DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20230151

烧结钕铁硼基底成分对晶界扩散效果的影响研究

陈 侃，赵红良，范逢春
（宁波同创强磁材料有限公司，浙江 宁波 315001）

摘 要：晶界扩散作为一种能明显提升烧结钕铁硼磁体矫顽力同时实现对重稀土高质化利用的方法，日益成为目前稀土永磁学界和产业界的研究热点。利用自动化喷涂设备系统研究了晶界扩散烧结磁体批量制备过程中基底成分差异对晶界扩散后磁体磁性能的影响。微观结构和 EDX 元素分析结果表明：晶界扩散后磁体矫顽力增长幅度的差异，同扩散后磁体内晶粒核壳结构形成充分与否、晶界相均匀分布与否和晶界相铁磁性元素含量高低有密切关联，同时利用晶界扩散工艺制备得到的磁体温度系数要优于传统工艺制备得到的相近似牌号的磁体。

关键词：烧结钕铁硼磁体；晶界扩散工艺；磁性能
中图法分类号：TM272 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2024)03-0841-07

2-14-1 型烧结 NdFeB 磁体因其具有较高的矫顽力和较高的磁能积被冠以“磁王”的美誉，被广泛地应用于家用家电、医疗设备、工业电机等诸多民生领域[1]。近些年来，以电动汽车、风力发电为代表的新能源领域的竞争日趋激烈，对其中 NdFeB 磁体的使用成本和矫顽力也提出了新的要求。传统的提升矫顽力的方式包括：（1）添加以 Dy、Tb 为代表的重稀土[2-3]；（2）控制气流磨粉体粒度，细化晶粒[4-6]。但上述方法都有各自局限之处，第一种方法中由于 Dy、Tb 原子的自旋磁矩同 Fe 的自旋磁矩方向相反，存在反铁磁性耦合，添加后不可避免会引起剩磁和最大磁能积的下降，无法保有磁体的磁能积[7]；其次从成本上考虑，由于 Dy、Tb 在整个稀土含量中丰度很低，价格上要较 Pr、Nd 要昂贵许多；第 2 种方法是通过降低气流磨粉体粒度从而实现烧结磁体内部晶粒细化的目的，但这种方法对过程氧含量的控制要求很高，极易造成磁体的氧化，其次晶粒细化后的磁体可加工性变差，极易发生崩边掉角的情况，这需要研究人员进一步从主相和晶界相的组成，及其分布来加以优化，目前仍处于实验室研究阶段。

晶界扩散作为一种能明显提高矫顽力的同时对重稀土集约化、高效化利用的方法，成为目前稀土永磁学界和产业界的研究热点[8-13]，其基本原理是利用重稀土及其化合物沉积到毛坯磁体表面，再通过合适的热处理工艺使得重稀土元素沿着磁体的晶界扩散到主相晶粒的表层，由于 $Dy_2Fe_{14}B/Tb_2Fe_{14}B$ 具有较 $Nd_2Fe_{14}B$ 更高的各向异性场，同时重稀土元素进入主相晶粒的数量较少，从而实现了高矫顽力和高磁能积磁体的制备，并且极大地节省了重稀土的用量。

目前对于晶界扩散磁体在批量化制备过程中的系统研究还比较少，本研究将对晶界扩散的磁体批量化制备，同时研究具体的工艺参数对磁体性能的影响。此外目前针对不同基底成分的差异对于扩散后效果的影响这块工作还比较稀缺，在本研究中也将重点展开讨论。

1 实 验

基底磁钢采用传统粉末冶金法制备，包括成分设计、速凝熔炼、氢破气流磨制粉、取向成型、等静压压制、烧结热处理工艺、机加工。而后将基底磁钢采用自动喷涂的方法做晶界扩散处理，具体的操作流程是将配制好的 TbH_x/醇扩散源溶液混合后装入喷枪，利用自动化喷涂设备均匀地喷洒在厚度为(6.0±0.05) mm 的薄片基底样品上，再将样品置于烘箱中烘干，最后将烘干后的样品转移至真空扩散炉中做热处理扩散，扩散温度为 800~980 ℃，扩散时间 12~20 h。试验中为控制变量，以(0.5±0.1)%的磁体增加的质量来作为衡量喷涂质量的依据，具体基底的薄片样品成分设计和设计原则如表 1 所示。

