



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102768898 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201210228090. 0

(22) 申请日 2012. 04. 27

(30) 优先权数据

2011-102787 2011. 05. 02 JP

2011-102789 2011. 05. 02 JP

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 永田浩昭 野村忠雄 美浓轮武久

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 李跃龙

(51) Int. Cl.

H01F 41/02 (2006. 01)

H01F 7/02 (2006. 01)

H01F 1/053 (2006. 01)

B22F 7/02 (2006. 01)

B22F 3/24 (2006. 01)

权利要求书 5 页 说明书 25 页

(54) 发明名称

稀土永磁体及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种稀土永磁体及其制备方法。特别地,将涂覆有金属间化合物 ($R_i^1 M_j^1$, $R_x^1 T_y^2 M_z^1$, $R_i^1 M_j^1 H_k$)、合金 ($M_d^1 M_e^2$) 或金属 (M^1) 粉末与稀土 (R^2) 氧化物的粉末混合物的烧结磁体本体 ($R_a T_b^1 M_c B_d$) 进行扩散处理。在扩散处理过程中 R^2 氧化物被部分还原,使得大量的 R^2 通过晶界形式的通道,引入磁体内主相晶粒的界面附近。在使剩磁下降最小化的同时,矫顽力得到提高。

1. 一种制备稀土永磁体的方法,包括步骤:

在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物,该烧结磁体本体具有组成 $R_aT^1_bM^1_cB_d$, 其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼,表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20, 0 \leq c \leq 10, 4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包括具有组成 $R^1_iM^1_j$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物, 其中 R^1 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素,表示原子百分比的“i”和“j”在如下范围内: $15 < j \leq 99$, 余量为 i, 且 $i+j = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相,并具有至多 $500 \mu m$ 的平均粒径,其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 $100 \mu m$ 的平均粒径,以及

在真空或惰性气体中,以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度,热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体,以使粉末混合物中的元素 R^1 、 R^2 和 M^1 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近。

2. 一种制备稀土永磁体的方法,包括步骤:

在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物,该烧结磁体本体具有组成 $R_aT^1_bM^1_cB_d$, 其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼,表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20, 0 \leq c \leq 10, 4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包含具有组成 $R^1_iM^1_jH_k$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物, 其中 R^1 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, H 为氢,表示原子百分比的“i”、“j”和“k”在如下范围内: $15 < j \leq 99, 0 < k \leq (i \times 2.5)$, 余量为 i, 且 $i+j+k = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相,并具有至多 $500 \mu m$ 的平均粒径,其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 $100 \mu m$ 的平均粒径,以及

在真空或惰性气体中,以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度,热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体,以使粉末混合物中的元素 R^1 、 R^2 和 M^1 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近。

3. 权利要求 1 的方法,其中热处理步骤包括在 $200^\circ C$ 至 $(T_s-10)^\circ C$ 的温度下热处理 1 分钟至 30 小时,其中 T_s 表示烧结磁体本体的烧结温度。

4. 权利要求 1 的方法,其中布置步骤包括使粉末混合物分散在有机溶剂或水中,将烧结磁体本体浸入所得的浆料中,取出烧结磁体本体并干燥,由此用粉末混合物覆盖烧结磁体本体的表面。

5. 一种制备稀土永磁体的方法,包括步骤:

在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物,该烧结磁体本体具有组成 $R_aT^1_bM^1_cB_d$, 其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为

选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼, 表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20, 0 \leq c \leq 10, 4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包括具有组成 $R^1_x T^2_y M^1_z$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物, 其中 R^1 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^2 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, 表示原子百分比的 x、y 和 z 在如下范围内: $5 \leq x \leq 85, 15 < z \leq 95, x+z < 100$, 余量为 y, $y > 0$, 且 $x+y+z = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相, 并具有至多 $500 \mu m$ 的平均粒径, 其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 $100 \mu m$ 的平均粒径, 以及

在真空或惰性气体中, 以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度, 热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体, 以使粉末混合物中的元素 R^1 、 R^2 、 M^1 和 T^2 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近。

6. 权利要求 5 的方法, 其中热处理步骤包括在 $200^\circ C$ 至 $(T_s-10)^\circ C$ 的温度下热处理 1 分钟至 30 小时, 其中 T_s 表示烧结磁体本体的烧结温度。

7. 权利要求 5 的方法, 其中布置步骤包括使粉末混合物分散在有机溶剂或水中, 将烧结磁体本体浸入所得的浆料中, 取出烧结磁体本体并干燥, 由此用粉末混合物覆盖烧结磁体本体的表面。

8. 权利要求 1 的方法, 其中烧结磁体本体具有包括最小部分的形状, 该最小部分具有等于或小于 20mm 的尺寸。

9. 一种稀土永磁体, 其通过如下方法制得: 在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物, 该烧结磁体本体具有组成 $R_a T^1_b M^1_c B_d$, 其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼, 表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20, 0 \leq c \leq 10, 4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包括具有组成 $R^1_i M^1_j$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物, 其中 R^1 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, 表示原子百分比的“i”和“j”在如下范围内: $15 < j \leq 99$, 余量为 i, 且 $i+j = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相, 并具有至多 $500 \mu m$ 的平均粒径, 其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 $100 \mu m$ 的平均粒径, 以及在真空或惰性气体中, 以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度, 热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体, 其中

粉末混合物中的元素 R^1 、 R^2 和 M^1 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近, 以使得稀土永磁体的矫顽力提高到超过原始烧结磁体本体。

10. 一种稀土永磁体, 其通过如下方法制得: 在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物, 该烧结磁体本体具有组成 $R_a T^1_b M^1_c B_d$, 其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼, 表示原子百分

比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内： $12 \leq a \leq 20$, $0 \leq c \leq 10$, $4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包括具有组成 $R^1_i M^1_j H_k$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物, 其中 R^1 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, H 为氢, 表示原子百分比的“i”、“j”和“k”在如下范围内： $15 < j \leq 99$, $0 < k \leq (i \times 2.5)$, 余量为 i, 且 $i+j+k = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相, 并具有至多 $500 \mu m$ 的平均粒径, 其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 $100 \mu m$ 的平均粒径, 以及在真空或惰性气体中, 以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度, 热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体, 其中

粉末混合物中的元素 R^1 、 R^2 和 M^1 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近, 以使得稀土永磁体的矫顽力提高到超过原始烧结磁体本体。

11. 一种稀土永磁体, 其通过如下方法制得: 在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物, 该烧结磁体本体具有组成 $R_a T^1_b M_c B_d$, 其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼, 表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内： $12 \leq a \leq 20$, $0 \leq c \leq 10$, $4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包括具有组成 $R^1_x T^2_y M^1_z$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物, 其中 R^1 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^2 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, 表示原子百分比的 x、y 和 z 在如下范围内： $5 \leq x \leq 85$, $15 < z \leq 95$, $x+z < 100$, 余量为 y, $y > 0$, 且 $x+y+z = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相, 并具有至多 $500 \mu m$ 的平均粒径, 其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 $100 \mu m$ 的平均粒径, 以及在真空或惰性气体中, 以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度, 热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体, 其中

粉末混合物中的元素 R^1 、 R^2 、 M^1 和 T^2 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近, 以使得稀土永磁体的矫顽力提高到超过原始烧结磁体本体。

12. 一种制备稀土永磁体的方法, 包括步骤:

在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物, 该烧结磁体本体具有组成 $R_a T^1_b M^1_c B_d$, 其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼, 表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内： $12 \leq a \leq 20$, $0 \leq c \leq 10$, $4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包括具有组成 $M^1_d M^2_e$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物, 其中 M^1 和 M^2 各自为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, M^1 与 M^2 不同, 表示原子百分比的“d”和“e”在如下范围内： $0.1 \leq e \leq 99.9$, 余量为 d, 且 $d+e = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相, 并具有至多 $500 \mu m$ 的平均粒径, 其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 $100 \mu m$ 的平均粒径, 以及

在真空或惰性气体中,以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度,热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体,以使粉末混合物中的元素 R^2 、 M^1 和 M^2 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近。

13. 一种制备稀土永磁体的方法,包括步骤:

在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物,该烧结磁体本体具有组成 $R_aT^1_bM_cB_d$, 其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼,表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20$, $0 \leq c \leq 10$, $4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包含 M^1 粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物,其中 M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素,该 M^1 粉末具有至多 $500 \mu m$ 的平均粒径,其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 $100 \mu m$ 的平均粒径,以及

在真空或惰性气体中,以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度,热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体,以使粉末混合物中的元素 R^2 和 M^1 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近。

14. 权利要求 12 的方法,其中热处理步骤包括在 $200^\circ C$ 至 $(T_s-10)^\circ C$ 的温度下热处理 1 分钟至 30 小时,其中 T_s 表示烧结磁体本体的烧结温度。

15. 权利要求 12 的方法,其中布置步骤包括使粉末混合物分散在有机溶剂或水中,将烧结磁体本体浸入所得的浆料中,取出烧结磁体本体并干燥,由此用粉末混合物覆盖烧结磁体本体的表面。

16. 权利要求 12 的方法,其中烧结磁体本体具有包括最小部分的形状,该最小部分具有等于或小于 20mm 的尺寸。

17. 一种稀土永磁体,其通过如下方法制得:在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物,该烧结磁体本体具有组成 $R_aT^1_bM_cB_d$, 其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼,表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20$, $0 \leq c \leq 10$, $4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包括具有组成 $M^1_dM^2_e$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物,其中 M^1 和 M^2 各自为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, M^1 与 M^2 不同,表示原子百分比的“d”和“e”在如下范围内: $0.1 \leq e \leq 99.9$, 余量为 d, 且 $d+e = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相,并具有至多 $500 \mu m$ 的平均粒径,其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 $100 \mu m$ 的平均粒径,以及在真空或惰性气体中,以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度,热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体,其中

粉末混合物中的元素 R^2 、 M^1 和 M^2 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近,以使得稀土永磁体的矫顽力提高到超过原始烧结磁体本体。

18. 一种稀土永磁体,其通过如下方法制得:在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合

物,该烧结磁体本体具有组成 $R_aT^1_bM^1_cB_d$,其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼,表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20$, $0 \leq c \leq 10$, $4.0 \leq d \leq 7.0$,余量为 b,且 $a+b+c+d = 100$,该粉末混合物包含 M^1 粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物,其中 M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素,该 M^1 粉末具有至多 500 μm 的平均粒径,其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 100 μm 的平均粒径,以及在真空或惰性气体中,以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度,热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体,其中

粉末混合物中的元素 R^2 和 M^1 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近,以使得稀土永磁体的矫顽力提高到超过原始烧结磁体本体。

稀土永磁体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有增强的矫顽力和最小化的剩磁下降的 R-Fe-B 永磁体,以及一种通过如下方式制备该永磁体的方法:用金属间化合物、合金或金属粉末和稀土氧化物的混合物涂覆烧结磁体本体,并热处理该涂覆的本体以进行扩散。

