



河北工程大学
Hebei University of Engineering

硕士学位论文

题目：复合夹层钕铁硼磁体结构与性能研究

作者姓名：毕斯诺

专业学位类别：材料与化工硕士

专业（领域）：材料工程

指导教师：郑立允 教授

培养单位：材料科学与工程学院

提交论文日期：2025年6月

分类号：TG146

UDC：_____

密 级：公开

单位代码：10076

材料与化工硕士学位论文

复合夹层钕铁硼磁体结构与性能研究

作者姓名：毕斯诺
指导教师：郑立允 教授
企业导师：李方威
申请学位：材料与化工硕士
专业领域：材料工程
所在学院：材料科学与工程学院
授予学位单位：河北工程大学

**A Dissertation Submitted to
Hebei University of Engineering
For Master of Materials and Chemical Engineering**

**Study on the Structure and Properties of
Composite Interlayer Nd₂Fe₁₄B Magnets**

Candidate : Bi Sinuo
Supervisor : Prof. Zheng Liyun
Pluralistic Supervisor : Li fangwei
Degree Applied for : Master in Materials and Chemical
Engineering
Professional Field : Material Engineering
School/Department : School of Materials Science and
Engineering

Hebei University of Engineering

May, 2025

独创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得河北工程大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：

签字日期： 年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 河北工程大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 河北工程大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子文档。

（保密的学位论文在解密后适用本授权说明）

学位论文作者签名：

签字日期： 年 月 日

导师签名：

签字日期： 年 月 日

摘要

钕铁硼永磁体作为现代高新技术的核心材料，在新能源发电、航空航天装备、电子信息器件等战略领域具有不可替代的重要作用。特别是在全球推进新一轮科技革命与“碳中和”目标的背景下，该材料已成为支撑产业变革的核心功能材料，同时构成了国际地缘政治竞争的关键技术要素。然而在实际应用中，磁体运行时产生的显著涡流会导致磁体局部温升造成磁性能衰减从而降低系统效率，这些问题已严重制约其在高端领域的应用拓展。针对这一技术瓶颈，本研究从提升钕铁硼磁体电阻率这一方面出发，为开发新一代高效永磁器件提供理论支撑。

本文通过热压热变形工艺制备了含 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 、 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 和 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合夹层的高电阻率钕铁硼永磁体，系统研究了复合粉体不同比例、含量及热变形温度对磁体微观结构、磁性能、电阻率和力学性能的影响，实验结果表明：

电阻率方面， $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合夹层提升效果最显著，添加含量越高、 CaF_2 粉体占比越高，磁体的电阻率越高， $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合夹层磁体在添加比例为 3:1、含量 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体电阻率最高达 $564.72 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ； $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合夹层提升效果其次，添加含量越高， SmF_3 粉体占比越低，电阻率越高， $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合夹层磁体在 1:5 比例、 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时电阻率最高为 $45 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ； $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合夹层提升有限，添加含量越高， DyF_3 粉体占比越低，电阻率越高， $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合夹层磁体电阻率在比例为 1:5、含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时最高仅 $11.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

磁性能方面，不同复合粉体对于磁体性能影响并不相同，其中 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 夹层对于磁体的影响最小，磁体综合性能最优， $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 夹层磁体最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 在比例 3:1、含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时最高为 46.47 MGOe ，另外磁体的矫顽力也较优异， $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 夹层磁体矫顽力 H_{cj} 最高达 15.6 kOe ； $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 夹层磁体的性能次之，在添加比例为 3:1 添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 达到最高为 45.07 MGOe ；而 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 夹层磁体磁性能受到的影响最大，Ca 元素在层间呈团聚现象影响磁体的织构形成，在添加比例为 1:5 添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体的最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 最低为 30.28 MGOe 。

磁体的力学性能方面，夹层的引入相当于引入了脆性层，影响了磁体的抗弯强度， $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 夹层对于磁体的抗弯强度影响略小，因个别磁体层间粉体呈岛状现象，磁体的抗弯强度最低下降到 138 MPa ； $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 夹层对于磁体的抗弯强度影响较大，Sm 离子会扩散到主相间导致夹层变脆，添加 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体抗弯强度最低为 128 MPa ； $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 夹层对磁

体的抗弯强度影响最大，Dy 元素除扩散外还会与主相发生反应，添加比例为 1:3 含量为 1.63×10^{-4} g/mm² 时，抗弯强度下降到最低为 93 MPa。

关键词：Nd₂Fe₁₄B 磁体；氟化物；夹层；磁性能；电阻率；抗弯强度

Abstract

As a pivotal material in modern high-tech applications, neodymium-iron-boron ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) permanent magnets play an irreplaceable role in strategic sectors including renewable energy generation, aerospace equipment, and electronic information devices. Particularly within the global context of advancing a new technological revolution and achieving carbon-neutral goals, this material has emerged as both a core functional component driving industrial transformation and a critical technological element in international geopolitical competition. However, practical applications face significant challenges: the substantial eddy currents generated during magnet operation result in localized temperature rise and consequent magnetic performance degradation, ultimately compromising system efficiency. These limitations severely restrict their deployment in high-end applications. To address this critical technical bottleneck, this study proposes an innovative approach centered on enhancing the intrinsic resistivity of NdFeB magnets, aiming to establish theoretical foundations for developing next-generation high-efficiency permanent magnet devices.

High-resistivity Nd-Fe-B permanent magnets incorporating $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$, $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$, and $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ composite interlayers were fabricated via hot-pressing and hot-deformation processes. Systematic investigations were conducted on the effects of composite powder ratios, concentrations, and hot-deformation temperatures on microstructural characteristics, magnetic properties, resistivity, and mechanical performance. Key findings include:

Regarding resistivity enhancement, $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite interlayers demonstrated the most pronounced improvement, with higher total additive concentrations and elevated CaF_2 proportions yielding superior resistivity. The optimal resistivity of $564.72 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ was achieved at a 3:1 ratio with $6.52\times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ additive concentration. $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ interlayers exhibited secondary effectiveness, where increased additive concentrations coupled with reduced SmF_3 proportions enhanced resistivity, reaching a maximum of $45 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ at a 1:5 ratio with equivalent concentration. $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ interlayers demonstrated limited effectiveness, attaining peak resistivity of merely $11.5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ under identical concentration conditions at a 1:5 ratio.

In terms of magnetic performance, different composite powders exhibit distinct

influences on magnet properties. The DyF₃/NdF₃ interlayer demonstrates the minimal adverse effect while delivering optimal comprehensive magnetic characteristics. The DyF₃/NdF₃ interlayer magnet achieves the highest maximum magnetic energy product $(BH)_{\max}$ of 46.47 MGOe at a 3:1 ratio with a concentration of 3.26×10^{-4} g/mm². Additionally, the coercivity of the magnet is also excellent, and the coercivity of the DyF₃/NdF₃ sandwich magnet H_{cj} is up to 15.6 kOe. The SmF₃/NdF₃ interlayer exhibits secondary performance, reaching peak $(BH)_{\max}$ of 45.07 MGOe at a 3:1 ratio with 1.63×10^{-4} g/mm² addition. In contrast, the CaF₂/NdF₃ interlayer significantly deteriorates magnetic properties due to Ca element agglomeration at grain boundaries, which disrupts texture evolution. Its $(BH)_{\max}$ plummets to 30.28 MGOe at a 1:5 ratio with 6.52×10^{-4} g/mm² addition.

Regarding mechanical properties, the introduced interlayers act as brittle phases that compromise flexural strength. The CaF₂/NdF₃ interlayer shows relatively moderate impact, with minimum flexural strength reduced to 138 MPa due to island-like distribution of interfacial powders. The SmF₃/NdF₃ interlayer induces greater brittleness through Sm diffusion into the main phase, resulting in a critical flexural strength of 128 MPa at 1:3 ratio with 3.26×10^{-4} g/mm² addition. Most severely, the DyF₃/NdF₃ interlayer drastically weakens mechanical integrity, beyond diffusion, Dy elements chemically interact with the main phase, further exacerbating interfacial brittleness. achieving the lowest recorded flexural strength of 93 MPa when applied at 1:3 ratio with 0.815×10^{-4} g/mm² concentration.

Keywords: Nd₂Fe₁₄B magnet; fluorides; interlayer; magnetic properties; resistivity; flexural strength

目 录

摘 要	I
Abstract.....	III
目 录	V
第 1 章 绪论	1
1.1 前言	1
1.2 稀土永磁材料	1
1.2.1 稀土永磁材料发展历史	1
1.2.2 稀土永磁材料磁性	3
1.2.3 Nd-Fe-B 磁体的内部结构	4
1.2.4 Nd-Fe-B 永磁材料磁参量	5
1.2.5 Nd-Fe-B 磁体的分类	6
1.3 热压热变形钕铁硼永磁材料	7
1.3.1 热压热变形钕铁硼永磁体研究背景	7
1.3.2 热压热变形钕铁硼永磁体的矫顽力机制	8
1.3.3 热压热变形工艺及其微观结构	9
1.3.4 热压热变形钕铁硼磁体的力学性能	10
1.4 选题意义及论文主要研究内容	11
1.4.1 选题意义	11
1.4.2 研究内容	12
第 2 章 实验内容及方法	13
2.1 实验内容	13
2.1.1 实验流程	13
2.1.2 实验原料	13
2.1.3 实验步骤	13
2.2 样品检测	14
2.2.1 磁性能测试	14
2.2.2 电阻率测试	15
2.2.3 抗弯强度测试	15
2.3 样品观察	15
2.3.1 Olympus 仪器采集	15

2.3.2 X 射线衍射分析	16
2.3.3 扫描电子显微镜	16
第 3 章 CaF₂/NdF₃ 复合夹层钕铁硼磁体结构和性能研究	17
3.1 引言	17
3.2 实验原料及方法	17
3.3 CaF ₂ /NdF ₃ 复合夹层对钕铁硼电阻率、磁性能和力学性能的影响	18
3.3.1 CaF ₂ /NdF ₃ 复合夹层(1:5 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响	18
3.3.2 CaF ₂ /NdF ₃ 复合夹层(1:3 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响	23
3.3.3 CaF ₂ /NdF ₃ 复合夹层(1:1 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响	28
3.3.4 CaF ₂ /NdF ₃ 复合夹层(3:1 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响	33
3.3.5 CaF ₂ /NdF ₃ 复合夹层不同热变形温度对钕铁硼磁体的影响	36
3.3.6 CaF ₂ /NdF ₃ 复合夹层不同比例对钕铁硼磁体的影响	38
3.4 本章小结	41
第 4 章 SmF₃/NdF₃ 复合夹层钕铁硼磁体结构和性能研究	43
4.1 引言	43
4.2 实验原料及方法	43
4.3 SmF ₃ /NdF ₃ 复合夹层对钕铁硼电阻率、磁性能和力学性能的影响 ...	44
4.3.1 SmF ₃ /NdF ₃ 复合夹层(1:5 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响	44
4.3.2 SmF ₃ /NdF ₃ 复合夹层(1:3 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响	47
4.3.3 SmF ₃ /NdF ₃ 复合夹层(1:1 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响	49
4.3.4 SmF ₃ /NdF ₃ 复合夹层(3:1 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响	52
4.3.5 SmF ₃ /NdF ₃ 复合夹层不同热变形温度对钕铁硼磁体的影响	55
4.3.6 SmF ₃ /NdF ₃ 复合夹层不同比例对钕铁硼磁体的影响	56
4.4 本章小结	59
第 5 章 DyF₃/NdF₃ 复合夹层钕铁硼磁体结构和性能研究	61
5.1 引言	61
5.2 实验原料及方法	61
5.3 DyF ₃ /NdF ₃ 复合夹层对钕铁硼电阻率、磁性能和力学性能的影响 ...	62
5.3.1 DyF ₃ /NdF ₃ 复合夹层(1:5 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响	62
5.3.2 DyF ₃ /NdF ₃ 复合夹层(1:3 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响	64
5.3.3 DyF ₃ /NdF ₃ 复合夹层(1:1 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响	67
5.3.4 DyF ₃ /NdF ₃ 复合夹层(3:1 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响	70
5.3.5 DyF ₃ /NdF ₃ 复合夹层不同热变形温度对钕铁硼磁体的影响	72
5.3.6 DyF ₃ /NdF ₃ 复合夹层不同比例对钕铁硼磁体的影响	74

5.4 本章小结	76
第 6 章 结论与展望	79
参考文献	81
攻读硕士学位期间发表的论文和参加科研情况	87
致 谢	89
作者简介	91

第 1 章 绪论

1.1 前言

材料作为现代科技发展的三大核心要素之一，标志着一个国家的文明和发展程度。20 世纪以来，随着科技的不断进步，为现代新材料的发展提供了技术基础，新材料的制备技术、加工工艺等不断涌现，不断发展引领着各个领域的创新与变革。

在碳达峰、碳中和的背景下，低碳环保的方式越来越深入人心，而在这些领域如风力电力能源、国防工业以及医疗器械中稀土永磁材料的发展应用具备十分重要的作用^[1-6]。随着这些高新企业的发展，稀土永磁体的使用范围越来越广，使用量也在逐年增加，近些年来，对于稀土的需求量已经远远超过之前^[7]。在这样的背景下，对于永磁体的磁性能和稳定性也提出了更高的要求。

目前，在室温下永磁性能最好的材料为钕铁硼永磁体，最大磁能积理论值可达 510 kJ/m^3 ，使用商业磁粉制备出的磁体磁能积基本已经接近理论值^[8]，商业化生产的钕铁硼磁体主要包括通过粉末冶金技术制备的烧结、粘结和热加工磁体^[9]，当前所使用烧结钕铁硼磁体的产量是最大的^[10]，热加工钕铁硼磁体的产量较少^[11]。商业化生产的钕铁硼磁体面临的核心瓶颈在于其居里温度低的特性，当钕铁硼磁体在如新能源电机或者风力发电机中服役时会由于长时间高速运转导致温度升高，从而显著削弱磁体性能，钕铁硼磁体的磁能积大幅下降。针对这一问题，学界和产业界已经提出了许多的解决方法，提高电阻率是一种有效方式，基于此，高电阻率磁体的制备技术近年来已成为磁性材料领域的重要研发方向。

1.2 稀土永磁材料

1.2.1 稀土永磁材料发展历史

稀土永磁材料作为一种功能材料早在很久以前就被发现并运用，早在公元前三世纪，《吕氏春秋·管子》中“慈石召铁，或引之也”便有了对磁性的记载，在一千多年前，我国发明的司南就是利用天然磁石制备的，而后用于古代航海所用指南针。磁学的系统研究始于英国学者吉尔伯特，他在 1600 年出版了《论磁》，书中记录磁石的同性相吸异性相斥、南北指向性等特性外，还发现了磁倾角，由此大胆断定地球本身就是个大磁体并定义了磁轴、磁子午线等，对磁学研究做出了巨大贡献。

而在近代对于稀土永磁体的发掘和使用经历了数百年的演变，到目前一共诞生了三代稀土永磁体，如图 1-1 永磁材料发展历程所示，第一代是稀土与合金比为 1:5 的 SmCo_5 型稀土永磁，第二代是稀土与合金比为 2:17 的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型稀土永磁，第三代稀土永磁材料是以钕铁硼合金系列为代表的铁基稀土永磁材料^[12]。

第一代稀土永磁体首次出现在 1976 年，由于当时对于稀土的分离、提炼技术逐步完善，人们开始尝试在稀土金属元素 RE (Sm、Nd、Pr 等) 过渡族金属元素 TM (Co、Fe 等) 去探索能够形成合金的金属间化合物。Strnat^[13] 首先采用粉末冶金工艺成功制备出了 SmCo_5 磁体，矫顽力达到了 3.2 kOe，最大磁能积 5.1 MGOe，该磁体的出现极大的推动了磁性材料的发展，随着对于 SmCo_5 磁体进一步探究，荷兰的 Buschow^[14] 等人使用等静压技术制备了 95% 理论密度的 SmCo_5 磁体，对于 SmCo_5 磁体的整体性能进一步优化，而在其后，Das^[15] 等人和 Benz^[16] 等人分别采用液相烧结的技术制备出了全密度高稳定的 SmCo_5 基磁体，将其最大磁能积进一步提高到 16-20 MGOe，使得 SmCo_5 基稀土永磁进入大众视野，得以广泛使用，第一代稀土永磁由此诞生。

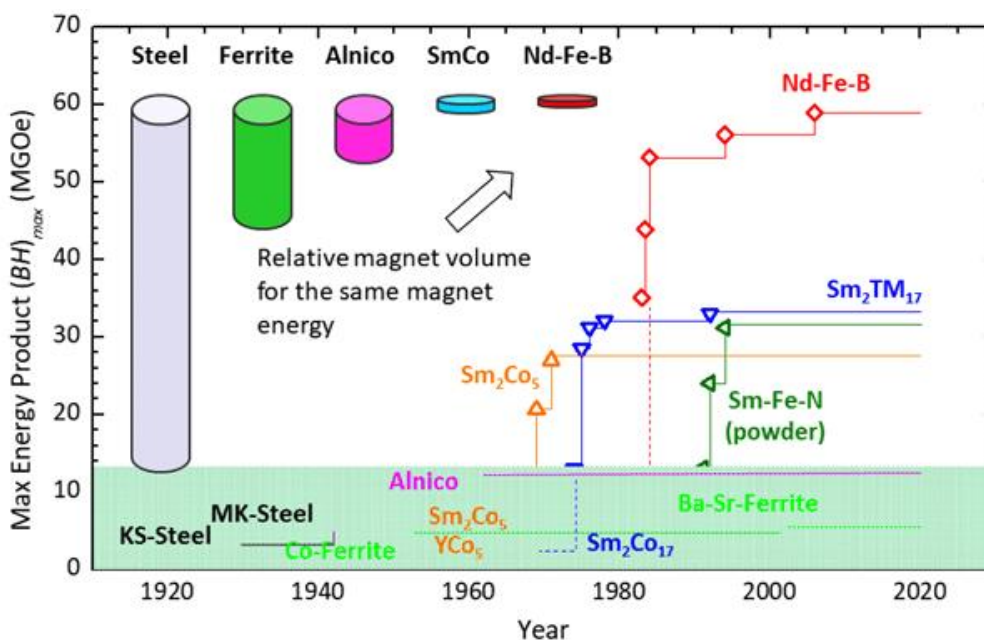


图 1-1 永磁材料发展历程^[3]

Fig.1-1 Development timeline of permanent magnetic materials^[3]

而第二代稀土永磁体是在 SmCo_5 永磁体的基础上进一步优化，通过对晶体结构的改变以及对复杂的工艺改进，制备出了基于 Sm 和 Co 原子比为 2:17 的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 二元稀土金属间化合物。1977 年 T.Ojima^[17] 等人通过使用元素 Sm 与 3d 过渡族金属元素 Co 等形成金属间化合物为基体制备稀土永磁体，在制备过程中使用 Zr、Cu 和 Fe 去取代更多的 Co，使得磁化强度进一步增强并且能够降低成本，制备出了 B_r

为 1.1 T, 矫顽力 H_{cj} 为 6.6 kOe 的 $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{7.2}$ 永磁材料, 由于 Co 的存在, 其熔点也达到了 1220 °C^[18], 具备较高的服役温度。而 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型稀土永磁体也分为单相和多相, 单相 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型永磁体是由原子比 2:17 的单一的二元稀土金属间化合物组成的稀土化合物, 而多相 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型永磁体为 Sm-Co 基体是由原子比为 2:17 的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相并且伴有少量 SmCo_5 沉淀相组成的磁体^[19]。

为了解决 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 永磁体材料稀缺以及价格昂贵的缺点, 第三代稀土永磁体问世, 1984 年由 Croat^[20]等人通过快淬技术制备出了具有四方结构的 NdFeB 永磁材料, 而 Sagawa^[10]等人也通过粉末冶金制备出了 NdFeB 永磁材料, 第三代稀土永磁材料其基体相为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 其中铁元素的含量高达 80%, 由于铁元素的大量丰富, 而且稀土矿中 Nd 含量相对于 Sm 含量有着更高的丰度, 这就导致 NdFeB 永磁材料价格相对便宜可以广泛的生产利用, 此外, Nd-Fe-B 永磁体也拥有良好的性能, 虽然矫顽力是低于 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 永磁体, 但是其拥有更高的饱和磁化强度, 所以自问世以来迅速发展, 迅速成为现在运用最广泛的磁性材料, 被誉为“磁王”。

随着研究的不断深入, 设备的更新迭代, 对于所能制备出 NdFeB 永磁体的磁能积的实际值越来越接近理论值, 2006 年, Matsuura^[21]等人成功制备了磁能积高达 59.6 MGOe 的高性能磁体, 是目前所报道的最高值, 约为理论值的 93%。为了能够进一步探究和发展, 新一代的稀土永磁体的可能性被提了出来, 主要以铁氮系 (Re-Fe-N) 和铁碳系 (Re-Fe-C) 为主要代表。在二十世纪九十年代 Coey^[22]等人采用化学合成的方法制备了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 永磁材料, 但是由于其会发生不可逆的转变, 因此会对磁体造成恶劣的影响, 无法投入实际扩大生产, 所以现在主要使用的材料为 NdFeB 永磁材料。

1.2.2 稀土永磁材料磁性

磁性是物质的一种基本属性, 磁性基本可以分为抗磁性、顺磁性、铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性。磁性是由原子内部的电子绕着原子核作圆轨道运转以及自身旋转运动形成的, 原子核本身也存在运动, 也会产生磁性, 人们常用磁矩来描述磁性, 所以原子内部电子以及原子核都具备磁矩。但是由于原子内部的磁矩会相互抵消, 而原子核产生的磁矩较小, 所以原子的磁矩主要来源于电子磁矩。磁体内是元素与元素相互组合而成, 而不同元素内电子间产生的电子磁矩会相互抵消, 最终所呈现出来的磁矩是部分未抵消的电子产生的, 而不同的磁体所含元素种类以及含量不同, 其内原子相互抵消所展现出来的磁矩不同, 磁性也不相同。

(1) 抗磁性物质与抗磁性

抗磁性物质有以下特征: 原子次电子轨道或次电子壳层已经填满了电子, 因此

其轨道磁矩 μ_j 和自旋磁矩 μ_s 在磁场中的投影均为 0，于是抗磁性物质没有净原子磁矩，即 $\mu=0$ 。常见的抗磁性物质有 H_2 、 N_2 、惰性气体、超导体等。

(2) 顺磁性物质与顺磁性

顺磁性物质的原子次电子轨道或次电子壳层未填满电子，因此存在固有磁矩，即 $\mu \neq 0$ 。热效应大于其固有磁矩间的相互作用，因此顺磁性物质不能发生自发磁化。这导致顺磁性物质仅在强外场作用下原子磁矩会略微倾向于外磁场方向择优取向，发生顺磁性磁化过程，磁化率为正。稀土金属在室温条件下表现为顺磁性，但是在低温下有些稀土金属会转化为铁磁性。

(3) 铁磁性物质与铁磁性

铁磁性物质中的原子具备未满层的电子壳层，存在固有磁矩，这与顺磁性物质一致。但一定温度以下时，铁磁性物质的固有磁矩平行取向，发生自发磁化，这一临界温度也即为居里温度。铁磁性物质在居里温度附近发生磁有序和磁无序相互转变，这种过程是一种二级相变过程。而且在这一相变中，铁磁性物质常伴随发生其他非磁性物理量反常变化现象，例如电阻、比热反常和磁卡效应等。铁磁性物质包括铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、钆(Gd)以及铁磁性合金和等。

(4) 反铁磁性物质与反铁磁性

反铁磁性物质中的原子具备未满层的电子壳层，但反铁磁性物质中相邻的原子磁矩反向平行、相互抵消，因此对外不显示磁性。在反铁磁性物质中类似的磁有序结构转变温度被称为奈尔温度，超过奈尔温度时物质发生反铁磁性向顺磁性转变。反铁磁性的研究对于磁性理论的发展具有重要意义，而反铁磁性物质却缺少实际的应用。常见的反铁磁性物质有 Mn、Cr 等金属及其氧化物。

(5) 亚铁磁性物质与亚铁磁性

亚铁磁性是一种强磁性，亚铁磁性物质也具有畴结构，这就使得亚铁磁性物质在技术磁化及反磁化过程中与铁磁性物质有很多类似之处。反铁磁性物质内的磁性离子间的交换作用使得相邻亚点阵的原子磁矩反向平行排列，但是相邻亚点阵的原子磁矩大小不同，故不能完全抵消，因此亚铁磁性物质中存在自发磁化现象。常见的亚铁磁性物质有铁氧体等。

1.2.3 Nd-Fe-B 磁体的内部结构

Nd-Fe-B 系永磁材料的基体相为 $Nd_2Fe_{14}B$ ，该相占据磁体的 90%以上^[23]，称其为主相，除去主相晶粒，还存在有富 RE 晶界相以及少量的富 B 相。其中 $Nd_2Fe_{14}B$ 主相晶体结构是由 Givord^[24]等人 and Shoemaker^[25]等人用 X 射线衍射方法、Herbst^[26]等人采用中子衍射方法独立测定的，其晶体结构为四方结构，所属空间群为

$P4_2/mnm$ ，晶胞参数为 $a=b=0.8792\text{ nm}$, $c=1.2177\text{ nm}$ ，理论密度为 7.62 g/cm^3 。在一个单元晶胞内含有 68 个原子，56 个 Fe 原子占据 6 个晶位，分别为： $16k_1$ 、 $16k_2$ 、 $8j_1$ 、 $8j_2$ 、 $4e$ 和 $4c$ ，8 个 Nd 原子占据了 2 个晶位，分别为： $4g$ 和 $4f$ ，4 个 B 原子共同占据 $4g$ 晶位。其晶胞主要以 Fe 原子为主，不同点位的稀土与 Fe 原子的间距和交换作用强度不同，其晶体结构图如图 1-2 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的晶体结构所示。

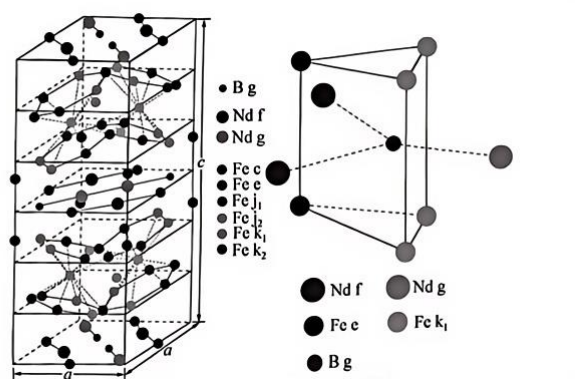


图 1-2 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的晶体结构^[27]

Fig.1-2 Crystal structure of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase^[27]

富 RE 相是磁体在制备工程中产生的晶界相，占据磁体体积的 10%左右，其主要成分包括 Nd、Fe、O 以及其他微量元素，富 RE 相的存在状态影响着磁体矫顽力的大小。在磁体的主相晶粒处会有一些三角区域存在，在该区域间会有一些较大的团状富 RE 相分布，在磁体制备过程中能够起到提高致密性的作用。其次在两个晶粒与晶粒间会有富 RE 相薄壁晶界，可以增强主相晶粒之间的去磁交换耦合作用，对磁体矫顽力的提高有着一定作用，这种状态的富 RE 相是最好的状态。另外磁体晶粒间也可能会有少许颗粒沉淀，但是并没有有益的作用。富 RE 相过少或者过多都会影响磁体的性能^[28]，过多的富 RE 相会成孤立的团块，有害无益。

富 B 相的存在是早期为了保证 2:14:1 主相的稳定生成，会添加较多含量的 B(1.32 wt.%)^[29]，随着技术的发展，添加含量 1.01 wt.%~1.06 wt.%的 B 就能够保证钕铁硼主相的形成，富 B 相的存在对于磁体的性能并无坏的影响。

1.2.4 Nd-Fe-B 永磁材料磁参量

(1) 饱和磁化强度

饱和磁化强度 M_s 是指当外加磁场增加到一定强度的情况下，物质的磁化强度达到了一定的数值并且稳定在这个数值，此时这个数值就被称为这种物质的饱和磁化强度。 M 是指单位体积的磁矩量也被称为磁化强度，而 M_s 就是指饱和磁化后原子磁矩的总和，是十分重要的磁参量。

(2) 居里温度

居里温度是指铁磁性材料由铁磁性转变为顺磁性的临界点。早前是皮埃尔·居里在加热磁石时发现，当升到一定温度，磁体的磁性就会消失，其内部的有序磁矩被破坏。所以当居里温度越高，磁性材料能服役的温度就越高，温度稳定性就越好。

(3) 矫顽力

当永磁材料被磁化到饱和以后，施加一个反向的外磁场，使它的磁化强度降低到零时的反向磁场称为内禀矫顽力 H_{cj} ，磁感应强度降低到零时的反向磁场称为磁感矫顽力 H_{cb} 。矫顽力能够反映磁性材料抵抗外部的反向磁场以及退磁效应的能力。

(4) 剩磁

剩磁铁磁体在外加磁场磁化达到技术饱和后，当外加磁场去掉，在原磁化方向残留的磁化强度称为剩余磁化强度 M_r ，此时对应的磁感应强度称为剩余磁感应强度 B_r 。

(5) 磁能积

磁体在空气隙中产生的磁场强度除了与铁磁体和气隙的体积有关外，最主要的是由磁体内部的磁场和磁感应强度的乘积决定，这两者的乘积称为磁能积，最大磁能积越大，在气隙中产生的磁场也会越大，因此磁能积越大的磁体具备更好的性能。

(6) 方形度

通常将退磁曲线上的 $J_i = 0.9 B_r$ 或 $0.8 B_r$ 的点，称为退磁曲线的弯曲点，此点对应的磁场也称为膝点矫顽力 H_k ，将膝点矫顽力与磁体矫顽力比值称为磁体的方形度 Q ， H_k 越大，意味着方形度越好，方形度越接近 1，磁体的微观组织分布越均匀。

(7) 磁晶各向异性场

实验表明，沿着 A 轴和 C 轴的磁化曲线是不同的，需要较低的能量便可以沿 C 轴磁化到饱和，所以称 C 轴为易磁化轴，需要较大的能量沿 A 轴较才可以达到磁化饱和，因此称为难磁化轴，而 Nd-Fe-B 磁体只有一个易磁化轴 C 轴，把平行 C 轴和垂直 C 轴的磁化曲线的交点所对应的磁场叫做磁晶各向异性场，用 H_A 表示，也可将其理解为沿难磁化轴达到饱和所需要的磁场 H_A 。

1.2.5 Nd-Fe-B 磁体的分类

目前，商用钕铁硼磁体有三种制备工艺，分别为粘结钕铁硼磁体、烧结钕铁硼磁体和热压/热变形钕铁硼磁体。

粘结钕铁硼永磁体为各向同性^[30]，所以粘结磁体一般剩磁较低。粘结磁体是由磁粉间添加酚醛树脂、聚乙烯等粘接剂共同压制成型，成型方法包括压缩、注射、挤出和压延^[31-33]。粘结法制备钕铁硼永磁体可以制备较复杂的形状磁体，具有较高的精度，但是其也会导致磁性能的稀释，这类磁体目前主要大量应用于高精密永磁电机中。

烧结钕铁硼磁体制备并不需要添加粘接剂，目前制备主要通过氢爆破碎工艺获得磁粉，然后将磁粉置于磁场中压制成型进行高温烧结，使得烧结钕铁硼磁体具备各向异性，最后等冷却后进行时效热处理，烧结钕铁硼磁体的密度是高于粘结钕铁硼磁体的^[34-35]，目前商用的主要磁体为烧结钕铁硼永磁体。

热压热变形磁体的制备同样不需要添加粘接剂，而且不需要添加磁场就可以获得各向异性，但是前期热压制备的钕铁硼磁体为各向同性，后续在热变形工艺下钕铁硼磁体会获得各向异性，其易磁化方向平行于压力方向^[36-37]。热压/热变形钕铁硼磁体具有磁能积高、矫顽力大、耐腐蚀性好、工艺简单高效等优点，受到学术界和工业界的广泛关注^[38-39]，而且适用于商业化大规模生产。此外，热压/热变形工艺也可被视为纳米复合永磁体的候选技术，该技术已被视为最有潜力成为第四代稀土永磁体的最佳制备方式^[40]。

1.3 热压热变形钕铁硼永磁材料

1.3.1 热压热变形钕铁硼永磁体研究背景

热压热变形工艺可获得高性能各向异性纳米晶钕铁硼永磁体，其流程图如1-3所示。在二十世纪八十年代中后期，Lee^[41]等人首次报道可以通过热压和模锻快淬钕铁硼磁粉制备各向异性磁体，首次制备出的磁体其变形率在50%左右，磁能积达到了40 MGOe，而且磁体的晶粒尺寸相对于烧结磁体小很多，所以从理论上来说，热变形磁体的矫顽力更容易达到钕铁硼矫顽力的理论值。

为了进一步的探究出热压热变形钕铁硼磁体所能达到的最好磁性能，Mishra^[35]等人观察了不同位置以及不同深度的热压和模锻样品钕铁硼磁体的微观结构，并与烧结样品的微观结构相比较，得出热压和模锻样品其高密度以及取向的关键。Bin^[42]等采用熔融纺丝粉末在550~700℃的不同热压温度下制备各向同性磁体，探究在不同热压温度下制备热变形磁体微观结构的不同所导致磁性能的影响，Jie^[43]等人探究用SPS技术通过热压和后续热变形方法制备纳米晶Nd-Fe-B磁体，研究了高度降低（HR）和变形温度对磁体结构和磁性能的影响，Rong^[44]等人探究了不同变形温度和压力加载速率对各向异性磁体的晶体织构和磁性能的影响。

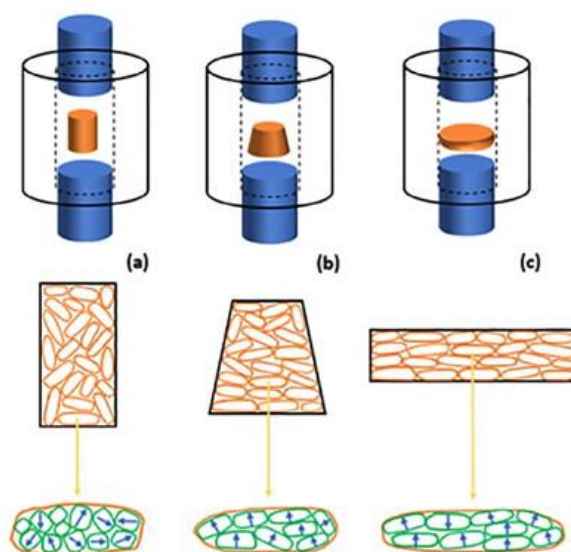


图 1-3 热加工工艺示意图 (a) 热压; (b) 热变形过程; (c) 热变形结束

Fig.1-3 Schematic diagram of hot working processes: (a) Hot pressing; (b) Hot deformation process; (c) Completion of hot deformation

目前对于热加工钕铁硼永磁体工艺和微观结构的探究一直在继续, 对于制备磁体的磁粉配方也在不断改进, 熔体快淬磁粉作为制备热变形钕铁硼磁体的原料, 其晶粒由纳米晶或非晶组成^[45], 其含量中包含一定的氧元素, 对于制备热变形磁体来说, 氧含量的高低对于磁体的磁性能的影响较大, 为了制备出具有更高磁性能的热变形磁体, 需要降低含氧量, 氧含量与原材料磁粉尺寸有着很大的关系, 它随磁粉尺寸的减小而增加^[46], 这就要求熔体快淬带材破碎得到的磁粉粒度控制在 $80\ \mu\text{m}$ - $350\ \mu\text{m}$ 。

1.3.2 热压热变形钕铁硼永磁体的矫顽力机制

永磁材料是一种多晶多畴的材料, 主要是通过磁畴壁的位移和磁矩的转动来实现磁化过程与反磁化过程, 其矫顽力机制可分为形核型和钉扎型。磁滞回线中的初始磁化曲线通常可以用于评估磁体的磁化行为及判别其矫顽力机制的类别, 如初始磁化曲线为 S 形则表明磁体存在强钉扎行为, 而 L 形初始磁化曲线则表明磁体矫顽力机制主要为形核机制。

对于形核型磁体来说, 其矫顽力主要受到反磁化畴形核场的控制, 用符号 H_N 来表示。该理论认为钕铁硼在反磁化过程中, 其主相晶粒边界各向异性常数 K 较低处容易发生反磁化畴形核。反磁化畴形核后, 就会迅速长大并扩张, 最后实现反磁化。该过程中形成临界反磁化畴核所需的反向外加磁场大小就是该磁体的矫顽力大小。而在实际磁体的磁化畴形核过程中, 除了外加磁场外还受到了退磁场和

