



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105321647 B

(45)授权公告日 2018.02.23

(21)申请号 201410369180.0

CN 1166677 A, 1997.12.03,

(22)申请日 2014.07.30

CN 102956337 A, 2013.03.06,

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 103842112 A, 2014.06.04,

申请公布号 CN 105321647 A

JP 2002059245 A, 2002.02.26,

审查员 钟健

(43)申请公布日 2016.02.10

(73)专利权人 厦门钨业股份有限公司

地址 361015 福建省厦门市湖里区安岭路
1005号

(72)发明人 永田浩

(51)Int.Cl.

H01F 1/057(2006.01)

H01F 41/02(2006.01)

B22F 3/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 1166677 A, 1997.12.03,

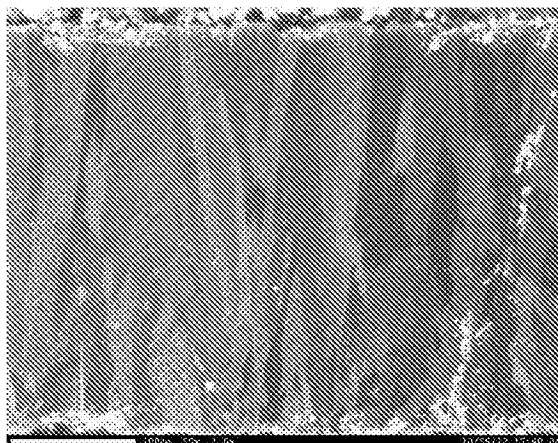
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

稀土磁铁用急冷合金和稀土磁铁的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种稀土磁铁用急冷合金和稀土磁铁的制备方法,其含有 $R_2Fe_{14}B$ 主相,所述的R为包括Nd的稀土元素,其特征在于,所述合金的一次结晶在短轴方向的平均粒径为 $10\sim 15\mu m$,富Nd相的平均间隔为 $1.0\sim 3.5\mu m$ 。如此,上述合金所制得的细粉中,单个晶粒内的磁畴数量减少,更容易沿外加磁场取向,获得易磁化的磁体,且磁铁的方形度、矫顽力和耐热性均有明显的改善。



1. 稀土磁铁用急冷合金,其含有 $R_2Fe_{14}B$ 主相,所述的R为包括Nd的稀土元素,其特征在于,所述合金的一次结晶在短轴方向的平均粒径为 $10.21\sim 14.88\mu m$,富Nd相的平均间隔为 $1.15\sim 2.77\mu m$ 。

2. 根据权利要求1所述的稀土磁铁用急冷合金,其特征在于:所述急冷合金的平均厚度为 $0.2\sim 0.4mm$ 。

3. 根据权利要求2所述的稀土磁铁用急冷合金,其特征在于:按重量比计,95%以上的急冷合金的厚度为 $0.1\sim 0.7mm$ 。

4. 根据权利要求3中所述的稀土磁铁用急冷合金,其特征在于,由包括如下成分的原料制成:

R:13.5at%~14.5at%,

B:5.2at%~5.8at%,

Cu:0.1at%~0.8at%,

Al:0.1at%~2.0at%,

W的含量在0.0005at%以上、0.03at%以下,

T:0at%~2.0at%,T为选自Ti、Zr、V、Mo、Co、Zn、Ga、Nb、Sn、Sb、Hf、Bi、Ni、Si、Cr、Mn、S或P中的至少一种元素,

以及余量为Fe,

所述稀土磁铁用合金是将原料合金熔融液用带材铸件法,以 10^2℃/秒 以上、 10^4℃/秒 以下的冷却速度冷却得到的。

5. 根据权利要求4所述的稀土磁铁用急冷合金,其特征在于:所述稀土磁铁用合金在急速冷却至 $500\sim 750\text{℃}$ 之后,在收料桶中以 $500\sim 700\text{℃}$ 的温度保温0.5~5小时。

6. 稀土磁铁的制备方法,其特征在于,包括如下的步骤:

1) 将权利要求1、2、3、4或5的稀土磁铁用急冷合金粗粉碎后再通过微粉碎制成细粉的工序;

2) 将细粉放入磁场进行预取向,后经磁场成形法获得成形体的工序;

3) 以及在真空或惰性气体中以 $900\text{℃}\sim 1100\text{℃}$ 的温度对所述成形体进行烧结的工序。

稀土磁铁用急冷合金和稀土磁铁的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及磁铁的制造技术领域,特别是涉及一种稀土磁铁用急冷合金和稀土磁铁的制备方法。

背景技术

[0002] 对于各种高性能电机、发电机中使用的 $(BH)_{\max}$ 超过 40MG0e 的高性能磁铁而言,为得到高磁化的磁铁,减少非磁性元素 B 的使用量的“低 B 组份磁铁”的开发就变得非常有必要。

[0003] 现在,“低 B 组份磁铁”的开发采用了各种各样的方式,然而,截止目前,还未能开发出市场化的产品。“低 B 组份磁铁”的最大的缺点在于退磁曲线的方形度(亦称为 H_k 或者 SQ)比较差,其形成原因比较复杂,主要是由于 R_2Fe_{17} 相的出现和富 B 相 ($R_1T_4B_4$ 相)的缺乏导致晶界处出现局部 B 不足。

