

磁粉粒径对烧结 Nd-Fe-B 磁性能和初始磁导率的影响

刘路军, 刘 政

(江西理工大学, 江西 赣州 341000)

摘 要: 采用粉末冶金法制备了名义成分为 $(\text{Pr}_{25}\text{Nd}_{75})_{25}\text{Dy}_6\text{Al}_{0.5}\text{B}_1\text{Co}_1\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{\text{bal}}$ 的烧结 Nd-Fe-B 磁体, 并研究了不同粒径磁粉制备的烧结 Nd-Fe-B 磁体磁性能和初始磁化阶段最大磁导率的相应演变规律。结果表明, 磁粉平均尺寸为 $3.0\ \mu\text{m}$ 时对应的磁体的内禀矫顽力最大, 磁粉平均尺寸为 $3.5\ \mu\text{m}$ 时对应的磁体的剩磁最高。从磁体的微观结构观察和性能测试发现, 磁粉粒径为 $3.0\ \mu\text{m}$ 时, 烧结磁体主相更加规则、均匀, 提高了磁体的矫顽力。随着磁粉平均尺寸进一步减小, 磁粉粒径为 $2.5\ \mu\text{m}$ 时, 富 Nd 相以氧化物形式发生了团聚, 且分布不均匀, 磁体晶界出现孔洞, 去磁耦合效率下降, 导致磁体矫顽力降低; 磁体氧含量随着磁粉平均尺寸的减小而增大, 磁体内杂质相增多, 剩磁下降; 增多的杂质相使得磁化初始阶段的最大磁导率降低。

关键词: 烧结 Nd-Fe-B; 磁性能; 最大磁导率; 磁粉粒径

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)02-0668-05

烧结 Nd-Fe-B 永磁材料自 1983 年问世以来迅速发展, 目前实验室条件下制备的烧结 Nd-Fe-B 的磁能积高达 $5600\ \text{T}$, 但是仅为 $780\ \text{kA/m}$ 的矫顽力有可能限制材料的广泛应用^[1]。随着烧结 Nd-Fe-B 在风力发电、清洁能源等领域的不断应用, 在工作过程中, 烧结 Nd-Fe-B 的温度有可能会升到 $200\ ^\circ\text{C}$ ^[2], 这就要求研制出高温下性能稳定的烧结 Nd-Fe-B 材料。常用的方法是用部分的 Dy、Tb 等重稀土替代 Nd, 这样虽然提高了磁体的矫顽力, 但会大量消耗不可再生的贵重稀土 Dy/Tb。为此, 不增加重稀土使用量而如何提高磁体的矫顽力一直是近期烧结 Nd-Fe-B 材料研究的热点^[3-6]。

烧结 Nd-Fe-B 的晶粒尺寸一般在 $5\sim 15\ \mu\text{m}$, 远大于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单磁畴尺寸^[7-9]。理论上当晶粒尺寸接近单磁畴尺寸 $0.26\ \mu\text{m}$ 时, 可以获得最大矫顽力。将晶粒细化到接近 $1\ \mu\text{m}$, 在不添加重稀土的合金中得到高达 $1.9\ \text{T}$ 的高矫顽力^[10]。因此减小磁体的晶粒是提高矫顽力, 实现高工作温度的有效途径^[11,12]。但由于稀土金属的活性, 实际烧结 Nd-Fe-B 磁体中的富 Nd 相中含有 fcc-NdO_x, hcp-Nd₂O₃^[13-16], 这些物相的结构和分布对磁体的矫顽力有非常重要的影响^[3,14]。在众多关于烧结 Nd-Fe-B 磁体的性能中, 磁导率也是一个极其重要的指标, 并且也是对微观结构敏感的参量。近期

的研究^[15,16]表明, 使用平均粒径 $1.1\ \mu\text{m}$ 的颗粒制备的磁体需要在测试磁性能时使用高达 $7\ \text{T}$ 的外磁场进行预充磁至饱和状态, 并且初始磁化曲线出现“S”型变化。磁粉尺寸会导致磁体初始磁化曲线上磁化率的显著变化, 因此, 有必要探索细化磁粉制备的磁体磁性能与富 Nd 相的变化规律。

