

一级回火和烧结温度对掺 Dy_2O_3 的 Nd-Fe-B 磁性能影响

崔熙贵^{1,2}, 严 密¹, 马天宇¹, 罗 伟¹, 涂少军¹

(1. 浙江大学, 浙江 杭州 310027)

(2. 江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘 要: 研究了一级回火和烧结温度 T 对掺 Dy_2O_3 烧结钕铁硼磁体的磁性能和微观结构的影响。结果表明: 一级回火和烧结温度对磁体磁性能影响显著, 尤其对矫顽力 H_{cj} 的影响。当添加 2% (质量分数, 下同) 的 Dy_2O_3 时, 一级回火可以明显提高磁体的 H_{cj} , 但烧结温度影响甚微; 当添加 5% 的 Dy_2O_3 时, 随烧结温度的提高, 磁体的 H_{cj} 显著提高, 但是一级回火使 H_{cj} 提高不明显。这主要归因于: 一是 Dy_2O_3 发生置换反应生成 Nd_2O_3 颗粒影响烧结和回火制度, 二是烧结温度影响 Dy 原子扩散。

关键词: 烧结 Nd-Fe-B; Dy_2O_3 掺杂; 一级回火; 烧结温度; 磁性能

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1839-04

烧结 Nd-Fe-B 磁体由于其优异的综合磁性能而得到广泛的应用^[1,2]。目前, 实验室条件下获得的最大磁能积已达到 474 kJ/m^3 , 接近理论值的 93%^[3], 但是磁体的矫顽力与理论值相差较远。因此, 提高矫顽力成为该领域的重要研究方向之一。Nd-Fe-B 磁体矫顽力的影响因素主要有两个, 一是磁体成分, 即主相的磁晶各向异性场^[4]; 二是磁体的显微结构, 即富钕相的分布、主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒的大小及形态^[5]。

据报道, 重稀土元素 Dy 和 Tb 取代 Nd 后提高了磁体的各向异性场, 从而显著提高了磁体的矫顽力^[6]。但由于纯的 Dy 和 Tb 价格昂贵, 采用廉价的 Dy_2O_3 添加得到了研究^[7-10]。 Dy_2O_3 可与富钕相发生置换反应, 使 Dy 扩散到主相晶粒, 起到晶粒表面磁硬化的作用, 从而提高磁体的矫顽力^[7,8]。然而, 影响到烧结 Nd-Fe-B 磁体显微结构的烧结和回火制度与磁体的成分密切相关, 并且磁体的性能对烧结和回火制度非常敏感。因此, 本实验将重点研究一级回火和烧结温度对掺 Dy_2O_3 磁体磁性能和显微结构的影响, 并分析其影响机制。

1 实 验

以纯金属 Nd、Dy、Tb、Fe、Al、Ga、Nb (纯度 $\geq 99.5\%$) 和 Fe-B 合金为原料, 制备名义成分为

$\text{Nd}_{28.6}\text{Dy}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Fe}_{61}\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.1}\text{Nb}_{0.2}\text{B}_{1.02}$ (质量分数) 的磁体。用真空感应炉熔炼并用带制成合金薄带, 合金薄带经过氢破碎制成粗粉, 再经气流磨获得平均粒度为 $3.5 \mu\text{m}$ 的磁粉。磁粉分别与质量分数为 2% 和 5% 的 Dy_2O_3 粉混合均匀。混合磁粉在 1.9 T 磁场下取向压制生坯, 然后再在 17 MPa 压力下进行等静压。经等静压的生坯在高真空烧结炉中 1067 或 1100 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h, 经 890 $^{\circ}\text{C}$ 一级回火 2 h 或不采用一级回火, 再经 580 $^{\circ}\text{C}$ 二级回火 3.5 h, 制成磁体。所制得的磁体除去表层氧化皮后, 加工成圆柱测量其性能。

