

添加元素 Dy 对 Nd-Fe-B 永磁合金性能的影响^①

潘树明

(北京有色金属研究总院, 北京 100088; 湛江顺昌高新材料有限公司, 湛江 524022)

摘要 由于氢化制粉制备的 Nd-Fe-B 粉末制品烧结时磁体中的晶粒异常长大, 使合金的矫顽力降低。通过在 Nd-Fe-B 合金中加入少量 Dy₂O₃, 能有效地抑制合金高温烧结时的晶粒长大, 增加了各向异性很高的 (Nd, Dy)₂Fe₁₄B 相, 从而使合金的矫顽力得到提高, 当 Dy 的加入量超过(摩尔分数)4% 时, Dy 在富 Nd 相晶界中分布比在基体相 Nd₂Fe₁₄B 中高。

关键词 Dy Nd-Fe-B 矫顽力

中图法分类号 O482.5

对烧结 Nd-Fe-B 永磁合金磁性能影响最大的是合金中氧的含量, 制粉工序是造成合金氧含量增高的关键工序。氢化破碎后再细碎到 3~4 μm 是一种减少合金氧含量的有效方法^[1-3]。

研究发现用氢化破碎的粉末来制备 Nd-Fe-B 永磁合金的晶粒异常长大, 在 1000 °C 烧结 1.5 h 的磁体的晶粒异常尺寸长大可达 400 nm。异常大的晶粒的形成, 使合金的磁性降低, 这种晶粒的异常长大对磁性, 特别是对合金的矫顽力是极为有害的, 使其内禀矫顽力大幅度降低。

但是, 氢化制粉是 Nd-Fe-B 永磁合金制粉的一种好方法, 因为它可以使合金中氧化含量降到最低限制。如果能找到一种方法使该合金的内禀矫顽力不降低, 即阻止其晶粒长大的方法, 就能达到既使其氧含量降低又不影响其内禀矫顽力, 本文将对这一问题进行研究。

1 实验方法

用纯度为 99.5% 以上的金属钕、铁及含硼 18.4% 的硼铁合金, 在中频感应电炉中焙炼,

焙炼后的合金锭经氢化破碎后进行球磨。颗粒尺寸达到 3~4 μm, 粉未经磁场取向压制成型, 成型后的毛坯在真空下经 1100 °C 烧结 100 min, 为了对比, 也将氢化后的粗粉加入 Dy₂O₃, 于球磨机中细磨, 高温烧结后将磁体在 500~600 °C 时效, 采用闭合磁路的回线仪测量其磁性。

2 实验结果与讨论

2.1 扫描电镜(SEM)观察结果

对氢化制粉后加入和未加入 Dy₂O₃ 的两种样品用扫描电镜进行观察, 未加入 Dy₂O₃ 的永磁合金显微组织如图 1(a), 加入 Dy₂O₃ 的显微组织如图 1(b) 所示。从图 1(a), (b) 可见, 加入 Dy₂O₃ 的 Nd-Fe-B 永磁合金的晶粒相对细小。

2.2 磁测量结果

加入 Dy₂O₃ 后其永磁合金的内禀矫顽力 H_{cj} , 从 660.5 kA/m 增加到 1474 kA/m, B_r , H_c 及 (BH) max 的数据列于表 1, 表中的 4 组数据对比(随着 Dy₂O₃ 的不同加入量, 磁参数随之变化)可看出: 加入 Dy₂O₃ 后, H_{cj} 得到提

