

亚微米或纳米级稀土永磁材料的制备、结构及磁性能

张松林, 徐金龙*

江苏康辉新材料科技有限公司, 江苏 苏州

收稿日期: 2023年7月9日; 录用日期: 2023年7月30日; 发布日期: 2023年8月10日

摘要

稀土过渡金属(RE-TM)亚微米和纳米粒子可作为高级块体磁体和高密度磁记录介质的基石。采用表面活性剂辅助低温磨(SACM)制备了Nd₂Fe₁₄B、Sm₂Fe₁₇N_x和SmCo₅纳米薄片。2-甲基戊烷因其熔点极低而被选为溶剂。采用场发射扫描电子显微镜, 激光粒度仪, 振动样品磁强计等分析测试手段系统地研究了球磨温度对球磨后纳米薄片的形貌、粒度、显微组织和磁性能的影响。与表面活性剂辅助球磨法制备的纳米薄片相比, SACM法制备的永磁材料的形貌、尺寸、结构和磁性能有着显著的影响。低温球磨比常温球磨可以获得更小、更均匀、低氧和磁性能高的永磁纳米材料, 这对于细化稀土永磁颗粒、制备高性能粘接和烧结磁体和纳米复合永磁材料有着重要的意义。

关键词

稀土永磁, 表面活性剂辅助低温球磨, 磁性

Preparation, Structure and Magnetic Properties of Submicron or Nanometer Rare Earth Permanent Magnet Materials

Songlin Zhang, Jinlong Xu*

Jiangsu Kanghui New Material Technology Co., Ltd., Suzhou Jiangsu

Received: Jul. 9th, 2023; accepted: Jul. 30th, 2023; published: Aug. 10th, 2023

Abstract

Rare earth-transition metal (RE-TM) submicro- and nano-particles could be used as building
*通讯作者。

文章引用: 张松林, 徐金龙. 亚微米或纳米级稀土永磁材料的制备、结构及磁性能[J]. 分析化学进展, 2023, 13(3): 379-387. DOI: 10.12677/aac.2023.133041

blocks for advanced bulk magnets and high-density magnetic recording media. An innovative technology, surfactant-assisted cryomilling (SACM), was developed to prepare the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, and SmCo_5 nanoflakes. 2-methyl pentane was selected as a solvent due to its extremely low melting point. The effects of ball-milling temperature on the morphology, particle size, microstructure, and magnetic properties of the nano-flakes were systematically investigated using field-emission scanning electron microscopy, laser particle size analysis, vibrating sample magnetometry, and other analysis methods. Compared with the nano-flakes prepared using surface-active agent-assisted ball milling, the morphology, size, structure, and magnetic properties of the permanent magnet materials prepared using SACM were significantly different. Cryogenic ball milling was found to produce smaller, more uniform, low-oxygen, and higher magnetic performance nanomaterials than room temperature ball milling. This has important implications for refining rare earth permanent magnet particles, preparing high-performance bonded and sintered magnets, and nano-composite permanent magnet materials.

Keywords

Rare-Earth Permanent, Surfactant-Assisted Cryomilling, Magnetic Properties

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 稀土过渡金属(RE-TM)纳米和亚微米粒子因其在高性能纳米复合磁体、高密度磁记录介质和铁磁流体等方面的潜在应用而引起了人们的广泛关注[1] [2]。表面活性剂辅助球磨(SABM)技术已广泛应用于各向异性 RE-TM 纳米颗粒和纳米片的合成, 如 Nd-Fe-B [3]、Sm-Co [4]等。随着表面活性剂的加入, RE-TM 金属间化合物可以被制备成高纵横比的薄片。众所周知, 温度是影响纳米结构材料制备的关键参数。例如, 低温球磨法制备的 Al 和 Al-Mg 合金粉末比室温球磨法制备的 Al 和 Al-Mg 合金粉末保留了更多的缺陷[5] [6], 低温球磨过程能够消除球磨过程中聚集的热量, 从而改变粉末形变动力学的机理, 粉末在不断的断裂和焊接过程中将会朝着更容断裂的方向断裂。本工作采用液氮冷冻球磨罐, 以 2-甲基戊烷为新溶剂, 采用表面活性剂辅助低温磨粒法(SACM)制备了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 和 SmCo_5 纳米薄片。系统地讨论了球磨温度对 RE-TM 纳米薄片微观结构、抗氧化性和磁性的影响, 从而为制备高性能纳米永磁体提供了可能性。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

