

添加 Dy 在快淬 NdFeB 永磁体中的作用*

张 然¹⁾ 刘 颖^{1)†} 高升吉¹⁾ 谢 治²⁾ 涂铭旌¹⁾

1) 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

2) 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

(2007 年 3 月 17 日收到, 2007 年 5 月 17 日收到修改稿)

在之前研究 Nb 元素的添加对快淬 $(\text{Nd}, \text{Dy})_{1.5}\text{Fe}_{82.4-m}\text{Nb}_m\text{B}_{6.1}$ 永磁体磁性能、温度特性及显微组织影响的基础上, 进一步研究了 Dy 元素在 $\text{Nd}_{11.5-n}\text{Dy}_n\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$ ($n = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 永磁体中的作用. 结果表明: 少量 Dy 元素的添加可以在不显著影响剩磁 (B_r) 的情况下较大幅度提高磁体的内禀矫顽力 (H_{ci}), 降低磁通不可逆损失 (h_{irr}). Dy 在 NdFeB 磁体中的作用是使晶粒细小化、均匀化、规则化, 提高交换耦合钉扎场 (H_p), 减小材料内部的散磁场, 显著降低磁通不可逆损失, 改善 NdFeB 磁体在高温下的使用性能. Dy 原子进入了主相晶体结构, 造成晶格畸变, 使得 Fe 原子配位峰形状发生变化, 同时对 Nd 原子局域结构也会产生一定影响.

关键词: NdFeB, 磁性能, 温度特性, 显微组织, X-ray absorption fine structure

PACC: 7500, 7550V

1. 引 言

NdFeB 永磁材料由于其高的磁能积而获得了广泛的研究和重视^[1-5]. 但由于其硬磁相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的居里温度较低(约 310℃), 剩磁温度系数和矫顽力温度系数较大, 限制了其在某些工作温度较高领域的应用.

近年来, 科学工作者们在改善 NdFeB 系永磁材料的温度特性方面进行了大量的研究. 理论和试验表明, Dy, Nb, Co 等合金元素的添加, 可以显著提高 NdFeB 永磁材料的温度特性, 提高其使用温度. 其中 Dy, Nb 元素的复合添加, 可大幅度提高永磁材料的矫顽力和磁能积, 得到更加均匀的微观组织^[6].

本文采用熔体快淬法获得非晶薄带, 然后通过晶化热处理方法制备出了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 永磁粉. 在之前 Nb 元素的研究基础上^[7], 进一步研究了 Dy 的添加对 $\text{Nd}_{11.5-n}\text{Dy}_n\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$ ($n = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 系列合金非晶形成能力、室温磁性能、温度特性和显微组织的影响.

2. 实验方法

用 10 kg 真空感应炉熔炼名义成分为 $\text{Nd}_{11.5-n}\text{Dy}_n\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$ ($n = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 的系列合金, 然后在真空熔炼快淬炉中采用熔体溢流法, 在氩气保护下制备快淬薄带样品. 最后将快淬薄带样品放入真空晶化炉中进行晶化热处理. 将晶化处理后的磁粉与环氧树脂按质量比 100:2.5 的比例混合压制成 $\phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的标准试样, 密度为 6.1 g/cm^3 左右. 在 AMT-4 磁化特性自动测量仪上测定磁体磁性能, 用 X 射线衍射仪 $\text{CuK}\alpha$ 辐射作相分析, 用提拉亥姆赫兹线圈的方法测量磁体的磁通随温度的变化, 用 SPA400 原子力显微镜观察条屑自由面微观结构.

样品的 FeK 和 Nd L_{III} 吸收边 XAFS 谱在合肥国家同步辐射实验室(NSRL)U7C 光束线 XAFS 实验站上室温测量, NSRL 的储存环能量和最大电流强度分别为 0.8 GeV 和 100 mA. 超导 Wiggler 磁铁的磁场强度为 6 T. 光束线的单色器为 Si (111) 平面双晶, 能量分辨率约为 2 eV. NSRL 的探测器为充入 Ar/N₂ 混合气的电离室, 采用透射法和 Keithley Model 6517

* 国家高技术研究发展(863)计划项目(批准号:2004AA32G084) 教育部新世纪优秀人才计划项目(批准号:NCE1-04-0873) 四川省重大科技攻关项目(批准号:03GG009-006) 四川省杰出青年科技基金(批准号:03ZQ026-006)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: liuying5536@163.com

Electrometer 直接测量由光电离产生的电荷值收集数据. Fe K 和 Nd L_{III} 吸收谱的测量范围分别为 6800—8200 eV, 6000 ~ 6800 eV, 每条 XAFS 谱线进行三次测量. XAFS 实验数据用中国科学技术大学万小红和韦世强编写的 USTCXAFS1 软件包进行分析处理^[8].

