

各向异性热压稀土永磁体的热变形机制及微磁结构研究

李 卫, 朱明刚

(钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081)

[摘要] 重点研究制备工艺对各向异性热压稀土永磁体性能的影响, 探讨了热压永磁体的热变形机理和数学描述模型, 并尝试从微磁结构的角度研究各向异性纳米晶 Nd-Fe-B 磁体, 揭示纳米晶粒之间的静磁和交换耦合相互作用、磁化和反磁化、热退磁等微观机制。获得了最佳磁性能为: $H_{cj} = 1\ 157\ \text{kA/m}$, $B_r = 1.465\ \text{T}$, $(BH)_{\max} = 426\ \text{kJ/m}^3$ 纳米晶 Nd-Fe-B 磁体。

[关键词] 纳米晶 Nd-Fe-B 辐向环; 热压-热变形; 各向异性; 微磁结构

[中图分类号] TM273 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2011)10-0004-09

1 前言

热压/热变形 (HP/HD) 工艺最初用于陶瓷材料、大块非晶材料、复合材料等的制备过程。直到 20 世纪 80 年代后期, 人们才开始将热压/热变形方法用于永磁体的制备。1985 年, R W Lee 采用热变形工艺获得了变形率为 50 %、最大磁能积为 $320\ \text{kJ/m}^3$ 的各向异性磁体^[1]。1988 年, R K Mishra 等人认为 Nd-Fe-B 磁体的变形与取向源于塑性变形与晶界滑移的组合^[2]。1990 年, C D Fuerst 等人研究发现添加少量 (0.5 wt % ~ 0.8 wt %) 金属 Zn、Cu 和 Ni 粉末可以显著提高热变形磁体的矫顽力^[3]。1998 年, T Saito 等人分别采用冷压与热压的方式制备压坯磁体, 再对其进行热变形处理^[4]。但上述技术仅作为与烧结工艺并行的一种方案, 由于当时水平的限制仅局限于实验室制备, 与实现产业化相差甚远而遭到冷淡。

热压/热变形工艺能再次引起人们的高度关注, 是由于它为研究各向异性双相复合纳米晶永磁材料

开辟了新的途径。人们将高于正分比的 Nd-Fe-B 快淬带与软磁性 α -Fe 或 FeCo 相混合并进行热压/热变形, 制备出稀土平均成分低于或接近正分的复合各向异性纳米晶磁体。此外, 对于环状磁体, 早期的制备多采用拼接技术, 这种拼接磁环的非匀称性带来的误差随机性很高。鉴于此, 开发了整体烧结永磁环, 但早期的烧结永磁环不仅性能偏低, 而且在烧结和机加工过程中容易开裂, 成品率很低。随后, 开发了“辐向取向钕铁硼永磁环及其制造方法”等新技术^[5,6], 并探究了稀土永磁体力学特性各向异性的机理^[7], 给出了稀土钴基辐向永磁环断裂的物理模型。采用对顶磁场, 通过“直流+脉冲”的辐向取向成型方法, 提高了磁环的均匀性, 解决了烧结稀土永磁环易开裂的难题^[8], 满足了“神舟”系列航天飞船、“嫦娥”一号探月卫星和多种国防重点预研型号的需求。近年来, 采用热压/热变形工艺能制备出比目前的烧结磁体性能高出近 50 % 的永磁环。国内已有单位开发出高性能各向异性热压磁体、辐向磁环及设备, 并已形成产业雏形。热压磁体从根

[收稿日期] 2011-08-15

[基金项目] 国家自然科学基金重点项目 (50931001); 国家重点基础研究发展计划 973 项目 (2010CB934601); 国家高技术研究发展计划重大项目 (2010AA03A401)

[作者简介] 李 卫 (1957—), 男, 河南洛阳市人, 钢铁研究总院教授级高级工程师, 长期从事高性能金属磁性材料研究工作; E-mail: weil@cisri.com.cn

本上克服了烧结工艺的缺陷,相对于传统的粉末烧结工艺,热压工艺不受磁环或瓦尺寸的限制,具有低温、短时间的特点,是一种极具发展前景的近终成型短流程制备技术。

文章围绕热变形机制和微磁结构表征,并结合国内快淬-热压/热变形磁体产业中的关键技术所涉及的科学问题开展研究。

2 各向异性纳米晶 Nd-Fe-B 热变形机制研究

2.1 纳米晶 Nd-Fe-B 磁体热变形机制的研究现状

对于其各向异性形成机理的探讨是当前研究的热点之一,通常认为热压/热形变 Nd-Fe-B 磁体的取向机理源于晶粒边界滑移和垂直于外加应力方向各向异性晶粒长大的组合^[9-11],还有一种论点是利用溶解-析出扩散蠕变模型^[12]来描述纳米晶热变形磁体的塑性变形过程,进而揭示各向异性的形成。其蠕变本构方程可表示为

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^n \frac{\exp\left[-\frac{Q}{RT}\right]}{d^m}$$

