

Research
Rare Earth Permanent Magnets—Article

快速球磨法高效实现各向同性雾化 MnAl 粉的纳米化制备

J. Rial, E.M. Palmero, A. Bollero*

Division of Permanent Magnets and Applications, IMDEA Nanoscience, Campus Universidad Autónoma de Madrid, Madrid 28049, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 July 2018

Revised 11 March 2019

Accepted 12 March 2019

Available online 15 June 2019

关键词

永磁体
纳米结构
相变
MnAl
雾化
球磨法

摘要

为了提高永磁体性能尤其是矫顽力,对雾化MnAl粉末首次进行了30 s短时间球磨。结果表明,如此短的处理时间加上随后的退火可以高效地得到纳米结构和可控的相变。球磨过程中产生的微应变引起的缺陷与退火过程中形成的 β 相共同起到钉扎中心的作用,从而提高了矫顽力。研究表明,为了在磁化强度和矫顽力之间达到折中,在铁磁性 τ -MnAl相和 β 相的形成之间找到一个平衡是很重要的。球磨(30 s)和退火后获得的矫顽力高达4.2 kOe ($1 \text{ Oe} = 79.6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$),与早期文献报道的球磨时间超过20 h时的矫顽力相当。球磨后粉末的退火温度降低了75 °C,矫顽力提高了2.5倍,而退火后的雾化材料的剩磁基本保持不变,为合成各向同性的MnAl基粉末开辟了一条新的途径。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

当前许多新兴技术都需要使用永磁体 (PM), 稀土 (RE) 元素是最强永磁体 (基于NdFeB和SmCo) 的主要成分, 对它的需求每年都在增加[1,2]。经济和环境方面的考量激起了研究团队和业界对寻找无稀土永磁体替代品的兴趣[3], 根据最终应用的需求, 会导致永磁体领域的多样化。铁氧体是低成本的永磁体, 它具有非常丰富的组成元素, 然而, 最大磁能积 $[(BH)_{\max}]$ 较小, 约为5 MGOe ($1 \text{ Oe} = 79.6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$), 这限制了其在高磁性应用要求领域的应用。

MnAl具有很高的单轴磁晶各向异性 ($K \approx 1.5 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$), 理论 $(BH)_{\max}$ 为12 MGOe [4,5], 是一种很

有前景的无稀土永磁体候选材料。与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($7.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 相比, MnAl的这些值再加上其密度 ($5.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 较小, 能得到高单位质量磁能积, 即高性能轻磁铁。MnAl只有一个铁磁性相, 即 τ -MnAl相, 这是一种亚稳相, 可以由最稳定的 ϵ 相退火获得。退火过程产生铁磁性 τ 相, 因此, 样品的磁化程度也随之提高。然而, 退火粉末的矫顽力 (H_c) 通常低于2 kOe [6–8]。球磨工艺是一种通过控制纳米结构来提高材料 H_c 值的可靠技术[7,9–11]。文献记载, 传统的球磨法需要几个小时的时间来提高 H_c 值 [7–12], 然而, 最近已经证明短至几分钟的球磨时间就可以产生相近的 H_c 值 [13,14]。本文采用30 s的极短球磨时间研究了雾化MnAl粉末磁性能的变化, 30 s足够使其在不引起非晶化的情况下形成纳米结构。

* Corresponding author.

E-mail address: alberto.bollero@imdea.org (A. Bollero).