3. 结果与讨论

3.1. 添加 Dy 对室温磁性能的影响

图 1 为 Dy 含量与 Nd_{11.5-n}Dy_nFe_{81.4}Nb₁B_{6.1} ($n = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 系列合金室温磁性能的关系曲线. 由图 1 可见, Dy 元素部分取代 Nd 元素后, Nd_{11.5-n}Dy_nFe_{81.4}Nb₁B_{6.1} 合金的各项磁性能均呈现出有规律的变化. 剩磁 B_r 随着 Dy 含量的增加略有降低, 说明少量 Dy 元素 ($\leq 1\text{at}\%$) 的添加对剩磁 B_r 不会产生显著影响; 内禀矫顽力 H_{ci} 随着 Dy 含量的增加有较大幅度的提高, 在 Dy 含量为 2at% 时, 其值最大, 为 $H_{ci} = 1209 \text{ kA/m}$. 磁能积 $(BH)_m$ 则先提高后降低, 在 Dy 含量为 0.5at% 时达到峰值, 超过 0.5at% 时, 由于退磁曲线方形度变差 $(BH)_m$ 开始大幅度降低. 当 Dy 含量为 0.5at% 时, 其综合磁性能最好, 为 $B_r = 0.6368 \text{ T}$, $H_{ci} = 1037 \text{ kA/m}$, $(BH)_m = 71 \text{ kJ/m}^3$. 相比单独添加 Nb 而言, H_{ci} 和 $(BH)_m$ 分别提高了 22% 和 1.4%, 而 B_r 仅降低了 2.5%.

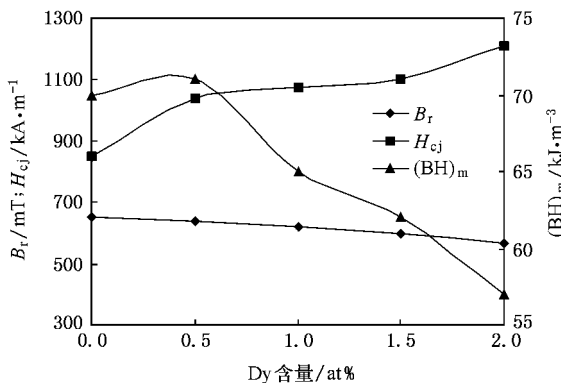


图 1 Dy 含量与 Nd_{11.5-n}Dy_nFe_{81.4}Nb₁B_{6.1} 室温磁性能关系曲线

剩磁 B_r 随着 Dy 含量的增加而降低, 这是因为 Dy₂Fe₁₄B 的室温磁极化强度(约 0.71 T)明显低于 Nd₂Fe₁₄B 的磁极化强度(约 1.60 T), 从而使室温剩磁 B_r 随着 Dy 含量的增加而降低. 而内禀矫顽力 H_{ci} 随 Dy 含量的增加而大幅度增加, 这是因为 Dy₂Fe₁₄B 的各向异性场(约 15 T)明显高于 Nd₂Fe₁₄B

的各向异性场(约 6.7 T), Dy 部分取代 Nd 可以提高磁性相的磁晶各向异性, 进而提高钕铁硼永磁材料的矫顽力. 磁能积 $(BH)_m$ 则受到剩磁 B_r 、内禀矫顽力 H_{ci} 和退磁曲线方形度的共同影响.

3.2. 添加 Dy 对温度特性的影响

永磁材料的热稳定性常用磁通不可逆损失来表征. 磁通不可逆损失是指由室温开始, 经过加热或冷却到达 T_1 后, 又回到室温 T_0 时的开路磁通的变化率, 即磁通不可逆损失

$$h_{ir} = \frac{\phi'(T_0) - \phi(T_0)}{\phi(T_0)} \times 100\%$$

其中 $\phi(T_0)$ 为室温 T_0 时的开路磁通, $\phi'(T_0)$ 为当环境温度升高到 T_1 保温一段时间后恢复到 T_0 时的开路磁通.

