

# 急冷技术和第三代稀土永磁合金

屠国华 陈婉蓉

(南京师范大学物理系)

以 Nd-Fe-B 永磁合金为代表的第三代稀土永磁材料的问世是近年来凝聚态物理和材料科学领域的重大进展之一。本文介绍急冷技术在此类合金的制备、磁硬化机理的研究等方面的应用和发展概况,以及与传统的烧结工艺相比的特点。

1983年5月,在北京举行的第七届国际稀土永磁及其应用讨论会上,日本代表首次正式宣布以 Nd-Fe-B 永磁合金为代表的第三代稀土永磁合金材料问世。在这以后的短短几年中,此类合金的研究、生产和应用风靡全世界,至今依然方兴未艾。人们经常将 Nd-Fe-B 型永磁材料和 Y-Ba-Cu-O 型高  $T_c$  超导材料视为二十世纪 80 年代凝聚态物理和材料科学中的两大进展和热点。《物理》早在 1984 年就刊出了报道<sup>[1]</sup>,其后在 1985 年、1987 年又有两篇专文<sup>[2,3]</sup>介绍了第三代稀土永磁材料的发展概况,研究、生产现状及基本磁特性。在国内其他杂志上还可以找到更多有关的文章。

在传统的 Nd-Fe-B 型永磁材料的研究和生产中,绝大部分是采用粉末烧结来制作高性能永磁体。其基本工艺过程为:母合金熔炼→球磨→磁场取向成型→烧结→热处理→表面加工→磁化。所得的各向异性永磁体的最大磁能积  $(BH)_{\max}$  一般可达  $318 \text{ kJ/m}^3$  ( $40 \text{ MGOe}$ ) 左右,实验室水平可达  $358 \text{ kJ/m}^3$  ( $45 \text{ MGOe}$ ) 以上。但这类磁体目前尚有一些不足之处,有待进一步研究改进,如居里温度较低,在通常使用条件下永磁体的温度稳定性较差,烧结体的机械性能及抗腐蚀性能等也不理想。为了提高材料的性能,人们一直很重视开展这类材料的磁硬化机理的研究工作。

与此同时,部分研究者正通过急冷技术来取得高性能的 Nd-Fe-B 型永磁合金。其基本方法是在母合金熔炼以后,不经球磨而将熔融状态的合金料在保护气氛下喷射到高速运动的金属衬底上形成急冷薄带,通过控制冷却速率,

可使合金薄带获得最佳的微晶结构,得到极高的内禀矫顽力  $H_{ci}$ 。

急冷的另一种方法是用足够高的冷却速率将母合金急冷形成完全非晶状态,然后通过适当的晶化热处理来获得优异的微晶结构及永磁性能。目前有关这方面的报道还比较少。

本文将首先介绍国际上最近在急冷 Nd-Fe-B 型永磁合金研究中的一些主要结果,然后报道作者近来在完全非晶态晶化 Nd-Fe-B 型合金的研究中的一些实验结果,并根据实验结果对这类合金的磁硬化机理作一些分析。

## 一、控速急冷 Nd-Fe-B 型合金发展概况

这类合金的研究工作,实际上是在早期急冷 R-Fe 二元合金永磁性能研究的基础上发展起来的。其早期有代表性的研究工作是美国通用汽车公司(GM)研究实验室的 J. J. Croat 等人的工作<sup>[4]</sup>。图 1 是成分为  $\text{Nd}_{0.15}(\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y)_{0.85}$  的合金在  $y$  分别为 0.03, 0.05, 0.07, 0.09 时当急冷衬底线速度  $V_c$  改变时,样品的内禀矫顽力的变化情况。一般在  $15 \text{ m/s} \leq V_c \leq 20 \text{ m/s}$  范围内,  $H_{ci}$  出现极大值,  $H_{ci}$  为极大值时急冷样品的结构相应于该成分下最佳的微晶结构。系统试验得到的最优化的成分为  $\text{Nd}_{0.15}(\text{Fe}_{0.95}\text{B}_{0.05})_{0.85}$ , 成为该公司的首批各向同性急冷 Nd-Fe-B 材料(商品牌号为 MQI)。这类材料主要是以环氧树脂等粘结各向同性材料的形式出售,其材料填充密度约 85%,也可以急冷薄带碎粉形式提供,由用户粘结成型。

