



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101812606 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 201010119359. 2

(22) 申请日 2010. 03. 05

(73) 专利权人 宁波科田磁业有限公司

地址 315034 浙江省宁波市慈城城西西路 1 号

(72) 发明人 王育平 郑敦

(74) 专利代理机构 宁波天一专利代理有限公司
33207

代理人 杨高

(51) Int. Cl.

C22C 1/05(2006. 01)

B22F 1/00(2006. 01)

H01F 1/057(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101211684 A, 2008. 07. 02, 说明书第 2 页第 1-5 段, 实施例一.

CN 101256861 A, 2008. 09. 03, 全文.

CN 101521069 A, 2009. 09. 02, 权利要求 1.

CN 1045659 A, 1990. 09. 26, 第 3 页倒数第 2 段、第 4 页第 2-3 段.

审查员 王燕

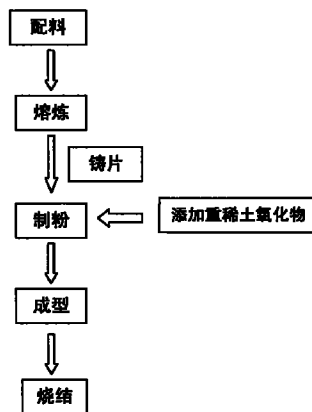
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

铸锭改铸片添加重稀土氧化物制备低成本钕铁硼的方法

(57) 摘要

一种铸锭改铸片添加重稀土氧化物制备低成本钕铁硼的方法, 将镨钕、硼、铝、铜、铈、钴和铁按配料比例装入真空感应炉中经充氩气, 精炼浇注成铸片, 将铸片放入氢碎炉中氢破, 再按粉重量比添加 1. 04 ~ 5. 05wt% 重稀土氧化物, 将两种粉料在混料机中搅拌后, 经气流磨机制粉, 将粉料放入成型压机的模具内, 加磁场取向压制成型, 再将坯料放入等静压机中加压, 保压后制成生坯, 将生坯放入真空烧结炉内烧结, 在 1000-1100℃ 下再烧结即制成钕铁硼磁体。将铸锭改为铸片, 能有效提高磁体的矫顽力。在制粉阶段进行添加重稀土元素将更好地分布在晶界内及晶粒边缘, 提高矫顽力的能力远远高于在熔炼阶段直接添加重稀土元素, 达到利用价格较低的重稀土氧化物替代价格昂贵的重稀土原材料可下降配方成本。



1. 添加重稀土氧化物制备低成本钕铁硼的方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 配料:按照 28 ~ 35wt % PrNd、0.9 ~ 1.3wt % B、0.45 ~ 0.6wt % Al、0.06 ~ 0.2wt % Cu、0.6 ~ 1wt % Nb、0 ~ 0.6wt % Co、余量为 Fe 和不可避免的金属杂质配比,将镨钕、硼、铝、铜、铌、钴和铁装入真空感应炉中;

(2) 熔炼:将上述真空感应炉抽真空至小于 5Pa,加温开始熔炼,至炉内配料发红时,关闭真空阀,充入氩气,待材料熔清后,精炼浇注成铸片,然后关闭加热电源,待铸片温度低于 40℃ 出炉;

(3) 制粉:将上述铸片放入氢碎炉中进行氢破,控制氢破粉氧含量低于 1000PPM,然后按粉重量比添加 1.04 ~ 5.05wt % 的重稀土氧化物,将两种粉料在混料机中搅拌 45 ~ 90min 后,经气流磨机制粉,粉末粒度控制在 2.5 ~ 5 μ m,按每公斤粉料添加 2 ~ 5ml 汽油进行混料保护;

(4) 成型:将上述混好的粉料称重后,放入成型压机的模具内,加磁场取向压制成型,退磁后取出生坯,迅速抽真空封装,再将封装好的坯料放入等静压机中加压 150-200Mpa,保压 1 ~ 3 分钟后取出制成的生坯;

(5) 烧结:将上述生坯装入料盒内,放入真空烧结炉内烧结,在 1000-1100℃ 的烧结温度下烧结 3.5-5.0h 后,从烧结炉中取出,即制成钕铁硼磁体。

2. 根据权利要求 1 所述的添加重稀土氧化物制备低成本钕铁硼的方法,其特征在于在(3) 制粉过程中添加的重稀土氧化物为 2.75wt % 的 Dy_2O_3 和 2wt % 的 Ho_2O_3 。