其中, A 为取决于微观结构的常数; σ 为应力; n 为应力指数,取值范围 2~3,当纳米磁粉为快淬粉或机械合金化粉时, n 值取 3,而纳米磁粉为 HDDR 粉时, n 值取 2; Q 为过程的有效激活能; d 为晶粒度; m 为晶粒尺寸指数,取值范围 1~2; R 为摩尔气体常数; T 为绝对温度。采用溶解-析出扩散蠕变模型解释各向异性形成机理的依据是, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物沿其易磁化轴方向的杨氏模量要小于沿其难磁化轴方向的数值^[13],由此认为,在压力作用下, c 轴平行于压力方向的晶粒的总能量要低于 c 轴不沿压力方向的晶粒,更高的总能量使其活化温度降低,故在热变形过程中,同等温度下, c 轴与压力方向成一定角度的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒因具有更高的能量,更易于溶解在富 Nd 液相中。而 c 轴沿压力方向的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒沉积在富 Nd 液相中,并沿垂直压力方向长大。并认为材料的晶粒尺寸越小,其蠕变速率越高^[14,15]。当热变形温度过高时, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒在压力下的应变能减小, c 轴沿压力方向与不沿压力方向的晶粒之间的应变能差异也逐渐减小。致使 c 轴不沿压力方向的晶粒难以全部溶解于富 Nd 液相中,而是与 c 轴沿压力方向的晶粒共同存在于热变形磁体中,从而导致热变形磁体的织构会随变形温

度的升高而变差。

M Leonowicz 等人研究了 Nd 含量为 6 at % ~ 12 at % 热变形 Nd-Fe-B 磁体的织构形成情况,结果发现只有当 Nd 含量超过 12 at % 时才会显著形成织构^[16]。可见,纳米晶磁粉的 Nd 含量对于热变形磁体织构的形成起着至关重要的作用。富 Nd 晶界相的液化使得晶粒间可产生滑移,在作用于晶界面的切应力分量作用下晶粒之间可以沿晶界发生滑移,从而造成材料的变形。

实际上,多晶钕铁硼磁体的变形通常由晶粒本身的变形、晶界滑移和晶粒的转动等部分组成,研究认为,纳米晶 Nd-Fe-B 磁体织构的形成机制,应异于晶粒择优生长的观点,不仅应考虑晶粒的塑性变形、晶粒边界滑移以及晶粒边界迁移,还应考虑晶粒的转动以及再结晶过程中晶粒的择优生长。热流变过程不是蠕变过程,仅仅采用扩散-蠕变的物理模型不能很好地解释热形变过程发生的有趣现象。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物沿其易磁化轴方向的杨氏模量要小于沿其难磁化轴方向的数值,只能说明 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物沿其易磁化轴方向更容易压缩,而由此得出在压力作用下, c 轴平行于压力方向的晶粒的总能量要低于 c 轴不沿压力方向的晶粒这样的结论是欠准确的。扩散-蠕变模型认为 c 轴与压力方向成一定角度的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒会比 c 轴沿压力方向的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒拥有更高能量,出现 c 轴垂直于压力方向的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒溶解在富 Nd 液相中,而 c 轴平行于压力方向的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒将沉积在富 Nd 液相中并沿压力(c 轴)方向长大^[12],目前没有证据确定会有这么大的能量差。笔者认为晶界滑移、晶粒的转动和再结晶过程是热流变磁体形成织构的根本原因。

2.2 流动应力与应变率、热变形温度的关系

研究采用了自主研发开发的真空感应热压炉,如图 1 所示。将 Nd-Fe-B 快淬粉装入热压模具中制备接近理论密度值的各向同性热压磁体,随后,将压坯磁体放入热变形模具中,于 650~900 °C 温度下在 0.03 MPa 氩气氛围中进行热变形。

图 2 显示了压坯磁体在热变形过程中的温度、所受压力以及高度减小量随时间的变化。当温度加热至 850 °C 时,开启上、下压头的位移程序,由于磁体已经充分软化,因而受到外加压力作用后并没有经历弹性变形阶段而直接进入弹塑性变形阶段;在典型的应力应变曲线中,弹塑性变形阶段将出现屈



图1 真空感应热压炉

Fig. 1 Photo of vacuum induction hot-pressing furnace

服平台,应力虽然不增加,应变却以恒定的应变率持续增加,磁体在保持变形抗力基本不变的情况下发生明显而均匀的塑性变形;当磁体即将填充整个模具时,变形抗力不再保持不变而是在应变硬化点(时间 $t = 250$ s)处开始增加,若使磁体应变继续增大,则必须持续增加外加应力,塑性变形抗力不断增加,试样的均匀变形阶段终止,此时磁体均匀塑性变形的抗力达到最大值,标志着热变形过程的完成,如果继续对磁体施加大于最大变形抗力的外加应力,试样将开始发生不均匀的塑性变形。

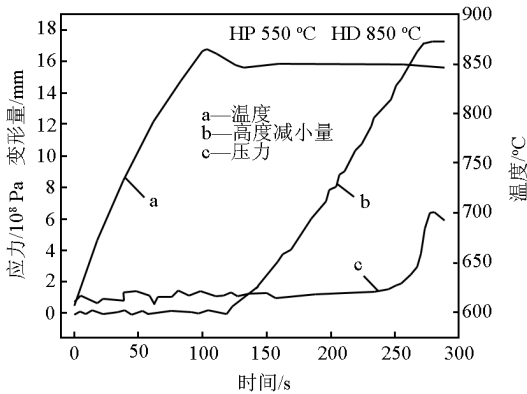


图2 热变形压力位移曲线

Fig. 2 Displacement and pressure curves of the die-upset magnets

由于纳米晶 Nd - Fe - B 磁体具有较长的弹塑性变形阶段并以较快的速度从应变硬化点达到最大值。因此,以图 2 中的弹塑性变形阶段为研究对象,以此作为 Nd - Fe - B 磁体的热变形过程。我们以弹塑性变形阶段的变形抗力平均值作为压坏在热变形过程中的流动应力。由于上、下压头的移动速度并非恒定不变,因此,压坏磁体在弹塑性变形阶段的应变率只能由变形量 - 时间曲线的斜率计算得到。由图 3 得到纳米晶磁体在热变形温度为 850 °C,应

