

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710167610.0

[51] Int. Cl.

C23C 8/60 (2006.01)
C23C 10/30 (2006.01)
H01F 1/053 (2006.01)
C23F 17/00 (2006.01)
C22F 1/16 (2006.01)

[43] 公开日 2008年4月9日

[11] 公开号 CN 101158024A

[22] 申请日 2007.4.13

[21] 申请号 200710167610.0

[30] 优先权

[32] 2006.4.14 [33] JP [31] 2006-112382

[71] 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 中村元 美浓轮武久 广田晃一

[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 李帆

权利要求书2页 说明书16页

[54] 发明名称

制备稀土永磁体材料的方法

[57] 摘要

通过用粉末覆盖 $R^1 - Fe - B$ 组成的烧结磁体本体制备稀土永磁体材料, 其中 R^1 是稀土元素, 上述粉末包含至少 30 重量%的 $R_a^2 T_b M_c A_d H_e$ 合金, 其中 R^2 是稀土元素, T 是 Fe 和/或 Co, M 是 Al、Cu 等, 且粉末的平均颗粒尺寸最大为 $100 \mu m$, 并在合适的温度下对粉末覆盖后的磁体本体进行热处理, 使得粉末中的 R^2 、T、M 和 A 被吸收到磁体本体中。

1、一种制备稀土永磁体材料的方法，包括如下步骤：

在 R^1-Fe-B 组成的烧结磁体本体的表面布置粉末，其中 R^1 为选自包括 Sc 和 Y 在内的稀土元素的至少一种元素，所述粉末包含至少 30 重量%的 $R^2T_M A_e H_c$ 合金，其中 R^2 为选自包括 Sc 和 Y 在内的稀土元素的至少一种元素，T 是铁和/或钴，M 是选自 Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta 和 W 的至少一种元素，A 是硼和/或碳，H 是氢，且 a 到 e 表示基于合金的原子百分比，其范围是： $15 \leq a \leq 80$ ， $0.1 < c \leq 15$ ， $0 \leq d \leq 30$ ， $0 \leq e \leq (a \times 2.5)$ ，且余量为 b，且所述粉末的平均颗粒尺寸小于或等于 $100 \mu m$ ，且

在真空或者惰性气体中、在低于或等于磁体本体烧结温度的温度下，热处理在其表面布置有粉末的磁体本体，以便吸收处理使得粉末中的 R^2 和 T、M 和 A 中至少一种被吸收到磁体本体中。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中，烧结磁体本体的最小部分的尺寸小于或等于 20mm。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述粉末被布置在磁体本体表面，其数量对应于由磁体本体表面起距离小于或等于 1mm 的磁体本体周围空间内至少 10 体积%的平均填充系数。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述粉末含有至少 1 重量%的 R^3 的氧化物、 R^4 的氟化物和 R^5 的氟氧化物中的至少一种，其中 R^3 、 R^4 和 R^5 各为选自包括 Sc 和 Y 在内的稀土元素的至少一种元素，以使得 R^3 、 R^4 和 R^5 中的至少一种被吸收到磁体本体中。

5、根据权利要求 4 所述的方法，其中， R^3 、 R^4 和 R^5 各含有至少 10 原子%的选自 Nd、Pr、Dy 和 Tb 中的至少一种元素。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其还包括，在吸收处理后，在更低的温度下实现时效处理。

7、根据权利要求 1 所述的方法，其中， R^2 含有至少 10 原子%的选自 Nd、Pr、Dy 和 Tb 的至少一种元素。

8、根据权利要求 1 所述的方法，其中，在布置步骤，以分散在含水的或有

机溶液中的浆料的形式供给粉末。

9、根据权利要求1所述的方法，其还包括，在布置步骤前，用选自碱、酸和有机溶剂的至少一种试剂进行磁体本体的洗涤。

10、根据权利要求1所述的方法，其还包括，在布置步骤前，对磁体本体进行喷砂以除去表面层。

11、根据权利要求1所述的方法，其还包括在吸收处理后或者时效处理后，用选自碱、酸和有机溶剂的至少一种试剂进行磁体本体的洗涤。

12、根据权利要求1所述的方法，其还包括在吸收处理或者时效处理后对磁体本体进行机械加工。

13、根据权利要求1所述的方法，其还包括在吸收处理后、在时效处理后、在时效处理之后的碱、酸或有机溶液洗涤步骤后或者时效处理之后的机械加工步骤后，进行磁体本体的镀覆或涂覆。

制备稀土永磁体材料的方法

技术领域

本发明涉及一种制备 R-Fe-B 永磁体材料的方法，以在最小化其剩磁下降的同时增强其矫顽力。

背景技术

由于优良的磁性，Nd-Fe-B 永磁体得到越来越广泛的应用。近来环境问题的挑战将磁体的应用范围扩大到了工业设备、电动汽车和风力发电机。这就需要进一步改善 Nd-Fe-B 磁体的性能。

磁体性能的指标包括剩磁（或者剩余的磁通量密度）和矫顽力。Nd-Fe-B 烧结磁体的剩磁可以通过增加 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的体积系数和改善晶体取向得到增加。为此，对此工艺进行了大量的改进。为了增加矫顽力，有许多已知的不同方法，包括晶粒细化、使用具有高 Nd 含量的合金组成和有效元素的添加。目前最常用的方法是使用 Dy 或者 Tb 来部分置换 Nd 的合金组成。用这些元素置换 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物中的 Nd 既增加了各向异性磁场也增加了该化合物的矫顽力。另一方面，用 Dy 或者 Tb 的置换减少了化合物的饱和磁极化。因此，如果上述的方法被用来增加矫顽力，剩磁的损耗是不可避免的。由于 Tb 和 Dy 均为贵金属，希望尽可能降低其添加量。