我们分别在 80℃, 100℃, 120℃, 150℃, 170℃ 下对磁体 ($L/D = 1$) 进行了 2 h 环境测试, 系统地研究了不同 Dy 含量 n 对 Nd_{11.5-n}Dy_nFe_{81.4}Nb₁B_{6.1} ($n = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 系列合金磁通不可逆损失的影响, 结果如表 1 所示.

表 1 不同温度下 Dy 含量对磁体磁通不可逆损失的影响

No.	Dy/at%	磁通不可逆损失/%				
		80℃	100℃	120℃	150℃	170℃
B ₁	0	0.84	1.69	3.36	5.93	6.03
B ₂	0.5	0	1.68	1.69	3.08	4.35
B ₃	1	0.86	1.74	2.59	3.15	4.39
B ₄	1.5	0.90	1.80	1.80	2.73	3.78
B ₅	2	0.96	1.92	1.92	2.78	3.92

由表 1 可以明显看出, 随着 Dy 含量的增加, 磁体的磁通不可逆损失明显降低, 使用温度不断提高, 耐高温性能不断改善. 这种作用在 Dy 含量 n 为 1.5 时达到最大, 170℃ 下 2 h 环境测试后的磁通不可逆损失仅为 3.78%. 而单独添加 Nb 的磁体在 170℃ 下的磁通不可逆损失却高达 6.03%. 这主要是因为高的矫顽力使得在较高温度下, 反磁化势垒较高, 反磁化核不易形成, 因而提高磁体的热稳定性. 另外, Dy₂Fe₁₄B 的居里温度略高于 Nd₂Fe₁₄B, 这也是添加 Dy 对改善温度特性的原因之一. 继续增加 Dy 的含量, 磁体的磁通不可逆损失基本不再降低, B₄ 和 B₅ 合金在相同温度下的磁通不可逆损失基本相同. 这说明添加 Dy 可以明显提高快淬 NdFeB 磁体的耐高温性能, 使其能在更高的温度下长时间工作.

3.3. 添加 Dy 对微结构的影响

图 2 为 $\text{Nd}_{11.5-n}\text{Dy}_n\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$ ($n = 0, 1, 2$) 系列合金的 XRD 衍射图谱. 由图中可以看出, Dy 的添加造成软硬磁相相对含量的变化, $\alpha\text{-Fe}$ 相明显降低, 说明 Dy 的添加抑制了 $\alpha\text{-Fe}$ 相的析出. 由于 Dy 的添加引起 $\alpha\text{-Fe}$ 相含量的降低和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相含量的增加, 使得剩磁降低、矫顽力增加, 这与前面所述磁性能的变化规律是相符合的.

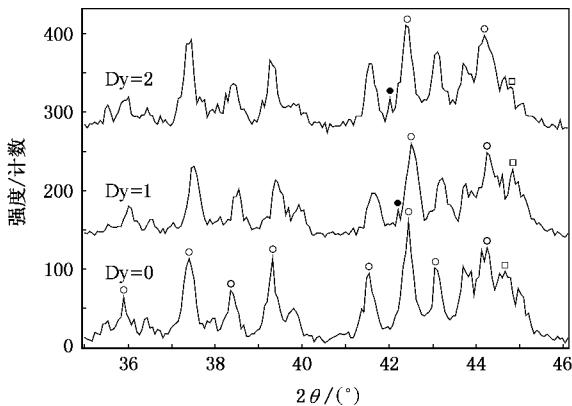


图 2 $\text{Nd}_{11.5-n}\text{Dy}_n\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$ ($n = 0, 1, 2$) 合金的 XRD 衍射图谱 (○为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ □为 $\alpha\text{-Fe}$ ●为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$)

通过对比不同 Dy 含量合金的 XRD 衍射图谱, 可以看出, 随 Dy 含量的增加, 在 42° 附近隐约出现一小峰, 而且随 Dy 含量的增加, 该峰强度也在不断增强. 经过仔细分析, 此峰对应 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 相的 (220) 晶面, 而且此峰并不属于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和 $\alpha\text{-Fe}$ 相, 说明 Dy 的添加在合金中产生了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 相. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 相在室温下是软磁相, 其饱和磁化强度明显低于 $\alpha\text{-Fe}$

相, 故 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 相的析出对合金的磁性能起稀释作用, 而且其分布将可能使得晶粒间的交换耦合作用减弱, 从而降低了剩磁和磁能积. 这与前面所述磁性能的变化规律是相符合的.

