

# Effect of Dy Diffusion on Magnetic Properties in Nd-Fe-B Sintered Magnet

Xifeng Zhang

Magco Technology Co. Ltd., Zibo Shandong  
Email: zhangxifeng@magcotech.com

Received: Oct. 31<sup>st</sup>, 2018; accepted: Nov. 16<sup>th</sup>, 2018; published: Nov. 23<sup>rd</sup>, 2018

## Abstract

Nd-Fe-B is required to maintain stable performance in high temperature. In order to prevent thermal demagnetization, an extremely high coercivity of the magnet is required. Grain boundary diffusion could remarkably enhance the coercivity with little consumption of heavy rare earth, but hardly decrease the remanence. In the present work, Dy is diffused into the magnet with the nominal composition of  $\text{Nd}_{31.6}\text{DyAl}_{0.1}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}$  via vapor sorption method, and the coercivity is increased by 3.94 kOe whilst Dy is merely increased by 0.33 wt.%. The EPMA Dy mapping images show Dy is highly concentrated in intergranular phase. Further analysis shows that, Dy diffusion increased the anisotropic field by 6.01 kOe, which is the main driving force of coercivity enhancement.

## Keywords

Sintered Nd-Fe-B, Grain Boundary Diffusion, Anisotropy Field

# 镝扩散对烧结钕铁硼的磁性能影响研究

仇喜峰

爱科科技有限公司, 山东 淄博  
Email: zhangxifeng@magcotech.com

收稿日期: 2018年10月31日; 录用日期: 2018年11月16日; 发布日期: 2018年11月23日

## 摘要

烧结钕铁硼磁体需要在高温环境下工作, 若要避免高温热退磁, 则磁体需要具备极高的矫顽力。晶界扩散技术能用少量重稀土大幅增加矫顽力而剩磁基本不变。本研究对 $\text{Nd}_{31.6}\text{DyAl}_{0.1}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}$ 磁体进行Dy蒸镀扩散, 仅用0.33wt.%的Dy增加量使磁体矫顽力提高3.94 kOe。EPMA分析显示, 磁体内部晶界相显著富

集Dy元素。各向异性场分析结果显示，Dy扩散使磁体各向异性场提高了6.01 kOe，这是磁体矫顽力提高的主要原因。

## 关键词

烧结钕铁硼，晶界扩散，各向异性场

Copyright © 2018 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

烧结钕铁硼因其优异的磁性能广泛应用于汽车、消费电子、工业电机、绿色能源等领域之中。但是钕铁硼磁体在部分电机中的工作温度高达 200℃，磁体需要避免高温所致的热退磁现象[1]。为了避免高温热退磁，磁体需要具备较高的室温矫顽力，而提高矫顽力最常用的方法是在磁体制备中添加大量 Dy、Tb 等元素，因为  $Dy_2Fe_{14}B$  或  $Tb_2Fe_{14}B$  的各向异性场远高于  $Nd_2Fe_{14}B$  [2] [3]。但是这种方法会使磁体的剩磁和磁能积大幅下降，同时还导致原材料成本大幅升高。

最近出现的晶界扩散技术有效避免了上述弊端，成为稀土永磁研究领域的热点。晶界扩散技术是指当 NdFeB 烧结磁体的表面附有 Dy/Tb 等重稀土元素的合金粉或化合物，并在适宜的温度加热时，磁体表面的 Dy/Tb 会穿过烧结体的晶界进入烧结体内部，从晶界向主相  $Nd_2Fe_{14}B$  内部扩散，从而提高磁体矫顽力，剩磁降低较少的技术。该技术能使 Dy、Tb 等重稀土元素从磁体表面向内部扩散并沿在各个  $Nd_2Fe_{14}B$  主相晶粒外围形成重稀土富集的壳层，从而达到了既能有效抑制反磁化核的形成又能避免重稀土过度进入主相，最终使经过扩散后磁体的矫顽力大幅提高的同时剩磁基本不变，而整个过程中所使用的重稀土含量还能大幅节省。目前人们已通过蒸镀、溅射、涂覆、填埋等不同的重稀土扩散方法，且均达到了明显的性能改善效果[4] [5] [6]。虽然晶界扩散相关相关的研究已广泛展开，但大部分关注点放在了扩散源合金成分、扩散温度时间等工艺侧面，而扩散对磁性能的影响及其机理分析研究相对较少。本文主要通过蒸镀法对钕铁硼磁体进行 Dy 扩散处理，并分析扩散前后磁体的各向异性场，尝试从机理层面解释扩散法对磁性能的影响。