收稿日期：2023-03-25
基金项目：宁波市科技创新 2025 重大专项（2020Z050）
作者简介：陈 侃，男，1990 年生，博士，高级工程师，宁波同创强磁材料有限公司，浙江 宁波 315001，电话：0574-88015620，E-mail: tech@ndmagnets.com

表 1　不同基底的薄片样品成分设计配比和设计原则

Table 1　Compositions and design principles for flake samples with different substrates

Sample	Composition, ω/%
PrNd	7.75Pr-23.25Nd-1.2TM-1.0B-66.8Fe
Ce	5.75Pr-17.25Nd-8Ce-1.2TM-1.0B-66.8Fe
Dy	7.38Pr-22.12Nd-1.5Dy-1.2TM-1.0B-66.8Fe
0.1Al	6.5Pr-19.5Nd-5Ce-0.1Al-1.2TM-1.0B-66.7Fe
0.9Al	6.5Pr-19.5Nd-5Ce-0.9Al-1.2TM-1.0B-65.9Fe

Note: The design principle is the proportion of the rare earth, and the small metals like Ga, Cu, Nb and the boron is the same.

采用中国计量研究院生产的永磁材料高温测量系统（NIM-200C）测量磁体的常温和高温性能。采用美国 FEI 公司生产的型号为 Quanta250 场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）和搭载的 X 射线能谱仪（EDX，oxford INCA system）对磁体进行微观结构和元素分析。

2　结果与讨论

2.1　不同基底成分差异对扩散磁体常温性能影响

图 1 和图 2 分别为不同稀土元素种类和不同 Al 含量磁体扩散前后磁体常温下矫顽力和剩磁的变化。由图 1 可以看到，就稀土元素而言，对于只含 PrNd 的磁体（编号 PrNd），矫顽力的增长幅度最大，达到了 699.68 kA/m，较基底磁体矫顽力增长了 52.1%，含 Dy 的磁体（编号 Dy）次之，增长幅度为 585.06 kA/m，而含 Ce 的磁体（编号 Ce）增长幅度最小，仅为 267.46 kA/m，较基底磁体矫顽力增长 22.9%，同时扩散后磁体剩磁均有一定幅度的下降。而由图 2 可知，对于不同 Al 含量的磁体，矫顽力的增长幅度也存在一定的差异，含 0.1%Al（质量分数）的磁体（编号 0.1Al）矫顽力的增长幅度为 507.85 kA/m，而对于含 0.9%Al 的磁体（编号 0.9Al）矫顽力的增长幅度要低 87.56 kA/m，涨幅仅为 420.29 kA/m，而二者扩散后磁体剩磁的下降幅度并不明显。

2.2　不同基底成分差异对扩散磁体高温性能影响

图 3 描述了不同稀土元素种类和不同 Al 含量磁体在晶界扩散后，在高温各温度下矫顽力的变化情况。由图 3a 可见对于含不同稀土种类的磁体，矫顽力的增长量随温度的升高都呈现出下降的趋势。在 60 ℃的测试温度下，编号 PrNd 磁体矫顽力提升 623.27 kA/m，较常温下降 71.64 kA/m，编号 Ce 磁体矫顽力提升 239.60 kA/m，较常温下降 23.88 kA/m，但对于编号 Dy 磁体矫顽力提升幅度仅为 384.47 kA/m，较常温下提升幅度明显下降，下降幅度达到了 199 kA/m，在其

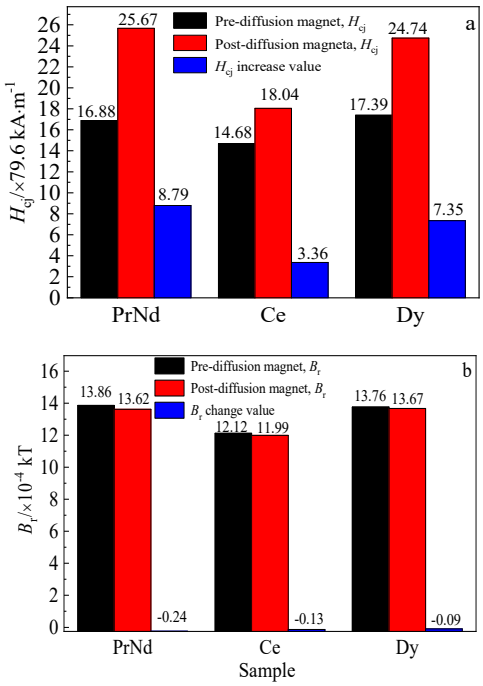


图 1　不同稀土种类晶界扩散后磁体常温磁性能变化情况

Fig.1　Variations of H_{cj} (a) and B_r (b) of magnets after grain boundary diffusion with different REs at room temperature

