



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105304252 B

(45)授权公告日 2018.10.09

(21)申请号 201510789345.4

G22C 38/16(2006.01)

(22)申请日 2015.11.18

G22C 33/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105304252 A

(56)对比文件

CN 101996721 A, 2011.03.30, 说明书第0007-0016段.

(43)申请公布日 2016.02.03

CN 104157386 A, 2014.11.19, 权利要求1.

(73)专利权人 内蒙古包钢稀土磁性材料有限责任公司

CN 104036949 A, 2014.09.10, 权利要求1.

地址 014030 内蒙古自治区包头稀土高新区黄河大街32号

审查员 雷志威

(72)发明人 苏满有 王标 董改华 耿霄鹏
郭毛毛 常双全 赵芬 高娇
李波 张时茂 宋晶晶 乌云

(51)Int.Cl.

H01F 1/057(2006.01)

H01F 41/02(2006.01)

权利要求书3页 说明书5页

(54)发明名称

一种无重稀土高性能钕铁硼永磁体及其制造方法

(57)摘要

本发明涉及一种无重稀土高性能钕铁硼永磁体及其制备方法,所述永磁体由包括以下组分的原料制成:(A)主相合金,由以下成分组成:Pr+Nd:29~30wt%,B:0.9~1.0wt%,Al:0.05~0.5wt%,Cu:0.05~0.2wt%,Nb:0.2~0.5wt%,Zr:0.1~0.2wt%,Co:0.1~2.0wt%,Ga:0.2~0.5wt%,Fe余量;(B)辅相金属,选用Nd氢化物或者PrNd合金氢化物。所述永磁体为高剩磁高磁能积烧结钕铁硼永磁体,具有提高的磁体的 H_cj 以及基本不降低Br,为不含重稀土的N54、52M、45H等国内最高牌号磁体。本发明通过降低重稀土的消耗,从而有效降低了产品的材料成本。

1. 一种无重稀土钕铁硼永磁体,其特征在于,所述永磁体由包括以下组分的原料制成:

(A) 主相合金,由以下成分组成:Pr+Nd:29~30wt%,B:0.9~1.0wt%,Al:0.05~0.5wt%,Cu:0.05~0.2wt%,Nb:0.2~0.5wt%,Zr:0.1~0.2wt%,Co:0.1~2.0wt%,Ga:0.2~0.5wt%,Fe余量;所述主相合金中的金属Pr与Nd的重量比为:Pr:Nd为1:4~1:7;

(B) 辅相金属,选用PrNd合金氢化物;

所述原料中还包括液体固化剂,其与辅相金属的重量比为1:3~1:10;

辅相金属的气流磨磨粉的表面积平均粒径为1~3微米;

所述原料中,辅相金属的重量百分含量为0.3-3.0wt%,主相合金的重量百分含量为97%~99.7wt%。

2. 根据权利要求1所述的无重稀土钕铁硼永磁体,辅相金属的重量百分含量为0.3~0.6wt%,或者0.8~1.2wt%,或者1.5~2wt%,根据磁体的性能指标可以对主相合金的成分配比和辅相金属氢化物的添加比例在上述范围内进行相应的调整。

3. 根据权利要求1所述的无重稀土钕铁硼永磁体,其特征在于,所述液体固化剂与辅相金属的重量比为1:5。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的无重稀土钕铁硼永磁体,其特征在于,所述永磁体通过包括以下步骤的方法制备:

- 1) 制备主相合金铸片;
- 2) 制备主相合金氢碎粉;
- 3) 制备辅相金属氢碎粉;
- 4) 分别制备主相合金的气流磨磨粉和辅相金属的气流磨磨粉;
- 5) 制备混粉;
- 6) 压制成型磁体;
- 7) 制作等静压磁体;
- 8) 制作烧结磁体。

5. 根据权利要求4所述的无重稀土钕铁硼永磁体,其特征在于,上述步骤1)中制备的主相合金铸片的C含量小于150ppm,氧含量小于200ppm,N含量小于50ppm,平均铸片厚度为0.2~0.3mm。

6. 根据权利要求4所述的无重稀土钕铁硼永磁体,其特征在于,上述步骤2)中制备的主相合金氢碎粉脱氢温度为500℃~600℃,氢碎粉颗粒尺寸为:0.01~0.5mm,C含量小于150ppm,O含量小于900ppm,N含量小于200ppm。

7. 根据权利要求4所述的无重稀土钕铁硼永磁体,其特征在于,上述步骤3)中制备的辅相金属氢碎粉的颗粒大小为0.01~0.5mm,氢碎后加温至400℃~500℃进行脱氢,保持颗粒粉氢含量为2000~4000ppm。

