

添加 W, Mo 或 Nb 对 Nd-Fe-B 烧结磁体 显微组织与磁性能的影响^①

阎阿儒 宋晓平 陈钟敏 王笑天

(西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049)

摘要 研究了在 NdFeB 磁体晶间添加 W, Mo 或 Nb 等合金元素对显微组织和磁性能的影响。结果表明, 适量的 W, Mo 或 Nb 能不同程度提高 NdFeB 磁体的矫顽力, 对剩磁影响不大。显微组织分析表明, 矫顽力的提高可归因于晶间 TFeB (T= W, Mo 或 Nb) 新相的出现。进一步分析表明, 晶间微合金化能够有效改善 NdFeB 磁体组织与性能。

关键词 Nd-Fe-B 磁体 磁性能 显微组织 添加剂

中图法分类号 TM271

NdFeB 磁体的室温磁性能优异, 但热稳定性及抗蚀性差, 限制了其更为广泛的应用。近年来, 人们在合金化改进其性能方面做了大量工作。研究表明, Dy, Al, Ga, Nb, Mo 或 W 等合金元素均能有效提高磁体室温的矫顽力, 但均不同程度地损失其它性能(例如 T_c , B_r 等)。Sasaki 等^[1]指出, 晶间添加适量的 DyGa₂化合物能在不损失甚至有益于剩磁的情况下有效提高磁体的矫顽力。Kim 等^[2]报道, 添加少量的 Cu 于 NdFeB 磁体晶间不仅能有效提高矫顽力, 而且剩磁也略有增加。我们最近的研究结果亦表明, 添加适量的 MgO/Mg 或 Al₂O₃/Al 于磁体晶间, 在大幅度提高矫顽力的同时, 对剩磁及其可逆温度系数影响甚小^[3]。上述结果表明, 晶间添加纯元素或化合物可能是一条更为理想的改善 NdFeB 磁体性能的途径。本文研究了在 NdFeB 磁体晶间添加 W, Mo 或 Nb 对显微组织与磁性能的影响规律。

1 实验方法

为了便于分析晶间显微组织, 本实验用高

Nd 含量的 Nd₂₂Fe₇₁B₇ 的合金以期获得大体积分数的晶间相。由纯度大于 99% 的纯金属在真空感应炉熔炼, 然后将铸锭破碎成尺寸小于 120 μm 的粗粉。加入一定量的 W, Mo 或 Nb 粉(200 目)均匀混合后再进行球磨, 使混合粉的尺寸达到 3 μm 左右, 再将粉末在 1592 kA/m 的外磁场中取向压制。将压坯在 1000 °C 烧结, 在 600 °C 时效 2 h。用 DGY-2B 型永磁测量仪测量试样的磁性能, 用 Neophot-21 型金相显微镜和配备有超薄窗口能谱仪的 S-2700 型扫描电子显微镜分析显微组织和成分。

2 实验结果及讨论

图 1 是磁体矫顽力剩磁随 W, Mo 或 Nb 添加量变化的曲线。从图 1 可以看出, 随着 W 和 Mo 的增加, NdFeB 磁体的矫顽力迅速提高, 且均在 0.3% 附近出现峰值, 剩磁变化不大; 进一步增加 W 和 Mo, 则矫顽力和剩磁均显著下降。Nb 与 W 或 Mo 的作用规律基本相似, 但对矫顽力的提高远不如 W 和 Mo 有效。

图 2 是添加 W, Mo 或 Nb 后的 NdFeB 磁体的金相显微组织。从图 2 可以看出, 与纯三

① 国家自然科学基金资助项目 59671018 收稿日期: 1996-11-04; 修回日期: 1997-02-14

阎阿儒, 男, 26 岁, 博士研究生

元磁体比较, 添加 W 和 Mo 的磁体主相晶粒尺寸明显减小, 而添加 Nb 的磁体不如 W 或 Mo 明显。SEM 观察表明, 在添加 W 或 Mo 磁体的晶间出现了一些杆状相, 如图 3 所示。这些杆状相堆积在一起呈团絮状, 弥散地分布在晶间区域。在添加 Nb 的磁体晶间发现了一些分布极不均匀的长条状相, 在其附近杂散地存在着少量的块状相, 其弥散程度远不如添加 W, Mo 磁体中的杆状相。EDX 分析(见表 1)表明, 这些杆状和块状新相为 TFeB(T = W, Mo 或 Nb), 长条状相为纯 Nb。

