

2011 Chinese Materials Conference

Effect of processing method on the microstructure of $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ magnetic alloy

Baohui Guo*

The department of physical and electrical engineering, Wei Nan Teaches University, Wei Nan city, 714000, China

Abstract

The effects of processing method including arc-melted process, rapid solidification and laser crystallization on the microstructure of $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ alloy were investigated. The results showed that the microstructure of the arc-melted alloy was composed of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fe_3B and $\alpha\text{-Fe}$. The microstructure for the melt-spun alloy at the surface velocity of the wheel of 3m/s was similar to that of arc-melted one. However, the constituent phases were composed of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and Fe_3B , and the $\alpha\text{-Fe}$ was suppressed for the melt-spun alloy at the surface velocity of the wheel of 5m/s. At the surface velocity of the wheel of 7m/s and 10m/s, the microstructures were composed of Fe_3B and amorphous. Increasing cooling rate, the grain size decreased from micron to nanometer. The completely amorphous microstructure was obtained at the surface velocity of the wheel of 20m/s. The uniform $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ nanocomposites were obtained during the amorphous melt-spun crystallization by laser crystallization process. After laser crystallization at 400mm/min, the mean grain sizes of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and Fe_3B reached 30nm and 20nm, respectively.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Keywords: $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ alloy; the surface velocity of the wheel; nanocomposite magnet

制备方法对稀土永磁 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金显微组织的影响

郭宝会

渭南师范学院 物理与电子工程系 陕西, 渭南 714000

* Corresponding author. Tel.: +86-913-2133982; fax: +86-913-2133982.

E-mail address: guobaohui9710826@126.com.

摘要

本文研究了电弧熔炼、快速凝固和激光晶化法对 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金显微组织的影响。结果表明：电弧熔炼态合金的组织为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 Fe_3B 和 $\alpha\text{-Fe}$ ；快速凝固时，轮辊表面线速度为 3m/s 时，组织与电弧熔炼态的一致。轮辊表面线速度为 5m/s 时，相组成为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 Fe_3B 相，抑制了 $\alpha\text{-Fe}$ 相。轮辊表面线速度为 7m/s 和 10m/s 时，组织为 Fe_3B 和非晶相。随着冷却速率的增加，组织尺寸由微米级别减小到纳米级别。轮辊表面线速度速度超过 20m/s 组织为完全非晶相。非晶的 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金经激光快速晶化处理，得到了组织均匀的纳米双相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ 复合永磁体。经 400mm/min 激光扫描后， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的平均尺寸达到了 25nm， Fe_3B 相的平均尺寸达到 20nm。

关键词： $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金；轮辊表面线速度；纳米复合永磁体

1. 引言

自从 Skomaki 和 Coey 等预言各向异性纳米复合永磁体具有 $1\text{MJ}/\text{m}^3$ 的最大磁能积以来，人们对纳米复合磁体的研究一直具有浓厚的兴趣[1]。在过去的十几年里，相继开发出了以软-硬磁性相复合为代表的纳米复合永磁材料，如 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ [2]， $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ [3]和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}/\alpha\text{-Fe}$ 等纳米永磁复合材料[4]。自从上世纪 90 年代中期开始，对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 和 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ 双相纳米复合磁体的制备工艺、成相规律、相结构和宏观磁性等方面进行了系统的研究，虽然取得了一定的成绩，但是仍没突破性的进展，其最大磁能积只有 $160\text{kJ}/\text{m}^3$ 左右[6]、热压/热流变工艺[7]等使得纳米复合磁体的最大磁能积有了较大的提高，如美国 Dayton 大学磁学实验室的 Liu S 和 Lee D 等采用热压/热流变工艺制备出了最大磁能积为 $358\text{kJ}/\text{m}^3$ 的各向异性纳米复合永磁体[8]。由此可见，制备技术的改进是提高纳米复合永磁体的最关键因素。本文探讨了电弧熔炼态、快速凝固和激光晶化法对 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金显微组织的影响，揭示在不同制备工艺下对合金的相组成及组织形成的影响。

