

上海大学出版社

2006年上海大学博士学位论文 56



$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米复合 永磁材料结构和磁性能的研究

- 作者：王占勇
- 专业：材料学
- 导师：周邦新




2006年上海大学博士学位论文 56



$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米复合 永磁材料结构和磁性能的研究

- 作者：王占勇
- 专业：材料学
- 导师：周邦新



TM273-533
WZY

Shanghai University Doctoral Dissertation (2006)

**Investigation on Microstructure and
Magnetic Properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/$
 α - Fe Nanocomposite Magnets**

Candidate: Wang Zhanyong

Major: Material Science

Supervisor: Zhou Bangxin

Shanghai University Press

• Shanghai •

图书在版编目(CIP)数据

2006年上海大学博士学位论文.第2辑/博士学位论文编辑部编. —上海:上海大学出版社,2010.6

ISBN 978-7-81118-513-3

I. 2... II. 博... III. 博士—学位论文—汇编—上海市—2006 IV. G643.8

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第162510号

2006年上海大学博士学位论文
——第2辑

上海大学出版社出版发行

(上海市上大路99号 邮政编码200444)

(<http://www.shangdapress.com> 发行热线66135110)

出版人:姚铁军

*

南京展望文化发展有限公司排版

上海华业装潢印刷厂印刷 各地新华书店经销

开本 890×1240 1/32 印张 278 字数 7 760 千

2010年6月第1版 2010年6月第1次印刷

印数:1—400

ISBN 978-7-81118-513-3/G·514 定价:880.00元(44册)

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查,确认符合上海大学博士学位论文质量要求。

答辩委员会名单:

- | | | |
|---------|------------------|--------|
| 主任: 刘公强 | 教授, 上海交大物理系 | 200240 |
| 委员: 严彪 | 教授, 同济大学材料学院 | 200092 |
| 寇一鸣 | 教授, 上海工程技术大学材料学院 | 200336 |
| 陈刚 | 研究员, 核工业第八研究所 | 201800 |
| 李瑛 | 教授, 上海大学材料所 | 200072 |
| 导师: 周邦新 | 研究员, 上海大学材料所 | 200072 |

学大工上

合齐人前,查审员委材全会员委辑答空文尔本
。朱要量理文尔立学上制学大工上

评阅人名单:

- | | | |
|------------|----------------|--------|
| 刘公强 | 教授, 上海交大物理系 | 200240 |
| 李养贤 | 教授, 河北工业大学材料学院 | 300130 |
| 强颖怀 | 教授, 中国矿业大学材料学院 | 221008 |

评议人名单:

- | | | |
|-----------|---------------|--------|
| 陈刚 | 研究员, 核工业第八研究所 | 201800 |
| 徐晖 | 研究员, 上海大学材料所 | 200072 |

答辩委员会对论文的评语

学士 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米复合永磁材料的性价比高,是目前永磁材料中的一个研究热点。论文选择了具有应用价值的合金体系,研究了添加合金元素、制备工艺对显微结构和磁性能的影响。特别是利用三维原子探针的分析方法,研究了添加合金元素在快淬薄带晶化处理前后的分布,获得了一些有意义的结果,可作为今后合金成分设计的参考。研究结果表明:

(1) 合金中添加 3at%Zr 和 5at%Co 时,在快淬非晶薄带中存在富 Zr 和富 Co 的原子团簇,大小为 2 nm 左右,密度达 $10^6/\mu\text{m}^3$ 。团簇中 Zr 和 Co 的含量分别是平均添加量的 10 倍和 6 倍。这种团簇的存在有利于晶化后获得细小的纳米晶粒。

(2) 添加 Nb、Zr 和 V 等高熔点元素的快淬薄带晶化处理后,观察到晶界上存在 Fe-Nb-B 的非晶相、 $(\text{Zr},\text{Nb})\text{Fe}_2$ 金属间化合物和 Fe-(V,Nb,Zr)-B 界面析出相,厚度约有 1~4 nm,阻碍了晶界迁移,细化了晶粒,提高了磁性能。

