

## 添加 $\text{CaF}_2$ 对烧结稀土永磁体性能的影响

毕文超<sup>1</sup>, 郑立允<sup>2</sup>, 赵立新<sup>1</sup>, 李岩峰<sup>3</sup>, 孙威<sup>3</sup>

(1. 河北工程大学 机电工程学院, 河北 邯郸, 056038; 2. 河北工程大学 装备制造学院, 河北 邯郸, 056038;  
3. 钢铁研究总院 功能材料所, 北京 100081)

**摘要:**用添加  $\text{CaF}_2$  的方法制备了烧结 Nd-Fe-B 和烧结 Sm-Co 复合磁体, 并对磁体的性能进行了分析研究。实验结果表明:在添加  $\text{CaF}_2$  的烧结 Nd-Fe-B 复合磁体的电阻率增大, 但其磁性能有一定程度的下降; 而添加  $\text{CaF}_2$  的烧结 Sm-Co 复合磁体, 由于制备工艺过程中的氧化问题, 导致磁体的磁性能严重下降。扫描电镜分析表明, 烧结 Sm-Co/ $\text{CaF}_2$  复合磁体中没有形成 1:5 相和 2:17R 相的微观组织; 在烧结 Nd-Fe-B/ $\text{CaF}_2$  复合磁体中,  $\text{CaF}_2$  只存在于晶界富 Nd 相中, 对磁体的微观组织没有太大的影响, 烧结 Nd-Fe-B 磁体适合用添加  $\text{CaF}_2$  的方法制备高电阻率的复合磁体。

**关键词:**  $\text{CaF}_2$ ; 烧结; Sm-Co 磁体; Nd-Fe-B 磁体; 电阻率

**中图分类号:** TG146.4

**文献标识码:** A

### Effect of adding $\text{CaF}_2$ on the performance of sintered rare earth permanent magnets

BI Wen-chao<sup>1</sup>, ZHENG Li-yun<sup>2</sup>, ZHAO Li-xin<sup>1</sup>, LI Yan-feng<sup>3</sup>, SUN Wei<sup>3</sup>

(1 College of Mechanical and Electrical Engineering, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China;  
2. College of Equipment Manufacturing Institute, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China;  
3. Division of Functional Material, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Sintered Nd-Fe-B and Sm-Co composite magnets were prepared by adding calcium fluoride and their properties were investigated. Experimental results show that the electrical resistance of the sintered Nd-Fe-B magnets with  $\text{CaF}_2$  increased, but their magnetic properties decrease to some extent. The magnetic properties of the sintered Sm-Co magnet with  $\text{CaF}_2$  decreased seriously due to the oxidation during the preparation process. The scanning electron microscopy results show that there did not form 1:5 phase and 2:17R phase in microstructure of the sintered Sm-Co/ $\text{CaF}_2$  composite magnet. The  $\text{CaF}_2$  was distributed in the grain boundary attached to the Nd-rich phase and has a little effect on the microstructure of sintered Nd-Fe-B/ $\text{CaF}_2$  composite magnet. It is a way to increase the electrical resistance for the sintered Nd-Fe-B magnet by adding  $\text{CaF}_2$ .

**Key words:** calcium fluoride; sintering; Sm-Co magnet; Nd-Fe-B magnet; electrical resistance

随着稀土永磁行业的发展, 稀土永磁体制备技术的进步, 稀土永磁体已广泛应用在电动机、发电机中。与传统电机相比, 稀土永磁电机具有高效节能、轻便节材、体积小、调速性好、可靠性强等特点<sup>[1]</sup>, 但是由于磁体在电机中工作时产生的涡流, 限制了稀土永磁电机在实际生活中的应用<sup>[2]</sup>。

在电机中, 稀土永磁体的主要作用是提供一个动态磁场, 由于稀土永磁体的电阻率很低, 在其提供动态磁场时会产生涡流<sup>[3]</sup>, 使磁体温度升高, 导致磁通损失。涡流损耗是由交变磁场的电磁感应所引起的涡流造成的, 它是磁性材料的主要损耗之一<sup>[4]</sup>。材料的比涡流损耗与样品的厚度和频率成

收稿日期: 2013-05-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(51271060); 河北省杰出青年科学基金(E2013402051)

特约专稿

作者简介: 毕文超(1989-), 男, 山东淄博人, 硕士研究生, 从事稀土永磁材料方面的研究。

成正比,而与电阻率成反比,所以降低涡流损耗的有效方法是提高材料的电阻率<sup>[5]</sup>。M. Marinescu等<sup>[6]</sup>用 Pr-Fe-B 粉末与  $\text{NdF}_3$ 、 $\text{DyF}_3$  和  $\text{CaF}_2$  混合后通过热压、热流变形的的方法制备了高电阻率的热压 Pr-Fe-B 磁体,但是磁体在垂直于磁化方向的电阻率并没有改善,所以对涡流的产生没有改善。本文通过稀土永磁粉末与  $\text{CaF}_2$  粉末进行混合,用粉末冶金的方法制备出了高电阻率的烧结 Sm-Co 和烧结 Nd-Fe-B 永磁体,在垂直于磁化方向和平行于磁化方向磁体的电阻率一致。

