



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105234399 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201510771752. 2

(22) 申请日 2015. 11. 12

(71) 申请人 苏州萨伯工业设计有限公司

地址 215000 江苏省苏州市相城区元和街道
采莲路 786 号

(72) 发明人 张苏 丁会

(51) Int. Cl.

B22F 1/00(2006. 01)

B22F 3/16(2006. 01)

B22F 3/24(2006. 01)

C22C 38/16(2006. 01)

C22C 38/00(2006. 01)

C22C 33/02(2006. 01)

H01F 1/053(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

在磁钢废料中添加镓制备纳米复合永磁材料
的方法

(57) 摘要

在磁钢废料中添加镓制备纳米复合永磁材料
的方法，将收集的废旧磁钢按照同批次同型号所
含稀土元素相同的废旧磁钢归为一类的分类标准
进行预分类，得预处理磁体材料，并对获得的预处
理磁体材料直接进行氢碎制粉，得稀土氢碎磁粉；
而后对稀土氢碎磁粉进行取样分析，再根据需要
在稀土氢碎磁粉中添加镓得混合粉，最后通过静
压、烧结、退火制备出所需的纳米复合永磁材料，
有效解决了各组分的熔点不同和人为操作因素而
导致熔炼后得的合金锭产生偏析问题，进行预分
类不仅节省回收时间，且减少提取稀土元素的工
艺步骤；并在稀土氢碎磁粉中添加镓，有利于改
变纳米复合永磁材料硬磁性相；且利用沉淀分离
法获得的纳米复合永磁材料磁性高、稀土含量低。

1. 在磁钢废料中添加镓制备纳米复合永磁材料的方法，其特征在于，具体步骤如下：

1) 将收集的废旧磁钢按照磁钢中所含稀土元素进行预分类，预分类的标准为同批次同型号所含稀土元素相同的废旧磁钢归为一类，得预处理磁体材料；

2) 根据制备的纳米复合永磁材料，对步骤 1) 中获得的预处理磁体材料直接进行氢碎制粉，得稀土氢碎磁粉；

3) 对步骤 2) 中获得的稀土氢碎磁粉进行取样分析，得稀土磁粉组分参数；

4) 根据步骤 3) 中分析得到的稀土磁粉组分参数，在获得的稀土氢碎磁粉中添加镓得混合粉，混合粉的质量百分比：80～99% 稀土氢碎磁粉、1～20% 镓；

5) 将步骤 4) 中获得的混合粉通过氢碎、气流磨破碎成细粉末，且在进行气流磨时放入定量的空气进行钝化，并对前后磨出的粉进行混合搅拌；

6) 将步骤 5) 中获得的细粉末通过模压加等静压法压制成坯体，再采用沉淀分离法去除压坯反应剩余的金属纳米颗粒，清洗 3～5 次，超声波震荡，而后干燥，得到纳米永磁材料坯体；

7) 将步骤 6) 中获得的纳米永磁材料坯体置于真空烧结炉中烧结并进行保温；

8) 将步骤 7) 中烧结后的纳米永磁材料坯体在真空烧结炉中降温至 300℃～360℃，再升温至第一段热处理并进行保温，而后继续降温至 300℃～360℃，最后升温至第二段热处理并进行保温，并对两段热处理分别进行回火，以获得纳米复合永磁材料。

2. 根据权利要求 1 所述的在磁钢废料中添加镓制备纳米复合永磁材料的方法，其特征在于，所述步骤 5) 中，细粉末平均粒度为 2.4～3.0 μm。

3. 根据权利要求 1 所述的在磁钢废料中添加镓制备纳米复合永磁材料的方法，其特征在于，所述步骤 6) 中，等静压的压力为 230～280MPa。

4. 根据权利要求 1 所述的在磁钢废料中添加镓制备纳米复合永磁材料的方法，其特征在于，所述步骤 6) 中，清洗溶液为酒精、丙酮和去离子水。

5. 根据权利要求 1 所述的在磁钢废料中添加镓制备纳米复合永磁材料的方法，其特征在于，所述步骤 6) 中，干燥为真空干燥。

6. 根据权利要求 1 所述的在磁钢废料中添加镓制备纳米复合永磁材料的方法，其特征在于，所述步骤 7) 中，烧结温度为 1070℃～1095℃。

7. 根据权利要求 1 所述的在磁钢废料中添加镓制备纳米复合永磁材料的方法，其特征在于，所述步骤 7) 中，保温时间为 180 分钟。

8. 根据权利要求 1 所述的在磁钢废料中添加镓制备纳米复合永磁材料的方法，其特征在于，所述步骤 8) 中，第一段热处理温度为 900℃～920℃，保温时间为 90 分钟；第二段热处理温度为 530℃～620℃，保温时间为 180 分钟。

