

特约专栏

各向异性粘结稀土永磁材料研究

杨金波, 韩景智, 刘顺荃, 王常生, 杜红林, 杨应昌

(北京大学物理学院, 介观物理与人工微结构国家重点实验室, 量子物质科学协同创新中心, 北京 100871)

摘要: 综述了作者课题组在各向异性 $Re-Fe-N$ ($Re = Nd, Sm$) 和 $Re-Fe-B$ ($Re = Nd, Pr$) 粘结永磁材料方面的研究结果。通过利用中子衍射、磁性测量、电镜等手段, 紧密结合电子结构计算系统研究了磁性材料结构和性质的关系, 阐明了间隙原子效应提高 $Re-Fe$ 材料磁性的物理根源, 提出了制备无缺陷单晶颗粒型各向异性永磁 $Re-Fe-N$ 磁粉的技术路线, 以此为指导, 开发出了高性能各向异性 $Re-Fe-N$ 磁性材料和磁体的产业化关键技术和设备, 并建成了百吨级生产线。发现了织构型 HDDR $Nd-Fe-B$ 永磁粉形成的关键机制及其实现高矫顽力的方法, 成功实现高性能 HDDR (Pr, Nd)₂ $Fe_{14}B$ 磁粉和高温度稳定性磁粉的稳定制备。研究了单相磁体和杂化磁体制备技术, 制备了高性能的各向异性粘结磁体, 为未来实现各向异性磁体大规模生产进行了积极的探索。

关键词: 永磁材料; 磁性能; 各向异性粘结磁体; 矫顽力; 温度稳定性

中图分类号: TM273 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)11-0819-10

Study of Anisotropic Hard Magnetic Materials

YANG Jinbo, HAN Jingzhi, LIU Shunquan, WANG Changsheng,
DU Honglin, YANG Yingchang

(State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics,
School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: This paper reported the results of the studying on anisotropic magnetic materials of $Re-Fe-N$ ($Re = Nd, Sm$) and $Re_2Fe_{14}B$ ($Re = Nd, Pr$). By means of neutron diffraction, magnetic measurements, electron microscope and electronic structure calculation, a systematic investigation has been made to understand the interstitial atom effects on the magnetic properties of the $Re-Fe$ compounds. By the understanding of the relationship among the intrinsic magnetic properties, the domain structure and fabrication process, high performance magnetic powders based on the 1:12 and 2:17 nitrides have been successfully produced in large scale. We have also investigated the formation mechanism for the high textured HDDR $Nd-Fe-B$ magnetic powders, and successfully fabricated HDDR (Pr, Nd)₂ $Fe_{14}B$ powders with high coercivity and high energy product. We have tried to develop key industrialization technologies for high-performance anisotropic $Re-Fe-N$ and $Re_2Fe_{14}B$ magnetic powders and magnets, and a 100-ton production line for $Re-Fe-N$ magnetic powders was built up. The high-performance anisotropic bonded magnet based on $Re-Fe-N$ and $Re_2Fe_{14}B$ were explored.

Key words: permanent magnetic materials; magnetic properties; anisotropic bonded magnets; coercivity; thermal stability

1 前言

稀土永磁材料是当前性能最好的永磁材料, 广泛应用于信息电子、机电仪表和航空航天等领域, 是磁性材

料中发展最快的一类。就制备工艺而言, 稀土永磁磁体主要分为烧结和粘结两种形式, 其中最为常见的烧结钕铁硼磁体是各向异性的, 磁性高, 实验室水平磁能积已达到 58 MGOe, 磁能积介于 45 ~ 51 MGOe 的烧结磁体可大批量生产, 得到广泛利用; 而对于粘结磁体, 它可一次成形, 无需二次加工, 可以做成各种薄壁和形状复杂的精确尺寸磁体, 符合当代电子产品小、轻、薄方向的发展潮流, 从而发展迅速^[3-4]。但是目前钕铁硼粘结磁体主导产品是各向同性的, 商用的快淬钕铁硼磁粉最大磁能积为 12 ~ 18 MGOe, 难以满足高端需要。特别是当

收稿日期: 2015-05-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51371009, 51071002, 11275013, 51171001)

第一作者: 杨金波, 男, 1969年生, 教授, 博士生导师, Email: jbyang@pku.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.11.04

前电器小型化的发展趋势,急需开发具有高磁能积的各向异性粘结磁体^[5]。另外近几年来,伴随着低碳经济的快速发展,纯三元的钕铁硼材料由于其差的温度特性和低的矫顽力已渐渐不能满足新能源汽车和混合动力汽车的发展要求,需要研究和开发具有高矫顽力和高使用温度的各向异性粘结磁体。最后就是钕铁硼烧结磁体和粘结磁体分别是日本、美国的发明。长期以来,我国稀土永磁材料的发展,一直受到知识产权的制约。我国稀土资源丰富,为了把我国的稀土资源优势变成经济优势,就需要从稀土的生产大国变成稀土的科技强国,因此,我国迫切需要开发具有自主知识产权的新型稀土永磁材料。

磁粉是磁体之“母”,要开发高磁能积的各向异性粘结磁体,就必须首先研究和开发高性能的各向异性磁粉,然后以此为基础进一步开展这些磁粉的成型研究。日本在国际上对各向异性 HDDR Nd-Fe-B 磁粉和 Sm-Fe-N 磁粉的供应存在诸多限制,对相应的成型技术更是严密封锁,因此我国必须自力更生开展各向异性磁粉和磁体的研究工作。正是针对上述情况,北京大学应用磁学中心结合当前国际永磁材料研究热点,就高性能各向异性磁粉以及磁体的研究和开发开展了一系列的研究工作,本文将对此进行系统介绍。

2 主要研究成果

2.1 单晶颗粒型各向异性稀土铁氮(Re-Fe-N)磁粉的研究

研究表明,尽管 Re-Fe-N 化合物具有优异的内禀磁性,但采用现有的技术难以达到高水平的永磁性能,因而在氮化物永磁性能的研究遇到了严重挑战^[6-15]。其实稀土永磁材料具有适宜的内禀磁性只为开发高性能永磁材料提供了可能,但是要把可能性变为现实,还要进行专门的基础研究。北京大学应用磁学中心的研究工作经历如下 3 个阶段。

第一阶段 发现新效应

1990 年,北京大学和爱尔兰三一大学发现了在稀土-铁合金中的氮化效应^[6-7],即通过气-固相反应,把氮原子加入到 $\text{Nd}(\text{Fe}, M)_{12}$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mo} \cdots$) 或 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 中,形成相应的氮化物 $\text{Nd}(\text{Fe}, M)_{12}\text{N}_x$ (简称钕铁氮)和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (简称钐铁氮)。发现氮化以后稀土合金的磁性得到了全面的、大幅度的提高,其内禀磁性完全可以与钕铁硼媲美,见表 1。在国内外立即掀起了研究稀土铁氮新材料的热潮。

北京大学磁学中心利用中子衍射技术测定了钐铁氮和钕铁氮等氮化物的晶体结构^[11-12],发现氮在这些结构中都占据特定的间隙晶位(图 1)。据此计算了间隙原子

对于晶场作用和电子结构的影响,发现在特定晶位的氮原子可以灵敏地调节稀土 4f 电子的晶场作用和铁 3d 电子的能带结构,从而使铁的原子磁矩增加,使稀土 4f 电子的晶场作用发生根本变化^[17-18]。

