

Dy 与 Co 对 HDDR 粘结磁体的温度稳定性 与磁性能的影响*

朱明刚¹⁾²⁾ 潘 伟¹⁾ 李 卫¹⁾

¹⁾ 钢铁研究总院功能材料研究所,北京 100081)

²⁾ 河北师范大学物理系,石家庄 050016)

(2001 年 8 月 9 日收到,2001 年 12 月 11 日收到修改稿)

添加微量元素 Dy 和 Co 后可使 HDDR 工艺制备的各向同性 Nd-Dy-Fe-Co-B 粘结磁体的温度特性、磁性能以及微晶结构显著改善,从而得到一种具有实用价值的低温度系数、高内禀矫顽力粘结磁体.结果表明,添加适量的 Dy 和 Co 可使 25—80℃ 时的磁通可逆温度系数 α 在 $-0.043\%/^{\circ}\text{C}$ 左右,25—155℃ 时的磁通可逆温度系数 $\alpha = -0.056\%/^{\circ}\text{C}$. 经 155℃ 老化处理 12 h 不可逆损失 h_{irr} 为 3.5%;最高内禀矫顽力 $H_{\text{ci}} > 1600\text{kAm}^{-1}$ 时,最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 仍可获得一个较好值.

关键词: HDDR 工艺, 温度特性, 微结构, 内禀矫顽力

PACC: 7500Y, 7500W, 7500T, 7590W

1. 引 言

人们已研究了 Dy 和 Co 对烧结 $(\text{NdDy})_x(\text{FeCo})_y\text{B}$ 磁体温度稳定性和微结构的影响^[1-3],我们也利用快淬工艺研究了 $\text{Nd}(\text{FeCoGa})\text{B}$ 复合磁体的磁性^[4,5],但目前有关利用 HDDR (hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination) 工艺^[6]制备低温度系数粘结磁体的工作还未见报道.用 HDDR 工艺制备粘结磁体,具有工艺简单、尺寸精度高、形态自由度大等优点.但用此方法生产三元成分的 Nd-Fe-B 磁粉温度系数较差,而在实际应用中,例如仪器仪表对磁体的温度稳定性要求较高.本文采用 HDDR 工艺改善磁体的微晶结构,制备出了具有低温度系数的 $(\text{NdDy})_x(\text{FeCo})_y\text{B}$ 磁体,并研究了 Dy 和 Co 对磁体的微结构、温度稳定性和磁性能的影响.

2. 实 验

采用生产用工业原料,按 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{80.5}\text{B}_{6.5}$ (at%) ($x = 0-0.4$; $y = 0.05-0.15$) 的标准成分,然后置于真空感应炉中,在高纯氩气氛下

熔炼.将合金铸定装入不锈钢容器进行 HDDR 工艺处理,获得的磁粉与 3% 的环氧树脂粘结剂混合、压型,然后放入烘干箱中固化.用 JSM-6400 型扫描电子显微镜和 JEM200 型透射电子显微镜观察磁粉的形貌和颗粒尺寸的分布情况;用 X 射线衍射仪分析 HDDR 磁粉的相组成以及平均晶粒尺寸;用抽拉线圈-积分数字电压表法测量磁体的平均温度系数;用 NIM-2000H 型磁滞回线测量仪测量粘结磁体的磁性能.

3. 结果与讨论

T_0-T 温度范围内平均可逆温度系数定义为

$$\alpha = \frac{B(T) - B(T_0)}{B(T_0)(T - T_0)} \times 100\% (\% / ^{\circ}\text{C}),$$

其中 $B(T_0)$ 为起始温度 T_0 时的开路磁通, $B(T)$ 为温度升高到 T 时的开路磁通, $B'(T_0)$ 为当环境温度又恢复到 T_0 时的开路磁通.不可逆损失则指由室温开始、经加热或冷却到达 T_1 后,又回到室温 T_0 时的开路剩磁的变化率,即不可逆损失

$$h_{\text{irr}} = \frac{B'(T_0) - B(T_0)}{B(T_0)} \times 100\%.$$

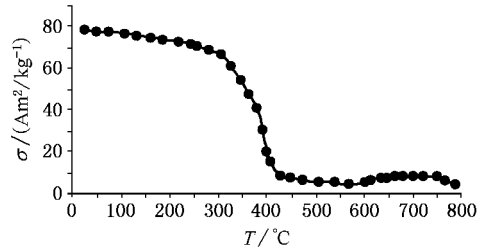
* 国家自然科学基金(批准号: 50071051 和 59901010)资助的课题.

