



中国稀土学报  
*Journal of the Chinese Society of Rare Earths*  
ISSN 1000-4343, CN 11-2365/TG

## 《中国稀土学报》网络首发论文

题目：高矫顽力烧结钕铁硼磁体重稀土减量研究进展  
作者：李成灿，许亿，李国栋，李光，高方圆，夏原  
网络首发日期：2023-03-13  
引用格式：李成灿，许亿，李国栋，李光，高方圆，夏原. 高矫顽力烧结钕铁硼磁体重稀土减量研究进展[J/OL]. 中国稀土学报.  
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.TG.20230311.1533.004.html>



**网络首发：**在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认：**纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

## 高矫顽力烧结钕铁硼磁体重稀土减量研究进展

李成灿<sup>1,2,3</sup>, 许亿<sup>1,3\*</sup>, 李国栋<sup>1,3</sup>, 李光<sup>1,3</sup>, 高方圆<sup>1,3\*</sup>, 夏原<sup>1,3</sup>

(1.中国科学院力学研究所, 北京 100190)

(2.中国科学院大学 工程科学学院, 北京 100049)

(3.中国科学院大学 材料科学与光电工程中心, 北京 100049)

**摘要:** 烧结钕铁硼永磁材料具有超高的剩磁与磁能积, 但其内禀矫顽力较低, 使其在高温环境中的应用受到一定限制。目前通过晶粒细化、晶界掺杂和晶界扩散等技术可以提高钕铁硼磁体的矫顽力以保证其在高温环境中磁性能的稳定性。为降低制造成本, 如何减少高矫顽力烧结钕铁硼磁体制造过程中重稀土用量成为目前研究热点。本文总结了内禀矫顽力机理以及矫顽力技术的优缺点, 其中晶界扩散技术通过重稀土选择性扩散可在主相晶粒表面形成各向异性场更强的重稀土壳层, 同时连续的晶界相分布增强了退磁耦合作用, 可在大幅提升磁体的矫顽力的同时实现重稀土减量, 并进一步归纳和探讨晶界扩散制备方法、成分和基体材料对矫顽力提升效果和重稀土减量的影响, 同时对高矫顽力烧结钕铁硼磁体重稀土减量的发展趋势进行了展望。

**关键词:** 稀土 钕铁硼 永磁材料 矫顽力 重稀土减量

**中图分类号:** TM273

### 引言:

作为第三代稀土永磁材料, 钕铁硼永磁材料凭借其体积小、重量轻和强磁性等特性, 被广泛地应用于轨道交通、3C 电子、医疗器械、新能源等诸多领域<sup>[1]</sup>。近些年, 随着发展新能源汽车、海上风力发电等绿色产业成为实现双碳目标的重要战略举措, 大幅拉升了对高性能烧结钕铁硼永磁体的市场需求。目前钕铁硼磁体最大磁能积和剩磁均可达到理论值的 95% 以上, 但内禀矫顽力仍只能达到理论值的 1/4~1/3 左右, 恶化了其高温性能并限制了钕铁硼磁体在高温环境中的应用。在烧结钕铁硼冶炼阶段通过添加大量重稀土可形成具有高磁晶各向异性场的(HRE,Nd)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相(HRE=Dy、Tb)以达到矫顽力提高的目的, 但重稀土是一种昂贵的战略性资源, 被严格限制使用和出口, 因此生产大量高矫顽力钕铁硼磁体面临着成本增加和原料供应困难的问题。此外, 由于重稀土与 Fe 的反铁磁耦合作用, 使得高矫顽力钕铁硼磁体往往因剩磁的下降损失部分磁能积。因此, 在保证烧结钕铁硼磁体获得高矫顽力的前提下减少重稀土用量成为当前钕铁硼行业和学术界关注的焦点。对此, 研究

**基金项目:** 国家重点研发计划(编号: 2021YFB3500100)资助项目

**作者简介:** 李成灿(1998-), 女, 在读硕士; 研究方向: 稀土永磁材料制备, E-mail: lichengcan@imech.ac.cn

\* **通讯联系人:** 许亿(1989-), 男, 博士研究生, 副研究员, 研究方向: 离子化物理气相沉积技术, 电话:010-82544266, E-mail: xuyi@imech.ac.cn

\* **通讯联系人:** 高方圆(1984-), 女, 博士研究生, 副研究员, 研究方向: 先进功能镀层的设计与制备, 电话:010-82545796, E-mail: gaofangyuan@imech.ac.cn

人员提出了晶粒细化、晶界掺杂和晶界扩散等方法来制造低重稀土甚至无重稀土的高矫顽力烧结钕铁硼磁体，其中晶界扩散由于其显著的矫顽力提升幅度和较少的重稀土用量成为主流方法，并且迅速实现了工业化。

## 1 烧结钕铁硼磁体的内禀矫顽力机理

烧结钕铁硼磁体主要由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相，富Nd相，富B相，Nd的氧化物和外来的夹杂物等组成<sup>[2]</sup>，而其优异的磁性能则主要来源于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相比较高的磁晶各向异性和较大的分子磁矩<sup>[3]</sup>。烧结钕铁硼磁体的磁性能通常主要由剩磁 $B_r$ 、内禀矫顽力 $H_{cj}$ 和最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 来衡量。其中，内禀矫顽力（以下简称矫顽力）和磁体的热稳定性息息相关，很大程度上决定了钕铁硼磁体的应用前景。普通烧结钕铁硼磁体的平均晶粒尺寸在 $3\mu\text{m}$ 以上，其基本矫顽力机制可以认为是反磁化畴形核<sup>[2],[4]</sup>。矫顽力由反磁化畴的形核场决定，若软磁性缺陷区域反磁化畴的形核场高，则磁体的矫顽力高<sup>[5]</sup>。如图1(a)<sup>[6]</sup>所示，磁体内部的主相晶粒边缘和尖角处存在缺陷，反磁化畴倾向于在这些地方形核，而磁体内部的非磁性晶粒、磁化晶粒的取向差异、主相晶粒间缺乏连续的富钕相等结构(图1(b))，使主相晶粒周围容易形成退磁场。随着反向磁场的增大，反磁化畴在整个磁体中迅速长大和扩张(图1(c))，主相晶粒延伸形成的磁性晶界相会促进反磁化畴在整个磁体中的级联传播，导致烧结钕铁硼磁体的矫顽力远远低于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁相的矫顽力<sup>[7]</sup>。烧结钕铁硼磁体的磁化反转已经被磁光克尔效应显微镜直接观察到<sup>[6],[8]</sup>，观察结果表明，这种反转更倾向于发生在主相晶粒边缘，该实验结果也进一步验证了形核场理论。

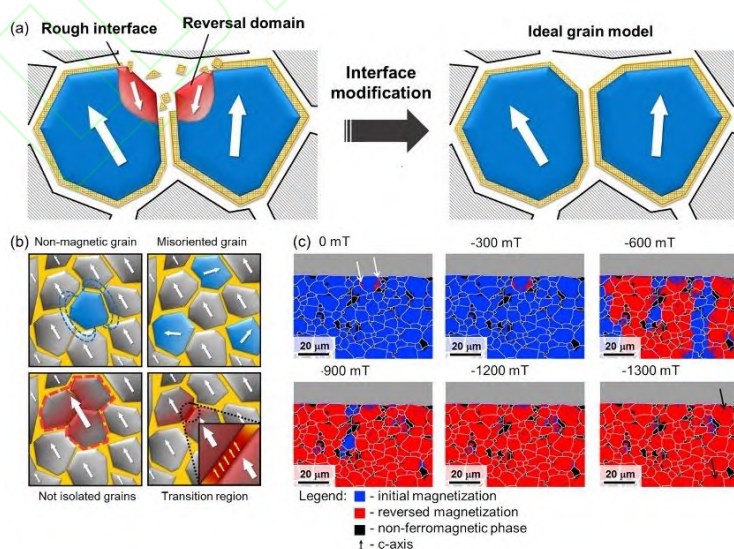


图1 (a)微结构调控增强矫顽力示意图 (b)结构多样性示意图 (c)烧结钕铁硼磁体退磁过程中反磁化畴的形核和扩展<sup>[6]</sup>

Fig. 1 (a) Schematic illustration of coercivity enhancement by microstructural modification. (b) Schematic diagram of magnetic inhomogeneities. (c) Domain nucleation and propagation in the sintered NdFeB magnet during demagnetization process<sup>[6]</sup>

根据 Brown 的假设模型，若主相和晶界相在磁体中均匀分布，在外加磁场为零的情况下，钕铁硼磁体的矫顽力可用下面的经验公式描述<sup>[9]</sup>：

$$H_{cj} = \alpha \frac{2K_1}{J_s} - N_{eff}M_s$$

其中， $\frac{2K_1}{J_s}$ 为硬磁相晶粒的各向异性场， $\alpha$ 为晶粒表面缺陷对矫顽力的减少系数， $N_{eff}$ 为有效退磁因子，描述主相边缘和角落的各种杂散场<sup>[10],[11]</sup>。因此，对于磁体矫顽力的提升，可以从以下三个方面考虑：一、提高主相晶粒表面的磁晶各向异性场；二、修复主相晶粒周围和边角处的缺陷，增加反磁化畴的形核场；三、使均匀的非磁性晶界相连续地包裹各个主相晶粒，增强主相晶粒间的退磁耦合作用，从而减缓反磁化畴在磁体间的级联传播<sup>[6]</sup>。

## 2 晶粒细化和晶界掺杂

### 2.1 晶粒细化

从形核场理论可知，烧结钕铁硼磁体的矫顽力由反磁化畴的形核场决定，晶粒边缘的缺陷和局部退磁场会减小形核场，晶粒尺寸越小，反磁化畴形核和产生局部退磁场的概率越小，磁体矫顽力因此增大<sup>[12]</sup>。图 2<sup>[12]</sup>显示了矫顽力和晶粒尺寸平方对数的关系，且满足如下公式：

$$H_{cj} = a - b \ln D^2 \quad [13]$$

式中a, b为常数，D为晶粒尺寸，单位为 $\mu\text{m}$ 。

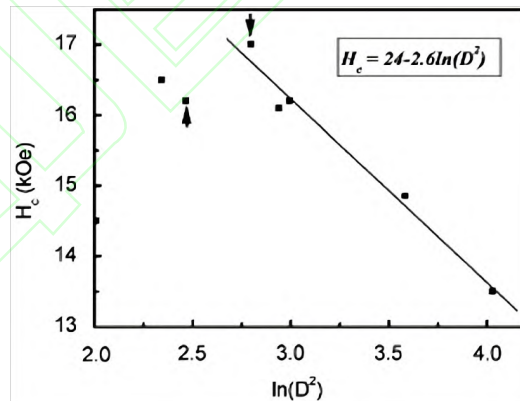


图 2 矫顽力与晶粒尺寸平方对数的关系图<sup>[12]</sup>

Fig. 2 Grain-size dependence of coercivity. A plot of intrinsic coercivity against the logarithm of the square of grain sizes<sup>[12]</sup>

Hono 等人<sup>[14]</sup>通过有限元方法模拟了不同平均晶粒尺寸的烧结钕铁硼磁体的磁化曲线，如图 3 (a) 所示，矫顽力随着晶粒尺寸的减小而增大，这与通过实验获取的矫顽力随晶粒尺寸的变化趋势基本保持一致 (图 3 (b))。根据磁畴理论，当晶粒尺寸降低至单畴磁体尺寸范围时，不存在畴壁的位移，反磁化过程中只剩磁矩的转动，此时的矫顽力将接近磁

体的理论值<sup>[15]</sup>。因此，在烧结钕铁硼磁体的制造过程中控制晶粒大小是提高矫顽力的有效途径。

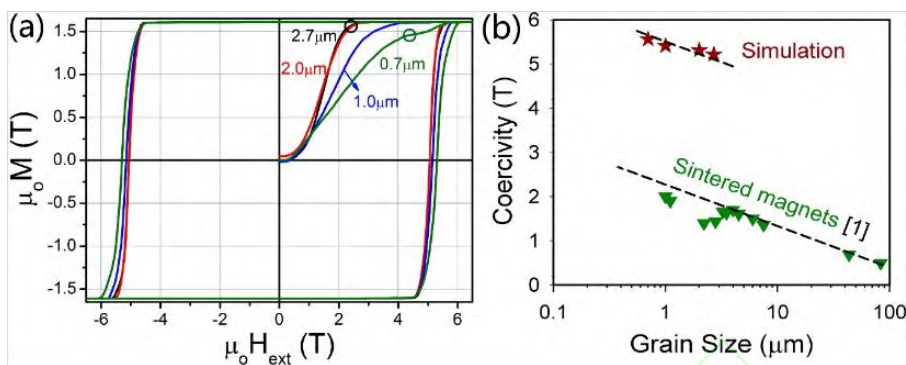


图3 (a)不同平均晶粒尺寸的模拟磁体的磁化曲线 (b)微磁模拟和实验报道的烧结钕铁硼磁体的矫顽力与晶粒尺寸关系的比较<sup>[14]</sup>

Fig. 3(a) Magnetization curves of the simulated magnets with average grain sizes of 2.7, 2.0, 1.0 and 0.7 $\mu\text{m}$ .

