文章编号: 1007 - 4252(2023) 04 - 0004 - 287 DOI: 10.20027/j.gncq.2023.0033

通过旋转扩散提升烧结 Nd-Fe-B 磁体性能

郭新宇,石晓宁*,李 建,李瑞雨,任 梦,韦智元,金 兰
(安泰科技股份有限公司,北京 100081)

摘要: 随着国内稀土原材料价格的快速上涨和市场对高性能稀土永磁体需求量的增加,各稀土永磁生产商积极探索高性能、低成本的钕铁硼生产工艺。其中,以晶界扩散技术为基础开发的旋转扩散工艺,适用于微小尺寸磁体或形状不规则磁体的大批量重稀土晶界扩散生产,扩散处理后可有效提高磁体性能且一致性良好。同时,由于扩散源可重复利用,可有效降低生产成本。

本文中,以 Tb 速凝片为扩散源对同一批次的 Nd-Fe-B 磁体按不同工艺参数进行旋转扩散,完善工艺参数并识别扩散过程中对结果产生重要影响的因素。

(1) 当磁体、铽片、氧化锆三者按照特定的比例混合后进行旋转渗透,设定加热温度为 700℃,保温 6 小时,可以保证磁体与速凝片互不粘连; 随后进行 920℃ -5h 和 490℃ -4h 的二级热处理,磁体矫顽力提升 11.59kOe,剩磁降低 0.5kGs。

(2) 通过 SEM 观察 Tb 扩散进入主相晶粒周围形成各向异性场更高的(Nd,Tb) $_2$Fe$_{14}$B 取代相,抑制反向磁畴形核。

(3) 对铽片重复使用后的表面变化情况做了分析,随着使用次数的增加,铽片表面的粗糙度值越来越大。结果显示铽片可以重复使用 3 次。

关键词: Nd-Fe-B 永磁材料,旋转扩散,矫顽力,重复使用
中图分类号: TM273 **文献标识码:** B

Enhance Coercivity of Sintered Nd-Fe-B Magnets by Rotating Diffusion

GUO Xin-yu,Shi Xiao-ning, Li Jian, Li Rui-yu, Ren Meng, Wei Zhi-yuan, Jin-lan
(Advanced Technology and Materials Co.Ltd, Beijing100081, China)

Abstract: Since the rapid increase in rare earth prices, the demand for high-performance rare earth permanent magnets has increased, and manufacturers are accelerating the development of new processes. Rotating diffusion technology is especially suitable for mass production of small-sized magnets and Irregularly shaped magnets, and the appeal has good consistency in performance. Because of reutilization of heavy rare earth materials for diffusion, costs have been reduced.

In this paper, take one batch of magnets and set different parameters for experiments to seek the op-

收稿日期: 2023-08-07; **修订日期:** 2023-08-31
基金项目: 国家重点研发计划 : 编号: 2021YFB3503004,项目名称: 智能终端用特种铈磁体及服役特性.
作者简介: 郭新宇(1987-) ,男,本科毕业,主要从事稀土永磁生产,Email: guoxinyu@ atmcn.com
通信作者: 石晓宁,高级工程师,Email: shixiaoning@ atmcn.com

timal process parameters, and identify the factors that have a significant impact on the results during the diffusion process.

(1) Mix the magnets, terbium sheets, and zirconia in a specific proportion, We obtained the optimal parameters of the rotating diffusion at 700℃ for six hours, following a two-stage annealing process at 920℃ for five hours and at 490 ℃ for four hours. Thus, the coercivity of the magnet could increase 11.59 kOe.

(2) SEM results show that most Tb enriches the surface of the magnets, and some Tb were diffused into the grain boundary phase, forming magnetic isolation during the rotating diffusion process. After the two-stage annealing process, many $(Nd,Tb)_2Fe_{14}B$ substitutional phases with higher anisotropy field are formed around the epitaxial layer of the main phase increasing the coercivity of the magnet.

(3) Finally, we analyzed the surface changes of the Tb strip after multiple uses, and found that terbium tablets can reused three times. Enhance Coercivity of Sintered Nd-Fe-B Magnets by Rotating Diffusion.

Key Words: Reutilization; rotating diffusion; coercivity; sintered Nd-Fe-B magnet

0 引言

永磁材料是指磁体利用外磁场磁化至饱和后去掉外磁场后其剩磁依然长期存在，并能在一定的外部环境下(如反向磁场和高温等)使用而磁性能基本不受影响的材料。稀土永磁材料钕铁硼近年来产能快速扩张，产品广泛应用于新能源汽车动力、智能手机、风力发电等众多领域。我国提出在 2030 年要实现碳达峰，在 2060 年实现碳中和，完成“双碳”战略目标成为重大社会责任，发展绿色能源、实现绿色制造势在必行。到 2035 年，绿色发展内生动力显著增强，绿色产业规模迈上新台阶，重点行业、重点产品能源资源利用效率达到国际先进水平，广泛形成绿色生产生活方式，碳排放达峰后稳中有降，生态环境根本好转，美丽中国建设目标基本实现[1]。在这一目标的引领下，风力发电装备、新能源汽车等绿色低碳产业不断发展，市场对高性能稀土永磁材料有着巨大的需求。目前生产的烧结钕铁硼的矫顽力还远没有达到其理论值(6368 kA/m)[2]。因此，商用烧结 Nd-Fe-B 永磁体的矫顽力还有很大的提升空间，在合理成本的前提下，量产高性能和温度稳定性好的烧结 Nd-Fe-B 磁体是永磁材料生产商的重要目标。

