

铸锭组织及快淬工艺对 R-Fe-B/ α -Fe 纳米双相永磁性能的影响

Effect of Ingot Microstructure and Melt-quenching Parameters on Magnetic Properties of R-Fe-B/ α -Fe Nanocomposite Magnet

崔 莹, 姜忠良, 陈秀云, 陈 烨
(清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084)
CUI Ying, JIANG Zhong-liang, CHEN Xi-Yun, CHEN Ye
(Department of Material Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 研究了名义成分为 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_9\text{Fe}_{84.85}\text{Nb}_y\text{Cu}_z\text{B}_{5.5}$ 的 R-Fe-B/ α -Fe 纳米双相永磁材料。利用扫描电镜和 X 射线衍射等手段研究了铸锭和快淬带的组织形态和相组成, 并分析了铸锭组织和快淬工艺对快淬带和粘结磁体性能的影响。结果表明, 无论是 13kg 铸锭还是 50g 铸锭, 都是由基体 $(\text{Nd}(\text{Pr}))_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相, 树枝状或颗粒状的 α -Fe 相, 以及少量富 Nd(Pr) 相组成, 只是小铸锭由于冷速快, 组织比较细小。分别将 13kg 铸锭的柱状晶和中心等轴晶以及小铸锭以相同工艺制备成粘结磁体后发现, 大铸锭制备的磁体性能略高于小铸锭, 同时大铸锭不同部位制备的磁体性能相差约为 10%。对于此成分合金, 21m/s 的快淬速度与 $700^\circ\text{C} \times 10\text{min}$ 的退火工艺是一个较好组合, 制备的粘结磁体的最大磁能积为 61kJ/m^3 。

关键词: NdFeB; 纳米双相; 快淬; 铸锭组织
中图分类号: TM273; TG132.2⁺ 72 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)10-0023-04

Abstract: The R-Fe-B/ α -Fe nanocomposite magnet with nominal composition $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_9\text{Fe}_{84.85}\text{Nb}_y\text{Cu}_z\text{B}_{5.5}$ is investigated. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) has been used to analyze the microstructures and phases of both the cast ingots and the melt-spun ribbons. The effect of ingot microstructure and melt-quenching parameters on magnetic properties of R-Fe-B/ α -Fe nanocomposite magnet is investigated. The results show that both the 13kg and the 50g ingots consist of $(\text{Nd}(\text{Pr}))_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ matrix phase, α -Fe partical phase and Nd(Pr)-rich phase, and the microstructure of the 50g ingot is much finer because of its faster cooling velocity. It is also found that the magnetic properties of the bonded magnets made from the big ingot are higher than that made from the small ingot, meanwhile the magnetic properties difference of the magnets made from different parts of the big ingot is about 10%. For the alloy discussed, the combination of the melt quenching velocity of 21m/s and the annealing treatment of $700^\circ\text{C} \times 10\text{min}$ is optimal, and the maximum energy product of the bonded magnets is 61kJ/m^3 .

Key words: NdFeB; nanocomposite; melt quenching; ingot microstructure

稀土永磁材料是现代机械、电力、电子、国防工业的重要基础材料, 而中国是稀土资源大国, 发展高档稀土永磁材料尤为重要^[1]。纳米双相复合稀土永磁合金是近年来发展起来的一类新型稀土永磁材料。这类合金利用了软磁相高饱和磁化强度和硬磁相高磁晶各向异性的特点, 从而可能得到较高的综合磁性。R-Fe-B/ α -Fe 系纳米双相永磁材料, 由于 α -Fe ($J_s = \mu_0 M_s = 2.15\text{T}$) 的引入, 使得整个体系的 M_s 值随之提高, 磁能积的理论值达到了 880kJ/m^3 ^[2]。

