

[文章编号] 1004- 0609(2001)03- 0461- 05

# 锡对烧结钕铁硼合金热处理行为的影响<sup>①</sup>

张正富<sup>1</sup>, 黄伯云<sup>1</sup>, 刘咏<sup>1</sup>, 敬安晋<sup>2</sup>, 张明<sup>2</sup>, 陈彪<sup>2</sup>

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 西南应用磁学研究所, 绵阳 621000)

**[摘要]** 研究了 Sn, Al, Dy 等元素对烧结钕铁硼合金热处理行为的影响。发现 Dy 和 Al 的影响很小, 含 Dy 和 Al 的钕铁硼合金, 其热处理行为与三元钕铁硼类似; 而 Sn 对该合金的热处理行为有重大影响。添加少量 Sn(约 0.1%) 就能使合金热处理温度范围变宽, 且获得最佳性能的热处理温度移向高温。但是含 Sn 合金在 525~ 625 °C 回火, 矫顽力反而比回火前低。X 射线衍射发现, 这样的合金有明显的  $\alpha$ -Fe 衍射峰出现。实验表明, 仅用晶粒表面光滑化不足以解释合金的热处理行为, 还应考虑亚稳相转变对热处理行为的影响。在优化热处理工艺条件下, 制得  $(BH)_{max} = 223.7 \text{ kJ/m}^3$ ,  $H_{ci} > 2.11 \text{ MA/m}$  的  $\text{Nd}_{27}\text{Dy}_6\text{Fe}_{65.35}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{1.1}\text{Sn}_{0.15}$  合金。

**[关键词]** 锡; NdFeB 磁体; 热处理

**[中图分类号]** TM 273

**[文献标识码]** A

钕铁硼永磁合金在室温下具有优异的磁性能, 已广泛用于微特电机、磁共振成像、磁传动、磁分离技术等领域。但是, 三元 NdFeB 合金具有较大的剩磁温度系数和矫顽力温度系数, 这使它们的磁性能对温度变化比 Sm-Co 类合金更敏感。尤其是钕铁硼合金较大的矫顽力温度系数, 使其矫顽力随温度升高迅速下降, 以至磁体的磁通不可逆损失迅速增大, 抗外场干扰能力显著下降。

Schrey 等<sup>[1]</sup> 发现添加 Sn 可以显著改善烧结 NdDyFeAlB 合金矫顽力的热稳定性。本文作者的研究也表明 Sn 有改善钕铁硼合金晶界润湿性<sup>[2]</sup> 和有促使形成畴壁钉扎中心的作用, 从而使矫顽力热稳定性得到改善<sup>[3, 4]</sup>。另外, 钕铁硼合金矫顽力的提高与热处理工艺密切相关, 不同成分合金的热处理行为有很大差别, 所以对热处理工艺的深入研究有利于进一步挖掘合金的潜力。本文报道添加 Sn 对三元钕铁硼及含 Dy 和 Al 的钕铁硼合金热处理行为的影响。

## 1 实验方法

原料用纯度  $\geq 99.5\%$  的 Nd 和电工纯铁 DT<sub>2</sub> 及纯度为 99.9% 的 Dy, Al 和 Sn 及含硼 20% 的硼铁合金。合金经中频感应熔炼后铸锭, 成分如表 1 所示。

合金粗破碎后, 用甲苯保护球磨至 3~ 5  $\mu\text{m}$ (费

表 1 合金成分

Table 1 Constituent of alloys (% , mass fraction)

Alloy	Nd	Dy	Fe	B	Al	Sn
N	33.6		65.30	1.1		
B	33.6		64.80	1.1		0.5
A	33.6		65.19	1.1	0.11	
F	33.6		64.89	1.1	0.11	0.3
D	31.9	1	66.00	1.1		
K	31.9	1	65.70	1.1		0.3
G <sub>1</sub>	28.5	4	66.20	1.1	0.2	
G <sub>2</sub>	28.5	4	66.10	1.1	0.2	0.1

氏粒度)。经真空干燥后, 在 1190 kA/m 磁场中垂直压形。然后, 在 Ar 气氛中, 于 1080~ 1120 °C 烧结, 热处理在 450~ 950 °C 范围进行<sup>[5]</sup>。退磁曲线用 DGY2B 型和 HG-500 型永磁参量仪测量。用日本理学 X 射线衍射仪做相分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果

