取向纳米复合稀土磁体的研究 2006年于中国,北京、绵阳、杭州



■ 背景简介

- 在大块全密度的材料中保持纳米晶粒结构的技术
- 获得晶粒取向纳米复合磁体的技术
- 如何制备具有较理想结构的复合磁体.在这种磁体中,细小而弥散的软磁相均匀地分布在纳米硬磁基体相中

进一步提高永磁材料磁性能的途径

- Nd₂Fe₁₄B的4πM_s为16.0 kG, 这把Nd-Fe-B磁体可达 到的最高(BH)_{max}限制在60 MGOe左右
- 进一步提高永磁材料磁性能的途径之一是寻求具有更高4πM_s的新材料
- 进一步提高永磁材料磁性能的途径之二是制备包含硬磁及软磁两相的复合材料

 $\Box \operatorname{Nd}_{2}\operatorname{Fe}_{14}\operatorname{B} + \alpha \operatorname{-Fe} \qquad (\alpha \operatorname{-Fe} 4\pi \operatorname{M}_{s} = 21.5 \text{ kG})$

 \Box Nd₂Fe₁₄B + Fe-Co (Fe-Co $4\pi M_s = 24.5 \text{ kG}$)

Nd-Fe-B/α-Fe 复合材料



微米晶粒复合磁体的退磁曲线



5

早期的纳米复合永磁材料

- 1988年菲利普研究室在经历了晶化退火的纳米 Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B合金粉末中获得了约3k0e的内禀矫顽力
- 二十世纪九十年代,纳米永磁复合永磁材料的研制在欧洲, 美国,日本,以及中国都受到很大重视.预期(BH)_{max}可达 100 MG0e
- 制备高性能纳米永磁复合永磁体的技术困难
 - □ 如何把纳米复合永磁合金粉末制成全密度磁体,同时保持所必需的纳米结构
 - □ 如何在纳米复合永磁体中获得所需要的**晶粒取向**
- 进入2000年以来,纳米永磁复合永磁材料的研制逐渐衰落
 粉末及极小磁体的性能: 10 23 MGOe (VSM结果)
 粘结磁体: ~10 MGOe

制备全密度纳米复合永磁体的技术困难

■ 使用传统的高温烧结技术

□→ 晶粒长大 → 失去纳米结构 → 失去矫顽力
 □因缺乏富Nd相 → 低密度 → 低性能

■ 使用传统的热压工艺

□→因缺乏富Nd相 → 低密度 → 低性能
□→晶粒长大 → 失去纳米结构 → 失去矫顽力

在纳米复合永磁体中获得晶粒取向的技术困难

■ 应用粉末磁场取向技术

- □每个微米级的粉末颗粒包含无数纳米晶粒
- □这些纳米晶粒呈随机分布
- □因此,不可能在磁场中被取向

■ 应用热变形技术

- □应用热变形技术获得晶粒取向的前提是合金中存在**富** Nd相
- 在纳米复合Nd₂Fe₁₄B/α-Fe永磁合金中不存在富Nd相. 相反,存在的是α-Fe相
- □因此,不可能应用热变形技术获得取向磁体

取向纳米复合永磁体的初期工作

- 如何获得所需要的晶粒取向.不考虑如何制备大 块磁体
 - □制备非晶态合金
 - □磁场中晶化处理
- 如何从纳米复合永磁合金粉末制成全密度大块磁体同时保持所需要的纳米结构.不考虑如何制备取向磁体
 - □ 快速热压
 - □采用较低的温度
 - □采用极快的速度