(b) Comparison of the coercivity vs. grain size obtained using micromagnetic simulations and experimentally reported Nd-Fe-B sintered magnets<sup>[14]</sup>

然而，在烧结钕铁硼磁体的实际生产过程中，当晶粒尺寸小于某一个临界值时，矫顽力反而会随着晶粒尺寸的减小而减小<sup>[12]</sup>。Li 等人<sup>[12]</sup>发现晶粒平均直径约为 4.5 $\mu\text{m}$ 时烧结钕铁硼磁体的矫顽力最高（17kOe），随后由于 Nd 元素易氧化，fcc-NdO<sub>x</sub> 相体积分数相对于 hcp-富 Nd 相增加（如图 4），而 NdO<sub>x</sub> 熔点较高，难以形成薄而连续的晶界相，导致富 Nd 相的连续性遭到破坏，减弱了主相晶粒间的退磁耦合作用，磁体矫顽力呈现下降趋势<sup>[16]</sup>。因此，制备超细晶烧结钕铁硼磁体过程中有效控制富 Nd 相的氧化是获得高矫顽力的关键。

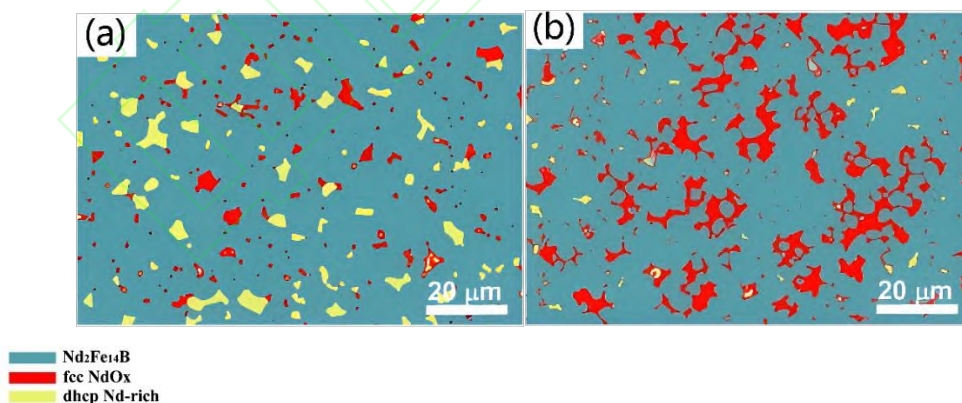


图4 从晶粒尺寸分别为 4.5 $\mu\text{m}$ (a)和 3 $\mu\text{m}$ (b)的样品的背散射电子图像对比中得到 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B、富 Nd 相和 NdO<sub>x</sub> 相的彩色图<sup>[12]</sup>

Fig.4 Colored map of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, dhcp-Nd, and NdO<sub>x</sub> phases obtained from the contrast of SEM BSE images of the samples with a grain size of 4.5 mm (a) and 3 mm (b)<sup>[12]</sup>

近几年随着气流磨制粉技术和烧结技术的进步和发展，高矫顽力、无重稀土烧结钕铁硼磁体的研究取得了一定的进展。Hono 和 Sagawa 等人<sup>[17][18]</sup>使用氦气流磨代替传统氮气流磨获得了平均晶粒尺寸仅为 1 $\mu\text{m}$ 的磁粉，随后采用控氧无压烧结工艺严格控制因磁粉

过细而导致氧化的问题，在无重稀土添加的条件下，磁体的矫顽力和剩磁达到了20kOe和1.24T。尽管通过晶粒细化来提高烧结钕铁硼磁体的矫顽力不需要额外添加重稀土元素，但磁粉细化以及氧化控制需要采用氦气流磨和无压烧结等技术，显著提高了对生产设备和环境的要求以及制造成本。

## 2.2 晶界掺杂

晶界掺杂不同于传统合金化方法，它是指在制粉过程中将晶界添加物如纯金属、重稀土化合物粉末或低熔点合金粉末等混合到NdFeB磁性粉末中，之后经热处理成型得到具有较高磁性能的磁体<sup>[19]</sup>。晶界掺杂方法的核心是不改变磁体的主相结构，通过添加辅助元素来调控晶界相和界面结构，优化磁体的显微组织和成分分布，增强去磁耦合效应，从而提升磁体矫顽力<sup>[19]</sup>。该方法元素添加量少，原材料成本低，磁体矫顽力提高明显且剩磁降低极少，容易实现产业化。

晶界掺杂的添加物包括重稀土单质粉末<sup>[20][21]</sup>、无机化合物粉末<sup>[22][23][24][25]</sup>、轻稀土粉末<sup>[26]</sup>、非稀土粉末<sup>[27][28][29][30]</sup>，其中使用重稀土单质粉末进行晶界掺杂最为常见。Liu等人<sup>[20]</sup>在成分为Nd<sub>10.2</sub>Pr<sub>3.0</sub>Fe<sub>bal</sub>B<sub>5.8</sub>的钕铁硼磁体粉末中掺杂纳米Dy粉末，发现随着Dy的掺杂量的增加，磁体的矫顽力逐渐增大，剩磁略有下降。一般认为，Dy在Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B主相晶粒表面区域以(Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相的形式富集，增强了主相晶粒的磁晶各向异性场。晶界掺杂Tb粉末提升矫顽力的机理和掺杂Dy粉末相近，但(Nd,Tb)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相的磁晶各向异性场高于(Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相，矫顽力的提升效果更加明显。

Ma等人<sup>[22]</sup>选择使用Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末进行晶界掺杂，如图5所示，随着Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的增加，矫顽力逐渐增大，剩磁呈现下降趋势。与无掺杂磁体相比，Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的加入促进了主相晶粒表面富Dy壳层的形成，增强了主相外部区域的磁晶各向异性场，减弱了局部杂散退磁场。然而，随着Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的增加，Dy进入主相中的含量增加，主相结构改变所产生的磁稀释效应导致剩磁下降（图6）。因而，重稀土的添加量并非越多越好，有效控制晶界掺杂中重稀土的添加量也是重稀土减量的一种实现方法。此外，晶界掺杂DyF<sub>3</sub>和DyH<sub>x</sub>也可以提升钕铁硼磁体的矫顽力<sup>[31][32][33][34]</sup>，但DyH<sub>x</sub>成本较高，DyF<sub>3</sub>的生产过程会引起一定的环境污染，在产业化应用中需要按照实际情况选取合适的添加物<sup>[35]</sup>。

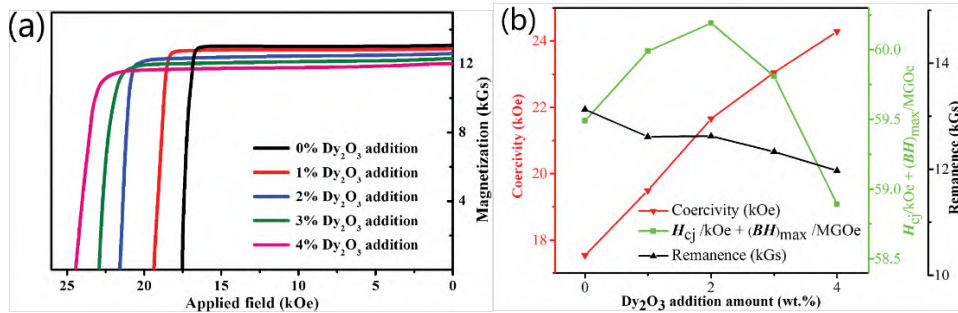


图 5 (a)不同  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  添加量的  $(\text{Pr}, \text{Nd})_{29.5}\text{Dy}_{2.0}(\text{Fe}, \text{M})_{\text{bal}}\text{B}_{1.0}$  磁体的退磁曲线, (b)矫顽力、剩磁和  $H_{\text{c}j}/\text{kOe} + (\text{BH})_{\text{max}}/\text{MGOe}$  随  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  添加量的变化关系<sup>[22]</sup>

Fig.5 (a) Demagnetization curves of  $(\text{Pr}, \text{Nd})_{29.5}\text{Dy}_{2.0}(\text{Fe}, \text{M})_{\text{bal}}\text{B}_{1.0}$  magnets added with different amounts of  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , (b) dependence of coercivity, remanence and the value of  $H_{\text{c}j}/\text{kOe} + (\text{BH})_{\text{max}}/\text{MGOe}$  on the  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  addition amount<sup>[22]</sup>

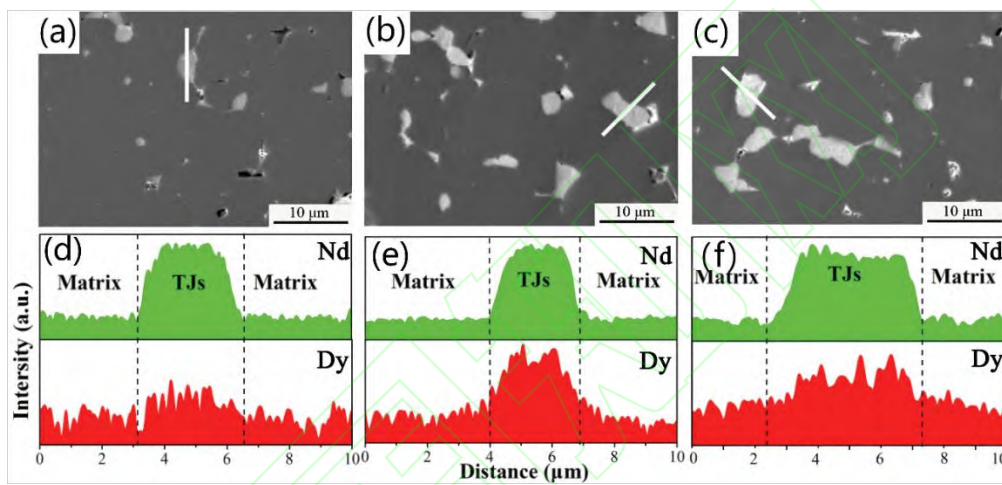


图 6  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  质量分数分别为 0% (a) 和 (d)、2% (b) 和 (e)、4% (c) 和 (f) 的磁体的背散射扫描电镜图像和元素分布图<sup>[22]</sup>

Fig. 6 Back-scattered SEM images and elemental distributions along the lines indicated in the images for the magnets with the addition of (a) and (d) 0wt%, (b) and (e) 2wt%, (c) and (f) 4wt%  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ <sup>[22]</sup>

为了避免晶界掺杂中重稀土的使用, Sun 等人<sup>[26]</sup>使用轻稀土 Pr 粉末进行晶界掺杂。与原始磁体相比, 晶界掺杂 Pr 磁体的矫顽力从 13.8kOe 提升到 14.7kOe。Pr 纳米粉末有助于修复  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  磁体的晶界缺陷, 增加连续晶界相含量以及稀释晶界相铁磁性, 强化晶粒间的去磁耦合作用。Pr 是轻稀土元素, 相对重稀土元素更加经济和容易获得, 但对磁体矫顽力的提升幅度不够明显, 限制了其在磁性能需求较高的领域的应用。

此外, 使用非稀土元素进行晶界掺杂也可以一定程度改善烧结钕铁硼磁体的微观结构和磁性能。Cui 等人<sup>[30]</sup>使用 Cu 粉进行晶界掺杂后, 磁体的矫顽力和剩磁都略微提升。如图 7 所示, 掺杂 Cu 磁体的晶界更加清晰和光滑。Cu 溶解在晶界相中, 优化晶界相的分布, 增强主相晶粒之间的退磁耦合作用。此外, 使用适量的 Al 粉末<sup>[36]</sup>或 CuZn、AlCu 等合金粉末<sup>[28,29]</sup>进行掺杂也可以提升磁体的矫顽力, 但矫顽力提升幅度有限, 一般不超过 2.5kOe, 机理与纯 Cu 粉末掺杂类似。综上所述, 使用非稀土元素及其合金进行晶界掺杂在磁性能要求

不高的领域有着非常重要的应用，且完全不需要消耗重稀土元素。

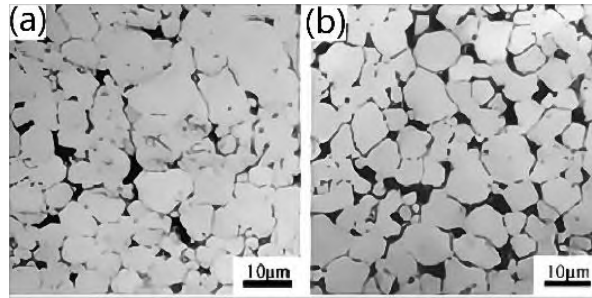


图 7 (a)无 Cu 烧结磁体和(b)晶界掺杂 Cu 烧结磁体的光学显微图<sup>[30]</sup>

Fig.7 The optical micrographs of the sintered magnets with (a)Cu free, (b)Grain boundary doped with Cu<sup>[30]</sup>

### 3 晶界扩散技术

晶界扩散技术起源于 2000 年，Park 等人<sup>[37]</sup>采用磁控溅射法在烧结钕铁硼磁体上沉积了 Dy 薄膜，并进行热扩散处理，处理之后磁体的矫顽力相较未经处理的烧结钕铁硼磁体提升了一倍，而剩磁几乎不降低。如图 8 所示，晶界扩散可以使烧结钕铁硼磁体中的 Dy 元素沿着晶界富集<sup>[38]</sup>，选择性扩散到主相晶粒的外延层，替代主相晶粒中的 Nd 在主相晶粒表面形成了各向异性场更强的 $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 壳层，而被替代的 Nd 析出形成了新的富 Nd 晶界相<sup>[39]</sup>，修复了主相晶粒周围的缺陷，减缓了反磁化畴的形核，从而提高了矫顽力<sup>[25][40][41]</sup>。此外，由于重稀土元素的选择性扩散，晶界扩散技术的重稀土元素消耗量低于传统双合金工艺的 10%<sup>[42]</sup>，同时矫顽力提升幅度也更大，在重稀土减量方面有很大的发展前景。

