

说明书摘要

【总体说明及优点】

本发明涉及一种提高烧结钕铁硼磁性能的晶界扩散方法，将烧结态钕铁硼磁体和扩散合金片叠放在一起，放在热压炉中；对热压炉抽真空，待真空度达到设定值，对热压炉升温，当温度达到设定值时，开始施加压力并保压；将扩散后的试样放入高真空炉中退火处理；扩散合金片为低熔点共晶扩散合金，表示为 R-TM，R 为 Sc、Y、La、Ce、Pr 或 Nd 中的一种或几种，TM 为 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn 中的一种或几种。与现有技术相比，按照本发明提供的加压扩散方法改性后的烧结钕铁硼磁体具有扩散剂扩散深度大，晶界相分布均匀，矫顽力高等优点。特别是本发明设计出的低熔点扩散合金不含贵重的重稀土元素镱，原料成本相对低廉，扩散温度低，扩散过程中能耗少。

权 利 要 求 书

【涉及方法的总体描述】

1. 一种提高烧结钕铁硼磁性能的晶界扩散方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤一、将烧结态钕铁硼磁体和扩散合金片叠放在一起，放在热压炉中；

步骤二、对热压炉抽真空，待真空度达到设定值，对热压炉升温，当温度达到设定值时，开始施加压力并保压，保压结束后随炉冷却至室温，取出试样；

步骤三、将扩散后的试样放入高真空炉中退火处理，退火处理结束后随炉冷却至室温。

【对上述主要步骤中的特点作进一步限定】

2. 根据权利要求 1 所述的一种提高烧结钕铁硼磁性能的晶界扩散方法，其特征在于，步骤二中，真空度设定值为 1×10^{-2} Pa 以下，温度设定值为 550~800℃，施加压力为 10~60 MPa，保压时间 1~6 h。

3. 根据权利要求 1 所述的一种提高烧结钕铁硼磁性能的晶界扩散方法，其特征在于，步骤三中，高真空炉内真空度在 1×10^{-3} Pa 以下，退火处理的温度为 450~600℃，退火处理时间为 1~6 h。

4. 根据权利要求 1 所述的一种提高烧结钕铁硼磁性能的晶界扩散方法，其特征在于，所述的烧结态钕铁硼磁体指平均晶粒尺寸在 1~10 μ m 之间的钕铁硼磁体。

5. 根据权利要求 1 所述的一种提高烧结钕铁硼磁性能的晶界扩散方法，其特征在于，所述的扩散合金片为低熔点共晶扩散合金，表示为 R-TM，

所述的 R 为 Sc、Y、La、Ce、Pr 或 Nd 中的一种或几种，

所述的 TM 为 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn 中的一种或几种。

6. 根据权利要求 5 所述的一种提高烧结钕铁硼磁性能的晶界扩散方法，其特征在于，所述的 R 为 Ce、Pr 或 Nd。

7. 根据权利要求 5 所述的一种提高烧结钕铁硼磁性能的晶界扩散方法，其特征在于，所述的 TM 为 Cr、Fe、Co、Cu 或 Zn。

8. 根据权利要求 5 所述的一种提高烧结钕铁硼磁性能的晶界扩散方法，其特征在于，所述的扩散合金片为低熔点三元共晶合金 $\text{Nd}_{63.5}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{6.5}$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的一种提高烧结钕铁硼磁性能的晶界扩散方法，其特征在于，所述的扩散合金片切割成 0.3~0.6mm 的合金薄片。

10. 根据权利要求 1 所述的一种提高烧结钕铁硼磁性能的晶界扩散方法, 其特征在于, 步骤一中, 在烧结态钕铁硼磁体和扩散合金片叠放前, 将待处理的烧结态钕铁硼磁体及扩散合金片用砂纸打磨并用酒精超声清洗干净;

