



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103996477 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201410238082. 3

(22) 申请日 2014. 05. 30

(71) 申请人 聊城大学

地址 252059 山东省聊城市东昌府区湖南路  
1 号

(72) 发明人 倪俊杰 王文宏 贾正锋 王长征  
马杰 李伟

(51) Int. Cl.

H01F 1/057(2006. 01)

H01F 41/02(2006. 01)

B22F 3/16(2006. 01)

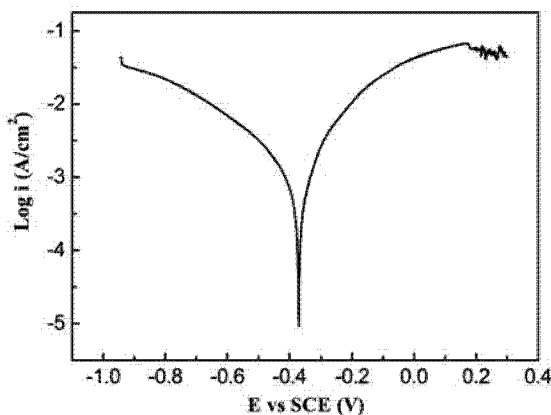
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体及其  
制备工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体及其制备工艺。铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体的通式为  $(RE_xFe_{100-x-y-z}Co_yB_z)_{100-v}(Cu_{100-v}Sn_v)_v$ 。本发明的有益效果是：制得的磁体与未经铜锡合金晶界改性的磁体相比，具有更高的抗腐蚀能力；同时与现有磁体制备方法相比，利用高电位低熔点的铜锡合金进行晶界改性，降低了烧结和热处理温度，可以节约大量的能源，减少了材料的生产成本。



1. 铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体,其特征是,  
通式为  $(RE_xFe_{100-x-y-z}Co_yB_z)_{100-v}(Cu_{100-u}Sn_u)_v$ ;其中:  
RE 稀土元素包括钕 Nd 和镨 Pr、镝 Dy、铥 Ho、铈 Ce、镧 La、铽 Tb、钆 Gd 中的一种或两种元素, x 为 RE 稀土元素在  $RE_xFe_{100-x-y-z}Co_yB_z$  合金中的原子百分比,  $12.7 \text{ at.} \% \leq x \leq 15.5 \text{ at.} \%$ ;  
y 为钴 Co 元素在  $RE_xFe_{100-x-y-z}Co_yB_z$  合金中的原子百分比,  $0.5 \text{ at.} \% \leq y \leq 2.2 \text{ at.} \%$ ;  
z 为硼 B 元素在  $RE_xFe_{100-x-y-z}Co_yB_z$  合金中的原子百分比,  $5.5 \text{ at.} \% \leq z \leq 6.5 \text{ at.} \%$ ;  
u 为 Sn 在  $Cu_{100-u}Sn_u$  合金中的原子百分比,  $14.9 \text{ at.} \% \leq u \leq 45.5 \text{ at.} \%$ ;  
v 为  $Cu_{100-u}Sn_u$  合金在铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体整个材料成分体系中的质量比例,  $0.1 \text{ wt.} \% \leq v \leq 1.1 \text{ wt.} \%$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体,其特征是,所述 RE 稀土元素中的 Nd 占 RE 总量的原子百分比为 60-90% (优选的, Nd 占 RE 总量的原子百分比为 73%-85%,更加优选的, Nd 占 RE 总量的原子百分比为 78%)。

3. 根据权利要求 1 所述的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体,其特征是,优选的,  $13.0 \text{ at.} \% \leq x \leq 14.2 \text{ at.} \%$ ,更加优选的,  $x=13.4 \text{ at.} \%$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体,其特征是,优选的,  $1.0 \text{ at.} \% \leq y \leq 1.8 \text{ at.} \%$ ,更加优选的,  $y=1.6 \text{ at.} \%$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体,其特征是,优选的,  $5.7 \text{ at.} \% \leq z \leq 6.1 \text{ at.} \%$ ,更加优选的,  $z=5.9 \text{ at.} \%$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体,其特征是,优选的,  $15.2 \text{ at.} \% \leq u \leq 23.5 \text{ at.} \%$ ,更加优选的,  $u=20.0 \text{ at.} \%$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体,其特征是,优选的,  $0.4 \text{ wt.} \% \leq v \leq 0.7 \text{ wt.} \%$ ,更加优选的,  $v=0.5 \text{ wt.} \%$ 。

8. 根据权利要求 1-7 任一所述的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体的制备方法,其特征是,步骤如下:

