

烧结态 NdFeB 磁体基体相和富 B 相的微观组织分析

韩小磊^{1,2,3} 杜志伟^{1,2,3} 车 聪^{1,2,3} 彭永刚^{1,2,3} 徐云培^{1,2,3} 李 聪^{1,2,3}

[1.有研科技集团有限公司国家有色金属及电子材料分析测试中心；2.国合通用测试评价认证股份公司；
3.国标(北京)检验认证有限公司]

摘 要 制定了一种机械抛光加振动抛光,适合 NdFeB 磁体的 EBSD 试样制备方法。采用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)和电子背散射衍射(EBSD)装置对烧结态 NdFeB 材料的显微组织进行研究。结果表明,试验用烧结 NdFeB 主要由基体相(Nd,Pr)₂Fe₁₄B,富 Nd,Pr 相和富 B 相组成,合金基体相具有强烈的晶体学 *c* 轴方向平行于磁场取向轴的择优取向,大部分基体相的晶粒尺寸为 2~7 μm,平均晶粒尺寸约为 4 μm。在低加速电压(5 kV)下富 B 相的背散射电子成像衬度优于高电压(20 kV)的。能谱分析表明,合金中的方块状的富 B 相主要由 Fe、Nb 和 B 元素组成。可在 5 kV 加速电压下应用虚拟标样库对富 B 相进行微区成分定量分析。

关键词 NdFeB;(Nd,Pr)₂Fe₁₄B 相;富 B 相;EBSD;晶体取向

中图分类号 TG132 文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.01.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Microstructure Analysis of Matrix Phase and Boron-rich Phase in Sintered NdFeB Magnets

Han Xiaolei^{1,2,3}, Du Zhiwei^{1,2,3}, Che Cong^{1,2,3}, Peng Yonggang^{1,2,3}, Xu Yunpei^{1,2,3}, Li Cong^{1,2,3}

(1.National Center of Analysis and Testing for Nonferrous Metals and Electronic Materials, GRINM Group Co., Ltd.; 2.China United Test and Certification Co., Ltd.; 3.Guobiao(Beijing) Testing and Certification Co., Ltd.)

Abstract: The EBSD specimen preparation method suitable for NdFeB magnets was set up, which was composed of mechanical polishing and vibration polishing. Microstructures of sintered NdFeB materials were investigated by scanning electron microcopy (SEM)、energy dispersive spectrum (EDS) and electron backscatter diffraction (EBSD) equipment. The results indicate that sintered NdFeB magnets are composed of matrix phases (Nd,Pr)₂Fe₁₄B, Nd-rich, Pr-rich phases and boron-rich phases. The EBSD results reveal that the matrix phases of alloy have strong preferred crystallographic orientation that *c* axis runs parallel to magnetic orientation axis. The grain size of most matrix phases is 2~7 μm, and the average size is around 4 μm. The BSE contrast of boron-rich phase at low electron accelerating voltage (5 kV) is superior than that at 20 kV. Energy spectrum analysis proves that blocky boron-rich phase is mainly composed of Fe, Nb and B, of which the micro zone can be analyzed quantitatively using virtual standard specimen library at electron accelerating voltage of 5 kV.

Key Words: NdFeB, (Nd, Pr)₂Fe₁₄B Phase, Boron-rich Phase, EBSD, Crystallographic Orientation

20 世纪 80 年代,SAGAWA M 等^[1]、GROAT J J 等^[2]通过粉末冶金技术制备了以 Nd₂Fe₁₄B 化合物为基体的烧结 NdFeB 永磁合金,开创了第 3 代稀土永磁材料时代。由于 NdFeB 材料具有优异的磁学性能,并且原料丰富、价格便宜,已成为机电设备的基本组成部分,并得到快速发展和应用^[3~7]。烧结 NdFeB 主要由基体相 Nd₂Fe₁₄B、富 Nd 相及 Nd 的氧化物、富 B 相、α-Fe 相和外来的掺杂物组成^[8]。在轻稀土元素中,Pr 资源相对丰富,Pr₂Fe₁₄B 化合物的内禀磁产量与 Nd₂Fe₁₄B 相

