

烧结 Nd-Fe-B 磁体非稀土 Al 的晶界扩散研究

闫小童¹, 侯育花¹, 陈 诚¹, 符小坤¹, 葛现金¹, 李 伟¹,
黄有林¹, 罗军明¹, 庞再升², 钟震晨³

(1. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(2. 赣州富尔特电子股份有限公司, 江西 赣州 341000)

(3. 江西理工大学, 江西 赣州 341000)

摘 要: 以 Al 粉作为扩散源, 研究了不同晶界扩散工艺对 Nd-Fe-B 磁体微观结构和磁性能的影响。研究发现, 570 °C /1 h 扩散时, 磁体的综合磁性能最佳, 其矫顽力和磁能积分别为 1131 kA/m 和 249 kJ/m³, 较原始磁体分别提升了 16% 和 9.6%, 且磁体的温度稳定性也得到改善。微结构和成分分析研究表明, 晶界扩散后, Al 主要分布于晶间富稀土相, 且其形貌由大块状进展为薄层状, 界面也变得更为平直光滑, 增强了对反磁化畴形核的抑制, 减小了退磁场。此外, 晶间富稀土相中的 Al 有助于腐蚀电位的提升, 而腐蚀电流密度的降低则归因于富稀土相分布的变化。

关键词: 钕铁硼; 晶界扩散; 非稀土 Al

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2760-05

烧结 Nd-Fe-B 磁体因其具有高饱和磁化强度、高矫顽力及高的磁能积而广泛应用于机电、信息、医疗和通讯等领域^[1-4]。然而 Nd-Fe-B 居里温度低, 高温稳定性差, 限制了其在中高温领域的应用。传统上通过在熔炼中添加重稀土元素 Dy 及 Tb, 使之形成磁晶各向异性场更高的(Nd, Dy)₂Fe₁₄B 和(Nd, Tb)₂Fe₁₄B 相, 从而实现提高磁体高温矫顽力的目的, 然而在 2:14:1 相中, 重稀土元素与 Fe 呈反铁磁耦合, 这会引起剩磁的明显降低, 进而对磁能积产生不利的影响^[5]。广泛的研究表明^[2,6,7], 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形核, 后进行扩张和长大。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大为降低 Dy 加入所带来的剩磁降低效应的目的, 并且可有效降低 Dy 的添加量。由此, 晶界扩散技术应运而生, 即首先通过表面涂覆法^[8]、气相沉积法^[9]或电泳沉积法^[10]将扩散源附着至磁体表面, 再通过热处理, 利用富稀土相的低熔点, 使得扩散源由晶界扩散至磁体内部。之前扩散源多采用重稀土 Dy、Tb 及其氧化物、氟化物和氢化物。2010 年, Sepehri-Amin 等人^[11]提出以不含重稀土的 NdCu 等低熔点共晶化合物为扩散介质, 通过调控晶间相, 提高磁体的矫顽力。

非稀土元素如 Al^[12-15]由于能改善界面润湿性, 优化富稀土相的分布和提升磁体的抗腐蚀性能等作用而被广泛用来作为辅助添加元素。目前, 针对非稀土 Al 的研究主要集中在传统的掺杂方法, 对于将其作为扩散源进行晶界扩散研究还鲜有报道。本实验以非稀土元素 Al 作为扩散源, 重点研究 Al 的晶界扩散对 Nd-Fe-B 磁体磁性能与耐腐蚀性能的影响。

1 实 验

本实验使用牌号为 N38 烧结 Nd-Fe-B 磁体作为原始磁体, 将其线切割成 14 mm×9 mm×0.8 mm 的薄片。使用颗粒大小约为 2 μm 的 Al 粉作为扩散源, 将其与无水乙醇按照质量比 1:1 配制, 并将其超声震荡成悬浊液。涂覆前, 将磁体置于 5%的硝酸乙醇中超声震荡 1 min, 以除去表面氧化物, 同时腐蚀磁体的表面, 以增强涂覆粉末与基体的结合强度。涂覆时, 将样品悬于 Al 粉乙醇悬浊液中, 超声震荡涂覆 1 min, 取出后用冷风吹干。涂覆结束后将样品真空封管, 随后放入马弗炉中进行晶界扩散热处理。采用 Nova Nano SEM450 场发射扫描电镜(美国 FEI 公司)和电子探针显微分析仪(EMPA)进行微观结构及成分的表征与分析; 采用 PPMS DynaCool(美国量子公司)所附

