

烧结 $\text{Nd}_{25.5}\text{Dy}_{6.5}\text{Co}_{13}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{M}_{1.05}\text{B}_{0.98}$ 磁体 温度稳定性和力学性能研究*

徐吉元 张家滕 孟睿阳 陈红升 方以坤 董生智† 李卫

(钢铁研究总院有限公司, 功能材料研究院, 北京 100081)

(2022 年 10 月 25 日收到; 2023 年 1 月 2 日收到修改稿)

本文采用速凝甩带-氢破-气流磨-取向成型-烧结回火等工序, 同时添加 Dy 和 Co 元素, 制备了烧结 $\text{Nd}_{25.5}\text{Dy}_{6.5}\text{Co}_{13}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{M}_{1.05}\text{B}_{0.98}$ 磁体 (Co13 磁体), 室温下磁能积 $(BH)_{\text{max}} = 30.88 \text{ MGOe}$, 矫顽力 $H_{\text{cj}} = 19.01 \text{ kOe}$. 与 $\text{Nd}_{30}\text{Dy}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{M}_{1.05}\text{B}_{0.98}$ (35SH) 磁体相比, Co13 磁体的室温磁性能略低, 但温度稳定性显著提升, 剩磁温度系数 α 从 $-0.136 \text{ \%/}^\circ\text{C}$ 提升至 $-0.065 \text{ \%/}^\circ\text{C}$ (室温— 180°C); 居里温度 T_{C} 从 310°C 升高至约 454°C ; 最高使用温度 T_{W} 从 165°C 提升到约 200°C . 力学性能测试和断口分析表明, Co13 磁体中由于 Co 含量较高, 主相晶粒发生解理断裂的比例提高, 抗弯强度与 35SH 磁体相比, 虽然有所降低, 但是仍为 2:17 型 Sm-Co 磁体的近 2 倍. Co13 磁体发生解理断裂的原因, 可能是 Co 元素在 2:14:1 主相中择优取代 Fe, 导致晶格畸变, 降低了主相晶粒强度. 微观组织分析表明, Co13 磁体晶界相中存在高 Co 区, 其成分接近 $(\text{Nd}, \text{Dy})(\text{Fe}, \text{Co})_3$, 这可能是导致矫顽力较低的原因之一.

关键词: 烧结 Nd-Fe-B, 温度稳定性, 最高使用温度, 力学性能

PACS: 75.50.-y, 75.50.Ww

DOI: 10.7498/aps.72.20222045

1 引言

烧结 Nd-Fe-B 永磁材料由于具有优异的综合磁性能和性价比被广泛应用于新能源汽车、风力发电和工业机器人等高新技术领域^[1-5]. Matsuura^[6] 在 2006 年报道了磁能积 $(BH)_{\text{max}} = 59.5 \text{ MGOe}$ (474 kJ/m^3) 超高性能烧结 Nd-Fe-B 磁体研制成功, 这已非常接近钕铁硼磁体的理论磁能积. 但是由于烧结 Nd-Fe-B 磁体的居里温度 T_{C} 较低 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的 T_{C} 约为 312°C), 温度稳定性较差 (在室温— 100°C , 剩磁温度系数 α 为 -0.09 至 $-0.12 \text{ \%/}^\circ\text{C}$), 致使其在高温电机、精密仪表等领域的应用受到了很大的限制^[7-9]. 2:17 型 Sm-Co 磁体虽然具有良好温度稳定性, 剩磁温度系数为 -0.03 至 $-0.04 \text{ \%/}^\circ\text{C}$

(室温— 100°C), 但是存在磁能积较低和力学性能较差的问题^[10-12]. 因此开发具有高磁性能、高温稳定性 Nd-Fe-B 磁体具有重要的现实意义.

研究表明^[13,14], 采用 Co 取代 Fe, 可以提高 Nd-Fe-B 磁体的温度稳定性. 这是因为 Co 主要占据 2:14:1 主相中 $8j_1$ 晶位, 形成的 $\text{RE}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 中 3d-3d 交换耦合作用是 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的 3 倍, 将显著提高磁体的居里温度 T_{C} . 但是 $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 化合物的磁晶各向异性场 H_{A} 低于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 在室温— 200°C 内, $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 的 H_{A} 比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 低 30%—40%, 将会导致磁体的矫顽力降低. 采用重稀土元素 (HRE) 取代 Nd, 可形成具有高的磁晶各向异性场 H_{A} 的 $\text{HRE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相, 因而可以提高磁体的矫顽力^[15-17]; 在 $\text{HRE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相中, 重稀土原子磁矩与 Fe 原子磁矩反平行排列, 在 -100 — $+200^\circ\text{C}$

* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFB3502900) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dong_shengzhi@163.com

温度区间内, 饱和磁化强度 M_s 随温度升高而升高, 即温度系数为正, 这与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 趋势相反, 因此重稀土元素的添加可以降低剩磁温度系数^[18,19]. 然而, $\text{HRE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相的饱和磁化强度 M_s 较低, 过多的添加会不可避免地带来磁能积的降低. Li 等^[20]通过铸锭+球磨工艺的制备了成分为 $(\text{Nd}_{0.6}\text{Dy}_{0.4})_{16}(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{78}\text{B}_6$ 的烧结 Nd-Fe-B 磁体, 剩磁温度系数 $\alpha = -0.028\%/^\circ\text{C}$ (20—100 $^\circ\text{C}$), 剩磁 $B_r = 9.5$ kGs, 矫顽力 $H_{cj} = 15$ kOe, 最大磁能积 $(BH)_{\max} = 20$ MGOe. Kablov 等^[21]研究表明 $(\text{Nd}_{0.52}\text{Dy}_{0.48})_{15}(\text{Fe}_{0.66}\text{Co}_{0.34})_{76}\text{Al}_1\text{B}_6$ 磁体的剩磁温度系数 $\alpha = -0.02\%/^\circ\text{C}$ (20—100 $^\circ\text{C}$), $B_r = 6.7$ kGs, $H_{cj} = 11.3$ kOe, $(BH)_{\max} = 8.8$ MGOe. 通过上述研究可以看出, 在烧结 Nd-Fe-B 中同时添加重稀土 Dy 和 Co, 磁体的剩磁温度系数甚至可以优于 2:17 型 Sm-Co 磁体. 烧结 Nd-Fe-B 磁体具有高温稳定性必要条件是居里温度 T_c 和矫顽力 H_{cj} 都要高, 采用 Co 和重稀土 Dy 元素的协同添加, 同时利用速凝甩带等新工艺获得优良的合金组织, 有望制备出温度稳定性更加优异的磁体.