钕块, >纯度 99.99%, 中诺新材(北京)科技有限公司; Fe 块, >纯度 99.9%, 中诺新材(北京)科技有限公司; 铁硼, >纯度 99%, 中诺新材(北京)科技有限公司; Co, >纯度 99%, 中诺新材(北京)科技有限公司。

2.2. 样品制备

将 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 和 SmCo_5 合金锭在氩气手套箱中研磨成 30~500 μm 的粉末。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末在 530 $^{\circ}\text{C}$ 温度下 3 个大气压的氮气环境中氮化 6 h, 转化为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 和 SmCo_5

粉末用 SPEX-8000D 球磨机在不锈钢球磨罐(Retsch MM400 瓶)中进行球磨, 不锈钢球直径分别为 6.5 mm 和 9.5 mm。研磨时间分别为 0.25~6 h。选择 2-甲基戊烷(82%)作为球磨介质, 其熔点低(-153.7℃)。对于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 样品, 以油胺(OY)作为表面活性剂, 实验中使用的表面活性剂用量为起始粉末的 30 wt.%。对于 SmCo_5 样品, 以三辛胺(TOA)用作表面活性剂, TOA 与起始粉末的重量比为 1:1。低温球磨工艺是通过循环往复把球磨罐置于球磨上和放入液氮中来保证整个球磨过程在低温下进行。球磨后, 先用庚烷洗涤去除表面活性剂, 然后干燥得到测试样品。

2.3. 分析测试

样品形貌: 用美国 FEI 公司 FEI QUANTA 250 FEG 型扫描电子显微镜(SEM)将样品放大到 8000~10,000 倍拍摄样品形貌:

氧含量和氮含量: 由日本 HORIBA 公司 EMGA-620W 型氧氮分析仪测试测试样品氧氮含量:

粒径分析: 粉碎后的粉末用酒精做溶剂, 由德国新帕泰克有限公司 HELOS/RODOS/M 型激光粒度分析仪测试其粒径:

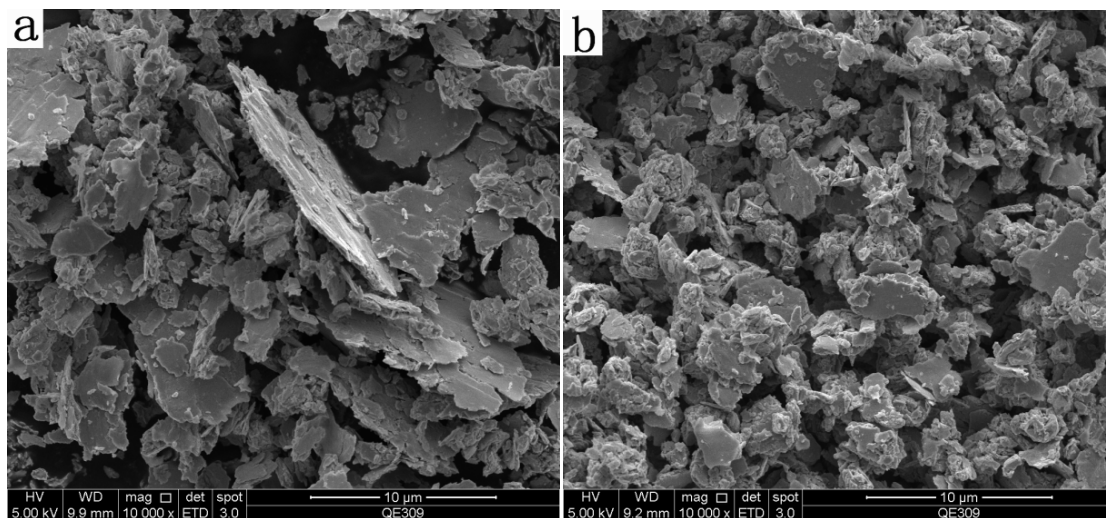
磁性能测量: 研磨后的粉末样品在 2.7T 磁场下嵌入环氧树脂, 然后用美国 Lakeshore 公司 Lakeshore 7410 型振动样品磁强计(VSM)进行测量。

