

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01F 1/11

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94104071.2

[45]授权公告日 1999 年 12 月 8 日

[11]授权公告号 CN 1047253C

[22]申请日 94.3.30 [24]颁证日 99.9.25
[21]申请号 94104071.2
[30]优先权
[32]93.9.28 [33]JP [31]265869/93
[73]专利权人 住友特殊金属株式会社
地址 日本大阪
[72]发明人 滨村敦
[56]参考文献
JP 平 3-123004A 1991. 5.24 H01F1/11
审查员 崔伯雄

[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
代理人 张 闽

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 铁氧体磁铁用煅烧材料的制备方法

[57]摘要

本发明提出一种铁氧体磁铁用的煅烧材料的制备方法,其中将轧制铁鳞研磨至 20 μ m 或更小的粒径,进行初步氧化处理改变其氧化百分率至 95%或更高,并通过在倾斜转密中于高达 700℃下在原料进料处 O₂含量为 8—10%的气氛下进行第二氧化处理彻底氧化。在高温铁氧体形成过程中煅烧粉末中不产生异相,易于得到具有优越磁性能的铁氧体磁铁。

ISSN 1000-8427 4

权 利 要 求 书

1. 一种式 $MO \cdot nFe_2O_3$ 铁氧体磁铁用的煅烧材料的制备方法, 其中 M 为 Sr 或 Ba, $n = 5.0$ 至 6.2 , 该方法包括研磨轧制铁鳞, 将研磨后的铁鳞在含氧气氛或空气中进行初级氧化处理, 将这样氧化的轧制铁鳞与 Sr 或 Ba 的氧化物或碳酸盐混合, 和煅烧的步骤, 其特征在于轧制铁鳞被研磨至平均粒径为 $20\mu m$ 或更小, 初级氧化处理于 $600 - 900^\circ C$ 在含 O_2 气氛或空气中进行, 使轧制铁鳞的氧化百分率达到 95% 或更高; 在混入 Sr 或 Ba 的氧化物或碳酸盐后, 将该混合物在倾斜转窑中于高达 $700^\circ C$ 下在原料进料处的 O_2 含量为 $8 - 10\%$ 的气氛下进行第二氧化处理以彻底氧化轧制铁鳞; 煅烧在 $1275^\circ C - 1300^\circ C$ 下在氧化气氛中进行。

2. 根据权利要求 1 的铁氧体磁铁用煅烧材料的制备方法, 其特征在于该方法还包括将 SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO 和 NiO 的至少一种以基本组分的 2% 或更少的量与煅烧混合物混合, 并进一步煅烧。

3. 根据权利要求 1 的铁氧体磁铁用煅烧材料的制备方法, 其中在倾斜转窑中的煅烧于 $1275^\circ C - 1300^\circ C$ 下于氧化气氛下进行 15 分钟至 1 小时。

4. 根据权利要求 1 的铁氧体磁铁用煅烧材料的制备方法, 其中倾斜转窑的倾斜高度/窑长为 $15/1000 - 40/1000$ 。

5. 根据权利要求 1 的铁氧体磁铁用煅烧材料的制备方法, 其中倾斜转窑的转速为 $0.5rpm - 3rpm$ 。

说明书

铁氧体磁铁用煅烧材料的制备方法

本发明涉及一种铁氧体磁铁用煅烧材料的制备方法,其中将价廉的由轧制铁磷中获得并具有粗大粒径的氧化铁在倾斜转窑中火烧。

通常,铁氧体磁铁 ($MO \cdot nFe_2O_3$, M : Sr 或 Ba, $n = 5.0$ 至 6.2) 在将由轧制铁磷 (由示于表 1 的含量 (wt%) 构成得到的氧化铁与 Sr 或 Ba 的氧化物或碳酸盐混合后,通过煅烧,研磨,压制和烧结而制得。在煅烧工艺中,氧化铁和 Sr 或 Ba 的氧化物或碳酸盐于 1300°C 至 1350°C 于空气中在倾斜转窑中混合和煅烧以形成铁氧体。

由于转窑气氛中的氧在高温下于铁氧体形成过程中消耗掉,因此在原料的进料处,气氛中的 O_2 含量减至 5 % 或更少。因此,在初级氧化处理后,由轧制铁磷得到的未完全氧化的氧化铁在该状态下几乎不能进一步氧化,因此在高温铁氧体形成中,在煅烧粉末中可能产生异相 ($Sr(Ba)O \cdot 2Fe_2O_3$), 因此,最终获得的磁铁的磁性能将恶化。

表 1

T · Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
77.88	67.5	21.0	-	0.25	0.15	0.005	0.20

由于轧制铁鳞除了 Fe₂O₃ 外还含有大量 FeO，因此，作为氧化铁的来源，轧制铁鳞在与 Sr 或 Ba 的氧化物或碳酸盐混合前，须在含 O₂ 的气氛或空气中完全氧化。

