



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110323053 A

(43)申请公布日 2019.10.11

(21)申请号 201810292458.7

(22)申请日 2018.03.30

(71)申请人 厦门钨业股份有限公司

地址 361000 福建省厦门市湖里区安岭路
1005号

申请人 福建省长汀金龙稀土有限公司

(72)发明人 周燕 吴茂林 师大伟 张炜
付松

(51) Int. Cl.

H01F 41/02(2006.01)

H01F 1/057(2006.01)

H01F 1/08(2006.01)

G22C 33/02(2006.01)

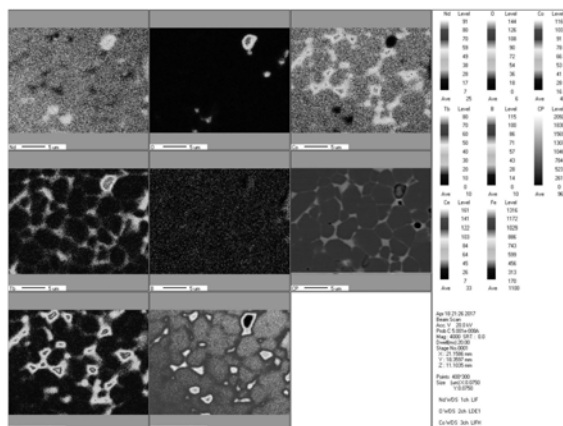
权利要求书2页 说明书9页 附图7页

(54)发明名称

一种R-Fe-B系烧结磁体及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种R-Fe-B系烧结磁体的制备方法及R-Fe-B系烧结磁体,其包括R-Fe-B系合金粉末和添加粉末,所述R为稀土元素,并包括Nd和至少一种高丰度稀土,所述高丰度稀土选自Y、La或Ce中的至少一种,所述添加粉末选自重稀土氧化物粉末、重稀土氢化物粉末、重稀土氟氧化物粉末或重稀土氟化物粉末中的至少一种,将均匀混合的所述R-Fe-B系合金粉末和所述添加粉末成形后,以940℃-1000℃的温度在真空或惰性气氛中烧结,制得R-Fe-B系烧结磁体。该方法和该烧结磁铁在添加少量重稀土化合物的情况下,可大幅提高高丰度稀土磁体的内禀矫顽力。



1. 一种R-Fe-B系烧结磁体的制备方法,其特征在于:包括R-Fe-B系合金粉末和添加粉末,所述R为稀土元素,并包括Nd和至少一种高丰度稀土,所述高丰度稀土选自Y、La或Ce中的至少一种,所述添加粉末选自重稀土氧化物粉末、重稀土氢化物粉末、重稀土氟氧化物粉末或重稀土氟化物粉末中的至少一种,将均匀混合的所述R-Fe-B系合金粉末和所述添加粉末成形后,以940°C-1000°C的温度在真空或惰性气氛中烧结,制得R-Fe-B系烧结磁体。

2. 根据权利要求1中所述的一种R-Fe-B系烧结磁体的制备方法,其特征在于:以质量百分比计,高丰度稀土的含量占稀土总含量的5wt%-50wt%。

3. 根据权利要求2中所述的一种R-Fe-B系烧结磁体的制备方法,其特征在于:所述重稀土氧化物粉末选自Tb₂O₃粉或Dy₂O₃粉中的至少一种,所述重稀土氢化物粉末选自TbH₃粉或DyH₃粉中的至少一种,所述重稀土氟氧化物为DyOF或TbOF中的至少一种,所述重稀土氟化物粉末选自TbF₃粉或DyF₃粉中的至少一种。

4. 根据权利要求2中所述的一种R-Fe-B系烧结磁体的制备方法,其特征在于:所述烧结磁铁的氧含量为0.25wt%以下。

5. 根据权利要求3中所述的一种R-Fe-B系烧结磁体的制备方法,其特征在于:所述R-Fe-B系合金粉末的平均粒径D₅₀为2μm-5μm,所述添加粉末的平均粒径D₅₀为0.1μm-2μm。

6. 根据权利要求5中所述的一种R-Fe-B系烧结磁体的制备方法,其特征在于:所述R-Fe-B系合金粉末的含有量为96wt%-99.8wt%,所述重稀土氧化物粉末、重稀土氢化物粉末、重稀土氟氧化物粉末和所述重稀土氟化物粉末的总含有量为0.2wt%-4wt%。

7. 根据权利要求6中所述的一种R-Fe-B系烧结磁体的制备方法,其特征在于,所述R-Fe-B系合金粉末和所述添加粉末均匀混合的过程如下:将R-Fe-B系烧结磁铁的原料成分熔融液以10²°C/秒-10⁴°C/秒的冷却速度制成R-Fe-B系合金,将所述R-Fe-B系合金粗粉碎后再通过微粉碎制成细粉的工序制得所述R-Fe-B系合金粉,将R-Fe-B系合金粉末和所述添加粉末均匀混合。

8. 根据权利要求6中所述的一种R-Fe-B系烧结磁体的制备方法,其特征在于,所述添加粉末为重稀土氢化物粉末,所述R-Fe-B系合金粉末和所述添加粉末均匀混合的过程如下:将R-Fe-B系烧结磁铁原料成分熔融液以10²°C/秒-10⁴°C/秒的冷却速度制成R-Fe-B系合金,将所述R-Fe-B系稀土合金和所述重稀土氢化物粉末混合,并经氢破粉碎和气流粉碎后获得。

9. 根据权利要求1中所述的一种R-Fe-B系烧结磁体的制备方法,其特征在于:所述R还包括选自Pr、Dy、Tb、Ho、Pm、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb、或Lu中的至少一种元素,所述R-Fe-B系合金还包括X成分,X为选自Co、Al、Cu、Zn、In、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、W、O、C、N、S或P中的至少1种元素,X的含量为6wt%以下。

10. 一种R-Fe-B系烧结磁体,其特征在于:所述R为稀土元素,并至少包括Nd和至少一种高丰度稀土,所述高丰度稀土选自Y、La或Ce中的至少一种,所述烧结磁体的表面区域和内部区域分布有包含芯部和外壳部的R₂Fe₁₄B型主相晶粒,所述外壳部的重稀土类元素浓度高于所述芯部中的重稀土类元素浓度。

11. 根据权利要求10中所述的R-Fe-B系烧结磁体,其特征在于:所述富R晶界相的重稀土类元素浓度高于所述芯部的重稀土类元素浓度。

12. 根据权利要求10或11中所述的R-Fe-B系烧结磁体,其特征在于:以质量百分比计,

高丰度稀土的含量占稀土总含量的5wt%-50wt%。

13. 根据权利要求10中所述的R-Fe-B系烧结磁体,其特征在于:所述烧结磁铁中,所述外壳部的平均体积占所述 $R_2Fe_{14}B$ 型主相晶粒平均体积的1/5以下。

一种R-Fe-B系烧结磁体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土永磁材料制造领域,特别地涉及R-Fe-B系烧结磁体及其制备方法。

背景技术

[0002] 烧结钕铁硼材料由于其优良的磁性能,在变频空调、新能源汽车、风力发电等领域得到极为广泛的应用。随着稀土资源的大量开发,一方面Pr/Nd价格仍然较高,另一方面由于原生稀土矿产中特定的稀土配分是天然形成的,在钕铁硼磁体产业蓬勃发展的引领下,稀土矿开采量的快速增长,导致镧、铈、钇等高丰度稀土元素大量积压,稀土元素分离过程所产生的大量酸碱废液对环境和地下水资源的二次污染问题也日益严重。利用储量更为丰富、廉价的高丰度稀土元素La、Ce、Y等来替代Pr、Nd元素,对于解决稀土行业平衡发展问题、环保问题、降低稀土磁性材料生产成本等方面具有重要的意义。

[0003] 目前高丰度稀土元素替代型磁体的研究工作中,高丰度稀土元素的添加量普遍不高。这是由于,RE₂Fe₁₄B (RE=Nd/Pr/La/Ce) 饱和磁极化强度分别为1.60/1.56/1.38/1.17,呈依次衰减的趋势,相对于Nd、Pr组成的磁体而言,La、Ce替代的磁体剩磁降低。另外,以Ce₂Fe₁₄B为例,其各向异性场为36T,只有Nd₂Fe₁₄B各项异性场67T的一半左右,使得Ce替代的磁体内禀矫顽力降低。因此,进一步提高高丰度磁体的性能,特别是提高大替代量下高丰度磁体的性能,尤其是提高磁体内禀矫顽力的性能,对于拓展高丰度磁体的应用领域来说至关重要。