近年来，各大钕铁硼生产商均实现了重稀土晶界扩散技术的商业化应用，磁体晶界扩散处理技术是在磁体表面沉积重稀土元素 Tb 或者 Dy，并在高于主相晶界富钕相熔点(约为 650℃)以上的温度但低于烧结温度(约为 1050℃)进行热处理，使 Tb、Dy 等重稀土通过熔融的富钕边界相渗入磁体内部。重稀土在晶界附近的偏聚及高温下的相变诱导了主相周围形成高各向异性的$(Nd,Tb)_2Fe_{14}B$ 壳层，是晶界扩散提升矫顽力的核心原因[3]。在晶界扩散处理过程中，元素在晶界中的扩散是在熔融的液相晶界中进行的，所以有较高的扩散速率。同时，熔融的晶界相的流动也会促进重稀土元素在晶界中的扩散[4]，其原理示意图如图 1 所示。作为一种新发展的晶界扩散技术，滚动渗透技术体现出诸多优势，如采用该方法可实现重稀土渗透源的重复利用，有助于降低生产成本；旋转的过程可使磁体的各个面与铽片充分的接触，适用于各种形状的小尺寸磁体晶界扩散；设备投资少，便于实现商业化、规模化生产。烧结钕铁硼磁性特征及微观结构在用滚动扩散方法处理后得以优化，矫顽力有明显的提升。本文中在装料 0.5kg 的情况下完成了旋转渗透，磁体性能达到了预期目标，下一步将继续探索加大装料量后的最优工艺参数。2020 年，在岳明教授组里[5]，研究了旋转扩散 Dy 的实验，其最优的扩散条件为 800 ℃，时间为 8 个小时，矫顽力从 12.51 kOe 增加到 17.38 kOe。且设计了重复利用重稀土的实验，结果发现随着实验次数的增多，矫顽力的增加值减小。

1 实验方法与路线

烧结 Nd-Fe-B 磁体首先经过自动清洗机添加清洗剂进行超声波清洗。将烧结磁体与其他实验材

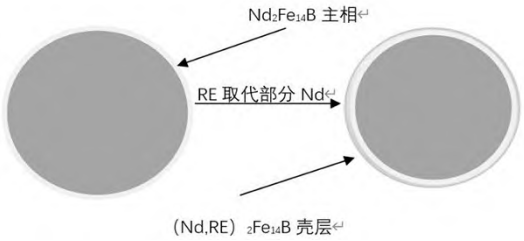


图 1-1　晶界扩散工艺原理图

Fig.1-1 Schematic design of grain boundary diffusion technology

料按一定比例混合后装入实验设备的反应釜。抽真空后，以固定的转速旋转并加热一段时间，之后用真空烧结炉进行回火处理使 Tb 元素充分渗透到烧结钕铁硼内部。采用硬磁材料测量系统(B-H 磁滞回线仪，型号 HyMPulse) 测试磁性能以及磁化、反磁化行为。通过扫描电镜(SEM，型号日本 JEOL，JSM-6010LA) 观察和分析 Tb 元素磁体表面及内部的分布状态。

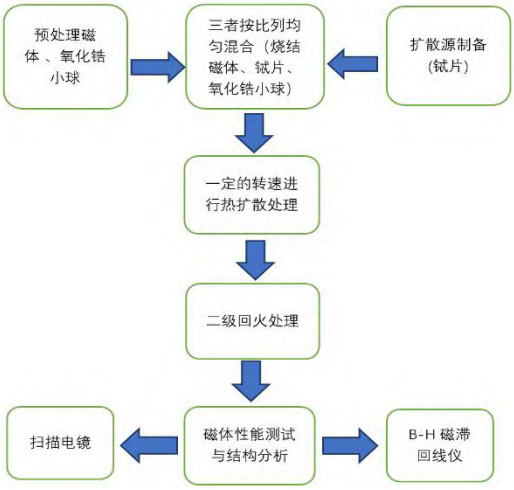


图 1-2　旋转渗透实验步骤

Fig.1-2 Process of rotating diffusion experiments

1.1　实验磁体预处理

本实验所采用同一批的烧结 Nd-Fe-B 磁体。由于磁体表面的清洁程度会对重稀土扩散结果造成影响，因此有必要采用电镀前处理设备对磁体表面污渍进行处理。将磁体浸在浓度为 4~5%的硝酸溶液中清洗，酸洗 15~20 秒，经过两次水洗，超声波清洗 20 秒，再用纯水清洗，将清洗后的磁体吹干备用。

