Characterization of the Microstructure and its Effects on Magnetic Properties of the Sintered Nd-Fe-B Magnet

Cai-yin You, Zheng-xin Lu, Yu Qiao, Dan Bao
School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China
caiyinyou@xaut.edu.cn

Abstract: Delicate characterization of the microstructure and fully understanding of the microstructure-property relationship of magnets are of significance to further enhance the magnetic properties of magnets. In this work, we carefully characterized the microstructure of a commercial sintered Nd-Fe-B magnet and analyzed its microstructure-property relationship. The magnet has a magnetic property: H_c=1174 kAm^{-1}, M_r = 0.98 T, $(BH)_{max}$=245 kJm^{-3}. In terms of the initial magnetized curve and the coercivity dependence on measuring temperature, the coercivity of the magnet was dominantly controlled by nucleation mechanism. The analyses of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray dispersion spectra (EDS) show that magnet consists of matrix $Nd_2Fe_{14}B$, Nd-rich phase and boundaries. Transmission electron microscopy (TEM) analyses indicate that triple junctions possess a non-uniform Nd-rich composition and multi-phase structure. There exist two types of Nd-rich boundaries: amorphous Nd-rich plate boundary and nano-crystalline Nd-rich boundary.

Keywords: Sintered Nd-Fe-B magnet; microstructure; coercivity.

烧结钕铁硼磁体的微结构表征及其与磁性能的关系研究

游才印，卢正欣，乔玉，鲍丹
西安理工大学 材料科学与工程学院 陕西省西安市 710048
caiyinyou@xuat.edu.cn

摘 要：精细表征磁体的微观结构，全面理解磁体磁性能-微结构关系，对进一步提高磁体技术磁性具有重大意义。本论文精细表征了商用烧结 Nd-Fe-B 磁体的微结构、分析了磁性能-微结构关系。磁体的矫顽力 H_c=1174 kAm^{-1}，剩余磁化强度 M_r = 0.98 T，最大磁能积$(BH)_{max}$=245 kJm^{-3}。由初始磁化曲线及矫顽力的温度关系总结得出磁体矫顽力机制主要是形核机制。扫描电子显微镜（SEM）及 X 射线能谱（EDS）分析发现磁体主要由基体相（$Nd_2Fe_{14}B$ 相）、富钕相及富钕晶界组成。透射电子显微镜（TEM）观察到三叉晶界处富钕区域包含多相结构，各相具有不同的衍射衬度，表明不同的钕含量。而且还观察到两种类型的富钕晶界相，也即非晶薄片富钕晶界相及富钕纳米晶晶界相。

关键词：烧结钕铁硼；微结构；矫顽力

1 引言

钕铁硼(Nd-Fe-B)稀土永磁体俗称“磁王”，是目前世界上磁能积最大的永磁体，广泛应用于通讯、电机、仪器仪表、计算机等领域的元器件中。大量实验和理论工作证实，钕铁硼磁体矫顽力决定于磁体中富钕相的存在。如果磁体中的主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒直接接触，晶粒之间将产生交换耦合作用，降低磁体的有效磁晶各向异性，磁体获得低的矫顽力甚至失去矫顽力。富钕相存在于主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒之间，可以阻断主相晶粒间的交换耦合作用，从而使磁体获得矫顽力[1, 2]。然而，由于富钕相是非磁性相，其大量存在必然会降低磁体的饱和磁化强度，从而降低磁体的剩磁和磁能积。针对烧结钕铁硼磁体，研究者从钕铁硼烧结磁体的制备工艺出发，也即：合金熔炼—破碎制粉—磁场取向压制成形—高温烧结—低温退火，研究各工艺处理中，磁体微观结构的演变过程。研究发现，烧结后的低温退火对磁体获得高矫顽力至关重要[2-5]。高温烧结后，大量的富钕相位于三叉晶界或作为独立相存在，

