

Nd-Fe-B-Sn 合金的显微组织及其对磁性能的影响*

张正富¹, 马全宝¹, 陈庆华¹, 孙俊赛¹, 杨显万¹, 黄伯云²

(1. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南昆明 650093;

2. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083)

摘要: 用粉末冶金烧结法制备了 Nd-Fe-B, Nd-Fe-B-Sn 和 Nd-Dy-Fe-B-Sn 永磁合金, 用 SEM 和 TEM 分析了合金的显微形貌及相结构, 并用永磁参量测量仪和振动样品磁强计(VSM)测量了合金的磁性能. 研究表明, 添加在合金中的 Sn 元素主要分布在富钕相中, 且改善了富钕相与基体相(Nd₂Fe₁₄B)的润湿性. 合金的相组成仍然是 Nd₂Fe₁₄B 相(Φ相)、富钕相、富硼相(Π相), 添加锡没有导致合金中析出新相. 但是, 添加锡使 Nd-Fe-B 系合金的室温磁性受到损害, 然而却使合金在较高温时的矫顽力温度系数和开路磁通不可逆损失明显减小. 锡元素对合金显微组织的改善, 可能是合金高温磁性能改善的根本原因.

关键词: 钕铁硼; 添加剂; 显微组织; 磁性能**中图分类号:** TM 273 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2003)02-0121-05

钕铁硼合金具有优异的永磁性能, 现已广泛用于微特电机、同步辐射光源、自由电子激光器、核磁共振成像、磁分离、磁传动等领域^[1]. 然而, 由于 Nd₂Fe₁₄B 相居里温度较低, 各向异性常数随温度变化较大^[2]. 因此, Nd-Fe-B 类磁体的磁通和矫顽力热稳定性都不如 Sn-Co 类磁体. 通过添加 Co 提高居里温度或采用重稀土内补偿, 可有效地降低磁通可逆损失^[3,4]. 而磁通不可逆损失则与磁体的矫顽力密切相关, 尤其是工作温度下的矫顽力^[5]. 在合金中添加 Dy, Ga, V, Nb 等可提高矫顽力, 减小矫顽力温度系数^[6,7]. 从而, 也使合金在高温下的不可逆损失减小, 抗外场干扰能力增强. 这些元素中, 除 Dy 能显著提高各向异性场外, 其他元素都是通过改善显微组织来提高性能的. 然而, 添加这些元素, 往往使剩磁大幅下降, 从而使 (BH)_{max} 降低, 这给装置小型化带来不利影响. 桥本等发现, 用少量 Sn ($w = 10^{-3}$) 就使 Nd-Dy-Fe-Al-B 合金的矫顽力温度系数显著减小, 不可逆损失降低, 并且磁体工作温度提高到 250℃ 以上^[8]; Schrey 发现添加 Sn 的合金中有 Nd₆Fe₁₃Sn 反铁磁性相析出, 并认为该相的出现是磁性能热稳

定性改善的原因^[9]. 为了更好地理解 Sn 的作用机制, 作者拟对添加 Sn 的合金的显微组织及其与磁性能的关系作进一步探讨.

1 实验方法

合金 Nd_{33.6}Fe_{65.3}B_{1.1}(N 合金), Nd_{33.6}Fe_{64.8}B_{1.1}Sn_{0.5}(B 合金) 和 Nd_{31.9}Dy₁Fe_{65.7}B_{1.1}Sn_{0.3}(K 合金) 的制备工艺见文献^[12]. 用于扫描电镜分析的样品经机械抛光后, 再用 5% 的硝酸酒精溶液腐蚀. 用于透射电镜观察的样品经超声波切割成直径 3 mm × 0.5 mm 薄片, 再手工研磨至约 90 μm. 然后经电解抛光进一步减薄至穿孔, 电解液配比为 10% 高氯酸 + 90% 甲醇. 最后, 用 Gatan 600 型离子减薄仪清除表面污染. 样品置于液氮冷却试样台上, 工作电压为 5 kV. 用 JEOL 733 电子探针(EPMA)分析成分分布, 用 LSMRI 扫描电镜做形貌分析, 用 H 800 分析电镜(ATEM)做形貌及微区相分析(H 800 的仪器常数 $L\lambda = 1.961 \text{ mm} \cdot \text{nm}$). 开路磁通不可逆损失用感应线圈和 DGY 2 B 多功能永磁参量仪测量. 样品切割成直径 10 mm × 7 mm 小圆柱, 测量温度范围为 50~200℃, 每间隔 25℃ 测

* 收稿日期: 2002-10-28

基金项目: 国家人事部 2001 年度博士后基金资助项目.