在 Nd-Fe-B 磁体中，矫顽力是由外磁场的大小给予的，该外磁场能在晶界产生反向磁畴核心。反向磁畴核心的形成主要依赖于晶界结构，由此使得，接近界面的晶粒结构的任何无序引起磁结构的扰动或者磁晶各向异性的下降，帮助反向磁畴的形成。通常认为，从晶界扩展到大约 5 纳米深度的磁结构对矫顽力增加有贡献，也就是说，磁晶各向异性 (magneto-crystalline anisotropy) 在此区域降低了。得到用于增大矫顽力的有效的组织形态是困难的。

参考文献包括 JP-B 5-31807, JP-A 5-21218,

K. D. Durst 和 H. Kronmuller, "THE COERCIVE FIELD OF SINTERED AND MELT-SPUN NdFeB MAGNETS", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 68 (1987), 63-75,

K.T.Park, K.Hiraga 和 M. Sagawa, "Effect of Metal-Coating and Consecutive Heat Treatment on Coercivity of Thin Nd-Fe-B Sintered Magnets" 第十六届国际稀土磁体及其应用会议论文集, 仙台, p. 257 (2000), 以及

K.Machida, H.Kawasaki, M.Ito 和 T.Horikawa, "Grain Boundary Tailoring of Nd-Fe-B Sintered Magnets and Their Magnetic Properties", Proceedings of the 2004 Spring Meeting of the Powder & Powder Metallurgy Society, p. 202.

发明内容

本发明的目的是提供一种用于制备 R-Fe-B 烧结磁体形式的稀土永磁体的方法, 其中 R 是选自包括 Sc 和 Y 在内的稀土元素的两种或多种元素, 尽管将 Tb 或 Dy 的含量减少到最低, 该磁体仍表现出高性能。

发明人发现当在其表面上布置有在处理温度下成为液相的富稀土合金粉末的 R^1 -Fe-B 烧结磁体 (其中的 R^1 是选自包括 Sc 和 Y 在内的稀土元素的至少一种元素, 通常为 Nd-Fe-B 烧结磁体), 在低于烧结温度的温度下加热时, 粉末中所包含的 R^2 被有效的吸收至磁体本体中, 使得 R^2 仅集中在接近晶界处, 用以改变接近晶界处的结构以恢复或强化磁晶各向异性, 由此矫顽力在抑制剩磁下降的同时得到增强。

本发明提供了一种制备稀土永磁体材料的方法, 包括如下步骤:

在 R^1 -Fe-B 组成烧结磁体本体的表面布置粉末, 其中的 R^1 为选自包括 Sc 和 Y 在内的稀土元素的至少一种元素, 上述粉末包含至少 30 重量%的 $R^2T_bM_cA_dH_e$ 合金, 其中的 R^2 为选自包括 Sc 和 Y 在内的稀土元素的至少一种元素, T 是铁和/或钴, M 是选自 Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta 和 W 的至少一种元素, A 是硼和/或碳, H 是氢, 且 "a" 到 "e" 表示基于合金的原子百分比, 其范围是: $15 \leq a \leq 80$, $0.1 \leq c \leq 15$, $0 \leq d \leq 30$, $0 \leq e \leq (a \times 2.5)$, 且余量为 b, 上述粉末的平均颗粒尺寸小于或等于 $100 \mu\text{m}$, 且

在真空或者惰性气体中、在低于或等于磁体本体烧结温度的温度下, 热处理在其表面上布置有粉末的磁体本体; 以便吸收处理使得粉末中的 R^2 和 T、M 和

A 中至少一种被吸收到磁体本体中。

在一个优选实施方案中，烧结磁体本体最小部分的尺寸为小于或等于 20mm。

在一个优选实施方案中，粉末被布置在磁体本体表面，其数量对应于由磁体本体表面起距离小于或等于 1mm 的磁体本体周围空间内至少 10 体积%的平均填充系数。

在一个优选实施方案中，粉末含有至少 1 重量%的 R^3 的氧化物， R^4 的氟化物和 R^5 的氟氧化物的至少一种，其中 R^3 、 R^4 和 R^5 各为选自包括 Sc 和 Y 在内的稀土元素的至少一种元素，以使得 R^3 、 R^4 和 R^5 中的至少一种被吸收在磁体本体中。优选地， R^3 、 R^4 和 R^5 各自均含有至少 10 原子%的选自 Nd、Pr、Dy 和 Tb 中的至少一种元素。

在一个优选实施方案中， R^2 含有至少 10 原子%的选自 Nd、Pr、Dy 和 Tb 的至少一种元素。在一个优选实施方案中，布置工序包括以分散在含水的或有机溶剂中的浆料的形式供给粉末。

该方法还可以进一步包括，在吸收处理后，在较低温度下实现时效处理的工序。该方法还可以进一步包括，在配置工序前，用选自碱、酸和有机溶剂的至少一种试剂进行磁体本体洗涤的工序。该方法还可以进一步包括，在布置工序前，对磁体本体进行喷砂清理以除去表面层的工序。该方法还可以进一步包括在吸收处理或者时效处理后用选自碱、酸和有机溶剂的至少一种试剂进行磁体本体洗涤的工序。该方法还可以进一步包括在吸收处理或者时效处理后对磁体本体机械加工的工序。该方法还可以进一步包括在吸收处理后、在时效处理后、在时效处理后的碱、酸或有机溶液洗涤工序后，或是在时效处理后的机械加工工序后进行磁体本体的镀覆或涂敷工序。

