



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113571279 A

(43) 申请公布日 2021.10.29

(21) 申请号 202110836109.9

(22) 申请日 2021.07.23

(71) 申请人 包头天和磁材科技股份有限公司
地址 014030 内蒙古自治区包头市稀土高新区稀土应用产业园稀土大街8-17号

(72) 发明人 吴树杰 董义 张帅 周明晨
袁易 陈雅 袁文杰

(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)

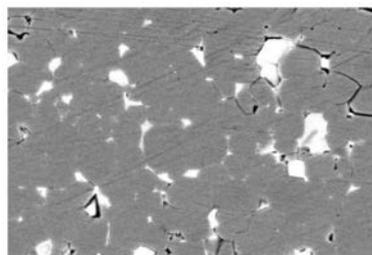
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

磁体及其制造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种磁体及其制造方法,该磁体为以 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物为主相的稀土类烧结永磁体,R选自轻稀土元素中的至少一种元素,且必须含有Nd;B为硼;含有Al,且磁体晶粒中心Al浓度小于0.5at%;磁体晶界相Al浓度为0.2~15at%;Al浓度至少从磁体一个表面到磁体内部逐渐降低,以及从该表面到磁体内部的同一深度内,晶粒边缘Al浓度大于晶粒中心Al浓度;磁体至少有一个方向尺寸小于10mm。本发明的磁体可以在基本保持剩磁不变的情况下,大幅度提高矫顽力,并减少重稀土的用量。



1. 一种磁体, 其为以 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物为主相的稀土类烧结永磁体, 其特征在于, R选自轻稀土元素中的至少一种元素, 且必须含有Nd; B为硼; 所述磁体含有Al, 且磁体晶粒中心Al浓度小于0.5at%; 磁体晶界相Al浓度为0.2~15at%; Al浓度至少从磁体一个表面到磁体内部逐渐降低; 从该表面到磁体内部的同一深度内, 晶粒边缘Al浓度大于晶粒中心Al浓度; 所述磁体至少有一个方向尺寸小于10mm。
2. 根据权利要求1所述的磁体, 其特征在于, 所述磁体至少有一个方向尺寸小于8mm。
3. 根据权利要求1所述的磁体, 其特征在于, 磁体晶粒中心Al浓度小于0.3at%; 磁体晶界相Al浓度为0.2~10at%。
4. 根据权利要求1所述的磁体, 其特征在于, 所述磁体进一步含有Co, 部分Fe被Co替代。
5. 如权利要求1~4任一项所述的磁体的制造方法, 其特征在于, 包括以下步骤:
 - 1) 准备磁体母材, 磁体母材中Al浓度小于0.5at%, 磁体母材的至少一个方向尺寸小于10mm;
 - 2) 准备用作扩散源的 $R'-T-Al$ 合金, 其中, R' 含量为20~50at%, T含量为40~70at%, Al含量为2~20at%; R' 选自轻稀土元素中的一种或多种, 且至少包含50at%以上的Pr或Nd; T选自Fe、Co和Ni中的至少一种, 且至少包含50at%以上的Fe;
 - 3) 将用作扩散源的 $R'-T-Al$ 合金附着于磁体母材的尺寸小于10mm的表面;
 - 4) 将附着 $R'-T-Al$ 合金的磁体母材在真空或惰性气体保护的条件下, 500~1000℃扩散处理0.5~20h, 然后在400~700℃时效处理0.5~10h, 得到磁体。
6. 根据权利要求5所述的制造方法, 其特征在于, 步骤3)中, 将用作扩散源的 $R'-T-Al$ 合金作为靶材, 以磁控溅射的方式镀膜至磁体母材的尺寸小于10mm的表面。
7. 根据权利要求6所述的制造方法, 其特征在于, 以磁控溅射的方式镀膜的膜重量为磁体母材重量的0.6~3wt%。
8. 根据权利要求7所述的制造方法, 其特征在于, 步骤4)中, 真空度小于 1.0×10^{-2} 状态下, 600~900℃扩散处理2~12h; 然后在450~650℃时效处理2~6h。
9. 根据权利要求7所述的制造方法, 其特征在于, 所述磁体母材由包括以下的步骤制备而得:
 - (a) 将磁体母材的包含R、Fe、B的原料熔炼以获得合金片;
 - (b) 将合金片破碎为粗磁粉; 将粗磁粉破碎, 得到细磁粉;
 - (c) 将细磁粉置于磁场中压制, 然后经过等静压处理, 得到坯体;
 - (d) 将坯体经过烧结, 得到烧结磁体;
 - (e) 将烧结磁体进行切割, 得到磁体母材。
10. 根据权利要求9所述的制造方法, 其特征在于:
 - 步骤(a)中, 合金片的厚度为0.01~2mm;
 - 步骤(b)中, 粗磁粉的平均粒度D50为100~400 μ m; 细磁粉的平均粒度D50为2~20 μ m;
 - 步骤(c)中, 磁场的强度大于等于1.5T, 坯体密度为3.5~8g/cm³;
 - 步骤(d)中, 烧结时的真空度小于等于 1.0×10^{-1} Pa; 烧结温度为900~1100℃下, 烧结时