9. 根据权利要求 1～8 任一项所述的在磁钢废料中添加镓制备纳米复合永磁材料的方法，制备的纳米复合永磁材料，其特征在于，包括钕、镨、钆、硼、铜、铝、钇、镓及铁；各组分质量百分比为：10～20% 钕，8～15% 镨，5～20% 钇，0.3～1.2% 硼，0～0.25% 铜，0～0.8% 铝，0.7～3% 钇，1～20% 镓，19～75% 铁，且铁为铁及不可避免的杂质。

在磁钢废料中添加镓制备纳米复合永磁材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米复合永磁材料技术领域，尤其涉及一种在磁钢废料中添加镓制备纳米复合永磁材料的方法。

背景技术

[0002] 近年来，随着纳米复合永磁材料应用领域的不断扩展，对原材料的需求越来越大，但因稀土开采的成本较高且随着国家调控力度的加大，其材料成本也逐渐加大。而在当前价格涨幅过大的情况下，下游企业的价格承受能力比较有限，因此部分下游企业选择使用较便宜的铁氧体或铝镍镓、钐镓等材料代替钕铁硼磁体原材料中的稀土，这给钕铁硼磁体市场带来较大的不稳定性。同时因钕铁硼磁体材料脆性高，规格杂，在电镀过程中极易出现缺角和尺寸不良等问题；进而导致电镀后钕铁硼磁体的报废量非常大，仅是成品外观与尺寸的报废率就在2～5%之间，且由于客户其他方面特殊要求也时常导致发生不良报废现象。

[0003] 目前针对废旧磁钢的回收与再利用的工艺方法是：将收集的所有废旧磁钢混为一体，未进行预分类，而统一返回至回收容器，在回收容器将废旧磁钢中所含的各种稀土元素逐一提取，而后根据所需制备的纳米复合永磁材料再次进行加工。这种工艺方法虽然对废旧磁钢进行了再利用，但是其提取工序复杂，且需针对不同稀土元素熔点调整回收容器的各种工艺参数，以满足不同稀土元素的提取工艺要求，这对回收容器的设备提出了更高的要求。同时再次进行加工时，将回收得到单一的稀土金属氧化物，在后道经配比冶炼等各道工艺后得到要求制备的永磁材料，而采用该工艺制得的永磁体有着诸多的缺陷，生产过程难以控制，人为因素较多，进而影响批量生产的质量。此外，现有生产工艺生产的永磁材料实际矫顽力低、工作温度稳定性较低，且抗腐蚀性能弱，成为限制其发展和应用的主要因素。

[0004] 此外，目前纳米复合永磁粉末主要是通过快淬、机械合金化或高能球磨等途径获得，但这些方法都存在一些难以克服的缺点，通常，提高纳米复合永磁材料的交换耦合效率，需要从两方面进行优化，一是控制软磁相尺寸，通常认为软磁相的尺度应小于为硬磁相畴壁宽度的两倍；二是获得分布均匀的软磁相合硬磁相。但是这些方法虽然也可以调节复合材料的微结构，但很难精确控制硬磁相和软磁相的晶粒尺寸和分布，特别是难以分别控制两种相的尺度和成分。因此也很难提高各向同性纳米材料的最大磁能积。因此，如何在不改变永磁材料特性的前提下提高永磁材料最大磁能积，已经成为本领域技术人员亟待解决的重要问题。

