

文章编号: 1004- 0609(2000) 02- 0194- 05

Sn 对烧结钕铁硼合金磁性能影响的微磁学分析^①

张正富, 黄伯云, 周科朝, 左铁镛

(中南工业大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 通过 Kronmüller 微磁学矫顽力模型拟合不同温度下测得的矫顽力, 分析了 Sn 对三元 NdFeB 合金和 Nd-DyFeB 合金磁性能的影响及与显微组织的关系。发现掺杂 Sn 并未改变合金的矫顽力机制, 在 150 ℃以下, 合金的反磁化过程由形核控制; 在 150 ℃以上, 则由畴壁钉扎控制。然而, 掺杂 Sn 却使两者的局部有效退磁因子 N_{eff} 都减小, 同时也增大了晶粒表面缺陷对矫顽力的影响。局部退磁因子减小, 是 NdDyFeBSn 合金矫顽力提高的主要原因。而对于 NdFeBSn 合金, 晶粒表面缺陷增大的影响超过了局部退磁因子减小的作用, 故矫顽力反因 Sn 的存在而降低。在 150 ℃以上, NdDyFeBSn 合金中能形成更为有效的钉扎中心。

关键词: NdFeB 磁体; 掺杂; 矫顽力机制; 微磁学

中图分类号: TM 271

文献标识码: A

矫顽力是永磁材料最重要的外禀性能, 也是对显微组织十分敏感的参量。分析显微组织与矫顽力的关系, 是理解材料反磁化过程的基础之一, 也是进一步提高矫顽力的重要前提。对于稀土永磁材料反磁化行为的描述, 已经有许多模型^[1~3]; 其中, Kronmüller 的微磁学矫顽力模型包含了反映显微组织对矫顽力影响的参数, 因此, 可用于分析不同掺杂元素对显微组织的改变作用, 以及这种变化与矫顽力的关联。Kronmüller 的模型已成功用于分析烧结 NdFeB, PrFeB 材料^[4,5]。

Schrey^[6]、Hashimoto^[7]等发现, 在 NdDyFeAlB 合金中添加 Sn 能显著改善矫顽力热稳定性, 减小磁通不可逆损失, 从而使合金的工作温度大大提高, 具有重要的现实意义。但是, 迄今为止, 对 Sn 的作用机制没有一个满意的解释。本文将借助于 Kronmüller 的微磁学矫顽力模型, 分析 Sn 对钕铁硼合金显微组织的影响以及矫顽力变化的机制。

1 实验方法

磁体用传统粉末冶金方法制备。Dy 和 Sn 分别通过合金 $\text{Nd}_{20}\text{Dy}_{40}\text{Fe}_{38.9}\text{B}_{1.1}$ 和 $\text{Nd}_{45}\text{Fe}_{43.9}\text{Sn}_{10}\text{B}_{1.1}$ 的粉末引入。将生坯在 1 120 ℃烧结、600~ 900 ℃回火后切割成 $d 2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的样品, 用 LDJ9600 型振动样品磁强计 (VSM) 测量不同温度下的磁滞回线。样品成分如表 1。

表 1 所研究的样品成分

Table 1 Constituent of samples (%)

Sample	Nd	Dy	Fe	B	Sn
N	33.6		65.3	1.1	
B	33.6		64.8	1.1	0.5
D	31.9	1	66	1.1	
K	31.9	1	65.7	1.1	0.3

由于 Sn 在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相中的固溶度很有限, 加之 Dy 和 Sn 采用辅合金引入, Sn 主要分布在富 Nd 相中, 所添加的少量 Dy 也主要分布在晶粒外层。因此, 可近似认为所添加的 Sn 和 Dy 对磁晶各向异性场 H_A 、饱和磁化强度 M_S 的影响可以忽略不计。本研究主要是对比分析 Sn 掺杂的效应, 故这样的近似不会影响结论的正确性。

