

粉末流动性和添加润滑剂对烧结钕铁硼磁体取向度和磁性能的影响*

高汝伟¹ 王标^{1,2} 刘汉强¹ 韩广兵¹ 白岗¹ 孙艳¹ 刘涛¹

1. 山东大学物理与微电子学院, 济南 250100; 2. 烟台首钢磁性材料股份有限公司, 烟台 265500

摘要 采用急冷铸片(SC)、氢破碎(HD)和气流磨(JM)工艺制备烧结钕铁硼磁体的磁粉, 研究了粉末流动性及添加润滑剂对磁体取向度和硬磁性能的影响. 结果表明: 影响松装状态磁粉流动性的主要因素是粉末颗粒的磁团聚, 影响密实磁粉流动性的主要因素是粉末颗粒间的摩擦力. 添加适量的润滑剂可以防止粉末颗粒团聚, 明显地减小粉末摩擦力, 改善流动性, 提高磁体的取向度、剩磁与磁能积. 采用添加润滑剂和脉冲磁场取向橡皮模等静压制成型工艺, 批量生产的烧结钕铁硼磁体性能达到: $B_r=1.457\text{ T}$, $J_H=1148\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_{\max}=408\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$.

关键词 烧结钕铁硼磁体 粉末流动性 取向度 润滑剂 剩磁

钕铁硼磁体的理论磁能积可达到 $512\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ [1], 自1983年问世以来成为综合硬磁性能最高、发展最快的一类稀土永磁材料, 称为第三代稀土永磁材料. 虽然有报道称: 纳米复合永磁材料的理论磁能积可以达到 $1\text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ [2]. 但是实验研究结果表明: 尽管纳米复合永磁材料的剩磁增强效应很明显, 但由于矫顽力太低, 其磁能积远低于理论预期值, 还不到烧结钕铁硼磁体磁能积的1/2. 可以预料, 目前及今后若干年内, 钕铁硼磁体的硬磁性能仍居于永磁材料之首位. 目前烧结钕铁硼磁体的实际性能与其理论极限值还有一定的差距. 许多磁性材料工作者致力于提高钕铁硼磁体性能的研究. 国际上烧结钕铁硼磁体磁能积的实验室水平已达到 $445\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ [3], 工业化批量生产的烧结钕铁硼磁体的磁能积也达到了 $398\text{--}414\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$. 我国目前工业生产与国际先进水平还有一些差距. 材料的磁能积取决于剩磁和矫顽力, 在矫顽力足够高的条件下, 提高磁体剩磁是制备高性能钕铁硼磁体的关键因素. 剩磁主要由

材料的饱和磁化强度、取向度和密度决定. 要获得高的饱和磁化强度, 需要在满足一定比例的富Nd相, 保证矫顽力足够高的前提下, 尽量提高铁磁性相体积分数, 使其接近2:14:1相的正成分. 采用急冷铸片(strip casting, SC)工艺可以提高铁磁性相体积分数, 从而提高饱和磁化强度[4,5]. 要提高磁体的取向度, 可以采取多种方法. 调整SC工艺条件, 制备细小、结构均匀的合金薄片可以提高取向度[6,7], 磁粉压型时的流动性是影响取向度的关键因素. 本文采用新的钕铁硼磁体的制粉和烧结工艺, 就粉末流动性和添加润滑剂对粉末流动性与取向度的影响进行了重点研究. 通过对比在粉末中是否添加润滑剂和不同添加量对磁体取向度、剩磁和其他硬磁性能的影响, 确定润滑剂的最佳添加量. 采用添加适量润滑剂和脉冲磁场橡皮模等静压成型工艺, 工业批量生产出磁能积达到 $408\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 的烧结钕铁硼磁体.

