

Nb 在单相 Nd₂Fe₁₄B 纳米晶合金晶化过程中的作用

隋延力¹, 王占勇², 包小倩¹, 张茂才¹, 周寿增¹

(1. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

(2. 上海应用技术学院, 上海 200235)

摘要: 利用 X 射线衍射、透射电镜和三维原子探针(three-dimensional atom probe, 简称 3DAP)等研究 Nb 在单相 Nd₂Fe₁₄B 纳米晶永磁合金的作用机制。结果表明, Nb 的添加提高了合金的非晶形成能力和非晶的热稳定性, 使得合金最佳晶化温度升高。三维原子探针分析表明, Nb 一方面分布在非晶基体中, 另一方面在淬态薄带中存在不同程度的偏聚, 这些 Nb 富集区中存在大量 B 元素, 稀土含量很少, 甚至不存在, 含有部分 Fe 元素。Nb 富集区的存在阻碍新生 Nd₂Fe₁₄B 相的长大, 使晶化后的组织细小且均匀, 提高了合金的磁性能。

关键词: Nd-Fe-B; 纳米晶; Nb; 晶化; 三维原子探针

中图分类号: TG132.2; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1164-05

纳米磁性材料是近年来磁性材料研究最热的领域之一, 由于纳米尺度晶粒间交换耦合作用的存在, 材料出现剩磁增强效应等物理现象, 最典型的材料是以软磁性相 Fe₃B 或 α -Fe 与硬磁性相 Nd₂Fe₁₄B 为主要组成的纳米晶双相复合永磁材料, 这些材料中虽然存在大量软磁性相, 却表现出单一的硬磁性特征。值得指出的是这种材料的理论磁性能比目前实际材料的约高出 1 倍^[1]。然而经过多年的研究, 这类材料的磁性能一直没有达到预期的理论值, 虽然已经进入产业化, 但应用领域受到限制。

相对于纳米晶双相复合永磁材料, 单相纳米晶 Nd₂Fe₁₄B 永磁材料具有高矫顽力、高剩磁和较好的综合性能, 其制备工艺也可以采用熔体快淬获得非晶薄带, 然后经非晶晶化处理获得纳米晶^[2]。但是, 由于非晶相与晶化相之间的差异小, 晶化过程中晶粒尺寸不易控制, 容易出现晶粒的异常长大, 严重降低材料的磁性能。为了获得均匀细小的纳米晶结构, 添加微量合金元素有助于控制晶粒粗化^[3~5]。

Nb 是 Nd-Fe-B 永磁材料微合金化最常用的添加元素^[6~9]。烧结 Nd-Fe-B 中添加 Nb 元素后, 在硬磁性相的界面形成 NbFe 化合物, 从而达到控制晶粒长大的目的^[6]; 在 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 纳米复合永磁材料中添加 Nb 元素后, Nb 以 NbFeB 的形式存在于 Nd₂Fe₁₄B 硬磁性相的界面, 也起到了细化晶粒的作用^[7]; 在 Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B 纳米复合永磁材料中添加 Nb 和 Cu 元素后, 富集 Nb 和 Cu 的原子团簇的析出提高了 Fe₃B

相的形核率, 从而抑制 Fe₃B 相的长大, 进而增强软磁性相和硬磁性相之间的交换耦合作用^[8]。

然而在单相纳米晶 Nd-Fe-B 永磁合金中, 添加 Nb 起到何种作用? 其作用机制是什么? 至今尚未见文献的报道。本实验的目的是采用透射电镜、三维原子探针等研究单相 Nd₂Fe₁₄B 纳米晶永磁材料中添加 Nb 元素对合金晶化过程的影响, 以探明 Nb 在单相纳米晶 Nd-Fe-B 永磁合金系的作用机制。

