

# DyF<sub>3</sub> 掺杂热变形 NdFeB 磁体的微观结构和性能

陈红梅<sup>1</sup>, 曹宇<sup>1</sup>, 刘珂<sup>1</sup>, 黄有林<sup>2</sup>, 侯育花<sup>2</sup>, 陶小马<sup>1</sup>, 欧阳义芳<sup>1</sup>

(1. 广西大学, 广西 南宁 530004)

(2. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

**摘要:** 基于热变形技术, 研究制备了 DyF<sub>3</sub> 掺杂热变形 NdFeB 磁体的微观结构和磁性能。结果表明, 通过热变形, 磁体获得了具有明显 C 轴取向特征的扁平形状晶粒, 其剩磁从前驱体烧结磁体的 0.77 T 提高至 1.34 T, 提升了近 74%。此外, 热变形过程起到了晶界扩散的作用, 使得 DyF<sub>3</sub> 进一步扩散至 NdFeB 主相之中, 形成了 (Nd, Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相, 从而减小了因热变形带来的矫顽力损失。电化学测试表明, 热变形过程可提高磁体腐蚀电位和减小电流密度。变形条件 800 °C/70% 时, 磁体具有最佳的综合磁性能和电化学性能, 其磁性能可达  $B_r=1.34$  T,  $H_{cj}=1225$  kA/m 和  $(BH)_{max}=286$  kJ/m<sup>3</sup>。

**关键词:** NdFeB; 热变形; DyF<sub>3</sub>; 矫顽力; 磁性能

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)11-3740-05

NdFeB 磁体作为第 3 代稀土永磁材料问世以来, 因其具有的高剩磁、优异的矫顽力以及在室温下的高磁能积等特性, 成为了新能源发动机、高品质音响、核磁共振成像仪等仪器设备永磁材料的首选<sup>[1,2]</sup>。尤其是随着新能源汽车行业的快速发展, 对高性能 NdFeB 磁体的需求越来越强烈。因此, 研究设计高性能特别是高矫顽力的 NdFeB 永磁体是目前 NdFeB 磁体研究的发展方向。重稀土元素 Dy、Tb 经常被用来添加到 NdFeB 磁体中<sup>[3]</sup>, 由于 Dy<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 和 Tb<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相比 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相具有更高的磁各向异性场<sup>[4]</sup>。在粉末制备阶段向 NdFeB 磁粉中添加 Dy、Tb 的金属粉末或者含有 Dy、Tb 元素的化合物粉末<sup>[5]</sup>, 通过烧结过程以及后续处理工艺, Dy、Tb 元素向 NdFeB 主相中扩散, 从而达到提高磁体矫顽力的目的。

热变形工艺可以用来获得各向异性的 NdFeB 磁体, 与粘结、传统烧结 NdFeB 相比, 热变形 NdFeB 磁体因烧结后的热变形处理, 具有晶粒取向一致、磁性能高、致密度高、抗腐蚀性以及断裂韧性好等优点<sup>[6,7]</sup>。Liu 等人利用热变形处理工艺, 成功制备出了磁能积高达 400 kJ/m<sup>3</sup> 的各向异性 NdFeB 磁体<sup>[8]</sup>。可见, 热变形处理工艺是获得高性能 NdFeB 磁体的必备途径之一。然而, 在很多研究中可以发现, 热变形工艺可以获得高剩磁、高磁能积的磁体, 但热变形过程中晶粒会发生长大等原因, 矫顽力一般会出现一定幅度的降低<sup>[9-11]</sup>。

掺杂 DyF<sub>3</sub> 和热变形处理都是提高 NdFeB 磁体性

能的有效方法, 但是将 2 种方法结合起来提高 NdFeB 磁体性能的报道甚少。因此, 本研究利用 DyF<sub>3</sub> 粉末掺杂的 NdFeB 磁体为前驱体, 探究热变形工艺对该磁体中的 DyF<sub>3</sub> 的分布及其性能的影响。

