

重稀土掺杂烧结钕铁硼磁体的晶界调控研究进展

孔梦燃¹, 田晓^{1,2*}, 王瑜³, 夏峰³, 孙彩娜³, 姚占全⁴

- (1. 内蒙古师范大学 物理与电子信息学院 功能材料物理与化学自治区重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010022;
2. 内蒙古师范大学 稀土功能和新能源储能材料内蒙古自治区工程研究中心, 内蒙古 呼和浩特 010022;
3. 包头金山磁材有限公司, 内蒙古 包头 014020;
4. 内蒙古农业大学 水利与土木建筑工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010018)

摘要: 随着低碳经济的提出, 烧结钕铁硼磁体作为新能源汽车及其他高新技术的核心材料越来越受到人们的关注, 同时对其性能也提出了更高的要求, 高矫顽力、高剩磁和大磁能积的永磁体成为人们追求的目标。烧结钕铁硼磁体的磁性能与微观结构中晶界成分、分布以及体积分数等密切相关。利用新型工艺在合金中掺杂重稀土可以很好地调控磁体的微观结构, 从而在保持剩磁不变的基础上, 提高磁体的矫顽力和磁能积。本文在详细介绍两种新型掺杂技术的基础上, 梳理了近几十年来国内外通过掺杂重稀土金属、重稀土化合物及重稀土合金来调控磁体晶界结构、提高磁体矫顽力方面的最新研究成果, 为进一步提高烧结钕铁硼磁体性能提供参考。

关键词: 烧结钕铁硼; 重稀土掺杂; 晶界扩散; 晶界调控

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2024)02-0031-10

一种不需要消耗电能就可以持续提供磁能, 同时具有能量转换功能的材料被称为永磁材料。永磁材料分为铝镍钴系、铁铬钴系、铁氧体、稀土永磁和复合永磁材料。永磁材料的发展历程大体分为三个阶段: 第一阶段是在 20 世纪 30 至 60 年代, 铸造 Al-Ni-Co 的出现, 在永磁材料发展中占据主导地

位, 但由于含有大量的战略元素 Ni 及 Co 导致价格过高。第二阶段是铁氧体永磁材料的诞生, 因其价格低廉且制备工艺简单, 自 20 世纪 50 年代问世直至今日一直都受到广泛的关注。但铁氧体永磁材料综合磁性能较低, 并不能满足人们的需求。为了追求更高的磁能积, 永磁材料进入了第三阶段——

收稿日期: 2022-08-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51661027); 内蒙古自治区科技计划项目(2021GG0285); 内蒙古自治区自然科学基金项目(2019MS05002; 2020MS05075); 内蒙古师范大学基本科研业务费专项(2022JBHQ016; 2022JBXC014); 内蒙古师范大学研究生科研创新基金项目(CXJS22104)

作者简介: 孔梦燃(1998-), 女, 内蒙古赤峰人, 硕士研究生, 主要从事磁性材料研究, E-mail: 737502166@qq.com

* 通讯作者: 田晓, 教授, E-mail: nsdtx@126.com

DOI: 10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20230064

稀土永磁材料。稀土永磁材料是由具有 4f 电子的钐、钕混合稀土与 3d 过渡金属(如钴、铁等)组成的合金,用粉末冶金法压型烧结,经磁场充磁后制得的一种磁性材料。在 20 世纪 60 年代,Strnat 等^[1]研究开发了第一、二代稀土永磁材料(Sm-Co 系),以及 80 年代 Sagawa 等^[2]制备出第三代钕铁硼系稀土永磁材料。钕铁硼系永磁材料作为第三代稀土永磁材料,因其矫顽力高、磁能积大,获得“磁王”的称号,是目前世界上最强的永磁材料。

近年来,随着“双碳”政策的提出,能源结构将持续优化,烧结钕铁硼永磁材料在新能源汽车、节能家电、风力发电等低碳经济领域中将得到更广泛的应用。因而,对烧结钕铁硼磁体的要求也越来越高^[3]。自发现烧结钕铁硼永磁体以来,研究者们对磁体的磁能积以及矫顽力进行了不断的改善。目前已获得最大的磁能积以及剩磁分别为 53 MGOe 和 1.555 T,该值已接近理论极限值 64 MGOe 和 1.6 T。磁体矫顽力的理论极限值为 69.65 kOe,而实际制备的矫顽力不足理论值的三分之一^[4]。为了提高磁体的矫顽力,近年来研究者通过采用掺杂重稀土元素提高磁体的各向异性从而提高磁体矫顽力,取得了很大的进展。然而,传统工艺制备烧结钕铁硼磁体,需要大量掺杂重稀土元素(Dy、Tb)才能获得想要的高矫顽力以及高磁能积,而 Dy、Tb 在稀土矿物中储量稀少、市场价格高,导致制备烧结钕铁硼磁体的成本较高,因而不能满足现代化工业绿色发展的需求。此外,由于重稀土 Dy、Tb 与磁体晶粒中的 Fe 元素是磁矩反平行排列,会发生亚铁磁性耦合,大量的掺杂会导致剩磁和最大磁能积大幅度降低^[5]。经深入研究发现,矫顽力远低于理论值还有一个主要原因,是由于晶界结构无法达到理想模型或晶界相并不均匀连续,可以通过晶界调控的方式来改善。晶界调控就是通过一些技术对晶界进行改性,从而起到改善烧结钕铁硼磁体的微观组织结构和成分分布,从而提高磁体的综合磁性能。其中包括两种主要的技术,一种是通过强化钕铁硼主相晶粒边界,调控重稀土掺杂取代钕的晶界

