

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2022.02.013

## 钙对 HDDR 法制备各向异性钕铁硼磁粉的影响

刘冬<sup>1,2</sup> 孙威<sup>1,2</sup> 刘荣明<sup>1,2</sup> 王倩<sup>1,2</sup> 李青华<sup>1,2</sup>

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;

2. 北矿磁材(阜阳)有限公司, 安徽阜阳 236000)

**摘 要:** 以成分为  $\text{Nd}_{28.5}\text{Fe}_{69.9}\text{B}_{1.0}\text{Ga}_{0.3}\text{Nb}_{0.3}$  的钕铁硼合金锭为原料, 采用氢化—歧化—脱氢—再复合(HDDR)工艺制备各向异性钕铁硼磁粉。重点研究了 HDDR 工艺过程中钙添加量对磁粉氧含量和磁性能的影响。结果表明, 在不改变原有 HDDR 工艺参数的基础上, 添加少量金属钙即可显著降低磁粉的氧化程度, 大幅提高磁粉的磁性能。钙添加量小于 0.1% 时, 磁粉的氧含量仍然较高而导致内禀矫顽力  $H_{\text{cj}}$  和最大磁能积  $(BH)_{\text{max}}$  低劣; 钙添加量大于 0.3% 时, 磁粉中残留的非磁性相过多以及颗粒团聚加重会导致磁性能指标全面下降; 钙添加量为 0.1%~0.3% 是适宜的, 在钙添加量为 0.2% 时, 磁粉的综合磁性能最佳, 其  $B_r$  为 1.37 T、 $H_{\text{cj}}$  为 1 296 kA/m、 $(BH)_{\text{max}}$  为 340 kJ/m<sup>3</sup>。

**关键词:** 钕铁硼磁粉; 各向异性; HDDR 工艺; 氧含量; 磁性能

**中图分类号:** TM273 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854(2022)02-0078-05

## Effect of calcium on preparation of anisotropic Nd-Fe-B magnetic powder by HDDR

LIU Dong<sup>1,2</sup> SUN Wei<sup>1,2</sup> LIU Rong-ming<sup>1,2</sup> WANG Qian<sup>1,2</sup> LI Qing-hua<sup>1,2</sup>

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

2. BGRIMM Magnetic Materials & Technology (Fuyang) Co. Ltd., Fuyang 236000, Anhui, China)

**Abstract:** Hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR)-treated anisotropic powder were prepared from  $\text{Nd}_{28.5}\text{Fe}_{69.9}\text{B}_{1.0}\text{Ga}_{0.3}\text{Nb}_{0.3}$  alloy ingot. Effect of calcium content on oxygen content and the magnetic properties of magnetic powders were studied. The results show that adding a small amount of calcium can significantly reduce the oxidation degree of magnetic powder and greatly improve the magnetic properties of magnetic powder. When the calcium addition amount is less than 0.1%, intrinsic coercivity  $H_{\text{cj}}$  and maximum magnetic energy product  $(BH)_{\text{max}}$  is inferior because the oxygen content of magnetic powder is high. When calcium addition amount is more than 0.3%, the technical indicators of magnetic powder declines due to the excessive residual non-magnetic phase in magnetic powder and the agglomeration of particles. The appropriate amount of calcium is 0.1%~0.3%. When the amount of calcium is 0.2%, the comprehensive magnetic properties of magnetic powder are the best;  $B_r=1.37$  T,  $H_{\text{cj}}=1\ 296$  kA/m,  $(BH)_{\text{max}}=340$  kJ/m<sup>3</sup>.

