

Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 纳米复合永磁材料研究

王占勇¹, 刘文庆², 隋延力³, 周邦新², 倪建森², 徐 晖²

(1. 上海应用技术学院, 上海 200235)

(2. 上海大学, 上海 200072)

(3. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 研究了 Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 合金晶化处理后的微观结构。研究发现, 该合金 15 m/s 淬态薄带只存在一个较宽的晶化峰, 其晶化后的晶粒尺寸均匀性较差, 晶化相中存在少量 Fe_{77.2}Nd_{22.8} 相, 削弱了晶粒间的交换耦合作用。三维原子探针分析表明, Cu 几乎不固溶于 α -Fe, 和 Zr 元素共同富集于 Fe_{77.2}Nd_{22.8} 相区。这些相的存在, 使得合金的剩余磁化强度和磁滞回线的方形度降低, 进而降低了合金的综合磁性能。

关键词: Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe; 纳米复合永磁材料; 磁性能; 三维原子探针; Cu

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1787-04

纳米复合永磁材料是近年来磁性材料研究的热点, 材料的体系也从 Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B、Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 发展到 Sm₂Fe₁₇N₄/ α -Fe 等多种体系。在这些体系中, 软磁性相和硬磁性相之间的交换耦合作用都可以通过合金化或工艺优化等手段获得明显提高, 材料的磁性能也取得了明显的提高^[1-4], 然而, 这一性能与理论预测值差距很大^[5], 其重要的原因之一是不能获得理想的硬磁性相的取向。因此, 近几年, 许多研究者开始探索具有各向异性的纳米双相永磁材料。2003 年, 美国代顿大学利用热压和热变形的成功方法开发出高致密度的各向异性纳米复合永磁材料, α -Fe 含量为 4% (体积分数) 时, 其最大磁能积可达 334 kJ·m⁻³, 为纳米复合永磁材料性能的突破提供了新的制备技术^[6]。此后, 各国学者纷纷开始对这种制备技术进行研究, 目前磁体最大磁能积已达到 438 kJ·m⁻³ 以上^[7,8], 可与烧结 NdFeB 的磁性能相媲美。在这一材料中, Al、Ga 等合金元素的添加成了合金成分设计的关键, 而 Al、Ga 到底以哪种作用方式影响合金的各向异性的形成还并不能解释得非常清楚。然而这些添加元素都是熔点相对较低的元素, 几乎都可以和 Nd 或 Fe 等元素形成低熔点的化合物。

实际上, 热压和热变形最早是用于开发高 Nd 的各向异性 NdFeB 合金, 其利用变形过程中硬磁性相晶界间低熔点的富钕相的润滑作用, 使硬磁性相的易磁

化方向沿压应力方向取向排列, 从而获得各向异性的高密度磁体, 其性能也可以达到烧结磁体的指标^[9]。在这类磁体中, 人们为了进一步改善晶界相在热变形过程中的流动性, Cu 等合金化元素成为成分设计关键的添加元素。陈秀云等在研究 Pr-Fe-B-Cu 合金时发现, Cu 明显富集于富 Pr 相, 低熔点富 Pr 相的存在促进了硬磁性相晶粒的取向^[10]。

为了考察低熔点添加元素在纳米双相复合永磁材料中的分布, 研究了添加 Sn、Cu 和 Ga 等元素对快淬薄带的结构和磁性能的影响, 特别是用三维原子探针 (3DAP) 对添加元素在快淬薄带中的存在形式及其对磁性能的影响进行了分析, 以供研究热变形磁体参考。本工作主要研究添加 Cu 元素的 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 纳米复合永磁材料的微观结构。

1 实 验

以纯度大于 99% 的工业纯铁、Nd、电解 Co、纯 Zr、电解 Cu 和含 B 量为 20.05% (质量分数) 的 Fe-B 合金为原材料, 在高纯氩气保护下, 采用非自耗电弧熔炼炉熔炼名义成分为 Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 的母合金铸锭。然后以 15 m/s 的快淬速度用熔体快淬法制备厚度约 30~50 μ m 的快淬薄带。快淬薄带在真空度为 3×10^{-3} Pa 的石英管式炉中 710 $^{\circ}$ C 晶化处理 5 min 后水冷。采用 SDT-Q600 型高温差示热分析仪, 以 20