(3) 添加 Sn 和 Cu 等低熔点元素,快淬薄带晶化后形成了稀土含量高达 30%~40% 的富 Nd 相,从而增加了 $\alpha\text{-Fe}$ 相的含量,降低了磁性能。

论文书写条理清晰,文字流畅,内容丰富,数据真实可靠,答辩过程中表达清楚,回答问题正确,表明王占勇同学具有较好的理论基础和独立从事科研工作的能力。该论文是一篇具有较高实用价值和学术价值的博士论文。

答辩委员会表决结果

经答辩委员会表决,全票同意通过王占勇同学的博士学位论文答辩,建议授予工学博士学位。

答辩委员会主任: **刘公强**

2006年6月20日

摘 要

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米复合永磁材料是由纳米晶粒的硬磁相和软磁相组成的一种永磁材料,理论磁能积比目前烧结 NdFeB 约高 1 倍,且由于合金中 Nd 含量较低,具有较高的性价比,是目前永磁材料研究的热点。影响纳米复合永磁材料磁性能的主要因素包括成分、快淬工艺和晶化处理工艺等。本文作者主要针对快淬工艺、稳恒强磁场中晶化处理、添加合金元素等因素对纳米复合永磁材料结构和磁性能的影响进行了研究,尤其是利用三维原子探针分析测定了不同元素的原子在纳米空间的精确分布,研究了合金元素对纳米复合永磁材料微观结构的影响。

在研究 $(\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_9(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{85.5}\text{B}_{5.5}$ 合金快淬薄带的结构和磁性能中,观察到快淬速度对纳米复合永磁材料的晶化有很大影响。较低的快淬速度有利于晶化处理后获得均匀细小的晶粒组织,增强晶粒之间的交换耦合作用,从而提高合金的磁性能;而较高的快淬速度会使合金晶化后晶粒均匀性变差,降低了合金的磁性能。快淬速度为 12 m/s 的快淬薄带在 10 T 稳恒强磁场下晶化处理后,并没有出现硬磁相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [001] 方向沿外加磁场方向择优取向的织构,合金中软磁相 $\alpha\text{-Fe}$ 的含量增加,合金的磁性能下降。

在 $(\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_9(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{85.5}\text{B}_{5.5}$ 合金成分的基础上,研究了添加高熔点元素 Nb、Zr、V 和低熔点元素 Sn、Cu 对纳米复合永磁材料结构和磁性能的影响。

Nb、Zr 等元素的添加,提高了快淬薄带的非晶形成能力和

非晶的热稳定性,晶化后合金的显微组织细小均匀,合金的矫顽力显著提高。三维原子探针的研究结果表明:快淬薄带经过晶化处理后,高熔点元素 Nb、Zr、V 容易和 Fe、B 等元素在晶界处形成析出相 Nb-Fe-B、Zr(Nb)Fe₂ 和 (Nb, V, Zr)-Fe-B, 从而抑制了晶粒的长大;快淬态非晶快淬薄带中存在富集 Zr、Co 等元素的原子团簇,在团簇原子总数为 40 时,Zr、Co 的含量可达 30at%,高出合金成分中该元素平均含量 6~10 倍,这些原子团簇大小一般为 2~3 nm,Zr 和 Co 的原子团簇密度分别为 $7 \times 10^6 / \mu\text{m}^3$ 和 $5 \times 10^6 / \mu\text{m}^3$,而其他元素的原子团簇密度小得多,这些原子团簇的存在也有利于合金晶粒的细化。快淬薄带晶粒的细化增强了晶粒之间的交换耦合作用,提高了快淬薄带的磁性能,快淬薄带的矫顽力控制机制由不含 Nb、Zr 合金的形核控制机制逐渐转变为钉扎控制机制。

添加 Sn、Cu 元素的快淬薄带经过晶化处理后,容易和 Nd、Fe 等元素形成富 Nd 相,富 Nd 相的生成,使快淬薄带中软磁相含量增加,而硬磁相含量降低,进而使得合金磁性能下降,大量软磁相和非磁性相的存在使得磁滞回线的方形度变差。这种富 Nd 相的存在有利于采用热变形方法制备各向异性纳米复合永磁材料。

