

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 6 月 29 日 (29.06.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/116234 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01F 41/02 (2006.01) **H01F 1/057** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/129824
- (22) 国际申请日: 2022 年 11 月 4 日 (04.11.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202111574432.X 2021 年 12 月 21 日 (21.12.2021) CN
- (71) 申请人: 北京工业大学(BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。
- (72) 发明人: 岳明(YUE, Ming); 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 王占嘉(WANG,

Zhanjia); 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 刘卫强(LIU, Weiqiang); 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。 吴海慧(WU, Haihui); 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。

(74) 代理人: 北京路浩知识产权代理有限公司(CN-KNOWHOW INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LIMITED); 中国北京市海淀区中关村大街11号9层965, Beijing 100086 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING HIGH-PERFORMANCE NEODYMIUM-IRON-BORON MAGNET THROUGH SOLID-LIQUID PHASE SEPARATION DIFFUSION PROCESS

(54) 发明名称: 一种固液相分离扩散工艺制备高性能钕铁硼磁体的方法

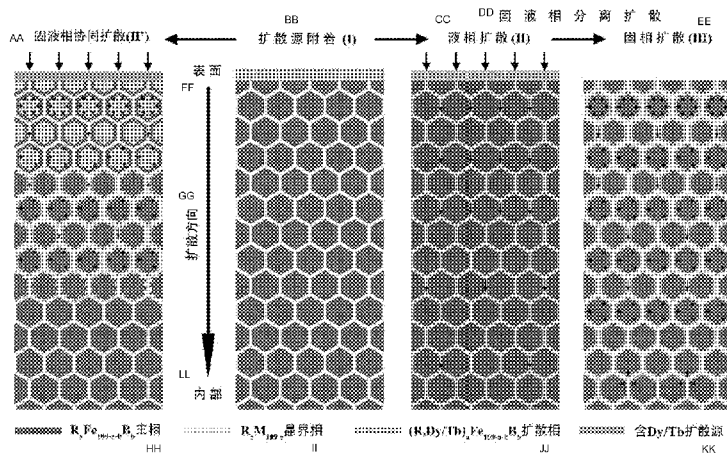


图 1

AA Solid-liquid phase cooperative diffusion (I')
BB Diffusion source attachment (I)
CC Liquid phase diffusion (II)
DD Solid-liquid phase separation diffusion
EE Solid phase diffusion (II)
FF Surface
GG Diffusion direction
HH Main phase
II Grain boundary phase
JJ Diffusion phase
KK Dy/Tb-containing diffusion source
LL Interior

(57) **Abstract:** The present invention provides a method for preparing a high-performance neodymium-iron-boron magnet through a solid-liquid phase separation diffusion process. The magnet attached with a diffusion source is subjected to primary liquid phase diffusion heat treatment, the temperature is higher than the melting point of an auxiliary alloy B and smaller than or equal to 600 °C, and the duration is 30-80 hours; then secondary solid-phase

LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

diffusion heat treatment is performed, wherein the temperature is 800 ° C to 900 ° C, and the duration is 0.5-3 hours; and finally, annealing heat treatment is performed, wherein the temperature is 400-500 ° C, and the duration is 3-5 hours. The magnet is prepared from a main-phase alloy A, namely $R_aFe_{100-a-b}B_b$ and the auxiliary alloy B, namely R_cM_{100-c} , wherein R is $Pr_{20}Nd_{80}$ or $Pr_{25}Nd_{75}$ alloy, M is one or more of Al, Cu, Zn, Co and Ni, and a, b and c are weight percentage content $\times 100$ and meet: $26 \leq a \leq 32$, $0.9 \leq b \leq 1.1$, and $55 \leq c \leq 95$; and the melting point of the auxiliary alloy B is lower than 600°C.

(57) 摘要: 本发明提供涉及一种固液相分离扩散工艺制备高性能钕铁硼磁体的方法。将附着扩散源的磁体进行一级液相扩散热处理, 温度高于辅合金B的熔点且 $\leq 600^\circ\text{C}$, 时长30-80h; 而后进行二级固相扩散热处理, 温度800-900°C, 时长0.5-3h; 最后进行退火热处理, 温度400-500°C, 时长3-5h; 磁体由主相合金A为 $R_aFe_{100-a-b}B_b$ 和辅合金B为 R_cM_{100-c} 制得, 其中R为 $Pr_{20}Nd_{80}$ 或 $Pr_{25}Nd_{75}$ 合金, M为Al、Cu、Zn、Co、Ni中的一种或几种, a、b、c为重量百分含量 $\times 100$ 且满足: $26 \leq a \leq 32$, $0.9 \leq b \leq 1.1$, $55 \leq c \leq 95$; 辅合金B的熔点低于600°C。