作者简介: 张正富(1967-), 男, 云南昭通人, 副教授, 博士后研究人员. 主要从事功能材料、纳米材料、陶瓷材料的研究.

量一组样品, 每个温度点保温约 2 h. 样品磁滞回线用 LDJ9600 型振动样品磁强计(VSM) 测量, 样品尺寸为直径 2 mm × 4 mm, 测量温度范围为 20~250 °C.

2 实验结果与讨论

2.1 显微组织分析 图 1 是添加有 Sn 元素的 B 合金的背散射电子像. 其中白色区域是富 Nd 相, 灰黑色区域是 Nd₂Fe₁₄B 相(Φ相), 深黑色的是残余气孔. 可见, Φ相晶粒尖角较少, 富 Nd 相分布也

较均匀, 这与 Schrey 观察到的结果一致^[9]. 进一步用电子探针分析 Nd, Sn 线分布, 如图 2. 可见, Sn 主要分布在晶界富 Nd 相中. 添加 Sn 还引起晶界相性质发生变化. 图 3 是 B 合金的二次电子像, 样品已经过腐蚀. 图上的白色凸起经 EDX 分析, 确证是含 Sn 的富 Nd 相(图 4), 其成分见表 1. 从图 3 中可看出, 含 Sn 的富 Nd 相与基体 Φ相润湿性良好. 润湿性改善有利于促进烧结. 该区域的含 Sn 富 Nd 相, 经硝酸酒精腐蚀后仍能保留, 说明其抗酸性介质腐蚀能力良好.