内部晶粒形貌: 将样品放于荷兰飞利浦公司 Tecnai F20 型场发射透射电子显微镜下进行内部晶粒形貌观察。

3. 结果与讨论

图 1 展示了室温和低温球磨下 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (a, b)、 SmCo_5 (c, d)和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (e, f)颗粒的形貌。三组图像均显示了纳米厚度的扁平形态, 这可以归因于纳米晶态下增加了材料的可塑性。然而, 通过对比可以看出低温球磨下的纳米片比室温球磨下的更加均匀, 同时其纵横比也更低。这可能是由于低温引起的两种材料的脆性增加所致。低温球磨制备的纳米片的平均颗粒尺寸小于室温球磨的样品, 这可能是由于 SACM 过程中脆性的增加所致, 在球磨过程中材料很容易沿着晶界边缘进行断裂。

为了对比粒径, 图 2 显示了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 在不同温度下球磨样品的平均粒径与球磨时间的关系。从图中可以明显看出, 在相同球磨时间, 低温球磨粒径明显小于常温球磨, 这与图 1 中扫描电镜的显示结果对应, 其主要原因是 SACM 过程中材料脆性增加所致, 球磨效率更高。在 8 小时的球磨后, 通过 SACM 获



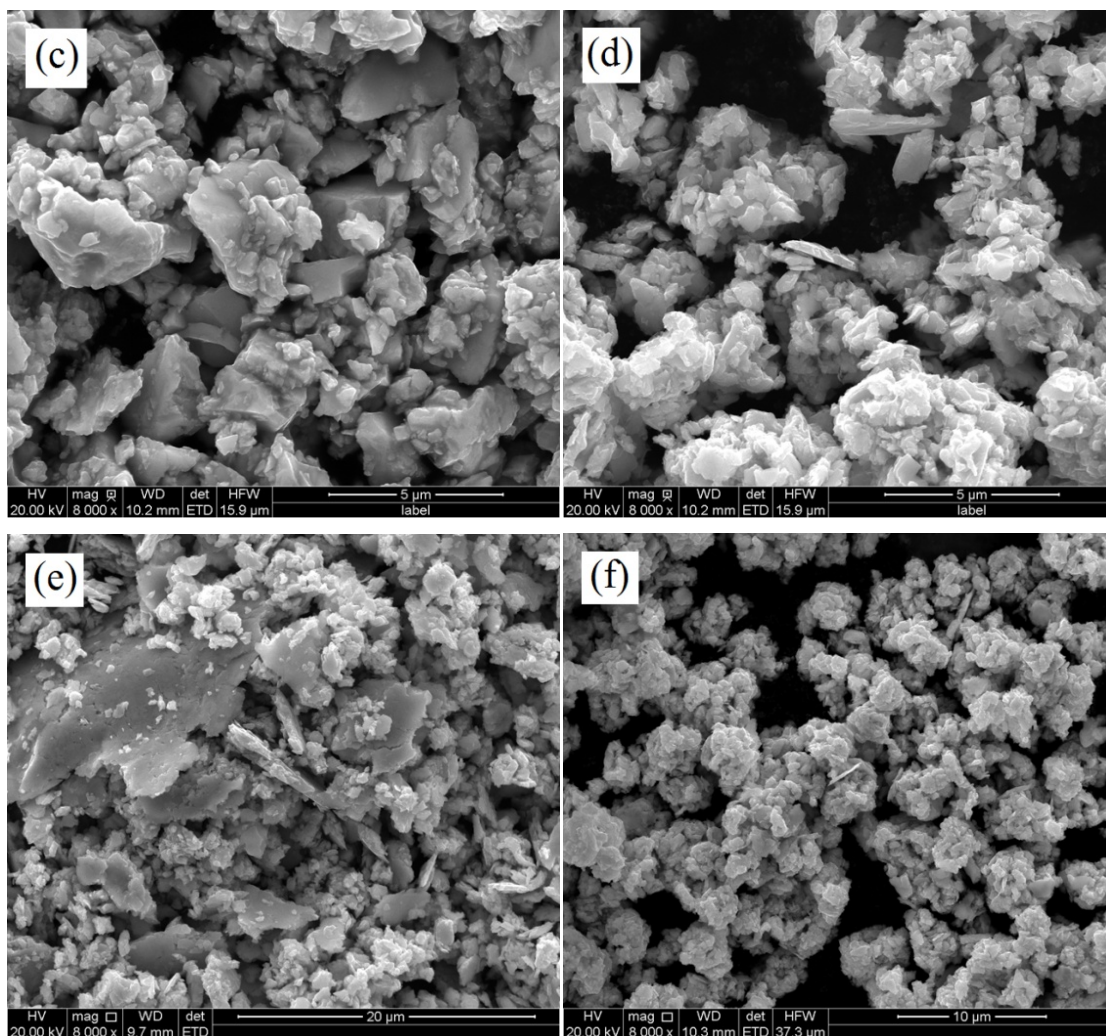


Figure 1. SEM image of nanosheets prepared by ball grinding assisted by surfactants. (a) Normal temperature ball milling $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; (b) Low temperature ball milling $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; (c) Normal temperature ball mill SmCo_5 ; (d) Low temperature ball mill SmCo_5 ; (e) Normal temperature ball milling $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$; (f) Low temperature ball mill $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

