

添加 Nb 在快淬 NdFeB 永磁体中的作用研究*

张 然 刘 颖† 李 军 马毅龙 高升吉 涂铭旌

(四川大学材料科学与工程学院 成都 610064)

(2005 年 11 月 26 日收到 2006 年 5 月 15 日收到修改稿)

系统研究了 Nb 元素的添加对快淬 $(\text{Nd}, \text{Dy})_{1.5}\text{Fe}_{82.4-n}\text{Nb}_n\text{B}_{6.1}$ ($n = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 永磁体磁性能、温度特性及显微组织的影响. 结果表明, 少量 Nb 元素的添加可以在不显著影响剩磁的情况下较大幅度提高磁体的内禀矫顽力, 降低磁通不可逆损失. Nb 在 NdFeB 磁体中的作用是使晶粒细小化、均匀化、规则化, 提高交换耦合钉扎场 H_p , 减小材料内部的散磁场, 显著降低磁通不可逆损失, 改善 NdFeB 磁体在高温下的使用性能.

关键词: NdFeB, 磁性能, 温度特性, 显微组织

PACC: 7530

1. 引 言

NdFeB 永磁材料由于其高的磁能积而获得了广泛的研究和重视^[1,2]. 但由于其硬磁相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的居里温度较低(约 310℃), 剩磁温度系数和矫顽力温度系数较大, 限制了其在某些工作温度较高领域的应用.

近年来, 科学工作者们在改善 NdFeB 系永磁材料的温度特性方面进行了大量的研究. 理论和试验表明, Dy, Nb, Co 等合金元素的添加, 可以显著提高 NdFeB 永磁材料的温度特性, 提高其使用温度. 其中 Nb 元素的添加, 不仅可以提高合金的矫顽力, 而且可以细化晶粒, 改善合金的微观结构^[3,4], 因而受到了广泛的重视和研究. 但现有的文献资料多是研究 Nb 的添加对烧结 NdFeB 永磁材料磁性能和温度特性方面的影响, 而关于 Nb 的添加对快淬黏结 NdFeB 永磁材料的影响则少有报道.

本文采用熔体快淬法获得非晶薄带, 然后通过动态晶化热处理方法制备出了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 永磁粉, 系统地研究了 Nb 的添加对 $(\text{Nd}, \text{Dy})_{1.5}\text{Fe}_{82.4-n}\text{Nb}_n\text{B}_{6.1}$ ($n = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 系列合金室温磁性能、温度特性和显微组织的影响.

2. 实验方法

用 10 kg 真空感应炉熔炼名义成分为 $(\text{Nd}, \text{Dy})_{1.5}\text{Fe}_{82.4-n}\text{Nb}_n\text{B}_{6.1}$ ($n = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 的系列合金, 然后在真空熔炼快淬炉中采用熔体溢流法, 在氩气保护下制备快淬薄带样品, 最后将快淬薄带样品放入真空动态晶化炉中进行动态晶化热处理. 将晶化处理后的磁粉与环氧树脂按质量比 100:2.5 的比例混合压制成 $\Phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的标准试样, 密度为 6.0 g/cm^3 左右. 在 AMT-4 磁化特性自动测量仪上测定磁体磁性能, 用提拉亥姆赫兹线圈的方法测量磁体的磁通随温度的变化, 用 X 射线衍射仪 $\text{CuK}\alpha$ 辐射作相分析, 用 SPA400 原子力显微镜观察快淬薄带自由面微观结构.

