

# 热扩渗 DyZn 合金膜层对烧结钕铁硼磁性能与耐热性能的影响

李家节<sup>1,2</sup>, 郭诚君<sup>2</sup>, 周头军<sup>2</sup>, 刘武杰<sup>2</sup>, 陈金水<sup>2</sup>, 刘仁辉<sup>1</sup>, 周慧杰<sup>3</sup>, 杨斌<sup>1,2</sup>

(1. 江西理工大学 工程研究院, 江西 赣州 341000)

(2. 江西理工大学 材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000)

(3. 虔东稀土集团股份有限公司, 江西 赣州 341000)

**摘要:** 采用直流磁控溅射的方法, 在烧结 NdFeB 磁体表面制备了 DyZn 薄膜, 研究了热扩渗处理磁体前后的磁性能、温度稳定性及微观组织结构变化。结果表明, 晶界扩散 DyZn 处理后, 磁体在保持剩磁基本不降低的情况下, 矫顽力大幅度提升, 矫顽力从原来的 963.68 kA/m 提高到 1544.60 kA/m, 增幅达 63.31%。晶界扩散处理可以改善磁体的温度稳定性, 在 293~453 K 范围内, 剩磁温度系数基本不变, 而矫顽力温度系数由 -0.5533%/K 降低为 -0.4885%/K。通过对样品微观组织结构观察发现, Dy 元素沿着晶界液相扩散, 主要富集在晶界相和晶粒外延层处, 晶界相结构与成分的优化、及晶界和晶粒之间(Nd, Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 过渡层的形成是矫顽力大幅度提升的主要原因。

**关键词:** 共溅射; 热扩渗; DyZn 合金; 烧结钕铁硼

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)03-0995-06

随着社会的不断发展, 现代科技正朝着小型化、集成化、智能化和轻量化方向转变, 具有高磁能积和高矫顽力烧结 NdFeB 磁体的出现与应用, 成为功能材料的研究热点。目前, 该材料已经在国防军工、混动汽车、风力发电、核磁共振、微波技术、电机工程、仪表技术和白色家电等领域得到了广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。尤其是在“节能、环保、可持续发展”的大背景及国家政策的鼓励下, 将引爆烧结 NdFeB 磁体的发展, 尤其是高性能磁体。

目前, 烧结 NdFeB 磁体的最大磁能积已达理论值的 93%, 而磁体的最大矫顽力仅为理论值的 1/6~1/2 左右, 传统方法通过合金化的方法添加 Dy、Tb 部分取代 Nd 形成(Nd, Dy/Tb)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 硬磁相, 具有高的磁晶各向异性, 但是重稀土 Dy、Tb 与 Fe 原子之间属于亚铁磁耦合, 会降低磁体的剩磁。此外该方法消耗较多的重稀土元素, 重稀土元素在自然界的储量少且价格昂贵, 导致原材料成本增加。通过晶界添加和晶界扩散的方法可以在不降低剩磁的基础上大幅度提高磁体矫顽力, 且可以减少或不用重稀土元素 Dy 和 Tb。T. Kim 等人<sup>[5]</sup>通过晶界添加 DyF<sub>3</sub> 粉末后磁体矫顽力达 1974.08 kA/m。X. G. Cui 等人<sup>[6]</sup>通过晶界添加 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

