

Nd-Fe-B 磁体掺杂 Tb-Fe-B 制备高性能大块永磁体

邓 沅^{1,2,3*}, 段东伟³, 刘 威^{1,3}, 邓 潭³, 黄大川³, 李艳丽³, 李柱柏⁴

- (1. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030;
2. 复旦大学 现代物理研究所, 上海 200433;
3. 国家稀土功能材料创新中心, 内蒙古 包头 014030;
4. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 应新能源大型设备器件需求, 制备兼具高剩磁、高矫顽力的大块永磁材料成为当前研发重点。不同于晶界扩散技术 (GBDP), 采用双合金工艺 (Nd-Fe-B 磁体掺杂 $Tb_{19}Fe_{75}B_6$) 制备的多主相 (Nd, Tb)-Fe-B 烧结磁体, 不仅可实现高剩磁与高矫顽力而且体型可控, 体现出更高的实用价值。微组织分析显示, 掺杂 $Tb_{19}Fe_{75}B_6$ 使得磁体晶界优化并在 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒表层形成 (Nd, Tb)₂Fe₁₄B 壳层, 结合 $Tb_2Fe_{14}B$ 相的存在, 矫顽力得以显著提升。而致多主相 (Nd, Tb)-Fe-B 磁体同时实现高剩磁与高矫顽力, 主要归因于微结构中 $Tb_2Fe_{14}B$ 单晶与 $Nd_2Fe_{14}B$ 单晶共存所触发的界面耦合效应。该研究结果为制备高性能大块永磁材料提供了一种可靠、有效的途径。

关键词: (Nd, Tb)-Fe-B; 磁性能; 微组织; 反磁化

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2024)02-0074-09

新能源技术开发已成为现代社会发展关注的焦点, Nd-Fe-B 磁体作为新能源领域中不可或缺的功能材料, 需求量逐年上升^[1,2]。对于风力涡轮机和新能源汽车等众多节能技术的应用, 要求 Nd-Fe-B 磁体在兼具高剩磁 B_r 与高矫顽力 H_{cj} 的同时实现大体型, 以满足大型设备器件设计需求^[3~5]。因此, 开发兼有高剩磁 B_r 和高矫顽力 H_{cj} 的大体积实用性 Nd-Fe-B 磁体, 成为当前社会发展的迫切需求。传统工艺向 Nd-Fe-B 磁体添加 Dy/Tb 可快捷实现高矫顽力 H_{cj} 。然而, 由于 Dy/Tb 与 Fe 呈亚铁磁性耦合, 磁体剩磁 B_r 将大幅下降, 无法满足节能技术要求^[6]。

晶界扩散技术作为 21 世纪初出现的新兴工艺, 通过向 Nd-Fe-B 磁体沉积 Dy/Tb 金属、合金及化合物可以显著提高矫顽力 H_{cj} 并牺牲剩磁 B_r 较少, 该方法是目前能够同时实现高剩磁 B_r 与高矫顽力 H_{cj} 的有效途径^[7~11]。但由于含 Dy/Tb 扩散剂在 Nd-Fe-B 磁体内的有效扩散深度有限, 致使扩散技术只适用于薄层磁体。此外, 晶界扩散技术也会导致扩散剂在磁体内的梯度分布, 降低磁体方形度。扩散磁体存在尺寸小与方形度差的问题, 限制了其在大型节能牵引电机中的使用^[12]。

近期大量研究证实, 通过双合金法制备的微米

晶多主相磁体相比于同等稀土含量的单主相磁体,可以在提高矫顽力 H_{cj} 的同时削弱剩磁 B_r 降幅,且可以实现形体自由^[13~16]。基于对低成本多主相 (Nd,La,Ce)-Fe-B 烧结磁体的研究进展,Liu 等^[16]研究发现多主相 (Nd,Dy)-Fe-B 烧结磁体比同等 Dy 含量单主相磁体在提高矫顽力 H_{cj} 和保留剩磁 B_r 方面,表现出明显优势。这一结果表明,含重稀土 Dy/Tb 的多主相磁体具有制备大尺寸、双高(高剩磁 B_r 、高矫顽力 H_{cj}) 磁性能永磁体的潜质。 $Tb_2Fe_{14}B$ 与 $Dy_2Fe_{14}B$ 的饱和磁化强度相当,但磁晶各向异性场 H_A 比 $Dy_2Fe_{14}B$ 高 70 kOe^[17]。从本征磁性能角度,多主相 (Nd,Tb)-Fe-B 烧结磁体开发价值更高。然而,多主相 (Nd,Tb)-Fe-B 烧结磁体一直并未得到科研人员的重视,因此有必要对多主相 (Nd,Tb)-Fe-B 烧结磁体进行深入了解。

本实验通过向 $Nd_{13.21}(Fe,Co,Cu,Ga,Zr)_{80.99}B_{5.8}$ (%) (原子分数,下同) 磁体掺杂 $Tb_{19}Fe_{75}B_6$ 粉末制备多主相 (Nd,Tb)-Fe-B 烧结磁体,发现其同时实现高剩磁 B_r 与高矫顽力 H_{cj} 的可行性。详细探究了多主相 (Nd,Tb)-Fe-B 烧结磁体的相组成、微结构、元素分布与磁性能之间的关联关系。最后通过分析样品在热扰动下的磁化反转行为,揭示了多主相 (Nd,Tb)-Fe-B 烧结磁体获取优异磁性能的原由。