2005-09-15 收稿, 2005-11-15 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 50371046)和高等学校博士点基金(20040422012)资助项目

E-mail: gaorwbox@sdu.edu.cn

1 实验

合金标称成分为 $(\text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tb})_{12.8}(\text{Fe}, \text{M})_{80.7}$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Co}$) $\text{B}_{6.5}$ (原子百分比). 为提高硬磁性相的内禀磁性、改善晶粒微结构以提高磁体的硬磁性能, 用部分 Dy, Tb 替代 Nd, 用部分 Ga, Cu, Al, Co 元素替代 Fe. 原料采用工业生产的稀土金属钕及镝, 工业硼铁及纯度为 99.9% 的纯铁. 由中频感应炉熔炼制备母合金锭, 采用 SC 工艺制备的合金铸片的厚度约 0.3 mm, 采用氢破碎 (hydrogen decrepitation, HD) 工艺将铸片初步破碎成片状粉末, 经高压气流磨 (jet milling, JM) 制粉, 控制分级轮转速得到不同粒度的粉末. 在粉末中添加和不添加润滑剂的条件下, 分别在全自动磁场成型压机 (TDP) 及脉冲磁场取向橡皮模等静压机 (RIP) 下成型, 成型后的磁体坯块在 1020—1070 °C 温度下烧结, 然后分别在 880 及 600 °C 温度下进行两级退火热处理. 用 X 射线衍射仪分析磁体的取向度, 用扫描电子显微镜观察不同制粉工艺下毛坯块和烧结磁体的微结构. 磁体经 5 T 的脉冲磁场充磁后用 NIM-10000 H 型永磁测量仪测量退磁曲线以确定其硬磁性能.

2 结果与讨论

2.1 磁粉的流动性和取向度与粉末粒度的关系

磁粉的流动性和取向度与粉末的粒度密切相关. 采用 SC 工艺制备厚度约 0.3 mm 的铸片经 HD 工艺破碎成片状粉末后再进行气流磨制粉, 控制气流磨分级轮转速在 3500—4500 r/min 范围内变化, 得到平均粒度为 2.8—6.2 μm 的粉末, 在未添加润滑剂的条件下采用横向磁场压制成型后烧结及热处理. 图 1 给出了未添加润滑剂的不同粒度粉末制备磁体的取向度与磁粉粒度大小的关系.

图 1 表明: 磁粉中未添加润滑剂时, 在粉末粒度为 2.8—6.2 μm 的范围内, 磁体的取向度随磁粉粒度的增大而增强, 这是由于过于细小的磁粉容易产生磁团聚现象, 较小的颗粒团聚在大颗粒上, 导致粉末流动性下降, 取向困难, 取向度较低. 随粉末颗粒尺寸增加, 磁团聚现象减轻, 磁粉的流动性和取向度增

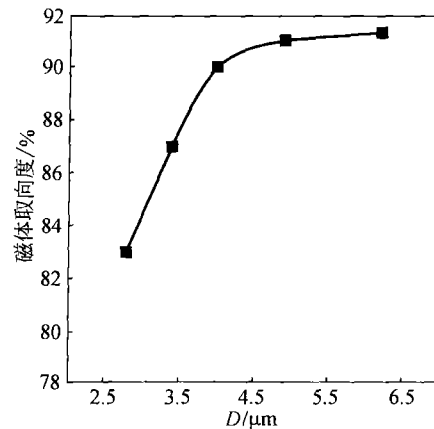


图 1 磁体取向度与平均粉末粒度 D 的关系

加. 当粒度为 4.9 μm 时取向度达到 91%, 粒度再增大时取向度没有进一步改善. 这是由于过大的粉末颗粒为多晶多畴结构, 颗粒内可能存在易磁化方向不同的磁畴, 粉末颗粒内磁矩的非理想取向使磁体的取向度不会再随颗粒尺寸的增加而提高.