到目前为止, 国内外文献报道的 R-Fe-B/ α -Fe 系材料的最高磁能积为 $185\sim 189.29\text{kJ/m}^3$ 的最高磁能积^[3~5], 与材料磁能积的理论值还有很大的差距。于是, 人们期望通过改善合金成分, 调整工艺参数等方法来提高其性能。对于纳米双相永磁材料, 铸锭微观组织结构, 快淬速度和热处理工艺等都是影响材料磁性能的非常重要的参数。本工作针对 13kg 工业用大铸锭与 50g 钮扣状小铸锭进行对比研究, 分析了铸锭和快淬带的组织形态, 以及铸锭组织和快淬工艺对快

淬带和粘结磁体磁性能的影响。

1 实验方法

实验所用合金的名义成分为 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_9\text{Fe}_{84.85}\text{Nb}_y\text{Cu}_z\text{B}_{5.5}$ (以下简称 Nd9 合金)。合金原料为纯度大于 99% 的金属以及 Nb-Fe, Fe-B 合金, 分别用真空感应炉和真空非自耗炉熔炼了 13kg 圆台形和 50g 钮扣状两种铸锭, 以进行比较。用单辊急冷法制备快淬薄带, 线速度分别为 15, 18, 21, 24m/s。然后将薄带样品在真空晶化炉中进行 $700^\circ\text{C} \times 10\text{min}$ 退火处理。最后将快淬带粉碎, 并用热压法将快淬粉制成粘结磁体。

利用金相显微镜、扫描电镜以及 X 射线衍射仪研究了铸锭中各部位相的形态与组成。用 X 射线衍射仪对薄带进行微观组织和结构分析。使用 NIM-2000HF 稀土永磁标准检测系统测量粘结磁体的磁性能, 测量用最大磁场为 1.5T, 测量前先用 GYZ-1 型脉冲充磁机给样品充磁。

2 结果与讨论

2.1 铸锭组织研究

13kg 大铸锭为圆台形, 尺寸为大径 12.5cm, 小径 7.5cm, 高 23cm。由于浇铸过程中的冷却条件的影响, 铸锭由表及里呈现典型的细小等轴晶组织、发达的柱状晶组织和粗大的等轴晶组织三个区域。其中最外层细小等轴晶只有约 1~2mm 厚, 因此主要研究大铸锭的柱状晶和中心等轴晶。而 50g 铸锭为钮扣状, 直径仅为 2.5cm, 宏观组织为均匀细小的等轴晶。

图 1 为合金铸锭的金相显微照片。由图 1 可以看出, 相同成分的小铸锭(50g 钮扣状)和大铸锭柱状晶以及大铸锭中部等轴晶的组织形态很相似, 只是组织的细密程度不同, 小铸锭的组织最细小, 而大铸锭中部等轴晶的组织最粗大。这种差别主要是由冷却速度的不同而引起的。由于尺寸形状的原因, 小铸锭的冷却速度要远大于大铸锭, 合金熔液冷却过程形核率非常大, 因而晶粒的长大受到抑制。而大铸锭的冷却速度较低, 并且由表层到中心冷速梯度也较大, 从而形成了较发达的柱状晶。

图 2 为大铸锭柱状晶的扫描电镜图。由图 2 可以看到, 组织主要由基体 A 以及在基体上均匀分布着的树枝状或颗粒状的组织 B 组成, 此外还有一些黑色的不规则团聚物 C, 这与金相显微镜的观察结果一致。能谱分析结果表明, 基体 A 为 $(\text{PrNd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相, 组织 B 所代表的树枝状或颗粒状不规则团块主要为 Fe, 此外还含有少量 Nb, 估计该相为冷却过程中直接从液相析出的 $\alpha\text{-Fe}$ 以及

最终包晶反应不完全剩下的那部分 $\alpha\text{-Fe}$ 。而团聚物 C 表示的为富 Nd(Pr) 相, 为铸锭冷却过程中出现的非平衡组织, 其中还含有 Fe 和 Nb 两种元素, 团聚物 C 中 Pr-Nd 与 Fe-Nb 的原子含量比接近于 1。

