

文章编号: 1674-9669(2016)02-0135-05  
DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2016.02.024

# 烧结温度对 $\text{Nd}_{24.38}\text{Ce}_{0.52}\text{Gd}_{6.65}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{TM}_{1.76}\text{B}_{0.95}$ 磁体组织与性能的影响

彭光怀, 杜西龙, 郭华彬, 邱世涛

(赣南师范学院化学化工学院, 江西 赣州 341000)

**摘要:**采用双合金法制备  $\text{Nd}_{24.38}\text{Ce}_{0.52}\text{Gd}_{6.65}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{TM}_{1.76}\text{B}_{0.95}$  (质量分数, %) 永磁体, 通过扫描电镜及能谱、AMT-4 磁测试仪、电子万能力学试验机等手段研究烧结温度对磁体组织和性能的影响。结果表明: 随烧结温度从 1 060 °C 升高到 1 100 °C, 在烧结温度为 1 080 °C 时, 晶粒均匀且结合致密, 富稀土相分布均匀, 能获得较好的组织形态; 富稀土相中稀土总含量从 84.98 % 增加到 98.04 %, 烧结过程中钕从主相显著扩散到富稀土相; 磁体剩磁  $B_r$ 、矫顽力  $H_{cj}$ 、磁能积  $(BH)_{\text{max}}$  先升后降, 在 1 080 °C 烧结时获得较好的磁性能, 分别为 1.22 T、964 kA/m 和 293 kJ/m<sup>3</sup>, 同时磁体抗弯强度也达到最大值为 257 MPa。

**关键词:** 烧结温度; 钕; 微观组织; 磁性能; 抗弯强度

**中图分类号:** TF845; TG146.45 **文献标志码:** A

## Effect of sintering temperature on microstructure and properties of $\text{Nd}_{24.38}\text{Ce}_{0.52}\text{Gd}_{6.65}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{TM}_{1.76}\text{B}_{0.95}$ magnet

PENG Guanghuai, DU Xilong, GUO Huabin, QIU Shitao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:**  $\text{Nd}_{24.38}\text{Ce}_{0.52}\text{Gd}_{6.65}\text{Fe}_{\text{balance}}\text{TM}_{2.18}\text{B}_{0.95}$  (mass fraction, %) permanent magnets were prepared using dual-alloy technology. The effect of sintering temperature on the microstructure and properties of the magnets was probed by scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometer, AMT-4 magnetic tester and electronic universal mechanical testing machine. The sintering temperature applied in the article ranged from 1 060 °C to 1 100 °C. The results show that when the sintering temperature is 1 080 °C, the best microstructure of the magnets is obtained with uniform and tight grains and even-distributed Re-rich phase; with the sintering temperature rising from 1 060 °C to 1 100 °C, the content of Re in Re-rich phase rapidly increases from 84.98 % up to 98.04 % and the diffusion of Ce from the main phase to the Re-rich phase is greatly improved during the sintering process; magnetic remanence ( $B_r$ ), coercivity ( $H_{cj}$ ), and maximum energy product  $[(BH)_{\text{max}}]$  of the magnets raise first and then decrease as the increase of sintering temperature; when sintered at 1 080 °C, the magnets exhibits the best properties, with  $B_r$  of 1.22 T,  $H_{cj}$  of 964 kA/m and  $(BH)_{\text{max}}$  of 293 kJ/m<sup>3</sup>, along with the maximum bending strength of 257 MPa.

**Keywords:** sintering temperature; cerium; microstructure; magnetic property; bending strength

收稿日期: 2015-10-02

基金项目: 江西省教育厅科技项目 (GJJ13656)

通信作者: 彭光怀 (1974- ), 男, 副教授, 主要从事稀土合金材料方向研究, E-mail: 274632016@qq.com.

钕铁硼在民用与军事领域均有非常广泛的用途,正在推动计算机硬盘、核磁共振成像、电动车、风力发电、工业永磁电机、消费电子、磁力机械、磁悬浮及传动等高新技术迅猛发展<sup>[1-4]</sup>。近年来,随着钕铁硼永磁材料需求及产能不断扩大,导致钕铁硼使用的 Nd、Pr 等稀土元素消耗量增加而价格相对较高;而稀土配分相对丰富的 La、Ce 等却大量积压且价格低廉,因此,为降低成本,采用一定比例的 La、Ce、Gd、Y 部分取代 Pr、Nd 等元素,以制备低成本高性能的烧结钕铁硼磁体,已成为研究人员与企业的一个重要技术思路,并已取得一定的成效<sup>[5-9]</sup>。

