

文章编号:1673-9981(2018)01-0001-07

钕铁硼永磁材料晶界调控技术的研究进展^{*}

张四奇¹, 周庆¹, 彭玲香^{1,2}, 彭能¹

1. 广东省稀有金属研究所, 广东省稀土开发及应用重点实验室, 广东 广州 510650;

2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510641

摘要: 钕铁硼永磁材料的磁性能不仅与主相的内禀性能有关, 而且还受到晶界相显微组织结构、分布和体积分数的影响。本文介绍了近年来国内外钕铁硼永磁材料的生产现状及发展趋势, 重点介绍了晶界调控生产高性价比钕铁硼永磁材料新工艺的应用情况。

关键词: 稀土永磁; 钕铁硼; 晶界调控; 磁性能

中图分类号: TM273

文献标识码: A

随着新一代信息技术、高端装备、新能源技术的不断发展, 对涉及上述应用领域的关键材料—钕铁硼(NdFeB)永磁体的要求也越来越高^[1]。传统的通过添加昂贵重稀土元素来提高材料磁性的工艺已经不能满足现代工业绿色发展的需求, 因此研究和开发无重稀土的高性价比的钕铁硼永磁材料迫在眉睫。近年来, 高性能烧结钕铁硼永磁体发展的主要特点是改变过去单纯通过化学成分调控来提高磁性能的途径, 而是通过工艺技术创新与改进, 实现永磁材料显微组织结构的优化, 达到提高磁性能的目的^[2]。随着对低成本、高矫顽力、高稳定性磁体需求的增加, 高效使用重稀土元素的晶界调控技术迅速成为研究的重点。

近年来, 随着工业上采用片铸技术取代传统的熔炼铸锭及氢爆取代机械破碎, 产品的性能和生产稳定性得到稳步提高; 随着材料成分不断优化和制备工艺的持续革新, 生产的钕铁硼磁体最大磁能积(MGOe)+内禀矫顽力(kOe)最高可达75以上^[3]。目前NdFeB研发的一个主要方向是降低稀土总量和重稀土含量, 同时提高矫顽力, 保持高的磁性能。为了提高NdFeB永磁的矫顽力, 通常的办法是添加

重稀土元素 Dy 和 Tb 来提高各向异性场。但是, 由于重稀土与 Fe 的原子磁矩是反铁磁耦合, 这些元素的添加会降低剩磁。同时, 重稀土元素储量稀少, 价格昂贵, Dy 和 Tb 的添加显著增加了材料的制造成本。研究表明, 通过晶界调控技术改善 NdFeB 磁体的微观组织结构和成分分布能很好地提高磁体的综合磁性能, 并能有效地控制制造成本^[4]。本文介绍了国内外通过晶界成分和结构调控来降低 NdFeB 磁体的稀土含量和提高矫顽力方面的最新进展, 报道了近年来在晶界调控和晶界扩散方面研究的最新结果。

1 钕铁硼永磁材料的生产过程及工艺

1983年, 日本的佐川真人(Masato Sagawa)等首次制备出了当时最高最大磁能积($(BH)_{\max} = 290 \text{ kJ/m}^3$)的烧结 NdFeB 磁体, 宣告了第三代 RE-Fe-B 系稀土永磁材料的诞生^[5]。作为“磁王”的 NdFeB 永磁材料在最近几十年得到了广泛的应用和发展, 我国钕铁硼磁性材料产业自1984年以来取得了长足的发展。特别是近年来, 先后涌现出多家实力雄厚的

收稿日期: 2017-11-16

^{*} 基金项目: 广州市科技创新委员会产学研协同创新重大专项(201604016099); 广东省自然科学基金项目(2017A030313284); 广东省科学院创新驱动发展能力建设专项(2017GDASCX-0842); 广州市科技计划项目(201804020032)

作者简介: 张四奇(1960-), 男, 河北省冀州人, 工程师, 本科。

钕铁硼制造集团,如中科三环、宁波韵升、安徽大地熊和北京京磁等,成为世界制造钕铁硼材料的中心。

1.1 烧结钕铁硼永磁材料的制备

烧结 NdFeB 永磁材料是用粉末冶金方法生产的,经过数十年的工艺完善,目前高性能烧结 NdFeB 磁体的磁能积可以达到 56 MGOe,已经十分接近其理论值^[6]。图 1 是烧结 NdFeB 磁体的制造工艺流程图及其伪二元相图^[7],其现代工业化生产流程主要包括以下七个工艺环节:片铸、氢破、气流磨、取向成型、烧结、热处理以及镀层。与传统制备工艺相比,该工艺有许多优势:(1)传统的铸锭凝固技术会造成 α -Fe 的析出和富 Nd 相的不均匀分布,这不仅降低了制粉效率,更主要的是使产品的磁性能显著降低。近期发展起来的快速凝固铸造薄片技术

