



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101236815 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 03

(21) 申请号 200710116144. 3

(22) 申请日 2007. 12. 07

(73) 专利权人 烟台正海磁性材料股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市开发区珠江路
22 号

(72) 发明人 彭步庄 郭宁 于大勇 谢洪祖

刘志国 赵宾

(74) 专利代理机构 北京双收知识产权代理有限

公司 11241

代理人 吴杰

(51) Int. Cl.

H01F 1/057(2006. 01)

H01F 1/08(2006. 01)

B22F 3/10(2006. 01)

审查员 魏静

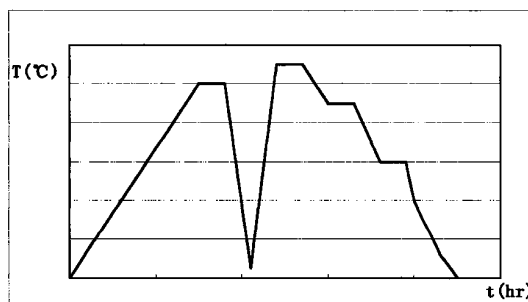
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料及其制
造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种永磁材料及其制造方法，特别是一种耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料及其制造方法，属于稀土永磁材料技术领域；在制造过程中采用惰性气体或 N₂ 气保护下的无氧工艺技术和高温返烧结技术，不仅使磁体中的氧含量控制在 100-900ppm 范围内，氢含量小于 10ppm，[(BH)_{max}] 数值+[jHc] 数值=60-75，并且因富 Nd 相的分布更加均匀，孔洞减少，其热稳定性良好，使用温度可以达到 270℃，耐高温；磁体中的稀土总量不大于 32wt%，降低了昂贵稀土的消耗，特别是重稀土的用量减少了约 30%，大大降低了生产成本，经济效益显著。



1. 一种耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料,其特征在于:

所述耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料用下述方法得到:将纯度大于 99wt% 的原材料,按比例配好,在 200-700Kg/ 次的带坯连铸炉内熔化,以 $\geq 1\text{m/s}$ 的辊速浇铸成合金片,合金片厚度为 0.2-0.5mm;合金片进入氢处理炉内进行氢粉碎,并在 400-600°C 的温度脱氢至氢压 $< 10\text{Pa}$;氢碎之后,在惰性气体或 N_2 气保护下的无氧环境中,送入中磨机再粉碎至粒度 $< 0.5\text{mm}$,再经气流磨进行微粉碎,并分级以调整粒度分布,平均粒径 $d = 2 \sim 4 \mu\text{m}$;在无氧环境下进入惰性气体或 N_2 气保护的磁取向成型装置中成型;将成型体在氧含量近于 0% 的无氧环境中送入烧结炉,进行 $800-1020^\circ\text{C} \times 1-4\text{hr}$ 烧结,快冷,然后在 $1020-1100^\circ\text{C} \times 1-4\text{hr}$ 进行高温返烧结,快冷,最后进行 $850-950^\circ\text{C} \times 1-6\text{hr}$ 和 $450-600^\circ\text{C} \times 1-6\text{hr}$ 的时效处理,制成高品质的耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料;

所述耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料的使用温度在 $180-270^\circ\text{C}$ 时,不可逆损失 $\delta_{\text{irr}} \leq 5\%$, $[(\text{BH})_{\text{max}}]$ 数值 + $[\text{jHc}]$ 数值 = 60-75,其中 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 的单位为 MG0e , jHc 的单位为 k0e ;

所述耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料的 O、C、N 含量分别为: $100\text{ppm} < \text{O} < 900\text{ppm}$, $\text{C} < 900\text{ppm}$, $\text{N} < 900\text{ppm}$;杂质元素 $\text{H} < 10\text{ppm}$, R 指稀土元素 Nd、Pr、Dy、Tb 中的至少 1 种,且 $27\text{wt}\% < \text{R}$ 的总量 $\leq 32\text{wt}\%$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料,其特征在于:使用温度为 270°C 时,不可逆损失 $\delta_{\text{irr}} \leq 5\%$, Dy、Tb 总量为 $7\text{wt}\% \leq (\text{Dy、Tb}) \leq 12\text{wt}\%$,磁性能为 $(\text{BH})_{\text{max}} \geq 28\text{MG0e}$, $\text{jHc} \geq 35\text{k0e}$,且 $63 \leq [(\text{BH})_{\text{max}}]$ 数值 + $[\text{jHc}]$ 数值 ≤ 75 。

