



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110335733 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 09

(21) 申请号 201910486515.X

C22C 38/14 (2006.01)

(22) 申请日 2019.06.05

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110335733 A

CN 102903471 A, 2013.01.30

CN 106158204 A, 2016.11.23

CN 106169345 A, 2016.11.30

(43) 申请公布日 2019.10.15

CN 107492429 A, 2017.12.19

(73) 专利权人 宁波合力磁材技术有限公司  
地址 315301 浙江省宁波市慈溪市宗汉街  
道二塘新村

CN 107130183 A, 2017.09.05

US 2011171056 A1, 2011.07.14

审查员 雷志威

(72) 发明人 赵吉明 韩春昌

(51) Int. Cl.

H01F 1/057 (2006.01)

H01F 41/02 (2006.01)

C22C 33/06 (2006.01)

C22C 38/06 (2006.01)

C22C 38/10 (2006.01)

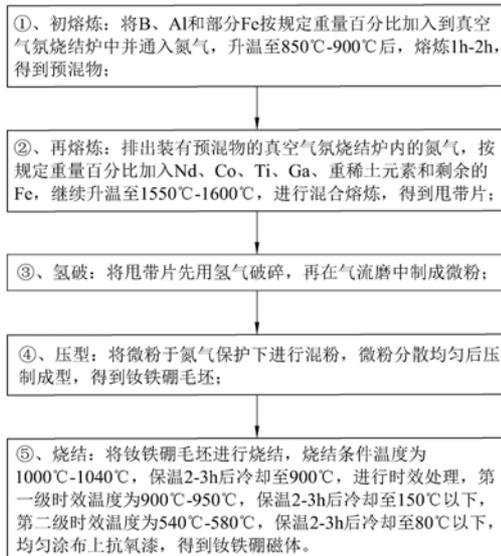
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种耐高温的钕铁硼磁体及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了涉及一种磁材技术领域,特别涉及一种耐腐蚀的钕铁硼磁体及其制备方法,所述的磁体中各元素重量百分比如下:Nd:28.0%-30.2%、B:2.0%-2.5%、Co:5%-8%、Ti:0.2%-0.5%、Ga:0.09%-0.12%、Al:2.0%-3.0%、重稀土元素:0%-0.2%,其余为Fe和不可去除的杂质。本发明的钕铁硼磁体具有良好的居里温度和矫顽力,有效提高了钕铁硼磁体的最高工作温度,其通过初熔炼、再熔炼、氢破、气流磨、压型、烧结的步骤制得,具有操作简单、便于大批量生产的特点。



1. 一种耐高温的钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于,所述的磁体中各元素重量百分比如下:Nd:29.5%、B:2.3%、Co:7.2%、Ti:0.3%、Ga:0.11%、Al:2.5%、其他元素:0.1%,其余为Fe和不可去除的杂质,所述其他元素由重量比依次为2:1:1的Dy、Cr和V组成;

包括以下步骤:

①、初熔炼:将B、Al和部分Fe按规定重量百分比加入到真空气氛烧结炉中并通入氮气,升温至850℃-900℃后,熔炼1h-2h,得到预混物;

②、再熔炼:排出装有预混物的真空气氛烧结炉内的氮气,按规定重量百分比加入Nd、Co、Ti、Ga、其他元素和剩余的Fe,继续升温至1550℃-1600℃,进行混合熔炼,得到甩带片;

③、氢破:将甩带片先用氢气破碎,再在气流磨中制成微粉;

④、压型:将微粉于氮气保护下进行混粉,微粉分散均匀后压制成型,得到钕铁硼毛坯;

⑤、烧结:将钕铁硼毛坯进行烧结,烧结条件温度为1000℃-1040℃,保温2-3h后冷却至900℃,进行时效处理,第一级时效温度为900℃-950℃,保温2-3h后冷却至150℃以下,第二级时效温度为540℃-580℃,保温2-3h后冷却至80℃以下,均匀涂布上抗氧漆,得到钕铁硼磁体。