上述分析表明, 磁体矫顽力的提高与晶间新相的出现密切相关。这种新相分布于磁体晶间, 机械阻碍主相晶粒在高温烧结过程中的晶界迁移, 从而获得较细的晶粒组织。Nb 在磁体晶间分布的均匀性远不如 W 和 Mo, 这可能和金属 Nb 具塑性而与 W 和 Mo 为脆性有关。Nb 较 W 和 Mo 具有较高的塑性, 在球磨过程中容易发生塑性变形, 形成大的分布不均匀的 Nb 长条, 而 W 和 Mo 较脆, 能够被充分碎化, 并均匀地分布于磁粉颗粒间。在烧结过程中, 这些细小的合金元素粒子溶入晶间富 Nd 液相, 发生反应形成弥散的新相, 抑制主相晶粒长大。因而, W 和 Mo 对矫顽力的提高幅度要大于 Nb。这与以往的合金化结果有所不同。

表 1 添加不同合金元素磁体晶间新相的成分(EDX 结果)

Table 1 Composition of intergranular phases in Nd-Fe-B magnets with different alloying elements(mole fraction, %)

Magnet	Fe	Nd	B	T
NFB-W	32.5	11.5	27.6	28.4
NFB-Mo	27.1	9.3	27.8	35.8
NFB-Nb	25.0	13.4	29.8	32.8
	4.3*	1.4*	2.6*	91.7*

* : 条状相的成分, T = W, Mo, Nb

在烧结 NdFeB 磁体晶间添加少量的高熔点合金元素, 可显著细化主相晶粒尺寸, 提高磁体矫顽力。Tang 等人^[4]给出了平均晶粒尺寸与内禀矫顽力之间的关系, 如图 4 所示。将本实验中添加 W 的磁体的矫顽力与平均晶粒尺寸的关系作图对比, 发现添加 W 的磁体两者关系曲线的斜率要低于 Tang 等人给出的曲线的斜率, 即在相同的晶粒尺寸下, 本实验得到的矫顽力比 Tang 等人给出的矫顽力低。同时, 合金元素添加量越高, 主相晶粒越细小, 但矫顽力却出现一峰值。这都表明, 在添加合金元素的磁体中, 除晶粒细化引起矫顽力的提高的影响外, 还存在另外的组织结构变化, 使矫顽力下降。