3. 根据权利要求 1 所述的耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料,其特征在于:使用温度为 220°C 时,不可逆损失 $\delta_{\text{irr}} \leq 5\%$, Dy、Tb 总量为 $5\text{wt}\% < (\text{Dy、Tb}) \leq 10\text{wt}\%$,磁性能为 $(\text{BH})_{\text{max}} \geq 32\text{MG0e}$, $\text{jHc} \geq 30\text{k0e}$,且 $62 \leq [(\text{BH})_{\text{max}}]$ 数值 + $[\text{jHc}]$ 数值 ≤ 75 。

4. 根据权利要求 1 所述的耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料,其特征在于:使用温度为 180°C 时不可逆损失 $\delta_{\text{irr}} \leq 5\%$, Dy、Tb 总量为 $4\text{wt}\% < (\text{Dy、Tb}) \leq 8\text{wt}\%$,磁性能为 $(\text{BH})_{\text{max}} \geq 35\text{MG0e}$, $\text{jHc} \geq 25\text{k0e}$,且 $60 \leq [(\text{BH})_{\text{max}}]$ 数值 + $[\text{jHc}]$ 数值 ≤ 75 。

5. 一种制造如权利要求 1-4 之一的耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料的生产方法,其特征在于:生产过程依次为,将纯度大于 99wt% 的原材料,按比例配好,在 200-700Kg/ 次的带坯连铸炉内熔化,以 $\geq 1\text{m/s}$ 的辊速浇铸成合金片,合金片厚度为 0.2-0.5mm;合金片进入氢处理炉内进行氢粉碎,并在 400-600°C 的温度脱氢至氢压 $< 10\text{Pa}$;氢碎之后,在惰性气体或 N_2 气保护下的无氧环境中,送入中磨机再粉碎至粒度 $< 0.5\text{mm}$,再经气流磨进行微粉碎,并分级以调整粒度分布,平均粒径 $d = 2 \sim 4 \mu\text{m}$;在无氧环境下进入惰性气体或 N_2 气保护的磁取向成型装置中成型;将成型体在氧含量近于 0% 的无氧环境中送入烧结炉,进行 $800-1020^\circ\text{C} \times 1-4\text{hr}$ 烧结,快冷,然后在 $1020-1100^\circ\text{C} \times 1-4\text{hr}$ 进行高温返烧结,快冷,最后进行 $850-950^\circ\text{C} \times 1-6\text{hr}$ 和 $450-600^\circ\text{C} \times 1-6\text{hr}$ 的时效处理,制成高品质的耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料。

一种耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料及其制造方法

一、技术领域

[0001] 本发明公开了一种永磁材料及其制造方法,特别是一种耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料及其制造方法,属于稀土永磁材料技术领域。

二、背景技术

[0003] 近年来,由于烧结 Nd-Fe-B 磁体磁性能高,价格低廉,储量丰富,在汽车、家电、IT 装置的小型化、高性能化电动机中的应用越来越受到人们的重视,特别是由于节能环保要求的提高促使电动汽车 (HEV) 和燃料混合型汽车 (FCHV) 的发展已进入实用化阶段。烧结 Nd-Fe-B 磁体在汽车中使用的部位是:(1) HEV (电动汽车)、FCHV (燃料混合型汽车) 等的驱动电机 / 发电机,(2) EPS (电动转向装置),(3) ECB (涡流制动器),(4) 检测转数用传感器等,(5) 其他一般电器等,前 3 者首选 Nd-Fe-B 磁体。

[0004] 但是,汽车部件所处的环境温度范围是很宽的,并要经受各种有害气体的侵蚀和剧烈的机械振动等,磁体所经受的条件非常苛刻。

[0005] 通常汽车上的应用温度要求是在 $-40-140^{\circ}\text{C}$ 范围,在发动机附近的上限温度是 220°C ,发动机附近的实际温度有 150°C 。此外,对于电动机来说,磁体还要经受从外部增加的退磁场 (H_b),这都引起磁体磁通的下降。