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

样品的矫顽力与温度关系如图 1 所示。可见, 室温下 B 样品的矫顽力低于 N 样品, 说明掺杂 Sn 对三元 NdFeB 合金的矫顽力有害; 而 K 样品的矫顽力则高于 D 样品, 说明当合金中存在 Dy 时, 添加 Sn 有利于矫顽力提高。下面来分析 Sn 在合金中的作用机制。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的磁晶各向异性常数 K_1 , K_2 及饱和磁极化强度 J_s 随温度的变化, 引自 Kronmüller 和 Hock 等人的工作^[8], 见表 2。其中

① 收稿日期: 1999- 08- 03; 修订日期: 1999- 10- 22

作者简介: 张正富(1967-), 男, 博士生

$H_{N_{\min}}$ 为处于最不利取向的晶粒的形核场, 按下式计算^[9]:

$$H_{N_{\min}} = \frac{1}{J_s} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[K_1 + \frac{K_2}{4} \left[W - \frac{K_1}{K_2} + 3 \right] \right]$$
$$\sqrt{W \left[\frac{K_1}{K_2} + 1 \right] - \left[\frac{K_1}{K_2} \right]^2 + 2 \frac{K_1}{K_2} + 3}$$

(1)

式中 $W = \sqrt{\left[\frac{K_1}{K_2} + 1 \right]^2 + 8}$

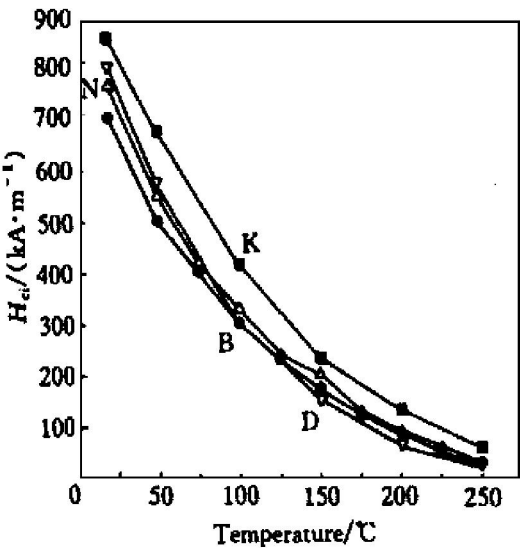


图 1 样品矫顽力与测量温度的关系
Fig. 1 Temperature dependence of coercive field of samples

表 2 Nd₂Fe₁₄B 相的内禀磁性性能参数^[8]

Table 2 Intrinsic magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B

T / K	J_s / T	$K_1 / (MJ \cdot m^{-3})$	$K_2 / (MJ \cdot m^{-3})$	$H_{N_{\min}} / (MA \cdot m^{-1})$
293	1.61	4.361	0.73	3.198
323	1.57	4.071	0.38	2.845
348	1.53	3.748	0.25	2.618
373	1.48	3.361	0.22	2.424
398	1.42	3.039	0.18	2.270
423	1.36	2.710	0.15	2.106
448	1.30	2.361	0.13	1.919
473	1.22	1.942	0.10	1.676
498	1.12	1.484	0.07	1.389
523	0.99	1.123	0.005	1.139

2.2 矫顽力机制检验

2.2.1 钉扎机制

Kronmüller 等从微磁学原理出发推导出平面缺陷对畴壁的钉扎场为^[10, 11]:

$$H_c = \alpha_p \frac{2K_1}{J_s} - N_{\text{eff}} \frac{J_s}{\mu_0}$$

(2)

式中

$$\alpha_p = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{r_0}{\delta_B} \quad (r_0 < \delta_B)$$
$$\alpha_p = \frac{2}{3\pi} \cdot \frac{\delta_B}{r_0} \quad (r_0 > \delta_B)$$

(3)

