

(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
2013 年 7 月 18 日 (18.07.2013)



(10) 国际公布号
WO 2013/104264 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01F 41/02 (2006.01) C22C 19/07 (2006.01)
B22F 3/16 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/088028
- (22) 国际申请日: 2012 年 12 月 31 日 (31.12.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210008300.5 2012 年 1 月 12 日 (12.01.2012) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 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: 及
- (71) 申请人 (仅对美国): 岳明 (YUE, Ming) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区平乐园 100 号材料科学与工程学院, Beijing 100124 (CN)。张久兴 (ZHANG, Jiuxing) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区平乐园 100 号材料科学与工程学院, Beijing 100124 (CN)。左建华 (ZUO, Jianhua) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区平乐园 100 号材料科学与工程学院, Beijing 100124 (CN)。张东涛 (ZHANG, Dongtao) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区平乐园 100 号材料科学与工程学院, Beijing 100124 (CN)。刘卫强 (LIU, Weiqiang) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区平乐园 100 号材料科学与工程学院, Beijing 100124 (CN)。

(74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司 (BEIJING SIHAI TIANDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD); 中国北京市朝阳区平乐园 100 号知新园 429 室, Beijing 100124 (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR FABRICATING SAMARIUM-COBALT BASED MAGNET WITH HIGH MAGNETIC ENERGY PRODUCT BY MODIFICATION OF SAMARIC HYDRIDE NANOMETER POWDER

(54) 发明名称: 氢化钐纳米粉改性制备高磁能积钐-钴基永磁体的方法

(57) Abstract: Method for fabricating samarium-cobalt based magnet with high magnetic energy product by modification of samaric hydride nanometer powder, relating to permanent magnetic material technical field. SmCoCuFeZr alloy micrometer particles with 25.4~26.4 wt.% of Sm, 57.0~58.0 wt.% of Co, 5.5 wt.% of Fe, 7.8 wt.% of Cu, 3.3 wt.% of Zr are fabricated. The samarium-cobalt micrometer particles are uniformly mixed with 1-3 % of samaric hydride nanometer powder, and are compress-molded under a magnetic field of 2T. And then a pressed compact is press formed. The pressed compact is placed in a vacuum sintering furnace for sintering, and is subjected to solution treatment, and is wind cooled to room temperature. After solution and aging treatment, it can be naturally cooled to room temperature. The SmCoFeCuZr alloy fabricated by the method has higher remanence and high magnetic energy product, and has wider application range.

(57) 摘要: 氢化钐纳米粉改性制备高磁能积钐-钴基永磁体的方法, 属于永磁材料技术领域。制备组成为 Sm: 25.4~26.4wt.%、Co: 57.0~58.0wt.%、Fe: 5.5wt.%、Cu: 7.8wt.%、Zr: 3.3wt.% 的 SmCoCuFeZr 合金微米颗粒, 将 1-3% 的氢化钐纳米粉与钐钴微米颗粒均匀混合, 在 2T 的磁场中压制成型, 后压制成压坯; 置入真空烧结炉内烧结, 再经固溶处理, 风冷至室温; 进行固溶时效处理, 随后自然冷却至室温即可。采用该方法制备的 SmCoFeCuZr 合金具有更高的剩磁和高磁能积, 具有更广的应用范围。



WO 2013/104264 A1

说明书

氢化钐纳米粉改性制备高磁能积钐-钴基永磁体的方法

技术领域

本发明涉及一种钐-钴基永磁体的制备方法,尤其涉及氢化钐纳米粉改性制备高磁能积钐-钴基永磁体的方法,属于永磁材料技术领域。

背景技术

钐-钴基永磁材料不仅具有优异的永磁特性,而且温度稳定性好,因此广泛的应用于对磁性能要求较高的室温和高温环境下。特别是近年来,随着电动汽车、航空航天、核能工业等民用和军用高技术产业的快速发展,使得对于钐-钴基永磁材料的需要得到快速发展。

目前,钐-钴基永磁材料的主流产品是 2:17 型 SmCoFeCuZr 合金。与目前常用的钕铁硼永磁材料相比,SmCoFeCuZr 合金的温度稳定性具有显著的优势。常规的钕铁硼永磁材料一般应用于 100℃ 以下,经过成分调整后可达 200℃ 左右,而 SmCoFeCuZr 合金的工作温度最高可达 350℃。另一方面,SmCoFeCuZr 合金的磁性能则与钕铁硼永磁材料存在着较大的差距,突出体现在磁体的剩磁和磁能积仅为后者的 2/3 左右。因此,进一步提高 SmCoFeCuZr 合金的剩磁和磁能积成为当前永磁材料研发和产业部门关注的热点。