扩散法,另一种是通过优化晶界相结构的双合金化方法。这两种技术可以在提高磁体矫顽力的同时减小添加重稀土元素对磁体造成剩磁和磁能积的损失。

本文首先介绍了两种新型晶界调控添加重稀土元素的制备方法,分别是双合金化法以及晶界扩散法。之后,详细梳理了近年来通过这两种新型技术添加重稀土金属、重稀土合金以及无机重稀土化合物对晶界成分和结构调控来提高磁体矫顽力方面的最新进展,并指出烧结钕铁硼磁体今后研究的发展方向。

1 重稀土元素掺杂制备方法

1.1 双合金化法

双合金化法是近几年来发展最快的一类制备高矫顽力烧结钕铁硼磁体的方法。采用单相合金法制备添加重稀土元素的烧结钕铁硼磁体时,由于重稀土元素进入主相中,与磁体晶粒中的 Fe 元素发生亚铁磁性耦合,降低主相中的饱和磁化强度,从而导致剩磁大幅度下降。因此,研究人员对单相合金法进行改善,研究出新的添加元素的方法——双合金化法^[6]。通过双合金化法的方式生产的含重稀土钕铁硼磁体具有利用率高、磁体的形状以及厚度不受限制等优点,因此该制备方法普遍应用于大规模的工业生产。与双合金化法相比,传统工业的单相合金法是通过直接熔炼铸锭、制粉、制成毛坯到成品磁体。而双合金化法是需要熔炼两种成分的合金,主合金多数通过速凝工艺制备,而辅合金一般通过铸锭工艺制备。其中主合金的成分与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的成分接近,确保磁体有高的剩磁;辅合金成分是稀土(Nd、Pr、Tb、Ho、Dy 等)和适量的金属(Al、Cu、Co 等)中的一种或多种纯金属、合金、或含重稀土 Dy、Tb 的化合物构成,由于其他金属元素的掺杂会起到改善和优化边界结构和成分的作用,同时辅合金实际就是晶界相。将两种合金通过破碎制成粉末后,按一定比例对这两种合金粉末进行混合、取向、压型、烧结以及热处理等工序就可以制

备出具有优异性能的烧结钕铁硼磁体。

双合金化法多采用重稀土合金以及重稀土化合物与烧结钕铁硼磁体进行混合烧结制备。这种方法主要有两个优点:一是在烧结过程中,可以使辅合金的富重稀土成分均匀弥散地分布在主相晶粒表面形成一层厚厚的壳层,形成的富重稀土壳层减少过量的液相,增加了主相的体积分数以及减少其他元素的进入,壳层的出现是提高磁体矫顽力的主要原因。同时,辅合金中的其他添加元素(Al、Cu、Ga、Co等)可以有效地改善磁体的边界结构以及磁体晶界相的特性(浸润性、表面张力等)。二是控制烧结温度、时间。温度和时间的调节可以避免重稀土元素进入主相,确保晶界相保持较高的各向异性场,同时也减少了重稀土元素与主相中铁发生亚铁磁性耦合的几率,使得剩磁不会大幅度降低。而且,与单相合金法相比,在相同的生产环境下,烧结钕铁硼磁体的氧含量较低,可以减小在工业中生产烧结钕铁硼磁体的损耗。但双合金化法对重稀土元素利用率比晶界扩散法低^[7]。因此,双合金化法自被发现以来人们就开始尝试不同重稀土的添加方式和优化制备工艺,从而含重稀土元素的烧结钕铁硼磁体矫顽力达到最佳的状态。

1.2 晶界扩散法

晶界扩散是一种制备高矫顽力烧结钕铁硼磁体的新型方法。自2000年被提出以来,研究人员发现晶界扩散法,一方面可以在降低生产成本的同时,保证永磁体的高磁性能^[8];另一方面,可以通过改善磁体晶界相以及提高磁体扩散源的扩散效率,从而减少磁体的生产难度。其制备过程是在烧结钕铁硼磁体的表面沉积一层重稀土金属(Dy、Tb)、重稀土合金或重稀土化合物(例如氟化物、氢化物等),之后将沉积薄膜的烧结钕铁硼磁体在晶界富钕相熔点以上,低于烧结温度的温度下进行热处理。在热处理过程中,会使磁体内部的富钕相熔化,同时沉积在磁体表面的重稀土Dy或Tb以及合金原子将沿着成为液态的富钕相扩散到主相晶粒的表层,对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相晶粒表层中的钕原子进行

元素置换,在晶粒表面形成各向异性场更高的 $(\text{Nd}, \text{RE})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (RE为Dy或Tb)的核壳层结构(图1),从而改善了晶界显微组织。这种技术可保持剩磁与最大磁能积在较小损伤的情况下,有效提高磁体的矫顽力以及大幅度减少重稀土元素的用量。

