

稀土含量对速凝工艺制备(Nd,Dy)(Fe,Al)-B 合金结构和磁性能的影响*

李岫梅[†] 刘 涛 郭朝晖 朱明刚 李 卫

(钢铁研究总院功能材料研究所,北京 100081)

(2007 年 11 月 12 日收到 2007 年 12 月 14 日收到修改稿)

采用双合金法制备了不同稀土含量的(Nd,Dy)(Fe,Al)-B 合金系列,研究了稀土含量的多寡对薄带和最终烧结磁体的微观结构和磁性能的影响.研究表明,适量的稀土含量(~31.45%)不仅能改善速凝带主相(Nd,Dy)₂Fe₁₄B 的单相性,还有利于富稀土(Nd,Dy)相在晶界的均匀分布.当主相薄带的稀土含量在接近 2:14:1 相稀土含量时,磁体的内禀矫顽力和磁能积显著提高.当稀土含量较少时,对速凝薄带的合适时效热处理将能有效地提高最终烧结 NdFeB 磁体的磁特性.

关键词:双相烧结,速凝技术,微观结构,磁性能

PACC:7550B,7550W,7550V,7520E

1. 引 言

Nd₂Fe₁₄B 相的发现是磁性材料发展史上的一个里程碑,Nd₂Fe₁₄B 磁体是第三代稀土永磁材料研究的核心.Chaban 等人^[1]在 Nd-Fe-B 相图中发现了 2:14:1 相化合物,不过缺少有关这种相磁性量测的数据.继 Sagawa 等人^[2]和 Croat 等人^[3]发现 Nd₂Fe₁₄B 具有实用的永磁特性之后,Che 等人^[4]对该体系富铁部分的相结构做了进一步的研究.在近二十年的 Nd₂Fe₁₄B 应用研究过程中,工艺和技术的研究起到主导作用,成为 Nd₂Fe₁₄B 永磁材料研究和发展的主要研究方向.近年来,随着现代技术和高科技的发展,需求具有高磁性能的永磁材料.因此,如何提高永磁材料的磁特性是科研工作者努力的目标之一.

对于性能较为突出的 Nd₂Fe₁₄B 材料来说,自从发现以来提高其磁性能的研究一直未中断过.科研人员在改善制备工艺、控制微观结构等方面对高性能稀土永磁材料的影响进行了广泛深入的研究^[5-7].研究发现速凝铸造工艺(strip casting)是一种

行之有效的手段,可制备出成分接近正分的烧结磁体.凝铸造工艺的特点有:极大地减少主相中 α -Fe 的含量;Nd₂Fe₁₄B 单相性很高;第二相(富 Nd 相)含量很小(小于 5%);富 Nd 相作为晶界较均匀的分布在 Nd₂Fe₁₄B 主相的四周^[8].随着快淬速凝技术、氢破技术、低氧技术、强脉冲场取向技术的相继应用及模压技术的改进,Nd₂Fe₁₄B 永磁材料的产品性能得到飞速地提高.2002 年德国报道 Nd₂Fe₁₄B 磁体的实验室磁性能水平:剩磁 $B_r = 1.519$ T,内禀矫顽力 $H_{cj} = 780$ kA/m,最大磁能积 $(BH)_{max} = 451$ kJ/m³^[9].2006 年日本住友特殊金属公司报道了 $B_r = 1.555$ T, $H_{cj} = 673$ kA/m, $(BH)_{max} = 474$ kJ/m³ 的高性能 Nd-Fe-B 磁体^[10],而我国目前研发的 Nd-Fe-B 高性能磁体的 $(BH)_{max}$ 最高达到 433 kJ/m³,与其他国家还有一定的差距.

本文采用速凝铸锭工艺和双合金法制备不同稀土含量的(Nd,Dy)(Fe,Al)-B 合金,研究合金中稀土含量对磁体磁性能及微结构的影响.通过改变合金的速凝工艺参数来减少 α -Fe 相的形成,提高磁体中 Nd₂Fe₁₄B 单相性,调节富 Nd 相在主相 Nd₂Fe₁₄B 晶界的分布增加磁体的综合磁特性.