2. 实验方法

按 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 的配比称取一定量的 Nd、Fe（纯度为 99.9%）和 B 含量为 19.33% 的硼铁为原料，在氩气保护下（氩气压力约为 500Pa），用真空电弧炉熔炼，熔炼多次直到成分均匀为止。取部分母合金，熔炼成溶液，用甩带方法制备成薄带，轮辊的线速度选取 25m/s 和 30m/s。采用 RS850 型 5kWCO₂ 激光器对合金进行激光扫描，整个过程在 Ar 气保护下进行。激光晶化的参数为：功率为 100W，光斑直径为 0.5mm，扫描速度分别为 100mm/min，160mm/min 和 480mm/min。激光扫描后，试样在室温 Ar 环境下冷却，激光扫描采取单道扫描方式，每道间距 8mm。用日本的理光 D/Max-RB 型 X 衍射仪器分析相组成，扫描电镜为 7XA-840 型扫描电镜配带 EDAX DX-4 能谱仪来观察微观形貌和确定相的成分。

3. 结果与讨论

3.1. $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 铸态合金的凝固组织

图1为 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金激冷面的XRD图谱。由图1可知，合金的相组成为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 Fe_3B 和 $\alpha\text{-Fe}$ ，其中 $\alpha\text{-Fe}$ 为初生相， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相通过 $\text{L}+\alpha\text{-Fe}-\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 包晶反应生成， Fe_3B 相在非平衡凝固时产生的，故为亚稳相。图2是 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金的激冷层、距激冷层3mm和中心层的SEM形貌。表1列出了 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金组成相的成分。图2可看出， $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金的显微组织由白色的基体相、长条状的黑色组织和灰色的枝晶组织组成，通过能谱成分和相似文献判断： $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金中白色的基体相为硬磁性相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ，黑色组织为 Fe_3B ，灰色的枝晶状组织为初生的 $\alpha\text{-Fe}$ 。

随着冷却速率不同,各个位置处的组织形貌发生了明显变化。试样心部位置处黑色长条的 Fe_3B 组织平均长度为 $70\mu\text{m}$,平均宽度为 $30\mu\text{m}$; $\alpha\text{-Fe}$ 呈对称的梅花状形貌,平均尺寸为 $27\mu\text{m}$ 。处于距激冷层 3mm 处的组织中黑色条状组织为 Fe_3B ,均匀的分布在基体上,平均长度为 $51\mu\text{m}$,平均宽度 $6\mu\text{m}$;灰色的 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒尺寸为 $15\mu\text{m}$,相比心部处的组织尺寸明显减小。激冷层 Fe_3B 的平均长度为 $50\mu\text{m}$,平均宽度为 $3\mu\text{m}$; $\alpha\text{-Fe}$ 的平均晶粒尺寸为 $5\mu\text{m}$ 。而且发现,随着冷却速率的增加, $\alpha\text{-Fe}$ 组织含量相对减少,说明 $\alpha\text{-Fe}$ 的生成对冷却速率比较敏感。

