

特约专栏

高性能 Nd-Fe-B 复合永磁材料微磁结构与矫顽力机制

朱明刚, 方以坤, 李 卫

(钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081)

摘 要: 概述了近年来有关高性能 Nd-Fe-B 复合永磁材料矫顽力机制的研究进展, 研究了工艺过程对矫顽力的影响机制和所适应的理论模型, 重点探讨了双主相合金技术制备的高性能永磁材料的微结构特征与矫顽力的关系, 尝试解释了双主相合金技术制备的高性能永磁材料的矫顽力机制。由传统的单合金或双合金工艺制备磁体的矫顽力机制可用发动场理论解释, 且与实际相符较好。探讨了热压/热流变磁体各向异性的形成, 展示了热退磁过程中烧结和热压/热流变磁体畴结构的演变规律。制备出最大磁能积约为 424 kJ/m^3 的各向异性纳米晶 Nd-Fe-B 磁体, 研究表明, 各向异性的产生主要源于再结晶过程中晶粒的择优生长和通过边界液相所促进的晶粒滑移和旋转。揭示出高性能各向异性纳米晶 Nd-Fe-B 磁体的典型磁畴结构是一种交换耦合畴。交换耦合畴的温度依赖关系是影响磁体使用温度的主要因素。

关键词: Nd-Fe-B 复合永磁材料; 双主相合金技术; 磁畴; 反磁化行为

中图分类号: TM273 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)02-0065-09

Microstructures and Coercivity Mechanism of High Performance Composite Nd-Fe-B Permanent Magnets

ZHU Minggang, FANG Yikun, LI Wei

(Department of Functional Material, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: In this paper, we review recent research advance on coercivity mechanism of high performance Nd-Fe-B permanent magnets. Influence of fabrication process on the coercivity of the magnets is discussed. In particular, the correlation between microstructure and coercivity is investigated for the magnets prepared by using binary-main-phase alloy technique. The coercivity mechanism of the magnets prepared by traditional powder metallurgical method or binary-alloy technique is based on the starting field theory, and the theoretical result is consistent with the experimental one. Furthermore, the formation mechanism of magnetic anisotropy of hot-deformed Nd-Fe-B magnets is also discussed. The evolution of magnetic domains of sintered and hot-deformed Nd-Fe-B magnets during thermal demagnetization process is presented. High performance anisotropic nanocomposite Nd-Fe-B magnets with $(BH)_m$ of 424 kJ/m^3 are prepared. The formation of anisotropy of the magnets is expected as the anisotropic grow-up of grains and their rotation and slicing. The magnetic microstructures of the magnets are typical interaction domains. The results show that both microstructures and magnetic properties are strongly correlated to optimum coercivity mechanisms for Nd-Fe-B magnets.

Key words: Nd-Fe-B nano-composite permanent magnets; binary-main-phase alloy technique; magnetic domain; reversal magnetization process

1 前 言

1.1 矫顽力机制的理论研究现状

不同矫顽力机制控制的磁体具有不同的微结构和宏

观磁性, 是永磁材料的主要特征, 在这方面人们已作了许多工作^[1-2]。Kronmüller^[3]等人认为钕铁硼磁体的矫顽力是由晶粒边界软磁性缺陷区域反磁化成核场决定(称为成核场理论), 基于单变量连续变化的缺陷模型得到 $K_1(Z)$ 为:

$$K_1(Z) = K_0 - \frac{\Delta K}{\text{ch}^2(Z/r_0)} \quad (1)$$

式中, $K_1(Z)$ 和 K_0 分别为缺陷区及晶粒内部的各向异性常数, ΔK 为缺陷区各向异性常数的减小, r_0 为缺陷区的厚度, Z 为表面层的深度, 由此由成核场决定的钕

收稿日期: 2012-10-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50931001, 51171049, 5124009);

国家 863 项目(2010AA03A401, 2011AA03A401)

第一作者: 朱明刚, 男, 1961 年生, 博士生导师, 教授

通信作者: 李 卫, 男, 1957 年生, 博士生导师, 教授

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.02.01

铁硼磁体的矫顽力可表示为:

$$H_c = H_n = \frac{2K_1(Z)}{J_s} - 2\pi M_s + \frac{2K_1\delta L}{\pi r_0 M_s} \quad (2)$$

式中, δL 为晶粒内畴壁厚度, J_s 和 M_s 分别表示磁极化强度和饱和磁化强度。成核场理论表明, 软磁性缺陷区域反磁化成核场高, 则磁体的矫顽力就高, 反之, 磁体的矫顽力会较低。Givord^[4] 等人提出的热激活理论认为, 晶粒边界激活体积处反磁化核的形成和扩张控制矫顽力。与成核场理论的不同之处在于, 激活体积处的各向异性常数并不明显地小于硬磁性晶粒内部的相应值, 反磁化核的形成是由于热起伏的影响产生的。形成反磁化场的能量 E_0 可以表示为:

$$E_0 = \mu_0 V M_s H_c + \mu_0 V N_{\text{eff}} M_s^2 + 25 K_1 T \quad (3)$$

式中, V 表示激活体积, N_{eff} 为有效退磁因子, K_1 为各向异性常数, T 为温度。其中的第一项为外磁场能, 第二项为偶极相互作用能, 第三项为热起伏的能量势垒。反磁化场的能量 E_0 等于反磁化核与晶粒其他部分的相互作用能 $\alpha\gamma V^{2/3}$, 其中 γ 为晶粒畴壁能密度, α 为比例系数, 由此可得矫顽力 H_c 为:

$$H_c = H_n = \frac{\alpha\gamma}{\mu_0 M_s V^{1/3}} - N_{\text{eff}} M_s - \frac{25 K_1 T}{\mu_0 M_s V} \quad (4)$$

Li D^[5] 等人根据对磁畴结构的观察及宏观磁性的测量, 提出了控制钕铁硼磁体矫顽力的钉扎理论, 认为晶粒的边界对畴壁有强烈的钉扎作用。Hadjipanayis^[6] 提出, 晶粒边界处的富 Nd 相薄层具有吸引畴壁的作用, 从而成为畴壁运动的钉扎部位。周寿增^[1] 等经过系统研究, 认为晶界、空位、位错等金属的缺陷是畴壁很强的钉扎中心, 它们的存在将限制畴壁的位移, 从而提高磁体的矫顽力。高汝伟, 李卫^[7-8] 等人提出了钕铁硼磁体的发动场理论。该理论认为, 反磁化核的体积很小, 仅具有畴壁的数量级, 需要长成大畴并从晶粒表面到内部不可逆畴壁位移才能将整个晶粒反磁化。在反磁化核的长大过程中, 需要克服因畴壁能密度的变化造成的阻力, 同时还要提供反磁化核的体积和表面积增加所需要的能量, 对应的临界场 H_0 和扩张场 H_e 分别为:

$$H_0 = \frac{\gamma}{2J_s r_0} \quad (5)$$

$$H_e = \frac{\pi\gamma}{4J_s \gamma_0} \quad (6)$$

反磁化核的长大(扩张)所需要的发动场 H_s 应等于 H_0 和 H_e 之和, 考虑到有效退磁场的作用, 发动场 H_s 为:

$$H_s = \frac{\gamma}{2J_s r_0} \left(1 + \frac{\pi}{2}\right) - N_{\text{eff}} M_s \quad (7)$$

