

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0332-05

高性能稀土永磁材料及其关键制备技术^①

李 卫, 朱明刚

(北京钢铁研究总院 功能材料所, 北京 100081)

摘 要: 探索了双合金法结合速凝工艺制备高档磁体的新途径, 比较了不同合金成分速凝带经退火热处理后其微晶结构和畴结构的变化, 以及速凝带中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}(\text{B})$ 相的存在对中间过程工艺的要求乃至最终磁体性能的影响; 探讨了改善高性能永磁材料力学性能的新思路; 研究了高温磁体的稳定性机理, 获得的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 高温磁体最大磁能积 $(BH)_{\max, 500\text{ }^\circ\text{C}} \geq 76.4 \text{ kJ/m}^3$, 内禀矫顽力 $iH_{c, 500\text{ }^\circ\text{C}} \geq 629 \text{ kA/m}$; 同时介绍了用熔炼方法合成的新型 $\text{SmCo}_{7-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Cu, Ga}$) 化合物, 预计可开发成为新型永磁材料或高温磁体。

关键词: 速凝带; 畴结构; 高温磁体; 力学特性

High property rare-earth permanent magnetic materials and its pivotal preparation technique

LI Wei, ZHU Ming-gang

(Division of Functional Materials, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: A new processing technology for high property permanent magnets combining bi-alloy method and strip casting technique was investigated. The structure change of crystallite and domain of rapid solidification strip with different compositions before and after annealing treatment, and the influence on the final performance and its requirement for the inter-process due to the existence of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}(\text{B})$ phase in the strip were compared. A new approach to improve its mechanical characteristics was discussed. The stable mechanism of magnets using in high temperature was studied. The magnets of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ with $(BH)_{\max, 500\text{ }^\circ\text{C}} \geq 76.4 \text{ kJ/m}^3$ and $iH_{c, 500\text{ }^\circ\text{C}} \geq 629 \text{ kA/m}$ are gained. Meanwhile a new compound $\text{SmCo}_{7-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Cu, Ga}$) was synthesized through melting which is expected to become a type of permanent magnet or high temperature magnets.

Key words: strip casting; domain structure; high temperature magnets; mechanical characteristics

随着经济的飞速发展, 尤其是综合国力的提高, 我国在计算机、通讯、自动化控制、能源、交通、电子、家用电器、办公自动化等众多领域对高性能稀土永磁材料的需求量越来越大。高稳定性稀土永磁材料在精密机床、检波器、陀螺仪、测量仪表、磁性轴承及各种永磁电机中都有着广泛的应用, 是其他材料所不可替代的。在航天、航空、航海等重要的军工领域, 作为各种陀螺仪、力矩器、力矩电机、磁稳态阀门及各类换能设备中的核心材料, 对高性能稀土永磁材料的综合性能指标也提出

了更高的要求。例如, 卫星、飞船姿控推进系统用的锁闭电磁阀和轨控发动机用的磁锁式双稳态电磁阀, 其锁闭机构的关键部件同样采用的是高磁能积永磁材料, 以提供稳定强劲的电磁作用力, 使得电磁阀系统能可靠地保持开启、关闭功能。高性能稀土永磁材料能保障阀门的灵敏度、响应特性、稳定性及其可靠性, 这是保障整个航天器正常工作的重要前提。

目前, 德国实验室高性能永磁材料最大磁能积已达到 451 kJ/m^3 ^[1], 德国、日本烧结钕铁硼磁体的

① 基金项目: 国家“863”计划资助项目(2001AA320401); 国家自然科学基金资助项目(50071051); 河北省攻关基金资助项目(98213504D)

作者简介: 李 卫(1957-), 男, 教授。

通讯作者: 朱明刚, 教授; 电话: 010-62184522; E-mail: mgzhu@vip.sina.com

生产水平已达到 414 kJ/m^3 [2]。日、美等国低温系数(万分之一)永磁材料的最大磁能积为 159 kJ/m^3 , 高温磁体的性能 450°C 时为 $71.6 \sim 87.5 \text{ kJ/m}^3$, 500°C 时为 $63.7 \sim 71.6 \text{ kJ/m}^3$, 而我国在这些方面尚有一定的差距。在已有工作的基础上 [3, 4], 本文作者介绍了对高磁能积稀土永磁材料的成分配比, 以及制备工艺对磁体最终性能影响的研究进展, 解决了材料制备过程中磁体综合性能稳定性、高温特性、力学性能等一系列技术难关, 并尝试新型 $\text{SmCo}_{7-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ga}$) 化合物的合成。

