

# 纳米晶复合 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$ ( $x=0, 1, 2, 3$ ) 永磁合金的微结构和磁性能

张士岩<sup>1</sup>, 徐 晖<sup>2</sup>

(1. 上海日港置信非晶体金属有限公司, 上海 200335)

(2. 上海大学 微结构重点实验室, 上海 200072)

**摘 要:** 利用 X 射线衍射仪 (XRD)、振动样品磁强计 (VSM)、透射电子显微镜 (TEM) 和三维原子探针 (3DAP) 等研究了 Nb 元素对纳米晶复合  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) 永磁合金微结构和磁性能的影响。结果表明, 随着 Nb 元素的增加, 合金的剩磁  $J_r$  首先增加, 在 Nb 含量为 1 at% 时达到最大值 0.94 T, 继续增加 Nb 元素后, 合金的剩磁开始下降; 矫顽力  $H_c$  则随着 Nb 元素的增加逐步增加, 当 Nb 含量超过 2 at% 后, 增加幅度变缓; 合金的最大磁能积  $(BH)_{\max}$  随着 Nb 元素的增加先增加后降低, 纳米晶复合  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_{6.5}$  合金具有最优的综合磁性能, 即  $J_r=0.91\text{ T}$ ,  $H_c=663\text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\max}=120\text{ kJ/m}^3$ 。Nb 元素在合金的晶化过程中富集于晶间形成 NbFeB 相, 有利于细化晶粒尺寸, 从而提高合金的磁性能。

**关键词:** 纳米复合; NdFeB; 微结构; 磁性能; 永磁合金

中图分类号: TG132.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0122-05

1988 年, 荷兰飞利浦公司的 Coehoorn 等人<sup>[1]</sup>利用熔体快淬法制备出了  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$  非晶薄带, 经退火处理后得到的各向同性磁粉具有明显的剩磁增强效应, 宣告了纳米晶复合永磁材料的诞生。纳米晶复合永磁材料由软磁相提供高的饱和和磁化强度, 硬磁相提供高的磁晶各向异性场, 两相在纳米尺度内复合而成, 具有低稀土含量、高剩磁、相对高的矫顽力和高的理论磁能积等优良特性, 因此成为国内外研究的热点<sup>[2-6]</sup>。

为了改善纳米晶复合永磁材料的微结构进而得到优异的磁性能, 研究者一般采用改进制备工艺和优化合金成分来实现<sup>[7-12]</sup>。其中优化合金成分主要分两类情况: 一类为添加置换型元素, 如 Dy, Pr, Tb, Co 等; 另一类为添加掺杂型元素, 添加元素起到细化晶粒, 调整晶态相分布形态的作用, 如 Zr, Cr, Ga, V, Cu, Mo, Si 等, 但对于添加的微量元素影响合金微观结构的机理却鲜有报道。本文主要研究添加 Nb 元素对纳米晶复合  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) 永磁合金的微观结构和磁性能的影响, 通过三维原子探针技术深入分析 Nb 元素在合金中的存在形式以及改善合金微结构的机理。

## 1 实 验

实验采用名义成分为  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) 的系列合金 (原子分数, at%), 在高纯氩气保护气氛下, 利用真空电弧熔炼炉制备铸锭。所用原料为纯度大于 99.9% 的纯金属, B 以 Fe-B 合金形式加入。将铸锭破碎放入石英坩埚中, 在真空感应快淬炉中制备成薄带样品, 快淬速度为 18 m/s。薄带在真空管式退火炉中经 640~750 °C 退火 4 min 后, 利用 Lakeshore 7407 型振动样品磁强计测定合金薄带的室温磁性能。采用 Rigaku D/max 2550 型 X 射线衍射仪对粉末样品进行物相分析。利用型号为 JEM-200CX 的透射电镜观察合金的晶粒尺寸及分布情况。采用英国 Oxford NanoScience 公司的三维原子探针测定元素 Nb 在三维纳米空间内的分布情况。其样品制备方法如下: 将快淬条带机械研磨成细方棍 (30  $\mu\text{m}$  × 30  $\mu\text{m}$  × 10 mm), 然后用导电银胶粘结剂将样品粘到前端扁平的镍管上, 利用微电化学抛光技术将其制备成针尖样品。

