

稀土永磁材料 Nd-Fe-B 氧化过程及抗氧化新体系的研究

苏 锵 李东来 杨健美 宋连仁 王鸿燕

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

Nd-Fe-B 永磁体的热稳定性较差, 易氧化, 氧化使材料的结构受到破坏, 永磁性能受到不可恢复的损失。氧化过程是分阶段的, 在室温和干燥的空气中是稳定的, 150℃左右受到破坏的主要原因是体系中敏的氧化, 230℃以上铁开始氧化, 温度升高使氧化加快, 800℃左右氧化基本结束, 最终产物主要是 Fe₂O₃, Nd₂O₃, NdFeO₃ 和 NdBO₃。新研制的 Nd-Fe-B-Si 四元体系的抗氧化能力有较大的提高, 居里温度也提高了许多, 是一种大有发展前途的新材料。

关键词: 稀土永磁材料 Nd-Fe-B 氧化

Nd-Fe-B 是 1983 年问世的一种新型永磁材料^[1], 具有磁能积高、价廉源广和制备简单等优点。但由于有居里点低, 温度系数大, 易氧化等缺点, 使进一步应用受到限制。目前, 提高居里点和降低温度系数的研究已有报道^[1-4], 但对氧化过程及其对材料结构和磁性的影响尚未见到报道, 本文在这方面作了一定的工作。

实验部分

将 Nd-Fe-B 或 Nd-Fe-B-Si 合金(以 Nd-Fe, B-Fe, Si-Fe 合金为原料, 在氩气保护下于石墨电阻炉中合成)粉碎过筛(粒度 50μ 以下), 经不同温度和时间恒温后, 用 P_{RT-1} 热天平, CR-R 高温差热仪, 日本理学 2028X-射线衍射仪, DT100 天平及日本 MB-2 磁天平, 分别进行热重, 差热, 结构, 重量变化和磁性分析。

结果与讨论

一. Nd-Fe-B 体系

实验用样品组成为 Nd₁₅Fe₇₃B₉(投料比为 Nd₁₅ Fe₇₃ B₁₂), 其 X-射线分析及 T_c 值与文献相符[图 1 (a)、图 2 (a)]. 为检验材料稳定性, 首先在空气中对材料进行了热重和差热分析 [图 3(a)、图 4 (a)].

图 1 Nd₁₅Fe₇₃B₁₂ 经不同温度和时间处理后的 X-射线衍射图

Fig. 1 X-ray spectra of Nd₁₅Fe₇₃B₁₂ after treatment

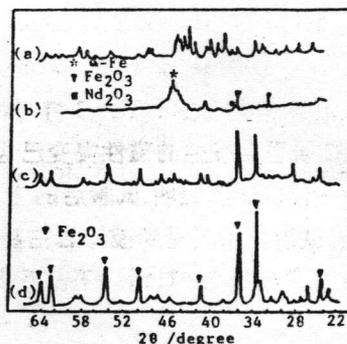
at various temperature and hour

(a) Nd₁₅Fe₇₃B₁₂,

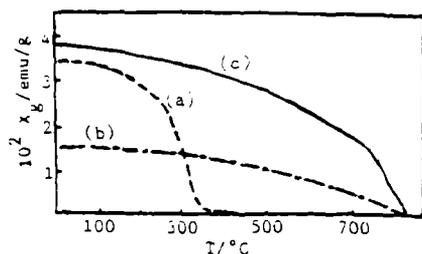
(b) Nd₁₅Fe₇₃B₁₂, 150℃, 1500hr.,

(c) Nd₁₅Fe₇₃B₁₂, 250℃, 1000hr.,

(d) Nd₁₅Fe₇₃B₁₂, 800℃, 1hr



本文于1988年2月9日收到。

图2 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{73}\text{B}_{12}$ 经不同温度和时间处理后的温磁曲线Fig. 2 Thermomagnetic curves of $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{73}\text{B}_{12}$ after

treatment at various temperature and hour

(a) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{73}\text{B}_{12}$,(b) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{73}\text{B}_{12}$, 150°C, 1500hr.,(c) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{73}\text{B}_{12}$, 250°C, 1500hr