一种固液相分离扩散工艺制备高性能钕铁硼磁体的方法

交叉引用

本申请要求2021年12月21日提交的专利名称为“一种固液相分离扩散工艺制备高性能钕铁硼磁体的方法”的第202111574432X号中国专利申请的
5 的优先权，其全部公开内容通过引用整体并入本文。

技术领域

本发明涉及稀土磁性材料技术领域，具体涉及一种固液相分离扩散工艺制备高性能烧结钕铁硼磁体的方法。

背景技术

10 钕铁硼(NdFeB)作为第三代稀土永磁材料，具有优异的磁性能，具有“磁王”之称。近年来，混合动力汽车与风力发电等产业的迅速发展，对烧结 NdFeB 磁体的性能提出了越来越高的要求。采用晶界扩散方法，以重稀土 Tb 或 Dy 取代 Nd 在晶粒外层形成(Tb/Dy)₂Fe₁₄B 壳层是提高烧结 NdFeB 磁性能最常见、最有效的方法。晶界扩散过程可以分为液相扩散
15 (扩散源从磁体表面沿熔融的晶界相向磁体内部扩散)和固相扩散(扩散源由晶界相向主相晶粒内部扩散)。在传统热处理工艺(固液相协同扩散)中，液相扩散和固相扩散是同时进行的，扩散源扩散深度有限，晶界扩散磁体结构梯度大，沿扩散方向，磁体中依次形成了反核壳结构(晶粒内部的扩散源含量高于晶粒外延层)、核壳结构、不完整核壳结构和原始结构。
20 不同的结构具有不同的磁畴反转场，显著的结构梯度，导致磁体方形度出现降低，且磁体厚度越大，扩散磁体方形度下降越明显。另外，Dy 或 Tb 扩散进入晶粒内部形成反核壳结构还会导致剩磁的显著下降。

目前，提高晶界扩散深度的方法主要有低熔点合金法、低熔点金属辅助法、两步晶界扩散法(如 CN201710497739.1)、循环深冷预处理法(如
25 CN202110533903.6)等。低熔点合金法和低熔点金属辅助法是通过提高扩散源的流动性增加扩散深度，但其在增加扩散深度的同时，不免也增加

了向晶粒内部扩散的速率，浓度梯度高，方形度差的问题依然存在。

CN201710497739.1 采用两步晶界扩散工艺，以低熔点的 Dy 或 Tb 的三元合金薄带为扩散源，制备高性能烧结钕铁硼磁体，但是其对于扩散源浓度梯度大，核壳结构壳层厚等问题，并不能有效地解决。而

5 CN202110533903.6 通过循环深冷处理，在基体相和富稀土相之间产生微观裂纹，这些微观裂纹可以作为晶界扩散的有效通道，提高了重稀土元素晶界扩散的深度，但是这些裂纹会降低磁体的力学性能，同时，裂纹会造成磁体内部缺陷，缺陷位置很可能会成为退磁过程中反向畴的形核点，导致磁体矫顽力下降。

10 发明内容

为了解决上述技术问题，本发明提供了一种固液相分离扩散工艺制备高性能烧结钕铁硼磁体的方法。通过本发明的新工艺将晶界扩散过程中的液相扩散和固相扩散进行分离，液相扩散增加扩散深度，固相扩散控制核壳结构壳层厚度，最终得到扩散深度大、核壳结构均一的高性能晶界扩散
15 磁体。

本发明的第一目的是提供一种钕铁硼磁体的制备方法(其机理示意图见附图 1)，包括以下步骤：将附着扩散源的磁体进行一级液相扩散热处理；而后进行二级固相扩散热处理；最后进行退火热处理得到扩散磁体；

所述磁体由主相合金 A 和辅合金 B 制得；所述主相合金 A 的名义成分为 $R_aFe_{100-a-b}B_b$ ，辅合金 B 的名义成分为 R_cM_{100-c} ，其中 R 为 $Pr_{20}Nd_{80}$ 、 $Pr_{25}Nd_{75}$ 合金中的一种，M 为 Al、Cu、Zn、Co、Ni 中的一种或几种，a、b、c 为重量百分含量×100 且满足以下关系： $26 \leq a \leq 32$ ， $0.9 \leq b \leq 1.1$ ， $55 \leq c \leq 95$ ；辅合金 B 的熔点低于 600℃；