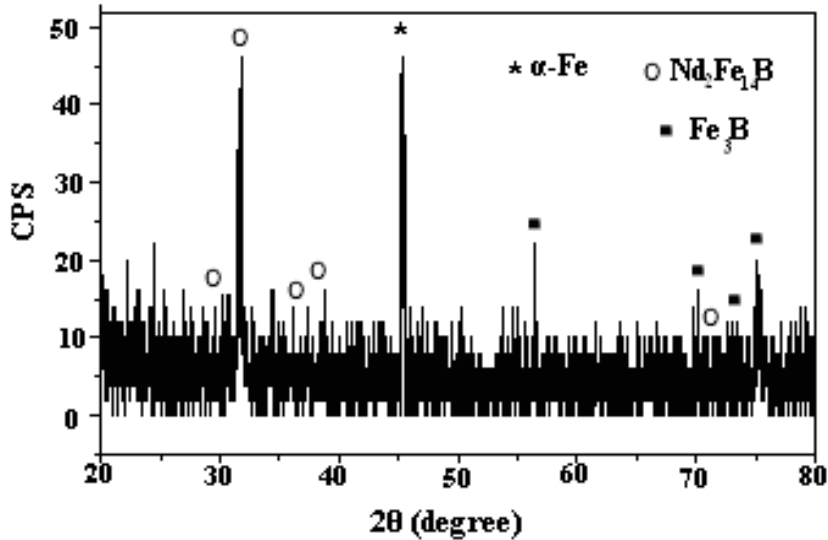


图1 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金激冷面的XRD图谱

Fig.1. XRD pattern of chill surface in $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ alloy

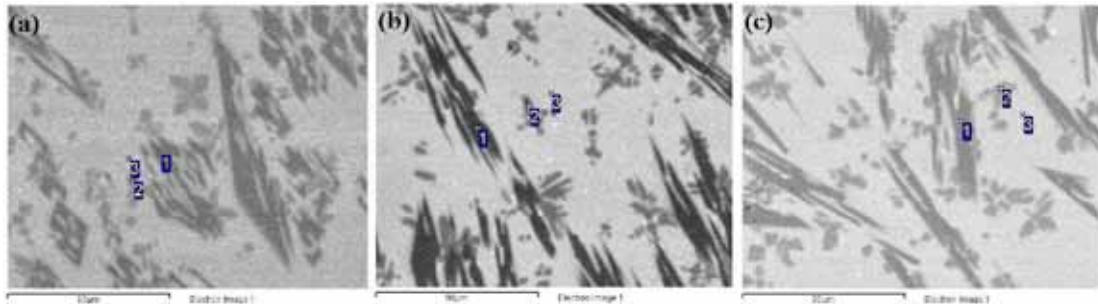


图2 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金电弧熔炼态的组织形貌

(a) 心部 (b) 距激冷面 3mm 处 (c) 激冷面

Fig.2. BSE of arc-melted $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ alloy: (a) central (b) chill surface from 3mm (c) chill surface

由以上的分析可以看出,虽然电弧熔炼态试样各个部位的相组成相同,但组织形貌发生了变化。这是因为离试样表面越近,冷却速率越大,因此形成较细的组织,反之,在试样心部位置处

冷却速率较小，得到的组织比较粗大。对于本合金而言，随着冷却速率增大， α -Fe 的体积百分比减少，这是因为抑制 α -Fe 首先结晶所需的冷却速率与合金的 B 含量有关，在本合金中由于 B 含量相对较高，因此所需的冷却速率降低，有效抑制了凝固过程中 α -Fe 的形成，使 L+ α -Fe 共存的区域变窄，即形成 α -Fe 的温度区间变窄。

表 1 Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} 合金电弧熔炼态组成相成分 (wt%)

Table 1. chemical composition of constituent phases in arc-melted Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} alloy

Position	Spectrum	Phase constituents	Phase compositions		
			Nd	Fe	B
central	1	Fe ₃ B	2.22	96.51	1.26
	2	α -Fe	2.54	94.76	-
	3	Nd ₂ Fe ₁₄ B	17.71	82.29	0.23
Chill surface from 3mm	1	Fe ₃ B	1.95	96.33	1.73
	2	α -Fe	2.08	97.72	-
	3	Nd ₂ Fe ₁₄ B	16.76	82.01	0.23
chill surface	1	Fe ₃ B	1.03	98.61	0.36
	2	α -Fe	2.87	97.13	-
	3	Nd ₂ Fe ₁₄ B	17.30	82.70	-

3.2. 轮辊表面线速度对 Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} 快淬带显微组织的影响

Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} 合金经过快速凝固后可以得到纳米双相复合 Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B 磁体，这种磁体具有低的稀土含量，成为近年来国内外研究的热点之一。甩带法的凝固速率在 1.0×10^5 k/s 以上，远大于电弧熔炼态的冷却速率，因此，快速凝固后的组织与电弧熔炼态组织有很大的差别。

