

快淬 NdFeB 磁粉磁性能不均匀性问题的研究

黄照华^{1,2}, 李 强¹, 张士岩¹, 周邦新^{1,2}

(1. 上海大学材料研究所, 上海 200072)

(2. 核燃料及材料国家重点实验室, 四川 成都 610041)

摘 要: 用磁选方法从同一批生产的含合金元素 Zr 和 Co 的快淬 NdFeB 磁粉中选出磁性能明显不同的优劣两种粉磁, 研究优劣两种磁粉的成分及显微组织结构差别。结果表明: 优质磁粉的 Zr 含量明显偏低、Fe 含量略高, 晶粒结晶完整、晶界衬度清晰, 晶界上无其它相存在, 晶粒尺寸大都分布在 20~60 nm 范围内, 较为均匀; 而劣质磁粉的 Zr 含量偏高、Fe 含量稍低, 且劣质粉中存在大量的亚稳态组织结构, 包括非晶、 α -Fe+非晶以及 ≤ 10 nm 衬度不清晰、结构不完整的 Nd₂Fe₁₄B 晶粒。认为, 劣质磁粉中含 Zr 量偏高, 提高了发生晶化的开始温度是造成磁性能不均匀的主要原因。

关键词: NdFeB 磁粉; 显微组织; 磁性能; 不均匀性

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0247-04

自 1983 年 NdFeB 稀土永磁材料问世以来, 随着磁性能的不断提高及成本的降低, 应用领域不断扩大, 2003 年仅快淬 NdFeB 磁粉制备的粘结 NdFeB 磁体用量就达到 4476 t, 预计 2008 年这一数字将超过 7000 t。由于快淬 NdFeB 磁粉的生产过程较为复杂, 且对生产设备及工艺依赖性很大, 所以容易产生磁性能的波动, 特别是用电弧式熔体快淬工艺生产的快淬 NdFeB 磁粉的磁性能波动尤为显著。根据矫顽力低的快淬 NdFeB 磁粉易磁化, 矫顽力高的快淬 NdFeB 磁粉难磁化的特性, 用磁选的方法可以将晶化后的快淬 NdFeB 磁粉分选为矫顽力高的优质粉和矫顽力低的劣质粉。研究优、劣质粉的磁性能、显微组织结构及成分方面的差异, 弄清造成这种差异的原因, 对制备工艺、尽量减少劣质粉的比例, 提高产品的磁性能具有现实意义。本实验研究了同批次快淬 NdFeB 磁粉的磁性能不均匀性问题。

1 实验方法

用纯度为 99.8% 的稀土金属 Nd, 工业纯铁, 99.85% 的 Zr 和电解 Co 以及 FeB 合金制备名义成分为 Nd_{10.5}Fe₇₆Co₅Zr_{2.5}B₆ 的五元合金, 用自行研制的 ZK-10TCH 型真空电弧快淬炉制备条带, 淬速为 18 m/s; 用自行研制的真空连续晶化炉以 700 °C, 10 min 的工艺进行晶化处理。同一批次快淬、晶化的 NdFeB 磁粉经 3 次磁选后, 选出 30% 左右的劣质粉, 余下 70%

左右为优质粉。将选出的优、劣质磁粉分别同时取样, 与质量占 3% 的环氧树脂均匀混合、模压制备成粘结磁体试样($\phi 10$ mm \times 8 mm、 $\rho=6.0\pm 0.1$ g/cm³), 用 DGY-II 磁性测量仪测量磁性能。将约 30% 体积分数的磁粉与 Al 粉混合, 经过压形、轧片及离子溅射减薄, 制成透射电镜观察用试样^[1], 用 JEOL-200CX 透射电子显微镜进行显微组织和晶体结构研究; 用 AMRAY-1845FE 扫描电镜对优、劣质快淬 NdFeB 磁粉进行合金成分分析。

2 结果和讨论

2.1 磁性能的差异

图 1 为晶化后快淬 NdFeB 经磁选优粉和劣粉制备的磁体的退磁曲线。得到的磁性能列于表 1 中。由图 1 及表 1 可以看出: 优质快淬 NdFeB 磁粉的磁性能明显高于劣质粉。造成这种差异的因素比较复杂, 同冶炼、快淬和晶化这 3 个主要的工艺环节有密切关系, 如冶炼铸锭、快淬时易引发合金成分的不均匀, 电弧快淬时因快淬薄带厚度的不均匀而引起冷却速度的差异^[2,3], 晶化过程磁粉受热不均匀或晶化工艺不当等因素都会引起显微组织的的不均匀。由此可见, 所有快淬 NdFeB 磁粉都可能存在磁性能的不均匀, 只是不均匀的程度不同而已。