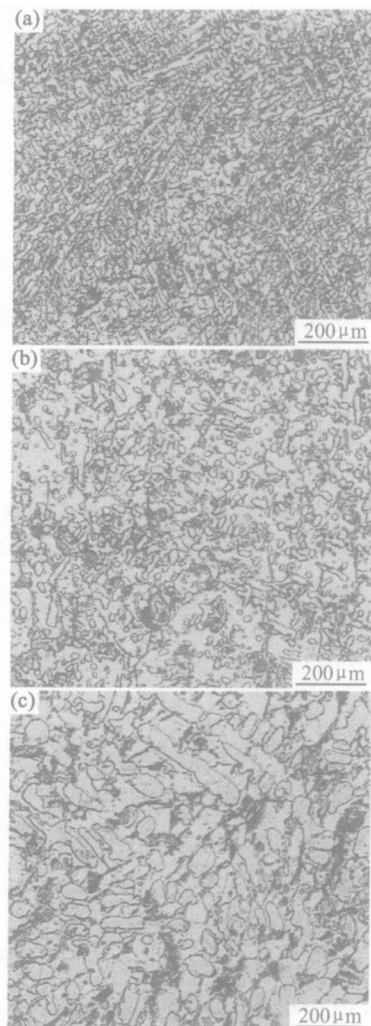


图 1 Nd9 合金铸锭的显微组织

(a) 小铸锭; (b) 大铸锭柱状晶; (c) 大铸锭中部等轴晶

Fig 1 Ingot microstructure of Nd9 alloy

(a) 50g ingot; (b) columnar zone of 13kg ingot;

(c) equiaxed crystal zone of 13kg ingot

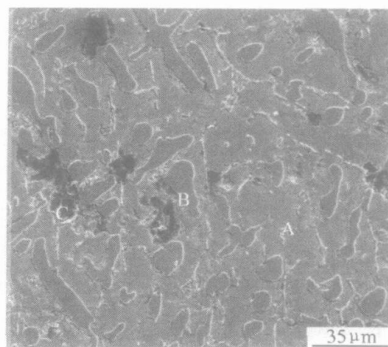


图 2 大铸锭柱状晶扫描电镜图像

Fig 2 SEM image of columnar grain of 13kg ingot

图 3 为合金铸锭的 X 射线衍射图。从图 3 可以看出,该成分的大、小铸锭均是由 $(\text{PrNd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 α -Fe 相以及富 Nd(Pr) 相组成。其中富 Nd(Pr) 相为铸锭冷却过程中出现的非平衡组织。通过对比富 Nd(Pr) 相衍射峰的相对强度可以看出,小铸锭中的富 Nd(Pr) 相衍射峰相对强度最高,说明其在小铸锭中含

量最高。这是因为小铸锭冷却速度最快,因而可能产生大量的非平衡组织。而大铸锭柱状晶的冷却速度次之,因而富 Nd(Pr) 相衍射峰强度稍低。大铸锭中部的等轴晶冷却速度最慢,其结晶组织更接近于平衡组织,因此富 Nd(Pr) 相衍射峰的数量和强度都最小。这与金相显微镜和扫描电镜的观察结果相吻合。

