

# 添加 Dy 元素对钕铁硼速凝片微观组织和磁特性的影响\*

丁勇<sup>†</sup> 陈仁杰 郭帅 刘兴民 李东 闫阿儒

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所,浙江省磁性材料与应用技术重点实验室,宁波 315201)

(2010年4月12日收到;2010年8月13日收到修改稿)

本文讨论了不同含量的 Dy 元素对速凝条带微观组织的影响,得出 Dy 的添加量为 1%—2% (at%) 时条带的微观结构得到最优化,柱状晶生长均匀一致,具有良好的沿  $c$  轴取向度.同时,急冷面的细小等轴晶生长区域减少,氢破后相应的磁粉抗氧化性能增强.

**关键词:** 速凝片, 织构, 微观组织, 氢破

**PACS:** 71.20. Gj, 81.05. -t, 81.20. EV

## 1. 引言

自从钕铁硼发明以来<sup>[1]</sup>,科研人员不断的在改进制备工艺和合金成分,努力提高磁体的综合性能.特别是在最近 20 年以来,工艺和技术的研发起到主导作用,成为  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  永磁材料研究和发展的主要方向.为提高其磁性能,磁体成分应向四方相 ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) 化学计量成分靠近.但是由相图可知,稀土含量越靠近四方相,液相线与包晶反应线的距离越小,合金液在凝固过程中越容易形成  $\alpha\text{-Fe}$  的偏析,造成富 Nd 相分布不均匀,大大降低了磁体的性能.研究发现近快速凝固技术 (strip casting) 能解决以上问题<sup>[2]</sup>.此工艺优势:条带中不出现  $\alpha\text{-Fe}$  的偏析,不出现团状富 Nd 相聚集,富 Nd 相沿 2:14:1 相的片状晶均匀分布,片状晶的厚度大约 3—7  $\mu\text{m}$ ,氢破后容易气流磨到 3—5  $\mu\text{m}$ .

烧结钕铁硼是用于信息产业重要的元器件,正向小型化、轻量化、智能化、集成化方向发展,因此要求烧结钕铁硼的永磁性能越来越高.温度稳定性也要求越来越好,Dy 元素的添加是制备高矫顽力、高温稳定性烧结钕铁硼最有效的途径之一.

目前对钕铁硼速凝片的研究主要集中在调整

工艺参数来优化速凝技术<sup>[2-7]</sup>,较少涉及合金成分对速凝条带微观组织的研究.本文采用近快速凝固技术制备不同 Dy 含量的速凝条带,研究了不同 Dy 含量对条带微观结构和磁性能的影响,以及氢破处理后磁粉的抗氧化性能.

## 2. 实验方法

本文研究所用母合金名义成分为  $(\text{NdDy}_x)_{14.5}(\text{Fe}, M)_{\text{bal}}\text{B}_{5.95}$  ( $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Nb}$ ), (at%)  $x = 0, 0.45, 1, 1.7, 3.3$ , 采用 3 kg 速凝炉制备速凝片,熔炼前炉内真空高于  $1 \times 10^{-2}$  Pa,浇铸时辊速为 1.5 m/s.用德国布鲁克 (Bruker AXS) 公司 X 射线衍射仪 (XRD) 分析条带自由面和急冷面的织构,扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ ,  $2\theta$  的范围为  $20^\circ\text{--}80^\circ$ .用  $I$  表示条带自由面和急冷面的衍射强度,用  $I^0$  表示松散细粉末的衍射强度.  $(00l)$  表示  $(004), (006), (008), (0010)$  4 个衍射峰,  $(hkl)$  表示衍射范围内所有衍射峰.在日本日立 (Hitach) 公司 S-4800 场发射扫描电镜 (SEM) 上观察速凝片微观组织.磁畴的分析则采用美国 Veeco 公司 Dimension3100V 型扫描探针显微镜 (SPM).采用 Mettler Toledo 电子天平测量氢破后磁粉在空气中氧化质量,测量时温度  $25^\circ\text{C}$ ,相对

\* 宁波市攻关项目 (批准号:2008B10024),浙江省自然科学基金 (批准号:Y407174) 和国家自然科学基金科技部项目 (批准号:2010B34601) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: dingyong@nimte.ac.cn