磁粉的平均粒度用 WLP-208 平均粒度测定仪测定。磁体的密度用阿基米德方法测得。磁体的磁性能用 AMT-4 磁化特性自动测量仪测试。磁体的显微结构用 MeF-3 光学金相显微镜观察。

2 结果与讨论

2.1 一级回火对掺 Dy_2O_3 磁体磁性能的影响

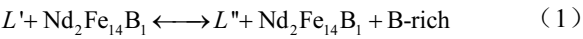
表 1 给出了 1067 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h 和 580 $^{\circ}\text{C}$ 二级回火 3.5 h 时一级回火对磁体磁性能的影响。从表 1 可看出, 一级回火使磁体的剩磁 B_r 降低, 矫顽力 H_{cj} 提高, 影响程度与 Dy_2O_3 添加量有关, 尤其是 H_{cj} 。当 Dy_2O_3 添加量为 2% 时, 一级回火使磁体的 H_{cj} 由 1299 kA/m 增大到 1383 kA/m, 增加了 6.5%; 而当 Dy_2O_3 添加量

收稿日期: 2008-10-30

基金项目: 国家自然科学基金 (50701039); 新世纪优秀人才支持计划 (05-0526); 教育部创新团队发展计划 (IRT0651)

作者简介: 崔熙贵, 男, 1980 年生, 博士, 江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013; 通讯作者: 严 密, 教授, 电话: 0571-87952730, E-mail: mse_yanmi@zju.edu.cn

为 5% 时, H_{cj} 只增加了 2.5%。这与磁体中富钕相的数量有关。经检测, 添加 5% Dy_2O_3 的磁体氧含量为 5380 $\mu g/g$, 远高于添加 2% Dy_2O_3 时的 3460 $\mu g/g$ 。因此, 富钕相的数量大大减少, 这就降低了由一级回火引起的去磁交换耦合作用, 从而不能有效提高 H_{cj} 。而 B_r 的降低与一级回火时发生二元共晶反应:



生成多余的富 B 相使主相体积分数减少。

2.2 烧结温度对掺 Dy_2O_3 磁体磁性能和显微结构的影响

表 2 给出了 890 $^{\circ}C$ 一级回火 2 h 和 580 $^{\circ}C$ 二级回火 3.5 h 时烧结温度对磁体磁性能的影响。由表 2 可看出, 烧结温度的提高有利于 B_r 和磁能积 $(BH)_m$ 的提高, 这主要是磁体的密度随烧结温度提高而明显提高的结果。但是, 烧结温度对 H_{cj} 的影响与 Dy_2O_3 的添加量是密切相关的。当 Dy_2O_3 的添加量较少, 为 2% 时, 烧结温度的提高使磁体的 H_{cj} 稍微降低; 然而, 当 Dy_2O_3 的添加量较多, 为 5% 时, 烧结温度的提高使磁体 H_{cj} 明显升高, 由 1660 kA/m 增大到 1782 kA/m, 增加了 7.3%。

图 1 给出了添加 Dy_2O_3 的磁体不同烧结温度下的光学显微照片。从图 1a 和 1b 可以看出, 添加 2% Dy_2O_3 的磁体经 1100 $^{\circ}C$ 烧结后三角晶界处的富钕相(图中黑色区域)团聚明显, 部分晶粒已经相互粘连, 甚至合并为一个晶粒, 使晶粒开始出现异常长大的趋势, 从而造成了磁体 H_{cj} 的下降。当 Dy_2O_3 添加量增大到 5%