收稿日期: 2019-08-03

基金项目: 国家自然科学基金(51961027, 51401103, 51564037); 江西省重点研发项目(20181ACE50005); 江西省教育厅科技项目(GJJ170587)

作者简介: 闫小童, 男, 1996 年生, 硕士, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-86453203, E-mail: 1098984368@qq.com

加的 VSM 附件进行磁性能的检测; 采用 CHI650D 电化学工作站 (美国 CH Instruments 公司) 测试磁体的抗腐蚀性能, 以 3.5%NaCl 溶液作为腐蚀环境, 三电极系统中汞作为对比电极, 铂作为辅助电极, 腐蚀面积为 1 cm^2 , 扫描速率设置为 1 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 晶界扩散 Nd-Fe-B 磁体的微结构和成分分析

图 1 为扩散处理前后磁体的扫描电镜背散射电子图, 其中, 灰黑色区域为 Nd-Fe-B 主相, 白色区域为富稀土相。可以发现, 原始磁体中富稀土相分布很不均匀, 多呈大块状聚集于主相晶界交隅处, 且主相晶粒之间多有棱角, 这些区域的存在会增加磁体内部的退磁场, 降低反磁化畴的形核场, 使反磁化畴在此处优先形核。此外, 原始磁体中部分主相晶粒之间多为直接接触, 这会大为减弱磁体的磁隔离效应, 不利于磁体矫顽力的提高。晶界扩散后, 富稀土相的分布有了大幅改善, 主相晶界交隅处主相和富稀土相的界面变得更为光滑和平整, 富稀土相由扩散前的大块状进展为薄层状, 主相直接接触的现象大为减少, 如图 1b 所示。表 1 显示了图 1 中所示 1~4 区域的 EDS 成分, 可以发现, 原始磁

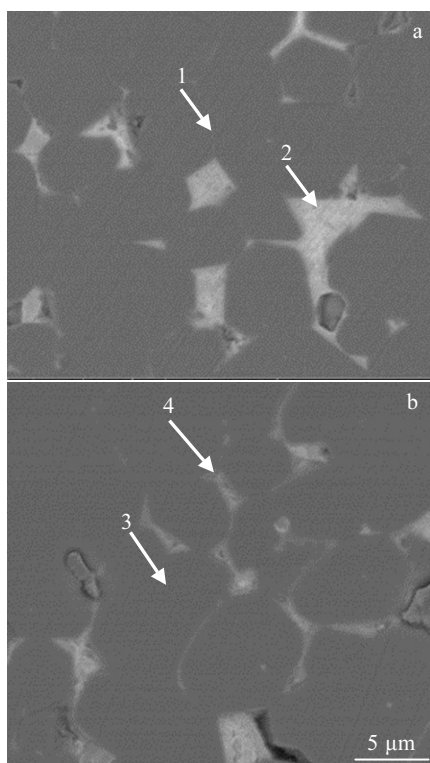


图 1 磁体的扫描电镜背散射电子图

Fig.1 SEM-BSE images of as-prepared magnet (a) and diffused Nd-Fe-B magnet processed at $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h (b)

表 1 图 1 中所示区域的 EDS 分析结果

Table 1 EDS results of the area indicated by white arrows in Fig.1 (at%)

Area	Al	Fe	Pr	Nd
1	0	88.29	2.49	9.22
2	0	71.35	9.07	19.58
3	0	89.96	1.97	8.06
4	9.31	52.97	10.98	26.74

体中主相及富稀土相中均没有观察到 Al 元素的存在, 这由原始磁体中 Al 含量过低所致。而晶界扩散后, 富稀土相中 Al 明显存在, 含量高达 9.31 at%, 主相中未发现有 Al 的存在。