粉末得到了热稳定性、耐腐蚀性和矫顽力都提高的磁体。F. M. Wan 等人<sup>[7]</sup>通过在无镧烧结钕铁硼磁体中添加 Pr<sub>68</sub>Cu<sub>32</sub> 低熔点合金改善磁体晶界相, 使得矫顽力从 1114.4 kA/m 增大到 1671.6 kA/m, 这是目前为止无镧烧结钕铁硼磁体获得的最高矫顽力。此外, Y<sub>72</sub>Co<sub>28</sub><sup>[8]</sup>、Al<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub><sup>[9]</sup>、Ho<sub>63.4</sub>Fe<sub>36.6</sub><sup>[10]</sup>、Dy<sub>71.5</sub>Fe<sub>28.5</sub><sup>[11]</sup>和 Dy<sub>32.5</sub>Fe<sub>62</sub>Cu<sub>5.5</sub><sup>[12]</sup>等低熔点合金添加的方法都有研究。通过晶界添加的方法可以获得矫顽力大幅度提升、热稳定改善的磁体, 而晶界扩散法提升矫顽力效果更明显。N. Oono 等人<sup>[13]</sup>采用晶界扩散 DyF<sub>3</sub> 使得磁体矫顽力从 1154.2 kA/m 提高到 1751.2 kA/m。W. X. Ji 等人<sup>[14]</sup>通过在废旧钕铁硼磁体表面涂覆 DyH<sub>3</sub> 纳米颗粒, 使得磁体矫顽力提高了 940.08 kA/m。H. Sepehri-Amin 等人<sup>[15]</sup>通过蒸镀法进行扩散渗 Dy, 使磁体矫顽力从 1042.76 kA/m 升高到 1623.84 kA/m, 而剩磁仅降低了 0.02 T。X. J. Cao 等人<sup>[16]</sup>通过电泳沉积 DyF<sub>3</sub> 的方法进行晶界扩散, 使得矫顽力从 1281.56 kA/m 增加到 1814.88 kA/m, 经过其进一步研究<sup>[17]</sup>, 使得磁体矫顽力提高到 1913.58 kA/m。Q. Zhou 等人<sup>[18]</sup>运用磁控溅射的方法, 利用非稀土化合物 MgO 进行晶界扩散, 使得磁体矫顽力提高了 76 kA/m。

收稿日期: 2017-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51561009); 江西省高校科技落地计划项目 (KJLD14043); 江西省青年科学基金项目(20151BAB216005); 江西省教育厅研究项目(GJJ14448)

作者简介: 李家节, 男, 1981 年生, 博士, 讲师, 江西理工大学工程研究院, 江西 赣州 341000, E-mail: lifest@163.com

近年来,晶界扩散方法得到了广泛的研究,但主要集中在钕的氧化物、氟化物和氢化物等扩散源的研究,对低熔点合金扩散源研究较少。本研究采用磁控溅射的方法,在磁体表面制备一层低熔点 DyZn 合金膜层进行晶界扩散,对样品的矫顽力和温度系数及其微观结构、成分进行研究。

### 1 实验

实验原材料为尺寸 10 mm×10 mm×4.5 mm 的 N35 烧结态 NdFeB 磁体,购自赣州虔东稀土集团股份有限公司,其中 4.5 mm 厚度方向为 c 轴取向方向。样品经 400#、800#、1200#和 1500#砂纸打磨、抛光至银白色金属光泽后,再经碱洗、去离子水洗和超声波振荡清洗,烘干待用。直流磁控溅射镀膜系统采用沈阳欧特真空 VCK-450 型号,靶材为 Φ60 mm×6 mm 的圆形靶,成分为 Dy(99.95%), Zn(99.99%)。镀膜时,工作气体为高纯氩气,溅射气压 0.6~1.0 Pa,直流电源功率 80~100 W,共溅射时间约 120 min。将制备的镀膜样品在 VS-300RP 真空烧结炉中进行高温扩渗处理,加热温度 1123~1173 K,时间 3~5 h。然后进行回火处理,加热温度 773~823 K,加热时间 1~3 h。为了方便对比,另准备了原始烧结态样品、烧结态再回火样品(即未进行渗透处理而进行回火处理的样品)。使用中国计量科学研究院 NIM-500C 型变温磁测仪测量磁性能。使用德国卡尔蔡司 SIGMA 型扫描电子显微镜和日本电子 JXA-8100 型 EPMA 对样品进行微观组织和成分的观察与分析。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 烧结 NdFeB 磁体的磁性能及温度系数