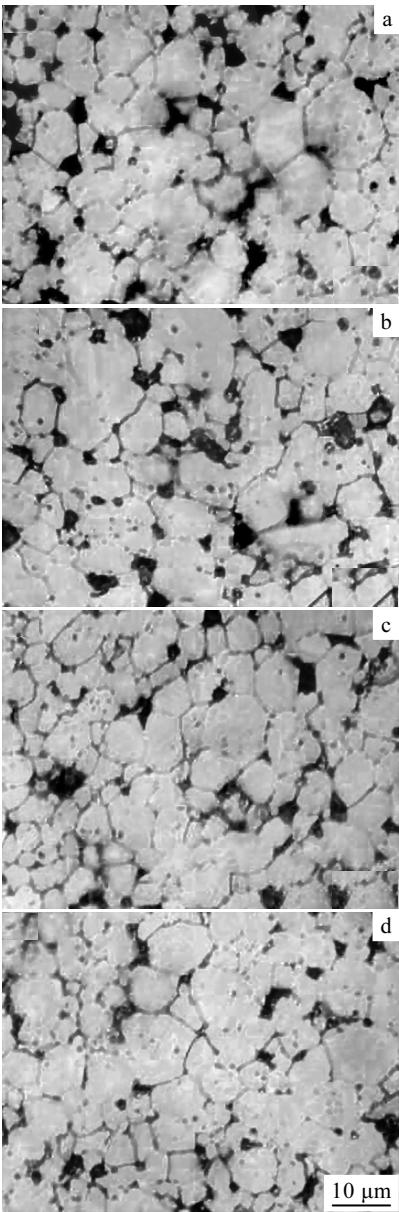


图 1 添加 Dy_2O_3 的磁体经不同温度烧结 2 h 后的光学显微照片

Fig.1 Optical metallographs of magnets containing Dy_2O_3 sintered at different temperatures for 2 h: (a) 2% Dy_2O_3 , 1067 $^{\circ}C$, (b) 2% Dy_2O_3 , 1100 $^{\circ}C$, (c) 5% Dy_2O_3 , 1067 $^{\circ}C$, and (d) 5% Dy_2O_3 , 1100 $^{\circ}C$

表 1 一级回火对添加 Dy_2O_3 磁体磁性能的影响					
Table 1 Effect of the first annealing on magnetic properties of the magnet with Dy_2O_3 addition					
Dy_2O_3 content, $\omega/\%$	First annealing/ $^{\circ}C$	B_r/T	$H_{cj}/kA\cdot m^{-1}$	$(BH)_m/kJ\cdot m^{-3}$	Density/ $g\cdot cm^{-3}$
2	Null	1.274	1299	315	7.29
	890	1.248	1383	302	7.30
5	Null	1.164	1619	264	7.24
	890	1.154	1660	263	7.26

表 2 烧结温度对添加 Dy_2O_3 的磁体磁性能的影响					
Table 2 Effect of sintering temperature on magnetic properties of magnet with Dy_2O_3 addition					
Dy_2O_3 content, $\omega/\%$	$T/^{\circ}C$	B_r/T	$H_{cj}/kA\cdot m^{-1}$	$(BH)_m/kJ\cdot m^{-3}$	Density/ $g\cdot cm^{-3}$
2	1067	1.248	1383	302	7.30
	1100	1.278	1372	318	7.46
5	1067	1.154	1660	263	7.26
	1100	1.169	1782	266	7.34

时, 经 1100 $^{\circ}C$ 烧结并未出现晶粒粘连现象, 反而使三角晶界处的富钕相(图 1c 和 1d 中黑色区域)减少。可见, 1100 $^{\circ}C$ 烧结使更多的富钕相分布在晶粒之间, 使富钕相分布更均匀, 增加了晶粒之间的磁去耦和磁体的密度, 从而使 H_{cj} 明显提高。另外, H_{cj} 的提高与 Dy 原子向主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的扩散有关。Dy 原子的扩散系数可以表示成 Arrhenius 方程的形式:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

式中, D 是扩散系数, D_0 是常数, Q 是扩散激活能, R 是气体常数, T 是温度。由方程 (2) 可得, 烧结温度升高, Dy 原子的扩散系数增大, 即向主相 Nd₂Fe₁₄B 中扩散更容易, 有利于晶粒表面的磁硬化, 提高 H_{cj} [8]。

