

Mn 掺杂对 Nd-Fe-B 纳米复合 永磁合金结构的影响*

殷士龙¹ 卞清² 杨宏伟³ 谢国治⁴ 韦世强³

1(河海大学数理系 南京 210098)

2(解放军理工大学理学院 南京 210016)

3(中国科技大学国家同步辐射实验室 合肥 230029)

4(南京大学物理系 南京 210093)

摘要 利用 XRD 和 XAFS 技术研究了淬火速度为 20m/s 的退火和未退火 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ ($x = 0.5, 1.0$) 样品的长程序结构和局域结构. 结果表明: 初始制备样品, 微量 Mn 原子的掺杂有利于纳米复合 Nd-Fe-B 磁性材料中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁相和 $\alpha\text{-Fe}$ 软磁相的结晶度增加, 而随着 Mn 掺杂量的增加, Fe 原子周围配位有序度升高; 退火后, 掺杂微量的 Mn 元素并没有进一步提高 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ 样品的结晶度, 也没有生成新的物相. 本文提出, 在快淬制备过程中, 微量的 Mn 原子进入纳米复合 Nd-Fe-B 磁性材料的磁体主相形成亚稳相; 退火处理后, Mn 原子退出初始的磁体主相而进入颗粒的晶界.

关键词 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ 纳米复合材料 X 射线吸收精细结构 X 射线衍射

1 引言

Nd 含量小于 11at% 的快淬 Nd-Fe-B 低 Nd 合金, 通常由硬磁相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和软磁相 $\alpha\text{-Fe}$ 或 Fe_3B 组成, 称为纳米复合快淬 Nd-Fe-B 永磁材料. 这种合金既具有硬磁相的高内禀矫顽力, 又具有软磁相的高饱和磁极化强度和易充磁的优点, 加之好的热稳定性及抗腐蚀能力, 已经受到人们普遍关注^[1,2]. 许多计算模型^[3-6]先后揭示出纳米复合快淬 Nd-Fe-B 永磁材料的磁学性能强烈地依赖于磁体的微结构. 近年来, 人们发现把微量元素添加到基体磁性相中, 不仅可能改善材料的磁学性能, 同时也是研究晶界效应的有效手段. 因此, 添加微量元素的作用成为广泛研究的课题. 例如, 已经知道添加微量 Dy 和 Ga 可以使晶界和微结构更完善^[7]; 添加微量 Mo 可以改善矫顽力, 减小晶粒及均匀微结

* 国家自然科学基金及中国科学院百人计划基金资助

构^[8]; 微量 Al 和 Si 可以细化晶粒, 改善相分布^[9]; Cr 可以阻碍 Fe_3B 在快淬过程中的形成, 从而提高 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 主相的含量^[10]; Cu 渗入晶界引起矫顽力显著增加^[11].

本工作, 通过添加微量 Mn, 制备了一系列 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ ($x = 0.5, 1.0$) 样品, 并进行了部分退火热处理. 利用 XRD 和 XAFS 技术, 分别从磁体 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 主相的晶体长程有序结构和 Fe 原子局域配位环境这两个方面, 研究了添加微量 Mn 对纳米复合快淬 Nd-Fe-B 永磁材料微观结构的影响.

2 实验

按化学计量比混合各组元, 采用氩弧熔炼法制备 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.5, 1.0$) 铸锭, 其中 Nd, Fe, $\text{Fe}_{1.3}\text{B}$ 和 Mn 的纯度分别为 99.8%, 99.5%, 97.5% 和 99.3%. 铸锭经粉碎后放在石英炉中, 用电磁感应加热熔化后流注到钨辊表面淬成薄片, 即得 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ 原始样品. 制备过程中钨辊表面线速度保持为 20m/s, 保护气体纯度为 99.9% 的氩气. 将原始样品在 700°C 和氩气气氛的条件下, 快速升温退火 5min, 即得退火处理样品.

$\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ 样品的 XRD 谱用 D/max-rA 旋转阳极 X 射线衍射仪测量. 单色光为 Cu 靶 K_α 辐射, 工作电压为 40kV 和电流为 60mA, 扫描步长为 0.02° , $DS=SS=1^\circ$, $RS=0.3\text{mm}$.

