

# Nd-Fe-B 永磁材料低磁时效机理研究<sup>\*</sup>

朱明刚 李岫梅 郭朝晖 李卫<sup>†</sup>

(钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081)  
(2005 年 1 月 27 日收到, 2005 年 6 月 10 日收到修改稿)

研究烧结 Nd-Fe-B 磁体的低磁时效问题. 实验显示样品在室温 293 和 353 K 经 920 d 磁时效后, 磁通量的衰减率分别为 1.4% 和 13%. 经老化处理后, 磁通量的衰减率分别为 6% 和 6.9%, 说明未做老化处理的磁体时间稳定性较差. 假设微观杂质运动临界能  $E_1$ 、极微小杂质运动临界能  $E_2$  和移动原子对键取向转动临界能  $E_3$  对时间稳定性的影响最为显著, 依据半经典的 Boltzmann 统计分布, 导出的烧结 Nd-Fe-B 磁体的低磁时效所满足的规律, 理论结果与实验相符.

关键词: 烧结 Nd-Fe-B, 低磁时效, 临界能, 时间稳定性

PACC: 7550W, 7560V, 7425H

## 1. 引 言

研究永磁材料的低磁时效问题是为适应航天、航空器中惯性仪表使用的各类高精度力矩器的需要. 高尖端科技产品如仪器仪表中的力矩器, 不仅要求高磁性能磁场源<sup>[1-5]</sup>, 还要求磁场源在复杂环境中, 在较宽的温度范围具有更高的时间稳定性, 即低磁时效影响(简称低磁时效). 磁时效是材料磁性能随时间的一种不可逆连续变化, 是由于材料内部的结构调整所引起的. 本文重点探讨宏观永磁磁性参量的变化量(或相对变化量)对微观结构的反应机制. 采用特殊的磁稳定处理工艺, 制备出低磁时效磁体, 通过测量材料不同时间间隔后磁性能的综合指标, 探讨材料的开路磁感应强度  $B$  的自然时效变化的关系式和变化机理. 目前理论界在这一方面还未能给出普适的规律和理论.

## 2. 实验方法和结果

研制低时效永磁材料首先从成分调整入手, 在调整 Nd, Fe 合金成分配比的同时, 加入微量元素 Gd, Dy, Tb 和 Nb 等, 改进冶炼过程和后期回火工艺, 使研制的材料在剩磁  $B_r$  提高的同时, 温度系数有

所下降. 在不同温度下对不同磁性材料进行磁时效实验, 记录下磁体在开路状态下的磁通量随温度、时间的改变. 我们选择相同批次和性能的样品用于磁时效稳定性监测实验, 其磁性能为: 剩磁  $B_r = 1.3$  T; 磁感矫顽力  $H_c = 899$  kA/m; 内禀矫顽力  $H_c = 1035$  kA/m, 最大磁能积  $(BH)_{\max} = 318$  kJ/m<sup>3</sup>; 开路磁通的温度系数  $\alpha_{B_r[293-353\text{K}]} = -0.12\%$ /°C, 将 112 个样品充磁后分为四组. 前两组每组 28 个样品, 在常温 293 和 353 K 进行长期时效实验(简称无循环), 初期每 20 d 取一个样品, 100 d 以后每 40 d 取一个样品, 1.5 a 以后每 60 d 取一个样品, 室温 296 K 下检测磁通量. 后两组每组仍是 28 个样品, 在宽温区恒温实验箱中进行 233 K × 3 h—393 K × 3 h 连续 5 次疲劳循环处理之后, 再在 293 和 353 K 进行长期时效实验(简称有循环), 仍采用上述取样时间间隔, 在 293 K 下检测磁通量, 整个实验过程约为 3 a.

表 1 给出不同温度或经热处理的磁时效实验数据. 实验发现, 将样品在宽温区恒温实验箱中进行从 233 K × 3 h—393 K × 3 h 的连续 5 次疲劳循环实验后与未进行处理的样品比较, 从金相形貌上找不出明显差别(见图 1). 实验还发现, 不同材料的自然失效变化率不同, 而对同一种材料, 当环境(如温度)或处理工艺不同时, 其自然失效变化率也不相同. 样品在室温或 353 K 长时间磁时效后磁通量的衰减

<sup>\*</sup> 国家高技术研究发展计划(批准号: 2003AA32G020, 2004AA32G083)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: weilu@public3.bta.net.cn

率分别为 1.4% 和 13% . 在实验前将磁体先进行老化处理后 , 再置于室温或 353 K 环境长时间磁时效后 , 磁通量的衰减率分别为 6% 和 6.9% , 磁体时间稳定性明显提高 . 与常温情况相似 , 无论磁体是否经过老化处理 , 短期内的磁性衰减均较快 , 随着时间的延续性能衰减减缓 , 通过长时间 920 d 后 , 经过老化处理的磁体较未经过老化处理的磁体变化率小 , 稳定性更好( 见图 2 ) .