各合金烧结态的矫顽力如表 2 所示。图 1~ 4 所示是它们的矫顽力与热处理温度的关系。

从图 1 可见, 三元 NdFeB 合金在 500~ 650 °C 回火, 矫顽力有大幅度提高; 而在 800 °C 以上回火, 其  $H_{ci}$  与烧结态的相当。先经 950 °C 回火后, 再做低温回火, 则适宜的回火温度范围明显变窄。然而, 对于 NdFeBSn 合金, 要在 700 °C 以上回火, 其  $H_{ci}$

① [收稿日期] 2000- 10- 08; [修订日期] 2000- 12- 22

[作者简介] 张正富(1967- ), 男, 博士。

才有明显提高; 在 450~ 650 °C 之间回火, 其  $H_{ci}$  比烧结态的还低。样品先经 800 °C 回火后再低温回火, 则曲线上出现两个  $H_{ci}$  峰。在 550~ 625 °C 间回火,  $H_{ci}$  有下降趋势, 在 700 °C 附近  $H_{ci}$  达到最大值。与三元 NdFeB 合金 N 相比, 添加 Sn 还使回火

表 2 合金烧结态的矫顽力

Table 2 Coercivity of sintered alloys

Alloy	N	B	A	F
$H_{ci}$	485.6	597.0	402.0	589.0
$/(kA \cdot m^{-1})$	~ 501.5	~ 612.9	~ 417.9	~ 597.0
Alloy	D	K	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>
$H_{ci}$	469.6	636.8	955.2	1194.0
$/(kA \cdot m^{-1})$	~ 477.6	~ 660.7	~ 987.0	~ 1233.8