## 1 实验

本实验原料采用名义成分为 Nd<sub>22.3</sub>Pr<sub>7.3</sub>Fe<sub>65.6</sub>B<sub>0.9</sub>-Co<sub>3.4</sub>Ga<sub>0.5</sub> (MQU-M) 的快淬纳米晶商业 NdFeB 磁粉, 将部分磁粉与质量分数为 2% 的 DyF<sub>3</sub> 粉末 (粉末粒径为 1 μm 左右) 在球磨机中进行均匀混合, 后装入内径为 20 mm 的石墨模具中, 利用真空放电等离子烧结 (SPS) 设备进行烧结, 烧结温度为 650 °C, 烧结压力为 50 MPa, 保温 5 min 之后随炉水冷到室温, 得到直径为 20 mm、高约 6 mm 的 NdFeB 前驱体。将前驱体上下垫上一层钼片后, 放入 SPS 设备中进行热变形, 形变量为 60% 的热变形温度为 700 °C, 形变量为 70% 的热变形温度为 800 °C。将所得样品经过切割、打磨、抛光后进行组织和性能测试。

采用铜靶的 X 射线衍射仪 (TD-3500 型) 进行物相分析; 采用综合物性测量系统 (PPMS, Quantum Design) 的 VSM 组件测量磁体的磁性能; 通过阿基米德法测量样品密度; 采用电子探针 (JAX-8230 型) 观察测定样品的微观形貌和成分的定量分析。采用电化学工作站 (Reference 600, Gamry) 测试样品的电化学性能, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 腐蚀介质为 3.5% 的 NaCl 溶液, 扫描速率为 2 mV/s。

收稿日期: 2018-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(11464001, 51531009, 51661003); 广西自然科学基金项目(2014GXNSFAA118308)

作者简介: 陈红梅, 女, 1973 年生, 硕士, 教授, 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西 南宁 530004, E-mail: chenhm@gxu.edu.cn

## 2 结果与讨论

### 2.1 热变形磁体的微观形貌和相结构

图 1 为掺杂 DyF<sub>3</sub> SPS 磁体和热变形磁体的 XRD 图谱。经比较可知, 所有样品中的衍射峰均来自于 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相, DyF<sub>3</sub> 由于添加量较少, 并未在图谱中发现。仔细比较 XRD 图谱可知, 经过热变形处理后, 那些与(001)面平行或者与其夹角较小的晶面的衍射峰相对强度明显增加, 如(004)、(006)、(008)和(105)晶面等。这说明热变形处理后, C 轴取向度增加, 即磁体获得了 C 轴织构, 热变形磁体呈现磁各向异性。且随着变形量的增加, 代表 C 轴取向强弱的比值  $I_{(006)}/I_{(105)}$  增大, 这表明 C 轴织构增强。C 轴取向的获得由晶粒的合并、长大, 晶界迁移及取向生长所致。掺杂 DyF<sub>3</sub> SPS 和热变形磁体的断面 SEM 照片如图 2 所示。由图可以发现, SPS 磁体由等轴晶形成, 大小较为均匀, 晶粒尺寸在 100~400 nm 之间。热变形后, 晶粒由等轴晶发展为具有典型 C 轴取向特征的扁平形状晶粒, 这与 XRD 分析结果一致, 部分晶粒尺寸达到了 1 μm 以上。但也发现存在着无取向特征的晶粒, 即部分晶粒没有沿着压力取向。这些尺寸粗大没有获得取向的晶粒通常来自于 SPS 磁体中粗大的晶粒。热变形过程中, 晶粒的变形和取向生长是磁体获得取向的主要原因, 对于前驱 SPS 磁体中粗大的晶粒, 其因变形抗力大和扩散路径长, 较难获得 C 轴取向。

图 3a 是 DyF<sub>3</sub> 掺杂 SPS NdFeB 磁体的扫描电镜背散射(BSE)图像。照片显示, 灰色区域对应着 NdFeB 主相的颗粒, 白色区域为富稀土相组织。可以看出 SPS 磁体的主相粉末颗粒形状不一, 而热变形后磁体的主相颗粒为长条状(如图 3c 所示), 其和富稀土相呈层状分布, 这由磁体的热塑性变形所致。图 3b 和 3d 是热变形前后 DyF<sub>3</sub> 掺杂磁体中波长分散谱分析(WDS)的 Dy 元素分布。由图可以看出, SPS 磁体中 Dy 元素主要集中在颗粒边界, 尤其是多个颗粒交汇处。热变形后,

