元素扩散对烧结(Nd, Tb)-Fe-B 磁体 反磁化和矫顽力的影响

秦 渊,马斌杰,李柱柏

(内蒙古科技大学 理学院 白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘 要:采用双合金法,即将2种粉末混合压制成型制备烧结永磁体可提高磁体磁性能。本实验将Nd₁₃Fe₈₁B₆和TbH_x粉末混合制成烧结磁体,研究Tb元素扩散分布以及其对磁性能的影响。Nd₁₃Fe₈₁B₆磁体矫顽力为358.2 kA/m,当TbH_x混合量为3%(质量分数,下同)时,烧结磁体的矫顽力增加至1592 kA/m。扫描电镜和元素面分布谱表明,Tb元素更容易扩散进入Nd₂Fe₁₄B主相而不是富集在晶间富稀土相。Tb元素进入主相会替代Nd形成具有更高各向异性场的(Nd,Tb)-Fe-B表层,这样在反磁化过程中晶粒表层磁畴壁的形核场会增加,因此矫顽力增加程度显著。但是,TbH_x混合量超过5%时,磁体中更多Tb原子从晶粒表层扩散入Nd₂Fe₁₄B相晶粒内部,这样晶粒表层反磁化形核场的提高程度会减弱,因而磁体矫顽力增加幅度降低。本研究说明要进一步提高双合金Nd-Fe-B磁体磁性能需控制元素扩散并优化磁体的元素分布。

关键词: (Nd, Tb)-Fe-B 磁体; 元素扩散; 反磁化; 矫顽力

中图法分类号: TM273 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2021)04-1378-06

Nd-Fe-B 磁体具有高磁能积,是现代设备设施不 可缺少的关键部件, 它在诸多领域的广泛应用推动了 科学技术的发展[1]。但是由于晶体边界存在缺陷等原 因,实际 Nd-Fe-B 磁体矫顽力较低,一般为 796 kA/m 左右^[2,3],而在电动汽车、风能发电等领域需要高矫顽 力的磁体[4-6]。高磁晶各向异性场是获得高矫顽力的基 础,而 Tb-Fe-B 磁体相比于 Nd-Fe-B 磁体具备更高的 磁晶各向异性场^[7]。在磁体制备熔炼过程中将 Nd、Fe、 Fe-B 和 Tb 直接混合, 然后制成(Nd, Tb)-Fe-B 磁体, 磁体矫顽力明显增加^[8]。但是这种方法 Tb 用量较大, 由于 Tb 元素稀少价高,磁体成本增加很多,而且 Tb₂Fe₁₄B 饱和磁化强度低,磁体磁能积有较大程度的 降低。在 Nd-Fe-B 磁体表面涂覆 Tb 合金或化合物, 然后退火使 Tb 元素通过晶间扩散入内部,磁体矫顽 力能增加到 2388 kA/m^[9,10],但是这种晶间扩散方法 仅适用于小尺寸磁体^[11]。采用双合金法,即在混料过 程中将 Nd-Fe-B 粉末和 Tb 合金粉末混合, 然后压制烧 结制成块状致密磁体,磁体矫顽力增加程度较大^[12], 磁体中元素的扩散分布以及其对磁性能的影响也引起 人们关注^[13]。本实验将 TbH, 粉和 Nd-Fe-B 粉混合制 备烧结磁体,并对 Nd、Tb 元素分布和反磁化过程进 行研究,进一步探讨磁体元素扩散对矫顽力的影响。