**Key words:** Nd-Fe-B magnetic powder; anisotropic; HDDR process; oxygen content; magnetic properties

氢化—歧化—脱氢—再复合 (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination, 简称 HDDR) 工艺已被确认是制备各向异性钕铁硼磁粉

的好方法<sup>[1]</sup>。采用 HDDR 工艺可使原始母合金粗大晶粒转变为大量平均晶粒尺寸约为 0.3 μm 的亚微米细晶粒, 接近  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相的单磁畴临界尺寸, 并且沿着原始母合金晶粒的易磁化轴方向一致排列, 表现出高各向异性<sup>[2]</sup>。各向异性钕铁硼磁粉通过模压或注射等粘结成型方式被制造成高端的多极磁环用于电动汽车(EV)、混

收稿日期: 2021-11-15

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFB3502400)

第一作者: 刘冬, 硕士, 高级工程师, 研究方向为稀土永磁材料。E-mail: liudong@bgrimm.com

合动力汽车(HEV)、绿色智能家电等电动设备的电机中<sup>[3]</sup>。

经过多年发展, HDDR 工艺已经成熟、可控, 但即便如此, 采用 HDDR 工艺生产各向异性钕铁硼磁粉的磁性能仍然波动较大, 甚至是出现不合格产品, 原因主要是磁粉在生产过程中发生了不同程度的氧化。具体来说, 母合金原料中氧元素含量较高、氢气和氩气中氧元素含量较高(即气体纯度不足)、以及 HDDR 炉的真空系统和供排气系统密封性不足(即生产时发生漏气)等因素均会导致磁粉氧化使其磁性能劣化。

为了降低磁粉在生产过程中的氧化程度, 本文作者尝试了各种方法, 最后通过试验证实采用“氢破碎+气流磨制粉+HDDR 工艺过程中引入微量金属钙”方法, 可以显著降低磁粉的氧化程度, 进而提高磁粉的磁性能和良品率。

## 1 试验

### 1.1 样品制备步骤

1)将名义成分为  $\text{Nd}_{28.5}\text{Fe}_{69.9}\text{B}_{1.0}\text{Ga}_{0.3}\text{Nb}_{0.3}$  (元素下角标数字代表质量百分比)的钕铁硼合金锭(锭厚:  $10\pm 5\text{ mm}$ ), 在  $1\ 150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{ MPa}$  高纯氩气中保温  $20\text{ h}$ , 完成均质化热处理工序。

2)对经过均质化热处理的钕铁硼合金锭, 在  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{ MPa}$  高纯氢气中保温  $1\text{ h}$ , 进行氢破碎, 得到钕铁硼氢碎粉。

3)使用气流磨对钕铁硼氢碎粉进行轻微粉碎, 调整粒度和粒度分布, 具体工艺参数条件为:  $\text{N}_2$  纯度为  $99.99\%$ 、压力为  $0.3\text{ MPa}$ , 分选轮转速分别设置为  $250$ 、 $500$ 、 $750$ 、 $1\ 000\text{ r/min}$ 。

4)向气流磨粉碎后的钕铁硼氢碎粉中添加不同含量( $0$ 、 $0.2\%$ 、 $0.4\%$ 、 $0.6\%$ 、 $0.8\%$ 、 $1.0\%$ )的金属钙粒, 然后将添加了钙粒的钕铁硼氢碎粉装入能对氢分压进行动态与精确调控的旋转式真空电炉进行 HDDR 处理。HDDR 工艺包含“吸氢—歧化”、“缓慢脱氢—再复合”和“完全脱氢”三个阶段<sup>[4]</sup>。在“吸氢—歧化”阶段, 在真空环境下将待处理的物料加热至  $820\text{ }^\circ\text{C}$ , 向炉内通入  $\text{H}_2$  并维持压力为  $30\text{ kPa}$ , 然后在此温度下保持  $3\text{ h}$ ; 在“缓慢脱氢—再复合”阶段, 将炉温升至  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , 然后将  $\text{H}_2$  分压降至  $3\text{ kPa}$  并维持  $0.5\text{ h}$ ; 在“完全脱氢”阶段, 炉温降至  $820\text{ }^\circ\text{C}$ , 然后抽真空  $1\text{ h}$ , 使炉内气压小于  $1\text{ Pa}$ , 随后充入  $0.1\text{ MPa}$  高纯氩气,