烧结 Nd-Fe-B 磁体在使用中通常会受到振动、冲击或挤压等作用, 因此其力学性能也应该引起足够的重视. 前期研究已表明, 少量的 Dy 和 Co 等元素的添加将会影响磁体的力学性能^[22–25], 而对于同时含有较多 Dy 和 Co 磁体的力学性能尚无相关报道.

本文同时添加质量分数分别为 6.5% 和 13% 的 Dy 和 Co 部分取代 Nd 和 Fe, 采用速凝甩带-氢破-气流磨-取向成型-烧结回火等工序, 制备了烧结 $\text{Nd}_{25.5}\text{Dy}_{6.5}\text{Co}_{13}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{M}_{1.05}\text{B}_{0.98}$ 磁体, 对磁体的磁稳定性、微观组织结构和力学性能进行了深入研究, 为高温稳定性 (Nd, Dy)-(Fe, Co)-B 系磁体的推广应用奠定了一定的基础.

2 实 验

为了与普通烧结 Nd-Fe-B 磁体对比, 本文设计了两种配方, 配方成分分别为 $\text{Nd}_{25.5}\text{Dy}_{6.5}\text{Co}_{13}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{M}_{1.05}\text{B}_{0.98}$, $M=\text{Cu}, \text{Al}, \text{Zr}$, (% 质量分数, 下同)(记作 Co13 磁体) 和 $\text{Nd}_{30}\text{Dy}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{M}_{1.05}\text{B}_{0.98}$ (记做 35SH 磁体). 同时, 选取 2:17 型钐钴磁体 (牌号^[26,27]为 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -28 H) 作为对比样品, 记做 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体. 通过速凝工艺制备 Co13 和 35SH

合金甩带, 并通过氢破碎和气流磨工艺制备合金粉末, 粉末的平均粒径为 3.2 μm , 然后通过取向成型和冷等静压制备生坯, 取向磁场为 2T, 等静压压力为 220 MPa, 然后将生坯进行真空烧结和回火. Co13 磁体的烧结工艺为 1070 $^\circ\text{C}$ 保温 4 h, 一级回火工艺为 900 $^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 二级回火工艺为 520 $^\circ\text{C}$ 保温 3 h. 35SH 磁体的烧结工艺为 1050 $^\circ\text{C}$ 保温 4 h, 一级回火工艺为 880 $^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 二级回火工艺为 480 $^\circ\text{C}$ 保温 3 h.

采用 NIM-6500 C 型闭路磁性能测量仪测试不同温度下的退磁曲线, 样品尺寸为 $\Phi 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$. 使用 STA443F3Jupiter 同步热分析仪测试样品失重曲线 TG(测试时加载磁场), 然后做失重曲线的一阶微分曲线 DTG 获得居里温度 T_c . 采用 JSM-7200F 扫描电子显微镜 (SEM) 配备 Oxford X-MaxN 能谱探测系统 (EDS) 对磁体的显微组织进行观察. 应用三点弯曲试验方法测试磁体的抗弯强度, 样品尺寸为 5 mm $\times$ 6 mm $\times$ 19 mm, 测量跨距为 14.5 mm, 取向方向沿 19 mm 方向. 采用 GB/T 7314—2017 标准测试样品的抗压强度, 样品尺寸为 $\Phi 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, 取向方向沿样品的轴向. 使用 Qness 全自动显微硬度计测量样品的维氏硬度.

样品的开路磁通使用 HT707 磁通计和亥姆霍兹线圈组合测试, 样品尺寸为 $\phi 10\text{ mm} \times 7\text{ mm}$. 不可逆磁通损失 (以下简称磁损) 的测量: 首先对热退磁状态的样品进行饱和充磁, 测量样品在室温下的开路磁通 $\phi(T_0)$, 然后将样品放入烘箱中加热保温, 保温温度为 T_1 , 时间为 2 h, 保温结束后将样品取出, 冷却至室温, 再次测量其在室温下的开路磁通 $\phi(T_1)$. 磁体在 T_1 温度的不可逆磁通损失 $h_{\text{irr}}(T_1)$ 按如下公式计算:

$$h_{\text{irr}}(T_1) = \frac{\phi(T_1) - \phi(T_0)}{\phi(T_0)} \times 100\%.$$

3 结果与讨论

3.1 磁性能和微观组织

磁性能检测表明, Co13 磁体 25 $^\circ\text{C}$ 磁性能为: $B_r = 11.33$ kGs, $H_{cj} = 19.01$ kOe, $(BH)_{\max} = 30.88$ MGOe; 35SH 磁体 25 $^\circ\text{C}$ 磁性能为: $B_r = 12.00$ kGs, $H_{cj} = 20.23$ kOe, $(BH)_{\max} = 34.78$ MGOe; $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁

体 25 ℃ 磁性能为: $B_r = 10.70$ kGs, $H_{cj} > 24$ kOe, $(BH)_{\max} = 27.80$ MGOe. $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体由于矫顽力较大, 超过 NIM-6500C 测量设备所能加载的最大磁场, 且非本文探讨重点, 因此未进行准确值测量. 可以看出 3 种磁体室温的磁能积 35SH 磁体最大, 而矫顽力则 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体最大. 三种磁体在不同温度下的退磁曲线和不同温度区间内的剩磁温度系数 α 如图 1 所示. 从图 1 可以看出, 3 种磁体的剩磁 B_r 和矫顽力 H_{cj} 随温度的升高而降低. 图 1(d) 为 3 种磁体在不同温度区间内的剩磁温度系数变化图, 表 1 列出了具体数据, 可以看出, 3 种磁体

的剩磁温度系数都随温度升高而增大. $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 的剩磁温度系数最低, 25—180 ℃ 温度区间内 $\alpha = -0.038\%$ /℃, Co13 剩磁温度系数介于两种磁体之间, 25—180 ℃ 温度区间内 $\alpha = -0.065\%$ /℃, 35SH 的剩磁温度系数最大, 且随温度区间的扩大, 与 Co13 磁体的差值越大, 25—180 ℃ 温度区间内 $\alpha = -0.136\%$ /℃, 是 Co13 磁体的 2 倍多.

