(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109590463 B
(45)授权公告日 2021.03.09

(21)申请号 201811546294.2
(22)申请日 2018.12.18
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109590463 A
(43)申请公布日 2019.04.09
(73)专利权人 浙江中杭新材料科技有限公司
地址 315400 浙江省宁波市余姚市临山镇凤栖西路17号
(72)发明人 徐嘉诚
(74)专利代理机构 六安市新图匠心专利代理事务所(普通合伙) 34139
代理人 胡艳
(51)Int.Cl.
B22F 3/10(2006.01)
B22F 3/24(2006.01)
C22C 38/04(2006.01)
C22C 38/10(2006.01)
C23C 14/16(2006.01)
C23C 14/35(2006.01)
H01F 1/057(2006.01)
H01F 41/02(2006.01)

(56)对比文件
JP 2018082168 A,2018.05.24
CN 104376947 A,2015.02.25
CN 103212714 A,2013.07.24
CN 106207149 A,2016.12.07
CN 108637249 A,2018.10.12
CN 106735202 A,2017.05.31
CN 105185501 A,2015.12.23

审查员 邓进俊

权利要求书1页 说明书2页

(54)发明名称

一种高矫顽力钕铁硼磁体的制备方法

(57)摘要

本发明提供的一种高矫顽力钕铁硼磁体的制备方法，其在钕铁硼粉末中添加石墨烯，从而有效提高钕铁硼磁体的强度。改性剂$Li_{4-2x}M_{3x}Ti_{5-x}O_{12}$-C则用于提高钕铁硼磁体的磁能积，完善提高钕铁硼磁体的性能。利用磁控溅射工艺，在粉末颗粒表面溅射一层稀土金属薄膜，经压制烧结使晶界扩散，稀土金属进入钕铁硼的表面层中，增强其各项异性，而钕铁硼几乎不受影响，所以可以达到剩磁几乎不降低的情况下，大大提高磁体矫顽力的目的。另外阶梯式升温对钕铁硼磁体进行预烧，使得钕铁硼磁体外部和中心的温度梯度变小，在达到烧结温度时，使得钕铁硼压坯的中心部分快速达到烧结温度，提高烧结钕铁硼压坯的密度与磁体性能。

CN 109590463 B

1.一种高矫顽力钕铁硼磁体的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：步骤一、改性体的制备，按$Li_{4-2x}M_{3x}Ti_{5-x}O_{12}$中Li:M:Ti的摩尔比4-2x:3x:5-x将Li、M、Ti的前驱体溶于20 mL溶剂中制得澄清溶液A；然后将1g PVP加入澄清溶液A中，搅拌直至得到溶液B；接着在溶液B加入静电纺丝机中，按1 mL/h的速度从针头挤出得到样品，其中针头到基板的距离为15cm，电压为10 kV，最后将样品首先在300℃的条件下空气的氛围中预烧3小时，后在850-1000℃的条件下氩气的保护气氛中焙烧4-8小时，得到改性剂$Li_{4-2x}M_{3x}Ti_{5-x}O_{12}$-C；步骤二、钕铁硼磁体的制备，按重量份将1-3份石墨烯、10-15份改性剂以及70-90份钕铁硼粉末混合均匀，然后利用磁控溅射工艺，在上述粉末颗粒表面溅射一层稀土金属薄膜，从而得到镀膜钕铁硼粉末；再将上述镀膜钕铁硼粉末经定型后放置于烧结炉中，抽真空后经150-180分钟升温至750-850℃，保温20-40分钟；再经过60-70分钟升温至1000-1050℃，保温10-30分钟；再经过0-10分钟升温至1050-1100℃，保温300-350分钟；最后充入惰性气体冷却，得到烧结钕铁硼磁体；改性剂中$Li_{4-2x}M_{3x}Ti_{5-x}O_{12}$的M为Ni、Co、Fe、Mn，$0 \leqslant x \leqslant 0.25$；所述惰性气体为氩气。

