

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

罗军明¹, 关耀威¹, 黄有林¹, 侯育花¹, 毛华云²

(1. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(2. 江西省金力永磁科技股份有限公司, 江西 赣州 341000)

摘要: 采用电泳沉积 (EPD) 法在烧结 NdFeB 磁体表面沉积 Al 膜, 研究了不同电泳电压和沉积时间对沉积 Al 膜的影响, 在此基础上, 探究了不同晶界扩散工艺对磁体微观组织和磁性能的影响。结果表明: 最佳的电泳工艺为 90 V/30 s, 此时膜层与磁体结合良好, 且厚度均匀适中。晶界扩散工艺为 500 °C/1 h 时, 磁体获得了最佳的综合磁性能, 其矫顽力、剩磁和最大磁能积为 953 kA/m、1.41 T 和 342 kJ/m³, 分别提升了 30.2%、0.7% 和 11.4%。微观结构和成分分析发现, 晶界扩散后, 晶间形成了更为平直光滑的富稀土相薄层, 有助于降低退磁场和增强磁隔离效应, 最终导致矫顽力的提高。

关键词: 电泳沉积; Al 膜; 烧结 NdFeB; 晶界扩散

中图分类号: TM273; TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-2125-07

NdFeB 稀土永磁体有着“超强永磁体”之称, 是一种重要的功能材料。因其具有其他永磁材料不可比拟的优势, 使得 NdFeB 稀土永磁体在众多工业生产中得到广泛使用, 特别是仪器仪表、音响、电机等领域^[1,2]。但 NdFeB 较低的高温磁性能限制了其在高温领域的应用, 通常通过重稀土元素 Dy 及 Tb 的使用来改善磁体的高温矫顽力, 目前比较广泛使用的是传统的熔炼添加法和晶界扩散法^[3]。受限于重稀土元素 Dy 及 Tb 较高的成本和稀有资源属性, 使得其可持续发展受到重要影响。因此, 非稀土元素在提高磁体矫顽力方面的应用越发受到重视。通常, 分布连续均匀、与 2:14:1 主相润湿性良好的晶间相对磁体界面结构的修饰可以有效提高 NdFeB 磁体的矫顽力。Tae-Hoon 等人^[4]发现, 微量的 Cu 能使磁体富稀土相发生相变, 进而改善磁体显微结构, 提高了磁体矫顽力 (从 2157 kA/m 提高到 2340 kA/m)。Zhang 等人^[5]研究了 Zn 和 ZnO 对 NdFeB 磁体的影响, 发现 Zn 和 ZnO 主要分布在富 Nd 相, 提高了磁性能。非稀土元素 Al 对矫顽力也有着重要的影响^[6-9], Al 的加入能引起富稀土相的变化, 使其分布更加均匀, 改善了富稀土相与主相晶粒之间的浸润性。也有一些学者发现, Al 能取代主相中的 B 元素, 形成各向异性场更高的 Nd-Fe-Al 相^[7]。

Al 是地壳中含量最丰富的元素, 成本低廉, 具有良好的应用前景。

电泳沉积 (EPD) 在沉积镀膜方面具有设备简单, 沉积速度快, 膜层厚度可控及元素使用量少的诸多优点^[10,11], 已经成为一种成熟的镀膜沉积方法, 在很多领域均有应用^[12,13]。但是有关其在 NdFeB 永磁体方面的应用则少有报道, 特别是非稀土元素的电泳沉积。为此, 本工作首先探究采用电泳沉积法在烧结 NdFeB 磁体表面沉积单质 Al 膜, 优化了电泳沉积工艺, 随后通过热处理研究非稀土元素 Al 的晶界扩散工艺及其对磁体微观结构和磁性能的影响。