① 中国科学院磁学国家重点实验室资助项目 收稿日期: 1997-07-29; 修回日期: 1997-12-15
潘树明, 男, 61岁, 教授级高工

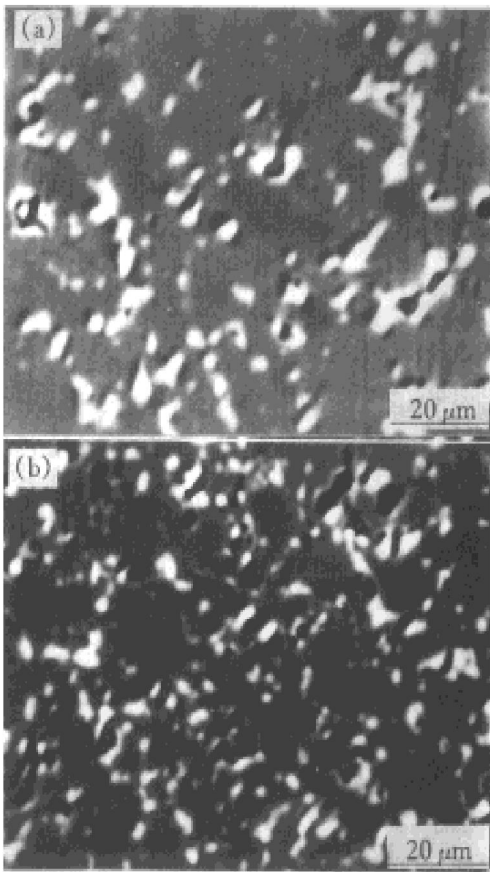


图1 加入与未加入 Dy₂O₃ 的 NdFeB 永磁合金的 SEM 组织

Fig. 1 SEM morphologies of NdFeB permanent magnet alloy
(a) —Without Dy₂O₃ addition;
(b) —With Dy₂O₃ addition

表1 NdFeB 永磁合金氢化制粉加入 Dy₂O₃ 前后的磁参数

Table 1 Magnetic parameters of hydrogenated permanent magnet NdFeB alloy before and after adding Dy₂O₃

Condition	B_r/T	$iH_c / (kA \cdot m^{-1})$	$H_c / (kA \cdot m^{-1})$	$(BH)_{max} / (kJ \cdot m^{-3})$
Before adding Dy ₂ O ₃	1.026	635.0	660.5	274.0
	1.228	778.0	851.2	285.0
	1.193	721.0	774.3	268.0
	1.209	248.9	802.3	277.3
After adding Dy ₂ O ₃	1.035	776.1	1474.0	202.7
	1.057	791.5	1451.0	204.3
	1.053	794.3	1254.0	204.4
	1.076	808.7	1273.0	212.7

高, 从 660.5, 851.2, 774.3, 802.3 分别提高到 1474.0, 1451.0, 1254.0, 1273.0 kA/m, iH_c 从 635.0, 778.0, 721.0, 248.9 kA/m 提高

到 776.1, 791.5, 794.3 和 808.7 kA/m。而 B_r 和 $(BH)_{max}$ 则随 Dy₂O₃ 加入而稍许下降。 B_r 从 1.206, 1.228, 1.193, 1.209 T 分别下降到 1.035, 1.057, 1.053, 1.076 T。 $(BH)_{max}$ 则从 274.0, 285.0, 268.0, 277.3 kJ/m³ 下降为 202.7, 204.3, 104.4, 212.7 kJ/m³。

2.3 透射电镜观察结果

加入及未加入 Dy₂O₃ 的氢化制粉的 NdFeB 永磁合金的显微组织如图 3 所示。

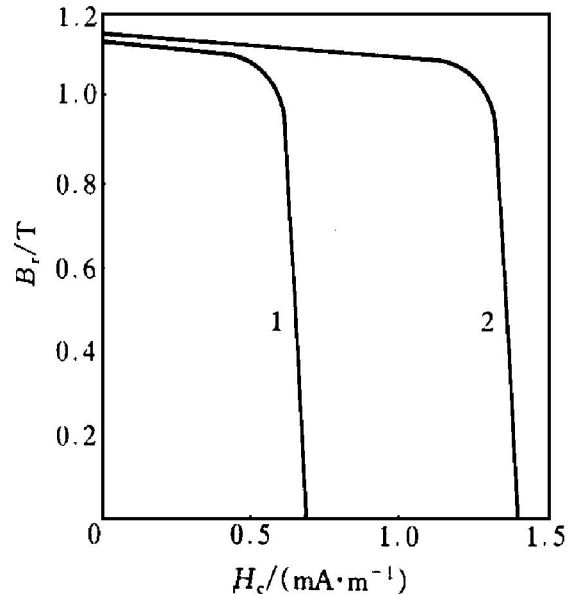


图2 加入 Dy₂O₃ 与未加入 Dy₂O₃ 退磁曲线

Fig. 2 Demagnetizing curves with and without Dy₂O₃ additions

1—Without Dy₂O₃; 2—With Dy₂O₃

从图 3 可见, 由于 Dy₂O₃ 的加入, 改变了 NdFeB 永磁合金的显微组织, 无论是基体相还是晶界均已改变。从未加入 Dy₂O₃ 的 NdFeB 显微组织来看, 其晶界和基体相都很干净、简单。图 3(a) 中小三角为富 Nd 相。这种富 Nd 相在 NdFeB 中多数呈三角形。而加入 Dy₂O₃ 后富 Nd 相的形貌也发生了变化, 不再是简单的三角晶界形貌。由于晶界和基体相中都有 Dy, 甚至有 Nd₂O₃ 出现, 显微组织变得复杂了, 还出现了较多的孪晶。