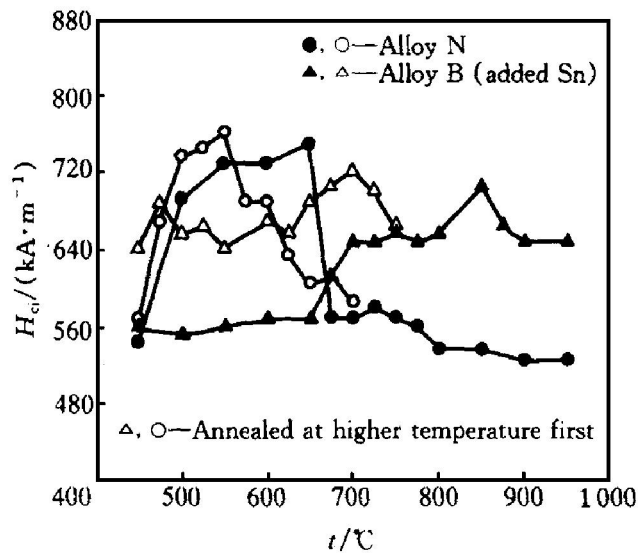


图 1 合金 N 和 B 矫顽力与热处理温度的关系

Fig. 1 Correlations of coercivity and annealing temperature for alloy N and B

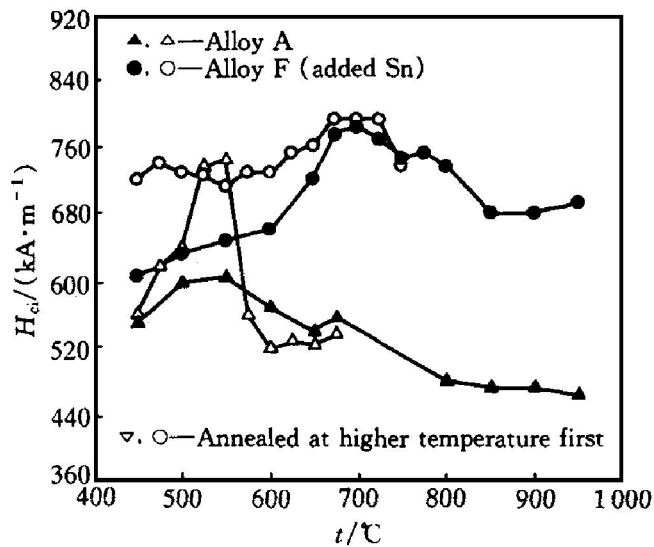


图 2 合金 A 和 F 矫顽力与热处理温度的关系

Fig. 2 Correlations of coercivity and annealing temperature for alloy A and F

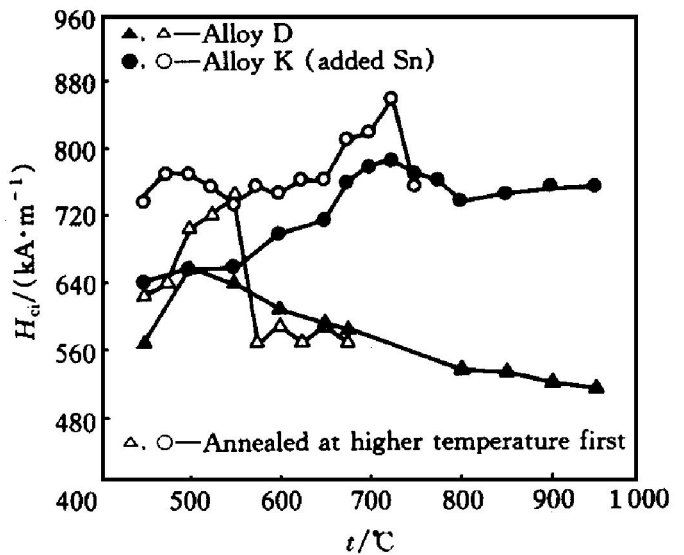


图 3 合金 D 和 K 矫顽力与热处理温度的关系

Fig. 3 Correlations of coercivity and annealing temperature for alloy D and K

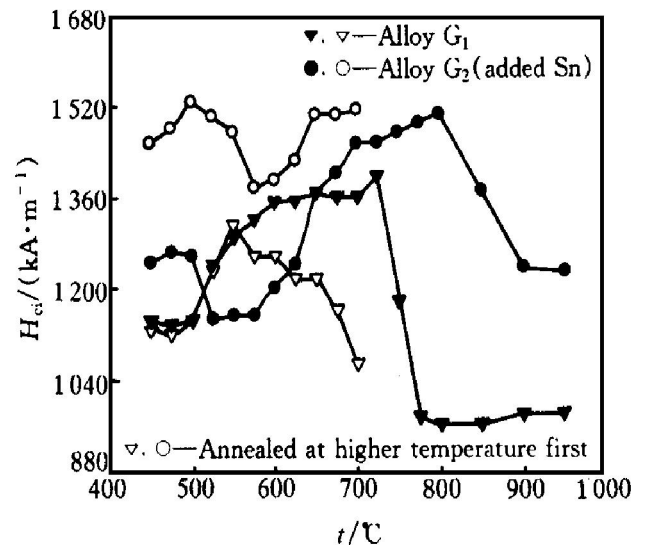


图 4 合金 G<sub>1</sub> 和 G<sub>2</sub> 矫顽力与热处理温度的关系

Fig. 4 Correlations of coercivity and annealing temperature for alloy G<sub>1</sub> and G<sub>2</sub>

温度范围变宽。

从图 2 可见, NdFeAlBSn 合金在 600~ 950 °C 回火,  $H_{ci}$  有明显提高, 适宜的回火温度移向高温。先经 800 °C 回火, 再进行低温回火, 曲线上出现两个  $H_{ci}$  峰。在 500 °C 附近,  $H_{ci}$  较回火前略有下降。而 NdFeAlB 合金的回火行为与三元合金 N 相似。

从图 3 可看出, NdDyFeBSn 与前两组含 Sn 合金一样, 要获得较高  $H_{ci}$ , 回火温度也必须移向较高温 650~ 950 °C, 其中最佳温度在 675~ 775 °C 之间。经 800 °C 回火后的样品, 低温回火曲线上出现两个  $H_{ci}$  峰。在 575 °C 附近,  $H_{ci}$  较回火前有所下降。

图 4 所示是同时添加 Dy 和 Al 的合金 G<sub>1</sub> 和 G<sub>2</sub> 的矫顽力与回火温度的关系。添加 Sn 的合金 G<sub>2</sub>,