## 2 结果与讨论

收稿日期: 2015-12-06

基金项目: 上海市青年科技启明星计划 (14QB1403300)

作者简介: 张士岩, 男, 1979 年生, 博士, 高级工程师, 上海日港置信非晶体金属有限公司, 上海 200335, 电话: 021-52311163, E-mail: shiyanzhang163@163.com

图 1 给出了纳米晶复合  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) 合金淬态样品的 XRD 图谱。从中可以看出, 不含 Nb 的  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79}\text{Co}_5\text{B}_{6.5}$  合金, 晶化相的衍射峰主要由硬磁相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  和软磁相  $\alpha\text{-Fe}$  组成, 同时含有少量的非晶相; 随着 Nb 元素的增多, 合金衍射峰的相对强度逐渐变弱, 表明晶化相的相对含量减少, 非晶成分逐渐增多; 在 Nb 含量为 3at% 的  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{76}\text{Co}_5\text{Nb}_3\text{B}_{6.5}$  合金中含有大量的非晶相, 晶化态组织的含量已经比较少, 即 Nb 元素的添加抑制了合金晶化相的析出, 提高了合金的非晶形成能力。

对淬态  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) 永磁合金分别在  $640\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$  进行热处理, 测得最佳性能的室温磁滞回线如图 2 所示。从中可以看到, 不含 Nb 的合金, 磁性能比较低; 添加 Nb 元素后合金的矫顽力逐步提高。值得注意的是, 添加 Nb 后合金的方形度得到明显改善, 其中含 Nb 为 2at% 的  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_{6.5}$  合金具有最好的方形度。说明此时合金中的软、硬磁

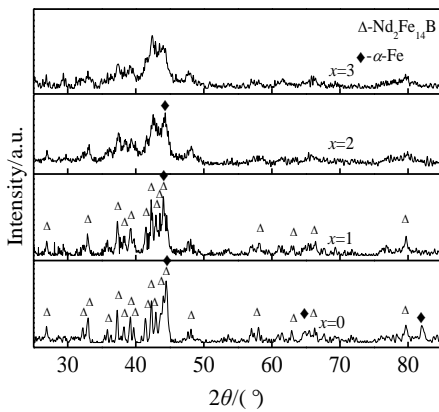


图 1 淬态  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) 合金的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns for as-spun  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) alloys

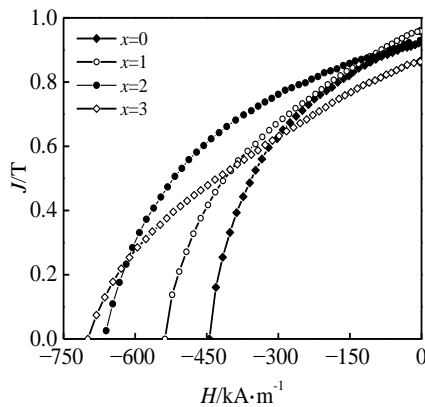


图 2  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) 合金的室温磁滞回线  
Fig.2 Hysteresis loops for  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) alloys

性相之间具有最好的交换耦合作用, 因而具有优异的磁性能。添加过多的 Nb 元素后, 合金磁滞回线的形状又变差, 方形度也出现了塌陷。说明此时软、硬磁性相之间的交换耦合作用减弱。