1.2　旋转扩散热处理

旋转扩散的本质是蒸镀扩散，蒸镀是将重稀土及其化合物与片状的永磁样品放在蒸镀炉的腔室内，利用高温加热使重稀土元素高温升华，在其气体的诱导下沉积到扩散样品的表面; 同时，该高温环境促使重稀土元素扩散进入磁体内部，由于扩散进入晶界相和磁性相的难易程度不同; 在该种条件下，其扩散源沿晶界扩散。这种扩散方式在扩散源和磁体接触的同时完成了部分热处理过程，但是为了最优的磁性能还需要合适的热处理温度和时间。同时，在其加热的过程中磁体中的 Nd 元素会挥发出来，降低磁体中的 Nd 元素[6-7]。旋转扩散所用的设备为实验氢破碎炉，制作一个小型反应釜，将其置于氢破炉加热区域中心位置，使用连接杆将反应釜与加热管入口端固定，可以实现正常的抽真空操作。原料在装炉前必须完全的混合均匀，防止因混合不均匀对实验结果造成影响。将表面处理好的磁体和铽片、旋转辅助材料按照特定的比例混合均匀后装入反应釜。按顺序启动机械泵、罗茨泵、扩散泵，将炉内真空度抽至 4×10^{-3}Pa，整个扩散过程在高真空条件下进行，可尽量减少磁体内的氧含量。打开加热装置，按照设定好的加热程序运行。扩散温度设定为 700℃，反应釜转速设定为 4r/min，炉内真空度维持在 5×10^{-2}Pa，全程旋转扩散温度变化范围为 300-700℃，全程运行时间 12-15h，其中保温时间为 6h。研究不同的扩散温度、二次回火等因素对重稀土渗入量的影响，寻找最佳的旋转扩散工艺条件。旋转炉如图 1-3 所示。

图 1-3　旋转扩散炉

Fig.1-3　Rotating diffusion furnace

1.3　二级热处理

对钕铁硼磁体进行旋转扩散后，接着进行渗透处理，采用沈阳恒进 SRVS-50G 手套箱保护烧结炉

进行渗透处理，热处理设备如图 1-4 所示。第一阶段的热处理工艺曲线为加热到 920℃，保温 5h，快速风冷后进行第二阶段热处理，工艺曲线为就加热到 490℃保温 4h，随后进行快速风冷，见图 1-5。

图 1-4 真空烧结炉

Fig.1-4 Vacuum sintering furnace

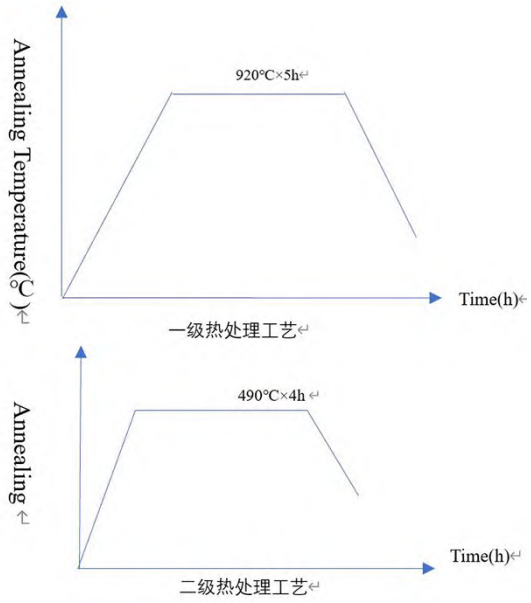


图 1-5 热处理工艺曲线

Fig.1-5 Heat treatment process curve

1.4 磁性能测试与显微结构分析

烧结 Nd-Fe-B 磁体性能测试，采用 B-H 永磁测量系统(Metis)测量其退磁曲线及磁性能值。使用金相试样磨抛机磨试样，并使用金相试样镶嵌机镶入金相制样料中，成为待测试样磁体。使用扫描电镜(SEM)观察扩散前和扩散后的磁体微观结构的变化。

2 磁体旋转扩散工艺研究

2.1 小批量实验工艺参数探索

旋转扩散是一种以蒸镀技术为基础的磁体晶界扩散技术，其灵活、方便的装料方式，适用于小尺寸磁体和异形磁体做重稀土晶界扩散批量化生产。滚筒渗 Tb 技术，该技术的主要特点是针对耳机等电子设备的小产品，弥补磁控溅射和表面涂覆方法的不足，提高工作效率而开发的设备。该设备的主要工作原理是将样品、氧化锆小球和与镝/铽单质或化合物混合在一起，之后将混合物装载到滚筒中，滚筒旋转实现搅拌的功能。在该种条件下，加热完成镝/铽的扩散[8]。