进行磁场中晶化的根据

$\blacksquare Sm_2Co_{17}/Co$

- □ Sm₂Co₁₇的居里温度: 920℃
- □ Co的居里温度: 1120℃
- □ 晶化温度: 700 750℃

• $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe

- □ Nd₂Fe₁₄B的居里温度: 312℃
- □ α-Fe的居里温度: 780℃
- □ 晶化温度: 500 650℃
- □ 非晶Nd₂Fe₁₄B/α-Fe在晶化时, α-Fe先在较低的温度(500 550 ℃)析出.而后, Nd₂Fe₁₄B在较高的温度(650 700℃)析出.
- 采取适当的工艺,有可能造成Nd₂Fe₁₄B在先行析出的α-Fe之上呈 共格析出以减低系统之自由能

磁场中晶化对 $Nd_{2.4}Pr_{5.6}Dy_1Fe_{85}B_6$ 性能的影响



11

磁场中晶化对 $Nd_{2.4}Pr_{5.6}Dy_1Fe_{85}B_6$ 性能的影响



磁场中晶化对SmCo_{9.5}性能的影响



纳米结构对磁性的影响

传统的微米晶粒Sm(Co,Fe,Cu,Zr)~7.3



纳米结构 Sm₂Co₁₇



Time

- 1991年, J. Wecker 等, 对经机械合金化的化学当量成分的 Sm₂Co₁₇ 合金粉末在 700℃ 进行了30 分钟的晶化处理后获得了 6 kOe 的矫顽力.
- 1996年, S.K. Chen等,.对经机械合金化的 SmCo₁₀合金粉末在 750℃ 进行了20 分钟的晶化处理后 获得了4 kOe的矫顽力
- 代顿大学磁学研究室对经机械合金化的化学当量成分的Sm₂Co₁₇ 合金粉末在 750℃ 进行了1 分钟的晶化处理后获得了15.6 kOe 的高矫顽力

传统2:17及纳米2:17的显微组织



Sm₂Co₁₇ 750 ℃ - 1 分钟 _MH_C = 15.6 kOe



Sm(Co_{0.794}Fe_{0.1}Cu_{0.09}Zr_{0.026})_{7.0} 烧结: 1200 ℃ - 1 hr 固溶: 1180 ℃ - 5 hrs 时效: 800 ℃ - 50 hrs 缓冷: 800-400 ℃, 1 ℃ /m 时效: 400° C - 10 hrs _MH_c = 15 kOe

新的矫顽力机理

- 矫顽力由磁矩的非一致转动过程控制
- 对传统的微米晶粒磁体而言,高的单轴各向异性 只是高矫顽力的必要条件,而不是充分条件
- 对新的纳米晶粒磁体而言,高的单轴各向异性不仅是高矫顽力的必要条件,而且也是充分条件

纳米晶粒组织的作用



有关磁体成型的新概念

- 纳米复合磁体成型不必在高温下进行
 - □ 不必用 1080 1200 ℃
 - □ 而用 600-800 ℃ (非晶合金的晶化温度)
- 纳米复合磁体成型不必经历很长的时间
 - □ 不必经历几十分钟以至数小时
 - □ 仅需数分钟
- (纳米复合磁体成型不必使用很大的压力)
 - □ 不必用10° Pa
 - □ 仅需用10⁸ Pa
- 如能发展一种使用不太高的温度而十分快速的成型技术, 则起码能满足纳米复合永磁体的磁性要求

感应热压技术



- 只需较低的<mark>温度: 600 750</mark>℃
- 只需较低的压力: 10⁸ Pa
- 只需很短的时间:约2分钟,包括:
 - □ 由室温加热至热压温度(约 700℃
 - □ 进行热压
 - □ 冷却至约200℃
- 热压后可获得全密度
- 有效地防止晶粒长大