资助信息：西安理工大学博士启动基金

不利于磁体矫顽力的发展。在烧结后的退火过程中，三叉晶界处的富钕相向主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶界渗透，富集在主相晶界处或成为晶界相，阻断主相间的交换耦合，提高磁体的矫顽力[2]。富钕相向主相晶界渗透的过程与退火温度、富钕相的成份等因素关系密切。研究发现，当退火温度接近于富钕相的熔点时，磁体的矫顽力最高[3-5]。此外，在对烧结磁体及氢破碎处理的粉末的微观结构表征中，还发现晶界处富钕相既有晶态的，也有非晶态的结构[3, 6]。考虑到富钕相的结晶状态与其本身磁性的关系，通常认为由于非晶态的富钕相更倾向于完全的非磁性，能够更好的阻断主相之间的交换耦合作用，更有利于磁体矫顽力的提高。

依据上述对烧结钕铁硼磁体富钕相做的大量精细微结构分析，广大研究者通过各种方法，包括调整工艺、添加合金元素等，改善磁体的微观结构，提高磁体的矫顽力。然而现今广泛使用的无（或少量）重稀土 Dy 添加的烧结钕铁硼磁体的最大矫顽力约为 12-15 kOe [7]，还是远小于 $Nd_2Fe_{14}B$ 相矫顽力理论极限值 73 kOe。因此，全面理解磁体矫顽力与磁体微观结构的关系、调控磁体的微观结构，成为进一步提高磁体矫顽力的关键，也是当前国际上钕铁硼磁体研究领域的新热点。本论文以购买的商用烧结钕铁硼为研究对象，采用磁测量、扫描电子显微镜（SEM）及透射电子显微镜（TEM）等技术，精细地表征了磁体的微观结构并讨论了微结构与磁性能的关系。

2 实验

本实验所选钕铁硼材料为西安某厂家生产的烧结钕铁硼磁体，主要成份为 Nd、Fe、B 元素。使用美国 Quantum Design 公司生产的多功能振动样品磁强计 VersaLab 系统测量磁性，样品尺寸为 2.90×2.89×2.6 mm^3。在不同温度下测量了磁体的磁滞回线研究磁体矫顽力的温度变化关系、探讨磁体的矫顽力机制。使用型号为 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜（SEM）表征磁体表面形貌。使用 PIPS 减薄仪制备电镜观察样品，在型号为 JEM-3010 透射电子显微镜（TEM）上对样品进行显微结构分析，通过 X 射线能谱仪（EDS）表征了磁体的局域成份。SEM 观察发现垂直取向 c-轴和平行 c-轴的截面的表面形貌没有明显的区别，论文中 SEM 和 TEM 表征结构均为垂直取向 c-轴的截面显微形貌和微观结构。

3 结果与讨论

3.1 磁性能

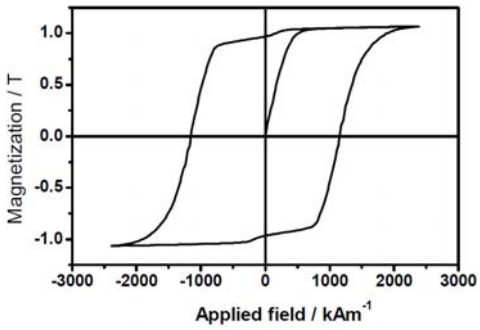

Figure 1 Initial curve and Hysteresis loop of the Magnet

图 1 磁体初始磁化曲线及磁滞回线

图 1 是所研究商用烧结钕铁硼磁体的磁滞回线，包括初始磁化曲线。由磁滞回线测量可得磁体的磁性能为：矫顽力 H_c=1174 kAm^{-1}，剩余磁化强度 M_r = 0.98 T，最大磁能积（BH）$_{max}$=245 kJm^{-3}。并且在零场附近反磁化曲线出现了塌腰现象，表明磁体含有少量易反磁化的区域。初始磁化曲线显示磁体在较小的外加磁场作用下迅速磁化，饱和磁化场约为 675 kAm^{-1}，远小于磁体的矫顽力场 1174 kAm^{-1}。图 2 内插图给出了磁体矫顽力随测量温度的变化趋势，由图可见矫顽力随测量温度逐渐下降。根据经验公式[8]，磁体矫顽力随温度的变化关系如下：

$$H_c(T) = \alpha H_a(T) - N_{eff}\mu_0 M_s(T) \qquad (1)$$

其中 $H_c(T)$为不同温度下的矫顽力，$H_a(T)$ 代表不同温度下磁体的磁晶各向异性场，$M_s(T)$为磁体不同温度下的饱和磁化强度。系数α为微观结构影响因子，N_{eff}为退磁因子。根据不同测量温度下磁体的矫顽力 $H_c(T)$、$M_s(T)$及参考文献报道的 $H_a(T)$ [1]，整理公式（1）以$\frac{H_a}{\mu_0 M_s}$为横坐标，$\frac{H_c}{\mu_0 M_s}$为纵坐标作图，见图 2。

978-1-935068-41-9 © 2010 SciRes.