1 速凝工艺的优化与 (Nd, Dy) (Fe, Al) B 磁体的性能

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (ϕ 相) 合金的平衡相(图 1) 显示, 增加 Nd 的含量是降低液固相线间的温度差 Δt , 限制初始 $\alpha\text{-Fe}$ 相形成的有效办法, 非磁性富钕相的熔点在 $650 \sim 700^\circ\text{C}$ 之间, 是合金中最后凝固的, 处于已经凝固的晶粒之间, 是包覆主相的薄层相。但如果富 Nd 相含量过多, 就会在晶界的角隅团聚而影响磁性能, 若要提高磁能积, 就要提高铁磁性相在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体中的体积分数, 使合金中的 Nd 的含量接近 27% (质量分数)。因此人们利用速凝铸造工艺(strip casting) 来阻止 $\alpha\text{-Fe}$ 的析出, 从而改善母合金带的质量。其机理可由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金的平衡相图中看出。若提高冷速, 则液相线向左移动, 当冷速足够高时 ($1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4^\circ\text{C/s}$) 液相显著偏离原热平衡位置, 大幅度向左推进, 从而抑制了 $\alpha\text{-Fe}$ 的析出。在快速凝固条件下, 只要控制好初始合金液的温度, 结晶体内的偏析会非常小, 固溶度也会显著提高。如果结晶时潜热释放的温度回升不超过固相线的温度, 则结晶相的成分和液相的成分完全一致, 不再存在溶质原子在凝固过程的再分配, 可以完全消除偏析现象。此时晶粒结构细微且均匀, 以片状晶的形式存在, 生长方向与辊面基本垂直, 其片状晶速凝带的微观结构与畴结构如图 2 所示, 采用速凝带磨粉、压型取向、烧结、回火的工艺路线就能得到较好磁性能的磁体。

但速凝 NdFeB 合金带的结晶过程一般都是非平衡结晶过程, 它与合金的浇铸温度、冷却条件和冷却速度密切相关。如果合金液体过热, 则很容易出现亚稳结晶过程, 它是反映 NdFeB 合金液过热到液相线以上 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度冷却下来的结晶过程。即发生 2 次包晶反应: $L + \gamma\text{-Fe} \rightarrow L' + X \rightarrow$

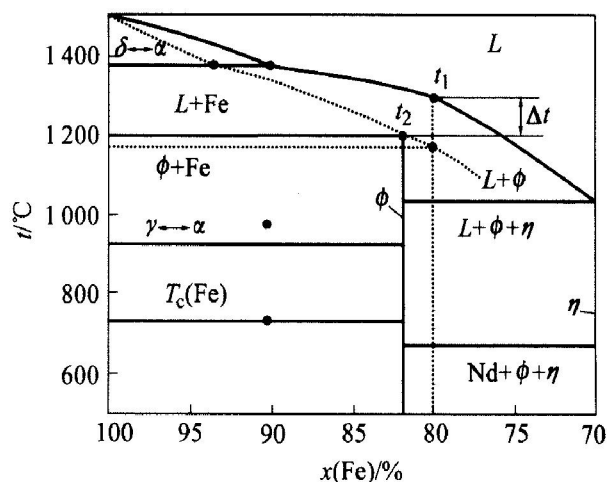


图 1 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 三元系的 Nd/B= 2/1 纵截面图
(ϕ — $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; η — $\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$)