[0006] 从可靠性观点来看,最主要的是不发生磁通损失,因此必须要有足够的矫顽力,更准确的说,必须设定在使用环境 (特别是温度) 下不能产生永久退磁的现象。

[0007] 在其他一些电机中和电子自动化组装过程中 Nd-Fe-B 永磁体甚至要经受 $150-270^{\circ}\text{C}$ 的高温冲击,因此如何提高热稳定性,降低材料的成本是烧结 Nd-Fe-B 磁体应用中的一个极其重要的问题。

[0008] 关于磁体热稳定性的评价有以下两个方面:

[0009] 1) 可逆温度系数 α_{Br} ($\% / ^{\circ}\text{C}$) 和 β_{jHc} ($\% / ^{\circ}\text{C}$), 定义为温度每升高一度时, Br 或 jHc 下降的百分数。

[0010] 2) 不可逆损失 δ_{irr} , 它表示当磁体在工作时经受突然的温度升高并在该温度停留一段时间后,再回复到室温时磁体磁通量的损失量,通常用 δ_{irr} ($\%$) 表示。

[0011] 实践上规定在 $\delta_{irr} \leq 5\%$ 时的温度为磁体的使用温度, δ_{irr} 与磁体的形状有关 (即与外界退磁场有关)。很多电机,如 HEV、FCHV 等的发电机和驱动电机都要求使用温度在 $180-220^{\circ}\text{C}$ 之间,这就是要求使用温度小于 220°C (或 180°C), 对可逆温度系数 α_{Br} 和 β_{jHc} 的要求并不是很严格。

[0012] 降低可逆温度系数 α_{Br} 和 β_{jHc} 的方法,通常是在烧结 Nd-Fe-B 磁体中加入大量 Co 元素或复合添加 Tb 和 Dy、Ho、Er 等元素以提高居里温度和降低 $4\pi Ms$ 的温度系数。但这并不一定能降低 δ_{irr} , 即提高使用温度。实践上很多电机只要求在某一个很高的冲击温度后 δ_{irr} 很小 ($\leq 5\%$), 而并不要求居里温度很高或 α_{Br} 和 β_{jHc} 很小, 因此,在电机中应用的烧结 Nd-Fe-B 磁体,可以不加 Co 元素或少加 Tb 和 Dy、Ho、Er 等元素,而只要有足够高的矫顽力即可。

[0013] 在以往的技术中,日本专利公开 59-64733 通过加钴来提高居里温度,可以使居里

温度达到 400–800℃,但在加钴的同时,降低了磁体的矫顽力。

[0014] 日本公开专利 60-32306 提出加 Tb、Dy 等重稀土元素来提高磁体矫顽力,而尽量保持磁能积最大。但由于这类重稀土元素资源稀少,价格昂贵,会极大提高磁体的成本,使用户难以接受,限制了 Nd-Fe-B 磁体在电机中的应用。另外,其添加量超过一定量时,矫顽力虽然能提高,但由于氧含量和重稀土量太多使得 Br 下降,磁体性能往往达不到用户的要求。

[0015] 日本同和矿业株式会社的专利 CN1098368C 给出的含 C 的烧结 Nd-Fe-B 磁体,虽然磁体的使用温度也能达到 200℃,但其性能很低, $(BH)_{\max}$ 最大只有 40, $H_{c j}$ 最大只 17。

[0016] 信越化学株式会社采用复杂的磁体表面渗镀技术,在较小退磁场下 ($PC = -2$) 使磁体的使用温度提高,但其工艺复杂(增加额外的工艺),在实际生产中使用并不方便,并且磁能积偏低。

三、发明内容

[0017] 本发明的目的旨在克服上述已有技术的不足,公开一种热稳定性良好而且磁体性能亦很高的耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料及其制造方法。

[0018] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:一种耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料,其特殊之处在于,使用温度在 180–270℃时,不可逆损失 $\delta_{\text{irr}} \leq 5\%$, $[(BH)_{\max}] + [jHc] = 60-75$,其中 O、C、N 含量分别为: $100\text{ppm} < O < 900\text{ppm}$, $C < 900\text{ppm}$, $N < 900\text{ppm}$;杂质元素 $H < 10\text{ppm}$,稀土总量为 $27\text{wt}\% < R \leq 32\text{wt}\%$, R 指稀土元素 Nd、Pr、Dy、Tb 中的至少 1 种。