背景技术

[0002] 凭借优异的磁性能,Nd-Fe-B 永磁体的应用范围不断增加。最近环境问题的挑战已经使这些磁体的应用范围从家用电器扩展到工业设备、电动汽车和风力发电机。要求进一步改善 Nd-Fe-B 磁体的性能。

[0003] 磁体性能的指标包括剩磁(或剩余磁通密度)和矫顽力。Nd-Fe-B 烧结磁体的剩磁的增加可通过增加 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的体积分数和改善晶体取向而实现。为此,已经进行了大量的改进。为了增加矫顽力,已知有不同的方法,包括晶粒细化、使用具有更高 Nd 含量的合金组合物和添加增强矫顽力的元素例如 Al 和 Ga。目前最常用的方法是使用以 Dy 或 Tb 取代部分 Nd 的合金组合物。

[0004] 据认为 Nd-Fe-B 磁体矫顽力的产生机制是成核类型,其中晶界处的反向磁畴的成核决定了矫顽力。通常,在晶界或界面处产生晶体结构的无序。如果晶体结构的无序在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物(其是磁体主相)晶粒的界面附近在深度方向延伸若干纳米,那么这就会引起磁晶各向异性的降低和促进反向磁畴的生成,从而降低矫顽力(见非专利文件 1)。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物中 Dy 或 Tb 对部分 Nd 的取代提高了该化合物相的各向异性磁场,因此提高了矫顽力。然而,当按照常规方式添加 Dy 或 Tb 时,剩磁的损失是不可避免的,因为 Dy 或 Tb 取代不仅发生在主相的界面附近,而且甚至发生在主相的内部。必须使用一定量昂贵的 Tb 和 Dy 也产生了另外的问题。

[0005] 此外,为了提高 Nd-Fe-B 磁体的矫顽力已经进行了大量尝试。一种示范性的尝试是双合金法:通过混合两种不同组成的合金粉末并烧结该混合物来制备 Nd-Fe-B 磁体。具体地,合金 A 的粉末由 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相组成,其中 R 主要为 Nd 和 Pr。合金 B 的粉末包含各种附加元素,包括 Dy、Tb、Ho、Er、Al、Ti、V 和 Mo,典型是 Dy 和 Tb,将合金 A 和 B 混合在一起。在此之后精细粉碎、在磁场中成形、烧结和时效处理,由此制备出 Nd-Fe-B 磁体。这样获得的烧结磁体产生高矫顽力同时使剩磁下降减到最小,这是因为在 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物主相晶粒中心不存在 Dy 和 Tb,相反诸如 Dy 和 Tb 的附加元素位于晶界附近(见专利文件 1 和 2)。然而,在这种方法中,Dy 或 Tb 在烧结期间扩散进入主相晶粒的内部,使得位于晶界附近含有 Dy 和 Tb 的层的厚度等于或大于约 1 微米,这显著大于反向磁畴成核发生的深度。这样的结果仍然不能令人十分满意。

[0006] 近来,已经开发了若干种方法使特定元素从 R-Fe-B 烧结体的表面向内部扩散以便改善磁体性能。在一种示范性的方法中,使用蒸发或溅射技术在 Nd-Fe-B 磁体的表面上沉积稀土金属(如 Yb、Dy、Pr 或 Tb)或 Al 或 Ta,随后热处理,如专利文件 3-5 和非专利文件 2 和 3 所述。另一种示范性方法涉及向烧结体的表面上施用稀土无机化合物如氟化物或氧

化物的粉末并热处理,如专利文件 6 所述。使用这些方法,布置在烧结体表面上的元素(例如 Dy 和 Tb)在热处理期间穿过烧结体结构的晶界且扩散进入烧结体内部。因此,Dy 和 Tb 可在烧结体主相晶粒内的晶界处或晶界附近以极高的浓度富集。与上文描述的双合金法相较,这些方法产生理想的形态。由于磁体性质反应了该形态,因此实现了剩磁下降的最小化以及矫顽力的提高。然而,利用蒸发或溅射的这些方法当大规模实施时具有与单元和步骤相关的许多问题,并且具有不良的生产率。

[0007] 除了上述方法之外,专利文件 6 公开了一种方法,其包括用粉化的稀土无机化合物例如氟化物涂覆烧结体表面或氧化物并热处理,且专利文件 8 公开了一种方法,其包括将 Al、Cu 或 Zn 粉末与氟化物混合,用混合物涂覆磁体并热处理。这些方法的特征在于非常简单的涂覆步骤和高的生产率。具体而言,由于通过使非金属无机化合物粉末分散至水中,并将磁体浸入该分散液中并干燥而进行涂覆步骤,因此该步骤与溅射和蒸发相比是简单的。即使当热处理炉中装入大量磁体工件时,在热处理过程中磁体工件也不会熔合在一起。这就导致了高生产率。但是,由于 Dy 或 Tb 通过粉末和磁体部件之间的取代反应进行扩散,因此难以向磁体中引入大量的 Dy 或 Tb。

[0008] 另外,专利文件 7 公开了用 Dy 或 Tb 的氧化物或氟化物与钙或氢化钙粉末的混合物涂覆磁体本体,随后热处理。在热处理过程中,一旦利用钙还原反应将 Dy 或 Tb 还原,Dy 或 Tb 就扩散。该方法对向磁体中引入大量 Dy 或 Tb 是有利的,但是由于钙或氢化钙粉末需要小心处理,导致了生产力下降。

[0009] 专利文件 9-13 公开了用金属合金代替稀土无机化合物粉末例如氟化物或氧化物涂覆烧结体表面,随后热处理。仅涂覆金属合金的方法的缺点是,难以以大量和均匀的涂覆重量在磁体表面上涂覆金属合金。在专利文件 14 和 15 中,含有 Dy 和 / 或 Tb 的金属粉末扩散到母合金中。母合金的氧浓度被限制在低于 0.5 重量%,并通过在搅拌桶内的震荡冲击介质的滚涂技术使含稀土的金属粉末与母合金紧密接触。在这些条件下发生扩散。但是,与用金属间化合物与稀土氧化物的粉末混合物在溶剂中的分散液涂覆母合金磁体的方法相比,这种方法需要许多步骤。这种方法费时,在工业上没有用处。

[0010] 引用列表

[0011] 专利文件 1 :JP 1820677

[0012] 专利文件 2 :JP 3143156

[0013] 专利文件 3 :JP-A 2004-296973

[0014] 专利文件 4 :JP 3897724

[0015] 专利文件 5 :JP-A 2005-11973

[0016] 专利文件 6 :JP 4450239

[0017] 专利文件 7 :JP 4548673

[0018] 专利文件 8 :JP-A 2007-287874

[0019] 专利文件 9 :JP 4656323

[0020] 专利文件 10 :JP 4482769

[0021] 专利文件 11 :JP-A 2008-263179

[0022] 专利文件 12 :JP-A 2009-289994

[0023] 专利文件 13 :JP-A 2010-238712

[0024] 专利文件 14 :WO 2008/032426

[0025] 专利文件 15 :WO 2008/139690

[0026] 非专利文件 1 :K. D. Durst and H. Kronmuller, "THE COERCIVE FIELD OF SINTERED AND MELT-SPUN NdFeB MAGNETS," Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 68(1987), 63-75

[0027] 非专利文件 2 :K. T. Park, K. Hiraga and M. Sagawa, "Effect of Metal-Coating and Consecutive Heat Treatment on Coercivity of Thin Nd-Fe-B Sintered Magnets," Proceedings of the Sixteen International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Sendai, p. 257(2000)

[0028] 非专利文件 3 :K. Machida, et al., "Grain Boundary Modification of Nd-Fe-B Sintered Magnet and Magnetic Properties," Proceedings of 2004 Spring Meeting of the Powder & Powder Metallurgy Society, p. 202

发明内容

[0029] 本发明的目的是提供一种 R-Fe-B 烧结磁体,该磁体通过用金属间化合物、合金或金属粉末与稀土氧化物的粉末混合物涂覆烧结的磁体本体,并进行扩散处理而制得,该磁体的特点在于有效的生产率、优异的磁性能、使用最少量的 Tb 或 Dy、提高的矫顽力和最小化的剩磁下降。本发明的另一目的是提供一种制备该磁体的方法。

[0030] 关于用稀土氧化物涂覆 R-Fe-B 烧结体表面(这从生产率方面看其是最佳的),本发明人试图增加扩散量。发明人已发现,当含有稀土元素例如 Dy 或 Tb 的氧化物与金属间化合物或金属粉末的混合物用于涂覆时,与用稀土无机化合物粉末例如氟化物或氧化物涂覆后进行热处理的方法相比,大量的 Dy 或 Tb 可通过晶界形式的通道引入磁体中的主相晶粒的界面附近,这是因为在热处理过程中氧化物被部分还原。结果,在使剩磁下降最小化的同时,磁体的矫顽力增加。另外,该工艺的生产率相对于现有技术的工艺得到改进。本发明基于这一发现。

[0031] 本发明提供了稀土永磁体及制备该稀土永磁体的方法,定义如下。

[0032] [1] 一种制备稀土永磁体的方法,包括步骤:

[0033] 在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物,该烧结磁体本体具有组成 $R_aT^1_bM_cB_d$, 其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼,表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20, 0 \leq c \leq 10, 4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包含具有组成 $R^1_iM^1_j$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物, 其中 R^1 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素,表示原子百分比的“i”和“j”在如下范围内: $15 < j \leq 99$, 余量为 i, 且 $i+j = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相,并具有至多 500 μm 的平均粒径,其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 100 μm 的平均粒径,以及

[0034] 在真空或惰性气体中,以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度,热处理在表

面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体,以使粉末混合物中的元素 R^1 、 R^2 和 M^1 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近。

[0035] [2] 一种制备稀土永磁体的方法,包括步骤:

[0036] 在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物,该烧结磁体本体具有组成 $R_aT^1_bM^1_cB_d$, 其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼,表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20, 0 \leq c \leq 10, 4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包含具有组成 $R^1_iM^1_jH_k$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物, 其中 R^1 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, H 为氢,表示原子百分比的“i”、“j”和“k”在如下范围内: $15 < j \leq 99, 0 < k \leq (i \times 2.5)$, 余量为 i, 且 $i+j+k = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相,并具有至多 $500 \mu m$ 的平均粒径,其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 $100 \mu m$ 的平均粒径,以及

[0037] 在真空或惰性气体中,以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度,热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体,以使粉末混合物中的元素 R^1 、 R^2 和 M^1 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近。

[0038] [3] [1] 或 [2] 的方法,其中热处理步骤包括在 $200^\circ C$ 至 $(T_s-10)^\circ C$ 的温度下热处理 1 分钟至 30 小时,其中 T_s 表示烧结磁体本体的烧结温度。

[0039] [4] [1]-[3] 中任意一项的方法,其中布置步骤包括使粉末混合物分散在有机溶剂或水中,将烧结磁体本体浸入所得的浆料中,取出烧结磁体本体并干燥,由此用粉末混合物覆盖烧结磁体本体的表面。

[0040] [5] 一种制备稀土永磁体的方法,包括步骤:

[0041] 在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物,该烧结磁体本体具有组成 $R_aT^1_bM^1_cB_d$, 其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼,表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20, 0 \leq c \leq 10, 4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包括具有组成 $R^1_xT^2_yM^1_z$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物, 其中 R^1 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^2 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素,表示原子百分比的 x、y 和 z 在如下范围内: $5 \leq x \leq 85, 15 < z \leq 95, x+z < 100$, 余量为 y, $y > 0$, 且 $x+y+z = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相,并具有至多 $500 \mu m$ 的平均粒径,其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 $100 \mu m$ 的平均粒径,以及

[0042] 在真空或惰性气体中,以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度,热处理该在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体,以使粉末混合物中的元素 R^1 、 R^2 、 M^1 和 T^2 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近。

[0043] [6] [5] 的方法,其中热处理步骤包括在 200℃至 (Ts-10)℃的温度下热处理 1 分钟至 30 小时,其中 Ts 表示烧结磁体本体的烧结温度。

[0044] [7] [5] 或 [6] 的方法,其中布置步骤包括使粉末混合物分散在有机溶剂或水中,将烧结磁体本体浸入所得的浆料中,取出烧结磁体本体并干燥,由此用粉末混合物覆盖烧结磁体本体的表面。

[0045] [8] [1]-[7] 中任意一项的方法,其中烧结磁体本体具有包括最小部分的形状,该最小部分具有等于或小于 20mm 的尺寸。

[0046] [9] 一种稀土永磁体,其通过如下方法制得:在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物,该烧结磁体本体具有组成 $R_aT_b^1M_cB_d$,其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼,表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20$, $0 \leq c \leq 10$, $4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包括具有组成 $R_i^1M_j^1$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物,其中 R^1 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素,表示原子百分比的“i”和“j”在如下范围内: $15 < j \leq 99$, 余量为 i, 且 $i+j = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相,并具有至多 500 μm 的平均粒径,其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 100 μm 的平均粒径,以及在真空或惰性气体中,以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度,热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体,其中

[0047] 粉末混合物中的元素 R^1 、 R^2 和 M^1 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近,以使得稀土永磁体的矫顽力提高到超过原始烧结磁体本体。

[0048] [10] 一种稀土永磁体,其通过如下方法制得:在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物,该烧结磁体本体具有组成 $R_aT_b^1M_cB_d$,其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼,表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20$, $0 \leq c \leq 10$, $4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包括具有组成 $R_i^1M_j^1H_k$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物,其中 R^1 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, H 为氢,表示原子百分比的“i”、“j”和“k”在如下范围内: $15 < j \leq 99$, $0 < k \leq (i \times 2.5)$, 余量为 i, 且 $i+j+k = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相,并具有至多 500 μm 的平均粒径,其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 100 μm 的平均粒径,以及在真空或惰性气体中,以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度,热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体,其中

[0049] 粉末混合物中的元素 R^1 、 R^2 和 M^1 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近,以使得稀土永磁体的矫顽力提高到超过原始烧结磁体本体。

[0050] [11] 一种稀土永磁体,其通过如下方法制得:在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物,该烧结磁体本体具有组成 $R_aT_b^1M_cB_d$,其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少

一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼, 表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20, 0 \leq c \leq 10, 4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包括具有组成 $R^1_x T^2_y M^1_z$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物, 其中 R^1 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^2 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, 表示原子百分比的 x、y 和 z 在如下范围内: $5 \leq x \leq 85, 15 < z \leq 95, x+z < 100$, 余量为 y, $y > 0$, 且 $x+y+z = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相, 并具有至多 $500 \mu m$ 的平均粒径, 其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 $100 \mu m$ 的平均粒径, 以及在真空或惰性气体中, 以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度, 热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体, 其中

[0051] 粉末混合物中的元素 R^1 、 R^2 、 M^1 和 T^2 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近, 以使得稀土永磁体的矫顽力提高到超过原始烧结磁体本体。

[0052] [12] 一种制备稀土永磁体的方法, 包括步骤:

[0053] 在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物, 该烧结磁体本体具有组成 $R_a T^1_b M^1_c B_d$, 其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼, 表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20, 0 \leq c \leq 10, 4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包括具有组成 $M^1_d M^2_e$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物, 其中 M^1 和 M^2 各自为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, M^1 与 M^2 不同, 表示原子百分比的“d”和“e”在如下范围内: $0.1 \leq e \leq 99.9$, 余量为 d, 且 $d+e = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相, 并具有至多 $500 \mu m$ 的平均粒径, R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 $100 \mu m$ 的平均粒径, 以及

[0054] 在真空或惰性气体中, 以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度, 热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体, 以使粉末混合物中的元素 R^2 、 M^1 和 M^2 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近。

[0055] [13] 一种制备稀土永磁体的方法, 包括步骤:

[0056] 在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物, 该烧结磁体本体具有组成 $R_a T^1_b M^1_c B_d$, 其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼, 表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20, 0 \leq c \leq 10, 4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包含 M^1 粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物, 其中 M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, 该 M^1 粉末具有至多 $500 \mu m$ 的平均粒径, 其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2

氧化物具有至多 100 μm 的平均粒径,以及

[0057] 在真空或惰性气体中,以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度,热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体,以使粉末混合物中的元素 R^2 和 M^1 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近。

[0058] [14][12] 或 [13] 的方法,其中热处理步骤包括在 200℃ 至 $(T_s-10)^\circ\text{C}$ 的温度下热处理 1 分钟至 30 小时,其中 T_s 表示烧结磁体本体的烧结温度。

[0059] [15][12]-[14] 中任意一项的方法,其中布置步骤包括使粉末混合物分散在有机溶剂或水中,将烧结磁体本体浸入所得的浆料中,取出烧结磁体本体并干燥,由此用粉末混合物覆盖烧结磁体本体的表面。

[0060] [16][12]-[15] 中任意一项的方法,其中烧结磁体本体具有包括最小部分的形状,该最小部分具有等于或小于 20mm 的尺寸。

[0061] [17] 一种稀土永磁体,其通过如下方法制得:在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物,该烧结磁体本体具有组成 $R_aT^1_bM_cB_d$,其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼,表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20$, $0 \leq c \leq 10$, $4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包括具有组成 $M^1_dM^2_e$ 的合金粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物,其中 M^1 和 M^2 各自为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, M^1 与 M^2 不同,表示原子百分比的“d”和“e”在如下范围内: $0.1 \leq e \leq 99.9$, 余量为 d, 且 $d+e = 100$, 该合金粉末含有至少 70 体积%的金属间化合物相,并具有至多 500 μm 的平均粒径,其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 100 μm 的平均粒径,以及在真空或惰性气体中,以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度,热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体,其中

[0062] 粉末混合物中的元素 R^2 、 M^1 和 M^2 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近,以使得稀土永磁体的矫顽力提高到超过原始烧结磁体本体。

[0063] [18] 一种稀土永磁体,其通过如下方法制得:在烧结磁体本体的表面上布置粉末混合物,该烧结磁体本体具有组成 $R_aT^1_bM_cB_d$,其中 R 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, T^1 为 Fe 和 Co 中的一种或两种, M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素, B 为硼,表示原子百分比的“a”、“b”、“c”和“d”在如下范围内: $12 \leq a \leq 20$, $0 \leq c \leq 10$, $4.0 \leq d \leq 7.0$, 余量为 b, 且 $a+b+c+d = 100$, 该粉末混合物包含 M^1 粉末和至少 10 重量%的 R^2 氧化物,其中 M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的至少一种元素,该 M^1 粉末具有至多 500 μm 的平均粒径,其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的至少一种元素, R^2 氧化物具有至多 100 μm 的平均粒径,以及在真空或惰性气体中,以低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度,热处理在表面上布置有粉末混合物的烧结磁体本体,其中

[0064] 粉末混合物中的元素 R^2 和 M^1 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近,以使得稀土永磁体的矫顽力提高到超过原始烧结磁体本体。

[0065] 发明的有益效果

[0066] 当含有稀土元素例如 Dy 或 Tb 的氧化物与金属间化合物或金属粉末的混合物用于涂覆时,在随后的热处理过程中氧化物被部分还原。因此,与用稀土无机化合物粉末例如氟化物或氧化物涂覆后进行热处理的方法相比,大量的稀土元素例如 Dy 或 Tb 可通过晶界形式的通道引入磁体内主相晶粒的界面附近。结果,在使剩磁下降最小化的同时,磁体的矫顽力得到提高。另外,该工艺的生产率相对于现有技术的方法得到改进。尽管使用了极少量的 Tb 或 Dy,该 R-Fe-B 烧结磁体仍展现了优异的磁性能、提高的矫顽力和最小化的剩磁下降。

具体实施方式

[0067] 简要的讲,根据本发明通过如下方式制备 R-Fe-B 烧结磁体:在烧结磁体本体上施加金属间化合物基的合金粉末和稀土氧化物或金属粉末的粉末混合物,并进行扩散处理。得到的磁体具有的优点包括优异的磁性能和使用极少量的 Tb 或 Dy。

[0068] 在此使用的母体材料为具有组成 $R_aT^1_bM_cB_d$ 的烧结磁体本体,其有时被称为“母烧结体”。其中 R 为选自包括钇 (Y) 和钪 (Sc) 的稀土元素 (具体为 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb 和 Lu) 中的一种或多种元素。包括 Y 和 Sc 的稀土元素占烧结磁体本体的 12-20 原子百分比 (at%), 优选 13-18at%, 换言之, $12 \leq a \leq 20$, 优选 $13 \leq a \leq 18$ 。优选大部分的 R 为 Nd 和 / 或 Pr。具体地, Nd 和 / 或 Pr 占稀土元素的 50-100at%, 更优选 70-100at%。 T^1 为铁 (Fe) 和钴 (Co) 中的一种或两种。M 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的一种或多种元素, 并且占烧结磁体本体的 0-10at%, 优选 0-5at%, 换言之, $0 \leq c \leq 10$, 优选 $0 \leq c \leq 5$ 。B 为硼, 占烧结磁体本体的 4-7at% ($4 \leq d \leq 7$)。特别地, 当 B 为 5-6at% ($5 \leq d \leq 6$) 时, 通过扩散处理可实现矫顽力的显著改善。余量由 T^1 构成。优选地, T^1 占烧结磁体本体的 60-84at%, 更优选 70-82at%, 换言之, $60 \leq b \leq 84$, 优选 $70 \leq b \leq 82$ 。表示原子百分比的下标 “a”、“b”、“c” 和 “d” 满足 $a+b+c+d = 100$ 。

