文章编号: 1007 - 4252(2020)02 - 0002 - 108

Al 元素添加对离子型混合稀土 MM-Fe-B 合金的磁性能影响

叶祥[1],胡贤君[1*],黄伟光[2],朱远东[1],谢颖花[1]
(1.广东东电化广晟稀土高新材料有限公司,广东省梅州市 514000; 2.广东广晟有色金属进出口有限公司,广东省广州市; 510075)

摘要: 本文主要研究了 Al 元素的取代对 $MM_{28}Fe_{71-x}B_1Al_x$(x = 0-4)合金磁性能和热稳定的影响。XRD 的结果表明,该系列合金主要由 $RE_2Fe_{14}B$ 主相和 α-Fe 杂相组成,随着 Al 元素的取代量增加,合金的矫顽力呈现先增加后保持不变的趋势,剩磁呈现直线下降。通过 DSC 分析,本文明确了合金的热稳定恶化的原因与合金的居里温度随着 Al 元素的取代量增加而下降有关。研究表明,通过 Al 元素添加可以优化合金的矫顽力,在最佳的条件下,合金的矫顽力可以达到 913 kA/m,这对于制备高性能的 MM-Fe-B 磁体有一定的借鉴价值

关键词: 混合稀土; 磁性能; 热稳定性; Al 元素;
中图分类号: TM273 **文献标志码:** A

Effect of Al addition on the magnetic property of MM-Fe-B alloys

YE Xiang[1], Hu Xianjun[1*], HUANG Weiguang[2], ZHU Yuandong[1], XIE Yinghua[1]
(1.Guangdong TDK Rising Rare Earth High Technology Material Co., Ltd, Meizhou, China;
2. Guangdong Guangsheng Non-ferrous metals import and Export Co., Ltd, Guangzhou, China)

Abstract: In this paper, the effect of Al substitution on the magnetic properties and thermal stability of $MM_{28}Fe_{71-x}B_1Al_x$(x = 0-4) alloys was studied. The results of XRD showed that the alloys are mainly composed of $RE_2Fe_{14}B$ main phase and α-Fe phase. With the increase of the substitution amount of Al, the coercive force of the alloy increased first and then remained unchanged, and the remanence decreased linearly. Through the DSC analysis, it is confirmed that the reason for the deterioration of the thermal stability of the alloy is related to the decrease of Curie temperature of the alloy with the increase of Al substitution. The results showed that the coercive force of the alloys can be optimized by the addition of Al element. Under the best condition, the coercive force of the alloy can reach 913 kA/m, which is valuable for the preparation of high-performance MM-Fe-B magnets.

Key Words: Misch-metal; magnetic property; thermal stability; aluminum

---

收稿日期: 2020-04-02; **修订日期:** 2020-05-01
作者简介: 叶祥(1975-),男,学士,初级工程师,主要研究方向为稀土永磁材料(E-mail: 843693354@qq.com)。
通信作者: 胡贤君(1993-),男,硕士,主要研究方向为稀土永磁材料(E-mail: xtxjhu@126.com)。

0　引言

Nd-Fe-B 类稀土永磁材料以其优异的磁性能被广泛应用与新能源汽车，风力发电和航空航天等众多领域[1-2]。随着稀土永磁产业的不断发展，稀土在稀土永磁材料中的消耗量占稀土总消耗量的40%以上，尤其是 Pr、Nd 等元素的过度消耗已经引起了相关学者的注意。而地壳中丰度居于第一和第三的 Ce、La 高丰度稀土，在稀土永磁材料中的应用并没有受到应用的重视，处于市场积压状态。这种不均衡的稀土资源的利用，导致 Pr、Nd 等稀土元素的价格十分昂贵，极大的制约了稀土永磁产业的发展[3]。此外，稀土分离提纯过程会产生大量的废液、废渣，对环境污染严重，因此，如果将稀土元素不经分离，直接使用混合稀土（Misch-metal，MM）制备稀土永磁材料，一方面不仅可以缓解 Pr、Nd 使用压力，提高 La、Ce 的利用率，另一方面也可以极大的节省人力物力成本。