2.2 添加润滑剂对取向度和永磁性能的影响

采用 SC 工艺制备的粉末呈片状结构, 比机械破碎方式生产的椭球状磁粉之间的摩擦力大, 使粉末流动性降低. 为了研究磁粉颗粒间的摩擦力对磁粉的流动性和取向度的影响, 我们进行了添加润滑剂的实验. 由于合金铸片主相晶粒层的厚度为 3—5 μm , 我们采用平均粒度为 3.4 μm 的粉末, 研究磁粉颗粒间的摩擦力及添加润滑剂对取向度的影响. 粉末添加润滑剂 (记为 L) 和不添加润滑剂 (记为 N), 在横磁场 (1.5 T) 压机 (TDP) 成型 (记 NT 和 LT), 部分毛坯在 5 T 脉冲磁场取向橡皮模等静压机 (RIP) 上成型 (记为 NR 和 LR). 不同压制成型工艺制备的坯块在相同条件下烧结后磁体性能如表 1 所示.

表 1 不同工艺压制成型的烧结磁体性能

磁体代号	B_r/T	$H_c/(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$	$(BH)_{\text{max}}/(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3})$
LR	1.406	1167	388
LT	1.375	1171	362
NR	1.367	1186	353
NT	1.365	1183	352

表 1 的数据表明: 添加润滑剂的磁粉在横向磁场压机成型的毛坯, 经烧结后磁体 (LT) 的剩磁

(1.375 T)比不添加润滑剂的磁体(NT)的剩磁(1.365 T)略有提高,说明添加润滑剂可以提高粉末在横磁场压制成型时的流动性,提高取向度与剩磁,只是效果不太明显.对未添加润滑剂的磁粉采用两种不同成型方式制备的磁体(横磁场压机(TDP)NT号与脉冲磁场橡皮模等静压机(RIP)NR号磁体)的永磁性能基本相同,说明脉冲磁场取向橡皮模等静压对不添加润滑剂毛坯的取向度没有明显改善.添加润滑剂的磁粉在经过RIP成型后的磁体(LR)比其他方式成型的磁体的取向度明显上升,剩磁和磁能积显著提高.这说明由于无润滑剂的密实粉末间的摩擦力很大,脉冲磁场也不能使错取向粉末取向到磁场方向,取向度没有得到改善.添加润滑剂使粉末间的摩擦力减小,粉末颗粒的流动性及可转动性增加,在脉冲磁场作用下转到

了取向方向.由于橡皮模压机是在具有一定的密度后取向压型,这说明添加润滑剂的磁粉在达到一定密度后,仍具有较好的流动性,脉冲磁场取向橡皮模等静压可明显改善其取向度,显著提高磁性能.

图2为添加和未添加润滑剂烧结后磁体的扫描电子显微镜微观组织.可以看出,添加润滑剂的磁体明显致密(图2(a)),未添加润滑剂的磁体晶粒间仍明显存在空洞(图2(b)中的三角形空洞).未添加润滑剂的烧结磁体出现空洞是由于粉末间的摩擦力阻碍粉末的流动,出现严重的架桥现象而产生的.表1的数据和图2的资料还说明:添加润滑剂改善磁粉的流动性,经脉冲磁场取向橡皮模等静压后可使烧结磁体的密实程度提高,提高密度也有助于提高磁体的剩磁和磁能积.