其回火曲线上出现双峰。在 450~ 500 °C 回火, 其  $H_{ci}$  与烧结态的相当, 在 650~ 850 °C 回火,  $H_{ci}$  有大幅度提高。而在 500~ 600 °C 回火, 其  $H_{ci}$  较烧结态的还低。合金先经 800 °C 回火后, 再进行低温回火, 在回火温度与矫顽力关系曲线上也出现两个  $H_{ci}$  峰。在 650~ 700 °C 回火,  $H_{ci}$  与高温回火(800 °C) 后的值几乎一样, 而在 550~ 625 °C 回火,  $H_{ci}$  明显低于高温回火后的值。

对比图 1~ 4 发现, 不含 Sn 合金的热处理行为都与三元 NdFeB 相似。说明在热处理过程中, 它们发生的微观变化也相近。而添加 Sn 的合金与三元 NbFeB 的热处理行为截然不同, Sn 元素对钕铁硼合金的热处理行为有强烈影响。添加 Sn 后, 获得最高  $H_{ci}$  值的回火温度都移向高温, 且回火温度范围变宽。不过, 含 Sn 合金在 525~ 625 °C 范围内回火,  $H_{ci}$  值有下降趋势。同时添加 Sn, Al 和 Dy 元素的合金  $Nd_{27}Dy_6Fe_{65.35}Al_{0.4}B_{1.1}Sn_{0.15}$ , 在优化热处理条件下, 得到  $(BH)_{max} = 223.7 \text{ kJ/m}^3$ ,  $H_{ci} > 2.11 \text{ MA/m}$  的优异性能, 其退磁曲线见图 5。

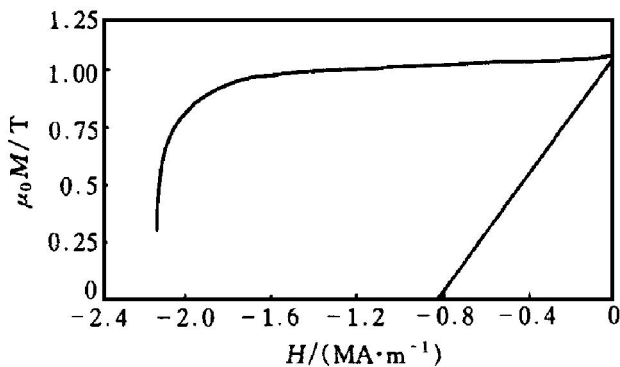


图 5  $Nd_{27}Dy_6Fe_{65.35}Al_{0.4}B_{1.1}Sn_{0.15}$  合金在优化热处理情况下的退磁曲线

Fig. 5 Demagnetisation curve for  $Nd_{27}Dy_6Fe_{65.35}Al_{0.4}B_{1.1}Sn_{0.15}$  annealed at optimistic temperature

## 2.2 讨论

一般认为, 热处理提高烧结钕铁硼合金矫顽力的机理, 主要是晶粒表面缺陷减少, 晶粒变得更光滑<sup>[6]</sup>。但是, 从图 1~ 4 可看出, 单纯的光滑化机制, 很难解释本实验合金的回火特点。在不添加 Sn 的情形, 如果仅是晶粒光滑化对  $H_{ci}$  的提高有影响, 那么, 第一段 800~ 950 °C 回火, 应该对第二段回火没有显著影响。但是, 实验却发现, 经第一段回火后, 第二段回火温度范围明显变窄。

Schneider 等<sup>[7]</sup>认为, 烧结态的 NdFeB 合金中

存在亚稳  $A_1$  相。该相虽然显示出硬磁性, 但不如  $Nd_2Fe_{14}B$  相。 $A_1$  相的居里温度有一定变化范围, 故可推知其成分也有一变化范围。 $A_1$  相含量随富 Nd 相中 Fe 含量减少而增加。在约 600 °C 回火, 发生转变  $A_1 \rightarrow \Phi(Nd_2Fe_{14}B)$  或  $A_1 \rightarrow Nd_5Fe_{17}$ , 前一个转变使  $H_{ci}$  显著提高。 $Nd_5Fe_{17}$  是一个稳定的铁磁相,  $t_c$  约 230 °C, 该相呈易面磁晶各向异性<sup>[8]</sup>, 所以  $Nd_5Fe_{17}$  的形成对矫顽力提高无益处。