3. 结果与讨论

3.1. 添加 Nb 对室温磁性能的影响

图 1 为 Nb 含量与 $(\text{Nd}, \text{Dy})_{1.5}\text{Fe}_{82.4-n}\text{Nb}_n\text{B}_{6.1}$ ($n = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 系列合金室温磁性能的关系曲线律. 由图 1 可见, Nb 元素部分取代 Fe 元素后 $(\text{Nd}, \text{Dy})_{1.5}\text{Fe}_{82.4-n}\text{Nb}_n\text{B}_{6.1}$ 合金的各项磁性能均呈现出有规律的变化. 剩磁 B_r 随着 Nb 含量的增加略有降

* 国家高新技术研究发展计划(批准号: 2004AA32G084), 新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-04-0873)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: liuying5536@163.com

低,说明少量 Nb 元素的添加对剩磁 B_r 不会产生显著影响;内禀矫顽力 H_{cj} 则随着 Nb 含量的增加有较大幅度的提高;磁能积 $(BH)_m$ 随 Nb 含量的增加先是有少量的降低,当 Nb 含量超过 1at% 时,由于退磁曲线方形度变差 $(BH)_m$ 开始大幅度降低。由于 Nb 元素的加入会产生非磁性相^[5],这些非磁性相夹杂在晶粒之间,它们的存在既稀释了整个磁体的磁性能,又将软硬磁相晶粒隔离开来,使晶粒间的交换耦合作用减弱,磁性能降低。所以过多的添加 Nb 元素会严重影响合金的综合磁性能,造成磁性能急剧下降。当 Nb 含量为 1at% 时,其综合磁性能最好,为 $B_r = 0.656T, H_{cb} = 438 \text{ kA/m}, H_{ci} = 974 \text{ kA/m}, (BH)_m = 73 \text{ kJ/m}^3$ 。

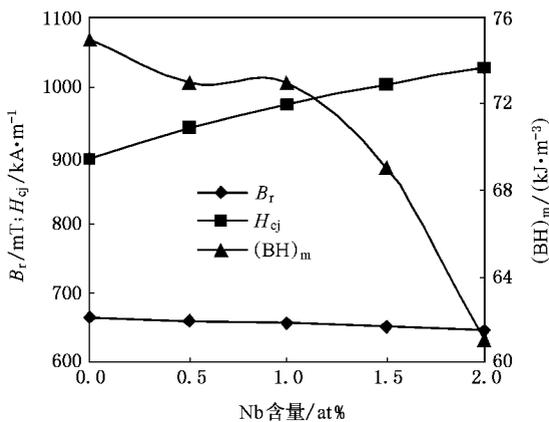


图 1 Nb 含量与 $(Nd, Dy)_{1.5}Fe_{82.4-n}Nb_nB_{6.1}$ 室温磁性能关系曲线

3.2. 添加 Nb 对温度特性的影响

永磁材料的热稳定性常用磁通不可逆损失来表征。磁通不可逆损失是指由室温开始、经过加热或冷却到达 T_1 后,又回到室温 T_0 时的开路磁通的变化率,即磁通不可逆损失

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

其中 $\phi(T_0)$ 为室温 T_0 时的开路磁通, $\phi'(T_0)$ 为当环境温度升高到 T_1 保温一段时间后恢复到 T_0 时的开路磁通。

我们分别在 80℃, 100℃, 120℃, 150℃, 170℃ 下对磁体 ($L/D = 1$) 进行了 2 小时环境测试,系统的研究了不同 Nb 含量 n 对 $(Nd, Dy)_{1.5}Fe_{82.4-n}Nb_nB_{6.1}$ ($n = 0, 0.5, 1, 1.5$) 系列合金磁通不可逆损失的影响,结果如表 1 所示。

由表 1 可以明显看出,随着 Nb 含量的增加,磁体的磁通不可逆损失明显降低,使用温度不断提高,耐高温性能不断改善。这种作用在 Nb 含量 n 为 1 时达到最大,170℃ 下 2 h 环境测试后的磁通不可逆损失仅为 3.81%。继续增加 Nb 的含量,磁体的磁通不可逆损失基本不再降低, D_3 和 D_4 合金在相同温度下的磁通不可逆损失基本相同。这说明添加 Nb 可以明显提高快淬 NdFeB 磁体的耐高温性能,使其能在更高的温度下长时间工作。

