

文章编号:1674-9669(2020)03-0109-06 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2020.03.015

引文格式:潘为茂,刘仁辉,周头军,等. 烧结 Nd-Fe-B 磁体晶界扩散 TbH₂ 高温稳定性及其机理[J]. 有色金属科学与工程,2020,11(3):109-114.

烧结 Nd-Fe-B 磁体晶界扩散 TbH₂ 高温稳定性及其机理

潘为茂^{1a}, 刘仁辉^{1b}, 周头军^{1b}, 屈鹏鹏^{1a}, 陶力^{1a},
陈久昌², 邱建民², 钟震晨^{1b}

(1. 江西理工大学, a. 材料冶金化学学部; b. 江西省稀土磁性材料及器件重点实验室, 江西 赣州 341000;

2. 赣州嘉通新材料有限公司, 江西 赣州 341000)

摘要:采用涂敷方式,在烧结钕铁硼表面均匀涂敷 TbH₂ 粉末,经过不同的扩散温度处理,制备出晶界扩散磁体。研究了晶界扩散 TbH₂ 对烧结 Nd-Fe-B 磁体常温磁性能及高温稳定性的影响,并分析了磁体矫顽力提升的机理。常温磁性能研究表明,扩散磁体经过 890 ℃+490 ℃工艺处理后性能达到最优,矫顽力从 1 383 kA/m 提升到 1 988 kA/m。高温磁性能结果显示,扩散磁体 200 ℃的矫顽力温度系数|β|比原始磁体降低 0.032%/℃,磁通不可损失 h_{irr} 比原始磁体降低 21.47%,扩散 TbH₂ 明显提高了烧结 Nd-Fe-B 磁体的热稳定性。分析得出,晶界扩散 TbH₂ 磁体矫顽力提升的机理是 Nd₂Fe₁₄B 晶粒外延层形成了 (Tb,Nd)₂Fe₁₄B 核壳结构,提高了磁晶各向异性场;同时改善了磁体的微观组织结构,有效地隔绝了晶粒之间的磁交换耦合作用。

关键词:烧结钕铁硼;晶界扩散;磁通不可逆损失;矫顽力提升机理

中图分类号:TF845;TG146.45 **文献标志码:**A

Study on the high-temperature stability and mechanism of sintered Nd-Fe-B magnet by the grain boundary diffusion of TbH₂

PAN Weimao^{1a}, LIU Renhui^{1b}, ZHOU Toujun^{1b}, QU Pengpeng^{1a}, TAO Li^{1a},
CHEN Jiuchang², QIU Jianmin², ZHONG Zhenchen^{1b}

(1a. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry; 1b. Jiangxi Key Laboratory for Rare Earth Magnetic Materials and Devices, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Ganzhou Jiatong New Material Co., Ltd., Ganzhou 341000, China)

Abstract: The Nd-Fe-B magnet was prepared by the grain boundary diffusion process in which TbH₂ power was evenly coated on the surface of Nd-Fe-B and then diffused at different temperatures in the ground boundary of Nd-Fe-B. The effects of the diffusion of TbH₂ power in the grain boundary of Nd-Fe-B magnet on the magnetic properties at room temperature and thermal stability at high temperature were investigated, and the mechanism of coercivity enhancement was analyzed. The study of magnetic properties at room temperature showed that the performance of the magnet reached the best after 890 ℃+490 ℃ process and its coercivity increased from 1 383 kA/m to 1 988 kA/m. The study of high-temperature magnetic performance showed that

收稿日期:2020-03-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51661011);江西省重点研发计划资助项目(20192ACB50022)

通信作者:刘仁辉(1985—),男,讲师,主要研究方向稀土永磁材料制备。E-mail:398333487@qq.com

the temperature coefficient of coercivity $|\beta|$ of the magnet at 200 °C was reduced by 0.032% /°C and the irreversible loss of magnetic flux (hirr) was reduced by 21.47% compared with the original one, and the thermal stability of sintered Nd-Fe-B magnet was significantly increased. Through analysis, it can be concluded that the mechanism of coercivity enhancement of the magnet caused by the diffusion of TbH₂ powder in its grain boundary lies in that the epitaxial layer of Nd₂Fe₁₄B grain forms a (Tb, Nd)₂Fe₁₄B core-shell structure which enhances the magnetocrystalline anisotropy field and that the microstructure of the magnet is improved so that the magnetic exchange coupling between the grains is effectively avoided.