表 1 钕铁氮、钐铁氮与钕铁硼的内禀磁性比较

Table 1 The intrinsic magnetic properties of nitrides and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Materials	T_c/K	$M_s/\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$		H_a/kOe	
		1.5 K	300 K	300 K	1.5 K
$\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_x$	740	159	140	115	85
$\text{PrFe}_{10.7}\text{V}_{1.3}\text{N}_x$	820	165	153	163	108
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$	749	160	149	170	120
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	578	153	142	—	90

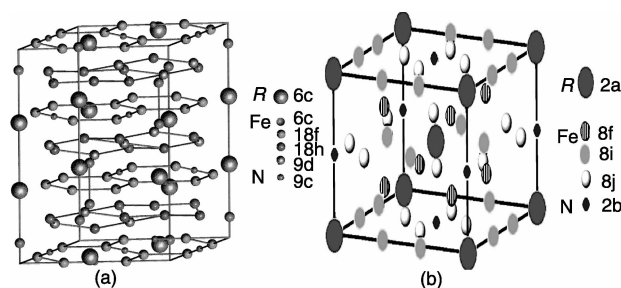


图 1 (a) $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -型结构的 $\text{Re}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, (b) ThMn_{12} -型结构的 $\text{Re}(\text{Fe}, M)_{12}\text{N}$ ($M = \text{Cr}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Mo} \cdots$)

Fig. 1 Crystal structure of $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -type $\text{Re}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ (a) and crystal structure of ThMn_{12} -type $\text{Re}(\text{Fe}, M)_{12}\text{N}$ ($M = \text{Cr}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Mo} \cdots$) (b)

间隙原子效应主要表现在两个方面,一方面是改变稀土离子的晶场作用,导致磁晶各向异性发生变化;另一方面是对铁原子 3d 电子能带结构的作用,使饱和磁化强度和居里温度升高。以 1:12 型化合物为例,吸氮前后, $\text{Re}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}\text{N}_x$ 的居里温度 T_c 、饱和磁化强度 M_s 、易磁化方向 EMD 及各向异性场 H_a , 列于表 2。从表中可见吸氮的效应之一是显著提高了原合金的居里温度,居里温度升高约 200 K。因为 Y 是无磁性的,Fe 是该化合物中唯一具有磁性的元素。所以这一结果说明,吸氮以后,Fe-Fe 交换作用显著增强。从局域模型的角度来考虑, $\text{YFe}_{10}\text{Mo}_2$ 晶胞中,各近邻原子间的距离不等,其中包括一些键长较短的近邻铁原子对,例如,两个 8f 晶位和两个 8i 晶位的 Fe 原子,它们的原子间距都小于 2.45\AA ,其交换作用为负,不利于获得高居里温度。氮化后晶格膨胀,增加了晶格中铁原子的间距,使这些距离较短的 Fe-Fe 键长有所增加,负交换作用减小,从而导致正的交换作用加强,居里温度升高。对于 Re-Fe 交换作用,氮化使该交换作用略有下降。根据分子场模型的计算, J_{FeRe} 约减小 4.6%。Re-Fe 交换作用是通过 3d-5d 和 5d-4f 之间的交换作用来实现的,4f 和 5d 电子云的重叠

使它们产生直接交换作用。由于近邻 N 原子与近邻稀土原子二者之间电负性差别很大, 导致稀土的 5d 价电子与 N 原子成键, 从而造成 4f 和 5d 的重叠减少, 直接交换作用减弱, 这样以 5d 电子为媒介的 Re-Fe 交换作用也就减弱了。作者课题组随后的能带计算也证实了这一点。但是 Re-Fe 交换作用的强度与 Fe-Fe 交换作用相比毕竟小得多, 变化幅度也不大, 因此可认为它对居里温度变化的影响不大。

表 2 $Re(Fe, Mo)_{12}$ 吸氮前后的居里温度 T_c , 饱和磁化强度 M_s , 易磁化方向 (EMD) 及各向异性场 H_a

Table 2 Curie temperature T_c , saturation magnetization M_s , easy magnetizing direction (EMD) and magnetocrystalline anisotropy field H_a of $Re(Fe, Mo)_{12}$ and $Re(Fe, Mo)_{12}N_x$

Compound	T_c/K	$M_s/\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$		H_a/T	EMD
		1.5 K	300 K		
$YFe_{10}Mo_2$	360	89	55	1.5	axis
$YFe_{10}Mo_2N_x$	460	105	89	—	—
$YFe_{10.5}Mo_{1.5}$	430	120	99.4	2.0	axis
$YFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x$	612	142	125.5	1.0	—
$NdFe_{10.5}Mo_{1.5}$	481	125	100.3	0.5	—
$NdFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x$	650	140	122.4	11.0	axis

吸氮的效应之二是增强了饱和磁化强度。这主要是由于铁的原子磁矩增大所致。这一结论, 可以从 Y 的化合物吸氮前后饱和磁化强度的变化得到阐明。因为 Y 是无磁性的, Y 化合物吸氮前后饱和磁化强度的变化, 反映了铁原子磁矩的变化。从实验值可以计算得出, 在 $YFe_{10.5}Mo_{1.5}$ 中, Fe 的平均原子磁矩为 $1.43 \mu_B$, 而吸氮后在 $YFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x$ 中, 铁原子的磁矩为 $1.84 \mu_B$, 增加了 28%。室温下, $YFe_{10.5}Mo_{1.5}$ 和 $YFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x$ 的穆斯堡尔谱及拟合结果表明, 氮化使其平均超精细场增加了 5.6 kOe。由穆斯堡尔谱结果得到氮化后铁的磁矩增加了 29%, 与磁测量的 28% 基本吻合。

吸氮的效应之三是对磁晶各向异性的影响。一般说来, 在 Re-Fe 金属间化合物中, 磁晶各向异性分别由稀土次晶格和铁次晶格贡献而来。中子衍射研究 $NdFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x$ 和 $YFe_{10}Mo_2N_x$ 磁晶各向异性表明, 随着氮原子的加入, $YFe_{10}Mo_2$ 的易磁化方向由易轴转向易面, 而 $NdFe_{10.5}Mo_{1.5}$ 的易磁化方向由易面 (弱轴) 转向易轴。 Y^{3+} 是无磁性的, 对磁晶各向异性没有贡献, $YFe_{10}Mo_2$ 的磁晶各向异性仅为铁次晶格所致。这说明在 1:12 型化合物中, 铁次晶格磁晶各向异性受氮化影响, 有向面各向异性转化的趋势。稀土次晶格的磁晶各向异性是 4f 电子周围电荷产生的不对称晶场与不对称电子云相互作用的结果。在 $ReFe_{10.5}Mo_{1.5}$ 中, 间隙氮原子进入到 2b 晶位, 使稀土的 4f 电子周围的晶场发生了巨大变化。在 $ReFe_{10.5}Mo_{1.5}$ 母合金