冷却至室温, 得到各向异性钕铁硼磁粉。

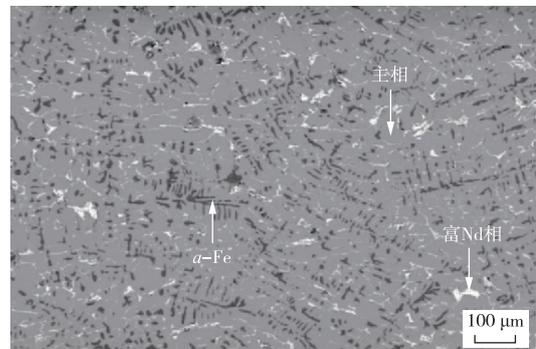
### 1.2 样品表征

采用 ICP-1000 II 型 ICP 分析仪检测钕铁硼合金锭的化学成分。采用 HITACHI S-3500 型扫描电子显微镜及配套的能量谱仪观察和分析钕铁硼合金锭均匀化热处理前后的微观组织结构和元素分布。采用德国 SYMPATEC 公司的 HELOS/RODOS 激光粒度分布测试仪检测粉体的粒度分布。采用 ONH-3000 型氧氮氢分析仪检测粉体的氧含量。采用 Microsense EV9 振动样品磁强计(VSM)测试各向异性钕铁硼磁粉的室温磁性能。

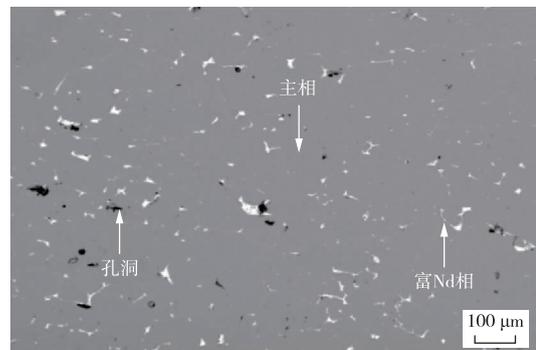
## 2 结果与讨论

### 2.1 均质化热处理前后钕铁硼合金锭的显微组织变化

原始的钕铁硼合金锭含有因成分偏析而形成的软磁性相  $\alpha\text{-Fe}$ , 必需进行均质化热处理, 使其转变为相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。图 1 为钕铁硼合金锭均质化热处理前后的扫描电子显微镜照片。由图 1a 可知, 未经均质化热处理的原始钕铁硼合金锭, 成分偏析严重, 含有大量的软磁性相  $\alpha\text{-Fe}$ , 主相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$



(a)原始钕铁硼合金锭



(b)经  $1\ 150\text{ }^\circ\text{C} \times 20\text{ h}$  均质化热处理的钕铁硼合金锭

图 1 钕铁硼合金锭均质化热处理前后的显微组织  
Fig. 1 SEM photos of Nd-Fe-B alloy ingot before and after homogenizing heat treatment

晶粒平均直径约为 30  $\mu\text{m}$ ，富 Nd 相沿  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶界分布较为明显并且在角隅处也有少量分布<sup>[5]</sup>。由图 1b 可知，经过 1 150  $^\circ\text{C} \times 20 \text{ h}$  均质化热处理的钕铁硼合金锭，其  $\alpha\text{-Fe}$  消失不见，全部转变为  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶粒的平均直径长大至约 100  $\mu\text{m}$ ，富 Nd 相沿  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶界分布减弱而在  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  角隅处富集程度增大<sup>[6]</sup>，此外还发现了黑色的孔洞，这些黑色孔洞是原有的富 Nd 相因迁移而遗留下来的空穴。