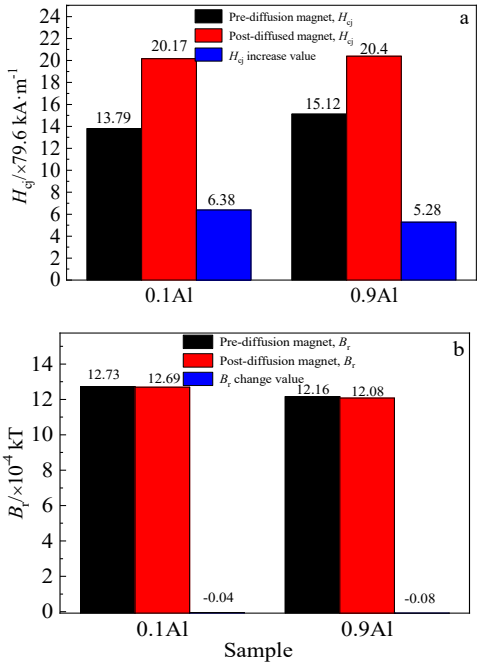


图 2　不同 Al 含量晶界扩散后磁体常温磁性能的变化

Fig.2　Variations of H_{cj} (a) and B_r (b) of magnets after grain boundary diffusion with different Al contents at room temperature

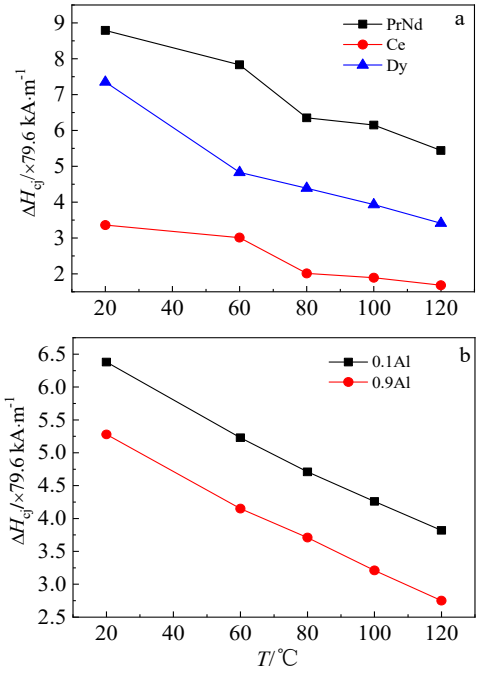


图 3　不同基底成分晶界扩散后在不同温度下磁体矫顽力的变化

Fig.3　Variations of ΔH_{cj} of magnets after grain boundary diffusion with different REs (a) and Al contents (b) at different temperatures

他高温条件下，含不同稀土种类的磁体矫顽力的涨幅下降幅度趋于平缓。而对于不同 Al 含量的磁体，由图 3b 可以看到矫顽力的增长量随温度升高同样表现出下降的趋势，二者下降的幅度基本一致，基本为每 20 ℃下降 39.8 kA/m。

表 2 为扩散前后不同基底成分磁体剩磁温度系数 α和矫顽力温度系数β。可以看到对于不同基底成分的磁体，扩散前后磁体剩磁的温度系数α基本保持不变，而扩散后磁体的矫顽力温度系数β明显提高，表明磁体耐温性能提升。具体而言，对于编号 PrNd 磁体矫顽力的温度系数最低（−0.53%/℃），耐温性能最优；对于不同 Al 含量的磁体，编号 0.1 Al 磁体的矫顽力温度系数比编号 0.9 Al 的磁体低 0.05%/℃，表明低 Al 含量扩散磁体高温稳定性更为优异。

