晶界扩散氧化镨、铜、铝混合物对烧结钕铁硼矫顽力的影响

司鹏伟[1],王俊勃[1*],董　义[2],杨敏鸽[1],思　芳[1],李　欢[1]

(1. 西安工程大学 材料工程学院,陕西　西安　710048;
2. 包头天和磁材科技股份有限公司,内蒙古　包头　014000)

摘　要:以 Pr_6O_{11}、Cu、Al 三种物质混合作为扩散介质,对磁体进行晶界扩散处理。采用 SEM、XRD、磁性能测量仪分别研究扩散磁体的组织结构及磁性能变化。结果表明,晶界扩散后富稀土相相比原始磁体更加倾向于沿晶界分布,浸润主相晶界,使更多的主相晶粒相互分离。在 600 ℃×3 h 扩散条件下,磁体的矫顽力较原始及同条件热处理的磁体有所提升。扩散物比例 Pr_6O_{11} : Cu : Al 为 70 : 15 : 15 时,磁体的矫顽力达到最大为 1433.6 kA/m,相对于原始磁体矫顽力提高了 5.96%,晶界扩散 Pr/Cu/Al 元素可以有效地提高磁体矫顽力。

关键词:钕铁硼;晶界扩散;矫顽力;微观结构;富稀土相

中图分类号:TM273　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1004-0277(2024)05-0065-07

烧结钕铁硼(NdFeB)磁体以其优异的综合磁性能,广泛应用于电机、发电机、医疗器械、硬盘驱动器和测量设备[1~5]。在混合动力汽车(HEV)电机领域,烧结钕铁硼磁体需有耐高温性能,这要求其具有较高的矫顽力[6,7]。提高矫顽力最直接的方式就是大量添加镝、铽(Dy/Tb)重稀土元素[8],如果要满足混合动力汽车的应用要求,NdFeB 材料中的 Dy 添加量甚至需要达到 10%(质量分数)以上[9]。然而,Dy 的加入面临着成本上升,剩磁降低等问题。因此,在减少重稀土添加的同时提高磁体的矫顽力,是一个重要的研究课题。

NdFeB 永磁体的矫顽力 H_{cj} 是由反磁化畴的成核场来控制的。反磁化畴通常会在临近晶界区域即主相晶粒的外部区域优先成核,后进行扩张长大。因此如果使重稀土元素只分布于主相晶粒的外部区域,则可同时达到提高磁体矫顽力和降低 Dy 加入所带来的剩磁降低的目的,并且可有效降低 Dy 的添加量。由此,晶界扩散技术应运而生,即先通过表面涂覆法、气相沉积法或电泳沉积法[3]将扩散源附着至磁体表面,利用富稀土相的低熔点,通过热处理使得扩散源由晶界扩散至磁体内部。近年来,人们研究[7]了利用 Pr、Nd 等轻

收稿日期:2021-12-23
作者简介:司鹏伟(1996-),男,江苏宿迁人,硕士研究生,主要从事钕铁硼磁性材料的热处理及晶界扩散的研究,E-mail:537203088@qq.com。
* 通信作者:王俊勃,二级教授, E-mail:wangjunbo@xpu.edu.cn
DOI:10.3724/S1004-0277.202405008

质稀土与 Cu、Al 等熔炼而成的合金作为扩散源的方法,这种方法可以改善磁体的微观组织结构来提高矫顽力。

这些研究多是采用固定比例的稀土 Cu-Nd 合金,却没有探究不同元素比例的合金晶界扩散的效果差异。本文采用不同质量比的 Pr_6O_{11}、Cu、Al 混合物作为扩散源,对钕铁硼磁体进行晶界扩散。通过 XRD、SEM、磁性能测量仪研究晶界扩散处理对钕铁硼磁体微观结构和磁性能的影响,重点探讨扩散处理过程中组织与性能的变化以及矫顽力提升的机理。