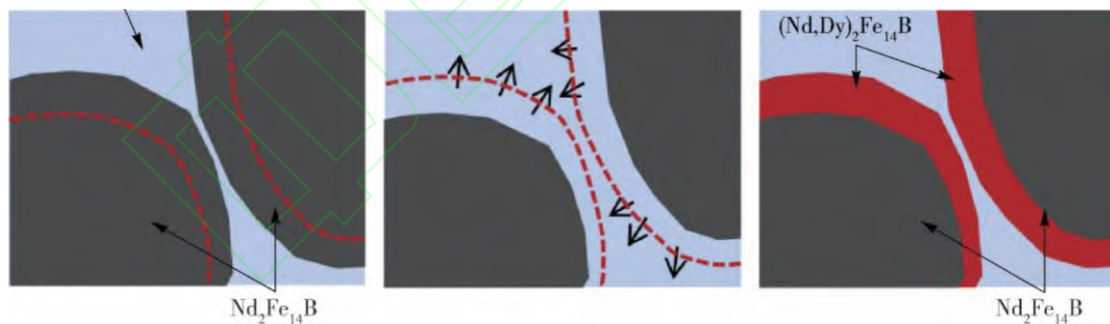


图 8 Dy 替换 Nd 的机制原理图<sup>[38]</sup>

Fig. 8 Schematic of a possible mechanism for replacement of Nd with Dy<sup>[38]</sup>

#### 3.1 扩散源制备方法对晶界扩散技术中重稀土元素减量的影响

扩散源制备方法包括涂覆<sup>[43]</sup>、电泳沉积<sup>[44][45][46]</sup>、蒸镀<sup>[47][48]</sup>以及磁控溅射<sup>[41][49]</sup>等。因扩散源制备方法原理与工艺上的差异性，扩散后烧结钕铁硼磁体矫顽力的提升幅度不同，重稀土元素的用量也不一样。

表面涂覆是将重稀土粉末或重稀土化合物粉末等扩散源粉末与酒精等有机溶剂配置成悬浮液后，采用浸渍、喷涂等方式沉积在基体材料的表面。Bae 等人<sup>[50]</sup>将 $\text{DyF}_3$ 扩散源粉末



涂覆在烧结钕铁硼磁体表面进行晶界扩散。扩散后磁体的矫顽力从 13.77 kOe 增加到了 14.92 kOe。显而易见，表面涂覆操作简单，易于实现短流程化生产，因此现阶段较多数企业皆采用此办法来进行重稀土晶界扩散，但其缺点是无法准确控制扩散源粉末层的厚度、重量以及均匀性，不利于重稀土的减量，且磁体扩散后性能的一致性较差。

Marko 等人<sup>[46]</sup>采用电泳沉积设备将  $TbF_3$  扩散源沉积在烧结 NdFeB 磁体表面，扩散后磁体矫顽力大幅提升至 19.3kOe，是原始烧结磁体的近 2 倍，剩磁没有明显下降。处理后的磁体中重稀土元素 Dy、Tb 的含量之和仅为 1.37%，相比原始烧结磁体中 1.22% 的重稀土 Dy、Tb 含量仅仅增加了 0.15%。如图 9 所示，电泳涂层致密性优于常规涂覆涂层，且可通过涂层厚度的控制来调节重稀土元素的用量，从而实现重稀土元素的减量。但电泳沉积溶液中可能存在的杂质会对扩散后磁体的磁性能产生不利影响。

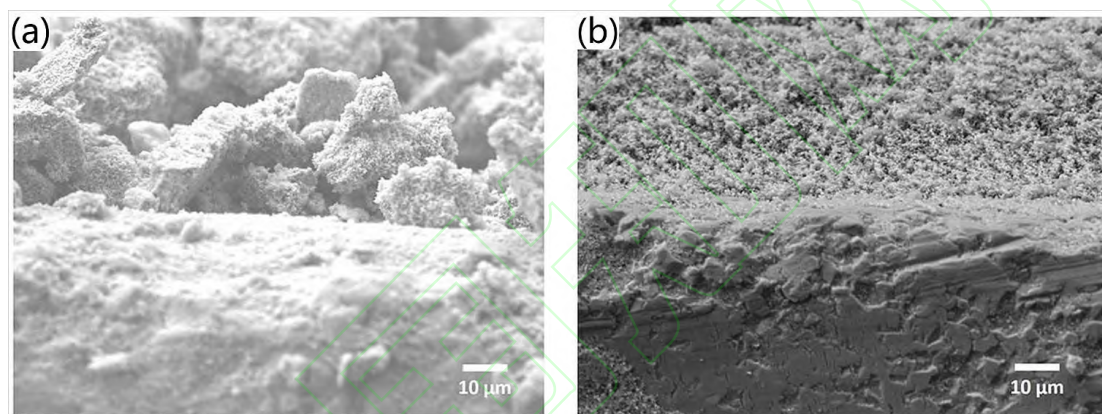


图 9 (a)表面涂覆和(b)电泳沉积的  $TbF_3$  涂层的 SEM 图像<sup>[46]</sup>

Fig. 9 SEM images of a coated layer of  $TbF_3$  created by (a) dip coating and (b) EPD <sup>[46]</sup>

为了进一步研究晶界扩散中重稀土元素的减量，旋转扩散技术因而被提出。Liu 等人<sup>[51]</sup>将原始的无 Dy 烧结钕铁硼磁体与氧化锆球、镝条混合后放入旋转处理室中进行热处理，如图 10 所示。在 800℃ 下经过第一次旋转扩散后，扩散后磁体的矫顽力由 12.51kOe 提高到 17.38kOe，而 Dy 条的质量只减少了 0.56g。旋转扩散过程中，磁体在高温下不粘在扩散源上，可以实现扩散源的循环利用和批量生产。但是随着旋转次数的增加，Dy 条表面凹坑逐渐变多，Dy 条和磁体的接触面积减小，所以 Dy 条的损耗量也逐渐下降，如图 11 所示，第 5 次旋转扩散 Dy 条的损耗量低至 0.38g。同时，矫顽力提升的幅度也会随着旋转扩散次数的增加逐渐下降，如图 12 所示，第 5 次扩散后矫顽力只提升到 16.67kOe。使用旋转扩散法可以大大增加晶界扩散过程中重稀土的利用率，但无法精确控制扩散后磁体的磁性能，在一些矫顽力标准化要求不高的应用场景中，旋转扩散技术具有一定应用前景。

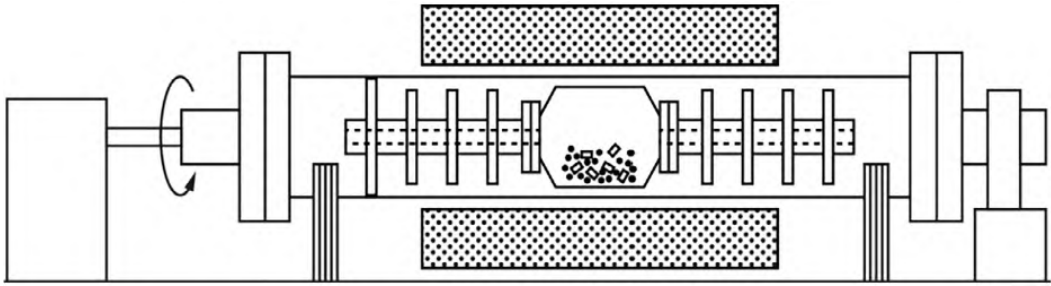


图 10 旋转扩散原理图<sup>[51]</sup>

Fig. 10 Schematic diagram of the rotating diffusion<sup>[51]</sup>

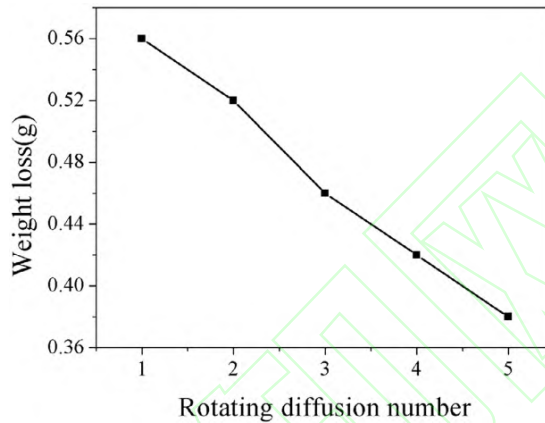


图 11 Dy 条损耗量随旋转扩散次数的变化<sup>[51]</sup>

Fig. 11 Loss of Dy strips as function of multiple rotating diffusion processes<sup>[51]</sup>

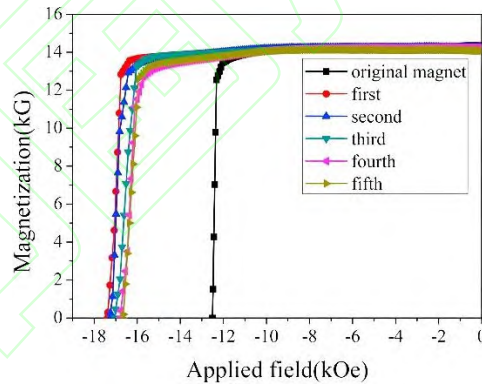


图 12 烧结 NdFeB 磁体使用 Dy 条多次旋转扩散后的退磁曲线<sup>[51]</sup>

Fig. 12 Demagnetization curves of the sintered NdFeB magnets after multiple rotating diffusion processes using Dy strips at 800°C for 8 h<sup>[51]</sup>

蒸镀晶界扩散工艺是指在真空条件下，采用一定的方式加热扩散源，使之汽化并在磁体表面沉积形成扩散源涂层，后经回火处理提高磁体矫顽力的工艺。Sepeshri 等人<sup>[47]</sup>利用真空蒸镀 Dy 技术，使磁体矫顽力从原始的 13.1kOe 提升到 20.4kOe，剩磁仅从 1.44T 轻微下降到 1.42T。如图 13 所示，与原始磁体相比，晶界扩散后磁体 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 主相晶粒周围的富钐相更加清晰连续，且在其外层区域形成了(Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 壳层，其厚度由磁体表面向中心逐渐减小。(Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 壳层增大了主相晶粒的磁晶各向异性场，延缓了反磁化畴的形核，

富 Nd 晶界相的优化增强了主相晶粒之间的去磁耦合效应。蒸镀属于物理气相沉积技术，是一种环境友好型工艺技术，同时具备调整沉积速率、基板温度及蒸汽分子入射角的能力，所制备的重稀土涂层纯度高、厚度和均匀性均可控，有利于提高重稀土利用率，但其缺点在于沉积的涂层附着力不强，容易脱落，降低了晶界扩散的稳定性和可靠性。

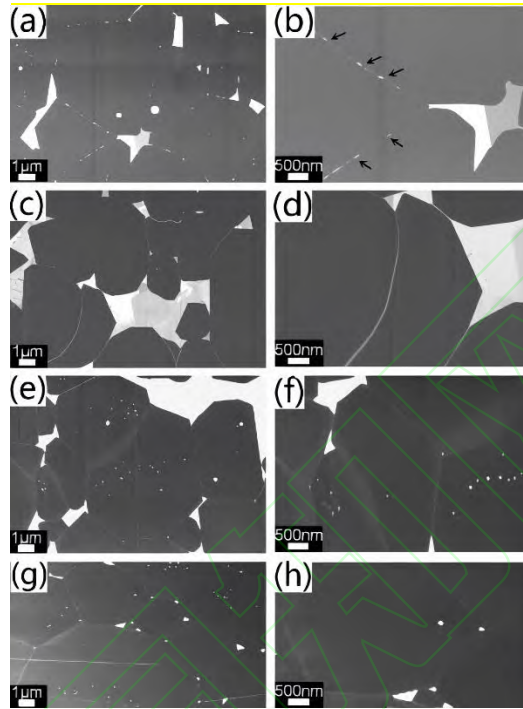


图 13 未处理样品的低倍率和高倍率扫描电镜图像(a)(b)，晶界扩散后样品的低倍率和高倍率扫描电镜图像：靠近表面处(c)(d)，距离样品表面约 400 $\mu\text{m}$ 处(e)(f)，和在磁体中心(g)(h)<sup>[47]</sup>

Fig. 13 Low- and high-magnification BSE SEM images of (a and b) untreated sample, and GBDP sample (c and d) near the surface, (e and f)  $\sim 400\mu\text{m}$  from the surface of the sample and (g and d) in the center of the bulk<sup>[47]</sup>