收稿日期: 2008-12-30

基金项目: 上海市教委基金(06OZ015); 上海高校优秀青年教师科研专项基金(yyy-07001); 新金属材料国家重点实验室开放基金资助项目

作者简介: 王占勇, 男, 1976 年生, 博士, 副教授, 上海应用技术学院材料科学与工程学院, 上海 200235, 电话: 021-64941145, E-mail: zhanyong@sina.com

℃/min 的升温速度在 Ar 气保护下测试样品 DTA 曲线。用 D/max-γB(Cu-Kα)型 X 射线衍射仪测试样品的相组成。用 JEM-200CX 透射电子显微镜观察合金的显微结构^[1]。采用牛津纳米公司的三维原子探针测定添加元素原子在纳米空间的分布。采用 VSM 测试快淬薄带的磁性能，最大测试磁场为 1.8 T。

2 结果与分析

图 1 是 Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 合金 15 m/s 快淬薄带的 DTA 曲线。可以看出，曲线只在 643 °C 出现了 1 个放热峰，说明 Nd₂Fe₁₄B 和 α-Fe 两相几乎同一温度形成。然而，相变起始温度和终止温度之间的差值比较大，不利于获得尺寸分布均匀的纳米晶组织。

图 2 是 Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 合金 15 m/s 快淬薄带经过 710 °C 晶化处理 5 min 后的 TEM 图像。快淬薄带晶化后晶粒尺寸分布均匀性较差，大晶粒与小晶粒之间的尺寸差 1 倍以上。由于大晶粒在反向磁场下容易反磁化，因此磁滞回线的方形度较差，如图 3 所示。Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 合金的磁化强度随反

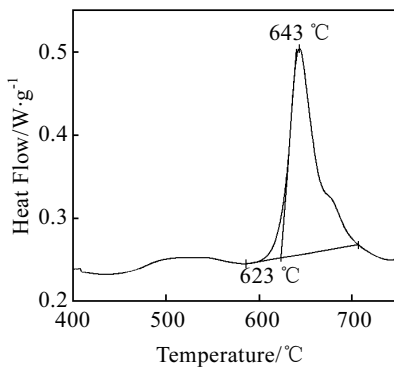


图 1 Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 合金薄带的 DTA 曲线

Fig.1 DTA curve of Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} as-spun ribbons quenched at 15 m/s speed

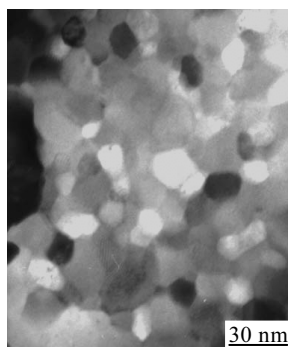


图 2 Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 合金 15 m/s 快淬薄带的 TEM 图像

Fig.2 TEM image of Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} ribbons annealed at 710 °C for 5 min

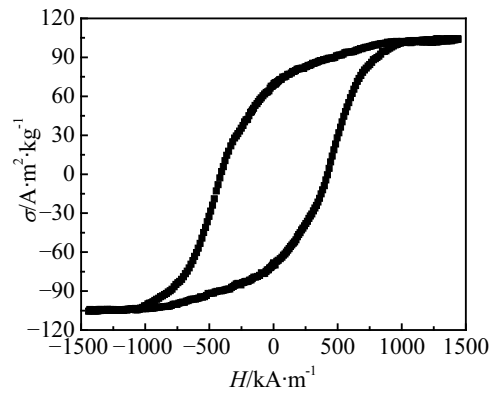


图 3 Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 合金 15 m/s 快淬薄带的磁性能

Fig.3 Magnetic hysteresis loops of Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} ribbons annealed at 710 °C for 5 min