间为1~15h;所得烧结磁体的含氧量低于3000ppm。

磁体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种磁体及其制造方法,尤其是钕铁硼烧结磁体及其制造方法。

背景技术

[0002] 以 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物为主相的稀土永磁材料具有优异的磁性能和高的性价比,被广泛应用于生活各个领域。其中,R是选自稀土元素中的至少一种,主要包含Nd和/或Pr,Fe是铁,B是硼,这些元素的一部分可以被其它元素置换。

[0003] 在电动机等各种装置中使用R-T-B系的稀土类烧结磁体时,为了应对高温的使用环境,要求烧结磁体耐热性优异并具有高的剩磁和矫顽力。

[0004] 为了提高R-T-B系稀土烧结磁体的矫顽力,可以使用轻稀土类元素RL一起配合规定量的重稀土类元素RH作为原料制成的合金。根据该方法,作为主相的 $R_2Fe_{14}B$ 相的轻稀土类元素RL被重稀土类元素RH置换, $R_2Fe_{14}B$ 相的结晶磁各向异性(本质上决定矫顽力的物理量)得到提高。但是, $R_2Fe_{14}B$ 相中的轻稀土类元素RL的磁矩与Fe的磁矩方向相同,而重稀土类元素RH的磁矩与Fe的磁矩方向相反,因此重稀土类元素RH对轻稀土类元素RL的置换量越增加,剩余磁通密度(即剩磁)Br就越低。而电动机的驱动部所使用的区域要求烧结磁体的剩磁Br高,并且要求暴露在高热、大的反磁场的区域的矫顽力要高。另外,由于世界上Dy和Tb的储量有限,大量使用Dy和Tb会造成磁体的价格上涨和重稀土资源的加速枯竭。

[0005] 为了提高永磁磁体性能并减少重稀土的使用,业界做了很多的工作。其中,通过细化晶粒和扩散渗透改善晶界是最重要的两个方向。晶粒尺寸细小,会降低晶界反磁化畴形核的可能和局部退磁场,因而提高矫顽力。然而,当随着晶粒细化,氧碳等杂质含量也会增加,造成晶界富钕相的比例降低,无法阻断晶界间的交换耦合,反而造成矫顽力的降低。通过扩散渗透,使重稀土元素进入磁体晶界,可用较少重稀土大幅提高矫顽力,同时不牺牲剩磁和磁能积,有效降低了磁体成本。CN101404195A,CN101506919A和CN102103916A相继公开了表面涂覆法、金属蒸汽法、电沉积法等,使重稀土元素到达磁体表面,然后加热使之沿晶界扩散至磁体内部,进而提高了性能。

[0006] CN105938757A公开了一种提高稀土永磁材料磁性能的方法,扩散源成份为 $(Nd_xPr'_{100-x})_a(Dy_yTb_{100-y})_b(Al_zCu_{100-z})_{100-a-b}$ ($x=0\sim 100,y=0\sim 100,z=5\sim 30;a+b=60\sim 90,a>b\geq 5$)。该专利文献在晶界扩散少量低熔点重稀土-铜铝合金以提高矫顽力。

[0007] CN112489914A公开了一种复合扩散制备高矫顽力钕铁硼磁体的方法。将低熔点、高润湿性的R1-M合金附着在钕铁硼磁体的表面,进行预扩散处理和预退火处理;再将R2-M型合金作为扩散源,进行晶界扩散处理。R1为La、Ce、Nd、Pr、Sm中的至少一种,R2为Gd、Tb、Dy和Ho中的至少一种,M为Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Ga、In、Sn、Zn中的至少一种。上述扩散渗透工艺仍需要使用一定量的重稀土。

[0008] CN106782980A公开了一种永磁材料的制造方法。该方法采用离子液体电镀工艺将重稀土金属电镀在烧结磁体的表面,从而形成带有镀层的磁体。该专利文献仍需要使用一定量的重稀土。

[0009] 非重稀土元素扩散的方法较少,例如,CN110033940A公开了一种含有Al和Cu的稀土铁硼永磁材料的制备方法。提供扩散源,所述扩散源包括Al、Cu和稀土化合物;将所述扩散源施加于永磁预制材料的至少部分表面,之后进行扩散处理以及回火处理,获得含有Al和Cu的稀土铁硼永磁材料。该专利文献的方法适用于较小尺寸的磁体母材的扩散,例如,磁体母材的尺寸为4mm×6mm×6mm。