磁控溅射与蒸镀均属于物理气相沉积技术，但相较于蒸镀，磁控溅射具有低温沉积、粒子能量/通量可控的优点，因此可避免蒸镀处理过程中高温造成磁体表面重稀土挥发，利用率降低的现象，同时可较好地实现涂层厚度与膜基结合强度的调控。Zhu 等人<sup>[52]</sup>采用磁控溅射方法在烧结钕铁硼磁体的表面制备了 Tb 涂层，如图 14 (a) 所示，该涂层的完整性、致密性及均匀性较好。此外，如图 14 (b) 所示，扩散后磁体表层中 Tb 浓度明显降低，这意味大部分的 Tb 原子已经扩散到了磁体内部，只有少量的 Tb 残留在磁体表面。由于扩散后磁体还需要进一步抛光才可进行耐蚀型防护涂层沉积，因而降低 Tb 在磁体表面的残留量可减少抛光过程中重稀土 Tb 的浪费。如图 15 所示，与原始磁体相比，扩散后磁体内部主相晶粒周围形成了  $(\text{Nd}, \text{Tb})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  壳层，同时富 Nd 相以角隅相和孤立相存在的形式得到改善，均呈现出更为均匀且细小的分布特性，而磁体矫顽力从原始的 18.3kOe 提高到 28.0kOe。

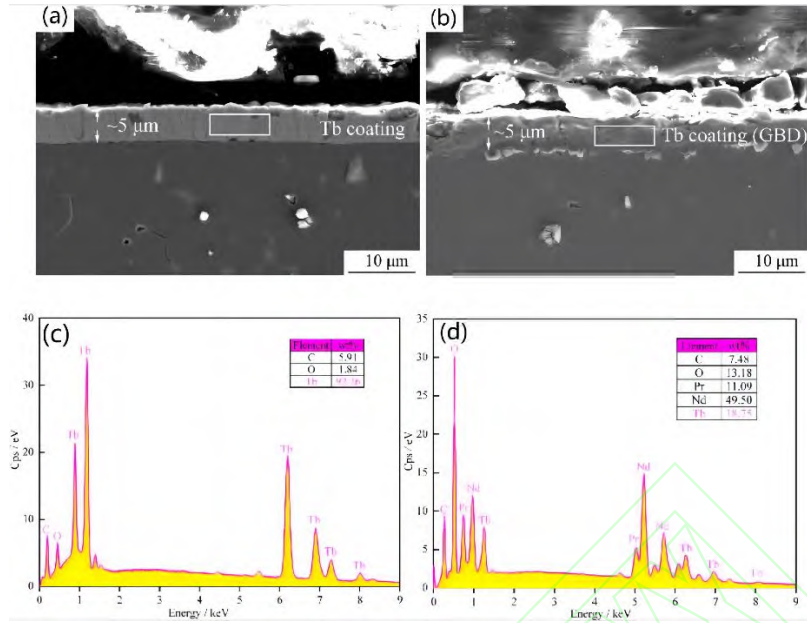


图 14 磁控溅射沉积 Tb 涂层的磁体的扫描电镜和能谱图 (a)(c)晶界扩散前 (b)(d)晶界扩散后<sup>[52]</sup>

Fig.14 SEM and EDS images of magnet with Tb coating. (a)(c) Magnet before GBDP; (b)(d) Magnet after GBDP at 950 °C for 8 h and annealing at 500 °C for 3 h<sup>[52]</sup>

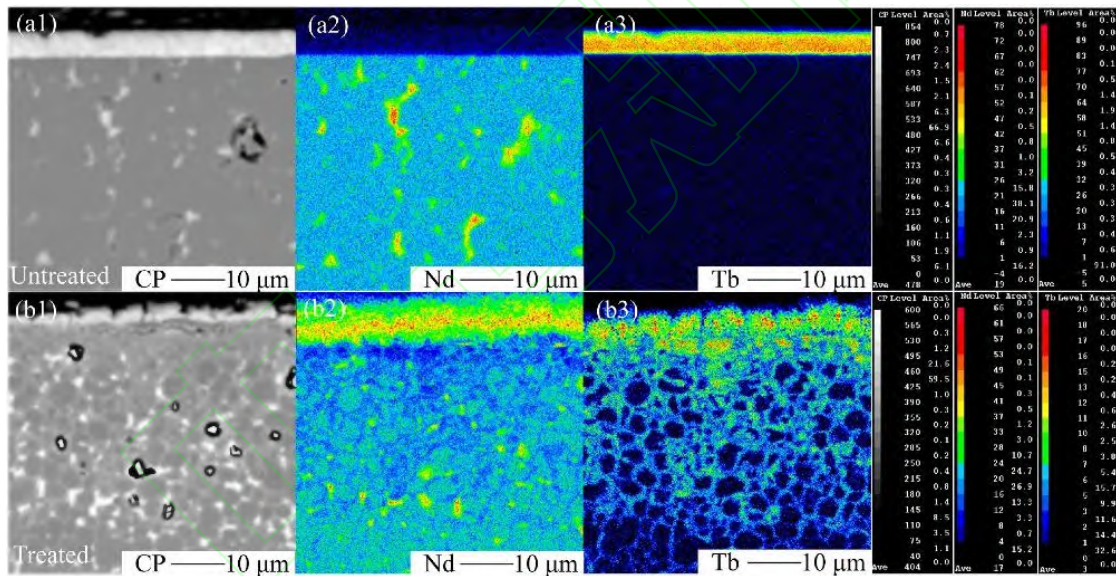


图 15 磁控溅射沉积 Tb 的磁体 Nd 和 Tb 元素的 EPMA 图像 (a)扩散前 (b)扩散后<sup>[52]</sup>

Fig. 15 EPMA images of magnets with Nd and Tb element mapping. (a) Tb-coating magnet before diffusion; (b) Tb-coating magnet after diffusion at 950 °C for 8 h and annealing at 500 °C for 3 h<sup>[52]</sup>

### 3.2 扩散源对晶界扩散技术中重稀土元素减量的影响

在晶界扩散工艺中，扩散源的优化始终是重稀土减量中尤为重要的一步。依据晶界扩散技术的发展，扩散源可分为以下四类：第一类扩散源以重稀土金属<sup>[49][53]</sup>和重稀土无机化合物<sup>[38]</sup>为主，主要包括 Tb、Dy 纯金属，TbF<sub>3</sub><sup>[54]</sup>、DyF<sub>3</sub><sup>[55][56]</sup>、TbH<sub>3</sub><sup>[57]</sup>等化合物；为降低重稀土使用量和降低制造成本，逐渐发展了以重稀土合金为主的第二类扩散源，主要包括 DyMg 合金<sup>[58]</sup>、DyFe 合金<sup>[59]</sup>、DyAl<sup>[60]</sup>合金和 TbAl<sup>[61]</sup>合金等；第三类扩散源则排除了重稀

土的使用，以轻稀土合金为主，主要包括 PrCu 合金<sup>[62]</sup>、PrAlCu 合金<sup>[63]</sup>、LaAlCu 合金<sup>[64]</sup>、CeAlCu<sup>[65]</sup>合金等；为进一步降低晶界扩散中稀土元素的消耗，第四类则以非稀土元素为主，主要包括 Al<sup>[66]</sup>、MgO<sup>[67][68]</sup>、AlCu 合金<sup>[69]</sup>等，不同的扩散源在晶界扩散提升矫顽力的过程中和重稀土减量中起着不同的作用。

重稀土金属 Dy 和 Tb 是晶界扩散中最常见且应用最为广泛的扩散源。Sepehri 等人<sup>[47]</sup>使用金属 Dy 进行晶界扩散，烧结钕铁硼磁体的矫顽力从 13.1kOe 提升到了 20.4kOe，扩散后磁体中 Dy 的质量分数约为 2.5%。如图 16 所示，扩散后磁体的能谱图证实了在 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 主相晶粒的外层区域形成了(Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 壳层。Wu 等人<sup>[70]</sup>使用金属 Tb 作为扩散源，并在圆柱形磁体的上下表面沉积 2.0~13.5μm 的 Tb 膜。当 Tb 膜厚为 9.3μm 时，磁体矫顽力相较原始磁体的提升幅度最大，剩磁略微降低。当 Tb 涂层厚度进一步增加时，由于 Tb 的扩散深度有限，磁体矫顽力不再进一步增加，但 Tb 进入主相中含量却进一步增加，主相结构改变导致剩磁和磁能积显著下降 (图 17(a)和(b))。将 Tb 涂层单位厚度对应的矫顽力提升幅度作为晶界扩散效率的评估依据，扩散源涂层越厚，单位厚度 Tb 涂层对应的矫顽力提升效率越低(图 17(c))。所以将扩散源涂层的厚度控制在合适的范围，也是实现重稀土减量的方法之一。

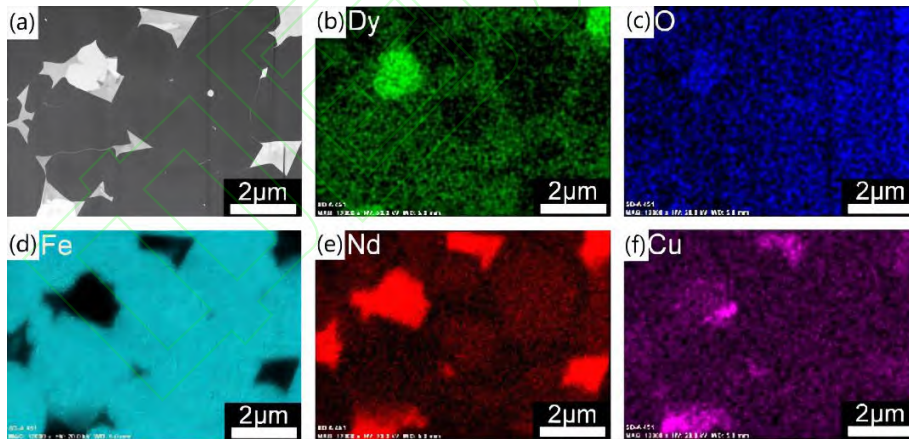
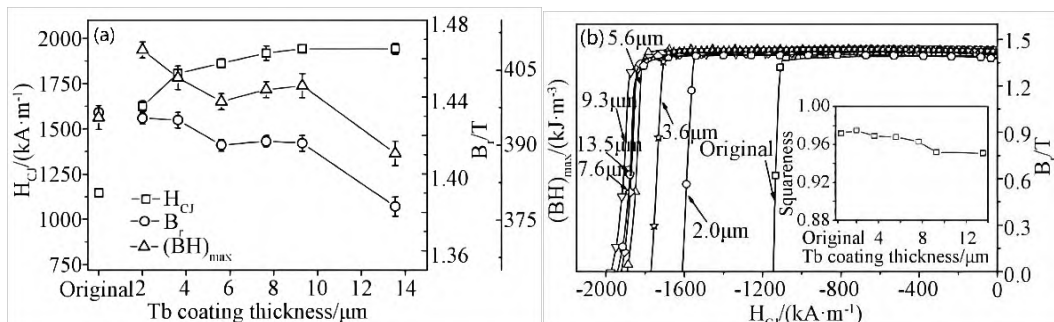


图 16 (a)晶界扩散后磁体表面附近的背散射电子图像 (b)Dy, (c)O, (d)Fe, (e)Nd 和(f)Cu 的能量色散 X 射线图<sup>[47]</sup>

Fig.16 (a) BSE SEM image of the GBDP sample near the surface. Energy-dispersive X-ray maps of (b) Dy, (c) O, (d) Fe, (e) Nd and (f) Cu obtained from the same region as (a)<sup>[47]</sup>



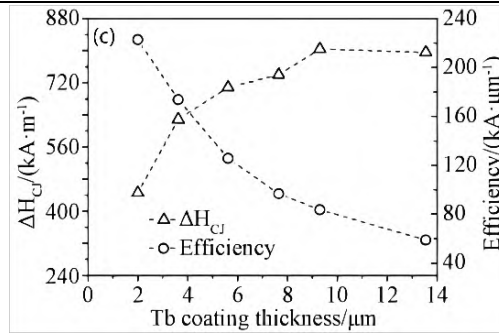


图 17 晶界扩散 Tb 后磁体的磁性能随 Tb 涂层厚度的变化关系(a)和退磁曲线(b)以及相应的扩散效率值(c)<sup>[70]</sup>

Fig.17 The relationship between the magnetic property and the Tb coating thickness of Tb-diffused magnets(a) , corresponded demagnetization curves (b) and corresponded efficiency(c)<sup>[70]</sup>

重稀土金属 Dy 和 Tb 价格昂贵，使用重稀土金属作为扩散源，矫顽力的提升和重稀土的减量两者很难兼顾。从降低成本的角度出发，研究人员提出使用价格相对较低的重稀土无机化合物进行晶界扩散。Liu 等人<sup>[71]</sup>使用 TbH<sub>3</sub> 进行晶界扩散，矫顽力从原始磁体的 13.4kOe 提升到了 26.0kOe，Tb 元素在 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 晶粒表面优先富集为(Nd,Tb)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相，通过提高磁体的磁晶各向异性场和反向磁畴形核场来提高磁体的矫顽力。Bae 等人<sup>[50]</sup>使用 DyF<sub>3</sub> 涂覆在 NdFeB 烧结磁体上进行晶界扩散，矫顽力从原始磁体的 10.7kOe 提升到 14.9kOe，使用 DyH<sub>x</sub> 扩散后矫顽力提升到 16.5kOe，而使用 DyF<sub>3</sub> 和 DyH<sub>x</sub> 混合作为扩散源进行扩散后的矫顽力在前两者之间，且随着 DyH<sub>x</sub> 含量的增加而升高，剩磁均基本不变 (图 18)。DyF<sub>3</sub> 和 DyH<sub>x</sub> 中 F<sup>-</sup> 和 H<sup>+</sup> 对 Dy 的化学势影响不同，导致 Dy 的扩散行为不一样。在 F<sup>-</sup> 的影响下，DyF<sub>3</sub> 扩散时 Dy 倾向于发生横向晶格扩散，往主相晶粒内部扩散较多，在主相晶粒周围形成的(Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 壳层过厚，限制了 Dy 的扩散深度，而使用 DyH<sub>x</sub> 进行扩散时，Dy 主要沿晶界区扩散，(Nd,Tb)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 壳层厚度适中，扩散效果更好。但重稀土氢化物制备成本较高且容易氧化，在成本上不占优势<sup>[35]</sup>。而重稀土氧化物虽然价格较低，但扩散效率也低，在重稀土的减量方面不如重稀土氢化物和氟化物占据优势。