## 1 实验方法

用电弧炉熔炼成分为  $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.25}\text{Cu}_{0.06}\text{Zr}_{0.02})_2$  和  $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}$  的合金钢锭,将熔炼好的合金钢锭破碎成粉末,然后分别在两种磁粉中加入 3 wt% ~ 15 wt% 的  $\text{CaF}_2$  粉末并混合 3h,使粉末充分混合均匀。在 2T 左右的磁场下取向压型,获得  $\Phi 20 \times 20$  的素坯,然后进行冷等静压,使素坯具有一定的密度。将 Sm-Co 素坯在 1 200 °C ~ 1 250 °C 下烧结 1 h,然后进行 830 °C 回火处理;将 Nd-Fe-B 素坯在 1 020 °C ~ 1 100 °C 进行烧结,然后进行后续的回火处理。

用阿基米德原理测试磁体的密度,用 NIM-2000 型磁滞回线仪测量样品的磁性能,用 JSM-

7001F 型扫描电子显微镜对磁体进行组织观察分析,并用能谱分析磁体相的成分,用四探针法测量不同  $\text{CaF}_2$  含量的磁体电阻率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 添加 $\text{CaF}_2$ 后对磁体密度的影响

图 1 是具有不同  $\text{CaF}_2$  添加量的烧结稀土永磁体的密度,从图 1 可以看出,不管是烧结 Sm-Co 磁体,还是烧结 Nd-Fe-B 磁体,磁体密度都是随着添加  $\text{CaF}_2$  的量的增加而减小,这是因为  $\text{CaF}_2$  的密度为  $3.18 \text{ g/cm}^3$ ,远远小于磁体的密度,加入  $\text{CaF}_2$  后磁体的密度就会下降。烧结 Sm-Co 磁体的密度在  $\text{CaF}_2$  添加量为 5 wt% 时仅下降了 1%,而烧结 Nd-Fe-B 磁体的密度几乎呈直线下降。

### 2.2 添加 $\text{CaF}_2$ 对烧结稀土永磁体的磁性能的影响

表 1 列出了添加  $\text{CaF}_2$  的量分别为 5 wt% 和 10 wt% 时,烧结 SmCo 永磁体的磁性能以及电阻率,从表 1 可以看出,添加了  $\text{CaF}_2$  后,烧结 Sm-Co 永磁体的磁性能严重下降,而电阻率都为  $0.17 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 。这可能是因为添加  $\text{CaF}_2$  后, $\text{CaF}_2$  影响了磁体正常的微观结构,从而磁体的性能严重下降。

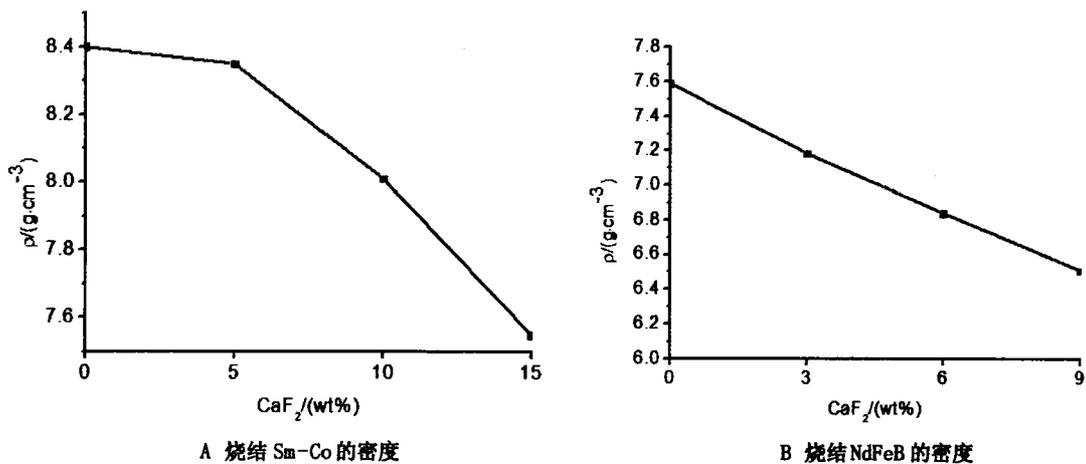


图1 不同含量的 $\text{CaF}_2$ 的烧结稀土永磁体的密度

Fig.1 The density of the sintered rare earth permanent magnet with different amounts of CaF