湿度 75%. 氧化速率计算公式定义如下:

$$\delta = [(m_1 - m_0)/m_0 - (t_1 - t_0)] \times 100\%, \quad (1)$$

$\alpha$  为氧化速率,  $M_0$  为  $T_0$  时刻的质量,  $M_1$  为  $T_1$  时刻的质量.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 速凝片微观组织研究

图 1 是不同 Dy 含量的速凝片厚度分布的统计曲线. 通过速凝工艺制备的速凝条带的厚度约为 200—500  $\mu\text{m}$ . 从图 1 可以看出, 在相同的制备工艺条件下, 随着 Dy 元素含量的增加速凝片的平均厚度减小, 并且分布的均匀性增强. 与没有添加 Dy 的速凝片相比, 添加 Dy 的速凝片的厚度分布的峰值变化不大, 但是分布波形半高宽的数值明显下降, 表明 Dy 元素的添加可以使速凝片的厚度趋于均匀. 以前的研究表明<sup>[8]</sup>, 在铸锭的制备方式下, 铸锭从 8.7 mm 减小到 4.4 mm 的时候, 铸锭内的柱状晶增加, 粗大的谷状晶和细小的等轴晶减少. 通过对添加 Dy 为 1.7% 和无 Dy 的条带断口微观形貌分析发现类似情况, 如图 2 和图 3 所示.

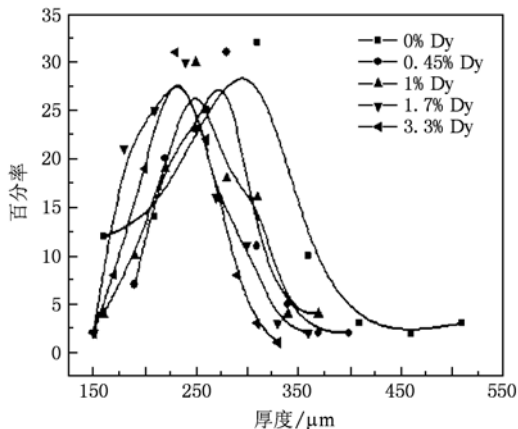


图 1 不同 Dy 含量的速凝片厚度分布图

从图 2 和图 3 可以看出, 无 Dy 添加的合金速凝片的柱状晶比较粗大, 分布的均匀性也比较差. 同时能观察到少量的谷状晶. 但是在适量 Dy 含量的合金条带中, 柱状晶尺寸得到细化, 分布均匀性增强, 生长的方向性也很好, 即沿着温度梯度方向. 在添加 Dy 快淬工艺制备 Nd-Fe-B 合金有类似报道<sup>[9]</sup>. 合金速凝片的微观组织不仅对氢破, 气流磨制粉, 取向, 烧结工艺, 而且对粉末性质和最终烧结

