

# 高密度块状钐铁氮磁体制备的研究进展

尉时通<sup>1</sup>, 郑精武<sup>1</sup>, 李荣耀<sup>1,2</sup>, 卢卓玮<sup>1</sup>, 黄珩<sup>1</sup>, 朱俊辉<sup>1</sup>, 乔梁<sup>1</sup>, 蔡伟<sup>1</sup>,  
陈海波<sup>1,2</sup>, 应耀<sup>1</sup>, 李旺昌<sup>1</sup>, 余靓<sup>1</sup>, 车声雷<sup>1</sup>

(1. 浙江工业大学 材料科学与工程学院 磁电功能材料研究所, 浙江 杭州 310014)

(2. 杭州千石科技有限公司, 浙江 杭州 310000)

**摘 要:** 钐铁氮化合物 ( $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ) 因具有比钕铁硼 ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) 更高的磁晶各向异性场和居里温度值及更少的稀土含量, 成为新型稀土永磁材料研究热点。但是, 由于钐铁氮在 600 °C 左右会分解导致永磁性能消失, 因此常规的高温烧结工艺并不适用于钐铁氮烧结磁体的制备, 现只能将其与高分子材料复合用作塑磁材料, 这就导致  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  的磁学性能无法得到充分发挥。因此, 开发低温成型工艺制备全金属高密度块状磁体是获取高性能钐铁氮磁体的关键。经过 30 多年的努力, 科研人员已开发出多种制备钐铁氮磁体的低温快速成型工艺, 并获得最大磁能积达到 199 kJ/m<sup>3</sup> 的高性能磁体。本研究将从磁体的制备方法出发, 总结当前块状钐铁氮磁体的研究现状及面临的问题, 尤其针对不同成型方法出现矫顽力下降的现象提出分析, 并对其今后的发展做出展望。

**关键词:** 稀土永磁; 钐铁氮; 低温烧结; 矫顽力; 金属粘接

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)06-2264-14

永磁材料作为重要的功能材料, 在社会生活的各个方面都发挥着至关重要的作用。钕铁硼因优异的磁学性能而被称为当代的“磁王”, 是目前应用最广泛的稀土磁性材料, 但是较低的居里温度却使磁体的矫顽力在温度较高时出现剧烈的下降, 严重限制了它在诸如新能源汽车电机等高温领域的应用<sup>[1-2]</sup>。为了改善这一问题, 需要向其中添加低丰度且价格昂贵的重稀土元素镝 (Dy) 和铽 (Tb), 这不仅使钕铁硼磁体的生产成本进一步上涨, 且造成 Dy 和 Tb 的稀土储量远远满足不了其实际应用需求<sup>[2-3]</sup>。因此, 寻找具有较高居里温度、不需要添加重稀土元素且磁学性能优异的新型稀土永磁材料成为磁性材料领域的研究热点。

1990 年, Coey 和 Hong 等<sup>[4]</sup>采用气固反应法将 N 原子引入  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  化合物的间隙中得到了一种理论化学式为  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  的新型间隙化合物, 它具有  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型晶体结构, 有着优良的内禀磁性, 自问世以来一直吸引着研究人员的目光。在内禀特性方面, 钐铁氮化合物与钕铁硼相比, 饱和磁化强度 (1.54 T) 相当, 而磁晶各向异性场 (14 T) 更高且耐腐蚀性能更好。更重要的是, 其居里温度为 470 °C, 远高于钕铁硼材料的 312 °C<sup>[4-5]</sup>, 如果开发得当, 不需要添加其它重稀土元素就可以满足一些高温领域永磁电机的工作温度要求。然而, 作为一

种亚稳态化合物, 钐铁氮在 600 °C 左右会分解为 SmN、 $\alpha\text{-Fe}$  和  $\text{N}_2$ <sup>[6-9]</sup>, 使其烧结磁体的制备变得极其困难, 采用类似于制备烧结钕铁硼的高温烧结工艺 (>1000 °C) 并不适用于钐铁氮烧结磁体的生产, 所以其应用主要集中在注塑磁体方面。然而, 要达到注塑流动性要求, 尼龙或聚苯硫醚等高分子粘接剂需要高含量添加, 这就导致所得注塑磁体的性能远不如初始粉体且也无法发挥钐铁氮高居里温度的优势, 因此制备高密度全金属块状钐铁氮磁体依然是钐铁氮获得高性能并实现广泛应用的关键。由于 Sm-Fe 合金的共晶温度 (720 °C) 高于钐铁氮的分解温度, 所以只能采用类似低温固相烧结的方法来制备钐铁氮磁体<sup>[10]</sup>。目前, 已经发展出多种低温快速成型技术来实现钐铁氮烧结磁体的制备, 如: 爆炸固结法、压缩剪切法、放电等离子体烧结法 (SPS) 和热等静压法 (HIP) 等。不同低温成型技术各有优劣, 但也存在着共性问题, 如: 为提高磁体密度需要较高的成型压力或烧结温度, 时常导致磁体的矫顽力剧烈下降。因此, 如何改进磁体制备工艺, 制得致密度较高、综合磁性能优异的钐铁氮磁体仍然是目前亟需解决的问题。基于以上背景, 本研究将从磁体的制备工艺出发, 论述近年来块状钐铁氮磁体制备的研究现状及进展, 并对其今后的发展做出展望。

收稿日期: 2022-06-11

基金项目: 浙江省公益技术应用研究项目 (LGG22E010010); 国家自然科学基金青年项目 (52101235); 浙江省重点研发计划 (2021C01172); 浙江省教育厅科研项目 (Y202043346)

作者简介: 尉时通, 男, 1998 年生, 硕士生, 浙江工业大学材料科学与工程学院磁电功能材料研究所, 浙江 杭州 310014, E-mail: yushitong1120@163.com

## 1 钕铁氮磁体的低温成型工艺

所谓低温成型工艺,即借助于实验手段获得局部瞬间高能量而整体温度不超过设定值,使相邻粉体之间发生烧结或利用低熔点金属熔融使粉体间相互粘接。而目前有报道的用于块状钕铁氮磁体的低温成型工艺有爆炸固结法、压缩剪切法、热等静压法和放电等离子烧结法等。

### 1.1 爆炸固结法

爆炸固结法是生产高密度块体材料的有效工艺,在高性能金属材料<sup>[11]</sup>、陶瓷材料<sup>[12]</sup>和纳米材料<sup>[13]</sup>等的制备中发挥着至关重要的作用。其主要原理是利用炸药在圆柱形密闭空间中爆炸产生的冲击力,在极短的时间内作用于粉体颗粒,使颗粒在摩擦力的作用下发生局部熔化并相互焊合,最终得到具有较高致密度的粉末冶金烧结体<sup>[14-15]</sup>,其装置示意图如图 1<sup>[16]</sup>所示。作为一种特种烧结技术,爆炸固结法有着许多独特的优点,如:冲击压力高、固结时间短、由爆炸冲击力产生的热能仅分布在粉体颗粒表面等。因此,爆炸固结法是制备处于亚稳态或者具有亚稳结构材料的有效方法<sup>[17]</sup>。

早在 20 世纪 90 年代,就有很多学者将该方法用于钕铁氮磁体的制备中,表 1 列出了不同研究团队使用爆炸固结法制备块状钕铁氮磁体的性能。1993 年,我国中科三环的 Hu 等<sup>[18]</sup>使用爆炸烧结技术成功制得了密度高达  $7.4 \text{ g/cm}^3$  的钕铁氮块状磁体,该磁体具有比环氧树脂粘接磁体更好的方形度和比 Nd-Fe-B 磁体更好的温度稳定性。1995 年,东京工业大学的 Oda 等<sup>[17]</sup>采用装有金属板引发系统的爆炸固结装置,将经

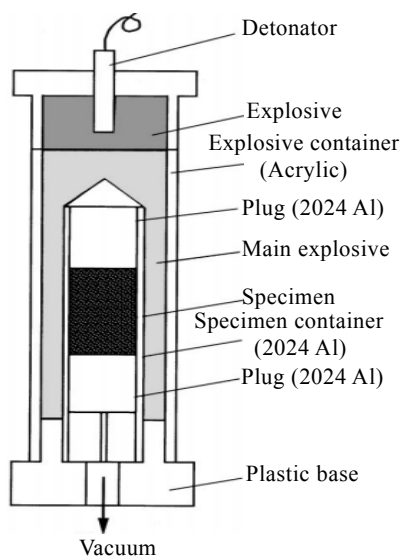


图 1 爆炸固结法装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of explosive consolidation method<sup>[16]</sup>

过 0.55 T 磁场取向、平均孔隙率为 30% 的钕铁氮压坯固结成相对密度为 97% 的高密度磁体。日本熊本大学的 Mashimo 等<sup>[16, 19-20]</sup>也较早地开始了采用爆炸固结法制备钕铁氮磁体的研究,系统探究了冲击条件对磁体密度、化学状态及磁学性能的影响,制得了密度达  $7.47 \text{ g/cm}^3$  的块状钕铁氮磁体,最大磁能积最高可以达到  $113.025 \text{ kJ/m}^3$ 。为解决磁体密度的均匀性问题,熊本大学的 Chiba<sup>[21]</sup>在 1988 年提出利用水作为压力传输介质使爆炸产生的冲击压力均匀传递到金属粉末上的爆炸固结新方法,采用此方法获得的钕铁氮磁体具有较高的致密度,没有裂纹及中心孔洞且最大磁能积也达到了前所未有的  $189.448 \text{ kJ/m}^3$ <sup>[22]</sup>。此外,作者还发现<sup>[23]</sup>,通过在磁粉中加入 Ni、Co 等金属粉末,不需要在粉体中间插入金属杆就可以得到致密度均在 95% 以上的完整磁体。由此可见,爆炸固结法在制备高密度块状钕铁氮磁体方面具有独特优势。

但多项研究发现,爆炸固结法产生的高压在提高磁体密度得同时也会导致磁体矫顽力的下降。如:东京工业大学的 Oda 等<sup>[17]</sup>发现当冲击压力为 28 GPa 时磁体密度达到最大,此时磁体的剩磁为 1.15 T,但内禀矫顽力仅有 288.948 kA/m。关于矫顽力较低的原因,Mashimo 等<sup>[20]</sup>发现,当压力超过 20 GPa 时,过高的冲击压力会使粉体颗粒由于局部温度过高而促进  $\alpha\text{-Fe}$  的生成,导致矫顽力的下降,只有在某一特定的低压区域内,才能使取向压制过的粉体在不需要添加粘接剂的条件下得到孔隙率较低的全密度磁体。