为了同传统工艺制备的磁体的高温性能进行对比，本实验中同样计算了同扩散后性能相近的未扩散磁体的温度系数。由表 2 数据可以看到晶界扩散后的磁体剩磁温度系数α同扩散前磁体一致，而扩散后磁体的矫顽力温度系数β要明显优于扩散前磁体，这同重稀土对应 2:14:1 相温度系数优于 Pr、Nd 密切相关[3]。对比同扩散后相近性能磁体温度系数，可以看到采用

表 2　扩散前后不同基底成分磁体以及相近性能未扩散磁体剩磁温度系数α和矫顽力温度系数β

Table 2　Remanence coefficient α and coercivity coefficient β for magnets before and after grain boundary diffusion process, as well as the traditional magnets with similar properties at the temperature of 25-120 ℃

Sample	Before GBD process		After GBD process		Undiffused magnets with similar properties	
	α/%·℃$^{-1}$	β/%·℃$^{-1}$	α/%·℃$^{-1}$	β/%·℃$^{-1}$	α/%·℃$^{-1}$	β/%·℃$^{-1}$
PrNd	−0.11	−0.61	−0.11	−0.53	−0.11	−0.59
Ce	−0.14	−0.66	−0.14	−0.62	−0.12	−0.60
Dy	−0.10	−0.61	−0.11	−0.59	−0.11	−0.61
0.1Al	−0.12	−0.61	−0.12	−0.54	−0.11	−0.57
0.9Al	−0.13	−0.63	−0.13	−0.59	−0.13	−0.61

晶界扩散工艺得到的磁体在剩磁温度系数一致的前提下，多数磁体的矫顽力温度系数优于采用传统工艺制备得到的相近性能的磁体。

2.3　不同基底成分差异对扩散磁体微观结构影响

图 4a 和图 4b 为编号 PrNd 和编号 Ce 的磁体扩散后在距表层 10、60 μm 处磁体的微观结构。可以看到在磁体内部距表层不同距离处主相晶粒均具有明显的核壳结构，对比图 4 编号 Ce 扩散磁体在距表层 10、60 μm 处的微观结构，两者差异比较明显，对于 Ce 磁体，通过对比度的调整，也无法在扩散后磁体内发现类似成分特征为 PrNd 的磁体的核壳结构，但晶粒间薄区晶界处的厚度有明显的改善，变得均匀连续。进一步通过 EDS 能谱分析主相晶粒外延层和中心位置元素含量（表 3 和表 4）和通过数据得出的 Tb/RE 的变化趋势，如图 5 所示，可以更清晰地看到，无论是距表层 10 μm 处还是 60 μm，对于编号 PrNd 的磁体，外延层的 Tb/RE 值要明显高于晶粒的中心处，而编号 Ce 的磁体，外延层和晶粒中心处的 Tb/RE 的变化幅度差异不大，而通过对 2 种扩散后磁体在不同位置晶界处的元素分析（表 5），可以看到编号 Ce 的磁体，晶界处富 Tb，Tb 含量要高于编号 PrNd 的磁体，这表明编号 PrNd 的磁体对于扩散源 Tb 的利用程度更高，磁体晶粒表层各向异性场强度要高于基底成分特征为 Ce 的磁体，因此扩散后对于磁体矫顽力的提升幅度（ΔH_{cj}: 699.68 kA/m）也要更高（ΔH_{cj}: 267.46 kA/m）。