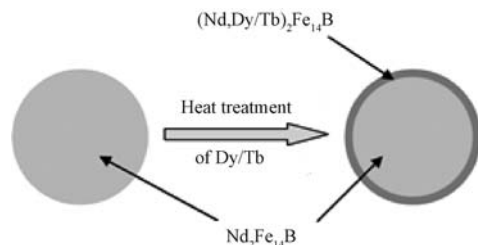


图1 重稀土金属(Dy、Tb)扩散后 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒的示意图^[9]

Fig. 1 Schematic illustration of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains after diffusion of heavy rare earth metals (Dy, Tb)^[9]

在对磁体进行晶界扩散时,按照附着的扩散源的方法不同可以分为表面浸渍法^[10]、电泳沉积^[11]、蒸镀^[12]和磁控溅射^[13]等。其中,表面浸渍法的主要过程是将重稀土扩散源粉末与无水乙醇等溶剂混合制成悬浮液后,将处理好的磁体放入悬浮液中,使重稀土覆在磁体表面,但在实验过程中无法控制涂层的厚度且涂层厚度不均匀。电泳沉积法是将重稀土化合物在酒精中制成悬浮液后,对烧结钕铁硼磁体和阳极之间施加一个电场后使制备好的悬浮液粒子沉积到磁体的表面。此方法成本较低,且有较好的沉积效果,但沉积过程稳定性较低、涂层结合力弱。磁控溅射法是将重稀土元素作为溅射靶材(溅射镀膜法)后,将重稀土原子沉积到磁体表面的方法。此法可以精准把控膜的厚度,制备出高结合力以及表面平整的薄膜,但在实际应用中存在利用率低、共同溅射多种元素时存在多个靶材之间相互影响等问题。可以看出这些扩散工艺均有待进一步提高,值得研究人员进一步优化。总之,通过运用不同的扩散工艺,可以最大程度减少重稀土(Dy、Tb)的使用,明显提高磁体矫顽力且不损失剩磁,但是对于表面涂覆的厚度和重稀土元素

扩散的深度有限,只适用于生产小尺寸的烧结钕铁硼磁体,不利于大规模的工业生产,因此如何通过成分和结构的设计,增加扩散的深度也是目前研究人员所关注的重点。

2 重稀土烧结钕铁硼磁体的晶界调控

烧结钕铁硼磁体作为一种多相结构的材料,主要由三种相组成,四方晶体结构的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 为主相、晶界富钕相以及富硼相。其中主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 作为烧结钕铁硼的磁性能相,占据磁体总体积的大部分,决定了磁体的剩磁以及磁能积。除了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相之外,烧结钕铁硼磁体中的晶界相对于磁体也有着不可忽视的重要作用,尤其是对于磁体的矫顽力有着重要的影响。影响磁体矫顽力的因素主要有两点:一是磁性能参量(如磁化强度、磁晶各向异性场等),通过构成晶格的元素种类决定磁体矫顽力的大小;二是烧结钕铁硼磁体的显微结构参量(晶界、取向度、晶粒尺寸等),通过在磁体制备过程中形成的晶粒形态以及晶界结构的形貌等决定磁体的矫顽力的大小。早先人们发现,添加重稀土元素可以提高磁体的矫顽力,但是重稀土元素价格昂贵且过量添加会导致磁体剩磁大幅度下降。因此,研发一种在保证磁体性能不下降的前提下,降低重稀土含量的技术是非常必要的。此外,在烧结钕铁硼磁体中掺杂重稀土时,选取的掺杂物种类对于磁体晶界的改善也是非常重要的。

2.1 重稀土金属的晶界调控

重稀土金属是提升烧结钕铁硼磁体的磁性能最常见的掺杂物质,也是研究人员最先想到的物质,受到了国内外人员的广泛研究。晶界调控的概念最早起源于 2000 年, Park 等^[8]将 Dy 金属溅射到烧结钕铁硼磁体表面,形成一层几微米的金属薄膜。之后,对处理过的磁体进行热处理发现, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒表面富集 Dy,同时磁体的矫顽力显著提高,剩磁无变化。至此,研究人员开展了大量相关研究,发现晶界结构是影响烧结钕铁硼磁体性能的重要微观因素之一。 Sepehri-Amin 等^[14]利用气

相沉积方法将 Dy 涂覆到磁体表面后发现,扩散后的磁体,因 Dy 替代 Nd 形成 $(\text{Nd}, \text{Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相,被替代的 Nd 流入晶界,使得晶界相变得更厚且均匀,这种厚且均匀的富钕晶界相阻碍了相邻的主相晶粒发生磁交换耦合作用,从而提高了磁体的矫顽力。

磁体矫顽力提升效率的快慢与重稀土晶界扩散工艺有直接联系。 Kim 和 Zhu 等^[15,16]对晶界扩散重稀土金属的烧结钕铁硼磁体矫顽力以及微观结构对扩散温度和退火温度的依赖性进行了深入研究。以 Tb 金属为例,选择使用直流磁控溅射法制备 Tb 涂层磁体。图 2 为典型不同扩散温度下扩散深度发生变化的 SEM 图。从图中可以发现,在距离磁体表面 $50\text{ }\mu\text{m}\sim 130\text{ }\mu\text{m}$ 的深度处, Tb 元素的浓度随着扩散深度的增加而逐渐降低,磁体表面浓度远远高于磁体中心浓度,涂层表面中 Tb 元素尚未完全扩散到磁体中,仍有少量 Tb 元素。同时发现,随着扩散温度的升高, Tb 元素的扩散深度呈现先明显后缓慢的趋势,富含 Tb 的外壳主要集中于距磁体表面 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的范围。矫顽力随着扩散温度升高呈现先上升后下降的趋势,由于高温导致晶粒过度长大,富钕相减少,形成大量孔洞,所以呈现出这种趋势,因此对于扩散温度的选择尤其重要。

