

科技信息研究资料之四

Nd-Fe-B 永磁体技术 (上)

吴安国 编

中国西南应用磁学研究所信息标准化室

电子工业磁性材料及器件专业情报网秘书处

一九九九年十月

前 言

Nd-Fe-B 磁体因其优良的磁性能,在许多领域正逐步取代传统的铁氧体磁体。日本从 1993 年开始,Nd-Fe-B 磁体的产值超过了铁氧体磁体。中国 1996 年的 Nd-Fe-B 烧结磁体产量超过了日本。由于号称第四代稀土永磁的 Sm-Fe-N 磁体在制作全致密磁体上没有突破其固有缺点造成的束缚,难以得到实际应用;从发表的论文数量来看,研究已呈下降趋势。因此,估计在未来的十年内,没有一种永磁材料可与 Nd-Fe-B 相匹敌。

对 Nd-Fe-B 全致密磁体(烧结、热压、热变形)的研究方兴未艾,尤其烧结磁体是研究的重点。目前,日本的先进水平为 $(BH)_{\max} = 55.78 \text{ MGOe}$, $B_r = 15.14 \text{ kG}$, $H_c = 8.68 \text{ kOe}$ 。

本文集对用传统的粉末冶金法制作 Nd-Fe-B 烧结磁体的各个方面作了重点介绍,其中有一些内容代表当今的新潮流,例如:1)片铸工艺:改传统的铸块为铸片,从根本上改进了合金的微结构;2)日立低氧湿压工艺(HILOP);3)橡胶模冷等静压工艺(RIP):有利于提高定向度。“喷雾造粒的 Nd-Fe-B 烧结磁体的磁性”(I)~(IV)连载涉及成型的各个方面,对铁氧体制造也有一定的参考价值。本文集还介绍了一些其它的全致密化工艺。

Nd-Fe-B 烧结磁体的防锈也是一个重要问题,本文集也介绍一些防锈方法。

《Nd-Fe-B 永磁体技术》分上下两册,上册内容是各种全致密磁体制造技术和防锈方法,重点是烧结磁体;下册内容是粘结磁体及各种制粉方法。这是上册,选自 1995~1999 国外文献,由我室高级工程师(研究员级)吴安国收集编译而成。其中难免有错误,请读者批评指正。

中国西南应用磁学研究所信息标准化室
磁性材料及器件专业情报网
一九九九年七月

目 录

第一章 Nd-Fe-B 烧结磁体

第一节 添加元素对 Nd-Fe-B 烧结磁体的影响

1-1 Nd-Fe-B 磁体及其矫顽力概述	(1)
1-2 添加 DyGa 合金的双合金粉 Nd-Fe-B 烧结磁体	(7)
1-3 添加 Dy 化合物粉对 Nd-Fe-B 烧结磁体结构和磁性的影响	(13)
1-4 Pr 代换的 $Nd_{17-1}Pr_1Fe_{13}B_8$ 烧结磁体的磁性	(16)
1-5 添加 Co 和 Cu 的高性能 Nd-Fe-B 烧结磁体	(17)
1-6 掺 Co 和 Cu 的高性能 Nd-Dy-Fe-B 烧结磁体	(73)
1-7 添加不同数量的 Cu 对 Nd-Fe-B 烧结磁体的影响	(25)
1-8 $Nd(Fe_{0.92-x}Ga_xB_{0.08})_{5.5}$ 烧结磁体的矫顽力	(29)
1-9 添加 Ti 和 Al/Cu 的 Nd-Fe-B 烧结磁体的微结构和矫顽力	(32)
1-10 添加 W、Mo 和 Nb 的 Nd-Fe-B 烧结磁体的磁性和微结构	(35)
1-11 含 Zr 钕铁硼的微观结构	(40)
1-12 20 种晶间氧化物添加剂对 Nd-Fe-B 烧结磁体矫顽力、热稳定性和微结构的影响	(44)
1-13 添加 MgO 对 Nd-Fe-B 烧结磁体磁性和晶间微结构的改进	(48)
1-14 氧在改进(Nd,Dy)-(Fe,Co)-B 烧结磁体磁性和热稳定性中的作用	(52)

第二节 Nd-Fe-B 烧结磁体的其它工艺问题

1-15 Nd-Fe-B 烧结磁体中的晶粒生长动力学	(55)
1-16 用于制造高(BH) _{max} 磁体的片铸 Nd-Fe-B 合金的微结构分析	(59)
1-17 50MGOe 烧结 Nd-Fe-B 磁体用的铸锭微结构控制	(62)
1-18 湿压制备高性能 Nd-Fe-B 烧结磁体	(66)
1-19 平均粒径对 Nd-Fe-B 烧结磁体磁性和防腐性的影响	(69)
1-20 采用喷雾造粒的 Nd-Fe-B 烧结磁体的磁性(I)	(73)
1-21 采用喷雾造粒的 Nd-Fe-B 烧结磁体的磁性(II)	(79)
1-22 采用喷雾造粒的 Nd-Fe-B 烧结磁体的磁性(III)	(85)
1-23 采用喷雾造粒的 Nd-Fe-B 烧结磁体的磁性(IV)	(90)
1-24 径向各向异性 Nd-Fe-B 磁环的烧裂行为	(96)
1-25 加工成薄片(50 μ m)的 Nd-(Fe,Co,Ni,Ti)-B 烧结磁体的磁性	(102)

第二章 熔淬 Nd-Fe-B 粉的热压和热变形磁体

2-1 热压和模微锻 Nd-Fe-B 磁体的微结构和成分	(106)
2-2 热变形熔淬 Nd-Fe-B 磁体中的织构研究	(109)
2-3 热变形 Nd-Fe-B 磁体中的空间织构分布	(112)
2-4 纳米晶 Nd-Fe-B 合金的热变形	(115)
2-5 用熔淬薄带制备各向异性 Nd-Fe-B 磁体的一步热变形法	(123)

2-6	用非晶薄带冷压块制作 Nd-Fe-B 模锻磁体	(126)
2-7	采用非晶熔淬薄带的高性能 Nd-Fe-Co-Ga-B 模锻磁体的研制	(129)
2-8	背挤压 Nd-Fe-B 磁环的微结构、组织和磁性	(132)
2-9	剩磁增强的机械合金化纳米结构热压结 Nd-Fe-B 磁体	(134)

第三章 HDDR Nd-Fe-B 粉的热压和热变形磁体

3-1	HDDR Nd-Fe-B 热压磁体	(137)
3-2	用热压 HDDR 粉模锻制备各向异性 Nd-Fe-B 磁体	(141)
3-3	经 S-HDDR 处理的 Nd-Fe-B 材料的机械强度	(145)
3-4	S-HDDR $Nd_{11}Fe_{78}B_1$ 磁体的 TEM 分析	(148)
3-5	背挤压 HDDR Nd-Fe-B 环形磁体	(151)