步骤二中, 烧结态钕铁硼磁体及扩散合金片与热压炉模具接触部分均用石墨纸隔开。

说明书

一种提高烧结钕铁硼磁性能的晶界扩散方法

技术领域

本发明涉及一种提高烧结钕铁硼磁性能的晶界扩散方法，属于稀土永磁材料技术领域。

背景技术

【要求介绍与本题目相关现有技术的发展情况，客观地指出其存在的缺点】

具有“磁王”美誉的第三代永磁材料——钕铁硼（NdFeB）自从问世以来一直是学术界和工业界研究的热点。目前，大多数高矫顽力钕铁硼磁体的制备都是通过重稀土元素镝对钕元素的替换加入来实现的，例如，室温下具有 3T 高矫顽力的钕铁硼磁体中的镝的含量高达 10wt%。但是采用镝元素替换钕元素存在以下不足：一方面，镝原子与铁原子的反磁化耦合降低了磁体的磁化强度；另一方面，镝在自然界储量远低于钕，其市场价格远高于钕，镝的加入大大增加了磁体的生产制造成本和对自然资源的压力。近年来，国内外研究学者开发出的镝的氟化物涂覆晶界扩散和镝的饱和蒸气渗透技术成为烧结钕铁硼性能改进的研究热点。然而，对于烧结钕铁硼磁体来说，目前的晶界渗透技术的扩散深度有限，对样品的尺寸要求严格，一般只能处理薄片磁体。同时，镝及其化合物扩散剂价格昂贵，在扩散过程中利用率较低。目前晶界扩散技术工业化应用尚未成熟，还不能大范围替代现有的利用重稀土添加的方式来制备高矫顽力烧结钕铁硼磁体的传统工艺。就目前的技术水平和晶界扩散技术的特点来看，在短期内提高扩散剂的利用和回收效率的可能性不大。因此，能否寻找出更加先进的晶界扩散工艺与相对廉价的扩散剂已成为晶界扩散技术在钕铁硼永磁材料制备领域能否推广应用的关键所在。

中国专利 CN 101845637 A 公布了一种烧结钕铁硼(Nd-Fe-B) 磁体合金改性的加工工艺，通过对烧结钕铁硼磁体合金成分的局部改变，即将适当重量的重稀土氧化物(Dy₂O₃, Tb₄O₇) 或氟化物(DyF₃, TbF₃) 的粉末溶于浓度适当的酸溶剂内，将磁体浸泡其中适当时间后，取出烘干，磁体表面即覆盖重稀土粉末薄层，将此磁体

置于氩气炉内先后进行热扩散处理，然后进行退火处理。该方法既能有效提高磁体矫顽力，又能降低所需添加的重稀土用量。但是该处理方法还是存在着目前常见扩散工艺扩散深度不足的问题。

发明内容

【详细说明本发明的技术方案：

- (1) 对方法的主要步骤和工艺参数范围进行描述；
- (2) 对上述主要步骤和工艺参数范围的特点作进一步限定；
- (3) 改进之处及其相应带来的有益效果】

本发明的目的就是为了克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种提高烧结钕铁硼磁性能的晶界扩散方法。

本发明的目的可以通过以下技术方案来实现：

(1) 对方法的主要步骤和工艺参数范围进行描述：

一种提高烧结钕铁硼磁性能的晶界扩散方法，包括以下步骤：

步骤一、将烧结态钕铁硼磁体和扩散合金片叠放在一起，放在热压炉中；

步骤二、对热压炉抽真空，待真空度达到设定值，对热压炉升温，当温度达到设定值时，开始施加压力并保压，压力方向与易磁化轴（C轴）平行，融化的扩散合金片合金在压力的作用下，扩散到部分熔融的晶界处，扩散合金片内合金和熔融的晶界发生化学反应，在晶界处形成均匀的稀土元素富集层，起到有效的磁隔离效果，保压结束后随炉冷却至室温，取出试样；

步骤三、将扩散后的试样放入高真空炉中退火处理，退火可以有效降低热压过程产生的内应力，均匀化晶界相成分，减少晶界缺陷，有效提高磁体的磁性能，退火处理结束后随炉冷却至室温。

(2) 对上述主要步骤和工艺参数范围的特点作进一步限定：

步骤二中，真空度设定值为 1×10^{-2} Pa 以下，温度设定值为 550~800℃，施加压力为 10~60 MPa，保压时间 1~6 h。

步骤三中，高真空炉内真空度 $< 1 \times 10^{-3}$ Pa，退火处理的温度为 450~600℃，退火处理时间为 1~6 h。

所述的烧结态钕铁硼磁体指平均晶粒尺寸在 1~10 μm 之间的钕铁硼磁体。

所述的扩散合金片为低熔点共晶扩散合金，表示为 R-TM，所述的 R 为 Sc、Y、

La、Ce、Pr 或 Nd 中的一种或几种，所述的 TM 为 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn 中的一种或几种。

