

# 混合合金法添加 Ga 对 Nd-Dy-Fe-Co-B 烧结磁体的磁性和微观结构的影响\*

成问好 李卫 李传健 李岫梅 董生智  
(钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081)

**摘要** 对用混合合金法制备的  $\text{Nd}_{7.69}\text{Dy}_{6.62}\text{Fe}_{64.33}\text{Co}_{14.83}\text{B}_{6.53}/\text{Ga}$  烧结磁体的磁性和微观结构进行了研究。结果表明, 添加 0.5% (质量分数) 的 Ga 后, 磁体的  $iH_c$  由 1232 kA/m 升高到 1819 kA/m, 在 200 °C 放置 0.5 h 后的磁通不可逆损失由 33.3% 下降到 5% 以下。当 Ga 的添加量达到 1.0% 左右时, Ga 的作用达到最大值。微观结构分析表明, 不添加 Ga 磁体的晶粒边界, 尤其是晶界角隅处多呈现弯曲和凹凸不平的形状, 添加 Ga 磁体的晶粒边界则呈现平滑和近似直线的形状。烧结过程中 Ga 原子置换  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相中 Fe 原子形成  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Ga}_x\text{B}$  相, 与此同时, 被置换的 Fe 原子进入液相与富 Nd 相、富 B 相反应形成新的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (或  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Ga}_x\text{B}$ ) 相, 这是导致磁体的磁性和微观结构发生变化的主要原因。

**关键词** Nd-Fe-B 永磁材料, Ga 添加, 不可逆损失, 微观结构

中图分类号 TM271

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)12-1271-05

## EFFECT OF Ga ADDITION ON THE MAGNETIC PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF Nd-Dy-Fe-Co-B SINTERED MAGNET PREPARED BY BLENDING METHOD

CHENG Wenhao, LI Wei, LI Chuanyan, LI Xiumei, DONG Shengzhi

Department of Functional Materials, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081

Correspondent: CHENG Wenhao, Tel: (010)62184522, Fax: (010)62182380, E-mail: wh-cheng@sohu.com

Manuscript received 2001-03-20, in revised form 2001-08-06

**ABSTRACT** The effect of gallium added by blending method on the magnetic properties, thermal stabilities and microstructures of  $\text{Nd}_{7.69}\text{Dy}_{6.62}\text{Fe}_{64.33}\text{Co}_{14.83}\text{B}_{6.53}$  sintered magnets was investigated. The experimental results show that, by adding 0.5 (mass fraction, %) Ga, the  $iH_c$  is increased from 1232 to 1819 kA/m and the irreversible loss of open flux after exposed at 200 °C for 0.5 h is reduced from above 33% to below 5%. The addition of proper amount Ga can also enhance  $(BH)_{\text{max}}$  because of the formation of newborn  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Ga}_x\text{B}$  hard phases. Microstructure analysis indicates that the grain boundaries of Ga-free Nd-Fe-B magnets appear to be uneven. On the other hand, the boundaries of Ga-containing magnets appear preferentially in straight and smooth shape.

**KEY WORDS** Nd-Fe-B magnet, Ga addition, irreversible loss, microstructure

提高 Nd-Fe-B 磁体的耐温性一直是 Nd-Fe-B 永磁材料研究中的重要课题之一<sup>[1-3]</sup>。近年来电机领域对耐高温 Nd-Fe-B 磁体的需求越来越多<sup>[4]</sup>, 使得这方面的研究更具现实意义。在改善 Nd-Fe-B 磁体的温度特性方面, 除了 Dy 和 Co 两个非常重要的元素外, Ga 也是