图 3 是 Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} 合金快淬速度为 25m/s 的 XRD 图谱。在 $2\theta = 23.5^\circ$ 时有漫散包出现,说明当轮辊表面线速度为 25m/s 时，Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} 合金的微观组织由单一的非晶相构成。

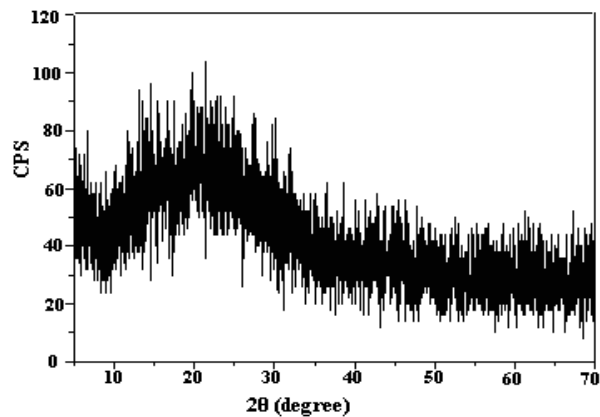


图 3 轮辊表面线速度为 25m/s 时 Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} 合金的 XRD 图谱

Fig.3. XRD pattern of Nd_{4.5}Fe₇₇B_{18.5} alloy at the surface velocity of the wheel of 25m/s

图 4 是 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金快淬速度为 30m/s 时的 XRD 图谱，在轮辊表面线速度为 30m/s 时，在 $2\theta = 23.5^\circ$ 同样出现非晶相特征的漫散包，判断在轮辊表面线速度为 30m/s 时其微观组织为完全的非晶态。

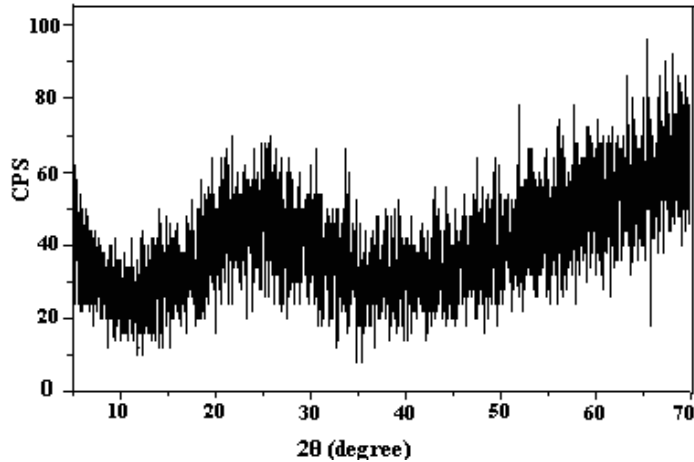


图 4 轮辊表面线速度为 30m/s 时 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 的 XRD 图谱

Fig.4. XRD pattern of $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ alloy at the surface velocity of the wheel of 30m/s

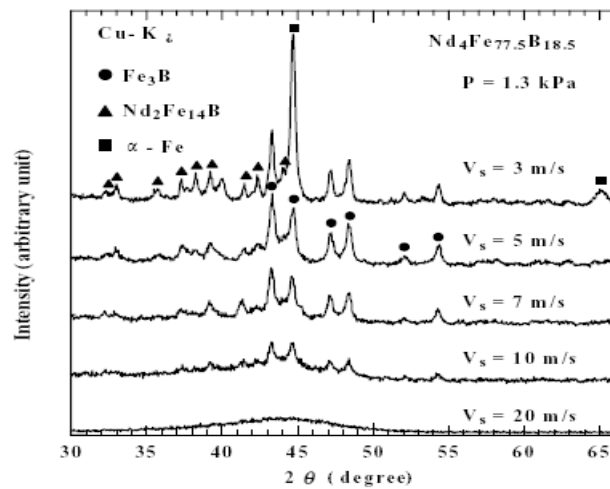


图 5 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 快淬带在不同速度下的 XRD 图谱 [9]

Fig.5. XRD patterns of $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ alloy at different surface velocities of the wheel.