作为优选，所述的 R 为 Ce、Pr 或 Nd。

作为优选，所述的 TM 为 Cr、Fe、Co、Cu 或 Zn。

作为进一步优选，所述的扩散合金片为低熔点三元共晶合金 $\text{Nd}_{63.5}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{6.5}$ 。

所述的扩散合金片切割成 0.3~0.6mm 的合金薄片。

步骤一中，在烧结态钕铁硼磁体和扩散合金片叠放前，将待处理的烧结态钕铁硼磁体及扩散合金片用砂纸打磨并用酒精超声清洗干净；

步骤二中，烧结态钕铁硼磁体及扩散合金片与热压炉模具接触部分均用石墨纸隔开。

(3) 改进之处及其相应带来的有益效果：

与现有技术相比，本发明具有以下优点及有益效果：

1) 本发明扩散工艺之所以能克服目前常用的扩散工艺扩散深度的不足是因为本发明的扩散过程是在压力下完成的，压力的存在增加了熔融扩散合金的扩散动能，使熔融的 R-TM 合金能够沿着熔融的晶界扩散到磁体内部。同时，压力在一定程度上也使晶界沿着垂直于压力的方向（C 轴）增宽，而研究表明，垂直于 C 轴方向的 A 面从晶体学取向上来说是扩散剂难以附着的面，沿着 C 轴的增宽在一定程度上弥补了这一缺点；

2) 本发明根据相图软件设计出扩散合金均为低熔点共晶合金，共晶合金具有熔点低、流动性好等优点。例如，本发明首选的低熔点三元共晶合金 $\text{Nd}_{63.5}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{6.5}$ ，其熔点仅为 486℃。低的扩散合金熔点意味着在相同的扩散温度下，扩散合金液有更高的过热度，更大的扩散势能，从而在扩散过程中达到更大的扩散深度。目前，烧结钕铁硼磁体的扩散一般都采用镱化物或者镱蒸气，扩散温度较高，一般在 900℃左右，扩散深度较浅，对扩散磁体的尺寸要求严格。相比之下，该扩散工艺更加节能环保，适用性更广；

3) 本发明在热处理过程中均采用随炉升温和随炉降温的热处理工艺，没有采用一般预研试验保温后快速冷却的工艺。同时，宽松的扩散温度区间范围保证了合金在工业化大批量生产制造过程中的产品质量稳定性，降低了对退火设备的技术要求。因此，本发明更接近生产实践。

按照本发明提供的加压扩散方法改性后的烧结钕铁硼磁体具有扩散剂扩散深

度大，晶界相分布均匀，矫顽力高等优点。特别是本发明设计出的低熔点扩散合金不含贵重的重稀土元素镱，原料成本相对低廉，扩散温度低，扩散过程中能耗少。本发明提供的新型扩散方法因其相对低廉的技术成本和优异的磁性能将在高性能钕铁硼制备领域具有巨大的潜在应用前景。

附图说明

【请提供方法的相关附图】

图 1 为对比例 1、对比例 2、对比例 3 及实施例 3 中磁体的退磁曲线；

图 2 为对比例 1 和实施例 3 中磁体的 B-H 曲线。

具体实施方式

【即具体实施例，是对上述技术方案的举例说明，应当详细描述方法步骤及具体参数】

下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

由于本发明设计出的扩散用 R-TM 低熔点共晶合金种类较多，其扩散实施过程和作用机理基本相同，下面仅以具有代表性的低熔点共晶 $\text{Nd}_{63.5}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{6.5}$ 扩散合金为例，通过几组具有代表性的实施例和对比例的制备及性能检测来对本发明作进一步的说明，但本发明并不仅仅局限于这些实施例，本发明所用的烧结态钕铁硼磁体来源于工业生产一线，磁体均为同一批次，同一牌号。

$\text{Nd}_{63.5}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{6.5}$ 扩散合金片的制备：

根据合金成分配比 ($\text{Nd}_{63.5}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{6.5}$) 称取纯度大于 99.9% 的 Nd、Fe 和 Cu，将原料放入电弧炉中，抽真空至 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下，先将吸氧 Ti 块融化耗尽残留腔内的氧气，然后反复将各个试样熔炼 4~5 遍，并在熔炼的过程中施加电磁搅拌，保证组分分布均匀。

