三维原子探针技术在纳米复合永磁材料中的应用

王占勇 周邦新 倪建森 徐 晖

(上海大学材料研究所, 上海 200072. 联系人, E-mail: zhanyong@sina.com)

摘要 三维原子探针(3DAP)是一种能分析逐个原子的仪器,可以在纳米空间内分析导电材料中不同元素的原子分布,是目前最微观的分析仪器,广泛应用于纳米材料和传统材料中纳米析出相的研究. 用三维原子探针研究了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 中不同元素的原子分布特征. 研究发现,快淬薄带晶化处理后元素分布不均匀,存在(1) 富 B, Fe, 贫 Nd, Zr, Co 区; (2) 富 Zr 区; (3) 富 Nd, Fe, 贫 B, Zr, Co 区. 这些区域是用其他分析手段难以观察到的.

关键词 3DAP 纳米复合永磁材料 元素偏聚

近年来,纳米复合永磁材料是磁性材料研究领域的热点,其以低成本和高理论磁性能而备受青睐. 获得具有最佳交换耦合作用的组织是成功制备这种材料的关键. 用熔体快淬法获得非晶薄带,然后晶化处理是目前普遍采用的制备工艺. 为了改善材料的磁性能,经常在三元合金体系的基础上添加一些合金元素. 加入 Co 可以改善合金的居里温度,加入 Zr 可以改善合金退磁曲线的矩形度,加入 Nb 可以细化晶粒^[1]. 在过去的研究中,这些元素对材料性能的影响规律已基本为研究人员所掌握,而这种性能的变化肯定与组织变化息息相关,合金元素在组织演化过程中到底起什么作用,人们已通过理论分析和中子衍射等手段进行了一定的研究,但是一直没有直接的实验手段来验证.

三维原子探针(three-dimensional atom probe, 3DAP)的出现解决了这一问题. 三维原子探针是近年发展起来的最微观的分析手段,它可以在纳米空间考察原子的分布情况,是研究纳米材料及传统材料中元素偏聚的最精确的手段,有关这一技术的原理和应用已有相关报道^{[2~5][1]}. 本文利用这一实验手段分析了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 中的元素分布,发现了一些特殊状态的原子集团.

1 实验

以纯度大于 99% 的工业纯铁, Nd, 电解 Co, Zr-4 合金和含 B 量为 20.05% 的 Fe-B 合金为原材料,用真空感应熔炼炉熔炼名义成分为 $\text{Nd}_{0.8}\text{Fe}_{76.1}\text{Co}_5\text{Zr}_{2.6}\text{B}_{6.5}$ 的合金铸锭. 合金铸锭经过鄂式破碎机粗破碎及细破碎后,在电弧熔炼炉中用溢流式熔体快淬技术制备出快淬薄带,辊子采用 Mo 辊,辊面速度为 20 m/s,薄带厚度约 30~50 μm ,宽约 1 mm. 快淬薄带在真空度为 3×10^{-3} Pa 的石英

管式炉中, 710 $^{\circ}\text{C}$ 晶化处理 5 min. 薄带用透明的有机玻璃夹住,然后在细砂纸上磨至宽度与厚度方向接近的尺寸,磨成的样品呈方棒状,然后将方棒用导电银胶粘结到镍管上,镍管的前端用尖嘴钳夹平. 为保证分析质量,样品要尽量粘结在镍管中央轴线处. 粘结好的棒状样品在一个滴有 2% 高氯酸抛光液的环状 Pt 电极中往复运动(图 1),这样样品前端越来越尖,直到最后形成曲率半径为几十纳米的针尖. 然后将针尖样品固定在样品台上进行分析,3DAP 数据采集温度为 65 K,脉冲电压频率为 500 Hz. 数据采集速度尽量慢,以防止样品针尖断掉,采集后的数据用专门的软件 PoSAP 进行分析.