2.2 合金成分的差异

表 2 为晶化后选出的优、劣质快淬 NdFeB 磁粉的

收到初稿日期: 2008-01-24; 收到修改稿日期: 2008-12-03

基金项目: 国家高技术研究发展计划(2002AA302602-2); 上海市重点稀土材料开发及应用计划(03-111-54-05)

作者简介: 黄照华, 男, 1965 年生, 博士生, 中国核动力研究设计院 核燃料及材料国家重点实验室, 四川 成都 610041, 电话: 028-85903294, E-mail: hzhnm@sohu.com

能谱分析结果(由于 AMRAY-1845FE 扫描电镜不能分析超轻元素 B, 故表中只给出了 Nd、Fe、Co 和 Zr 的测定值)。由表 2 可以看出: 优、劣质快淬 NdFeB 磁粉的 Nd、Fe、Zr 含量都存在明显的差异, 其中 Zr 和 Fe 的含量差异最为显著, 优质快淬 NdFeB 磁粉的 Zr 含量明显偏低、Fe 含量略高, 而劣质快淬 NdFeB 磁粉的 Zr 含量则明显偏高、Fe 含量略低。显然, 优、劣质快淬 NdFeB 磁粉成分的差异是导致其磁性能差异的重要原因。造成成分差异的因素比较多, 如冶炼工艺、快淬工艺不当都可能引发合金成分的不均匀。

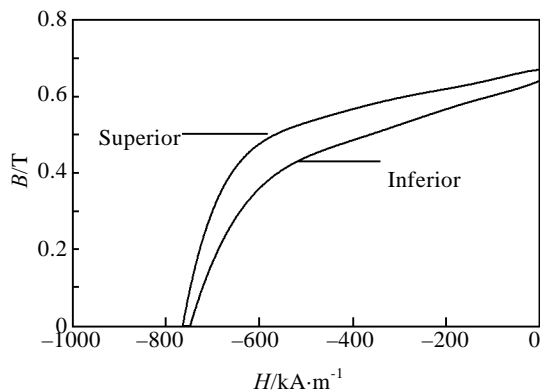


图 1 利用快淬 NdFeB 优、劣质磁粉制备成粘结磁体的退磁曲线
Fig.1 Demagnetization curves of bonded magnets prepared by the superior and inferior magnetic powders

表 1 用优质粉和劣质粉制备的粘结磁体的磁性能对比

Table 1 Magnetic properties of bonded magnets prepared by the superior and inferior magnetic powders

Powders	B_r/T	$H_{c_j}/kA \cdot m^{-1}$	$(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$
Saperior	0.67	768	71.2
Inferior	0.64	748	60

表 2 磁选后快淬 NdFeB 优、劣质粉的合金成分($\omega/\%$)

Table 2 Composition of superior and inferior NdFeB powders

Powders	Zr	Nd	Fe	Co
Superior	3.47 ± 0.30	26.70 ± 0.53	65.25 ± 0.67	4.58 ± 0.39
Inferior	4.93 ± 0.35	27.40 ± 0.49	63.47 ± 0.57	4.20 ± 0.37

2.3 显微组织和晶体结构的差异

图 2a、2b 分别为晶化后的优质快淬 NdFeB 磁粉显微组织的 TEM 照片以及选区电子衍射花样。如图 2a 所示, 优质粉呈多边形、晶粒结晶完整、晶界衬度清晰, 晶界上无其它相存在, 晶粒尺寸大都分布在 20~60 nm 范围内, 分布较为均匀, 表明快淬 NdFeB

薄带的晶化完全, 晶粒尚未长大。从图 2b 可以看出, 这些晶粒是 $Nd_2Fe_{14}B$ 相。劣质粉中的显微组织有 3 大类型: 未晶化组织、晶化不足组织和同一片粉末中存在的晶化程度不均匀组织, 以下将详细阐述。

图 3a、3b 分别为劣质快淬 NdFeB 磁粉中未晶化粉末显微组织的 TEM 照片和选区电子衍射花样。如图 3a 所示, 未晶化粉末显微组织中未发现有序结构, 在其非晶结构的 TEM 照片中有衬度不同的团状结构, 可能是成分起伏引起的结果。