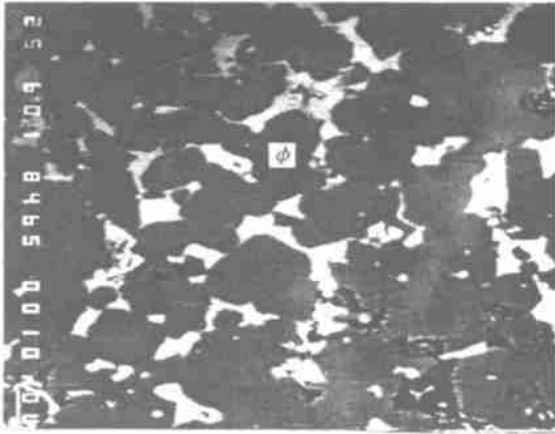


图 1 Nd-Fe-B-Sn 合金的背散射电子像

Fig. 1 Back scattering electron image of Nd-Fe-B-Sn

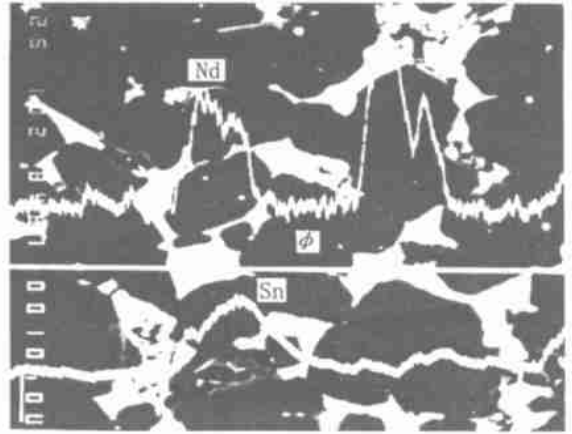


图 2 Sn 和 Nd 元素的线分布

Fig. 2 Distribution of elements Sn and Nd

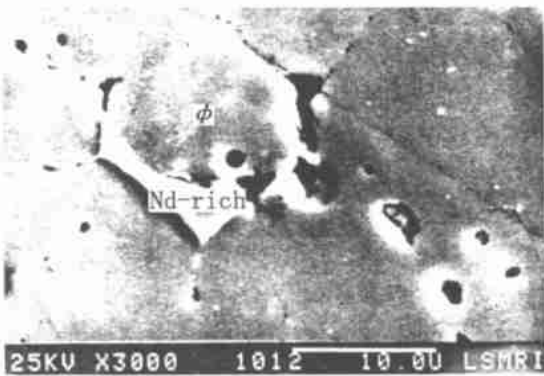


图 3 Nd-Fe-B-Sn 合金的二次电子像

Fig. 3 SEM image of Nd-Fe-B-Sn alloy

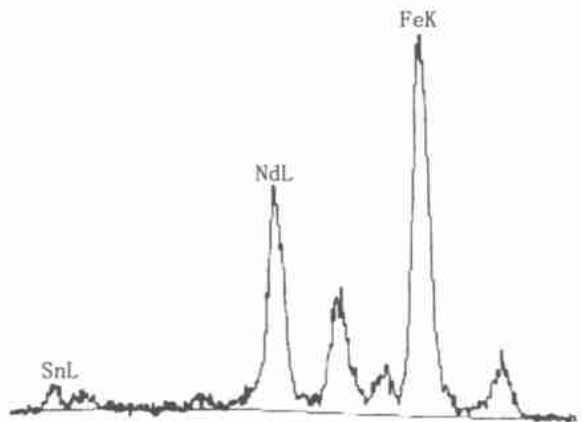


图 4 图 3 中白色凸起相的 EDX 谱

Fig. 4 EDX pattern of white phase in fig. 3

表 1 图 3 中白色凸起相的成分

Tab. 1 Constituent of white phase in fig. 3

成分	Nd	Fe	Sn
质量分数 $w / \%$	48.60	47.41	4.00

图 5 是 K 合金的透射电镜形貌像(放大 7 000 倍). 黑色大晶粒是 Φ相, 大晶粒间的灰色部分是富 Nd 相. 亮的区域是气孔, 也可能原来是富 Nd 相, 制样过程中已被腐蚀掉. 在 Φ相晶粒间还分布着少量富硼相(η相). 图 6~ 8 分别是 Φ相、富 Nd 相和

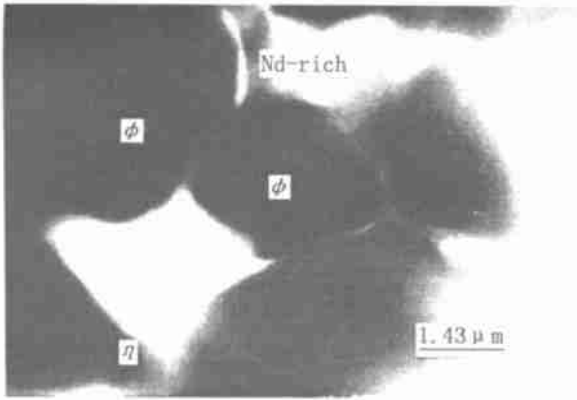


图 5 Nd- Dy- Fe- B- Sn 的显微形貌(× 7000)
Fig. 5 TEM image of Nd- Dy- Fe- B- Sn(× 7000)

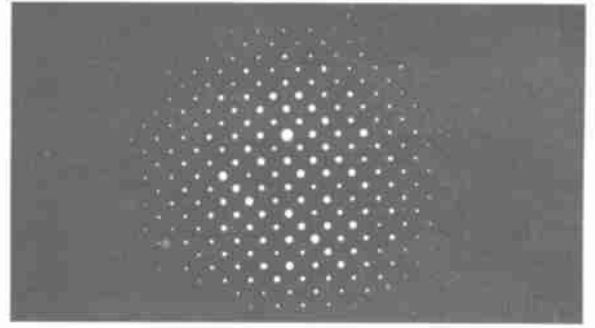


图 6 图 5 中 φ 相的[001]方向电子衍射花样
Fig. 6 Electron diffracting pattern of φ phase along[001]

