氢爆工艺及其对钕铁硼磁体性能的影响

李 羽[1,2],朱 林[1],乌 云[2]

(1. 内蒙古科技大学信息工程学院,内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢稀土磁性材料有限责任公司,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 文章介绍了钕铁硼合金薄带的氢爆反应原理、生产工艺、较传统工艺的优点及能够对其产生影响的因素。对比了氢爆工艺与传统工艺对磁体性能及结构的影响。阐述和分析了氢爆工艺和气流磨制粉工艺在目前钕铁硼磁体生产过程中的重要性。

关键词: 烧结钕铁硼; 速凝薄带; 氢破碎; 气流磨

中图分类号: TF125.8 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2017)02-0049-04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2017.02.016

Hydrogen Decrepitation Process and Its Effect on the Properties of NdFeB Magnets

LI Yu[1,2], *ZHU Lin*[1], *WU Yun*[2]

(1. *School of Information Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou* 014010, *Nei Monggol, China*;
2. *Inner Mongolia Rare Earth Magnetic Materials Co. Ltd. of Baotou Steel (Group) Corp.*, *Baotou* 014010, *Nei Monggol, China*)

Abstract: In this paper, it introduces the principle of hydrogen decrepitation reaction, the production process, the advantages over traditional process for NdFeB alloy strip, and the factors that can influence it. The effects of hydrogen decrepitation process and traditional process on the properties and structure of the magnets are compared. It expounds and analyzes the importance of the technology of hydrogen decrepitation and jet milling in the current production process of NdFeB magnets.

Key words: sintered NdFeB; strip casting; hydrogen decrepitation; jet milling

稀土永磁材料在伴随着工艺改进和技术进步的发展,已经越来越成为现代社会不可缺乏的功能材料。其应用领域涉及计算机、航空航天、通讯、交通、医疗以及绿色能源和节能器件如风力发电、空调压缩机等[1]。烧结钕铁硼具有高剩磁、高矫顽力和高磁能积等特性。钕铁硼磁体的硬磁性能主要取决于$Nd_2Fe_{14}B$(2:14:1)主相。调整磁体中主相成分可以提高内禀磁性参数,优化磁体晶粒微观结构可以改善宏观硬磁性能。国内烧结钕铁硼磁体在磁性能的表现上与国外企业不断缩小差距,但由于设备和工艺技术的落后,在性能的稳定性和一致性方面还需要进一步提高。

收稿日期: 2017-02-17

作者简介: 李 羽(1986-),男,内蒙古包头市人,在读硕士,助理工程师,现从事稀土磁性材料工作。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 氢爆原理

氢爆(HD)工艺是英文“氢爆”(Hydrogen decrepitation)[2]的缩写。是指将具有新鲜表面钕铁硼系合金铸锭装入不锈钢容器,抽真空到10^{-2} Pa以下,然后充入高纯氢气(一般为99.99%),使氢气压力达到1×10^{5} Pa(约一个大气压)左右,经20~30 min后,就会听到合金锭的爆裂声,并伴随着炉内胆温度升高。实验表明,钕铁硼合金材料的氢爆现象与稀土化合物的氢化物体积膨胀有关,钕铁硼合金材料与氢反应后生成氢化物后体积膨胀2.8%~4.8%。由于钕铁硼合金材料属于脆性材料,伸长率接近于零,断裂强度非常低,氢化时形成氢化物的局部区域产生体积膨胀和内应力,当内应力超过NdFeB合金材料的断裂强度时发生爆裂。此工艺可以将合金锭破碎为45~355 μm的颗粒。

1984年,Harris等人[3]就指出,氢可以用来破碎$Nd_{15}Fe_{77}B_8$合金铸锭。1986年,McGuiness等人[4]利用氢破加上碾磨手段,制出NdFeB粉末,经压制及烧结后制成磁体。

NdFeB合金铸锭在一定氢气压力下,发生如下化学反应:

$$(Nd_2Fe_{14}B+Nd)+H_2\xrightarrow{\text{室温/2 MPa}}(Nd_2Fe_{14}BH_{0.4}+NdH_{2-3}) \quad (1)$$

合金片 热量

$$(Nd_2Fe_{14}B+NdH_2)\xleftarrow{600/0.2\ Pa}(Nd_2Fe_{14}BH_{0.4}+NdH_{2-3}) \quad (2)$$