杂散场的影响。由形核场机制决定的永磁材料的磁化和反磁化过程具有两个特点，其初始磁化率较大，容易在低场下达到磁化饱和，其次，随着外加磁场的不断增加，矫顽力也会随之增大，但当磁化场增大至矫顽力最大值时，磁化场继续增加将不会提升矫顽力。这两个特点和烧结钕铁硼的初始磁化曲线相符，所以目前，普遍认为烧结钕铁硼的矫顽力机制是形核场机制。

而对于钉扎型磁体来说，其矫顽力 H_{cj} 与钉扎场 H_p 相等，反磁化畴在其扩展过程中会受到钉扎场的影响。钉扎理论认为当对磁体施加反向外磁场时，因钉扎作用的存在使畴壁移动困难，初始磁化率较小，以至于难以被反磁化。而当反向外磁场足够大超过某个临界值，畴壁才能克服钉扎作用实现反磁化。所以，钉扎模型中磁体的矫顽力大小取决于畴壁的钉扎作用的大小。而热变形磁体的矫顽力机制经过研究，普遍认为磁畴壁钉扎机制为其的主要矫顽力机制^[47]，晶界处畴壁的钉扎场强度决定矫顽力大小。

1.3.3 热压热变形工艺及其微观结构

热压(HP)是指将纳米晶磁粉放入模具中，在氩气环境下升温并给予压力制得各向同性的致密磁体，随着温度的升高，磁粉由机械堆叠压缩的方式转变为塑性变形的形式，当温度到达工艺温度后，富稀土相会液化流动，充填间隙，达到致密化的目的^[48-49]，图 1-4 为热压磁体的断面形貌图。

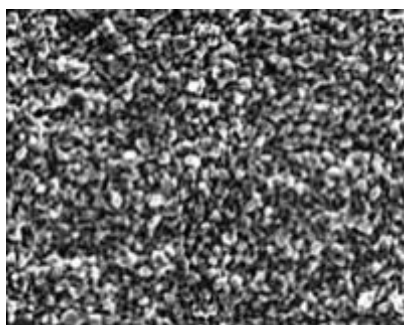


图 1-4 热压样品断口图^[50]

Fig.1-4 Fracture surface images of hot-pressed samples^[50]

热变形(HD)是将热压磁体墩粗的过程，热压磁体在氩气环境下升温，待温度升高至预定温度后，磁体会软化，然后在压力作用下挤压变形，在这个过程中，磁体内会形成织构并且主相晶粒 C 轴会沿着压力方向取向，磁体内的片状晶 C 轴也与压力方向平行。另外由于边缘的取向变化和晶粒粗化，在径向方向上中心位置处磁体的磁性能是要优于边缘位置处的，同样，在磁体轴向方向上中心区域的磁性能要优于两端边缘位置的性能，这与织构的变化有关。

在热变形磁体中存在着未取向的粗晶区和等轴晶区如图 1-5 所示，这两个区域

的晶粒尺寸随着变形温度的升高以及变形量的增加而迅速增大，就会导致磁体的性能下降，特别是粗晶区的晶粒长大就会导致剩磁的下降。磁体的剩磁主要来源于磁体内部 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 片状晶粒的有序堆垛结构^[52-53]，在这些晶粒的界面处存在的粗大晶粒的异常生长并且随机取向^[54-55]，就会极大的影响剩磁性能，另外，由于微米级的尺寸晶粒的多畴结构，在反磁化过程中更容易此话反转，从而使磁体的矫顽力大幅下降^[56-59]。

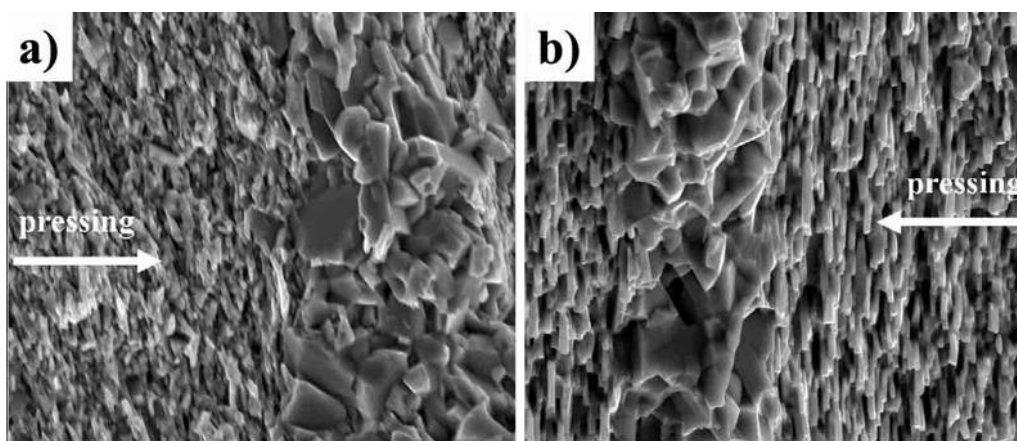


图 1-5 图(a) 粗晶区；图(b) 等轴晶区^[51]

Fig.1-5 (a) Coarse-grained region; (b) Equiaxed grain region^[51]

目前，对于粗晶区的晶粒的异常长大，有研究人员添加 Nb 元素来抑制晶粒的异常生长^[56]，也有采用局部压力法来抑制晶粒的长大，对其都起到了一定的作用，但是对于晶粒本身的形成机理并不明确，目前对于研究粗晶形成的影响因素的探究十分重要。

1.3.4 热压热变形钕铁硼磁体的力学性能

对于热变形磁体的力学性能的研究鲜有报道，只有少数研究人员探究了磁体的抗弯强度和断裂韧性。磁体本身的脆性韧性决定了磁体所能服役的寿命，就脆性来说，热变形磁体的脆性要大于烧结钕铁硼磁体，这是其制备机械加工和应用的一个主要缺点，热变形磁体的断裂韧性也是评判磁体力学性能达标的一个重要参数，通常来说，钕铁硼磁体的断裂韧性(K_{IC})大约要比金属低 1-2 个数量级，平均值为 $(97\pm 7)\times 10^6\text{N/m}^{3/2}$ ，图 1-6 为热变形磁体和烧结磁体的微观组织示意图，图中橙色板条状代表 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒，橙色板条状之间的灰白色薄层代表富 Nd 相。展示了热变形钕铁硼磁体具有各向异性板条状晶粒和晶界相的双重结构特征，这种结构与传统烧结钕铁硼磁体不同，板条状晶粒会导致热变形钕铁硼磁体力学性能变差。

热变形钕铁硼磁体断裂的断口形貌表现为晶间断裂行为，据报道，富 Nd 相的强度低于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基体相。富 Nd 相存在于增益边界，会导致晶粒间结合强度减

弱，导致晶间断裂^[60-61]。热变形钕铁硼磁体的力学性能也具有明显的各向异性，根据图 1-6 所示，沿板条状晶粒垂直方向的抗压强度、弯曲强度和断裂韧性均高于平行于板条状晶粒方向的抗压强度、弯曲强度和断裂韧性。在平行的方向上，当裂纹沿晶出现时，裂纹则会沿着一条直线发展，会很容易断裂，而在垂直方向上沿晶断裂则会产生大角度晶界，改变裂纹的扩展。

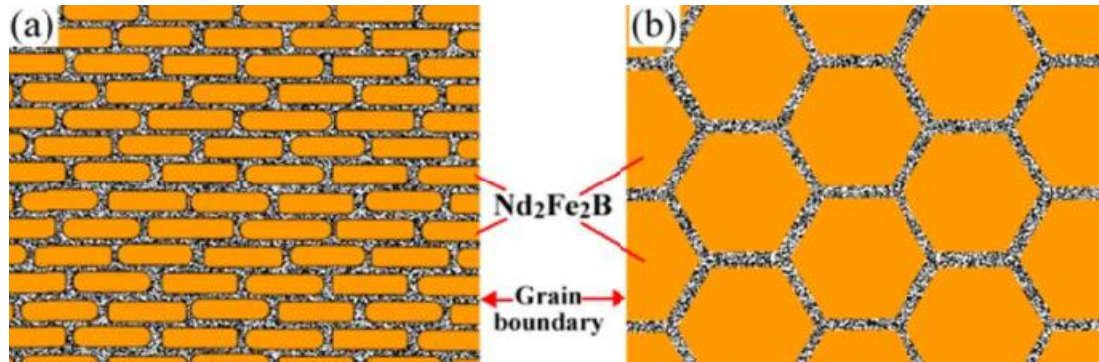


图 1-6 微观结构示意图 (a) 热变形磁体 (b) 烧结磁体^[62]

Fig.1-6 Schematic diagrams of microstructures (a) Hot-deformed magnet; (b) Sintered magnet^[62]

目前对于改善热变形钕铁硼磁体在平行方向上晶面断裂的问题有两种方法：一是纳米韧性相的累积沉淀，二是平行于板条状晶粒方向上的晶界中硬金属颗粒的分散，它们都能抑制裂纹扩展，从而改善热变形钕铁硼磁体的力学性能。对于报道热变形磁体的力学改善方法还是较少，需要进一步的探究。

1.4 选题意义及论文主要研究内容

1.4.1 选题意义

在如今的背景下，低碳经济领域快速发展，对于钕铁硼永磁体的性能也有更高的要求。例在如今如新能源电车用到的永磁同步牵引电机中，在永磁电机高速运转的情况下，电机内部会产生涡流损耗进而导致温度升高，钕铁硼磁体在高温环境下会导致热退磁，这就需求钕铁硼磁体具备更高的性能，为了解决这一问题，提高电阻率时一种有效方式^[63-64]。

关于提高钕铁硼永磁体的电阻率，有很多研究工作者探究过这一方面，一部分人采用添加无机化合物的方式，比较稳定一点的化合物包括氟化物、金刚石和玻璃纤维等^[65-68]，将其掺杂到钕铁硼磁粉中进行制备，对于电阻率的提高有一定的成效，也有采用电泳沉积的方式^[69]，将化合物包覆在钕铁硼磁粉表层，对于电阻率的提高也有一定的作用。添加高电阻材料在钕铁硼磁体中来提高磁体的电阻率，磁体的内部结构就会受到一定的影响，其性能就会有所下降，所以本实验所做的工作就是

探究一种有效方法,在保证磁体具备优异的性能的情况下,同时能够解决磁体在电机高速运转的高温环境下热退磁这一问题,这是一个巨大的挑战。

1.4.2 研究内容

本文采用热压热变形工艺来制备钕铁硼永磁体,采用夹层的方式添加了 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 、 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 和 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 三种不同组合的复合粉体来提高磁体的电阻率,其中 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 代表 CaF_2 和 NdF_3 复合粉体,其余一致。

(1) 通过调控 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 的含量和比例制备不同的热变形夹层磁体,通过观察夹层整体的分布情况来探究添加不同比例不同含量的 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 粉末夹层对于磁体本身微观结构、磁性能、电阻率和抗弯强度的影响。

(2) 通过调控 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 的含量和比例制备不同的热变形夹层磁体,通过观察夹层整体的分布情况来探究添加不同比例不同含量的 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 粉末夹层对于磁体本身微观结构、磁性能、电阻率和抗弯强度的影响。

(3) 通过调控 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 的含量和比例制备不同的热变形夹层磁体,通过观察夹层整体的分布情况来探究添加不同比例不同含量的 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 粉末夹层对于磁体本身微观结构、磁性能、电阻率和抗弯强度的影响。

本文通过电阻率测试、磁性能测试、抗弯强度测试以及 Olympus、XRD、SEM、EDS 等分析方法,对夹层钕铁硼复合磁体进行测试分析,探讨磁体的微观组织、磁性能、电阻率以及力学性能的变化情况。

第2章 实验内容及方法

2.1 实验内容

2.1.1 实验流程

本实验使用热压热变形工艺制备夹层钕铁硼磁体，制备流程如图 2-1 所示。

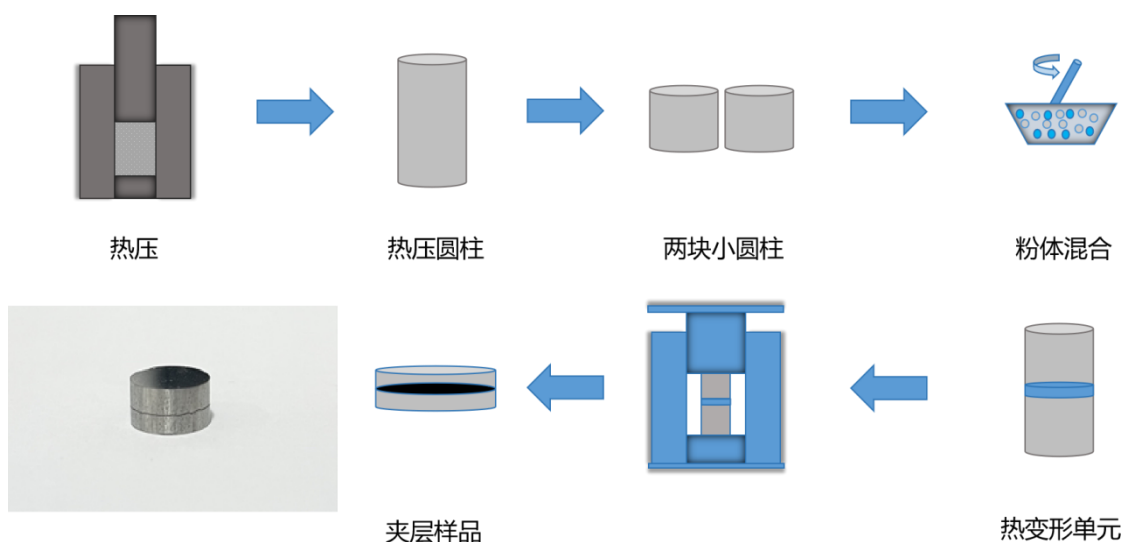


图 2-1 夹层钕铁硼磁体制备流程

Fig.2-1 Preparation process of interlayer $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnets

2.1.2 实验原料

本实验所用的商用磁粉是由麦格昆磁公司所生产的 MQU-F1 快淬磁粉，该磁粉的名义成分为 $\text{Nd}_{29.1}\text{Pr}_{0.2}\text{Fe}_{63.66}\text{Co}_{5.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Dy}_{0.01}\text{B}_{0.87}$ ，商业化氟化物，纯度为 99.99%。

2.1.3 实验步骤

本实验采用 ZRYS-10型真空热压烧结炉制备热变形磁体，如图2-2所示，实验流程如下，首先称取20 g MQU-F1快淬钕铁硼磁粉，然后制备脱模剂，将丙酮与二硫化钼进行搅拌混合至合适浓度，将制备好的脱模剂涂在压柱和垫块的一面，并将模具模套内部涂满，将垫块与模套装配好后把称好的快淬磁粉倒入模具中并将压柱放入，将整套模具放入热压炉中后打开机械泵和粗抽阀进行抽气，在抽气的过程中要充氩气进行洗气，保证实验在氩气环境下进行，实验真空度应高于 1.0×10^{-1} Pa，

压力为5 t, 整个实验升温过程为2 min, 当模具温度达到550 °C后, 保温1 min, 在加热过程中保持上进下进, 实验在3-5 min 结束, 制备出圆柱形热压磁体。将制备好的热压磁体沿中间切开分成两个小毛坯, 将切开的两个小毛坯表面打磨光滑后进行超声清除细微的杂质, 超声时将样品放入烧杯中, 倒入适量酒精等液体, 超声时间为150 s-180 s, 超声完需要用吹风机立即吹干防止氧化。然后在切开的毛坯表层间添加混合氟化物粉体, 在添加的氟化物粉体表面滴一些丙酮等易挥发无反应液体使材料润湿, 利用药品勺等一些器具轻微按压使得纳米无机绝缘材料保持水平致密并且完整的覆盖在毛坯层表面, 使得热变形后能形成一层完整的致密层。将两个小毛坯重新合并在一起进行热变形, 热变形实验同样需要先准备好脱模剂然后将脱模剂涂到模具表层, 在样品上下放置一层石墨纸, 防止温度升高粘结, 将模具放入加热线圈中开机械泵粗抽阀抽气, 当真空度抽到高于 1.0×10^{-1} Pa 时, 关粗抽阀充氩气, 开始加热, 加热时间2.5 min, 加热温度为850 °C, 当模具温度到达该温度后, 打开上进下进开始加压, 变形时间为80 s, 可制备出含有一层完整的致密层的高电阻率各向异性钕铁硼磁体。



图 2-2 真空热压烧结炉

Fig.2-2 Vacuum hot pressing sintering furnace

2.2 样品检测

2.2.1 磁性能测试

本实验采用 NIM-6200C 型磁性能测试仪对样品磁性能进行测试, 如图所示, 测试温度在 20 °C左右, 实验所制备热变形磁体直径为 25 mm, NIM-6200C 型磁性

能测试仪所能测试样品尺寸包括直径为 6 mm、10 mm 的圆以及边长 7 mm 的正方形，本实验从热变形磁体中取 7 mm 的正方形小磁块进行测试，使用电火花切割机切出合适尺寸的样品，将其表面进行打磨去除表层的氧化物，将打磨好的样品使用 PM-1 脉冲充磁机进行充磁，饱和充磁的样品放入下极头中心位置，将相应的线圈套入样品，调节漂移开始测试，上极头与样品磁性相斥，在上极头接触样品的过程中，样品的性能就在被测试，测试完成后就可以获得磁体的退磁曲线。

2.2.2 电阻率测试

对于磁体电阻率的测试，本实验一共使用了两种设备，一种是宁波瑞柯仪器有限公司生产的 FT-300A1 导电材料电阻率，另外一种 RTS-11 型金属四探针电阻率测试仪，这两种仪器测试原理是相似的，在测试过程中，需要输入样品的类型以及样品的尺寸，将探针放在测试样品表面，在四个探针间，外侧两探针中会有一根探针释放电流，另一根探针则接收电流，形成一个回路，而其间的两根探针则是起到电压表的功能，对探针间的样品区域的电阻进行测试。该仪器测试便捷，测试取数速度快，而且具备良好的稳定性。本实验所制备出来的热变形磁体间具备一层致密的高电阻率层，所以在测试时需要将电阻层置于四探针间，才能精准的测试出夹层的电阻率。

2.2.3 抗弯强度测试

热变形磁体抗弯强度(σ_{bb})测试试样为矩形，样品的高度 h 以及宽度 b 为 5×6 ，长度 L 为 $20(>17)$ ，对于测试试样需要进行打磨，样品表面不能存在凹点以及切痕 (R_a 值一般不大于 $0.4 \mu\text{m}$)。制备出的热变形磁体直径在 25 mm，所以在磁体间且两个样品进行打磨测试，测试时，取中间处测量其高度以及宽度，测试三次，记录每次的测试结果并取平均值，输入测试的宽度以及高度进行测试，得出的测试结果同样取平均值。测试时温度保持在室温 $10\text{-}35\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行，矩形样品测试跨距为 14.5 mm。

2.3 样品观察

2.3.1 Olympus 仪器采集

在本实验中，对于磁体的微观结构的观察，首先采用 Olympus 仪器观察夹层的区域。观察的磁体需要经过 180 # ~ 2000 # 的砂纸进行粗磨，打磨时按照一个方向进行，每更换一个型号的砂纸，则换垂直 90° 的方向进行打磨，最后使样品保持

一个方向的划痕。随后用粒度 2.5 μm 的抛光膏和粒度 1 μm 的金刚石喷雾抛光剂对样品进行抛光，使样品表面无明显划痕。将抛光好的样品放入 Olympus 仪器的粗倍镜下，将亮度调高，然后调节低倍镜的位置，致使观察到样品的像后换成高倍镜，将亮度以及曝光率调低，然后微调找到最清楚的像，调节倍数以及左右微调镜头来进行像的采集。

2.3.2 X 射线衍射分析

X 射线衍射分析是将一定波长的 X 射线照射到待测样品上，利用 X 射线在样品上发生的散射效应在某些方向上相位的增强，从而显示与待测样品晶体结构相对应的衍射现象。本文采用的是 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO(panalytical)型 X 射线衍射仪对热变形钕铁硼磁体的夹层面的相组成和晶体结构进行分析，扫描角度范围为 $20^\circ \sim 60^\circ$ ，采用 Cu 靶进行扫描，扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ ，将测得的数据利用 Jade 软件进行分析处理。

2.3.3 扫描电子显微镜

本实验主要使用北京捷欧路科贸有限公司生产的 JEOLJSM7001 型扫描电子显微镜(SEM)进行面貌观察与表征，并使用能谱仪(EDS)对热变形磁体的不同位置的成分进行分析。扫描电镜的工作原理主要依靠电子物质的之间的相互作用会产生不同的信号，SEM 是利用高能电子束来扫描样品的表面，对样品表面被激发出的二次电子和背散射电子信息采取收集、放大、再成像，从而达到对材料的微观形貌表征的目的。

第3章 CaF₂/NdF₃ 复合夹层钕铁硼磁体结构和性能研究

3.1 引言

本章针对钕铁硼磁体的热退磁效应改善需求,从提高其电阻率方面出发,采用夹层的方式在磁体间形成一层致密的隔绝层阻碍电流的通过,从而提高磁体的电阻率。所选 CaF₂ 和 NdF₃ 复合粉体均属典型高电阻无机化合物,其中 CaF₂ 粉体的电阻率高达 $10^{11} \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$, NdF₃ 粉体的电阻率高达 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, 通过两者协同作用来提升载流子迁移势垒,本研究以夹层的方式制备 CaF₂/NdF₃ 夹层钕铁硼磁体,对磁体的微观结构、磁性能、电阻率以及力学性能进行探究。

3.2 实验原料及方法

本章节实验所添加的 CaF₂/NdF₃ 粉体纯度均为 99.99%。实验制备了 CaF₂/NdF₃ 复合粉体 1:5、1:3、1:1、3:1 四种不同比例以及 0.815、1.63、3.26 和 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 四个梯度化面密度参数的夹层磁体。

制备热压磁体首先需要称取 20 g 的钕铁硼快淬磁粉,将其装入热压模具中,将热压模具放入真空热压炉中,在温度为 500-600 °C 真空条件下进行热压实验,在大约 350 MPa 下热压一分钟得到各向同性热压磁体,然后将制备的热压磁体沿垂直于后续热变形压力方向水平切开获得两个小毛坯,将切开的毛坯表面用砂纸打磨光滑,然后将毛坯放入烧杯并以酒精作为介质进行超声,去除毛坯表面打磨残留的细微杂质,超声完将毛坯样品取出用吹风机快速吹干,下一步根据实验不同比例和不同含量称取所需的 CaF₂/NdF₃ 克数并在研钵中进行充分混合,将粉体混合好后再其表面滴几滴丙酮使其润湿,利用药勺将润湿后的粉体置于切开的毛坯表层,轻微按压使得粉体能够水平均匀的覆盖在毛坯层表面,然后将两个毛坯重新拼接在一起,最后将样品放于热变形模具中,在 800-900 °C 下,约 350 MPa 压力下进行变形,变形时间为 80 s,制备出具有有一层水平致密绝缘层的热变形钕铁硼磁体。在本工作中,热压磁体的直径和高度为 13 mm、20 mm,制备所得的热变形磁体的直径和高度为 25 mm、6 mm,变形量约为 70%。

使用电火花线切割机于中心处切割出 $\Phi 6 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的试样,使用四探针电阻率测试仪对试样进行电阻率测试,后使用 PM-1 脉冲充磁机进行充磁,采用 NIM-6200C 永磁精密测试仪进行磁性能测试,获得退磁曲线。重新制备样品从磁铁中切

出矩形条测试抗弯强度，长度为 19 mm，宽度为 6 mm，高度为 5 mm，试样的抗弯强度在 MTS880-25T 万能试验机上采用三点弯曲试验进行测定。

实验使用 Olympus 全自动金相显微分析系统、扫描电子显微镜(SEM)和以及 X 射线衍射仪(XRD)对热变形钕铁硼夹层磁体样品进行微观形貌和物相分析。

3.3 CaF₂/NdF₃ 复合夹层对钕铁硼电阻率、磁性能和力学性能的影响

3.3.1 CaF₂/NdF₃ 复合夹层(1:5 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响

表 3-1 CaF₂/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量磁体的夹层厚度和电阻率

Table 3-1 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with varying content levels at a CaF₂/NdF₃ composite powder ratio of 1:5

复合粉体含量(10^{-4} g/mm ²)	0.815 (a)	1.63 (b)	3.26 (c)	6.52 (d)
夹层厚度范围(μ m)	12.67-49.33	35.00-62.33	39.81-68.65	76.23-94.75
夹层平均厚度(μ m)	23.10	45.44	48.73	85.74
电阻率($m\Omega \cdot cm$)	31	51	160.7	219.3

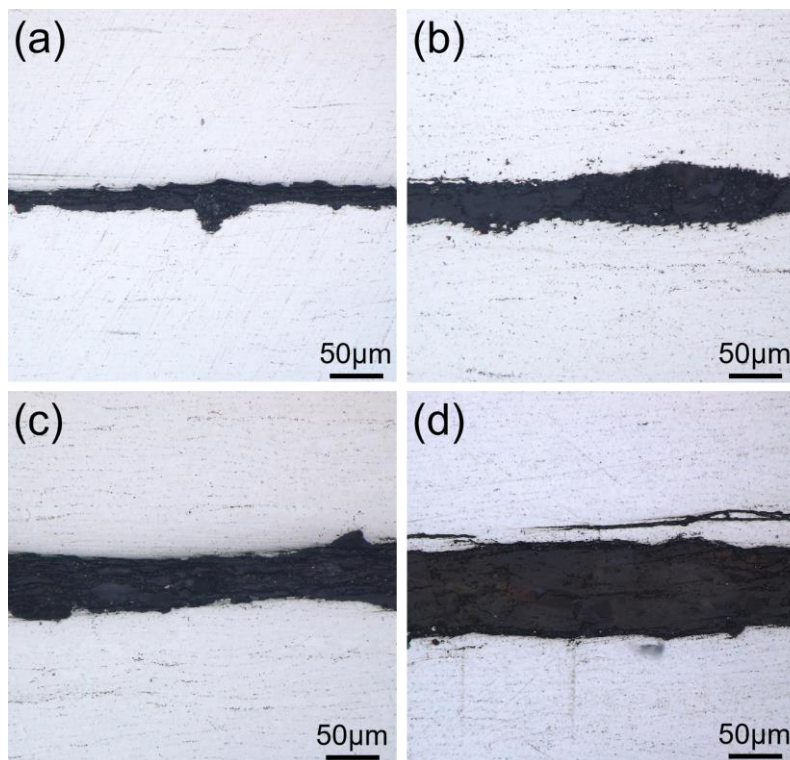


图 3-1 CaF₂/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量的夹层磁体 Olympus 图

(a) 0.815×10^{-4} g/mm²; (b) 1.63×10^{-4} g/mm²; (c) 3.26×10^{-4} g/mm²; (d) 6.52×10^{-4} g/mm²

Fig.3-1 Olympus images of interlayer magnets with varying content levels at a CaF₂/NdF₃ composite powder ratio of 1:5

(a) 0.815×10^{-4} g/mm²; (b) 1.63×10^{-4} g/mm²; (c) 3.26×10^{-4} g/mm²; (d) 6.52×10^{-4} g/mm²

表3-1为CaF₂/NdF₃复合粉体比例为1:5时不同含量钕铁硼磁体的夹层厚度和电阻率，由表中可以了解到添加含量为0.815×10⁻⁴ g/mm²时，磁体夹层的平均厚度为23.1 μm，最大厚度为49.33 μm，磁体的电阻率达到了31 mΩ·cm，相较于纯粉制备出的钕铁硼磁体，电阻率提高了一个数量级，随着添加含量的增加，夹层的平均厚度从23.1 μm增大到了85.74 μm，磁体的电阻率直线提高，在添加含量为6.52×10⁻⁴ g/mm²时，磁体的电阻率提高到了219.3 mΩ·cm，夹层的存在相当于一个电阻层，该层的存在会大幅度的提高钕铁硼磁体在平行于C轴(热变形压力方向)的电阻率，在采用四端法测量磁体的电阻率时，夹层区域的厚度越高，对电子的阻碍越高，电阻率也越高。

图 3-1 为 CaF₂/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量磁体的 Olympus 图，从图 (a)中可以看出钕铁硼主相呈灰白色，其间存在黑色条纹状的富钕相，另外磁体中间区域有一层黑色的连续层，该黑色连续层是由 CaF₂/NdF₃ 复合粉体组成，层间分布着一些白色的小点，其成分应该为添加的 CaF₂ 粉体，另外可以看出夹层区域边缘并不平整，夹层边缘部分存在着一些凸起或凹陷，该突起形成的原因是由于在热变形过程中收缩不均匀或者是在制备过程中复合粉体夹层并没有按压均匀，随着添加含量的增加，该现象越来越明显。

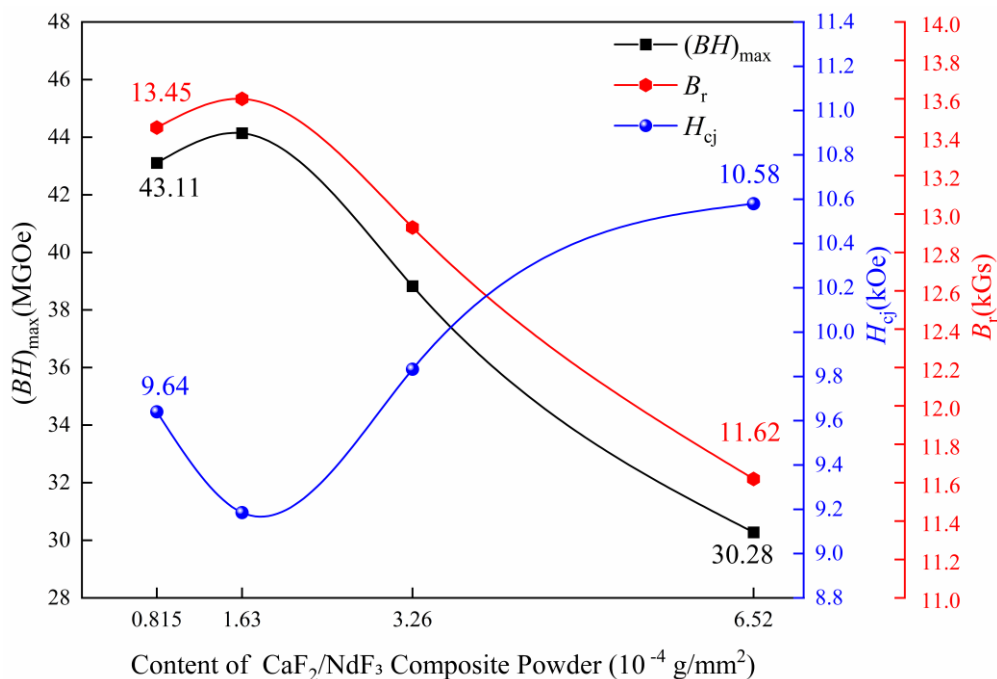


图 3-2 CaF₂/NdF₃ 比例为 1:5 时不同含量夹层磁体的磁性能曲线

Fig.3-2 Magnetic hysteresis curves of interlayer magnets with varying content levels at a CaF₂/NdF₃ ratio of 1:5

图 3-2 为添加 CaF₂/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量的钕铁硼磁体的磁性能曲线。根据数据图中可以看出，随着添加含量的增加，磁体的矫顽力 H_{cj} 在添加

含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时略微降低, 从 9.64 kOe 降低到了 9.185 kOe, 而后随着添加含量增加, 磁体的矫顽力持续升高, 添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 矫顽力最高为 10.58 kOe, 是由于复合粉体形成了非磁性晶界隔离层, 该层阻断主相晶粒间的直接交换耦合, 抑制反磁化畴的形核与扩展, 从而提高矫顽力, 随着添加含量的增加, 夹层厚度增加, 晶界隔离更彻底, 反磁化阻力显著增强, 矫顽力持续升高。

磁体的剩磁 B_r 以及最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 随着在添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时有略微的提高, 剩磁 B_r 从 13.45 kGs 提高到了 13.6 kGs, 仅仅提高了 0.15 kGs, 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 从 43.11 MGOe 提高到了 44.14 MGOe, 提高了 1 MGOe 左右, 而后磁体的剩磁 B_r 以及最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 迅速下降, 剩磁 B_r 下降到了 11.62 kGs, 最大磁能积下降到了 30.28 MGOe, 其原因是由于氟化物层的存在相当于非磁性隔离层, 阻断了主相晶粒间的磁耦合, 另外氟化物的高熔点也会影响磁体的变形过程, 影响磁体的织构层形成, 对磁体的磁性能也会存在很大的影响。引入氟化层相当于引入了一层脆性层, 对于实验制备的钕铁硼磁体的力学性能会有一些的影响, 所以本实验继续研究了磁体的抗弯强度。

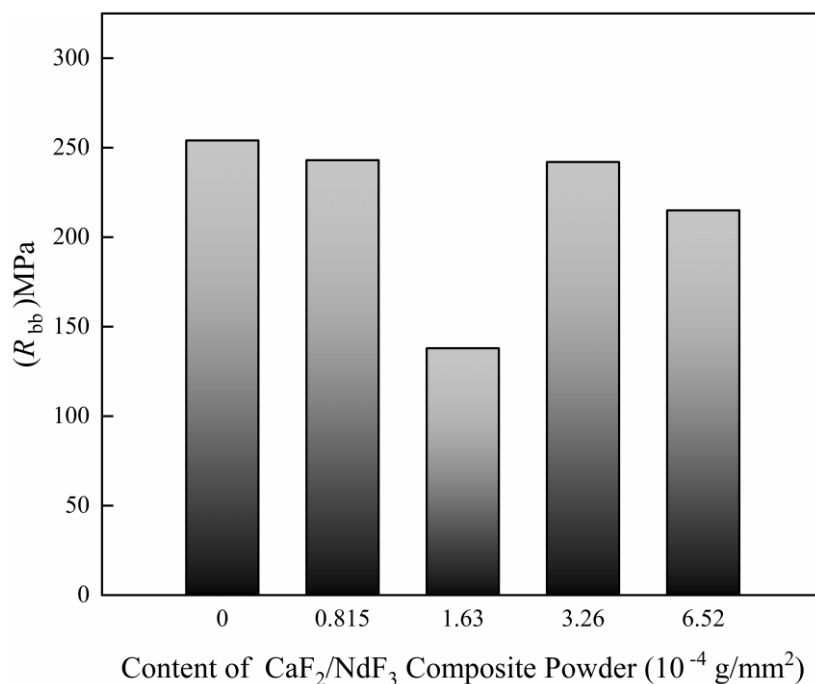


图 3-3 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量夹层磁体的抗弯强度

Fig.3-3 Bending strength of interlayer magnets with different addition levels of $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder at a Ratio of 1:5

图 3-3 为 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量磁体的抗弯强度, 由图中可知夹层的引入对于磁体的抗弯强度产生了一定的影响, 磁体的抗弯强度随着添加含量的增加整体呈现下降趋势, 但是在添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 异常降

低，抗弯强度为 138 MPa，这与磁体的矫顽力下降的原因应该相同，该含量下，磁体间夹层未能形成稳定的界面结构，夹层呈岛状分布，并不连续，会存在局部应力集中，导致矫顽力下降的同时影响了磁体的抗弯强度。总体来说，氟化层的引入对于磁体的抗弯强度存在着影响，添加含量达到 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体的抗弯强度降低到 215 MPa。

抗弯强度测试样品的准备过程中，样品经过切割后需要打磨，确保样品达到实验仪器所测试的尺寸，使用预磨机打磨样品表面的过程中，添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 和 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 的两个样品夹层处发生了断裂，是由于在高速摩擦时磁体夹层间的颗粒飞出导致夹层的缝隙越来越大而后沿着夹层面断裂，说明夹层磁体间的致密度并不高，而后本实验对断裂区域的夹层表面进行了 SEM 和 EDS 测试以及 XRD 测试，探究夹层面的微观组织。