铸锭改铸片添加重稀土氧化物制备低成本钕铁硼的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烧结钕铁硼永磁体的制备方法,特别涉及一种铸锭改铸片添加重稀土氧化物制备低成本钕铁硼的方法。

背景技术

[0002] 现有高矫顽力永磁产品的制备方法为在母合金中添加重稀土元素,如铽、镝、钆、铈等来提高磁体的矫顽力,母合金常熔炼浇铸成铸锭。由于重稀土元素在母合金熔炼时加入,重稀土元素有一部分分布到组分晶粒,因此重稀土元素含量较高,重稀土元素价格昂贵,造成产品配方成本高。

[0003] CN200810227680 公布了一种重稀土氢化物纳米颗粒掺杂烧结钕铁硼永磁的制备方法,其发明步骤为:速凝薄片工艺和氢爆法制备 Nd Fe B 粉末;物理气相沉积技术制备氢化铽或氢化镝纳米粉末;将两种粉末混合,磁场取向并压制成型;压坯在不同温度下进行脱氢处理,烧结及热处理,获得烧结磁体。该发明制备的磁体比相同牌号的传统烧结磁体矫顽力更高;与具有相当矫顽力的烧结磁体相比,该发明制备的磁体所需铽和镝的比例显著降低。但由于氢化铽或氢化镝纳米粉末属于超细粉,氢化物纳米粉制备困难,工业化难度大;且在混粉时由于粉料颗粒大小悬殊,难以混合均匀,造成产品性能不均。整个制备过程技术难度大,还需要进一步改进。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术现状而提供一种通过在制粉阶段添加重稀土氧化物来提高烧结钕铁硼永磁体的矫顽力,从而降低成本的钕铁硼制备方法。

[0005] 本发明的技术方案为:一种铸锭改铸片添加重稀土氧化物制备低成本钕铁硼的方法,(1) 配料:按照 28~35wt% PrNd、0.9~1.3wt% B、0.45~0.6wt% Al、0.06~0.2wt% Cu、0.6~1wt% Nb、0~0.6wt% Co、余量为 Fe 和不可避免的金属杂质的配比,将镨钕、硼、铝、铜、铌、钴和铁装入真空感应炉中;(2) 熔炼:将上述真空感应炉抽真空至小于 5Pa,加温开始熔炼,至炉内配料发红时,关闭真空阀,充入氩气,待材料熔清后,精炼浇注成铸片,然后关闭加热电源,待铸片温度低于 40℃ 出炉;(3) 制粉:将上述铸片放入氢碎炉中进行氢破,控制氢破粉氧含量低于 1000PPM,然后按粉重量比添加 1.04~5.05wt% 的重稀土氧化物。将两种粉料在混料机中搅拌 45~90min 后,经气流磨机制粉,粉末粒度控制在 2.5~5 μ m,按每公斤粉料添加 2~5ml 汽油进行混料保护;(4) 成型:将上述混好的粉料称重后,放入成型压机的模具内,加磁场取向压制成型,退磁后取出生坯,迅速抽真空封装,再将封装好的坯料放入等静压机中加压 150~200Mpa,保压 1~3 分钟后取出制成的生坯;(5) 烧结:将上述生坯装入料盒内,放入真空烧结炉内烧结,在 1000~1100℃ 的烧结温度下烧结 3.5~5.0h 后,从烧结炉中取出,即制成钕铁硼磁体。

[0006] 本发明的有益效果是:将铸锭的方式改为铸片的方式,使各相结构分布相对于铸锭更加理想,能有效提高磁体的矫顽力。由于直接添加重稀土元素时,重稀土元素主要分布

在晶粒内,少量分布在晶界上;而以重稀土氧化物的形式在制粉阶段进行添加时,重稀土元素将更好地分布在晶界内及晶粒边缘,提高矫顽力的能力远远高于在熔炼阶段直接添加重稀土元素,因此可以以更少的重稀土含量来获得更高的矫顽力,从而达到利用价格较低的重稀土氧化物替代价格昂贵的 Ho、Dy、Tb、Gd、Er 重稀土原材料生产高矫顽力磁体,可明显下降磁体制备的配方成本;同时重稀土氧化物是在制粉阶段添加,因此可以根据磁体矫顽力的需求按比例添加,便于调整。