所述扩散源为含 Dy 或 Tb 的颗粒；

25 所述一级液相扩散热处理的温度高于辅合金 B 的熔点且 $\leq 600^\circ C$ ，时长为 30-80h；

所述二级固相扩散热处理的温度为 800-900℃，时长为 0.5-3h；

所述退火热处理的温度为 400-500℃，时长为 3-5h。

5 本发明采用扩散源为高熔点含 Dy 或 Tb 的颗粒，采用更低的温度 400-600℃进行一级液相扩散热处理，该温度仅高于晶界相熔点，使得扩散源仅沿熔融的晶界相进行扩散，向晶粒中的固相扩散可忽略不计，通过一级液相扩散热处理，可将扩散源扩散至磁体内部较深的区域，同时避免扩散源进入晶粒；在二级固相扩散热处理过程中，已经进入晶界相中的扩散源向晶粒中扩散，形成核壳结构；最后通过退火处理，可以优化晶粒结构，减少晶粒缺陷。通过本方法可将晶界扩散过程中的液相扩散和固相扩散进行分离，扩散深度和核壳结构壳层厚度可控，避免了反核壳结构的形
10 成，可获得深度更大、结构更均一的核壳结构，改善了扩散磁体结构的均匀性，显著提高了扩散磁体的方形度。

作为优选，上述主相合金 A 所占的质量比例为 85%~99%，其余为辅合金 B。

15 作为优选，上述扩散源的粒径为 50nm~3μm，附着扩散源的磁体增重比为 0.1%-0.5%。

作为优选，上述一级液相扩散热处理的温度为 400-600℃。

作为优选，上述附着方法采用喷涂、滴涂、电沉积中的任意一种。

作为本发明的最优选实施方案，制备方法包括以下步骤：

20 (1) 采用主相合金 A 和辅合金 B 制备磁体；所述主相合金 A 的名义成分为 $R_aFe_{100-a-b}B_b$ ，辅合金 B 的名义成分为 R_cM_{100-c} ，其中 R 为 $Pr_{20}Nd_{80}$ 、 $Pr_{25}Nd_{75}$ 合金中的一种，M 为 Al、Cu、Zn、Co、Ni 中的一种或几种，a、b、c 为重量百分含量 × 100 且满足以下关系： $26 \leq a \leq 32$ ， $0.9 \leq b \leq 1.1$ ， $55 \leq c \leq 95$ ；辅合金 B 的熔点低于 600℃；

25 (2) 将扩散源附着在磁体上下表面；所述扩散源为含 Dy 或 Tb 的颗粒，所述扩散源的粒径为 50nm~3μm，附着扩散源的磁体增重比为 0.1%-0.5%；所述附着方法采用喷涂、滴涂、电沉积中的任意一种；

(3) 将附着扩散源的磁体进行一级液相扩散热处理，所述一级液相

扩散热处理的温度为 400-600℃，时长为 30-80h；而后进行二级固相扩散热处理，所述二级固相扩散热处理的温度为 800-900℃，时长为 0.5-3h；最后在 400-500℃进行退火热处理得到扩散磁体，时长为 3-5h。

本发明的第二目的是提供一种根据上述制备方法制得的钕铁硼磁体。

5 本发明与现有技术相比有益效果在于：

(1) 本发明采用固液相分离扩散工艺对设计磁体进行晶界扩散，实现了固相扩散和液相扩散的分离，液相扩散可增加扩散深度，固相扩散控制核壳结构的壳层厚度，可对扩散深度及壳层厚度进行调控；

10 (2) 本发明采用固液相分离扩散工艺避免了扩散磁体中反核壳结构的形成，增加了核壳结构的深度，改善了磁体结构的均匀性和方形度，全面提高了扩散磁体的磁性能；

(3) 本发明采用固液相分离扩散工艺提高了 Dy、Tb 的有效利用率，节省了重稀土资源。

附图说明

15 图 1 为固液相协同扩散工艺和固液相分离扩散工艺机理示意图。

具体实施方式

为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。

20 实施例中未注明具体技术或条件者，均为常规方法或者按照本领域的文献所描述的技术或条件进行，或者按照产品说明书进行。所用试剂和仪器等未注明生产厂商者，均为可通过正规渠道商购买得到的常规产品。

对比例 1

25 根据主相合金 A 的名义成分为 $(\text{Pr}_{20}\text{Nd}_{80})_{29}\text{Fe}_{70}\text{B}(\text{wt.}\%)$ ，辅合金 B 的名义成分为 $(\text{Pr}_{20}\text{Nd}_{80})_{70}\text{Cu}_{30}(\text{wt.}\%)$ ，制备 A、B 两种成分速凝薄带，进行氢破碎并脱氢后得到粗破碎磁粉，然后进行气流磨制粉，得到 3 μm 的细粉。

