

文章编号: 1004-0609(2003)02-0409-05

HDDR 工艺对 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ 各向异性的影响^①

韩景智, 孙爱芝, 裘宝琴, 李春和, 肖耀福, 王 润

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 研究了 HDDR 工艺的吸氢歧化(HD)和脱氢再复合(DR)阶段在 HDDR $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ 各向异性形成过程中的作用。结果发现: 短的吸氢歧化时间、高的脱氢温度和缓慢的脱氢处理均有助于 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ 材料获得各向异性; 当吸氢歧化时间过长时, HDDR $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ 成为各向同性的材料, 即使高的脱氢温度和缓慢的脱氢处理也不能使它获得各向异性。这表明合适的吸氢歧化是 HDDR $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ 各向异性形成的关键, 而高的脱氢温度和缓慢的脱氢处理是 HDDR NdFeB 获得高各向异性的保证。使用 XRD 和 TEM 对 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ 材料吸氢歧化过程的观察表明, 除 NdH_2 、Fe 和 Fe_2B 外, 没有发现其它相, HDDR $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ 各向异性的产生与条纹状的歧化组织相关。

关键词: HDDR; $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$; 各向异性

中图分类号: TG 132.2

文献标识码: A

HDDR (hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination) 工艺作为制取各向异性 NdFeB 磁粉有效的方法, 已为人们所熟悉^[1~5]。但令人遗憾的是, 直至目前该工艺仍处于实验室的研制和开发阶段, 其主要原因就是人们对 HDDR NdFeB 各向异性形成的过程认识不清。Harris 等^[2]认为 HDDR NdFeB 的各向异性是源于对铸锭母合金晶体取向的一种记忆, 而 Nakamura 等^[6]认为是产生于高温的脱氢再复合过程中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒的择优长大。在 HDDR 三元 NdFeB 各向异性材料制备工艺的研究中, 本文作者也发现吸氢歧化和脱氢再复合这两个阶段对 HDDR NdFeB 各向异性的形成有重要的影响^[7], 短的歧化时间、高的脱氢温度和缓慢的脱氢处理均有助于材料获得各向异性, 但它们在 HDDR NdFeB 各向异性形成过程中的具体作用还不清楚。假如能够确定它们在 HDDR NdFeB 各向异性形成过程中的作用, 无疑将有益于加深对 HDDR NdFeB 各向异性形成过程的认识, 进而推动 HDDR NdFeB 各向异性材料的产业化。

1 实验

将名义成分为 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ 的合金在真空感应炉中冶炼, 并在水冷铜模中浇注成钢锭。上述钢锭在 1 300 K 均匀化处理 24 h, 再破碎成粒度小于 0.2

mm(80 目)的粉末。上述铸态粉未经 V-HD-S-DR^[7]处理后得到各向异性粉末, 同时为了获得参照材料, 传统的 HDDR 工艺也被应用于本研究中, 两种工艺的示意图如图 1 所示。质量分数为 97% 的上述粉末和 3% 的环氧树脂类型的粘结剂混合, 并在 1.5 T 的取向磁场作用下, 利用 300 MPa 的压力在 100 °C 静压成型。在 CL6 型直流磁特性测量仪上, 分别沿着样品的磁场取向方向和垂直于样品的磁场取向方向测量其磁化曲线和退磁曲线。同时借助于 XRD 和 TEM 对粉末的微观结构进行了观察。本文作者采用 DOA (degree of alignment) 来表征磁体的各向异性。

DOA 的大小可表示为:

$$D_{\text{DOA}} = (B_{r\parallel} - B_{r\perp}) / B_{r\parallel}$$

式中 $B_{r\parallel}$ 和 $B_{r\perp}$ 分别表示磁体平行于取向磁场方向和垂直于取向磁场方向的剩磁。

2 结果与讨论

HDDR 三元 NdFeB 各向异性材料制备工艺的研究表明^[7, 8], 短的吸氢歧化时间、高的脱氢温度和缓慢的脱氢处理均有助于材料获得各向异性, 但它们在 HDDR NdFeB 各向异性形成过程中的作用还不清楚。因而有必要对此进行研究, 以便更好地了解 HDDR NdFeB 各向异性的起因。

① 基金项目: 国家 863 计划资助项目 (No. 2001AA324016)

收稿日期: 2002-06-17 修订日期: 2002-09-12

作者简介: 韩景智 (1974-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 韩景智, 男; Tel: +86-10-62751740; E-mail: hanjingzhi@pku.edu.cn