1 实验

选用商用烧结 NdFeB 磁体为原始磁体, 使用线切割技术把磁体切成 18 mm × 8 mm × 2 mm 的长方体。使用砂纸把磁体表面打磨光亮, 接着把磁体置于装有丙酮的烧杯中, 放入超声波清洗机中以清除磁体表面油脂, 随后使用 5% 的硝酸乙醇溶液对磁体进行酸洗, 最后用蒸馏水和无水乙醇分别对磁体进行 2 min 的超声波清洗并烘干备用。称取 2 g 纳米 Al 粉 (50 nm) 添加到含有 1% 的聚乙烯亚胺 (PEI) 的异丙醇中, 并超声震荡至分散均匀后在室温下陈化 1 h 备用。将

收稿日期: 2019-06-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51401103); 江西省重点研发计划 (20181ACE50005)

作者简介: 罗军明, 男, 1968 年生, 博士, 教授, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-86453209, E-mail: ljmnai@126.com

NdFeB 磁体试样放入含 Al 的异丙醇悬浮液中进行电泳沉积。电泳沉积参数如表 1 所示，电泳沉积示意图如图 1 所示。沉积完成后将磁体放入真空干燥箱中进行 2 h 的干燥，干燥温度为 40 °C。干燥结束后取出样品在真空管式炉中进行晶界扩散热处理，晶界扩散温度分别为 450、500、550 和 600 °C，保温时间均为 1 h。

采用 D8ADVANCE X 射线衍射仪测定镀膜试样的物相组成 (X 射线扫描面垂直于试样的易磁化方向)，采用 Nova Nano SEM450 型扫描电子显微镜表征各个样品的微观结构，采用 PPMS-DynaCool 综合物性测量系统 (PPMS) 测试晶界扩散前后样品的磁性能。

2 结果及讨论

2.1 电泳沉积 Al 膜形貌

图 2 为电泳沉积后样品的整体形貌。由图可以发现，电泳沉积 Al 膜的效果较好，膜层均匀，完整地包裹住了磁体，未见开裂及鼓泡现象，沉积厚度在 11.39 μm 左右。图 3 为沉积前后磁体的 XRD 图谱。沉积后 Al 的特征衍射峰非常明显。由此，可以预见运用电泳沉积法在 NdFeB 磁体表面镀 Al 可作为良好扩散源进行晶界扩散研究。

图 4 是 60 s 沉积时，沉积量、厚度和沉积速率与电泳电压的变化关系图。图 5 是 90 V 电泳电压下，沉积不同时间的沉积量、厚度和沉积速率折线图。描述电泳沉积的 Henry 公式^[14]如下：

$$\omega = \frac{2}{3} C \varepsilon_0 \varepsilon_r \xi \left(\frac{1}{\eta} \right) \left(\frac{E}{L} \right) t \quad (1)$$

其中， ω 为沉积量； C 为悬浮液粒子浓度； ε_0 为真空介电常数； ε_r 为悬浮液相对介电常数； ξ 为颗粒的 Zeta 电势； η 为悬浮液动力粘度； E 为外加电场电势； L 为电极间距； t 为沉积时间。此公式可以很好地解释图 4