向磁场的增加下降非常快，合金的剩磁、矫顽力也比较低。这一方面与快淬薄带中晶粒尺寸的不均匀性有关，另一方面与合金中的相组成有关。图 4 是 15 m/s 快淬薄带经过 710 °C 晶化处理 5 min 后的 XRD 图谱。可以看出，除了硬磁相 Nd₂Fe₁₄B 和软磁相 α-Fe 以外，还存在 Fe_{77.2}Nd_{22.8} 相，由于 Fe_{77.2}Nd_{22.8} 相的磁化强度较低，因此会降低快淬薄带的硬磁性能。

为了进一步研究快淬薄带晶化后显微组织的特点，采用了 3DAP 研究快淬薄带晶化后不同元素的原子分布情况。

图 5 是 Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 合金 15 m/s 快淬薄带经过 710 °C 晶化处理 5 min 后不同元素的原子分布图。从图中可以看出快淬薄带中每种元素的原子分布都不均匀，特别是某些区域的 Nd 元素含量超出了硬磁相 Nd₂Fe₁₄B 中 Nd 含量的比例，借鉴烧结 NdFeB 对类似成分相的描述，本研究将这些区域称之为“富 Nd 相区”。结合图 5、图 6 和图 7，可以看出，合金中

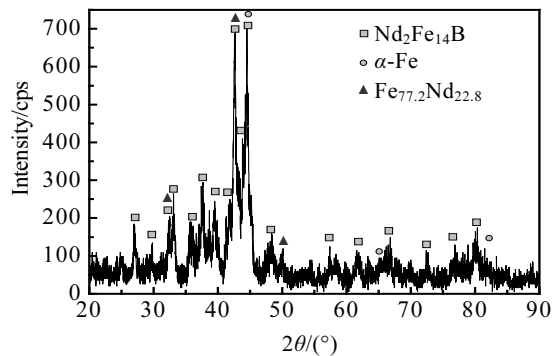


图 4 Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 合金 15 m/s 快淬薄带的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} ribbons annealed at 710 °C for 5 min

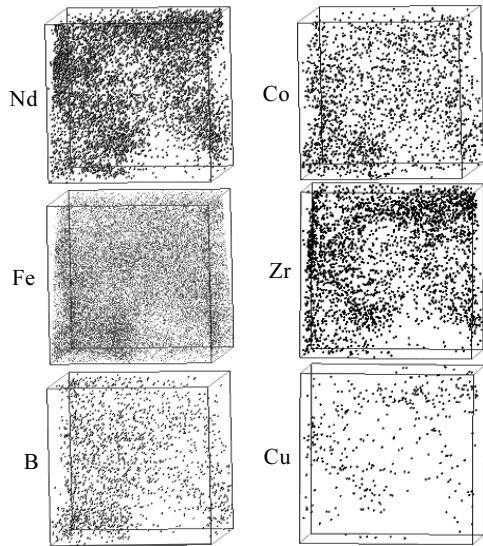


图 5 Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 合金 15 m/s 快淬薄带不同元素的原子分布图(7 nm×7 nm×8 nm)

Fig.5 3DAP results of Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} ribbons annealed at 710 °C for 4 min

既存在 Nd 和 B 含量较低的 α-Fe 相区, 又存在以 Nd、Fe 及合金元素 Zr、Co 为主, 贫 B 的富 Nd 相区 (如图 6 所示), 还存在富 Zr、Cu, 贫 Fe、Co 等其它成分的富 Nd 相区, 如图 7 所示。复杂的成分差异也是合金磁滞回线矩形度较差的主要原因之一。需要指出的是, Zr、Co 的分布情况分别与 Nd、Fe 类似, 而 Cu 则分布在富 Nd 相区。

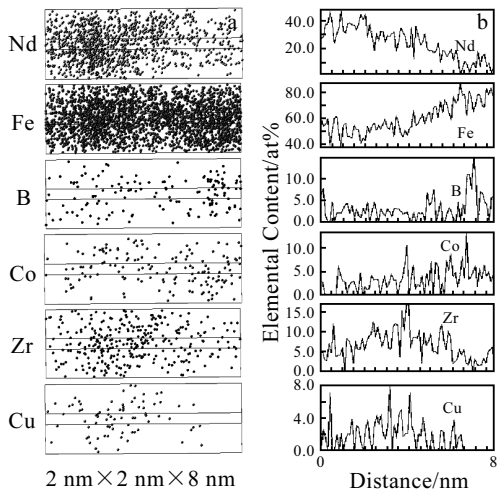


图 6 Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 合金 15 m/s 快淬薄带的元素原子分布图和浓度-深度曲线图

