

$R_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ 的内禀磁性和 永磁性能 ($R=Nd$ 和 Y)

杨应昌 徐立刚

李 学 东

(北京大学物理系)

(北京钢铁研究院)

1985 年 10 月 7 日收到

提 要

本文研究了 Al 在 $R_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ 多元合金中的固溶度 ($R=Nd$ 和 Y)，当 $x<0.1$ 时，可形成四方结构。研究了在此类合金中，饱和磁化强度、居里温度、磁晶各向异性等内禀磁性，以及矫顽力和磁能积等永磁性能随 Al 含量的变化。发现以 Al 代换 Fe 时，使铁次点阵的磁晶各向异性出现极值；同时以 Al 代换 Fe 时，可使磁体的矫顽力显著提高。以 Co 和 Al 同时对 Fe 进行代换，制造成分约为 $Nd_{16.5}B_7(Fe_{1-x-y}Al_xCo_y)_{76.5}$ 的磁体，既可提高居里温度，又可提高矫顽力，从而可以改善具有高磁能积磁体的温度性能和减少磁体的总损失。

一、引 言

以 $Nd_2Fe_{14}B$ 为基的合金作为第三代稀土永磁材料已广泛投入生产。这是以天然富有的，价格低廉的铁为主要原料的永磁材料。并且，与前两代稀土永磁材料对比，它具有更高的磁能积。但是，稀土-铁金属间化合物居里温度低，温度性能不好。用 Co 对铁进行部分代换，可以提高居里温度^[1,2]，但是矫顽力降低，导致磁体的不可逆损失增加。改善 Nd-Fe-B 磁体的温度性能和减少磁体的可逆的和不可逆的损失，成为推广应用 Nd-Fe-B 磁体的主要问题之一。用重稀土 Dy 和 Tb 代换 Nd^[3]，可以提高磁体的矫顽力和改善材料的温度性能，但降低饱和磁化强度，难以达到高磁能积，同时也增加了原料的成本费用。

我们考虑到在四方结构的 $Nd_2Fe_{14}B$ 合金中，Fe 有六种不等价的晶位^[3]，在不同晶位上的 Fe 原子的原子磁矩不等^[4]，并且，由于各晶位的局部对称性和配位数不同，它们的各向异性性质也可能是不同的。因此，用适当的元素代换铁，可改变材料的内禀性质。另一方面，从矫顽力的机制来看，因为 $Nd_2Fe_{14}B$ 烧结型磁体与 $SmCo_5$ 烧结磁体类似，所以用微量非磁性的元素代换 Fe，有可能加强晶粒间界的钉扎，从而提高矫顽力^[5]。因此，我们研究了多种非磁性元素对 Fe 的代换效应。其中，特别值得总结的是，在 $R_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ 合金中，以 Al 代换 Fe 对内禀磁性及永磁性能的影响。

二、实 验 方 法

样品在先抽真空再充氩气的电弧炉中熔炼。为均匀起见，反复熔炼 3—5 次。所用稀

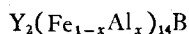
土原料的纯度高于 99%, 纯 Fe 金属, Fe-B 合金以及 Al, Co 等金属的纯度均大于 99.5%。用 X 射线粉末衍射的方法鉴定分析了样品的晶体结构; 并辅以电子显微镜和热磁分析来鉴定样品的相结构。对于研究其内禀磁性的样品, 配方成分为 $R_{15}B_7Fe_{78}$, 为使结构和成分均匀, 铸态样品又在真空中于 700°C 进行保温热处理数小时。样品具有单相的 $R_2Fe_{14}B$ 四方结构。对于研究高矫顽力的样品, 配方成分约为 $R_{16.5}Fe_{76.5}B_7$, X 射线衍射和电子显微镜观测表明, 具有此成分的样品除 $R_2Fe_{14}B$ 四方相外, 略具富 Nd 的另相。经磨粉和在磁场下压结成型的样品, 在温度为 1090°C 下烧结, 并经过后热处理, 处理温度为 700°C。样品的形状为圆柱体, 轴径比为 1:1。