使晶粒完全反磁化需要的矫顽力由成核场和发动场中较大的一个决定, 由于发动场大于成核场, 因而磁体的矫顽力应该由发动场来决定。

一方面, 现有的矫顽力理论, 都是基于单质、均匀介质的假设建立的, 这与复合磁体的实际情况不符。另一方面, 将微结构与磁畴结构对照研究探讨矫顽力机制的文章还不多见, 本文将尝试在这方面展开说明。

1.2 高性能磁体的实验研究现状

通常用 $(BH)_{\text{max}}$ (兆高奥) + H_{cj} (千奥斯特) 表示磁体的综合磁性能。在理想状态下, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的剩磁 $B_r = 1.60 \text{ T}$, 最大磁能积 $(BH)_{\text{max}} = 512 \text{ kJ/m}^3$ 。目前, 在实验中, B_r 实验值已达到 1.55 T , $(BH)_{\text{max}}$ 实验值为 474 kJ/m^3 , 已分别达到理论值的 97% 和 93%。另外, 根据 Brown 假设, 理论上矫顽力 $\mu_0 H_{\text{cj}}$ 可达到各向异性场值, 为 6.7 T , 此时, $(BH)_{\text{max}} + H_{\text{cj}} = 214$ 。目前, 烧结的钕铁硼磁体的矫顽力与其理论值尚存在很大差距, $\mu_0 H_{\text{cj}}$ 的实验值为 0.82 T , 仅达到理论值的 12%, 矫顽力还有很大提升空间。

国内外针对改善烧结钕铁硼磁体的矫顽力展开了大量卓有成效的研究, 科学工作者主要从两方面展开了改善烧结钕铁硼磁体的矫顽力工作。其一是采用单合金法, 通过添加一些元素来改变材料的成分, 进而改善磁体的矫顽力。这些元素可以分为 3 类: ①添加元素部分地溶解在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 中, 使其磁晶各向异性常数 K 提高, 如 Dy, Tb 等; ②添加元素 M 与 Nd 形成低熔点的 M -Nd 相, 改善液相与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相的浸润性和表面张力, 以及富 Nd 相在晶界的分布特性, 如 Ga, Al, Cu, Zn, Sn 等; ③添加元素在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相内或晶界相内形成新的沉淀相, 阻碍晶粒长大, 如 Nb, Mo, V, Ti, W 等, 不过这些添加元素虽然可以提高烧结 Nd-Fe-B 系永磁材料的矫顽力, 但是也会降低磁体的剩磁。其二是通过工艺的调整改善磁体的微观结构。由成核场理论可知, 反磁化畴形核始于高退磁场、低各向异性场的位置, 这些位置往往就是晶界和晶界交隅处, 因此改善晶界的显微组织和性能对提高磁体的矫顽力十分有意义^[8]。对此, 人们开发了液相添加烧结法和双合金法。双合金法指熔炼一个主相合金和一个辅相合金(或称液相合金, 即富 RE 合金)。其中, 辅相合金的主要作用是调整主相成分偏析、晶界的成分与性能, 实现液相烧结或修复晶界。因为矫顽力对磁体的微观组织结构十分敏感, 人们又尝试了将富重稀土合金换成重稀土或其化合物, 如 Dy 纳米粉^[9], Dy_2O_3 粉末^[10], DyF_3 ^[11], DyH_x 粉末^[12] 以及富 Dy 合金^[13] 等。在这些方法中, 尽管 Dy 集中在晶界相中, 但烧结过程中 Dy 元素会扩散至主相, 因此无法避免剩磁的损失。

Vial^[14] 等人研究了回火对磁体矫顽力的作用机制, 发现烧结态磁体的富 Nd 相主要分布在主相晶粒的角隅处, 而晶界之间的富 Nd 相与主相边界不清晰且不连续,

经过回火的磁体的富 Nd 相与主相之间的边界变得清晰、光滑,富 Nd 相沿着主相边界连续分布,厚度也有所增加,因而提高了磁体的矫顽力。Park D W^[15]等人进一步研究了回火后主相与富 Nd 相之间的界面,发现磁体回火之后富 Nd 相的晶体结构由双六方结构 dhcp-Nd 转变成面心立方结构 fcc-NdO_x,而面心立方结构 fcc-NdO_x与主相有着合适的晶体学关系,因而磁体的矫顽力在回火之后得到大幅提高。Fukagawa^[16]等人和 Mo W J^[17]等人则认为这种面心立方结构的 fcc-NdO_x相能够抑制主相晶粒表面反磁化畴形核。富 Nd 相在回火过程中的结构转变必须有氧的参与,面心立方结构 fcc-NdO_x的生成与富 Nd 相中 O 的含量有着重要的关系,但是上述研究并未对氧的来源作出很好地解释。富 RE 相的成分也是十分复杂的,对于成分不同的磁体,回火处理对富 RE 相的作用也不尽相同,因此对矫顽力的作用机制也会存在差异。

Park K T^[18]等发现通过溅射法在 NdFeB 磁体表面镀一层 Dy 膜,然后经 800 °C 时效处理后,在晶界处会发生 Dy 的富集,从而明显改善磁体的矫顽力,而剩磁几乎没有变化。Hirota^[19]开发出了与此类似,但更为简单、实用的晶界扩散法,将 Dy 和 Tb 的氧化物或氟化物磨成粒径小于 5 μm 的粉末,与酒精 1:1 混合涂在磁体表面,然后时效处理。Matahiro Komuro 等^[20]研究了 Nd, Pr, Dy, Tb 的氟化物涂层处理后对磁体矫顽力的改善效果:磁体的厚度为 1 mm 时, Dy-F 涂层的磁体的矫顽力由提高 41%,剩磁下降 0.6%。晶界扩散法适用于厚度为 5 mm 及以下的磁体。5 mm 厚度的磁体已可应用于 HEV 电机中。

由于钕铁硼磁体的矫顽力主要受反磁化畴的形核决定,所以在一定尺寸范围内(大于单畴粒子尺寸),磁体的矫顽力随着其晶粒尺寸的减小而增大。采用低氧工艺允许人们在磁体制造过程中使用超细磁粉,随着晶粒尺寸的降低,烧结钕铁硼磁体的矫顽力有望进一步提高。Une 和 Sagawa^[21]采用 He 气流磨,严格控制低氧氛围,成功制备出了颗粒约为 1 μm 的磁体,矫顽力可达 1 512 kA/m,磁能积 398 kJ/m³。人们对磁体的微观组织结构,特别是晶界相进行了大量的研究,但仍存在一些争议。