样品的 Fe 原子 K 吸收边 XAFS 谱在合肥国家同步辐射实验室(NSRL)U7C 光束线和北京国家同步辐射实验室(BSRF)4W1B 光束线上的 XAFS 实验站室温测量, NSRL 的储存环能量和最大电流强度分别为 0.8GeV 和 100mA, 超导 Wiggler 磁铁的磁场强度为 6T; BSRF 的储存环能量和最大电流强度分别为 2.2GeV 和 80mA. 两条光束线的单色器均为 Si(111) 平面双晶, 能量分辨率约为 2eV. NSRL 的探测器为充入 Ar/ N_2 混合气体的电离室, 采用透射法和 Keithley Model 6517 Electrometer 直接测量由光电离产生的电荷值收集数据. Fe 原子 K 吸收谱的测量范围为 6800—8200eV, 每条 XAFS 谱线进行 3 次测量. XAFS 实验数据用中国科技大学钟文杰和韦世强编写的 USTCXAFS1 软件包进行分析处理^[12].

3 结果和讨论

退火前和退火后的 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ 样品的 XRD 曲线分别如图 1 和图 2 所示. 图 1

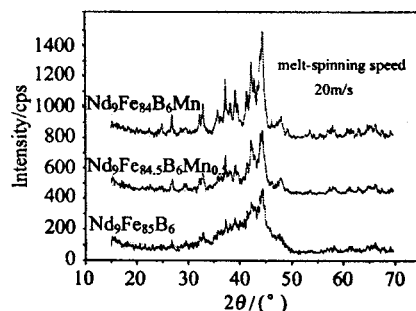


图 1 未退火 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0$) 样品的 XRD 曲线

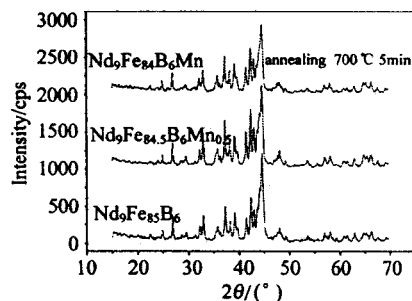


图 2 退火后 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0$) 样品的 XRD 曲线

中的 3 条曲线有显著的差异. 没有掺杂 Mn 的 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ 的曲线, 只在 $30^\circ\text{--}50^\circ$ 之间呈现非晶态鼓包峰, 且非晶鼓包峰之上叠加一些很弱的峰. 掺入 0.5% Mn 后, $\text{Nd}_9\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6\text{Mn}_{0.5}$ 的曲线非晶态鼓包强度降低为未掺入 Mn 样品的 2/3 左右, 并且出现对应于磁体 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 主相的晶体衍射峰; 44.7° 附近的是 $\alpha\text{-Fe}$ 软磁相(110)晶面衍射峰; 42.3° , 37.2° 和 44.1° 附近的是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁相的(410), (214)和(314)晶面衍射峰, 除了这 3 条最强峰以外, 39.3° , 43.1° 和 33.0° 附近的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁相的 3 条次强(313), (411)和(311)晶面衍射峰也依稀可见. 掺入 1.0% Mn 后, $\text{Nd}_9\text{Fe}_{84}\text{B}_6\text{Mn}$ 的 XRD 曲线的衍射峰强度进一步增加, 观察到对应于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁相的衍射峰有 9 个, 其 $\alpha\text{-Fe}$ (110)晶面衍射峰的强度比 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6\text{Mn}_{0.5}$ 曲线的最强峰高 1 倍左右.

从图 2 可见, 各种 Mn 掺入量的 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ 样品经退火处理后有相似的 XRD 谱, 这与图 1 中 Mn 掺入量对样品的 XRD 谱的影响规律完全不同, 说明掺入微量的 Mn 并不能改变 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ 样品的退火晶化行为, 3 种不同 Mn 含量的样品都晶化生成有类似结晶度的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁相和 $\alpha\text{-Fe}$ 软磁相. 综合图 1 和图 2 的结果, Mn 元素的添加对制备过程中形成的纳米复合快淬 Nd-Fe-B 永磁材料的长程序结构有显著影响, 随着 Mn 含量的增加, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁相和 $\alpha\text{-Fe}$ 软磁相的结晶度明显增加; 而退火后, 掺杂微量的 Mn 元素并没有提高 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ 样品的结晶度, 也没有生成新的物相.