一种很值得研究的元素。这是因为: 其一, Ga 是一种既可增加 Nd-Fe-B 磁体的矫顽力又可提高其 Curie 温度的替代元素, 它不象用 Dy 取代 Nd 导致的剩余磁感应强度下降和用 Co 取代 Fe 后导致的内禀矫顽力下降<sup>[7,8]</sup>; 其二, Ga 是为数不多的几种可以溶入  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的原子<sup>[9,10]</sup>, 而且只占据 Fe 原子的 4c, 8j<sub>1</sub> 和 16k<sub>2</sub> 位罅; 最后, Ga 仅比室温略高的熔点 (29.8 °C) 和很高的沸点 (2237 °C) 以及固态时较大的脆性为人们进行多方面的研究提供了方便。

Kou 等人<sup>[11]</sup> 对  $\text{Nd}(\text{Fe}_{0.92-x}\text{Ga}_x\text{B}_{0.08})_{5.5}$  烧结

\* 国家自然科学基金资助项目 50071051

收到初稿日期: 2001-03-20, 收到修改稿日期: 2001-08-06

作者简介: 成问好, 男, 1962 年生, 博士生

磁体内禀矫顽力的温度特性进行研究后发现, Ga 的主要作用是降低了磁体的有效退磁因子 ( $N_{\text{eff}}$ ), 但未对降低的原因进行解释. 考虑到退磁因子是与晶粒形状, 尤其是晶界形状密切相关的磁参量, Ga 的添加很可能与改善 Nd-Fe-B 磁体的晶界结构有关. 采用混合合金的方法可将 Ga 直接添加在晶粒边界处, 增加 Ga 的利用率. 为验证这一想法, 本文采用混合合金法制备了  $\text{Nd}_{7.69}\text{Dy}_{6.62}\text{Fe}_{64.33}\text{Co}_{14.83}\text{B}_{6.53}/\text{Ga}$  烧结磁体, 研究了 Ga 对磁性和微观结构的影响, 并对 Ga 的作用机制进行了探讨.

## 1 实验方法

按照  $\text{Nd}_{7.69}\text{Dy}_{6.62}\text{Fe}_{64.33}\text{Co}_{14.83}\text{B}_{6.53}$  的成分配比, 称取相应质量的工业纯原料, 其中 B 以 B-Fe 的形式加入.

用真空感应炉在 Ar 气氛下熔炼成 Nd-Fe-B 铸态合金锭, 将合金锭破碎并与固态金属 Ga 混合后在汽油介质的保护下先用盘磨机, 再用振动球磨机磨至平均粒度为  $3.8\text{--}4.5\ \mu\text{m}$ . 混合粉末在约  $1272.8\ \text{kA/m}$  ( $16\text{kOe}$ ) 的磁场中取向成型, 进一步经等静压 ( $2\ \text{t/cm}^2$ ) 压制后在  $1100\ \text{C}$  烧结 2 h,  $900\ \text{C}$  回火 1 h, 在  $580\ \text{C}$  热处理 2 h. 最终磁体用电火花切成直径 8 mm, 高度 8 mm 的圆柱, 测量其磁性和温度特性.

用 JSM-6400 扫描电镜和 AMRAY 1910FE 场发射电镜观察磁体的微观结构.

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 添加 Ga 对 $\text{Nd}_{7.69}\text{Dy}_{6.62}\text{Fe}_{64.33}\text{Co}_{14.83}\text{B}_{6.53}$ 磁体的磁性和磁通不可逆损失的影响

添加不同质量的金属 Ga 后引起的磁体的磁性和磁通不可逆损失的变化情况分别见表 1 和表 2.

表 1 ( $\text{Nd}_{7.69}\text{Dy}_{6.62}\text{Fe}_{64.33}\text{Co}_{14.83}\text{B}_{6.53}/\text{Ga}$ ) 磁体的磁性与 Ga 含量的关系

Table 1 Dependence of magnetic properties on Ga contents for ( $\text{Nd}_{7.69}\text{Dy}_{6.62}\text{Fe}_{64.33}\text{Co}_{14.83}\text{B}_{6.53}/\text{Ga}$ ) magnets

Mass fraction of Ga %	$B_r$ , T	$iH_c$ , kA/m	$(BH)_{\text{max}}$ , kJ/m <sup>3</sup>
0	0.992	1232	183
0.25	1.001	1648	190
0.5	0.993	1819	188
1.0	0.978	1915	185
1.5	0.960	1912	178
2.0	0.933	1906	160