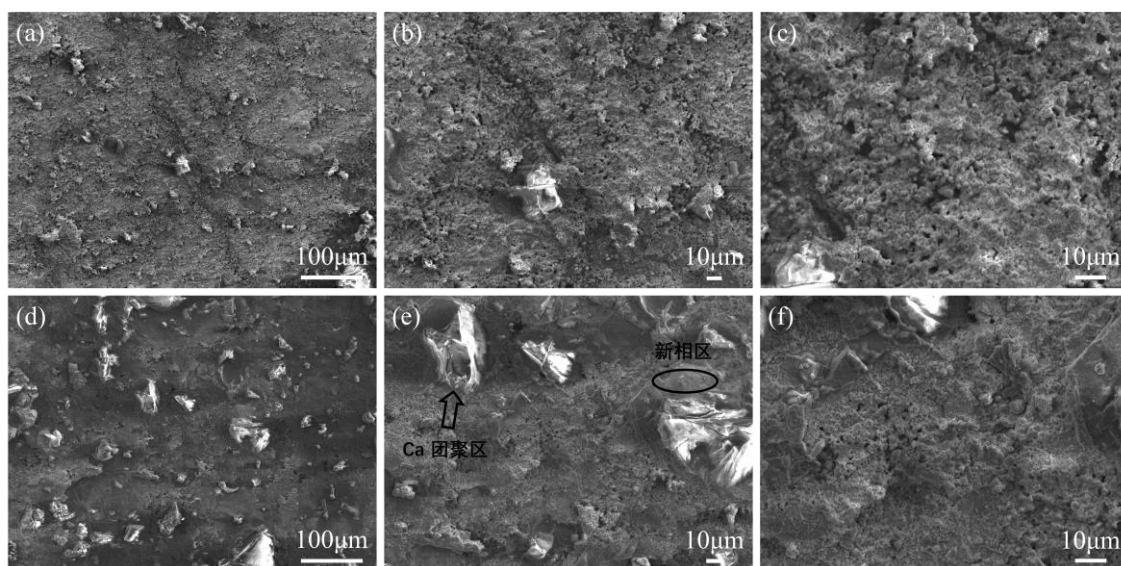


图 3-4 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量的磁体夹层断裂面 SEM 图

(a、b、c) $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (d、e、f) $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$

Fig.3-4 SEM images of fracture surfaces in magnetic interlayers with varying content levels at a $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder ratio of 1:5

(a、b、c) $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (c、d、f) $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$

图3-4为添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 和 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 的两个样品的夹层断裂面的SEM图，其中图3-4(a)为 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 的夹层断裂面SEM图，从图3-4(a)中可以看出，夹层区域添加的复合粉体主要呈现为灰色，在其间有一颗颗亮色物块不规则的分布于其中，亮色物块的成分并不清楚。图3-4(c)为局部放大图，从中可以看到表面的灰色层间存在很多细小的孔隙，是由于粉体不够致密导致，但是并没有看到有露出的钕铁硼表面，说明复合粉体完美的覆盖在了钕铁硼表面。图3-4(d)为 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为1:5，添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 的

夹层断裂面SEM图,可以看到随着添加含量的增加层间出现更密集的亮色物块,从图3-4(f)看出添加含量的增加,层间孔隙消失,致密度提高,这也是电阻率提高的一方面原因。

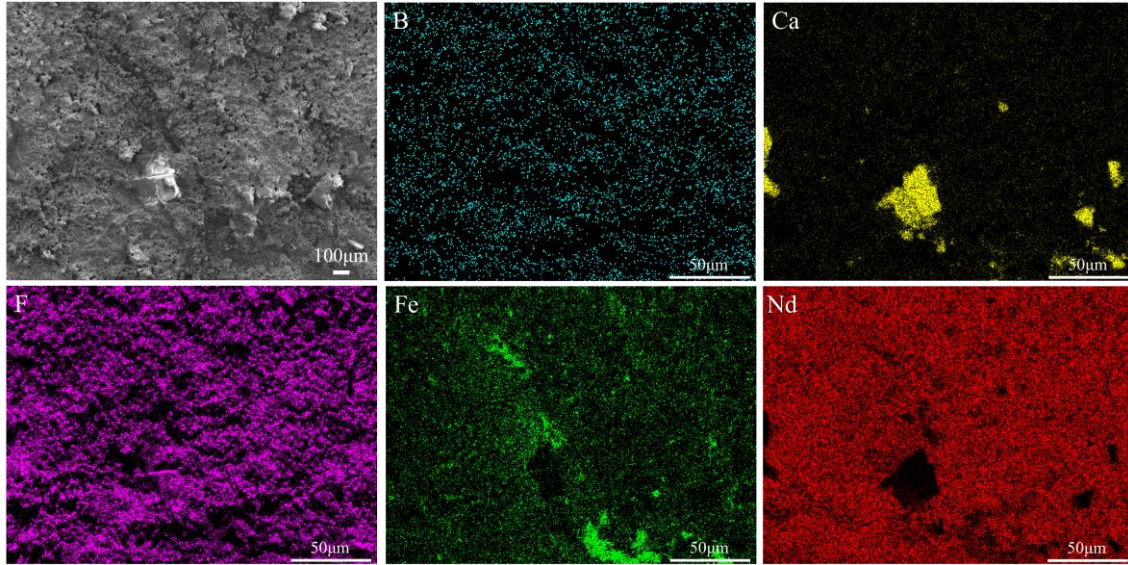


图 3-5 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 磁体夹层断裂面 EDS 图
Fig.3-5 EDS analysis of fracture surfaces in magnetic interlayers with $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder at a ratio of 1:5

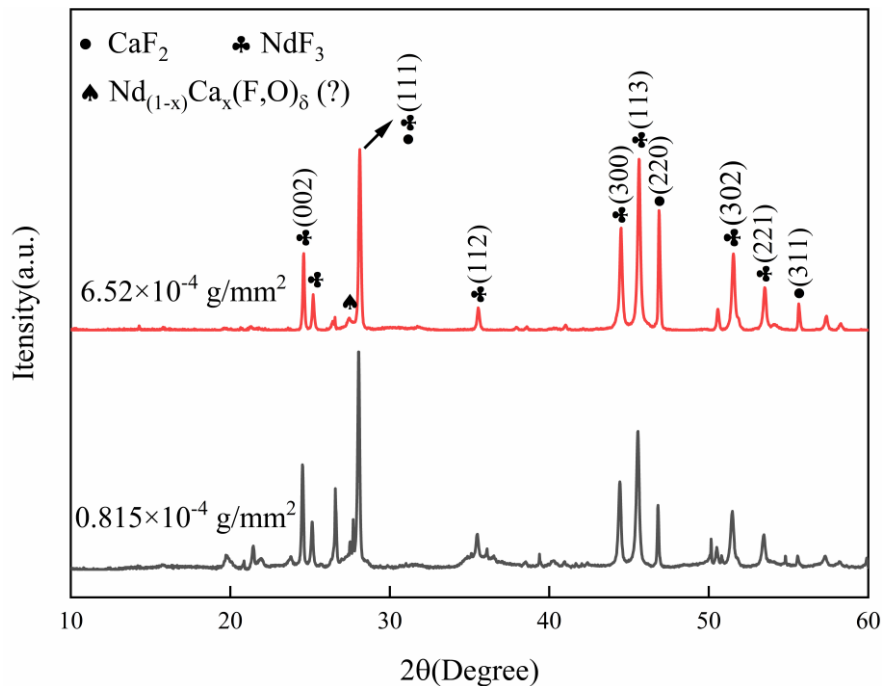


图 3-6 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量的夹层断裂样品 XRD 图谱
Fig.3-6 XRD patterns of fractured interlayer samples with varying content levels at a $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder ratio of 1:5

为了更加清楚的了解到元素的分布,对夹层断裂面进行了元素分析。图 3-5 为

添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5, 添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 的夹层断裂面 EDS 图, 由上图可看到层间灰色区域主要为 F 和 Nd 元素, F 元素完整的分布在整个夹层间, 而 Nd 元素则均匀分布在除亮色物块区域外, 其中的亮色物块间主要元素为 Ca 元素, 可以看出 Ca 元素主要团聚在一起, 随着添加含量的增加, 团聚现象越来越明显, 对于磁体的性能会造成一定的影响。

图 3-6 为 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 夹层断裂样品的 XRD 图, 当添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 图中出现了较为明显的 CaF_2 和 NdF_3 粉体峰, 说明 CaF_2 和 NdF_3 粉体对于磁体相组织有较为明显的影响, 并且随着 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 粉体含量的增加, 特征峰显著增强, 如 330、113、220 峰。另外在相中发现了一种新相的生成, 由于新相的组成可能会由于含量的不同而导致组成不同, 所以将新相命名为 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{F},\text{O})_6$ ^[70], 新相的生成对于电阻率的提升作用并不清楚, 但是新相产生的部分应该为 Ca 元素团聚区域, 较分散, 所以对于电阻率的提高应该只起到协同作用。

3.3.2 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合夹层(1:3 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响

表 3-2 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 时不同含量磁体的夹层厚度和电阻率

Table 3-2 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with varying content levels at a $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder ratio of 1:3

复合粉体含量(10^{-4} g/mm^2)	0.815 (a)	1.63 (b)	3.26 (c)	6.52 (d)
夹层厚度范围(μm)	10.67-40.33	24.85-42.03	39.26-71.47	60.49-87.04
夹层平均厚度(μm)	25.73	33.40	54.63	77.29
电阻率($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)	1.37	117	190.45	286.6

表 3-2 列出了 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 时不同含量的夹层钕铁硼磁体的夹层厚度和电阻率, 由表可知添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时夹层平均厚度为 27.1 μm , 夹层的厚度范围则较大, 厚度最低只有 10.67 μm , 如图 3-7 (a)所示, 可以明显的看出夹层的部分区域厚度较低, 存在薄弱层, 当添加含量较低时也可能出现夹层不连续的情况, 这就可能导致对于电流的阻碍降低, 电阻率不能有效提高, 所以添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 磁体的电阻率只有 1.37 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$, 而随着添加含量的增加, 夹层的平均厚度从 25.73 μm 增大到了 77.29 μm , 磁体的电阻率最高达到 286.6 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$, 电阻率相较于添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时提高了 67 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$, 虽然磁体的夹层厚度在添加比例为 1:3 和 1:5 时相差不多, 但是电阻率却提高了不少, 说明比例的改变对于电阻率的提高也有效, 通过对比得出添加相同含量的 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体时, CaF_2 粉体占比越高, 电阻率提高越明显。

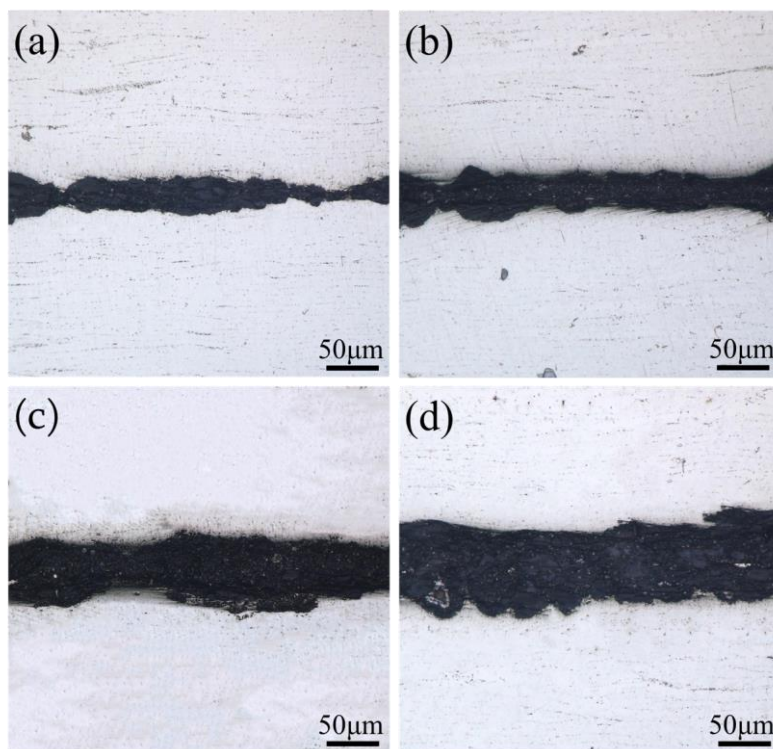


图 3-7 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 时不同含量的磁体夹层面 Olympus 图

(a) $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (b) $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (c) $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (d) $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$

Fig.3-7 Olympus images of interlayer magnets with varying content levels at a $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder ratio of 1:3

(a) $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (b) $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (c) $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (d) $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$

图 3-7 为 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 时不同含量的磁体的 Olympus 图。从图 3-7 可以看出，该比例下磁体间的夹层区域也呈现为黑色，层间依旧分布着一些白色的小点，白点相较于 1:5 组含量更多，是由于 CaF_2 粉体占比提高所致，另外夹层边缘区域更加的不平整，凸起现象更加严重，说明 Ca 元素团聚现象加重。

图 3-8 为添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 比例为 1:3 时不同含量钕铁硼磁体的磁性能图。根据数据图中可以看出，随着添加含量的增加，磁体的矫顽力 H_{cj} 整体呈现下降的趋势，在添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时有略微的提高，从 9.32 kOe 提高到了 9.39 kOe，而后随着添加含量的增加缓慢降低，在该比例下，磁体的矫顽力并没有有效提高，说明该比例下磁体夹层并没有形成有效非磁性隔离层， NdF_3 粉体占比的降低不利于夹层的结合。

磁体的剩磁 B_r 以及最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 则随着添加含量的增加先下降后升高，在添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 降到了最低值，剩磁 B_r 从 12.95 kGs 降低到了 12.66 kGs，最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 从 39.56 MGOe 降低到了 37.1 MGOe。磁体的性能方面还是收到了很大的影响，其原因是因为 CaF_2 粉体占比提高导致 Ca 元素的团聚现象加重，另外在添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，对于磁体的剩磁和最大磁能积的提

高具体原因还有待研究。

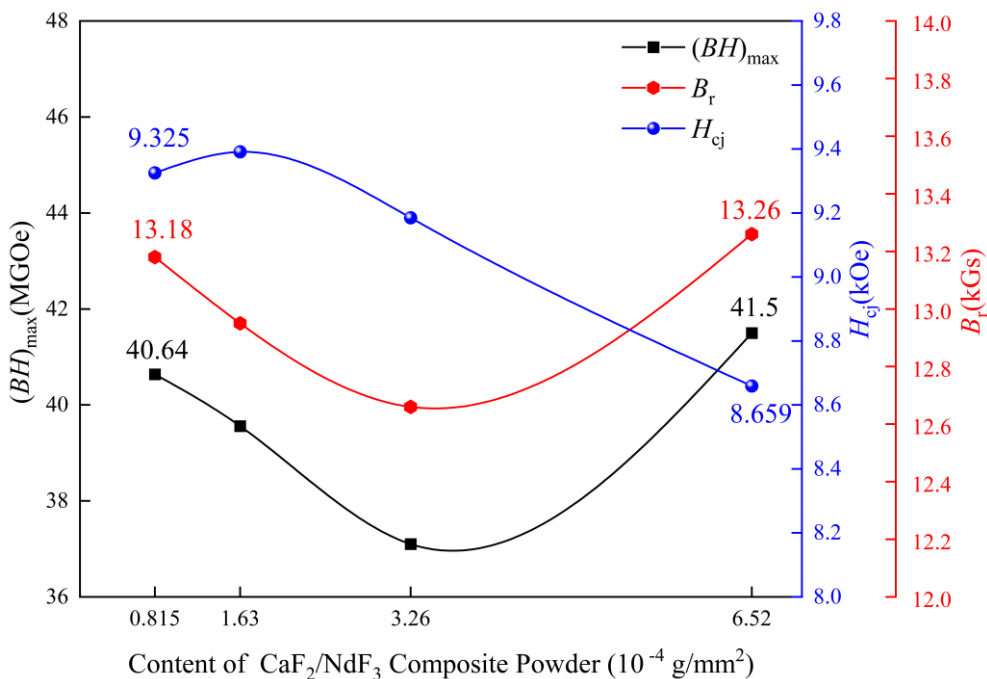


图 3-8 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 比例为 1:3 时不同含量夹层磁体的磁性能曲线

Fig.3-8 Magnetic hysteresis curves of interlayer magnets with varying content levels at a $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ ratio of 1:3

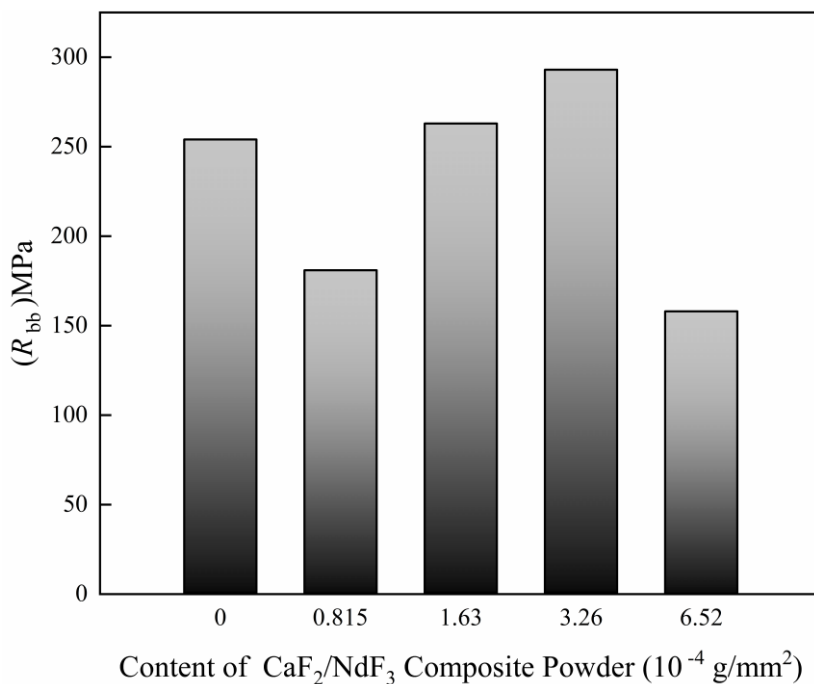


图 3-9 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 时不同含量夹层磁体的抗弯强度

Fig.3-9 Bending strength of interlayer magnets with different addition levels of $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder at a Ratio of 1:3

图 3-9 为 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 时不同添加含量的磁体抗弯强度，添

加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 时, 对于磁体的抗弯强度的影响依旧有, 在添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 磁体的抗弯强度就下降到 181 MPa, 说明 CaF_2 粉体占比提高对于磁体抗弯强度影响更大, 随着添加含量的增加, 当夹层含量达到 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 夹层抗弯强度略微提高, 在添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 抗弯强度最高达到了 293 MPa, 但是添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 抗弯强度大幅下降, 说明该比例下适量添加有利于提高磁体的抗弯强度, 但是当含量超过临界值时, 反而会更加严重影响磁体的抗弯强度。

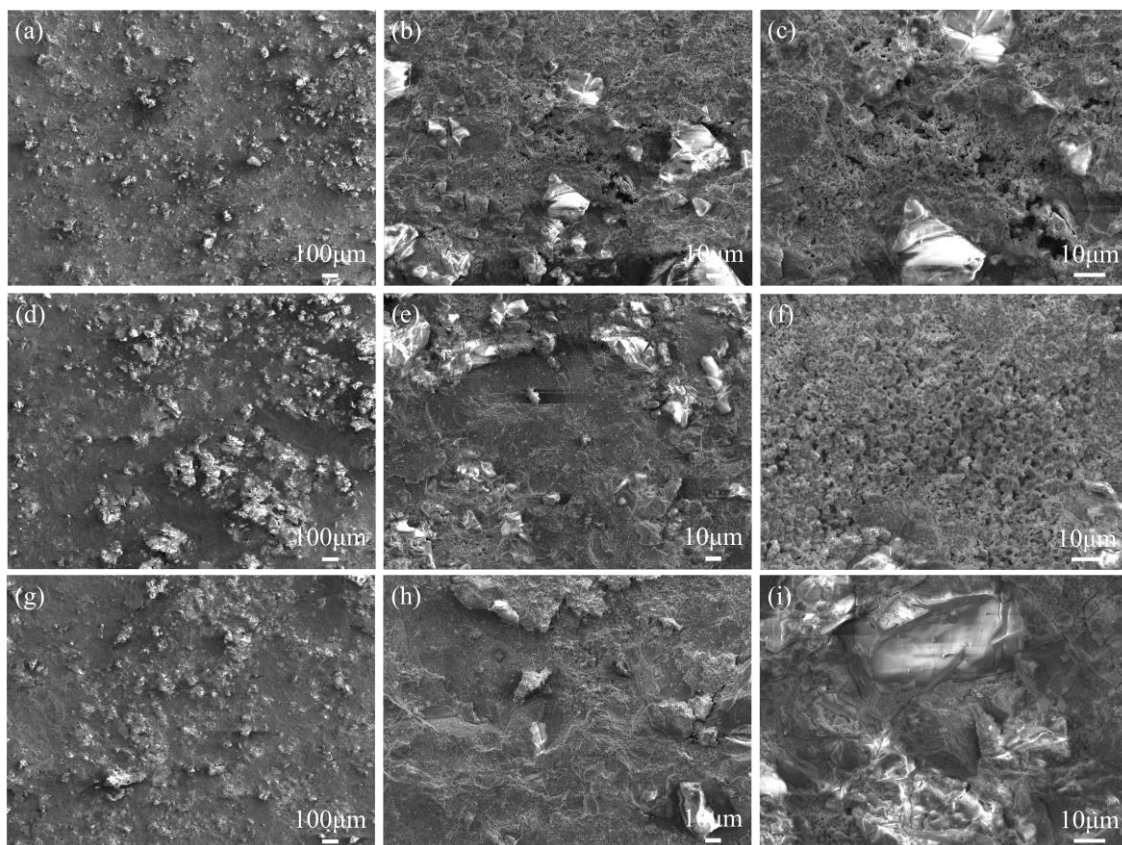


图 3-10 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 时不同含量的磁体夹层断裂面 SEM 图

(a、b、c) $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (d、e、f) $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (g、h、i) $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$

Fig.3-10 SEM images of fracture surfaces in magnetic interlayers with varying content levels at a $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder ratio of 1:3

(a、b、c) $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (d、e、f) $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (g、h、i) $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$

在制备 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 的抗弯强度测试样品中, 添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 、 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 以及 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 的三个样品夹层处发生了断裂, 本实验同样对断裂区域的夹层表面进行了 SEM 和 EDS 测试以及 XRD 测试, 探究夹层面的微观组织, 图 3-10 为添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 、 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 以及 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 的三个样品夹层断裂面的 SEM 图。从图 3-10(a)中可以看出, 夹层区域同样呈现出灰色, 但是其间的亮色物块数量相较于 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合

粉体比例为 1:5、含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 的样品更加密集, 另外灰色层间还是会在存在孔隙, 但是孔隙的数量明显减少, 在 Ca 元素团聚区域处夹层分体结合的很好, 没有孔隙的存在, 在团聚区域间会存在较为明显的孔隙, 另外通过图 3-10 可以看出, 无 Ca 元素团聚区域还是会存在密集的孔隙, 但是整体的孔隙数量减少, 比例为 1:3 组的抗弯强度相较于比例为 1:5 组抗弯强度高原因应该也是因为 Ca 元素团聚区域增加粉体间结合紧密。随着添加含量的增加, 孔隙基本消失, 整个层面更加紧密, 在添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 层间还会存在一些孔隙, 添加含量达到 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 基本已没有孔隙的存在。

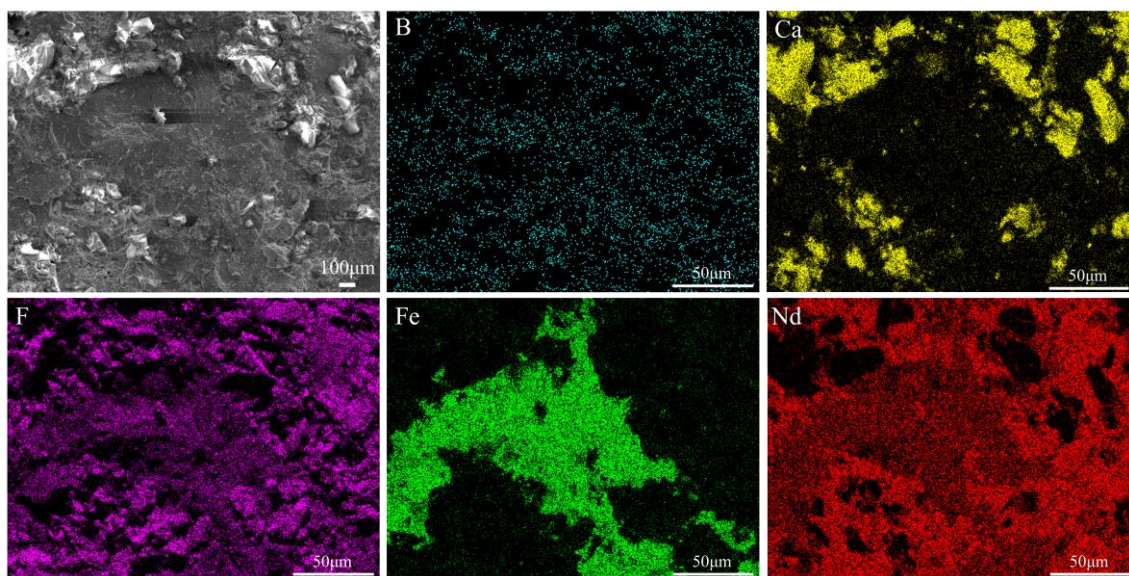


图 3-11 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 磁体夹层断裂面 EDS 图
Fig.3-11 EDS analysis of fracture surfaces in magnetic interlayers with $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder at a ratio of 1:3

图 3-11 为添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3, 添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 的夹层断裂面 EDS 图, 由上图可看到灰色层间 Nd 元素均匀分布其中, 但是在 Ca 元素团聚区域则不显, Fe 元素分布在中间夹层较薄弱的区域, Ca 元素主要呈团聚状混乱的分布在各个区域, 明显的可以看到团聚区域增大, F 元素在夹层团聚区域明显增厚。

图 3-12 为 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 夹层断裂样品的 XRD 图, 从图中可以清楚的看到存在较为明显的 CaF_2 和 NdF_3 峰, 并且随着 CaF_2 和 NdF_3 粉体含量的增加, 特征峰显著增强, 尤其是 220 峰。

另外在 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 时可以较为明显的看到 $\text{Nd}_{(1-x)}\text{Ca}_x(\text{F},\text{O})_\delta$ 峰的存在, 说明 CaF_2 粉体占比的增高会利于新相的生成, 通过表 3-2 得知, 添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 的磁体电阻率要高于 1:5 的磁体, 说明新相的产生对于电阻率的提高也有一些作用。

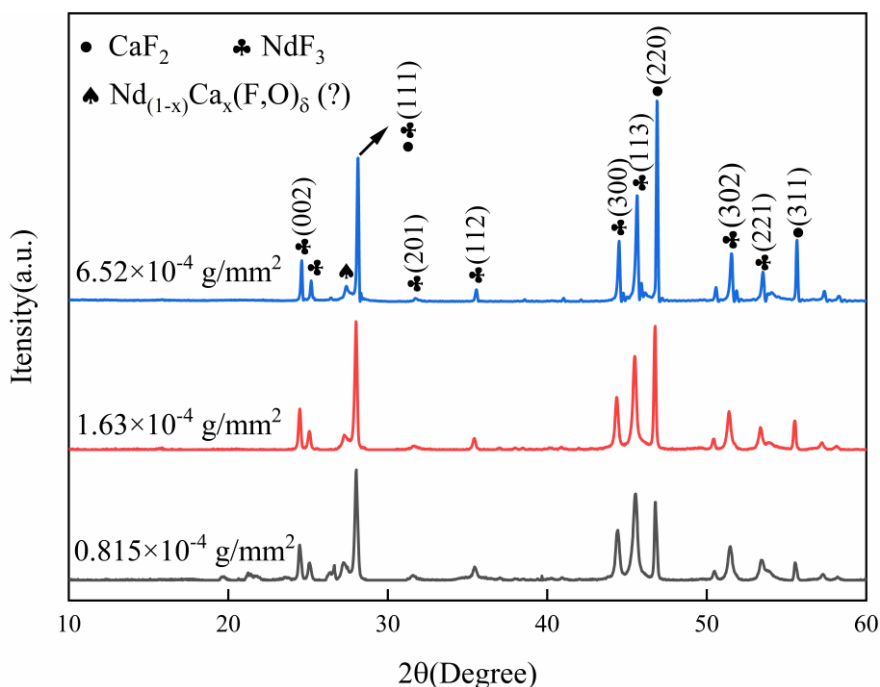


图 3-12 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 时不同含量的夹层断裂样品 XRD 图谱
 Fig.3-12 XRD patterns of fractured interlayer samples with varying content levels at a $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder ratio of 1:3

3.3.3 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合夹层(1:1 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响

表 3-3 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 时不同含量磁体的夹层厚度和电阻率
 Table 3-3 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with varying content levels at a $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder ratio of 1:1

复合粉体含量(10^{-4} g/mm ²)	0.815 (a)	1.63 (b)	3.26 (c)	6.52 (d)
夹层厚度范围(μm)	11.96-31.69	16.29-34.58	38.21-70.99	31.79-51.23
夹层平均厚度(μm)	20.03	27.98	52.93	39.38
电阻率($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	3.86	144	278	402

表3-3列出了 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为1:1时不同含量的夹层钕铁硼磁体的夹层厚度和电阻率，从表中可以看出，随着添加含量的增加，添加含量为 3.26×10^{-4} g/mm²时磁体的夹层厚度达到最高为52.93 μm ，添加含量为 6.52×10^{-4} g/mm²时磁体的夹层厚度只有39.38 μm ，但是其电阻率还是低于含量为 6.52×10^{-4} g/mm²的磁体，另外，该比例下磁体夹层的平均厚度要低于复合粉体比例为1:5和1:3磁体的平均夹层厚度，但是磁体的电阻率在添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为1:1含量为 6.52×10^{-4} g/mm²时达到了最高，为402 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ，比添加复合粉体比例为1:5和1:3时所能达到的电阻率都要高，所以复合粉体的含量以及比例是电阻率的提高的关键元素，夹层厚度的贡献居次要地位。

另外值得注意的是夹层厚度异常过高的原因，是由于夹层水平方向的不均匀分布，当一侧厚度增加时必然伴随另一侧厚度的缩减，这种“此消彼长”效应导致平均厚度出现波动。在制备过程中，虽然添加了丙酮并按压以保证复合粉体的水平致密，但是在热变形过程中钕铁硼磁体升温变形也会对其存在一定的影响。

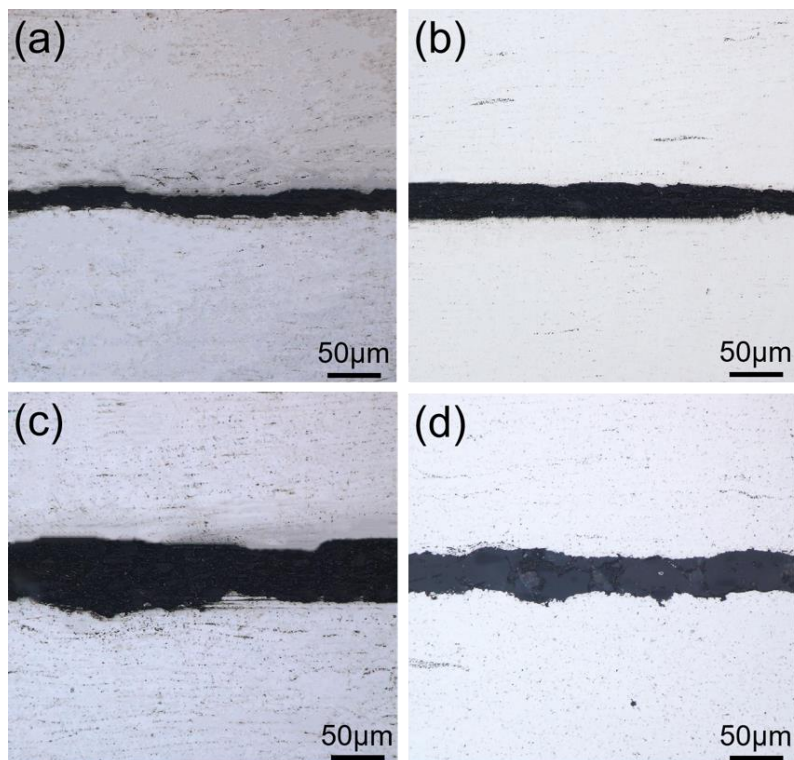


图 3-13 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 时不同含量的磁体夹层面 Olympus 图

(a) $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (b) $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (c) $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (d) $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$

Fig.3-13 Olympus images of interlayer magnets with varying content levels at a $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder ratio of 1:1

(a) $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (b) $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (c) $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (d) $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$

图 3-13 是 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 时不同含量热变形夹层磁体的平行于压力方向的 Olympus 图。从图 3-13 可以看出，相较于添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 和 1:3 的磁体夹层来说，添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 的夹层区域结合的更好更加致密，夹层与磁体主相间结合的十分紧密，在水平方向要更加均匀，另外该比例下不同含量的磁体层间凸起较少，虽然还是会存在一些，但是整体来说夹层边缘要平整一点。

图 3-14 为添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 比例为 1:1 不同含量热变形钕铁硼磁体的磁性能图。根据图中可以看出，随着添加含量的增加， NdF_3 粉体占比的降低，磁体的矫顽力 H_{cj} 变化呈现不规律性，由于混粉的不均匀性，导致粉体与主相间的结合并不规律，磁体的矫顽力 H_{cj} 在范围内波动，在添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体的矫顽力 H_{cj} 降低到了 8.758 kOe，在添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，矫顽力又升高到了 9.575

kOe, 在添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 磁体的矫顽力 H_{cj} 降低到了 8.74 kOe。

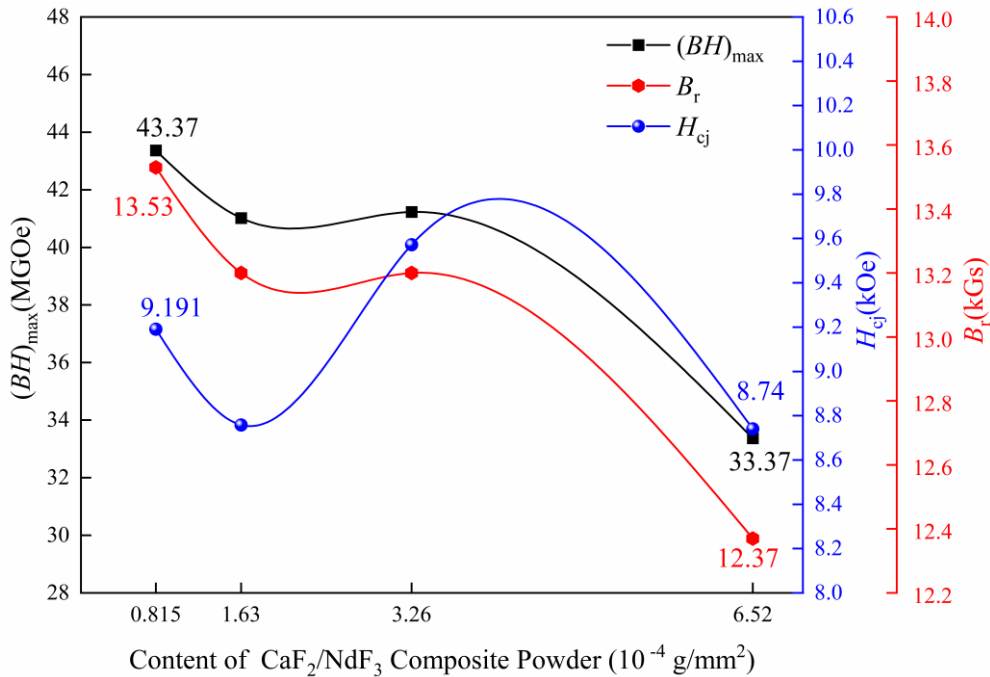


图 3-14 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 比例为 1:1 时不同含量夹层磁体的磁性能曲线

Fig.3-14 Magnetic hysteresis curves of interlayer magnets with varying content levels at a $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ ratio of 1:1

磁体的剩磁 B_r 以及最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 仍然受到了很大的影响, 随着添加含量的增加, Ca 元素团聚加重, 磁体的织构受到影响加重, 磁体性能整体呈现下降的趋势, 磁体的剩磁 B_r 在添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时为 13.53 kGs, 随着含量的增加, 添加含量达到 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 以及 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时基本没有变化, 均为 13.2 kGs, 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 也呈现同样的趋势, 在添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 最高为 43.37 MGOe, 而后在相同含量下同样保持无变化为 41.1 MGOe 左右。在添加含量达到 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 磁体的剩磁和最大磁能积都大幅下降, 剩磁 B_r 降低到了 12.37 kGs, 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 降低到了 33.37 MGOe。

图 3-15 为添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 不同添加含量的磁体抗弯强度, 该比例下磁体的抗弯强度也只是略微下降, 添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 磁体的抗弯强度略微下降到最低为 212 MPa, 个别添加含量下磁体的抗弯强度反而略有提高, 例如添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体的抗弯强度略微提高, 添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体的抗弯强度大幅提高, 磁体的抗弯强度提高到 334 MPa, 结合表 3-3 可以发现添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 时夹层区域的平均厚度要低于添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例 1:5 组和 1:3 组, 添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体的平均夹层厚度只有 39.38 μm , 说明该含量下磁体夹层区域与磁体的结合较为优异。