1 实 验

采用感应熔炼和速凝方法获得 Nd₁₃Fe₈₁B₆ 合金 片,然后通过氢爆和气流磨制成粉末,粉末颗粒平均 尺寸约为 3.5 µm。将 Tb 金属吸氢, 然后高能球磨 20 min 得到亚微米级粉末。将 TbH_x和 Nd₁₃Fe₈₁B₆粉末混 合,TbH_x粉末混合量分别为 0.05 g(0.5%)、0.1 g(1%)、 0.2 g (2%), 0.3 g (3%), 0.5 g (5%), 0.7 g (7%). 将混合后的粉末混料 10 min,保证组分均匀,然后在 2 T 的脉冲磁场下取向,并压制成圆柱块体。压制块 体在 1020~1040 ℃温度范围内真空烧结 2 h, 真空度 为 2×10⁻³ Pa, 然后在 510 ℃真空退火 2 h。对垂直于 磁体取向表面进行 X 射线衍射(XRD)分析相组成: 采用 NIM-200C 磁滞回线仪记录反磁化曲线和磁性 能;利用扫描电镜(SEM)和电子探针(EPMA)分 别表征磁体的微观形貌和微区元素含量;采用 Quantum Design Versalab 在 300 K 的温度下记录热激 活反磁化曲线,测量难轴和易轴的磁化曲线,估算磁 体磁晶各向异性场。

2 结果与分析

2.1 磁体相组成与磁性能

收稿日期: 2020-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(51861030)

作者简介:秦 渊,男,1994 年生,硕士生,内蒙古科技大学工业技术研究院,内蒙古 包头 014010, E-mail: mr qinyuan@163.com

图 1 为垂直于磁体取向试样表面的 XRD 图谱。 从衍射谱可以看出,除了主相 R_2 Fe₁₄B 外,还有晶间 富稀土相、RFe₄B₄等少量相^[14],这些磁体的相组成基 本相同。但是,与 TbH_x混合后,磁体主相 R_2 Fe₁₄B 衍 射峰角度稍微增加。通过 Jade 软件对 XRD 谱确定物 相、选峰拟合、晶胞精修,Nd₁₃Fe₈₁B₆磁体和添加 TbH_x 为 1%、3%、7%磁体主相 R_2 Fe₁₄B 晶格常数 *a*, *c* 分别 为 0.881, 1.219 nm、0.880, 1.219 nm、0.879, 1.218 nm、 0.878, 1.216 nm, TbH_x混合量为 7%磁体主相晶格常数 明显减小。Tb 原子体积比 Nd 小,Tb₂Fe₁₄B 的晶胞体 积也比 Nd₂Fe₁₄B 小^[15],这说明 Tb 元素进入主相 Nd₂Fe₁₄B 晶粒替代 Nd 形成(Nd, Tb)₂Fe₁₄B 相。

图 2a 为烧结磁体的反磁化曲线。Nd₁₃Fe₈₁B₆磁体 矫顽力 H_c为 358.2 kA/m, 这比 Nd₃₀Fe₆₉B 磁体(分子 式按原子质量比)的矫顽力低^[16]。Nd₁₃Fe₈₁B₆磁体 Nd 含量较低,为29%,这应是磁体矫顽力低的主要原因。 通过增加 TbH_x 粉末混合量, 双合金烧结磁体的矫顽力 单调增加。图 2b 表示磁体矫顽力 H_c、剩磁 B_r、磁能 积(BH)max 与 TbH, 混合量之间的关系。当 TbH, 混合量 为3%时,双合金磁体矫顽力为1592 kA/m, 剩磁和磁 能积分别为 1.33 T、333.4 kJ/m³,磁体矫顽力增加量 为 1233.8 kA/m。相关文献报道(Nd₁₂Dy₃)Fe₇₈B7烧结磁 体矫顽力为 1711.4 kA/m, 在熔炼工序将 Tb 直接混合 制备(Nd11Tb1Dy3)Fe78B7磁体(Tb 混合量约 3%)时, 矫顽力增加量为 334.32 kA/m^[8]。与熔炼工序直接将 Tb 混合的方法相比,在混粉过程中将 TbH,粉末混合 的双合金法制备的磁体矫顽力增加量更显著。但是, 当 TbH, 混合量大于 5%时, 双合金磁体矫顽力增加趋 势减缓。少量混合 TbH_x时,磁体剩磁有所增加。磁体