运用上述晶界扩散技术只能制备小尺寸磁体,因为 Tb 或 Dy 在磁体中的扩散深度限制在 5 mm 以内,为此 Yue 等^[17]利用双合金化法将制备好的 Tb 纳米粒子与 Nd-Fe-B 粉末混合后,在 5 T 的脉冲磁场下与橡胶各向同性压制一起,然后再进行烧结和退火处理。由 Tb 纳米颗粒包裹 Nd-Fe-B 磁粉的理想掺杂模型(图 3)可发现, Tb 纳米颗粒和 Nd-Fe-B 粉末的平均半径分别为 20 nm 和 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。其中较小尺寸的 Tb 纳米颗粒(灰色小圆)对 Nd-Fe-B 合金粉末(大半圆环)进行了均匀包裹,从而形成了 $(\text{Nd}, \text{Tb})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁硬化层,使得磁体矫顽力显著提高的同时剩磁轻微的下降。可以看出,通过运用不同的掺杂工艺以及掺杂参数,可以直接影响扩散源物质的扩散深度、烧结钕铁硼磁体的微观结构以及成分,进一步影响矫顽力提高效率。

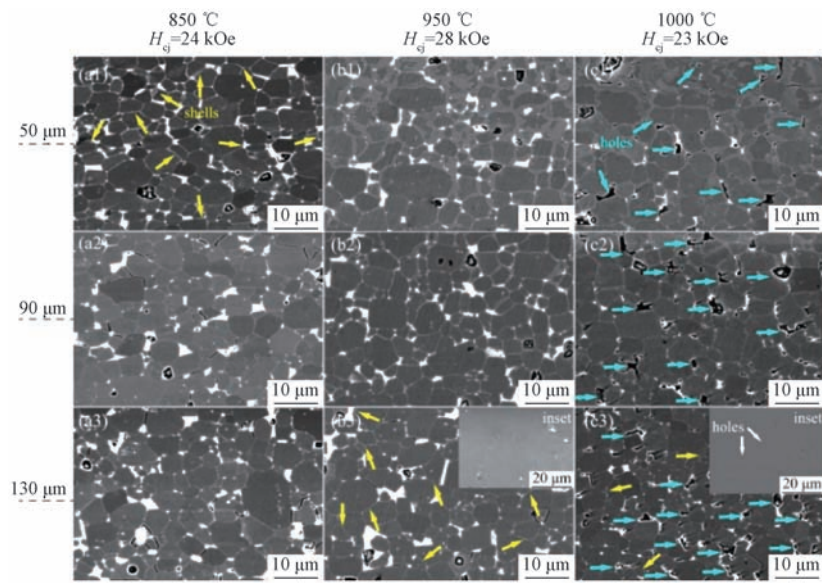


图 2 不同扩散温度下磁体的 SEM 图像^[16]

Fig. 2 SEM images of magnets with different diffusion temperatures^[16]

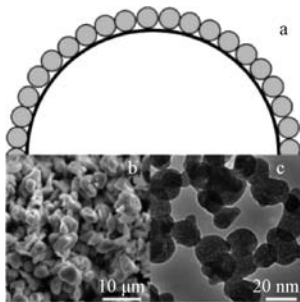


图 3 Nd-Fe-B 粉末表面 Tb 纳米颗粒的理想掺杂模型^[17]

Fig. 3 Ideal doping model of Tb nanoparticles on the surface of Nd-Fe-B powders^[17]

2.2 重稀土化合物的晶界调控

考虑到重稀土金属粉末制备过程困难且成本较高。研究人员开始使用重稀土氟化物、氧化物、氢化物等无机化合物作为添加物对磁体进行晶界调控,其中氧化物以及氟化物为比较便宜的含镧化合物,因此成为研究人员的首选。Ma 等^[18]通过双合金化法将 Dy_2O_3 晶界添加到烧结钕铁硼磁体中,发现每添加 1% (质量分数) 的 Dy,磁体的矫顽力增加 2.0 kOe 左右。但是,因 Dy_2O_3 颗粒属于高熔点化合物, Dy_2O_3 包裹在基体相颗粒表面,阻碍基体晶

粒的过度生长使得晶粒尺寸减小。其次, Dy_2O_3 倾向于与烧结钕铁硼磁体的富钕金属相反应,使得液态富 Nd 相的体积分数降低,在主相外产生网状的富 RE 相,使得基体相的晶粒之间彼此分离良好。Hirota 等^[7]通过晶界扩散法中的涂覆将 Dy_2O_3 、 DyF_3 、 TbF_3 扩散到烧结钕铁硼磁体中。对比氧化物和氟化物发现,用氟化物处理过的烧结钕铁硼磁体的含重稀土量更高,这是由于在热处理过程中不同的化学反应导致的。其中氟元素被吸收到磁体中并分布在磁体表面附近,与氧化钕形成 NdOF,这种相与 Dy、Tb 的亲合力很弱,从而减少了 Dy、Tb 的损耗。但是氧元素不同,会与 Dy 发生反应,在晶间三角区的富钕相中形成 $(\text{Nd}, \text{Dy})_2\text{O}_3$ 相,从而增大了重稀土元素的损耗。