1 实验部分

采用速凝熔炼与悬浮铸锭方法分别制备 $Nd_{13.21}(Fe,Co,Cu,Ga,Zr)_{80.99}B_{5.8}$ (%) 与 $Tb_{19}Fe_{75}B_6$ (%) 合金。为方便描述, $Nd_{13.21}(Fe,Co,Cu,Ga,Zr)_{80.99}B_{5.8}$ (%) 与 $Tb_{19}Fe_{75}B_6$ (%) 在下文将分别以 Nd-Fe-B 和 Tb-Fe-B 替代。通过氢破碎和气流磨将两种合金研磨成平均粒径约为 3.2 μm 的粉末。向 Nd-Fe-B 粉末掺杂 0、2.5%、5.0%、7.5% 和 10.0% (质量分数) 的 Tb-Fe-B 粉末,均匀搅拌后在 2 T 磁场下成型,然后在 200 MPa 下等静压。最后在低于 5×10^{-3} Pa 环境下,烧结(1070 $^{\circ}C \sim 1090^{\circ}C$) 2 h,一级回火(900 $^{\circ}C$) 2 h,二级回火(500 $^{\circ}C \sim 540^{\circ}C$) 3 h。

采用永磁测量仪 (NIM-200C 与 PFM-14) 获取

样品室温退磁曲线,并利用美国 QuantumDesign 公司生产的 VersaLab 设备记录样品的反磁化曲线。利用日本理学公司生产的 Smartlab 型 XRD 衍射仪确定样品物相组成。采用德国蔡司公司生产的 SUPRA55 型扫描电子显微镜 (SEM),配置能谱仪 (EDS),检查其微观结构和元素分布。

2 结果与讨论

2.1 掺杂 Tb-Fe-B 后磁性能变化

图 1 显示了不同 Tb-Fe-B 掺杂量磁体的室温退磁曲线,插图显示了磁体矫顽力 H_{cj} 与剩磁 B_r 随 Tb-Fe-B 掺杂量增加的变化走势,详细磁性能参数见表 1。

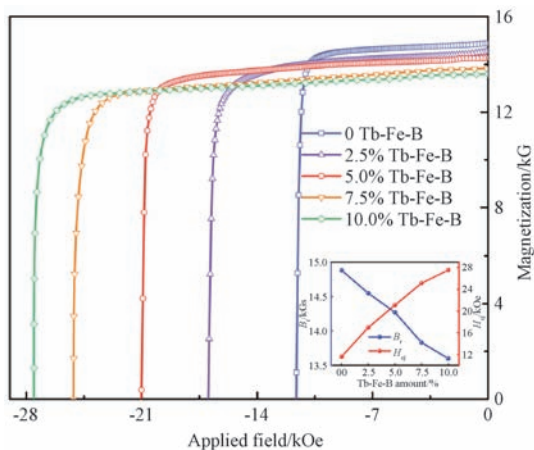


图 1 不同量 Tb-Fe-B 掺杂样品的室温退磁曲线 (插图显示随 Tb-Fe-B 掺杂量增加,磁体剩磁 B_r 与矫顽力 H_{cj} 变化趋势)

Fig. 1 Demagnetization curves of different amounts of Tb-Fe-B doped samples at room temperature (The illustration shows the change trend of B_r and H_{cj} of the magnet with the increase of Tb-Fe-B doping amount)

多主相 (Nd,Tb)-Fe-B 磁体与 Nd-Fe-B 磁体退磁曲线走势一致,均具有良好的方形度,说明多主相磁体在反磁化过程中,较大的磁晶各向异性差异并未对磁矩的一致反转造成影响。初始磁体的剩磁 B_r 为 14.88 kGs,矫顽力 H_{cj} 为 11.61 kOe,最大磁能积 $(BH)_{max}$ 为 53.77 MGOe。由于 $Tb_2Fe_{14}B$ 的

内禀磁性能(饱和磁化强度 M_s 与磁晶各向异性场 H_A)与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相差较大^[17],所以随 Tb-Fe-B 掺杂量的增加,磁体矫顽力单调上涨,剩磁单调下降。当 Tb-Fe-B 掺杂量为 7.5% 时,获得剩磁 $B_r = 13.83$ kGs,矫顽力 $H_{cj} = 25.14$ kOe,最大磁能积 $(BH)_{\max} = 46.07$ MGOe。Duan 等报道^[18], $(\text{Nd}, \text{Pr})_{30.5}\text{Fe}_{\text{bal}}(\text{Al}, \text{Cu}, \text{Ga}, \text{Zr}, \text{Co})_{1.8}\text{B}_{0.98}$ (% ,质量分数,下同)磁体剩磁 B_r 为 14.10 kGs,矫顽力 H_{cj} 为 14.12 kOe,通过双合金法(掺杂 4% 的 $\text{Tb}_{80}\text{Fe}_{20}$)获得 Tb 含量为 3.2% 的 (Nd, Tb)-Fe-B 磁体,矫顽力涨幅 98.4%,剩磁降幅约 8.1%。而 Nd-Fe-B 磁体掺杂 7.5% 的 Tb-Fe-B,磁体内约含有 3.2% 的 Tb 含量,矫顽力涨幅 116.5%,剩磁降幅 7.0%。对比说明,同等 Tb 含量下,多主相 (Nd, Tb)-Fe-B 磁体在同时高矫顽力 H_{cj} 与高剩磁 B_r 方面有明显优势,这也在掺杂 10.0% 的 Tb-Fe-B 可获得 72.21 的高综合磁性能(OMP)有所体现。磁测结果表明,通过掺杂 Tb-Fe-B 制备的多