2 工艺过程对烧结磁体性能、微观结构及矫顽力的影响

2.1 回火处理对烧结磁体性能、微观结构的影响

以 (Nd_{0.8}Dy_{0.2})₃₀(Fe, TM)_{bal}B₁ 磁体为研究对象,针对现有的烧结及回火工艺进行了优化。研究了磁体烧结及回火过程中的微观组织和磁体各组成相成分的变化

规律,并结合磁体矫顽力的变化规律,探讨了烧结 Nd-Fe-B 磁体的矫顽力机理。

将样品在 1 050 °C 烧结并采用两级回火工艺,主要研究第二级回火温度对磁体磁性能的影响。不含 Dy 的 Nd₃₀(Fe, TM)_{bal}B₁ 磁体在各热处理状态下性能的变化示于图 1。从图 1 可以看出,磁体在烧结后剩磁为 1.42 T,矫顽力为 728 kA/m。900 °C × 2 h 一级回火后,剩磁和矫顽力基本不变。520 °C × 2 h 二级回火后,磁体的剩磁仍然不变,而矫顽力提高至 1 016 kA/m,增长了约 288 kA/m。

(Nd_{0.8}Dy_{0.2})₃₀(Fe, TM)_{bal}B₁ 磁体在不同热处理状态下的退磁曲线如图 2 所示。磁体的剩磁在烧结后为 1.26 T 并在后续的回火过程中基本不变,矫顽力为 986 kA/m。经过 900 °C × 2 h 一级回火后,矫顽力显著提高至 1 694 kA/m。520 °C × 2 h 回火后含 Dy 磁体的矫顽力再次提高至 1 880 kA/m,提高了约 186 kA/m。然而,未经过 900 °C × 2 h 一级回火而直接进行 520 °C × 2 h 回火的含 Dy 磁体其矫顽力仅为 1 664 kA/m。

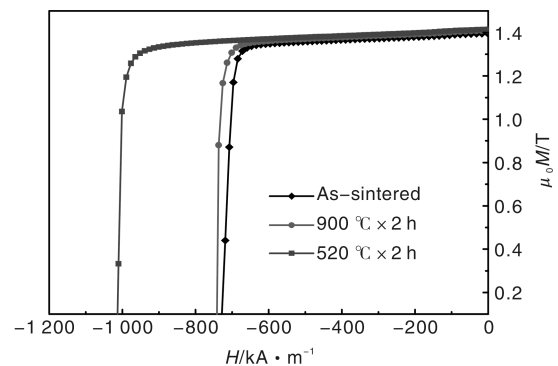


图 1 Nd₃₀(Fe, TM)_{bal}B₁ 磁体烧结态及回火态退磁曲线

Fig. 1 Demagnetization curves of the as-sintered and aged Nd₃₀(Fe, TM)_{bal}B₁ magnets

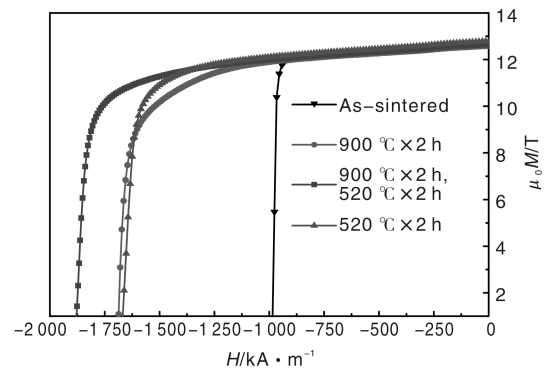


图 2 (Nd_{0.8}Dy_{0.2})₃₀(Fe, TM)_{bal}B₁ 磁体不同热处理态的退磁曲线

Fig. 2 Demagnetization curves of the (Nd_{0.8}Dy_{0.2})₃₀(Fe, TM)_{bal}B₁ magnets

与 $\text{Nd}_{30}(\text{Fe}, \text{TM})_{\text{bal}}\text{B}_1$ 磁体相比, 经过 $900\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 一级回火后, 不含 Dy 的 $\text{Nd}_{30}(\text{Fe}, \text{TM})_{\text{bal}}\text{B}_1$ 磁体矫顽力几乎不变。含 Dy 磁体的矫顽力显著提高, 这是因为 Dy 替代 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相中的 Nd 形成了 $(\text{Nd}, \text{Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 由于 Dy 的原子磁矩与 Fe 的原子磁矩呈反铁磁性耦合, 降低了主相的磁化强度, 提高了主相的各向异性场。经过 $520\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 回火后, 含 Dy 磁体和不含 Dy 磁体矫顽力的增长幅度相近。由此可以推断, 含 Dy 磁体显微组织结构转变与 $900\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 回火有着密切关系。

$(\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2})_{30}(\text{Fe}, \text{TM})_{\text{bal}}\text{B}_1$ 磁体不同热处理状态的显微组织示于图 3。从图 3 可以看出, 磁体主要由灰色的主相(标记为 A), 白色的富稀土相(标记为 B)以及分布在主相晶界及角隅处的颗粒(标记为 C)组成。由图 3a 可以看出, 烧结态的磁体富 Nd 相, 主要呈块状分布于主相晶粒的角隅处。由于部分主相晶粒之间没有富 Nd 相的隔离致使边界不清, 存在直接交换耦合作用, 导致矫顽力下降。对烧结态的磁体各组成相进行了 EDS

能谱分析, 结果列于表 1。烧结态磁体的富 Nd 相中只含有少量的 Dy (0.69%, 质量分数), 但不含 O; 而颗粒状物相中, Dy 的含量为 9.57% (质量分数), O 的含量则高达 23.87% (质量分数), 可见这些颗粒物主要是含 Dy 的氧化物。磁体经过 $900\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 回火后磁体的相组成没有变化(见图 3b), 富 Nd 相则沿着主相晶粒之间析出, 使主相的边界变得清晰, 对比图 3a 和图 3b 可见, 含 Dy 氧化物颗粒的平均粒径由烧结态时的 $1.23\text{ }\mu\text{m}$ 降低至 $0.86\text{ }\mu\text{m}$, 并且粒径分布趋于集中。与烧结态磁体相比, 磁体经过 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 回火以后磁体含 Dy 氧化物中 Dy 含量降至 6.72% (质量分数), 氧含量无明显变化, 而富 Nd 相的 Dy 含量增加到了 4.55% (质量分数), 这说明 Dy 扩散进入了富 Nd 相或进入主相表面层中, 而 O 是在回火过程中扩散进入了富 Nd 相中(见表 1)。然而, 采用直接在 $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 回火的工艺, 最终磁体中仍大量存在含 Dy 氧化物的颗粒, 说明低温回火 Dy 氧化物难以分解。

表 1 烧结态及各回火态下磁体中富 Nd 相及含 Dy 氧化物颗粒的成分分析 (w/%)