图3 不同组成 Nd-Fe-B 热重图(升温速率 5°C / min)

Fig. 3 TG curves of Nd-Fe-B with different

composition

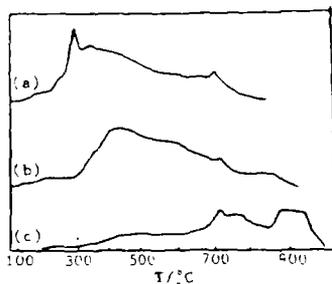
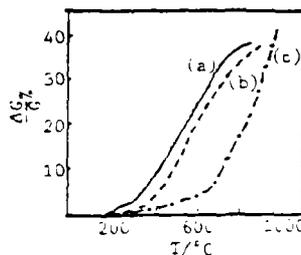
(a) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{73}\text{B}_{12}$,(b) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{69}\text{B}_8\text{Si}_8$,(c) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{61}\text{B}_8\text{Si}_{16}$ 

图4 不同组成 Nd-Fe-B 差热图(升温速率 10°C / min)

Fig. 4 DTA curves of Nd-Fe-B with different composition

(a) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{73}\text{B}_{12}$,(b) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{69}\text{B}_8\text{Si}_8$,(c) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{61}\text{B}_8\text{Si}_{16}$ 

热重图表明起始增重温度为 150°C, 250°C 后增重加快, 800°C 后增重基本停止。从差热图上发现主要放热峰在 250°C - 300°C 之间, 说明 Nd-Fe-B 氧化主要发生在 250°C 以后。室温、150°C、250°C 的长期恒温试验和 800°C 的短期恒温试验, 分别得到了不同的结果。

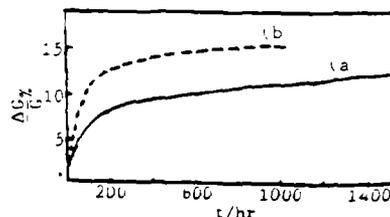
首先, 样品在干燥器内于室温下放置 1000 小时的 X-射线和磁性分析与放置前的样品对照, 没有发生什么变化, 因此我们认为在室温和干燥的空气中材料是稳定的。

然后, 进行 150°C, 1500 小时的长期恒温试验发现, 材料的结构和磁性都发生了很大变化, 重量也增加了 12.4%, 见图 5 (a)。

图5 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{73}\text{B}_{12}$ 经不同温度和时间氧化后的增重图Fig. 5 Gain weight of $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{73}\text{B}_{12}$ after oxidation at various temperature and hour

(a) 150°C, 1500hr.,

(b) 250°C, 1000hr



从图 1(b)看出, Nd-Fe-B 特征相的衍射峰已基本消失, 图 2(b)也表明, Nd-Fe-B 所特有的在 310°C 居里点发生的磁性突变已经消失, 而在 800°C 左右出现磁性突变, 该突变为 α -Fe 的居里点。X-射线分析表明, 试验后的主产物为 α -Fe, 另有少量的 Nd_2O_3 、 Fe_2O_3 等, 因此我们认为 150°C 温度阶段材料受到破坏的主要原因是体系中钕的氧化。

当温度升到 250°C 后, 不仅反应速度大大加快, 反应性质亦发生变化。样品在 250°C 恒温 1000 小时后增重 15.4% [图 5(b)], X-射线分析表明, 产物主要为 Nd_2O_3 和 Fe_2O_3 , 说明此阶段除钕外, 铁亦开始大量氧化 [图 1(c)], 磁性分析也说明了这一点 [图 2(c)]。

最后对 800°C 恒温一小时的样品进行了 X-射线结构分析, 发现主产物是 Fe_2O_3 , 其余为

Nd_2O_3 、 $NdFeO_3$ 、 $NdBO_3$ [图 1(d)]。样品增重率为 37.04% [图 3(a)]，而理论计算值为 37.68%，因此，我们认为在此温度阶段 Nd-Fe-B 氧化基本达到完全。