主相 (Nd, Tb)-Fe-B 磁体在实现大体积、双高磁性能方面具有可行性。

表 1 不同量 Tb-Fe-B 掺杂样品的具体磁参数

Table 1 The specific magnetic parameters of samples doped with different amounts of Tb-Fe-B					
Tb-Fe-B/ %	B_r / kGs	H_{cj} / kOe	$(BH)_{\max}$ / MGOe	H_k/H_{cj} / %	OMP
0	14.88	11.61	53.77	96.0	65.38
2.5	14.55	16.97	50.81	92.1	67.78
5.0	14.27	21.10	49.78	95.1	70.88
7.5	13.83	25.14	46.07	93.2	71.21
10.0	13.60	27.54	44.67	94.2	72.21

2.2 多主相 (Nd, Tb)-Fe-B 相组成及取向度

图 2 为样品垂直于 c 轴的平面 XRD 衍射图谱。测试显示,多主相 (Nd, Tb)-Fe-B 磁体内仍以 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相为主,并伴有富 RE 相。

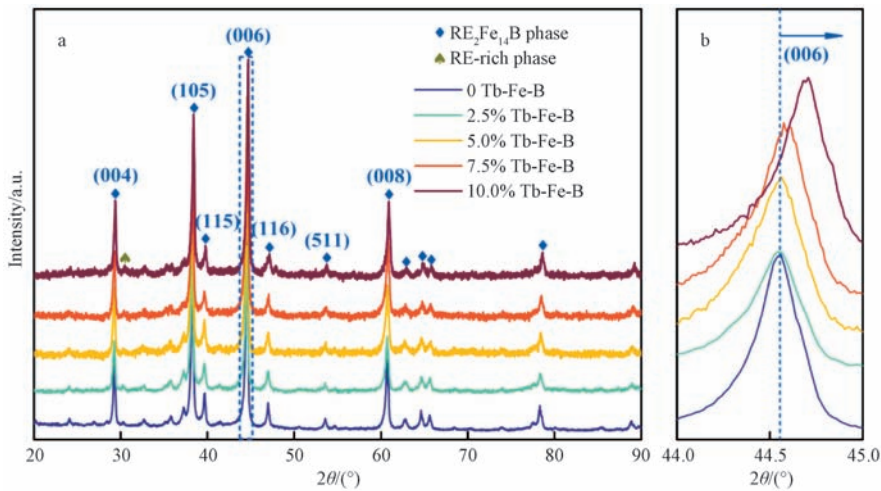


图 2 不同量 Tb-Fe-B 掺杂样品的 XRD 衍射谱 (a) 及局部放大图 (b)

Fig. 2 XRD spectra of samples doped with different amounts of Tb-Fe-B (a) and local magnification (b)

随 Tb-Fe-B 掺杂量增加,多主相 (Nd, Tb)-Fe-B 磁体内 2 : 14 : 1 相的特征峰逐步向大衍射角方向偏移,见图 2b。根据 Bragg 方程^[19],衍射峰位角增大,说明 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相晶格体积减小。基于“镧系收缩”现象与 Tb 在 Nd-Fe-B 磁体中分配的第一性原理研究结果表明^[20,21],热处理过程中 Tb-Fe-B 磁粉

中的 Tb 与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相中的 Nd 发生置换行为,使 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒边层形成 $(\text{Nd}, \text{Tb})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 壳结构^[22]。 $(\text{Nd}, \text{Tb})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的生成在 $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的基础上进一步提高了磁晶各向异性场,磁体矫顽力得以显著提高。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒取向度可通过拟合相对强度和 Nd-Fe-B 磁体 (HKL) 法线与 c 轴夹角的高斯分

布的标准差 σ 来表征^[23],如图 3 所示。标准差 σ 和 $I_{\text{HKL}}^{\text{Sample}}$ 与 $I_{\text{HKL}}^{\text{Powder}}$ 的比值相关,见公式(1),其值越小取向越好。

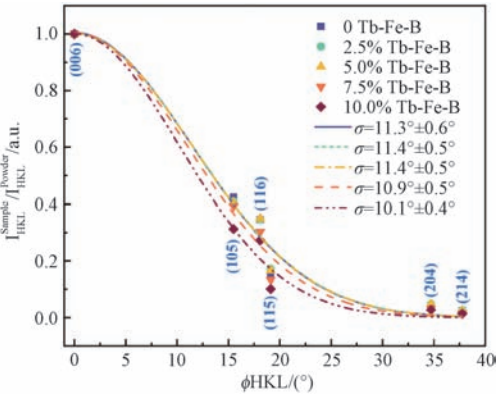


图 3 不同量 Tb-Fe-B 掺杂样品取向偏差的高斯拟合曲线
Fig. 3 Gaussian fitting curves of orientation deviation of different amounts of Tb-Fe-B doped samples

$$\frac{I_{\text{HKL}}^{\text{Sample}}}{I_{\text{HKL}}^{\text{Powder}}} = A \times \exp\left(-\frac{\varphi^2}{2\sigma^2}\right) \tag{1}$$

式中: A 是归一化参数, φ 是样品 (HKL) 晶面法线方向与 c 轴的夹角, $I_{\text{HKL}}^{\text{Sample}}$ 为样品 (HKL) 晶面衍射峰强

