



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108899149 A

(43)申请公布日 2018.11.27

(21)申请号 201810996893.8

(22)申请日 2018.08.29

(71)申请人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫200号

(72)发明人 张玉晶 徐锋 龚元元 缪雪飞

徐桂舟 刘二

(74)专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

代理人 邹伟红

(51) Int. Cl.

H01F 1/057(2006.01)

H01F 41/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种重稀土Dy高效扩散制备高矫顽力钕铁硼磁体的方法

(57)摘要

本发明属于材料领域,具体为一种重稀土元素高效扩散制备高矫顽力钕铁硼磁体的方法,本发明预先在压型生坯中引入重稀土扩散源,将压型后的生坯浸沾于重稀土配合物有机溶剂,一方面实现粉末颗粒表面有机包覆,达到防止粉末氧化的目的;另一方面,通过烧结和热处理过程中重稀土有机溶剂分解,C和H元素变成气体挥发,残留的中重稀土元素Tb/Dy等向主相晶粒表面扩散,实现主相晶粒表面的磁硬化,提高磁体矫顽力。本方法在非致密生坯表面浸沾添加重稀土扩散源,扩散通道多、扩散深度深,改进了常规扩散工艺中在已经烧结完成的致密磁体表面进行涂覆、蒸镀、滚渗等扩散方法,无需额外长时间高温扩散处理,工艺过程简单,扩散效率更高。

1. 一种重稀土Dy高效扩散制备高矫顽力钕铁硼磁体的方法,其特征在于,在压型后的非完全致密生坯上,浸沾含重稀土Dy配合物的有机溶液,浸沾之后的非完全致密生坯,经过真空烧结、热处理得到钕铁硼磁体。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述真空烧结的温度为1000-1100℃,烧结时间为2-3h;所述热处理为回火,回火的温度为550-950℃,回火时间为3-5h。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含重稀土Dy配合物的有机溶液的溶剂不含强氧化性基团。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述含重稀土Dy配合物的有机溶液的溶剂为95#航空汽油或者醇溶液。

5. 根据权利要求1、3或4任一项所述的方法,其特征在于,所述含重稀土Dy配合物为三环戊二烯鎓。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述非完全致密生坯的制备方法如下:

(1) 采用感应熔炼和速凝铸片工艺制备Nd-Fe-B合金快淬薄带;

(2) 通过氢破碎和气流磨的方法将步骤(1)获得的薄带破碎成合金粉末;

(3) 将步骤(2)的合金粉末取向压型,将压型完成的磁块进行冷等静压成型,得到非完全致密生坯。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述Nd-Fe-B合金的成分以质量百分比计为 $(Nd_aPr_{1-a})_bFe_{100-b-c-d}B_cM_d$,其中M为Co、Ni、Mo、Ga、Al、Cu、Zr、Nb元素中的一种或几种;a、b、c、d满足以下关系: $0 \leq a \leq 1, 27 \leq b \leq 35, 0.8 \leq c \leq 1.3, 0 \leq d \leq 3$ 。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)中得到的合金粉末的平均颗粒直径为1-5 μ m。

9. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述步骤(3)中所述的取向压型在1.5-2.0T的磁场下进行,所述的冷等静压成型在150-220Mpa下进行。

一种重稀土Dy高效扩散制备高矫顽力钕铁硼磁体的方法

技术领域

[0001] 本发明属于永磁材料技术领域,具体涉及一种重稀土Dy高效扩散制备高矫顽力钕铁硼磁体的方法。

背景技术

[0002] 烧结Nd-Fe-B磁体经过了30多年的发展,磁体的性能不断的提升,磁体最大磁能积(BH)max实验值已达到59.6MG0e,是理论极限值的93%(理论64MG0e),剩磁Br的实验值也达到了1.55T,为理论值的97%,进一步提高磁体剩磁和磁能积的空间有限,但是磁体的矫顽力Hc_j依旧较低,为理论值的1/5-1/3,这在很大程度上限制了烧结Nd-Fe-B磁体在很多领域的应用,尤其是限制了其在一些高温领域的应用。而提升烧结Nd-Fe-B磁体矫顽力Hc_j的最常规、最有效的办法就是添加重稀土元素Tb和Dy。但是Tb和Dy等重稀土,自然界资源较少,价格尤其昂贵,约是Pr、Nd的5-10倍。