### 1.2 压缩剪切法

2005 年,千叶工业大学的 Saito 等<sup>[24]</sup>首次报道了一种利用剪切应力制备块体材料的成型方法,称作压缩剪切法。该方法的主要原理是通过移动垂直于轴向压力方向的底部钢板将剪切压应力施加到生坯上,使粉体颗粒在切应力作用下发生移动和相互摩擦,进而使颗粒之间的孔洞和缝隙被填充,最终得到高密度的薄片状试样,其装置的示意图如图 2a 所示。

此方法在最初被用于烧结 Nd-Fe-B 磁体的制备<sup>[24-25]</sup>,而千叶工业大学的 Takeishi 等<sup>[26]</sup>在后续的研究中发现:压缩剪切法可以使粉体颗粒被细化到纳米级别,所得样品由超细晶粒组成,具有择优取向且强度较高。由此,Saito 等<sup>[27-30]</sup>便将该方法应用于钕铁氮磁体的制备中,制得了表面光滑、具有金属光泽、无明显孔隙或裂纹且密度较高的各向异性薄片状磁体,其外形示意图如图 2b<sup>[31]</sup>所示。

系统整理 Saito 团队利用压缩剪切法制备  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  磁体的研究进展,其性能变化情况如图 3 所示。随着剪切应力的大小以及磁场取向工艺的逐渐



表 1 不同团队使用爆炸固结法制得钕铁氮磁体的性能

Table 1 Performance of Sm-Fe-N magnets fabricated by different teams through explosive consolidation method								
Author	Year	Particle size/ $\mu\text{m}$	Pressure/ GPa	$H_{\text{cj}}/\times 79.6$ $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	$B_{\text{r}}/\times 0.1\text{ T}$	$(BH)_{\text{max}}/\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Others
Hu <sup>[18]</sup>	1993	3-5	-	5.67	8.3	88	6.50	-
Oda <sup>[17]</sup>	1995	10	28	3.63	11.5	84	7.65	-
Mashimo <sup>[16,19-20]</sup>	1996	3.5	12.8	2.50	11.4	134.4	-	-
	1999	3.3	14.6	5.70	11.4	175.2	-	-
	2000	3.3	16	-	10.9	180	7.47	-
	2004	2	-	-	-	190	-	-
Chiba <sup>[22-23]</sup>	2007	1-5	-	-	-	130	>7.29	Sm-Fe-N-5%Ni
	2007	1-5	-	-	-	140	>7.29	Sm-Fe-N-30%Co
	2007	1-5	-	-	-	190	>7.29	Sm-Fe-N

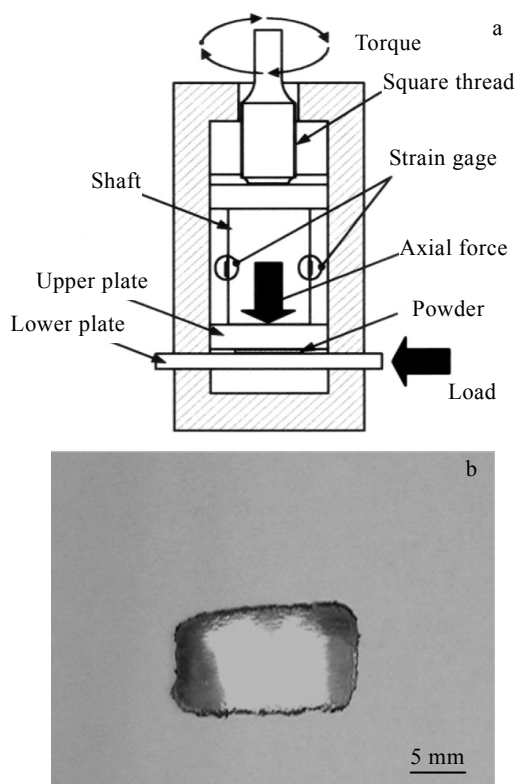


图 2 压缩剪切法的原理示意图和所得 Sm-Fe-N 磁体外形图  
Fig.2 Schematic diagram of compression shearing method (a)<sup>[24]</sup> and resultant external appearance of Sm-Fe-N magnet (b)<sup>[31]</sup>

完善，采用压缩剪切法所得磁体的剩磁在不断提高的同时矫顽力也基本稳定在 875.6 kA/m 左右。压缩剪切时，由于粉体颗粒在间隙闭合过程中产生的热量并不会导致钕铁氮热分解，能保持钕铁氮的相结构，因而所得磁体有着较高的矫顽力。而剩磁的逐渐提高则在很大程度上与磁体密度和磁取向程度有关，剪切应力的存在可以使磁体内部的孔洞和颗粒之间的间隙

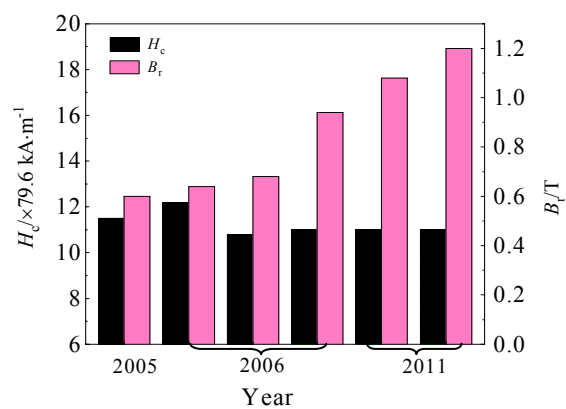


图 3 Saito 团队利用压缩剪切法制得磁体的性能变化情况  
Fig.3 Magnetic performance change of Sm-Fe-N magnets fabricated by Saito's group using compression shearing method

被填充，所以采用该方法得到的磁体相对密度可以基本保持在 87% 以上。具体性能方面，经过 2 T 磁场取向的粉体在 877 MPa 的剪切应力作用后，磁体的密度、矫顽力和最大磁能积分别可以达到 7.31 g/cm<sup>3</sup>、875.6 kA/m 和 165.568 kJ/m<sup>3</sup> [32]。

为了进一步提高磁体的性能，得到具有更高磁能积的磁体，Saito 等<sup>[31]</sup>对实验装置进行了改进：将下部的硬质钢板换成碳化钨（WC）板。与硬质钢板相比，碳化钨是一种非磁性材料且有着更高的硬度，因而所得磁体的磁取向程度更高且密度更大。在相同的试验条件下，采用 WC 板所得磁体的密度可以达到 7.44 g/cm<sup>3</sup>，最大磁能积则达到了 226.86 kJ/m<sup>3</sup>，这是目前文献所报道的全金属 Sm-Fe-N 磁体磁能积的最高值。因此该方法在室温下就能制得高矫顽力和高最大磁能积的全金属钕铁氮磁体。然而，仅可以实现薄片状磁体的制备却限制了该方法的应用，因此需要寻找

其他低温烧结技术来满足大尺寸、性能优异块状钕铁氮磁体的制备需求。

### 1.3 热等静压烧结(HIP)

热等静压烧结是粉末制品在高温下受到各个方向均等压力的作用达到烧结致密化的一种粉体材料制备工艺。通常以惰性气体或固体颗粒等作为压力传输介质,在工件的各个方向传递压力,克服普通热压烧结过程中受力不均匀的现象,减少局部孔隙,防止晶粒长大,提高产品性能<sup>[33-36]</sup>,对于异形件产品的烧结致密化具有显著优势,其作用原理如图4<sup>[37]</sup>所示。

因热等静压工艺可在较低的温度条件下达到粉体材料致密化的效果,因此将其应用于块状钕铁氮磁体制备也是不错的选择。1993年,德国的 Handstein 等<sup>[38]</sup>在探究了热等静压法对块状钕铁氮磁体密度、剩磁以及矫顽力的影响后发现,在压力的作用下,随着 Zn 含量的增加,磁体的密度可以提高 12%,但是由于热等静压过程中主相的分解以及产生的软磁相  $\alpha$ -Fe 降低了钕铁氮的形核场,所得磁体的剩磁和矫顽力并不是很高。2003年,东京理科大学的 Ito<sup>[39]</sup>使用热等静压法制备了致密度达 90%的 Zn 粘接钕铁氮磁体。其中, Zn 添加量为 5%(质量分数)的钕铁氮粗粉经过 5 h 球磨后,采用 HIP 可以得到最大磁能积为  $167.16 \text{ kJ/m}^3$  的磁体,这个值与当时采用爆炸固结法制备磁体的磁能积相当且产品不受磁体体积的制约。

然而,由于 HIP 过程中升温-保温-降温的时间周期长,该周期内受到的大压力下会使钕铁氮分解的热力学趋势增大。当磁粉含锌时,会使 Zn 完全转化为 Zn-Fe 相而造成磁体磁化强度的严重下降。此外,在热等静压前,需要将预先干燥过的 Sm-Fe-N 毛坯真空封装于金属(如 Al)胶束中,毛坯除湿不充分会导致 Sm-Fe-N 高温分解生成氨气,同时,胶束的制备相对复杂<sup>[33-34]</sup>,胶束内的真空度也对磁体密度影响较大,因而关于热等静压制备钕铁氮磁体的报道便逐渐减少。

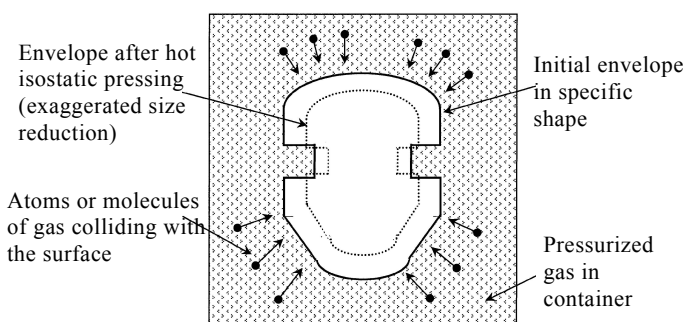


图4 热等静压作用原理示意图

Fig.4 Schematic diagram of the principle of hot isostatic pressing<sup>[37]</sup>

