

岛津电子探针在钕铁硼磁性材料研究中的应用

EPMA-045

摘要：钕铁硼稀土磁性材料在新能源汽车等行业应用十分广泛。本文使用岛津电子探针波谱仪的点分析、线分析和面分析功能，对钕铁硼磁性材料微区的基体相微观特征、元素组成及晶界扩散进行了直观地表征，为磁体制备新技术和微观机理的阐述提供数据参考，对生产工艺改进、质量管理和失效分析等全过程，可有效予以科学指导。

关键词：钕铁硼 定量测试 元素分布 晶界扩散 电子探针

钕铁硼 (NdFeB) 是所有稀土类磁体中拥有最强磁性特征的一种磁性材料，可在同样的磁场强度下大幅减小产品的体积。稀土永磁材料中三分之一以上被用来制造各种永磁电机马达，它的优点是体积小、比功率高，有助于节省能源。在电动自行车、风力发动机、汽车发动电机等领域凡是涉及到电能和动能转化的地方，永磁材料都有着十分广泛的应用。近年来由于新能源汽车、风能发电和电子应用等领域对节能电机小

型化、轻量化的需求，被称为“磁王”的稀土钕铁硼永磁材料得到飞速发展。新能源汽车工作温度普遍在 200 °C 左右，这对钕铁硼磁体的耐热性、高矫顽力等磁学性能也有着更高的技术要求。本文使用岛津电子探针，通过多种角度对钕铁硼磁性材料进行了表征，除特别备注外，均由场发射型电子探针 EPMA-8050G 完成测试。

■ 测试方法

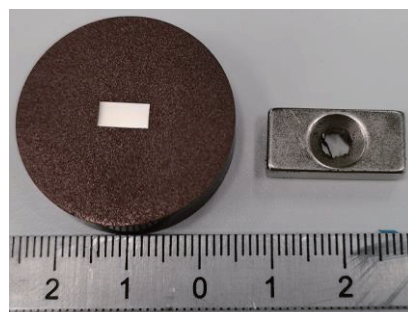
1.1 测试仪器

岛津电子探针显微分析仪场发射型 EPMA-8050G 和钨灯丝型 EPMA-1720。



1.2 制样方法

样品经导电树脂热镶嵌后，不同粒度砂纸磨至 1200 目，然后分别使用 9 μm、6 μm 和 3 μm 不同粒径的金刚石抛光悬浮液抛光，使用 0.5 μm 三氧化二铝悬浮液终抛。



1.3 测试方案

利用电子探针的背散射电子像，结合波谱仪面分析功能，观察测试钕铁硼磁体的基体相微观特征；对基体相进行点模式的定量分析；结合两类不同的晶界扩散工艺，确认扩散后的元素面分布特征；线分析手段测试扩散的深度梯度。

1.4 测试条件

面分析和线分析：加速电压 15 kV，分析束流 100 nA；面测试区域点数 320×240Points，步距 0.1~0.3 μm，测试时间 30~75 ms/point；线分析点数 300 Points，测试时间 1 s/point；

定量测试：加速电压 10 kV，束流 20 nA，元素 B、O 峰测试时间 30 s，背景测试 10 s，其他元素均默认 10 s。

■ 电子探针分析结果及讨论

2.1 基体构成分布表征

烧结钕铁硼磁体观察测试结果显示，其基体由①基体相（Matrix phase）、②富 Nd 相（Nd-rich phase）、③富 Nd 相晶粒（Nd-rich grains）和④晶界相（Grain boundary phase）等四类构成，见图 1。