步骤 1:按照主合金  $RE_xFe_{100-x-y-z}Co_yB_z$  中的成分配比,称量 RE、Fe、Co 和硼铁合金原材料,之后(在真空熔炼速凝炉中)制备主合金的速凝薄带,并对薄带进行氢爆(HD)处理获得  $RE_xFe_{100-x-y-z}Co_yB_z$  合金屑,进一步采用气流磨的方法制得平均颗粒尺寸为  $1-5 \mu\text{m}$  的主合金粉末;

步骤 2:按照辅合金  $Cu_{100-u}Sn_u$  中的成分配比,称量 Cu 和 Sn 原材料,之后在真空电弧炉进行真空熔炼,先将称好的原材料放入炉中,抽真空(至  $10^{-3}\text{Pa}$ ),并冲入高纯氩,反复熔炼 7 次,制备出成分均匀的  $Cu_{100-u}Sn_u$  合金锭,并经粗破碎后进行球磨,制得辅合金粉末(平均颗粒尺寸为  $1-3 \mu\text{m}$ );

步骤 3:将步骤 1 和步骤 2 制备得到  $RE_xFe_{100-x-y-z}Co_yB_z$  主合金和  $Cu_{100-u}Sn_u$  辅合金粉按照设计的质量比称取,在氩气保护的条件下加入混料机中进行混料,混料时加入汽油(汽油用量是合金粉末总重量百分比的  $0.5\% - 2.5 \text{ wt.} \%$ ),主合金和辅合金混合(时间为  $2.5 \text{ h}$ ),制得均匀的混合粉体;

步骤 4:将步骤 3 制备得到的混合粉体在  $1.0-2.2 \text{ T}$  的磁场中进行取向压型,模压压力为  $150-210 \text{ MPa}$ ,获得压块并在油压机上进行  $190-230 \text{ MPa}$  的等静压,制备出密实的压坯;

步骤 5:将步骤 4 制备得到的压坯放入真空度为  $10^{-4}\text{pa}$  高真空烧结炉内进行烧结,烧结

温度为 1040-1100℃,保温 3.0-4.5h,之后通入氩气进行快冷,冷却速度为 200℃ /min,冷却至室温获得钕铁硼磁体;

步骤 6:对步骤 5 制备得到的钕铁硼磁体进行二级回火热处理,首先在 830-920℃的温度范围内回火 1.5-3.5 h,后向回火炉中通入氩气把磁体快速降温至室温;然后再升温至 420-630℃进行 2.0-3.5 h 的二级回火,制备出低失重、耐酸蚀的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体。

## 一种铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体及其制备工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及永磁材料技术领域,具体涉及低失重耐酸蚀的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体及其制备工艺。

### 背景技术

[0002] 烧结钕铁硼 (NdFeB) 是中国“十二五”期间重点发展的金属永磁材料,具有高剩磁、高磁能积、高矫顽力和低膨胀系数的优点,可做成多种形式的电磁能与机械能相互转换的功能器件,被广泛用于能源交通、电机工程、通信、医疗工程、办公自动化等领域。NdFeB 的剩磁  $B_r$ 、最大磁能积  $(BH)_{\max}$  和内禀矫顽力  $H_c$  理论值分别高达 1.6 T、63 MGOe、75 kOe,材料的强磁性源于  $Nd_2Fe_{14}B$  化合物的内禀硬磁性,与磁体的组织结构密切相关。烧结 NdFeB 由  $Nd_2Fe_{14}B$  主相和以富 Nd 相为主的晶界相构成,富 Nd 相起到去磁耦合作用,是磁体具有优异永磁性的重要条件。但是富 Nd 相却非常活泼,其腐蚀电位远小于主相的电位值,这使得烧结 NdFeB 易于发生晶界腐蚀,使材料的磁性能降低乃至消失。因此,低抗蚀性制约了 NdFeB 的应用,阻碍了烧结钕铁硼产业的进一步发展。

[0003] 针对上述问题,人们常采用熔炼前向磁体中添加 Co、Cu、Mo、Nb 等元素或者采用混粉添加化合物 (AlN、MgO、ZnO) 微纳米粉的方式,来提高 NdFeB 的抗腐蚀性。实践证明,前述方法可以在一定程度上改善 NdFeB 晶界相的性质,调整富 Nd 相的沿晶分布状况,提高磁体的抗腐蚀能力;但是磁体抗蚀性的提高幅度却是有限的,难以满足高端领域的使用要求,人们不得不采用电镀、电泳或化学镀等方式对磁体进行表面处理或防护。需要指出的是,NdFeB 的表面防护不仅会增加生产工序和成本,而且会污染环境,引发环保问题。因此,有必要发展一种能本证(自身)抗蚀的新型烧结钕铁硼。