由以上的分析可以得出： $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金当轮辊表面线速度在 25m/s 和 30m/s 时都微观组织为非晶态。

本实验的研究结果与 S.Hirosawa 等^[10]的结果做对比，他们实验用的合金为 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 与本实验合金的成分基本相同，轮辊表面线速度为 3~20m/s。

图 5 是 S.Hirosawa 等^[9]在不同轮辊表面线速度对 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金显微结构的影响的 XRD 图谱。图 5 可以看出, 当轮辊表面线速度为 3m/s 时, 相组成为 α -Fe、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 Fe_3B 相; 当轮辊表面线速度为 5~7m/s 时, 相组成为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 Fe_3B 相, α -Fe 相被抑制, 说明直接从液相中析出了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 Fe_3B 相; 轮辊表面线速度为 10m/s 时, 组成相为 Fe_3B 相和非晶相, 说明 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 已转变为非晶相; 当轮辊表面线速度为 20m/s 时, 变成了完全的非晶相。这与本实验中快淬速度为 25m/s 和 30m/s 时合金的组织为非晶的结论一致。

图 5 和结合本实验的结果表明, $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金在轮辊表面线速度由小到大的组成相的转变过程为: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha$ -Fe + Fe_3B (3m/s) \rightarrow $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Fe}_3\text{B}$ (5~7m/s) \rightarrow $\text{Fe}_3\text{B} +$ 非晶(10m/s) \rightarrow 非晶(20m/s 和本实验中的 25m/s 和 30m/s)。

从图 5 的 XRD 图谱上可看出, 轮辊表面线速度为 5m/s 时的 X 射线的半高宽比轮辊表面线速度为 3m/s 时的要宽, 证明前者的晶粒尺寸比后者的细小。而且值得注意的是, 虽然轮辊表面线速度为 3m/s 时的相组织与电弧熔炼态的一致, 但是前者的晶粒尺寸已经达到纳米级别, 利用硬磁性相和软磁性相的交换耦合作用来获得纳米复合永磁体。

S.Hirosawa 等^[10]得出的 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金的 CCT 曲线表明: 当冷却速度小于 $1.2 \times 10^5 \text{K/s}$ 时, CCT 图上的区域为 α -Fe 相 + $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Fe}_3\text{B}$ (3m/s); 冷却速度大于 $1.2 \times 10^5 \text{K/s}$ 而小于 $2 \times 10^5 \text{K/s}$ 时, 相组成为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Fe}_3\text{B}$ (5~7m/s); 冷却速度大于 $2 \times 10^5 \text{K/s}$ 时, 得到完全非晶相。根据 S.Hirosawa 的计算冷却速度的方法计算出本实验中快淬速度为 25m/s 时的冷却速度为 $2.8 \times 10^5 \text{K/s}$ 大于 $2 \times 10^5 \text{K/s}$ 的临界冷却速度, 产物为非晶相, 所以本实验快淬速度为 25m/s 时得到的非晶态组织与文献^[10]的结果相符。

本合金的快速凝固过程同样可以用快速凝固理论解释。合金的快速凝固可以用时间-温度-相变曲线的关系表示。冷却速率越大, 熔体的过冷度就越大。当冷却曲线与 C 曲线相交时, 生成相应的纳米晶组织。当冷却速率很大时, 冷却曲线不能与 C 曲线相交或刚与其相交就被迅速冷却到玻璃转变温度以下, 这会使合金的微结构是完全的非晶态或大部分为非晶态, 如本合金在轮辊表面线速度为 10m/s 时所获得组织为部分的非晶态。若继续提高冷却速率到某一临界冷却速率时, 本合金熔体, 在快速凝固过程, 其晶核的形成也会受到限制, 得到完全非晶组织。对于一定成分的合金, 当凝固速率足够高时, 使过冷熔体的温度足够低时, 就有可能抑制结晶的发生而形成金属玻璃。根据经典成核理论, 熔体的过冷度越大, 成核凝固的热力学驱动力越大, 因此成核率也越大。但是, 当过冷熔体的温度很低时, 熔体中原子的扩散速率和相应的能量起伏、浓度起伏都会明显减小, 核的生长受到限制。在 $10^5 \text{K/s} \sim 10^6 \text{K/s}$ 的冷却速率下合金熔体被“冻结”到非晶形成温度以下凝固, 从而形成非晶。