根据本发明的 R-Fe-B 烧结磁体形式的稀土永磁体材料尽管将 Tb 或 Dy 的含量减少到最低，仍表现出高性能。

具体实施方式

本发明涉及表现出高性能、并且具有最低含量 Tb 或 Dy 的 R-Fe-B 烧结磁体材料。

本发明首先从通过包括破碎、精细粉碎、成型和烧结的标准工序可从母合金得到的 R^1 -Fe-B 烧结磁体本体开始。

如同在这里使用的那样，R 和 R^1 选自包括 Sc 和 Y 的稀土元素。R 主要用于

制成的磁体本体，而 R^1 主要用于起始原料。

母合金包含 R^1 、T、A 和可选择地包含 E。 R^1 是选自包括 Sc 和 Y 在内的稀土元素的至少一种元素，具体地选自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb 和 Lu，优选以 Nd、Pr 和 Dy 为主。优选包括 Sc 和 Y 在内的稀土元素占母合金全体 10-15 原子%，更优选 12-15 原子%。希望 R^1 含有相对于全部 R^1 至少为 10 原子%，尤其是至少 50 原子%的 Nd 和/或 Pr。T 是铁 (Fe) 和/或钴 (Co)。铁的含量优选占合金整体至少为 50 原子%，更优选至少为 65 原子%。A 是硼 (B) 和/或碳 (C)。优选硼占合金整体的 2-15 原子%，更优选占合金全体的 3-8 原子%。E 是选自 Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta 和 W 的至少一种元素，且含量可以为合金全体的 0-11 原子%，特别是 0.1-5 原子%。余量由诸如氮 (N)、氧 (O) 和氢 (H) 等附带杂质组成，其总量通常小于或等于 4 原子%。

通过在真空或者惰性气体气氛下，特别是在氩气氛下熔化金属或者合金给料，然后将熔体浇铸到平面铸型 (flat mold) 或者铰接铸型中或者带坯连铸来制备母合金。一个可供选择的方法是所谓的双合金工艺，它包括单独地制备接近构成相应合金主相的 $R^1_2Fe_{14}B$ 化合物组成的合金，以及在烧结温度下作为液相助剂的富稀土合金，将其破碎，然后进行称量和混和。值得注意地，由于主晶体 α -Fe 可能会依铸造过程中的冷却速率和合金成分而保留下来，如果需要的话，接近主相组成的合金应进行均匀化处理，以提高 $R^1_2Fe_{14}B$ 化合物相的含量。均匀化处理是在真空或者氩气气氛下在 700-1200℃ 进行至少 1 小时的热处理。对于作为液相助剂的富稀土合金，可以采用熔体淬火和带坯连铸工艺以及上述铸造技术。

合金通常被破碎到 0.05 至 3mm，尤其是 0.05 至 1.5mm 的尺寸。破碎工序采用布朗磨机 (Brown mill) 或者氢化粉碎，对于如带坯连铸的合金优选氢化粉碎。然后粗粉末通过在例如使用压力下的氮的喷磨细分至 0.2 到 30 μm ，尤其是 0.5 至 20 μm 的大小。

细粉末在磁场中取向的同时，用压缩成形机成形。压坯放置于烧结炉中，在真空或者惰性气体气氛下烧结，通常温度为 900-1250℃，优选 1000-1100℃。这样得到的烧结磁体含有 60-99 体积%，优选 80-98 体积%的作为主相的四方 $R^1_2Fe_{14}B$ 化合物余量为 0.5-20 体积%的富稀土相，0-10 体积%的富硼相，以及

0.1-10 体积%的稀土氧化物、及来自于附带杂质的碳化物、氮化物和氢氧化物中的至少一种，或者它们的混合物或复合物。

烧结块然后被加工成预定的形状。注意的是依照本发明将被吸收到磁体本体中的 M 和/或 R^2 是从磁体本体表面供给的，其中， R^2 是选自包括 Sc 和 Y 在内的稀土元素的至少一种元素，特别是选自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb 和 Lu 的至少一种元素，优选以 Nd、Pr 和 Dy 为主体。如果磁体本体的尺寸过大，本发明的目的就不能实现。然后，烧结块优选被机械加工成具有尺寸小于或等于 20mm，更优选 0.1-10mm 的最小部分的形状。同样，优选该形状包括具有 0.1-200mm，优选 0.2-150mm 尺寸的最大部分。可以选择任何合适的形状。例如，该块可以被加工成板或者圆柱形状。

然后将粉末布置在烧结磁体本体的表面上。该粉末含有至少 30 重量%的 $R^2_T M_a A_b H_c$ 合金，其中的 R^2 是选自包括 Sc 和 Y 在内的稀土元素的至少一种元素，T 是铁和/或钴，M 是选自 Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta 和 W 的至少一种元素，A 是硼和/或碳，H 是氢，“a”到“e”表示基于合金的原子百分比，其范围是： $15 \leq a \leq 80$ ， $0.1 \leq c \leq 15$ ， $0 \leq d \leq 30$ ， $0 \leq e \leq (a \times 2.5)$ ，余量为 b。上述粉末的平均颗粒尺寸小于或等于 $100 \mu\text{m}$ 。其表面上有粉末的磁体本体在小于或等于磁体本体烧结温度的温度下、真空或者例如 Ar 或 He 的惰性气氛下进行热处理。这种热处理以下称吸收处理。吸收处理使得 R^2 主要通过晶界相被吸收于磁体本体中。由于被吸收的 R^2 引起与 $R^1_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒在接近晶界处发生置换反应， R^2 优选那些不会降低 $R^1_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒磁晶各向异性的物质。故此优选 Pr、Nd、Tb、Dy 中的至少一种占 R^2 的主要部分。合金可以通过在真空或者惰性气体气氛，优选氩气氛下熔化金属或者合金给料，然后，将熔体浇铸到平面铸型或者铰接铸型中，熔体淬火或带坯连铸来制备。合金有近似于上述双合金工艺中液相助剂合金的组成。