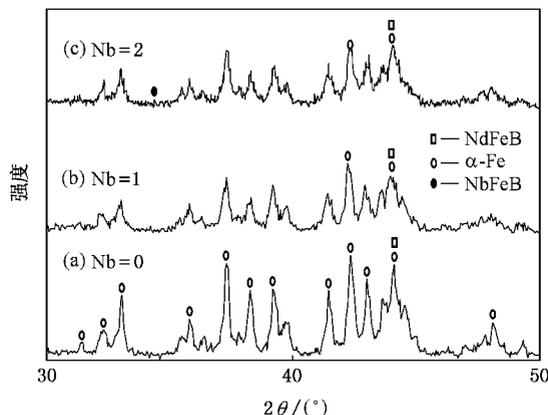


图 2 $(Nd, Dy)_{1.5}Fe_{82.4-n}Nb_nB_{6.1}$ ($n = 0, 1, 2$) 合金 XRD 衍射图谱 (a) Nb = 0; (b) Nb = 1; (c) Nb = 2

3.3. 添加 Nb 对显微组织的影响

图 2 为 $(Nd, Dy)_{1.5}Fe_{82.4-n}Nb_nB_{6.1}$ ($n = 0, 1, 2$) 系列合金的 XRD 衍射图谱。由图中可以看出,随 Nb

表 1 不同温度下 Nb 含量对磁通不可逆损失的影响

编号	Nb /at%	80℃磁通不可逆损失/%	100℃磁通不可逆损失/%	120℃磁通不可逆损失/%	150℃磁通不可逆损失/%	170℃磁通不可逆损失/%
D_1	0	0.87	2.69	4.34	5.39	7.23
D_2	0.5	0.89	0.92	2.78	4.56	5.59
D_3	1	0.91	0.93	1.85	2.83	3.81
D_4	1.5	0.94	0.96	1.93	2.82	3.77

的添加,衍射峰明显变宽,说明 Nb 的添加有细化晶粒的作用. 通过对比不同 Nb 含量合金的 XRD 衍射图谱,可以看出,随 Nb 含量的增加,在 35° 附近隐约出现一小峰. 经过仔细分析,此峰对应 NbFeB 相的 (200) 晶面,而且此峰并不属于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和 $\alpha\text{-Fe}$ 相,说明 Nb 的添加在合金中产生了 NbFeB 相. 这与 Chen 等人的研究^[5]相一致.

添加 Nb 对室温磁性能和温度特性的影响与条屑的显微组织差异相关. 周寿增等人^[6]认为,快淬纳米晶交换耦合永磁合金的反磁化过程是在较小的反磁化场作用下,首先在软磁相晶粒内部形成反磁化畴,随反磁化场增加,畴壁位移将遇到由于交换耦合作用引起的最大阻力峰,而当反磁化场增加到使畴壁能摆脱该阻力峰时,畴壁将发生大的不可逆位移,与之相对应的反磁化场,便是交换耦合钉扎场,即 H_{ci} . 故快淬纳米晶交换耦合永磁合金的矫顽力由交换耦合钉扎场确定. 交换耦合钉扎场,即矫顽力,表达式为

$$H_p = \frac{2K_1^H}{\mu_0 M_s} \times \frac{\delta_B^H}{\pi r_0} - N_{\text{eff}} M_s$$

其中 K_1^H 为硬磁相的磁晶各向异性常数, r_0 为软磁相晶粒尺寸. 可见交换耦合钉扎场,即矫顽力与硬磁相的各向异性场 $H_A^H \left(= \frac{2K_1^H}{\mu_0 M_s} \right)$ 成正比,与软磁相晶粒尺寸 r_0 成反比. $-N_{\text{eff}} M_s$ 为来自缺陷的内散磁场.