的稀土次晶格中, 稀土-稀土最近邻沿 c 轴, 其 $A_{20} < 0$, 则那些具有正的二阶 Stevens 因子 α_j 的稀土离子的各向异性表现为易轴, 而具有负的 α_j 的稀土离子 (如 Nd^{3+}) 的各向异性表现为易面。由于氮原子电荷与稀土离子电荷相反, 所以氮原子对稀土晶位 A_{20} 的影响与近邻稀土离子对 A_{20} 的影响必然相反, 且我们已知稀土离子对 A_{20} 的贡献是负的, N 原子对 A_{20} 的贡献是正的。N 所处的 2b 晶位与稀土 2a 晶位具有相同的点对称性 (14/mmm), 位于 c 轴上两近邻稀土离子的中间, 是 Re 晶位的最近邻, 而其它稀土离子则是次近邻。因而来自 N 原子的正的贡献将有可能超过稀土离子的负的贡献而起主要作用, 导致 A_{20} 符号变正。

另一方面, 由于氮原子所产生的晶场放大效应 (即反屏蔽效应, 由于稀土的 5d 价电子是外层电子, 空间分布范围广, 氮原子的晶场使 5d 电子态的晶场劈裂大大高于 4f 电子, 5d 电子的电荷重新分布, 反过来又影响到 4f 电子处的静电场), 4f 电子感受到的晶场不仅有晶格上的稀土和氮原子的电荷的贡献, 而且还有稀土原子本身 5d 价电子电荷的贡献。由于 5d 和 4f 电子接近并有重叠, 所以对总的晶场的贡献极大, 并且也是正值。由于稀土离子对晶场的贡献是负的且绝对值很小, 因此 N 原子、稀土自身 5d 价电子和其它稀土离子对 A_{20} 的三项贡献之和, 使稀土离子实际感受到总的 A_{20} 为正的, 并且数值很大。可见, 如果考虑到 5d 价电子的反屏蔽效应, 2b 位不必完全占满, 就可以使 A_{20} 反号, 并且数值很大。这时具有负的 α_j 的稀土离子的各向异性是易轴的, 而具有正的 α_j 的稀土离子的各向异性是易面的。因此对于 $\alpha_j < 0$ 的 Nd 离子, $NdFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x$ 表现轴各向异性。由此可见吸氮前后磁晶各向异性的变化主要来源于间隙原子对于稀土离子的晶场效应。研究表明氮化以后稀土离子 Pr, Nd, Tb, Dy 和 Ho 的易磁化方向从易面变为 c 轴, 而 Sm 则从易轴变为易面。

图 2 是理论计算的 1:12 型材料中各个晶位 Fe 原子的磁矩。电子结构计算发现间隙 N 原子的磁体积效应将使各晶位铁原子的磁矩增加。N 原子的化学键效应对磁矩的影响与 Fe 原子的近邻环境相关, 化学键效应增加 Fe (8i) 和 Fe (8f) 晶位原子的磁矩, 减小 Fe (8j) 晶位的磁矩, 总的效果是使总磁矩进一步增大。化学键效应影响 Fe 原子的局域磁矩和价电子的极化, 从而对费米接触超精细场产生影响。化学键和磁体积效应都增大 Fe 原子的同质异能移。磁体积效应对 8i 晶位铁原子影响最小, 而对 8j 晶位铁原子影响最大。对自旋涨落居里温度的计算表明, 间隙 N 原子效应抑制自旋涨落, 导致居里温度升高。将不同间隙原子 X (X = C, N, H 和 B) 加入到 1:12 型金属间化合物中, 发现 X 原子都使饱和磁化强度升高, 居里温度增加, 以 N 原子加入饱和磁化强度和居里温度

增加最多,而 B 原子加入影响最小。C, N 原子的加入使 Fe 次晶格的各向异性减弱,而 B 和 H 则使其各向异性增强。利用能带计算方法研究了不同的间隙原子 X 对 1:12 型化合物中 Fe 原子的磁矩和超精细相互作用影响。结果表明间隙原子 X 的磁体积效应将使各晶位铁原子的磁矩和费米接触超精细场增加。间隙原子的化学键效应由 Fe-X 成键特征决定。Fe-X 原子的相互作用强烈依赖于 X 原子,其中 B 和 F 原子作为间隙原子具有特殊性。这揭示了氮化效应起源于氮的间隙原子效应,为间隙性稀土永磁材料的发展奠定了理论基础。

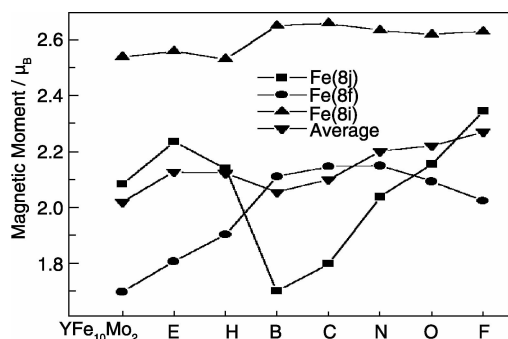


图2 能带理论计算的 ThMn_{12} 型结构的 $\text{Y}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}\text{X}$ ($\text{X} = \text{E}, \text{H}, \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{F}$) 的间隙原子效应对 Fe 原子磁矩的影响。(E 代表空位原子球)

Fig. 2 The calculated magnetic moments of Fe atoms in $\text{Y}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}\text{X}$ ($\text{X} = \text{E}, \text{H}, \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{F}$) (E represents the empty sphere without charge)

第二阶段 开发适宜的工艺, 获得新材料优异的永磁性能

稀土氮化物自从诞生后就一直是研究和开发新型稀土永磁材料的热点,但是,国内外诸多的研究表明,氮化物虽然具有优异的内禀磁性,但是采用现有的制造钕铁硼磁粉的工艺,难以规模化制造出稀土-铁-氮高性能磁粉。例如,1994 年,美国通用公司(GM)研发部采用快淬工艺制备的钕铁氮磁粉性能为:磁体 B_r (剩磁) 4.5 kGs、 H_c (内禀矫顽力) 5.5 kOe、 $(BH)_{\max}$ (最大磁积能) 3.1 MGOe。日本日立公司用机械合金化技术制备的钕铁氮磁粉 B_r 为 6.9 kGs、 H_c 为 4.5 kOe、 $(BH)_{\max}$ 为 8 MGOe。而当时快淬钕铁硼磁粉的最大磁积能则达到了 6~12 MGOe,二者仍有差距。2014 年日本的 Hono 研究组^[19]报道了 $\text{NdFe}_{12}\text{N}_x$ 磁性薄膜的内禀永磁性能全面超越 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$,再次将稀土铁氮的研究推向高潮。然而标志永磁材料性能的参量—矫顽力、剩余磁感应强度和最大磁能积都是结构灵敏量,与材料的微结构有关,从技术上说,这些量依赖于材料的制造工艺,而从理论上讲,它们取决于材料的磁畴结构及反磁化过程。所以,要想

把一种新材料真正应用于实际,必须开发出与其相适宜的制造方法。这要从技术源头做起,即研究氮化物的磁畴结构及其反磁化过程。图 3 是 Nd-Fe-Mo 合金吸氮过程的磁畴结构变化。发现在中间氮含量的样品内形成了两相结构(未氮化区域和氮化区域)。这种结构对磁性是不利的,为提高永磁性能,充分氮化是必要的。氮化后由于磁晶各向异性的增强,磁畴宽度明显增加。根据单轴各向异性材料具有 180° 畴壁的假设,我们估算了 Nd-Fe-N 化合物的单畴结构的临界尺寸为 $0.86 \mu\text{m}$ ^[20]。同时对氮化物的稳定性的研究表明,在低于氮化温度下间隙型氮原子是稳定的。在保持好的单相性的前提下,尽可能地提高氮含量,有利于获得高性能的磁粉。