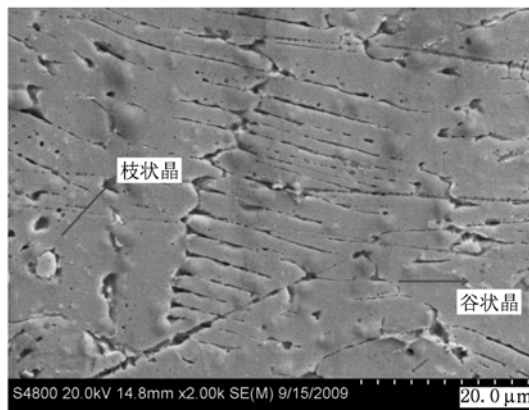


图 2 无 Dy 的速凝条带断口扫描电镜照片

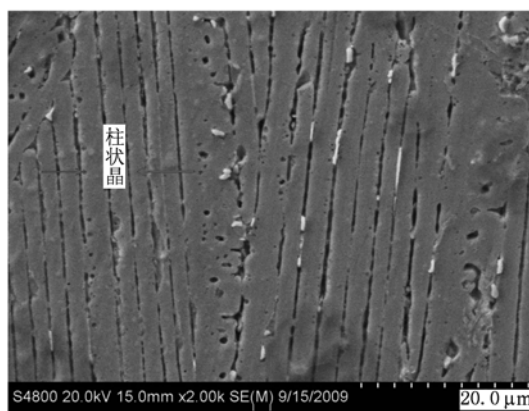


图 3 添加 Dy 为 1.7at% 的速凝条带断口扫描电镜照片

磁体的性能均有重要影响. 颗粒粗大的谷状晶经过氢破后, 在气流磨的过程中很难破碎到 3—5  $\mu\text{m}$  的大小, 从而降低了成型过程磁体的取向度. 条带急冷面细小的等轴晶经过氢破处理和气流磨研磨之后得到的基本是小于 1  $\mu\text{m}$  的颗粒. 细小的颗粒在磁体的制备过程中很容易氧化, 同时在研磨的过程中容易成为超细粉被分选出去, 这些都会消耗合金中的稀土含量, 降低了磁体的综合性能. 部分没有氧化的细小等轴晶在液相烧结过程中会被大的晶粒合并, 造成磁体的晶粒异常长大, 从而降低了磁体的矫顽力和矩形度. 另外, 据文献报道<sup>[10]</sup>, 少量的

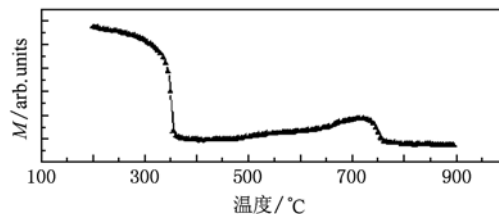


图 4 添加 Dy 为 0.45% 速凝条带热磁曲线

Dy 的添加会抑制速凝条带中  $\alpha$ -Fe 的偏析. 从条带的微观结构图 2 和图 3 上面分析, 没有发现明显的  $\alpha$ -Fe 的枝晶. 进一步采用热磁分析, 图 4 是添加 Dy 为 0.45% 速凝条带热磁曲线, 由图可见没有发现明显的  $\alpha$ -Fe 相居里温度相变点, 此结果和文献报道基本一致.

### 3.2. 速凝片中各元素分布和磁畴分析

图 5, 图 6 和图 7 分别是无 Dy, 添加 Dy 1.7% 和添加 Dy 3.3% 速凝条带断口的 SEM 线扫描图. 由图 5—7 可知, 富稀土区域主要是分布在柱状晶的边界处, 同时在晶界处的氧含量也相应的偏高. 通过对比分析表明, Nd 元素在晶界处择优富集的趋势要强于 Dy 元素, 并且这种趋势随着 Dy 含量的增加而增强. Dy 元素的分布随着添加量的增加, 扩散进入主相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , 取代 Nd 的晶体位置, 形成  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  这种趋势越加明显. 因为 Dy 和 Fe 是属于反铁性耦合, Dy 进入主相, 降低了  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的饱和磁化强度  $B_s$ . 这种效果导致最终磁体的磁能积降低. 但是,  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的各向异性场  $H_A$  是  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的 2 倍, 它所占体积分数的增加, 是烧结磁体的矫顽力提高的主要原因之一. 从烧结 Nd-Fe-B 磁体矫顽力机理来看

$$H_{ci} = H_N = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \alpha_\psi \alpha_k \alpha_{ex} - N_{eff} M_s, \quad (2)$$

$M_s, K_1$  分别是  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  基体相的磁化强度和磁晶各向异性常数,  $\alpha_\psi$  是与晶粒取向度有关的结构因子,  $\alpha_k$  是与 Nd-Fe-B 晶粒内部与表面的磁晶各向常数  $K_1$  不均匀性有关的显微结构因子,  $\alpha_{ex}$  是与晶粒边界不存在富 Nd 相有关的显微结构因子;  $N_{eff}$  是有效的退磁因子, 提高磁体的矫顽力主要是提高磁体的磁晶各向异性场  $H_A$  和改善磁体的微观结构. 烧