由表 1 和表 2 可以看出, 添加少量 ( $\leq 0.5\%$ ) 的 Ga 不仅使磁体内禀矫顽力,  $H_c$  显著增加, 使磁体高温时的磁通不可逆损失大幅降低, 而且使磁体的  $B_r$  和  $(BH)_{\text{max}}$  也有一定程度的提高. 但对不添加和添加不同量 Ga 磁体在  $20\text{--}100\ \text{C}$  区间的可逆磁通温度系数进行的测量表明, 所有磁体的磁通可逆温度系数均在  $(0.025\text{--}0.028)\%/ \text{C}$  之间. 这说明添加 Ga 对磁体的可逆损失几乎没有影响. 文献 [4] 在研究添加 Nb 对烧结 Nd-Fe-B 磁体温度特性的影响时也得到了类似的结果. 这说明, 烧结 Nd-Fe-B 磁体的可逆损失和不可逆损失是由不同机制控制的, 不能通过改善磁体不可逆损失的方法来改善可逆损失.

表 2 ( $\text{Nd}_{7.69}\text{Dy}_{6.62}\text{Fe}_{64.33}\text{Co}_{14.83}\text{B}_{6.53}/\text{Ga}$ ) 磁体在不同温度放置 0.5 h 后的磁通不可逆损失 (%) 与 Ga 含量的关系

Table 2 Dependence of irreversible loss of open flux on Ga content (mass fraction, %) after exposed for 0.5 h at different temperatures for ( $\text{Nd}_{7.69}\text{Dy}_{6.62}\text{Fe}_{64.33}\text{Co}_{14.83}\text{B}_{6.53}/\text{Ga}$ ) magnets

Temperature C	Ga content					
	0	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0
130	1.9	1.1	1.0	0.9	1.1	1.4
170	9.8	2.3	2.0	1.7	1.8	1.9
200	33.3	7.4	4.9	3.9	3.1	2.6

### 2.2 添加 Ga 对 $\text{Nd}_{7.69}\text{Dy}_{6.62}\text{Fe}_{64.33}\text{Co}_{14.83}\text{B}_{6.53}$ 磁体微观结构的影响

为了探究添加 Ga 导致磁体的磁性和磁通不可逆损失发生显著变化与微观结构的关系, 用 JSM-6400 型扫描电镜 (SEM) 对磁体的形貌进行了观察. 用分辨率更高的 AMRAY 1910FE 型场发射电镜 (FEM, 分辨率  $1.5\ \text{nm}$ ) 对晶界结构进行了分析, 结果见图 1—4.

由图 1 可以看出, 不添加 Ga 的磁体晶粒尺寸较均匀. 但其晶粒边界, 尤其是晶界角隅的结构不完整, 晶粒边界弯曲, 凹凸不平. 在晶界角隅存在孔隙. 这与添加 Ga 后磁体的晶界结构的形状有明显差异. 这是其  $200\ \text{C}$  磁通不可逆损失高达  $33.3\%$ , 而添加了  $0.5\%$  Ga 的磁体仅为  $4.9\%$  的重要因素.

图 2 是添加  $0.5\%$  Ga 磁体的 FEM 照片. 可以看出, 磁体的晶界结构发生了显著变化. 绝大部分晶粒边界变得平直、完整. 晶界角隅处的沉淀相与晶粒间的边界也很规则. 能谱分析表明, 这些处于晶界角隅的沉淀相的组成与基体相非常接近. 因此应该是  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相, 有关这些细小的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的成因将在后面进行较详细的讨论.