图 1 是 N35 烧结态原始样、烧结态再回火和烧结态 DyZn 扩渗样的退磁曲线,其具体磁性能数据见表 1。可见,晶界扩散处理后的磁体矫顽力提高了 580.92 kA/m,即在原来的基础上增加了 63.31%,而剩磁和最大磁能积基本不降低。但方形度有所降低,这是因为晶界扩散处理后,Dy 和 Zn 元素没有进入磁体中心,磁体表层和中心部位的 Dy、Zn 元素含量相差较大造成的。晶界扩散处理能在基本保持磁体原有剩磁水平的同时,大幅度提高磁体矫顽力,这与传统合金化添加 Dy 元素后引起的剩磁明显降低有明显差异,说明晶界扩散处理可以改善磁体的综合性能。

图 2 为 N35 烧结态原始样和烧结态 DyZn 扩渗样分别在室温、353、393 和 453 K 下的退磁曲线及磁性能随温度的变化曲线,对应的具体磁性能数据见表 2。由图 2b 可知,随着温度的升高,2 组磁体的剩

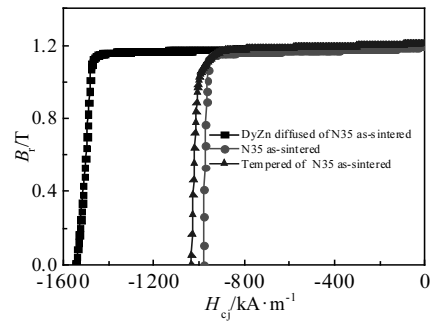


图 1 磁体的退磁曲线

Fig.1 Demagnetization curves of the magnets

表 1 磁体的磁性能

Samples	$B_r/T$	$H_{cb}/kA \cdot m^{-1}$	$H_{cj}/kA \cdot m^{-1}$	$(BH)_{max}/kA \cdot m^{-3}$	$H_k/H_{cj}/\%$
N35 as-sintered	1.21	917.53	963.68	280.59	98.00
Tempered N35 as-sintered	1.20	920.71	1032.92	281.86	94.60
DyZn diffused N35 as-sintered	1.20	935.83	1544.60	279.40	95.70

磁、矫顽力和最大磁能积都逐渐下降。由表 2 可知,N35 烧结态原始样的矫顽力由室温的 963.68 kA/m 降低到 453 K 时的 110.61 kA/m,而 N35 烧结态 DyZn 扩渗样的矫顽力由室温的 1544.60 kA/m 降低到 453 K 时的 337.41 kA/m,且其在 353 K 时的矫顽力高于 N35 烧结态原始样室温矫顽力。2 组样品的剩磁在对应温度点基本一致,但是,随着温度的升高,N35 烧结态 DyZn 扩渗样的最大磁能积优于 N35 烧结态原始样。这说明晶界扩散处理后磁体的温度稳定性明显优于未晶界扩散处理的磁体。

磁体的剩磁和矫顽力温度系数计算公式如下:

$$\alpha_{B_r} = \frac{B_r(T) - B_r(T_0)}{B_r(T_0)(T - T_0)} \times 100\% \quad (1)$$

$$\beta_{H_{cj}} = \frac{H_{cj}(T) - H_{cj}(T_0)}{H_{cj}(T_0)(T - T_0)} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $\alpha_{B_r}$ 和 $\beta_{H_{cj}}$ 分别是 $T_0$ 到 $T$ 温度范围内的剩磁温度系数和矫顽力温度系数, $B_r(T_0)$ 和 $B_r(T)$ 分别是 $T_0$ 和 $T$ 温度下对应的剩磁, $H_{cj}(T_0)$ 和 $H_{cj}(T)$ 分别是 $T_0$ 和 $T$ 温度下对应的矫顽力。由计算公式可知, $\alpha_{B_r}$ 和 $\beta_{H_{cj}}$ 均为负数,因此其绝对值越小,表示磁体的温度稳定性越好。根据表 2 数据计算可得,在 293~453 K 范围内,烧结态 DyZn 扩渗样的 $\beta_{H_{cj}}$ 为-0.4885%/K,N35 烧结态原始样的 $\beta_{H_{cj}}$ 为-0.5533%/K,而 $\alpha_{B_r}$ 基本不变。这充分说明晶界扩散处理可以改善磁体的温度稳定性。