[0069] 用于母烧结磁体本体的合金通过如下方式制得:在真空或惰性气体气氛, 优选氩气氛中熔化金属或合金进料, 并将熔体浇铸到平铸模 (flat mold) 或铰接式铸模 (book mold) 进行铸造或带坯连铸。可能的替代方法为所谓的双合金方法, 其包括分别制备近似于构成相关合金主相的 $R_2Fe_{14}B$ 化合物组成的合金和在烧结温度下用作液相助剂的富稀土合金, 破碎, 然后称重并将它们混合。特别地, 如果需要的话, 出于增加 $R_2Fe_{14}B$ 化合物相的量的目的, 对近似于主相组成的合金进行均匀化处理, 因为根据铸造过程的冷却速度和合金组成, 初生晶体的 α 铁很可能保留下来。该均匀化处理为在真空或 Ar 气氛中在 700-1200°C 热处理至少一个小时。或者, 近似于主相组成的合金可通过带坯连铸工艺制备。对于用作液相助剂的富稀土合金, 也可以应用熔体淬冷和带坯连铸工艺以及上述铸造工艺。

[0070] 通常将合金破碎或粗磨至 0.05-3mm, 特别是 0.05-1.5mm 的尺寸。破碎步骤使用 Brown 磨机或氢粉碎, 并且对于这些作为带材铸件的合金优选氢粉碎。然后, 例如在使用高压氮气的喷磨机中将粗的粉末细分至平均粒径 0.2-30 μm , 特别是 0.5-20 μm 。

[0071] 在磁场下, 将细粉末在压缩成型装置中压实。然后, 将生坯压块放入烧结炉中, 在炉中在真空或惰性气体气氛中, 通常在 900-1250°C, 优选 1000-1100°C 的温度下将其烧结。

由此获得的烧结块含有 60-99 体积%，优选 80-98 体积%的四方相 $R_2Fe_{14}B$ 化合物作为主相，余量为 0.5-20 体积%的富稀土相和 0.1-10 体积%的选自稀土氧化物的至少一种化合物，和偶存杂质的碳化物、氮化物和氢氧化物，以及它们的混合物或复合物。

[0072] 可将所得的烧结磁体块机加工或处理成预定的形状。在本发明中，从烧结磁体本体的表面提供扩散进入烧结磁体本体内部的元素（包括 R^1 , R^2 , M^1 , M^2 和 T^2 ）。因此，如果烧结磁体本体的最小部分具有太大的尺寸，本发明的目的将不能实现。由于该原因，所述形状包括的最小部分具有等于或小于 20mm 且优选等于或小于 10mm，而下限等于或大于 0.1mm 的尺寸。烧结体包括的最大部分的尺寸没有具体限制，最大部分的尺寸期望地等于或小于 200mm。

[0073] 根据本发明，在进行扩散处理之前，将选自下述粉末混合物 (i) 至 (iv) 的扩散粉末布置到烧结磁体本体上。

[0074] (i) 含有至少 70 体积%的稀土金属间化合物相的组成为 $R^1_iM^1_j$ 的合金和 R^2 氧化物的粉末混合物

[0075] (ii) 含有至少 70 体积%的稀土金属间化合物相的组成为 $R^1_iM^1_jH_k$ 的合金和 R^2 氧化物的粉末混合物

[0076] (iii) 含有至少 70 体积%的稀土金属间化合物相的组成为 $R^1_xT^2_yM^1_z$ 的合金和 R^2 氧化物的粉末混合物

[0077] (iv) 含有至少 70 体积%的金属间化合物相的组成为 $M^1_dM^2_e$ 的合金和 R^2 氧化物的粉末混合物

[0078] (v) 金属 M^1 和 R^2 氧化物的粉末混合物

[0079] 经常被称为“扩散合金”的合金为粉末形式，具有小于或等于 500 μm 的平均粒径。 R^2 氧化物为粉末形式，具有小于或等于 100 μm 的平均粒径，其中 R^2 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的一种或多种元素。粉末混合物由扩散合金和至少 10 重量%的 R^2 氧化物组成。将该粉末混合物布置在烧结磁体本体的表面上。在真空或惰性气体中，对于在表面布置有粉末混合物的烧结磁体本体在低于或等于烧结磁体本体烧结温度的温度下进行热处理，由此与（稀土）金属间化合物混合的氧化物被部分还原。在热处理过程中，粉末混合物中的元素 R^1 , R^2 , M^1 , M^2 和 T^2 （根据使用的具体扩散粉末选定）可扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近，其量大于现有技术的方法所能达到的量。

[0080] 在本文中， R^1 为选自包括 Y 和 Sc 的稀土元素中的一种或多种元素。优选地，大部分的 R^1 为 Nd 和 / 或 Pr。具体地，Nd 和 / 或 Pr 占 R^1 的 1-100at%，更优选 20-100at%。 M^1 为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的一种或多种元素。 T^2 为 Fe 和 / 或 Co。

[0081] 在合金 $R^1_iM^1_j$ 中， M^1 占 15-99at%，优选 20-90at%，换言之， $j = 15-99$ ，优选 $j = 20-90$ ，余量为 R^1 （意味着 $i+j = 100$ ）。

[0082] 在合金 $R^1_iM^1_jH_k$ 中， M^1 占 15-99at%，优选 20-90at%，换言之， $j = 15-99$ ，优选 $j = 20-90$ 。氢 (H) 的存在量为 $0 < k \leq (i \times 2.5)$ at%，优选至少 0.1at% ($k \geq 0.1$)。余量由 R^1 构成（意味着 $i+j+k = 100$ ），并且 R^1 的存在量优选为 20-90at%，即 $i = 20-90$ 。

[0083] 在合金 $R^1_xT^2_yM^1_z$ 中， M^1 占 15-95at%，优选 20-90at%，换言之， $z = 15-90$ ，优选 $z = 20-90$ 。 R^1 占 5-85at%，优选 10-80at%，换言之， $x = 5-85$ ，优选 $x = 10-80$ 。 M^1 和 R^1 合

计小于 100at% ($x+z < 100$), 优选为 25-99.5at% ($x+y = 25-99.5$)。余量由 T^2 构成, 其为 Fe 和 / 或 Co (表示 $x+y+z = 100$), 且 $y > 0$ 。典型地, T^2 占 0.5-75at%, 优选 1-60at%, 换言之, $y = 0.5-75$, 优选 $y = 1-60$ 。

[0084] 在合金 $M^1_d M^2_e$ 中, M^1 和 M^2 彼此不同, 且各自为选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的一种或多种元素。表示原子百分比的下标 d 和 e 在如下范围内: $0.1 \leq e \leq 99.9$, 优选 $10 \leq e \leq 90$, 且更优选 $20 \leq e \leq 80$, 余量为 d。

[0085] 在 M^1 金属粉末中, M^1 是选自 Al、Si、C、P、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb 和 Bi 中的一种或多种元素。

[0086] 扩散合金可含有偶存杂质, 例如氮 (N) 和氧 (O), 这些杂质可接受的总含量为等于或小于 4at%, 优选等于或小于 2at%, 且更优选等于或小于 1at%。

[0087] 类似于用于母烧结磁体本体的合金, 含有至少 70 体积%的金属间化合物相的扩散合金可以通过在真空或惰性气体气氛, 优选氩气氛中, 熔化金属或合金进料, 并将熔体浇铸至平铸模或铰接式铸模而制得。也可使用高频熔化法和带坯连铸法。然后, 使用 Brown 磨机或氢粉碎将该合金破碎或粗磨至约 0.05-3mm, 特别是约 0.05-1.5mm 的尺寸。然后例如通过球磨机、振动磨机或使用高压氮气的喷磨机将粗粉末细分。粉末的粒径越小, 扩散效率越高。在粉末化时, 含有金属间化合物相的扩散合金优选具有等于或小于 500 μm , 更优选等于或小于 300 μm , 且甚至更优选等于或小于 100 μm 的平均粒径。但是, 如果粒径过小, 那么表面氧化的影响变得明显, 且操作是危险的。因此, 平均粒径的下限优选为等于或大于 1 μm 。本文使用的“平均粒径”可确定为重量平均直径 D_{50} (累计重量 50%的颗粒直径, 或中间直径), 例如使用依靠激光衍射等的粒度分布测量装置。

[0088] M^1 金属粉末可通过在合适的研磨设备, 例如颚式破碎机或 Brown 磨机上, 将金属块体破碎或粗磨至 0.05-3mm, 特别是 0.05-1.5mm 的粒径而制得。然后例如通过球磨机、振动磨机或使用高压氮气的喷磨机将粗粉末细分。或者, 可通过在高压气体下经小喷嘴将金属熔体喷射为薄雾的雾化方法实现细分。 M^1 金属粉末的平均粒径等于或小于 500 μm , 更优选等于或小于 300 μm , 且甚至更优选等于或小于 100 μm 。但是, 如果粒径过小, 那么表面氧化的影响变得明显, 且操作是危险的。因此, 平均粒径的下限优选为等于或大于 1 μm 。

[0089] 粉末混合物的其他组分为 R^2 氧化物, 其可以为包括 Y 和 Sc 的稀土元素的任何氧化物, 优选为含有 Dy 或 Tb 的氧化物。该 R^2 氧化物粉末具有等于或小于 100 μm , 更优选等于或小于 50 μm , 且甚至更优选等于或小于 20 μm 的平均粒径。 R^2 氧化物的存在量为粉末混合物的至少 10 重量%, 优选至少 20 重量%, 且更优选至少 30 重量%。 R^2 氧化物小于 10 重量%对于稀土氧化物发挥其混合效果来说太少。 R^2 氧化物含量的上限是至多 99 重量%, 特别是至多 90 重量%。

[0090] 在将扩散合金粉末或 M^1 金属粉末与 R^2 氧化物粉末的粉末混合物布置到母烧结磁体本体的表面上后, 在真空或在惰性气体例如氩气 (Ar) 或氦气 (He) 的气氛中, 在等于或低于烧结磁体本体的烧结温度 (用 T_s 表示, $^{\circ}C$) 下, 对涂覆有粉末混合物的母烧结磁体本体进行热处理。该热处理被称为“扩散处理”。该扩散处理使与金属间化合物混合的稀土氧化物部分还原, 由此粉末混合物中的元素 R^1 、 R^2 、 M^1 、 M^2 和 T^2 扩散至烧结磁体本体内部的晶界和 / 或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近, 其量大于现有技术的方法所能达到的量。

[0091] 将扩散合金粉末或 M^1 金属粉末与 R^2 氧化物粉末的粉末混合物布置到母烧结磁体本体的表面上,例如,通过将粉末混合物分散在水或有机溶剂中形成浆料,将磁体本体浸入该浆料中,取出磁体本体,和通过热空气干燥或在真空或空气下干燥该磁体本体进行。也可以使用喷涂。浆料可含有 1-90 重量%,并优选 5-70 重量%的粉末混合物。