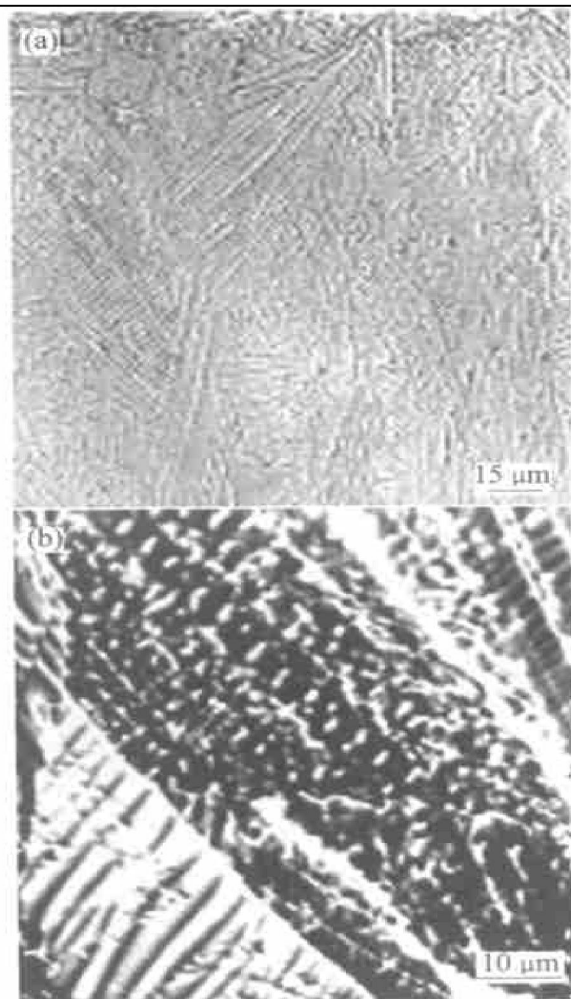


图 2 片状晶速凝带的微观结构与畴结构
(a) 一截面形貌; (b) 一截面畴形貌

$\phi + L''$, 其中, X 相是含有 B 的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}(\text{B})$ 相, 这时, 与 ϕ 相晶体结构相似的短程序原子团被热运动所破坏, 在冷却时, 缺少了 ϕ 相的结晶晶核, 从而先形成 X 相($\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$), 然后再形成 ϕ 相。就我国目前的速凝设备和采用的工艺路线, 所制备的速凝带母合金, 虽然具有精细的微结构, 但很难控制主

相成分不发生偏析,尤其是添加了其它元素之后。这是因为钕铁硼的液、固相温度取决于化学成分。根据钕铁硼中含 Nd、Dy、B、Co、Cu、Al 量,用经验公式计算,液相线温度计算式为: $t_L = t_{\text{NdFeB}} - \sum \Delta w(i)$, 其中, t_L 为液相线温度, t_{NdFeB} 为纯钕铁硼熔点, Δt 为钕铁硼液中每加入 1% 元素 i 使熔点降低值, $w(i)$ 为元素 i 的质量分数。由此式可见,加入 Dy、Al 后降低了包晶反应温度,这样,在同样条件下甩带,合金液过热。采用上述工艺路线难以得到理想的结果,为此,探索了针对不同合金成分的速凝带,采用双合金法结合速凝工艺的新技术制备高档磁体的途径。

将合金以主相 $\text{Nd}_{12.2}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_{80.6}\text{Al}_{0.7}\text{B}_6$ (%)、摩尔分数,下同)以及晶界相 $\text{Nd}_{32.3}\text{Dy}_{2.6}\text{Fe}_{59.6}\text{B}_{5.52}$ 种成分分别冶炼,然后采用速凝工艺,调整辊速为 0.5~2.0 m/s,主相甩带为 0.2~0.4 mm 左右的合金薄片。晶界相采用熔体旋淬工艺,淬速在 27~30 m/s 时,晶界相经熔体旋淬为 0.015~0.04 mm 的非晶或微晶状薄带。对主相速凝带进行热处理,选择温度范围在 1000~1115 °C,时间范围在 3~10 h。选取烧结条件分别为:1115 °C 恒温 60 min; 1080 °C 恒温 130 min。回火温度一致:900 °C 恒温 30 min → 585 °C 恒温 240 min。

实验表明: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}(\text{B})$ 相的存在,使速凝带晶粒呈细小碎片状形貌,经过 1050 °C 热处理,晶粒长大,图 3 所示是含有 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}(\text{B})$ 相的速凝带热处理前后的畴结构形貌,由此可见,热处理后 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相明显增多, XRD 能谱分析没有发现 $\alpha\text{-Fe}$ 相,也没有 Nd 的氧化物存在。进一步的工艺过程,即通过添加液相、混合磨粉、压型取向、烧结、回火,最终在 650 °C 时,通过包共晶反应: $L + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}(\text{B}) \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}(\text{B})$ 相几乎完全转化为主相,磁体晶粒明显细化,同样可具有较高磁性能(见图 4)。