表 1 电泳沉积参数

Table 1 EPD parameters

Voltage/V	Time/s	Electrode gap/mm	Temperature/°C
90	30, 60	30	30

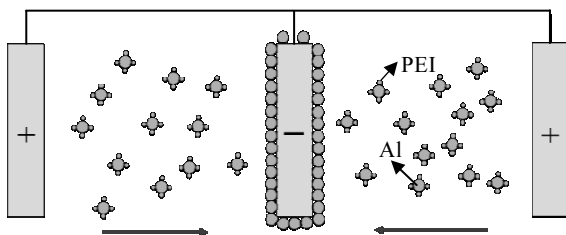


图 1 电泳沉积示意图

Fig.1 EPD schematic diagram

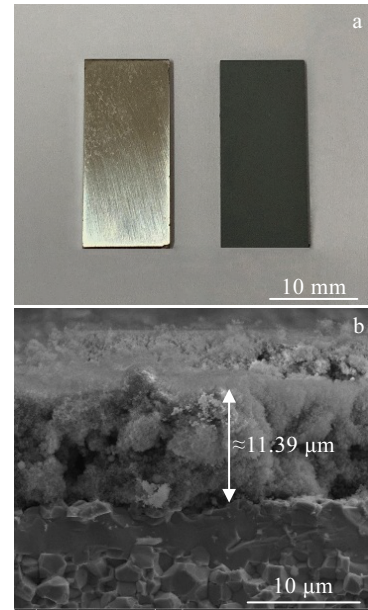


图 2 电泳沉积后磁体形貌

Fig.2 Magnet images after EPD: (a) macroscopic image and (b) SEM image of magnet prepared at 90 V/60 s

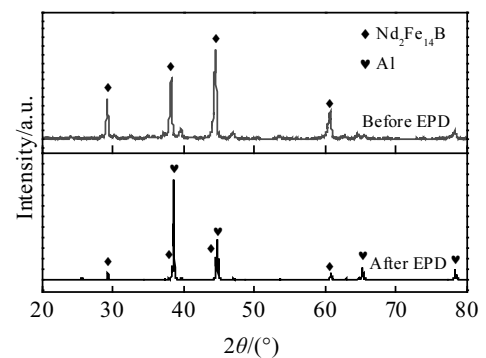


图 3 90 V/60 s 沉积前和沉积后磁体的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of magnets before and after EPD at 90 V/60 s

与图 5 中电泳电压和电泳时间与沉积量和厚度的关系。即随着电泳电压的增加和电泳时间的延长，沉积量和厚度呈线性递增，这是由电泳沉积的沉积机理所决定的。而沉积速率也随着电泳电压的增加而增加，在某个电泳电压下，随着电泳时间的延长，沉积速率整体趋于平稳。

图 6 为不同电泳时间的试样表面 SEM 图。对比可以发现，电泳沉积后，膜层并不完全平整。其中 30 s 电泳沉积后的膜层平整度要好于 60 s，且在 60 s 电泳沉积试样中还观察到有 Al 粉颗粒团聚的现象，如图 6c 所示，而在 30 s 试样中则未发现该情况。通过推断

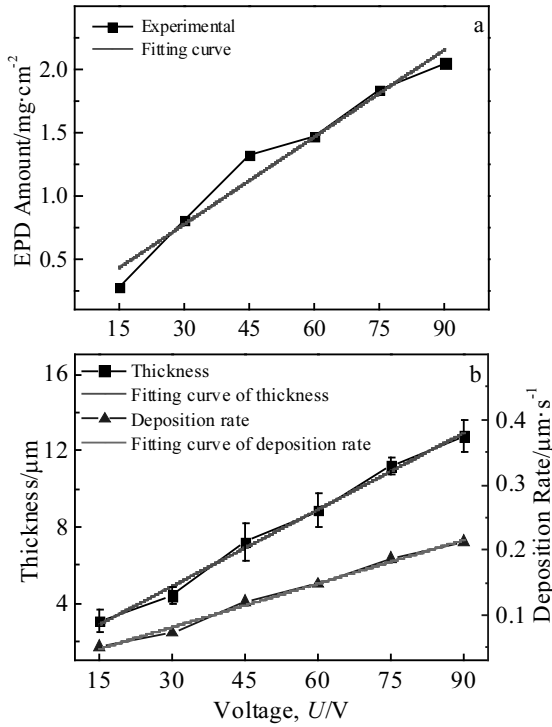


图 4 不同电压下，电泳沉积 60 s 的沉积量、厚度和沉积速率
Fig.4 EPD amount (a), thickness and deposition rate (b) of EPD at different voltages for 60 s

