

氧含量对烧结钕铁硼磁体 Dy 晶界扩散的影响

程星华^{1,2}, 李建², 周磊², 刘涛², 喻晓军², 李波¹

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081)

(2. 安泰科技股份有限公司, 北京 101318)

摘要: 主要研究了烧结钕铁硼磁体中氧含量对 Dy 晶界扩散后的 Dy 含量及矫顽力的影响。比较了多种高、低氧磁体 Dy 扩散后的性能, 发现低氧磁体的 Dy 扩散量和矫顽力提高量均明显高于高氧磁体。对 9 个 0%Dy 的不同氧含量样品进行扩散再次发现, 氧含量减少有利于 Dy 扩散量、矫顽力的提高。渗透后的各样品 Dy 成分梯度结果显示, 低氧磁体的 Dy 扩散量由表及里全面高于高氧磁体, 内外浓度梯度也小于后者。电子探针表征结果表明, 低氧磁体 Dy 扩散后晶界处 Dy 富集条纹更明显、连续, 完整包裹各个主相晶粒。这种结构优化也使低氧磁体各向异性场提高幅度大于高氧磁体。这是因为磁体中氧含量降低使富钕相在主相周边均匀连续分布, 为后续进入磁体内部的 Dy 元素提供连续的扩散通道, 从而使磁体的 Dy 扩散量和矫顽力进一步提高。

关键词: 烧结钕铁硼; Dy 蒸镀扩散; 低氧磁体; Dy 含量; 矫顽力

中图分类号: TM27

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-2009-05

稀土永磁材料在现代工业中起着越来越重要的作用, 其中烧结钕铁硼更是凭借其优异的磁性能成为新能源汽车的驱动马达的关键材料, 但是磁体需要能够满足高温服役的使用要求^[1-3]。一般认为, 在磁体中添加 Dy、Tb 等重稀土元素是提高磁体的高温稳定性和矫顽力的最有效方法^[4,5]。被添加的 Dy、Tb 元素将部分取代磁体主相中的 Nd 元素从而提高主相的各向异性场^[6]。但是这也会致使磁体的剩磁和磁能积显著下降, 而且也会致使磁体制备成本增加。近几年来, 一种被称为晶界扩散处理(GBDP)的新技术受到钕铁硼材料研究者的广泛关注。这是一种将 Dy、Tb 等重稀土元素以涂覆^[7]、溅射^[8]、蒸镀^[9]等不同的方法附着于烧结完成的磁体表面, 并沿着晶界渗透扩散到磁体内部的处理技术。经该技术处理后, 磁体的各个主相晶粒外围将形成富含重稀土的壳层, 从而有效抑制反磁化并达到显著提高矫顽力的目的。在该处理过程中, 重稀土元素是在烧结致密化了的固体中由外到内扩散, 最终真正扩散进入磁体内部的重稀土量相对较少, 并由外到内逐步衰减^[10-12]。因此, 如果能有效增加磁体内的重稀土扩散量, 就能进一步提高晶界扩散处理后的性能改善效果。

最近, Bae 等人^[13]曾在氧含量不同的 2 个钕铁硼样品表面附着 DyH₂ 化合物进行扩散处理后发现, 氧含量

较低的样品矫顽力提高幅度更大, 因此在实际烧结钕铁硼工业生产中, 对磁体内氧含量的控制变得越来越严。主要高端牌号磁体(高磁能积、高矫顽力)的制备工艺中, 都把磁体内氧含量的控制范围由原来的“<5000 μg/g”更改为“<2000 μg/g”。为了区分 2 种标准的工艺, 本研究中将前者取名为“高氧工艺”, 将后者命名为“低氧工艺”。如果上述报道结果具备普遍性, 则说明将扩散用基体由“高氧”改为“低氧”是进一步提高扩散后性能的重要途径。虽然上述研究结果具备前瞻性, 但是鉴于上述工作主要侧重于精细微观结构的研究, 所观察对象只有 2 个样品, 最终结果难免存在偶然性。因此, 本研究尝试从宏观视角比较分析高氧磁体和低氧磁体在进行晶界扩散后的性能、成分、结构变化, 并适量增加样品种类以验证其结果的普适性。

