

Structure and Hard Magnetic Properties of MnAl Alloys with C, B, and/or RE Additions

Chuan Chen¹, Zhong-wu Liu¹, Xi-chun Zhong¹, Hong-ya Yu¹, Wan-qi Qiu¹,
De-chang Zeng¹, Raju V. Ramanujan²

¹School of Materials and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

²School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798, Singapore

Email: zwliu@scut.edu.cn

Abstract: The Mn-Al alloy ribbons with hexagon ϵ single-phase have been prepared by melt spinning. The transformations of $\epsilon \rightarrow \tau$ at about 500°C and $\tau \rightarrow \epsilon$ at about 800°C are obtained using the analysis of DSC, X-ray diffraction and MnAl phase diagram. The effects of the composition and annealing process on the phase structure and magnetic properties have been investigated. It was found that moderate carbon addition can promote the formation of τ -phase and obtain improved magnetic properties. $\text{Mn}_{53.3}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}$ sample annealed at 650 °C for 10 minutes has the best magnetic properties of $J_S = 0.83$ T, $B_r = 0.30$ T, $H_C = 123$ kA, and $(BH)_{\max} = 12.24$ kJ/m³. Doping rare earth elements Dy and Pr can slightly improve the magnetic properties, especially J_S and B_r . It was also found that C cannot be replaced by B and MnAlB cannot form stable hard magnetic phase, and the instable ϵ -phase may decompose into intermediate phases during annealing.

Keywords: MnAl alloy; melt spinning; permanent magnetic alloy; magnetic properties

碳、硼和稀土添加 MnAl 基合金的结构和硬磁性能

陈川¹, 刘仲武¹, 钟喜春¹, 余红雅¹, 邱万奇¹, 曾德长¹, Raju V. Ramanujan²

¹华南理工大学材料科学与工程学院, 广州, 中国, 510640

²School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798

Email: zwliu@scut.edu.cn

摘要: 采用熔体快淬法制备了 Mn-Al-C(B)和 Mn-Al-RE-C (RE=Pr, Dy) 合金薄带, 除 Mn-Al-B 合金外, 制备态材料由单相 ϵ 组成。通过 DSC 以及 X 衍射分析并结合 MnAl 相图发现, 合金在 500°C 附近发生 $\epsilon \rightarrow \tau$ 转变, 在 800°C 附近发生 $\tau \rightarrow \epsilon$ 转变。研究了合金成分和热处理工艺对相组成及磁性能的影响。结果表明, 适量 C 的添加有利于 τ 相的形成, 同时改善合金硬磁性能, 其中快淬 $\text{Mn}_{53.3}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}$ 样品在 650°C 退火保温 10 分钟得到的磁性能最佳: 饱和磁化强度 $J_S = 0.83$ T, 剩磁 $J_r = 0.30$ T, 内禀矫顽力 $H_{cj} = 123$ kA, 最大磁能积 $(BH)_{\max} = 12.24$ kJ/m³。掺杂稀土元素 Dy 和 Pr 提高了合金的剩磁, 但并没有显著提高合金的最大磁能积。在 MnAl 基合金中添加 B 元素来代替 C 元素并不能稳定硬磁相, 也使不稳定的 ϵ 相在退火过程中转变为多种中间相。

关键词: MnAl 合金; 熔体快淬; 永磁材料; 磁性能

1 引言

锰铝碳合金作为硬磁材料, 因其不含贵重元素如钴、镍及稀土元素等, 具有成本低, 性能适中的优点。研究发现, MnAl 合金中, 高温淬火获得的密排六方结构 ϵ 相, 经退火处理, 可以转变成亚稳定的铁磁性 τ 相。 τ 相为有序四方结构 (L10 相) 的铁磁性相, c

轴为易磁化方向, 具有很强的磁晶各向异性 and 一定的饱和磁化强度^[1]。原子半径小的 C 原子占据在晶位 (1/2, 1/2, 1/2) 上, 可使内应力减小, 机械性能改善, 同时使 τ 相容易获得且稳定性好。有研究表明, 当 C 含量为 1.7 at% 时, Mn_3AlC 相弥散分布在 τ 相晶粒内部, 可以阻碍畴壁的移动, 提高材料矫顽力, 获得好的综合硬磁性能^[2-5]。