图 6a 和图 6b 为编号 0.1Al 的磁体扩散后在距表层 10、60 μm 处磁体的微观结构。可以看到在磁体不同位置处晶粒中心处和外延层衬度差异比较明显，

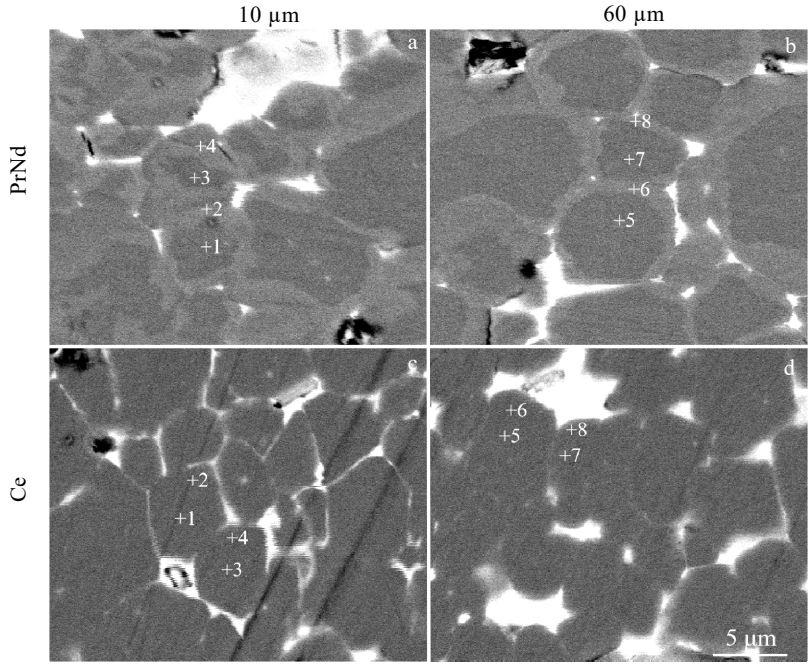


图 4　编号为 PrNd 和 Ce 的磁体在距离表层 10 和 60 μm 深度处微观结构

Fig.4　Microstructures of the magnets with PrNd and Ce at the distance of 10 μm and 60 μm from the surface

表 3　图 4a、4b 中编号为 PrNd 磁体扩散后晶粒处 EDS 元素分析

Table 3　EDS element analysis of the matrix grains of sample PrNd after GBD process magnets in Fig.4a and Fig.4b (*ω*/%)

Distance from surface/μm	Position	PrNd	Fe	Tb	Tb/RE
10	Center+1	27.09	71.55	1.36	0.0478
	Margin+2	19.76	66.18	14.05	0.4156
	Center+3	27.61	72.37	0.02	0.0072
	Margin+4	18.56	67.41	14.04	0.4307
60	Center+5	27.26	70.47	0.88	0.0313
	Margin+6	21.13	64.80	12.58	0.3732
	Center+7	27.79	71.01	0	0
	Margin+8	20.68	63.77	13.76	0.3995

表 4　图 4c、4d 中编号为 Ce 磁体扩散后晶粒处元素分布情况

Table 4　Elements analysis of the matrix grains of sample Ce after GBD process magnets with Ce in Fig.4c and Fig.4d (*ω*/%)

Distance from surface/μm	Position	PrNd	Ce	Fe	Tb	Tb/RE
10	Center+1	22.25	6.62	0	69.98	0
	Margin+2	21.07	8.02	0.24	69.55	0.0082
	Center+3	21.6	7.57	0	66.09	0
	Margin+4	21.85	6.43	0.18	70.40	0.0063
60	Center+5	21.94	6.64	0.74	69.64	0.025
	Margin+6	15.88	10.1	2.69	70.24	0.094
	Center+7	22.24	6.21	0.63	69.74	0.022
	Margin+8	24.11	7.77	2.98	65.15	0.085

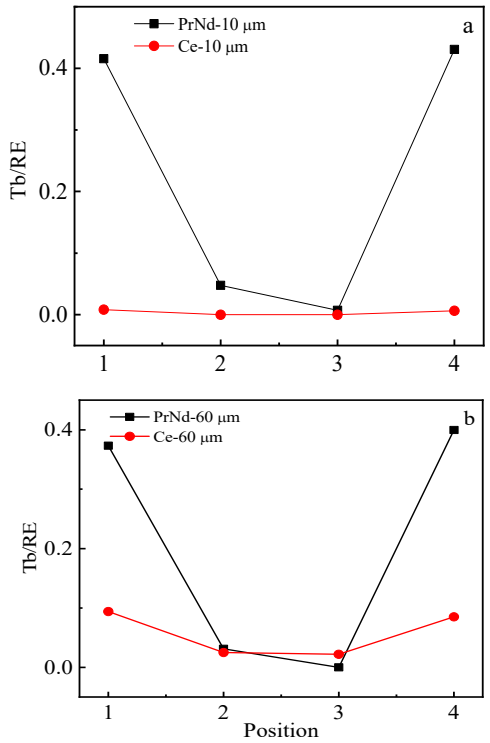


图 5　编号为 PrNd 和 Ce 的扩散磁体在距离表层 10 和 60 μm 深度处 Tb 元素的变化趋势(Tb/RE)