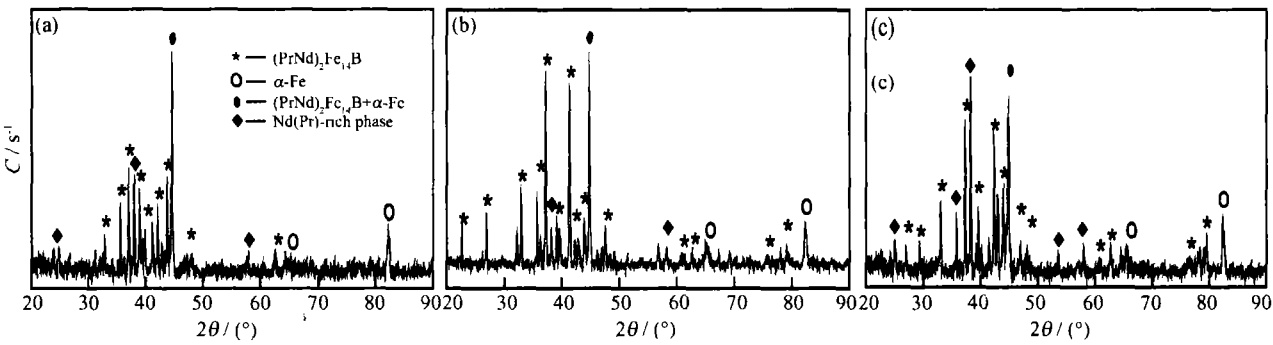


图 3 Nd9 合金铸锭 X 射线衍射图 (a) 大铸锭柱状晶; (b) 大铸锭等轴晶; (c) 小铸锭

Fig 3 XRD pattern of ingots of Nd9 alloy

(a) columnar zone of 13kg ingot; (b) equiaxed zone of 13kg ingot; (c) 50g ingot

2 2 铸锭组织对粘结磁体的影响

将由小铸锭及大铸锭不同部位原料制备的快淬

带(辊速 15m/s)粉碎成粉,并分别制备成为粘结永磁体,测得各项磁性能如表 1 所示。

表 1 粘结永磁体的磁性能

Table 1 Magnetic properties of bonded magnets

Sam ple	Annealing treatment	B_r /T	H_{ci} /($\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$)	H_{cb} /($\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$)	$(BH)_{\max}$ /($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$)	D /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
50g ingot	—	0.651	332.1	224.1	38.9	6.11
	700℃×10min	0.668	445.8	283.6	51.3	6.10
Columnar zone of 13kg ingot	—	0.645	372.9	241.5	41.9	6.03
	700℃×10min	0.725	407.5	275.5	55.5	6.12
Equiaxed zone	—	0.682	404.3	272.1	51.0	5.94
of 13kg ingot	700℃×10min	0.718	439.7	305.6	62.5	6.01

从表 1 可以看出,不论对于小铸锭还是大铸锭的不同部位的原料,由退火后的快淬磁粉制备的粘结磁体的各项磁性能均较未经退火处理的磁粉制备的粘结磁体磁性能有所提高,其中最大磁能积约提高 20%~35%。由大铸锭制备的粘结磁体磁性能比由小铸锭制备的相同工艺的磁体性能略高。由大铸锭不同部位的快淬带经退火后制备的粘结磁体,磁能积最高达到 62.5kJ/m³,并且磁性能的差异约为 10%。这说明大铸锭中不同部位的原料对粘结磁体的磁性能的影响不大,即粘结磁体的磁性能对铸锭组织不敏感。

工业生产中,出于对效率和成本的考虑,一般都

使用几十公斤的大铸锭进行连续生产。本实验的结果表明,这种做法同时也能够保证粘结磁体的磁性能和质量的稳定性,这对实际的工业生产是有很好的指导意义的。

2 3 快淬工艺对粘结磁体的影响

将大合金铸锭破碎,然后分别以 15, 18, 21m/s 和 24m/s 的快淬速度制备快淬带。将不同速度的原始快淬带各分为两份,一份直接磨粉制备粘结磁体,另一份经过 700℃×10min 的退火处理后再磨粉制备粘结磁体。热处理前、后快淬带的 XRD 图如图 4 所示,对应的粘结磁体性能如图 5 所示。