表 1 列出了不同 Nb 含量的  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  合金经最佳热处理后的磁性能。从中可以发现, 随着 Nb 元素的增加, 合金的剩磁  $J_r$  首先增加, 在 Nb 含量为 1 at% 时达到最大值 0.94 T。继续增加 Nb 元素后, 合金的剩磁开始下降, Nb 含量为 3 at% 时, 合金的剩磁仅有 0.87 T; 矫顽力  $iH_c$  则随着 Nb 元素的增加逐步增加, Nb 含量为 2 at% 的合金矫顽力为 663 kA/m, 较不含 Nb 的合金提高了近 50%, 当 Nb 含量超过 2 at% 后, 矫顽力增加幅度变缓。受剩磁和矫顽力的共同影响, 合金的最大磁能积  $(BH)_{\text{max}}$  开始随着 Nb 元素的增加而增加, 在 Nb 含量为 2at% 时达到最大值, 进一步增加 Nb 元素后, 由于受到剩磁显著降低的影响, 最大磁能积开始急剧下降。综合比较发现, Nb 含量为 2 at% 的快淬  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_{6.5}$  合金, 经  $710\text{ }^\circ\text{C}$  退火 4 min 后具有最优的综合磁性能, 即  $J_r=0.91\text{ T}$ ,  $iH_c=663\text{ kA/m}$ ,  $(BH)_{\text{max}}=120\text{ kJ/m}^3$ 。

图 3 给出了不同 Nb 含量的  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  合金经最佳热处理后的 XRD 图谱。从中可以看到, 所有合金的衍射峰均由硬磁相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  和软磁相  $\alpha\text{-Fe}$  组成, 且没有亚稳相产生。说明软硬磁性相充分析出; 并且随着 Nb 元素的增加, 衍射峰的半高宽也逐渐增加, 说明添加 Nb 元素后, 软硬磁相的晶粒尺寸得到细化。另外, 从图中还可以发现, 随着 Nb 元素的增加,  $\alpha\text{-Fe}$  相衍射峰的相对强度逐渐增强,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的相对强度相应变弱, 这从  $\alpha\text{-Fe}$  相的最强峰 (110) 峰和  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的最强峰 (410) 峰之间的相对强度变化上可以得到体现。也就是说, Nb 元素的添加促进了软磁相  $\alpha\text{-Fe}$  的生成, 同时抑制了硬磁相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的产生, 使得合金中软磁相的相对含量增加。

图 4a、4b 分别给出了经最佳热处理后  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{B}_{6.5}$ 、 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_{6.5}$  合金的 TEM 明场像。可以看出, 经过退火后, 不含 Nb 的  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79}\text{Co}_5\text{B}_{6.5}$  合

表 1 最佳热处理后  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) 合金磁性能

Table 1 Magnetic properties for  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) alloys annealed optimally

$x$	Annealing temperature/ $^\circ\text{C}$	$J_r/\text{T}$	$iH_c/\text{kA m}^{-1}$	$(BH)_{\text{max}}/\text{kJ m}^{-3}$
0	700	0.92	445	104
1	680	0.94	547	108
2	710	0.91	663	120
3	710	0.87	700	94

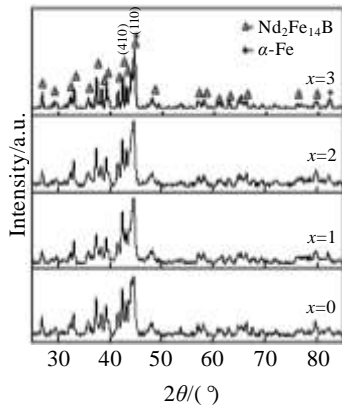


图 3 最佳热处理后  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) 合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns for  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) alloys annealed optimally

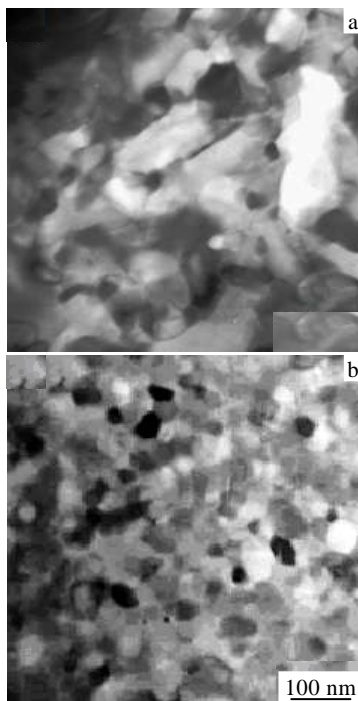


图 4 最佳热处理后  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  合金的 TEM 照片  
Fig.4 TEM images for  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  alloys annealed optimally: (a)  $x=0$  and (b)  $x=2$