### 发明内容

[0004] 针对上述技术现状中存在的问题,本发明提供了一种基于铜 (Cu) 和锡 (Sn) 电极电位高且能协同增强 Nd-Fe-B 晶界组织化学稳定性的特点,结合铜锡 (Cu-Sn) 合金低熔点有益于磁体致密化的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体及其制备工艺。

[0005] 本发明技术方案是:铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体,

通式为  $(RE_xFe_{100-x-y-z}Co_yB_z)_{100-v}(Cu_{100-u}Sn_u)_v$ ;其中:

RE 稀土元素包括钕 Nd 和镨 Pr、镝 Dy、铥 Ho、铈 Ce、镧 La、铽 Tb、钆 Gd 中的一种或两种元素, x 为 RE 稀土元素在  $RE_xFe_{100-x-y-z}Co_yB_z$  合金中的原子百分比,  $12.7 \text{ at.} \% \leq x \leq 15.5 \text{ at.} \%$ ;

y 为钴 Co 元素在  $RE_xFe_{100-x-y-z}Co_yB_z$  合金中的原子百分比,  $0.5 \text{ at.} \% \leq y \leq 2.2 \text{ at.} \%$ ;

z 为硼 B 元素在  $RE_xFe_{100-x-y-z}Co_yB_z$  合金中的原子百分比,  $5.5 \text{ at.} \% \leq z \leq 6.5 \text{ at.} \%$ ;

u 为 Sn 在  $Cu_{100-u}Sn_u$  合金中的原子百分比,  $14.9 \text{ at.} \% \leq u \leq 45.5 \text{ at.} \%$ ;

v 为  $Cu_{100-u}Sn_u$  合金在铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体整个材料成分体系中的质量比例,  $0.1 \text{ wt.} \% \leq v \leq 1.1 \text{ wt.} \%$ 。

[0006] 前面所述的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体,所述 RE 稀土元素中的 Nd 占 RE 总

量的原子百分比为 60-90% (优选的, Nd 占 RE 总量的原子百分比为 73%-85%, 更加优选的, Nd 占 RE 总量的原子百分比为 78%)。

[0007] 前面所述的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体, 优选的,  $13.0 \text{ at. \%} \leq x \leq 14.2 \text{ at. \%}$ , 更加优选的,  $x=13.4 \text{ at. \%}$ 。

[0008] 前面所述的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体, 优选的,  $1.0 \text{ at. \%} \leq y \leq 1.8 \text{ at. \%}$ , 更加优选的,  $y=1.6 \text{ at. \%}$ 。

[0009] 前面所述的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体, 优选的,  $5.7 \text{ at. \%} \leq z \leq 6.1 \text{ at. \%}$ , 更加优选的,  $z=5.9 \text{ at. \%}$ 。

[0010] 前面所述的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体, 优选的,  $15.2 \text{ at. \%} \leq u \leq 23.5 \text{ at. \%}$ , 更加优选的,  $u=20.0 \text{ at. \%}$ 。

[0011] 前面所述的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体, 优选的,  $0.4 \text{ wt. \%} \leq v \leq 0.7 \text{ wt. \%}$ , 更加优选的,  $v=0.5 \text{ wt. \%}$ 。

[0012] 本发明的另一目的提供了上述  $(\text{RE}_x\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{Co}_y\text{B}_z)_{100-v}(\text{Cu}_{100-u}\text{Sn}_u)_v$  永磁材料的制备方法, 具体步骤如下:

步骤 1: 按照主合金  $\text{RE}_x\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{Co}_y\text{B}_z$  中的成分配比, 称量 RE、Fe、Co 和硼铁合金原材料, 之后在真空熔炼速凝炉中制备主合金的速凝薄带, 并对薄带进行氢爆 (HD) 处理获得  $\text{RE}_x\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{Co}_y\text{B}_z$  合金屑, 进一步采用气流磨的方法制得平均颗粒尺寸为  $1-5 \mu\text{m}$  的主合金粉末;