2. 实验细节

以成分为 $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$ (± 0.4 at%)的气雾化粉末作为原材料, 相关制备方法和成分的详细信息已在文献[8]报道。气雾化粉末是近似球形的颗粒, 直径小于 $10\ \mu\text{m}$ (图1)。使用表面活性剂辅助(油酸)气雾化粉末球磨30 s, 以减少可能的氧化, 避免黏结。球磨工艺采用碳化钨的小瓶和球, 典型转速为 $900\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。粉末与油酸的比例为5:1, 球与磁粉的质量比为40:1。装瓶和密封都在氩气(Ar)环境的手套箱中进行, 以防止氧化。用Zeiss-EVO扫描电子显微镜(SEM)测定了微粒的形貌。用TA Instruments SDT Q600型差示扫描量热仪(DSC)测定了结晶转变温度。在氮气(N_2)流量为 $100\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 采用 $10\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的温度梯度升温至 $700\ ^\circ\text{C}$ 对MnAl粉末进行了退火处理。采用Cu靶($\lambda = 0.1541\ \text{nm}$), 用Panalytical X'Pert PRO theta/2theta衍射仪进行了X射线衍射测定(XRD)。用谢乐公式测定了微晶尺寸和微观应变。有关球磨和退火后粉末的定量物相分析的详细信息, 请参阅文献[13]。雾化和球磨后的粉末在 N_2 气流中退火, 升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 在 $340\sim 450\ ^\circ\text{C}$ (T_{anneal})保温10 min。用最大磁场为20 kOe的Lakeshore 7400系列振动样品磁强计(VSM)测量了室温磁滞回线, 测得在20 kOe的最大磁场下的磁化强度($M_{20\text{kOe}}$)、剩磁(M_r)和 H_c 。

3. 结果与讨论

图1(a)是气雾化粉末在制备状态和球磨30 s后测定的XRD图谱。气雾化粉末由 ϵ 相和少量的 γ_2 相组成。由XRD图谱测定的 ϵ 相微晶尺寸为110 nm。球磨30 s足

以使颗粒发生破碎, 但与起始粉末相比, 平均粒径没有明显变化(图1)。可以从研磨后测得的更宽的衍射峰直接推断得出[图1(a)], 平均晶粒尺寸明显减小。此外, 在粉末退火之前, 在研磨状态下已经观察到 τ -MnAl相的形成, 这是因为使用的高密度研磨介质(碳化钨)在研磨过程中施加了高冲击能, 迄今为止还没有其他研磨方法有这样的报道[14]。正是高冲击能(诱导微应变)和极短的研磨时间(避免长时间研磨导致高温, 如不希望的弛豫效应)的结合, 可能通过在研磨状态中已经出现的位移剪切机制使得 ϵ 相更容易开始转变为 τ 相。图2显示了初始的气雾化粉末和球磨30 s的粉末的DSC曲线, 测得的放热峰对应 ϵ 相到 τ 相的相变[13], 气雾化粉末和球磨粉末的最大放热峰分别在 $440\ ^\circ\text{C}$ 和 $390\ ^\circ\text{C}$ 。因此, 如此短的研磨时间导致相变温度降低, 考虑到粉末生产的可能性, 这是有利的。温度降低是球磨过程中导致的微结构细化以及在颗粒中引入缺陷的直接结果, 这些降低了产生 τ -MnAl相的能量势垒[14]。

这两个样品(即气雾化和球磨粉末)都在 $340\sim 450\ ^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行退火, 以检查磁性能随 T_{anneal} 的演变(图3)。退火前后的样品没有观察到形貌的变化, 保持了相同的粒径。

如图3(a)所示, 磁化强度值 M_r 和 $M_{20\text{kOe}}$ 随 T_{anneal} 的增加呈现相同的趋势, 但可以观察到的是达到最大磁化强度值所需的 T_{anneal} 有显著差异, 与气雾化粉末($T_{\text{anneal}} = 450\ ^\circ\text{C}$)相比, 球磨后的粉末($T_{\text{anneal}} = 375\ ^\circ\text{C}$)达到最大磁化强度值所需的温度低 $75\ ^\circ\text{C}$ 。这一发现对于考虑实施该工艺的潜在工业化时具有技术意义。图4清楚地说明了这一事实, 在图4中, 分别展示了在 $365\ ^\circ\text{C}$ 和 $450\ ^\circ\text{C}$ 退火后的气雾化和球磨粉末的典型磁滞回线[图