第四章 Nd-Fe-B 磁粉的其它致密化工艺

4-1	Nd-Fe-B 非晶粉的冲压成型	(156)
4-2	各向同性和各向异性混合磁粉的焦尔加热致密 Nd-Fe-B 磁体的磁通稳定性	(157)
4-3	非晶熔淬薄带脉冲电流烧结的纳米晶富铁 Nd-Fe-Nb-B 磁体的结构和磁性	(159)
4-4	MQ Nd-Fe-B 磁粉的爆炸压结	(162)
4-5	Nd-Fe-B 磁粉的橡胶模等静压(RIP)成型特性	(165)
4-6	金属注射成型(MIM)Nd-Fe-B 磁体的磁性	(171)

第五章 Nd-Fe-B 磁体的防锈

5-1	一种新型抗锈蚀 Nd-Fe-B 磁体	(180)
5-2	蒸发 Al 保护层的 Nd-Fe-B 磁体的抗蚀性	(183)
5-3	Nd-Fe-B 磁体的 Al 和 Al-Fe 保护层	(186)
5-4	具有不同的表面涂层的 Nd-Fe-B 磁体的磁性和抗蚀性	(189)
5-5	蒸涂 Ti/Al 或 Ni/Al 双层膜的 Nd-Fe-B 磁体抗蚀能力的增强	(193)
5-6	Nd-Fe-B 磁体的硝酸盐处理防锈法	(196)
5-7	Nd-Fe-B 磁体的脉冲镀 Ni 保护	(200)

第六章 Nd-Fe-B 磁体的其它问题

6-1	Nd-Fe-B 磁体的不可逆退磁	(203)
6-2	用测量剩磁的方法确定 Nd-Fe-B 烧结磁体的定向度	(205)
6-3	Nd-Fe-B 磁体的断裂韧性(强度)	(207)

Nd-Fe-B 磁体及其矫顽力概述

1 引言

具有优良的硬磁特性的稀土永磁体有 SmCo_5 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 合金,它们都有一个高磁晶各向异性的硬磁相。为了增大矫顽力和抗蚀性并降低材料和生产成本,开发了铁-稀土磁体,并尝试改变化学成分和优化各种制备工艺,诸如粉末冶金烧结法、熔淬法、机械合金化法和热加工法,以获得具有高剩磁、矫顽力和磁能积的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基永磁体。除了硬磁性主相外,还出现各种副相,这取决于成分和制作条件。这是因为涉及复杂的相关系和相图。磁体的多元成分,导致了生成非磁性相和软磁性相。通常有两种代换元素和两种掺杂元素。前者代换硬磁相中的稀土元素或过渡族元素,主要改变磁体的内禀特性,如饱和磁极化强度、居里温度和磁晶各向异性。掺杂元素在硬磁相中有低的溶解度,随种类的不同,形成另外的含稀土晶间相和硼化物相。这些相改变硬磁晶粒间的耦合行为。非磁性晶间相消除硬磁晶粒间直接的交换相互作用,同时还降低它们之间的长程静磁耦合,这两种效应导致矫顽场的增大。另一方面,磁体内硬磁相体积分数的减小会降低磁体的剩磁。温度稳定性不足和差的抗蚀性是限制 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基磁体应用的主要因素。代换富 Nd 晶间相的非磁性副相可明显地改进磁体的抗蚀性,具有重大的技术意义。

永磁性方面的研究工作主要集中于 Nd-Fe-B 基磁体的磁能积、抗蚀性和矫顽力的温度系数的改进。氮化物磁体、粘结磁体和纳米晶复合磁体也是有前途的。本文的重点是区分不同种类的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基磁体,并表明微结构对矫顽力的影响。

2 (Nd,S1)-(Fe,S2)-B : (M1,M2)磁体的微结构

Nd-Fe-B 基永磁体具有复杂的多相微结构。根据三元相图,至少出现三个平衡相:硬磁性 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相(ϕ)、硼化物相 $\text{Nd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_2$ 和低熔点富 Nd 相(n)。随成分和工艺参数的不同,还可出现其它相,例如富 Fe 相、Nd 氧化物相和气孔。选择的代换元素分别代换硬磁性 ϕ 相中的 Nd 原子($\text{S1}=\text{Dy}, \text{Tb}$)和 Fe 原子($\text{S2}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$),并明显地改变其内禀特性,如饱和磁极化强度、居里温度和磁晶各向异性。软磁性 Nd-(Fe,S2)金属间化合物相(例如 Laves 相 $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{S2})_2$)的生成会降低磁体的矫顽力。如果加入掺杂元素 M1 或 M2,在某些情况下可增大矫顽力并提高抗蚀性。作者以前对烧结磁体、熔淬磁体、机械合金化磁体和热加工磁体所做的系统的 TEM 研究表明,可分为两类掺杂物,与制作工艺无关。这两类掺杂物以不同的方式影响微结构:第一类掺杂物($\text{M1}=\text{Al}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$)形成二元的 M1-Nd 相和三元的 M1-Fe-Nd 相;第二类掺杂物($\text{M2}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{W}$)形成二元的 M2-B 相和三元的 M2-Fe-B 相。

代换物和掺杂物元素的主要区别在于它们在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相中的溶解度。掺杂物以如下

方式改变 Nd-Fe-B 烧结磁体的微结构:如果溶解度存在于高温(1100℃)下,掺杂元素就部分地溶解于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$ 硬磁相中。对于大多数 M1 掺杂元素(Al, Ga),情况都是这样:掺杂元素代换 Fe 原子,并因此改变饱和磁极化强度、居里温度和磁晶各向异性场。如果在烧结温度下的溶解度很低,在 ϕ 相中就出现脱溶,对 M2 掺杂物,主要就是这种情况。掺杂物的主要作用就是形成新的晶间相。

为了搞清楚微结构的形成和矫顽力的增强,用氢爆磁粉和普通的粉末冶金工艺制作了不含 Dy 和 Co,但含有组合添加剂 M1-M2(如 Ga-Nb 和 Cu-Nb)的 Nd-Fe-B 磁体,并在测量了磁性后用 TEM 研究了微结构。为了进行比较,我们研究了组合添加(Al, V)和(Al, Mo)分别对 Nd-(Fe, Co)-B 和(Nd, Dy)-(Fe, Co)-B 磁体微结构的影响。

第一类掺杂物 M1 影响烧结或热加工过程中液相的湿润行为,并因此影响晶粒间的磁去耦。从高温冷却下来以后,生成另外一些含 Nd 的晶间相,例如 $\text{Nd}_5\text{Fe}_{11}\text{M1}_1$ (对于 M1 = Al, Ga, Cu, δ 相)、 $\text{Nd}_3(\text{Ga, Fe}) + \text{Nd}_5(\text{Ga, Fe})_3$ 相和 NdCu 相或 NdCu_2 相。硬磁晶粒较好的分离和去耦导致磁体矫顽力的增强。用新的含掺杂物相代替富 Nd 晶间相可改善磁体的抗蚀性。