综合上述观点, 可以推测在回火过程中, 晶界光滑化和亚稳铁磁相的转变都在进行。对于 Nd-Fe-B 系统, 其三元共晶温度约 655 °C<sup>[9]</sup>。在 500~ 650 °C 回火, 合金中不会出现液相。此时, 晶界光滑化和亚稳  $A_1$  相的转变使  $H_{ci}$  提高。烧结后淬火的合金中, 富 Nd 相处于非平衡状态, 其中必然含有较多 Fe, 所形成的  $A_1$  相含 Fe 量也会较高。这种 Fe/Nd 比较高的  $A_1$  相在回火时, 主要转变为  $\Phi(Nd_2Fe_{14}B)$  相。

合金在 800~ 950 °C 回火时, 一方面使  $\Phi$  相晶粒成分更均匀、液相分布也更均匀, 这有利于  $H_{ci}$  提高; 另一方面, 发生共晶反应, 液相  $L \rightarrow \Phi + \eta$ , 从液相中析出  $Nd_2Fe_{14}B$  和富硼相( $\eta$ ) 共晶, 从而消耗液相中的 Fe 和硼, 使液相含 Nd 浓度更高。淬火后, 合金中会形成更多的亚稳  $A_1$  相, 且  $A_1$  相也更富 Nd。低温回火过程中, 这种 Nd/Fe 比较高的  $A_1$  相更易转变为  $Nd_5Fe_{17}$  相。当回火温度较低时, 如三元 NdFeB 合金在 575 °C 以下回火,  $A_1$  相的转变因动力学原因被抑制, 此时晶界光滑化过程使  $H_{ci}$  提高。而在 575 °C 以上回火,  $A_1$  相转变为  $Nd_5Fe_{17}$  的过程变得容易进行, 不利于  $H_{ci}$  提高。

添加 Sn 后, 合金液相的凝固过程发生了较大变化。从表 2 可见, 烧结态的含 Sn 合金具有较高的  $H_{ci}$ 。可推知, Sn 溶入了亚稳  $A_1$  相, 使其磁性弱化, 减弱了  $A_1$  相对  $H_{ci}$  的影响。在 700~ 950 °C 回火, 含 Sn 的  $A_1$  相与液相反应形成非铁磁性相, 如  $Nd_6Fe_{13}Sn$  相<sup>[10]</sup>, 这些相具有较好的去磁耦合作用, 故而使  $H_{ci}$  提高。

研究表明, Sn 能少量溶于  $Nd_2Fe_{14}B$  相中, 使居里温度  $t_c$  提高, 但当 Sn 量超过一定值时, 有析出  $\alpha\text{-Fe}$  的倾向<sup>[6]</sup>。B, K 和  $G_2$  合金未经高温回火时, 晶界富 Nd 相中含有较多的 Sn, 650 °C 以下回火时, 在晶粒表面析出软磁性相的倾向较大, 故  $H_{ci}$  较烧结态还低。先经 800 °C 回火, 大部分 Sn 以非铁磁性相(如  $Nd_6Fe_{13}Sn$  相)析出, 所以再经 550~ 625 °C 回火, 虽然仍有析出  $\alpha\text{-Fe}$  倾向, 却相当微

弱。

相分析表明(图6和7),含Sn合金B经600℃回火后,X射线衍射图上有明显的αFe峰出现,且形成的αFe,再经高温回火也难以消除。从图8可见,含Sn的G<sub>2</sub>合金先经550℃回火后,再于750℃回火,H<sub>ci</sub>仅能达到1289.5kA/m,而同一合金直接在750℃回火,H<sub>ci</sub>则能达到1464.6kA/m。

在含Sn合金的最佳热处理温度范围,晶界相仍然呈液态。从回火温度直接淬冷,在晶界液相的凝固过程中还可能造成额外应力,晶粒表面的粗糙度不可能得到明显改善。此时,H<sub>ci</sub>的提高,主要是A<sub>1</sub>相转变为非铁磁性相的结果。而对于不含Sn的合金,晶界光滑化和A<sub>1</sub>相转变对H<sub>ci</sub>的提高都有重大贡献。

