



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108831650 B

(45)授权公告日 2020.10.23

(21)申请号 201810644728.6

(22)申请日 2018.06.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108831650 A

(43)申请公布日 2018.11.16

(73)专利权人 宁波可可磁业股份有限公司

地址 315400 浙江省宁波市余姚市三七市镇安捷西路117号

(72)发明人 吴厅兰

(74)专利代理机构 余姚德盛专利代理事务所

(普通合伙) 33239

代理人 周积德

(51)Int.Cl.

H01F 1/057(2006.01)

H01F 41/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 104376944 A,2015.02.25

CN 107710351 A,2018.02.16

CN 105118597 A,2015.12.02

CN 104064346 A,2014.09.24

CN 104599801 A,2015.05.06

审查员 雷志威

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种钕铁硼磁体及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种钕铁硼磁体及其制备方法,所述钕铁硼磁体在熔炼配方中除了添加常规元素外,还同时复合添加钛0.05~0.5%、锆0.05~0.5%、铌0.05~0.5%、镓0.05~0.5%四种微量元素。本发明采用少量多种的添加原则,通过复合添加钛、锆、铌、镓四种微量元素,降低材料配方中重稀土元素用量,成功开发出少(或无)重稀土镝、铽的烧结钕铁硼磁体;同时可统一各牌号二级时效温度,提高二级时效温度的普适性,最终达到1+1+1+1>4的最佳效果;本发明磁体中添加的钛、锆、铌元素有利于细化磁体晶粒,添加的镓元素有利于增加晶界富稀土相的流动性,以便更好地包覆主相晶粒;通过以上四种元素协同作用,有利于提高磁体的磁性能。

1. 一种钕铁硼磁体,其特征在于,所述钕铁硼磁体在熔炼配方中除了添加常规元素外还同时复合添加钛0.05~0.5%、锆0.05~0.5%、铌0.05~0.5%、镓0.05~0.5%四种微量元素;

所述常规元素为钕0~35%、镨0~35%、铽0~10%、镝0~15%、钆0~15%、钷0~15%、镧0~35%、铈0~35%、硼0.8~1.5%、钴0~10%、铜0~0.5%、铝0~1.5%、锡0~0.5%,其余为铁及不可避免的杂质。

2. 如权利要求1所述的一种钕铁硼磁体,其特征在于,所述钛、锆、铌、镓为铁合金或纯金属。

3. 一种钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 按配方要求称取各常规元素原料,同时复合添加钛0.05~0.5%、锆0.05~0.5%、铌0.05~0.5%、镓0.05~0.5%四种微量元素,放入感应熔炼炉内熔炼成均匀钢液后浇铸成铸片,待用;

(2) 将步骤(1)所述铸片放入氢碎炉内,系统检漏正常后充入氢气,对所述铸片进行氢碎,氢碎后的粗粉装入不锈钢桶,待用;

(3) 将步骤(2)氢碎后的所述粗粉添加抗氧化剂后进行搅拌,后通过气流磨制成细粉,细粉添加抗氧化剂及润滑剂搅拌后静置钝化,待用;

(4) 将步骤(3)静置钝化后的所述细粉放入氮气保护下的密封成型磁场压机模具中,进行磁场取向压制生坯并真空封装好,将封装好的生坯通过等静压加以压力,保压形成更致密的生坯;

(5) 将步骤(4)等静压后的所述生坯在氮箱内去除真空封装袋后放入石墨盆内,再置于真空烧结炉中依次进行脱脂、脱氢、高温烧结,进行一级回火,再进行两级回火,之后采用高纯氮气风冷至常温出炉,得到烧结钕铁硼磁体;

所述常规元素为钕0~35%、镨0~35%、铽0~10%、镝0~15%、钆0~15%、钷0~15%、镧0~35%、铈0~35%、硼0.8~1.5%、钴0~10%、铜0~0.5%、铝0~1.5%、锡0~0.5%,其余为铁及不可避免的杂质。