2 微量添加晶界合金对烧结 Nd-Fe-B 力学性能的影响

采用双合金法制备系列烧结 Nd-Fe-B 磁体(保持其主合金成分不变: $\text{Nd}_{14.1}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{79.0}\text{B}_{6.4}$),所添加的晶界合金中的 B 含量从 0.95% 逐步增加到 6.95%。研究结果表明:添加微量晶界合金所制备的磁体,其抗弯强度值普遍高于单合金法制得的磁体;前者的抗弯强度最高可达 397 MPa,高于铸造/

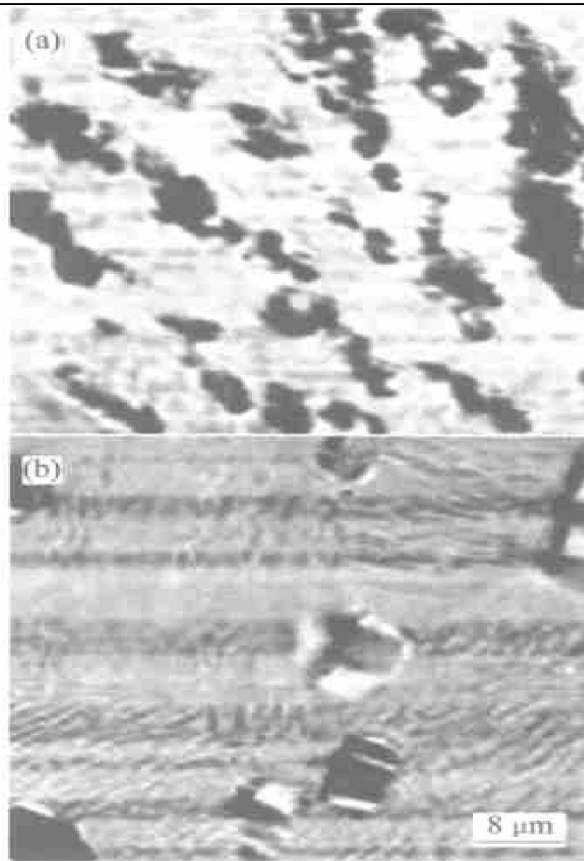


图 3 含有 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}(\text{B})$ 相的速凝带热处理前(a)和热处理后(b)的截面畴结构

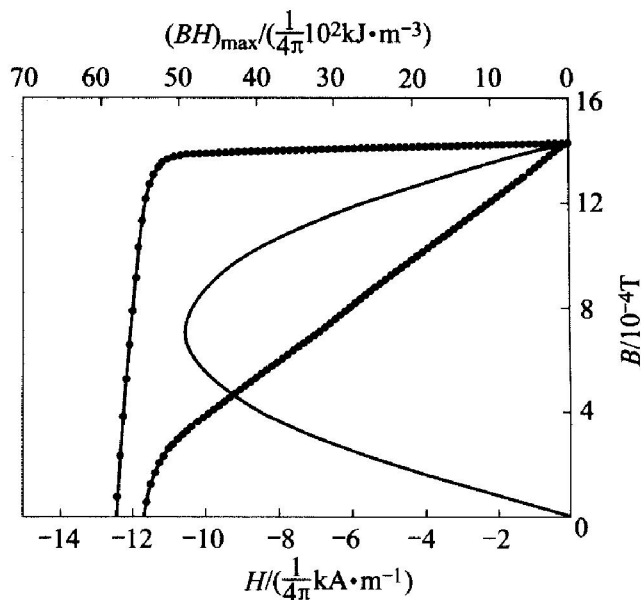


图 4 Nd 含量为 27.4% 的速凝带热处理后磁体性能

热压磁体的抗弯值,而后的抗弯强度仅为 309 MPa。由相结构分析可知,当添加的晶界合金中的 B 含量为 0.95% 时,主相晶格的四方度减小,这时磁体具有最高的抗弯强度。另外,添加微量晶界合金,可使磁体中晶界相的分布更加均匀,从而基本上消除了主相晶粒直接接触的现象,使晶粒的不规则长大得到抑制。这也是微量添加晶界合金后磁体

