

烧结 Nd-Fe-B 中的热力学影响

李 正^{1) 2) *} 何叶青¹⁾ 胡伯平¹⁾ 王震西¹⁾

¹⁾ 北京中科三环高技术股份有限公司, 北京 100080)

²⁾ 中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080)

³⁾ 中国科学院研究生院, 北京 100080)

(2005 年 6 月 13 日收到, 2005 年 6 月 30 日收到修改稿)

在烧结 Nd-Fe-B 中, 各种相的形成, 添加元素原子的替代, 对磁体的微结构和性能的影响以及大多数工艺与热力学都有密切联系. Al, Cu, Ga, Sn, Zn 等与 B 均具有正的混合焓, 在主相中的浓度都很低, 与富 Nd 相反应改善磁体的微结构. Zr, Ti, Nb, W, Mo, V 等与 Nd 有很大的正的混合焓, 与 B 具有很大的负的混合焓, 能优化磁体的微结构和稀释磁体. 参考热力学, 系统讨论了各种常用添加元素对烧结 Nd-Fe-B 的微结构、性能和制造工艺的影响.

关键词: Nd-Fe-B 永磁体, 混合焓, 烧结

PACC: 7550V, 6740K

1. 引 言

经过 20 多年的发展, Nd-Fe-B 磁体已经广泛应用于各类电机、核磁共振成像设备、电声器件和磁力机械等领域. 人们对 Nd-Fe-B 进行了大量的研究^[1-9]. 各种制造工艺与技术如薄片铸造工艺 (strip cast, SC), 氢脆化 (hydrogen discrepitation, HD) 等广泛应用于烧结 Nd-Fe-B 工业以获得高性能磁体. 在合金化过程中 Pr, Dy, Tb, Al, Cu, Co, Nb, Ga, V, W 等常被用来作为提高磁体的矫顽力, 热稳定性和耐腐蚀性的添加元素. Fidler 等人^[1] 根据添加元素在主相 Nd₂Fe₁₄B 中的溶解浓度把添加元素区分为替代型元素和掺杂型元素, 并且把替代元素和掺杂元素做了分类. 烧结 Nd-Fe-B 中各种相的形成及大多数工艺都与热力学有密切关系, 然而, 人们很少从热力学角度对各添加元素在 Nd-Fe-B 中的原子替代、对微结构和性能的影响及其工艺依赖性进行系统地研究. 对添加元素的工艺依赖性的研究不足, 往往不能最大限度地利用添加元素的效果. 为了更好地理解添加元素对烧结 Nd-Fe-B 的影响, 本文以 Cr 元素的添加为例, 从热力学的角度, 系统地讨论了添加元素对 Nd-Fe-B 的影响, 为烧结 Nd-Fe-B 性能和工艺的改进提供一定的参考依据.

2. 实 验

氩气气氛保护下在感应炉中熔炼获得成分为 (Nd, Pr)_{4.5}(Fe, Al, Nb)_{9.5}B₆ 的普通铸锭, 使用 SC 工艺获得 (Nd, Pr)_{4.5}(Fe, Al, Cu)_{80.5}B₆ 薄片铸锭, 电弧炉熔炼获得成分分别为 (Nd, Pr)_{4.5}(Fe, Al, Nb, Cr)_{9.5}B₆ 和 Nd₄₅Fe₂₀Al₁₅Cu₁₀Cr₁₀ 的铸锭, 并把成分为 Nd₄₅Fe₂₀Al₁₅Cu₃Co₇Cr₁₀ 熔液吸入铜模中, 获得直径为 5mm 的圆柱状快速凝固铸锭. 分别把上述四种铸锭合金制成粉末, 然后按照一定的比例把成分为 (Nd, Pr)_{4.5}(Fe, Al, Nb)_{9.5}B₆ 和 (Nd, Pr)_{4.5}(Fe, Al, Nb, Cr)_{9.5}B₆ 的粉末混合, 通过气流磨制成平均尺度为 4 μ m 左右的微粉, 在 2T 磁场中取向并压成块状, 然后在液压机中进行等静压, 最后烧结并 (退) 回火处理, 得到第一类 Nd-Fe-Cr-B 磁体. 按照一定比例把成分为 (Nd, Pr)_{4.5}(Fe, Al, Cu)_{80.5}B₆ 的速凝薄片的粉末与成分为 Nd₄₅Fe₂₀Al₁₅Cu₃Co₇Cr₁₀ 的速凝柱状铸锭的粉末充分混合, 通过相同的工艺得到第二类 Nd-Fe-Cr-B 磁体. 用 Magnet Physik 永磁测量系统测量磁体的退磁曲线, 是用 LEO-1450 扫描电子显微镜观察磁体的显微结构和进行 x 射线能谱分析 (EDX) 进行的.

