

# HDDR工艺制备 NdFeB 永磁材料

石 刚 贾文军

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 采用改进的 HDDR 工艺制备各向异性粘结 NdFeB 永磁材料,研究了  $\text{Nd}_{1.5}\text{Fe}_{8.8}\text{B}_{6.2}\text{Nb}_{0.3}\text{Ga}_{0.2}$  (原子分数)合金氢化及脱氢制粉以及粘结磁体成形工艺。利用 XRD、SEM 及稀土永磁标准测量仪器等测试方法,对 NdFeB 合金材料吸氢—歧化反应以及脱氢过程中相变及微观组织进行观察分析,讨论了粘结成形工艺对磁体磁性能的影响。结果表明, $\text{Nd}_{1.5}\text{Fe}_{8.8}\text{B}_{6.2}\text{Nb}_{0.3}\text{Ga}_{0.2}$ 合金低温吸氢并在 820 发生歧化反应,歧化相在 820 真空状态下重新再结合生成  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  硬磁相。通过精确控制反应过程中温度及氢气压力,可获得具有各向异性组织的 NdFeB 磁粉,结合合理的压制成形工艺条件,可制备出具有良好磁性能的粘结磁体。

**关键词** 氢化—歧化—脱氢—再结合,NdFeB,磁性能

## Nd - Fe - B Permanent Magnetic Material by HDDR Process

Shi Gang Jia Wenjun

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Anisotropic bonded NdFeB permanent magnetic material is prepared by reformative HDDR processing, hydrogenation and desorption process of  $\text{Nd}_{1.5}\text{Fe}_{8.8}\text{B}_{6.2}\text{Nb}_{0.3}\text{Ga}_{0.2}$  alloy as well as the preparation technology of bonded magnets are experimentally investigated in this paper. The phase and microstructure changing during disproportionation and desorption as well as the relationship of magnetic properties and preparation technology are characterized by XRD, SEM, and magnetic properties testing analyses. The results show that the bonded NdFeB magnets with high properties can be prepared by using the process of low temperature hydrogenation and 820 °C disproportionation, the as-disproportionated phase can be recombined at 820 °C in vacuum. The anisotropic microstructure is achieved by controlling temperature and pressure accurately during the reaction, the bonded magnet with preferable performance can be fabricated followed by reasonable pressing process.

**Key words** HDDR, NdFeB, Magnetic properties

### 1 引言

NdFeB 系稀土永磁材料是迄今为止已有各类磁性材料中磁性能最好的永磁材料<sup>[1~3]</sup>,其中高性能粘结 NdFeB 磁体是近几年发展起来的复合功能材料<sup>[4]</sup>。在许多领域,粘结 NdFeB 磁体有着烧结磁体和永磁铁氧体无法取代的优点,其成形性好,可以实现体积小、质量轻的薄壁磁环以及复杂形状磁性器件。广泛应用于计算机、通讯、汽车、仪器仪表、自动化技术、家电等各个领域<sup>[5]</sup>。

HDDR (氢化—歧化—脱氢—再结合)工艺可以制备出高性能各向异性 NdFeB 磁粉<sup>[6~8]</sup>,国外用 HDDR - NdFeB 磁粉已经开发了 25MGOe 级的汽车

用粘结磁体,采用这种磁体可开发出减重 50% 的 DC 马达及高转矩 DC 无刷马达。由于一些关键技术尚未突破,国内在 HDDR 工艺制备高性能磁粉的工艺尚未实现产业化生产。目前航天材料及工艺研究所在对 HDDR 工艺研究基础上<sup>[9~10]</sup>,进行高性能各向异性粘结 NdFeB 磁粉及磁体生产工艺开发。本文研究了  $\text{Nd}_{1.5}\text{Fe}_{8.8}\text{B}_{6.2}\text{Nb}_{0.3}\text{Ga}_{0.2}$  (原子分数)合金材料 HDDR 的变化规律,探索各向异性组织形成的最佳工艺条件,并对 Nd - Fe - B 粘结体的成形工艺对磁体性能的影响进行了初步研究。

### 2 试验

原材料采用长时间均匀化退火的  $\text{Nd}_{1.5}\text{Fe}_{8.8}\text{B}_{6.2}$

收稿日期:2007 - 09 - 30

作者简介:石刚,1975 年出生,博士,主要从事粉末冶金材料及工艺的研究

— 54 —

宇航材料工艺 2007 年 第 6 期

$Nd_{12.5}Ga_{0.2}$ 铸锭,其杂质元素质量分数  $<0.5\%$ 。将一定数量粗破碎的铸锭放入氢气反应罐中,充氩气洗炉后抽真空,然后充入氢气并加热,控制反应罐内的温度和压力使合金经改进的 HDDR 工艺 (图 1)处理,合金在 200、100 kPa 下吸氢,在 820、30 kPa 和 3 kPa 下经歧化分解、脱氢再结合,然后抽高真空快冷至 80 以下,炉冷至室温后取出。