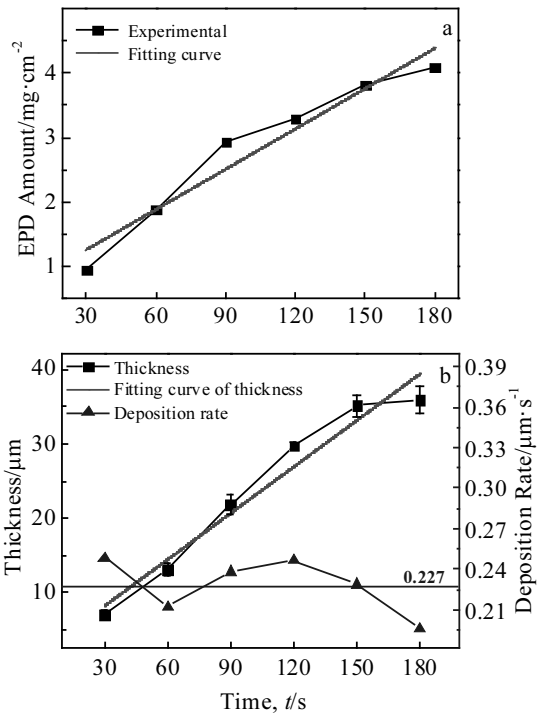


图 5 90 V 下，电泳沉积不同时间的沉积量、厚度和沉积速率
Fig.5 EPD amount (a), thickness and deposition rate (b) of EPD at 90 V for different time

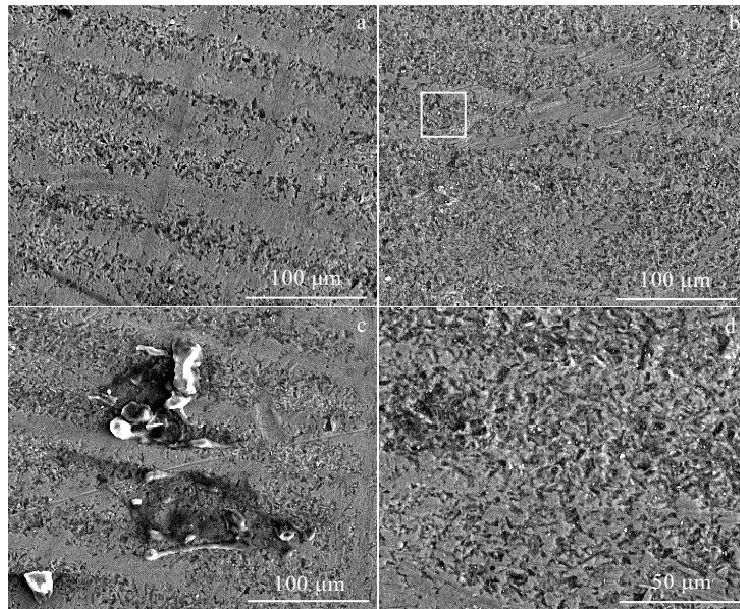


图 6 不同电泳时间的试样表面 SEM 形貌
Fig.6 SEM images of sample surface at different EPD time: (a) 30 s, (b) 60 s, (c) agglomeration at 60 s, and (d) enlargement of the box in Fig.6b