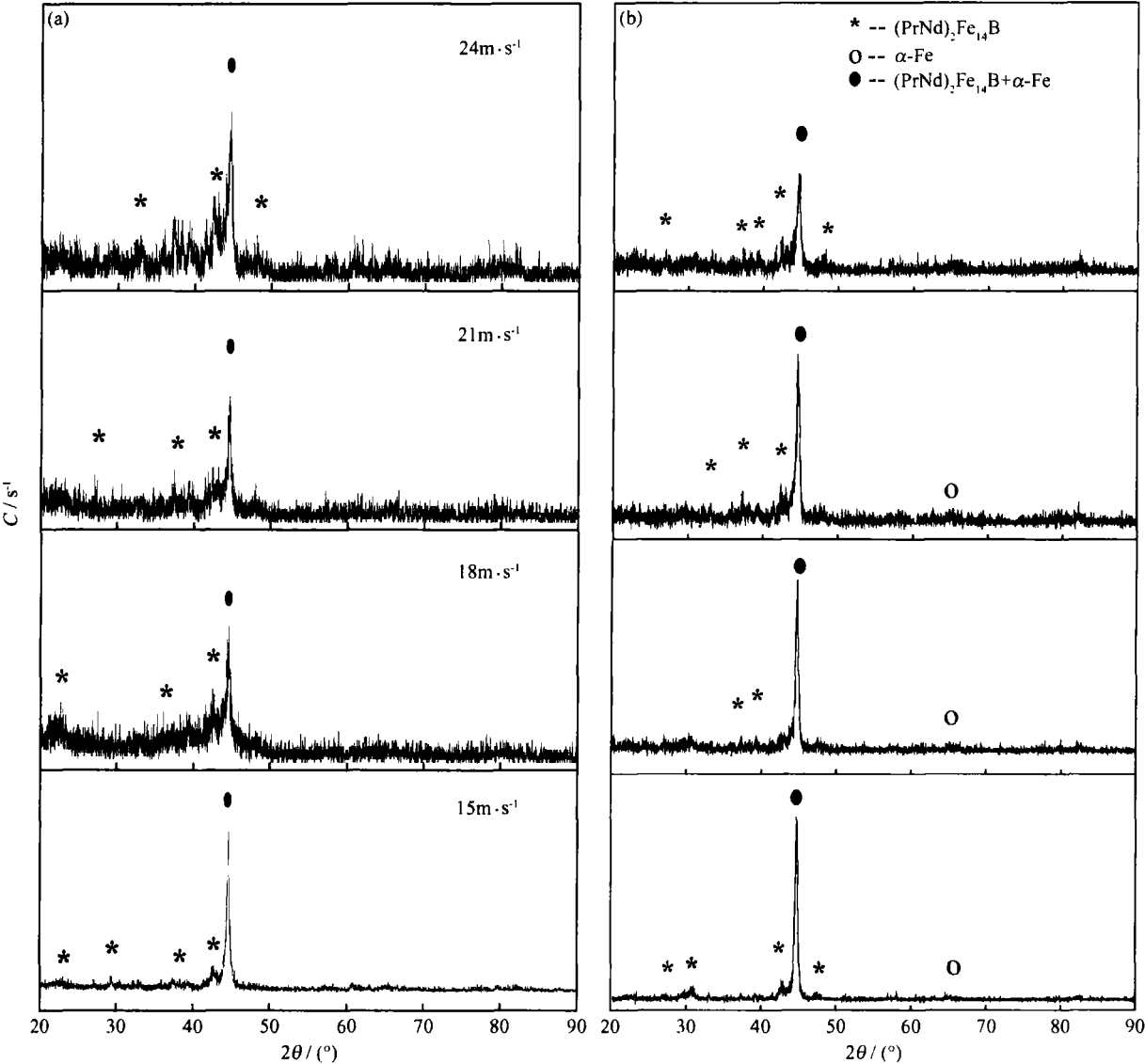


图 4 快淬带热处理前后的 X 射线衍射图像 (a) 淬态; (b) $700^\circ\text{C} \times 10\text{ min}$ 热处理
Fig 4 XRD pattern of melt-spun ribbons (a) as-quenched; (b) annealed