*E-mail: lizheng@g203.iphy.ac.cn

3. 结果和讨论

3.1. 热力学效应对添加元素原子在主相中替换作用的影响

混合焓、原子尺寸、电负性和电子组态常被用于讨论 $R(\text{Fe}, M)_2$, $R_3(\text{Fe}, M)_{29}$, $La_2(\text{Co}, M)_{17}$ ^[10] 等稀土过渡族金属间化合物的形成、稳定性和替代原子占位. 根据热力学观点, 混合焓的符号为正值, 系统元素原子之间趋向于相互排斥; 如果混合焓的符号为负值, 表明系统中元素原子间趋向于相互结合而

形成各种相. 混合焓的数值的大小表示了相互作用的大小. 通常, 二元合金的混合焓可以通过 Miedema 公式^[11-13]计算得到

$$\Delta H^{\text{for}} = x_A V_A^{2/3} f_B^A \{ -P(\varphi_A - \varphi_B)^2 + Q[(n_{\text{ws}}^A)^{1/3} - (n_{\text{ws}}^B)^{1/3}]^2 - R \mathcal{M}[(n_{\text{ws}}^A)^{-1/3} + (n_{\text{ws}}^B)^{-1/3}] \}, \quad (1)$$

式中 x_A 表示成分 A 在合金中的原子浓度; V_A 表示原子 A 的体积; f_B^A 表示原子 A 与原子 B 接触的概率; φ_A 和 φ_B 分别是 A, B 原子的电负性; n_{ws}^A 和 n_{ws}^B 是 Wigner-Seitz 单胞的边界 A, B 原子的电子浓度. P , Q 和 R 是对于给定金属的一些经验常数.

表 1 按照 Miedema 公式计算的各种添加元素与 Nd, Fe, B 三种元素按照 1/1 比例的 ΔH^{mix}

| XY | Pr | Tb | Dy | Co | Ni | Cr | Al | Cu | Ca | Sn | Zn | Mn | Mo | Zr | Nb | W | V | Ti |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Nd | 0 | 0 | 0 | -28 | -42 | +18 | -69 | -31 | -73 | -92 | -54 | 0 | +39 | +16 | +46 | +39 | +27 | +24 |
| Fe | 1 | -4 | -4 | -1 | -2 | -2 | -18 | +18 | -18 | -2 | -5 | 0 | -3 | -37 | -23 | 0 | -25 | -25 |
| B | -63 | -66 | -66 | -34 | -32 | -45 | +15 | +2 | +23 | +40 | +21 | -47 | -49 | -102 | -79 | -44 | -61 | -84 |

混合焓对添加元素是否能够进入到主相和进入主相后的原子占位都有重要的影响. 表 1 是 Nd-Fe-B 中常见的各种添加元素与 Nd, Fe, B 三种元素之间按照 1/1 比例的混合焓. 由于 B 在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的形成过程中起到关键的作用, 影响添加元素原子对主相的相互作用大小应该有 $(M-B) > (M-\text{Nd}) > (M-\text{Fe})$ 的关系. 从表 1 可以看到, Al, Cu, Ga, Sn, Zn 等元素与 B 之间都具有正的混合焓, 这些元素与 B 相互排斥, 因此很难进入到主相中. Zr, Ti, Nb, V, W, Mo 等与 Nd 之间也具有很大的正的混和热, 因此受到 Nd 的排斥, 也很难进入主相. 对于 Mn 和 Cr, 由于 Mn 与 Nd, Fe, B 三种元素具有负的或者接近 0 的混合焓, Mn 在主相中的替代主要由几何因素等其他决定. Cr-B, Cr-Fe 与 Nd-B, Nd-Fe 之间具有相近的负的或者接近 0 的混合焓, 并且 Cr 的原子半径 (0.128nm) 与 Fe 的原子半径 (0.127nm) 非常接近, 因此 Cr 能够进入到主相替代 Fe 原子, 同时由于受到 Nd 的排斥 (Cr, Nd 间有很大的正的混合焓) 而有一定的饱和浓度. 可见, 由于热力学的影响, Al, Cu, Ga, Sn, Zn, Ti, Nb, V, W, Mo, Zr 在主相中溶解度都很小, Cr, Mn 在主相中具有一定的溶解度.