4. 如权利要求3所述的一种钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,进一步包括如下步骤:将按配方单比例配好的各原材料放入真空感应熔炼炉的坩埚内,抽真空至0.1~1.0 Pa的真空速凝炉中,在1350~1550℃条件下熔炼成均匀的钢液后浇铸成铸片。

5. 如权利要求3所述的一种钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,进一步包括如下步骤:所述铸片的脱氢温度为550~650℃,脱氢时间为6~8h,脱氢后的粗粉氢含量<1000ppm,所述粗粉出炉后装入不锈钢桶并充高纯氮气保护,控制所述粗粉氧含量<1000ppm。

6. 如权利要求3所述的一种钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,进一步包括如下步骤:所述气流磨前粗粉添加抗氧化剂0.2%,搅拌时间为1h,气流磨过程中系统补氧20~200ppm,通过气流磨制成1.5~4.0μm细粉,所述气流磨后细粉添加抗氧化剂0.2%,润滑剂0.05%和0.5%的120#汽油,搅拌3h,细粉搅拌后静置钝化8h。

7. 如权利要求3所述的一种钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中,进一步包括如下步骤:将所述静置钝化后的细粉在低于1000ppm的氮气保护下放入成型模具中,松装密度为1.8~2.2g/cm³,预压密度为2.0~2.4g/cm³,加1.5~3.5T的磁场进行取向,取向

后压制保压时间0.5~5S并退磁后为生坯生坯密度为3.8~4.3g/cm³,生坯真空封装后放入等静压机在150~350MPa下进行等静压处理,保压30~300S,等静压后生坯密度为4.0~4.5g/cm³。

8.如权利要求3所述的一种钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于,所述步骤(5)中,进一步包括如下步骤:将等静压后的生坯放置在氮气保护下、氧含量在1000ppm以下的手套箱内剥除真空袋,码放在烧结盆内,再放入真空烧结炉进行烧结,经350~750℃脱脂、750~900℃脱氢、1020~1120℃进行高温烧结2~8h、高温烧结真空度必须小于10⁻²Pa,烧结保温结束后充高纯氩气或氮气风冷或自冷至常温,然后再升温至850~950℃保温1.5~3h进行一级回火,充高纯氮气冷却至常温,再在450~650℃保温2~6h进行二级回火,然后充高纯氮气冷却至常温出炉。

9.如权利要求8所述的一种钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于,所述脱脂的步骤包括抽真空升温至420℃,保温2h,再升温至550℃,保温2h,最后升温至750℃,保温2h;所述脱氢的温度为880℃,时间为4h。

一种钕铁硼磁体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属材料热处理工艺,具体涉及一种钕铁硼磁体及其制备方法。

背景技术

[0002] 钕铁硼磁体是由由钕、铁、硼($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)形成的四方晶系晶体,属于第三代稀土永磁材料,具有体积小、重量轻和磁性强的特点,是目前性能价格比最佳的磁体。钕铁硼磁体的(BH)max值是铁氧体磁铁的5~12倍,是铝镍钴磁铁的3~10倍;它的矫顽力相当于铁氧体磁铁的5~10倍,铝镍钴磁铁的5~15倍,其潜在的磁性能极高,能吸起相当于自身重量640倍的重物。由于钕铁硼磁体的主要原料铁非常便宜,稀土钕的储藏量较钕多10~16倍,故其价格也较钕钴磁铁低很多。钕铁硼磁体的机械性能比钕钴磁铁和铝镍钴磁铁都好,更易于切割和钻孔及复杂形状加工。钕铁硼磁体的不足之处是其温度性能不佳,在高温下使用磁损失较大,最高工作温度较低。一般为80℃左右,在经过特殊处理的磁铁,其最高工作温度可达200℃。由于钕铁硼材料中含有大量的钕和铁,故容易锈蚀也是它的一大弱点。所以钕铁硼磁体必须进行表面涂层处理。可电镀镍(Ni)、锌(Zn)、金(Au)、铬(Cr)、环氧树脂(Epoxy)等。