二、高居里点、抗氧化新体系的研制及其特性

针对 Nd-Fe-B 体系 Tc 低、易氧化的缺点，我们改变了材料的组成，经过大量试验发现，在体系中掺 Si 对提高 Tc 及抗氧化均有很好效果，是一种较好的新体系。

从增重计算看，经过 150℃ 1500 小时的恒温试验， $Nd_{15}Fe_{73}B_{12}$ 的增重为 12.43%， $Nd_{15}Fe_{69}B_8Si_8$ 为 5.22%、 $Nd_{15}Fe_{61}B_8Si_{16}$ 为 1.10%。若以 $Nd \rightarrow Nd_2O_3$ ， $Fe \rightarrow Fe_2O_3$ ， $B \rightarrow B_2O_3$ ， $Si \rightarrow SiO_2$ 为反应完全计算， $Nd_{15}Fe_{73}B_{12}$ 的增重为 37.68%， $Nd_{15}Fe_{69}B_8Si_8$ 为 38.94%， $Nd_{15}Fe_{61}B_8Si_{16}$ 为 41.40%，由此计算得的氧化程度分别为 33.0%，13.4%和 2.7%。从 X-射线衍射的结果看 [图 6(a)、(c)和图 6(b)、(d)]，经过 150℃ 1500 小时的长期恒温试验， $Nd_{15}Fe_{69}B_8Si_8$ 还保持部分原来的特征相，而 $Nd_{15}Fe_{61}B_8Si_{16}$ 则基本保持不变，磁性分析的结果也说明了这一点，见图 7(a)、(b) 和图 8 (a)、(b)。

图 6 Nd-Fe-B-Si 经不同温度和时间处理后的 X-射线衍射图
Fig. 6 X-ray spectra of Nd-Fe-B-Si samples after treatments at various temperature and hour

- (a) $Nd_{15}Fe_{69}B_8Si_8$
- (b) $Nd_{15}Fe_{69}B_8Si_8$, 150℃, 1500hr.,
- (c) $Nd_{15}Fe_{61}B_8Si_{16}$,
- (d) $Nd_{15}Fe_{61}B_8Si_{16}$, 150℃ 1000hr.,
- (e) $Nd_{15}Fe_{69}B_8Si_8$, 250℃ 1000hr.,
- (f) $Nd_{15}Fe_{61}B_8Si_{16}$, 250℃ 1000hr

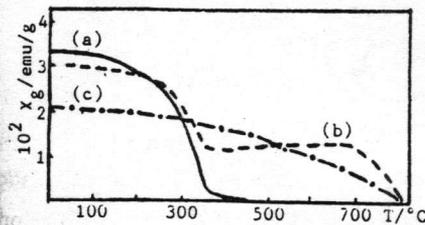
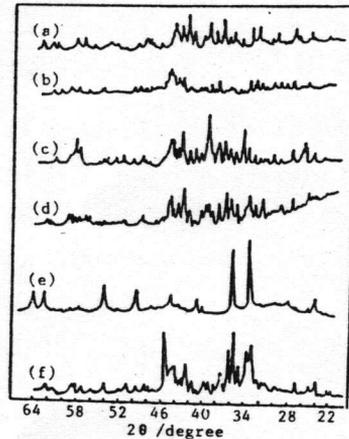


图 7 $Nd_{15}Fe_{69}B_8Si_8$ 经不同温度和时间处理后的温磁曲线
Fig. 7 Thermomagnetic curves of $Nd_{15}Fe_{69}B_8Si_8$ after treatment at various temperature and hour
(a) $Nd_{15}Fe_{69}B_8Si_8$, (b) 150℃, 1500hr., (c) 250℃, 1000hr