在弱场下用磁秤的方法测量了样品的居里温度, 磁秤测量的温度范围为室温至 1000 K。利用提拉法装置测量了样品的饱和磁化强度和磁晶各向异性。该装置采用超导磁场, 磁场强度达 80kOe, 测量的温度范围为 1.5 至 300K, 测量精度优于 $5 \times 10^{-4} \text{emu}$ 。为了测量样品的磁晶各向异性, 样品磨成粉末, 粒度小于 $30 \mu\text{m}$, 加环氧树脂, 在 10kOe 的磁场中取向。做成线度为 3.7mm 的立方体。沿样品的取向方向和垂直取向方向分别测量磁化曲线。

三、实验结果

1. Al 在 $Nd_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ 和 $Y_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ 中的固溶度

X 射线粉末衍射实验和热磁分析的结果表明, 在多元 $Nd_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ 和



合金中, 当 $x > 0.1$ 时, 第二相就会明显发生。只有当 $x < 0.1$ 时, 才能形成单相的四方结构。 $Y_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ 和 $Nd_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ 的晶格常数列于表 1。

表 1

	x	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08
$Y_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$	$a(\text{\AA})$	8.74	8.74	8.73	8.72	8.72
	$c(\text{\AA})$	12.03	12.03	12.04	12.06	12.07
$Nd_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$	$a(\text{\AA})$	8.81	8.80	8.79	8.79	8.78
	$c(\text{\AA})$	12.20	12.23	12.23	12.24	12.24

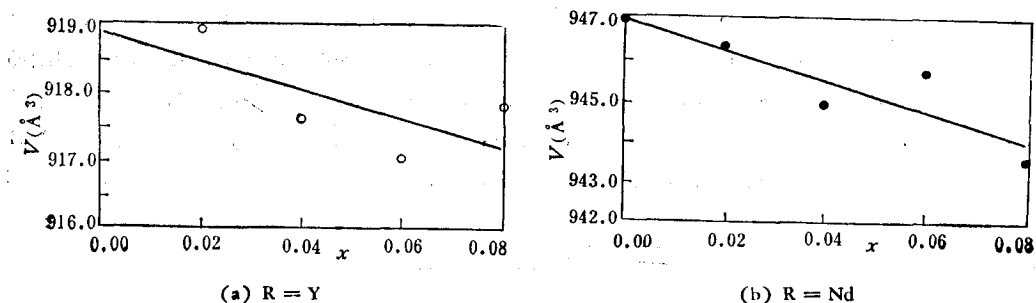


图 1 $R_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ 的晶胞体积 V 随 Al 含量 x 的变化

在一般 $R\text{-Fe}$ 金属间化合物中, 当加 Al 时, 由于 Al 和稀土离子之间离子半径的巨大差异, Al 可部分取代 Fe 离子而不能取代稀土离子. 而对 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 来说, Al 的离子半径小于 Fe 而大于 B . 由上述实验数据看出, 晶格常数 a 随 Al 含量变小, 而晶格常数 c 随 Al 含量增大, 但总的晶胞体积随 Al 含量的增加而减少, 见图 1. 从晶胞体积随 Al 含量的变化趋势来看, 这意味着 Al 代换了比它大的原子, 即 Fe 原子.

