

稀土永磁材料的近年研究工作

2014年9月，中国绵阳

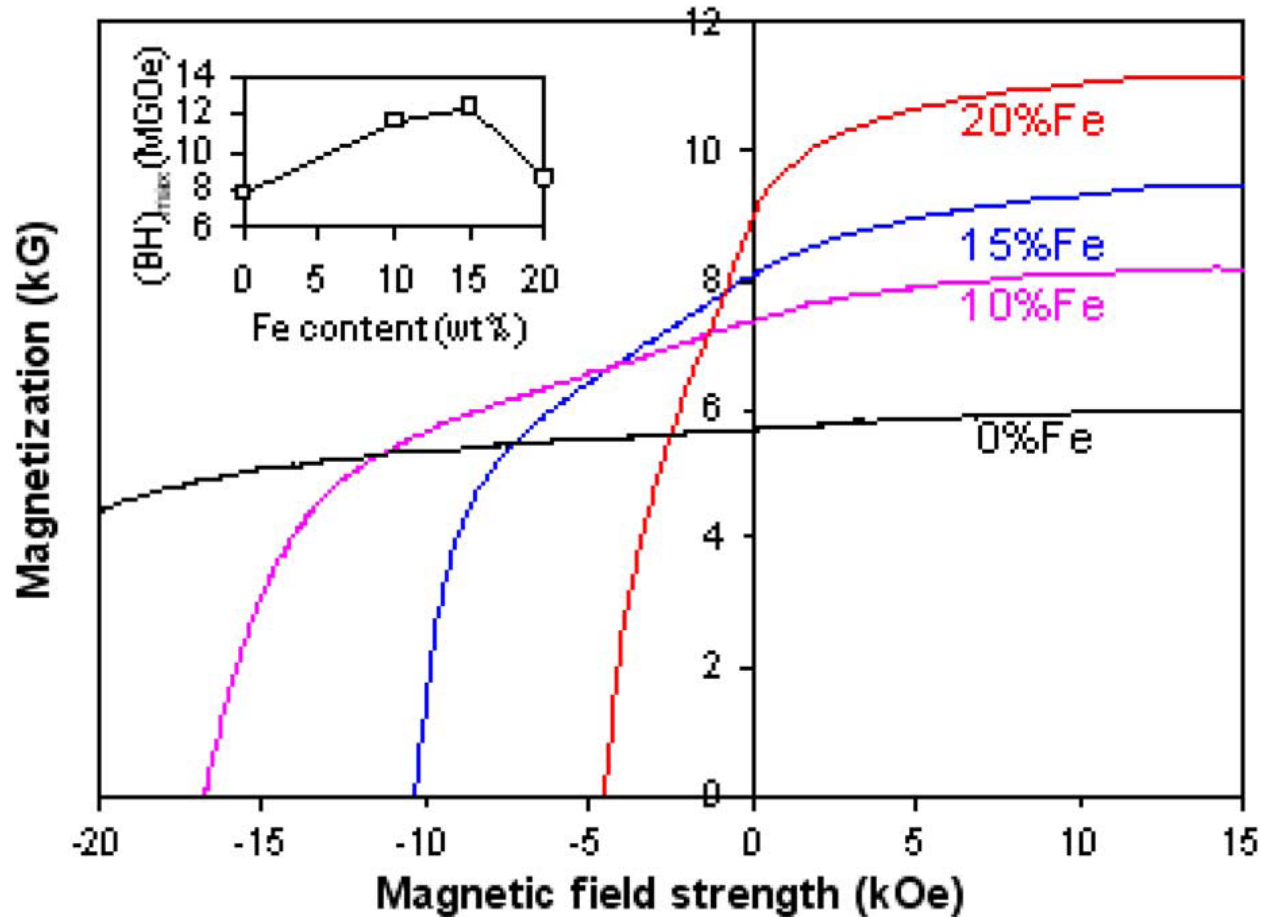
美国的其它稀土永磁研究单位

- University of Delaware (特拉华大学)
 - George C. Hadjipanayis - REPM
 - S. Ismat Shah - Magnetic nanoparticles
 - John Q. Xiao - Soft magnetic material
- University of Texas at Arlington (德州大学阿灵顿分校)
 - J.P. Liu (刘平) - 纳米颗粒; FePt/Fe₃Pt 纳米复合磁体 (16.3 GM0e); 各向异性纳米片
- University of Nebraska, Lincoln (内布拉斯加大学林肯分校)
 - D. J. Sellmyer
 - R. Smoski
- University of Dayton/WPAF
 - Y. Shen
 - J. Horwath

稀土永磁研究课题

- 纳米颗粒
 - FePt
 - SmCo_5
 - $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
- 纳米复合 Sm-Co/Fe
- 各向异性纳米片
 - SmCo_5
 - $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$
 - $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
- 热压/热变形纳米晶粒 SmCo_5
- 代顿大学的工作