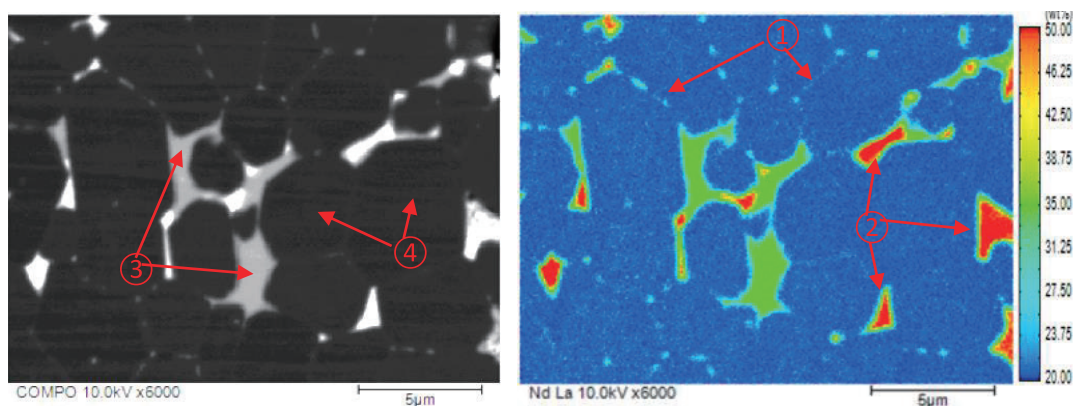


图 1 钕铁硼磁体的基体构成

2.2 基体相晶粒定量测试

含有超轻元素的微区定量测试一直是电子探针分析领域的一大难题，最主要的原因是基体对超轻元素特征 X 射线的吸收效应很大，而重基体的这种影响更为明显。同时，稀土元素之间的特征 X 射线波长（能量）非常接近，这需要仪器能把波长非常靠近的特征峰区分开来（能量分辨率）。

测试方法要点：（1）由于超轻元素和不同的元素结合时，其特征峰会有峰位和峰形的变化，所以标样和未知试样的特征峰位和背景峰位要分别予以设定，鉴于检测灵敏度的问题，同时还需要延长测试时间。（2）对于稀土元素，不同元素的特征峰和背景峰可能会有干扰影响，要每个元素都分别确认，如有干扰重叠，需避开。

（3）标样的选取，元素 B 可使用单质硼，元素 O 可使用刚玉（Al₂O₃）或石英（SiO₂），稀土元素 Nd, Pr 等如使用其氟化物时，需要扩大束斑直径（使用散焦斑）以避免电子束带来的烧蚀损伤。

综合考虑，推荐使用下列的分析条件如下表 1~2，使用钨灯丝型电子探针 EPMA-1720 进行测试。得到的微区定量测试结果见表 3。

表 1 标样测试条件汇总

项目	B	O	Fe	Co	Al	Nd	Ti	Ga	Pr	Cu	Si	Tb	P	Dy
标样组成	B	Al ₂ O ₃	Fe	Co	Al ₂ O ₃	NdF ₃	Ti	GaAs	PrF ₃	Cu	Si	Tb	InP	Dy
线系	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	La	Ka	La	La	Ka	Ka	La	Ka	La
分光晶体	LSA120	LSA70	LiF	LiF	RAP	LiF	LiF	RAP	LiF	LiF	PET	LiF	PET	LiF

特征峰位 /nm	6.78334	2.35607	0.19348	0.17879	0.83285	0.23692	0.27483	1.1294	0.24624	0.15395	0.71237	0.19746	0.6156	0.19069
背景 BG+/nm	8.3	3.2	0.20348	0.18883	0.85	0.24692	0.28	1.1798	0.2563	0.16401	0.72262	0.20881	0.6258	0.20079
背景 BG-/nm	5.4	2	0.18348	0.16883	0.81	0.22692	0.27	1.0798	0.2363	0.14401	0.70262	0.19162	0.6058	0.18079
测试时间 /s	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

表 2 待测样测试条件汇总

项目	B	O	Fe	Co	Al	Nd	Ti	Ga	Pr	Cu	Si	Tb	P	Dy
线系	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	La	Ka	La	La	Ka	Ka	La	Ka	La
分光晶体	LSA120	LSA70	LiF	LiF	RAP	LiF	LiF	RAP	LiF	LiF	PET	LiF	PET	LiF
特征峰位 /nm	6.80157	2.35871	0.19348	0.17879	0.83285	0.23692	0.27483	1.1294	0.24624	0.15395	0.71237	0.19746	0.6156	0.19069
背景 BG+/nm	6.99544	2.60375	0.2075	0.1835	0.88475	0.24992	0.28	1.2	0.26	0.15756	0.72985	0.20798	0.63	0.20079
背景 BG-/nm	6.38561	2.27292	0.1835	0.165	0.81	0.22992	0.272	1.02	0.23	0.15	0.7	0.185	0.6	0.18273
测试时间 /s	30	30	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