第二类掺杂元素 M2 在硬磁性 ϕ 相中只有低的溶解度,生成脱溶物,还形成晶间硼化物相,例如 $(\text{V, Fe})_3\text{B}_2$ 、 $(\text{Mo, Fe})_3\text{B}_2$ 、NbFeB 和 WFeB; Ti 和 Zr 掺杂物分别生成 TiB_2 和 ZrB_2 脱溶物。在 Nd-(Fe, Co)-B : M1 磁体中, $\text{Nd}(\text{Fe, Co, M1})_2$ 相的磁性发生变化,矫顽力增大;在 Nd-(Fe, Co)-B : M2 磁体中, $\text{Nd}(\text{Fe, Co})_2$ 相的生成受到抑制,晶间富 Nd 相部分地被 Nd_3Co 相代替。这类添加剂的主要作用是改善矫顽力和抗蚀性。

图 1 的 TEM 图表示 $\text{Nd}_{15.5}\text{Fe}_{67.3}\text{Co}_3\text{B}_7\text{Al}_2\text{Mo}_3$ 烧结磁体中一个典型的两相晶间区。富 Nd 相已被 Nd_3Co 相(iNc)和晶间硼化物相 $(\text{Mo, Fe})_3\text{B}_2$ (iB)代替。除这些相外,还可看出有 $\text{Nd}_5\text{Fe}_{11}\text{Al}_1$ 相作为晶间相。这种磁体的详细研究揭示了 Al 含量对矫顽力和生成 Nd_3Co 相的影响。在 Nd-(Fe, Co)-B : (Al, V) 烧结磁体的 TEM 研究中也曾观测到类似的微结构。在 $\text{Nd}_{18}\text{Fe}_{77}\text{B}_4\text{Ga}_1\text{Nb}_1$ 和 $\text{Nd}_{15.4}\text{Fe}_{75.7}\text{B}_4\text{Cu}_{1.3}\text{Nb}_0.6$ 烧结磁体的晶间区观测到各种不同的副相,例如含 Ga 或 Cu 的 Nd 相和含 Nb 的硼化物相。根据 Ga-Nd 二元相图,这种含 Ga 的 Nd 相被确定为 $\text{Nd}_3(\text{Ga, Fe})$ 和 $\text{Nd}_5(\text{Ga, Fe})_3$ 的共析混合物。在 $\text{Nd}_{15.4}\text{Fe}_{75.7}\text{B}_4\text{Cu}_{1.3}\text{Nb}_0.6$ 中得到类似的结果。在这两种磁体的 ϕ 相晶粒内部认出有直径小于 100nm 的分立的 NbFeB 脱溶物。大的 NbFeB 脱溶物出现在硬磁晶粒间晶间区。(Ga, Nb) 和 (Cu, Nb) 组合掺杂显示出第一和第二类微结构变化。添加 Nb 的优点是避免形成 α -Fe 相;而在掺 Ga 和掺 Cu 的磁体中,由于在 M1-Fe-Nd 三元相图中的相关系,很容易出现 α -Fe。

磁体的制作工艺强烈地影响晶粒尺寸和晶粒尺寸分布。具有最大密度的优化烧结磁体的平均晶粒尺寸约为 5~10 μm 。矫顽力强烈地取决于烧结参数:温度和时间,如图 2 所示。纳米晶和亚微米磁体的晶粒尺寸范围是 10~500nm,其制备工艺有熔渗法、机械合金化法和 HDDR 法。Nd-Fe-B 熔渗薄带的 TEM 研究表明,其微结构和磁性敏感地取决于

其成分和熔火速率(转速)。图3表示熔铸带由自由表面一侧到轮表面一侧的晶粒尺寸的不均匀分布。对于厚度约30 μm 的薄带,晶粒尺寸从靠近轮一侧的20nm增大到靠近自由表面的500~700nm。在低淬火速率下可观测到不同形貌的 ϕ 相晶粒。仅在等轴小晶粒中发现晶粒的择优取向;对于大晶粒和树枝状结构,择优取向消失。最明显的结构是在c轴垂直于薄带面结晶的柱状晶中观测到的。在薄带的大晶粒区内,硬磁 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒间的晶间相的生成是比较明显的。在HDDR处理的Co代换和掺Ga、掺Zr的磁体中发现有磁各向异性。在重组后平均粒径约为300nm的 $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ 晶粒的择优定向的机制还不清楚。有人认为分散的 $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ 细颗粒起了很重要的作用;在解吸过程中硬磁相的再结晶或长大的核的作用。在控制的氢化条件下同时配以抑制分解的添加剂是可以形成这样的小颗粒的。

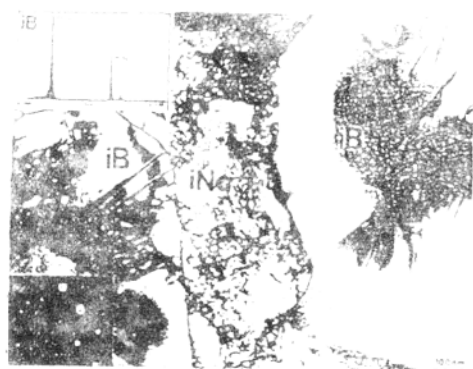


图1 $\text{Nd}_{15.5}\text{Fe}_{77.2}\text{Co}_7\text{B}_7\text{Al}_2\text{Mo}_2$ 烧结磁体中硬磁晶粒间的晶间区的TEM图,表明有 $(\text{Mo}, \text{Fe})_2\text{B}$ 硼化物相(iB)和 Nd_2Co 相(iNc)

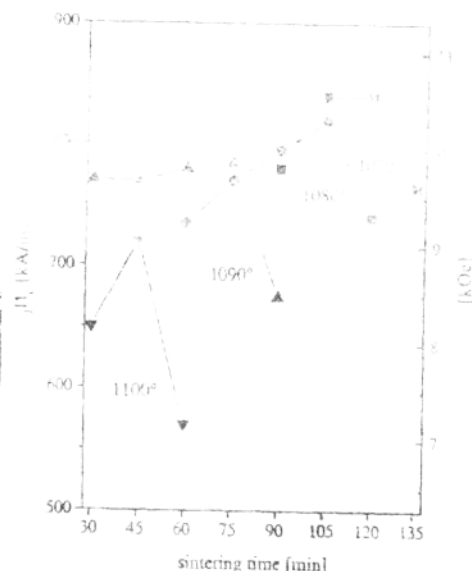


图2 具有高剩磁(1.38T)和高磁能积(360kJ/ m^3)的优化 $\text{Nd}_{15.1}\text{Fe}_{78.4}\text{B}_{4.1}\text{Ga}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}$ 磁体的矫顽力与烧结温度和烧结时间的关系

3 矫顽力

在用烧结法、熔淬法、机械合金化法和热加工法制备的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体中,硬磁晶粒的行为与磁饱和后的单畴颗粒相似。反向畴的成核和扩大控制着反磁化过程的矫顽场。Brown做的微磁学计算表明,理想的均匀磁化材料的矫顽场是由成核场给出的。