2.根据权利要求1所述的一种高矫顽力钕铁硼磁体的制备方法，其特征在于，在改性体的制备过程中溶剂为乙醇、异丙醇、丙酮中的一种或几种。

一种高矫顽力钕铁硼磁体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钕铁硼领域，特别涉及一种高矫顽力钕铁硼磁体的制备方法。

背景技术

[0002] 烧结钕铁硼磁体作为第三代稀土永磁材料，具有其他永磁材料无法比拟的优异的磁性能和高的性价比。因此，自发现以来，其得到了广泛的研究和迅猛的发展，已在计算机、通讯电子、汽车、航空等高技术领域得到广泛应用。

[0003] 目前提高磁体矫顽力的研究多为双合金法。该法一般通过将铸锭或甩成条带的辅合金与NdFeB母合金破碎混合，进行烧结回火等热处理工艺，通过对母合金的晶界改性来提高磁体的矫顽力。该方法虽然能大幅度提高磁体的矫顽力，但会导致剩磁的大量下降，且在大规模生产中回导致贵金属(尤其是重稀土元素)的浪费，造成生产成本的增加。

发明内容

[0004] 本发明的目的是克服现有技术的不足，提供一种高矫顽力钕铁硼磁体的制备方法。

[0005] 为了实现上述目的，本发明提供的一种高矫顽力钕铁硼磁体的制备方法，包括以下步骤：

[0006] 步骤一、改性体的制备，按$Li_{4-2x}M_{3x}Ti_{5-x}O_{12}$中Li:M:Ti的摩尔比4-2x:3x:5-x将Li、M、Ti的前驱体溶于20 mL溶剂中制得澄清溶液A；然后将1g PVP加入澄清溶液A中，搅拌直至得到溶液B；接着在溶液B加入静电纺丝机中，按1 mL/h的速度从针头挤出得到样品，其中针头到基板的距离为15cm，电压为10 kV，最后将样品首先在300℃的条件下空气的氛围中预烧3小时，后在850-1000℃的条件下氩气的保护气氛中焙烧4-8小时，得到改性剂$Li_{4-2x}M_{3x}Ti_{5-x}O_{12}$-C；

[0007] 步骤二、钕铁硼磁体的制备，按重量份将1-3份石墨烯、10-15份改性剂以及70-90份钕铁硼粉末混合均匀，然后利用磁控溅射工艺，在上述粉末颗粒表面溅射一层稀土金属薄膜，从而得到镀膜钕铁硼粉末；再将上述镀膜钕铁硼粉末经定型后放置于于烧结炉中，抽真空后经150-180分钟升温至750-850℃，保温20-40分钟；再经过60-70分钟升温至1000-1050℃，保温10-30分钟；再经过0-10分钟升温至1050-1100℃，保温300-350分钟；最后充入惰性气体冷却，得到烧结钕铁硼磁体。

[0008] 改性剂中$Li_{4-2x}M_{3x}Ti_{5-x}O_{12}$的M为Ni、Co、Fe、Mn，$0 \leqslant x \leqslant 0.25$。

[0009] 所述惰性气体为氩气。

[0010] 在改性体的制备过程中溶剂为乙醇、异丙醇、丙酮中的一种或几种。

[0011] 本发明提供的一种高矫顽力钕铁硼磁体的制备方法，在钕铁硼粉末中添加石墨烯，从而有效提高钕铁硼磁体的强度。改性剂$Li_{4-2x}M_{3x}Ti_{5-x}O_{12}$-C则用于提高钕铁硼磁体的磁能积，完善提高钕铁硼磁体的性能。利用磁控溅射工艺，在粉末颗粒表面溅射一层稀土金属薄膜，经压制烧结使晶界扩散，稀土金属进入钕铁硼的表面层中，增强其各项异性，而钕铁