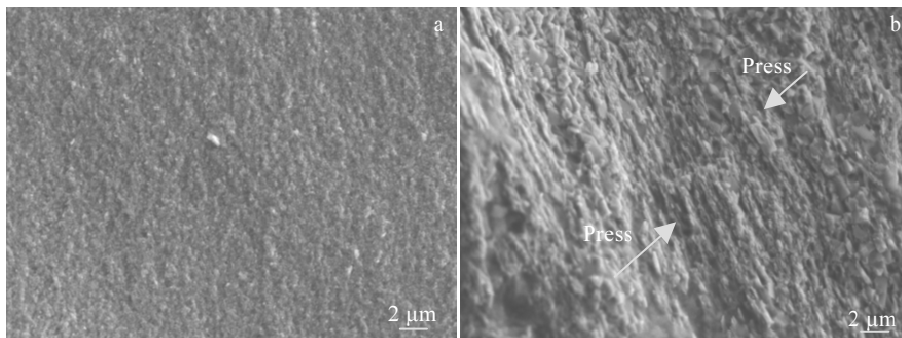


图 2 DyF<sub>3</sub> 掺杂磁体热变形前后的断面形貌

Fig.2 SEM images of DyF<sub>3</sub>-doped magnet before and after hot deformation: (a) SPS precursor magnet and (b) 70% height reduction

颗粒内部 Dy 元素分布范围明显增加, 这说明热变形可以促进 Dy 元素向主相颗粒内部的扩散, 即起到了晶界扩散的效果, 这有利于磁体矫顽力的提高。

### 2.2 DyF<sub>3</sub> 掺杂 NdFeB 热变形磁体的磁性能

图 4a 显示了热变形前后 DyF<sub>3</sub> 掺杂 NdFeB 磁体的磁滞回线。由图可以发现, SPS 磁体的剩磁为 0.77 T, 变形量从 60%增至 70%后, 热变形磁体的剩磁从 1.12 T 增至 1.34 T; 对应的矫顽力分别为 1619、1393 和 1225 kA/m, 呈递减趋势; 最大磁能积分别为 99、240 和 286 kJ/m<sup>3</sup>。对比可知, 相比 SPS 磁体, 剩磁增加了 74%, 这归因于热变形后磁体所获得的较强的 C 轴取向。然而, 其矫顽力却有不同程度的下降, 最大下降幅度可达 24.3%。热变形过程中, 一方面晶粒会长大; 另一方面, 扁平形状晶粒也会增加磁体的退磁场, 最终导致矫顽力降低。尽管磁体的矫顽力在减小, 然而, 其明显增加的剩磁仍使得其最大磁能积呈明显增加趋势, 从前驱体磁体的 99 kJ/m<sup>3</sup> 增加到 286 kJ/m<sup>3</sup>, 增加了 189%。

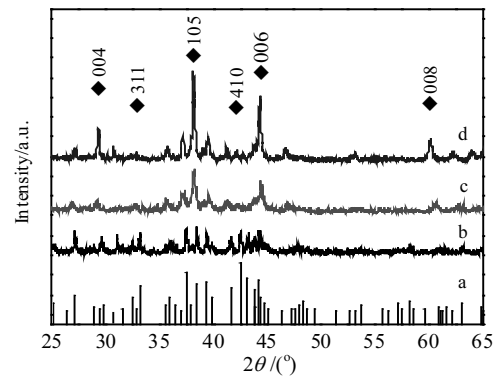


图 1 DyF<sub>3</sub> 掺杂的 NdFeB 磁体热变形前后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of DyF<sub>3</sub>-doped NdFeB magnets before and after hot deformation (a-Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B XRD standard spectrum, b-SPS precursor magnet, c-60% height reduction, and d-70% height reduction)