8. 根据权利要求4所述的无重稀土钕铁硼永磁体,其特征在于,上述步骤4)中制备的主相合金的气流磨磨粉的表面积平均粒径为2~4微米,辅相金属的气流磨磨粉的表面积平均粒径为1~3微米。

9. 一种制备权利要求1-8任一项所述的无重稀土钕铁硼永磁体的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

- 1) 制备主相合金铸片;

- 2) 制备主相合金氢碎粉;
- 3) 制备辅相金属氢碎粉;
- 4) 分别制备主相合金的气流磨磨粉和辅相金属的气流磨磨粉;
- 5) 制备混粉;
- 6) 压制成型磁体;
- 7) 制作等静压磁体;
- 8) 制作烧结磁体。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述步骤1)具体是:主相合金中的各原材料按熔点高低依次装入坩埚,烘炉后抽真空,充氩气,升温至1450-1500℃,熔炼合金,降温后进行浇铸,得到平均厚度为0.2~0.3mm的主相合金铸片。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,步骤1)中的烘炉时间为10~30min;
- 步骤1)中的真空为低于5Pa;
- 步骤1)中的充入惰性气体后的压力为25-30MPa;
- 步骤1)中的熔炼合金的时间为5-15分钟;
- 步骤1)中的浇铸温度为1350-1400℃。

12. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述步骤2)中,所述主相合金破碎至小于30mm*15mm的块状,氢碎时为充分吸氢;其具体是:将合金装入氢碎炉后先加热至250℃再通入氢气反应;脱氢时将脱氢温度控制为500-600℃进行脱氢,并且将保护气由氮气改为氩气,制备氢碎粉。

13. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述步骤3)中,所述辅相金属选用PrNd合金氢化物,破碎至小于30mm*15mm的块状,氢碎时为充分吸氢;其具体是:将辅相金属装入氢碎炉后先加热至200~300℃再通入氢气反应;脱氢时将脱氢温度控制为400-500℃进行脱氢,制备氢含量为2000~4000ppm氢碎粉。

14. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述步骤4)具体是:将主相合金、辅相金属分别在氮气气氛中进行气流磨粉,主相合金制备成表面积平均粒径为2~4微米的颗粒,辅相金属制备成表面积平均粒径为1~3微米的颗粒。

15. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述步骤5)具体是:

混粉添加剂选用,辅相金属气流磨磨粉与液体固化剂按重量比为3:1~10:1进行混合,混合后的辅相金属按重量平均分成4份,在与主相合金搅粉时,按1/4份数加入搅拌,每加入1/4份数则搅拌30分钟,总共搅拌2小时保证主相合金粉与辅相金属粉充分混合,得到混粉。

16. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述步骤6)具体是:将步骤5)制得的混粉在取向磁场中压制成型,磁场要求大于2T,取向方式为正反正,粉料压制环境氧含量要求小于500ppm。

17. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述步骤7)具体是:步骤6)制得的成型磁体进行真空封装,然后以大于200MPa的压强进行等静压,保压时间维持10秒以上。

18. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述步骤8)具体是:在氧含量小于500ppm氮气保护箱中除去步骤7)中引入的封装膜,然后摆盘入炉,操作真空烧结炉进行除气,然后升到1040-1070℃保温4-6小时进行致密化烧结,烧结结束后充氩气保护风冷到100℃以下,升温到850-960℃保温2-3小时进行第一级回火,保温结束后再充氩气保护风冷至85℃以

下,升温到490-520℃保温3-4小时进行第二级回火,保温结束后再充氩气保护风冷至60℃以下出炉。

一种无重稀土高性能钕铁硼永磁体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明属于稀土永磁材料领域,主要涉及低成本高性能的钕铁硼永磁体及其制造方法。

背景技术

[0002] 高能积磁体可以实现器件小型化、轻量化,广泛应用于计算机、通信领域,重稀土如Dy、Tb等能有效提高烧结钕铁硼永磁体的矫顽力。但是,重稀土如Dy、Tb等的价格昂贵,国内重稀土的储备也呈下降趋势。减少重稀土使用量制备高性能钕铁硼永磁体成为今后重点发展方向之一。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于克服现有技术中的不足,提供一种无重稀土的钕铁硼永磁体及其制造工艺及方法,能以低成本实现高性能钕铁硼永磁体的批量生产。具体而言,本发明通过降低主相稀土含量和晶界添加稀土氢化物的方式,在微量降低磁体的剩磁的前提下可大幅度提高磁体的矫顽力。