## 2. 实验方法

本研究中所用磁体样品在爱科科技有限公司生产线上制备，名义成分为  $Nd_{31.6}DyAl_{0.1}Fe_{bal}B$ ，对应的样品尺寸为  $15 \times 12 \times 3$  mm。本研究中以蒸镀的方式对样品进行 Dy 扩散，扩散温度为  $800^\circ C \sim 1000^\circ C$ ，冷却后在  $550^\circ C \sim 650^\circ C$  温度下进行回火热处理。进行扩散处理前、后的样品磁性能由 PFM14 型的脉冲场磁测系统测得；处理前、后的磁体 Dy 含量用 ICP (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer IRIS Intrepid)测得；磁体中微观 Dy 元素分布由日本岛津 EPMA-1720 型电子探针显微镜表征。此外，本研究还使用综合物理性能测量系统(PPMS)测量磁体的难、易轴磁化曲线并推算各向异性场。所用样品尺寸为  $3 \times 3 \times 3$  mm，测量中曲线需进行退磁因子修正。

## 3. 结果与讨论

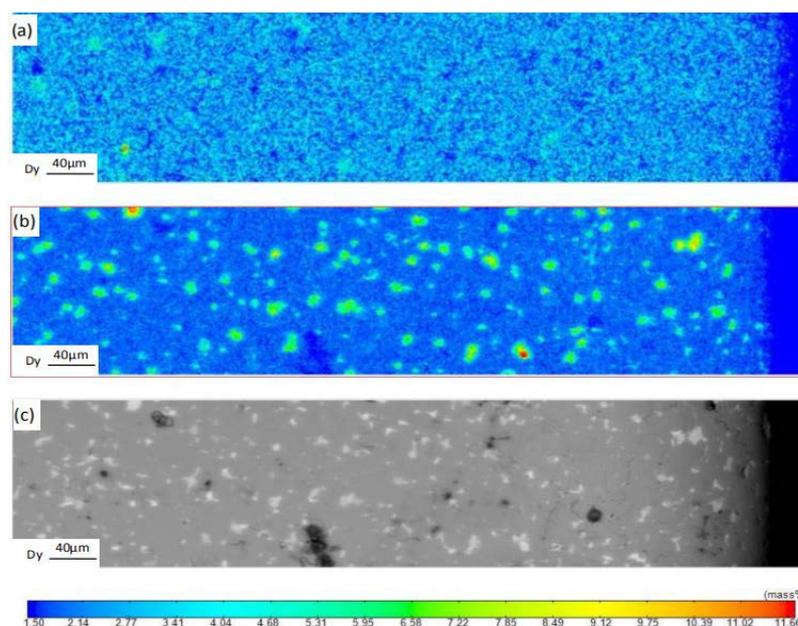
表 1 显示了经过 Dy 扩散前、后的磁性能及 Dy 含量变化。从表中数据可知，经过扩散处理后磁体的

剩磁、矫顽力和 Dy 含量分别从 13.35 kGs、16.59 kOe 和 1.01 wt.% 变化为 13.20 kGs、20.53 kOe 和 1.39 wt.%, 其中磁体的矫顽力和 Dy 含量分别增加了 3.94 kOe 和 0.38 wt.%. 按照传统合金化方法添加 Dy 元素的经验而言, 每添加 1 wt.% Dy 元素时仅仅增加约 1 kOe 左右, 但是本研究中使用扩散的方式处理后仅使用微量 Dy 就使矫顽力显著提高, 而在矫顽力提高的过程中剩磁下降幅度非常小, 再次验证扩散处理在矫顽力提高和重稀土节省方面的重要作用。