步骤 2: 按照辅合金  $\text{Cu}_{100-u}\text{Sn}_u$  中的成分配比, 称量 Cu 和 Sn 原材料, 之后在真空电弧炉进行真空熔炼, 先将称好的原材料放入炉中, 抽真空至  $10^{-3}\text{Pa}$ , 并冲入高纯氩, 反复熔炼 7 次, 制备出成分均匀的  $\text{Cu}_{100-u}\text{Sn}_u$  合金锭, 并经粗破碎后进行球磨, 制得平均颗粒尺寸为  $1-3 \mu\text{m}$  的辅合金粉末;

步骤 3: 将步骤 1 和步骤 2 制备得到  $\text{RE}_x\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{Co}_y\text{B}_z$  主合金和  $\text{Cu}_{100-u}\text{Sn}_u$  辅合金粉按照设计的质量比称取, 在氩气保护的条件下加入混料机中进行混料, 混料时加入合金粉末总重量百分比为  $0.5\% - 2.5 \text{ wt. \%}$  的汽油, 主合金和辅合金混合 2.5 h, 制得均匀的混合粉体;

步骤 4: 将步骤 3 制备得到的混合粉体在  $1.0-2.2 \text{ T}$  的磁场中进行取向压型, 模压压力为  $150-210 \text{ MPa}$ , 获得压块并在油压机上进行  $190-230 \text{ MPa}$  的等静压, 制备出密实的压坯;

步骤 5: 将步骤 4 制备得到的压坯放入真空度为  $10^{-4}\text{pa}$  高真空烧结炉内进行烧结, 烧结温度为  $1040-1100^\circ\text{C}$ , 保温  $3.0-4.5 \text{ h}$ , 之后通入氩气进行快冷, 冷却速度为  $200^\circ\text{C}/\text{min}$ , 冷却至室温获得钕铁硼磁体。

[0013] 步骤 6: 对步骤 5 制备得到的钕铁硼磁体进行二级回火热处理, 首先在  $830-920^\circ\text{C}$  的温度范围内回火  $1.5-3.5 \text{ h}$ , 后向回火炉中通入氩气把磁体快速降温至室温; 然后再升温至  $420-630^\circ\text{C}$  进行  $2.0-3.5 \text{ h}$  的二级回火, 制备出低失重 (在  $120^\circ\text{C}$ 、 $2 \text{ atm}$ 、 $100\%$  相对湿度环境中腐蚀  $200 \text{ h}$  的质量损失低于  $1.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ) 耐酸蚀 (在  $25^\circ\text{C}$  的  $0.1 \text{ M HNO}_3$  溶液中的腐蚀电流密度低于  $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) 的铜锡晶界改性抗蚀烧结钕铁硼磁体。

[0014] 本发明中主合金的制粉过程里, 熔炼工艺、速凝甩带工艺、氢爆破碎工艺和气流磨工艺的具体内容分别见周寿增、董清飞编著的《超强永磁体——稀土体系永磁材料》, 北京: 冶金工业出版社, 2004. 2 第二版, p158-159, p498-504, p326-332, p508-511, p170-172。

[0015] 本发明的有益效果是：制得的磁体与未经铜锡合金晶界改性的磁体相比，具有更高的抗腐蚀能力；同时与现有磁体制备方法相比，利用高电位低熔点的铜锡合金进行晶界改性，降低了烧结和热处理温度，可以节约大量的能源，减少了材料的生产成本。

#### 附图说明

[0016] 图1为本发明实施例1的 $\text{Cu}_{80.0}\text{Sn}_{20.0}$ 添加量为0.5 wt.%的烧结钕铁硼的在 $120^\circ\text{C}$ 、2 atm、100%相对湿度环境中腐蚀200 h后的表面形貌。

[0017] 图2为本发明实施例1的 $\text{Cu}_{80.0}\text{Sn}_{20.0}$ 添加量为0.5 wt.%的烧结钕铁硼的在 $25^\circ\text{C}$ 的0.1 M  $\text{HNO}_3$ 溶液中的腐蚀极化曲线。

#### 具体实施方式

[0018] 以下将结合实施例对本发明做进一步说明，本发明的实施例仅用于说明本发明的技术方案，并非限定本发明。

[0019] 实施例1：

(1) 熔炼：主合金和辅合金分别制备，主合金 $\text{Nd}_{10.45}\text{Pr}_{1.95}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{1.6}\text{B}_{5.9}$ 按化学比例配料后，装入真空熔炼炉后，将炉内空气抽至 $10^{-3}\text{Pa}$ 后，开始加温熔炼，并经铜辊（表面线速度1.6m/s）进行速凝甩片，获得0.2-0.30mm厚的甩片；辅合金 $\text{Cu}_{80.0}\text{Sn}_{20.0}$ 按比例配料后装入真空感应炉内，将炉内空气抽至 $10^{-3}\text{Pa}$ 后开始加温熔炼，炉内配料发红时，关闭真空阀，充氩气，等原料熔清后进行浇注，制备辅合金铸锭。