混合焓的符号和大小对替代元素的原子占位也有重要的影响. 按照热力学观点, 在主相结构中添加元素原子总是尽可能避免与其具有正的混合焓的元素原子接触. Van Noort 等人^[4]从混合焓角度讨论了

Fe, Co 原子在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{B}$ 中的择优占位, Fe 总是优先占据 $8j_2$ 晶位, 因为 $8j_2$ 晶位的周围 Nd 原子最少, 结果与实验符合较好. Cr 也择优占据周围 Nd 原子最少的 $8j_2$ 晶位^[5]. 对于 Pr, Dy, Tb 等稀土元素, 由于其热力学性质与 Nd 的比较接近, 而 Co, Ni 由于与 Nd, Fe, B 三种元素均具有负的混合焓, 其在主相中的替代主要由几何因素决定. 实际上, 由于原子半径比较接近, Co 在主相中能够完全替代 Fe^[2].

3.2. 热力学效应对 Nd-Fe-B 磁体的微结构和性能的影响

在烧结 Nd-Fe-B 中, 由于 Al, Cu, Ga, Sn, Zn, Ti, Nb, V, W, Mo, Zr 在主相中浓度都很小, 因此当它们被作为添加元素添加到 Nd-Fe-B 中时, 主要存在于晶粒边界区域. 我们知道, 在烧结 Nd-Fe-B 中, 分布于晶粒边界的主要是富 Nd 相. 富 Nd 相对 Nd-Fe-B 磁体液相烧结的致密化, 磁体的矫顽力, 耐腐蚀性能和机械性能都有重要的影响^[3]. 这些元素被添加到 Nd-Fe-B 后, 主要与富 Nd 相发生作用, 因此对微结构和性能的影响也主要是通过 Nd 的作用进行的. 对于第一类掺杂元素 Al, Cu, Ga, Sn, Zn, 由于它们均与 Nd 有很大的负的混合焓, 因此容易与 Nd 反应形成 Nd 的化合物. 从二元相图^[14]上看, Al, Cu, Ga 等与 Nd 相反应形成低熔点的化合物, 这些低熔点的化合物有利于液相烧结的致密化和提高富 Nd 相

