



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110033914 A

(43)申请公布日 2019.07.19

(21)申请号 201910427299.1

(22)申请日 2019.05.22

(71)申请人 包头稀土研究院

地址 014030 内蒙古自治区包头市稀土高新区黄河大街36号

(72)发明人 李泉 付建龙 刘国征 赵明静

高岩 吕科 任少卿 王东波

杨光磊 周博阳 孟恒 武斌

赵瑞金 鲁富强

(74)专利代理机构 北京悦成知识产权代理事务

所(普通合伙) 11527

代理人 樊耀峰 安平

(51)Int.Cl.

H01F 1/057(2006.01)

H01F 41/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

提高烧结钕铁硼磁体的矫顽力的方法

(57)摘要

本发明公开了一种提高烧结钕铁硼磁体的矫顽力的方法。该方法包括以下步骤:(1)将包括如下组分的原料制成钕铁硼细粉:26~35wt%的Pr-Nd合金,0.1~0.8wt%的Al,0.01~0.3wt%的Cu,0.5~1.5wt%的B,余量为Fe;所述钕铁硼细粉的平均粒径为0.5~10 μm;(2)将所述钕铁硼细粉、钨粉末和Cu-Ga合金混合均匀,经磁场取向压制成型、等静压、真空烧结和回火处理,获得烧结钕铁硼磁体。本发明的方法可以获得晶粒尺寸较小且矫顽力较高的无重稀土的烧结钕铁硼磁体。

1. 一种提高烧结钕铁硼磁体的矫顽力的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将包括如下组分的原料制成钕铁硼细粉:26~35wt%的Pr-Nd合金,0.1~0.8wt%的Al,0.01~0.3wt%的Cu,0.5~1.5wt%的B,余量为Fe;所述钕铁硼细粉的平均粒径为0.5~10 μ m;

(2) 将所述钕铁硼细粉、钨粉末和Cu-Ga合金混合均匀,经磁场取向压制成型、等静压、真空烧结和回火处理,获得烧结钕铁硼磁体;

其中,所述钨粉末与钕铁硼细粉的体积比为0.1~1:100;所述Cu-Ga合金与钕铁硼细粉的体积比为0.1~1:100;所述钨粉末的平均粒径为1~500nm,所述Cu-Ga合金的平均粒径为0.1~10 μ m。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述钨粉末与钕铁硼细粉的体积比为0.2~0.8:100;所述Cu-Ga合金与钕铁硼细粉的体积比为0.2~0.8:100。

3. 一种提高烧结钕铁硼磁体的矫顽力的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将包括如下组分的原料制成钕铁硼细粉:26~35wt%的Pr-Nd合金,0.1~0.8wt%的Al,0.01~0.3wt%的Cu,0.5~1.5wt%的B,余量为Fe;所述钕铁硼细粉的平均粒径为0.5~10 μ m;

(2) 将所述钕铁硼细粉与钨粉末按照体积比为0.1~1:100混合均匀,经磁场取向压制成型、等静压、真空烧结和回火处理,获得烧结钕铁硼磁体;

其中,所述钨粉末与钕铁硼细粉的体积比为0.1~1:100;所述钨粉末的平均粒径为1~500nm。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述钨粉末与钕铁硼细粉的体积比为0.2~0.8:100。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的制备方法,其特征在于,Pr-Nd合金中Pr和Nd的原子比为1:3~6;Cu-Ga合金中Ga的含量为40~80wt%。

6. 根据权利要求1~4任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述原料包括28~32wt%的Pr-Nd合金,0.4~0.6wt%的Al,0.05~0.15wt%的Cu,0.9~1.2wt%的B,余量为Fe。

7. 根据权利要求1~4任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,将所述原料制成厚度为0.1~0.6mm的钕铁硼合金铸片,然后进行氢破碎处理得到钕铁硼粗粉,将钕铁硼粗粉与抗氧化剂和润滑剂混合0.5~2h,采用气流磨处理得到所述钕铁硼细粉。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,真空烧结的温度为850~1090 $^{\circ}$ C,时间为1~5h,真空度小于等于 1×10^{-3} Pa。

9. 根据权利要求1~4任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,回火处理采用两段处理;第一段回火处理的温度为850~1090 $^{\circ}$ C,时间为1~3h,真空度小于等于 1×10^{-3} Pa;第二段回火处理的温度为350~550 $^{\circ}$ C,时间均为1~3h,真空度小于等于 1×10^{-3} Pa。