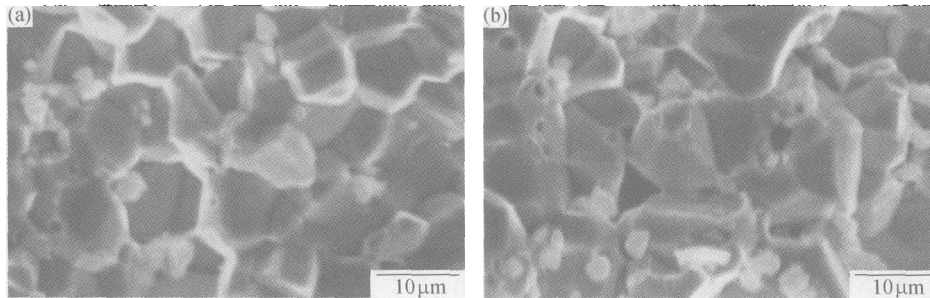


图2 烧结磁体的扫描电子显微镜图
(a) 添加润滑剂; (b) 未添加润滑剂

关于磁粉流动性和取向度的影响因素问题,存在不同的观点.我们的实验结果表明:采用SC工艺制备的磁粉在松装状态下取向度不高是由于细小的粉末颗粒磁团聚造成的.但在模压成型过程中,粉末由松装状态随压力增加逐渐变成具有一定的密度的坯块,磁粉具有较高密度时,影响粉末取向度的主要原因已不再是粉末颗粒的磁团聚,而是粉末间的摩擦力.特别是采取急冷铸片(SC)、氢破碎(HD)和气流磨工艺制备的磁粉为片状结构,粉末间的摩擦力对流动性和取向度的影响更大.添加润滑剂对克服磁团聚的效果不很明显,但是对降低具有一定密度坯块的粉末摩擦力,提高磁体取向度具有非常显著的作用.

2.3 润滑剂添加量对取向度和永磁性能的影响

粉末流动性及取向度的好坏与润滑剂的添加量有直接的关系,图3给出了粒度为3.4 μm的磁粉添加

不同量的润滑剂得到磁体的X射线衍射图谱的照片,图3(a), (b), (c)显示润滑剂添加量分别为0.02%, 0.05%, 0.10%时,磁体的(006)峰与(105)峰的比值分别为1.24, 1.37, 1.6.两个峰值强度之比值表示磁体的取向程度的高低,比值随润滑剂添加量的增加而上升,表明随润滑剂添加量的增加,磁粉的摩擦力减小,流动性增强,从而使磁体的取向度增加.

表2给出了不同润滑剂添加量($w/10^{-6}$)与磁体硬磁性能的关系.

表2 润滑剂添加量与磁体硬磁性能的关系

润滑剂量 $w/\%$	B_r/T	$H_c/$ ($kA \cdot m^{-1}$)	$(BH)_{max}/$ ($kJ \cdot m^{-3}$)	$\rho/$ ($g \cdot cm^{-3}$)	碳含量 $w/10^{-6}$
0.02	1.425	1143	397.8	7.55	146
0.05	1.447	1148	408.0	7.52	233
0.10	1.437	1156	380.8	7.36	587

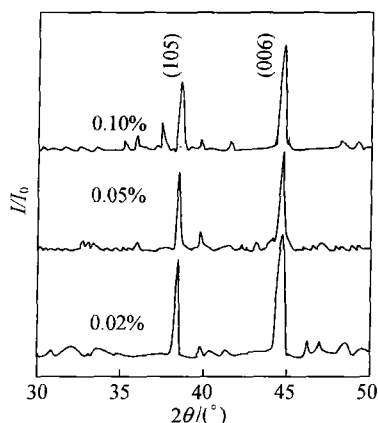


图3 添加不同量润滑剂磁粉的 X 射线衍射图谱

表 2 的数据显示: 当润滑剂的添加量由 0.02% 增加到 0.05% 时, 剩磁由 1.425 T 增加到 1.457 T, 相对增加量为 2.2%, 磁能积也有相应的增加. 适当增加添加剂的加入量可提高磁体的取向度、剩磁和磁能积. 但过多地加入润滑剂(增加到 0.10% 时), 磁体的剩磁和磁性能不再明显改善, 反而有所降低. 这是由于增加润滑剂的添加量虽然可使取向度有所提高, 但磁体中过多的润滑剂在烧结时难于完全脱出, 给真空系统带来严重负担, 导致磁体中 C 含量偏高, 烧结磁体密度降低, 使磁体的剩磁和磁能积不但没有提高, 反而下降. 在我们的实验中, 当润滑剂添加量为 0.05% 时, 可以使全部粉末充分润滑, 磁体的剩磁和综合永磁性能最好. 图 4 给出了成分配方为 $(\text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tb})_{12.8} (\text{Fe}, \text{M})_{80.7}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Co}$) $\text{B}_{6.5}$ 的合金, 采用最佳制粉、压型、烧结和热处理工艺, 工业化批量生产的烧结钕铁硼磁体的退磁曲线