δ_B 为 Nd₂Fe₁₄B 相的畴壁厚度, r_0 为磁性非均匀区宽。

用式(2)拟合 20~ 150 °C 实验测得的矫顽力数据可求得 α_p , 再用 α_p 与 r_0 关系式(3), 可算出相应的磁性非均匀区宽度 r_0 , 结果如表 3。由 Taylor 等的工作可知^[12], 在 200 K~ 500 K 范围内 δ_B 变化不大, 计算中取 300 K 时 δ_B 的值为 40 Å。

表 3 20~ 150 °C 范围内的钉扎场修正系数 α_p 和钉扎中心宽 r_0

Table 3 Pinning parameter α_p and width of pin site between 20 °C and 150 °C

Item	N	B	D	K
α_p	0.702	0.657	0.833	0.797
$r_0 / \text{Å} \quad r_0 < \delta_B$	46.5	43.5	55.1	52.7
$r_0 / \text{Å} \quad r_0 > \delta_B$	12.1	12.9	10.2	10.6

由表 3 可见, 所算得的钉扎中心宽度 r_0 与计算前提矛盾。故在 20~ 150 °C 范围内, 所研究合金的反磁化过程都不是由钉扎控制。

2.2.2 形核机制

Kronmüller 等从微磁学原理出发, 同时考虑晶粒取向和磁性非均匀缺陷区对反磁化形核的影响, 推导出形核场公式。在磁体晶粒间存在较强的磁耦合情况下, 反磁化形核场公式为^[13]:

$$H_N = \alpha_K H_{N_{\min}} - N_{\text{eff}} J_s / \mu_0$$

(4)

式中 $H_{N_{\min}}$ 为不考虑晶粒表面缺陷影响时, 处于最不利取向的晶粒的形核场, $H_{N_{\min}} = \alpha_{\phi_{\min}} 2K_1 / J_s$; α_{ϕ} 为反映晶粒取向对形核场影响的因子, $\alpha_{\phi_{\min}}$ 为它的最小值; α_K 为反映晶粒表面缺陷对形核场影响的因子; N_{eff} 为局部有效退磁因子。

实验表明, 烧结钕铁硼磁体的晶粒间存在较强的磁耦合^[14], 可用式(4)分析其反磁化行为, 该式已成功地用于分析烧结 NdFeB, PrFeB 和热变形 NdFeB 的矫顽力^[1~ 3]。若式(4)能表达材料的矫顽力, 则实验测得的、不同温度下的 H_c / J_s 与 $H_{N_{\min}} / J_s$ 应成直线关系。用实验数据和表 2 的参数值, 作 $H_c / J_s - H_{N_{\min}} / J_s$ 图, 如图 2~ 5 所示。可见在 20~ 150 °C 范围内, 四个合金样品都较符合直线关系。因此, 在该温度范围, 所有成分合金的反磁化过程都由形核控制。在 150 °C 以上时, 实验数据与该直

