

# Nb 含量对烧结 NdFeB 永磁体磁性能 及显微结构的影响\*

成问好 李 卫 李传健

(钢铁研究总院功能材料研究所 北京 100081)  
(2000 年 6 月 22 日收到, 2000 年 8 月 11 日收到修改稿)

对  $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.9-x}\text{Nb}_x\text{B}_{1.1}$  (wt%,  $x=0, 0.3, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 系列烧结永磁体的磁性能、组织形貌以及磁性能与组织形貌间的关系进行了系统研究. 研究发现, 不含 Nb 的 NdFeB 磁体晶粒的大小、形状差异非常大. 这种结构使 NdFeB 磁体的磁性能恶化. 添加一定量的 Nb 元素后, 磁体的组织结构变得均匀一致. 当 Nb 含量小于 1.0 时磁体矫顽力、剩磁、磁能积均比相应不含 Nb 的磁体高. 其原因是 Nb 使 NdFeB 磁体的晶粒变得均匀一致, 密度提高. Nb 对 NdFeB 磁体的绝大部分磁性能的影响均与 Nb 使 NdFeB 磁体的晶粒得到均匀化有关.

关键词: NdFeB, NdFeNbB, 永磁材料, 显微结构

PACC: 7530

## 1 引 言

NdFeB 稀土永磁材料因其优异的磁性能从问世之日起就引起了人们极大的重视. 多年来, 人们对它的研究主要集中在提高磁能积和改善温度特性两方面. 目前, 实验室 NdFeB 磁体的  $(BH)_{\max}$  已达到  $444 \text{ kJ/m}^3$  ( $55.8 \times 10^6 \text{ GOe}$ ) 以上, 商品 NdFeB 的  $(BH)_{\max}$  也已达  $398 \text{ kJ/m}^3$  ( $50 \times 10^6 \text{ GOe}$ ) 以上. 大量研究发现, 在改善 NdFeB 磁体的综合磁性能方面 Dy 和 Co 是两个最重要的元素. Nb, Al, Ga, Zr, Mo, Cu 等过渡元素对改善 NdFeB 磁体的温度特性和磁性能也有一定作用<sup>[1,2]</sup>, 其中 Nb 是除 Dy, Co 之外最值得深入研究的元素. 这是因为 Nb 不仅对改善磁体的温度特性有显著作用<sup>[3]</sup>, 而且在高性能 NdFeB 磁体中 Nb 的含量也相当高<sup>[4]</sup>. Nb 的这种作用在其他添加元素中是少见的, 因此有必要对其进行深入细致地研究. 本文对  $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.9-x}\text{Nb}_x\text{B}_{1.1}$  (wt%,  $x=0, 0.3, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 进行了系统研究, 旨在弄清 Nb 对烧结 NdFeB 永磁体磁性能的影响规律及其机理.

## 2 实验方法

按照  $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.9-x}\text{Nb}_x\text{B}_{1.1}$  (wt%,  $x=0, 0.3, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 的成分配比, 称取相应质量的工业纯原料. 其中 Nb 以 NdFe 的形式加入, B 以 BFe 的形式加入. 在非自耗式电弧钮扣炉中在 Ar 气氛下熔炼, 为保护均匀性, 每个试样均反复熔炼三次.

合金试样在汽油保护下球磨制粉, 在  $12.8 \text{ kA/m}$  ( $16 \text{ kOe}$ ) 磁场中成型, 经等静压制后在  $1080^\circ\text{C}$  烧结 2 h,  $900^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$  分别回火 1 h 和 2 h. 用 MIN-2000H 磁测仪测量磁体的磁性能. 对多个样品进行多次测量后求平均值, 得到不同 Nb 含量的磁性能. 利用扫描电子显微镜观察铸态合金和经回火的烧结磁体的组织形貌.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 Nb 对 $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.9-x}\text{Nb}_x\text{B}_{1.1}$ (wt%) 铸态合金显微结构的影响

图 1 是不含 Nb 和含 0.6wt% Nb 两种合金的

\* 国家自然科学基金(批准号 50071051)资助的课题.