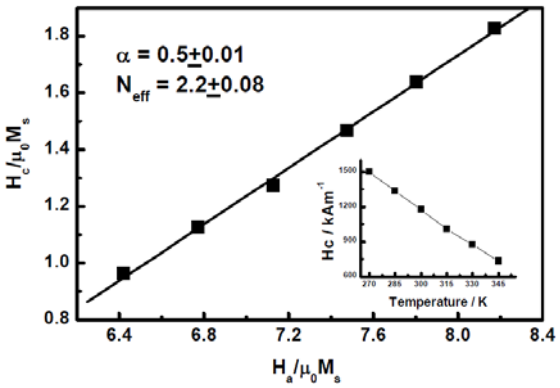

Figure 2 Relationship of $\frac{H_c}{\mu_0 M_s}$ and $\frac{H_a}{\mu_0 M_s}$; inset of the Coercivity change with temperature

图 2 磁体$\frac{H_c}{\mu_0 M_s}$与$\frac{H_a}{\mu_0 M_s}$关系图，内插图为矫顽力随温度的变化

如图 2 所示，$\frac{H_c}{\mu_0 M_s}$与$\frac{H_a}{\mu_0 M_s}$具有很好的线性关系，拟合所得$\alpha = 0.5 \pm 0.01, N_{eff} = 2.2 \pm 0.08$。

3.2 扫描电子显微镜观察（SEM）

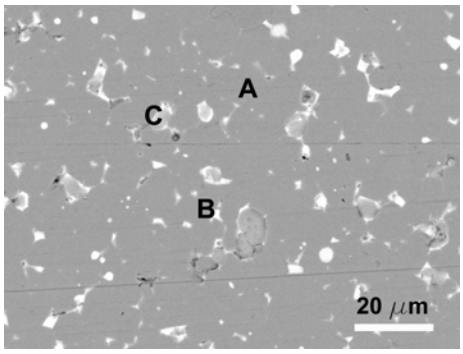

Figure 3 SEM image of the Magnet

图 3 磁体的 SEM 照片

图 3 给出了磁体的扫描电子显微镜（SEM）观察结果。可以看出，磁体包含有多相结构，分别对应于照片中的主相灰色区域 A，白色亮衬度区域 B 以及白色亮衬度区域包围的灰白区域 C。此外，磁体还含有一些表现为黑色衬度的孔洞及白色亮衬度的晶界区域。图 4 给出了对 C 区域及邻近主相及白色边界的 EDS 线扫描结果。图中插图给出了线扫描区域的 SEM 照片及扫描位置。由图 4 中 Nd、Fe 元素随位置的变化关系可知，C 区域较邻近的主相有高的 Nd 含量、低的 Fe 含量。C 区域白色衬度边界呈现出更高的 Nd 含量，但受 EDS 空间分辨率的限制，如图箭头所示，不能清晰地反映界面处的富钕特征。总结 SEM 探测结果，可知主相区域为 $Nd_2Fe_{14}B$ 相，其余区域为富含稀土 Nd 元素的富钕相。