发明内容

[0010] 有鉴于此,本发明的一个目的在于提供一种磁体,该磁体在不增加重稀土元素用量的基础上,更大程度提高矫顽力,同时抑制剩磁的降低。

[0011] 本发明的另一个目的在于提供上述磁体的制造方法。

[0012] 本发明采用如下技术方案实现上述目的。

[0013] 本发明提供一种磁体,其为以 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物为主相的稀土类烧结永磁体,

[0014] R选自轻稀土元素中的至少一种元素,且必须含有Nd;

[0015] B为硼;

[0016] 所述磁体含有Al,且磁体晶粒中心Al浓度小于0.5at%;磁体晶界相Al浓度为0.2~15at%;Al浓度至少从磁体一个表面到磁体内部逐渐降低;从该表面到磁体内部的同一深度内,晶粒表面Al浓度大于晶粒中心Al浓度;

[0017] 所述磁体至少有一个方向尺寸小于10mm。

[0018] 根据本发明所述的磁体,优选地,所述磁体至少有一个方向尺寸小于8mm。

[0019] 根据本发明所述的磁体,优选地,磁体晶粒中心Al浓度小于0.3at%;磁体晶界相Al浓度为0.2~10at%。

[0020] 根据本发明所述的磁体,优选地,所述磁体还含有Co,部分Fe被Co替代。

[0021] 本发明还提供如上所述的磁体的制造方法,优选地,包括以下步骤:

[0022] 1) 准备磁体母材,磁体母材中Al浓度小于0.5at%,磁体母材的至少一个方向尺寸小于10mm;

[0023] 2) 准备用作扩散源的R'-T-Al合金,其中,

[0024] R'含量为20~50at%,T含量为40~70at%,Al含量为2~20at%;R'选自轻稀土元素中的一种或多种,且至少包含50at%以上的Pr或Nd;T选自Fe、Co和Ni中的至少一种,且至少包含50at%以上的Fe;

[0025] 3) 将用作扩散源的R'-T-Al合金附着于磁体母材的尺寸小于10mm的表面;

[0026] 4) 将附着R'-T-Al合金的磁体母材在真空或惰性气体保护的状态下,500~1000℃扩散处理0.5~20h,然后在400~700℃时效处理0.5~10h,得到磁体。

[0027] 根据本发明所述的制造方法,优选地,步骤3)中,将用作扩散源的R'-T-Al合金作为靶材,以磁控溅射的方式镀膜至磁体母材的尺寸小于10mm的表面。

[0028] 根据本发明所述的制造方法,优选地,以磁控溅射的方式镀膜的膜重量为磁体母材重量的0.6~3wt%。

[0029] 根据本发明所述的制造方法,优选地,步骤4)中,真空度小于 1.0×10^{-2} 状态下,600~900℃扩散处理2~12h;然后在450~650℃时效处理2~6h。

[0030] 根据本发明所述的制造方法,优选地,所述磁体母材由包括以下的步骤制备而得:

- [0031] (a) 将磁体母材的包含R、Fe、B的原料熔炼以获得合金片；
- [0032] (b) 将合金片破碎为粗磁粉；将粗磁粉破碎，得到细磁粉；
- [0033] (c) 将细磁粉置于磁场中压制，然后经过等静压处理，得到坯体；
- [0034] (d) 将坯体经过烧结，得到烧结磁体；
- [0035] (e) 将烧结磁体进行切割，得到磁体母材。
- [0036] 根据本发明所述的制造方法，优选地：
- [0037] 步骤(a)中，合金片的厚度为0.01~2mm；
- [0038] 步骤(b)中，粗磁粉的平均粒度D50为100~400 μm ；细磁粉的平均粒度D50为2~20 μm ；
- [0039] 步骤(c)中，磁场的强度大于等于1.5T，坯体密度为3.5~8g/cm³；
- [0040] 步骤(d)中，烧结时的真空度小于等于 $1.0 \times 10^{-1}\text{Pa}$ ；烧结温度为900~1100 $^{\circ}\text{C}$ 下，烧结时间为1~15h；所得烧结磁体的含氧量低于3000ppm。
- [0041] 本发明的磁体在不增加重稀土元素用量的基础上，更大程度提高矫顽力，同时抑制剩磁的降低。且采用本发明的制造方法可以得到较大尺寸的所述磁体，该磁体的尺寸可以为一个方向尺寸小于10mm，其他方向尺寸均可以大于20mm，例如，可以为38mm \times 23.5mm \times 3mm。