1 实验

以工业纯的 Nd、Fe、Nb 和 B-Fe 为原材料, 按照名义成分为 Nd_{12.3}Fe_{81.7-x}Nb_xB_{6.0}(at%) ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$), 采用 WS-4 真空非自耗电弧炉熔炼母合金, 每个母合金铸锭约 50 g, 反复熔炼 3~4 次(每次熔炼前合金铸锭需要翻一次), 用真空感应快淬熔炼炉对母合金铸锭进行重熔, 制备快淬薄带试样, 炉内采用高纯氩气保护, 辊轮表面线速度为 15~30 m/s, 带厚 40~50 μm 。薄带试样在真空热处理炉中进行晶化处理, 真空度为 $4 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 退火温度 550~800 $^{\circ}\text{C}$, 退火时间 10 min。采用 DSC 热分析仪分析合金的晶化特征, 实验时升温速度为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 用 X 射线衍射仪(Cu-K α)、透射电镜以及高分辨电镜等分析合金的相组成和微观结构; 用三维原子探针研究合金中不同元素的分布, 特别是 Nb 对晶化过程的作用; 采用 LDJ9600 型振动样品磁强计(VSM)测量试样的磁性能。

收到初稿日期: 2008-06-22; 收到修改稿日期: 2008-08-21

作者简介: 隋延力, 女, 1961 年生, 博士生, 研究员, 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083, 电话: 010-82375310, E-mail: yls@admin.ustb.edu.cn

2 结 果

图 1 是 Nd_{12.3}Fe_{81.7-x}Nb_xB_{6.0}(x=0, 1)合金 V=30 m/s 的淬态 XRD 图谱。结果表明, x=0 的合金薄带淬态试样已经存在明显的 Nd₂Fe₁₄B 的晶态相, 然而在相同条件下获得 x=1 的合金快淬态, 其 XRD 谱是漫散射的, 具有典型的非晶态特征, 说明 Nb 的添加提高了合金的非晶形成能力。该合金添加 1% Nb, 在 30 m/s 的淬态条件下, 已足够抑制晶态相的形成, 从而获得非晶态。DSC 分析发现, Nb 的添加使得淬态薄带的晶化温度升高, 说明 Nb 的添加提高了淬态薄带的热稳定性。

表 1 是不同 Nb 含量快淬薄带在淬态和最佳条件下晶化处理后的磁性能。可以看出, 对于不含 Nb 的合金薄带, 淬态与最佳晶化态的磁性能大体相同, 因为在淬态下合金薄带的 B_r、H_{ci}、(BH)_m 都已很高, 而含 Nb 量高于 0.5 %at 以上, 合金薄带经晶化退火后, 其磁性能均有显著提高。例如 x=2.0 和 x=2.5 的合金薄带经最佳温度(650 °C)退火 10 min, 剩磁 B_r 分别由 0.9, 0.03 T 提高到 0.96 和 0.87 T, 矫顽力 H_{ci} 分别由 922.3, 4.9 kA·m⁻¹ 提高到 980.7 和 963.8 kA·m⁻¹, 磁能积(BH)_m 分别由 126.6 和 0 kJ·m⁻³ 提高到 139.6 和 118.1 kJ·m⁻³。其中 x=0.5 的合金经最佳

退火处理后, 磁性能提高并不明显, 但 B_r 和(BH)_m 的数值是最高的。由表 1 还可看出, 随 Nb 含量的提高, 获得最佳磁性能的晶化处理温度升高, 例如 x=0, x=0.5, x=2.0 和 x=2.5 的合金最佳晶化温度分别为 500, 600, 650 和 650 °C。当 x=0.5 的合金快淬薄带在 600 °C 退火处理 10 min 后, 可得到最佳磁性能为 B_r=1.02 T, H_{ci}=868.0 kA·m⁻¹, (BH)_m=141.1 kJ·m⁻³。