当,可以用部分 Pr 来取代 Nd^[9]。
Nd₂Fe₁₄B 是 NdFeB 材料中的基体相,也是材料中唯一的铁磁性相,Nd₂Fe₁₄B 相决定了磁体的剩磁 *B_r* 和最大磁能积(*BH*)_m。研究者用中子衍射和 X 射线衍射方法确定了 Nd₂Fe₁₄B 化合物的晶体结构和磁结构,Nd₂Fe₁₄B 相属于四角晶体^[10~12]。在压型前,NdFeB 粉末颗粒经磁场取向或热塑性变形后,Nd₂Fe₁₄B 的 *c* 轴沿取向轴择优取向。由于加工工艺的不同,磁体的微观组织结构可能不是理想状态,因此提高 *c* 轴的择优取向

收稿日期:2021-04-19;修改稿收到日期:2021-05-12
基金项目:国家工业和信息化部资助国家新材料测试评价平台建设项目(TC170A5SU-1)
第一作者简介:韩小磊,男,1982 年出生,高级工程师,北京(100088),E-mail:hanxiaoleigrinm@126.com
引用格式:韩小磊,杜志伟,车聪,等. 烧结态 NdFeB 磁体基体相和富 B 相的微观组织分析[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(1):14-18.
HAN X L, DU Z W, CHE C, et al. Microstructure analysis of matrix phase and boron-rich phase in sintered NdFeB magnets[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(1):14-18.

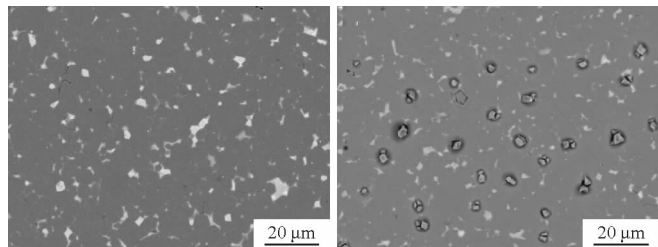
程度是制备高性能磁体的关键因素^[13]。烧结 NdFeB 磁体的矫顽力对晶粒度十分敏感,一般随晶粒尺寸减小,矫顽力提高。晶粒的细化对于高矫顽力烧结 NdFeB 磁体的制备非常关键^[14]。

研究者常采用 XRD 来测 NdFeB 磁体的取向度,采用金相照片测 NdFeB 的晶粒尺寸^[13,14]。EBSD 方法是测试材料晶体取向和晶粒尺寸的重要方法,其可以将显微组织和晶体学分析相结合,得到的晶粒取向信息更直观。但由于 NdFeB 磁体腐蚀具有小阳极、大阴极的特点,晶界处富 Nd 相的腐蚀电流密度较大,使晶界腐蚀加速,造成了 NdFeB 的耐蚀性差^[8,9],也使 NdFeB 磁体的 EBSD 试样制备难度较大。采用 EBSD 方法测试 NdFeB 磁体的取向和晶粒尺寸的报道很少,因此制定一种适合 NdFeB 及其他易腐蚀的稀土永磁材料的 EBSD 试样制备和测试方法,对于调控磁场取向、热塑性变形和烧结工艺,以获得最优的磁性能具有积极的意义。

NdFeB 磁体中的富 B 相以孤立的边块、角状或颗粒状分布于晶界上。富 B 相常以不同亚稳定相存在,在室温以上为顺磁相,在永磁体中其磁稀释作用对永磁性能无益^[15]。由于 B 元素的特征 X 射线能量较低,在试样内和探测器窗口处容易被吸收,定量分析时要做较大的吸收校正,造成分析误差较大^[16~18]。本课题在低电压(5 kV)下对富 B 相进行元素面扫描分析,并调用 5 kV 虚拟标样库对富 B 相进行微区成分定量分析,为分析富 B 相的成分提供可行的方法。

1 试验方法

采用烧结 NdFeB 块状试样,其成分(质量分数)为:23.7%的 Nd,6.3%的 Pr,1.0%的 B,Cu、Co、Nb 等元素为微量,余量为 Fe。将 NdFeB 试样镶嵌到导电胶木粉中,在 150 °C 下保温 3 min 后水冷。采用 SiC 水砂纸对 NdFeB 试样进行机械磨光,采用 2.5 μm 和 1.0 μm 的金刚石研磨颗粒对磨平的试样进行机械抛光。试样抛光后立即用无水乙醇清洗并干燥,放入真空箱内保存或立即进行观察。图 1 为 NdFeB 制样后立即观察和在空气中放置 7 d 后的背散射像对比照片。可以看出,NdFeB