附图说明

- [0042] 图1为本发明的实施例1所得磁体的主相及晶界部的微观组织图。

具体实施方式

- [0043] 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。
- [0044] 本发明所述的“剩磁”，是指饱和磁滞回线上磁场强度为零处所对应的磁通密度的数值，通常记作Br或Mr，单位为特斯拉(T)或高斯(Gs)。1Gs=0.0001T。
- [0045] 本发明所述的“矫顽力”，也称为内禀矫顽力，是指从磁体的饱和磁化状态，把磁场单调地减小到零并反向增加，使其磁化强度沿饱和磁滞回线减小到零时的磁场强度，通常记作H_{cj}，单位为奥斯特(Oe)或安/米(A/m)。1Oe=79.6A/m。H_{cj}为室温时的内禀矫顽力。
- [0046] 在本发明中，所述“惰性气体”包括氦气、氖气、氩气、氪气和氙气。本发明所述的“真空”，是指绝对真空度；其数值越小，表示真空度越高。
- [0047] 本发明所述的“平均粒度D50”表示粒度分布曲线中累积分布为50%时的最大颗粒的等效直径。本发明中的“at%”指的是原子百分比。
- [0048] <磁体>
- [0049] 本发明的磁体为以R₂Fe₁₄B型化合物为主相的稀土类烧结永磁体。R选自轻稀土元素中的至少一种元素，且必须含有Nd。轻稀土元素为镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)和铕(Eu)。本发明的磁体不含重稀土元素。重稀土元素为钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)和钇(Y)。
- [0050] 本发明的稀土元素可以选自La、Ce、Nd、Pr、Sm中的至少一种。根据本发明的一个实施方式，R选自Pr、Nd中的至少一种元素，且必须含有Nd。根据本发明的一个优选的实施方

式,R为Nd和Pr。

[0051] 本发明中,B为硼。本发明的磁体还含有Al。磁体晶粒中心Al浓度小于0.5at%,优选为小于0.4at%,更优选为小于0.3at%。磁体晶界相Al浓度为0.2~15at%,优选为0.2~10at%,更优选为0.5~8at%。Al浓度至少从磁体一个表面到磁体内部逐渐降低,以及从该表面到磁体内部的同一深度内,晶粒表面Al浓度大于晶粒中心Al浓度。磁体至少有一个方向尺寸小于10mm,优选为小于8mm,更优选为小于7mm。这样能在不增加重稀土元素用量的基础上,较大幅度提高磁体矫顽力,同时基本不降低剩磁。

[0052] 本发明发现,若主相晶粒中Al浓度过高,会使磁体剩磁降低较多。若晶界相Al浓度低于0.2at%,则达不到提升矫顽力效果,若晶界相Al浓度高于15at%,则会因为晶界相过多和热处理过程Al易于进入主相大幅降低剩磁,并降低磁体方形度。若磁体尺寸过大,Al通过扩散方式进入磁体内部的深度有限,难以大幅提高磁体整体矫顽力。

[0053] 对于通过存在上述特征而获得即使不增加重稀土Dy、Tb用量也可获得更高剩磁(Br)和较高矫顽力(Hc_j)的磁体的机理尚不明确。基于现有已知的认识,发明人对所理解的机理如下说明。需要注意的是,对于机理的如下说明,并不对本发明的技术范围有所限定。

[0054] 传统工艺添加少量Al虽然能提高矫顽力,但剩磁降低较多。大约矫顽力每提高1500e,剩磁降低60Gs。因为传统工艺添加Al,Al不仅进入晶界相,还进入Nd₂Fe₁₄B主相,有研究表明,Al有70~75%进入主相,其余进入晶界相。Al进入主相时,替代铁占据8j₂晶位,由于Al没有原子磁矩,因而降低剩磁。Al提高矫顽力原因可能如下:(1)在富钕液相中,降低共晶温度,降低液相的表面张力,改善液相和Nd₂Fe₁₄B主相的浸润角,使富钕相更均匀的沿晶界分布,起到去磁耦合的作用,因而提高矫顽力;(2)晶界周围形成δ相,即Nd₆Fe₁₃Al相,Nd₆Fe₁₃Al相是反铁磁性相,四方结构,800℃左右包晶反应形成,该相在主相晶粒周围形成,起到去磁耦合的作用,因而提高矫顽力;(3)晶界周围形成μ相,即Nd(Fe,Al)₂相,成分为Nd_{36.5}Fe_{63.5-x}Al_x(2.5%<x<5%,原子分数),结构尚不清楚,饱和磁极化强度Ms=0.85T,750℃包晶反应形成,各项异性场8T,比Nd₂Fe₁₄B的高,因而提高矫顽力;(4)Al提高了Nd₂Fe₁₄B的各向异性场,有研究表明Nd₂Fe_(14-x)Al_xB的各向异性场在x<0.5,即<3at%时有小微增加,因而提高矫顽力。传统工艺Al浓度一般在3at%以下,过多的Al添加,不再增加矫顽力,而剩磁继续降低,而且还恶化方形度,这估计和过多的Al会破坏Nd₂Fe₁₄B主相四方相结构或形成过多的非磁性相有关。