由表 1 和表 2 的实验数据可以发现, 添加  $0.5\%$  Ga 后磁体的磁性和不可逆损失都发生了很大的变化. 其内禀矫顽力  $iH_c$  由  $1232$  升高到  $1819\ \text{kA/m}$ , 提高了将近  $50\%$ ;

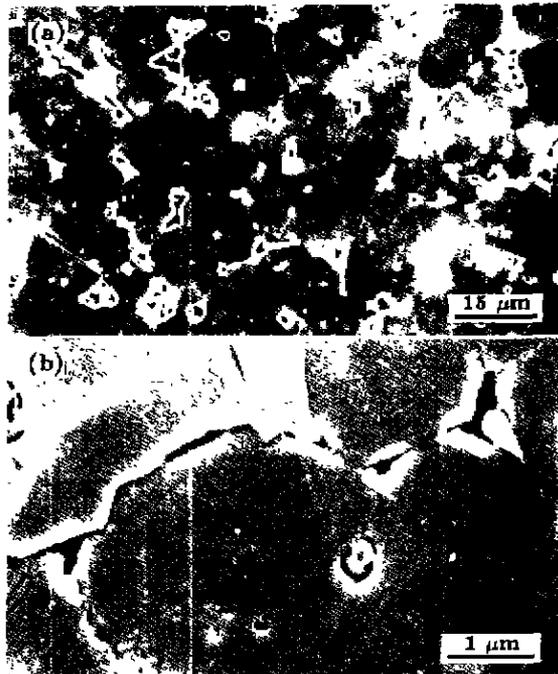


图 1 不添加 Ga 磁体的 SEM 和 FEM 微观结构照片

Fig.1 SEM (a) and FEM (b) micrographs of the  $\text{Nd}_{7.69}\text{Dy}_{6.62}\text{Fe}_{64.33}\text{Co}_{14.83}\text{B}_{6.53}$  magnet showing the uneven grain boundaries

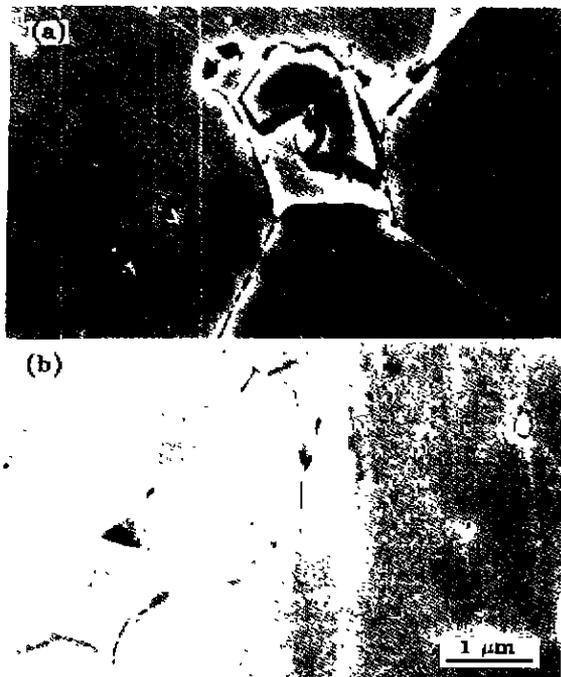


图 2 添加 0.5%Ga 磁体的不同晶界处的典型 FEM 照片

Fig.2 Typical FEM images of the  $\text{Nd}_{7.69}\text{Dy}_{6.62}\text{Fe}_{64.33}\text{Co}_{14.83}\text{B}_{6.53}/0.5\% \text{Ga}$  magnet, showing  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase at boundary corner (a), and straight and perfect boundaries (b)

