

液相扩散对钕铁硼磁体性能和组织结构的影响

刘小鱼^{1,2}, 赵明静^{1,2}, 刘国征^{1,2}, 刘树峰^{1,2}

(1. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030;

2. 稀土冶金及功能材料国家工程研究中心, 内蒙古 包头 014030)

摘 要: 用双合金工艺在 $\text{Nd}_{13.05}\text{Dy}_{0.23}\text{Fe}_{80.12}\text{B}_{6.5}$ 铸片主合金中分别添加质量分数为 3% ~ 20% 的富稀土铸锭辅合金 $\text{Nd}_{38.2}\text{Ce}_{11.8}\text{Fe}_{44.88}\text{Al}_{4.12}\text{B}$, 研究在钕铁硼永磁体中用 Ce 部分地取代 Nd 时对永磁体的磁性能的变化规律。实验结果表明, 在一定的烧结及热处理工艺条件下, 辅合金加入量介于 8% ~ 12% (质量分数) 时, 磁体的内禀矫顽力和磁能积相对较高, 对剩磁的影响不大。显微成分分析表明, 采用双合金法, 使组织中细小的颗粒状富稀土相增多, 形成了更多的对矫顽力有贡献的富稀土相, 并且富稀土相分布于晶界上。

关键词: 双合金; 钕铁硼; 磁性能; Ce

中图分类号: TM273; TG132.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2012)02-0006-04

钕铁硼稀土永磁材料因优异的磁性能和良好的性价比, 已广泛地应用于电子、电力、机械、医疗器械等领域^[1]。然而受材料结构和制备方法的限制, 烧结 NdFeB 材料的强度和韧性较低。北京科技大学孙绪新等人利用双合金法研究改善烧结钕铁硼永磁材料的力学性能, 提到在烧结 NdFeB 磁体的显微结构中, 富 Nd 相主要呈薄层状沿晶界分布, 对磁硬化起重要作用, 而此种晶界富 Nd 相的硬度远低于基体的硬度, 裂纹容易在晶界富 Nd 相中扩展, 因此要改善烧结 NdFeB 磁体的力学性能就必须提高晶界富 Nd 相的强韧性。添加合金元素可以细化晶粒, 阻止裂纹扩展或改变裂纹扩展途径, 提高烧结 Nd-FeB 的韧性^[2,3]。然而传统的合金化手段是在熔炼前加入合金元素, 通过熔炼工艺将合金元素直接溶入形成多元合金, 合金元素不仅进入晶界, 而且有一部分溶入主相, 在改善磁体强度和韧性的同时, 剩磁和磁能积会有不同程度的损失。采用双合金工艺, 分别熔炼主相合金和晶界相合金, 可分别控制主相合金和晶界合金的成份和微观结构, 并可以针对性地控制晶界性质, 在很大程度上改善磁体的磁性能和

边界强韧性^[4]。为此, 我们采用双合金法进行实验研究。

近年来, 烧结钕铁硼稀土永磁材料应用快速增长, 使稀土金属 Nd、Pr、Dy 和 Tb 的需求量增大, 有力地促进了稀土原材料行业的发展, 但也造成了稀土资源利用的不平衡, 尤其是 La、Ce、Gd 等的积压。

本文通过双合金工艺在辅合金中添加 Ce, 主要有三个目的, 一是利用 Ce 来部分代替 Nd, 获得 Ce 元素部分取代 Nd 而磁体仍具有较好磁性能的基本数据, 为今后进一步研究提供合理的依据; 二是研究 Ce 元素取代 Nd 在晶界的分布规律; 三是充分利用 Ce、Gd 等积压稀土, 在获得较好磁性能的同时达到节约 Dy、Tb 等资源的目的^[5]。

1 实验材料及方法

采用纯度为 99.5% 的金属钕、金属镨、纯铁、Ce 以及含硼 19.52% (质量分数) 的硼铁作为原料, 利用真空速凝感应炉冶炼主合金铸片, 真空电弧炉冶炼辅合金铸锭。

将 $\text{Nd}_{13.05}\text{Dy}_{0.23}\text{Fe}_{80.12}\text{B}_{6.5}$ 铸片主合金和富稀土

* 收稿日期: 2011-05-26

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(50761001)

