

化学法制备 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁粉及其反应过程

尤俊华¹, 赵东^{2,3}, 郭耀祖¹, 吴纯^{2,4}, 裴文利^{2,3}

(1. 沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870)

(2. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

(3. 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

(4. 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 利用化学法制备 NdFeB 中间体, 再通过两级还原退火成功制备了主相为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的 NdFeB 磁粉。采用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)及附带的 X 射线能谱仪(EDS)、差示扫描量热仪(DSC)和振动样品磁强计(VSM)等表征手段对样品的物相组成、微观组织结构、不同温度的相变和磁性能进行了分析, 研究了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁粉的形成过程。结果表明: 采用化学法成功合成了分散良好的纳米尺寸的 NdFeB 中间体, 中间体由球状 Fe_3O_4 颗粒和絮状物的 Nd 、 B 元素有机物配位体组成; 中间体经过两级还原退火转变为 NdFeB 磁粉, 通过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的一级还原退火使 NdFeB 中间体转化成 NdFeO_3 、 B_2O_3 、 Nd_2O_3 和 $\alpha\text{-Fe}$ 相; 二级还原退火在 CaH_2 辅助下的反应过程: 首先 B_2O_3 在 $501\text{ }^\circ\text{C}$ 下被还原成 B 相, 接着 $678\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Nd_2O_3 和 NdFeO_3 被还原以形成 $\alpha\text{-Fe}$ 和 NdH_2 相, 最后 $895\text{ }^\circ\text{C}$ 时, B 、 NdH_2 和 $\alpha\text{-Fe}$ 发生合金化反应形成 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁粉。

关键词: 化学法; 配位体; 还原退火; $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; 磁粉

中图分类号: TQ586.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1643-05

NdFeB 是一种优良的永磁材料, 在风力发电、节能电机、电动汽车、自动化、电子、信息、航空航天、国防等领域显示出强劲的发展势头, 逐步成为这些领域的关键功能材料^[1-3]。目前商业生产采用粉末冶金工艺制备烧结 NdFeB 磁体, 经过速凝薄带(合金熔炼和铸带)氢碎, 气流磨等工序获得磁粉, 再通过磁场成形、等静压、烧结和时效获得磁体^[3]。目前烧结 NdFeB 磁体的矫顽力最大只有 2786 kA/m 左右, 距离其理论值 5572 kA/m 还有很大的差距, 严重限制了 NdFeB 磁体的使用范围, 进一步提高矫顽力是烧结 NdFeB 磁体领域一个重要研究方向。矫顽力是结构敏感量, 与磁体的晶粒尺寸和微观结构密切相关^[4,5], 小而均匀的晶粒以及富钕相和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相理想的分布是提高矫顽力的关键。磁粉的尺寸、粒度分布对磁体微观结构具有遗传性, 因此改进制粉工艺, 获得细小、尺寸一致的磁粉是进一步提高磁体磁性能的有效途径^[6,7]。现有的制备理念普遍认为磁粉粒度在 $3\text{ }\mu\text{m}$ 左右可以获得较理想的磁性能, 这是由于现有气流磨制粉的局限造成, 由这种物理方法制备的磁粉粒度分布大, 颗粒的形貌和尺寸不均一, 并且很难获得更小尺寸

的磁粉。最近 Une^[8]等人对气流磨工艺进行了复杂的改进, 将 NdFeB 磁粉的平均粒度减小至 $1\text{ }\mu\text{m}$, 致使烧结磁体矫顽力得到提高, 但是磁粉的粒度分布依然较大, 磁体微观结构仍然不是很理想, 且工艺操作复杂不适工业化。