**Table 1.** Magnetic properties before and after grain boundary diffusion  
**表 1.** 晶界扩散前后磁性能

样品	$B_r$ (kGs)	$H_{c_j}$ (kOe)	Dy (wt.%)	$\Delta H_{c_j}$ (kOe)	$\Delta Dy$ (wt.%)
扩散前	13.35	16.59	1.01	3.94	0.38
扩散后	13.20	20.53	1.39		

图 1 是采用电子探针显微镜对扩散前、后的样品进行扫描得到的 Dy 元素面分布图, 放大倍率为 300 倍。两幅面分布图的右端对应于样品自由表面, 而 Dy 元素是从样品的右端向左端渗透扩散的。Dy 元素分布扫描覆盖了从表面到 300  $\mu\text{m}$  深度的区域。从图 1(a)中可以看出在没有进行扩散的情况下, 磁体中的 Dy 元素是在整个视场范围内相对均匀分布的, 并没有显示出明显的富集特性。但是从图 1(b)中可以看出, 经过扩散处理后显示出很多高亮度的斑点, 而从图下的颜色标尺可以看出高亮度区域即对应于 Dy 富集区, 说明扩散过程使磁体内部部分区域有明显的 Dy 元素偏聚。进一步将图 1(b)和图 1(c)结合观察发现, 图 1(b)中的所有 Dy 富集区的位置全部对应于背散射图中的晶界相为止, 即扩散处理后 Dy 元素确实是在晶界附近富集的。这进一步说明, 经过扩散后 Dy 元素在晶界附近富集确实能显著增加矫顽力的作用, 而要解释为何 Dy 元素的晶界偏聚能提高矫顽力, 则需要进一步分析烧结钕铁硼矫顽力机理。



**Figure 1.** Distribution of Dy elements before and after diffusion; (a) Before diffusion; (b) After diffusion (c) After diffusion, the same backscatter diagram

**图 1.** 扩散前后的 Dy 元素分布; (a) 扩散前, (b) 扩散后, (c) 扩散后, 相同视场对应背散射图

烧结钕铁硼的矫顽力机制主要有成核理论、热激活理论、钉扎理论和发动场理论等，都是围绕反磁化过程中反磁化畴的形成和长大、以及晶界和缺陷在这个过程中扮演的角色展开论述[7] [8] [9]。形核场理论认为[9]，钕铁硼磁体在被反磁化的过程中首先需要形成一个稳定的反磁化核心，且在后续外界反磁化长的作用下该核心迅速扩展并依次覆盖各个晶粒最终使整个磁体反磁化。

单个  $Nd_2Fe_{14}B$  单畴颗粒中一旦形成稳定的反磁化核心，随后在该晶粒内的反磁化畴的扩展速度非常快而不会受到钉扎阻力，所以形成一个稳定反磁化核心所需的外加场  $H_N$  就应该等同于单畴颗粒的矫顽力。反磁化畴在一个理想的  $Nd_2Fe_{14}B$  单畴颗粒是在该区域本身磁晶各向异性场畴内自身退磁场的共同作用下形成的，所以单畴颗粒的矫顽力就等同于各向异性场  $H_a$  减去自身退磁场  $H_d$ 。

实际烧结钕铁硼是由无数个  $Nd_2Fe_{14}B$  主相晶粒被晶界相围绕组成的结构，因此除了主相各向异性场大小  $H_a$  之外，微观结构的不均匀性也会严重影响磁体矫顽力。H. Kronmüller 等以微磁学方式考虑了具有不均匀结构的铁磁性材料中开始形成反磁化核心时的微观区域磁场环境及微观磁场因素，并以此作为边界条件给出理论公式：