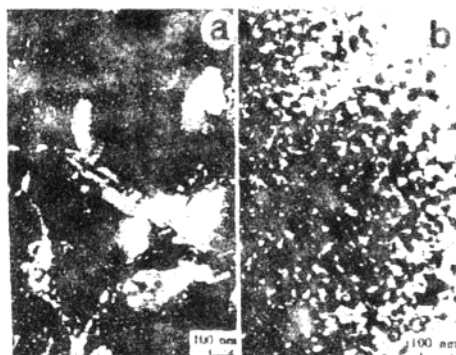


图3 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{14}\text{B}$ 熔铸薄带两侧的不均匀晶粒尺寸分布:(a)自由表面一侧,(b)轮一侧

$$H_a = \frac{2K_1}{J_s} - (N_{\parallel} - N_{\perp}) \frac{J_s}{\mu_0} \quad (1)$$

式中, K_1 和 J_s 分别是一次各向异性常数和饱和磁极化强度; $N_{\parallel}$ 和 $N_{\perp}$ 分别表示平行和垂直于一个椭球颗粒的旋转对称轴的退磁因子。

一些作者已表明, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体的矫顽场与温度的关系的实验结果可用下式表示:

$$H_c(T) = cH_A(T) - n \frac{J_s(T)}{\mu_0} \quad (2)$$

与制作工艺无关。式中, H_A 是各向异性场, 对于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 室温下的 H_A 约为 5340 kA/m。与温度无关的常数 c 和 n 考虑到了实际微结构的退化效应。参数 c 的典型值为 0.2~0.5, 与磁体的成分和制作工艺参数有关; 参数 n ($=0.8 \sim 1.7$) 与局域退磁场有关, 这种退磁场是由内相和晶界处的杂散场产生的。烧结、熔铸和热加工 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体的矫顽力 H_c 与角度和温度的关系已由 Givord 等人用不同的模型说明, 他们认为磁反转是在等于激活体积 V_a 的体积内开始的, V_a 可由磁粘滞测量确定。矫顽力由下式给出:

$$H_c = c' \frac{\sigma_w}{\sqrt{1/3} \mu_0 J_s} - n \frac{J_s}{\mu_0} - \frac{25kT}{\mu_0 J_s V_a} \quad (3)$$

式中, σ_w 是畴壁能, k 是波尔兹曼常数。

Kronmüller 等人做了成核场的详细的微磁学处理, 并得到下式:

$$H_a = \alpha_K \alpha_{\nabla} \frac{2K_1}{J_s} - N_{\text{eff}} \frac{J_s}{\mu_0} \quad (4)$$

式中, α_K 描述晶界区中的磁晶各向异性不均匀性, 晶界区的磁晶各向异性比主相中的低, 假设反向畴成核在其中出现; α_{∇} 说明晶粒的定向偏差; N_{eff} 是平均有效局域退磁因子。定向的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 烧结磁体 H_c 与角度的关系的测量表明, α_{∇} 与没有相互作用的单畴颗粒的 Stoner-Wohlfarth 理论的预期结果不同。MQ1 和 MQ3 型磁体有类似的磁反转行为; T_c 与温度的关系与烧结磁体的相当。在这样的磁体中没有发现经典的畴壁钉扎行为。根据等式(1)、(2)和(4), 硬磁性相的磁晶各向异性的增强导致矫顽力的增强。用少量 Dy 代换 Nd 可明显地增大各向异性场, 但稍降低饱和磁极化强度。

理想的各向异性 Nd-Fe-B 磁体由定向很好的晶粒组成, 而且这些晶粒完全被非磁性的晶间相所分离。这非磁性晶间相要完全包覆硬磁性相必须满足两个条件: 首先, 二面角 (dihedral angle) 必须为零, 通常该角为 $10^\circ \sim 30^\circ$, 并随掺杂量的增加而减小; 其次, 烧结期间的液相的体积分数应超过一定的值 (约 20 vol%)。在 Nd-Fe-B 磁体中, 这两个判据不能满足。因此, 通常微结构由两种晶界组成: 一种含有晶间相, 尤其是在晶粒交汇处和晶粒尖

角处;另一种则是晶粒彼此相接触的。我们的研究与液相烧结的理论相符。硬磁性 ϕ 相晶粒没有低熔点晶间相完全分离导致了如下的事实:甚至在掺杂的Nd-Fe-B磁体中, ϕ 相晶粒也不能完全磁去耦。因此,磁相互作用有长程静磁(即偶极)相互作用和未定向晶粒间的短程交换相互作用。这两种相互作用决定Nd-Fe-B磁体的矫顽力。随着晶粒尺寸的减小,未定向晶粒间的交换耦合的贡献变得占优势。

4 微结构对矫顽力的影响

对于研究微结构对矫顽力的影响,计算机模拟磁反转过程已成为一种重要的工具。等式(1)~(4)没有磁滞模式是因为尽管他们能描述磁体矫顽力与角度和温度的关系,但却不能得到某种实际的微结构对矫顽力的影响的预期结构。而且,为了完全搞清楚微结构对矫顽力的影响,知道微结构参数(如晶粒尺寸、晶粒形状、晶粒的定向偏差等)如这些参数的不同分布对矫顽力的影响是很重要的。为了进行二维和三维微磁学有限元计算,通过假设各种不同的晶粒成核和长大的模式,建立了一种实际的晶粒结构。根据电子显微照片(图1和图3),假设了一种实际的相和晶粒直径的均匀和不均匀分布以便进行计算。相对于磁极化强度求总的磁Gibb自由能的极小值的方法以前曾阐述过。微结构的产生从晶粒成核的随机或择优析晶开始;接着在各方向均匀长大或在一个方向择优长大;为有限元计算将晶粒作三角形剖分;最后是硬磁、软磁和非磁性晶粒的分布。在我们的计算中30~64个晶粒的总结构被分成20000个网目。

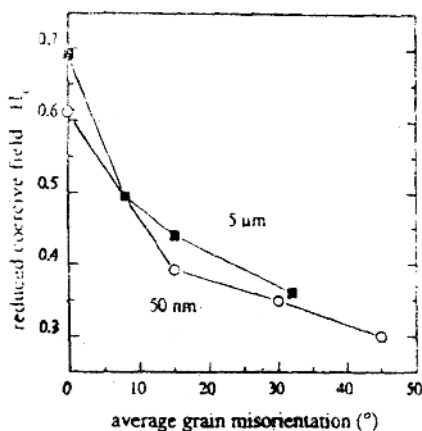


图4 有限元法计算的归一化矫顽力(对 $2K_1/J_s$)与晶粒平均定向偏角的关系。晶粒数为64个

图4表示计算得到的矫顽力与硬磁晶粒平均定向偏角之间的关系。定向偏角与平均值的偏差约为 $\pm 5^\circ$ 。对于小晶粒(50nm)磁体和大晶粒(5 μm)磁体得到相似的结果。具有约 20° 定向偏角的实际磁体的矫顽力上限仅为各向异性场的理论最大值的三分之一。根据理论研究,显然,改进制作工艺提高晶粒定向度可增大剩磁和矫顽力。图5表示成核场与平均粒径的关系。成核场被定义为磁化饱和后首次出现不可逆磁反转的磁场 H_n ($|H_n| \leq |H_c|$),成核场随粒径的减小而增大。计算结果预测在各向同性的熔淬和机械合金化磁体中,在平均粒径为20nm时可获得最大的矫顽力。不同粒径的晶粒的不均匀分布情况示于图6,它模拟了在轮一侧和自由表面一侧具有不同粒径的熔淬薄带的横截面的情况。不均匀微结构的退磁曲线表明其矫顽力比均匀结构的低(图7)。最近和以前的微磁学数字计算表明,相邻晶粒间的静磁和交换相互作用的相互影响大大地减弱了矫顽力。各向同