在 MnAl 基合金中获得高的硬磁性能一直是人们追求的目标, 将极大的推动其在各个工业领域的实际

资助信息: 华南理工大学中央高校基本科研业务费资助项目 (2009ZZ0025); 广东省科技计划支持项目 (2008B010600005)。

应用。通常，提高磁性能的方法有二个，一是通过成分调整来提高其内禀磁性能。为此必须加强对添加元素的研究。二是采用新的工艺来改善材料组织和结构。例如，利用挤压加工和其它工艺来提高易磁化轴的取向度^[5,6]。在高温挤压获得的 MnAlC 合金中，目前报道的最大磁能积 $(BH)_{max}$ 达 $64.64 \text{ kJ/m}^{3[4]}$ 。本文主要采用熔体快淬法制备 MnAl 基永磁材料，研究热处理工艺以及碳、硼和稀土元素掺杂对 MnAl 基永磁材料的影响。

2 实验方法

根据成分配比选用恰当比例的锰、铝、碳等元素及其合金，采用氩弧熔炼得到 7 种不同成分的母合金，包括 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ ， $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{45}\text{C}$ ， $\text{Mn}_{53.3}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}$ ， $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ ， $\text{Mn}_{52.3}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Pr}$ ， $\text{Mn}_{52.3}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Dy}$ 和 $\text{Mn}_{53.5}\text{Al}_{45}\text{B}_{1.5}$ 。每个试样反复熔炼 5 次以上以保证成分均匀。由于 Mn、Al 和 C 三种元素熔点差别大，挥发性也不一样，氩弧熔炼必须严格掌握好熔炼工艺，才能获得好的母合金。熔体快淬选用轮速 40 m/s 制备出各种成分的 MnAl 合金薄带试样。采用 DSC 分析样品相转变温度，升温速率 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，温度范围 $300 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 。样品退火处理在氩气保护下进行，退火温度在 $500\text{--}650 \text{ }^\circ\text{C}$ ，时间为 10 min。用 X 射线衍射仪分析其相组成，用振动样品磁强计 (VSM) 表征其磁性能，最大磁场位 5 T。

3 结果与讨论

熔体快淬法制备的六种成分薄带的 XRD 谱如图 1 所示。除 $\text{Mn}_{53.5}\text{Al}_{45}\text{B}_{1.5}$ 外，其他成分的快淬薄带均为单一稳定的高温 ϵ 相样品。稀土添加没有改变快淬态样品的相结构。硼的添加导致了 $\beta\text{-Mn}$ 和 $\gamma\text{-Al}_8\text{Mn}_5$ 中间相的生成，这可能对退火后样品获得 τ 相将产生不利影响。

使用 DSC 对不同成分薄带进行相转变分析，结果如图 2 所示。除 $\text{Mn}_{53.5}\text{Al}_{45}\text{B}_{1.5}$ 外，所有样品至少存在两个相变点，一个放热峰和一个吸热峰； $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ 有三个相变点，一个放热峰两个吸热峰。峰值集中在 500°C 和 800°C 附近，根据 MnAl 二元相图， 500°C 附近的放热峰值发生 $\epsilon \rightarrow \tau$ 的相转变过程， 800°C 附近的吸热峰值发生 $\tau \rightarrow \epsilon$ 的相转变过程。与 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ 相比添加 C 后可以稳定 τ 相，使 τ 相不会分解为 $\beta\text{-Mn}$ 和 $\gamma\text{-Al}_8\text{Mn}_5$ 中间相。此外，C 与稀土元素的添加阻碍了 $\tau \rightarrow \epsilon$ 的相变发生，低温 $\epsilon \rightarrow \tau$ 相变温度随 C 含量的增加逐渐升高。而研究发现，B 的添加无法取替 C 的作用，