氟化物和氧化物中氧元素及氟元素会残留在晶界影响烧结钕铁硼磁体的磁性能,所以对于添加量的要求极其严格。除了添加上述两种化合物之外,研究人员发现还可以添加重稀土氢化物^[19]。氢化物存在以下优点:与氧化物和氟化物相比,氢化物更易获得;氢化过程,由于晶格的膨胀有助于大块合金的破碎;由于吸附作用,氢元素在磁体中不

会有残留;氢的释放会提升粉末的反应活化性。Liu 等^[20]使用双合金化法将制备好的 DyH_2 和 DyH_3 粉末作为辅合金与主合金粉末混合后进行取向压型、烧结和两步退火处理,探究了氢含量对烧结钕铁硼磁体的影响。发现在烧结过程中氢化镨粉末会解吸氢,其中产出的氢气将与 NdO 结合生成 Nd 元素和水,从而降低晶间相中的氧含量。同时,对主相而言,氢的溶解会促进 Dy 在主相中的分布。

近年来发现,人们也通过双合金化法添加重稀土硫化物、重稀土氮化物来提高磁体的矫顽力。添加的硫元素会与富 Nd 相中存在的 $(\text{Nd}, \text{Dy}) \text{O}_x$ 发生反应,生成 $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ 以及 NdS 相,新生成的两相均与重稀土元素产生排斥作用,从而使得更多的 Dy 原子可以扩散到 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和晶间富 Nd 相中,增强其磁晶各向异性以及减少反铁磁耦合,增加了磁体的磁性能^[21]。对于氮化物的掺杂中,添加 DyN 对增强矫顽力的影响与 Dy 合金磁体类似,略高于掺 Dy_2O_3 磁体^[22]。从微观的角度来看,掺杂 DyN 可能溶解在液态晶界相中,并在烧结过程中离解。 N 元素溶解在晶界中并且形成与晶界相混合的含 N 非晶态晶界相,有利于电阻率的

增加。高温下, Dy 分布在晶界相和基体相中(在基体相中略微富集),从而提高了磁体的各向异性场,提高了磁体矫顽力。

总之,通过重稀土化合物的添加对烧结钕铁硼磁体有着十分重要的影响,为了更加直观地说明重稀土化合物的添加对烧结钕铁硼磁体的晶界调控,从而形成对磁体磁性能的影响,特将其列于表 1 中。从表 1 中可以看出,其中氟化物、硫化物以及氢化物均通过与磁体表面的氧化钕发生反应,使得更多的重稀土原子扩散到主相以及晶间富钕相中。不同的是氟化物以及硫化物是形成新相,新生成的相与重稀土元素发生排斥反应,从而减少重稀土的损耗,而氢化物则是形成钕元素和水。同时,研究表明,除氢化物以外,对于氧化物、氟化物以及氮化物的掺杂过量,会导致磁体中发生过多的残留。例如,若添加过量的 Dy_2O_3 ,会使得三叉晶界相中的氧含量增加,使得液相的黏度升高,降低富 Nd 相的流动性,形成团聚现象,导致边界面变得连续不光滑以及晶粒的异常增长,使得矫顽力会有大幅度下降。因此,应掺杂适量的化合物,过量掺杂会严重影响烧结钕铁硼磁体的微观结构^[23]。

表 1 重稀土化合物添加对磁体的晶界调控

Table 1 Grain boundary regulation of magnets by addition of heavy rare earth compounds

Heavy rare earth compound	Influence of magnetic properties	Changes in microstructure	Ref.
Oxide	The coercivity rises rapidly first and then slowly, while remanence and the maximum magnetic energy product decrease	The intergranular phase is improved, the volume fraction of non-ferromagnetic phase is increased, and the $(\text{Nd}, \text{Dy})_2\text{O}_3$ phase is formed in intercrystalline triangle zone	[18] [23]
		NdOF new phase is formed and the content of heavy rare earth in grain boundary area increases	[7]
Fluoride	The coercivity increases, while the remanence slightly decreases	The volume fraction of Nd -rich phase increases, and the oxygen content of crystal boundaries decreases	[20]
Hydride	The coercivity increases, while the remanence hardly changes	$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ and NdS phases are formed, and the content of heavy rare earth at grain boundaries increases	[21]
Sulfide	The coercivity increases, while the remanence decreases		
Nitrides	The coercivity increases, remanence first unchanged and then decreased, the maximum magnetic energy product increases slightly. Moreover, resistivity increases	Amorphous grain boundary phase containing N is formed	[22]

2.3 重稀土合金的晶界调控

重稀土合金是由 Dy、Tb 与其他合金元素组合而成。目前, Ni 等^[24] 首先提出了晶界重构 (GBR) 的方法,发现可以通过将含有低熔点金属的重稀土合金晶界添加到 Nd-Fe-B 合金中,可以使得重稀土元素只在主相表面发生替代从而生成 (Nd, Tb/Dy)₂Fe₁₄B 的壳层,不会因 Dy 与 Fe 元素原子磁矩发生亚铁磁性耦合,使得剩磁以及最大磁能积大幅度下降。同时,搭配上低熔点金属的少量掺杂可以通过改善磁体主相晶粒间的润湿性对磁体晶界进行调控,进而改善晶界相的结构,改善磁体的矫顽力、磁能积等参数。