2. 根据权利要求1所述的一种耐高温的钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于,步骤①中,B来源于六方氮化硼和B-Fe中间合金。

3. 根据权利要求2所述的一种耐高温的钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于,步骤①中,HBN与B-Fe中间合金的重量比为1:4。

4. 根据权利要求1所述的一种耐高温的钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于,步骤①中,真空气氛烧结炉在通入氮气并升温至850℃-900℃后,炉内的绝对压力控制在 $100 \pm 0.5$ Pa。

5. 根据权利要求1所述的一种耐高温的钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于,步骤③中,甩带片破碎后,加入聚环氧乙烷单脂肪酸酯和石墨,且聚环氧乙烷单脂肪酸酯和石墨的重量比为7:3。

6. 根据权利要求1所述的一种耐高温的钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于,步骤⑤中,钕铁硼毛坯在烧结过程中,升温至600℃,保温处理25min。

7. 根据权利要求1所述的一种耐高温的钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于,步骤⑤中,经烧结后的钕铁硼毛坯在涂布抗氧漆前,在惰性气体的保护下,用超声波清理坯体表面的氧化层及油污。

## 一种耐高温的钕铁硼磁体及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种磁材技术领域,特别涉及一种耐腐蚀的钕铁硼磁体及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 烧结钕铁硼磁体是当代磁性最强的永磁体,其具有高磁能积、高性价比等优异特性,现已应用于航空、航天、微波通讯技术、电子、电声、机电等领域中,但是随着永磁体应用范围的不断扩大,人们对其的需求也随之增大,在永磁体满足的设备型号的同时,对永磁体的适用温度也提出了挑战。

[0003] 在实际使用中,常用磁体的最高工作温度作为磁体温度特性的度量标准之一,提高钕铁硼磁体工作温度主要集中在以下三个方面:提高磁体的居里温度 $T_c$ 、提高磁体的内禀矫顽力 $H_{c_j}$ 和降低磁体的温度系数,而降低温度系数的主要方法是提高 $T_c$ 和 $H_{c_j}$ 。

[0004] 为提高钕铁硼磁体的居里温度,人们通常在磁体中加入元素Co。有研究表明,在Co含量为0-10at%范围内, $T_c$ 随Co含量的增加近似沿直线提高,基本上每增加1at%Co, $T_c$ 提高10.9℃。但同时发现,添加Co后,磁体的矫顽力降低,这是因为Co在晶界上形成了软磁性相,在反向磁场下反磁化畴容易形核,降低磁体的矫顽力,所以磁体中同时添加提高矫顽力的合金元素,如Dy、Tb、Al、Nb、Ga等元素。因此,提高钕铁硼磁体工作温度很大程度上归结于提高钕铁硼磁体的矫顽力。

[0005] 现有技术中,双合金法是提高钕铁硼磁体矫顽力的有效途径,即将主相合金与晶界相合金分别制备,按一定的配比混合,使晶界相均匀分散在主相周围,并通过烧结、回火等工艺制备所得。然而,主相(-0.515V)与富钕相(-0.65V)之间存在化学电动势差,以此使得不同相之间存在晶间腐蚀而影响钕铁硼磁体的耐腐蚀性,进而导致钕铁硼磁体矫顽力以及最高工作温度的改善程度有限。

### 发明内容

[0006] 针对现有技术存在的不足,本发明的第一个目的在于提供一种耐高温的钕铁硼磁体,具有优异的耐腐蚀性、较高的矫顽力以及较高的最高工作温度。

[0007] 本发明的第二个目的在于提供一种耐高温的钕铁硼磁体的制备方法,具有操作简单、便于大批量生产。

[0008] 为实现上述第一个目的,本发明提供了如下技术方案:

[0009] 一种耐高温的钕铁硼磁体,所述的磁体中各元素重量百分比如下:Nd:28.0%-30.2%、B:2.0%-2.5%、Co:5%-8%、Ti:0.2%-0.5%、Ga:0.09%-0.12%、Al:2.0%-3.0%、重稀土元素:0%-0.2%,其余为Fe和不可去除的杂质。

