gu, S. L. Tang, et al. Effect of magnetic heat-treatment on magnetic properties and microstructure of $Nd_{10}Fe_{84-x}B_6In_x$ (x=0,1) nanocomposite[J]. J. Magn. Magn. Mater., 2003, 257:146~150

[147] W. Y. Zhang, S. Y. Zhang, B. G. Shen. Large effect of Ga addition on the magnetic properties of $Pr_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe–type ribbons[J]. Solid State Commun., 2002,122:641~643

作者在攻读博士学位期间公开发表的论文

【1】 **Shiyan Zhang**, Hui Xu, Xiaohua Tan, Jiansen Ni, Xueling Hou, Yuanda Dong. Effect of pulsed magnetic field treatment on the magnetic properties for nanocomposite $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe alloys. **J. Alloys and Compounds.**, Available online 3 May 2007

【2】 **S Y Zhang**, H Xu, J S Ni, H L Wang, X L Hou, Y D Dong. Microstructure refinement and magnetic property enhancement for nanocomposite $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe alloys by Co and Zr additions. **Physica B**, 2007, 393:153~157

【3】 **Zhang Shiyan**, Xu Hui, Ni Jiansen, Wang Hailong, Bai Qin, Dong Yuanda. Effect of Gallium addition on magnetic properties of $Nd_2Fe_{14}B$-based/α-Fe nanocomposite magnets. **J. Rare Earths**, 2007, 25:74~78

【4】 **Zhang Shiyan**, Xu Hui, Tan Xiaohua, Ni Jiansen, Dong Yuanda. Influence of Zirconium addition on magnetic properties and temperature coefficient for nanocomposite $Nd_{10}Fe_{78.5-x}Co_5Zr_xB_{6.5}$ magnets. **J. Rare Earths**, Accepted

【5】 张士岩，徐晖，王海龙，白琴，沙辉，董远达．纳米晶双相 $Nd_{9.5}(FeCoZrGa)_{84}B_{6.5}$ 永磁材料的磁性能研究. **第 12 届全国磁学和磁性材料会议论文集**, 2005.11

【6】 张士岩，徐晖，谭晓华，倪建森，侯雪玲，白琴，董远达．一种纳米晶复合永磁合金及其制备方法. **发明专利**. 申请号: **200710043776. 1**

【7】 H Xu, **S Y Zhang**, X H Tan, X L Hou, J S Ni, M Yue. Effect of Nb on the magnetic properties and microstructure for nanocomposite $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe alloys by three-dimensional atom probe. **J. Appl. Phys.**, to be publicated in May 2008

【8】 H Xu, **S Y Zhang**, X H Tan, X L Hou, J S Ni. Effect of Nb on the magnetic

properties and microstructure for nanocomposite $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe alloys by three-dimensional atom probe. **52nd annual conference on Magnetism and Magnetic Materials**, 2007.11, Tampa, Florida

【9】 王海龙，徐晖，张士岩，倪建森，谭晓华，白琴，蒙韬. 纳米晶复合 $Nd_{8.5}Fe_{76.6-x}Ga_xCo_5Zr_{2.7}B_{6.2}$(x=0~0.5)粘结磁体磁性能的研究. **功能材料**, 2007, 38:721-723

【10】沙辉，徐晖，倪建森，张士岩，王海龙，王占勇. 纳米晶复合 $Nd_{9.5}Fe_{81-x}Co_xZr_3B_{6.5}$ 永磁材料磁性能的研究. **功能材料**，2006, 37:549~551

【11】Bai Qin, Xu Hui, Tan Xiaohua, **Zhang Shiyan**. Effect of boron addition on the magnetic properties of the Fe-Nd-Al alloys prepared by suction casting, **Mater. Sci. Eng. A**, 2007, 445-446:513~516

【12】Bai Qin, Xu Hui, Tan Xiaohua, **Zhang Shiyan**, Dong Yuanda, Magnetic Properties of the Fe-Nd-Al Alloys Prepared by Suction Casting, **J. Mater. Sci.** Accepted

【13】Hui Xu, Xiaohua Tan, Hailong Wang, **Shiyan Zhang**. Influence of Cr on magnetic properties and temperature coefficient for nanocomposite $Nd_{9.5}Fe_{76-x}Co_5Zr_3B_{6.5}Cr_x$ (x=0-1.5) magnets. **The 1st ISAMMA (International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications) conference,** 2007.5, Jeju island, Korea

作者在攻读博士学位期间所作的项目

【1】 国家“863”项目“高性能纳米晶双相 NdFeB 的研究及开发”2002.10－2005.10 （批准号：2002AA302602-2）

【2】 上海市青年科技启明星项目“高矫顽力纳米晶双相 NdFeB 的微观机理的研究” 2003.10－2005.9 （批准号：03QF14018）

致　谢

本文是在导师董远达教授和徐晖研究员的悉心指导和热情帮助下完成的。董老师渊博的学识，严谨的治学态度，敏锐的学术洞察力以及和蔼的态度和诲人不倦的精神让我难以忘怀，并必将使我终生受益。三年来，从论文的选题方向、研究的开展进行、直至论文的文字细节，徐老师都倾注了大量的心血。正是在徐老师的谆谆教诲和全力支持下，论文的工作才得以顺利进行。徐老师严谨的学风、活跃的思想、精辟的见解以及求是的精神，令我深受教益。同时，徐老师的平易近人，使我感受到朋友般的关怀，这份情感将铭刻在心，伴我一生。在此论文完成之际，谨向两位恩师表达我最诚挚的感谢和崇高的敬意！

论文研究期间，得到了材料所倪建森老师、侯雪玲老师、李瑛老师、姚美意老师和刘文庆老师在论文及实验上的指导、建议和帮助，在此表示深深的谢意！

感谢东北大学晁月盛教授、李正明硕士在本论文的穆斯堡尔谱检测上给予的帮助和支持！

在论文研究过程中，同谭晓华博士、王占勇博士、夏爽博士、李文献博士、刘冬博士在一些具体问题上进行了有益的讨论并得到他们很多帮助，在此表示衷心的感谢！

同时感谢本课题组的白琴、沙辉、王海龙、蒙韬、蔡平平、吴胜军、顾永军、满华等同学和朋友在我生活、学习及工作上给予的帮助！

感谢所有给予我关心、帮助和支持的老师、同学和朋友！

最后，特别感谢我的父母、岳父母、兄嫂以及我的爱妻李芳女士，自始至终他们都是我物质上的有力保障和精神上的力量源泉。他们不断的鼓励和支持更是给予我努力工作、不断上进的勇气和信心！