由于物理法制粉的局限性, 研究人员开始把目光转向化学方法制备磁粉, 并且已经初见成效。如溶胶-凝胶法^[9-16], Swaminathan^[9]等人采用柠檬酸作为金属离子的螯合配体, 通过硝酸盐-柠檬酸盐燃烧法, 利用 CaH_2 还原-扩散法制备 NdFeB 纳米颗粒。Haik^[17]等人利用硼氢化钠还原制备 NdFeB 纳米颗粒, 将二氧化硅涂在颗粒表面使之稳定。Zhang^[18]等人利用硼氢化钠合成了稳定单分散的无定形 NdFeBNa 纳米颗粒, 且尺寸在 3 nm 时矫顽力超过 51.74 kA/m 。Dong^[19]等人则报道通过机械-化学的热分解、脱脂、研磨、还原-扩散和水洗 CaO 方法合成了 $1\text{ }\mu\text{m}$ 钕铁硼磁粉。可见, 化学法制备 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁粉已逐步受到研究人员的重视, 但目前利用湿化学法制备 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁粉研究报道较少, 制备 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁粉的反应过程也尚不明晰。因此, 本实验针对湿化学法制备 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁粉进行研究, 首先

收稿日期: 2017-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51401130, 51471048)

作者简介: 尤俊华, 男, 1979 年生, 博士, 副教授, 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870, E-mail: youjunhua168@163.com

通过化学法制备NdFeB中间体, 然后通过还原退火工艺将中间体还原, 最终合金化形成Nd₂Fe₁₄B磁粉, 通过多种表征手段探究磁粉的反应过程, 希望通过本研究对化学法制备稀土磁粉提供一个新思路。

1 实验

使用的主要化学试剂如下: Nd(acac)₃(上海一基实业有限公司, ≥ 99.9 %); Fe(acac)₃(上海一基实业有限公司, ≥ 99%); (C₂H₅)₃NBH₃(上海晶纯生化科技股份有限公司, 97%); 油胺(上海晶纯生化科技股份有限公司, 80%~90%); 正己烷(天津市永大化学试剂有限公司, 98%); 无水乙醇(天津市永大化学试剂有限公司, ≥99.7%); CaH₂(上海晶纯生化科技股份有限公司, 95%)。

化学法制备NdFeB中间体: 在充满Ar气氛的手套箱中, 将 3 mmol Nd(acac)₃、6 mmol Fe(acac)₃ 和 30 mL 油胺加入三颈烧瓶中, 搅拌均匀后升温至 120 °C, 保温 90 min 后加入 1 mmol (C₂H₅)₃NBH₃, 并加热到 320 °C, 保温 120 min, 冷却至室温, 将获得的黑色溶液移入离心试管, 采用 $V_{\text{无水乙醇}}/V_{\text{正己烷}}=3/1$ 进行离心 10 min, 离心液倒出, 反复离心 3 次后, 直至离心液澄清, 获得黑色沉淀物, 真空干燥后得到黑色粉末, 该物质是合成 Nd₂Fe₁₄B 磁粉的中间产物, 也是还原退火过程的原料, 称 NdFeB 中间体。

还原退火制备 Nd₂Fe₁₄B 磁粉: 将中间体装入管式炉, 在 Ar+5 %H₂ 气氛下, 以 5 °C/min 的速率升温至 800 °C, 在该温度下保温 120 min 进行一级还原退火。一级还原获得的粉末颗粒与等比例 CaH₂ 粉末充分混合, 在 Ar+5 %H₂ 气氛下, 以 5 °C/min 的速率升温至 950 °C, 保温 120 min, 冷却至室温。采用去离子水除去 CaO 和 Ca, 丙酮除残余的水, 然后将 Nd₂Fe₁₄B 磁粉保存正己烷中, 加入少量油胺防止团聚。

利用 JEOL JEM-2100 型场发射透射电子显微镜(TEM)及附带的 X 射线能谱仪(EDS)对样品的形貌、尺寸和成分进行研究; 采用 Netzch DSC 404F3 型差示扫描量热仪(DSC)检测试样的相变温度; 采用 SmartLab 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析; 通过 EZ9 型振动样品磁强计(VSM)测量 Nd₂Fe₁₄B 磁粉的磁性能。