10. 根据权利要求1~4任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,回火处理采用三段处理;第一段回火处理的温度为850~1090 $^{\circ}$ C,时间为1~3h,真空度小于等于 1×10^{-3} Pa;第二段回火处理的温度为600~800 $^{\circ}$ C,回火时间为1~3h,真空度小于等于 1×10^{-3} Pa;第三段回火处理的温度为350~550 $^{\circ}$ C,时间为1~3h,真空度小于等于 1×10^{-3} Pa。

提高烧结钕铁硼磁体的矫顽力的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高烧结钕铁硼磁体的矫顽力的方法。

背景技术

[0002] 以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 为主要成分的钕铁硼(NdFeB)磁体材料,具有较高的剩磁、矫顽力和最大磁能积,综合磁性能优良,应用在风力发电、新能源汽车、变频家电、节能电梯等方面。钕铁硼材料的居里温度点低,温度稳定性差,不能满足许多新应用领域高工作温度($>200^\circ\text{C}$)的要求。目前,添加重稀土元素镝、铽,或者添加过渡族元素钴、铌、钼或镓等提高矫顽力和居里温度,从而提高磁体工作温度以满足使用要求。然而,重稀土Dy、Tb资源的储量有限,未来将出现严重危机,直接影响钕铁硼磁体材料产业的发展。

[0003] 近年来,为了减少重稀土Dy、Tb用量,通过双合金法、晶间扩散法等制备工艺完成烧结钕铁硼磁体。然而,仅仅依靠上述方法,重稀土Dy、Tb用量的减少仍然有限。为了进一步减少重稀土Dy、Tb用量,人们采用细化晶粒技术减小烧结钕铁硼磁体的晶粒尺寸,调控晶界相结构和成分,制备未添加重稀土的烧结钕铁硼磁体。但是,目前一些未添加重稀土的烧结钕铁硼磁体虽然采用添加铪、钼或轻稀土元素等来制备而得到,然而所得烧结钕铁硼磁体的晶粒尺寸仍较大且矫顽力仍较低。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种提高烧结钕铁硼磁体的矫顽力的方法,其可以获得晶粒尺寸较小且矫顽力较高的未添加重稀土的烧结钕铁硼磁体。

[0005] 本发明采用如下技术方案实现上述目的。

[0006] 一方面,本发明提供一种提高烧结钕铁硼磁体的矫顽力的方法,其包括以下步骤:

[0007] (1) 将包括如下组分的原料制成钕铁硼细粉:26~35wt%的Pr-Nd合金,0.1~0.8wt%的Al,0.01~0.3wt%的Cu,0.5~1.5wt%的B,余量为Fe;所述钕铁硼细粉的平均粒径为0.5~10 μm ;

[0008] (2) 将所述钕铁硼细粉、钨粉末和Cu-Ga合金混合均匀,经磁场取向压制成型、等静压、真空烧结和回火处理,获得烧结钕铁硼磁体;其中,所述钨粉末与钕铁硼细粉的体积比为0.1~1:100;所述Cu-Ga合金与钕铁硼细粉的体积比为0.1~1:100;所述钨粉末的平均粒径为1~500nm,所述Cu-Ga合金的平均粒径为0.1~10 μm 。

[0009] 本发明的钨粉末具有高熔点,Cu-Ga合金的熔点相对较低,钨粉末、Cu-Ga合金与钕铁硼细粉相互作用,使钕铁硼主相具有良好的润湿性,促进液相流动。这样一方面有效阻碍了主相晶粒间的交换耦合作用,另一方面降低磁体液相烧结温度,不仅限制晶粒长大,还提高磁体矫顽力,限制磁体剩磁和磁能积变化,从而可以获得晶粒尺寸较小且矫顽力较高的烧结钕铁硼磁体,例如未添加重稀土的烧结钕铁硼磁体。

[0010] 在本发明中,钕铁硼细粉的平均粒径优选为1~6 μm ;更优选为2.5~4 μm 。原料中Pr-Nd合金优选为28~32wt%。原料中Al优选为0.4~0.6wt%。原料中Cu优选为0.05~

0.15wt%。原料中B优选为0.9~1.2wt%。Cu-Ga合金中Ga的含量可以为40~80wt%；优选为50~65wt%。所述钨粉末与钕铁硼细粉的体积比优选为0.2~0.8:100；更优选为0.4~0.6:100。所述Cu-Ga合金与钕铁硼细粉的体积比为0.2~0.8:100；更优选为0.4~0.6:100。