[0004] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0005] 一种无重稀土高性能钕铁硼永磁体,其由包括以下组分的原料制成:

[0006] (A) 主相合金,由以下成分组成:Pr+Nd:29~30wt%,B:0.9~1.0wt%,Al:0.05~0.5wt%,Cu:0.05~0.2wt%,Nb:0.2~0.5wt%,Zr:0.1~0.2wt%,Co:0.1~2.0wt%,Ga:0.2~0.5wt%,Fe余量;

[0007] (B) 辅相金属,选用Nd氢化物或者PrNd合金氢化物。

[0008] 其中,所述主相合金中的金属Pr与Nd的重量比为:Pr:Nd为1:3~1:7。

[0009] 其中,辅相金属的重量百分含量介于0.3-3.0wt%之间,例如,可以为0.3~0.6wt%(这种比例可制作N54),或者0.8~1.2wt%(这种比例可制作52M),或者1.5~2wt%(这种比例可制作45H),根据磁体的性能指标可以对主相合金的成分配比和辅相金属氢化物的添加比例在上述范围内进行相应的调整。

[0010] 其中,主相合金的重量百分含量介于97%~99.7wt%之间。

[0011] 其中,所述原料中还可以包括液体固化剂(如硬脂酸锌、硬脂酸钙或硬脂酸镁等)。优选的,其与辅相金属的重量比为1:3~1:10,优选1:5。

[0012] 根据本发明,所述永磁体通过包括以下步骤的方法制备:

[0013] 1) 制备主相合金铸片;

[0014] 2) 制备主相合金氢碎粉;

[0015] 3) 制备辅相金属氢碎粉;

[0016] 4) 分别制备主相合金的气流磨磨粉和辅相金属的气流磨磨粉;

[0017] 5) 制备混粉;

[0018] 6) 压制成型磁体。

[0019] 其中,所述方法中还包括以下步骤:

[0020] 7) 制作等静压磁体。

[0021] 其中,所述方法中还进一步包括以下步骤:

[0022] 8) 制作烧结磁体。

[0023] 根据本发明,上述步骤1)中制备的主相合金铸片的C含量小于150ppm,氧含量小于200ppm,N含量小于50ppm,平均铸片厚度为0.2~0.3mm。

[0024] 根据本发明,上述步骤2)中制备的主相合金氢碎粉脱氢温度为500℃~600℃,氢碎粉颗粒尺寸为:0.01~0.5mm,C含量小于150ppm,O含量小于900ppm,N含量小于200ppm。

[0025] 根据本发明,上述步骤3)中制备的辅相金属氢碎粉的颗粒大小为0.01~0.5mm,氢碎后加温至400℃~500℃进行脱氢,保持颗粒粉氢含量为2000~4000ppm。

[0026] 根据本发明,上述步骤4)中制备的主相合金的气流磨磨粉的表面积平均粒径为2~4微米,辅相金属的气流磨磨粉的表面积平均粒径为1~3微米。

[0027] 本发明还提供以下技术方案:

[0028] 上述无重稀土高性能钕铁硼永磁体的制备方法,其包括以下步骤:

[0029] 1) 制备主相合金铸片;

[0030] 2) 制备主相合金氢碎粉;

[0031] 3) 制备辅相金属氢碎粉;

[0032] 4) 分别制备主相合金的气流磨磨粉和辅相金属的气流磨磨粉;

[0033] 5) 制备混粉;

[0034] 6) 成型磁体。

[0035] 其中,所述方法中还包括以下步骤:

[0036] 7) 制作等静压磁体。

[0037] 其中,所述方法中还进一步包括以下步骤:

[0038] 8) 制作烧结磁体。

[0039] 根据本发明,所述步骤1)具体是:主相合金中的各原材料按熔点高低依次装入坩埚,烘炉后抽真空,充氩气,升温至1450-1500℃,熔炼合金,降温后进行浇铸,得到所述的平均厚度为0.2~0.3mm的主相合金铸片。

[0040] 其中,步骤1)中的烘炉时间为10~30min,优选20min。

[0041] 其中,步骤1)中的真空为低于5Pa,优选3Pa以下。

[0042] 其中,步骤1)中的充入惰性气体后的压力为25-30MPa。所述惰性气体优选为氩气。

[0043] 其中,步骤1)中的熔炼合金的时间为5-15分钟。

[0044] 其中,步骤1)中的浇铸温度为1350-1400℃。

[0045] 根据本发明,所述步骤2)具体是:所述主相合金破碎至小于30mm*15mm的块状,氢碎时为充分吸氢,可将合金装入氢碎炉后先加热至250℃再通入氢气反应。脱氢时将脱氢温度控制为500℃~600℃(优选550℃)进行脱氢,并且将保护气由氮气改为氩气,制备氢碎粉。