纳米复合 Sm-Co/Fe



各向异性纳米片

表面活性剂辅助球磨

□Sm - Co

□Nd - Fe - B

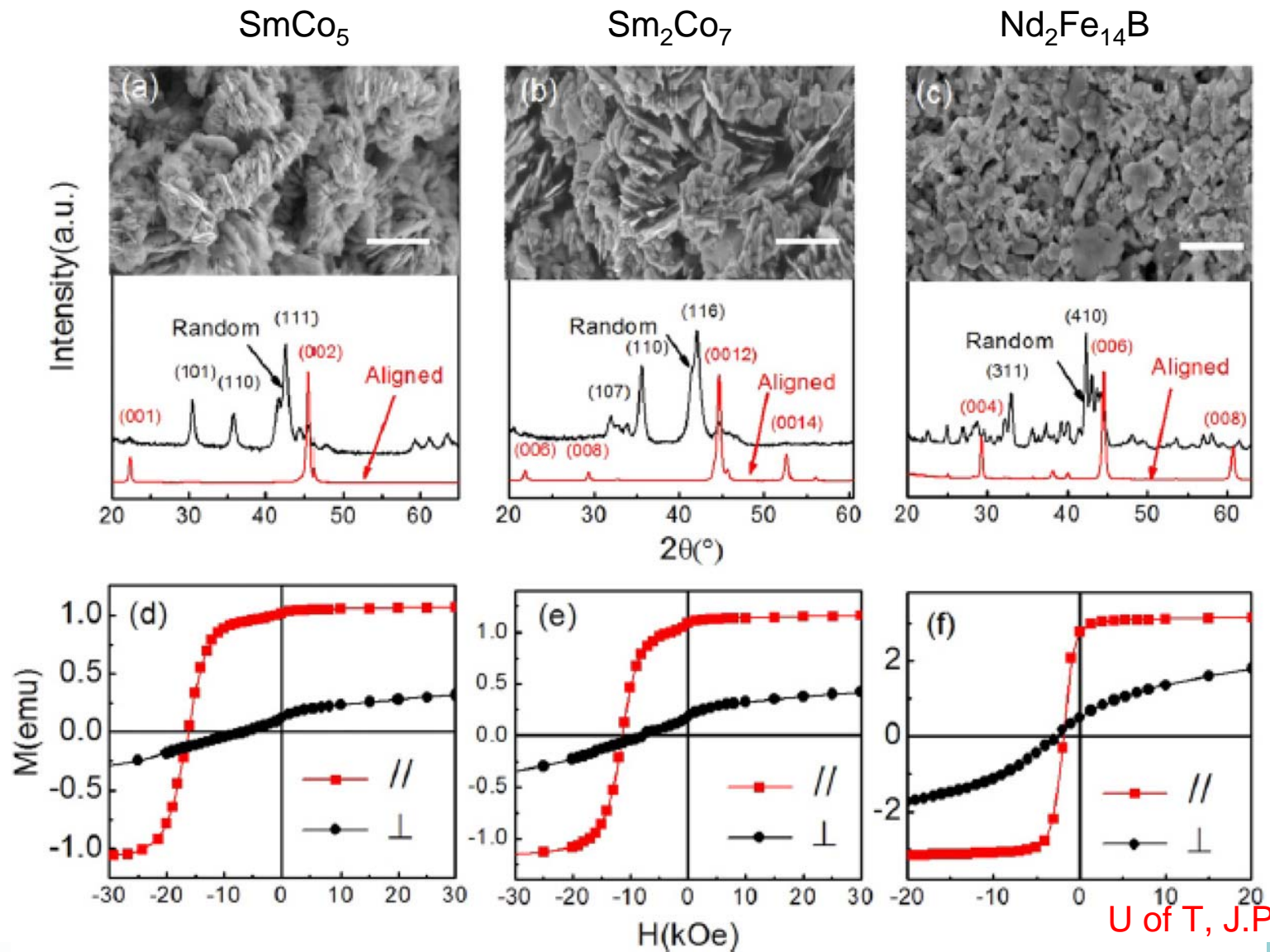
□PrCo₅

□Tb - Dy - Fe

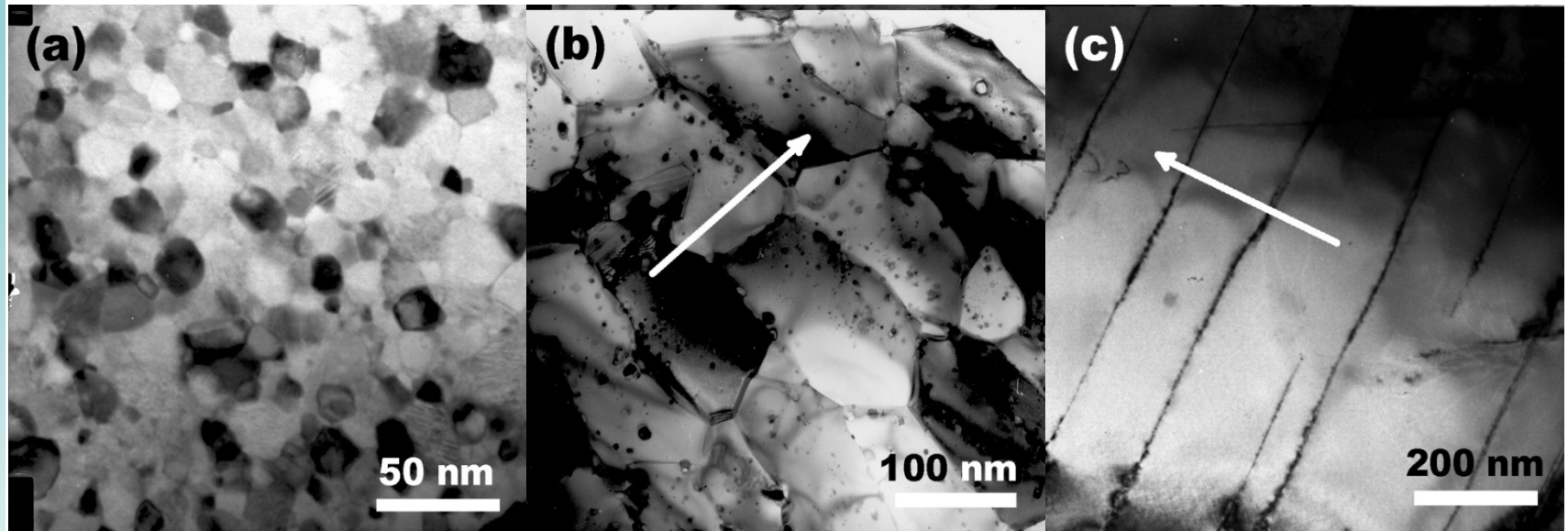
□Tb - Fe - B

□YCo₅

各向异性纳米片



热变形 SmCo_5 纳米晶粒磁体的TEM



HD=0

HD=70%

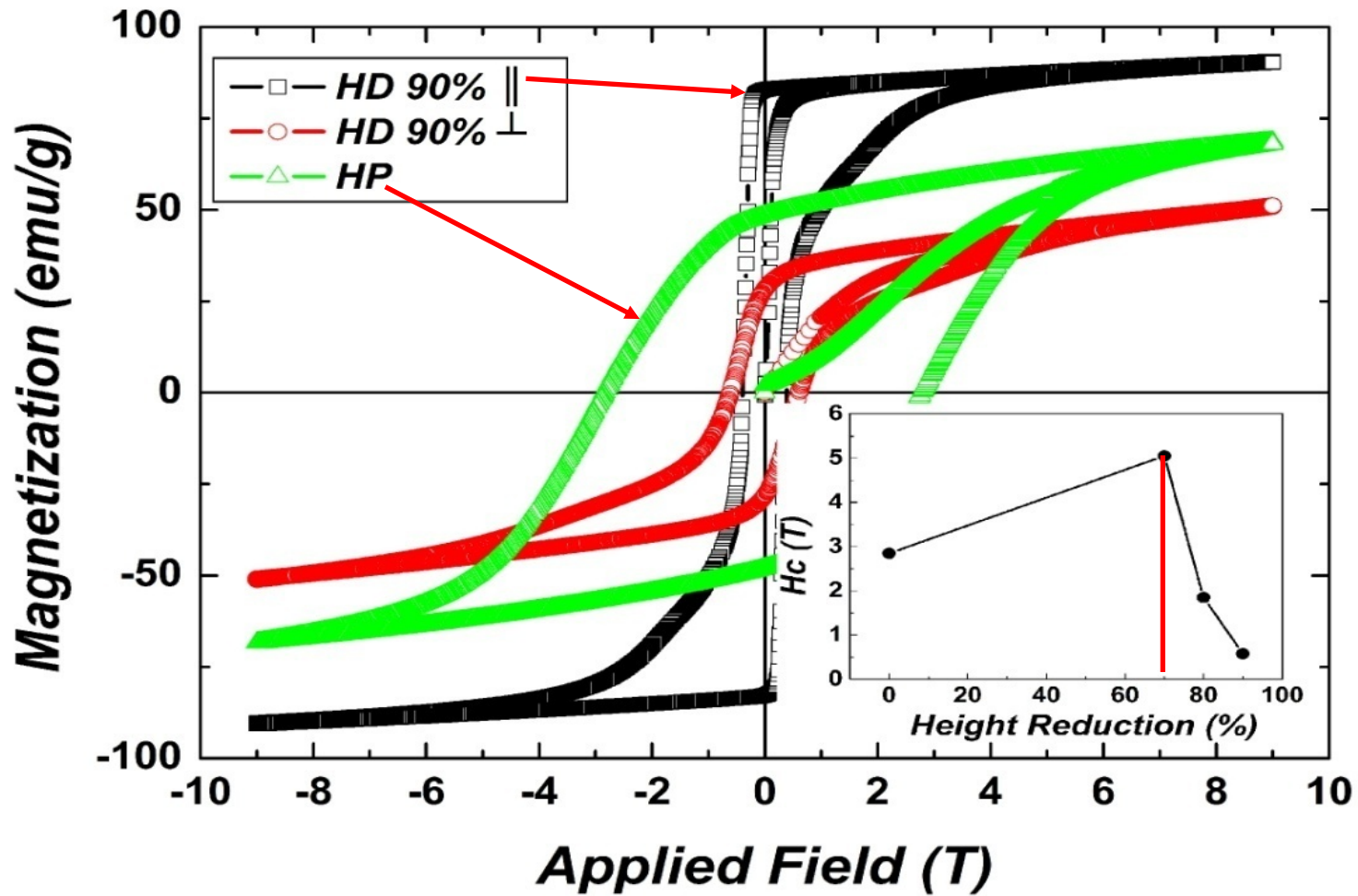
HD=90%

变形量

C轴织构随变形量的增加而增强

北工大

热变形SmCo₅纳米晶粒磁体的磁性能



热压/热变形纳米SmCo₅的磁性

□ 热压纳米SmCo₅的磁性

- $B_r = 5 \text{ kG}$
- $M H_c = 29.3 \text{ kOe}$
- $(BH)_{\max} = 6.3 \text{ MG0e}$

□ 70% 热变形 SmCo₅ 的磁性

- $B_r = 6.3 \text{ kG}$
- $M H_c = 50.3 \text{ kOe}$
- $(BH)_{\max} = 11.3 \text{ MG0e}$

□ 90% 热变形 SmCo₅ 的磁性

- $B_r = 8.4 \text{ kG}$
- $M H_c = 10.1 \text{ kOe}$
- $(BH)_{\max} = 17.3 \text{ MG0e}$

传统 Nd-Fe-B 磁体制作工艺的改善

- Nd-Fe-B磁体中减少氧含量
- (Nd, Dy)-Fe-B 磁体中减少Dy
 - 用部分Y替换Dy
 - 快淬的纳米复合 $[\text{Nd}_{0.8}(\text{Dy}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_{0.2}]_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$
 - 提高剩磁和磁能积
 - 通过晶界扩散形成高磁晶各向异性层
 - Dy 扩散层 (Dy 源: Dy 蒸汽, DyH, DyF)
 - 显著减少Dy的用量 (↓ 20 - 50%)
 - 增加磁化强度 (↑ 3 - 5%)
- 无Dy的烧结 Nd-Fe-B磁体
 - 减小晶粒度
 - 降低含氧量

代顿大学的工作

感应加热快速热压/热变形

- 前期工作 - Nd-Fe-B/ α -Fe
- 含富Nd相的Nd-Fe-B快淬粉与 α -Fe粉混合
 - 微米颗粒的 α -Fe粉
 - 纳米颗粒 α -Fe粉
- 含富Nd相的Nd-Fe-B快淬粉的Fe/Fe-Co镀膜
 - 电 镀
 - 水溶液
 - 非水溶液
 - 化学镀膜（非电镀膜）
 - DC 及 RF 溅射（Sputtering）
 - 脉冲激光镀膜（PLD）

为什么要做粉末混合或镀膜？

- 最初的工作 - 热压/热变形单一的Nd-Fe-B/ α -Fe: 性能很差, 完全不能取向
- 第二阶段 - 热压/热变形两种合金粉末
 - 含有富Nd相的Nd-Fe-B
 - 贫Nd的Nd-Fe-B/ α -Fe
 - 发现: 随着贫Nd的Nd-Fe-B/ α -Fe合金中Nd含量的进一步减少, 热变形后样品的性能明显改善
 - 结论: 只有含有富Nd相的Nd-Fe-B组分在热变形中可以形成织构; 贫Nd的合金完全不能被取向
- 第三阶段 - 含有富Nd相的Nd-Fe-B + α -Fe 或 Fe-Co

