



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106710765 B

(45)授权公告日 2018.08.10

(21)申请号 201510429726.1

H01F 41/02(2006.01)

(22)申请日 2015.07.21

B22F 1/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B22F 9/04(2006.01)

申请公布号 CN 106710765 A

C22C 33/02(2006.01)

G21D 6/00(2006.01)

(43)申请公布日 2017.05.24

(56)对比文件

(73)专利权人 宁波科田磁业有限公司

CN 102456458 A,2012.05.16,

地址 315034 浙江省宁波市江北区慈城镇
城西西路1号

CN 103617854 A,2014.03.05,

CN 103617855 A,2014.03.05,

(72)发明人 严长江 王育平 徐峰

JP 2015122395 A,2015.07.02,

(74)专利代理机构 宁波天一专利代理有限公司
33207

审查员 钟健

代理人 杨高

(51)Int.Cl.

H01F 1/057(2006.01)

H01F 1/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

一种高矫顽力烧结钕铁硼磁体及其制备方法

(57)摘要

本发明介绍一种少Dy或Tb的高矫顽力磁体及其制备方法。本发明通过在R-Fe-T-B主合金粉末中添加一定比例的超细的含重稀土的 $LRE_aHRE_b-Fe-Tc-B_d$ 辅合金粉末,辅合金的初始合金在一定压力的氢气气氛中经过高温(750-900℃)热处理,得到具有纳米晶结构的粉末,该粉末再经过气流磨得到细粉末,其平均粒度为0.3-1.5 μm。本发明的优点在于通过添加少量重稀土,就可以大幅度提高磁体的矫顽力和温度稳定性,同时相比于其他晶界添加重稀土的方式,这种方式添加使得重稀土在晶粒边界分布更均匀。

1. 一种高矫顽力烧结钕铁硼磁体的制备方法,该磁体由主合金和辅合金组成,主合金组成成分为: $R_xFe_{100-x-y-z}T_yB_z$, 其中R是由La、Ce、Pr、Nd、Dy、Tb、Ho、Gd的一种或几种组成,T为Al、Cu、Co、Ga、Zr、Nb、Mn、Ti的一种或几种, x为20-34 wt%,y为0-5 wt%,z为0.8-1.5 wt%;辅合金磁粉的成分为: $LRE_aHRE_bFe_{100-a-b-c-d}T_cB_d$, 其中LRE是由La、Ce、Pr、Nd的一种或几种组成;HRE 是Dy、Tb、Ho、Gd的一种或几种组成,T 为Al、Cu、Co、Ga、Zr、Nb、Mn、Ti的一种或几种,a为22-26 wt%,b为3-12 wt%,c为0-5 wt%,d为0.8-1.5 wt%;其特征包括以下步骤:

a) 按主合金组成配成原料,经1380~1450℃熔炼、速凝成250~400μm厚的速凝片,氢破炉中吸氢至饱和后在300~600℃脱氢,充氩气冷却,然后在N₂或Ar气氛中气流磨成粒度为2~4μm主合金粉末;

b) 按辅合金组成配制成原料,经1430~1470℃熔炼、浇铸片或速凝片,先经1000~1120℃退火处理后,再在氢气气氛中充氢至30~150 kPa,经750~900℃3~10小时保温热处理,抽真空至2~20 kPa恒温1~5小时后,抽真空至 $9*10^{-3}~1*10^{-4}$ Pa, 然后冷却至室温,得到具有纳米晶结构的粉末,再将具有纳米晶结构粗粉在N₂或Ar气氛中气流磨成粒度为0.3~1.5μm辅合金粉末;

c) 将上述a)和b)制成的主合金和辅合金粉末按主:辅比为99~80:1~20的比例混合,并添加润滑剂和防氧化剂搅拌均匀;

d) 将上述混合均匀的磁粉放在磁场机压力100~300 MPa中取向成型后,放入真空度 $1*10^{-1}$ Pa以下,升温至970~1100℃的真空烧结炉中烧结2~4小时,然后充Ar或N₂冷却至室温;

e) 将烧结后的磁体在800~900℃真空回火炉中进行高温回火2~6小时后,再进行460~560℃中温回火保温2~4小时,冷却至室温。

2. 根据权利要求1所述的一种高矫顽力烧结钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于所述b)辅合金粉末经过原料配置、速凝或铸锭熔炼制备初始合金,初始合金先经过750-900℃加压30~150 kPa氢气气氛中热处理3-10 hrs,然后抽真空至2-10 kPa保持1-5 hrs,再抽真空至 $9*10^{-3}~1*10^{-4}$ Pa,得到由合金与氢气相互反应后生成粒度为10~30 μm具有纳米晶结构的粗粉。

3. 根据权利要求1所述的一种高矫顽力烧结钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于所述纳米晶晶粒尺寸为几十至几百纳米。

4. 根据权利要求1所述的一种高矫顽力烧结钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于所述纳米晶结构由辅合金的重稀土与氢气相互反应后生成含重稀土的2-14-1相的纳米晶结构。