### 1.4 放电等离子体烧结(SPS)

放电等离子体烧结,又称等离子体活化烧结或脉冲电流辅助烧结,其主要原理是利用脉冲电流通过电极时产生的等离子体使粉体颗粒活化,在颗粒表面产生局部高温并熔融的同时向其施加压力以达到粉体快速致密化的效果<sup>[40-43]</sup>。目前,该技术已被广泛应用于纳米、陶瓷、磁性和功能梯度等材料的制备<sup>[44]</sup>,其装置示意图如图5<sup>[44]</sup>所示。作为一种特种烧结技术,放电等离子体烧结可以在加压的同时在极短的时间内产生巨大的局部能量,在大幅降低整体材料烧结温度的同时获得性能优异的烧结体,所以该方法或许是实现块状钕铁氮磁体低温烧结的最有效的方法。

目前,已有多家研究机构报道了用 SPS 法制备块状钕铁氮磁体的研究成果。北京工业大学的 Zhang 等<sup>[45]</sup>在 2007 年就报道了放电等离子体烧结时烧结压力、烧结温度和升温速率对  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  磁体磁学性能和晶体结构的影响。随后,日本千葉工业大学的 Saito<sup>[46]</sup>、日本产业技术综合研究所(AIST)的 Takagi<sup>[47]</sup>和东北大学的 Matsuura<sup>[48-51]</sup>等也先后开始了 SPS 方法制备块状钕铁氮磁体的系列研究。烧结温度和烧结压力是 SPS 方法的 2 个重要工艺控制参数,在采用此方法对钕铁氮粉末进行烧结时,所得磁体的密度和剩磁基本上随烧结压力和烧结温度的提高而逐渐增大,但矫顽力却由于钕铁氮的高温分解而逐渐减小,其结果如图6<sup>[45]</sup>所示。Saito<sup>[52]</sup>发现,相对于粒径较小(平均粒径  $3 \mu\text{m}$ )的  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型粉体而言,颗粒粗大(平均粒径  $10 \mu\text{m}$ )的  $\text{TbCu}_7$  型磁粉在烧结时有着更高的温度稳定性。此外,非磁性相 Zn 的加入虽然可以大幅降低主相的分解程度,提高磁体的矫顽力,但却导致磁体的剩磁较

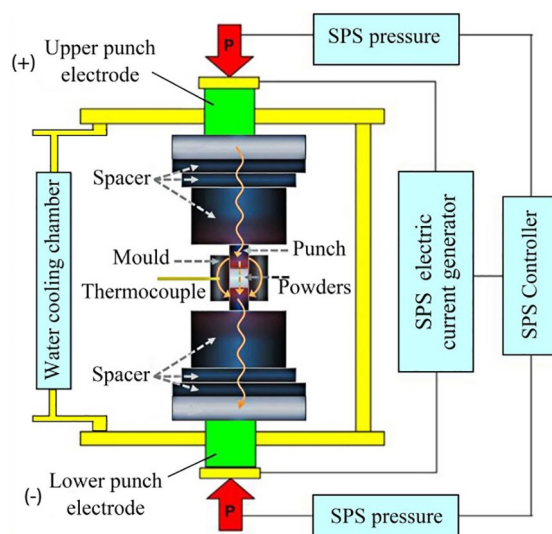


图5 放电等离子体烧结装置示意图

Fig.5 Schematic diagram of spark plasma sintering<sup>[44]</sup>

低, 如: 在 450 °C 下对含有 10% Zn 的磁粉烧结时, 虽然磁体矫顽力可以达到与原始粉体相当的 915.4 kA/m, 但其剩磁仅为 0.4 T 左右<sup>[46]</sup>。此外, SPS 烧结前毛坯的初始密度也会影响最终磁体的密度, Takagi 等<sup>[47]</sup>通过烧结前对粉体在 1.5 GPa 下进行 100 次的循环压制, 使烧结后磁体的相对密度提升至 92.4%, 最大磁能积达到 128.952 kJ/m<sup>3</sup>。

针对磁性材料性能要求特点, 对传统 SPS 设备的改进是提高钕铁氮磁体性能的重要手段。如针对传统放电等离子体烧结时单轴压力的施加会不可避免地造成粉体磁取向程度破坏的问题, Saito 等<sup>[53]</sup>提出在烧结模具中加入有着高居里温度的 Sm-Co 永磁体, 使粉体可以在烧结的同时受到外加磁场的作用, 进而提高磁体的取向度, 这种改进后的 SPS 技术被称为磁场辅助放电等离子体烧结技术, 其装置示意图如图 7a 所示。

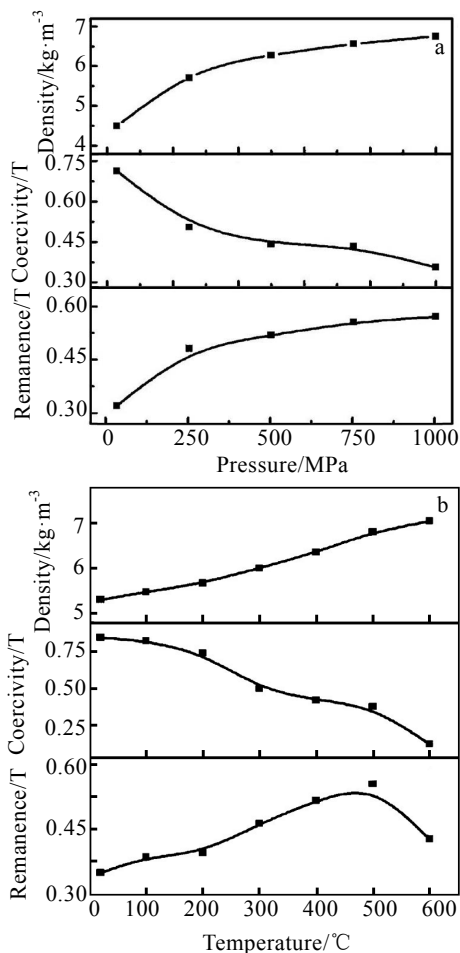


图 6 500 °C 下压力变化和 1 GPa 下温度变化对钕铁氮磁体性能的影响

Fig.6 Influences of different sintering pressures at 500 °C (a) and different sintering temperatures under 1 GPa on magnetic properties of Sm-Fe-N magnets (b)<sup>[45]</sup>

采用此方法制备的 Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 磁体密度在 7.0 g/cm<sup>3</sup> 以上且具有更高的磁取向程度, 在 100 MPa, 450 °C 条件下, 对含有 5% Zn 的磁粉进行烧结时, 磁体的剩磁和最大磁能积可以达到 0.98 T 和 157.21 kJ/m<sup>3</sup>, 而在相同条件下采用常规的 SPS 技术对磁场取向过的毛坯烧结时, 磁体的剩磁和最大磁能积仅为 0.84 T 和 119.4 kJ/m<sup>3</sup><sup>[54]</sup>。

而为了进一步提高烧结磁体的密度, Saito 等<sup>[55]</sup>提出了动态压缩放电等离子烧结技术 (SPS-DC), 其与传统 SPS 烧结装置的对比如图 7b 所示。与传统 SPS 方法施加静态压力所不同的是, SPS-DC 在烧结时施加的动态压力可以使粉体颗粒发生移动从而填充颗粒之间的孔洞, 达到提高磁体密度的效果。因此, 该方法可以在更低温度下 (300 °C) 实现 TbCu<sub>7</sub> 型磁体的成型且所得磁体的密度均可达到理论密度的 90% 以上。

作为永磁材料的重要性能参数, 矫顽力的高低反映着磁体抵抗外界磁场干扰的能力。但在 SPS 技术制

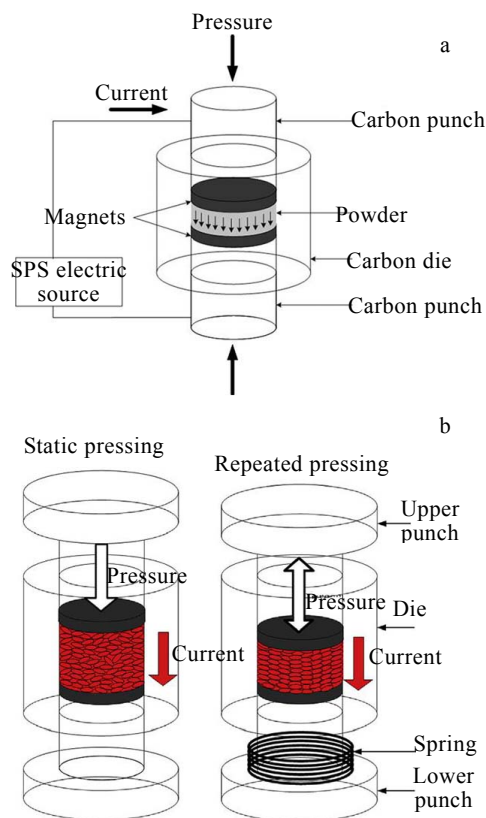


图 7 磁场辅助 SPS 技术装置示意图及传统 SPS 与 SPS-DC 的装置对比图

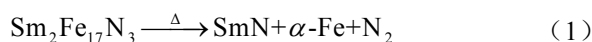
Fig.7 Schematic diagram of magnetic-field-assisted spark plasma sintering (a)<sup>[53]</sup> and comparison between conventional SPS method and SPS-DC method (b)<sup>[55]</sup>



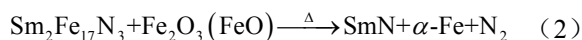
备块状钐铁氮磁体的系列研究报道中, 多次提到烧结过程中矫顽力会发生剧烈的下降。顺磁性  $\alpha$ -Fe 相的生成而导致磁体矫顽力下降的理论已形成共识, 但针对  $\alpha$ -Fe 相的析出机制却有不同的认识。

Liu 等<sup>[56]</sup>对  $R_2Fe_{17}N_{2.7}$  ( $R=Ce, Pr, Sm, \dots$ ) 化合物的磁学性能和分解行为研究后认为:  $Sm-Fe-N$  相在任何温度下都不是热力学稳定状态。这就是说  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右的分解温度并不是热力学定义的相变点, 而仅仅是反应速率变得足够高的温度区域, 在某些情况下由于化学状态的变化导致颗粒局部活化能降低, 就会产生即使没有达到  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  也会发生分解的现象<sup>[57]</sup>。