Table 1 Compositions of Nd-rich phase and Dy-containing oxide in the as-sintered and aged magnet (w/%)

Samples	Dy-containing oxide				Nd-rich phase			
	Fe	Nd	Dy	O	Fe	Nd	Dy	O
As-sintered	19.77	46.78	9.57	23.87	15.91	83.40	0.69	0.00
Aged at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$	24.78	44.64	6.72	23.86	21.89	72.76	4.55	0.00
Aged at $520\text{ }^{\circ}\text{C}$	30.39	45.04	4.44	20.13	22.03	64.18	4.94	7.72
Aged directly at $520\text{ }^{\circ}\text{C}$	25.18	47.44	5.11	22.28	15.94	81.89	2.17	0.00

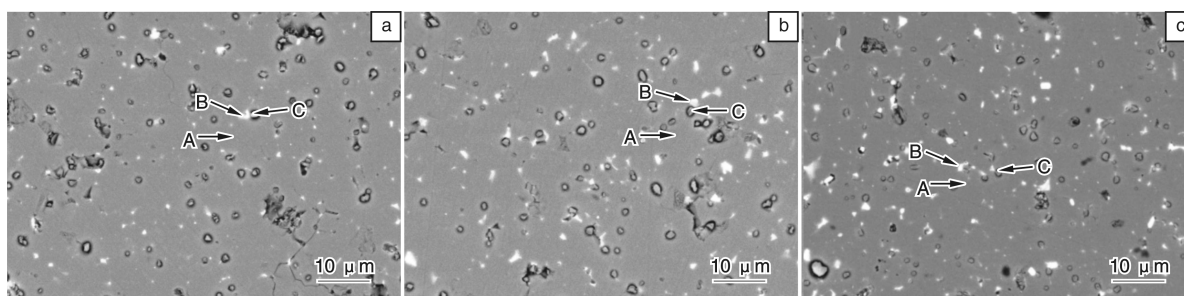


图 3 磁体各热处理阶段下的显微组织: (a) 烧结态, (b) $900\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 回火, (c) $520\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 回火(图中 A, B 和 C 分别对应磁体中的主相, 富 Nd 相和含 Dy 氧化物)

Fig. 3 Microstructures of the Dy-containing magnets: (a) as-sintered, (b) $900\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ aged, and (c) $520\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ aged. main phase, Nd-rich phase and the Dy-containing oxide are marked by arrows A, B and C, respectively

综上所述, $900\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 回火促进了 $(\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2})_{30}(\text{Fe}, \text{TM})_{\text{bal}}\text{B}_1$ 磁体中含 Dy 氧化物的分解和 Dy 向富 Nd 相及主相表面层中的扩散, $520\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 回火促进了 O 向富 Nd 相扩散。磁体经过 $900\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 回火后, $(\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2})_{30}(\text{Fe}, \text{TM})_{\text{bal}}\text{B}_1$ 磁体具有高的矫顽力, 而 $\text{Nd}_{30}(\text{Fe}, \text{TM})_{\text{bal}}\text{B}_1$ 磁体的矫顽力几乎无变化。这是因

为, 富 Nd 相的析出量增加并沿着主相分布, 消除了主相晶粒之间的交换耦合作用, $(\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2})_{30}(\text{Fe}, \text{TM})_{\text{bal}}\text{B}_1$ 磁体中含 Dy 氧化物颗粒发生了部分分解, 其中的 Dy 元素扩散进入富 Nd 相并沿着主相界面形成了一层富 Dy 层, 提高了主相表层的各向异性场, 使得磁体的矫顽力进一步提高。

磁体在 $520\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 回火过程中,一方面, O 从含 Dy 氧化物颗粒中扩散到富 Nd 相中,使富 Nd 相的晶体结构由双六方结构 dhcp-Nd 转变成面心立方结构 fcc-Nd₂O₃^[22]。面心立方结构 fcc-Nd₂O₃ 的形成与界面能有关,它与 Nd₂Fe₁₄B 主相有着最小的晶格错配度,从而改善了主相与晶界相的晶格匹配关系,提高了磁体的矫顽力^[16]。另一方面, fcc 结构液态富 Nd 相与 Nd₂Fe₁₄B 主相晶粒的湿润角变小,增加了它们之间的湿润性,使富 Nd 相更加均匀沿晶界分布,这也将提高磁体矫顽力。

2.2 普通烧结磁体微观结构及矫顽力机制

图4和图5分别给出平行于磁化方向的磁畴和退磁曲线。高性能永磁样品的晶粒较小,且晶粒边界比较干净,尽管有第二相(如富Nd)存在,但分布均匀,形成薄片相将主相包围,只是每个晶粒内部的基本畴相互贯穿,可不间断跨越多个晶粒,边界相磁畴分叉不明显。

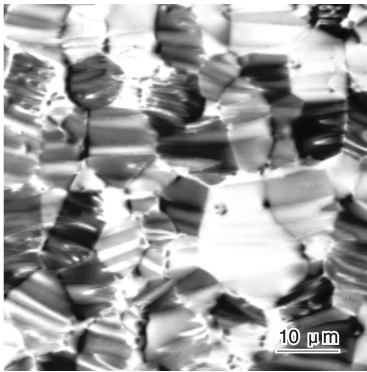


图4 磁能积为 $392\text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 磁体的磁畴形貌

Fig. 4 Magnetic domain of magnets

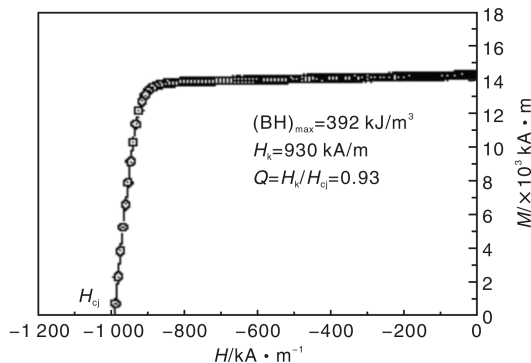


图5 磁能积为 $392\text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 磁体的退磁曲线

Fig. 5 Demagnetization curve of magnets

考虑到大颗粒的内部比较均匀,反磁化成核比较困难,这样反磁化成核只能从杂质或边界上的小颗粒开始形成,由于反磁化成核的体积很小,反磁化成核一旦形成,难以使整个晶粒立即反磁化,需要长大成畴,并从表面到晶粒内部通过畴壁位移将整个晶粒反磁化,虽然在完整

晶粒内部畴壁位移没有阻力,但是在晶粒表面,畴壁能密度与各向异性常数一起随位置而变化。在反磁化成核长大的过程中,既要克服畴壁能密度造成的阻力,又要提供由于核的体积和表面积增加所需要的能量。根据发动场理论^[8],磁体的矫顽力可表示成:

$$H_c = \frac{1}{2J_s} \frac{\gamma}{r_0} \left(1 + \frac{\pi}{2}\right) - N_{\text{eff}} M_s \quad (8)$$