1 实验方法

实验选用包头天和磁材科技股份有限公司生产的 7 mm × 7 mm × 7 mm 牌号为 45H 的钕铁硼磁体,名义成分为 $La_{0.1}Sm_{0.1}Nd_{15.2}Cu_{0.2}Al_{0.8}Co_{1.5}Ti_{0.1}5B_{5.7}Ga_{0.2}Fe_{76.05}$(%,质量分数)。利用球磨混粉工艺制备扩散物,用无水乙醇混合不同比例的 Pr_6O_{11} 粉、Cu 粉与 Al 粉进行 30 min 球磨混合,比例如表 1 所示,然后混合粘结剂,磁力加热搅拌 1 小时左右至黏糊状而成。将扩散物均匀涂覆至钕铁硼磁体表面,70 ℃真空烘干两小时,之后放入管式炉中抽真空至-0.1 MPa,进行 600 ℃×3 h 扩散,即得到镨铜铝元素晶界扩散后的磁体。为体现晶界扩散的效果,额外做一组 600 ℃×3 h 热处理的样品作为对照。

采用场发射扫描电镜对磁体的显微组织形貌进行观察,利用 X 射线衍射仪分析物相结构,用磁性能测量系统测量磁体的磁性能。

表 1 扩散物分组成分表

Table 1 Various GBD component

No.	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
Pr_6O_{11} : Cu : Al	9 : 1 : 0	8 : 2 : 0	7 : 3 : 0	6 : 4 : 0	7 : 2 : 1	7 : 1.5 : 1.5	7 : 1 : 2

2 结果与讨论

2.1 磁性能

不同扩散物配比样品的退磁曲线和磁性能分别如图 1、图 2 所示(对照为未涂覆扩散物只经过 600 ℃×3 h 热处理的磁体)。原始磁体的 B_r 为 1.332 T,H_{cj} 为 1353 kA/m,$(BH)_{max}$ 为 335.6 kJ/m^3。先进行无 Al 的 Pr_6O_{11}、Cu 扩散的实验,即表 1 中的①②③④。从图 2 中可发现,与 600 ℃热处理样品相比,随扩散物 Cu 元素比例增高,磁体的矫顽力提高。③号样品矫顽力为 1419.2 kA/m,较原始磁体提升 4.89%,说明扩散的 Cu 元素对磁体矫顽力的提高具有促进作用。此后,随 Cu 比例进一步增加,矫顽力显著下降,说明对矫顽力而言,扩散物中存在一个适宜的 Cu 比例。

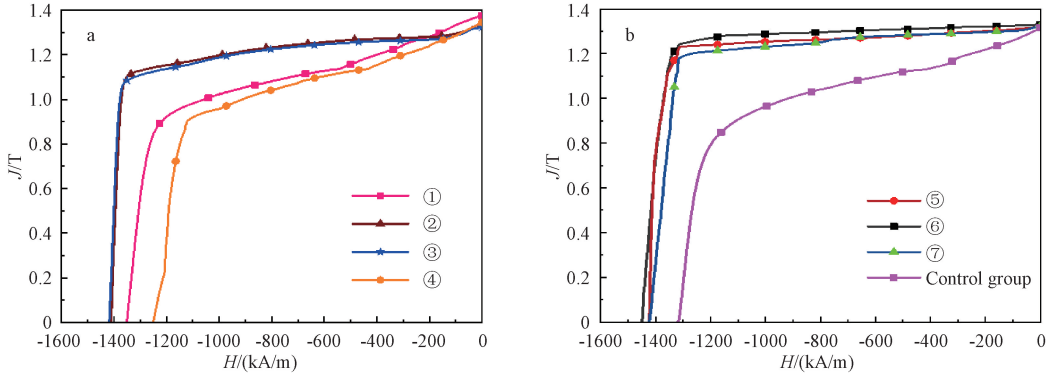


图 1 不同样品磁体的退磁曲线

Fig. 1 Demagnetization curves of different sample magnets

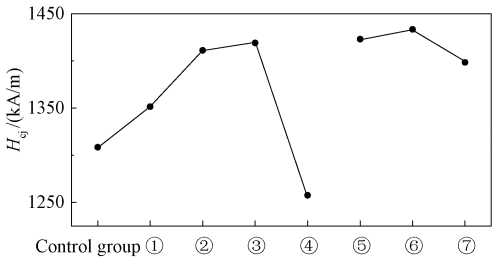


图 2　不同样品磁体的磁性能

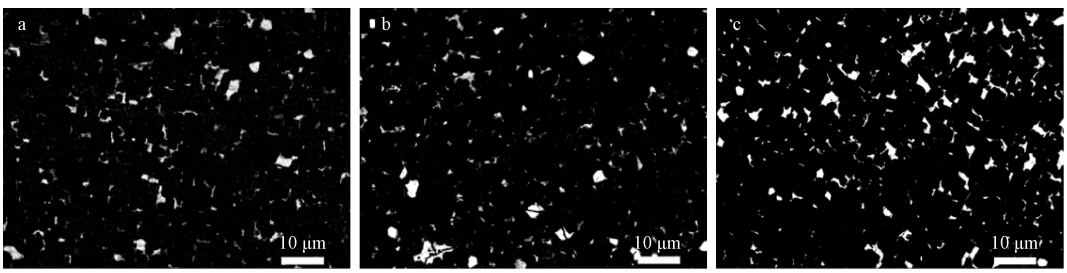
Fig. 2　Magnetic properties of different sample magnets