由图 3 亦可看出, 新相分布于晶界, 有的

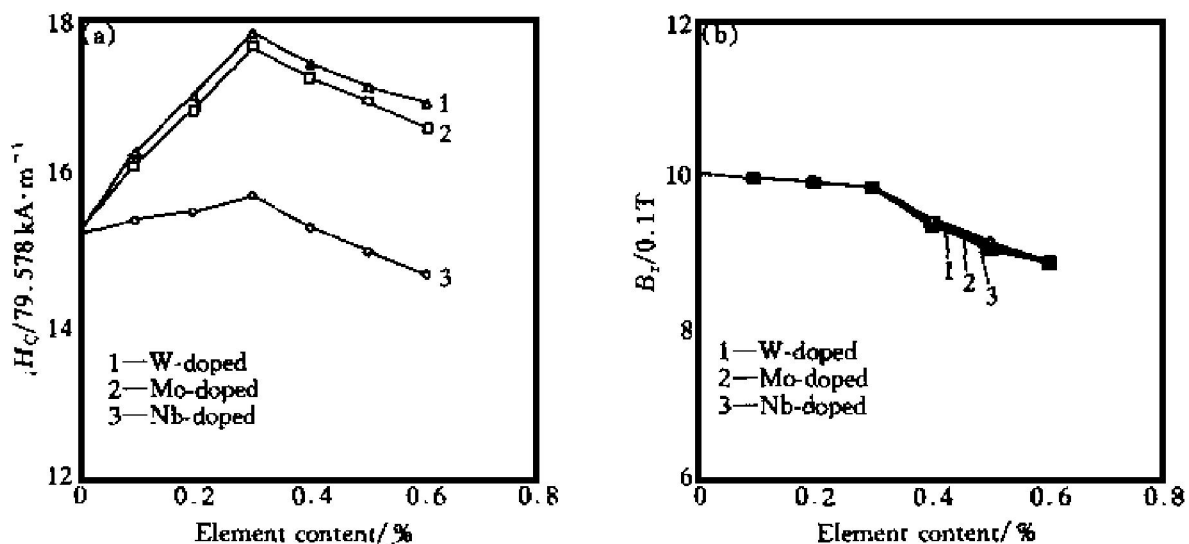


图 1 NdFeB 磁体矫顽力(a)和剩磁(b)随 W, Mo 或 Nb 添加量的变化曲线

Fig. 1 Variations of iH_c (a) and B_r (b) for Nd-Fe-B magnets as a function of W, Mo and Nb contents