[0055] 本发明认为,本发明可能是通过控制磁体的特定厚度、磁体晶粒中心Al浓度以及磁体晶界相Al浓度的分布,才获得了矫顽力大幅度提高、剩磁基本保持不变的磁体。

[0056] 在本发明中,磁体还可以含有M,M选自Ga、Cu、Zr和Ti中的一种或多种。

[0057] 在某些实施方案中,磁体具有以下具体组成:R、Fe、Co、B、Al、M及其他不可避免的杂质;基于磁体全部元素,R的原子百分比(at%)为13~15.5%;优选为13~15.2%;更优选为13.5~15%。基于磁体全部元素,Co的原子百分比为0~2.5%;优选为0.8~2.0%;更优选为1.0~1.8%。基于磁体全部元素,B的原子百分比为5.4~5.8%;优选为5.5~5.75%;更优选为5.6~5.75%。基于磁体全部元素,Al的原子百分比为0.2~5%。基于磁体全部元素,M的原子百分比为0.01~2.5%。Fe为余量。

[0058] 本发明可以在不增加重稀土元素用量乃至不添加重稀土元素的基础上,较大幅度提高磁体矫顽力,同时基本不降低剩磁。

[0059] <磁体的制造方法>

[0060] 本发明的磁体可以采用如下步骤制备:

[0061] 1) 准备磁体母材;

[0062] 2) 准备用作扩散源的R'-T-Al合金;

[0063] 3) 将用作扩散源的R'-T-Al合金附着于磁体母材的表面;

[0064] 4) 扩散和时效处理。

[0065] 下面进行详细描述。

[0066] 准备磁体母材

[0067] 磁体母材的制备步骤包括:

[0068] (a) 熔炼工序; (b) 制粉工序; (c) 成型工序; (d) 烧结工序; (e) 加工工序。

[0069] 熔炼工序中,将磁体母材的包含R、Fe、B的原料熔炼以获得合金片。在本发明中,为了防止磁体母材的原料以及由其制得的合金被氧化,熔炼在真空或惰性气氛中进行。熔炼工艺优选采用铸锭工艺或速凝铸片工艺。铸锭工艺为熔炼后的烧结永磁体的原料冷却凝固,并被制成合金锭。速凝铸片为熔炼后的烧结永磁体的原料迅速冷却凝固,并被甩成合金片(母合金片)。

[0070] 根据本发明的一个实施方式,熔炼工艺采用速凝铸片工艺。相比于铸锭工艺,速凝铸片工艺能够避免出现影响磁粉均匀性的 α -Fe,并且能够避免出现团块状富钕相,从而有利于合金主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒尺寸的细化。本发明的速凝铸片工艺最好在真空熔炼速凝炉(如真空中频速凝感应炉)中进行。合金片的厚度为0.01~2mm,优选为0.1~1.5mm,更优选为0.15~0.5mm。

[0071] 根据本发明的一个实施方式,将磁体母材包含R、Fe、B的原料放入真空中频速凝感应炉里,抽真空到小于1Pa的条件下充入氩气(Ar),氩气保护下进行加热熔化形成合金液,然后将合金液浇到旋转的冷却铜辊上,制备出厚度为0.1~1.5mm合金片。其中,合金液温度控制在1400~1500°C之间。

[0072] 在本发明中,制备磁体母材的原料包括R、Fe、B。R选自轻稀土元素中的至少一种元素,且必须含有Nd。优选地,轻稀土元素选自La、Ce、Nd、Pr、Sm中的至少一种。根据本发明的一个实施方式,R选自Pr、Nd中的至少一种元素,且必须含有Nd。根据本发明的一个优选的实施方式,R为Nd和Pr。

[0073] 制备磁体母材的原料还可以包括M,M选自Ga、Cu、Zr和Ti中的一种或多种。

[0074] 磁体母材的原料还可以包括Al,Al浓度小于0.5at%,且Al的浓度可以为0。

[0075] 在某些实施方案中,磁体母材具有以下具体组成:R、Fe、Co、B、M及其他不可避免的杂质;基于磁体母材全部元素,R的原子百分比(at%)为13~15.5%;优选为13~15.2%;更优选为13.5~15%。基于磁体母材全部元素,Co的原子百分比为0~2.5%;优选为0.8~2.0%;更优选为1.0~1.8%。基于磁体母材全部元素,B的原子百分比为5.4~5.8%;优选为5.5~5.75%;更优选为5.6~5.75%。基于磁体母材全部元素,M的原子百分比为0.01~2.5%。Fe为余量。