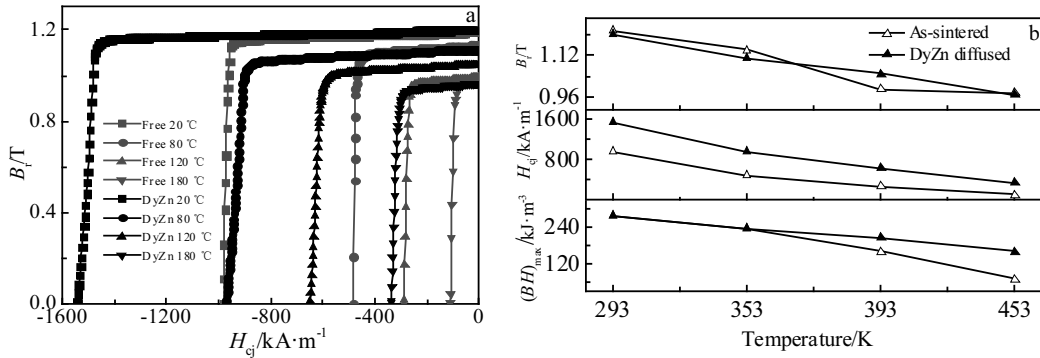


图 2 2 组样品分别在 353、393 和 453 K 情况下的退磁曲线及磁性能随温度变化曲线

Fig.2 Demagnetization curves of the magnets at 353, 393 and 453 K (a) and the variation of magnetic properties as a function of temperature (b)

表 2 2 组样品分别在 353、393 和 453 K 下的磁性能

Table 2 Magnetic properties of the magnets at 353, 393 and 453 K

Samples	Temperature/ K	$B_r/T$	$H_{cj}/kA \cdot m^{-1}$	$(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$
N35 as-sintered	293	1.21	963.68	280.59
	353	1.14	481.44	238.89
	393	0.99	287.27	161.46
	453	0.98	110.61	70.25
DyZn diffused N35 as-sintered	293	1.20	1544.60	279.40
	353	1.11	971.64	236.90
	393	1.05	648.56	206.90
	453	0.97	337.41	161.30

2.2 烧结 NdFeB 磁体的组织结构与成分分析

图 3 为 N35 烧结态原始样和烧结态 DyZn 扩渗样近磁体表面的 SEM 背散射照片。如图所示，所有磁体均由灰黑色和亮白色区域组成，其中灰黑色区域是 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 主相，亮白色区域是富 Nd 相，另外还有少量黑色孔洞是磨样、抛光过程中造成的。由图 3a 可知，未经晶界扩渗处理样品的晶粒分布界限不明显，富 Nd 相含量少且尺寸较小，分布不连续、不均匀。经晶界扩渗处理的样品见图 3b，晶粒分布界限更加明显，且富 Nd 相含量明显增多，分布更加清晰、连续和光滑，存在明显的大块富集区域。晶界扩渗处理后，富 Nd 相组织结构与成分优化是矫顽力得以提高的原因之一。

为了进一步说明 Dy 和 Zn 元素的分布情况，对晶界扩渗处理后的磁体表层区域进行能谱分析(图 3b)。从晶界到晶粒内依次进行了 8 次测试，依次标记为“-3”、“-2”、“-1”、“0”、“1”、“2”、“3”和“4”，其中“0”点处表示晶界与晶粒的交界处。图 3c 为晶界扩渗处理样品 Dy、Zn、Fe 和 Nd+Pr+Gd+Ho 元素含量变化曲线。由图可知，晶界扩渗处理后的磁体晶界中心位置 Dy 元素含量最高，达 16.56%(标记“-3”处)，此时，Zn 元