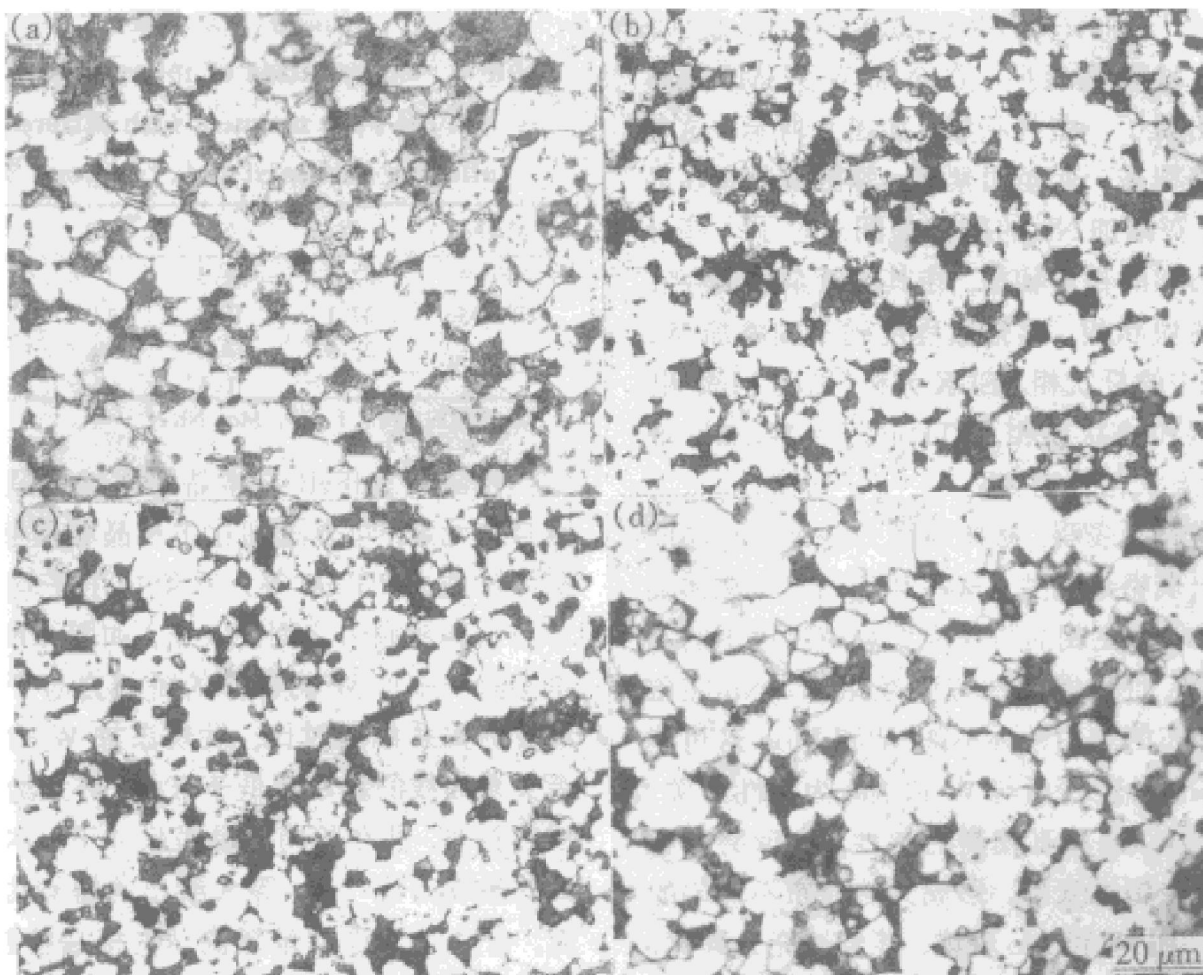


图2 纯三元(a)及添加W(b), Mo(c), Nb(d)的NdFeB磁体的金相显微组织

Fig. 2 Optical micrographs for NdFeB magnets without addition(a), with W(b), Mo(c) and Nb(d) additions

已将富Nd相隔断,这必然影响富Nd液相在高温烧结过程中的流动,使其不能充分润湿主相晶粒边缘,对矫顽力不利,而且许多新相团与主相晶粒边缘直接接触,其间已无富Nd相。周寿增等人^[5]指出,晶间富Nd相在时效过程中对主相晶粒外延层的磁硬化起着很重要的作用。富Nd相与主相的隔离必然导致时效作用的下降,我们的结果证实了这一点。

图5为不同W含量磁体时效前后矫顽力的相对增长率 $d = [iH_c(\text{时效态}) - iH_c(\text{烧结态})] / iH_c(\text{烧结态})$ 。从图5可以看出,磁体中W添加量越高,时效后矫顽力提高幅度越小;而当上述不利因素超过晶粒细化对矫顽力的有益贡献时,则伴随着合金元素添加量的增加,尽管主相晶粒进一步细化,但矫顽力反而下降。这也使得合金化细化晶粒而引起的矫顽力

提高不如Tang等人的机械球磨细化效果显著。合金元素的添加量越多,晶间相的体积分数越大,主相的体积分数相对下降,这对剩磁也是不利的。因而,为了有效地提高NdFeB磁体的性能,合金元素的添加量不宜过高($\sim 0.3\%$)。

众所周知,添加少量的高熔点组元如W, Mo, Nb或V等均可有效提高NdFeB磁体的矫顽力。但以往的工艺多局限于熔炼工艺,即合金化元素在熔炼合金前加入,合金元素不但进入晶间,而且也进入主相。一般来说这些合金元素对主相的内禀磁性能(B_s , T_c)是不利的。因而矫顽力的提高总伴随着其它性能的损失,而大量的组织结构研究表明,这类合金元素提高矫顽力的机制可归结于在晶间形成的高熔点化合物粒子对主相晶粒的细化^[6],合金元