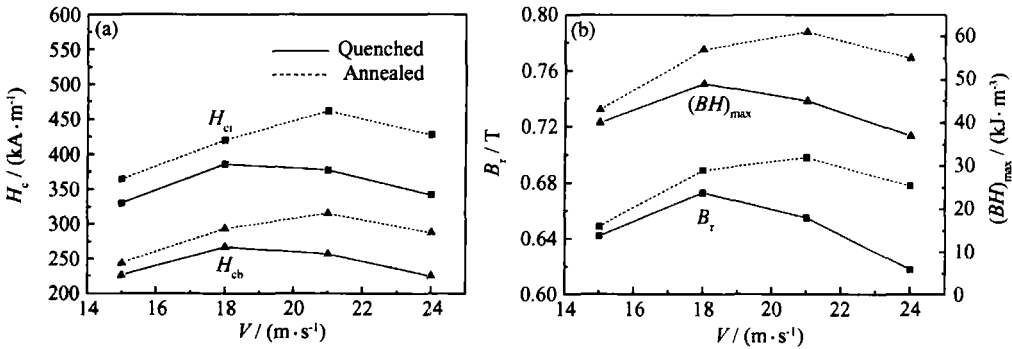


图 5 不同快淬速度的快淬带制备的粘结磁体的磁性能比较 (a) 矫顽力; (b) 剩磁和磁能积
Fig 5 Magnetic properties of bonded magnets prepared by ribbons of different wheel speed (a) H_{ci} , H_{cb} ; (b) B_r , $(BH)_{\text{max}}$

由图 4 可以看出, 快淬速度为 15 m/s 的快淬带中几乎完全是晶态, 随着快淬速度的提高, 原始快淬带中非晶的含量越来越高。而经过 $700^\circ\text{C} \times 10\text{ min}$ 退火

处理的快淬带中非晶含量明显减少, 可见热处理过程中非晶进行了晶化, 并引起快淬带以及粘结磁体磁性的提高。
(下转第 63 页)

[31] 曾智强, 萧小月, 桂治轮, 等. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜的表面改性—偶联剂反应[J]. 材料研究学报, 1999, 13(2): 125– 128

[32] 钱翼清, 范牛奔, 孟海兵. TDI 改性纳米 SiO_2 表面[J]. 功能材料, 2001, 32(6): 652– 654

[33] 张超灿, 何东铭, 郝爽. 两亲性聚合物改性二氧化硅及其与聚丙烯酸酯乳液复合体系性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2000, 22(6): 8– 17.

[34] 胡圣飞, 龙万堂, 黄光斗, 等. 纳米粒子及其改性涂料[J]. 精细与专用化学品, 2000, (2): 12– 13, 6

[35] 白红英, 贾梦秋, 毋伟, 等. 纳米 SiO_2 的原位改性及在耐热涂料中的应用[J]. 表面技术, 2003, 32(6): 59– 92

[36] 刘登良, 边蕴静. 纳米技术在涂料中的应用前景[J]. 中国涂料, 2001, (3): 9– 12

[37] 容敏智, 章明秋, 潘顺龙, 等. 表面接枝改性纳米二氧化硅填充聚丙烯的结晶行为[J]. 高分子学报, 2004, (2): 184– 190

[38] 郝爱. 橡胶纳米复合材料研究进展[J]. 弹性体, 2001, 11(1): 37– 44

[39] 徐曼, 杨柳, 曹晓珑, 等. 纳米填料改性橡胶电缆料的研究[J]. 绝缘材料, 2004, (1): 1– 4.