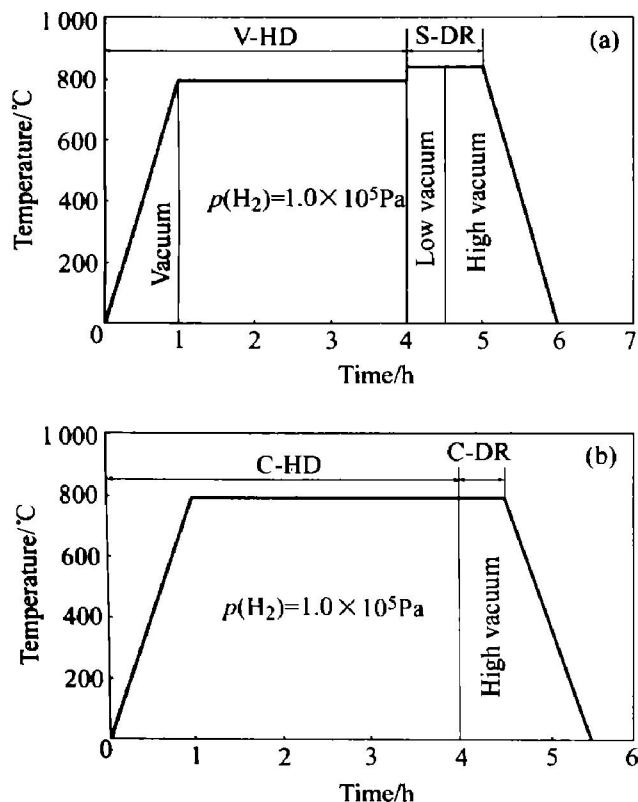


图 1 V-HD-S-DR 工艺(a)^[7]和传统 HDDR 工艺(b)^[8]的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of V-HD-S-DR process (a) and C-HDDR process (b)

2.1 吸氢歧化对 HDDR NdFeB 各向异性形成的影响

图 2 所示的曲线(a)描述了 V-HD-S-DR 工艺中吸氢歧化时间的变化对 HDDR NdFeB 各向异性形成的影响。由曲线(a)可以看出,随着歧化时间的延长,材料的各向异性单调下降;当吸氢歧化时间达到 14 h,材料的各向异性基本上完全消失。这一结果表明,吸氢歧化阶段对 HDDR NdFeB 各向异性的产生起关键作用。

为了验证合适的吸氢歧化是否是 HDDR NdFeB 各向异性形成的关键,考察了传统的 HDDR 工艺吸氢歧化时间的变化对材料各向异性的影响。所得结果如图 2 中的曲线(b)所示。由曲线(b)可以看出,对于传统的 HDDR 工艺而言,当歧化时间较短时,材料也可获得较强的各向异性材料,然而过去人们一直认为传统的 HDDR 工艺是制备各向同性 NdFeB 材料的工艺^[9~11]。值得注意的是,在相同的吸氢歧化时间范围内,传统 HDDR 处理后的材料各向异性较弱,且其各向异性消失的时间要远比真空 HDDR 工艺处理后的短。

通过上述探讨不难发现,不论是传统 HDDR

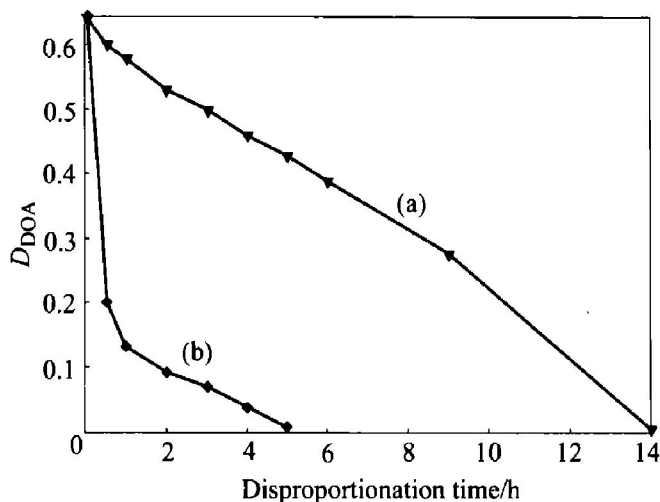


图 2 V-HD-S-DR 工艺(a)和传统 HDDR 工艺(b)吸氢歧化时间的变化对材料各向异性的影响

Fig. 2 Effects of disproportionation time on DOA of $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ materials treated by V-HD-S-DR (a) and C-HDDR process (b)