度, $I_{\text{HKL}}^{\text{Powder}}$ 为标准 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相 (#39-0473) 在 (HKL) 晶面的衍射峰强。

初始 Nd-Fe-B 磁体的标准差 σ 值为 11.3° 。Tb-Fe-B 掺杂量达到 5.0% 时,磁体取向程度未发生明显变化。随着 Tb-Fe-B 掺杂量继续增加,标准差 σ 值开始减小。当 Tb-Fe-B 掺杂量为 10.0% 时,标准差 σ 值降为 10.1° 。这可能是具有超高磁晶各向异性场 H_A 的 $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒存在,致使混合磁粉总体在取向过程中更易于沿 c 轴一致排列^[24],进而表现出更好的取向度。拟合结果表明,Tb-Fe-B 的掺杂一定程度上改善了磁体取向度,对减少剩磁 B_r 下降起到积极作用。

2.3 微结构、元素分布与磁性能关系

烧结 RE-Fe-B 磁体的磁性能是结构敏感量^[25],为了研究掺杂 Tb-Fe-B 影响磁体磁性能的因素,通过扫描电镜观察了 Tb-Fe-B 掺杂量分别为 0、2.5%、5.0% 与 7.5% 样品的微组织形貌,如图 4a 至 4d。其中,灰色衬度区为 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相,白色衬度区为富 RE 相,与 XRD 检测结果对应。

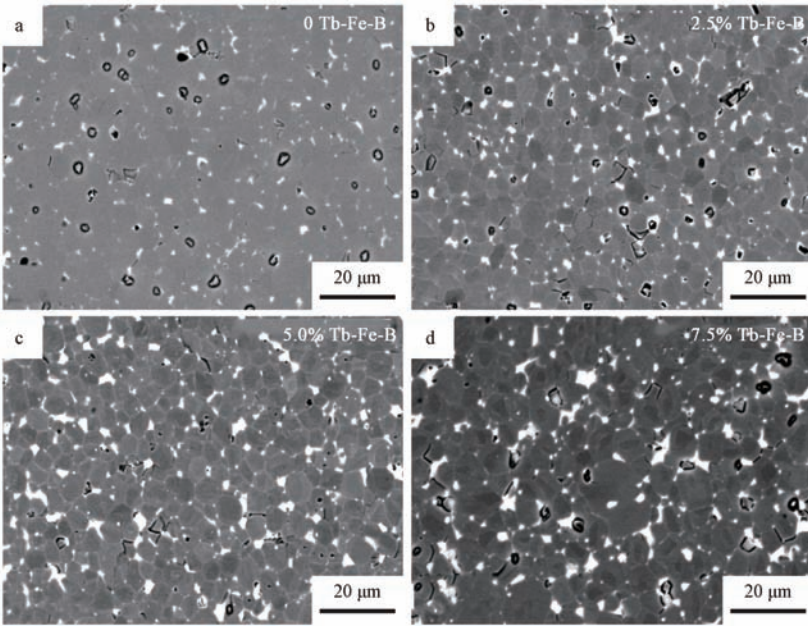


图 4 Tb-Fe-B 掺杂样品的低倍背散射电子图像
Fig. 4 Low-power back-scattered electron images of Tb-Fe-B doped samples

从图 4a 至 4d 明显看出,未掺杂 Tb-Fe-B 的基样,晶界分布不连续,相邻晶粒几乎彼此直接

接触,如图 4a。相邻 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒直接接触将导致晶粒间存在较强的交换耦合效应,更易于使

晶粒间触发级联式的反磁化行为,进而恶化磁体矫顽力 H_{cj} [26,27]。然而, Tb-Fe-B 掺杂 (2.5% ~ 10.0%) 后,磁体呈现出清晰且连续的晶界相分布状态,主相晶粒间孤立存在,有效减少了影响矫顽力 H_{cj} 的不利因素。此外, Tb-Fe-B 掺杂样品出现晶粒长大情况,尤其是掺杂量为 7.5% 时有直观体现。这有可能是增多的富 RE 液相在烧结过程中降低了主相晶粒与其附近微小颗粒的结合能,致使晶粒长大 [28]。晶粒长大会增加近邻

和中等近邻晶粒间的长程磁偶极相互作用,有碍于磁体矫顽力 H_{cj} 的提高 [29,30]。然而,晶界厚度与分布的改善也有效减弱了晶粒长大对磁体矫顽力 H_{cj} 的负作用。

通过对局部区域元素含量采集证实, Tb-Fe-B 掺杂样品内同时存在三种不同成分的硬磁相,即 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 $(\text{Nd}, \text{Tb})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和 $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相,如图 5 所示。化学异质的 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相共存于磁体内,构成了经典的多主相共存结构 [14,31]。