优选 R^2 含有至少 10 原子%的 Pr、Nd、Tb 和 Dy 中的至少一种，更优选至少 20 原子%，甚至更优选至少 40 原子%的 Pr、Nd、Tb 和 Dy 中的至少一种，且甚至最高为 100 原子%。

a、c、d 和 e 的优选范围是： $15 \leq a \leq 70$ ， $0.1 \leq c \leq 10$ ， $0 \leq d \leq 15$ ，和 $0 \leq e \leq (a \times 2.3)$ ，更优选 $20 \leq a \leq 50$ ， $0.2 \leq c \leq 8$ ， $0.5 \leq d \leq 12$ ，和 $0.1 \leq e \leq (a \times 2.1)$ 。在这里，b 优选 10-90，更优选 15-80，甚至更优选 15-75。T 是铁 (Fe)

和/或钴 (Co), 其中 Fe 的含量基于 T 优选 30-70% 原子百分比, 尤其是 40-60% 原子百分比。A 是硼 (B) 和/或碳 (C), 其中硼的含量基于 A 优选 80-100% 原子百分比, 尤其是 90-99% 原子百分比。

$R^2T_mM_nA_nH_n$ 合金一般被破碎到 0.05-3mm, 尤其是 0.05-1.5mm 的尺寸。破碎工序使用布朗磨机或者氢化粉碎, 对于作为带坯连铸的合金优选氢化粉碎。然后粗粉末在例如使用压力下的氮气通过喷磨细粉碎。由于粉末的颗粒尺寸越小, 吸收效率越高的原因, 细粉末的颗粒尺寸优选小于或者等于 500 μm , 更优选小于或者等于 300 μm , 甚至更优选小于或者等于 100 μm 。尽管不是特别限定的, 但颗粒尺寸的下限为优选大于或等于 0.1 μm , 更优选大于或等于 0.5 μm 。值得注意的是平均颗粒尺寸作为重量平均直径 D_{50} (50% 累计重量百分比的颗粒尺寸, 或中值直径) 由通过激光衍射术进行的颗粒尺寸分布的测量来决定。

粉末含有至少 30 重量%, 特别是至少 60 重量% 的合金, 甚至 100% 也可以接受, 同时, 粉末除合金外可含有 R^3 的氧化物, R^4 的的氟化物和 R^5 的氟氧化物中的一种。其中 R^3 、 R^4 和 R^5 选自包括 Sc 和 Y 在内的稀土元素的至少一种元素, R^3 、 R^4 和 R^5 的实例与 R^1 相同。

这里所使用的 R^3 的氧化物, R^4 的的氟化物和 R^5 的氟氧化物具有代表性的分别是 $R^3_2O_3$ 、 R^4F_3 和 R^5OF 。它们通常指包括 R^3 和氧的氧化物, 包括 R^4 和氟的氟化物, 包括 R^5 、氧和氟的氟氧化物, 包括 R^3O_m 、 R^4F_n 和 $R^5O_nF_n$, 其中 m 和 n 是任意的正数, 以及其中 R^3 、 R^4 和 R^5 的部分被其它金属元素取代或者稳定的修正形式, 只要能实现本发明益处。

优选 R^3 、 R^4 和 R^5 各自至少含有 10 原子%, 更优选至少 20 原子%, 甚至最高达 100 原子% 的 Pr、Nd、Tb 和 Dy 元素中的至少一种。

优选 R^3 的氧化物、 R^4 的的氟化物和 R^5 的氟氧化物的平均颗粒尺寸小于或等于 100 μm , 更优选 0.001-50 μm , 甚至更优选 0.01-10 μm 。

优选 R^3 的氧化物、 R^4 的的氟化物和 R^5 的氟氧化物的含量基于粉末至少为 0.1 重量%, 更优选 0.1-50 重量%, 甚至更优选 0.5-25 重量%。

为了改进粉末颗粒的分散性或加强粉末颗粒的化学和物理吸收, 如有必要可将微粒形式的硼、氮化硼、硅或碳或诸如硬脂酸的有机化合物加入到粉末中。

由于磁体表面周围空间中粉末的填充系数越高, R 被吸收的量越多; 为此, 为了使本发明实现其效果, 填充系数应至少是 10 体积%, 优选至少 40 体积%,

其作为在从磁体表面至小于或等于 1mm 距离的磁体周围空间内平均值的计算。尽管不是特别限定的，填充系数的上限通常小于或等于 95 体积%，尤其是小于或等于 90 体积%。

一个布置和施用粉末的典型工艺是在水或者有机溶剂中通过分散粉末以形成浆料，将磁体本体浸入浆料中，在热空气或在真空中干燥或在环境空气中干燥。可选择地，粉末也可以通过喷涂或类似的方法施用。任何这样的工艺均以易于施用和大量处理为特点。特别是浆料含粉末浓度为 1-90 重量%，更特别地，为 5-70 重量%。

吸收处理的温度低于或等于磁体本体的烧结温度。处理温度受限于如下的原因。如果在高于相关的烧结磁体的烧结温度（定义为以℃表示的 T_s ）进行处理，将会产生如下问题，例如：（1）烧结磁体会改变其组织，而不能提供优良的磁性能；（2）由于热变形烧结磁体不能保持其加工出的尺寸；且（3）扩散 R 能在磁体内扩散到离开晶界的磁晶粒的内部，导致剩磁降低。处理温度应当低于或等于烧结温度，优选低于或等于 $(T_s - 10)^\circ\text{C}$ 。温度的下限优选至少为 210°C ，更优选至少 360°C 。吸收处理的时间在 1 分钟到 10 小时。吸收处理不能在小于 1 分钟内完成，然而，处理超过 10 小时将导致烧结磁体改变其组织、以及不可避免的氧化和成分的蒸发有害地影响其磁性能的问题的产生。更优选时间为 5 分钟到 8 小时，尤其是 10 分钟到 6 小时。