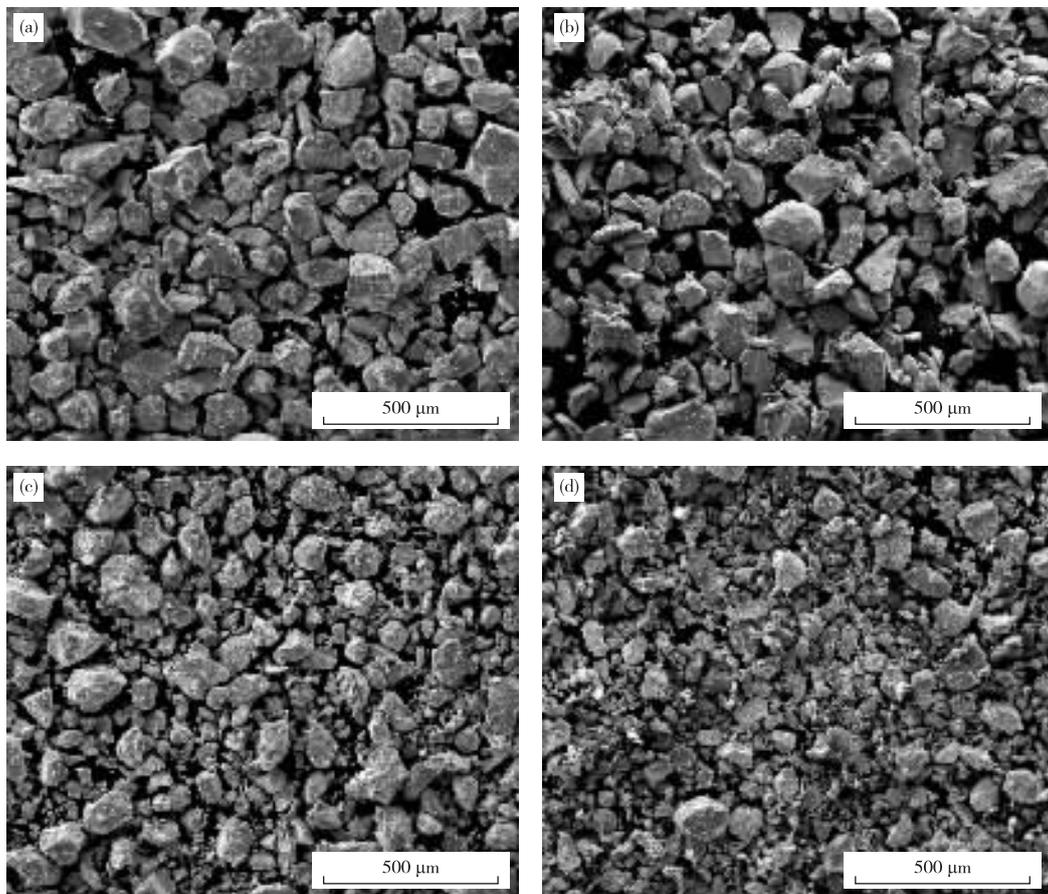
### 2.2 氢破碎对后续工艺的影响

氢破碎目的有二：一是将经过均质化热处理的钕铁硼合金锭破碎至较细粒度以缩短后续 HDDR 工艺时间并改善钕铁硼颗粒内外层组织均匀性；二是使钕铁硼颗粒提前吸收部分氢元素，有助于抑制后续 HDDR 工艺吸氢歧化阶段的温度跃升。对经过均质化热处理的钕铁硼合金锭在 200  $^\circ\text{C}$ 、0.1 MPa 高纯氢气中保温 1 h，使其吸氢破碎。用此方法得到的钕铁硼氢碎粉，其中约 80% 在 200  $\mu\text{m}$  以下(细粉)、约 20% 在 200~5 000  $\mu\text{m}$  (粗

粉)。细粉和粗粉的粒度差别大，后续 HDDR 工艺很难兼顾使细粉和粗粉都拥有高磁性能，因此，实验使用氮气气流磨对钕铁硼氢碎粉进行了粒度调整，使粗粉进一步细化至 200  $\mu\text{m}$  以下。

### 2.3 气流磨的分选轮转速对钕铁硼氢碎粉粒度的影响

选定压力为 0.3 MPa、纯度为 99.99% 的  $\text{N}_2$  作为气流磨的工作介质，通过改变分选轮转速(250、500、750、1 000 r/min)制备了四种粒度不同的钕铁硼氢碎粉。分选轮转速对钕铁硼氢碎粉形貌、粒度、氧含量的影响分别见图 2 和表 1。由表 1 可知，随着分选轮转速的提高，钕铁硼氢碎粉被破碎的越来越细，氧化程度越来越大。由图 2 可知，整体上看，随着分选轮转速的提高，颗粒的断面和棱角由平直渐趋圆润，钕铁硼氢碎粉越来越细小。单独来说，分选轮转速为 250 r/min 时，有较多晶粒黏连在一起未被分开，粉体粒度粗大；分选轮转速为 500 r/min 时，仍有少量黏连晶粒未被分开，粉体粒度偏粗；分选轮转速为 750 r/min 时，未发现晶粒黏连现