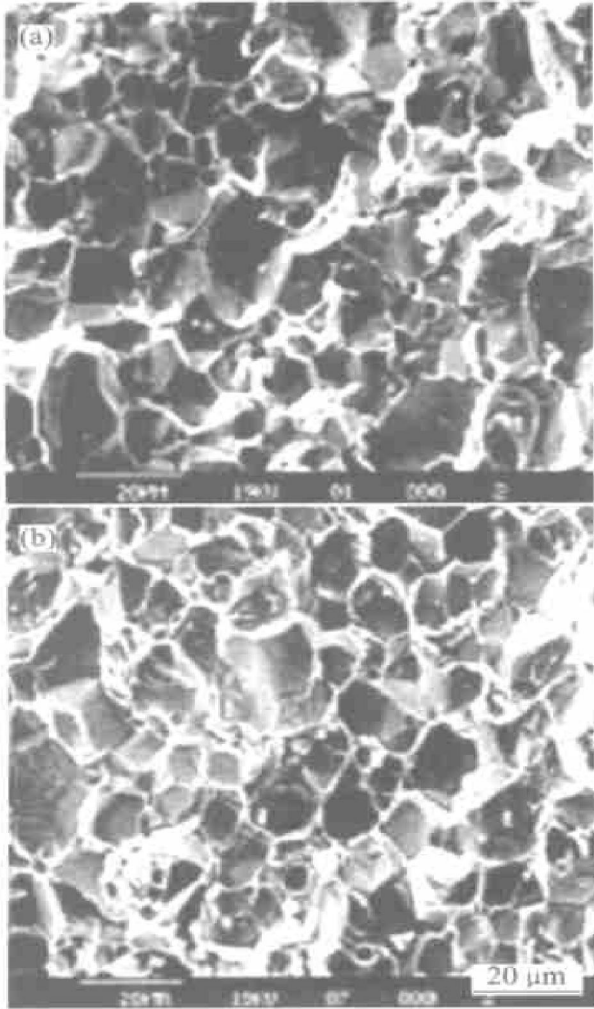


图 5 混合添加技术对力学强度的改善
(a) —普通烧结 NdFeB 的断口形貌;
(b) —混合合金烧结 NdFeB 的断口形貌

具有较高抗弯强度的原因之一。图 5(a) 为单一主合金制得的磁体的显微断口的典型形貌, 图 5(b) 为微量添加晶界合金的磁体显微断口的典型形貌。

对于单一合金制得的磁体, 其晶粒尺寸较大, 尺寸分布很不均匀(其尺寸范围在 5~20 μm), 并且其晶界相的分布也很不均匀, 断口上有些地方可见明显的白色条带状晶间富 Nd 相, 而其他地方富 Nd 相的分布则较少, 某些晶粒之间甚至没有晶界相存在, 主相晶粒之间为直接接触。而对于微量添加晶界合金的磁体, 其晶粒尺寸分布均匀(多为 10 μm 左右), 晶粒形状也较前者规则得多; 同时, 其晶界相的分布也较均匀, 晶界显得规则、平滑。可见, 添加微量晶界合金可使烧结 NdFeB 磁体中晶界相的分布更加均匀, 从而基本上消除了主相晶粒直接接触的现象, 使晶粒的不规则长大得到抑制。这也是微量添加晶界合金后磁体的抗弯强度大幅度提高的原因之一。

3 2:17 型 Sm-Co 高温永磁体

以工业纯 Sm, Co, Fe, Cu, Zr 为原料, 按照 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.088}\text{Zr}_{0.025})_{7.5}$ ($v = 0 \sim 0.30$) 配料, 在非自耗式电弧炉中氩气保护下熔炼。由于 Sm 极易在熔炼过程中挥发, 以及在整个样品制备过程中易与混入的少量氧气结合成 Sm_2O_3 , 经过计算 Sm 需过量加入。为保证均匀性, 每个钢锭反复熔炼 3~4 次。采用传统粉末冶金工艺, 用湿法制备烧结磁体样品。高温测试时, 为保证样品各部分温度均匀一致, 先将样品在高温下保温 5min 再进行测试。