本实验以不同粒径磁粉制备的烧结 Nd-Fe-B 磁体为研究对象, 分析烧结磁体磁性能和最大磁化率随着磁粉粒径的变化规律, 揭示其相应的影响机制。

1 实 验

实验采用名义成分为 $(\text{Pr}_{25}\text{Nd}_{75})_{25}\text{Dy}_6\text{Al}_{0.5}\text{B}_1\text{Co}_1\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{\text{bal}}$ (质量分数, %) 的磁体为研究对象。先采用真空感应速凝炉制备得到厚度为 $0.1\sim 0.5\ \text{mm}$ 的合金片, 经过氢化破碎处理, 在纯度为 99.9% 的氮气保护下, 经气流磨将氢碎后的颗粒粉碎至 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ 的磁粉。采用马尔文激光粒径仪测量磁粉的粒径。不同原始粒径的磁粉在氮气保护环境下采用 $1900\ \text{mT}$ 的取向磁场, 以垂直磁场方向压制的方式获得密度为 $4.0\ \text{g/cm}^3$ 的压坯。压坯再经过压力为 $220\ \text{MPa}$ 的冷等静压处理后获得密度为 $4.6\ \text{g/cm}^3$ 的生坯。生坯的烧结采用 $1030\sim 1050\ ^\circ\text{C}$ 烧结 $5\ \text{h}$ 的工艺进行。烧结后先经过

收稿日期: 2018-02-21

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) (2010AA03A401)

作者简介: 刘路军, 男, 1982 年生, 博士生, 江西理工大学, 江西 赣州 341000, E-mail: liulujun198202@126.com

700~900 °C 热处理 2 h, 再经 450~550 °C 热处理 3.5 h 后气淬冷却, 最终获得尺寸为 50 mm×50 mm×20 mm (20 mm 方向为取向方向) 的烧结 Nd-Fe-B 磁体。

在室温下测量烧结 Nd-Fe-B 样品的磁性能。经机械磨削烧结 Nd-Fe-B 磁体以除去表面的氧化薄膜, 然后用线切割在磁体中心制备出直径和取向方向都为 10 mm 的测试样柱。经酸洗后, 采用 NIM-2000 永磁精密测量系统进行磁性能测试。用 ON-3000 型氧氮分析仪对磁体芯部的氧含量进行测量。在 JSM-6610 型扫描电镜上观察所制备的烧结 Nd-Fe-B 试样的微观组织。用 Oxford 能谱分析仪分析试样的组成成分。实验共制得试样 4 组, 分别记为: D25、D30、D32、D35。D25 表示磁体的平均粒径 D(2.5) 的 10 倍, 其余标记以此类推。

2 结果与讨论

不同粒径磁粉制备的烧结 Nd-Fe-B 磁体的磁性能见图 1。

由图 1 可见, 随着磁粉粒径的不断提高, 烧结 Nd-Fe-B 磁体的剩磁和矫顽力的变化规律有较大区别。烧结 Nd-Fe-B 磁体的剩磁随之升高, 在磁粉平均粒径 3.5 μm 时达到最大值, 即在本实验范围内, D35 试样的剩磁最大。而烧结 Nd-Fe-B 磁体的矫顽力随着制粉粒径的提升先升高而后降低, 在磁粉平均粒径达到 3.0 μm 时达到最大值, 2108 kA/m, 即在本实验范围内, D30 试样的矫顽力最大。

为了探究磁粉粒径对烧结磁体组织以及磁性能的影响, 在 JSM-6610 型扫描电镜上观察 D35、D32、D30、D25 试样的微观组织, 结果见图 2 所示。以 D35、D32、D30、D25 粒径磁粉制备的烧结 Nd-Fe-B 磁体组织致密、无夹杂。D25 试样的晶粒明显更细小均匀, 随着磁粉粒径的增大, 磁体的主相晶粒尺寸增加, 主相晶粒之间的不均匀性加剧。