(a) 250 r/min; (b) 500 r/min; (c) 750 r/min; (d) 1 000 r/min

图 2 分选轮转速对钕铁硼氢碎粉形貌和粒度的影响

Fig. 2 Effects of hierarchical wheel rotation speed on morphologies and particle size of Nd-Fe-B-H power

表 1 分选轮转速与钕铁硼氢碎粉粒度分布、氧含量的关系

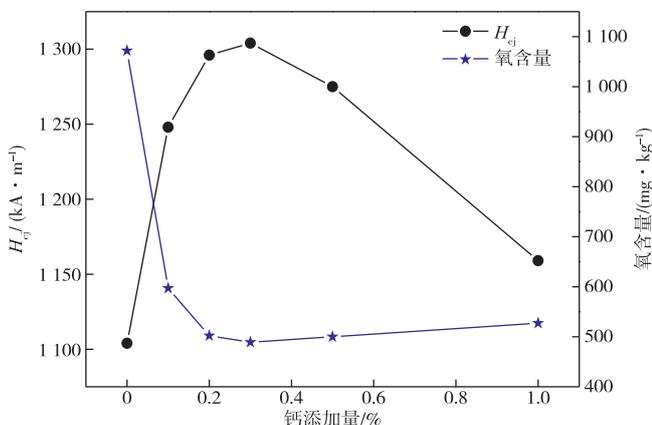
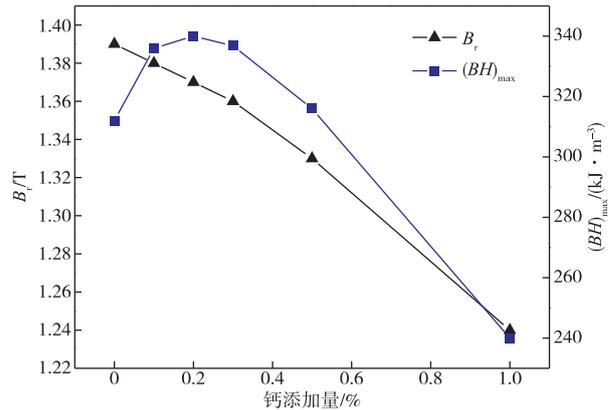
Table 1 The relationship between the speed of the hierarchical wheel and the particle size distribution, oxygen content of Nd-Fe-B-H power

样品编号	分选轮转速/ ( $r \cdot \min^{-1}$ )	粒度分布/ $\mu\text{m}$			氧含量/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
		D10	D50	D90	
M1	250	96	201	320	525
M2	500	47	115	212	572
M3	750	30	90	180	631
M4	1 000	18	68	146	720

象, 粉体粒度合适; 分选轮转速为 1 000 r/min 时, 晶粒发生多次穿晶断裂, 粉体粒度偏细。综合考虑, 选定分选轮转速为 750 r/min 时制备的钕铁硼氢碎粉作为后续 HDDR 工艺的原料。

#### 2.4 钙对 HDDR 法所得各向异性钕铁硼磁粉的影响

图 3 和图 4 给出了金属钙的添加量与磁粉氧含量, 磁性能的对对应关系。由图 3 可知, 随着钙添加量的增加, 磁粉氧含量先减小后增大, 由未添加钙时的 1 072 mg/kg 迅速下降至钙添加量为 0.3% 时的 489 mg/kg, 之后缓慢增大至钙添加量为 1% 时的 527 mg/kg; 而磁粉内禀矫顽力  $H_{\text{ci}}$  变化规律则与氧含量变化规律大致相反, 即随着钙添加量的增加, 磁粉内禀矫顽力  $H_{\text{ci}}$  先增大后减小, 由未添加钙时的 1 104 kA/m 迅速升高至钙添加量为 0.3% 时的 1 304 kA/m, 之后缓慢下降至钙添加量为 1% 时的 1 159 kA/m。由图 4 可知, 随着钙添加量的增加, 磁粉剩磁  $B_r$  呈持续下降趋势, 由未添加钙时的 1.39 T 缓慢下降至钙添加量为 0.3% 时的 1.36 T 而后较快速下降至钙添加量为 1% 时的 1.24 T; 而磁粉最大磁能积  $(BH)_{\text{max}}$  先提高后下降, 由未添加钙时的 312  $\text{kJ}/\text{m}^3$  迅速提高至钙添加量为 0.2% 时的 340  $\text{kJ}/\text{m}^3$ , 之后快速下降至钙添加量为 1% 时的 240  $\text{kJ}/\text{m}^3$ 。