为了进一步阐明添加 Dy₂O₃ 的作用, 图 2 给出了未添加 Dy₂O₃ 的磁体在 1100 °C 烧结后的光学显微照片。与添加 Dy₂O₃ 的磁体相比, 该磁体中出现了严重的晶粒异常长大, 导致磁性能恶化。这是因为添加的 Dy₂O₃ 与富钕相发生置换反应, 生成 Nd₂O₃ 颗粒, 抑制了烧结过程中晶粒的长大, 从而避免了晶粒的异常长大 [7]。而掺较多 Dy₂O₃ 的磁体, 生成的 Nd₂O₃ 颗粒较多, 使磁体即使在 1100 °C 的高温下烧结也不会发生晶粒异常长大, 反而有利于富钕液相的流动和磁体的致密化, 进而提高了晶粒之间的磁去耦, 降低了孔洞产生的退磁场, 提高了磁体的 H_{cj} 。由此可见, Dy₂O₃ 的添加使磁体更加耐烧, 并且最佳的烧结温度取决于 Dy₂O₃ 的添加量。

2.3 Dy₂O₃ 的添加量对磁体磁性能的影响

对于未添加 Dy₂O₃ 的磁体, 采用最佳的烧结和回火工艺: 1067 °C 烧结 3 h, 890 °C 一级回火 2 h 和 580 °C 二级回火 3.5 h, 制得磁体的磁性能为: $B_r=1.325$ T、 $H_{cj}=1170$ kA/m、 $(BH)_m=343$ kJ/m³。由此可见, Dy₂O₃ 的添加使磁体的 H_{cj} 明显提高。添加 2% Dy₂O₃ 时, 增幅为 17%; 添加 5% Dy₂O₃ 时, 增幅高达 52%。

Dy₂O₃ 的添加能有效提高磁体的 H_{cj} , 主要与晶界中置换反应生成的 Dy 有关 [9]。为了进一步阐述生成 Dy 的作用, 作者计算了 Nd₂Fe₁₄B 和 Dy₂Fe₁₄B 的液态混合焓。根据规则熔体 Miedema 理论模型, ΔH^{mix} 可表示为 [11]:

$$\Delta H^{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j \quad (3)$$

式中, Ω_{ij} 是具有 n 个组元的多组元合金体系规则熔体

中第 i 和第 j 个元素之间的相互作用, c_i 是第 i 个组元的浓度。 Ω_{ij} 可以用二元液态合金的混合焓 $\Delta H^{mix}(A-B)$ 表示, 即 $\Omega_{ij}=4\Delta H^{mix}(A-B)$ 。由文献 [12] 可知: $\Delta H^{mix}(\text{Nd-Fe})=1$ kJ/mol、 $\Delta H^{mix}(\text{Nd-B})=-49$ kJ/mol、 $\Delta H^{mix}(\text{Dy-Fe})=-3$ kJ/mol、 $\Delta H^{mix}(\text{Dy-B})=-51$ kJ/mol、 $\Delta H^{mix}(\text{Fe-B})=-26$ kJ/mol, 由此可计算得到: $\Delta H^{mix}(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})=-6$ kJ/mol, $\Delta H^{mix}(\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B})=-8$ kJ/mol。因此, Dy₂Fe₁₄B 相对于 Nd₂Fe₁₄B 更容易形成, 这就利于被还原的 Dy 通过扩散取代主相 Nd₂Fe₁₄B 中的 Nd 形成 (NdDy)₂Fe₁₄B, 从而提高主相的各向异性场, 进而提高 H_{cj} 。

3 结 论

1) 一级回火和烧结温度对掺 Dy₂O₃ 磁体矫顽力 H_{cj} 的影响与 Dy₂O₃ 的添加量密切相关。添加 2% Dy₂O₃ 时, 一级回火可以显著提高其 H_{cj} , 而较高的烧结温度反而使 H_{cj} 稍微降低; 添加 5% Dy₂O₃ 时, 一级回火对磁体 H_{cj} 影响较小, 而较高的烧结温度使 H_{cj} 显著提高。