表 1 HDDR 粘结磁体的温度特性

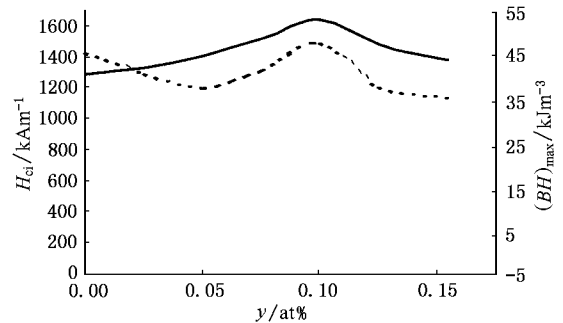
$(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_3$ $(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{80.5}\text{B}_{6.5}$	磁通可逆温度系数 $-\alpha$ ($\%/^\circ\text{C}$)				不可逆损失 /(155°C)
	25—80 $^\circ\text{C}$	25—100 $^\circ\text{C}$	25—125 $^\circ\text{C}$	25—155 $^\circ\text{C}$	
$x=0, y=0$	0.086	0.104	0.118	0.141	15.5
$x=0, y=0.15$	0.079	0.085	0.088	0.090	5.9
$x=0.35, y=0.05$	0.067	0.068	0.069	0.076	3.7
$x=0.35, y=0.1$	0.043	0.048	0.052	0.056	3.5
$x=0.35, y=0.15$	0.048	0.052	0.056	0.059	3.5
$x=0.4, y=0.1$	0.047	0.050	0.056	0.059	3.7
快淬粘结磁体	0.091	0.092	0.095	0.105	7.8
烧结 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_{6.5}$	0.110	0.130	0.145	0.148	21

由表 1 可看出, 尽管单独添加 Co, Dy 或采用其他工艺都可改善 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 磁体的温度稳定性, 但效果最明显的是联合添加 Co, Dy 元素. 成分为 $(\text{Nd}_{0.65}\text{Dy}_{0.35})_3(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 的各向同性 HDDR 粘结磁体的磁通可逆温度系数最小, 且内禀矫顽力 $H_{ci} > 1600\text{kAm}^{-1}$; 25—80 $^\circ\text{C}$ 时磁通可逆温度系数 α 为 $-0.043\%/^\circ\text{C}$; 25—155 $^\circ\text{C}$ 时磁通可逆温度系数 $\alpha = -0.056\%/^\circ\text{C}$, 说明这种材料在较大温度范围内, 磁性能的变化率较小. 经 155 $^\circ\text{C}$ 老化处理 12 h, 不可逆损失 h_{ir} 为 3.5%, 温度稳定性明显提高. 而由图 1 可得出 $(\text{Nd}_{0.65}\text{Dy}_{0.35})_3(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 合金的居里温度达到 407 $^\circ\text{C}$, 比没有添加 Co, Dy 的 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 的居里温度 T_c 提高了 91 $^\circ\text{C}$, 平均每有 1at% 的 Co 替代 Fe 可使 T_c 提高 11 $^\circ\text{C}$, 与 Grössinger 等人的实验结果^[7] 基本一致. 高 T_c 保证了 $(\text{Nd}_{0.65}\text{Dy}_{0.35})_3(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 磁体具有较好的温度稳定性. 关于温度特性的这些结果, 与同样成分的烧结磁体得到的规律相同, 即添加 Co, Dy 可明显地提高居里温度并改善温度系数, 但内禀矫顽力 H_{ci} 和磁能积 $(BH)_{\max}$ 随 Co, Dy 含量变化的规律曲线与烧结工艺不同^[3-5].