Keywords: sintered Nd-Fe-B; grain boundary diffusion; irreversible loss of magnetic flux; coercivity enhancement mechanism

烧结 Nd-Fe-B 磁体以优异的磁能量密度,广泛应用于通讯、信息、交通、能源和节能等领域^[1-2]。近年来在风力发电和新能源汽车领域需求急剧上升,由于钕铁硼较低的居里温度(312 °C),导致其工作温度较低难以满足混合动力汽车(HEV)和风力发电机的使用要求^[3-7]。如何提高烧结 Nd-Fe-B 磁体的矫顽力及热稳定性,已获得越来越多学者的关注。提高矫顽力的通常方法是熔炼合金化时直接添加重稀土 Dy、Tb,因为加入的 Dy、Tb 进入主相 (2:14:1) 取代部分的 Nd,形成(Dy,Tb)Nd₂Fe₁₄B 增强主相的磁晶各向异性场(HA),抑制反磁化畴的形核从而提高磁体矫顽力。但是由于 Dy、Tb 的磁矩与 Fe 磁矩反平行排列,导致主相的磁极化强度(J_s)降低从而导致磁体剩磁和磁能积降低^[8]。并且重稀土 Dy、Tb 储量较少,资源稀缺,价格昂贵^[9]。为了降低成本,高效使用重稀土,提高磁性能,近年来提出了晶界扩散技术,使 Dy、Tb 元素从磁体表面通过晶界扩散进入磁体内部,提高磁体矫顽力,并有效地降低重稀土的使用量,减少成本。

根据重稀土扩散源的附着方式不同,晶界扩散工艺可分为溅射^[10-11]、浸渍^[12-14]、蒸镀^[15]、电泳沉积^[16-17]等。其中重稀土金属及合金一般采用溅射和蒸镀的方式沉积在磁体表面,Dy、Tb 的氟化物、氧化物等化合物粉末则通过浸渍、电泳等工艺附着在磁体表面。Kyoung-Hoon-Bae 等^[18]通过涂覆不同比例的 DyF₃/DyH_x 扩散磁体,发现 DyH_x 比 DyF₃ 更有利于促进 Dy 向磁体内部扩散,使 Dy 元素在磁体内分布更加均匀。K Löwe 等^[19]在 700、800、900、1 000 °C 4 个不同温度下热处理进行渗 Dy 实验,发现在扩散磁体的 BSE 图像有一层富含 Dy 的表面层,700 °C 热处理富 Dy 层厚度为 10 μm,1 000 °C 时厚度为 50 μm。而在最佳性能温度 900 °C 的富 Dy 层为 150 μm,此结果表明温度的优化可以促进 Dy 的扩散。Sumin Kim 等^[20]在烧结 Nd-Fe-B 表面涂覆 TbH 通过三段式逐步热

处理工艺进行晶界扩散实验。通过电子探针检测得到元素分布经分析得出,多一步热处理虽然 Tb 元素晶格扩散大于晶界扩散,增加晶粒内外 Tb 含量抑制了反磁化畴的形核,矫顽力从 1 216 kA/m 增加到 1 979 kA/m。安仲鑫^[21]采用磁控溅射的方法在磁体表面晶界扩散纯 Tb,矫顽力从原始磁体的 1 037 kA/m 提高到 1 719 kA/m,改善磁体的热稳定性 120 °C 矫顽力温度系数由原始磁体的 -0.693%/°C 变为 0.581%/°C。

本研究采用自制 TbH₂ 粉末涂覆在 Nd-Fe-B 磁体表面,首先优化 TbH₂ 在烧结 Nd-Fe-B 中晶界扩散的热扩散温度,找到最佳磁性能的扩散温度值;然后系统研究不同温度晶界扩散 TbH₂ 对烧结 Nd-Fe-B 磁体热稳定性的影响;最后研究晶界扩散磁体的微观组织结构,分析矫顽力提升的机理。