为进一步详细分析扩散前后的成分变化, 采用 EMPA 对磁体进行了表征, 如图 2 所示。结果发现, 原始磁体中微量 Al 元素分布并不均匀, 这一现象在富稀土相中尤其明显, 而在主相内部 Al 则呈均匀分布。经扩散处理后, 主相内部 Al 的分布与初始磁体相似, 较为均匀, 而富稀土相中 Al 的分布更为广泛, 这表明 Al 是通过晶界扩散进入到磁体内部的。Al 的熔点约为 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$, 富稀土相中 Al 元素的存在, 可降低富稀土相的熔点, 改善富稀土相的流动性, 提高富稀土相浸润性, 使晶界变得更为平直和光滑^[16]。因此晶界扩散后, 微观结构的改善应归因于 Al 在富稀土相中所起的作用。这些变化在降低磁体内部退磁场和抑制反磁化畴的形核均会产生有益作用, 因而有利于矫顽力的提升, 这也是 $570\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ 所制磁体获得高矫顽力的原因 (973 kA/m vs 1131 kA/m)。

2.2 晶界扩散 Nd-Fe-B 磁体的磁性能

图 3 为 $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 扩散温度下不同扩散时间所制磁体的磁滞回线, 其具体磁性能如表 2 所示。由图可以看出, 随着扩散时间的增加, 磁体的剩磁几乎没有变化, 均与初始态磁体相当, 而矫顽力则随扩散时间的增加呈先增加后减小的趋势, 其中, 1 h 扩散时间所制磁体的矫顽力最高, 综合磁性能也最为优异, 其矫顽力和磁能积分别为 1131 kA/m 和 249 kJ/m^3 , 较原始磁体分别提升了 16% 和 9.6%。而 1.5 h 扩散时间所制磁体矫顽力的降低可能归因于磁体中晶粒尺寸的增大。

根据上述数据及分析, 以优化后的 1 h 为扩散时间, 研究不同扩散温度对磁体磁性能的影响, 所测磁滞回线如图 4 所示, 具体磁性能如表 3 所示, 可以看出, 随着扩散温度的提升, 磁体的剩磁几乎未发生改变, 而矫顽力则随扩散温度的增加, 呈先增加后降低趋势, 其中, $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所制磁体的矫顽力最高, 达 1131 kA/m , $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所制磁体的矫顽力最低, 仅为 1002 kA/m 。界面结构及晶间相的变化可能是矫顽力恶化的主要原因^[12]。