将熔炼好的纽扣状铸锭用砂轮打磨干净表层，利用电火花切割机切割成厚度在 0.3~0.6mm 的薄片，切割后将薄片用细砂纸打磨掉氧化皮，放在酒精中超声清洗干净。

实施例 1

1) 将尺寸为 $4 \times 7 \times 27\text{mm}^3$ 的烧结态样品用砂纸打磨掉表层氧化层，用酒精超声清洗干净。

2) 将一片 $\text{Nd}_{63.5}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{6.5}$ 合金片放在步骤 1 所准备的磁体下方，将合金片与磁体放在热压模具块中间，合金片与模具，磁体与模具间均用石墨纸隔开。

3) 将热压炉抽真空至 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ，运行加热程序，待温度达到 800°C ，施加压力 10Mpa ，压力方向与 C 轴平行，保压 6h，随炉冷却至室温，取出试样。

4) 将扩散后的试样放入高真空 ($<1 \times 10^{-3}\text{Pa}$) 管式炉中 500°C 退火，保温时间 3 h，退火结束后随炉冷却至室温。

实施例 2

1) 同实施例 1 步骤 1;

2) 同实施例 1 步骤 2;

3) 将热压炉抽真空至 1×10^{-2} ，运行加热程序，待温度达到 750°C ，施加压力 30Mpa ，压力与 C 轴平行，保压 3h，随炉冷却至室温，取出试样;

4) 将扩散后的试样放入高真空 ($<1 \times 10^{-3}\text{Pa}$) 管式炉中 450°C 退火，保温时间 6h，退火结束后随炉冷却至室温。

实施例 3

1) 同实施例 1 步骤 1;

2) 同实施例 1 步骤 2;

3) 将热压炉抽真空至 1×10^{-2} ，运行加热程序，待温度达到 750°C ，施加压力 40Mpa ，保压 3h，随炉冷却至室温，取出试样;

4) 将扩散后的试样放入高真空 ($<1 \times 10^{-3}\text{Pa}$) 管式炉中 550°C 退火，保温时间 2 h，退火结束后随炉冷却至室温。

实施例 4

1) 同实施例 1 步骤 1;

2) 同实施例 1 步骤 2;

3) 将热压炉抽真空至 1×10^{-2} ，运行加热程序，待温度达到 600°C ，施加压力 60Mpa ，压力方向与 C 轴平行，保压 1h，随炉冷却至室温，取出试样;

4) 将扩散后的试样放入高真空 ($<1 \times 10^{-3}\text{Pa}$) 管式炉中 600°C 退火，保温时间 1 h，退火结束后随炉冷却至室温。

实施例 5

1) 同实施例 1 步骤 1;

2) 同实施例 1 步骤 2;

3) 将热压炉抽真空至 1×10^{-2} ，运行加热程序，待温度达到 550°C ，施加压力 30Mpa ，压力方向与 C 轴平行，保压 4h，随炉冷却至室温，取出试样；

4) 将扩散后的试样放入高真空 ($<1 \times 10^{-3}\text{Pa}$) 管式炉中 580°C 退火，保温时间 2 h，退火结束后随炉冷却至室温。

实施例 6

1) 同实施例 1 步骤 1；

2) 同实施例 1 步骤 2；

3) 将热压炉抽真空至 1×10^{-2} ，运行加热程序，待温度达到 800°C ，施加压力 40Mpa ，保压 2h，压力方向与 C 轴平行，随炉冷却至室温，取出试样；

4) 将扩散后的试样放入高真空 ($<1 \times 10^{-3}\text{Pa}$) 管式炉中 580°C 退火，保温时间 4h，退火结束后随炉冷却至室温。

对比例 1

该对比例为未经处理的烧结态钽铁硼胚料。

对比例 2

1) 将尺寸为 $4 \times 7 \times 27\text{mm}^3$ 的烧结态样品用砂纸打磨掉氧化皮，用酒精超声清洗干净，然后浸泡在 DyF_3 的酒精溶液中 (DyF_3 和酒精质量比 1:1) 超声涂覆 1min，将涂覆好的样品用吹风机吹干；

2) 将涂覆好的样品放入高真空管式炉中，将管式炉抽真空至 1×10^{-3} 以下，运行加热程序，在 900°C 等温 3h，快速冷却到室温后取出样品；

3) 将扩散后的试样放入高真空 ($<1 \times 10^{-3}\text{Pa}$) 管式炉中 520°C 退火，保温时间 2 h，退火结束后随炉冷却至室温。