根据 Liu^[14]的研究表明, 矫顽力和磁体晶粒尺寸有如下关系

$$H_{cj} = a - b \ln D^2 \quad (1)$$

式中, D 为磁体的平均晶粒尺寸 (μm); a , b 为常数。由式(1)显示的关系可知, 降低磁粉粒径, 烧结磁体晶

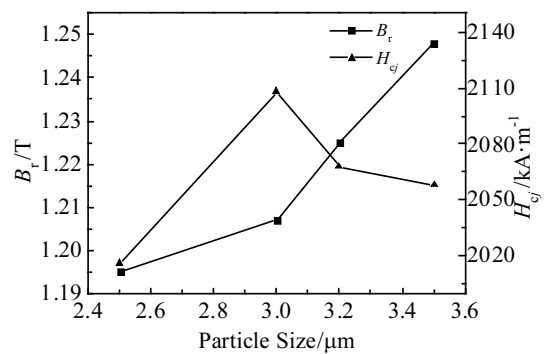


图 1 不同粒径磁粉制备的磁体的磁性能

Fig.1 Magnetic properties of the magnets from powders with varying particle sizes

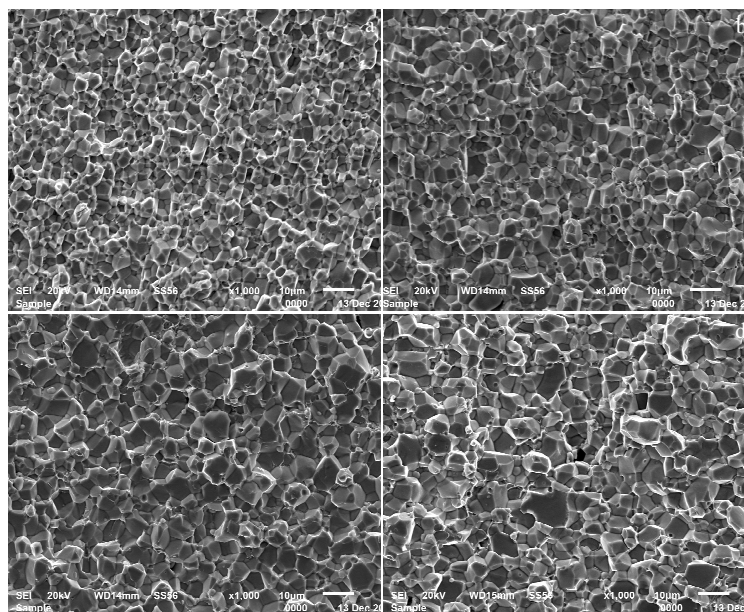


图 2 不同粒径磁粉制备的烧结 Nd-Fe-B 磁体的微观金相组织

Fig.2 Microstructures of the sintered-magnet from powders with different particle sizes: (a) D25, (b) D30, (c) D32, and (d) D35

粒的晶粒度随之降低, 因此磁体矫顽力提高。这很好地说明了磁粉粒径从 D35 到 D30 矫顽力逐渐增加的现象。但是从 D30 到 D25, 烧结 Nd-Fe-B 磁体的矫顽力反而下降了, 因此为了进一步揭示矫顽力与磁粉粒径的关系, 采用 JSM-6610 的扫描电镜和 Oxford 能谱分析仪观察 D25 和 D30 试样的显微组织, 并进行微区成分分析, 结果见图 3 所示。烧结 Nd-Fe-B 部分富 Nd 相呈块状分布在主相晶粒的交隅处, 对这些位置的富 Nd 相进行微区成分分析发现 (表 1), D25 试样中的氧含量高达 37.96 at%, 是 D30 试样富 Nd 相氧含量 4.84% 的 7.8 倍。为印证氧含量与磁粉粒径的关系, 对烧结 Nd-Fe-B 块状磁体芯部进行氧含量分析, 测量结果分别为 D25: 0.1071%, D30: 0.0957%, D32: 0.0805%, D35: 0.0590%。D25 样品的磁体具有最高的氧含量, 达到了 0.1071%。这是因为要得到更细的粒径, 需在气流磨制粉时提高分选轮的转速, 磁粉在气流磨磨室内与含氧的氮气接触时间加长, 加之粒径越细, 比表面积越大, 磁粉越倾向于被氧化, 从而导致烧结时效后磁体氧含量提高。由于富 Nd 相的化学活性高, 更容易与氧元素生成高熔点的氧化物, 使得图 3a 中晶界处出现较多的孔洞 (图中相对较亮色部分为富 Nd 相, 灰黑色部分为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相)。这些缺陷导致烧结 Nd-Fe-B 磁体的矫顽力反而降低, 这种现象与文献[14,15,17]的研究类似。D25 磁体中的富 Nd 相被氧化生成面心立方 NdO_x 相, 且与相邻的 hcp 型的富 Nd 相的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相比, fcc 型富 Nd 相的晶格损伤厚度更大^[3,13]。而且面心立方 NdO_x 相在时效过程中不会形成低温共晶相, 造成填充到晶界的富钕相减少, 在晶界处形成裂纹, 从而增加了晶粒表面的杂散场, 退磁因子增大, 最终导致矫顽力的降低^[18]。因此, 不同粒径磁粉制备的磁体矫顽力的变化规律由磁体的晶粒度和磁体的晶界富 Nd 相的成分和分布共同决定。在本实验范围内, D30 试样的烧结磁体因为具有适宜的晶粒度和富钕相成分和分布, 因此获得的矫顽力最高。