[0011] 在本发明中，等静压优选为冷等静压。磁场取向压制成型、等静压、真空烧结、回火处理均可以采取本领域内常规的方法。压制成型环节可以控制氧含量在0.5~2.5ppm，优选控制氧含量在0.8~2ppm。真空烧结与回火处理环节可以控制氧含量在0.5~2.5ppm，优选控制氧含量在0.8~2ppm。所述钨粉末的平均粒径优选为100~500nm。所述Cu-Ga合金的平均粒径优选为1~3 μ m。上述粒径的钨粉末或Cu-Ga合金与钕铁硼细粉相互作用，有利于后续晶界扩散、烧结等过程，从而晶界扩散效果更好。

[0012] 根据本发明的制备方法，优选地，步骤(2)中，所述钨粉末与钕铁硼细粉的体积比为0.2~0.8:100；所述Cu-Ga合金与钕铁硼细粉的体积比为0.2~0.8:100。这样可以进一步提高烧结钕铁硼磁体的矫顽力，限制磁体剩磁和磁能积变化。

[0013] 另一方面，本发明提供一种提高烧结钕铁硼磁体的矫顽力的方法，其包括以下步骤：

[0014] (1) 将包括如下组分的原料制成钕铁硼细粉：26~35wt%的Pr-Nd合金，0.1~0.8wt%的Al，0.01~0.3wt%的Cu，0.5~1.5wt%的B，余量为Fe；所述钕铁硼细粉的平均粒径为0.5~10 μ m；

[0015] (2) 将所述钕铁硼细粉与钨粉末按照体积比为0.1~1:100混合均匀，经磁场取向压制成型、等静压、真空烧结和回火处理，获得烧结钕铁硼磁体；其中，所述钨粉末与钕铁硼细粉的体积比为0.1~1:100；所述钨粉末的平均粒径为1~500nm。

[0016] 本发明的钨粉末具有高熔点，钨粉末与钕铁硼细粉相互作用，使钨粉末直接作用在磁体晶界和晶粒的三角区域，并不存在于基体相中，基本不会影响磁体剩磁和磁能积，提高了磁体矫顽力，且能够起到阻碍晶粒长大的作用，从而可以获得晶粒尺寸较小且矫顽力较高的未添加重稀土的烧结钕铁硼磁体。

[0017] 在本发明中，钕铁硼细粉的平均粒径优选为1~6 μ m；更优选为2.5~4 μ m。原料中Pr-Nd合金优选为28~32wt%。原料中Al优选为0.4~0.6wt%。原料中Cu优选为0.05~0.15wt%。原料中B优选为0.9~1.2wt%。所述钨粉末与钕铁硼细粉的体积比优选为0.2~0.8:100；更优选为0.4~0.6:100。

[0018] 在本发明中，等静压优选为冷等静压。磁场取向压制成型、等静压、真空烧结、回火处理均可以采取本领域内常规的方法。压制成型环节可以控制氧含量在0.5~2.5ppm，优选控制氧含量在0.8~2ppm。真空烧结与回火处理环节可以控制氧含量在0.5~2.5ppm，优选控制氧含量在0.8~2ppm。

[0019] 根据本发明的制备方法，优选地，步骤(2)中，所述钨粉末与钕铁硼细粉的体积比为0.2~0.8:100。这样可以进一步提高烧结钕铁硼磁体的矫顽力，限制磁体剩磁和磁能积变化。

[0020] 在上述两种制备方法中，优选地，Pr-Nd合金中Pr和Nd的原子比为1:3~6；Cu-Ga合金中Ga的含量为40~80wt%。Pr-Nd合金中Pr和Nd的原子比更优选为1:4~5。Cu-Ga合金中Ga的含量更优选为45~60wt%。

[0021] 在上述两种制备方法中，优选地，步骤(1)中，所述原料包括28~32wt%的Pr-Nd合

金,0.4~0.6wt%的Al,0.05~0.15wt%的Cu,0.9~1.2wt%的B,余量为Fe。这样可以进一步限制晶粒长大,且进一步提高烧结钕铁硼磁体的矫顽力,限制磁体剩磁和磁能积变化。