2 结果与讨论

2.1 NdFeB 中间体的形貌与组织结构

利用 TEM 对化学合成得到 NdFeB 中间体进行分析, 图 1 是中间体的 TEM 图像。从图中可以看到, NdFeB 中间体是由单分散的球状颗粒和均匀分布颗粒周围的絮状物构成。图 1a 中的插入小图是选区电子衍

射花样, 测量衍射环直径与 PDF 卡片对比得知样品是 Fe₃O₄, 衍射环由内至外对应 Fe₃O₄ 的(220), (311), (511), (440)晶面, 图 1b 是高分辨透射(HRTEM)图像, 测量间距分别为 0.299 和 0.254 nm, 对应的晶面是 Fe₃O₄ 的(220)和(311)晶面, 这与选区衍射结果一致。在扫描透射(STEM)模式下对 NdFeB 中间体进行观察如图 2 所示, 由图 2a 可以看出中间体由球形颗粒和絮状物构成, 与 TEM 图像结果一致, 对其进行 EDS 分析, 其中图 2 中 b 和 c 分别是球形颗粒和絮状的 EDS 图谱。结果显示: 球状颗粒以 Fe 元素为主, 絮状物以 Nd 元素为主, 可以推断出球状颗粒是 Fe₃O₄, 絮状物是 Nd、B 元素的有机配位体。由于 B 含量较少, 元素较轻不容易被测出, 因此 EDS 中没有 B 的显示。

图 3 是中间体的 XRD 图谱, 由图可见样品主要为 Fe₃O₄, Nd 和 B 的物相均未在 XRD 图中体现, 这是由于 Nd 和 B 元素以非晶相形式存在中间体中。经上述分析得出化学法制备的 NdFeB 中间体是由球状 Fe₃O₄ 和絮状物 Nd、B 元素有机配位体组成。

2.2 NdFeB 中间体的一级退火

为了研究中间体一级退火的相变过程。将 NdFeB 中间体, 从 200~800 °C, 每隔 100 °C 进行保温 120 min 还原退火处理。通过 XRD 图谱物相分析如图 4 所示, 结果显示, 在 200~400 °C 产物均是 Fe₃O₄ 相; 在 500 °C 下观察到 FeO 相; 在 600 °C 时 FeO 相是稳定的, 同