[0019] 所述的永磁材料,其特征在于,使用温度为 270℃时,不可逆损失 $\delta_{\text{irr}} \leq 5\%$, Dy、Tb 总量为 $7\text{wt}\% \leq (Dy, Tb) \leq 12\text{wt}\%$,磁性能为 $(BH)_{\max} \geq 28\text{MG0e}$ 、 $jHc \geq 35\text{k0e}$,且 $63 \leq [(BH)_{\max}] + [jHc] \leq 75$ 。

[0020] 所述的永磁材料,其特征在于,使用温度 220℃时,不可逆损失 $\delta_{\text{irr}} \leq 5\%$, Dy、Tb 总量为 $5\text{wt}\% < (Dy, Tb) \leq 10\text{wt}\%$,磁性能为 $(BH)_{\max} \geq 32\text{MG0e}$ 、 $jHc \geq 30\text{k0e}$,且 $62 \leq [(BH)_{\max}] + [jHc] \leq 75$ 。

[0021] 所述的永磁材料,其特征在于,使用温度为 180℃时,不可逆损失 $\delta_{\text{irr}} \leq 5\%$, Dy、Tb 总量为 $4\text{wt}\% < (Dy, Tb) \leq 8\text{wt}\%$,磁性能为 $(BH)_{\max} \geq 35\text{MG0e}$ 、 $jHc \geq 25\text{k0e}$,且 $60 \leq [(BH)_{\max}] + [jHc] \leq 75$ 。

[0022] 以上所述的耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料的生产制造的具体过程依次为,将纯度大于 99wt% 的原材料,按比例配好,在 200–700Kg/ 次的带坯连铸炉内熔化,以 $\geq 1\text{m/s}$ 的辊速浇铸成合金片,合金片厚度为 0.2–0.5mm;合金片进入氢处理炉内进行氢粉碎,并在 400–600℃ 的温度脱氢至氢压 $< 10\text{Pa}$;氢碎之后,在惰性气体或 N_2 气保护下的无氧环境中,送入中磨机再粉碎至粒度 $< 0.5\text{mm}$,再经气流磨进行微粉碎,并分级以调整粒度分布,平均粒径 $d = 2 \sim 4 \mu\text{m}$;在无氧环境下进入惰性气体或 N_2 气保护的磁取向成型装置中成型;将成型体在氧含量近于 0% 的无氧环境中送入烧结炉,进行 $800-1020^\circ\text{C} \times 1-4\text{hr}$ 烧结,快冷,然后在 $1020-1100^\circ\text{C} \times 1-4\text{hr}$ 进行高温返烧结,快冷,最后进行 $850-950^\circ\text{C} \times 1-6\text{hr}$ 和 $450-600^\circ\text{C} \times 1-6\text{hr}$ 的时效处理,制成高品质的耐高温 R-Fe-B 系烧结永磁材料。

[0023] 本发明与已有技术相比具有的积极效果是:1、磁体中氧的含量小于 900ppm,有利

于磁体的热稳定性的提高,使用温度可以达到 270℃;2、由于晶粒细小,组织均匀,富 Nd 相均匀分布在主相周围的理想组织结构的实现,在磁体生产中可以降低重稀土的使用量或把昂贵的 Tb 换成 Dy,极大地降低了生产成本;3、容易生产出 [(BH)_{max}] 数值 + [jHc] 数值 = 60-75 的热稳定性良好的 R-Fe-B 系永磁材料,磁体性能卓越。

四、附图说明：

[0024] 图 1 为生产工艺中的热处理曲线图。

[0025] 五、具体实施方式

[0026] 为更好的理解本发明,下面结合具体实施例对其作进一步详细的阐述。

[0027] 实施例 1 ~ 6 :