按其掺杂的低熔点金属在磁体中的存在形式及其作用可分为两类,第一类是通过改变晶界相润湿性,来对磁体的晶界进行调控,这一类包括 Zn、Cu 等。第二类是一些过渡元素 (Al、Mn、Co 等) 与烧结钕铁硼磁体中的 Fe 元素发生替代,从而改善磁体的硬磁性相微观结构。其中,第一类以 Dy_{32.5}Fe₆₂Cu_{5.5} 为例, Liang 等^[25] 使用双合金化法向烧结钕铁硼磁体中添加 Dy_{32.5}Fe₆₂Cu_{5.5}。图 4 是非常典型的低熔点合金添加对烧结钕铁硼磁体的微

观结构影响全过程。在烧结过程中,随着温度的升高, Dy_{32.5}Fe₆₂Cu_{5.5} 粉末的熔化形成液体。图 4b 中,在液相毛细压力下,发生了固体颗粒的重排以及磁体的初步致密化。同时,形成两种主要成分为固体 Nd₂Fe₁₄B 颗粒和 Dy_{32.5}Fe₆₂Cu_{5.5} 与富钕相的混合液体。在图 4c 的进一步烧结中, Nd₂Fe₁₄B 颗粒之间的混合液体毛细压力的驱动下,发生了进一步的致密化,使得形成了平滑和连续的晶界,连续的晶界将相邻的铁磁晶粒解耦。磁体的微观结构发生显著的改善,使得磁体的矫顽力从 12.7 kOe 提高到 15.2 kOe,剩磁只有微量下降。第二类选择了熔点低于 Dy_{71.5}Fe_{28.5} 的共晶合金作为掺杂物,通过掺杂 Dy₆₉Ni₃₁ 发现, Dy 和 Ni 元素均向 2 : 14 : 1 相晶粒扩散,部分进入晶格中,从而增强基体相的各向异性,使得晶间富 RE 相更加清晰连续,很好地隔离了 2 : 14 : 1 相晶粒。晶界边界处的表面缺陷减小,使得生成反转畴壁成核的可能性减弱。通过 EDS 分析发现, Ni 在晶粒外延层存在,推测由于在主相晶格中,部分的 Ni 原子替代 16k₂ 和 8j₂ 位点上的 Fe 原子,影响稀土亚晶格各向异性,使得各向异性磁场增加^[26]。

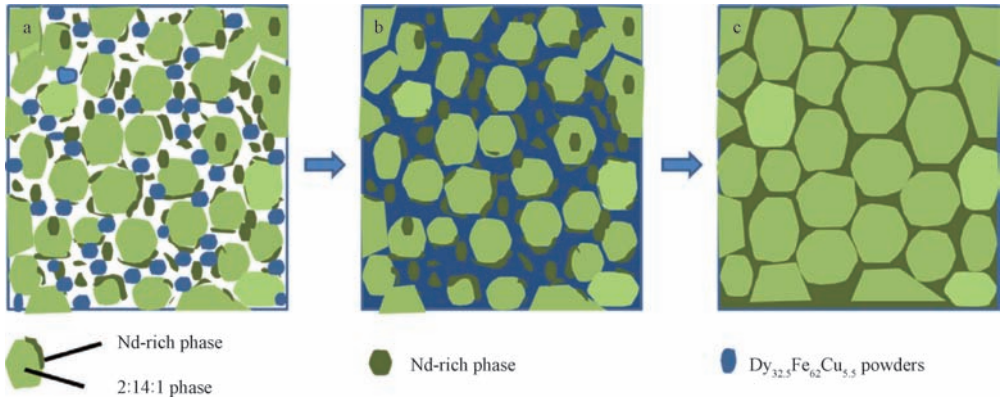


图 4 添加 Dy_{32.5}Fe₆₂Cu_{5.5} 磁体的烧结工艺示意图^[25]

Fig. 4 Schematic of the sintering process for the magnets with Dy_{32.5}Fe₆₂Cu_{5.5} addition^[25]

对于通过晶界扩散法添加重稀土合金, Popov 等^[27] 选用填埋的方式把烧结钕铁硼磁体埋入 Dy-Cu、DyGa 和 Dy₃Co 合金粉末后,进行扩散处理。其中, DyGa 以及 Dy₃Co 处理过的磁体矫顽力提升效

率明显高于 DyCu 处理过的磁体。可能是由于 Ga 与 Co 作为第二类元素在磁体中与 Fe 发生了替代, Co 与 Ga 占据钕铁硼化合物的 8j₁ 晶位。这是因为 Fe 原子间距在 8j₁ 及 8j₂ 晶位间的间距比较小, 8j₁-