[0010] 进一步地,所述的磁体中各元素重量百分比如下:Nd:29.5%、B:2.3%、Co:7.2%、Ti:0.3%、Ga:0.11%、Al:2.5%、重稀土元素:0.1%,其余为Fe和不可去除的杂质。

[0011] 通过采用上述技术方案,本发明钕铁硼磁体中带有Co、Ti、Ga、Al等元素,这样能够

有效提高钕铁硼磁体的居里温度和矫顽力,从而能够提高钕铁硼磁体的最高工作温度。

[0012] 其中,钛具有优异的抗腐蚀性,熔点为 $1668\pm 4^{\circ}\text{C}$ ,但其沸点高达 $3260\pm 20^{\circ}\text{C}$ ,其能与Fe、Al元素进行组合,造出高强度的轻合金,提高钕铁硼磁体的矫顽力。Ga的熔点只有 $29.8^{\circ}\text{C}$ ,但其沸点却高达 $2403^{\circ}\text{C}$ ;Al的熔点为 $660.37^{\circ}\text{C}$ 、沸点高达 $2467.0^{\circ}\text{C}$ 。因此,在添加Ga和Al元素时,能够使钕铁硼磁体的液相温度降低,并且优化了钕铁硼磁料铺展和力学等诸多性能。而且,Ga能与Ti形成包晶型二元状态,提高Ti的流动性,有利于各元素之间的混合。

[0013] 重稀土元素能够作为替代相进入主相内,并在主相的边界处,形成一个连接的、高稀土含量的区域,从而使钕铁硼磁体的矫顽力大幅度提升,而剩磁几乎没有影响。同时晶界被重稀土渗透后,晶界富稀土相更加连续、清晰,对隔离交换耦合作用更加有效。

[0014] 进一步地,所述重稀土元素由重量比依次为2:1:1的Dy、Cr和V组成。

[0015] 通过采用上述技术方案,Dy元素扩散进入进入主相晶粒表层区域,部分取代其中的Nd元素,形成(Nd,Dy)FeB金属间化合物,提高晶粒表面结构缺陷区域的磁晶各向异性常数,是主相晶粒外延层产生磁硬化,从而显著提高磁体内禀矫顽力。同时,Cr元素的加入,能提高重稀土层的耐磨性能、抗氧化性和耐腐蚀性,其还可以与B发生反应,生成CrB增强相,从而在提高稀土层结构强度的同时,提高了重稀土层与磁材本体的结合强度;V则起到细化阻止晶粒的作用,提高重稀土的强度和韧性。

[0016] 本发明在上述组分配比的基础上,将重稀土元素Dy、Cr和V按重量比为2:1:1进行配制时,能够有效提高钕铁硼磁材的居里温度和矫顽力,从而使得其能够较好的适用于高达 $240^{\circ}\text{C}$ 的工作温度。

[0017] 为实现上述第二个目的,本发明提供了如下技术方案:

[0018] 一种耐高温的钕铁硼磁体的制备方法,包括以下步骤:

[0019] ①、初熔炼:将B、Al和部分Fe按规定重量百分比加入到真空气氛烧结炉中并通入氮气,升温至 $850^{\circ}\text{C}$ - $900^{\circ}\text{C}$ 后,熔炼1h-2h,得到预混物;

[0020] ②、再熔炼:排出装有预混物的真空气氛烧结炉内的氮气,按规定重量百分比加入Nd、Co、Ti、Ga、重稀土元素和剩余的Fe,继续升温至 $1550^{\circ}\text{C}$ - $1600^{\circ}\text{C}$ ,进行混合熔炼,得到甩带片;

[0021] ③、氢破:将甩带片先用氢气破碎,再在气流磨中制成微粉;

[0022] ④、压型:将微粉于氮气保护下进行混粉,微粉分散均匀后压制成型,得到钕铁硼毛坯;