发明内容

[0005] 本发明所解决的技术问题在于提供一种在磁钢废料中添加镓制备纳米复合永磁材料的方法，以解决上述背景技术中的缺点。

[0006] 本发明所解决的技术问题采用以下技术方案来实现：

- [0007] 在磁钢废料中添加镓制备纳米复合永磁材料的方法,其具体步骤如下:
- [0008] 1) 将收集的废旧磁钢按照磁钢中所含稀土元素进行预分类,预分类的标准为同批次同型号所含稀土元素相同的废旧磁钢归为一类,得预处理磁体材料;
- [0009] 2) 根据制备的纳米复合永磁材料,对步骤1)中获得的预处理磁体材料直接进行氢碎制粉,得稀土氢碎磁粉;
- [0010] 3) 对步骤2)中获得的稀土氢碎磁粉进行取样分析,得稀土磁粉组分参数;
- [0011] 4) 根据步骤3)中分析得到的稀土磁粉组分参数,在获得的稀土氢碎磁粉中添加镓得混合粉,混合粉的质量百分比:80~99%稀土氢碎磁粉、1~20%镓;
- [0012] 5) 将步骤4)中获得的混合粉通过氢碎、气流磨破碎成细粉末,且在进行气流磨时放入定量的空气进行钝化,并对前后磨出的粉进行混合搅拌;
- [0013] 6) 将步骤5)中获得的细粉末通过模压加等静压法压制成为压坯,再采用沉淀分离法去除压坯反应剩余的金属纳米颗粒,清洗3~5次,超声波震荡,而后干燥,得到纳米永磁材料坯体;
- [0014] 7) 将步骤6)中获得的纳米永磁材料坯体置于真空烧结炉中烧结并进行保温;
- [0015] 8) 将步骤7)中烧结后的纳米永磁材料坯体在真空烧结炉中降温至300℃~360℃,再升温至第一段热处理并进行保温,而后继续降温至300℃~360℃,最后升温至第二段热处理并进行保温,并对两段热处理分别进行回火,以获得纳米复合永磁材料。
- [0016] 在本发明中,所述步骤5)中,细粉末平均粒度为2.4~3.0μm。
- [0017] 在本发明中,所述步骤6)中,等静压的压力为230~280MPa。
- [0018] 在本发明中,所述步骤6)中,清洗溶液为酒精、丙酮和去离子水。
- [0019] 在本发明中,所述步骤6)中,干燥为真空干燥。
- [0020] 在本发明中,所述步骤7)中,烧结温度为1070℃~1095℃。
- [0021] 在本发明中,所述步骤7)中,保温时间为180分钟。
- [0022] 在本发明中,所述步骤8)中,第一段热处理温度为900℃~920℃,保温时间为90分钟;第二段热处理温度为530℃~620℃,保温时间为180分钟。
- [0023] 在本发明中,通过将收集的废旧磁钢按照磁钢中所含稀土元素进行预分类,即可得到即将处理的废旧磁钢中各种稀土元素的含量,进而有效针对不同稀土元素熔点进行调整,不仅节省回收废旧磁钢的时间,且减少提取废旧磁钢中不同稀土元素的工艺步骤与降低对回收容器设备的要求,同时也为生产与废旧磁钢同等型号的纳米复合永磁材料后道工序提供便利;镓的加入有利于改变纳米复合永磁材料硬磁性相的微结构和内禀磁性,同时替代部分铁的用量;且利用沉淀分离法获得的纳米复合永磁材料磁性能高、稀土含量低。
- [0024] 一种纳米复合永磁材料,包括钕、镨、钆、硼、铜、铝、钇、镓及铁;各组分质量百分比为:10~20%钕,8~15%镨,5~20%钆,0.3~1.2%硼,0~0.25%铜,0~0.8%铝,0.7~3%钇,1~20%镓,19~75%铁,且铁为铁及不可避免的杂质。
- [0025] 有益效果:本发明将通过将收集的废旧磁钢按照磁钢中所含稀土元素进行预分类,即可得到即将处理的废旧磁钢中各种稀土元素的含量,进而有效针对不同稀土元素熔点进行调整,不仅节省回收废旧磁钢的时间,且减少提取废旧磁钢中不同稀土元素的工艺步骤与降低对回收容器设备的要求,同时也为生产与废旧磁钢同等型号的合金永磁材料后道工序提供便利;并通过分析得到的稀土磁粉组分参数,在获得的稀土氢碎磁粉中添加镓

