文章编号:1007 - 4252(2022)06 - 0006 - 513　　DOI:10.20027/j.gncq.2022.0066

稀土永磁材料的发展趋势

黄伟光[1],胡贤君[2,*],李景芬[1]
(1. 广晟有色金属股份有限公司,广州 510000;2. 广东晟源永磁材料有限责任公司,河源 517000)

摘要:稀土永磁材料性能优异,应用前景广阔。高丰度稀土(La、Ce、Y 等)永磁材料的开发与利用有利于平衡稀土资源的利用,弥补目前市面上磁能积 36~200 kJ/m^{3}之间性能的磁体使用。针对未来智能制造对更高性能永磁材料的期待,晶界扩散技术是目前制备高特性磁体的重要手段,如何进一步提升磁体扩散深度以及与现有工艺结合,是晶界扩散技术发展需要解决的首要问题。对于新一代永磁材料的探索从未停止,从理论研究变为现实生产,还有一段发展历程需要经历。

关键词:稀土永磁;高丰度;晶界扩散;Sm-Fe-N
中图分类号:TM273　　**文献标志码**:A

Developing of Rare-earth Permanent Magnetic Materials

HUANG Wei-guang[1], HU Xian-jun[2,*], LI Jing-fen[1]
(1.Rising Nonferrous Metals Share Co., Ltd., Guangzhou 510000, China; 2. Guangdong Shengyuan Permanent Magnetic Material Co., Ltd., Heyuan 517000, China)

Abstract: Rare earth permanent magnetic materials have excellent properties and broad application prospects. The development and utilization of high abundance rare earth (La, Ce, Y, etc.) permanent magnetic materials is conducive to balance the utilization of rare earth resources and making up for the use of magnets with magnetic energy product of 36~200 kJ/m^{3}on the market. In view of the expectation of future intelligent manufacturing for higher performance permanent magnet materials, grain boundary diffusion technology is an important means to prepare high-performance magnets at present. How to further improve the diffusion depth of magnets and combine with existing processes is the primary problem to be solved in the development of grain boundary diffusion technology. The exploration of a new generation for permanent magnetic materials has never stopped, there is still a period of development to go through from theoretical research to practical production.

Key words: Rare Earth Permanent Magnetic; High Abundance; Grain Boundary Diffusion; Sm-Fe-N

收稿日期:2022-11-29;　　**修订日期**:2022-12-19
作者简介:黄伟光(1980-),男,硕士,主要从事稀土产业工艺技术及产品应用(E-mail:44258312@qq.com).
通信作者:胡贤君(1993-),男,硕士,主要从事稀土永磁材料研究(E-mail:xtxjhu@126.com).

0 引言

Nd-Fe-B 类稀土永磁材料以其优异的磁性能被广泛应用于通讯、交通以及医疗等各个方面[1]。自 1983 年其问世以来,将近 40 年的时间,各国学者对钕铁硼的组成配方,制备工艺做了大量且系统的研究,为 Nd-Fe-B 类永磁材料的发展做出了卓越的贡献。

目前,随着稀土永磁材料的发展,稀土在稀土永磁材料中的消耗量占稀土总消耗量的 50%以上,制备 Nd-Fe-B 类稀土永磁材料所使用的稀土元素主要为 Pr、Nd、Dy、Tb 等中重稀土,而作为地壳中丰度居第一、第三的 Ce、La 元素,长期处于供过于求的市场积压状态,这种不均衡的稀土资源的利用,一方面导致 Pr、Nd、Dy、Tb 等元素的价格十分昂贵,增加了 Nd-Fe-B 类永磁体的生产成本,另一方面也导致了稀土资源的浪费[2]。因此,如何利用高丰度稀土制备稀土永磁材料,提高高丰度稀土在稀土永磁体中占比,是目前研究的热点之一。

另外,随着新能源汽车和节能电机等领域的高速发展,对永磁体综合磁性能的要求越来越高。永磁元件朝着轻型化、薄型化、集成化发展,因此要求磁体需要保持高的矫顽力 H_{cj}的同时,还要保持高的剩磁 B_r,以便于获得高的磁能积。目前对于高综合性能磁体的制备方式主要是通过晶界扩散。通过磁控溅射、涂覆、喷涂等方式,经过热处理后,将扩散源渗入磁体内部,提高磁体表面的各向异性场,优化晶界结构,从而提高磁体的综合性能[3-4]。因而进一步扩大晶界扩散在稀土永磁材料中的应用,是目前研究的另一个热点。