为提高材料的填充密度,该公司研究实验

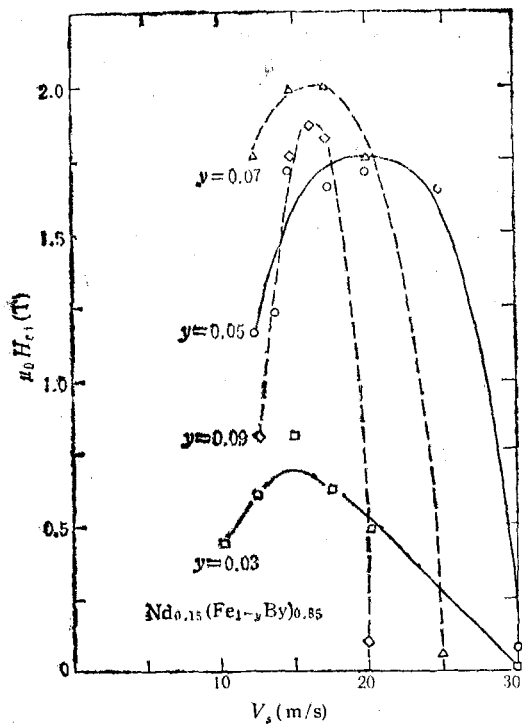


图1 几种  $\text{Nd}_{0.15}(\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y)_{0.85}$  样品在室温下的内禀矫顽力和急冷衬底速度  $V_s$  的关系<sup>[4]</sup>

室的 R. W. Lee 又采用了热压技术<sup>[5]</sup>。他将适当成分的母合金用略高于最佳的冷却速率急冷,然后在真空中或在惰性气体保护下,将急冷

薄带放入预热到大约  $700^\circ\text{C}$  的石墨或其他高温压模中,在温度  $T = (725 \pm 25)^\circ\text{C}$ , 压强

$$P = (20 \pm 10)$$

kpsi (1 kpsi  $\approx$  68 atm) 下加单向压强约 1—3 min [见图 2(a)]. 这样,样品在热压过程中一面达到 100% 致密化,同时使晶粒长大至最佳尺寸。如此所得的材料经进一步发展,成为该公司的商品产品,其牌号为 MQII。它具有较 MQI 高得多的饱和磁感应强度和剩磁值,从而使  $(BH)_{\text{max}}$  也大大提高。这种材料基本上仍是各向同性的。

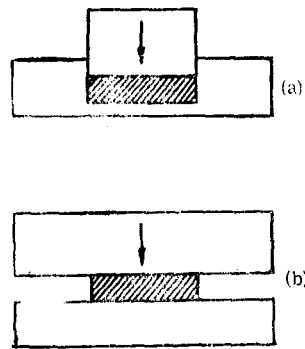


图2 急冷 Nd-Fe-B 薄带高温热压和锻压示意图

在文献[5]中进一步指出,若将经过热压致密化的材料放入周围没有限制的锻压 (die

表1 MQI-III 的主要特性参量\*

材料	MQI	MQII	MQIII
特性参量			
剩余磁感应强度 $B_r$ (T)	0.61	0.79	1.175
矫顽力 $\mu_0 H_c$ (T)	0.53	0.65	1.05
最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$	(KJ/m <sup>3</sup> )	64	103
	(MGOe)	8.0	13.0
内禀矫顽力 $\mu_0 H_{ci}$ (T)	1.50	1.60	1.30
最高工作温度 ( $^\circ\text{C}$ )			150 ( $B/H = 5$ )
			100 ( $B/H = 1$ )
居里温度 ( $^\circ\text{C}$ )	312	312	312
密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	6.0	7.5	7.5
电阻率 (25 $^\circ\text{C}$ 时) ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	18000	160	160
硬度 (洛氏)	36—38	60	60