* 国家高技术研究发展计划(批准号 2007AA03Z438)和国家自然科学基金(批准号 50571028)资助的课题.

[†] E-mail:lixiumei55@sohu.com

2. 实 验

样品制备方法采用双合金工艺,即主相和晶界相分别冶炼.主相母合金速凝带的名义成分为 $\text{Nd}_{27.4+x}\text{Dy}_{1.2+y}\text{Fe}_{70-x-y}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{1.1}$,晶界相的名义成分为 $\text{Nd}_{55+a}\text{Dy}_{5+b}\text{Fe}_{39.3-a-b}\text{B}_{0.7}$ (文中所列举的实验成分和比例均为重量百分比).主相采用速凝铸锭工艺,调整辊速为 1—2 m/s,得到不同厚度的合金薄片,并对速凝薄片在 1080 °C 进行 6 h 的时效热处理.晶界相采用熔体旋淬工艺,淬速在 21—28 m/s.晶界相为非晶或微晶状薄带.将主相与晶界相这两种类型的薄片按一定比例破碎后混合,这样就得到不同稀土含量的合金成分,并计算出每个样品的名义稀土含量.烧结温度选取为 1115 °C,热处理时间为 60 min.回火制度:首先在 900 °C 保温 30 min,然后在 585 °C 保温 240 min.将烧结后的磁体制作成 $\phi 8 \times 8$ mm 的圆柱形样品,饱和充磁后在 NIM-2000H 磁滞回线仪测量磁性能.采用 JSM-6400 扫描电子显微镜(SEM)观察磁体的微观形貌.

3. 实验结果与分析

3.1. 不同稀土含量烧结磁体样品的磁特性

图 1 为成分为 $\text{Nd}_{29.4}\text{Dy}_{1.2}\text{Fe}_{68}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{1.1}$ 的合金速凝带与成分为 $\text{Nd}_{60}\text{Dy}_5\text{Fe}_{34.3}\text{B}_{0.7}$ 的晶界相合金适当配比后制备的磁体样品(样品 1)的退磁曲线和最大磁能积曲线.图 2 是成分为 $\text{Nd}_{27.4}\text{Dy}_{1.2}\text{Fe}_{70}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{1.1}$ 的合金速凝带与成分为 $\text{Nd}_{55}\text{Dy}_5\text{Fe}_{39.3}\text{B}_{0.7}$ 的晶界相合金适当配比后制备的磁体样品(样品 2)的退磁曲线和最大磁能积曲线.经计算可得样品 1 和 2 中稀土(RE)含量的名义值分别为 37.75% 和 31.45%.因此,我们认为样品 1 和 2 磁性能的差异主要来自稀土含量的不同.本文重点围绕稀土含量的多少对磁体磁性能和微结构的影响进行分析讨论.

由图 1 可见,在较高 RE 含量($\sim 37.75\%$)时,由经过时效热处理后的薄带为主相制备的烧结磁体的剩磁 B_r 和内禀矫顽力 H_{cj} 较低,分别为 1.2 T 和 740 kA/m.磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 不到 240 kJ/m³.而低 RE 含量时($\sim 31.54\%$),由经时效热处理后的薄带制备的烧结磁体的 H_{cj} 上升到 876 kA/m, $(BH)_{\max}$ 达到 360 kJ/m³,如图 2 所示.这是因为,主相