$\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ 磁体是由胞状结构和片状结构混合组成的多相系统, 其中主相为 $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ 。 $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ 的居里温度 T_C 随 Co 含量的增加而增加, 当 $x = 0.5$ 时, $T_C = 747^\circ\text{C}$, 而 $x = 0$ 时, $T_C = 926^\circ\text{C}$ ^[3], 因此 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ 中 Fe 含量较少(相应地 Co 较多)时材料具有较好的高温稳定性。实验测试了所有样品在 20~500 °C 范围内的退磁曲线, 实验证实, 减少 Fe 含量可以使磁体的高温稳定性得到改善。在 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.088}\text{Zr}_{0.025})_{7.5}$ 烧结磁体中, $v = 0.07$ 时磁体高温下的磁性能最佳。图 6 给出了 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.07}\text{Cu}_{0.088}\text{Zr}_{0.025})_{7.5}$ 在 350, 400, 450, 500 °C 下的退磁曲线和相应的磁性能。实验中烧结磁体 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.07}\text{Cu}_{0.088}\text{Zr}_{0.025})_{7.5}$ 在 500 °C 时的磁性能达到: 剩磁 $B_r = 0.682\text{ T}$, 磁感矫顽力 $H_{c1} = 430\text{ kA/m}$, $H_{c2} = 629\text{ kA/m}$, 最大磁能积 $(BH)_{\max} = 76.4\text{ kJ/m}^3$ 。

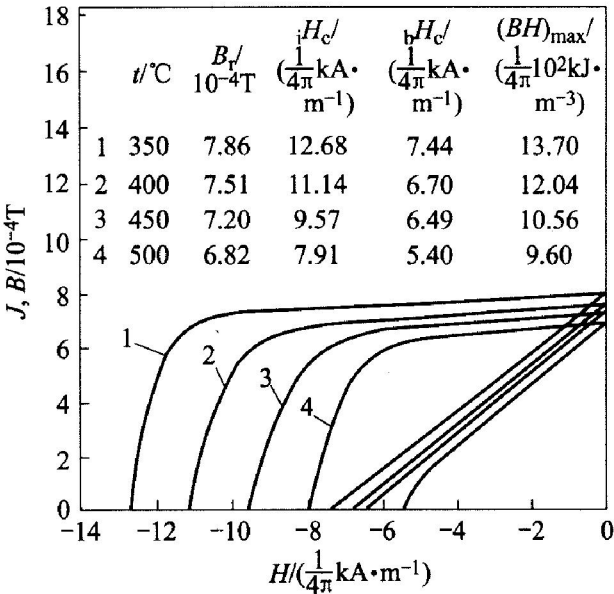


图 6 高温磁体在 500 °C 的磁性能

4 新型 $\text{SmCo}_{7-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ga}$) 化合物

目前, 具有 TbCu_7 型的 SmCo_7 基稀土化合物的研究更为活跃。这是因为该类型材料具有低内禀矫顽力温度系数, 特别是有少量的 Fe , Cu 及 Zr 掺杂的 SmCo_7 基稀土化合物显示较小的内禀矫顽力温度系数 ($-0.11\%/^\circ\text{C}$) 和很大的各向异性场 ($14 \times 10^3 \text{ kA/m}$), 它的室温矫顽力在 $1\,035 \sim 1\,591 \text{ kA/m}$ 之间, 甚至当温度升至 500°C 时依然具有 796 kA/m 以上的矫顽力^[5]。 SmCo_7 基稀土化合物的这些优越的磁性能已经具有成为新型高温永磁材料的必要条件。但是, 由于 SmCo_7 基化合物是亚稳相, 而且它的合成及相应的磁性能强烈依赖于合成的方式 (电弧熔炼, 机械合金化, 球磨, 甩带等)、热处理条件以及第三组元的替代。研究结果显示: $\text{R-Co} 1:7$ 化合物的合成方式一般是先通过机械合金化、球磨、甩带等工艺方式得到非晶样品, 然后再将非晶样品在适当的热处理条件下短期回火处理后获得 $1:7$ 相。少数 $1:7$ 样品可以通过电弧熔炼后直接合成。若将熔炼获得的 TbCu_7 型化合物经过退火处理后则会分解为 $\text{R-Co} 1:5$ 相和 $2:17$ 相。这些合成的不确定因素影响和制约了它在未来的应用可能性。因此, 研究 $1:7$ 型化合物的成相规律 (组元的元素和成分, 温度因素, 合成工艺)、结构的稳定性和物性、以及组分、结构与性能的相互关系有着重要的应用意义。作者首次用熔炼方法合成的新型 $\text{SmCo}_{7-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ga}$) 化合物 (见图 7), 其中, $2e$ 晶位的 Co 哑铃对置换了 $1:5$ 结构中 $1a$ 晶位的 Sm 形成 $1:7$ 结构。预计这种材料可开发成为新型永磁材料或高温磁体。