目前，相关学者对混合稀土制备稀土永磁材料做了一系列研究。Yu 等人对混合稀土制备 $MM_{33}Fe_{66}B$ 的磁体中发现，La、Ce 元素在制备过程中更易倾向于进入晶界相，起到去磁耦合的作用，提高磁体矫顽力[5]。此外，更多的 La、Ce 元素进入晶界相，主相中的 Pr、Nd 含量高，可有效提高磁体主相晶粒的各向异性场。与单一的稀土元素形成的合金不同，混合稀土形成的 2: 14: 1 主相的晶格参数不同。因此，随着稀土含量的变化，会导致主相的晶格参数发生变化，XRD 衍射峰的位置发生偏移，引起晶格参数发生变化，从而引起磁体的居里温度 T_c 和各向异性场发生变化[6]。以上研究所使用的混合稀土为包头共伴生的白云鄂博矿，其中 La、Ce 占稀土总量的 80%以上（La：28.27 wt. %，Ce：50.46 wt. %），磁体的内禀性能低，以北方共伴生的混合稀土制备的各向同性的纳米晶合金中，H_{cj} 最高可以达到 753 kA/m，$(BH)_{max}$ 最高可以达到 100 kJ/m^3[7-8]。与北方的共伴生稀土矿相比，南方离子型稀土矿含有更多的中重稀土，具有更高的内禀性能，有利于磁体性能的提高。近期的一篇报道中，Hu 等利用南方离子型混合稀土制备的快淬合金中，合金 H_{cj} 最高可以达到 899 kA/m，在 $MM_{2.2}Fe_{14}B$ 成分中，合金的 Br 达到 0.87T，$(BH)_{max}$ 达到了 116 kJ/m3[9]。

上述研究都讨论了稀土含量对混合稀土永磁材料磁性能的影响，对微量金属取代对永磁合金性能的影响研究较少。本文以南方离子型混合稀土制备永磁合金，研究了 Al 元素取代对磁体相组成、磁性能以及居里温度的影响。

1　实验与结果

1.1　实验方法

本实验使用的原料有纯 Fe、MM、Fe-B（其中 B 含量占 20%）和 Al 等合金，在氩气的保护气氛中通过电弧熔炼技术制备 $MM_{28}Fe_{71-x}B_1Al_x$（x = 0-4）的合金锭。MM 中稀土元素的比例为 28.1 wt. % La，13.4 wt. % Ce，13.5 wt. % Pr，45.0 wt. % Nd。将制备好的合金锭放入底部揩油小孔的石英管内，在感应电流的作用下，合金锭熔融成液态，经高纯氩气挤出石英管，喷在铜辊上，制备合金条带。铜辊的转速为 15-27 m/s，通过改变砂轮转速，获得了合金最佳的磁性能。使用 X 射线衍射分析（X-ray diffraction，XRD）对合金的相组成进行表征。在 3.0 T 外加磁场下，使用振动样品磁强计（vibrating sample magnetometer，VSM）分别测试合金在 300 K 和 400 K 温度下的磁性能，使用示差扫描量热仪（Differential Scanning Calorimetry，DSC）对合金的居里温度（Curie Temperature，T_c）。

1.2　相组成

图 1 是 $MM_{28}Fe_{71-x}B_1Al_x$（x = 0-4）合金的 XRD 图谱。XRD 的衍射结果表明，5 个合金条带均有 $RE_2Fe_{14}B$ 主相和 α-Fe 杂相组成。随着 Al 元素的取代量增加，合金中并没有其他相生成。但是，$RE_2Fe_{14}B$ 主相峰位置出现了向左偏移，由于 Al 的原子半径大于 Fe 的原子，Al 元素的的取代会出现主相峰出现向小角度偏移的现象，说明 Al 元素进去了 $RE_2Fe_{14}B$ 的主相中[10]。图中 2θ 约为 45 度的位置是 α-Fe 的位置，随着 Al 元素的添加，α-Fe 峰的强度出现了削弱，表明 Al 元素添加可以抑制 α-Fe 相的析出。主要是由于 Al 元素的添加有利于将 $RE_2Fe_{14}B$ 主相析出温度向高温方向移动，优先析出，从而抑制了 α-Fe 相的产生[11]。