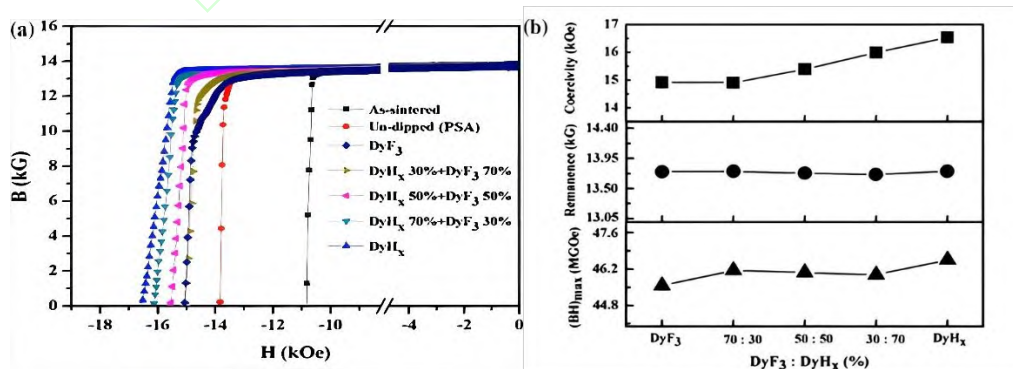


图 18 DyH<sub>x</sub>:DyF<sub>3</sub> 混合溶液按 100:0、70:30、50:50、30:70 和 0:100 的比例涂覆 NdFeB 烧结磁体和未涂覆磁体的(a)退磁曲线和(b)磁性能的变化<sup>[50]</sup>

Fig.18 (a) Demagnetization curves and (b) the magnetic property changes of the Nd-Fe-B sintered magnets coated by DyH<sub>x</sub>:

相对重稀土金属及其无机化合物，重稀土合金作为扩散源有着不可替代的优势，不仅有利于重稀土的减量，同时对矫顽力的提升有更好的效果。Zhong 等人<sup>[58]</sup>发现选择 DyMg 合金涂层作为扩散源时，磁体矫顽力从原始的 13.26kOe 增加到了 18.21kOe，高于纯 Dy 扩散后的 17.34kOe。与此同时，扩散后磁体中 Dy 元素增重仅为 1.13mg，相对使用纯 Dy 作为扩散源时减少了 39%，实现了增加矫顽力提升幅度的同时减少了重稀土元素的用量(图 19)。DyMg 合金的扩散机理如图 20 所示，Mg 元素和富稀土相形成了低熔点的 RE-Mg 相，一方面，提高了晶界富 Nd 相的浸润性，促进扩散过程中液相流动，优化晶界相分布特性，增强了主相晶粒间的退磁耦合作用。另一方面，Dy 元素的在晶界相中的扩散速率提高，磁体内部“壳-核”结构比例增加，同时主相表界面形成更为连续且均匀分布的具有高磁晶各向异性场的(Nd,Dy)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相，从而增强了烧结钕铁硼磁体的矫顽力。Sun 等人<sup>[60]</sup>使用 DyAl 合金作为扩散源进行晶界扩散，扩散源涂层厚度为 3.03μm 时，矫顽力从原始磁体的 15.1kOe 提升至 16.4kOe，扩散后磁体的矫顽力提升幅度不大，但 Dy 元素的消耗量也不高。其中 Al 的加入增加了晶界相的流动性，使 Dy、Al 元素主要分布在主相晶粒表层及与富 Nd 相的交界处，既提高了磁体的矫顽力，又节约了 Dy 元素。

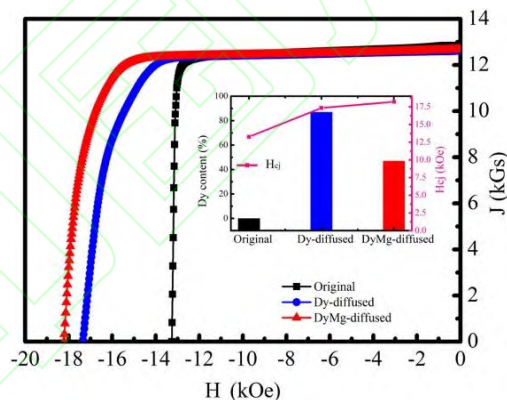


图 19 原始磁体、Dy 扩散磁体和 DyMg 扩散磁体的退磁曲线 插图显示 Dy 元素的含量和相应的矫顽力<sup>[58]</sup>

Fig.19 Demagnetization curves of the original, Dy-and DyMg-diffused magnets. The inset shows the amount of Dy element deposited into the magnets and corresponding H<sub>cj</sub><sup>[58]</sup>

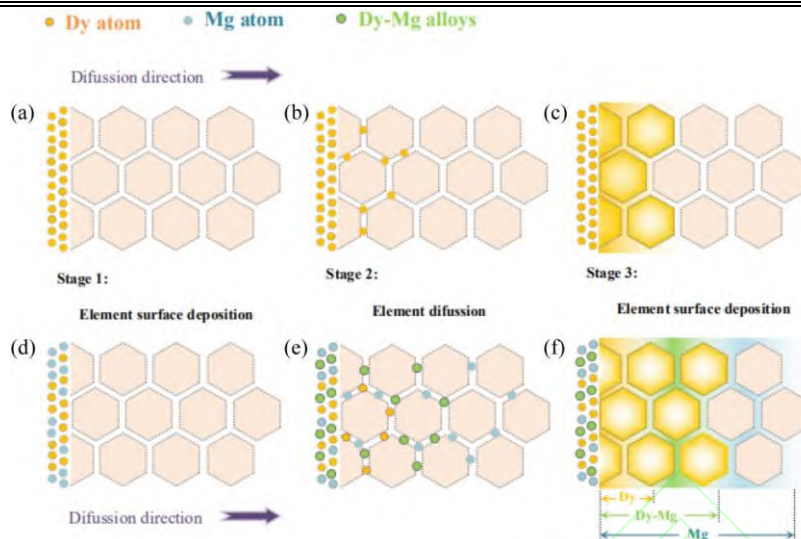


图 21 扩散机理示意图<sup>[58]</sup>

Fig.20 The schematic diagram of diffusion mechanism<sup>[58]</sup>

Zhou 等人<sup>[72]</sup>采用 $Tb_{80}Al_{20}$ 合金粉末作为扩散源进行晶界扩散，磁体的矫顽力从原始的 13.88kOe 提升到了 20.39kOe，矫顽力提高了 46.90%，而扩散后磁体中 Tb 元素的质量分数只有 0.064%。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B晶粒表面的富 Tb 壳层和连续的晶界相增强了磁晶各向异性 and 主相晶粒间的退磁耦合作用，扩散后磁体的 Al 浓度明显增加，Al 作为 Tb 原子的载流子在富 Tb 壳层中富集，优化了晶界扩散过程中磁体的微观结构（图 21）。Zhou 等人<sup>[73]</sup>使用 Tb 原子分数为 70%的 TbCu 合金作为扩散源进行晶界扩散，矫顽力从 17.37kOe 提升到 20.04kOe，涂覆的 Tb 元素占磁体的质量分数为 0.766%。

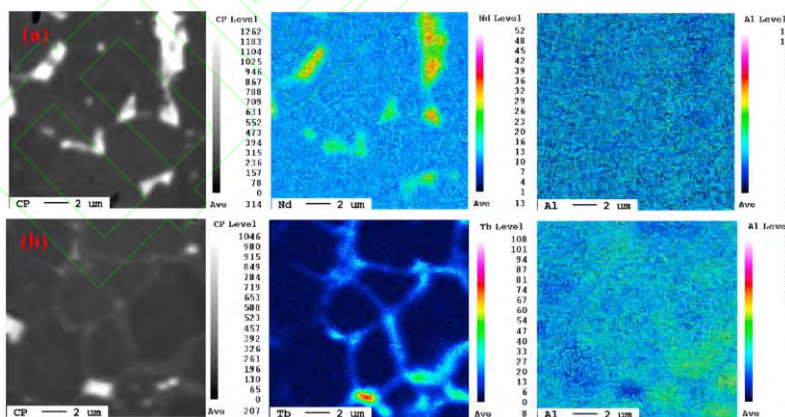


图 21 (a)原始磁体和(b)扩散后磁体的背散射电子图像和电子探针 X 射线显微分析图<sup>[72]</sup>

Fig.21 SEM surface images and EPMA maps of (a) original magnet and (b) diffusion magnet<sup>[72]</sup>

为了进一步实现晶界扩散技术中重稀土元素的减量，Lu 等人<sup>[74]</sup>采用原子分数为 Pr<sub>60</sub>Tb<sub>10</sub>Cu<sub>30-x</sub>Al<sub>x</sub>(x = 0,5,15,25,30)的多元合金带作为扩散源对烧结钕铁硼磁体进行晶界扩散后，不含 Al 的磁体矫顽力由 11.4kOe 提升到 19.5kOe，剩磁从 14.65kGs 轻微下降到 14.32kGs，这主要是由于富 Tb 壳层的硬磁化效应<sup>[75]</sup>。扩散源中 Al 元素的加入增强了晶界



相的湿润性和流动性，促进 Tb 沿晶界相扩散，减缓 Tb 向主相晶粒内部扩散，增大 Tb 的扩散深度，使富 Tb 壳层分布更加均匀。清晰连续的晶界相能增强主相晶粒间的退磁耦合作用，从而提升磁体的矫顽力。使用 Al 含量为 25% 的合金带扩散后的磁体通过进一步加强了  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相之间的退磁耦合获得了 22.4kOe 的最高矫顽力，但需要注意的是，由于  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相中富 Nd 相的比例增加和 Al 对 Fe 的过多替代，磁稀释效应导致了剩磁的急剧下降。综合考虑，合金扩散源中 Al 的质量分数控制在 5%~15% 之间可以获得最好的综合磁性能。同时，Cu 元素也可以通过调控晶界富 Nd 相提高 Tb 的扩散效率，Al/Cu 共加可以实现晶界扩散技术中重稀土元素的减量。此外，扩散源合金中低熔点金属的成分和占比也会影响涂层和晶界相的熔点，从而对矫顽力提升幅度和重稀土减量产生影响。

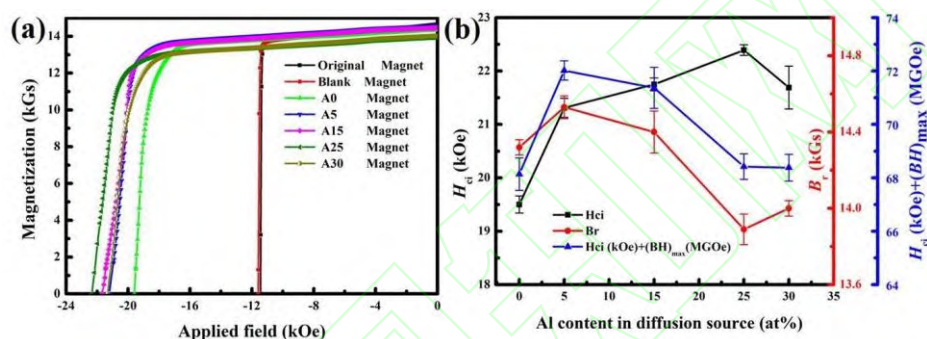


图 22 原始磁体、空白磁体和不同 Al 含量合金扩散磁体的(a)室温退磁曲线 (b) $H_{cj}$ 、 $B_r$  和  $H_{cj}(\text{kOe})+(BH)_{\max}(\text{MGOe})$  和扩散源中 Al 含量的关系<sup>[74]</sup>

Fig.22 The magnetic properties of original, blank and diffusion magnets by different Al content alloys: (a) the room-temperature demagnetization curves (b) the dependences of  $H_{cj}$ ,  $B_r$  and  $H_{cj}(\text{kOe})+(BH)_{\max}(\text{MGOe})$  on Al content of diffusion sources<sup>[74]</sup>

Lu 等人<sup>[76]</sup>使用轻稀土  $\text{Pr}_{68}\text{Cu}_{32}$  合金作为扩散源进行晶界扩散，磁体的矫顽力从原始的 16kOe 提升到了 19.6kOe，主要是由于薄且连续的晶间相隔离了  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒，增强了主相晶粒间的退磁耦合作用。Zeng 等人<sup>[65]</sup>使用(LaCe)-Al-Cu 合金进行晶界扩散，矫顽力从原始的 12.4kOe 提升到 13.0kOe，扩散后形成的  $\text{ReFe}_2$  相提高了晶界与主相之间的湿润性。轻稀土储量丰富，相对重稀土成本低廉，对矫顽力的提升效果较为明显，能够减少重稀土的使用，是很有应用前景的扩散源。