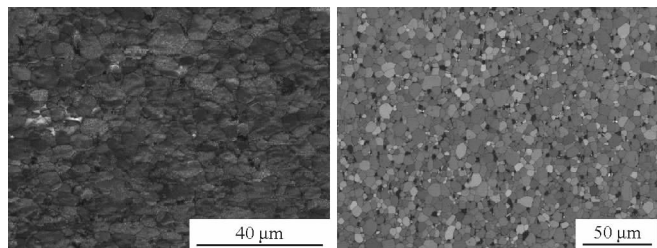
(a) 立即观察 (b) 7 d 后观察

图 1 NdFeB 试样的背散射电子像

Fig.1 Backscattered electron images of NdFeB specimens

在空气中放置一段时间后表面产生了大量的腐蚀产物。

将机械抛光后的试样放入振动抛光机中抛光超过 8 h。抛光后的试样采用无水乙醇清洗,并干燥。不同抛光方法制备的试样的菊池花样见图 2。由于 NdFeB 中富 Nd 相的存在,在电解抛光过程中,NdFeB 易发生氧化和晶界腐蚀。机械抛光加振动抛光的制样方法减少了试样在制样过程中的氧化,获得了较好的菊池花样,见图 2b,可清楚地识别 NdFeB 试样的晶界组织。较好的菊池花样会使 EBSD 花样标定率提升,提高了 EBSD 分析的准确性。



(a) 电解抛光+离子抛光

(b) 机械抛光+振动抛光

图 2 NdFeB 试样条带衬度分布图

Fig.2 Band contrast distribution of NdFeB specimens

主要试验设备及软件为 JSM-7900F 型场发射扫描电镜、Oxford X-max 80mm² 能谱仪、Oxford Symmetry EBSD 采集系统、Channel 5 EBSD 数据处理软件。

EBSD 采集电子加速电压为 20 kV,步长为 0.4 μm ,扫描区域为 240 μm ×180 μm ,在试样上进行了多个区域的 EBSD 数据的采集。

2 试验结果与讨论

2.1 基体相的 EBSD 分析

采用 Channel 5 处理软件对采集的其中两个区域(区域 1 和区域 2 在试样上随机选取)EBSD 数据进行分析,见图 3 和图 4。图 3b 和图 4b 表明大部分基体相的 c 轴方向平行于试样 z 方向,即平行于磁化方向。图 3c 和图 4c 表明区域晶体 c 轴与磁化方向角度偏差在 20°以内,角度偏差值由浅向深逐渐增大。在区域 1 和区域 2 中, c 轴与磁化方向角度偏差在 20°以内的基体相面积分数占整个分析区域的 68.4%和 68.9%。图 3d 和图 4d 为试样区域 1 和区域 2 的{001}极图,{001}极图中圆心位置的极密度值较高,分别为 37.08 和 33.95,此位置对应着 c 轴平行于磁化方向的取向。EBSD 结果表明,合金大部分基体相具有 c 轴平行于磁化方向的择优取向。

图 5 为 Channel 5 软件输出的区域 1 和区域 2 晶粒尺寸(采用等效圆直径表示)柱状分布图,可见区域 1 的平均晶粒尺寸为 4.0 μm ,区域 2 的平均晶粒尺寸为