(Strip Casting, SC) 不会产生 α -Fe,且主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的片状晶粒细小,富 Nd 相沿片状晶粒均匀分布,不存在团块状的富 Nd 相,这有利于制备高性能烧结 Nd-Fe-B 基永磁材料。(2)氢破碎法 (Hydrogen Decrepitation, HD) 是利用 NdFeB 合金在一定温度条件下其主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 与晶界相在氢气气氛环境下膨胀系数的差异,将合金 SC 片破碎成粒径较小的颗粒,相比于传统的机械破碎法制粉有杂质防护、节约能源、粉末粒径分布均匀等优点。(3)气流磨制粉是通过高速气流将 HD 的 NdFeB 合金粉末通过相互碰撞而破碎。该工艺可以在有效控制粉末氧含量的情况下,将钕铁硼粉末颗粒的尺寸减小到接近 3 μm 。

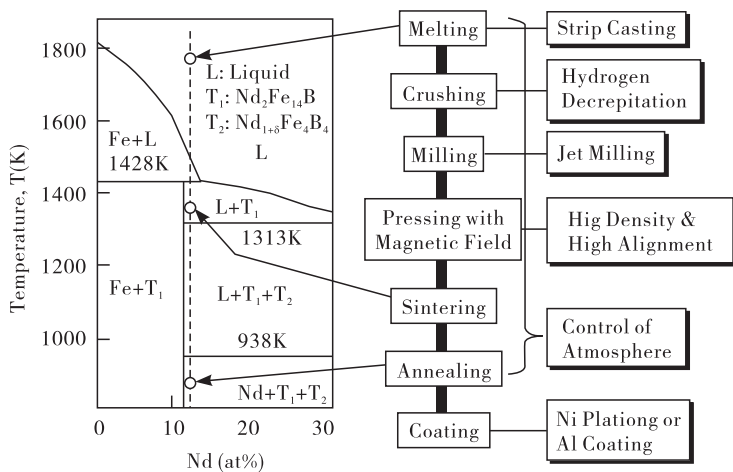


图 1 烧结 NdFeB 磁体的制造工艺流程图及其伪二元相图

Fig. 1 Sintered NdFeB magnets manufacturing process and a pseudo-binary phase diagram of Nd-Fe-B ternary system

烧结 NdFeB 永磁材料是目前 NdFeB 永磁材料体系中应用最广泛的材料之一。2015 年中国烧结 NdFeB 永磁材料的产量接近 15 万 t, 占全球产量的 88.3%。虽然工业化生产烧结 NdFeB 永磁材料的最大磁能积已十分接近其理论值,但是其矫顽力却不足理论值的二分之一。因此,如何在保证剩磁的前提下,最大限度地提高磁体的矫顽力成为当今研究的热点问题之一。此外,稀土元素具有伴生的特点,如何开发含钕元素的高丰度/共伴生稀土永磁材料,促进高丰度稀土的利用,减少稀土分离提纯工艺的步骤,从而达到显著降低磁体的制造成本,促进稀土资源高效、平衡利用的目的,也是当今研究工作的第二个热点问题。

1.2 粘结钕铁硼永磁材料的制备

粘结 NdFeB 磁体是将具有一定永磁性能的各向异性或各向同性磁粉与粘结剂、添加剂按一定比例均匀混合后,经模压、挤出或注射等方式成型,然后进行固化处理,即可获得复合 NdFeB 永磁材料。粘结 NdFeB 磁体的磁性能虽然比烧结 Nd-Fe-B 基永磁材料的低很多,但是也有其自身独特的优势,主要表现在以下几个方面:(1)尺寸精度高;(2)形状可塑性强;(3)机械强度高;(4)材料利用率高。粘结 NdFeB 永磁材料的磁性能主要来源于磁粉本身。目前,用于粘结 NdFeB 永磁材料的磁粉的制备工艺主要有熔体快淬法、机械合金化法、气体雾化法和 HDDR 法等。