图 1 样品制备过程示意图

2 结果与讨论

实验约采集了 13 万个原子,获得了 $14 \text{ nm} \times 5 \text{ nm} \times 8 \text{ nm}$ 空间的原子分布图,为了获得元素偏聚的信息,采用 PoSAP 软件分别研究了 B, Zr 和 Nd 等元素的偏聚规律,发现以下几种常见的偏聚特征.

(1) 富 B, Fe, 贫 Nd, Zr, Co 区

图 2 是某个 B 富集区中其他原子的分布状态. 从图 2(a)中可以看出, B 富集区中 Nd, Zr 和 Co 原子很

1) <http://www.polaron.co.uk/ons/index-3dap.htm> <https://engine.scichina.com/doi/10.1360/972005-1338>

少,尤其是 Zr 原子,几乎不存在;而 Fe 原子在这一区域内却很多,如图 2(b)所示.根据 Fe-B 相图推测,这一区域可能是 Fe_2B 或 FeB 微晶,大小约为几纳米,仅有几个原子层面的厚度.

(2) 富 Zr 区

图 3 是 Zr 富集区中其他原子的分布状态.可以看出,这一区域内 Nd, Fe, B 和 Co 都有一定的分布,而且可以发现, Nd, Fe, B 和 Co 聚集区的边缘都有一层 Zr 原子,可以推测这一层 Zr 原子将阻碍 Nd, Fe, B 和 Co 原子的扩散,抑制 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁性相晶粒的长大,这也是在添加适量 Zr 元素后合金晶粒细化的原因之一.另外,这一层 Zr 原子的存在也会阻碍材料反磁化过程中磁矩的反转,可以推测含 Zr 合金的退磁曲线矩形度的提高也与 Zr 的偏聚状态有关.

(3) 富 Nd, Fe, 贫 B, Zr, Co 区

图 2 富 B 区周围的原子分布状态

图 3 富 Zr 区周围的原子分布状态

图 4 是富 Nd 区中其他原子的分布图.从图 4(a)和 (b)中可以看出,这个区域内 B, Zr 和 Co 的含量非常少,而 Fe 的含量比较高.由于这一区域的 B 含量相对于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相来讲过低,而 Nd 含量相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 相太高,因此可以确定该区域并不是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相或 $\alpha\text{-Fe}$ 相.

图 4 富 Nd 区周围的原子分布状态

从上述结果可以看出,在退火后 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米复合永磁材料中除了存在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 两相之外,还存在其他相或者晶内偏聚.这些区域有的非常小,只有几十个原子大小,如此小的偏聚只有用三维原子探针技术才可以直观地观察到.这些不同于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 两相的偏聚原子集团究竟对材料的性能起什么作用,如何获得或者消除这些集团,都有待于进一步深入的研究.

3 结论

通过三维原子探针技术,原子团簇的分布一目了然.在纳米复合永磁材料中,除了通常存在的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 相外,还存在(1) 富 B, Fe, 贫 Nd, Zr, Co 区;(2) 富 Zr 区;(3) 富 Nd, Fe, 贫 B, Zr, Co 区.这些是其他分析手段难以观察到的.

致谢 本工作为国家高技术研究发展计划(编号:2002AA302602-2),上海市科技启明星项目(编号:03QF14018)和上海市纳米专项(编号:0552nm049)资助项目.

参 考 文 献

- 高汝伟,代由勇,陈伟,等.纳米晶复合永磁材料的交换耦合相互作用和磁性.物理学报,2001,21(2):131—155
- 周邦新.三维原子探针——从探测逐个原子来研究材料的分析仪器.自然杂志,2005,27(3):125—129
- 王占勇,周邦新,徐晖,等.快淬双相纳米复合稀土永磁材料的晶化研究.稀有金属材料与工程,2005,34(1):1—6
- Hono K. Nanoscale microstructural analysis of metallic materials by atom probe field microscopy. Prog Mater Sci, 2002, 47: 621—729[DOI]
- 米勒 K M, 史密斯 W G D, 著.原子探针显微分析——原理和应用.北京:北京大学出版社,1993.1—136

(2005-08-25 收稿,2006-02-14 接受)