2. $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$ 和 $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$ 的内禀磁性

图 2 是 $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$ 在温度为 1.5K 时沿易轴和难轴的磁化曲线, 通过易轴磁化曲

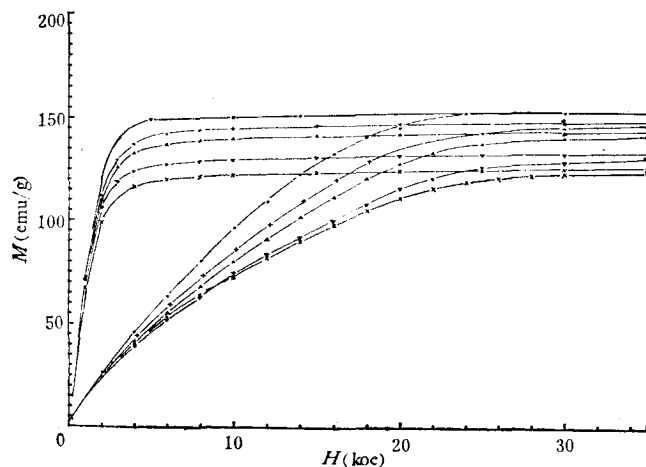


图 2 ●为 $x=0.00$; + 为 $x=0.02$; ▲为 $x=0.04$ ▼为 $x=0.06$; ×为 $x=0.08$

线, 可测定饱和磁化强度. 图 3 为 $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$ 在 $T=1.5\text{K}$ 下的饱和磁化强度随 Al 含量 x 的变化. 通过难轴磁化曲线, 可测定各向异性场. 这里所定义的各向异性场就是沿难轴方向磁化到饱和而与易轴相交所需的磁化场. 同时, 我们也利用磁化曲线, 根据 Sucksmith-Thompson 方法^[6], 计算了磁晶各向异性常数 K_1 和 K_2 以及各向异性场 H_A .

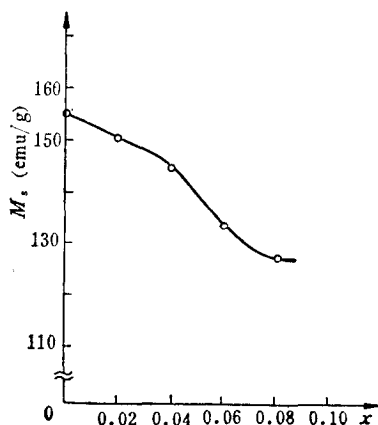


图 3

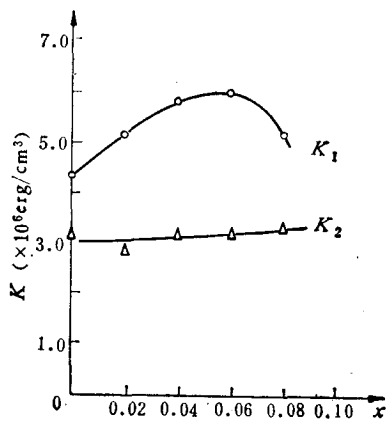


图 4

$H_A = \frac{K_1 + 2K_2}{M_s}$. 在利用上述方法推算 K_1 , K_2 和 H_A 时, 对退磁场和粉末取向样品的非完全取向性效应均进行了修正. 利用这两种方法所得到的各向异性场, 其数值相近. 图 4 和图 5 分别为 $Y_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ 在温度为 1.5K 时的各向异性常数 K_1 和 K_2 以及各向异性场 H_A 随 Al 含量 x 的变化. 实验结果表明, 在一定成分范围内随着 Al 含量的增加, 磁晶各向异性升高. 因为 Y, B 和 Al 都是非磁性的, 所以这就直接反映了 Fe 次点阵各向异性的变化. 而 Fe 次点阵的磁晶各向异性随 Al 含量的变化呈现极值. 根据这一事实, 我们猜想, 在此四方结构中, 由于 Fe 具有六种不等价的晶位, 其局部对称性不同, 它们各自的各向异性性质是有差异的. 若用非磁性的原子代换某种特定晶位的 Fe 原子时, 可能导致总的单轴各向异性加强.