图 1. 表面活性剂辅助球磨制备的纳米片 SEM 图。(a) 常温球磨 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; (b) 低温球磨 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; (c) 常温球磨 SmCo_5 ; (d) 低温球磨 SmCo_5 ; (e) 常温球磨 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$; (f) 低温球磨 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

得了最小颗粒尺寸 $1.13 \mu\text{m}$ 。目前, 细化 Nd-Fe-B 粉末的颗粒尺寸是改善烧结磁铁的矫顽力的非常重要的方法。然而, 在传统气流粉碎中, 有一定的尺寸限制, 直径约为 $3 \mu\text{m}$ 。低温球磨成为减小 Nd-Fe-B 粉末颗粒尺寸的新有效方法, 这对于制备高矫顽力烧结磁铁可能具有重要意义。

此外, 测量了 RE-TM 纳米片的氧含量, 表 1 列出了在不同温度下球磨 RE-TM 纳米片的氧含量与球磨时间的关系。从表中可以看出低温球磨的样品氧含量比常温球磨制备的样品低。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 纳米片都得到了类似的结果。众所周知, 磁体的氧含量对 RE-TM 合金的硬磁性能有很大影响。因此, 低温研磨是降低 RE-TM 磁体含氧量、提高其磁性性能的一种较好的手段。

对于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 而言氮含量的多少直接决定其磁性能, 本文用氧氮分析测试了不同温度球磨制备的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 纳米片的氮含量, 见图 3。从图中可以看出不管是低温球磨还是常温球磨, 随着球磨时间的延长, 样品中氮含量都直线下降。根据文献报道和实验结果, 本文认为氮含量的减少说明 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 发生