还优选在吸收处理后进行时效处理。时效处理的温度最好低于吸收处理的温度，优选从 200°C 到低于吸收处理温度 10°C 的温度，更优选从 350°C 到低于吸收处理的温度 10°C 的温度。气氛优选真空或者诸如氩和氦之类的情性气体。时效处理的时间为从 1 分钟到 10 小时，优选从 10 分钟到 5 小时，更优选从 30 分钟到 2 小时。

值得注意的是，烧结磁体本体的机械加工中，如果用于机械加工工具的冷却剂液是含水的、或者被加工表面在机械加工过程中被暴露在高温中，在加工的表面可能会形成氧化物层，该氧化物层能抑制 R 成分从粉末沉积物到磁体本体的吸收反应。在这种情况下，可在进行适当的吸收处理前通过使用碱、酸和有机溶剂中的至少一种洗涤或者喷砂清理除去氧化物层。就是说，机械加工成预定形状的烧结磁体本体，在吸收处理前使用碱、酸和有机溶剂中的至少一种剂进行洗涤或者喷砂清理以从其除去表面受到影响的层。

同样，在吸收处理或时效处理后，烧结磁体本体可用选自碱、酸和有机溶剂中的至少一种剂进行洗涤，或者再次机械加工。可选择地，在吸收处理后、时效处理后、清洗工序后或吸收处理之后的机械加工工序后可以进行电镀或涂料涂敷。

适宜用于此处的碱包括焦磷酸钾、焦磷酸钠、柠檬酸钾、柠檬酸钠、醋酸钾、醋酸钠、草酸钾、草酸钠等；合适的酸包括盐酸、硝酸、硫酸、醋酸、柠檬酸、酒石酸等；合适的有机溶剂包括丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇等。在清洗工序中，碱或酸可以作为不会侵蚀磁体本体的适宜浓度的水溶液使用。

上述的清洗、喷砂清理、机械加工、电镀和涂敷工序可以按常规工艺进行。

本发明的永磁材料能够被用作高性能永磁体。

实施例

下面给出一些实施例和对比例以进一步说明本发明，尽管本发明不局限于此。在实施例中，磁体表面周围空间中合金粉末的填充系数通过粉末处理后磁体的尺寸变化，重量的增加和粉末材料真密度来计算。

实施例 1 和对比例 1

通过带坯连铸工艺制备薄板形式的合金，具体地，通过称量预定量的纯度至少为 99 重量%的金属 Nd、Al、Fe 和 Cu 以及铁硼合金，在氩气氛下高频加热熔化，在铜单辊上铸造合金熔体。最后的合金成分为：14.5 原子%的 Nd，0.5 原子%的 Al，0.3 原子%的 Cu，5.8 原子%的 B，和余量的 Fe。将该合金暴露在 0.11MPa 的氢气下和室温下以氢化，然后加热到 500℃同时抽真空进行部分脱氢。在氢化粉碎后进行冷却和筛分，得到小于 50 目的粗粉末。

用利用高压氮气的喷磨，使得粗粉末细粉碎成质量中值颗粒尺寸 (mass median particle diameter) 为 4.9 μm。在大约 1 吨/cm² 的压力和氩气氛下将细粉成型，同时在 15kOe 的磁场中取向。然后生坯被放置在氩气氛下的烧结炉中，在 1060℃下烧结 2 小时，得到磁体块。利用金刚石切割器在磁体块的所有表面进行机械加工，使其尺寸为 50mm × 20mm × 2mm (厚度)。用碱溶液、去离子水、硝酸和去离子水依次洗涤，并干燥。

通过带坯连铸工艺制备薄板形式的另一合金，具体地，通过称量预定量的纯度至少为 99 重量%的金属 Nd、Dy、Al、Fe、Co 和 Cu 以及铁硼合金，在氩气氛下高频加热熔化，在铜单辊上铸造合金熔体。最后的合金成分为：15.0 原子%

的Nd, 15.0原子%的Dy, 1.0原子%的Al, 2.0原子%的Cu, 6.0原子%的B, 20.0原子%的Fe, 和余量的Co。合金在氩气氛下用盘磨机碾磨成小于50目的粗粉末。用利用高压氮气的喷磨, 使得粗粉末细粉碎成质量中值颗粒尺寸为 $8.4\mu\text{m}$ 。这样得到的细粉指定为合金粉末T1。

接下来, 将100g合金粉末T1与100g乙醇混和形成悬浮体, 在施加超声波的同时将磁体本体浸没于其中60秒。拔起磁体本体, 立即用热空气干燥。此时, 合金粉末T1围绕在磁体周围, 以30体积%的填充系数占据从磁体表面起以平均 $56\mu\text{m}$ 距离的空间。在氩气氛中 800°C 下对覆盖了合金粉末T1的磁体本体进行吸收处理8小时, 然后在 500°C 下进行1小时的时效处理, 然后淬火, 得到在本发明范围内的磁体本体M1。为了对照, 制备了没有粉末覆盖仅对磁体本体进行了热处理的磁体本体P1。

测试了磁体本体M1和P1的磁性能, 其示于表1。与磁体本体P1比较, 本发明范围内的磁体本体M1的矫顽力增加了 183kAm , 剩磁下降了 15mT 。

表1

	名称	B_r [T]	H_{cJ} [kAm^{-1}]	$(BH)_{\text{max}}$ [kJ/m^3]
实施例1	M1	1.390	1178	374
对比例1	P1	1.405	995	381