附图说明

[0007] 图 1 为本发明工艺流程。

[0008] 图 2 为原工艺流程。

具体实施方式

[0009] 以下结合实施例对本发明做详细说明。

[0010] 实施例 1

[0011] 按 30.3wt% PrNd、1.02wt% B、0.6wt% Al、0.06wt% Cu、0.12wt% Co、0.96wt% Nb、66.94wt% Fe 和不可避免的杂质的配比,装入真空感应炉内(600kg 速凝炉),抽真空至小于 5Pa,开始加温熔炼,至炉内配料发红时,关闭真空阀,充入氩气,待材料熔清后,精炼浇注成铸片,然后关闭电源,待铸片温度低于 60℃ 出炉;将铸片放入氢碎炉中氢破,控制氢破粉的氧含量低于 1000PPM,然后添加 1.04wt% 的重稀土氧化物 Dy_2O_3 ,其形状为微米级粉末,为市售商品,从五矿稀土(赣州)股份有限公司购入。将两种粉料在混料机中均匀搅拌 60min 后,经气流磨机制粉,粉末粒度控制在 $3.1\mu m$,按每公斤粉添加 2~5ml 汽油进行混料保护;混好的粉料称重后,放入成型压机的模具内,加磁场取向压制成型,然后退磁取出生坯,迅速抽真空封装,再将封装好的坯料放入等静压机中加压 180Mpa,保压 2 分钟后取出制成的生坯;将生坯装入料盒后,放入真空烧结炉内烧结,在 1040℃ 的烧结温度下烧结 3h 后,从烧结炉中取出,即制成钕铁硼磁体。对比例 1

[0012] 按 29.92wt% PrNd、2wt% Dy、1.02wt% B、0.6wt% Al、0.06wt% Cu、0.12wt% Co、0.96wt% Nb、65.32wt% Fe 和不可避免的杂质的配比装入真空感应炉内后,将真空感应炉中的空气抽真空至小于 1Pa,开始加温熔炼,至炉内配料发红时,关闭真空阀,充入氩气,待材料熔清后,精炼浇注成锭子,然后关闭电源,待锭子温度低于 60℃ 出炉;将锭子破碎至 90~110mm 的料块,经颚碎机和中碎机后将料块的出料颗粒处理成为 4.1mm,然后将出料放入气流磨内进行制粉,使粉颗粒控制在 $4.2\mu m$ 之间,将粉料放入混料机内,按配比加入汽油并进行混料 60 分钟;混好的粉料称重后,放入成型压机的模具内,加磁场取向,压制成型,然后退磁取出生坯,迅速抽真空封装,再将封装好的坯料放入等静压机中加压 180Mpa,保压 2 分钟后取出制成的生坯;将生坯装入料盒后,放入真空烧结炉内烧结,在 1080℃ 的烧结温度下烧结 4 个小时后,从烧结炉中取出,即制成钕铁硼磁体。

[0013] 1.04wt% 的 Dy_2O_3 添加及 2wt% Dy 传统添加的烧结钕铁硼永磁体磁性能

[0014]

材料编号	剩磁能 Br (kGs)	内禀矫顽力 H _{cj} (kOe)	磁感应矫顽 力 H _{cb} (kOe)	磁能积 BH _(max) (MG0e)
实施例 1	12.50	18.5	11.9	38.61
比较例 1	12.57	18.40	11.85	39.02

[0015] 以上磁性能检测按照 GB/T 3217 永磁（硬磁）材料磁性试验方法进行检测。

[0016] 对比性能测试的数据可以看出：对于相同牌号的烧结钕铁硼，采用本发明添加氧化镨制备的磁体比采用传统方式添加镨的磁体，其性能指标相当，均符合牌号的标准，但重稀土镨的添加量明显下降，可大幅降低产品的配方成本，提高产品的效益。

[0017] 实施例 2

[0018] 按 29.73wt% PrNd、1.02wt% B、0.54wt% Al、0.2wt% Cu、1wt% Nb、67.51wt% Fe 和不可避免的杂质的配比装入真空感应炉内（600kg 速凝炉），抽真空至小于 5Pa，开始加温熔炼，至炉内配料发红时，关闭真空阀，充入氩气，待材料熔清后，精炼浇注成铸片，然后关闭电源，待铸片温度低于 40℃ 出炉；将铸片放入氢碎炉中氢破，控制氢破粉的氧含量低于 1000PPM，然后添加重稀土氧化物：2.75wt% 的 Dy₂O₃ 和 2wt% 的 Ho₂O₃，其形状为微米级粉末，为市售商品，从五矿稀土（赣州）股份有限公司购入。将两种粉料在混料机中均匀搅拌 60min 后，经气流磨机制粉，粉末粒度控制在 3 μm，按每公斤粉料添加 2 ~ 5ml 汽油进行混料保护；混好的粉料称重后，放入成型压机的模具内，加磁场取向压制成型，然后退磁取出生坯，迅速抽真空封装，再将封装好的坯料放入等静压机中加压 180Mpa，保压 2 分钟后取出制成的生坯；将生坯装入料盒后，放入真空烧结炉内烧结，在 1045℃ 的烧结温度下烧结 3.5h 后，从烧结炉中取出，即制成钕铁硼磁体。