[0046] 根据本发明,所述步骤3)具体是:所述辅相金属选用PrNd合金氢化物或Nd氢化物,破碎至小于30mm*15mm的块状,氢碎时为充分吸氢,可将辅相金属装入氢碎炉后先加热至200~300℃(优选250℃)再通入氢气反应。脱氢时将脱氢温度控制为400-500℃(优选450

℃)进行脱氢,制备氢含量为2000~4000ppm氢碎粉。

[0047] 根据本发明,所述步骤4)具体是:将主相合金、辅相金属分别在氮气气氛中进行气流磨粉,主相合金制备成表面积平均粒径为2~4微米的颗粒,辅相金属制备成表面积平均粒径为1~3微米的颗粒。

[0048] 根据本发明,所述步骤5)具体是:

[0049] 混粉添加剂选用,辅相金属气流磨磨粉与液体固化剂按重量比为3:1~10:1(优选5:1)进行混合,混合后的辅相金属按重量平均分成4份,在与主相合金搅粉时,按1/4份数加入搅拌,每加入1/4份数则搅拌30分钟,总共搅拌2小时保证主相合金粉与辅相金属粉充分混合,得到混粉。

[0050] 根据本发明,所述步骤6)具体是:将步骤5)制得的混粉在取向磁场中压制成型,磁场要求大于2T,取向方式为正反正,粉料压制环境氧含量要求小于500ppm。

[0051] 根据本发明,所述步骤7)具体是:步骤6)制得的成型磁体进行真空封装,然后以大于200MPa的压强进行等静压,保压时间维持10秒以上。

[0052] 根据本发明,所述步骤8)具体是:在氧含量小于500ppm氮气保护箱中除去步骤7)中引入的封装膜,然后摆盘入炉,操作真空烧结炉进行除气,然后升到1040-1070℃保温4-6小时进行致密化烧结,烧结结束后充氩气保护风冷到100℃以下,升温到850-960℃保温2-3小时进行第一级回火,保温结束后再充氩气保护风冷至85℃以下,升温到490-520℃保温3-4小时进行第二级回火,保温结束后再充氩气保护风冷至60℃以下出炉。

[0053] 本发明的有益效果如下:

[0054] 本发明利用氢碎后一定含H量的Nd氢化物或PrNd合金氢化物(任选加入液体固化剂)制备的气流磨磨粉为辅相,采用多次搅拌粉添加的方式添加到主项合金气流磨磨粉中进行混料制备成双相磁粉。通过所述工艺制备的双相磁粉,为高剩磁高磁能积烧结钕铁硼永磁体,具有提高的磁体的 H_cj 以及基本不降低 Br ,为不含重稀土的N54、52M、45H等国内最高牌号磁体。本发明通过降低重稀土的消耗,从而有效降低了产品的材料成本。

具体实施方式

[0055] 以下通过具体实施方式对本发明作进一步的详细说明,但不应将此理解为本发明的范围仅限于以下的实例。在不脱离本发明上述方法思想的情况下,根据本领域普通技术知识和惯用手段做出的各种替换或变更,均应包含在本发明的范围内。

[0056] 实施例1

[0057] 准备原材料:

[0058] (A) 主相合金,Pr:Nd优选1:4,其组成见表1。

[0059] (B) 辅相金属,为PrNd合金氢化物。

[0060] 1) 制备主相合金铸片:主相合金中的各原材料按熔点高低依次装入坩埚放置,烘炉20分钟后抽真空至3Pa以下,充氩气至30Mpa压力保护下,升温至1500℃熔炼合金10分钟,降低温度至1400℃进行浇铸,得到平均厚度为约0.25mm的主相合金铸片。

[0061] 2) 制备主相合金氢碎粉:所述主相合金破碎至小于30mm*15mm的块状,氢碎时为充分吸氢,可将合金装入氢碎炉后先加热至250℃再通入氢气反应。脱氢时将脱氢温度控制为550℃进行脱氢,并且将保护气由氮气改为氩气,制备氢碎粉。

[0062] 3) 制备辅相金属氢碎粉:所述辅相金属选用PrNd金属破碎至小于30mm*15mm块状,氢碎时为充分吸氢,可将金属装入氢碎炉后先加热至250℃再通入氢气反应。脱氢时将脱氢温度控制为450℃进行脱氢,制备氢含量为2000~4000ppm氢碎粉。