使用含有稀土元素的扩散源进行扩散，还是无法摆脱对稀土资源的依赖，Chen 等人<sup>[66]</sup>发现使用纯 Al 作为扩散源进行晶界扩散可以小幅提升矫顽力。这是由于 Al 的扩散使得烧结铁硼磁体具有更平直、更光滑的界面结构，能促进主相晶粒间的退磁耦合。Zhou 等人<sup>[10]</sup>使用 MgO 作为扩散源进行晶界扩散后磁体的矫顽力从 13.7kOe 提高到 14.7kOe，这主要是因为 MgO 与晶界相反应提高了晶界相的湿润性，溶解主相晶粒锋利的边缘，减缓反磁化

畴形核(图 23), 并且连续平直的晶界相可以增强主相晶粒间的退磁耦合<sup>[77]</sup>。使用非稀土元素作为扩散源进行晶界扩散不再需要消耗重稀土, 但是对磁体磁性能的提升幅度也很有限。此外, 如何将扩散效果好的扩散源与扩散源利用率高的沉积涂覆方法结合在一起, 是晶界扩散重稀土减量中很有前景的研究方向。

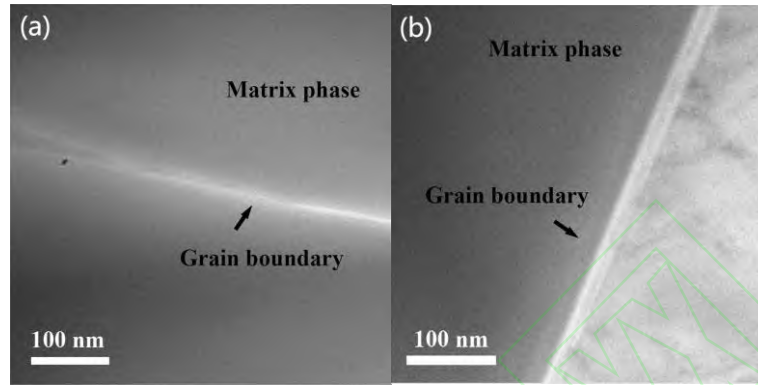


图 23 (a)原始磁体和(b)扩散后磁体晶间结构的 TEM 图像<sup>[10]</sup>

Fig.23 TEM images of the intergranular structure for the (a)initial and (b)diffused magnets<sup>[10]</sup>

### 3.3 基体材料设计对晶界扩散技术中重稀土元素减量的影响

原始磁体中的元素含量和微观结构对磁体扩散后的晶界优化和磁性能的提升也起着重要的作用。Bae 等人<sup>[78]</sup>研究了烧结钕铁硼磁体中氧含量对晶界扩散效果的影响, 研究发现氧含量为 1500ppm 的磁体使用  $\text{DyH}_2$  扩散后矫顽力从原始磁体的 19.98kOe 增加到 23.59kOe, 氧含量为 3000ppm 的磁体的晶界扩散效果略逊于低氧含量的磁体。如图 24 所示, 氧含量较低的磁体中晶界相清晰连续, 氧含量高的磁体中由于 Nd 的氧化阻碍了富 Nd 相的形成, 而低氧磁体中形成了密排六方结构的金属富 Nd 相, 增强了富稀土晶界相的均匀性和连续性, 从而增加了 Dy 的扩散深度(图 25)。可见, 控制原始磁体中的氧含量在较低的水平对矫顽力的提升和重稀土减量有促进作用。

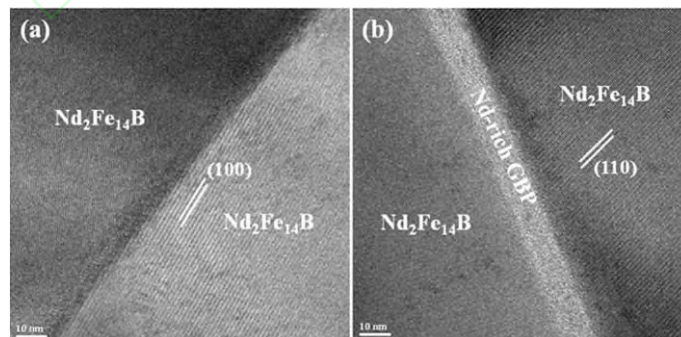


图 24 (a)高氧磁体和(b)低氧磁体中晶界相的高分辨 TEM 照片<sup>[78]</sup>

Fig.24 HRTEM micrographs of the GBP in the as-sintered state of (a) high-oxygen magnet and (b) the low-oxygen magnet<sup>[78]</sup>

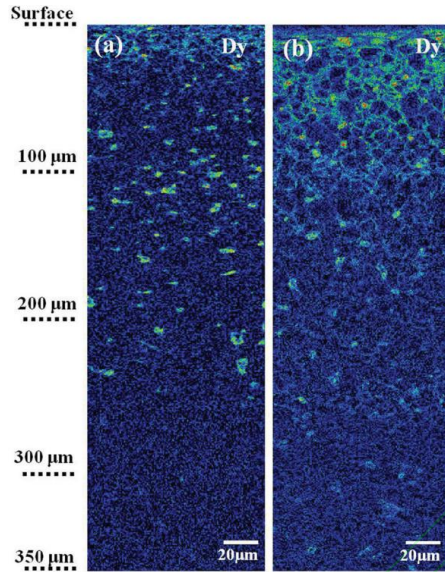


图 25 (a)DyH<sub>2</sub> 浸涂高氧磁体和(b)DyH<sub>2</sub> 浸涂低氧磁体剖面的 Dy 元素电子探针扫描分析图<sup>[78]</sup>

Fig.25 Low-magnification cross-sectional EPMA Dy mapping images of the (a) DyH<sub>2</sub> dip-coated high-oxygen magnet and (b) DyH<sub>2</sub> dip-coated low-oxygen magnet<sup>[78]</sup>

Cao 等人<sup>[44]</sup>在不同稀土含量的原始磁体上沉积 TbF<sub>3</sub> 进行扩散，磁体矫顽力随着扩散源涂层质量的增加先增大后减小，扩散后矫顽力的最大增量也随着原始磁体中稀土含量的增加而先增大后减小，稀土质量（Pr、Nd）分数为 30%的原始磁体矫顽力的最大增量可达到 801kA/m（图 26）。如图 27 所示，在稀土含量较低(为 29%)的磁体中，晶界相不够连续阻碍了 Tb 的扩散，富 Tb 壳层分布范围有限，从而影响了矫顽力的提升。磁体中的磁性能主要由硬磁主相提供，而稀土含量过高(为 32%和 34%)的磁体中晶界相占比过多，降低了硬磁主相的占比，从而影响了磁体的磁性能。而稀土含量适中的磁体中 Tb 扩散深度足够，壳核结构发育良好，晶界相薄且连续，矫顽力提升效果最好。此外，在选用扩散效果最好的磁体的基础上，控制扩散源涂层与磁体质量比在合适的范围也对扩散后磁体的矫顽力提升和重稀土减量有积极影响。

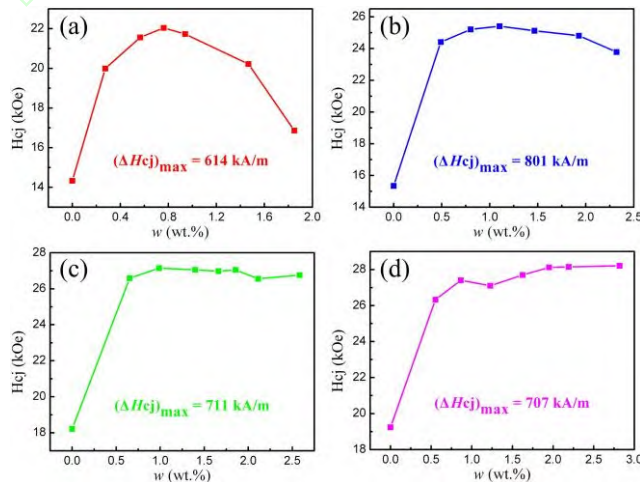


图 26 不同稀土含量的烧结钕铁硼磁体扩散后的矫顽力随 Tb 质量分数的变化关系(a)RE=29%, (b)RE=30%, (c)RE=32%, (d)RE=34%<sup>[44]</sup>

Fig. 26 The coercivity of TbF<sub>3</sub> EPD-coated sintered Nd-Fe-B magnets with different RE content as a function of w, (a) RE = 29 wt.%, (b) RE = 30 wt.%, (c) RE = 32 wt.%, and (d) RE = 34 wt.%, respectively<sup>[44]</sup>

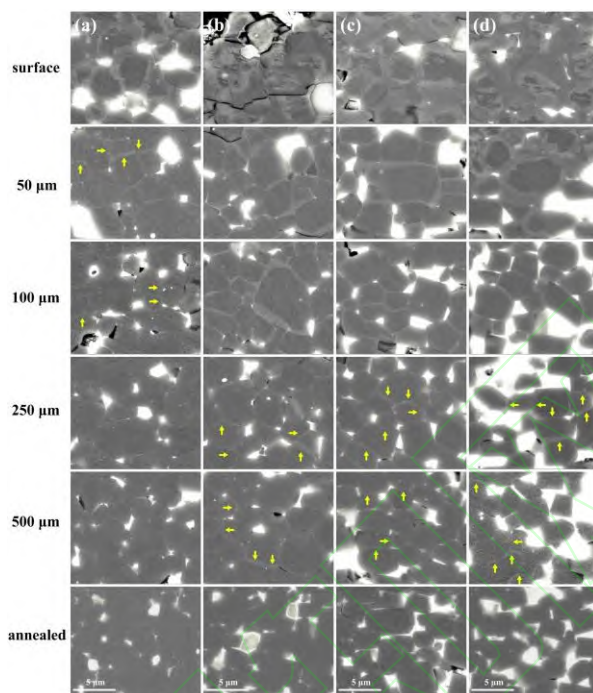
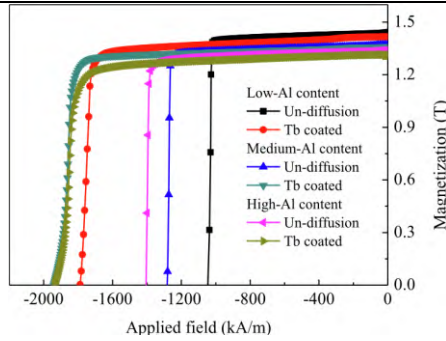
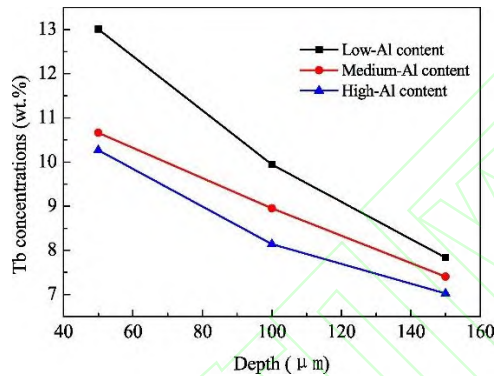


图 27 不同稀土含量的磁体在 TbF<sub>3</sub> 扩散后和退火样品的扫描电镜图像，稀土质量分数分别为(a) 29%，(b)30%，(c)32%和(d)34%<sup>[44]</sup>

Fig. 27 Cross-sectional SEM images of the optimum TbF<sub>3</sub> EPD-coated magnets with different RE content at various depths from the surface, as well as the annealed samples, (a) RE = 29 wt.%, (b) RE = 30 wt.%, (c) RE = 32 wt.%, and (d) RE = 34 wt.%, respectively<sup>[44]</sup>

此外，原始磁体中低熔点金属的含量也会影响晶界扩散的效果<sup>[79]</sup>。Diao 等人<sup>[80]</sup>使用 Tb 在不同 Al 含量的烧结钕铁硼磁体中进行晶界扩散。如图 28，低 Al 含量磁体晶界扩散后的矫顽力提升最为明显，且 Tb 沿晶界向磁体扩散更深（图 29），形成明显的核壳结构。而在 Al 含量高的磁体中，Nd<sub>6</sub>Fe<sub>11</sub>Al<sub>3</sub>( $\delta$ 相)和 Nd(Fe,Al)<sub>2</sub>( $\mu$ 相)含量较高， $\delta$ 相中的 Nd 被部分 Tb 取代，阻碍了 Tb 向主相晶粒中的扩散，影响了富 Tb 壳层的形成，晶界析出的 Nd 含量相对较少，影响了 Tb 的扩散通道，使 Tb 沿深度方向的扩散趋势减弱，磁体矫顽力提升幅度较低。通过调节基体材料中的氧含量，稀土含量和低熔点金属的含量来增加矫顽力的提升幅度，从而促进重稀土的减量，也是一个值得研究的课题。

图 28 不同 Al 含量的原始样品和对应的扩散后样品的退磁曲线<sup>[80]</sup>Fig. 28 Demagnetization curves of the original samples and the corresponding Tb-diffused samples with different Al content<sup>[80]</sup>图 29 不同 Al 含量的磁体扩散后 Tb 浓度随深度的变化<sup>[80]</sup>Fig. 29 Tb concentrations variation versus depths from the 50 to 150  $\mu\text{m}$  of the Tb coated magnets with different Al content<sup>[80]</sup>