[0004] 重稀土元素Dy、Tb由于其形成的Dy₂Fe₁₄B、Tb₂Fe₁₄B具有很高的磁晶各向异性(分别为150T和221T),是强化高丰度稀土磁体内禀矫顽力的理想添加元素。传统的Dy、Tb直接熔炼添加方法,虽然对内禀矫顽力的提升有一定的效果,但是会造成磁体剩磁较大幅度地降低,这是由于Dy₂Fe₁₄B、Tb₂Fe₁₄B的饱和磁化强度较低(Dy₂Fe₁₄B、Tb₂Fe₁₄B饱和磁化强度分别为0.71T、0.70T)导致的。而利用现有双合金方法向常规磁体晶界中添加Dy、Tb重稀土元素时,容易导致磁体晶界添加的重稀土元素向主相晶粒过度扩散,磁体剩磁大大降低。当然,也可以利用现有的重稀土(或重稀土合金)晶界扩散方法,如CN105938757A公开了一种提高高丰度稀土永磁材料性能的方法,利用重稀土-铜铝合金复合扩渗的方法,增强了磁体晶界各项异性,提高了磁体的内禀矫顽力。然而,重稀土合金的晶界扩散存在几方面的问题:一是扩散的方法存在着扩散厚度的限制,对于大厚度的样品性能的提升效果快速衰减;二是扩散工艺成本高昂,贵重的重稀土原材料利用率低,工艺条件要求严格,设备投入大。

发明内容

[0005] 鉴于上述问题,本发明提供一种R-Fe-B系烧结磁体的制备方法。该方法在添加少量重稀土化合物的情况下,可大幅提高高丰度稀土磁体的内禀矫顽力。

[0006] 本发明提供的技术方案如下:

[0007] 一种R-Fe-B系烧结磁体的制备方法,包括R-Fe-B系合金粉末和添加粉末,所述R为

稀土元素,并包括Nd和至少一种高丰度稀土,所述高丰度稀土选自Y、La或Ce中的至少一种,所述添加粉末选自重稀土氧化物粉末、重稀土氢化物粉末、重稀土氟氧化物粉末或重稀土氟化物粉末中的至少一种,将均匀混合的所述R-Fe-B系合金粉末和所述添加粉末成形后,以940°C-1000°C的温度在真空或惰性气氛中烧结,制得R-Fe-B系烧结磁体。

[0008] 含高丰度稀土Ce、La、Y的磁体由于其富稀土晶界相较多,而且晶界相熔点较低,可以实现低温烧结,这一低温烧结的温度范围940-1000°C正处于重稀土元素化合物粉末由晶界向主相适量扩散的温度区间,即可形成硬磁核壳结构,增强内禀矫顽力,又可避免过度扩散使磁体剩磁降低;同时部分富余的重稀土元素被低熔点晶界相吸收,均匀连续分布在主相晶粒周边的晶界相中,进一步增强了晶粒之间的去磁耦合作用,增加了内禀矫顽力,并且减小了过度扩散使剩磁降低的风险。

[0009] 需要说明的是,所述添加粉末中可能混有少量不可避免的杂质,上述混有不可避免杂质的添加粉末也应在本发明的保护范围之内。

[0010] 本发明的另一目的在于提供一种R-Fe-B系烧结磁体。

[0011] 一种R-Fe-B系烧结磁体,所述R为稀土元素,并至少包括Nd和至少一种高丰度稀土,所述高丰度稀土选自Y、La或Ce中的至少一种,所述烧结磁体的表面区域和内部区域分布有包含芯部和外壳部的 $R_2Fe_{14}B$ 型主相晶粒,所述外壳部的重稀土类元素浓度高于所述芯部中的重稀土类元素浓度。

[0012] 本发明中,烧结磁体的表面区域是指磁铁的工作面至工作面500 μm 以下的区域,烧结磁体的内部区域是指距离磁铁的工作面超过500 μm 的区域。这里的外壳部是指所述添加粉末中的重稀土元素所扩散进入的主相晶粒区域,这里的芯部是指所述添加粉末中的重稀土元素未扩散进入的主相晶粒区域。所述外壳部并不单纯指连续的外壳,也可以是断续的外壳,同样,也不单纯指厚度均一的外壳,也可以是厚度分布不均一的外壳。

[0013] 这样,分散于磁体表面和磁体内部的硬磁核壳结构,可显著增强磁体内禀矫顽力,又可避免过度扩散使磁体剩磁降低。

[0014] 在推荐的实施方式中,所述烧结磁铁中,所述外壳部的平均体积占所述 $R_2Fe_{14}B$ 型主相晶粒平均体积的1/5以下。

[0015] 本发明中所述的wt%为质量百分比。

[0016] 本发明中公布的数字范围包括这个范围的所有点值。

[0017] 本发明中,R-Fe-B系烧结磁体中,R的含量范围为28wt%-34wt%、Fe的含量范围为55wt%-75wt%、B的含量范围为0.88wt%-1.15wt%的含量范围为本行业的常规选择,因此,在实施例1中,没有对上述含量范围加以试验和验证。

[0018] 同理,本发明中,烧结时间也是本行业的常规选择,因此,在实施例1中,没有对上述含量范围加以试验和验证。

附图说明

[0019] 图1为实施例1.5所对应的电子探针微观结构图。

[0020] 图2为实施例1.8所对应的电子探针微观结构图。

[0021] 图3为实施例2中A组2.1所对应的电子探针微观结构图。

[0022] 图4为实施例2中A组2.4所对应的电子探针微观结构图。

- [0023] 图5为对比例2.2所对应的电子探针微观结构图。
- [0024] 图6为实施例2中A组2.1-2.6所对应磁体性能变化图。
- [0025] 图7为实施例3.3所对应的电子探针微观结构图。

具体实施方式

- [0026] 以下结合实施例对本发明作进一步详细说明。
- [0027] 各实施例中提及的磁性能评价过程、成分测定的定义如下：
- [0028] 磁性能评价过程：烧结磁铁使用中国计量院的NIM-2000型BH曲线测量仪进行磁性能检测。
- [0029] 在推荐的实施方式中，以质量百分比计，高丰度稀土的含量占稀土总含量的5wt%–50wt%。出于降低Nd、Pr使用量和降低生产成本的需要，因此，本发明力图开发高高丰度稀土使用量的中高性能磁铁。
- [0030] 在推荐的实施方式中，所述重稀土氧化物粉末选自 Tb_2O_3 粉或 Dy_2O_3 粉中的至少一种，所述重稀土氢化物粉末选自 TbH_3 粉或 DyH_3 粉中的至少一种，所述重稀土氟氧化物为 $DyOF$ 或 $TbOF$ 中的至少一种，所述重稀土氟化物粉末选自 TbF_3 粉或 DyF_3 粉中的至少一种。其中，以 TbH_3 ， DyH_3 效果较好，内禀矫顽力提升大。
- [0031] 在推荐的实施方式中，所述烧结磁铁的O含量为0.25wt%以下。申请人在研究中发现，低氧含量的磁体更容易在烧结过程中进行重稀土元素的扩散，形成核壳结构。由于磁铁的低氧制造工序已是现有技术，且本发明的所有实施例全部采用低氧制造方式，在此不再予以详细描述。
- [0032] 在推荐的实施方式中，所述R-Fe-B系合金粉末的平均粒径 D_{50} 为 $2\mu m$ – $5\mu m$ ，所述添加粉末的平均粒径 D_{50} 为 $0.1\mu m$ – $2\mu m$ 。添加粉末的平均粒径 D_{50} 在 $0.1\mu m$ – $2\mu m$ 时，分散性更佳，重稀土对主相晶粒的包覆效果更好，重稀土的扩散也更为均匀。R-Fe-B系合金粉末的平均粒径 D_{50} 为 $2\mu m$ – $5\mu m$ 为本行业的常规选择，因此，在实施例中，没有对上述范围加以试验和验证。
- [0033] 在推荐的实施方式中，所述R-Fe-B系稀土合金粉末的含有量为96wt%–99.8wt%，所述重稀土氧化物粉末、重稀土氢化物粉末、重稀土氟氧化物粉末和所述重稀土氟化物粉末的总含有量为0.2wt%–4wt%。优选地，所述重稀土氧化物粉末、重稀土氢化物粉末、重稀土氟氧化物粉末和所述重稀土氟化物粉末的总含有量在0.2wt%–2.0wt%之间。这是由于，重稀土化合物的过量添加，会造成磁体的剩磁降低。
- [0034] 在推荐的实施方式中，所述R-Fe-B系合金粉末和所述添加粉末均匀混合的过程如下：将R-Fe-B系烧结磁铁的原料成分熔融液以 $10^2\text{°C}/\text{秒}$ – $10^4\text{°C}/\text{秒}$ 的冷却速度制成R-Fe-B系合金，将所述R-Fe-B系合金粗粉碎后再通过微粉碎制成细粉的工序制得所述R-Fe-B系合金粉，将R-Fe-B系合金粉末和所述添加粉末均匀混合。
- [0035] 在推荐的实施方式中，所述添加粉末为重稀土氢化物粉末，所述R-Fe-B系合金粉末和所述添加粉末均匀混合的过程如下：将R-Fe-B系烧结磁铁原料成分熔融液以 $10^2\text{°C}/\text{秒}$ – $10^4\text{°C}/\text{秒}$ 的冷却速度制成R-Fe-B系合金，将所述R-Fe-B系合金和所述重稀土氢化物粉末混合，并经氢破粉碎和气流粉碎后获得。
- [0036] 本发明中，冷却速度采用 $10^2\text{°C}/\text{秒}$ – $10^4\text{°C}/\text{秒}$ 为本行业的常规选择，因此，在实施例