因此最开始被普遍接受的理论是  $\alpha$ -Fe 由钐铁氮的受热分解产生, 即发生如式(1)所示的分解反应<sup>[58]</sup>。



但是, 日本产业技术综合研究所的 Takagi 等<sup>[59]</sup>通过对退火前后磁粉的 XPS 对比分析发现, 退火后粉体表面氧化层中  $Sm_2O_3$  含量的逐渐增加,  $Fe_2O_3$  和  $FeO$  的含量却在不断减少并伴随有  $\alpha$ -Fe 的出现, 在烧结磁体的 TEM 观察中发现了颗粒界面处存在着厚度为几十纳米的  $\alpha$ -Fe 相薄层。由此, 他们提出  $\alpha$ -Fe 相生成的不同观点, 认为  $\alpha$ -Fe 是由钐铁氮磁粉表面铁的氧化物在一定温度下与钐铁氮主相发生氧化还原反应而产生, 反应如式(2), 并提出如图 8 所示的氧化还原反应模型。



随后, Nakayama 等<sup>[60]</sup>对退火前后磁粉的 TEM 观察也认为: 这种具有纳米结构的铁相薄层有着较高的

晶体学对称性, 因而有着比  $Sm_2Fe_{17}N_3$  更小的磁晶各向异性场, 当反向磁场作用于磁体时可以作为反向磁畴的形核点, 使矫顽力在低于分解温度的情况下发生明显下降。当粉体暴露于空气中时, 磁粉表面便会产生一层氧化层, 粉体颗粒中 95% 的 O 都集中在这一区域<sup>[61]</sup>。因此, 由式(2)可知, 即使颗粒表面发生轻微的氧化, 在低温烧结时也会因为产生大量的软磁相  $\alpha$ -Fe 而造成磁体矫顽力的剧烈下降。

为此, Soda 和 Tagaki 等<sup>[62]</sup>采用非常严苛的实验条件, 利用低氧的气流磨工艺对粗粉进行破碎且在后续过程中尽可能避免粉体氧化, 制得的磁体在烧结界面处没有观察到氧化层的形成且所获磁体也没有出现矫顽力恶化现象, 较好地保留了原始磁粉的矫顽力, 这一试验结果便印证了 Takagi 的观点。同时, Yamaguchi 等<sup>[57]</sup>通过 XPS 技术分别对  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理后低氧与已经氧化的钐铁氮粉末的价电子结构分析也发现, 被氧化的钐铁氮粉末在热处理后颗粒表面铁的氧化物全部被消耗, 出现了 0 价 Fe 的谱峰, 而低氧的粉末在热处理前后价电子结构并未发生变化, 结果如图 9<sup>[57]</sup>所示。这就进一步证明了铁的氧化物是作为反应物参与与氧化还原反应中, 造成磁体矫顽力的下降, 证明了 Takagi 观点的正确性。

基于以上研究成果, Takagi 等<sup>[10]</sup>在 2020 年通过低氧的粉末冶金过程, 采用电压电流烧结系统成功制备了矫顽力与原始磁粉相当, 最大磁能积为  $191.04\text{ kJ/m}^3$  的高性能钐铁氮块体, 其制备流程图如图 10<sup>[2]</sup>所示。

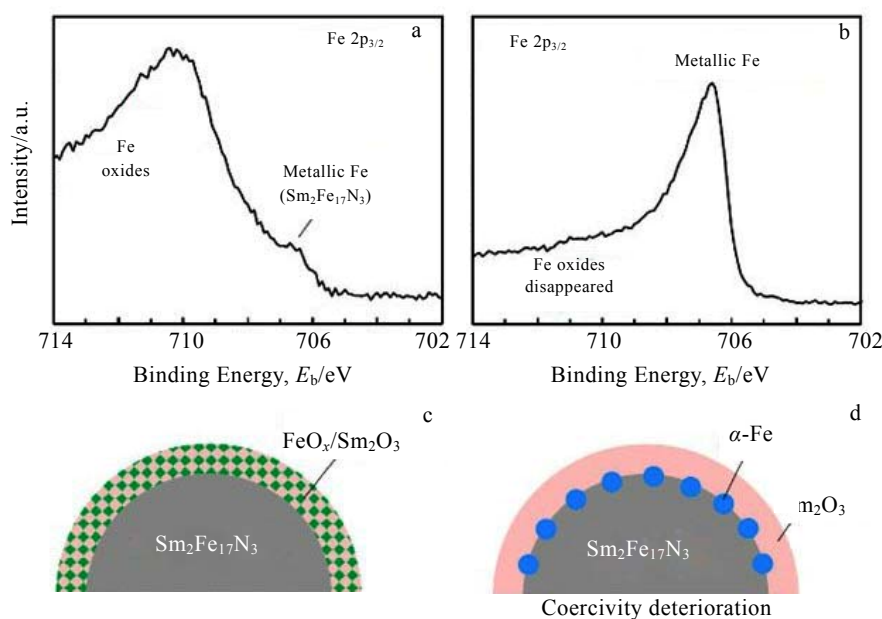


图 8 退火前后  $Sm-Fe-N$  磁粉的 XPS 谱及氧化还原反应模型

Fig.8 XPS spectra (a, b) and oxidation-reduction reaction models (c, d) of  $Sm-Fe-N$  magnetic powder before (a, c) and after (b, d) annealing<sup>[59]</sup>

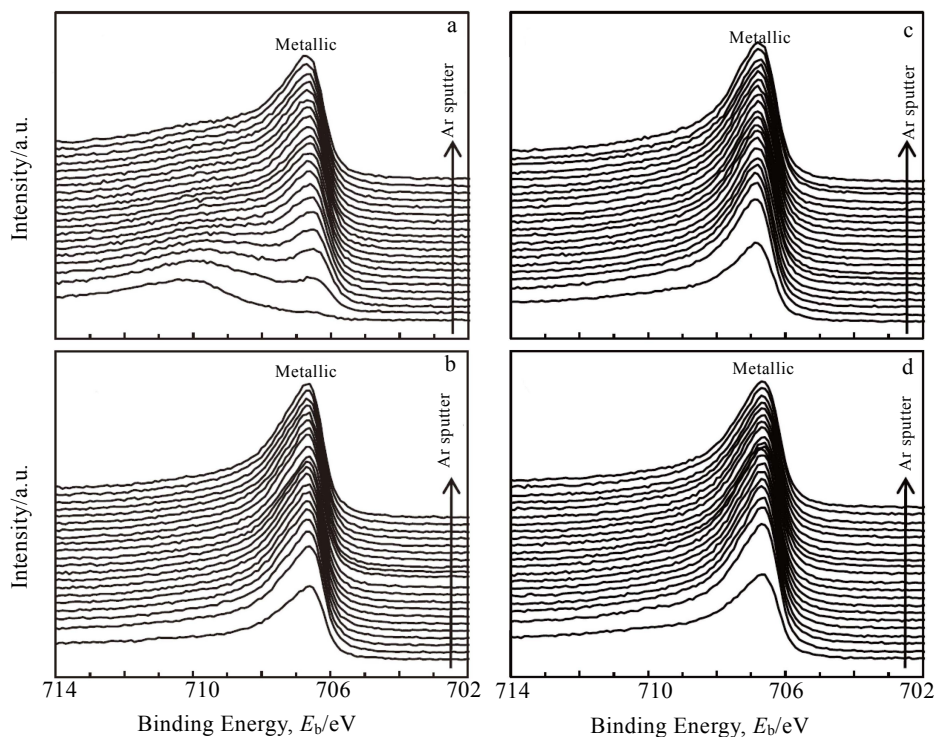


图 9 氧化与低氧  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粉末热处理前后  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  光电子能谱变化示意图

Fig.9  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  photoelectron spectra of oxidized (a, b) and low-oxygen (c, d)  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  powder before (a, c) and after (b, d) heat treatment<sup>[57]</sup>

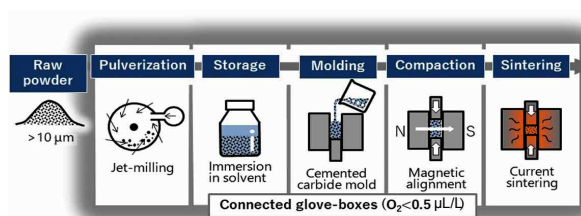


图 10 低氧的粉末冶金过程流程图

Fig.10 Schematic diagram of low oxygen powder metallurgy process<sup>[2]</sup>

然而, 采用低氧工艺所得磁体的矫顽力虽然与原始磁粉相当, 但剩磁却低于粉体的饱和磁化强度, 使磁体的最大磁能积远小于原始粉体 ( $310.44 \text{ kJ/m}^3$ )<sup>[10]</sup>。关于出现这种问题的原因, Hosokawa 等<sup>[63]</sup>研究发现, 粗粉在进行低氧气流磨的过程中, 由于粉体颗粒之间的剧烈碰撞, 在颗粒表面会形成大量取向任意的纳米晶区, 这些纳米晶区因很难被外加磁场取向而大大影响了粉体的磁取向程度, 造成磁体的剩磁低于粉体饱和磁化强度的结果, 纳米晶区在磁场取向时的作用示意图如图 11<sup>[63]</sup>所示。从这个角度来看, 直接获得具有

低氧含量的近球形超细  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粉体是提高磁取向程度, 制得综合性能优异钕铁氮磁体的关键<sup>[64-67]</sup>。

### 1.5 其他方法

为了制备出具有商业价值的高性能钕铁氮磁体, 除了以上方法外, 研究人员还在积极探索钕铁氮磁体制备的新方法。

增材制造 (AM) 技术因有着原料利用率高、可以实现材料的净终成型、所得工件性能优异等特点<sup>[68]</sup>, 被应用于 Nd-Fe-B 及其复合磁体的制备<sup>[69-75]</sup>, 而关于钕铁氮磁体的制备则相对较少。因此, 在 2019 年, Engeroff 等<sup>[76]</sup>以  $\text{SmFe}_7\text{N}_x$  和 PA-12 混合粉体为原材料, 采用增材制造技术制备了各向同性 Sm-Fe-N 粘接磁体。由于增材制造时无法对样品施加压力, 制得的磁体密度较低且存在着大量孔洞, 因而磁体剩磁仅为 0.3 T。虽然经过冷等静压后磁体的剩磁和矫顽力均有了不同程度的提升, 但孔洞的存在仍然使磁体性能低下。