钕铁硼的磁学性能及力学性能参数对磁体组织非常敏感,而磁体的成分、制备工艺及其参数对磁体的显微组织结构均有重要影响<sup>[10-11]</sup>。钕铁硼压制胚体的组织致密化过程一般包含一次烧结,两次回火。两次回火主要是为了改善磁体富稀土相的分布、提高磁体的矫顽力,而烧结则决定了钕铁硼坯体的烧结密度、液相量等,因而在永磁材料的制备过程中起着至关重要的作用<sup>[11]</sup>。当钕铁硼的成分不同,或同一成分磁体由于采用的生产工艺不同,如单合金法、双合金法、双主相合金法,或者成分与工艺相同的情况下,铸片的柱状晶大小有差异,都需要烧结工艺做相应的调整,否则可致其磁性能相差几倍。

本实验采用双合金法,研究烧结温度对  $\text{Nd}_{24.38}\text{Ce}_{0.52}\text{Gd}_{6.65}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{TM}_{1.76}\text{B}_{0.95}$  (质量分数,%) 磁体微观组织、磁性能、抗弯强度的影响,以期为低成本烧结钕铁硼磁体的研制提供一定的参考依据。

## 1 实 验

采用双合金法,将 Ce、Gd 配料在主相合金中,分别速凝主相、辅相合金铸片,主相合金成分为  $\text{Nd}_{21.45}\text{Ce}_{0.55}\text{Gd}_7\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{TM}_{0.8}\text{B}_1$  (质量分数,%,下同), $\text{TM}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Nb}, \text{Al}$ , 辅相合金成分为  $\text{Nd}_{80}\text{TM}_{20}$ ,  $\text{TM}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Nb}, \text{Al}$ ; 原料采用国内工业生产烧结钕铁硼通用的原材料: Nd (纯度>99.5%)、Gd-Fe 合金 (Gd:73%)、Nb-Fe (Nb:65%)、B-Fe 合金 (B:19.35%), Cu、Co、Al (纯度>99.5%); 每次试验投料量为 150 kg。主、辅相合金铸片经氢破、气流磨制粉得  $D_{50}$  为 4  $\mu\text{m}$  粉末,后按 95%:5% 比例充分混合,压制、烧结、回火得最终磁体,成分为  $\text{Nd}_{24.38}\text{Ce}_{0.52}\text{Gd}_{6.65}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{TM}_{1.76}\text{B}_{0.95}$ , 其中  $\text{TM}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Nb}$ 。烧结制度为 1 060  $^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$ , 1 080  $^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$ , 1 100  $^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$ , 回火制度为两级回火: 900  $^{\circ}\text{C}\times 3\text{ h}+510\text{ }^{\circ}\text{C}\times 6\text{ h}$ 。

采用德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪测

试磁体 XRD 图谱,  $\lambda\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  为 0.154 184 nm, 测试的磁体表面与充磁方向垂直, 依据阿基米德原理测试磁体密度, 采用 AMT-4 型磁测仪测量磁体磁性能, FEI450 环境扫描电镜及能谱分析磁体微观组织及成分, 扫描电压 25 kV, 采用三点弯曲法在 WDW-200 型电子万能力学试验机上测量试样抗弯强度, 3 组试样取平均值, 试样尺寸为 5 mm  $\times$  7 mm  $\times$  35 mm ( $\downarrow$  为充磁方向), 测量跨距为  $L_s=25\text{ mm}$ , 加载速度为 0.05 mm/min, 加载方向与试样的磁取向方向垂直。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁体的 XRD 分析

图 1 所示为与充磁方向垂直的磁体表面的 XRD 图谱。理想状态下磁体晶粒 C 轴应与充磁方向一致, 但往往烧结磁体部分晶粒的 C 轴与充磁方向有一定的偏差, 这就使 (105) 晶面出现较强的衍射峰, (105) 晶面与 (006) 晶面衍射峰的强度比值可以用来描述磁取向的程度, 比值越小意味着更好的磁取向<sup>[12-13]</sup>。从图 1 中可以看出, 当烧结温度为 1 060  $^{\circ}\text{C}$  时, (006) 晶面衍射峰的强度显著大于 (105) 晶面, 随烧结温度增加, (105) 晶面衍射强度逐步增加, 当烧结温度为 1 100  $^{\circ}\text{C}$  时, (105) 晶面衍射峰的强度已经大于 (006) 晶面, 说明磁取向变差, 这与文献[12]的研究结果是一致的。烧结过程中, 辅相易溶解在烧结液相中并被主相吸收; 烧结温度越高, 液相量越大, 且液相黏度降低, 液体对主相颗粒的约束力将减小, 使磁体颗粒发生旋转, 致使取向度降低。同时还可以看出, 当烧结温度为 1 100  $^{\circ}\text{C}$  时, 衍射峰强度明显增加, 更明锐, 说明磁体晶粒有长大的现象。