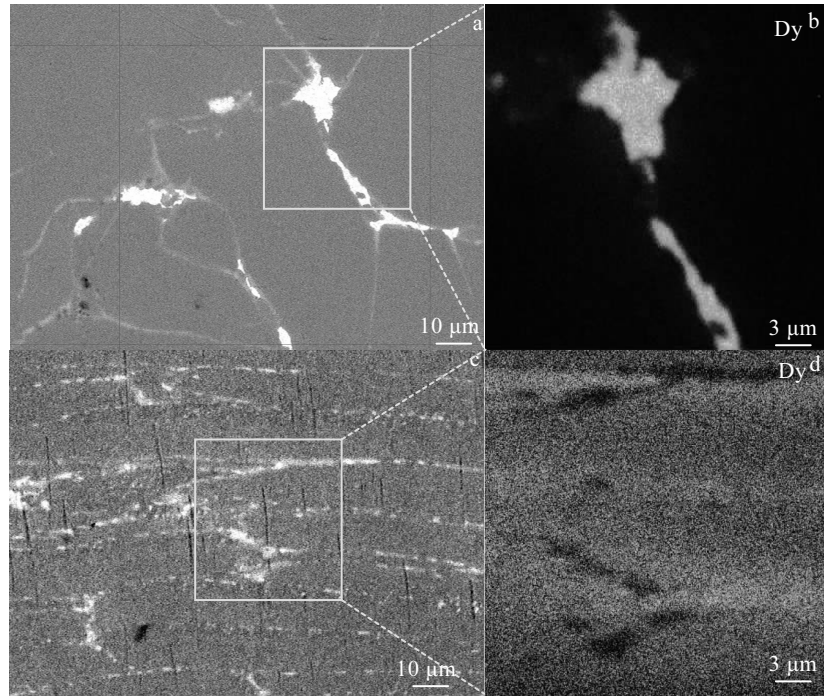


图 3 DyF<sub>3</sub> 掺杂磁体热变形前后的 BSE 照片和 WDS 的 Dy 元素分布

Fig.3 BSE images (a, c) and element Dy distribution by WDS (b, d) for DyF<sub>3</sub>-doped magnet before (a, b) and after (c, d) hot deformation

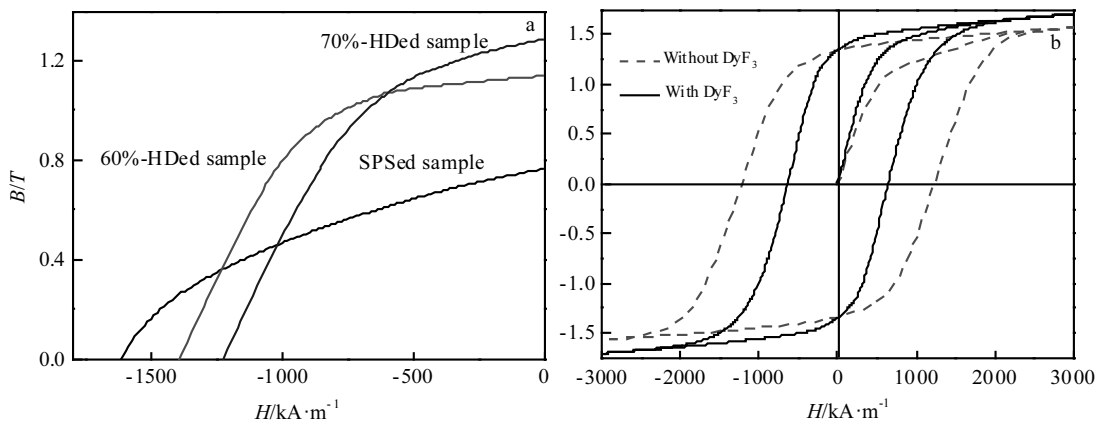


图 4 热变形磁体的退磁曲线和磁滞回线

Fig.4 Demagnetization curves and hysteresis loops of hot deformed magnet: (a) DyF<sub>3</sub>-doped hot deformed NdFeB magnets with different height reductions and (b) doped and undoped DyF<sub>3</sub> hot deformed magnet of 70% height reduction

虽然经过热变形后，DyF<sub>3</sub> 掺杂磁体的矫顽力出现了下降，但是其下降幅度与未掺杂 DyF<sub>3</sub> 的磁体经同样的热变形条件处理后的矫顽力下降幅度相比减小了很多。为了研究 DyF<sub>3</sub> 对热变形磁体矫顽力的影响，图 4b 显示了相同热变形工艺条件下未掺杂和掺杂 DyF<sub>3</sub> 热变形磁体磁滞回线。由图可知，添加 DyF<sub>3</sub> 前后磁体的剩磁几乎不变，这是因为 2 种磁体的前驱体剩磁相