选择性能较好的③号样品,用 Al 替代部分 Cu,进行 Pr_6O_{11}、Cu、Al 扩散的实验,即表 1 中的⑤⑥⑦。从图 2 中可以发现,⑥号样品的矫顽力最高,达到 1433.6 kA/m,相对于原始磁体提高了 5.96%,相对③号样品提高了 1.01%,说明晶界扩散适量 Al 元素对磁体矫顽力的提高有帮助。

从图 1 退磁曲线中也可以发现,有几个扩散磁体出现了方形度恶化的现象,这不利于磁体的应用。这是因为在应力作用下[10],可能有利于形成反磁化畴核,磁体在晶界扩散时升降温速度较快,在晶界扩散后会有残余应力。且磁体在晶界扩散后会进行打磨抛光,存在一定范围的应力区,在大试样中相对较小甚至可以忽略,但与本实验中 7 mm×7 mm×7 mm 试验磁体相比,则会产生可观的影响。在 600 ℃保温期间,可能会发生磁体主相晶粒长大,使得不同区域主相晶粒尺寸产生差别,大晶粒矫顽力低,小晶粒矫顽力高。这几种因素导致某几个磁体的方形度产生恶化现象。

2.2　微观组织分析

图 3 是经分析软件处理后不同样品磁体的 SEM 照片,其中亮白色的是富稀土相,黑色是主相晶粒。由软件分析得,图 3a 原始磁体的富稀土相含量为 6.0%,图 3b 热处理磁体的富稀土相含量为 5.7%,图 3c⑥号样品(7∶1.5∶1.5 比例)扩散物晶界扩散磁体的富稀土相含量为 7.5%。可见热处理前后的富稀土相含量基本不变,热处理不影响磁体富稀土相含量,而晶界扩散过程中,Cu/Al 元素可以进入磁体内增加富稀土相含量[11],有助于增强主相晶粒之间的去磁耦合作用。



a:原始磁体;b:热处理磁体;c:⑥号扩散磁体

图 3　不同样品磁体扫描电子显微镜图片

a:Original magnet; b:Heat treatment magnet; c:⑥ diffusion magnet

Fig. 3　Scanning electron microscope pictures of magnets with different treatments

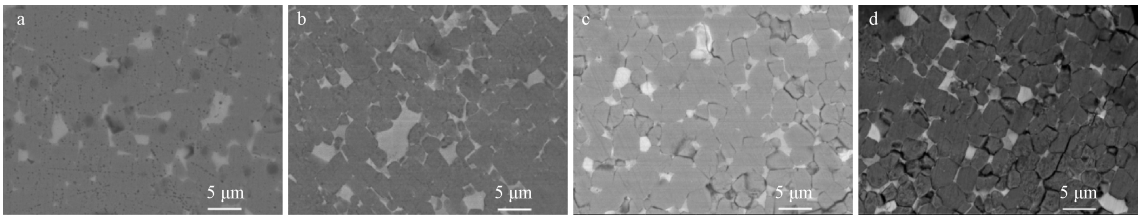
图 4 是不同样品磁体的背散射图片。由图 4a 可以看出,原始磁体主相晶粒的边界有很多棱角,较容易形成反磁化畴,且大部分主相晶粒之间无其他相分隔,直接接触且相互影响,加速反磁化过程。这都会降低钕铁硼磁体的矫顽力。而热处理及晶界扩散的磁体,主相晶粒边界轮廓变平滑,且开始呈现明显的晶界相使之分隔。