图 2 给出 Co 含量对 $(\text{Nd}_{0.65}\text{Dy}_{0.35})_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 合金的内禀矫顽力和磁能积的影响, 随 Co 含量的增加, H_{ci} 线性地上升, $(BH)_{\max}$ 曲线首先缓慢下降, 在 $y=0.05$ 处达到最低值, 然后再显著升高. 在 $y=0.1$ 时, H_{ci} 和 $(BH)_{\max}$ 同时达到最大值, 此后随 Co 含量进一步增加而下降. 可见, 单独添加微量元素 Co, 也可使内禀矫顽力增加, 只是 H_{ci} 增加的幅度不及单独添加 Dy 时的幅度大, Dy 的加入可使内禀矫顽力明显提高. 图 3 给出 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_3(\text{Fe}_{0.9}$

图 1 $(\text{Nd}_{0.65}\text{Dy}_{0.35})_3(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 样品的热磁曲线

$\text{Co}_{0.1})_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 合金的磁性能随 Dy 含量的变化关系. 开始时, 随 Dy 含量的增加, H_{ci} 变化明显, 但当 $x > 0.2$ 以后, Dy 含量对内禀矫顽力的影响不大. 与未添加 Dy 的 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 磁体相比, $(\text{Nd}_{0.65}\text{Dy}_{0.35})_3(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 合金的内禀矫顽力增加到了 1280kAm^{-1} , 磁能积提高了 12kJm^{-3} , 而 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 磁体的内禀矫顽力 H_{ci} 仅为 772kAm^{-1} , 磁能积 $(BH)_{\max}$ 为 42kJm^{-3} . 我们还发现综合添加 Co 和 Dy 的 $(\text{Nd}_{0.65}\text{Dy}_{0.35})_3(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 磁体, 尽管磁能积也增加了 6kJm^{-3} , 但内禀矫顽力却提高到了 1624kAm^{-1} , 与单独添加 Dy 元素的 $(\text{Nd}_{0.65}\text{Dy}_{0.35})_3\text{Fe}_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 合金相比, 内禀矫顽力显著提高 (增加了 344kAm^{-1}). Dy 形成 $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 四方相具有很高的各向异性, 其各向异性场 H_A 高达 12576.8kAm^{-1} ^[8], 约为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的两倍, 因此, Nd-Fe-B 系永磁材料中用 Dy 部分取代 Nd 可有效地提高硬磁性四方相的各向异性, 这也将导致内禀矫顽力的提高. 但最终产生低温系数, 并使内禀矫顽力出现峰值的原因可能与 Dy 和 Co 的联合添加使磁晶结构发生明显变化有关 (见图 4 和图 5).

图 2 $(\text{Nd}_{0.65}\text{Dy}_{0.35})_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 合金的内禀矫顽力和磁能积随 Co 含量的变化关系 ——为 H_{ci} ; ----为 $(BH)_{\max}$

永磁材料的温度特性以及内禀矫顽力的大小对材料的化学组成和显微组织十分敏感. 图 4 为 $\text{Nd}_{13.5}$

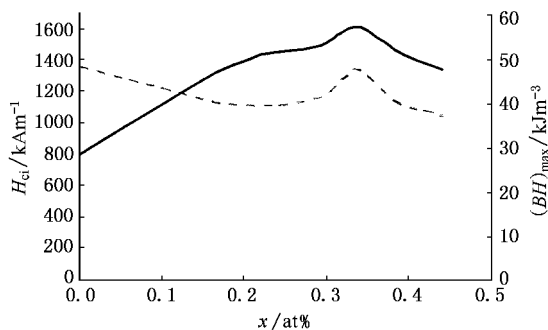


图3 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_3(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 合金的内禀矫顽力和磁能积随 Dy 含量的变化关系 图注同图 2