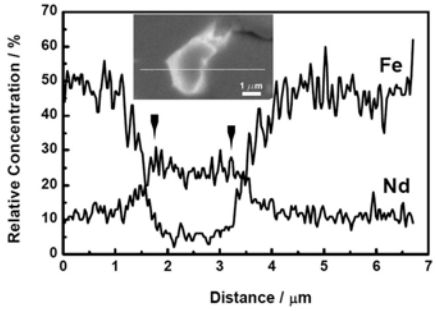

Figure 4 Nd and Fe distribution of EDS line scan

图 4 EDS 线扫描 Nd、Fe 元素分布

3.3 透射电子显微镜观察（TEM）

使用 TEM 技术，我们对磁体的微观结构，包括三叉晶界及晶界进行了精细表征，结果表示如图 5-6。图 5 给出了磁体 TEM 明场像，包含有三叉晶界区域(图中箭头所指微区）。图 5 右上角插图为三叉晶界区域的放大明场 TEM 像（图中箭头所指微区），可以看出三叉晶界具有不同的衍射衬度，表现出非均匀的微观结构，也即各微区的钕含量不同。我们还观察了两晶粒之间的晶界区域的微观结构，如图 6 所示。其中图（a）和（b）分别表示两种不同类型的晶界相（图中箭头所指微区）。由图 6（a）看出，晶界区域包含纳米尺度的晶态相，厚度约 15-20 nm，右上角插图为其高分辨 TEM 相，清晰地给出了晶态相的点阵衍射花样。图 6（b）给出了另一种两晶粒的界面结构，如图箭头所指，晶界区域显示为非晶无序特征，厚度约为 8 nm，与主相的界面比较模糊。

3.4 磁性能微结构关系

磁体的磁性能与微结构息息相关，对于烧结钕铁硼磁体，众多研究已经表明磁体的矫顽力主要取决于晶界区域，包括三叉晶界及两晶粒晶界的微结构特征，也即富钕相在晶界区域的分布。图 1 中初始磁化曲线显示磁体在外加小场的作用下，即迅速反转磁化，显示出形核矫顽力机制的特征。图 2 给出了矫顽力温度关系，根据经验公式，推知结构影响因子

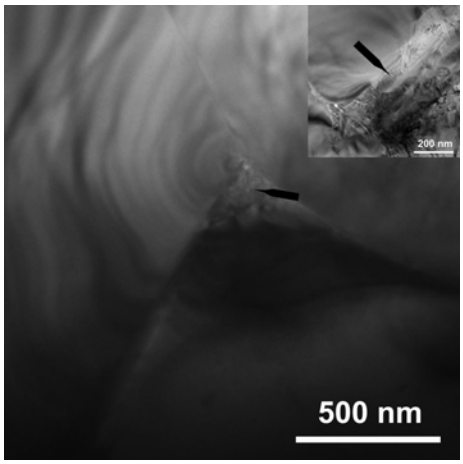

Figure 5 Bright field TEM image of the magnet; the inset of the high magnification image of the triple junction region
图 5 磁体 TEM 明场照片；内插图为三叉晶界区域放大 TEM 照片

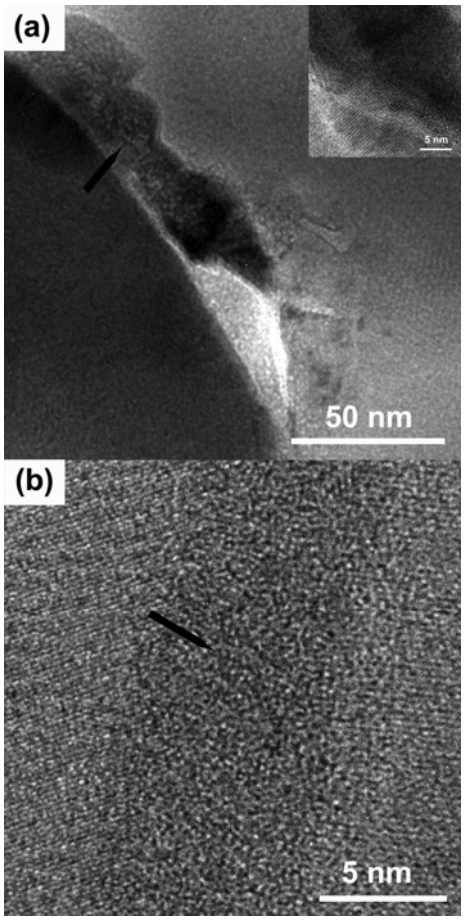

Figure 6 TEM images of the two type of the boundary phases
图 6 两种不同类型晶界相 TEM 照片

$\alpha = 0.5 \pm 0.01$。依据文献报道可知[9]，结构影响因因子α_K、晶粒相互取向不一致导致的磁晶各向异性场降低的影响因子α_ψ，也即$\alpha = \alpha_K \cdot \alpha_\psi$。垂直 c-轴的平面 XRD 衍射测量（文中没有给出衍射曲线）除了观察到很强的（00n）衍射峰，还探测到（105）衍射峰，表明磁体的 c-轴取向度小于 1。因此可以得出影响因子α_ψ<1，也即α_K>0.5。研究表明，α_K>0.3 即证明磁体的矫顽力机制以形核机制为主[9]。综上所述，磁体的初始磁化曲线及矫顽力温度关系均表明磁体的矫顽力机制以形核机制为主。