添加 Dy 对室温磁性能和温度特性的影响与条屑的显微组织差异相关. 周寿增^[9]等人认为: 快淬纳米晶交换耦合永磁合金的反磁化过程是, 在较小的反磁化场作用下, 首先在软磁相晶粒内部形成反磁化畴, 随反磁化场增加, 畴壁位移将遇到由于交换耦合作用引起的最大阻力峰, 而当反磁化场增加到使畴壁能摆脱该阻力峰时, 畴壁将发生大的不可逆位移, 与之相对应的反磁化场, 便是交换耦合钉扎场, 即 H_{ci} . 故快淬纳米晶交换耦合永磁合金的矫顽力由交换耦合钉扎场确定. 交换耦合钉扎场, 即矫顽力, 表达式为

$$H_p = \frac{2K_1^H}{\mu_0 M_s} \times \frac{\delta_B^H}{\pi r_0} - N_{\text{eff}} M_s$$

其中 K_1^H 为硬磁相的磁晶各向异性常数, r_0 为软磁相晶粒尺寸. 可见交换耦合钉扎场, 即矫顽力与硬磁相的各向异性场 $H_A^H \left(= \frac{2K_1^H}{\mu_0 M_s} \right)$ 成正比, 与软磁相晶粒尺寸 r_0 成反比. $-N_{\text{eff}} M_s$ 为来自缺陷的内散磁场.

图 3 为 $\text{Nd}_{11.5-n}\text{Dy}_n\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$ ($n = 0, 0.5, 1$) 合金自由面 AFM 照片. 从图中可以看出, 随着 Dy 含量的提高, 晶粒逐渐细化. 不含 Dy 合金 $\text{Nd}_{11.5}\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$ 的晶粒比较粗大, 约为 $40\text{--}80\text{ nm}$, 同时显微组织不均匀. 较大的晶粒组织使参与交换耦合作用的晶界区域的体积分数减小, 同样使晶粒间的交换耦合等效场减弱, 矫顽力明显偏低. Dy 含量为

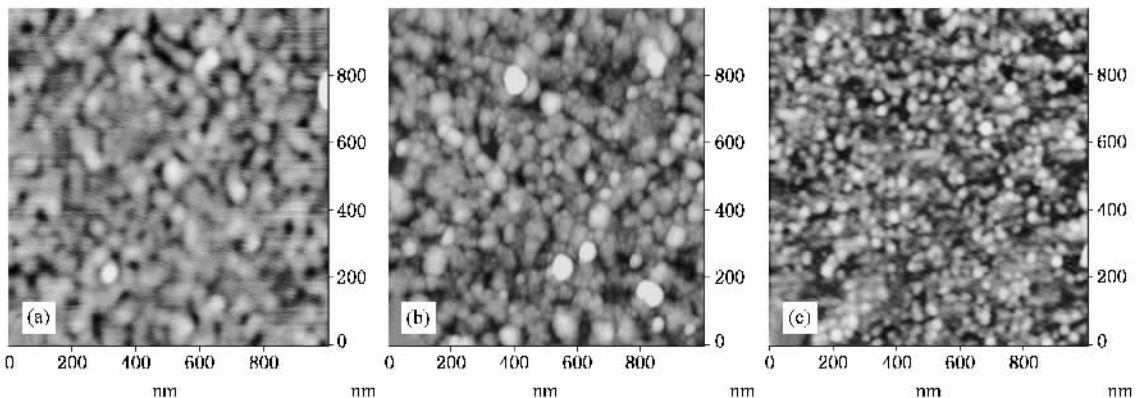


图 3 $\text{Nd}_{11.5-n}\text{Dy}_n\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$ ($n = 0, 0.5, 1$) 合金自由面的 AFM 照片 (a) $\text{Nd}_{11.5}\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$; (b) $\text{Nd}_{11}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$; (c) $\text{Nd}_{10.5}\text{Dy}_1\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$

0.5at% 的 $\text{Nd}_{11}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$ 合金的晶粒尺寸约为 30—40 nm,晶粒相对比较细小,但显微组织仍不太均匀,存在较大晶粒和较小晶粒共存的现象. Dy 含量为 1at% 的 $\text{Nd}_{10.5}\text{Dy}_1\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$ 合金的晶粒尺寸约为 20—30 nm,晶粒细小,显微组织均匀. 细小均匀的晶粒结构使磁体的钉扎效应增强,内部散磁场降低,从而使矫顽力 H_{ci} 明显增大,而剩磁 B_r 降低不大,磁能积 $(BH)_m$ 仍能保持一个较大数值,得到较好的磁性能.

