

NdFeCoZrB 合金的氢化/歧化/脱氢/重组工艺^①

高建荣 宋晓平 龚朝晖 陈钟敏 王笑天

(西安交通大学材料学院, 西安 710049)

摘 要 研究了氢化/歧化/脱氢/重组(简称 HDDR)工艺过程中 NdFeCoZrB 合金相组成和磁性能的变化规律。结果表明,经氢化/歧化后合金中除了正常的歧化产物外,还存在少量未分解的 Φ 相晶粒残核;在脱氢/重组过程中,随着真空中氢气压力 p_s 的降低,磁粉中重组形成的 Φ 相的体积分数不断增加,同时粉末粘结磁体的内禀矫顽力线性升高,磁各向异性值在 $p_s = 60 \text{ kPa}$ 处出现最大值。分析表明, HDDR 粉末的磁各向异性是通过重组过程中 Φ 相在残留晶核处的择优形核形成的,但在较低的 p_s 下 Φ 相还发生了任意形核,并对 HDDR 粉末磁各向异性的形成具有不利影响。

关键词 NdFeB HDDR 显微组织 磁各向异性

研究表明,氢化/歧化/脱氢/重组工艺^[1]可制备出高性能的各向异性 NdFeB 磁粉(通常称为 HDDR 粉末),因而这一工艺在近近年来受到了普遍重视。但迄今为止, HDDR 粉末的磁各向异性形成机理还不清楚。有关的学者对此提出了不同的看法^[2-5]。其中比较普遍的看法是,歧化后的合金中存在一些“记忆位置”,将原来铸态晶粒的位向保留了下来,并在脱氢/重组过程中遗传给了亚微米的小晶粒,从而使后者在宏观上表现出很强的磁各向异性。目前,对歧化合金中存在的记忆位置尚存在一些争议,因此研究 NdFeB 合金在 HDDR 工艺中显微组织和磁性能的变化对阐明 HDDR 粉末磁各向异性的形成机理十分重要。由于添加 Co 和 Zr 后 NdFeB 合金的 HDDR 粉末具有最强的磁各向异性^[1],因此本文对 NdFeCoZrB 合金的 HDDR 工艺进行了研究,并对 HDDR 粉末的磁各向异性形成机理进行了探讨。

1 实验方法

实验用合金 Fe-15Nd-11Co-7B-0.1Zr 由感应熔炼法制备。将铸锭破碎成尺寸小于 2 mm

的粗粉,取适量放入真空热处理炉内,先抽真空至 10^{-3} Pa ,然后通入 100 kPa 的氢气。将粗粉在氢气中加热至 1148 K 后,保温 10 min 使其发生氢化/歧化。接着将炉内氢气压力从 100 kPa 降至 20~80 kPa 间的某一值(称为初始氢气压力 p_s)形成一个封闭的粗真空系统,保温 1.5 h 使合金中的歧化产物发生自动的脱氢/重组转变。最后将粉末样品淬火。淬火后的粉末一部分用于 X 射线衍射分析(Cu 靶),一部分则与适量环氧树脂混合,在 2 T 的磁场中取向后加压制成粘结磁体。磁体固化后,其磁性能在 DGY II B 型多功能永磁测量仪上进行测量。另外,为了制备透射电镜(TEM)样品,采用了无爆裂 HDDR 工艺(solid-HDDR process)^[6]。即先将大块铸锭试样在高真空中(10^{-3} Pa)加热至 1148 K,然后通入 100 kPa 的氢气,保温 2 h 使合金在高温下发生氢化和歧化。最后将其淬火。从淬火试样表层切片,用机械研磨和离子减薄相结合的方法制成 TEM 样品,在 JEM 200CX 分析型透射电镜上进行形貌和结构分析。为了与正常的 HDDR 工艺进行比较,无爆裂氢化/歧化处理后的块状样品破碎后也用 X 射线衍射仪进行了相分析。

2 实验结果

2.1 HDDR 工艺中合金的结构变化

实验结果表明, 两种 HDDR 工艺中合金氢化/ 歧化后具有相同的相组成, 其粉末 X 射线衍射谱如图 1 所示。相分析表明, 歧化后的合金主要由 $\alpha(\text{Fe}, \text{Co})$ 、 NdH_x 、 $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}$ 和 $\text{Nd}_{1+\varepsilon}(\text{Fe}, \text{Co})_4\text{B}_4$ 相组成。此外, 合金中还残存有少量未分解的 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 化合物 (也称 Φ 相)。透射电镜观察表明, 合金歧化组织中 NdH_x 晶粒实际上是镶嵌在 α 基体相中的, 如图 2 所示。电子衍射分析发现, NdH_x 和 α 基体相在局部具有一定的取向关系 (见图 3), 这与纯三元合金中的情形^[6] 非常相似。但是, NdFeCoZrB 合金歧化组织的 α 基体相中还分布着很多细小的第二相粒子, 如图 4 所示。