[0076] 在某些具体的实施方案中,将磁体母材所需原料Nd、Pr、Co、B、Cu、Zr、Ga和余量Fe熔炼。

[0077] 制粉工序中,将合金片破碎为粗磁粉;将粗磁粉破碎,得到细磁粉。在本发明中,为

为了防止合金片以及由其破碎制得的粗磁粉和细磁粉被氧化,本发明的制粉在真空或惰性气氛中进行。制粉工艺包括粗破碎工序和细磁粉形成工序。粗破碎工序为将合金片破碎成粒度较大的粗磁粉。细磁粉形成工序为将粗磁粉磨成细磁粉。

[0078] 粗破碎工序中,采用机械破碎工艺和/或氢破碎工艺将合金片破碎成粗磁粉。机械破碎工艺为使用机械破碎装置将合金片破碎成粗磁粉。机械破碎装置可以选自颚式破碎机或锤式破碎机。氢破碎工艺包括如下步骤:先使合金片吸氢,通过合金片与氢气反应引发合金片晶格的体积膨胀使合金片破碎,然后加热进行脱氢,得到粗磁粉。本发明优选氢破碎工艺。根据本发明一个优选的具体实施方式,本发明的氢破碎工艺优选在氢破碎炉中进行。破碎时所用的氢气压力为0.02~0.2MPa,优选为0.05~0.1MPa。抽真空脱氢温度为400~800℃,优选为500~600℃。粗破碎工艺得到的粗磁粉的平均粒度D50可以为100~400μm,优选为350μm以下,更优选为100~300μm。

[0079] 细磁粉形成工序中,采用球磨工艺和/或气流磨工艺将所述粗磁粉破碎成细磁粉。球磨工艺为采用机械球磨装置将粗磁粉破碎成细磁粉。所述机械球磨装置可以选自滚动球磨、振动球磨或高能球磨。气流磨工艺为利用气流使粗磁粉加速后相互碰撞而破碎。所述气流可以为氮气流,优选为高纯氮气流。高纯氮气流中N₂含量可以在99.0wt%以上,优选在99.9wt%以上。气流的压力可以为0.1~2.0MPa,优选为0.5~1.0MPa,更优选为0.6~0.7MPa。本发明优选采用气流磨工艺。

[0080] 成型工序中,将细磁粉置于磁场中压制,然后经过等静压处理,得到坯体。为了防止磁粉被氧化,压制和等静压处理在真空或惰性气氛中进行。压制工艺优选采用模压压制工艺。取向磁场方向与磁粉压制方向相互平行取向或相互垂直取向。取向磁场的强度没有特别的限制,可视实际需要而定。磁场强度大于等于1.5T,优选大于等于1.75T,更优选大于等于2.0T。

[0081] 在某些实施方案中,将模压压制成型的坯料取出并真空封装,再将其放入等静压机中加压150~250MPa,保压后取出坯体。

[0082] 坯体密度为3.0~6.0g/cm³,优选为3.5~5.5g/cm³,更优选为4~5g/cm³。这样有利于使得磁体保持较高的剩磁。

[0083] 烧结工序中,将坯体经过烧结处理,得到烧结磁体。这样有利于使得所得磁体保持较高的剩磁和矫顽力。烧结工序在真空烧结炉中进行。

[0084] 烧结时的真空度小于等于1.0×10⁻¹Pa。烧结温度可以为900~1100℃,优选为950~1100℃,更优选为1000~1100℃。烧结时间可以为1~15h,优选为2~10h,更优选为3~10h。烧结磁体的含氧量低于3000ppm,优选为低于2500ppm,更优选为低于2200ppm。这样有利于提高所得磁体的矫顽力,并保持剩磁不降低。

[0085] 根据本发明的一个具体实施方式,烧结磁体的密度为7.55g/cm³,尺寸为50mm×40mm×30mm;切割后所得磁体母材的尺寸为38mm×23.5mm×3mm。

[0086] 加工工序中,将烧结磁体进行切割,得到磁体母材。

[0087] 在本发明中,将所得的烧结磁体切割成至少一个方向尺寸小于10mm的磁体母材。优选地,切割所得的磁体母材至少一个方向尺寸小于8mm,更优选地,切割所得的磁体母材至少一个方向尺寸小于6mm。这样有利于得到本发明的性能优异的磁体。

[0088] 准备用作扩散源的R'-T-Al合金

[0089] R'-T-Al合金中,R'含量为20~50at%;优选地,R'含量为20~45at%;更优选地,R'含量为20~40at%。T含量为40~70at%;优选地,T含量为50~70at%;更优选地,T含量为55~70at%。Al含量为2~20at%;优选地,Al含量为2~15at%;更优选地,Al含量为3~12at%。本发明发现,若R',T元素偏离本发明范围或Al元素低于本发明范围则难以获得矫顽力提升的效果。若Al含量高于本发明范围,则难以控制Al元素的扩散量,容易使最终磁体晶粒中心和晶界偏离所述范围。