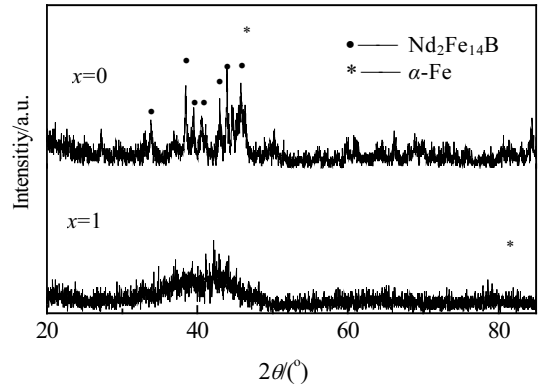


图 1 Nd_{12.3}Fe_{81.7-x}Nb_xB_{6.0} 淬态薄带(淬速为 30 m/s)的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Nd_{12.3}Fe_{81.7-x}Nb_xB_{6.0} as-spun ribbons with spinning speed 30 m/s

表 1 Nd_{12.3}Fe_{81.2-x}Nb_xB_{6.0} 最佳性能及其晶化工艺

Table 1 The optimum magnetic properties and the corresponding crystallization process for Nd_{12.3}Fe_{81.7-x}Nb_xB_{6.0} ribbons

Nb/at%	Optimum magnetic properties				Crystallization process			
	(BH) _m /kJ·m ⁻³		H _{ci} /kA·m ⁻¹		B _r /T		Temperature/°C	Time/min
	As-spun	Annealed	As-Spun	Annealed	As-Spun	Annealed		
0	96.3	90	582.6	640	0.85	0.88	500	10
0.5	104.8	141.1	816.9	868.0	0.82	1.02	600	10
2.0	126.6	139.6	922.3	980.7	0.90	0.96	650	10
2.5		2.4		48		0.52	600	10
2.5	0	118.1	4.9	963.8	0.03	0.87	650	10

图 2 是 Nd_{12.3}Fe_{79.2}Nb_{2.5}B_{6.0} 合金快淬薄带分别于 600 和 650 °C 晶化退火 10 min 的 TEM 照片。图 2a 表明, 微区电子衍射环不完全连续, 说明在该状态中合金薄带中存在非晶相和 Nd₂Fe₁₄B 的晶体相。粗略估计晶粒尺寸为 20~30 nm。相同成分和相同条件的合金薄带经 650 °C 晶化处理 10 min 后, 其微区电子衍射环变得不连续, 说明此时非晶相大大地减少, Nd₂Fe₁₄B 的晶化相的体积分数大大地增加。用相同方法判断其晶粒尺寸仍然为 20~30 nm, 晶粒尺寸没有明显地增加。

图 3 是 Nd_{12.3}Fe_{79.2}Nb_{2.5}B_{6.0} 合金淬态(V=30 m/s)薄带的 3DAP 原子分布图和成分分布图。可以看出, 在淬态薄带中, 尽管是非晶态, Nb 呈现不均匀分布, 一部分 Nb 元素分布在非晶态基体中, 另一部分 Nb 元素出现富集区, 而且在快淬薄带中 Nb 富集区的成分存在较大差异。在图 3 中, 还可以看出, 这种 Nb 富集区以 Nb 和 B 为主, 不含有稀土元素 Nd, Fe 元素的含量也不高, 这一区域 Nb、Fe 和 B 的原子含量比例接近 1:1:1, 与含 Nb 纳米复合永磁材料晶化后的富 Nb 相成分接近^[7]。因此, 这种成分的 Nb 富集区的存在,

在晶化过程中起到阻碍晶化相晶粒长大的作用, 有利于改善合金的微观组织。然而, 由于该析出物不具有硬磁性特征, 因此会降低合金的剩磁。

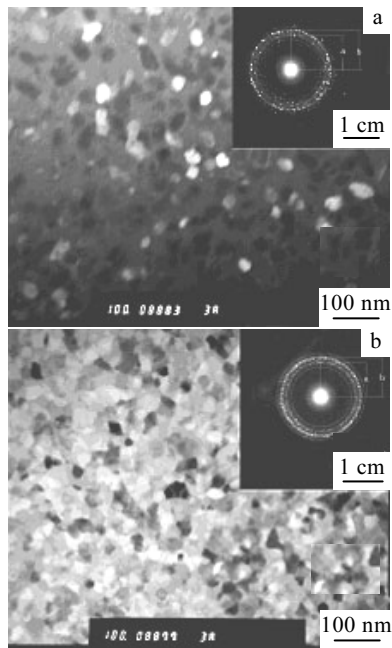


图 2 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_{6.0}$ 合金分别经过 600 和 650 °C 晶化处理 10 min 后的 TEM 照片