[0028] 根据烧结磁体成份 (wt%) $\text{Nd}_{31-x-y-z}\text{Pr}_x\text{Dy}_y\text{Tb}_z\text{Co}_m\text{Cu}_{0.2}\text{Ga}_{0.1}\text{B}_1\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{\text{余量}}$, 其中 $x = 0 \sim 8, y = 0 \sim 12, z = 0 \sim 3, m = 0 \sim 5$, 在这些取值范围内取 6 组数据分别按如下方法作 6 个具体实施例,先将纯度大于 99wt% 的原材料按比例配好,在 200 ~ 700kg/ 次的带坯连铸炉 (strip casting) 内熔化,以每秒 $\geq 1\text{m/s}$ 的辊轮的线速度,进行鳞片浇铸,最终得到 0.2 ~ 0.5mm 厚的鳞片;将鳞片送入氢粉碎处理炉进行氢粉碎,在 90kPa 的氢气压力下吸氢 1 ~ 4 小时,然后在 200℃ ~ 600℃ 的温度范围内真空脱氢 6 ~ 8 小时,使氢压达到 10Pa 以下,冷却 6 ~ 8 小时后得到氢碎粉;将氢粉碎后的氢碎粉在氧含量近于 0% 的无氧环境下送入中磨粉碎机进行粉碎,中磨后粗粉 $< 0.5\text{mm}$;将中磨后的粗粉送入气流磨进行微粉碎并分级调整粒度分布,最终获得分布适宜的 R-Fe-B 粉末,平均粒径 $d = 2 \sim 4 \mu\text{m}$;将该粉末在氧含量近于 0% 的无氧环境下送入氧含量近于 0% 的 N_2 气保护的磁取向成型装置中进行成型,压力 500 ~ 1200kg/cm²,取向场 $2 \sim 6 \times 10^4\text{Oe}$,压机中的氧浓度 $< 20\text{ppm}$;将成型体在氧含量近于 0% 的无氧环境中送入烧结炉,进行 800 ~ 1020℃ $\times 1 \sim 4\text{hr}$ 烧结,快冷,然后在 1020 ~ 1100℃ $1 \sim 4\text{hr}$ 进行高温返烧结,快冷,如图 1 所示,最后进行 850 ~ 950℃ $\times 1 \sim 6\text{hr}$ 和 450 ~ 600℃ $\times 1 \sim 6\text{hr}$ 的时效处理,制成高品质的永磁材料,机加工后测量,测定结果见表 1。

[0029] 本发明采用无氧工艺生产,并通过本发明的“高温返烧结”技术使富 Nd 相分布更加均匀,磁体内部孔洞、裂纹减少,从而提高使用温度。

[0030] 氧是对热稳定性影响较大的元素,随着氧含量的增加,对于 NdFeB 磁体性能有重要影响的富 Nd 相发生变化,失去活性并形成氧化物,因此,磁体热稳定性逐渐变差,磁性能降低。氧含量对磁能积的影响可以由下述公式可以得出:

[0031] 由于 $(\text{BH})_{\text{max}} = \alpha \cdot 1/4 \cdot \text{Br}^2$

[0032] 要获得高磁能积首先要获得高 Br。实践表明,当磁体中金属钕的含量提高 1wt% 时,Br 下降约 300Gs,相应的 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 下降约 2-3MGOe。当磁体中的氧含量增加时,氧将与金属钕反应形成无用的氧化物,降低磁体的性能。对一个氧含量为 3000ppm 的磁体,需要消耗 1.8wt% 的 Nd,这将引起 Br 下降 540Gs,相应的 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 下降约 3-4MGOe。

[0033] 对于氧含量在数百 ppm 以下的磁体,需要增加的 Nd 含量小于 0.5%, Br 下降小于 150Gs,Br 的下降将小于 1%,由于富 Nd 相活性的提高,磁体 jHc 将大幅提高,同时材料成本也明显下降,达到在高磁能积的条件下提高磁体矫顽力和使用温度的目的。

[0034] 由不可逆损失产生的机制,我们可以看出,退磁场 $H_b = -N \cdot 4 \pi \text{Ms} (\text{T})$,随温度的变

化与 $4\pi M_s$ 相同, 而 H_A (各向异性场) 随温度的变化一般远大于 $4\pi M_s$ 随温度的变化, 所以在某一温度下, $H_n < H_D$ 时, 发生反磁化。

