

文章编号:1671-6833(2009)01-0139-05

## 高性能各向异性 NdFeB 磁粉研究

尤俊华, 连法增, 李庆达

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

**摘 要:** 研究了 d-HDDR 工艺中歧化氢压、脱氢再复合温度、脱氢再复合真空度及添加合金元素 Co 对  $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{80.4-x}\text{Co}_x\text{Ga}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 4, 8, 12, 15, 17, 20$ ) 合金磁性能的影响规律。通过 X 射线衍射仪 (XRD) 对磁粉的相结构进行表征。结果表明: d-HDDR 工艺中, 合金的相变过程为:  $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NdH}_2 + 12\text{a} - (\text{Fe}, \text{Co}) + (\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}$ ; 低于 0.025 MPa 的歧化氢压是 NdFeB 磁粉产生磁各向异性的关键, 脱氢再复合阶段采用高温、低真空与高真空相结合的制度是 NdFeB 磁粉获得高各向异性的保证; 歧化氢压为 0.025 MPa, 脱氢再复合温度为 840 ℃ 时, 磁粉各向异性 DOA 值为 0.74; 添加合金元素 Co 有益于提高磁粉的矫顽力和各向异性, Co 含量为 15 at% (原子分数) 时, 经最佳处理工艺, 合金获得较高综合磁性能:  $\text{DOA} = 0.62$ ,  $B_r = 1.27\text{T}$ ,  $H_c = 754.3\text{ kA/m}$ ,  $(\text{BH})_{\text{max}} = 245.7\text{ kJ/m}^3$ 。

**关键词:** d-HDDR; 各向异性; NdFeB; 磁粉

**中图分类号:** TM 273 **文献标识码:** A

### 0 引言

电子信息、交通运输、航空航天等现代技术的快速发展对粘结磁体的磁性能要求越来越高, 需求量越来越大。目前, 市场上的粘结 NdFeB 主要是快淬 NdFeB 为主体的各向同性材料, 其磁能积仅为相应的各向异性材料的 1/4, 在一定程度上限制了它的发展和应用。HDDR (hydrogenation - H 氢化、disproportionation - D 歧化、desorption - D 脱氢、recombination - R 再结合) 工艺<sup>[1-5]</sup> 是一种制备各向异性粘结 NdFeB 的有效方法, 采用该工艺制备高性能、高各向异性 NdFeB 磁粉, 受到国内外研究学者的极大关注。

1991 年杨俊和周寿增<sup>[6]</sup> 等人首先用 HDDR 工艺制造出高矫顽力的  $\text{Sm}_2\text{FeN}_x$  磁粉。Takeshita<sup>[7]</sup> 等人认为 Co、Zr、Ga 等合金元素的加入是制备各向异性 NdFeB 磁粉的必要条件; 1994 年 Nakamura<sup>[8]</sup> 等人通过调整工艺参数制备出了各向异性的纯三元 NdFeB 磁粉。2000 年日本爱知制钢公司的 Mishima 等人<sup>[9]</sup> 和北京科技大学的肖耀福等人<sup>[10]</sup> 同时改进了 HDDR 工艺, 制备出高性能各向异性的 Nd-Fe-B 磁粉。笔者根据前人成果对

d-HDDR<sup>[9-11]</sup> 工艺做了优化探索, 研究了 d-HDDR 工艺中歧化氢压、脱氢再复合温度、脱氢再复合真空度及添加合金元素 Co 对  $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{80.4-x}\text{Co}_x\text{Ga}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 4, 8, 12, 15, 17, 20$ ) 合金磁性能的影响规律。

### 1 实验方法

名义成分为  $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{80.4-x}\text{Co}_x\text{Ga}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{B}_{6.5}$  ( $x=0, 4, 8, 12, 15, 17, 20$ ) 的 1#、2#、3#、4#、5#、6#、7# 合金, 在真空感应熔炼炉中冶炼并于水冷铜模中浇铸成钢锭。炼好的铸锭在高纯氩气保护下于 1 150 ℃ 进行 30 h 的均匀化处理, 铸锭破碎后进行 d-HDDR 工艺处理, 其流程图如图 1 所示。(图 1 中, HD 代表吸氢歧化阶段, DR 代表脱氢再复合阶段, 下同。)