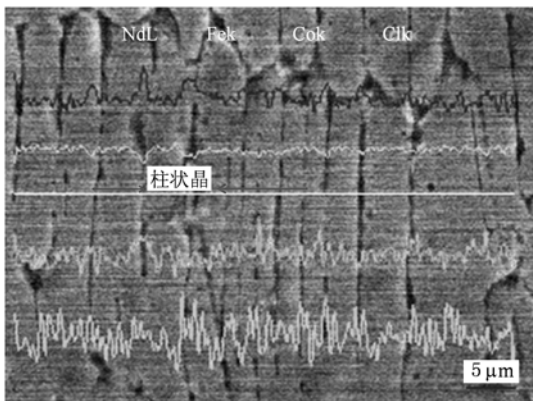


图 5 无 Dy 添加的速凝条带 SEM 线扫描照片

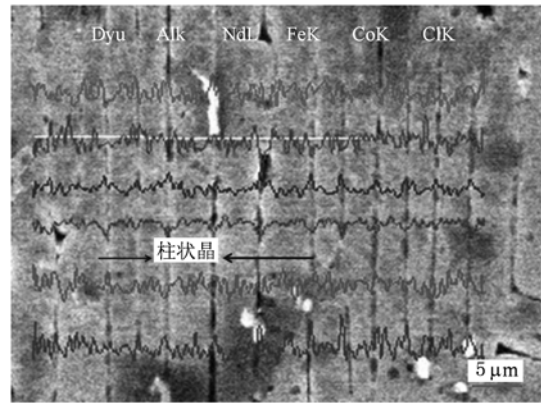


图 6 Dy 添加 1.7% 的速凝条带 SEM 线扫描照片

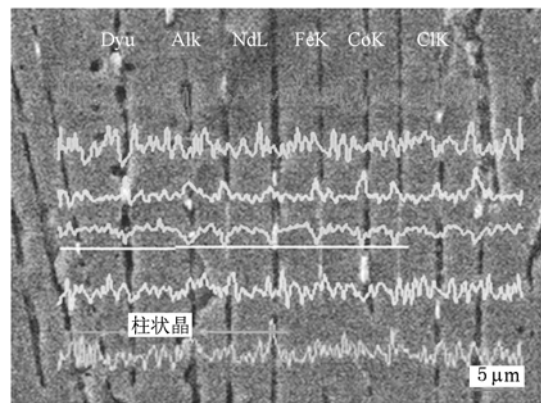


图 7 Dy 添加 3.3% 的速凝条带 SEM 线扫描照片

结磁体晶粒内部的元素分布, 在合金熔炼过程中已经形成, 后续的烧结只能进一步加剧 Dy 元素向主相内部的扩散. 在速凝条带中富 Nd 相在晶界分布择优趋势增强, 对后续磁体的矫顽力的增强是有利的. 主要是因为, 柱状晶生长越均匀一致, 富 Nd 相分布越均匀的条带, 经氢破和制粉工艺后, 得到的粉末颗粒尺寸越均匀, 表面具有均匀富 Nd 薄层的单晶颗粒的概率越大, 这些特性能决定烧结磁体的微观结构. 图 8 是 Dy 含量 1.7at% 条带的断面的表面磁畴结构图. 图中深红区域和黄色区域代表磁矩不同的取向, 由图可知, 速凝条带的磁畴结构主要是条形畴和迷宫畴, 条纹畴的宽度 5—7  $\mu\text{m}$ , 这和柱状晶的形状和宽度一致. 在部分柱状晶的内部出现了迷宫状的波纹畴. 从磁矩分布曲线来看, 在小范围内具有一定的方向性, 磁矩的变化的波动性很大, 主要是 Dy 元素扩散进入主相的不均匀性所导致的. 规则的条纹畴的畴壁主要是分布在柱状晶的晶界处. 综合上面的分析, 只有控制 Dy 的加入量,

才能有效的避免过多的 Dy 进入主相,才能对磁体的最终性能有利. 图 9 是添加 Dy 为 0.45% 和 3.3% 磁体的退磁曲线. 如图所示,当 Dy 元素含量从 0.45% 增加到 3.3%,磁体的矫顽力仅增加了 10 kOe (1 Oe = 79.5775 A/m),而剩磁却从 13.08 kGs(1 Gs = 10<sup>-4</sup> T)降低到 11.46 kGs. 此结

果从最终磁体的磁性能也说明了,适量的 Dy 的添加对提高磁体的综合性能最有利,过量的 Dy 元素的加入,不利于磁体的微观结构分布最优化,过量的 Dy 会进一步扩散到磁体的主相内部,引起剩磁大幅度的降低,不能充分发挥重稀土元素提高磁体矫顽力的作用,同时还增加了磁体的生产成本.