图 3 为 $(\text{Nd}, \text{Dy})_{1.5}\text{Fe}_{82.4-n}\text{Nb}_n\text{B}_{6.1}$ ($n = 0, 0.5, 1$) 合金自由面 AFM 照片. 从图中可以明显看出,不含 Nb 合金 $(\text{Nd}, \text{Dy})_{1.5}\text{Fe}_{82.4}\text{B}_{6.1}$ 的晶粒比较粗大,约为 50—100 nm,同时显微组织不均匀. 较大的晶粒组织使参与交换耦合作用的晶界区域的体积分数减小,同样使晶粒间的交换耦合等效场减弱,矫顽力明显偏低. Nb 含量为 0.5at% 的 $(\text{Nd}, \text{Dy})_{1.5}\text{Fe}_{81.9}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{6.1}$ 合金的晶粒尺寸约为 30—50 nm,晶粒相对比较细小,但显微组织仍不太均匀,存在较大晶粒和较小晶粒共存的现象. Nb 含量为 1at% 的 $(\text{Nd}, \text{Dy})_{1.5}\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$ 合金的晶粒尺寸约为 30 nm,晶粒细小,显微组织均匀,细小均匀的晶粒结构使磁体的钉扎效应增强,内散磁场降低,从而使矫顽力 H_{ci} 明显增大,而剩磁 B_r 降低不大. 而磁能积 $(\text{BH})_m$ 仍能保持一个较大数值,得到较好的磁性能.

同时,对比含 Nb 和不含 Nb 合金的自由面 AFM 照片,可以看出:不含 Nb 的 NdFeB 磁体中晶粒的大小及形状相差较大,存在部分晶粒形状不规则,晶粒之间接触较少. 而含 Nb 的 NdFeB 磁体其晶粒较均匀,多为圆形、条形等形状不规则或是尺寸过大、过小的晶粒大为减少甚至消失,晶粒之间结合较紧密,分布较均匀. 值得一提的是,由于晶粒形状圆滑,基本上没有尖角和棱状突出部分,可减小材料内部的散磁场,同样是提高温度稳定性和内禀矫顽力的因素.

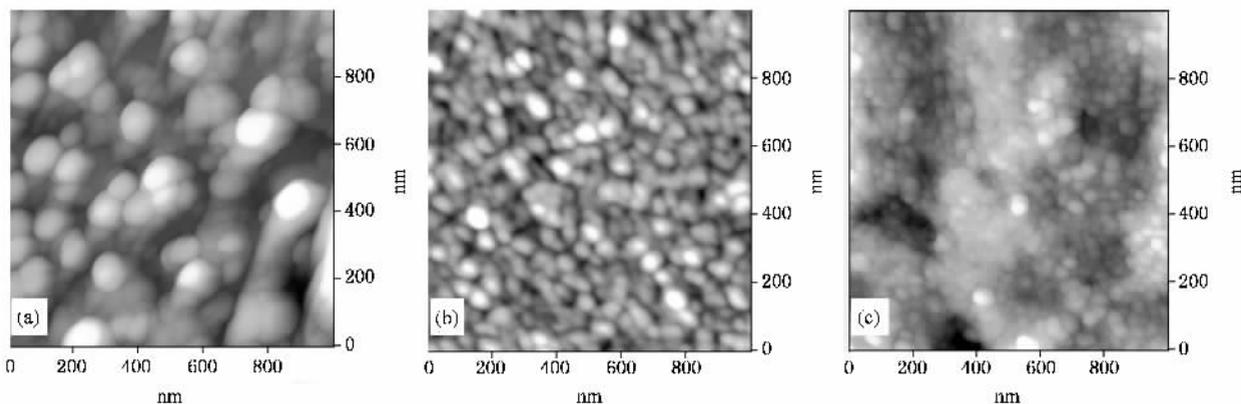


图 3 $(\text{Nd}, \text{Dy})_{1.5}\text{Fe}_{82.4-n}\text{Nb}_n\text{B}_{6.1}$ ($n = 0, 0.5, 1$) 合金自由面 AFM 照片 (a) $(\text{Nd}, \text{Dy})_{1.5}\text{Fe}_{82.4}\text{B}_{6.1}$ (b) $(\text{Nd}, \text{Dy})_{1.5}\text{Fe}_{81.9}\text{Nb}_{0.5}\text{B}_{6.1}$ (c) $(\text{Nd}, \text{Dy})_{1.5}\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$

4. 结 论

1. 少量 Nb 元素的添加可以在不显著影响剩磁

B_r 的情况下大幅度提高磁体的内禀矫顽力 H_{ci} , 当 Nb 元素含量为 1at% 时 $(\text{Nd}, \text{Dy})_{1.5}\text{Fe}_{81.4}\text{Nb}_1\text{B}_{6.1}$ 综合磁性能最好, 为 $B_r = 0.656\text{T}$, $H_{cb} = 438\text{ kA/m}$, $H_{ci} = 974\text{ kA/m}$ $(\text{BH})_m = 73\text{ kJ/m}^3$.