中,没有对上述冷却速度的范围加以试验和验证。

[0037] 在推荐的实施方式中,所述R还包括选自Pr、Dy、Tb、Ho、Pm、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb、或Lu中的至少一种元素,所述R-Fe-B系合金还包括X成分,X为选自Co、Al、Cu、Zn、In、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、W、O、C、N、S或P中的至少1种元素,X的含量为6wt%以下。

[0038] 需要说明的是,本发明中,X的含量为6wt%以下为本行业的常规选择,因此,在实施例中,没有对X的含量范围加以试验和验证。

[0039] 另外,本发明中提及的O、C、N、S、P可以是在原料中或者在制造过程中不可避免混入的不可避免的杂质。因此,本发明中提及的所述烧结磁铁在制作过程中,最好将C含量控制在0.5wt%以下,更优选在0.2wt%以下,N含量则控制在0.3wt%以下,S含量则控制在0.1wt%以下,P含量则控制在0.1wt%以下。

[0040] 在推荐的实施方式中,所述成形为使用磁场成形法或热压热变形获得成形体。

[0041] 在推荐的实施方式中,所述R-Fe-B系合金包括 $R_2Fe_{14}B$ 型主相和晶界相。

[0042] 在推荐的实施方式中,所述粗粉碎为烧结磁铁用合金吸氢破碎(HD,Hydrogen Decrepitation)、得到粗粉的工序,所述微粉碎为粗粉气流粉碎(Jet Milling)的工序。

[0043] 在推荐的实施方式中,还包括从微粉碎后的粉末中除去粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下的至少一部分,由此使粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下的粉末体积减少至全体粉末体积的10%以下的工序。

[0044] 在推荐的实施方式中,所述富R晶界相的重稀土类元素浓度高于所述芯部的重稀土类元素浓度。

[0045] 实施例一

[0046] 原料配制过程:准备组成为Nd为14.0%~32.0%,Ce为0~18%、Fe为1.0%、B为0.99%、Cu为0.2%、Ti为0.1%、Co为1.0%的原料,以质量百分比wt%配制,Nd和Ce的配比具体如表1中所示。

[0047] 熔炼过程:取配制好的原料放入氧化铝制的坩埚中,在高频真空感应熔炼炉中在 10^{-2}Pa 的真空中以 1500°C 以下的温度进行真空熔炼。

[0048] 铸造过程:在真空熔炼后的熔炼炉中通入Ar气体使气压达到5万Pa后,使用单辊急冷法进行铸造,以 $10^2^\circ\text{C}/\text{秒}\sim 10^4^\circ\text{C}/\text{秒}$ 的冷却速度获得急冷合金,将急冷合金在 600°C 进行60分钟的保温热处理,然后冷却到室温。

[0049] 氢破粉碎过程:在室温下将放置急冷合金的氢破用炉抽真空,而后向氢破用炉内通入纯度为99.5%的氢气,维持压力0.1MPa,放置2小时后,边抽真空边升温,之后进行冷却,取出氢破粉碎后的粉末。

[0050] 微粉碎工序:在氧化气体含量100ppm以下的氮气气氛下,在粉碎室压力为0.4MPa的压力下对氢破粉碎后的粉末进行200min的气流磨粉碎,得到平均粒径为 $3\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的细粉。氧化气体指的是氧或水分。

[0051] 在气流磨粉碎后的粉末中添加辛酸甲酯和平均粒径D50为 $0.5\mu\text{m}$ 的氧化铽,辛酸甲酯的添加量为混合后粉末总重量的0.15%,氧化铽的添加量为混合后粉末总重量的1.8%,再用V型混料机充分混合。

[0052] 磁场成形过程:使用直角取向型的磁场成型机,在1.8T的取向磁场中,在 $0.4\text{ton}/\text{cm}^2$ 的成型压力下,将上述添加了辛酸甲酯的粉末一次成形成边长为25mm的立方体,一次成

形后在0.2T的磁场中退磁。

[0053] 为使一次成形后的成形体不接触到空气,将其进行密封,再使用二次成形机(等静压成形机)在1.4ton/cm²的压力下进行二次成形。

[0054] 烧结过程:将各成形体搬至烧结炉进行烧结,烧结在10⁻⁴Pa的真空下,在200℃和800℃的温度下各保持2小时后,以980℃的温度烧结2小时,之后通入Ar气体使气压达到0.1MPa后,冷却至室温。

[0055] 热处理过程:烧结体在高纯度Ar气中,以480℃温度进行1小时热处理后,冷却至室温后取出。

[0056] 加工过程:经过热处理的烧结体加工成直径10mm、厚度5mm的磁铁,5mm厚度方向为磁场取向方向,获得烧结磁铁。

[0057] 除不在微粉碎工序混入氧化铽以外,对比例1.2的其余步骤与实施例1.4相同。

[0058] 除不在微粉碎工序混入氧化铽以外,对比例1.3的其余步骤与实施例1.8相同。

[0059] 各实施例和各对比例的烧结体制成的磁铁直接进行磁性能检测,评价结果如表1、表2中所示:

[0060] 表1 Nd、Ce的配比(wt%)和磁铁性能

序号	Nd	Ce	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)
对比例 1.1	32.0	0	12.60	17.26	79.2	36.41
实施例 1.1	31.2	0.8	12.65	17.31	85.5	37.51
实施例 1.2	30.7	1.3	12.80	17.07	89.7	40.26
实施例 1.3	30.4	1.6	13.01	18.05	96.7	41.33
实施例 1.4	28.5	3.5	12.92	18.54	99.0	40.29
[0061] 实施例 1.5	25.5	6.5	12.87	19.31	99.0	40.45
实施例 1.6	24.6	7.4	12.72	18.93	99.0	38.82
实施例 1.7	20.2	11.8	12.56	18.01	98.5	36.86
实施例 1.8	16.0	16.0	12.33	16.43	95.8	30.45
实施例 1.9	14.0	18.0	11.94	13.56	97.7	26.93
对比例 1.2	28.5	3.5	12.97	15.35	97.0	40.11
对比例 1.3	16.0	16.0	12.35	11.07	89.6	27.12

[0062] 经检测,各实施例烧结磁铁和各对比例烧结磁铁的氧含量均在0.25wt%以下。

[0063] 作为结论我们可以得出:

[0064] 在Ce的含量小于稀土总含量的5wt%之时,由于低熔点的富Ce晶界相比较少,低烧结温度下不能使磁体达到致密状态,磁体的剩磁较低,同时由于低熔点的富Ce晶界相提供的快速扩散通道减少,磁体中的重稀土扩散不均匀,磁体的方形度较差,磁体中添加的重稀土氧化物没有沿着富Ce晶界相形成良好的芯壳结构,因而内禀矫顽力较低。而在Ce的含量大于稀土总含量的50wt%之时,核壳结构的壳部过厚,影响了磁铁的综合性能。对于Ce的含量占稀土总含量5wt%-50wt%的磁体来说,磁体中具有适量的低熔点富Ce晶界相,即使在低

温烧结的情况下也磁体可达到致密,同时在这一温度下,添加于晶界相中的重稀土化合物具有适宜的扩散条件,可在主相晶粒表层形成薄层重稀土壳状结构,强化了磁体的内禀内禀矫顽力性能,同时低温烧结条件可防止重稀土的过度向主相颗粒内部扩散,使磁体保持较高的剩磁。

[0065] 对实施例1.5制成烧结磁铁的成分(距磁铁功能表面1mm处检测)进行FE-EPMA(场发射电子探针显微分析)【日本电子株式会社(JEOL),8530F】检测,结果如图1中所示,可以观察到,主相晶粒包含芯部和外壳部的芯壳结构,外壳部的Tb浓度高于芯部的Tb浓度,富R晶界相的Tb浓度同样高于芯部的浓度,且具有芯壳结构的主相颗粒分布在烧结磁体的表面和内部,外壳部的平均体积占 $R_2Fe_{14}B$ 型主相平均体积的1/5以下,磁体性能优异。

[0066] 同样地,对实施例1.3、1.4、1.6、1.7、1.8进行检测,同样可以观察到,相晶粒包含芯部和外壳部的芯壳结构,外壳部的Tb浓度高于芯部的Tb浓度,富R晶界相的Tb浓度同样高于芯部的浓度,且具有芯壳结构的主相颗粒分布在烧结磁体的表面和内部,外壳部的平均体积占 $R_2Fe_{14}B$ 型主相平均体积的1/5以下。实施例1.8的检测数据如图2中所示。

[0067] 而在实施例1.1、1.2中,Ce含量小于稀土总含量的5wt%时,由于低熔点的富Ce晶界相较少,低烧结温度下不能使磁体达到致密状态,磁体的剩磁较低;同时由于低熔点的富Ce晶界相提供的快速扩散通道减少,磁体中的重稀土扩散不均匀,磁体的方形度较差。

[0068] 在实施例1.9中,Ce含量大于稀土总含量的50wt%时,磁体中的富Ce晶界相过多,吸收了大部分的重稀土元素,同时外壳部的平均体积所占比例超过 $R_2Fe_{14}B$ 主相平均体积的1/5,磁体的Br出现下降。

[0069] 实施例二

[0070] 原料配制过程:取组成为Ce为5.12%、La为1%、Nd为20.88%、Dy为1.5%、Pr为1.5%、Feba1.、B为0.96%、Cu为0.15%、Al为0.2%、Nb为0.2%、Co为0.8%的原料,以质量百分比wt%配制。

[0071] 熔炼过程:取配制好的原料放入氧化铝制的坩埚中,在高频真空感应熔炼炉中在 $10^{-3}Pa$ 的真空中以 $1500^{\circ}C$ 以下的温度进行真空熔炼。

[0072] 铸造过程:在真空熔炼后的熔炼炉中通入Ar气体使气压达到4万Pa后,使用急冷法进行铸造,以 $10^2^{\circ}C/秒 \sim 10^4^{\circ}C/秒$ 的冷却速度获得急冷合金,将急冷合金在 $550^{\circ}C$ 进行120分钟的保温热处理,然后冷却到室温。

[0073] 氢破粉碎过程:在室温下将放置急冷合金的氢破用炉抽真空,而后向氢破用炉内通入纯度为99.5%的氢气,维持压力0.12MPa,充分吸氢后,边抽真空边升温,充分脱氢,之后进行冷却,取出氢破粉碎后的粉末。

[0074] 微粉碎工序:在氧化气体含量50ppm以下的氮气气氛下,在粉碎室压力为0.42MPa的压力下对氢破粉碎后的粉末进行3小时气流磨粉碎,得到平均粒径为 $3.5\mu m$ 的细粉。氧化气体指的是氧或水分。

[0075] 在气流磨粉碎后的粉末中添加硬脂酸锌和平均粒径D50为 $0.05\mu m \sim 2.5\mu m$ 的 TbF_3 ,硬脂酸锌的添加量混合后粉末总重量的0.2%, TbF_3 添加量为混合后粉末总重量的0%~5%,具体如表2中所示,再用V型混料机充分混合。

[0076] 磁场成形过程:使用直角取向型的磁场成型机,在1.8T的取向磁场中,在 $0.3ton/cm^2$ 的成型压力下,将上述添加了辛酸甲酯和 TbF_3 的粉末一次成形成边长为20mm的立方体,

一次成形后在磁场中退磁。

[0077] 为使一次成形后的成形体不接触到空气,将其进行密封,再使用二次成形机(等静压成形机)在1.0ton/cm²的压力下进行二次成形。

[0078] 烧结过程:将各成形体搬至烧结炉进行烧结,烧结在 4×10^{-4} Pa的真空下,在300℃和600℃的温度下各保持3小时后,以960℃的温度烧结2小时,之后通入Ar气体使气压达到0.09MPa后,冷却至室温。

[0079] 热处理过程:烧结体在高纯度Ar气中,以600℃温度进行2小时热处理后,冷却至室温后取出。

[0080] 加工过程:经过热处理的烧结体加工成直径15mm、厚度6mm的磁铁,6mm方向为磁场取向方向,获得烧结磁铁。

[0081] 除不在微粉碎工序混入TbF₃以外,并在原料配制过程之后,熔炼过程之前,按照实施例A组2.4中的TbF₃添加量添加相应含量的金属Tb以外,对比例2.2的其余步骤与实施例A组2.4相同。

[0082] 各实施例和各对比例的烧结体制成的磁铁直接进行磁性能检测,评定其磁特性。各实施例和各对比例的评价结果如表2中所示:

[0083] 表2对比例和实施例的磁性能评价情况

[0084]

序号	TbF ₃ 添加量 (wt%)	TbF ₃ 的平均粒径 D50 (μm)	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)
对比例 2.1	0.0	--	13.63	14.81	98.0	43.03
实施例 A 组 2.1	0.1	0.2	13.64	15.42	98.0	43.22
实施例 A 组 2.2	0.2	0.2	13.61	16.25	99.0	44.56
实施例 A 组 2.3	1.0	0.2	13.55	20.37	98.0	44.15
实施例 A 组 2.4	2.0	0.2	13.45	24.39	99.0	43.47
实施例 A 组 2.5	4.0	0.2	13.28	28.65	96.5	42.25
实施例 A 组 2.6	5.0	0.2	12.92	30.78	95.0	39.26
实施例 B 组 2.1	2.0	0.05	13.42	24.11	89.0	43.38
实施例 B 组 2.2	2.0	0.1	13.45	24.87	99.0	42.95
实施例 B 组 2.3	2.0	1	13.44	23.72	99.0	42.90
实施例 B 组 2.4	2.0	2	13.48	22.78	99.0	43.06
实施例 B 组 2.5	2.0	2.5	13.45	22.23	99.0	43.01
对比例 2.2	--	--	13.05	20.37	98.5	40.58

[0085] 经检测,按重量比计,各实施例和各对比例的氧含量在2500ppm以下。

[0086] 作为结论我们可以得出:

[0087] 在TbF₃添加量小于0.2wt%之时,未达到磁体性能优化所需的最小添加量,磁体性能提升不明显,而TbF₃添加量大于4.0wt%之时,磁体中过量的Tb元素使磁体的剩磁下降较多,同时部分未扩散的TbF₃使磁体的微观组织均匀性变差,磁体方形度出现降低。对于TbF₃