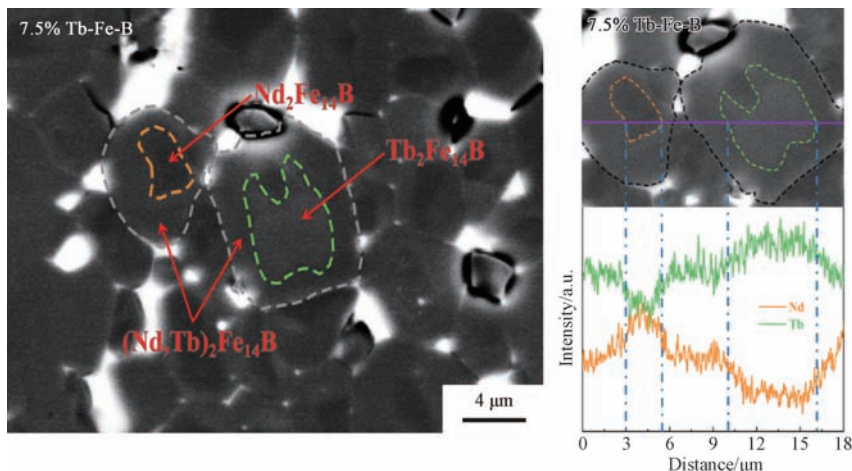


图 5 7.5% Tb-Fe-B 掺杂样品高倍背散射电子图像及局部临近主相晶粒间 Nd、Tb 元素分布

Fig. 5 The high-magnification back-scattered electron images of 7.5% Tb-Fe-B doped samples and the distribution of Nd and Tb elements between local adjacent main phase grains

多主相结构的形成是相邻 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒间和 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒与富 RE 相内的 Nd、Tb 元素在热处理过程互扩散造成的。 $(\text{Nd}, \text{Tb})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 壳层的形成增加了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒外围的反转畴成核难度 [22,32], $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相大幅增加了磁体的磁晶各向异性场 H_A , 其协同作用使磁体矫顽力 H_{cj} 显著提升。另外, $(\text{Nd}, \text{Tb})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 壳层的形成与 $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的存在也进一步减小了晶粒粗化带来的不利影响。Liu 等 [16] 认为, 多主相 (Nd, Dy)-Fe-B 烧结磁体中 Dy 元素在 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒内和跨晶粒间的不均匀分布, 是双高磁性能的主要因素。众多研究表明, Dy 和 Tb 元素添加对 Nd-Fe-B 磁体磁性能的影响效果是相似的, 由此可以认为多主相 (Nd, Tb)-Fe-B 磁体优异磁性能, 主要得益于磁体内 Tb 元素在

$\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒内和跨晶粒间的不均匀分布。为了充分了解多主相 (Nd, Tb)-Fe-B 磁体内化学异质结构对磁性能的作用机制, 研究了磁体的反磁化行为。

2.4 多主相 (Nd, Tb)-Fe-B 磁体在热扰动下的反磁化分析

众所周知, 当外界场强突破由磁晶各向异性构成的能量势垒时, 磁体才可完成不可逆磁化反转。热激活理论认为, 磁化反转过程主要因热扰动作用在晶粒边界成核导致, 当反磁化核体积达到临界值时, 就会穿越能量势垒完成不可逆磁化反转, 该临界核体积也被称为激活体积 (v_a) [33]。所以, 可通过热激活模型研究多主相 (Nd, Tb)-Fe-B 磁体的反磁化行为。激活体积 v_a 可以由公式 (2) 算得 [24,34,35],

$$v_a = k_B T / (M_s H_{af}) \tag{2}$$

式中: k_B (玻尔兹曼常数)为 1.38×10^{-23} J/K, T (温度)取 300 K, M_s (饱和磁化强度)取 1.6 T。热扰动场 H_{af} 通常表示热扰动作用对反磁化的影响, H_{af} 可采用 VSM 测取磁化饱和磁体在一定温度下的反磁化曲线获取。测试流程:首先,在 300 K 温度下,向磁化饱和的磁体施加一个反向场,当反向场接近内禀矫顽力时撤去外磁场,弛豫 1200 s 以保证热扰动对磁矩反转的主导作用;然后,以 10 Oe/s 的速度缓慢增加磁场,并记录磁反转过程;最后,归一化处理磁反转曲线,通过拟合磁反转前和反转后过程的切线得到扰动场 H_{af} ,如图 6 所示,其中 ΔM 表示 300 K 温度下磁弛豫 1200 s 后的磁矩变化, ΔH 表示反向外磁场变化。

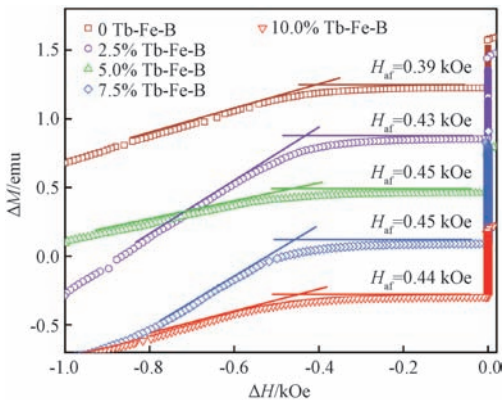


图 6 300 K 温度下不同量 Tb-Fe-B 掺杂样品在反向场接近矫顽力处弛豫 1200 s 后以 10 Oe/s 速率增加反向磁场的反磁化曲线

Fig. 6 At 300 K, different amounts of Tb-Fe-B doped samples relax at the reverse field near the coercivity for 1200 s at 10 Oe/s

通过测试结果显示,磁体在一定不增加外磁场状态下也会发生磁矩反转,如图 6 中 $\Delta H=0$ kOe 处对应的各样品磁矩变化,说明热扰动作用对磁化反转做出贡献。实际上,激活体积 v_a 可看作不可逆布洛赫壁体积,其开三次方根($\sqrt[3]{v_a}$)可求得布洛赫壁宽 δ_m ^[35]。根据 H_{af} 测试结果,获得磁体的不可逆布洛赫壁宽 δ_m ,如图 7 所示。