表 1 烧结 Sm-Co 复合磁体的磁电性能

Tab. 1 The magnetic and electrical properties of sintered Sm-Co composite magnets

$\text{CaF}_2$ 含量/(wt%)	Br/kGs	Hcj/kOe	BHm/(MGsOe)	电阻率/( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ )
0	9.13	>24.730	17.45	0.14
5	1.40	1.60	0.08	0.17
10	3.66	1.93	0.22	0.17

图2为添加CaF<sub>2</sub>含量为0 wt% ~9 wt%的烧结Nd-Fe-B永磁体的磁性能。从图中可以看出,添加CaF<sub>2</sub>后磁体的最大磁能积((BH)<sub>max</sub>)和矫顽力(H<sub>cj</sub>)都有不同程度的下降,主要原因是添加CaF<sub>2</sub>后,CaF<sub>2</sub>存在于磁体的晶粒间,使磁体的基体相(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相)的比例减小,从而使磁体的剩磁(B<sub>r</sub>)降低,最终导致了磁体的最大磁能积的下降。图2B中CaF<sub>2</sub>含量从3 wt%增加到6 wt%时,磁体的矫顽力有一定程度的升高,这可能是因为少量的CaF<sub>2</sub>能够在磁体的烧结过程中阻碍晶粒的长大,起到细化晶粒的作用,也就导致了在添加少量CaF<sub>2</sub>时,矫顽力能够有一定的提高。

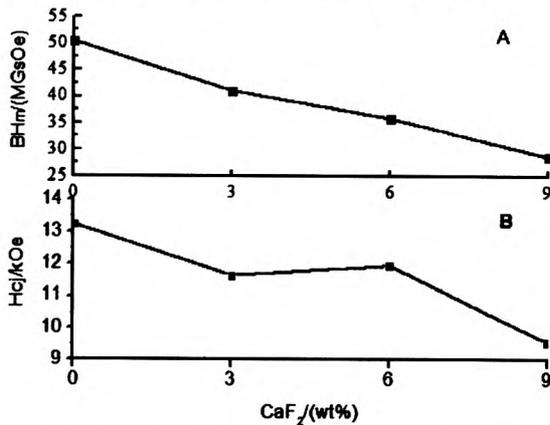


图2 添加不同含量的CaF<sub>2</sub>的烧结Nd-Fe-B永磁体磁性能 (A为磁体的最大磁能积, B为磁体的矫顽力)  
 Fig. 2 The magnetic properties of the sintered Nd-Fe-B composite magnet (A is the maximum energy product (BH)<sub>max</sub>; B is the coercive force H<sub>cj</sub>)

图3为烧结Nd-Fe-B磁体的电阻率随CaF<sub>2</sub>含量的变化曲线,从图3可以看出,随着CaF<sub>2</sub>添加量的增加,烧结Nd-Fe-B磁体的电阻率也逐渐增大。在CaF<sub>2</sub>含量为9 wt%时达到0.40 mΩ cm。CaF<sub>2</sub>作为电介质其电阻率非常大,当在烧结Nd-Fe-B磁体中添加CaF<sub>2</sub>后,CaF<sub>2</sub>作为电介质引起了更多的电子散射,从而提高了磁体的电阻率。

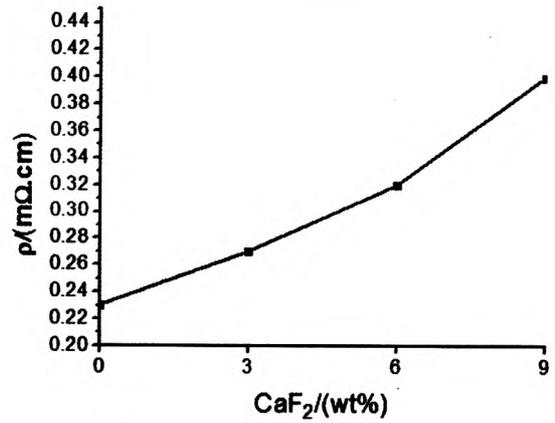


图3 烧结Nd-Fe-B磁体的电阻率随CaF<sub>2</sub>含量的变化曲线  
 Fig. 3 Electrical resistivity curve of sintered Nd-Fe-B magnet vs. the content of CaF

图4是CaF<sub>2</sub>含量为5 wt%的烧结SmCo磁体的SEM照片,从照片中可以看出磁体主要有A、B、C三个相组成。通过EDS能谱分析(表2),可以分析出A为Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B为CaF<sub>2</sub>,基体C为Sm-Co的1:7相。磁体并没有形成正常的由1:5相包裹着2:17R的微观结构,这也是导致烧结SmCo磁体磁性能严重下降的最主要的原因。造成这种结果的原因可能是CaF<sub>2</sub>跟磁粉混合的时候造成了磁粉的氧化,使磁体出现大量的Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相,影响了其正常微观组织的形成。