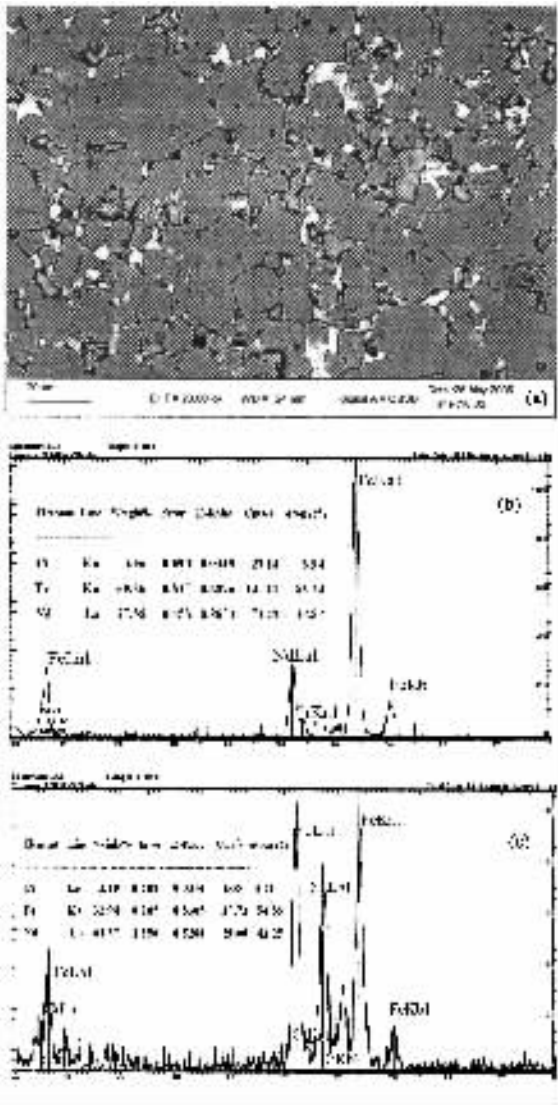


图1 (a)是 Cr 为 2.2wt. % 的 $(Nd,Pr)_{4.5}(Fe,Al,Nb,Cr)_{9.5}B_6$ 磁体的 SEM 照片 (b) 是主相基底(Ti)的 EDX 结果 (c) 是晶粒边界区域(Nd-rich)的 EDX 结果

对主相晶粒的润湿作用^[1],从而更好地起到对主相晶粒间的磁去耦作用,提高矫顽力和耐腐蚀性能. Sn, Zn 与 Nd 相反应析出高熔点的化合物,一方面抑制晶粒长大,提高矫顽力,另一方面也减少了液态富 Nd 相的数量,不利于烧结磁体的致密化. 第二类掺杂元素 Ti, Zr, V, Mo, Nb, W 与 Nd 具有很大的正的混合焓,与 Fe 具有负的混合焓,因此它们不与 Nd 结合,而与富 Nd 相中的 Fe 结合析出高熔点化合物,存在于晶粒边界或者晶界交耦处,有利于抑制晶粒的长大,并消耗 Fe, Co 等,有效抑制晶界中软磁相的形成,从而有利于提高烧结 Nd-Fe-B 磁体的矫顽力. 例如在 $Nd(Fe,Co)_2$ 中掺杂 MX (Ti, Zr, V, Mo, Nb, W) 类元素后, $Nd(Fe,Co)_2$ 被抑制,部分富 Nd 相被 Nd_3Co 取代,从而抵消了由于 Co 的加入造成的矫顽力的下降^[6]. Cr 与第二类掺杂元素 Ti, Zr, V, Mo, Nb, W 一样,与 Nd 具有较大的正的混合焓,因此处在晶粒边界区域的 Cr 所起的作用和 Ti, Zr, V, Mo, Nb, W 等基本一样.

3.3. 热力学效应对稀释 Nd-Fe-B 磁体的影响

合金化过程中添加 Ti, Zr, V, Mo, Nb, W 等元素,由于它们与 B 具有很大的负的混合焓,与 B (Fe) 反应而析出高熔点的二元 (ZrB_2, TiB_2) 或者三元 ($NbFeB, WFeB, (V, Fe)_3B_2$ 和 $(Mo, Fe)_3B_2$) 的硼化物^[1]. 大量硼化物的析出消耗了熔液中的 B, 降低了主相的体积分数, 显著地稀释磁体. 对于 Cr, 到目前为止没有看到有关 Cr 的硼化物的析出的报道, 这可能与 $Cr(Fe)-B$ 的负的混合焓比主相的形成焓小的原因.

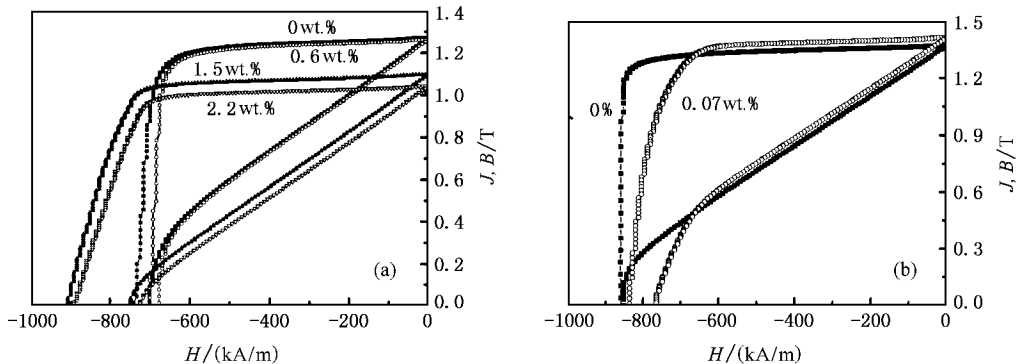


图2 (a)是在 Nd-Fe-B 合金化过程中添加 Cr 的烧结态 $(Nd,Pr)_{4.5}(Fe,Al,Nb,Cr)_{9.5}B_6$ 磁体的退磁曲线 (b) 是在富 Nd 相中添加 Cr 的 $(Nd,Pr)_{3.5}(Fe,Al,Nb,Cr)_{8.5}B_6$ 磁体的退磁曲线