[0092] 扩散处理的条件随粉末混合物的类型和组成改变(包括两种组分的类型和成分),且优选地进行选择使得扩散粉末中的元素 R^1 、 R^2 、 M^1 、 M^2 和 T^2 富集在烧结磁体本体内部的晶界和/或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界附近。扩散处理的温度等于或低于烧结磁体本体的烧结温度(用 T_s 表示, $^{\circ}\text{C}$)。如果扩散处理在高于 T_s 下进行,将引起如下问题:(1) 烧结磁体本体的结构可能改变而降低了磁性能,和(2) 由于热变形而不能保持机加工的尺寸。由于该原因,扩散处理温度等于或低于烧结磁体本体的 $T_s^{\circ}\text{C}$,并优选等于或低于 $(T_s-10)^{\circ}\text{C}$ 。温度的下限可选择合适值,尽管该温度通常为至少 200°C ,优选至少 350°C ,且更优选至少 600°C 。扩散处理的时间通常为 1 分钟至 30 小时。小于 1 分钟时,扩散处理是不完全的。如果处理时间大于 30 小时,烧结磁体本体的结构可能改变,组分的氧化或蒸发将不可避免的发生而降低磁性能,或者 R^1 、 R^2 、 M^1 、 M^2 和 T^2 不仅富集在烧结磁体内部的晶界附近和/或烧结体主相晶粒的晶界处,而且扩散至主相晶粒的内部。优选的扩散处理时间为 1 分钟至 10 小时,且更优选 10 分钟至 6 小时。

[0093] 通过合适的扩散处理,布置在烧结磁体本体表面上的粉末混合物中的组成元素 R^1 、 R^2 、 M^1 、 M^2 和 T^2 扩散进入烧结磁体本体,同时主要沿烧结磁体本体结构内的晶界移动。这就产生了其中 R^1 、 R^2 、 M^1 、 M^2 和 T^2 富集在烧结磁体本体内部的晶界附近和/或烧结磁体本体主相晶粒内的晶界处的结构。

[0094] 由此获得的永磁体改善了矫顽磁性,因为 R^1 、 R^2 、 M^1 、 M^2 和 T^2 的扩散改进了结构内主相晶界附近的形态,从而抑制了主相晶界处的磁晶各向异性的下降,或者在晶界处产生了新相。由于粉末混合物中的元素并没有扩散进入主相晶粒的内部,因此剩磁的下降被抑制。该磁体为高性能永磁体。

[0095] 在扩散处理后,可对磁体进一步在 $200-900^{\circ}\text{C}$ 温度下进行时效处理,以加强矫顽磁性的提高。

[0096] 实施例

[0097] 下面给出实施例用于进一步说明本发明,但本发明并不限于此。

[0098] 实施例 1 以及对比例 1 和 2

[0099] 通过下述方法制得合金:称量纯度至少 99 重量%的 Nd、Co、Al 和 Fe 金属和硼铁,在氩气氛中高频加热以熔化,并在氩气氛中将合金熔体浇铸在铜单辊上,即带坯连铸成合金带材。该合金由 12.8at% 的 Nd、1.0at% 的 Co、0.5at% 的 Al、6.0at% 的 B 和余量的 Fe 构成。该合金被指定为合金 A。然后,通过使合金吸收氢、抽真空并加热至 500°C 解吸部分氢对合金 A 进行氢破碎。以这种方式,将合金 A 破碎成 30 目以下的粗粉末。

[0100] 另一合金通过称量纯度至少 99 重量%的 Nd、Dy、Fe、Co、Al 和 Cu 金属和硼铁,在氩气氛中高频加热以熔化,并浇铸该合金熔体而制得。该合金由 23at% 的 Nd、12at% 的 Dy、25at% 的 Fe、6at% 的 B、0.5at% 的 Al、2at% 的 Cu 和余量的 Co 构成。该合金被指定为合金 B。在氩气氛中,将合金 B 在 Brown 磨机中粉碎成 30 目以下的粗粉末。

[0101] 接下来,将 94wt% 的合金 A 粉末和 6wt% 的合金 B 粉末在氮气吹扫的 V 型搅拌机

中混合 30 分钟。在使用高压氮气的喷磨机中,将粉末混合物细粉碎成质量中位颗粒直径为 $4.1\ \mu\text{m}$ 的细粉末。在压力约为 $1\ \text{吨}/\text{cm}^2$ 的氮气氛中将该细粉末压实,同时在 15kOe 的磁场下进行取向。然后,将生坯压块放入烧结炉中,在炉中将其在 1060°C 下在氩气氛中烧结 2 小时,获得 $10\text{mm}\times 20\text{mm}\times 15\text{mm}$ (厚度) 的磁体块。使用金刚石研磨工具,在所有表面上机加工该磁体块以成为 $4\text{mm}\times 4\text{mm}\times 2\text{mm}$ (磁各向异性的方向) 尺寸的形状。依次使用碱性溶液、去离子水、酸性溶液和去离子水清洗加工所得磁体本体,并干燥,获得组成为 $\text{Nd}_{13.3}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{B}_{6.0}$ 的母烧结磁体本体。

[0102] 使用纯度为至少 99 重量%的 Tb 和 Al 金属,将其在氩气氛中高频熔化,形成具有组成 $\text{Tb}_{33}\text{Al}_{67}$ 的扩散合金,其主要由金属间化合物相 TbAl_2 构成。在球磨机中使用有机溶剂将该合金细粉碎至质量中位粒径为 $8.6\ \mu\text{m}$ 的细粉末。经电子探针微量分析 (EPMA),该合金含有 94 体积%的金属间化合物相 TbAl_2 。

[0103] 将该扩散合金 $\text{Tb}_{33}\text{Al}_{67}$ 粉末与平均粒径为 $1\ \mu\text{m}$ 的氧化铽 (Tb_4O_7) 以重量比 1 : 1 的比例进行混合。将该粉末混合物以重量分数 50% 与去离子水结合形成浆料,在超声搅拌的条件下将母烧结磁体本体浸入其中 30 秒。将磁体本体取出,并立即用热空气干燥。将覆盖有粉末混合物的磁体本体在 900°C 下在氩气氛中进行扩散处理 8 小时,在 500°C 时效 1 小时,并淬火,产生实施例 1 的磁体。

[0104] 分别地,将质量中位粒径为 $8.6\ \mu\text{m}$ 的扩散合金 $\text{Tb}_{33}\text{Al}_{67}$ 以重量分数 50% 与去离子水结合形成浆料,在超声搅拌的条件下将磁体本体浸入其中 30 秒。将磁体本体取出,并立即用热空气干燥。将覆盖有扩散合金粉末的磁体本体在 900°C 的氩气氛中进行扩散处理 8 小时,在 500°C 时效处理 1 小时,然后淬火,产生对比例 1 的磁体。不使用扩散粉末,仅对母烧结磁体本体在 900°C 的真空中进行 8 小时类似的热处理,产生对比例 2 的磁体。

[0105] 表 1 汇总了母烧结磁体本体、扩散稀土合金和扩散稀土氧化物的组成,以及实施例 1 和对比例 1 和 2 中扩散粉末的混合比例 (按重量计)。表 2 示出了扩散处理的温度 ($^\circ\text{C}$) 和时间 (hr),以及磁体的磁性能。可以看到,实施例 1 的磁体的矫顽力 ($H_{\text{c}j}$) 比对比例 1 的高 90kAm^{-1} ,而剩磁 (B_r) 比对比例 1 的高 8mT 。实施例 1 的磁体的矫顽力 ($H_{\text{c}j}$) 比对比例 2 的高 1090kAm^{-1} ,而剩磁 (B_r) 下降仅为 5mT 。

[0106] 表 1

[0107]

	母烧结磁体本体	扩散粉末混合物		
		稀土合金	稀土氧化物	混合比例 (按重量计)
实施例 1	$\text{Nd}_{13.3}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{B}_{6.0}$	$\text{Tb}_{33}\text{Al}_{67}$	Tb_4O_7	50: 50
对比例 1	$\text{Nd}_{13.3}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{B}_{6.0}$	$\text{Tb}_{33}\text{Al}_{67}$	—	$\text{Tb}_{33}\text{Al}_{67}$ 单独
对比例 2	$\text{Nd}_{13.3}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{B}_{6.0}$	—	—	—

[0108] 表 2

[0109]

	扩散处理		Br (T)	Hc _j (kAm ⁻¹)	(BH) _{最大} (kJ/m ³)
	温度 (°C)	时间 (hr)			
实施例 1	900	8	1.415	2130	390
对比例 1	900	8	1.407	2040	386
对比例 2	900	8	1.420	1040	380

[0110] 实施例 2 和对比例 3

[0111] 如实施例 1, 制备具有组成 Nd_{13.3}Dy_{0.5}Fe_{余量}Co_{2.4}Cu_{0.1}Al_{0.5}B_{6.0} 的母烧结磁体本体。使用纯度为至少 99 重量%的 Tb、Co、Fe 和 Al 金属, 将其在氩气氛中高频熔化, 形成具有组成为 Tb₃₅Fe₂₁Co₂₄Al₂₀ 的扩散合金。在球磨机中使用有机溶剂将该合金细粉碎至质量中位粒径为 8.9 μm 的细粉末。经 EPMA 分析发现, 该合金含有金属间化合物相 Tb(FeCoAl)₂、Tb₂(FeCoAl) 和 Tb₂(FeCoAl)₁₇, 它们总计为 87 体积%。

[0112] 将该扩散合金 Tb₃₅Fe₂₁Co₂₄Al₂₀ 粉末与平均粒径为 1 μm 的 Tb₄O₇ 以重量比 1 : 1 的比例进行混合。将该粉末混合物与重量分数为 50% 的去离子水结合形成浆料, 在超声搅拌的条件下将母烧结磁体本体浸入其中 30 秒。将磁体本体取出, 并立即用热空气干燥。将覆盖有粉末混合物的磁体本体在 900°C 下在氩气氛中进行扩散处理 8 小时, 在 500°C 时效 1 小时, 并淬火, 产生实施例 2 的磁体。

[0113] 不使用扩散粉末, 仅对母烧结磁体本体在 900°C 下在真空中进行 8 小时的类似的热处理, 产生对比例 3 的磁体。

[0114] 表 3 汇总了母烧结磁体本体、扩散稀土合金和扩散稀土氧化物的组成, 以及实施例 2 和对比例 3 中扩散粉末的混合比例 (按重量计)。表 4 示出了扩散处理的温度 (°C) 和时间 (hr), 以及磁体的磁性能。可以看到, 实施例 2 磁体的矫顽力 (Hc_j) 比对比例 3 的高 1020kAm⁻¹, 而剩磁 (Br) 下降仅为 4mT。

[0115] 表 3

[0116]

	母烧结磁体本体	扩散粉末混合物		
		稀土合金	稀土氧化物	混合比例 (按重量计)
实施例 2	Nd _{13.3} Dy _{0.5} Fe _{余量} Co _{2.4} Cu _{0.1} Al _{0.5} B _{6.0}	Tb ₃₅ Fe ₂₁ Co ₂₄ Al ₂₀	Tb ₄ O ₇	50: 50
对比例 3	Nd _{13.3} Dy _{0.5} Fe _{余量} Co _{2.4} Cu _{0.1} Al _{0.5} B _{6.0}	—	—	—

[0117] 表 4

[0118]

	扩散处理		Br (T)	Hc _j (kAm ⁻¹)	(BH) _{最大} (kJ/m ³)
	温度 (°C)	时间 (hr)			
实施例 2	900	8	1.416	2060	390
对比例 3	900	8	1.420	1040	380