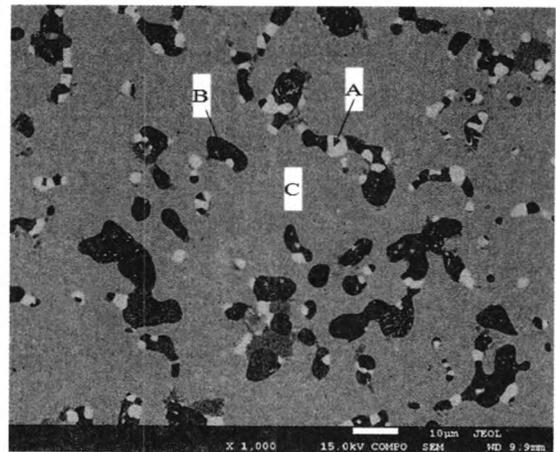


图4 添加5wt%CaF<sub>2</sub>的烧结Sm-Co复合磁体的SEM照片  
 Fig. 4 SEM of the sintered Sm-Co composite magnet with 5wt% CaF<sub>2</sub>

表2 EDS能谱分析(% 原子分数)

Tab. 2 Composition determined by EDS( % ,atom fraction)

	O	F	Zr	Ca	Sm	Fe	Co	Cu
A	57.98	0	0	2.02	36.40	0.96	2.38	0.27
B	11.37	49.42	0	26.78	7.99	0.89	2.14	1.42
C	0	1.59	1.34	0.60	10.43	7.34	71.00	7.69

图5为 $\text{CaF}_2$ 含量为3 wt%的烧结Nd-Fe-B磁体的SEM照片,从图3中可以明显的看出, $\text{CaF}_2$ 颗粒只存在于边界相(富Nd相,图中白色区域)中,对磁体的微观组织影响不大,所以烧结NdFeB磁体性能下降较小。

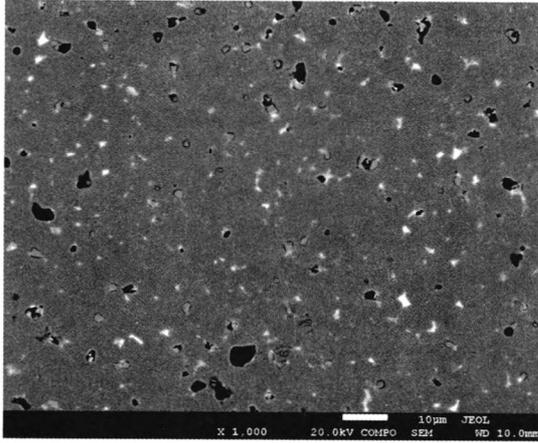


图5 添加3wt% $\text{CaF}_2$ 的烧结Nd-Fe-B磁体的SEM照片  
Fig.5 SEM of the sintered Nd-Fe-B composite magnet of adding 3wt%  $\text{CaF}_2$

### 3 结论

1)通过添加 $\text{CaF}_2$ 制备了烧结复合稀土永磁体,随 $\text{CaF}_2$ 添加量的增加,复合稀土永磁体的密度减小。

2)添加 $\text{CaF}_2$ 可以提高烧结Nd-Fe-B永磁体的电阻率,但是复合磁体的磁性能随添加的量

的增加而降低。

3)在烧结Sm-Co/ $\text{CaF}_2$ 复合磁体由于制备过程中的氧化问题,没有形成正常的1:5和2:17相,造成磁体的性能严重下降。

### 参考文献:

- [1] 朱骏. 稀土永磁电机的应用现状及其发展趋势[J]. 中国重型装备, 2008(4): 38-42.
- [2] 严静妮, 窦满峰, 吴转峰. 稀土永磁同步电动机转子温升探讨[J]. 微电机, 2006, 39(8): 38-39.
- [3] KOMURO M, SATSU Y, ENOMOTO Y, et al. High electrical resistance hot-pressed NdFeB magnet for low loss motors[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(10): 499-503.
- [4] ATALLAH K, HOWE D, MELLOR P H, et al. Rotor loss in permanent magnet brushless AC machines[J]. IEEE Trans Ind Applicat, 2000, 12(36): 1612-1618.
- [5] TODA H, XIA Z, WANG J. Rotor eddy-current loss in permanent magnet brushless machines[J]. IEEE Transactions on Magnetic, 2004, 7(4): 2104-2106.
- [6] MARINESCU M, GABAY A M, LIU J F, et al. Hadjipanayis, Fluoride-added Pr-Fe-B die-upset magnets with increased electrical Resistivity[J]. J Appl Phys, 2009, 105(7): 711-715.

(责任编辑 马立)