分析，这是因为在电泳沉积过程中，电泳液中存在着未完全分散的 Al 粉颗粒，在较短的电泳时间中，团聚

的颗粒尚未移动到基体，沉积就已经结束。但只要电泳时间足够长，团聚的 Al 粉颗粒则会在电场力的作用

下泳动到基体表面。这就是为什么能在 60 s 所制样品中观察到有 Al 粉颗粒团聚现象的主要原因。

2.2 电泳沉积时间对磁性能的影响

图 7 是不同沉积时间下, 经过 550 °C/1 h 晶界扩散所制磁体的磁滞回线。表 2 为其对应的磁性能具体参数。由磁滞回线可以看出, 相对于原始磁体, 晶界扩散后磁体的矫顽力有明显的提高, 其中沉积 30 s 所制磁体的矫顽力可达 917 kA/m, 提高了 25.3%, 剩磁未降低, 而磁能积略有提高。增加沉积时间至 60 s 时, 相比于沉积 30 s 所制磁体, 其矫顽力、剩磁和磁能积变化不大, 分别为: $H_{ci}=914$ kA/m、 $J_r=1.39$ T 和 $(BH)_{max}=324$ kJ/m³。作者认为, 在相同的热处理工艺下, 扩散进 NdFeB 磁体的 Al 量是一定的, 并不因为扩散源的厚度变化而变化, 这导致了沉积时间的延长对磁性能的影响不大, 为此, 后续的晶界扩散研究均以沉积 30 s 制备 Al 膜为扩散源。

2.3 扩散前后磁体的微观结构

通常, 晶间富稀土相的分布、结构和成分对烧结 NdFeB 磁体的矫顽力具有重要影响。通过热处理可以调控富稀土相的分布和界面组织结构, 从而可以大幅度提高磁体的矫顽力。图 8 为晶界扩散前后磁体的 SEM-BSE 图。可以发现, 原始磁体中存在着大量的大块富 Nd 相, 这会增大磁体内部的退磁场, 进而对磁

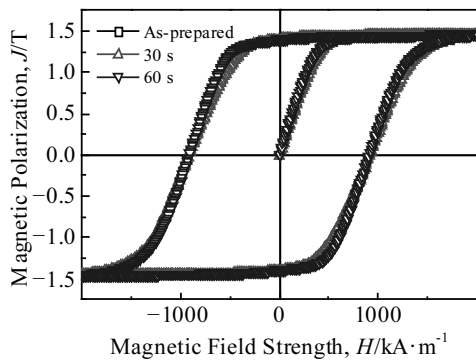


图 7 不同沉积时间下, 550 °C 晶界扩散处理磁体的磁滞回线
Fig.7 Hysteresis loops of magnets treated by grain boundary diffusion at 550 °C with different EPD time

表 2 不同沉积时间, 550 °C 晶界扩散处理磁体磁性能参数
Table 2 Magnetic performance parameter of magnets treated by grain boundary diffusion at 550 °C with different EPD time

Parameter	As-prepared	30 s	60 s
$H_{ci}/kA \cdot m^{-1}$	732	917	914
Amplification/%	0	25.3	24.8
J_r/T	1.40	1.40	1.39
$(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$	307	311	324

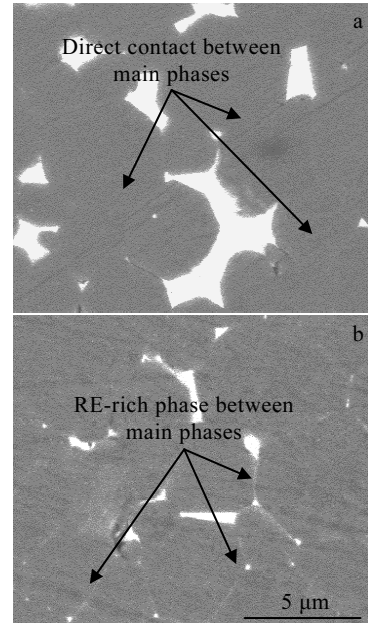


图 8 晶界扩散前和后的磁体微观结构 SEM-BSE 图
Fig.8 SEM-BSE images of magnet microstructure before (a) and after (b) grain boundary diffusion

体的矫顽力产生不利的影响。同时还发现, 大部分的主相之间为直接接触, 见图 8a 中箭头所示。直接接触的主相会降低磁隔离作用, 增大主相间的交换耦合作用, 这限制了矫顽力的提高。晶界扩散处理后, 明显发现, 大块的富 Nd 相数量减少, 且主相晶粒之间出现了大量的平直富 Nd 相薄层, 增加了主相的磁隔离作用, 可以增强对反磁化畴形核的抑制, 有助于磁体矫顽力的提高。