取适量处理后的 HDDR 磁粉, 在 1.5 T 的直流磁场中分别沿平行磁场方向和垂直磁场方向对样品取向。采用 PM32 高场脉冲磁强计测量合金磁性能。取向因子 DOA (degree of alignment) 表征磁粉的各向异性。DOA 大小由 (1) 式确定:

$$\text{DOA} = (\text{Br}_{\parallel} - \text{Br}_{\perp}) / \text{Br}_{\parallel} \quad (1)$$

式中:  $\text{Br}_{\parallel}$  和  $\text{Br}_{\perp}$  分别表示磁粉平行于取向磁场方

收稿日期: 2008-09-15; 修订日期: 2008-10-30

基金项目: 国家科技攻关资助项目 (2004BA310A51-1)

作者简介: 尤俊华 (1979-), 男, 辽宁锦州人, 东北大学博士研究生, 从事稀土永磁材料研究, E-mail: voujunhua168@163.com.

向和垂直于取向磁场方向的剩磁。

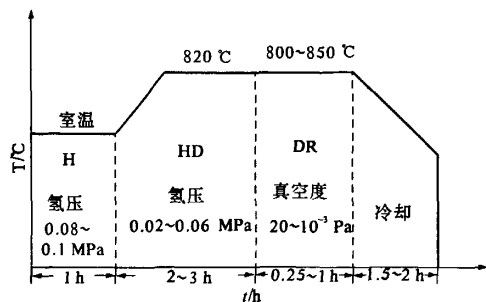


图1 d-HDDR 工艺示意图

Fig.1 Schematic drawing of the d-HDDR process

采用 PW3040/60 型 X 射线衍射仪测定样品的相组成,通过对主峰的漫扫处理,并利用公式(2),即 Scherrer 公式计算磁粉晶粒尺寸。

$$D = 0.94\lambda / (B \cdot \cos\theta) \quad (2)$$

式中:  $D$  为晶粒尺寸;  $\lambda$  为 X 射线波长;  $B$  为衍射峰半高宽;  $\theta$  为衍射角。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Co 元素对合金磁性能的影响

实验选择 3 种不同的 HDDR 处理工艺,研究了 Co 元素对磁性能的影响。

工艺 I: 室温  $\times$  0.09 MPa  $\times$  1 h  $\rightarrow$  820  $^{\circ}\text{C} \times$  0.025 MPa  $\times$  2.5 h  $\rightarrow$  820  $^{\circ}\text{C} \times$  高真空  $\times$  30 min;

工艺 II: 室温  $\times$  0.09 MPa  $\times$  1 h  $\rightarrow$  820  $^{\circ}\text{C} \times$  0.02 MPa  $\times$  2.5 h  $\rightarrow$  820  $^{\circ}\text{C} \times$  高真空  $\times$  30 min;

工艺 III: 室温  $\times$  0.1 MPa  $\times$  1 h  $\rightarrow$  820  $^{\circ}\text{C} \times$  0.025 MPa  $\times$  2.5 h  $\rightarrow$  820  $^{\circ}\text{C} \sim$  840  $^{\circ}\text{C} \times$  低真空  $\times$  15 min  $\rightarrow$  840  $^{\circ}\text{C} \times$  高真空  $\times$  15 min;

Co 含量与合金磁性能的关系如图 2 所示。由图 2 可以看出,当 Co 原子数分数为 0~20% 时,矫顽力  $H_c$  和最大磁能积  $(BH)_{\max}$  随 Co 含量的增加呈先增大后减小的趋势;Co 原子数分数为 15% 时,  $(BH)_{\max}$  达到最大值;Co 原子数分数为 17% 时,  $H_c$  达到最大值。各向异性 DOA 值随 Co 含量的变化趋势与  $H_c$  和  $(BH)_{\max}$  基本相同,其中 I、III 工艺 DOA 最大值均出现在 Co 原子数分数 15% 的位置,而 II 工艺 DOA 最大值出现在 Co 原子数分数 4% 的位置,这种差异可能是不同处理工艺造成的。综上所述,Co 原子数分数为 15% 时,合金可以获得较好的综合磁性能,下面以合金 5#合金  $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{65.4}\text{Co}_{15}\text{Ga}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{B}_{6.5}$  为例,研究 HDDR 处理工艺对合金磁性能的影响规律。