5 结论

1) 烧结磁体 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.91}\text{Fe}_{0.07}\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.025})_{7.5}$ 在 500°C 时的磁性能达到: $B_r = 0.682 \text{ T}$, $H_c = 430 \text{ kA/m}$, $H_{ci} = 629 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 76.4 \text{ kJ/m}^3$; 用熔炼方法可以直接合成新型 $\text{SmCo}_{7-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ga}$) 化合物。

2) 采用速凝带热处理技术后, 不仅改变了速凝带的组织形貌, 消除 $\alpha\text{-Fe}$, 而且使速凝带中的主相与富钕相更接近于一个合理的配比。

3) 随着热处理温度的提高, 主相的成分更加接近 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的化学配比, 引起最终烧结磁体 B_r 的提高, 但是否采用双合金法结合速凝工艺新技术制备高档磁体应视速凝带的成分和结构而定。

4) 微量添加晶界合金可使烧结 Nd-Fe-B 磁体

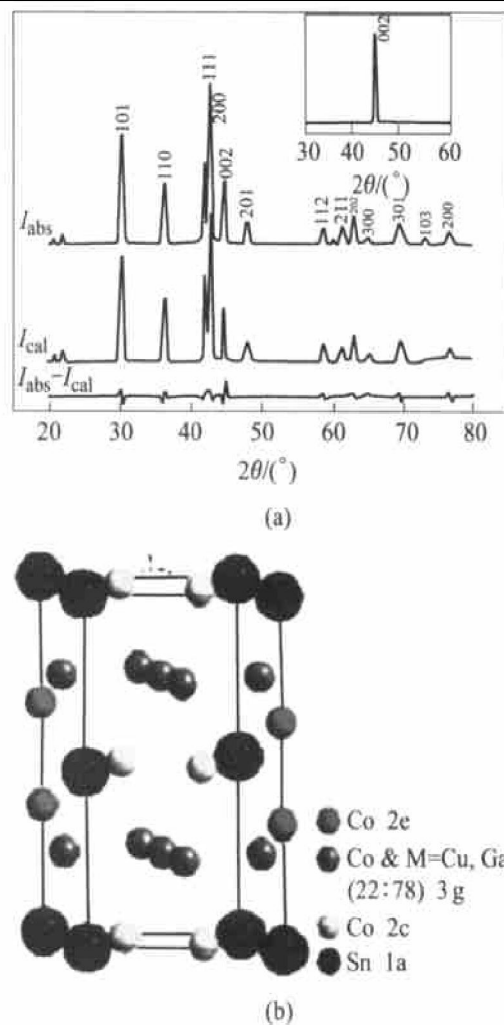


图 7 新型化合物 $\text{SmCo}_{7-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ga}$)

(a) 一样品的 XRD 谱, $R_p = 4.60\%$,

$R_{wp} = 9.43\%$, $R_{exp} = 2.71\%$;

(b) 一样品的结构图

的力学特性得到改善。

参考文献

- [1] Rodewald W, Wall B, Katter M, et al. Extraordinary strong Nd-Fe-B magnets of a controlled microstructure [A]. Rare Earth Magnets and Their Applications [C]. Newark, Delaware, USA: Rinton Press, 2002. 25-36.
- [2] Bermardi J, Fidler J, Sagawa M, et al. Microstructural analysis of strip cast NdFeB alloys for high $(BH)_{\max}$ magnets [J]. J Appl Phys, 1998, 83: 6396.
- [3] 朱明刚, 李卫, 董生智. Ga 替代对纳米晶 Nd(Fe, Co)B 粘结磁体磁性能的影响 [J]. 物理学报, 2001, 50(8): 1600.
- [4] 朱明刚, 李岫梅, 郭永权, 等. (NdDy)(FeAl)B 速凝带的热处理对磁体的性能和微结构的影响 [J]. 中国稀土学报, 2003, 21(4): 395-398.
- [5] Gopalan R, Muraleedharan K. Studies on structural transformation and magnetic properties in $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ type alloys [J]. J Mater Sci, 2001, 36: 4117.

(编辑 李向群)