变为 $\ln \frac{h_0}{h} = 1.2$ (变形率为 70 %) 以及上、下压头预设移动速率的热变形过程中的流动应力 $\sigma = 170$ MPa 与应变率 $\dot{\varphi} = 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。通过同样方法还可以得到磁体在变形温度为 750、800、850、900 °C,以及其他上、下压头预设移动速率的工艺条件下的应变率与流动应力,从而得到流动应力与应变率、流动应力与热变形温度的关系曲线。压坏磁体在不同热变形温度和恒定应变 $\varphi = 1.2$ 下进行变形过程时流动应力与应变率之间的关系如图 3 所示;图 4 所示为压坏磁体在不同应变率 $\dot{\varphi}$ 和恒定应变 $\varphi = 1.2$ 下进行变形过程时流动应力与热变形温度倒数之间的关系。由此研究拟合得到描述这一过程的方程:

$$\dot{\varphi} = A\sigma^n \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \quad (1)$$

式(1)中, $\dot{\varphi}$ 为应变率; A 为依赖于微观结构的常数; σ 为流动应力; n 为应力指数; Q 为应变过程的有效激活能; R 为摩尔气体常数; T 为绝对温度。

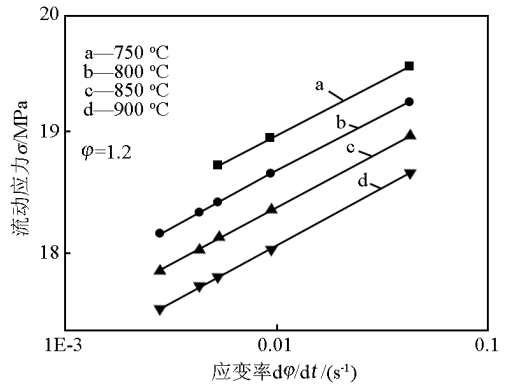


图3 不同变形温度下流动应力与应变率之间的关系

(应力指数取值为 $n \approx 2.5$)

Fig. 3 Relationship between flow stress and strain rate after deformed at different temperatures (stress index value $n \approx 2.5$)

2.3 热变形过程的描述方程的确立

图 3 显示不同温度下的几条拟合直线接近平行,因此变形过程可用仅含单一应力指数的幂指数关系 $\dot{\varphi} \propto \sigma^n$ 来描述,并由各平行直线的斜率得到应力指数 $n \approx 2.5$ 。不同应变率下的拟合曲线接近直线,并且近似平行(如图 4 所示),可以得到 $\ln \sigma = \frac{a}{T} + b$,对比式(1),笔者认为可以用它描述整个热变形温度区域的热激活过程,对式(1)两边同时取

对数,得到变形方程:

$$\ln \sigma = \frac{1}{n} \cdot \frac{Q}{RT} + \frac{1}{n} (\ln \dot{\phi} - \ln A) \quad (2)$$

比较上述两式,显然, $a = \frac{1}{n} \cdot \frac{Q}{T}$, $b = \frac{1}{n} (\ln \dot{\phi} - \ln A)$ 。应力指数 n 取为 2.5, 应变率 $\dot{\phi}$ 为实验中的设定参数,斜率 a 和截距 b 可由图 4 得到。计算所得应变激活能 $Q \approx 380 \text{ kJ/mol}$ 及常数 $A \approx 1 \times 10^{-14}$ 。由此得到描述热变形过程的方程:

$$\dot{\phi} = 1 \times 10^{-14} \sigma^{2.5} \exp\left[-\frac{380}{RT}\right] \quad (3)$$

在图 3 和图 4 中,流动应力随着热变形温度的增加和应变率的降低而减小。虽然降低热变形温度和提高变形速率都可以减少磁体在变形过程中暴露于高温下的时间,进而有效抑制晶粒的粗化长大,但是与高变形温度 and 低变形速率的情况相比,液相熔化不充分,较差的液相流动性使得磁体变形更加困难,因此需要更大的流动应力才能维持塑性变形过程的发生。这也说明了晶粒边界液相在变形过程中所起的重要作用,它在晶粒之间尤其是在相互滑动的快淬带之间起到了润滑剂作用,加速了晶粒边界滑移并通过提高扩散率来加速晶粒长大。