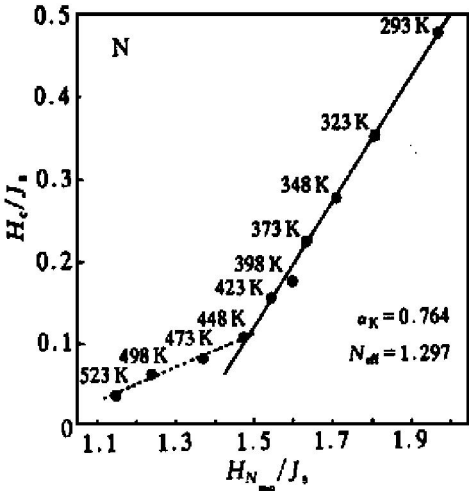


图 2 N 样品的 $H_c/J_s-H_{N_{\min}}/J_s$ 关系

Fig. 2 H_c/J_s vs $H_{N_{\min}}/J_s$ for sample N

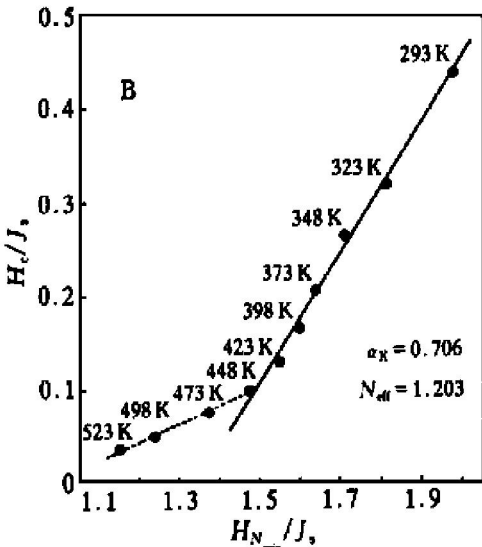


图 3 B 样品的 $H_c/J_s-H_{N_{\min}}/J_s$ 关系

Fig. 3 H_c/J_s vs $H_{N_{\min}}/J_s$ for sample B

线偏离较大,说明此时矫顽力机制发生变化,反磁化过程由畴壁钉扎控制。

2.3 Sn 掺杂效应的分析

2.3.1 矫顽力由形核控制的情形

在 20~ 150 ℃时矫顽力由形核控制。通常情况下,合金的晶粒取向度主要由工艺过程决定。在不计内禀磁参量变化时,掺杂主要影响式(4)中的 α_K 和 N_{eff} 。用最小二乘拟合可求得 α_K 和 N_{eff} 如表 4 所示。室温下,晶粒表面缺陷和有效退磁场使形核场下降的幅度如表 5 所示。

与表 2 中 293 K 时的 $H_{N_{\min}}$ 值相比发现,对于三元 NdFeB 合金 N,晶粒表面缺陷使形核场 H_N 下降达 23.6%;而局部有效退磁场使 H_N 下降高达 52%。看来对于烧结 NdFeB 合金,在最佳热处理状态下,局部退磁场是危害矫顽力的一个主要因