3.3. 激光快速晶化法对 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金显微组织的影响

非晶+退火晶化的方法为制备纳米复合永磁材料常用的方法, 在常规晶化过程中, 由于各个组成相的晶化激活能不同, 导致在晶化过程中出现晶粒过分长大, 中间的非磁性相的出现等缺点, 影响了纳米双相复合永磁材料的磁性能。近年来发现, 加热速度对纳米复合永磁材料的颗粒尺寸比较敏感, 即利用快速加热的方法可以有效降低颗粒尺寸。而激光加热的方法具有高的能量, 而且加热速度很快的特点, 本工作利用激光快速加热的方法尝试制备纳米复合永磁材料。

图 6 为激光晶化处理后的组织形貌。快淬速度为 25m/s 制备的非晶态 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 的快淬薄带(图 6(a))进行激光扫描, 图 6(b)为激光扫描速度为 100mm/min 后的形貌图。图 6(b)中观察到, 经激光扫描处理后, 与图 6(a)的非晶的形貌图相比有部分条状的组织出现, 条状组织粗大, 条状组织的生长有一定的方向性。

随着激光扫描速度的增加到 160mm/min 时, 组织形貌图如图 6(c)所示。从图 6(c)中可观察到条状组织比图 6(b)变的细小, 分布更加均匀, 黑色的组织减少, 条状组织朝各个方向生长。

激光扫描速度增大到 480mm/min 时, $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 快淬薄带的形貌图如图 6(d)所示。从图 6(d)中观察到: 灰色的组织成颗粒组织, 在灰色相内分布着黑色相, 组织分布均匀。

从以上的分析可以得出, 激光扫描后非晶态的 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 快淬带的组织发生了变化, 随着

激光扫描速度的增加，非晶组织完全被晶化，组织分布更加均匀。因为随着激光扫描速度的增加，激光的加热速度越快，组织的生长受到了限制。

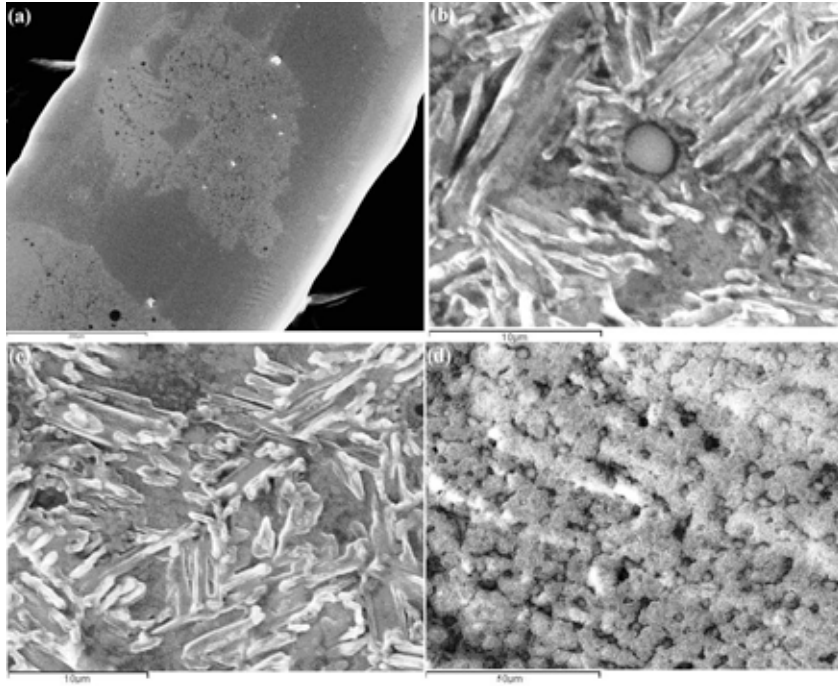


图 6 非晶 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 薄带经激光晶化后的组织形貌。(a) 非晶 (b) 100mm/min (c) 160mm/min (d) 480mm/min