为使实验方法更接近日后实际批量生产的工艺，本实验选用批量生产中选用的的 Tb 作为扩散源。将铽速凝片加工成厚度大约为 0.5 mm 左右的小碎片，这样铽片更容易在高温条件下发生蒸发，也使得铽片与磁体能充分的接触，因而更有利于重稀土在磁体表面的附着。为了保证在旋转扩散过程中铽片与磁片均匀受热又不发生粘连，选用具有耐高温、高耐磨性的氧化锆球作为辅助材料。将磁体、铽片、氧化锆小球按照一定的比例混合均匀后装入反应釜，将其置于加热管内，并与加热管固定在一起，使得反应釜与加热管能同步旋转。将炉体真空度抽取到 $3-5\times10^{-3}$ Pa，调节转速为 4r/min，按照设定的程序升温、降温，完成旋转扩散。图 2-1 为铽片、磁体、氧化锆小球三者均匀混合后的状态。

温度是影响铽片蒸发量的关键因素，过高的温度下铽的蒸发量过多会造成磁体与铽片或铽片与反应釜发生严重的粘连，温度过低则会造成重稀土蒸发量少，不能在磁体表面形成有效均匀的附着层。本实验选用安泰商用 N50 磁体作为待渗透扩散磁体，其尺寸为 8.83mm×8.15mm×1.284mm（c 轴），选用纯 Tb 制备的 Tb 速凝片作为扩散源，将 Tb 速凝片破碎，尺寸要小于扩散磁体的尺寸。实验中总投料重量为 1850g，其中磁体重量 500g。分别设定 650℃、680℃、700℃、710℃和 720℃作为旋转扩散最高温度点，经一段时间保温后冷却，总时长约 750min，反应釜旋转速度 4r/min 不变，完成旋转渗透处理后评估磁体的表面状况，如图 2-2，不同温度滚动渗透处理后的磁体中 Tb 含量如表 1 所示。

图 2-1　磁体、Tb 速凝铽片及氧化锆球三者均匀混合状态

Fig.2-1 Uniformly mixed state of magnets, Tb casting strip and zirconia ball

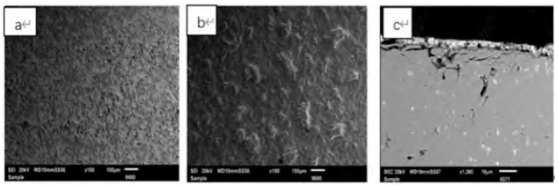


图 2-2　原磁体表面(a) 、附着铽层后的磁体表面(b) 、横截面 SEM 图像(c)

Fig.2-2 SEM images of the surface of the original magnet (a) , diffused magnet at 700 ℃ for 6 h(b) , and cross-sectional SEM image of the diffused magnet at 700 ℃ for 6 h(c)

表 1　磁体在不同温度滚动渗透处理后的 Tb 含量

Table 1 Tb content of magnets after rotating diffusion at different temperatures

Temperature Condition (℃)	Holding time (min)	Tb content (wt%)	Surface
650	360	0.21	Normal
680	360	0.37	Normal
700	360	0.49	Normal
710	360	0.58	Partial block
720	360	0.82	Total block

通过对实验结果进行分析发现，判定出温度对滚动渗透的结果影响非常大。温度较低时，铽原子势能不够，未能附着在磁片上，而温度过高则会造成附着在磁片上的铽过多从而导致粘连，磁片与铽片会粘连，铽片与反应釜的内壁也会粘连。粘连情况如图 2-3 所示。这是由于温度升高，物质中分子热运动越来越剧烈，表面微熔化作用加强，互相接触的磁体与 Tb 速凝片互扩散作用越来越强[9]。发生粘连后的磁体会因无法进行表面处理而报废，反应釜内壁粘接了铽片也会影响使用，同时造成扩散源的浪费。经过若干次的实验，在当前的装料量下我们发现反应釜的加热温度设定在 700℃ 为合适的温度，磁体表面铽的附着量达到了设计值，同时整个过程也没有发生粘连，磁体表面状态良好，可以进行下一步处理。

图 2-3　铽片反应釜内壁粘接、铽片与磁片粘接、表面正常的磁体

Fig.2-3 Adhesion of magnet and reaction kettle、Adhesion of magnet and Tb casting strip、normal Tb casting strip

2.2　二级热处理对磁体磁性能的影响

磁体进行旋转渗透处理以后，在高温的作用下，铽原子会通过晶界及富钕相渗入磁体中，因此磁体矫顽力会有一定的提升，大约提升 4～5kOe。但这个提升不明显，远远低于采用磁控溅射进行重稀土渗透后对磁体矫顽力的提升水平。这是由于钕铁硼主相熔点 1185℃，而富 Nd 相熔点为 655℃ (平衡态) [2]，因此要实现铽原子在磁体中的扩散，加热温度应明显高于富 Nd 相熔点温度但应低于钕铁硼的烧结温度[10]。为了使 Tb 原子的渗入达到最大化，同时参考磁控溅射重稀土扩散工艺，在旋转扩散后增加二级热处理来实现钕铁硼磁体矫顽力的大幅提升。采用二级回火进行热处理，其回火工艺基本与磁体的二级回火工艺相同[11-13]，工艺参数为 920℃ ×5 h 和 490℃×4h 。将三种不同状态的磁体——初始磁体、旋转炉升温到 700℃ 扩散后的磁体及 700℃ 扩散后且增加二级热处理的磁体分别 进行测试，三种样品测得的退磁曲线。