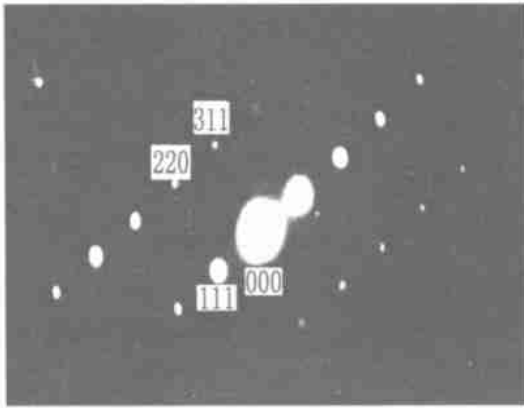


图 7 富 Nd 相的[112̄] 方向衍射花样
Fig. 7 Electron diffracting pattern of Nd-rich phase along[112̄]

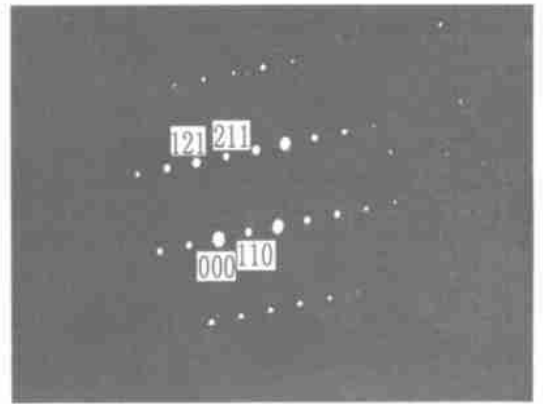


图 8 富硼相的电子衍射花样
Fig. 8 Electron diffracting pattern of B- rich phase

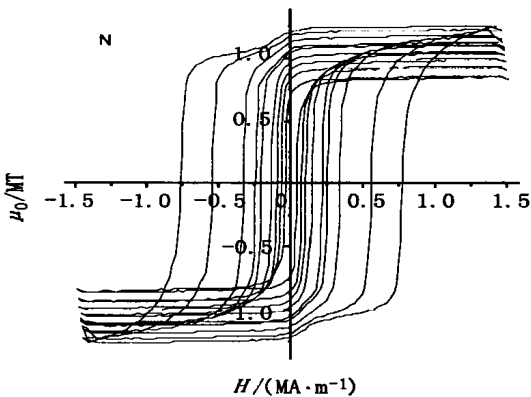


图 9 N 合金的磁滞回线
Fig. 9 Hysteresis loop for N alloy

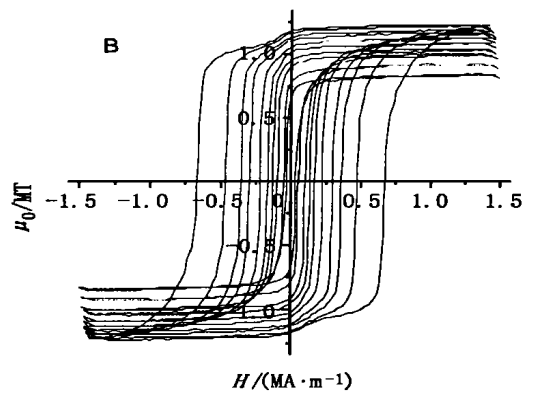


图 10 B 合金的磁滞回线
Fig. 10 Hysteresis loop for B alloy

富硼相(η)的电子衍射花样.

从图 5 中可看出, 含锡的富钕相与基体晶粒间有良好的润湿性. 电子衍射表明在所分析范围内未见含锡的新相析出, 说明不需要析出 Nd₆Fe₁₃Sn 相

也能改善晶界润湿性, 这与 Schrey 等的观点不一样. 他们在分析添加 Sn 的钕铁硼合金的显微组织时, 发现有 Nd₆Fe₁₃Sn 相析出, 并认为该相的析出是润湿性改善的根本原因^[9]. 然而, 我们的实验中

并未观察到 $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Sn}$ 相的析出, 可是, 晶界润湿性同样得到了改善. 说明在磁体烧结过程中, 只要磁粉颗粒间形成的富钕液相中含有 Sn 原子, 就能改善其与颗粒间的润湿性, $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Sn}$ 相的析出不是润湿性改善的必要条件.