已知钕铁硼永磁体的矫顽力 H_{cj} 是由反磁化畴的形核场来控制的。可用下式[12]来表达,即:

$$H_{cj} = \alpha K_1 - N_{eff} M_s \quad (1)$$

式中:K_1 为磁晶各向异性场;M_s 为饱和磁化强度,热处理及晶界扩散对 M_s 影响很小,可认定为不

变;比例因子 α 和有效退磁因子 N_{eff} 则与磁体微观结构相关;α 代表磁体各向异性的下降,值小于 1;N_{eff} 与晶粒自身退磁场、晶粒尺寸和晶粒间的耦合作用有关,晶粒尺寸越大或晶粒间磁耦合越强,N_{eff} 就越大。有关研究表明,晶界扩散时 Pr 可以部分替代 Nd 形成 $Pr_2Fe_{14}B$[13],增强磁晶的各向异性,从而使 K_1 变大,矫顽力 H_{cj} 增强。原始磁体(图 4a)晶粒富稀土相偏聚明显,主相与主相直接相连且边缘棱角明显,缺乏去耦合隔离,故 N_{eff} 较大,矫顽力较小。而晶界扩散后的磁体(图 4c、4d)富稀土相分散更均匀,团聚较少,均匀分布于 $Nd_2Fe_{14}B$ 相四周,呈薄片状包裹住主相,主相晶粒边界由于富稀土相分布其中,晶粒之间出现的晶间薄层相,去耦合隔离也更强,N_{eff} 也越小,故矫顽力更强。也有文献[14]报道以 NdCu 元素作为扩散源的晶界扩散,优化了磁体晶界结构,提高了烧结钕铁硼磁体的矫顽力,说明磁体的微观组织结构改善可以提高矫顽力。



a:原始磁体; b:热处理磁体; c:③号扩散磁体; d:⑥号扩散磁体

图 4 各样品背散射图

a:Original magnet; b:Heat treatment magnet; c:③ diffusion magnet; d:⑥ diffusion magnet

Fig. 4 Backscattering diagrams of each samples

由图 4b 热处理磁体的背散射图片可以看出热处理后的微观组织与原始磁体区别不大,富稀土相有明显偏聚,未分散渗入主相晶粒间分隔晶粒。对比图 4c、4d 晶界扩散后磁体背散射图片可以确定,Pr_6O_{11}、Cu、Al 晶界扩散是磁体形成连续晶间分隔层的主要原因。而从图 4c、4d 中还可看出,⑥号样品的扩散物 Pr_6O_{11}、Cu、Al 比例为 7∶1.5∶1.5 的富稀土相比③号样品的 7∶3∶0 的更弥散均匀,团聚现象更少,分散于主相晶界使之也更加明显可见,是因为 Al 的熔点比较低,扩散进入富稀土相中会降低富稀土相熔点[15],增强其流动性及润湿性,通过毛细作用使其浸润主相边界,不会团聚过大。

磁体晶界扩散过程中微观组织变化如图 5 所示。扩散处理前富稀土相多分布于晶界角耦处,扩散处理过程中,由于 Cu/Al 元素的扩散,富稀土相熔点降低并融化,且 $Nd_2Fe_{14}B$ 主相的热膨胀对晶界角耦处的富稀土相施加压应力,压应力和毛细作用使熔化的液态富稀土相按图示方向向主相晶粒之间移动。扩散处理后,角耦处的富稀土相减少,转化为晶界富稀土相并包裹着主相晶粒,有效地改善了磁体的微观结构。

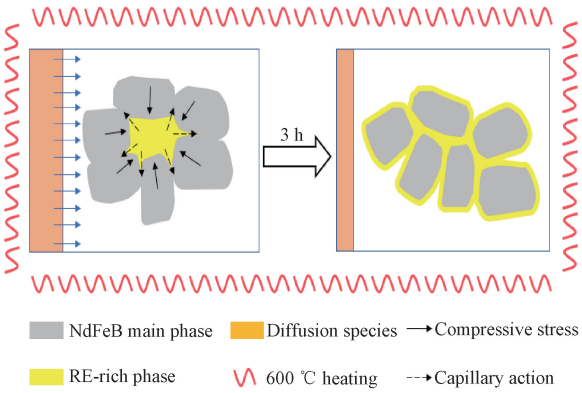


图 5 晶界扩散处理前后磁体的相组织转变示意图

Fig. 5 Phase structure transformation diagram of magnet before and after grain boundary diffusion treatment