表 1 方程(2)中相关参量的取值

参 量	293 K		353 K	
	无循环	有循环	无循环	有循环
$F_0$	19.03	19.02	16.81	17.75
$C_1$	0.09	0.03	0.51	0.24
$C_2$	0.09	0.03	0.90	0.95
$C_3$	0.09	0.06	0.88	0.13
$A_1 = kT/E_1$	61.70	6.53	2382.21	106.80
$A_2 = kT/E_2$	61.70	55.29	180.41	9.77
$A_3 = kT/E_3$	61.70	55.29	6.61	9.77

注 :  $T = 293 \text{ K}$  时 ,  $kT = 0.253 \text{ eV}$  ;  $T = 353 \text{ K}$  时 ,  $kT = 0.304 \text{ eV}$  .

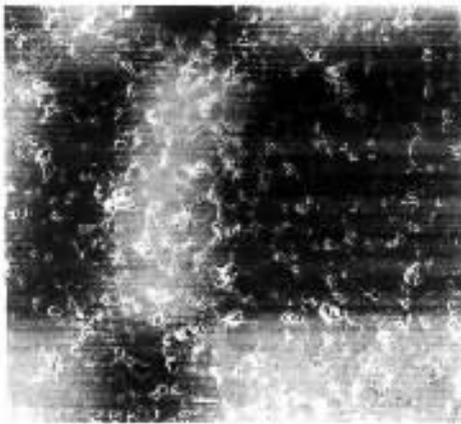


图 1 实验所选用的 N40 Nd-Fe-B 磁体形貌

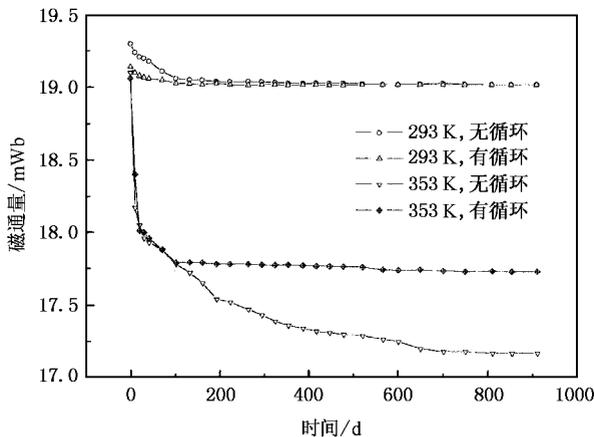


图 2 N40 Nd-Fe-B 磁体磁时效实验曲线

### 3. 理论模型的建立和相关参数的确定

#### 3.1. 模型的建立

首先假定有些杂质是如此之小 , 它们在室温下就能运动 , 而磁性能的变化主要来源与磁体内部这些微观杂质( 间隙原子及间隙或置换 ) 极微小杂质( 极微小颗粒 ) 和移动原子对在相应的化合物中充分运动而导致内部结构的变化( 见图 3 ) , 考虑温度  $T$  恒定的情况 , 样品经过  $t$  时间间隔( 单位 : d ) 后被检

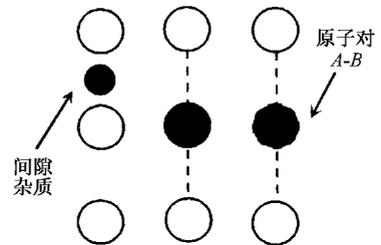


图 3 在金属化合物中的间隙杂质或原子对 A-B

测 . 对于某类杂质  $i$  , 可以认为单位时间内只有能量在  $E_i$  以上的杂质可以迁移 . 能量在  $E_i$  以上的杂质总数占总杂质数的分数用 Boltzmann 统计描述 , 并认为微观杂质运动临界能  $E_1$ 、极微小杂质运动临界能  $E_2$  和移动原子对键取向转动临界能  $E_3$  对温度稳定性的影响最为显著 , 导出的烧结 Nd-Fe-B 磁体的时间稳定性所满足的规律 , 即开路磁通  $F$  的磁时效变化公式如下 :