1 实验

本研究中首先以高氧工艺制备了 3 种不同 Dy 含量的钕铁硼磁体作为扩散用基体, 分别命名为 0Dy、1Dy、4Dy; 在上述 3 种样品的成分基础上略微减少稀土含量(工艺需要)并以低氧工艺制备了对应 Dy 含量的 3 种低氧基体, 分别命名为 0Dy-L、1Dy-L、4Dy-L。所有样品均在安泰科技股份有限公司试验生产线上制备, 具

收稿日期: 2018-06-14

基金项目: 安泰科技股份有限公司技术创新项目(2012JA01GGN)

作者简介: 程星华, 男, 1980 年生, 博士生, 高级工程师, 安泰科技股份有限公司, 北京 101318, 电话: 010-80485830, E-mail: xhch12@126.com

体成分设计及样品尺寸列于表 1。本研究采用蒸镀晶界扩散的方式，在 800~1000 °C 下进行渗 Dy 扩散，随后在氩气保护气氛、550~650 °C 下进行热处理。为保证最终扩散用磁体中其他微观结构基本一致，低氧磁体的各工序中除 O 含量控制外其他制备参数与高氧磁体相同，而且所有样品均在同一处理室内同时进行扩散处理。

扩散前后的样品磁性能由 PFM14 型的脉冲场磁测系统测得；磁体 Dy 含量采用 ICP (inductively coupled plasma mass spectrometer IRIS intrepid) 测得；内部 O 含量则用 TC-600 型氧氮分析仪测得。另外，本研究使用日本岛津 EPMA-1720 型电子探针测出 Dy 元素面分布情况。磁体的各向异性场值是用综合物理性能测量系统 (PPMS) 中的磁测系统对磁体样品沿着难、易磁化方向分别施加 9 T 磁场，并将 2 条磁化曲线延长相交获得。所用样品为 3 mm×3 mm×3 mm 的立方块体，最终曲线则根据样品形状对应退磁因子经历修正。

2 结果与讨论

图 1 对比了高、低氧样品扩散前、后的成分和磁性能的变化。可以看到，高、低氧样品进行扩散后 Dy 含量、矫顽力和膝点矫顽力均有显著提升。虽然扩散前基体 Dy 含量基本相同，但低氧样品的矫顽力却略低于高氧样品，这是由低氧工艺本身特点所致。扩散后低氧样品的 Dy 含量和矫顽力反而略高于高氧样品。在成分和磁性能的数据基础上进一步统计出各样品晶界扩散前后 Dy 增加量和矫顽力增加量，示于图 2。其中，3 个高氧样品的氧含量均在 3500~4000 μg/g 之间，而 3 个低氧样品的氧含量则在 1200~1500 μg/g 之间。就晶界扩散效果而言，无论是在 Dy 扩散量上，还是在矫顽力增加量上，3 个低氧样品中的效果均显著优于 3 个高氧样品。其中，0Dy-L、1Dy-L、4Dy-L 3 个低氧样品中 Dy 扩散量分别为 0.53%、0.53%、0.57%，矫顽力分别提高了 433、413、362 kA/m；而 0Dy、1Dy、4Dy 3 个高氧样品的 Dy 扩散量仅为 0.3%、0.33%、0.35%，矫顽力仅提高了 303、313、273 kA/m。低氧样品的氧含量比高氧样品降低了 2000 μg/g 以上，而前者的 Dy 扩

表 1 样品成分及尺寸

Table 1 Sample composition and size

Sample No.	Dy, ω/%	Nd, ω/%	Composition, ω/%	Sample size/mm
0Dy	0.0	32.8	Nd _{32.8} Al _{0.1} Fe _{bal} B	15×12×3
0Dy-L	0.0	31.3	Nd _{31.3} Al _{0.1} Fe _{bal} B	
1Dy	1.0	31.6	Nd _{31.6} DyAl _{0.1} Fe _{bal} B	
1Dy-L	1.0	30.0	Nd _{30.0} DyAl _{0.1} Fe _{bal} B	
4Dy	4.0	28.8	Nd _{28.8} Dy ₄ Al _{0.1} Fe _{bal} B	
4Dy-L	4.0	27.3	Nd _{27.3} Dy ₄ Al _{0.1} Fe _{bal} B	