性的纳米晶单相 Nd-Fe-B 磁体显示出剩磁增强效应。复合永磁体中的软磁性晶粒产生高的磁极化强度；而硬磁性晶粒则感生高的矫顽力，只要其颗粒足够小而且有强的交换耦合。对于由 SmCo_5 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ 纳米晶粒和以 $\alpha\text{-Fe}$ 为软磁相构成的复合磁体所做的微磁学计算表明，剩磁、矫顽力和方形度都与微结构特点密切相关，例如晶粒尺寸和软磁相的体积分数。对于平均粒径为 $10\sim 20\text{nm}$ 的磁体，粒间交换相互作用使剩磁比没有相互作用的增大约 60%。剩磁增强效应和磁能积随晶粒尺寸的减小而增大，而且随 $\alpha\text{-Fe}$ 含量的增大而增大。由于氮化的金属间化合物（如 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ ）具有很大的磁晶各向异性，它很可能是复合永磁体的候选者。

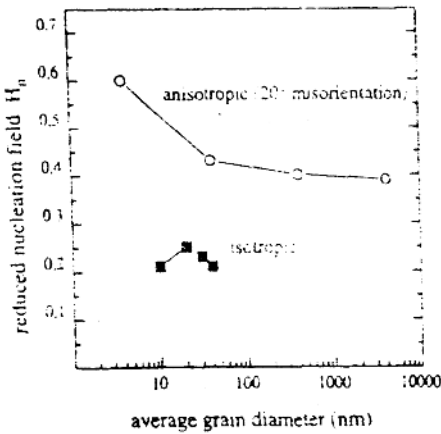


图 5 成核场与粒径的关系的数字计算结果

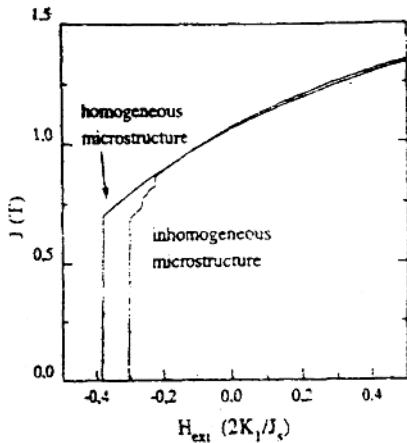


图 7 对不均匀微结构(图 6(a))和均匀微结构(图 6(b))计算的退磁曲线

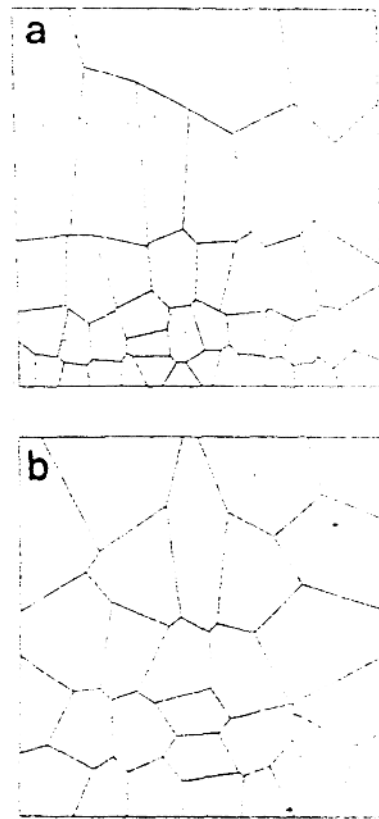


图 6 具有不均匀晶粒尺寸分布的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 熔淬薄带的计算机绘制微结构。晶粒尺寸范围是(a) $17\sim 146\text{nm}$, (b) $40\sim 114\text{nm}$

5 结论

稀土永磁体具有复杂的多相微结构,这大大地影响磁体的矫顽力和剩磁。Nd-Fe-B 磁体因不同的制作工艺、微结构以及替换元素和添加剂而有不同的类型。对于相邻的硬磁性晶粒之间的长程偶极相互作用和短程交换耦合,有冶金学方面的原因。掺杂元素改变相关系,并有利于新相的形成。非磁性的晶间副相降低剩磁,并干扰晶粒间的相互作用,因此有利于大晶粒烧结磁体和热加工磁体提高矫顽力。 α -Fe 这样的软磁副相则会降低大晶粒磁体的矫顽力。晶间副相部分地取代富 Nd 相,并明显地提高磁体的抗蚀性。微磁学数字计算表明,微结构参数(如晶粒尺寸、定向偏差、晶粒和相的分布)控制矫顽力。偶极相互作用会使理想定向的颗粒的矫顽力相对于孤立颗粒的 H_c 下降约 20%;而未定向晶粒间的交换耦合作用会使矫顽力下降到理想成核场的 30%~40%。与大晶粒磁体中的情况不同,硬磁晶粒间的强耦合作用在纳米晶复合磁体中则是所希望的。各向同性的纳米晶复合磁体具有优良的硬磁性能被归因于晶粒间的交换相互作用;如果晶粒尺寸为 10~30nm,与没有相互作用的颗粒相比,晶粒间的交换作用使剩磁提高 40%以上。软磁性相高达 20%有利于增大剩磁和得到足够高的矫顽力。与 Nd-Fe-B 相比, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的优点是其硬磁性的温度稳定性较好。

添加 DyGa 合金的双合金粉 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 烧结磁体

1 引言

为了改进 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体的硬磁特性,已尝试添加了很多种元素。这些元素可分为三类:第一类元素是低熔点金属(Al、Cu、Ga、Sn),它们形成晶间副相,从而改进湿润性和抗蚀性;第二类元素是难熔金属,如 Nb、V、Ti、Mo,它们在主相中形成脱溶物(大多为硼化物),并产生畴壁钉扎;第三类元素是替换 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 中的 Nd 或 Fe 的,以改善内禀磁性(T_c 、 J_c 、 H_A)之一,最重要的第三类元素是其它稀土金属和 Co。

第一类元素仅在晶界起有益的作用,但它们也能替换 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相(ϕ)中相当多的一部分 Fe 原子,这将破坏 ϕ 相的内禀特性,因此,必须设法避免。为了增大 ϕ 相的各向异性,常添加第三类元素中的重稀土元素,如 Tb 和 Dy。正如 Campbell 所指出的,重稀土元素的磁矩与 Fe 的磁矩是反铁磁性耦合的,因此,用重稀土元素替换 Nd 会降低磁体的饱和磁极化强度。然而,与磁极化强度成反比的各向异性场则增大。反向畴的成核在退磁场大和各向异性小的地方开始。因为这样的位置是晶界的交汇点,所以大的各向异性仅在这些