为对晶界扩散后 Al 的分布进行分析, 使用 EDS 对图 9 中所示 A、B 和 C 3 点进行了点分析, 各点的成分如表 3 所示。明显发现, 晶界扩散后, 绝大部分

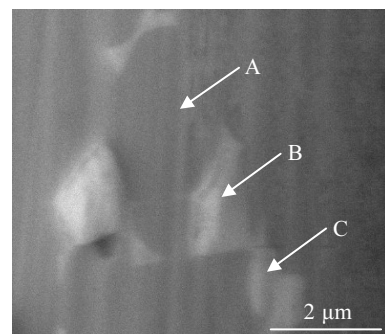


图 9 晶界扩散后磁体截面 SEM-BSE 图及 EDS 分析点
Fig.9 SEM-BSE image and EDS analysis point of magnet section after grain boundary diffusion

表3 图9中各点的EDS分析结果

Table 3 EDS results of marked points in Fig.9 (wt%)

Point	Nd	Fe	Al
A	28.25	71.75	0
B	66.17	25.13	8.70
C	60.24	36.26	3.50

的 Al 元素均分布于富 Nd 相中, 含量在 3.50%~8.70% (质量分数) 不等, 这与其他研究者的结果一致^[15], 主相晶粒内部未发现有明显 Al 的存在。Al 能够降低富稀土相的熔点, 增加富稀土相的流动性, 改善富稀土相与主相的润湿性, 因此, 晶界扩散后富稀土相的分布及界面组织的变化与此有关, 而这有利于磁体矫顽力的提高。

2.4 晶界扩散工艺对磁性能影响

图 10 为晶界扩散 1 h 条件下, 原始磁体经 500 °C 热处理, 沉积后磁体经 450、500、550 和 600 °C 扩散所制磁体的磁滞回线。表 4 为其相对应的磁性能具体参数。可以发现, 随着扩散温度的提高, 磁体的矫顽力先升高后降低, 其中, 500 °C 扩散所制磁体的矫顽力最高, 达 953 kA/m, 相比原始磁体提高了 30.2%, 相比 500 °C/1 h 处理的原始磁体提高了 20.3%。晶界扩散 Al 后, 平直光滑富 Nd 相薄层的形成, 可以增加主相的磁隔离作用, 最终导致矫顽力的大幅增加, 见图 8 所示。

继续提高扩散温度至 550 °C 以上, 矫顽力呈现降低现象, 这可能与扩散温度升高所导致的晶粒长大有关。剩磁方面, 扩散前后基本不变, 这是因为扩散后绝大部分 Al 元素仅存在于富 Nd 相中, 并未进入主相或与主相发生反应, 见图 9 所示。由表 4 所列, 500 °C 扩散所制磁体的磁能积最高, 达 342 kJ/m³, 相比原始磁体提高了 11.4%。这表明晶界扩散后, 500 °C 扩散所制磁体的磁性能得到全面改善, 这也说明通过电泳沉积 Al 作为扩散源可以制备出性能优异的 NdFeB 磁体。

磁体在 $T \sim T_0$ 温度范围内的热稳定性可以通过剩

磁温度系数(α)和矫顽力温度系数(β)来表征, 如式(1)和(2)所示:

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

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

图 11 是晶界扩散后磁体矫顽力和剩磁随温度的变化曲线。发现, 扩散前后磁体剩磁温度系数的绝对值从 0.29 %/K 降低到 0.19 %/K, 矫顽力温度系数的绝对值则从 0.67 %/K 下降到 0.60 %/K。这表明, 扩散后磁体对温度稳定性得到有效提高。

为了探究扩散前后磁体的矫顽力机制, 可以通过形核场模型进行分析, 如式(3)所示:

$$H_c(T) = \alpha H_A(T) - N_{\text{eff}} M_s(T) \quad (3)$$

其中, $H_A(T)$ 和 $M_s(T)$ 分别为主相的各向异性场和饱和磁化强度。 $H_c(T)$ 是高温下磁体的矫顽力, α 与界面缺陷所导致的各向异性场降低有关, N_{eff} 则是由磁体局部退磁场所决定。图 12 是由形核场模型所得出的线性拟合曲线。敏感因子 α 从 0.28 升高到 0.32, 这说明扩散后磁体中主相与富 Nd 相间的界面缺陷得到优化, 见图 8 所示。同时, 退磁因子 N_{eff} 从 0.80 提高到 0.84,