[0003] 自1983年被日本住友特殊金属公司的佐川真人(Masato Sagawa)发现以来,钕铁硼磁体应用领域不断扩大,该材料目前已广泛应用于电子、电力机械、医疗器械、玩具、包装、五金机械、航天航空等领域,较常见的有永磁电机、扬声器、磁选机、计算机磁盘驱动器、磁共振成像设备仪表等。特别是随着信息技术为代表的知识经济的发展,给稀土永磁钕铁硼产业等功能材料不断带来新的用途,这为钕铁硼产业带来更为广阔的市场前景。

[0004] 钕铁硼磁体可分为粘结钕铁硼和烧结钕铁硼两种。粘结实际上就是注塑成型,而烧结是抽真空通过高温加热成型。其中,烧结钕铁硼永磁体凭借其优异的磁性能而被称为“磁王”。烧结钕铁硼磁体采用粉末冶金工艺进行生产制造,在烧结后还需进行时效热处理方可满足使用要求的性能。通常,不同牌号、不同配方钕铁硼磁体的一级时效温度差异不大,但是二级时效最佳温度差异较大,从450到650℃都有,范围达到200℃,新配方开发时往往需要通过多次试验方可找到最佳温度,影响开发进度,同时增加了开发成本。而批量生产时,难免遇到不同牌号及配方拼炉烧结的情况,往往会由于最佳时效温度不同而做出取舍,或者需要分开炉子进行时效,增加人力、物力,降低生产效率,给批量生产带来很多不便。

[0005] 因此,开发一种能统一二级时效温度的钕铁硼磁体的制备方法显得尤为重要。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是克服背景技术的技术缺陷,提供一种具备普适性二级时效温度、低重稀土含量、优良加工性能的钕铁硼磁体及其制备方法。本发明钕铁硼磁体的制备方法可以统一二级时效温度在某一固定值或固定值上下浮动5℃,为多牌号并炉烧结时效创造了条件,并确保磁体内禀矫顽力、方形度等磁性能指标达到最佳,同时有效降低镨、铽等稀缺型重稀土用量,最终从整体上提高生产效率,降低能耗及生产成本。

[0007] 本发明解决上述技术问题所采用的技术手段为：

[0008] 一种钕铁硼磁体，所述钕铁硼磁体在熔炼配方中除了添加常规元素外，还同时复合添加钛0.05~0.5%、锆0.05~0.5%、铌0.05~0.5%、镓0.05~0.5%四种微量元素。

[0009] 优选地，所述钛、锆、铌、镓为铁合金或纯金属。

[0010] 优选地，所述常规元素为钕0~35%、镨0~35%、铽0~10%、镝0~15%、钆0~15%、钷0~15%、钆0~35%、铈0~35%、硼0.8~1.5%、钴0~10%、铜0~0.5%、铝0~1.5%、锡0~0.5%，其余为铁及不可避免的杂质。

[0011] 一种钕铁硼磁体的制备方法，包括如下步骤：

[0012] (1) 按配方要求称取各常规元素原料，同时复合添加钛0.05~0.5%、锆0.05~0.5%、铌0.05~0.5%、镓0.05~0.5%四种微量元素，放入感应熔炼炉内熔炼成均匀钢液后浇铸成铸片，待用；

[0013] (2) 将步骤(1)所述铸片放入氢碎炉内，系统检漏正常后充入氢气，对所述铸片进行氢碎，氢碎后的粗粉装入不锈钢桶，待用；

[0014] (3) 将步骤(2)氢碎后的所述粗粉添加抗氧化剂后进行搅拌，后通过气流磨制成细粉，细粉添加抗氧化剂及润滑剂搅拌后静置钝化，待用；

[0015] (4) 将步骤(3)静置钝化后的所述细粉放入氮气保护下的密封成型磁场压机模具中，进行磁场取向压制生成生坯并真空封装好，将封装好的生坯通过等静压加以压力，保压形成更致密的生坯；

[0016] (5) 将步骤(4)等静压后的所述生坯在氮气箱内去除真空封装袋后放入石墨盆内，再置于真空烧结炉中依次进行脱脂、脱氢、高温烧结，进行一级回火，再进行两级回火，之后采用高纯氮气风冷至常温出炉，得到烧结钕铁硼磁体。