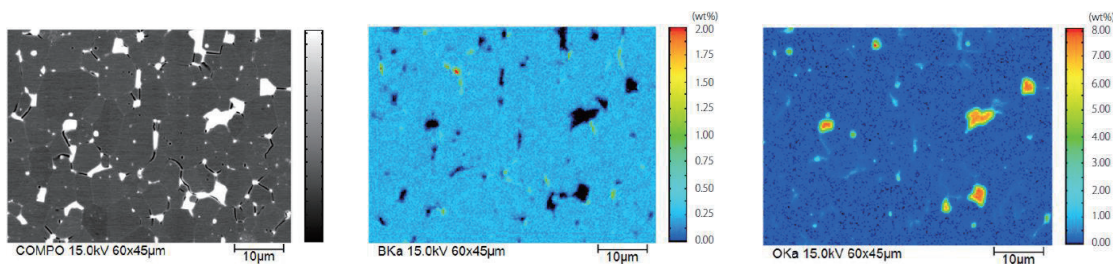
表 3 基体相微区定量测试结果 (Wt%)

Data	B	O	Fe	Co	Al	Nd	Ti	Ga	Pr	Cu	Si	Tb	P	Dy	Total
1	0.93	0.50	70.30	1.55	0.22	20.16	0.06	0.11	4.67	0.00	0.03	0.14	0.00	1.10	99.75
2	0.97	0.49	70.87	1.57	0.23	20.08	0.07	0.07	4.35	0.03	0.05	0.14	0.02	1.14	100.06
3	0.92	0.48	70.71	1.61	0.22	19.99	0.09	0.09	4.48	0.05	0.04	0.20	0.02	1.17	100.06
4	0.99	0.50	70.14	1.51	0.24	19.92	0.08	0.05	4.68	0.04	0.03	0.85	0.02	0.99	100.04
5	0.99	0.44	69.64	1.54	0.24	20.04	0.08	0.05	4.50	0.02	0.02	0.31	0.03	1.20	99.08
6	0.90	0.48	68.84	1.65	0.23	21.16	0.13	0.04	4.76	0.14	0.05	0.22	0.01	1.13	99.73
Average	0.95	0.48	70.08	1.57	0.23	20.23	0.09	0.07	4.57	0.05	0.04	0.31	0.02	1.12	99.79
STDEV	0.04	0.02	0.75	0.05	0.01	0.47	0.02	0.03	0.15	0.05	0.01	0.27	0.01	0.07	0.38

2.3 晶界改性钕铁硼的表征

添加铽 (Tb) 和镝 (Dy) 等稀土元素进行合金化处理, 是提高钕铁硼磁性性能的有效方法, 但传统的直接烧结对矫顽力的提升有限且会大幅降低剩磁, 只有使合金化元素主要分布于主相晶界位置, 降低反磁畴形核的可能, 才能提高矫顽力又不致过多降低剩磁性能。这样的晶界改性可通过晶界掺杂和晶界扩散两种方式实现。

图 2 所示为含 Tb 的烧结钕铁硼磁体的元素面分析结果, 从中可以看出有助于提高矫顽力的 Tb 缠绕分布于主相晶界处, 而元素 Co、Cu、Ga 分布在富 Nd 相附近, 磁体中烧结残余的 O 主要以 Nd_2O_3 形式存在于富 Nd 相晶粒, 元素 Pr 总是和 Nd 对应共存。