式中, N_{eff} 为等效退磁因子, r_0 为缺陷区域厚度,是晶粒内部畴壁能密度。选取饱和磁极化强度 $J_s (\mu_0 M_s) = 1.63\text{ T}$, $\gamma = 2.4 (10^{-2}\text{ J/m}^2)$, $N_{\text{eff}} = 1.9$ ^[8]; 假设缺陷区域厚度 r_0 与畴壁厚度相当,如取 $r_0 = 5.5\text{ nm}$,利用上式可计算出 $H_c = 976\text{ kA/m}$,与实验结果接近。可见,用发动场理论作为由传统的单合金或双合金工艺制备磁体的矫顽力机制与实际相符较好^[23]。

2.3 双主相合金法及矫顽力提升机制

不同于前面提到的采用单合金法、双合金法和液相添加烧结法,双主相合金法可以达到调控主相成分的效果,其通过调控主相成分,使大部分主相晶粒的成分为 Nd₂Fe₁₄B,保持高的 M_s ; 另一部分主相晶粒含有 Dy 稀土元素(见图6a),最终使磁体既有高的矫顽力又避免了剩磁大幅下降,从而获得较高的综合磁性能。双主相合金法为作者课题组申请的一项专利技术。

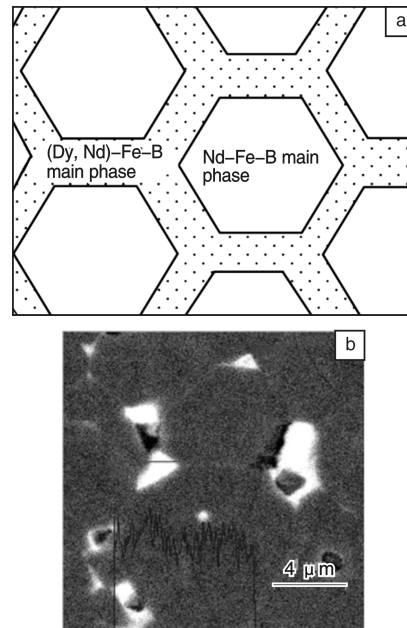


图6 双主相磁体的结构(a)和 Dy 元素的分布(b)

Fig. 6 Schematic of the binary-main phase magnets (a) and Dy element distribution (b)

假设这种双主相烧结永磁材料的矫顽力仍由反磁化成核的形核场控制,对于体积百分数较大的 Nd₂Fe₁₄B 晶粒,内部结构完整,基本上无缺陷,难以成核(见图

6b); 另一方面, Dy 元素仅分布在晶界角隅处或 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒的边沿层, 该边沿层由含 Dy 主相晶粒构成, 其各向异性场总是高于所包围的 Nd-Fe-B 主相晶粒, 也难以形成反磁化畴的形核点, 从而提高了整个磁体的矫顽力。

根据铁磁学的反磁化理论, 单一主相的烧结 Nd-Fe-B 永磁体的矫顽力属形核机制, 其矫顽力的计算公式为^[1]:

$$H_{\text{ci}} = \frac{2K_0}{M_s} \alpha_\varphi - N_{\text{eff}} (4\pi M_s) \quad (9)$$

式中, K_0 是单一 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相晶粒内部磁晶各向异性常数, α_φ 是与晶粒取向度有关的结构因子, N_{eff} 是平均有效退磁因子。

对于双主相复合磁体, 假定含 Dy 主相晶粒的体积为 V_0 , 其他磁性常数与晶粒内部相同, 只有磁晶各向异性常数不同, 定义 $K(z)$ 为双主相晶粒的有效各向异性常数, 所以有:

$$K(z) = K_0(z) + \Delta K(z) \cdot f_c \quad (10)$$

式中, $\Delta K(z) = K_1(z) - K_0(z)$ 表示磁晶各向异性常数从不含 Dy 的主相晶粒(内部)至含 Dy 的主相晶粒(外部)的总变化, $K_0(z)$ 为不含 Dy 的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相晶粒的磁晶各向异性常数, $K_1(z)$ 为含 Dy 主相晶粒的磁晶各向异性常数, f_c 为 Dy 主相晶粒所占据的临界体积分数, V_{eff} 为有效空间范围, 即在这个作用范围内两种主相晶粒将发生接触。此时, 式(9)表示为:

$$H_{\text{ci}} = \frac{2[K_0(z) + \Delta K(z) \cdot f_c]}{M_s} \alpha_\varphi - N_{\text{eff}} (4\pi M_s) \quad (11)$$

考虑到两种主相颗粒之间的相互作用, 有:

$$f_c = [1 - e^{-B_c(\frac{A_{\text{eff}}}{V_{\text{eff}}})}] \quad (12)$$

式中, B_c 是与颗粒形状有关的常数, A_{eff} 为 V_{eff} 的表面积, 当晶粒为球形, 则式(12)为:

$$f_c = [1 - e^{-B_c(\frac{A_{\text{eff}}}{V_{\text{eff}}})}] \quad (13)$$

式中, R_{eff} 为双相复合颗粒的有效半径, z 为包覆在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相晶粒外层的含 Dy 主相晶粒的有效厚度, 即 z 为离晶粒表面的距离。

由式(9)~(11)可以看出, 磁体的反磁化形核场与双主相晶粒的磁晶各向异性常数有极大关系。当含 Dy 的主相层较薄, 且磁晶各向异性常数增大时, 磁体的矫顽力随之增加。在实际的双相复合磁体中, f_c 是一个微观结构敏感参量, 高矫顽力低 Dy 双相复合永磁材料的优化性能在很大程度上首先取决于其中特征组分的优化体积分数, 即取决于它的临界体积分数。我们认为, 不同的微结构和相组成对应着不同的矫顽力机制, 对于这种双相复合磁体的矫顽力机制, 难以完全套用现有的矫

顽力理论机理去解释。有关这方面的问题还需深入研究。

2.4 热压/热流变 Nd-Fe-B 磁体各向异性产生机制

制备出 $(BH)_{\text{max}} = 424 \text{ kJ/m}^3$ 的各向异性纳米晶 Nd-Fe-B 磁体。运用磁力显微镜在室温大气环境下研究了磁体的微磁结构, 图 7 所揭示的微磁结构是一种典型的交换耦合畴, 其多个磁化强度方向一致的晶粒组成。这种交换耦合畴类似于沉淀硬化 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型磁体中所呈现的磁畴^[24]。我们认为, 各向异性的产生主要源于再结晶过程中晶粒的择优生长和通过边界液相所促进的晶粒滑移和旋转, 应力指数 $n \approx 2.5$ 也说明在变形过程中发生了晶粒边界的滑移^[25]。由此得出, 纳米晶 Nd-Fe-B 磁体在热变形过程中的应变激活能远大于纯单质原子的平均自扩散激活能 ($\bar{Q} \approx 250 \text{ kJ/mol}$)^[26-27], 并具有一个 $n > 1$ 的应力指数。

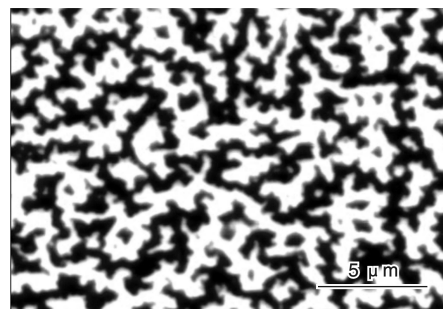


图 7 各向异性纳米晶磁体的微磁结构(磁化方向垂直于平面)

Fig. 7 Typical magnetic domains of anisotropic nanoscale magnets.