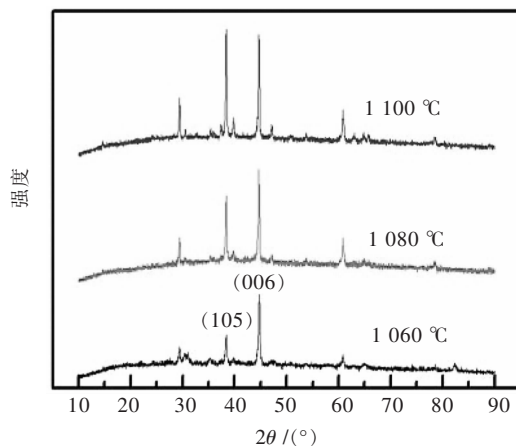


图 1 在 1 060  $^{\circ}\text{C}$ , 1 080  $^{\circ}\text{C}$ , 1 100  $^{\circ}\text{C}$  烧结条件下的磁体 XRD 谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of magnets sintered at 1 060  $^{\circ}\text{C}$ , 1 080  $^{\circ}\text{C}$ , 1 100  $^{\circ}\text{C}$

2.2 烧结温度对磁体显微组织的影响

图 2、图 3 所示分别为烧结温度为 1 060 ℃, 1 080 ℃,1 100 ℃ 的最终磁体背散射电子像和能谱分析.

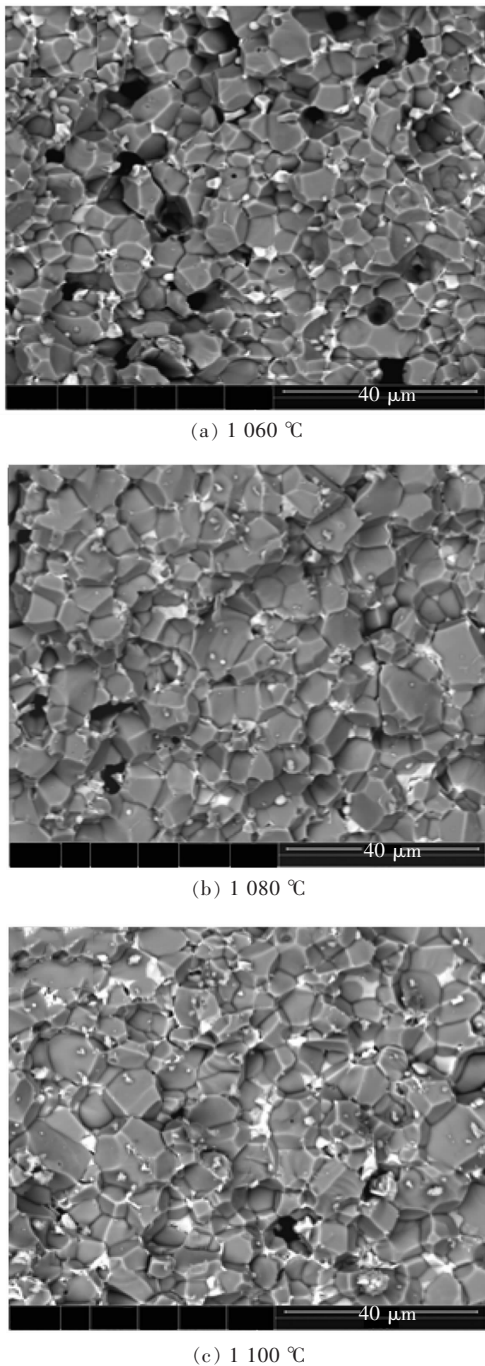
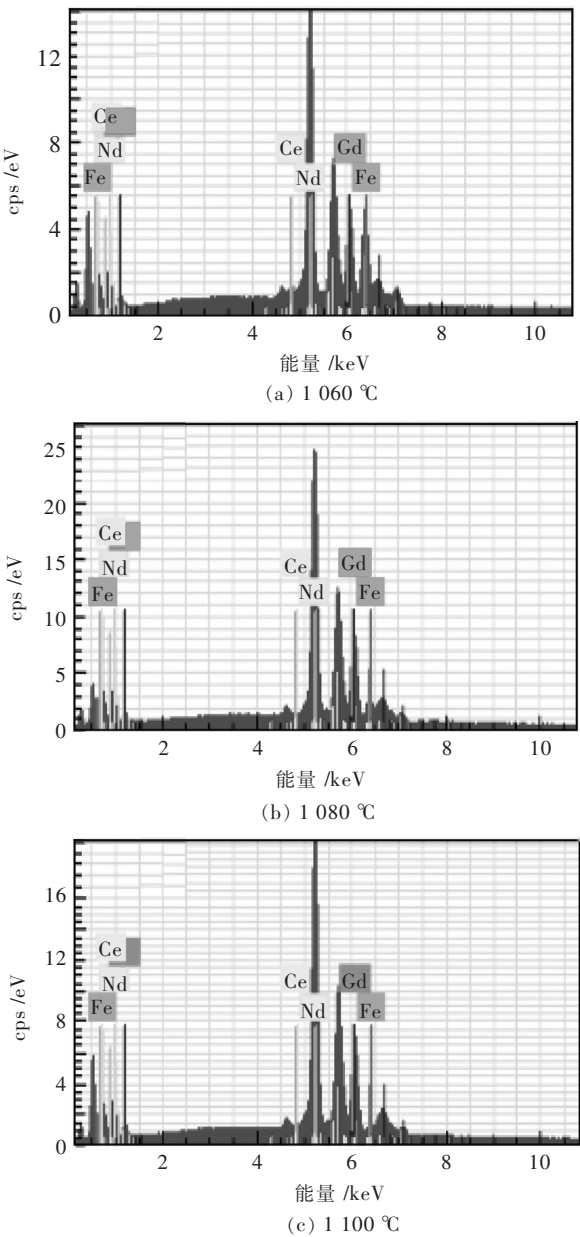