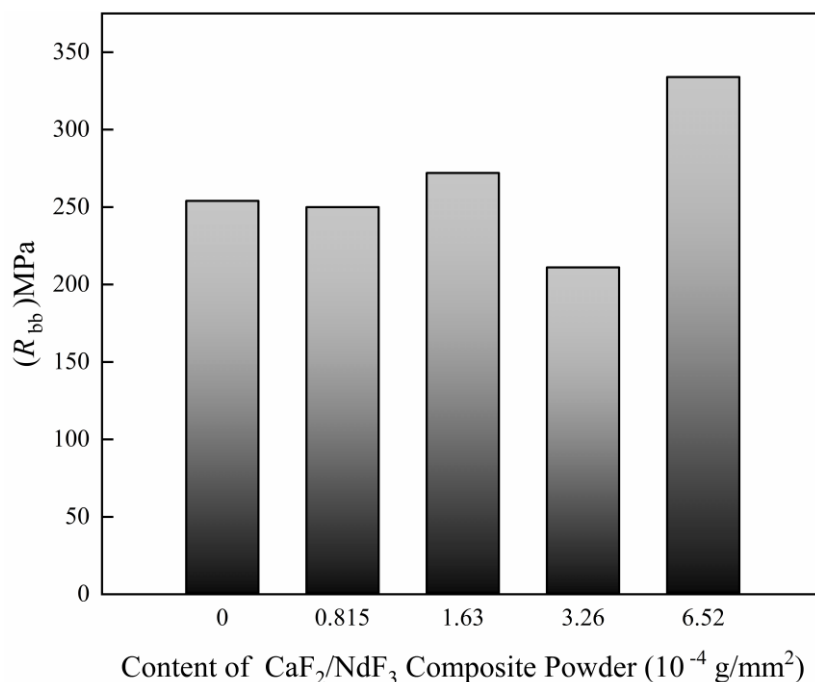


图 3-15 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 时不同含量夹层磁体的抗弯强度

Fig.3-15 Bending strength of interlayer magnets with different addition levels of $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder at a Ratio of 1:1

在制备 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 的抗弯强度测试样品中, 添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 、 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 以及 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 的三个样品夹层处发生了断裂, 同样对断裂区域的夹层表面进行了 SEM 和 EDS 测试以及 XRD 测试, 探究夹层面的微观组织。

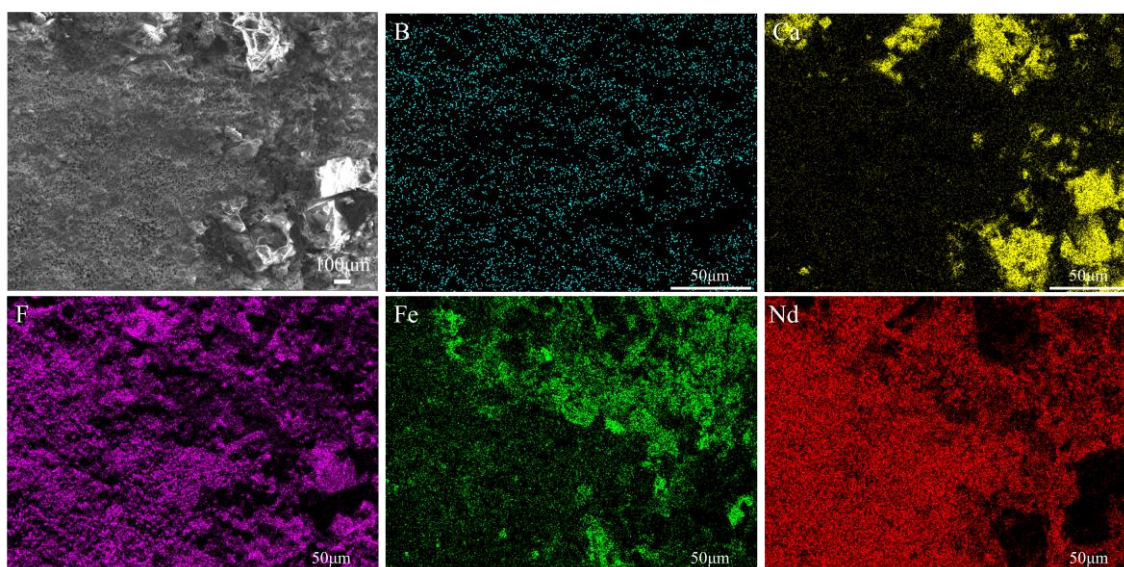


图 3-16 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 磁体夹层断裂面 EDS 图

Fig.3-16 EDS analysis of fracture surfaces in magnetic interlayers with $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder at a ratio of 1:3

图 3-16 为添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1, 添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 的夹层断裂面 EDS 图, 由图中可看到 Ca 元素呈团聚状分布, Nd 元素则均匀分布在除 Ca 元素团聚区域外, Fe 元素则着重分布在右上角粉体聚集区域, F 元素依旧分布在整个粉体间, 在夹层团聚区域明显增厚。

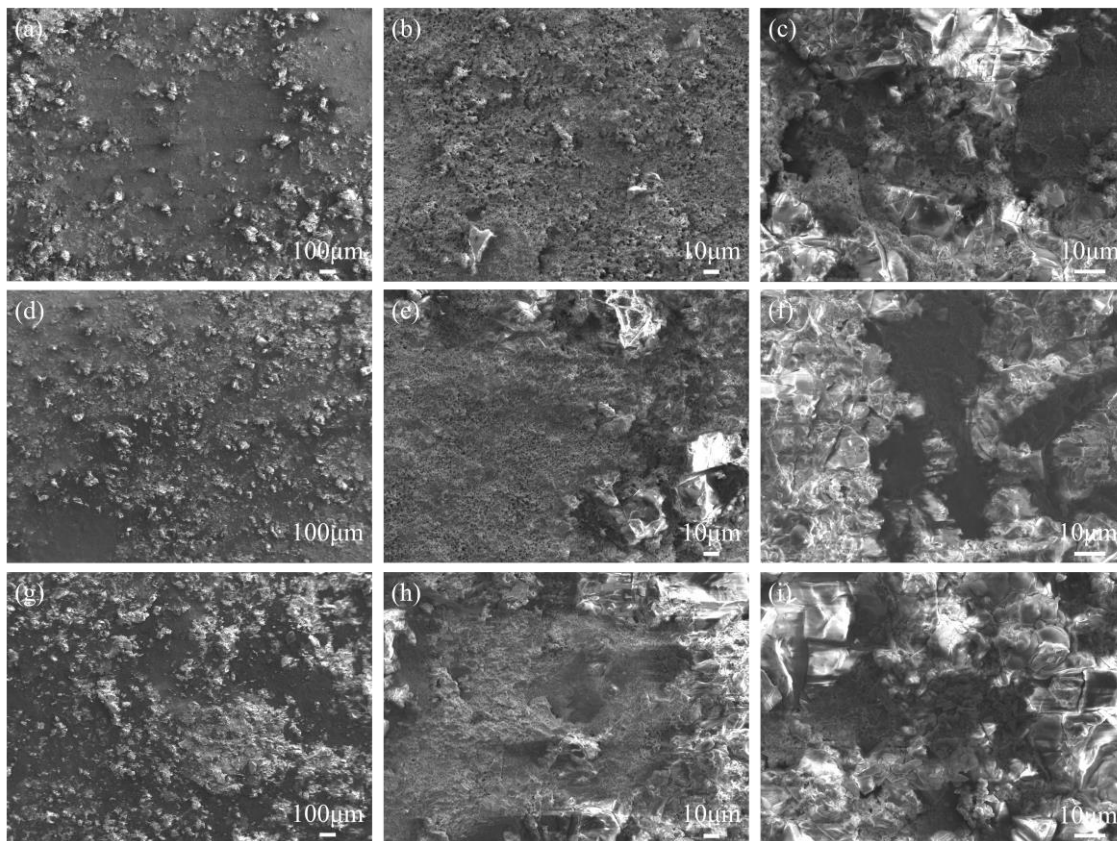


图 3-17 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 时不同含量的磁体夹层断裂面 SEM 图

(a、b、c) $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (d、e、f) $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (g、h、i) $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$

Fig.3-17 SEM images of fracture surfaces in magnetic interlayers with varying content levels at a $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder ratio of 1:3

(a、b、c) $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (d、e、f) $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (g、h、i) $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$

图 3-17 为 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 时不同含量的夹层断裂面 SEM 图, 从图 3-17(a)中可以看出, 夹层区域同样呈现出灰色, 其间分布的亮色物块也就是 Ca 元素团聚区域相较于添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 以及 1:3 相同含量的样品来说数量更多更加密集, 随着添加含量的增加, 亮色物块的含量增多直径增大, 显现出更加的凹凸不平, 另外根据区域放大图如图 3-17(b)可以发现灰色层间还是存在着一点孔隙, 但是孔隙更加细小且密集, 含量增加后如图 3-17(e)夹层间的孔隙孔径变窄数量减少, 在添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时如图 3-17(h)孔隙基本完全消失。

图 3-18 为 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 夹层断裂样品的 XRD 图, 从图中可

以看到添加 CaF₂/NdF₃ 复合粉体比例为 1:1 时, 随着添加含量的增加, 磁体的特征峰明显增高, 尤其是 CaF₂ 峰和 NdF₃ 峰明显增高, 另外 Nd_{1-x}Ca_x(F,O)_δ 峰也清楚的存在, 但是新相峰的高度并没有随着添加含量的增加而变化, 在添加含量达到 1.63×10⁻⁴ g/mm² 时明显凸起, 但是含量达到 6.52×10⁻⁴ g/mm² 时, 新相特征峰略显下降, 说明复合粉体含量达到一定程度后再增加并不能直接有效的提高新相的生成。

另外 CaF₂/NdF₃ 复合粉体比例为 1:1 时粉体特征峰较于添加 CaF₂/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 组和 1:3 组, 220 峰也就是 CaF₂ 峰更高, 002 峰也就是 NdF₃ 峰则会较低, 比例不同所导致峰高度的改变。

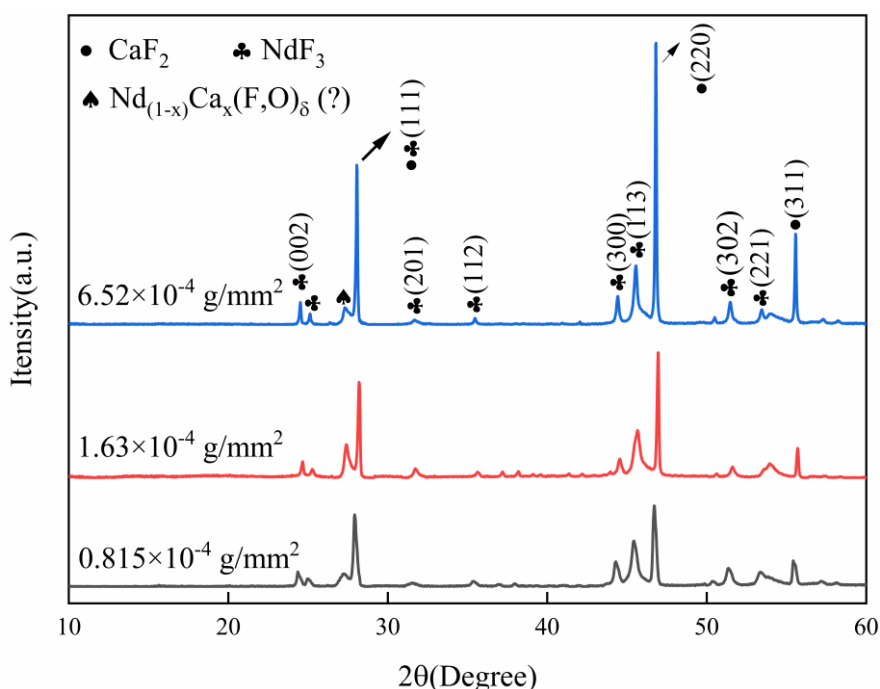


图 3-18 CaF₂/NdF₃ 复合粉体比例为 1:1 时不同含量的夹层断裂样品 XRD 图谱
Fig.3-18 XRD patterns of fractured interlayer samples with varying content levels at a CaF₂/NdF₃ composite powder ratio of 1:1

3.3.4 CaF₂/NdF₃ 复合夹层(3:1 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响

表 3-4 CaF₂/NdF₃ 复合粉体比例为 1:1 时不同含量磁体的夹层厚度和电阻率
Table 3-4 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with varying content levels at a CaF₂/NdF₃ composite powder ratio of 1:1

复合粉体含量(10 ⁻⁴ g/mm ²)	0.815 (a)	1.63 (b)	3.26 (c)	6.52 (d)
夹层厚度范围(μm)	27.78-74.10	47.22-79.94	81.17-123.4	109.57-163.
夹层平均厚度(μm)	45.78	65.31	103.03	130.62
电阻率(mΩ·cm)	24.2	167.3	312.2	564.72

表 3-4 列出了 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 时不同含量的夹层钕铁硼磁体的夹层厚度和电阻率，从表 3-4 中可以看出，添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时夹层的厚度就达到了 $45.78 \mu\text{m}$ ，相较于添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5、1:3 以及 1:1 的夹层平均厚度增加了 $20 \mu\text{m}$ 左右，同样添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体的夹层厚度提高到了 $130.62 \mu\text{m}$ ， NdF_3 粉体占比下降以及 CaF_2 粉体占比的提高，导致磁体夹层间更多 Ca 元素团聚突出，磁体夹层区域厚度增大。

另外添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 时磁体的电阻率达到了最高，为 $564.72 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ，比添加复合粉体比例为 1:5、1:3 以及 1:1 时所能达到的电阻率都要高，夹层的厚度的提高以及 CaF_2 粉体占比的增加都是电阻率提高的原因。

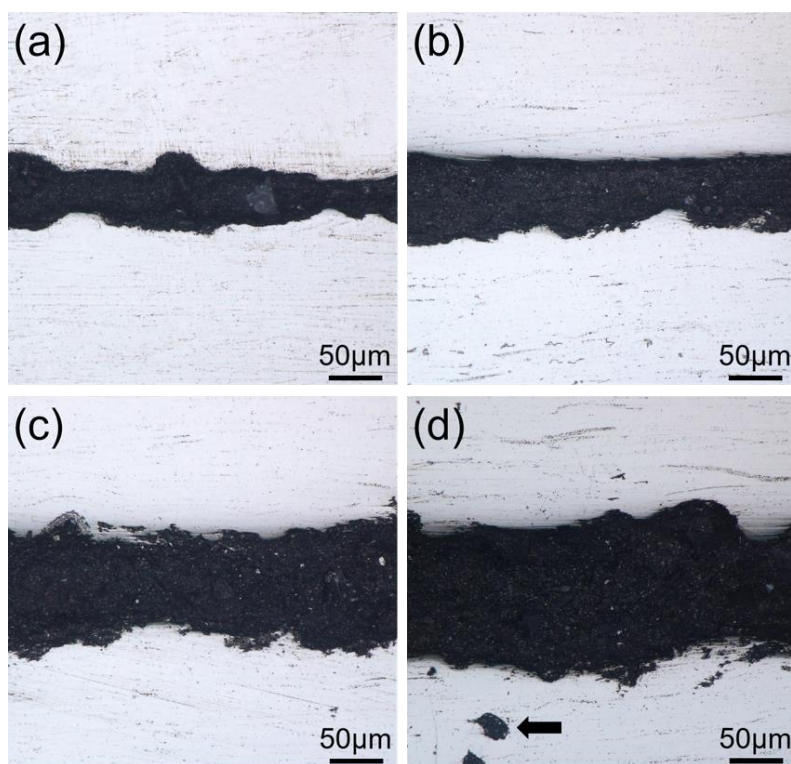


图 3-19 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 时不同含量的磁体夹层面 Olympus 图

(a) $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (b) $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (c) $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (d) $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$

Fig.3-19 Olympus images of interlayer magnets with varying content levels at a $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder ratio of 3:1

(a) $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (b) $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (c) $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (d) $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$

图 3-19 是 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 时不同含量热变形夹层磁体的平行于压力方向的 Olympus 图。从图 3-19 可以看出，相较于添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5、1:3 以及 1:1 的磁体夹层图来说，添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 时磁体的夹层区域厚度更厚，而且更加的不规则，Ca 元素含量过高导致磁体夹层厚度异常凸起，在层间可以明显的看到许多白色的小点，另外还可以看到明显的粉

体逸散到主相区域间。

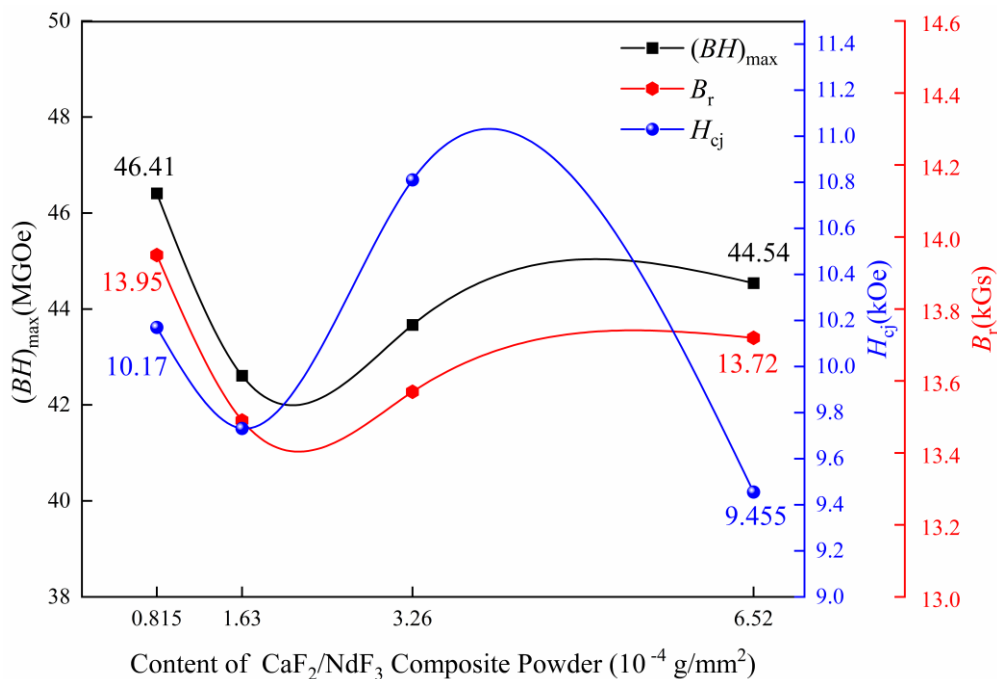


图 3-20 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 比例为 3:1 时不同含量夹层磁体的磁性能曲线

Fig.3-20 Magnetic hysteresis curves of interlayer magnets with varying content levels at a $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ ratio of 3:1

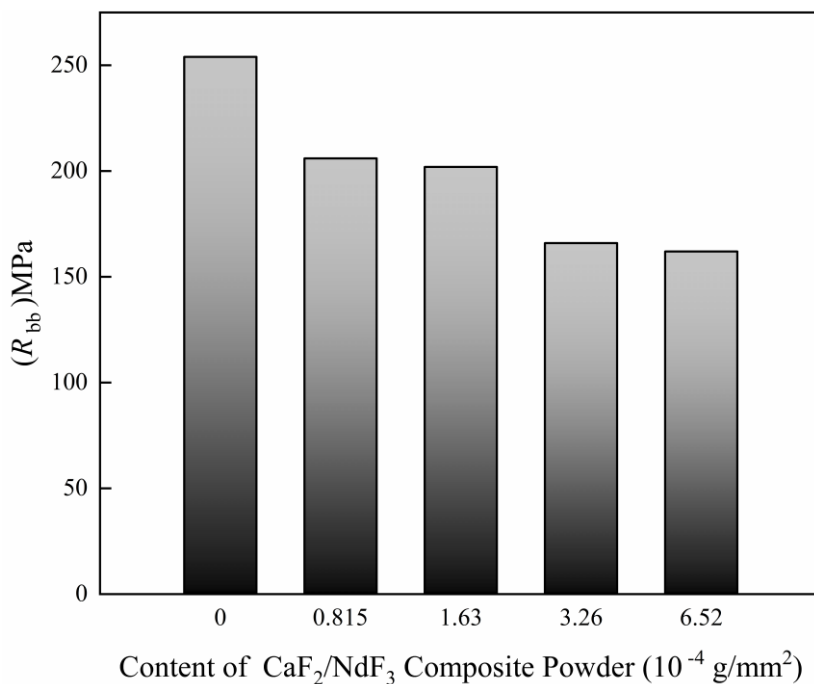


图 3-21 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 时不同含量夹层磁体的抗弯强度

Fig.3-21 Bending strength of interlayer magnets with different addition levels of $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder at a Ratio of 3:1

图 3-20 为 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 比例为 3:1 不同含量的热变形钕铁硼磁体的磁性能图，

结合上节发现添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 比例为 1:3 以及 1:1 时, 磁体的矫顽力随着添加含量的增加都呈现出不规律性, 当 CaF_2 粉体占比提高到 1:3 时, 会因为混合粉体的不均匀反应以及织构破坏导致矫顽力不稳定, 比例为 3:1 时, 磁体的矫顽力同样呈现上下波动, 在添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 磁体的矫顽力 H_{cj} 降低到了 9.731 kOe, 在添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 矫顽力又升高到了 10.81 kOe, 在添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 磁体的矫顽力 H_{cj} 大幅降低到了 9.455 kOe。

而磁体的剩磁 B_r 以及最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 方面并没有受到很大影响, 随着添加含量的增加下降后又略微提高, 剩磁 B_r 在添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时下降到了最低, 为 13.49 kGs, 后随着含量的增加提高, 提高到了 13.72 kGs。最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 在添加含量达到 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时降到了最低为 42.61 MGOe, 随后也略微提高, 提高到了 44.54 MGOe。在添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 比例为 3:1 磁体的磁性能最好, 而且电阻率也最高。

图 3-21 为 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 不同添加含量的抗弯强度, 通过结合图 3-19, 由图中看出添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 时, 夹层区域结合情况并不良好, Ca 元素的团聚以及层间凸起, 所以添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 时磁体的抗弯强度在大幅下降, 随着添加含量的增加, 磁体的抗弯强度呈现下降趋势, 在添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 磁体的抗弯强度下降到最低为 162 MPa。

3.3.5 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合夹层不同热变形温度对钕铁硼磁体的影响

热变形实验制备磁体在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行, 为了探究热变形温度对于磁体电阻率和磁性能的影响, 本实验选择在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下重新制备相同比例含量的夹层磁体, 比例和含量选择了 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 进行探究。

表 3-5 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体不同热变形温度磁体的夹层厚度和电阻率

Table 3-5 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder at different hot deformation temperatures

热变形温度($^\circ\text{C}$)	750 (a)	800 (b)	850 (c)
夹层厚度范围(μm)	80.25-102.47	46.60-110.49	38.21-70.99
夹层平均厚度(μm)	90.68	82.41	52.93
电阻率($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)	8.525	7.96	278

表 3-5 列出了 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时不同热变形温度的夹层钕铁硼磁体的夹层厚度和电阻率。可以看到随着热变形温度的增加, 磁体间夹层平均厚度明显下降, 又 $90.68 \mu\text{m}$ 下降到了 $52.93 \mu\text{m}$, 促进了磁体间夹层的结合, 另外随着夹层致密化, 磁体的电阻率也大幅提高, 由 8.525

$\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 升高到了 $278 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

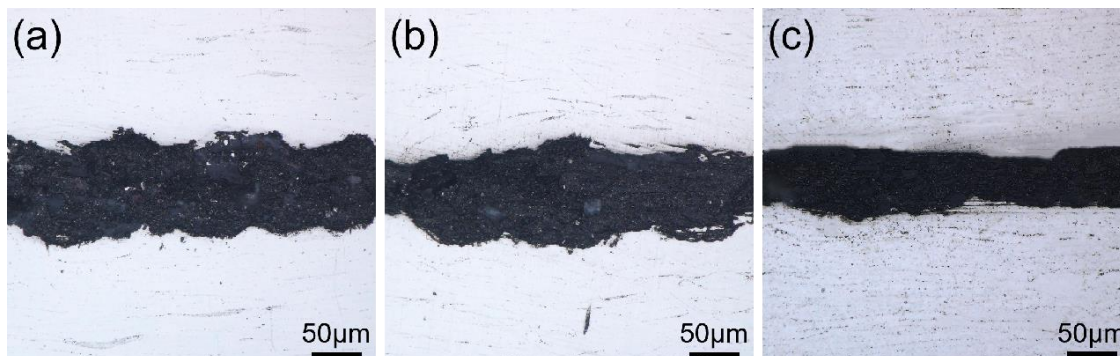


图 3-22 不同热变形温度制备的夹层($\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$)磁体 Olympus 图

(a) $750 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $800 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $850 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig.3-22 Olympus images of interlayer ($\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$) magnets prepared at different hot deformation temperatures

(a) $750 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $800 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $850 \text{ }^\circ\text{C}$

图 3-22 是 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 含量为 $3.26\times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时不同热变形温度夹层磁体的平行于压力方向的 Olympus 图。从图 3-22 可以看出，随着变形温度的增加，从 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ，磁体夹层的厚度在降低，夹层边缘更加的平整，说明随着温度的升高磁体变形的更加充分，夹层区域的粉体与钕铁硼主相结合的更加致密。

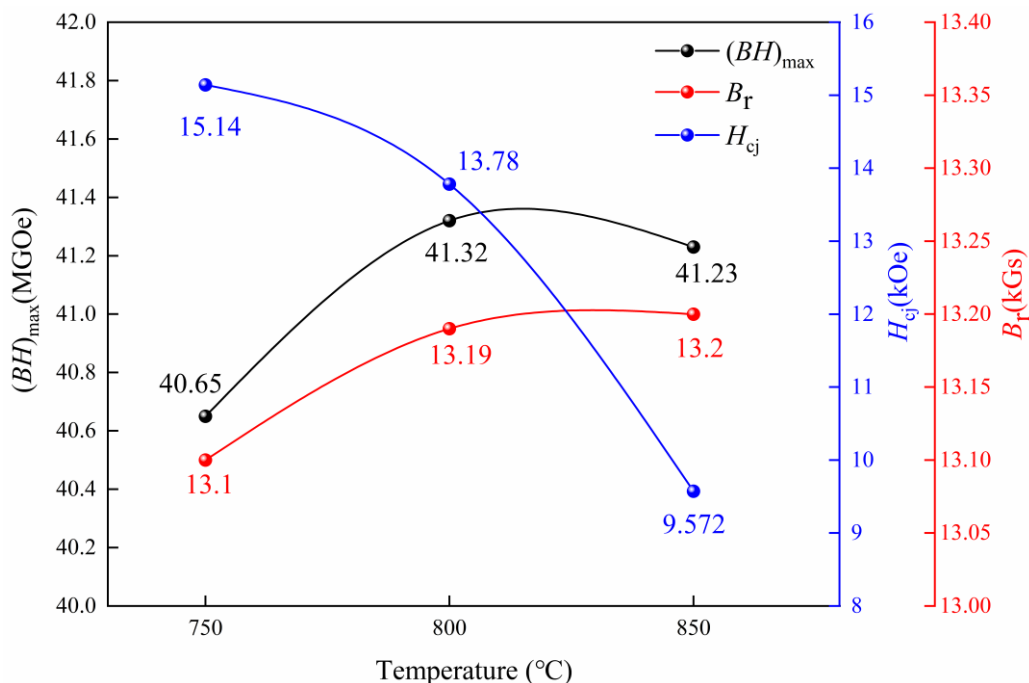


图 3-23 不同热变形温度夹层($\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$)磁体的磁性能曲线

Fig.3-23 Magnetic property curves of interlayer ($\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$) magnets at different hot deformation temperatures

图 3-23 为添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 添加含量为 $3.26\times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时

不同热变形温度钕铁硼磁体的磁性能图。由图中可以看出,随着热变形温度的升高,磁体的夹层厚度降低,非磁性隔离层对于晶界间的耦合的阻碍作用下降,磁体的矫顽力 H_{cj} 呈现下降的趋势,迅速下降到了 9.572 kOe,而磁体的剩磁 B_r 以及最大磁能积 $(BH)_{max}$ 随着热变形温度的升高整体呈现上升的趋势,非磁性隔离层对于矫顽力提高作用降低,磁体的剩磁就会升高,另外热变形温度升高更利于磁体的结合,磁体的织构会更好,磁体的磁能积就会提高。

3.3.6 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合夹层不同比例对钕铁硼磁体的影响

为了更加深入的探究 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 混合粉体夹层对于磁体的影响,所以本节实验探究了在复合粉体含量相同的情况下不同比例对于夹层热变形钕铁硼磁体的影响。本实验选择了 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时去探究不同比例对于钕铁硼磁体的磁性能和电阻率的影响,选择 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 的原因是由于通过前四组实验对比,发现在添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时,磁体的磁性能的较为优异,同时电阻率也有较大的提高,所以选择在该添加含量下继续探究。

表 3-6 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体不同比例磁体的夹层厚度及电阻率

Table 3-6 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder at different ratios

$\text{CaF}_2:\text{NdF}_3$	1:5 (a)	1:3 (b)	1:1(c)	3:1(d)
夹层厚度范围(μm)	31-61.76	25.93-51.85	28.5-37.12	38.58-69.44
夹层平均厚度(μm)	37.6	35	33.71	45.80
电阻率($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)	51.6	117	144	167.3

表 3-6 给出了 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体不同比例磁体夹层的厚度范围以及平均厚度,可以从表中了解到添加相同含量混合粉体的情况下,夹层的平均厚度在 $48 \mu\text{m}$ 左右,不同比例的夹层宽度基本相似,相差较小,但是磁体的电阻率还是有较大的差别,说明在探究不同比例的混合粉体对于磁体的电阻率的影响中,磁体夹层的宽度对于磁体的电阻率的影响占比较小,更主要的影响是相同含量下 CaF_2 粉体和 NdF_3 粉体的比例。另外根据表 3-6 得知,添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 粉体的比例为 1:5 时电阻率最低,添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 粉体的比例为 3:1 电阻率最高,其中 CaF_2 粉体的占比由低到高为 1:5、1:3、1:1、3:1,磁体的电阻率随着 CaF_2 粉体占比的提高而提高,所以添加的 CaF_2 粉体对提高电阻率起到了更大的作用,而 NdF_3 粉体对于磁体提高电阻的作用并不明显,其中 Nd 元素更多的与富 Nd 相相互作用促进了磁体与夹层的结合。

图 3-24 为 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时不同比例的磁体夹层

Olympus 图，从图中可以看出，在添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 的情况下，夹层已经具备了一定宽度，在 $40 \mu\text{m}$ 左右，另外添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 时，夹层边缘最为平整，该比例下结合情况较优异，添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5、1:3、3:1 的磁体夹层区域边缘都存在部分的凸起，添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 时最为明显。

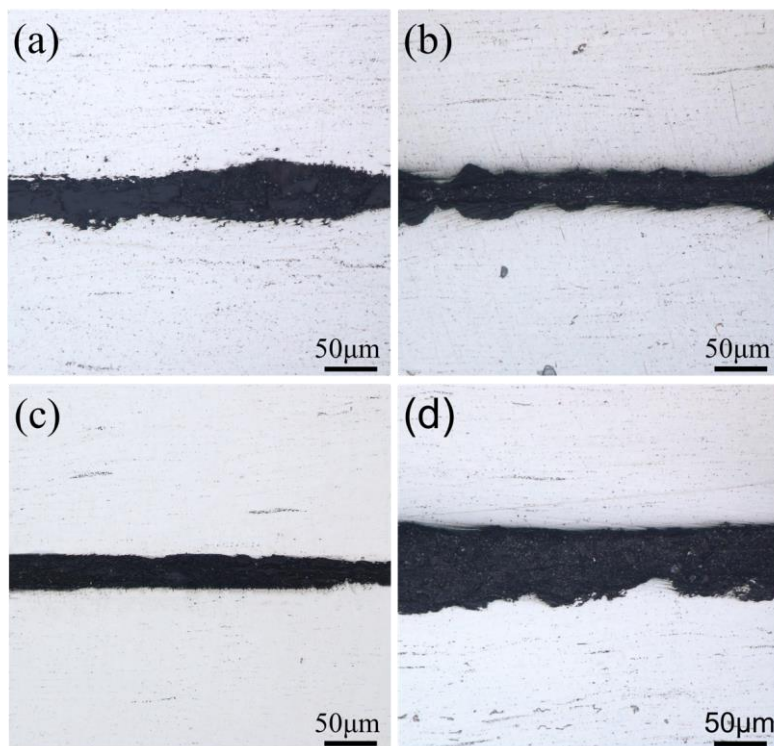


图 3-24 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时不同比例的磁体夹层面 Olympus 图
(a)1:5; (b)1:3; (c)1:1; (d)3:1

Fig.3-24 Olympus images of magnetic interlayer surfaces with $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ composite powder at different ratios
(a)1:5; (b)1:3; (c)1:1; (d)3:1

图 3-25 为不同比例的 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体制备的夹层钕铁硼磁体的磁性能曲线。由图中可以看出，不同比例下磁体的结合情况不同磁体的性能也并不相同，添加混合粉体比例为 1:5 时，所添加复合粉体中 NdF_3 粉体占比最高， NdF_3 粉体会与富钕相结合弥补夹层与磁体间的间隙，促进磁体的结合，结合情况最好，剩磁 B_r 以及最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 最高，剩磁 B_r 达到了 13.6 kGs ，最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 达到了 44.14 MGOe 。添加比例为 3:1 时，磁体的夹层厚度最厚，对于磁体间晶粒耦合作用阻碍最大，抑制了磁体间反磁化畴的扩展，所以矫顽力最高，比例为 3:1 时钕磁体的矫顽力 H_{cj} 最高的达到了 9.731 kOe 。

综合来说，添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 混合粉体含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 比例为 3:1 所制备出的夹层钕铁硼磁体最具备研究价值，磁体的电阻率提高最高，同时磁体的性能综

合也较为优异。

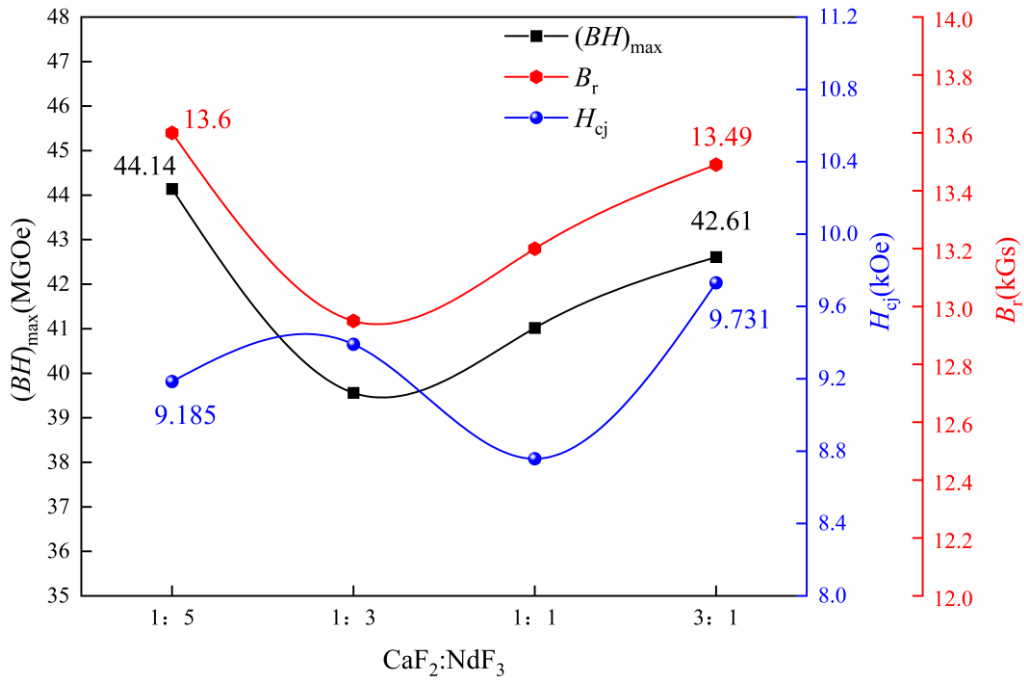


图 3-25 CaF₂/NdF₃ 混合粉体含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时不同比例的夹层磁体磁性能曲线
 Fig.3-25 Magnetic property curves of interlayer magnets with $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ CaF₂/NdF₃ mixed powder at different ratios

