

NdFeB 磁体的 Dy 热扩渗过程及其矫顽力提高机制

Liu Fugang (刘富刚), Li Ting (李婷), Liu Chuanqi (刘传值), Jiang Chao (姜超),
Zhang Mengzhu (张梦竹)
东北大学材料科学与工程学院

Abstract: Thermal diffusion of heavy rare earths is an important technology for preparation of the sintering NdFeB magnets with high-performance and low-cost. However, the stability of diffusing process is lower and the mechanism of Dy diffusion is still unclear, which has become a bottleneck affecting the large-scale application of the technology. In this work, commercial 35M magnets prepared with recycled materials was used as original magnets. A novel home-made DyF₃ coating, which can prepare uniform and adhesive Dy coating layer on the surface of the NdFeB magnet, was employed into Dy diffusion treatment. The results show that the DyF₃ coating has advantages of quick-drying, good adhesion and uniform coating, which effectively improved the stability of thermal diffusion process. An optimal Dy diffusion process was obtained when the thermal diffusion was conducted at 900 °C for 10 h. The coercivity of the magnet obtained by the optimal process reached to 1710.2 kA/m, increased by 37.9%, with a negligible decrease of remanence. The analysis of microstructure indicates that during the thermal diffusion, Dy element diffused along the grain boundary into the magnet and a Dy-rich shell layer (Nd, Dy)₂Fe₁₄B was formed around the main crystal phase. The mechanism of coercivity improvement of the magnets were discussed. Higher magnetic anisotropy field Dy-rich shell layer and the continuous and clear Nd-rich phase at the grain boundary resulted in a significant increase in the coercivity of the magnets.

Key words: NdFeB magnets; grain boundary diffusion; coercivity; diffusion process of Dy

NdFeB 稀土永磁自 1983 年问世以来,因其具有超高的磁性能,被誉为“磁王”,是迄今为止性价比最高的永磁材料,已被广泛的应用于航空航天、风力发电、新能源汽车、电子信息、医疗器械、节能家电等诸多领域。但由于较低的居里温度 ($T=312^{\circ}\text{C}$),限制了其在某些高温领域的应用^[3]。为改善 NdFeB 永磁材料的热稳定性,研究人员提出的“晶界热扩渗技术”被认为是一种可以大幅度提高 NdFeB 磁体矫顽力的同时不降低剩磁和磁能积的有效途径。目前,实际生产所用的涂覆法是将 DyF₃ 粉末和酒精按照一定的比例混合,然后涂覆在磁体表面上,待酒精挥发以后,表面附着一层 DyF₃ 粉末。但由于 DyF₃ 粉末与磁体表面的附着力较差,涂覆后 DyF₃ 粉末容易脱落,且涂覆均匀性较差,导致了热扩渗工艺的稳定性差和微观结构均匀性不理想等问题。并且,关于涂覆法提高 NdFeB 磁体矫顽力的机理以及重稀土元素的扩渗机制的解释仍然不太明晰。

本研究针对上述背景,采用新型 DyF₃ 涂料,获得均匀、附着力强的 DyF₃ 涂层,进行热扩渗,分析了热扩渗工艺对磁性能和微观组织结构的影响。通过新涂料的使用,克服传统涂料易脱落、工艺稳定性差的缺点;通过研究热扩渗工艺对性能和组织的影响以及热扩渗后磁体中 Dy 元素分布确定最优的热扩渗工艺,揭示 Dy 元素在 NdFeB 磁体中的热扩渗过程和磁体矫顽力提高机制,为进一步优化涂覆热扩渗工艺,推进其应用,提供实验依据和理论指导。

1 实验方法

采用商业购买的 35 M 牌号 NdFeB 磁体作为原始材料,尺寸为 10 mm×10 mm×2.5 mm。矫顽力 $H_{cJ}=1240$ kA/m,最大磁能积 $(BH)_{max}=259$ kJ/m³,剩磁 $B_r=1.143$ T。原始样品经金属洗涤剂去除表面油污,酸洗,清洗烘干后,浸于配制好的新型 DyF₃ 涂料中超声 2 min,使 DyF₃ 涂料固化。将处理好的磁体进行热处理。热扩渗时真空度为 5×10^{-4} Pa,温度为 $860^{\circ}\text{C}\sim 940^{\circ}\text{C}$,时间为 3 h~12 h,回火处理工艺为 $500^{\circ}\text{C}\times 2$ h。

2 结果与讨论

2.1 热扩渗工艺对磁体磁性能的影响

首先将热扩渗时间确定为 5 h，其次在 860℃~940℃ 范围内。图 1(a) 为不同热扩渗温度对磁体磁性能的影响，从图 1(a) 中可以看出，随着热扩渗温度从 860℃ 升高到 940℃ 时，磁体的矫顽力是先升高后降低，其中，在 920℃ 时，磁体的矫顽力达到了 1587.2 kA/m，相比于原始磁体矫顽力增加了 347.2 kA/m，增幅为 28%，当温度达到 940℃ 时，磁体的矫顽力为 1550.4 kA/m，这是由于在 940℃ 时，磁体的晶粒分布比较集中，并且晶粒较大，导致了磁体矫顽力和剩磁开始下降。此温度下磁体的剩磁下降了 0.04 T。因此，该磁体的最佳热扩渗温度为 920℃。