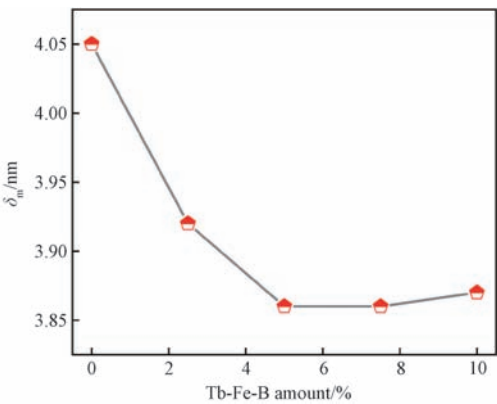


图 7 不同量 Tb-Fe-B 样品的布洛赫壁尺寸
Fig. 7 The Bloch wall size of different amounts of Tb-Fe-B doped samples

计算结果显示,Tb-Fe-B 掺杂量为 0、2.5%、5.0%、7.5%、10.0% 的磁体,其布洛赫壁宽 δ_m 分别为 4.05 nm、3.92 nm、3.86 nm、3.86 nm、3.87 nm。其结果与 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶体的反磁化畴壁宽度理论值 4.20 nm 同处纳米级,说明多主相(Nd,Tb)-Fe-B 磁体的反磁化过程经历了布洛赫壁的不可逆位移。布洛赫壁是一种磁矩方向逐渐改变的过渡层,与磁晶各向异性场 H_A 成反相关 [$\delta_m = \pi(A/K)^{1/2}$, A 为交换刚度常数; K 为磁晶各向异性常数]^[36]。随 Tb-Fe-B 掺杂量增加,多主相磁体的布洛赫壁宽呈减小趋势,这归因于 $(Nd,Tb)_2Fe_{14}B$ 相与 $Tb_2Fe_{14}B$ 相提高了磁体的固有磁晶各向异性场 H_A 。值得注意的是,Tb-Fe-B 掺杂量从 5.0% 至 10.0%,布洛赫壁宽 δ_m 并未持续减小,而是基本保持在 3.86 nm 附近,不同于掺杂 TbH_x 实验结论^[37]。布洛赫壁尺寸的异常变化,很可能源自多主相(Nd,Tb)-Fe-B 磁体内磁晶各向异性 H_A 差距较大的 $Nd_2Fe_{14}B$ 相与 $Tb_2Fe_{14}B$ 相共存所触发的界面耦合效应^[24]。多种硬磁主相共存结构,势必会造成磁体内局部磁晶各向异性存在差异,尤其是 $Nd_2Fe_{14}B$ 相与 $Tb_2Fe_{14}B$ 相,进而导致“阶梯式”磁矩反转。然而,在反向外场环境下,多主相(Nd,Tb)-Fe-B 磁体却呈现出一致均匀的磁矩反转现象,即良好的方形度。这也从宏观角度,进一步印证磁体内界面耦合效应的存在。

多主相(Nd,Tb)-Fe-B 烧结磁体内呈现出强烈界面耦合效应,也应是同时获取高矫顽力 H_{cj} 与高剩磁 B_r 的重要原因,这也与多主相(Nd,La,Ce)-Fe-B 磁体削弱 La-Ce 磁稀释效应的本质极其吻合^[14,16,38]。

3 结论

Tb-Fe-B 掺杂磁体矫顽力涨幅显著,剩磁降幅较少,且方形度保持良好。例如:掺杂量为 7.5% 时,可获得: $B_r = 13.83$ kGs, $H_{cj} = 25.14$ kOe, $(BH)_{\max} = 46.07$ MGOe,具备双高磁性能特征,有一定商业价值。微结构研究结果表明,矫顽力大幅提升,归因于晶界呈厚而连续的分布削弱了相邻晶间的交换耦合作用与反向畴扩张速度、(Nd,Tb)₂Fe₁₄B 壳层的形成增加了 Nd₂Fe₁₄B 晶粒外围的反转畴成核难度、Tb₂Fe₁₄B 主相的存在大幅增强了磁体的磁晶各向异性场 H_A 。通过分析多主相(Nd,Tb)-Fe-B 烧结磁体在热扰动下的磁反转过程发现,Nd₂Fe₁₄B 相与 Tb₂Fe₁₄B 相共存,会导致磁体内产生界面耦合效应,推动多主相(Nd,Tb)-Fe-B 烧结磁体实现双高磁性能。同时,Tb-Fe-B 掺杂有助于改善磁体取向度,也为减少剩磁下降作出贡献。本研究证实了,向 Nd-Fe-B 磁体掺杂 Tb-Fe-B 制备的多主相(Nd,Tb)-Fe-B 烧结磁体在同时实现大尺寸、双高磁性能方面具有可行性,为开发适用于大型节能发电设备的双高性能永磁材提供了一种可靠途径。

参考文献:

[1] Dong S Z, Li W, Chen H S, Han R. The status of Chinese permanent magnet industry and R&D activities[J]. AIP Advances, 2017, 7(5): 056237.

[2] Coey J M D. Perspective and prospects for rare earth permanent magnets[J]. Engineering, 2020, 6(2): 119-131.

[3] Gutfleisch O, Willard M A, Brück E, Chen C H, Sankar S G, Liu J P. Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient[J]. Advanced Materials, 2011, 23(7): 1002180.