[0017] 优选地，所述步骤(1)中，进一步包括如下步骤：将按配方单比例配好的各原材料放入真空感应熔炼炉的坩埚内，抽真空至0.1~1.0Pa的真空速凝炉中，在1350~1550℃条件下熔炼成均匀的钢液后浇铸成铸片。

[0018] 优选地，所述步骤(2)中，进一步包括如下步骤：所述铸片的脱氢温度为550~650℃，脱氢时间为6~8h，脱氢后的粗粉氢含量<1000ppm，所述粗粉出炉后装入不锈钢桶并充高纯氮气保护，控制所述粗粉氧含量<1000ppm。

[0019] 优选地，所述步骤(3)中，进一步包括如下步骤：所述气流磨前粗粉添加抗氧化剂0.2%，搅拌时间为1h，气流磨过程中系统补氧20~200ppm，通过气流磨制成1.5~4.0μm细粉，所述气流磨后细粉添加抗氧化剂0.2%，润滑剂0.05%和0.5%的120#汽油，搅拌3h，细粉搅拌后静置钝化8h。

[0020] 优选地，所述步骤(4)中，进一步包括如下步骤：将所述静置钝化后的细粉在低于1000ppm的氮气保护下放入成型模具中，松装密度为1.8~2.2g/cm³，预压密度为2.0~2.4g/cm³，加1.5~3.5T的磁场进行取向，取向后压制保压时间0.5~5S并退磁后为生坯，生坯密度为3.8~4.3g/cm³，生坯真空封装后放入等静压机在150~350MPa下进行等静压处理，保压30~300S，等静压后生坯密度为4.0~4.5g/cm³。

[0021] 优选地，所述步骤(5)中，进一步包括如下步骤：将等静压后的生坯放置在氮气保护下、氧含量在1000ppm以下的手套箱内剥除真空袋，码放在烧结盆内，再放入真空烧结炉进行烧结，经350~750℃脱脂、750~900℃脱氢、1020~1120℃进行高温烧结2~8h、高温烧

结真空度必须小于 10^{-2} Pa, 烧结保温结束后充高纯氩气(或氮气)风冷或自冷至常温, 然后再升温至 $850\sim 950^{\circ}\text{C}$ 保温 $1.5\sim 3\text{h}$ 进行一级回火, 充高纯氮气冷却至常温, 再在 $450\sim 650^{\circ}\text{C}$ 保温 $2\sim 6\text{h}$ 进行二级回火, 然后充高纯氮气冷却至常温出炉; 所述脱脂的步骤进一步包括抽真空升温至 420°C , 保温 2h , 再升温至 550°C , 保温 2h , 最后升温至 750°C , 保温 2h ; 所述脱氢的温度为 880°C , 时间为 4h 。

[0022] 上述技术方案中, 所述%为重量百分率。

[0023] 本发明的基本原理:

[0024] (1) 本发明所述钕铁硼磁体配方中复合添加了钛、锆、铌、镓四种微量元素; 按配方配好的各种原材料放入真空感应熔炼炉的坩埚内, 熔炼成均匀的钢液后进行铸片, 再经氢碎后添加抗氧化剂搅拌后进行气流磨制粉, 粉料粒度控制 $1.5\sim 4.0\mu\text{m}$; 再经添加抗氧化剂和润滑剂搅拌钝化后通过磁场成型压机取向压制成生坯, 经等静压机进一步提高生坯密度, 然后经过真空烧结炉烧结脱脂、脱氢、高温烧结及时效后制成烧结钕铁硼磁体;