随着磁体内氧含量的增加, 烧结磁体内因被氧化而带来的杂质相的体积分数不断增加, 从而导致烧结磁体的剩磁不断下降。因此在本实验范围内, 具有最低氧含量的 D35 样品的剩磁最高。

另一个值得关注的现象是随着粒径的变化, 初始磁化曲线出现了规律性的变化。初始磁化曲线上的最大磁导率 χ 可通过下式计算后取最大值:

$$\chi_{\max} = \frac{J}{\mu H} \quad (2)$$

式中, J 为磁体的磁极化强度(T); H 为充磁场强度 (kA/m); μ 为真空中的磁导率, 为常数。图 4 是不同

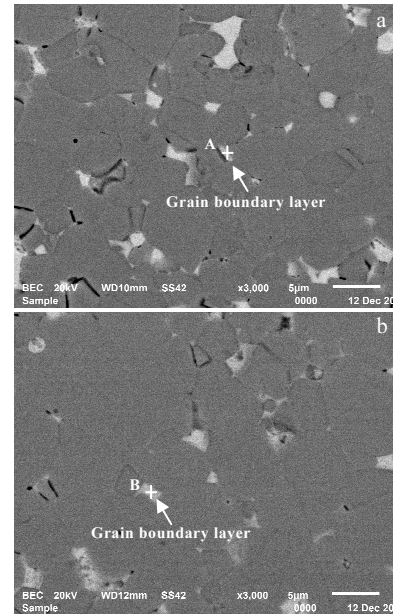


图 3 不同粒径磁粉制备的烧结 Nd-Fe-B 磁体的晶界及 EDS 分析位置

Fig.3 Grain boundary and EDS analysis position of the sintered-magnet from powders with different particle sizes: (a) D25 and (b) D30

表 1 图 3 中粒径磁粉制备的烧结 Nd-Fe-B 磁体的晶界的 EDS 元素含量

Table 1 Composition of the grain boundary layer of the sintered magnet from powders with different particle sizes (at%)

Position	C	O	Al	Fe	Pr	Nd	Dy
A	22.9	37.96	0.18	6.22	5.81	22.71	4.29
B	8.31	4.84	0.39	75.88	1.68	7.62	1.28

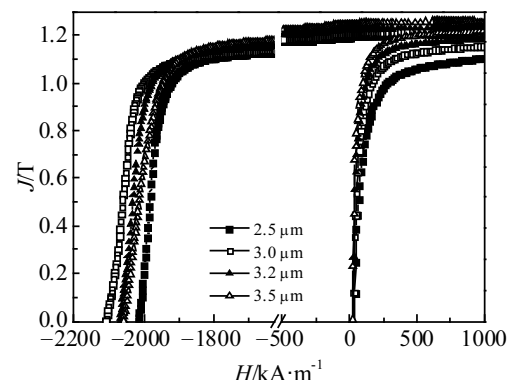


图 4 不同粒径磁粉制备的磁体的初始磁化曲线及第 2 象限的退磁曲线

Fig.4 Initial magnetism curves and BH curves of the sintered magnet from powders with different particle sizes