由于可以在晶体结构中产生高密度的位错, 制备具有纳米结构的块体材料, 高压扭转变形 (HPT) 也被应用到钕铁氮磁体的制备中。Shchetin 等<sup>[77]</sup>在 2019 年采用此方法在室温, 6 GPa 的压力下制备了厚度为 0.5 mm 的  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  片状磁体。经过多次的高压扭转变形,

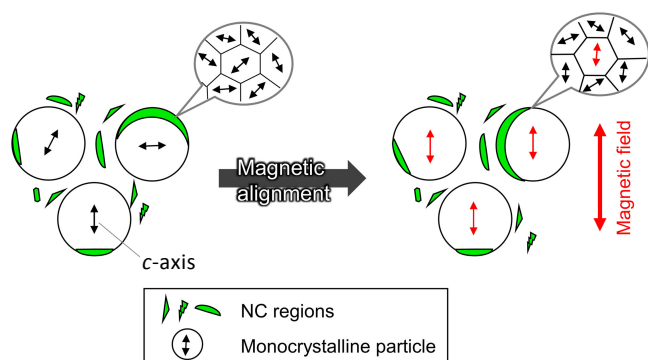


图 11 纳米晶区在磁场取向时的作用示意图

Fig.11 Schematic diagram of the role of NC regions in magnetic alignment<sup>[63]</sup>

原先几十微米的粗粉可以被细化至几百纳米,且随着扭转次数的增多,磁体的饱和磁化强度和剩磁也在逐渐上升。然而,该过程虽然可以在室温下进行,但高压也会导致钕铁氮主相的分解且分解程度随着扭转次数的增加而增加,造成磁体矫顽力显著下降。

此外,虽然通过低氧的粉末冶金过程制得了高性能( $(BH)_{\max}=191.04 \text{ kJ/m}^3$ )的块状钕铁氮磁体,但是受制于烧结温度,致密度始终是制约磁体性能进一步提升的主要因素。为了设法提高磁体的密度并适应实际生产的需要,Hosokawa等<sup>[78]</sup>通过对粉体轧制工艺进行改进,制得了性能较高的各向异性钕铁氮磁体。试验过程中发现,即使发生剧烈的塑性变形,经过提前

取向的粉末在轧制时也会保持原有的取向度;粉体在  $200^\circ\text{C}$  下轧制时,可以得到最大磁能积为  $122.584 \text{ kJ/m}^3$  的片状磁体,但是制得的磁体仍然很脆且密度还不够高,因此该方法还有很多优化的空间。采用改进过的粉体轧制工艺制备各向异性钕铁氮磁体的试验流程及所得磁体外形如图 12<sup>[78]</sup>所示。

## 2 低熔点金属粘接剂辅助成型

由于低温烧结时无法形成类似于烧结钕铁硼的低熔点富钕晶界相,使上述方法所得 Sm-Fe-N 烧结磁体的密度和性能总是差强人意。因此,采用低熔点金属作粘接剂并将其与低温成型工艺相结合制备高密度的全金属块状磁体是发挥 Sm-Fe-N 磁学性能优势的重要手段。目前,已有多种低熔点金属及合金被报道用于全金属钕铁氮磁体的制备。

### 2.1 金属 Zn 粘接

早在 1991 年,Otani等<sup>[79]</sup>就研究了低熔点金属 Zn、Bi、Sn、Al 对钕铁氮磁体性能的增强作用,其中 Zn 的作用最为明显,在采用 15%(体积分数)的 Zn 做粘接剂时,磁体矫顽力可由原来的  $79.6 \text{ kA/m}$  提高至  $875.6 \text{ kA/m}$ ,最大磁能积可以达到  $83.58 \text{ kJ/m}^3$ 。1992 年,Kuhrt等<sup>[80]</sup>在  $425^\circ\text{C}$ 、 $270 \text{ MPa}$  下对钕铁氮和 20% Zn(质量分数)的混合粉末进行单向压制后,得到了矫顽力为  $3470.56 \text{ kA/m}$ ,相对密度达 80%的各向同性 Zn 粘接磁体。1993 年,Rodewald等<sup>[81]</sup>对 Zn 粘接钕铁氮磁体的显微结构及磁体性能研究后发现,磁体的矫顽力会随着 Zn 含量的增加而增加;同时,对磁体在 Zn 的熔点

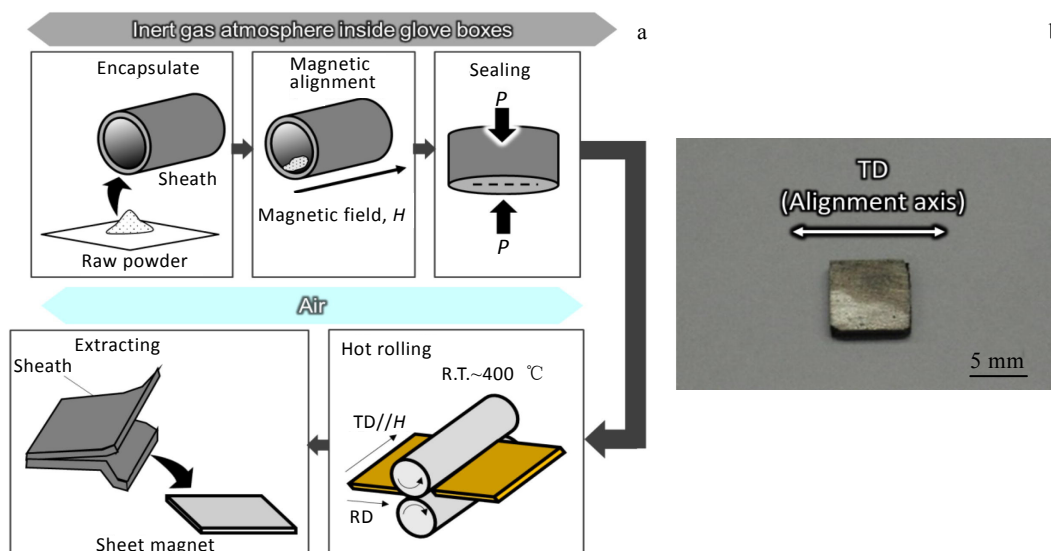


图 12 通过改进的粉体轧制工艺制备各向异性磁体试验流程图及各向异性片状磁体外形图

Fig.12 Schematic diagrams of the newly developed procedure to produce anisotropic magnet sheets by modified powder rolling technique (a); appearance of the anisotropic sheet magnet (b)<sup>[78]</sup>



及以上退火时,除了含有  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  相以外,还会有  $\alpha\text{-Fe}$  相及  $\text{Sm}_2\text{FeZn}_2$  三元相的产生。之后,鉴于 Zn 在提高磁体性能方面所起的积极作用, Zn 粘接钕铁氮的磁体的研究便如雨后春笋般一发不可收拾 [39, 46, 48-49, 53-54, 80-87]。

关于 Zn 的加入可以提高磁体矫顽力的原因,大量学者对其机制进行了研究。Otani 等 [79] 在制备 Zn 粘接钕铁氮磁体时发现, Zn 粘接后的磁体在粉体颗粒之间存在着无磁性的  $\Gamma\text{-Fe}_3\text{Zn}_7$  相,它可以包覆在  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  颗粒表面,降低磁粉颗粒的表面粗糙度,消除作为反向磁畴形核中心的锋利边缘。之后,一些学者 [80, 82-83] 在试验时也发现了 Zn 粘接钕铁氮磁体中  $\Gamma\text{-ZnFe}$  相的存在, Kuhrt 等 [83] 认为:这种分布于晶界处的无磁性相可以降低主相之间的磁耦合效应,使磁体矫顽力提高。除了形成  $\Gamma\text{-ZnFe}$  化合物以外, Kou 等 [85-86] 通过微磁学分析认为, Zn 粘接各向同性及各向异性钕铁氮磁体的反磁化过程由形核场理论主导且 Zn 对磁体矫顽力的影响与  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  颗粒的微观结构密切相关,他们认为真实的磁体矫顽力可用以下方程所表示:

$$H_C = \alpha_k \cdot \alpha_\phi \cdot H_n - N_{\text{eff}} \cdot M_s \quad (3)$$

式中,  $\alpha_k$  与晶粒表面缺陷有关,  $\alpha_\phi$  为由于磁取向偏差而引起形核场降低的相关磁学参量,  $H_n$  为表面光滑球形颗粒的理想形核场,  $N_{\text{eff}}$  为非球形形状参数。  $\alpha_k$  越大,非均匀区域越窄,缺陷密度越低,反向磁畴越难以在晶粒表面形核;  $N_{\text{eff}}$  越小,晶粒表面越光滑,反向磁畴找到锐利边缘形核的机会就减少。 Zn 能提高矫顽力的原因就是减小了晶粒表面不均匀的区域以及改善了晶界光滑度。2012 年, Prabhu 等 [87] 在 Zn 的熔点以上对  $\text{Sm-Fe-N}$  磁体退火后发现, Zn 可以与钕铁氮颗粒发生液固相互作用,在颗粒表面形成  $\text{Sm}_{11.8}\text{Fe}_{61.9}\text{-Zn}_{20}\text{N}_{6.3}$  相;同时,液态的 Zn 沿晶界扩散,还会形成  $\text{Sm}_{10}\text{Fe}_{61}\text{Zn}_{21}\text{N}_8$  薄层晶界相。这种在颗粒表面和晶界处形成的  $\text{Sm-Fe-Zn-N}$  相,去除了反向磁畴成核中心,恢复了粉末的表面各向异性场并降低了相邻颗粒间的交换耦合作用,从而使磁体矫顽力得到提高。2020 年, Matsuura 等 [51] 在探究了 Zn 粘接磁体矫顽力与微观结构变化之间的关系后认为,含 Zn 的磁粉退火后在颗粒表面会形成软磁相  $\alpha\text{-FeZn}$  及无磁相  $\Gamma\text{-FeZn}$ ,软磁性的  $\alpha\text{-FeZn}$  可以被非磁性的  $\Gamma\text{-FeZn}$  包覆而与钕铁氮相隔离,从而使磁体矫顽力得到提高, Zn 的添加对磁体微观结构的影响机制如图 13 [51] 所示。

虽然非磁性相 Zn 的添加可以提高磁体矫顽力,但也导致磁性组分比例减少而使磁体剩磁下降,因此提高密度是补偿甚至增加剩磁的重要措施。利用不同粒径的粉体进行级配,让粒径较小的磁粉填补大颗粒