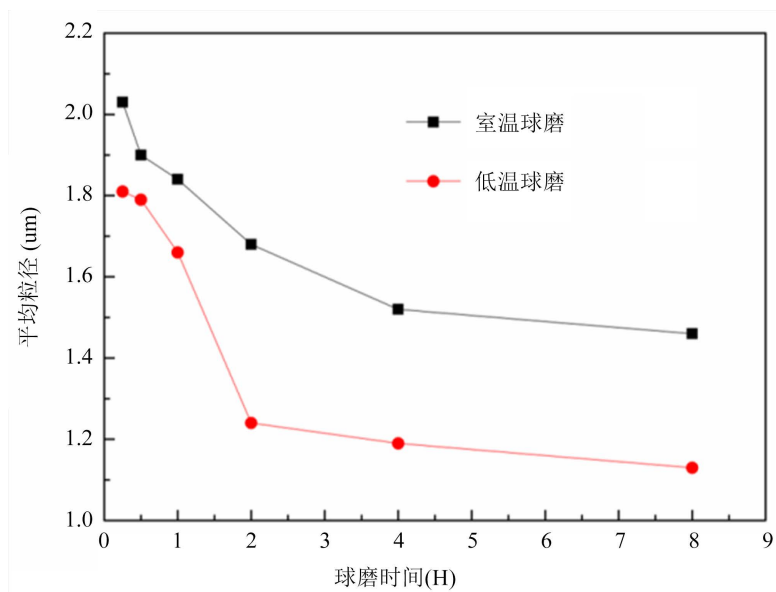


Figure 2. Average particle size of Nd₂Fe₁₄B powder under different milling time

图 2. 不同球磨时间下 Nd₂Fe₁₄B 粉末的平均粒径

Table 1. Oxygen content of Nd₂Fe₁₄B, SmCo₅ and Sm₂Fe₁₇N_x at room temperature and low temperature ball milling (wt.%)
表 1. 室温和低温球磨下 Nd₂Fe₁₄B、SmCo₅ 和 Sm₂Fe₁₇N_x 氧含量(wt.%)

球磨时间(H)	室温球磨			低温球磨		
	Nd ₂ Fe ₁₄ B	SmCo ₅	Sm ₂ Fe ₁₇ N _x	Nd ₂ Fe ₁₄ B	SmCo ₅	Sm ₂ Fe ₁₇ N _x
0.5	0.6534	0.5426	0.5696	0.2287	0.2187	0.1988
1	0.8268	0.7839	0.7286	0.5002	0.5022	0.5322
2	0.9324	0.8913	0.9234	0.6134	0.6253	0.6542
4	1.5321	1.4265	1.3097	1.1859	1.1556	1.2176
6	1.9321	1.7871	1.8333	1.3029	1.1673	1.6321

了解，而氮含量越少说明 Sm₂Fe₁₇N_x 分解越严重。从图中可以看出，相同时间的低温球磨样品的氮含量高于常温球磨样品，说明低温球磨能抑制 Sm₂Fe₁₇N_x 的分解。Sm₂Fe₁₇N_x 分解产生软磁相，也会影响样品的磁性能比如说矫顽力，饱和磁化强度等，这也是低温球磨样品比常温球磨样品有更好磁性能的原因之一。

为了进一步揭示在室温和低温条件下研磨的纳米薄片微观结构的差异，本文对 Nd₂Fe₁₄B 研磨 4 小时的样品进行了透射电镜研究，如图 4 所示。图 4(a)，图 4(c)和图 4(b)，图 4(d)分别显示了从 SABM 和 SACM 制备的样品的同一区域记录的亮/暗场图像对比。部分纳米晶体在亮场图像中可见黑点，在暗场图像中可见光点，SACM 制备的样品晶粒呈不规则状。结果表明，SACM 和 SABM 制备的样品微观结构存在明显差异，SACM 制备的纳米薄片保留了较多的缺陷和较大的微应变。

图 5 表明随着研磨时间的增加，在室温和低温下研磨的 Nd₂Fe₁₄B 纳米片的矫顽力先增加，然后随着进一步研磨而降低。在室温和低温下，当研磨时间分别为 0.5 小时和 2 小时时，多晶 Nd₂Fe₁₄B 纳米片的矫顽力最高，分别为 2.1 kOe 和 3.1 kOe。初始阶段矫顽力的增加归因于连续的晶粒细化，而随着进一步