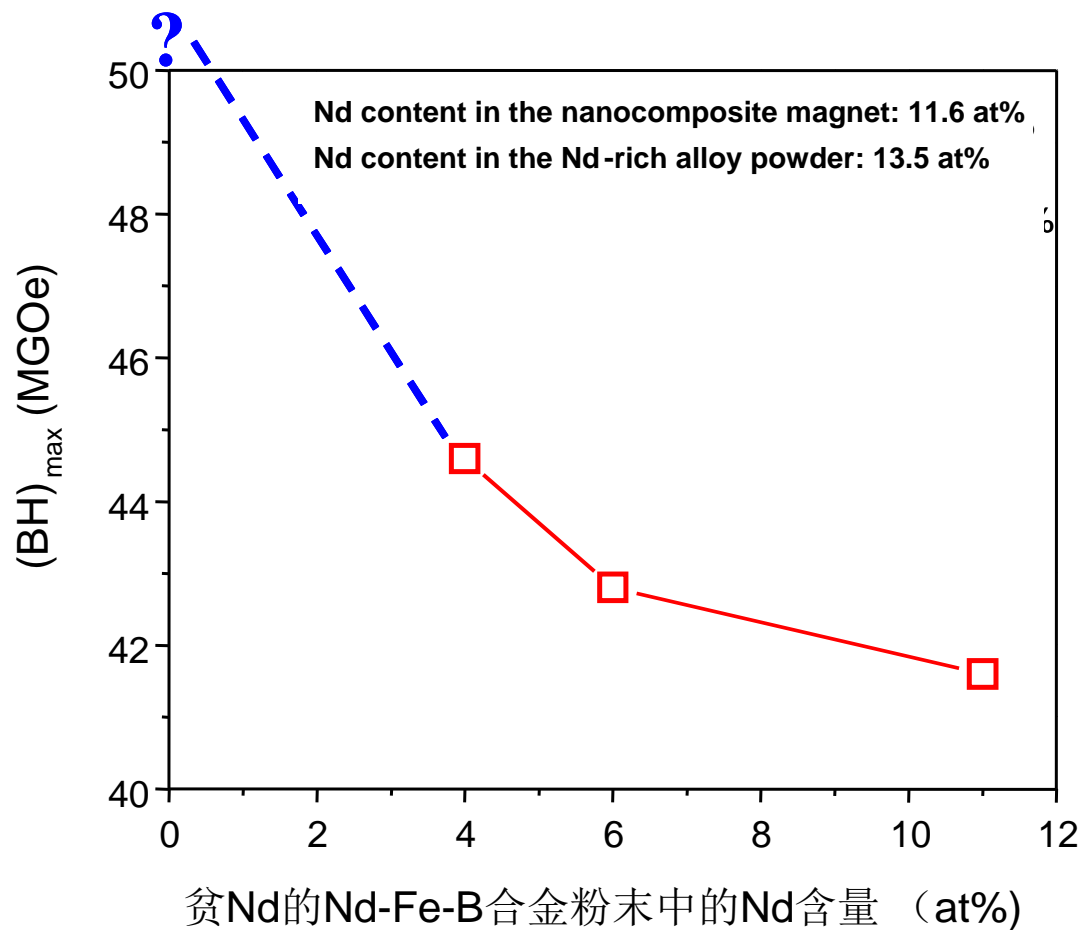
贫Nd的Nd-Fe-B合金中Nd含量对纳米复合磁体磁性的影响

目标纳米复合磁体中的Nd含量: 11.6 at%
富Nd合金粉末中的Nd含量: 13.5 at%

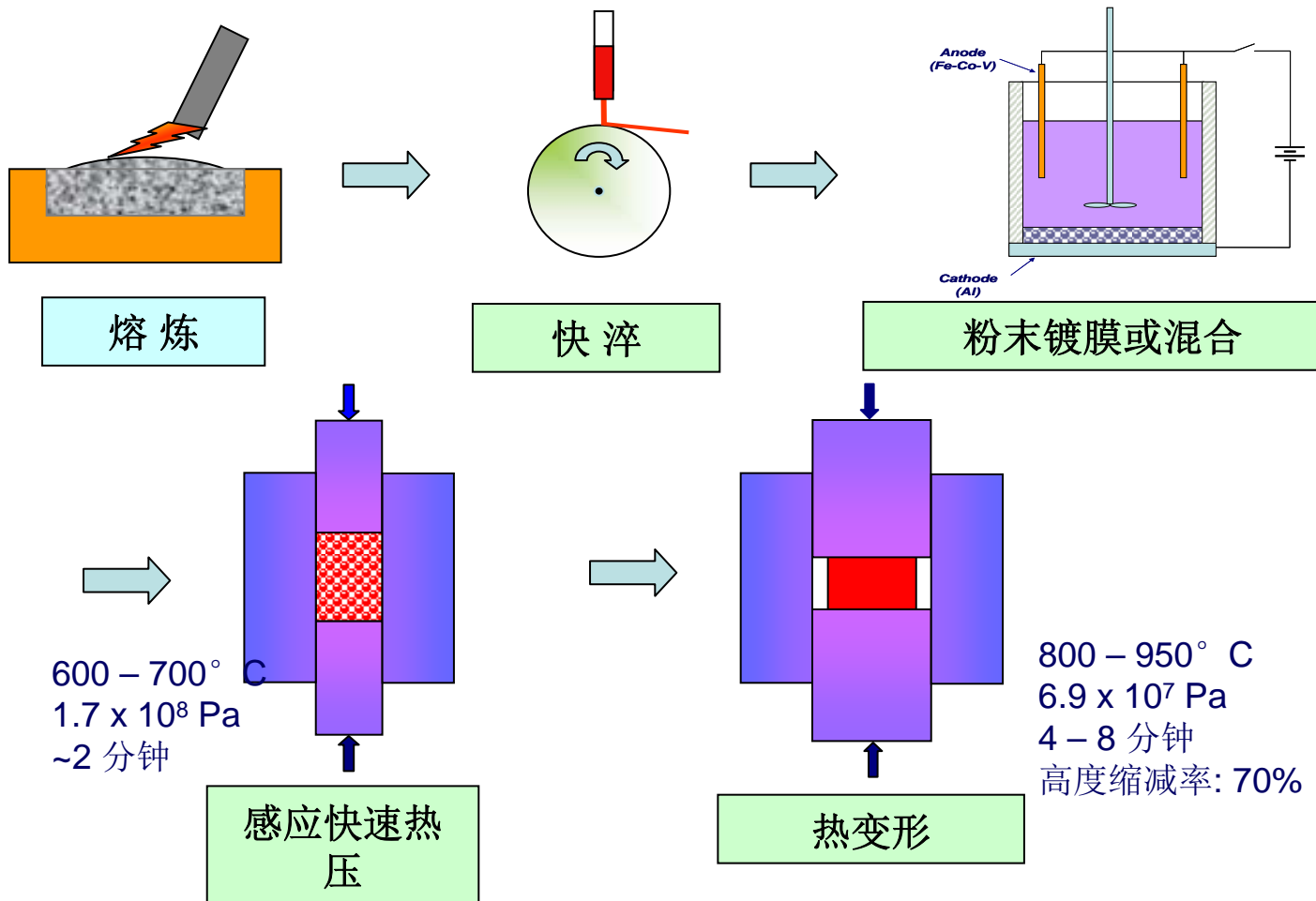
13.5 at% + 11 at% \rightarrow 11.6 at%

13.5 at% + 6 at% \rightarrow 11.6 at%

13.5 at% + 4 at% \rightarrow 11.6 at%



工艺过程



采用粉末混合技术的纳米复合磁体的显微组织

- 硬磁和软磁两相之间有扩散发生

- 硬磁相: $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_6\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{5.6}$
- 软磁相: $\alpha\text{-Fe}$ or Fe-Co

- 可能的扩散产物

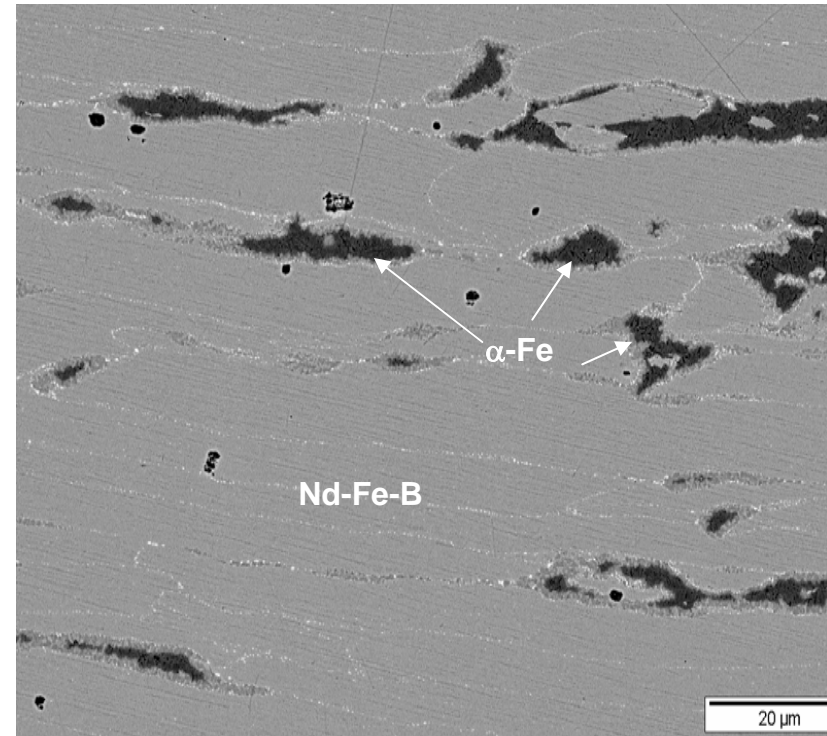
- $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$
- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$

- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$

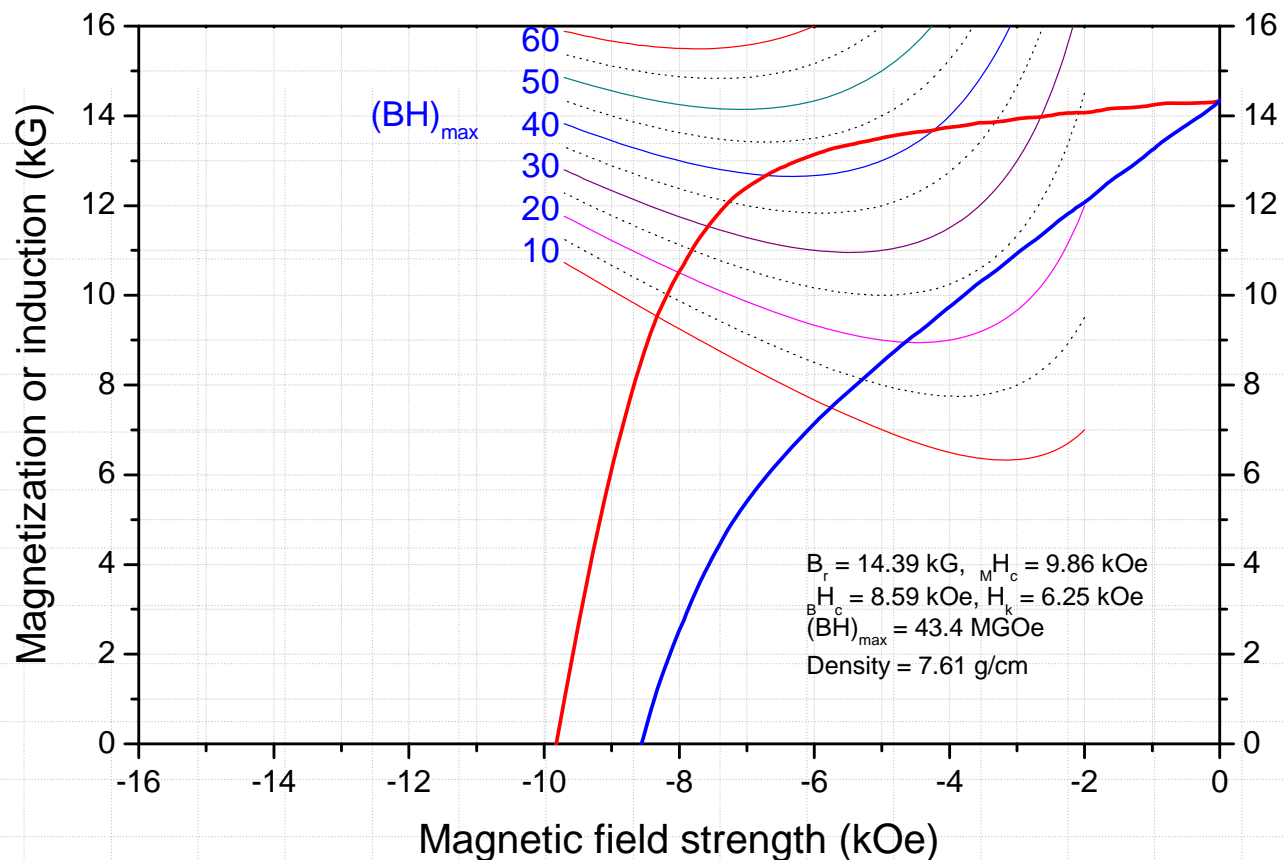
- 低居里温度
- 易基面

- $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$

- 易基面



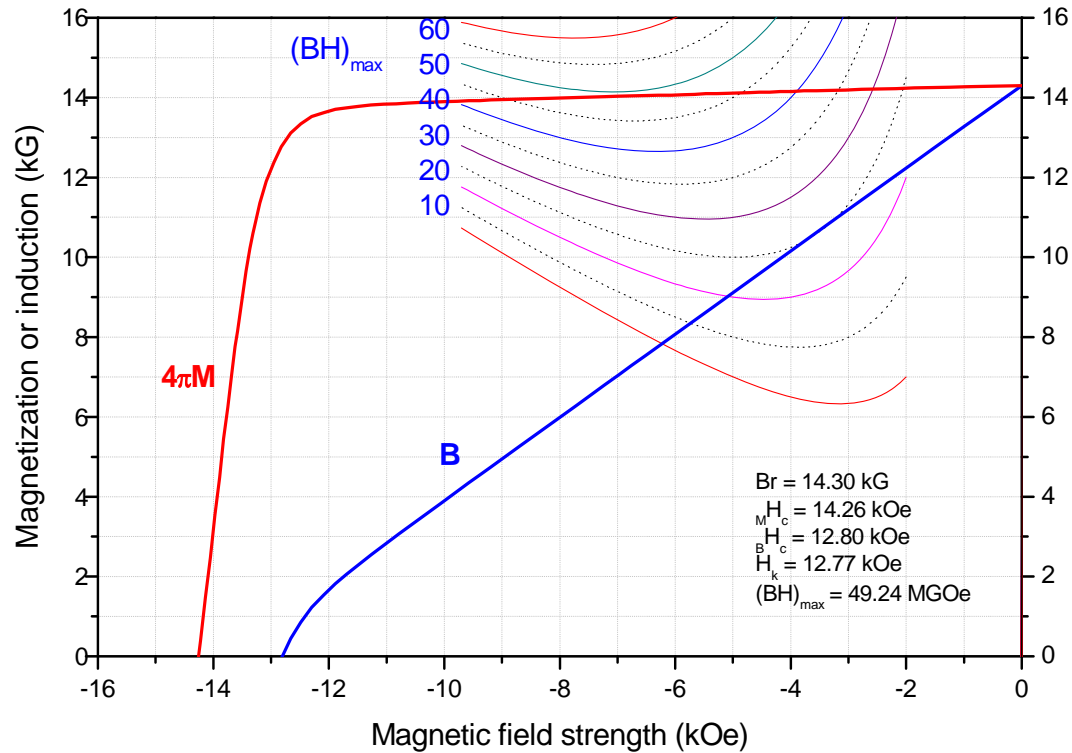
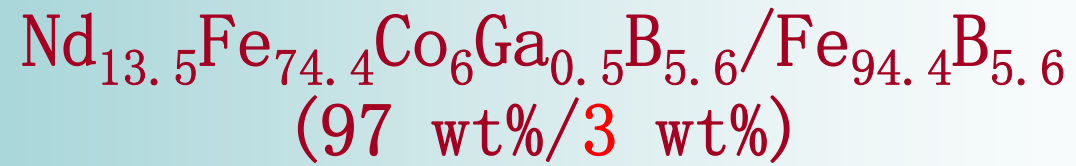
采用粉末混合技术的纳米复合磁体的退磁曲线