氢碎粉

将合金片装入氢爆炉,抽真空,真空度在2×10^{-1} Pa以上,充入氢气,保持氢压在2 MPa。开始活化,表面激活后,富钕相首先吸氢生成NdH_x。富钕相吸氢后,使铸锭体积膨胀,发生晶边断裂。然后是H_2与主相直接接触,发生穿晶断裂。当富钕相吸氢产生的热量达到一定的程度时,将激活主相吸收氢,吸氢量逐步增大,表现为氢气压力下降很快。随着吸氢有表面向铸锭中心的深入,形成的裂纹不断增多,未吸氢的富钕相和主相不断减少,使吸氢量也不断减少。

氢爆过程中铸锭的吸氢量与合金中的稀土含量有关[5]。图1是钕铁硼合金在常温和高氢压下的饱和吸氢量、活化时间与合金中稀土含量的关系。稀土含量增加,饱和吸氢量增大,活化时间减少。

氢爆制粉得到的钕铁硼粉末的破碎质量和速度,与氢爆碎反应时反应炉的压力和反应时合金的温度有密切的关系,控制反应炉的压力和合金的温度可以到达提高粉碎质量的目的。图2是钕铁硼生产厂家常用的氢爆控制的基础曲线。

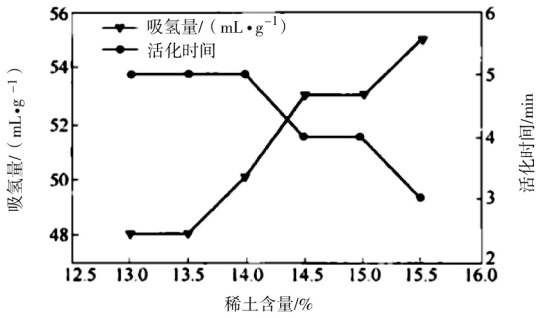


图1 钕铁硼合金在常温下饱和吸氢量、活化时间与稀土含量的关系

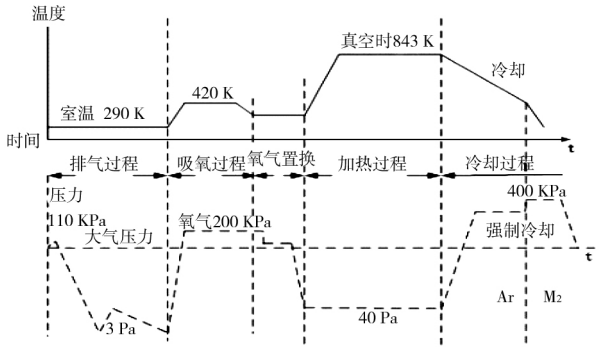


图2 氢爆常用工艺控制曲线

2 氢爆工艺

将钕铁硼铸片合金放置在专用真空加热炉中,抽真空达到要求真空度后通入氢气,合金开始吸氢,直至合金吸氢饱和后,开始升温并在600 ℃时保温,并同时抽真空,其目的是利用真空系统将氢脱出,待真空度达到要求值时,再将合金冷却到室温,并停止抽真空。其工艺制度见图3[6]。