实施例2 和对比例2

通过带坯连铸工艺制备薄板形式的合金, 具体地, 通过称量预定量的纯度至少为99重量%的金属Nd、Al和Fe以及铁硼合金, 在氩气氛下高频加热熔化, 在铜单辊上铸造合金熔体。最后的合金成分为: 13.5原子%的Nd, 0.5原子%的Al, 6.0原子%的B, 和余量的Fe。将该合金暴露在 0.11MPa 的氢气下和室温下以氢化, 然后加热到 500°C 同时抽成真空进行部分脱氢。在氢化粉碎后进行冷却和筛分, 得到小于50目的粗粉末(指定为合金粉末A)。

另一合金通过称量预定量的纯度至少为99重量%的金属Nd、Dy、Fe、Co、Al和Cu以及铁硼合金, 在氩气氛下高频加热熔化, 并在平面铸型中铸造。最后的铸锭成分为: 20原子%的Nd, 10原子%的Dy, 24原子%的Fe, 6原子%的B, 1

原子%的 Al, 2 原子%的 Cu, 和余量的 Co。铸锭在氩气氛下用颚式破碎机或布朗磨机破碎, 接着筛分, 得到小于 50 目的粗粉末 (指定为合金粉末 B)。

接下来, 分别称量 90 重量%的合金粉末 A 和 10 重量%的合金粉末 B, 用 V 型混和器混和 30 分钟。用利用高压氮气的喷磨使得混和粉末细粉碎成质量中值颗粒尺寸为 $4.3\ \mu\text{m}$ 。在大约 $1\ \text{吨}/\text{cm}^2$ 的压力和氩气氛下将混和的细粉末成型, 同时在 15kOe 的磁场中取向。然后生坯被放置在氩气氛下的烧结炉中, 在 1060°C 下烧结 2 小时, 得到磁体块。利用金刚石切割器在磁体块的所有表面进行机械加工使其尺寸为 $40\text{mm} \times 12\text{mm} \times 4\text{mm}$ (厚度)。用碱溶液、去离子水、硝酸和去离子水依次洗涤, 并干燥。

通过带坯连铸工艺制备薄板形式的另一合金, 具体地, 通过称量预定量的纯度至少为 99 重量%的金属 Nd、Dy、Al、Fe、Co 和 Cu 以及铁硼合金和蒸馏碳, 在氩气氛下高频加热熔化, 在铜单辊上铸造合金熔体。最后的合金成分为: 10.0 原子%的 Nd, 20.0 原子%的 Dy, 1.0 原子%的 Al, 1.0 原子%的 Cu, 5.0 原子%的 B, 1.0 原子%的 C, 15.0 原子%的 Fe, 和余量的 Co。合金在氩气氛下用盘磨机碾磨成小于 50 目的粗粉末。用利用高压氮气的喷磨中使得粗粉末细粉碎成质量中值颗粒尺寸为 $6.7\ \mu\text{m}$ 。这样得到的细粉指定为合金粉末 T2。

接下来, 将 100g 合金粉末 T2 与 100g 乙醇混和形成悬浮体, 在施加超声波的同进将磁体本体浸没于其中 60 秒。拔起磁体本体, 立即用热空气中干燥。此时, 合金粉末 T2 围绕在磁体周围, 以 25 体积%的填充系数占据从磁体表面起以平均 $100\ \mu\text{m}$ 距离的空间。在氩气氛中 850°C 下对覆盖了合金粉末 T2 的磁体本体进行吸收处理 15 小时, 然后在 510°C 下进行 1 小时的时效处理, 然后淬火, 得到在本发明范围内的磁体本体 M2。为了对照, 制备了没有粉末覆盖仅对磁体本体进行热处理的磁体本体 P2。

测试了磁体本体 M2 和 P2 的磁性能, 其示于表 2。与磁体本体 P2 比较, 本发明范围内的磁体本体 M2 的矫顽力增加了 167kAm , 剩磁下降了 13mT 。

表 2

	名称	B_r [T]	H_{cJ} [kAm ⁻¹]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
实施例 2	M2	1.399	1297	378
对比例 2	P2	1.412	1130	385

实施例 3 和对比例 3

通过带坯连铸工艺制备薄板形式的合金，具体地，通过称量预定量的纯度至少为 99 重量%的金属 Nd、Pr、Al 和 Fe 以及铁硼合金，在氩气氛下高频加热熔化，在铜单辊上铸造合金熔体。最后的合金成分为：12.5 原子%的 Nd，1.5 原子%的 Pr，0.5 原子%的 Al，5.8 原子%的 B，和余量的 Fe。将该合金暴露在 0.11MPa 的氢气下和室温下以氢化，然后加热到 500℃同时抽成真空进行部分脱氢。在氢化粉碎后进行冷却和筛分，得到小于 50 目的粗粉末。

用利用高压氮气的喷磨使得粗粉末粉碎成质量中值颗粒尺寸为 4.4 μm。在大约 1 吨/cm²的压力和氮气气氛下将细粉成型，同时在 15kOe 的磁场中取向。然后生坯被放置在氩气氛下的烧结炉中，在 1060℃下烧结 2 小时，得到磁体块。利用金刚石切割器在磁体块的所有表面进行机械加工使其尺寸为 50mm × 50mm × 8mm（厚度）。用碱溶液、去离子水、硝酸和去离子水依次洗涤，并干燥。