3.4. Cr 在 Nd-Fe-B 中添加的实验结果

从上述对各种添加元素在 Nd-Fe-B 中的讨论可以看到,对于 Al, Cu, Ga, Sn, Zn 等元素,它们在主相的溶解度很小,其主要是与富 Nd 相发生作用,因此,这些元素的添加的工艺敏感性比较小.对于 Zr, Ti, Nb, W, Mo, V 等,虽然其主相中的溶解度也很小,但是由于与 B 具有很大的负的混合焓,直接在合金化(熔炼)过程中添加容易消耗 B 而使磁体被稀释.如果使用双合金的方法使其添加到晶粒边界中,效果可能是不一样的.按照上述热力学分析, Cr 既能够进入主相,在晶粒边界也能优化磁体的显微结构,提高磁体的矫顽力.图 1 是平均 Cr 含量为 2.2wt.% 的 $(\text{Nd}, \text{Pr})_{4.5}(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Nb}, \text{Cr})_{9.5}\text{B}_6$ 磁体的 SEM 和 EDX 结果.其中图 1(c) 是主相晶粒(Ti)的 EDX 能谱分析结果,图 1(c) 是晶粒间区域(Nd-rich)的 EDX 能谱分析结果可以看到,直接在熔炼 Nd-Fe-B 合金过程中添加 Cr,一部分 Cr 进入了主相晶粒内部,一部分处在晶粒边界区域.图 2(a) 给出了不同 Cr 含量的烧结态(没有经过回火处理)的 $(\text{Nd}, \text{Pr})_{4.5}(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Nb}, \text{Cr})_{9.5}\text{B}_6$ 磁体的退磁曲线,可以看到随着 Cr 含量的增加,磁体的剩磁显著降低,矫顽力增大.这与以前的结果^[8,12]是相一致的.根据如下公式:

$$J_r(20^\circ\text{C}) = J_s(20^\circ\text{C}) \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \cdot (1 - V_{\text{nonmag}}) \cdot f_\varphi, \quad (2)$$

式中 $J_s(20^\circ\text{C})$, ρ , ρ_0 , V_{nonmag} 和 f_φ 分别表示主相的饱和磁化强度,磁体的密度,磁体的理论密度,非磁性相的体积分数和取向度.反铁磁的 Cr 进入到主相中,降低了主相的饱和磁化强度 J_s ,因此磁体的剩磁显著下降.Roldewald 等人^[3]的结果表明 Cr 进入主相基本不改变磁体的各向异性场,因此矫顽力的提高必然是由于处于晶粒边界的 Cr 改善了磁体的微结构的原因.由于 Cr 与富 Nd 相中的 Fe 结合而析出高熔点的富 Cr-Fe 相,抑制晶粒的长大,使富 Nd 相

沿晶界更均匀分布,提高了磁体的矫顽力,少量析出的 Cr-Fe 对磁畴壁具有一定的钉扎,进一步提高磁体的矫顽力.

使用快淬的方法使 Cr 添加到富 Nd 合金中,再与 Nd-Fe-B 粉末混合, Cr 基本不进入主相, Cr 对 Nd-Fe-B 磁体的影响就有所不同.图 2(b) 给出了由 $(\text{Nd}, \text{Pr})_{3.5}(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cu})_{80.5}\text{B}_6$ 的速凝薄片的粉末与 $\text{Nd}_{45}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{15}\text{Cu}_3\text{Co}_7\text{Cr}_{10}$ 的速凝柱状铸锭的粉末混合制得的磁体的退磁曲线,可以看到,极少量的 Cr 的添加并不降低磁体的剩磁,相反剩磁略有增大.对多个样品的密度测量结果表明前者的密度(含 Cr)约为 $7.60\text{g}/\text{cm}^3$,后者约为 $7.55\text{g}/\text{cm}^3$.