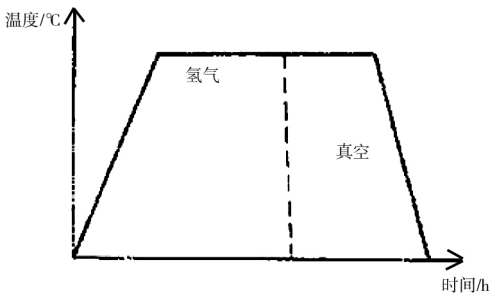


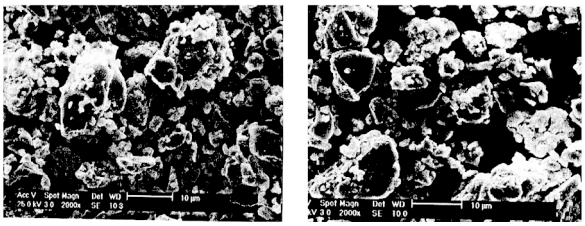
图3 氢爆工艺制度图

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3　氢爆制粉对粉末形貌的影响

以粉末冶金制造性能优良的烧结磁体，对粉末的要求是：①粉末颗粒形状呈球形或椭球形，不存在尖锐棱角。②粉末颗粒尺寸要小，一般在 3 ~ 5 μm，且尺寸分布要窄，即要求 3 ~ 5 μm 的颗粒占 80% ~ 90%，不要有小于 1 μm 和大于 7 μm 的颗粒存在，以保证所有的粉末颗粒都是单晶体。③粉末颗粒表面吸附的杂质和气体要尽可能的少，尤其氧含量应小于 $1\ 500 \times 10^{-6}$。比较传统的方式机械粗破 + 球磨制粉，采用石油醚或 120# 汽油作保护介质，轴承钢球作为磨球。球磨制粉的优点是设备简单，投资少，成本低，适宜小规模厂家或生产低性能的产品，缺点是粉末形状不规则，粒度分布较宽，产品性能不高，而且保护介质的残留在压坯中，损坏真空系统。机械破碎 + 气流磨制粉方式是较为通用的制粉工艺。机械破碎一般采用两级机械锻破，粒度一般在 10 mm 左右，再进入机械磨机，进行锤击破碎，出粉粒度在 180 μm 左右，最后用气流磨微磨，控制粒度在 3 ~ 5 μm。该种制粉方式的优点是粉末无污染，可制造高纯度超细粉末，但粉末粒度分布和粉末颗粒形貌需要改善。目前被广泛使用的是氢爆工艺取代机械粗破碎，有效地改善粉末质量，提高了磨粉的效率[6]。

图 4 中显示了两种粉末的形貌。从图 4(a) 可看出，在传统机械破碎 + 气流磨制粉得到的粉末的大颗粒表面吸附着大量的小颗粒。颗粒存在尖锐的棱角，而图 4(b) 是由氢破碎工艺制的的细粉，氢爆细粉中小颗粒明显减少，颗粒表面附着物很少，颗粒形状边角要圆滑。出现该种现象的原因是速凝薄带合金片的组织结构比较细，传统工艺制粉采用机械破碎，在制成粒径 0. 5 mm 以上的粉末过程，采用锻式破碎机加锤击式机械磨机，对铸锭形成冲击、碰撞以达到粉碎的目的。制造的工艺决定了生成的粉末颗粒易具有尖锐的棱角、微裂纹和晶体缺陷、产生的超细粉较多，颗粒大小分布较差。这样的粉末进入气流磨后，将粉末的特征遗传到最终粉末，影响最终磁体的性能。氢爆粉的粗破碎采用氢化物沿晶断裂的方式，有效地保护了晶体结构的完整，同时氢化物的脆性大，制粉容易，使粉末形貌呈现规则的多面体形貌，同时细粉产生减少，有效的改善了粉末的粒度分布。经过氢碎和气流磨粉后的粉末颗粒，具有单晶体结构，不会出现双晶颗粒，并且在每个粉末颗粒表面都有富钕相薄层，保证在烧结磁体时是完全的液相烧结[5]。



（a）传统粉末　　（b）氢爆粉末

图 4　氢爆细粉与传统粉末的形

4　氢爆工艺对磁性能的影响

图 5 表示了在保温 5 h 条件下不同制粉工艺对烧结磁体性能的影响。从图中可看出，采用氢爆工艺的磁体的剩磁、内禀矫顽力、最大磁能积均高于传统工艺的磁体。其中剩磁提高 0. 02 ~ 0. 04 T，内禀矫顽力提高约 100 kA/m，磁能积提高 20 ~ 30 kJ/m^3。相比传统工艺，氢爆工艺的磁体的矫顽力随烧结温度变化不大，稳定性比较好[7]。