添加量为0.2wt%-4.0wt%的磁体来说,随着磁体中添加的TbF₃含量增加,磁体的内禀矫顽力性能逐渐提升,而磁体的剩磁变化不大。

[0088] 对表2中除实施例A组2.6、实施例B组2.1以外的各实施例(距磁铁功能表面1mm处检测)检测进行FE-EPMA(场发射电子探针显微分析)【日本电子株式会社(JEOL),8530F】检测,同样可以观察到,相晶粒包含芯部和外壳部的芯壳结构,外壳部的Tb浓度高于芯部的Tb浓度,富R晶界相的Tb浓度同样高于芯部的浓度,且具有芯壳结构的主相颗粒分布在烧结磁体的表面和内部,外壳部的平均体积占R₂Fe₁₄B型主相平均体积的1/5以下。实施例A组2.1所对应的电子探针微观结构如图3中所示,实施例A组2.4所对应的电子探针微观结构如图4中所示。

[0089] 实施例A组2.6中,在TbF₃添加量大于4.0wt%时,外壳部的平均体积所占比例超过R₂Fe₁₄B型主相平均体积的1/5,此时,磁体的Br出现下降。

[0090] 实施例2中A组2.1-2.6所对应磁体性能变化如图6中所示。

[0091] 实施例B组2.1中,在TbF₃的平均粒径小于0.1μm之时,观测到重稀土元素的团块状聚集,且外壳部的分布不均匀,此时,磁体的内禀矫顽力及磁性能的方形度(SQ)出现下降。

[0092] 实施例B组2.5中,在TbF₃的平均粒径大于2μm之时,芯壳结构的结构较为不连续。

[0093] 对比例2.2中,通过熔炼的方式直接添加Tb金属时,金属Tb平均分布在磁体主相内部,不能形成前述的芯壳结构,因此对内禀矫顽力的提升效果较实施例A组2.4要差,同时大量进入Re₂Fe₁₄B主相的Tb元素使磁体的剩磁下降明显。对比例2.2所对应的电子探针微观结构如图5中所示。

[0094] 实施例三

[0095] 原料配制过程:取组成为Ce为5%、La为2%、Nd为22%、Dy为1.5%、Fe为ba1.、B为0.96%、Cu为0.45%、Ga为0.5%、Al为0.2%、Zr为0.15%、Co为2%的原料,以质量百分比wt%配制。

[0096] 熔炼过程:取配制好的原料放入氧化铝制的坩埚中,在高频真空感应熔炼炉中在 8×10^{-3} Pa的真空中以1500℃以下的温度进行真空熔炼。

[0097] 铸造过程:使用急冷法进行铸造,以 10^2 ℃/秒~ 10^4 ℃/秒的冷却速度获得急冷合金,冷却到室温。向合金中加入平均粒径D50为0.3μm的TbH₃,TbH₃的添加量为混合后粉末总重量的1%。

[0098] 氢破粉碎过程:在室温下将放置急冷合金的氢破用炉抽真空,而后向氢破用炉内通入氢气,维持压力0.15MPa,充分吸氢后,边抽真空边升温,充分脱氢,之后进行冷却,取出氢破粉碎后的粉末。

[0099] 微粉碎工序:在氧化气体含量150ppm以下的氮气气氛下,在粉碎室压力为0.38MPa的压力下对氢破粉碎后的粉末进行2.5小时气流磨粉碎,得到平均粒径为4.1μm的细粉。氧化气体指的是氧或水分。

[0100] 在气流磨粉碎后的粉末中添加辛酸甲酯,辛酸甲酯的添加量混合后粉末总重量的0.18%,具体如表3中所示,再用V型混料机充分混合。

[0101] 磁场成形过程:使用直角取向型的磁场成型机,在1.6T的取向磁场中,在0.35ton/cm²的成型压力下,将上述添加了辛酸甲酯和TbF₃的粉末一次形成边长为20mm的立方体,一次成形后在磁场中退磁。

[0102] 为使一次成形后的成形体不接触到空气,将其进行密封,再使用二次成形机(等静压成形机)在1.2ton/cm²的压力下进行二次成形。

[0103] 烧结过程:将各成形体搬至烧结炉进行烧结,烧结在10⁻³Pa的真空下,在300℃和500℃的温度下各保持2小时后,以920℃-1050℃的温度烧结2小时,之后通入Ar气体使气压达到0.12MPa后,冷却至室温。烧结温度如表3中所示。

[0104] 加工过程:将烧结体加工成直径10mm、厚度5mm的磁铁,5mm方向为磁场取向方向,获得烧结磁铁。

[0105] 各实施例和各对比例的烧结体制成的磁铁直接进行磁性能检测,评定其磁特性。各实施例和各对比例磁铁的评价结果如表3中所示:

[0106] 表3对比例和实施例的磁性能评价情况

[0107]

序号	烧结温度 (℃)	磁体密度 (g/cm ³)	Br (kGs)	Hcj (kOe)	SQ (%)	(BH)max (MGOe)
对比例 3.1	920	7.32	13.15	17.57	80.2	41.15
实施例 3.1	940	7.51	13.38	20.27	97.2	42.75
实施例 3.2	960	7.56	13.44	20.65	98.7	43.47
实施例 3.3	980	7.58	13.46	20.86	99.0	43.59
实施例 3.4	1000	7.61	13.43	20.67	99.0	43.33
对比例 3.2	1050	7.60	13.06	17.01	52.3	40.15

[0108] 经检测,各实施例和各对比例的氧含量在2500ppm以下。

[0109] 作为结论我们可以得出:在温度低于940℃时,磁体烧结密度不良,因而导致磁体磁学性能低,当温度在940℃至1000℃时,烧结后的磁体致密,磁体磁性能优异,当磁体烧结温度高于1000℃时,烧结温度过高,使磁体晶粒在烧结过程中发生异常长大,磁体的磁性能劣化。

[0110] 对表3除对比例3.1、3.2以外的各实施例(距磁铁功能表面1mm处检测)检测进行FE-EPMA(场发射电子探针显微分析)【日本电子株式会社(JEOL),8530F】检测,同样可以观察到,相晶粒包含芯部和外壳部的芯壳结构,外壳部的Tb浓度高于芯部的Tb浓度,富R晶界的Tb浓度同样高于芯部的浓度,且具有芯壳结构的主相颗粒分布在烧结磁体的表面和内部,外壳部的平均体积占R₂Fe₁₄B型主相平均体积的1/5以下。实施例3.3所对应的电子探针微观结构如图7中所示。

[0111] 对比例3.1中,在烧结温度低于940℃时,磁体未达到适宜的烧结温度,不能形成完全致密的烧结磁体,同时温度低于940℃时,磁体中重稀土的扩散驱动力不足,磁体主相周围不能形成前述的芯壳结构,磁体性能低。

[0112] 对比例3.2中,在烧结温度超过1000℃时,外壳部的平均体积所占比例超过R₂Fe₁₄B型主相平均体积的1/5,同时,磁体晶粒在烧结过程中发生异常长大,磁体的Br出现下降。

[0113] 上述实施例仅用来进一步说明本发明的几种具体的实施方式,但本发明并不局限于实施例,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均落入本发明技术方案的保护范围内。