2.3 元素的扩散

图 6 为⑥号样品(7∶1.5∶1.5 比例)的扩散磁

体靠近表面处(50 μm)背散射电子图,A 处 EDS 点扫描位置为亮色富稀土相位置,B 处 EDS 点扫描位置在富稀土相边缘靠近主相位置,表 2 为 A,B 点 EDS 分析结果。可见,A 点 Pr 的质量分数达到 15.69%,对比之下 B 点 Pr 的质量分数仅有 8.11%,由此可分析出 Pr 倾向于在富稀土相中扩散。因为富稀土相熔点比主相低[16],在扩散的过程中流动性更好,外在元素也更容易由富稀土相扩散进入。而主相熔点远远高于扩散温度,外在元素扩散阻力更大,故 Pr 元素在富稀土相中的质量占比更大。但在主相边缘区域仍然渗透扩散入一定含量的 Pr 元素。

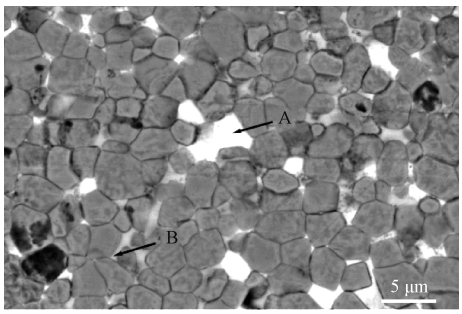


图 6　⑥号扩散磁体背散射电子图像

Fig. 6　Backscattered electron image of ⑥ diffusion magnet

表 2　A,B 点 EDS 点扫描各元素含量/%(质量分数)

Table 2　Contents of elements in EDS scanning at points A and B/%(Mass fraction)

Element	Nd	Fe	Pr	Al	Cu
A	43.88	17.43	15.69	0.30	0.09
B	25.49	47.56	8.11	1.13	0

图 7 为扩散不同比例扩散物磁体的 XRD 图谱。从图中可以看出磁体主要由 $Nd_2Fe_{14}B$ 主相和富稀土相两相组成。从图 7a 中可以发现,随着扩散物中 Pr 元素含量的提高,样品的主衍射峰逐渐向右偏移。因为 $Pr_2Fe_{14}B$ 的主峰角度较 $Nd_2Fe_{14}B$ 大,在其右侧[17],推测是在晶界扩散过程中,Pr 原子择优置换主相晶粒边缘处的 Nd 原子,形成 $Pr_2Fe_{14}B$[13],从而引起了 XRD 图谱中衍射峰位的右移。而图 7b 中 Pr 元素含量一直保持 70%不变,且衍射峰未发现明显偏移,也证实了这一点。因此由 XRD 分析可以推测出,Pr 元素扩散进入了主相,形成了 $Pr_2Fe_{14}B$ 化合物,由于该化合物的各向异性比 $Nd_2Fe_{14}B$ 强,故也可以解释晶界扩散后磁体矫顽力的提高。

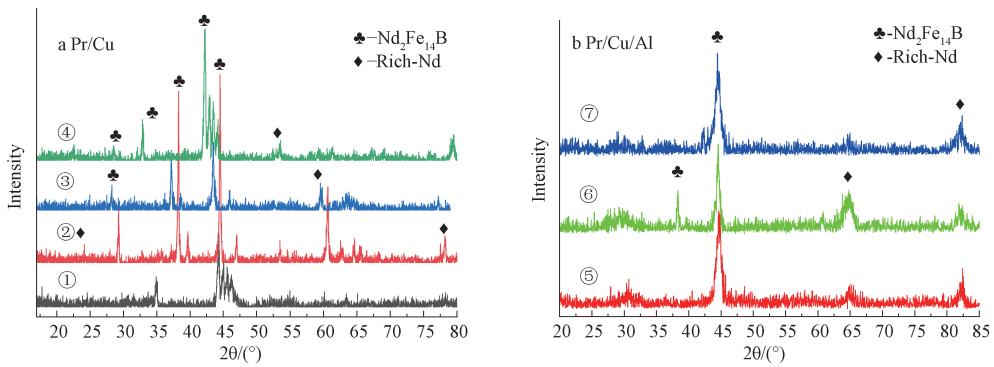


图 7　不同扩散物扩散磁体的 XRD 图谱

Fig. 7　XRD patterns of diffusion magnets with different diffusers

3　结论

1. 当晶界扩散 Pr/Cu 元素时,随着扩散物中 Cu 质量分数的增加,磁体的矫顽力呈现先上升后下降的现象,在扩散物 Pr_6O_{11} 和 Cu 质量比例为 7∶3 时,磁体的矫顽力达到最大,为 1419.2 kA/m,较原始磁体提升 4.89%。当晶界扩散 Pr/Cu/Al 元素时,在扩散物 Pr_6O_{11}、Cu 和 Al 质量比例为 7∶1.5∶1.5 时,磁体的矫顽力最大,为 1433.6 kA/m,较原始磁体提升 5.96%。