- ❑ 低的内秉矫顽力 $< 10 \text{ kOe}$
- ❑ 退磁曲线的方形度很差 $H_k < 7 \text{ kOe}$
- ❑ B 退磁曲线不呈直线
- ❑ 磁感的不可逆损失大
- ❑ 不适于在动态下及超过室温的温度使用

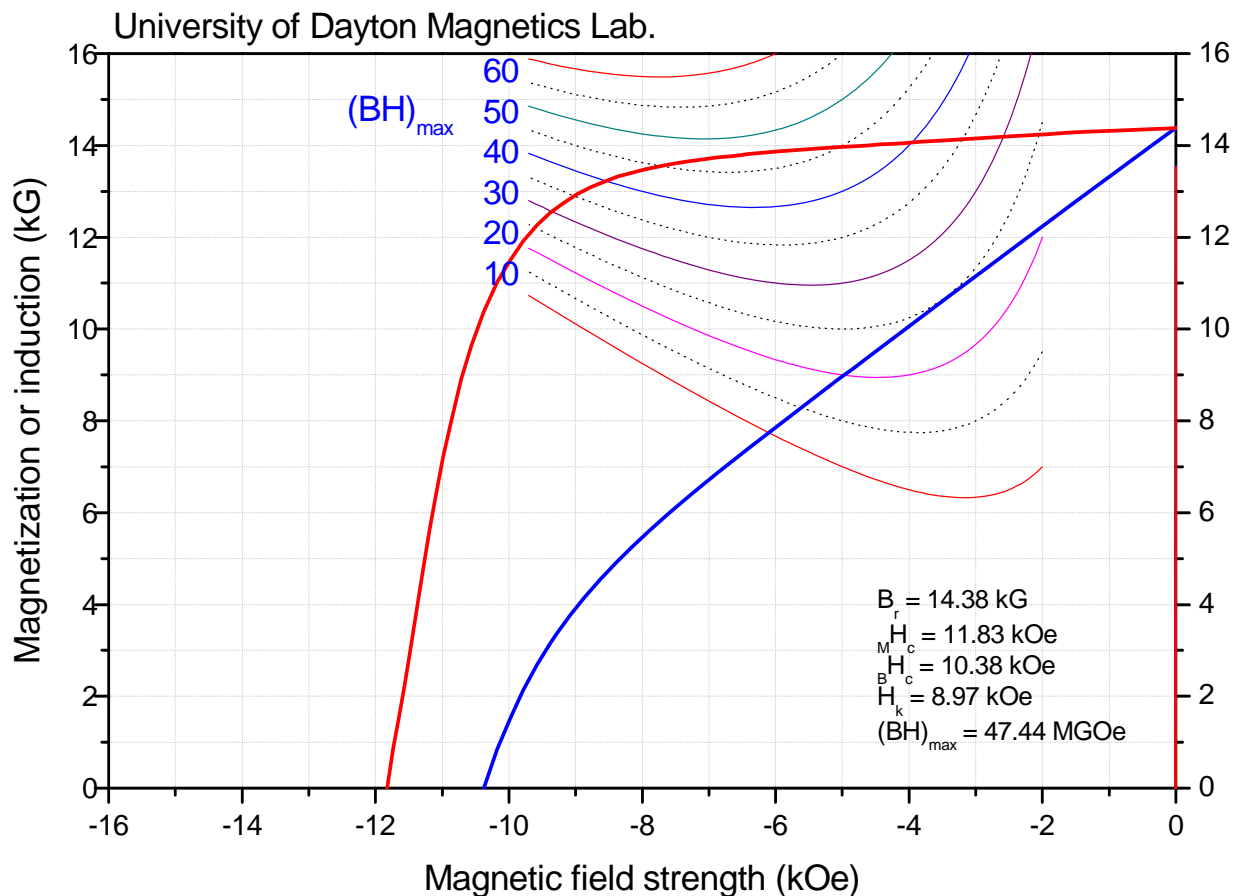
避免形成 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 及 $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ 的途径

- 增加快淬Nd-Fe-B 合金中的 B含量
- 在软磁 α -Fe或 Fe-Co 中添加 B
 - Fe-B alloy
 - Fe-Co-B alloy
- Fe-B 及Fe-Co-B 粉末的制备
 - 机械合金化
 - 球磨
 - 机械合金化 + 球磨

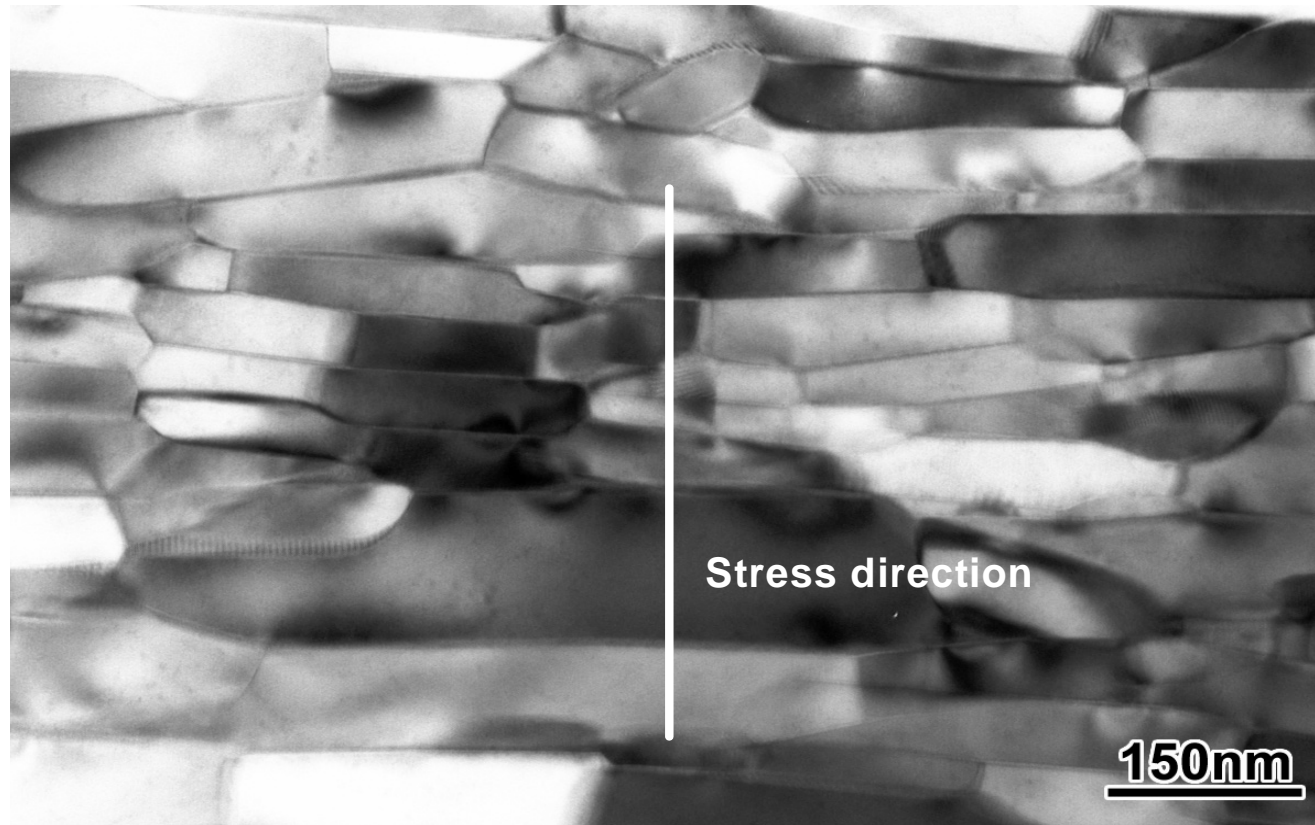


- ❑ Fe-B 合金的制作：8 小时机械合金化球磨 + 手工破碎
- ❑ 3 wt% Fe-B 合金
- ❑ < 38 microns

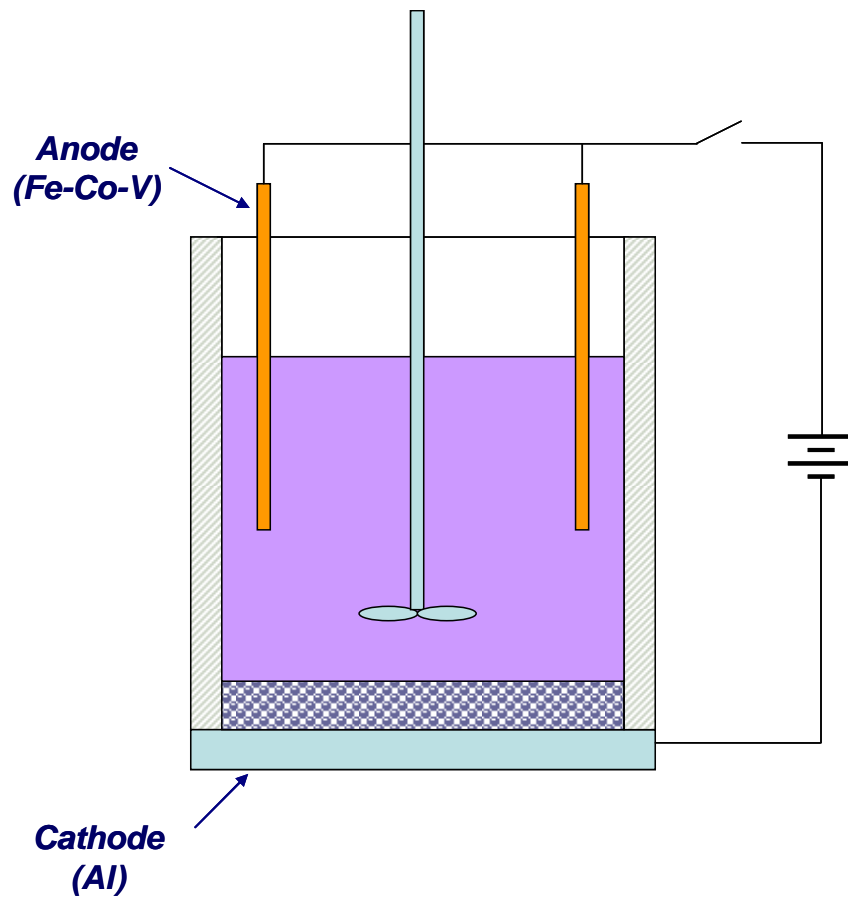
$\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{74.4}\text{Co}_6\text{Ga}_{0.5}\text{B}_{5.6}/\text{Fe}_{94.5}\text{B}_{5.5}$ (94 wt%/6 wt%) 的退磁曲线