## 4 结论

随着新能源产业的快速发展，高矫顽力烧结钕铁硼磁体的需求量不断增加，在保证高矫顽力的基础上需要进一步减少重稀土用量，从而实现重稀土资源的可持续发展。晶粒细化技术完全不需要消耗重稀土，但在实际生产过程中需克服磁粉易氧化的问题。晶界掺杂技术相较于传统的合金化方法，在重稀土减量方面有明显的提高，但依旧会造成剩磁与磁能积一定程度的下降，且重稀土利用率有待进一步提高。晶界扩散技术通过扩散源沿晶界的选择性扩散实现矫顽力提高，相较于前两者在重稀土的减量方面有着显著的优势，但不同扩散源制备方法、成分和基体材料都会对磁体矫顽力的提升幅度产生不同影响，因此需根据应用场景和制造成本要求对上述三者进行合理组合与设计。此外，低熔点重稀土合金扩散源在重稀土减量方面具有较为明显的优势，可在大幅度提高矫顽力的前提下显著降低重稀土的用量，但是现阶段关于低熔点重稀土合金扩散源元素分配比设计研究较少，其扩散机理也有待进一步研究和完善。另外，目前的晶界扩散主要是沿磁易轴方向进行扩散，未来可以根据磁体的大小、形状和显微组织结构等特性精确设计扩散源的分布区域和扩散方向，强化磁体边缘和角落等强退磁场区域，从而提升扩散深度和进一步降低重稀土用量。

## 参考文献:

- [1] Li L, Post B, Kunc V, Elliott A M, Parans M. Additive manufacturing of near-net-shape bonded magnets: prospects and challenges [J], *Scr. Mater.*, 2017, 135: 100–104
- [2] 丁霞. 烧结钕铁硼永磁合金的微观组织、性能和耐蚀工艺研究[D]. 山东: 山东大学, 2016(Ding Xia. Study on microstructure, properties and corrosion resistance of sintered NdFeB permanent magnet alloy. [D]. Shandong: Shandong University, 2016)
- [3] Herbst J, Croat J, Pinkerton F, Yelon W. Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B [J]. *Phys. Rev. B*, 1984, 29(7): 1-4.
- [4] Hono K, Sepehri H. Prospect for HRE-free high coercivity NdFeB permanent magnets [J]. *Scr. Mater.*, 2018, 151: 6–13,
- [5] Durst K, Kronmüller H. The coercive field of sintered and melt-spun NdFeB magnets [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1987, 68(1):63-75.
- [6] Soderžnik M, Sepehri H, Sasaki T, Ohkubo T, Takada Y, Sato T, Kaneko Y, Kato A, Schrefl T, Hono K. Magnetization reversal of exchange-coupled and exchange-decoupled NdFeB magnets observed by magneto optical Kerr effect microscopy [J], *Acta Mater.*, 2017, 135: 68–76
- [7] Kronmüller H. Theory of nucleation fields in inhomogeneous ferromagnets [J]. *Physica Status Solidi B*, 1987, 144 (1):385–396
- [8] Xu XD, Sepehri H, Sasaki T, Soderžnik M, Tang X, Ohkubo T, Hono K. Comparison of coercivity and squareness in hot-deformed and sintered magnets produced from a NdFeB-Cu-Ga alloy [J]. *Scr. Mater.*, 2019, 160: 9–14,
- [9] Hirosawa S, Tokuhara K, Matsuura Y, Yamamoto H, Fujimura S, Sagawa M. The dependence of coercivity on anisotropy field in sintered R-Fe-B permanent magnets [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1986, 61(3), 363-369.
- [10] Zhou Q, Liu Z W, Zhong X C, Zhang G Q. Properties improvement and structural optimization of sintered NdFeB magnets by non-rare earth compound grain boundary diffusion [J]. *Mater. Des.*, 2015, 86 :114–120,
- [11] 刘仲武. 永磁材料基本原理和先进技术[M]. 广东: 华南理工大学出版社, 2017 .6  
Liu Z W. Fundamental principles and advanced technologies of permanent magnetic materials [M]. Guangdong: South China University of Technology Press, 2017.6
- [12] Li WF, Ohkubo T, Hono K, Sagawa M. The origin of coercivity decrease in fine grained Nd-Fe-B sintered magnets [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2009, 321(8): 1100-1105
- [13] Ramesh R, Thomas G, Ma BM. Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. II. Effect of grain size and size distribution on intrinsic coercivity of Fe-Nd-B magnets [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, 64(11): 6416-6423.
- [14] Hono K, Sepehri H. Strategy for High-Coercivity Nd-Fe-B Magnets [J]. *Scr. Mater.*, 2012, 67(6):530-535
- [15] 徐芳. 晶界结构和晶界化学对 NdFeB 材料矫顽力的影响[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.  
Xu Fang. Effect of grain boundary structure and grain boundary chemistry on coercivity of NdFeB materials. [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2011
- [16] Nothnagel P, Müller KH, Eckert D, Handstein A. The influence of particle size on the coercivity of sintered

- NdFeB magnets [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1991, 101(1-3):379-381.
- [17] Sepehri H, Une Y, Ohkubo T, Hono K, Sagawa M. Microstructure of fine-grained Nd-Fe-B sintered magnets with high coercivity [J]. *Scr. Mater.*, 2011, 65(5):396-399.
- [18] Sepehri H, Ohkubo T, Gruber M, Schrefl T, Hono K. Micromagnetic simulations on the grain size dependence of coercivity in anisotropic Nd-Fe-B sintered magnets [J]. *Scr. Mater.* 89, 2014: 29-32
- [19] 郭诚君. 磁控溅射(Dy/Pr)-Zn 制备高矫顽力 NdFeB 磁体工艺与性能研究[D]. 江西: 江西理工大学, 2017. Guo Chengjun. Preparation of NdFeB magnets with high coercivity by magnetron sputtering (Dy/Pr)-Zn. [D]. Jiangxi: Jiangxi University of Science and Technology, 2017
- [20] Liu WQ, Sun H, Yi XF, Liu XC, Zhang DT, Yue M, Zhang JX. Coercivity enhancement in Nd-Fe-B sintered permanent magnet by Dy nanoparticles doping [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, 501(1):67-69
- [21] Yue M, Liu WQ, Zhang DT, et al. Tb nanoparticles doped Nd-Fe-B sintered permanent magnet with enhanced coercivity [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(9):2083
- [22] Ma TY, Wang XJ, Gao C, Liu XL, Liang LP, Wu C, Yan M. Effect of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intergranular addition on microstructure and magnetic properties of (Nd, Dy)-Fe-B sintered magnets [J]. *Mater. Res. Express.*, 2016, 6(1): 93-99
- [23] Cui XG, Cui CY, Cheng XN, Xu XJ. Effect of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intergranular addition on thermal stability and corrosion resistance of Nd-Fe-B magnets [J]. *Intermetallics*, 2014, 55: 118-122
- [24] Li L, Yi J, Peng Y, Huang B. The effect of compound addition Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sn on the structure and properties of NdFeNbB magnets [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, 308(1):80-84.
- [25] Liang L, Ma T, Zhang P, Yan M. Effects of Dy<sub>71.5</sub>Fe<sub>28.5</sub> intergranular addition on the microstructure and the corrosion resistance of Nd-Fe-B sintered magnets [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2015, 384:133-137
- [26] Sun H, Liu WQ, Zhang XR, Yue M, Zhang DT, Zhang J. Coercivity enhancement in Nd-Fe-B sintered permanent magnet doped with Pr nanoparticles [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 109(7)
- [27] Ni J, Ma TY, Yan M. Changes of microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets by doping Al-Cu [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2011, 323 (21): 2549-53
- [28] Wu Y, Ni J, Ma TY, Yan M. Corrosion resistance of Nd-Fe-B sintered magnets with intergranular addition of Cu<sub>60</sub>Zn<sub>40</sub> powders [J]. *Phys. Rev., B Condens. Matter*, 2010, 405(16):3303-3307.
- [29] Kim T, Lee S, Bae K, Kim H, Lee M, Jang T. Effects of Al/Cu co-doping on crystal structure and chemical composition of Nd-rich phases in Nd-Fe-B sintered magnet [J]. *Acta Mater.*, 2017:200-207.
- [30] Cui XG, Yan M, Ma TY, Yu LQ. Effects of Cu nanopowders addition on magnetic properties and corrosion resistance of sintered Nd-Fe-B magnets [J]. *Physica B Condens. Matter*, 2008, 403(23-24):4182-4185.
- [31] Liu P, Ma T, Wang X, Zhang Y, Yan M. Role of hydrogen in Nd-Fe-B sintered magnets with DyH<sub>x</sub> addition [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 628:282-286.
- [32] Park S, Kim T, Lee S, Nam S, Jang T. Effect of sintering conditions on the magnetic and microstructural properties of Nd-Fe-B sintered magnets doped with DyF<sub>3</sub> powders [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012, 111(2):785
- [33] Park S, Kim T, Lee S, Kim D, Nam S, Jang T. Magnetic and microstructural characteristics of Nd-Fe-B sintered

- magnets doped with  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  and  $\text{DyF}_3$  powders [J]. *IEEE Trans. Magn.*, 2011, 47(10):3259-3262.
- [34] Kim T H, Lee S R, Kim H J, Lee M, Jang T. Magnetic and microstructural modification of the Nd-Fe-B sintered magnet by mixed  $\text{DyF}_3/\text{DyH}_x$  powder doping [J]. *J. Appl. Phys.*, 2014, 115(17pt.2):785.
- [35] 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(9):1155-1170  
Liu Z W, He J Y. Some problems in the development of Nd-Fe-B permanent magnet grain boundary diffusion technology and theory [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2021,57(9):1155-1170
- [36] Liu WQ, Sun C, Yue M, Sun H, Zhang D, Zhang J, Yi X, Chen J. Improvement of coercivity and corrosion resistance of Nd-Fe-B sintered magnets by doping aluminium Nano-Particles [J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(1):4.31
- [37] K.T. Park, K. Hiraga, M. Sagawa. Effect of metal-coating and consecutive heat treatment on coercivity of thin NdFeB sintered magnets[A]. The 16th Workshop on Rare Earth Permanent Magnet and their Applications [C]. Sendai, Japan, 2000.
- [38] Nakamura H, Hirota K, Shimao M, Minowa T, Honshima M. Magnetic properties of extremely small NdFeB sintered magnets [J]. *IEEE Trans. Magn.*, 2005, 41 (10): 3844–3846
- [39] Sepehri H, Ohkubo T, Hono K. Grain boundary structure and chemistry of Dy-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, 107(9): 09A745
- [40] Löwe K, Brombacher C, Katter M, Gutfleisch O. Temperature-dependent Dy diffusion processes in NdFeB permanent magnets [J], *Acta Mater.*, 2015, 83: 248–255
- [41] Li D, Suzuki S, Kawasaki T, Machida K. Grain interface modification and magnetic properties of NdFeB sintered magnets [J]. *Japanese J. Appl. Phys.*, 2008, 47:7876–7878
- [42] Hirota K, Nakamura H, Minowa T, Honshima M. Coercivity enhancement by grain boundary diffusion Process to Nd-Fe-B sintered magnets [J]. *IEEE Trans. Magn.*, 2006, 42:2909-2911
- [43] Kim T, Lee S, Yun S, Lim S, Kim H, Lee M, Jang T. Anisotropic diffusion mechanism in grain boundary diffusion processed NdFeB sintered magnet [J]. *Acta Mater.*, 2016,112(6):59
- [44] Cao XJ, Chen L, Guo S, Fan F, Chen R, Yan A. Effect of rare earth content on  $\text{TbF}_3$  diffusion in sintered NdFeB magnets by electrophoretic deposition [J]. *Scr. Mater.*, 2017, 131: 24-28
- [45] Cao XJ, Chen L, Guo S, Chen R, Yan G, Yan A. Impact of  $\text{TbF}_3$  diffusion on coercivity and microstructure in sintered Nd-Fe-B magnets by electrophoretic deposition [J]. *Scr. Mater.*, 2016, 116: 40
- [46] Soderžnik M, Korent M, Soderžnik KŽ, Katter M, Üstüner K, Kobe S. High-coercivity Nd-Fe-B magnets obtained with the electrophoretic deposition of submicron  $\text{TbF}_3$  followed by the grain-boundary diffusion process [J]. *Acta Mater.*, 2016,115: 278-284
- [47] Sepehri H, Ohkubo T, Hono K. The mechanism of coercivity enhancement by the grain boundary diffusion process of NdFeB sintered magnets [J]. *Acta Mater.*, 2013, 61(6):1982-1990
- [48] Seelam U, Ohkubo T, Abe T, Hirohara S, Hono K. Faceted shell structure in grain boundary diffusion-processed sintered Nd-Fe-B magnets [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 617: 884
- [49] Watanabe N, Itakura M, Kuwano N, Li D, Suzuki S, Machida K. Microstructure analysis of sintered NdFeB