经 HDDR 工艺处理的  $Nd_{12.5}Fe_{80.8}B_{6.2}Nb_{0.3}Ga_{0.2}$ 合金在气氛保护下球磨制得 170  $\mu m$  左右的粉末,将其与 2.2% (质量分数)的环氧树脂在真空混胶机中均匀混合造粒,用磁场成形压机使磁粉取向压制成形 10 mm  $\times$  10 mm 的样品,固化后得到粘结磁体,图 2 所示为 NdFeB 粘结磁体成形工艺流程。

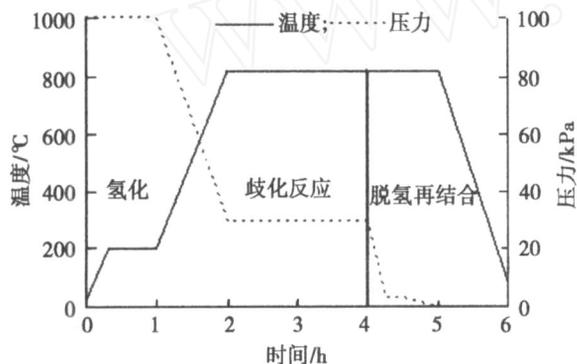


图 1 改进 HDDR 工艺示意图

Fig 1 Schematic diagram of reformative HDDR process

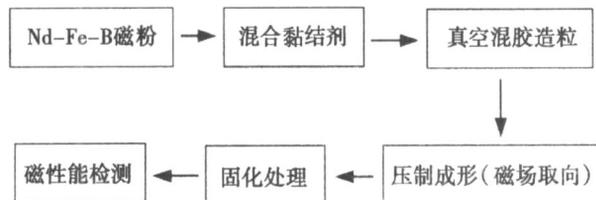


图 2 NdFeB 粘结磁体成形工艺流程

Fig 2 Schematic illustration of NdFeB bonded magnet preparation

用稀土永磁精密磁测量系统测定粘结磁体试样磁性能,观察原始铸态合金的金相组织,用扫描电镜观察氢化歧化后微观组织结构,采用 X 射线衍射仪分析合金铸锭、歧化产物以及脱氢 - 再结合后合金相组成。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 HDDR 过程 NdFeB 合金微观组织变化

图 3 所示为  $Nd_{12.5}Fe_{80.8}B_{6.2}Nb_{0.3}Ga_{0.2}$ 铸锭合金组织照片。金相组织观察表明合金铸态的晶粒组织粗大,由粗大晶粒、晶间相以及部分颗粒状晶粒组成。通过对图中晶粒 A 和晶间相 B 能谱分析结果表明, A 处 Fe 和 Nd 的原子分数别为 87.39% 和 12.61%,因此晶粒 A 为  $Nd_2Fe_{14}B$  相。B 处 Nd 原子分数达到 90.22%,为  $Nd_2Fe_{14}B$  晶间富 Nd 相。 $Nd_2Fe_{14}B$  相晶宇航材料工艺 2007 年 第 6 期

粒可达 50  $\mu m$  左右,晶间富 Nd 相比较薄,同时还存在约为 10  $\mu m$  左右的块状富 Nd 相分布在  $Nd_2Fe_{14}B$  相晶粒之间。通过长时间均匀化退火的铸锭组织粗大,成分均匀化程度较好,有利于制备高性能的 Nd-FeB 磁粉。