稀土永磁材料的发展到目前经历了三个阶段,从 1967 年,第一代稀土永磁材料钐钴 1:5 型研制出来,仅过 10 年,在 1977 年,第二代稀土永磁材料钐钴 2:17 型被研制出来,第三代稀土永磁材料钕铁硼 2:14:1 型永磁体于 1983 年被发明出来,每一次新一代磁体被研制出来,都带来磁性能的重大突破[5]。Nd-Fe-B 类稀土永磁材料问世至今已将近 40 年,到目前为止还没有找到稳定成熟的产品可以替代。因此,对于第四代稀土永磁材料的开发与制备一直是业内学者研究的热点。

1 高丰度稀土永磁材料

高丰度稀土主要是 La、Ce、Y 等稀土元素,它与 Pr、Nd 等元素一样,也可以与 Fe、B 等元素形成 2:14:1的 Re-Fe-B 四方相,因此高丰度稀土永磁材料具有被开发的潜力。但是相比于 Pr、Nd 等中重稀土来说,高丰度稀土永磁材料的内禀性能要差很多,表 1 是高丰度稀土永磁材料与 $Pr_2Fe_{14}B$、$Nd_2Fe_{14}B$ 材料的内禀性能对比表。从表中可以看出,高丰度稀土永磁材料的磁极化强度 J_s、各向异性场 H_A与常用的镨钕基磁体相比要低得多,这是限制高丰度稀土永磁材料应用的主要原因[6]。但是,目前市面上使用的永磁材料主要为铁氧体和 Nd-Fe-B 类稀土永磁材料,铁氧体的磁性能比较低,$(BH)_{max}$一般为 25~36 kJ/m^3,而 Nd-Fe-B 类稀土永磁材料的 $(BH)_{max}$通常要 200 kJ/m^3。因此在磁能积 36~200 kJ/m^{3}之间存在性能空档,这就为高丰度稀土永磁材料的开发与应用提供了现实基础。因此将高丰度稀土 La、Ce、Y 部分或完全取代 Pr、Nd 等中重稀土,一方面不仅可以缓解稀土永磁资源的使用压力,平衡稀土资源利用,另一方面也可以降低生产成本以及稀土资源的浪费[2]。

表 1 室温下 Nd-Fe-B 类稀土永磁材料的内禀性能

Table1 Theintrinsic properties of Nd-Fe-B permanent materials at room-temperature

	饱和磁极化强度 J_s(T)	各向异性场 H_A(kOe)	居里温度 T_c(K)
$Nd_2Fe_{14}B$	1.60	73	585
$Pr_2Fe_{14}B$	1.56	71	565
$La_2Fe_{14}B$	1.38	20	530
$Ce_2Fe_{14}B$	1.17	26	424
$Y_2Fe_{14}B$	1.41	26	565

1.1 La-Fe-B

由于 La 元素非常低的内禀性能,尤其是各向异性场,因此,使用 La 元素进行磁体制备时,很难做到大量添加。在添加 La 元素的磁体中,大量研究表明,La 元素极易进入晶界,发生团聚,这部分 La 元素不提供磁性,导致磁体性能恶化,因此很难通过单独添加 La 元素而显著提高磁体的性能[7-8]。但是也有相关研究表明,少量 La 元素添加,可以起到细

化晶粒的作用,从而出现矫顽力 H_{cj}不降反增的异常现象[9]。因此通过成分优化,设计合适的 La 元素与其他稀土元素的比例,有望扩大 La 元素在稀土永磁材料中的应用。

1.2　Ce-Fe-B

Ce 元素是目前高丰度稀土在稀土永磁材料中应用最多的元素,部分公司含 Ce 磁体已经进行批量生产了,尤其是浙江一带。目前通过 Ce 取代 Pr、Nd,Ce 的取代量 20% ~ 50%,制备了 N33、N45、N35M、N38M 等牌号的磁体,节省了生产成本。但是由于 $Ce_2Fe_{14}B$ 本身的内禀性能差,尤其是居里温度 T_c,仅 424 K,极大地限制了磁体的使用温度,只能应用于 N、M 档这些低牌号磁体。目前通过相关元素取代,如 Gd 元素取代,通过成分设计,不仅可以提升磁体矫顽力,还能提高磁体的居里温度 T_c,提高磁体热稳定性[10]。此外,其他微量元素的添加,如 Nb、Zr、Hf 等高熔点合金的添加,可以细化主相晶粒,抑制 $CeFe_2$相的形成,也有利于磁体性能的提升[11-13]。因此,关于扩大含 Ce 磁体的应用,如何进一步提升含 Ce 磁体的热稳定性以及磁性能是重中之重。