作者简介: 刘小鱼(1976-)男, 内蒙古包头人, 硕士研究生, 工程师, 主要从事磁性材料研究。

铸锭辅合金 $\text{Nd}_{38.2}\text{Ce}_{11.8}\text{Fe}_{44.88}\text{Al}_{4.12}\text{B}$ 分别破碎,在主合金粉的基础上分别加入 3% ~ 20% (质量分数) 的辅合金粉,在有机介质中球磨制粉,粉末粒度控制在 $3.5\ \mu\text{m} \sim 4.5\ \mu\text{m}$,真空手套箱干燥,在 $955\ \text{kA/m}$ 的取向磁场下成型,通过等静压后,在 1085°C 烧结 2.5 h。样品经过冷却后在 $900^\circ\text{C} \times 1\text{h} + 600^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ 进行热处理。表 1 为样品编号及主、辅合金配比。将烧结好的样品用线切割制成 $\phi 12$ 的圆柱,采用 NIM-2000 直流永磁材料磁特性测试仪进行永磁特性测量,用扫描电子显微镜进行相结构分析和微区成份分析。

表 1 样品编号及配比

Table 1 Composition of the samples

编号	主合金 / (% 质量分数)	辅合金 / (% 质量分数)
No. 1	97	3
No. 2	94	6
No. 3	92	8
No. 4	90	10
No. 5	88	12
No. 6	85	15
No. 7	82	18
No. 8	80	20

2 实验结果与分析

2.1 辅合金含量对磁性能影响规律

实验中我们采取的磨粉、烧结和热处理制度是利用同种成份在不同制度下(磨粉盘磨 45s + 球磨 1.5h ~ 3.5h,烧结 $1060^\circ\text{C} \sim 1110^\circ\text{C} \times 1.5\text{h} \sim 3\text{h}$,热处理 $900^\circ\text{C} \times 0.5\text{h} \sim 1.5\text{h} + 600^\circ\text{C} \times 1\text{h} \sim 2\text{h}$) 进行处理时,根据测量的磁性能得到的最佳制度:磨粉盘磨 45s + 球磨 2.5h,烧结 $1085^\circ\text{C} \times 2.5\text{h}$,热处理 $900^\circ\text{C} \times 1\text{h} + 600^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ 。

图 1 是不同辅合金含量的磁体性能变化规律。从图 1 可以看出,当辅合金加入量介于 8% ~ 12% 时,磁体的内禀矫顽力和磁能积相对较高,剩磁的变化不大。

当加入量 $< 8\%$ 时,磁体的磁性能随着 Ce 含量的增加而提高,加入量 $> 12\%$ 时,磁体的磁性能随着 Ce 含量的增加而降低。原因是加入的 Ce 主要分布在晶界处,对晶界起到强化作用,随着 Ce 含量的增加,晶界进一步强化,矫顽力也随之提高,剩磁几乎

不变,但当 Ce 含量超过一定值时,Ce 开始进入主相, $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的磁晶各向异性饱和磁化强度远远低于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$,所以对主相有稀释作用,从而导致整个磁体磁性能的急剧下降。通过计算可以得到,当辅合金含量为 10% 时,合金中稀土总量为 34.06%。

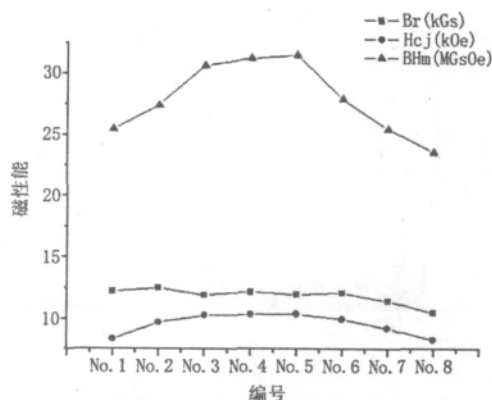


图 1 磁体性能变化曲线

Fig. 1 Effect of sub-alloy content on magnetic properties of the magnets

2.2 显微组织

实验中,把 No. 5 试样进行背散射扫描(图 2)。从图 2 可以看出灰色的主相周围均匀分布的富稀土相,晶间相形成网状,同时也有不少孔洞。Ce 元素起到了细化晶粒的作用。富稀土相的加入使磁体的晶粒趋向于均匀化和规则化,使条形、四边形、楔形等含有尖锐棱角的、形状极不规则的晶粒和尺寸过大或过小的晶粒大为减少甚至消失,使晶粒之间更加紧密,晶界处韧性提高,这一过程使得磁体的矫顽力大大增加^[6]。