对比例 3

1) 将尺寸为 $4 \times 7 \times 27\text{mm}^3$ 的烧结态样品用砂纸打磨掉氧化皮，用酒精超声清洗干净，然后浸泡在 DyF_3 的酒精溶液中 (DyF_3 和酒精质量比 1:1) 超声涂覆 1min，将涂覆好的样品用吹风机吹干；

2) 将涂覆好的样品放在热压炉的石墨模具块中间，样品与石墨接触的面用石墨纸隔开；

3) 将热压炉抽真空至 1×10^{-2} ，运行加热程序，待温度达到 850°C ，施加压力 40Mpa ，压力方向与 C 轴平行，保压 3h，随炉冷却至室温，取出试样。

4) 同实施例 1 步骤 4。

采用 Physical Property Measurement System (PPMS)测量设备测试各实施例及对比例的剩余磁极化强度 J_r 和内禀矫顽力 H_{cj} ，根据测试结果计算出样品的最大磁能积 $(BH)_{max}$ 。各实施例及对比例 J_r 、 H_{cj} 、 $(BH)_{max}$ 见表 1。

表 1 各实施例与对比例的磁性能对照表

磁性能 实施例与对比例	剩磁 J_r (T)	矫顽力 H_{cj} (kA/m)	磁能积 $(BH)_{max}$ (kJ/m ³)
实施例 1	1.30	1592	311
实施例 2	1.30	1590	312
实施例 3	1.29	1656	309
实施例 4	1.29	1528	308
实施例 5	1.29	1605	309
实施例 6	1.28	1632	308
对比例 1	1.31	1146	313
对比例 2	1.30	1369	312
对比例 3	1.29	1584	308

从表 1 测试结果可以看出：与烧结态磁体相比，经本发明的扩散工艺制备的钕铁硼磁体在保持剩磁和磁能积基本不降的前提下可以大幅度提升磁体的矫顽力，而传统的利用重稀土元素添加的方式提升磁体的矫顽力往往是以剩磁和磁能积的降低为代价。本发明在一定程度上改变了多年来钕铁硼磁体高的矫顽力与高的剩磁和磁能积不可兼得的局面，为高性能钕铁硼磁体的制备开辟了新的思路。

同时，从附图 1 可以直观的看出，利用本发明的扩散剂— $Nd_{63.5}Cu_{30}Fe_{6.5}$ 合金片扩散处理后的磁体的矫顽力大于利用 DyF_3 粉末涂覆扩散处理后磁体的矫顽力。通过对比例 1 和对比例 2 可以看出，利用目前常用的 DyF_3 涂覆高温扩散处理技术，磁体的矫顽力仅从 1146 kA/m(14.4 kOe)上升到 1369 kA/m(17.2 kOe)，提升幅度有限。通过对比例 3 可以看出，通过加压可以大幅度提高利用 DyF_3 涂覆扩散的效果，矫顽力的提升到 1584 kA/m (19.9 kOe)，但是，由于利用 DyF_3 扩散所需要的温度较高，导致热压扩散后磁体变形严重，方形度下降。因此，本发明低熔点合金片的成功制备也为该热压扩散技术提供了扩散材料保障。附图 2 为实施例 3 和对比例 1 的 B-H 曲线，可以看出在第二象限两者曲线基本重叠，最大磁能积 $(BH)_{max}$ 基本

相同。

研究表明，利用本发明的扩散合金（ $\text{Nd}_{63.5}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{6.5}$ ）在合适的扩散工艺条件下处理该牌号的磁体，矫顽力可以从初始态的 1146 kA/m(14.4 kOe)提升到 1656 kA/m(20.8 kOe)，矫顽力增幅 44.4%。

由此可见，本发明热压扩散技术的问世将为钕铁硼磁体性能的提升提供有力的技术支撑，该发明的推广应用将有效降低高性能钕铁硼磁体制造过程中对重稀土资源的依赖，为钕铁硼磁体产业的持续健康发展注入了新的活力。

上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改，并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此，本发明不限于上述实施例，本领域技术人员根据本发明的揭示，不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