处理工艺还是真空 HDDR 处理工艺,它们既可以用来制备各向同性的 NdFeB 磁粉,也可用来制备各向异性的 NdFeB 磁粉。人们之所以将两种 HDDR 处理工艺分别称为各向同性和各向异性工艺,其原因恐怕与传统 HDDR 工艺制备各向同性磁粉,而真空 HDDR 工艺制备各向异性磁粉更方便或更有效有关。

2.2 高的脱氢温度和缓慢的脱氢处理的作用

由上述的讨论可知,歧化工艺的选择,尤其是歧化时间的选择在 HDDR 三元 NdFeB 各向异性形成过程中起关键作用。高的脱氢温度和缓慢的脱氢处理也有助于材料各向异性的改善。

表 1 列举了在相同的吸氢歧化处理过程中,缓慢脱氢和快速脱氢后材料各向异性的变化情况。由表 1 可以看出,当歧化时间较短时,缓慢的脱氢处理的确可以提高 HDDR 处理后材料的各向异性,但当歧化时间超过 14 h 以后,这种作用已经消失。这说明缓慢的脱氢处理只是有助于挖掘歧化组织中

表 1 脱氢速率对材料各向异性的影响

Table 1 Effects of desorption rate on DOA of bonded magnet

DOA of $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ materials under various desorption rates	Disproportionation time/h					
	0.5	1.5	3.0	6.0	9.0	14.0
D_{DOA} at $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$	0.33	0.26	0.20	0.16	0.10	0.00
D_{DOA} at $2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$	0.47	0.44	0.41	0.33	0.22	0.01

形成各向异性的潜力, 从而尽可能使材料获得较大的各向异性。当这种潜力不再存在时, 缓慢的脱氢处理并不能使材料产生各向异性。

下面来分析高温的脱氢处理在 HDDR NdFeB 各向异性形成过程中的作用。为了使高温脱氢的作用更加明显, 考察了脱氢温度分别为 750 ℃和 850 ℃材料的各向异性变化情况, 需说明的一点是, 在本实验过程中材料的吸氢歧化温度为 750 ℃。

由表 2 可以看出, 当歧化时间较短时, 高的脱氢温度的确有助于材料各向异性的改善, 但当歧化时间大于 30 h 后, 即使采用高温的脱氢处理也不能使材料获得各向异性。这一点与缓慢脱氢处理的作用类似, 即只有在歧化组织中存在形成各向异性的潜力时, 高温的脱氢处理才有助于材料各向异性的改善, 当材料的歧化组织中不再存在这种潜力时, 即使采用高温的脱氢处理也不能使材料获得各向异性。

表 2 脱氢温度的变化对材料各向异性的影响

Table 2 Effects of desorption temperature on DOA of bonded magnet

DOA of Nd ₁₃ Fe ₈₀ B ₇ materials under various desorption temperature	Disproportionation time/h				
	3	5	14	21	30
<i>D</i> _{DOA} at 750 ℃	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
<i>D</i> _{DOA} at 850 ℃	0.31	0.23	0.10	0.06	0.01

Nakamura 等^[6, 12]之所以把 HDDR NdFeB 各向异性的产生归结为高温的脱氢处理, 可能与其考察的吸氢歧化时间较短(仅为 2 h)有关。

综上所述, 可以得出如下结论: 在 HDDR NdFeB 各向异性形成的过程中, 合适的吸氢歧化是各向异性形成的关键, 其中吸氢歧化时间的选择在各向异性的形成过程中起决定性的作用; 高的脱氢温度以及缓慢的脱氢处理则是获得较大各向异性的保证。

2.3 HDDR Nd₁₃Fe₈₀B₇吸氢歧化过程的显微组织观察

既然合适的吸氢歧化是 HDDR NdFeB 各向异性形成的关键, 而歧化时间的选择对各向异性形成的过程中起决定性的作用, 那么 HDDR NdFeB 材料各向异性形成机理的研究就应该从吸氢歧化阶段着手。下面借助 XRD 和 TEM 对 Nd₁₃Fe₈₀B₇合金的吸氢歧化过程的微观结构进行了考察。