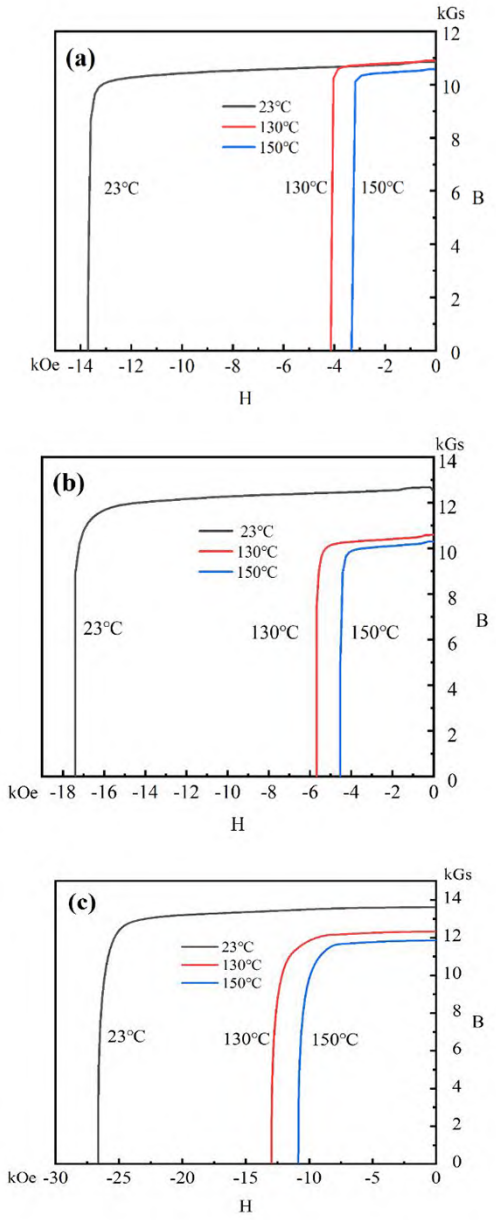


图 2-4 初始磁体、700℃滚动渗透磁体和 700℃滚动渗透并热处理磁体在不同温度条件下的退磁曲线图

Fig.2-4 Demagnetization curves of the initial magnets(a), magnets after rotating diffusion at 700℃(b) and magnets after rotating diffusion at 700℃ and Two stage heat treatment (c)

表 2 原始磁体、700℃滚动渗透磁体和 700℃滚动渗透并热处理磁体的磁性能数据

Table 2 Properties of initial magnets, magnets after rotating diffusion at 700℃ and magnets after rotating diffusion at 700℃ and Two stage heat treatment

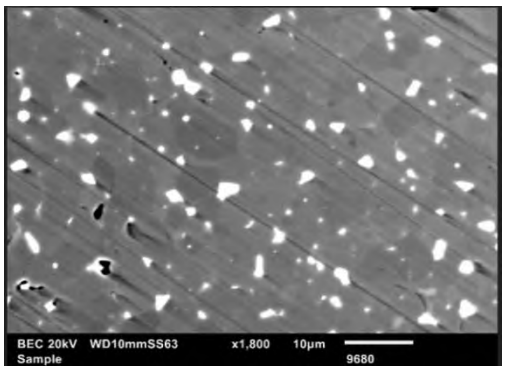
扩散阶段	热处理	矫顽力 Hcj	剩磁 Br	磁能积(BH)$_{max}$
原始磁体	—	13.80kOe	14.48kGs	49.42MGOe
700℃-5h	—	17.59kOe	14.03kGs	48.33MGOe
700℃-5h	920℃-5h 490℃-4h	25.39 kOe	13.93 kGs	46.33 MGOe

根据以上数据分析可以得知，只进行旋转扩散后磁体的矫顽力可以提升 4.5~5.0kOe，但并未达到预期的目标值。在进行了二次热处理以后，磁体的矫顽力明显得到了提升，从 13.8kOe 提升到了 25.39kOe，提升了约 84%。在磁体矫顽力提升的同时，我们发现磁体的剩磁值和磁能积有所下降，但下降幅度很小约 为 5%，因此该工艺可以作为一种钕铁硼磁体的重稀土晶界扩散生产方式。同时，我们在实验过程中发现，旋转扩散过程中无法精确控制铽原子在磁片表面的实际附着量，但可以通过调整二级热处理的温度和时间来实现对重稀土渗入磁体晶界量的控制。