■ 价格低廉

感应热压过程

- 这一热压过程是从粉末材料到全密度材料的成型 过程
- 这一热压过程又是非晶合金的<mark>晶化过程以及纳米</mark> 结构的形成过程

■ 热压以后, 便获得了无取向纳米复合磁体

感应热压技术与传统成型技术的对比



热压Nd_{9.3}Pr_{0.5}Dy_{0.2}Fe_{77.9}Co_{6.3}Ga_{0.2}B_{5.6}磁体



热压Nd_{6.7}Pr_{4.3}Fe_{77.7}Co_{5.5}Ga_{0.2}Nb_{0.1}B_{5.5}磁体



热压 $Nd_{2.4}Pr_{5.6}Dy_1Fe_{85}B_6$ 磁体的显微组织



650°C热压2分钟

热压Nd_{2.4}Pr_{5.6}Dy₁Fe₈₅B₆磁体的 局部TEM显微组织



930℃热压3分钟

感应热压的本质

- 感应热压的物理本质尚不明了
- 不单纯是极快的速度
- 其本质很可能与等离子体的产生有关

热压磁体的性能与稀土含量的关系



27

研制取向纳米复合Nd-Fe-B/ α -Fe磁体的技术

- 单一贫Nd的Nd-Fe-B粉末(有效Nd < 11.76 at%) 的热压和热变形
- 把贫Nd的Nd-Fe-B粉末(有效Nd < 11.76 at%)同 富Nd的Nd-Fe-B粉末(有效Nd > 11.76 at%)混合, 再进行热压和热变形
- 把富Nd的Nd-Fe-B粉末(有效Nd > 11.76 at%)同 α-Fe 或 Fe-Co 粉末混合,再进行热压和热变形
- 在富Nd的Nd-Fe-B粉末(有效Nd > 11.76 at%)颗 粒表面镀一层α-Fe 或 Fe-Co,再进行热压和热变 形





单一贫Nd的Nd-Fe-B粉末的实验结果



 $Nd_{10.8}Pr_{0.6}Dy_{0.2}Fe_{76.3}Co_{6.3}Ga_{0.2}B_{5.6}$

 $Nd_5Pr_5Dy_1Fe_{73}Co_6B_{10}$

混合贫Nd的Nd-Fe-B粉末和富Nd的Nd-Fe-B 粉末而制备的磁体



混合贫Nd的Nd-Fe-B粉末和富Nd的Nd-Fe-B 粉末而制备的磁体



32

沿易轴和难轴测量得到的退磁曲线







热变形温度对磁性的影响



α -Fe在复合磁体中的含量对磁性的影响


热变形磁体的SEM显微组织



浅灰基体相:由富Nd的 Nd-Fe-B形成别 - 各向异性 深灰相:由贫Nd的 Nd-Fe-B形成别 - 各向同性

贫Nd的Nd-Fe-B粉末中Nd含量对磁性的影响













8 wt% α -Fe

Nd_{13.5}Fe₈₀Ga_{0.5}B₆/α-Fe (91.7%/8.3%) 热压后的退磁曲线



Nd-Fe-B/α-Fe热变形后的SEM显微组织





Nd-Fe-B/Fe-Co热变形后的SEM显微组织



- α-Fe粉末颗粒倾向于结团
 - □ 形成相当大的软磁相
 - □ 软磁相长度: 10 30 微米
 - □ 软磁相厚度: 5 10 微米
- Fe-Co粉末颗粒不结团 □ 软磁相尺寸: 5 - 40 微米



Nd-Fe-B/α-Fe和Nd-Fe-B/Fe-Co 复合磁体的退磁曲线



Nd_{13.5}Fe₈₀Ga_{0.5}B₆/α-Fe (95 wt%/5 wt%)

Nd_{13.5}Fe₈₀Ga_{0.5}B₆/Fe-Co (95 wt%/5 wt%)

X-线衍射花样的比较



- (a) 采用混合贫Nd的Nd-Fe-B粉
 末与富Nd的Nd-Fe-B粉末的
 技术制备的复合磁体.
 (BH)_{max} ≈ 40 MGOe
- (b) 采用混合富Nd的Nd-Fe-B粉 末与α-Fe粉末的技术制备的 复合磁体.
 (BH)_{max} ≈ 50 MGOe
- (c) 烧结Nd-Fe-B 磁体. (BH)_{max} ≈ 40 MGOe
- 取向好的标志
 - □ 加强了的(004), (006), (008)
 - □ (006)/(105) > 1