2.4 Dy₂O₃ 的分布

长期以来, 对 Dy₂O₃ 的分布有争论, 有人

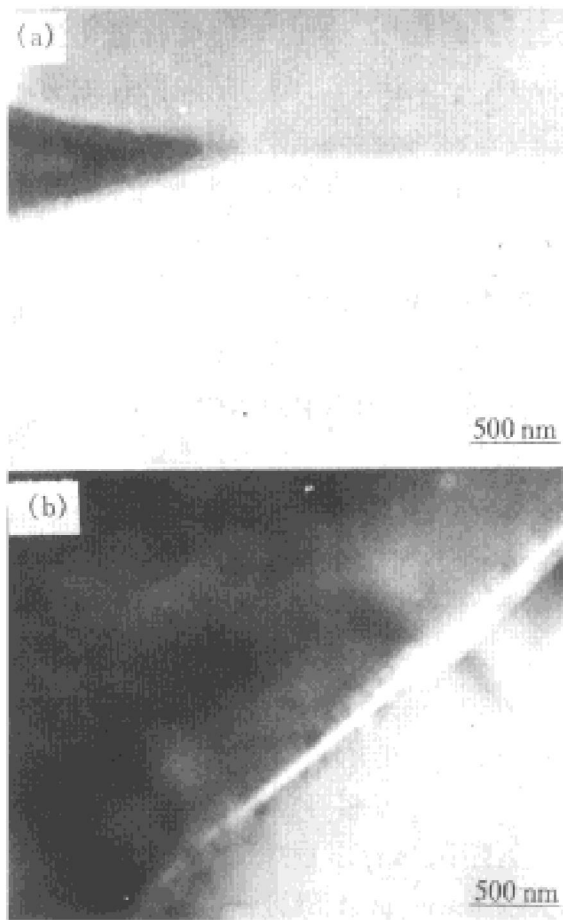
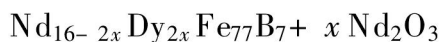
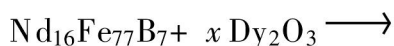


图3 加入及未加入 Dy_2O_3 的氢化制粉的 NdFeB 永磁合金的显微组织

Fig. 3 Microstructures of hydrogenated NdFeB permanent magnet alloy
(a) —Without Dy_2O_3 ; (b) —With Dy_2O_3

认为在晶界, 有人认为主要在基体相。为此, 我们在作透射电镜的同时, 对观察到的基体相和富 Nd 相(晶界)进行了探针分析, 从探针分析的能谱表明, Dy_2O_3 , Dy 在基体相、富 Nd 相中均有分布。

Dy_2O_3 是在制粉过程中加入, 经过 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温烧结, Dy_2O_3 粉末和 NdFeB 三元合金粉末已发生了如下反应:



因而讨论 Dy_2O_3 进入哪种相及分布也就是讨论 Dy 的走向与分布。表 2 列出探针对富 Nd 相的分析。

由表 2 可见, Dy 在富 Nd 相中占(摩尔分数)5%(质量分数, 7%), 较原合金中 4% 已有富集。由表 3 可见: Dy 在基体相中占(摩尔分

数)3%, 比 4% 时少了 1%, 表明 Dy 在富 Nd 相中分布比基体相高, 已有的研究^[3, 4]表明, 当 Dy 的加入量小于(摩尔分数)4% 时则情况呈现不同变化。当 Dy 占(摩尔分数)1.5% 时, 则 Dy 在基体相和富 Nd 相中分布基本相等, 如果小于 1%, 则基体相中 Dy 比富 Nd 相中多。

表 2 加入 Dy_2O_3 后 NdFeB 富 Nd 相的探针分析

Table 2 EPMA of Nd-rich phase after adding Dy_2O_3 in NdFeB permanent magnet alloy