[0090] R'选自轻稀土元素中的一种或多种,且至少包含50at%以上的Pr或Nd。该稀土元素选自La、Ce、Nd、Pr、Sm中的至少一种。在优选的实施方案中,R'为Pr和Nd。T选自Fe、Co和Ni中的至少一种,且至少包含50at%以上的Fe。

[0091] 根据本发明的一个具体实施方式,R'-T-Al合金的组成如下: $\text{Pr}_{7.5}\text{Nd}_{22.5}\text{Fe}_{65}\text{Al}_5$ 。

[0092] 将用作扩散源的R'-T-Al合金附着于磁体母材的表面

[0093] 在本发明中,将用作扩散源的R'-T-Al合金附着于磁体母材的表面的附着方式可以为涂覆、磁控溅射、电沉积等方式。优选为磁控溅射。

[0094] 将用作扩散源的R'-T-Al合金作为靶材,以磁控溅射的方式镀膜至磁体母材的尺寸小于10mm的表面。优选地,以磁控溅射的方式镀膜至磁体母材的尺寸小于10mm的两个表面。

[0095] 以磁控溅射方式镀膜的膜重量为磁体母材重量的0.6~3wt%,优选为0.8~2.5wt%,更优选为1.0~2wt%。

[0096] 这样有利于得到矫顽力大幅度提高、剩磁基本保持不变的磁体。从而有利于得到本发明的特定的磁体。

[0097] 扩散和时效处理

[0098] 将附着R'-T-Al合金的磁体母材在真空或惰性气体保护的条件下,500~1000℃扩散处理0.5~20h,然后在400~700℃时效处理0.5~10h,得到磁体。这样可以提高所得磁体的矫顽力,并能够不降低剩磁,从而有利于得到本发明的特定的磁体。

[0099] 在本发明中,扩散处理和时效处理优选在真空状态下进行,真空度小于 1.0×10^{-1} ,优选为小于等于 1.0×10^{-2} 。

[0100] 在本发明中,扩散处理的温度可以为500~1000℃,优选为600~900℃,更优选为700~900℃。扩散处理的时间可以为0.5~20h,优选为2~15h,更优选为2~12h。时效处理的温度可以为400~700℃,优选为450~650℃,更优选为450~600℃。时效处理的时间可以为0.5~10h,优选为2~8h,更优选为2~6h。

[0101] 本发明发现,若扩散温度低于本发明所述范围,Al元素难以扩散至磁体内部,获得所述磁体成分要求,达不到进一步提升矫顽力的效果;若扩散温度高于本发明所述范围,Al元素则会扩散指磁体晶粒内部,大幅降低Br,同时无法达到提高矫顽力的效果。

[0102] <测试方法>

[0103] 元素含量的测定:使用Sigma500场发射扫描电子显微镜观察主相及晶界部的微观组织。进一步,并采用X射线能量分析仪EDS对所观察组织做点、线、面分析,计算各元素的含有比例。

[0104] 磁性能的测定:使用B-H磁测仪在室温环境下测定烧结体和烧结永磁体的磁性能,获得烧结体和烧结永磁体的室温剩磁Br、室温矫顽力Hc_j。

[0105] 制备例1-磁体母材的制备

[0106] (a) 熔炼工序:以原子百分比计,按照10.65%的Nd、3.55%的Pr、5.8%的B、1%的Co、0.1%的Cu、0.1%的Zr、0.1%的Ga和余量的Fe配制原料,将原料放在真空熔炼速凝炉中进行熔炼,制成平均厚度为0.3mm的合金片;

[0107] (b) 制粉工序:将由熔炼工序得到的合金片在氢破碎炉中进行吸氢和脱氢处理,使合金片形成300 μm 左右的粗磁粉,将粗磁粉在氮气作为媒介的气流磨中磨成平均粒度D50为4.2 μm 的细磁粉;

[0108] (c) 成型工序:将由制粉工序得到的细磁粉在氮气保护的成型压机中施加1.8T磁场取向成型为坯体,坯体的密度为4.3g/cm³;

[0109] (d) 烧结工序:将由成型工序得到的坯体放入绝对真空度低于0.1Pa的真空烧结炉中,在1070 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结5h,得到烧结磁体,其密度为7.55g/cm³,尺寸为50mm \times 40mm \times 30mm;

[0110] (e) 加工工序:将得到的烧结磁体切割成尺寸为38mm \times 23.5mm \times 3mm的磁体母材。

[0111] 实施例1-磁体的制造

[0112] 1) 提供制备例1得到的磁体母材(38mm \times 23.5mm \times 3mm);

[0113] 2) 提供用作扩散源的R'-T-Al合金:以原子百分比计,组成为Pr_{7.5}Nd_{22.5}Fe₆₅Al₅;