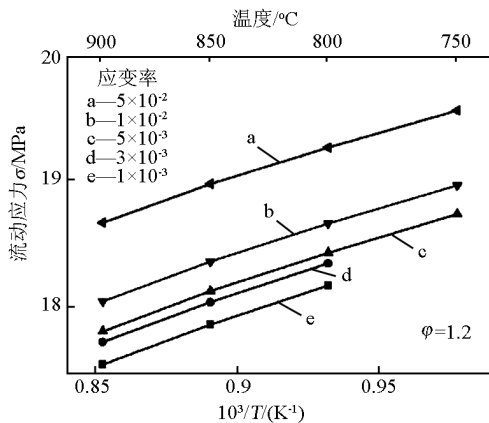


图 4 相同应变不同应变率下流动应力和温度倒数之间的关系。说明热激活过程的均匀性并得出激活能 $Q \approx 380 \text{ kJ/mol}$

Fig. 4 Relationship between flow stress and temperature for different strain rates at the same strain, indicating a uniform thermally activated process and got activated energy $Q \approx 380 \text{ kJ/mol}$

2.4 热变形纳米晶 Nd-Fe-B 磁体的各向异性产生模型

研究认为,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^[17]。由上述计算可知,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 ($Q \approx 250 \text{ kJ/mol}$)^[12, 18] 并具有一个 $n > 1$ 的应力指数。

热挤压流变过程可以通过图 5 来简单说明。如图 5(a) 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,见图 5(b),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。对于单晶体,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 是多晶体经受这种形变后,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,使作用滑移系要向力轴方向转动,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} ,当拉伸力与某个晶粒的 c 轴成一锐角时的应变能要大于拉伸力与 c 轴夹角为 90° 时的应变能。因此在应变能的驱动下,晶粒 c 轴试图转动到与拉伸力垂直的方向(或与压力平行方向)。

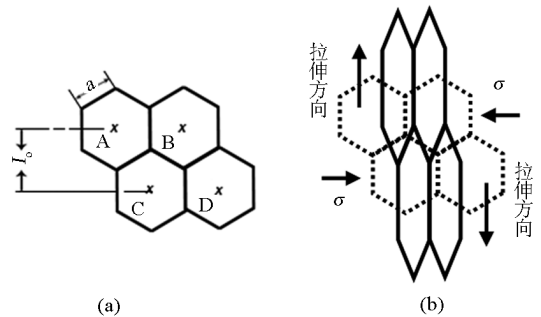


图 5 挤压流变模型示意图

Fig. 5 Autothermal extrusion rheology model figured diagram

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单胞基平面原子键合力较强,在选定 $650 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间的某一个温度点后,进行热变形,

在压力的作用下 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒在热变形过程中会同时发生形核与再结晶,这一再结晶过程是在切向拉伸力作用下进行的,只有 c 轴与拉伸应力垂直(或压应力平行)的那些晶体由于应变能低而得到长大, c 轴与拉伸力夹角小于 15.44° 以上的那些晶体由于应变能高,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^[19]。

研究认为,取向晶粒在其基面的各向异性长大机理,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^[20]解释清楚,有关这方面的问题笔者还将深入研究。

3 工艺参数对热变形纳米晶磁体性能的影响

3.1 快淬磁粉粒度尺寸分布对热压、热变形磁体磁性能的影响

图 6 给出各向同性磁体磁性能随磁粉粒度尺寸分布的变化,可见,随着磁粉粒度的增加,磁体的剩磁迅速降低,其变化范围在 $0.804 \sim 0.862 \text{ T}$ 之间,剩磁大约降低了 7% 。而磁体的矫顽力却随磁粉粒度的增加而显著提高,由粒度尺寸分布为 $50 \sim 70 \mu\text{m}$ 时的 1156 kA/m 升高至 $200 \sim 350 \mu\text{m}$ 时的 1381 kA/m 。由于剩磁作为各向同性热压磁体的最大磁能积的主要决定因素,剩磁和矫顽力的相反作用使得各向同性磁体的最大磁能积随着磁粉粒度尺寸的增加而降低。

图 7 给出磁粉粒度尺寸分布变化对各向异性磁体性能的影响规律,可见,对各向异性和各向同性磁体,磁粉粒度分布对磁体性能的影响情况相反,随着快淬磁粉尺寸的增加,各向异性磁体的剩磁迅速提高,并在粒度分布为 $200 \sim 350 \mu\text{m}$ 时达到极大值;热变形磁体的矫顽力同样与快淬磁粉粒度尺寸存在单调递增的函数关系,矫顽力在粒度尺寸分布为 $70 \sim 100 \mu\text{m}$ 时仅有微量增加。各向异性磁体的性能在磁粉粒度分布为 $200 \sim 350 \mu\text{m}$ 时达到极大值,其矫顽力、剩磁与最大磁能积依次为: $H_{cj} = 1149 \text{ kA/m}$, $B_r = 1.472 \text{ T}$, $(\text{BH})_{\text{max}} = 421 \text{ kJ/m}^3$ 。与普通快淬磁粉相比,由粒度尺寸为 $200 \sim 350 \mu\text{m}$ 磁粉所制备的热变形磁体在保持较高剩磁 $B_r = 1.472 \text{ T}$ 的同时,矫顽力仍然可以达到一个较高的数值 $H_{cj} = 1149 \text{ kA/m}$,而由普通磁粉所制备的热变形磁体其

矫顽力通常仅为 $H_{cj} = 980 \text{ kA/m}$,磁粉粒度尺寸对热变形磁体退磁曲线的方形度也有极大影响。图 8 显示,随着磁粉粒度尺寸的增加,热变形磁体退磁曲线的方形度逐渐提高,当粒度尺寸为 $200 \sim 350 \mu\text{m}$ 时, H_k/H_{cj} 达到极大值 0.92 ,热变形磁体的性能最高^[21]。