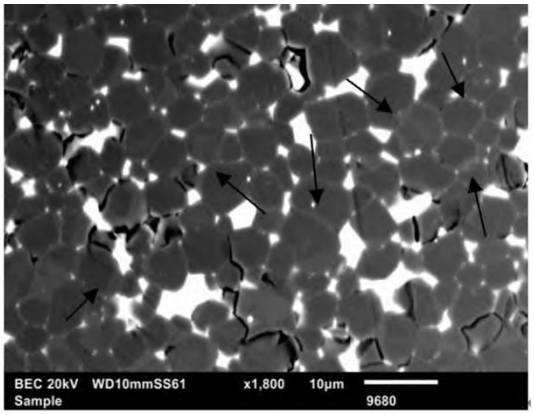
2.3 两种不同处理方式下磁体的微观组织研究

将 700℃滚动扩散磁体和 700℃滚动扩散并热处理磁体分别磨金相制样，用电镜进行观察，只进行旋转扩散的磁体未能观察到清晰的晶界和发亮的富钕相，如图 2-5(a) 所示。而进行二级热处理后磁体则能观察到完整连续的晶界带和发亮的富钕相，这是因为在二级热处理的高温作用下，钕铁硼磁体中的富钕相及晶界中的钕发生了熔化，由固态转化为了液态，表面附着的铽原子通过熔化的晶界渗透到了钕铁硼主相晶粒的周围，替代了原有的钕，形成 $(Nd,Tb)_2Fe_{14}B$ 核壳结构，同时多余的 Nd 原子被排出晶粒，在晶界形成连续均匀的富 Nd 晶界相，降低了硬磁相之间的交换耦合作用，原有的晶界缺陷减少，抑制了反向畴的形核和长大[14]。因此，通过扫描电镜可以很明显的观察到 $(Nd,Tb)_2Fe_{14}B$ 核壳结构，如图 2-5(b)。

综合来看，通过旋转扩散加热处理提升了磁体的矫顽力，改善了磁体微观结构，通过计算发现，也明显改善了磁体的温度稳定性，在 20~150℃之间，扩散工艺使磁体剩磁温度系数 α 由-0.121%·℃-1 提升到-0.085%·℃-1，矫顽力温度系数 β 由-0.594%·℃-1 增加-0.449%·℃-1。



(a)



(b)

图 2-5　原始磁体在扫描电镜下的图像(a) 、渗透后的图像(b)

Fig. 2-5 SEM images of the original magnet (a) , diffused magnet (b)

2.4　整批次滚动扩撒磁体性能一致性研究

商用大批量重稀土扩散生产中，每一片磁体的磁性能都会有差别，但客户对整批次磁体的磁性能一致性有一定的要求。因此，研究扩散后的磁体性能的一致性对判断该工艺是否能用于批量生产具有重要的影响。我公司通常根据磁衰值的变化对整批次磁体的性能稳定性进行表征。采用滚动扩散并热处理的工艺处理一批磁体，随机抽选出 10 片作为样品并编号，测试这 10 片样品的初始磁通值，然后将其放入用酚醛树脂制作的带有凹坑的托盘，表面加盖铁板，放置在高温鼓风干燥箱内进行烘烤，烘烤温度 100℃，烘烤时间 2 小时。冷却后再次分别测量样品的磁通，根据两次的测量结果计算出磁衰，结果如表 3 所示。

表 3　样品烘烤前后磁通值及磁衰

Table 3 Declined ratios of the magnetic flux after bake the sample

磁体编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
初始磁通 The flux value at 20 degree	734	742	742	744	742	736	739	734	738	740
烘烤磁通 The flux value after baking	734	741	740	725	739	727	736	734	736	735
磁衰 Magnetic flux decay(%)	0%	0.13%	0.27%	2.55%	0.4%	1.22%	0.41%	0%	0.27%	0.68%

我们使用方差分析法分析以上样本磁衰之间的差异。由于磁体烘烤后的磁衰程度与磁体本身的矫顽力存在对应关系，因此磁衰度的一致性可以表征磁体矫顽力水平的差异。

首先要关注的是样本数据的均匀性。对样本数据进行方差分析，以样本磁体的磁衰值为自变量 X，根据公式(1) :

$$D(X) = E(X^2) - [E(X)]^2 \qquad (1)$$

其中 E(X) 代表自变量 X 的数学期望，D(X) 代表数据离散程度的度量，根据公式可以算得 D(X) 值为 0.00603%。该值越小，表示样本数据的离散程度越小，因此样本磁体矫顽力的一致性较好。

抽测 10 片的样品，与实际批量生产中一个批次所包含的数量相差甚远。为了预测分析批量生产中磁体性能的一致性，采用回归分析法对磁体的磁衰随批次数量的增加而变化的规律进行分析。其中，将整批次数量设定为自变量(X) ，磁衰的变化设定为应变量(Y) ，它们之间的关系如图 2-6 所示。