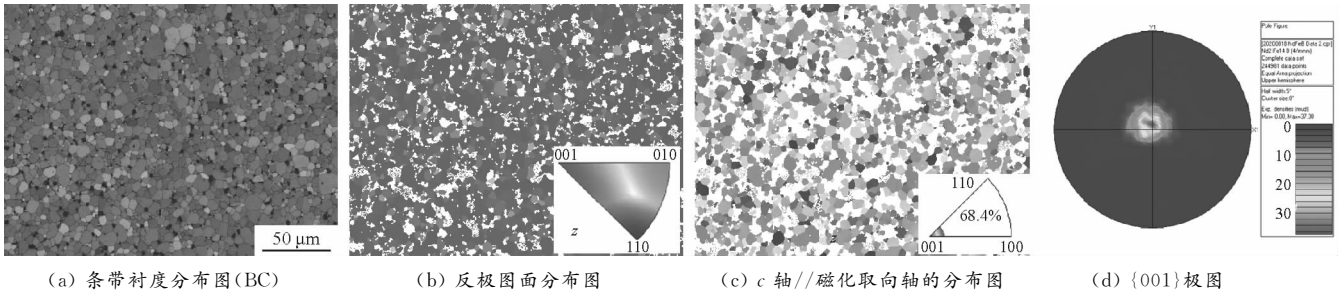


图 3 NdFeB 试样区域 1 的 EBSD 分析图
Fig.3 EBSD images of area 1 in NdFeB specimen

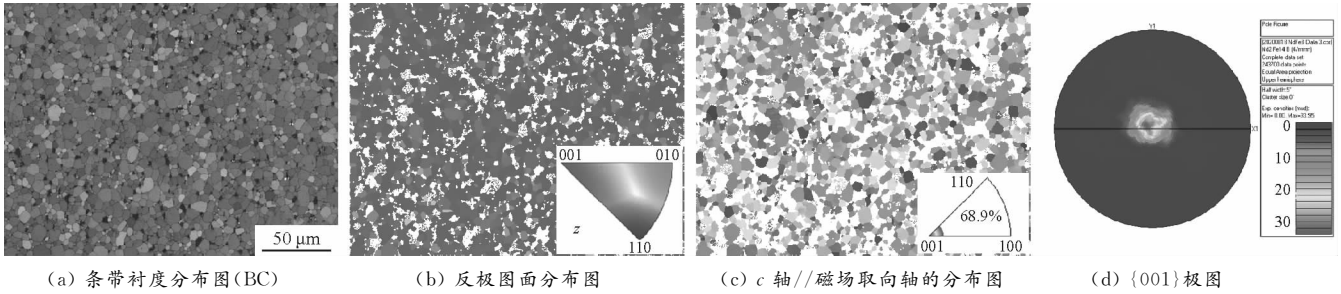


图 4 NdFeB 试样区域 2 的 EBSD 分析图
Fig.4 EBSD images of area 2 in NdFeB specimen

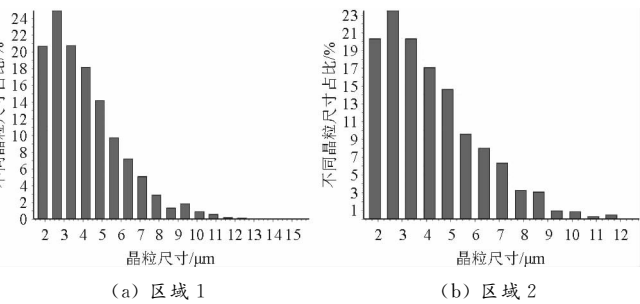


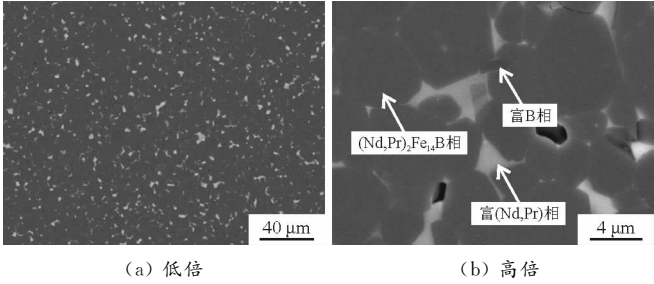
图 5 NdFeB 试样晶粒尺寸分布
Fig.5 Grain size distribution of NdFeB specimens