$8j_2$ 原子对的交换作用为负。由于 Co 原子占据了 $8j_1$ 晶位,有效降低了负的交换作用^[28]。导致四方晶格常数发生了变化,分子磁矩降低,居里温度显著上升,矫顽力上升。晶界扩散工艺中的参数对于实验的最终结果也有很大的影响。陈望等^[29]选用磁控溅射的方法将 Dy-Mn 溅射到磁体表面形成一层膜,发现最佳的扩散工艺参数为 750 °C 扩散 5 h, 500 °C 回火 1 h,此时性能最佳。从微观角度可以看出,扩散后的磁体晶界富 RE 相的形态和分布改善, Dy、Mn 元素更好地在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相晶粒外分布,反磁化畴形核场以及磁晶各向异性场提高,进而提高磁体的矫顽力。与之类似,利用 Tb 的合金进行掺杂也会取得很好效果^[30]。

3 结论

烧结钕铁硼磁体作为新能源产业体系中关键材料,对高矫顽力和高剩磁性能的改善十分迫切。磁体性能取决于磁体的结构,磁体的结构好坏可以由掺杂重稀土元素调控晶界成分和结构来实现。对于重稀土掺杂,可以通过重稀土金属、重稀土化合物以及重稀土合金掺杂来调控烧结钕铁硼磁体的晶界,从而调控磁体微观结构,改善磁体的磁性能。目前,采用双合金化法和晶界扩散法均可用极少重稀土的量,显著提高磁体矫顽力同时保证剩磁基本不变。其中,在产生相同效果时,双合金化法对重稀土的消耗大于晶界扩散法。同时,晶界扩散法只适用于较小厚度的磁体,无法满足厚磁体的生产需求。因此,今后仍需完善现有添加工艺技术,并从中探索出新工艺和新方法。改善烧结钕铁硼磁体晶界结构,开发出低重稀土、高磁性能的烧结钕铁硼磁体是未来研究方向。

参考文献:

- [1] Strnat K, Hoffer G, Olson J, Ostertag W, Becker J J. A family of new cobalt-base permanent magnet materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 1967, 38(3): 1001-1002.
- [2] Sagawa M, Fujimura S, Togawa N, Yamamoto H, Matsuura Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited) [J]. *Journal of Applied Physics*, 1984, 55(6): 2083-2087.
- [3] Lou L, Li Y Q, Li X H, Li H L, Li W, Hua Y X, Xia W X, Zhao Z H, Zhang H T, Yue M, Zhang X Y. Directional magnetization reversal enables ultrahigh energy density in gradient nanostructures [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(36): e2102800.
- [4] Bai G, Gao R W, Sun Y, Han G B, Wang B. Study of high-coercivity sintered NdFeB magnets [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 308(1): 20-23.
- [5] Herbst J F. $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ materials: Intrinsic properties and technological aspects [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1991, 63(4): 819-898.
- [6] 张小磊, 刘国征, 赵瑞金, 赵明静, 刘小鱼, 刘树峰. 烧结钕铁硼双相合金工艺的研究进展 [J]. *稀土*, 2009, 30(2): 81-85.
Zhang X L, Liu G Z, Zhao R J, Zhao M J, Liu X Y, Liu S F. Progress in dual-alloy technology for manufacturing sintered NdFeB [J]. *Chinese Rare Earths*, 2009, 30(2): 81-85.
- [7] Hirota K, Nakamura H, Minowa T, Honshima M. Coercivity enhancement by grain boundary diffusion process to Nd-Fe-B sintered magnets [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2006, 42(10): 2909-2911.
- [8] Park K T, Hiraga K, Sagawa M. Effect of metal-coating and consecutive heat treatment on coercivity of thin Nd-Fe-B sintered magnets [C]. *Proc. 16th Int. Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications*, Sendai, Japan, 2000, 257.
- [9] Li D S, Suzuki S, Kawasaki T, Machida K I. Grain interface modification and magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, 47(10): 7876-7878.
- [10] Lee M W, Lee J K, Jang T S. Effect of pre-sintering on the diffusion treatment of HRE for coercivity enhancement of a NdFeB sintered magnet [J]. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2019, 64(2): 597-601.