显微结构 SEM 观察发现磁体仅含有少量的空洞，因而该空洞并不是反转磁畴的主要形核位置。图 5 TEM 像观察显示，磁体的三叉晶界区域包含多相结构、衍射衬度极不均匀，表明富钕区域具有不均匀的微结构，且含有较多的结构缺陷。因而可以认为，三叉晶界区域的微观结构缺陷将降低主相表面磁晶各向异性，使得该区域容易成为反向磁畴的形核中心。图 6 TEM 像给出了两种不同类型的晶界相，晶态的晶界相和非晶态的晶界相。对吸氢-歧化-脱氢-再复合的 Nd-Fe-B 磁粉 TEM 观察发现其晶界相也为晶态相，且包含较多的 Fe 元素，使得相临晶粒产生一定的间接交互作用，不能完全解耦，从而降低矫顽力[3]。研究显示，非晶态的晶界相相对于晶态晶界相更加有利于隔离相邻晶粒的交换耦合作用，提高矫顽力。与文献报道[6]的烧结钕铁硼磁体晶界的微结构表征结果比较，图 6（b）给出的非晶态晶界相更宽，约 8 nm，远大于文献报道的约 2 nm，而且非晶态晶界相与主相的界面不清晰。因而，可以推测主相与非晶态晶界相的界面为无序结构，容易成为反向磁畴的形核中心。总结认为，晶界区域，包括三叉晶界及两晶粒晶界区域的界面无序结构降低了主相界面磁晶各向异性，容易成为反向磁畴的形核中心，阻碍磁体矫顽力的提高。

4 结论

本论文研究的商用烧结钕铁硼磁性能为：H_c=1174 kAm^{-1}，M_r = 0.98，$(BH)_{max}$=245 kJm^{-3}。通过经验公式分析磁体矫顽力的温度变化关系，得出微结构的影响因子α_K 大于 0.3，表明磁体以形核矫顽力机制为主，该结果与磁体初始磁化曲线的测量结果一致。

透射电子显微镜（TEM）观察到三叉晶界处富钕区域包含多相结构，各相具有不同的衍射衬度，表明了该区域钕元素分布不均匀。两晶粒之间的界面包含

978-1-935068-41-9 © 2010 SciRes.

非晶态晶界相及纳米晶晶界相。以上界面处的微观结构造成了主相界面磁晶各向异性的降低，使之成为了反向磁畴的易形核中心。

5 致谢

感谢赵高扬教授、刘守智、严富学、葛利玲及田娜等老师在实验过程中的帮助。

References（参考文献）

[1] Herbst J F [J]. Rev Mod Phys, 1991, 63: 819-898.
[2] Shouzeng Zhou，Rare earth Permanent Magnets and Its Applications [M], Beijing, Metallurgical Industry Press, 1990 (Ch).
周寿增，稀土永磁材料及其应用［M］，北京：冶金工业出版社，1990.
[3] Li W F, Ohkubo T, Hono K [J]. Acta Mater 2009, 57: 1337-1346.
[4] Fidler J, Schrefl T, Sasaki S, Suess D [J]. Jpn Inst Metal, 2000, 14: S45-S56.
[5] Vial F, Joly F, Nevalainen E, Sagawa M, Hiraga K, Park K T [J]. J Magn Magn Mater, 2002, 242-245:1329-1334.
[6] Li W F, Ohkubo T, Hono K, Nishiuchi T, Hirosawa S [J]. Appl Phys Lett, 2008, 93: 052505-(1-3).
[7] Sepehri-Amin H, Li W F, Ohkubo T, Nishiuchi T, Hirosawa S, Hono K [J]. Acta Mater, 2010, 58: 1309-1316.
[8] Hirosawa S, Tokuhara K, Matsuura Y, Yamamoto H, Fujimura S, Sagawa M [J]. J Magn Magn Mater, 1986, 61: 363-369.
[9] Kronmüller H, Durst K –D, Sagawa M [J]. J Magn Magn Mater, 1988, 74: 291-302.