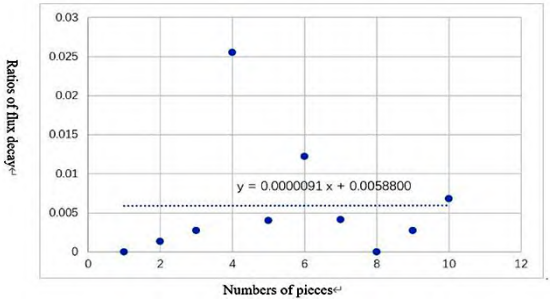


图 2-6　磁衰率线性回归分析

Fig. 2-6 Linear regression analysis of atios of flux decay

线性回归分析中，根据公式 y = mx + b，m 为斜

率，b 为截距，m 值越小，表示应变量 y 随对自变量 x 的依赖性越低。本次分析中，回归系数为 9.0×10^{-6}，这是一个很小的数值，因此可以预计分析出磁体的磁衰率随样本数量的增加变化很微小。由此推断，在大批量的生产中也能使获得一致性良好的磁体性能，符合商用的基本要求。

2.4 铽速凝片使用后的表面情况变化分析

为了深入研究铽速凝片重复使用对磁体矫顽力提升的影响程度，我们观察其每一次使用后的表面形貌。如图 2-8(a) 所示，未使用的铽片表面较光滑，图(b) -(e) 依次显示了使用一到使用四次后铽片的表面形貌。从图中可以看出，随着使用次数的增加，铽片表面会变得粗糙。值得注意的是，随着使用次数的增加，铽片表面粗糙度会不断的增加。根据相关文献研究表明，金属表面凹坑越多，其在密封空间中饱和蒸汽压越小[15]。因此，在密闭容器中多次使用后，铽片的饱和蒸气压会降低，蒸汽压的降低会导致铽蒸发量减少，在滚渗过程中附着在磁体表面的铽元素就会减少，造成磁体矫顽力提升幅度的缓慢下降。因此，作为渗透源的铽片虽然可以实现重复使用，但受制于使用过程中其表面粗糙度的不断增加，使用次数有限。下表为铽片重复使用 4 次后表面粗糙度的测量值，分析数据可以看出，随着使用次数的增加，铽片表面的粗糙度不断加大，具体数值详见下表 4。由于上诉原因，磁体矫顽力提升的效果开始明显下降，最终无法再使用，见图 2-7。

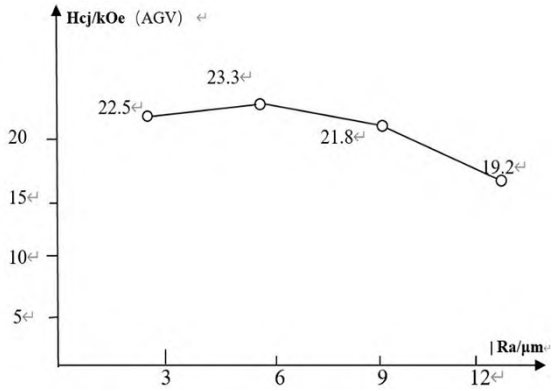


图 2-7 用不同粗糙度的铽片作为渗透源对应的磁体矫顽力

Fig.2-7 Surface roughness of Tb strips as function of multiple rotating diffusion processes

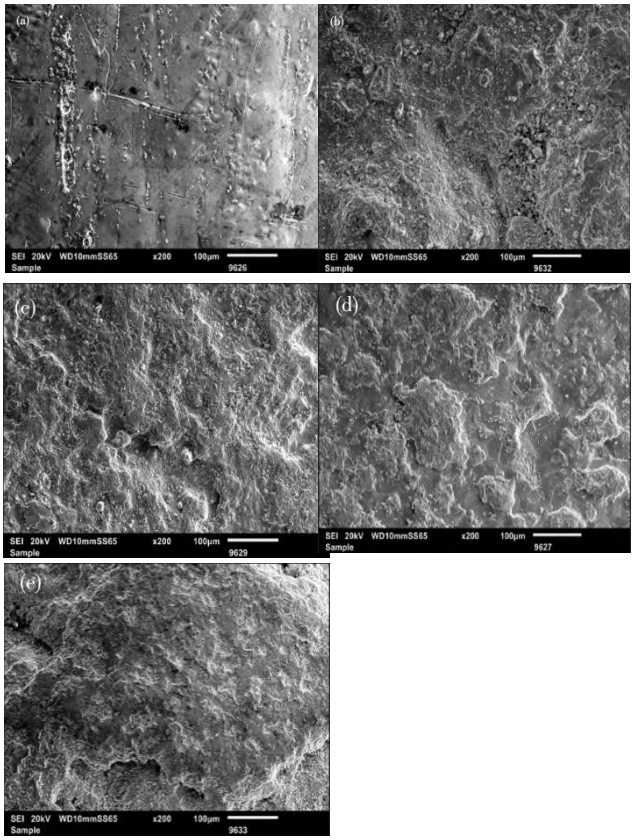


图 2-8 铽片多次使用后的表面显微照片(a) 未使用、(b) 使用 1 次、(c) 使用 2 次、(d) 使用 3 次、(e) 使用 4 次

Fig.2-8 SEM images of the original Dy strips (a) and Dy strips after the first to fourth times rotating diffusion processes (b-e)

表 4 铽片不同使用次数表面粗糙度测量值(单位 μm)