Element	w / %	x / %
Nd	86	79
Dy	7	5
Fe	7	16

表 3 加入 Dy_2O_3 后 NdFeB 中基体相的探针分析

Table 3 EPMA of matrix phase after adding Dy_2O_3 NdFeB permanent magnet alloy

Element	w / %	x / %
Nd	42	23
Dy	6	3
Fe	52	74

从上述一系列实验中可以作如下分析: Dy 在 NdFeB 合金中形成 $(Nd, Dy)_2O_{14}B$ 相, 从文献[5]中知, Dy_2Fe_{14} 的各向异性场 11.94 MA/m 比 $Nd_2Fe_{14}B$ 的各向异性场 7.16 MA/m 大得多, $Dy_2Fe_{14}B$ 为主项的 Dy-FeB 永磁材料的 $H_{cj} = 3.98\text{ MA/m}$, 这是目前为止获得的最高矫顽力^[2], 因而用 Dy 部分替代 Nd 可使内禀矫顽力大幅度提高。此外由图 1(a), (b) 可见: 加入 Dy_2O_3 使 NdFeB 合金晶粒细化。图 1(b) 上示出的合金晶粒尺寸为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 左右(平均晶粒度)。研究表明, Dy 的加入量(摩尔分数)为 0.4% 时, 平均晶粒尺寸为 $7.0\text{ }\mu\text{m}$, 当摩尔分数增加到 2.0%, 则平均晶粒尺寸为 $5.1\text{ }\mu\text{m}$, 增加到 3.0% 时, 平均晶粒尺寸为 $3.0\text{ }\mu\text{m}$, 晶粒细化的结果, 晶界所占的面积分数相对增加, 随着合金中 Dy 含量的提高, Dy 分布在富

Nd相、晶界的分数比基体相中Dy大,使晶界和主相成份偏差加大,改变了合金的显微组织(见图3),由于这种偏差加大,使畴壁移动困难,为使其移动,必须加大反向场,从而使合金的矫顽力提高。

X射线衍射分析表明: Nd₁₅Fe₇₇B₈合金与加入(摩尔分数)1% Dy的及不加入Dy的三元合金Nd₁₅Fe₇₇B₈相比,点阵常数 a 从8.83 nm减小至8.70 nm, c 则从12.16 nm减小至12.11 nm。

显然,在氢化制粉的Nd-Fe-B永磁合金制备工艺中加入Dy₂O₃,能有效地抑制此合金在高温烧结时的晶粒长大;在生产Nd-Fe-B永磁体工艺中,用氢化制粉时,加入适量的Dy₂O₃,既增加了各向异性高的(Nd, Dy)₂Fe₁₄B,又能使合金晶粒细化,从而使合金的内禀矫顽力大幅度提高。

3 结论

(1) Nd-Fe-B永磁合金制备工艺中氢化制粉使Nd-Fe-B合金在烧结中晶粒异常长大,合金的内禀矫顽力下降。

(2) 加入适量的Dy₂O₃后可以起到阻止其晶粒长大的作用,又由于形成各向异性很高的(Nd, Dy)₂Fe₁₄B四方相,从而使合金的内禀矫顽力得到提高。

(3) Nd-Fe-B合金中,当加入Dy提高矫顽力时,若 $x(\text{Dy})$ 大于4%,Dy在富Nd相晶界中分布比在基体相中高。

REFERENCES

- 1 Pan Shuming(潘树明) and Ma Ruzhang(马如璋). Science in China (Series A) (中国科学, A辑), 1991, 21(5): 538.
- 2 Zhou Shouzheng(周寿增). Rare Earth Permanent Magnet Materials and Applications(稀土永磁材料及其应用), 1990: 12.
- 3 Pan Shuming(潘树明). Science in China(Series A) (中国科学, A辑), 1991, 21(5): 539.
- 4 Zhang Zhengqin(张正勤) and Lu Xi(鲁洗). In: Collected Papers of New Type Rare Earth Permanent Magnet Materials(新型稀土永磁材料论文集), 1992: 101.
- 5 Pan Shuming(潘树明). Trans Nonferrous Met Soc China, 1996, 6(1): 70.
- 6 Ma B M *et al.* J MMM, 1986, 559: 54.

INFLUENCES OF Dy ADDITION ON PROPERTIES OF Nd-Fe-B PERMANENT MAGNET ALLOY

Pan Shuming

*General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China;
Shunchang Hitech Materials Corporation Limited, Zhanjiang 524022, P. R. China*

ABSTRACT It was found that the grains in Nd-Fe-B prepared with hydrogenated powder abnormally grow up when sintering, which makes the coercivity drop. After a little Dy₂O₃ being added, the above mentioned grain growing can be restrained, the amount of (Nd, Dy)₂Fe₁₄B phases with high anisotropy and the coercivity of the alloy increase. When the addition of Dy is over (mole fraction) 4%, the spread degree of Dy at the grain boundary is higher than that in the Nd₂Fe₁₄B matrix.

Key words Dy Nd-Fe-B coercivity

(编辑 黄劲松)