5. 根据权利要求1所述的一种高矫顽力烧结钕铁硼磁体的制备方法,其特征在于所述辅合金磁粉中重稀土含量高于主合金磁粉中重稀土含量的1倍以上。

一种高矫顽力烧结钕铁硼磁体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烧结钕铁硼磁体的制备方法,尤其是通过粉末冶金工艺制备低重稀土高矫顽力磁体的制备方法。

背景技术

[0002] 烧结钕铁硼磁体由于其具有高的磁能积,已经广泛应用于风力发电、混合动力汽车、伺服电机等各个领域。为了抵抗外部磁场和温度对磁体的退磁影响,钕铁硼磁体还必须具有高的矫顽力。通过添加Dy或Tb等重稀土可以提高磁体内主相的磁晶各向异性场来提高磁体的矫顽力。Dy或Tb的添加方式分为合金添加和晶界添加。合金添加就是将Dy或Tb作为原料添加,然后通过粉末冶金工艺制备出磁体。这种方式添加Dy或Tb对提升矫顽力的效果不明显,容易造成宝贵的Dy或Tb浪费。近年来,有研究人员发明了晶界添加的方法(A. M. Gabay, M. Marinescu, W. F. Li, J. F. Liu, and G. C. Hadjipanayis, Dysprosium-saving improvement of coercivity in Nd-Fe-B sintered magnets by Dy₂S₃ additions, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 109, 083916 (2011)),认为晶界添加富Dy化合物比合金添加能够更有效地提高磁体的矫顽力。这些添加物有Dy₂O₃、DyH_x、DyF₃、Tb₄O₇等,这些添加物虽然能够提高矫顽力,但是,随着Dy的添加,也引入了过多杂质在晶界上,使得磁体的力学性能及耐腐蚀性变差。有研究表明,重稀土在钕铁硼磁体中的扩散能力与Dy扩散物的粉末的粒度有很大关系,扩散物越细越容易扩散(如M. Yue, W. Q. Liu, D. T. Zhang, Z. G. Jian, A. L. Cao, and J. X. Zhang, Tb nanoparticles doped Nd-Fe-B sintered permanent magnet with enhanced coercivity, APPLIED PHYSICS LETTERS 94, 092501 (2009)),但是粉末平均粒度纳米级的重稀土粉末制备和存储都比较困难、成本高,不利于规模化的生产。

发明内容

[0003] 本发明提供一种在主合金粉末中添加具有纳米晶结构的辅合金粉的高矫顽力磁体及其制备方法。

[0004] 本发明的技术方案如下:

[0005] 一、制备主合金粉体

[0006] 1) 按照要求的质量和配比,配制原料。成分配比式为R_xFe_{100-x-y-z}T_yB_z,其中R是由La、Ce、Pr、Nd、Dy、Tb、Ho、Gd中的一种或几种组成;T为Al、Cu、Co、Ga、Zr、Nb、Mn、Ti中的一种或几种;x:20-34 wt%;y:0-5 wt%;z:0.8-1.5 wt%。

[0007] 2) 将原料放在速凝炉中,经过1380-1450℃熔炼,制备出厚度为250-400 μm的速凝片。

[0008] 3) 将速凝片放在氢破碎炉中吸氢至饱和,并在300-600℃脱氢,脱氢完成后充氩气冷却至室温。

[0009] 4) 将氢破碎粉末经过在N₂气氛中气流磨制备成平均粒度为2-4 μm的粉末。

[0010] 二、制备辅合金粉体

[0011] 1) 按照要求的质量和配比, 配制原料。成分比式式为 $\text{LRE}_a\text{HRE}_b\text{Fe}_{100-a-b-c-d}\text{T}_{cBd}$, 其中 LRE 是由 La、Ce、Pr、Nd 中的一种或几种组成; HRE 是 Dy、Tb、Ho、Gd; T 为 Al、Cu、Co、Ga、Zr、Nb、Mn、Ti 中的一种或几种; a: 22-26 wt%; b: 3-12 wt%; c: 0-5 wt%; d: 0.8-1.5 wt%; 作为优选, $29 \text{ wt}\% \leq a+b \leq 36 \text{ wt}\%$ 。

[0012] 辅合金中重稀土 HRE 含量应高于主合金中重稀土 HRE 含量的 1 倍以上。

[0013] 2) 将原料放在熔炼炉中, 在 1430-1470 °C 熔炼, 制备成 5-30 mm 厚的铸锭或者 200-400 μm 厚的速凝片。

[0014] 3) 铸锭或者速凝片在 1000-1120 °C 退火 10-20 小时, 并充 Ar 冷却至室温。

[0015] 4) 将退火后的合金放在氢气气氛中充氢至 30-150 kPa, 同时按升温速率为 1-20 °C/min 将合金升温至 750-900 °C, 并保温 3-10 小时, 结束后, 抽真空至 2-20 kPa, 并保持压力和温度恒定为 1-5 小时, 结束后抽真空至 $9 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 然后在空气中冷却至室温。经过这种处理后, 磁粉具有纳米晶结构, 由合金与氢气相互反应后生成。纳米晶结构主要由富重稀土的 2-14-1 相组成。具有高的磁晶各向异性场。