\*表中所列参数为大批量生产时最低保证值。在实验室中有些参数要高得多,例如 MQIII 的  $(BH)_{\text{max}}$  可达 40 MGOe 以上。

upset) 模中, 在大约 700°C, 10 kpsi 的压强下短时间加压数秒钟[见图 2(b)], 此时材料将发生塑性流变, 其微观结构将出现择优取向, 取向程度决定于压下率, 形成致密的各向异性材料。晶粒的择优取向使材料沿易轴磁化时剩磁更加增大, 从而使  $(BH)_{\max}$  进一步大大提高。但与此同时, 内禀矫顽力略有下降。这种材料在 GM 公司已成为商品, 其牌号为 MQIII。表 1 根据 GM 公司产品说明, 列出了 MQI—III 的主要特性参量。图 3 示出该三类材料典型的退磁曲线  $(B \sim H)$  及内禀退磁曲线  $(4\pi M-H)$ 。

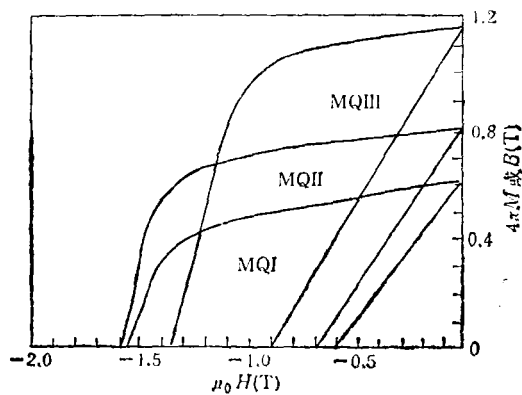


图 3 美国 GM 公司商售急冷 Nd-Fe-B 合金 MQI—III 的退磁曲线  $(B-H)$  及内禀退磁曲线  $(4\pi M-H)$

## 二、由完全非晶态晶化形成的急冷 Nd-Fe-B 型永磁合金

实验发现, Nd-Fe-B 型三元合金, 在高磁晶各向异性四方相  $Nd_2Fe_{14}B$  附近相当宽的成分范围内, 可以通过溶态急冷技术制成完全的非晶状态。图 4 表示恰为化学计量比的  $Nd_2Fe_{14}B$  母料在 Ar 气保护下, 喷射到线速度为 45 m/s 的钢轮表面时形成的薄带样品的 X 射线衍射图, 表明样品完美的非晶特性<sup>[6]</sup>。为精确控制母料成分, 选用的原材料纯度均在 99.9% 以上, 熔炼过程是在高纯 Ar 保护的水冷铜舟中进行, 用高频感应炉加热。经十多次反复熔炼后, 最终所得均匀合金料的质量与各元素质量总和相比, 基本上没有损失, 这特别适合于精确控制 B 含量。用差动热分析仪 (DSC) 对这类非晶

物理

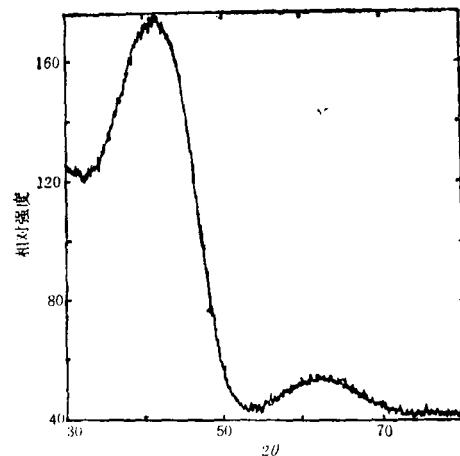


图 4 衬底线速度为 45 m/s 时, 急冷  $Nd_2Fe_{14}B$  薄带样品的 X 射线衍射图 (CuK<sub>α</sub> 射线)