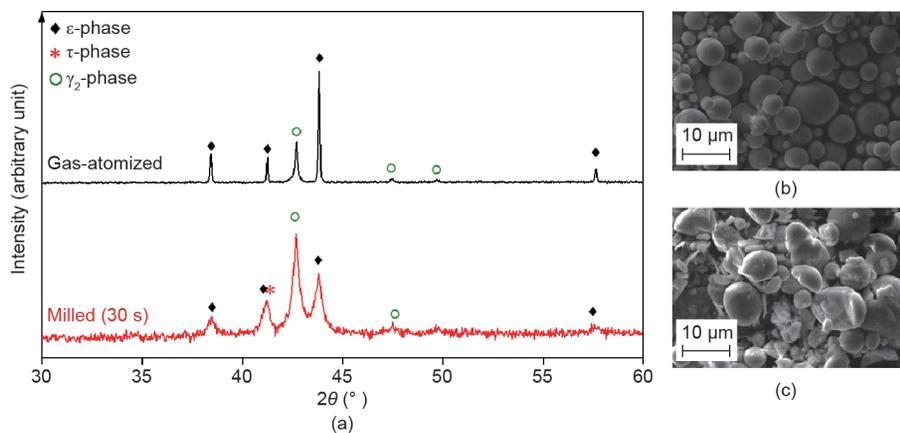


图1. (a) 气雾化和球磨(30 s)粉末的XRD图谱。气雾化(b)和球磨粉末(c)的SEM图像。

4 (a) 和 (b)]。可以观察到, 雾化粉末在 $T_{\text{anneal}} = 365\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火还不足以形成永磁性能, 而 $T_{\text{anneal}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的退火可得到较好的永磁性能。尽管 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 不是球磨粉末退火的最佳温度, 但值得注意的是, 球磨并退火粉末的 M_r 基本保持不变, 而 H_c 高出2.5倍, 从而证明了该方法

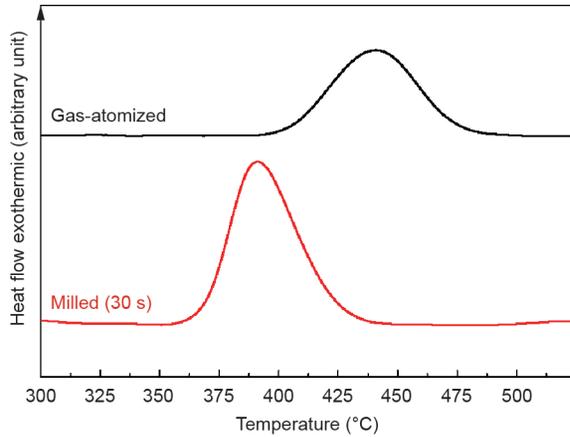


图2. 雾化和球磨 (30 s) 粉末的DSC曲线。

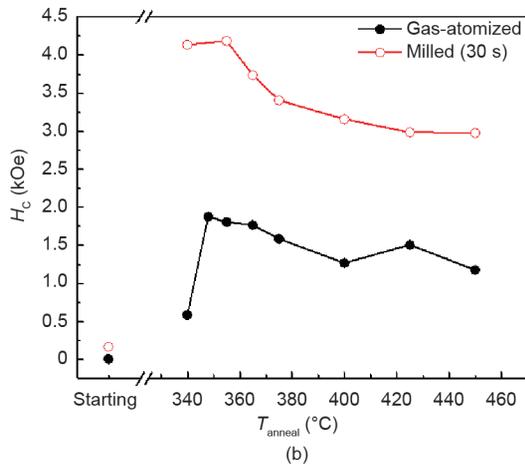
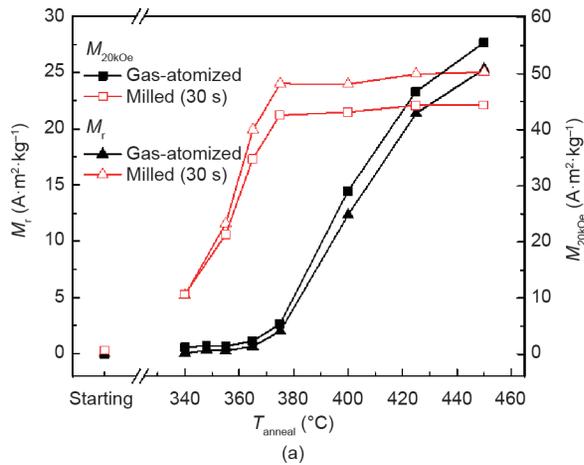