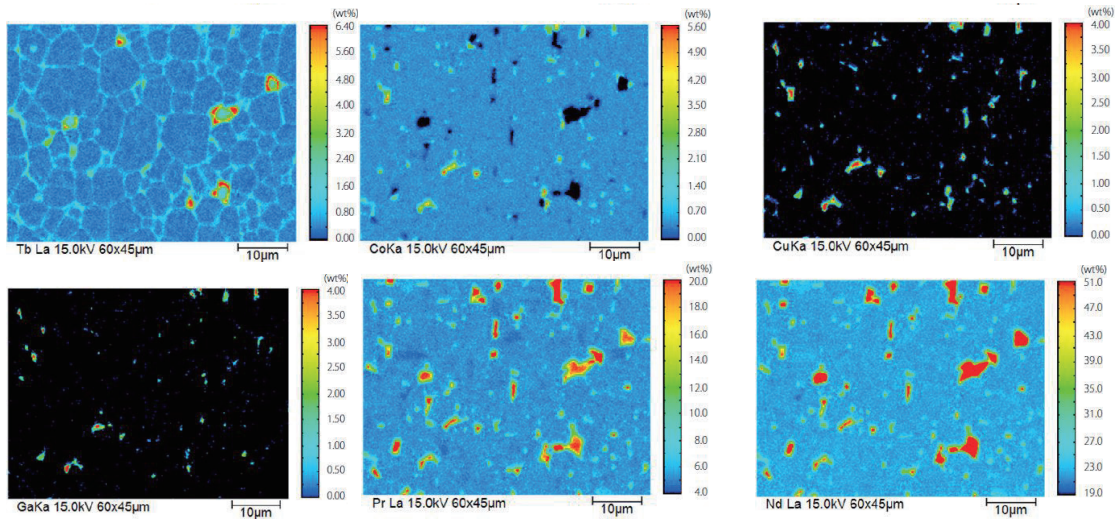
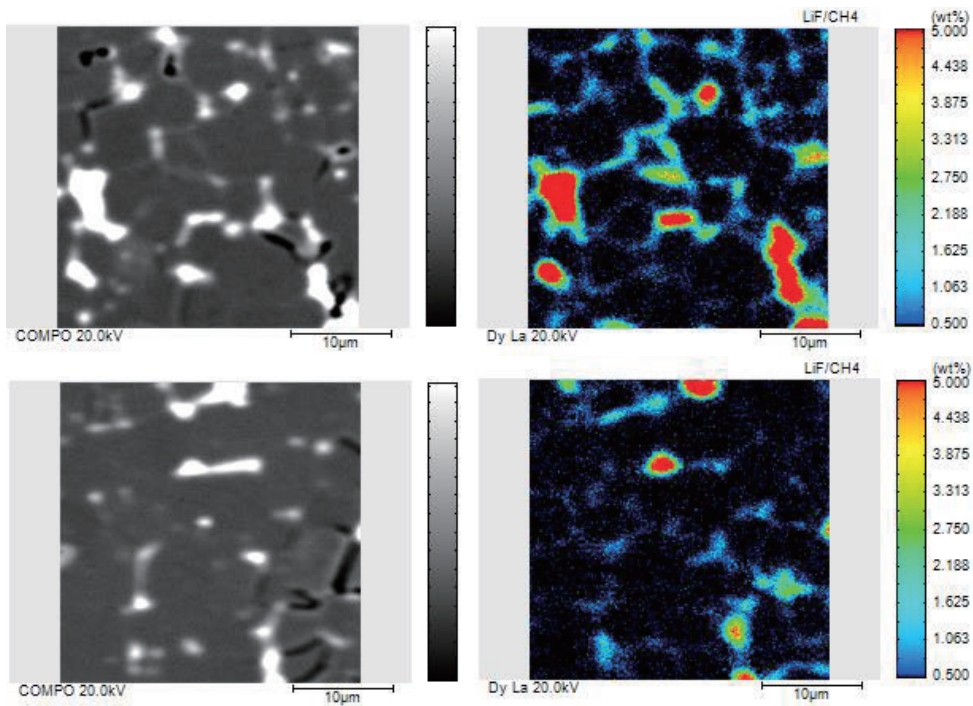