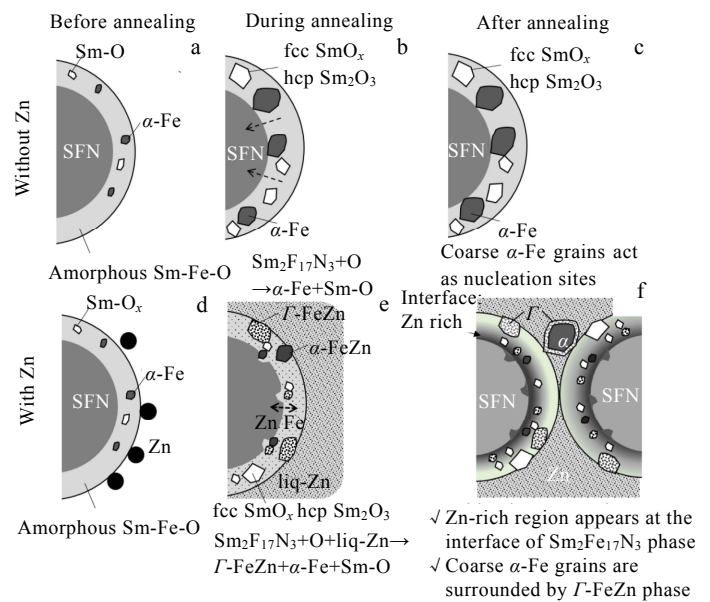


图 13 Zn 添加对磁体微观结构的影响机制

Fig.13 Mechanism diagrams of the effect of Zn addition on the microstructure of magnets [51]

之间的空隙,增加磁粉的堆积率,是提高密度的手段之一。1994 年, Wall 和 Katter 等 [84] 提出将  $\text{Sm-Fe-N}$  粗合金粉末与 35% (质量分数) 平均粒径较小的合金粉末混合,可以得到更高密度的钕铁氮磁体。另外,减少压制时磁粉之间的摩擦力也是提高密度的方法。2019 年,大阪大学的 Ito [88] 将石墨和锌同时添加到钕铁氮粉末中,石墨在烧结体系中可以作为润滑剂使颗粒填充率得到增加,在 500 MPa 烧结时可以得到相对密度为 93.0% 的烧结体。

实现 Zn 与钕铁氮磁粉均匀混合,是充分发挥 Zn 作为粘结剂的关键。常规的手段是采用机械球磨混合,而更先进的技术则是通过物理或化学手段在磁粉表面形成纳米厚度 Zn 包覆层,这不仅是实现 Zn 的均匀分布并发挥其粘结效果,又是减少粘接剂用量避免剩磁下降的重要途径。住友金属的 Makita 等 [89] 采用真空镀膜的方法在磁粉表面包覆了一层质量分数大于 2% 的 Zn,对粉末在 380 °C 下退火并将其在 120 °C 下暴露于空气中 1000 h 后发现,退火后 Zn 包覆磁粉的矫顽力基本不变,而原始磁粉和未经过退火包覆粉体的矫顽力在老化实验后却急剧下降。此外,大阪大学的 Izumi 等 [90-91] 将球磨后的钕铁氮磁粉浸泡在二甲基锌溶液中进行光分解,得到了抗氧化性更好且粒径分布更均匀的 Zn 包覆磁粉,其环氧树脂粘接磁体最大磁能积可达 175.12 kJ/m<sup>3</sup>。同年, Arlot 等 [92] 同样采用光分解方法制备了 Zn 包覆的  $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{17}\text{N}_x$  粉末,包覆后的磁粉最大磁能积可以达 372.528 kJ/m<sup>3</sup>。2018 年,东



北大学的 Matsuura 等<sup>[48]</sup>采用电弧等离子体沉积技术 (APD) 在氧为 0.23% (质量分数) 的磁粉表面沉积了粒径为几十纳米的 Zn。与采用球磨混合方法相比, 该方法不仅可以防止磁粉氧化也能提高 Zn 的覆盖率, 对 Zn 含量为 3.3% (质量分数) 的低氧  $\text{Zn}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  烧结后, 可以得到相对密度、矫顽力和最大磁能积分别为 89%, 1094.5 kA/m 和 152.274 kJ/m<sup>3</sup> 的高性能磁体。

Zn 与  $\alpha\text{-Fe}$  反应生成 Zn-Fe 相是提高磁体矫顽力的关键, 而 ZnO 存在会抑制该反应的进行, 因此减少 Zn 颗粒的氧含量对提高磁体矫顽力是有利的。2018 年, 东北大学的 Matsuura 等<sup>[49]</sup>通过氢等离子体金属反应法 (hydrogen plasma-metal reaction, HPMR) 制得了氧含量仅为 680  $\mu\text{g/g}$  的纳米级 Zn 粉颗粒, 采用 15% (质量分数) 的此 Zn 粉与钕铁氮磁粉混合制备的烧结磁体具有高达 2646.7 kA/m 的矫顽力及较高的温度稳定性, 在 200 °C 时矫顽力仍然可达 1094.5 kA/m, HPMR 方法所得纳米 Zn 粉 TEM 像如图 14<sup>[49]</sup>所示。

在之后的研究中, 通过在 400 °C, 750 MPa 下对 HPMR 制得的 Zn 粉与低氧 Sm-Fe-N (氧质量分数为 0.22%) 的混合粉体进行烧结, Matsuura 等<sup>[50]</sup>制得了矫顽力为 1273.6 kA/m, 最大磁能积为 199 kJ/m<sup>3</sup> 的综合性优异的 Zn 粘接钕铁氮磁体。同时, 由于磁粉氧含量较低, 在不加 Zn 粉烧结时, 磁体的最大磁能积依然可以达到 187.06 kJ/m<sup>3</sup>。这都进一步说明了降低粉体氧含量和提高 Zn 的均匀分布对提高钕铁氮烧结磁体性能的重要性。

## 2.2 Sm 基合金粘接

有研究表明<sup>[89]</sup>, 以非磁性金属 Zn 作粘结剂虽然可以提高矫顽力, 但磁体饱和磁化强度的降低率是 Zn 添加量的 2 倍, 因此, 近年来, 也有学者将目光投入到新型低熔点合金粘接剂的开发中。2018 年, 早稻田大学的 Otagawa 等<sup>[93-94]</sup>开发出一种熔点为 495 °C 的新型 Sm-Fe-Cu-Al 四元合金粘结剂, 相对于 Zn 粉而言, Sm 基合金的加入并不会影响烧结磁体的饱和磁化强

度且有着更好的矫顽力恢复作用, 其所含的金属 Sm 具有较高的反应活性, 可以剥夺晶粒表面氧化物层的氧原子, 抑制烧结时  $\alpha\text{-Fe}$  的产生, 保留原始粉体的矫顽力。此外, 北京科技大学的 Lu 等<sup>[95]</sup>也将钕铁氮粉末与 Sm-Cu 纳米片相混合, 以 Sm-Cu 作为吸氧剂代替钕铁氮被氧化, 为烧结体系提供低氧的烧结环境, 使烧结磁体的矫顽力达到 819.88 kA/m, 高于仅使用原始粉体烧结时的 326.36 kA/m。以上成果充分体现了高活性的稀土基合金粘接剂在磁体性能提升方面所起的积极作用, 也为新型低熔点粘接剂的开发指明了方向。

## 2.3 其他类型金属的添加

除了 Zn 和 Sm 基合金粘接剂以外, 具有较高熔点的 Mn、Ti、V 等金属都曾被添加到  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  中, 在提高粉体热稳定性和抗氧化能力方面发挥了重要作用。

1995 年, Imaoka 等<sup>[96]</sup>发现金属 Mn 的加入可以提高钕铁氮粉体的矫顽力且粉体具有很好的热稳定性和抗氧化能力, 对化学组成为  $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.84}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.05})_{17}\text{N}_{5.2}$  的磁粉在 110 °C 处理 500 h 后, 粉体矫顽力几乎不会发生下降。1999 年, Tobise 等<sup>[97]</sup>在钕铁氮粉末中加入少量的 Ti 和 B 后, 有效地消除了  $\alpha\text{-Fe}$  的产生且采用此粉末制得的环氧树脂粘接磁体有着更好的热稳定性和耐腐蚀能力。2000 年, Machida 等<sup>[98]</sup>以 In 金属粉末为粘接剂, 将表面化学镀锌的  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  粉末采用模压成型的方法制备了 In-Zn 金属粘结磁体。由于得到的 In-Zn 合金为共晶成分, 熔点较低, 在模压过程中可以形成金属液相, 因而得到的磁体密度较高, 性能较好且具有良好的热稳定性和抗氧化能力。2001 年, Noguchi 等<sup>[99]</sup>采用  $\text{CuCl}_2$  溶液化学镀及后续  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  光分解的方法在  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  微粒表面均匀地沉积了 Zn/Cu 双金属包覆层。与单金属包覆层相比, 采用双金属包覆的磁粉有更好的抗氧化性和温度稳定性, 因此在经过 400 °C 热处理后依然有较高的剩磁和最大磁能积, 其环氧树脂粘接磁体的矫顽力为 746.648 kA/m, 最大磁能积达 144.315 kJ/m<sup>3</sup>。2016 年, 千叶工业大学的 Saito 等<sup>[100]</sup>同样采用化学镀的方法在硫酸铜溶液中对钕铁氮粉体进行了镀铜处理并通过 SPS 方法对粉体进行了固结, 烧结后磁体密度可以从 473 K 烧结时的 6.52 g/cm<sup>3</sup> 提高到 673 K 烧结时的 7.2 g/cm<sup>3</sup>, 其中在 473 K 下制备的样品表现出了 756.2 kA/m 的较高矫顽力。2019 年, Yamaguchi 和 Soda 等<sup>[101]</sup>尝试使用电弧等离子体沉积 (APD) 和直流磁控溅射的方法在低氧条件下将 Zn、Ti、Al 3 种金属包覆到磁粉表面, 得到了界面处无氧化物层且近乎 100% 包覆的磁粉。性能方面, 采用 APD 方法包覆时, 由于高能粒子对磁性相的破坏, 磁粉矫顽力较低; 而采用直流磁控溅射方