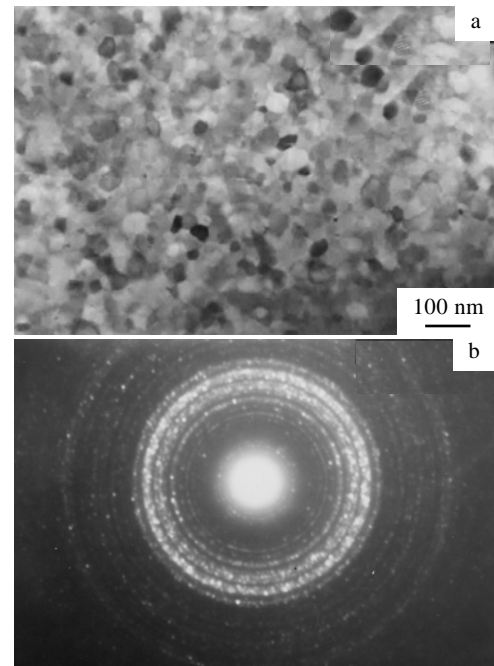


图 2 优质快淬 NdFeB 磁粉显微组织的 TEM 照片(a)和选区电子衍射花样(b)
Fig.2 TEM micrograph of the superior NdFeB magnetic powder (a) and the selected area diffraction image (b)

图 4 为劣质快淬 NdFeB 磁粉中晶化不充分粉末显微组织的 TEM 照片。可观察到少量结晶完整的晶粒, 但大量存在的还是晶粒大小在 10 nm 以下、衬度不清晰、结晶不完整、但已是 $Nd_2Fe_{14}B$ 相的晶粒组织以及尚处于亚稳态的组织, 这些组织具有明显的晶化不足特征。结合表 2 所示快淬 NdFeB 优、劣质粉的成分分析结果可知: 劣质快淬 NdFeB 磁粉中的 Zr 含量偏高, 使合金的晶化温度升高^[4], 所以在一定的工艺条件下退火处理后, 含 Zr 量较高磁粉的显微组织仍存在大量的结晶不完整的组织, 有的甚至仍处于亚稳态组织。这些晶化不足的组织由于矫顽力较低, 经磁选时成为劣质粉。

另外, 值得重视的是在同一片粉末中存在着晶化

程度不均匀性问题，一边以非晶结构为主，另一边已形成大量的 α -Fe 初生相，两者间存在明显分界线，如图 5 所示。甚至还观察到一边是非晶，另一边已形成 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒的现象。这种晶化程度的不均匀性显然不能用粉末晶化时受热不均匀来解释，因为在这样一小片粉末中，不可能存在加热不均匀的明显分界线。结合表 2 给出的快淬 NdFeB 优、劣质粉的成分分析结果来看，只可能是因为同一片粉末中存在 Zr 含量的显著差别而引起晶化温度截然不同的缘故。故在同一片粉末中存在的晶化程度明显不同的分界线，也是成分差别明显的分界线。

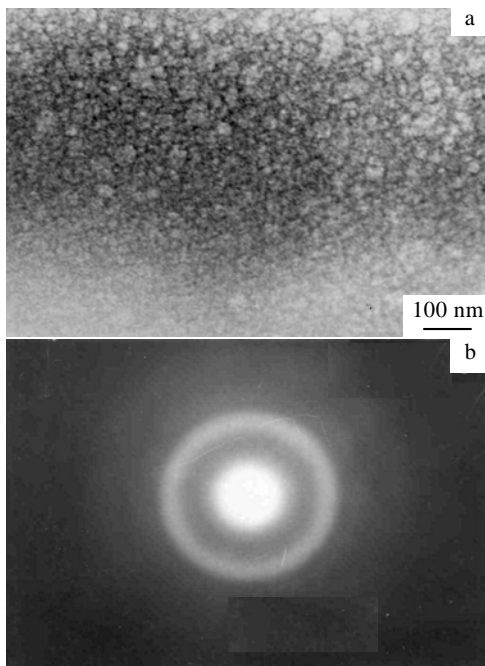


图 3 劣质磁粉中未晶化粉末显微组织的 TEM 照片(a)和选区电子衍射花样(b)

Fig.3 TEM micrograph of the inferior NdFeB magnetic powder (a) and the selected area diffraction image (b)

由以上分析可知：无论劣质快淬 NdFeB 磁粉是未晶化组织、晶化不充分组织，还是同一片粉末中存在的晶化程度不均匀的组织，都是因为粉末中存在 Zr 含量的显著偏高而引起晶化温度大幅度升高的结果。因此适当提高晶化处理温度，对劣质快淬 NdFeB 磁粉重新进行晶化处理，可以使磁性能得到一定的改善(表 3)。劣质粉再晶化后制备的磁体的磁性能得到了改善，但不是很明显。这主要是由于劣质快淬 NdFeB 磁粉中既含有未晶化非晶组织，又含有晶化不足组织，还有同一片粉末中存在的晶化程度明显不均匀的组织，很