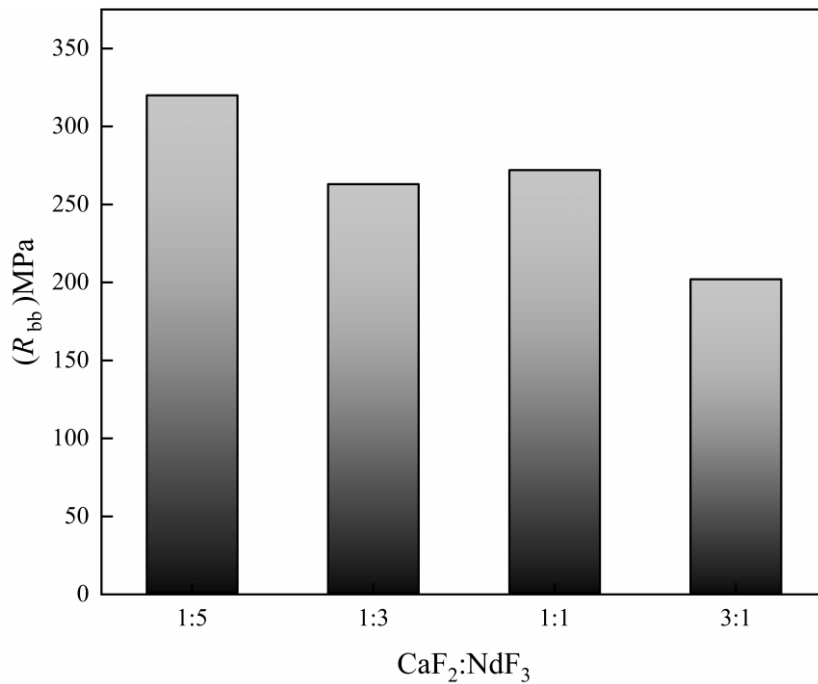


图 3-26 CaF₂/NdF₃ 复合粉体含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 不同比例的磁体抗弯强度
 Fig.3-26 Bending strength of magnetic materials with $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ CaF₂/NdF₃ composite powder at different ratios

图 3-26 为添加 CaF₂/NdF₃ 复合粉体添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时 1:5、1:3、

1:1、3:1 四种不同比例的抗弯强度, 该比例时在含量相同的情况下, 复合粉体中 CaF₂ 的含量在逐渐增加, 可以从图中看出, 随着复合粉体中 CaF₂ 的含量的增加, Ca 元素团聚加重, 磁体的抗弯强度在降低, 当添加 CaF₂/NdF₃ 复合粉体比例为 3:1 时, 磁体的抗弯强度降低到了 202 MPa, 说明 CaF₂ 的含量的增加不利于结合同时也会导致抗弯强度下降, 结果表明, 为了能够更好的促进结合提高磁体的力学性能, 可以提高添加的复合粉体中 NdF₃ 粉体的含量。

添加 CaF₂/NdF₃ 混合粉体含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 比例为 3:1 时磁体的磁性能以及电阻率虽然优异, 但是该磁体的抗弯强度却较低, 所以在应用中可以根据自己的需求来选择适当的比例以及含量制备钕铁硼磁体。

3.4 本章小结

本实验采用热压热变形工艺制备了 CaF₂/NdF₃ 复合粉体夹层钕铁硼磁体, 研究不同含量和不同比例的 CaF₂/NdF₃ 复合粉体以及热变形温度对于夹层磁体磁性能、电阻率以及力学性能的影响, 通过微观结构分析了其作用机制。本研究为高电阻率钕铁硼磁体的设计与应用提供了理论依据。

(1) 通过探究不同含量以及不同比例的 CaF₂/NdF₃ 复合粉体对于夹层磁体电阻率的影响, 发现夹层的厚度越厚、含量越高、复合粉体中 CaF₂ 粉体占比越高, 磁体的电阻率越高, 在添加 CaF₂/NdF₃ 复合粉体比例为 3:1 添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时电阻率最高达到了 $564.72 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, 另外根据 XRD 图发现有 Nd_{1-x}Ca_x(F,O)_δ 相的生成, 也能协同起到提高电阻率的作用。

(2) 通过探究不同含量以及不同比例的 CaF₂/NdF₃ 复合粉体对于夹层磁体磁性能的影响, 发现添加含量越高, 对于磁体的性能影响越大, 磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 在添加 CaF₂/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 降低到了 30.28 MGOe。

(3) 通过探究不同热变形温度对于制备夹层磁体的影响, 发现热变形温度升高会导致磁体的矫顽力下降, 而剩磁 B_r 和最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 则相反, 在 850 °C 下剩磁 B_r 达到了 13.2 kGs, 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 达到了 41.23 MGOe, 另外热变形温度的升高会导致夹层厚度降低密度增大电阻率升高, 最高为 $278 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

(4) 探究不同含量以及不同比例的 CaF₂/NdF₃ 复合粉体对于夹层磁体力学性能的影响, 发现随着添加含量的增加以及 CaF₂ 粉体占比的提高会降低磁体的抗弯强度, 抗弯强度整体呈现略微下降趋势, 但是会存在个别磁体因为磁体间夹层断裂呈岛状, 导致应力集中, 添加 CaF₂/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 时, 添加含量达到 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, CaF₂/NdF₃ 复合夹层磁体抗弯强度最低为 138 MPa。

第 4 章 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合夹层钕铁硼磁体结构和性能研究

4.1 引言

为了继续探究复合夹层对于钕铁硼磁体的影响，本章实验选择更换复合粉体的成分来继续探究其对于钕铁硼磁体的影响，通过第三章实验得出 NdF_3 的存在有利于夹层磁体的结合，所以为了能够制备出成功的样品，本章实验依旧选择了 NdF_3 作为其中的一种粉体，另外一种粉体选择 SmF_3 进行实验，因为 SmF_3 做为一种无机金属化合物，具有相当高的电阻率，可做为一种高电阻率无机物进行使用，另外其内部分子的稳定性较强，常温常压下不溶于水，也不易与其它物质发生发应。

本章节旨在探究 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体含量、比例以及热变形温度对于磁体磁性能、电阻率以及力学性能的影响。

4.2 实验原料及方法

本章节实验所添加的 SmF_3 和 NdF_3 粉体纯度均为 99.99%，实验选择了与第三章相同含量以及相同比例的 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体去制备夹层钕铁硼磁体。

制备热压磁体首先需要称取 20 g 的钕铁硼快淬磁粉，将其装入热压模具中，将热压模具放入真空热压炉中，在温度为 500-600 °C 真空条件下进行热压实验，在大约 350 MPa 下热压一分钟得到各向同性热压磁体，然后将制备的热压磁体沿垂直于后续热变形压力方向水平切开获得两个小毛坯，将切开的毛坯表面用砂纸打磨光滑，然后将毛坯放入烧杯并以酒精作为介质进行超声，去除毛坯表面打磨残留的细微杂质，超声完将毛坯样品取出用吹风机快速吹干，下一步根据实验不同比例和不同含量称取所需的 SmF_3 和 NdF_3 克数并在研钵中进行充分混合，将粉体混合好后在其表面滴几滴丙酮使其润湿，利用药品勺将润湿后的粉体置于切开的毛坯表层，轻微按压使得粉体能够水平均匀的覆盖在毛坯层表面，然后将两个毛坯重新拼接在一起，最后将样品放于热变形模具中，在 800-900 °C 下，约 350 MPa 压力下下进行变形，变形时间为 80 s，制备出具有有一层水平致密绝缘层的热变形钕铁硼磁体。

使用电火花线切割机于中心处切割出 $\Phi 6 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的试样，使用 FT-300A1 导电材料电阻率测试仪和四探针电阻率测试仪对试样进行电阻率测试，后使用 PM-1 脉冲充磁机进行充磁，采用 NIM-6200C 永磁精密测试仪进行磁性能测试，获得

退磁曲线。重新制备样品使用电火花线切割机从热变形磁铁上切下矩形条测试抗弯强度, 长度为 19 mm, 宽度为 6 mm, 高度为 5 mm, 试样的抗弯强度在 MTS880-25T 万能试验机上采用三点弯曲试验进行测定。实验使用 Olympus Corporation 全自动金相显微分析系统对热变形钕铁硼夹层磁体样品进行微观形貌分析。

4.3 SmF₃/NdF₃ 复合夹层对钕铁硼电阻率、磁性能和力学性能的影响

4.3.1 SmF₃/NdF₃ 复合夹层(1:5 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响

表 4-1 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量磁体的夹层厚度和电阻率

Table 4-1 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with varying content levels at a SmF₃/NdF₃ composite powder ratio of 1:5

复合粉体含量(10^{-4} g/mm ²)	0.815 (a)	1.63 (b)	3.26 (c)	6.52 (d)
夹层厚度范围(μ m)	10.67-19.33	24.85-42.03	39.26-71.47	60.49-87.04
夹层平均厚度(μ m)	13.73	33.40	54.63	77.29
电阻率($m\Omega\cdot$ cm)	7.765	19.2	24.3	45

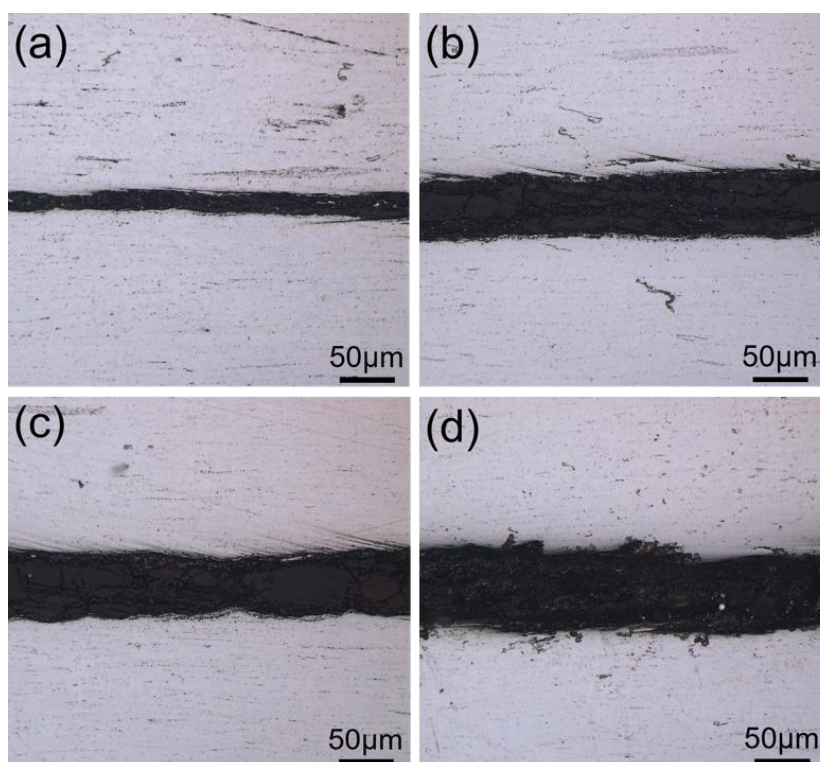


图 4-1 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量的夹层磁体 Olympus 图
 (a) 0.815×10^{-4} g/mm²; (b) 1.63×10^{-4} g/mm²; (c) 3.26×10^{-4} g/mm²; (d) 6.52×10^{-4} g/mm²
 Fig.4-1 Olympus images of interlayer magnets with varying content levels at a SmF₃/NdF₃ composite powder ratio of 1:5

(a) 0.815×10^{-4} g/mm²; (b) 1.63×10^{-4} g/mm²; (c) 3.26×10^{-4} g/mm²; (d) 6.52×10^{-4} g/mm²

表 4-1 为 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量的钕铁硼磁体的夹层厚度和电阻率, 从表中可以了解到添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体夹层的平均厚度为 $13.73 \mu\text{m}$, 添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体夹层的平均厚度达到了 $77.29 \mu\text{m}$, 添加含量的增加依旧大幅提高了磁体的夹层厚度, $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体制备的磁体夹层的厚度相较于 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体制备的磁体夹层厚度相差较小, 但是从表中可以看到其电阻率却相差较大, $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体磁体最高电阻率为 $45 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, 相较于添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉比例为 1:5 时最高电阻率 $219.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 大幅降低, 原因归结于改用的 SmF_3 粉体, 说明添加 SmF_3 粉体对于电阻率的提高起到的效果并不如添加 CaF_2 粉体。

图 4-1 为 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 不同含量的热变形钕铁硼磁体平行于压力方向的 Olympus 图, 从图 4-1 中可以看出 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体夹层依然呈现黑色, 不过存在部分区域呈现暗红色, 夹层边缘区域并没有很明显的突出, 说明磁体在变形过程中并没有像 Ca 元素成团聚状, 或者在变形过程中无化学反应, 另外磁体的周围区域存在很多的划痕, 原因是在抛光过程中有颗粒飞出导致, 但是添加 $\text{CaF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体的磁体夹层间这一现象并不明显, 说明 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体结合并不紧密, 在夹层间更多呈现颗粒状。

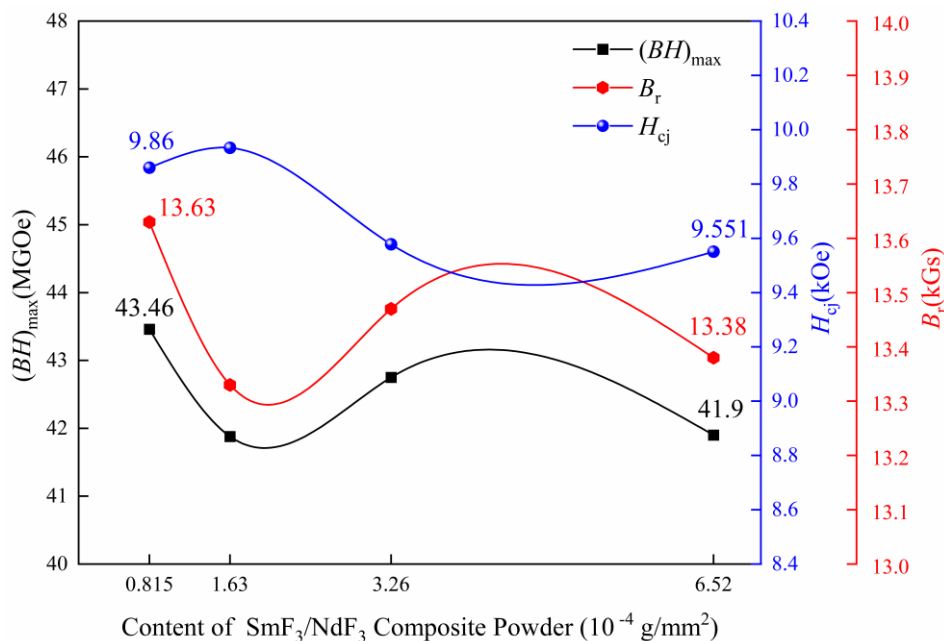


图 4-2 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 比例为 1:5 时不同含量夹层磁体的磁性能曲线

Fig.4-2 Magnetic hysteresis curves of interlayer magnets with varying content levels at a $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ ratio of 1:5

图 4-2 为 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量热变形钕铁硼磁体的磁性能曲线。根据数据图中可以看出, 随着添加含量的增加, 磁体的矫顽力 H_{cj} 整体略微升高后缓降, 以 1:5 比例添加 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体并没有像添加 1:5 比例

CaF₂/NdF₃ 复合粉体一样随着添加含量的升高提高磁体的矫顽力，但是随着添加含量的增加磁体的矫顽力并没有大幅下降，比例为 1:5 时 SmF₃/NdF₃ 复合粉体并未形成有效非磁性晶界隔离层，但是随着添加含量的增加，夹层厚度增高，对于磁体的矫顽力提高依旧起到了一定的作用，磁体的 H_{cj} 从 9.86 kOe 降到了 9.551 kOe，变化量只有 0.3 kOe。

同样，磁体的剩磁变化量保持在 13.33-13.63 kGs 范围内，对于剩磁影响也较小。磁体的剩磁 B_r 在添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时最高，为 13.63 kGs，添加含量增加到 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时降到最低，为 13.33 kGs。最大磁能积 $(BH)_{max}$ 从同样在添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时降到最低，从 43.46 MGOe 下降到了 41.88 MGOe，后续含量增加变化范围较小，值得一提的是，添加 SmF₃/NdF₃ 复合粉体磁体的磁能积都较为优异，在 41 MGOe 以上，说明添加 SmF₃/NdF₃ 复合粉体对于磁体的性能影响较小。

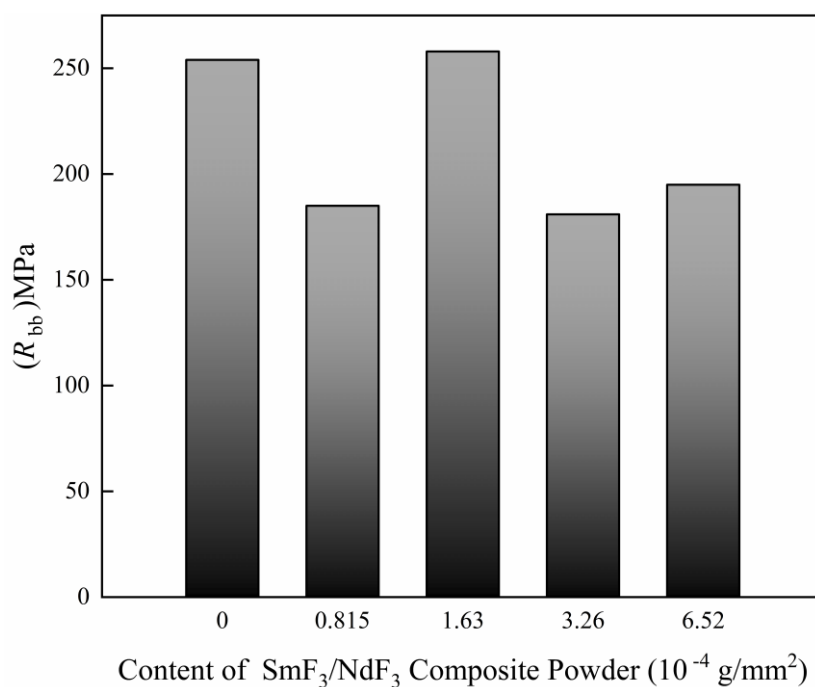


图 4-3 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量夹层磁体的抗弯强度

Fig.4-3 Bending strength of interlayer magnets with different addition levels of SmF₃/NdF₃ composite powder at a Ratio of 1:5

图 4-3 为添加 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量的磁体抗弯强度，由图中可知添加 SmF₃/NdF₃ 复合粉体含量为 0.815 、 3.26 和 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体抗弯强度呈现大幅下降，降低到了 180 MPa 左右，并没有像添加 CaF₂/NdF₃ 复合粉体随着添加含量的增加呈现下降趋势缓慢下降，SmF₃ 粉体的添加对于磁体的抗弯强度影响较大而且不受含量的影响，但是异常的是在添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体的抗弯强度并没有受到影响，具体原因还需要后续继续研究。

4.3.2 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合夹层(1:3 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响表 4-2 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 时不同含量磁体的夹层厚度和电阻率Table 4-2 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with varying content levels at a $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ composite powder ratio of 1:3

复合粉体含量(10^{-4} g/ mm^2)	0.815 (a)	1.63 (b)	3.26 (c)	6.52 (d)
夹层厚度范围(μm)	22.22-29.63	28.09-40.74	55.00-68.67	45.99-77.47
夹层平均厚度(μm)	25.74	35.09	63.03	66.11
电阻率($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	0.96	4.17	7.6	8.8

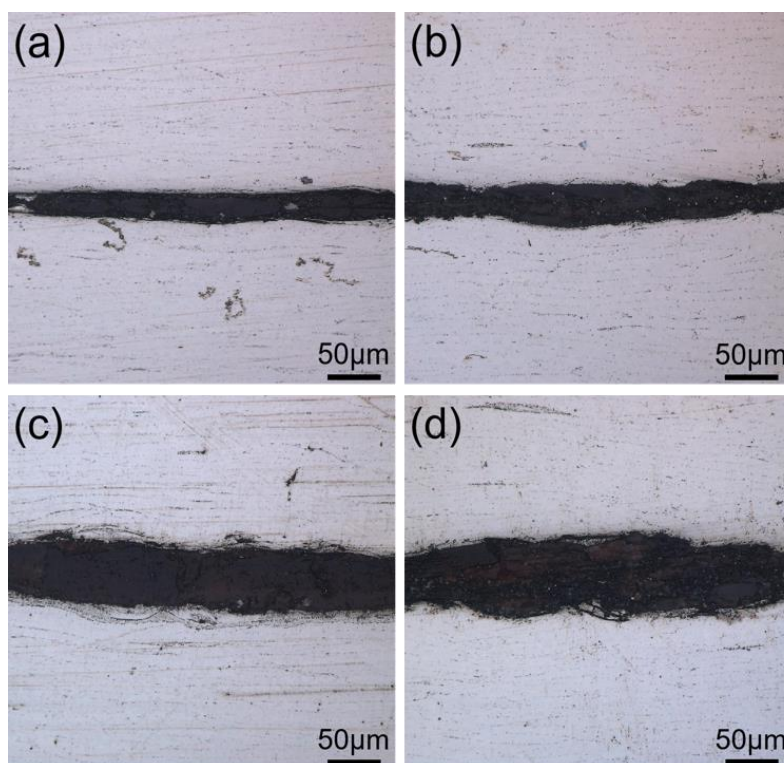
图 4-4 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 时不同含量的磁体夹层面 Olympus 图(a) 0.815×10^{-4} g/ mm^2 ; (b) 1.63×10^{-4} g/ mm^2 ; (c) 3.26×10^{-4} g/ mm^2 ; (d) 6.52×10^{-4} g/ mm^2 Fig.4-4 Olympus images of interlayer magnets with varying content levels at a $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ composite powder ratio of 1:3(a) 0.815×10^{-4} g/ mm^2 ; (b) 1.63×10^{-4} g/ mm^2 ; (c) 3.26×10^{-4} g/ mm^2 ; (d) 6.52×10^{-4} g/ mm^2

表 4-2 为 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉比例为 1:3 时不同含量的钕铁硼磁体夹层厚度, 可以看到在添加 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 时磁体夹层厚度与比例为 1:5 时基本一致, 但是 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体的磁体夹层的电阻率比例为 1:3 时更低, 添加 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体含量为 0.815×10^{-4} g/ mm^2 时电阻率只有 $0.96 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, 随着添加含量的增加磁体的电阻率最高达到 $8.8 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, 但是相较于比例为 1:5 组有所下降, 说明 SmF_3 粉体占比的提高并不利于电阻率的提高。

图4-4是 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉比例为1:3时不同含量磁体的 Olympus 图。从图4-4

可以看出, 添加 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为1:3时, 随着添加含量的增加, 磁体间可以看到明显的暗红色, 另外磁体边缘出现了扩散现象, 如图4-4(c), 磁体的电阻率的降低的原因就是因为夹层间粉体的扩散导致致密度下降, 对于电流的阻碍作用降低。

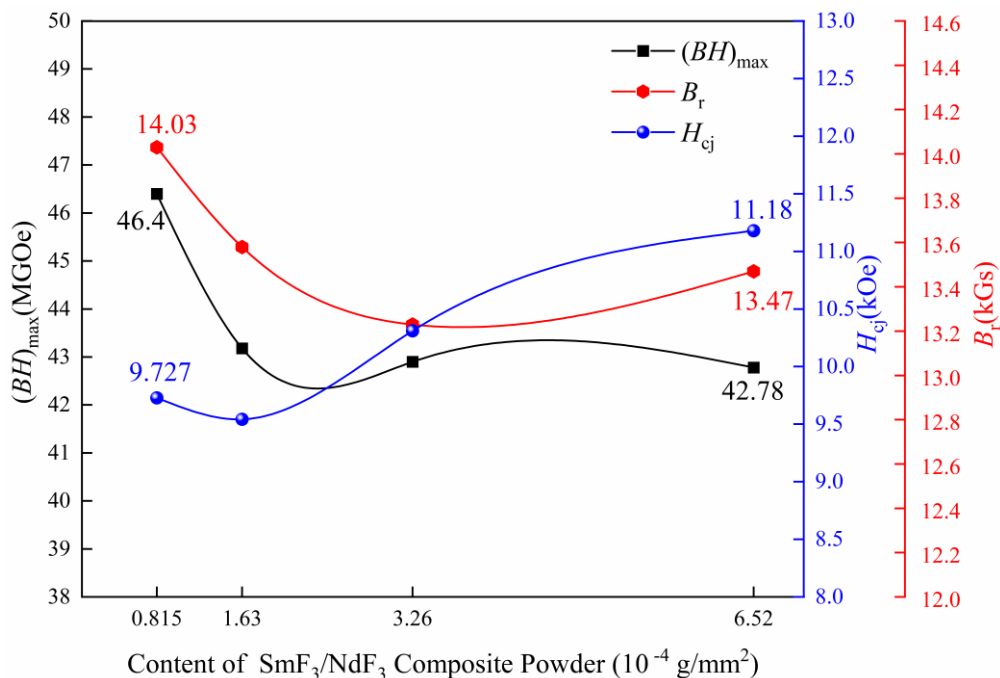


图 4-5 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 比例为 1:3 时不同含量夹层磁体的磁性能曲线

Fig.4-5 Magnetic hysteresis curves of interlayer magnets with varying content levels at a $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ ratio of 1:3

图 4-5 为 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 比例为 1:3 时不同含量的钕铁硼磁体磁性能图。根据数据图中可以看出, 随着添加含量的增加, 磁体的矫顽力 H_{cj} 整体呈现升高的趋势, 添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时达到了最高为 11.8 kOe, 说明比例为 1:3 时磁体夹层形成了有效非磁性隔离层, 阻碍了磁体间晶粒的耦合作用, 抑制了反磁化畴的扩展, 另外 Sm 离子的扩散促进晶界相连续分布也会起到有效阻碍磁体间晶粒的耦合作用, 提高了磁体的矫顽力。

非磁性隔离层提高矫顽力的同时会导致磁体的剩磁 B_r 下降, 随着添加含量的增加, 磁体的剩磁 B_r 从 14.03 kGs 下降到了 13.23 kGs, 下降了 5.7%, 氟化物的存在也会影响磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$, 整体也呈现下降趋势, 在添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时, 磁体的最大磁能积从 46.4 MGOe 降到了 43.18 MGOe, 下降了 6.9%, 而后随着添加含量的增加并没有多大的变化, 基本在 42.7 MGOe 左右, 非磁性隔离层的存在还是影响到了磁体的剩磁和磁能积, 但是影响较小, 并没有如添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体对磁体影响大, 说明 Sm 离子的扩散相较于 Ca 元素的团聚对于磁体性能影响较小。

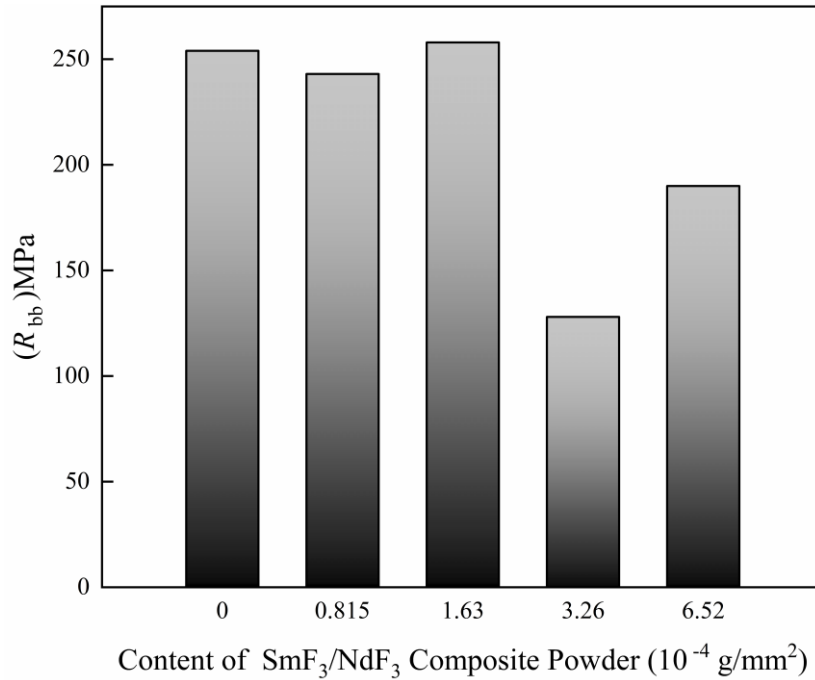


图 4-6 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:3 时不同含量夹层磁体的抗弯强度

Fig.4-6 Bending strength of interlayer magnets with different addition levels of SmF₃/NdF₃ composite powder at a Ratio of 1:3

图 4-6 为添加 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:3 不同添加含量的抗弯强度，由图 4-6 可以看出，在添加 SmF₃/NdF₃ 复合粉体含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 和 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体的抗弯强度并没有多大的影响，结合图 4-4，该含量下磁体夹层区域无扩散现象，而当添加含量增加到 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体夹层间扩散现象出现，导致夹层致密度下降磁体的抗弯强度下降到了 128 MPa，说明当添加 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:3 时，添加含量较少时利于磁体的抗弯强度，添加含量增加到 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体的抗弯强度就会大幅下降。

4.3.3 SmF₃/NdF₃ 复合夹层(1:1 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响

表 4-3 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:1 时不同含量磁体的夹层厚度和电阻率

Table 4-3 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with varying content levels at a SmF₃/NdF₃ composite powder ratio of 1:1

复合粉体含量(10 ⁻⁴ g/mm ²)	0.815 (a)	1.63 (b)	3.26 (c)	6.52 (d)
夹层厚度范围(μm)	5.00-13.00	26.69-39.88	54.63-66.98	50.31-66.36
夹层平均厚度(μm)	9.67	35.49	59.48	58.43
电阻率(mΩ·cm)	0.283	0.755	6.43	9.7

表 4-3 列出了 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:1 时不同含量的夹层钕铁硼磁体的夹层厚度和电阻率，添加 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:1 时磁体的电阻率同样没有

较大的提高,添加 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时,电阻率只达到了 $0.283 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, 相较于添加复合粉体比例为 1:5 组和 1:3 组时所提高的电阻率都要低, 在比例不同, 添加相同含量的情况下, 复合粉体中 SmF_3 的占比越来越高, 电阻率就会越低。

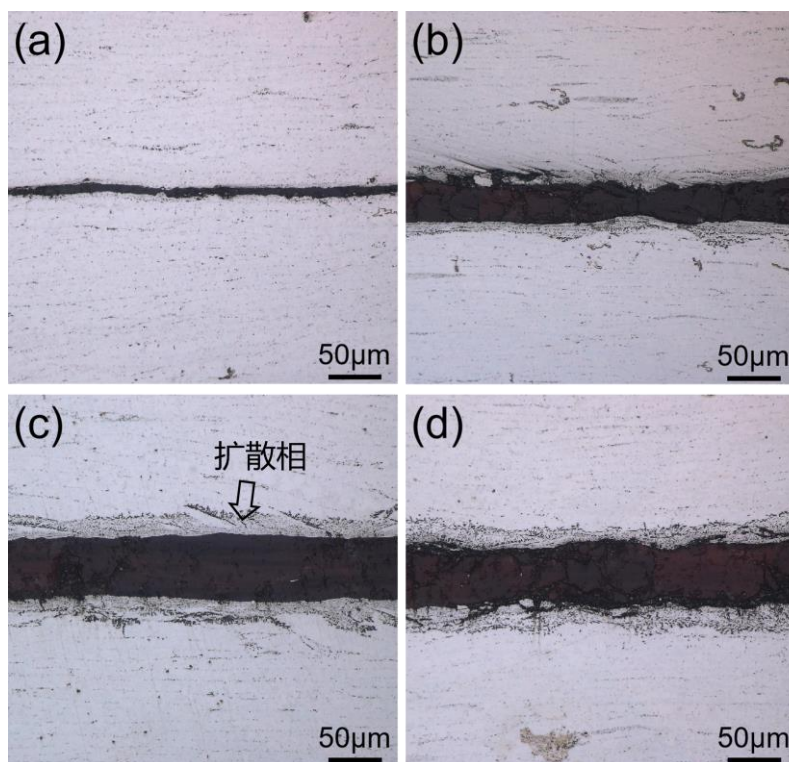


图 4-7 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 时不同含量的磁体夹层面 Olympus 图
 (a) $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (b) $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (c) $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (d) $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$
 Fig.4-7 Olympus images of interlayer magnets with varying content levels at a $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$
 composite powder ratio of 1:1

(a) $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (b) $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (c) $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (d) $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$

图4-7是 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为1:1时不同含量热变形夹层磁体的平行于压力方向的 Olympus 图。从图中可以看出, 夹层区域中可以看到更加明显的暗红色区域, 另外在夹层边缘区域, 除图4-7(a)外, 其余含量下都可以清晰看出夹层边缘区域存在一片明显的扩散, 添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时是由于夹层水平不均匀导致厚度极低, 随着 SmF_3 粉体占比的提高, 比例为1:1时, 添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体就出现了扩散现象, 当 SmF_3 粉体到达固定含量时, 磁体间就会出现扩散现象, 随着添加含量的增加, 层间的扩散现象越来越严重。

图 4-8 为 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 比例为 1:1 不同含量的钕铁硼磁体磁性能图。根据数据图中可以看出, 磁体整体性能都较平缓, $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体形成的隔离层对于磁体的矫顽力提高起到了一定的作用, 但是随着含量的增加粉体的扩散, 导致磁体的矫顽力并没有呈上升趋势, 而是在 $9.5\text{-}10.5 \text{ kOe}$ 范围内波动。隔离层的存在对于磁体

的剩磁 B_r 同样影响不大, 在添加含量 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时大幅升高到 13.74 kGs, 而后再保持着平稳的趋势, 磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 随则一直保持着平稳的趋势, 随着添加含量的增加有略微的升高。

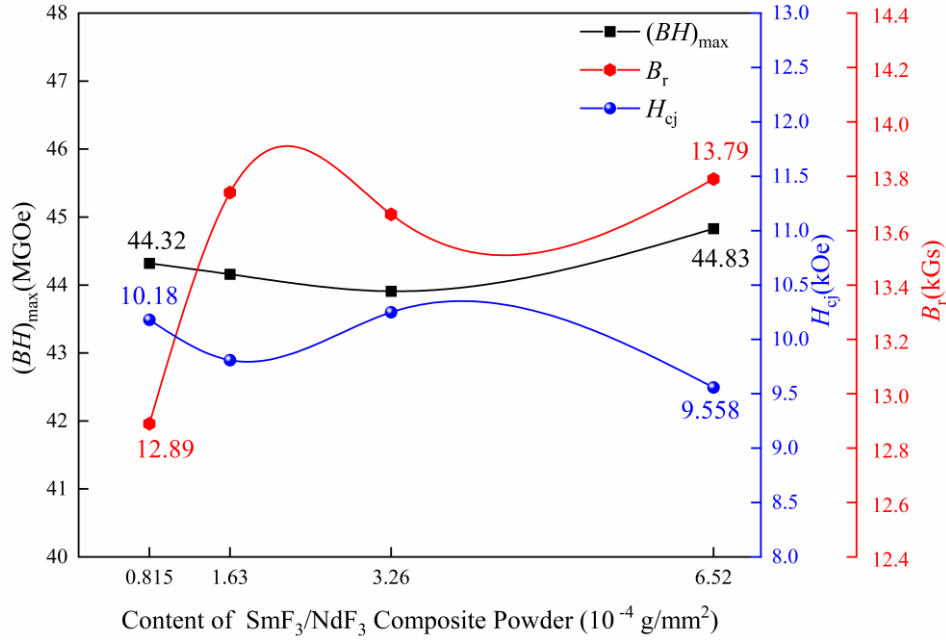


图 4-8 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 比例为 1:1 时不同含量夹层磁体的磁性能曲线

Fig.4-8 Magnetic hysteresis curves of interlayer magnets with varying content levels at a $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ ratio of 1:1

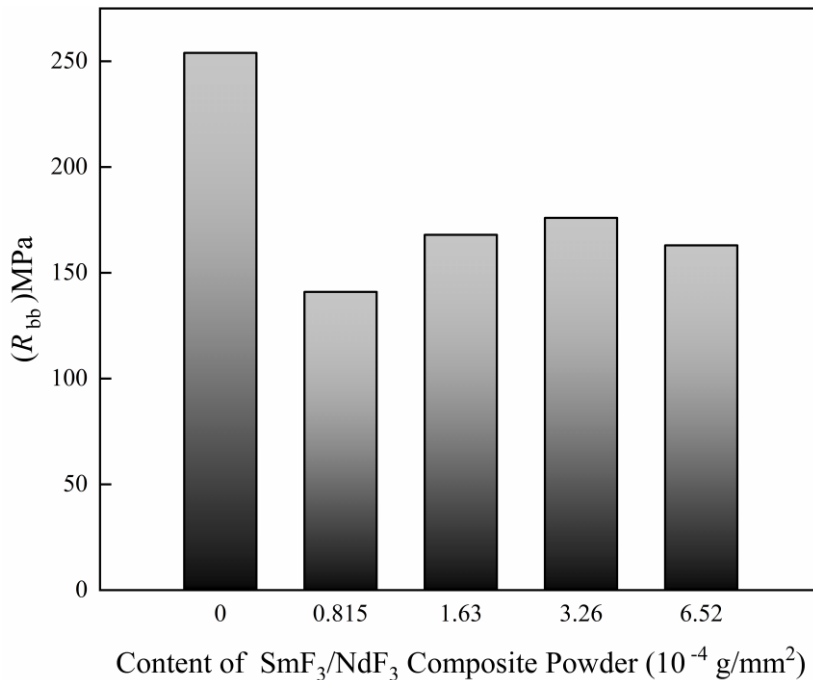


图 4-9 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 时不同含量夹层磁体的抗弯强度

Fig.4-9 Bending strength of interlayer magnets with different addition levels of $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ composite powder at a Ratio of 1:1