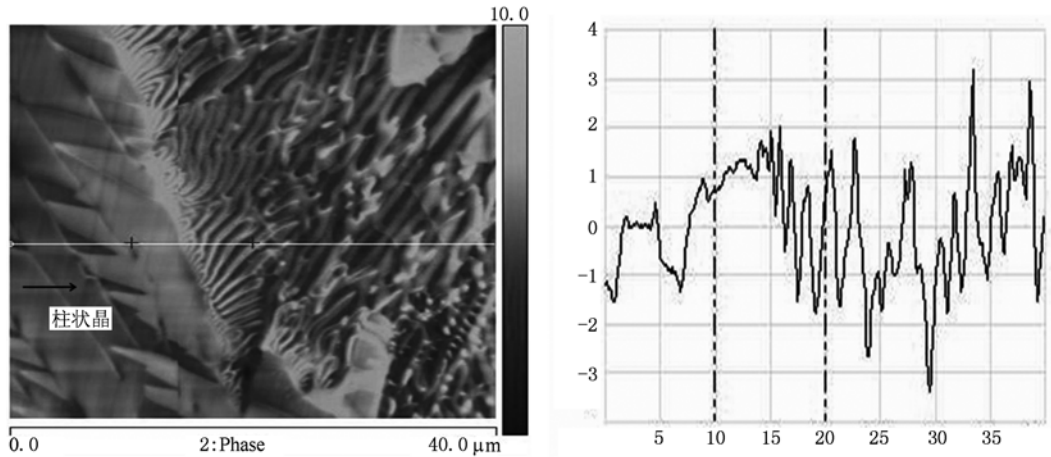


图 8 Dy 含量为 1.7at% 条带断面的表面磁畴结构照片和对应的磁矩分布曲线

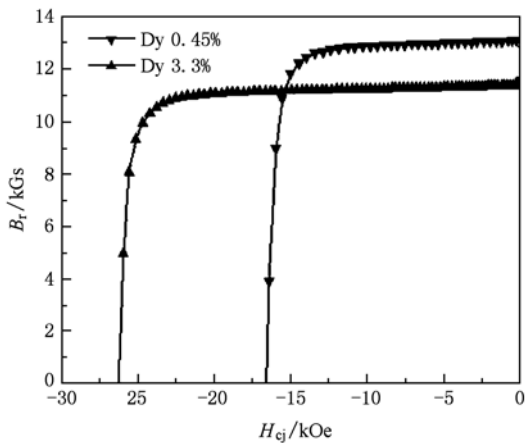


图 9 添加 Dy 为 0.45% 和 3.3% 磁体的退磁曲线

### 3.3. 速凝片织构分析

采用 XRD 分析传统浇注工艺得到的铸锭组织,可见(410)面上的衍射峰最强,其次是(411)面的衍射峰,而(006)面的衍射峰最弱. 说明铸锭晶体沿<410>和<411>方向的生长速度最快,而沿 c 轴方向的生长速度要慢的多<sup>[11]</sup>. 如图 10 所示为 x = 1.7% 的速凝片急冷面 (cooling surface)、自由面 (free surface) 和气流磨粉末 (fine powder) 的 XRD 谱. 从图中可以看出,速凝片急冷面衍射谱与铸锭

相比发生了很大变化,2:14:1 相的(004), (006), (008), (0010) 衍射峰很强, (410) 面和 (411) 面的衍射峰很弱,表明凝固时 2:14:1 相的晶粒沿<00l> 方向择优生长,表现出强烈 c 轴择优取向,此结果与前人的报道一致<sup>[2,6]</sup>. 而速凝片的自由面的衍射图谱显示,自由面仍然保持(410)面和(411)面的衍射峰最强,其中原因与合金成分和工艺参数有很大关系<sup>[12]</sup>. 根据 Chin 等人的计算方法<sup>[13]</sup>,可以用以下公式计算 2:14:1 相沿<00l> 方向的取向度 ρ,

$$\rho = \left[ \frac{(P - P^0)}{(1 - P^0)} \right] \times 100\%, \quad (3)$$

其中

$$P = \sum I(00l) / \sum I(hkl), \quad (4)$$

$$P^0 = \sum I^0(00l) / \sum I^0(hkl). \quad (5)$$

我们计算了速凝片急冷面和自由面的取向度随 Dy 含量的变化规律,如图 11 所示. 由图 11 可知,随着 Dy 含量的增加,沿 c 轴取向度先增加后减小,当 Dy 含量 1.5% 左右时,速凝片具有最优的<00l> 方向取向度,表明适量的 Dy 能促进条带柱状晶的生长,细化晶粒尺寸,这与速凝片的微观组织结构分析一致 (见图 2 与图 3).