图 2 给出 3 种磁体在不同温度下的磁性能变化及 Co13 和 35SH 的 DTG 曲线. 从图 2(a) 可以看出, 室温下 35SH 磁体的 B_r 和 $(BH)_{\max}$ 最大, 在 110 ℃ 时, Co13 磁体与 35SH 磁体的 B_r 相等,

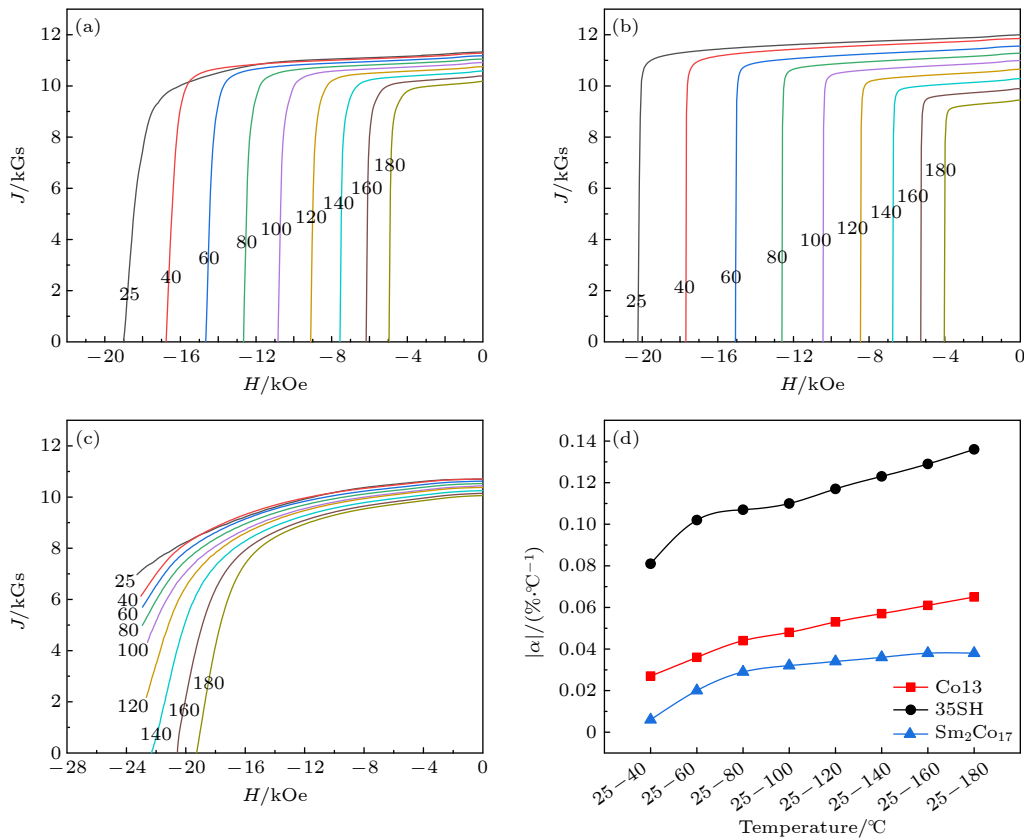


图 1 样品在不同温度下的退磁曲线和剩磁温度系数随温度区间的变化 (a) Co13 的退磁曲线; (b) 35SH 的退磁曲线; (c) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 的退磁曲线; (d) 剩磁温度系数随温度的变化

Fig. 1. Demagnetization curve and remanence temperature coefficient of samples at different temperatures: (a) Demagnetization curve of Co13 magnet; (b) demagnetization curve of 35SH magnet; (c) demagnetization curve of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ magnet; (d) remanence temperature coefficient.

表 1 样品在不同温度区间内的剩磁温度系数 $\alpha(\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$

Table 1. Remanence temperature coefficient α in different temperature ranges($\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$).

Sample	Temperature ranges/℃							
	25—40	25—60	25—80	25—100	25—120	25—140	25—160	25—180
Co13	-0.027	-0.036	-0.044	-0.048	-0.053	-0.057	-0.061	-0.065
35SH	-0.081	-0.102	-0.107	-0.110	-0.117	-0.123	-0.129	-0.136
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	-0.006	-0.020	-0.029	-0.032	-0.034	-0.036	-0.038	-0.038