图 4-9 为添加 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 不同添加含量的抗弯强度, 通过图 4-7, 由图中看出添加 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 时, 夹层区域周围存在较大区域的扩散, 夹层区域的复合粉体致密度下降, 所以对于磁体的抗弯强度也有较大的影响, 按比例为 1:1 添加 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体后, 磁体的抗弯强度大幅下降, 但是添加含量的增加对于磁体的抗弯强度影响不大, 不同添加含量的磁体的抗弯强度基本在 150 MPa 左右。

4.3.4 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合夹层(3:1 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响

表 4-4 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 时不同含量磁体的夹层厚度和电阻率

Table 4-4 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with varying content levels at a $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ composite powder ratio of 3:1

复合粉体含量(10^{-4} g/mm ²)	0.815 (a)	1.63 (b)	3.26 (c)	6.52 (d)
夹层厚度范围(μm)	16.98-37.35	35.80-54.32	54.94-87.65	42.33-75.33
夹层平均厚度(μm)	29.20	46.33	74.32	63.00
电阻率($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	1.86	3.83	5.39	6.12

表 4-4 列出了 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 时不同含量的夹层钕铁硼磁体的夹层厚度和电阻率, 由表中可以看出, 随着夹层添加含量的提高, 磁体电阻率呈现持续上升趋势。当添加含量达到 6.52×10^{-4} g/mm² 时, 磁体获得最大电阻率 $6.12 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, 较添加含量为 0.815×10^{-4} g/mm² 的磁体提升 229%, 但是 SmF_3 粉体占比的提高还是导致电阻率下降, 另外, 夹层厚度虽总体与添加含量呈正相关, 但在复合粉体添加含量为 3.26×10^{-4} g/mm² 时出现异常, 该样品夹层平均厚度达 $74.32 \mu\text{m}$, 反而高于添加含量为 3.26×10^{-4} g/mm² 样品夹层的平均厚度。经分析, 此现象是由于夹层水平方向的不均匀分布, 当一侧厚度增加时必然伴随另一侧厚度的缩减, 这种“此消彼长”效应导致平均厚度出现波动。在制备过程中, 虽然添加了丙酮并按压以保证复合粉体的水平致密, 但是在热变形过程中钕铁硼磁体升温变形也会对其存在一定的影响。

特别需要指出的是, 尽管添加含量为 3.26×10^{-4} g/mm² 组的平均厚度优于 6.52×10^{-4} g/mm² 组, 但其电阻率($5.39 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$)仍低于后者。这表明复合粉体添加含量才是决定电阻率的关键因素, 而夹层厚度对电阻率的贡献居于次要地位。

图 4-10 是 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 时不同含量热变形夹层磁体的平行于压力方向的 Olympus 图。从图 4-10 可以看出, 随着 SmF_3 粉体占比的提高, 添加 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 时, 磁体夹层区域中暗红色更加明显, 另外在添加含量为 0.815×10^{-4} g/mm² 时夹层边缘区域就出现扩散现象, 随着添加含量的增加, 磁体夹层间的扩散现象明显加重。

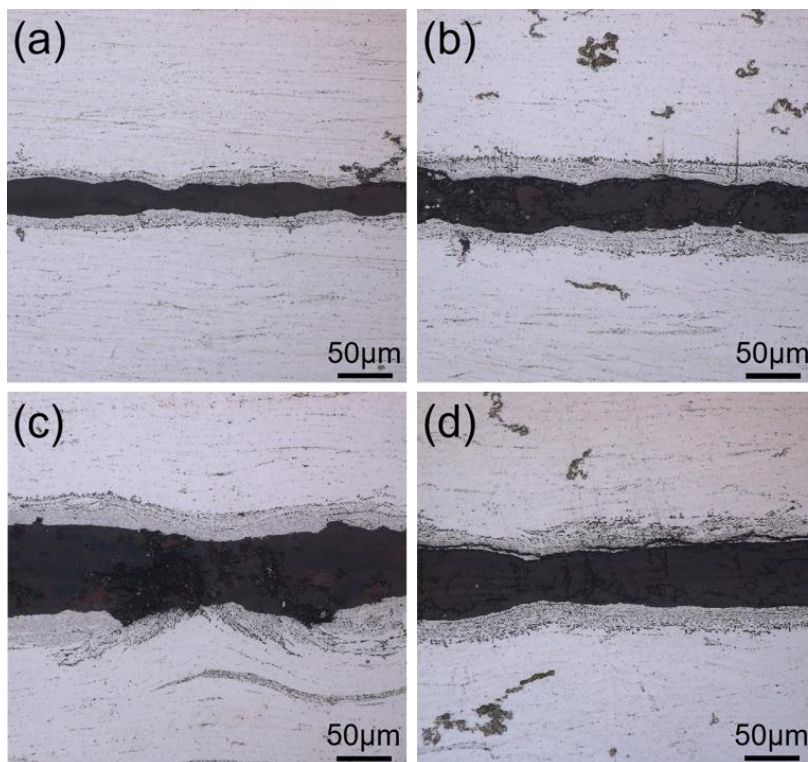


图 4-10 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 时不同含量的磁体夹层面 Olympus 图
 (a) $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (b) $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (c) $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$; (d) $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$
 Fig.4-10 Olympus images of interlayer magnets with varying content levels at a $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ composite powder ratio of 3:1

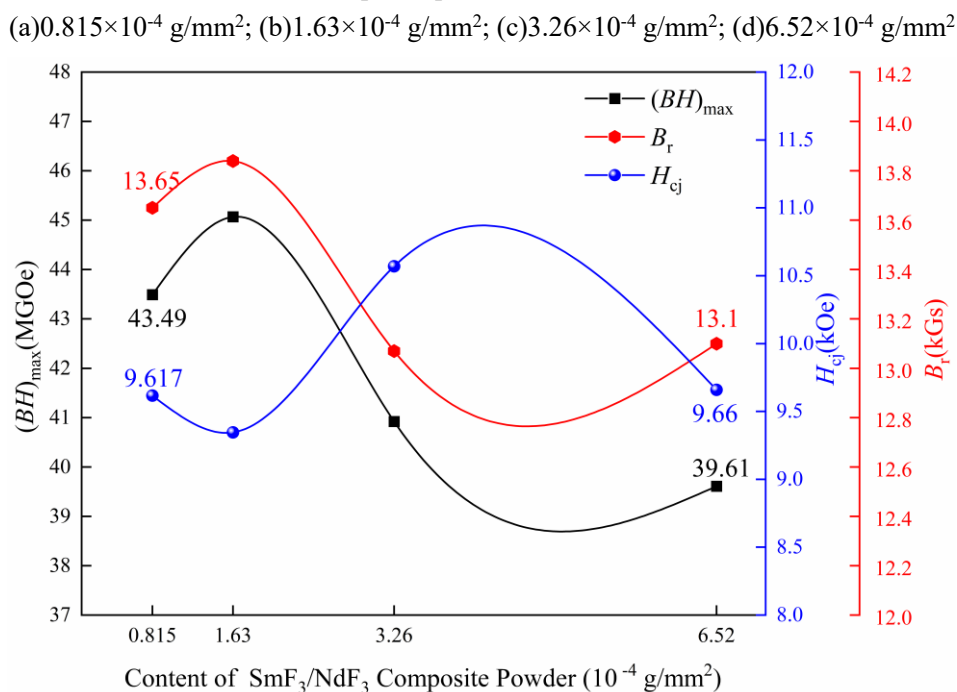


图 4-11 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 比例为 3:1 时不同含量夹层磁体的磁性能曲线
 Fig.4-11 Magnetic hysteresis curves of interlayer magnets with varying content levels at a $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ ratio of 3:1

图4-11为SmF₃/NdF₃比例为1:3时不同含量热变形钕铁硼磁体的磁性能图。根据数据图中可以看出，磁体的矫顽力 H_{cj} 在添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 、 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 和 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时保持在9.5 kOe左右，但是异常的是在添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，矫顽力略微提高到了10.57 kOe，提高了1 kOe左右，其原因归结于Sm离子扩散导致晶界钉扎效应，形成了局部各向异性场。

矫顽力的变化则影响到了磁体的剩磁，磁体的剩磁 B_r 随着添加含量的增加略微提高而后大幅下降，在添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体的剩磁 B_r 为13.65 kGs，当添加含量提高到 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体的剩磁 B_r 提高到了13.84 kGs，提高了0.19 kGs，而后大幅下降到13.1 kGs左右，下降了4.03 %。最大磁能积 $(BH)_{max}$ 的变化趋势与剩磁 B_r 相似，在添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时最大磁能积 $(BH)_{max}$ 达到最高为45.07 MGOe，而后随着添加含量的增加持续下降，在添加量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时下降到了最低为39.61 MGOe，整体下降了8.14 %。

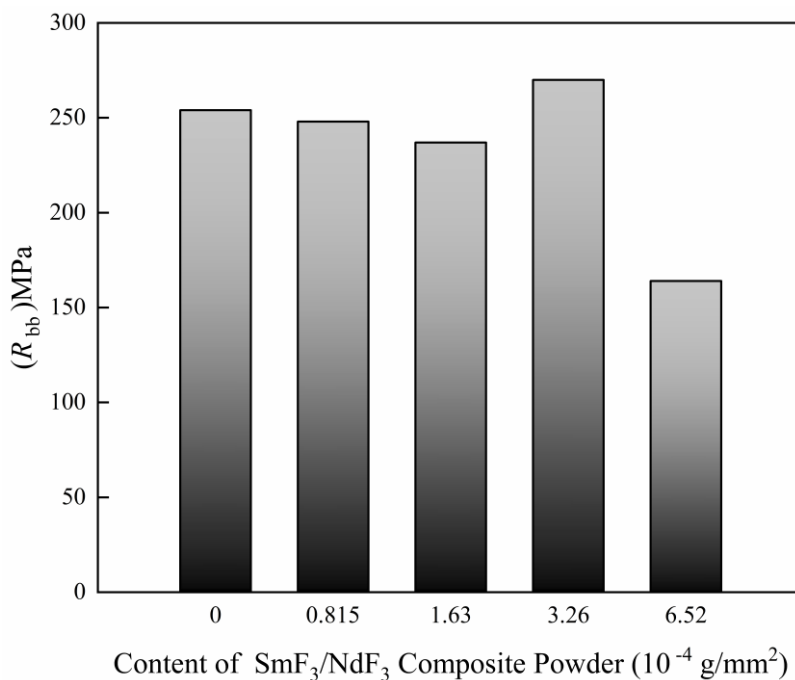


图 4-12 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 3:1 时不同含量夹层磁体的抗弯强度

Fig.4-12 Bending strength of interlayer magnets with different addition levels of SmF₃/NdF₃ composite powder at a Ratio of 3:1

图 4-12 为添加 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 3:1 不同添加含量的抗弯强度，添加含量从 0 增加到 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体的抗弯强度随着添加含量的增加略微下降，在添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体的抗弯强度反而升高达到了 270 MPa，原因应与该添加含量下矫顽力提高的原因相同，由于晶界钉扎效应提升了磁体的抗弯强度，另外当添加含量提高到 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，抗弯强度骤降到最低为 164 MPa，下降了 33.1 %，总体来说，磁体的抗弯强度随着添加含量的增加而下降。

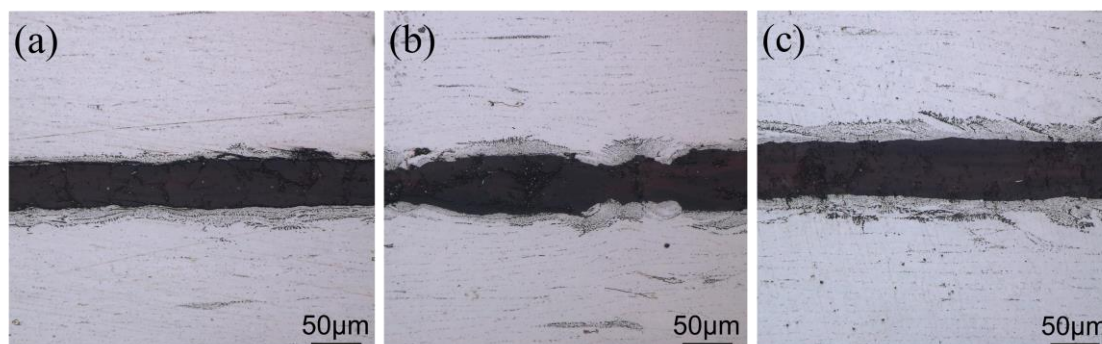
4.3.5 SmF₃/NdF₃ 复合夹层不同热变形温度对钕铁硼磁体的影响

本章实验同样打算按照 750℃以及 800℃下进行热变形实验制备夹层磁体，但是在制备过程中，750℃下进行实验无法成功制备，所以选择在 800℃以及 825℃下进行探究。本实验同样选择了比例为 1:1 添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 的情况下进行探究。

表 4-5 SmF₃/NdF₃ 复合粉体不同热变形温度磁体的夹层厚度和电阻率Table 4-5 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with SmF₃/NdF₃ composite powder at different hot deformation temperatures

热变形温度(°C)	800 (a)	825 (b)	850 (c)
夹层厚度范围(μm)	39.81-51.85	37.65-63.58	54.63-66.98
夹层平均厚度(μm)	46.82	50.86	59.48
电阻率(mΩ·cm)	2.92	2.78	7.6

表 4-5 列出了 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:1 添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时不同热变形温度的夹层钕铁硼磁体的夹层厚度和电阻率，从表 4-5 可以看出，从 800℃升高到 825℃再到 850℃，温度的提高促进了磁体与夹层的结合同时也会导致夹层磁体的平均厚度在提高扩散现象加重，从 46.82 μm 增加到 59.48 μm，同样电阻率也在随之提高，在 800℃以及 825℃下制备出的磁体的电阻率相差不大，但是 850℃下制备出的磁体的电阻率提高到了 7.6 mΩ·cm，提升了一倍多。

图 4-13 不同热变形温度制备的夹层(SmF₃/NdF₃)磁体 Olympus 图

(a) 750 °C; (b) 800 °C; (c) 850 °C

Fig.4-13 Olympus images of interlayer (SmF₃/NdF₃) magnets prepared at different hot deformation temperatures

(a) 750 °C; (b) 800 °C; (c) 850 °C

图 4-13 是 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:1 添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时不同热变形温度夹层磁体的 Olympus 图。从图 4-13 可以看出，随着变形温度的增加，从 800℃升高到 825℃再到 850℃，夹层磁体的厚度在升高，磁体夹层边缘区域的扩散现在加重，说明温度的升高会导致磁体与夹层分体充分接触反应，磁体夹层

内的复合粉体会逐渐扩散到钕铁硼主相中。

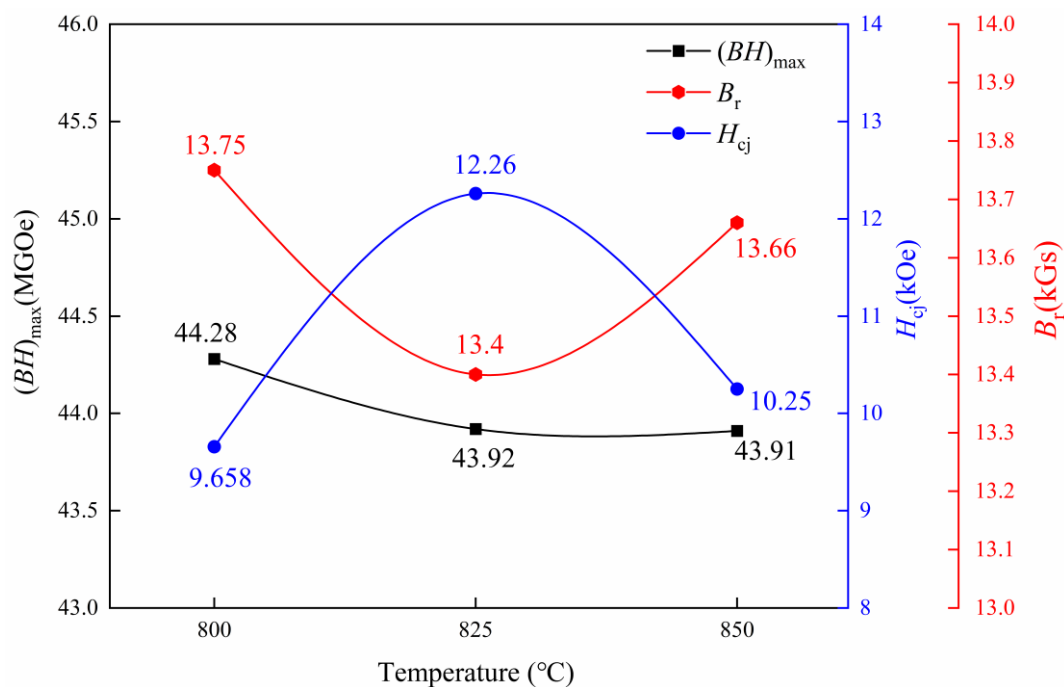


图 4-14 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 不同比例的磁体抗弯强度

Fig.4-14 Bending strength of magnetic materials with $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ composite powder at different ratios

图 4-14 为添加 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时不同热变形温度钕铁硼磁体的磁性能图。由图中可以看出，随着热变形温度的升高，磁体的矫顽力 H_{cj} 也呈现先升高后下降的趋势，而磁体的剩磁 B_r 则是于其相反，磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 随着热变形温度的升高略微下降从 44.28 MGOe 下降到了 43.91 MGOe，对于磁体的整体性能影响不大，温度的升高降低了磁体的整体性能，但是提高了电阻率。

4.3.6 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合夹层不同比例对钕铁硼磁体的影响

本章实验已经探究了 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉比例为 1:5、1:3、1:1、3:1 时不同含量对于磁体的电阻率、磁性能和力学性能的影响，所以本节将选择同一含量探讨不同比例对于磁体的影响。通过实验发现，添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体的磁性能以及电阻率都较为优异，所以本节选在探究添加 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时不同比例对于磁体的影响。

图 4-15 为夹层 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 不同比例的 Olympus 图，从图中可以看出，随着 SmF_3 粉体的占比提高，磁体夹层区域呈现出更明显的暗红色，夹层边缘区域的扩散严重。

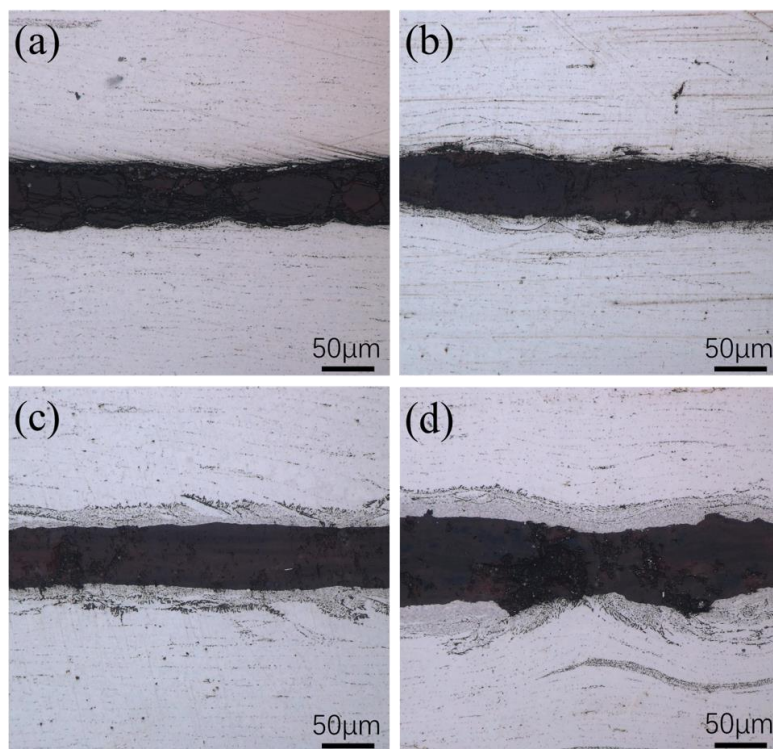


图 4-15 SmF₃/NdF₃ 复合粉体含量为 3.26×10^{-4} g/mm² 时不同比例的磁体夹层面 Olympus 图
(a)1:5; (b)1:3; (c)1:1; (d)3:1

Fig.4-15 Olympus images of magnetic interlayer surfaces with 3.26×10^{-4} g/mm² SmF₃/NdF₃ composite powder at different ratios
(a)1:5; (b)1:3; (c)1:1; (d)3:1

表 4-6 SmF₃/NdF₃ 复合粉体不同比例磁体的夹层厚度及电阻率

Table 4-6 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with SmF₃/NdF₃ composite powder at different ratios

SmF ₃ :NdF ₃	1:5 (a)	1:3 (b)	1:1(c)	3:1(d)
夹层厚度范围(μm)	39.26-71.47	55.00-68.67	54.63-66.98	54.94-87.65
夹层平均厚度(μm)	54.63	63.03	59.48	74.32
电阻率(mΩ·cm)	24.3	7.6	6.43	5.39

表 4-6 给出了 SmF₃/NdF₃ 复合粉体相同含量不同比例下夹层的厚度范围以及平均厚度,可以从表中了解到除了 SmF₃/NdF₃ 复合粉体的比例为 3:1 的磁体夹层厚度偏高,其余比例下的磁体夹层平均厚度在 60 ± 5 μm 范围,说明 SmF₃/NdF₃ 复合粉体添加含量相同的情况下,夹层厚度并无太大差距。

不同复合粉体比例的夹层磁体的电阻率随着 SmF₃ 粉体的占比提高而降低,SmF₃ 粉体的占比由低到高为 1:5、1:3、1:1、3:1,比例为 3:1 时电阻率最低为 5.39 mΩ·cm,比例为 1:5 时最高,为 24.3mΩ·cm,说明 SmF₃ 粉体占比的提高对于磁体的电阻率并无益处。

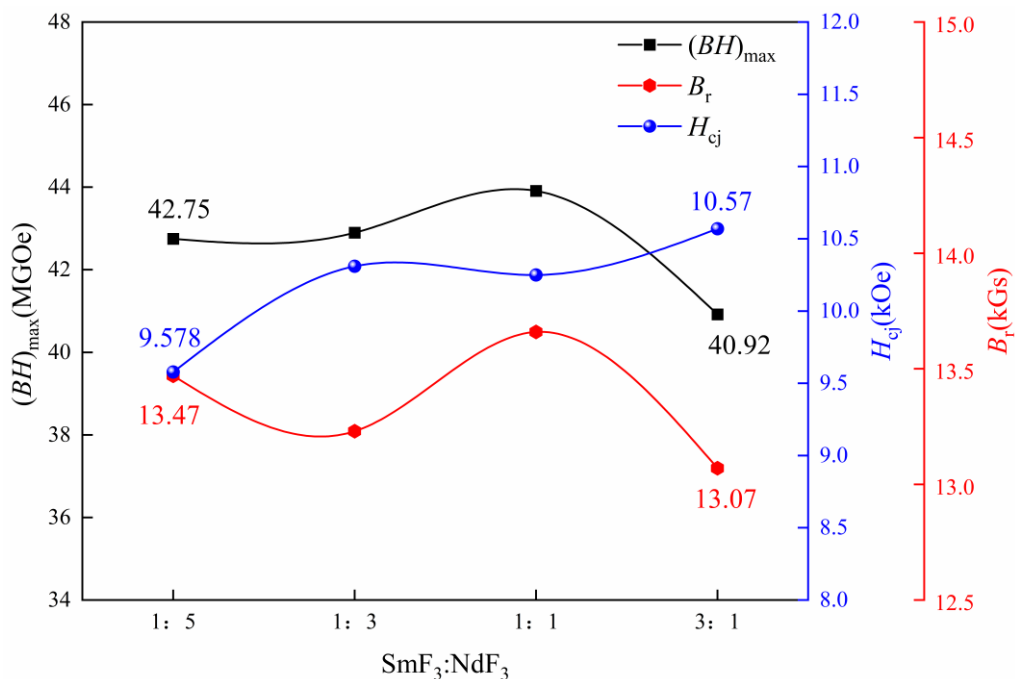


图 4-16 SmF₃/NdF₃ 复合粉体含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 不同比例的夹层磁体磁性能曲线
 Fig.4-16 Magnetic property curves of interlayer magnets with $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ SmF₃/NdF₃ mixed powder at different ratios

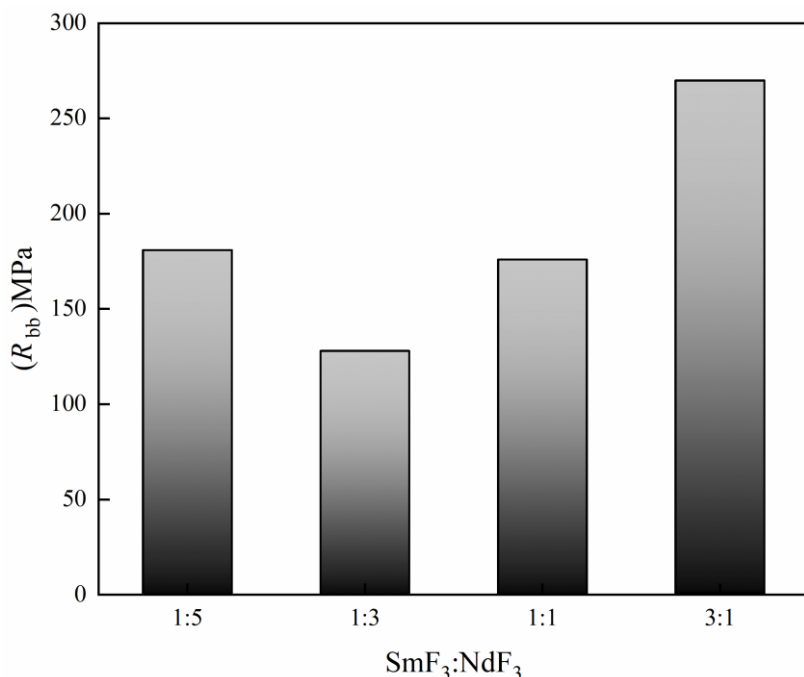


图 4-17 SmF₃/NdF₃ 复合粉体含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 不同比例的磁体抗弯强度
 Figure.4-17 Bending strength of magnetic materials with $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ SmF₃/NdF₃ composite powder at different ratios

图 4-16 给出了使用不同比例的 SmF₃/NdF₃ 复合粉体制备的夹层钕铁硼磁体的磁性能。由图中可以看出，添加 SmF₃/NdF₃ 复合粉体所制备磁体的性能都较优异，

磁体的最大磁能积在 40 MGOe 往上, 相较于添加 CaF₂/NdF₃ 复合粉体制备的磁体的性能要高, 磁体的剩磁 B_r 以及最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 呈现同一个趋势, 比例为 1:1 时最高, 剩磁 B_r 达到了 13.66 kGs, 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 达到了 43.91 MGOe, 而矫顽力 H_{cj} 是在添加比例为 3:1 时最高, SmF₃ 粉体扩散到主相晶粒间会提高磁体的矫顽力, 扩散越完整均匀对于磁体的矫顽力越有益。

图 4-17 为添加 SmF₃/NdF₃ 复合粉体添加含量为 3.26×10^{-4} g/mm² 时 1:5、1:3、1:1、3:1 等四种不同比例的抗弯强度, 从图中看出, 同等添加含量的情况下, 不同比例的 SmF₃/NdF₃ 复合粉体制备的夹层磁体的抗弯强度受到的影响并不相同, 只有 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 3:1 时磁体的抗弯强度提高, 其余比例下磁体的抗弯强度都受到了较大的影响。该原因与不同比例下的复合粉体夹层和主相的界面结合有关, 结合图 4-15, 添加复合粉体比例为 1:5 和 1:3 时, 夹层与钕铁硼主相间并没有紧密结合, 其间存在空隙, 当 SmF₃ 粉体占比提高到 1:1 和 3:1 时夹层和钕铁硼主相结合十分紧密, 这也是导致磁体抗弯强度变化的原因, 所以当复合粉体比例为 3:1 时磁体的抗弯强度结合最好, 抗弯强度达到最高为 270 MPa, 但是复合粉体比例为 1:1 时, 如图 4-15(c) 虽然也结合较好, 但是其抗弯强度还是大幅下降, 说明 SmF₃ 粉体占比仍然较低不足以形成有效强化。

4.4 本章小结

本章通过使用夹层的方式添加 SmF₃/NdF₃ 复合粉体进行制备钕铁硼磁体, 系统的研究了粉体含量、比例以及热变形温度对于磁体磁性能、电阻率以及力学性能的影响。

(1) 通过探究不同含量以及不同比例的 SmF₃/NdF₃ 复合粉体对于夹层磁体电阻率的影响, 发现添加粉体含量越高, 复合粉体中 SmF₃ 粉体占比越低, 磁体的电阻率越高, 在添加 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 时, 电阻率最高为 45 mΩ·cm。

(2) 通过探究不同含量以及不同比例的 SmF₃/NdF₃ 复合粉体对于夹层磁体磁性能的影响, 发现添加 SmF₃/NdF₃ 复合粉体对于磁体性能影响较小, 磁体的矫顽力基本保持在范围内波动, 磁体的磁能积在 40 MGOe 以上, 在添加 SmF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:3 时, 添加含量为 0.815×10^{-4} g/mm² 时磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 达到了 46.4 MGOe。

(3) 通过探究不同热变形温度对于制备夹层磁体的影响, 发现在 825 °C 时磁体的矫顽力 H_{cj} 最高为 12.26 kOe, 而剩磁 B_r 在 800 °C 下最高为 13.75 kGs, 磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 随着温度的升高略微下降, 在 800 °C 下最高为 44.28 MGOe, 但是电阻率随着热变形温度的提高从 2.92 mΩ·cm 提高到了 7.6 mΩ·cm。

(4) 探究不同含量以及不同比例的 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体对于夹层磁体力学性能的影响。发现添加 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体对于磁体的抗弯强度影响严重，不同含量的磁体抗弯强度都大幅下降，在比例为 1:1 时，不同含量的磁体抗弯强度全部下降到 150 MPa 左右，另外也存在个别现象如比例为 1:3 含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体抗弯强度最低为 128 MPa。

第 5 章 DyF₃/NdF₃ 复合夹层钕铁硼磁体结构和性能研究

5.1 引言

通过采用 CaF₂/NdF₃ 复合粉体以及 SmF₃/NdF₃ 复合粉体制备夹层磁体,发现其在磁性能、电阻率以及抗弯强度方面有一定的差距,另外在结构上面也存在差别,为了继续探究能否更好的提高磁体的电阻率同时保留磁体的高磁性能,本章实验选择更换另一种粉体进行实验,本章选择使用 DyF₃ 粉体更换 SmF₃ 粉体与 NdF₃ 粉体混合进行制备。

DyF₃ 同样属于一种高电阻率氟化物,可用于制备磁性材料。本章节旨在探究 DyF₃/NdF₃ 复合粉体含量、比例以及热变形温度对于磁体磁性能、电阻率以及力学性能的影响。

5.2 实验原料及方法

本章节实验所添加的 DyF₃ 和 NdF₃ 粉体纯度均为 99.99%。实验同样选择制备了相同含量以及比例的 DyF₃/NdF₃ 夹层钕铁硼磁体。

制备热压磁体首先需要称取 20 g 的钕铁硼快淬磁粉,将其装入热压模具中,将热压模具放入真空热压炉中,在温度为 500-600 °C 真空条件下进行热压实验,在大约 350 MPa 下热压一分钟得到各向同性热压磁体,然后将制备的热压磁体沿垂直于后续热变形压力方向水平切开获得两个小毛坯,将切开的毛坯表面用砂纸打磨光滑,然后将毛坯放入烧杯并以酒精作为介质进行超声,去除毛坯表面打磨残留的细微杂质,超声完将毛坯样品取出用吹风机快速吹干,下一步根据实验不同比例和不同含量称取所需的 DyF₃ 和 NdF₃ 克数并在研钵中进行充分混合,将粉体混合好后在其表面滴几滴丙酮使其润湿,利用药品勺将润湿后的粉体置于切开的毛坯表层,轻微按压使得粉体能够水平均匀的覆盖在毛坯层表面,然后将两个毛坯重新拼接在一起,最后将样品放于热变形模具中,在 800-900 °C 下,约 350 MPa 压力下下进行变形,变形时间为 80 s,制备出具有有一层水平致密绝缘层的热变形钕铁硼磁体。使用电火花线切割机于中心处切割出 Φ 6 mm×5 mm 的试样,使用 FT-300A1 导电材料电阻率测试仪和四探针电阻率测试仪对试样进行电阻率测试,后使用 PM-1 脉冲充磁机进行充磁,采用 NIM-6200C 永磁精密测试仪进行磁性能测试,获得退磁曲线。重新制备样品使用电火花线切割机从热变形磁铁上切下矩形条测试抗

弯强度, 长度为 19 mm, 宽度为 6 mm, 高度为 5 mm, 试样的抗弯强度在 MTS880-25T 万能试验机上采用三点弯曲试验进行测定。实验使用 Olympus Corporation 全自动金相显微分析系统对热变形钕铁硼夹层磁体样品进行微观形貌分析。

5.3 DyF₃/NdF₃ 复合夹层对钕铁硼电阻率、磁性能和力学性能的影响

5.3.1 DyF₃/NdF₃ 复合夹层(1:5 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响

表 5-1 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量磁体的夹层厚度和电阻率

Table 5-1 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with varying content levels at a DyF₃/NdF₃ composite powder ratio of 1:5

复合粉体含量(10^{-4} g/mm ²)	0.815 (a)	1.63 (b)	3.26 (c)	6.52 (d)
夹层厚度范围(μm)	20.68-32.72	30.56-45.37	48.47-65.74	46.61-80.25
夹层平均厚度(μm)	25.96	41.58	60.19	67.07
电阻率($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	8.55	2.13	6.25	11.5

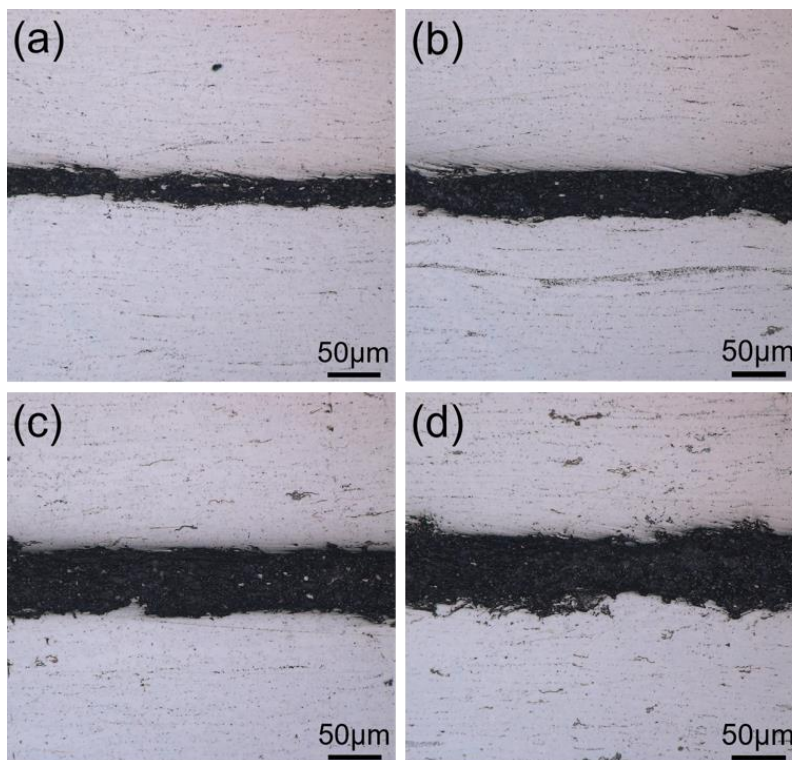


图 5-1 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量的夹层磁体 Olympus 图
 (a) 0.815×10^{-4} g/mm²; (b) 1.63×10^{-4} g/mm²; (c) 3.26×10^{-4} g/mm²; (d) 6.52×10^{-4} g/mm²
 Fig.5-1 Olympus images of interlayer magnets with varying content levels at a DyF₃/NdF₃ composite powder ratio of 1:5