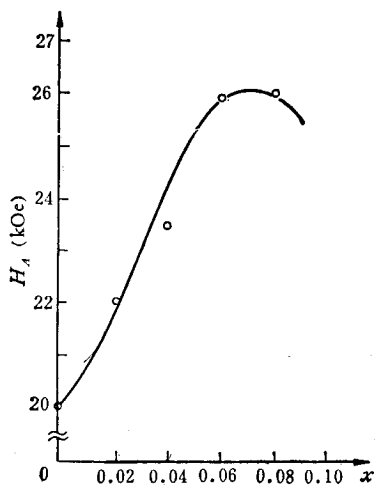
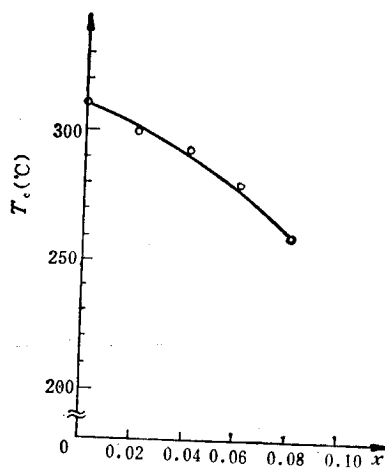
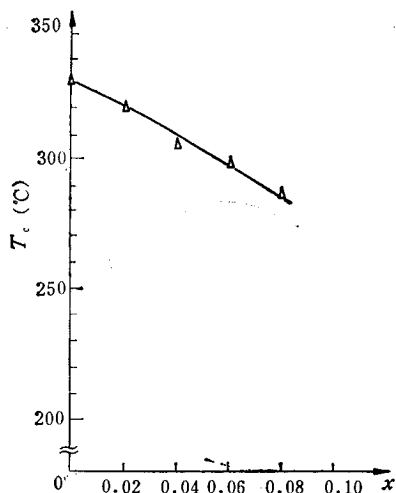
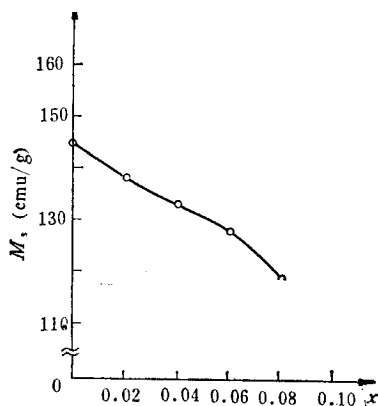


图 5

图 6 $Y_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ 的居里温度随 Al 含量 x 的变化图 7 $Nd_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ 的居里温度随 Al 含量 x 的变化图 8 $Nd_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ 在室温下饱和磁化强度 M_s 随 Al 含量 x 的变化

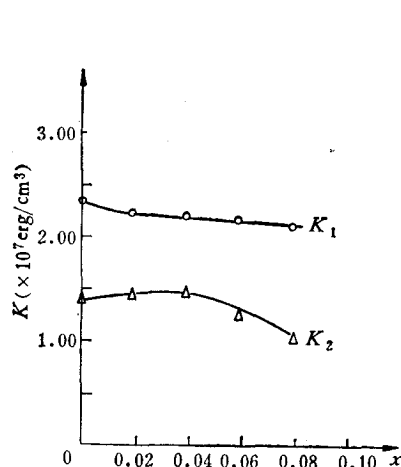


图9 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$ 的磁晶各向异性常数 K_1 和 K_2 随 Al 含量 x 的变化 $T = 1.5\text{K}$

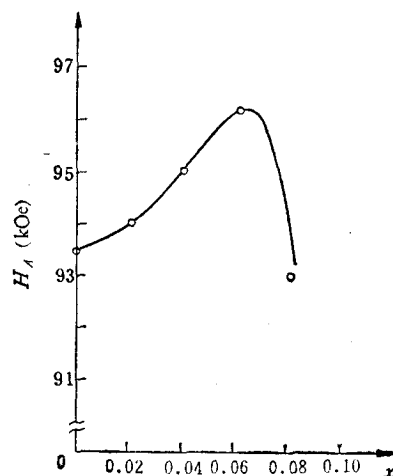


图10 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$ 的各向异性场随 Al 含量 x 的变化 $T = 1.5\text{K}$

$\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$ 的居里温度随 Al 含量 x 的增加而下降, 但变化比较平缓 (见图 6). $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al})_{14}\text{B}$ 的居里温度, 取决于 Fe-Fe 交换作用, 由于居里温度随 Al 含量递减, 这也意味着 Al 取代了 Fe, 而稀释了 Fe-Fe 磁性离子之间的交换作用.