Orientation parallel to the normal direction

热挤压流变过程可以通过图 8 来简单说明。如图 8a 所示, 变形之前的等轴晶颗粒(等边六角形)边长为 a 。在横向外加压缩应力 σ 作用下, 等轴晶颗粒体积不变, 形状发生改变, 由原来等边六角形变成伸长了的六角形, 即发生范性形变(图 8b), 这时颗粒中的晶粒除受前面所说的压力作用外, 还受到一个沿拉伸方向的切应力作用, 它来自不同流层间的摩擦力, 切向拉伸与压缩保持正交。单晶体在单向受力的条件下发生形变时, 在拉伸方向, 滑移方向试图转向(或趋近)拉伸轴(主应变方向); 在压缩方向, 滑移面试图转向(或趋近)压缩面, 当形变量足够大时, 所有晶体的滑移方向或滑动方向都将和参考方向或参考面平行。Nd-Fe-B 为多晶体, 在经受这种形变后, 尽管其中各晶粒的取向有差异, 滑移有先后, 形变有大小, 但是各作用滑移系都有一个转向与力轴方向平行的总趋势, 各个颗粒不但形状发生改变, 其晶粒的取向也随着变化, 由于平行 c 轴方向的弹性模量 E_{\parallel} 小于垂直于 c 轴方向的弹性模量 E_{\perp} , 当压应

力与某个晶粒的 c 轴成直角时的应变能要小于压应力与 c 轴成锐角时的应变能。因此在应变能的驱动下, 晶粒 c 轴试图转动到与压力平行方向。Nd₂Fe₁₄B 单胞基面原子键合力较强, 选定 650 ~ 900 °C 之间的某一个温度点进行热变形, 在压力的作用下, Nd₂Fe₁₄B 晶粒沿基面滑移导致晶粒表面积增大, 表面能提高, 这是一种不稳定状态。致使 Nd₂Fe₁₄B 晶粒在热形变过程中会同时发生形核与再结晶, 这一再结晶过程是在压应力作用下进行的, 只有 c 轴与压应力平行的晶体由于应变能低而长大, c 轴与压应力夹角较大的晶体由于应变能高, 其长大受到限制, 从而导致形核与长大均具有较强的方向性^[28-29]。我们认为, 取向晶粒在其基面的各向异性长大机理, 是不能够用外加应力所引起的非取向晶粒的溶解析出-扩散蠕变模型^[30]解释清楚, 有关这方面的问题我们还将深入研究。

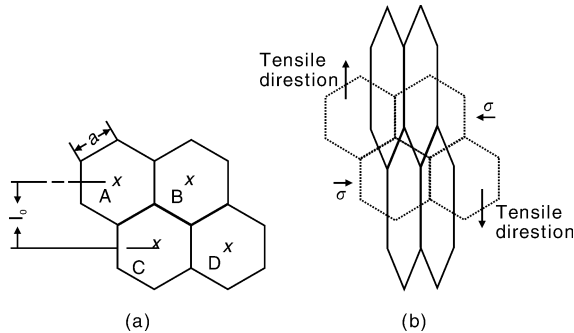


图8 挤压流变模型示意图

Fig. 8 Diagram of autothermal extrusion rheology model

3 热退磁过程畴结构的演变规律

3.1 烧结磁体畴结构随温度的演变规律

图9为烧结 Nd-Fe-B 磁体剩磁状态下的 MFM 图片, $+x$ 方向为磁体磁化(取向)方向。颗粒交界(白色部分)两侧内颗粒部磁衬度的差异不明显, 说明剩磁态下主相 Nd₂Fe₁₄B 颗粒为单畴体, 对于部分粘结在一起的颗粒, 由于颗粒间不存在或存在部分富 Nd 相无法起到去磁耦合

作用, 几个颗粒构成一个大的单畴体。单畴结构的 M_s 沿取向方向($+x$)。在烧结 Nd-Fe-B 磁体中的富稀土晶界相是非磁性相, 起到去磁耦合的作用。实验显示, 磁荷累积分布在颗粒交界两侧, 如图9黑色箭头所指, 左侧白色部分对应正磁荷(N极), 右侧深色部分对应负磁荷(S极), 这一点以前鲜见报道。非磁性相成为一个高磁阻区, 磁力线通过此区时受阻。通常随着非磁性晶界相宽度的增大, 非磁性晶界相的磁阻和磁势差相应增大。磁通的分配与非磁性富稀土晶界区域的磁势差和磁阻的不均匀有关, 如果非磁性富稀土晶界区域不均匀, 将在晶界处形成不均匀的磁势差, 在这一磁势差的作用下, 原先均匀分布的磁力线出现畸变。

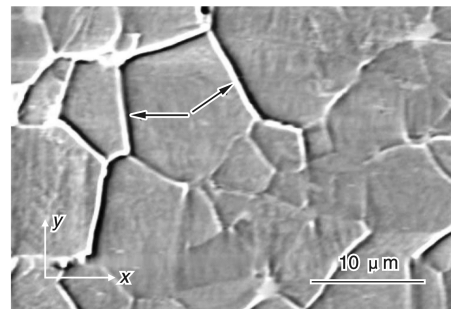


图9 剩磁状态磁体畴结构

Fig. 9 Domain structure of the samples in remanent state

将剩磁态磁体分别进行 170, 270 和 400 °C 热退磁处理, 其对应状态畴结构见图10。对于 $T = 170$ °C 热处理的磁体, 单个颗粒内部开始出现衬度差异, 说明磁畴 M_s 偏离取向方向($+x$)旋转到易轴方向(图10a)。不同晶粒间衬度增加, 呈现出白色和深色, 说明单个颗粒内部磁畴已经偏离取向方向转到各自的易磁化方向, 并与取向方向存在一个错位取向角 θ , 产生了错取向晶粒的反磁化, 此时多数颗粒仍然是单畴体。对于 $T = 270$ °C 时, 磁畴中产生了大量的片状畴, 这是反磁化畴形核长大的结果(图10b)。同时, 一些颗粒边界已被反磁化并延伸到颗粒内部, 形成一些楔