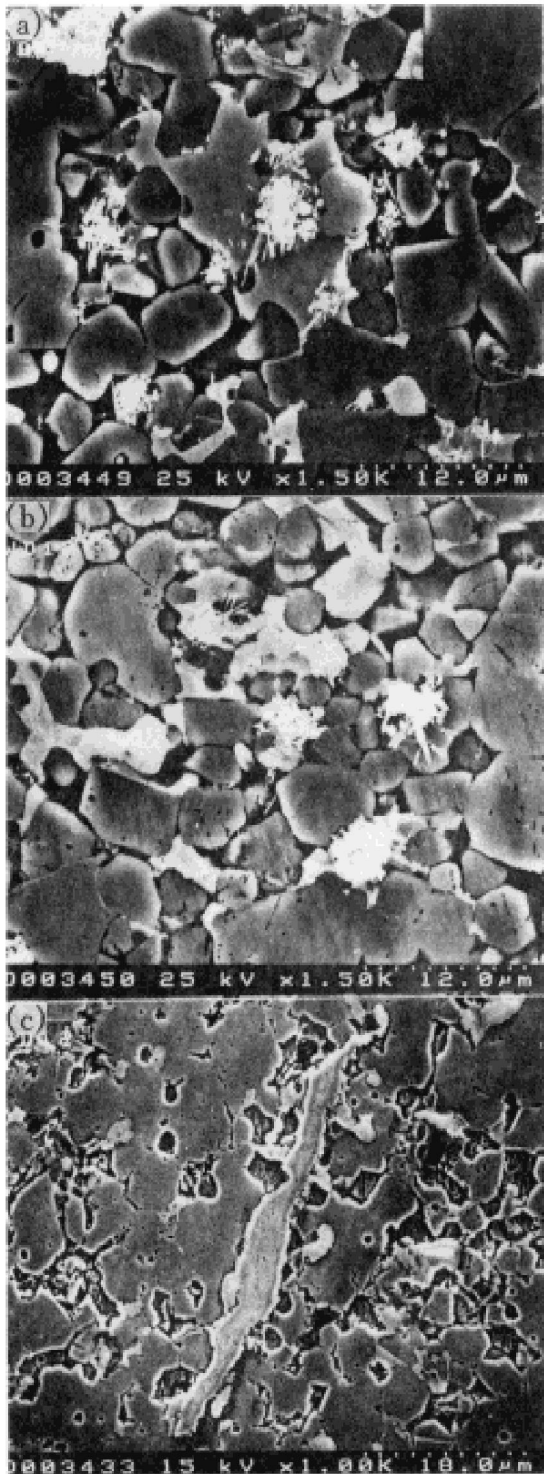


图 3 添加 W(a), Mo(b), Nb(c) 的 NdFeB 磁体的 SEM 显微组织

Fig. 3 SEM micrographs for Nd-Fe-B magnets with W(a), Mo(b) and Nb(c) additions

素溶入主相对磁性能是无益的^[7]。因而, 为了有效改进 NdFeB 磁体的性能, 控制合金元素在磁体中的合理分布是非常重要的。合金元素在球磨前加入, 使其主要进入晶间区域, 在烧

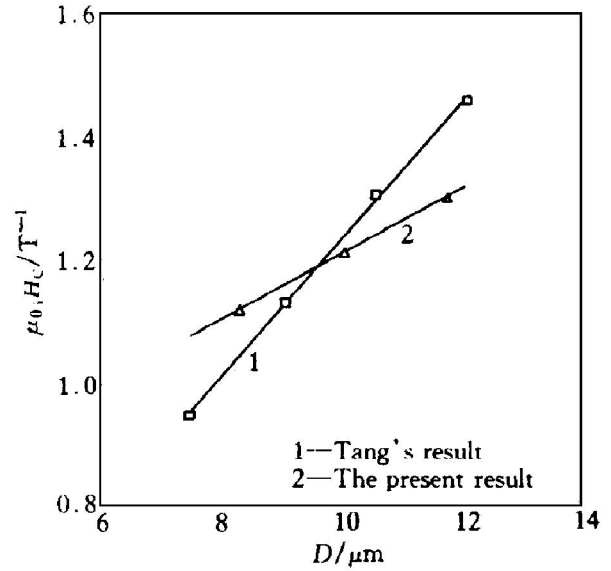


图 4 NdFeB 磁体的矫顽力与平均晶粒尺寸之间的关系曲线

Fig. 4 Variation of $\mu_0 H_c$ for Nd-Fe-B magnets as a function of grain size of main phase