图 12 所示为无 Dy 添加的速凝条带显微组织结构,在急冷面出现一层细小的等轴晶区域,在适量

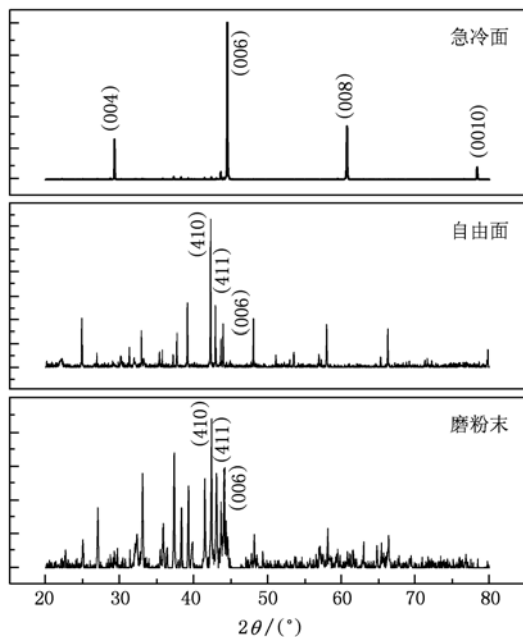


图 10  $x=1.7\%$  的速凝片急冷面 (cooling surface)、自由面 (free surface) 和气流磨粉末 (fine powder) 的 XRD 谱

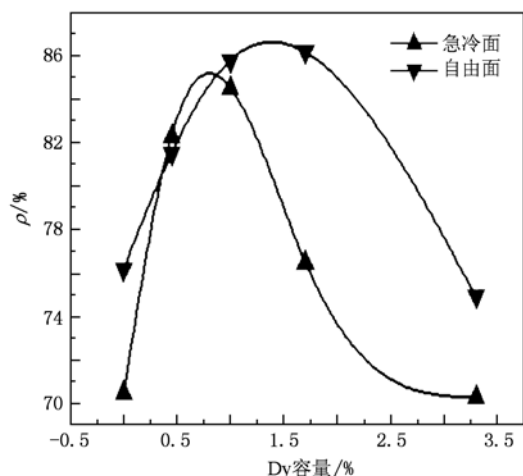


图 11 速凝片急冷面和自由面的取向度随 Dy 含量的变化规律曲线

Dy 含量的条带中观察到的这种区域很少,这对后续制备高性能磁体有重要的影响. 速凝条带微观结构的变化和 Dy 元素进入主相  $Nd_2Fe_{14}B$  的晶格,取代 Nd 的位置形成  $Dy_2Fe_{14}B$  的量有很大关系. 影响条带微观结构的主要因素有形核速率,温度梯度,热流方向. 条带沿  $c$  轴织构的成因机理主要是速凝片在运动的辊面上生长,由于在辊面上运动的钢液本身的黏滞阻力以及钢液与辊面的之间的摩擦阻力,特别是  $Nd_2Fe_{14}B$  相形成之后,条带与辊面的摩擦力