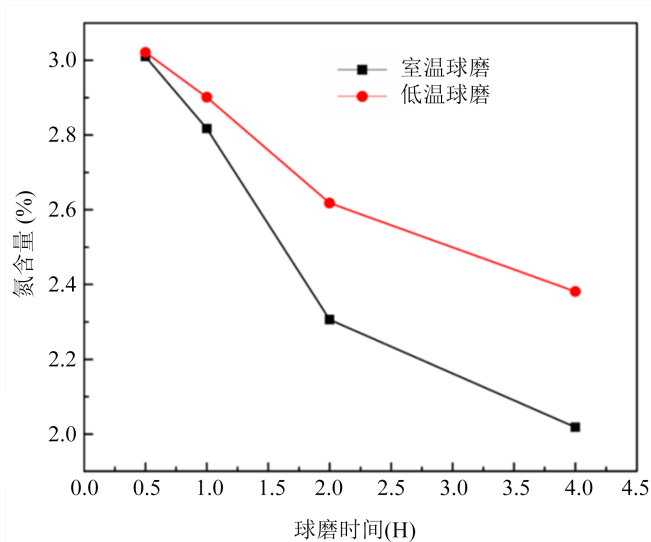


Figure 3. Relationship between nitrogen content and milling time of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ nanosheets prepared by ball milling at different temperatures

图 3. 不同温度球磨制备的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 纳米片的氮含量与球磨时间的关系

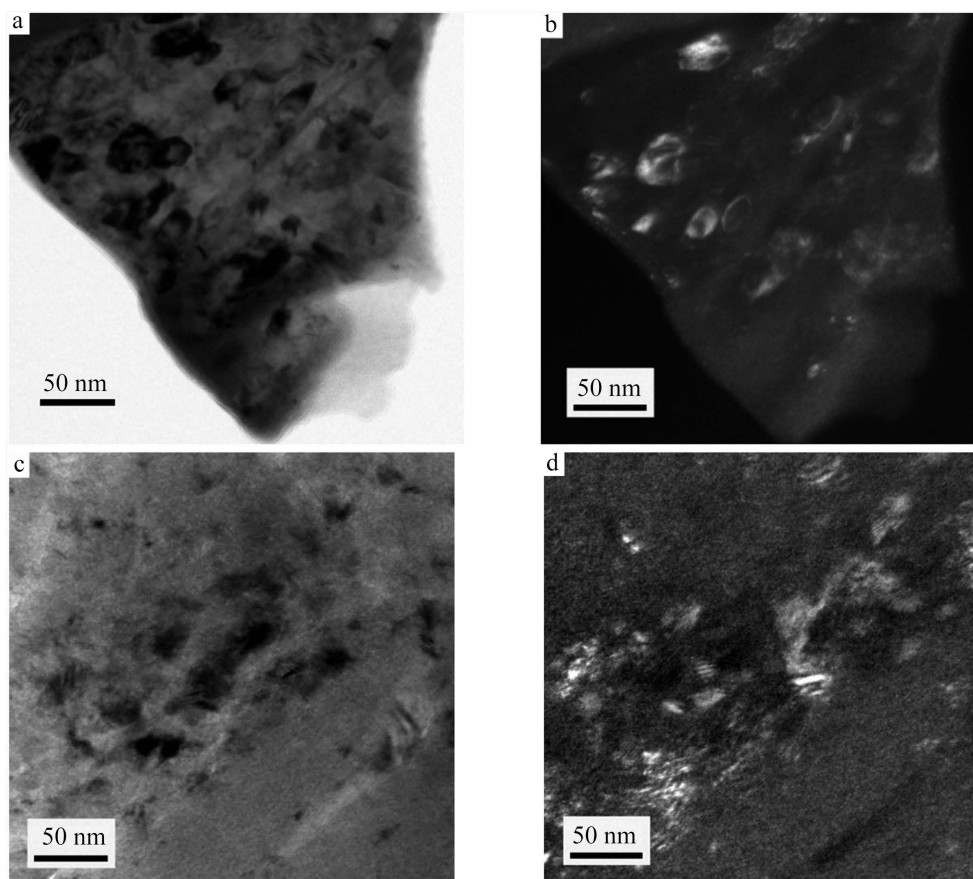


Figure 4. TEM images of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanosheets grinding at room temperature (a) (b) and low temperature (c) (d) for 4 h, and (a) (c) and (b) (d) are bright and dark field images, respectively

图 4. 室温(a) (b)和低温(c) (d)条件下研磨 4 h 的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米片 TEM 图, (a) (c)和(b) (d)分别为亮场和暗场图像