金平均晶粒尺寸较为粗大，且大小分布不均匀，个别较大晶粒尺寸超过 100 nm，相应的合金磁性能也较差；含 Nb 为 2 at% 的  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_{6.5}$  合金，则晶粒尺寸明显细化且分布更加均匀，平均晶粒尺寸约 40 nm，优化的材料微结构有利于增强软硬磁相之间的交换耦合作用，提高合金的磁性能。

总结以上分析可知，添加 Nb 元素后合金的晶粒尺寸明显细化，有利于增强软、硬磁性相之间的交换

耦合作用，从而提高剩磁；同时，添加 Nb 元素后合金中软磁相  $\alpha\text{-Fe}$  的相对含量增加，然而表 1 显示添加过多的 Nb 元素后合金的剩磁反而降低；另外，合金的矫顽力则随 Nb 含量的增多逐步增加。为了解释这些现象，接下来将利用更微观的三维原子探针技术，从原子角度来分析 Nb 元素在合金中的分布状态与存在形式，并探讨 Nb 元素提高合金矫顽力、改善合金微结构的机理。

图 5 为经最佳热处理后  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_{6.5}$  合金中不同元素的原子分布图和浓度-深度曲线图，直观地描述了不同元素的原子分布特征以及各个元素定量分析的结果。从中可以明显看出，在某些区域内元素原子分布的起伏变化。分析如下：在所研究的体积空间内存在 2 个相，相界面由垂直的黑线标出。在左、右两端区域内，元素 Nd、Fe、B 的原子分数之比基本为 2:14:1，故可以断定该区域为硬磁相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。元素 Nb 在中间区域内明显富集，同时该区域内几乎不存在 Nd 原子，Co 原子的含量也非常少，B 原子在富 Nb 区域内也存在较明显的富集，同时还存在一定含量的 Fe 原子。从图 5b 可以知道，该晶间区域中 Nb、Fe、B 元素的原子峰值分数分别为 26 at%、48 at%、26 at%，故该晶间相的基本成分可以近似为  $\text{Nb}_{26}\text{Fe}_{48}\text{B}_{26}$ 。因此，可以认为该区域由硬磁相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  和晶间相  $\text{NbFeB}$  组成。Wu 等<sup>[13]</sup>在研究纳米晶  $\text{NdFeB}$  时也发现了晶间  $\text{NbFeB}$  相的存在，但未从原子角度给予微观分析。

在硬磁相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  中，B 的化学计量成分为 5.88 at%，在所研究的  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_{6.5}$  合金中形成  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相只需 4.75 at% 的 B 元素，因而合金中多余的 B 原子在晶化过程中一定会被排斥于  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相之外；高熔点元素 Nb 在软、硬磁相中的溶解度较小，因此 Nb 原子和多余的 B 原子都将排斥于晶化相之外，并富集于晶间，形成了  $\text{NbFeB}$  晶间相。在合金的晶化过程中，Nb 原子在非晶相中的含量逐渐增多，造成非晶晶化需要克服的能量增大，从而提高了合金的非晶稳定性。同时， $\text{NbFeB}$  晶间相在界面上的钉扎效应使得软、硬磁性相晶界的迁移变得困难，即增加了晶粒长大的阻力，因此含 Nb 合金晶粒细化的主要原因在于晶间  $\text{NbFeB}$  相的存在。另一方面，晶间  $\text{NbFeB}$  相的存在，削弱了硬磁相之间的相互作用，从而抑制了磁晶各向异性的平均效应，增加了硬磁相的磁晶各向异性场，从而使合金的矫顽力得到提高。另外，由于添加 Nb 元素后，合金的晶粒尺寸细化，增加了软、硬磁相之间的交换耦合作用，从而产生了剩磁增强效应；但是 Nb 为非磁性元素，形成的富 Nb 晶间  $\text{NbFeB}$  相的饱和磁化强度远低于软磁相  $\alpha\text{-Fe}$  的饱和磁化强度，因而