[0016] 5) 将磁粉放在 N₂ 或 Ar 气气氛中气流磨, 得到平均粒度为 0.3-1.5 μm 的辅合金磁粉。

[0017] 三、混粉

[0018] 将主、辅合金按照 99~80:1~20 的重量比混合, 添加 0.2-2 ml/kg 的润滑剂和抗氧化剂, 并机械搅拌至均匀。

[0019] 四、取向成型

[0020] 将混合均匀的磁粉在磁场压机中制备一定质量的生坯磁体, 然后将磁体在 100-300 MPa 压力下等静压密实。

[0021] 五、烧结

[0022] 将生坯磁体放入真空烧结炉, 抽真空至 $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 以下, 经加热放气后升温至 970-1100 °C 烧结 2-4 hrs。然后充 Ar 或 N₂ 冷却至室温。

[0023] 六、回火

[0024] 将烧结后的磁体在 900 °C 真空回火 2-6 hrs, 然后再冷却至室温, 再将磁体在真空下进行二级回火处理, 回火温度 460-560 °C, 保温 2-4 hrs, 再冷却至室温。

[0025] 本发明通过引入氢气对富重稀土合金处理, 然后经过气流磨制备超细的重稀土合金粉末, 再将这种粉末添加到无/低重稀土合金粉末中, 经过取向成型、烧结回火制备高矫顽力磁体。在磁体晶界添加含超细的重稀土的粉末磁体制备方法, 解决超细重稀土合金粉体的制备问题, 同时使得该粉体具有纳米晶结构, 不仅能够增强边界各向异性场, 还能够消除主合金 2-14-1 相晶粒边界的缺陷, 从而提高磁体的矫顽力和温度稳定性, 并节约了重稀土的使用量。该方法能够有效提高磁体的矫顽力, 并节约重稀土的使用量。超细的富重稀土粉末采用现有的可规模化的方法制备, 所以该法适用于大规模生产。

具体实施方式

[0026] 下面结合实施例对本发明做进一步的叙述。需要指出的是, 下述实施例不对本发明起任何限定作用, 旨在对本发明的理解。

[0027] 实施例1:

[0028] 一、制备主合金粉

[0029] 1) 按照质量比 $(\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_{31.5}\text{Al}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_1\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{65.7}\text{B}_1$ 配制1000 kg原料,其中 $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8}$ 为纯度大于99.5%的Pr-Nd合金,Al、Cu、Co分别工业级纯度的单质金属,Nb采用Nb-Fe合金,Fe为工业级纯Fe,B以 $\text{Fe}_{80.22}\text{B}_{19.78}$ 合金添加。

[0030] 2) 将原料放在1000 kg级速凝炉中,经过熔炼,在1400-1430 °C浇铸,制备出厚度为250-400 μm的速凝片。

[0031] 3) 将速凝片放在氢破碎炉中吸氢至饱和,并在300-600 °C抽真空脱氢,脱氢至10 Pa后充氩气冷却至室温。

[0032] 4) 将氢破碎粉末在 N_2 气氛中经过气流磨制备成平均粒度为2.9 μm的粉末。

[0033] 二、制备辅合金粉

[0034] 1) 按照质量比 $\text{Nd}_{22.8}\text{Dy}_{10}\text{Al}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_1\text{Nb}_{0.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{64.38}\text{B}_{1.02}$ 配制600 kg原料,其中Nd为纯度大于99.5%的单质,Al、Cu、Co、Ga分别工业级纯度的单质金属,Nb采用Nb-Fe合金,Fe为工业级纯Fe,B以 $\text{Fe}_{80.22}\text{B}_{19.78}$ 合金添加。

[0035] 2) 将原料放在600 kg级速凝炉中,经过熔炼,在1380-1470 °C浇铸,制备出厚度为250-400 μm的速凝片。

[0036] 3) 将速凝片在1050 °C退火10 hrs。

[0037] 4) 将速凝片放在氢破碎炉中保持氢压为50 kPa,同时以5 °C/min的速度升温至840 °C,并保温4小时。结束后,抽真空至5 kPa,并保持压力和温度恒定为2 小时,结束后抽真空至 2×10^{-3} Pa,然后在空气中冷却至室温,得到具有晶粒为几十至几百纳米的纳米晶结构的粉末。

[0038] 5) 将氢气气氛中处理的粉末在 N_2 气氛中经过气流磨制备成平均粒度为1.4μm的磁粉

[0039] 三、混粉

[0040] 将主合金磁粉和辅合金磁粉按照95:5重量比混合,并添加1 ml/kg的润滑剂和抗氧化剂,机械搅拌2 hrs。

[0041] 四、取向成型

[0042] 将混合均匀的磁粉在1.5 T的磁场中取向成型,然后在100-200 MPa下等静压致密,生坯密度达到4.5 g/cm³。

[0043] 五、烧结

[0044] 将磁体放入真空烧结炉中,经300-400 °C,500-600 °C,800 °C保温后升温至1060 °C烧结4 hrs,然后充Ar或 N_2 冷却至室温。

[0045] 六、回火

[0046] 将磁体放入真空烧结炉中,经900 °C回火4 hrs,然后在500 °C回火4 hrs,再冷却至室温。

[0047] 对比例1:

[0048] 一、熔炼制粉

[0049] 1) 根据实施例中所获得磁体组成成分 $(\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_{29.93}\text{Nd}_{1.1}\text{Dy}_{0.5}\text{Al}_{0.39}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_1\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{65.67}\text{B}_{1.001}\text{Ga}_{0.01}$ 配制1000 kg原料,

其中Pr_{0.2}Nd_{0.8}为稀土纯度大于99.5%的Pr-Nd合金,Nd使用单质Nd,Al、Cu、Co分别工业级纯度的单质金属,Nb采用Nb-Fe合金,Fe为工业级纯Fe,B以Fe_{80.22}B_{19.78}合金添加。

[0050] 2)将原料放在1000 kg级速凝炉中,经过熔炼,在1430 °C浇铸,制备出厚度为250-400 μm的速凝片。

[0051] 3) 将速凝片放在氢破碎炉中吸氢至饱和,并在300-600 °C抽真空脱氢,脱氢至10 Pa后充氩气冷却至室温。

[0052] 4)将氢破碎粉末在N₂气氛中经过气流磨制备成平均粒度为2.8 μm的粉末。

[0053] 二、取向成型

[0054] 将所得的气流磨粉体放入1.5 T的磁场中压制成型,然后再将压坯放入等静压中,在150-200 MPa下等静压。

[0055] 三、烧结

[0056] 将磁体放入真空烧结炉中,经300-400 °C,500-600 °C,800 °C保温后升温至1060 °C烧结4 hrs,然后充Ar或N₂冷却至室温。

[0057] 四、回火

[0058] 将磁体放入真空烧结炉中,经900 °C回火4 hrs,然后在500 °C回火4hrs,再冷却至室温。

[0059] 表1 实施例与对比例磁体性能比较

[0060]

制备方式	温度(°C)	Br (kGs)	H _{cj} (kOe)	(BH) _m (MGOe)	H _k /H _{cj}
实施例1	20	13.43	18.91	44.58	0.98
	100	12.2	9.078	36.52	0.98
对比例1	20	13.42	16.27	44.45	0.97
	100	12.3	7.2	37.8	0.98

[0061] 表1为实施例与对比例磁体性能比较。测试样品使用Φ10mm*10mm圆柱按照国家磁性能测试标准方法(GB/T3217-2013)。从表中可以看出,将Dy以上述辅合金制备方式添加进去之后,相比于合金添加,能够大幅度提高矫顽力,同时,采用矫顽力温度系数的计算公式 $\beta = \Delta H_{cj} / (\Delta T \cdot H_{cj}) \times 100\%$,得到实施例1中的温度系数温0.64%/°C,而对比例1中的温度系数为0.73%/°C。与对比例1相比,实施例1磁体的矫顽力提高主要是由于以下几种协同作用:

[0062] 一、主合金粉末经过气流磨制粉后,由于撞击作用粉末表面产生很多缺陷,这些缺陷如凹坑,棱角等等,这些缺陷的尺寸大都为纳米级别,是反磁化畴核较容易集中的地方。通过添加与主合金粉末同样粒度级别的粉末很难把这些缺陷修复,而添加具有纳米晶结构的细粉末后,在烧结过程中,这些纳米晶结构的粉末容易富集在这些缺陷上,经过烧结的溶解和析出过程,具有纳米晶级的辅合金粉末修复了主合金粉末上的缺陷,这一方面得益于辅合金粉末比较细,还得益于辅合金粉末与主合金粉末具有同样的2-14-1相结构,这样就容易修复。主合金晶粒表面的缺陷消除,降低了反磁化畴的形成,从而增强矫顽力。

[0063] 二、辅合金中的Dy含量较主合金中的Dy含量高,除开用于主合金晶粒表面缺陷修复用掉一部分Dy外,辅合金中剩余Dy将扩散进入主合金中2-14-1相晶粒的表面,形成富Dy的(Pr, Nd, Dy)₂Fe₁₄B相,这种边界层具有高的磁晶各向异性场,阻止了反磁化畴壁的移动,从而提高了矫顽力。

[0064] 实施例2

[0065] 本实施例中主合金和辅合金的粉体制备方式同实施例1相同。在此不赘述。

[0066] 一、制备主合金粉

[0067] 1) 按照质量比 $(\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_{31.5}\text{Al}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{1}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{65.7}\text{B}_1$ 配制1000 kg原料,其中 $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8}$ 为纯度大于99.5%的Pr-Nd合金,Al、Cu、Co分别工业级纯度的单质金属,Nb采用Nb-Fe合金,Fe为工业级纯Fe,B以 $\text{Fe}_{80.22}\text{B}_{19.78}$ 合金添加。

[0068] 2) 将原料放在1000 kg级速凝炉中,经过熔炼,在1400-1430 °C浇铸,制备出厚度为250-400 μm的速凝片。

[0069] 3) 将速凝片放在氢破碎炉中吸氢至饱和,并在300-600 °C抽真空脱氢,脱氢至10 Pa后充氩气冷却至室温。

[0070] 4) 将氢破碎粉末在 N_2 气氛中经过气流磨制备成平均粒度为2.9 μm的粉末。

[0071] 二、制备辅合金粉

[0072] 1) 按照质量比 $\text{Nd}_{22.8}\text{Dy}_{10}\text{Al}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{1}\text{Nb}_{0.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{64.38}\text{B}_{1.02}$ 配制600 kg原料,其中Nd为纯度大于99.5%的单质,Al、Cu、Co、Ga分别工业级纯度的单质金属,Nb采用Nb-Fe合金,Fe为工业级纯Fe,B以 $\text{Fe}_{80.22}\text{B}_{19.78}$ 合金添加。