Fig.6. BSE images of $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ alloy after laser crystallization (a) amorphous (b) 100mm/min (c) 160mm/min (d) 480mm/min

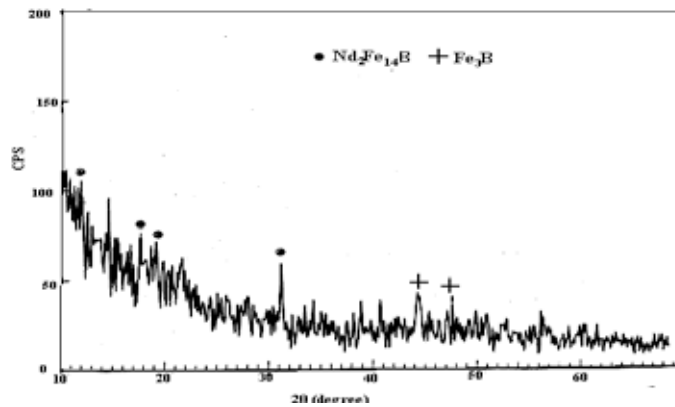


图 7 激光晶化处理后的 XRD 图谱

Fig.7. The XRD pattern after laser crystallization

图 7 为扫描速率为 480mm/min 后的 XRD 图谱。图 7 可看出非晶态的 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 快淬薄带经激光扫描后, 组织发生明显变化, 相组成为 Fe_3B 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。经过谢乐公式计算出 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的平均晶粒为 25nm, Fe_3B 相的平均晶粒尺寸为 20nm。

肖耀福等[11]采用与本实验合金成分相近的 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$, 先制备成快淬带, 然后经过 $650^\circ\text{C} \times 30\text{min}$ 等温退火晶化。结果表明: 相组成主要为 Fe_3B 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 而且还有少量的 $\alpha\text{-Fe}$ 。谢乐公式计算, Fe_3B 相的平均晶粒尺寸为 23nm, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒尺寸为 30nm。透射电镜测得平均晶粒尺寸为 30~60nm。而激光晶化得到的纳米双相复合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ 材料中, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相平均晶粒尺寸为 25nm, Fe_3B 相的平均晶粒尺寸为 20nm。可见, 经过激光快速晶化后, 合金的颗粒尺寸比常规退火晶化后的尺寸有所减小, 这是由于激光的加热速率比常规方法的加热速率高, 晶粒来不及长大。

对比文献[11]的结果, 在等温退火中有少量的 $\alpha\text{-Fe}$ 出现。而在本实验中未发现 $\alpha\text{-Fe}$ 。Y.Q.Wu 等[12]对非晶 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 快淬带晶化处理发现, $\alpha\text{-Fe}$ 的消失与加热速率有关, 从这个意义上讲, $\alpha\text{-Fe}$ 是一种亚稳相。非晶 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 快淬带晶化过程是一个复杂的过程, Y.Q.Wu 等^[12]对非晶 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 快淬带在不同的加热速率下使其晶化, 发现当加热速率为 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 有 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 亚稳相、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和 Fe_3B 相。当加热速率为 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 有 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 亚稳相、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和 Fe_3B 相。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 亚稳相在高温下分解为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 Fe_3B ^[12], 这与本文的实验得到在激光扫描后得到的组成相为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 Fe_3B 是一致的。

同多数固态相变一样, 快淬双相纳米复合稀土永磁材料的晶化过程是晶化相形核长大的过程, 这一过程与原子的扩散有密切关系。原子扩散能力不同, 则晶化时的形核率和长大速率不一样, 导致最终晶化后晶粒尺寸和分布不同。对于常规的退火方法, 原子扩散较慢, 形核是一持续过程, 核心形成的时间不一样, 从而造成晶化初期形成的晶粒和晶化后期形成的晶粒在尺寸上有较大差异。而对于快速的激光晶化法, 原子扩散较快, 形核的条件容易实现, 材料的形核为“爆炸式形核”, 最终形成均匀而细小的纳米颗粒。