### 2.2 歧化氢压对 5#合金磁性能的影响

歧化阶段是 HDDR 工艺的关键阶段,歧化氢

压的变化对合金性能有显著影响。图 3 为其它条件不变的情况下,820  $^{\circ}\text{C}$  时歧化氢压与合金磁性能的关系曲线。

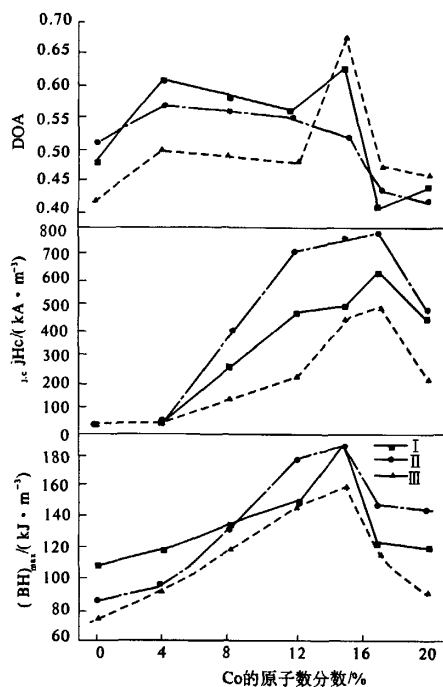


图2 Co 含量与磁性能的关系

Fig.2 Relation between Co content and Magnetic properties

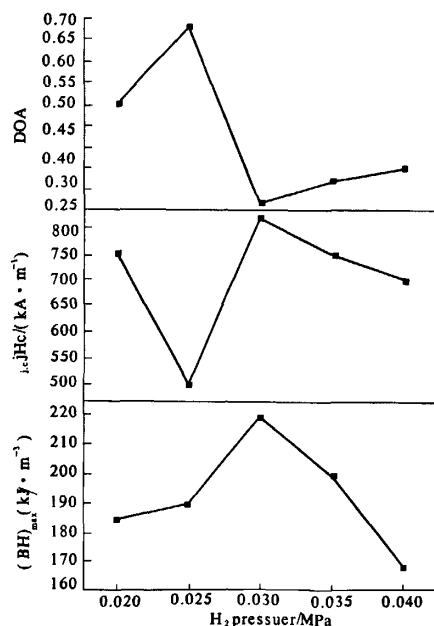


图3 歧化氢压与磁性能的关系

Fig.3 Relation between disproportionation  $H_2$  pressure and Magnetic properties

由图3可知,随着歧化氢压的增加,合金的DOA值由0.02 MPa时的0.5逐渐升高,在0.025 MPa时达到最大值0.67;随后快速降低,在0.03 MPa时降至最小值0.26;而后稍有上升但变化不大,这说明歧化氢压对NdFeB磁粉各向异性的形成起关键作用。对于5#合金而言,要获得各向异性磁粉,歧化氢压应该控制在0.02~0.025 MPa这一较窄的范围内。 $J_H$ 的变化趋势与DOA正相反,随着歧化氢压的增加, $J_H$ 由0.02 MPa时的750 kA/m快速下降,在0.025 MPa时降至最小值497 kA/m;随后快速上升,在0.03 MPa时达到最大值820 kA/m;而后稍有下降但变化不是很大。出现以上变化趋势可能是因为,氢压为0.02 MPa时,歧化反应速率缓慢,由于体积变化而产生的应变能就可以充分的释放出来,为了减少界面能,NdH<sub>2</sub>将以规则的球状形式镶嵌在 $\alpha$ -Fe基体中,因此矫顽力 $J_H$ 值较高而DOA值较低;当氢压增加到0.025 MPa时歧化反应速率增加,体积迅速膨胀引起的应变能很大,为了减少应变能,NdH<sub>2</sub>将以长条状形式存在,这为DR处理形成各向异性磁粉准备了组织基础,因此DOA值上升而 $J_H$ 值下降。最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 随歧化氢压的增加呈先上升后降低的变化趋势,在0.03 MPa时获得最大值220 kJ/m<sup>3</sup>。