晶粒的外部(对提高成核场)是有用的,因此,重稀土元素代换 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒外部的 Nd, 会对矫顽力有与整个晶粒的均匀代换相似的作用。所需的大各向异性层的厚度由畴壁厚度 δ_b 给出, $\delta_b = \sqrt{A/K_1}$, 式中 A 是交换常数, K_1 是一次各向异性常数。在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的情况下, $\delta_b = 4.2\text{nm}$ 。烧结磁体的晶粒尺寸约为 $10\mu\text{m}$ 。因此,控制重稀土元素的分布,例如使它仅存在于晶界,高的矫顽力是可能达到的,仅以 B_r 的微小损失的代价。

2 实验

用电弧熔炼法制备母合金铸块。对于双合金粉磁体,起始成分是 $\text{Nd}_{14.2}\text{Fe}_{78.3}\text{B}_{7.2}$ 。将此合金真空退火 24h, 确保其均匀性, 然后进行氢爆和球磨 10h。与此同时, 添加经均匀化处理、氢爆和磨细的 DyGa 合金粉, 配合成 $(\text{Nd}_{0.142}\text{Fe}_{0.783}\text{B}_{0.072})_{100-0.56x}(\text{DyGa})_{0.28x}$ 混合物。选择 DyGa 合金的原因是其 Dy/Ga 原子比和高的熔点。用 X 线衍射检验为单相, 而且 90% 的晶粒小于 $14\mu\text{m}$ 。混合的合金粉在 9T 的磁场中定向, 用 2.5kbar 的压力进行等静压, 然后在适当的温度下烧结 90min, 以达到完全致密。当 $x=0$ 时, 烧结温度为 1090°C ; 当 $x=3$ 和 5 时, 烧结温度为 1120°C 。烧结后样品慢冷到室温。

测量方法(略)。

3 磁性

烧结后, $(\text{Nd-Fe-B})_{100-0.56x}(\text{DyGa})_{0.28x}$ 系列磁体在不同的温度下退火 1h。图 1 表示各样品的矫顽力与退火温度的关系。对于没有添加 DyGa 的样品, 其矫顽力与退火温度只有弱的关系; 而对于 $x=3$ 和 5 的双合金粉样品则观测到有很大的关系。在 640°C 以下退火的样品的矫顽力是在 640°C 以上退火的三倍。退火前的矫顽力与在 640°C 以上退火后的差不多。发现矫顽力与磁体的退火历史没有关系。相同成分的单合金粉磁体具有形状相同的曲线。对于 $x=3$, 单合金粉磁体的矫顽力比双合金粉磁体的稍高; 对于 $x=5$, 则是双合金粉磁体的较高。

表 1 $(\text{Nd}_{0.142}\text{Fe}_{0.783}\text{B}_{0.072})_{100-0.56x}(\text{DyGa})_{0.28x}$ 磁体的磁性

x	$\frac{J_r}{T}$	J_r/T		$H_{c1}/\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$	
		测量值	计算值	$T_r < 640^\circ\text{C}$	$T_r = 690^\circ\text{C}$
1:0	1.33	1.47	1.46	526	492
1:3	1.28	1.37	1.37	921	429
2:3	1.21	1.36	1.37	893	409
1:5	1.23	1.32	1.32	1091	309
2:5	1.17	1.30	1.32	1292	420

* 1:3 表示 $x=3$ 的单合金粉磁体

2:3 表示 $x=3$ 的双合金粉磁体

磁体的磁极化强度 J_s 与 Dy/Ga 含量的关系示于表 1。随着 x 的增大, ϕ 相的体积分数减少, Dy 代换 ϕ 相中的 Fe 增多, 因此, 磁极化强度明显减小 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的饱和磁极化强度为 1.60T; $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的仅为 0.71T)。假设存在下列的相: $(\text{Nd}, \text{Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 Nd 、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ 、 Nd_3Ga_2 和 Nd_2O_3 , 根据化学成分和测得的氧含量就可以计算饱和磁极化强度。计算值与测量值符合很好。由于定向差, 双合金粉磁体的剩磁比预期的稍低。

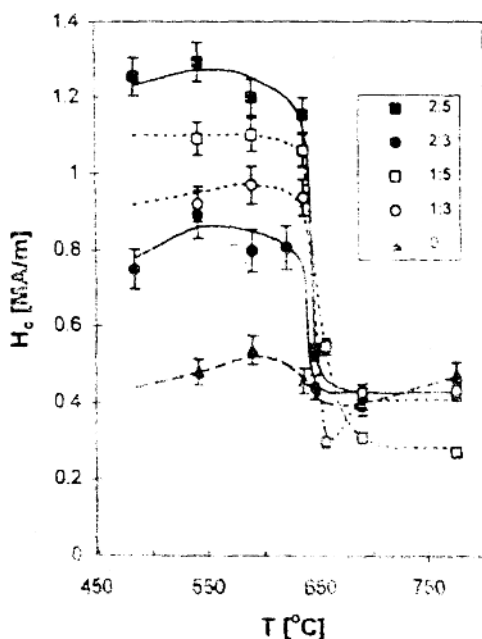


图 1 $(\text{Nd-Fe-B})_{100-0.55x}(\text{DyGa})_{0.75x}$ 单合金粉 ($1:x$) 和双合金粉 ($2:x$) 磁体的矫顽力与退火温度的关系。磁体在 490°C 退火 2h, 随后在另一温度下退火 1h。最高温度处的数据是未退火时的矫顽力。

Sn 的 Nd-Fe-B 磁体中发现有这种相; Nd_3Ga_2 相以前未曾发现, 已用电子探针微量分析仪和电子衍射法做了鉴定, 具有 $I4/mcm$ 对称结构。这个结果与 Bernardi 等人的结果不同, 他们发现 Nd_3Ga 和 Nd_5Ga_3 作为晶界相。富 Nd 相和 Nd_3Ga_2 相的数量大致相等; $\text{Nd}_6\text{Fe}_{14-x}\text{Ga}_x$ 相的数量较少, 但还是相当明显。

在 645°C 退火的磁体完全没有 δ 相, 但与 Knoch 等人讨论的富 Nd 相/ NdCu 相共晶体一样, 存在富 Nd 相和 Nd_3Ga_2 相的共晶体。这是出乎意料的, 因为正如对单相材料用差热分析仪所测量的, $M=\text{Ga}$, $x=1.3$ 的 δ 相在 840°C 还是稳定的。比较而言, $M=\text{Cu}$, $x=1$ 的 $\text{Nd}_6\text{Fe}_{14-x}\text{M}_x$ 在 640°C 就熔化了。

4 微结构

对一系列磁体作了 TEM 和光学显微镜分析, 这些磁体的成分与上述磁体相同, 但由于烧结时间较长, 矫顽力较低。尽管矫顽力与退火温度的关系是相同的, 但为了便于与单合金粉磁体做比较, 制作了第 3 节中所述的一系列磁体。

A. 相鉴定

为了找出矫顽力因高温近火而下降的原因, 详细地分析了 $x=5$ 的双合金粉磁体。样品 A 仅在转变温度以下退火 (495°C, $H_0=860\text{kA/m}$)。样品 B 先在转变温度以下退火, 然后又在近火温度 (645°C, $H_0=162\text{kA/m}$)。如图 2 所示这两个样品在微结构上有大的差异。在