[0004] 日本专利特开 2013-70062 中公开了一种低 B 的稀土磁铁,其包括 R (R 为包含 Y 的稀土元素中选择的至少一种的元素, Nd 为必有组分)、B、Al、Cu、Zr、Co、O、C 及 Fe 作为主成分的组成,各元素的含量为 R: 25~34 重量%, B: 0.87~0.94 重量%、Al: 0.03~0.3 重量%、Cu: 0.03~0.11 重量%、Zr: 0.03~0.25 重量%、Co: 3 重量%以下(且不包含 0)、O: 0.03~0.1 重量%、C: 0.03~0.15 重量%、以及残余为 Fe。该发明通过降低 B 的含量,使得富 B 相的含量降低,进而使得主相含有的体积比例增加,并最终获得高 Br 的磁铁。通常情况下, B 的含量减少的情况下,会形成软磁性的 R_2T_{17} 相(一般为 R_2Fe_{17} 相),极易使得矫顽力 (H_{cj}) 降低,而本发明通过添加微量的 Cu,使得 R_2T_{17} 相的析出被抑制,更形成了使 H_{cj} 和 Br 提高的 $R_2T_{14}C$ 相(一般为 $R_2Fe_{14}C$ 相)。然而,上述的低硼高铜磁铁、或低硼高铜中铝磁铁的最低饱和充磁场极高,存在不易充磁的问题,磁体的易磁化强度可用磁化过程中的最低饱和磁化场强度值来表征,一般来说,当磁化场强度由某一值增加 50% 时,试样的 Br 和 H_{cj} 增加均不超过 1%,该磁场值就被认为是这种永磁材料的最低饱和磁化场强度值,为方便表征,通常使用同一形状尺寸的磁体在开路状态下的磁化曲线来描述磁体的易磁化强度,而磁化曲线的形状受磁体成分及其显微结构的影响。在开路状态下,磁体的磁化过程与其形状、尺寸密切相关,具有相同形状和尺寸的磁体,其最低饱和磁化场越小,磁体越容易磁化。

[0005] 另一方面,为了达到便于装配、减少杂质吸附及降低管理成本的目的,一些高端产品需采用先安装再充磁的方法,而在开路状态下,高性能 NdFeB 磁体通常需要 2.0T 以上的充磁场才能使其充磁到饱和状态,特别是长径比(磁体取向方向的长度和磁体垂直于充磁方向平面的最大直径之比)越小的磁体,开路状态下磁化到饱和磁化状态所需的磁场越大。然而,由于用户的充磁装置所能提供的磁场受到成本、空间的限制,通常不能使高性能烧结 NdFeB 磁体饱和磁化,因此,为了获得足够大的磁通,往往需要高磁能积的磁体,如本来可以使用磁能积为 35MG0e 磁体,被迫使用 38MG0e 以上的磁体,增加了使用成本。因此,如何改善 Nd-Fe-B 系磁铁的充磁特性,从而使磁体更加容易充磁到饱和磁化状态,是目前的技术难题。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有技术之不足,提供一种稀土磁铁用急冷合金,上述合金所制得的细粉中,单个晶粒内的磁畴数量减少,更容易沿外加磁场取向,获得易磁化的高性能磁体。

[0007] 本发明提供的技术方式如下:

[0008] 稀土磁铁用急冷合金,其含有 $R_2Fe_{14}B$ 主相,所述的R为包括Nd的稀土元素,其特征在于,所述合金的一次结晶在短轴方向的平均粒径为 $10\sim 15\mu m$,富Nd相的平均间隔为 $1.0\sim 3.5\mu m$ 。

[0009] 上述合金所制得的细粉中,单个晶粒内的磁畴数量减少,更容易沿外加磁场取向,获得易磁化的高性能磁体。

[0010] 另外,由于合金一次结晶的粒径变小,因此,可以在氢破碎和气流磨之后获得细化的合金粉末,并制得方形度、矫顽力和耐热性均有明显改善的磁铁。

[0011] 本发明中提及的稀土元素包括钇元素在内。

[0012] 在推荐的实施方式中,所述的稀土磁铁为Nd-Fe-B系磁铁。

[0013] 在推荐的实施方式中,所述急冷合金的平均厚度为 $0.2\sim 0.4mm$ 。

[0014] 在推荐的实施方式中,按重量比计,95%以上的急冷合金的厚度为 $0.1\sim 0.7mm$ 。

[0015] 通过控制急冷合金的厚度,以此改善结晶的微观结构,片厚小于 $0.1mm$ 的急冷合金中包含较多的非晶相及等轴晶,会导致一次结晶粒径变小,相邻富Nd相的平均间隔缩短,晶粒内的磁畴在取向过程中形核长大阻力增加,磁化性能变差,与此相对地,片厚超过 $0.7mm$ 的急冷合金中包含较多的 $\alpha-Fe$ 及 R_2Fe_{17} 相,形成较大的富Nd相,进而同样导致相邻富Nd相的平均间隔缩短,晶粒内的磁畴在取向过程中形核长大阻力增加,磁化性能变差。

[0016] 在推荐的实施方式中,所述稀土磁铁用急冷合金使用包括如下成分的原料制成:

[0017] R: $13.5at\%\sim 14.5at\%$,

[0018] B: $5.2at\%\sim 5.8at\%$,

[0019] Cu: $0.1at\%\sim 0.8at\%$,

[0020] Al: $0.1at\%\sim 2.0at\%$,

[0021] W: $0.0005at\%\sim 0.03at\%$,

[0022] T: $0at\%\sim 2.0at\%$,T为选自Ti、Zr、V、Mo、Co、Zn、Ga、Nb、Sn、Sb、Hf、Bi、Ni、Si、Cr、Mn、S或P中的至少一种元素,

[0023] 以及余量为Fe,

[0024] 所述稀土磁铁用合金是将原料合金熔融液用带材铸件法,以 10^2℃/秒 以上、 10^4℃/秒 以下的冷却速度冷却得到的。

[0025] 本发明中,在将Cu的含量控制到 $0.1at\%\sim 0.8at\%$ 、Al的含量控制到 $0.1at\%\sim 2.0at\%$ 、B的含量控制在 $5.2at\%\sim 5.8at\%$ 、W的含量控制在 $0.0005at\%\sim 0.03at\%$ 之后,Cu不进入 $Nd_2Fe_{14}B$ 主相内,主要分布在晶界富Nd相内,W则在熔融液的冷却过程中,随着 $R_2Fe_{14}B$ 主相的析出,向结晶晶界浓缩,W以微小并且均一的钉扎结晶物的方式实现析出,钉扎(Pinning effect)晶界的迁移,部分Al占据主相的 $8j_2$ 晶位,在主相内部与邻近的Fe形成 $\alpha-Fe$ 层,控制一次结晶粒径,而Al的添加使合金晶粒细化,同时使富Nd相和富B相的块度变