图2 晶界改性的钕铁硼磁体主要元素分布特征

2.4 晶界扩散镝 (Dy)

采用沉积、镀覆、溅射或粘覆等方式，在烧结磁体表面附着 Dy 的金属或氟化物、氧化物等化合物，再经适当的热处理，元素 Dy 晶界扩散和择优富集的这种微观结构提高了晶界相和主相过渡区域的磁晶各向异性场，抑制反磁畴的形核，从而提高矫顽力。而且这样晶界扩散 Dy 处理元素的含量很低，对于磁体的剩磁影响很小。

图3 测试结果表明，此种工艺处理后，可使 Dy 元素有效分布于晶界周围。这种壳层的微结构，可以在不明显降低剩磁的情况下提高矫顽力。



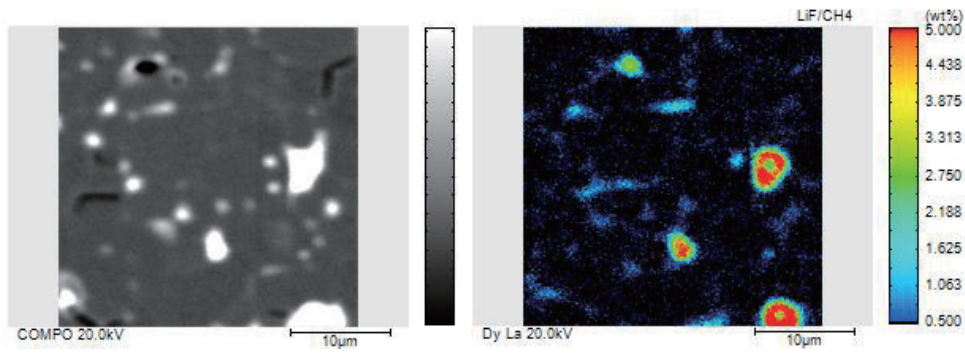


图 3 Dy 晶界扩散处理后表面、距表面 1/2 处和心部的分布特征

2.5 晶界扩散钽 (Tb)

2.5.1 表面到心部元素线分布的表征

在 200 °C 左右的高温工作环境下，Tb 提高矫顽力的效果比 Dy 更大。和晶界扩散 Dy 原理一样，在涂敷 Tb 的氟化物或者氧化物的晶界扩散法中，热处理时富 Nd 相溶解，部分扩散到磁体表面，Tb 与之置换扩散进入磁体内部。

图 4 所示可知 Tb 通过主相晶界，从磁体表面扩散到了约 150 µm 的区域。在背散射电子图像上的线分析显示（各元素均为 8wt% 范围），可以看到 Tb 和 Nd、Pr 发生置换，并且 Tb 浓度沿着中心区域方向略微降低。

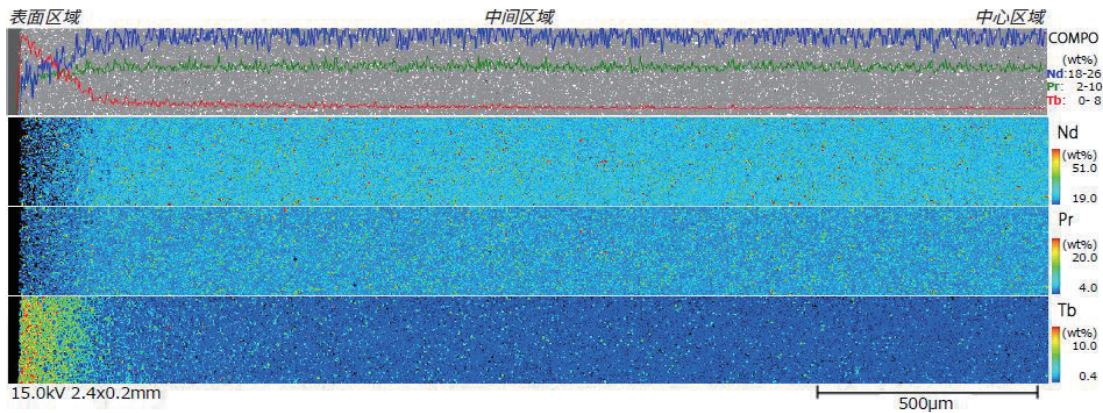
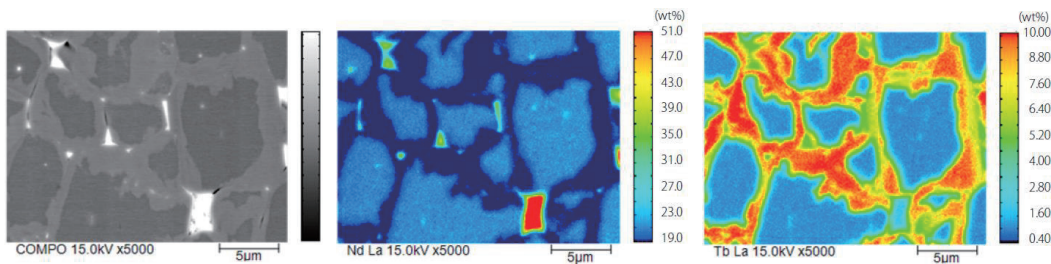