Fig.2 TEM images for $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_{6.0}$ alloys annealed at 600 °C (a) and 650 °C (b) for 10 min

3 讨论

上述实验结果表明, 在 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{81.7-x}\text{Nb}_x\text{B}_{6.0}$ 单相合金快淬薄带试样中, Nb 对合金非晶相的形成和其晶化过程、晶化及其显微结构和磁性能有重大影响。

该合金不含 Nb 在甩带速度 $V=30 \text{ m/s}$ 时, 在淬态合金薄带中已形成 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的晶体相, 当 $x=1.0\%$ 时, 相同条件下, 淬态合金薄带是完全非晶态, 说明在该合金中 Nb 含量大于 $x=1.0\%$, 可抑制晶化相形成, 而有利于获得完全的非晶态。随 Nb 含量增加, 合金薄带 2:14:1 相的晶化温度提高。例如 $x=1.0\%$ 的合金与 $x=0$ 的合金相比, 晶化温度由 575 提高到 602 °C, 提高 27 °C^[10]。

Nb 的添加不仅有利于提高合金非晶态的形成能力, 提高了晶化温度, 同时 Nb 的添加有利于阻碍薄带合金晶粒尺寸的长大。在 $x=0$ 薄带合金中, 500 °C 晶化处理 10 min, 合金的磁性能为 $B_r=0.88 \text{ T}$, $H_{ci}=640 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_m=90 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 此时合金薄带的晶粒尺寸为 70~90 nm (图 4a)。当合金薄带在 650 °C 晶化处理

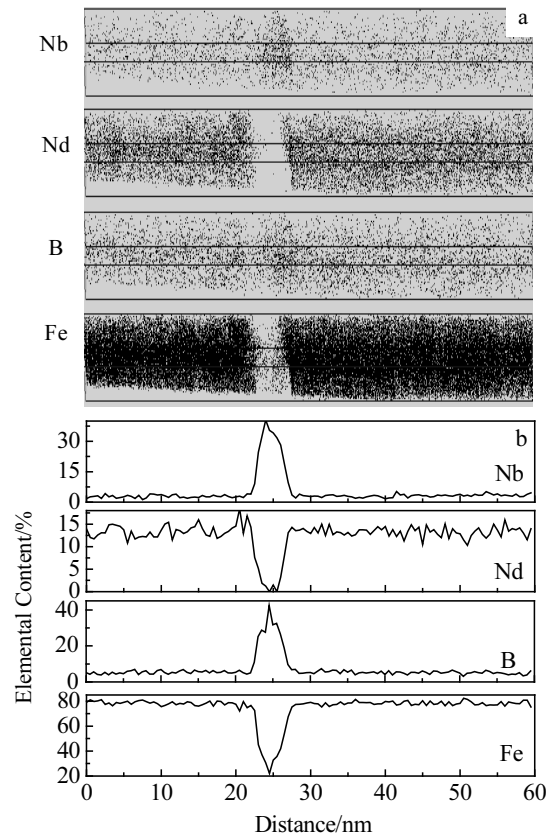


图 3 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_{6.0}$ 合金淬态 ($V=30 \text{ m/s}$) 的 3DAP 原子分布图(a)和 Nb, Nd, B, Fe 成分分布图(b)

Fig.3 3DAP atomic mapping (a) and elemental distribution (b) of $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{79.2}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_{6.0}$ as-spun ribbons ($V=30 \text{ m/s}$)