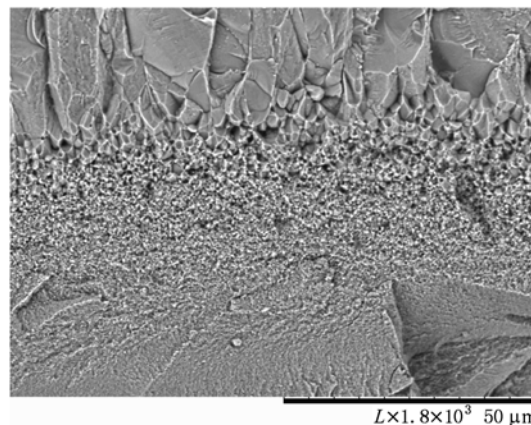


图 12 所示为无 Dy 添加的速凝条带急冷面扫描电镜照片

将使条带受到沿辊面切向方向的强大的拉应力,这使晶体发生范性形变,这种沿切向方向的拉伸形变是织构的形成根本原因<sup>[12]</sup>. 适量的 Dy 的添加是有助于形核速率的提高,增加在凝固过程中的过冷度,从而提高了柱状晶的生成能力,使晶粒尺寸得到细化. 同时,适量的  $Dy_2Fe_{14}B$  相的形成能增加了钢液的黏滞阻力以及钢液与辊面的之间的摩擦阻力,所以能提高条带的取向度. 但是,过量的  $Dy_2Fe_{14}B$  相的形成,使钢液的流动性也变差,减弱了柱状晶沿热流方向生长的能力,即沿  $c$  轴生长的方向,这是不利于织构的形成,原因是 Dy 进入主相  $Nd_2Fe_{14}B$  的晶格,造成了晶格畸变<sup>[9]</sup>. 另外,此种因素占主要作用也会减弱形成织构的过程中的晶粒的转动能力,从而取向度也会减小.

### 3.4. Dy 元素对钕铁硼磁粉的抗氧化能力影响

控制磁体中的氧含量,是制备高性能磁体的关键因素之一. 常用手段是采用无氧线生产工艺,即在

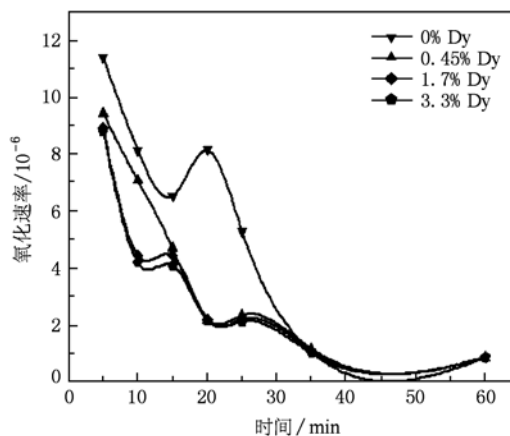


图 13 氢破后磁粉氧化速率曲线

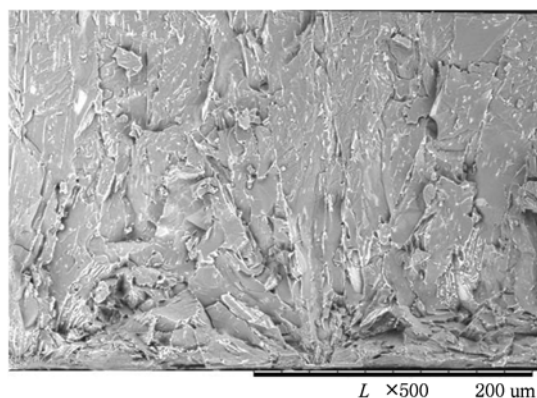


图 14 添加 Dy 为 1.7at% 的速凝条带贴辊面 SEM

制备过程中冲入保护气体( $N_2$ ),避免磁粉与空气的接触.然而此法不能完全防止磁粉氧化.因此,提高磁粉本身的抗氧化能力显得非常重要.本文测量了不同 Dy 含量的速凝片在氢破处理之后,暴露在空气之中的氧化速率.如图 13 所示,Dy 含量增加到 1.7at% 的时候,氢破后磁粉的抗氧化能力明显增强.主要原因,适量的 Dy 的添加,改善了条带的微观组

织,细化了柱状晶结构,使富 Nd 相分布更加弥散,细小的等轴晶颗粒减少,如图 14 所示.图 14 是 Dy 含量增加到 1.7at% 时,贴辊面 SEM 图.图 14 表明,在贴辊面基本观察不到细小的等轴晶区域.另外微观结构均匀的条带,氢破之后,磁粉的尺寸均匀性变好,这些因素都有利于提高磁粉的抗氧化性.同时,这个结果和条带的微观结构变化规律一致.