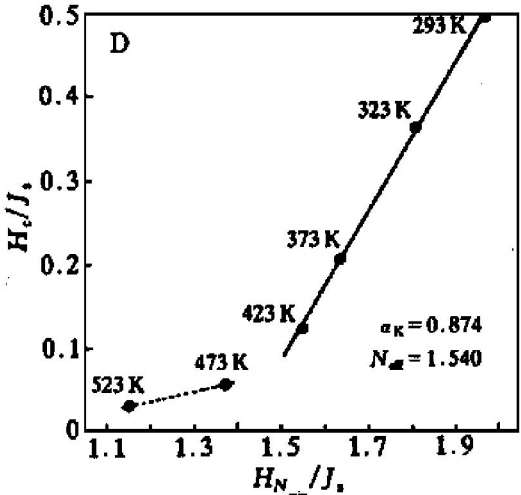


图 4 D 样品的 $H_c/J_s-H_{N_{\min}}/J_s$ 关系

Fig. 4 H_c/J_s vs $H_{N_{\min}}/J_s$ for sample D

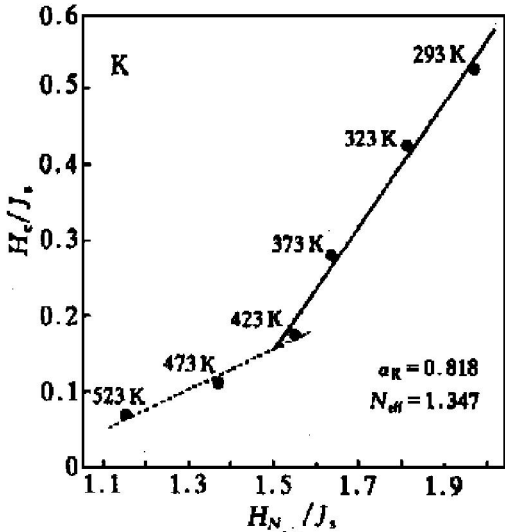


图 5 K 样品的 $H_c/J_s-H_{N_{\min}}/J_s$ 关系

Fig. 5 H_c/J_s vs $H_{N_{\min}}/J_s$ for sample K

表 4 合金的微磁学参数 α_K , N_{eff}

Table 4 Microstructural parameters α_K and N_{eff}

Item	N	B	D	K
α_K	0.764	0.706	0.874	0.818
N_{eff}	1.297	1.203	1.540	1.347

表 5 室温下晶粒表面缺陷和有效退磁场对形核场的影响

Table 5 Effect of defects at grain surface and effective demagnetic field on nucleation field at room temperature(MA/m)

Item	N	B	D	K
$(1-\alpha_K)H_{N_{\min}}$	0.755	0.940	0.403	0.582
$N_{\text{eff}}J_s/\mu_0$	1.662	1.541	1.973	1.726

素。晶粒表面缺陷对矫顽力的危害反而次之。

合金中掺杂 Sn 后, 使局部退磁场 $N_{\text{eff}}J_s/\mu_0$ 降低。但是同时也增大了晶粒表面缺陷的影响。对于含 Sn 的合金 B, 晶粒表面缺陷导致的 H_N 下降, 比三元 NdFeB 合金 N 高出 0.185 MA/m; 其局部退磁场相对于后者仅减小 0.121 MA/m, 不足以抵消表面缺陷的较大危害。故而, B 合金的矫顽力比三元合金 N 要低(图 1)。

D 和 K 合金由于含 Nd 量与 N 和 B 合金不同, 且还含少量 Dy, 不便与 N 和 B 合金相比较。但是, 掺杂 Sn 的 K 合金比 D 合金的退磁场减小 0.247 MA/m。同时, 晶粒表面缺陷导致的形核场下降幅度也增加了 0.179 MA/m。退磁场减小幅度大于表面缺陷导致的形核场下降幅度。因此, 在 NdDyFeB 合金中添加 Sn 后矫顽力提高, 主要是局部有效退磁场减小的结果(图 1)。

显微分析表明, 添加 Sn 后晶粒未得到细化。所以, N_{eff} 的减小主要是 Sn 促使晶界富 Nd 相与基体润湿性改善, 从而使晶粒尖角、锐棱钝化及晶粒间磁耦合作用减弱。

2.3.2 矫顽力由钉扎控制的情形

在 150 ℃以上, 矫顽力随温度变化偏离形核模型。此时, 反磁化行为应该用钉扎模型来分析。用式(2)拟合 150 ℃以上的实验数据, 可得钉扎力修正系数 α_p 。将 α_p 代入 $r_0 = 2\delta_B/(3\pi\alpha_p)$, 并取 $\delta_B = 45 \text{ \AA}^{[12]}$, 可求得相应的钉扎中心尺寸 r_0 (表 6)。

表 6 150 ℃以上的钉扎场修正系数和钉扎中心尺寸

Table 6 Pinning parameter and width of pin site above 150 ℃

Item	N	B	D	K
α_p	0.122	0.120	0.084	0.206
r_0/nm	7.8	8.0	11.3	6.7

从 Kronmüller 的分析可知^[10], 钉扎效率在 r_0 近似等于 δ_B 时最高。从表 6 数据可见, NdDyFeB 中添加 Sn, 能形成更有效的钉扎中心。这样的钉扎中心可能对合金在高温下的矫顽力产生有益的影响。

3 结论

- 1) 掺杂 Sn 没有根本改变合金的矫顽力机制。
- 2) 掺杂 Sn 使三元 NdFeB 及 NdDyFeB 合金的有效退磁因子减小; 同时也增大了晶粒表面缺陷对

矫顽力的危害。NdDyFeB 合金中掺杂 Sn, 还能形成更为有效的钉扎中心。

- 3) 局部有效退磁因子 N_{eff} 减小是 NdDyFeBSn 合金相对于 NdDyFeB 矫顽力提高的原因。晶粒表面缺陷增大则是 NdFeBSn 合金相对于 NdFeB 矫顽力降低的原因。

REFERENCES

[1] Givord D, Lu Q and Rossignol M F. Experimental approach to coercivity analysis in hard magnetic materials [J]. J Magn Magn Mater, 1990, 83: 183.