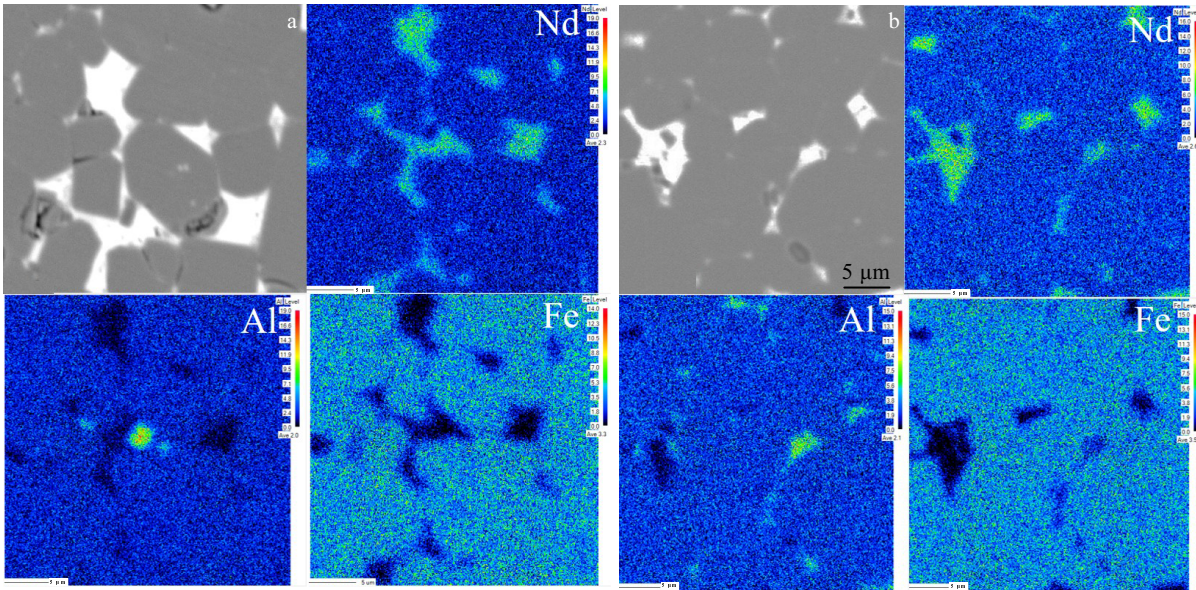


图 2 扩散前后磁体的 SEM 形貌及其对应的 EPMA 面扫

Fig.2 SEM images and the corresponding EPMA mapping of sintered Nd-Fe-B magnet before (a) and after (b) diffusion

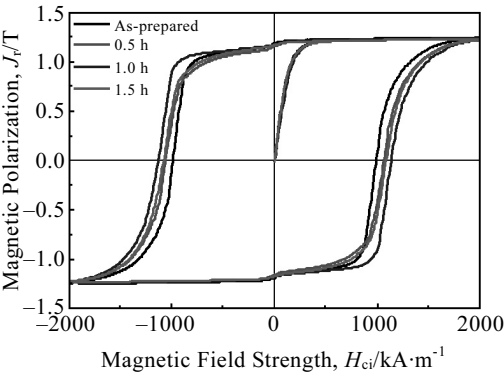


图 3 570 °C 扩散温度下不同扩散时间所制磁体的磁滞回线
Fig.3 Hysteresis loops of sintered Nd-Fe-B magnets processed at 570 °C for different diffusion time

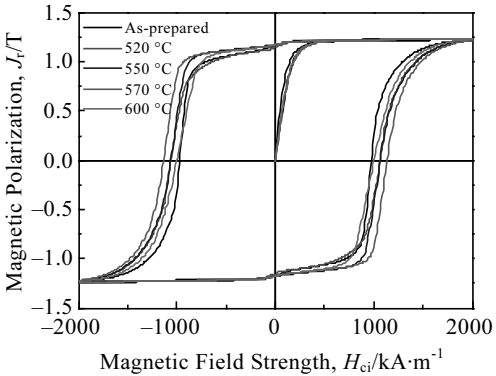


图 4 不同温度下扩散 1 h 所制磁体的磁滞回线
Fig.4 Hysteresis loops of sintered Nd-Fe-B magnets diffused for 1 h at different temperatures

表 2 570 °C 温度下扩散不同时间所制磁体的磁性能
Table 2 Magnetic properties of Nd-Fe-B magnets prepared at 570 °C for different diffusion time

t/h	J_r/T	$H_{ci}/kA \cdot m^{-1}$	$(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$
As-prepared	1.17	973	230
0.5	1.17	1070	228
1.0	1.17	1131	249
1.5	1.16	1067	227

表 3 不同扩散温度下扩散 1 h 所制磁体的磁性能
Table 3 Magnetic properties of Nd-Fe-B magnets prepared for 1 h at different diffusion temperatures

$T/^\circ C$	J_r/T	$H_{ci}/kA \cdot m^{-1}$	$(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$
As-prepared	1.17	973	230
520	1.15	1064	229
550	1.18	1061	252
570	1.17	1131	249
600	1.18	1002	246