纳米复合 $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_6/\alpha\text{-Fe}$ (95%/5%)
磁体中硬磁相的TEM组织

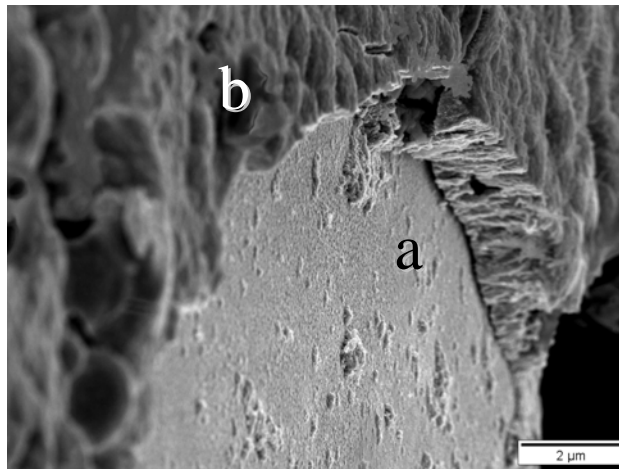


电镀的装置

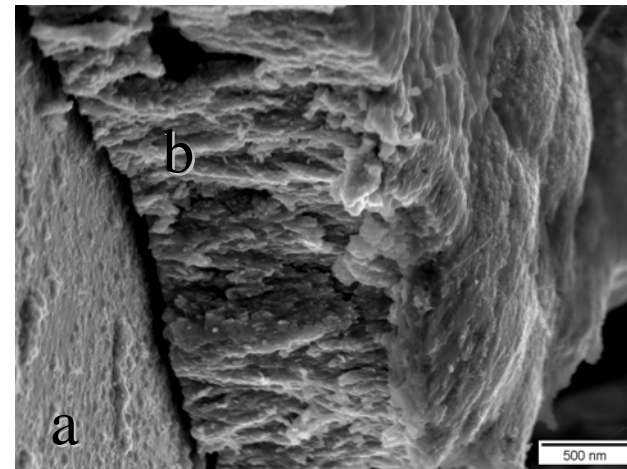


- 溶液: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 浓度 0.3 摩尔/升
另加 $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 浓度 0.3 摩尔/升
- pH 值: 2 - 3
- 时间: 15 分钟 - 2 小时
- 阳极: $\alpha\text{-Fe}$ or Fe-Co-V
- 阴极: Al
- 阴极电流密度: 0.5 to 5 A/dm^2

含富Nd相的Nd-Fe-B快淬粉的Fe/Fe-Co镀膜

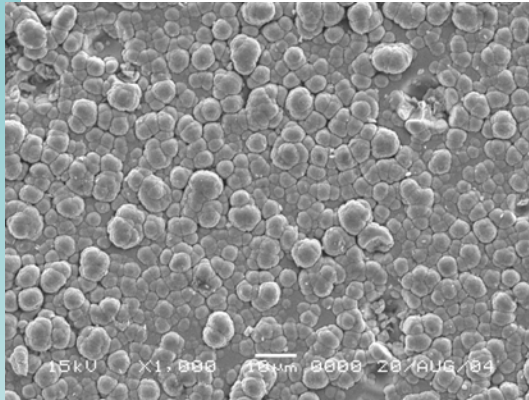


a – 快淬粉（片）表面

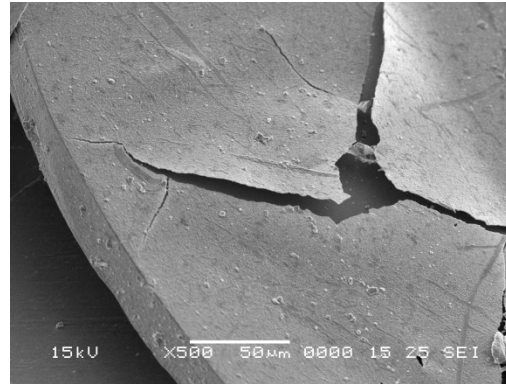


b – 镀层

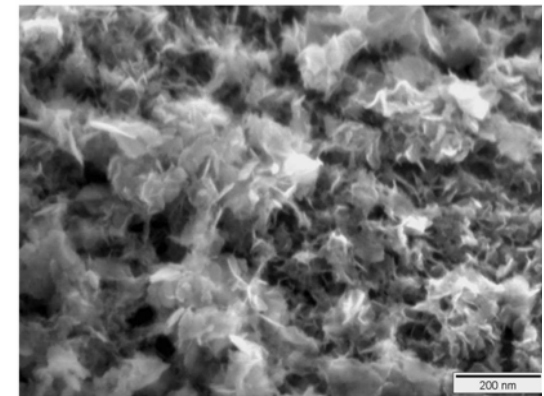
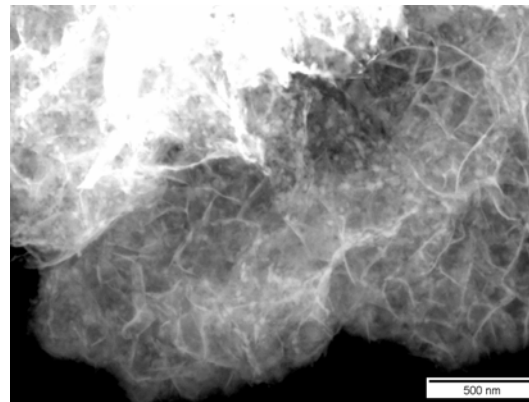
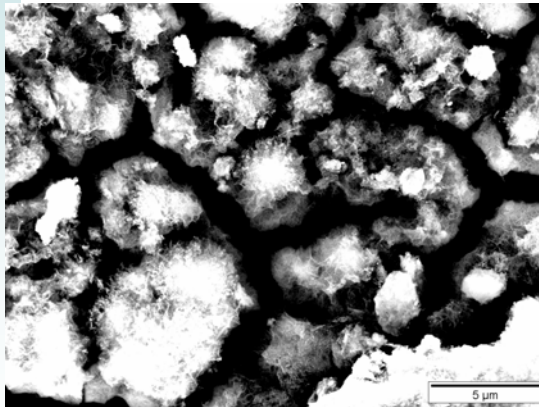
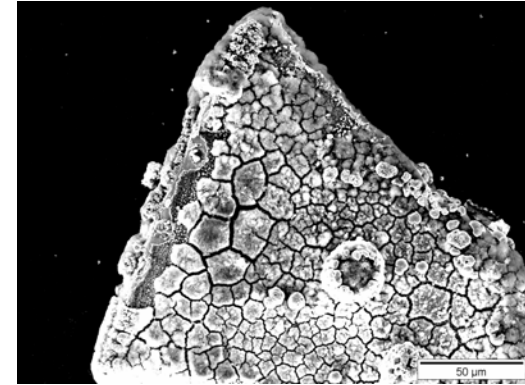
快淬粉（片）镀层的显微照片