1 实验方法

实验选用商业烧结钕铁硼磁体,名义成分为 (Pr Nd)_{29.25}Dy_{1.62}Fe_{bal}B_{0.98}Co_{0.83}M_{0.59} (质量分数,%, M=Nb、Al、Cu、Zr、Ga),尺寸为 φ10 mm²×5 mm。制备 TbH₂ 粉末时,选取纯铽(99.9%)放入旋转式氢碎炉,在氢气压力 0.1 MPa、温度 300 °C 下保温 3 h 进行氢化处理,然后经过 5 r/s 高能球磨 5 h 得到粒径小于 5 μm 的细粉。磁体涂覆前进行打磨、除油、酸洗预处理,将预处理过的磁体置于 TbH₂ 无水乙醇溶液超声波震荡涂覆。在高真空卧式烧结炉中以 850、870、890、910、930 °C 5 个不同温度进行 10 h 扩散处理,以 490 °C 回火 3 h 工艺热处理。采用 NIM-500C 高温永磁测量仪测试磁体的磁性能,用亥姆霍兹线圈提拉法测量原始磁体和扩散后磁体的磁通不可逆损失,用 MLA650 场发射扫描电镜观察磁体显微组织并对选区进行能谱线扫描分析。

2 结果与讨论

2.1 晶界扩散 TbH₂ 对烧结钕铁硼磁体常温磁性能的影响

图 1 所示为原始磁体及 5 个经不同温度扩散 TbH₂ 的磁体退磁曲线,结果显示,随着扩散温度的升高,矫顽力呈现先增加后降低的趋势,在 890 ℃扩散 10 h、490 ℃回火 3 h 的工艺矫顽力达到最优。表 1 所列为原始磁体及经过不同温度扩散 TbH₂ 的平均磁性能数据,数据显示,890 ℃扩散后的磁体矫顽力(H_{cj})从原始的 1 383 kA/m 明显提升到 1 988 kA/m,剩磁(B_r)从原始的 1.40 T 降到 1.36 T,磁能积($(BH)_{max}$)减少了 10 kJ/m³。并且磁体在 890 ℃下晶界扩散方形度(H_k/H_{cj})下降最少,说明磁体在此温度下扩散后,磁体晶粒磁晶各向异性场相差较小,表明在 890 ℃下 Tb 在磁体内部扩散分布更均匀。上述结果表明,经过晶界扩散 TbH₂,较少的 Tb 使磁体的磁性能有较大的改善,显著提升了矫顽力。

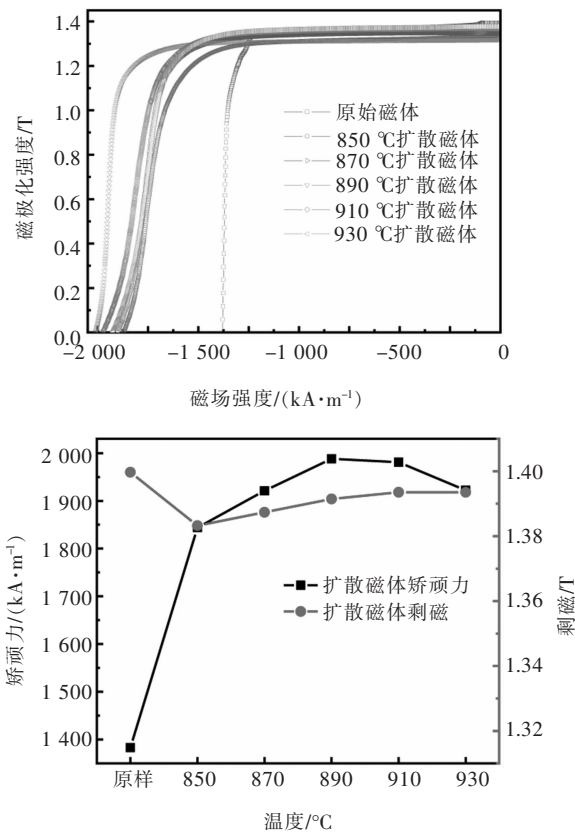


图 1 原始磁体及不同温度下扩散 TbH₂ 的室温退磁曲线

Fig. 1 Room temperature demagnetization curve of original magnet and diffused TbH₂ at different temperatures

表 1 原始磁体和扩散 TbH₂ 后磁体的磁性能

Table 1 Magnetic properties of the original magnet and the magnet after diffusion TbH₂

扩散温度/℃	$H_{cj}/(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	B_r/T	$(BH)_{max}/(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3})$	$(H_k\cdot H_{cj}^{-1})/\%$
原样	1 383	1.40	373	95.4
850	1 844	1.32	341	82.3
870	1 921	1.34	354	83.1
890	1 988	1.36	363	92.2
910	1 981	1.37	371	82.6
930	1 922	1.37	371	83.0