素含量为 0.19%。随着向晶粒内部推移，Dy 元素含量越来越少，Zn 元素含量没有明显的变化趋势，Fe 元素含量越来越多。在晶粒外延层存在少量的 Dy 元素和 Zn 元素(标记“1”处)，其含量均为 0.19%，而晶粒内部位置未检测到 Dy 和 Zn 元素。这是因为在热处理过程中，晶界中的 Dy 和 Zn 元素扩散速度比从晶界向主相晶粒内部的扩散速度大的多<sup>[19]</sup>。

由以上分析结果可知，Dy 和 Zn 元素主要偏聚在晶界和晶粒外延层处而不进入晶粒内部，Dy 和 Zn 元素沿着液相扩渗改善了磁体的晶界形貌，富 Nd 相的连续和宽化减少了晶粒之间的交换耦合作用。另外，晶粒外延层(Nd, Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 的形成，具有大的磁晶各向异性场，可以显著提高磁体的矫顽力。Dy 元素没有进入晶粒内部，不会导致磁体剩磁的降低。从而最终使得扩散处理后的磁体在矫顽力大幅度提升的同时，剩磁基本上不降低。

为了更详细的探究 DyZn 由磁体表面向内部的扩散变化趋势，及其在磁体内部的具体分布形态，使用电子探针针对 DyZn 扩渗样进行成分分析。图 4 为 N35 烧结态 DyZn 扩渗样品截面 0~250 μm 范围内 EPMA 面扫描图像。由图可知，从近表面到 250 μm 范围内，Nd 元素分布较均匀，Dy 元素分布存在偏聚现象，近样品表面 Dy 元素含量更高，随着扩渗深度的深入，Dy 元素含量呈递减趋势。Zn 元素因为含量较低，分布不明显。晶界扩渗处理过程中，扩散源从表层向内部扩散，扩散至一定深度则不继续进行，因此晶界扩渗处理对磁体尺寸大小有明显限制。

图 5 为 DyZn 扩渗样近表面 EPMA 元素面分布图及对应的 EDS 线扫描图。由图 5a 可知，Dy 元素主要呈网络状连续分布在晶界处，而且存在明显的富集区，Zn 元素含量较少，主要富集在三叉型富 Nd 相处。另外，

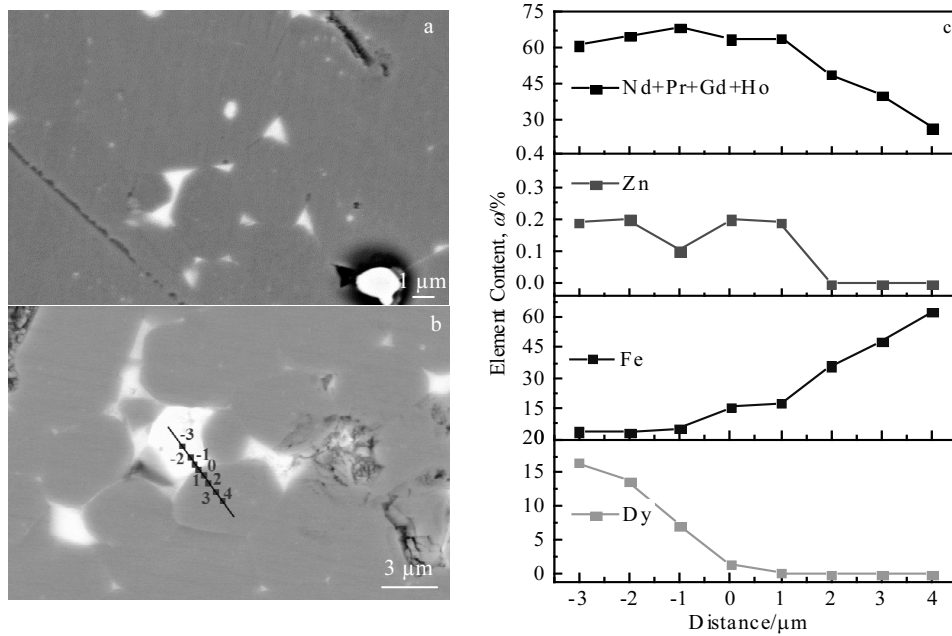


图 3 N35 烧结态原始样及 DyZn 扩渗样 SEM 背散射照片及 EDS 元素线扫描分析

Fig.3 SEM back scattering electron images of as-sintered N35 sample (a) and as-sintered N35 with DyZn diffusion (b); (c) EDS element line scanning of as-sintered N35 sintered state with DyZn diffusion