在手套箱中将 A、B 两种成分气流磨细粉按质量比 95:5 进行混合，充分混合均匀后，在惰性气体保护气氛下，取向成型，得到生坯，将生坯真空封装进行冷等静压后放入真空烧结炉中进行烧结，在烧结温度 1050℃保温 2 小时后通氩气风冷，之后在 900℃进行一级热处理，时间为 4h，然后在 450℃进行二级热处理，时间为 4h，得到磁体 C。

将制备好的磁体 C 进行 BH 测试，结果如下：

原始磁体 C： $B_r=14.24\text{kG}$ ， $H_{cj}=13.63\text{kOe}$ ， $(BH)_{\max}=49.20\text{MGOe}$ ， $H_k/H_{cj}=96.1\%$

对比例 2

根据主相合金 A 的名义成分为 $(\text{Pr}_{20}\text{Nd}_{80})_{29}\text{Fe}_{70}\text{B}(\text{wt.}\%)$ ，辅合金 B 的名义成分为 $(\text{Pr}_{20}\text{Nd}_{80})_{70}\text{Cu}_{30}(\text{wt.}\%)$ ，制备 A、B 两种成分速凝薄带，进行氢破碎并脱氢后得到粗破碎磁粉，然后进行气流磨制粉，得到 $3\mu\text{m}$ 的细粉。

在手套箱中将 A、B 两种成分气流磨细粉按质量比 95:5 进行混合，充分混合均匀后，在惰性气体保护气氛下，取向成型，得到生坯，将生坯真空封装进行冷等静压后放入真空烧结炉中进行烧结，在烧结温度 1050℃保温 2 小时后通氩气风冷，之后在 900℃进行一级热处理，时间为 4h，然后在 450℃进行二级热处理，时间为 4h，得到磁体 C。

将磁体 C 沿取向方向分别切割成厚度 4mm 和 8mm，将乙醇和 TbH_3 纳米颗粒按照 2ml: 1g 的比例配置 TbH_3 纳米颗粒乙醇悬浊液作为扩散源，将扩散源喷涂在两种厚度磁体上下表面并吹干，增重比为 0.50%，置于真空扩散炉中，抽真空至 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下，在 880℃进行扩散热处理，时间为 3h，然后在 500℃进行退火热处理，时间为 3h，得到扩散磁体 $C_1(4\text{mm})$ 和 $C_2(8\text{mm})$ 。

将制备好的 C_1 、 C_2 两种厚度的磁体进行 BH 测试，结果如下：

扩散磁体 C_1 ： $B_r=14.08\text{kG}$ ， $H_{cj}=20.58\text{kOe}$ ， $(BH)_{\max}=47.96\text{MGOe}$ ， $H_k/H_{cj}=92.8\%$

扩散磁体 C₂: $B_r=14.13\text{kG}$, $H_{cj}=19.10\text{kOe}$, $(BH)_{\max}=48.24\text{MGOe}$,
 $H_k/H_{cj}=83.5\%$

对比例 3

根据主相合金 A 的名义成分为 $(\text{Pr}_{20}\text{Nd}_{80})_{29}\text{Fe}_{70}\text{B}(\text{wt.}\%)$, 辅合金 B 的
5 名义成分为 $(\text{Pr}_{20}\text{Nd}_{80})_{70}\text{Cu}_{30}(\text{wt.}\%)$, 制备 A、B 两种成分速凝薄带, 进行
氢破碎并脱氢后得到粗破碎磁粉, 然后进行气流磨制粉, 得到 $3\mu\text{m}$ 的细
粉。

在手套箱中将 A、B 两种成分气流磨细粉按质量比 95:5 进行混合,
充分混合均匀后, 在惰性气体保护气氛下, 取向成型, 得到生坯, 将生坯
10 真空封装进行冷等静压后放入真空烧结炉中进行烧结, 在烧结温度
 1050°C 保温 2 小时后通氩气风冷, 之后在 900°C 进行一级热处理, 时间为
4h, 然后在 450°C 进行二级热处理, 时间为 4h, 得到磁体 C。

将磁体 C 沿取向方向分别切割成厚度 4mm 和 8mm, 将乙醇和 DyH_3
纳米颗粒按照 2ml: 1g 的比例配置 DyH_3 纳米颗粒乙醇悬浊液作为扩散源,
15 将扩散源喷涂在两种厚度磁体上下表面并吹干, 增重比为 0.50%, 置于真
空扩散炉中, 抽真空至 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下, 在 880°C 进行扩散热处理, 时间
为 3h, 然后在 500°C 进行退火热处理, 时间为 3h, 得到扩散磁体 C₃(4mm)
和 C₄(8mm)。

将制备好的 C₃、C₄ 两种厚度的磁体进行 BH 测试, 结果如下:

20 扩散磁体 C₃: $B_r=14.10\text{kG}$, $H_{cj}=17.63\text{kOe}$, $(BH)_{\max}=48.03\text{MGOe}$,
 $H_k/H_{cj}=91.8\%$

扩散磁体 C₄: $B_r=14.16\text{kG}$, $H_{cj}=16.36\text{kOe}$, $(BH)_{\max}=48.36\text{MGOe}$,
 $H_k/H_{cj}=82.3\%$

实施例 1

25 根据主相合金 A 的名义成分为 $(\text{Pr}_{20}\text{Nd}_{80})_{29}\text{Fe}_{70}\text{B}(\text{wt.}\%)$, 辅合金 B 的
名义成分为 $(\text{Pr}_{20}\text{Nd}_{80})_{70}\text{Cu}_{30}(\text{wt.}\%)$, 制备 A、B 两种成分速凝薄带, 进行
氢破碎并脱氢后得到粗破碎磁粉, 然后进行气流磨制粉, 得到 $3\mu\text{m}$ 的细

粉。

在手套箱中将 A、B 两种成分气流磨细粉按质量比 95:5 进行混合，充分混合均匀后，在惰性气体保护气氛下，取向成型，得到生坯，将生坯真空封装进行冷等静压后放入真空烧结炉中进行烧结，在烧结温度 1050℃保温 2 小时后通氩气风冷，之后在 900℃进行一级热处理，时间为 4h，然后在 450℃进行二级热处理，时间为 4h，得到磁体 C。

将磁体 C 沿取向方向分别切割成厚度 4mm 和 8mm，将乙醇和 TbH₃ 纳米颗粒按照 2ml: 1g 的比例配置 TbH₃ 纳米颗粒乙醇悬浊液作为扩散源，将扩散源喷涂在两种厚度磁体上下表面并吹干，增重比为 0.25%，置于真空扩散炉中，抽真空至 3×10^{-3} Pa 以下，先在 580℃进行低温液相扩散热处理，时间为 50h，之后在 880℃进行高温固相扩散热处理，时间为 3h，然后在 500℃进行退火热处理，时间为 3h，得到扩散磁体 C₅(4mm)和 C₆(8mm)。

将制备好的 C₅、C₆ 两种厚度的磁体进行 BH 测试，结果如下：

扩散磁体 C₅：B_r=14.26kG，H_{cj}=20.83kOe，(BH)_{max}=49.56MGOe，H_k/H_{cj}=96.3%

扩散磁体 C₆：B_r=14.30kG，H_{cj}=20.25kOe，(BH)_{max}=49.83MGOe，H_k/H_{cj}=93.2%

实施例 2

根据主相合金 A 的名义成分为 (Pr₂₀Nd₈₀)₂₉Fe₇₀B(wt.%)，辅合金 B 的名义成分为 (Pr₂₀Nd₈₀)₇₀Cu₃₀(wt.%)，制备 A、B 两种成分速凝薄带，进行氢破碎并脱氢后得到粗破碎磁粉，然后进行气流磨制粉，得到 3μm 的细粉。

在手套箱中将 A、B 两种成分气流磨细粉按质量比 95:5 进行混合，充分混合均匀后，在惰性气体保护气氛下，取向成型，得到生坯，将生坯真空封装进行冷等静压后放入真空烧结炉中进行烧结，在烧结温度 1050℃保温 2 小时后通氩气风冷，之后在 900℃进行一级热处理，时间为

4h, 然后在 450°C 进行二级热处理, 时间为 4h, 得到磁体 C。

将磁体 C 沿取向方向分别切割成厚度 4mm 和 8mm, 将乙醇和 TbH₃ 纳米颗粒按照 2ml: 1g 的比例配置 TbH₃ 纳米颗粒乙醇悬浊液作为扩散源, 将扩散源喷涂在两种厚度磁体上下表面并吹干, 增重比为 0.50%, 置于真空扩散炉中, 抽真空至 3×10^{-3} Pa 以下, 先在 580°C 进行低温液相扩散热处理, 时间为 50h, 之后在 880°C 进行高温固相扩散热处理, 时间为 3h, 然后在 500°C 进行退火热处理, 时间为 3h, 得到扩散磁体 C₇(4mm) 和 C₈(8mm)。

将制备好的 C₇、C₈ 两种厚度的磁体进行 BH 测试, 结果如下:

扩散磁体 C₇: B_r=14.23kG, H_{cj}=22.03kOe, (BH)_{max}=49.17MGOe, H_k/H_{cj}=96.4%

扩散磁体 C₈: B_r=14.25kG, H_{cj}=21.36kOe, (BH)_{max}=49.43MGOe, H_k/H_{cj}=92.5%

实施例 3

根据主相合金 A 的名义成分为 (Pr₂₀Nd₈₀)₂₉Fe₇₀B(wt.%), 辅合金 B 的名义成分为 (Pr₂₀Nd₈₀)₇₀Cu₃₀(wt.%), 制备 A、B 两种成分速凝薄带, 进行氢破碎并脱氢后得到粗破碎磁粉, 然后进行气流磨制粉, 得到 3μm 的细粉。