差不多，DyF<sub>3</sub> 掺杂的 SPS 前驱体的剩磁为 0.77 T，未掺杂的 SPS 前驱磁体的剩磁为 0.78 T，二者再经过相同条件的热变形处理，所以剩磁的变化很小。而添加了 DyF<sub>3</sub> 后，磁体矫顽力从 637 kA/m 提高到 1225 kA/m，提高了近 2 倍。由前述讨论，从 SPS 磁体到热变形磁体，Dy 元素在 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相内部扩散区域明显增加，即热变形过程起到了晶界扩散的作用，让 Dy

元素能更多更均匀的进入主相中, 取代其中部分的 Nd, 形成(Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 这一磁各向异性场更高的相, 从而显著提高了热变形磁体的矫顽力。所以, DyF<sub>3</sub> 的添加可以降低 NdFeB 磁体热变形后矫顽力下降的幅度, 这对扩大热变形磁体应用范围具有重要的意义。

### 2.3 DyF<sub>3</sub> 掺杂热变形磁体的极化曲线

将 SPS 前驱磁体和形变量 70% 的热变形磁体打磨抛光后, 进行了电化学腐蚀测试, 测试结果如图 5 所示。从 2 条极化曲线可以看出, 形变量为 70% 的 DyF<sub>3</sub> 掺杂热变形磁体的腐蚀电位较高, 其腐蚀电位值  $E_{\text{corr}} = -0.68 \text{ V}$ , 而 SPS 前驱磁体的腐蚀电位较低, 腐蚀电位值  $E_{\text{corr}} = -0.75 \text{ V}$ 。这说明在 3.5% NaCl 溶液中, 70% 形变量磁体的热力学腐蚀倾向较小。进一步研究发现, 经过热变形后的磁体在腐蚀介质中的腐蚀电流密度降低, 这表明热变形后 DyF<sub>3</sub> 掺杂磁体的电化学腐蚀速率变缓, 磁体的耐腐蚀性能更强。这是由于 SPS 前驱磁体致密度较热变形磁体的致密度要低, 测得 SPS 前驱体的密度为  $7.48 \text{ g/m}^3$ , 而热变形磁体的密度为  $7.60 \text{ g/m}^3$ , 因此前驱体内部可能含有孔隙而热变形磁体较为致密, 这是导致热变形磁体耐腐蚀性能更好的原因之一。研究表明<sup>[12]</sup>, NdFeB 磁体中的富 Nd 相是影响磁体耐蚀性的一个关键因素, 富 Nd 相与主相相比具有更高的电化学活性。DyF<sub>3</sub> 掺杂进磁体后, F 元素可能与 Nd 元素结合形成 NdF<sub>3</sub><sup>[10]</sup>, 而 Dy 元素可能与富 Nd 相发生反应, 形成化学性质更加稳定的晶间相, 提高了晶间相的电极电位, 从而提高磁体的抗腐蚀性能<sup>[13]</sup>。因此, 前面提到热变形过程中 DyF<sub>3</sub> 掺杂磁体中 DyF<sub>3</sub> 分布的更均匀是耐腐蚀性能提高的另一个原因。

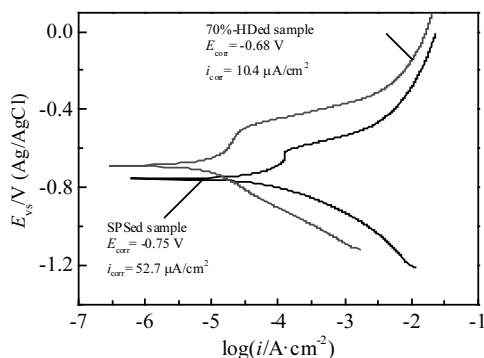


图 5 热变形前后 DyF<sub>3</sub> 掺杂 NdFeB 磁体的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of DyF<sub>3</sub>-doped NdFeB magnets before and after hot deformation