2.2 晶界扩散 TbH₂ 对烧结钕铁硼磁体热稳定性影响

为了研究磁体经过晶界扩散后的磁性能高温稳定性,对比分析了原始磁体和晶界扩散后磁体的温度系数。原始烧结磁体及 890 ℃晶界扩散 TbH₂ 磁体分别在 20、50、100、150、200 ℃下保温 5 min 的退磁曲线如图 2 所示,结果显示,随着温度升高,所有磁体的磁性能均减小,室温下矫顽力和退磁曲线方形度较高的磁体,温度升高时其磁性能依旧较高。由于磁畴结构和显微组织会随环境温度的升高而发生磁时效和组织时效,随着测试温度的增加,磁体的矫顽力和剩磁会降低,因此矫顽力温度系数一般为负值,温度系数的绝对值越小说明磁体的热稳定性越好^[20]。矫顽力温度系数计算公式如下:

$$\beta_{H_{cj}} = \frac{H_{cj}(T) - H_{cj}(T_0)}{H_{cj}(T_0)(T - T_0)} \times 100\%$$

其中, $\beta_{H_{cj}}$ 是 T_0 到 T 温度范围内的矫顽力温度系数, $H_{cj}(T_0)$ 和 $H_{cj}(T)$ 分别是 T_0 和 T 温度下对应的矫顽力。表 2 所列为原始磁体和扩散磁体在 20、200 ℃磁性能数据,可以看出扩散磁体 200 ℃的矫顽力系数 $|\beta|$ 比原始磁体降低 0.032%/℃,表明晶界扩散 TbH₂ 能够明显提高烧结 Nd-Fe-B 磁体的热稳定性。

图 3 所示为原始磁体及 890 ℃晶界扩散 TbH₂ 在 20、50、100、150、200 ℃下分别保温 2 h 的磁通不可逆损失(hirr),随着温度升高,原始磁体的磁通不可逆损失出现急剧下降趋势,而扩散后磁体的磁通不可逆损失下降趋势变缓,200 ℃的磁通不可损失比原始磁体降低 21.47%/℃,扩散 TbH₂ 明显提高了烧结 Nd-Fe-B 磁体的热稳定性。

2.3 矫顽力提升机理研究

为了研究扩散磁体矫顽力提升的机理,采用 MLA650 场发射扫描电镜观察磁体显微组织,图 4(a)、

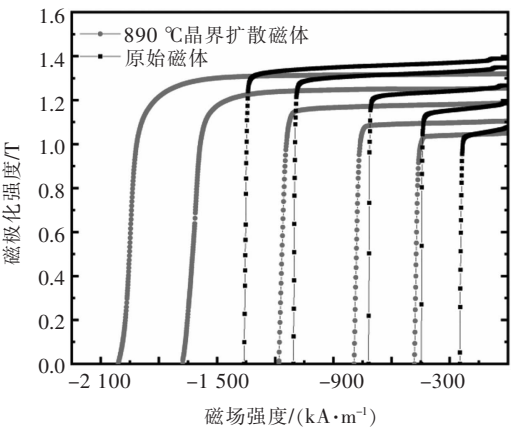


图 2 原始磁体与扩散磁体的高温退磁曲线

Fig. 2 Decompression curve of high temperature performance of original magnet and diffusion magnet

表 2 原始磁体与晶界扩散磁体的高温磁性能

Table 2 High-temperature magnetic performance data of original magnet and grain boundary diffusion magnet

磁体性能	原始磁体		扩散磁体	
	20 °C	200 °C	20 °C	200 °C
$H_{cj}/(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$	1 360.360	247.560	2 009.900	482.380
J/T	1.390	1.080	1.320	1.050
$(BH)_{\max}/(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3})$	369.710	167.880	344.830	213.490
$\beta/(\%/\text{°C})$	0.454	0.454	0.422	0.422