[0114] 3) 将用作扩散源的R'-T-Al合金制作成靶材,以磁控溅射的方式镀膜至磁体母材的厚度尺寸为3mm的2个表面,得到镀膜后的磁体母材;镀膜的膜重量占磁体母材重量的1.7wt%;

[0115] 4) 将镀膜后的磁体母材在真空度小于 1.0×10^{-2} 下800 $^{\circ}\text{C}$ 扩散处理5h,然后在500 $^{\circ}\text{C}$ 时效处理3h,得到磁体。磁体晶粒中心和磁体晶界相的Al浓度及磁性能参数见表1。

[0116] 对比例1

[0117] 除了以下区别,其余与实施例1相同:

[0118] 未实施步骤3),即未镀膜。磁体晶粒中心和磁体晶界相的Al浓度及磁性能参数见表1。

[0119] 对比例2

[0120] 除了以下区别,其余与实施例1相同:

[0121] 所用磁体母材的原料为:以原子百分比计,按照10.65%的Nd、3.55%的Pr、5.8%的B、1.0%的Al、1%的Co、0.1%的Cu、0.1%的Zr、0.1%的Ga和余量的Fe。磁体晶粒中心和磁体晶界相的Al浓度及磁性能参数见表1。

[0122] 对比例3

[0123] 除了以下区别,其余与实施例1相同:

[0124] 步骤3)中,采用纯Al作为扩散源。磁体晶粒中心和磁体晶界相的Al浓度及磁性能参数见表1。

[0125] 对比例4

[0126] 除了以下区别,其余与实施例1相同:

[0127] 切割得到的磁体母材的尺寸为38mm \times 23.5mm \times 15mm。磁体晶粒中心和磁体晶界相的Al浓度及磁性能参数见表1。

[0128] 对比例5

[0129] 磁体母材采用制备例1所得到的磁体母材,尺寸为38mm \times 23.5mm \times 3mm。扩散源采

用CN110033940A的实施例1的靶材(A1、Cu和PrNd靶材),制备涂层(PrNd) $1-x$ (Al,Cu) x ,其中 $x=0.6$,Al和Cu的质量比为4:6,其余为PrNd。镀膜的膜重量为磁体母材的重量的0.35%。其余步骤与本发明的实施例1相同。磁体晶粒中心和磁体晶界相的Al浓度及磁性能参数见表1。

[0130] 表1

类别	晶粒中心 Al 浓度 (at%)	晶界相 Al 浓度 (at%)	Br (T)	H_{cj} (kA/m)
制备例 1 的磁体母材	0	0	1.454	1120
[0131] 实施例 1	0.03	1.0	1.450	1275
对比例 1	0.0	0.0	1.455	1115
对比例 2	1.1	1.0	1.400	1215
对比例 3	0.8	20	1.350	1200
对比例 4	0.0	0.3	1.454	1140
对比例 5	0.7	18	1.385	1185

[0132] 由实施例1和对比例1比较可知,对比例1未采用R'-T-Al合金作为靶材,以磁控溅射的方式镀膜至磁体母材上,其矫顽力(H_{cj})明显较低,而本发明在剩磁(Br)基本保持不变的情况下,矫顽力有大幅提高。

[0133] 由实施例1和对比例2比较可知,磁体母材的原料中若添加较高的Al,同时采用本发明的方法进行扩散,矫顽力虽有所提高,但提高较少,剩磁却大幅降低。

[0134] 由实施例1和对比例3比较可知,采用纯Al作为扩散源进行扩散时,可能由于磁体晶粒中心和晶界相Al容易过量,造成剩磁大幅降低,矫顽力提升也较小。

[0135] 由实施例1和对比例4比较可知,采用磁体母材的最小厚度为15mm时,导致扩散源元素的扩散深度有限,因此尽管其剩磁较高,但其矫顽力仍较低。

[0136] 综上所述,本发明采用特定的用作扩散源的R'-T-Al合金在特定尺寸并控制Al含量的磁体母材上进行扩散,可以在剩磁基本保持不变的情况下,大幅度提高矫顽力。

[0137] 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情况下,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。

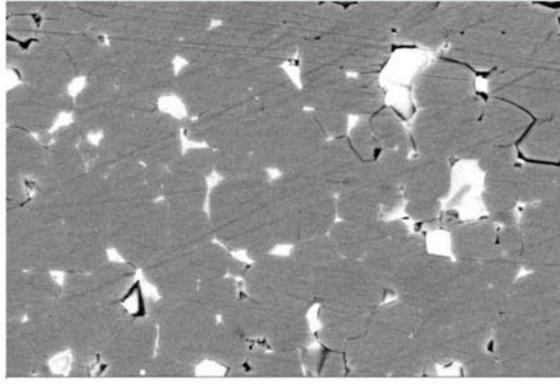


图1