2. Pr_6O_{11}、Cu、Al 晶界扩散提高了磁体富稀土相含量,改善其团聚状况,使之分布均匀,浸润主相晶界,使晶粒之间形成连续晶间相,有利于去磁耦合,从而提高磁体的矫顽力。

3. Pr/Cu/Al 元素倾向于在富稀土相中扩散,在富稀土相中含量较高,其中少量 Pr 元素可能会替换 Nd 进入主相,形成 $Pr_2Fe_{14}B$ 化合物,使磁体的矫顽力得到了提高。

参考文献:

[1] Tang M H, Bao X Q, Zhang X J, Mu X, Lu K C, Li J H, Gao X X. Tailoring the mechanical anisotropy of sintered NdFeB magnets by Pr Cu grain boundary reconstruction[J]. Journal of Rare Earths, 2019, 37(4): 393-397.

[2] Hugonnet B, Missiaen J M, Martin C L, Rado C. Effect of contact alignment on shrinkage anisotropy during sintering: Stereological model, discrete element model and experiments on NdFeB compacts[J]. Materials & Design, 2020, 191: 108575.

[3] 罗军明, 关耀威, 黄有林, 侯育花, 毛华云. 基于电泳沉积 Al 及其晶界扩散优化的烧结 NdFeB 磁体的微观结构和磁性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(6): 2125-2131.
Luo J M, Guan Y W, Huang Y L, Hou Y H, Mao H Y. Microstructure and magnetic properties of sintered NdFeB magnets optimized by electrophoretic deposition of Al and its grain boundary diffusion[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(6): 2125-2131.

[4] Liao X F, Zhao L Z, Zhang J S, Ahmed G, Khan A J, Zeng H X, Yu H Y, Zhong X C, Liu Z W, Zhang G Q. Clarifying the basic phase structure and magnetic behavior of directly quenched $(Ce, La)_2Fe_{14}B$ alloys with various Ce/La ratios[J]. Current Applied Physics, 2019, 19(6): 733-738.

[5] Zhou Q, Li W, Hong Y, Zhao L Z, Zhong X C, Yu H Y, Huang L L, Liu Z W. Microstructure improvement related coercivity enhancement for sintered NdFeB magnets after optimized additional heat treatment[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(4): 379-384.

[6] 杨磊, 李连香, 杨屹. 新型钕铁硼永磁材料化学与热稳定性研究[J]. 航天器环境工程, 2014, 31(2): 196-200.
Yang L, Li L X, Yang Y. New-type NdFeB permanent magnet material's chemical stability and thermal stability[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2014, 31(2): 196-200.

[7] 郑大伟, 朱明刚, 郑立允, 李卫. 稀土永磁材料在永磁电机中的应用[J]. 微特电机, 2015, 43(4): 81-84.
Zheng D W, Zhu M G, Zheng L Y, Li W. Application of rare earth permanent magnetic materials for permanent magnet machines[J]. Small & Special Electrical Machines, 2015, 43(4): 81-84.

[8] 胡盛青, 陈洪, 周朝辉. 添加 Dy 烧结 NdFeB 磁体的研究进展[J]. 金属功能材料, 2014, 21(6): 52-57.
Hu S Q, Chen H, Zhou Z H. Research progress of sintered NdFeB magnets dopped with Dy[J]. Metallic Functional Materials, 2014, 21(6): 52-57.

[9] Oono N, Sagawa M, Kasada R, Matsui H, Kimura A. Production of thick high-performance sintered neodymium magnets by grain boundary diffusion treatment with dysprosium-nickel-aluminum alloy[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323(3-4): 297-300.

[10] 刘湘涟, 阳娣莎, 孙允成, 苏晋学, 周寿增. Nd-Fe-B 磁体退磁曲线方形度与烧结过程的关系[J]. 磁性材料及器件, 2007, 38(1): 46-50.
Liu X L, Yang D S, Sun Y C, Su J X, Zhou S Z. Variation of the demagnetization curve rectangularity of Nd-Fe-B magnets with sintering process[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2007, 38(1): 46-50.