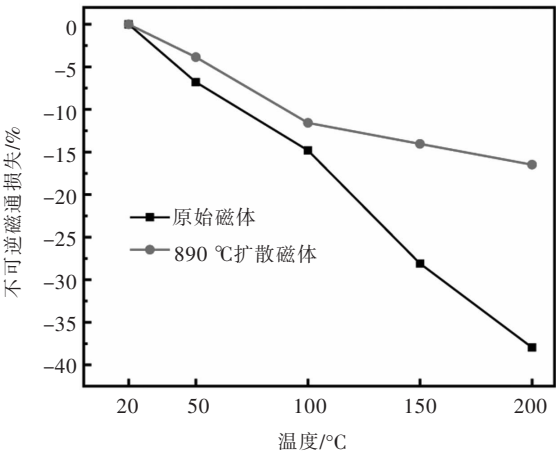
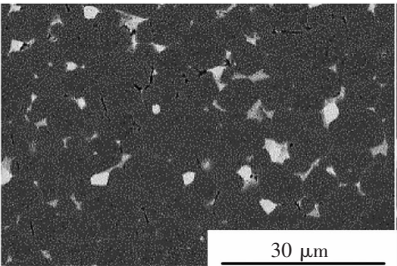


图 3 原始磁体和扩散后磁体的磁通不可逆损失

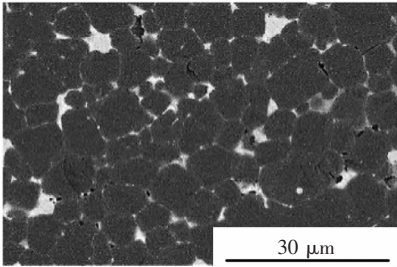
Fig. 3 Irreversible flux loss of original magnet and diffused magnet

图 4(b)、图 4(c)、图 4(d)分别是原样及在 850、890、930 °C下扩散 TbH₂ 磁体的放大 6 000 倍的背散射显微组织图片。图 4 中白色是钕铁硼晶界富 Nd 相,灰

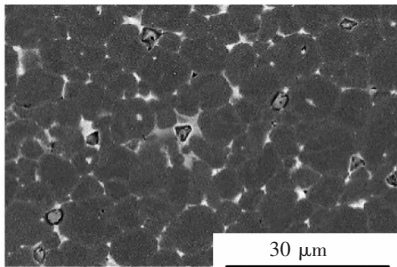
黑色是钕铁硼主相 2:14:1,少数黑色区域是孔洞。从图 4(a)中看出,原始磁体的富 Nd 相主要呈块状团聚在三角交隅处,这种组织对磁性能是不利的。从图 4(b)、图 4(c)、图 4(d)中看出 3 个温度扩散后磁体的微观组织比原始磁体有所改善,三角交隅处块状富 Nd 相减少,晶界富 Nd 相分布更加清晰、连续和平滑,连续薄层的富 Nd 相有效地隔绝晶粒与晶粒之间的交换合作用,从而提高矫顽力,这也是晶界扩散磁体微观组织改善提升矫顽力的原因。从图 4 中看出扩散磁体的晶界相明显增加,这是因为扩散进去 Tb 元素会优先取代晶粒 Nd₂Fe₁₄B 中的 Nd 元素,置换出来



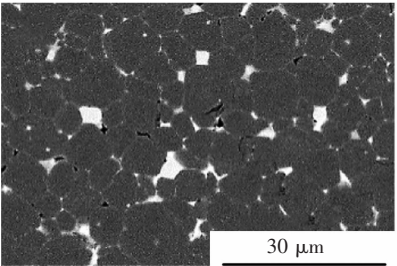
(a)



(b)



(c)



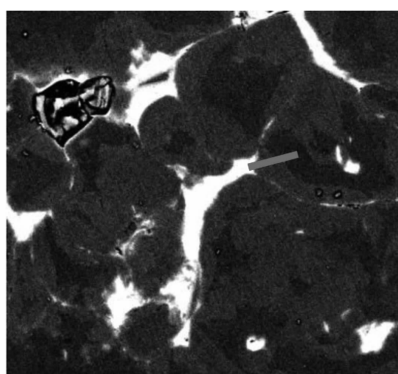
(d)

图 4 烧结钕铁硼 SEM 背散射显微组织照片

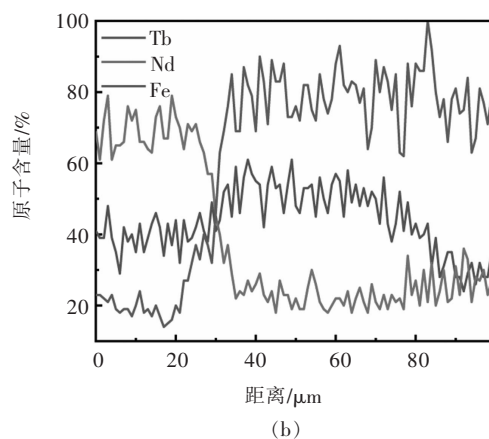
Fig. 4 Photography of sintered Nd-Fe-B SEM backscattering microstructure