2.2 显微组织对磁性能的影响 图 9, 10 分别是 N, B 合金在不同温度下的磁滞回线, 可见三元钕铁硼合金中添加锡, 对室温下的磁性能及退磁曲线方形度并没好处. 表 2 为 B 合金和 N 合金在 150~250 °C 范围的矫顽力温度系数, 其计算公式为^[5]

$$\bar{\beta}_{H_c} = \frac{H_{ci}(T) - H_{ci}(T_0)}{H_{ci}(T_0)(T - T_0)} \times 100\%, \quad (1)$$

其中, $H_{ci}(T_0)$ 和 $H_{ci}(T)$ 分别为室温和温度 T 时的矫顽力.

表 2 150~250 °C 间 N 合金和 B 合金矫顽力的平均可逆温度系数

Tab. 2 Average reversible temperature coefficients of coercivity between 150 °C and 250 °C for N alloy and B alloy

温度范围/°C	$\bar{\beta}_{H_c} / \%$	
	N 合金	B 合金
150~175	-1.330	-1.061
150~200	-1.041	-0.939
150~225	-0.882	-0.861
150~250	-0.813	-0.790

表 3 为 N 合金和 B 合金在 50~200 °C 范围内的开路磁通不可逆损失 L_{irr} , 其计算公式为^[5]

$$L_{irr} = \frac{B_r(T_0) - B'_r(T_0)}{B_r(T_0)} \times 100\%, \quad (2)$$

其中, $B_r(T_0)$ 为磁体在 T_0 温度的剩磁, $B'_r(T_0)$ 为磁体加热到高于 T_0 的某一温度后, 再冷却至 T_0 后的剩磁.

表 3 N 合金和 B 合金在不同温度保温情况下的开路磁通不可逆损失

Tab. 3 Irreversible losses of flux at variety temperature for N alloy and B alloy

温度/°C	$L_{irr} / \%$	
	N 合金	B 合金
50	0.347	0.178
75	2.465	1.319
100	14.225	9.054
125	30.243	22.420
150	47.295	38.092
175	61.121	53.530
200	74.260	68.945

$\bar{\beta}_{H_c}$ 和 L_{irr} 是反映磁体磁性能热稳定性的重要参数. 从表 2, 表 3 可看出添加锡的合金在较高温下的矫顽力温度系数有所减小, 而磁通不可逆损失则明显减小. 添加锡改善了磁性能温度稳定性.

从显微分析可知添加 Sn 能明显改善晶界相与基体的润湿性, 从而减少 Φ 相晶粒间的直接接触. 这样就减小了硬磁相晶粒间的交换耦合作用. 加之, Sn 为非磁性元素, 当它溶入富 Nd 相后, 必然会使该相的磁导率进一步减小. 从而使 Φ 晶粒间的静磁耦合作用也减弱. 磁耦合作用的减小, 能阻止反磁化过程在晶粒间的传播; 也能削弱形核晶粒周围其他晶粒作用于其上的散磁场. 另外, 添加 Sn 的合金, 其晶粒的尖锐棱、边较少. 这样的显微组织有利于减小晶粒自身的散磁场^[10], 从而使每个晶粒所受到的散磁场作用大大减小. 磁体在较高温时, 局部区域的磁矩因自身退磁场作用而反转的几率得到减小. 因此, 上述显微组织的改善是磁通不可逆损失减小的根本原因. 而添加锡的合金矫顽力及退磁曲线方形度有所减小, 主要是锡有促使合金中析出 $\alpha\text{-Fe}$ 的倾向^[11], 合金中再添加镉或铝, 可抑制锡的这一不利影响^[12].