4.1 μm 。基体相的晶粒尺寸分布较为均匀,大部分晶粒尺寸为 2~7 μm 。

2.2 富 B 相的能谱分析

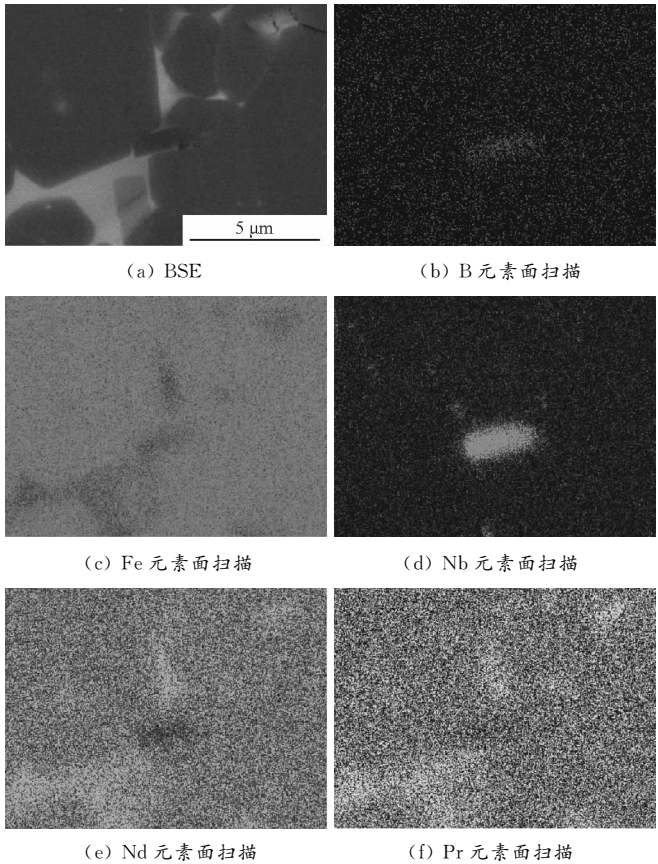
图 6 为 NdFeB 试样的背散射电子像。可以看出, NdFeB 磁体主要由 3 种相组成,由能谱结果和相关研究可知,衬度较暗的基体相为 $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、衬度较亮的相为富 (Nd,Pr) 相和衬度较基体相更暗的富 B 块状相组成^[19]。

采用能谱仪在 5 kV 和 20 kV 电子加速电压下对



(a) 低倍 (b) 高倍
图 6 NdFeB 试样背散射电子像 (BSE)
Fig.6 BSE images of NdFeB specimens

含尺寸相对较大方块相进行了元素面扫描分析。为使分析的元素特征 X 射线有合适的过压比,5 kV 和 20 kV 选择了不同的线系做分析,各元素线系选择情况见表 1。面分布图见图 7 和图 8。由图 7 和图 8 可知,基



(a) BSE (b) B 元素面扫描 (c) Fe 元素面扫描 (d) Nb 元素面扫描 (e) Nd 元素面扫描 (f) Pr 元素面扫描
图 7 20 kV 电子加速电压下 NdFeB 试样的元素面分布图
Fig.7 Element mapping of NdFeB specimens at electron accelerating voltage of 20 kV

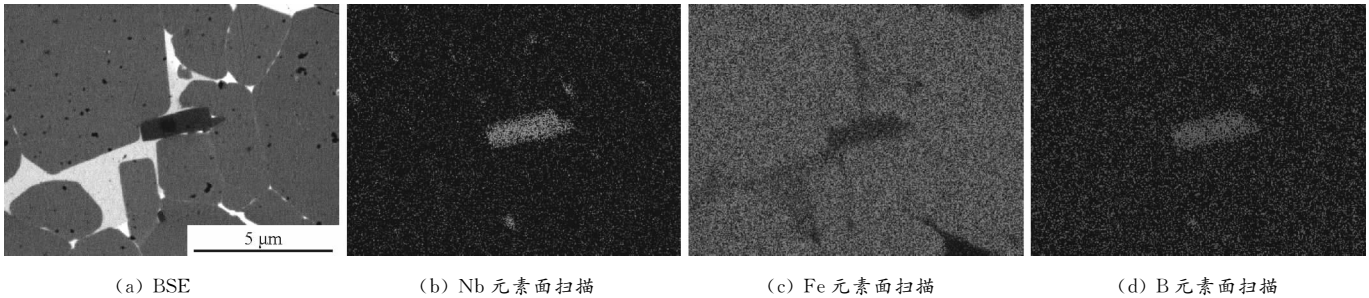


图 8 5 kV 电子加速电压下 NdFeB 试样的元素面分布图

Fig.8 Element mapping of NdFeB specimens at electron accelerating voltage of 5 kV

表 1 图 7、图 8 中富 B 相元素面分布中各元素线系的选择
Tab.1 Line series of each element in B-rich phase
element surface distribution in Fig.7 and Fig.8