铸态组织形貌照片.可以看出,含 Nb 合金的晶粒远远小于不含 Nb 的合金.含 0.6wt% Nb 合金单位面积上柱状晶的根数明显多于不含 Nb 的合金.因此,

Nb 对铸态 NdFeB 合金具有非常明显的细化晶粒的作用.这种小而均匀的晶粒结构是生产高性能 NdFeB 磁体必不可少的合金组织.

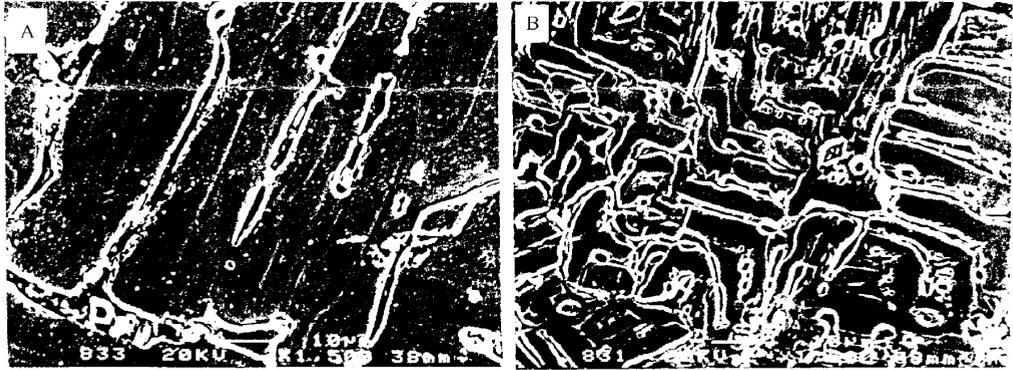


图1  $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.9-x}\text{Nb}_x\text{B}_{1.1}$  (wt%) 铸态合金的典型扫描电镜显微照片 ( $\times 1500$ ) A:  $x=0$ ; B:  $x=0.6$

### 3.2 $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.9-x}\text{Nb}_x\text{B}_{1.1}$ (wt%) 系列烧结永磁体的磁性能

$\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.9-x}\text{Nb}_x\text{B}_{1.1}$  (wt%,  $x=0, 0.3, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 系列烧结永磁体的磁性能见表 1. 各项磁性能参量随 Nb 含量的变化趋势如图 2 所示.

表 1  $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.9-x}\text{Nb}_x\text{B}_{1.1}$  (wt%) 系列烧结磁体的磁性能

$x$	$B_r$		$iH_c$		$(BH)_{\max}$	
	T	KGs	kA/m	kOe	$\text{kJ/m}^3 \times 10^6$	GOe
0.0	1.21	12.1	644	8.1	275	34.5
0.3	1.22	12.2	689	8.7	282	35.4
0.6	1.23	12.3	738	9.3	286	36.0
1.0	1.23	12.3	774	9.7	287	36.1
1.5	1.21	12.1	842	10.6	279	35.1
2.0	1.16	11.6	919	11.6	253	31.8

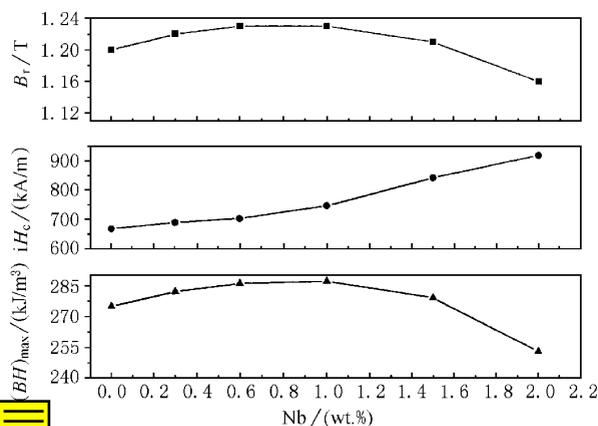


图2 Nb 含量对  $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.9-x}\text{Nb}_x\text{B}_{1.1}$  (wt%) 烧结磁体的磁性能的影响