内非磁性相的减少会提高饱和磁化强度和剩磁,但由于 Tb₂Fe₁₄B 的饱和磁化强度低^[15],当 TbH_x混合量超过 5%时,剩磁和磁能积降低幅度较显著。

2.2 磁体微结构和元素分布

稀土 *R*₂Fe₁₄B 永磁体矫顽力源于磁晶各向异性场, 但矫顽力对微结构很敏感^[17]。图 3a、3b、3c 分别为 TbH_x混合量为 0%、3%、7%的磁体 SEM 像。图中灰 色区域为 *R*₂Fe₁₄B 相,较亮区域为富稀土相。图中还存 在少量颜色较暗区域,对应的是样品表面的微坑^[18], 应该是样品在切割、磨制过程中由于表面脱落留下的。 如图 3a 所示, Nd₁₃Fe₈₁B₆磁体大部分晶粒尺寸为 1~5 µm。而添加混合 TbH_x后,磁体晶粒尺寸有所增大。 混合量为 7%的磁体晶粒尺寸增加程度较明显,而且



图 1 垂直于磁体取向试样表面的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the sample surface perpendicular to the alignment direction



图 2 磁体反磁化曲线以及不同 TbH, 混合量磁体的矫顽力、剩磁、磁能积

Fig.2 Demagnetization curves for the sintered magnets (a), and the coercivity, remanence and energy product of the magnets with different TbH_x addition amounts (b)



图 3 TbH_x混合量为 0%、3%、7%磁体的 SEM 照片 Fig.3 SEM micrographs of the sintered magnets with TbH_x additions of 0% (a), 3% (b), and 7% (c)

晶间富稀土相的量也增加。晶间富稀土相的熔点低, 在烧结过程为液相,液相中原子更容易迁移流动和新 的固相结合,降低颗粒间和晶粒间结合所需的能量, 这会使得晶粒尺寸增大。晶粒尺寸增加不利于提高磁 体的矫顽力^[17];但是晶间富稀土相能够优化晶粒边界 结构,同时由于弱磁性的晶间相存在能使主相晶粒之 间退耦,阻止反磁化畴扩展,这在一定程度上能减弱 晶粒长大对矫顽力降低的影响。从图 3 能看出 Tb 元 素扩散分布规律,由于重稀土元素 Tb 比轻稀土元素 Nd 对电子的散射作用更强一些,所以富 Tb 的区域会 更亮一点^[19]。如图 3b 所示,主相晶粒外层颜色稍微 浅一点,说明晶粒外层存在重稀土元素 Tb 为 (Nd, Tb)₂Fe₁₄B相,内部颜色灰度更高区域为 Nd₂Fe₁₄B 相。主相晶粒外层(Nd, Tb)₂Fe₁₄B具有更高的磁晶各向 异性场和矫顽力,有研究认为这有利于显著提高磁体 矫顽力^[20,21]。与图 3b 对比,图 3c 中主相晶粒外层亮 的区域增多,内部较暗的区域面积明显减少,说明 Tb 元素扩散进入 Nd₂Fe₁₄B 晶粒内部更显著^[19]。Tb 替代 $Nd_{2}Fe_{14}B$ 晶体中 Nd 元素能量会降低, 形成 (Nd, Tb)₂Fe₁₄B 相更稳定^[22],因此从热力学角度来说 Tb元素更容易扩散进入主相形成(Nd,Tb)-Fe-B壳层而 不是富集在晶间相。

Tb 元素的分布变化可通过图 4 微区元素面分布谱 进一步分析。图 4a~4c 为 Nd 元素,4a₁~4c₁ 为 Tb 元素, 图片右侧颜色标尺表示相应的元素含量。根据 Nd、 Tb 和 Fe、B 等元素含量,可以确定磁体的相组成。图 4 中白色点划线圈为富稀土相,红紫色点划线圈为 *R*Fe₄B₄相,其它区域为主相 *R*₂Fe₁₄B 相。在 Nd₁₃Fe₈₁B₆ 磁体中,忽略测量噪声,不存在 Tb 元素(见图 4a)。 对于 TbH_x混合量为 3%的双合金磁体,晶间富稀土相 中的 Tb 元素含量并不高(见图 4b),特别是 TbH_x混 合量为 7%的磁体,在一些晶间富稀土相区域 Tb 元素 含量反而比较低(见图 4c)。在 Tb 元素分布中, Nd₂Fe₁₄B 主相未有 Tb 扩散进入的区域为蓝色,部分 已在图中标识。如图 4c₁所示,对于 TbH_x混合量为 7% 的磁体,主相未有 Tb 扩散进入的区域明显减少,这 证实有更多的 Tb 原子扩散进入主相晶粒内部。Tb 元 素这种分布变化是否会对磁体矫顽力产生影响,可以 从以下反磁化角度进行分析。