[4] Cao S, Bao X Q, Li J H, Yu H J, Zhu K Y, Gao X X.

Improvement of microstructure and coercivity for Nd-Fe-B sintered magnets by boundary introducing low melting point alloys[J]. Journal of Rare Earths, 2020, 38(4): 395-401.

[5] Nakamura H. The current and future status of rare earth permanent magnets[J]. Scripta Materialia, 2018, 154: 273-276.

[6] Huang M Q, Oswald E, Boltich E, Hirosawa S, Wallace W E, Schwab E. Magnetic characteristics of R₂Fe₁₄B systems prepared with high purity rare earths (R = Y, Nd, Sm or Gd) [J]. Physica B+C, 1985, 130(1-3): 319-322.

[7] Watanabe N, Umemoto H, Ishimaru M, Itakura M, Nishida M, Machida K. Microstructure analysis of Nd-Fe-B sintered magnets improved by Tb-metal vapour sorption[J]. Journal of Microscopy, 2009, 236(2): 104-108.

[8] Soderžnik M, Korent M, Žagar Soderžnik K, Katter M, Üstüner K, Kobe S. High-coercivity Nd-Fe-B magnets obtained with the electrophoretic deposition of submicron TbF₃ followed by the grain-boundary diffusion process [J]. Acta Materialia, 2016, 115: 278-284.

[9] Zhou T J, Guo Y, Xie G Q, Rehman S U, Liu R H, Liu J R, Qu P P, Li M F. Coercivity and thermal stability enhancement of NdFeB magnet by grain boundary diffusion Tb₈₀Al₂₀ alloys [J]. Intermetallics, 2021, 138: 107335.

[10] Kim T H, Lee S R, Kim H J, Lee M W, Jang T S. 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.

[11] Lü M, Kong T, Zhang W H, Zhu M Y, Jin H M, Li W X, Li Y. Progress on modification of microstructures and magnetic properties of Nd-Fe-B magnets by the grain boundary diffusion engineering [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2021, 517: 167278.

[12] Nakamura H, Hirota K, Ohashi T, Minowa T. Coercivity distributions in Nd-Fe-B sintered magnets produced by the grain boundary diffusion process[J]. Journal of

- Physics D: Applied Physics, 2011, 44(6): 064003.
- [13] Zhu M G, Han R, Li W, Huang S L, Zheng D W, Song L W, Shi X N. An enhanced coercivity for (CeNdPr)-Fe-B sintered magnet prepared by structure design [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2015, 51(11): 1-4.
- [14] Jin J Y, Ma T Y, Zhang Y J, Bai G H, Yan M. Chemically inhomogeneous RE-Fe-B permanent magnets with high figure of merit: Solution to global rare earth criticality[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 32200.
- [15] Jin J Y, Yan M, Ma T Y, Li W, Liu Y S, Zhang Z H, Fu S. Balancing the microstructure and chemical heterogeneity of multi-main-phase Nd-Ce-La-Fe-B sintered magnets by tailoring the liquid-phase-sintering[J]. Materials & Design, 2020, 186: 108308.
- [16] Liu X L, Pan M J, Zhang P, Ma T Y, Zhao L Z, Li L W. Enhanced magnetic properties in chemically inhomogeneous Nd-Dy-Fe-B sintered magnets by multi-main-phase process[J]. Journal of Rare Earths, 2021, 39(5): 558-564.
- [17] Hirose S, Matsuura Y, Yamamoto H, Fujimura S, Sagawa M, Yamauchi H. Magnetization and magnetic anisotropy of $R_2Fe_{14}B$ measured on single crystals[J]. Journal of Applied Physics, 1986, 59(3): 873-879.
- [18] Duan Z, Xuan H C, Su J C, Chen J W, Yi X F, Liu Y H, Han P D. Improvement of coercivity and thermal stability of Nd-Fe-B sintered magnets by intergranular addition of $Tb_{80}Fe_{20}$ alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2022, 40(12): 1899-1904.
- [19] Pope C G. X-ray diffraction and the bragg equation[J]. Journal of Chemical Education, 1997, 74(1): 129.
- [20] Liu X B, Altounian Z. The partitioning of Dy and Tb in NdFeB magnets: A first-principles study[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(7): 07A701.
- [21] Hughes I D, Däne M, Ernst A, Hergert W, Lüders M, Poulter J, Staunton J B, Svane A, Szotek Z, Temmerman W M. Lanthanide contraction and magnetism in the heavy rare earth elements [J]. Nature, 2007, 446(7136): 650-653.
- [22] Liu Z W, He J Y, Ramanujan R V. Significant progress of grain boundary diffusion process for cost-effective rare earth permanent magnets: A review [J]. Materials & Design, 2021, 209: 110004.
- [23] Zhang T Q, Chen F G, Wang J, Zhang L T, Zou Z Q, Wang Z H, Lu F X, Hu B P. Improvement of magnetic performance of hot-deformed Nd-Fe-B magnets by secondary deformation process after Nd-Cu eutectic diffusion[J]. Acta Materialia, 2016, 118: 374-382.
- [24] Li Z B, Zhang Z X, Wang D S, Xu Z Y, Li Y F, Zhao Q, Zhang X F. Magnetic properties, microstructure and magnetization reversal in sintered $Nd_{12.2}Fe_{81.8}B_6$ magnets with the addition of $Tb_{17}Fe_{75}B_8$ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 483: 5-9.
- [25] Woodcock T G, Zhang Y, Hrkac G, Ciuta G, Dempsey N M, Schrefl T, Gutfleisch O, Givord D. Understanding the microstructure and coercivity of high performance NdFeB-based magnets [J]. Scripta Materialia, 2012, 67(6): 536-541.
- [26] Soderžnik M, Sepehri-Amin H, Sasaki T T, Ohkubo T, Takada Y, Sato T, Kaneko Y, Kato A, Schrefl T, Hono K. Magnetization reversal of exchange-coupled and exchange-decoupled Nd-Fe-B magnets observed by magneto-optical Kerr effect microscopy [J]. Acta Materialia, 2017, 135: 68-76.
- [27] Fischbacher J, Kovacs A, Exl L, Kühnel J, Mehofer E, Sepehri-Amin H, Ohkubo T, Hono K, Schrefl T. Searching the weakest link: Demagnetizing fields and magnetization reversal in permanent magnets[J]. Scripta Materialia, 2018, 154: 253-258.
- [28] Uestuener K, Katter M, Rodewald W. Dependence of the mean grain size and coercivity of sintered Nd-Fe-B magnets on the initial powder particle size [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2006, 42(10): 2897-2899.
- [29] Sepehri-Amin H, Ohkubo T, Gruber M, Schrefl T, Hono K. Micromagnetic simulations on the grain size dependence of coercivity in anisotropic Nd-Fe-B sintered magnets[J]. Scripta Materialia, 2014, 89: 29-32.
- [30] Une Y, Sagawa M. Enhancement of coercivity of Nd-Fe-B sintered magnets by grain size reduction[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2012, 76(1): 12-16.