[0020] (2) 制粉：主合金和辅合金分别制粉，主合金 $\text{Nd}_{10.45}\text{Pr}_{1.95}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{1.6}\text{B}_{5.9}$ 的速凝甩片，后经氢爆（HD）过程进行粗破碎，粗破碎的 $\text{Nd}_{10.45}\text{Pr}_{1.95}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{1.6}\text{B}_{5.9}$ 合金屑经气流磨工序，制得平均颗粒尺寸为 $3.0\ \mu\text{m}$ 的主合金粉末； $\text{Cu}_{80.0}\text{Sn}_{20.0}$ 辅合金锭在破碎机经鄂破碎后进行球磨制粉，球粉比10:1，转速300r/min，球磨48 h，制得平均颗粒尺寸为 $2.0\ \mu\text{m}$ 的辅合金粉。

[0021] (3) 混粉：制粉完成后，把0.5 wt%的辅合金和1.0 wt.%的汽油一起加入到主合金中，在混料机上混合2.0 h，获得辅合金粉分散均匀的混合粉。

[0022] (4) 成型：将混合均匀的粉末放在带磁场的压机上，进行取向压制，取向磁场2.0 T，压制压力200MPa，获得密实的压坯，上述过程在完全密封且充有氮气的手套箱中完成的，之后对压坯进行真空封装，放入带充满机油的料盒中，并在压机上进行等静压压制，所用压力为195 MPa，获得密实的压块。

[0023] (5) 烧结：压块放入真空度为 $10^{-4}\text{pa}$ 高真空烧结炉内进行烧结，烧结温度 $1070^\circ\text{C}$ ，保温时间3.0h，之后通入氩气进行快冷，起始冷却速度为 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ ，获得钕铁硼磁体。

[0024] (6) 热处理：把烧结磁体放置在真空退火炉中，加热到 $880^\circ\text{C}$ 保温2.0 h，后向回火炉中通入氩气把磁体快速降温致室温；然后再升温至 $460^\circ\text{C}$ 进行2.0 h的二级回火，最终制备出镁铜合金晶界改性的烧结钕铁硼磁体。

[0025] 对比例1：

采用传统制备方法制备出成分配方与实施例1相同未经铜锡合金晶界改性的烧结磁体，对比例1中铜、锡元素在熔炼环节中加入，其熔炼甩片、氢爆-气流磨、磁场取向成型、烧结和热处理的制备工艺参数与实例1中主合金 $\text{Nd}_{10.45}\text{Pr}_{1.95}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{79.1}\text{Co}_{1.6}\text{B}_{5.9}$ 的制备步骤中

的参数完全相同。

[0026] 采用 PCT-30-2 高压加速寿命试验机测量磁体 (1×1×0.5cm) 在 120℃、2 atm、100%相对湿度环境中放置 200 h 的失重,采用 CHI660D 电化学工作站测量磁体在 25℃的 0.1 M HNO<sub>3</sub> 溶液中的腐蚀电流密度,结果如表 1 所示。

[0027] 表 1. 实例 1 与对比例的失重和酸蚀测试数据

	测试前质量 (mg)	测试后质量 (mg)	质量损失 (mg/cm <sup>2</sup> )	腐蚀电流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )
实施例 1	3778	3775	0.75	0.2
对比例 1	3770	3752	4.5	2.3

对比表 1 的数据可知,铜锡合金晶界改性烧结磁体的质量损失和腐蚀电流密度低于对比例中磁体的相应数值,实施例 1 的质量损失低于 1.0 mg/cm<sup>2</sup>,腐蚀电流密度小于 0.5mA/cm<sup>2</sup>,均对比比例 1 的相应数值降低了一个数量级。

[0028] 图 1 为本发明实施例 1 的 Cu<sub>80.0</sub>Sn<sub>20.0</sub> 添加量为 0.5 wt.% 的烧结钕铁硼的在 120℃、2 atm、100%相对湿度环境中腐蚀 200 h 后的表面形貌。由图 1 可以看出:实例 1 的磁体在湿热环境中经过长时间加速腐蚀后,材料表面未出现明显的腐蚀斑点,表明采用铜锡合金晶界改性的烧结钕铁硼有良好的抗氧化腐蚀能力。