一种提高 SmCoFeCuZr 合金剩磁和矫顽力的常用方法是提高合金中 Fe、Co 的含量,但是这种方法会同时造成磁体矫顽力的显著下降。而且经过长期研究,采用这种方法改善磁体剩磁和磁能积的提升空间已经不大。为此,急需开发出提高 SmCoFeCuZr 合金剩磁和磁能积的新方法。

发明内容

本发明的目的是针对上述问题,提出采用氢化钐纳米粉掺杂改性的方法制备高磁能积钐-钴基永磁体。将一定量的氢化钐纳米粉与钐钴微米颗粒混合,使得氢化钐纳米颗粒均匀分布分散于 SmCoFeCuZr 合金颗粒表面。混合后的粉末经过烧结和固溶时效处理,制备成 SmCoFeCuZr 合金。与未添加氢化钐纳米粉的合金相比,采用本发明方法制备的 SmCoFeCuZr 合金具有更高的剩磁和高磁能积,因此具有更广的应用范围。

本发明提供的一种制备高磁能积钐-钴基永磁体的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 熔炼制备合金成分为 Sm:25.4~26.4wt.%, Co:57.0~58.0wt.%, Fe:5.5wt.%,

Cu:7.8wt%、Zr:3.3wt.%的 SmCoCuFeZr 合金铸锭;

- (2) 将步骤(1)制备的 SmCoCuFeZr 合金铸锭粉碎、球磨并干燥得到平均粒径 3-5 微米的 SmCoCuFeZr 微米粉末;
- (3) 将平均粒径 20-100 纳米的氢化钐纳米粉加入步骤(2)中制备好的 SmCoCuFeZr 微米粉末中,氢化钐纳米粉掺杂的比例为 SmCoCuFeZr 微米粉末重量的 1-3%,按比例混合后的粉末放入滚动球磨机中,将两种粉末充分混合并得到混合均匀的粉末;
- (4) 将步骤(3)混合均匀后的粉末放入模具中在磁场为 2T 的磁场中压制成型,再经 200MPa 的压力等静压压制,获得压坯;
- (5) 将步骤(4)得到的压坯置入真空烧结炉内,先将样品在 1190℃真空预烧 30 分钟,然后在 1220℃~1230℃氩气保护下烧结 90 分钟,再经 1180℃~1190℃固溶处理 210 分钟,然后风冷至室温;最后进行固溶时效处理,先在 840℃下保温 12h,然后以 0.4℃/min 的冷却速度冷至 420℃,并保温 10h,随后自然冷却至室温,得到氢化钐纳米粉掺杂的高性能烧结磁体。

上述步骤(1)和(2)的方法为本领域常规技术方法。

采用本发明方法制备的氢化钐改性烧结钐-钴基磁体与相同成分的未掺杂磁体相比,其剩磁提高 1.3%-13.5%,同时,表征磁体磁性强弱的最重要的指标磁能积也大幅提高 3.9%-21%,从而在很大程度上拓宽了钐钴永磁的使用范围。因此,采用本方法制备的磁体具有更加广泛的应用范围。

具体实施方式

以下实施例中所述 SmCoCuFeZr 微米粉末的制备方法如下:

(1) 熔炼合金成分为 Sm:25.4~26.4wt.%, Co:57.0~58.0wt.%, Fe:5.5wt.%, Cu:7.8wt%, Zr:3.3wt.%的合金;熔炼时 Sm 的烧损补偿量为 10wt.%, Cu 的烧损补偿量为 5wt.%;将原料在中频感应炉中熔炼,然后浇入水冷铜模中冷却得到 SmCoCuFeZr 合金铸锭;

(2) 将步上述制备的铸锭块经鄂式破碎机-圆盘粉碎机破碎后过 40 目的筛子得到小于 380 微米的微米粉末,然后将粉末放入航空汽油为介质的滚动罐中进行滚动球磨 5 小时,球料比为 5:1,取出后在空气中干燥得到平均粒径 3-5 微米的 SmCoCuFeZr 微米粉末。

实施例 1

利用中频感应熔炼技术制备 SmCoCuFeZr 合金铸锭，成分为 Sm:25.4wt.%；Co:58.0wt.%；Fe:5.5wt.%；Cu:7.8wt.%；Zr:3.3wt.%，然后将其破碎为平均粒径 3 微米的粉末。之后将占 SmCoCuFeZr 微米粉末重量百分比 1%的、平均粒径 20 纳米的氧化钆纳米粉掺杂到上述初始粉末中，并将二者混合均匀。将混匀后的粉末在 2T 的磁场中压制成型，再经 200MPa 的压力等静压压制，获得压坯。将压坯置入真空烧结炉内，先将样品在 1190℃真空预烧 30 分钟，然后在 1220℃氩气保护烧结 90 分钟，再经 1180℃固溶处理 210 分钟，然后风冷至室温；之后进行固溶时效处理，先在 840℃下保温 12h，然后以 0.4℃/min 的冷却速度冷至 420℃，并保温 10h，随后自然冷却至室温，得到氧化钆纳米粉掺杂的高性能烧结磁体，磁体的各项磁性能参量列于表 1。