从表 1 和图 2 可以看出, Nb 部分取代 Fe 元素

后, 磁体的  $B_r$ ,  $iH_c$ ,  $(BH)_{\max}$  均呈现出有规律的变化. 当  $x \leq 1.0$  时, 随着 Nb 取代量的增加, 磁体的  $B_r$  和  $(BH)_{\max}$  同步增加. 当 Nb 的取代量达到 0.6—1.0 时,  $B_r$  和  $(BH)_{\max}$  都达到最大值. 当继续增加取代量时,  $B_r$  和  $(BH)_{\max}$  又开始下降. 当 Nb 含量超过 1.5wt% 时磁体的磁性能下降很快. 然而, 在  $x \leq 2.0$  的范围内, 磁体的  $iH_c$  随着 Nb 取代量的增加一直在增大. 磁能积  $(BH)_{\max}$  在  $x > 1.0$  后的下降主要源自磁体剩磁的下降.

### 3.3 $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.9-x}\text{Nb}_x\text{B}_{1.1}$ (wt%) 系列烧结永磁体的组织形貌

为了探讨 Nb 对烧结 NdFeB 永磁体磁性能造成明显影响的机理, 对不同 Nb 含量的磁体的组织结构进行了研究. 图 3 是不同 Nb 含量的合金的典型扫描电子显微镜形貌像. 可以看出, 和含 Nb 的 NdFeB 磁体相比, 不含 Nb 的 NdFeB 磁体中晶粒的大小、形状相差非常大. 尺寸在 2—5  $\mu\text{m}$  之间的晶粒和 20—30  $\mu\text{m}$  之间的晶粒都分别占有很大的比例, 而且绝大部分晶粒的形状极不规则. 较大晶粒的边缘常常出现“头状”鼓出物, 条形、四边形、楔形等含有锐角的多边形晶粒比比皆是. 其晶粒组合特征是: 尺寸较大的晶粒抱成了“团”, 尺寸较小的晶粒聚成了“窝”, 我们称之为“团窝”结构. 尺寸较大的晶粒处在“团窝”的边缘位置, 构成了磁体的“骨架”, 而尺寸较小的、破碎的、形状极不规则的晶粒则聚集在“团窝”的中心. 电子探针微区分析 (EPMA) 证明, 大块状富 Nd 相、杂质相、空洞等缺陷也都富集在“团窝”的中心附近.