样品的晶化过程的分析表明, 其等温晶化过程可以相当好地用 Johnson-Mehl-Avrami 方程  $x = 1 - \exp(-Kt^n)$  来描写, 其中  $x$  为晶化的体积分,  $K$  为速率常数, 时间  $t$  的指数  $n$  表征此晶化过程的特征。文献[6]中所得  $n$  值为  $3.4 \pm 0.1$ , 表明其晶化过程为具有一定的成核速率的成核生长过程。由非晶态固体的结晶理论<sup>[7]</sup>可知, 均匀成核的速率为

$$I = n \exp(-\Delta G^*/KT) n_1 (KT/h) \times \exp(-\Delta G_a/KT).$$

由公式可见,  $T$  的升高对克服形成临界核的势垒  $\Delta G^*$  和增加原子扩散活化能  $\Delta G_a$  以及增强界面附近原子振动频率等方面均有促进作用。当然, 其前提是晶化时的温度远远低于液相线温度, 不至由于过冷度  $\Delta T$  的过分减小而使  $\Delta G^*$  过分增大。

晶形之下, 晶核的生长过程是个放热过程。  $T$  的升高使过冷度下降, 这对生长速率的抑制将起更大的作用。由此可见, 在晶化过程中, 提高加热速率使晶化在更高的温度下进行, 这将有利于晶粒细化。通常认为晶粒足够细小是获得高矫顽力的必要条件, 但必须防止由于高温下保温时间稍长而可能引起的晶粒粗化过程。文献[8]中报道了用脉冲电流通过样品条带, 使样品在很短时间内迅速加热的方法, 用该方法得到极细的晶粒尺寸。但由于非晶 Nd-Fe-B

样品通常很脆而难以形成较长条带，此法很难实施。为此我们设计了一种高速加热的钼管炉（见图5）。此加热炉热惯性很小，最高升温速

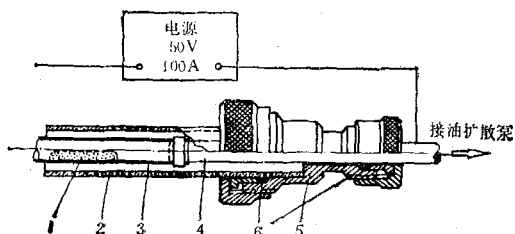


图5 高升温速率钼管加热炉示意图

1. 试样； 2. 石英管； 3. 钼管(壁厚 0.05 mm)；  
4. 紫铜管； 5. 真空密封接头； 6. “O”型垫圈

率可高达 200 K/min，断电后温度也能迅速下降，有效地阻止了晶粒粗化。使用时必须用很高的真空度 ( $\sim 10^{-7}$  Torr) 或很纯的保护气氛，才能有效防止晶化过程中样品表面的氧化。经验表明，极易发生的稀土元素的氧化过程往往会伴随软磁性相  $\alpha$ -Fe 的析出，必须给予足够的重视。经高速加热晶化的样品，在  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  附近相当宽的成分范围内均能获得室温下 (1.5—

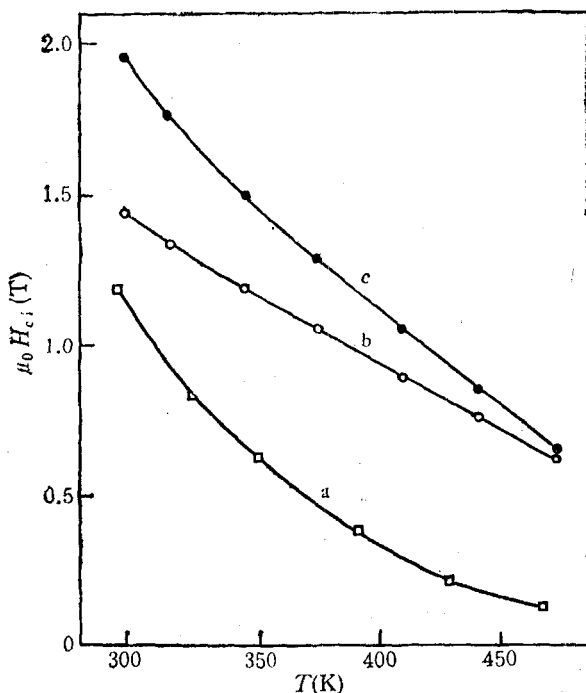


图6 三种成分相近，制备方法不同的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  样品的内禀矫顽力随温度的变化