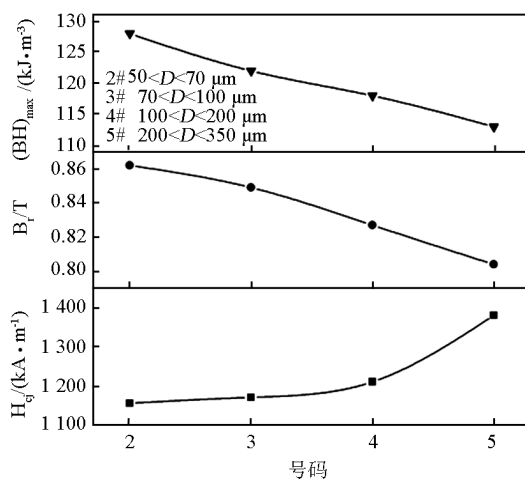


图 6 磁粉粒度尺寸对各向同性热压磁体磁性能的影响

Fig. 6 Dependence of magnetic properties of isotropic hot-pressed magnets on the magnetic powder size

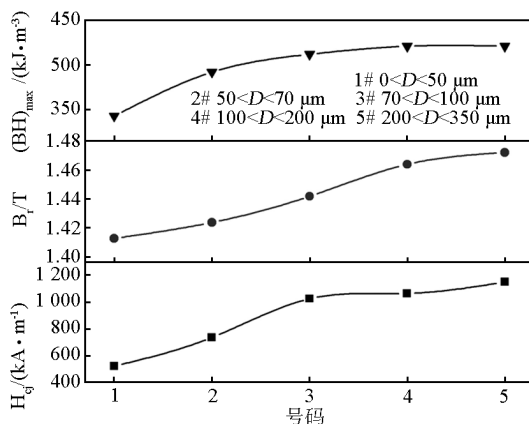


图 7 磁粉粒度尺寸对各向异性热变形磁体磁性能的影响

Fig. 7 Dependence of magnetic properties of anisotropic die-upset magnets on the magnetic powder size

3.2 变形率对纳米晶 $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 磁体性能的影响
采用对纳米晶磁体热变形过程的计算结果作为预设参数,应变激活能 $Q \approx 380 \text{ kJ/mol}$,应力指数 $n \approx 2.5$,常数 $A \approx 1 \times 10^{-14}$,应用塑性变形模拟软

件 DEFORM - D3 对纳米晶磁体不同变形率的变形过程进行模拟, 假设变形过程方程为 $\dot{\varphi} = A\sigma^n \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right]$, 模具材料设定为刚体, 磁体与模具接触面间的摩擦系数使用同石墨相接近的 0.3。

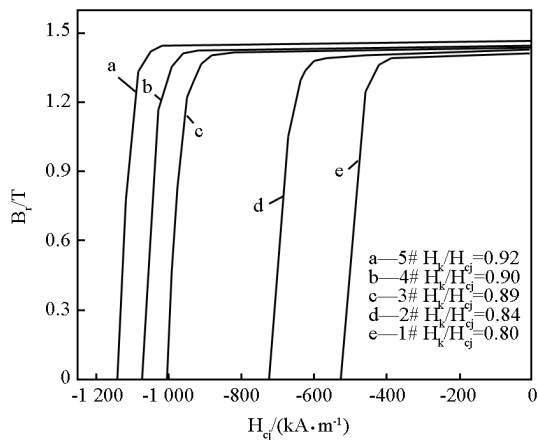


图 8 磁粉粒度尺寸对各向异性热变形磁体矩形度的影响

Fig. 8 Influence of the powder size on the squareness of demagnetization curves of the anisotropic magnets

图 9 (a) 所示为变形率 60 % 纳米晶磁体的横截面应变分布轮廓图, 磁体表面和中心区域的应变值分别为 52.85 % 和 118 %, 这会导致磁体沿其轴向方向的晶体织构和磁性能存在显著的变化^[9]。对于变形率为 70 % 的情况, 如图 9 (b) 所示, 磁体内所有区域的有效应变值较图 9 (a) 都有显著增加, 中心处有效应变增加为 146 %, 织构和磁性能也会因此而提高。图 9 (c) 所示为变形率 80 % 的情况, 磁体表面和中心区域的应变值已增至 90.26 % 和 192 %。对于 65 %、75 %、83 % 的情况, 也可以得到类似结果, 磁体各个区域的有效应变均随变形率的增加而提高。上述三幅图中, 边角区域的应变均明显高于其他位置, 这是由于压头对磁体上下表面的挤压不仅使其沿压力方向发生流变同时还有横向流变的发生, 在墩粗过程中横向流变受到模具壁的限制而流动到边角处, 将边角处空隙填满, 因此边角区域的有效应变最大。

不同变形率热变形磁体的 XRD 图谱如图 10 所示。磁体变形率分别为 60 %、70 % 和 80 % 时所对应的 (006) 与 (105) 峰值比分别为 1.26、1.45 和 1.78。晶体取向可以通过图 10 中 (006) 和 (105) 峰强的比值来评估, 较高的比值说明更优的晶体取向。