在手套箱中将 A、B 两种成分气流磨细粉按质量比 95:5 进行混合, 充分混合均匀后, 在惰性气体保护气氛下, 取向成型, 得到生坯, 将生坯真空封装进行冷等静压后放入真空烧结炉中进行烧结, 在烧结温度 1050°C 保温 2 小时后通氩气风冷, 之后在 900°C 进行一级热处理, 时间为 4h, 然后在 450°C 进行二级热处理, 时间为 4h, 得到磁体 C。

将磁体 C 沿取向方向分别切割成厚度 4mm 和 8mm, 将乙醇和 DyH₃ 纳米颗粒按照 2ml: 1g 的比例配置 DyH₃ 纳米颗粒乙醇悬浊液作为扩散源, 将扩散源喷涂在两种厚度磁体上下表面并吹干, 增重比为 0.50%, 置于真空扩散炉中, 抽真空至 3×10^{-3} Pa 以下, 先在 580°C 进行低温液相扩散热

处理，时间为 50h，之后在 880℃ 进行高温固相扩散热处理，时间为 3h，然后在 500℃ 进行退火热处理，时间为 3h，得到扩散磁体 C₉(4mm)和 C₁₀(8mm)。

将制备好的 C₉、C₁₀ 两种厚度的磁体进行 BH 测试，结果如下：

5 扩散磁体 C₉：B_r=14.23kG，H_{cj}=18.82kOe，(BH)_{max}=48.99MGOe，H_k/H_{cj}=95.8%

扩散磁体 C₁₀：B_r=14.26kG，H_{cj}=17.75kOe，(BH)_{max}=49.48MGOe，H_k/H_{cj}=91.6%

10 以上对比例和实施例 1 中各磁体的剩磁、矫顽力、最大磁能积和方形度的比较结果如表 1 所示。

表 1 对比例和实施例 1 中各磁体的剩磁、矫顽力、最大磁能积和方形度

		B _r (kG)	H _{cj} (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	H _k /H _{cj} (%)
对比例 1	磁体 C	14.24	13.63	49.20	96.1
对比例 2	扩散磁体 C ₁	14.08	20.58	47.96	92.8
	扩散磁体 C ₂	14.13	19.10	48.24	83.5
对比例 3	扩散磁体 C ₃	14.10	17.63	48.03	91.8
	扩散磁体 C ₄	14.16	16.36	48.36	82.3
实施例 1	扩散磁体 C ₅	14.26	20.83	49.56	96.3
	扩散磁体 C ₆	14.30	20.25	49.05	93.6
实施例 2	扩散磁体 C ₇	14.23	22.03	49.17	96.4
	扩散磁体 C ₈	14.25	21.36	49.43	92.5
实施例 3	扩散磁体 C ₉	14.23	18.82	48.99	95.8
	扩散磁体 C ₁₀	14.26	17.75	49.48	91.6

15 虽然，上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述，但在本发明基础上，可以对之作一些修改或改进，这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此，在不偏离本发明精神的基础上所做的这些

修改或改进，均属于本发明要求保护的范围。

工业实用性

本发明提供一种固液相分离扩散工艺制备高性能钕铁硼磁体的方法。将附着扩散源的磁体进行一级液相扩散热处理，温度高于辅合金 B 的熔点且 $\leq 600^{\circ}\text{C}$ ，时长 30-80h；而后进行二级固相扩散热处理，温度 800-900 $^{\circ}\text{C}$ ，时长 0.5-3h；最后进行退火热处理，温度 400-500 $^{\circ}\text{C}$ ，时长 3-5h；所述磁体由主相合金 A 为 $\text{R}_a\text{Fe}_{100-a-b}\text{B}_b$ 和辅合金 B 为 $\text{R}_c\text{M}_{100-c}$ 制得，其中 R 为 $\text{Pr}_{20}\text{Nd}_{80}$ 或 $\text{Pr}_{25}\text{Nd}_{75}$ 合金，M 为 Al、Cu、Zn、Co、Ni 中的一种或几种，a、b、c 为重量百分含量 $\times 100$ 且满足： $26 \leq a \leq 32$ ， $0.9 \leq b \leq 1.1$ ， $55 \leq c \leq 95$ ；辅合金 B 的熔点低于 600°C 。本发明的固液相分离扩散工艺制备高性能钕铁硼磁体的方法具有较好的经济价值和应用前景。

