



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112530689 A

(43) 申请公布日 2021.03.19

(21) 申请号 202011355320.0

(22) 申请日 2020.11.27

(71) 申请人 中钢天源股份有限公司

地址 243000 安徽省马鞍山市雨山区霍里
山大道南段9号

(72) 发明人 徐鹏 周军 孙红军 宋伟 刘军
翟厚勤 聂明 陈静

(74) 专利代理机构 马鞍山市金桥专利代理有限
公司 34111

代理人 鲁延生

(51) Int. Cl.

H01F 41/02 (2006.01)

H01F 1/057 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种提高高丰度铈磁体晶界扩散效果的方法

(57) 摘要

本发明涉及烧结钕铁硼磁性材料领域,具体涉及一种提高高丰度铈磁体晶界扩散效果的方法,包括两级扩散,其特征在于,包括:将镨、钕合金铸片,氢碎后磨制成粉末,与溶剂混合,涂覆于含铈磁体,高温扩散;再将铈合金铸片,氢碎后磨制成粉末,与溶剂混合,涂覆于一级扩散的产品表面,再高温二级扩散得到最终产品的方法,该方法通过两级扩散,可使含铈磁体的矫顽力涨幅提高至9.12kOe,而目前在含铈磁体中进行晶界扩散绝大多数的矫顽力涨幅停留在3kOe-5kOe之间。

1. 一种提高高丰度铈磁体晶界扩散效果的方法,包括两级扩散,其特征在于,包括:

(1) 铈磁体晶界扩散处理:熔炼质量比 $\text{PrNd}_{0.86}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.04}$ 合金铸片,氢碎后磨制成粉末,将粉末和溶剂混合,涂覆于含铈磁体,将涂敷过镨、钕合金的产品放置于钼料盒中,高温扩散;

(2) 铈磁体晶界二级扩散处理:熔炼质量比 $\text{Tb}_{0.88}\text{PrNd}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.02}$ 合金铸片,氢碎后磨制成粉末,将粉末和溶剂混合,涂覆于步骤(1)处理好的产品表面,再将涂敷过铽合金的产品放置于钼料盒中,高温扩散得到最终产品。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)所述熔炼 $\text{PrNd}_{0.86}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.04}$ 合金铸片,氢碎后经过气流磨制成粒度 $3\mu\text{m}-9\mu\text{m}$ 的粉末。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)所述 $\text{PrNd}_{0.86}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.04}$ 粉末与溶剂的质量体积比为 $1-2\text{g/ml}$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)、(2)所述溶剂选自乙醚或乙醇的一种或两种。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)扩散温度为 $700-850^\circ\text{C}$,扩散时间为 $3-6\text{h}$ 。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)扩散后的产品经过磨床、酸洗去除表面氧化皮后再进行二级扩散处理。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)熔炼 $\text{Tb}_{0.88}\text{PrNd}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.02}$ 合金铸片,氢碎后经过气流磨制成粒度 $2\mu\text{m}-6\mu\text{m}$ 的粉末。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2) $\text{Tb}_{0.88}\text{PrNd}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.02}$ 粉末与溶剂的质量体积比为 $1-2\text{g/ml}$ 。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)扩散温度为 $870-950^\circ\text{C}$,扩散时间为 $5-11\text{h}$;待产品冷却至 60°C 以下,再升温至 $450-530^\circ\text{C}$ 并保温 $2-4\text{h}$ 。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:含铈磁体选取质量占比 $5-20\%$ 的含铈磁体,切片,依次经过除油,酸洗至产品表面洁净处理;酸性试剂为质量百分比 $3-5\%$ 的稀硝酸;优选的,步骤(1)、(2)涂敷合金均为 $4\sim 8\text{mg/cm}^2$ 。

一种提高高丰度钕磁体晶界扩散效果的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烧结钕铁硼磁性材料领域,具体涉及一种提高高丰度钕磁体晶界扩散效果的方法。