图 2 在不同温度下烧结磁体的背散射电子像  
Fig. 2 Backscattered electron images of magnets sintered at different temperature

从图 2 可以看出,灰色区域为 RE<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 主相晶粒,亮白色区域为辅相即富稀土相,富稀土相呈点状、薄层分布在主相晶粒晶界上,然而更明显的是以团块状聚集晶界交隅处. 当烧结温度为 1 060 ℃



烧结温度 /℃	元素含量 /(质量分数,%)			
	FeK	NdL	GdL	CeL
1 060	15.02	66.73	13.19	5.07
1 080	4.75	77.65	13.88	3.72
1 100	1.96	78.37	15.71	3.97

图 3 在不同温度下烧结磁体中富稀土相能谱分析结果  
Fig. 3 EDS results of the RE-rich phase in magnets sintered at different temperature

时(图 2(a)),磁体有较多的孔洞,同时富稀土相较多地呈团块状分布在主相晶粒交隅处;随烧结温度升高到 1 080 ℃时(图 2(b)),磁体孔洞大幅减少,晶粒大小均匀且结合致密,团块状富稀土相变小而扁平,且数量大幅降低,晶界均匀地分布了薄层富稀土相;当烧结温度进一步升高到 1 100 ℃时(图 2(c)),晶粒出现局部长大现象,团块状富稀土相又变得粗大且



不均匀. 实验结果符合烧结原理<sup>[14-15]</sup>, 即烧结温度提高加剧了钕铁硼的液相烧结, 产生更多的液态富稀土相, 同时其黏度降低, 这有利于改善富稀土相在主相晶粒周围的均匀分布, 加速烧结而使压制坯体致密化, 但烧结温度过高使液态富稀土相过多, 黏度太小则易使富稀土相出现偏聚以及晶粒长大的不良后果, 这与 XRD 分析结果是一致的.