2) 未添加 Dy₂O₃ 的磁体在较高温度 1100 °C 烧结时, 出现了严重的晶粒异常长大; 而添加 2% Dy₂O₃ 的磁体只出现了部分晶粒的粘连, 并未出现明显的晶粒异常长大现象; 添加量增加到 5% 时, 不仅未出现晶粒的异常长大现象, 反而使三叉晶界的富钕相变少, 即富钕相分布更均匀。这是磁体在 1100 °C 烧结后矫顽力显著提高的原因。

参考文献 References

- [1] Sagawa M, Fujimura S, Togawa N *et al.* *J Appl Phys*[J], 1984, 55(6): 2083
- [2] Brown D, Ma B M, Chen Z M. *J Magn Magn Mater*[J], 2002, 248(3): 432
- [3] Matsuura Y. *J Magn Magn Mater*[J], 2006, 303(2): 344
- [4] Hirose S, Matsuura Y, Yamamoto H *et al.* *J Appl Phys*[J], 1986, 59(3): 873
- [5] Wang Wei(王伟), Lou Wei(罗伟), Wen Yuhua(文玉华) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2005, 34(10): 1633
- [6] Yu L Q, Wen Y H, Yan M. *J Magn Magn Mater*[J], 2004, 283(2-3): 353
- [7] Ghandehari M H. *Appl Phys Lett*[J], 1986, 48(8): 548
- [8] Zhou Shouzheng(周寿增), Zhang Jin(张瑾), Ma Deqing(马德青) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1992, 28(3): B115
- [9] Wang Zhanyong(王占勇). *Hot Working Technology*(热加工工艺) [J], 2007, 36(6): 10

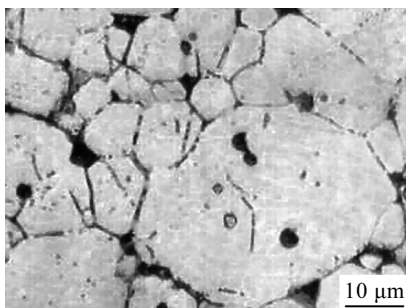


图 2 未添加 Dy₂O₃ 的磁体经 1100 °C 烧结 2 h 后的光学显微照片

Fig.2 Optical metallograph of the magnet without Dy₂O₃ sintered at 1100 °C for 2 h

- [10] Li L Y, Yi J H, Peng Y D *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2007, 1992, 149(2): 231
308(1): 80
- [11] Murty B S, Ranganathan S, Mohan R M. *Mater Sci Eng A*[J], 2005, 46(12): 2817
- [12] Takeuchi A, Inoue A. *Mater Trans*[J], 2005, 46(12): 2817

Effect of First Annealing and Sintering Temperature on Magnetic Properties of Dy₂O₃ Doped Nd-Fe-B Sintered Magnets

Cui Xigui^{1,2}, Yan Mi¹, Ma Tianyu¹, Luo Wei¹, Tu Shaojun¹

(1. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2. Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The effects of first annealing and sintering temperature on the microstructures and magnetic properties of Dy₂O₃ doped Nd-Fe-B magnets were investigated. Results show that the effect of first annealing and sintering temperature on magnetic properties is remarkable, especially on the coercive force H_{cj} , which is closely related to the content of Dy₂O₃. When the added content of Dy₂O₃ is 2%, the first annealing can improve H_{cj} obviously, whereas the effect of sintering temperature is very unobvious. When the added content of Dy₂O₃ is 5%, H_{cj} is improved evidently with the increase of sintering temperature; however, the first annealing increases H_{cj} lightly. This is mainly attributed to the following reasons: on one hand, Dy₂O₃ is reduced to form Nd₂O₃ particles affecting sintering and annealing system; on the other hand, sintering temperature impacts the diffusion of Dy atom.

Key words: Nd-Fe-B sintered magnets; Dy₂O₃ doped; first annealing; sintering temperature; magnetic properties

Biography: Cui Xigui, Ph. D., School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China; Corresponding Author: Yan Mi, Professor, Tel: 0086-571-87952730, E-mail: mse_yanmi@zju.edu.cn