图 3 钙添加量对磁粉内禀矫顽力  $H_{\text{ci}}$  和氧含量的影响Fig. 3 Effects of calcium content on  $H_{\text{ci}}$  and oxygen content of magnetic powder图 4 钙添加量对磁粉剩磁  $B_r$  和最大磁能积  $(BH)_{\text{max}}$  的影响Fig. 4 Effects of calcium content on  $B_r$  and  $(BH)_{\text{max}}$ 

HDDR 工艺是在 820~850  $^{\circ}\text{C}$  以及 0~30 kPa 负压下实施的。在此条件下, 添加的金属钙粒处于熔化状态(常压下钙的熔点约为 839  $^{\circ}\text{C}$ , 负压下钙的熔点低于 839  $^{\circ}\text{C}$ )并持续向周围空间释放钙蒸气, 气态钙和液态钙均具有强还原性。钙在发挥功用的过程中, 主要发生式 1 和式 2 两种化学反应。



式中, M 主要是化学活性较强的稀土类元素, 如 Nd、Pr、Dy、Tb 等。钙一方面可以吸收炉内气氛中的微量  $\text{O}_2$ , 对气氛进行净化, 降低磁粉的氧化程度; 另一方面, 对有害的稀土氧化物 (HDDR 工艺之前生成的) 进行还原, 使其重新转变为单质相, 进而通过晶界扩散<sup>[7]</sup> 进入磁粉颗粒表层的晶界处, 形成有益的富稀土晶界相, 起到对主相晶粒的去磁耦合作用<sup>[7]</sup>, 从而提高磁粉的矫顽力。添加的金属钙最后会以氧化钙(还原后生成的)、单质钙(未参与化学反应残留的)等形式混在磁粉之中或冷凝在真空系统的管道内壁上。整体而言, 钙的添加量越多, 残留在磁粉中的钙与氧化钙就越多。钙与氧化钙是非磁性杂质相, 其残留在磁粉中对磁性能是有害的。当钙添加量  $\leq 0.3\%$  时, 由于数量很少, 钙全部蒸发并与  $\text{O}_2$  和  $\text{M}_2\text{O}_3$  发生化学反应, 完全转变为  $\text{CaO}$ , 磁粉中不含单质钙,

但会有少量氧化钙；随着钙添加量的增多， $O_2$ 和 $M_2O_3$ 中的氧元素越来越多地被钙夺走，越来越多的氧化钙生成和残留，越来越多的富稀土晶界相形成，因此，磁粉的含氧量和剩磁 $B_r$ 均呈下降趋势，而矫顽力 $H_{cj}$ 则呈上升趋势。当钙添加量 $>0.3\%$ 时，由于数量相对较多，一部分钙蒸发并与 $O_2$ 和 $M_2O_3$ 发生化学反应转变为 $CaO$ ，另一部分钙则没有参与化学反应而是以单质钙的形式残留在磁粉中，磁粉中同时含有氧化钙和单质钙；随着钙添加量的增多， $O_2$ 和 $M_2O_3$ 中的氧元素几乎全部被钙夺走，氧化钙的生成和残留以及富稀土晶界相的形成增加缓慢、渐趋饱和，与此同时，磁粉中的单质钙不断增加，致使物料黏性增大，轻则引起磁粉颗粒彼此之间黏连，降低磁粉颗粒的取向度进而降低剩磁<sup>[8]</sup>，重则引起结块，使磁粉颗粒脱氢不彻底，进而降低矫顽力<sup>[9,10]</sup>。残留在磁粉中的单质钙出炉后会与空气中的氧气发生化学反应生成氧化钙，增加磁粉的含氧量。因此，磁粉的含氧量呈缓慢上升趋势，而剩磁 $B_r$ 和矫顽力 $H_{cj}$ 则均呈快速下降趋势。最大磁能积 $(BH)_{max}$ 是 $B-H$ 退磁曲线上磁感应强度 $B$ 与磁场强度 $H$ 乘积的最大值，通常与剩磁 $B_r$ 与内禀矫顽力 $H_{cj}$ 均呈正相关关系，但与剩磁 $B_r$ 的关系更大，因此 $(BH)_{max}$ 对应的钙添加量为 $0.2\%$ 而非 $0.3\%$ （虽然此时 $H_{cj}$ 更高，但是 $B_r$ 相对较低）。