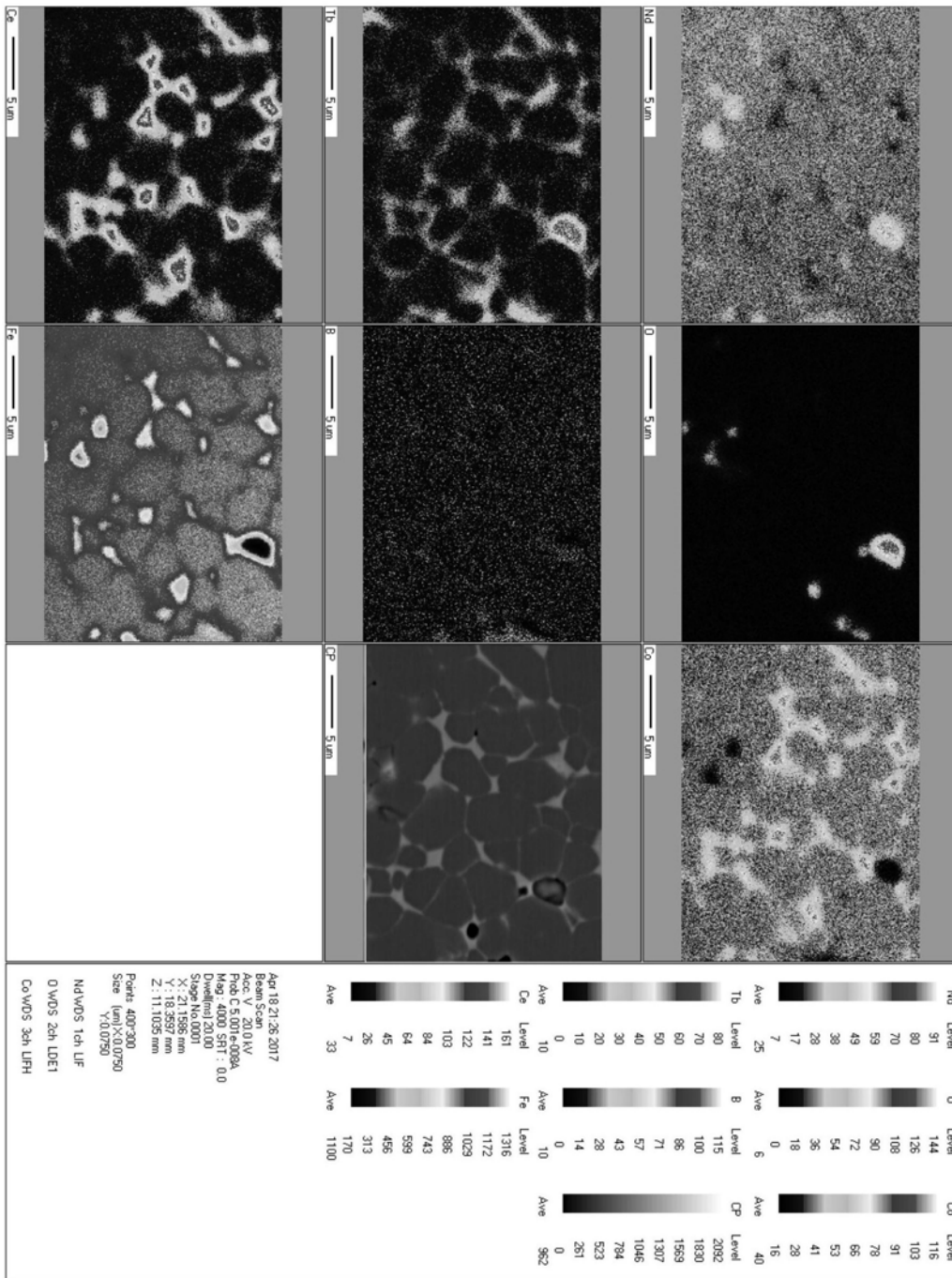


图1

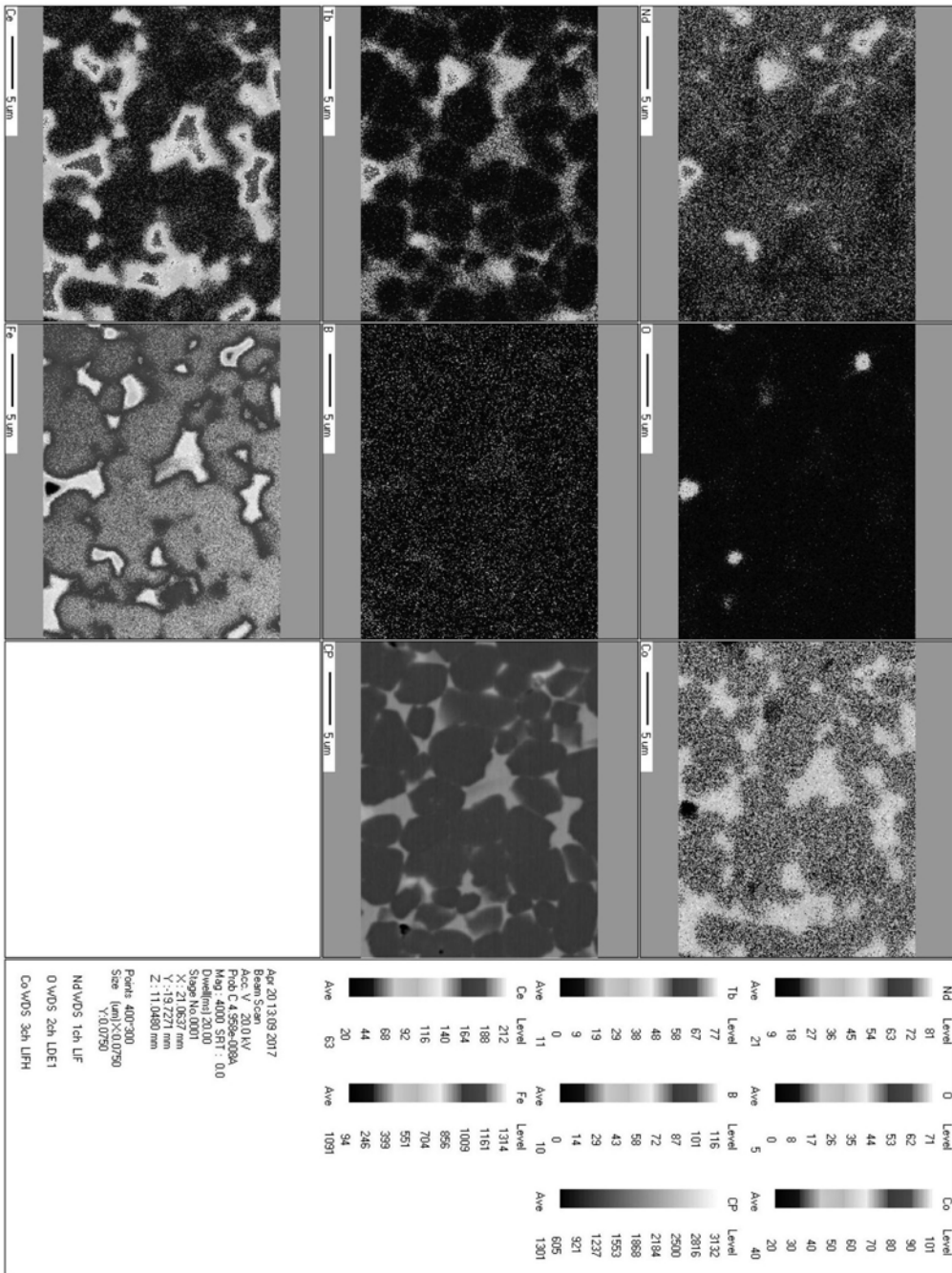


图2