- [11] Hu S Q, Peng K, Chen H. Influence of annealing temperature on the Dy diffusion process in NdFeB magnets [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 426: 340-346.
- [12] Watanabe N, Itakura M, Kuwano N, Li D S, Suzuki S, Machida K I. Microstructure analysis of sintered Nd-Fe-B magnets improved by Tb-vapor sorption[J]. *Materials Transactions*, 2007, 48(5): 915-918.
- [13] Li J J, Guo C J, Zhou T J, Qi Z Q, Yu X, Yang B, Zhu M G. Effects of diffusing DyZn film on magnetic properties and thermal stability of sintered NdFeB magnets[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 454: 215-220.
- [14] Sepehri-Amin H, Ohkubo T, Hono K. Grain boundary structure and chemistry of Dy-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(9): 09A745.
- [15] Kim T H, Sasaki T T, Ohkubo T, Takada Y, Kato A, Kaneko Y, Hono K. Microstructure and coercivity of grain boundary diffusion processed Dy-free and Dy-containing NdFeB sintered magnets [J]. *Acta Materialia*, 2019, 172: 139-149.
- [16] Zhu W, Luo Y, Wang Z L, Bai X Y, Peng H J, Yu D B. Magnetic properties and microstructures of terbium coated and grain boundary diffusion treated sintered Nd-Fe-B magnets by magnetron sputtering [J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39(2): 167-173.
- [17] Yue M, Liu W Q, Zhang D T, Jian Z G, Cao A L, Zhang J X. Tb nanoparticles doped Nd-Fe-B sintered permanent magnet with enhanced coercivity [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(9): 092501.
- [18] Ma T Y, Wang X J, Gao C, Liu X L, Liang L P, Wu C, Yan M. Effect of Dy₂O₃ intergranular addition on microstructure and magnetic properties of (Nd, Dy)-Fe-B sintered magnets [J]. *Materials Express*, 2016, 6(1): 93-99.
- [19] Mottram R S, Davis B, Yartys V A, Harris I R. The use of metal hydride powder blending in the production of NdFeB-type magnets[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26(5): 441-448.
- [20] Liu P, Ma T Y, Wang X H, Zhang Y J, Yan M. Role of hydrogen in Nd-Fe-B sintered magnets with DyH₃ addition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 628: 282-286.
- [21] Gabay A M, Marinescu M, Li W F, Liu J F, Hadjipanayis G C. Dysprosium-saving improvement of coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets by Dy₂S₃ additions [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(8): 083916.
- [22] Liu Q Z, Zhang L T, Xu F, Dong X P, Wu J S, Komuro M. Dysprosium nitride-modified sintered Nd-Fe-B magnets with increased coercivity and resistivity [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, 49(9R): 093001.
- [23] 杨瑞. 无镨与少镨添加高性能烧结钕铁硼磁体制备技术研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
- Yang R. Study of Preparation Techniques for High-Performance Sintered Nd-Fe-B Magnets with No and Less Dy Addition [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013.
- [24] Ni J J, Ma T Y, Yan M. Improvement of corrosion resistance in Nd-Fe-B magnets through grain boundaries restructuring [J]. *Materials Letters*, 2012, 75: 1-3.
- [25] Liang L P, Ma T Y, Zhang P, Jin J Y, Yan M. Coercivity enhancement of NdFeB sintered magnets by low melting point Dy_{32.5}Fe₆₂Cu_{5.5} alloy modification [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 355: 131-135.
- [26] Liu X L, Wang X J, Liang L P, Zhang P, Jin J Y, Zhang Y J, Ma T Y, Yan M. Rapid coercivity increment of Nd-Fe-B sintered magnets by Dy₆₉Ni₃₁ grain boundary restructuring [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 370: 76-80.
- [27] Popov A G, Vasilenko D Y, Puzanova T Z, Shitov A V, Vlasyuga A V. Effect of diffusion annealing on the hysteretic properties of sintered Nd-Fe-B magnets [J]. *The Physics of Metals and Metallography*, 2011, 111(5): 471-478.
- [28] 周寿增, 董清飞. 超强永磁体: 稀土铁系永磁材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.

Zhou S Z, Dong Q F. Super Permanent Magnet: Rare Earth Iron-Based Permanent Magnet Material[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.

[29] 陈望, 黄有林, 罗军明, 关耀威, 葛现金. 晶界扩散处理对磁控溅射法沉积 DyMn 复合薄膜的 Nd-Fe-B 磁体性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2018, 39(11): 94-100.

Chen W, Huang Y L, Luo J M, Guan Y W, Ge X J. Effect of grain boundary diffusion treatment on properties

of Nd-Fe-B magnets coated with magnetron sputtering DyMn composite films[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2018, 39(11): 94-100.

[30] Song J, Guo S, Ding G F, Chen K, Chen R J, Lee D, Yan A R. Boundary structure modification and coercivity enhancement of the Nd-Fe-B magnets with TbCu doping by the process of pre-sintering and hot-pressing[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 469: 613-617.

Research Progress on Grain Boundary Regulation of Sintered NdFeB Magnets Doped by Heavy Rare Earth

KONG Meng-ran¹, TIAN Xiao^{1,2*}, WANG Yu³, XIA Feng³, SUN Cai-na³, YAO Zhan-quan⁴

- (1. Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, School of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China;

2. Inner Mongolia Engineering and Research Center for Rare Earth Functional and New Energy Storage Materials, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China;

3. Baotou Jinshan Magnetic Material Co., Ltd., Baotou 014020, China;

4. School of Water Conservancy and Civil Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

Abstract: With the proposal of low carbon economy, sintered NdFeB magnets have attracted more and more attention as the core material of new energy vehicles and other high-tech. At the same time, people also put forward higher requirements for the performance of sintered NdFeB magnets, and permanent magnets with high coercivity, high remanence and large magnetic energy product have become the goal pursued by people. The magnetic properties of sintered NdFeB magnets are closely related to the composition, distribution and volume fraction of grain boundaries in the alloy microstructure. Doping heavy rare earths in alloys by a new process can well regulate the microstructure of the magnets, thereby improving the coercive force and magnetic energy product of the magnets on the basis of keeping the remanence unchanged. Based on the detailed introduction of two new doping technologies, the latest research results in recent decades in regulating the grain boundary structure of magnets and improving the coercive force of magnets by doping heavy rare earth metals, heavy rare earth compounds and heavy rare earth alloys are reviewed. The research provides a reference for further improving the performance of sintered NdFeB magnets.

Key words: sintered NdFeB; heavy rare earth doping; grain boundary diffusion; grain boundary regulation