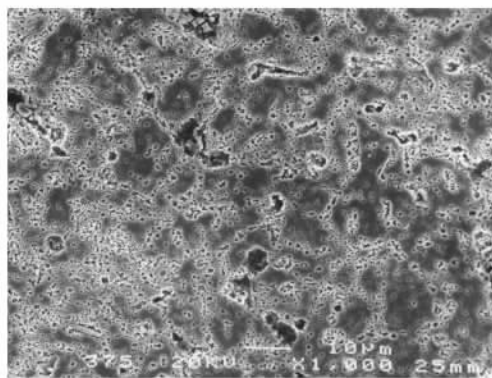


图4 $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{80.5}\text{B}_{6.5}$ HDDR 粉末颗粒的扫描电子显微镜形貌图

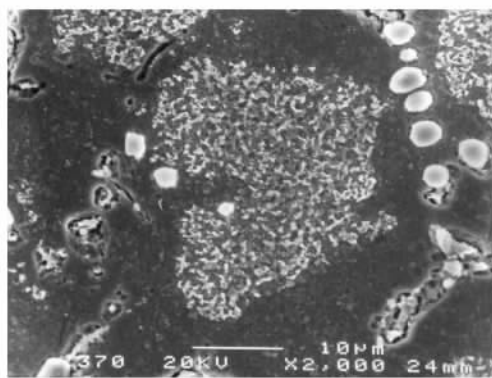


图5 $(\text{Nd}_{0.65}\text{Dy}_{0.35})_{3.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{80.5}\text{B}_{6.5}$ HDDR 粉末颗粒的透射电子显微镜图

$\text{Fe}_{80.5}\text{B}_{6.5}$ HDDR 粉末颗粒 ($\times 1000$) 的扫描电子显微镜形貌图. 分析表明, 三元合金 $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 的颗粒尺寸分布范围较大, 个别大颗粒的尺寸甚至接近 $7\mu\text{m}$, 平均颗粒尺寸约为 $0.9\mu\text{m}$, 远大于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单畴粒子的临界尺寸 ($0.3\mu\text{m}$), 每个颗粒可能包含多

个接近 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单畴粒晶尺寸的小晶粒, 其反磁化机理一方面是单畴晶粒内部的成核反磁化, 另一方面还可能存在晶粒之间的畴壁位移, 而畴壁位移则更容易使颗粒过早地实现反磁化, 降低内禀矫顽力. 另外, 图 4 显示其颗粒构成无组织层次, 且颗粒边界结构缺陷较多, 容易形成反磁化核的形核中心, 使内禀矫顽力降低, 温度稳定性较差. 图 5 为经 HDDR 工艺处理后的 $(\text{Nd}_{0.65}\text{Dy}_{0.35})_{3.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 粉末颗粒 ($\times 2000$) 的扫描电子显微镜形貌图, 其中的大圆斑是制样品时粘上的胶粒. 从整体形貌上看, 添加 Co, Dy 后 $(\text{Nd}_{0.65}\text{Dy}_{0.35})_{3.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{80.5}\text{B}_{6.5}$ 颗粒的显微组织结构由三个层次构成, 首先是中心区域出现的尺寸分布范围较窄的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 微晶, 它们被富 Nd 相及其他非磁性相缠绕, 构成平均晶粒尺寸约为 $0.3\mu\text{m}$ 的微晶团聚结构, 其中的非磁性晶界相将相邻硬磁性晶粒彼此隔开, 避免了晶粒之间的直接交换耦合作用, 有利于内禀矫顽力的提高. 其次是中心区域外部被单一 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 微晶组成的集团包围而形成小颗粒. 由于这些 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 微晶的尺寸基本接近 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁性相单畴粒子的临界尺寸, 其反磁化过程为磁矩转动, 这也可使晶粒具有最大内禀矫顽力. 另外, 我们还发现, 小颗粒中的那些微晶形状圆滑, 基本上没有尖角和棱状突出部分, 可减小材料内部的散磁场, 同样是提高温度稳定性和内禀矫顽力的关键. 最终由这些小颗粒组成了 Nd-Dy-Fe-Co-B 合金颗粒, 其中的小颗粒的边界和边界角隅的结构较完整, 而边界角隅沉淀相的边界也十分清晰, 这种结构有点类似于我们所做的低温系数烧结 Nd-Dy-Fe-Co-B 磁体 (内禀矫顽力只有 1232kAm^{-1}), 但本质上又不同. 利用 HDDR 工艺并通过添加 Dy, Co 所出现的这种组织层次结构, 可能是导致磁体具有较好的温度稳定性和较高的内禀矫顽力的重要原因.