[0035] 每个晶粒的反向磁场 $H_n \approx \alpha H_A(T) - n4\pi M_s(T)$ 和退磁场 H_D 由材料本身特性决定, 对工艺过程很敏感, 晶界上析出的新相, 晶粒间的孔洞、裂纹、杂质氧化物等都将引起弥散场而形成局部退磁场。因此在磁体内部存在局部退磁场, 同时磁体本身由于形状关系还产生一个退磁场。

[0036] 在某一温度下, 退磁场 $H_D = -N \cdot 4\pi M_s(T)$, 将会高于等于该小区的最大反磁场而使该小区反磁化, 降低温度时, 该反磁化区不会自动恢复原状, 除非重新磁化, 所以提高 NdFeB 磁体 jHc, 同时使得不同区域的 jHc 均匀一致, 减少孔洞、杂质、氧化物、碳化物、裂纹、低性能第二相等, 将使磁体内部弥散场消失, 同时将使用温度大大提高。

[0037] 本发明采用带坯连铸的方式进行生产, 则可以生产出厚度在 0.2-0.5mm 的鳞片, 并且采用带坯连铸的方式生产的鳞片, 由于冷却效果好, 可以获得良好的柱状晶, 从而提高产品的性能和一致性。

[0038] 本发明采用带有分级系统的气流磨可以使粉末的粒度更加均匀, 减少超细料和粗粉的产生, 降低粉末粒度, 改善粒度的均匀性, 使其尽可能达到均匀一致。

[0039] 本发明采用独特的两段烧结热处理工艺, 具体见图 1 所示的热处理曲线图, 该处理工艺有利于增加磁体的密度和提高磁体的一致性, 使富 Nd 相的分布更加均匀, 减少孔洞的产生, 永磁材料具有良好的热稳定性, 耐高温, 磁体性能卓越。

[0040] 表 1:

[0041]

实施例 NO.	wt%	ppm	Br	jHc	(BH)max	使用温度 Tu/°C	不可逆损失率%				
Nd+Pr+Dy	x	y	z	m	0	/KG	/K0e	/MG0e	PC = -2		
1	30.6	8	9	0	3	230	11.7	36.5	32.7	250	-0.8
2	29.5	0	7	0.5	2	259	12.6	33.1	37.7	220	-1.3
3	28.9	5	6	0	1	258	13	28.7	40.4	200	-2.1
4	28.1	5	6	0	0	237	13.2	27.5	41.6	180	-0.7
5	30.4	5	9	1.5	2	243	11.6	43.3	31.7	270	-2.5
6	30.3	5	9	1.5	2	251	11.5	42.5	31.7	270	-3.8

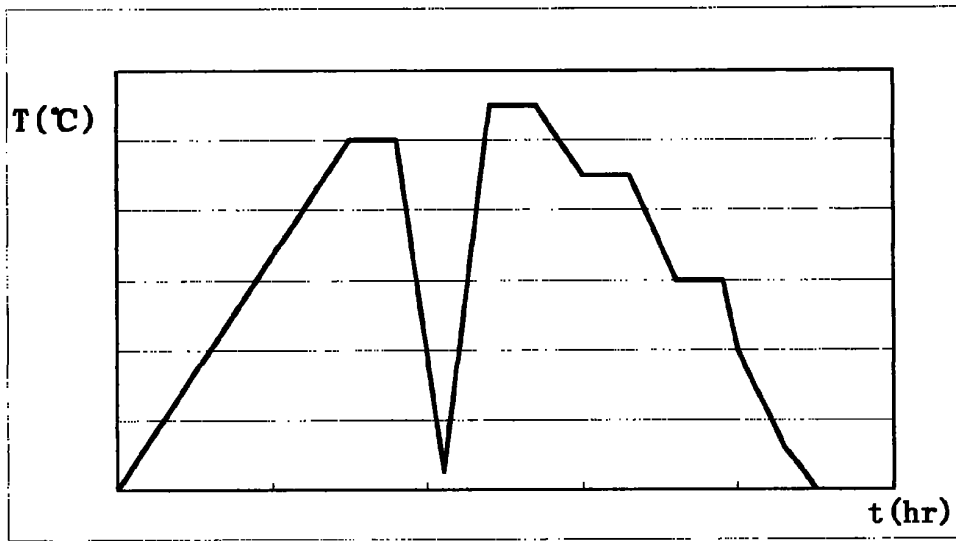


图 1