小,部分Al则进入富Nd相与Cu共同作用,改善富Nd相与主相之间的浸润角,使富Nd相极为均匀地沿边界分布,在Cu、Al和W的共同作用下,使低B磁铁实现一次结晶平均粒径为10~15 μ m,富Nd相的平均间隔为1.0~3.5 μ m。由此,上述成分的合金所制得的细粉中,晶粒内的磁畴在取向过程中形核长大阻力变小,畴壁可以迅速移动,使所有的磁畴都转动至磁场相同方向,充磁饱和。

[0026] 在推荐的实施方式中,所述稀土磁铁用合金在急速冷却至500~750℃之后,在收料桶中以500~700℃的温度保温0.5~5小时。在经过保温工序之后,一次结晶的狭长富Nd相向中心区域缩短,富Nd相变得紧凑、集中,更好地控制富Nd相的平均间隔。

[0027] 需要说明的是,本发明中,R:13.5at%~14.5at%的含量范围为本行业的常规选择,因此,在实施例2中,没有对R的含量范围加以试验和验证。

[0028] 本发明的另一目的在于提供稀土磁铁的制备方法。

[0029] 稀土磁铁的制备方法,其特征在于,包括如下的步骤:

[0030] 1) 将上述稀土磁铁用合金粗粉碎后再通过微粉碎制成细粉的工序;

[0031] 2) 将所述细粉放入磁场进行预取向,后经磁场成形法获得成形体的工序;

[0032] 3) 以及在真空或惰性气体中以900℃~1100℃的温度对所述成形体进行烧结的工序。

[0033] 在推荐的实施方式中,所述稀土磁铁用合金在以10²℃/秒以上、10⁴℃/秒以下的冷却速度急速冷却至500~750℃之后,在收料桶中以500~700℃的温度保温0.5~5小时。

[0034] 与现有技术相比,本发明具有如下的特点:

[0035] 1) 该稀土磁铁合金的一次结晶粒径平均粒径(短轴方向)为10~15 μ m,富Nd相的平均间隔为1.0~3.5 μ m,上述合金所制得的细粉单个晶粒内的磁畴数量减少,更容易沿外加磁场取向,获得易磁化的高性能磁体。

[0036] 2) 在不影响磁铁剩磁的情况下,本发明合金所制得的细粉中,晶粒内的磁畴在取向过程中形核长大阻力变小,畴壁可以迅速移动,获得易磁化的磁体。

[0037] 3) 本发明通过控制Al含量,使Al在主相和晶界相中均有最适的含量分布,由此,部分Al进入主相内部,控制一次结晶粒径,部分Al则与Cu共同作用,改善富Nd相与主相之间的浸润角,使富Nd相极为均匀地沿边界分布,实现一次结晶平均粒径(短轴方向)为10~15 μ m,富Nd相的平均间隔为1.0~3.5 μ m。

[0038] 4) 本发明将95%以上的急冷合金的厚度为0.1~0.7mm,通过控制急冷合金的厚度,以此改善结晶的微观结构,使一次结晶平均粒径和富Nd相的分布更为均匀。

[0039] 5) 通过在原料中加入W,W以微小并且均一的钉扎结晶物的方式实现析出,钉扎(Pinning effect)晶界的迁移,因此,添加适量的W可以控制合金的一次结晶粒径。

附图说明

[0040] 图1为实施例1的实施例2的SC片放在克尔金相显微镜下放大200倍的一次晶示意图;

[0041] 图2为实施例1的实施例2的SC片放在3D彩色扫描激光显微镜下放大1000倍的富钕相间隔示意图。

具体实施方式

[0042] 以下结合实施例对本发明作进一步详细说明。

[0043] 实施例一

[0044] 在原料配制过程:准备纯度99.5%的Nd、纯度99.8%的Dy、工业用Fe-B、工业用纯Fe、纯度99.5%的Cu、Al和纯度99.999%的W,以原子百分比at%配制。

[0045] 各元素的含量如表1所示:

[0046] 表1 各元素的配比 (at%)

序号	Nd	Dy	B	Cu	Al	W	Fe
对比例 1	13.8	1.0	5.2	0.05	0.4	0.01	余量
实施例 1	13.8	1.0	5.2	0.1	0.4	0.01	余量
实施例 2	13.8	1.0	5.2	0.3	0.4	0.01	余量
[0047] 实施例 3	13.8	1.0	5.2	0.5	0.4	0.01	余量
实施例 4	13.8	1.0	5.2	0.6	0.4	0.01	余量
实施例 5	13.8	1.0	5.2	0.7	0.4	0.01	余量
实施例 6	13.8	1.0	5.2	0.8	0.4	0.01	余量
对比例 2	13.8	1.0	5.2	0.9	0.4	0.01	余量

[0048] 各序号组按照表1中元素组成进行配制,分别称量、配制了10Kg的原料。

[0049] 熔炼过程:每次取1份配制好的原料放入氧化铝制的坩埚中,在高频真空感应熔炼炉中在 10^{-2} Pa的真空中以1500℃以下的温度进行真空熔炼。

[0050] 铸造过程:在真空熔炼后的熔炼炉中通入Ar气体使气压达到5万Pa后,使用单辊急冷法进行铸造,以 10^2 ℃/秒~ 10^4 ℃/秒的冷却速度获得急冷合金,急冷合金的平均厚度为0.3mm,95%以上的急冷合金的厚度为0.1~0.7mm,将急冷合金在500℃进行5小时的保温热处理,然后冷却到室温。