1.3　磁性能

图 2 是 $MM_{28}Fe_{71-x}B_1Al_x$（x = 0-4）合金条带在

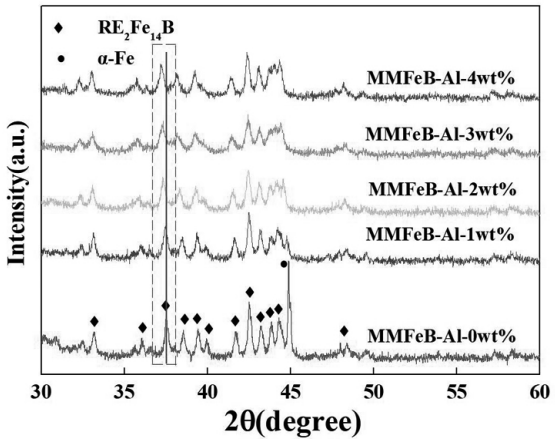

图 1 $MM_{28}Fe_{71-x}B_1Al_x$(x = 0–4) 合金的 XRD 图谱

Fig.1 The XRD patterns of $MM_{28}Fe_{71-x}B_1Al_x$ (x = 0–4) ribbons

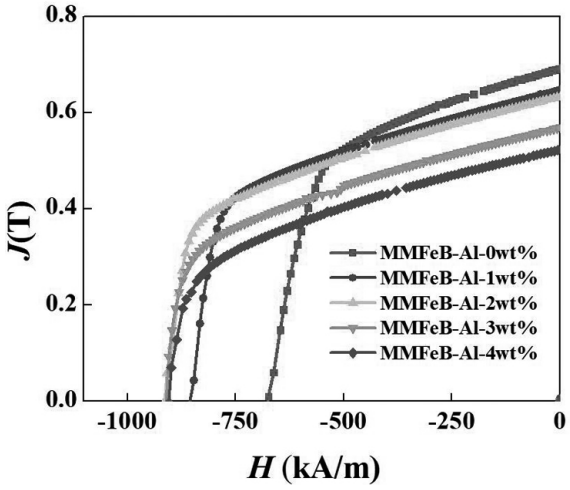

图 2 合金在 300 K 的退磁曲线

Fig.2 M–H curves of ribbons at 300 K

300 K(室温下)的退磁曲线。从图中可以看出,矫顽力(H_{cj})在 $MM_{28}Fe_{71}B_1$ 合金中是最低的,只有 674 kA/m,随着 Al 含量的不断增加,合金的矫顽力在 $MM_{28}Fe_{69}B_1Al_2$ 的成分下达到 913 kA/m,随着 Al 继续添加,磁体的矫顽力没有发生明显。磁体矫顽力增加的原因主要有三点,一是由于 Al 元素为非磁性相,虽然有部分 Al 进入了主相中,但是绝大多数的 Al 会进入晶界相中,隔绝主相晶粒直接接触,起到了去磁耦合的作用[12]。其次,从 XRD 的衍射结果中可以看出,Al 元素的取代,可以抑制合金中 α–Fe 软磁相的析出,从而导致矫顽力增加,最后,相关文献报导,Al 元素添加可以细化主相晶粒,从而提高磁体的矫顽力[11]。随着 Al 元素的进一步,细化晶粒的作用不明显,达到饱和,这也是磁体矫顽力没有发生明显增加的原因。而随着 Al 元素取代量的增加,磁体的剩磁呈现直线降低的趋势,这是由于 Al 元素为非磁性物质,存在有磁稀释的作用。图 3 是通过对退磁曲线分析计算后,得到合金条带的矫顽力 H_{cj}、剩磁 J_r 随 Al 元素含量的变化图。