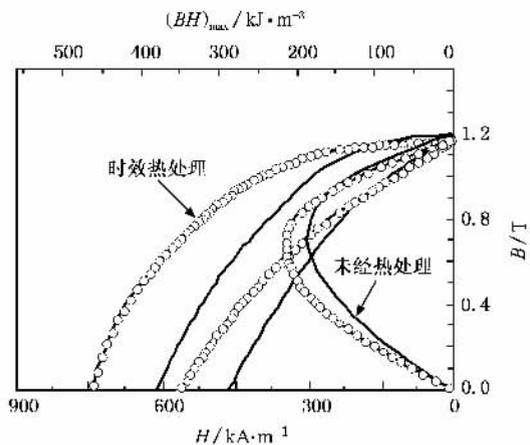


图 1 稀土含量为 37.75% 时,烧结磁体的退磁曲线.图中的点线和实线分别表示以经过时效热处理和未经过热处理的薄带为主相制备的磁体

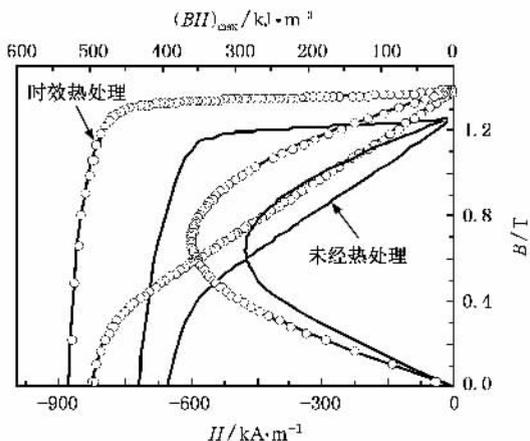


图 2 稀土含量为 31.45% 时,烧结磁体的退磁曲线.图中的点线和实线分别表示以经过时效热处理和未经过热处理的薄带为主相制备的磁体

接近正分磁时,没有多余的金属 Nd 存在于合金中,所以不易氧化.富 Nd 相中虽含有接近 60% 的 Nd,但用快淬技术得到的非晶态合金不存在晶粒和晶粒边界,所以也不易氧化,尽管处于微粉状态也如此.双合金技术可以保证在很低的 Nd 合金中还有足够的 Nd 相和富 B 边界相存在,保证合金有高 H_{cj} .在烧结过程中高 RE 含量的粉粒熔融后能较好地均匀弥散分布在以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相为主相的颗粒周围,形成均匀的液相隔离层.这时,若想在主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 体积分数高的情况下,保持磁体较高的 H_{cj} ,务必使有限的富 RE 相充分均匀地分散,使每一个 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒被一层很薄(厚度 ~ 2 nm)的富 RE 相包围,尽量减少第 II 种类型晶界^[5].因此在这种情况下,高温烧结更

有利于富 RE 相的流动,使液相烧结更加彻底,使磁体的密度快速提高,同时使富 RE 相的分布更加均匀。

由图 1 还可看出,时效处理对提高较高稀土含量烧结磁体的 B_r 和 $(BH)_{max}$ 效果不大,仅对矫顽力的提高有作用。低 RE 含量时($\sim 31.54\%$),尤其当成分配比越趋近于 $Nd_2Fe_{14}B$ 的正分值时,时效处理对提高烧结磁体的磁性能效果显著,如图 2 所示。

3.2. 磁体中稀土成分的分布情况

图 3(a)和(b)分别为 RE 含量为 37.75% 和 31.45% 的磁体样品的背散射 SEM 照片。我们知道,背散射模式得到的 SEM 照片中不同区域的明亮程度与元素的原子序数有关,原子序数大的元素在 SEM 照片上呈现出白色,反之,原子序数小的呈现