背景技术

[0002] 稀土永磁材料是国家发展产业中的关键功能性材料,广泛应用于新能源、智能装备、轨道交通、电子信息等领域。目前稀土永磁材料是稀土资源最大的消费市场,占稀土应用市场的60%以上。

[0003] 稀土永磁材料主要为钕铁硼磁体。据稀土行业协会统计,2015年我国钕铁硼毛坯产量约为14万吨,占全球市场份额的80%以上。钕铁硼磁体中一般含约30%镨钕、1%-2%的镧、铽等高价重稀土元素。

[0004] 随着稀土永磁电机产业的快速发展,对钕铁硼磁体的需求也大幅增长,镨钕等稀土金属使用量随之不断攀升。在稀土资源中,镧、钕元素约占70%以上,镨、钕元素约占20%,中重稀土元素不足10%,镨、钕价格约是镧、钕价格的14倍。

[0005] 目前已有钕铁硼企业开始在低性能材料中添加钕代替镨、钕元素,降低材料成本。但由于钕的添加对钕铁硼整体磁性能的降低导致目前钕磁体的应用只停留于N系列及以下的低性能领域,如何在中高性能钕铁硼磁体中添加钕来降低材料生产成本也成了很多钕铁硼企业研发的方向。

发明内容

[0006] 本发明公开了一种提高高丰度钕磁体晶界扩散效果的方法,包括两级扩散,其特征在于,包括:

[0007] (1) 钕磁体晶界扩散处理:熔炼质量比 $\text{PrNd}_{0.86}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.04}$ 合金铸片,氢碎后磨制成粉末,将粉末和溶剂混合,涂覆于含钕磁体,将涂敷过镨、钕合金的产品放置于钼料盒中,高温扩散;

[0008] (2) 钕磁体晶界二级扩散处理:熔炼质量比 $\text{Tb}_{0.88}\text{PrNd}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.02}$ 合金铸片,氢碎后磨制成粉末,将粉末和溶剂混合,涂覆于步骤(1)处理好的产品表面,再将涂敷过铽合金的产品放置于钼料盒中,高温扩散得到最终产品。

[0009] 优选的,步骤(1)所述熔炼 $\text{PrNd}_{0.86}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.04}$ 合金铸片,氢碎后经过气流磨制成粒度 $3\mu\text{m}-9\mu\text{m}$ 的粉末。

[0010] 优选的,步骤(1)所述 $\text{PrNd}_{0.86}\text{Cu}_{0.1}\text{Ga}_{0.04}$ 粉末与溶剂的质量体积比为 $1-2\text{g}/\text{ml}$ 。

[0011] 优选的,步骤(1)、(2)所述溶剂选自乙醚或乙醇的一种或两种。

[0012] 优选的,步骤(1)扩散温度为 $700-850^\circ\text{C}$,优选 $750-800^\circ\text{C}$;扩散时间为 $3-6\text{h}$,优选 $4-5\text{h}$ 。