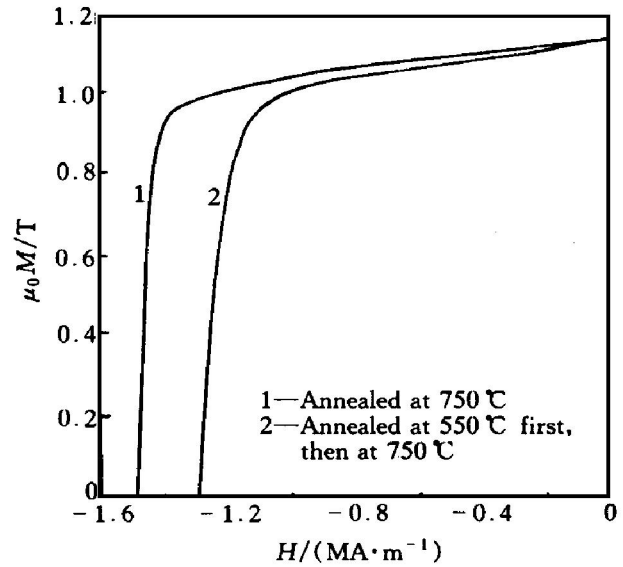


图8 合金G<sub>2</sub>分别在550℃+750℃和750℃回火后的退磁曲线

Fig. 8 Demagnetisation curves for alloy G<sub>2</sub> annealed at 550℃+750℃ and 750℃

### 3 结论

1) 添加Sn后,合金烧结态下具有较高的H<sub>ci</sub>。Sn对合金的热处理行为有显著影响,Sn使适宜的热处理温度移向高温,且使热处理温度范围变宽。所有含Sn合金的热处理行为都相似。回火过程中,亚稳铁磁相的转变是含Sn合金矫顽力提高的主要原因。

2) 含Sn合金在525~625℃之间回火,将会析出αFe,从而导致H<sub>ci</sub>比回火前还低。

3) 仅添加Dy和Al的合金的热处理行为与三元NdFeB相似。说明Dy和Al对合金热处理行为的影响不如Sn强烈。不含Sn情况下,回火过程中晶界光滑化过程和亚稳铁磁性相转变,对H<sub>ci</sub>的提高都有贡献。

### [ REFERENCES ]

[1] Schrey P, Velicescu M. Influence of Sn additions on the magnetic and microstructural properties of Nd-Dy-Fe-B magnets [J]. J Magn Magn Mater, 1991, 101: 417.

[2] ZHANG Zheng-fu (张正富), HUANG Bai-yun (黄伯云), XIONG Xiang (熊翔). NdDyFeBSn 永磁合金显微组织的高分辨分析[J]. J Cent South Univ Technol (中南工业大学学报), 2000, 31(3): 249-252.

[3] ZHANG Zheng-fu (张正富), HUANG Bai-yun (黄伯云), ZHOU Ke-chao (周科朝). Sn对烧结钕铁硼合金磁性能影响的微磁学分析[J]. The Chinese Journal of