1.3　Y-Fe-B

从 $Y_2Fe_{14}B$ 的内禀性能来看,$Y_2Fe_{14}B$ 的磁体的饱和磁极化强度为 1.41 T,居里温度为 571 K,相比于 $Ce_2Fe_{14}B$ 的 1.17 T 和 424 K,更有望制备出高性能高热稳定性的磁体。中国宁波材料技术与工程研究院闫阿儒老师课题组对 Y 磁体的制备与开发做了大量工作。研究发现,Y 磁体由于其更负的电子形成能,Y 元素更易进入主相,形成稳定的 2:14:1 相,利用这一特性,通过成分优化,形成能软外硬的核壳结构,提升磁体矫顽力[14]。

虽然通过相关手段优化晶粒核晶界结构,提升磁体的矫顽力,但是由于其本身的各向异性场十分低,H_A仅 26 kOe,过量的添加还是会恶化磁体矫顽力,严重限制了其实际应用。因此,如何进一步提升 Y 元素在磁体中的取代量,提升 Y 磁体的矫顽力,仍具有重大的研究价值与意义。

1.4　MM-Fe-B

稀土元素分离提纯过程工艺复杂,对环境污染严重,如果将稀土元素不经过分离或者减少分离步骤,直接使用混合稀土(Misch-Metal,MM)制备稀土永磁材料,一方面不仅可以减少环境污染,降低生产成本,另一方面也可以提高稀土资源的利用率。

由于混合稀土中含有 La、Ce、Pr、Nd 等多种稀土元素,因此在磁体制备过程中其相组成与冶金行为有所差异,MM-Fe-B 磁体内存在有大量杂相,如 Fe_3B、$ReFe_2$、$ReFe_7$、α-Fe 等[15]。另外,大量研究表明,在 MM-Fe-B 磁体中,稀土元素分布是十分不均匀的,La、Ce 元素在制备过程中更倾向于进入富稀土相。这种倾向导致富稀土相含量增加,随着稀土含量的增加,有利于起到液相烧结的作用,细化晶粒。

目前,绝大多数关于混合稀土研究使用的是内蒙古包头的白云鄂博矿,其中 La、Ce 稀土元素含量占稀土总含量的 70~80 (wt. %),轻稀土含量高,不利于制备高性能的 MM-Fe-B 磁体。而南方离子型稀土,品类丰富,中重稀土含量高,就龙南的混合稀土矿,其中 La、Ce、Pr、Nd 的含量为 28.1%、13.44%、13.44%、45.02% (wt. %),中重稀土含量高达 55% 以上,更有利于获得高性能的 MM-Fe-B 磁体,扩大混合稀土在稀土永磁材料中的应用[16]。

2　晶界扩散技术

晶界扩散技术是通过将含有重稀土元素单质、合金以及一些化合物经过热处理,通过晶界进入磁体内部,Dy、Tb 等元素会在晶界处或主相晶粒表面富集。由于是在磁体晶粒表面形成,所以在有效提高矫顽力的同时,极大地降低了重稀土的使用量。

目前,晶界扩散技术就以扩散源类别来说,经历了大致三个阶段,第一代主要是以重稀土金属单质、氧化物、氟化物及其氢化物为主,这也是目前实际生产过程中使用最广泛的一种,尤其是氢化物,它与目前工厂制备钕铁硼的工艺设备结合的最好,其稀土氢化物可以通过氢破碎和气流磨制得。第二代主要是 Pr、Nd 稀土元素与低熔点合金 Cu、Al、Ga 等形成的二元或者三元合金为主,在扩散过程中,通过低熔点合金进入晶界相,为稀土元素提供更通畅的扩散通道,提升扩散效率。相比于重稀土 Tb,价格要低上 15 倍以上,尤其高丰度稀土永磁材料的应用越来越多,使用第二代扩散源进行扩散,也具有很好的效果与价格优势。第三代主要以非稀土进行晶界扩