595°C 退火的磁体, 除了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Nd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ (η) 相外, 还有富 Nd 相、 Nd_3Ga_2 (Q) 相和 $\text{Nd}_6\text{Fe}_{14-x}\text{Ga}_x$ (δ) 相 ($x=1.3$)。 $\text{Nd}_6\text{Fe}_{14-x}\text{M}_x$ 相首先由 Sichevich 等人发现, 后来许多作者在掺 Al、Ga、Cu、

B. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒中的脱溶物

对磁体 A 做的 TEM 研究得到了值得注意的结果。大多数 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒充满着长的线缺陷, 以前没有注意这种线缺陷, 它与由第二类添加元素所产生的带角的脱溶物明显不同。每个晶粒的线缺陷密度约为 $40 \text{ 条}/\mu\text{m}^2$ 。这些线缺陷具有大致相同的尺寸: 长 $100 \sim 200 \text{ nm}$ 、宽仅为 $2 \sim 3 \text{ nm}$ 。其长轴沿 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体的 (110) 方向, 大部分互相平行, 仅有 10% 相互垂直。

在 645°C 退火的磁体 B, 却完全没有这种线缺陷, 即使随后在 595°C 退火也不会出现这种线缺陷。

C. Dy 和 Ga 的分布

尽管 DyGa 合金的熔点 (1280°C) 远高于烧结温度, 但在烧结后没有一个样品中含有 DyGa 晶粒。因此, 可以假设在烧结过程中 DyGa 颗粒已溶于富 Nd 液相。在冷却过程中形成的 Nd_5Ga_2 和富 Nd 相不含明显的 Dy, 而在 δ 相中却有约 2% 的 Nd 被 Dy 代换。这比根据 $x=5$ 的标称成分预计的 9% 的代换量低得多。在 η 相中, 约有 12% 的 Nd 被 Dy 代换。用电子探针微量分析仪确定了 Dy 和 Ga 在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒中的分布, 并与晶粒的背散射电子图一起示于图 4。

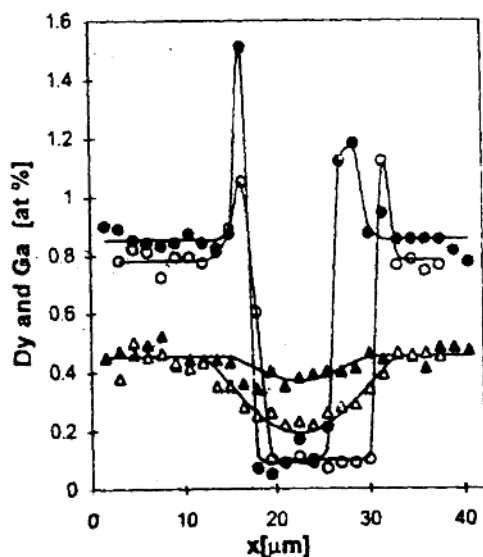


图 5 在 1120°C (实心符号) 和 1090°C (空心符号) 烧结的 $x=3$ 的双合金粉磁体中穿过一个 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒的 Dy (○) 和 Ga (△) 浓度的电子探针微量分析线扫描图。拟合的 Ga 扩散系数为 $2.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$

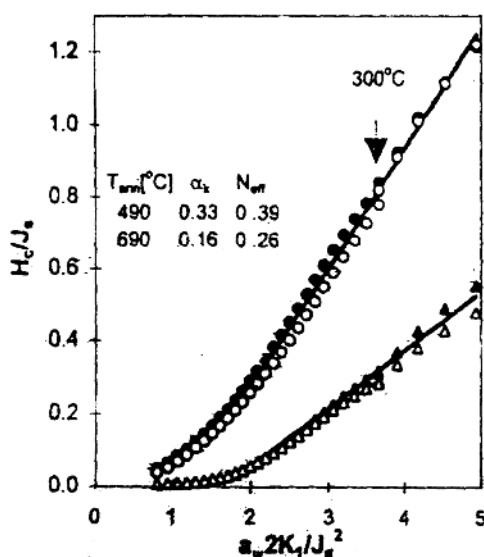


图 6 在 490°C (○) 和 690°C (△) 退火的 $x=5$ 的双合金粉磁体在不同温度下的矫顽力与各向异性场的关系。按 (1) 式拟合各参数

如图 5 描绘的穿过一个晶粒的电子探针微量分析线扫描图,详细地表示出 Dy 和 Ga 的浓度分布:晶粒中心完全不含 Dy(在误差界限内);在晶粒外层则分布着非常均匀的 Dy。在无 Dy 区的边缘,有一个区域内 Dy 浓度增大,这个区域并不完全包围无 Dy 区。在 ϕ 相内测得的 Ga 浓度在整个晶粒范围内几乎相同,仅在大的中心区的情况下检测到 Ga 浓度的降低。晶粒外部的 Dy 和 Ga 浓度示于表 2。

表 2 不同 DyGa 含量的 ϕ 晶粒外层的 Dy、Ga 浓度

x	标 称 掺 入			ϕ 晶 粒 外 层		
	Dy	Ga	Dy/R*	Dy	Ga	Dy/R*
3	0.81	0.81	5.56	0.82	0.46	7.3
5	1.35	1.35	9.01	1.41	0.67	11.8

* Dy/R 之比的单位为%,其余为 100%

5 讨论

上面已经表明,矫顽力急剧下降的同时,微结构发生了两个变化:在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒内线缺陷的消失和 δ 相的分解。尽管线缺陷的起因还不清楚,但由于在晶粒中心没有 Dy,因此它可能是由 Ga 感生的。为了检查线缺陷是否起钉扎中心的作用,测量了高和低矫顽力样品的初始磁化曲线。两者之间没有明显的差别,而且在两种情况下都观测到成核控制特性。低矫顽力样品随后在 640°C 以下退火也不能产生线缺陷;而矫顽力却增大。由此我们可以得到结论:线缺陷对提高矫顽力不起作用。因此, δ 相的分解似乎在破坏矫顽力方面起重要的作用。

为了确定矫顽力下降的原因,测量了 $x=5$ 的四个磁体的矫顽力与温度的关系。两个磁体在 640°C 以下退火,有高的矫顽力;其余两个磁体在 640°C 以上退火,有低的矫顽力。图 6 表示对这四个磁体测得的曲线,并与 Kronmüller 公式

$$H_c(T) = \alpha_{\text{eff}}^{\text{min}}(T) \alpha_K = \frac{2K_1(T)}{J_s(T)} - N_{\text{eff}} J_s(T)$$

做了拟合。式中 $\alpha_{\text{eff}}^{\text{min}}$ 说明定向偏差, α_K 说明晶界的不均匀性和交换去耦, N_{eff} 是有效退磁因子。 K_1 值取自 $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单晶的测量值。拟合结果示于图 6。可见,在 640°C 以上退火的磁体的低矫顽力是因 α_K 下降引起的,而不是因有效退磁因子增大引起的(退磁引起的矫顽力下降很小)。这与如下事实是一致的:在 δ 相分解以后,没有发现 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 或其它富 Fe 相的迹象。因此,矫顽力的下降不是由任何软磁性杂质相引起的。由于 δ 相的润湿角比富 Nd 相的小,于是,较好的交换去耦便是一种显而易见的解释。虽然这能说明矫顽力如此大的差异,但似乎是不可靠的。由各种相的热膨胀系数的差异感生的应力导致晶界处各向异性下降,并因此导致较低的 α_K 值,这也是可能的。