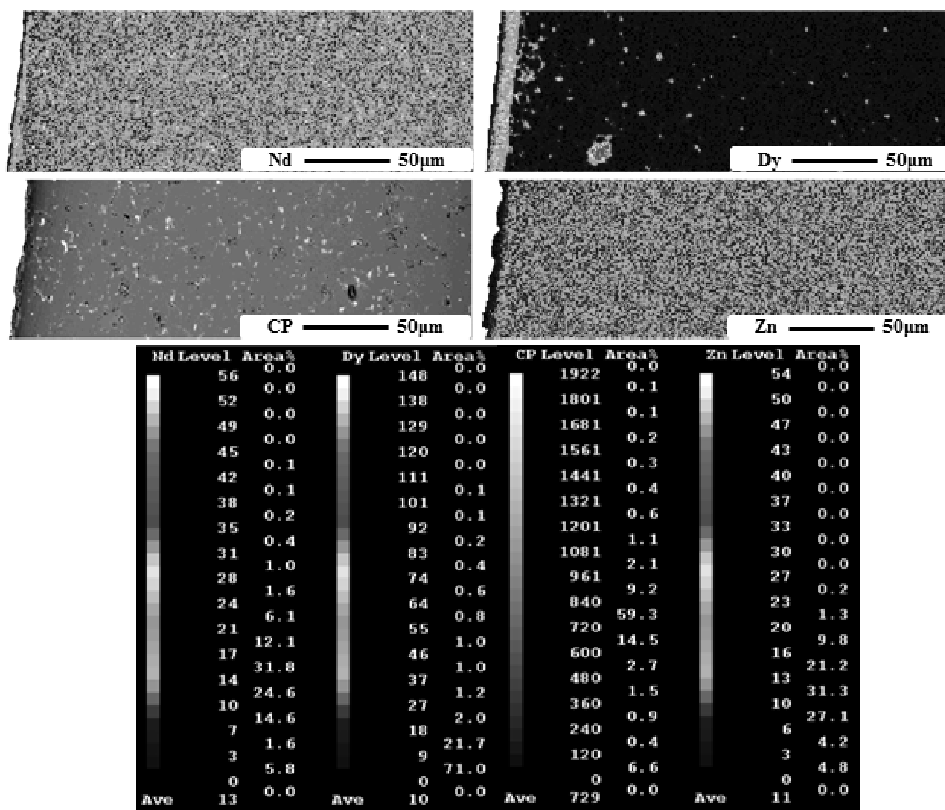


图 4 N35 烧结态 DyZn 扩渗样品截面 0~250 μm 范围内 EPMA 面扫描图像

Fig.4 EPMA mapping images of magnets with DyZn diffusion treatment at the depth from 0 μm to 250 μm