粘结 NdFeB 永磁材料作为 NdFeB 永磁材料体系中的一个重要分支,在办公自动化、消费类电子、家用电器以及中小功率永磁电机中得到广泛应用. 2015 年,中国粘结 NdFeB 永磁材料的产量达到 5600 t,占全球产量的 72.7%. 目前,全球生产的粘结 NdFeB 永磁材料是各向同性的,其磁性能受到很大的影响. 2014 年 7 月,随着 MQ 公司大部分磁粉专利的到期以及近年来各向异性粘结钕铁硼磁体等新技术的不断涌现,为粘结钕铁硼磁体带来了更大的发展空间,其应用领域也将不断扩大,应用前景十分广阔.

1.3 热变形钕铁硼永磁材料的制备

通过热变形法制备的 NdFeB 磁体具有较强的各向异性,是目前制备各向异性纳米晶 NdFeB 永磁材料最有效的手段之一. 相对于传统的烧结 NdFeB 永磁材料,热变形 NdFeB 永磁材料的晶粒尺寸细小

(约 250 nm),分布均匀. 其制备工艺流程^[12]如图 2 所示. 首先通过熔体快淬法将具有富稀土成分的 NdFeB 合金熔化浇铸在快速转动的铜辊上,形成纳米晶粒或者非晶的带材,此时的 NdFeB 带材是各向同性的. 将带材磨碎成粉末之后在 600~700 MPa 压力下进行冷压变形,其变形量达到 85 % 左右. 然后在一定温度下进行热压以提高其致密度,最后进行热变形处理,形成易磁化轴(c 轴)平行于压力方向

的各向异性 NdFeB 磁体. 虽然用热变形法能够获得具有各向异性的 NdFeB 磁体,但是磁体的矫顽力往往低于原始磁粉,其主要原因可能是磁粉颗粒间的晶粒在热压过程中会反常增大,形成粗晶区^[8]. 因此,如何改善热变形磁体晶界相的组织 and 分布,减少磁体内的空洞和裂纹,提高磁体密度和综合磁性能是当前研究的重心^[9-11].

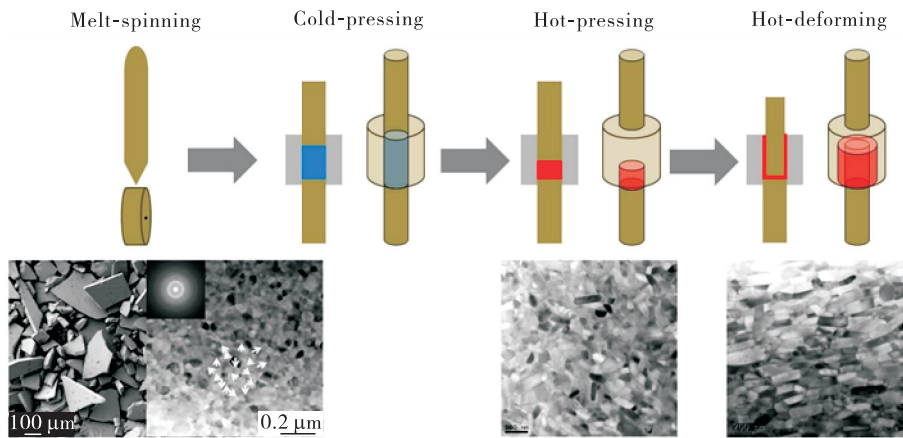


图 2 热变形 NdFeB 磁体生产工艺的示意图
Fig.2 The schematic diagram of the hot-deformation of Nd-Fe-B magnets production process

1.4 3D 打印钕铁硼永磁材料的制备

近年来,随着增材制造技术(Additive Manufacturing,AM,简称 3D 打印技术)不断完善,3D 打印功能材料也成为当今工业生产和研究的热点. 从技术角度而言,目前工业化制备高性能硬磁材料已非难事,但是要制造出拥有特定复杂形状的硬磁材料还是有一定困难的. 借助 3D 打印技术(图 3) 不仅可避免形状复杂、尺寸精度高的硬磁材料加工难的问题,而且制备的磁性配件可用于特殊的磁路设计,从而大大降低了组装和充磁的难度.