对其中一些尺寸相对较大的粒子进行的电子衍射分析表明, 任意分布的球形粒子是 $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}$ 相。由于其余的粒子尺寸太小, 对电子束的衍射不是很强, 因而无法用电子衍射进行结构分析。但 EDX 分析 (图 5) 表明, 分布在 NdH_x 晶粒周围的月牙形粒子 (图 4) 的成分与铸态组织中 Φ 相的成分相近。根据前面相分析的结果 (图 1), 该粒子很可能是歧化转变后未分解的 Φ 相晶粒残核。此外, 电子衍射分析还发现, 合金歧化组织中存在一种未知新相, 其尺寸与 α 基体相相近, 但数量很少。

图 6 是氢化/ 歧化处理的合金粉末在不同真空中脱氢后的 X 射线衍射谱。相分析表明, 合金中的歧化产物不仅发生了脱氢, 而且脱氢后的歧化产物还发生了重组。随着 p_s 降低, 歧化产物 NdH_x 和 $\alpha(\text{Fe}, \text{Co})$ 的衍射峰明显减

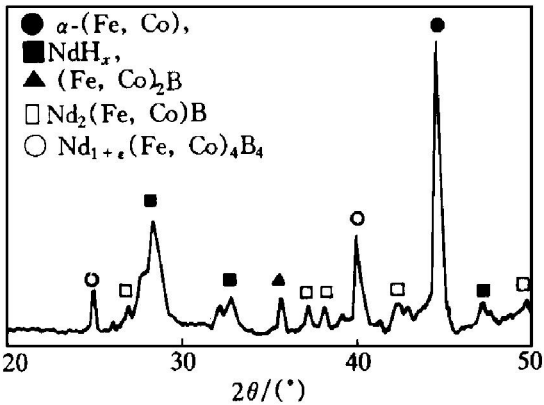


图 1 合金氢化/ 歧化后的粉末 X 射线衍射谱

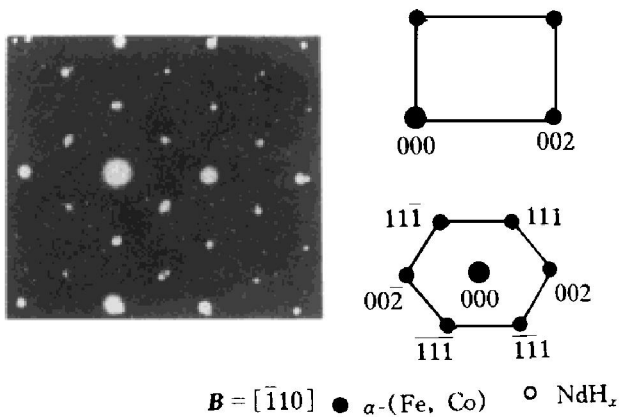


图 3 NdH_x 和 $\alpha(\text{Fe}, \text{Co})$ 的取向关系

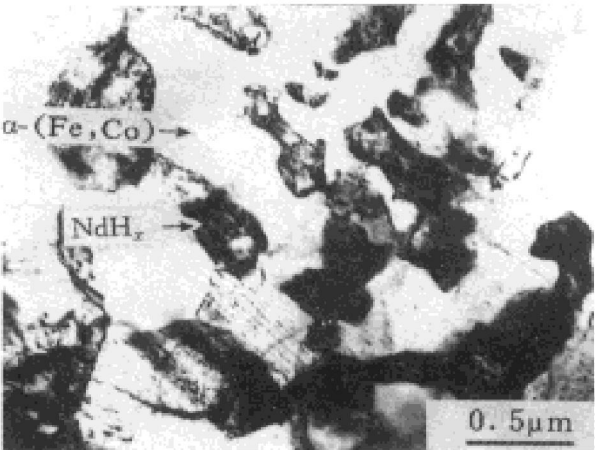


图 2 歧化组织中 NdH_x 和 $\alpha(\text{Fe}, \text{Co})$ 相的形貌

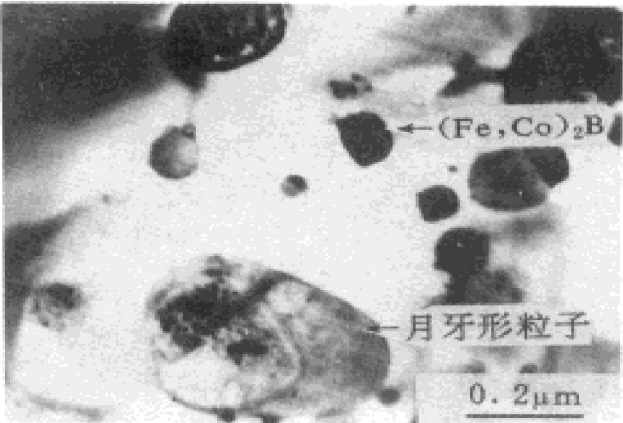


图 4 α 基体相上分布的第二相粒子

弱,而 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 化合物的衍射峰则不断增强。