[0073] 2) 将原料放在600 kg级速凝炉中,经过熔炼,在1380-1470 °C浇铸,制备出厚度为250-400 μm的速凝片。

[0074] 3) 将速凝片在1050 °C退火10 hrs。

[0075] 4) 将速凝片放在氢破碎炉中保持氢压为50 kPa,同时以5 °C/min的速度升温至840 °C,并保温4小时。结束后,抽真空至5 kPa,并保持压力和温度恒定为2 小时,结束后抽真空至 2×10^{-3} Pa,然后在空气中冷却至室温,得到具有晶粒为几十至几百纳米的纳米晶结构粉末。

[0076] 5) 将氢气气氛中处理的粉末在 N_2 气氛中经过气流磨制备成平均粒度为1.4 μm的磁粉。

[0077] 三、混粉

[0078] 混合过程中,主合金粉末和辅合金粉末的混合比例为80:20。添加1 ml/kg的润滑剂和抗氧化剂,机械搅拌2 hrs。

[0079] 四、取向成型

[0080] 将混合均匀的磁粉在1.5 T的磁场中取向成型,然后在100-200 MPa下等静压致密,生坯密度达到4.5 g/cm³。

[0081] 五、烧结

[0082] 将磁体放入真空烧结炉中,经300-400 °C,500-600 °C,800 °C保温后升温至1060 °C烧结4 hrs,然后充Ar或 N_2 冷却至室温。

[0083] 六、回火

[0084] 将磁体放入真空烧结炉中,经900 °C回火4 hrs,然后在500 °C回火4 hrs,再冷却至室温。

[0085] 对比例2

[0086] 1) 按照实施例2中磁体的组成成分配制原料,即为 $(\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_{25.2}\text{Nd}_{4.56}\text{Dy}_2\text{Co}_1\text{Nb}_{0.3}\text{Al}_{0.36}\text{Cu}_{0.1}\text{B}_1\text{Ga}_{0.04}\text{Fe}_{65.44}$,其中 $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8}$ 为稀土纯度大于99.5%的Pr-

Nd合金,Nd使用单质Nd,Al、Cu、Co分别工业级纯度的单质金属,Nb采用Nb-Fe合金,Fe为工业级纯Fe,B以Fe_{80.22}B_{19.78}合金添加。

[0087] 2)将原料放在1000 kg级速凝炉中,经过熔炼,在1430 °C浇铸,制备出厚度为250-400 μm的速凝片。

[0088] 3) 将速凝片放在氢破碎炉中吸氢至饱和,并在300-600 °C抽真空脱氢,脱氢至10 Pa后充氩气冷却至室温。

[0089] 4)将氢破碎粉末在N₂气氛中经过气流磨制备成平均粒度为2.8 μm的粉末。

[0090] 三、取向成型

[0091] 将所得的气流磨粉体放入1.5 T的磁场中压制成型,然后再将压坯放入等静压中,在150-200 MPa下等静压。

[0092] 三、烧结

[0093] 将磁体放入真空烧结炉中,经300-400 °C,500-600 °C,800 °C保温后升温至1060 °C烧结4 hrs,然后充Ar或N₂冷却至室温。

[0094] 四、回火

[0095] 将磁体放入真空烧结炉中,经900 °C回火4 hrs,然后在500 °C回火4hrs,再冷却至室温。

[0096] 表2 实施例与对比例磁体性能比较

[0097]

制备方式	温度(°C)	Br (kGs)	H _{cj} (kOe)	(BH) _m (MGOe)	H _k /H _{cj}
实施例2	20	13.26	23.82	43.87	0.98
	100	12.1	13.12	35.41	0.98
对比例2	20	13.16	20.47	42.24	0.97
	100	11.98	10.63	34.86	0.98

[0098] 从表2中,可以看出矫顽力增加显示出了同样的现象。测试样品使用Φ10mm*10mm圆柱,测试方法按照国家磁性能测试标准方法(GB/T3217-2013)。通过添加含Dy的超细的辅合金粉末,磁体的矫顽力比同样Dy含量的磁体具有高的矫顽力。同时温度系数计算表明,实施例2的磁体的矫顽力温度系数(0.56%/°C)低于对比例2(0.6%/°C),导致矫顽力提高的原因主要有以下两个方面:

[0099] 一、主合金粉未经由气流磨制粉后,由于气流撞击作用粉末表面产生很多缺陷,这些缺陷如凹坑,棱角等等,这些缺陷的尺寸大都为纳米级别,是反磁化形核较容易集中的地方。这些缺陷通过添加与主合金粉末同样粒度级别的粉末很难修复,而添加具有纳米晶结构的细粉末后,在烧结过程中,这些纳米晶结构的粉末容易富集在这些缺陷上,经过烧结的溶解和析出过程,具有纳米晶级的辅合金粉末修复了主合金粉末上的缺陷,这一方面得益于辅合金粉末比较细,还得益于辅合金粉末与主合金粉末具有同样的2-14-1相结构,这样就容易修复。主合金晶粒表面的缺陷消除,降低了反磁化畴的形成,从而增强矫顽力。