$$F = F_0 + \sum_i C_i \exp(-E_i t / kT), \quad (1)$$

其中 ,  $k$  为 Boltzmann 常数 ,  $E_i$  常被称为活化能 , 在这里可以认为只有上述三种形式的能量影响最为显著 , 其他情况可以忽略不计 .  $E_i$  是指上述有效杂质移动时所需要的最低能量 , 一般可将它看成与温度无关的常数 .  $F_0$  为长时间(  $t \rightarrow \infty$  ) 后磁体系统与环境达到动态平衡后的磁性能值 . 比例系数  $C_i$  是一个只与初态和终态磁体的状态以及环境温度有关的参量 . 在这里 , 我们假定环境参量( 如温度等 ) 不变 ,  $C_i$  的大小等于磁时效初时与最终稳定时开路磁通的差值 , 反映了在  $i$  (  $i = 1-3$  ) 类杂质中有效杂质对磁性能的影响权重 ,  $C_i$  越小说明系统所受到的杂质影响越小 .

### 3.2. 相关参数的确定

以上给出了  $C_i$  的物理意义 ,为了便于讨论活化能  $E_i$  ,令  $A_i = kT/E_i$  .可以看出 , $A_i$  越大说明系统所对应的杂质越不稳定 ,越易受到扰动而运动 ,只需很小的能量就可改变所处的状态 .

可以将(1)式具体表达为

$$F = F_0 + C_1 \exp(-t/A_1) + C_2 \exp(-t/A_2) + C_3 \exp(-t/A_3) \quad (2)$$

通过与实验结果的拟合计算、理论分析和尝试 ,可以确定出方程(2)中的相关参数(见表1) .我们所建立的模型能很好地描述磁时效实验结果(见图4—图7) .相关参数物理意义明确 ,其大小反映了磁时效过程的变化机制 ,具体拟合方法将另文给出 .