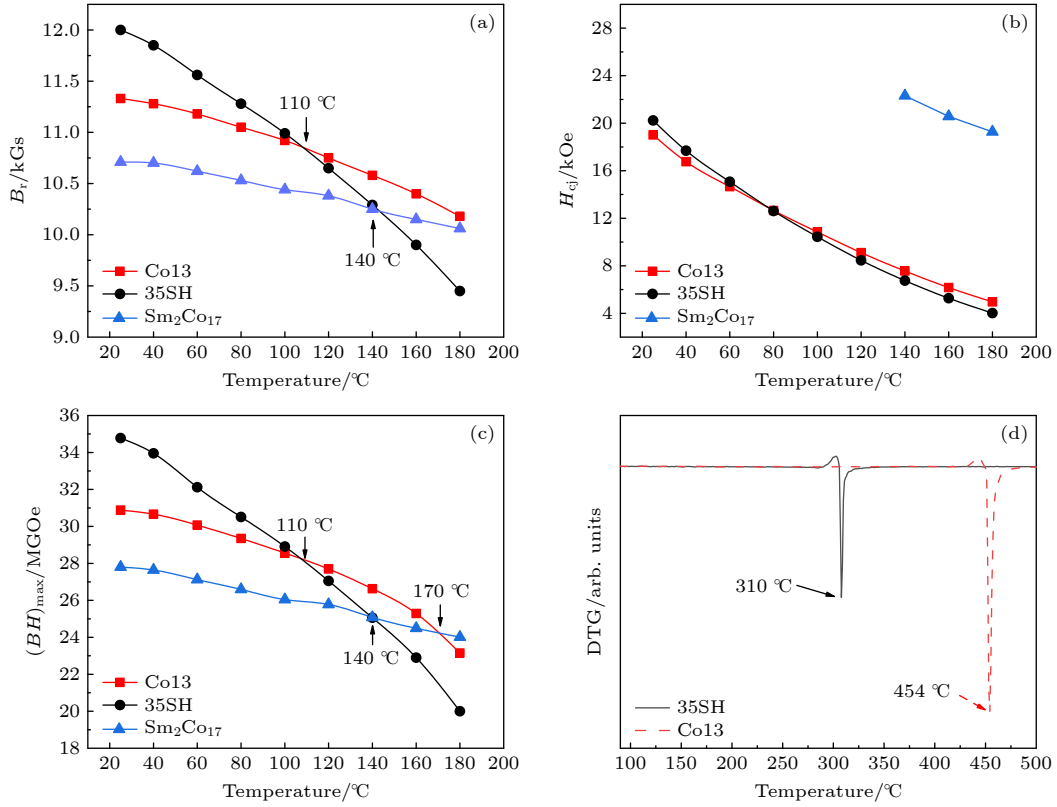


图2 磁性能随温度变化曲线和DTG曲线 (a) B_r 随温度变化曲线; (b) H_{cj} 随温度变化曲线; (c) $(BH)_{max}$ 随温度变化曲线; (d) DTG 曲线

Fig. 2. Magnetic properties at different temperatures and DTG curve: (a) B_r at different temperatures; (b) H_{cj} at different temperatures; (c) $(BH)_{max}$ at different temperatures; (d) DTG curve.

在高于 110 $^{\circ}\text{C}$ 以后, Co13 磁体的 B_r 高于另外两种磁体. 从图 2(b) 可以看出, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体的矫顽力 H_{cj} 在各个温度均远高于两种磁体, 35SH 磁体室温 H_{cj} 略高于 Co13, 当升高到 80 $^{\circ}\text{C}$ 之后, Co13 磁体的 H_{cj} 则略高于 35SH 磁体. 图 2(c) 可以看出, 在室温—110 $^{\circ}\text{C}$ 区间内, 35SH 的 $(BH)_{max}$ 最大, 在 110—140 $^{\circ}\text{C}$ 区间内, Co13 磁体 $(BH)_{max}$ 最大, 35SH 磁体次之, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体最小. 在高于 140 $^{\circ}\text{C}$ 后, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体 $(BH)_{max}$ 超过 35SH 磁体, 在高于 170 $^{\circ}\text{C}$ 后, 超过 Co13 磁体. 图 2(d) 显示, Co13 磁体的居里温度 T_C 约为 454 $^{\circ}\text{C}$, 而 35SH 磁体的 T_C 约为 310 $^{\circ}\text{C}$. 根据文献 [26,27] 可知, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体的 T_C 为 800—820 $^{\circ}\text{C}$.

稀土永磁材料在实际使用时常将磁体的不可逆磁通损失 h_{irr} (即磁损) 小于某个特定值对应的温度作为磁体的最高使用温度 T_W . 按照烧结钕铁硼国家标准定义 [28], 最高使用温度 T_W 是指长径比为 0.7 (即 $L/D = 0.7$, L 为长度, D 为直径) 磁体发生开路不可逆磁损 $h_{irr} \leq 5\%$ 的最高保温温度. 图 3 给出了 3 种磁体样品 h_{irr} 随温度变化图, 样品的长

径比为 7/10. 可以看出, 当温度低于 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 3 种磁体的磁损都较小, 随着温度的进一步升高, 35SH 磁体的磁损快速增大, 在约 165 $^{\circ}\text{C}$ 时磁损达到 5% (即 $T_W \approx 165$ $^{\circ}\text{C}$), 此时 Co13 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体的磁损仍然较低. 当温度升高到 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, Co13 磁体的磁损达到 5% (即 $T_W \approx 200$ $^{\circ}\text{C}$), 35SH 磁损则达到 20% 左右, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体的磁损仍然较低. 当温度到 240 $^{\circ}\text{C}$ 时, Co13 和 35SH 磁体都产生了

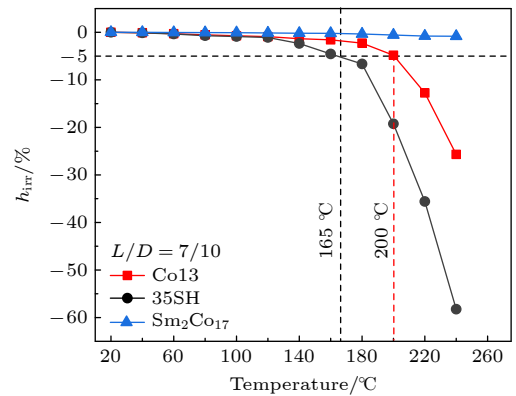


图3 样品的不可逆磁通损失随温度变化曲线

Fig. 3. Irreversible magnetic flux loss versus temperature.

较大的磁损, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体磁损仅为 1% 左右. 通过上述对比可以看到, 虽然室温下 Co13 磁体的矫顽力略低于 35SH 磁体, 但是 Co13 磁体的 T_W 却比 35SH 磁体高了约 35 °C.