因此, 随着变形率的增加, 晶体取向得到改善, 并导致了剩磁和磁能积的提高。图 11 所示为变形率分别为 60 %、70 % 和 80 % 的热变形磁体退磁曲线。变形率的提高导致了磁体矫顽力的下降和剩磁的提高, 因此曲线方形度得到了改善, 提高了磁体性能。在变形率为 75 % 的热变形磁体中, 片状晶粒排列整齐取向一致 (如图 12 所示), 较好的晶体取向使磁体具有较高的剩磁及最大磁能积 (426 kJ/m³)。

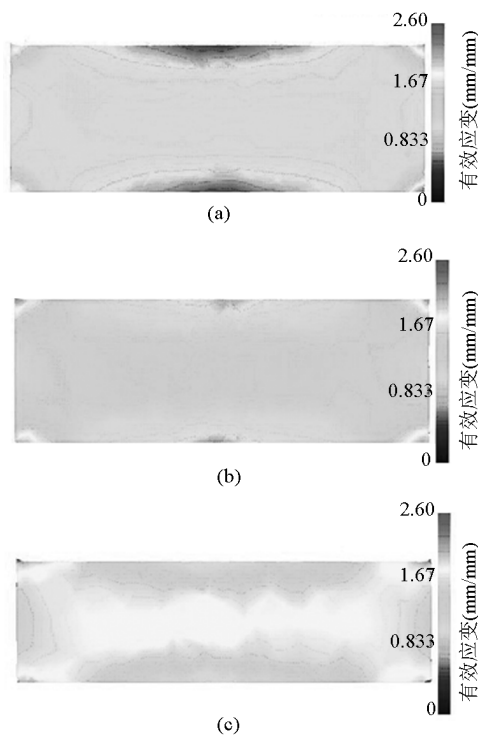


图 9 不同变形率的热变形磁体有效应变轮廓图

Fig. 9 Effective strain contour inside die-upset forged magnets with different deformation ratio

注: (a) 60 % (b) 70 % (c) 80 %

4 各向异性纳米晶 Nd - Fe - B 微磁结构表征

微磁结构是铁磁性材料的本质特征之一。对各向异性纳米晶 Nd - Fe - B 材料微磁结构的深入研究, 便于揭示纳米晶粒之间的静磁和交换耦合相互作用、磁化和反磁化机制、热退磁的微观机制等。

4.1 热退磁态 (磁中性) 的微磁结构

运用磁力显微镜在室温大气环境下, 研究了各向异性纳米晶 Nd - Fe - B 磁体 ($BH_{max} = 426 \text{ kJ/m}^3$) 的微磁结构, 如图 13 所示。法线平行于压力方向的平面呈现出典型的条形畴结构 (图 13

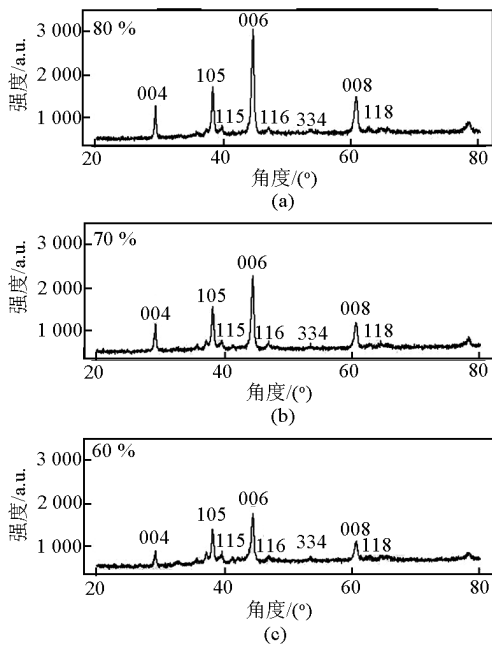


图 10 不同变形率的热变形磁体中心处
取样 XRD 图谱

Fig. 10 XRD patterns of die-upset magnet specimens with different deformation ratio

注: (a) 80 % (b) 70 % (c) 60 %

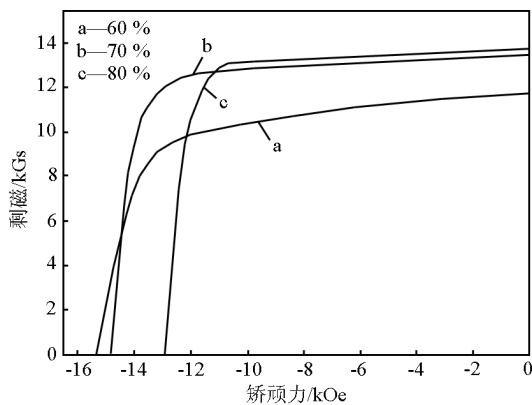


图 11 变形率分别为 60 %、70 % 和 80 % 的
热变形磁体退磁曲线

Fig. 11 Demagnetization curves of die-upset magnet specimens with deformation ratio 60 %, 70 % and 80 %

(a), 条形畴的畴宽约为 530 nm, 且延伸到几个微米的尺寸范围。而由图 12 可见, 各向异性纳米晶 Nd-Fe-B 磁体中的晶粒尺寸约为长 400 nm、宽 60 nm。因此, 图 13(a) 所揭示的微磁结构是一种典型的交换耦合畴^[22]。它是由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