[0003] 为了提高重稀土Dy、Tb的利用效率、避免Dy、Tb与Fe原子之间的反铁磁性耦合,重稀土元素晶界添加或者晶界扩散的工艺被逐渐完善。这种工艺不同于直接的重稀土元素合金熔炼添加,在高温烧结和热处理过程中,沿晶界添加的重稀土元素Dy、Tb向主相晶粒边界层扩散,取代原来主相晶粒外延层上的Nd,形成(Nd,Dy)₂Fe₁₄B/(Nd,Tb)₂Fe₁₄B硬磁壳层,主相晶粒外延层的有效磁晶各向异性场大幅度提高。而仅仅少量的重稀土元素进入2:14:1主相晶粒,主相晶粒芯部是不含重稀土Dy/Tb,或Dy/Tb含量非常低的2:14:1硬磁性相,又有效的遏制了重稀土Dy/Tb与Fe原子之间的反铁磁性耦合,保证了磁体的剩磁和磁能积。例如:专利文献CN106409497B采用晶界添加低熔点稀土合金粉末,可以在提高矫顽力的同时几乎不降低剩磁。但是,这种方法存在晶界合金粉末分散的问题,如果晶界合金粉末颗粒尺寸和主相合金粉末尺寸相近,则晶界合金粉末无法实现沿晶界包裹主相合金粉末颗粒的效果;若晶界稀土氢氧化物粉末太细,由于尺寸效应则极易团聚和氧化,同样不利于分散,该工艺方法虽能提高磁体矫顽力,但过程较为繁琐,且控氧要求也较高。因此,在已烧结磁体表面进行重稀土涂敷进行扩散的方法被提出和不断优化,如专利CN108122654A公开了一种晶界扩散重稀土钕铁硼磁体的制备方法,在已烧结完成的磁体表面进行重稀土元素蒸镀,然后在扩散渗透7h,该工艺方法能有效提高磁体的矫顽力,但是由于是在烧结后致密的磁体的表面进行重稀土元素扩散,扩散通道少、扩散深度小,扩散过程慢,因此耗能高、效率低。

[0004] 综上所述,本发明对比于已有的扩散工艺技术,提出一种重稀土Dy元素高效扩散的方法,在压型后的非完全致密生坯上,浸沾重稀土Dy配合物有机溶液扩散源,在高温烧结过程中同时实现Dy元素扩散过程,无需再次的长时间热处理,工艺简单,能耗小,成功将Nd-Fe-B烧结磁体的矫顽力提升到20kOe以上,适合规模化生产。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术中钕铁硼磁体制备过程中,重稀土Dy元素扩散通道少、扩散深度小、效率低、耗能高的问题,从而提供一种重稀土Dy高效扩散制备高矫顽力

钕铁硼磁体的方法。

[0006] 为实现上述技术目的,达到上述技术效果,本发明通过以下技术方案实现:

[0007] 一种重稀土Dy高效扩散制备高矫顽力钕铁硼磁体的方法,其特征在于,在压型后的非完全致密生坯上,浸沾含重稀土Dy配合物的有机溶液作,浸沾之后的非完全致密生坯,经过真空烧结、热处理得到钕铁硼磁体。

[0008] 所述真空烧结的温度为1000-1100℃,烧结时间为2-3h;所述热处理为回火,回火的温度为550-950℃,回火时间为3-5h。

[0009] 所述的含重稀土Dy配合物的有机溶液的溶剂不含强氧化性基团。

[0010] 所述有机溶液的溶剂为95#航空汽油或者醇溶液。

[0011] 所述含重稀土Dy配合物为三环戊二烯鎓。

[0012] 所述非完全致密生坯的制备方法如下:

[0013] (1) 采用感应熔炼和速凝铸片工艺制备Nd-Fe-B合金快淬薄带;

[0014] (2) 通过氢破碎和气流磨的方法将步骤(1)获得的薄带破碎成合金粉末;

[0015] (3) 将步骤(2)的合金粉末取向压型,将压型完成的磁块进行冷等静压,得到非完全致密生坯。

[0016] 所述Nd-Fe-B合金成分以质量百分比计为 $(Nd_aPr_{1-a})_bFe_{100-b-c-d}BcM_d$,其中M为Co、Ni、Mo、Ga、Al、Cu、Zr、Nb元素中的一种或几种;a、b、c、d满足以下关系: $0 \leq a \leq 1, 27 \leq b \leq 35, 0.8 \leq c \leq 1.3, 0 \leq d \leq 3$ 。