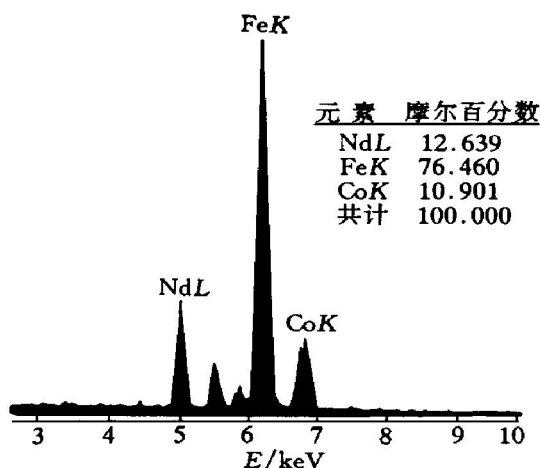


图5 图4中月牙形粒子的能谱

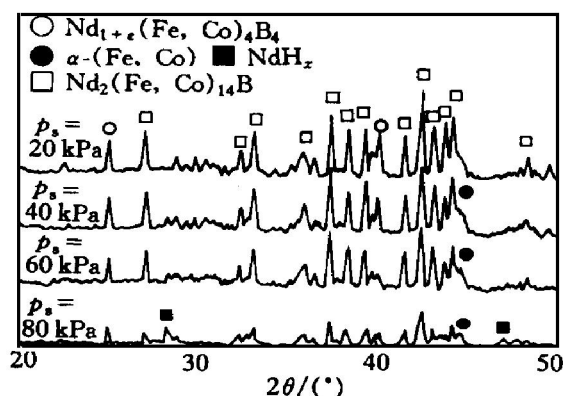


图6 不同真空中脱氢后合金粉末的X射线衍射谱

2.2 HDDR 工艺中合金粉末的磁性能变化

磁测量表明,氢化/歧化后的合金粉末基本上是软磁性质的,虽然其磁化强度很高,但内禀矫顽力却几乎为零。这是因为软磁的 $\alpha(\text{Fe}, \text{Co})$ 相在歧化合金中占有很高的体积分数(图1)。经真空脱氢处理后,相应的HDDR粉末不仅具有一定的矫顽力,而且还具有明显的磁各向异性。为方便起见,将磁各向异性(用 A_m 表示)的大小定义为取向磁体沿平行于取向方向的剩磁和沿垂直于取向方向的剩磁的比值,即 $A_m = B_r(\parallel) / B_r(\perp)$ 。不同真空中脱氢后HDDR粉末粘结磁体的磁性能如图7所示,可见,随着 p_s 降低,粘结磁体的内禀矫顽力 H_c 几乎呈线性增加,但磁各向异性 A_m 却

在 $p_s = 60 \text{ kPa}$ 处出现最大值。

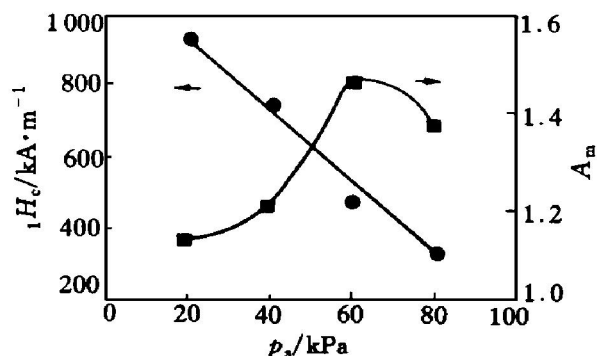


图7 粘结磁体的磁性能随 p_s 的变化曲线

3 讨论

HDDR粉末磁各向异性的形成与合金歧化组织中的“记忆位置”密切相关,可能的“记忆位置”有^[4]: (1) 歧化产物的择优取向或化学成分起伏; (2) 歧化组织中残存的 Φ 相粒子; (3) 合金元素添加形成的新相。首先, NdFeCoZrB合金的歧化产物特征与纯三元合金的完全相似,而纯三元合金的HDDR粉末并无明显的磁各向异性^[1],因此可以排除第一种记忆位置的可能性。其次,歧化后的合金中并不存在任何有意义的新相(尺寸合适且占有一定的体积分数),因此也可排除第三种记忆位置的可能性。也就是说, HDDR粉末的磁各向异性是通过重组转变中 Φ 相在残留晶核处择优形核形成的。