图 4 为 Co13 磁体和 35SH 磁体的微观形貌图. 可以看出两种磁体的平均晶粒尺寸为 5—8 μm , Co13 磁体中的孔洞数量略少于 35SH 磁体. Co13 磁体的富稀土相比比例更高, 但薄层状晶界相相对略少. 由于 Co13 磁体配方中稀土总量比 35SH 磁体高 0.5%, Co13 磁体中拥有更多的富稀土相. 在烧结过程中, 富稀土相为液相, 可以促进磁体的收缩和致密, 因此 Co13 磁体中的孔洞更少. 图 5 给出了更大倍数的形貌图和磁体中 Nd/Dy/Co 元素的面扫图. 从图 5(a) 箭头所指位置可以看出, Co13 磁体中的 Co 元素在晶界中的含量差异明显. 白色箭头所指区域的 Co 含量较低, 而蓝色箭头所指区域 Co 含量较高. 为了定量分析磁体不同位置的元素含量, 在图 5 选取了 5 个位置进行了 EDS 元素含量分析, 结果见表 2. Co13 磁体晶界中低 Co 区

(点 1) 质量分数为 0.98%, 而高 Co 区 (点 2) 质量分数为 19.37%, 值得注意的是, 在高 Co 区中的稀土总量 (Nd+Dy 含量) 远小于低 Co 区. 若将高 Co 区 (点 2) 的质量分数换算成原子百分比, 则 (Nd, Dy): (Fe, Co) $\approx$ 1:3. 同时发现 Co13 主相区域 (点 3) 中 Co 质量分数为 13.06%, 与配方设计成分相当. 在 35SH 磁体中, 主相区域 (点 4) 的 Co 质量分数为 0.69%, 在晶界相中 Co 质量分数为 0.52%.

表 2 两种磁体在不同位置的 Nd/Dy/Fe/Co 元素含量 (%)

Table 2. Nd/Dy/Fe/Co element content of two magnets at different positions(%).

Samples	Positions	Elements content			
		Nd	Dy	Co	Fe
Co13	1	89.75	2.13	0.98	7.13
	2	39.52	6.77	19.37	34.34
	3	21.51	6.02	13.06	59.41
35SH	4	20.50	1.16	0.69	77.65
	5	79.20	0.90	0.52	19.38

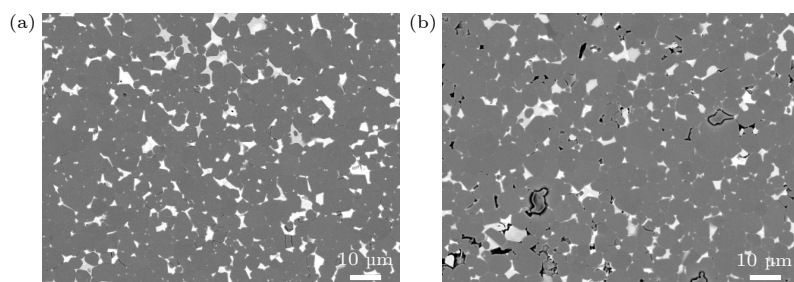


图 4 两种磁体的背散射形貌图 (a) Co13 磁体; (b) 35SH 磁体

Fig. 4. Backscattering topography of two magnets: (a) Co13 magnet; (b) 35SH magnet.

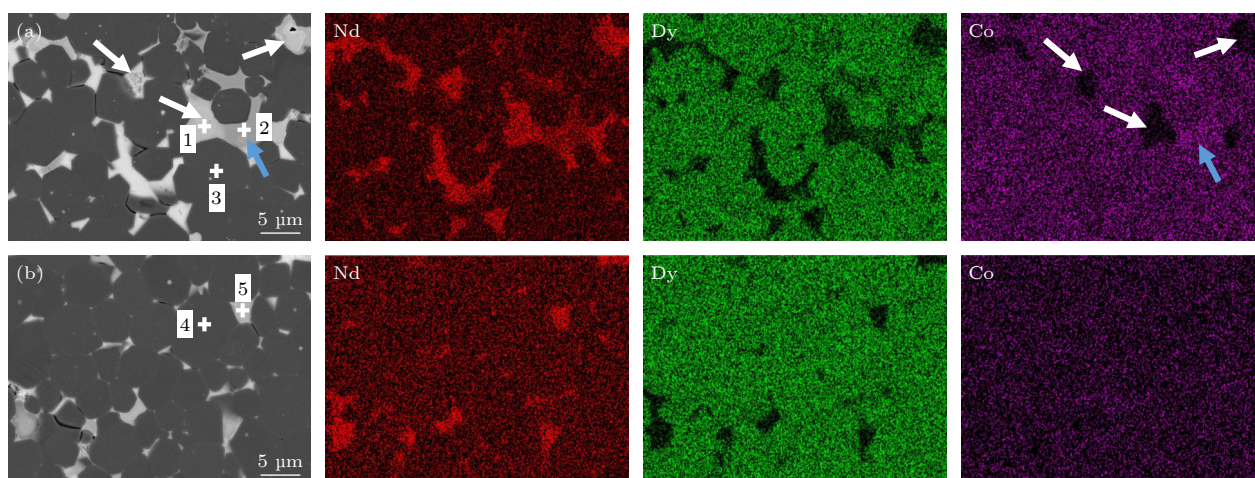


图 5 两种磁体的背散射形貌和元素面扫图 (a) Co13 磁体; (b) 35SH 磁体

Fig. 5. Backscattering morphology and element mapping scan of two magnets: (a) Co13 magnet; (b) 35SH magnet.

综合上述磁性能数据,可以发现 Co13 磁体具有良好的温度稳定性,其 α , T_C , T_W 与 Co 和 Dy 含量较低的 35SH 磁体相比都得到了大幅改善. 值得注意的是,虽然 Co13 磁体中重稀土元素 Dy 质量分数达 6.5%,而 35SH 磁体为 1.5%,但是其室温矫顽力 H_{cj} 却低于 35SH 磁体. 同时,Co13 磁体室温下的 B_r 和 $(BH)_{\max}$ 也是低于 35SH 磁体的. 从微观形貌图(图 4 和图 5)可知,Co13 磁体和 35SH 磁体的主相区域(图 5,点 3 和点 4)均存在 Dy 和 Co 元素. 这表明添加的 Dy 和 Co 元素进入了主相,形成了 $(Nd, Dy)_2(Fe, Co)_{14}B$ 主相. Co 取代 Fe,提高了主相的 T_C ,同时降低了 H_A ; Dy 取代 Nd,提高了主相的 H_A ,但同时也会降低饱和磁化强度 M_S . Co13 磁体中由于 Co 含量较高,抵消了 Dy 添加对主相 H_A 的提升作用,因而室温 H_{cj} 低于 35SH,同时由于 Dy 降低了主相的 M_S ,因此也使磁体的剩磁和磁能积降低. 另外,Co 元素在 Co13 磁体晶界相中的分布不均匀,高 Co 区域的成分接近 $(Nd, Dy)(Fe, Co)_3$. 相关研究指出,晶界中的 1:3 相可能是一种铁磁相^[29,30],降低晶界相的去磁耦合能力,导致 H_{cj} 降低. 另一方面,由于 Co13 磁体中以块状富稀土晶界相为主,主相晶粒之间缺乏薄层状晶界相的分隔,这可能是磁体 H_{cj} 降低的另一原因.