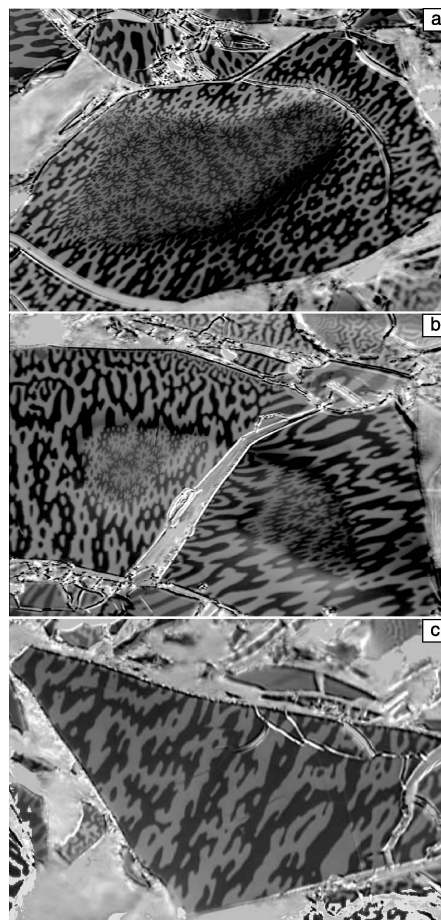


图3 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 合金氮化 1 h(a)、2 h(b) 和 6 h(c) 后的磁畴结构

Fig. 3 The domain structures of $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ alloy with different nitrogenation time: (a) $t = 1\text{h}$, (b) $t = 2\text{h}$, and (c) $t = 3\text{h}$

根据上述研究结果,进一步探讨了多种不同的钕铁氮磁粉制备方法。通过优化合金的熔炼技术(包括使用速凝技术)以及控制氮化的温度、时间和颗粒大小等条件,成功地制备出高性能的 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}_x$ 和 $\text{PrFe}_{10.5}\text{V}_{1.5}\text{N}_x$ 磁粉,磁能积分别为 21 MGOe 和 17 MGOe。需要指出的

是在 1.5 K 低温下 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}_x$ 表现出 3.8 T 的矫顽力和 32 MGOe 的最大磁能积, 也适合低温下应用。

2005 年, 根据稀土价格的变化以及保证稀土资源的综合平衡利用, 重点研发了各向异性钕铁氮磁粉。尽管钕铁氮和钕铁氮有相似的制造工艺, 但是钕铁氮和钕铁氮的成分及结构都不一样, 为此, 针对钕铁合金的成相规律和氮化机理, 以及氮化前后合金的磁畴结构等问题进行了专门研究。

图 4 给出了氮化前后钕铁合金的磁畴结构, 由图可以看出, 氮化前钕铁合金的磁畴结构不太明显, 这一点可能与磁光效应的分辨率以及氮化前钕铁合金的居里温度在室温附近有关。但是氮化后, 钕铁合金的磁畴结构图出现了线条明显的条纹畴结构或其他形状, 这是因为氮化后钕铁合金的磁晶各向异性以及居里温度都得到了明显的提高。在此基础上, 系统研究了高性能各向异性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的磁硬化机制, 发现各向异性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉可以在其单畴粒子大小 10 倍的尺度就可以实现磁硬化, 其磁硬化机制是由形核为主。以上述基础问题研究为指导, 开发了合金速凝薄片-粉碎-氮化-球磨工艺流程, 并制造出了稳定的高性能钕铁氮磁粉^[10,13]。磁粉的矫顽力达到 13 kOe, 剩磁为 155 emu/g, 最大磁能积可达到 41 ~ 43 MGOe。

与此同时利用表面活性剂辅助的球磨工艺, 在庚烷溶剂中球磨制备各向异性的钕铁氮亚微米颗粒。实验发现, 油酸(OA)的添加有助于减小颗粒尺寸, 同时避免不均匀的粉碎, 最终产物为均匀的片状单畴颗粒。考虑到这种超细粉体对氧气和水的高度敏感, 在 OA 和硅烷偶

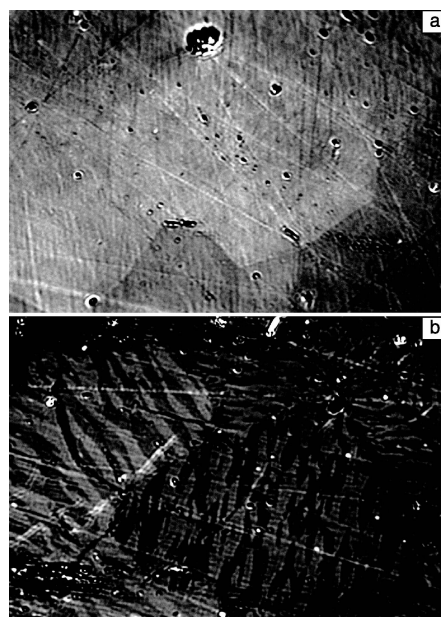


图 4 氮化前钕铁合金的磁畴结构图(a), 氮化后钕铁合金的磁畴结构图(b)

Fig. 4 The domain structures of Sm-Fe alloys before (a) and after (b) the nitrogenation.

联剂联合添加的溶液中进一步开展了球磨实验, 从而实现了磁性粉末的防氧化表面包覆。经过一年的抗腐蚀试验证实, 表面包覆改性粉末显示出良好的耐腐蚀性。同时, 表面活性剂辅助球磨获得的分散良好的片状颗粒, 倾向于在磁场作用下取向一致, 有利于各向异性粘结磁体的磁-场取向成型, 见图 5。

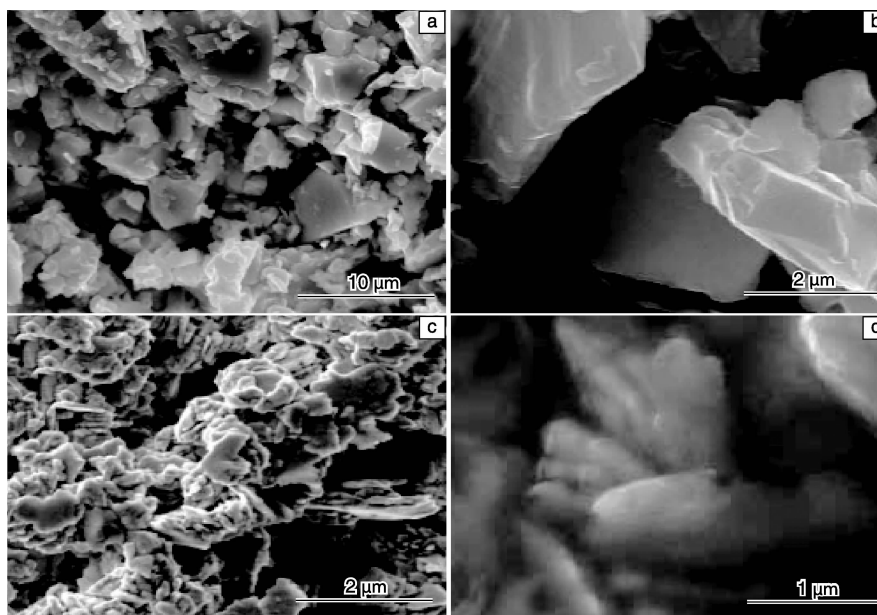


图 5 Sm-Fe-N 粉末在庚烷中球磨破碎后(a~b)、在 OA 溶液中球磨破碎后(c)及取向(d)的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the as-milled Sm-Fe-N powder ground in pure heptane (a ~ b) and in solution with OA (c), the figure (d) is corresponding to the magnetic aligned sample from (c)