[0013] 优选的,步骤(1)扩散后的产品经过磨床、酸洗去除表面氧化皮后再进行二级扩散处理。

- [0014] 优选的,步骤(1)涂敷合金为 $4\sim 8\text{mg}/\text{cm}^2$,优选 $6\sim 8\text{mg}/\text{cm}^2$ 。
- [0015] 步骤(2)熔炼 $\text{Tb}_{0.88}\text{PrNd}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.02}$ 合金铸片,氢碎后经过气流磨制成粒度 $2\mu\text{m}-6\mu\text{m}$ 的粉末。
- [0016] 优选的,步骤(2)熔炼 $\text{Tb}_{0.88}\text{PrNd}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.02}$ 合金铸片,氢碎后经过气流磨制成粒度 $2\mu\text{m}-6\mu\text{m}$ 的粉末。
- [0017] 优选的,步骤(2) $\text{Tb}_{0.88}\text{PrNd}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.02}$ 粉末与溶剂的质量体积比为 $1-2\text{g}/\text{ml}$ 。
- [0018] 优选的,步骤(2)扩散温度为 $870-950^\circ\text{C}$,优选 $880-900^\circ\text{C}$;扩散时间为 $5-11\text{h}$,优选 $6-8\text{h}$;待产品冷却至 60°C 以下,再升温至 $450-530^\circ\text{C}$,优选 $480-500^\circ\text{C}$,并保温 $2-4\text{h}$,优选 $3-4\text{h}$ 。
- [0019] 优选的,步骤(2)涂敷合金为 $4\sim 8\text{mg}/\text{cm}^2$,优选 $6\sim 8\text{mg}/\text{cm}^2$ 。
- [0020] 优选的,含铈磁体选取质量占比 $5-20\%$ 的含铈磁体,切片,依次经过除油,酸洗至产品表面洁净处理;酸性试剂为质量百分比 $3-5\%$ 的稀硝酸;
- [0021] 优选的,步骤(1)、(2)涂敷合金均为 $4\sim 8\text{mg}/\text{cm}^2$ 。
- [0022] 由于在钕铁硼中添加铈替代镨、钕时,容易在晶界相中生成 CeFe_2 相,而 CeFe_2 相结构严重阻碍了重稀土元素的扩散,所以在含铈磁体晶界扩散时,矫顽力的涨幅远没有在不含铈的钕铁硼磁体中矫顽力的涨幅高,目前在含铈磁体中进行晶界扩散绝大多数的矫顽力涨幅停留在 $3\text{kOe}-5\text{kOe}$ 之间。
- [0023] 本发明通过两级扩散,对比基材性能,二级扩散后,可使含铈磁体的矫顽力涨幅提高至 9.12kOe 。

具体实施方式

[0024] 下面结合实施例对本发明作进一步的描述。所描述的实施例及其结果仅用于说明本发明,而不应当也不会限制权利要求书中所详细描述的本发明。

[0025] 实施例1:

[0026] (1) 含铈磁体预处理:选取质量占比 8% 的含铈N40磁体,切片成尺寸 $25\text{mm}\times 20\text{mm}\times 3\text{mm}$ 产品,依次经过除油、质量百分比 3% 稀硝酸酸洗至产品表面洁净,待处理;

[0027] (2) 铈磁体晶界扩散处理:熔炼 $\text{PrNd}0.86\text{Cu}0.1\text{Ga}0.04$ (质量比)合金铸片 1kg ,氢碎后经过气流磨制成粒度 $3\mu\text{m}-9\mu\text{m}$ 的粉末,将粉末与乙醚、乙醇等有机溶剂 2000ml 混合后,涂敷于步骤(1)预处理过的含铈磁体表面,将涂敷过镨、钕合金($8\text{mg}/\text{cm}^2$)的产品放置于 500°C 烘干处理过的钼料盒中,经过 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 700°C 并保温 4h ,出炉后将产品扩散面经过磨床、酸洗去除表面氧化皮后待处理;

[0028] (3) 铈磁体晶界二级扩散处理:熔炼 $\text{Tb}0.88\text{PrNd}0.04\text{Fe}0.04\text{Al}0.02\text{Ga}0.02$ (质量比)合金 1kg 铸片,氢碎后经过气流磨制成粒度 $2\mu\text{m}-6\mu\text{m}$ 的粉末,将粉末与乙醚、乙醇等有机溶剂 2000ml 混合后,涂敷于步骤(2)处理好的产品表面,再将涂敷过铈合金($8\text{mg}/\text{cm}^2$)的产品放置于 500°C 烘干处理过的钼料盒中,经过 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 900°C 并保温 8h ;待产品冷却至 60°C 以下,经过 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 500°C 并保温 3h ;冷却至室温后得最终产品;