图 3 描述了 Nd₁₃Fe₈₀B₇合金不同吸氢歧化阶段的 X 射线衍射图。由图 3 可以看出, NdFeB 铸态粉

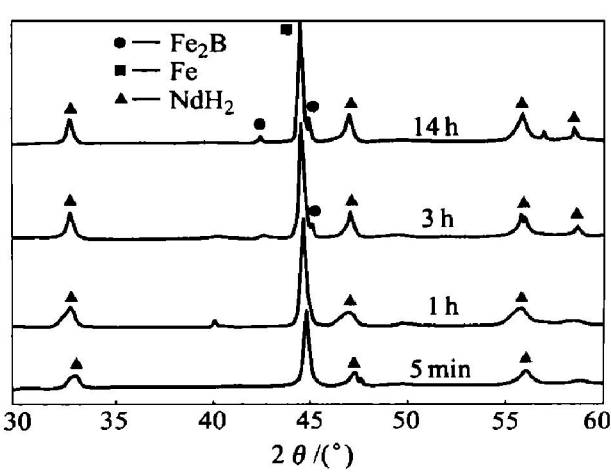


图 3 Nd₁₃Fe₈₀B₇合金不同吸氢歧化阶段的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns for HD process of Nd₁₃Fe₈₀B₇ alloys

Heating in 0.1 MPa H₂ from 5 min to 14 h at 800 ℃ and quenching to room temperature

末与氢气反应的速率很快, 当歧化时间仅为 5 min 时, 在相应的歧化产物中已经观察不到 Nd₂Fe₁₄B 相, 这一结果表明当吸氢歧化时间较短时, HDDR NdFeB 材料所表现出的高各向异性并不是源于未分解的铸态粉末的各向异性, 其各向异性可能另有起因。同时在这些不同歧化阶段的歧化产物中, 除 NdH₂、α-Fe和 Fe₂B 相没有发现任何其它相。

为了进一步了解 HDDR NdFeB 各向异性的形成过程, 通过 TEM 对上述不同歧化阶段的微观结构进行了进一步的观察, 所得结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 当歧化时间较短时(15 min), 其吸氢歧化组织主要表现为细的条纹状歧化组织, 当歧化时间达到 3 h 时, 早期的细条纹状组织已经明显粗化, 条纹间的距离由原来的 30 nm 增至 100 nm, 并且一部分较粗的条纹已经开始断裂, 有向岛屿状歧化组织过渡的趋势; 当歧化时间超过 14 h 时, 歧化组织已基本上全部转变为岛屿状。根据 HDDR NdFeB 材料的各向异性随歧化时间单调下降的实验事实, 可推出如下结论: 条纹状的歧化组织有利于材料各向异性的形成, HDDR NdFeB 各向异性的起因与条纹状的歧化组织相关。

根据近来对条纹状和岛屿状歧化组织的研究, 发现条纹状的歧化组织中仅存在 NdH₂和 α-Fe, 且 NdH₂和 Fe 自身和相互之间存在位向关系; 而在岛屿状的歧化组织中, NdH₂和 α-Fe 自身和相互之间的位向关系已经消失且生成了大量的 Fe₂B。这说明条纹状歧化组织可能正是依赖其成分和结构的优势从而使最终的 HDDR NdFeB 材料具有各向异性, 对