用同样的方法, 测定了 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$ 的居里温度以及在室温时的饱和磁化强度和磁晶各向异性的性质. 有关数据分别总结于图 7—10 中.

3. $\text{Nd}_{16.5}\text{B}_7(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{76.5}$ 的内禀矫顽力

在 $\text{Nd}_{16.5}\text{B}_7(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{76.5}$ 永磁合金中, 以 Al 代 Fe, 内禀矫顽力显著上升, 见图 11.

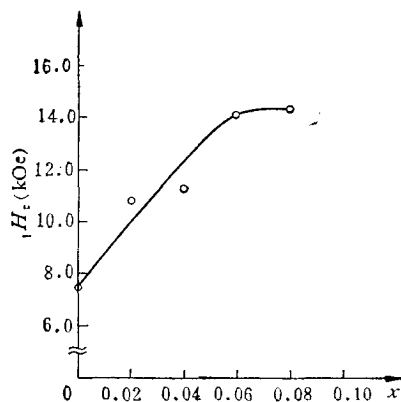


图11 $\text{Nd}_{16.5}\text{B}_7(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{76.5}$ 的内禀矫顽力 H_c 随 Al 含量 x 的变化

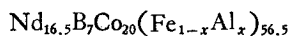
表2 $\text{Nd}_{16.5}\text{B}_7(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{76.5}$ 的永磁性能

x	$B_r(\text{G})$	$H_c(\text{Oe})$	$(BH)_{\max}(\text{MG} \cdot \text{Oe})$
0.00	13000	7500	37.8
0.02	12100	10900	34.5
0.04	11200	11300	30.0
0.06	10900	14100	27.8
0.08	9300	14300	19.3

表 2 总结了 $\text{Nd}_{16.5}\text{B}_7(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{76.5}$ 合金在室温时内禀矫顽力、剩余磁化强度和磁能积随 Al 含量的变化.

4. $\text{Nd}_{16.5}\text{B}_7\text{Co}_{20}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{56.5}$ 合金的永磁性能

用 Co 对 Fe 进行代换,可提高 Nd-Fe-B 磁体的居里温度,改善磁体的温度性能,减少可逆损失,但使矫顽力降低,增加了磁体的不可逆损失。而以 Al 代换 Fe,可增强磁体的矫顽力,减少不可逆损失。因此,以 Co 和 Al 同时对 Fe 进行部分代换,两者的效应互补,使磁体既具有高居里温度,又具有高矫顽力。作为一个例子,表 3 总结了



的永磁性能。这一结果表明,通过对成分进行适当的配合,可以制造出居里温度达 500°C ,内禀矫顽力约为 10kOe ,磁能积高达 $30\text{MG}\cdot\text{Oe}$ 以上的磁体。

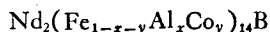
表 3 $\text{Nd}_{16.5}\text{B}_7\text{Co}_{20}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{56.5}$ 永磁合金的性能

x	$B_r(\text{G})$	$H_c(\text{Oe})$	$(BH)_{\max}(\text{MG}\cdot\text{Oe})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	不可逆损失	可逆损失	总损失	温度系数 20— 100°C
0.00	12900	6000	36.8	504	19.44%	5.14%	25.58%	$-0.069\%/^{\circ}\text{C}$
0.02	12200	7350	33.3	504	8.24%	5.58%	13.36%	$-0.075\%/^{\circ}\text{C}$
0.04	11700	9000	30.5	492	3.12%	5.79%	8.73%	$-0.078\%/^{\circ}\text{C}$
0.06	11300	10100	28.5	480	2.69%	6.05%	8.84%	$-0.082\%/^{\circ}\text{C}$
0.08	10800	9700	25.0	471	7.39%	6.69%	13.58%	$-0.090\%/^{\circ}\text{C}$