实施例 2

利用中频感应熔炼技术制备 SmCoCuFeZr 合金铸锭，成分为 Sm:26.4wt.%；Co:57.0wt.%；Fe:5.5wt.%；Cu:7.8wt.%；Zr:3.3wt.%，然后将其破碎为平均粒径 4 微米的粉末。之后将占 SmCoCuFeZr 微米粉末重量百分比 2%的、平均粒径 50 纳米的氧化钆纳米粉掺杂到上述初始粉末中，并将二者混合均匀。将混匀后的粉末在 2T 的磁场中压制成型，再经 200MPa 的压力等静压压制，获得压坯。然后将压坯置入真空烧结炉内，先将样品在 1190℃真空预烧 30 分钟，然后在 1225℃氩气保护烧结 90 分钟，再经 1185℃固溶处理 210 分钟，然后风冷至室温；之后进行固溶时效处理，先在 840℃下保温 12h，然后以 0.4℃/min 的冷却速度冷至 420℃，并保温 10h，随后自然冷却至室温，得到氧化钆纳米粉掺杂的高性能烧结磁体，磁体的各项磁性能参量列于表 1。

实施例 3

利用中频感应熔炼技术制备 SmCoCuFeZr 合金铸锭，成分为 Sm:26.0wt.%；Co:57.4wt.%；Fe:5.5wt.%；Cu:7.8wt.%；Zr:3.3wt.%，然后将其破碎为平均粒径 5 微米的粉末。之后占 SmCoCuFeZr 微米粉末重量百分比 3%的、平均粒径 100 纳米的氧化钆纳米粉掺杂到上述初始粉末中，并将二者混合均匀。将混匀后的粉末在 2T 的磁场中压制成型，再经 200MPa 的压力等静压压制，获得压坯。然后将压坯置入真空烧结炉内，先将样品在 1190℃真空预烧 30 分钟，然后在 1230℃氩气保护烧结 90 分钟，再经 1190℃固溶处理 210 分钟，然后风冷至

室温；之后进行固溶时效处理，先在 840℃ 下保温 12h，然后以 0.4℃/min 的冷却速度冷至 420℃，并保温 10h，随后自然冷却至室温，得到氢化钐纳米粉掺杂的高性能烧结磁体，磁体的各项磁性能参量列于表 1。

对比例 1

利用中频感应熔炼技术制备 SmCoCuFeZr 合金铸锭，成分为 Sm: 26.0wt.%；Co:57.4wt.%；Fe:5.5wt.%；Cu:7.8wt.%；Zr:3.3wt.%，然后将其破碎为平均粒径 5 微米的粉末。将粉末在 2T 的磁场中压制成型，再经 200MPa 的压力等静压压制，获得压坯。然后将压坯置入真空烧结炉内，先将样品在 1190℃ 真空预烧 30 分钟，然后在 1230℃ 氩气保护烧结 90 分钟，再经 1190℃ 固溶处理 210 分钟，然后风冷至室温；之后进行固溶时效处理，先在 840℃ 下保温 12h，然后以 0.4℃/min 的冷却速度冷至 420℃，并保温 10h，随后自然冷却至室温，得到氢化钐纳米粉掺杂的高性能烧结磁体，磁体的各项磁性能参量列于表 1。

表 1

样品编号	样品磁性能	
	B_r (kGs)	$(BH)_{\max}$ (MGOe)
实施例 1	10.22	25.11
实施例 2	10.50	25.53
实施例 3	11.45	29.23
对比例 1	10.09	24.16

以上结果说明，采用本发明方法制备的氢化钐改性烧结钐-钴基磁体与相同成分的未掺杂磁体相比，其剩磁提高 1.3% - 13.5%，同时，表征磁体磁性强弱的最重要的指标磁能积也大幅提高 3.9% - 21%，从而在很大程度上拓宽了钐钴永磁的使用范围。因此，采用本方法制备的磁体具有更加广泛的应用范围。