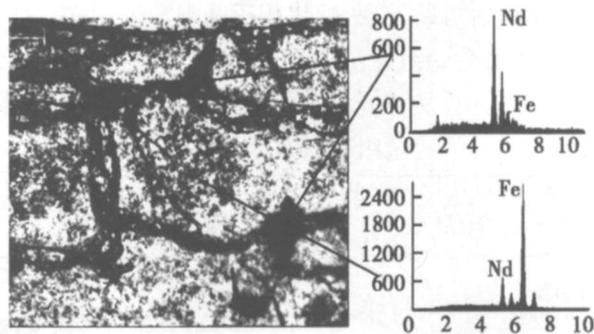


图 3  $Nd_{12.5}Fe_{80.8}B_{6.2}Nb_{0.3}Ga_{0.2}$ 铸态合金金相及能谱分析

Fig 3 Metallographic and Energy spectrum analysis of as-casted NdFeB alloy

$Nd_{12.5}Fe_{80.8}B_{6.2}Nb_{0.3}Ga_{0.2}$ 合金在氢化 - 歧化反应过程中材料表面形貌的变化状态如图 4 所示。从图中看出,主相  $Nd_2Fe_{14}B$  晶粒出现裂纹,这是合金发生氢化反应的显著特征。在图中也可以看到有许多分散的亮的微粒,微粒尺寸在 0.2 ~ 2  $\mu m$ ,通过分析验证表明,这些微粒是  $Nd_{12.5}Fe_{80.8}B_{6.2}Nb_{0.3}Ga_{0.2}$ 合金吸氢并发生歧化反应所生成的歧化相。

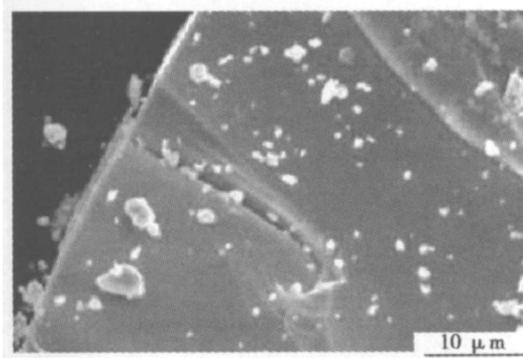


图 4 合金氢化 - 歧化反应物扫描电镜

Fig 4 SEM photographs of as-disproportionated NdFeB alloy

图 5 所示为  $Nd_{12.5}Fe_{80.8}B_{6.2}Nb_{0.3}Ga_{0.2}$ 合金材料在氢气反应罐中经不同时间处理后 XRD 图。可见在合金经 2 h 氢化处理后,除了原始组织中的  $Nd_2Fe_{14}B$  相以及  $\gamma$ -Fe 相外出现新的衍射峰,通过分析确定为  $Nd_2H_5$  和  $Fe_2B$  相生成,说明在 820 条件下氢化处理,原始组织中的  $Nd_2Fe_{14}B$  相发生了吸氢并歧化反应,生成了歧化组织  $Nd_2H_5$ 、 $Fe_2B$  以及  $\gamma$ -Fe 相。同时,随氢化处理时间的增加, $Nd_2Fe_{14}B$  相峰的强度减弱,而歧化相衍射峰的强度逐渐增强,这是由于随着处理时间的增加,有越来越多的  $Nd_2Fe_{14}B$  相发生了

歧化反应,生成了  $\text{Nd}_2\text{H}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{B}/\text{FeB}$  及  $\alpha\text{-Fe}$  相,氢化处理 4 h 后,仍然有部分  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相存在,而正是这部分遗留的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相成为脱氢-再结合过程中晶粒的取向的核心,保证了最终获得 NdFeB 材料组织具有各向异性。另外从图 5 中脱氢-再结合处理后 XRD 衍射可以发现,歧化相峰基本消失,各衍射峰与初始铸态合金组织基本吻合,表明合金粉末再结合反应完全,并且从不同晶面衍射峰强度的变化可以看出,再结合后的合金组织具有了一定各向异性。

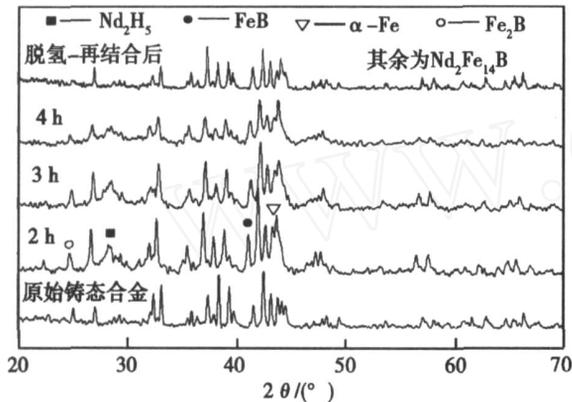


图 5 铸态合金及经不同氢化处理时间后 XRD 衍射图  
Fig 5 X-Ray diffraction patterns of original alloy and various hydrogen treatment time

### 3.2 粘结磁体性能研究

成形试验表明,NdFeB 粘结磁体的冷压制成形后磁体的密度对磁性能有重要的影响。图 6 所示为试验获得的  $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{80.8}\text{B}_{6.2}\text{Nb}_{0.3}\text{Ga}_{0.2}$  合金粘结磁体密度及磁能积与压力关系曲线。