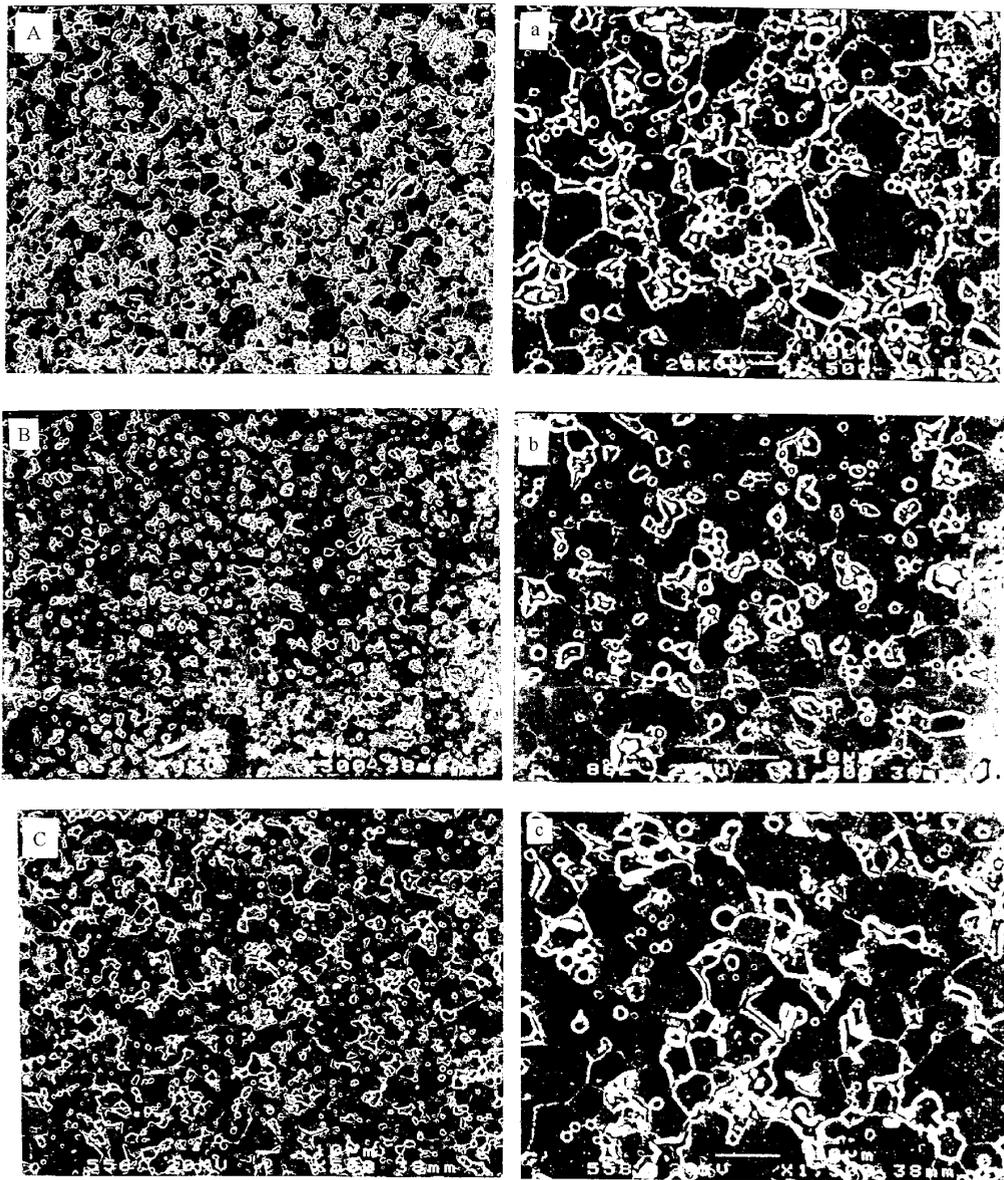


图3  $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.9-x}\text{Nb}_x\text{B}_{1.1}$  (wt%) 系列烧结永磁体的典型显微形貌  
1500 倍时的显微形貌

A, B, C 和 a, b, c 分别为  $x=0$ ,  $x=0.6$ ,  $x=1.5$  磁体放大 500 倍和

理论和实验都证明, 烧结 NdFeB 磁体中的每一个  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒都是多畴体, 并且  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒畴壁位移十分容易. 同时,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  磁体的各向异性常数  $K_1$  又很大. 因此, 在完整的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒中形成一个临界大小的反磁化畴核是很困难的. 而一旦形成一个临界大小的反磁化畴核, 它就会迅速长大, 实现反磁化.