3 结 论

(1) 在三元 Nd-Fe-B 合金中添加很少量的锡观察不到新相的析出, 锡主要分布在晶界富钕相中, 它能改善富钕相与基体晶粒的润湿性.

(2) 三元 Nd-Fe-B 合金中添加很少量的锡对室温磁性能不利; 但有利于高温磁性能的改善.

致谢: 感谢西南应用磁学研究所的陈彪高工、敬安晋高工、张明高工等在样品制备和磁性能测量方面所给予的热情、无私的帮助.

参考文献:

- [1] HOWE D. Review of permanent magnet applications and the potential for high energy magnets [A]. LONG G J, GRANDJEAN F. Supermagnets, Hard Magnetic Materials [C]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991, 585-616
- [2] HROSAWA S, MATSUURA Y, YAMAMOTO H. Magnetization and magnetic anisotropy of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ measured on single crystals [J]. J Appl Phys, 1986, 59(3): 873-879.
- [3] MEZOGUCHI T, SAKAI I, NIU H. Nd-Fe-B-Co-Al based permanent magnets with improved magnetic properties and temperature characteristics [J]. IEEE

- Trans Magn, 1986, 22(5): 919—921
- [4] MA Bao-min, NARASIMHAN K S V L, HURT J C. NdFeB magnets with zero temperature coefficient of induction[J]. IEEE Trans Magn, 1986, 22(5): 1081—1083.
- [5] LEONOWICZ M. Irreversible losses of magnetisation in Fe-Nd-B type magnets[J]. J Magn Magn Mater, 1996, 157/158: 45—46.
- [6] TOKUNAGA M, KOGURE H, ENDOH M. Improvement of thermal stability of Nd-Dy-Fe-Co-B sintered magnets by additions of Al, Nb and Ga[J]. IEEE Trans Magn, 1987, 23(5): 2287—2289.
- [7] TENAUD P, VIAL F, SAGAWA M. Improved corrosion and temperature behaviour of modified Nd-Fe-B magnets[J]. IEEE Trans Magn, 1990, 26(5): 1930—1932.
- [8] HASHIMOTO S. Producing method of permanent magnets[P]. JP07130522, 1995-05-19.
- [9] 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—418.
- [10] FIDLER J, SCHREFFL T. Overview of Nd-Fe-B magnets and coercivity[J]. J Appl Phys, 1996, 79(8): 5029—5034.
- [11] RAJA M M, NARAYANASAMY A, RAVICHANDRAN V. ^{57}Fe Mössbauer effect and X-ray studies of Nd-Fe-Sn-B permanent magnetic materials[J]. J Magn Magn Mater, 1996, 159: 345—351.
- [12] 张正富, 黄伯云, 刘咏. 锡对烧结钕铁硼合金热处理行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 461—466.

Microstructure of Nd-Fe-B-Sn and its effect on magnetic properties

ZHANG Zheng-fu¹, MA Quairbao¹, CHEN Qing-hua¹, SUN Jur-sai¹, YANG Xian-wan¹, HUANG Bai-yun²

(1. Faculty of Material and Metallurgy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University. Changsha 410083, China)

Abstract: Sintered Nd-Fe-B, Nd-Fe-B-Sn and Nd-Dy-Fe-B-Sn permanent materials were prepared through powder metallurgy technology. Their microstructure have been investigated with SEM, EPMA and TEM. In addition, their magnetic properties were characterized by means of magnetometer and VSM at room and elevated temperature. It is showed that, in microstructure, phases of alloy added tin remains Φ , Nd-rich and η . None of other phase has been found, but tin atom solves in Nd-rich phase. This results in the improvement of wettability between Φ grains and Nd-rich. The magnetic properties of Nd-Fe-B are degraded at room temperature because of adding tin. However, the thermostability of magnetic properties is increased at elevated temperature, L_{ir} and \bar{B}_H_c reduced remarkably, when tin has been introduced into alloy's constituent. So, the improvement of magnetic properties should correlate with the change of microstructure benefited from adding tin.

Key word: Nd-Fe-B permanent magnet; additive; microstructure; magnetic property