[0029] (4) 产品磁性能测试:出炉测量实施例1的产品的磁性能,性能测试结果如表1所示(参考国标GB/T-3217-2013):

| | 产品状态 | Br(kGs) | Hcb (kOe) | Hcj (kOe) | (BH)max (MGOe) | Hk/Hcj |
|--------|-----------------|---------|-----------|-----------|-------------------|--------|
| [0030] | 基材 | 12.83 | 11.75 | 11.57 | 40.14 | 96.2% |
| | 处理后实施 例 1 产品 | 12.77 | 11.59 | 17.11 | 39.67 | 93.4% |

[0031] 表1

[0032] 实施例2:

[0033] (1) 含钕磁体预处理:条件同实施例1;

[0034] (2) 钕磁体晶界扩散处理:将“涂敷过锆、钕合金 ($4\text{mg}/\text{cm}^2$) 的产品放置于 500°C 烘干处理过的钨料盒中,经过 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 830°C 并保温6h”,其他条件同实施例1;

[0035] (3) 钕磁体晶界二级扩散处理:条件同实施例1;

[0036] (4) 产品磁性能测试:出炉测量实施例2的产品的磁性能,性能测试结果如表2所示:

| | 产品状态 | Br(kGs) | Hcb (kOe) | Hcj (kOe) | (BH)max (MGOe) | Hk/Hcj |
|--------|-----------------|---------|-----------|-----------|-------------------|--------|
| [0037] | 基材 | 12.83 | 11.75 | 11.57 | 40.14 | 96.2% |
| | 处理后实施 例 2 产品 | 12.75 | 11.60 | 18.82 | 39.86 | 94.5% |

[0038] 表2

[0039] 实施例3:

[0040] (1) 含钕磁体预处理:条件同实施例1;

[0041] (2) 钕磁体晶界扩散处理:将“涂敷过锆、钕合金 ($6\text{mg}/\text{cm}^2$) 的产品放置于 500°C 烘干处理过的钨料盒中,经过 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 750°C 并保温5h”,其他条件同实施例1;

[0042] (3) 钕磁体晶界二级扩散处理:涂敷过钽合金 ($6\text{mg}/\text{cm}^2$),其余条件同实施例1;

[0043] (4) 产品磁性能测试:出炉测量实施例3的产品的磁性能,性能测试结果如表3所示:

| | 产品状态 | Br(kGs) | Hcb (kOe) | Hcj (kOe) | (BH)max (MGOe) | Hk/Hcj |
|--------|-----------------|---------|-----------|-----------|-------------------|--------|
| [0044] | 基材 | 12.83 | 11.75 | 11.57 | 40.14 | 96.2% |
| | 处理后实施 例 3 产品 | 12.71 | 11.53 | 20.69 | 39.66 | 94.1% |

[0045] 表3

[0046] 实施例4:

[0047] (1) 含钕磁体预处理:条件同实施例1;

[0048] (2) 钕磁体晶界扩散处理:将“涂敷过锆、钕合金 ($8\text{mg}/\text{cm}^2$) 的产品放置于 500°C 烘干处理过的钨料盒中,经过 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 850°C 并保温6h”,其他条件同实施例1;

[0049] (3) 钕磁体晶界二级扩散处理:条件同实施例1;

[0050] (4) 产品磁性能测试:出炉测量实施例4的产品的磁性能,性能测试结果如表4所示:

| | 产品状态 | Br(kGs) | Hcb (kOe) | Hcj (kOe) | (BH)max (MGOe) | Hk/Hcj |
|--------|-----------|---------|-----------|-----------|----------------|--------|
| [0051] | 基材 | 12.83 | 11.75 | 11.57 | 40.14 | 96.2% |
| | 处理后实施例4产品 | 12.72 | 11.58 | 20.55 | 39.69 | 94.8% |

[0052] 表4

[0053] 实施例5:

[0054] (1) 含钕磁体预处理:条件同实施例1;

[0055] (2) 钕磁体晶界扩散处理:将“涂敷过锆、钕合金 (8mg/cm²) 的产品放置于500℃烘干处理过的钼料盒中,5℃/min升温至830℃并保温6h”,其他条件同实施例1;