真空溅射 20 小时

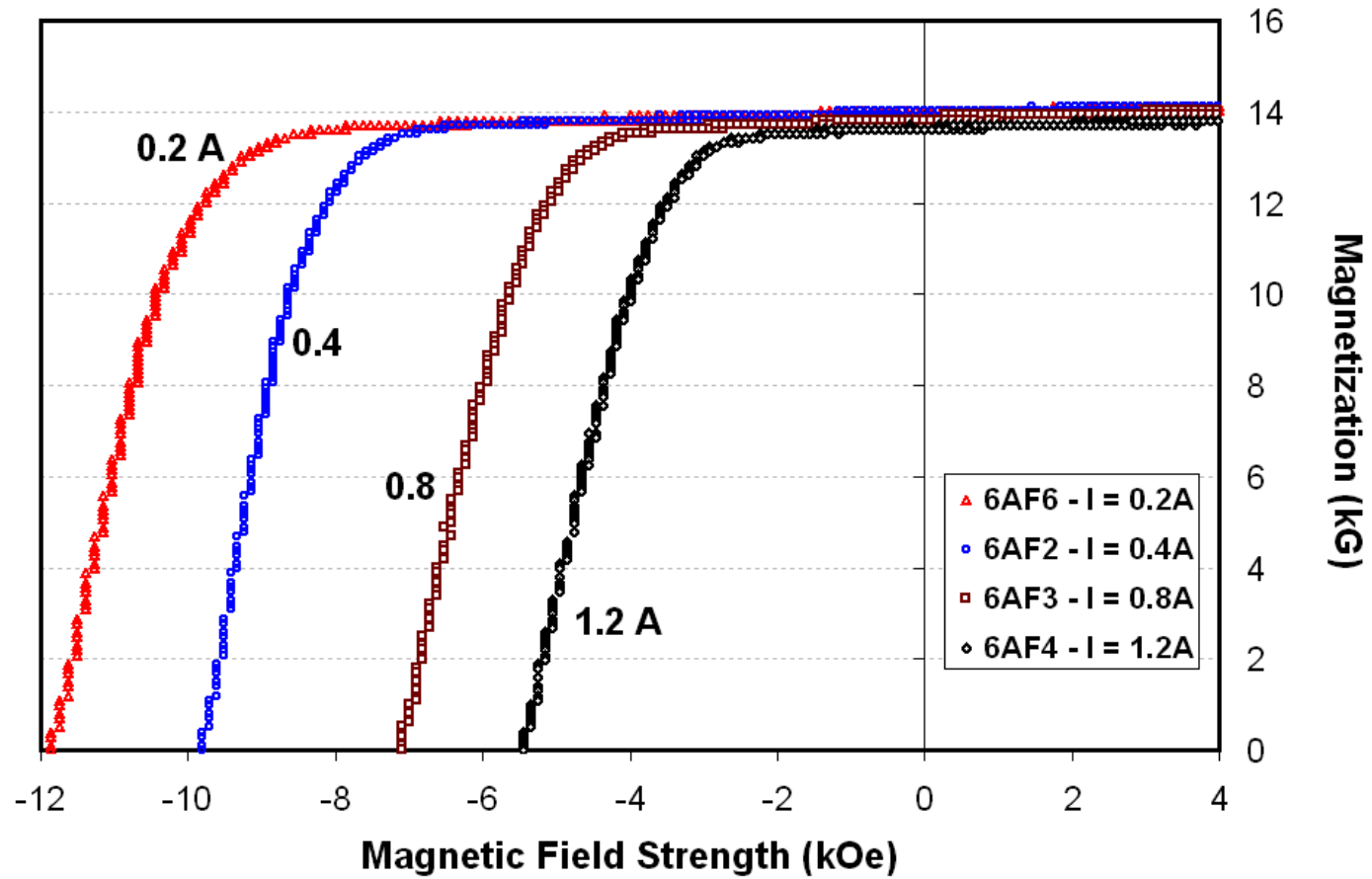


电镀 1 小时

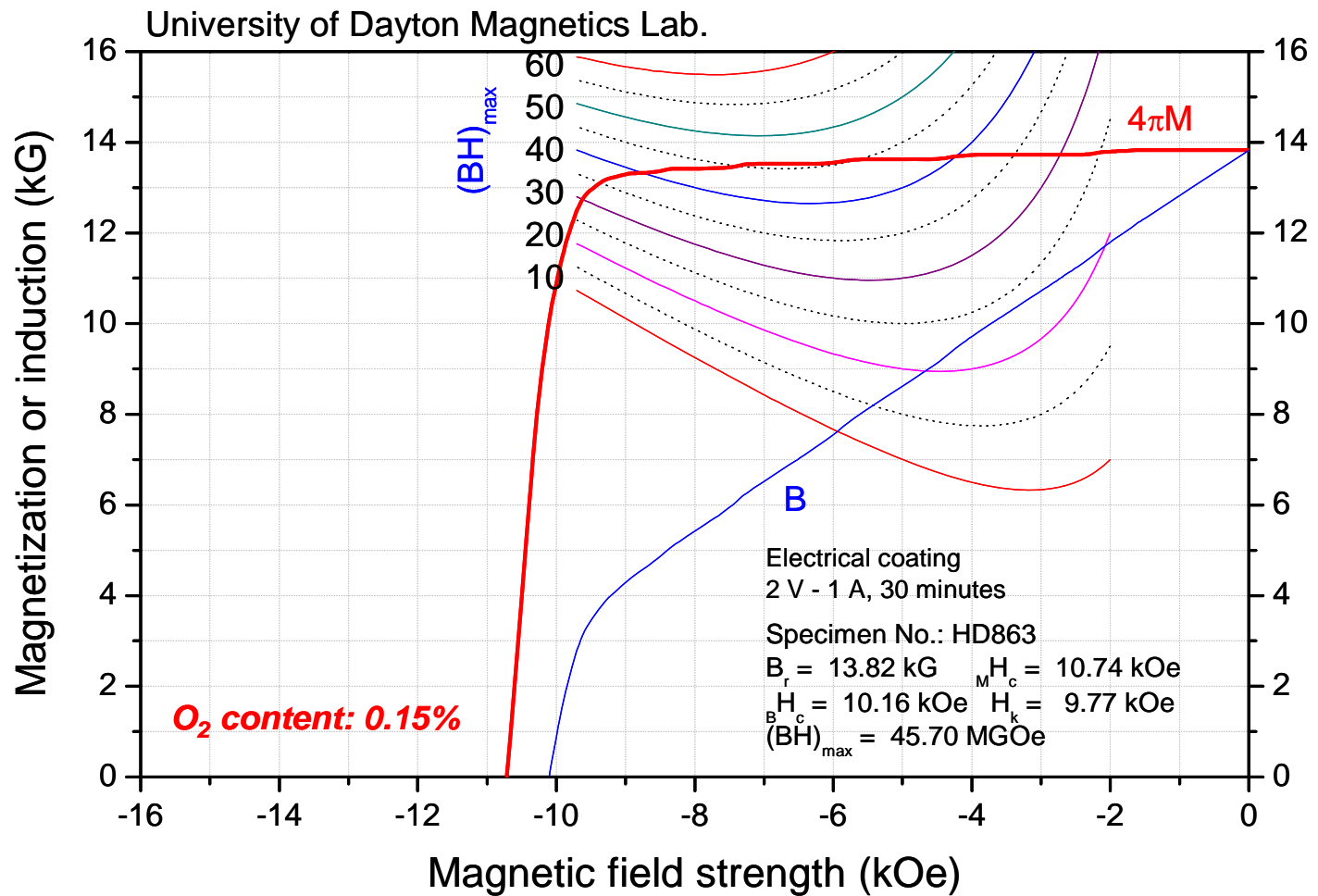


电镀 1 小时

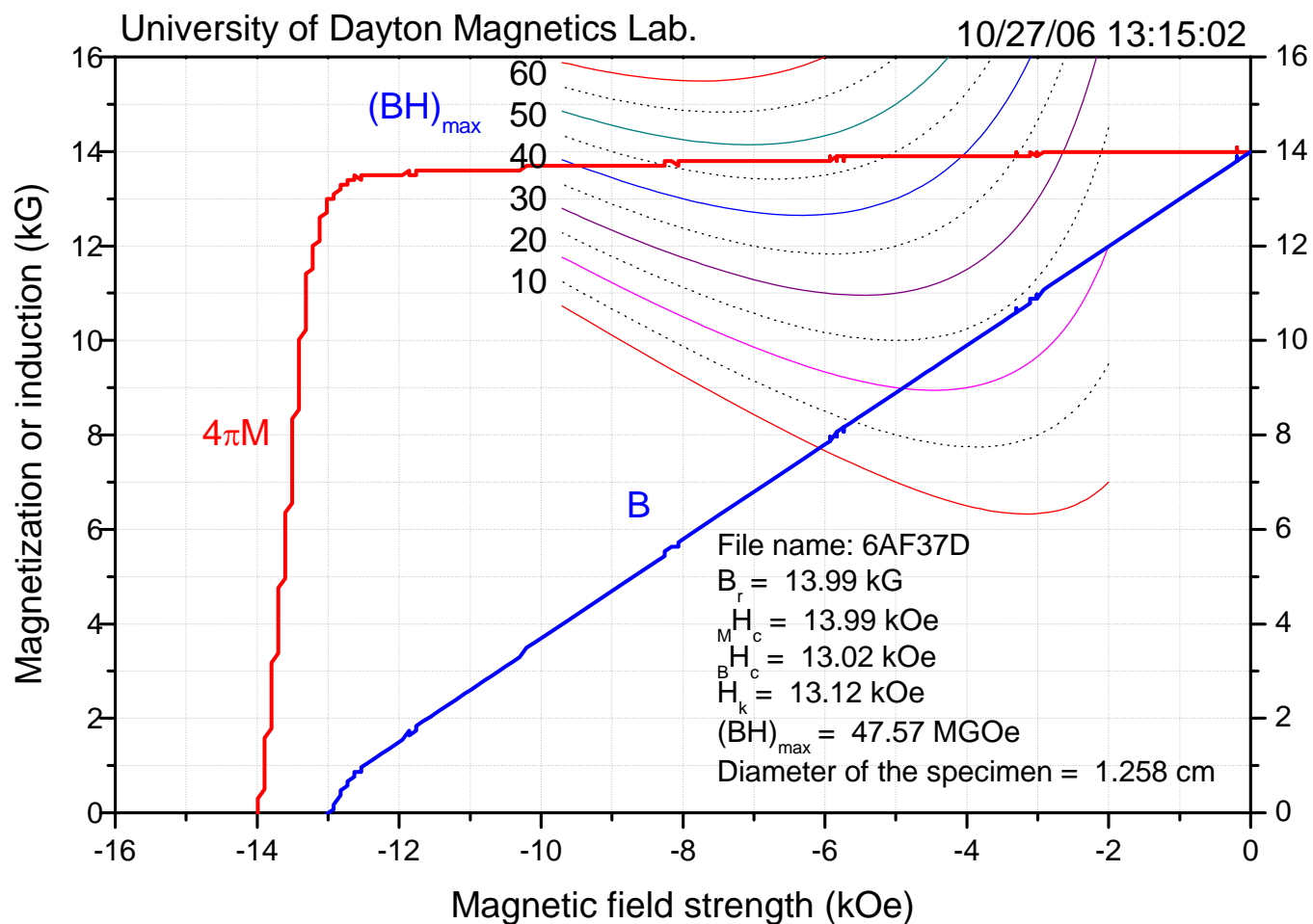
电流强度与退磁曲线的关系



电镀镀膜纳米复合样品的退磁曲线

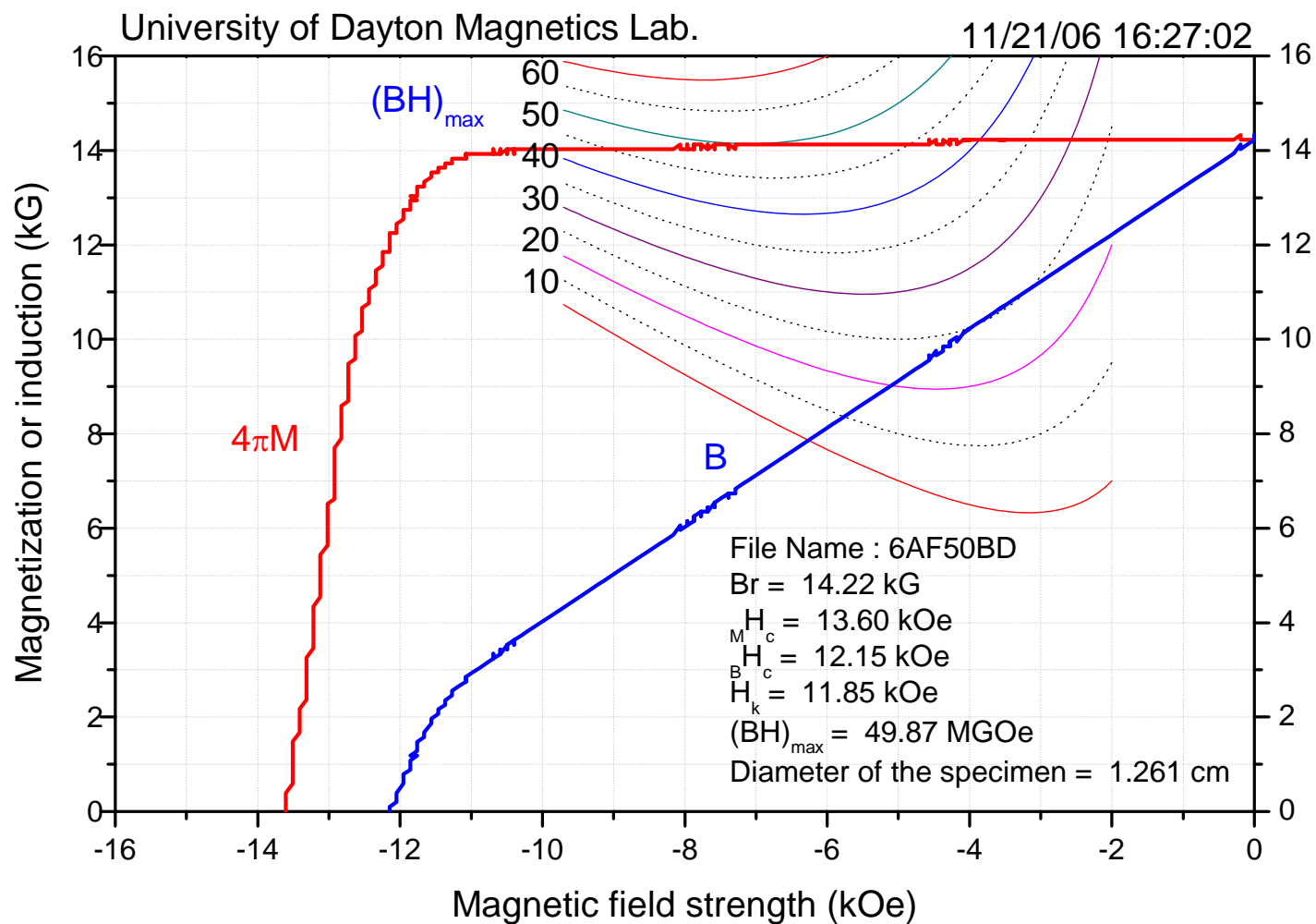


采用非水溶液电镀纳米复合磁体的退磁曲线 (1)