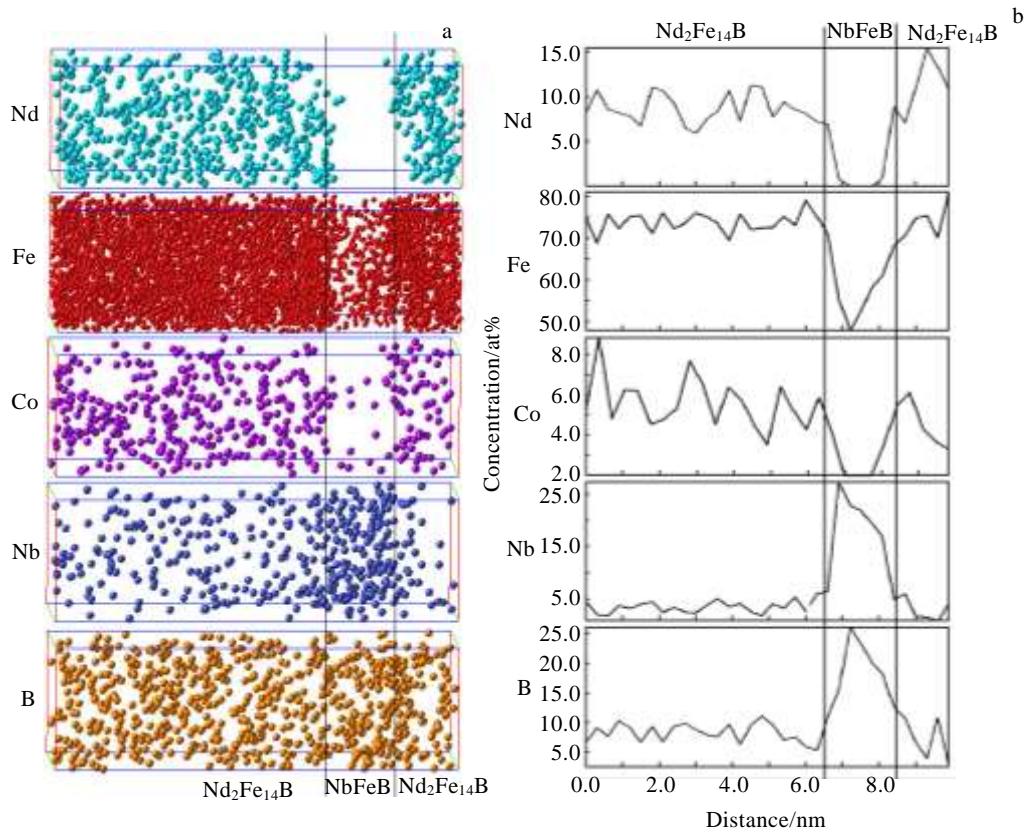


图 5 最佳热处理后  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_{6.5}$  合金的 3DAP 原子分布图和浓度-深度曲线图

Fig.5 3DAP atomic distribution (a) and concentration-depth maps (b) for the  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_{6.5}$  alloy annealed optimally

添加过量的 Nb 元素, 合金的剩磁又开始降低。

综上所述, 在纳米晶复合  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) 永磁合金中, 晶间 NbFeB 相具有以下作用: 可以提高合金的非晶稳定性; 具有明显的细化晶粒作用; 减弱硬磁相之间的相互作用, 从而大幅提高合金的矫顽力; 当添加过量 Nb 元素时, NbFeB 相的低软磁性将导致合金的剩磁降低, 进而减小了合金的最大磁能积。

### 3 结 论

1) 随 Nb 元素的增加, 纳米晶复合  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) 永磁合金的剩磁  $J_r$  首先增加, 在 Nb 含量为 1 at% 时达到最大值, 继续增加 Nb 后剩磁开始下降。