[11] 卢克超. 低熔点合金晶界扩散处理 Nd-Fe-B 烧结磁体研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
Lu K C. Study of Grain Boundary Diffusion Processed Nd-Fe-B Sintered Magnet Using Low Melting-point Alloys[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.

[12] 刘涛, 张昕, 李建, 陈杰, 程星华, 周磊, 喻晓军, 李波. 烧结钕铁硼中(Al+Cu)含量对晶界扩散的影

响[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(10): 3765-3770.
Liu T, Zhang X, Li J, Chen J, Cheng X H, Zhou L, Yu X J, Li B. Influence of(Al+Cu) content on grain boundary diffusion in Nd-Fe-B sintered magnet[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(10): 3765-3770.

[13] 肖俊儒, 刘仲武, 楼华山, 詹慧雄. 利用 $Pr_{70}Cu_{30}$ 晶界扩散改善烧结钕铁硼废料矫顽力的研究[J]. 物理学报, 2018, 67(6): 228-236.
Xiao J R, Liu Z W, Lou H S, Zhan H X. Coercivity enhancement of waste Nd-Fe-B magnets by $Pr_{70}Cu_{30}$ grain boundary diffusion process[J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67(6): 228-236.

[14] Liu S, Kang N H, Yu J H, Kwon H W, Lee J G. Effect of grain boundary modification on the microstructure and magnetic properties of HDDR-treated Nd-Fe-B powders[J]. Journal of Magnetics, 2016, 21(1): 51-56.

[15] 闫小童, 侯育花, 陈诚, 符小坤, 葛现金, 李伟, 黄有林, 罗军明, 庞再升, 钟震晨. 烧结 Nd-Fe-B 磁体非稀土 Al 的晶界扩散研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(8): 2760-2764.
Yan X T, Hou Y H, Chen C, Fu X K, Ge X J, Li W, Huang Y L, Luo J M, Pang Z S, Zhong Z C. Grain boundary diffusion of non-rare earth Al for sintered Nd-Fe-B[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(8): 2760-2764.

[16] 宫清, 张法亮, 邓小霞, 陈波. 烧结钕铁硼磁体晶界扩散 Dy/DyFe 工艺研究[J]. 稀土, 2015, 36(4): 120-126.
Gong Q, Zhang F L, Deng X X, Chen B. A study of grain boundary diffusion with Dy/DyFe for sintered Nd-FeB magnet[J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(4): 120-126.

[17] 张丽娇, 冒守栋, 杨丽景, 何燕霖, 宋振纶, 许赫. 磁控溅射法渗镝对烧结钕铁硼性能及显微结构的影响[J]. 稀土, 2018, 39(1): 90-97.
Zhang L J, Mao S D, Yang L J, He Y L, Song Z L, Xu C. Microstructural and magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets by grain boundary diffusion with sputtering pure Dy[J]. Chinese Rare Earths, 2018, 39(1): 90-97.

Effect of Grain Boundary Diffusion of Pr_6O_{11}/Cu/Al Mixture on Coercivity of Sintered NdFeB

SI Peng-wei[1], *WANG Jun-bo*[1*], *DONG Yi*[2], *YANG Min-ge*[1], *SI Fang*[1], *LI Huan*[1]

(1. *School of Materials Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an* 710048, *China*;
2. *Baotou Tianhe Magnetic Materials Technology Co., Ltd., Baotou* 014000, *China*)

Abstract: The mixture of Pr_6O_{11}, Cu and Al was used as a diffused medium the magnetic material, treated with grain boundary diffusion. The microstructure and magnetic properties of the diffusion magnet were studied by SEM, XRD and magnetic property tester. The results show that the rich-rare earth phase becomes more inclined to distribute along the grain boundary diffusion, wetting the main phase grain boundaries, and causing more main phase grains to separate from each other. Under the condition of 600 ℃×3 h diffusion, the coercivity of the magnet is higher than that of the original and heat-treated magnets under the same conditions. When diffusion ratio (Pr_6O_{11}): Cu : Al is 70 : 15 : 15, the coercivity of the magnet reaches the maximum, which is 1433.6 kA/m, which is 5.96% higher than that of the original magnet. The diffusion of Pr/Cu/Al at grain boundary can effectively improve the coercivity of the magnet.

Key words: NdFeB; grain boundary diffusion; coercivity; microstructure; RE-rich phase