[0119] 实施例 3-55

[0120] 如实施例 1, 使用扩散合金与稀土氧化物的不同的粉末混合物涂覆一系列的母烧结磁体本体, 并在选定的温度下扩散处理选定的时间。表 5 汇总了母烧结磁体本体、扩散稀土合金和稀土氧化物的组成, 以及扩散粉末的混合比例 (按重量计)。表 6 示出了扩散处理的温度 (°C) 和时间 (hr), 以及所得磁体的磁性能。所有的扩散合金含有至少 70 体积%的金属间化合物。

[0121] 表 5

[0122]

	母烧结磁体本体	扩散粉末混合物		
		稀土合金	稀土氧化物	混合比例(按重量)
实施例 3	Nd _{15.0} Fe 余量 Co _{1.0} B _{5.4}	Nd ₃₅ Fe ₂₀ Co ₁₅ Al ₃₀	Tb ₄ O ₇	30: 70
实施例 4	Nd _{15.0} Fe 余量 Co _{1.0} B _{5.4}	Nd ₃₅ Fe ₂₅ Co ₂₀ Si ₂₀	Dy ₂ O ₃	60: 40
实施例 5	Nd _{15.0} Fe 余量 Co _{1.0} B _{5.4}	Nd ₃₃ Fe ₂₀ Co ₂₇ Al ₁₅ Si ₅	Nd ₂ O ₃	10: 90
实施例 6	Nd _{11.0} Dy _{2.0} Tb _{2.0} Fe 余量 Co _{1.0} B _{5.5}	Nd ₃₈ Pr ₅ Al ₆₇	Pr ₂ O ₃	90: 10
实施例 7	Nd _{16.5} Fe 余量 Co _{1.5} B _{6.2}	Y ₂₁ Mn ₇₈ Cr ₁	Dy ₂ O ₃	50: 50
实施例 8	Nd _{13.0} Pr _{2.5} Fe 余量 Co _{2.8} B _{4.8}	La ₃₃ Cu ₆₀ Co ₄ Ni ₃	Tb ₄ O ₇	50: 50
实施例 9	Nd _{13.0} Pr _{2.5} Fe 余量 Co _{2.8} B _{4.8}	La ₅₀ Ni ₄₉ V ₁	CeO ₂	70: 30
实施例 10	Nd _{13.0} Dy _{1.5} Fe 余量 Co _{1.0} B _{5.9}	La ₃₃ Cu _{66.5} Nb _{0.5}	La ₂ O ₃	30: 70
实施例 11	Nd _{16.5} Fe 余量 Co _{3.0} B _{4.7}	Ce ₂₂ Ni ₁₄ Co ₅₈ Zn ₆	Tb ₄ O ₇	80: 20
实施例 12	Nd _{16.5} Fe 余量 Co _{3.0} B _{4.7}	Ce ₁₇ Ni ₈₃	CeO ₂	50: 50
实施例 13	Nd _{17.3} Fe 余量 Co _{3.5} B _{6.3}	Ce ₁₁ Zn ₈₉	Gd ₂ O ₃	50: 50
实施例 14	Nd _{16.0} Dy _{1.5} Fe 余量 Co _{4.5} B _{5.1}	Pr ₃₃ Ge ₆₇	Y ₂ O ₃	50: 50
实施例 15	Nd _{12.2} Pr _{2.5} Fe 余量 Co _{1.0} B _{5.3}	Tb ₃₃ Al ₆₀ H ₇	Dy ₂ O ₃	50: 50
实施例 16	Nd _{14.5} Pr _{2.5} Fe 余量 Co _{3.5} B _{5.6}	Pr ₃₃ Al ₆₆ Zr ₁	Tb ₄ O ₇	75: 25
实施例 17	Nd _{13.0} Tb _{1.5} Fe 余量 B _{5.5}	Gd ₃₂ Mn ₃₀ Fe ₃₁ Nb ₇	Dy ₂ O ₃	50: 50
实施例 18	Nd _{12.0} Fe 余量 Co _{1.0} B _{4.8}	Gd ₃₇ Mn ₄₀ Co ₂₀ Mo ₃	Tb ₄ O ₇	25: 75
实施例 19	Nd _{13.0} Tb _{1.5} Fe 余量 B _{5.5}	Gd ₂₁ Mn ₇₈ Mo ₁	Dy ₂ O ₃	40: 60
实施例 20	Nd _{12.0} Fe 余量 Co _{1.0} B _{4.8}	Gd ₃₃ Mn ₆₆ Ta ₁	Tb ₄ O ₇	50: 50
实施例 21	Nd _{12.0} Pr _{2.5} Fe 余量 Co _{2.5} B _{5.2}	Tb ₂₉ Fe ₄₅ Ni ₂₀ Ag ₆	Yb ₂ O ₃	50: 50
实施例 22	Nd _{13.0} Pr _{2.0} Fe 余量 Co _{2.5} B _{5.2}	Tb ₅₀ Ag ₅₀	Tb ₄ O ₇	60: 40

[0123]

实施例 23	Nd _{12.5} Dy _{3.0} Fe 余量Co _{0.7} B _{5.9}	Tb ₅₀ In ₅₀	Dy ₂ O ₃	50: 50
实施例 24	Nd _{12.5} Pr _{2.5} Tb _{0.5} Fe 余量Co _{0.5} B _{5.0}	Dy ₃₁ Ni ₈ Cu ₅₅ Sn ₆	Tb ₄ O ₇	50: 50
实施例 25	Nd _{10.0} Pr _{2.5} Dy _{2.5} Fe 余量Co _{0.6} B _{5.7}	Dy ₃₃ Cu _{66.5} Hf _{0.5}	Pr ₂ O ₃	50: 50
实施例 26	Nd _{13.0} Pr _{2.2} Fe 余量Co _{1.0} B _{5.3}	Dy ₃₃ Fe ₆₇	Dy ₂ O ₃	50: 50
实施例 27	Nd _{12.8} Pr _{2.5} Tb _{0.2} Fe 余量Co _{1.0} B _{4.5}	Er ₃₃ Mn ₃₀ Co ₃₅ Ta ₂	Tb ₄ O ₇	50: 50
实施例 28	Nd _{13.2} Pr _{2.5} Dy _{0.5} Fe 余量Co _{3.0} B _{6.3}	Er ₂₁ Mn _{78.6} W _{0.4}	Er ₂ O ₃	50: 50
实施例 29	Nd _{12.0} Tb _{3.5} Fe 余量Co _{3.5} B _{6.2}	Yb ₂₄ Co ₅ Ni ₆₉ Bi ₂	Tb ₄ O ₇	50: 50
实施例 30	Nd _{13.0} Dy _{3.0} Fe 余量Co _{2.0} B _{4.8}	Yb ₅₀ Cu ₄₉ Ti ₁	Pr ₂ O ₃	50: 50
实施例 31	Nd _{11.0} Tb _{3.5} Fe 余量Co _{3.5} B _{6.2}	Yb ₂₅ Ni _{74.5} Sb _{0.5}	Yb ₂ O ₃	50: 50
实施例 32	Nd _{15.5} Fe 余量Co _{1.0} B _{5.3}	Nd ₃₃ Al ₆₇	Tb ₄ O ₇	90: 10
实施例 33	Nd _{15.1} Fe 余量Co _{1.0} B _{5.4}	Nd ₅₀ Si ₅₀	Dy ₂ O ₃	80: 20
实施例 34	Nd _{14.8} Fe 余量Co _{1.0} B _{5.3}	Nd ₃₃ Al ₃₇ Si ₃₀	Dy ₂ O ₃	20: 80
实施例 35	Nd _{11.8} Pr _{3.0} Fe 余量Co _{1.0} B _{5.3}	Nd ₃₄ Al ₆₁ H ₅	Tb ₄ O ₇	50: 50
实施例 36	Nd _{12.5} Dy _{2.5} Fe 余量Co _{3.5} B _{5.4}	Nd ₂₇ Pr ₆ Al ₆₇	Tb ₄ O ₇	50: 50
实施例 37	Nd _{15.1} Fe 余量Co _{1.0} B _{5.3}	Dy ₃₃ Al ₆₇	Dy ₂ O ₃	75: 25
实施例 38	Nd _{13.6} Tb _{1.5} Fe 余量Co _{3.5} B _{5.2}	Dy ₃₃ Ga ₆₇	Tb ₄ O ₇	50: 50
实施例 39	Nd _{15.1} Fe 余量Co _{1.0} B _{5.3}	Tb ₃₃ Al ₆₇	Dy ₂ O ₃	80: 20
实施例 40	Nd _{13.5} Pr _{2.0} Dy _{2.0} Fe 余量Co _{2.5} B _{5.3}	Tb ₂₀ Mn ₇₈	Tb ₄ O ₇	50: 50
实施例 41	Nd _{12.5} Pr _{2.5} Fe 余量Co _{1.0} B _{5.3}	Tb ₃₃ Co ₆₇	Dy ₂ O ₃	50: 50
实施例 42	Nd _{19.0} Fe 余量Co _{3.0} B _{5.4}	Y ₁₀ Co ₅ Zn ₇₅	Y ₂ O ₃	70: 30
实施例 43	Nd _{18.0} Fe 余量Co _{2.5} B _{6.6}	Y ₆₈ Fe ₂ In ₃₀	Tb ₄ O ₇	50: 50
实施例 44	Nd _{18.0} Fe 余量Co _{3.0} B _{5.4}	Y ₁₁ Zn ₈₉	Dy ₂ O ₃	80: 20
实施例 45	Nd _{13.5} Pr _{1.5} Dy _{0.8} Fe 余量Co _{2.5} B _{4.5}	La ₃₇ Co ₄ Cu ₆₄	Tb ₄ O ₇	50: 50
实施例 46	Nd _{13.5} Pr _{1.5} Dy _{0.8} Fe 余量Co _{2.5} B _{4.5}	La ₃₃ Cu ₆₇	Pr ₂ O ₃	50: 50
实施例 47	Nd _{20.0} Fe 余量Co _{5.5} B _{4.1}	Ce ₂₆ Pb ₇₄	Tb ₄ O ₇	40: 60
实施例 48	Nd _{15.5} Fe 余量Co _{1.0} B _{5.3}	Ce ₅₆ Sn ₄₄	CeO ₂	50: 50
实施例 49	Nd _{15.5} Dy _{2.5} Tb _{0.5} Fe 余量Co _{2.6} B _{4.4}	Pr ₃₃ Fe ₃ C ₆₄	Dy ₂ O ₃	50: 50
实施例 50	Nd _{12.5} Dy _{2.0} Tb _{0.5} Fe 余量Co _{3.5} B _{6.2}	Pr ₅₀ P ₅₀	Nd ₂ O ₃	50: 50
实施例 51	Nd _{12.7} Pr _{2.5} Dy _{0.6} Fe 余量Co _{1.4} B _{5.6}	Gd ₅₂ Ni ₄₈	Tb ₄ O ₇	70: 30