- 粉末烧结样品； ● 控速急冷样品； ● 完全非晶晶化样品

2)T 的内禀矫顽力<sup>[9]</sup>。样品的微观结构与升温速率及内禀矫顽力的关系正在研究中。值得提出的是，图6表示出三种成分相近的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  合金在室温以上时的内禀矫顽力随温度的变化情况。其中粉末烧结样品(曲线 a)的数据引自文献[10]，其成分为  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 。曲线 b 为我们测量的 GM 公司商售控速冷却 MQI 样品的情况，曲线 c 为我们制备的完全非晶晶化样品的情况，其成分和 MQI 非常接近。

### 三、关于 NdFeB 型永磁合金高矫顽力及其温度依赖性物理机理的几点讨论

对于粉末烧结的材料来说，目前认识已比较一致，其高矫顽力来源于对反磁化核生长的阻滞。烧结磁体的平均晶粒尺度的数量级为  $1 \mu\text{m}$ ，大于此材料形成单畴颗粒的临界半径 ( $\approx 0.2 \mu\text{m}$ )<sup>[11]</sup>。在磁畴观察中也清楚地看到了多畴结构。其最有力的证据是这类样品从热退磁状态开始就具有很高的弱场磁导率，且其矫顽力强烈依赖于最大磁化场的大小<sup>[12]</sup>。在足够大的磁化场磁化后所出现的内禀矫顽力往往远大于此磁化场值。这些特征表明，在热退磁以后，晶粒内部畴壁能够比较容易地移动，反向磁化的磁畴很快缩小为反磁化核。随着最大磁化场的增大，反磁化核尺寸不断缩小，数目不断减少，将对反磁化核生长的阻滞越来越大，从而使矫顽力很快增大。当然在反磁化核生长起决定作用的情况下，仍然需要有足够强的畴壁钉扎点，否则整块样品中个别反核生长特别容易的薄弱区域将导致整块样品在较低磁场下反磁化。粉末烧结样品中的钉扎点通常认为是在晶粒边界处析出的富 Nd 面心立方非磁性相，它的存在对高  $H_c$  的形成是至关重要的。不论是粉末烧结或急冷的 Nd-Fe-B 材料，要得到很高的矫顽力，含 Nd 量必须比  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相中的 Nd/Fe 比率稍多。这一方面说明在 NdFeB 样品的制备过程中，Nd 的氧化极易发生。在成品中的实际含 Nd 量将略少于配方时的投量。更重要的是必须由过量的 Nd 来形成必要的富 Nd 相钉扎点。另一方面，由于 Nd 不足而引

起  $\alpha$ -Fe 的游离析出, 显然对材料的硬磁性极为不利。

对急冷的 Nd-Fe-B 型合金来说, 其磁硬化机理也已有不少工作。如 GM 研究实验室的 R. K. Mishra<sup>[13]</sup> 对成分为  $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{81}\text{B}_{5.5}$  的控速急冷合金用透射电镜、选区电子衍射及能散 X 射线谱等进行了系统的研究。其主要结论为: 相应于最佳淬速的材料为一种两相材料, 其中尺寸为 20—30 nm 的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒被厚度为 1—2 nm 的富 Nd 缺 B 的非晶相包围。这种富 Nd 非晶非磁性薄层在畴壁钉扎中起关键作用。在淬速过慢的材料中, 其晶粒尺寸增大到 100 nm 以上, 虽然晶界仍有富 Nd 相提供钉扎, 但晶界面积对晶粒体积之比值下降, 因而矫顽力降低。在淬速过快的材料中, 不存在这种非晶薄层的钉扎位置, 使这类材料的矫顽力降得很低。Mishra 并用改装了劳伦兹极头的透射电镜观察了样品的单畴颗粒的直径上限为 150 nm。他认为, 即使晶粒尺寸远小于此值(如小到 20—30 nm), 由于相邻晶粒磁化的相互作用, 也会形成包含一个以上晶粒的磁畴。这类磁畴的畴壁被钉扎在这些晶粒的外部边界上。Mishra 的最终结论为: 急冷和粉末烧结 Nd-Fe-B 材料其矫顽力机制是类似的; 但有一重要区别, 在急冷样品中, 由于晶粒尺寸小, 使反磁化核的形成相对地容易(晶粒边界处退磁场更强), 而另一方面由于材料中极佳的两相显微结构, 使钉扎更为有效。