通过带坯连铸工艺制备薄板形式的另一合金，具体地，通过称量预定量的纯度至少为 99 重量%的金属 Nd、Dy、Al、Fe、Co 和 Cu 以及铁硼合金，在氩气氛下高频加热熔化，在铜单辊上铸造合金熔体。最后的合金成分为：10.0 原子%的 Nd，20.0 原子%的 Dy，1.0 原子%的 Al，1.0 原子%的 Cu，6.0 原子%的 B，15.0 原子%的 Fe，和余量的 Co。将合金暴露在 0.11MPa 的氢气下和室温下以氢化，然后加热到 350℃同时抽成真空进行部分脱氢。在氢化粉碎后进行冷却和筛分，得到小于 50 目的粗粉末。其相对于 100 份原子的合金包含有 58 份原子的氢，也就是说，氢的含量为 36.71 原子%。用利用高压氮气的喷磨使得粗粉末细粉碎成质量中值颗粒尺寸为 4.2 μm。这样得到的细粉指定为合金粉末 T3。

接下来，100g 合金粉末 T3 与 100g 异丙醇混和形成悬浮体，在施加超声波的同时将磁体本体浸没于其中 60 秒。拔起磁体本体，立即用热空气干燥。此时，合金粉末 T3 围绕在磁体周围，以 30 体积%的填充系数占据从磁体表面起以平均 65 μm 距离的空间。在氩气氛中 850℃下对覆盖了合金粉末 T3 的磁体本体进行

吸收处理 12 小时，然后在 535℃ 下进行 1 小时的时效处理，然后淬火，得到在本发明范围内的磁体本体 M3。为了对照，制备了没有粉末覆盖仅对磁体本体进行热处理的磁体本体 P3。

测试了磁体本体 M3 和 P3 的磁性能，其示于表 3。与磁体本体 P3 比较，本发明范围内的磁体本体 M3 的矫顽力增加了 183kAm，剩磁下降了 13mT。

表 3

	名称	B_r [T]	H_{cJ} [kAm ⁻¹]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
实施例 3	M3	1.412	1225	386
对比例 3	P3	1.425	1042	394

实施例 4 和对比例 4

通过带坯连铸工艺制备薄板形式的合金，具体地，通过称量预定量的纯度至少为 99 重量%的金属 Nd、Al 和 Fe 以及铁硼合金，在氩气氛下高频加热熔化，在铜单辊上铸造合金熔体。最后的合金成分为：13.5 原子%的 Nd，0.5 原子%的 Al，6.0 原子%的 B，和余量的 Fe。将合金暴露在 0.11MPa 的氢气下和室温下以氢化，然后加热到 500℃ 同时抽成真空进行部分脱氢。在氢化粉碎后进行冷却和筛分，得到小于 50 目的粗粉末（指定为合金粉末 C）。

另一合金通过称量预定量的纯度至少为 99 重量%的金属 Nd、Dy、Fe、Co、Al 和 Cu 以及铁硼合金，在氩气氛下高频加热熔化，在平面铸型中铸造。最后的铸锭成分为：20 原子%的 Nd，10 原子%的 Dy，24 原子%的 Fe，6 原子%的 B，1 原子%的 Al，2 原子%的 Cu，和余量的 Co。铸锭在氩气氛下用颚式破碎机或布朗磨机破碎，接着筛分，得到小于 50 目的粗粉末（指定为合金粉末 D）。

接下来，分别称量 90 重量%的合金粉末 C 和 10 重量%的合金粉末 D，用 V 型混和器混和 30 分钟。用利用高压氮气的喷磨使得混和粉末细粉碎成质量中值颗粒尺寸为 5.2 μm。在大约 1 吨/cm² 的压力和氮气气氛下将混和的细粉末成型，同时在 15kOe 的磁场中取向。然后生坯被放置在氩气气氛下的烧结炉中，在 1060℃ 下烧结 2 小时，得到磁体块。利用金刚石切割器在磁体块的所有表面进行机械加工使其尺寸为 40mm × 12mm × 4mm（厚度）。用碱溶液、去离子水、硝酸和去离子水依次洗涤，并干燥。

通过带坯连铸工艺制备薄板形式的另一合金，具体地，通过称量预定量的纯度至少为 99 重量%的金属 Nd、Dy、Al、Fe、Co 和 Cu 以及铁硼合金，在氩气氛下高频加热熔化，在铜单辊上铸造合金熔体。最后的合金成分为：10.0 原子%的 Nd，20.0 原子%的 Dy，1.0 原子%的 Al，1.0 原子%的 Cu，6.0 原子%的 B，15.0 原子%的 Fe，和余量的 Co。合金在氩气氛下用盘磨机碾磨成小于 50 目的粗粉末。用利用高压氮气的喷磨使得粗粉末细粉碎成质量中值颗粒尺寸为 $8.4\ \mu\text{m}$ 。这样得到的细粉指定为合金粉末 T4。

接下来，将 70g 合金粉末 T4 与 30g 氟化镱和 100g 乙醇混和形成悬浮体，在施加超声波的同时将磁体本体浸没于其中 60 秒。值得注意的是，氟化镱粉末的平均颗粒尺寸为 $2.4\ \mu\text{m}$ 。拔起磁体本体，立即用热空气干燥。此时，合金粉末 T4 围绕在磁体周围，以 15 体积%的填充系数占据从磁体表面起以平均 $215\ \mu\text{m}$ 距离的空间。在氩气氛下在 825°C 对覆盖了合金粉末 T4 和氟化镱粉末的磁体本体进行吸收处理 10 小时，然后在 500°C 下进行 1 小时的时效处理，然后淬火，得到在本发明范围内的磁体本体 M4。为了对照，制备了没有粉末覆盖仅对磁体本体进行热处理的磁体本体 P4。