Nd_{10.6}Fe_{82.9}Ga_{0.5}B₆ (7.9% α-Fe)磁体断面的 SEM 显微组织照片



Nd_{13.5}Fe₈₀Ga_{0.5}B₆/α-Fe (95%/5%)复合磁体的 透射电镜照片



Nd_{13.5}Fe₈₀Ga_{0.5}B₆/α-Fe (95%/5%)复合磁体的 软/硬相界面



复合磁体中软磁相的量对磁性的影响



49

富Nd的Nd-Fe-B与α-Fe或Fe-Co 粉末混合工艺的意义

- 完全摆脱了复合磁体中的无取向部分
- α-Fe 或 Fe-Co的存在不影响硬磁相的取向
- ■复合磁体的晶粒取向度显著改善 →取向复合磁体
- 工艺简单, 成本低廉
- 新型纳米晶粒复合磁体

三种不同类型磁体取向度的比较



新型纳米晶粒复合磁体

■ 旧的纳米复合磁体

- □ 晶粒: 纳米级
- □ 软磁相: 纳米级
- 交换偶合: 在纳米软磁相与硬 磁相之间
- 新的纳米晶粒复合磁体
 - □ 晶粒: 纳米级
 - □相: 微米级
 - 交换偶合: 在微米软磁相与微
 米硬磁相之间
 - \$\phi\$ 软磁相的尺寸可达40微米. 是
 理论上限值的1000倍以上
 - 富钕相和α-Fe或Fe-Co相在同 一磁体中共存





目前新的技术困难

- 软磁相的尺寸太大
 - □软磁材料的粉末粒度太大

□粉末颗粒结团

- 减小软磁材料的粉末粒度会导致氧含量的增加
- 减小软磁材料的粉末粒度会加强粉末颗粒结团的
 倾向

复合磁体的理想的显微组织

■ 软磁相

微小的尺寸(最好为纳米级)
高度分散而均匀地分布在硬磁相之中

■ 硬磁相

口微小的纳米晶粒

□高度取向





反磁化的非一致转动模型



复合磁体的磁化强度及矫顽力

■ $(4 \pi M_s)_{comp} = (4 \pi M_s)_{hard} (1 - v_{soft}) + (4 \pi M_s)_{soft} v_{soft}$ □ v_{soft} : 软磁相的体积百分数

(H) hard = α (H_A) hard - N_{eff} (4πM_S) hard
 α < 1, 与晶格, 晶粒及晶界缺陷有关的常数
 N_{eff}: 有效退磁因子
 (H_A) hard = 硬磁相的磁晶各向异性场

(H)_{comp} = k (1 - 1/p) (H)_{hard}
 k: 与v_{soft} 有关的常数
 ρ = (S/V)_{soft} - 分散常数
 S: 软磁相的总表面积
 V:软磁相的总体积

复合磁体的退磁曲线与晶粒度及相的关系



复合磁体与传统磁体退磁曲线之比较



59

目前的显微组织及理想的显微组织



α**–Fe or Fe-Co** 粒子



Nd-Fe-B 基体

目前的显微组织

理想的显微组织

获得较好显微组织的途经

■ 采用粉末混和法

口减小软磁粉末的尺寸

□降低软磁粉末的氧含量

□避免软磁粉末的结团

■ 在硬磁粉末表面镀软磁薄膜



- 直流或交流溅射
- 脉冲激光喷镀 (PLD)
- 化学镀
- ■电镀

射 溅



- 靶: α-Fe, Fe-Co-V
- 气氛: 氩气
- 溅射时间: 15分钟至21小时



采用溅射法镀膜制备的复合磁体的退磁曲线



hot compacting at 630° C for 2 minutes, and die upsetting at 930° C for 4 minutes