粒径磁粉制备的烧结磁体的磁滞回线在第1和第2象限的曲线。由图4可见, $\chi_{\max}$ 随着粒径的增大而增大, D25样品的 $\chi_{\max}$ 最小, D35样品的 $\chi_{\max}$ 最大。

从磁畴结构的变化而言, 磁化过程可以归结为畴壁位移和磁畴转动这样两种基本运动^[19]。在外磁场强度很小, 属于弱磁场范围, 初始磁化曲线都呈陡峭状, 属于可逆畴壁位移阶段。在中等磁场范围内, 当磁场变化很小时, 而磁化强度 M 或磁感应强度 B 的变化十分显著且急剧地增加, 磁化率 χ_i 都很大, 并在不可逆畴壁位移阶段达到最大值 $\chi_{\max}$ 。继续增大外磁场, 在强磁场作用下, 磁化强度 M 随磁场 H 变化比较缓慢, 磁化曲线变化较为平缓。在低磁场下, 一般是以位移磁化为主, 而在高磁场下则以磁畴转动为主。随着制粉粒径越来越细, 在初始磁化阶段, 也就是在低外磁场充磁下, $\chi_{\max}$ 呈现显著的下降趋势, 达到技术磁化饱和需要施加的外磁场越大, 说明磁畴在转动过程中受到的阻力也就越大。

为进一步分析初始磁化阶段最大磁导率与烧结 Nd-Fe-B 内在成分与结构的关系, 绘制图5。由图5可见, 随着氧含量的增加, 初始磁化阶段的最大磁导率随之下降。

在不考虑材料内部应力的情况下, 决定磁化率的钉扎机制可用如下公式^[19]表示:

$$\chi_{\max} \approx \frac{M_s^2}{\beta^3} \quad (3)$$

式中, M_s 表示材料的饱和磁化强度, β 表示材料的杂质浓度, 杂质相主要来源于磁体内部的氧化物、气孔等。由图2、图3的分析可知, 本实验所述的杂质相是由于生成了氧化稀土所致^[20]。在本实验范围内, 从D35到D25的样品, 烧结磁体内氧含量逐步提高, 氧

化稀土浓度逐渐增大。这些非磁性的氧化相在晶界富集钉扎, 阻碍了磁畴的转动与迁移^[21], 势必导致磁体磁化时提高磁场。磁体氧含量越高, 钉扎效果越显著, 从而造成初始磁化曲线如图4所示的差异, 因此在本实验范围内, D35的 $\chi_{\max}$ 最大, D25的 $\chi_{\max}$ 最小。

3 结 论

1) 在本实验范围内, 随着磁粉平均粒径的增大, 烧结磁体的矫顽力先升高而后降低, 在磁粉颗粒平均尺寸为 $3.0 \mu\text{m}$ 时, 矫顽力达到最大值 2108 kA/m 。烧结磁体的剩磁随着磁粉颗粒尺寸的降低而减小。

2) 随着磁粉粒径减小, 制备磁粉过程中易导致磁体内氧含量不断上升, 富 Nd 相以氧化物状态存在, 烧结磁体晶界缺陷增多, 富 Nd 相不能完全填充到晶界, 导致晶界孔洞增多, 剩磁下降。