	B	Fe	Nd	Pr	Nb
5 kV	K 系	L 系	—	—	L 系
20 kV	K 系	K 系	L 系	L 系	L 系

体相主要含 Fe、Nd、Pr 元素，矩形相富集 B 和 Nb 元素，衬度较亮的相富集 Nd 和 Pr 元素。

对比图 7 与图 8 的背散射电子像，发现相比 20 kV，富 B 相与富 Nd 相的边界在 5 kV 下更清晰，两相衬度较大。原因是在高电子加速电压下，背散射电子在宽度和深度上的出射范围都相对较大，富 B 相的背散射电子信号被周边相的信号平均化，与周边相的反差变小，使相界变模糊。

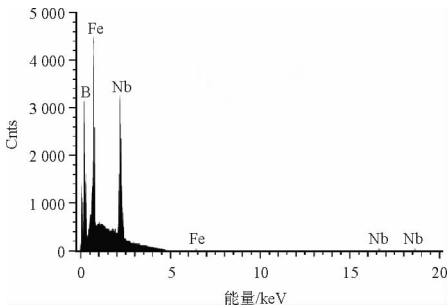


图 9 富 B 相的能谱图

Fig.9 Energy spectrum of boron-rich phase

选择 20 kV 对 B 元素进行定量分析时，产生特征 X 射线的区域范围较大，由于 B 的特征 X 射线能量较低，使 B 的特征 X 射线在发射路径上受到较大的吸收。另外，由于 NdFeB 磁体中富 B 相的尺寸较小，在高加速电压下易受到周边相的信号干扰。而选择 5 kV 加速电压时，可使 B 的特征 X 射线出射范围较小，出射路径较短，降低材料对于 B 的特征 X 射线的吸收。基于上述原因，选择 5 kV 电子加速电压并调用虚拟标样库的标样数据对图 8a 中富 B 相的成分进行分析，结果见表 2。

表 2 富 B 相能谱分析结果

Tab.2 EDS analysis results of B-rich phase %		
B	w_B	
	Fe	Nb
12.4	37.9	49.7

为验证结果的可靠性，对 BN 和 LaB₆ 标准试样在 5 kV 下进行了定量能谱分析，3 次测试的平均结果见表 3。此方法检测的富 B 相相对误差低于 10%。显示此方法适用于 NdFeB 磁体中富 B 相的微区成分分析。

表 3 BN 和 LaB₆ 标样的能谱分析结果

	w_B			
	B	N	O	La
BN 检测值	42.3	56.1	1.6	—
BN 标准值	43.71	53.94	2.35	—
LaB ₆ 检测值	29.5	—	—	70.5
LaB ₆ 标准值	32.12	—	—	67.88

3 结 论

试验用 NdFeB 磁体主要由基体(Nd,Pr)₂Fe₁₄B、富 Nd，富 Pr 相和富 B 相组成。制定了适合 NdFeB 材料的 EBSD 制样方法，获得了较好的菊池花样，提高了 EBSD 数据分析的准确性。基体相具有 c 轴方向平行于磁场取向轴的择优取向，大部分基体相晶粒尺寸为 2~7 μm，平均晶粒尺寸约为 4 μm。可在 5 kV 下调用虚拟标样库对富 B 相的成分进行定量分析。

参 考 文 献

[1] SAGAWA M, FUJIMURA S, TOGAWA N, et al. New material for permanent-magnets on a base of Nd and Fe[J]. J. Appl. Phys., 1984, 55(6): 2 083-2 087.

[2] GROAT J J, HERBEST J F, LEE R W, et al. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials-a new class of high-performance permanent-magnets[J]. J. Appl. Phys., 1984, 55(6): 2 078-2 082.

[3] 周寿增,董清飞. 超强永磁体——稀土铁系永磁材料[M].北京:冶金工业出版社, 2004.

[4] 崔照贵, 王兴华, 崔承云, 等. 烧结 NdFeB 的晶界扩散改性、结构与性能研究进展[J]. 稀有金属, 2018, 42(3): 315-324.

[5] XU J L, HUANG Z X, LUO J M, et al. Corrosion behavior of sintered NdFeB magnets in different acidic solutions[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(4): 786-790.

[6] SUGIMOTO S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets[J]. Journal of Physics, 2011, D44: 064 001.

[7] 王占勇, 卢博. 多元合金化制备 NdFeB 烧结永磁材料的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2008, 28(9): 674-676.