[0017] 所述步骤(2)中得到的合金粉末的平均颗粒直径为1-5 μ m。

[0018] 所述步骤(3)中所述的取向压型在1.5-2.0T的磁场下进行,所述的冷等静压在150-220Mpa下进行。

[0019] 本发明采用有机溶剂应该不具有强氧化性,因为稀土合金粉末化学性质活泼,极易与空气中的氧以及氧化性物质反应,生成稀土氧化物,恶化合金磁性能。因此,所选择有机溶剂以95#航空汽油或者醇溶液等不具有强氧化性的溶剂为主。此外,汽油或者醇溶液都具有较强的挥发性,在炉内抽真空和高温烧结过程中,可以很容易的挥发,溶液挥发过程析出重稀土配合物,作为扩散源均匀分布在粉末颗粒表面。

[0020] 本发明选择1000-1100℃烧结2-3h,是为了获得晶粒尺寸均匀且致密的磁体。低于1000℃烧结,虽然磁体晶粒不会长大,但是难于获得较高的密度,液相烧结过程不完全,磁体内部孔隙较多,磁体性能较差;另外一点是,富Ce合金的高温稳定相对较差,高于1100℃烧结不但会引起晶粒的异常长大,而且会导致含Ce磁性合金相的分解,导致磁体性能快速恶化。因此,对于富Ce合金而言,为了获得较高的性能,所选择1000-1100℃也比较关键。

[0021] 本发明的有益效果是,本发明提供一种重稀土元素高效扩散的方法,通过在压型后非密实磁块生坯表面浸沾含重稀土元素配合物有机溶剂,简化已有复杂的磁体表面扩散工艺技术,有效提高磁体的矫顽力,具体的如下:

[0022] (1) 本发明提供的含中重稀土元素的有机溶剂浸沾方法,可以有效实现压型后磁块细粉表面的抗氧化包覆,抑制超细磁粉颗粒的氧化,保证磁体性能。

[0023] (2) 本发明提供的重稀土配合物有机溶剂扩散方法,通过有机溶剂在高温分解挥发后,所残留的中重稀土元素Dy等向主相晶粒表面扩散,形成(Nd, Dy)₂Fe₁₄B硬磁壳层,实现主相晶粒表面磁晶各向异性场H_A的大幅度提升,从而大幅度提高磁体的矫顽力。

[0024] (3) 本方法在非致密生坯表面添加重稀土扩散源,改进和解决了现已有扩散工艺在已经烧结完成的致密磁体表面进行涂覆、蒸镀、滚渗等扩散的方法,扩散通道更多,扩散深度更深。在生坯烧结的过程中进行扩散,无需在已经烧结完成的磁体表面进行后道热处理扩散,制备以及生产效率更高。

[0025] (4) 本发明提供的选择有机溶剂为95#航空汽油或者醇溶液,两者都具有很强的挥发性,在高真空和高温条件下,不会残留在磁体中,逸出后有利于稀土有机配合物在粉末颗粒表面析出。

[0026] (5) 本发明提供的稀土有机配合物主要含C,H等元素,在高温分解后,C和H等元素会以气体的形态释放,不引入其他杂质。

[0027] (6) 本发明将烧结温度选择为1000-1100℃烧结时间选择2-3h,可以获得晶粒尺寸均匀且致密的磁体。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实例对本发明做进一步说明,但本发明不仅仅局限于以下实例。

[0029] 一种重稀土Dy高效扩散制备高矫顽力钕铁硼磁体的方法,具体步骤如下:

[0030] (1) 采用感应熔炼和速凝铸片工艺制备钕铁硼合金速凝薄带;所述合金成分以质量百分比计为 $(\text{Nd}_a\text{Pr}_{1-a})_b\text{Fe}_{100-b-c-d}\text{B}_c\text{M}_d$;其中M为Co、Ni、Mo、Ga、Al、Cu、Zr、Nb元素中的一种或几种;a、b、c、d满足以下关系: $0 \leq a \leq 1, 27 \leq b \leq 34, 0.8 \leq c \leq 1.3, 0 \leq d \leq 3$;

[0031] (2) 通过氢破碎与气流磨的方法将获得的速凝薄带破碎成平均颗粒尺寸为1-5 μm 的合金粉末颗粒;

[0032] (3) 将合金粉末在1.5-2.0T的磁场,4-6Mpa的垂直磁场压力下进行取向压型,将压型完成的磁块再进行180-220MPa的冷等静压,使其压型成为生坯;

[0033] (4) 压完的块体生坯浸泡于重稀土配合物有机溶剂中1-2s,其中有机溶剂中的配体重稀土元素主要为Tb、Dy、Ho中的一种或者几种的组合,有机溶剂不含有强氧化性基团,主要以95#航空汽油或者醇溶液为主。