第三阶段 进行磁粉产业化技术研发

在成功建成年产百吨各向异性钕铁硼磁粉的中试生产线的基础上,从 2005 年开始通过各向异性钕铁硼磁粉的产业化技术的研究和开发,建设了百吨级各向异性钕铁硼磁粉示范生产线。主要完成了 3 方面技术攻关:

(1) 将速凝工艺运用于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金的熔炼,并实现了单炉两百公斤单相性好和微观结构均匀的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 速凝薄片的稳定生产,并在此基础上研究和开发了可适用于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金熔炼的 200 Kg 速凝设备。

(2) 针对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 材料吸氮产生的热效应问题,对相应氮化炉的设计采用磁传动的方式实现物料的转动。实践发现,这种设计有效避免了物料的过热,成功制备了单相性很好的 Sm-Fe 氮化物。在此基础上设计了百公斤级的旋转氮化设备。

(3) 研究和开发了大规模超细制粉的设备和工艺,实现了从克级到公斤级直至百公斤级的迈进。通过选取合适的破碎介质、助磨剂和合适的气氛,成功克服了超细粉制备过程中的氧化和团聚问题,在此基础上研究和开发了百公斤级 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的超细制粉系统。

以上述研究结果为基础,通过系统的研究工作和相关设备的开发工作,于 2013 年在国家“863”计划和北京恒源谷公司的支持下,在北京平谷区建成了百吨级各向异性钕铁硼磁粉的生产线,生产的磁粉性能超过 40 MGOe,通过了国家“863”专家组的验收和教育部科技成果的认定。

2.2 织构型各向异性钕铁硼磁粉的研究

各向异性钕铁硼磁粉是另一类可用于制备高性能各向异性粘结磁体的磁粉,其中 HDDR (Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination) 工艺作为一种有效制备各向异性钕铁硼磁粉的方法备受人们的关注^[23-28],得到深入研究。

2.2.1 HDDR 各向异性钕铁硼磁粉合金成分、制备工艺和各向异性形成机制的研究

图 6 表示了 HDDR 各向异性 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ 磁粉的磁滞回线图,由图可以看出, HDDR 各向异性 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ 磁粉的剩磁达到 1.30 T。这说明无需添加合金元素 Co, Zr, Nb 和 Ga, 纯三元钕铁硼合金也可以通过 HDDR 工艺的调整(提出了一种运用改变抽气速率实现缓慢脱氢的脱氢再复合工艺),制备出具有高各向异性的钕铁硼磁粉^[25]。这一结果与早期的研究结果基本一致^[26]。

研究中发现,大的钕铁硼铸态单晶颗粒在 HDDR 处理后,由一个大的单晶颗粒转变成成为几千个乃至上万个亚微米晶粒的集合体,见图 7。这说明最终的这

些细小晶粒的集合体之所以在合适的 HDDR 工艺条件处理下,可以获得很好的晶体织构,其最大的可能就是这些细小晶粒的织构轴 c 轴就是最初每个大单晶铸态晶粒的 c 轴。

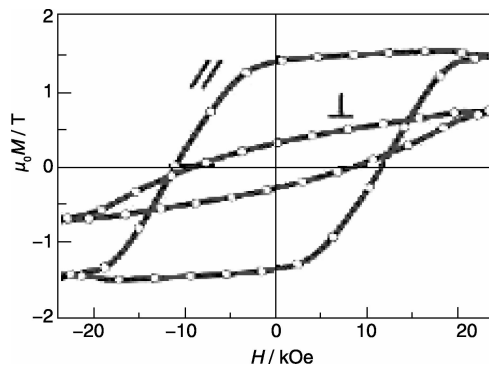


图 6 HDDR 各向异性 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ 磁粉的磁滞回线图

Fig. 6 Hysteresis loops of the HDDR ternary $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ powders with the field applied parallel and perpendicular to the alignment direction

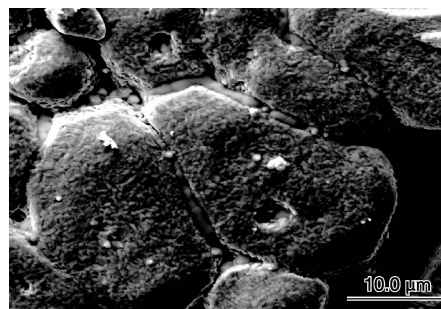


图 7 HDDR 处理后的钕铁硼磁粉的 SEM 照片

Fig. 7 SEM image of HDDR treated Nd-Fe-B magnetic powders

研究发现了具有自组装结构特征的钕铁硼合金的歧化组织^[27]。这些歧化组织是最初的每个大单晶铸态晶粒在合适的 HD(吸氢歧化)条件下形成的,然后以这些高度有序的歧化组织为基础通过合适的脱氢再复合反应就可以形成具有高度晶体织构的各向异性钕铁硼磁粉,见图 8。这暗示正是这些有序的歧化组织作为“接力棒”或“记忆点”承载了大单晶的结构信息,使得最终形成的细小晶粒的集合体可以具有很高的晶体织构。

基于上述研究和观察,基于“记忆效应”提出了不同的 HDDR 各向异性形成机制:各向异性磁粉中的晶体织构是源于对母合金中大单晶钕铁硼颗粒 c 轴方向的“记忆”,而在歧化阶段形成的具有自组装结构特征的歧化产物是实现这个“记忆”效应的“接力棒”或关键之所在。

以上述研究工作为基础,通过优化工艺,提出了新型的 HDDR 工艺(Dissipative-HDDR),实现了对各向异性钕铁

硼磁粉的稳定制备和规模化生产, 磁粉性能超过 41 MGOe。

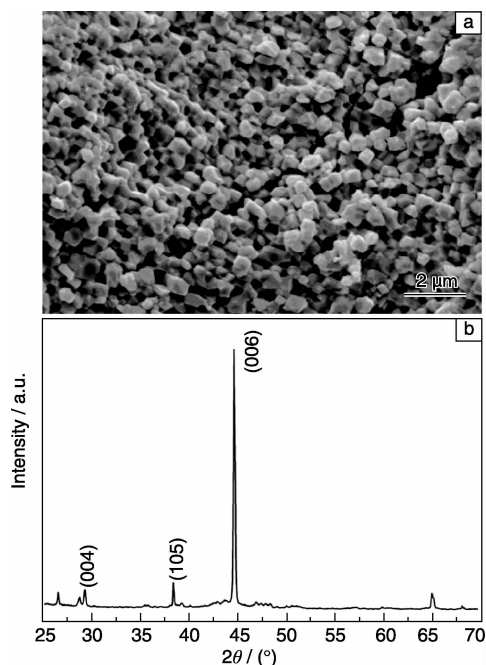


图 8 HDDR 各向异性钕铁硼磁粉的 SEM 照片及其取向 X 射线衍射图谱

Fig. 8 SEM image and magnetic orientated X-ray diffraction pattern of anisotropic HDDR Nd-Fe-B powders