3.2 磁体的力学性能和断口形貌

表 3 列出了 3 种磁体的抗弯强度 (R_{bb})、抗压强度 (R_{mc}) 和显微硬度 ($HV_{0.5}$),每种力学性能指标均测试 3 个样品,并计算其平均值. 图 6 给出了 3 种磁体的力学性能和密度的对比. 从图 6(a) 可以看出,3 种磁体的抗弯强度 R_{bb} 差距较大,35SH 磁体抗弯强度最大,为 205 MPa,Co13 磁体次之,为 163 MPa,Sm₂Co₁₇ 磁体最低,仅为 85 MPa. 对比 3 种磁体的抗压强度 R_{mc} 和显微硬度 $HV_{0.5}$,可以看出相差较小. Co13 和 35SH 的力学性能对比可以发现,添加较多的 Dy 和 Co 元素后,磁体抗弯强度下降比较明显,降幅约 25%. 需要指出的是,Co13 磁体虽然抗弯强度低于 35SH,但是仍是 Sm₂Co₁₇ 磁体的近 2 倍. 图 6(b) 为 3 种磁体的密度,可以看出,添加 Co 和 Dy 元素后,磁体的密度显著提升,35SH 磁体密度为 7.52 g/cm³,Co13 磁体的密度则达到了 7.78 g/cm³. 与 Nd-Fe-B 磁体相比,Sm₂Co₁₇ 磁体密度更高,为 8.33 g/cm³.

图 7 为磁体抗弯样品的断口形貌图. 从图 7(a) 可以看出,Co13 磁体的断裂主要是发生在晶粒边界处,但同时发现在许多晶粒内部发生了解理断裂,可清晰观察到解理台阶(红色箭头所指区域),解理断裂在大尺寸晶粒和小尺寸晶粒均有发生.

表 3 磁体的抗弯强度、抗压强度和显微硬度
Table 3. Bending strength, compressive strength and Vickers hardness of magnets.

Samples	R_{bb}/MPa				R_{mc}/MPa				$HV_{0.5}$			
	1#	2#	3#	Avg.	1#	2#	3#	Avg.	1#	2#	3#	Avg.
Co13	162	167	159	163	800	815	814	810	665	677	661	668
35SH	210	200	206	205	841	845	849	845	625	630	611	622
Sm ₂ Co ₁₇	92	81	83	85	891	883	901	892	640	661	654	652

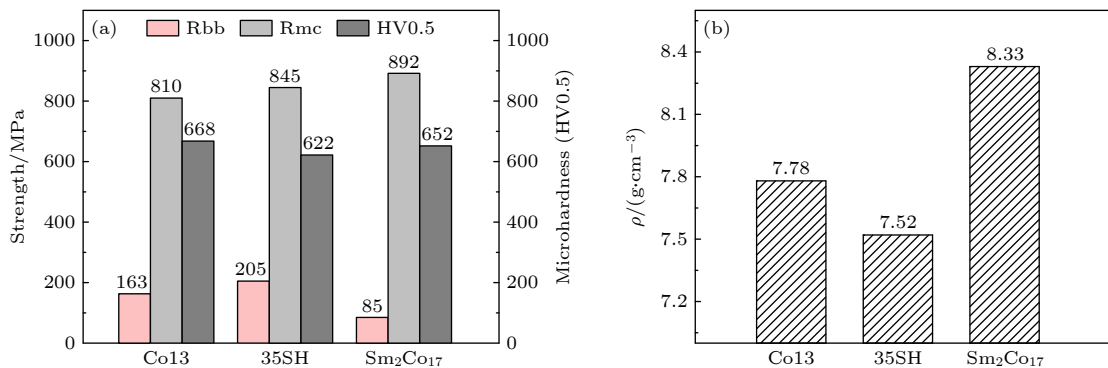


图 6 磁体的力学性能和密度 (a) 力学性能对比; (b) 密度对比

Fig. 6. Mechanical properties and density of magnets: (a) Comparison of mechanical properties; (b) comparison of density.

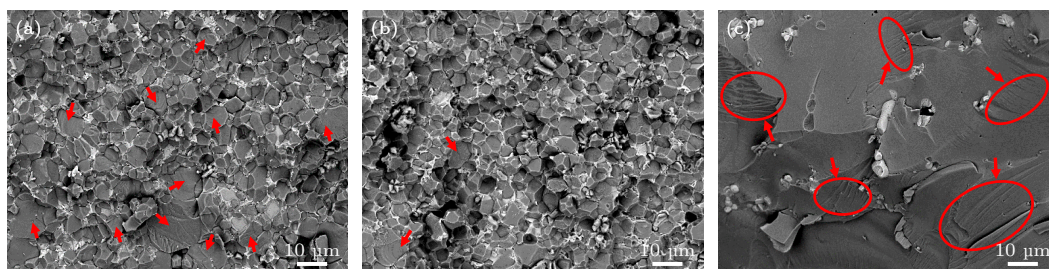


图 7 磁体抗弯样品断口形貌图 (a) Co13 磁体; (b) 35SH 磁体; (c) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体

Fig. 7. Fracture morphology of bending sample: (a) Co13 magnet; (b) 35SH magnet; (c) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ magnet.

35SH 磁体断口显示 (图 7(b)), 该磁体的晶粒大小比较一致, 断口呈现以沿晶界断裂为主, 少量尺寸偏大的晶粒内部发生解理断裂. 图 7(c) 为 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体的断口形貌, 可以看到 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体的晶粒尺寸很大, 晶粒内部存在大量解理台阶 (图中圆圈区域), 其断裂机制是以解理断裂为主.