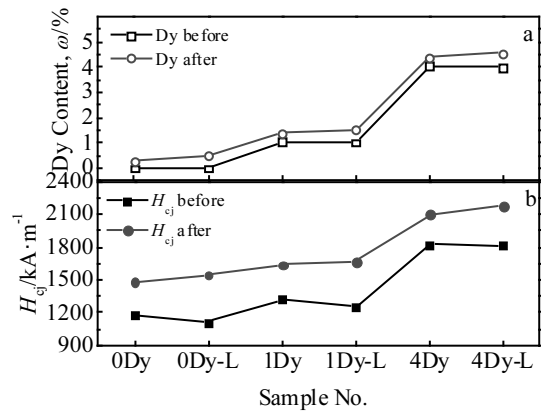


图 1 6 种样品的 Dy 含量及矫顽力

Fig.1 Dy contents (a) and coercivities (b) of six types of samples

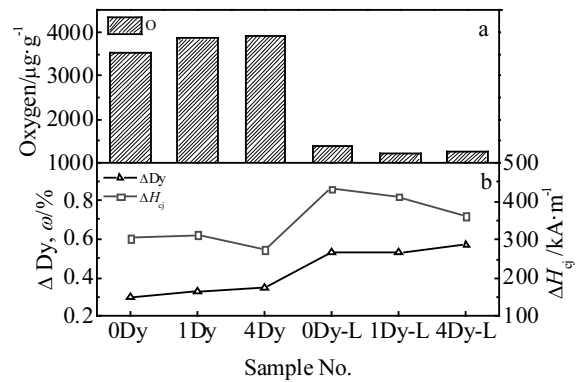


图 2 6 种样品 O 含量、Dy 增量、矫顽力增量

Fig.2 Oxygen contents (a), Dy increments and coercivity increments (b) of six types of samples

散量却比后者平均增加了约 0.2%，矫顽力提高幅度平均增加了约 100 kA/m。即氧含量较低的磁体中 Dy 扩散量更大，矫顽力增加量更大，这与之前 Bae 等人^[13]的研究结果类似。

为了进一步验证晶界扩散效果与磁体内氧含量的关系，在 0Dy 的高氧、低氧系列样品中累计选取了 9 片不同氧含量样品，再次比较了对其统一进行扩散处理后最终矫顽力及 Dy 含量随着氧含量的变化情况，其结果如图 3 所示。从图中可以看到，除了个别样品之外，Dy 扩散量和扩散后矫顽力大致上随着氧含量的降低而逐步增加。其中 1~3 号样品的氧含量~1500 μg/g，此时样品内 Dy 扩散量大于 0.5%；4~6 号样品的氧含量在 2500~3500 μg/g 之间，此时对应的 Dy 扩散量大幅下降至 0.40%~0.45% 范围，而矫顽力则小幅下降至 1500 kA/m 左右；7~9 号样品的氧含量进一步增加至 3500 μg/g 以上，矫顽力进一步下降至 1400 kA/m 左右，8、9 号样品的 Dy 含量也显著低于 4~6 号样品。7 号样品

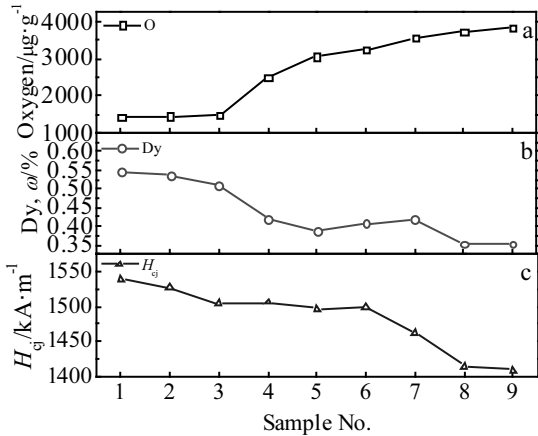


图 3 不同 O 含量扩散样品 Dy 含量以及矫顽力

Fig.3 Dy contents (b) and coercivities (c) of GBDP samples with different oxygen contents (a)