目前,国内外多家研究机构在 3D 打印 NdFeB 永磁材料方面已开始研究,并且取得一定的进展. 最

近,奥地利维也纳大学的 C. Hube^[13]研制出一种特殊的 3D 打印机,能够打印出拥有复杂形状和精确定制磁场的 NdFeB 永磁材料,为制造特殊形状的磁体开辟了一条崭新的制备途径. 近日,美国动量技术公司宣布,已经获得了橡树岭国家实验室的 3D 打印技术许可,并计划生产第一个由可再生材料制成的 3D 打印磁铁,用于电动汽车、风力涡轮机和高速铁路. 随着现今制造业的不断发展,永磁材料的制备迫切需要缩短从磁路设计到磁体定型的周期^[14]. 同时,电子元器件的多功能化和小型化对复杂磁路和高性能磁体的需求也日益增多. 因此,3D 打印技术为解决上述问题提供了一个新的发展方向.

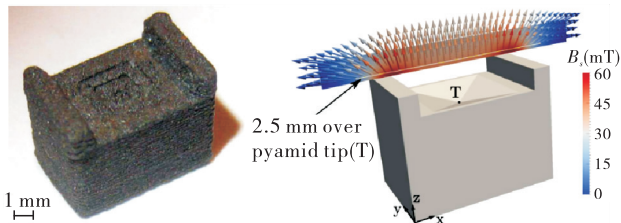


图3 3D打印的各向同性NdFeB磁体及其几何图^[13]

Fig.3 3D Printing of isotropic NdFeB magnet and its geometry

2 钕铁硼永磁材料的晶界调控工艺

NdFeB永磁材料是一种具有多相结构的材料,除了具有铁磁性能的主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 以外,晶界相对于磁体的最终磁性能也有着不可忽视的作用.目前研究表明,决定NdFeB永磁材料矫顽力的主要因素有两个:一是内禀的晶体结构参量;二是磁体微观结构参量.前者取决于构成晶格的元素种类,后者取决于材料制备过程中形成的晶粒形态与晶界结构等^[15].目前NdFeB永磁材料研发的一个主要方向是降低贵重稀土含量,同时保证高的磁性能.晶界调

控技术就是针对这一目的发展起来的新工艺.

2.1 重稀土元素调控技术

烧结NdFeB永磁材料的反磁化机制是反磁化畴在主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的晶界缺陷处形核(图4(a)),因此,晶界和主相晶粒表面是反磁化过程中的重灾区^[16].在传统的制备工艺过程中,通常采取在熔炼合金化过程中添加Dy和Tb等重稀土元素来增加磁体的各向异性场.虽然该方法可以显著增加磁体的矫顽力,但是,重稀土的过度添加(最高可达稀土总量的30%),使磁体的剩磁显著降低,同时导致制造成本大幅度增加.2005年,Nakamura等人首次提出了“晶界扩散”的概念,他们将Dy和Tb的氧化物和氟化物粉末涂敷在磁体表面,通过热处理使Dy和Tb沿晶界扩散,在晶粒边界置换主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 表面的Nd原子,形成各向异性场高的 $(\text{Nd},\text{Dy}/\text{Tb})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁硬化层,抑制反磁化畴的形核,从而提高磁体的矫顽力,如图4(b)所示^[17].该工艺的优势在于重稀土元素仅富集在晶粒表层,而不会大量进入晶内.因此,在一定程度减少重稀土用量的同时,提高了磁体的矫顽力且不会显著降低剩磁.

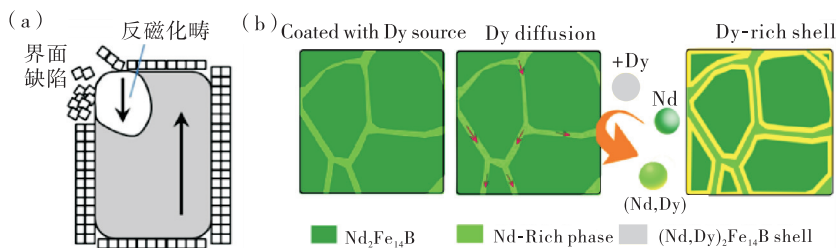


图4 (a)烧结NdFeB反磁化畴在界面缺陷处形核;(b)晶界扩散示意图

Fig.4 (a)The nucleation of reverse magnetic domains occurs at the interfaces;