Co13 磁体与 35SH 磁体相比抗弯强度 R_{bb} 降低了约 25%, 其原因可能是由于磁体中添加了较多 Co 元素, Co 存在择优取代现象, 即优先取代 2:14:1 主相中 Fe 原子的 $8j_1$ 晶位^[14], 而 Fe 原子在主相中共有 6 个晶位 ($4c$, $4e$, $8j_1$, $8j_2$, $16k_1$, $16k_2$), 导致晶格发生畸变, 降低了主相晶粒的强度. 当 Co 添加较少时, 主相晶粒强度的降低不明显, 磁体在强度更低的晶界处发生断裂. 而当 Co 元素添加较多时, 主相强度晶粒强度明显下降, 主相晶粒内部发生解理断裂, 宏观表现为磁体抗弯强度下降.

4 结 论

本文以 Dy 和 Co 同时添加的 $\text{Nd}_{25.5}\text{Dy}_{6.5}\text{Co}_{13}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{M}_{1.05}\text{B}_{0.98}$ 磁体为研究对象, 对磁体的温度稳定性和力学性能进行了研究, 具体结论如下.

1) 本实验制备的烧结 $\text{Nd}_{25.5}\text{Dy}_{6.5}\text{Co}_{13}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{M}_{1.05}\text{B}_{0.98}$ 磁体的室温磁性能为: $B_r = 11.33$ kGs, $H_{cj} = 19.01$ kOe, $(BH)_{\text{max}} = 30.88$ MGOe. 该磁体具备优良的温度稳定性, 室温—180 °C 温度区间内剩磁温度系数 $\alpha = -0.065$ %/°C, 居里温度 $T_C \approx 454$ °C, 最高使用温度 $T_W \approx 200$ °C. 与室温磁性能更高的 35SH 钕铁硼磁体相比, Co13 磁体的 α 降低了 1 倍, T_C 提高了 144 °C, T_W 提高了 35 °C. 当温度超过 110 °C 后, Co13 具有更高的 $(BH)_{\text{max}}$.

2) 烧结 $\text{Nd}_{25.5}\text{Dy}_{6.5}\text{Co}_{13}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{M}_{1.05}\text{B}_{0.98}$ 磁体的抗弯强度 $R_{bb} = 163$ MPa, 抗压强度 $R_{mc} = 810$ MPa, 显微硬度 $\text{HV}_{0.5} = 668$. 抗弯强度虽然比 35SH 磁

体低约 25%, 但是仍比 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 高约 2 倍. 磁体抗弯强度降低的原因可能是 Co 在主相中择优取代 Fe 原子, 导致晶格发生畸变, 使主相晶粒强度降低.

3) 微观组织分析表明, 烧结 $\text{Nd}_{25.5}\text{Dy}_{6.5}\text{Co}_{13}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{M}_{1.05}\text{B}_{0.98}$ 磁体中主相中 Co 质量分数约为 13.06%, 主相中 Co 取代 Fe 后, 降低磁晶各向异性场 H_A , 抵消的 Dy 取代 Nd 对主相 H_A 的提升作用, 这可能是磁体 H_{cj} 较低的原因之一. 晶界相中存在 Co 的不均匀分布现象, 高 Co 区域的成分接近 $(\text{Nd}, \text{Dy})(\text{Fe}, \text{Co})_3$. 晶界中 1:3 相的存在可能是导致磁体 H_{cj} 下降的另一原因.

参考文献

- [1] Brown D, Ma B M, Chen Z M 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **248** 432
- [2] Nakamura H, Hirota K, Shimao M, Minowa T, Honshima M 2005 *IEEE. T. Magn.* **41** 3844
- [3] Zhu M G, Sun X, Liu R H, Xu H B 2020 *Strateg. Study CAE* **22** 37 (in Chinese) [朱明刚, 孙旭, 刘荣辉, 徐会兵 2020 中国工程科学 **22** 37]
- [4] Hono K, Sepelhi-Amin H 2012 *Scripta Mater.* **67** 530
- [5] Coey J 2020 *Engineering* **6** 118
- [6] Matsuura Y 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **303** 344
- [7] Givord D, Li H S, Moreau J M 1984 *Solid State Commun.* **50** 497
- [8] Hu Z H, Cheng X H, Zhu M G, Li W, Lian F Z 2008 *Rare Metals* **27** 358
- [9] Gutfleisch O, Willard M A, Brück E, Chen C H, Sankar S G, Liu J P 2011 *Adv. Mater.* **23** 821
- [10] Kronmüller H, Goll D 2002 *Scripta Mater.* **47** 545
- [11] Machida H, Fujiwara T, Kamada R, Morimoto Y, Takezawa M 2017 *AIP Adv.* **7** 056223
- [12] Sun W 2015 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Central Iron & Steel Research Institute) (in Chinese) [孙威 2015 博士学位论文(北京: 钢铁研究总院)]
- [13] Zhou S Z, Guo C J, Hu Q, Li C H 1988 *J. Beijing Univ. Iron Steel Tech.* **10** 317 (in Chinese) [周寿增, 郭灿杰, 呼琴, 李春和 1988 北京钢铁学院学报 **10** 317]
- [14] ARAI S, SHIBATA T 1985 *IEEE T. Magn.* **21** 1952
- [15] Kronmüller H 1987 *Phys. Status Solidi B* **144** 385
- [16] Li L, Dong S Z, Han R, Song K K, Li D, Zhu M G, Li W, Sun W 2019 *J. Rare Earth* **37** 628