散,主要为金属氧化物如 MgO、ZnO 以及低熔点金属形成的二元合金,进一步降低了扩散源的成本[17]。

晶界扩散技术从 2005 年被研发出来,至今已经发展了 17 年,但是仍有一些技术以及工艺问题急需解决。目前工业生产中,磁体扩散的厚度大致为 3~5 mm,极大限制了扩散磁体的应用,尤其是一些工业电机上磁钢的应用,以厚磁体为主。因此,如何提升扩散深度、提高扩散磁体的厚度,是进一步推动晶界扩散技术应用与发展的首要问题。其次,如何提升扩散技术与现有钕铁硼工艺结合度,实现晶界扩散技术的短流程生产,降本增效,这也是提升晶界扩散技术发展的关键问题[18]。钕铁硼生产大致工艺为制粉、成型、烧结、加工以及电镀等工序。像引入扩散源的阶段是否可以与制粉以及成型工序相结合、热处理工艺与烧结时效工艺结合、直接减少额外的涂布等工艺,可以提高生产效率。此外,磁体扩散完毕后,还要经过一次研磨或喷砂工艺,将表层的稀土层去除掉,该过程是否可以与电镀工序结合,电镀过程需要进行酸洗,通过酸洗同时洗去表面的稀土层,直接进行电镀。

3 新一代永磁材料

目前第三代稀土永磁材料 Nd-Fe-B 类永磁体经过近 40 年的发展,其性能已经愈发接近其理论值了,很难在磁性能上取得很大突破。随着社会的不断发展与进步,永磁元器件朝着轻型化、小型化、薄型化发展,这就要求磁体具有更高的磁能积和矫顽力,因此迫切需要发展新一代的永磁材料。

3.1 纳米双相复合磁体

自 1989 年制备出第一个由 $Nd_2Fe_{14}B$ 和软磁相 F_3B 纳米双相复合的永磁体,其矫顽力达到了 4 kOe,自此,大量学者对纳米双相复合永磁材料展开了一系列研究[19]。若其达到完美的理论模型,磁能积可以达到 137 MGOe,比烧结 Nd-Fe-B 的磁能积理论值高了将近一倍,这表明,纳米双相复合磁体具有成为新一代永磁体的潜力[20]。但是,潜力归潜力,实际制备过程中,磁体性能与理论值仍存在很大差距,磁体的微观结构与理论模型之间的差距很大,这主要是由于纳米双相复合磁体对微观结构要求十分严格,理论模型要求软磁相的晶粒≤10 nm,硬磁相与软磁相分布均匀,硬磁相晶粒具有高的各向异性[21]。但是目前的制备技术和手段难以同时达到上述要求。像晶粒达到纳米级,极易发生氧化和团聚,就无法分布均匀,因此很难获得好的微观结构。但是随着新技术、新工艺、新设备的不断突破与发展,达到纳米双相复合磁体的理想模型有望被研发出来。

3.2 Sm-Fe-N

Sm-Fe-N 磁体是指 Sm_2Fe_{17} 经过氮化处理,形成 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 或 $Sm_2Fe_{17}N_xH$ 等金属间化合物。相比如 Nd-Fe-B 类永磁材料,具有更高的居里温度和磁晶各向异性场。因此,Sm-Fe-N 具有优异的耐腐蚀性和热稳定性[22],符合电子元器件朝着薄型化、轻型化、小型化发展的趋势,能很好代替 Nd-Fe-B 类永磁材料在高温、高湿等复杂环境下的使用需求。Sm-Fe-N 类新型永磁材料的开发应用前景广阔。

目前,Sm-Fe-N 仅在日本实现了小批量的产业化生产,在我国主要还集中在实验研究阶段。未实现量产主要归因于以下几个问题,首先,$Sm_2Fe_{17}N_x$ 属于亚稳相,在高于 600 ℃时会分解成软磁相 α-Fe 和 SmN,因此传统的烧结工艺无法制备 Sm-Fe-N,而通过粘接的方法制备出的磁体性能又差强人意[23]。其次,对于 Sm-Fe-N 制备方法、微观结构和机理尚未理清,目前还没有形成一套成熟的制备工艺,Sm-Fe-N 磁体性能的重复性很差,磁性能不稳定,导致无法正常批量化生产。

4 总结

稀土永磁材料是工业领域不可或缺或者不可替代的关键原材料之一,是稀土消耗量的最大应用领域。到目前为止,稀土永磁产业规模仍在不断扩大,未来发展前景广阔。基于稀土资源的平衡利用以及生产成本的降低,高丰度稀土永磁材料的开发与应用是必不可少的环节之一。受益于新能源汽车及电机等领域的高速发展,高性能 Nd-Fe-B 类永磁材料的需求不断增加,晶界扩散技术的研究与开发将日益深入。自从第一代稀土永磁材料诞生以来,人们从未停止对稀土永磁材料的探索,新一代的永磁材料研发也在如火如荼地进行着,随着新工艺、新技术

的不断涌现与成熟,新一代性能更加优异的永磁材料的应用与开发大有可为。

参考文献:

[1]叶　祥, 胡贤君, 黄伟光, 等. Al 元素添加对离子型混合稀土 MM-Fe-B 合金的磁性能影响 [J]. 功能材料与器件学报, 2020, 26(02): 108-112.