得混合粉,有效降低企业的生产成本,且解决了传统熔炼过程中各组分的熔点不同和人为操作因素而导致熔炼后得的合金锭产生偏析的问题,镓的加入有利于改变纳米复合永磁材料硬磁性相的微结构和内禀磁性,同时替代部分铁的用量;且利用沉淀分离法获得的纳米复合永磁材料磁性能高、稀土含量低。

具体实施方式

[0026] 下面通过以下具体实施例对本发明进行详细描述。

[0027] 实施例 1

[0028] 一种纳米复合永磁材料,按如下表 1-1 进行配料:

[0029] 表 1-1 实施例 1 配方表

[0030]

组分	钕	镨	钆	钇	镓	硼	铜	铝	铁	合计
重量 /kg	4.2	3.2	1.1	0.15	0.21	0.06	0	0	12.1	21.02
质量百分比 /%	20	15	5	0.7	1	0.3	0	0	58	100

[0031] 本实施例的上述纳米复合永磁材料的制备方法如下:

[0032] 将收集的废旧磁钢按照同批次同型号所含稀土元素相同的废旧磁钢归为一类的分类标准进行预分类,得预处理磁体材料;而后根据制备的纳米复合永磁材料,对获得的预处理磁体材料直接进行氢碎制粉,得稀土氢碎磁粉;同时对获得的稀土氢碎磁粉进行取样分析,得稀土磁粉组分参数,再根据分析得到的稀土磁粉组分参数,在获得的稀土氢碎磁粉中添加镓得混合粉,最后将获得的混合粉通过氢碎、气流磨破碎成细粉末,且在进行气流磨时放入定量的空气进行钝化,并对前后磨出的粉进行混合搅拌,细粉末的平均粒度为 $2.4 \mu\text{m}$,依次将细粉末通过模压加等静压法压制成压坯,且等静压的压力为 230MPa,压坯密度为 4.3g/cm^3 ;待细粉末全部压制完毕后,采用沉淀分离法去除压坯反应剩余的金属纳米颗粒,并将压坯在去离子水中清洗 3~5 次,超声波震荡,而后真空干燥,得纳米永磁材料坯体,再将纳米永磁材料坯体置于真空烧结炉中烧结,烧结温度为 1070°C,并进行保温 180 分钟;而后将烧结后的压坯在真空烧结炉中降温至 300°C,再升温至 900°C 并进行保温 90 分钟,再次降温至 300°C,在升温至 530°C 并进行保温 180 分钟,即获得纳米复合永磁材料;其性能测试数据参见表 1-2。

[0033] 其中,Br 为剩磁,Hcb 为矫顽力,(B·H)max 为磁能积,MPa 为抗弯强度。

[0034] 表 1-2 实施例 1 产品性能测试表

[0035]

项目	Br/kGs	Hcb/KOe	MPa	(B·H)max/MGOe
测试值	14.6	10.4	454	80

[0036] 实施例 2

[0037] 一种纳米复合永磁材料,按如下表 2-1 进行配料:

[0038] 表 2-1 实施例 2 配方表

[0039]

组分	钕	镨	钆	钇	镓	硼	铜	铝	铁	合计
重量 /kg	3.8	2.5	1.68	0.21	1.1	0.1	0.02	0.04	11.9	21.35
质量百分比 /%	18	12	8	1	5	0.5	0.1	0.2	55.2	100