Fig.5　Plots of the ratio of Tb/RE with PrNd and Ce at the distance of 10 μm (a) and 60 μm (b) from the surface

表 5　编号为 PrNd 和编号为 Ce 磁体扩散后晶界处 EDS 元素分析

Table 5　EDS element analysis of the grain boundary of sample PrNd and sample Ce after GBD process with different REs (*ω*/%)

Composition characteristics	PrNd	Fe	Tb	O	Ga	Ce
PrNd-10 μm	42.71	41.42	5.70	3.13	2.76	-
PrNd-60 μm	61.64	25.4	5.63	7.33	-	-
Ce-10 μm	61.24	1.44	9.64	7.03	-	20.65
Ce-60 μm	53.24	22.33	7.20	2.10	-	12.56

同时白色的晶界相的分布也比较均匀，对比图 6c、6d 可知，即使调整对比度磁体晶粒的核壳结构也并不明显，同时主相晶粒粘连，晶界相的磁隔离并不明显。进一步，通过对比 0.1Al 和 0.9Al 磁体的主相晶粒在不同位置处 Tb 的 EDS 元素分析（见表 6、表 7），可以看到 0.1Al 的磁体外延层 Tb 占比要高于 0.9Al 的磁体，与 SEM 观察到的结果相一致。图 7 为编号 0.1Al 和 0.9Al 的扩散磁体在距离表层 10 和 60 μm 深度处 Tb 元素的变化趋势。同时对 0.1Al 和 0.9Al 扩散磁体的晶界成分（表 8）进行 EDS 分析，发现 0.9Al 的磁体，无论在距表层 10 μm 还是距表层 60 μm 处，晶界处 Fe 含量较高（>60%，质量分数），根据已有文献

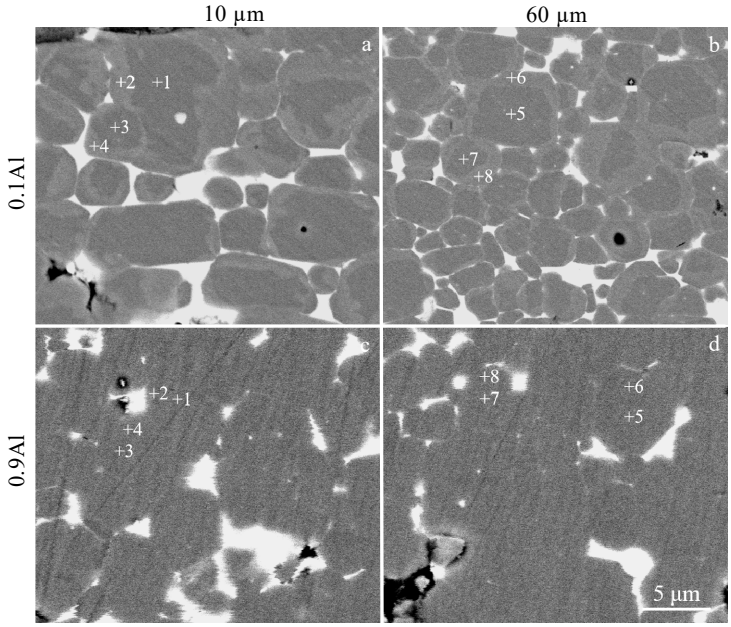


图 6　编号为 0.1Al 和 0.9Al 的磁体在距离表层 10 和 60 μm 深度处微观结构

Fig.6　Microstructures of the magnets with different Al contents at the distance of 10 μm and 60 μm from the surface

表 6　图 6a、6b 中编号为 0.1Al 磁体扩散后晶粒处 EDS 元素分析

Table 6　EDS element analysis of the matrix grains of sample 0.1Al with GBD process in Fig.6a and Fig.6b (*ω*/%)