[0022] 在上述两种制备方法中,优选地,步骤(1)中,将所述原料制成厚度为0.1~0.6mm的钕铁硼合金铸片,然后进行氢破碎处理得到钕铁硼粗粉,将钕铁硼粗粉与抗氧化剂和润滑剂混合0.5~2h,采用气流磨处理得到所述钕铁硼细粉。本发明的抗氧化剂可以选自聚乙二醇辛烷、石油醚、丙酸异辛醇脂中的一种或多种,优选为聚乙二醇辛烷。抗氧化剂的含量为钕铁硼粗粉的质量的0.1‰~8‰,优选为0.3‰~1‰。上述含量范围的抗氧化剂可以防止钕铁硼细粉的氧化,进而降低烧结钕铁硼磁体的氧含量。本发明的润滑剂可以选自航空煤油、异丙醇、硬脂酸锌中的一种或多种,优选为异丙醇。润滑剂的含量为钕铁硼粗粉的质量的0.1‰~8‰,优选为1‰~3‰。

[0023] 在上述两种制备方法中,钕铁硼合金铸片可以采用下述步骤得到:将包含Pr-Nd、Al、Cu、B和Fe的原料投入真空速凝铸片炉里,抽真空到10Pa以下的条件下充入氩气保护进行加热熔化,然后将熔化后的液体浇到旋转的冷却铜辊上,得到钕铁硼合金铸片。

[0024] 在上述两种制备方法中,优选地,步骤(2)中,真空烧结的温度为850~1090℃,时间为1~5h,真空度小于等于 1×10^{-3} Pa。真空烧结的温度优选为950~1050℃。真空烧结的时间优选为1.5~3h。

[0025] 根据本发明的一种实施方式,步骤(2)中,回火处理采用两段处理;第一段回火处理的温度为850~1090℃,时间为1~3h,真空度小于等于 1×10^{-3} Pa;第二段回火处理的温度为350~550℃,时间均为1~3h,真空度小于等于 1×10^{-3} Pa。第一段的回火温度优选为880~950℃。第一段的回火时间优选为1.3~2.3h。第二段的回火温度优选为400~530℃。第二段的回火时间优选为1.3~2.3h。这样可以充分去除磁体内部的内应力,进而提高烧结钕铁硼磁体的矫顽力,限制磁体剩磁和磁能积变化。

[0026] 根据本发明的另一种实施方式,步骤(2)中,回火处理采用三段处理;第一段回火处理的温度为850~1090℃,时间为1~3h,真空度小于等于 1×10^{-3} Pa;第二段回火处理的温度为600~800℃,回火时间为1~3h,真空度小于等于 1×10^{-3} Pa;第三段回火处理的温度为350~550℃,时间为1~3h,真空度小于等于 1×10^{-3} Pa。第一段的回火温度优选为880~950℃。第一段的回火时间优选为1.3~2.3h。第二段的回火温度优选为650~700℃。第二段的回火时间优选为1.3~2.3h。第三段的回火温度优选为400~530℃。第三段的回火时间优选为1.3~2.3h。这样可以充分去除磁体内部的内应力,进而提高烧结钕铁硼磁体的矫顽力,限制磁体剩磁和磁能积变化。

[0027] 本发明的方法可以获得晶粒尺寸较小且矫顽力较高的未添加重稀土的烧结钕铁硼磁体。根据本发明优选的技术方案,钨粉末、Cu-Ga合金与钕铁硼细粉相互作用,不仅限制晶粒长大,还提高磁体矫顽力,限制磁体剩磁和磁能积变化,从而可以获得晶粒尺寸较小且矫顽力较高的未添加重稀土的烧结钕铁硼磁体。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明,但本发明的保护范围并不限于此。

[0029] 本发明中,若无特殊说明,wt%是指质量百分含量。

[0030] <测试方法>

[0031] 采用Metis HyMPluse脉冲磁场强磁计测量磁体的剩磁 B_r 、最大磁能积 $(BH)_{max}$ 、内禀矫顽力等磁性能。

[0032] 在以下实施例和比较例中：

[0033] Pr-Nd合金中Pr和Nd的原子比为1:5；

[0034] 抗氧化剂的含量为钕铁硼粗粉的质量的0.5%；

[0035] 润滑剂的含量为钕铁硼粗粉的质量的2%。

[0036] 实施例1

[0037] 按照如下配方配制混合料：

[0038] Pr-Nd合金:32wt%；Fe:66.4wt%；Al:0.5wt%；Cu:0.1wt%；B:1.0wt%。

[0039] 将配制好的混合料投入真空速凝铸片炉里，抽真空到1Pa的条件下充入氩气保护进行加热熔化，然后将熔化后的液体浇到旋转的冷却铜辊上，得到厚度约为0.3mm的钕铁硼合金铸片。