4. 结 论

HDDR 工艺制备的 Nd-Fe-B 系三元合金中添加 Co 可使居里温度和温度稳定性明显改善, 内禀矫顽力稍有提高. 添加 Dy 可提高硬磁性相四方相的各向异性场, 显著提高内禀矫顽力. 联合添加 Dy 和 Co 可使居里温度、内禀矫顽力明显提高. 使磁体具有低温系数、高内禀矫顽力的原因一方面是由于 Dy 和 Co 的加入提高了硬磁性相的各向异性场和居里

温度,另一方面是由于材料的显微结构在添加 Dy 和 Co 后显著改善.磁体的晶粒结构出现组织层次,一种外部被单一小晶粒构成的集团包围与中心区域

小颗粒缠绕的微晶结构,可能是提高温度稳定性和内禀矫顽力的关键.

- [1] Li W , Jiang L and Wang D W 1986 *J. Less-Common Met.* **126** 95
 [2] Li W , Jiang L and Wang D W 1987 *Acta Phys. Polonica A* **72** 69
 [3] Zhou S Z , Guo C and Hu Q 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 3327
 [4] Zhu M G , Li W , Dong S Z and Li X M 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1600 [in Chinese] 朱明刚、李 卫、董生智、李岫梅 2001 物理学报 **50** 1600]
 [5] Dong S Z , Li X M and Li W 1999 *Acta Phys. Sin.* **48**(S) 0S62 (in Chinese] 董生智、李岫梅、李 卫 1999 物理学报 **48**(S) 0S62]
 [6] Takeshita T and Nakayama R 1989 *Proceedings of the 10th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications* vol **1** (Kyoto Academic) p551
 [7] Grössinger R *et al* 1989 *J. Magn. Magn. Mater.* **80** 61
 [8] Boltich E B *et al* 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 4106

Effect of the Dy and Co content on the temperature compensation and magnetic properties for the bonded magnets by HDDR process^{*}

Zhu Ming-Gang^{1,2)} Pan Wei¹⁾ Li Wei¹⁾

¹⁾ Department of Functional Materials , Central Iron and Steel Research Institute , Beijing 100081 , China)

²⁾ Department of Physics , Hebei Normal University , Shijiazhuang 050091 , China)

(Received 9 August 2001 ; revised manuscript received 11 December 2001)

Abstract

The microcrystal structure , temperature compensation and magnetic properties of isotropy bonded Nd₂Fe₁₄B magnets by hydrogenation disproportionation desorption recombination (HDDR) process are varied notably and improved by adding Dy and Co. The results show that the magnetic properties of (Nd_{0.65}Dy_{0.35})_{3.5}(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{80.5}B_{6.5} magnets are $B_r = 0.5\text{T}$, tip-top coercivity $H_{ci} = 1624\text{kAm}^{-1}$, $(BH)_{\max} = 41.0\text{kJm}^{-3}$; the α and h_{ir} obtained are -0.056% per $^{\circ}\text{C}$ (25—155 $^{\circ}\text{C}$) and 3.5% (155 $^{\circ}\text{C}$) , respectively , the curie temperature of the alloy is 407 $^{\circ}\text{C}$

Keywords : HDDR , temperature characteristics , microstructure , coercivity

PACC : 7500Y , 7500W , 7500T , 7590W

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50071051 and 59901010).