从图 3 中可知, 富稀土相随着烧结温度提高, 富稀土相中的铁含量从 15.02 % 迅速降低到 1.96 %, 相应地稀土总含量从 84.98 % 增加到 98.04 %; 虽然钕、钐的含量相应增加, 但通过计算钕、钐占稀土总含量的百分比变化很小, 然而铈含量占稀土总含量的百分比却随之降低. 钕铁硼双合金法主相的稀土含量较单合金法少, 但仍然高于  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  正分成分, 根据钕铁硼烧结原理<sup>[1]</sup>, 烧结温度高于 T1 相与富稀土相两相的共晶温度, 提高烧结温度, 将使主相中多余的稀土扩散到富稀土相中, 同时辅相中的 Fe 向主相扩散生成  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . 实验中富稀土相的铁设计成分为 20 %, 与 EDS 分析结果对比, 升高烧结温度促进铁向主相扩散生成  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , 获得更多的主相, 这将有利于磁性能的提高; 烧结温度为 1 060 °C 时, 富稀土相中出现了 5.07 % 的铈, 而实验中辅相合金的配料成分并不含铈, 说明烧结中发生了铈从主相扩散到晶界富稀土相的过程, 这一现象与文献<sup>[16]</sup>结果是一致的, 这可能与  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  极难形成有关<sup>[17]</sup>, 然而烧结温度升高到 1 080 °C, 辅相中的铈占稀土总含量的百分比显著降低, 则说明高温有利于  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的形成.

### 2.3 烧结温度对磁体性能的影响

表 1 所列各烧结温度下的磁体密度、抗弯强度、磁性能. 从表 1 可知, 磁体密度随烧结温度的升高而增加, 烧结温度为 1 080 °C 时磁体密度为 7.52 g/cm<sup>3</sup>, 接近磁体的理论密度, 而后再提高烧结温度则密度增加甚小, 这与图 1 背散射电子图像的分析结果一致的, 升高烧结温度, 促进了液相烧结, 提高了原子扩散能力以及烧结反应速度而获得致密烧结体. 当烧结温度为 1 080 °C, 磁体抗弯强度达到最大值, 为

257 MPa. 较低温度 (1 060 °C) 烧结时, 从图 2(a) 显示烧结不充分, 磁体空洞较多, 主相颗粒的键联不足, 密度也较小, 所以磁体抗弯强度低, 而烧结温度为 1 100 °C 时, 图 2(c) 显示磁体晶粒出现局部长大现象, 作为脆性相<sup>[18-19]</sup>的富稀土相粗大、不均匀使磁体在受到弯曲载荷时容易出现应力集中, 降低了磁体的抗弯强度.

磁体在烧结温度为 1 080 °C 时剩磁、矫顽力和磁能积均达到最大值, 为 1.22 T、964 kA/m 和 293 kJ/m<sup>3</sup>. 这是因为在烧结温度较低时, 烧结磁体不致密, 单位体积内主相所占的体积分数少, 从而导致磁体的剩磁较低; 而当烧结温度过高, 液相量产生过快过多, 同时黏度降低, 液相的表面张力约束主相颗粒的能力下降, 受重力作用而发生转动, 磁取向度降低而导致剩磁降低. 根据文献<sup>[20-21]</sup>理论, 均匀的富稀土相分布使得主相晶粒边界散磁场减弱, 磁去耦作用增强, 有利于提高磁体的矫顽力, 同时细小且均匀晶粒也有利于提高磁体矫顽力, 从图 2 的分析可知 1 080 °C 烧结较 1 060 °C、1 100 °C 的磁体微观组织更有利于获得高矫顽力及剩磁, 因而磁体在 1 080 °C 烧结时能获得较好的综合磁性能.

## 3 结 论

1)  $\text{Nd}_{24.38}\text{Ce}_{0.52}\text{Gd}_{6.65}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{TM}_{2.18}\text{B}_{0.95}$  磁体的烧结温度从 1 060 °C 升高到 1 100 °C, 磁取向度降低; 在烧结温度为 1 080 °C 时获得了较优的组织形态, 此时磁体孔洞少, 晶粒均匀且结合致密, 团块状富稀土相数量最少, 晶界均匀地分布了薄层富稀土相;

2) 随着烧结温度从 1 060 °C 升高到 1 100 °C, 富稀土相中铁含量从 15.02 % 迅速降低到 1.96 %, 相应地稀土总含量从 84.98 % 增加到 98.04 %, 升高烧结温度促进了铁从富稀土相向主相扩散以及稀土元素从主相向富稀土相扩散, 特别是铈从主相扩散到富稀土相显著;

3) 磁体在 1 080 °C 烧结时能获得较好的综合磁性能, 分别为 1.22 T、964 kA/m 和 293 kJ/m<sup>3</sup>; 同时磁体抗弯强度也达到最大值为 257 MPa.