2. 随着 Nb 含量的增加,磁体的磁通不可逆损失明显降低,耐高温性能不断改善. 这种作用在 Nb 含量 n 为 1 at% 时达到最大,170°C 下 2 h 环境测试后的磁通不可逆损失仅为 3.81%. 继续增加 Nb 的含量,磁体的磁通不可逆损失基本不再降低.

3. Nb 元素在 NdFeB 磁体中的作用是使晶粒细小化、均匀化、规则化,晶粒之间结合更加紧密,提高交换耦合钉扎场 H_p ,减小材料内部的散磁场,显著降低磁通不可逆损失,改善了 NdFeB 磁体在高温下的使用性能.

[1] Kneller E F , Hawig R 1991 *IEEE Trans . Magn .* **27** 3588

[2] Skomski R , Coey J M D 1993 *Phys . Rev . B* **48** 15812

[3] Cheng W H , Li W , Li C J 2001 *Acta Metall . Sin .* **37** 87 (in Chinese)[成问好、李 卫、李传健 2001 金属学报 **37** 87]

[4] Cheng W H , Li W , Li C J 2001 *Acta Phys . Sin .* **50** 139 (in Chinese)[成问好、李 卫、李传健 2001 物理学报 **50** 139]

[5] Chen Z M , Wu Y Q , Kramer M J , Smith B R , Ma B M , Huang M Q 2004 *J . Magn . Magn . Mater .* **268** 105

[6] Zhou S Z , Dong Q F 1999 *Super Permanent magnets-Permanent*

Magnetic Material of Rare-earth and Iron System (Beijing : Metallurgy Industry) p407 (in Chinese)[周寿增、董清飞 1999 超强永磁体-稀土铁系永磁材料(北京:冶金工业出版社)第 407 页]

[7] Zhu M G , Pan W , Li W 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 1608 (in Chinese)[朱明刚、潘 伟、李 卫 2002 物理学报 **51** 1608]

[8] Zhu M G , Li W , Dong S Z *et al* 2001 *Acta Phys . Sin .* **50** 1600 (in Chinese)[朱明刚、李 卫、董生智等 2001 物理学报 **50** 1600]

Study on the role of Nb addition in rapid-quenched NdFeB permanent magnets^{*}

Zhang Ran Liu Ying[†] Li Jun Ma Yi-Long Gao Sheng-Ji Tu Ming-Jing

(Materials Science and Engineering College , Sichuan University , Chengdu 610064 , China)

(Received 26 November 2005 ; revised manuscript received 15 May 2006)

Abstract

The effect of Nb addition in rapid-quenched $(Nd, Dy)_{1.5}Fe_{82.4-n}Nb_nB_{6.1}$ ($n = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) permanent magnets on the magnetic properties, temperature characteristics and microstructure has been investigated. It is found that H_{cj} increases with increasing Nb content and the irreversible loss of magnetic flux decreases. Nb addition results in smaller grains and more homogeneous and regular grain structure. It is considered that Nb addition may enhance exchange coupling pinning field and reduce internal stray magnetic field. As a result, the irreversible loss of magnetic flux decreases notably and the magnetic properties at higher temperature are improved.

Keywords : NdFeB, magnetic properties, temperature characteristics, microstructure

PACC : 7530

^{*} Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2004AA32G084) and New Century Excellent Person Support Program (Grant No. NCET-04-0873).

[†] Corresponding author. E-mail : liuying5536@163.com