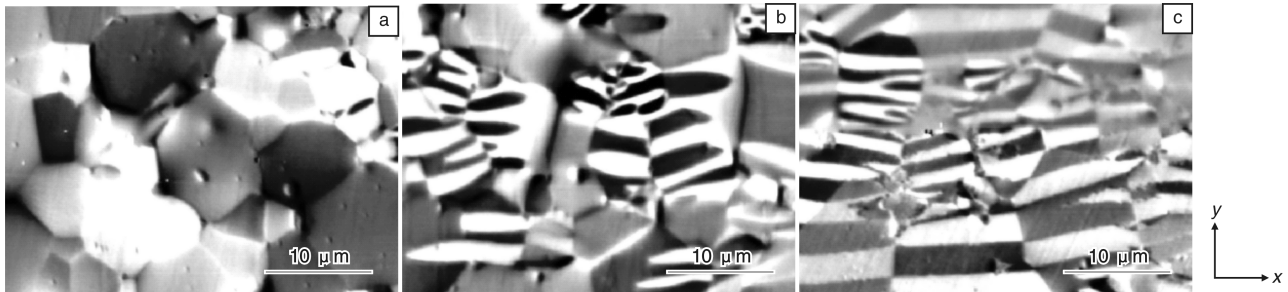


图10 不同热退磁态烧结 Nd-Fe-B 磁体畴结构: (a) 170 °C, (b) 270 °C, (c) 400 °C

Fig. 10 The domain structures of the samples in different thermal demagnetization states, at (a) 170 °C, (b) 270 °C, and (c) 400 °C

形畴。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 表面形成反向楔形畴是为了减小主畴在表面的漏磁,降低静磁能,即系统能量的稳定是由反向畴密度调节的。此时,磁体仍处于不完全退磁状态,磁有序结构尚未完全破坏。当热退磁温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 超过磁体居里温度(约为 $320\text{ }^\circ\text{C}$)时,磁体处于完全退磁状态,磁体颗粒内呈现片状畴结构,见图 10c。由畴结构的分布我们可以判定磁体取向度优劣。在实际情况下,磁体的饱和磁化强度 M_s 分布在以取向场为对称轴的锥体内。通过主相颗粒内片状畴的取向可以判定颗粒 M_s 与取向方向($+x$)左右偏离,通过颜色衬度判定 M_s 相对 $x-y$ 面是向上还是向下偏离,白色表示垂直于 $x-y$ 面向外,深色表示垂直于 $x-y$ 面向内。磁体加热到居里温度以上,磁有序完全消失,冷却过程中磁畴的形核位置是随机的。

3.2 热压磁体畴结构随温度的演变规律

将热压稀土永磁材料饱和磁化,运用磁力显微镜观察样品的微磁结构随温度的变化情况。样品经过 7 T 的

脉冲磁场磁化后,处于剩磁态时的典型磁畴结构如图 11a 所示,由于观察平面垂直于易轴方向,且热压磁体晶粒不同于烧结磁体,为纳米尺度,此时磁力图的信号很弱。磁力图的信号与杂散磁场的二阶倒数成正比,但由于剩磁态样品中晶粒的磁化强度方向排列整齐,致使样品表面杂散磁场分布均匀,二阶倒数数值很小,因而磁性针尖能够探测到的磁信号很小,得到了较弱对比度的磁力图。图 11a~e 为剩磁态样品在不同温度下(室温至 $240\text{ }^\circ\text{C}$)同一个测试点的磁畴结构。由图 11 可见,随着温度的升高,反向磁畴开始出现,但在何处出现是随机的, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时,已有少量反向磁畴出现(图 11b);当温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$,样品已呈现出一定程度的退磁(图 11d),随着温度的升高,反向磁畴的数目逐步增加; $240\text{ }^\circ\text{C}$ 后,样品已经出现严重退磁(图 11e)。此时,随着反向磁畴出现的区域面积急剧增加,正、反向磁畴分布的混乱程度变大。

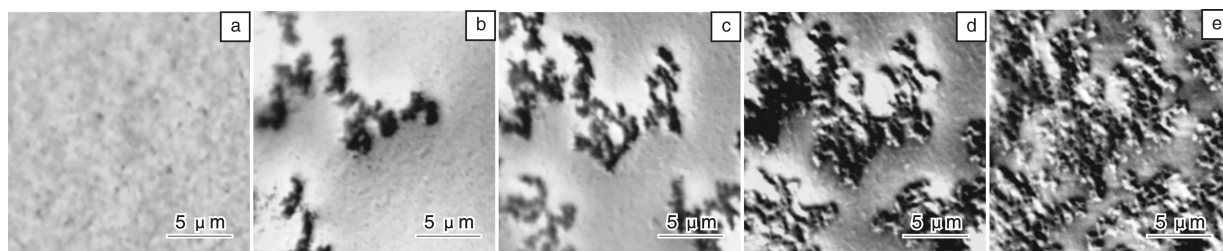


图 11 剩磁态的钕铁硼磁体在不同温度下的典型磁畴结构和形貌: (a) $23\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $80\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $120\text{ }^\circ\text{C}$, (d) $180\text{ }^\circ\text{C}$, (e) $240\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 11 MFM images captured at the same area for the remanent Nd-Fe-B sample at different temperatures

4 结 语

简单回顾和分析了现有的矫顽力理论模型和存在的问题,认为如何提高矫顽力和矫顽力机制的研究仍是今后相当长时间内的热点,并得出主要结果如下:

(1)由传统的单合金工艺制备的含 Dy 永磁体,部分 Dy 元素进入主相,或沿着主相界面形成富 Dy 层,提高了主相表层的各向异性场,使得磁体的矫顽力进一步提高,用发动场理论解释磁体矫顽力的机制与实际相符较好。

(2)采用双主相合金法可明显提高磁体矫顽力,此时,磁体的有效各向异性常数 $K(z)$ 可表示为 $K_0(z) + \Delta K(z) \cdot f_c$,认为高矫顽力低 Dy 双相复合永磁材料的性能还取决于其中特征组分的优化体积分数 f_c 。

(3)制备出 $\text{BH}_{\text{max}} = 424\text{ kJ/m}^3$ 的各向异性纳米晶 Nd-Fe-B 磁体,认为各向异性的产生主要源于再结晶过程中晶粒的择优生长和通过边界液相所促进的晶粒滑移和旋转。运用磁力显微镜,揭示出高性能各向异性纳米晶 Nd-Fe-B 磁体的典型磁畴结构是一种交换耦合畴。交

换耦合畴的温度依赖关系是影响磁体使用温度的主要因素。

(4)磁力显微镜观察显示,剩磁态下主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 颗粒为单畴体。在热退磁过程,反向磁畴的形核位置是随机的,随着温度的升高,反向畴的数目逐步增加。磁体加热到居里温度以上,磁有序完全消失,冷却过程中磁畴的形核也是随机的。