Sm₂Co₁₇型磁体中所呈现的磁畴^[23]。法线垂直于压力方向的平面上呈现的是片状畴结构(图 13(b))。片状畴畴壁的走向接近晶粒的易磁化轴(c轴)的方向。可见, 此样品中晶粒的c轴排列非常整齐, 这是各向异性纳米晶 Nd-Fe-B 磁体具有好的磁性能 (BH_{max} = 426 kJ/m³) 的关键原因之一。

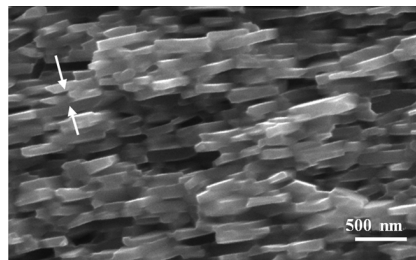


图 12 模压温度 850 °C、变形率分别为 70 %
的热变形磁体断面高分辨扫描电镜照片
(压力方向如图中所示)

Fig. 12 HRSEM micrograph of the fractured surface of the die-upset Nd-Fe-B magnets, with the deformation ratio of 70 % at 850 °C (the pressure direction is indicated)

4.2 高温时微磁结构的表征

实际使用中的稀土永磁材料都经过饱和磁化。因此, 了解环境变化, 如温度等对磁体性能和微磁结构的影响尤为重要。通常是测试样品的磁性能随温度的变化情况。而如何解释这种温度效应, 最直接、有效、简单的方式就是运用磁力显微镜揭示出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 14(a) 所示。可见, 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, 可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 14(a) ~ (e) 为剩磁态样品在不同温度下(室温至 240 °C 时) 同一个测试点(图 14(f)) 的磁畴结构。这其实是一个热退磁的过程。可见, 80 °C 时(图 14(b)), 已有少量反向畴出现, 即样品出现了一定程度的退磁。随着温度的升高, 反向畴的数目逐步增加, 当温度大于 180 °C (图 14(d)) 后, 样品已经出现严重退磁。这说明, 目前这种纳米晶 Nd-Fe-B 样品较难工作于 200 °C 以上, 这是 Nd-Fe-B 磁体的居里温度偏低 (312 °C) 所致。烧结 Nd-Fe-B 磁体经过不断的技术创新, 已研制出工作于 200 °C 的样品。因此, 高

使用温度各向异性纳米晶 Nd - Fe - B 磁体也将是

今后的重要研究方向之一。

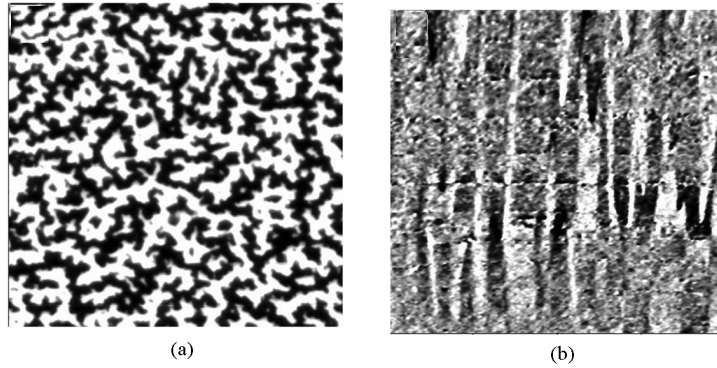


图 13 高性能各向异性纳米晶 Nd - Fe - B 磁体(最大磁能积为 426 kJ/m^3) 的典型微磁结构

Fig. 13 Typical magnetic domains of anisotropic nanoscale Nd - Fe - B magnets ($(BH)_{\max} = 426 \text{ kJ/m}^3$)

注:(a)法线平行于压力的平面,(b)法线垂直于压力平面,(a)和(b)的扫描范围分别为 $20 \mu\text{m}$ 和 $40 \mu\text{m}$

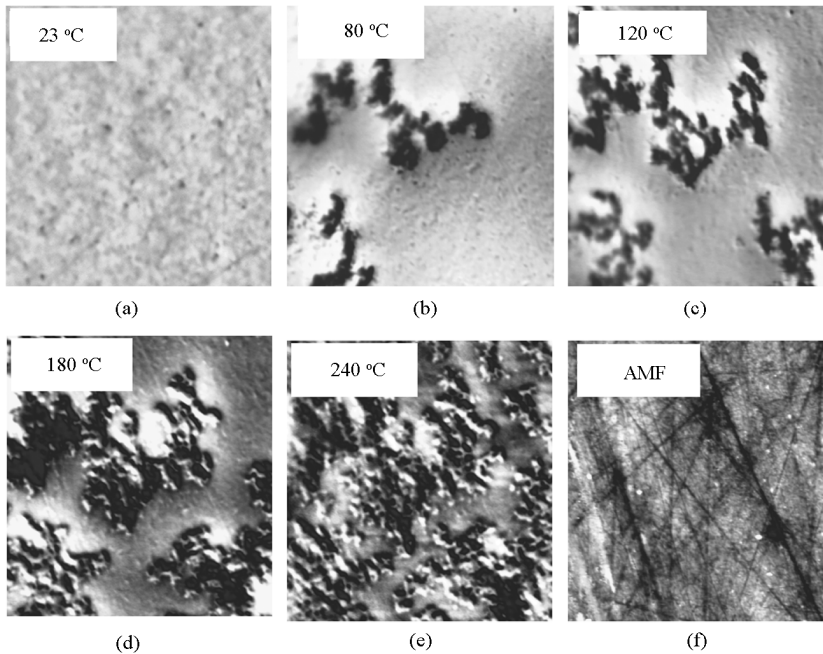


图 14 剩磁态的热变形磁体在不同温度下的典型磁畴结构和形貌

Fig. 14 MFM images captured at the same area for the remanent die-upset Nd - Fe - B sample at different temperatures