图3. 雾化和球磨 (30 s) 粉末的磁性演变。(a) M_r 和 M_{20kOe} ; (b) H_c 。

在纳米结构化和改善磁性性能方面的有效性。

磁化强度随退火温度的变化可以通过观察雾化粉末和球磨粉末随 T_{anneal} 的相演变来理解 (图5)。雾化粉末在 $T_{\text{anneal}} > 365\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 才开始形成 τ 相。在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, ε 相到 τ 相的转变是不完全的, 因此, 两相共存。当在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 观察到 τ 相和少量的 β 相时, ε 相到 τ 相的转变才结束。相比之下, 球磨30 s就足以在球磨状态下产生 τ 相, 也就是说不需要进行之后的退火处理。为了提高 τ 相含量, 进而提高磁化强度, 需要进一步退火处理 [图3 (a)]。值得注意的是, 当退火温度为 $365\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 原始粉末的XRD图谱中没有明显的 τ 相成核现象, 相同温度应用于球磨30 s的粉末时, 几乎促成了 ε 相到 τ -MnAl相的完全转变, 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 没有任何 ε 相的衍射峰存在。在球磨粉末的情况下, ε 相到 τ 相转变所需的温度显著降低, 这与DSC的结果良好吻合 (图2)。因此, 磁化强度值 (M_r 和 M_{20kOe}) 随 T_{anneal} 的变化与铁磁性 τ 相含量的变化完全一致。 β/τ 含量较高, 导致的直接结果就是球磨退火粉末测得的磁化强度值较低 (表1)。值得注意的是,

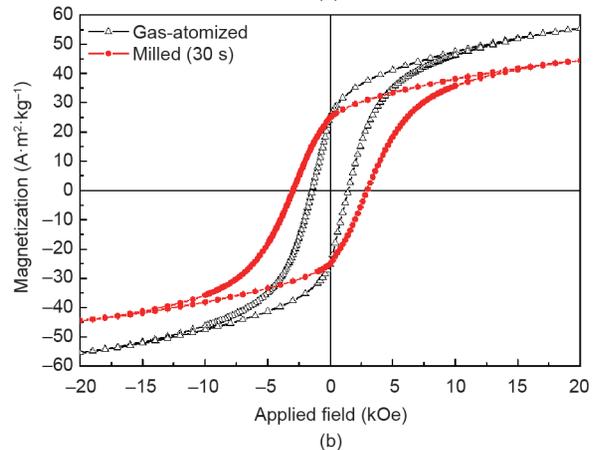
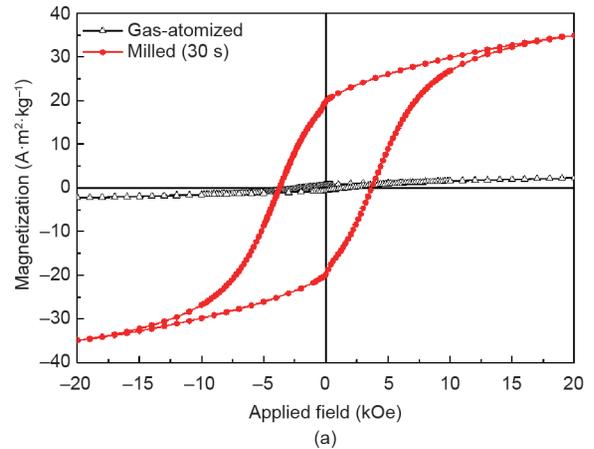


图4. 雾化粉末和球磨粉末在 $365\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) 和 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) 退火后测得的室温磁滞回线。

以 ε 单相雾化粉末为原料（即避免在初始材料中含有第二相），雾化退火粉末和球磨退火粉末的磁化强度值均获得提高。

为了解 H_c 随 T_{anneal} 的增加而变化的行为，还应该考虑其他因素[图3 (b)]。前人的研究[7,14]表明， β/τ 比和球磨过程中产生的应变是决定MnAl粉末 H_c 的主要因素。表1总结了研究中的样品在不同温度下退火后的这些值。气雾化和球磨后的粉末经退火处理后，平均晶粒尺寸随 T_{anneal} 的增加而增大，并保持在65 nm以下。当 T_{anneal} 相同时，球磨并退火的粉末在所有情况下的晶粒尺寸都更小。