图 5 表明在晶粒的中心区不存在 Dy。这一结果与 Ghandehari 和 Velicescu 等人所得

的分布情况相同。这些作者还发现,通过化合物 Dy_2O_3 和 Dy_2CO_3 加入磁体的 Dy 也全部位于晶粒的外部。这两种添加剂在成分和熔点两方面与我们的 DyGa 都很不相同。不过, Dy 分布的最终结果却是一样的: Dy 只存在于晶粒的烧结过程中已从液相脱溶的那一部分(外层)。没有 Dy 的固态扩散进入 ϕ 相。与这些作者不一样,我们在晶粒的固体芯和脱溶部分的边界发现 Dy 浓度增大。这可能是由烧结初期液相中 Dy 浓度增大引起的,或者是由离析效应引起的。因为无 Dy 的晶粒中心的体积比晶粒的总体积小,在晶粒外层富集的 Dy 仅占 30%。这会使 $x=5$ 的双合金粉磁体的矫顽力比单合金粉磁体的大。因为在液相中双合金粉磁体具有较多的 Dy,所以需要较高的烧结温度。这导致晶粒生长较大,矫顽力降低。对于 $x=3$ 的磁体,这会过度补偿不均匀分布。在烧结后期抑制晶粒生长或控制液相中 Dy 的富集会明显地改善 Dy 的不均匀分布。

在 ϕ 相晶粒外层的 Ga 浓度约是标称掺入的 50%。在单合金粉磁体中,晶粒内的 Ga 浓度约是标称掺入量和 80~90%。这意味着在双合金粉磁体中较多的 Ga 可形成所需的晶间相。晶粒中心的 Ga 含量是由从脱溶部分的边沿向中心的扩散所决定的。晶粒外层的 Ga 浓度似乎保持不变,这证明对于具有适当边界条件的球形扩散,采用如下公式是有道理的:

$$c = c_0 \left(1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m} \sin(m\pi r/R) \cdot \exp(-m^2 \pi^2 D t / R^2) \right) \quad (2)$$

式中, c_0 是晶粒外层的浓度, R 是晶粒中心的半径, t 是烧结时间, D 是扩散系数。对于图 5 中在 1090℃ 烧结的晶粒,对 Ga 拟合的 D 值为 $(2.5 \pm 0.1) \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ 。此值与 Al 或 Cu 在 $\alpha\text{-Fe}$ 中扩散的扩散系数具有相同的量级。对于较小的中心和较高的烧结温度,由于梯度较小,此 D 值不大适用。

6 结论

在单和双合金粉磁体中,当退火温度超过 640℃ 时,掺 DyGa 引起的矫顽力增强会完全消失。在 645℃ 时进行退火时,双合金粉磁体的 ϕ 相中的线缺陷会完全消失。起始磁化曲线表明,线缺陷不起钉扎中心作用。因此, δ 相的分解似乎在破坏矫顽力方面起重要的作用。出现软磁相显然不是矫顽力下降的原因。矫顽力与温度的关系表明,晶粒边界处各向异性的降低才是矫顽力下降的原因。在 δ 相分解后保留的相的润湿性下降使 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒间的交换耦合作用下降。浓度分布图表明, Dy 没有扩散进行 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒的中心。除了在与晶粒核芯的边界处 Dy 浓度增大外,在晶粒的从熔液脱溶出来的那一部分(晶粒外层), Dy 分布是均匀的。另一方面, Ga 进行晶粒中心相当容易,并已得出了 Ga 在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 中的扩散系数。

添加 Dy 化合物粉对 Nd-Fe-B 烧结磁体 结构和磁性的影响

1 引言

为了改进 Nd-Fe-B 烧结磁体的温度稳定性,主要采用的方法是添加 Dy、Al、Ga 等元素使矫顽力增大。其中 Dy 有使矫顽力与添加量成比例地增大的效果,为确保直到更高温度下的耐热性,它是必不可少的元素。但是,Dy 的价格比 Nd 高,而且添加 Dy 会使最大磁能积降低。因此,最好应尽可能地控制其添加量。

大桥等人发现,如果添加 Dy_2O_3 粉进行烧结,Dy 会富集在晶界附近,矫顽力增大;但也会使剩磁降低。与此相类似,也考虑了直接添加 Dy 金属粉的方法,但由于 Dy 金属的高韧性,不易粉碎。因此本文中制作了容易粉碎的 Dy 金属间化合物,将其粉末添加到 Nd-Fe-B 粉末中进行烧结,研讨了这种烧结磁体的磁性。结果是其矫顽力与大桥的报道值至少相同。进而研究了这种磁体的结构,考虑了如何用这种方法达成磁硬化。

2 实验

用如下的两种方法制作成分为 $(Nd_{15}Fe_{77}B_8)_{1-x}(Dy_{40}Al_{30}Cu_{30})_x$ ($x=0, 0.02, 0.04$) 的烧结磁体:1)如通常所进行的那样,将上述成分的合金熔炼为单一合金,再粉碎、成型、烧结,以下称普通方法;2)先分别制作 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 和 $Dy_{40}Al_{30}Cu_{30}$ 母合金,分别粉碎后按比例混合、成型、烧结,以下称二合金法。 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 和 $Dy_{40}Al_{30}Cu_{30}$ 分别用高频熔炼和电弧熔炼法熔炼。 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 和单一合金是用颚式破碎机粗粉碎后,用振动球磨细粉碎的;而 $Dy_{40}Al_{30}Cu_{30}$ 合金是用行星式球磨机细粉碎的。粉碎后的粒径均约为 $3\mu m$ 。在二合金法中用振动球磨将粉末湿式混合 10min。将料粉在 $1.2MA/m$ 的静磁场中定向后用 150MPa 的压力成型,然后在真空炉中 1373K 烧结 1h。对所有样品做 $1173K \times 1h + (823 \sim 873)K \times 1h$ 的二级热处理。

添加合金选择 $Dy_{40}Al_{30}Cu_{30}$ 金属间化合物的理由有:1)富含 Dy 的化合物,2)粉碎性好的化合物,3)Dy 的伙伴元素应是不会使磁体矫顽力下降的元素,Al 和 Cu 均满足这一要求。此化合物具有 $Dy(Al,Cu)$ 相和 $Dy(Al,Cu)_2$ 相的二元共晶结构,容易粉碎,据 DTA 测量,其熔点(严格讲应是共晶温度)为 $800^\circ C$ 左右。

3 结果

3.1 结构和元素分布

图 1 和图 2 分别表示用两种方法制的 Dy 浓度为 1.5at% 的样品的光学显微图和晶粒内的元素分布。在用普通方法制备的样品中所见到的结构是由 $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ 主相和