(b)A schematic illustration of grain boundary diffusion process

最初的晶界调控技术都是采用重稀土元素或其化合物作为扩散介质.2000年,Park等人^[18]在烧结NdFeB永磁体的表面溅射一层几微米厚的Dy金属薄膜,通过扩散热处理使 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒表面富集Dy,将磁体矫顽力提高了两倍,同时剩磁没有降低.这是最早的晶界扩散工艺.随后,大量的科研人员开展了相关研究工作.Xu等人^[19]研究了 DyF_3 晶界扩散对烧结NdFeB永磁材料磁性能的影响,发现 DyF_3 晶界扩散对磁体矫顽力的大幅度提高具有非常重要的作用.通过扩散,Dy元素在基体相和晶界相之间的界面并靠近基体相一边的富集有利于在较

低的Dy添加量下大幅度增加矫顽力.此外,F元素溶解在富Nd晶界相中,减少了各向异性场较小区域的厚度,从而进一步提高了磁体的矫顽力.研究还发现, $\text{Dy-Ni}^{[20]}$ 和 $\text{Dy-Ni}^{[21]}$ 等都可作为扩散介质,除Dy置换主相中的Nd提高局部各向异性场外,N,O,Ni等也对磁体矫顽力、电阻性、抗腐蚀性等综合性能有一定的改善作用.相似地,利用Tb或Tb的化合物进行晶界扩散也取得了很好的效果.

2.2 轻稀土元素扩散技术

为了进一步降低NdFeB永磁材料的原料成本,摆脱对重稀土Dy和Tb的依赖,2010年,日本国立

材料研究所的 Sepehri-Amin H 等人^[22]提出了以不含重稀土 Dy 元素的低熔点共晶 RE-M(稀土-金属)合金为扩散介质,通过调控晶界相来改善 NdFeB 永磁材料的磁性能。他们通过 Nd-Cu 合金对 HDDR 粉末进行晶界扩散处理,取得明显的效果,进一步降低了原材料成本。近年来,国内外对扩散介质的研究主要以低熔点稀土-金属共晶合金为重点。北京大学^[23]以 $\text{Pr}_{68}\text{Cu}_{32}$ 合金作为扩散介质,制备出矫顽力高达 2.1 T 的不含重稀土 NdFeB 永磁材料,并发现晶界相中铁磁性元素 Fe 和 Co 含量的降低是提高矫顽力的主要原因。宁波材料所^[24]采用 Nd-Pr-Cu 晶界扩散也显著提高了 NdFeB 永磁材料的矫顽力,并发现晶界相成分和结构的改善是其性能提高的主要原因。

目前,以轻稀土元素合金及其化合物作为扩散介质的晶界调控技术,主要是以 NdFeB 永磁材料的晶界相为扩散通道,通过增加非磁性晶界相,减小主相晶粒之间的交换耦合来提高矫顽力^[25-26]。

2.3 高丰度多主相永磁体的制备

稀土元素具有伴生的特点,每一种稀土元素都是从原生混合稀土资源中提炼出来的,其中镧 La 占 26%~29%,铈 Ce 占 49%~53%,镨 Pr 占 4%~6%,钕 Nd 占 15%~17%。由此可见,镨、钕元素的大量使用必然造成镧、铈等稀土资源的浪费。不只 Nd 可形成 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$,几乎其他所有的稀土元素(除了 Eu 和放射性的钷 Pm 以外)也都能形成 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 结构,其内禀磁性能各不相同。因此,开发含高丰度多主相的永磁材料不仅能够促进高丰度稀土的普遍利用,减少稀土分离提纯工艺的步骤,而且能够显著降低磁体的原材料成本。这对于稀土资源的高效平衡利用,实现资源节约和环境保护具有显著的推动作用。

早在 1985 年,Stadelmaier 等人^[27]发现 $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 在 860 °C 以下时比较稳定,室温条件下在外加磁场为 2000 kA/m 时,其磁化强度可以达到 1.1 T。但是,由于 $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 难以稳定成相,且在制备过程中容易产生 $\alpha\text{-Fe}$,使材料的最终硬磁性能较低^[28]。相对于 $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$,由于 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 容易成相,具有较好的内禀磁性能,以及地壳中丰富的 Ce 储量,逐渐引起研究者越来越多的重视。然而 Ce 具有可变的化合价,这对于 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的晶胞结构、磁晶各向异性 and 居里温度等均有影响。最初研究发现,Ce 取代 Nd