[0124]

实施例 52	$\text{Nd}_{13.1}\text{Pr}_{1.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.8}\text{B}_{6.3}$	$\text{Gd}_{37}\text{Ga}_{63}$	Dy_2O_3	60: 40
实施例 53	$\text{Nd}_{15.3}\text{Dy}_{0.6}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{4.9}$	$\text{Er}_{32}\text{Mn}_{67}\text{Ta}_1$	Nd_2O_3	50: 50
实施例 54	$\text{Nd}_{14.5}\text{Pr}_{1.0}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.8}\text{B}_{4.6}$	$\text{Yb}_{68}\text{Pb}_{32}$	Tb_2O_3	50: 50
实施例 55	$\text{Nd}_{12.0}\text{Pr}_{1.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{4.2}\text{B}_{5.3}$	$\text{Yb}_{69}\text{Sn}_{29}\text{Bi}_2$	Yb_2O_3	80: 20

[0125] 表 6

[0126]

	扩散处理		Br (T)	Hc _j (kAm ⁻¹)	(BH) _{最大} (kJ/m ³)
	温度 (°C)	时间 (hr 或 min)			
实施例 3	780	8h	1.404	2032	385
实施例 4	880	8h	1.419	1992	390
实施例 5	820	6h	1.416	2036	389
实施例 6	750	5h	1.411	1987	388
实施例 7	930	10h	1.343	1008	343
实施例 8	780	5h	1.367	1225	354
实施例 9	890	7h	1.388	1219	363
实施例 10	820	8h	1.432	1052	396
实施例 11	450	12h	1.348	920	349
实施例 12	840	6h	1.353	940	343
实施例 13	400	5h	1.327	1052	340
实施例 14	830	5h	1.328	1890	341
实施例 15	820	8h	1.412	2130	385
实施例 16	850	8h	1.371	2048	363
实施例 17	960	10h	1.410	1785	376
实施例 18	940	6h	1.454	1620	398
实施例 19	920	5h	1.411	1615	381
实施例 20	860	5h	1.452	1748	396
实施例 21	920	10h	1.414	1672	379
实施例 22	920	6h	1.412	1910	384
实施例 23	940	12h	1.405	1955	381
实施例 24	870	12h	1.404	1930	382
实施例 25	860	10h	1.409	1870	383
实施例 26	850	8h	1.408	2060	382
实施例 27	1020	8h	1.376	1610	362
实施例 28	980	12h	1.368	1521	363
实施例 29	320	15min	1.397	1580	370

[0127]

实施例 30	380	25min	1.351	1430	354
实施例 31	410	40min	1.430	1243	390
实施例 32	790	8h	1.404	2070	382
实施例 33	820	10h	1.421	2034	388
实施例 34	910	5h	1.416	2095	386
实施例 35	760	8h	1.417	2100	386
实施例 36	770	8h	1.421	2120	387
实施例 37	830	8h	1.410	2130	384
实施例 38	760	3h	1.414	2140	386
实施例 39	880	8h	1.416	2170	389
实施例 40	660	20h	1.353	1860	354
实施例 41	860	8h	1.414	2110	386
实施例 42	450	12h	1.317	1290	326
实施例 43	1030	2h	1.286	1346	309
实施例 44	450	8h	1.332	1211	334
实施例 45	660	14h	1.350	1407	347
实施例 46	620	12h	1.347	1314	344
实施例 47	520	10h	1.203	1305	276
实施例 48	460	14h	1.361	1120	350
实施例 49	860	30h	1.278	1258	312
实施例 50	360	40min	1.412	1185	368
实施例 51	960	2h	1.390	1545	366
实施例 52	850	30min	1.415	1410	382
实施例 53	700	10h	1.373	1099	355
实施例 54	750	12h	1.351	1460	346
实施例 55	420	10h	1.448	1020	396

[0128] 实施例 56 和对比例 4

[0129] 通过如下方式制得合金：称量纯度至少 99 重量%的 Nd、Co、Al 和 Fe 金属以及硼铁，在氩气氛中高频加热熔化，并在氩气氛中将合金熔体浇铸在铜单辊上，即带坯连铸成合金带材。该合金由 12.8at% 的 Nd、1.0at% 的 Co、0.5at% 的 Al、6.0at% 的 B 和余量的 Fe 构成。该合金被指定为合金 A。然后，通过使合金吸收氢、抽真空并加热至 500℃解吸部分氢对合金 A 进行氢破碎。以这种方式，将合金 A 破碎成 30 目以下的粗粉末。

[0130] 另一合金通过如下方式制得：称量纯度至少 99 重量%的 Nd、Dy、Fe、Co、Al 和 Cu 金属和硼铁，在氩气氛中高频加热熔化，并浇铸该合金熔体。该合金由 23at% 的 Nd、12at% 的 Dy、25at% 的 Fe、6at% 的 B、0.5at% 的 Al、2at% 的 Cu 和余量的 Co 构成。该合金被指定为合金 B。在氩气氛中，将合金 B 在 Brown 磨机中粉碎成 30 目以下的粗粉末。

[0131] 接下来，将 94wt% 的合金 A 粉末和 6wt% 的合金 B 粉末在氮气吹扫的 V 型搅拌机中混合 30 分钟。在使用高压氮气的喷磨机中，将粉末混合物细粉碎成质量中位颗粒直径为

4 μm 的细粉末。在压力约为 1 吨 /cm² 的氮气氛中将该细粉末压实,同时在 15kOe 的磁场下进行取向。然后将生坯压块放入烧结炉中,在炉中将压块在 1060℃ 下在氩气氛中烧结 2 小时,获得 10mm×20mm×15mm (厚度) 的磁体块。使用金刚石切削工具,在所有表面上机加工该磁体块成为 4mm×4mm×2mm 尺寸 (磁各向异性的方向) 的形状。依次使用碱性溶液、去离子水、酸性溶液和去离子水清洗该机加工所得的磁体本体,并干燥,获得组成为 Nd_{13.3}Dy_{0.5}Fe_{余量}Co_{2.4}Cu_{0.1}Al_{0.5}B_{6.0} 的母烧结磁体本体。

[0132] 使用纯度为至少 99 重量%的 Al 和 Co 金属,将其在氩气氛中高频熔化以形成具有组成 Al₅₀Co₅₀ 的扩散合金,其主要由金属间化合物相 AlCo 构成。在球磨机中使用有机溶剂将该合金细粉碎至质量中位粒径为 8.9 μm 的细粉末。经 EPMA 分析发现,该合金含有 94 体积%的金属间化合物相 AlCo。

[0133] 将该扩散合金 Al₅₀Co₅₀ 粉末与平均粒径为 1 μm 的氧化铽 (Tb₄O₇) 以重量比 1 : 1 的比例进行混合。将该粉末混合物以重量分数 50% 与去离子水结合形成浆料,在超声搅拌的条件下将母烧结磁体本体浸入其中 30 秒。将磁体本体取出,并立即用热空气干燥。将覆盖有粉末混合物的磁体本体在 900℃ 下在氩气氛中进行扩散处理 8 小时,在 500℃ 时效 1 小时,并淬火,产生实施例 56 的磁体。

[0134] 分别地,只将平均粒径为 1 μm 的氧化铽以重量分数为 50% 与去离子水结合形成浆料,在超声搅拌的条件下将磁体本体浸入其中 30 秒。将磁体本体取出,并立即用热空气干燥。将涂覆的磁体本体在 900℃ 下在氩气氛中进行扩散处理 8 小时,在 500℃ 时效 1 小时,并淬火,产生对比例 4 的磁体。

[0135] 表 7 汇总了母烧结磁体本体、扩散合金和扩散稀土氧化物的组成,以及实施例 56 和对比例 4 中扩散粉末混合物的混合比例 (按重量计)。表 8 示出了扩散处理的温度 (℃) 和时间 (hr),以及磁体的磁性能。可以看到,实施例 56 磁体的矫顽力 (H_{cj}) 比对比例 4 的高 90kAm⁻¹,而剩磁 (Br) 下降仅为 3mT。实施例 56 磁体的矫顽力 (H_{cj}) 比之前的对比例 2 的高 1040kAm⁻¹,而剩磁 (Br) 下降仅为 4mT。

[0136] 表 7

[0137]

	母烧结磁体本体	扩散粉末混合物		
		稀土合金	稀土氧化物	混合比例 (按重量计)
实施例 56	Nd _{13.3} Dy _{0.5} Fe _{余量} Co _{2.4} Cu _{0.1} Al _{0.5} B _{6.0}	Al ₅₀ Co ₅₀	Tb ₄ O ₇	50: 50
对比例 4	Nd _{13.3} Dy _{0.5} Fe _{余量} Co _{2.4} Cu _{0.1} Al _{0.5} B _{6.0}	—	Tb ₄ O ₇	Tb ₄ O ₇ 单独
对比例 2	Nd _{13.3} Dy _{0.5} Fe _{余量} Co _{2.4} Cu _{0.1} Al _{0.5} B _{6.0}	—	—	—

[0138] 表 8

[0139]

	扩散处理		Br (T)	Hcj (kAm ⁻¹)	(BH) _{最大} (kJ/m ³)
	温度 (°C)	时间 (hr)			
实施例 56	900	8	1.416	2080	390
对比例 4	900	8	1.419	1990	393
对比例 2	900	8	1.420	1040	380

[0140] 实施例 57 和对比例 5

[0141] 如实施例 56, 制备了具有组成 Nd_{13.3}Dy_{0.5}Fe_{余量}Co_{2.4}Cu_{0.1}Al_{0.5}B_{6.0} 的母烧结磁体本体。

[0142] 使用纯度为至少 99 重量%的 Ni 和 Al 金属, 将其在氩气氛中高频熔化, 形成具有组成 Ni₂₅Al₇₅ 的扩散合金, 其主要由金属间化合物相 NiAl₃ 构成。在球磨机中使用有机溶剂将该合金细粉碎至质量中位粒径为 9.3 μm 的细粉末。经 EPMA 分析发现, 该合金含有 94 体积%的金属间化合物相 NiAl₃。

[0143] 将该扩散合金 Ni₂₅Al₇₅ 粉末与平均粒径为 1 μm 的氧化铽 (Tb₄O₇) 以重量比 1 : 1 的比例进行混合。将该粉末混合物以重量分数为 50% 与去离子水结合形成浆料, 在超声搅拌的条件下将母烧结磁体本体浸入其中 30 秒。将磁体本体取出, 并立即用热空气干燥。将覆盖有粉末混合物的磁体本体在 900°C 下在氩气氛中进行扩散处理 8 小时, 在 500°C 时效 1 小时, 并淬火, 产生实施例 57 的磁体。不使用扩散粉末混合物, 仅对烧结磁体本体在 900°C 下在真空中进行热处理 8 小时, 产生对比例 5 的磁体。