2.3 晶界扩散 Nd-Fe-B 磁体的温度稳定性

通常剩磁温度系数 α 和矫顽力温度系数 β (在测试温度范围内, 单位温度变化下剩磁和矫顽力的变化

率) 被用于评价磁体的温度稳定性的高低, 如式 (1) 和式 (2) 所示^[17,18]。

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

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

式中, T_0 和 T 分别代表磁体测试温度的最低值与最高值, $J_r(T_0)$ 和 $J_r(T)$ 分别对应着低温和高温时的剩磁, $H_{ci}(T_0)$ 和 $H_{ci}(T)$ 则分别是低温和高温时所获取的矫顽力。图 5 是 570 °C/1 h 扩散前后磁体剩磁和矫顽力随测试温度的变化。可以看出, 扩散处理后磁体的剩磁温度系数略有升高, 从 -0.13%/K 增到 -0.12%/K。而矫顽力温度系数保持不变, 这说明扩散处理总体上有利于提高磁体的高温稳定性。

2.4 晶界扩散 Nd-Fe-B 磁体的抗腐蚀性能

图 6 为晶界扩散前后磁体在 3.5%NaCl 溶液环境

中所获取的极化曲线, 晶界扩散前后磁体的腐蚀电位分别为 -1.004 和 -0.785 V; 腐蚀电流密度分别为 2.19×10^{-5} 和 3.65×10^{-6} A/cm²。可见 Al 的晶界扩散可有效提高磁体的腐蚀电位, 同时电流密度也可大为减小, 这表明 Al 的晶界扩散有利于磁体抗腐蚀性能的改善。有研究表明, 晶间富稀土相中 Al 的增加有利于提高富稀土相的电极电位^[19], 可见晶界扩散后磁体所拥有的更正的腐蚀电位应归因于此。此外, 由图 1 分析可知, 扩散后, 磁体拥有更加细直和平滑的界面, 晶间富稀土相的聚集现象也大为改善, 这可以缩小腐蚀通道, 减缓腐蚀速率, 由此造成扩散磁体的腐蚀电流密度更低。由此可见, Nd-Fe-B 磁体中非稀土 Al 的扩散可有效提高磁体的抗腐蚀性能。

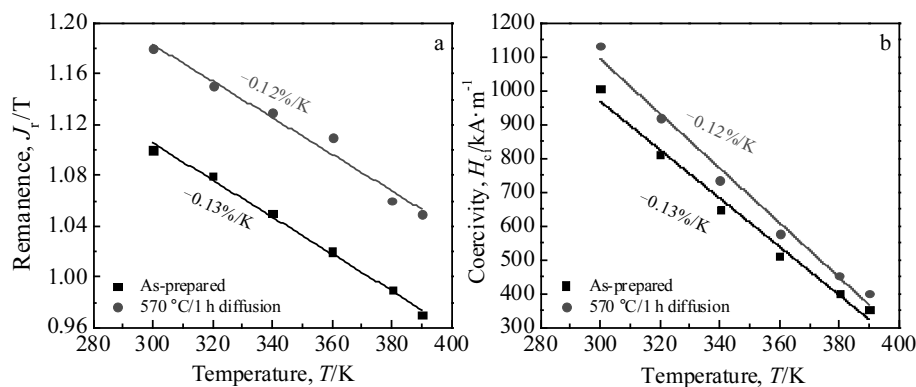


图 5 570 °C/1 h 扩散处理前后剩磁和矫顽力随温度的变化关系

Fig.5 Dependence of remanence (a) and coercivity (b) on the testing temperatures before and after diffusion

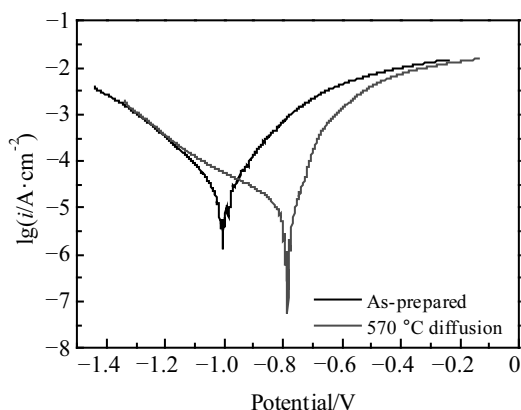


图 6 晶界扩散前后磁体的极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of as-prepared and Al-diffused Nd-Fe-B magnets