的 Nd 元素分布在晶界,再经过合适的热处理可起到一定的改善晶界组织的作用。3 个扩散温度中 890 °C 扩散的微观组织更加优异,没有大块富 Nd 相,晶界更连续、平滑,有效地隔绝晶粒之间的磁交换耦合作用,这也是 3 个扩散温度中,890 °C 性能更优的因素。

为了深入研究 Tb 元素在磁体中的分布及作用机理,采用 MLA650 场发射扫描电镜进行能谱线扫描分析,图 5 所示为取自最佳扩散温度 890 °C 扩散磁体的放大 20 000 倍下的近表面背散射扫描图片,并从晶界向晶粒内打 EDS 线扫描能谱。从这个高倍的图片看出白灰黑 3 种衬度,结合图 5(b)3 种元素含量分析,白色的主要是晶界富 Nd 相,黑色是主相 Nd₂Fe₁₄B,灰色壳层含 Tb 量最高形成了(Tb,Nd)₂Fe₁₄B。(Tb,Nd)₂Fe₁₄B 壳层具有比 Nd₂Fe₁₄B 更大的磁晶各向异性场(HA),提高了晶粒外延层的磁硬性,较好地抑制了反磁化畴的形核,从而显著地提升矫顽力。从图 5 中可以看出 Tb 元素在近表面的扩散较大部分进入晶粒内,因为 Tb 与 Fe 反铁磁性耦合会导致剩磁降低,这也是晶界扩散 TbH₂ 磁体剩磁有些下降的原因。



(a)



(b)

图 5 890 °C 晶界扩散 TbH₂ 磁体 EDS 线扫描能谱
Fig. 5 EDS line scan energy spectrum of 890 °C grain boundary diffusion TbH₂ magnet

结合表 1 磁性能数据与图 4、图 5 微观组织分析,与原始磁体相比,晶界扩散 TbH₂ 后的磁体矫顽力有显著的提升,扩散后的磁体均形成了(Tb,Nd)₂Fe₁₄B 核壳结构,改善了微观组织;磁体经不同温度扩散 TbH₂ 后,主要差异是磁体微观组织的均匀性。所以可以得出结论,晶界扩散 TbH₂ 磁体性能提升的主要原因,是重稀土 Tb 元素取代主相外缘层的 Nd 元素,形成了高的 H_A 的 (Tb,Nd)₂Fe₁₄B 核壳结构。对比分析不同温度扩散磁体的微观组织得出,提升磁体的磁性能,不仅要形成高 H_A 的 (Tb,Nd)₂Fe₁₄B 核壳结构,还要优化微观组织、有效地隔绝磁交换耦合作用。

3 结 论

1) 晶界扩散 TbH₂ 可大幅度提升烧结钕铁硼磁体的矫顽力,经 890 °C 扩散 10 h、490 °C 回火 3 h 处理后矫顽力达到最佳,从 1 383 kA/m 提升到 1 988 kA/m,剩磁有些许下降,从 1.40 T 下降到 1.36 T。

2) 晶界扩散 TbH₂ 后磁体的磁通不可逆损失下降趋势变缓,并且在各实验温度下均优于原始磁体;扩散磁体 200 °C 的 *h*_{irr} 比原始磁体降低 21.47%,200 °C 的矫顽力温度系数的绝对值 $|\beta|$ 比原始磁体降低 0.032%/°C,扩散 TbH₂ 明显提高了 Nd-Fe-B 磁体的热稳定性。

3) 晶界扩散 TbH₂ 磁体微观组织 EDS 线扫描能谱分析得出磁体矫顽力提升的机理,重稀土 Tb 在主相外缘层形成了高 H_A 的 (Tb,Nd)₂Fe₁₄B 核壳结构,同时改善了磁体的微观组织结构,使晶界更加清晰、连续和平滑,有效地隔绝了晶粒之间的磁交换耦合作用。通过分析不同温度扩散磁体的微观组织,合适的热处理温度可以得到最优的微观组织。