有利于改善晶界富稀土相的流动性及其和主相的润湿性,促进烧结,但随 Ce 替代量增加,磁体的性能迅速恶化^[29]。最近,北京钢铁研究总院在新型复合磁体的基础研究方面另辟蹊径,他们通过双合金法制备由含 Ce 的 (Nd,Ce)-Fe-B 相和不含 Ce 的 Nd-Fe-B 相两部分组成的双主相磁体,发现此种方式可以有效降低由 Ce 等元素取代而造成的磁性能恶化,有望制备出低成本、高性能的烧结 (Nd,Ce)-Fe-B 永磁材料^[30]。

3 结 语

以 NdFeB 永磁材料为代表的稀土永磁材料是新一代信息技术、高端装备、新能源技术以及新能源汽车等战略性新兴产业的关键支撑材料,相关技术的发展对提高我国先进制造业核心竞争力具有重要的贡献,是实现“中国制造 2025”的有利保障。自稀土永磁材料问世以来,我国稀土永磁产业技术和规模取得了长足的发展,具有较高水平的研发体系及较完整的制造和应用链条。但是,我国对永磁材料发展中基础科学问题的研究明显滞后于产业发展,在永磁新材料、新工艺开发方面,还未完全摆脱模仿国外的局面,缺少更多原创性成果和核心技术。面对新时代国家对稀土永磁材料的重大需求,相关产业技术的不足之处在长期应用中也逐步暴露出来。因此,加强 NdFeB 永磁材料晶界组织结构的研究,开发超高性能的稀土永磁材料及其制备技术;加强无重稀土以及高丰度稀土永磁材料的技术开发,对促进稀土资源的高效平衡利用,实现资源节约和保护,推动产业链的完善与升级有着十分重要的历史意义。

参考文献:

- [1] 周寿增,董清飞,高学绪. 烧结 NdFeB 稀土永磁材料与技术[M]. 北京:冶金工业出版社, 2011.
- [2] GUTFLEISCH O, WILLARD M A, BRÜCK E, et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient [J]. Advanced Materials, 2011, 23(7): 821-842.
- [3] HU B P, NIU E, ZHAO Y G, et al. Study of sintered Nd-Fe-B magnet with high performance of H_{ej} (kOe) + (BH)_{max} (MGOe) > 75 [J]. AIP Advances, 2013, 3(4): 042136-15.
- [4] ZHOU Q, LIU Z W, ZHONG X C, et al. Properties improvement and structural optimization of sintered