3 结 论

1) 570 °C/1 h 扩散时, 磁体的综合磁性能最佳, 其矫顽力和磁能积均有大幅度提升, 分别为 1131 kA/m 和 249 kJ/m³, 较原始磁体分别提升了 16% 和 9.6%。磁体的温度稳定性也得到改善。

2) 晶界扩散后, Al 主要分布于晶间富稀土相, 且其形貌由大块状进展为薄层状, 界面也变得更为平直光滑, 增强了对反磁化畴形核的抑制, 减小了退磁场, 有利于磁性能的改善。

3) 晶界扩散后晶间富稀土相中的 Al 有助于腐蚀电位的提升, 而富稀土相分布和形貌的变化对减小腐蚀电流密度起了主要作用。

参考文献 References

[1] Hono K, Sepehri-Amin H. *Scripta Materialia*[J], 2018, 151: 6

- [2] Chen W, Huang Y L, Luo J M *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2019, 476: 134
- [3] Sugimoto S. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2011, 44: 064 001
- [4] Wang Yuanliang(汪元亮), Zhang Guoqing(张国清), Huang Youlin(黄有林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 146
- [5] Liu X B, Altounian Z. *Journal of Applied Physics*[J], 2012, 111: 07A701
- [6] Hono K, Sepehri-Amin H. *Scripta Materialia*[J], 2012, 67(6): 530
- [7] Sepehri-Amin H, Ohkubo T, Shima T *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(3): 819
- [8] Löwe K, Brombacher C, Katter M *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 83: 248
- [9] Yan X T, Hou Y H, Shi Z Q *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2019, 491: 165 541
- [10] Cao X J, Chen L, Guo S *et al. Scripta Materialia*[J], 2017, 131: 24
- [11] Sepehri-Amin H, Ohkubo T, Nishiuchi T. *Scripta Materialia* [J], 2010, 63: 1124
- [12] Ni J J, Ma T Y, Cui X G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 502(2): 346
- [13] Di J H, Ding G F, Tang X *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 155: 50
- [14] Bae K H, Lee S R, Kim H J *et al. Intermetallics*[J], 2018, 92: 93
- [15] Liu W Q, Sun C, Yue M *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2013, 31(1): 65
- [16] Knoch K G, Grieb B, Henig E T *et al. IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1990, 26: 1951
- [17] Cui W B, Takahashi Y K, Hono K. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(20): 7768
- [18] Sepehri-Amin H, Ohkubo T, Nagashima S *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(17): 6622
- [19] Kaszuwara W, Leonowicz M. *Materials Letters*[J], 1999, 40(1): 18

Grain Boundary Diffusion of Non-Rare Earth Al for Sintered Nd-Fe-B

Yan Xiaotong¹, Hou Yuhua¹, Chen Cheng¹, Fu Xiaokun¹, Ge Xianjin¹, Li Wei¹,
Huang Youlin¹, Luo Junming¹, Pang Zaisheng², Zhong Zhenchen³

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

(2. Ganzhou Fortune Electronics Co. Ltd, Ganzhou 341000, China)

(3. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Using Al powder as diffusion source, the influence of grain boundary diffusion processes on the microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B magnets was investigated. It is found that the optimum magnetic properties including the coercivity of 1131 kA/m and the maximum energy product of 249 kJ/m³ can be achieved, which are increased by 16% and 9.6%, respectively compared with those of the as-prepared magnet. Meanwhile, the temperature stability is also improved. Microstructural investigation reveals that after grain boundary diffusion, Al is mainly distributed in the intergranular RE-rich phase, and the morphology of RE-rich phase changes from large block to thin layer. Smoother and straighter interface can be obtained, which can restrain the nucleation of anti-magnetization domain, reducing the demagnetization field. In addition, the Al in the intergranular phase is beneficial in elevating the corrosion potential, and the decreased corrosion current density should be attributed to the changes of RE-rich phase distribution.

Key words: Nd-Fe-B; grain boundary diffusion; non-rare earth Al

Corresponding author: Hou Yuhua, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-86453203, E-mail: hyhhy1@163.com