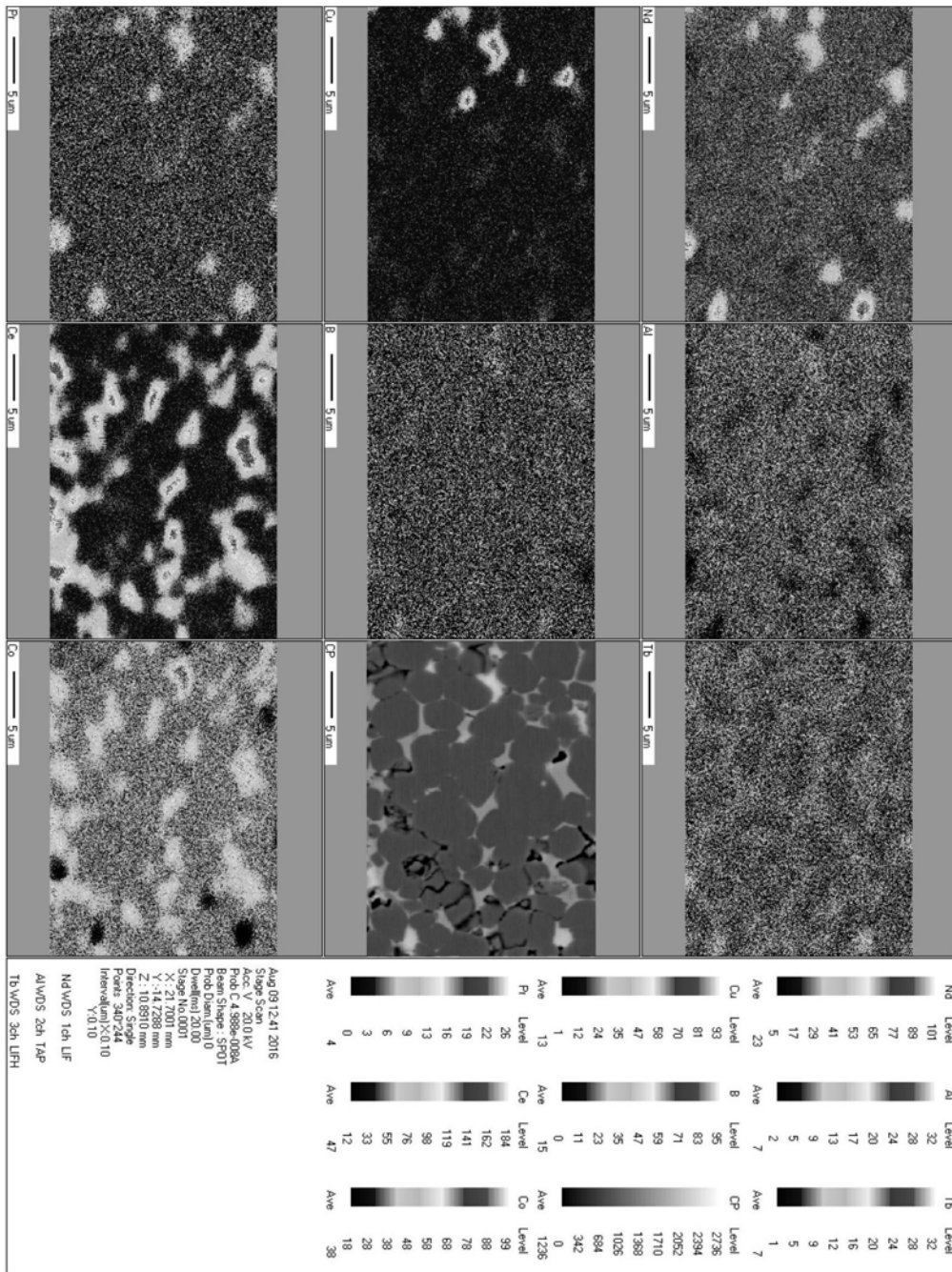


图3

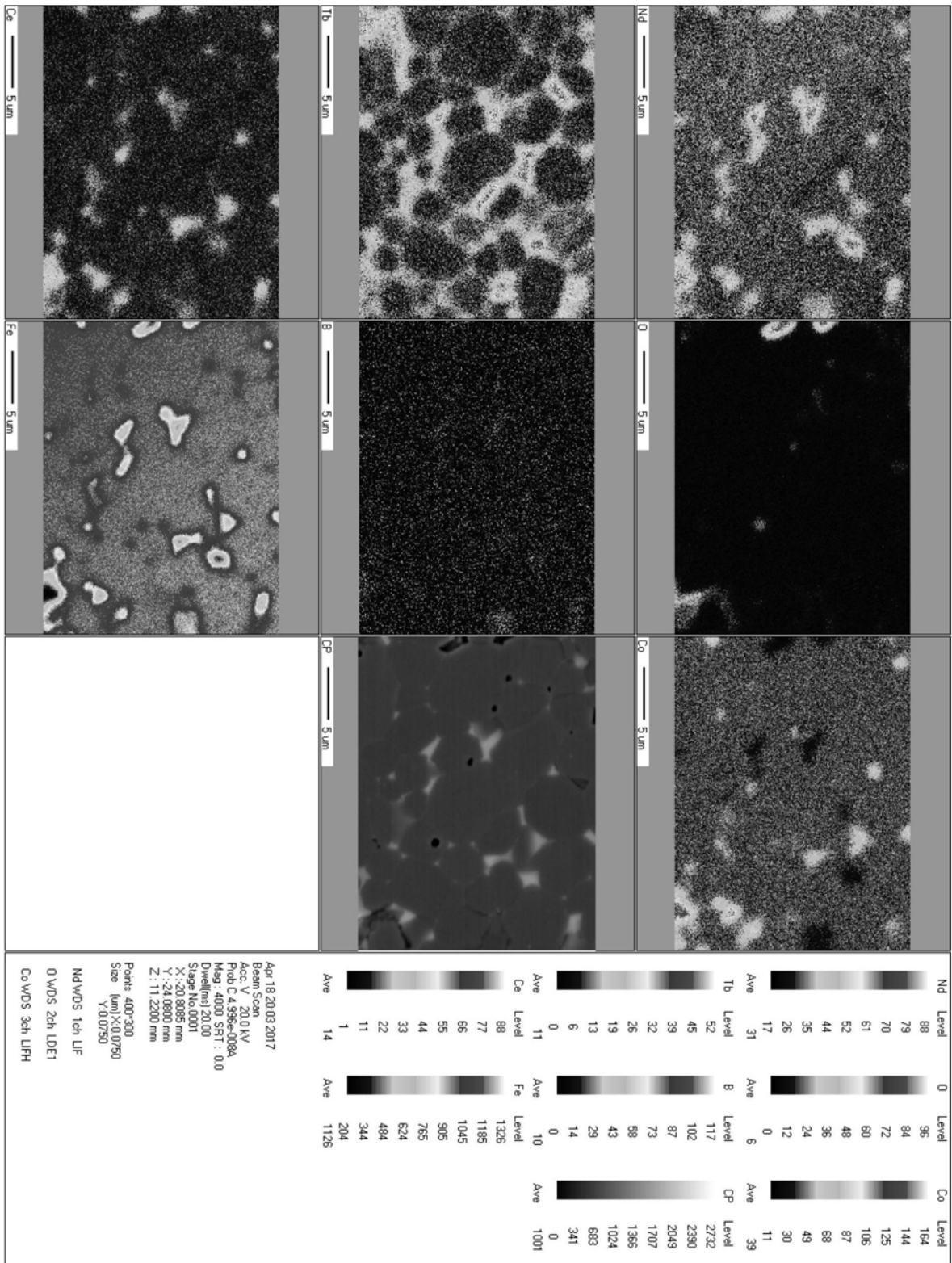


图4

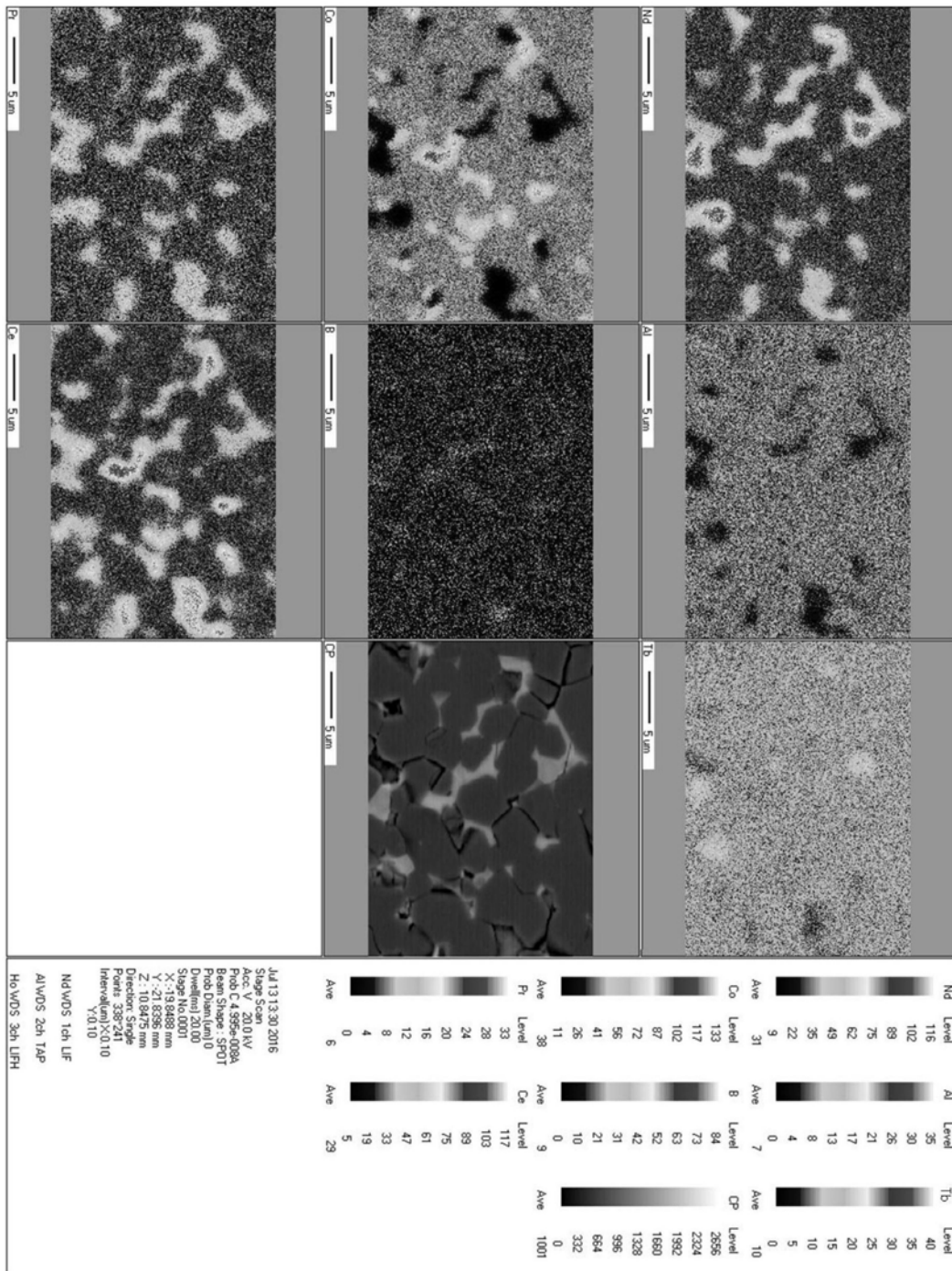