[0051] 氢破粉碎过程:在室温下将放置急冷合金的氢破用炉抽真空,而后向氢破用炉内通入纯度为99.5%的氢气至压力0.1MPa,放置2小时后,边抽真空边升温,在500℃的温度下抽真空2小时,之后进行冷却,取出氢破粉碎后的粉末。

[0052] 在微粉碎工序:在氧化气体含量100ppm以下的气氛下,在粉碎室压力为0.4MPa的压力下对氢破粉碎后的试料进行气流磨粉碎,得到细粉,细粉的平均粒度为 $3.4\mu\text{m}$ 。氧化气体指的是氧或水分。

[0053] 对部分微粉碎后的细粉(占细粉总重量30%)过筛,除去粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下的粉粒,再将过筛后的细粉与剩余未过筛的细粉混合。混合后的细粉中,粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下的粉末体积减少至全体粉末体积的10%以下。

[0054] 在气流磨粉碎后的粉末中添加辛酸甲酯,辛酸甲酯的添加量为混合后粉末重量的0.15%,再用V型混料机充分混合。

[0055] 磁场成形过程:使用直角取向型的磁场成型机,在1.8T的取向磁场中,在 $0.2\text{ton}/\text{cm}^2$ 的成型压力下,将上述添加了辛酸甲酯的粉末一次形成边长为25mm的立方体,一次成形后在0.2T的磁场中退磁。

[0056] 为使一次成形后的成形体不接触到空气,将其进行密封,再使用二次成形机(等静

压成形机)在1.4ton/cm²的压力下进行二次成形。

[0057] 烧结过程:将各成形体搬至烧结炉进行烧结,烧结在10⁻³Pa的真空下,在200℃和850℃的温度下各保持1.5小时后,以1080℃的温度烧结2小时,之后通入Ar气体使气压达到0.1MPa后,冷却至室温。

[0058] 热处理过程:烧结体在高纯度Ar气中,以600℃温度进行1小时热处理后,冷却至室温后取出。

[0059] 磁性能评价过程:烧结磁铁使用中国计量院的NIM-10000H型BH大块稀土永磁无损测量系统进行磁性能检测。

[0060] 最低饱和磁化场强度测试:当充磁电压继续增加,使磁化场强度由某一值增加50%时,测得试样的(BH)_{max}或H_{cb}增加量不超过1%,此磁场值就被认为是最低饱和磁化场强度。

[0061] 一次结晶平均粒径测试:SC片(急冷合金片)放在克尔金相显微镜下放大200倍进行拍摄,拍摄时贴辊面与视场下边平行。测量时,在视场中心位置画一长度为445μm的直线,通过数出通过直线的一次晶个数,计算一次结晶平均粒径。检测结果参见图1。

[0062] 富钕相间隔测试:用稀FeCl₂溶液腐蚀过的SC片放在3D彩色扫描激光显微镜下放大1000倍进行拍摄,拍摄时贴辊面与视场下边平行。测量时,在视场中心位置画一长度为283μm的直线,通过数出通过直线的二次晶个数,计算富钕相间隔。检测结果参见图2。

[0063] 实施例和比较例的磁铁的评价结果如表2中所示:

[0064] 表2 实施例和比较例的磁性能评价情况

[0065]

序号	一次结晶平均 粒径 (短轴, μm)	富 Nd 相 平均间隔 (μm)	Br (kGs)	H _{cj} (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	充磁 电压 (伏特)
对比例 1	25.22	3.80	13.4	13.5	41.7	2800
实施例 1	14.88	2.42	13.8	15.2	45.7	2600
实施例 2	13.81	2.11	13.9	15.4	46.3	2600
实施例 3	13.26	1.82	14.1	15.4	48.2	2500
实施例 4	12.96	1.57	14.0	15.4	46.9	2500
实施例 5	11.99	1.26	14.0	15.9	46.8	2500
实施例 6	10.62	1.15	13.9	15.5	46.4	2500
对比例 2	9.22	0.93	13.3	13.6	41.1	3000

[0066] 从表2可以看到,在磁铁的Cu含量小于0.1at%之时,Cu在晶界富Nd相内的分布不足,难以与Al在晶界中形成复合相,进而导致一次结晶平均粒径变大,富Nd相的平均间隔也过大,晶粒内的磁畴在取向过程中形核长大阻力增加,剩磁、BH(max)下降,磁铁性能降低。

[0067] 在Cu的含量超过0.8at%之时,则会导致晶体内部Cu的含量过量,进而一次结晶晶粒的平均粒径变小,富Nd相的平均间隔也变小,晶粒内的磁畴在取向过程中形核长大阻力增加,最低饱和磁化场强度增加,而不适合在开路状态的磁场中使用。

[0068] 实施例2

[0069] 在原料配制过程:准备纯度99.5%的Nd、纯度99.8%的Ho、工业用Fe-B、工业用纯

Fe和纯度99.5%的Cu、Al和纯度99.999%的W,以原子百分比at%来配制。

[0070] 各元素的含量如表3所示:

[0071] 表3 各元素的配比 (at%)

	序号	Nd	Ho	B	Cu	Al	W	Fe
	对比例 1	14	1.0	5.8	0.5	0.05	0.005	余量
	实施例 1	14	1.0	5.8	0.5	0.1	0.005	余量
	实施例 2	14	1.0	5.8	0.5	0.5	0.005	余量
[0072]	实施例 3	14	1.0	5.8	0.5	0.8	0.005	余量
	实施例 4	14	1.0	5.8	0.5	1.2	0.005	余量
	实施例 5	14	1.0	5.8	0.5	1.6	0.005	余量
	实施例 6	14	1.0	5.8	0.5	2.0	0.005	余量
	对比例 2	14	1.0	5.8	0.5	2.2	0.005	余量