[0023] ⑤、烧结:将钕铁硼毛坯进行烧结,烧结条件温度为 $1000^{\circ}\text{C}$ - $1040^{\circ}\text{C}$ ,保温2-3h后冷却至 $900^{\circ}\text{C}$ ,进行时效处理,第一级时效温度为 $900^{\circ}\text{C}$ - $950^{\circ}\text{C}$ ,保温2-3h后冷却至 $150^{\circ}\text{C}$ 以下,第二级时效温度为 $540^{\circ}\text{C}$ - $580^{\circ}\text{C}$ ,保温2-3h后冷却至 $80^{\circ}\text{C}$ 以下,均匀涂布上抗氧漆,得到钕铁硼磁体。

[0024] 通过采用上述技术方案,钕铁硼磁材中部分的Al先在 $850^{\circ}\text{C}$ - $900^{\circ}\text{C}$ 的温度下与氮气反应,生成AlN,因AlN的热导率高,有助于制备钕铁硼磁材的原料在熔炼过程中受热均匀,加快钕铁硼磁体的熔炼效率。

[0025] 随后,将氮气排尽能够减少其与Al继续反应,使得Al元素在钕铁硼磁材中具有两种形态,未参与反应的Al能够起到细化晶粒的作用,提高钕铁硼磁体的矫顽力和居里温度,同时在一定程度上可以降低钕铁硼磁体的液相温度,加快Ti元素与其他金属元素的熔炼。

[0026] 进一步地,步骤①中,B来源于六方氮化硼和B-Fe中间合金。

[0027] 通过采用上述技术方案,六方氮化硼(BN)在AlN的催化作用下转化为立方氮化硼,从而有效提高钕铁硼磁体的强度,使得钕铁硼磁体具有优异的矫顽力,B-Fe中间合金在引入补足B元素的同时,还能引入部分的Fe,减少Fe元素的氧化,从而提高了钕铁硼磁材的耐腐蚀性。

[0028] 进一步地,步骤①中,HBN与B-Fe中间合金的重量比为1:4。

[0029] 通过采用上述技术方案,当HBN与B-Fe中间合金的重量比为1:4时,钕铁硼磁体的矫顽力和居里温度改善效果达到最佳状态,因此优选此重量比。

[0030] 进一步地,步骤①中,真空气氛烧结炉在通入氮气并升温至850℃-900℃后,炉内的绝对压力控制在 $100 \pm 0.5$ Pa。

[0031] 通过采用上述技术方案,在烧结过程中,Al吸收热量而熔化为液态,B和Fe则依旧为固态并分散于Al液中,在100Pa的绝对压力控制下,通入的氮气与位于表面的Al发生反应,以此保证任留有部分的Al未参与反应,且两种状态的Al的含量达到稳定状态,使得制得的钕铁硼磁体具有良好的矫顽力。

[0032] 进一步地,步骤③中,甩带片破碎后,加入聚环氧乙烷单脂肪酸酯和石墨,且聚环氧乙烷单脂肪酸酯和石墨的重量比为7:3。

[0033] 通过采用上述技术方案,聚环氧乙烷单脂肪酸酯是液态的,当其按7:3的重量比与石墨进行复配时,能较好的携带石墨一起均匀的包覆在甩带片破损形成的粉料的表面,从而隔绝空气与粉料的接触。另外,聚环氧乙烷单脂肪酸酯是高效的抗氧化剂,石墨则为润滑剂,由此一方面能够降低粉料被氧化的概率,另一方面能够减少粉料之间的摩擦,提高粉料取向度。

[0034] 与此同时,石墨在之后高温烧结过程中,也能够作为还原剂,对粉料起到还原作用,除去粉料中的氧元素的同时,自身也以二氧化碳的形式脱离了粉料,避免对最终的NdFeB磁体的磁性造成影响。