Durst 等人的研究表明<sup>[5]</sup>烧结 NdFeB 磁体在室温附近的矫顽力是由反磁化核的形成场决定的. 已知形成一个临界大小的反磁化畴核所需的磁场为

$$H_S = H_0 + \frac{5\pi}{8\mu_0 M_s} \cdot \frac{\gamma_w}{d}$$

公式右边的第一项是钉扎场, 第二项是反磁化畴的形核场. 公式表明, 形核场与畴壁能密度  $\gamma_w$  成正比. SEM 和 BSE 形貌分析表明, 处于“团窝”状结构中心的晶粒周围有一层厚的富 Nd 相边界, 这一区域中晶粒形状较规则的晶粒有较高的矫顽力, 而形状不规则的晶粒则具有较大的散磁场, 成为反磁化核的生成中心. 而处于“团窝”结构边缘的大尺寸晶粒不仅形状不规则, 而且晶粒间的晶界相比较少, 相邻的两个  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒有可能直接接触, 使它们之间存在直接磁交换耦合作用, 导致磁体的矫顽力降低.

具有这种微观结构的磁体其  $B_r (BH)_{\max}$  也较低,这一点从图 2 所示的  $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.9-x}\text{Nb}_x\text{B}_{1.1}$  (wt%) 系列磁体的磁性能随 Nb 含量的变化曲线就可以看出. 这是因为,这种晶粒分布很难确定最佳烧结温度. 当烧结温度符合“团窝”结构外侧的低富 Nd 相、大尺寸晶粒时,处于中心的高富 Nd 相、小尺寸晶粒由于本身熔点低,再加上外侧晶粒收缩产生的压力而处于严重过烧的状态,便这一部分磁体的磁性能恶化,导致磁体的磁性能降低. 相反,当烧结温度符合“团窝”结构中心的晶粒时,中心外侧的晶粒就会烧结不彻底. 所以,具有这种“团窝”结构的磁体的密度相对较低. 不同 Nb 含量磁体的密度如表 2 所示.

表 2  $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.9-x}\text{Nb}_x\text{B}_{1.1}$  (wt%) 系列烧结永磁体的密度

Nb 含量/(wt%)	0	0.3	0.6	1.0	1.5	2.0
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	7.43	7.57	7.60	7.58	7.58	7.58

根据表 2 所列的磁体密度和图 3 所示的磁体显微形貌,不难理解为什么磁体的  $B_r (BH)_{\max}$  也会因为 Nb 的加入而有所提高. 下面结合图 2 和图 3 讨论添加 Nb 后 NdFeB 磁体的组织结构和磁性能的变化情况以及引起这些变化的原因.

首先观察加 Nb 前后 NdFeB 磁体的组织形貌变化情况. 对比图 3 中含 0.6wt% Nb 磁体的 SEM 照片 B 和 b 和不含 Nb 的 NdFeB 磁体的照片 A 和 a 就可以看出,含 0.6wt% Nb 的 NdFeB 磁体的晶粒细而均匀,其最大晶粒尺寸小于不含 Nb 的 NdFeB 磁体的最大晶粒尺寸的 1/2. 进一步对更高 Nb 含量磁体的显微结构研究发现,含 Nb 1.0, 1.5, 2.0 的 NdFeB 磁体的晶粒并不比不含 Nb 的 NdFeB 磁体的晶粒更细小. 相反,其平均晶粒尺寸反而随着 Nb 含量的增加而变大,但含 Nb 的 NdFeB 磁体的晶粒普遍比不含 Nb 的 NdFeB 磁体的晶粒均匀. 不论是含 Nb 量较低时的细小晶粒还是含 Nb 量较高时的粗大晶粒,都是这样.

不同 Nb 含量的磁体在磁性能上的差别在很大程度上源自磁体显微结构的不同. 虽然 NdFeB 磁体的矫顽力随着 Nb 含量的增加而增大,但其增加的机理是有区别的. 当 Nb 含量小于 0.6 时,矫顽力增加的原因是 Nb 使 NdFeB 磁体的晶粒细化和均匀化,使条形、四边形、楔形等含有尖锐棱角的、形状不规则的晶粒和尺寸过大过小的晶粒大大减少甚至消失,使晶粒之间更加紧密,富 Nd 相的分布更加均匀,使得磁体的剩磁和矫顽力增加,进而提高了磁体的磁能积  $(BH)_{\max}$ . 当 Nb 含量为 0.6—1.0wt% 时, Nb 的作用除了使晶粒均匀化外,更主要的作用是使  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒的外形更加规整,使棱角钝化,使磁体内部的空洞、缺陷等反磁化畴核的形成区域进一步减少,从而使磁体的综合磁性能达到较高水平. 显微组织观察和微区成分分析发现,当 Nb 含量大于 1.0 后,过量的 Nb 以颗粒状的形式存在,使  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  硬磁相的体积百分含量降低,甚至使  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  硬磁相变得不稳定,致使磁体的剩磁下降,磁性能恶化.