说明书附图

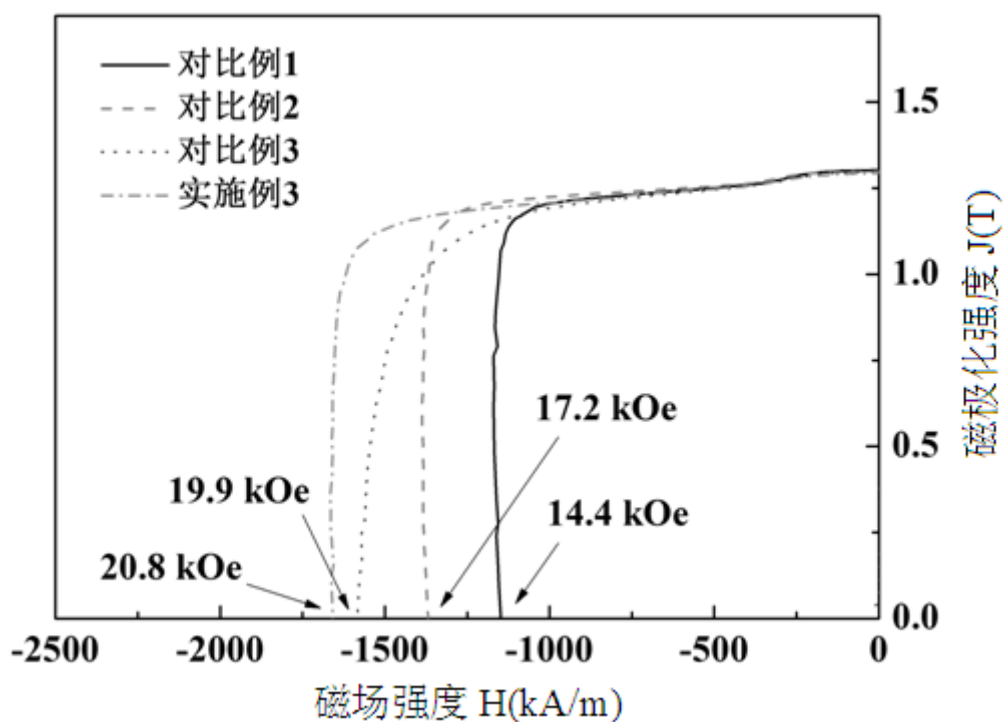


图 1

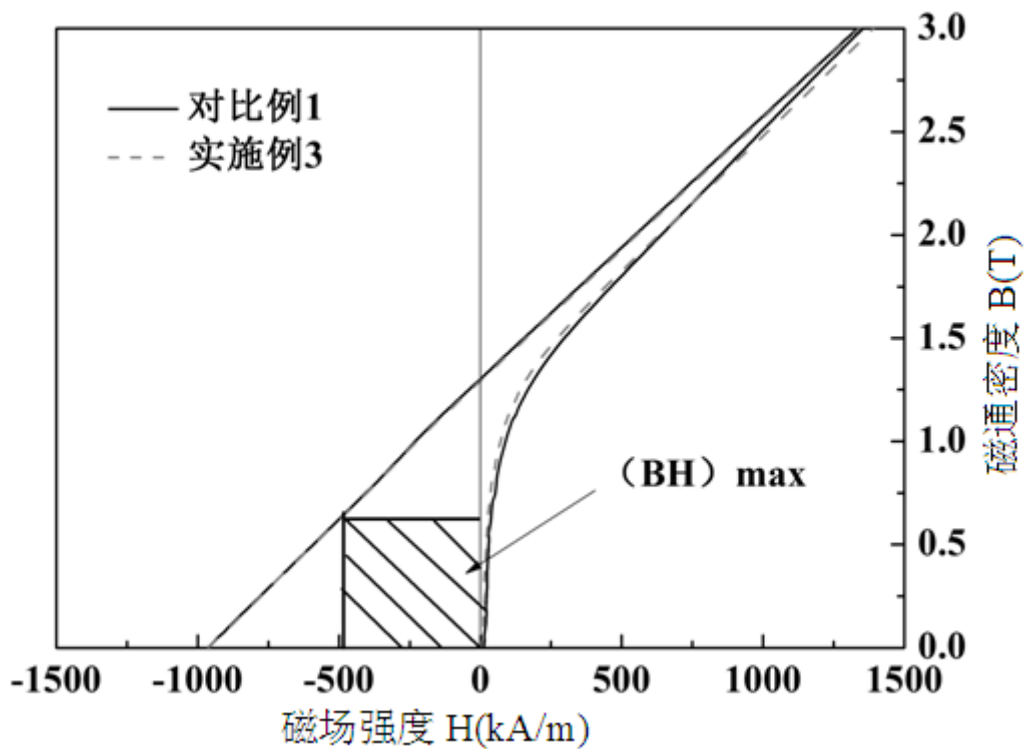


图 2