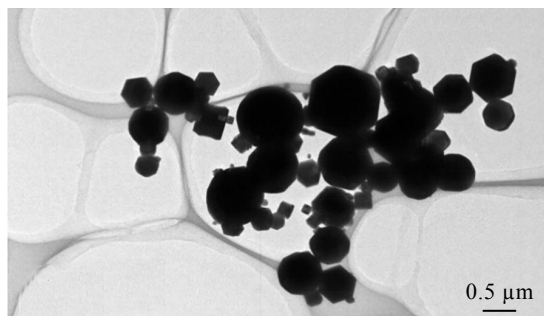


图 14 HPMR 所得 Zn 粉 TEM 照片

Fig.14 TEM image of Zn powder prepared by HPMR<sup>[49]</sup>

法所得 3 种包覆粉体的矫顽力均要高于原始粉体。因此这种界面处不含氧化物层的纳米厚度非磁性包覆层具有提高磁粉矫顽力的效果,也为  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  磁粉的表面包覆提供了新的方法。

综上所述,  $\text{Zn}$  被认为是目前提升磁体矫顽力最好的低熔点金属。除  $\text{Zn}$  之外,其他非磁性金属如  $\text{Bi}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{V}$  等也被用于钕铁氮矫顽力的改善,但提升效果远不如  $\text{Zn}$  且某些金属对磁体矫顽力还会产生负面影响<sup>[102]</sup>,不同无磁性金属包覆层在退火前后对  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粉体矫顽力的影响如图 15 所示。 $\text{Sm}$  基合金是目前较为新颖的一种粘接剂,有着比  $\text{Zn}$  更好的润湿性能,同时合金中  $\text{Sm}$  原子具有较高的反应活性,可以吸收颗粒表面的氧成分或者代替钕铁氮被氧化,有效抑制  $\alpha\text{-Fe}$  的形成,达到改善矫顽力的效果。

### 3 结果与展望

实现高性能钕铁氮磁体的制备是实现稀土资源均衡利用,满足磁性材料在高温领域应用需求的重要途径。经过 30 多年的努力,已经发展出了多种用于钕铁氮磁体制备的低温烧结工艺,每一种工艺都以其独特的优势促进着钕铁氮材料的发展,不同工艺制备钕铁氮磁体的性能变化如图 16 所示。

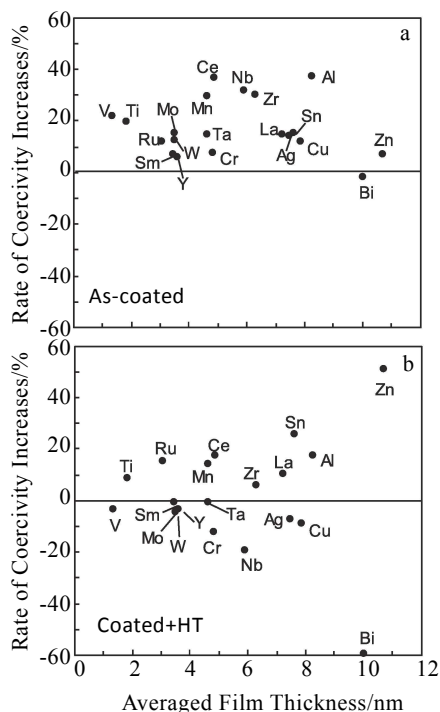


图 15 不同金属包覆层对  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粉体矫顽力的影响

Fig.15 Effects of different metal coating layers on coercivity of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  powders<sup>[102]</sup>. (a) as-coated powders and (b) as-coated powders after heat treatment

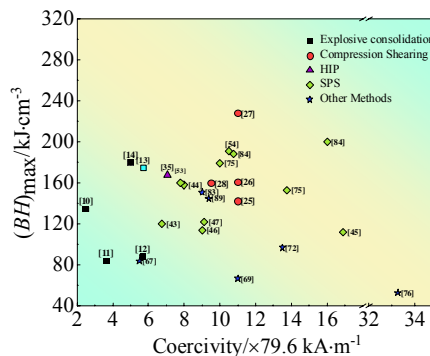


图 16 不同工艺制备钕铁氮磁体性能变化图

Fig.16 Performance change diagram of  $\text{Sm-Fe-N}$  magnets prepared by different processes

其中,基于瞬时冲击力实现材料固结的爆炸固结法虽然可以得到近乎全密度的钕铁氮磁体,但是由于冲击压力过大会造成磁性主相的分解,导致所获磁体矫顽力普遍较低;热等静压法(HIP)由于保温时间较长及  $\text{Zn}$  的稀释作用会造成磁体磁化强度的严重下降,因而报道较少;压缩剪切法是利用剪切应力实现室温下材料制备的新方法,可以使磁体的最大磁能积在保持较高矫顽力的前提下逐渐提高,最大时可以达到  $226.86 \text{ kJ/m}^3$ ,但是所得磁体仅可为薄片状却限制了该方法的应用;放电等离子体烧结(SPS)作为近年来发展起来的特种低温快速烧结新工艺在高性能钕铁氮磁体的制备中取得了卓越的研究成果。Matsunami等<sup>[10]</sup>在 2020 年采用该方法实现了矫顽力为  $1273.6 \text{ kA/m}$ ,最大磁能积达  $199 \text{ kJ/m}^3$  的钕铁氮磁体的制备,此为目前文献报道的块状钕铁氮磁体最大磁能积的最高值。

由于单纯的采用钕铁氮粉体烧结时无法得到致密的烧结体且粉体颗粒中尖锐的边缘容易成为反向磁畴的形核点而造成磁体矫顽力的下降,因此采用低熔点金属做粘接剂一方面可以提升磁体密度,进而提高剩磁;另一方面也可以对磁体的晶界起到修饰作用,提高矫顽力。在众多的低熔点金属粘接剂中,金属  $\text{Zn}$  对磁体矫顽力的促进作用最为显著,但是  $\text{Zn}$  与磁粉界面润湿性较差且会造成磁体饱和磁化强度降低,  $\text{Sm}$  基合金低熔点粘接剂  $\text{Sm-Fe-Cu-Al}$ <sup>[93-94]</sup>和  $\text{Sm-Cu}$ <sup>[95]</sup>便是基于改善锌的不足而开发,由于粘接剂中的  $\text{Sm}$  元素具有很高的化学活性,因此可以作为吸氧剂去除粉体颗粒表面氧化物层中的  $\text{O}$ ,使磁体保持原有的矫顽力。另外,由于  $\text{Sm}$  基合金粘接剂与钕铁氮属于同一种体系,因此具有比  $\text{Zn}$  更好的润湿性能。然而,由于  $\text{Sm-Cu}$  合金的共晶温度及  $\text{Sm-Fe-Cu-Al}$  粘接剂的熔点仍然相对较高,虽然对矫顽力的提升有积极的作用,

但是需要提高磁体的烧结温度, 因此寻找与 Sm 合金具有相同作用且熔点更低的金属粘接剂是获得更高性能钕铁氮磁体的重要手段。

此外, 提高钕铁氮磁粉性能也是提高粘结磁体性能的关键。不利用球磨粉碎工艺, 直接得到尺寸均匀、近球形且单畴尺寸的磁粉可避免因存在突出棱角而导致的低形核场, 从而提高矫顽力。同时, 减少磁粉合成过程及低温成型过程中氧的影响也是提高磁体性能的重要手段。

目前, 在国内外研究者的不懈努力下, 关于钕铁氮烧结磁体的制备虽然取得了丰硕的成果, 但磁体的性能还是差强人意, 无法撼动钕铁硼磁王的地位, 仍然存在着许多亟待解决的问题。鉴于当前钕铁氮磁体制备中存在的不足和出现的问题, 今后关于更高性能烧结磁体的制备可以从以下几个方面出发, 即: 纳米级球形低氧钕铁氮粉体的制备、高润湿性低熔点金属粘接剂的开发、实现磁粉与粘接剂的均匀混合、磁体取向度的进一步提升以及开发适用于高密度钕铁氮磁体制备的低温烧结新工艺等。虽然困难仍然存在, 但是事物的发展总是呈现出曲折式前进和螺旋式上升的趋势, 相信在不久的将来, 经过更多人的不懈努力, 烧结钕铁氮磁体商业应用的目标终会实现。

#### 参考文献 References

- [1] Sagawa M, Fujimura S, Togawa N *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 1984, 55(6): 2083
- [2] Takagi K, Hirayama Y, Okada S *et al.* *Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2021, 22(1): 150
- [3] Gutfleisch O, Willard M A, Bruck E *et al.* *Advanced Materials*[J], 2011, 23(7): 821
- [4] Coey J M D, Hong S. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1990, 87(3): L251
- [5] Schnitzke K, Schultz L, Wecker J *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 1990, 57(26): 2853
- [6] Christodoulou C N, Takeshita T. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 1993, 202: 173
- [7] Coey J M D, Hong S, Hurley D P F. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1991, 101(1-3): 310
- [8] Coey J M D, Lawler J F, Sun H *et al.* *Journal of Applied Physics* [J], 1991, 69(5): 3007
- [9] Coey J M D. *Engineering* [J], 2020, 6(2): 119
- [10] Takagi K, Soda R, Jinno M, *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2020, 506: 166 811
- [11] Arab A, Guo Y S, Zhou Q, *et al.* *Entropy* [J], 2019, 21(9): 880
- [12] Wang B F, Xie F Y, Li Z C *et al.* *Ceramics International*[J], 2016, 42(7): 8460
- [13] Bukaemskii A A, Fedorova E N. *Combustion Explosion and Shock Waves*[J], 2008, 44(6): 717
- [14] Mali V I, Teslenko T S. *Combustion Explosion and Shock Waves*[J], 2002, 38(4): 473
- [15] Li X J, Wang J X, Yan H H. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2004, 33(6): 566
- [16] Mashimo T, Huang X, Hirose S *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2000, 210(1-3): 109
- [17] Oda H, Kondo K, Uchida H *et al.* *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*[J], 1995, 34(1A): L35
- [18] Hu B P, Rao X L, Xu J M *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 1993, 74(1): 489
- [19] Mashimo T, Huang X S, Hirose S *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 1999, 85(1-3): 138
- [20] Mashimo T, Tashiro S, Hirose S *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 1996, 80(1): 356
- [21] Chiba A, Nishida M, Yamaguchi T *et al.* *Scripta Metallurgica*[J], 1988, 22(2): 213
- [22] Chiba A, Ooyabu K, Morizono Y *et al.* *Materials Science Forum*[J], 2004, 449-452: 1037
- [23] Chiba A, Hokamoto K, Sugimoto S *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2007, 310(2): E881
- [24] Saito T, Takeishi H, Nakayama N. *Journal of Materials Research*[J], 2005, 20(3): 563
- [25] Saito T, Takeishi H, Nakayama N. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2005, 41(10): 3781
- [26] Takeishi H, Nakayama N, Miki H. *Journal of the Society of Materials Science, Japan*[J], 2005, 54(3): 233
- [27] Saito T, Fukui M, Takeishi H. *Scripta Materialia*[J], 2005, 53(10): 1117
- [28] Saito T, Sato H. *Applied Physics Letters*[J], 2006, 89(4): 042 508
- [29] Saito T, Sato H, Fukui M *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2006, 99(8): 08B 509
- [30] Saito T, Sato H, Takeishi H *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2006, 89(16): 162 511
- [31] Saito T, Kitazima H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2011, 323(16): 2154
- [32] Saito T. *2nd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2010)*[C]. Sendai: ISAMMA, 2011: 266
- [33] Bocanegra-Bernal M H. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39(21): 6399
- [34] Irukuvarghula S, Hassanin H, Cayron C *et al.* *Acta*