[0040] 本实施例的上述纳米复合永磁材料的制备方法如下：

[0041] 将收集的废旧磁钢按照同批次同型号所含稀土元素相同的废旧磁钢归为一类的分类标准进行预分类,得预处理磁体材料;而后根据制备的纳米复合永磁材料,对获得的预处理磁体材料直接进行氢碎制粉,得稀土氢碎磁粉;同时对获得的稀土氢碎磁粉进行取样分析,得稀土磁粉组分参数,再根据分析得到的稀土磁粉组分参数,在获得的稀土氢碎磁粉中添加镓得混合粉,最后将获得的混合粉通过氢碎、气流磨破碎成细粉末,且在进行气流磨时放入定量的空气进行钝化,并对前后磨出的粉进行混合搅拌,细粉末的平均粒度为 $2.5\mu\text{m}$;依次将细粉末通过模压加等静压法压制成为压坯,且等静压的压力为240MPa,压坯密度为 4.4g/cm^3 ;待细粉末全部压制完毕后,采用沉淀分离法去除压坯反应剩余的金属纳米颗粒,并将压坯在去离子水中清洗3~5次,超声波震荡,而后真空干燥,得纳米永磁材料坯体,再将纳米永磁材料坯体置于真空烧结炉中烧结,烧结温度为 1080°C ,并进行保温180分钟;而后将烧结后的压坯在真空烧结炉中降温至 310°C ,再升温至 900°C 并进行保温90分钟,再次降温至 310°C ,在升温至 550°C 并进行保温180分钟,即获得纳米复合永磁材料;其性能测试数据参见表2-2。

[0042] 表2-2 实施例2产品性能测试表

[0043]

项目	Br/kGs	Hcb/KOe	MPa	(B, H)max/MGOe
测试值	14.4	10.5	483	89

[0044] 实施例3

[0045] 一种纳米复合永磁材料,按如下表3-1进行配料:

[0046] 表3-1 实施例3配方表

[0047]

组分	钕	镨	钆	钇	镓	硼	铜	铝	铁	合计
重量 /kg	2.7	2.1	2.52	0.23	2.1	0.3	0.04	0.1	10.9	20.99
质量百分比 /%	13	10	12	1.1	10	1.2	0.2	0.5	52	100

[0048] 本实施例的上述纳米复合永磁材料的制备方法如下:

[0049] 将收集的废旧磁钢按照同批次同型号所含稀土元素相同的废旧磁钢归为一类的分类标准进行预分类,得预处理磁体材料;而后根据制备的纳米复合永磁材料,对获得的预处理磁体材料直接进行氢碎制粉,得稀土氢碎磁粉;同时对获得的稀土氢碎磁粉进行取样分析,得稀土磁粉组分参数,再根据分析得到的稀土磁粉组分参数,在获得的稀土氢碎磁

粉中添加镓得混合粉,最后将获得的混合粉通过氢碎、气流磨破碎成细粉末,且在进行气流磨时放入定量的空气进行钝化,并对前后磨出的粉进行混合搅拌,细粉末的平均粒度为 $2.6\text{ }\mu\text{m}$;依次将细粉末通过模压加等静压法压制成为压坯,且等静压的压力为 250 MPa ,压坯密度为 4.4 g/cm^3 ;待细粉末全部压制完毕后,采用沉淀分离法去除压坯反应剩余的金属纳米颗粒,并将压坯在去离子水中清洗 $3\sim 5$ 次,超声波震荡,而后真空干燥,得纳米永磁材料坯体,再将纳米永磁材料坯体置于真空烧结炉中烧结,烧结温度为 1085°C ,并进行保温180分钟;而后将烧结后的压坯在真空烧结炉中降温至 320°C ,再升温至 910°C 并进行保温90分钟,再次降温至 320°C ,在升温至 570°C 并进行保温180分钟,即获得纳米复合永磁材料;其性能测试数据参见表3-2。

[0050] 表3-2 实施例3产品性能测试表

[0051]

项目	Br/kGs	Hcb/KOe	MPa	(B, H)max/MGOe
测试值	14.5	11.2	528	104

[0052] 实施例4

[0053] 一种纳米复合永磁材料,按如下表4-1进行配料:

[0054] 表4-1 实施例4配方表

[0055]

组分	钕	镨	钆	钇	镓	硼	铜	铝	铁	合计
重量/kg	2.1	1.7	2.1	0.42	3.15	0.4	0.04	0.2	11.1	21.21
质量百分比/%	10	8	10	2	15	1.2	0.2	0.6	53	100

[0056] 本实施例的上述纳米复合永磁材料的制备方法如下:

[0057] 将收集的废旧磁钢按照同批次同型号所含稀土元素相同的废旧磁钢归为一类的分类标准进行预分类,得预处理磁体材料;而后根据制备的纳米复合永磁材料,对获得的预处理磁体材料直接进行氢碎制粉,得稀土氢碎磁粉;同时对获得的稀土氢碎磁粉进行取样分析,得稀土磁粉组分参数,再根据分析得到的稀土磁粉组分参数,在获得的稀土氢碎磁粉中添加镓得混合粉,最后将获得的混合粉通过氢碎、气流磨破碎成细粉末,且在进行气流磨时放入定量的空气进行钝化,并对前后磨出的粉进行混合搅拌,细粉末的平均粒度为 $2.8\text{ }\mu\text{m}$;依次将细粉末通过模压加等静压法压制成为压坯,且等静压的压力为 240 MPa ,压坯密度为 4.5 g/cm^3 ;待细粉末全部压制完毕后,采用沉淀分离法去除压坯反应剩余的金属纳米颗粒,并将压坯在去离子水中清洗 $3\sim 5$ 次,超声波震荡,而后真空干燥,得纳米永磁材料坯体,再将纳米永磁材料坯体置于真空烧结炉中烧结,烧结温度为 1090°C ,并进行保温180分钟;而后将烧结后的压坯在真空烧结炉中降温至 330°C ,再升温至 915°C 并进行保温90分钟,再次降温至 330°C ,在升温至 590°C 并进行保温180分钟,即获得纳米复合永磁材料;其性能测试数据参见表4-2。

[0058] 表4-2 实施例4产品性能测试表

[0059]

项目	Br/kGs	Hcb/KOe	MPa	(B, H) max/MGOe
测试值	14.6	11.3	563	92

[0060] 实施例 5

[0061] 一种纳米复合永磁材料,按如下表 5-1 进行配料:

[0062] 表 5-1 实施例 5 配方表

[0063]

组分	钕	镨	钆	钇	镓	硼	铜	铝	铁	合计
重量 /kg	2.1	1.7	3.2	0.59	4.2	0.6	0.04	0.2	8.8	21.43
质量百分比 /%	10	8	15	2.8	20	1.2	0.2	0.8	42	100

[0064] 本实施例的上述纳米复合永磁材料的制备方法如下:

[0065] 将收集的废旧磁钢按照同批次同型号所含稀土元素相同的废旧磁钢归为一类的分类标准进行预分类,得预处理磁体材料;而后根据制备的纳米复合永磁材料,对获得的预处理磁体材料直接进行氢碎制粉,得稀土氢碎磁粉;同时对获得的稀土氢碎磁粉进行取样分析,得稀土磁粉组分参数,再根据分析得到的稀土磁粉组分参数,在获得的稀土氢碎磁粉中添加镓得混合粉,最后将获得的混合粉通过氢碎、气流磨破碎成细粉末,且在进行气流磨时放入定量的空气进行钝化,并对前后磨出的粉进行混合搅拌,细粉末的平均粒度为 $3.0 \mu\text{m}$,同时可根据样品中的稀土组分比对值,针对所需制备的纳米复合永磁材料稀土组分与比例要求添加适量稀土组分以满足需求,且在进行气流磨时放入定量的空气进行钝化,并对前后磨出的粉进行混合搅拌;依次将细粉末通过模压加等静压法压制成坯,且等静压的压力为 270MPa,压坯密度为 4.5g/cm^3 ;待细粉末全部压制完毕后,采用沉淀分离法去除压坯反应剩余的金属纳米颗粒,并将压坯在去离子水中清洗 3~5 次,超声波震荡,而后真空干燥,得纳米永磁材料坯体,再将纳米永磁材料坯体置于真空烧结炉中烧结,烧结温度为 1095°C,并进行保温 180 分钟;而后将烧结后的压坯在真空烧结炉中降温至 350°C,再升温至 920°C 并进行保温 90 分钟,再次降温至 350°C,在升温至 600°C 并进行保温 180 分钟,即获得纳米复合永磁材料;其性能测试数据参见表 5-2。

[0066] 表 5-2 实施例 5 产品性能测试表

[0067]

项目	Br/kGs	Hcb/KOe	MPa	(B, H) max/MGOe
测试值	14.3	10.8	624	86

[0068] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。