权 利 要 求 书

1、一种氢化钐纳米粉改性制备高磁能积钐-钴基永磁体的方法，其特征在于，包括以下步骤：

- (1) 熔炼制备合金成分为 Sm:25.4~26.4wt.%、Co:57.0~58.0wt.%、Fe:5.5wt.%、Cu:7.8wt%、Zr:3.3wt.%的 SmCoCuFeZr 合金铸锭；
- (2) 将步骤（1）制备的 SmCoCuFeZr 合金铸锭粉碎、球磨并干燥得到平均粒径 3-5 微米的 SmCoCuFeZr 微米粉末；
- (3) 将平均粒径 20-100 纳米的氢化钐纳米粉加入步骤（2）中制备好的 SmCoCuFeZr 微米粉末中，氢化钐纳米粉掺杂的比例为 SmCoCuFeZr 微米粉末重量的 1-3%，按比例混合后的粉末放入滚动球磨机中，将两种粉末充分混合并得到混合均匀的粉末；
- (4) 将步骤（3）混合均匀后的粉末放入模具中在磁场为 2T 的磁场中压制成型，再经 200MPa 的压力等静压压制，获得压坯；
- (5) 将步骤（4）得到的压坯置入真空烧结炉内，先将样品在 1190℃真空预烧 30 分钟，然后在 1220℃~1230℃氩气保护下烧结 90 分钟，再经 1180℃~1190℃固溶处理 210 分钟，然后风冷至室温；最后进行固溶时效处理，先在 840℃下保温 12h，然后以 0.4℃/min 的冷却速度冷至 420℃，并保温 10h，随后自然冷却至室温，得到氢化钐纳米粉掺杂的高性能烧结磁体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/088028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: H01F 41/-; B22F 3/-; C22C 19/-

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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: magnetic energy product; samaric hydride; smh; magnet; samarium; cobalt; energy product; sm; co; hydrogen

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 102543418 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 04 July 2012 (04.07.2012), claim 1	1
Y	YANG, Jianjun et al., Structure and magnetic properties of bulk nanocrystalline Sm (CO _{0.74} Cu _{0.12} Fe _{0.1} Zr _{0.04}) _{7.5} sintered magnet, JOURNAL OF FUNCTIONAL MATERIALS AND DEVICES, December 2009, vol. 15, no. 6, pages 595-598, ISSN 1007-4252	1
Y	PENG, Long et al., Influence of sintering temperature on magnetic properties of rare Earth permanent magnets Sm (CO _{0.72} Fe _{0.15} Cu _{0.1} Zr _{0.03}) _{7.5} , JOURNAL OF FUNCTIONAL MATERIALS AND DEVICES, October 2006, vol. 12, no. 5, pages 409-412 and 422, ISSN 1007-4252	1
A	CN 101064206 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 31 October 2007 (31.10.2007), the whole document	1
A	CN 101265529 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 17 September 2008 (17.09.2008), the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"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	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 19 March 2013 (19.03.2013)	Date of mailing of the international search report 04 April 2013 (04.04.2013)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Nanye Telephone No.: (86-10) 62411620

International application No.
PCT/CN2012/088028

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/088028

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

H01F 41/02 (2006.01) i

B22F 3/16 (2006.01) i

C22C 19/07 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/088028

A. 主题的分类

见附加页

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)

IPC: H01F 41/-;B22F 3/-;C22C 19/-

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))

CNPAT,CNKI,WPI,EPODOC:磁;钕;钴;sm;co;磁能积;氢化钕;smh;magnet;samarium;cobalt;energy
product;sm;co;hydrogen

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 102543418 A (北京工业大学) 04.7 月 2012 (04.07.2012) 权利要求 1	1
Y	杨建军等人, Sm(Co _{0.74} Cu _{0.12} Fe _{0.1} Zr _{0.04}) _{7.5} 纳米晶烧结磁体的结构和磁性能 功能材料与器件学报, 12 月 2009, 第 15 卷第 6 期, 第 595—598 页, ISSN 1007-4252	1
Y	彭龙等人, 烧结温度对稀土永磁 Sm(Co _{0.72} Fe _{0.15} Cu _{0.1} Zr _{0.03}) _{7.5} 的磁性能的影响 功能材料与器件学报, 10 月 2006, 第 12 卷第 5 期, 第 409—412、422 页, ISSN 1007-4252	1
A	CN 101064206 A (中南大学) 31.10 月 2007 (31.10.2007) 全文	1
A	CN 101265529 A (北京工业大学) 17.9 月 2008 (17.09.2008) 全文	1

☐ 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
19.3 月 2013 (19.03.2013)

国际检索报告邮寄日期
04.4 月 2013 (04.04.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
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

王南野
电话号码: (86-10) 62411620

关于同族专利的信息

PCT/CN2012/088028

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2012/088028

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

H01F 41/02 (2006.01) i

B22F 3/16 (2006.01) i

C22C 19/07 (2006.01) i