

机械合金化制备 Nd₆₀Fe₂₀Al₁₀Co₁₀非晶粉末的研究

鲁小川,徐 晖,阳松平,董远达

(上海大学材料所,上海 200072)

摘要: 利用机械合金化制备 Nd₆₀Fe₂₀Al₁₀Co₁₀ 非晶粉末,采用 X 射线衍射(XRD)和振动样品磁强计(VSM)研究 Nd₆₀Fe₂₀Al₁₀Co₁₀ 非晶的形成过程、磁性能变化及其与成分结构的关系。结果表明,90min 后 Al 原子溶入 Nd 原子形成固溶体。球磨 2h 后出现少量非晶,20h 后 Co 单质和 Nd 单质消失,组织为非晶相(含少量的 α-Fe)。球磨 100h 最终得到非晶+少量的 α-Fe 纳米晶。球磨过程中,矫顽力随着合金中非晶的量增加而升高,球磨 20h 矫顽力达到 43kA/m。Nd₆₀Fe₂₀Al₁₀Co₁₀ 合金具有硬磁性是由于非晶相的存在而造成的。

关键词: 机械合金化;Nd₆₀Fe₂₀Al₁₀Co₁₀ 非晶合金;硬磁性

中图分类号: TG146.454 **文献标识码:** A

文章编号: 1001-9731(2003)06-0647-02

1 引言

90 年代以来,一系列新型多组元大块非晶合金如 Mg-Ln-TM^[1]、Zr-Ti-Al-TM^[2]、Ti-Zr-TM^[3] 以及 Pd-Cu-Ni-P^[4] 等(TM 为过渡金属)相继问世,它们与传统的非晶合金相比具有以下特点:临界冷却速度低(<10³K/s)、样品尺寸大、过冷液相区宽和热稳定性高等。1996 年 A. Inoue^[5] 等人发现通过铜模铸造法制备的 NdFeAl 大块金属玻璃具有良好的硬磁性能,而经熔体急冷法制得的非晶薄带却只有软磁性。其原因尚不十分清楚。因此,研究 Nd 基金属玻璃的非晶的形成过程和磁性机理具有十分重要的意义。制备非晶合金一般的方法,如水淬、铜模铸造和吸铸法等,都无从知道非晶的形成过程,但机械合金化(MA)通过取球磨不同的时间的样品测试却能清楚的了解非晶形成的全过程。

本文就是将纯 Nd 粉、Fe 粉、Al 粉和 Co 粉通过机械合金化制备出 Nd₆₀Fe₂₀Al₁₀Co₁₀ 非晶合金,采用 X 射线衍射(XRD)分析 Nd₆₀Fe₂₀Al₁₀Co₁₀ 非晶合金的形成过程,利用振动样品磁强计(VSM)分析粉末磁性能变化及它与结构成分的关系。

2 实验

实验用原料纯度为 Nd 99.0%、Fe 99.0%、Al 99.0% (100~200 目)、Co 99.0% (200 目),按 Nd₆₀Fe₂₀Al₁₀Co₁₀ 成分比配料。把不锈钢球和混合粉末按球料比 20:1(质量分数,%)装入不锈钢罐抽真空、充氩气(>99.99%)后在 QF-1SP 行星式球磨机上球磨。球磨开始,将样品在低速(80r/min)下球磨 20min,以使粉末间充分混合均匀,然后将球磨机转速调为 200r/min,对不同球磨时间(0h、30min、90min、2h、6h、20h、50h 和 100h)的粉末进行 X 射线衍射分析和磁性分析。

分析所用的 X 射线衍射分析仪为日本理学 D/max 2550V 型全自动衍射仪(Cu 靶,Kα 射线)测定样品的 XRD 谱,在 JDM-13 型振动样品磁强计上进行磁性分析。

3 结果与讨论

Nd₆₀Fe₂₀Al₁₀Co₁₀ 混合粉样品球磨不同时间的 X 射线衍射实验结果如图 1。

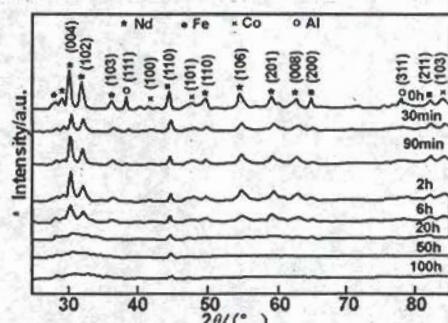


图 1 Nd₆₀Fe₂₀Al₁₀Co₁₀ 样品球磨不同时间的 X 射线衍射
Fig 1 X-ray diffraction patterns of Nd₆₀Fe₂₀Al₁₀Co₁₀ samples milled for various time