Distance from surface/μm	Position	PrNd	Al	Tb	Fe	Tb/RE
10	Center+1	27.22	0.94	1.59	70.25	0.055
	Margin+2	20.73	0.87	10.92	64.68	0.345
	Center+3	28.18	0.98	0.92	69.93	0.032
	Margin+4	16.91	1.0	13.27	68.82	0.440
60	Center+5	27.63	-	2.82	69.56	0.093
	Margin+6	19.4	0.94	67.22	12.44	0.391
	Center+7	27.47	1.02	0.58	69.53	0.021
	Margin+8	22.87	1.0	8.92	65.80	0.281

表 7　图 6c、6d 中基底成分特征为 0.9Al 磁体扩散后晶粒处 EDS 元素分析

Table 7　EDS element analysis of the matrix grains of sample 0.9Al with GBD process in Fig.6c and Fig.6d (*ω*/%)

Distance from surface/μm	Position	PrNd	Al	Tb	Fe	Tb/RE
10	Center+1	35	0.07	-	61.77	0
	Margin+2	26.62	0.07	1.25	70.61	0.045
	Center+3	25.95	0.15	0.84	73.06	0.031
	Margin+4	27.08	0.02	1.43	71.46	0.051
60	Center+5	27.03	-	0.49	72.48	0.018
	Margin+6	28.27	0.01	0.91	70.82	0.031
	Center+7	27.37	0.07	0.55	72.01	0.020
	Margin+8	27.54	0.07	1.04	71.36	0.036

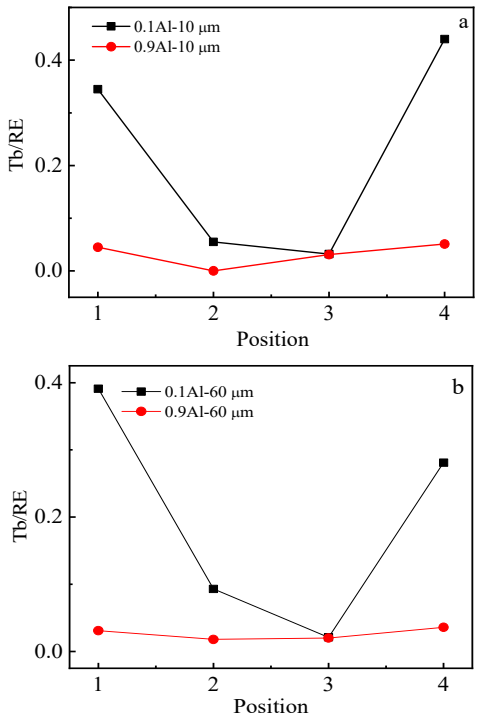


图 7　编号为 0.1Al 和 0.9Al 的扩散磁体在距离表层 10 和 60 μm 深度处 Tb 元素的变化趋势

Fig.7　Plots of the ratio of Tb/RE with different Al contents at the distance of 10 μm (a) and 60 μm (b) from the surface

表 8　编号为 0.1Al 和 0.9Al 磁体扩散后晶界处元素分布情况

Table 8　EDS element analysis of the grain boundary of magnets after GBD process with different Al contents

Composition characteristics	PrNd	Fe	Tb	Cu	Ga	Al
0.1Al-10 μm	63.45	25.67	0.21	1.64	8.91	0.11
0.1Al-60 μm	74.37	16.26	4.43	0.77	3.97	0.19
0.9Al-10 μm	46.55	46.91	4.01	-	1.31	1.22
0.9Al-60 μm	50.19	47.59	1.99	-	-	0.24

这种特征晶界一般表现为铁磁性[14]，铁磁性晶界的存在削弱了主相晶粒间的去磁耦合作用，磁体矫顽力的提升幅度因而不如 0.1Al 的磁体高。

3　结　论

1）对于含有不同稀土种类（PrNd，Dy，Ce）的基底磁体，磁体在常温下矫顽力增长幅度最大的是含 PrNd 的磁体，达到 699.68 kA/m，而含 Ce 的磁体增幅最小，为 267.46 kA/m；不同稀土种类的基底磁体在高温下的性能也存在差异，含 PrNd 的磁体高温稳定性最为优异，其矫顽力温度系数α为−0.53%/℃，剩磁温度系数β为−0.11%/℃；