[0100] 二、辅合金中的Dy含量较主合金中的Dy含量高,除开用于主合金晶粒表面缺陷修复用掉一部分Dy外,辅合金中剩余Dy将扩散进入主合金中2-14-1相晶粒的表面,形成富Dy的(Pr, Nd, Dy)₂Fe₁₄B相,这种边界层具有高的磁晶各向异性场,阻止了反磁化畴壁的移动,从而提高了矫顽力。

[0101] 实施例3.

[0102] 一、制备主合金粉

[0103] 1) 按照质量比 $(\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_{31.5}\text{Al}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_1\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{65.7}\text{B}_1$ 配制1000 kg原料,其中 $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8}$ 为纯度大于99.5%的Pr-Nd合金,Al、Cu、Co分别工业级纯度的单质金属,Nb采用Nb-Fe合金,Fe为工业级纯Fe,B以 $\text{Fe}_{80.22}\text{B}_{19.78}$ 合金添加。

[0104] 2) 将原料放在1000 kg级速凝炉中,经过熔炼,在1400-1430 °C浇铸,制备出厚度为250-400 μm的速凝片。

[0105] 3) 将速凝片放在氢破碎炉中吸氢至饱和,并在300-600 °C抽真空脱氢,脱氢至10 Pa后充氩气冷却至室温。

[0106] 4) 将氢破碎粉末在 N_2 气氛中经过气流磨制备成平均粒度为2.9 μm的粉末。

[0107] 二、制备辅合金制粉

[0108] 1) 按照质量比 $\text{Nd}_{22.8}\text{Dy}_5\text{Tb}_5\text{Al}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_1\text{Nb}_{0.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{64.38}\text{B}_{1.02}$ 配制600 kg原料,其中Nd为纯度大于99.5%的单质,Al、Cu、Co、Ga分别工业级纯度的单质金属,Nb采用Nb-Fe合金,Fe为工业级纯Fe,B以 $\text{Fe}_{80.22}\text{B}_{19.78}$ 合金添加。

[0109] 2) 将原料放在600 kg级速凝炉中,经过熔炼,在1420-1470 °C浇铸,制备出厚度为250-400 μm的速凝片。

[0110] 3) 将速凝片在1070 °C退火10 hrs。

[0111] 4) 将速凝片放在氢破碎炉中保持氢压为50 kPa,同时以5 °C/min的速度升温至840 °C,并保温4小时。结束后,抽真空至5 kPa,并保持压力和温度恒定为2 小时,结束后抽真空至 2×10^{-3} Pa,然后在空气中冷却至室温,得到具有晶粒尺寸为几十至几百纳米的纳米晶结构粉末。

[0112] 5) 将氢气气氛中处理的粉末在 N_2 气氛中经过气流磨制备成平均粒度为1.3 μm的磁粉

[0113] 三、混粉

[0114] 将主合金磁粉和辅合金磁粉按照95:5重量比混合,并添加1 ml/kg的润滑剂和抗氧化剂,机械搅拌2 hrs。

[0115] 三、取向成型

[0116] 将混合均匀的磁粉在1.5 T的磁场中取向成型,然后在100-200 MPa下等静压致密,生坯密度达到4.5 g/cm³。

[0117] 四、烧结

[0118] 将磁体放入真空烧结炉中,经300-400 °C,500-600 °C,800 °C保温后升温至1065 °C烧结4 hrs,然后充Ar或 N_2 冷却至室温。

[0119] 五、回火

[0120] 将磁体放入真空烧结炉中,经900 °C回火4 hrs,然后在500 °C回火4 hrs,再冷却至室温。

[0121] 对比例3:

[0122] 一、熔炼制粉

[0123] 1) 根据实施例中所获得磁体组成成分 $(\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_{29.93}\text{Nd}_{1.1}\text{Dy}_{0.25}\text{Tb}_{0.25}\text{Al}_{0.39}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_1\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{65.67}\text{B}_1\text{Ga}_{0.01}$ 配制1000 kg原料,其中 $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8}$ 为稀土纯度大于99.5%的Pr-Nd合金,

Nd使用单质Nd,Al、Cu、Co分别工业级纯度的单质金属,Nb采用Nb-Fe合金,Fe为工业级纯Fe,B以Fe_{80.22}B_{19.78}合金添加,Dy以Dy₈₀Fe₂₀的合金添加.Tb以工业级的单质添加。

[0124] 2)将原料放在1000 kg级速凝炉中,经过熔炼,在1430 °C浇铸,制备出厚度为250-400 μm的速凝片。

[0125] 3) 将速凝片放在氢破碎炉中吸氢至饱和,并在300-600 °C抽真空脱氢,脱氢至10 Pa后充氩气冷却至室温。

[0126] 4)将氢破碎粉末在N₂气氛中经过气流磨制备成平均粒度为2.7μm的粉末。

[0127] 四、取向成型

[0128] 将所得的气流磨粉体放入1.5 T的磁场中压制成型,然后再将压坯放入等静压中,在150-200 MPa下等静压。

[0129] 三、烧结

[0130] 将磁体放入真空烧结炉中,经300-400 °C,500-600 °C,800 °C保温后升温至1050-1070 °C烧结4 hrs,然后充Ar或N₂冷却至室温。