硼几乎不受影 响,所以可以达到剩磁几乎不降低的情况下,大大提高磁体矫顽力的目的。

[0012] 另外阶梯式升温对钕铁硼磁体进行预烧,使得钕铁硼磁体外部和中心的温度梯度变小,在达到烧结温度时,使得钕铁硼压坯的中心部分快速达到烧结温度,提高烧结钕铁硼压坯的密度与磁体性能;采用气淬和自然冷却两者相结合的方式,通过烧结炉内温度实现钕铁硼压坯回火,节能效果明显,并且制备出的磁体性能无明显差别;同时在升温和保温过程中利用惰性气体对流,使得烧结过程放出的气体、挥发性物质在抽真空时被惰性气体带出,保护钕铁硼压坯不被氧化。

具体实施方式

[0013] 实施例1

[0014] 本实施例提供的一种高矫顽力钕铁硼磁体的制备方法,包括以下步骤:

[0015] 步骤一、改性体的制备,按$Li_{3.8}Ni_{0.3}Ti_{4.9}O_{12}$中Li:M:Ti的摩尔比3.8:0.3:4.9将醋酸锂、硝酸镍、异丙醇钛溶于20 ml异丙醇中中制得澄清溶液A,接着将1g PVP加入步骤a得到的澄清溶液A中,搅拌直至得到溶液B;再将步骤b中得到的溶液B加入静电纺丝机中,按1 ml/h的速度从针头挤出。针头到基板的距离为15cm,电压为10 kV,最后将通过静电纺丝得到的样品首先在300℃的条件下空气的氛围中预烧3小时,后在850℃的条件下氩气的保护气氛中焙烧6小时,得到改性剂$Li_{3.8}Ni_{0.3}Ti_{4.9}O_{12}$-C。

[0016] 步骤二、钕铁硼磁体的制备,按重量份将1份石墨烯、10份改性剂以及70份钕铁硼粉末混合均匀,然后利用磁控溅射工艺,在上述粉末颗粒表面溅射一层稀土金属薄膜,从而得到镀膜钕铁硼粉末;再将上述镀膜钕铁硼粉末经定型后放置于于烧结炉中,抽真空后经150-180分钟升温至750-850℃,保温20-40分钟;再经过60-70分钟升温至1000-1050℃,保温10-30分钟;再经过0-10分钟升温至1050-1100℃,保温300-350分钟;最后充入惰性气体冷却,得到烧结钕铁硼磁体。

[0017] 实施例2

[0018] 本实施例提供的一种高矫顽力钕铁硼磁体的制备方法,其与实施例1的区别在于所述钕铁硼磁体的制备的是按重量份将3份石墨烯、15份改性剂以及90份钕铁硼粉末混合均匀,然后利用磁控溅射工艺,在上述粉末颗粒表面溅射一层稀土金属薄膜,从而得到镀膜钕铁硼粉末;再将上述镀膜钕铁硼粉末经定型后放置于于烧结炉中,抽真空后经150-180分钟升温至750-850℃,保温20-40分钟;再经过60-70分钟升温至1000-1050℃,保温10-30分钟;再经过0-10分钟升温至1050-1100℃,保温300-350分钟;最后充入惰性气体冷却,得到烧结钕铁硼磁体。其中所述改性剂为$Li_{3.6}Co_{0.6}Ti_{4.8}O_{12}$-C。

[0019] 实施例3

[0020] 本实施例提供的一种高矫顽力钕铁硼磁体的制备方法,其与实施例1的区别在于所述钕铁硼磁体的制备的是按重量份将2份石墨烯、12份改性剂以及90份钕铁硼粉末混合均匀,然后利用磁控溅射工艺,在上述粉末颗粒表面溅射一层稀土金属薄膜,从而得到镀膜钕铁硼粉末;再将上述镀膜钕铁硼粉末经定型后放置于于烧结炉中,抽真空后经150-180分钟升温至750-850℃,保温20-40分钟;再经过60-70分钟升温至1000-1050℃,保温10-30分钟;再经过0-10分钟升温至1050-1100℃,保温300-350分钟;最后充入惰性气体冷却,得到烧结钕铁硼磁体。其中所述改性剂为$Li_{3.7}Mn_{0.45}Ti_{4.75}O_{12}$-C。