2.2.2 高矫顽力无重稀土 HDDR 各向异性钕铁硼磁粉的研究

高矫顽力无重稀土 HDDR 各向异性钕铁硼磁粉可通过调控磁粉的晶界相以及细化晶粒来实现。

调控晶界相的方法就是增加晶界相和主相磁性的差异, 使得畴壁的运动受到晶界强有力的钉扎, 进而提高材料的矫顽力。研究发现运用质量百分数为 3% 的 $\text{Pr}_{68}\text{Cu}_{32}$ 合金对 HDDR 各向异性 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{79.4}\text{B}_7\text{Nb}_{0.3}\text{Ga}_{0.3}$ 磁粉扩散处理后, HDDR 磁粉的矫顽力由最初的 13 kOe 提高到了 18 kOe^[27]。微观结构的观察表明, 扩散处理后, 晶界相的厚度明显增加且晶界相的磁性明显减弱, 这种被调控后的晶界相形成了对畴壁运动强有力的钉扎, 因此提高了磁粉的矫顽力。

根据磁性材料的磁畴理论, 单畴颗粒的矫顽力最大。因此如果能将 HDDR 磁粉中的晶粒尺寸细化到钕铁硼单畴粒子的尺寸, 那么无疑会进一步增加 HDDR 磁粉的矫顽力。

图 9 为通过 HDDR 工艺和合金成分的调控, 获得的晶粒尺寸可控的 HDDR 各向异性磁粉新鲜断面形貌照片。由图可以看出, 调控后将晶粒尺寸由最初的 400 nm 细化至 250 nm, 相应地将磁粉的矫顽力由 11.5 kOe 提高到

18 kOe, 并且磁能积超过了 37 MGOe。

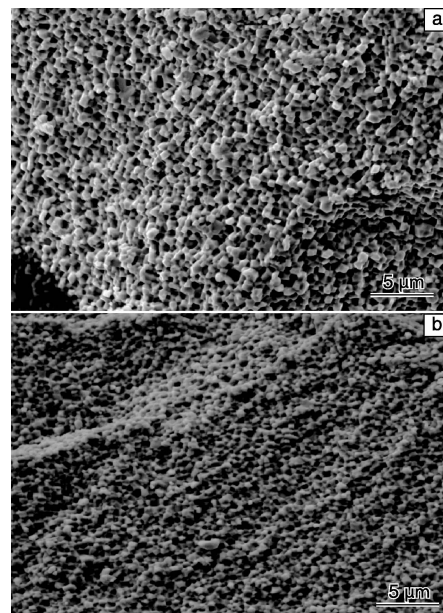


图 9 调制合金成分和 HDDR 工艺前后磁粉的新鲜断面照片

Fig. 9 SEM images of the fresh cross-section of HDDR powders before (a) and after (b) the modification treatment

为了研究矫顽力提高的原因, 对其微观结构及其反磁化过程进行了进一步的考察, 研究发现通过合金成分和 HDDR 工艺调制处理后, 实现晶粒细化的同时, 也从一定的程度上改变了磁粉中晶界相的分布, 晶粒细化后富 Nd 晶界相的分布更加均匀。与此同时还可以想象, 同样大小的颗粒, 随着晶粒的细化, 其中的晶界相的数量将会相应增加, 而这些增加的晶界相就可以形成对磁畴壁运动更多或更为有效的钉扎。调制处理后, 单位体积内晶界数量的增加、晶界分布更加均匀以及晶界相磁性的减弱是造成矫顽力提高的重要原因。

2.3 新型各向异性粘结磁体的研究

为了促进“磁粉-磁体-电机应用”产业链的形成, 进一步向下游发展, 必须研究和开发适宜于各类各向异性磁粉性能和特点的成型技术。为此开展了如下 3 个方面的研究工作。

2.3.1 具有压延各向异性的钕铁氮粘结磁体

研究过程中发现各向异性钕铁氮磁粉与橡胶混合可以制备具有压延各向异性的柔性磁体, 这是各向异性钕铁氮磁粉的独特之处, 见图 10。这些压延磁体制作工艺简单且力学性能好, 其磁能积达到 5.9 MGOe, 该磁体是市场需求已久、铁氧体性能达不到而钕铁硼又无法实现的压延磁体, 因此由各向异性钕铁氮磁粉制备的压延磁

体十分具有优势。

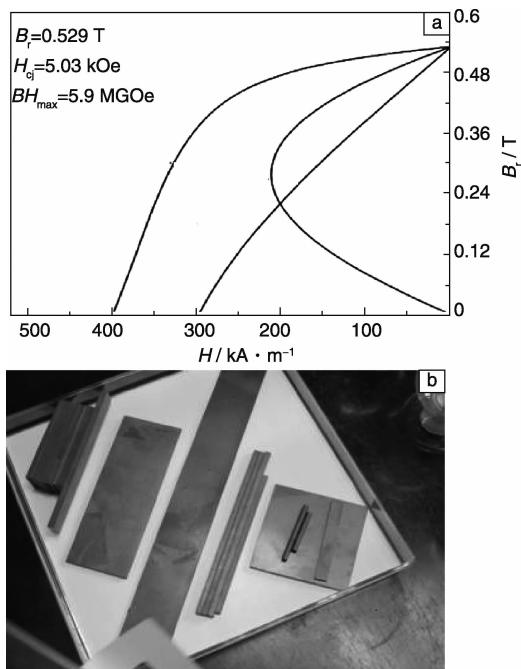


图 10 各向异性 Nd-Fe-N 压延磁体的退磁曲线(a), 压延磁体的照片(b)

Fig. 10 Demagnetization curve (a) and photo of anisotropic Nd-Fe-N calendaring magnets (b)

2.3.2 各向异性的钕铁氮注射磁体

各向异性 SmFeN 磁粉尺寸较细, 其粒度主要介于 $0.3 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 。与 HDDR 各向异性钕铁硼磁粉相比, 性能相当, 但各向异性钕铁氮磁粉由于较细, 因此流动性非常好, 因此比较适合于制备注射磁体以及柔性磁体。通过对注射工艺和各种添加剂的大量实验研究开发出了磁能积大于 12 MGOe 的注射磁体, 磁体的性能和图片见图 11。

2.3.3 各向异性的钕铁氮和 HDDR 各向异性钕铁硼构成的杂化磁体

为了制备高性能各向异性稀土粘结磁体, 在成型过程中就要实现尽可能高的磁粉体积填充比以及尽可能高的磁粉取向度。但是在实践中发现这两者在成型过程中是相互矛盾的, 具体表现为磁粉填充比过高, 粉末运动的摩擦阻力增大, 会严重影响取向。

各向异性 Sm-Fe-N 磁粉平均粒度在 $1 \mu\text{m}$ 左右, 如此细的粉末其体积填充比更是难以有效提升。幸运的是 HDDR Nd-Fe-B 磁粉的粒度在 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 的范围以内, 超细的 Sm-Fe-N 磁粉正好可以填充粗颗粒的缝隙。因此, 将 Sm-Fe-N 和 Nd-Fe-B 以适当比例混合制备杂化磁体, 可望达到理想的磁粉填充比。各向异性磁体的另外一个关键问题是如何获得高的取向度, 这一点是与各向同性