### 2.3 脱氢再复合温度对5#合金磁性能的影响

脱氢再复合阶段(DR)是一个吸热的相变反应过程,既NdH<sub>2</sub>相脱氢,Nd, $\alpha$ -Fe和Fe<sub>2</sub>B三相重新组合成晶粒细小的Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B主相的过程。图4为其它条件不变的情况下,脱氢再复合温度与合金磁性能的关系曲线。

由图4可以看出,随着DR温度的升高,合金的DOA值呈先快速上升而后缓慢增加,在840℃时达到0.74。 $J_H$ 与DOA呈相反变化趋势,由800℃时的760 kA/m降至840℃时的230 kA/m。产生上述变化的原因可能是,DR温度较低时,脱氢再复合反应速率低,生成均匀细小的NdFeB晶粒,因此 $J_H$ 值很高,DOA值较低;当DR温度升高时,脱氢再复合反应剧烈,反应速率大大提高,NdFeB晶粒生长很不规则,散射场变大,因此矫顽力 $J_H$ 大幅度下降,DOA值快速上升;继续升高DR温度,NdFeB晶粒出现异常长大,导致 $J_H$ 继续降低。 $(BH)_{\max}$ 随DR温度升高呈先上升后降低的变化趋势,在820℃时获得最大值162 kJ/m<sup>3</sup>。综上所述,5#合金的脱氢再复合温度应该控制在820℃。

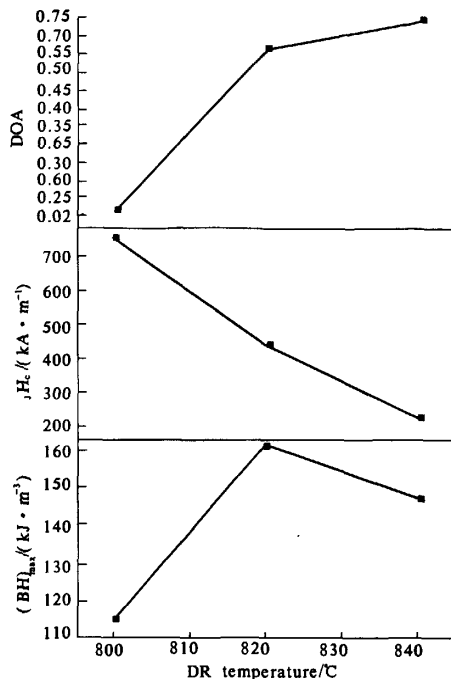


图4 脱氢再复合温度与磁性能的关系

Fig.4 Relation between DR temperature and Magnetic properties

### 2.4 脱氢再复合真空度对5#合金磁性能的影响

由表1可知,其它条件不变的情况下,脱氢处理的真空方式对5#合金磁性能影响较大。对比I、Ⅲ两种方式,所得磁粉的矫顽力 $J_H$ 和DOA基本相同,因为二者都是采用单一的真空方式,反应速率比较恒定,晶粒生长均匀、规则,散射场小,反磁化畸变率低,因此矫顽力 $J_H$ 高,DOA较小;但由于方式I为低真空处理,反应速率比方式Ⅲ缓慢,造成方式I的正向畸变体积分数高于方式Ⅲ,因此方式I的剩磁 $B_r$ 和最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 高于方式Ⅲ。由于方式Ⅱ采用先低真空后高真空,初期反应速率较低,晶粒生长均匀、规则;当换成高真空时,反应速率突然变大,晶粒生长变的很不规则,散射场变大,反磁化畸变率提高,因此矫顽力 $J_H$ 大幅度降低,DOA值变大,但综合磁性能不如方式I、Ⅲ。适当延长低真空处理时间并减少高真空处理时间,有望获得高性能磁粉。

综合以上各因素对磁性能的影响,5#合金经最佳处理工艺:室温×0.09 MPa×1 h→820℃×0.025 MPa×2.5 h→820℃×(低真空×25 min+高真空×5 min),获得较高综合磁性能:DOA=0.62, $B_r$ ≈1.27 T, $J_H$ ≈754.3 kA/m, $(BH)_{\max}$ ≈245.7 kJ/m<sup>3</sup>。

表 1 三种真空度下 5#合金的磁性能  
Tab.1 Magnetic properties of 5# alloy under three vacuum degrees