气雾化粉末的球磨导致平均晶粒尺寸减小，并且球磨过程中产生了微应变。同笔者[14]之前所说的90~270 s

的球磨时间相比，本研究中所采用方法的新颖性在于这些时间足以使MnAl的非晶化转变开始。结果表明，球磨粉末的退火处理有利于再结晶到 β 相，在一定程度上（提供适当的 β/τ 比）有利于提高 H_c ，但降低了 τ 相的总含量，不利于磁化强度的提高。在本研究中，球磨30 s可以在不引起粉末非晶化的情况下细化微结构。

气雾化粉末和球磨粉末退火后的最大 H_c 值分别为1.8 kOe和4.2 kOe，这是平均晶粒尺寸减小、应变诱导和 β/τ 比提高的综合作用结果。球磨过程中缺陷的形成和 β 相的产生在提高 H_c 方面起着磁化反转机制中钉扎中心的重要作用。粉末退火导致晶粒长大和弛豫效应（表1），因此随着 T_{anneal} 的升高， H_c 减小[图3 (b)]。气雾化和快速球磨（30 s）的结合为制备各向同性纳米晶MnAl粉末提供了一条新的途径，在3D打印等新兴技术中具有潜在的应用前景[15]。

4. 总结

气雾化MnAl粉末的球磨时间短到前所未有的30 s，使得 H_c 提高成为可能，退火后的 H_c 最大值为4.2 kOe，而气雾化粉末退火后的 H_c 值为1.8 kOe。这是纳米结构在没有引发非晶化以及在此工艺中对 β/τ 比进行控制的情况下形成的结果。30 s的短暂球磨时间避免了长时间球磨造成的高温，从而避免了不必要的弛豫和相变效应。球磨粉末得到最佳磁性能组合所需的退火温度比气雾化粉末低75 °C。 ε 相到 τ 相相变温度降低，并且在维持 M_r 不变的情况下， H_c 值可能为气雾化粉末的2.5倍左右，使其成为制备纳米晶MnAl粉末的一条很有前景的路线。

Acknowledgements

Gas-atomized powder was provided by Prof. Ian Baker

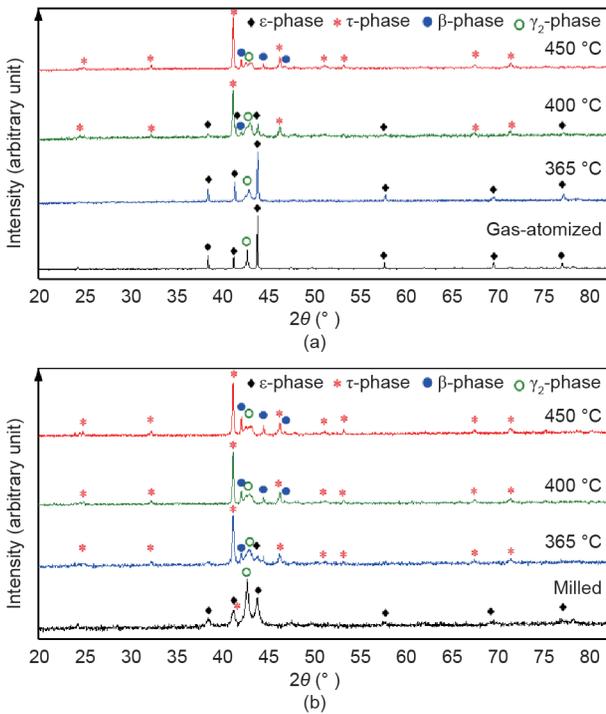


图5. 气雾化粉末 (a) 和球磨粉末 (b) 分别在初始状态及365 °C、400 °C和450 °C退火后的XRD图谱。

表1 气雾化粉末和球磨（30 s）粉末的 β/τ 比、平均晶粒尺寸、球磨过程中引入的平均应变和 H_c 随退火温度的变化规律

Sample	Temperature (°C)	β/τ ratio	Mean crystallite size (nm)	Mean strain (%)	H_c (kOe)
Gas-atomized	365	—	—	—	1.8
	400	0.11	53	0.19	1.3
	450	0.18	63	0.16	1.2
Milled (30 s)	365	0.24	43	0.23	3.7
	400	0.25	54	0.19	3.2
	450	0.36	57	0.18	3.0