2.3 磁体反磁化过程和矫顽力

磁体矫顽力对应的是磁反转场,因此矫顽力与反磁 化不可逆过程相关[23]。磁体反磁化热激活源于热扰动 克服各向异性势垒的磁反转,属于不可逆反磁化^[24,25], 可以通过热激活后效场对反磁化过程和矫顽力进行研 究^[26]。如图5所示,先将样品磁化饱和,然后加一反 向磁场,反向磁场大小接近矫顽力并保持1200 s,然 后以 796 A/m·s 的速度增加。由于热扰动,即使外加 反向磁场大小保持不变,磁矩也会克服各向异性势垒 反转。热扰动场和温度相关,也和磁反转临界过程越 过的体积即热激活体积相关。外加反向磁场保持 1200 s 然后增加到一定值,磁矩反转现象才明显。这一段 增加的磁场值为热激活后效场,即扰动场 H_f,可以通 过切线拟合获得具体值^[27]。根据公式 v=k_BT/H_fM_s和 $d_{act} = \sqrt[3]{v}$ (v 为热激活体积, $k_{B} = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K, 温度 T=300 K, 饱和磁化强度 M_s=1.6 T)^[25],得到热激活 尺寸 dact。未混合 TbH_x的 Nd₁₃Fe₈₁B₆磁体热激活尺寸 为 5.1 nm, 远小于晶粒尺寸, 这和 Nd₂Fe₁₄B 晶体磁畴 壁的理论值 4.2 nm 相当, 说明晶粒表层磁畴壁的形核 和位移是热激活反磁化必经过程[23]。

如图 5 中插图所示,随着 TbH_x混合量增加,磁体 热激活尺寸 d_{act} 减小,这说明反磁化畴壁尺寸减小。 根据公式 $\delta_m = \pi \sqrt{A/K}$ (δ_m 为磁畴壁尺寸,A 为交换常



图 4 TbH_x混合量为 0%、3%、7%磁体样品 Nd 和 Tb 元素面分布 Fig.4 Element mappings of Nd (a~c) and Tb (a₁~c₁) for TbH_x additions of 0% (a, a₁), 3% (b, b₁) and 7% (c, c₁)

数, K 为磁晶各向异性场数)^[28], 热激活反磁化磁畴壁 尺寸减小应在一定程度上归结为磁晶各向异性场数 K 增大^[29],这进一步证实 Tb 元素进入主相 Nd₂Fe₁₄B 晶 粒替代 Nd 形成(Nd, Tb)₂Fe₁₄B 相。TbH_x粉末添加也可 以优化磁体晶粒边界结构,因此晶粒表层缺陷区的尺寸 减小,这也会减小晶粒表层形核过程的磁畴壁尺寸^[23]。 上述这些因素都有利于提高晶粒表层反磁化形核场, 增加磁体的矫顽力。但是如果 Tb 元素从晶粒表层扩 散进入晶粒内部,晶粒表层各向异性场增加程度会减 弱,晶粒表层反磁化形核场增强效果就会减弱,磁体 矫顽力增加幅度会降低。