(a) 0.815×10^{-4} g/mm²; (b) 1.63×10^{-4} g/mm²; (c) 3.26×10^{-4} g/mm²; (d) 6.52×10^{-4} g/mm²

表 5-1 为 DyF₃/NdF₃ 复合粉比例为 1:5 时不同含量的夹层钕铁硼磁体的夹层厚

度和电阻率，从表中可以了解到，添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体夹层的平均厚度为 $25.96 \mu\text{m}$ ，添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体夹层的平均厚度为 $67.07 \mu\text{m}$ ，磁体夹层的厚度稳定提高，另外其厚度相较于添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 和 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体的磁体夹层厚度相差不大，但是电阻率提升更低，添加 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体最高电阻率为 $11.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ，说明改用 DyF_3 粉体对磁体的电阻率提升更加有限。

图 5-1 为 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量的热变形钕铁硼磁体平行于压力方向的 Olympus 图，从图 5-1 中可以看出 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体夹层依然是黑色，夹层表面却更显得十分粗糙，粉体呈颗粒状分布其中，层间可以看到有灰白色的小点分布于其中，另外在夹层边缘存在小块状的凸起，但是并不同于添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体的夹层呈现大块凸起的现象。

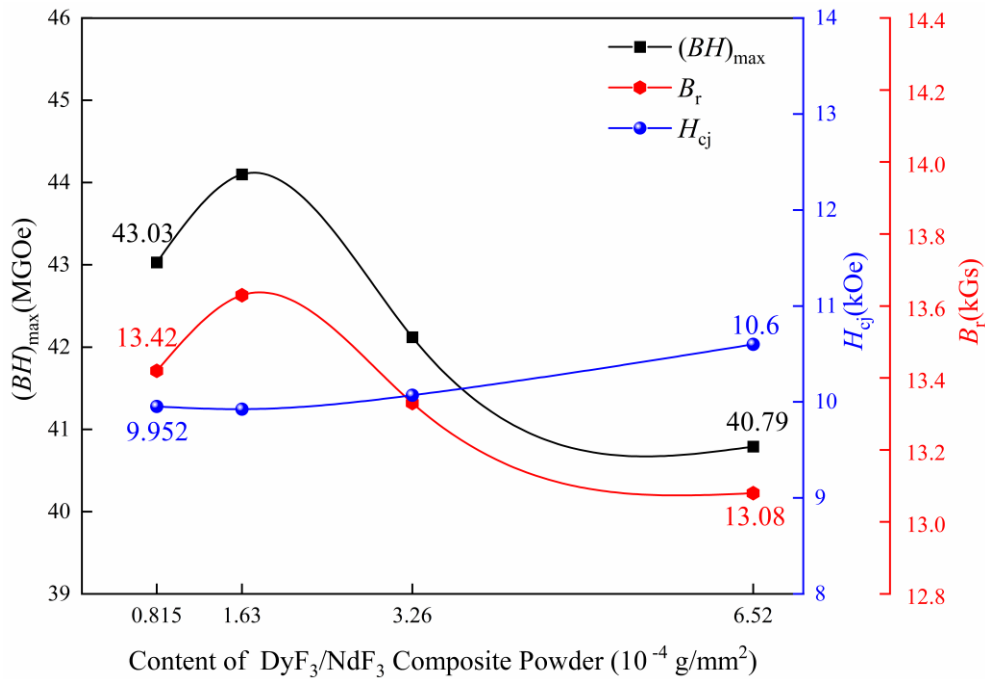


图 5-2 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 比例为 1:5 时不同含量夹层磁体的磁性能曲线

Fig.5-2 Magnetic hysteresis curves of interlayer magnets with varying content levels at a $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ ratio of 1:5

图 5-2 为 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 不同含量的钕铁硼磁体磁性能图。根据数据图中可以看出，随着添加含量的增加，磁体的矫顽力 H_{cj} 整体持续升高且保持在 10 kOe 以上，原因是由于 DyF_3 的含量的增加， Dy 部分取代 Nd 进入主相晶粒表层，增强磁晶各向异性场(通过形成 $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 壳层结构)，抑制反磁化畴形核提高了磁体的矫顽力^[71]，矫顽力最高达到了 10.6 kOe ，但是由于夹层原因，提升的十分有限。磁体的剩磁 B_r 以及最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 在添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 有略微提高，剩磁 B_r 从 13.42 kGs 提高到了 13.63 kGs ，最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 从 43.03 MGOe 提高到了 44.1 MGOe ，而后随着含量的增加迅速下降，氟化物的存在还是

会影响磁体的织构，但是 Dy 元素并没有像 Ca 元素那样大幅团聚，对于磁体的性能影响较小，磁体的剩磁 B_r 最低为 13.08 kGs，最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 最低为 40.79 MGOe。

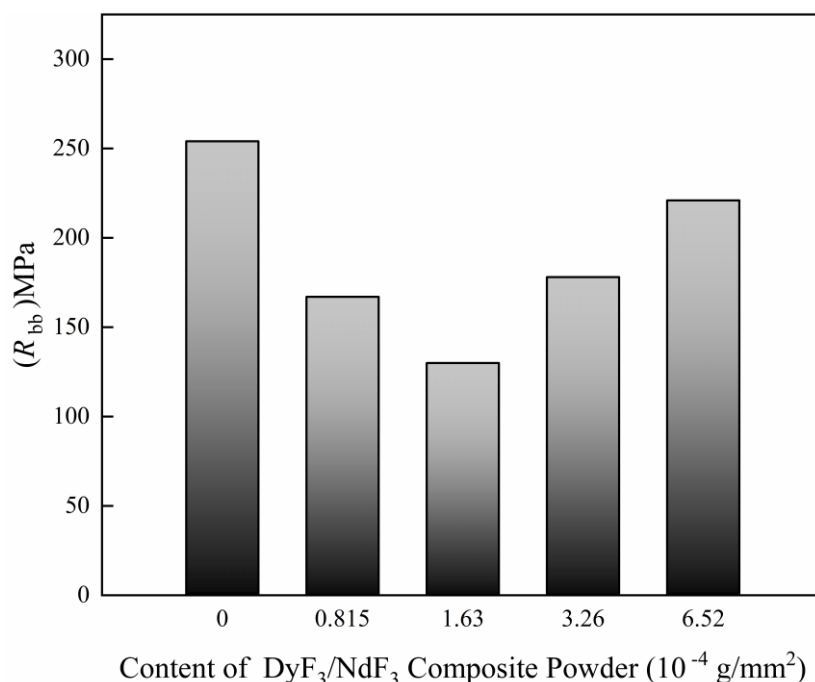


图 5-3 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 时不同含量夹层磁体的抗弯强度

Fig.5-3 Bending strength of interlayer magnets with different addition levels of DyF₃/NdF₃ composite powder at a Ratio of 1:5

图5-3为DyF₃/NdF₃复合粉体比例为1:5不同含量的抗弯强度图，由图中可知夹层的引入对于磁体的抗弯强度产生了一定的影响，随着添加含量的增加磁体的抗弯强度先下降后提高，添加含量增加到 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体的抗弯强度下降到最低为130 MPa，是由于DyF₃与钕铁硼主相反应，导致致密化不足，形成脆性层，而后添加含量增加超过 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 后，满足层间反应的同时，磁体间夹层厚度提高，夹层脆性降低，磁体的抗弯强度略微提高，添加含量达到 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 后，磁体的抗弯强度回升到221 MPa。

5.3.2 DyF₃/NdF₃ 复合夹层(1:3 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响

表 5-2 列出了 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:3 时不同含量的磁体夹层厚度和电阻率，在添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体的平均夹层厚度略高，比添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时只低了 0.3 μm ，同样是由于夹层粉体不均匀导致，在其余添加含量时，磁体的平均厚度与其他添加比例相差不大，磁体的电阻率同样随着添加含量的增加而提高，最高达到 11.24 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ ，但是相较于 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 组低了 0.26 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ ，电阻率略微下降。

表 5-2 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:3 时不同含量磁体的夹层厚度和电阻率Table 5-2 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with varying content levels at a DyF₃/NdF₃ composite powder ratio of 1:3

复合粉体含量(10^{-4} g/mm ²)	0.815 (a)	1.63 (b)	3.26 (c)	6.52 (d)
夹层厚度范围(μ m)	19.75-49.38	26.84-58.93	48.77-71.30	63.58-74.38
夹层平均厚度(μ m)	41.33	41.65	62.93	70.99
电阻率($m\Omega \cdot cm$)	1.245	5.22	5.43	11.24

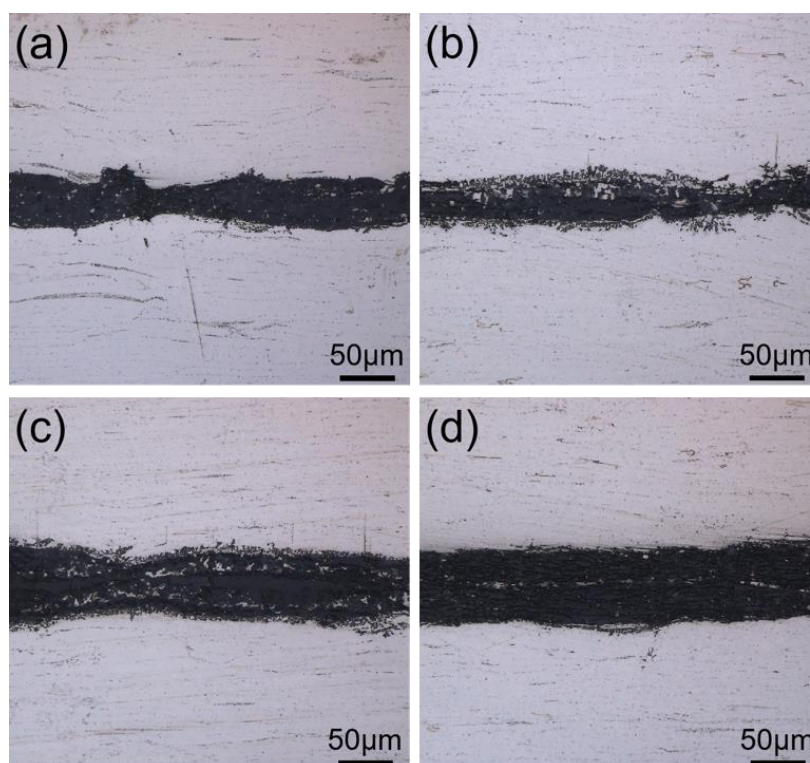
图 5-4 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:3 时不同含量的磁体夹层面 Olympus 图(a) 0.815×10^{-4} g/mm²; (b) 1.63×10^{-4} g/mm²; (c) 3.26×10^{-4} g/mm²; (d) 6.52×10^{-4} g/mm²Fig.5-4 Olympus images of interlayer magnets with varying content levels at a DyF₃/NdF₃ composite powder ratio of 1:3(a) 0.815×10^{-4} g/mm²; (b) 1.63×10^{-4} g/mm²; (c) 3.26×10^{-4} g/mm²; (d) 6.52×10^{-4} g/mm²

图 5-4 是 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:3 时不同含量磁体的 Olympus 图。从图中可以看出，随着 DyF₃ 粉体占比的提高，夹层中心出现有更大区域的灰白色，随着含量的增加，该现象越来越明显，另外在添加含量达到 1.63×10^{-4} g/mm² 时，夹层边缘区域也出现了扩散现象，这种现象如同添加 Sm 元素相同，说明 Dy 元素除了与主相发生反应，还有部分扩散到主相间，这也就导致了磁体间的夹层对于电流的阻碍几乎没有，电阻率更低。

图 5-5 为 DyF₃/NdF₃ 比例为 1:3 时不同含量的钕铁硼磁体磁性能图。根据数据图中可以看出，随着添加含量的增加，磁体的矫顽力 H_c 整体大幅下降后保持稳定，在添加含量为 0.815×10^{-4} g/mm² 时磁体的矫顽力高达 14.24 kOe，结合图 5-4，可知

该含量下磁体的夹层较紧密，致密化隔离层存在阻碍了磁体间晶粒耦合，抑制了反磁化畴的扩展，另外还会与主相反应提高了磁体的矫顽力，而后随着含量的添加，夹层致密度降低，无法起到有效作用，但是磁体的矫顽力 H_{cj} 也会保持在 10 kOe 以上，相较于 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 和 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 夹层磁体的矫顽力更高。

磁体的剩磁 B_r 以及最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 随着添加含量的增加先升高后降低，在添加含量 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，隔离层的致密度下降导致磁体矫顽力降低的同时提高了磁体的剩磁以及磁能积，添加含量 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 和 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体的剩磁 B_r 达到了 13.75 kGs 左右，相较于添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时提高了 0.43 kGs，而磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 达到了 45.55 MGOe 左右，提高了 2.3 MGOe，但是添加含量达到 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体的剩磁 B_r 以及最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 大幅下降，添加含量过高的氟化物大幅影响了磁体的性能。

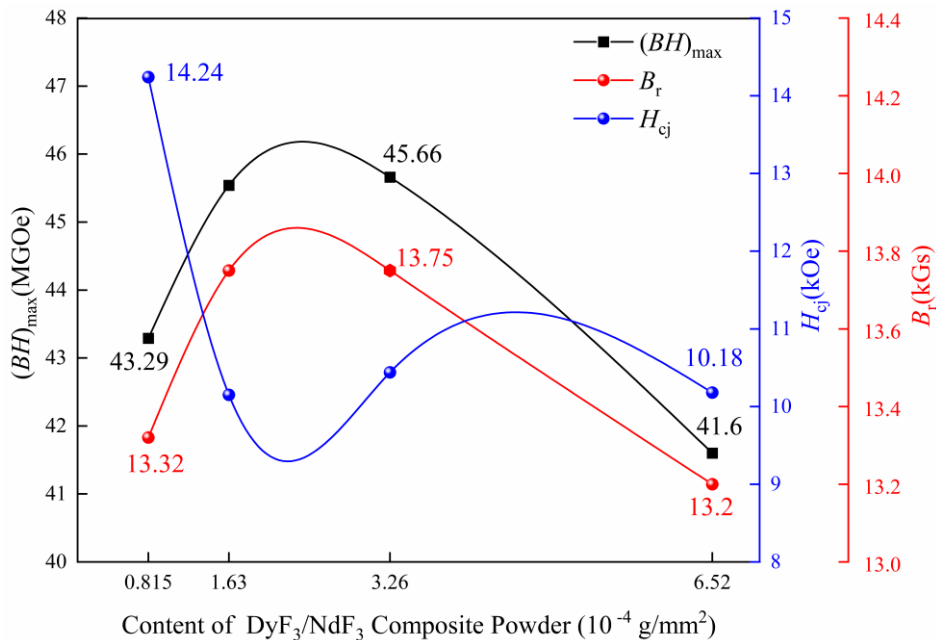


图 5-5 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 比例为 1:3 时不同含量夹层磁体的磁性能曲线

Fig.5-5 Magnetic hysteresis curves of interlayer magnets with varying content levels at a $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ ratio of 1:3

图 5-6 为添加 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:3 不同添加含量的抗弯强度，由图中可以看出，比例为 1:3 组的磁体抗弯强度与比例为 1:5 组的磁体抗弯强度呈现了相同的趋势，添加含量增加到 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体的抗弯强度下降到了最低为 93 MPa，比比比例为 1:5 组更低，其下降的原因应该相同，但是在比例为 1:3 时，该含量下，磁体夹层边缘出现了扩散现象，导致磁体间的致密度更低，磁体抗弯强度下降幅度更大。而后随着添加含量的增加磁体抗弯强度同 1:5 组一样升高，但是含量增加到 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体的抗弯强度增加超过了纯粉制备磁体的抗弯强度，达到了 316 MPa，比比比例为 1:5 组更高，原因为 Dy 元素如同 Sm 元素扩散到

晶界中起到钉扎强化作用，导致磁体的抗弯强度增高。

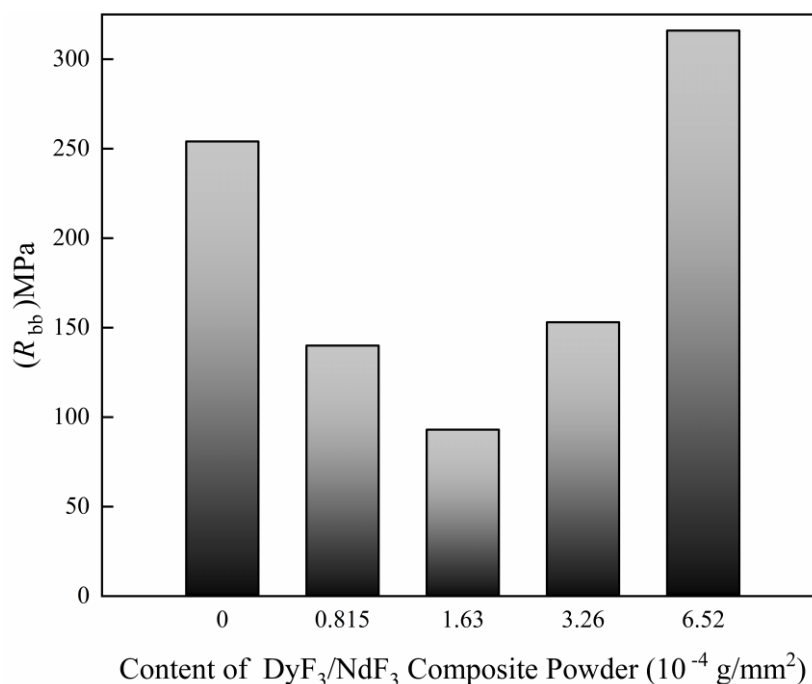


图 5-6 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:3 时不同含量夹层磁体的抗弯强度

Fig.5-6 Bending strength of interlayer magnets with different addition levels of DyF₃/NdF₃ composite powder at a Ratio of 1:3

5.3.3 DyF₃/NdF₃ 复合夹层(1:1 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响

表 5-3 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:1 时不同含量磁体的夹层厚度和电阻率

Table 5-3 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with varying content levels at a DyF₃/NdF₃ composite powder ratio of 1:1

复合粉体含量(10 ⁻⁴ g/mm ²)	0.815 (a)	1.63 (b)	3.26 (c)	6.52 (d)
夹层厚度范围(μm)	15.33-29.00	30.56-38.89	37.96-58.95	44.14-58.02
夹层平均厚度(μm)	19.30	34.82	50.31	53.64
电阻率(mΩ·cm)	3.78	6.32	9.37	10.15

表5-3列出了 DyF₃/NdF₃复合粉体比例为1:1时不同含量的钕铁硼磁体夹层厚度和电阻率，磁体夹层厚度依旧稳定增高，平均厚度与其余比例组基本无差距，磁体的电阻率随着厚度的增高提高到了10.15mΩ·cm。图5-7是添加 DyF₃/NdF₃复合粉体不同含量的磁体的 Olympus 图，从图5-7可以看出，添加 DyF₃/NdF₃复合粉体比例为1:1时，夹层区域处相较于比例1:3组更加不致密，在添加含量为0.815×10⁻⁴ g/mm²时就出现了明显扩散，说明采用 DyF₃/NdF₃与 SmF₃/NdF₃复合粉体相似，随着 DyF₃的占比增加、含量增大，夹层边缘区域也会出现扩散。另外层间灰白色主相区域增大，这也就导致了夹层所能起到提高电阻率的作用更低。

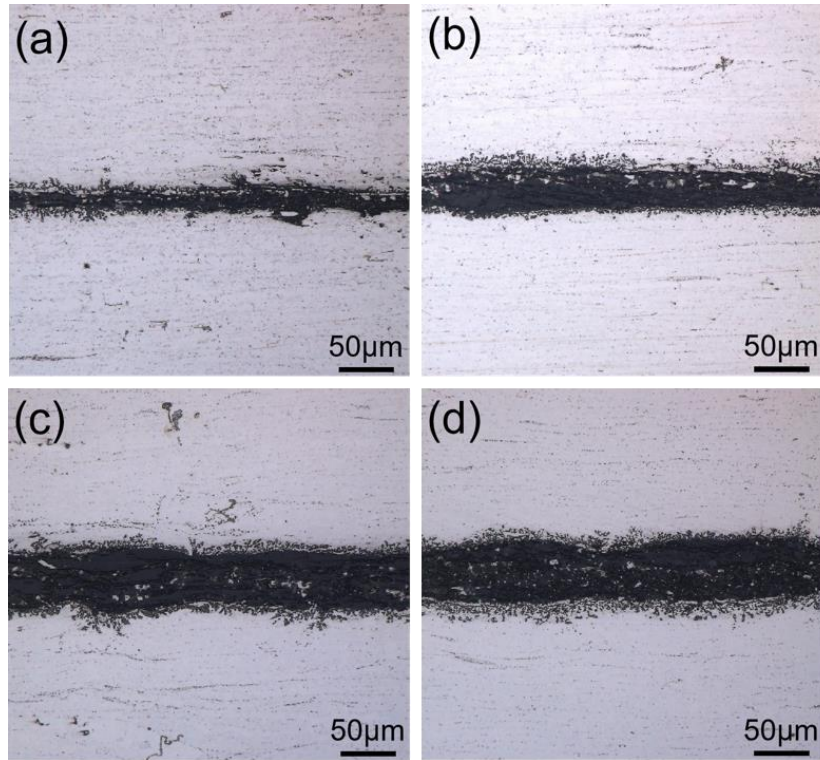


图 5-7 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:1 时不同含量的磁体夹层面 Olympus 图
 (a)0.815×10⁻⁴ g/mm²; (b)1.63×10⁻⁴ g/mm²; (c)3.26×10⁻⁴ g/mm²; (d)6.52×10⁻⁴ g/mm²
 Fig.5-7 Olympus images of interlayer magnets with varying content levels at a DyF₃/NdF₃ composite powder ratio of 1:1

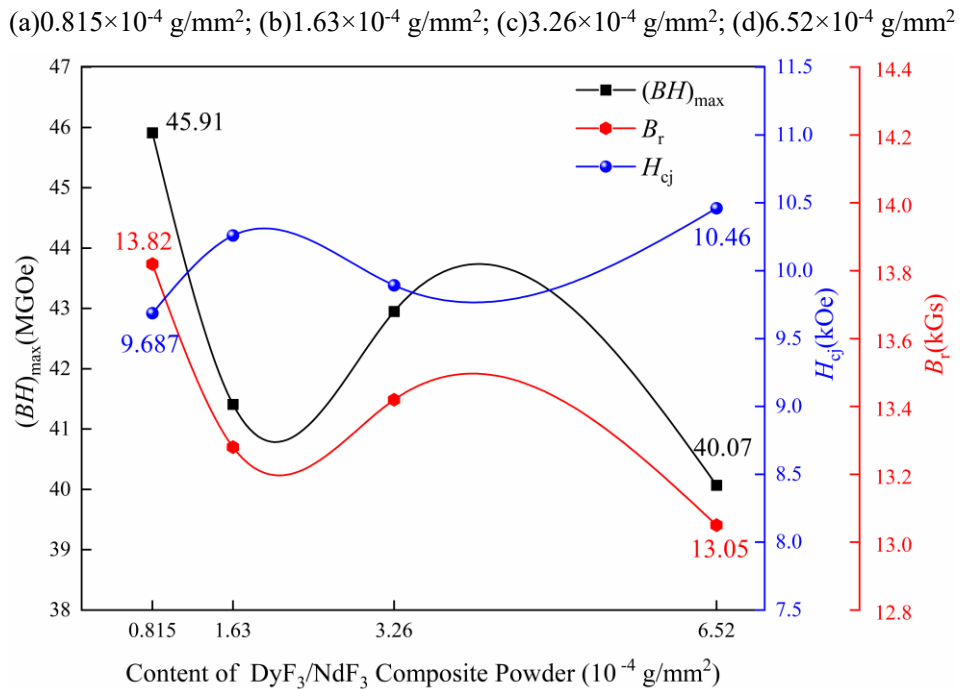


图 5-8 DyF₃/NdF₃ 比例为 1:1 时不同含量夹层磁体的磁性能曲线
 Fig.5-8 Magnetic hysteresis curves of interlayer magnets with varying content levels at a DyF₃/NdF₃ ratio of 1:1

图 5-8 为 DyF₃/NdF₃ 比例为 1:1 是不同含量的钕铁硼磁体磁性能图。根据数据图中可以看出,随着添加含量的增加,磁体的矫顽力 H_{cj} 整体平稳的升高,从 9.68 kOe 升高到 10.46 kOe,同样是因为 DyF₃ 粉体的作用。矫顽力的提高导致剩磁下降,磁体的剩磁 B_r 以及最大磁能积 $(BH)_{max}$ 随着添加含量的增加整体呈现下降趋势,添加含量达到 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体的剩磁 B_r 以及最大磁能积 $(BH)_{max}$ 降到最低,剩磁 B_r 从 13.82 kGs 降低到了 13.05 kGs,下降了 5.5%,最大磁能积 $(BH)_{max}$ 从 45.91 MGOe 提高到了 40.07 MGOe,下降了 12.7%。但是在添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时有略微提高,剩磁 B_r 从 13.28 kGs 提高到了 13.42 kGs,磁体的最大磁能积 $(BH)_{max}$ 从 41.41 MGOe 提高到了 42.95 MGOe。

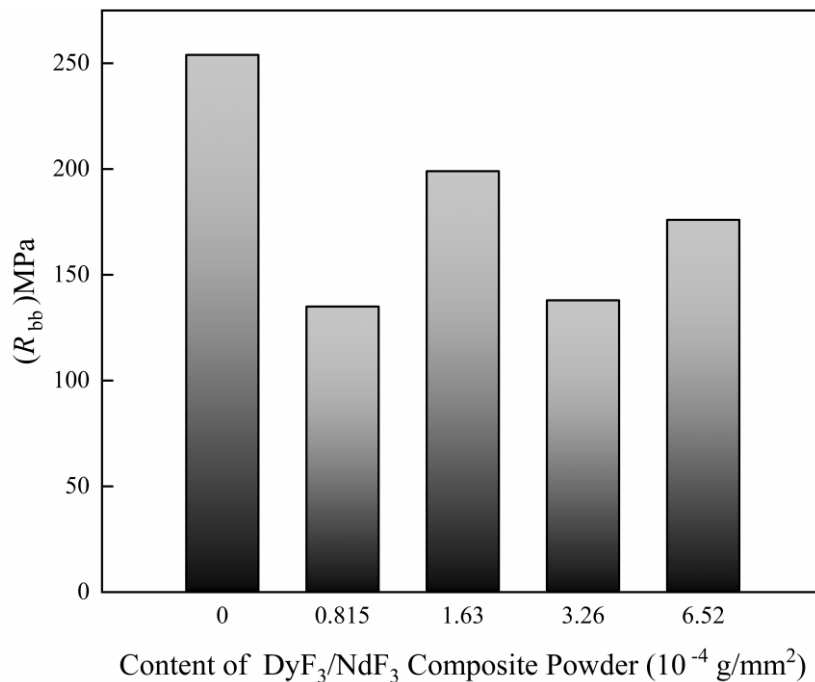


图 5-9 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:1 时不同含量夹层磁体的抗弯强度

Fig.5-9 Bending strength of interlayer magnets with different addition levels of DyF₃/NdF₃ composite powder at a Ratio of 1:1

图 5-9 为添加 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:1 不同添加含量的抗弯强度,由图中可以看出,在添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时,磁体的抗弯强度下降到了 135 MPa,比其余添加含量的夹层磁体的抗弯强度都要低,结合图 5-7 (a),磁体的夹层松散以及有严重的扩散,而且夹层的厚度最低,所以其抗弯强度最低。添加含量在 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时,磁体的抗弯强度略高于 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时,虽然在添加含量在 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体的夹层区域结合较为松散,但是磁体夹层间的复合粉体与钕铁硼主相结合的更加充分,添加含量达到 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时,并没有像添加 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:3 时,磁体的抗弯强度有大幅的增加,但是也有略微提高。

5.3.4 DyF₃/NdF₃ 复合夹层(3:1 比例)不同含量对钕铁硼磁体的影响表 5-4 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 3:1 时不同含量磁体的夹层厚度和电阻率Table 5-4 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with varying content levels at a DyF₃/NdF₃ composite powder ratio of 3:1

复合粉体含量(10^{-4} g/mm ²)	0.815 (a)	1.63 (b)	3.26 (c)	6.52 (d)
夹层厚度范围(μm)	22.85-42.59	29.76-46.32	33.95-70.37	65.34-87.34
夹层平均厚度(μm)	33.46	36.32	58.38	73.27
电阻率($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)	0.212	0.366	0.459	1.81

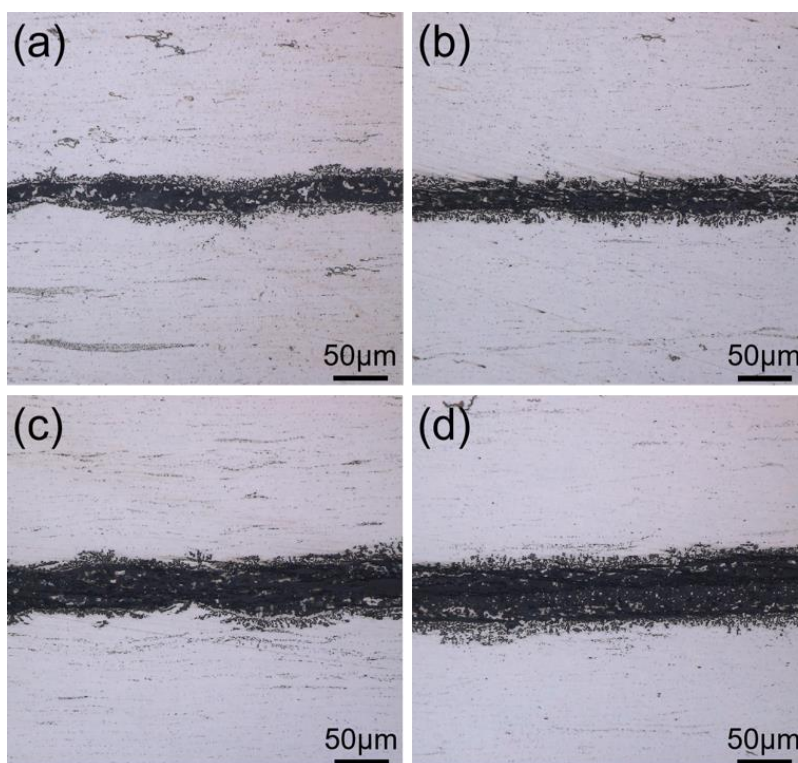
图 5-10 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 3:1 时不同含量的磁体夹层面 Olympus 图(a) 0.815×10^{-4} g/mm²; (b) 1.63×10^{-4} g/mm²; (c) 3.26×10^{-4} g/mm²; (d) 6.52×10^{-4} g/mm²Fig.5-10 Olympus images of interlayer magnets with varying content levels at a DyF₃/NdF₃ composite powder ratio of 3:1(a) 0.815×10^{-4} g/mm²; (b) 1.63×10^{-4} g/mm²; (c) 3.26×10^{-4} g/mm²; (d) 6.52×10^{-4} g/mm²

表 5-4 列出了 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 3:1 时不同含量的夹层钕铁硼磁体的夹层厚度和电阻率，图 5-10 是添加 DyF₃/NdF₃ 复合粉体不同含量热变形夹层磁体的平行于压力方向的 Olympus 图。从图 5-10 可以看出，随着粉体含量的增加，磁体夹层区域更加的不致密，边缘区域的扩散更加的明显。结合表 5-4 中的电阻率可以看出，在添加含量为 0.815×10^{-4} g/mm² 时电阻率仅为 $0.212\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ，相较于纯粉制备的钕铁硼磁体电阻率提升较小，说明复合粉体中 DyF₃ 粉体占比越高磁体的电阻率提升越低。

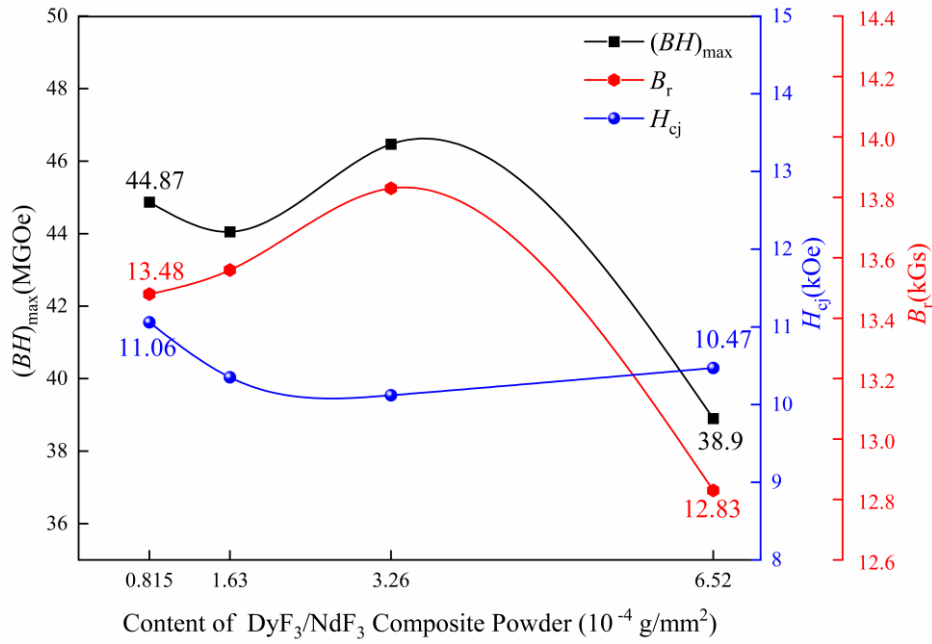


图 5-11 DyF₃/NdF₃ 比例为 3:1 时不同含量夹层磁体的磁性能曲线

Fig.5-11 Magnetic hysteresis curves of interlayer magnets with varying content levels at a DyF₃/NdF₃ ratio of 3:1

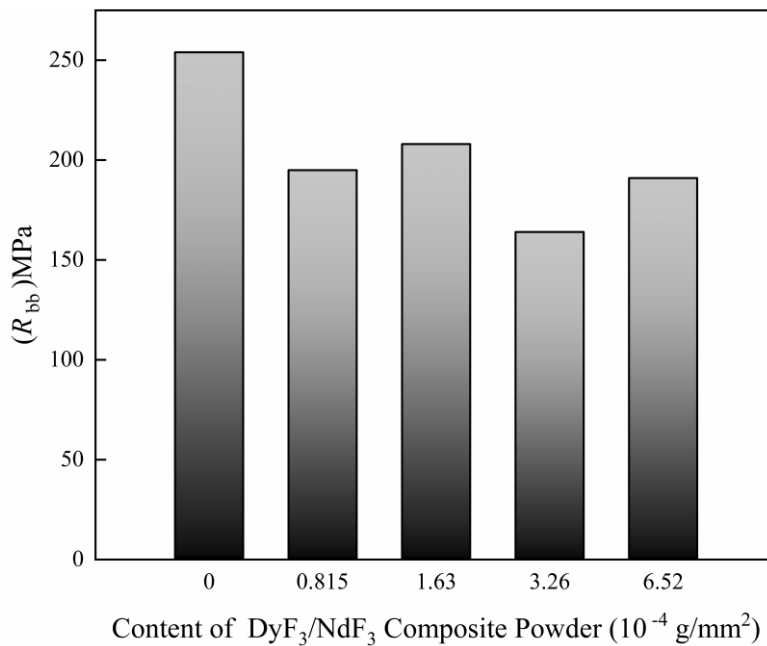


图 5-12 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 3:1 时不同含量夹层磁体的抗弯强度

Fig.5-12 Bending strength of interlayer magnets with different addition levels of DyF₃/NdF₃ composite powder at a Ratio of 3:1

图5-11为 DyF₃/NdF₃复合粉体比例为3:1不同含量的钕铁硼磁体磁性能图。根据数据图中可以看出,随着添加含量的增加,磁体的矫顽力H_{cj}整体还是十分的平稳,有略微的下降,从11.06 kOe 降低到10.47 kOe。磁体的剩磁 B_r 以及最大磁能积 (BH)_{max} 随着添加含量的增加降低,添加含量在3.26×10⁻⁴ g/mm²时磁体的剩磁 B_r 从

13.56 kGs 到了 13.83 kGs,有一个较小的提高,而磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 从 44.05 MGOe 提高到了 46.47 MGOe,提高了 2.5 MGOe 左右。添加含量达到 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体的剩磁 B_r 以及最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 便大幅下降,剩磁 B_r 降低到了 12.83 kGs,最大磁能积降低到了 38.9 MGOe。