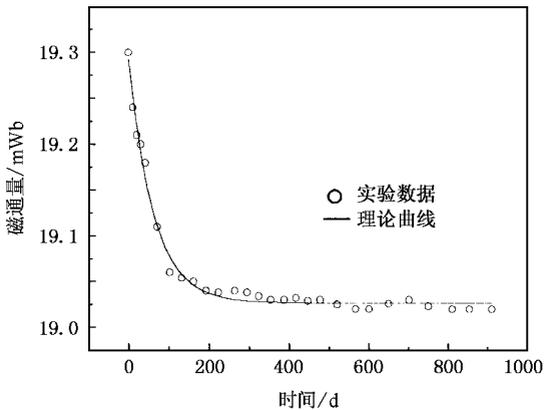


图4 未循环老化处理的 N40 Nd-Fe-B 磁体 293 K 磁时效数据和理论曲线

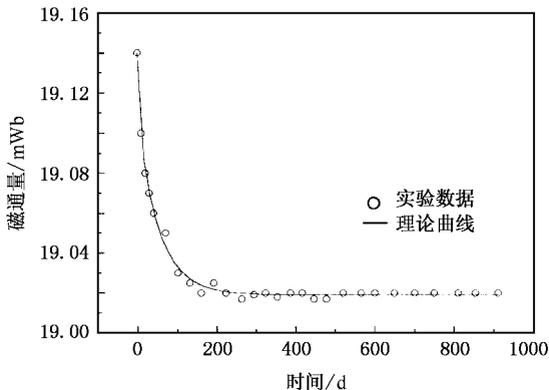


图5 经循环老化处理的 N40 Nd-Fe-B 磁体 293 K 磁时效数据和理论曲线

#### 3.2.1. 微观杂质运动临界能 $E_1$

微观杂质运动临界能  $E_1$  最能反映出磁体是否

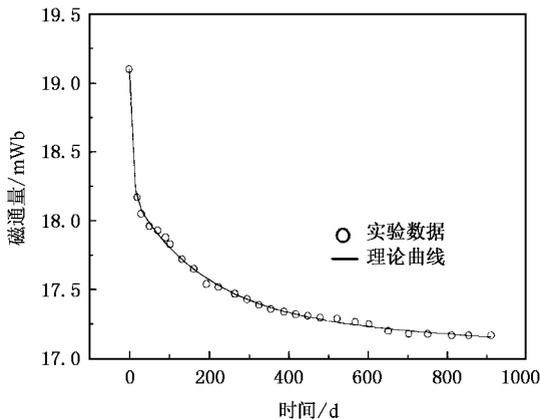


图6 未循环老化处理的 N40 Nd-Fe-B 磁体 353 K 磁时效数据和理论曲线

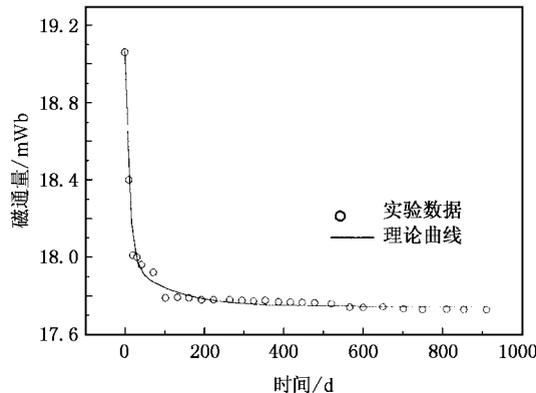


图7 经循环老化处理的 N40 Nd-Fe-B 磁体 353 K 磁时效数据和理论曲线

经过老化处理 ,它是描述这一过程的敏感量 .表1数据显示 ,未老化处理磁体的  $C_1$  和  $A_1$  值较大 . $C_1$  值大说明这种情况下微观杂质对磁性能的影响较明显 ,此时微观杂质多处于非稳定态 ,具有较高的能量 . $A_1$  值较大说明这时只需要较小的活化能  $E_1$  (一个小的应变或扰动) ,有效杂质就能进入能量较低的稳定态或亚稳态(见图8(a)) .将样品进行 233 K × 3 h—393 K × 3 h 连续 5 次疲劳循环处理之后 ,大部分杂质都已处于稳定态(低能态) ,少量杂质处于亚稳态 . $C_1$  值减小说明这种情况下微观杂质对磁性能的影响较弱 ,但此时  $A_1$  值要比未进行老化处理时的  $A_1$  值小 ,说明需要更高的活化能才能使杂质进入能量较低的状态(见图8(b)) .

对未经老化处理磁体在 353 K 进行了磁时效实验 .这时微观杂质都被激发到较高的能态 , $A_1 =$

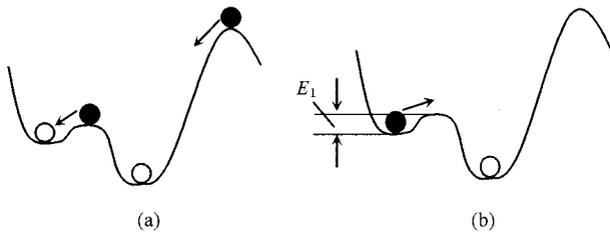


图 8 处于非稳定态的杂质进入能量较低的稳定态或亚稳态  
(a) 杂质处于非稳定态, (b) 杂质处于亚稳态

2382.21 远大于常温下的  $A_1 = 61.70$ , 说明只需用常温下  $1/40$  的能量就可使其改变状态, 高温时磁体的稳定性较常温差很多. 仔细观察图 4—图 7 可发现, 磁时效数据随着时间的延长有一个波动的变化, 老化处理后波动变化减缓. 考虑到我们的磁时效实验样品是充磁的, 样品的每一小部分都可视为处在其他部分所决定的磁场中. 因此, 产生上述情况的原因是杂质原子重新分配, 并且在一个新方向引起各向异性的时间变化率<sup>[6]</sup>, 当间隙原子移动适应原来的磁化方向时, 感生各向异性轴从新的方向转变到原来的磁场方向. 感生各向异性随时间的增加而增加了力矩, 减缓了振荡效应. 图 9 给出间隙原子移动以及对原来的磁化方向适应的示意图.