为进一步阐明 TbH_x添加和磁体矫顽力的关系, 对磁体磁晶各向异性进行测量研究。图 6 为沿磁体难 轴和易轴方向测量的磁化曲线。对曲线延长拟合,延 长线交点的横轴对应值即为磁晶各向异性场^[10]。由于 磁体微结构并不均匀,每个区域磁性应该不一样^[30], 通过上述方法估算的各向异性场应是各个区域的平 均值。如图 6 中插图所示,随着 TbH_x混合量增加, 磁体各向异性场基本呈线性增加的趋势。这和矫顽力 增加趋势不一样,矫顽力增加比率也远大于磁体平均 各向异性场增加比率。这证实磁体平均各向异性场的 增加对矫顽力增强的贡献不是主要的,Tb 元素分布 和微观局部区域各向异性的优化是磁体矫顽力显著 提高的主要原因。



- 图 5 反向磁场保持 1200 s、然后以 796 A·m⁻¹·s⁻¹的速率增加反 向磁场的反磁化曲线(插图为热激活尺寸与 TbH_x添加量 之间的关系)
- Fig.5 Demagnetization curves for the sintered magnets after keeping the applied field fixed for 1200 s and then increasing the negative field at a sweep rate of 796 $A \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ (the inset shows the dependence of activation size on the TbH_x addition amount)



图 6 易轴和难轴的磁化曲线及延长线(插图为磁体各向异性场随 TbH_x添加量的变化)

Fig.6 Magnetization curves and their linear extension in the direction of easy and hard magnetization axes (the inset shows the variation of magnetocrystalline anisotropy with the TbH_x addition amount)

3 结 论

1) 从热力学角度来说, Tb 元素更容易扩散进入 Nd₂Fe₁₄B 主相晶粒取代 Nd, 而不是富集在晶间富稀 土相。

2) 对于 TbH_x 混合量 3%的磁体,分布在晶粒表层的 Tb 元素相对多一些,进入晶粒内部的比较少。对于 TbH_x 混合量为 7%的磁体,扩散进入晶粒内部的 Tb 元素明显增多。

3) 晶粒表层磁畴壁的形核是磁体反磁化需要经过的过程。Tb 元素扩散进入主相晶粒表层形成高各向异性的(Nd, Tb)-Fe-B, 所以磁体晶粒表层反磁化形核场和矫顽力大大增强。

4) Tb 元素从晶粒表层扩散进入内部,晶粒表层反 磁化形核场的提高程度会减弱,矫顽力增加幅度降低。

5) 优化 Tb 元素的分布,使 Tb 元素尽可能多地分 布在主相晶粒表层,能最大限度提高 Nd-Fe-B 烧结磁 体的磁性能。

参考文献 References

- Sugimoto S. Journal of Physics D-Applied Physics[J], 2011, 44(6): 64 001
- [2] Kronmüller H, Durst K D, Sagawa M. Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 1988, 74: 291
- [3] Li Xiaoqiang, Li Li, Hu Ke et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2014, 24(10): 3142
- [4] Ma Tianyu, Wang Xuejiao, Liu Xiaolian et al. Journal of Physics D-Applied Physics[J], 2015, 48(21): 215 001

- [5] Cao Xuejing, Chen Ling, Guo Shuai et al. Scripta Materialia[J], 2016, 116: 40
- [6] Chen Hongmei(陈红梅), Cao Yu(曹字), Liu Ke(刘珂) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3741
- [7] Pinkerton F E. J Magn Magn Mater[J], 1986, 54-57: 579
- [8] Hu Z H, Lian F Z, Zhu M G et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2008, 320: 1735
- [9] Hirota K, Nakamura H, Minowa T et al. IEEE Transactions on Magnetics[J], 2006, 42(10): 2909
- [10] Lu Kechao, Bao Xiaoqian, Tang Minghui et al. Scripta Materialia[J], 2017, 138: 83
- [11] Cheng Xinghua(程星华), Li Jian(李 建), Zhou Lei(周 磊) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料 与工程)[J], 2019, 48(6): 2009
- [12] Yue Ming, Liu Weiqiang, Zhang Dongtao et al. Applied Physics Letters[J], 2009, 94(9): 92 501
- [13] Liu Qiaobo, Tang Xu, Chen Renjie et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 773: 1108
- [14] Sagawa M, Fujimura S, Yamamoto H et al. IEEE Transactions on Magnetics[J], 1984, 20(5): 1584
- [15] Herbst J F. Rev Mod Phys[J], 1991, 63(4): 819
- [16] Liu Y H, Guo S, Liu X M et al. Journal of Applied Physics[J], 2012, 111(7): 7A705
- [17] Wang Jing(王静), Liang Le(梁乐), Wu Mengyan(武梦艳) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金 属学报)[J], 2014, 24(6): 1562
- [18] Zhao Rixin(赵日新), Lu Shuangfang(卢双舫), Xue Haitao