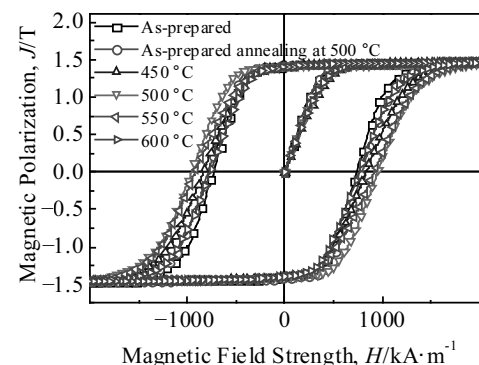


图 10 不同晶界扩散温度处理磁体的磁滞回线

Fig.10 Hysteresis loop of magnet treated with different grain boundary diffusion temperatures

表4 不同晶界扩散温度处理磁体的磁性能参数

Table 4 Magnetic properties of magnets treated with different grain boundary diffusion temperatures

Parameter	As-prepared	As-prepared annealing at 500 °C	Grain boundary diffusion temperature/°C			
			450	500	550	600
$H_{ci}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	732	792	835	953	917	761
Amplification/%	0	8.2	14.1	30.2	25.3	4.1
J_r/T	1.40	1.42	1.40	1.41	1.40	1.40
$(BH)_{\text{max}}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$	307	328	299	342	311	283

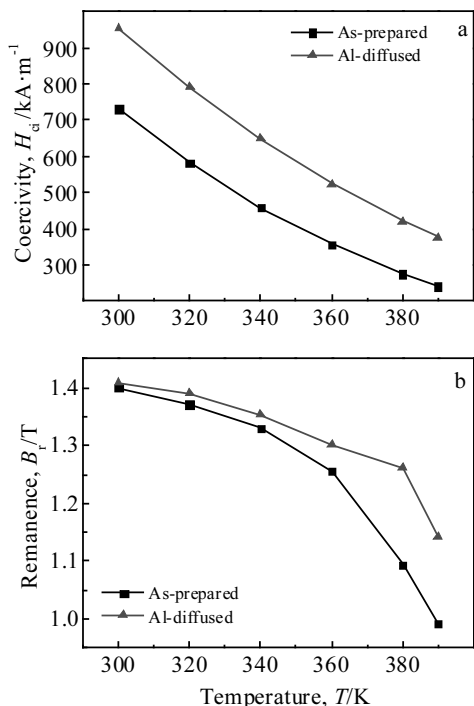


图 11 晶界扩散后磁体矫顽力和剩磁随温度变化曲线
Fig.11 Temperature dependent curves of coercivity (a) and remanence (b) of magnets after grain boundary diffusion

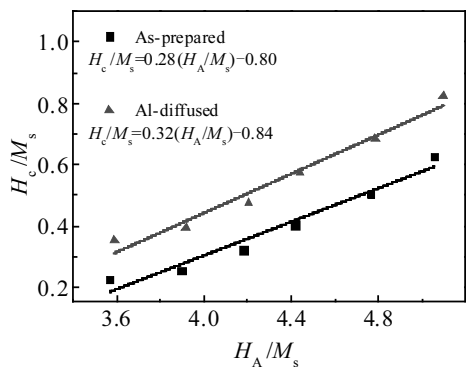


图 12 H_c / M_s 与 H_A / M_s 线性拟合曲线
Fig.12 Linear fitting curves of H_c / M_s and H_A / M_s