参考文献 References

- [1] Zhou Shouzeng(周寿增), Dong Qingfei(董清飞). *Strong Magnets-Rare Earth Iro-Based Permanent Magnetic Materials*(超强永磁体-稀土铁系永磁材料)[M]. Beijing: Metallurgical industry press(冶金工业出版社), 1999: 54.
- [2] Zhu M G, Li W, Fang Y K, et al. Fractal Study for the Fractured Surface of Nd-Fe-B Permanent Magnet[J]. *J Appl Phys*, 2011, 109(7): 07A706.
- [3] Durst K D, Kronmuller H. The Coercive Field of Sintered and Melt-Spun NdFeB Magnets[J]. *J Magn Magn Mater*, 1987, 68(1): 63-75.
- [4] Govird D, Lu Q, Rossignol M F, et al. Experimental Approach to

- Coercivity Analysis in Hard Magnetic Materials[J]. *J Magn Magn Mater*, 1990, 83(1-3): 183-188.
- [5] Li D, Strnat K J. Domain Behavior in Sintered NdFeB Magnets during Field Induced and Thermal Magnetization Change[J]. *J Appl Phys*, 1985, 57(8): 4 143-4 145.
- [6] Hadjipanayis G C, Christodoulou C N. Magnetic Hysteresis in Fe-R-B Powders[J]. *J Magn Magn Mater*, 1988, 71(2): 235-239.
- [7] Gao Ruwei(高汝伟), Li Wei(李卫). 钕铁硼永磁合金的晶粒相互作用和矫顽力[J]. *Chinese Journal of Material Research* (材料研究学报), 2000, 14(3): 283-288.
- [8] Gao R W, Zhang D H, Li H, et al. Coercivity and Its Dependence on the Strength of Alignment Magnetic Field in NdFeB Sintered Magnets[J]. *J Appl Phys*, 1995, 78(2): 1 156-1 159.
- [9] Liu W Q, Sun H, Yi X F, et al. Coercivity Enhancement in Nd-Fe-B Sintered Permanent Magnet by Dy Nanoparticles Doping[J]. *J Alloy Compds*, 2010, 501(1): 67-69.
- [10] Li L Y, Yi J G, Peng Y D, et al. The Effect of Compound Addition Dy_2O_3 and Sn on the Structure and Properties of NdFeNbB Magnets[J]. *J Magn Magn Mater*, 2007, 308(1): 80-84.
- [11] Hiroyuki S, Yuichi S, Matahiro K. Magnetic Properties of a Nd-Fe-B Sintered Magnet with Dy-Segregation[J]. *J Appl Phys*, 2009, 105(7): 07A734.
- [12] Liu Guojun(刘国军), Li Jiajie(李家节), Li Wei(李卫), et al. 混合合金法添加 DyHx 对烧结 Nd-Fe-B 磁体性能和微观结构的影响[J]. *Journal of Functional Materials* (功能材料), 2010, 41(1): 35-38.
- [13] Groot C H, Bushow K H J, Boer F R. Two-Powder $Nd_2Fe_{14}B$ Magnets with DyGa-Addition[J]. *J Appl Phys*, 1998, 83(1): 388-393.
- [14] Vial F, Joly F, Nevalainen E, et al. Improvement of Coercivity of Sintered NdFeB Permanent Magnets by Heat Treatment[J]. *J Magn Magn Mater*, 2002, 242-245(2): 1 329-1 334.
- [15] Park D W, Kim T H, Lee S R, et al. Effect of Annealing on Microstructure Changes of Nd-Rich Phases and Magnetic Properties of Nd-Fe-B Sintered Magnet[J]. *J Appl Phys*, 2010, 107(9): 09A737.
- [16] Fukagawa T, Hirosawa S, Ohkubo T, et al. The Effect of Oxygen on the Surface Coercivity of Nd-Coated Nd-Fe-B Sintered Magnets[J]. *J Appl Phys*, 2009, 105(7): 07A724.
- [17] Mo W J, Zhang L T, Liu Q Z, et al. Dependence of the Crystal Structure of the Nd-Rich Phase on Oxygen Content in an Nd-Fe-B Sintered Magnet[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(2): 179-182.
- [18] Park K T, Hiraga K, Sagawa M. Effect of Metal-Coating and Consecutive Heat Treatment on Coercivity of Thin Nd-Fe-B Sintered Magnets[C]. Sendai: 16th Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications, 2000: 257-264.
- [19] Hirota K, Nakamura V, Minowa T, et al. Coercivity Enhancement by the Grain Boundary Diffusion Process to Nd-Fe-B Sintered Magnets[J]. *IEEE Trans Magn*, 2006, 42(10): 2 909-2 911.
- [20] Matahiro K, Yuichi S. Structure and Magnetic Properties of Nd-FeB Powder Surrounded with Layer of Rare-Earth Fluorides[J]. *J Appl Phys*, 2008, 103(7): 07E142.
- [21] Sepehri-Amin H, Uhe Y, Ohkubo T, et al. Microstructure of Fine-Grained Nd-Fe-B Sintered Magnets with High Coercivity[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 65(5): 396-399.
- [22] Tomoki F, Satoshi H. Coercivity Generation of Surface $Nd_2Fe_{14}B$ Grains and Mechanism of fcc-Phase Formation at the Nd/ $Nd_2Fe_{14}B$ Interface in Nd-Sputtered Nd-Fe-B Sintered Magnets[J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(1): 013 911-013 916.
- [23] Zhu M G, Liu X M, Fang Y K, et al. Micromagnetic Structure and Coercivity Mechanism of High Performance Nd-Fe-B Magnets[J]. *Rare Metals*, 2006, 25(6): 630-632.
- [24] Fang Y K, Chang H W, Guo Z H, et al. Magnetic Microstructures of Phase-Separated SmCo 2: 17-Type Sintered Magnets[J]. *J Alloy Compds*, 2008, 462(1-2): 376-380.
- [25] Li Wei(李卫), Zhu Minggang(朱明刚). 各向异性热压稀土永磁体的热变形机制及微磁结构研究[J]. *Engineering Sciences* (中国工程科学), 2011, 13(10): 4-12.
- [26] Grünberger W, Hinz D, Kirchner A, et al. Hot Deformation of Nano-crystalline Nd-Fe-B Alloys[J]. *J Alloy Compd*, 1997, 257(1-2): 293-301.
- [27] Dariel M P. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*[M]. New York: North-Holland, 1978: 847-875.
- [28] Zhu M G, Wang H J, Li W, et al. Study on Preferred Orientation in Nd-Fe-B Cast Strip[J]. *J Iron and Steel Research*, 2006, 13(Suppl. 1): 119-121.
- [29] Zhu Minggang(朱明刚), Li Wei(李卫), Zhou Dong(周栋), et al. Nd-Fe-B 永磁合金速凝带取向织物的形成机理及数学模型[J]. *Science China* (中国科学), 2012, 42(7): 663-666.
- [30] Kwon W H, Yu J H. Texture Studies on Die-Upset Nd-Lean Nd-Fe-(Cu)-Ga-B Alloy[J]. *IEEE Trans Magn*, 2009, 45(10): 4 435-4 438.