[0073] 各序号组按照表3中元素组成进行配制,分别称量、配制了10Kg的原料。

[0074] 熔炼过程:每次取1份配制好的原料放入氧化铝制的坩埚中,在高频真空感应熔炼炉中在 10^{-2} Pa的真空中以1500℃以下的温度进行真空熔炼。

[0075] 铸造过程:在真空熔炼后的熔炼炉中通入Ar气体使气压达到5万Pa后,使用单辊急冷法进行铸造,以 10^2 ℃/秒~ 10^4 ℃/秒的冷却速度获得急冷合金,急冷合金的平均厚度为0.25mm,95%以上的急冷合金的厚度为0.1~0.7mm,将急冷合金在700℃进行0.5小时的保温热处理,然后冷却到室温。

[0076] 氢破粉碎过程:在室温下将放置急冷合金的氢破用炉抽真空,而后向氢破用炉内通入纯度为99.5%的氢气至压力0.08MPa,放置2小时后,边抽真空边升温,在480℃的温度下抽真空1.5小时,之后进行冷却,取出氢破粉碎后的粉末。

[0077] 在微粉碎工序:在氧化气体含量100ppm以下的气氛下,在粉碎室压力为0.45MPa的压力下对氢破粉碎后的试料进行气流磨粉碎,得到细粉,细粉的平均粒度为 $3.6\mu\text{m}$ 。氧化气体指的是氧或水分。

[0078] 在气流磨粉碎后的粉末中添加辛酸甲酯,辛酸甲酯的添加量为过筛后粉末重量的0.2%,再用V型混料机充分混合。

[0079] 磁场成形过程:使用直角取向型的磁场成型机,在1.8T的取向磁场中,在 $0.2\text{ton}/\text{cm}^2$ 的成型压力下,将上述添加了辛酸甲酯的粉末一次形成边长为25mm的立方体,一次成形后在0.2T的磁场中退磁,将成形体从空间取出,再向成形体施加另一磁场,对附着在成形体表面的磁粉进行第二次退磁处理。

[0080] 为使一次成形后的成形体不接触到空气,将其进行密封,再使用二次成形机(等静压成形机)在 $1.4\text{ton}/\text{cm}^2$ 的压力下进行二次成形。

[0081] 烧结过程:将各成形体搬至烧结炉进行烧结,烧结在 10^{-3} Pa的真空下,在200℃和900℃的温度下各保持2小时后,以1020℃的温度烧结2小时,之后通入Ar气体使气压达到0.1MPa后,冷却至室温。

[0082] 热处理过程:烧结体在高纯度Ar气中,以620℃温度进行1小时热处理后,冷却至室温后取出。

[0083] 磁性能评价过程:烧结磁铁使用中国计量院的NIM-10000H型BH大块稀土永磁无损

测量系统进行磁性能检测。

[0084] 最低饱和磁化场强度测试：当充磁电压继续增加，使磁化场强度由某一值增加50%时，测得试样的(BH)max或Hcb增加量不超过1%，此磁场值就被认为是最低饱和磁化场强度。

[0085] 一次结晶平均粒径测试：SC片(急冷合金片)放在克尔金相显微镜下放大200倍进行拍摄，拍摄时贴辊面与视场下边平行。测量时，在视场中心位置画一长度为445μm的直线，通过数出通过直线的一次晶个数，计算一次结晶平均粒径。检测结果参见图1。

[0086] 富钕相间隔测试：用稀FeCl₂溶液腐蚀过的SC片放在3D彩色扫描激光显微镜下放大1000倍进行拍摄，拍摄时贴辊面与视场下边平行。测量时，在视场中心位置画一长度为283μm的直线，通过数出通过直线的二次晶个数，计算富钕相间隔。检测结果参见图2。

[0087] 实施例和比较例的磁铁的评价结果如表4中所示：

[0088] 表4 实施例和比较例的磁性能评价情况

[0089]

序号	一次结晶平均 粒径 (短轴, μm)	富 Nd 相 平均间 隔 (μm)	Br (kGs)	Hcj (kOe)	(BH)max (MGOe)	充磁 电压 (伏特)
对比例 1	19.34	3.80	13.4	13.8	42.8	2800
实施例 1	14.90	3.47	14.2	15.0	48.6	2600
实施例 2	13.62	3.03	14.1	15.3	48.2	2600
实施例 3	12.25	2.77	14.0	16.0	47.1	2500
实施例 4	11.90	2.40	13.9	16.4	46.6	2500
实施例 5	11.44	1.52	13.7	16.8	45.3	2500
实施例 6	10.22	1.21	13.5	17.2	44.0	2600
对比例 2	9.29	0.92	13.4	13.8	42.2	2900

[0090] 从表4可以看到，在磁铁的Al含量小于0.1at%之时，Al在晶界富Nd相和主相内的分布均不足，难以与Cu在晶界中形成复合相，进而导致一次结晶平均粒径变大，富Nd相的平均间隔也过大，晶粒内的磁畴在取向过程中形核长大阻力增加，剩磁、BH(max)下降，磁铁性能降低。

[0091] 在Al的含量超过2.0at%之时，则会导致晶体内部Al的含量过量，进而一次结晶晶粒的平均粒径变小，富Nd相的平均间隔也变小，晶粒内的磁畴在取向过程中形核长大阻力增加，最低饱和磁化场强度增加，而不适合在开路状态的磁场中使用。

[0092] 实施例3

[0093] 在原料配制过程：准备纯度99.5%的Nd、纯度99.5%的Ho、工业用Fe-B、工业用纯Fe、和纯度99.5%的Al、Cu、Zr、Co和纯度为99.999%的W，以原子百分比at%来配制。

[0094] 各元素的含量如表5所示：

[0095] 表5 各元素的配比(at%)

[0096]

序号	Nd	Ho	B	Cu	Al	Co	Zr	W	Fe
对比例 1	14	1.2	5.0	0.5	0.6	0.3	0.5	0.002	余量
对比例 2	14	1.2	5.1	0.5	0.6	0.3	0.5	0.002	余量
实施例 1	14	1.2	5.2	0.5	0.6	0.3	0.5	0.002	余量
实施例 2	14	1.2	5.3	0.5	0.6	0.3	0.5	0.002	余量
实施例 3	14	1.2	5.4	0.5	0.6	0.3	0.5	0.002	余量
实施例 4	14	1.2	5.5	0.5	0.6	0.3	0.5	0.002	余量