$$H_{cj} = \alpha H_a - N_{eff} M_s \tag{1}$$

式(1)中  $\alpha$  系数与主相边缘的成分结构不均匀区大小、错取向晶粒多少等有关，而  $N_{eff}$  是表示主相边缘附近微观散磁场的因子，与主相晶粒轮廓的平滑程度有关。在烧结钕铁硼磁体中， $Nd_2Fe_{14}B$  主相与晶界相的过渡区域是成分结构不均匀区，当磁体受到反向磁场作用时该区域是最有可能优先成为反磁化形核区域。目前为止的大部分扩散相关研究都认为，渗透进磁体内部的重稀土元素进一步进入  $Nd_2Fe_{14}B$  主相晶粒并把主相中的部分 Nd 去带出来形成  $(Nd, Dy)_2Fe_{14}B$  化合物而提高各向异性场。根据上述形核场矫顽力理论可知，磁体中磁性相固有的磁晶各向异性场是提供磁体矫顽力的根本来源，在此基础上其余微观结构缺陷会造成局部各向异性场降低并进一步产生干扰性的微观散磁场，最终使得实际矫顽力远小于磁晶各向异性场。显然，主相边缘区域的各向异性场一旦提高，主相边缘形成反磁化核所需的外加场必须增加，最终磁体矫顽力也一定有明显提高。

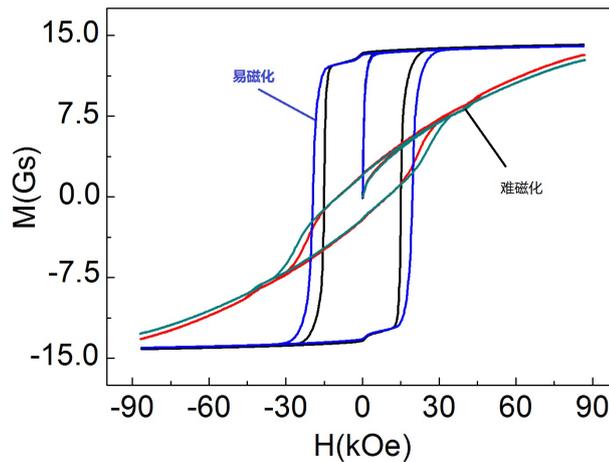


Figure 2. Magnetization curves in different directions before and after diffusion

图 2. 样品扩散前后不同方向磁化曲线

Table 2. Anisotropic field test parameters of the sample

表 2. 样品各向异性场测试参数

样品编号	难轴(kGs)	Ms(kGs)	Ha(kOe)	$\Delta H_a$ (kOe)
扩散前	12.76	14.14	97.28	6.01
扩散后	12.26	14.15	103.29	

上述实验中对含有 1 wt.% Dy 的磁体样品进一步进行 Dy 扩散处理并使样品矫顽力提高 3.3 kOe。电子探针微观表征结果显示, 在已含 Dy 的磁体中进行扩散时会在原本已形成部分(Nd, Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 化合物的主相区域中进一步提高 Dy 浓度。为了进一步分析 Dy 扩散对矫顽力的影响, 我们进一步测量了样品的各向异性场。具体测试方法是, 分别沿着样品的难磁化方向和易磁化方向测试了磁化曲线。在难磁化方向的磁化曲线上选取一点并作了切线, 根据切线斜率推算出其与易磁化方向的曲线的交点, 此交点对应的横坐标即为各向异性场。本次测试的最大外加场为 90 kOe, 所有样品统一选取难磁化方向的曲线上选取 80 kOe 对应点作了切线以便进行比较, 如图 2 所示。虽然该方法测试的是整个磁体样品的各向异性场, 与具体每一个主相晶粒内的各向异性场有所区别, 但是也可以通过扩散前后磁体各向异性场差值, 作为比较不同样品的各向异性场变化的参考值。曲线的各关键交点、切线斜率和据此推算得出的各向异性场值及扩散前后的差值列于表 2。表中显示, 样品在扩散前、后显示的各向异性场分别为 97.28 kOe 和 103.29 kOe, 进行扩散后各向异性场提高了 6.01 kOe。由此可知, 即便在磁体内部只是扩散 0.33 wt.% 的 Dy 元素, 但却主相的各向异性场有显著提高, 这种各向异性场的提高正是磁体矫顽力提高的主要驱动力。需要说明的是, 烧结钕铁硼磁体整体的各向异性场是各个主相晶粒内各向异性场的矢量叠加结果, 但是本文中假设所有晶粒取向方向和形状完全统一, 而此时磁体整体的各向异性场就等同于各晶粒各向异性场。