同时,对比含 Dy 和不含 Dy 合金的自由面 AFM 照片,可以看出:不含 Dy 的 NdFeB 磁体中晶粒的大小及形状相差较大,存在部分晶粒形状不规则. 而含 Dy 的 NdFeB 磁体其晶粒较均匀,多为圆形,条形等形状不规则或是尺寸过大、过小的晶粒大为减少甚至消失,分布较均匀. 值得一提的是,由于晶粒形状圆滑,基本上没有棱状突出部分,可减小材料内部的散磁场^[10,11],同样是提高温度稳定性和内禀矫顽力的因素.

3.4. 添加 Dy 对 Nd, Fe 原子局域结构的影响

图 4 和图 5 分别为添加 Dy 样品的 Fe, Nd 原子径向结构函数. 从图 4 可以看出,添加 Dy 以后,Fe 原子配位峰形状发生了较大的变化,主要体现在第 5、第 6 配位峰的合并,说明 Dy 原子进入了主相晶体结构,造成晶格畸变,使得未添加 Dy 时与 Fe 原子配位距离约为 0.45 nm 处的原子的配位距离逐渐增

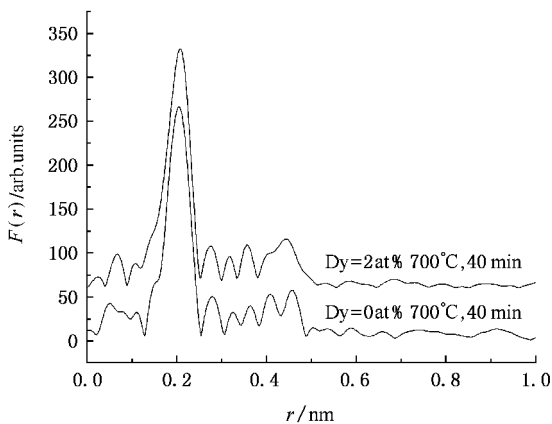


图 4 添加 Dy 样品的 Fe 原子径向结构函数

大. 而从图 5 可以看出,添加 Dy 以后, Nd 原子配位峰形状、位置和强度也发生一定变化,主要体现在加 Dy 后第一配位峰的增强和第二配位峰形状的略微变化,说明 Dy 原子的添加对 Nd 原子局域结构也会产生一定影响.

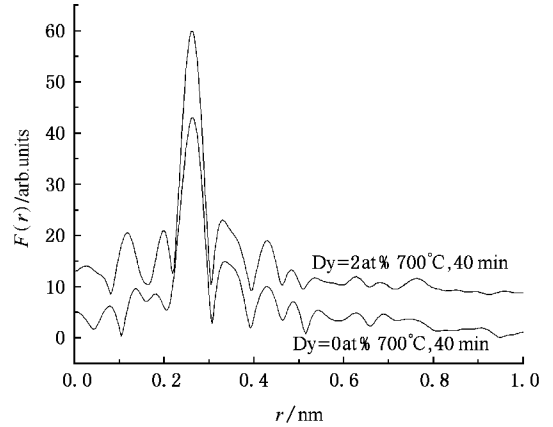


图 5 添加 Dy 样品的 Nd 原子径向结构函数

4. 结 论

1. 少量 Dy 元素的添加可以在不显著影响剩磁 B_r 的情况下大幅度提高磁体的内禀矫顽力 H_{ci} , 当 Dy 元素含量为 0.5at% 时, $\text{Nd}_{11}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$ 综合磁性能最好, 为 $B_r = 0.6368 \text{ T}$, $H_{ci} = 1037 \text{ kA/m}$, $(BH)_m = 71 \text{ kJ/m}^3$.

2. 随着 Dy 含量的增加, 磁体的磁通不可逆损失明显降低, 耐高温性能不断改善. 这种作用在 Dy 含量 n 为 1.5 at% 时达到最大, 170°C 下 2 h 环境测试后的磁通不可逆损失仅为 3.78%. 继续增加 Dy 的含量, 磁体的磁通不可逆损失基本不再降低.