研磨的降低可能主要是由于较细的纳米晶体之间的强交换耦合。随着研磨时间的进一步增加, 部分结构的破坏也可能有助于矫顽力的降低。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米片的组成是化学计量的, 因此它们的矫顽力不高。然而, SACM 法制备的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米片的矫顽力明显高于室温下球磨的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米片。SACM 的最大值可达 3.1 kOe, 比室温下研磨的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米片提高了约 50%。从 TEM 结果来看(见图 4), SABM 和 SACM 制备的样品微观结构有明显差异。由于低温抑制了原子的运动和扩散, 在 SACM 过程中保留了更多的缺陷, 并且在样品中分布更均匀(甚至在晶粒内)。高密度的缺陷及其分布可能产生较高的矫顽力。

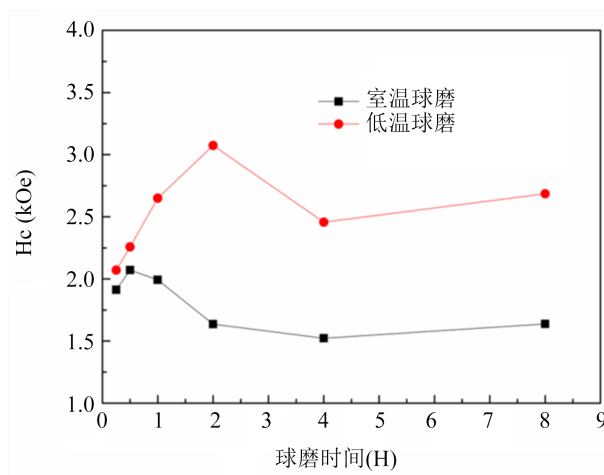


Figure 5. Relation between coercivity and grinding time of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanosheets grinded at different temperatures

图 5. 不同温度下研磨的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米片的矫顽力与研磨时间的关系

图 6 是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 纳米片磁性能与球磨时间的关系。从图中可以看出, 低温和常温时, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 纳米片的矫顽力都是随着球磨时间的延长矫顽力直线上升, 初始 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末的矫顽力大约只有 500 Oe, 经过 1 h 球磨后, 矫顽力就上升到了 7 kOe 左右, 6 h 球磨后矫顽力就上升到了 10 kOe 左右, 这是因为长时间球磨使晶粒越来越细小。在 4 小时球磨时间内, 低温球磨的矫顽力也高于室温球磨。

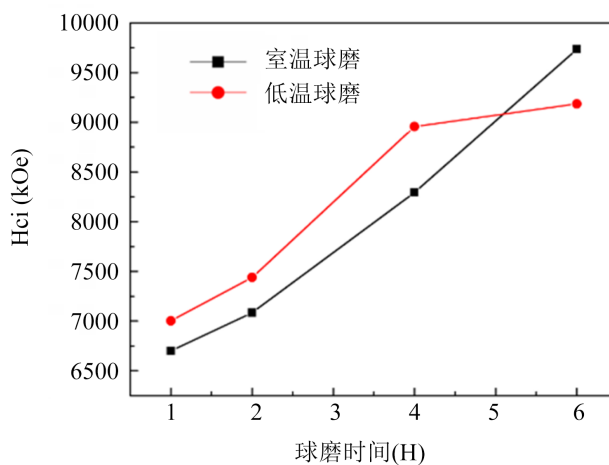


Figure 6. Relation between coercivity (Hci) of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ nanosheets and milling time

图 6. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 纳米片的矫顽力(Hci)与球磨时间的关系

图 7 是 SmCo_5 纳米片的矫顽力与球磨时间的关系。对于短时(<2 h)球磨, 两种方法球磨样品的矫顽力都随着球磨时间的增加而增加, 球磨时间相同时, 其矫顽力的数值接近。然而, 随着球磨时间的进一步延长, 由 SABM 制备的 SmCo_5 纳米片的矫顽力显著降低, 但由 SABCm 制备的纳米片矫顽力持续增加。因此, 在研磨 4 h 和 6 h 的两个系列样品之间, 矫顽力存在显著差异。初始阶段矫顽力的增加归因于 SmCo_5 纳米片的连续晶粒细化。而随着进一步研磨, 常温球磨样品矫顽力减少可能主要由以下三个原因引起: 1) 较细的纳米晶体之间的强交换耦合[7]; 2) 随着研磨时间的进一步增加, 部分晶体结构破坏[8]; 3) 样品的部分氧化。然而, 通过 SACM 制备的样品没有观察到矫顽力随研磨时间的降低的变化趋势, 并且随着时间延长, 矫顽力继续上升, 当研磨时间为 4 h 或 6 h 时, 它们的矫顽力大幅高于通过 SABM 制得的 SmCo_5 纳米片。矫顽力的显著差异可能主要与它们不同的微观结构有关, 如晶粒尺寸、结晶度等。