的 Dy 含量略高于 6 号，但矫顽力却进一步下降，其具体原因尚不清楚，需要通过日后研究工作进一步探明。总体而言，通过图 3 所示结果再一次确认，磁体中的氧含量提高确实会使 Dy 扩散受阻，而且不利于矫顽力提高。

Dy 扩散是从表到里的过程，随着距离表面的深度加深，Dy 扩散量会逐渐衰减。磁体整体矫顽力的显著提升，不仅取决于磁体中 Dy 含量，同时还取决于 Dy 在磁体内部的分布情况。为了比较 Dy 元素的浓度分布，将 0Dy、1Dy、4Dy 样品沿着 3 mm 厚度方向切割成 5 片厚 0.6 mm 薄片，各片层对应的 Dy 含量列于表 2。可以看到，将 5 个片层的 Dy 含量值进行平均后，其结果与之前块状样品整体 Dy 含量结果非常接近，说明本结果具备自洽性，也证明这种将样品进行切割后进行成分测试的方法是可靠的。根据表 2 中扩散后与扩散前的 Dy 含量差异，得出图 4a 中的每个片层 Dy 增加量。其最大的特征在于，3 个低氧样品所有 5 个片层 Dy 增加量均明显高于 3 个高氧样品的对应片层。通过上述结果已说明磁体内氧含量降低会使 Dy 扩散量增加，而本实验结果进一步证明，上述的增加效应并非只是停留在磁体表层区域，而是从外到内全面地增加。在表 2 中还注意到各样品的第 3 片层，即处于样品中心位置的 Dy 含量最低。因此，将各样品的第 3 片层 Dy 含量作为基准 0 点，计算其与第 1、2、4、5 片层之间的 Dy 含量差异，示于图 4b 以表示各样品中 Dy 含量从外到内的衰减梯度。经过比较发现，3 个高氧样品衰减梯度均略大于 3 个低氧样品，即低氧样品中 Dy 元素从外到内更均匀地分布在各处。在总扩散量更大的情况下，低氧样品中的 Dy 元素却沿着

表 2 6 种样品片层 Dy 含量
Table 2 Dy contents of flakes sliced from six types of magnets (ω%)

Sample No.	Original	After diffusion					Average	Block
		1	2	3	4	5		
0Dy	0	0.45	0.29	0.26	0.28	0.44	0.34	0.3
0Dy-L	0	0.58	0.48	0.46	0.50	0.60	0.52	0.53
1Dy	1.06	1.47	1.31	1.29	1.35	1.50	1.38	1.39
1Dy-L	1.00	1.60	1.49	1.46	1.47	1.58	1.52	1.55
4Dy	4.05	4.52	4.35	4.32	4.36	4.50	4.41	4.40
4Dy-L	4.00	4.63	4.52	4.49	4.50	4.60	4.55	4.57

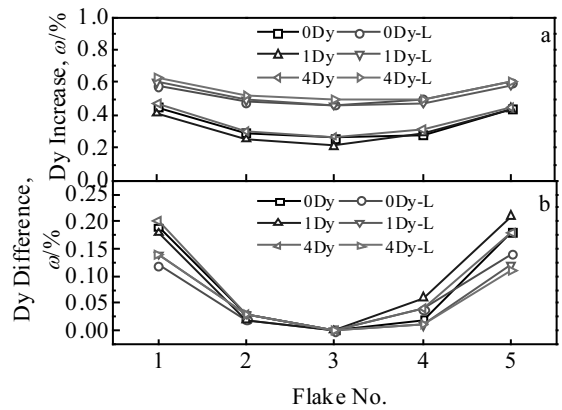


图 4 6 种样品片层 Dy 增加量以及浓度梯度

Fig.4 Dy increments (a) and Dy content gradients (b) of the flakes sliced from six types of samples