$\alpha\text{-Fe}$ 粉末标样、退火和未退火的 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ ($x = 0.5, 1.0$) 5 种样品中 Fe 原子的 K 边 X 射线吸收谱经背景扣除, μ_0 拟合, $E \rightarrow k$ 转换后获得的 XAFS 振荡函数 $\chi(k)$, 经 k^3

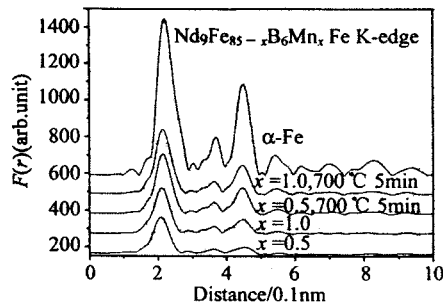


图 3 $\alpha\text{-Fe}$ 标样及 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ ($x=0.5, 1.0$) 样品 Fe 原子的径向结构函数

加权和快速 Fourier 变换后得到径向结构函数 (RSF) 如图 3 所示. 根据 JCPDS 卡片及 Herbst J. F. 的中子衍射测量^[13], 四方晶体结构的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁相属于 $P4_2/mnm(136)$ 空间群, 晶体单胞由 68 个原子组成, 共有 9 个晶位, 可分为 8 个原子层. 加上 $\alpha\text{-Fe}$ 软磁相的体心立方 (bcc) 晶体结构, $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ 磁体主相晶体中 Fe 原子共有 7 种配位方式. 图 3 中 4 种样品 RSF 曲线都在 $R = 0.21\text{nm}, 0.36\text{nm}, 0.45\text{nm}$ 附近有 3 个较强的配位峰, 表明纳米复合快淬 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ ($x = 0.5, 1.0$) 磁体, 无论在退火前或退火后都具有中程有序结构, 配位峰强度的

差异表示 Fe 原子周围配位的无序程度不同, 即晶格的扭曲程度不同.

表 1 是直接由图 3 的 RSF 曲线分别读出的 4 个样品中 Fe 原子 3 个较强配位峰的位置和强度数值. 注意到退火前两个样品同一位置附近的配位峰的强度差异很大, 特别是第 3 个配位峰的振幅几乎相差一倍, 掺杂 Mn 较少样品的配位峰强度较低. 结果表明,

表 1 退火和未退火 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ ($x=0.5, 1.0$) 样品 Fe 原子配位峰的位置 (nm) 和强度

	700°C $x=1.0$	700°C $x=0.5$	$x=1.0$	$x=0.5$
第一配位峰	0.222/1215	0.222/1125	0.211/855	0.207/681
第二配位峰	0.365/246	0.365/227	0.364/142	0.362/92
第三配位峰	0.446/549	0.446/497	0.446/270	0.452/131

掺杂 Mn 的量越多, 纳米复合快淬 Nd-Fe-B 永磁体中 Fe 原子局域环境的结构有序度越高, 这一结论与由图 1, 图 2 得到的 XRD 结果相吻合. XRD 和 XAFS 结果表明 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ 初始样品的晶体长程序结构和 Fe 原子局域配位环境这两个方面都受到 Mn 掺入量的显著影响, 我们认为样品在熔炼快淬过程中, Mn 原子进入了磁体的主相晶格结构, 掺杂量不同影响着主相晶体结构中 Fe 原子周围的局域结构.

与退火前的 RSF 曲线相比, 退火后各个配位峰的振幅几乎增大了一倍, 这表明有序度升高, 扭曲晶格的应力得到释放. 图 3 的另一个显著特点是, 不同 Mn 掺杂样品退火后的 RSF 曲线形状几乎相同, 无论是配位峰的位置或强度, 都近于相等(见表 1). 这一结果与退火前 Mn 含量的显著影响完全不同, 说明掺入微量的 Mn 不能影响 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ 样品的退火行为. 依此推测, Mn 掺杂的初始样品的 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ 磁体为一种亚稳相; 退火晶化后, Mn 原子受主相结构的排斥, 退出主相晶格而进入晶粒边界, 所以, 掺杂量不同对退火后主相 Fe 原子的局域结构的影响并不显著. 根据 Clemette 的理论^[14], Nd-Fe-B 磁体之所以可能具有高剩磁比和高磁能积, 是由于晶界两侧的“交换耦合作用”, 而这种交换耦合只有在纳米尺度内才能真正起作用^[15]. 特别是对于复合纳米快淬 Nd-Fe-B 材料, 按照 Skomsky 模型计算^[16], “交换耦合作用”的范围小于 30nm, 因而晶界在交换耦合作用中扮演重要角色. 为了深入了解 Mn 掺杂对磁体主相的磁性影响, 我们正在研究 Mn 原子的局域结构随制备条件和退火处理产生的变化.