[0097]

实施例 5	14	1.2	5.6	0.5	0.6	0.3	0.5	0.002	余量
实施例 6	14	1.2	5.7	0.5	0.6	0.3	0.5	0.002	余量
实施例 7	14	1.2	5.8	0.5	0.6	0.3	0.5	0.002	余量
对比例 3	14	1.2	5.9	0.5	0.6	0.3	0.5	0.002	余量

[0098] 各序号组按照表5中元素组成进行配制,分别称量、配制了10Kg的原料。

[0099] 熔炼过程:每次取1份配制好的原料放入氧化铝制的坩埚中,在高频真空感应熔炼炉中在 10^{-2} Pa的真空中以1500℃以下的温度进行真空熔炼。

[0100] 铸造过程:在真空熔炼后的熔炼炉中通入Ar气体使气压达到6万Pa后,使用单辊急冷法进行铸造,以 10^2 ℃/秒~ 10^4 ℃/秒的冷却速度获得急冷合金,急冷合金的平均厚度为0.38mm,95%以上的急冷合金的厚度为0.1~0.7mm,将急冷合金在600℃进行3小时的保温热处理,然后冷却到室温。

[0101] 氢破粉碎过程:在室温下将放置急冷合金的氢破用炉抽真空,而后向氢破用炉内通入纯度为99.5%的氢气至压力0.09MPa,放置2小时后,边抽真空边升温,在520℃的温度下抽真空2小时,之后进行冷却,取出氢破粉碎后的粉末。

[0102] 在微粉碎工序:在氧化气体含量100ppm以下的气氛下,在粉碎室压力为0.5MPa的压力下对氢破粉碎后的试料进行气流磨粉碎,得到细粉,细粉的平均粒度为 $3.6\mu\text{m}$ 。氧化气体指的是氧或水分。

[0103] 在气流磨粉碎后的粉末中添加辛酸甲酯,辛酸甲酯的添加量为过筛后粉末重量的0.2%,再用V型混料机充分混合。

[0104] 磁场成形过程:使用直角取向型的磁场成型机,在1.8T的取向磁场中,在 $0.2\text{ton}/\text{cm}^2$ 的成型压力下,将上述添加了辛酸甲酯的粉末一次形成边长为25mm的立方体,一次成形后在0.2T的磁场中退磁,将成形体从空间取出,再向成形体施加另一磁场,对附着在成形体表面的磁粉进行第二次退磁处理。

[0105] 为使一次成形后的成形体不接触到空气,将其进行密封,再使用二次成形机(等静压成形机)在 $1.4\text{ton}/\text{cm}^2$ 的压力下进行二次成形。

[0106] 烧结过程:将各成形体搬至烧结炉进行烧结,烧结在 10^{-3} Pa的真空下,在200℃和800℃的温度下各保持2小时后,以1030℃的温度烧结2小时,之后通入Ar气体使气压达到0.1MPa后,冷却至室温。

[0107] 热处理过程:烧结体在高纯度Ar气中,以580℃温度进行1小时热处理后,冷却至室温后取出。

[0108] 磁性能评价过程:烧结磁铁使用中国计量院的NIM-10000H型BH大块稀土永磁无损

测量系统进行磁性能检测。

[0109] 最低饱和磁化场强度测试：当充磁电压继续增加，使磁化场强度由某一值增加50%时，测得试样的(BH)_{max}或H_{cb}增加量不超过1%，此磁场值就被认为是最低饱和磁化场强度。

[0110] 一次结晶平均粒径测试：SC片(急冷合金片)放在克尔金相显微镜下放大200倍进行拍摄，拍摄时贴辊面与视场下边平行。测量时，在视场中心位置画一长度为445μm的直线，通过数出通过直线的一次晶个数，计算一次结晶平均粒径。检测结果参见图1。

[0111] 富钕相间隔测试：用稀FeCl₂溶液腐蚀过的SC片放在3D彩色扫描激光显微镜下放大1000倍进行拍摄，拍摄时贴辊面与视场下边平行。测量时，在视场中心位置画一长度为283μm的直线，通过数出通过直线的二次晶个数，计算富钕相间隔。检测结果参见图2。

[0112] 实施例和比较例的磁铁的评价结果如表6中所示：

[0113] 表6 实施例和比较例的磁性能评价情况

[0114]

序号	一次结晶平均粒径 (短轴, μm)	富 Nd 相 平均间隔 (μm)	Br (kGs)	H _{cj} (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	充磁 电压 (伏特)
对比例 1	20.56	3.96	12.8	14.5	38.1	3200
对比例 2	18.27	3.65	13.0	14.9	39.3	3100
实施例 1	14.86	3.34	13.7	16.0	44.6	2500
实施例 2	14.49	3.04	13.8	16.1	45.7	2500
实施例 3	14.25	2.50	14.1	16.2	48.2	2500
实施例 4	13.76	2.04	14.1	16.3	48.0	2500
实施例 5	12.53	1.65	13.9	16.3	46.6	2500
实施例 6	11.23	1.46	13.8	16.3	45.8	2500
实施例 7	10.21	1.42	13.8	16.2	45.8	2500
对比例 3	9.20	1.36	13.2	14.8	40.1	2800

[0115] 从表6可以看到，在磁铁的B含量小于5.2at%之时，由于B在晶界富Nd相和主相内的分布均不足，进而导致一次结晶平均粒径变大，富Nd相的平均间隔也过大，晶粒内的磁畴在取向过程中形核长大阻力增加，剩磁、BH_(max)下降，磁铁性能降低。