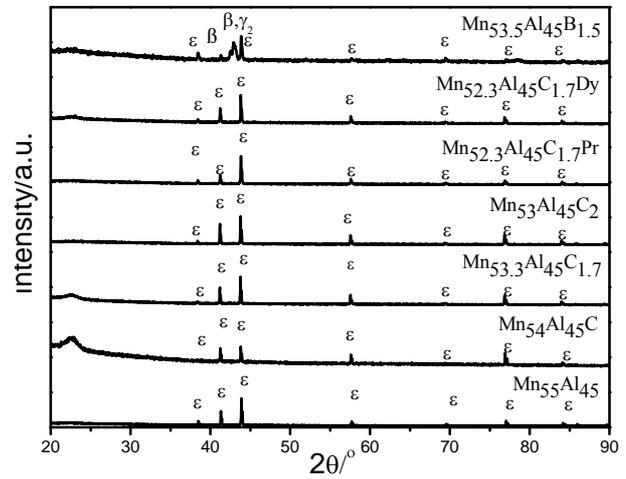


Figure 1. XRD patterns for as-spun ribbons with various compositions

图 1 不同成分的快淬薄带制备态 XRD 图

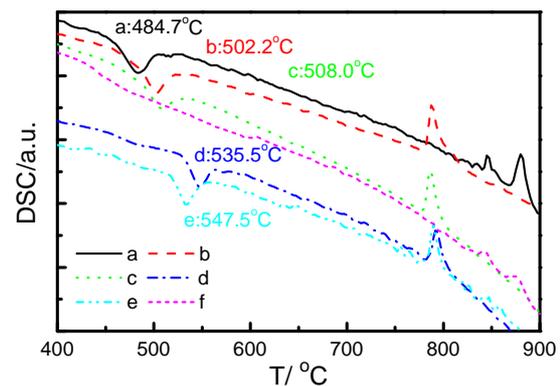


Figure 2. DSC curves for various compositions: (a) $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$, (b) $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{45}\text{C}$, (c) $\text{Mn}_{53.3}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}$, (d) $\text{Mn}_{52.3}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Pr}$, (e) $\text{Mn}_{52.3}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Dy}$, (f) $\text{Mn}_{53.5}\text{Al}_{45}\text{B}_{1.5}$

图 2 六种成分的 DSC 曲线图 (图中标注的温度为不同成分第一个峰的峰值温度): (a) $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$, (b) $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{45}\text{C}$, (c) $\text{Mn}_{53.3}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}$, (d) $\text{Mn}_{52.3}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Pr}$, (e) $\text{Mn}_{52.3}\text{Al}_{45}\text{C}_{1.7}\text{Dy}$, (f) $\text{Mn}_{53.5}\text{Al}_{45}\text{B}_{1.5}$

使 ϵ 相在退火过程中无法生成 τ 相。图 2 还表明，稀土元素 Dy 和 Pr 添加导致 $\epsilon \rightarrow \tau$ 的相转变温度升高，而 $\tau \rightarrow \epsilon$ 的转变温度几乎没有变化。

不同成分快淬薄带 600°C 氩气退火后的 XRD 图谱如图 3 所示。锰铝二元合金经退火后有中间相产生。少量 C 的添加稳定了 ϵ 相和四角 L_{10} 相，防止了合金分解生成 γ (Al_8Mn_5) 相和 β (Mn) 相，使 ϵ 相在退火后转变为磁性 τ 相^[7-8]。稀土元素的添加对 MnAl 合金相结构的影响较小，添加稀土元素的样品的大量 τ 相仍应归功于成分中碳的作用。用硼代替碳，并不能促进 ϵ 相转变为磁性 τ 相，对锰铝合金的 τ 相生成起到反作用。

同时提高其磁性能;

(2) 研究了合金成分和热处理工艺对 MnAlCRe 合金磁性能的影响。快淬 $Mn_{53.3}Al_{45}C_{1.7}$ 薄带在 $650^{\circ}C$ 退火保温 10 分钟得到的综合磁性能最好。

(3) 稀土元素 Dy 和 Pr 添加可以一定程度上改善合金硬磁性能; 而 B 掺杂没有得到与 C 掺杂同样的效果。B 元素添加不能稳定硬磁相, 也使不稳定的 ϵ 相在退火过程中过多的转变为平衡的中间相。

5 致谢

作者感谢新加坡南洋理工大学材料学院提供了试样制备设备。

References (参考文献)

- [1] K. Kamino, T. Kawaguchi, M. Nagakura, IEEE Trans. MAG. 2 (1996) 506-510
- [2] H. Kono, J. Phys. Soc. Japan, 13 (1958) 1444
- [3] T. Ohtani, N. Kato, K. Kojima, Y. Sakamoto, I. Konno, M. Tsukahara, T. Kubo, IEEE Trans. Magn. 13 (1977) 1328
- [4] L. Pareti, F. Bolzoni, F. Leccabue, A.E. Ermakov, J. Appl. Phys. 59 (1986) 824
- [5] Q. Zeng, I. Baker, J.B. Cui, et al. J. Magn. Magn. Mater. 308 (2007) 214
- [6] T. Saito, J. Appl. Phys. 97 (2005) 10F304
- [7] J.J. Wyslocki, P. Pawlik, A. Przybyl, Mater. Chem. Phys. 60 (1999) 211-213
- [8] C. Yanar, J.M.K. Wiezorek, V. Radmilovic, W.A. Soffa, Metall. Mater. Trans. A33 (2002) 2413.