[0029] 图 2 为本发明实施例 1 的 Cu<sub>80.0</sub>Sn<sub>20.0</sub> 添加量为 0.5 wt.% 的烧结钕铁硼的在 25℃的 0.1 M HNO<sub>3</sub> 溶液中的腐蚀极化曲线。由图 2 可以看出:实例 1 的磁体在强酸电解质环境腐蚀电流密度小,表明采用铜锡合金晶界改性的烧结钕铁硼有良好的抗酸电化学腐蚀能力。

[0030] 实施例 2:

(1) 熔炼:主合金和辅合金分别制备,主合金 Nd<sub>11.2</sub>Pr<sub>2.5</sub>Dy<sub>1.0</sub>Fe<sub>78.3</sub>Co<sub>1.0</sub>B<sub>6.0</sub> 按化学比例配料后,装入真空熔炼炉后,将炉内空气抽至 10<sup>-3</sup>Pa 后,开始加温熔炼,并经铜辊(表面线速度 1.8m/s)进行速凝甩片,获得 0.2-0.3mm 厚的甩片;辅合金 Cu<sub>54.5</sub>Sn<sub>45.5</sub> 按比例配料后装入真空感应炉内,将炉内空气抽至 10<sup>-3</sup>Pa 后开始加温熔炼,炉内配料发红时,关闭真空阀,充氩气,等材料熔清后进行浇注,制备辅合金铸锭。

[0031] (2) 制粉:主合金和辅合金分别制粉,主合金 Nd<sub>11.2</sub>Pr<sub>2.5</sub>Dy<sub>1.0</sub>Fe<sub>78.3</sub>Co<sub>1.0</sub>B<sub>6.0</sub> 的速凝甩片,后经氢爆(HD)过程进行粗破碎,粗破碎的 Nd<sub>11.2</sub>Pr<sub>2.5</sub>Dy<sub>1.0</sub>Fe<sub>78.3</sub>Co<sub>1.0</sub>B<sub>6.0</sub> 合金屑经气流磨工序,制得平均颗粒尺寸为 3.0 μm 的主合金粉末;Cu<sub>54.5</sub>Sn<sub>45.5</sub> 辅合金锭在破碎机经鄂破碎后进行球磨制粉,球粉比 10:1,转速 280 r/min,球磨 36 h,制得平均颗粒尺寸为 2.0 μm 的辅合金粉。

(3) 混粉:制粉完成后,把 1.0 wt% 的辅合金和 1.0 wt.% 的汽油一起加入到主合金中,在混料机上进行混合 2.0 h,获得辅合金粉分散均匀的混合粉。

[0032] (4) 成型:将混合均匀的粉末放在带磁场的压机上,进行取向压制,取向磁场 2.0 T,压制压力 200MPa,获得密实的压坯,上述过程在完全密封且充有氮气的手套箱中完成的,之后对压坯进行真空封装,放入带充满机油的料盒中,并在压机上进行等静压压制,所用压力为 210 MPa,获得密实的压块。

[0033] (5) 烧结:压块放入真空度为 10<sup>-4</sup>pa 高真空烧结炉内进行烧结,烧结温度 1090℃,保温时间 3.0h,之后通入氩气进行快冷,起始冷却速度为 200℃/min,获得钕铁硼磁体。

[0034] (6) 热处理:把烧结磁体放置在真空退火炉中,加热到 900℃保温 2.0 h,后向回火炉中通入氩气把磁体快速降温致室温;然后再升温至 500℃进行 2.0 h 的二级回火,最终制

备出镁铜合金晶界改性的烧结钕铁硼磁体。

[0035] 对比例 2 :

采用传统制备方法制备出成分配方与实施例 2 相同未经铜锡合金晶界改性的烧结磁体, 对比例 2 中铜、锡元素在熔炼环节中加入, 其熔炼甩片、氢爆-气流磨、磁场取向成型、烧结和热处理的制备工艺参数与实例 2 中主合金  $\text{Nd}_{11.2}\text{Pr}_{2.5}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{78.3}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{6.0}$  的制备步骤中的参数完全相同。

[0036] 采用 PCT-30-2 高压加速寿命试验机测量磁体 ( $1 \times 1 \times 0.5 \text{ cm}$ ) 在  $120^\circ\text{C}$ 、2 atm、100% 相对湿度环境中放置 200h 的失重, 采用 CHI660D 电化学工作站测量磁体在  $25^\circ\text{C}$  的 0.1 M  $\text{HNO}_3$  溶液中的腐蚀电流密度, 结果如表 2 所示。