2）对于不同 Al 含量的基底磁体，基底成分特征为 0.1Al 的磁体在常温下矫顽力增长幅度最大，为 505.46 kA/m，0.9Al 的磁体矫顽力增长幅度为 420.29 kA/m；0.1Al 的磁体扩散后高温稳定性也较为优异，矫顽力温度系数α为−0.54%/℃，剩磁温度系数β为−0.12%/℃，与之对应 0.1Al 的磁体矫顽力温度系数α为−0.59%/℃，剩磁温度系数β为−0.13%/℃；

3）磁体矫顽力的增长幅度差异，同扩散后磁体内晶粒核壳结构形成充分与否、晶界相均匀分布与否、晶界相铁磁性元素含量高低都有密切联系，外延层重稀土含量越高，晶界分布越均匀、晶界中铁磁性元素含量越低，扩散后磁体矫顽力的提升幅度越明显；利用晶界扩散工艺制备得到的磁体温度系数要优于传统工艺制备得到的相近似的常温磁性能的磁体。

参考文献　References

[1] Gutfleische O, Willard M A, Bruck E *et al*. *Advanced Materials*[J], 2011, 23(7): 821

[2] Yan Aru(闫阿儒), Zhang Chi(张　弛). *New Rare Earth Permanent Magnet Materials and Permanent Magnet Motors* (新型稀土永磁材料与永磁电机)[M]. Beijing: Science Press, 2014

[3] Herbst J F. *Reviews of Modern Physics*[J], 1991, 63(4): 819

[4] Li W F, Ohkubo T, Hono K *et al*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2009, 321(8): 1100

[5] Zhen Lang(甄　良), Yi Zhong(易　忠), Yang Li(杨　丽) *et al*. *Journal of Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2013, 31(1): 26

[6] Goto R, Matsuura M, Sugimoto S *et al*. *Journal of Applied Physics*[J], 2012, 111(7): 07A739

[7] Zhou Shouzeng(周寿增), Dong Qingfei(董清飞). *Super Strong Permanent Magnet Rare Earth System Permanent Magnet Material*(超强永磁体-稀土体系永磁材料)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004

[8] Park K, Hiraga K, Sagawa M. *Proceedings of the Sixteenth International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications*[C]. Sendai: REMS, 2000

[9] Hirota K, Nakamura H, Minowa T *et al*. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2006, 42 (10): 2909

[10] Sepehri-Amin H, Ohkubo T, Hono K. *Journal of Applied Physics*(应用物理)[J], 2010,107 (9): 09A745

[11] Cao X, Chen L, Guo S *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 631: 315

[12] Kim T H, Lee S R, Kim H J *et al*. *Acta Materialia*[J], 2015, 93: 95

[13] Diao Shulin(刁树林), Luoyang(罗　阳), Peng Haijun(彭海军). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2022, 51(10): 3638

[14] Sasaki T T, Ohkubo T, Hono K. *Acta Materialia*[J], 2016, 115: 269

Influence of Sintered NdFeB Substrate Composition on Grain Boundary Diffusion

Chen Kan, Zhao Hongliang, Fan Fengchun

(Ningbo Tongchuang Strong Magnet Material Co., Ltd, Ningbo 315001, China)

Abstract: Grain boundary diffusion can significantly improve the coercivity of sintered NdFeB magnets and realize the high-quality utilization of heavy rare earth, and it has increasingly become a research hotspot in the field of rare earth permanent magnetism and industry. In this paper, the influence of substrate composition difference on the magnetic properties of the magnets after grain boundary diffusion during the batch preparation of the grain boundary diffusion sintered magnets was studied using the automatic spraying equipment system. The results of microstructure and EDS element analysis show that the difference in the growth range of the coercivity of the magnets after grain boundary diffusion is closely related to the adequacy of the formation of the grain core-shell structure in the magnets after diffusion, the uniform distribution of the grain boundary phase and the content of ferromagnetic elements in the grain boundary phase. At the same time, the temperature coefficient of the magnet prepared by the grain boundary diffusion process is better than that of the magnet of similar brand prepared by the traditional process.

Key words: sintered NdFeB magnets; grain boundary diffusion process; magnetic properties

---

Corresponding author: Chen Kan, Ph. D., Senior Engineer, Ningbo Tongchuang Strong Magnet Material Co., Ltd, Ningbo 315001, P. R. China, Tel: 0086-574-88015620, E-mail: tech@ndmagnets.com