[40] 王晓勇, 陈月珠. 纳米材料在润滑技术中的应用[J]. 化工进展, 2001, 19(2): 27– 29

[41] 乔玉林, 徐滨士, 马世宁, 等. 含纳米金刚石复合润滑油添加剂的摩擦学性能[J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(3): 12– 15

收稿日期: 2004-08-31; 修订日期: 2005-04-11

作者简介: 张心亚(1974–), 男, 博士, 讲师, 主要从事纳米材料改性、乳液聚合及相关精细化工产品研究, 联系地址: 华南理工大学化工与能源学院化学工程研究所(510641)。

(上接第 26 页)

由图 5 可以看出, 快淬速度为 21m/s 的快淬带经过 $700\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{min}$ 退火处理后制备的粘结磁体具有最高的磁性能, 最大磁能积为 $61\text{kJ}/\text{m}^3$, 说明 $700\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{min}$ 的退火工艺适于含有部分非晶的快淬带。快淬速度为 24m/s 的快淬带由于其中非晶含量较高, 热处理时没有晶化完全, 因此其磁性能比快淬速度为 21m/s 的快淬带低。同一快淬速度的原始快淬带所制备的粘结磁体的磁性能, 低于热处理后的快淬带所制备的粘结磁体。这主要是由于退火处理后, 快淬带中的非晶发生晶化, 使得 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 晶粒间的交换耦合作用增强。样品 15 的原始快淬带中基本是晶态, 因而退火处理对粘结磁体的性能提高效果不大。而随着快淬速度的提高, 样品 18, 21 和 24 的原始快淬带中含有较多的非晶, 因而退火处理后粘结磁体的磁性能提高很多, 尤其是样品 24, 退火后磁能积提高了 59. 5%。

3 结论

(1) Nd9 合金 13kg 工业铸锭的宏观组织, 由外至内为典型的细小等轴晶、发达的柱状晶以及粗大的等轴晶组织。铸锭中的主要组织为基体 ($\text{Nd}(\text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相, 树枝状或颗粒状的 $\alpha\text{-Fe}$ 相, 以及少量富 Nd(Pr) 相。这与 50g 的小铸锭中的组织基本相同, 只是小铸锭由于冷速快, 组织比较细小。

(2) 分别将 13kg 大铸锭的柱状晶和中心等轴晶以及小铸锭以相同工艺制备成粘结磁体后, 大铸锭制备的磁体性能略高于小铸锭, 同时大铸锭不同部位制

备的磁体性能相差不大, 约为 10%。这表明粘结磁体的磁性能对铸锭组织不敏感, 可以不考虑铸锭组织对磁体性能的影响, 这对于指导工业生产具有重要的意义。

(3) 将 13kg 大铸锭以不同的快淬速度制备快淬带, 然后经过 $700\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{min}$ 退火后制成的粘结磁体, 性能均高于原始快淬带制备的磁体。其中 21m/s 的快淬带退火后制备的磁体性能最高, 最大磁能积为 $61\text{kJ}/\text{m}^3$, 说明 $700\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{min}$ 的退火工艺适用于有部分非晶的快淬带。对于本工作所研究的合金成分, 21m/s 的快淬速度与 $700\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{min}$ 的退火工艺是一个最佳组合。

参考文献

[1] 高彦东, 张少卿, 刘伯操. 纳米复相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体-永磁材料发展新方向[J]. 材料工程, 2000, (5): 31– 35

[2] 周寿增, 张茂才. 纳米晶复合永磁材料(一)[J]. 磁性材料及器件, 1995, 26 (4): 11– 15

[3] BETAMCOURT J I R, DAVIES H A. Magnetic properties of nanocrystalline didymium (Nd-Pr)-Fe-B alloys[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85 (8): 5911– 5913

[4] BAUER J, SEEGER M, ZERN A, et al. Nanocrystalline FeNdB permanent magnets with enhanced remanence[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 80(3): 1667– 1673

[5] 吴严. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米双相永磁体剩磁增强及磁性能的研究[D]. 北京: 清华大学材料科学与工程系, 2002

收稿日期: 2005-04-10; 修订日期: 2005-07-10

作者简介: 崔玉莹(1981–), 女, 硕士研究生, 现从事 NdFeB 材料的研究, 联系地址: 清华大学材料科学与工程系(100084)。