2) 矫顽力  $iH_c$  则随着 Nb 元素的增加逐步增加, Nb 含量为 2 at% 的合金矫顽力为 663 kA/m, 较不含 Nb 的合金提高了近 50%。

3) 最大磁能积  $(BH)_{\max}$  随着 Nb 元素的增加先增加后降低, 纳米晶复合  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_{6.5}$  合金, 经 710 °C 退火 4 min 后具有最优的综合磁性能, 即  $J_r = 0.91$  T,  $iH_c = 663$  kA/m,  $(BH)_{\max} = 120$  kJ/m<sup>3</sup>。

4) Nb 元素在合金的晶化过程中富集于晶间形成 NbFeB 相, 有利于细化晶粒尺寸, 提高合金的矫顽力, 但由于 NbFeB 相的软磁性能低, 添加过量的 Nb 后合金的剩磁降低。

### 参考文献 References

- [1] Coehoorn R, Mooij de B, Buschow K. *J Phys C*[J], 1988, 8: 669
- [2] Liu Z W, Davies A H. *J Magn Magn Mater*[J], 2005, 290: 1230
- [3] Tao Xueyun(陶雪云), Xu Hui(徐 晖), Tan Xiaohua(谭晓华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(5): 947
- [4] Yang S, Song X P, Gu B X. *J Alloy Compd*[J], 2005, 394: 1
- [5] Wang Ying(王 迎), Wang Erde(王尔德). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(6): 1089
- [6] Chang W C, Chang J K, Chang H W. *Physica B*[J], 2003, 627: 296
- [7] Zhang Ran(张 然), Liu Ying(刘 颖), Tang Jie(唐 杰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(2): 325
- [8] Skomski R, Coey J. *Phys Rev B*[J], 1993, 48: 15 812

- [9] Ji Q G, Gu B X, Tang S L *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2003, 257: 146
- [10] Betancourt I, Davies A H. *J Magn Magn Mater*[J], 2003, 261: 328
- [11] Bai F M, Jiang Z L, Chen X Y. *J Alloy Compd*[J], 2002, 343: 60
- [12] Grady K, Hilo M, Chantrell R. *IEEE Trans on Magn*[J], 1993, 29: 2608
- [13] Wu Y Q, Kramer M, Chen Z *et al.* *IEEE Trans on Magn*[J], 2003, 39: 2935

## Microstructure and Magnetic Properties of Nanocomposite $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$ ( $x=0, 1, 2, 3$ ) Permanent Alloys

Zhang Shiyan<sup>1</sup>, Xu Hui<sup>2</sup>

(1. Shanghai Rigang Zhixin Amorphous Metals Co., Ltd, Shanghai 200335, China)

(2. Laboratory for Micro-structure, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** Nanocomposite  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) alloys were prepared by melt-spinning at a rate of 18 m/s cooperating with subsequent annealing. The effects of Nb content on microstructure and magnetic properties for the alloys have been studied by XRD, VSM, TEM and 3DAP. The results show that the  $J_r$  firstly increases with the increasing of Nb content from 0.92 T up to 0.94 T at  $x=1$ , and then decreases obviously with further Nb addition. The  $H_c$  increases monotonically and then increases at a lower rate when the Nb content exceeds 2at%. The  $(BH)_{\max}$  appears to increase from 104  $\text{kJ/m}^3$  at  $x=0$  to a maximum of 120  $\text{kJ/m}^3$  at  $x=2$ , and then decreases sharply. An intergranular NbFeB phase with chemical composition near the Nb:Fe:B stoichiometry of 26: 48: 26 between the  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  interfaces is found in  $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_{6.5}$  by the 3DAP technique, which provides direct evidence of magnetic properties improvement.

**Key words:** nanocomposite; NdFeB; microstructure; magnetic properties; permanent alloys

---

Corresponding author: Zhang Shiyan, Ph. D., Senior Engineer, Shanghai Rigang Zhixin Amorphous Metals Co., Ltd, Shanghai 200335, P. R. China, Tel: 0086-21-52311163, E-mail: shiyanzhang163@163.com