[0019] 对比例 2

[0020] 按 26.98wt% PrNd、7.8wt% Dy、1.1wt% B、0.54wt% Al、0.2wt% Cu、1wt% Nb、62.38wt% Fe 和不可避免的杂质的配比装入真空感应炉内后，将真空感应炉中的空气抽真空至小于 1Pa，开始加温熔炼，至炉内配料发红时，关闭真空阀，充入氩气，待材料熔清后，精炼浇注成锭子，然后关闭电源，待锭子温度低于 60℃ 出炉；将锭子破碎至 90 ~ 110mm 的料块，经颚碎机和中碎机后将料块的出料颗粒处理成为 4mm，然后将出料放入气流磨内进行制粉，使粉颗粒控制在 4.1 μm 之间，将粉料放入混料机内，按配比加入汽油并进行混料 60 分钟；混好的粉料称重后，放入成型压机的模具内，加磁场取向，压制成型，然后退磁取出生坯，迅速抽真空封装，再将封装好的坯料放入等静压机中加压 180Mpa，保压 2 分钟后取出制成的生坯；将生坯装入料盒后，放入真空烧结炉内烧结，在 1090℃ 的烧结温度下烧结 4.5 个小时后，从烧结炉中取出，即制成钕铁硼磁体。

[0021] 2.75wt% Dy₂O₃+2wt% Ho₂O₃ 添加与 7.8wt% Dy 传统添加的烧结钕铁硼永磁体磁性能

[0022]

材料编号	剩磁能 Br (kGs)	内禀矫顽力 H _{cj} (kOe)	磁感应矫顽 力 H _{cb} (kOe)	磁能积 BH _(max) (MG0e)
实施例 2	12.13	21.86	11.03	30.86
比较例 2	12.29	21.03	11.11	31.34

[0023] 以上磁性能检测按照 GB/T 3217 永磁（硬磁）材料磁性试验方法进行检测。

[0024] 对比性能测试的数据可以看出：对于相同牌号的烧结钕铁硼，采用本发明添加氧化镧和氧化钽制备的磁体比采用传统方式添加镧的磁体，其性能指标相当，均符合牌号的标准，但重稀土镧的添加量明显下降，可大幅降低产品的配方成本，提高产品的效益。

[0025] 实施例 3

[0026] 按 32wt % PrNd、1.02wt % B、0.45wt % Al、0.2wt % Cu、0.6wt % Co、1wt % Nb、64.73wt % Fe 和不可避免的杂质的配比装入真空感应炉内（600kg 速凝炉），抽真空至小于 5Pa，开始加温熔炼，至炉内配料发红时，关闭真空阀，充入氩气，待材料熔清后，精炼浇注成铸片，然后关闭电源，待铸片温度低于 40℃ 出炉；将铸片放入氢碎炉中氢破，控制氢破粉的氧含量低于 1000PPM，然后添加重稀土氧化物：3wt % Dy₂O₃+1wt % Ho₂O₃+1.5wt % Tb₄O₇，其形状为微米级粉末，为市售商品，从五矿稀土（赣州）股份有限公司购入。将两种粉料在混料机中均匀搅拌 60min 后，经气流磨机制粉，粉末粒度控制在 3 μm，按每公斤粉料添加 2 ~ 5ml 汽油进行混料保护；混好的粉料称重后，放入成型压机的模具内，加磁场取向压制成型，然后退磁取出生坯，迅速抽真空封装，再将封装好的坯料放入等静压机中加压 180Mpa，保压 2 分钟后取出制成的生坯；将生坯装入料盒后，放入真空烧结炉内烧结，在 1045℃ 的烧结温度下烧结 3.5h 后，从烧结炉中取出，即制成钕铁硼磁体。