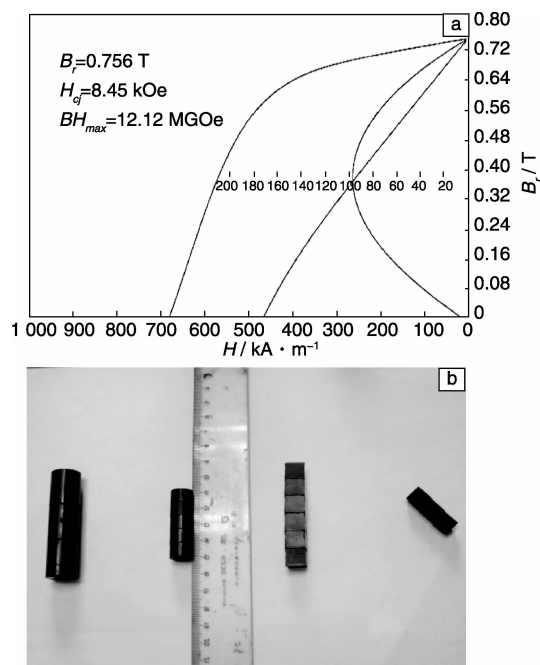


图 11 各向异性注射 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体的退磁曲线(a), $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 注射磁体的照片(b)

Fig. 11 Demagnetization curve (a) and photo of anisotropic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ injection magnets (b)

磁体最大的不同点。高性能的各向异性粘结磁体除了在磁体中尽量达成更高的取向度以外, 单一磁体各部分取向度的均匀性和大批量磁体之间取向度的一致性都是必须确保的基本条件, 因此确保成形过程中磁粉转动的自由度成为新的课题。而高性能磁体兼具高密度和高取向度本身存在矛盾, 围绕这个矛盾的协调和优化, 北京大学与中科三环公司开展合作, 研究和开发了各向异性 Sm-Fe-N 和 Nd-Fe-B 构成的杂化磁体。

研究过程中发现, HDDR 各向异性钕铁硼磁粉的颗粒主要为近等轴晶颗粒, 颗粒大小平均为 $150 \mu\text{m}$, 大颗粒占绝大部分。而 SmFeN 磁粉则是颗粒大小主要为 $1.5 \mu\text{m}$ 的不规则多面体。HDDR 和 SmFeN 磁粉粒度之间有着巨大差异, 超细 SmFeN 磁粉正好可以填充 HDDR 磁粉颗粒的缝隙, 起到增加密度、提高性能的作用。

为了更方便地表征磁体中粉末的分布状况, 以探寻 SmFeN 磁粉的最佳填充比例, 作者课题组研究了填充比例与混合体密度的关系(图 12a), 可以看到随着 HDDR 磁粉的增加, 磁体的密度先增加后下降, 在 HDDR 磁粉含量为 80% 时(即 SmFeN 的添加量为 20%), 密度最高。用 VSM 测量混合粉的退磁曲线, 其方形度与磁粉比例的

关系曲线(图 12b)和密度曲线的趋势一致。

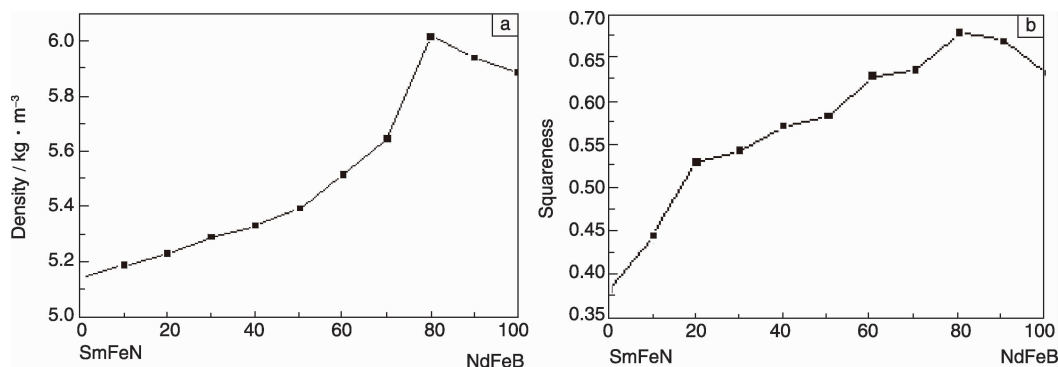


图 12 杂化磁体的密度与 HDDR 磁粉和钕铁氮磁粉比例的关系曲线(a), 退磁曲线方形度与磁粉比例的关系曲线(b)

Fig. 12 The dependence of the density (a) and the squareness (b) of the magnets on the content of the SmFeN powders in the magnets

磁体的微观形貌观察表明, 当无 SmFeN 超细粉末添加时, HDDR 磁粉之间存在较大孔隙, 而 SmFeN 的添加量在 15% (质量分数) 时可以较好地填补这些孔隙, 当 SmFeN 超细粉添加量到 60% 时, 虽然也可以填补这些大孔隙, 但 SmFeN 超细粉自身也出现团聚现象, 粉末之间生成了许多细小的孔隙, 说明适量掺杂 SmFeN 超细粉可以提高密度, 但过量的超细粉也会造成密度下降。

图 13 是制备的 SmFeN 质量分数为 15% 的杂化磁体的退磁曲线, 样品的最大磁能积为 20 MGOe。在此基础上制备了各向异性 SmFeN 磁粉和钕铁硼磁粉杂化构成的粘结磁环, 这些磁环可在压制过程中通过改变取向场的大小和方向形成多级环和辐射环。

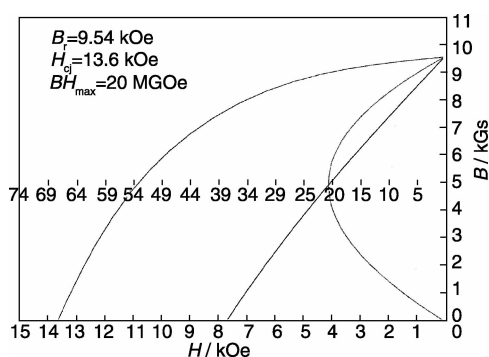


图 13 SmFeN 含量为 15% 的(质量分数)杂化磁体的退磁曲线

Fig. 13 Demagnetization curve of hydride bonded magnets with 15% (mass fraction) SmFeN

3 结 语

经过近 20 年的不断探索, 我国在高性能各向异性粘结稀土永磁材料的基础理论、技术开发、工业实践和人才队伍等方面具备了自己的优势和竞争力。譬如我国已经在国家“863”计划等的资助下完全实现了各向异性