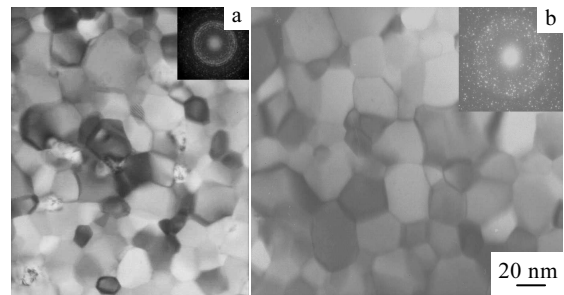


图 4 $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{81.7}\text{B}_6$ 合金分别经过 500 和 650 °C 晶化处理 10 min 后的 TEM 照片

Fig.4 TEM images for $\text{Nd}_{12.3}\text{Fe}_{81.7}\text{B}_6$ alloys annealed at 500 °C (a) and 650 °C (b) for 10 min

10 min 后, 合金薄带的磁性能降低到 $B_r=0.58 \text{ T}$, $H_{ci}=220 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_m=16 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 与 500 °C 晶化的性能相比, B_r 、 H_{ci} 、 $(BH)_m$ 分别降低 34%、65%、82%。原因是在 650 °C 晶化退火 10 min 后晶粒已长到 120

nm(图 4b),从而导致磁性能显著地降低。也就是说 $x=0$ 的合金, 650 °C 晶化处理, 磁性能变化不是晶化过程引起, 而主要是晶粒长大造成的。因为 $x=0$ 合金薄带在淬态已大部分完成晶化, 650 °C 晶化处理主要是晶粒长大的过程, 从而导致磁性能降低。

然而在 $x=2.5$ 薄带合金中经 600 和 650 °C 晶化退火 10 min 后, 其磁性能由 $B_r=0.52$ T, $H_{ci}=48$ kA·m⁻¹, $(BH)_m=2.4$ kJ·m⁻³ 提高到 $B_r=0.87$ T, $H_{ci}=963.8$ kA·m⁻¹, $(BH)_m=118.1$ kJ·m⁻³, 它们分别提高 67%、1907.9% 和 4822.1%。显微组织观察表明, 600 °C 晶化退火 10 min, 试样还有相当数量的非晶相, 晶粒尺寸为 20~30 nm, 而 650 °C 晶化处理 10 min, 非晶相已全部转化 2:14:1 晶体相, 但其晶粒尺寸没有明显长大, 仍然保持 20~30 nm。实验结果表明, $x=2.5$ 合金 650 °C 晶化后其磁性能提高主要是由晶化更加完全, 也就是说 $x=2.5$ 合金 650 °C 晶化退火的过程是继续由非晶转变为晶体的晶化过程引起的。

为什么 $x=2.5$ 和 $x=0$ 合金的晶化过程、显微结构、磁性能有如此大的差别呢? 三维原子探针(3DAP)的研究分析表明, $x=2.5$ 的合金在 $V=30$ m/s 的快淬态, 尽管是完全的非晶态, 但 Nb、Nd、B、Fe 等组分在淬态(非晶态)中的分布是不均匀的, 根据 3DAP 的实验结果可以推断, 在 $x=2.5$ 合金 $V=30$ m/s 薄带的淬态中, Nb 原子和 B 原子局部区域富集, 形成一个类网格的结构。在晶化处理过程中, 首先在网格内部形成 2:14:1 晶粒, 而随后的晶化过程是 2:14:1 晶粒的长大, 其晶粒尺寸大体上被富 Nb 和富 B 的富集区限制, 因此使得 $x=2.5$ 合金 $V=30$ m/s 的薄带在 600 °C 晶化退火 10 min, 是 2:14:1 相形核的过程, 但晶化不完全。650 °C 晶化处理, 是 2:14:1 相晶粒长大, 即继续晶化的过程, 但继续晶化、晶粒长大受到富 Nb 和富 B 相的阻碍, 使晶粒尺寸不能过分长大。从而使 $x=2.5$ 合金薄带在 650 °C 晶化处理获得较高的磁性能。