脉冲激光喷镀 (PLD)



- 靶: α-Fe, Fe-Co-V
- 激光: Nd: Y₃AI₅O₁₂ (λ = 1064 nm), 340 mJ/pulse and 10 Hz
- 气氛: 高真空
- 时间: 15分钟至21 hours

采用PLD法镀膜制备的复合磁体的退磁曲线



化学镀

■ 化学镀条件 □ 溶液: FeCl₂, CoCl₂, or FeSO₄, CoSO₄ □还原剂: NaH,PO, □复合剂: Na₃C₆H₅O₇ □ pH 值: 5-8 □温度: 20-50°C □时间: 15 m – 3 hours ■ 化学镀的优点 □ 可控参数多 □ 花费时间短 □ 氧含量低 □价格低廉,适于生产 ■ 化学镀的缺点 □ 化学位差小

□ 只有少数粉末颗粒(1/4 – 1/3)有镀层

化学镀膜的粉末颗粒表面





采用化学镀膜制备的复合磁体的退磁曲线



Nd₁₄Fe_{79.5}Ga_{0.5}B₆/Fe-Co magnet prepared using chemical coating for 1 hour

采用化学镀膜制备的复合磁体的退磁曲线



Nd₁₄Fe_{79.5}Ga_{0.5}B₆/Fe-Co magnet prepared using chemical coating for 1 hour

电



- 溶液: FeSO₄·7H₂0 (0.3 mol/l)
- 添加剂: MgSO₄·4H₂O (0.3 mol/I)
- pH 值: 2 3
- 电镀时间: 15 分钟至2小时
- 阳极: α-Fe 或 Fe-Co
- 阴极: AI
- 阴极电流密度: 0.5 to 5 A/dm²
- 三阶段电镀过程 □ 电镀
 - □ 搅拌
 - □ 沉淀


SEM显微组织及EDS分析结果





采用电镀镀膜制备的复合磁体的退磁曲线



74









不同磁体退磁曲线方形度之比较

材料	H _k / MH _c (%)	(BH) _{max} 点的4 π M / (4 π M) _{max} (%)	注
商业成分热变形Nd-Fe-B (不含软磁相)	96.0	85.4	10个样品的 平均值
采用 <mark>混和α-Fe粉末</mark> 法制备的纳米晶粒 Nd-Fe-B/α-Fe磁体	93.7	78.8	10个样品的 平均值
采用 <mark>溅射法</mark> 制备的纳米晶粒 Nd-Fe-B/α-Fe磁体	96.7	88.5	10个样品的 平均值
采用 <mark>化学镀</mark> 法制备的纳米晶粒 Nd-Fe-B/α-Fe磁体	97.7	89.1	10个样品的 平均值



工艺过程的比较

真空熔炼 及浇铸 快淬 破碎至**300**μ 粉末混和 粉末镀层 热 压 热 死

纳米晶粒复合磁体

传统烧结Nd-Fe-B磁体



77

纳米复合磁体的优势

- 高性能的潜力
- 较低的价格
 - □低稀土含量
 - □较简易的工艺
- 较好的抗腐蚀性
 - □ 低稀土含量
 - □特别是采用镀层技术时
- 较高的断裂韧性
 - □ 软磁相的强度较低
 □ 如小的早粒组织
 - 口细小的晶粒组织

纳米复合磁体的可能缺点

■ 热压热变形工艺的可能限制

■ 热变形磁体机械性能的各向异性

未来研究方向

■ 发展新的粉末混合方法

- □使用更微细的纳米a-Fe或Fe-Co粉末
- □有效地避免细粉氧化

□避免细粉结团

- □细粉在硬磁基体中弥散而均匀地分布
- 发展新的粉末镀层方法
 - □提高涂镀效率
 - □增加镀层厚度
 - □减低氧含量
 - □减小Nd-Fe-B粉末的颗粒度