- NdFeB magnets by non-rare earth compound grain boundary diffusion[J]. *Materials & Design*, 2015, 86: 114-120.
- [5] SAGAWA M, FUJIMURA S, YAMAMOTO H, et al. Microstructure and coercivity of Nd-Fe-B permanent magnet[J]. *Magnetics in Japan IEEE Translation Journal on*, 1985, 1(8): 979-981.
- [6] CUI W B, TAKAHASHI Y K, HONO K. Nd₂Fe₁₄B/FeCo anisotropic nanocomposite films with a large maximum energy product[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(48): 6530-6535.
- [7] SUGIMOTO S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(6): 064001-064012.
- [8] HUANG Y L, LIU Z W, ZHONG X C, et al. NdFeB based magnets prepared from nanocrystalline powders with various compositions and particle sizes by spark plasma sintering[J]. *Powder Metallurgy*, 2013, 55(2): 124-129.
- [9] TANG X, CHEN R, YIN W, et al. Impact of Nd-Cu diffusion on microstructure and coercivity in hot-pressed and die-upset nanocomposite magnets [J]. *Scripta Materialia*, 2014, 88(11): 49-52.
- [10] SEPEHRI-AMIN H, LIU J, OHKUBO T, et al. Enhancement of coercivity of hot-deformed Nd-Fe-B anisotropic magnet by low-temperature grain boundary diffusion of Nd₆₀Dy₂₀Cu₂₀ eutectic alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69(9): 647-650.
- [11] HUANG Y L, LIU Z W, ZHONG X C, et al. Diffusion of Nd-rich phase in the spark plasma sintered and hot deformed nanocrystalline NdFeB magnets[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(3): 033913-033916.
- [12] LIU J. Microstructure and coercivity relationship of hot-deformed Nd-Fe-B anisotropic magnets [D]. Tsukuba: The University of Tsukuba, 2015.
- [13] HUBER C, ABERT C, BRUCKNER F, et al. 3D print of polymer bonded rare-earth magnets, and 3D magnetic field scanning with an end-user 3D printer [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(16): 461-5.
- [14] LI L, TIRADO A, NLEBEDIM I C, et al. Big area additive manufacturing of high performance bonded NdFeB magnets [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 36212-7.
- [15] 刘仲武, 周庆. NdFeB 永磁的晶界调控和晶界扩散技术 [J]. *功能材料信息*, 2014(2): 22-29.
- [16] 周庆. 烧结 NdFeB 永磁晶界结构和晶界相调控及其对性能影响 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [17] NAKAMURA H, HIROTA K, SHIMAO M, et al. Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets [J]. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 2005, 41(10): 3844-3846.
- [18] PARK K T, HIRAGA K, SAGAWA M. Effect of metal-coating and consecutive heat treatment on coercivity of thin Nd-Fe-B sintered magnets [C]//16th Int. Workshop on Rare Earth Permanent Magnet and their Applications 2000. Japan: The Japan Institute of Metals, 2000: 257-64.
- [19] XU F, WANG J, DONG X, et al. Grain boundary microstructure in DyF₃-diffusion processed Nd-Fe-B sintered magnets [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(30): 7909-7914.
- [20] LIU Q, ZHANG L, XU F, et al. Dysprosium nitride-modified sintered Nd-Fe-B magnets with increased coercivity and resistivity [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, 49(9): 49-58.
- [21] LIU X, WANG X, LIANG L, et al. Rapid coercivity increment of Nd-Fe-B sintered magnets by Dy₆₉Ni₃₁ grain boundary restructuring[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 370(0): 76-80.
- [22] SEPEHRI-AMIN H, OHKUBO T, NISHIUCHI T, et al. Coercivity enhancement of hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination processed Nd-Fe-B powders by the diffusion of Nd-Cu eutectic alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63(11): 1124-1127.
- [23] WAN F, ZHANG Y, HAN J, et al. Coercivity enhancement in Dy-free Nd-Fe-B sintered magnets by using Pr-Cu alloy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(20): 203910-4.
- [24] TANG X, CHEN R, YIN W, et al. The magnetization behavior and open recoil loops of hot-deformed Nd-Fe-B magnets infiltrated by low melting point PrNd-Cu alloys[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(20): 202403-5.
- [25] TIANYU M, XUEJIAO W, XIAOLIAN L, et al. Coercivity enhancements of Nd-Fe-B sintered magnets by diffusing DyH_x along different axes[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, 48(21): 215001-215007.
- [26] KIM J W, LEE W S, BYUN J M, et al. Grain refinement in heavy rare earth element-free sintered Nd-Fe-B magnets by addition of a small amount of molybdenum[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(17): 17B523-17B526.
- [27] STADELMAIER H H, LIU N C, ELMASRY N A.

Conditions of formation and magnetic properties of tetragonal $\text{Fe}_{14}\text{La}_2\text{B}$ [J]. Materials Letters,1985,3(3): 130-132.

[28] 高汝伟. 磁性材料中的晶粒相互作用[J]. 功能材料, 1998,29(4):362-365.

[29] PATHAK A K, KHAN M, GSCHNEIDNER K A, et al.Cerium;an unlikely replacement of dysprosium in high performance ndfeb permanent magnets [J]. Advanced Materials,2015, 27:2663-2667.

[30] 朱明刚,李卫. 多(硬磁)主相永磁体及矫顽力机制研究现状与展望[J]. 科学通报,2015,60(30): 3163-3168.

Progress in grain boundary modifications of NdFeB permanent magnetic materials

ZHANG Siqi¹,ZHOU Qing¹,PENG Lingxiang^{1,2},PENG Neng¹

1. Guangdong Province Research Institute of Rare Metals,Guangdong Province Key Laboratory of Rare Earth Development and Application,Guangzhou 510650,China;2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology,Guangzhou 510641,China

Abstract: The magnetic properties of NdFeB magnets are not only dependent on the intrinsic magnetic properties of the main hard magnetic phase, but also affected by the microstructure, distribution, and volume fraction of the intergranular phases. This paper introduces the present situation and trends of industrial production, and mainly describes the application of grain boundary modifications for high performance ratio NdFeB permanent magnetic materials.

Key words: RE permanent magnet;NdFeB; grain boundary modification;magnetic property