Mishra 的工作无疑是非常深入细致的, 但仍有一些有兴趣的问题值得进一步探讨。例如, 完全非晶并以很高的加热速率晶化的材料, 与成分相同并以最佳冷却速率控速冷却的材料相比, 内禀矫顽力又有明显提高, 对两者显微结构的比较, 显然会给我们提供重要启示。对于淬速过快引起矫顽力迅速下降的原因, 到底是由于晶粒过小引起的效应, 或是由于淬速过快而来不及生成富 Nd 非晶薄层钉扎中心, 还是由于晶化不完全而残留少量极为有害的软磁性非晶相, 都还不十分清楚。不过, 对 J. J. Croat 等人早先关于淬速过快矫顽力下降是出现超顺

磁性<sup>[4]</sup>的分析已明显认为不妥。再如, 图 6 所示的成分相近的三种不同工艺的样品其  $H_{ci}$ - $T$  依赖关系的物理机制也尚未得到圆满的解释。按矫顽力的反磁化畴成核理论,  $H_{ci}$  应与成核场密切相关, 其温度依赖性应与样品的  $\frac{K_1}{M_s}$  成

比例, 但是, 实验观察到的  $H_{ci}$ - $T$  依赖关系和这一事实有明显分歧<sup>[4]</sup>, 若干作者考虑了相邻晶粒边界处的散磁场的作用<sup>[10]</sup>, 并假定样品中存在着磁性较软的区域<sup>[11]</sup>后, 对这一现象作出了解释, 可是仍不够满意。按照我们的实验结果, 似乎必须将热激发过程对反磁化核生成的影响考虑进去, 虽然室温下分子热运动能和一个磁畴在磁场中的静磁能比起来小得很多, 但当反磁化核形成初期, 反磁化核的体积很小时, 热激发作用就不能忽视。

总之, 急冷 Nd-Fe-B 型永磁合金的深入研究, 包括控速冷却及完全非晶晶化等不同方法的研究, 对全面开发第三代稀土永磁合金来说, 具有重要的实际意义。其工艺特征和产品的特征可以和粉末烧结工艺相辅相成。例如, 在运用急冷工艺时, 可以对材料的显微结构进行有效的控制, 急冷材料的加工性能可得到改善。此外, 在急冷过程中往往会产生平衡态操作中不会出现的亚稳相, 这些亚稳相的研究和利用常引起人们很大的兴趣。同时对急冷材料磁硬化机理的研究也将从对比的角度进一步丰富高矫顽力理论的研究领域。

- [1] 李国栋, 物理, 13-11(1984), 封3.
- [2] 何文望, 物理, 14(1985), 587.
- [3] 黄美清、王震西, 物理, 16(1987), 17.
- [4] J. J. Croat et al., *Appl. Phys. Lett.*, 44(1984), 148.
- [5] R. W. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 46(1985), 790.
- [6] Guo-hua Tu et al., *J. Appl. Phys.*, 63(1988), 3330.
- [7] 郭贻诚、王震西主编, 非晶态物理学, 科学出版社, (1984), 126.
- [8] J. J. Becker, *J. Appl. Phys.*, 55(1984), 2667.
- [9] G. H. Tu et al., *J. Appl. Phys.*, 64(1988), 5552.
- [10] M. Sagawa et al., *J. Appl. Phys.*, 61(1987), 3559.
- [11] K. D. Durst and H. Kronmüller, *J. Magn. Magn. Mater.*, 59(1986), 86.

(下转第 677 页)