Fig.6 3DAP results of Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} ribbons annealed at 710 °C for 4 min (selected area 1): (a) atomic mapping of different elements and (b) composition-depth curves

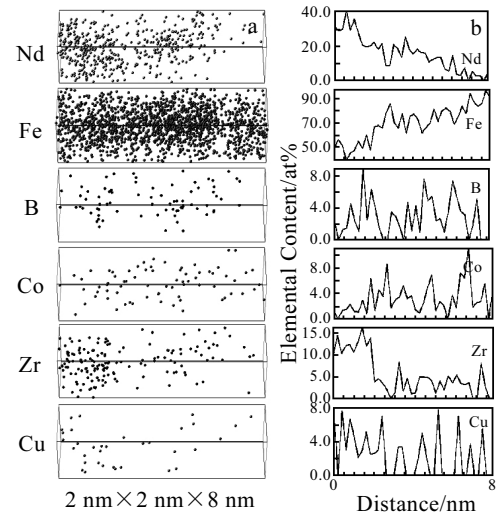


图 7 Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 合金 15 m/s 快淬薄带的元素原子分布图和浓度-深度曲线图

Fig.7 3DAP results of Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} ribbons annealed at 710 °C for 5 min (selected area 2): (a) atomic mapping of different elements and (b) composition-depth curves

图 6 和 7 分别是选择不同区域分析的结果。可以看出, 富 Nd 区中 Nd 的含量接近 20at%~30at%, 最高可达 40at%, 与 XRD 中富 Nd 相的成分接近, 这与烧结 NdFeB 中添加 Cu 元素后出现 NdFeCu 型的富钕相的现象类似^[12]。在 Nd 富集的区域 Zr 发生明显的偏聚, Cu 则分布在富 Nd 相区。在 α-Fe 相区, Zr、B 元素的含量都较低, Co 的含量偏高。

经过上述分析可以看出, Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 合金 15 m/s 快淬薄带经过 710 °C 晶化处理 5 min 后相的种类和分布变得很复杂, 存在 Nd 含量高达 30at%~40at% 的富 Nd 相区, 富 Nd 相是非磁性相^[13], 既没有高磁晶各向异性, 又没有高饱和磁化强度; Cu 在富 Nd 相存在明显的偏聚, 减弱了晶粒之间的交换耦合作用。由于该合金快淬薄带的晶化温度区间较宽, 使得早期形核生成的晶粒过分长大, 造成快淬薄带晶化后的晶粒尺寸分布不均匀。这些成为快淬薄带磁性能降低的主要原因。

Nd_{8.5}Fe_{77.6}B_{6.4}Co₄Zr₃Cu_{0.5} 快淬薄带中的富 Nd 相的发现有助于研究低熔点添加元素在热变形方法制备各向异性纳米复合永磁材料中的作用。从 Nd-Fe 二元相图可知道, 在 Nd 含量为 20at%~40at% 时, 合金的熔点约为 1100~1200 °C, 根据 Nd-Cu 二元相图可以推测, Cu 的存在还会使得富 Nd 区的熔点进一步降低。再加上热变形磁体中的稀土总量都比本研究采用的合金稀土含量高, 因此可以推测用于热变形的合金中熔

点偏低的富 Nd 相含量会较高,其在晶界的存在有利于合金 800 °C 热变形过程中硬磁相的择优取向。

3 结 论

1) $\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{77.6}\text{B}_{6.4}\text{Co}_4\text{Zr}_3\text{Cu}_{0.5}$ 合金 15 m/s 快淬薄带的晶化温度区间较宽,快淬薄带晶化后的晶粒大小分布不均匀,晶化相中存在少量 $\text{Fe}_{77.2}\text{Nd}_{22.8}$ 相,削弱了晶粒间的交换耦合作用。