[0035] 进一步地,步骤⑤中,钕铁硼毛坯在烧结过程中,升温至600℃,保温处理25min。

[0036] 通过采用上述技术方案,当钕铁硼毛坯在烧结过程中,其温度升高至650℃后保温处理25min,这样粉料表面的水蒸气、添加剂等均能够脱离粉料。

[0037] 进一步地,步骤⑤中,经烧结后的钕铁硼毛坯在涂布抗氧漆前,在惰性气体的保护下,用超声波清理坯体表面的氧化层及油污。

[0038] 通过采用上述技术方案,利用超声波对氧化层及油污与氧化层进行清理,当超声波振动在油污与氧化层中传播的音波压强达到一个大气压时,超声波的音波压强峰值就可达到真空或负压,但实际上无负压存在,因此在油污与氧化层中产生了很大的力,将油污与氧化层分子拉裂成空洞,空洞非常接近真空,在超声波压强反向达到最大时破裂,由于破裂产生的强烈冲击将油污与氧化层撞击下来,因而通过超声波对薄片表面进行清理,清理更加彻底,且通过超声波进行清理后,薄片表面没有因超声波清理而产生的残留物,清理效果好。

[0039] 综上所述,本发明具有以下有益效果:

[0040] 1、本发明的钕铁硼磁体中添加有Co、Ti、Ga、Al等元素,这样能够有效提高钕铁硼磁体的居里温度和矫顽力,从而能够提高钕铁硼磁体的最高工作温度;

[0041] 2、本发明设定重稀土元素由重量比依次为2:1:1的Dy、Cr和V组成,能够有效提高钕铁硼磁材的居里温度和矫顽力,从而使得其能够较好的适用于高达240℃的工作温度;

[0042] 3、本发明的钕铁硼磁体通过初熔炼、再熔炼、氢破、压型以及烧结制成,具有操作简单、便于大批量生产的特点。

### 附图说明

[0043] 图1为制备钕铁硼磁体的工艺流程图。

### 具体实施方式

[0044] 以下结合附图1对本发明作进一步详细说明。

[0045] 实施例1

[0046] 一种耐高温的钕铁硼磁体的制备方法,参见图1,包括以下步骤:

[0047] ①、初熔炼:将1.85kg的BN、7.42kg的B-Fe合金和2.0kg的Al粉加入到真空气氛烧结炉中并通入氮气,使得炉内的绝对压力控制在100Pa,升温至850℃后,熔炼2h,得到预混物;

[0048] ②、再熔炼:排出装有预混物的真空气氛烧结炉内的氮气,依次加入28.0kg的Nd粉、5.0kg的Co粉、0.2kg的Ti粉、0.09kg的Ga粉和55.44kg的Fe粉,继续升温至1550℃,进行混合熔炼,得到甩带片;

[0049] ③、氢破:将甩带片先用氢气破碎,再在气流磨中制成微粉,随后加入聚环氧乙烷单脂肪酸酯和石墨,且聚环氧乙烷单脂肪酸酯和石墨的重量比为7:3;

[0050] ④、压型:将微粉于氮气保护下进行混粉,微粉分散均匀后压制成型,得到钕铁硼毛坯;

[0051] ⑤、烧结:将钕铁硼毛坯进行烧结,先升温至600℃,保温处理25min,随后继续升温至1000℃,保温2h后冷却至900℃,进行时效处理,第一级时效温度为900℃,保温2h后冷却至145℃,第二级时效温度为540℃,保温2h后冷却至75℃,在惰性气体的保护下,用超声波清理坯体表面的氧化层及油污,随后均匀涂布上抗氧漆,得到钕铁硼磁体。

[0052] 实施例2-实施例4

[0053] 实施例2-实施例4均在实施例1的方法基础上,对各组分及组分含量作出调整,具体调整情况参见下表一。

[0054] 表一 实施例1-4的组分及组分含量表

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
Nd	28.0	30.2	29.5	29.5
B	2.0	2.5	2.3	2.0
Co	5.0	8.0	7.2	8.0
Ti	0.2	0.5	0.3	0.3
Ga	0.09	0.12	0.11	0.10
Al	2.0	3.0	2.5	2.0
Dy	0	0.1	0.1	0.05
Cr	0	0.05	0.05	0.05
V	0	0.05	0.05	0.05
Fe	62.71	55.48	57.89	57.95