本文作者还研究了熔体快淬法直接制备纳米复合永磁材料中快淬薄带织构的演变过程。研究发现:快淬薄带的成分、快淬速度以及热处理对织构都有很大的影响。快淬态和热处理态快淬薄带自由面和轱面之间的织构存在很大差异,因此用熔体快淬法直接制备织构均匀、各向异性 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 纳米复合永磁材料几乎是不可能的。

关键词 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 纳米复合永磁材料,合金元素,三维原子探针,稳恒强磁场,各向异性

Abstract

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite magnets composed of nanoscaled hard and soft magnetic phases have been attracted considerable interest for the highest theoretical maximum energy product and lower cost. Alloy composition, melt-spinning and crystallization process have great effects on the microstructure and magnetic properties. Crystallization with high magnetic field (10 T), the additions of refractory and fusible elements and the wheel speed have been investigated. Especially, three dimensional atom probe (3DAP) is employed to map out the distribution of different elemental atoms in a nanometric volume for nanocomposite magnets with different elements added.

Effects of melt-spinning speed on the microstructure and magnetic properties of $(\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_9(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{85.5}\text{B}_{5.5}$ alloys have been investigated. Lower speed was favor for obtaining uniform and fine grains after crystallization treatment, enhancing the interaction coupling of grains and improving the magnetic properties. Nonuniform and coarse grains were found in ribbons with higher melt-spinning speed after crystallization treatment, reducing the magnetic properties. For the ribbons spun with 12 m/s wheel speed and annealed within 10 T high magnetic field, no [001] texture

for $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase along the applied magnetic field was found and there was a large amount of $\alpha\text{-Fe}$ phase for the magnetic annealed ribbons, which decreased the magnetic properties.

On the basis of the composition of $(\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_9(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{85.5}\text{B}_{5.5}$ alloy, effects of the additions of refractory and fusible elements, such as Nb, Zr, V, Sn and Cu, on the microstructure and magnetic properties were paid more attention to.

The addition of Nb and Zr increased the amorphous formation ability and thermal stability of as-spun ribbons, refining and homogenizing the microstructure and increasing the coercivity of the annealed ribbons. The results of 3DAP analysis showed that: the refractory elements Nb, Zr, V combined with Fe and B elements preferred to form precipitate phases at grain boundary which suppressed the grain growth during crystallization process. Zr-enriched and Co-enriched clusters with 2–3 nm in size were found in as-spun amorphous ribbons. The density of Zr-enriched and Co-enriched clusters were $7 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ and $5 \times 10^6 \mu\text{m}^3$, respectively. For the cluster with 40 atoms, the content of Zr and Co elements could reach to 30at% in Zr-enriched and Co-enriched clusters, respectively, which was 6–10 times higher than these elements' average levels. Clusters enriched with other elements were also found in amorphous phase, and all these clusters were beneficial to the grain refinement during crystallization. The interaction coupling between the grains

was also enhanced and magnetic properties were improved. The mechanism of coercivity was pinning for nanocomposite magnets with Nb, Zr addition, different from the nucleation mechanism in Nb, Zr-free ribbons.

Sn and Cu elements preferred to combining with Nd and Fe elements and induced the formation of Nd-rich phase after crystallization treatment. The content of soft-magnetic phase was increased, decreasing the magnetic properties. And the formation of large number of soft-magnetic and non-magnetic phases also reduced the squareness of hysteresis loop. It is possible that the formation of Nd-rich phase benefits to prepare anisotropic nanocomposite magnets with hot deformation process.

Texture evolution in nanocomposite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ magnets prepared by direct melt spinning was also investigated. For the as-spun and annealed ribbons, there was great difference for the orientation of textures between the free and wheel-contacted surfaces of the ribbon. So it is infeasibility to prepare anisotropic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite magnets with uniform texture by direct melt spinning.