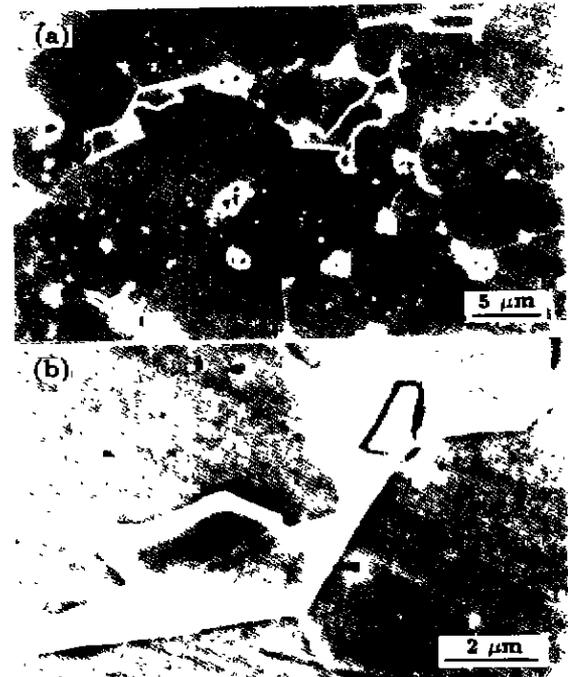


图 3 添加 1.0%Ga 磁体的微观形貌和晶界角隅结构

Fig.3 Lower (a) and locally higher (b) magnified images of the  $\text{Nd}_{7.69}\text{Dy}_{6.62}\text{Fe}_{64.33}\text{Co}_{14.83}\text{B}_{6.53}/1.0\% \text{Ga}$  magnet showing boundaries of grains and precipitates

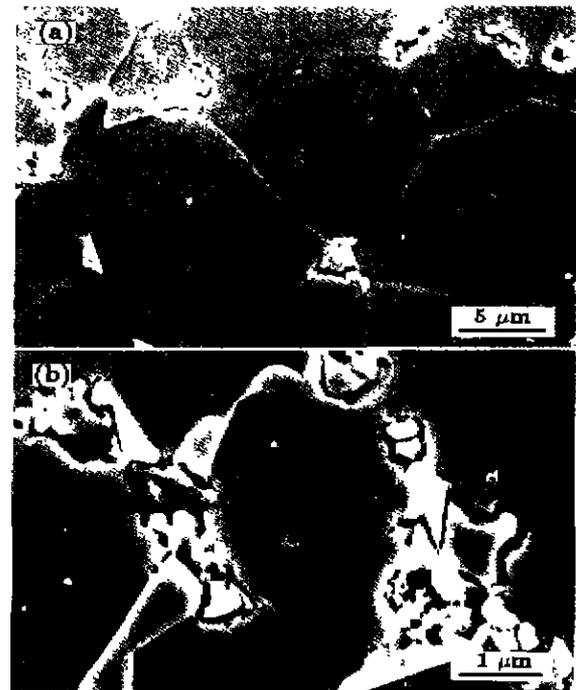


图 4 添加 2.0%Ga 磁体的微观形貌和晶界角隅沉淀相结构

Fig.4 FEM images of the  $\text{Nd}_{7.69}\text{Dy}_{6.62}\text{Fe}_{64.33}\text{Co}_{14.83}\text{B}_{6.53}/2.0\% \text{Ga}$  magnet showing the straight and smooth grain boundaries (a) refining of the precipitated  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Ga}_x\text{B}$  phases (b)

200 °C 放置 0.5 h 后的磁通不可逆损失由 33.3% 下降到 5% 以下。相反, 磁体的剩余磁感应强度  $B_r$  和最大磁能积  $(BH)_{max}$  不但没有降低, 反而略有升高。从微观结构的角度看, 导致这些结果的关键原因是添加 Ga 显著改善了晶粒和晶界的形态。

由于 Ga 可以取代  $Nd_2Fe_{14}B$  中的 Fe 原子, 所以在烧结过程中,  $Nd_2Fe_{14}B$  中的 Fe 原子和处于液相的 Ga 原子间存在换位过程, 部分 Ga 原子进入  $Nd_2Fe_{14}B$  晶格, 形成  $Nd_2Fe_{14-x}Ga_xB$  相。与此同时, 数量相等的、被 Ga 原子置换出来的 Fe 原子进入晶粒边界, 在晶粒边界处与富 Nd 相、富 B 相反应, 形成新的  $Nd_2Fe_{14}B$  (或  $Nd_2Fe_{14-x}Ga_xB$ ) 相。