然而，为了在含 O₂ 气氛或空气中完全氧化大量的轧制铁鳞，在氧化处理前，首先须将轧制铁鳞的平均粒径尽可能地粉碎

(12μm 或更小)，因此，需花费较长时间用于研磨，更进一步地，小于 1μm 的精细粉末在煅烧过程中作为粉尘被消耗掉，这引起较高的生产成本和较低的生产率。

因此，本申请人建议一种铁氧体磁铁的制备方法(日本专利申请公开 No. 平 3 - 242908，USP No. 5, 061, 412)，其中研磨至 12μm 或更小的特定粒径的轧制铁鳞被完全氧化，直至轧制铁鳞中的 Fe₂O₃ 含量升高至 98.0 % 或更高，并在与定量的 SrO 或 BaO 源相混合，在煅烧后通过必要的处理得到铁氧体磁铁。

然而，仍然存在如下的问题，因轧制铁鳞坚硬，不仅需要花较长时间将其研磨至粒径 12μm 以下，而且粗大的颗粒倾向于保留在精细的颗粒中，因此，在 1300℃ 至 1350℃ 的高温下于倾斜转窑中煅烧时，转窑中的 O₂ 含量由于铁氧体形成而消耗，流经原料进料处的 O₂ 含量减少，引起轧制铁鳞的最终氧化过程的减速，结果，如前所述，在煅烧粉末中产生异相

(Sr(Ba)O · 2Fe₂O₃)，因而造成最终获得的磁铁的磁性能的恶化和变化。

本发明的目的在于提供一种铁氧体磁铁用煅烧材料的制备方法，其中消除了煅烧粉末中产生的异相，从而获得具有优异磁性能的铁氧体磁铁。

一种式 $MO \cdot mFe_2O_3$ 铁氧体磁铁用的煅烧材料的制备方法，其中 M 为 Sr 或 Ba， $n = 5.0$ 至 6.2 ，该方法包括研磨轧制铁鳞，将研磨后的铁鳞在含氧气氛或空气中进行初级氧化处理，将这样氧化的轧制铁鳞与 Sr 或 Ba 的氧化物或碳酸盐混合，和煅烧的步骤，其特征在于轧制铁鳞被研磨至平均粒径为 $20\mu m$ 或更小，初级氧化处理于 $600 - 900^\circ C$ 在含 O_2 气氛或空气中进行，使轧制铁鳞的氧化百分率达到 95% 或更高；在混入 Sr 或 Ba 的氧化物或碳酸盐后，将该混合物在倾斜转窑中于高达 $700^\circ C$ 下在原料进料处的 O_2 含量为 $8 - 10\%$ 的气氛下进行第二氧化处理以彻底氧化轧制铁鳞；煅烧在 $1275^\circ C - 1300^\circ C$ 下在氧化气氛中进行。

本发明中，因为轧制铁鳞在高温形成铁氧体过程中，在倾斜转窑中在原料进料处的 O_2 含量为 $8 - 10\%$ 的气氛中，在初级氧化处理后由第二氧化处理在高达 $700^\circ C$ 的温度下完全氧化，因此在煅烧粉末中不产生异相，最终得到的磁铁的磁性能并无恶化，因此，使用基于本发明的煅烧材料（该煅烧材料被研磨至固定的粒径）的 Sr 铁氧体磁铁，在磁场中加压，烧结，可获得高性能的 Sr 铁氧体磁铁，该磁铁具有如下永久磁性能：

$$Br = 4.1 - 4.8 (KG), Hc = 3.0 - 3.5 (KOe),$$

$$(BH)_{\max}=4.0-4.4(MGOe) \text{ 和 } iHc=3.1-3.6(KOe)。$$

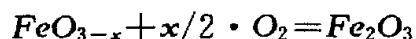
本发明中,初级氧化处理前的轧制铁鳞的研磨粒径限制于 $20\mu m$ 或更小,其原因在于,如果平均粒径超过 $20\mu m$,氧化处理费时长,在随后的第二氧化处理中,易于生成异相,而这在初级氧化处理后要花较长时间研磨。

本发明中,初级氧化处理的温度保持在 $600^{\circ}C$ 至 $900^{\circ}C$,因为当温度低于 $600^{\circ}C$ 时,轧制铁鳞中所含的 FeO 向 Fe_2O_3 的氧化反应不充分,而当温度高于 $900^{\circ}C$ 时可能产生部分轧制铁鳞的融熔或引起粗大晶粒生长,而这由于在随后的工艺处理中对研磨效率有不利影响或由于热能损耗是不希望发生的。

初级氧化处理时间优选 $0.1-1.5$ 小时,因为当少于 0.1 小时的时候,初级氧化反应不完全,而当超过 1.5 小时的时候,由于烧结反应有晶粒生长。

本发明中,当表示初级氧化处理之后的轧制铁鳞与 Fe_2O_3 的氧化百分率时,可用下列化学式表示,当轧制铁鳞的量由 M 表示时,氧化百分率可由下式表示,其中轧制铁鳞的氧化百分率可通过初级氧化处理后轧制铁鳞的增量而计算得到。