真空度	时间/min	磁性能			
		$(BH)_{max}/(kJ \cdot m^{-3})$	$B_r/T$	$H_c/(kA \cdot m^{-1})$	DOA
方式 I 低真空(20~100 Pa)	30	198.72	1.191	719.2	0.59
方式 II 低真空(20~100 Pa) + 高真空( $8.5 \times 10^{-3}$ Pa)	15+15	158.08	1.184	438.4	0.66
方式 III 高真空( $8.5 \times 10^{-3}$ Pa)	30	177.44	1.119	719.2	0.58

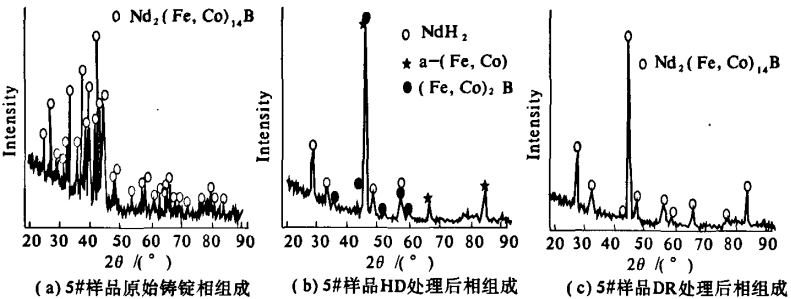


图 5 样品相组成

Fig.5 The phase composition of(a) Untreated sample (b) HD - treated sample (c) DR - treated sample

2.5 d - HDDR 工艺中合金的相变化

图 5 为 5#合金原始铸锭,HD 处理及 DR 处理后的 XRD 衍射谱线.由图 5(a)可知,原始铸锭为单一  $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$  相,但该相晶粒比较大,经计算约为  $64.346 \mu m$ .由图 5(b)可知,HD 过程中  $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$  相吸氢并歧化分解成  $NdH_2$ 、 $\alpha-(Fe,Co)$  和  $(Fe,Co)_2B$  三相,合金相变反应如下: $Nd_2(Fe,Co)_{14}B + 2H_2 \rightarrow 2NdH_2 + 12\alpha-(Fe,Co) + (Fe,Co)_2B$ .由图 5(c)可知,经 DR 处理后,歧化产物又重新生成细小的  $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$  相,经计算该相晶粒尺寸约为  $0.486 \mu m$ ,DR 过程的相变反应如下: $2NdH_2 + 12\alpha-(Fe,Co) + (Fe,Co)_2B \rightarrow Nd_2(Fe,Co)_{14}B + 2H_2$ .5#合金经 HDDR 工艺处理,其总相变反应为: $Nd_2(Fe,Co)_{14}B + 2H_2 \rightleftharpoons 2NdH_2 + 12\alpha-(Fe,Co) + (Fe,Co)_2B$ ,处理后  $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$  晶粒得到明显细化.

3 结论

笔者研究了 d - HDDR 工艺中歧化氢压、脱氢再复合温度、脱氢再复合真空度及添加合金元素 Co 对  $Nd_{12.5}Fe_{80.4-x}Co_xGa_{0.5}Zr_{0.1}B_{6.5}$  ( $x=0,4,8,12,15,17,20$ ) 合金磁性能的影响规律,并研究

了反应过程中的相变化.结果表明:d - HDDR 工艺中,合金的相变过程为: $Nd_2(Fe,Co)_{14}B + 2H_2 \rightleftharpoons 2NdH_2 + 12\alpha-(Fe,Co) + (Fe,Co)_2B$ ,处理后  $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$  晶粒得到明显细化;歧化氢压是 NdFeB 磁粉产生磁各向异性的关键;脱氢再复合阶段采用高温,低真空与高真空相结合的制度是 NdFeB 磁粉获得高各向异性的保证;歧化氢压为  $0.025 MPa$ ,脱氢再复合温度为  $840 \text{ }^\circ C$  时,磁粉各向异性 DOA 值为  $0.74$ ;添加合金元素 Co 有益于提高磁粉的矫顽力和各向异性,Co 原子数分数为  $15\%$  (原子分数)时,经最佳处理工艺,合金获得较高综合磁性能:  $DOA = 0.62$ ,  $B_r = 1.27 T$ ,  $H_c = 754.3 kA/m$ ,  $(BH)_{max} = 245.7 kJ/m^3$ .