[0063] 4) 制备气流磨磨粉:将主相合金、辅相金属分别在氮气气氛中进行气流磨粉。其中,研磨气体压力为0.5Mpa,研磨室料重为30kg,分选轮转速为4000r/min。优选的,主相合金氢碎粉磨粉前添加1.0ml/kg液体润滑剂,该液体润滑剂为120#汽油与辛酸甲酯的1:1混合物。

[0064] 5) 制备混粉:

[0065] 辅相金属气流磨磨粉与液体固化剂硬脂酸锌按重量比为5:1进行混合,混合后的辅相金属按重量平均分成4份,在与主相合金搅粉时,按1/4份数加入搅拌,每加入1/4重量则搅拌30分钟,总共搅拌2小时保证主相合金粉与辅相金属粉充分混合。

[0066] 6) 制备成型磁体(取向成型):在500ppm以下氮气保护下,将步骤5)制得的混粉在取向磁场中压制成型,其中,磁场要求大于2T,主缸压力15MPa,取向方式为正反正,粉料压制环境氧含量要求小于500ppm。

[0067] 7) 制备等静压磁体(磁体等静压):步骤6)制得的成型磁体进行真空封装,然后以大于200Mpa的压强进行等静压,保压时间维持10秒以上。

[0068] 8) 制备烧结磁体(烧结+回火):在氧含量小于500ppm氮气保护箱中除去步骤7)中引入的封装膜,然后摆盘入炉,操作真空烧结炉进行除气,然后升到1050℃保温5小时进行致密化烧结,烧结结束后充氩气保护风冷到100℃以下,升温到900℃保温2小时进行第一级回火,保温结束后再充氩气保护风冷至85℃以下,升温到510℃保温3小时进行第二级回火,保温结束后再充氩气保护风冷至60℃以下出炉。其中,除去封装膜前,用汽油清洗封装膜表面。

[0069] 出炉后的产品加工成D10*10样品,测量圆柱性能。

[0070] 所制备的永磁体的性能测定结果列于表1。

[0071] 实施例2-3

[0072] 按照与实施例1同样的方法制备永磁体,其中采用的辅相金属分别为Nd氢化物(实施例2中)和PrNd合金氢化物(实施例3中),其过程参数与结果列于表1。

[0073] 表1

[0074]

牌号		实施例 1 (N54)		实施例 2 (52M)		实施例 3 (45H)	
工艺参数							
主合金	Pr+Nd	29.5%		29.7%		30%	
	Pr:Nd	1:4		1:4		1:4	
	Nb	0.3%		0.3%		0.4%	
	Co	0.5%		0.8%		1.0%	
	Cu	0.05%		0.1%		0.15%	
	Al	0.05%		0.1%		0.35%	
	Ga	0.2%		0.2%		0.25%	
	B	0.95%		0.96%		0.98%	
	Zr	0.1%		0.15%		0.15%	
	Fe	余		余		余	
	C(ppm)	150		132		141	
	O(ppm)	205		187		198	
	N(ppm)	25		28		32	
	平均铸片厚度(mm)	0.23		0.23		0.24	
主相氢碎粉	O 含量(ppm)	872		895		868	
	C 含量(ppm)	187		176		185	
	N 含量(ppm)	181		175		178	
辅相氢碎粉 H 含量(ppm)	3050		2840		3210		
主相气流磨粉平均粒径(um)	3.2		3.3		3.3		
辅相气流磨粉平均粒径(um)	1.5		1.4		1.5		
混粉: 辅相添加比例	0.3%	0.6%	0.9%	1.2%	1.5%	1.8%	
取向磁场强度(T)	>2T	>2T	>2T	>2T	>2T	>2T	
磁场取向方式	正反正	正反正	正反正	正反正	正反正	正反正	
保护气体 O 含量(ppm)	<500ppm	<500ppm	<500ppm	<500ppm	<500ppm	<500ppm	

[0075]

等静压压力(MPa)* 时间(s)	200*12	200*12	200*12	200*12	200*12	200*12
烧结温度*时间	1065*4.5	1065*4.5	1065*4.5	1065*4.5	1065*4.5	1065*4.5
一级回火温度*时间	900*2	900*2	900*2	900*2	900*2	900*2
二级回火温度*时间	500*3.5	500*3.5	500*3.5	500*3.5	500*3.5	500*3.5
20℃剩磁 Br (kGs)	14.76	14.70	14.53	14.45	13.62	13.53
20℃矫顽力 H _{cj} (kOe)	12.3	12.63	14.4	14.7	17.5	18.1
20℃最大磁能积 BH _m (MGOe)	53.61	53.03	51.05	50.62	44.52	44.17