- Materialia*[J], 2017, 133: 269
- [35] Yildiz T, Kati N, Gur A K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 737: 8
- [36] Yildiz T, Aba S. *Journal of Superhard Materials*[J], 2019, 41(3): 157
- [37] Atkinson H V, Davies S. *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 2000, 31(12): 2981
- [38] Handstein A, Wendhausen P A P, Muller K H *et al. IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1993, 29(6): 2821
- [39] Ito S, Kikuchi M, Fujii T *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2004, 270(1-2): 15
- [40] Anselmi-Tamburini U, Gennari S, Garay J E *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 394(1-2): 139
- [41] Munir Z A, Ohyanagi M. *Journal of Materials Science*[J], 2021, 56(1): 1
- [42] Olevsky E, Khaleghi E, Garcia C *et al. Materials Science Forum*[J], 2010, 654-656: 412
- [43] Omori M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 287(2): 183
- [44] Hu Z Y, Zhang Z H, Cheng X W *et al. Materials & Design*[J], 2020, 191: 108 662
- [45] Zhang D T, Yue M, Zhang J X. *Powder Metallurgy*[J], 2007, 50(3): 215
- [46] Saito T. *Journal of Materials Research*[J], 2007, 22(11): 3130
- [47] Takagi K, Nakayama H, Ozaki K *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2012, 324(7): 1337
- [48] Matsuura M, Nishijima Y, Tezuka N *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2018, 467: 64
- [49] Matsuura M, Shiraiwa T, Tezuka N *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2018, 452: 243
- [50] Matsunami R, Matsuura M, Tezuka N *et al. Journal of the Magnetism Society of Japan*[J], 2020, 44(3): 64
- [51] Matsuura M, Yamamoto K, Tezuka N *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2020, 510: 166 943
- [52] Saito T. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2014, 369: 184
- [53] Saito T. *Materials Science and Engineering B*[J], 2010, 167(2): 75
- [54] Saito T. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2008, 320(13): 1893
- [55] Saito T, Kikuchi K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 673: 195
- [56] Liu J P, Bakker K, De Boer F R *et al. Journal of the Less Common Metals*[J], 1991, 170(1): 109
- [57] Yamaguchi W, Soda R, Takagi K. *Materials Transactions*[J], 2019, 60(3): 479
- [58] Cabral F A O, Gama S, Demorais E *et al. IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1996, 32(5): 4365
- [59] Takagi K, Nakayama H, Ozaki K. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2012, 324(15): 2336
- [60] Nakayama H, Takagi K, Ozaki K *et al. Materials Transactions*[J], 2012, 53(11): 1962
- [61] Kobayashi K, Iriyama T, Yamaguchi T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1993, 193(1-2): 235
- [62] Soda R, Takagi K, Jinno M *et al. AIP Advances*[J], 2016, 6(11): 115 108
- [63] Hosokawa A, Yamaguchi W, Suzuki K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 869: 159 288
- [64] Okada S, Suzuki K, Node E *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 1617
- [65] Kim J, Wu H L, Hsu S *et al. Chemistry Letters*[J], 2019, 48(9): 1054
- [66] Okada S, Node E, Takagi K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 804: 237
- [67] Zheng J W, Tian S J, Liu K H *et al. AIP Advances*[J], 2020, 10(5): 055 119
- [68] Chen C, Wang X, Wang Y *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2020, 30(52): 2 005 141
- [69] Baldissera A B, Pavez P, Wendhausen P A P *et al. IEEE Transactions on Magnetics*, 2017, 53(11): 2 101 704
- [70] Jacimovic J, Binda F, Herrmann L G *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2017, 19(8): 1 700 098
- [71] Li L, Tirado A, Conner B S *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2017, 438: 163
- [72] Skalon M, Goertler M, Meier B *et al. Materials*[J], 2020, 13(1): 139
- [73] Gandha K, Li L, Nlebedim I C *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2018, 467: 8
- [74] Sarkar A, Somashekara M A, Paranthaman M P *et al. Additive Manufacturing*[J], 2020, 34: 101 289
- [75] Sarkar A, Paranthaman M P, Nlebedim I C. *Additive Manufacturing*[J], 2021, 46: 102 096
- [76] Engerhoff J A B, Baldissera A B, Magalhaes M D *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2019, 37(10): 1078
- [77] Shchetinin I V, Bordyuzhin I G, Sundeev R V *et al. Materials Letters*[J], 2020, 274: 127 993
- [78] Hosokawa A, Yoneyama N, Nakanowatari I *et al. Materials Letters*[J], 2021, 294: 129 815
- [79] Otani Y, Moukarika A, Sun H *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1991, 69(9): 6735

- [80] Kuhrt C, Odonnell K, Katter M *et al. Applied Physics Letters*[J], 1992, 60(26): 3316
- [81] Rodewald W, Wall B, Katter M *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1993, 73(10): 5899
- [82] Wendhausen P A P, Eckert D, Handstein A *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1993, 73(10): 6044
- [83] Kuhrt C, Cerva H, Schultz L. *Applied Physics Letters*[J], 1994, 64(6): 797
- [84] Wall B, Katter M, Rodewald W *et al. IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1994, 30(2): 675
- [85] Kou X C, Sinnecker E, Grossinger R *et al. IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1995, 31(6): 3638
- [86] Kou X C, Sinnecker E, Grossinger R *et al. Physical Review B*[J], 1995, 51(22): 16025
- [87] Prabhu D, Sepehri-Amin H, Mendis C L *et al. Scripta Materialia*[J], 2012, 67(2): 153
- [88] Ito M, Tsunemi H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2019, 490: 165 471
- [89] Makita K, Hirose S. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 260(1-2): 236
- [90] Izumi H, Machida K, Shiomi A *et al. Chemistry of Materials*[J], 1997, 9(12): 2759
- [91] Izumi H, Machida K, Shiomi A *et al. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*[J], 1996, 35(7B): L894
- [92] Arlot R, Izumi H, Machida K *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1997, 172(1-2): 119
- [93] Otogawa K, Asahi T, Jinno M *et al. Journal of The Korean Physical Society*[J], 2018, 72(6): 716
- [94] Otogawa K, Takagi K, Asahi T. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 746: 19
- [95] Lu C F, Zhu J, Gong J *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2018, 461: 48
- [96] Imaoka N, Iriyama T, Itoh S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1995, 222: 73
- [97] Tobise M, Shindoh M, Okajima H *et al. IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1999, 35(5): 3259
- [98] Machida K, Noguchi K, Nishimura M *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2000, 87(9): 5317
- [99] Noguchi K, Machida K, Adachi G. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*[J], 2001, 40(4A): 2225
- [100] Saito T, Deguchi T, Yamamoto H. *AIP Advances*[J], 2017, 7(5): 056 204
- [101] Yamaguchi W, Soda R, Takagi K. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2020, 498: 166 101
- [102] Yamaguchi W, Takagi K. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2020, 516: 167 327

## Research Progress on Fabrication of Sm-Fe-N Bulk Magnet with High Density

Yu Shitong<sup>1</sup>, Zheng Jingwu<sup>1</sup>, Li Rongyao<sup>1,2</sup>, Lu Zhuowei<sup>1</sup>, Huang Heng<sup>1</sup>, Zhu Junhui<sup>1</sup>, Qiao Liang<sup>1</sup>, Cai Wei<sup>1</sup>, Chen Haibo<sup>1,2</sup>, Ying Yao<sup>1</sup>, Li Wangchang<sup>1</sup>, Yu Jing<sup>1</sup>, Che Shenglei<sup>1</sup>

(1. Research Center of Magnetic and Electronic Materials, College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

(2. Hangzhou Chase Technology Co., Ltd, Hangzhou 310000, China)

**Abstract:** Samarium iron nitrogen compound ( $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ) has become a research hotspot of new rare earth permanent magnet materials because of its high magnetic crystalline anisotropy field, Curie temperature and less rare earth content, compared with that of neodymium iron boron ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ). However, since samarium iron nitrogen will decompose at 600 °C, resulting in the disappearance of permanent magnetic properties, the conventional high-temperature sintering process is not suitable for the preparation of sintered samarium iron nitrogen magnets and it can only be compounded with polymer materials as plastic magnets, leading to the fact that the magnetic properties of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  cannot be fully exerted. Therefore, the development of low-temperature forming process to prepare all-metal bulk magnets with high density is the key to obtain high-performance samarium-iron-nitrogen magnets. After more than 30 years of hard work, researchers have developed a variety of low-temperature rapid prototyping processes to prepare samarium-iron-nitrogen magnets, and obtained high-performance magnets with a maximum magnetic energy product of 199 kJ/m<sup>3</sup>. Starting from the preparation method of magnets, the current research status and problems of bulk samarium-iron-nitrogen magnets were summarized, particularly the phenomenon of coercivity decline in different fabrication methods was analyzed, and its future development was prospected.

**Key words:** rare-earth permanent magnets; Sm-Fe-N; low temperature sintering; coercivity; metallic bonding

Corresponding author: Zheng Jingwu, Ph. D., Associate Professor, Research Center of Magnetic and Electronic Materials, College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China, E-mail: zhengjw@zjut.edu.cn