(薛海涛) et al. Oil & Gas Geology(石油与天然气地质)[J], 2019, 40(5): 1141

- [19] Samardzija Zoran, McGuiness Paul, Soderznik Marko et al. Materials Characterization[J], 2012, 67: 27
- [20] Chen Fugang, Zhang Lanting, Jin Yunxue et al. Materials Characterization[J], 2018, 144: 547
- [21] Zhao Y, Feng H B, Li A H et al. J Magn Magn Mater[J], 2020, 515: 167 272
- [22] Liu X B, Altounian Z. Journal of Applied Physics[J], 2012, 111(7): 7A701
- [23] Li Zhubai, Shen Baogen, Zhang Ming et al. Applied Physics Letters[J], 2015, 106(4): 42 403
- [24] Wohlfarth E P. J Phys F Met Phys[J], 1984, 14: 155
- [25] Zhang Hongwei(张宏伟), Rong Chuanbing(荣传兵), Zhang

Jian(张 健) et al. Acta Phys Sin(物理学报)[J], 2003, 52(3): 722

- [26] Li Zhubai(李柱柏), Li Yun(李 赟), Qin Yuan(秦 渊) et al. Acta Phys Sin(物理学报)[J], 2019, 68(17): 247
- [27] Li Zhubai, Shen Baogen, Niu E et al. Chinese Physics B[J], 2013, 22(11): 117 503
- [28] Kneller E F, Hawig R. IEEE Transactions on Magnetics[J], 1991, 27(4): 3588
- [29] Périgo E A, Titov I, Weber R et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 677: 139
- [30] Pan Weimao(潘为茂), Liu Renhui(刘仁辉), Zhou Toujun(周 头军) et al. Nonferrous Metals Science and Engineering(有 色金属科学与工程)[J], 2020, 11(3): 109

Effect of Element Diffusion on Magnetization Reversal and Coercivity in Sintered (Nd, Tb)-Fe-B Magnets

Qin Yuan, Ma Binjie, Li Zhubai

(Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, School of Science, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: The magnetic properties could be improved in sintered magnets prepared by the dual-alloy method via mixing two different types of powders followed by pressing and sintering. In the present paper, the sintered magnets were prepared by mixing $Nd_{13}Fe_{81}B_6$ with TbH_x powders to investigate the effect of Tb element diffusion on the magnetic properties. The coercivity is 358.2 kA/m in $Nd_{13}Fe_{81}B_6$ magnets, and it increases to 1592 kA/m with 3wt% TbH_x addition in the sintered magnets. Owing to the thermodynamical origin Tb atoms prefer to diffuse into the grain interior of $Nd_2Fe_{14}B$ phase in the sintering rather than aggregate in the intergranular rare-earth-rich phase. Tb atoms could substitute for Nd and form (Nd, Tb)-Fe-B shell layer with higher anisotropy in the main phase, and so the nucleation field of reversed domain wall is improved at grain outer-layer, leading to the significant increase of $Nd_2Fe_{14}B$ phase in the magnets. The enhancement effect of improving the nucleation field is weakened at grain outer-layer, resulting in the reduction of the increase amplitude of coercivity. It shows that regulating the atomic diffusion and optimizing the elemental distribution are necessary to further improve the magnetic properties in Nd-Fe-B magnets prepared by the dual-alloy method.

Key words: (Nd, Tb)-Fe-B magnets; element diffusion; magnetization reversal; coercivity

Corresponding author: Li Zhubai, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, E-mail: lzbgj@163.com