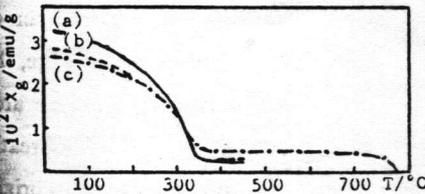


图 8 $Nd_{15}Fe_{61}B_8Si_{16}$ 经不同温度和时间处理后的温磁曲线
Fig. 8 Thermomagnetic curves of $Nd_{15}Fe_{61}B_8Si_{16}$ after treatment at various temperature and hour
(a) $Nd_{15}Fe_{61}B_8Si_{16}$, (b) 150℃, 1500hr., (c) 250℃, 1000hr

差热分析结果表明，新体系的放热峰向高温方向移动， $Nd_{15}Fe_{69}B_8Si_8$ 和 $Nd_{15}Fe_{61}B_8Si_{16}$ 分别为 330℃ 和 700℃ 左右 [图 4(b)、(c)]，热重分析亦反映出两材料与 $Nd_{15}Fe_{73}B_{12}$ 的差别 [图 3(b)、(c)]。

为检验该体系在更高温度下的热稳定性，对两种材料也进行了 250℃、1000 小时的恒温试验，X-射线分析和磁性分析结果表明， $Nd_{15}Fe_{69}B_8Si_8$ 被破坏 [图 6(e)、图 7(c)] 而 $Nd_{15}Fe_{61}B_8Si_{16}$

仍保持部分原来的性质[图 6(f)、图 8(c)], 说明 Si 的渗入大大提高了 Nd-Fe-B 体系的抗氧化性。

此外, 根据磁天平测量, 新体系的居里温度比原体系高出 40℃, 达到 350℃⁽⁵⁾。

结 论

从上述实验看出, Nd-Fe-B 永磁体的热稳定性差, 易氧化, 不同温度阶段的氧化产物有所不同, 但都给材料的永磁性造成不可恢复的损失。

在原体系中添加某些非金属元素能提高材料的抗氧化性, 实验表明, 掺入 Si 的 Nd-Fe-B 体系效果较好, 它不仅改善了材料的抗氧化性, 而且居里点亦提高了 40℃, 是一种很有发展前途的新体系。

致谢: 杜森林提供了 Nd-Fe 合金, 李秋莹测定了 Nd-Fe-B 中 B 的含量, 特表谢意。

参 考 文 献

- (1) Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., Yamamoto, H. and Matsuura, Y., *J. Appl. Phys.*, **55** (6), 2083 (1984).
- (2) Matsuura, Y., Hirose, S., Yamamoto, H., Fujimura, S. and Sagawa, M., *Appl. Phys. Lett.*, **46** (3), 308 (1985).
- (3) Mizoguchi, T., Sakai, I. and Inomata, K., *Appl. Phys. Lett.*, **48** (19), 1309 (1986).
- (4) Ghandehari, M.H., *ibid.*, **48** (8), 548 (1986).
- (5) 杨健美、苏楠、宋连仁、王鸿燕, *应用化学*, **6** (1), 83 (1989).

OXIDATION OF PERMANENT MAGNET Nd-Fe-B AND THE RESEARCH OF NEW SYSTEM FOR OXIDATION-RESISTANCE

Su Qiang Li Donglai Yang Jianmei Song Lianren Wang Hongyan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

The thermo-stability of permanent magnet Nd-Fe-B is poor. It can be oxidized easily. Oxidation can destroy the structure of the material and deteriorate the performance of permanent magnet. The process of oxidation consists of several stages. The material is stable at room temperature and in dry air. Around 150℃, the main reason of deterioration is the oxidation of the neodymium. The oxidation of iron, which is the main component of the magnet, begins around 230℃. With the rise in temperature, the reaction will be quickened and proceed to the end around 800℃. The main final products are Fe₂O₃, Nd₂O₃, NdFeO₃ and NdBO₃. The oxidation-resistance of the new system Nd-Fe-B-Si is greatly improved and its Curie temperature is higher than that of Nd-Fe-B. So, it is a new material with bright future.

Keywords: rare earth permanent magnet Nd-Fe-B oxidation