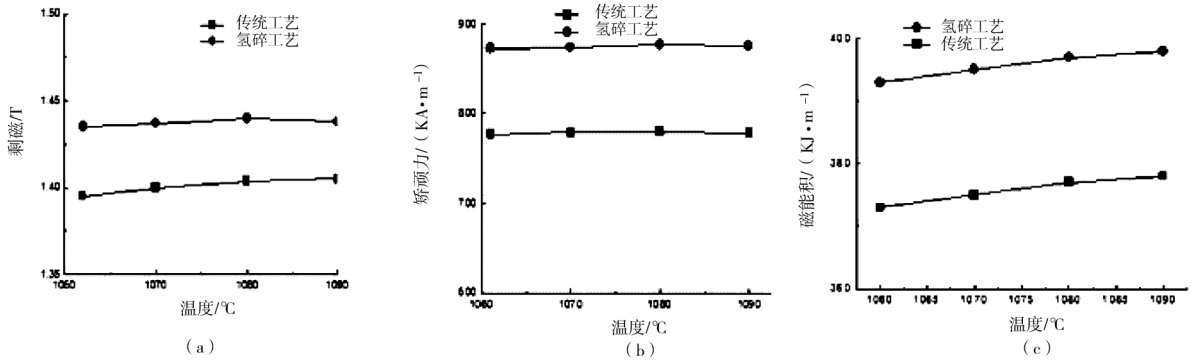


图 5　不同制粉工艺磁体磁性能与烧结温度的关系

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

5 结论

(1)适当控制氢爆工艺参数,使钕铁硼铸片粉碎过程中沿晶断裂成为主要的断裂方式而避免穿晶断裂,有效地保护了晶体结构的完整,并使粉末颗粒具有单晶结构。

(2)氢爆工艺较机械磨粉,可改善粉末的形貌,粉末颗粒形状呈多面体;经过气流磨粉后得到的粒子颗粒尺寸分布比较集中,不会出现过大和过细的粉末。

(3)氢爆制粉得到的粉末是十分脆的氢化物,可以缩短气流磨粉的时间,有效地提高了磨粉的效率。

(4)氢爆加气流磨粉得到的粉末在压型完成后真空烧结,可以在炉内提供氢气作为还原气氛,减少了炉料的氧化。

(5)氢爆工艺与传统工艺相比,可以提高磁体的性能,这是由于氢爆粉末的取向度有所提高,使剩磁、磁能积得到有效的提升,磁体晶体结构的改善,使内禀矫顽力提高。

参 考 文 献

[1] 王新林,韩晓英. 从稀土永磁大国走向稀土永磁强国[J]. 新材料产业,2009,10:76-79.

[2] Fidler J. Analytcal microscope studies of sintered NdFeB magnets [J]. IEE Trans Magn,1985,21(5):1955.

[3] 周寿增. 超强永磁体(2)[M]. 北京:冶金工业出版社,2004.

[4] Harris IR, McGuiness P J. NdFeB Permanent Magnets: Hydrogen Absorption /Desorption Studies (HADS) on Nd16Fe76B8 and Nd2Fe14B [J]. J. Phys. Sci,1987 19:435.

[5] 杨刚,刘颖. NdFeB合金选择氢爆的研究[J]. 中国稀土学报,2005,23(1):58-61.

[6] 娄树普,陈蓓新,王强. 国内外真空氢粉碎装置现状及发展趋势[A]. 第八届全国真空冶金与表面工程学术会议论文集[C]. 沈阳:中国真空学会,2007,84-88.

[7] 王红锋,杨刚,高升吉,等. NdFeB铸块在HD工艺中的吸氢行为研究[J]. 稀有金属,2004,28(2):354-571.

(上接第34页)

6 结束语

实验证明欧标S355J0通过采用低碳+高锰+微合金化的成分设计原则,以及合理控制冶炼、连铸、轧制过程中的工艺参数,稀土钢板材厂成功的研制出厚规格、高强度、高韧性的螺旋焊管热轧钢带,检验的产品各项性能均满足标准要求,且富余量较大,并实现欧标S355J0批量化生产,使用后得到用户的好评。

参 考 文 献

[1] 郭秀辉. 欧标S355J0热轧H型钢研制开发[J]. 河南冶金,2013.(2):17.

[2] EN10025-2:2004,热轧结构钢产品的要求[S].

[3] GB/T 24186—2009,工程机械用高强度耐磨钢板[S].

[4] 黄开文. X80和X100钢级管线钢的合金原理和生产要点[J]. 轧钢,2004,21(6):55-58.

[5] 宿成. 输送管线用热轧钢带L360M的研制[J]. 包钢科技,2015.4:40-42.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net