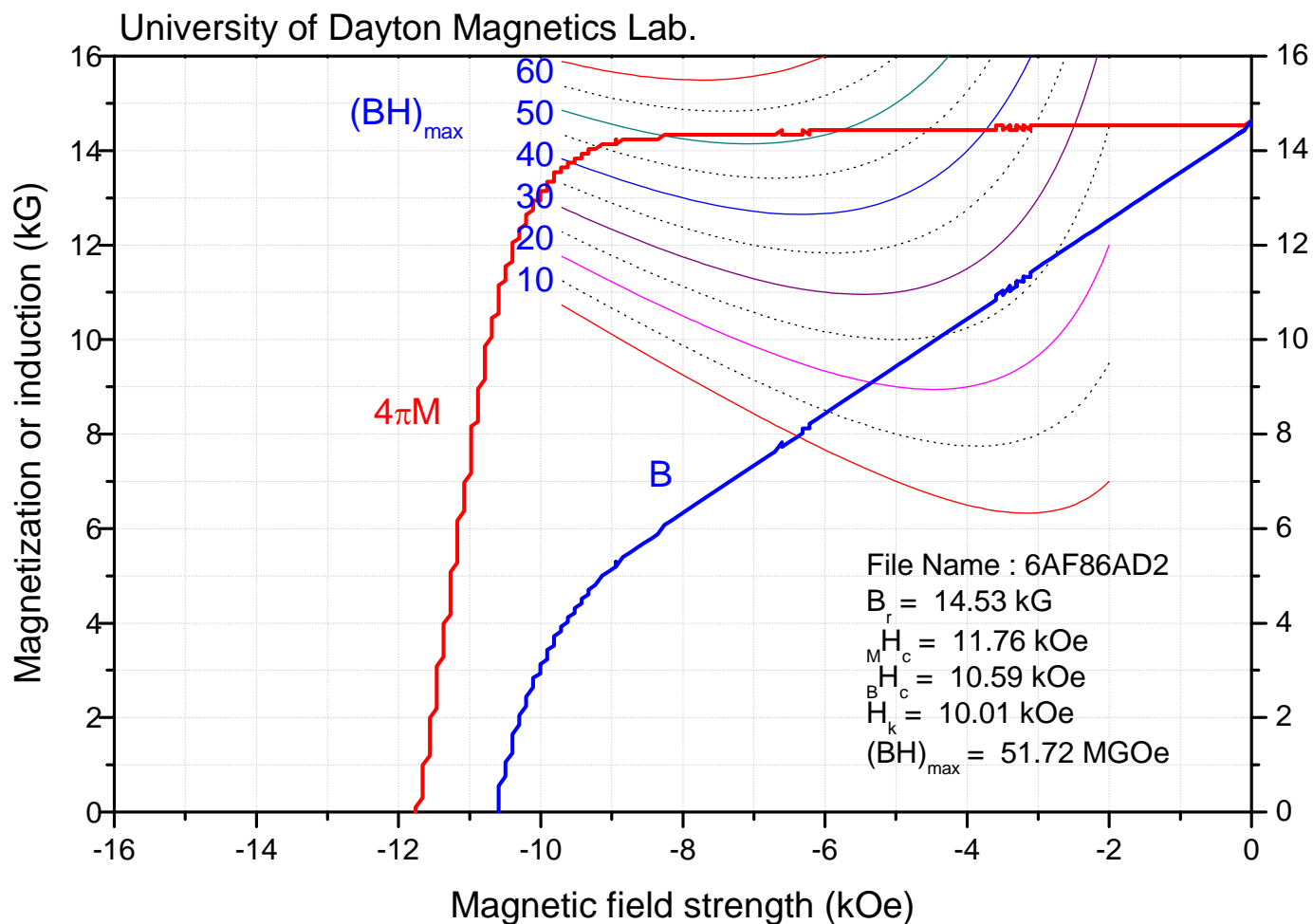
$V = 10 - 15$ v, $i = 0.4$ A, Time = 20 min.

采用非水溶液电镀纳米复合磁体的退磁曲线 (2)



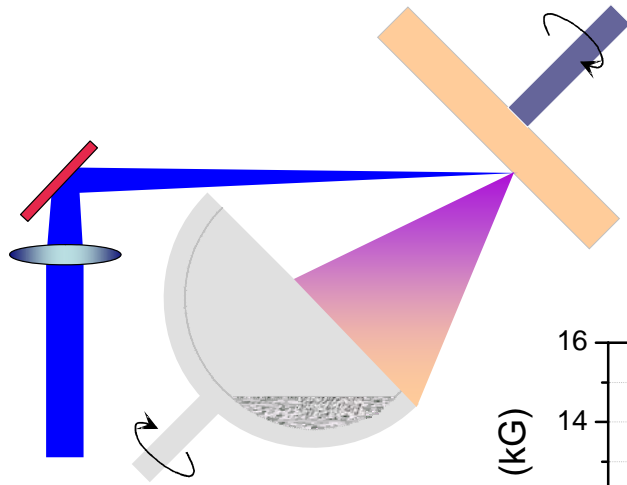
$V = 15 - 22$ v, $i = 0.8$ A, Time = 20 min.

采用非水溶液电镀纳米复合磁体的退磁曲线 (3)

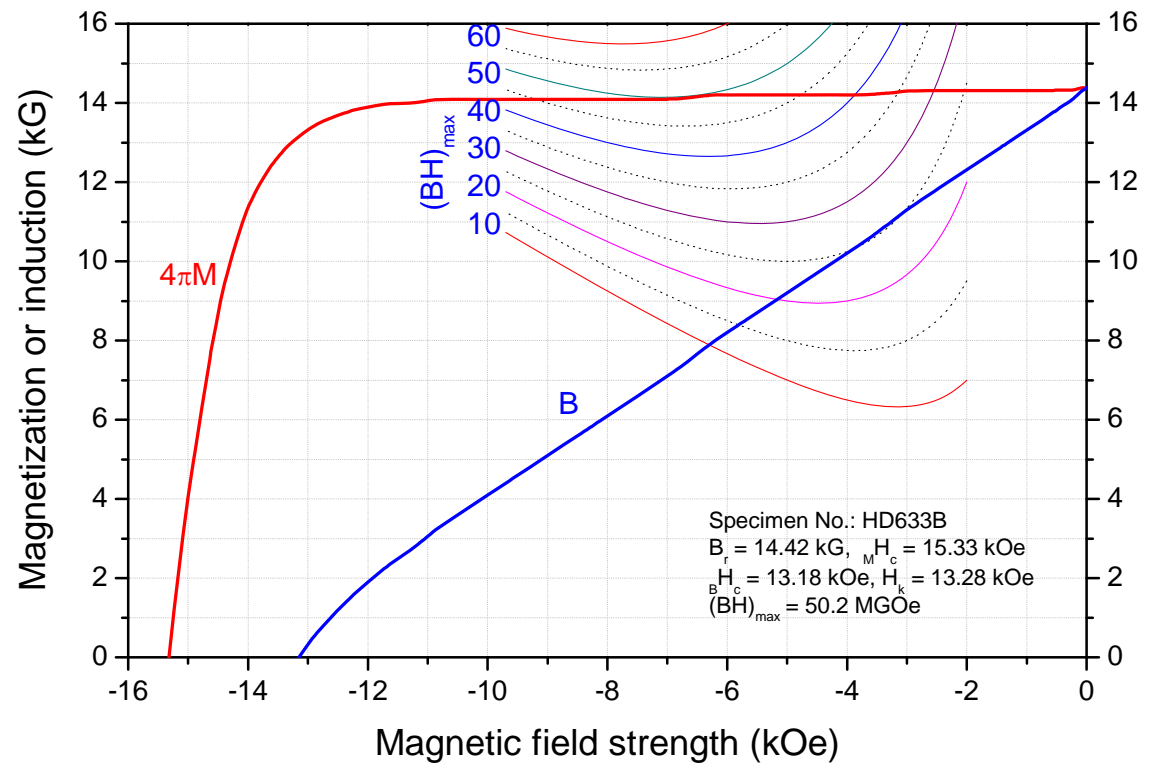


$V = 20 \text{ v}$, $i = 1.2 \text{ A}$, Time = 20 min.

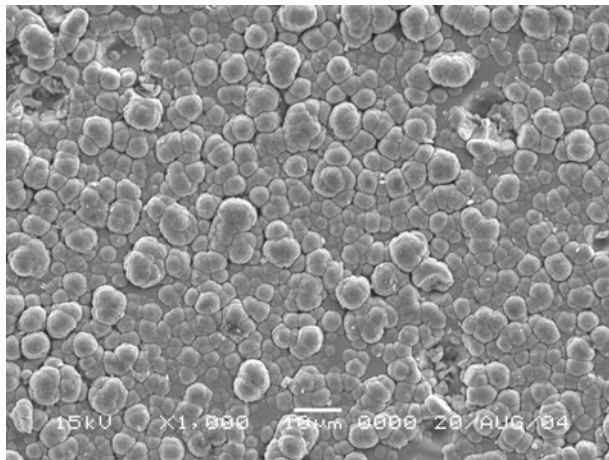
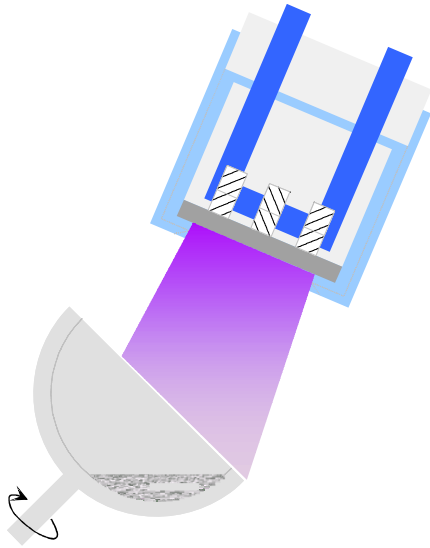
脉冲激光镀膜及结果



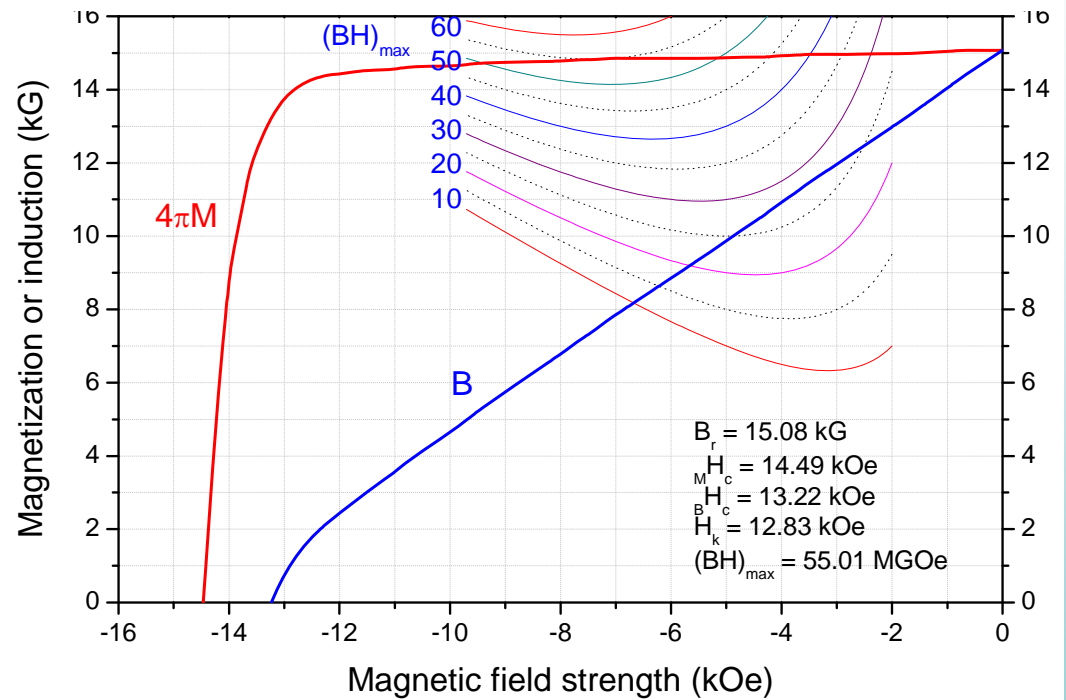
- 靶: α -Fe 或 Fe-Co-V
- 激光: Nd:Y3A15012 ($\lambda = 1064 \text{ nm}$),
340 mJ/pulse, 10 Hz
- 时间: 15 min to 20 hours