扩散方向的分布更均匀。由此可初步推论，低氧样品中 Dy 元素更易于向磁体内部扩散。反之，如果低氧样品中扩散性等于或差于高氧样品，则随着磁体内扩散量增加，只会使内外浓度差异越来越大。

图 5 是 0Dy、0Dy-L 样品经过 300 倍放大后的电子探针 Dy 面扫描。两幅图的右侧对应于样品外表层，在扩散处理过程中 Dy 元素是从右端向左端扩散。该图主要显示了 2 个样品中由表层至 300 μm 深度的区域内 Dy 元素分布的情况。从图 5 中可以看到，0Dy 样品中 Dy 富集区以块状形态分散分布；而在 0Dy-L 样品中不仅存在上述块状 Dy 富集区，而且各富集区之间还存在连续绵延分布的 Dy 富集条纹，在距离样品表层附近尤为明显。虽然随着深度加深，条纹清晰度逐渐降低，但是相较于 0Dy 样品而言仍然更明显。从 2 种磁体 3 mm 样品的电子探针 Dy 分布图的对比中可以看出，0Dy-L 样品中 Dy 富集条纹更连续地分布并全面包裹各个主相晶粒，这种结构显然更有利于最终磁体矫顽力的提高。

在烧结钕铁硼磁体中，Nd₂Fe₁₄B 主相与晶界相的过渡区域是成分结构不均匀区，当磁体受到反向磁场作用时，该区域是最有可能优先成为反磁化形核区域。

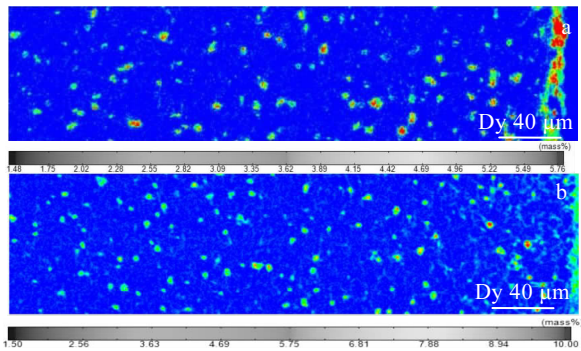


图 5 2 种样品 300 倍电子探针 Dy 面分布图

Fig.5 Electron probe microscope Dy mapping at 300×: (a) 0Dy GBDP sample; (b) 0Dy-L GBDP sample

渗透进磁体内部的 Dy 元素进一步扩散进入 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相晶粒中, 并通过把主相中的部分 Nd 取代出来形成 $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物而提高各向异性场。根据形核场矫顽力理论可知^[14], 磁体中磁性相固有的磁晶各向异性场是提供磁体矫顽力的根本来源, 在此基础上其余微观结构缺陷会造成局部各向异性场降低, 并进一步产生干扰性的微观散磁场, 最终使得实际矫顽力远小于磁晶各向异性场。显然, 主相的各向异性场是磁体矫顽力的决定性因素。因此, 通过测试各向异性场可以本征性地反映出 Dy 扩散对磁体矫顽力提升的贡献。本研究中测试了烧结样品整体的各向异性场, 作为 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相各向异性场的近似值。磁体各向异性场测试是在原有的难、易轴磁化曲线延长并得到交点的方法上进行改进, 将测试最大外磁场增加至 7166 kA/m 进行磁化, 并在难磁化曲线上的 6369 kA/m 对应位置做切线并延长, 找出其与易轴磁化曲线的交点, 得出磁体各向异性场。测量曲线及切线分别示于图 6, 而做出切线后交点坐标及切线斜率等参数值列于表 3。从表中可以看到, 没有扩散的 0Dy、0Dy-L 基体的各向异性场基本相同。在不含任何 Dy 元素时, 主相晶粒都是由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 组成, 所以两种样品各向异性场接近符合实际状态。经过扩散后, 两种样品各向异性场提高幅度出现差异, 其中 0Dy-L 各向异性场提高 640 kA/m, 而高氧的 0Dy 样品提高幅度仅为 484 kA/m, 前者比后者高出~156 kA/m。通过上述结果可知, 低氧磁体中不仅 Dy 扩散量更大, 且扩散后各向异性场提高量也更大, 而这也是矫顽力提高量更大的核心驱动力。