在淬态薄带中呈现不均匀分布, 除了 Nb 的富集区外, 非晶基体中存在大量 Nb 元素, 而 Nb 几乎不溶于 Nd₂Fe₁₄B 相, 因此, 在晶化过程中, Nd₂Fe₁₄B 相形成的同时, Nb 元素将向新生 Nd₂Fe₁₄B 相与未转变的非晶相的界面扩散, 这一扩散过程一方面使得晶化相 Nd₂Fe₁₄B 相的前沿 Nb 元素浓度不断增加, 提高了 Nd₂Fe₁₄B 相长大的阻碍效果, 另一方面使得未转变的非晶相中 Nb 元素的浓度增加, 进而使得残余非晶相的稳定性更高, 残余非晶相转变所需要的能量也更高, 非晶实现完全晶化的温度升高。

4 结 论

1) 添加 Nb 提高了合金的非晶态的形成能力, 并且使得非晶的热稳定性提高, 进而提高 2:14:1 相的晶化温度, 使合金快淬薄带的最佳热处理温度升高。

2) Nb 在非晶态不均匀分布, Nb 存在一定的偏聚, 不同区域的偏聚浓度有所差异; Nb 在晶态也是不均匀分布。

3) Nb 富集区的存在有助于阻碍晶化相晶粒的粗化, Nb 有效地细化合金晶粒尺寸。

4) Nb 的添加提高了单相 2:14:1 纳米晶合金的磁性能。

5) Nd_{12.3}Fe_{81.2}Nb_{0.5}B_{6.0} 的合金初始快淬薄带在 600 °C 退火处理 10 min 后, 可得到最佳磁性能为 $B_r=1.02$ T, $H_{ci}=868.0$ kA·m⁻¹, $(BH)_m=141.1$ kJ·m⁻³。

参考文献 References

- [1] Schrefl T, Fischer R, Fidler J *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 1994, 76 (10): 7053
- [2] Zhang Mingang(张敏刚), Jin Zhihao(金志浩), Guo Dongcheng(郭东城). *Journal of Xi'an Jiaotong University*(西安交通大学学报)[J], 2000, 34(10): 53
- [3] Zou Hanchang(邹汉昌), Zhang Maocai(张茂才), Bao Xiaoqian(包小倩) *et al.* *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2006, 28(4): 365
- [4] Bai F M, Jiang Zh L, Chen X Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 343: 60
- [5] Wang Zhanyong(王占勇), Zhou Bangxin(周邦新), Xu Hui(徐晖) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 1
- [6] Cheng Wenhao(成问好), Li Wei(李卫), Li Chuanjian(李传健). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2001, 50(1): 139
- [7] 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
- [8] Ping D H, Hono K, Kanekiyo H *et al.* *Acta Mater*[J], 1999, 47(18): 4641
- [9] Liu Jinyun(刘锦云) Zha Wusheng(查五生), Chen Debo(陈德波) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(11): 1987
- [10] Sui Yanli(隋延力), Chen Zhian(陈治安), Bao Xiaoqian(包小倩) *et al.* *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2007, 29(7): 708

The Roles of Nb in Crystallization Procedure of Nano-Crystal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Permanent Magnet

Sui Yanli¹, Wang Zhanyong², Bao Xiaoqian¹, Zhang Maocai¹, Zhou Shouzeng¹

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

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

Abstract: The roles of Nb played in crystallization procedure of nano-crystal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ permanent magnet were investigated by XRD, TEM and 3DAP. The results revealed that the addition of Nb improved the glass formation ability of the alloys and the thermal stability of the as-spun amorphous ribbons, as well as improving the optimum crystallization temperature. Nb atoms, together with more B atoms and some Fe atoms, had some enrichment in the as-spun ribbons, but few or no Nd atoms were found at these Nb-enriched regions. Nb-enriched phase hindered the growth of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains, refined the microstructure and improved the magnetic properties.

Key words: Nd-Fe-B; nano-crystal; Nb; crystallization; 3DAP

Biography: Sui Yanli, Candidate for Ph. D., Researcher, State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82375310, E-mail: yls@admin.ustb.edu.cn