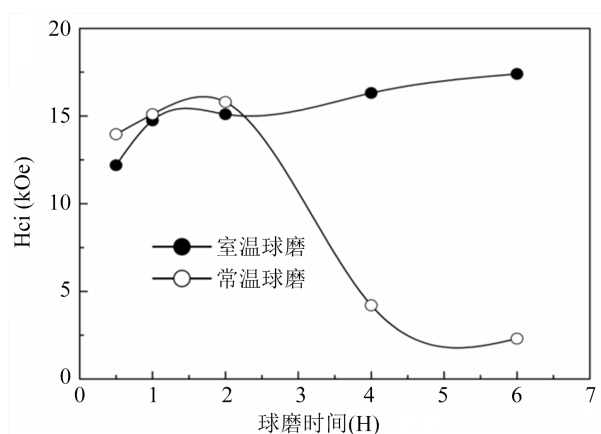


Figure 7. Relation between coercive force (Hci) of SmCo_5 nanosheet and milling time
图 7. SmCo_5 纳米片的矫顽力(Hci)与球磨时间的关系

4. 总结

本文采用表面活性剂辅助低温球磨, 以 2-甲基戊烷为溶剂, 制备了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$ 和 SmCo_5 纳米片。与室温研磨的样品相比, SACM 法制备的纳米薄片球磨效率更高, 形貌更小、更均匀, 氧含量更低, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$ 的氮含量更高, 硬磁性更佳。这些有益的结果是由于球磨温度较低时, 低温增加了材料的脆性, 防止氧化, 阻止球磨过程中材料分解, 增加了材料的微观缺陷。这些发现对高性能烧结磁体、纳米复合磁体和粘结磁体的研究具有重要意义。除 RE-TM 合金外, SACM 技术还可用于制备其他纳米结构材料。

参考文献

- [1] Saito, T. and Nishio-Hamane, D. (2019) Synthesis of $\text{Sm}(\text{Co,Fe})_4\text{B}$ Compounds by Rapid Quenching and Subsequent Heat Treatment. *Intermetallics*, **107**, 6-9. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.01.001>
- [2] 刘凌旗, 李迁, 岳明. 纳米结构稀土永磁材料的制备及表征研究进展[J]. 金属功能材料, 2023(1): 10-25.
- [3] Zhang, T., Yang, Y., Xie, Y., et al. (2017) High Coercivity and Squareness Realized in Polycrystalline AlN-Buffered Cu-Doped Sm-Co Thin Films with Perpendicular Anisotropy. *Journal of Alloys and Compounds*, **729**, 533-537.
- [4] 李艳鹏. SmCoFe 和 SmFeN 纳米晶永磁粉体的调控制备与磁性能研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
- [5] Chi, X., Li, Y., Han, X.H., et al. (2018) A New $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu})_4\text{B}/\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu})_7$ Cell Structure with the Coercivity of up to 5.01 T. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **458**, 66-74.
- [6] 刘家平, 岳明, 张健. 表面活性剂辅助球磨一种制备稀土永磁材料的新工艺[J]. 中国材料进展, 2015(34): 796-809.

- [7] Li, X., Lou, L., Song, W., *et al.* (2017) Novel Bimorphological Anisotropic Bulk Nanocomposite Materials with High Energy Products. *Advanced Materials*, **29**, 160-162.
- [8] Liu, L.D., Zhang, S.L., Zhang, J., *et al.* (2015) Highly Anisotropic SmCo₅ Nanoflakes by Surfactant-Assisted Ball Milling at Low Temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **375**, 108-115.