### 3 结论

1)在不改变原有 HDDR 工艺参数的基础上，少量引入金属钙即可显著降低磁粉的氧化程度，大幅度提高磁粉的各项技术指标，而且磁粉中残留的钙与氧化钙不需要额外追加去除工序，是一种成本低、操作简便、有益效果显著的工艺改进。

2)在 HDDR 工艺中，钙添加量为 $0.1\% \sim 0.3\%$ 是比较适宜的。钙添加量 $<0.1\%$ 时，由于磁粉含氧量仍然较高而导致内禀矫顽力 $H_{cj}$ 和最大磁能积 $(BH)_{max}$ 低劣；钙添加量 $>0.3\%$ 时，由于磁粉中残留的非磁性相过多以及磁粉团聚加重会导致磁性能指标全面下降；在钙添加量为 $0.2\%$ 时，磁粉的综合磁性能最佳。其中， $B_r$ 为 $1.37\text{ T}$ ， $H_{cj}$ 为 $1\,296\text{ kA/m}$ ， $(BH)_{max}$ 为 $340\text{ kJ/m}^3$ 。

3)以压力为 $0.3\text{ MPa}$ 、纯度为 $99.99\%$ 的 $N_2$ 作为气流磨的工作介质，在分选轮转速为 $750\text{ r/min}$ 时，制备出磁粉的激光粒度分布较窄，适合于后续

HDDR 工艺的钕铁硼氢碎粉。

### 参考文献

- [1] SEPEHRI-AMIN H, OHKUBO T, NISHIUCHI T, et al. Coercivity enhancement of hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination processed Nd-Fe-B powders by the diffusion of Nd-Cu eutectic alloys[J]. Scripta Materialia, 2010, 63: 1124-1127.
- [2] HONKURA Y, MISHIMA C, HAMADA H, et al. Texture memory effect of Nd-Fe-B during hydrogen treatment[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 290-291: 1282-1285.
- [3] HONKURA Y. HDDR magnets and their potential use for automotive application[J]. Workshop High Performance Magnets and Their Applications, 2005, 8: 559-565.
- [4] SUGIMOTO S, KOIKE N, BOOK D, et al. An improved HDDR treatment for the production of anisotropic Nd-Fe-B ternary powders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 330-332: 892-896.
- [5] LIN C W, GUO S, FU W B, et al. Dysprosium diffusion behavior and microstructure modification in sintered Nd-Fe-B magnets via dual-alloy method[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2013, 49(7): 3233-3236.
- [6] FU W B, GUO S, LIN C W, et al. Effect of rare-earth content on coercivity and temperature stability of sintered Nd-Fe-B magnets prepared by dual-alloy method [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2013, 49(7): 3258-3261.
- [7] CAO Y J. Preparation and properties of sintered NdFeB magnets with high stability [D]. Hefei: Hefei University of Technology Doctoral Dissertation, 2021: 68-75.
- [8] OKADA S, SUZUKI K, NODE E, et al. Preparation of submicron-sized  $Sm_2Fe_{17}N_3$  fine powder with high coercivity by reduction-diffusion process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 1617-1623.
- [9] AKIYA T, KATO H, SAGAWA M, et al. Enhancement of coercivity in Al and Cu added Nd-Fe-B sintered magnets by high field annealing[J]. Materials Science and Engineering, 2009, 1: 12-34.
- [10] MATIN M A, KWON H W, LEE J G, et al. Origin of poor thermal stability of HDDR-Treated Nd-Fe-B-type material [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2014, 50(1): 1-14.

(编辑: 王爱平)