溅射镀膜及结果



- 靶: α -Fe, Fe-Co-V
- 氩气压力: 15 mtorr
- 溅射时间: 15 分钟 至 20 小时



$\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{79.5}\text{Ga}_{0.5}\text{B}_6/\alpha\text{-Fe}$, 直流溅射 20 小时,
 630°C 热压 2分钟
 930°C 热变形 4分钟

化学镀膜

□ 化学镀膜的实验条件

- 离子源: FeCl_2 , CoCl_2 , or FeSO_4 , CoSO_4
- 还原剂: NaH_2PO_2
- 复合剂: $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
- pH 值: 5 – 8
- 温度: 20 – 50° C
- 镀膜时间: 15 m – 3 hours

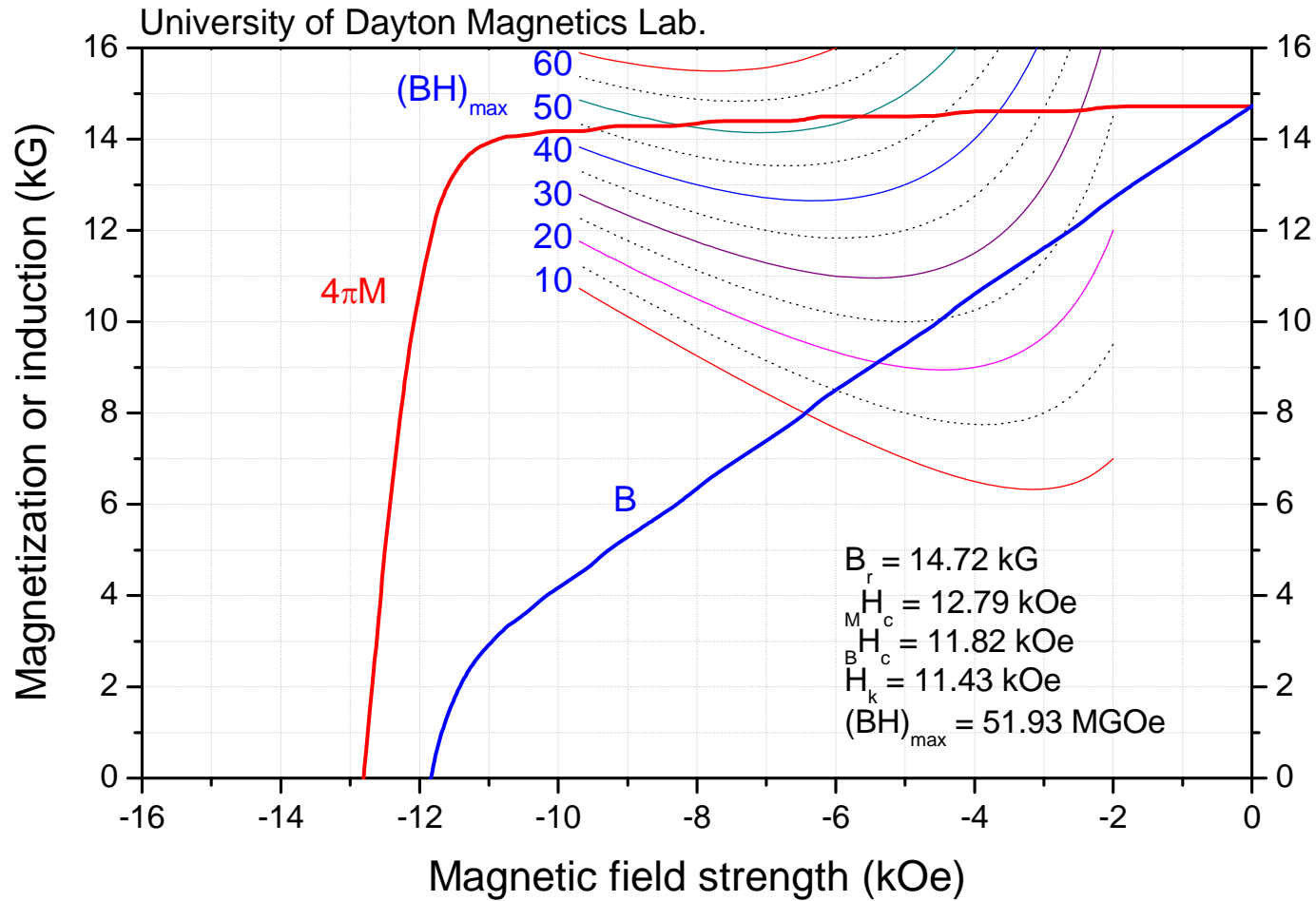
□ 化学镀膜的优点

- 可控参数较多
- 氧含量低
- 成本低廉, 适于生产

□ 化学镀膜的缺点

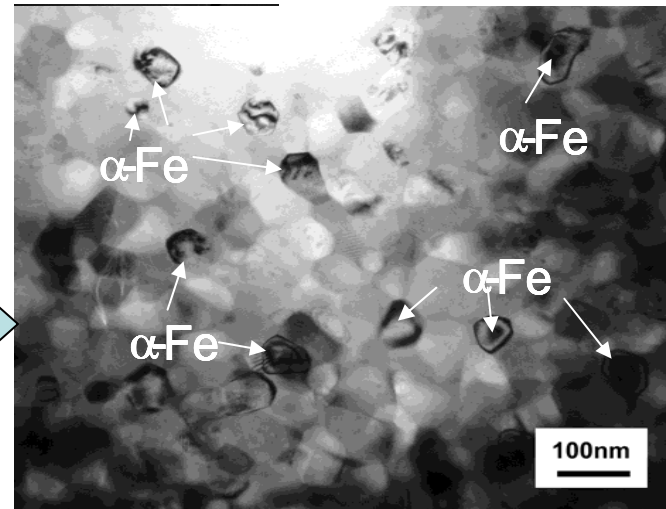
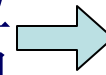
- 镀膜速率低
- 仅有少部分粉末能够被成功镀膜

化学镀膜的退磁曲线

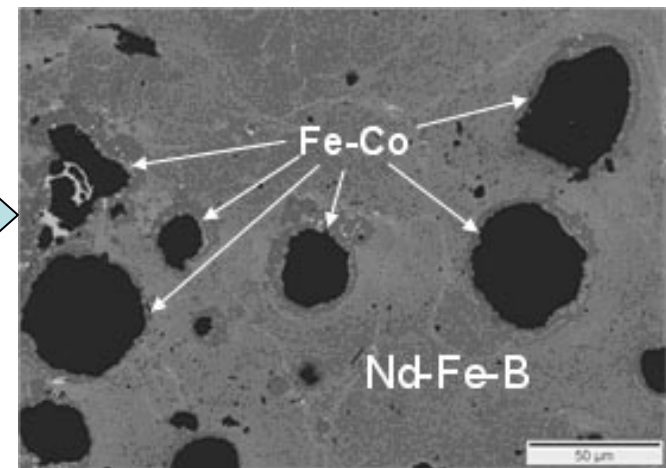
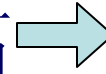


复合磁体中的交换耦合作用

- 纳米晶粒硬磁相和纳米晶粒软磁相之间的交换耦合作用

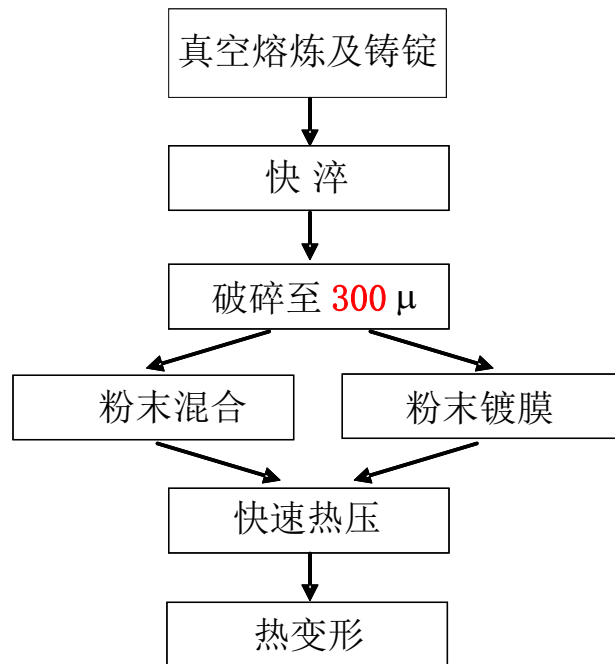


- 纳米晶粒硬磁相和微米晶粒软磁相之间的交换耦合作用

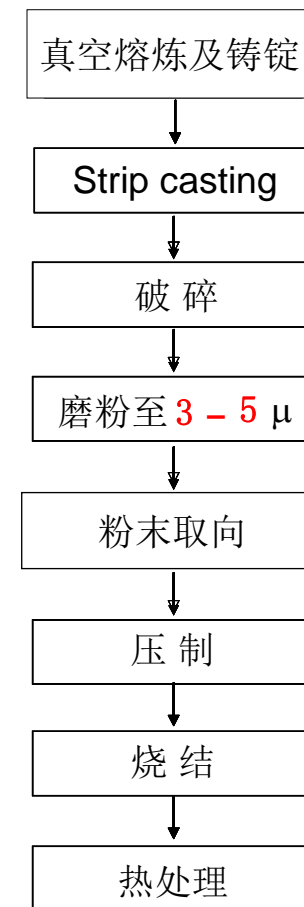


工艺过程的比较

纳米晶粒复合 Nd-Fe-B/ α -Fe 磁体



传统烧结 Nd-Fe-B 磁体



纳米复合稀土永磁的前景

- 对UD镀膜工艺以及快速感应热压、热变形加以进一步改进和优化，在未来达到 $(BH)_{\max} = 60 \text{ MG0e}$ 是有可能的，达到更高，也不是不可能的
- 利用其它工艺路线（如各向异性纳米片）达到 $(BH)_{\max} = 55 \text{ MG0e}$ 是相当困难的
- 即使纳米复合稀土磁体的磁性能能够达到 $(BH)_{\max} = 60 \text{ MG0e}$ ，其实用意义也相当有限
- 纳米复合稀土磁体达到的磁能积越高，其实用意义可能越小，除非在矫顽力的发展上能够取得重大突破