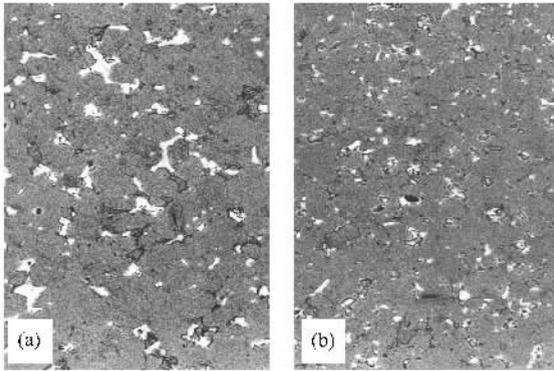


图 3 不同 RE 含量磁体的背散射 SEM 照片 (a)RE 含量为 37.75% (b)RE 含量为 31.45%

出灰色。因此,由背散射 SEM 照片可清晰地显示出合金中所包含不同元素的相及其分布。在烧结 $NdFeB$ 磁体中,主要存在两个相:富 Nd 相和 2:14:1 主相。所以,图 3 中的灰色背底是主相 $(Nd,Dy)(Fe,Al)_4B$,零散的白色区域为富 RE 相。由图 3 可清晰看出,随稀土含量的变化富 RE 相的析出差别很大。当 RE 含量较高时,主相的晶界处分布较多的富 Nd 相(见图 3(a)),一定含量的富 Nd 分布在晶界将增强合金中的稀土与过渡族金属之间地磁交换作用进而增加磁体矫顽力。但是,过量的富 Nd 相反而使磁能急剧下降(如图 1)。当 RE 含量下降后,少量的富 RE 相能较好地以弥散状在晶界相析出(如图 3(b)所示),磁体的磁性能将大幅度地提高(如图 2 所示)因此只有适宜的稀土含量配比,才能使富 Nd 相尽可能地沿晶界相析出,而非铁磁相不在晶界间隔处团聚,方可达到既保持较高的矫顽力又不使剩

磁降低的目的。

3.3. 稀土含量对薄带和磁体微结构的影响

图 4 是高 RE 含量($\sim 37.75\%$)的薄带和磁体的 SEM 二次电子照片。从平行于辊面方向的速凝带形貌可看出,当 RE 含量较高时,速凝带不仅有较多的富 Nd 相和富 B 相析出,而且仍有 $\alpha-Fe$ 的残留(见图 4(a))。这可能是主相的成分偏离 $Nd_2Fe_{14}B$ 的化学配

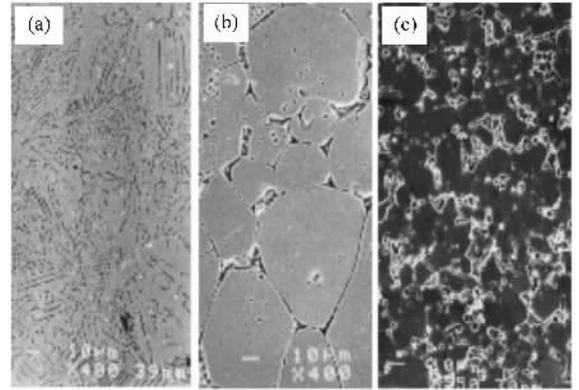


图 4 高 RE 含量薄带和磁体的扫描电镜照片 (a)平行于辊面方向的薄带表面形貌 (b)在 1080 °C 进行 6 h 时效热处理后的薄带形貌 (c)RE 含量为 37.75% 的最终磁体的晶粒形貌

比太大造成的。图 4(b)显示,在 1080 °C 进行 6 h 时效热处理后尽管未明显发现 $\alpha-Fe$ 的残留,但原先的片形柱状晶变成了晶粒尺寸较大等轴晶。这表明,热处理温度不仅改变了速凝带的组织形貌,而且使速凝带中的主相与富钕相的成分发生了变化。经后续工艺处理得到的最终磁体的晶粒较小,但富 RE 相在晶界间隔处的团聚明显(见图 4(c)),这也是低性能钕铁硼磁体的普遍特征。

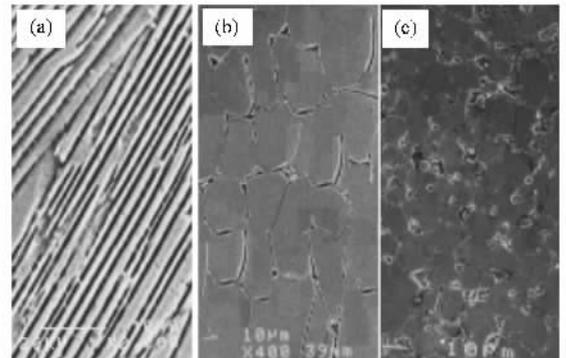


图 5 低 RE 含量薄带和磁体的扫描电镜照片 (a)垂直于辊方向的薄带表面形貌 (b)在 1080 °C 进行 6 h 时效热处理后的薄带表面形貌 (c)RE 含量为 31.45% 的最终磁体的晶粒形貌