我们根据上述结果, 对形核场理论公式中的各个参量物理意义, 进行了尝试性计算。由式(1)可知, 磁体的矫顽力与各向异性场之间确实存在线性关系。如果主相晶粒边缘棱角尖锐、形状不规则, 则在这些锐角区域中产生较大的散磁场。如果假设晶界扩散处理过程中, 磁体内部的微观结构特征基本没有变化, 可进一步假设扩散前后的微观结构相关因子  $\alpha$  和  $\beta$  不变。在此假设前提下, 利用上述实测数据进行简单计算。式(1)中代入表 2 中扩散前后的矫顽力以及各向异性场数值, 可以计算出样品中的  $\alpha$  为 0.656,  $\beta$  为 47.23。

#### 4. 结论

本研究通过蒸镀方式对烧结钕铁硼进行 Dy 扩散并对比研究了扩散前后的性能、结构变化, 结果发现:

- 1) Dy 扩散处理使磁体矫顽力提高 3.94 kOe、内部 Dy 含量增加 0.33 wt.%;
- 2) 电子探针 Dy 面分布图显示, 扩散后晶界相区域明显富集高浓度 Dy 元素;
- 3) 进一步分析得知, Dy 扩散使磁体各向异性场提高 6.01 kOe, 这是能显著提高矫顽力的主要原因。

#### 参考文献

- [1] Satoh, H., Akutsu, A., Miyamura, T. and Shinoki, H. (2004) Development of Traction Motor for Fuel Cell Vehicle. *SAE Technical Paper Series* 2004-01-0567, SAE International, Warrendale.
- [2] Sagawa, M., Fujimura, S., Yamamoto, H., Matsuura, Y. and Hiraga, K. (1984) Permanent Magnet Materials Based on the Rare Earth-Iron-Boron Tetragonal Compounds. *IEEE Transactions on Magnetics*, **20**, 1584. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1984.1063214>
- [3] Hirose, S., Yamaguchi, Y., Tokuhara, K., Yamamoto, H., Fujimura, S. and Sagawa, M. (1987) Magnetic Properties of Nd<sub>2</sub>(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>14</sub>B Measured on Single Crystals (M = Al, Cr, Mn and Co). *IEEE Transactions on Magnetics*, **23**, 2120. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1987.1065623>
- [4] Hirota, K., Nakamura, H., Minowa, T. and Honshima, M. (2006) Coercivity Enhancement by the Grain Boundary Diffusion Process to Nd-Fe-B Sintered Magnets. *IEEE Transactions on Magnetics*, **42**, 2909. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2006.879906>
- [5] Li, D., Suzuki, S., Kawasaki, T. and Machida, K. (2008) Grain Interface Modification and Magnetic Properties of Nd-Fe-B Sintered Magnets. *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 7876. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.7876>
- [6] Watanabe, N., Itakura, M., Kuwano, N., Li, D., Suzuki, S. and Machida, K. (2007) Microstructure Analysis of Sintered Nd-Fe-B Magnets Improved by Tb-Vapor Sorption. *Materials Transactions*, **48**, 915. <https://doi.org/10.2320/matertrans.48.915>
- [7] Govird, D. (1990) Experimental Approach to Coercivity Analysis in Hard Magnetic Materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **83**, 183. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(90\)90479-A](https://doi.org/10.1016/0304-8853(90)90479-A)

- [8] 高汝伟, 姜寿亭, 李华, 丘梅影, 郭贻诚. 取向烧结钕铁硼永磁合金反磁化过程及矫顽力机理研究[J]. 物理学报, 1989(38): 439.
- [9] Kronmuller, H. (1987) Theory of Nucleation Fields in Inhomogeneous Ferromagnets. *Physica Status Solidi*, **144**, 385.

**知网检索的两种方式:**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2326-3512, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>  
期刊邮箱: [cmp@hanspub.org](mailto:cmp@hanspub.org)