4. 结 论

本文参考混合焓和二元相图,讨论了烧结 Nd-Fe-B 中各添加元素的热力学影响,得出

1. 由于热力学的影响, Al, Cu, Ga, Sn, Zn, Ti, Nb, V, W, Mo, Zr 等由于与 B 或者 Nd 具有很大的正的混合焓,在主相中溶解度很小,而 Cr, Mn 在主相中具有一定的溶解度.

2. 由于与 Nd 具有很大的负的混合焓, Al, Cu, Ga 与富 Nd 相反应形成低熔点化合物,有利于提高磁体的矫顽力和耐腐蚀性; Sn, Zn 形成高熔点化合物,不利于烧结致密化. Zr, Ti, Nb, W, Mo, V, Cr 等与 Nd 具有很大的正的混合焓,在晶粒间与 Fe, Co 等结合而析出,有利于抑制晶粒长大,减少晶界中的软磁相,并使富 Nd 相分布更均匀,提高磁体的矫顽力和耐腐蚀性能.

3) 由于热力学的影响,使用不同添加工艺 Zr, Ti, Nb, W, V, Mo, Cr 等元素对 Nd-Fe-B 的影响是不一样的.熔炼过程中添加 Cr,反铁磁的 Cr 进入 2:14:1 相,降低主相的饱和磁化强度从而降低 Nd-Fe-B 磁体的剩磁;少量含 Cr 的富 Nd 合金的添加有利于烧结的致密化.

[1] Fidler J and Schrefl T 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 5029

[2] Herbst J F 1991 *Reviews of Modern Physics* **63** 819

[3] Roldewald W and Fernengel W 1988 *IEEE Trans. Magn.* **24** 1638

[4] Van Noort, H M and Buschow K H 1985 *J. Less-Common Met.* **113** 19

[5] Buschow K H 1994 *IEEE Trans. Magn.* **30** 565

[6] Sakai I 1990 *IEEE Trans. Magn.* **26** 2616

[7] Szymura S, Wyslocki, Bala H et al 1991 *J. Magn. Mater.* **94** 113

[8] Cheng W H, Li W, Li C J et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2226 (in

- Chinese)[成问好、李卫、李传健 2001 物理学报 **50** 2226]
- [9] Yah Y and Jin H M 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1362 (in Chinese)
[闫羽、金汉民 2000 物理学报 **49** 1362]
- [10] Liang J K , Liu Q L , Huang F *et al* 2001 *Prog. Natural Sci.* **11** 1132 (in Chinese) [梁敬魁、刘泉林、黄丰等 2001 自然科学进展 **11** 1132]
- [11] Miedema A R 1976 *Philips Tech. Rev.* **36** 217
- [12] Miedema A R , Boom R and De Boer F R 1975 *J. Less-Common. Met.* **41** 283
- [13] Niessen A K , de Boer F R , Room R *et al* 1983 *Calphad* **7** 513
- [14] Massalski T B 1992 *Binary alloy phase diagrams* , Materials Park , Oh :ASM International

Thermodynamic effects on the sintered Nd-Fe-B magnets

Li Zheng^{1,2,3)} He Ye-Qing¹⁾ Hu Bo-Ping¹⁾ Wang Zhen-Xi¹⁾

¹⁾ *Beijing Zhongke Sanhuan High-Tech Co. Ltd ,Beijing 100080 ,China)*

²⁾ *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics ,Institute of Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100080 ,China)*

³⁾ *Graduate School of Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100080 ,China)*

(Received 13 June 2005 ; revised manuscript received 30 June 2005)

Abstract

In the sintered Nd-Fe-B magnets , the forming of various phases , substitution and preference of additive atoms , microstructure and properties , and , most of processing have a close relationship to the thermodynamics. The Al , Cu , Ga , Sn , Zn have positive heat of mixing with the B , the solubility of them in the main phase is small , they react with Nd in the grain boundary and modifying the microstructure of the magnets. The Zr , Ti , Nb , W , Mo , V , Cr have large positive heat of mixing with Nd while have large negative heat of mixing with the B , they can modify the microstructure as well as dilute the magnets. The effects of the common additional elements on the microstructure , properties and the processes of Nd-Fe-B magnets are discussed in this work by referring the heat of mixing and the binary diagrams.

Keywords : Nd-Fe-B permanent magnets , heat of mixing , sintering

PACC : 7550V , 6740K

[†]E-mail : lizhenp. @g203. iphy , ac. cn