降低 RE 含量为 31.45% 时,从垂直于辊面方向的速凝带形貌照片可看出,速凝带晶粒结构细微均匀,硬磁性相以柱状晶的形式存在,其生长方向与贴辊面基本垂直,其中“银白色”柱状晶贯穿整个厚带,没有发现 α -Fe 析出的痕迹(见图 5(a)).由于主相的成分接近 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的化学配比,也没有过多的富 Nd 相析出.图 5(b)显示,在 1080 °C 进行 6 h 时效热处理后,等轴晶晶粒尺寸明显的小于高稀土含量的样品.而且最终磁体的晶粒也较小,并且富 RE 相在晶界交隅处的团聚明显减少.

4. 结 论

本文采用速凝工艺和双合金法制备不同稀土含量(Nd,Dy)(Fe,Al)-B 合金.与一般热处理工艺相比,速凝铸造工艺可以大幅度地缩短合金均匀成相时间,不仅能抑制速凝带中 α -Fe 相的析出,还能改善速凝带主相(Nd,Dy) $_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的单相性,调节富稀土(Nd,Dy)相在磁体中的分布.当稀土含量在接近主相稀土含量时,磁体的内禀矫顽力 H_{cj} 和磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 显著提高.

- [1] Chaban N F, Yu B, Kuz'ma, Bilonizhko N S, Kachmar O O, Pertriv N V 1979 *Dopov. Acad. Nauk. USSR Ser. A Fiz Mat. Tech. Nauki*. **10** 8730
- [2] Sagawa M, Fujimura S, Togawa M, Matsuura Y 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 2083
- [3] Croat J J, Herbst J F, Lee R W, Pinkerton 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 2078
- [4] Che G C, Liang J K, Wang X Z 1985 *Scientia Sinica Ser. A* **29** 1172
- [5] Li W, Jiang L, Wang D W, 1986 *J. Less-Common Met.* **126** 95
- [6] 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]

- [7] 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]
- [8] Bernardi J, Fidler J, Sagawa M, Hirose Y 1998 *J Appl. Phys.* **83** 6396
- [9] Rodewald W, Wall B, Katter M, Üstüner K, Steinmetz S 2002 *Rare Earth Magnets and Their Applications* (Proc. 17th REM Rinton Press, Princeton) p25—36
- [10] Matsuura Y 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **303** 344

Effects of rare earth content on microstructure and magnetic properties of $(\text{Nd}, \text{Dy})(\text{Fe}, \text{Al})\text{-B}$ alloys^{*}

Li Xiu-Mei[†] Liu Tao Guo Zhao-Hui Zhu Ming-Gang Li Wei

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

(Received 12 November 2007; revised manuscript received 14 December 2007)

Abstract

The $(\text{Nd}, \text{Dy})(\text{Fe}, \text{Al})\text{-B}$ alloys with different rare earth (RE) contents were prepared using melt-spun and strip cast techniques, and the dependence of their microstructures and magnetic properties on RE contents were investigated. It is found that an appropriate RE in magnets is beneficial to the formation of $(\text{Nd}, \text{Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ single phase and uniform distribution of the Nd-rich phase on grain boundaries. When the rare earth content of casting strip treated as main phase is close to the stoichiometric concentration, the coercivity and energy product of magnet are enhanced significantly. Moreover, heat treatment of casting strips can improve effectively the magnetic performance of final sintered magnets.

Keywords: two-phase sintering, strip casting, microstructure, magnetic properties

PACC: 7550B, 7550W, 7550V, 7520E

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA 03Z438) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50571028).

[†] E-mail: lixiumei55@sohu.com