参考文献:

- [1] GUTFLEISCH O, WILLARD M A, E. BRÜCK, et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient[J]. Advanced Materials, 2011, 20:1-22.
- [2] 雷伟凯,曾庆文,胡贤君,等. 高丰度稀土永磁材料的研究现状与展望[J]. 有色金属科学与工程,2017,8(5):7-12.
- [3] 刘卫强,查善顺,岳明,等. 高矫顽力烧结钕铁硼永磁研究进展[J]. 北京工业大学学报,2017(10):126-138.
- [4] XU F, ZHANG L, DONG X, et al. Effect of DyF₃ additions on the coercivity and grain boundary structure in sintered Nd-Fe-B magnets[J]. Scripta Materialia, 2011, 64(12):1137-1140.
- [5] 黄祥云,何磊,曾亮亮,等. 晶界扩散 Dy₆₀Co₃₅Ga₅ 合金对烧结钕铁硼磁体磁性能及热稳定性的影响[J]. 有色金属科学与工程,2019,10(2):108-113.

- [6] 李家节, 郭诚君, 周头军, 等. 烧结钕铁硼磁体溅射渗镨工艺与磁性能研究[J]. 材料导报, 2017(4):17-20.
- [7] 刘仲武, 周庆. NdFeB 永磁的晶界调控和晶界扩散技术[J]. 功能材料信息, 2014(2):22-29.
- [8] HIROSAWA S, MATSUURA Y, YAMAMOTO H, et al. Magnetization and magnetic anisotropy of $R_2Fe_{14}B$ measured on single crystals[J]. Journal of Applied Physics, 1986, 59(3):1.
- [9] NAKAMURA H. The current and future status of rare earth permanent magnets[J]. Scripta Materialia, 2017S1359646217306553.
- [10] LI D S, SUZUKI S, KAWASAKI T, et al. Grain interface modification and magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2008, 47 (10): 7876-7878.
- [11] NATSUKI W, MASARU I, KUWANO N, et al. Microstructure analysis of sintered Nd-Fe-B magnets improved by Tb-vapor sorption[J]. Materials Transactions, 2007, 5(48): 915-918.
- [12] NAKAMURA H, HIROTA K, SHIMAO M, et al. Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2005, 41(10):3844-3846.
- [13] KIM T H, LEE S R, KIM H J, et al. Simultaneous application of Dy-X (X=F or H) powder doping and dip-coating processes to Nd-Fe-B sintered magnets[J]. Acta Materialia, 2015, 93:95-104.
- [14] KIM T H, LEE S R, KIM H J, et al. Magnetic and microstructural modification of the Nd-Fe-B sintered magnet by mixed DyF_3/DyH_3 powder doping[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115 (17):17A763.
- [15] SEPEHRI-AMIN H, OHKUBO T, HONO K. The mechanism of coercivity enhancement by the grain boundary diffusion process of Nd-Fe-B sintered magnets[J]. Acta Materialia, 2013, 61(6): 1982-1990.
- [16] SODERZNIK M, ROZMAN K Z, KOBE S, et al. The grain-boundary diffusion process in Nd-Fe-B sintered magnets based on the electrophoretic deposition of DyF_3 [J]. Intermetallics, 2012, 23: 158-162.
- [17] SODERZNIK M, KORENT M, SODERZNIK KZ, et al. High-coercivity Nd-Fe-B magnets obtained with the electrophoretic deposition of submicron TbF_3 followed by the grain-boundary diffusion process[J]. Acta Materialia, 2016, 115:278-284.
- [18] BAE K H, KIM T H, LEE S R, et al. Magnetic and microstructural characteristics of DyF_3/DyH_3 dip-coated Nd-Fe-B sintered magnets[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 612:183-188.
- [19] LOÖEWE K, BROMBACHER C, KATTER M, et al. Temperature-dependent Dy diffusion processes in Nd-Fe-B permanent magnets[J]. Acta Materialia, 2015, 83(15):248-255.
- [20] KIM S, KO D S, LEE H S, et al. Enhancing the coercivity of Nd-Fe-B sintered magnets by consecutive heat treatment-induced formation of Tb-diffused microstructures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 780:574-580.
- [21] 安仲鑫. 磁控溅射法晶界扩散 Tb 对烧结 Nd-Fe-B 永磁体组织和性能的影响[D]. 济南:山东大学, 2019.