(Dartmouth College) and Prof. Laura H. Lewis (Northeastern University, Boston) (Energy (ARPA-E), REACT DE-AR0000188). The authors acknowledge financial support from MINECO through NEXMAG (M-era. Net, PCIN-2015-126) and 3D-MAGNETOH (MAT2017-89960-R) projects; and from the Regional Government of Madrid through the NANOMAGCOST (P2018/NMT-4321) project. IMDEA Nanociencia is supported by the “Severo Ochoa” Programme for Centres of Excellence in R&D, MINECO (SEV-2016-0686).

Compliance with ethics guidelines

J. Rial, E.M. Palmero, and A. Bollero declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Coey JMD. Hard magnetic materials: a perspective. *IEEE Trans Magn* 2011;47(12):4671–81.
- [2] Lewis LH, Jiménez-Villacorta F. Perspectives on permanent magnetic materials for energy conversion and power generation. *Metall Mater Trans A* 2013;44(S1):2–20.
- [3] Gutfleisch O, Willard MA, Brück E, Chen CH, Sankar SG, Liu JP. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient. *Adv Mater* 2011;23(7):821–42.
- [4] Koch AJJ, Hökkeling P, Steeg MG, de Vos KJ. New material for permanent magnets on a base of Mn and Al. *J Appl Phys* 1960;31(5):S75–7.
- [5] Kōno H. On the ferromagnetic phase in manganese–aluminum system. *J Phys Soc Jpn* 1958;13(12):1444–51.
- [6] Jiménez-Villacorta F, Marion JL, Oldham JT, Daniil M, Willard MA, Lewis LH. Magnetism-structure correlations during the $e \rightarrow \alpha$ transformation in rapidly solidified MnAl nanostructured alloys. *Metals* 2014;4(1):8–19.
- [7] Zeng Q, Baker I, Cui JB, Yan ZC. Structural and magnetic properties of nanostructured Mn–Al–C magnetic materials. *J Magn Magn Mater* 2007;308(2):214–26.
- [8] Chatuverdi A, Yaqub R, Baker I. Microstructure and magnetic properties of bulk nanocrystalline MnAl. *Metals* 2014;4(1):20–7.
- [9] Marshall LG, McDonald IJ, Lewis LH. Quantification of the strain-induced promotion of s-MnAl via cryogenic milling. *J Magn Magn Mater* 2016;404:215–20.
- [10] Jian H, Skokov KP, Gutfleisch O. Microstructure and magnetic properties of Mn–Al–C alloy powders prepared by ball milling. *J Alloys Compd* 2015;622:524–8.
- [11] Bittner F, Freudenberger J, Schultz L, Woodcock TG. The impact of dislocations on coercivity in L10-MnAl. *J Alloys Compd* 2017;704:528–36.
- [12] Lee JG, Wang XL, Zhang ZD, Choi CJ. Effect of mechanical milling and heat treatment on the structure and magnetic properties of gas atomized Mn–Al alloy powders. *Thin Solid Films* 2011;519(23):8312–6.
- [13] Law JY, Rial J, Villanueva M, López N, Camarero J, Marshall LG, et al. Study of phases evolution in high-coercive MnAl powders obtained through short milling time of gas-atomized particles. *J Alloys Compd* 2017;712:373–8.
- [14] Rial J, Švec P, Palmero EM, Camarero J, Švec P Sr, Bollero A. Severe tuning of permanent magnet properties in gas-atomized MnAl powder by controlled nanostructuring and phase transformation. *Acta Mater* 2018;157:42–52.
- [15] Palmero EM, Rial J, de Vicente J, Camarero J, Skårman B, Vidarsson H, et al. Development of permanent magnet MnAlC/polymer composites and flexible filament for bonding and 3D-printing technologies. *Sci Technol Adv Mater* 2018;19(1):465–73.