3) 随着稀土氧化物的增多, 对磁畴转动起阻碍作用, 烧结磁体在初始阶段的磁化率不断下降。因此, 影响初始磁化曲线最大磁导率的是钉扎机制。

参考文献 References

- [1] Bai G, Gao R W, Sun Y *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2007, 308: 20
- [2] Yan G H, Chen R J, Ding Y *et al.* *Journal of Physics Conference Series*[J], 2011, 266: 12 052
- [3] Wang Jing(王 静), Liang Le(梁 乐), Wu Mengyan(武梦艳) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(6): 1562
- [4] Wang Xiaoli(王晓丽), Zhao Lina(赵利娜), Ding Kaihong(丁开鸿) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(2): 309
- [5] Chen B, Liu X, Chen R *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2012, 111(7): 344
- [6] Dormidontov N A, Dormidontov A G, Lileev A S *et al.* *Metallvedeniei Termicheskaya Obrabotka Metallov*[J], 2016(10): 27
- [7] Woodcock T G, Gutfleisch O. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(3): 1026
- [8] Kou X C, Dahlgren M, Grossinger R *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 1997, 81(8): 4428
- [9] Khlopkov K, Gutfleisch O, Hinz D *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2007, 102(2): 160
- [10] Hadjipanayis G C. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1999, 200(1-3): 373
- [11] Uestuener K, Katter M, Rodewald W. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2006, 42(10): 2897

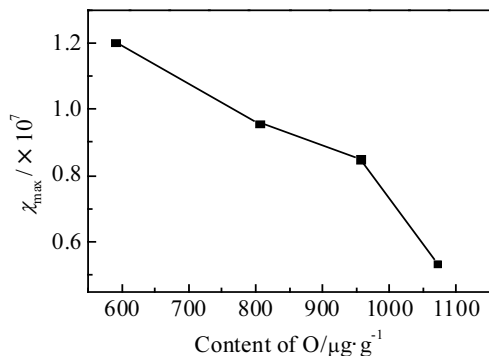


图5 不同氧含量磁体的初始磁化率

Fig.5 Dependence of initial magnetic permeability on oxygen content

- [12] Bittner F, Woodcock T G, Schultz L *et al. Journal of Magnetism & Magnetic Materials*[J], 2016, 426: 698
- [13] Li W F, Ohkubo T, Hono K *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2009, 321(8): 1100
- [14] Liu Qiongzen, Xu Fang, Wang Jing *et al. Scripta Materialia* [J], 2013, 68(9): 687
- [15] Hono K, Sepehri-Amin H. *Scripta Material*[J], 2012, 67(6): 530
- [16] Woodcock T G, Zhang Y, Hrkac G *et al. Scripta Materialia*[J], 2012, 67(6): 536
- [17] Ni Junjie(倪俊杰), Wang Yongkang(王永康), Jia Zhengfeng (贾正锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(8): 2111
- [18] Akiya T, Sasaki T T, Ohkubo T *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2013, 342: 4
- [19] Wan Defu(宛德福), Ma Xinglong(马兴隆). *Magnetic Physics* (磁性物理学)[M]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China Press, 1994
- [20] Zhou Shouzeng(周寿增), Dong Qingfei(董清飞). *Super Magnets: Fe-based Rare Earth Permanent Magnetic Materials* (超强永磁体: 稀土铁系永磁材料)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 254
- [21] Sepehri-Amin H, Prabhu D, Hayashi M *et al. Scripta Materialia*[J], 2013, 68: 167

Effect of Particle Size on the Magnetic Properties and Initial Permeability of Sintered Nd-Fe-B Magnets

Liu Lujun, Liu Zheng

(Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The Nd-Fe-B magnet with nominal composition of $(\text{Pr}_{25}\text{Nd}_{75})_{25}\text{Dy}_6\text{Al}_{0.5}\text{B}_1\text{Co}_1\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{\text{bal}}$ was prepared by a traditional powder metallurgy method. The magnetic properties and initial magnetization permeability of the Nd-Fe-B from magnetic powders with different particle sizes were investigated. The results show that the magnet from the particles with an average size of $3.0\text{ }\mu\text{m}$ achieves the best H_{cj} , and the particles with an average size of $3.5\text{ }\mu\text{m}$ obtains the best B_r . The refined particle size of $3.0\text{ }\mu\text{m}$ makes the morphology regular and uniform. But as the average particle size further decreases, the Nd rich phase is in the form of an oxide and unevenly distributed at the grain boundary, and the demagnetization coupling efficiency drops, resulting in a decrease in H_{cj} . The oxygen content increases as the average size becomes smaller, and B_r decreases as the impurity content increases. On the other hand, the initial permeability dramatically falls with the increasing impurity content.

Key words: sintered magnet; magnetic properties; permeability; particle size

Corresponding author: Liu Zheng, Professor, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, P. R. China, E-mail: liukk66@163.com