[2] GAO Ruwei(高汝伟), LI Hua(李华) and JIANG Shourting(姜寿亭). 烧结 Nd-Fe-B 永磁合金矫顽力机制的理论实验研究 [J]. Acta Physica Sinica(物理学报), 1994, 43(1): 146.

[3] Kronmüller H. Theory of nucleation fields in inhomogeneous ferromagnets [J]. Phys Stat Sol(b), 1987, 144: 385.

[4] Kiss L F, Martinek G and Forkl A. Correlation between microstructure and magnetic properties in FeNdB permanent magnets doped with Al_2O_3 [J]. Phys Stat Sol (a), 1989, 114: 685.

[5] Kou X C and Kronmüller H. Coercivity mechanism of sintered $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ measured on single crystals [J]. Phys Rev B, 1994, 50(6): 3849.

[6] Schrey P and 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.

[7] Hashimoto S. Producing method of permanent magnets [P]. JP07, 130, 522, 1995.

[8] Hock S and Kronmüller H. Magnetization and magnetic anisotropy of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ measured on single crystals [A]. Herget C, Kronmüller H and Poerschke R eds. Proceedings of the 5th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth-Transition Metal Alloys: Part 2 [C]. Bad Honnef: Deutsche Physikalische Gesellschaft, 1987. 275.

[9] Martinek G and Kronmüller H. Influence of grain orientation on the coercive field in FeNdB permanent magnets [J]. J Magn Magn Mater, 1990, 86: 177.

[10] Kronmüller H. Theory of magnetic hardening mechanisms in RE-Cobalt magnets [A]. Pan Xiaoshuo, Ho Wenwang and Yu Chengzhou eds. Proceedings of the 7th International Workshop on RE-Co Magnets and Their Applications [C]. Beijing: China Academic Publishers, 1983. 339.

[11] Kronmüller H, Durst K-D and Sagawa M. Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets [J]. J Magn Magn Mater, 1990, 86: 177.

- nent magnets [J]. J Magn Magn Mater, 1988, 74: 291.
- [12] Taylor D W, Villas-Boas V and Lu Q. Coercivity analysis in $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ magnets [J]. J Magn Magn Mater, 1994, 130: 225.
- [13] Kronmüller H. Micromagnetic background of hard magnetic materials [A]. Long G L and Grandjean F eds. Supermagnets, Hard Magnetic Materials [C]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991. 461.
- [14] Pastushenkov J, Durst K-D and Kronmüller H. Domain observations under applied fields of sintered $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ permanent magnets [J]. Phys Stat Sol(a), 1987, 104: 487

Micromagnetic analysis of effects of Sn on NdFeB magnets

ZHANG Zheng-fu, HUANG Bai-yun, ZHOU Ke-chao, ZUO Tie-yong

State Key Laboratory for Powder Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

Abstract: The correlation of magnetic properties and microstructural improvement of NdFeB doped Sn was analyzed by fitting temperature dependence of coercivity with Kronmüller's model. Results showed that coercive mechanism is not changed by doping Sn. Beneath 150 °C, nucleation controls demagnetization and pinning of domain wall determines it above 150 °C. However, microstructural parameters, N_{eff} and α_K , are reduced because of doping Sn. The reduction of localized effective demagnetic field improves the coercivity of NdDyFeBSn. For NdFeBSn, decrement of coercivity by imperfections at the grain surface is larger than coercivity increment by reducing N_{eff} . Above 150 °C, more effective pin-site can be formed by doping Sn.

Key words: NdFeB magnet; doping; coercive mechanism; micromagnetism

(编辑 何学锋)