但是,单一的择优形核机制并不能解释图7中磁各向异性 A_m 随 p_s 的变化规律,因此必须假定NdFeCoZrB合金的歧化产物在重组转变中除发生残留晶核处的择优形核外,还发生了类似于纯三元合金重组转变中歧化产物相界面处的任意形核,后者对于HDDR粉末各向异性的形成具有不利的影响。这两种形核方式的热力学条件和动力学条件是不同的。其中择优形核是既存核胚的长大,表面能阻力较小,因而在较小的相变驱动力作用下就可发生,而任意形核则相反,只有在较大的相变驱动力作用下才会发生。但是由于歧化组织中可供任意

形核的场所即歧化产物的相界面的数目远比残存晶核的数目多,相应地任意形核时金属原子扩散的距离就比择优形核时的要短,因而任意形核具有动力学方面的优势。这实际上意味着在相变驱动力足够大时,任意形核将占主导地位。在本文的实验条件下,相变驱动力只与真空中的氢气压力 p_s 有关,并且 p_s 越低,相变驱动力越大。当歧化产物在较高的 p_s 下脱氢时,相变驱动力较小,重组转变中择优形核占主导地位,而任意形核完全被抑制,结果相应的磁粉表现出明显的磁各向异性。但并不是所有的残留晶核都参与了重组转变,而只有那些尺寸大于临界晶核尺寸 R_c 的 Φ 相粒子才会稳定长大成为一个真正的晶核而对重组转变产生贡献,因而粘结磁体的磁各向异性并不是最强的。当相变驱动力随着 p_s 的降低而增大时,临界晶核的尺寸 R_c 却在减小,因而参加重组转变的残留晶核数目会有所增加,结果使磁体的磁各向异性表现出升高的趋势。但是另一方面,如果 p_s 足够低,重组转变中也会发生任意形核,并阻碍 HDDR 粉末磁各向异性的形成。结果, HDDR 粉末的磁各向异性就在中间的氢气压力 p_s (60 kPa) 下出现最大值。当 p_s 足够低时,相变驱动力显著增大,任意形核由于动力学方面的优势而居于主导地位,结果 HDDR

粉末的磁各向异性就表现出连续下降的趋势(如图 7 所示)。

4 结论

(1) 歧化后的合金组织中除正常的歧化产物外,还存在少量未分解的 Φ 相晶粒残核,这是 HDDR 粉末磁各向异性的起源。

(2) 随着真空中氢气压力 p_s 的降低,磁粉中重组形成的 Φ 相的体积分数不断增加,内禀矫顽力线性升高,磁各向异性在 $p_s = 60$ kPa 处出现最大值。

参考文献

- 1 Nakayama R, Takeshita T. J Alloys Compounds, 1993, 193: 259.
- 2 Uehara M, Tomizawa T, Hirokawa S *et al.* IEEE Trans Magn, 1993, 29: 2770
- 3 Buschow K H J. IEEE Trans Magn, 1994, 30: 565.
- 4 Harris I R. In: Proc 12th Int Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Canberra, Australia, 1992: 347.
- 5 Nakamura H, Suejifuji R, Sugimoto S *et al.* J Appl Phys, 1994, 76: 6828.
- 6 Gutfleisch O, Matzinger M, Fidler J *et al.* J Magn Mater, 1995, 147: 320.

A STUDY ON HDDR PROCESS OF NdFeCoZrB ALLOY

Gao Jianrong, Song Xiaoping, Gong Zhaohui, Chen Zhongmin, Wang Xiaotian

School of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

ABSTRACT Phases and magnetic properties of NdFeCoZrB alloy during the HDDR process were studied. It was found that some residual particles of Φ phase co-exist with decomposed products in the disproportionated alloy. During the desorption-recombination transformations, the volume fraction of recombined Φ phase is increased with decreasing hydrogen pressure p_s in vacuum, and intrinsic coercivity of bonded magnets is linearly increased whereas a maximum anisotropy is determined at $p_s = 60$ kPa. The results suggest that a preferred nucleation on the basis of the residual particles of Φ phase be the origin of anisotropy of HDDR-received powders, but a random nucleation under lower p_s produces negative effect on the development of anisotropy.

Key words NdFeB HDDR microstructure anisotropy

(编辑 彭超群)