由 X 射线衍射谱可见球磨 0h 时合金粉末完全由 Nd、Fe、Al 和 Co 单质原子组成。随着球磨时间延长,各衍射峰的相对强度逐渐减弱。Al 的衍射峰相对强度变化较快,90min 后消失,球磨 2h 有少量非晶形成球磨,20h 后 Co 原子和 Nd 原子的衍射峰也消失。从图 1 还可以看出,球磨 20h 后除了少量的 α-Fe 相外,组织基本为非晶态。球磨时间进一步延长,合金的成分和组织变化不大。

球磨 90min 后 Al 原子的衍射峰消失,然而 XRD 谱显示没有新相生成,因此 Al 原子应该是溶入了 Nd 原子、Fe 原子或 Co 原子中。下面我以 Nd 原子为例,计算球磨 0h、30min 和 90min 后原子的晶格畸变^[6];Nd 原子为六方结构,根据晶面间距公式:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{4/3(h^2 + hk + k^2)/a^2 + l^2/c^2}}$$

有:

$$\frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} \quad (1)$$

将晶面间距 d_{004} 代入上式(1)即可求出点阵常数 c 。为了减小点阵常数 a 的误差,我们选取 Nd 原子 3 条较高角度的衍射线,即(110)、(106)和(202)晶面,将 d_{110} 、 d_{106} 、 d_{202} 和求得的点阵常数 c 代入上式(1),可分别算得点阵常数 a_1 、 a_2 和 a_3 ,以 3 组 a 值作为 Y 轴,以相应的 3 组 $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ 值作为 X 轴采

• 基金项目:国家自然科学基金资助项目(50001007 和 59971028)

收稿日期:2002-12-16 通讯作者:鲁小川

作者简介:鲁小川(1978-),男,湖北麻城人,在读硕士,2000 年合肥工业大学材料学院毕业并获理学学士学位,现在上海大学材料所,师从董远达教授,从事非晶材料方面的研究。

用最小二乘法代入方程组(2)中

$$\begin{aligned} \sum Y &= \sum a + b \sum X \\ \sum XY &= a \sum X + b \sum X^2 \end{aligned} \quad (2)$$

解方程得到 a 值。采用这个方法可依次算出球磨 0h、30min 和 90min 的晶格常数 a 。表 1 列出了 Nd 原子、Fe 原子和 Co 原子不同球磨时间的晶格常数及晶格畸变程度。

表 1 各组元不同球磨时间的晶格常数及晶格畸变

Table 1 Lattice constant and lattice distortion of alloy ingredients milled for different time

	Nd				Fe		Co			
	点阵参数 a		点阵参数 c		点阵参数 a		点阵参数 a		点阵参数 c	
	尺寸 (nm)	晶格畸变 (%)	尺寸 (nm)	晶格畸变 (%)	尺寸 (nm)	晶格畸变 (%)	尺寸 (nm)	晶格畸变 (%)	尺寸 (nm)	晶格畸变 (%)
0h	0.36811	0	1.1797	0	0.28725	0	0.25087	0	0.4049	0
30min	0.36616	5.3	1.1759	3.2	0.28665	2.1	0.25276	7.5	0.4042	1.7
90min	0.36318	13.4	1.1766	2.6	0.28643	2.9	0.25284	7.9	0.4042	1.7

综上所述, $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$ 合金粉末在球磨初期, Al 逐步溶入到 Nd 原子中, 90min 后 Al 单质完全消失, 2h 有部分少量非晶形成, 球磨 20h 后 Co 原子和 Nd 原子全部溶入到非晶基体中, 组织基本为非晶态。球磨 100h 成分和组织不变, 最终组织为非晶+少量的 $\alpha\text{-Fe}$ 相。

我们采用单波长法测定最终组织中 $\alpha\text{-Fe}$ 相的晶粒尺寸^[6,7]。测量的两条衍射线为 $(110)_1$ ($\theta_1 = 22.35^\circ$) 和 $(211)_2$ ($\theta_2 = 41.07^\circ$), 令 N_1 取不同的值并利用 θ_1 、 θ_2 、 r 和 s 求出相应的 M_1 及 k 值, 列表 2, 并由此作图 2。根据仪器宽度 b_0 和实测综合宽度 B_0 的比值 $\frac{b_0}{B_0}$ 查参考文献[6]中图 8-15 的曲线 3^[6], 可分别求出两条衍射线的物理宽度 β_1 和 β_2 。