- magnets improved by Tb-vapor sorption [J]. *Mater Trans*, 2007, 48(5): 915-918
- [50] Bae K, Kim T, Lee S, Kin H, Lee M, Jang T. Magnetic and microstructural characteristics of DyF<sub>3</sub>/DyH<sub>x</sub> dip-coated Nd-Fe-B sintered Magnets [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 612: 183-188
- [51] Liu W, Chen F, Yue M, Wu D, Gao J, Zhang D, Zhang H. Reutilization of Dy strips in rotating diffusion to enhance coercivity of sintered NdFeB magnets [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2018,465: 381-386,
- [52] Zhu W, Luo Y, Wang Z, Bai X, Peng H, Yu D. Magnetic properties and microstructures of terbium coated and grain boundary diffusion treated sintered Nd-Fe-B magnets by magnetron sputtering [J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39 (2): 167-73
- [53] Watanabe N, Umemoto H, Ishimaru M, Itakura M, Nishida M, Machida K. Microstructure analysis of NdFeB sintered magnets improved by Tb-metal vapour sorption [J]. *J. Microsc.*, 2009,236:104-108
- [54] Soderžnik M, Korent M, Soderžnik K, Katter M, Üstüner K, Kobe S. High-coercivity Nd-Fe-B magnets obtained with the electrophoretic deposition of submicron TbF<sub>3</sub> followed by the grain-boundary diffusion process [J]. *Acta Mater.* 2016,115 (8): 278-284
- [55] Cao X, Chen L, Guo S, Li X, Yi P, Yan A, Yan G. Coercivity enhancement of sintered Nd-Fe-B magnets by efficiently diffusing DyF<sub>3</sub> based on electrophoretic deposition [J]. *J. Alloys Compd.* 2015, 631(5): 315-320
- [56] Xu F, Wang J, Dong X, Zhang L, Wu J. Grain boundary microstructure in DyF<sub>3</sub>-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011, 509 (7): 7909-7914
- [57] Liu R, Qu P, Zhou T, Pan W, Li M, Huang Q, Zhong Z. The diffusion behavior and striking coercivity enhancement by dip-coating TbH<sub>3</sub> powders in sintered NdFeB magnets [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2021,536 (10): 168091
- [58] Zhong S, Yang M, Sur R, Lu Y, Li J, Bin Y. Microstructure, magnetic properties and diffusion mechanism of DyMg co-deposited sintered NdFeB magnets [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 819(5):153002.
- [59] 宫清,张法亮,邓小霞,陈波. 烧结钕铁硼磁体晶界扩散 Dy/DyFe 工艺研究[J]. 稀土,2015,36(4):120-126  
Gong Q, Zhang F L, Deng X X, Chen B. A study of grain boundary diffusion with Dy/DyFe for sintered NdFeB magnet [J]. *Chinese Rare Earths*, 2015, 36(4):120-126
- [60] 孙宝玉,巴德纯,房也等,杨彬,岳向吉,段永利. DyAl 合金薄膜在 NdFeB 基体上真空热扩渗行为的研究[J]. 稀土,2010,31(4):17-20  
Sun B Y, Ba D, Fang Y, Yang B, Yue X J, Duan Y L. Study on vacuum thermal diffusion behavior of DyAl alloy thin films on NdFeB matrix [J]. *Rare Earths*, 2010,31(4):17-20
- [61] Diao S, Luo Y, Yan W, Peng H, Dong Y, Yi H, Wu S, Zhang S, Yu D. Effect of Al content of Nd-Fe-B sintered magnet on grain boundary diffusion process of Tb coating [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*,2022,556 (8): 169429
- [62] Lu K, Bao X, Tang M, Sun L, Li J, Gao X. Influence of annealing on microstructural and magnetic properties of Nd-Fe-B magnets by grain boundary diffusion with Pr-Cu and Dy-Cu alloys [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 441 2017(11): 517-22,
- [63] Zeng H, Liu Z, Li W, Zhang J, Zhao L, Zhong X, Yu H, Guo B. Significantly enhancing the coercivity of NdFeB magnets by ternary Pr-Al-Cu alloys diffusion and understanding the elements diffusion behavior

- [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019, 471: 97
- [64] Zeng H X, Wang Q X, Zhang J S, Liao X, Zhong X, Yu H, Liu Z. Grain boundary diffusion treatment of sintered NdFeB magnets by low cost La-Al-Cu alloys with various Al/Cu ratios [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019, 490: 165498
- [65] Zeng H X, Yu H Y, Zhou Q, Zhang J, Liao X, Liu Z. Clarifying the effects of La and Ce in the grain boundary diffusion sources on sintered NdFeB magnets [J]. *Mater. Res. Express*, 2019, 6:106105
- [66] Chen W, Huang Y, Luo J, Hou Y, Ge X, Guan Y, Liu Z, Zhong Z, Wang G. Microstructure and improved properties of sintered Nd-Fe-B magnets by grain boundary diffusion of non-rare earth [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019, 476:134–141
- [67] Mo W, Zhang L, Shan A, Cao L, Wu J, Komuro M. Improvement of magnetic properties and corrosion resistance of NdFeB magnets by intergranular addition of MgO [J]. *J. Alloys Compd.* 2008, 461 (8): 351–354
- [68] Zhou Q, Liu Z, Zhong X, Zhang G. Properties improvement and structural optimization of sintered NdFeB magnets by non-rare earth compound grain boundary diffusion [J]. *Mater. Des.*, 2015, 86 (12): 114–120
- [69] Ni J, Ma T, Cui X, Wu Y, Yan M. Improvement of corrosion resistance and magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets by Al<sub>85</sub>Cu<sub>15</sub> intergranular addition [J]. *J. Alloys Compd.* 2010, 502 (7): 346–50
- [70] 武秉晖, 肖松, 李伟东, 丁雪峰, 冒守栋, 史荣莹, 韦习成, 宋振纶. 磁控溅射镀铽在烧结钕铁硼中的晶界扩散研究[J]. *稀土*, 2019, 40(1):66-72
- Wu B H, Xiao S, Li W D, Ding X F, Mao S D, Shi R Y, Wei X C, Song Z L. Study on grain boundary diffusion of terbium by magnetron sputtering in sintered NdFeB [J]. *Rare Earth*, 2019, 40(1):66-72
- [71] Liu W Q, Chang C, Yue M, Yang J, Zhang D, Zhang J, Liu Y. Coercivity, microstructure, and thermal stability of sintered Nd-Fe-B magnets by grain boundary diffusion with TbH<sub>3</sub> nanoparticles [J]. *Rare Metals*, 2017, 09:1-5.
- [72] Zhou T, Guo Y, Xie G, Rehman S, Liu R, Liu J, Qi P, Li M. Coercivity and thermal stability enhancement of NdFeB magnet by grain boundary diffusion Tb<sub>80</sub>Al<sub>20</sub> alloys [J]. *Intermetallics*, 2021, 138:107335
- [73] 周头军, 潘为茂, 刘仁辉, 屈鹏鹏, 黎绵付, 钟震晨. 烧结 NdFeB 磁体晶界扩散 Tb<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub> 合金的热稳定性及微观结构研究[J]. *中国稀土学报*, 2021, 39(6):903-908
- Zhou T J, Pan W M, Liu R H, Qu P P, Li M F, Zhong Z C. Study on vacuum thermal diffusion behavior of DyAl alloy thin films on NdFeB matrix [J]. *Chinese Journal of Rare Earth*, 2021, 39(6):903-908
- [74] 卢克超. 低熔点合金晶界扩散处理 NdFeB 烧结磁体研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020
- Lu K C. Study on NdFeB sintered magnets treated by grain boundary diffusion in low melting point alloys. [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020
- [75] Lu K, Bao X, Zhou Y, Lv X, Ding H, Zhang M, Wang C, Gao X. Effect of Al/Cu on the magnetic properties and microstructure of NdFeB sintered magnet by diffusing Pr-Tb-(Cu, Al) alloys [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2020, 500:166384.
- [76] Lu K, Bao X, Tang M, Sun L, Li J, Gao X. Influence of annealing on microstructural and magnetic properties of Nd-Fe-B magnets by grain boundary diffusion with Pr-Cu and Dy-Cu alloys [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*,

441 2017(11): 517–22,

- [77] Chen Z, Yan A, Wang X, Hadjipanayis G. Improvement of magnetic properties and intergranular microstructure of Nd–Fe–B magnets by intergranular addition of MgO oxide [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81(8):4456–4458
- [78] Bae K H, Lee S R, Kim H J, Lee M, Jang T. Effect of oxygen content of Nd–Fe–B sintered magnet on grain boundary diffusion process of DyH<sub>2</sub> dip-coating [J]. *J. Appl. Phys.*, 2015, 118(20):297
- [79] Cheng X, Li J, Zhou L, Liu T, Yu X, Li B. Influence of Al/Cu content on grain boundary diffusion in NdFeB magnet via in-situ observation [J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37 (4): 398–403
- [80] Diao S, Luo Y, Yan W, Peng H, Dong Y, Yi H, Wu S, Zhang S, Yu D. Effect of Al content of Nd-Fe-B sintered magnet on grain boundary diffusion process of Tb coating [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2022:556

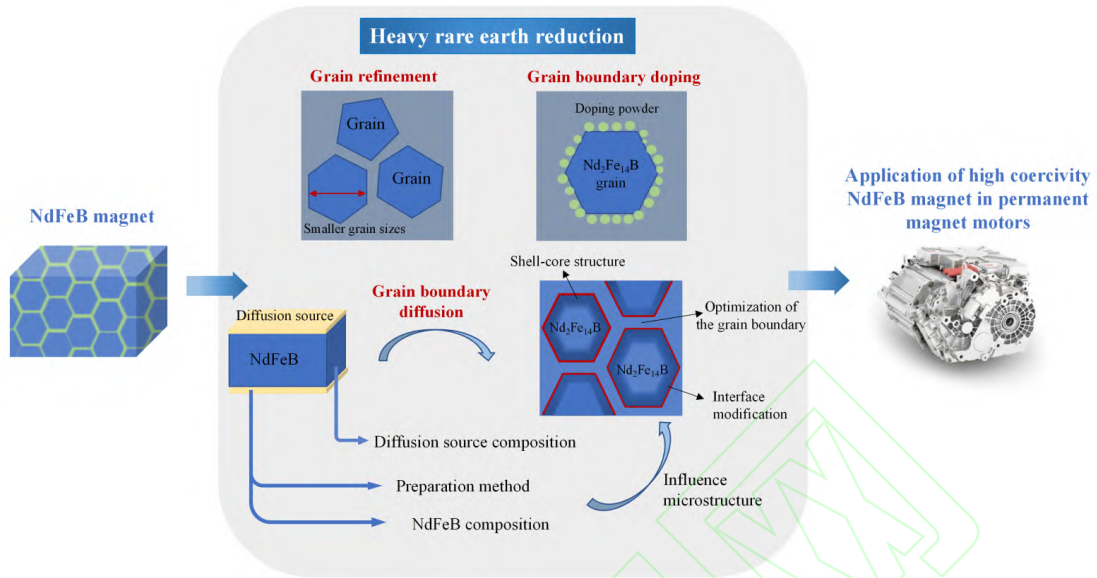
## Progress of Heavy Rare Earths Reduction in High Coercivity Sintered NdFeB Magnets

Li Chengcan<sup>1,2,3</sup>, Xu Yi<sup>1,3\*</sup>, Li Guodong<sup>1,3</sup>, Li Guang<sup>1,3</sup>, Gao Fangyuan<sup>1,3\*</sup>, Xia Yuan<sup>1,3</sup> (*1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Center for Materials Science and Optoelectronic Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

**Abstract:** Sintered NdFeB permanent magnets have high remanence and magnetic energy product, but their low intrinsic coercivity limits their application in high temperature environment. The coercivity of NdFeB magnets can be improved by grain refinement, grain boundary doping and grain boundary diffusion process (GBDP) to ensure the stability of magnetic properties in high temperature environment. In order to reduce the manufacturing cost, how to reduce the amount of heavy rare earths (HRE) in the manufacturing process of high coercivity sintered NdFeB magnets has become a hot research topic. In this paper, the intrinsic coercivity mechanism and the advantages and disadvantages of coercivity techniques are summarized. GBDP form a HRE shell with stronger anisotropic field on the surface of the main grain through the selective diffusion of HRE, and the continuous grain boundary phase distribution can enhance the demagnetizing coupling effect, which can achieve the reduction of HRE while greatly increasing the coercivity of magnets. And further summarized and discussed the preparation method of diffusion source, composition and substrate material on the coercivity improvement effect and HRE reduction. At the same time, the development trend HRE reduction in high coercivity sintered NdFeB magnets is prospected.

**Keywords:** rare earth, Nd-Fe-B, permanent magnetic material, coercivity, heavy rare earths reduction

图文摘要



Sintered NdFeB permanent magnets have high remanence and magnetic energy product, but their low intrinsic coercivity in high temperature limits their application. The coercivity of NdFeB magnets can be improved by grain refinement, grain boundary doping and grain boundary diffusion process (GBDP) to ensure the stability of magnetic properties in high temperature environment. GBDP form a HRE shell with stronger anisotropic field on the surface of the main grain through the selective diffusion of HRE, and the continuous grain boundary phase distribution can enhance the demagnetizing coupling effect, which can achieve the reduction of HRE while greatly increasing the coercivity of magnets. And the preparation method of diffusion source, composition and substrate material influence the coercivity improvement effect and HRE reduction.