3. Dy 元素在 NdFeB 磁体中的作用是使晶粒细小化、均匀化、规则化, 提高交换耦合钉扎场 H_p , 减小材料内部的散磁场, 显著降低磁通不可逆损失, 改善了 NdFeB 磁体在高温下的使用性能.

4. Dy 原子进入了主相晶体结构, 造成晶格畸变, 使得 Fe 原子配位峰形状发生变化, 同时对 Nd 原子局域结构也会产生一定影响.

[1] Kneller E F, Hawig R 1991 *IEEE Trans. on Magn.* **27** 3588

[2] Skomski R, Coey J M D 1993 *Phys. Rev. B* **48** 15812

[3] Cheng W H, Li W, Li C J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 139 (in Chinese) [成问好, 李卫, 李传健 2001 物理学报 **50** 139]

- [4] Dong S Z , Li X M , Li W 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S62 (in Chinese) [董生智、李岫梅、李 卫 1999 物理学报 **48** S62]
- [5] You C Y , Ping D H , Hono K 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **299** 136
- [6] Chen Z M , Okumura H , George C H 2001 *Journal of Applied Physics* **89** 2299
- [7] Zhang R , Liu Y , Li J , Ma Y L , Gao S J , Tu M J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 518 (in Chinese) [张 然、刘 颖、李 军、马毅龙、高升吉、涂铭旌 2007 物理学报 **56** 518]
- [8] Zhong W J , He B , Li Z , Wei S Q 2001 *Journal of University of Science and Technology of China* **31** 328 (in Chinese) [钟文杰、贺博、李 征、韦世强 2001 中国科学技术大学学报 **31** 328]
- [9] Zhou S Z , Dong Q F 1999 *Super Permanent magnets-Permanent Magnetic Material of Rare-earth and Iron System* (Beijing : Metallurgy Industry) p407 (in Chinese) [周寿增、董清飞 1999 超强永磁体-稀土铁系永磁材料 (北京 : 冶金工业出版社) 第 407 页]
- [10] Zhu M G , Pan W , Li W 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1608 (in Chinese) [朱明刚、潘 伟、李 卫 2002 物理学报 **51** 1608]
- [11] Zhu M G , Li W , Dong S Z , 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]

Role of Dy addition in rapid-quenched NdFeB permanent magnets ^{*}

Zhang Ran¹⁾ Liu Ying^{1)†} Gao Sheng-Ji¹⁾ Xie Zhi²⁾ Tu Ming-Jing¹⁾

¹ *Department of Materials Science and Engineering , Sichuan University , Chengdu 610064 , China)*

² *National Synchrotron Radiation Laboratory , University of Science & Technology of China , Hefei 230029 , China)*

(Received 17 March 2007 ; revised manuscript received 17 May 2007)

Abstract

Following the previous study on the effect of Nb addition in rapid-quenched (Nd , Dy)_{1.5} Fe_{8.4-m} Nb_m B_{6.1} permanent magnets on the magnetic properties , temperature characteristics and microstructure , the role of Dy addition in rapid-quenched Nd_{11.5-n} Dy_n Fe_{8.4} Nb₁ B_{6.1} (n = 0 , 0.5 , 1 , 1.5 , 2) permanent magnets has been investigated. It was found that H_{ci} increases with increasing Dy content and the irreversible loss of magnetic flux decreases. Dy addition results in smaller grains and more homogeneous and regular grain structure. It is considered that Dy addition may enhance exchange coupling pinning field and reduce the internal stray magnetic field. As a result , the irreversible loss of magnetic flux decreases notably and the magnetic properties at higher temperature are improved. Dy atoms on entering the main lattice of Nd_{9.5} Dy₂ Fe_{8.4} Nb₁ B_{6.1} alloy cause crystal lattice distortion and affect the local structure of Fe atoms ; however , Dy atoms have little influence of the local structure of Nd atoms .

Keywords : NdFeB , magnetic properties , temperature characteristics , microstructure , X-ray absorption fine structure

PACC : 7500 , 7550V

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2004AA32G084) , the New Century Excellent Person Support Program (Grant No. NCET-04-0873) , the Major Science Plan of Sichuan Province (Grant No. 03GG009-006) and the Science Found for Distinguished Young Scholars of Sichuan Province (Grant No. 03ZQ026-006) .

[†] Corresponding author. E-mail : liuying5536@163.com