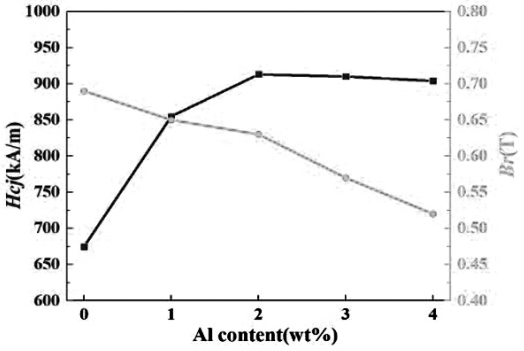

图 3 不同 Al 含量下合金的性能

Fig.3 The properties of ribbons at different Al content

此外,本文对合金的晶粒间的交换作用进行了分析。Henkel 曲线可以用于表征晶粒间的相互作用,δM 的正峰值表示晶粒间的相互作用以交换耦合作用为主,负峰值表示晶粒间的交换作用以长程静磁作用。利用公式 $\delta M = [2M_r(H) + M_d(H)] / M_r - 1$ 可以计算合金的 δM 值[13]。图 4 是合金在 300 K 时所测的 Henkel 曲线,从图中可以看出,合金的 δM 峰值均在合金矫顽力所对应的外磁场处获得。随着 Al 元素取代量的增加,δM 峰值有所降低,表明合金的交换耦合作用有所降低,而交换耦合作用具有剩磁增强效应,从而引起了剩磁的降低。

对于永磁材料,使用的环境常常是在高温的条件,比如电机在长时间的使用中会散发热量,使磁体的使用环境温度增加。因此,除了合金在室温下的磁性能之外,本文还研究了 $MM_{28}Fe_{71-x}B_1Al_x$(x = 0–4)合金条带在 400 K(高温下)的性能。图 5 显示了 $MM_{28}Fe_{71-x}B_1Al_x$(x = 0–4)合金条带在 400 K 时的退磁曲线。从图中可以看出,条带性能与 300 K 相比有所恶化,随着 Al 含量的增加,剩磁的变化趋势 300 K 是一致的,呈现直线下降的趋势,而矫顽力也是先增加,在 Al 元素的取代量大于 2%时,矫顽力出现了下降的趋势。通过对退磁曲线进行分析计算,得到了 $MM_{28}Fe_{71-x}B_1Al_x$(x = 0–4)合金条带在 400

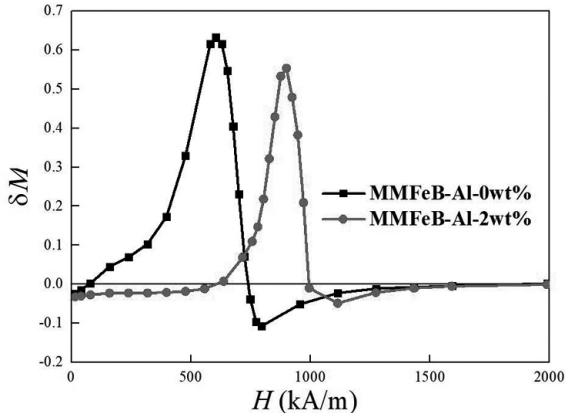

图 4　合金条带在 300 K 时的 Henkel 曲线

Fig.4 Henkel plots of ribbons at 300 K

K 的磁性能以及 300－ 400 K 温度范围内的温度系数如表 1 所示，其中 α 是剩磁的温度系数，β 是矫顽力的温度系数，他们的计算公式分别为 $\alpha=\Delta B_r/(B_r\times\Delta T)\times100\%$ 和 $\beta=\Delta H_{cj}/(H_{cj}\times\Delta T)\times100\%$ 。温度系数的绝对值越接近与 0，表明合金的热稳定性越好[14] 。从表中可以看出，通过 Al 元素取代，剩磁的温度系数 α 从－0.116 %/K 降低到－0.212 %/K，矫顽力的温度系数 β 从－0.369 %/K 降低到－0.494 %/K。随着 Al 元素的取代量增加，合金的热稳定变差，合金的磁性能下降更快，这也是合金矫顽力在 Al 元素取代量大于 2 wt.% 时，由无明显下降变为直线下降的原因。