- [31] Chen H, Liu W Q, Guo Z Z, Yang T Y, Wu H H, Qin Y, Li Y Q, Zhang H G, Yue M. Coercivity enhancement of Nd-La-Ce-Fe-B sintered magnets: Synergistic effects of grain boundary regulation and chemical heterogeneity[J]. *Acta Materialia*, 2022, 235: 118102.
- [32] Di J H, Ding G F, Tang X, Yang X, Guo S, Chen R J, Yan A R. Highly efficient Tb-utilization in sintered Nd-Fe-B magnets by Al aided TbH₂ grain boundary diffusion[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 155: 50-53.
- [33] Bance S, Fischbacher J, Kovacs A, Oezelt H, Reichel F, Schrefl T. Thermal activation in permanent magnets [J]. *JOM*, 2015, 67(6): 1350-1356.
- [34] Wohlfarth E P. The coefficient of magnetic viscosity [J]. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1984, 14 (8): L155-L159.
- [35] Li Z B, Zhang Z, Fu Y Z, Wang C, Wei L, Bai S. High performance and exchange coupling in magnetization reversal of sintered (Nd, Dy)-Fe-B magnets [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 926: 166944.
- [36] Duan D W, Wei L, Li Z B, Zhao Q A, Li Y F. Phase distribution and coercivity enhancement in (MM, Nd)-Fe-B magnets with dual-main-phase [J]. *Journal of Magnetism*, 2021, 26(2): 194-198.
- [37] 秦渊, 马斌杰, 李柱柏. 元素扩散对烧结 (Nd, Tb)-Fe-B 磁体反磁化和矫顽力的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(4): 1378-1383.
- Qin Y, Ma B J, Li Z B. Effect of element diffusion on magnetization reversal and coercivity in sintered (Nd, Tb)-Fe-B magnets [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(4): 1378-1383.
- [38] Zhang Y J, Ma T Y, Jin J Y, Li J T, Wu C, Shen B G, Yan M. Effects of REFe₂ on microstructure and magnetic properties of Nd-Ce-Fe-B sintered magnets [J]. *Acta Materialia*, 2017, 128: 22-30.

Preparation of High-performance Bulk Permanent Magnets by Doping Tb-Fe-B in Nd-Fe-B Magnets

DENG Yuan^{1,2,3*}, DUAN Dong-wei³, LIU Wei^{1,3}, DENG Tan³, HUANG Da-chuan³,
LI Yan-li³, LI Zhu-bai⁴

(1. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China;

2. Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China;

3. National Rare Earth Functional Materials Innovation Center, Baotou 014030, China;

4. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: In response to the demand for large equipment components in new energy, the preparation of large permanent magnet materials with high remanence and high coercivity has become the focus of current research and development. Unlike grain boundary diffusion technology (GBDP), the multi-main-phase (Nd,Tb)-Fe-B sintered magnet prepared by the dual-alloy process (Nd-Fe-B magnet doped with Tb₁₉Fe₇₅B₆) not only achieves high remanence and high coercivity but also has controllable shape, demonstrating higher practical value. Microstructure analysis confirmed that doping with Tb₁₉Fe₇₅B₆ optimized the grain boundary of the magnet and formed a (Nd,Tb)₂Fe₁₄B shell layer on the surface of Nd₂Fe₁₄B grain, combined with the presence of Tb₂Fe₁₄B phase, the coercivity is significantly improved. The simultaneous realization of high remanence and high coercivity of multi-main-phase (Nd,Tb)-Fe-B magnets is mainly attributed to the interface coupling effect triggered by the coexistence of Tb₂Fe₁₄B single crystal and Nd₂Fe₁₄B single crystal in the microstructure. The results provide a reliable and effective way to prepare high-performance bulk permanent magnet materials.

Key words: (Nd,Tb)-Fe-B; magnetic properties; microstructure; magnetization reversal