参考文献:

[1] MÜLLER K H, GRÜNBERGER W, et al. Hot deformed HDDR Nd - Fe - B permanent magnets[J]. Materials Letters, 1998, 34: 50 - 54.  
[2] IKEGAMI T, UEHARA M, HIROSAWA S. Improvements of irreversible thermal losses in anisotropic  $Nd_2Fe_{14}B$  - based resin - bonded permanent magnets made from HDDR powder[J]. Journal of Alloys and Compounds. 1998, 281: 64 - 68.  
[3] UEHARA M, TOMIDA T, TOMIZAWA H, et al. Mag-

- netic domain structure of anisotropic  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  - based magnets produced via the hydrogenation, decomposition, desorption and recombination (HDDR) process [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1996, 159: 304 - 308.
- [4] KAWASHITA Y, WAKI N, TAYU T, et al. Magnetic properties of Nd - Fe - B system anisotropic HDDR powder made from segregated master ingots [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 269: 293 - 301.
- [5] IGARASHI K, MORI K, MORIMOTO K. Proceedings of the 16th International Workshop on Rare - Earth Magnets and Their Applications [C], Sendai, Japan, 2000: 865 - 868.
- [6] YANG J, ZHOU S Z, ZHANG M C, et al. Preparation and magnetic properties of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  compound [J]. *Materials letters*, 1991, 12: 242.
- [7] TAKESHITA T, NAKAYAMA R. Magnetic properties and microstructures of the Nd - Fe - B Magnet Powder produced by Hydrogen Treatment, Proc of 10th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications [M]. Japan: Kyoto, 1989. 551 - 553.
- [8] SUGIMOTO S, NAKAMURA H, KATO K, et al. Effect of the disproportionation and recombination stages of the HDDR process on the inducement of anisotropy in Nd - Fe - B magnets [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, (293 - 295): 862 - 867.
- [9] MISHIMA C, HAMADA N, MITARAI H, et al. Proc. 16<sup>th</sup> Inter. Workshop on REPM and their Applications [C]. Edited by Kaneko K, Homma M, Okada M. The Japan M. Institute of Metals, 2000. 873 - 875.
- [10] LIU X B, XIAO Y F, YUE M, et al. Proc. 16<sup>th</sup> Inter. Workshop on REPM and their Applications [C]. // Kaneko K, Homma M, Okada M. The Japan M. Institute of Metals, 2000: 865 - 867.
- [11] HONKURA Y, MISHIMA C, HAMADA N, et al. [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, (290 - 291): 1282 - 1285.

## Investigation of Anisotropic NdFeB Magnetic Powders with High Properties

YOU Jun - hua, LIAN Fa - zeng, LI Qing - da

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** The investigation focuses on the effects of disproportionation hydrogen pressure, desorption - recombination temperature, desorption - recombination vacuum and element Co on magnetic properties of  $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{80.4-x}\text{Co}_x\text{Ga}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{B}_{6.5}$  ( $x = 0, 4, 8, 12, 15, 17, 20$ ) alloys. The phase structure was characterized by X - ray diffraction (XRD). The results indicate that: the reactions  $[\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NdH}_2 + 12\alpha - (\text{Fe}, \text{Co}) + (\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}]$  occur in the d - HDDR process; disproportionation hydrogen pressure below 0.025 Mpa is the key to spurring the alloy on to anisotropy, and applying the (low - vacuum & high - vacuum) high - temperature schedule to the desorption - recombination step will make sure that the alloy is anisotropic; When the disproportionation hydrogen pressure is 0.025 Mpa and the desorption - recombination temperature is 840 °C, the DOA is 0.74. Element Co can improve the  $j\text{Hc}$  and DOA. When Co content is 15 at% (atom percent), the good properties are as follows:  $\text{DOA} = 0.62$ ,  $B_r = 1.27\text{T}$ ,  $H_c = 754.3\text{ kA/m}$ ,  $(\text{BH})_{\text{max}} = 245.7\text{ kJ/m}^3$ . The properties have reached the leading level in our country and have guidance purpose to the industry production.

**Key words:** d - HDDR; anisotropy; NdFeB; magnet powder