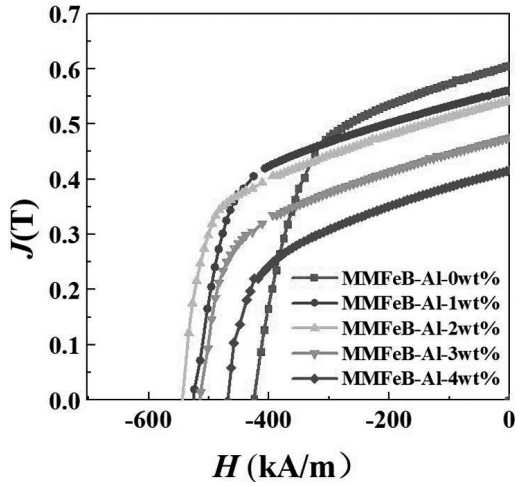

图 5　合金条带在 400 K 时的退磁曲线

Fig.5 *M*－*H* curves of ribbons at 300 K

表 1　合金条带在 400 K 的磁性能以及 300－400 K 的温度系数

Table 1 Magnetic properties at 400 K and temperature coefficients (300－400 K)

Composition	H_{cj} (kA/m)	J_r (T)	α (%/K)	β (%/K)
$MM_{28}Fe_{71}B_1$	425	0.61	−0.116	−0.369
$MM_{28}Fe_{70}B_1Al_1$	524	0.56	−0.138	−0.381
$MM_{28}Fe_{69}B_1Al_2$	535	0.54	−0.143	−0.425
$MM_{28}Fe_{68}B_1Al_3$	514	0.47	−0.175	−0.441
$MM_{28}Fe_{67}B_1Al_4$	463	0.41	−0.212	−0.494

为了厘清合金热稳定性变差的原因通过查阅相关文献发现，合金的热稳定性与样品的居里温度 T_c 有很大联系。因此，本文测量了 $MM_{28}Fe_{71-x}B_1Al_x$ (x = 0－4) 合金条带的 DSC 曲线，通过 DSC 测量，可以获得不同成分下 2: 14: 1 主相的居里温度。合金条带的 DSC 曲线如图 6 所示，图中箭头所指的位置为合金的居里温度，成分为 $MM_{28}Fe_{71}B_1$ 的合金中主相的 T_c 为 291 ℃，随着 Al 取代量的增加，合金的居里温度呈现直线下降的趋势。2: 14: 1 相的居里温度与主相中 Fe－Fe 之间的原子间距有关，由于 Al 元素的原子半径大于 Fe 原子，随着 Al 元素进入主相中，导致 Fe－Fe 之间的间距增大，从而引起了 Tc 的降低，这也说明，Al 元素取代 Fe 会进入 2: 14: 1 主相中，这与图 1 中 XRD 的衍射结果一致。合金热稳定性变差的原因是由居里温度降低导致的[15] 。