图 4 Tb 晶界扩散处理后从表面至心部的元素分布特征

2.5.2 元素微区面分布的表征

将 Tb 晶界扩散处理后的钕铁硼磁体的表面区域、距表面 1/2 处的中间区域以及心部放大后进行面分析，结果显示 Nd₂Fe₁₄B 主相晶粒呈多边形，晶粒直径为 5 µm 左右，Tb 集中在主相晶粒附近，形成了薄而均匀且连续的富 Tb 壳层。



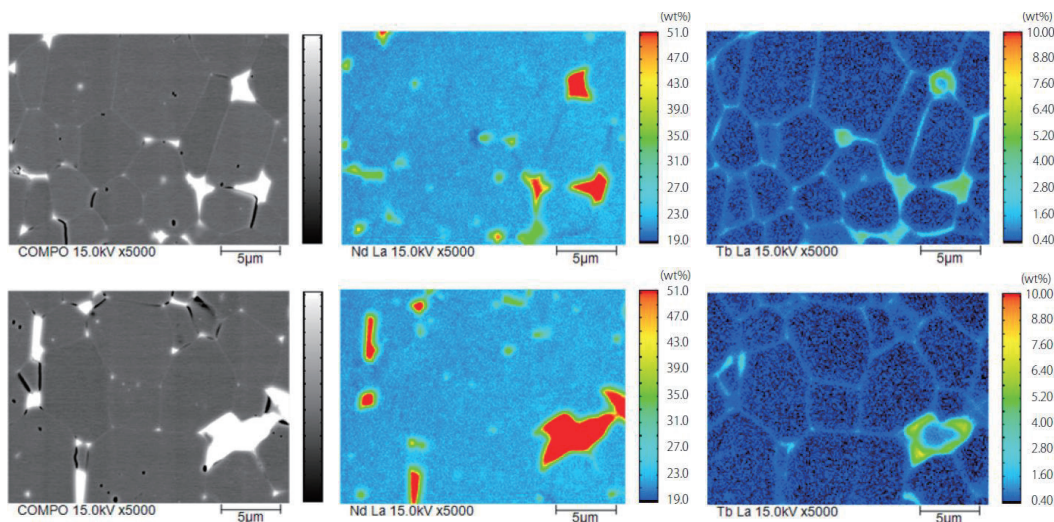


图5 Tb晶界扩散处理后表面、距表面1/2处和心部的分布特征

■ 结论

岛津电子探针 EPMA 可以对钕铁硼磁性材料进行较全面的元素测试及表征。高倍下的显微形貌观察和元素分布表征可以区分四种相的微观结构分布和构成。对于晶界改性，特别是晶界扩散 Dy 和 Tb，可以确认其扩散分布特征。本文同时总结了微区定量分析方面的测试要点和注意事项，可为从事相关研究的工作者提供分析方法和参考。

岛津应用云