本研究在相同工艺条件下对不同氧含量磁体进行 Dy 扩散后发现, 氧含量的减少确实能增加 Dy 扩散量和矫顽力提高量。后续片层成分结果显示, 低氧磁体中 Dy 含量由表及里全面高于高氧磁体, 而内外浓度分布

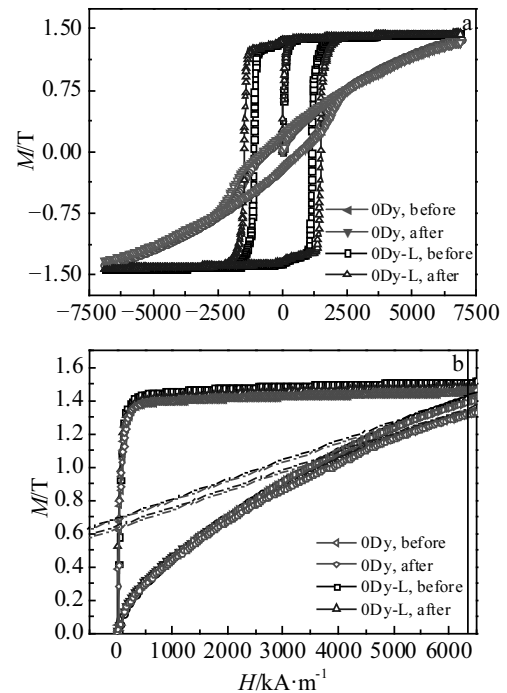


图 6 0Dy、0Dy-L 样品扩散前后难、易轴磁滞回线

Fig.6 Hysteresis loops of 0Dy and 0Dy-L samples measured in *c*-axis direction and *c*-axis perpendicular direction: (a) hysteresis loops and (b) magnetization curves and corresponding tangent lines

表 3 0Dy、0Dy-L 样品各向异性场估算值及辅助参数
Table 3 Estimated anisotropic field values of 0Dy, 0Dy-L samples and auxiliary parameters

Sample No.	Hard axis., <i>M</i> /T	<i>M_s</i> /T	Slope/ $\times 10^{-5}$	<i>H_a</i> / $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	ΔH_a / $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$
0Dy original	1.335	1.425	7.785	7525	484
0Dy diffusion	1.286	1.402	7.069	8010	
0Dy-L original	1.408	1.516	9.600	7494	640
0Dy-L diffusion	1.321	1.480	9.003	8135	

却更均匀。这些结果都显示了, 氧含量降低能使 Dy 元素更容易扩散。作者认为, 氧含量高低之所以能影响 Dy 扩散效果的原因, 主要在于其影响了作为 Dy 扩散主要通道的晶界相的状态。据文献报道^[15], 回火热处理前的烧结磁体的晶界相中同时存在 fcc-NdO_x 氧化物和 dhcp-Nd 金属, 后者更有利于在主相周边形成均匀连续的富钆相。当磁体中氧含量降低时, 晶界中的相组成转变为 dhcp-Nd 金属为主, 从而能够为后续需要进入磁体内部的 Dy 元素提供连续分布的扩散通道。在图 5 中 2 种样品的 Dy 元素面分布图中也看到, 低氧磁体中形

成鲜明的 Dy 富集条纹更加完整地包覆住各个主相晶粒, 与上述理论描述情况相符。最终各向异性场分析结果表明, 低氧磁体中这种 Dy 元素更加均匀地包覆各个主相晶粒的微观结构, 确实能促成各向异性场进一步提高, 从而达到进一步提升扩散后矫顽力的目的。