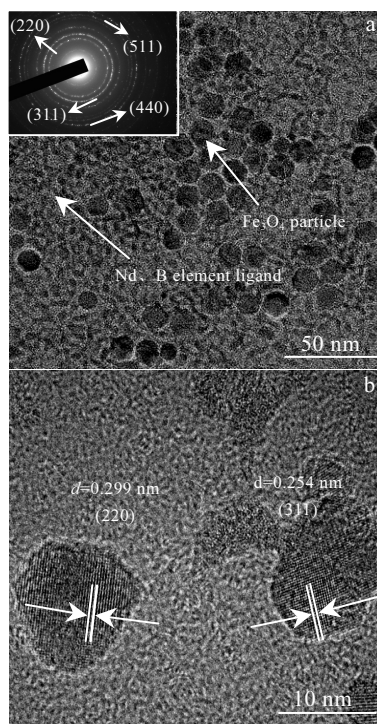


图 1 NdFeB 中间体 TEM, HRTEM 图像

Fig.1 TEM (a) and HRTEM (b) images of NdFeB intermediate

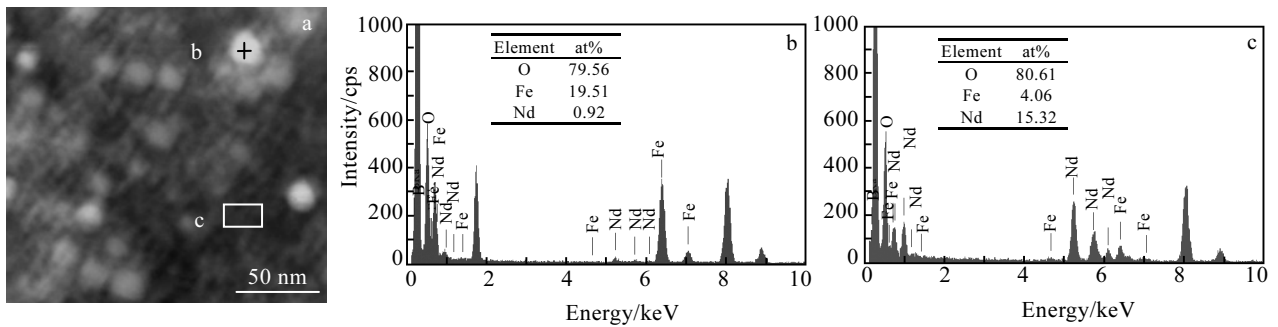


图 2 NdFeB 中间体的 TEM 像和 EDS 分析

Fig.2 TEM image (a) and EDS analysis of zone b (b) and zone c (c) in Fig.1a for NdFeB intermediate

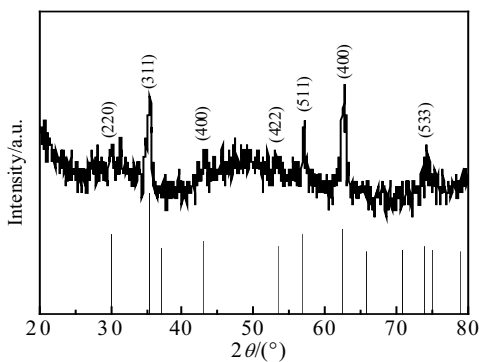


图 3 NdFeB 中间体的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of NdFeB intermediate

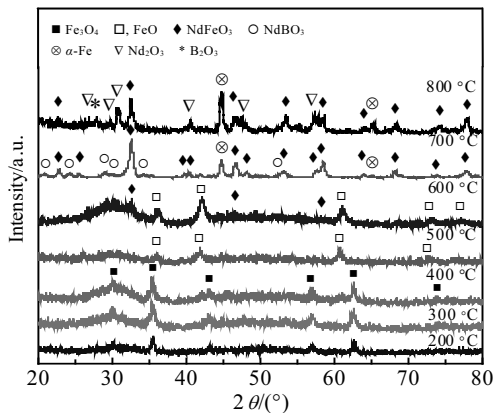


图 4 一级还原退火过程的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the first-step reduction annealing process

时出现了 NdFeO₃ 相；在 700 °C 下，观察到 NdFeO₃，NdBO₃ 和 α-Fe 相开始形成；在 800 °C 条件下，NdFeO₃ 和 α-Fe 相稳定存在，NdBO₃ 相转化成 Nd₂O₃ 相和 B₂O₃ 相。因此一级还原退火是球状 Fe₃O₄ 和絮状物的 Nd、B 元素有机配位体转化成 NdFeO₃、B₂O₃、Nd₂O₃ 和 α-Fe 相的过程。

2.3 二级退火制备 Nd₂Fe₁₄B 相磁粉

为了研究二级还原退火的反应过程，首先采用 DSC 检测试样的相变温度(如图 5 所示)，由图可以看见，有 3 个明显的相变温度，分别是 501，678，895 °C。随后将样品在这 3 个温度下进行保温 120 min 还原退火，然后进行 XRD 图谱分析，获得的 XRD 图谱如图 6 所示。

从图 6 中可以看出在 501 °C 下，样品由 NdFeO₃，Nd₂O₃ 和 α-Fe 相构成；在 678 °C 时样品由 α-Fe、NdH₂ 和 CaO 相构成；在 895 °C 时样品由 α-Fe，NdH₂ 和 Nd₂Fe₁₄B 相构成。以上结果表明在二级还原退火中发生反应过程由 DSC 和 XRD 结果可以推断，在 501 °C 时 B₂O₃ 被 CaH₂ 还原成 B，B 是非常容易形成非晶的元素，通常在较低温度下获得的 B 呈非晶状态，只有在较高温度下才会产生晶化(纯 B 甚至高达 1800 °C 才会产生晶化^[20])，本研究的合成温度远低于该晶化温度，获得的 B 以非晶形式存在，因此 XRD 曲线没有表现出 B 的特征峰；Nd₂O₃ 和 NdFeO₃ 被 CaH₂ 还原，存在可能反应如下：