表 2 k 与 M_1, N_1 的关系

Table 2 The relation between k and M_1, N_1

N_1	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
M_1	1	0.906	0.725	0.505	0.26	0
k	1.227	1.367	1.561	1.753	1.938	2.119

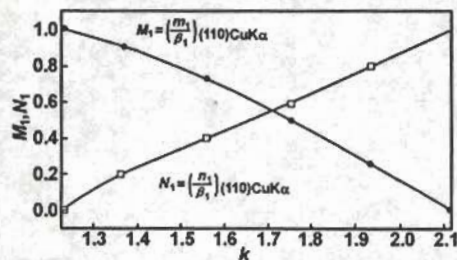


图 2 k 与 M, N 的关系曲线

Fig 2 The relation curves between k and M, N

$k = \frac{\beta_2}{\beta_1}$ 对照图 2 求出 M_1 和 N_1 , 根据谢乐公式:

$$\frac{\lambda}{L \cos \theta_1} = m_1 = \beta_1 \cdot M_1$$

即可算出晶粒尺寸 L 。利用这个方法算得球磨 100h 后的 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$ 合金粉末中的 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒尺寸 $L = 10.92\text{nm}$ 。

图 3 为球磨 100h 后的 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$ 合金粉末的室温磁滞回线。由图 3 可看出, 材料显示出一定的硬磁性, 内禀矫顽

力 H_c 约为 43kA/m。由表 1 可以看出, Nd 原子晶格畸变最大, 球磨 90min 后点阵参数 a 变化达到 13%, 远远大于 Fe 原子的点阵畸变 (2.9%) 和 Co 原子的点阵畸变 (点阵参数 a 变化为 7.9%)。同时结合 XRD 衍射图, 我们认为只能是 Al 原子溶入了 Nd 原子形成固溶体, 同时还有少量 Al 原子可能溶入了 Co 原子。

力 H_c 约为 43kA/m。

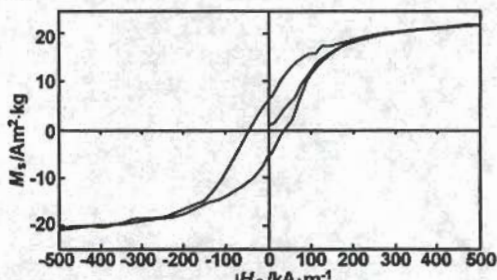


图 3 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$ 合金粉末的室温磁滞回线

Fig 3 Hysteresis loops of $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$ alloy at room temperature

球磨过程中内禀矫顽力 H_c 和饱和磁化强度 σ_s 随球磨时间变化如图 4。球磨之前内禀矫顽力 H_c 为零, 0h 和 2h 之间矫顽力 H_c 有了突然上升, 达到 13kA/m, 球磨 20h 为 44.25kA/m。20h 后进一步延长球磨时间, 矫顽力基本保持不变。

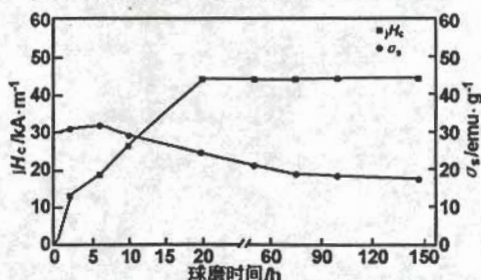


图 4 球磨过程中内禀矫顽力 H_c 和饱和磁化强度 σ_s 随时间变化曲线

Fig 4 Changes in coercive force and saturation magnetization as a function of time during milling

$\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$ 合金粉末本身并不具有硬磁性, 但球磨 2h 后发现粉末具有一定的矫顽力, 从球磨 2h 的 XRD 谱我们发现此时有少量的非晶形成, 而且随着球磨时间的增加, 晶体相的量减小, 非晶相增多, 矫顽力逐渐增加。球磨 20h 组织趋于稳定, 矫顽力也达到最大值, 继续球磨矫顽力也不变。这充分说明了合金中非晶相的存在是该体系具有硬磁性的原因。

(下转第 651 页)