由于最佳热扩渗温度为 920℃，在 920℃ 下，将热扩渗时间从 3 h 延长到 12 h。图 1(b) 为不同热扩渗时间对磁体磁性能的影响，从图 1(b) 中可以看出，随着热扩渗时间从 3 h 增加到 12 h，磁体的矫顽力也是先升高后下降，其中，在 10 h 处达到最大值 1710.2 kA/m，相比于原始的磁体矫顽力 1240 kA/m，增加了 470.2 kA/m，增幅为 37.9%。剩磁为 1.142 T，磁能积为 253.2 kJ/m³。磁体的剩磁也没有明显的变化。因此，最佳热扩渗工艺为 920℃×10 h。

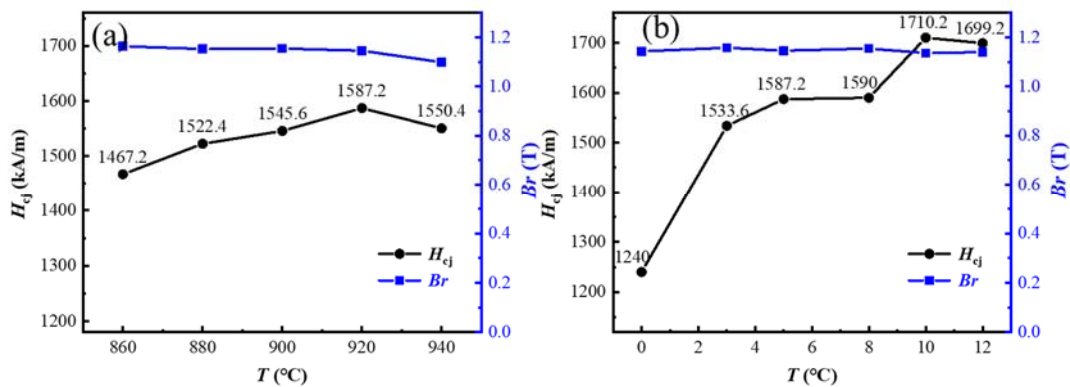


图 1 (a) 不同热扩渗温度下磁体的磁性能; (b) 不同热扩渗时间下磁体的磁性能

2.2 对Dy元素热扩渗过程分析

图 2(a) 为热扩渗 3 h 后的 Dy 元素的 EPMA 图像，在热扩渗 3 h 后，Dy 元素通过晶界向磁体内部扩渗，并且在表层形成了较薄的一层富 Dy 壳层，但扩渗的深度有限。如图 2(b) 所示，随着热扩渗时间的延长到 10 h 时，Dy 元素在主晶相周围形成了比较均匀富 Dy 壳层，正是因为形成了各向异性场更高 (Nd,Dy)₂Fe₁₄B 的富 Dy 壳层，从而导致磁体矫顽力大幅度增加并且只有少量的 Dy 元素扩渗到主相中。如图 3(c) 所示，当热扩渗时间增加到 12 h，磁体表层的 Dy 元素在形成较厚富 Dy 壳层的同时，也分布在 NdFeB 主相晶粒内部，正是由于大量的 Dy 元素扩渗进 NdFeB 主相中，与 Fe 原子形成反铁磁耦合，导致磁体的磁性能有所下降。

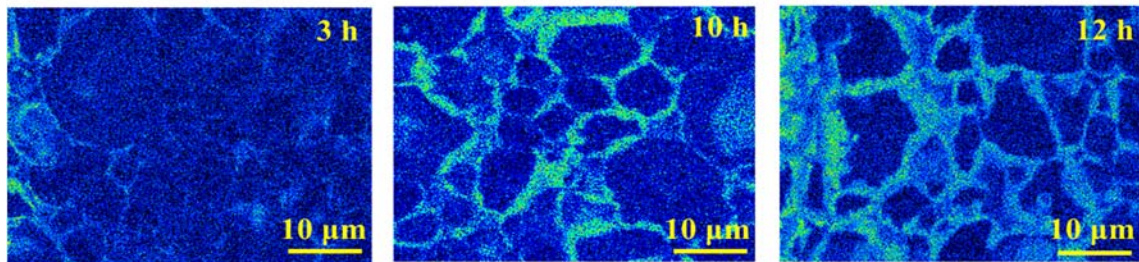


图 2 不同热扩渗时间磁体表面的 Dy 元素的 EPMA 图像; (a) 3 h; (b) 10 h; (c) 12 h

3 结 论

1) 自制新型 DyF_3 涂料具有速干、附着力好和涂覆均匀的特点，有效的改善了热扩渗工艺的稳定性，克服了传统涂料的不足。在热扩渗工艺($920^\circ\text{C}\times 10\text{ h}$)，磁体的矫顽力从 1240 kA/m 提高到了 1710.2 kA/m ，增幅为 37.9% ，剩磁和磁能积没有明显变化，获得了最佳的综合性能。

2) 揭示了 Dy 元素热扩渗过程。热扩渗初期 Dy 元素沿着晶界向磁体内部扩渗，随着热扩渗时间的延长，Dy 元素在主相晶粒边缘形成了一层较薄的富 Dy 壳层，在最佳热扩渗时间下，富 Dy 壳层变得更加均匀一致，当热扩渗时间较长时，Dy 元素向主相晶粒内部扩渗，富 Dy 层增厚，导致磁体的磁性能降低。

3) 磁体热扩渗后，磁体矫顽力提高的机理是 Dy 元素沿着磁体晶界扩渗，在主相晶粒周围形成了磁各向异性场更高 $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的富 Dy 壳层，抑制反磁化畴的形核。另一方面，由于 Dy 元素置换出主相晶粒内大量 Nd 元素，使得晶界富 Nd 相变得更加连续、清晰，从而减弱了主相晶粒的去磁耦合。因此，均匀一致富 Dy 壳层的微观结构和连续、清晰的晶界富 Nd 相是获得高性能磁体关键。