[0025] (2) 随着钕铁硼磁体产量的不断上升, 稀土金属消耗量也不断加大, 特别是对于一些耐温要求高的钕铁硼磁体, 需要添加一定比例的镝、铽等稀缺型重稀土, 由于镝、铽等重稀土的全球储量较轻稀土低很多, 所以添加这些重稀土就大幅度增加了钕铁硼磁体的材料成本, 从而限制了钕铁硼磁体的应用; 本发明通过复合添加钛、锆、铌、镓四种元素, 达到细化晶粒的同时提高晶界富稀土相流动性目的, 提高材料的各项性能指标尤其是内禀矫顽力及方形度指标, 在降低重稀土用量的同时改善产品方形度, 提高产品一致性和高温稳定性, 从而有效降低材料成本, 成功开发出少(或无)重稀土镝、铽的烧结钕铁硼磁体;

[0026] (3) 本发明通过对不同的钕铁硼磁体目标牌号配方复合添加合适比例的钛、锆、铌、镓四种微量元素, 可统一各牌号二级时效温度, 提高二级时效温度的普适性, 缩短企业工程技术人员在钕铁硼磁体生产制造过程中时效工艺摸索周期, 降低工厂能耗成本。

[0027] 与现有技术相比, 本发明的技术方案具有如下优点:

[0028] (1) 本发明采用少量多种的添加原则, 通过复合添加钛、锆、铌、镓四种微量元素, 降低材料配方中重稀土元素用量, 成功开发出少(或无)重稀土镝、铽的烧结钕铁硼磁体; 同时可统一各牌号二级时效温度, 提高二级时效温度的普适性, 最终达到 $1+1+1+1>4$ 的最佳效果;

[0029] (2) 本发明磁体中同时添加了合适比例的钛、锆、铌和镓四种微量元素, 其中添加的钛、锆、铌元素有利于细化磁体晶粒, 添加的镓元素有利于增加晶界富稀土相的流动性, 以便更好地包覆主相晶粒; 通过以上四种元素协同作用, 有利于提高磁体的磁性能。

具体实施方式

[0030] 为了更好地理解本发明的内容, 下面结合具体实施例作进一步说明。应理解, 这些实施例仅用于对本发明进一步说明, 而不适用于限制本发明的范围。此外应理解, 在阅读了本发明的内容后, 该领域的技术人员对本发明作出一些非本质的改动或调整, 仍属于本发明的保护范围。

[0031] 实施例1~5和对比例1~5钕铁硼磁体的元素组成如表1所示。其中, 对比例1~5所述配方为钕铁硼磁体各牌号的传统配方。

[0032] 表1实施例1~5和对比例1~5钕铁硼磁体的元素组成

[0033]

元素 牌号及配比		PrNd	Dy	B	Co	Cu	Al	Ti	Nb	Ga	Zr	Fe	
		38UH	实施 例 1	28.6	3.3	0.96	1.0	0.2	0.45	0.08	0.2	0.2	0.05
	对 比 例 1	28.7	3.5	0.98	1.0	0.15	0.4	0	0.2	0.2	0.07	余 量	
	38SH	实施 例 2	31	0.5	0.96	1.2	0.2	0.6	0.1	0.2	0.3	0.05	余 量
	对 比 例 2	31.1	0.7	0.98	1.2	0.15	0.5	0	0.3	0.2	0	余 量	
	35EH	实施 例 3	25.5	6.0	0.96	1.5	0.2	0.2	0.08	0.3	0.15	0.05	余 量
	对 比 例 3	25.1	6.5	0.98	1.5	0.2	0.25	0	0	0.2	0.07	余 量	
	48H	实施 例 4	30	0.6	0.95	1.0	0.1	0.1	0.08	0.1	0.15	0.05	余 量

[0034]

	对 比 例 4	30.2	0.8	0.98	1.0	0.12	0.1	0.08	0	0.15	0.08	余 量	
	N52	实施 例 5	30.3	0	0.97	0.5	0.15	0.1	0.08	0.1	0.2	0.05	余 量
	对 比 例 5	30.5	0	0.98	1.0	0.1	0	0	0.15	0.3	0.05	余 量	

[0035] 实施例1~5和对比例1~5钕铁硼磁体的制备方法如下：

[0036] (1) 将以上配方各元素按比例转化成对应的原材料重量后进行称量配料，再将配好的原料放入感应熔炼炉内，抽真空至0.5Pa以下时开始加热，待原料变红时充入氩气，并逐步加热至1450℃对原料进行完全融化，精炼10~15min后形成成分均匀的钢液，将钢液浇铸成厚度0.1~0.6mm的铸片；