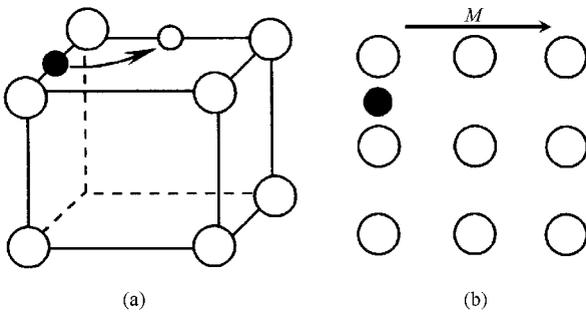


图 9 填隙原子移动 (a) 及其对原来的磁化方向的适应 (b)

### 3.2.2. 极微小杂质运动临界能 $E_2$

对未老化处理的磁体在室温和 353 K 时进行磁时效实验, 表 1 显示  $C_2$  值较大, 说明极微小杂质的运动相对于另外两种情况对磁性能的影响较明显. 这类杂质大都是处于晶界相或晶粒边界的极微小颗粒, 它们或作为填隙物进入主相改变结晶学方向和  $M$  方向间存在的宏观磁性耦合, 或改变晶界进而影响矫顽力, 其效果都是显著的. 老化前, 极微小杂质多处于非稳定态, 具有较高的能量; 经老化处理后,

常温下磁时效实验显示  $C_2$  值显著减小, 极微小杂质大多进入稳态.  $A_2$  值略微减小, 说明要使极微小杂质运动, 必须提高活化能  $E_2$ . 经  $313\text{ K} \times 3\text{ h} - 393\text{ K} \times 3\text{ h}$  连续 5 次疲劳循环处理之后,  $C_2$  值略有增加, 但变化不大, 说明老化处理与高温磁时效在这一点上对磁性能的影响效果相当, 但  $A_1$  值明显减小, 说明磁体的稳定性已提高, 因为需要更高的活化能才能使极微小杂质运动.

### 3.2.3. 移动原子对键取向转动临界能 $E_3$

为了说明移动原子对键取向的概念, 先回顾化学中有序-无序现象的概念和形成体系. 我们知道, 不同物质以不同方式在化学上相互作用. 以二元  $A_{1-x}B_x$  合金为例, 构成一个稳定系统将安排它的键位, 以便使能量  $E$  最小化,

$$E = N^{AA}E^{AA} + N^{BB}E^{BB} + N^{AB}E^{AB} + N^{BA}E^{BA}. \quad (3)$$

这里  $N^{AB}$  指物质  $A$  由  $B$  配位;  $N^{AA} + N^{AB}$  给出物质  $A$  的总配位数. 在磁性材料中, 这种化学键相互作用的强度取决于  $A-A$ ,  $B-B$  和  $A-B$  键相对于磁化方向的取向. 磁化方向的变化将改变系统能量. 因此在温度为  $T$  的环境中, 磁化方向可能(通过改变键在不同方向的数目分布)影响键的取向有序. 随着环境温度的变化, 一旦这个方向的有序化被冻结, 键的取向有序将赋予样品一个磁化的择优轴. 图 10 给出杂质键或  $A-B$  原子键沿着磁化强度  $M$  方向排列的情况. 这里的“方向有序”<sup>[7]</sup>包括单原子方向有序(间隙原子)和双原子方向有序(不相似原子对  $A-B$ ,  $A$  或  $B$  可以是杂质)<sup>[8]</sup>.

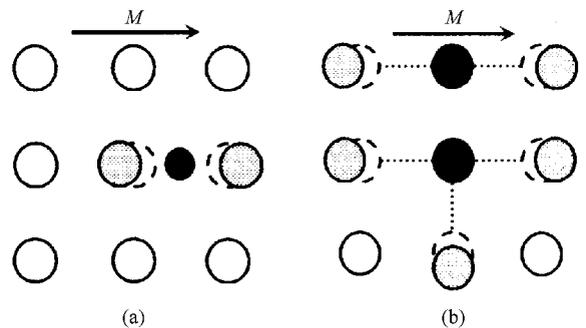


图 10 杂质键 (a) 和  $A-B$  原子键 (b) 沿着磁化强度  $M$  方向排列

成键中涉及的电子即  $3d$  电子也是造成磁矩的原因, 而自旋-轨道耦合是连接磁化方向(与自旋角动量  $S$  有关)和键方向(与轨道角动量  $L$  有关)的机制. 自旋轨道相互作用(或类似的微观各向异性机

制)有两种方式影响键的方向有序,一种是磁化强度  $M$  与局域原子方向之间存在一个微观磁性的耦合,另外,在晶格应变和键取向有序之间也存在一个耦合. 移动原子对键取向转动临界能  $E_3$  取决于键方向与磁化之间的夹角  $\varphi$ ,用  $E_3(\varphi)$  表示. 显然,这个系统的平衡稳定位置,即能量最小位置为键方向与磁化方向夹角  $\varphi$  最小处,而  $\varphi$  的最小值还应与材料晶体结构密切相关.