4. 结论

1. 电弧熔炼态的 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金的相组成为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 Fe_3B 和 $\alpha\text{-Fe}$, 随着冷却速率增大, 组织细化, $\alpha\text{-Fe}$ 相的体积百分比减少;
2. 快速凝固后的 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金, 当轮辊表面线速度低于 3m/s 时, 相组成与电弧熔炼态的一致; 当轮辊表面线速度介于 5m/s 时, 相组成为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 Fe_3B , 抑制了 $\alpha\text{-Fe}$ 相; 当轮辊表面线速度为 7m/s 和 10m/s 时, 组织为 Fe_3B 相和非晶相组成; 轮辊表面线速度大于 20m/s 时, 得到完全的非晶相;
3. 非晶 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 薄带经过扫描速率为 480mm/min 的激光晶化后, 得到了纳米双相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ 复合永磁体, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的平均晶粒尺寸为 25nm, Fe_3B 的平均晶粒尺寸为 20nm。

Acknowledgements

This study was supported by Educational Commission of Shaan Xi Province (No.08Jk282), China

References

- [1] Skomaki and Coey JMD. Giant energy product in Nano-Structure 2-phase magnets. *Phys Rev B* 1993; **48**:15812-15816.
- [2] Sheng HC, Zeng XR, Qian HX, Fu DJ. Effect of melt treatment on the microstructure and magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposites. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2010; **356**(1):19-23.
- [3] Sheng HC, Zeng XR, Zou JZ, Xie SH. Effect of super heat treatment on crystallization behavior and magnetic properties of $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ nanocomposites. *Journal of Rare Earth* 2010; **28**(3):447-450.

- [4] Furrukh Shahzad, Saadat Anwar Siddiqi, Yan SS. Enhancement in energy product in Sm-Co/Fe exchange coupled magnetic layers with molybdenum interlayers. *Journal of Rare Earths* 2010; **28(2)**:274-276.
- [5] M. Rajasekhar, D. Akhtar, V. Chandrasekaran, S. Ram. Microstructure and magnetic properties of $(\text{Nd}_{1-y}\text{Pr}_y)_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ nanocomposite alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 2010; **480(2,8)**:670-675.
- [6] Chen Z, Zhang Y, Daniil M, Okumura H, Hadjipanayis DC, Chen Q. Proc 16th international workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications Sendai, Japan, 2000; 449.
- [7] Raathai Molian, Pal Molian. Pulsed laser deposition and annealing of Dy–Fe–B thin films on melt-spun Nd–Fe–B ribbons for improved magnetic performance. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2009; **321(4)**: 241-246.
- [8] Lee D, Bauser S, Higgins A, Chen C, Liu S, Huang MQ et al. Bulk anisotropic composite rare earth magnet. *Journal of Applied Physics* 2006; **99(8)**: 244-247.
- [9] S. Hirosawa, H. Kanekiyo, Y. Shigemoto, K. Murakami, T. Miyoshi, Y. Shioya. Solidification and crystallization behaviors of $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based nanocomposite permanent magnet alloys and influence of micro-alloyed Cu, Nb and Zr. *J. Magn Magn Mater* 2002; **239(1-3)**:424-429.
- [10] Hirosawa S, Shigemoto Y, Miyosh T. Direct formation of $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite permanent magnets in rapid solidification. *Scripta, Materialia* 2003; **48(7)**: 839-844.
- [11] Liu XB, Xiao YF. Investigation of the microstructure and magnetic hardening pattern for $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ nanocrystalline alloy. *J. Chinese Rare Earth Soc* 1997; **15(3)**: 212-215.
- [12] Wu YQ., Ping D.H, Murty BS., H. Kanekiyo, S. Hirosawa, K. Hono. Influence of heating rate on the microstructure and magnetic properties of $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite magnets. *Scripta materialia* 2001; **45(3)**: 355-362.