[0131] 四、回火

[0132] 将磁体放入真空烧结炉中,经900 °C回火4 hrs,然后在500 °C回火4hrs,再冷却至室温。

[0133] 表3 实施例3和对比例3的性能比较

制备方式	温度 (°C)	Br (kGs)	H _{cj} (kOe)	(BH) _m (MGoe)	H _p /H _{cj}
实施例 3	20	13.45	21.23	44.82	0.98
	100	12.40	12.43	37.51	0.98
对比例 3	20	13.42	18.37	42.24	0.97
	100	12.30	9.16	36.53	0.98

[0134] 把磁体切成Φ10mm*10mm圆柱按照国家磁性能测试标准方(GB/T3217-2013)从表3可以看出,实施例3所得矫顽力比其对比实施例高约3 kOe.从温度系数计算结果表明,实施例3的温度系数(0.5%/°C)比其对比比例3的温度系数低(0.62%/°C)。矫顽力提高的原因如下:

[0136] 一、主合金粉末经过气流磨制粉后,由于撞击作用粉末表面产生很多缺陷,这些缺陷如凹坑,棱角等等,这些缺陷的尺寸大都为纳米级别,是反磁化形核较容易集中的地方。这些缺陷通过添加与主合金粉末同样粒度级别的粉末很难修复,而添加具有纳米晶结构的细粉末后,在烧结过程中,这些纳米晶结构的粉末容易富集在这些缺陷上,经过烧结的溶解和析出过程,具有纳米晶级的辅合金粉末修复了主合金粉末上的缺陷,这一方面得益于辅合金粉末比较细,还得益于辅合金粉末与主合金粉末具有同样的2-14-1相结构,这样就容易修复。主合金晶粒表面的缺陷消除,降低了反磁化畴的形成,从而增强矫顽力。

[0137] 二、辅合金中的Dy/Tb含量较主合金中的Dy/Tb含量高,除开用于主合金晶粒表面缺陷修复用掉一部分Dy/Tb外,辅合金中剩余Dy/Tb将扩散进入主合金中2-14-1相晶粒的表面,形成富Dy/Tb的(Pr, Nd, Dy, Tb)₂Fe₁₄B相,这种边界层具有高的磁晶各向异性场,阻止了反磁化畴壁的移动,从而提高了矫顽力。

[0138] 实施例4

[0139] 一、制备主合金粉

[0140] 1) 按照质量比 $(\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_{29.5}\text{Dy}_{2}\text{Al}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{1}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{65.7}\text{B}_1$ 配制1000 kg原料,其中 $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8}$ 为纯度大于99.5%的Pr-Nd合金,Al、Cu、Co分别工业级纯度的单质金属,Nb采用Nb-Fe合金,Fe为工业级纯Fe,B以 $\text{Fe}_{80.22}\text{B}_{19.78}$ 合金添加。

[0141] 2) 将原料放在1000 kg级速凝炉中,经过熔炼,在1400-1430 °C浇铸,制备出厚度为250-400 μm的速凝片。

[0142] 3) 将速凝片放在氢破碎炉中吸氢至饱和,并在300-600 °C抽真空脱氢,脱氢至10 Pa后充氩气冷却至室温。

[0143] 4) 将氢破碎粉末在 N_2 气氛中经过气流磨制备成平均粒度为2.9 μm的粉末。

[0144] 二、制备辅合金制粉

[0145] 1) 按照质量比 $\text{Nd}_{27.8}\text{Tb}_{5}\text{Al}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{1}\text{Nb}_{0.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{64.38}\text{B}_{1.02}$ 配制600 kg原料,其中Nd为纯度大于99.5%的单质,Al、Cu、Co、Ga分别工业级纯度的单质金属,Nb采用Nb-Fe合金,Fe为工业级纯Fe,B以 $\text{Fe}_{80.22}\text{B}_{19.78}$ 合金添加。

[0146] 2) 将原料放在600 kg级速凝炉中,经过熔炼,在1420-1450 °C浇铸,制备出厚度为250-400 μm的速凝片。

[0147] 3) 将速凝片在1060 °C退火10 hrs。

[0148] 4) 将速凝片放在氢破碎炉中保持氢压为50 kPa,同时以5 °C/min的速度升温至840 °C,并保温4小时。结束后,抽真空至5 kPa,并保持压力和温度恒定为2 小时,结束后抽真空至 2×10^{-3} Pa,然后在空气中冷却至室温,得到具有晶粒尺寸为几十至几百纳米的纳米晶结构粉末。