Table. 4 Surface roughness of terbium strip after different use times

原铽片 First Second	Third Fourth	original Tb	strips
粗糙度 surface roughness			
Ra0.971 3.026	6.677	9.541	13.35
Rz 5.327 17.874	39.434	58.309	60.787

3 总结

本论文重点研究了烧结 Nd-Fe-B 永磁体旋转扩散工艺和晶界扩散机理，评估了大批量旋转扩散生产中磁体性能提升的一致性；对重稀土扩散源的

可重复利用进行了分析。

使用超声波清洗机对磁体表面进行清洗，将制备好的铽片、磁体、氧化锆球按照一定的比例装入反应釜并混合均匀，设备抽真空后按照设定好程序进行加热、冷却。参考我司磁控溅射生产的成熟工艺，旋转扩散后进行二级热处理，使重稀土原子扩散进入磁体主相的周围，形成各向异性场更高的$(Nd,Tb)_2Fe_{14}B$取代相，使得磁体矫顽力提高。

具体结论如下：

（1）通过对工艺过程的摸索，结论是旋转扩散升温到 700 ℃保温 6h 后，增加两段回火热处理，第一段的工艺曲线为升温到 920℃，保温 5h，快速风冷。后进行第二段热处理，工艺曲线为升温到 490℃保温 4h，随后进行快速风冷。

（2）扩散后的磁体性能与原始磁体性能相比，矫顽力增加了 10.89 kOe，提升了 80% 。

（3）通过 SEM 观察扩散处理后的磁体，钕铁硼主相周围形成 $(Nd,Tb)_2Fe_{14}B$ 核壳结构。

（4）通过旋转渗透加热处理明显改善了磁体的温度稳定性，在 20～150℃之间，扩散工艺使磁体剩磁温度系数 α 由 −0.121% · ℃−1 提升到 −0.085% · ℃−1，矫顽力温度系数 β 由 −0.594% · ℃−1 提升到 −0.449% · ℃−1。

（5）随着铽片使用次数的增加，钕铁硼磁体矫顽力提升幅度会有一些下降，下降幅度约为 13%。这可能是由于扩散过程中，铽原子的蒸发导致铽片表面粗糙度增大，从而降低了饱和蒸气压，导致铽原子的蒸发减少，磁体表面铽的附着量减少了，渗入磁体的铽原子随之减少。

参考文献：

[1] 《国务院关于加快建立健全绿色低碳循环发展经济体系的指导意见》；国发〔2021〕4 号

[2] 周寿增，董清飞，高学绪.烧结钕铁硼稀土永磁材料与技术 [M] .冶金工业出版社 2012.

[3] 刘涛，李建，邓志伟等.高温下晶界扩散钕铁硼组织行为及矫顽力 [J] .金属功能材料，2022，29(03)：107-112.

[4] 江盼. Dy 热扩渗技术制备高性能、低成本钕铁棚磁体及其矫顽力增长机理 [D] .东北大学，2020.

[5] Weiqiang Liu，Fu Chen，Ming Yue，et al. Reutilization of Dy strips in rotating diffusion to enhance coercivity of sintered Nd-Fe-B magnets. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018，465(1)：381-386.

[6] Watanabe，N. & Umemoto，H. & Itakura，et al. Grain Boundary Structure of High Coercivity Nd-Fe-B Sintered Magnets with Tb-Metal Vapor Sorption. Materials Science and Engineering.(2009).1：10.

[7] Watanabe，N & Umemoto，H & Ishimaru，et al. Microstructure analysis of Nd-Fe-B sintered magnets improved by Tb-metal vapour sorption. Journal of microscopy. 236：104-8.

[8] 石晓宁，王向东，朱明刚等.双主相(Nd，Dy)-Fe-B 磁体矫顽力再提高机制的探究 [J] .中国稀土学报，2021，39(04)：562-569.

[9] 高京园.Nd-Fe-B 永磁材料的旋转扩散工艺研究 [D] .北京工业大学，2020.

[10] 张浩，烧结 NdFeB 永磁材料晶界扩散 Dy 工艺研究 [D] .合肥工业大学，2018.

[11] Löewe，K.，Brombacher，C.，Katter，M，et al.Temperature-dependent Dy diffusion processes in Nd-Fe-B permanent magnets. Acta Materialia，2015，83：248.

[12] Cao，X.，Chen，L.，Guo，et al(2016).Impact of TbF3 diffusion on coercivity and microstructure in sintered Nd-Fe-B magnets by electrophoretic deposition. Scripta Materialia，116，40-43.

[13] Fang Xu，Jing Wang，Xianping Dong，et al.Grain boundary microstructure in DyF3-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets. Journal of Alloys and Compounds，2011，509：7909-7914.

[14] 李建，周磊，刘涛等.烧结钕铁硼晶界扩 Dy 工艺进展 [J] .稀土，2013，34(03)：86-92.

[15] W. Liu，F. Chen，M. Yue，et al.Reutilization of Dy strips in rotating diffusion to enhance coercivity of sintered Nd-Fe-B magnets，Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2018).