难用一种再晶化处理制度来同时满足显微组织明显不同的劣质快淬 NdFeB 粉末的晶化需要，从而限制了磁性能的进一步改善。

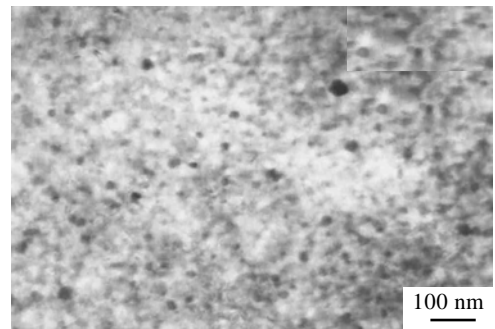


图 4 劣质快淬 NdFeB 磁粉中晶化不充分粉末的 TEM 照片

Fig.4 TEM micrograph of incompletely crystallized NdFeB magnetic powder

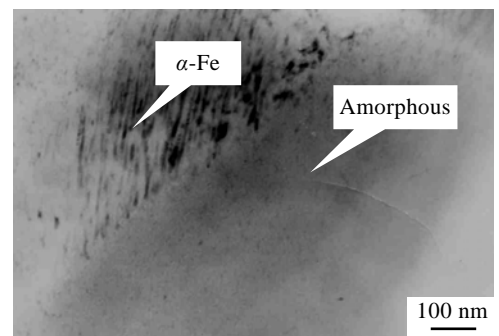


图 5 同一片粉末中晶化程度不均匀的 TEM 照片

Fig.5 TEM micrograph of ununiform crystallization in the same section for inferior powder

至于为什么会产生 Zr 含量不均匀的现象，是在感应熔铸的合金锭中已经存在成分的不均匀？还是在电弧重熔快淬时的某种工艺过程造成 Zr 的偏聚？其中的原因还有待进一步的分析研究。

表 3 劣质粉再晶化前后的磁性能对比

Table 3 Magnetic properties before and after econd-crystallization for inferior powder

Powders	B_r/T	$H_{cj}/kA \cdot m^{-1}$	$(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$
Recrystallized inferior	0.65	756	63.2
Inferior	0.64	748	60

3 结 论

1) 在本实验条件下, 优质快淬 NbFeB 磁粉的磁性能明显高于劣质粉。

2) 劣质快淬 NdFeB 磁粉的 Zr 含量明显高于优质快淬 NdFeB 磁粉。Zr 含量的显著差别是造成快淬 NdFeB 磁粉性能不均匀的主要原因。

3) 优质快淬 NdFeB 磁粉的显微组织是晶粒结晶完整、晶界衬度清晰, 晶界上无其它相存在, 晶粒尺寸大都分布在 20~60 nm 范围内的较为均匀的 Nd₂Fe₁₄B 晶粒组织; 而劣质快淬 NdFeB 磁粉中则存在亚稳态(非晶)组织、 α -Fe 与非晶的混合组织以及晶粒尺寸小于 10 nm、衬度不清晰、结晶不完整的 Nd₂Fe₁₄B 晶粒。

4) 劣质快淬 NdFeB 磁粉再晶化后的磁性能得到一定的改善, 但改善效果不太明显。

参考文献 References

- [1] Li Qiang(李强), Zhou Bangxin(周邦新). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(4): 283
- [2] Zeng Hanming(曾汉民). *Essentials of Advanced Materials for High Technology*(高技术新材料要览)[M]. Beijing: Chinese Science and Technology Press, 1993: 210
- [3] Chu T Y, Rabenberg L, Mishra R K. *J Appl Phys*[J], 1991, 69: 6046
- [4] Wu Yisheng(吴义生), Ni Jianseng(倪建森), Xu Hui(徐晖) et al. *Journal of The Chinese Rare Earth Society* (中国稀土学报)[J], 2005, 23(3): 295

Ununiformity of Magnetic Properties for Melt-Spun NdFeB Powder

Huang Zhaohua^{1,2}, Li Qiang¹, Zhang Shiyan¹, Zhou Bangxin^{1,2}

(1. Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Materials, Chengdu 610041, China)

Abstract: Superior and inferior magnetic powders can be separated from the same batch crystallized NdFeB magnetic powders containing Zr and Co elements by magnetic separation method due to their magnetic ununiformity. The compositions and microstructures of the two powders with different magnetic properties were investigated. The results show that the superior powders contain less Zr and a relative more Fe, with integrated grains of about 20~60 nm in size and clear grain boundary without other phases. And the inferior powders contain more Zr and a relative lower Fe and metastable microstructures including the amorphous phases, the α -Fe and amorphous phases, and the un-integrated Nd₂Fe₁₄B phases of ≤ 10 nm in size. It is presumed that the ununiform magnetic properties are due to the elevated crystallization temperature induced by the more Zr content for the inferior powders.

Key words: NdFeB powder; microstructure; magnetic properties; ununiformity

Biography: Huang Zhaohua, Candidate for Ph. D., National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, P. R. China, Tel: 0086-28-85903294, E-mail: hzhnm@sohu.com