- [17] Sagawa M, Hirosawa S, Tokuhara K, Yamamoto H, Fujimura S 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 3559
- [18] Hirosawa S, Matsuura Y, Yamamoto H, Fujimura S, Sagawa M 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 873
- [19] Ma B M, Narasimhan, K, Hurt J 1986 *IEEE. T. Magn.* **22** 1081
- [20] Li W, Jiang L, Wang D, Sun T D, Zhu J H 1986 *J. Alloys Compd.* **126** 95
- [21] Kablov E N, Petrakov A F, Piskorskii V P, Valeev V A, Nazarova N V 2007 *Met. Sci. Heat Treat.* **49** 159
- [22] Jiang J H, Zeng Z P 1999 *Rare Metals Eng.* **28** 144 (in Chinese) [蒋建华, 曾振鹏 1999 稀有金属材料与工程 **28** 144]
- [23] Li W, Li A H, Wang H J, Pan W, Chang H W 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07A703
- [24] Wang H J, Li A H, Li W 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **307** 268
- [25] Wang H J, Li A H, Li W 2007 *Intermetallics* **15** 985
- [26] XB/T 507—2009 2: 17 Type Samarium Cobalt Permanent Magnetic Material (in Chinese) [XB/T 507—2009 2: 17型钐钴永磁材料]
- [27] GYB-2 2016 *Central Iron & Steel Research Institute* (in Chinese) [GYB-2 2016 钢铁研究总院]
- [28] GB/T 13560—2017 *Sintered Neodymium Iron Boron Permanent Magnets* (in Chinese) [GB/T 13560 2017 烧结钕铁硼永磁材料]
- [29] Wu Y Y, Skokov K, Schfer L, Maccari F, Aubert A, Xu H, Wu H C, Jiang C B, Gutfleisch O 2022 *Acta Mater.* **235** 118062
- [30] Popov A G, Kolodkin D A, Gaviko V S, Vasilenko D Y, Shitov A V 2018 *Met. Sci. Heat Treat.* **60** 528

Study on temperature stability and mechanical properties of sintered $\text{Nd}_{25.5}\text{Dy}_{6.5}\text{Co}_{13}(\text{Fe}, \text{M})_{\text{bal}}\text{B}_{0.98}$ magnet*

Xu Ji-Yuan Zhang Jia-Teng Meng Rui-Yang Chen Hong-Sheng
Fang Yi-Kun Dong Sheng-Zhi[†] Li Wei

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

(Received 25 October 2022; revised manuscript received 2 January 2023)

Abstract

The sintered $\text{Nd}_{25.5}\text{Dy}_{6.5}\text{Co}_{13}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{M}_{1.05}\text{B}_{0.98}$ magnet (Co13 magnet) and $\text{Nd}_{30}\text{Dy}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{M}_{1.05}\text{B}_{0.98}$ magnet (35SH magnet) are prepared by strip casting, hydrogen decrepitation, jet milling, orienting compression, sintering and annealing. The maximum energy product $(BH)_{\text{max}}$ and coercivity H_{cj} of Co13 magnet at room temperature are 30.88 MGOe and 19.01 kOe, which are lower than those of 35SH magnet. By adding Co and Dy, the remanence temperature coefficient α , curie temperature T_{C} , and max operating temperature T_{W} significantly increase from $-0.136\%/^{\circ}\text{C}$ to $-0.065\%/^{\circ}\text{C}$ (25–180 $^{\circ}\text{C}$), 310 $^{\circ}\text{C}$ to 454 $^{\circ}\text{C}$, and 160 $^{\circ}\text{C}$ to 200 $^{\circ}\text{C}$ respectively. Mechanical property test and fracture analysis show that owing to the high content of Co in the magnet, the proportion of cleavage fracture in the main phase grains increases, and the bending strength Rbb decreases compared with the Rbb of 35SH magnet, which is nearly twice that of 2:17 type Sm-Co magnet. The reason for Rbb decreasing might be that Co element preferentially replaces Fe in the 2:14:1 main phase, which leads the lattice to be distorted and the grain strength of the main phase to decrease. The microstructure analysis shows that there exists a high Co region in the grain boundary phase of Co13 magnet, and its composition is close to $(\text{Nd}, \text{Dy})(\text{Fe}, \text{Co})_3$, which might be one of the reasons for coercivity H_{cj} decreasing.

Keywords: sintered Nd-Fe-B, temperature stability, maximum operating temperature, mechanical Properties

PACS: 75.50.-y, 75.50.Ww

DOI: 10.7498/aps.72.20222045

* Project supported by the the National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFB3502900).

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



烧结Nd_{25.5}Dy_{6.5}Co₁₃Fe_{bal}M_{1.05}B_{0.98}磁体温度稳定性和力学性能研究

徐吉元 张家滕 孟睿阳 陈红升 方以坤 董生智 李卫

Study on temperature stability and mechanical properties of sintered Nd_{25.5}Dy_{6.5}Co₁₃(Fe, M)_{bal}B_{0.98} magnet

Xu Ji-Yuan Zhang Jia-Teng Meng Rui-Yang Chen Hong-Sheng Fang Yi-Kun Dong Sheng-Zhi Li Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 077502 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222045

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222045>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

CaZrO₃改性(Na, K)NbO₃基无铅陶瓷电学性能的温度稳定性

Temperature-stable electrical properties of CaZrO₃-modified (Na, K)NbO₃-based lead-free piezoceramics

物理学报. 2021, 70(19): 197701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210440>

晶界添加PrCu合金对(Pr, Nd, Dy)_{32.2}Co₁₃Cu_{0.4}Fe_{bal}B_{0.98}M_{1.05}磁体磁性能与微观组织的影响

Effect of Pr₈₀Cu₂₀ grain boundary addition on microstructure and magnetic properties of (Pr, Nd, Dy)_{32.2}Co₁₃Cu_{0.4}Fe_{bal}B_{0.98}M_{1.05} magnet

物理学报. 2022, 71(16): 167502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220406>

退火温度调控多层折叠石墨烯力学性能的分子动力学模拟

Manipulations on mechanical properties of multilayer folded graphene by annealing temperature: a molecular dynamics simulation study

物理学报. 2020, 69(19): 196102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200836>

U_{1x}Th_xO₂混合燃料力学性能的分子动力学模拟

Effects of Th doping on mechanical properties of U_{1x}Th_xO₂: An atomistic simulation

物理学报. 2021, 70(12): 122801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202239>

纳米多孔银力学性能表征分子动力学模拟

Characterization of nanoporous silver mechanical properties by molecular dynamics simulation

物理学报. 2018, 67(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172193>

纳米晶CoNiCrFeMn高熵合金力学性能的原子尺度分析

Mechanical performance analysis of nanocrystalline CoNiCrFeMn high entropy alloy: atomic simulation method

物理学报. 2022, 71(19): 199601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220733>