Key words $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite magnets, micro-alloyed, 3DAP, high magnetic field, anisotropy

目 录

第一章 文献综述	1
1.1 稀土永磁材料简介	1
1.2 纳米复合永磁材料	2
1.3 三维原子探针及其应用	12
1.4 稳恒强磁场下材料的相变	18
1.5 选题意义和研究内容	22
第二章 实验原理和实验方法	25
2.1 样品的制备	25
2.2 示差热分析(DTA)	27
2.3 微观组织及结构分析	28
2.4 性能测试	35
第三章 稳恒强磁场中晶化处理对纳米复合永磁材料结构和磁性能的影响	39
3.1 引言	39
3.2 快淬薄带淬态的 XRD 和 DTA 分析	40
3.3 快淬薄带晶化后的组织和磁性能	43
3.4 稳恒强磁场下 $\text{Nd}_{8.1}\text{Dy}_{0.9}\text{Fe}_{76.95}\text{Co}_{8.55}\text{B}_{5.5}$ 系合金的晶化	47
3.5 讨论	51
3.6 本章小结	52

第四章 添加 Nb、Zr 和 V 等元素对纳米复合永磁材料结构和磁性能的影响	54
4.1 引言	54
4.2 合金基本成分的调整	54
4.3 添加 Nb 对合金结构和磁性能的影响	66
4.4 复合添加 Zr、Nb 对合金结构和磁性能的影响	84
4.5 复合添加 V、Nb 和 Zr 对合金结构和磁性能的影响	93
4.6 高熔点添加元素对快淬薄带晶粒细化的作用机理	101
4.7 添加 Nb、Zr 等元素快淬薄带的矫顽力机理	107
4.8 本章小结	111
第五章 添加 Sn 和 Cu 等元素对纳米复合永磁材料结构和磁性能的影响	113
5.1 引言	113
5.2 添加 Sn 对纳米复合永磁材料结构和磁性能的影响	114
5.3 添加 Cu 对纳米复合永磁材料的结构和磁性能的影响	121
5.4 讨论	129
5.5 本章小结	131
第六章 熔体快淬法直接制备纳米复合永磁材料	132
6.1 引言	132
6.2 实验过程	132
6.3 结果与讨论	133
6.4 本章小结	140

第七章 全文总结	141
7.1 结论	141
7.2 创新点	143
参考文献	145
致谢	155

第一章 文献综述

1.1 稀土永磁材料简介

材料、信息、能源是现代工业发展的三大支柱,而且信息和能源是以新材料为依托的。新技术、新材料已成为当代乃至未来几十年社会发展的重要物质基础,而新材料又是新技术发展的基础。所以,发展新材料对 21 世纪的发展起着重要的作用。作为广泛应用于电子信息、电机、医疗、磁分离等领域的一种材料,磁性材料有着更广阔的应用空间,有些研究者甚至用人均磁性材料消费量来衡量一个国家的现代化程度^[1]。

磁性材料包括软磁材料和硬磁材料(永磁材料)。NdFeB 是 1983 年在日本^[2]和美国^[3]先后开发出来的新一代永磁体,其最大磁能积远远超过了当时所有的永磁材料,引起了磁性材料研究者和开发商的广泛关注,被称为第三代稀土永磁材料,有“磁王”之称。与第一代(SmCo_5)和第二代($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$)稀土永磁材料相比,NdFeB 不含战略元素 Co,而且 Nd 在地壳中的含量也比 Sm 丰富得多,所以相对于前两代稀土永磁材料来说,NdFeB 成本较低。最重要的是,NdFeB 的磁能积比 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 高得多,其理论饱和磁化强度和最大磁能积分别为 1.6 T 和 512 kJ/m^3 (64MGOe),比前两代稀土永磁体高 1 倍多。二十多年来,NdFeB 永磁材料的磁性能不断提高,目前烧结 NdFeB 的剩磁和磁能积分别达到 1.555 T 和 474 kJ/m^3 (59.5MGOe)^[4],已经接近理论值的 97.2% 和 92.6%,性能进一步提高的难度越来越大。于是许多研究者试图寻求一种具有更大开发潜力的新一代永磁材料。

20 世纪 90 年代,纳米复合永磁材料应运而生,逐渐成为研究者