[0055]

[0056] 实施例5-实施例7

[0057] 实施例5-实施例7均在实施例1的方法基础上,对钕铁硼的制备参数作出调整,具体调整情况参见下表二。

[0058] 表二 实施例1以及实施例5-7的制备参数

	实施例 1	实施例 5	实施例 6	实施例 7
初熔炼温度/°C	850	900	870	850
初熔炼时间/h	2	1	1.5	2
[0059] 绝对压力/Pa	100.0	100.5	99.5	100.0
HBN与B-Fe的重量比	1:4	1: 3	1:4	1:1
再熔炼温度/°C	1550	1600	1580	1600

[0060] 实施例8

[0061] 本实施例在实施例1的方法基础上,未在步骤③氢破后加入聚环氧乙烷单脂肪酸酯和石墨。

[0062] 实施例9

[0063] 本实施例在实施例1的方法基础上,未在步骤⑤中使用超声波清理坯体表面的氧化层及油污。

[0064] 对比例1

[0065] 本对比例在实施例1的方法基础上,未添加Ti和Ga元素。

[0066] 对比例2

[0067] 本对比例在实施例1的方法基础上,未添加Ga和Al元素。

[0068] 性能检测

[0069] 将实施例1-实施例9以及对比例1和对比例2制得的钕铁硼磁体按GB/T 13560-2017的检测标准对矫顽力和居里温度进行测定,检测结果参见下表三。

[0070] 表三 实施例1-9以及对比例1-2的检测结果

	$B_r$ (kG)	$H_{cJ}$ (kOe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	居里温度 $T_c$ (K)	最高工作 温度 (°C)
实施例 1	12.21	34.32	38.35	622	232
实施例 2	12.37	34.57	38.01	625	240
[0071] 实施例 3	12.80	35.72	39.74	633	245
实施例 4	12.26	34.83	38.12	621	230
实施例 5	12.32	34.02	37.32	615	229
实施例 6	12.53	34.13	37.46	614	230
实施例 7	12.46	34.07	37.22	617	225
实施例 8	12.25	34.09	38.01	610	219
[0072] 实施例 9	12.20	34.11	38.13	608	220
对比例 1	12.24	33.27	36.25	596	187
对比例 2	12.45	33.01	36.52	599	193

[0073] 参见表三,将实施例1至实施例4分别与对比例1-对比例2的检测结果进行比较,可以得到,本发明的钕铁硼磁材通过Co、Ti、Ga、Al等元素的添加,使得制得的钕铁硼磁体具有较高的矫顽力和居里温度,能够在较高的工作温度下工作运行。

[0074] 其中,实施例2和实施例3中重稀土元素由重量比依次为2:1:1的Dy、Cr和V组成,使得钕铁硼磁材能够较好的适用于高达240℃的工作温度。实施例3的检测结果显示在实施例1-4中为最优,因此优选实施例3。

[0075] 将实施例1分别与实施例5-实施例7的检测结果显示进行比较,可以得到,当钕铁硼磁体的制备参数按“初熔炼温度850℃-900℃熔炼1-2h、绝对压力在 $100 \pm 0.5$ Pa、HfN与B-Fe的重量比1:4、再熔炼温度1550℃-1600℃”设定时,其制得的钕铁硼磁材的矫顽力和居里温度能够一定的得到改善。

[0076] 将实施例1分别与实施例8和实施例9的检测结果显示进行比较,可以得到,加入聚环氧乙烷单脂肪酸酯和石墨以及超声波处理坯体表面的操作,能够改善钕铁硼磁体的结构稳定性,从而更好的提高其最高工作温度。

[0077] 综上,本发明制得的钕铁硼磁材具有优良的居里温度和矫顽力,能够较好的适用于较高的工作温度中,其制备方法简单,便于大批量生产。

[0078] 本具体实施例仅仅是对本发明的解释,其并不是对本发明的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本发明的权利要求范围内都受到专利法的保护。