[0027] 对比例 3

[0028] 按 27.3wt % PrNd、10wt % Dy、1.06wt % B、0.45wt % Al、0.2wt % Cu、0.6wt % Co、1wt % Nb、59.39wt % Fe 和不可避免的杂质的配比装入真空感应炉内后，将真空感应炉中的空气抽真空至小于 1Pa，开始加温熔炼，至炉内配料发红时，关闭真空阀，充入氩气，待材料熔清后，精炼浇注成锭子，然后关闭电源，待锭子温度低于 60℃ 出炉；将锭子破碎至 90 ~ 110mm 的料块，经颚碎机和中碎机后将料块的出料颗粒处理成为 4mm，然后将出料放入气流磨内进行制粉，使粉颗粒控制在 4.1 μm 之间，将粉料放入混料机内，按配比加入汽油并进行混料 60 分钟；混好的粉料称重后，放入成型压机的模具内，加磁场取向，压制成型，然后退磁取出生坯，迅速抽真空封装，再将封装好的坯料放入等静压机中加压 180Mpa，保压 2 分钟后取出制成的生坯；将生坯装入料盒后，放入真空烧结炉内烧结，在 1100℃ 的烧结温度下烧结 4.5 个小时后，从烧结炉中取出，即制成钕铁硼磁体。

[0029] 3wt % Dy₂O₃+1wt % Ho₂O₃+1.5wt % Tb₄O₇ 添加与 10wt % Dy 传统添加的烧结钕铁硼永磁体磁性能

[0030]

材料编号	剩磁能 Br (kGs)	内禀矫顽力 H _{cj} (kOe)	磁感应矫顽 力 H _{cb} (kOe)	磁能积 BH _(max) (MG0e)
实施例 3	12.18	28.2	11.60	36.38
比较例 3	12.09	28	11.58	36.23

[0031] 以上磁性能检测按照 GB/T 3217 永磁（硬磁）材料磁性试验方法进行检测。

[0032] 对比性能测试的数据可以看出：对于相同牌号的烧结钕铁硼，采用本发明添加氧化镧+氧化钽+氧化铽制备的磁体比采用传统方式添加镧的磁体，其性能指标相当，均符合同牌号的标准，但重稀土镧的添加量明显下降，可大幅降低产品的配方成本，提高产品的效益。

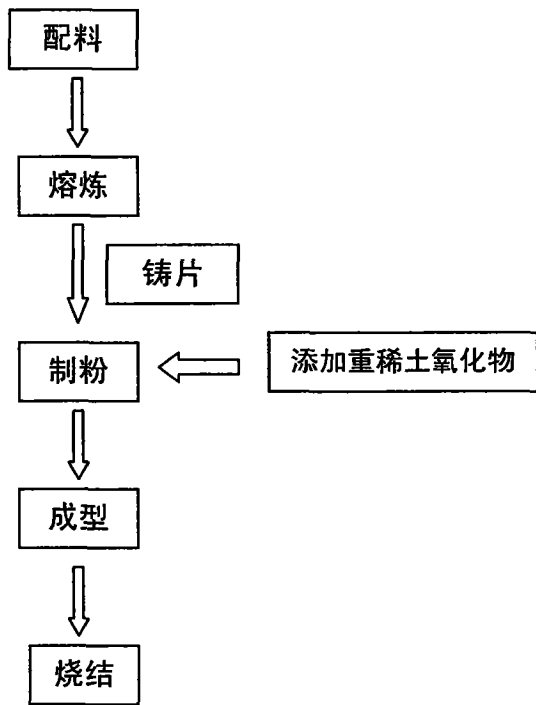


图 1

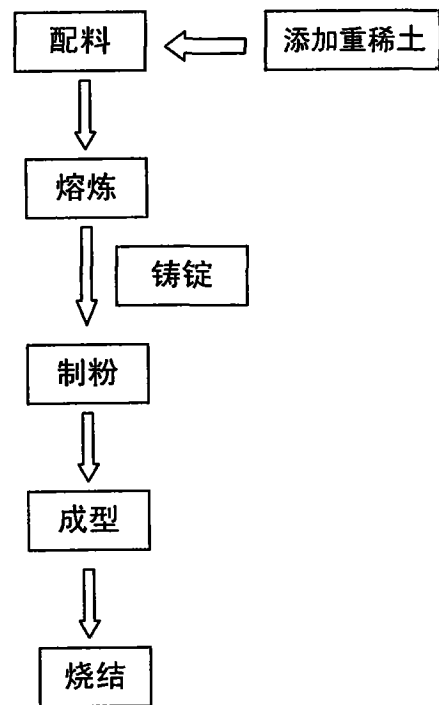


图 2