[2]胡贤君. 离子型混合稀土 MM-Fe-B 基磁体的制备,组织结构与磁性能研究 [D]. 江西: 江西理工大学, 2019.

[3]谭　敏, 赵　扬, 陈红升, 等. 钕铁硼晶界扩散研究进展 [J]. 粉末冶金工业, 2019, 29(02): 66-72.

[4]崔熙贵, 王兴华, 崔承云, 等. 烧结钕铁硼的晶界扩散改性、结构与性能研究进展 [J]. 稀有金属, 2018, 42(03): 315-324.

[5]唐任远. 稀土永磁电机发展综述 [J]. 电气技术, 2005, 04: 1-6.

[6]雷伟凯, 曾庆文, 胡贤君, 等. 高丰度稀土永磁材料的研究现状与展望 [J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(05): 1-13.

[7]Liu X B, Altounian Z, Huang M D, et al. The partitioning of La and Y in Nd-Fe-B magnets: A first-principles study [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 549(5): 366-369.

[8]Tang W, Wu Y Q, Dennis K W, et al. Studies of microstructure and magnetic properties in sintered mixed rare earth (MRE)-Fe-B magnets (MRE = Nd+La+Dy) [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(7): 07A704.

[9]Lei W K, Jiang Q Z, Ur Rehman S, et al. Effect of La-substitution on microstructure and magnetic property of melt-spun $(Nd_{1-x}La_x)_{13}Fe_{81}B_6$ alloys [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2018: 155-160.

[10]胡贤君, 钟明龙, 陈梓菁, 等. Gd 取代对 Ce-Fe-B 合金的磁性能以及热稳定性的影响 [J]. 功能材料与器件学报, 2021, 27(02): 133-137.

[11]Quan Q C, Zhang L L, Jiang Q Z, et al. Effect of Nb doping on the microstructure and magnetic properties of Nd-Ce-Fe-B alloy [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 442: 377-382.

[12]Wang L, Quan Q C, Zhang L L, et al. Microstructures, magnetic properties and coercivity mechanisms of Nd-Ce-Fe-B based alloys by Zr substitution [J]. Journal of Applied Physics, 2018, 123(11): 113904

[13]Jiang Q Z, Zhong M L, Quan Q C, et al. Magnetic properties and microstructure of melt-spun $Ce_{17}Fe_{78-x}B_6Hf_x$ (x = 0-1.0) alloys [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 444: 344-348.

[14]Fan X D, Chen K, Guo S, et al. Core-shell Y-substituted Nd-Ce-Fe-B sintered magnets with enhanced coercivity and good thermal stability [J]. Applied Physics Letters, 2017, 110(17): 172405.

[15]Li Z B, Wang L C, Geng X P, et al. Variation of magnetic properties with mischmetal content in the resource saving magnets of MM-Fe-B ribbons [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 426: 70-73.

[16]Hu X J, Jiang Q Z, Zhong M L, et al. Magnetic properties, thermal stabilities and microstructures of melt-spun Misch-Metal-Fe-B alloys [J]. Physica B: Condensed Matter, 2019, 567: 118-121.

[17]Liu Z W, He J Y, Raju V. Ramanujan, Significant progress of grain boundary diffusion process for cost-effective rare earth permanent magnets: A review [J]. Materials & Design, 2021, 209: 0264-1275.

[18]刘仲武, 何家毅. 钕铁硼永磁晶界扩散技术和理论发展的几个问题 [J]. 金属学报, 2021, 57(09): 1155-1170.

[19]Coehoorn R, Mooij D, Waard C D. Meltspun permanent-magnet materials containing Fe_3B as the main phase [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1989, 80(1): 101-104.

[20]Skomski R, Coey J M D. Giant energy product in nanostructured two-phase magnets [J]. American Physical Society, 1993, 21.

[21]Quan W, Yao L, Zheng Q, et al. High-Performance Anisotropic Nanocomposites with a Novel Core/shell Microstructure [J]. ACS applied materials and interfaces, 2022, 13(14): 15558-15564.

[22]柳　昆. 钐铁氮合金的组织调控及其氮化机制 [D]. 河北: 华北理工大学, 2020.

[23]Chris N, Christodoulou L, Norikazu K, et al. High coercivity anisotropic $Sm_2Fe_{17}N_3$ powders [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 222(1-2): 92-95.