权 利 要 求 书

1. 一种钕铁硼磁体的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：将附着扩散源的磁体进行一级液相扩散热处理；而后进行二级固相扩散热处理；最后进行退火热处理得到扩散磁体；

5 所述磁体由主相合金 A 和辅合金 B 制得；所述主相合金 A 的名义成分为 $R_aFe_{100-a-b}B_b$ ，辅合金 B 的名义成分为 R_cM_{100-c} ，其中 R 为 $Pr_{20}Nd_{80}$ 、 $Pr_{25}Nd_{75}$ 合金中的一种，M 为 Al、Cu、Zn、Co、Ni 中的一种或几种，a、b、c 为重量百分含量 $\times 100$ 且满足以下关系： $26 \leq a \leq 32$ ， $0.9 \leq b \leq 1.1$ ， $55 \leq c \leq 95$ ；辅合金 B 的熔点低于 $600^\circ C$ ；

10 所述扩散源为含 Dy 或 Tb 的颗粒；

所述一级液相扩散热处理的温度高于辅合金 B 的熔点且 $\leq 600^\circ C$ ，时长为 30-80h；

所述二级固相扩散热处理的温度为 $800-900^\circ C$ ，时长为 0.5-3h；

所述退火热处理的温度为 $400-500^\circ C$ ，时长为 3-5h。

15 2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述主相合金 A 所占的质量比例为 85%~99%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，所述扩散源的粒径为 $50nm \sim 3\mu m$ 。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述
20 附着扩散源的磁体增重比为 0.1%-0.5%。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述一级液相扩散热处理的温度为 $400-600^\circ C$ 。

6. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述附着方法采用喷涂、滴涂、电沉积中的任意一种。

25 7. 根据权利要求 1~6 所述的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 采用主相合金 A 和辅合金 B 制备磁体；所述主相合金 A 的名义成分为 $R_aFe_{100-a-b}B_b$ ，辅合金 B 的名义成分为 R_cM_{100-c} ，其中 R 为 $Pr_{20}Nd_{80}$ 、

Pr₂₅Nd₇₅合金中的一种，M为Al、Cu、Zn、Co、Ni中的一种或几种，a、b、c为重量百分含量×100且满足以下关系： $26 \leq a \leq 32$ ， $0.9 \leq b \leq 1.1$ ， $55 \leq c \leq 95$ ；辅合金B的熔点低于600℃；

5 (2) 将扩散源附着在磁体上下表面；所述扩散源为含Dy或Tb的颗粒，所述扩散源的粒径为50nm~3μm，附着扩散源的磁体增重比为0.1%-0.5%；所述附着方法采用喷涂、滴涂、电沉积中的任意一种；

(3) 将附着扩散源的磁体进行一级液相扩散热处理，所述一级液相扩散热处理的温度为400-600℃，时长为30-80h；而后进行二级固相扩散热处理，所述二级固相扩散热处理的温度为800-900℃，时长为0.5-3h；
10 最后在400-500℃进行退火热处理得到扩散磁体，时长为3-5h。