[0037] (2) 将铸片放入氢碎炉内，系统检漏正常后充入氢气对铸片进行氢碎，铸片脱氢温

度为580℃,脱氢时间为8h,脱氢后的粗粉氢含量<1000ppm,粗粉出炉后装入不锈钢桶并充高纯氮气保护,控制粗粉氧含量<1000ppm;

[0038] (3) 氢碎后的粗粉在气流磨前添加抗氧化剂0.2%,搅拌时间为1h,气流磨过程中系统补氧60~80ppm,通过气流磨制成 $3.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 细粉,细粉添加抗氧化剂0.2%,润滑剂0.05%,0.5%120#汽油,搅拌3h,细粉搅拌后静置钝化8h;

[0039] (4) 在低于1000ppm的氮气保护下将放置钝化后的细粉放入成型模具中,松装密度为 $1.8 \sim 2.0 \text{g/cm}^3$,预压密度为 $2.2 \sim 2.4 \text{g/cm}^3$,加2.0T的磁场进行取向,取向后退磁,生坯密度为 4.0g/cm^3 ,生坯真空封装后放入等静压机,在210MPa下进行等静压处理,保压60S,等静压后生坯密度为 4.4g/cm^3 ;

[0040] (5) 将等静压后的生坯放置在氮气保护箱内,控制氧含量在1000ppm以下时开始剥除真空袋,码放在烧结盆内,再放入真空烧结炉进行烧结,经420~750℃脱脂,具体步骤为抽真空至420℃,保温2h,再升温至550℃,保温2h,最后升温至750℃,保温2h;再经880℃脱氢4h;然后经1040~1060℃(见表2)高温烧结5h,高温烧结真空度必须小于 10^{-2}Pa ,烧结保温结束后充高纯氩气(或氮气)风冷或自冷至常温,然后再升温至900℃保温2.5h进行一级回火,充高纯氮气冷却至常温,再在480~520℃(见表2)保温5h进行二级回火,然后充高纯氮气冷却至常温出炉。

[0041] 效果实施例

[0042] 将按以上制备方法制得的钕铁硼磁体表面磨光后,按照GB/T3217永磁(硬磁)材料磁性试验方法进行性能检测,测得的磁性能如表2所示。

[0043] 表2实施例1~5和对比例1~5钕铁硼磁体的性能指标

[0044]

牌号	配方类别	配方成本	烧结温度 (℃)	时效温度 (℃)		性能参数				
				一级	二级	Br	Hcb	Hcj	(BH)max	Hk/Hcj
38UH	实施例1	较低	1050	900	520	12.45	12.19	25.76	37.64	90.5%
	对比例1	较高	1055	900	500	12.41	12.2	25.59	37.58	90.6%
38SH	实施例2	较低	1040	900	520	12.43	12.27	21.1	38.44	97.0%
	对比例2	较高	1050	900	490	12.45	12.3	20.8	38.25	96.8%
35EH	实施例3	较低	1060	900	520	12.02	11.7	30.3	34.5	90.3%
	对比例3	较高	1055	900	485	12.05	11.75	30.5	34.8	90.5%
48H	实施例4	较低	1045	900	520	13.83	13.44	17.51	47.3	96.0%
	对比例4	较高	1040	900	480	13.85	13.39	17.47	47.23	96.5%
N52	实施例5	较低	1040	900	520	14.4	12.6	12.5	50.82	97.0%
	对比例5	较高	1040	900	490	14.42	12.65	12.6	51.1	97.5%

[0045] 以上数据可以看出,本发明钕铁硼磁体各实施例的配料使用较低的重稀土及稀土重量,总体材料成本较低;两级时效温度900℃+520℃具有普遍适用性。

[0046] 上述说明并非对发明的限制,本发明也并不限于上述举例。本技术领域的普通技术人员在发明的实质范围内,做出的变化、改型、添加或替换,也应属于本发明的保护范围。