SmFeN 和 NdFeB 的自主生产, 且在氮化物磁粉制备方面处于国际领先地位, 拥有我国自主技术产权和创新。但在高矫顽力磁粉制备、磁粉表面防护、成形过程高取向度、成形技术高性价比以及磁体高综合性能等关键环节上, 与国际先进水平相比仍存在很大的差距。国内尚无规模化各向异性磁体生产企业, 高精度/高性能磁体、高能效精密电机、节能环保应用的产业链被阻断。如果能同时从各向异性磁粉制备和微结构控制的新技术以及与之紧密联系的基础理论研究两方面同时入手, 可以突破各向异性稀土永磁材料制备中的相关关键技术, 开发出具有我国自主知识产权的低成本、高性能和高稳定性的各向异性粘结磁粉以及制造各向异性粘结磁体的技术, 最终填补我国生产各向异性粘结磁体的技术空白, 使我国在稀土-磁性功能材料高附加值的科技产品方面形成新的增长点, 最终满足当前计算机等信息产品小型化和高性能以及风力发电和新能源汽车对烧结磁体工作温度的要求, 促进节能减排, 为建设低碳经济做贡献。

参考文献 References

- [1] Croat J J, Herbst J F, Lee R W, et al. Pr-Fe and Nd-Fe Based Magnets: A New Class of High-Performance Permanent Magnets [J]. *J Appl Phys*, 1984, 55: 2 079.
- [2] Sagawa M, Fujimura S, Togawa N, et al. New Material for Permanent Magnets on a Base of Nd and Fe[J]. *J Appl Phys*, 1984, 55: 2 083-2 087.
- [3] Pallapa M, Yeow J T W. A Review of the Hybrid Techniques for the Fabrication of Hard Magnetic Microactuators Based on Bonded Magnetic Powders[J]. *Smart Mater Struct*, 2015, 24: 025007.
- [4] Xiao Yaofu(肖耀福). 各向异性粘结 NdFeB 磁体在中国起飞[J]. *Journal of Magnetic Materials and Devices* (磁性材料及器件), 2009, 4: 1-5.
- [5] Luo Yang(罗阳). 2004 年日本技术考察团中国磁体厂家访问侧记[J]. *Journal of Magnetic Materials and Devices* (磁性材料

- 及器件), 2005, 3: 1.
- [6] Coey J M D, Sun H. Improved Magnetic-Properties by Treatment of Iron-Based Rare-Earth Intermetallic Compounds in Ammonia [J]. *J Magn Magn Mater*, 1990, 87: L251.
- [7] Yang Y C, Zhang X D, Ge S L, *et al.* Magnetic and Crystallographic Properties of Novel Fe-Rich Rare Earth Nitrides of the Type $\text{RTiFe}_{11}\text{N}_x$ [C]// Sankar S G. *Proceeding of the Sixth Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Metal Alloys*. Pittsburgh: Carnegie Mellon University, 1990.
- [8] Yang Y C, Zhang X D, Kong L S, *et al.* Magnetocrystalline Anisotropy of $\text{RFe}_{11}\text{TiN}_x$ Compounds [J]. *Appl Phys Lett*, 1991, 58: 2 042.
- [9] Shen B G, Kong L S, Cao L. Formation and Magnetic-Properties of Rapidly Quenched $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{Cx}$ ($\text{R} = \text{Gd}$ and Ho) Compounds with Higher-C Concentration [J]. *Solid State Commun*, 1992, 83: 753.
- [10] Yang Yingchang(杨应昌). Novel Hard Magnetic Materials Based on Rare Earth-Iron-Nitrogen: China, ZL90109166. 9 [P].
- [11] Yang Y C, Zhang X D, Kong L S, *et al.* Neutron Diffraction Study of Ternary Nitrides of $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, 70(10): 6 018.
- [12] Yang Y C, Zhang X D, Kong L S, *et al.* Neutron Diffraction Study of the Nitride $\text{YTiFe}_{11}\text{N}_x$ [J]. *Solid State Commun*, 1991, 78: 313.
- [13] Ma X B, Li L Z, Liu S Q, *et al.* Anisotropic Sm-Fe-N Particles Prepared by Surfactant-assisted Grinding Method [J]. *J Alloys Compound*, 2014, 612: 110.
- [14] Kume M, Tomimoto T, Yamamoto M, *et al.* Progress and Prospects of SmFeN Magnets [J]. *J Japan Inst Metals*, 2012, 76(1): 107–111.
- [15] Kawamoto A, Ishikawa T, Yasuda S, *et al.* Sm Fe N Magnet Powder Made by Using Reduction and Diffusion Method [J]. *IEEE Trans Magn*, 1999, 35(5): 3 322–3 324.
- [16] Yamashita F, Fukunaga H. Radially Anisotropic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Hybrid Bonded-Magnets Using Self-Organization Technique [J]. *J Alloys Compd*, 2006, 408–412: 1 350–1 354.
- [17] Yang J B, Mao W H, Yang Y C, *et al.* Ab Initio Calculation of Interstitial-Atom Effect in $\text{YFe}_{10}\text{Mo}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{E}, \text{H}, \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{F}$) [J]. *Phys Rev B*, 1997, 56: 15 647.
- [18] Yang J B, Yang Y C. Magnetic Properties and Interstitial Atom Effects in the $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ Compounds [M]// Sellmyer D J, Liu Y, Shindo D. *Handbook of Advanced Magnetic Materials*. Springer, 2005.
- [19] Hirayama Y, Takahashi Y K, Hirosawa S, *et al.* $\text{NdFe}_{12}\text{N}_x$ Hard-magnetic Compound with High Magnetization and Anisotropy Field [J]. *Scripta Materialia*, 2015, 95: 70–72.
- [20] Yang J B, Mao W H, Chen B P, *et al.* Magnetic Properties and Domain Structures of $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ and $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}_x$ [J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 3 290.
- [21] Han J Z, Liu S Q, Wang C S, *et al.* Preparation of $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}\text{N}_x$ Magnetic Materials by Strip Casting Technique [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(8): 08B517–1.
- [22] Han Jingzhi(韩景智), Yang Jinbo(杨金波), Liu Shunquan(刘顺荃), *et al.* *A Method for Breaking Rare Earth Iron Alloy*(一种破碎稀土-铁型合金的方法): China, 201110155271. 0 [P]. 2013–11–23.
- [23] Takeshita T, Nakayama R. Magnetic Properties and Microstructures of the NdFeB Magnetic Powder Produced by Hydrogen Treatment [C]// 10th Int. Workshop RE Magn. Appl. 1989.
- [24] Zhang X D, Han J Z, Yang Y C, *et al.* Turing Pattern Formation in $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based Alloy and Its Role in Anisotropy Inducement at the Early Stage of Disproportionation [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 172 505.
- [25] Han J Z, Liu S Q, Du H L, *et al.* Anisotropic Ternary $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ Powders Prepared by Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination (HDDR) Process [J]. *J Appl Phys*, 2005, 97(10): 10F3051.
- [26] Nakamura H, Suefuji F, Sugumata S, *et al.* Effect of HDDR Treatment Condition on Magnetic Property of NdFeB Anisotropy Powder [J]. *J Appl Phys*, 1994, 76: 6 828.
- [27] Lin Zhong, Han Jingzhi, Xing Meiyang, *et al.* Improvement of Coercivity and Thermal Stability of Anisotropic $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{79.4}\text{B}_7\text{Nb}_{0.3}\text{Ga}_{0.3}$ Powders by Diffusion of Pr-Cu Alloys [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 100: 052409.
- [28] Wan Fangming, Han Jingzhi, Zhang Yinfeng, *et al.* Coercivity Enhancement in HDDR Near-Stoichiometric Ternary Nd-Fe-B Powders [J]. *J Magn Magn Mater*, 2014, 360: 48–51.

(编辑 惠 琼)