[0144] 表 9 汇总了母烧结磁体本体、扩散合金和扩散稀土氧化物的组成, 以及实施例 57 和对比例 5 中扩散粉末混合物的混合比例 (按重量计)。表 10 示出了扩散处理的温度 (°C) 和时间 (hr), 以及磁体的磁性能。可以看到, 实施例 57 的磁体的矫顽力 (Hcj) 比对比例 5 的高 1010kAm⁻¹, 而剩磁 (Br) 下降仅为 4mT。

[0145] 表 9

[0146]

	母烧结磁体本体	扩散粉末混合物		
		扩散合金	稀土氧化物	混合比例 (按重量计)
实施例 57	Nd _{13.3} Dy _{0.5} Fe _{余量} Co _{2.4} Cu _{0.1} Al _{0.5} B _{6.0}	Ni ₂₅ Al ₇₅	Tb ₄ O ₇	50: 50
对比例 5	Nd _{13.3} Dy _{0.5} Fe _{余量} Co _{2.4} Cu _{0.1} Al _{0.5} B _{6.0}	—	—	—

[0147] 表 10

[0148]

	扩散处理		Br (T)	Hcj (kAm ⁻¹)	(BH) _{最大} (kJ/m ³)
	温度 (°C)	时间 (hr)			
实施例 57	900	8	1.416	2050	390
对比例 5	900	8	1.420	1040	380

[0149] 实施例 58-96

[0150] 如实施例 56, 用扩散合金 (或金属) 与稀土氧化物的不同粉末混合物涂覆一系列的母烧结磁体本体, 并在选定的温度下进行扩散处理选定的时间。表 11 汇总了母烧结磁体本体、扩散合金和稀土氧化物的组成, 以及扩散粉末混合物的混合比例 (按重量计)。表 12 示出了扩散处理的温度 (°C) 和时间 (hr), 以及所得磁体的磁性能。所有的扩散合金含有至少 70 体积%的金属间化合物。

[0151] 表 11

[0152]

	母烧结磁体本体	扩散粉末混合物		
		扩散合金或金属	稀土氧化物	混合比例 (按重量计)
实施例 58	$\text{Nd}_{15.0}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{5.4}$	$\text{Mn}_{27}\text{Al}_{73}$	Tb_4O_7	30: 70
实施例 59	$\text{Nd}_{12.0}\text{Pr}_{3.0}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{3.0}\text{B}_{5.2}$	$\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$	Dy_2O_3	90: 10
实施例 60	$\text{Nd}_{13.3}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.0}\text{B}_{6.0}$	Al	Tb_4O_7	50: 50
实施例 61	$\text{Nd}_{14.3}\text{Dy}_{1.2}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.0}\text{B}_{5.3}$	$\text{Cr}_{12.5}\text{Al}_{87.5}$	Nd_2O_3	20: 80
实施例 62	$\text{Nd}_{13.8}\text{Tb}_{0.7}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{5.5}$	$\text{Co}_{33}\text{Si}_{67}$	Pr_2O_3	70: 30
实施例 63	$\text{Nd}_{15.8}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{1.5}\text{B}_{5.3}$	$\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{50}$	Tb_4O_7	50: 50
实施例 64	$\text{Nd}_{14.4}\text{Dy}_{0.8}\text{Tb}_{0.3}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{5.4}$	$\text{Fe}_{50}\text{Si}_{50}$	CeO_2	60: 40
实施例 65	$\text{Nd}_{18.2}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{4.0}\text{B}_{5.3}$	$\text{Fe}_{49.9}\text{C}_{0.1}\text{Si}_{50}$	La_2O_3	30: 70
实施例 66	$\text{Nd}_{13.3}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.0}\text{B}_{6.0}$	Si	Tb_4O_7	50: 50
实施例 67	$\text{Nd}_{17.6}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{3.5}\text{B}_{4.2}$	$\text{Cr}_{12.5}\text{Al}_{87.5}$	Tb_4O_7	50: 50
实施例 68	$\text{Nd}_{15.6}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{6.8}$	$\text{Mn}_{47}\text{P}_{53}$	Dy_2O_3	50: 50
实施例 69	$\text{Nd}_{12.0}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.0}\text{B}_{6.0}$	$\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$	Gd_2O_3	50: 50
实施例 70	$\text{Nd}_{12.9}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.0}\text{B}_{6.0}$	Cu	Dy_2O_3	50: 50
实施例 71	$\text{Nd}_{15.2}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{5.5}$	$\text{V}_{75}\text{Sn}_{25}$	Tb_4O_7	75: 25
实施例 72	$\text{Nd}_{14.3}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{B}_{6.1}$	$\text{Cr}_{67}\text{Ta}_{33}$	Dy_2O_3	50: 50
实施例 73	$\text{Nd}_{14.8}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{3.0}\text{B}_{5.4}$	$\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$	Y_2O_3	50: 50
实施例 74	$\text{Pr}_{15.0}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{6.5}\text{B}_{5.3}$	$\text{Cu}_{70}\text{Zn}_5\text{Sn}_{25}$	Er_2O_3	60: 40
实施例 75	$\text{Nd}_{13.8}\text{Dy}_{0.8}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.0}\text{B}_{6.2}$	Zn	Dy_2O_3	50: 50
实施例 76	$\text{Nd}_{15.8}\text{Pr}_{1.5}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.5}\text{B}_{5.2}$	$\text{Ga}_{40}\text{Zr}_{60}$	Tb_4O_7	60: 40
实施例 77	$\text{Nd}_{13.5}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.0}\text{B}_{6.0}$	Ga	Tb_4O_7	50: 50
实施例 78	$\text{Nd}_{15.2}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{3.0}\text{B}_{5.3}$	$\text{Cr}_{75}\text{Ge}_{25}$	Yb_2O_3	50: 50
实施例 79	$\text{Nd}_{14.0}\text{Dy}_{0.8}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{3.0}\text{B}_{6.0}$	Ge	Dy_2O_3	50: 50
实施例 80	$\text{Nd}_{14.6}\text{Pr}_{2.0}\text{Dy}_{0.8}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.0}\text{B}_{5.3}$	$\text{Nb}_{33}\text{Si}_{67}$	Dy_2O_3	50: 50
实施例 81	$\text{Pr}_{13.7}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{5.4}$	$\text{Al}_{73}\text{Mo}_{27}$	Pr_2O_3	40: 60
实施例 82	$\text{Nd}_{15.0}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{6.4}$	$\text{Ti}_{50}\text{Ag}_{50}$	Nd_2O_3	60: 40

[0153]

实施例 83	$\text{Nd}_{13.8}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{5.8}$	Ag	Tb_4O_7	50: 50
实施例 84	$\text{Nd}_{14.3}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{5.3}$	$\text{In}_{20}\text{Mn}_{75}$	Tb_4O_7	50: 50
实施例 85	$\text{Nd}_{13.9}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{B}_{5.6}$	$\text{Hf}_{33}\text{Cr}_{67}$	Dy_2O_3	70: 30
实施例 86	$\text{Nd}_{15.2}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{5.6}$	$\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{55}\text{W}_{20}$	Tb_4O_7	50: 50
实施例 87	$\text{Nd}_{15.1}\text{Yb}_{0.2}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{4.8}$	$\text{Ni}_{50}\text{Sb}_{50}$	Er_2O_3	50: 50
实施例 88	$\text{Nd}_{15.7}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{5.0}\text{B}_{6.9}$	$\text{Ti}_{80}\text{Pb}_{20}$	Tb_4O_7	60: 40
实施例 89	$\text{Nd}_{14.6}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{5.3}$	$\text{Mn}_{25}\text{Co}_{50}\text{Sn}_{25}$	La_2O_3	70: 30
实施例 90	$\text{Nd}_{14.9}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{0.7}\text{B}_{5.3}$	$\text{Co}_{60}\text{Sn}_{40}$	Tb_4O_7	50: 50
实施例 91	$\text{Nd}_{14.6}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{1.5}\text{B}_{5.5}$	$\text{V}_{75}\text{Sn}_{25}$	Er_2O_3	30: 70
实施例 92	$\text{Nd}_{12.8}\text{Pr}_{2.0}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{3.0}\text{B}_{5.6}$	Sn	Tb_4O_7	50: 50
实施例 93	$\text{Nd}_{14.2}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{0.5}\text{B}_{5.6}$	$\text{Cr}_{21}\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{17}$	Tb_4O_7	50: 50
实施例 94	$\text{Nd}_{15.0}\text{Dy}_{0.6}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{0.1}\text{B}_{4.1}$	$\text{Bi}_{40}\text{Zr}_{60}$	Dy_2O_3	40: 60
实施例 95	$\text{Nd}_{15.2}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{3.5}\text{B}_{6.4}$	$\text{Ni}_{50}\text{Bi}_{50}$	Yb_2O_3	50: 50
实施例 96	$\text{Nd}_{12.0}\text{Pr}_{3.0}\text{Fe}_{\text{余量}}\text{Co}_{2.0}\text{B}_{6.1}$	Bi	Dy_2O_3	50: 50

[0154] 表 12

[0155]

	扩散处理		Br (T)	Hc j (kAm ⁻¹)	(BH) _{最大} (kJ/m ³)
	温度(°C)	时间(hr 或 min)			
实施例 58	790	3h	1.413	2087	387
实施例 59	810	3h30min	1.407	2187	384
实施例 60	850	8h	1.414	1980	388
实施例 61	760	1h	1.380	1928	368
实施例 62	820	2h30min	1.423	2042	394
实施例 63	770	5h	1.394	2223	373
实施例 64	820	4h	1.402	1861	383
实施例 65	940	12h	1.298	1904	328
实施例 66	870	8h	1.415	1930	389
实施例 67	1060	28h	1.284	1713	319
实施例 68	380	15min	1.358	1512	353
实施例 69	680	8h	1.476	1498	409
实施例 70	820	8h	1.417	1820	390
实施例 71	940	5h	1.414	1816	387
实施例 72	1020	10h	1.426	1896	393
实施例 73	650	8h	1.420	1641	387
实施例 74	600	10h	1.406	1689	379
实施例 75	760	8h	1.403	1760	379
实施例 76	840	5h	1.355	1940	351
实施例 77	870	8h	1.415	1950	389
实施例 78	850	7h	1.420	1816	390
实施例 79	880	8h	1.411	1890	387
实施例 80	1000	10h	1.358	1896	355
实施例 81	770	1h	1.417	2085	386
实施例 82	760	4h	1.404	1530	380
实施例 83	920	8h	1.413	1910	386

[0156]

实施例 84	630	13h	1. 446	1780	401
实施例 85	960	7h	1. 433	1620	394
实施例 86	920	15h	1. 413	1940	385
实施例 87	750	6h	1. 381	1537	363
实施例 88	920	5h	1. 369	1338	355
实施例 89	640	6h	1. 424	1418	391
实施例 90	880	40min	1. 414	2040	383
实施例 91	1020	10h	1. 420	1450	387
实施例 92	730	5h	1. 408	1820	383
实施例 93	880	15h	1. 454	1800	406
实施例 94	510	20h	1. 346	1430	343
实施例 95	360	5min	1. 392	1211	362
实施例 96	420	15min	1. 382	1510	358