#### 4. 结 论

本文采用近快速凝固技术,制备了不同 Dy 含量的速凝片,研究了其微观结构及其相关性能的变化规律.得到随着添加 Dy 量的增加,速凝片的厚度减小,分布的均匀性增强. Dy 添加量达到 1%—2% (at%) 时,能使速凝片的微观组织得到优化,促进柱状晶的生长,同时能细化晶粒,增强条带急冷面沿  $c$  轴织构.并且 Dy 的添加能抑制急冷面的等轴晶的生成,提高氢破后磁粉的抗氧化能力.以上因素都是有利的制备高性能烧结钕铁硼.

- [1] Sagawa M, Fujimura S, Togawa M, Matsuura Y 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 2083
- [2] Bernardi J, Fidler J, Sagawa M, Hirose Y 1998 *J Appl. Phys.* **83** 63966
- [3] 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]
- [4] 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]
- [5] Pei W I, He C S, Lian F Z, Zhou G Q, Yang H C 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **239** 475
- [6] Liu H Q, Wang B, Han G B, Gao R W 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **285** 23
- [7] Li X M, Liu T, Guo Z H, Zhu M G, Li W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3824 (in Chinese) [李岫梅、刘涛、郭朝晖、朱明刚、李卫 2008 物理学报 **57** 3824]
- [8] Ma B M, Bounds C O 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 6471
- [9] Zhang R, Liu Y, Gao S J, Xie Z, Tu M J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 526 (in Chinese) [张然、刘颖、高升吉、谢治、涂铭旌 2008 物理学报 **57** 526]
- [10] Zhou S Z, Dong Q F 2004 *Super Power Permanent Magnets-Rare Earth Ferrite Permanent Magnetic Material* (Second Edition) (metallurgical industry Press) p503 (in Chinese) [周寿增、董清飞 2004 超强永磁体-稀土铁系永磁材料(第2版)(冶金工业出版社)第503页]
- [11] Zhou S Z, Dong Q F 2004 *Super Power Permanent Magnets-Rare Earth Ferrite Permanent Magnetic Material* (Second Edition) (metallurgical industry Press) p162 (in Chinese) [周寿增、董清飞 2004 超强永磁体-稀土铁系永磁材料(第2版)(冶金工业出版社)第162页]
- [12] Zhu M G 2004 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: China Iron & Steel Research Institute Group) (in Chinese) [朱明刚 2004 博士学位论文(北京:钢铁研究总院)]
- [13] Chin T S, Huang M P, Tsai D S 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 5531

# Effect of Dy additive on microstructure and magnetic properties of rapidly solidified Nd-Fe-B strips\*

Ding Yong<sup>†</sup> Chen Ren-Jie Guo Shuai Liu Xing-Ming Lee Dong Yan A-Ru

(Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Zhe Jiang Province Key Laboratory of Magnetic Materials and Application Technology, Ningbo 315201, China)

(Received 12 April 2010; revised manuscript received 13 August 2010)

## Abstract

Sintered Nd-Fe-B magnets made from strip cast alloys have been studied extensively owing to their strong permanent magnetic properties. Up to now the studies mainly focus on technology parameters of strip casting, including casting temperature, wheel speed and phase transition temperature and so on. However, microstructure and properties of rapidly solidified strips could be influenced by the composition of alloy. In this work, the effects of added Dy element on microstructures and properties of Nd-Fe-B rapidly solidified strips have been investigated. The strips had a pronounced texture of the tetragonal  $T_1$  (2:14:1) phase as shown by the prominent (00 $l$ ) peaks at wheel surface. The alignment coefficient of the strips was the highest when Dy content ranged from 1 to 2at%. This is the result of the microstructure of strips being optimized through an appropriate amount of Dy addition. At the same time, the volume fraction of isotropic crystal decreased as Dy content increased. It revealed that the oxidation speed decreased with increasing Dy content.

**Keywords:** strip casting, texture, microstructure, hydrogen decrepitation

**PACS:** 71.20.Gj, 81.05.-t, 81.20.EV

---

\* Project supported by the Ningbo City Scientific and Technological (Grant No. 2008B10024), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Y407174), and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010B34601).

<sup>†</sup> E-mail: dingyong@nimte.ac.cn