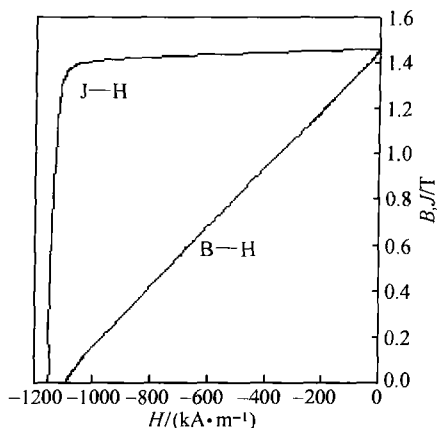


图4 最佳工艺烧结磁体的退磁曲线

线, 其最佳硬磁性能达到: $B_r = 1.457 \text{ T}$, $jH_c = 1148 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, $(BH)_{\text{max}} = 408 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$. 该性能达到了国际上高性能烧结钕铁硼磁体(N52)的指标要求.

3 结论

粉末流动性与烧结钕铁硼磁体的取向度、剩磁和磁能积密切相关. 采用急冷铸片(SC)、氢破碎(HD)和气流磨(JM)工艺制备磁粉是制备高性能烧结钕铁硼磁体的新工艺. 当磁粉密度较小时, 影响粉末流动性的主要因素是磁粉颗粒的磁团聚. 当磁粉经初步压型后密度较高时, 影响磁粉流动性的主要因素是粉末颗粒间的摩擦力. 采取 SC, HD 和 JM 工艺制备的磁粉为片状结构, 粉末间的摩擦力对流动性和取向度的影响更大. 添加润滑剂对克服磁粉团聚有影响, 只是效果不很明显, 但是对克服具有较高密度的坯块的粉末摩擦力、提高磁体取向度有非常显著的作用, 从而明显提高磁体的剩磁和磁能积. 对成分为 $(\text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tb})_{12.8} (\text{Fe}, \text{M})_{80.7}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Co}$) $\text{B}_{6.5}$ 的合金, 经 SC, HD 和 JM 工艺制备的磁粉, 采用添加适量的润滑剂和脉冲磁场橡皮模等静压压制成型工艺, 工业批量生产的烧结钕铁硼磁体性能达到: $B_r = 1.457 \text{ T}$, $jH_c = 1148 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, $(BH)_{\text{max}} = 408 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$.

参 考 文 献

- 1 Sagawa M, Fujimura S, Togawa N, et al. New materials for permanents on a base of Nd and Fe. *J Appl Phys*, 1984, 55: 2083—2086
- 2 Skomski R, Coey J M D. Nucleation field and energy product of aligned two-phase magnets—progress towards the “1 MJ/m³” magnet. *IEEE Trans on Mag*, 1993, 29(6): 2860—2864
- 3 Rodewald W, Wall B, Katter M, et al. Top Nd-Fe-B magnets with greater than 56 MGOe energy density and 9.8 kOe coercivity. *IEEE Trans on Mag*, 2002, 38: 2955—2957
- 4 KAneko Y. Highest performance of Nd-Fe-B magnet over 55 MGOe. *IEEE Trans on Mag*, 2000, 36: 3275—3278
- 5 Kopp R, Hagemann F, Hentschel L, et al. Thin-strip casting—modelling of the combined casting/metal-forming process. *J Mater Proc Tech*, 1998, 80—81: 458—462
- 6 王标, 刘汉强, 高汝伟. SC 铸片微结构对烧结 NdFeB 结构与磁性能的影响. *功能材料与器件学报*, 2004, 10(1): 37—40
- 7 Pei W L, He C S, Lian F Z, et al. Structure and magnetic properties of sintered NdFeB magnets produced by strip casting technique. *J Magen Magen Mater*, 2002, 239: 475—478