图5

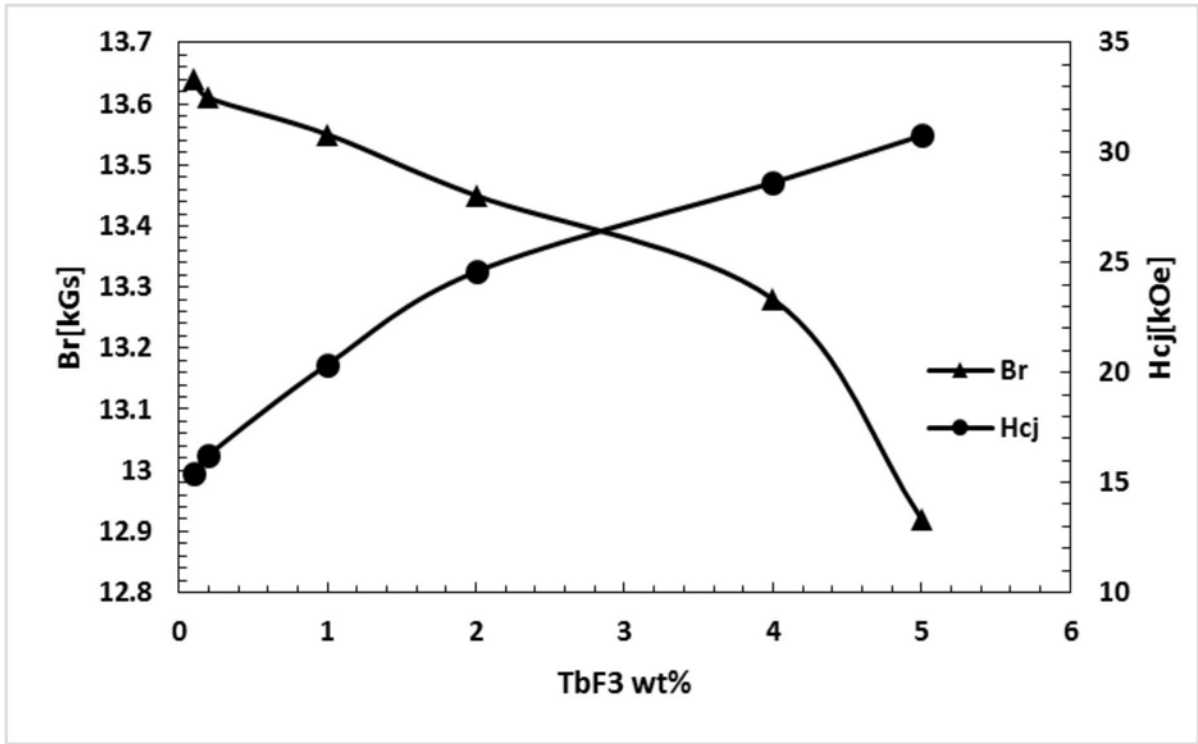


图6

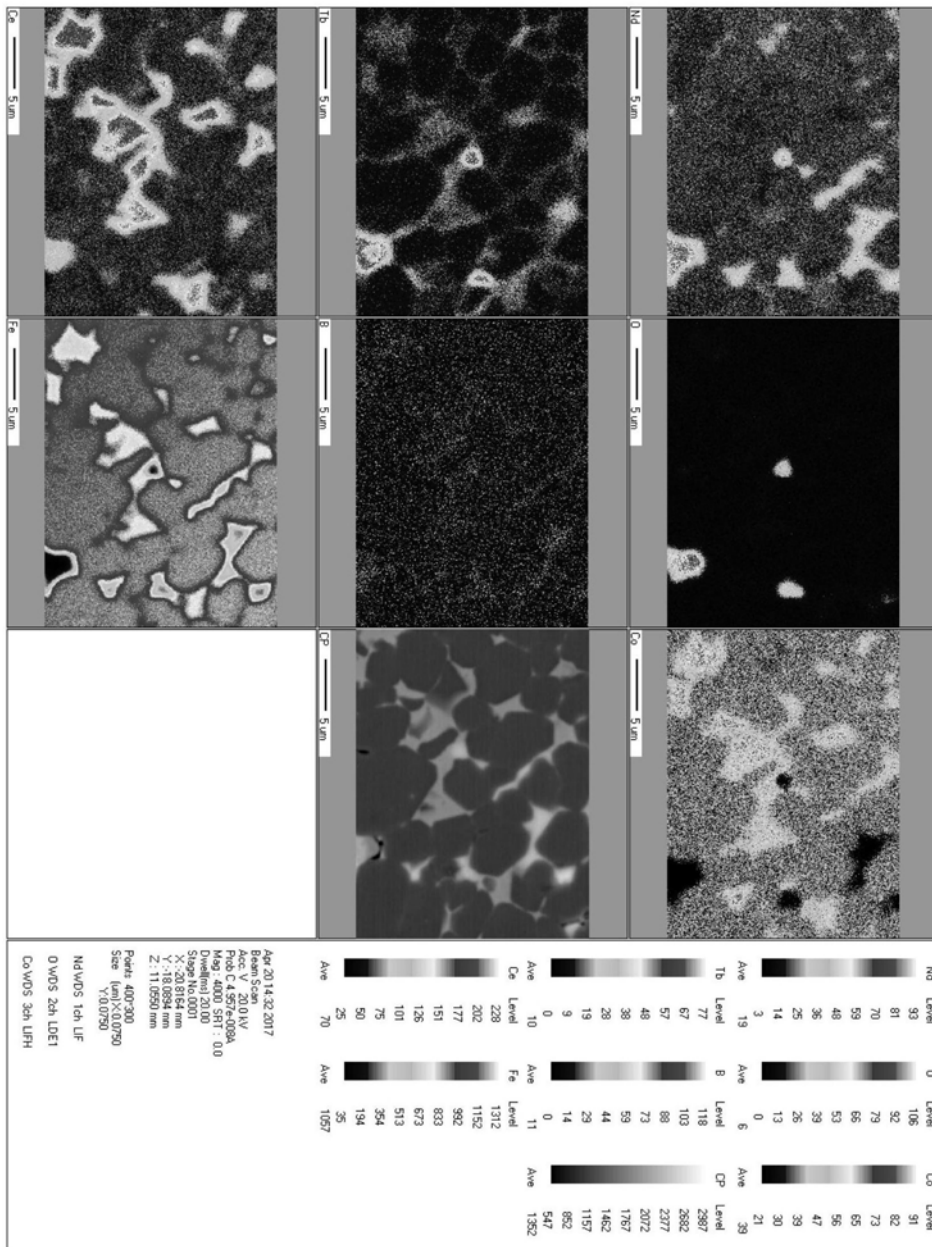


图7