### 参考文献:

- [1] MATSUURA Y. Recent development of Nd-Fe-B sintered magnets and their applications[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 303(2): 344-347.
- [2] CHRISTMANN P. A forward look into rare earth supply and demand: A role for sedimentary phosphate Deposits[J]. Procedia En-

表 1 各烧结温度下磁体的性能

Table 1 magnets properties with different sintered temperature

烧结温度 /°C	密度 /(g·cm <sup>-3</sup> )	抗弯强度 /MPa	剩磁 /T	矫顽力 /(kA·m <sup>-1</sup> )	最大磁能积 /(kJ·m <sup>-3</sup> )
1 060	6.92	214	1.12	880	221
1 080	7.52	257	1.22	964	293
1 100	7.56	237	1.21	902	291

- gineering, 2014, 83: 19–26.
- [3] CHARALAMPIDES G, VATALIS K I, APOSTOLOS B, et al. Rare earth elements: industrial applications and economic dependency of Europe[J]. *Procedia Economics and Finance*, 2015, 24: 126–135.
- [4] MASSARI S, RUBERTI M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies[J]. *Resources Policy*, 2013, 38(1): 36–43.
- [5] AHMAD Z, YAN M, TAO S, et al. Effects of gadolinium and silicon substitution on magnetic properties and microstructure of Nd–Fe–B–Nb bulk nano composite magnets[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 378(2): 558–564.
- [6] WANG X C, ZHU M G, LI W, et al. Effects of the ingot phase transition on microstructure and magnetic properties of CeNdFeB melt-spun ribbons[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2015, 476(11): 150–153.
- [7] HUSSAINA M, LIUA J, ZHAO L Z, et al. Composition related magnetic properties and coercivity mechanism for melt spun  $[(\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x]_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$  (RE=Nd or Dy) nanocomposite alloys[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, 339(2): 26–31.
- [8] YAN W L, YAN S H, YU D B, et al. Influence of gadolinium on microstructure and magnetic properties of sintered NdGdFeB magnets[J]. *Journal of Rare Earths*, 2012, 30(2): 133–135.
- [9] LIU X B, ALTOUNIAN Z, HUANG M D, et al. The partitioning of La and Y in Nd–Fe–B magnets: A first-principles study[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 549(2): 366–369.
- [10] LIU X Y, HU L X, LI Y P, et al. Grain texture, Nd content and processing condition effects on magnetic properties of Nd–Fe–B composite magnets[J]. *Modern Physics Letters B*, 2013, 27(19): 1–8.
- [11] 周寿增,董清飞,高学绪.烧结钕铁硼稀土永磁材料与技术[M]. 1 版. 北京:冶金工业出版社,2011.
- [12] ZHU M G, LI W, WANG J D, et al. Influence of Ce content on the rectangularity of demagnetization curves and magnetic properties of Re–Fe–B magnets sintered by double main phase alloy method[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2014, 50(1): 1000104.
- [13] TAKEZAWA M, AIBA K, YASUDA H, et al. Effect of Nd-rich phase on c-axis orientation of Nd–Fe–B melt-spun magnet and its domain structure[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 310(2): 2572–2574.
- [14] 朱明钢,李岫梅,郭永权,等.(DyNd)(FeAl)B 速凝薄带的热处理对磁体的性能和微结构的影响[J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(4):397–400.
- [15] 阮建明,黄培云.粉末冶金原理[M]. 北京:机械工业出版社,2012.
- [16] LI Z, LIU W Q, ZHA S S, et al. Effects of Ce substitution on the microstructures and intrinsic magnetic properties of Nd–Fe–B alloy[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 393(11): 551–554.
- [17] LI Z B, SHEN B G, ZHANG M, et al. Substitution of Ce for Nd in preparing  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  nanocrystalline magnets [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 628(5): 325–328.
- [18] LI Y F, ZHU M G, LI A H, et al. Relationship between controllable preparation and microstructure of NdFeB sintered magnets[J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32(7): 628–632.
- [19] HU Z H, QU H J, ZHAO J Q, et al. Effect of sintering process on the magnetic and mechanical properties of sintered Nd–Fe–B magnets[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 368(11): 54–58.
- [20] SEPEHRI-AMIN H, OHKUBO T, HONO K. The mechanism of coercivity enhancement by the grainboundary diffusion process of NdFeB sintered magnets[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(6): 1982–1990.
- [21] 朱明刚,方以坤,李卫. 高性能 Nd–Fe–B 复合永磁材料微磁结构与矫顽力机制[J]. *中国材料进展*, 2013, 32(2):65–73.