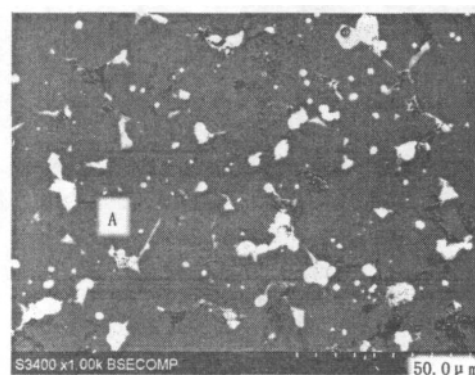


图 2 磁体的扫描背散射像

Fig. 2 SEM back scattered electron image of the magnets

为了分析 Ce 在富稀土相中的分布,对富稀土相(A区)作扫描电镜能谱分析(图3)。从图3中可以看出,Ce元素多数进入了晶界的富稀土相,部分的取代了Nd,并且Ce峰与Nd峰重叠或相邻,富稀土相中O峰较高,说明富稀土相比基体相易于氧化,而Fe峰在富稀土相中较低,主要分布在基体相中。

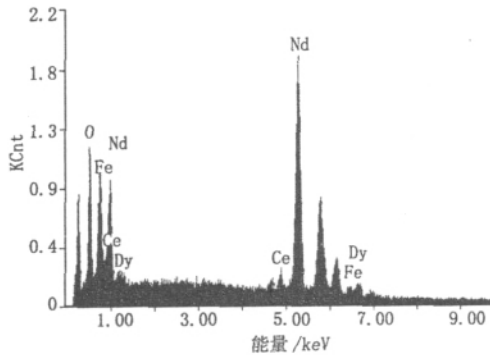


图3 富稀土相A区的能谱分析

Fig.3 The energy spectrum analysis of area A

为了进一步研究 Ce 在晶界的分布规律,实验中对晶界处进行了元素分布的线扫描(图4)。图4可以看出元素 O、Ce 和 Nd 的分布规律基本一致,主要富集在晶粒边界的富稀土相中,Fe 和 Dy 的分布规律基本一致,和其它三元素的相反,主要集中在基体相中。这可以说明,用双合金法向钕铁硼材料中添加 Ce 可以部分取代富钕相中的 Nd,减少 Nd 的消耗,同时也可以看出,用该方法加入的 Ce,首先占据晶界位置,大大减少了 Dy 向晶界的扩散,减少了 Dy

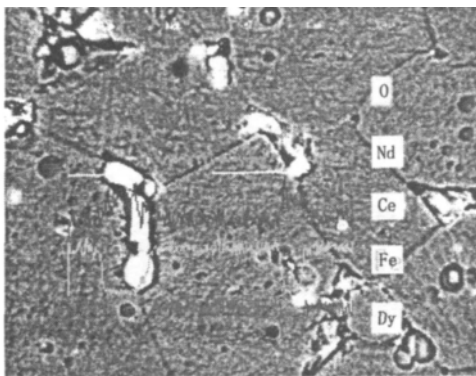


图4 SEM照片中的线扫描分析

Fig.4 The line scan of SEM

的损耗,从而能有力地提高磁体的矫顽力。另外,由于 Ce 的价格低于 Nd 的价格,更远远低于 Dy 的价格,所以,用双合金法向钕铁硼材料中添加 Ce,不但大大降低了钕铁硼材料的生产成本,与此同时,也拓宽了 Ce 的应用领域,能有效缓解 Ce 的积压问题。

3 结论

1. 用双合金工艺在 $\text{Nd}_{13.05}\text{Dy}_{0.23}\text{Fe}_{80.12}\text{B}_{6.5}$ 铸片主合金加入含 Ce 的富稀土铸锭辅合金 $\text{Nd}_{38.2}\text{Ce}_{11.8}\text{Fe}_{44.88}\text{Al}_{4.12}\text{B}$ 在一定的烧结和热处理工艺下,Ce 可以部分替代 Nd,当辅合金加入量介于 8% ~ 12% 时,磁体的内禀矫顽力和磁能积相对较高,对剩磁的影响不大。

2. 当辅合金加入量 < 8% 时,磁体的磁性能随着 Ce 含量的增加而提高,加入量 > 12% 时,磁体的磁性能随着 Ce 含量的增加而降低。

3. 从晶相图可以看出,Ce 主要分布在晶界处,并且与 Nd 的分布规律相似,这样减少了 Nd 的损耗,可以降低磁体的生产成本^[7-8]。

参考文献:

- [1] 周寿增. 稀土永磁材料及其应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 160-161.
- [2] 曾振鹏. 烧结 Nd-Fe-B 永磁材料的断裂研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 1996, 25(3): 18-21.
- [3] Cheng W H, Li W, Li C J, et al. The role of Nb addition in Nd-Fe-B sintered magnets with high performance [J]. J Alloy Comp, 2001, 319: 280-282.
- [4] SUN Xu-xin, BAO Xiao-qian, GAO Xue-xu, et al. Influence of boundary microstructure on mechanical properties of sintered Nd-Fe-B magnets [J]. Transaction of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(6): 31-35.
- [5] Li A H, Li W, Dong S Z, et al. Sintered Nd-Fe-B magnets with high strength [J]. J Magn Mater, 2003, 265: 331-336.
- [6] 张志清. 双合金法制备高性能烧结钕铁硼工艺研究 [D]. 石家庄: 河北工业大学, 2007.
- [7] 崔国红, 李泽军, 蔡明光. 稀土永磁径向环取向磁场的研究 [J]. 稀土, 2006, 27(4): 42-44.
- [8] 刘树峰, 赵明静, 刘国征, 等. 添加元素在钕铁硼复相纳米永磁材料中的作用 [J]. 稀土, 2010, 31(6): 67-72.

Influence of Liquid Phase Diffusion on Magnetic Properties and Microstructure of NdFeB

LIU Xiao-yu^{1,2}, ZHAO Ming-jing^{1,2}, LIU Guo-zheng^{1,2}, LIU Shu-feng^{1,2}

(1. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China;

2. National Engineering Research Centre of Rare Earth Metallurgy and Functional Materials, Baotou 014030, China)

Abstract: The changes of NdFeB properties and microstructure with substitution of Ce for Nd were studied by adding 3 ~ 20wt% sub-alloy $\text{Nd}_{38.2}\text{Ce}_{11.8}\text{Fe}_{44.88}\text{Al}_{4.12}\text{B}$ to main-alloy $\text{Nd}_{13.05}\text{Dy}_{0.23}\text{Fe}_{80.12}\text{B}_{6.5}$. The result shows that the coercivity and magnetic energy product were higher and the remanence of the magnets changed little under a certain sintering and thermal treatment condition when 8 ~ 12wt% sub-alloys were added. The quantity of fine rich rare earth phase in the magnets' microstructures increased and distributed mainly on crystal boundary. The RE-rich phase is useful to enhance the coercivity of the materials.

Key words: dual-alloy; NdFeB; magnetic properties; Ce

稀土无机纳米晶光磁多模生物标记材料研究获新进展

稀土掺杂无机纳米晶由于其高光化学稳定性、生物相容性、长荧光寿命和可调谐荧光发射波长等优点,有望成为替代分子探针的新一代荧光生物标记材料。另一方面,钆离子由于其外层 7 个单电子而被广泛用于磁共振成像造影剂。如果将当前最常见的光学检测和磁共振成像功能集成于同一纳米颗粒,则可实现高灵敏、低剂量生物体内的癌症细胞成像、肿瘤早期诊疗以及在 DNA 测序等领域的应用。

在科技部 863 计划、国家自然科学基金、中科院“百人计划”、福建省杰出青年基金等项目的支持下,福建物质结构研究所中科院光电材料化学与物理重点实验室陈学元研究小组首次提出了基于 $\text{KGdF}_4:\text{Ln}^{3+}$ 纳米颗粒而实现的光磁多模生物标记方法,即基于稀土离子的长荧光寿命特性,借助时间分辨检测技术提高荧光检测灵敏度和信噪比;同时由于单一纳米颗粒中含大量的钆离子,该纳米颗粒的 T1 磁共振成像弛豫率远超过临床使用的 Gd-DTPA (离子弛豫率 $5.86\text{ s}^{-1}\cdot\text{mM}^{-1}$; 纳米颗粒弛豫率 $3.99 \times 10^5\text{ s}^{-1}\cdot\text{mM}^{-1}$)。

同时,该研究小组采用一步溶剂热法直接合成了表面氨基功能化的立方相 KGdF_4 纳米颗粒,并实现了对亲和素蛋白的时间分辨 FRET 检测,且探测极限达到了 5.5 nM,研究成果发表在近期《美国化学学会会志》(J Am Chem Soc, 2012, 134, 1323)。

此前,该小组还合成了表面羧基功能化的磁/光双模荧光标记材料 $\text{GdF}_3:\text{Ln}^{3+}$ 多色发光纳米晶,实现了对 74 pM 亲和素蛋白的时间分辨光致发光 (TRPL) 异相检测 (Chem Eur J, 2011, 17, 8549),制备了表面氨基功能化的 $\text{NaYF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 纳米颗粒并结合时间分辨 FRET 检测方式,实现了 4.8 nM 的亲和素蛋白均相检测 (Angew Chem Int Ed, 2011, 50, 6306)。

[中国科学院福建物质结构研究所网]