注:(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) 将样品加热到 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 再冷却到 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 的测试结果;(f) 为形貌图。图片尺寸为 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$

5 结语

简述总结了热压/热变形钕铁硼磁体的研究历程和发展现状、进展,初步探索和分析了现有描述热变形过程的理论模型存在的问题,认为热变形过程不仅应考虑晶粒的塑性变形、晶粒边界滑移以及晶

粒边界迁移,还应考虑晶粒的转动以及再结晶过程中晶粒的择优生长,以往的扩散-蠕变模型不能完全反映热变形过程的物理信息,文章研究了变形温度、变形速率以及压下率对热变形磁体性能的影响,并得到如下主要结果:

1) 通过对纳米晶 Nd - Fe - B 磁体的各向异性

形成机理的研究和实验数据分析,得到描述热形变过程的数学方程,实验显示,应变激活能远大于纯单质原子的平均自扩散激活能。晶粒取向、磁性能和微结构与磁体内部的应力、应变分布密切相关。获得了最佳磁性能为: $H_{ej} = 1\ 157\ \text{kA/m}$, $B_r = 1.465\ \text{T}$, $(BH)_{\max} = 426\ \text{kJ/m}^3$ 纳米晶 Nd-Fe-B 磁体;

2) 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。

参考文献

[1] Lee R W. Hot-pressed neodymium-iron-boron magnets [J]. Appl Phys Lett, 1985, 46(8): 790-791.

[2] Mishra R K, Brewer E G, Lee R W. Grain-growth and alignment in hot deformed Nd-Fe-B magnets [J]. J Appl Phys, 1988, 63(8): 3528-3530.

[3] Fuerst C D, Brewer E G. Enhanced coercivities in die-upset Nd-Fe-B magnets with diffusion-alloyed additives (Zn, Cu, Ni) [J]. Appl Phys Lett, 1990, 56(22): 2252-2254.

[4] Saito T, Fujita M, Kuji T, et al. The development of high performance Nd-Fe-Co-Ga-B die-upset magnets [J]. J Appl Phys, 1998, 83(11): 6390-6392.

[5] 李卫, 祝景汉, 蒋龙, 等. 辐向取向钕铁硼永磁环及其制造方法 [P]. 中国: ZL 88103837.7, 1991.

[6] 李卫, 李传健, 李岫梅, 等. 多织构整体烧结成型稀土永磁环及其制造方法 [P]. 中国: ZL 02124002.7, 2004.

[7] Li Anhua, Dong Shengzhi, Li Wei. A study of the anisotropy of mechanical properties and fracture behaviour in sintered $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ permanent magnetic materials [J]. Acta Physica Sinica, 2002, 51(10): 2320-2324.

[8] 刘兴民. 先进稀土永磁多极环制备技术的研究 [D]. 北京: 钢铁研究总院, 2007.

[9] 张鑫, 阎俊萍, 孙昊. 铸造-热变形 Nd-Fe-B 永磁合金显微组织及性能的研究 [J]. 包头钢铁学院学报, 2004, 23

(3): 250-253.

[10] 吴承义, 张丽英, 柴立民, 等. Nd-Fe-B 快淬粉末热压工艺研究 [J]. 新技术新工艺, 1998(3): 12-13.

[11] Ragg O M, Arris I R. Hot pressing Nd-Fe-B HDDR powders [J]. IEEE Transactions On Magnetics, 1996, 32(5): 4395-4397.

[12] 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.

[13] Li L, Graham C D. The origin of crystallographic texture produced during hot deformation in rapidly-quenched Nd-Fe-B permanent magnets [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1998, 28(5): 2130-2132.

[14] 赵睿. 纳米晶 Nd-Fe-B 磁体的热变形机制及磁性研究 [D]. 北京: 钢铁研究总院, 2011.

[15] 赵睿, 王会杰, 李家杰, 等. 热模压 Nd-Fe-B 磁体变形过程及其模拟研究 [J]. 功能材料, 2011, 42(3): 512-515.

[16] Leonowicz M, Davies H A. Effect of Nd content on induced anisotropy in hot deformed Fe-Nd-B magnets [J]. Materials Letters, 1994, 19: 275-279.

[17] Yoshida Y, Kasai Y, Watanabe T, et al. Hot workability of melt-spun Nd-Fe-Co-B magnets [J]. J Appl Phys, 1991, 69(8): 5841-5843.

[18] Dariel M P. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths [M]. New York: North-Holland, 1978: 847-875.

[19] Zhu M G, Wang H J, Li W, et al. Study on preferred orientation in Nd-Fe-B cast strip [J]. Iron and Steel Research, 2006, 13(suppl. 1): 119-121.

[20] 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): 4435-4438.

[21] Craik D J, Isaac E D. Magnetic interaction domains [J]. Proc Phys Soc, 1960, 76: 160-162.

[22] 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: 376-380.

(下转 27 页)