一般来说, 未烧结毛坯中 Nd-Fe-B 颗粒的形状很不规则, 颗粒间的接触形式各种各样, 不同部位的表面能各不相同。凸出部位的表面张力较大, 凹下部位的表面张力相对较小。烧结过程首先从表面张力较大的部位开始, 被 Ga 原子置换出来的 Fe 原子进入晶粒边界的液相层后, 由于晶粒不同部位的表面能不同, Fe 原子和液相反应形成的新的  $Nd_2Fe_{14}B$  (或  $Nd_2Fe_{14-x}Ga_xB$ ) 相的存在形式也不同。当 Fe 原子进入处于晶粒表面的凹下部位的液相时, 新的  $Nd_2Fe_{14}B$  (或  $Nd_2Fe_{14-x}Ga_xB$ ) 晶粒沿着原有  $Nd_2Fe_{14}B$  的界面生长时能量因素最有利, 因而这些新生相优先在晶粒表面凹下部位生长。由于高温时 Ga 原子是均匀地分散在整个液相当中, 所以该过程使所有晶粒的表面变平滑; 当 Fe 原子进入处于晶界角隅, 尤其是由  $Nd_2Fe_{14}B$  颗粒的尖锐部位围成的角隅处时 (如图 2a), 如果新生成的  $Nd_2Fe_{14}B$  (或  $Nd_2Fe_{14-x}Ga_xB$ ) 晶粒继续沿原有的  $Nd_2Fe_{14}B$  表面生长, 就会使这些部位的表面能越来越大, 不符合自发过程中的内能最小原理, 因而, 更倾向于在液相中形成新的晶核, 最后形成一个或多个新品粒。晶粒的数量、大小与 Ga 的添加量有很大的关系。当富 Nd 相、富 B 相、Ga 的添加量达到某一适当比例时, 被 Ga 置换出来的 Fe 原子将全部形成  $Nd_2Fe_{14}B$  (或  $Nd_2Fe_{14-x}Ga_xB$ ) 相, 不会形成细碎沉淀相, 此时晶粒边界和晶界角隅的结构将最完整 (如图 2b)。实验表明, 在本文的实验条件下, 当 Ga 的添加量为 1.0% 左右时, 晶粒边界和晶界角隅处的结构均趋于最完整, 其微观结构见图 3。

图 3 是添加 1.0% Ga 磁体的微观结构照片, 和添加了 0.5% Ga 磁体的晶界结构相比, 添加 1.0% Ga 磁体的晶界结构更加完整, 不但晶粒边界平直光滑, 其晶界角隅沉淀相的边界也十分清晰。局域放大观察表明 (图 3b), 图 3a 中缺陷较大的区域, 是由于制样过程中晶粒脱落所致。值得注意的是, 添加 1.0% Ga 磁体中晶界角隅沉淀相的结构比添加 0.5% Ga 磁体中的更加规则, 细碎晶粒非常少, 磁体的内禀矫顽力,  $H_c$  达到了最大值, 200 °C 暴露 0.5 h

后的磁通不可逆损失也接近最小。当继续增加 Ga 的添加量时, 矫顽力不再增大, 反而略有减小。因此, 1.0% 应该是该组成磁体 Ga 的最大添加量。

图 4 是添加 2.0% Ga 磁体微观结构的场发射电镜照片, 可以看出, 磁体的晶界角隅出现了大量细碎的沉淀相。能谱分析表明, 形状较规则的晶粒是  $Nd_2Fe_{14}B$  相, 形状不规则晶粒中, Nd 的含量比通常的富 Nd 相少, 但比  $Nd_2Fe_{14}B$  硬磁相高很多。这些不规则晶粒的成因可能很复杂, 但液相中的富 B 相是有限的, 当 B 消耗完后被 Ga 原子置换出来的 Fe 原子就不能形成  $Nd_2Fe_{14}B$  相, 而只能形成其它形式的 Nd-Fe 化合物可能是主要原因。但除了晶界角隅处外 (其所占体积相对来说是很小的), 大部分晶粒边界仍呈现良好的结构 (图 4a), 这是该磁体仍具有较高的内禀矫顽力和较小的磁通不可逆损失的原因。