这意味着扩散后磁体内部杂散场增加，这可能与晶粒长大有关。

3 结 论

1) 通过电泳沉积技术可以在烧结型 NdFeB 磁体表面沉积一层 Al 单质膜，在 90 V 电压下沉积 30 s 的膜层效果最好，未见开裂及鼓包现象。

2) 当晶界扩散温度为 500 °C，保温 1 h 时，磁体的性能达到峰值，矫顽力、剩磁和最大磁能积及分别提高了 30.2%、0.7%和 11.4%。磁体的剩磁温度系数 α 和矫顽力温度系数 β 有了一定程度的提高。

3) 电泳沉积 Al 膜晶界扩散后，磁体内部的富 Nd 相由扩散前的大块团聚状改善为细直均匀状，很好地将主相间隔开来，而 Al 元素则主要分布在晶间富 Nd 相之中，并未进入主相。而这些转变均有助于磁体矫顽力的提高，且不影响剩磁。

参考文献 References

[1] Luo Y. *China Rare Earth Information*[J], 2006, 13(10): 1

[2] Chen Wang(陈 望), Huang Youlin(黄有林), Luo Junming(罗军明) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2018, 39(11): 94

[3] Chen W, Luo J M, Guan Y W *et al. Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2018, 51(18): 185 001

[4] Kim T H, Lee S R, Lee M W *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 66: 12

[5] Zhang X F, Ju X M, Liu Y L *et al. Advanced Materials Research*[J], 2012, 630: 30

[6] Ni J J, Ma T Y, Cui X G *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2010, 502(2): 346

[7] Zhou B, Li X, Liang X *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2017, 429: 257

[8] Kim T H, Lee S R, Bae K H *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 33: 200

[9] Sun Baoyu(孙宝玉). *Research on Improving the Performance of Sintered NdFeB Magnet by Magnetron Sputtering Coating and Vacuum Annealing(磁控溅射镀膜与真空退火改善烧结型钕铁硼性能的研究)*[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011

[10] Corni I, Ryan M P, Boccaccini A R. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2008, 28(7): 1353

[11] Dickerson J, Boccaccini A. *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*[M]. Berlin: Springer, 2012: 36

[12] Cabanas-Polo S, Boccaccini A R. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36(2): 265

[13] HamidReza Sa' adati, Raissi B, Riahifar R *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36(2): 299

[14] Chen F, Liu M. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2001, 21(2): 127

[15] Zeng H, Liu Z, Li W *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2019, 471: 97

Microstructure and Magnetic Properties of Sintered NdFeB Magnets Optimized by Electrophoretic Deposition of Al and Its Grain Boundary Diffusion

Luo Junming¹, Guan Yaowei¹, Huang Youlin¹, Hou Yuhua¹, Mao Huayun²

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

(2. JL MAG Rare-Earth Co., Ltd, Ganzhou 341000, China)

Abstract: An Al film was deposited on the surface of sintered NdFeB magnets by electrophoretic deposition (EPD). It is found that different EPD voltages and times have a great influence on the deposition of Al films. We also investigated the effects of different grain boundary diffusion processes on the microstructure and magnetic properties of the magnet. The results show that the best EPD process is 90 V/30 s. At this time, the combination of the film and the magnet is well, and the thickness is even and moderate. When the grain boundary diffusion process is 500 °C/1h, the magnet obtains the best comprehensive magnetic properties, and its coercivity, remanence and maximum magnetic energy product are 953 kA/m, 1.41 T and 342 kJ/m³, respectively, which increases by 30.2%, 0.7% and 11.4%, respectively. Through microstructure and composition analysis, it is found that after the grain boundary diffusion, a flatter and smoother rare earth-rich phase thin layer forms between the crystals, which helps to reduce the demagnetizing field and enhance the magnetic isolation effect, and finally leads to the improvement of coercive.

Key words: electrophoretic deposition; Al film; sintered NdFeB; grain boundary diffusion

Corresponding author: Luo Junming, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-86453209, E-mail: ljmniat@126.com