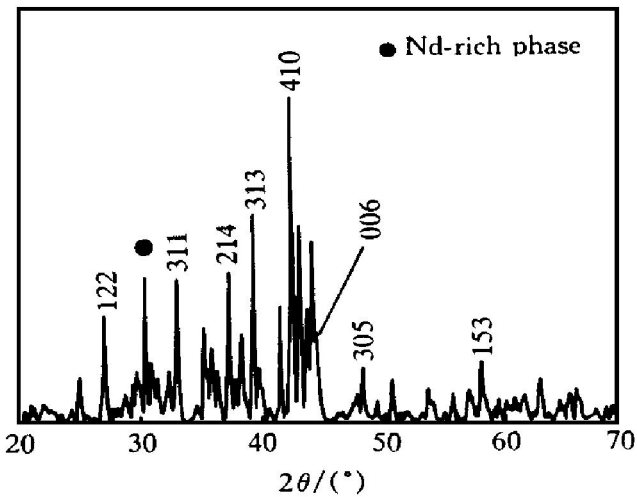


图6 烧结态合金B的X射线衍射图

Fig. 6 X-ray powder diffraction pattern for alloy B sintered

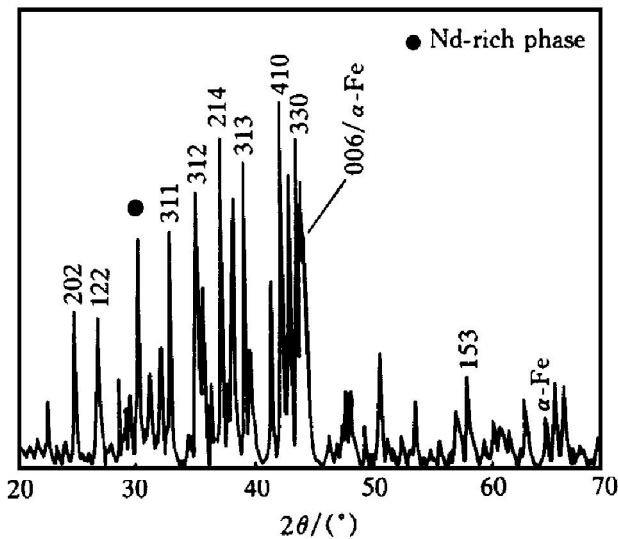


图7 合金B 600℃回火后的X射线衍射图

Fig. 7 X-ray powder diffraction pattern for alloy B annealed at 600℃

- Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2000, 10 (2): 194–198.
- [4] ZHANG Zheng-fu(张正富), HUANG Bai-yun(黄伯云), ZHOU Ke-chao(周科朝). Sn 对 Nd-Fe-B 合金高温(423K)磁后效和畴壁钉扎的影响[J]. Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 2000, 36(2): 191–195.
- [5] ZHANG Zheng-fu(张正富), HUANG Bai-yun(黄伯云), FU Ying-sheng(付应生). Sn 对烧结钕铁硼磁性能的影响[J]. J Cent South Univ Technol (中南工业大学学报), 2000, 31(2): 156–159.
- [6] Sagawa M, Hirosawa S. Magnetic hardening mechanism in sintered R-Fe-B permanent magnets [A]. Sankar S G, Herbst J F, Koon N C. High Performance Permanent Magnet Materials, Materials Research Society Symposia Proceedings [C]. Pittsburgh: Materials Research Society, 1987, 96: 161.
- [7] Schneider G, Landgraf F J G, Missell F P. Additional ferromagnetic phase in the Fe-Nd-B system and the effect of a 600 °C annealing [J]. J Less-common Metals, 1989, 153: 169.
- [8] Landgraf F J G, Missell F P, Rechenberg H R. Magnetic and structural characterization of Nd<sub>5</sub>Fe<sub>17</sub>[J]. J Appl Phys, 1991, 70: 6125.
- [9] Grieb B, Henig E-Th, Schneider G. Phase diagrams of Nd-Fe-B systems for optimization of hard magnetic properties [J]. Powder Metallurgy, 1992, 35: 221–227.
- [10] Raja M M, Narayanasamy A, Ravichandran V. <sup>57</sup>Fe Mössbauer effect and X-ray studies of Nd-Fe-Sr-B permanent magnetic materials [J]. J Magn Magn Mater, 1996, 159: 345.

## Effect of added Sn on heat treatment of NdFeB magnets

ZHANG Zheng-fu<sup>1</sup>, HUANG Bai-yun<sup>1</sup>, LIU Yong<sup>1</sup>, JING An-jin<sup>2</sup>, ZHANG Ming<sup>2</sup>, CHEN Biao<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University,

Changsha 410083, P. R. China;

2. Southwestern Institute of Applied Magnetism, Mianyang 621000, P. R. China)

**[Abstract]** Effects of Sn, Dy and Al on annealing of NdFeB alloys were investigated. It is found that anneal temperatures are not sensitive to doping Dy or Al. However, Sn influences the annealing of alloys intensely. The temperature range of annealing is broadened by minor amount of Sn (about 0.1%), and the best annealing is moved to higher temperature. In addition, after annealing at 520~625 °C, coercivities of alloys doped with Sn are lowered. When alloy is checked by X-ray diffraction, there is  $\alpha$ -Fe peak for the alloy degraded coercivity. It is showed by experiment that the smoothing of grain surface is not enough to explain the performance of annealing. The transformation of additional ferromagnetic phases must be responsible for it, too. After optimizing processing, Nd<sub>27</sub>Dy<sub>6</sub>Fe<sub>65.35</sub>Al<sub>0.4</sub>B<sub>1.1</sub>Sn<sub>0.15</sub> magnet gains excellent properties,  $(BH)_{\max} = 223.7 \text{ kJ/m}^3$ , and  $H_{ci} > 2.11 \text{ MA/m}$ .

**[Key words]** tin; NdFeB magnet; heat treatment

(编辑 吴家泉)