4 结论

利用 XRD 和 XAFS 技术对淬火速度为 20m/s 的退火和未退火 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ ($x=0.5, 1.0$) 样品, 分别进行了晶体长程序结构和 Fe 原子局域结构的研究. 结果表明: Mn 元素的添加对制备过程中形成的纳米复合快淬 Nd-Fe-B 永磁材料的长程序结构和 Fe 原子局域结构有显著影响, 随着 Mn 含量的增加, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁相和 α -Fe 软磁相的结晶度明显增加; 而退火后, 掺杂微量的 Mn 元素并没有明显提高 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ 样品的结晶度, 也没有生成新的物相. 我们认为, 退火前微量 Mn 原子进入纳米复合 Nd-Fe-B 磁性材料的磁体主相形成亚稳相; 退火后, Mn 原子退出磁体的主相结构而进入晶界.

参考文献(References)

- 1 Donnell K O, RAO X L, Cullen J R et al. IEEE Trans Magn, 1997, 33 (5):3886
- 2 Lewis H, Welch D O. J. Appl. Phys., 1997, 81 (8):4422
- 3 Leineweber T, Kronmuler H. J. Magn Magn Mater, 1997, 176:145
- 4 Rave W, Ramstick K. J. Magn Magn Mater, 1997, 171:69
- 5 Fisher R, Schrefl T, Kronmuler H. J. Magn Magn Mater, 1995, 150:329
- 6 Fisher R, Kronmuler H. J. Appl. Phys., 1998, 83:3271
- 7 Bauer J, Seeger M, Kronmuler H. J. Magn Magn Mater, 1995, 139:323
- 8 Rieger G, Seeger M, LI S et al. J. Magn Magn Mater, 1995, 151:193
- 9 Hirose S, Kanekiyo H, Uehara M. J. Appl. Phys., 1993, 73:6488

- 10 CHANG W C, Choin D Y, WU S H et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**:121
- 11 ZHANG H W, ZHANG S Y, SHEN B G et al. *Acta Physica Sinica*, 1999, **48**:163
- 12 钟文杰, 贺博, 李征等. *中国科学技术大学学报*, 2001, **31**:328
- 13 Herbst J F. *J. Appl. Phys.*, 1985, **57**(1):4086—4090
- 14 Clemette G B, Keem J E, Bradley J P. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**:5299
- 15 Manaf A, Leonowicz M, Davies H A et al. *Mater Lett.*, 1992, **13**:194
- 16 Skomsky R, Coey J M. *Phys. Rev.*, 1993, **B48**:5812

Effect of Mn Additions on the Microstructure of $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ Nanocomposite*

YIN Shi-Long¹ BIAN Qing² YANG Hong-Wei³ XIE Guo-Zhi⁴ WEI Shi-Qiang³

1 (Dept. of Math. & Phys, Univ. Hohai, Nanjing 210024, China)

2 (Institute of Science, PLAUST, Nanjing 210016, China)

3 (NSRL, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

4 (Dept. of Phys., Nanjing Univ., Nanjing 210093, China)

Abstract The long-range and local structures of the $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ ($x=0.5, 1.0$) nanocomposite produced at melt spinning speed of 20m/s have been investigated by X-ray absorption fine structure (XAFS) and X-ray diffraction (XRD). The crystallized samples were annealed at temperatures 700°C for 5 minutes with a high heating rate. The results show that in the initial samples, the structures of the $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ nanocomposite were strongly correlated with the addition of Mn atoms. Following the increase of Mn content, the long-range and local orders of the $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ nanocomposite increase, and a soft magnetic phase of α -Fe and a hard magnetic phase of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ were formed at the addition of 1% Mn. However, the addition of element Mn can not lead to the generation of new phases or the deeper crystallization for the $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ nanocomposite. We consider that during the preparation, element Mn was alloyed into the main lattice of the $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ nanocomposite with a metastable structure; through annealing, the Mn atoms were separated from the initial main lattice to the borders of crystalline grain.

Key words $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85-x}\text{B}_6\text{Mn}_x$ nanocomposite, X-ray absorption fine structure, X-ray diffraction

* Supported by NSFC and 100 Talent Programme of CAS