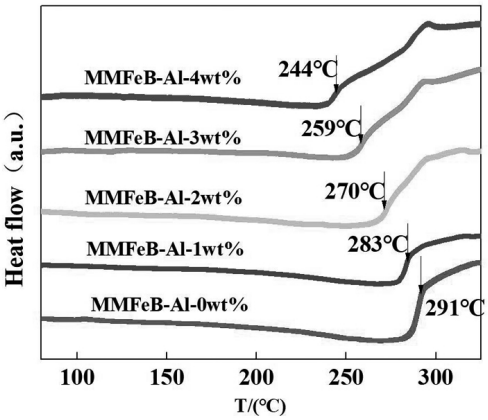

图 6　合金条带的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of ribbons

2 结论

本文通过熔体快淬技术制备了一系列 $MM_{28}Fe_{71-x}B_1Al_x$(x= 0-4)合金条带,系统的研究了 Al 元素取代对 MM-Fe-B 合金的磁性能。在 Al 的取代量为 2 wt.%时,合金的矫顽力达到 913 kA/m,随着 Al 元素的进一步添加,合金在室温的矫顽力没有发生明显的变化,剩磁则呈现直线下降的趋势。XRD 和 DSC 的结果表明,Al 元素会取代部分铁进入 2:14:1 主相中,该系列 $MM_{28}Fe_{71-x}B_1Al_x$(x= 0-4)合金条带的热稳定性随着 Al 元素的添加量的增加而有所恶化的原因与合金的居里温度降低有关。本研究对制备高性能的 MM-Fe-B 系列磁体有一定的参考意义。

参考文献:

[1] 董生智,李卫. 稀土永磁材料的应用技术 [J]. 金属功能材料,2018(4).

[2] 徐孝灵,成钢,杜玉松,等. 添加 Gd 对快淬 $Nd_{2.28}Fe_{13.58}B_{1.14}$薄带磁性能的影响 [J]. 热加工工艺,2018(16).

[3] 严密,金佳莹,马天宇,等. 新型富 La/Ce 多主相稀土永磁材料研究 [J]. 金属功能材料,2018,25(1):1-9.

[4] 周寿增,董清飞. 超强永磁体:稀土铁系永磁材料 [M]. 北京:冶金工业出版社,2004.

[5] Yu X Q, Yue M, Liu W, *et al*. Structure and intrinsic magnetic properties of $MM_2Fe_{14}B$ (MM=La, Ce, Pr, Nd) alloys [J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(6): 614-617.

[6] Zuo W L, Zuo S L, Li R, *et al*. High performance misch-metal (MM)-Fe-B magnets prepared by melt spinning [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 1786-1792.

[7] Ma Q, Wang J, Zhang Z Y, *et al*. Phase composition and magnetic properties in nanocrystalline permanent magnets based on Misch-Metal [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 438: 181-184.

[8] Li Z B, Wang L C, Geng X P, *et al*. Variation of magnetic properties with mischmetal content in the resource saving magnets of MM-Fe-B ribbons [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 426: 70-73.

[9] Xianjun Hu, Qingzheng Jiang, MinglongZhong, *et al*. Magnetic properties, thermal stabilities and microstructures of melt-spun Misch-Metal-Fe-B alloys [J]. Physica B: Condensed Matter, 2019, 567: 118-121.

[10] 高小攻,钱祥荣,朱鉴清,等. 添加元素 Al 对 Nd-(Fe,Al)-B 合金结构与性能的影响 [J]. 上海钢研,1988(01):13-17.

[11] 王东玲,赵韦人. $Nd_2(Fe,Al)_{14}B/\alpha$—Fe 纳米复相永磁体的显微结构和磁性能 [J]. 粉末冶金工业,2002,12(1):11-16.

[12] 屈鹏鹏,曾亮亮,黄祥云,等. 晶界扩散 Dy-Al-Ga 对钕铁硼磁体的磁性能和微观组织的影响 [J]. 有色金属科学与工程,2019(03):64-68.

[13] 高汝伟,李卫. NdFeB 磁体的晶粒相互作用,矫顽力和 δM(H) 曲线 [J]. 自然科学进展,2000,10(6):509-514.

[14] Peng B, Ma T, Zhang Y, et al. Improved thermal stability of Nd-Ce-Fe-B sintered magnets by Y substitution [J]. ScriptaMaterialia, 2017, 131: 11-14.

[15] 王姝隽. 双相稀土永磁材料的居里温度测量研究. [D],宁波:宁波大学,2015.