8. 一种钕铁硼磁体，其特征在于，其通过权利要求1~7所述的制备方法制得。

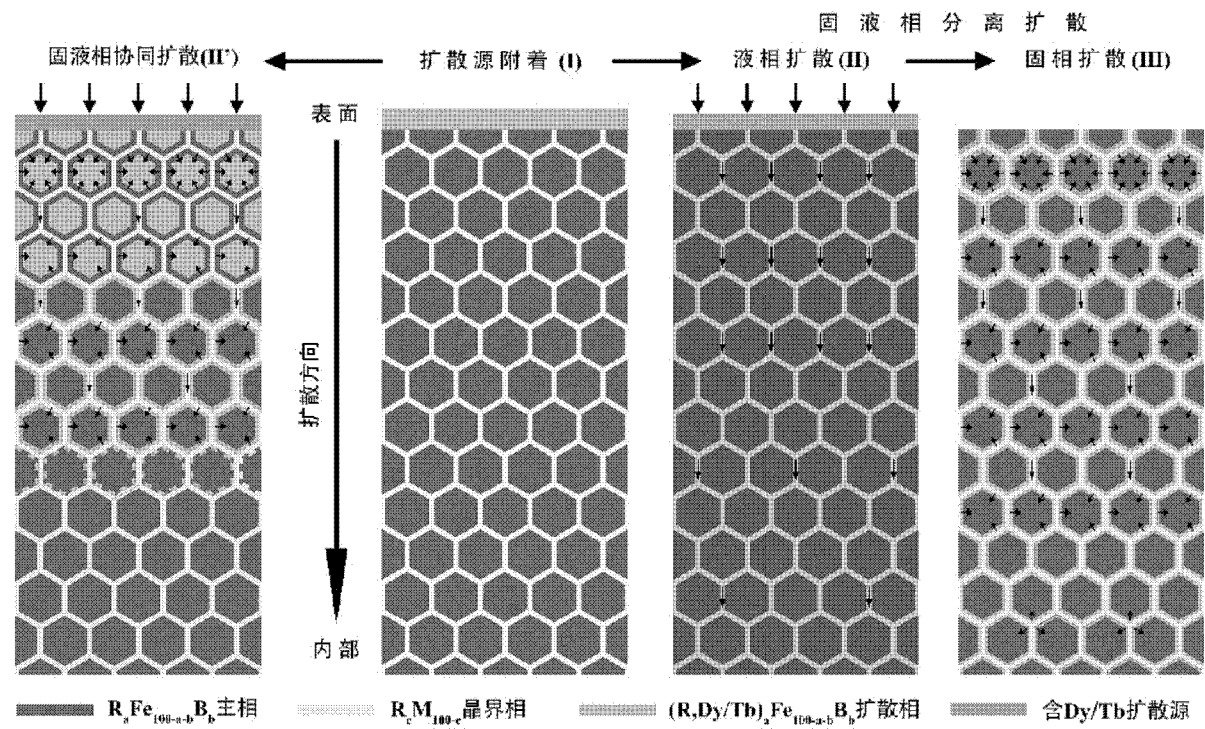


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/129824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F 41/02(2006.01)i; H01F 1/057(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, VEN, ENTXT, IEEE: heat+, magnet+, diffusion+, 钕铁硼, 晶界, 扩散, 热处理, 液相, 液态, 固相, 涂覆, 喷涂, 退火, 北京工业大学

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 114334416 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 12 April 2022 (2022-04-12) claims 1-8	1-8
Y	CN 112489914 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) 12 March 2021 (2021-03-12) description, paragraphs 0007-0031	1-8
Y	CN 113035483 A (NINGBO JIAFENG MAGNETIC MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 June 2021 (2021-06-25) description, paragraphs 0008-0028	1-8
A	CN 113035481 A (HUBEI YONGCI MAGNETIC MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 June 2021 (2021-06-25) entire document	1-8
A	CN 106887323 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) 23 June 2017 (2017-06-23) entire document	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 December 2022

Date of mailing of the international search report

20 January 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/129824**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107256795 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) 17 October 2017 (2017-10-17) entire document	1-8
A	JP 2000252108 A (HITACHI METALS LTD.) 14 September 2000 (2000-09-14) entire document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/129824

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	114334416	A	12 April 2022	None	
CN	112489914	A	12 March 2021	None	
CN	113035483	A	25 June 2021	None	
CN	113035481	A	25 June 2021	None	
CN	106887323	A	23 June 2017	None	
CN	107256795	A	17 October 2017	None	
JP	2000252108	A	14 September 2000	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/129824

A. 主题的分类

H01F 41/02 (2006.01) i; H01F 1/057 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

H01F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, VEN, ENTXT, IEEE: heat+, magnet+, diffusion+, 钎铁硼, 晶界, 扩散, 热处理, 液相, 液态, 固相, 涂覆, 喷涂, 退火, 北京工业大学

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 114334416 A (北京工业大学) 2022年4月12日 (2022 - 04 - 12) 权利要求1-8	1-8
Y	CN 112489914 A (北京科技大学) 2021年3月12日 (2021 - 03 - 12) 说明书第0007-0031段	1-8
Y	CN 113035483 A (宁波佳丰磁材科技有限公司) 2021年6月25日 (2021 - 06 - 25) 说明书第0008-0028段	1-8
A	CN 113035481 A (湖北永磁磁材科技有限公司) 2021年6月25日 (2021 - 06 - 25) 全文	1-8
A	CN 106887323 A (北京科技大学) 2017年6月23日 (2017 - 06 - 23) 全文	1-8
A	CN 107256795 A (北京科技大学) 2017年10月17日 (2017 - 10 - 17) 全文	1-8
A	JP 2000252108 A (HITACHI METALS LTD) 2000年9月14日 (2000 - 09 - 14) 全文	1-8

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年12月29日

国际检索报告邮寄日期

2023年1月20日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

徐盛辉

电话号码 (86-27)59371874

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/129824

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	114334416	A	2022年4月12日	无	
CN	112489914	A	2021年3月12日	无	
CN	113035483	A	2021年6月25日	无	
CN	113035481	A	2021年6月25日	无	
CN	106887323	A	2017年6月23日	无	
CN	107256795	A	2017年10月17日	无	
JP	2000252108	A	2000年9月14日	无	