由表 1 看出, 当添加 0.25% 的 Ga 后, 磁体的  $B_r$  比不添加 Ga 磁体有所增加, 但当 Ga 的添加量继续增大时, 又逐渐降低。导致这种结果的原因是当 Ga 的添加量较少时, 被 Ga 置换出来的 Fe 原子以形成  $Nd_2Fe_{14}B$  (或  $Nd_2Fe_{14-x}Ga_xB$ ) 相为主, 结果使磁体中硬磁相的体积分数增加 (如图 2a 所示), 使  $B_r$  升高; 能谱分析表明, 当 Ga 的添加量较多时, 被 Ga 置换出来的 Fe 原子以形成 Nd-Fe 化合物为主 (如图 4b 所示), 对  $B_r$  几乎没有贡献, 与此同时, 随着磁体中 Ga 添加量的增加, 具有  $Nd_2Fe_{14-x}Ga_xB$  组成的晶粒的数量增多, 而  $Nd_2Fe_{14-x}Ga_xB$  的饱和磁化强度比  $Nd_2Fe_{14}B$  低, 结果导致磁体的剩余磁感应强度  $B_r$  和最大磁能积  $(BH)_{max}$  随着 Ga 含量的增加而降低。

### 3 结论

(1) 用传统粉末冶金工艺制备烧结 Nd-Fe-B 时, 在制粉阶段混合添加适量金属 Ga 是一种提高磁体磁性能 (尤其是内禀矫顽力)、降低磁通不可逆损失、提高使用温度的有效方法。

(2) 采用该方法只需添加少量 (0.25%—0.5%) 的 Ga 就可使磁体的  $H_c$  显著升高, 磁通不可逆损失大幅降低, 但对磁通可逆温度系数几乎没有影响。

(3) 添加 Ga 使磁体的微观结构发生了很大变化, 而且, 磁体的组成不同, 达到最佳效果时 Ga 的添加量可能不同。对组成为  $Nd_{7.09}Dy_{0.62}Fe_{64.33}Co_{14.53}B_{6.53}$  磁体来说, 当 Ga 的添加量为 1.0% 左右时, 这种作用达到最大值。

### 参考文献

- [1] Li W, Jiang L, Wang D W, Sun T D, Zhu J H. *J Less Common Met.* 1986; 126: 95
- [2] Zhou S, Guo C, Hu Q. *J Appl Phys.* 1988; 63: 3327

- [3] Shi Y.J. *Rare Met Mater Eng*, 1999; 28: 236  
(石永金 稀有金属材料与工程, 1999; 28: 236)
- [4] Cheng W H, Li W, Li C J. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 87  
(成问好, 李 卫, 李传健 金属学报, 2001; 37: 87)
- [5] Ishizaka C, Nishio H, Kato E, Fukuno A. *Proc 16th Int Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications* Sendai: The Japan Insititute of Metals 2000; 1: 237
- [6] Kaneko Y. In: Kaneko H, Homma M, Okada M, eds. *Proc. 16th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications*, Sendai: The Japan Insititute of Metals, 2000; 1: 83
- [7] Toknnaga M, Kognre H, Endoh M, Harada H. *IEEE Trans Magn*. 1987; 23: 2287
- [8] Sinnecker E H C P, Ferrara E, Tiberto P, Baricco M, Vinai F. *J Mang Mung Muter*, 1999; 196-197: 291
- [9] Matsuura M, Ashfaq A, Sakurai M, Tomida T, Sario N, Hirose S. *J Alloys Compd*, 1999; 293-295: 872
- [10] Chacon C, Isnard O. *J Appl Phys*, 2000, 88: 3570
- [11] Kou X C, de Boer F R. *J Appl Phys*, 1998; 83: 6408