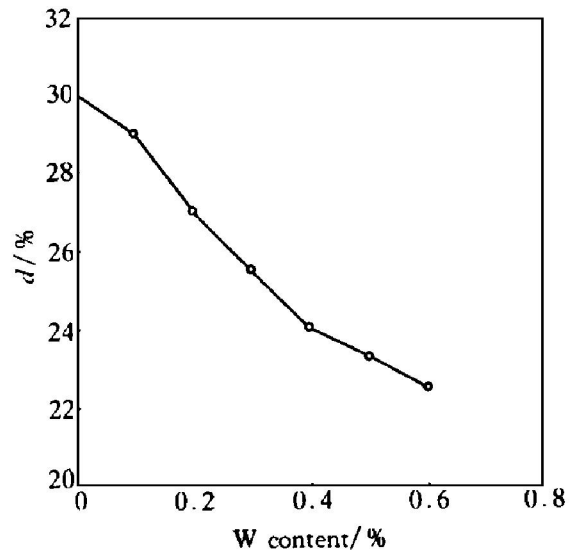


图 5 不同 W 含量磁体时效前后矫顽力的相对增长率曲线

Fig. 5 Variation of relation coercivity for Nd-Fe-B magnets before and after annealing as a function of W content

结过程中形成高熔点粒子钉扎主相晶界的迁移, 达到细化晶粒的目的, 而主相的内禀性能几乎不受影响。我们前期的实验结果证实, 适量的低熔点合金元素, 如 Al 和 Mg 添加于 Nd-FeB 磁体晶间, 亦能在几乎不损害其它性能 (B_r , α) 的情况下有效提高矫顽力^[3]。上述结

果及分析表明,对晶间区域进行微合金化是一个较传统的合金化(合金元素在熔炼 NdFeB 合金前加入)更为优越的改善 NdFeB 磁体性能的手段。这方面的工作有待进一步深入研究。

3 结论

(1) W, Mo 和 Nb 在烧结 NdFeB 磁体晶间添加可改变磁体的矫顽力。随添加量的增加,矫顽力逐渐增大,剩磁变化不大。合金元素在晶间分布的弥散度越大,矫顽力提高的幅度越大。添加 W 和 Mo 的效果优于添加 Nb。当添加量大于 0.3% 左右,矫顽力和剩磁均开始下降。

(2) 磁体矫顽力的变化可归结于晶间 TFeB 新相的出现。

(3) 晶间合金化能够较传统的合金化方法更为理想地改善 NdFeB 磁体的性能。

REFERENCES

- 1 Sasaki K, Otsuka T and Fujiwara T. EP 0249 973 B1, 1991- 06.
- 2 Kim A S and Camp F E. J Appl Phys, 1996, 79 (8): 5035.
- 3 Yan Aru, Chen Zhongmin, Song Xiaoping, Chen Zhongmin and Wang Xiaotian. Materials Research Bulletin, 1996, 31(10): 1171.
- 4 Tang Weizhong *et al.* J Magn Magn Mater, 1991, 94: 67.
- 5 Zhou Shouzeng (周寿增) *et al.* Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1990, 26(4): B290.
- 6 Song Xiaoping(宋晓平), Wang Xiaotian(王笑天) *et al.* Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1991, 27 (5): B340.
- 7 Fidler J and Schrefl T. J Appl Phys, 1996, 79(8): 5029.

INFLUENCES OF W, Mo AND Nb ADDITIVES ON MICROSTRUCTURES AND MAGNETIC PROPERTIES OF SINTERED Nd-Fe-B MAGNETS

Yan Aru, Song Xiaoping, Chen Zhongmin and Wang Xiaotian
School of Materials Science and Engineering,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China

ABSTRACT The alloying elements W, Mo and Nb were added into the intergranular regions of sintered FeNdB-based magnets and their effects on microstructures and magnetic properties were investigated. Results showed that an appropriate amount of W, Mo and Nb additives could enhance the coercivity and had little effect on the remanence of the magnets. The variation of the coercivity was attributed to the occurrence of a new intergranular TFeB(T= W, Mo or Nb) phase. A further analysis revealed that microalloying of the intergranular region is a promising way to improve the properties of FeNdB-based magnets.

Key words Nd-Fe-B magnets magnetic property microstructure additives

(编辑 彭超群)