[0037] 表 2. 实例 2 与对比例的失重和酸蚀测试数据

	测试前质量 (mg)	测试后质量 (mg)	质量损失 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	腐蚀电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
实施例 2	3775	3770	1.25	0.4
对比例 2	3764	3680	21	4.5

对比表 2 的数据可知, 铜锡合金晶界改性烧结磁体的质量损失低于对比例中磁体的相应数值, 实施例 2 的质量损失低于  $1.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ , 腐蚀电流密度小于  $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 均比对比例 2 的相应值降低了一个数量级。

[0038] 实施例 3 :

(1) 熔炼: 主合金和辅合金分别制备, 主合金  $\text{Nd}_{9.5}\text{Pr}_{2.8}\text{Ho}_{2.5}\text{Fe}_{77.1}\text{Co}_{2.0}\text{B}_{6.1}$  按化学比例配料后, 装入真空熔炼炉后, 将炉内空气抽至  $10^{-3}\text{Pa}$  后, 开始加温熔炼, 并经铜辊 (表面线速度  $2.0 \text{ m/s}$ ) 进行速凝甩片, 获得 0.2-0.35mm 厚的甩片; 辅合金  $\text{Cu}_{85.0}\text{Sn}_{15.0}$  按比例配料后装入真空感应炉内, 将炉内空气抽至  $10^{-3}\text{Pa}$  后开始加温熔炼, 炉内配料发红时, 关闭真空阀, 充氩气, 等材料熔清后进行浇注, 制备辅合金铸锭。

[0039] (2) 制粉: 主合金和辅合金分别制粉, 主合金  $\text{Nd}_{9.5}\text{Pr}_{2.8}\text{Ho}_{2.5}\text{Fe}_{77.1}\text{Co}_{2.0}\text{B}_{6.1}$  的速凝甩片, 后经氢爆 (HD) 过程进行粗破碎, 粗破碎的  $\text{Nd}_{9.5}\text{Pr}_{2.8}\text{Ho}_{2.5}\text{Fe}_{77.1}\text{Co}_{2.0}\text{B}_{6.1}$  合金屑经气流磨工序, 制得平均颗粒尺寸为  $3.0 \mu\text{m}$  的主合金粉末;  $\text{Cu}_{54.5}\text{Sn}_{45.5}$  辅合金锭在破碎机经鄂破碎后进行球磨制粉, 球粉比 10:1, 转速 300r/min, 球磨 48 h, 制得平均颗粒尺寸为  $2.0 \mu\text{m}$  的辅合金粉。

[0040] (3) 混粉: 制粉完成后, 把 0.9 wt% 的辅合金和 1.5 wt. % 的汽油一起加入到主合金中, 在混料机上进行混合 2.0 h, 获得辅合金粉分散均匀的混合粉。

[0041] (4) 成型: 将混合均匀的粉末放在带磁场的压机上, 进行取向压制, 取向磁场 1.8 T, 压制压力 210MPa, 获得密实的压坯, 上述过程在完全密封且充有氮气的手套箱中完成的, 之后对压坯进行真空封装, 放入带充满机油的料盒中, 并在压机上进行等静压压制, 所用压力为 220 MPa, 获得密实的压块。

[0042] (5) 烧结: 压块放入真空度为  $10^{-4}\text{pa}$  高真空烧结炉内进行烧结, 烧结温度  $1100^\circ\text{C}$ , 保温时间 2.5h, 之后通入氩气进行快冷, 起始冷却速度为  $200^\circ\text{C}/\text{min}$ , 获得钕铁硼磁体。

[0043] (6) 热处理: 把烧结磁体放置在真空退火炉中, 加热到  $890^\circ\text{C}$  保温 2.0 h, 后向回火炉中通入氩气把磁体快速降温致室温; 然后再升温至  $580^\circ\text{C}$  进行 2.0 h 的二级回火, 最终制备出镁铜合金晶界改性的烧结钕铁硼磁体。

[0044] 对比例 3 :



采用传统制备方法制备出成分配方与实施例 3 相同未经铜锡合金晶界改性的烧结磁体, 对比例 3 中铜、锡元素在熔炼环节中加入, 其熔炼甩片、氢爆-气流磨、磁场取向成型、烧结和热处理的制备工艺参数与实例 3 中主合金  $\text{Nd}_{9.5}\text{Pr}_{2.8}\text{Ho}_{2.5}\text{Fe}_{77.1}\text{Co}_{2.0}\text{B}_{6.1}$  的制备步骤中的参数完全相同。