[0056] (3) 钕磁体晶界二级扩散处理:将“涂敷过铽合金 (4mg/cm²) 的产品放置于500℃烘干处理过的钼料盒中,经过5℃/min升温至920℃并保温11h”,其他条件同实施例1;

[0057] (4) 产品磁性能测试:出炉测量实施例5的产品的磁性能,性能测试结果如表5所示:

| | 产品状态 | Br(kGs) | Hcb (kOe) | Hcj (kOe) | (BH)max (MGOe) | Hk/Hcj |
|--------|-----------|---------|-----------|-----------|----------------|--------|
| [0058] | 基材 | 12.83 | 11.75 | 11.57 | 40.14 | 96.2% |
| | 处理后实施例5产品 | 12.74 | 11.59 | 20.18 | 39.90 | 94.2% |

[0059] 表5

[0060] 实施例6:

[0061] (1) 含钕磁体预处理:条件同实施例1;

[0062] (2) 钕磁体晶界扩散处理:将“涂敷过锆、钕合金 (8mg/cm²) 的产品放置于500℃烘干处理过的钼料盒中,5℃/min升温至830℃并保温6h”,其他条件同实施例1;

[0063] (3) 钕磁体晶界二级扩散处理:将“涂敷过铽合金 (8mg/cm²) 的产品放置于500℃烘干处理过的钼料盒中,经过5℃/min升温至950℃并保温12h”,其他条件同实施例1;

[0064] (4) 产品磁性能测试:出炉测量实施例6的产品的磁性能,性能测试结果如表6所示:

| | 产品状态 | Br(kGs) | Hcb (kOe) | Hcj (kOe) | (BH)max (MGOe) | Hk/Hcj |
|--------|-----------|---------|-----------|-----------|----------------|--------|
| [0065] | 基材 | 12.83 | 11.75 | 11.57 | 40.14 | 96.2% |
| | 处理后实施例6产品 | 12.64 | 11.45 | 19.78 | 39.78 | 92.2% |

[0066] 表6

[0067] 对比例1:

[0068] (1) 含铈磁体预处理:条件同实施例1;

[0069] (2) 铈磁体晶界扩散处理:条件同实施1步骤(3);

[0070] (3) 产品磁性能测试:出炉测量对比例1的产品的磁性能,性能测试结果如表7所示:

| 产品状态 | Br(kGs) | Hcb (kOe) | Hcj (kOe) | (BH)max (MGOe) | Hk/Hcj |
|-----------|---------|-----------|-----------|----------------|--------|
| [0071] 基材 | 12.83 | 11.75 | 11.57 | 40.14 | 96.2% |
| 处理后对比例1产品 | 12.78 | 11.66 | 15.81 | 39.97 | 95.3% |

[0072] 表7

[0073] 对比例2:

[0074] (1) 含铈磁体预处理:条件同实施例1;

[0075] (2) 铈磁体晶界扩散处理:将“涂敷过锆、钕合金(8mg/cm²)的产品放置于500℃烘干处理过的钼料盒中,经过5℃/min升温至750℃并保温5h”,其他条件同实施例1;

[0076] (3) 产品磁性能测试:出炉测量对比例2的产品的磁性能,性能测试结果如表8所示:

| 产品状态 | Br(kGs) | Hcb (kOe) | Hcj (kOe) | (BH)max (MGOe) | Hk/Hcj |
|-----------|---------|-----------|-----------|----------------|--------|
| [0077] 基材 | 12.83 | 11.75 | 11.57 | 40.14 | 96.2% |
| 处理后对比例2产品 | 12.82 | 11.64 | 14.51 | 40.07 | 97.3% |

[0078] 表8

[0079] 根据实施例和对比例数据可以看出:通过本发明二级扩散工艺方法对含铈磁体的矫顽力涨幅有明显提高,一级扩散所置换出富稀土相中的铈的多少以及深度对二级扩散矫顽力的涨幅有明显影响;但二级扩散的温度过高以及时间过长也对矫顽力的整体涨幅有影响。