测试了磁体本体 M4 和 P4 的磁性能，其示于表 4。与磁体本体 P4 比较，本发明范围内的磁体本体 M4 的矫顽力增加了 294kAm ，剩磁下降了 15mT 。

表 4

	名称	B_r [T]	H_{cJ} [kAm^{-1}]	$(BH)_{\text{max}}$ [kJ/m^3]
实施例 4	M4	1.397	1424	378
对比例 4	P4	1.412	1130	386

实施例 5-18 和对比例 5

通过带坯连铸工艺制备薄板形式的合金，具体地，通过称量预定量的纯度至少为 99 重量%的金属 Nd、Al、Fe 和 Cu 以及铁硼合金，在氩气氛下高频加热熔化，在铜单辊上铸造合金熔体。最后的合金成分为：14.5 原子%的 Nd，0.5 原子%的 Al，0.3 原子%的 Cu，5.8 原子%的 B，和余量的 Fe。将合金暴露在 0.11MPa 的氢气下和室温下以氢化，然后加热到 500°C 同时抽成真空进行部分脱氢。在氢

化粉碎后进行冷却和筛分，得到小于 50 目的粗粉末。

用利用高压氮气的喷磨使得粗粉末细粉碎成质量中值颗粒尺寸为 $4.5\ \mu\text{m}$ 。在大约 $1\ \text{吨}/\text{cm}^2$ 的压力和氮气气氛下将细粉成型，同时在 15kOe 的磁场中取向。然后生坯被放置在氮气气氛下的烧结炉中，在 1060°C 下烧结 2 小时，得到磁体块。利用金刚石切割器在磁体块的所有表面进行机械加工使其尺寸为 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ (厚度)。用碱溶液、去离子水、柠檬酸和去离子水依次洗涤，并干燥。

通过带坯连铸工艺制备薄板形式的另一合金，具体地，通过称量预定量的纯度至少为 99 重量%的金属 Nd、Dy、Al、Fe、Co、Cu、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta 和 W 以及铁硼合金，在氮气气氛下高频加热熔化，并在铜单辊上铸造合金熔体。最后的合金成分为：15.0 原子%的 Nd，15.0 原子%的 Dy，1.0 原子%的 Al，2.0 原子%的 Cu，6.0 原子%的 B，2.0 原子%的 E (= Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta 或者 W)，20.0 原子%的 Fe，和余量的 Co。合金在氮气气氛下用盘磨机碾磨成小于 50 目的粗粉末。用利用高压氮气的喷磨使得粗粉末细粉碎成质量中值颗粒尺寸为 $8.0\text{--}8.8\ \mu\text{m}$ 。这样得到的细粉指定为合金粉末 T5。

接下来，将 100g 合金粉末 T5 与 100g 乙醇混和形成悬浮体，在施加超声波的同时将磁体本体浸没于其中 60 秒。拔起磁体本体，立即用热空气干燥。此时，合金粉末 T5 围绕在磁体周围，以 25-35 体积%的填充系数占据从磁体表面起以平均 $83\text{--}97\ \mu\text{m}$ 距离的空间。

在氮气气氛下在 800°C 对覆盖了合金粉末 T5 的磁体本体进行吸收处理 8 小时，然后在 $490\text{--}510^\circ\text{C}$ 下进行 1 小时的时效处理，然后淬火，得到在本发明范围内的磁体本体。该磁体本体对应 (在合金粉末中的) 添加元素 E = Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta 和 W 而被指定为 M5-1 到 M5-14。为了对照，制备了没有粉末覆盖仅磁体本体进行热处理的磁体本体 P5。

测试了磁体本体 M5-1 到 M5-14 和 P5 的磁性能，其示于表 5。与磁体本体 P5 比较，本发明范围内的磁体本体 M5-1 到 M5-14 的矫顽力增加了 170kAm 或者更大，剩磁下降了 33mT 或者更小。

表 5

	名称	B_r [T]	H_{cJ} [kAm ⁻¹]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
实施例 5	M5-1	1.400	1194	379
实施例 6	M5-2	1.388	1180	373
实施例 7	M5-3	1.390	1210	373
实施例 8	M5-4	1.389	1238	373
实施例 9	M5-5	1.382	1165	369
实施例 10	M5-6	1.380	1179	369
实施例 11	M5-7	1.378	1290	368
实施例 12	M5-8	1.398	1206	378
实施例 13	M5-9	1.400	1177	379
实施例 14	M5-10	1.387	1186	372
实施例 15	M5-11	1.372	1202	365
实施例 16	M5-12	1.382	1178	369
实施例 17	M5-13	1.372	1174	364
实施例 18	M5-14	1.378	1183	367
对比例 5	P5	1.405	995	383

实施例 19 - 22

实施例 1 中的 50mm × 20mm × 2mm (厚度) 的磁体本体 M1 用 0.5N 的硝酸洗涤 2 分钟, 用去离子水冲洗, 马上用热空气干燥。指定本发明范围内的该磁体本体为 M6。单独地, 磁体本体 M1 的 50 × 20mm 的表面用表面研磨机进行机械加工, 得到 50mm × 20mm × 1.6mm (厚度) 的磁体本体。指定本发明范围内的该磁体本体为 M7。对该磁体本体 M7 进行环氧树脂涂敷和铜/镍电镀, 分别得到同样为本发明范围内的磁体本体 M8 和 M9。

测量磁体本体 M6 到 M9 的磁性能, 见表 6。所有磁体本体均显示优良的磁性能。

表 6

	名称	B_r [T]	H_{cJ} [kAm ⁻¹]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
实施例 19	M6	1.395	1180	376
实施例 20	M7	1.385	1178	370
实施例 21	M8	1.387	1176	371
实施例 22	M9	1.385	1179	371