[0040] 将钕铁硼合金铸片进行氢破碎得到钕铁硼粗粉，将钕铁硼粗粉与抗氧化剂和润滑剂混合1h，然后通过气流磨获得平均粒径D50为 $3.04\mu\text{m}$ 的钕铁硼细粉。将体积比为0.5:100的钨粉末（平均粒径D50为500nm）与钕铁硼细粉混合1.5h，得到混合粉。在2T的磁场中将混合粉进行取向成型及等静压，得到压坯；将压坯在 1050°C 真空烧结2h，然后在 910°C 下进行第一段回火处理1.5h，在 520°C 下进行第二段回火处理2h，得到烧结钕铁硼磁体。烧结钕铁硼磁体的平均晶粒尺寸以及性能参见表1。

[0041] 实施例2

[0042] 按照如下配方配制混合料：

[0043] Pr-Nd合金:32wt%；Fe:66.4wt%；Al:0.5wt%；Cu:0.1wt%；B:1.0wt%。

[0044] 将配制好的混合料投入真空速凝铸片炉里，抽真空到1Pa的条件下充入氩气保护进行加热熔化，然后将熔化后的液体浇到旋转的冷却铜辊上，得到厚度约为0.3mm的钕铁硼合金铸片。

[0045] 将钕铁硼合金铸片进行氢破碎得到钕铁硼粗粉，将钕铁硼粗粉与抗氧化剂和润滑剂混合1h，然后通过气流磨获得平均粒径D50为 $3.04\mu\text{m}$ 的钕铁硼细粉。将钨粉末、Cu-Ga合金和钕铁硼细粉按照体积比为0.5:0.5:100进行混合1.5h，得到混合粉；其中，钨粉末的平均粒径D50为500nm，Cu-Ga合金的平均粒径D50为 $1.3\mu\text{m}$ ，Cu-Ga合金中Ga的含量为50wt%。在2T的磁场中将混合粉进行取向成型及等静压，得到压坯；将压坯在 1050°C 真空烧结2h，然后在 910°C 下进行第一段回火处理1.5h，在 520°C 下进行第二段回火处理2h，得到烧结钕铁硼磁体。烧结钕铁硼磁体的平均晶粒尺寸以及性能参见表1。

[0046] 对比例1

[0047] 按照如下配方配制混合料：

[0048] Pr-Nd合金:32wt%；Fe:66.4wt%；Al:0.5wt%；Cu:0.1wt%；B:1.0wt%。

[0049] 将配制好的混合料投入真空速凝铸片炉里，抽真空到1Pa的条件下充入氩气保护进行加热熔化，然后将熔化后的液体浇到旋转的冷却铜辊上，得到厚度约为0.3mm的钕铁硼合金铸片。

[0050] 将钕铁硼合金铸片进行氢破碎得到钕铁硼粗粉，将钕铁硼粗粉与抗氧化剂和润滑

剂混合1h,然后通过气流磨获得平均粒径D50为3.04 μm 的钕铁硼细粉。将钕铁硼细粉混合1.5h。在2T的磁场中将混合好的钕铁硼细粉进行取向成型及等静压,得到压坯;将压坯在1050 $^{\circ}\text{C}$ 真空烧结2h,然后在910 $^{\circ}\text{C}$ 下进行第一段回火处理1.5h,在520 $^{\circ}\text{C}$ 下进行第二段回火处理2h,得到烧结钕铁硼磁体。烧结钕铁硼磁体的平均晶粒尺寸以及性能参见表1。

[0051] 表1、烧结钕铁硼磁体的平均晶粒尺寸以及性能

[0052]

编号	平均晶粒尺寸	内禀矫顽力 HcJ	剩磁 Br	磁能积(BH)max
	(μm)	(kOe)	(G)	(MGOe)
实施例 1	4.11	16.27	13.14	41.44
实施例 2	4.27	16.54	13.17	42.06
对比例 1	4.93	15.42	13.24	42.51

[0053] 由表1可知,相比于对比例1,实施例1、2的烧结钕铁硼磁体的晶粒尺寸较小且矫顽力明显提高,且剩磁和磁能积变化很小。本发明的方法可以获得晶粒尺寸较小且矫顽力较高的未添加重稀土的烧结钕铁硼磁体。

[0054] 本发明并不限于上述实施方式,在不背离本发明的实质内容的前提下,本领域技术人员可以想到的任何变形、改进、替换均落入本发明的范围。