本发明中,初级氧化处理后小于 95% 的氧化百分率不是优选的,因为轧制铁鳞在随后的第二氧化处理中也不能完全氧化,在煅烧粉末中可能产生异相。



$$(159.7 - 16x)g + 16xg = 159.7g \text{ (其中, } O_2 \text{ 的重量为 } 48g)$$

$$\text{氧化百分率} = \frac{\text{总氧重量} - \text{氧化后的增重量}}{\text{总氧重量}}$$

$$= \frac{(M/159.7 \times 48) - \frac{M}{(159.7 - 16x)} \times 16x}{M/159.7 \times 48}$$

本发明中倾斜转窑的尺寸为长 15m—30m, 内径 1.0m—2.0m, 原料进料处的高度比煅烧粉末的排出处高, 倾斜度优选为倾选高度/转窑长度=15/1000—40/1000。转窑的转速优选 0.5rpm—3rpm。

本发明第二氧化处理中, 在倾斜转窑中原料进料处的气氛中的氧含量限制在 8%—10%, 其原因在于, 若其小于 8%, 轧制铁鳞不能完全氧化, 若其超过 10%, 过量的空气吹入倾斜转窑, 在转窑中引起负压。

第二氧化处理温度限制在小于 700℃, 其原因在于若其达到 700℃上的温度区, 引起铁氧化物形成, 这不同于轧制铁鳞氧化反应发生的反应区。

煅烧温度限制于 1275℃—1300℃, 其原因在于当温度低于

1275℃时,在铁氧体形成过程中可能产生不完全增浓作用和晶体生长,而在温度高于 1300℃时,可能造成高温区的高 O_2 消耗量,在原料进料处的气氛中的 O_2 含量减少,从而引起轧制铁鳞的不充分氧化。煅烧时间优选 15 分钟至 1 小时。

根据本发明的铁氧体磁铁为了增进在烧结时的致密作用或改善磁性能,可能含有至少 SiO_2 , Cr_2O_3 , CaO , Al_2O_3 , CoO 和 NiO 之一作添加剂,用量为 2% 或更少。当如 TiO_2 , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 等杂质含在轧制铁鳞中时,预先须进行磁分离或浮选。

实施例

实施例 1

机械研磨具有如表 2 所示组分(wt%)的轧制铁鳞至平均粒径为 $15\mu m$, 于 800℃ 在转窑中在空气中进行初级氧化处理 1 小时,研磨至平均粒径为 $2\mu m$ 。此时,轧制铁鳞的氧化百分率是 95%。

然后,将与 $SrCO_3$ 掺混的该氧化铁成粒,并在倾斜转窑的原料进料处的 O_2 含量为 9% 的气氛中于 680℃ 进行第二氧化处理(该转窑长 29m, 内径 1.8m, 倾斜度(倾斜高度/转窑长度)为 20/1000, 转速 1.5rpm), 然后于 1275℃ 在空气中煅烧 1 小时, 接着研磨至平均粒径为 $5\mu m$ 。对煅烧粉末用 X-射线衍射分析其组分, 结果未检测到异相($SrO \cdot 2Fe_2O_3$)。

然后, 在加入和混合作为添加剂的 SiO_2 0.45% 和 CaO 0.65% 后, 精磨至平均粒径 $0.75\mu m$, 在 7.5KOe 的平行磁场下以 0.48T/

cm² 的压力压紧,然后于空气中在 1250℃下烧结 1 小时,得到 Sr 铁氧体磁铁。所得的 Sr 铁氧体磁铁的永久磁性示于表 3。

表 2

T·Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
75.3	72.44	27.18	-	0.26	0.17	0.007	0.19

比较实施例 1

机械研磨与实施例 1 相同的轧制铁鳞至平均粒径为 15μm,在与实施例 1 相同的条件下进行氧化处理,这时轧制铁鳞的氧化百分率为 95%。

然后,与实施例 1 相同,在将氧化铁与 SrCO₃ 掺混成粒后,将混合物在倾斜转窑中于空气中在 1305℃下煅烧 1 小时。这时,在转窑的原料进料处的气氛中的 O₂ 含量为 4%。对煅烧粉末用 X—射线衍射分析其组分,结果检测到 5%或更多的异相(SrO · 2Fe₂O₃)。

向得到的煅烧粉末中加入与实施例 1 相同的添加剂,在相同条件下制备 Sr 铁氧体磁铁。所得的 Sr 铁氧体磁铁的永久磁性示于表 3。

表 3

	Br(kG)	Hc(kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	iHc (kOe)
实施例 1	4.22	3.12	4.27	3.28
比较实施例 1	4.24	2.74	4.31	2.76

如实施例所示, 本发明在于, 被粗磨至必要粒径的轧制铁鳞(其氧化百分率由初级氧化处理改变至 95% 或更多)由第二氧化处理在倾斜转窑中在原料进料处的 O₂ 含量为 8—10% 的气氛中在高达 700℃ 的温度下完全氧化, 所以, 在高温下的铁氧化物磁铁形成中在煅烧粉末中没有产生异相, 可以得到具有优异磁性能的铁氧化物磁铁。