将老化处理后的样品分别在 293 和 353 K 下进行磁时效实验,结果显示  $C_3$  值显著减小,说明移动原子键取向转动已进入一个合适的位置,它们对磁性能的影响权重减小. 而 353 K 下  $A_3$  值明显比室温下的  $A_3$  值小的多,说明在高温状态下键方向与磁化方向的夹角已调整到接近最佳值,再进行变化已经很难,需要更高的能量. 这时,经 233 K  $\times$  3 h—393 K  $\times$  3 h 连续 5 次疲劳循环处理之后, $C_3$  值减小,移动原子对键取向移动对系统性能的影响减弱,但  $A_3$  值略微增加,说明移动原子对键取向移动能与温度有关<sup>[9]</sup>,随着环境温度的提高,活化能降低.

## 4. 结 论

利用我们所给出的理论公式,可以定性地说明引起磁时效变化的物理机理,并通过选定磁体在短时间内的实验数据,给出任意时间的磁性能变化趋势. 根据变化趋势可对该类磁体的性能做出综合评判. 实验发现,室温下未老化处理的烧结 Nd-Fe-B 磁体  $C_i$  值较大且相同,说明这时的三种杂质对终态磁性能影响概率相等,磁体系统可视为平衡稳定状态. 此时能使系统磁性能随着时间发生改变的三种活化能相同,但磁体时间稳定性较差. 老化处理后磁体时间稳定性明显提高,老化处理或在 353 K 进行磁时效实验后,局域杂质数量的变化导致整个系统原有的平衡被破坏,此后  $C_i$  值不再相同. 同一温度条件下,老化处理后的  $C_i$  值比处理前显著减小,说明三种杂质对终态磁性能的影响率降低. 总之,对于低磁时效 Nd-Fe-B 永磁材料,由材料内部有效杂质运动引起结构调整而导致的磁性能衰减实际是很小的.

- [1] Zhang H W, Rong C B, Zhang S Y *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4347 (in Chinese)[张宏伟、荣传兵、张绍英等 2004 物理学报 **53** 4347]
- [2] Zhu M G, Fang Y K, Li W *et al* 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **282** 108
- [3] Zhang H W, Zhang S Y, Shen B G 2001 *Chin. Phys.* **10** 1169
- [4] Fang Y K, Zhu M G, Guo Y Q *et al* 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1655

- [5] Zhu M G, Pan W, Li W 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 200 (in Chinese)[朱明刚、潘伟、李卫 2002 物理学报 **51** 200]
- [6] Ratheneau G W, deVries G 1969 *Magnetism and Metallurgy* (New York: Academic) p749
- [7] Chikazumi S 1950 *J. Phys. Soc. Jpn.* **5** 327
- [8] Sloncewski J 1963 "Magnetic Annealing" in *Magnetism* (Vol. 1) (New York: Academic) p205
- [9] Néel L 1952 *J. Phys. Radium* **12** 339

# Mechanism of low magnetic aging of Nd-Fe-B permanent magnet<sup>\*</sup>

Zhu Ming-Gang Li Xiu-Mei Guo Zhao-Hui Li Wei<sup>†</sup>

( *Division of Functional Materials , Central Iron and Steel Research Institute , Beijing 100081 ,China* )

( Received 27 January 2005 ;revised manuscript received 10 June 2005 )

## Abstract

The irreversible flux loss ( FL ) of sintered Nd-Fe-B magnets has been investigated after aging for about 920 d. Exposed at room temperature ( RT ) and 353 K , the values of FL are about 1.4% and 13% , respectively. However , with a pre-aging the FL are about 6% and 6.9% for the magnets exposed at RT and 353 K , respectively. Therefore , the stability of flux has been improved obviously by the pre-aging. A phenomenological formula , based on the Boltzmann statistics , has been used to discuss the effect of microstructure on FL. It is found that the experimental results can be well explained by the formula.

**Keywords** : sintered Nd-Fe-B , aging effect , critical energy , time stability

**PACC** : 7550W , 7560V , 7425H

<sup>\*</sup> Project supported by the National High Technology Development Program of China ( Grant Nos. 2003AA32G020 , 2004AA32G083 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : weili@public3.bta.net.cn