四、讨 论

1. 从 X 射线衍射研究看出,有一部分 Al 进入主相,但也有一部分 Al 可能形成另相。根据 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 烧结型磁体的矫顽力机制来分析,由于 Al 的加入可以提高矫顽力,这就说明 Al 的加入有利于形成晶粒间界的钉扎,也就是说,有一部分 Al 会形成有利于晶粒间界钉扎的缺陷或另相。与此有关的观测工作,我们正在进行中。矫顽力是一个结构灵敏量,材料的内禀磁性跟磁体的矫顽力并无直接的简单联系。但是从晶胞体积、磁晶各向异性及居里温度随 Al 含量的变化来看,我们可以认为进入主相的 Al 原子代替了 Fe 原子。从 $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$ 的内禀磁性看出,Al 原子部分代替 Fe 原子可提高 Fe 次点阵的磁晶各向异性,但稀释 Fe-Fe 磁性离子间的交换作用。这样总的效果会使畴壁变窄。一般说来,窄畴壁有利于实现晶粒间界的畴壁钉扎。

2. 以 Dy 或 Tb 对 Nd 进行代换,可以提高 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 为基的磁体的各向异性和矫顽力,并能改善磁体的温度性能。但成本提高,并且因为重稀土 Dy 或 Tb 和 Fe 次点阵的磁矩是反平行排列的,使磁化强度降低,难以制做具有高磁能积的磁体。而以 Co 和 Al 同时对 Fe 进行代换,在保持高居里温度的前提下,又可提高磁体的矫顽力,使磁体的总损失降低,温度性能获得改善。因此为了改善 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型磁体的永磁性能,制做



多元合金,是一种经济有效的方法。

作者对郑大立同志的热心支持和帮助表示感谢。

参 考 文 献

- [1] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura and K. Hiraga, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-20 (1984), 1584.
- [2] Y. C. Yang (杨应昌), W. W. Ho (何文望), H. Y. Chen (陈海英), J. Wang (王进), and J. Lan (兰 健) *J. Appl. Phys.*, 57(1985), 4118.
- [3] J. J. Herbst, J. J. Croat, F. E. Pinkerton and W. B. Yelon, *Phys. Rev.*, B29(1984), 4176.
- [4] D. Givord, H. S. Li and J. M. Moreau, *Solid State Commun.*, 50(1984), 497.
- [5] J. D. Livingston, *Appl. Phys.*, 57(1981), 2544.
- [6] W. Sucksmith and J. E. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, A225 (1954), 362.

INTRINSIC AND PERMANENT MAGNETIC PROPERTIES OF $R_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$ ($R=Nd$ AND Y)

YANG YING-CHANG XU LI-GANG

(Department of Physics, Peking University)

LI XUE-DONG

(Central Iron and Steel Research Institute, Beijing)

ABSTRACT

The solubility range of Al in $R_2(Fe_{1-x}Al_x)_{14}B$, $R=Nd$ and Y , have been determined. They crystallize in the tetragonal structure when $x < 0.1$. The intrinsic magnetic properties such as saturation magnetization, Curie temperature and magneto-crystalline anisotropy as well as permanent magnet properties, e.g., coercive force and energy product, have been investigated with the Al content, x varying. We find that a maximum appears in anisotropy of Fe sublattice when the Fe atoms are replaced partly by Al atoms, and, the substitution of Fe with Al is effective to enhance the coercivity. The experimental data indicate the substitution of Fe by Co and Al results in an increasing both Curie temperature and coercive force. Accordingly it is available to improve the thermal property and reduce the total loss of the magnets based on $Nd_2Fe_{14}B$ by substituting properly Fe with Co and Al.