图 5-12 为添加 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 不同添加含量的抗弯强度,由图中可以看出,磁体的抗弯强度都有所下降,在添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时,磁体的抗弯强度最低下降到了 164 MPa,磁体的夹层区域的复合粉体相较于添加 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 虽然更加的松散以及更严重的扩散,但是夹层磁体的抗弯强度要更高一些,原因是因为比例的不同,在添加 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 时,对于磁体的抗弯强度影响较轻。

5.3.5 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合夹层不同热变形温度对钕铁硼磁体的影响

本实验同样选择了在 800 °C 以及 825 °C 下进行热变形实验制备夹层磁体,比例和含量选择了 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 的情况进行探究。

表 5-5 列出了 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时不同热变形温度的夹层钕铁硼磁体的夹层厚度和电阻率。由表 5-5 可知,在添加含量相同的情况下,磁体夹层的平均厚度在 800 °C 和 825 °C 时相差只有 2 μm 左右,但是当热变形温度提高到 850 °C 时磁体的平均厚度降低了 20 μm 左右为 50.31 μm ,说明温度的升高促进了夹层与磁体的结合,另外磁体的电阻率随着温度的升高明显提高,800 °C 下磁体电阻率为 4.32 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$,升高的 850 °C 时磁体电阻率最高达到了 9.37 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

表 5-5 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体不同热变形温度磁体的夹层厚度和电阻率

Table 5-5 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ composite powder at different hot deformation temperatures

热变形温度(°C)	800 (a)	825 (b)	850 (c)
夹层厚度范围(μm)	62.04-77.78	63.58-79.95	37.96-58.95
夹层平均厚度(μm)	71.33	73.95	50.31
电阻率($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)	4.32	5.15	9.37

图 5-13 是 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时不同热变形温度夹层磁体的平行于压力方向的 Olympus 图。从图 5-13 可以看出,在 800 °C 时,夹层间存在十分明显的灰白色主相区域,随着变形温度的增加,从 800 °C 升高到 850 °C,磁体夹层间的灰白色主相区域大幅减少,另外磁体夹层边缘区域出现了较明显的扩散现象,说明温度升高促进了磁体间结合的同时,也促进了 Dy

元素的反应与扩散。

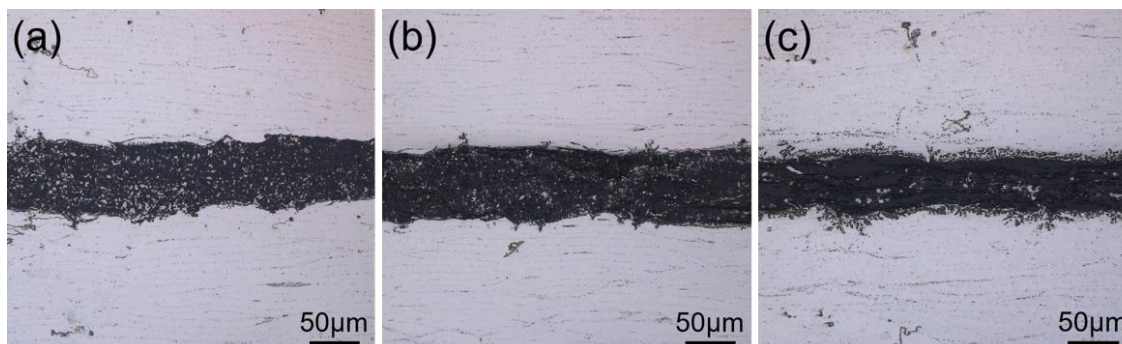


图 5-13 不同热变形温度制备的夹层(DyF₃/NdF₃)磁体 Olympus 图

(a) 750 °C; (b) 800 °C; (c) 850 °C

Fig.5-13 Olympus images of interlayer (DyF₃/NdF₃) magnets prepared at different hot deformation temperatures

(a) 750 °C; (b) 800 °C; (c) 850 °C

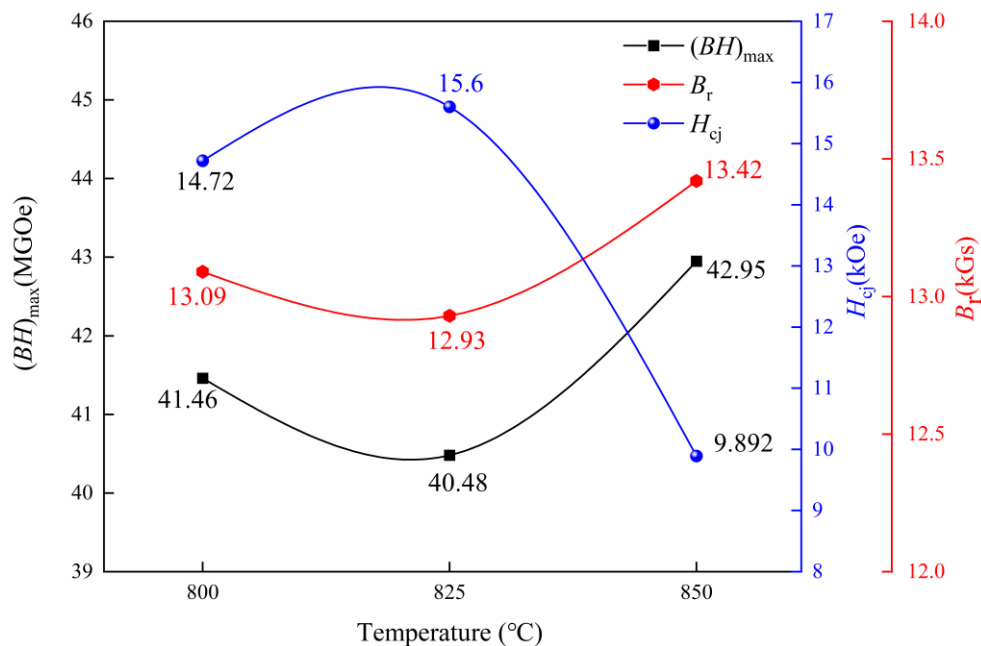


图 5-14 DyF₃/NdF₃ 复合粉体含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 不同比例的磁体抗弯强度

Fig.5-14 Bending strength of magnetic materials with $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ DyF₃/NdF₃ composite powder at different ratios

图 5-14 为 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:1 含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时不同热变形温度钕铁硼磁体的磁性能图。由图中可以看出，随着热变形温度的升高，磁体的矫顽力 H_{cj} 先提高后降低，在 825 °C 下矫顽力 H_{cj} 最高达到了 15.6 kOe，温度升高到 850 °C 时大幅下降，可能是由于高温下主相晶粒异常长大，磁畴尺寸增大，反磁畴扩展阻力降低。

磁体的剩磁 B_r 以及最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 随着热变形温度的升高先降低后提高，

在热变形温度为 850 °C 下达到最高，剩磁 B_r 为 13.42 kGs，是由于高温下会促进塑性变形与动态再结晶，增强晶粒 C 轴取向，提升 B_r 。最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 为 42.95 MGOe，说明热变形温度的提高有利于提高磁体的整体性能，而且温度的提高会使夹层密度化减少导电通道，电阻率随着提高。综合来讲，850 °C 下整体性能更优异。

5.3.6 DyF₃/NdF₃ 复合夹层不同比例对钕铁硼磁体的影响

表 5-6 DyF₃/NdF₃ 复合粉体不同比例磁体的夹层厚度及电阻率

Table 5-6 Interlayer thickness and resistivity of magnetic materials with DyF₃/NdF₃ composite powder at different ratios

DyF ₃ :NdF ₃	1:5 (a)	1:3 (b)	1:1(c)	3:1(d)
夹层厚度范围(μm)	48.47-65.74	48.77-71.30	37.96-58.95	33.95-70.37
夹层平均厚度(μm)	60.19	62.93	50.31	58.38
电阻率(mΩ·cm)	6.25	5.43	9.37	0.459

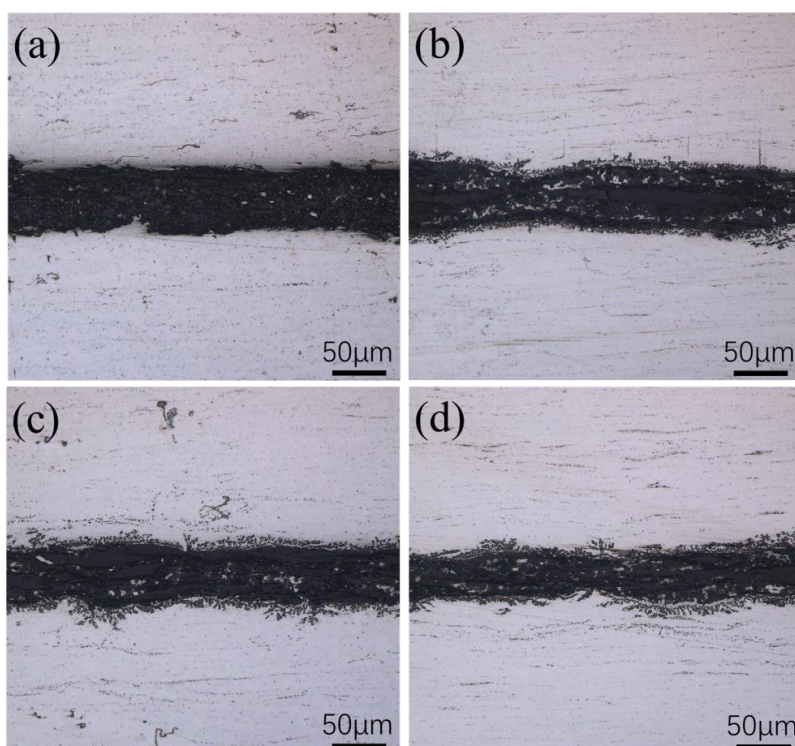


图 5-15 DyF₃/NdF₃ 复合粉体含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时不同比例的磁体夹层面 Olympus 图
(a)1:5; (b)1:3; (c)1:1; (d)3:1

Fig.5-15 Olympus images of magnetic interlayer surfaces with $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ DyF₃/NdF₃ composite powder at different ratios

(a)1:5; (b)1:3; (c)1:1; (d)3:1

本章实验同样选择了添加 DyF₃/NdF₃ 复合粉体含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时探究不同比例对于磁体的影响，因为在该含量下磁体的电阻率和磁性能综合来说较优

异，综合性能更好。

表 5-6 给出了 DyF₃/NdF₃ 复合粉体相同含量不同比例下夹层的厚度范围以及平均厚度,可以从表中了解到添加含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时,添加比例为 1:5、1:3、3:1 的磁体夹层的厚度相差不大在 60 μm 左右,电阻率也随着 DyF₃ 粉体的占比提高而降低,但是添加比例为 1:1 时磁体的夹层厚度较低为 50.31 μm ,这可能是其电阻率提高的原因。

图 5-15 为 DyF₃/NdF₃ 复合粉体含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 不同比例的夹层面 Olympus 图,从图中可以看出,磁体夹层间存在着一些灰白色的小点,这些灰白色的点是钕铁硼主相,原因可能为 DyF₃ 粉体中的 Dy 元素部分取代了钕铁硼磁体中的 Nd 元素生成了 $(\text{Dy,Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相,随着 DyF₃ 粉体的占比提高,夹层间出现了越来越多的灰白色主相,同时夹层边缘区域的扩散更加严重,导致夹层区域的致密度大幅下降,对于电流的阻碍降低,所以电阻率也随着复合粉体中 DyF₃ 粉体的占比提高而降低。

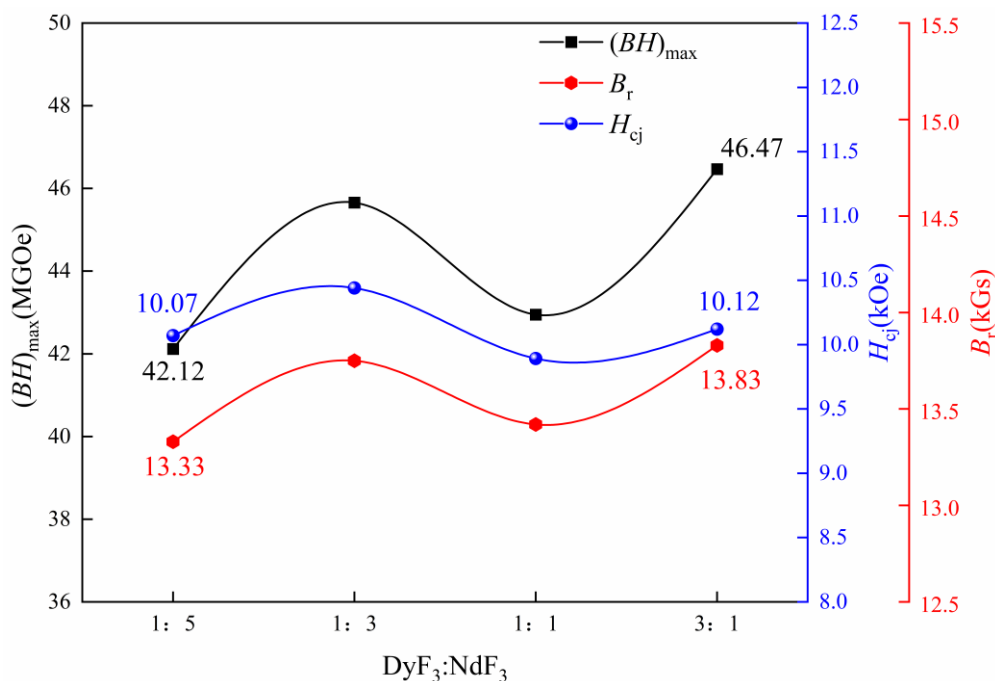


图 5-16 DyF₃/NdF₃ 复合粉体含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时不同比例的夹层磁体磁性能曲线
Fig.5-16 Magnetic property curves of interlayer magnets with $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ DyF₃/NdF₃ mixed powder at different ratios

图 5-16 为相同含量下不同比例的 DyF₃/NdF₃ 复合粉体制备的夹层钕铁硼磁体的磁性能。由图中可以看出,添加 DyF₃/NdF₃ 复合粉体制备磁体的性能都较优异,每个比例的磁体的最大磁能积都在 42 MGOe 往上,在添加比例为 3:1 时达到了最高为 46.67 MGOe。相较于添加 CaF₂/NdF₃ 复合粉体和 SmF₃/NdF₃ 复合粉体制备的磁体的性能要高,磁体的矫顽力 H_{cj} 基本保持在 10 kOe 以上, DyF₃ 粉体的添

加有利于磁体的矫顽力，磁体的剩磁 B_r 也十分优异，不同比例的磁体剩磁都达到了 13 kGs。

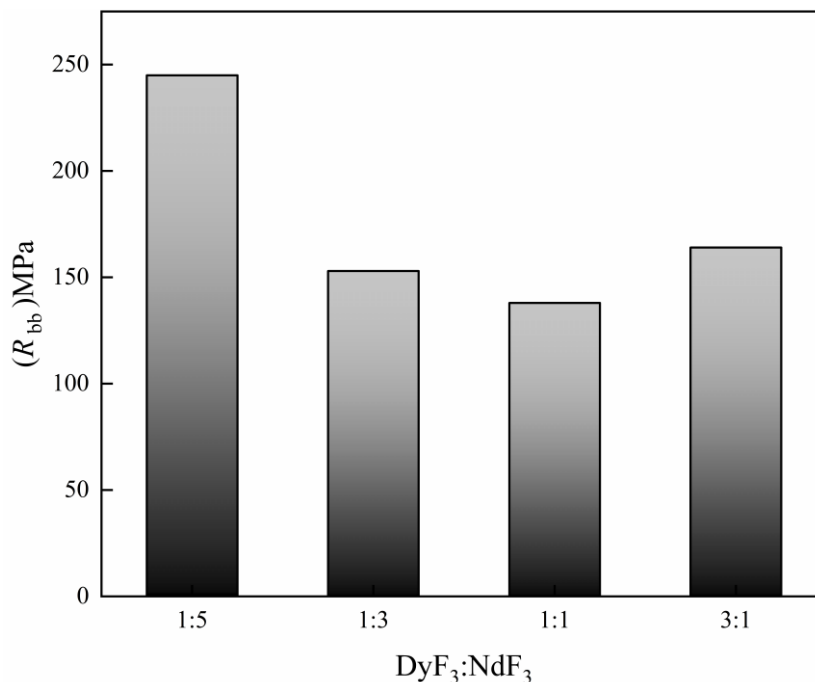


图 5-17 DyF₃/NdF₃ 复合粉体含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 不同比例的磁体抗弯强度

Fig.5-17 Bending strength of magnetic materials with $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ DyF₃/NdF₃ composite powder at different ratios

图 5-17 为 DyF₃/NdF₃ 复合粉体含量为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时不同比例的磁体抗弯强度，可以从图中看出，添加 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 时，磁体的抗弯强度为 245 MPa，相较于纯粉制备的磁体的 258 MPa 只是略微下降，随着 DyF₃ 粉体占比的提高，磁体的抗弯强度大幅度下降，添加比例为 1:1 时，磁体的抗弯强度最低为 138 MPa。

5.4 本章小结

本章通过使用夹层的方式添加 DyF₃/NdF₃ 复合粉体进行制备钕铁硼磁体，研究不同含量和不同比例的 DyF₃/NdF₃ 复合粉体以及热变形温度对于夹层磁体磁性、电阻率以及力学性能的影响。

(1) 通过探究不同含量以及不同比例的 DyF₃/NdF₃ 复合粉体对于夹层磁体电阻率的影响，发现添加复合粉体含量越高、DyF₃ 粉体占比越低，磁体的电阻率越高，在添加 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:5 添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时电阻率最高达到了 $11.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

(2) 通过探究不同含量以及不同比例的 DyF₃/NdF₃ 复合粉体对于夹层磁体磁性

能的影响,发现添加 DyF₃/NdF₃ 复合粉体含量越高,对于磁体的性能影响越大,但是在添加 DyF₃/NdF₃ 复合粉体时,磁体的矫顽力 H_{cj} 都比较高,磁体的矫顽力最低也有接近 10 kOe,另外磁体的最大磁能积 $(BH)_{max}$ 在添加 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 3:1 添加含量为 3.26×10^{-4} g/mm² 最高,磁体的最大磁能积 $(BH)_{max}$ 达到了 46.47 MGOe。

(3) 通过探究不同热变形温度对于制备夹层磁体的影响,发现热变形温度在 825 °C 时制备的磁体的矫顽力最高为 15.6 kOe,在 850 °C 时磁体的剩磁 B_r 和最大磁能积 $(BH)_{max}$ 最优异,剩磁 B_r 为 13.42 kGs,最大磁能积 $(BH)_{max}$ 为 42.95 MGOe,而且在 850 °C 制备出的磁体的电阻率最高为 9.37 mΩ·cm。

(4) 探究不同含量以及不同比例的 DyF₃/NdF₃ 复合粉体对于夹层磁体力学性能的影响。发现添加 DyF₃/NdF₃ 复合粉体对抗弯强度影响较严重,Dy 元素的扩散以及与主相发生反应导致夹层致密度严重下降,在添加 DyF₃/NdF₃ 复合粉体比例为 1:3 含量为 1.63×10^{-4} g/mm² 时,磁体的抗弯强度最低为 93 MPa。

第 6 章 结论与展望

本实验通过热变形工艺将复合粉体以夹层的方式添加到钕铁硼磁体间，来制备出高电阻率钕铁硼磁体，从而使得磁体能够降低在电机运行中产生的涡流损耗。本实验采用了 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 、 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 、 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 三种复合粉体，探究了不同含量、不同比例的复合粉体对于钕铁硼磁体电阻率、磁性能和力学性能的影响，同时还研究了不同热变形温度对于夹层磁体的影响，通过对比不同的复合粉体、不同含量、不同比例所制备出的磁体性能以及电阻率，最终得到性能最优异的夹层钕铁硼磁体，使得钕铁硼磁体具有更广阔的应用前景，全文的主要结论如下：

(1) 通过对比发现采用 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体制备的夹层磁体其电阻率最高，在添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时电阻率最高达到了 $564.72 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ，其次是采用 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体制备的夹层磁体，电阻率在添加 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，电阻率最高为 $45 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ，最低为采用 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体制备的夹层磁体，添加 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时电阻率最高达到了 $11.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$

(2) 磁体的磁性能在采用 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体制备时受到影响最大，在添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 最低为 30.28 MGOe ，在添加 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:5 添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 达到最高为 44.54 MGOe ，采用 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体制备的磁体收到的影响次之，在添加 $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 3:1 添加含量为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 达到最高为 45.07 MGOe ，采用 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体制备的磁体受到影响最小，性能最为优异，在添加 $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 复合粉体比例为 1:1 添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时磁体最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 达到最高为 45.91 MGOe 。

(3) 不同复合粉体夹层的引入对于磁体的抗弯强度都有影响，不同复合粉体不同含量以及不同比例对其的影响都不同，其中 $\text{CaF}_2/\text{NdF}_3$ 夹层磁体添加比例为 3:1 时，整体强度都较低，添加含量为 $6.52 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时最低为 162 MPa ， $\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 夹层磁体添加比例为 1:1 时，磁体的抗弯轻度影响最大，添加含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时最低为 141 MPa ， $\text{DyF}_3/\text{NdF}_3$ 夹层磁体整体都偏低，由于复合粉体的扩散导致夹层不紧密，添加比例为 1:3 含量为 $0.815 \times 10^{-4} \text{ g/mm}^2$ 时，抗弯强度下降到 93 MPa 。

创新点：

(1) 通过采用一种新型的夹层方式，在热压磁体间添加一层复合粉体然后通过热变形重新结合制备出含有一层致密绝缘层的钕铁硼磁体，有效提高了钕铁硼磁体的电阻率。

(2) 系统性的研究了不同复合粉体、含量、比例以及热变形温度对于磁体的电阻率、磁性能、力学性能以及微观结构的影响，探究了不同夹层磁体的优缺点，为生产使用提供一种思路。

展望：

(1) 本文通过使用夹层的方式制备高电阻率钕铁硼磁体，取得了一定的成效，但是只研究了单层复合粉体的夹层磁体，后续可以通过增加层数来制备多层磁体，降低含量来制备性能优异结合更好的夹层磁体。

(2) 本文所采要粉体主要为氟化物粉体，氟化物具有高熔点，不易与钕铁硼主相结合，后续研究可改用其余高电阻率易融添加物，磁体会结合更加紧密。

参考文献

- [1] Heim J, Vander Wal R. NdFeB permanent magnet uses, projected growth rates and Nd plus Dy demands across end-use sectors through 2050: A Review[J]. *Minerals*, 2023, 13(10): 1274.
- [2] Crozier-Bioud T, Momeni V, Gonzalez-Gutierrez J, et al. Current challenges in NdFeB permanent magnets manufacturing by Powder Injection Molding (PIM): A review[J]. *Materials Today Physics*, 2023, 34: 101082.
- [3] Choi C, Park J, Lim J T, et al. Research Trends and Future Research Directions of Permanent Magnetic Materials[J]. *Korean Journal of Metals and Materials*, 2021, 59(11): 761-768.
- [4] Hu M, Zhang H. Perspective and prospects for nanostructured magnets[J]. *Journal of Applied Physics*, 2023, 133(17):1-9.
- [5] 朱明刚, 孙旭, 刘荣辉, 等. 稀土功能材料 2035 发展战略研究[J]. *中国工程科学*, 2020, 22(5): 37-43.
- [6] Chen Z, Noh S, Prisby R, et al. An implanted magnetic microfluidic pump for in vivo bone remodeling applications[J]. *Micromachines*, 2020, 11(3): 300.
- [7] James W, Randy L. NdFeB Permanent Magnet Uses, Projected Growth Rates and Nd Plus Dy Demands across End-Use Sectors through 2050: A Review[J]. *Minerals*, 2023, 13(10): 1274.
- [8] 刘仲武. 永磁材料: 基本原理与先进技术[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2017.
- [9] Gutfleisch O, Willard M, 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.
- [10] Sagawa M, Fujimura S, Togawa N, et al. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe[J]. *Journal of Applied Physics*, 1984, 55(6): 2083-2087.
- [11] Yoshida Y, Yoshikawa N. Hot formed NdFeB magnets[M]. *Modern Permanent Magnets*. United Kingdom: Woodhead Publishing, 2022: 251-304.
- [12] Liang S, Shao X, Que Y, et al. Recent advances in mechanical properties of sintered NdFeB magnets[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1003: 175689.
- [13] Strnat K, Hoffer G, Olson J, et al. A family of new cobalt-base permanent magnet materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 1967, 38(3): 1001-1002.
- [14] Buschow K, Luiten W, Naastepa P, et al. Magnet Material with a $(BH)_{\max}$ of 18.5 Million Gauss Oersteds[J]. *Philips Techniques Review*, 1968, 29(11): 336.
- [15] Das D. Twenty million energy product samarium-cobalt magnet[J]. *IEEE Transactions on Magnetism*, 1969, 5(3): 214-216.
- [16] Benz M, Martin D. Cobalt-Samarium Permanent Magnets Prepared by Liquid Phase Sintering [J]. *Applied Physics Letters*, 1970, 17(4): 176.

- [17] Ojima T, Tomizawa S, Yoneyama T, et al. New type rare earth cobalt magnets with an energy product of 30 MGOe[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1977, 16(4): 671-672.
- [18] Gutfleisch O, Müller K, Khlopkov K, et al. Evolution of magnetic domain structures and coercivity in high-performance SmCo 2:17-type permanent magnets[J]. Acta Materialia, 2006, 54(4): 997-1008.
- [19] Ojima I, Tzamarioudaki M, Li Z, et al. Transition metal-catalyzed carbocyclizations in organic synthesis[J]. Chemical Reviews, 1996, 96(2): 635-662.
- [20] Croat J, Herbst J, Lee R, et al. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets[J]. Journal of Applied Physics, 1984, 55(6): 2078-2082.
- [21] Matsuura Y. Recent development of Nd-Fe-B sintered magnets and their applications[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 303(2): 344-347.
- [22] Coey J, Sun H. Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in ammonia[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1990, 87(3): L251-L254.
- [23] Brown D, Ma B, Chen Z. Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 248(3): 432-440.
- [24] Givord D, Li H, Moreau J. Magnetic properties and crystal structure of Nd₂Fe₁₄B[J]. Solid State Communications, 1984, 50(6): 497-499.
- [25] Shoemaker C, Shoemaker D, Fruchart R. The structure of a new magnetic phase related to the sigma phase: iron neodymium boride Nd₂Fe₁₄B[J]. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 1984, 40(10): 1665-1668.
- [26] Herbst J. R₂Fe₁₄B materials: Intrinsic properties and technological aspects[J]. Reviews of Modern Physics, 1991, 63(4): 819.
- [27] Herbst J, Croat J, Pinkerton F, et al. Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄B[J]. Physical Review B, 1984, 29(7): 4176.
- [28] 周寿增, 董清飞, 高学绪. 烧结钕铁硼稀土永磁材料与技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011.
- [29] Givord D, Moreau J, Tenaud P. Nd₅Fe₁₈B₁₈ (Nd_{1.11}Fe₄B₄), a new nowotny-like phase. structural and magnetic properties[J]. Solid State Communications, 1985, 55(4): 303-306.
- [30] Horikawa T, Yamazaki M, Matsuura M, et al. Recent progress in the development of high-performance bonded magnets using rare earth-Fe compounds[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2021, 22(1): 729-747.
- [31] Qu Z, Wu Q, Zhang M, et al. Facile preparation of bonded NdFeB/SmFeN hybrid magnets with flexibility, anisotropy and high energy density[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2023, 584: 171084.
- [32] Yang Y, Yang L, Sun Y, et al. Preparation and corrosion resistance of epoxy resin coating for bonded NdFeB magnet[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 173: 107180.

- [33] Cao Y, Zhu M, Rong M Z, et al. Injection moldable, self-healable, and recyclable rubber-bonded NdFeB magnets with the magnetic particulates content up to 90 wt%[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(1): 38.
- [34] Prasad M, Leich L, Kregel M, et al. NdFeB Magnets with Well - Pronounced Anisotropic Magnetic Properties Made by Electric Current-Assisted Sintering[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25(1): 2201027.
- [35] Sagawa M, Uneyama Y. The status of sintered NdFeB magnets[M]. *Modern Permanent Magnets*. United Kingdom: Woodhead Publishing, 2022: 135-168.
- [36] Hioki K. High performance hot-deformed Nd-Fe-B magnets[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2021, 22(1): 72-84.
- [37] Mishra R. Microstructure of hot-pressed and die-upset NdFeB magnets[J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, 62(3): 967-971.
- [38] Liu Y, Xu L, Guo D, et al. Bulk anisotropic Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposite magnets prepared by hot-deformation processing of amorphous alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(11): 34-55.
- [39] Mishra R. Microstructure of hot-pressed and die-upset magnet quenched magnets[D]. USA: American Institute of Physics, 1987.
- [40] Xu X, Sasaki T, Uneyama Y, et al. Origin of the coercivity difference in Nd-Fe-B sintered magnets processed from hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination powder and jet-milled powder[J]. *Acta Materialia*, 2018, 151: 293-300.
- [41] Lee R. Hot-pressed neodymium-iron-boron magnets[J]. *Applied Physics Letters*, 1985, 46(8): 790-791.
- [42] Bin L, Yanfeng L, Huijie W, et al. Quasi-periodic layer structure of die-upset NdFeB magnets[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(7): 679-684.
- [43] Jie S, Ming Y, Jianhua Z, et al. Structure and magnetic properties of bulk nanocrystalline Nd-Fe-B permanent magnets prepared by hot pressing and hot deformation[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(7): 674-678.
- [44] Rong C, Wu Y, Wang D, et al. Effect of pressure loading rate on the crystallographic texture of NdFeB nanocrystalline magnets[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(7): 11-13.
- [45] Tang X, Sepelari-Amin H, Ohkubo T, et al. Coercivities of hot-deformed magnets processed from amorphous and nanocrystalline precursors[J]. *Acta Materialia*, 2017, 123: 1-10.
- [46] Fuerst C, Brewer E. High-remanence rapidly solidified Nd-Fe-B: Die-upset magnets[J]. *Journal of applied physics*, 1993, 73(10): 5751-5756.
- [47] Bance S, Oezelt H, Schrefl T, et al. Influence of defect thickness on the angular dependence of coercivity in rare-earth permanent magnets[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(18): 11-13.
- [48] 王盘鑫. 粉末冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.
- [49] 果世驹. 粉末烧结理论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.

- [50] Yi P, Lin M, Wang H et al. Effect of hot-pressed progress on the magnetic properties of die-upset Nd-Fe-B magnets[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38: 576-578.
- [51] Liu Z, Huang Y, Huang H Y, et al. Isotropic and anisotropic nanocrystalline NdFeB-based magnets prepared by spark plasma sintering and hot deformation[J]. *Key Engineering Materials*, 2012, 510: 307-314.
- [52] Grünberger W, Hinz D, Kirchner A, et al. Hot deformation of nanocrystalline Nd-Fe-B alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 257(1-2): 293-301.
- [53] Zhao R, Zhang W, Li J, et al. Effect of die-upset process on magnetic properties and deformation behavior of nanostructured Nd-Fe-B magnets[J]. *Journal of Magnetism*, 2011, 16(3): 294-299.
- [54] Volkov V, Zhu Y. Magnetic structure and microstructure of die-upset hard magnets $RE_{13.75}Fe_{80.25}B_6$ (RE= Nd, Pr): A possible origin of high coercivity[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85(6): 3254-3263.
- [55] Khlopkov K, Gutfleisch O, Hinz D, et al. Evolution of interaction domains in textured fine-grained $Nd_2Fe_{14}B$ magnets[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(2): 143-148.
- [56] Tang X, Sepelri-Amin H, Ohkubo T, et al. Suppression of non-oriented grains in Nd-Fe-B hot-deformed magnets by Nb doping[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 147: 108-113.
- [57] Huang Y, Wang Y, Hou Y, et al. Magnetic microstructure and magnetic properties of spark plasma sintered NdFeB magnets[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, 399: 175-178.
- [58] Liu J, Sepelri-Amin H, Ohkubo T, et al. Grain size dependence of coercivity of hot-deformed Nd-Fe-B anisotropic magnets[J]. *Acta Materialia*, 2015, 82: 336-343.
- [59] Li Y, Xu X, Yue M, et al. Effect of heterogeneous microstructure on magnetization reversal mechanism of hot-deformed Nd-Fe-B magnets[J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(10): 1088-1095.
- [60] Jiang J, Zeng Z, Wu J, et al. Influence of alloying elements on mechanical properties and microstructures of sintered Nd-Fe-Co-B magnet[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, 214(1-2): 61-68.
- [61] Wang H, Li A, Zhu M, et al. Sintered Nd-Fe-B magnets with improved impact stability[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 307(2): 268-272.
- [62] Chen R, Wang Z, Tang X, et al. Rare earth permanent magnets prepared by hot deformation process[J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27(11): 117504.
- [63] Koenigs M, Loehlein B, Prossel J. Multi parameter analysis of layer insulation of segmented magnets[C]. *IKMT 2022; 13. GMM/ETG-Symposium. VDE, 2022: 1-7.*
- [64] Kwon H, Kang M. Prospect of developing Nd-Fe-B-type magnet with high electrical resistivity[J]. *Rare Metals*, 2020, 39: 2-12.
- [65] Guo Y, Zhu M, Wang Z, et al. Design of glass fiber-doped high-resistivity hot-pressed permanent magnets for reducing eddy current loss[J]. *Metals*, 2023, 13(4): 808.

- [66] 白杨, 王梓良, 李雅婧, 等. 利用氮化铝掺杂对热变形钕铁硼磁体电阻率及磁性能的研究[J]. 热加工工艺, 2022, 51(18): 30-33.
- [67] 白杨, 王梓良, 李雅婧, 等. ZrN 掺杂对热压热变形制备钕铁硼磁体磁性能和电阻率的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2021, 26(3): 257-262.
- [68] Chen H, Wang R, Li J, et al. Simultaneous enhancement of magnetic properties and electric resistance of hot-deformed Nd-Fe-B magnets by doping insulating nano-diamonds[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 965: 171424.
- [69] Kautsar Z, Sepehri-Amin H, Tang X, et al. High-resistivity anisotropic hot-deformed Nd-Fe-B magnets prepared from DyF₃ electrophoretic deposited powders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 942: 168855.
- [70] Gabay A, Marinescu-Jasinski M, Liu J, et al. Internally segmented Nd-Fe-B/CaF₂ sintered magnets[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2012, 49(1): 558-561.
- [71] Chang R, Bai G, Li Y, et al. Synergistic regulation and optimization of microstructure, coercivity, and thermal stability in sintered NdFeB magnets through grain boundary diffusion of Dy and Al elements[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2025, 34: 2183-2192.

攻读硕士学位期间发表的论文和参加科研情况

参与发表的论文和专利:

$\text{SmF}_3/\text{NdF}_3$ 复合夹层钕铁硼磁体结构和性能研究, 材料科学

郑立允, 李卫, 朱明刚, 方以坤, 周栋, 周鸣鸽, 毕斯诺. 一种钕铁硼永磁体的制备方法; CN118335504A

参与的项目:

国家重点研发计划“稀土新材料”重点专项青年科学家项目: 高电阻率高磁性能钕铁硼永磁材料的可控制备与应用技术开发(2022YFB3505600)

致 谢

行文至此，落笔为终。值此硕士论文完成之际，谨向求学期间给予我支持与帮助的师长、亲友致以最诚挚的谢意。

首先，衷心感谢我的导师郑立允老师，从论文选题、框架构建到研究推进与最终成稿，导师以渊博的学识、严谨的治学态度和耐心的指导为我指明方向。其次是材料学院的所有老师，在课程学习与科研实践中，各位老师以深厚的学术造诣以及无私的奉献精神为我搭建了坚实的知识体系。另外感谢课题组的同门与挚友，难忘无数个共同奋战在实验室的日夜，你们在学术探讨中的真知灼见、数据采集中的鼎力相助，让这段求学之旅充满温度。最后感谢我的父母与家人，二十余载求学路，你们始终以无条件的支持与理解为我托底，用辛勤的付出为我筑起避风港，每当我因压力而彷徨，你们的关怀和信任总是能让我重拾信心。

求学三载，有荆棘亦有繁花。此段旅程的结束亦是人生新篇章的起点，我将怀揣感恩之心，继续探索未知、躬身实践，以所学回报社会。

作者简介

毕斯诺，男，汉，1998年7月18日出生，山西晋城人。

于2018年9月至2022年6月就读于太原工业学院，机械工程系，专业：材料成型及控制工程，攻读学士学位。

2022年9月至今就读于河北工程大学，材料科学与工程学院，专业：材料工程，攻读硕士学位。

攻读硕士学位期间主要从事稀土永磁材料的研究。本阶段共学习课程24门，并完成所有课程学习，总学分34分。



崇德尚善
精工铸新