[0116] 而在B的含量超过5.8at%之时，磁铁的剩磁、BH_(max)有所下降，难以获得高性能的磁铁。

[0117] 实施例4

[0118] 在原料配制过程：准备纯度99.5%的Nd、工业用Fe-B、工业用纯Fe、和纯度99.5%的Al、Cu、Zr、Co和纯度99.999%的W，以原子百分比at%来配制。

[0119] 为准确控制W的使用配比，该实施例中，所选用的Nd、Fe、B、Al、Cu、Zn和Co中均不含有W，W的来源全部W金属。

[0120] 各元素的含量如表7所示：

[0121] 表7 各元素的配比(at%)

[0122]

序号	Nd	B	Cu	Al	Co	Zr	W	Fe
对比例 1	14.5	5.5	0.4	0.5	0.3	0.3	0.0001	余量
实施例 1	14.5	5.5	0.4	0.5	0.3	0.3	0.0005	余量
实施例 2	14.5	5.5	0.4	0.5	0.3	0.3	0.002	余量
实施例 3	14.5	5.5	0.4	0.5	0.3	0.3	0.01	余量
实施例 4	14.5	5.5	0.4	0.5	0.3	0.3	0.03	余量
对比例 2	14.5	5.5	0.4	0.5	0.3	0.3	0.04	余量

[0123] 各序号组按照表7中元素组成进行配制,分别称量、配制了100Kg的原料。

[0124] 熔炼过程:每次取1份配制好的原料放入氧化铝制的坩埚中,在高频真空感应熔炼炉中在 10^{-2} Pa的真空中以 1500°C 以下的温度进行真空熔炼。

[0125] 铸造过程:在真空熔炼后的熔炼炉中通入Ar气体使气压达到4.5万Pa后,使用单辊急冷法进行铸造,以 $10^2^{\circ}\text{C}/\text{秒}\sim 10^4^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 的冷却速度获得急冷合金,急冷合金的平均厚度为0.21mm,95%以上的急冷合金的厚度为0.1~0.7mm,将急冷合金在 560°C 进行1小时的保温热处理,然后冷却到室温。

[0126] 氢破粉碎过程:在室温下将放置急冷合金的氢破用炉抽真空,而后向氢破用炉内通入纯度为99.5%的氢气至压力0.085MPa,放置2小时后,边抽真空边升温,在 540°C 的温度下抽真空2小时,之后进行冷却,取出氢破粉碎后的粉末。

[0127] 在微粉碎工序:在氧化气体含量100ppm以下的气氛下,在粉碎室压力为0.55MPa的压力下对氢破粉碎后的试料进行气流磨粉碎,得到细粉,细粉的平均粒度为 $3.6\mu\text{m}$ 。氧化气体指的是氧或水分。

[0128] 磁场成形过程:使用直角取向型的磁场成型机,在1.8T的取向磁场中,在 $0.2\text{ton}/\text{cm}^2$ 的成型压力下,将上述添加了辛酸甲酯的粉末一次形成边长为25mm的立方体,一次成形后在0.2T的磁场中退磁,将成形体从空间取出,再向成形体施加另一磁场,对附着在成形体表面的磁粉进行第二次退磁处理。

[0129] 为使一次成形后的成形体不接触到空气,将其进行密封,再使用二次成形机(等静压成形机)在 $1.4\text{ton}/\text{cm}^2$ 的压力下进行二次成形。

[0130] 烧结过程:将各成形体搬至烧结炉进行烧结,烧结在 10^{-3} Pa的真空下,在 200°C 和 700°C 的温度下各保持2小时后,以 1050°C 的温度烧结2小时,之后通入Ar气体使气压达到0.1MPa后,冷却至室温。

[0131] 热处理过程:烧结体在高纯度Ar气中,以 620°C 温度进行1小时热处理后,冷却至室温后取出。

[0132] 磁性能评价过程:烧结磁铁使用中国计量院的NIM-10000H型BH大块稀土永磁无损测量系统进行磁性能检测。

[0133] 最低饱和磁化场强度测试:当充磁电压继续增加,使磁化场强度由某一值增加50%时,测得试样的(BH)_{max}或H_{cb}增加量不超过1%,此磁场值就被认为是最低饱和磁化场强度。

[0134] 一次结晶平均粒径测试:SC片(急冷合金片)放在克尔金相显微镜下放大200倍进行拍摄,拍摄时贴辊面与视场下边平行。测量时,在视场中心位置画一长度为 $445\mu\text{m}$ 的直线,

通过数出通过直线的一次晶个数,计算一次结晶平均粒径。检测结果参见图1。

[0135] 富钕相间隔测试:用稀 FeCl_2 溶液腐蚀过的SC片放在3D彩色扫描激光显微镜下放大1000倍进行拍摄,拍摄时贴辊面与视场下边平行。测量时,在视场中心位置画一长度为 $283\mu\text{m}$ 的直线,通过数出通过直线的二次晶个数,计算富钕相间隔。检测结果参见图2。

[0136] 实施例和比较例的磁铁的评价结果如表8中所示:

[0137] 表8 实施例和比较例的磁性能评价情况

[0138]

序号	一次结晶平均粒径 (短轴, μm)	富 Nd 相平均间隔 (μm)	Br (kGs)	Hcj (kOe)	(BH)max (MGOe)	充磁电压 (伏特)
对比例 1	16.23	2.25	12.8	13.2	38.1	2800
实施例 1	13.01	2.10	13.9	16.1	46.4	2500
实施例 2	12.48	1.98	14.2	16.2	48.4	2500
实施例 3	11.94	1.90	14.2	16.3	48.3	2500
实施例 4	11.45	1.86	14.0	16.3	47.0	2500
对比例 2	9.90	1.82	12.9	14.3	38.3	2800

[0139] 从表8可以看到,由于W与主要构成元素的稀土元素、铁、硼的离子半径及电子构造不同,所以, $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相中几乎不存在W,微量的W在熔融液的冷却过程中,随着 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相的析出,向结晶晶界浓缩,W以微小并且均一的钉扎结晶物的方式实现析出,钉扎(Pinning effect)晶界的迁移,因此,添加适量的W可以控制合金的一次结晶粒径,并提高磁铁的取向度。