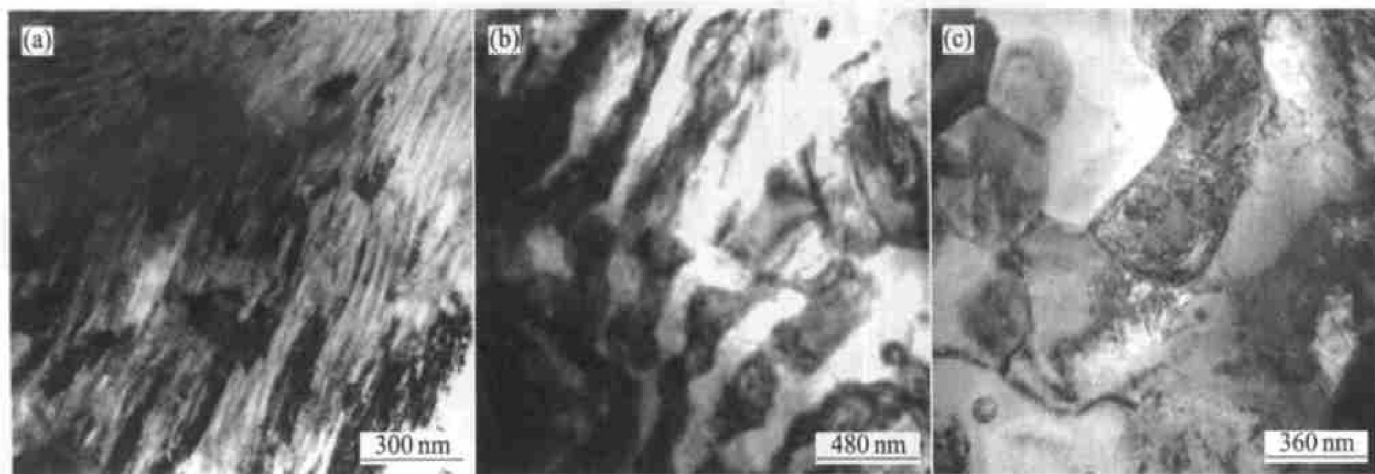


图 4 NdFeB 铸态粉末在 800 °C 吸氢歧化不同时间的微观组织

Fig. 4 TEM bright field micrographs of solid-state disproportionation states of $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ alloy for different times in hydrogen at 800 °C
(a) -15 min; (b) -3 h; (c) -14 h

此详细的报道将在另文发表。

3 结论

1) 合适的吸氢歧化是 HDDR NdFeB 各向异性形成的关键, 其中吸氢歧化时间的选择在 HDDR NdFeB 各向异性形成的过程中起决定性作用, 高的脱氢温度和缓慢的脱氢处理是 HDDR NdFeB 获得高各向异性的保证。

2) 使用 XRD 和 TEM 对 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ 材料吸氢歧化过程的研究表明, 除 NdH_2 、Fe 和 Fe_2B 外, 没有其它相, 同时条纹状的歧化组织有利于 HDDR NdFeB 各向异性的产生。

REFERENCES

- [1] Takashita T, Nakayama R. Magnetic property and microstructure of NdFeB magnet powder produced by hydrogen treatment [A]. Proc 10th Int Workshop on RE-Magnet and Their Appl [C]. Kyoto, Japan, 1989. 551 - 559.
- [2] Harris I R. The use of hydrogen in the production of NdFeB type magnets and in the assessment of NdFeB alloys and permanent magnets—an update [A]. Proc 12th Int Workshop on RE Magnet and Their Appl [C]. Canberra, Australia, 1992. 347 - 353.
- [3] Nakayama R, Takeshita T. Nd-Fe-B anisotropic magnet powders produced by the HDDR process [J]. J Alloys Comp, 1993, 193: 259 - 261.
- [4] LIU Xu-bo, YUE Ming, XIAO Yao-fu, et al. Multi-stage re-combination process for producing HDDR anisotropy NdFeB powders [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2001, 8: 111 - 114.
- [5] Short C L, Guegan P, Gutfleisch O, et al. HDDR process in $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Zr}_x\text{B}_8$ alloys and the production of anisotropic magnets [J]. IEEE Transactions of Magnetics, 1996, 32: 4368 - 4370.
- [6] Nakamura H, Suefuji R, Sugimoto S, et al. Effects of HDDR treatment conditions on magnetic property of NdFeB anisotropy powder [J]. J Appl Phys, 1994, 76: 6828 - 6830.
- [7] 韩景智, 孙爱芝, 刘涛, 等. HDDR 三元 NdFeB 各向异性材料的制备 [J]. 北京科技大学学报, 2002, 24: 137 - 140.
HAN Jing-zhi, SUN Ai-zhi, LIU Tao, et al. Fabrication of ternary NdFeB anisotropy powders by HDDR process [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2002, 24: 137 - 140.
- [8] Nakamura H, Kato K, Book D, et al. Enhancement of the anisotropy of Nd-Fe-B powders by varying the HDDR conditions [J]. J Magn Soc Japan, 1999, 23: 300 - 305.
- [9] Gutfleisch O, Harris I R. Hydrogen assisted processing of rare earth permanent magnets [A]. Proc 15th Int Workshop on RE Magnet and Their Appl [C]. Dresden, Germany, 1998. 487 - 506.
- [10] Gutfleisch O, Gebel B, Mattern N. Texture in a ternary $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{78.2}\text{B}_{5.6}$ powder using a modified HDDR process [J]. J Magn Magn Mater, 2000, 210: L5 - L9.
- [11] 岳明. HDDR 各向异性 NdFeB 的成分、工艺及各向异性机理的研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2001.
YUE Ming. Research on composition, preparation process and anisotropy mechanism of HDDR anisotropic NdFeB [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing,