板栅连铸过程函数模型的建立

冯 军¹ 毕瑜瑜²

(1.中国船舶集团衡远科技有限公司研发中心; 2.中国船舶集团衡远科技有限公司模具备件事业部)

摘 要 以板栅连铸设备为研究对象,通过对板栅连铸过程的热量传递分析,依据热力学第一定律(能量守恒)建立了板栅连铸过程函数模型,并结合板栅连铸设备实际运行参数对板栅连铸过程函数进行简化;以国内外板栅连铸设备实际运行参数为例,分别计算了板栅连铸设备能够保持稳定运行的理论速度,并将此理论速度与实际速度进行对比分析,得到理论速度与实际速度的相对误差分别为1.8%和4.3%,满足工程需要。

关键词 板栅连铸;热量传递;热力学第一定律;过程函数

中图分类号 TG249.7 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.01.004 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



Construction of Constitutive Model for Continuous Casting Process of Plate Grids

Feng Jun¹, Bi Yuyu²

(1.Research and Development Center of CSSC Hengyuan Technology Co., Ltd.;
2.Mould Spare Parts Division of CSSC Hengyuan Technology Co., Ltd.)

Abstract: Taking continuous casting grid equipment as the research object, through the analysis of heat transfer process of continuous casting grid, continuous casting grid process function model was established based on the first law of thermodynamics(energy conservation), and the function of continuous casting process was simplified combining with the actual operation parameters of continuous casting grid equipment on the sheeting. Taking the actual operating parameters of domestic and foreign continuous casting grid equipment as an example, the theoretical speeds that can maintain stable operation of domestic and foreign continuous casting grid equipment were calculated, respectively, which were subsequently compared with the actual speeds. The relative errors between the theoretical speed and the actual speed are 1.8% and 4.3%, respectively, meeting the requirement of the project. Herein, the established function model of the continuous casting grid process has a certain guiding significance for the stable production and automatic control of the continuous casting grid equipment.

Key Words: Continuous Casting Grid, Heat Transfer, the First Law of Thermodynamics, Process Function

收稿日期:2021-07-10;**修改稿收到日期:**2021-08-20
第一作者简介:冯军,男,1988年出生,工程师,重庆(404000),E-mail:fengjun_hykj@163.com
通信作者:毕瑜瑜,女,1988年出生,工程师,重庆(40400),E-mail:fengjun_hyke@163.com
引用格式:冯军,毕瑜瑜.板栅连铸过程函数模型的建立[J].特种铸造及有色合金,2022,42(1):18-21.
FENG J, BI Y Y. Construction of constitutive model for continuous casting process of plate grids[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(1):18-21.

[8] 倪俊杰. 高抗蚀性烧结 NdFeB 制备与性能研究[D].杭州:浙江大学, 2011.

[9] 丁霞. 烧结 NdFeB 永磁合金的微观组织、性能和耐蚀工艺研究[D]. 济南:山东大学, 2016.

[10] HERBST J F, CROAT J J, PINKERTON F E, et al. Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄B[J]. Phys. Rev., 1984, B29: 4 176-4 178.

[11] GIVORD D, LIU H S, MOREAU J M. Magnetic properties and crystal structure of Nd₂Fe₁₄B[J]. Solid State Commun., 1984, 50: 497-499.

[12] SHOEMAKER C B, SHOEMAKER D P, FRUCHART R. The structure of a new magnetic phase related to the sigma phase: Iron Neodymium boride Nd₂Fe₁₄B[J]. Acta Cryst., 1984, C40: 1 665-1 668.

[13] 严飞, 冯海波. 烧结 Nd-Fe-B 磁体充磁特性研究[J]. 金属功能材

料, 2020, 27(3): 61-64.

[14] 李岩峰, 赖彬, 朱明刚, 等. 烧结 NdFeB 磁体边界相的调控技术机制[J]. 稀有金属, 2015, 39(11): 988-992.

[15] 崔熙贵. 烧结 Nd-Fe-B 永磁材料显微结构优化与性能研究[D].杭州:浙江大学, 2009.

[16] 张大同. 扫描电镜与能谱仪分析技术[M].广州:华南理工大学出版社, 2009.

[17] GB/T 17359-2012, 微束分析-能谱法定量分析[S].

[18] 赵鸿飞.X 射线能谱精确定量技术的研究[D]. 天津:天津大学, 2007.

[19] FU X, HAN X L, DU Z W, et al. Microstructural investigation of Nd-rich phase in sintered Nd-Fe-B magnets through electron microscopy[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(8): 765-771.

(编辑:刘晨辉)