[0034] (5) 将浸沾后的生坯在真空烧结和热处理炉中进行1000-1100℃烧结2-3h,再550-950℃回火3-5h最终制得高矫顽力Nd-Fe-B烧结磁体。

[0035] 实施例1:

[0036] (1) 将Nd-Fe-B合金采用感应熔炼、速凝铸片、氢破碎和气流磨的工艺制备合金粉末,粉末平均颗粒尺寸3.5 μm ,所述合金以质量分数计,其成分为 $(\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_{30.5}\text{Fe}_{67}\text{M}_{1.5}\text{B}_{1.0}$,其中M为Al=0.5、Co=0.5、Cu=0.35、Zr=0.05、Ga=0.1;

[0037] (2) 将获得的合金粉末在1.8T的磁场下进行取向压型;将压型完成的磁块进行200MPa的冷等静压,使其压型成为生坯。

[0038] (3) 压完的块体生坯浸泡于稀土Dy配合物有机溶液(三环戊二烯镝 $\text{Dy}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ 的95#航空汽油溶液)中1-2s后取出。

[0039] (4) 在真空烧结炉中,将压型完成的磁块在真空烧结和热处理炉中进行1065℃烧结2.5h,再890℃回火4h最终制得Nd-Fe-B烧结磁体。

[0040] (5) 将制备好的烧结钕铁硼磁体放入B-H回线测试仪中沿着取向方向测量其各项磁性能指标,结果如下:剩磁 $B_r = 13.5\text{kG}$,矫顽力 $H_{c_j} = 17.0\text{kOe}$,最大磁能积 $(\text{BH})_{\text{max}} =$

46.1MG0e。同样配方 $(\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_{30.5}\text{Fe}_{67}\text{M}_{1.5}\text{B}_{1.0}$ 非扩散磁体的剩磁 $B_r = 13.7\text{kG}$, 矫顽力 $H_{c_j} = 14.2\text{kOe}$, 最大磁能积 $(\text{BH})_{\max} = 47.4\text{MG0e}$, 磁体矫顽力明显低于扩散磁体。

[0041] 实施例2:

[0042] (1) 将Nd-Fe-B合金采用感应熔炼、速凝铸片、氢爆和气流磨的工艺制备合金粉末, 粉末平均颗粒尺寸 $3.5\mu\text{m}$, 所述合金以质量百分数计, 其成分为 $(\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_{29.5}\text{Fe}_{68.3}\text{M}_{1.2}\text{B}_{1.0}$, 其中M为Al=0.3、Co=0.45、Cu=0.15、Zr=0.2、Ga=0.1;

[0043] (2) 将获得的合金粉末在1.5T的磁场下进行取向压型; 将压型完成的磁块进行约200MPa的冷等静压, 使其压型成为生坯。

[0044] (3) 将块体生坯浸泡于稀土Dy配合物有机溶液中(环戊二烯镝Dy $(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ 的95#航空汽油溶液) 1-2s。

[0045] (4) 在真空烧结炉中, 将压型完成的磁块在真空烧结和热处理炉中进行 1080°C 烧结2h, 再 920°C 回火4h最终制得Nd-Fe-B烧结磁体。

[0046] (5) 将制备好的烧结钕铁硼磁体放入B-H回线测试仪中沿着取向方向测量其各项磁性能指标, 结果如下: 剩磁 $B_r = 14.0\text{kG}$, 矫顽力 $H_{c_j} = 16.7\text{kOe}$, 磁能积 $(\text{BH})_{\max} = 48.2\text{MG0e}$ 。相同成分 $(\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_{29.5}\text{Fe}_{68.3}\text{M}_{1.2}\text{B}_{1.0}$ 非扩散磁体的剩磁 $B_r = 14.0\text{kG}$, 矫顽力 $H_{c_j} = 14.2\text{kOe}$, 最大磁能积 $(\text{BH})_{\max} = 47.5\text{MG0e}$, 非扩散磁体矫顽力明显低于扩散磁体。

[0047] 本发明提供的通过对压型后磁块生坯进行稀土配合物有机溶剂浸沾, 高温扩散, 可以有效抑制稀土粉末的氧化, 提高重稀土元素扩散深度和效率, 达到了提高磁体矫顽力的效果。虽然, 已有的磁体表面扩散工艺和技术也可以达到本发明提供的磁体矫顽力, 但是其工艺过程需要额外的长时间热处理, 工艺复杂, 能耗成本较高。