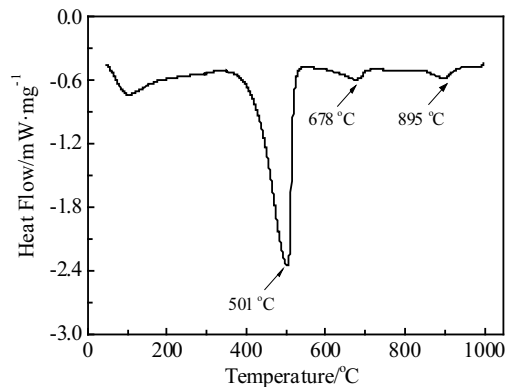


图 5 二级还原退火过程的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curve of second-step reduction annealing process

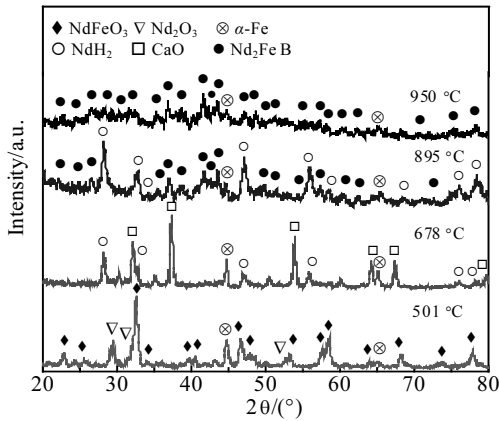
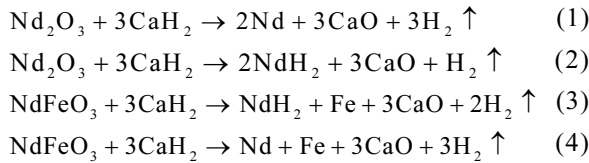


图 6 二级还原退火过程的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the second-step reduction annealing process



由图 6 可知, 在 678 °C 时, Nd_2O_3 和 NdFeO_3 被 CaH_2 还原成 $\alpha\text{-Fe}$ 、 NdH_2 和 CaO 相。通过 HSC Chemistry 软件反应平衡模块计算在不同温度的式(1)~(4)反应的自由能变化值 ΔG , 式(1)~(4)反应在 501 °C 时 ΔG 分别是 144.190, -31.965, -400.045 和 -311.968 kJ/mol; 在 678 °C 时 ΔG 分别是 75.813, -44.731, -443.343 和 -383.071 kJ/mol。这说明式(1)反应在热力学上是不能进行的, 并且在该温度下 XRD 未检测到 Nd 相, 说明式(4)反应未发生, 而式(2)和(3)反应在 501 °C 和 678 °C 时, 在热力学上均是可行的, 其中在 678 °C 反应的自由能变化值 ΔG 绝对值更大, 表明在该温度下反应更容易进行, 因此式(2)和(3)反应均在 678 °C 发生。Swaminathan^[9]等人的研究也表明, CaH_2 可以在同一温度将 Nd_2O_3 和 NdFeO_3 还原, 并且还原产物为 NdH_2 、 $\alpha\text{-Fe}$ 和 CaO 相, 与本实验结果一致。895 °C 时, B、 NdH_2 和 $\alpha\text{-Fe}$ 发生合金化反应生成 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相。综上所述, 二级还原退火中发生反应如下:

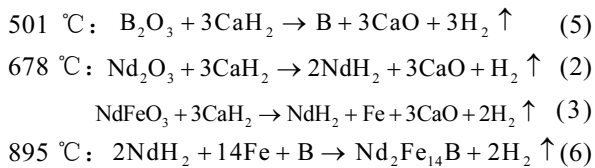


图 7a 是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁粉的 TEM 图像, 图 7b 是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁粉的 HRTEM 图像。测量晶面间距分别为 0.254 和 0.30 nm, 对应晶面分别是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的(312)和(221)晶面。图 8 所示是清洗去除 Ca 和 CaO 后样品

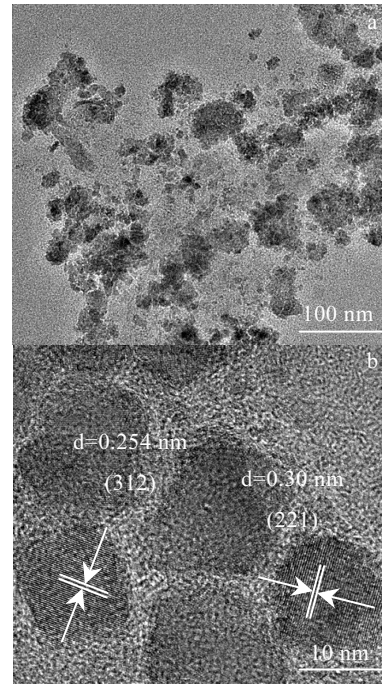


图 7 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁粉的 TEM, HRTEM 图像

Fig.7 TEM and (a) HRTEM (b) images of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnetic powder

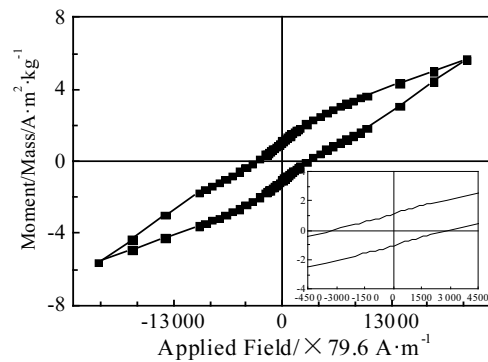


图 8 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁粉的磁滞回线

Fig.8 Magnetic hysteresis loops of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnetic powder

在常温下通过 VSM 测量其磁滞回线。结果表明, 所合成的磁粉具有一定的磁性能, 矫顽力约为 246.76 kA/m, 导致矫顽力较小的主要原因之一是氧化, 由于磁粉易氧化, 合成过程中采用了惰性气体保护, 但在测试过程中也难免暴露在空气中, 即使短时间的与空气接触, 颗粒也会产生部分氧化, 因此氧化物导致磁性能迅速下降。另外从图 7b 中观察到样品中存在一些超细颗粒, 颗粒尺寸只有几个纳米, 这个尺寸小于或接近超顺磁的临界尺寸, 因此磁粉中超小颗粒的超顺磁性也会导致矫顽力降低。

3 结论

Nd₂Fe₁₄B 磁粉的合成过程如下: (1) 首先通过化学法制备出分散良好的纳米尺寸的 NdFeB 中间体, 中间体包括球状的 Fe₃O₄ 和絮状的 Nd、B 元素与有机物形成的配位体; (2) 通过 800 °C 的一级还原退火得到 NdFeO₃、B₂O₃、Nd₂O₃、 α -Fe 相组成的颗粒; (3) 获得 Nd₂Fe₁₄B 相的二级还原退火过程分 3 个步骤: 首先 B₂O₃ 在 501 °C 下被还原成 B; 其次 678 °C 时, Nd₂O₃ 和 NdFeO₃ 被还原以形成 α -Fe 和 NdH₂ 相, 继续升温到 895 °C 时, B、NdH₂ 和 α -Fe 合金化形成 Nd₂Fe₁₄B 磁粉。