[0045] 采用 PCT-30-2 高压加速寿命试验机测量磁体 ( $1 \times 1 \times 0.5 \text{ cm}$ ) 在  $120^\circ\text{C}$ 、2 atm、100% 相对湿度环境中放置 200h 的失重, 采用 CHI660D 电化学工作站测量磁体在  $25^\circ\text{C}$  的 0.1 M  $\text{HNO}_3$  溶液中的腐蚀电流密度, 结果如表 3 所示。

[0046] 表 3. 实例 3 与对比比例的失重和酸蚀测试数据

	测试前质量 (mg)	测试后质量 (mg)	质量损失 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	腐蚀电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
实施例 3	3776	3772	1.0	0.3
对比例 3	3764	3618	11.5	3.7

对比表 3 的数据可知, 铜锡合金晶界改性烧结磁体的质量损失低于对比比例中磁体的相应数值, 实施例 3 的质量损失低于  $1.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ , 腐蚀电流密度小于  $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 均对比比例 3 的相应值降低了一个数量级。

[0047] 本申请得到山东省自然科学基金 (ZR2013EMM010) 和中国博士后科学基金 (2014M551899) 的资助。

[0048] 最后应说明的是, 实施例只是本发明最优的具体实施方式而已, 并不用于限制本发明, 尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明, 对于本领域的技术人员来说, 其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改, 或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内, 所作的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

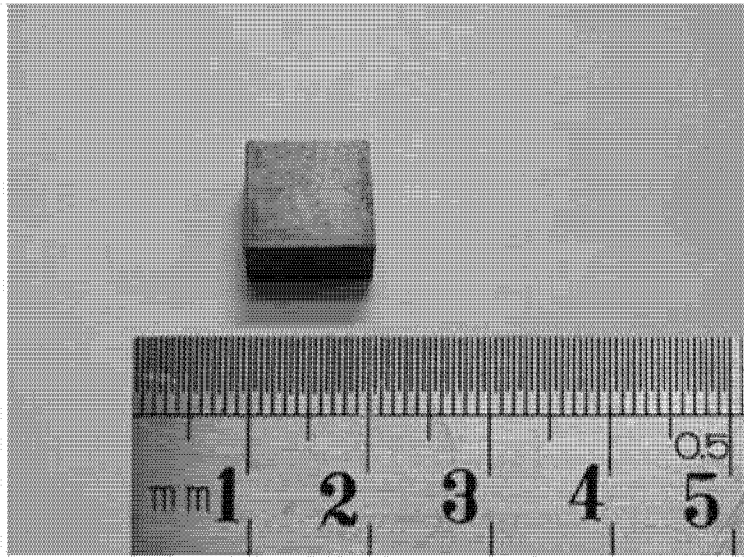


图 1

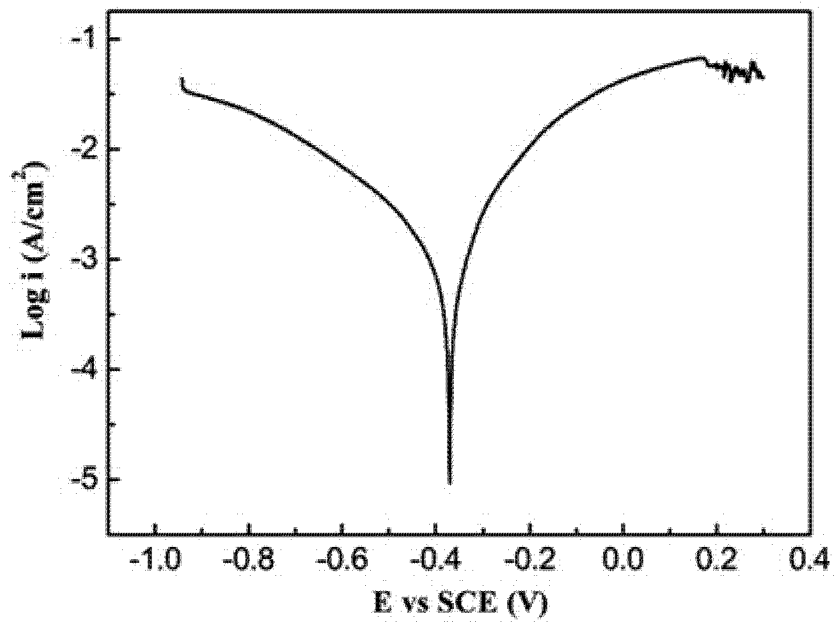


图 2