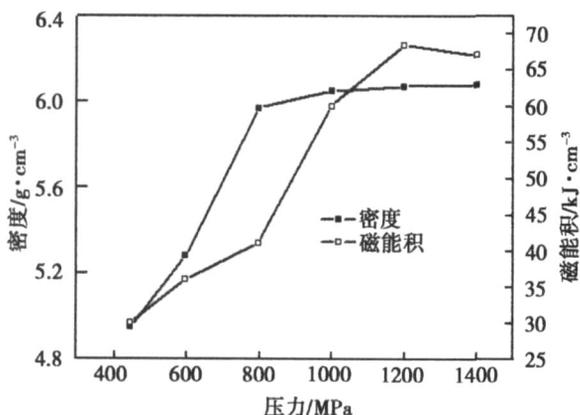


图 6 磁体密度及磁性能与压力关系曲线

Fig 6 Curves of density and magnetic energy product  $(BH)_m$  vs compacting force

从图 6 可以看出,磁体的密度随压力的增加而逐渐提高,当压力达到 1 GPa 后,磁体密度为  $5.97\text{ g/cm}^3$ ,继续增加压力密度变化不明显。因为对于一般的金属粉末冷压制成形过程通常分为两个阶段,首先是颗粒滑动和重排;其次为颗粒变形,因此在开始压制阶段密度上升较快,当颗粒进入到变形阶段时,密度

上升缓慢,进而达到一个平台,密度基本保持不变。为了提高磁体密度,采用 1.2 GPa 压力进行压制成形,压制后粘结磁体密度为  $6.05\text{ g/cm}^3$ 。

从磁性能与压力关系曲线中还可以看到,成形粘结磁体磁能积随着压力的提高也逐渐增大,当压力达到 1.2 GPa 后,获得最佳磁性能  $(BH)_{\text{max}}$  为  $68.4\text{ kJ/m}^3$ 。当压力大于 1.2 GPa 后,磁性能有所下降。这是由于成形实验所采用的是平行磁场压机,压力与磁场方向平行,当压力增大到一定值后,虽然粉末密度还有所提高,但又破坏了粘结磁体的取向度,因此导致磁性能有所下降。

### 4 结论

(1)通过改进的 HDDR 工艺,精确控制反应过程中氢气压力及温度,实现铸锭的均匀吸氢以及歧化反应,并在脱氢-再结合过程中实现晶粒取向性。

(2)采用合适的真空混胶造粒及磁场压制工艺进行磁体成形,初步获得实验结果为黏结剂质量分数为 2.2% 的混胶磁粉,在 1.2 GPa 下压制成形 Nd-Fe-B 粘结磁体获得的最佳磁性能为:  $(BH)_{\text{max}} = 68.4\text{ kJ/m}^3$ 。

### 参考文献

- 1 周寿增. 稀土永磁材料及其应用. 北京:冶金工业出版社,1998:1~16
- 2 Coey J M D. Magnetic materials Journal of Alloy and Compounds, 2001; 326: 2~6
- 3 Manaf A, Buckley R A, Davis H A. New nanocrystalline high-remnance Nd-Fe-B alloys by rapid solidification J. Magn Magn Mater, 1993; 128(3): 302~306
- 4 吕丽,白书欣,张虹. 粘接 NdFeB 系磁体概述. 金属功能材料, 2002; 9(5): 8~12
- 5 陈占恒. 稀土新材料及其在高技术领域的应用. 稀土, 2000; 21(1): 53~57
- 6 Gutfleisch O, Bolleter A, Handstein A et al Nanocrystalline high performance permanent magnets J. Magn Magn Mater, 2002; 242-245: 1277~1283
- 7 Harris IR, McGuinness P J. Hydrogen Its use in the processing of NdFeB-type magnets Journal of the Less-Common Metals, 1991; 174: 1273~1284
- 8 Jurczyk M, Jakubowicz J, Gebel B et al  $\text{Nd}_2(\text{Fe, Co, M})_{14}\text{B}$ -type magnet produced by the HDDR process Journal of Alloys and Compounds, 1999; 292: 296~300
- 9 石刚,王尔德,胡连喜. 纳米晶复相 Nd-Fe-B 合金粉末的制备及组织结构研究. 功能材料, 2004; 35: 731~734
- 10 Shi G, L X Hu, Wang E D et al Microstructural study on  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  nanocomposites during disproportionation and desorption-recombination Mater Sci Forum, 2005; 475-479: 2185~2188

(编辑 吴坚)