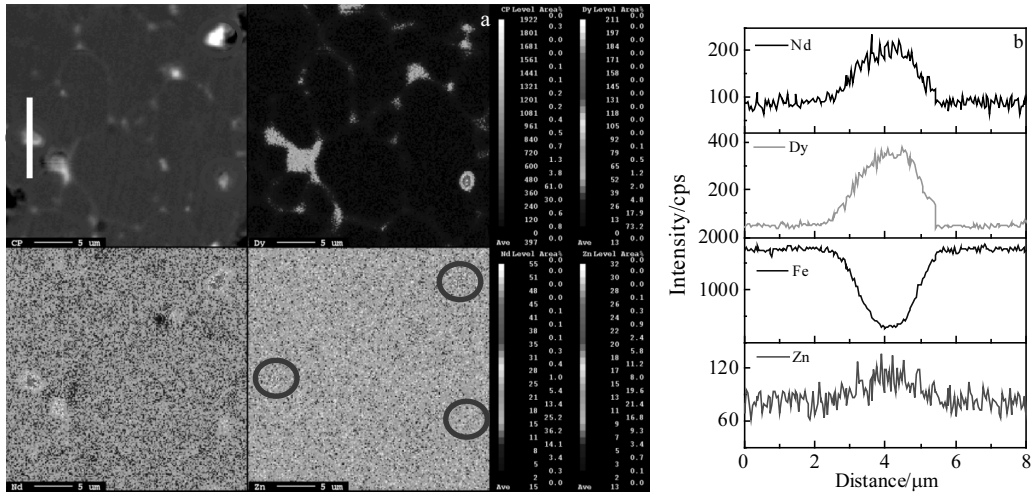


图 5 N35 烧结态 DyZn 扩渗样品近表面 EPMA 元素面分布照片及对应的 EDS 线扫描图

Fig.5 EPMA mapping images (a) and EDS element line scanning (b) of the magnets subsurface with DyZn diffusion treatment

在晶粒外延层可明显看到 Dy 元素的分布, 这是因为 Dy 元素更容易取代主相 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 晶粒中的 Nd 元素, 晶粒外延层的硬化, 既可以提高磁晶各向异性场, 又可以抑制反向磁化畴形核, 从而提高矫顽力。这与前面的能谱分析结果一致。图 5b 为图 5a 白色位置对应的 EDS 元素线扫描。从图中可以看出, Nd、Dy 和 Zn 元素含量变化趋势一致, 在富 Nd 相处含量高, 而在主相晶粒中含量少, Fe 元素含量变化趋势正好相反, 这也与前面的分析结果相一致。

采用 DyZn 低熔点合金进行晶界扩散, 其扩散原理和过程与纯金属或金属化合物类似, 随着高温扩散处理, 磁体表面的 Dy 和 Zn 元素沿晶界液相进入磁体内部, 因为元素向晶界深处的扩散速度要大于向晶粒内部的扩散速度, 故 Dy 和 Zn 元素主要分布在晶界处, 而在晶粒处分布较少。随着热处理的进一步进行, Dy 元素取代 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 晶粒外延层的 Nd 元素, 在晶界和晶粒之间形成(Nd, Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 过渡层, 该过渡层的形成及晶界相的分布形态和成分的优化是磁体在剩磁基本不降低情况下, 矫顽力大幅度提升的主要原因。但是, 相对纯金属或金属化合物扩散而言, DyZn 合金熔点低, 蒸气压低, 在高温扩渗处理时, DyZn 元素首先进入晶界液相, 可以进一步降低液相熔点, 为扩散提供更多通道, 使得扩散更容易进行<sup>[20]</sup>。

### 3 结论

1) 晶界扩散处理可以在基本保持剩磁不变的情况下, 大幅度提高矫顽力。矫顽力从原来的963.68 kA/m提高到1544.60 kA/m, 增幅达63.31%。

2) 晶界扩散处理可以改善磁体的温度稳定性, 在 293~453 K 范围内, 剩磁温度系数基本不变, 而矫顽力温度系数由-0.5533%/K降低为-0.4885%/K。

3) 晶界和晶粒之间(Nd, Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 过渡层的形成及晶界相结构与成分的优化是磁体在剩磁基本不降低情况下, 矫顽力大幅度提升的主要原因。