参考文献 References

- [1] Liao Hengcheng(廖恒成), Ma Liqun(马立群), Yuan Haoyang(袁浩扬). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1999, 28(2): 65
- [2] Coey J M D. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2001, 226(1): 2107
- [3] Takehisa M. *Resource Geology*[J], 2008, 58(4): 414
- [4] Song Xiaoping(宋晓平), Wang Xiaotian(王笑天). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1994, 23(3): 1
- [5] Yue Ming(岳明), Liu Xubo(刘旭波), Xiao Yaofu(肖耀福) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(7): 490
- [6] Huang Zhaohua(黄照华), Li Qiang(李强), Zhang Shiyan(张士岩) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(2): 247
- [7] Yu Lianqing(于濂清), Yan Mi(严密). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(9): 1681
- [8] Une Y, Sagawa M. *Japan Inst Metals*[J], 2012, 76(1): 12
- [9] Swaminathan V, Deheri P K, Bhame S D et al. *Chemistry of Materials* [J], 2010, 22(24): 6509
- [10] Deheri P K, Shukla S, Ramanujan R V. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2012, 186(2): 224
- [11] Bhame S D, Swaminathan V, Deheri P K et al. *Advanced Science Letters*[J], 2010, 3(2): 174
- [12] Rahimi H, Ghasemi A, Mozaffarinia R. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*[J], 2016, 29(8): 2041
- [13] Rahimi H, Ghasemi A, Mozaffarinia R et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2017, 444(15): 111
- [14] Jadhav A P, Hussain A, Lee J H et al. *New Journal of Chemistry*[J], 2012, 36(11): 2405
- [15] Hussain A, Jadhav A P, Baek Y K et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2013, 13(11): 7717
- [16] Ma H X, Kim C W, Kim D S et al. *Nanoscale*[J], 2015, 7(17): 8016
- [17] Haik Y, Chatterjee J, Chen C J. *Journal of Nanoparticle Research*[J], 2005, 7(6): 675
- [18] Zhang Q, Jiang Z, Yan B. *Inorganic Chemistry Frontiers*[J], 2014, 1(5): 384
- [19] Dong X L, Kim B K, Choi C J et al. *Journal of Materials Research*[J], 2001, 16(4): 1083
- [20] Boulanger J L, Autissier D. *Journal de Physique IV*[J], 1993, 03(C7): 1305

Preparation and Reaction Process of Nd₂Fe₁₄B Magnetic Powder Synthesized by Chemical Method

You Junhua¹, Zhao Dong^{2,3}, Guo Yaozu¹, Wu Chun^{2,4}, Pei Wenli^{2,3}

(1. Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

(2. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(3. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Shenyang 110819, China)

(4. Key Laboratory of Ministry of Education for Electromagnetic Processing of Materials, Shenyang 110819, China)

Abstract: NdFeB intermediates were prepared by a chemical method and then NdFeB magnetic powder with a main phase of Nd₂Fe₁₄B was obtained by two-step reduction annealing. Phase, microstructure, phase transformation at different temperatures and magnetic properties of the samples were analyzed by XRD, TEM, DSC, VSM and so on. The formation mechanism of Nd₂Fe₁₄B magnetic powder was discussed. The results show that the nano-sized NdFeB intermediates with good dispersion, which are composed of spherical Fe₃O₄ particle and flocculent organic ligands of Nd and B elements, can be synthesized by the chemical method. In order to obtain NdFeB magnetic powder, the intermediate should be subjected to two-step reduction annealing. In the first-step reduction annealing process at 800 °C, the NdFeB intermediates are converted into NdFeO₃, B₂O₃, Nd₂O₃ and α -Fe phases. The second-step annealing is performed with the aid of CaH₂, and the reaction process is as follows: firstly, B₂O₃ is reduced into B phase at 501 °C, then Nd₂O₃ and NdFeO₃ are reduced into NdH₂ and α -Fe phases at 678 °C, and finally, B, NdH₂ and α -Fe are alloyed to form Nd₂Fe₁₄B magnetic powder at 895 °C.

Key words: chemical method; ligand; reduction annealing; Nd₂Fe₁₄B; magnetic powder

Corresponding author: Pei Wenli, Ph. D., Associate Professor, Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, E-mail: peiwl@atm.neu.edu.cn