3 结 论

1) 低氧磁体的 Dy 扩散量和矫顽力提高量均明显高于高氧磁体, 随着磁体氧含量增加, Dy 增加量、矫顽力增加量逐渐下降。

2) 低氧磁体的 Dy 扩散量从外到内全面地高于高氧磁体, 内外浓度梯度小于高氧磁体。

3) 扩散后的低氧磁体中晶界处 Dy 富集条纹更明显、连续, 完整包裹各个主相晶粒, 最终使扩散后的各向异性场提高幅度大于高氧磁体。

参考文献 References

- [1] Gutfleisch O, Willard M A, Bruck E *et al.* *Advanced Materials* [J], 2011, 23(7): 821
- [2] Sugimoto S. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2011, 44(6): 64 001
- [3] Gutfleisch O. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2000, 33(17): 157
- [4] Shi Yongjin(石永金), Zhang Xiaoli(张小立), Yi Yigang(易毅

刚). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1999, 28(4): 236

- [5] Cui Xigui(崔熙贵), Yan Mi(严密), Ma Tianyu(马天宇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(10): 1839
- [6] Herbst J F. *Reviews of Modern Physics*[J], 1991, 63: 819
- [7] Nakamura H, Hirota K, Shimao M *et al.* *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2005, 41(10): 3844
- [8] Deshan L, Shunji S, Takashi K *et al.* *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2008, 47(10): 7876
- [9] Sepehri-Amin H, Ohkubo T, Hono K. *Journal of Applied Physics*[J], 2010, 107(9): 745
- [10] Nakamura H, Hirota K, Ohashi T *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2011, 44(6) : 64 003
- [11] Zhou Lei(周磊), Li Jian(李建), Cheng Xinghua(程星华) *et al.* *Journal of Rare Earths*(稀土)[J], 2017, 35(6): 559
- [12] Loewe K, Benke D, Kübel C *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 124: 421
- [13] Bae K H, Lee S R, Kim H J *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2015, 118(20): 203 902
- [14] Kronmüller H, Durst K D, Sagawa M. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1988, 74(3): 291
- [15] Li W F, Ohkubo T, Hono K *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2009, 321(8): 1100

Influence of Oxygen Content on Dy Grain Boundary Diffusion in Nd-Fe-B Sintered Magnets

Cheng Xinghua^{1,2}, Li Jian², Zhou Lei², Liu Tao², Yu Xiaojun², Li Bo¹

(1. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

(2. Advanced Technology and Materials Co., Ltd, Beijing 101318, China)

Abstract: Influence of the oxygen content in sintered NdFeB magnets on the increase of Dy and coercivity after the grain boundary diffusion process (GBDP) was investigated. By comparing a variety of high and low oxygen magnets after GBDP, we find that the amount of Dy diffusion and the increments of coercivity of the low-oxygen magnets are significantly higher than those of the high-oxygen ones. Comparison of nine 0 wt% Dy samples with different oxygen contents proves that the decrease of oxygen content is beneficial to rise of Dy diffusion amount and coercivity. Dy content gradient analysis reveals that Dy amount gap between each layer is narrower in the low-oxygen ones. According to the EPMA figures, Dy-rich shells in the grain boundaries of the low-oxygen magnets are more continuous and brighter, and Dy almost completely surrounds each matrix grain. The optimization of the microstructure also enables the low-oxygen samples to possess more noticeable increment of anisotropic field in comparison to the high-oxygen ones. Decrease of oxygen leads to a phenomenon that Nd-rich phase surrounds the matrix phase more homogeneously and continuously, which provides a more continuous tunnel for Dy to diffuse into the magnet, thus improving Dy content and coercivity.

Key words: Nd-Fe-B sintered magnet; grain boundary diffusion; low oxygen magnet; Dy content; coercivity

Corresponding author: Cheng Xinghua, Candidate for Ph. D., Senior Engineer, Advanced Technology and Materials Co., Ltd, Beijing 101318, P. R. China, Tel: 0086-10-80485830, E-mail: xhch12@126.com