[0149] 5) 将氢气气氛中处理的粉末在 N_2 气氛中经过气流磨制备成平均粒度为1.3 μm的磁粉

[0150] 三、混粉

[0151] 将主合金磁粉和辅合金磁粉按照90:10重量比混合,并添加1 ml/kg的润滑剂和抗氧化剂,机械搅拌2 hrs。

[0152] 六、取向成型

[0153] 将混合均匀的磁粉在1.5 T的磁场中取向成型,然后在100-200 MPa下等静压致密,生坯密度达到4.5 g/cm³。

[0154] 七、烧结

[0155] 将磁体放入真空烧结炉中,经300-400 °C,500-600 °C,800 °C保温后升温至1065 °C烧结4 hrs,然后充Ar或 N_2 冷却至室温。

[0156] 八、回火

[0157] 将磁体放入真空烧结炉中,经900 °C回火4 hrs,然后在500 °C回火4 hrs,再冷却至室温。

[0158] 对比例4:

[0159] 一、熔炼制粉

[0160] 1) 根据实施例中所得磁体组成成分 $(\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_{26.55}\text{Nd}_{2.78}\text{Dy}_{1.8}\text{Tb}_{0.5}\text{Al}_{0.38}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{1}\text{Nb}_{0.3}\text{Fe}_{65.57}\text{B}_1\text{Ga}_{0.02}$ 配制1000 kg原料,其中 $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.8}$ 为稀土纯度大于99.5%的Pr-Nd合金,Nd使用单质Nd,Al、Cu、Co分别工业级纯度的单质金属,Nb采用Nb-Fe合金,Fe为工业级纯Fe,B以 $\text{Fe}_{80.22}\text{B}_{19.78}$ 合金添加,Dy以 $\text{Dy}_{80}\text{Fe}_{20}$ 的合金添加。Tb以工业级的单质金属添加。

[0161] 2) 将原料放在1000 kg级速凝炉中,经过熔炼,在1420 °C浇铸,制备出厚度为250-400 μm的速凝片。

[0162] 3) 将速凝片放在氢破碎炉中吸氢至饱和,并在300-600 °C抽真空脱氢,脱氢至10 Pa后充氩气冷却至室温。

[0163] 4) 将氢破碎粉末在N₂气氛中经过气流磨制备成平均粒度为2.7μm的粉末。

[0164] 五、取向成型

[0165] 将所得的气流磨粉体放入1.5 T的磁场中压制成型,然后再将压坯放入等静压中,在150-200 MPa下等静压。

[0166] 三、烧结

[0167] 将磁体放入真空烧结炉中,经300-400 °C,500-600 °C,800 °C保温后升温至1050-1070 °C烧结4 hrs,然后充Ar或N₂冷却至室温。

[0168] 四、回火

[0169] 将磁体放入真空烧结炉中,经900 °C回火4 hrs,然后在500 °C回火4hrs,再冷却至室温。

[0170] 表4 实施例4和对比例4的性能比较

制备方式	温度 (°C)	Br (kGs)	H _{cj} (kOe)	(BH) _m (MGOe)	H _k /H _{cj}
实施例 3	20	13.09	26.77	41.25	0.98
	100	12.06	15.28	35.23	0.98
对比例 3	20	12.85	24.72	39.18	0.97
	100	11.71	13.75	33.64	0.98

[0172] 把磁体切成Φ10mm*10mm圆柱按照国家磁性能测试标准方(GB/T3217-2013)从表4可以看出,实施例4所得矫顽力比其对比实施例高约2 kOe。从温度系数计算结果表明,实施例4的温度系数(0.53%/°C)比其对比比例4的温度系数低(0.55%/°C)。矫顽力提高的原因如下:

[0173] 一、主合金粉末经过气流磨制粉后,由于撞击作用粉末表面产生很多缺陷,这些缺陷如凹坑,棱角等等,这些缺陷的尺寸大都为纳米级别,是反磁化形核较容易集中的地方。这些缺陷通过添加与主合金粉末同样粒度级别的粉末很难修复,而添加具有纳米晶结构的细粉末后,在烧结过程中,这些纳米晶结构的粉末容易富集在这些缺陷上,经过烧结的溶解和析出过程,具有纳米晶级的辅合金粉末修复了主合金粉末上的缺陷,这一方面得益于辅合金粉末比较细,还得益于辅合金粉末与主合金粉末具有同样的2-14-1相结构,这样就容易修复。主合金晶粒表面的缺陷消除,降低了反磁化畴的形成,从而增强矫顽力。

[0174] 二、辅合金中的Tb含量较主合金中的Tb含量高,除开用于主合金晶粒表面缺陷修复用掉一部分Tb外,辅合金中剩余Tb将扩散进入主合金中2-14-1相晶粒的表面,形成富Tb的(Pr, Nd, Dy, Tb)₂Fe₁₄B相,这种边界层具有高的磁晶各向异性场,阻止了反磁化畴壁的移动,从而提高了矫顽力。

[0175] 通过以上实施例可以看出,本发明巧妙地解决了纳米晶重稀土化合物的制备和利用重稀土富集在边界上提高磁体的矫顽力。使得磁体的温度温度性也相比同样成分的好。另外,纳米晶结构的粉末还能够修复磁体表面的缺陷,使得磁体矫顽力增强。

[0176] 以上只是为本发明做的较佳的实施例,并不限制本发明。凡在本发明精神和原则只能的任何修改、等同替换和改进都应该本发明的保护范围内。