2) Cu 几乎不固溶于 $\alpha\text{-Fe}$, 和 Zr 元素共同富集于 $\text{Fe}_{77.2}\text{Nd}_{22.8}$ 相区。这些相的存在,使得合金的剩余磁化强度和磁滞回线的方圆形度降低,进而降低了合金的综合磁性能。

3) 富 Nd 相熔点比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 相低,在 800 °C 时很容易变形,可能有利于热变形过程中硬磁相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的择优取向,有望通过添加 Cu 等元素利用热变形获得各向异性纳米复合永磁材料。

参考文献 References

- [1] Wang Zhanyong(王占勇), Liu Wenqing(刘文庆), Zhou Bangxin(周邦新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(5): 830
- [2] Tan Xiaohua(谭晓华), Xu Hui(徐 晖), Qi Nannan(戚楠楠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(12): 2006
- [3] Wang Zhanyong(王占勇), Zhou Bangxin(周邦新), Ni Jiansen

(倪健森) *et al. Journal of Hebei University of Technology*(河北工业大学学报)[J], 2006, 35(5): 13

- [4] Wang Wei(王 伟), Ni Jiansen(倪建森), Zhou Xiyong(周细应) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(7): 1051
- [5] Skomski R. *J Appl Phys*[J], 1994, 76(8): 7059
- [6] Lee D, Hilton J S, Liu S *et al. IEEE Trans Magn*[J], 2003, 39: 2947
- [7] Lee D, Hilton J S, Chen C H *et al. IEEE Trans Magn*[J], 2004, 40(4): 2904
- [8] Luo Yang(罗 阳), Liu Shiqiang(刘世强). *Journal of Magnetic Materials and Devices*(磁性材料及器件)[J], 2005, 36(5): 1
- [9] Saito T, Fujita M, Kuji T *et al. J Appl Phys*[J], 1998, 83(11): 6390
- [10] Chen Xiuyun(陈秀云), Jiang Zhongliang(姜忠良), Gao Tianming(高天明) *et al. Journal of Rare Earth*(稀土)[J], 2003, 20(3): 188
- [11] Li Qiang(李 强), Zhou Bangxin(周邦新). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(4): 283
- [12] Ragg Oliver M, Harris I R. *IEEE Trans Magn*[J], 1993, 29(6): 2758
- [13] Zhou Shouzeng(周寿增), Dong Qingfei(董清飞). *Ultra Strength Permanent Magnet*(超强永磁体)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999

Study on $\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{77.6}\text{B}_{6.4}\text{Co}_4\text{Zr}_3\text{Cu}_{0.5}$ Nanocomposite Permanent Magnets

Wang Zhanyong¹, Liu Wenqing², Sui Yanli³, Zhou Bangxin², Ni Jiansen², Xu Hui²

(1. Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China)

(2. Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(3. State Key Laboratory for Advanced Metal and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Microstructure of as-spun $\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{77.6}\text{B}_{6.4}\text{Co}_4\text{Zr}_3\text{Cu}_{0.5}$ ribbons after annealing treatment was investigated. Results show that the as-spun ribbons with the wheel speed of 15 m/s only have one exothermic peak, which is so wide that the grain size distribution is inhomogeneous for the annealed ribbons. A few $\text{Fe}_{77.2}\text{Nd}_{22.8}$ phases were found in the annealed ribbons, reducing the interaction coupling between the soft-magnetic and hard-magnetic phases. The analysis of three dimensional atom probe(3DAP) revealed that Cu atoms were almost insoluble in $\alpha\text{-Fe}$ phase, enriching in $\text{Fe}_{77.2}\text{Nd}_{22.8}$ phase together with Zr atoms. These phases reduced the remanence and squareness of the hysteresis loop, resulting in the decrease of the integrated magnetic properties.

Key words: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$; nanocomposite permanent magnet; magnetic properties; 3DAP; Cu

Biography: Wang Zhanyong, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, P. R. China, Tel: 0086-21-64941145, E-mail: zhanyong@sina.com