## 3 结 论

1) 通过掺杂 DyF<sub>3</sub> 粉末和热变形处理工艺, 在形变量为 70%, 热变形温度为 800 °C 的条件下获得了综合性能优异的各向异性 NdFeB 磁体, 其  $B_r$ 、 $H_{c1}$  和  $(BH)_{\text{max}}$  分别为 1.34 T、1225 kA/m 和 286 kJ/m<sup>3</sup>。

2) 热变形后的 DyF<sub>3</sub> 掺杂 NdFeB 磁体的晶粒发生了沿着压力方向的取向, 这是剩磁显著提升的原因。同时, 热变形可以进一步使 DyF<sub>3</sub> 从颗粒边界处向 NdFeB 主相中扩散, 从而提高了磁体的矫顽力。

3) DyF<sub>3</sub> 掺杂的 NdFeB 磁体经热变形过程后, 由于致密度的增加和 DyF<sub>3</sub> 的进一步扩散, 导致磁体的耐腐蚀性能提高。

### 参考文献 References

- [1] Sugimoto S. *Journal of Physics D Applied Physics*[J], 2011, 44(41): 110
- [2] Gutfleisch O, Willard M A, Brück E *et al. Advanced Materials*[J], 2011, 23(7): 821
- [3] Tukker A. *Environmental Science & Technology*[J], 2014, 48(17): 9973
- [4] Hirose S, Matsuura Y, Yamamoto H *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1986, 59(3): 873
- [5] Park S E, Kim T H, Lee S R *et al. IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2011, 47(10): 3259
- [6] Mishra R K, Panchanathan V, Croat J J. *Journal of Applied Physics*[J], 1993, 73(10): 6470
- [7] Yue M, Tian M, Zhang J X *et al. Materials Science & Engineering B*[J], 2006, 131(1): 18
- [8] Liu W Q, Cui Z Z, Yi X F *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2010, 107(9): 2083
- [9] Li Xiaoqing(李小强), Chen Zhicheng(陈志成), Yang Chao(杨超) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 194
- [10] Kim J Y, Kwon H W, Lee J G *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2015, 117(17): 821
- [11] Liu Z W, Huang Y L, Huang H Y *et al. Key Engineering Materials*[J], 2012, 510-511(1): 307
- [12] Gebert A, Rada M, Kirchner A *et al. Journal of Metastable & Nanocrystalline Materials*[J], 2005, 24-25: 631
- [13] Yu L Q, Wen Y H, Yan M. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*[J], 2004, 283(2-3): 353

## Hot Deformation and Its Effect on Microstructure and Properties of DyF<sub>3</sub>-doped NdFeB Magnet

Chen Hongmei<sup>1</sup>, Cao Yu<sup>1</sup>, Liu Ke<sup>1</sup>, Huang Youlin<sup>2</sup>, Hou Yuhua<sup>2</sup>, Tao Xiaoma<sup>1</sup>, Ouyang Yifang<sup>1</sup>

(1. Guangxi University, Nanning 530004, China)

(2. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**Abstract:** Based on the hot deformation technique, the microstructure and magnetic properties of DyF<sub>3</sub>-doped hot deformed NdFeB magnets were investigated. The results show that by hot deformation, the magnet obtains flat-shaped grains with obvious C-axis orientation characteristics, and the remanence increases from 0.77 T of the precursor sintered magnet to 1.34 T, which increases by nearly 74%. In addition, the hot deformation process can further diffuse DyF<sub>3</sub> into the main phase of NdFeB, forming a (Nd, Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase, and lead to the coercivity loss reduction. Electrochemical tests show that the hot deformation process increases the corrosion potential of the magnet and reduces the current density. When the deformation condition is 800 °C/70%, the magnet has the best comprehensive magnetic and electrochemical properties, and its magnetic properties can reach:  $B_r=1.34$  T,  $H_{cj}=1225$  kA/m and  $(BH)_{max}=286$  kJ/m<sup>3</sup>.

**Key words:** NdFeB; hot deformation; DyF<sub>3</sub>; coercivity; magnetic property

---

Corresponding author: Ouyang Yifang, Ph. D., Professor, College of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China, E-mail: ouyangyf@gxu.edu.cn