[0140] 上述实施例仅用来进一步说明本发明的几种具体的实施方式,但本发明并不局限于实施例,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均落入本发明技术方案的保护范围内。

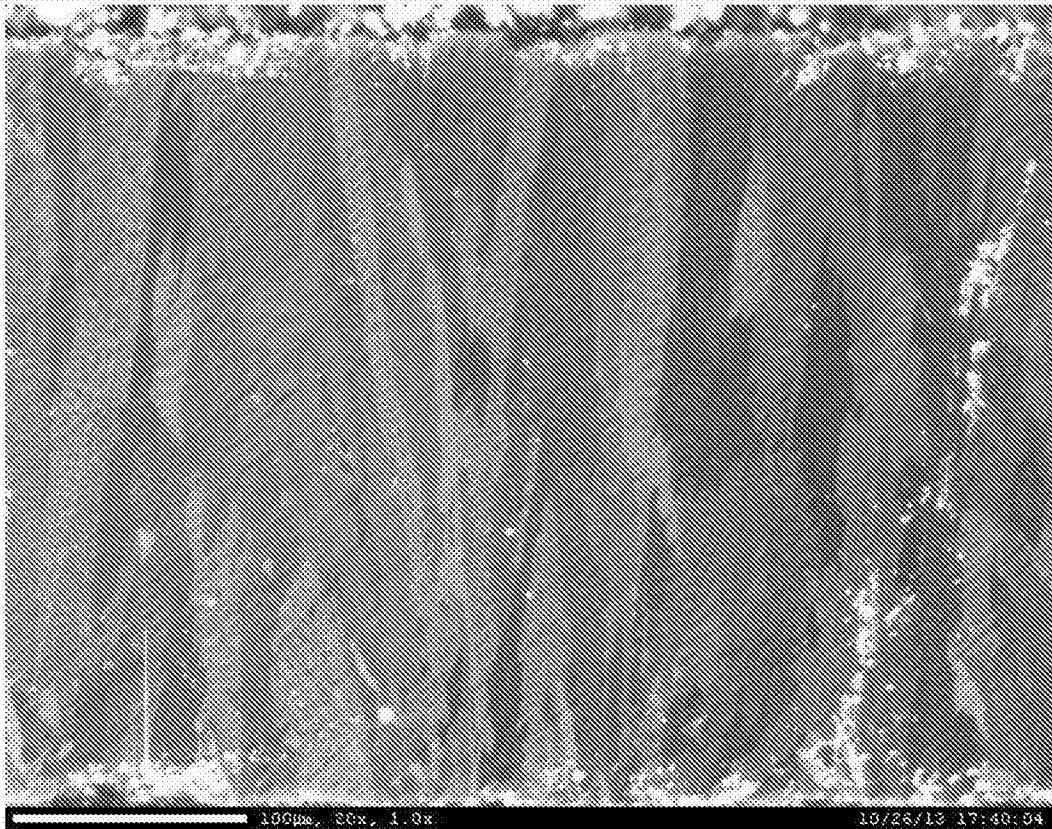


图1

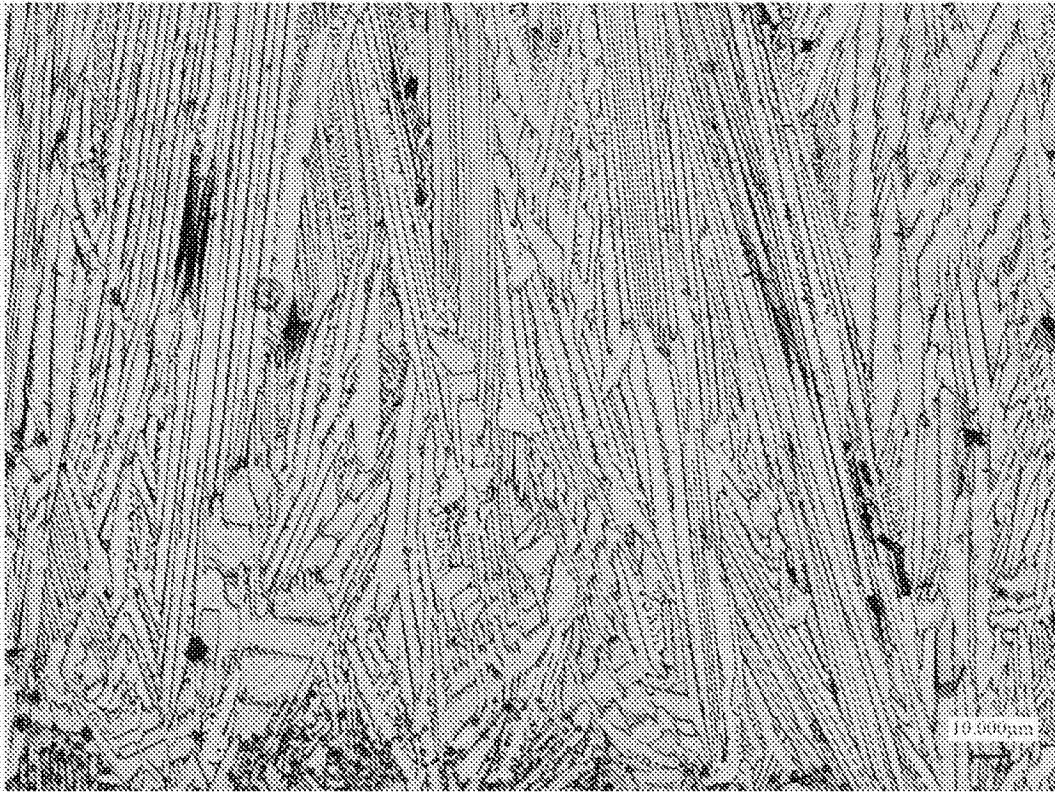


图2