## 4 结 论

1. Nb 的少量添加 ( $\leq 1.0\text{wt}\%$ ) 对 NdFeB 合金具有明显的细化晶粒的作用.
2. 不含 Nb 的 NdFeB 磁体晶粒的大小、形状相差非常大,其显微组织呈现出一种类似“团窝”状的结构,这种结构降低了磁体的磁性能. 添加一定量的 Nb 元素可以有效地减少这种结构.
3. 当 Nb 含量  $\leq 1.0\text{wt}\%$  时,它不仅可以提高磁体的矫顽力,而且可以提高磁体的  $B_r$  和  $(BH)_{\max}$ . 原因是 Nb 使磁体的晶粒变得均匀,磁体的密度增加. 但当 Nb 含量大于 1.0wt% 时,除了矫顽力继续提高外,剩磁和磁能积都快速下降. 这是因为过量的 Nb 形成了 NbFeB 和 NbFe 等非磁性相,降低了  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  硬磁相的含量.

[1] M. Velicescu, W. Fernengel, W. Rodewald, P. Schrey, B. Wall, *J. Magn. Magn. Mater.*, **157/158** (1996) A7.

[2] J. Fidler, Proc. 7th Int. Symposium on Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys, Thursday 16 July, 1992 Canberra, Australia, 11.

[3] Tokunaga. M., *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**(5) (1987), 2284.

[4] M. Takahashi, K. Uchida, F. Taniguchi, *J. Appl. Phys.*, **83** (1998) 6402.

[ 5 ] K. D. Durst , H. Kronmuller , G. Schneider , Proc. 5th Int. Symposium on Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition

Metal Alloys , September 3 , 1987 , 209.

## INVESTIGATIONS ON THE MAGNETIC PROPERTIES AND MICROSTRUCTURES OF SINTERED NdFeB MAGNETS WITH DIFFERENT Nb ADDITIONS \*

CHENG WEN-HAO LI WEI LI CHUAN-JIAN

( Department of Functional Materials , Central Iron & Steel Research Institute , Beijing 100081 , China )

( Received 22 June 2000 ; revised manuscript received 11 August 2000 )

### ABSTRACT

The magnetic properties and microstructures of a series of sintered magnets  $\text{Nd}_{33.0}\text{Fe}_{65.9-x}\text{Nb}_x\text{B}_{1.1}$  ( wt% ,  $x = 0 , 0.3 , 0.6 , 1.0 , 1.5 , 2.0$  ) as well as their relations were investigated in detail. It was found that the grain size of NdFeB magnet without Nb addition was quite different from each other and the shape of the grains was very irregular , which led to the deterioration of the magnetic properties. The microstructures of the magnets with proper Nb addition became homogeneous and the final size of the grain after annealing was very fine , and , correspondingly , the density of the final magnet was increased to a higher level. Magnetic measurements showed that the coercivity  $iH_c$  , magnetic remanence  $B_r$  and energy product  $(BH)_{\text{max}}$  of the magnet with Nb additions below 1.0wt% were generally higher than those of their Nb-free counterparts. The effect of Nb on the magnetic properties originated mainly from the homogenization of the microstructure due to Nb addition.

**Keywords :** NdFeB , NdFeNbB , permanent magnets , microstructures.

**PACC :** 7530

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50071051 ).