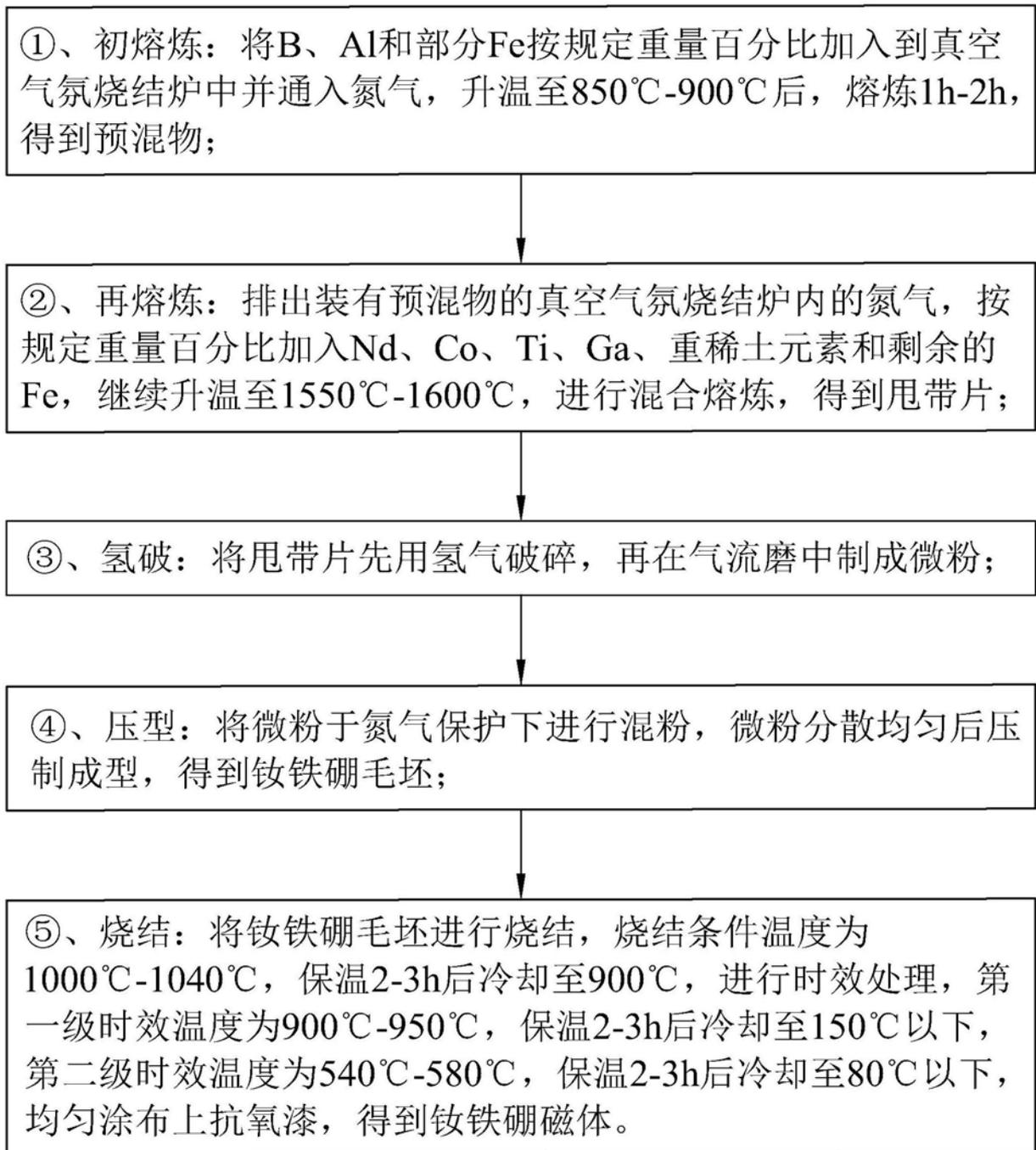


图1