### 参考文献 References

[1] Liu Z W. *Key Eng Mater*[J], 2012, 510-511: 1  
 [2] Lewis L H, Jimenez-Villacorta F. *Metall Mater Trans A*[J], 2013, 44A: S2  
 [3] Song Xinchang(宋新昌), Zhou Ying(周 鹰), Yang Yun(杨 云). *Ship Electronic Engineering*(舰船电子工程)[J], 2015, 35(2): 26  
 [4] Hu Boping(胡伯平). *Journal of Magnetic Materials and Devices*(磁性材料及器件)[J], 2014, 45(2): 66  
 [5] Kim T, Lee S, Kim H *et al. J Appl Phys*[J], 2014, 115: 17A 763  
 [6] Cui X G, Cui C Y, Cheng X N *et al. Intermetallics*[J], 2014, 55: 118  
 [7] Wan F M, Zhang Y F, Han J Z *et al. J Appl Phys*[J], 2014, 115, 203 910  
 [8] Ding G F, Guo S, Cai L W *et al. IEEE Trans on Magn*[J], 2015, 51(8): 2 100 504  
 [9] Ni J J, Ma T Y, Yan M. *J Magn Magn Mater*[J], 2011, 323: 2549  
 [10] Liang L P, Ma T Y, Wu C *et al. J Magn Magn Mater*[J], 2016, 397: 139

- [11] Liang L P, Ma T Y, Zhang P *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2015, 384: 133
- [12] Liang L P, Ma T Y, Zhang P *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2014, 355: 131
- [13] Oono N, Sagawa M, Kasada R *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2011, 323: 297
- [14] Ji W X, Liu W Q, Yue M *et al.* *Physica B*[J], 2015, 476: 147
- [15] Sepehri-Amin H, Ohkubo T, Hono K. *Acta Mater*[J], 2013, 61: 1982
- [16] Cao X J, Chen L, Guo S *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2015, 631: 315
- [17] Cao X J, Chen L, Guo S *et al.* *IEEE Trans on Magn*[J], 2015, 51(11): 2 101 804
- [18] Zhou Q, Liu Z W, Zhong X C *et al.* *Mater Design*[J], 2015, 86: 114
- [19] Li Jian(李建), Zhou Lei(周磊), Liu Tao(刘涛) *et al.* *Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2013, 34(3): 86
- [20] Gong Qing(宫清), Zhang Faliang(张法亮), Deng Xiaoxia(邓小霞) *et al.* *Chinese Rare Earths* (稀土)[J], 2015, 36(4): 120

## Effects of Thermal Diffusing DyZn Alloy Film on Magnetic Properties and Heat Resistance of Sintered NdFeB Magnets

Li Jiajie<sup>1,2</sup>, Guo Chengjun<sup>2</sup>, Zhou Toujun<sup>2</sup>, Liu Wujie<sup>2</sup>, Chen Jinshui<sup>2</sup>, Liu Renhui<sup>1</sup>, Zhou Huijie<sup>3</sup>, Yang Bin<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Engineering and Research, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

(2. School of Material Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

(3. Ganzhou Qiandong Rare Earth Group Co., Ltd, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** DyZn films on the sintered NdFeB magnet surface were prepared by DC magnetron sputtering. The magnetic properties, temperature stability and microstructure change of the magnets before and after the thermal diffusion treatment were compared. The results show that after DyZn thermal diffusion the coercivity of the magnet is enhanced significantly from 963.68 to 1544.60 kA/m with an increase of 63.31%, and at the same time it keeps the remanence invariable. The magnet temperature stability can be improved by grain boundary diffusion. The temperature coefficient of the remanence keeps constant while that of the coercivity is reduced from  $-0.5533\%/K$  to  $-0.4885\%/K$  in the range of 293~453 K. SEM and EPMA with EDS observation indicate that Dy elements diffusing along the grain boundary phase mainly aggregate in the grain boundary phase and the grain epitaxial layer. The optimization of microstructure and composition of the grain boundary phase and the formed (Nd, Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B transition layer are the main reasons which upgrade the coercivity dramatically.

**Key words:** co-sputtering; thermal diffusion; DyZn alloy; sintered NdFeB

---

Corresponding author: Yang Bin, Ph. D., Professor, Institute of Engineering and Research, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, P. R. China, Tel: 0086-797-8312015, E-mail: yangbin65@126.com