

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01F 1/057

H01F 1/058 H01F 1/059

H01F 41/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99808843.9

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1142562C

[22] 申请日 1999.5.26 [21] 申请号 99808843.9

[30] 优先权

[32] 1998.5.28 [33] FR [31] 98/06745

[86] 国际申请 PCT/FR99/01234 1999.5.26

[87] 国际公布 WO99/62080 德 1999.12.2

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.18

[71] 专利权人 株式会社三德

地址 日本兵库县

[72] 发明人 D·弗鲁查特 R·皮埃尔德拉巴斯

S·里瓦拉德 P·德兰格

审查员 应志红

[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 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 通过锻造制备磁性材料的方法和粉末形式的磁性材料

[57] 摘要

本发明涉及通过锻造制备磁性材料的方法。本发明方法的特征在第一变型中在于包括以下步骤：在套管中装入基于至少一种稀土元素、至少一种过渡元素和至少一种选自硼和碳中的其它元素的合金；将该组件加热到至少 500℃；锻造该组件，其中材料的应变速率为至少 8/秒。锻造后，可能退火所获材料至少一次，并进行氢化处理，然后进行脱氢处理。根据另一变型，该方法按第一变型进行，但不同的是起始合金以至少一种稀土元素和至少一种过渡元素为基础。锻造后，并任选在退火处理、氢化处理及随后的脱氢处理后，对所获产品进行渗氮。本发明还涉及粉末形式的磁性材料，其特征在于它具有至少 9kOe 的矫顽力和至少 9kG 的剩磁。

1. 磁性材料的制备方法，其特征在于它包括以下步骤：

在套管中装入基于至少一种稀土元素、至少一种过渡金属元素和至少一种选自硼和碳的元素的合金；

将该组件加热到至少 500℃ 的温度；

对该组件进行锻造，其中材料的应变速率为至少 8/秒。

2. 基于至少一种稀土元素、至少一种过渡元素和氮的磁性材料的制备方法，其特征在于它包括以下步骤：

在套管中装入基于至少一种稀土元素、至少一种过渡元素的合金；

将组件加热到至少 500℃；

锻造该组件，其中材料的应变速率为至少 8/秒；

对锻造后的产品进行渗氮处理。

3. 根据权利要求 1 或 2 的磁性材料的制备方法，其特征在于所述锻造中采用的材料应变速率为至少 10/秒，尤其是至少 50/秒，更尤其是至少 100/秒。

4. 根据权利要求 1 或 2 的磁性材料的制备方法，其特征在于，采用至少为 2 的收缩比进行所述锻造。

5. 根据权利要求 1 或 2 的磁性材料的制备方法，其特征在于，在垂直于合金微晶的易生长轴的方向上进行所述锻造。

6. 根据权利要求 1 或 2 的磁性材料的制备方法，其特征在于，所述至少一种稀土元素是钕或钐。

7. 根据权利要求 1 或 2 的磁性材料的制备方法，其特征在于，所述至少一种过渡元素为铁。

8. 根据权利要求 1 或 2 的磁性材料的制备方法，其特征在于，所述合金还含铜。

9. 根据权利要求 1 或 2 的磁性材料的制备方法，其特征在于，所述套管由金属制成。

10. 根据权利要求 9 的磁性材料的制备方法，其特征在于，所述套管

由钢制成。

11. 根据权利要求2的磁性材料的制备方法, 其特征在于, 对锻造后的材料, 以及在渗氮处理前进行至少一次退火处理。

12. 根据权利要求2的磁性材料的制备方法, 其特征在于, 对经锻造后, 以及任选在至少一次退火处理后所得到的材料进行氢化处理, 然后进行脱氢处理, 有可能在脱氢处理后, 任选地进行至少一次退火处理。

13. 根据权利要求1的磁性材料的制备方法, 其特征在于, 对经锻造后得到的材料进行至少一次退火处理。

14. 根据权利要求1的磁性材料的制备方法, 其特征在于, 对经锻造后, 以及任选在至少一次退火处理后所得到的材料进行氢化处理, 然后进行脱氢处理, 有可能在脱氢处理后, 任选地进行至少一次退火处理。

15. 粉末形式的磁性材料, 它基于至少一种稀土元素, 至少一种过渡金属元素, 以及至少一种选自硼、碳和氮的元素, 由前述权利要求之一的磁性材料的制备方法制备, 其特征在于其矫顽力至少为 9kOe, 剩磁为至少 9kG。

16. 根据权利要求15的材料, 其特征在于, 所述粉末由 10—200 微米的颗粒组成。

17. 根据权利要求15的材料, 其特征在于, 所述粉末的颗粒由平均尺寸至少 0.1 微米的单晶晶粒组成。

18. 根据权利要求15的材料, 其特征在于, 它是磁各向异性的。

通过锻造制备磁性材料的方法和 粉末形式的磁性材料

本发明涉及通过锻造制备磁性材料的方法和粉末形式的磁性材料。

基于铁、硼和稀土的永磁体是众所周知的。其在电子和电气工业中的重要性不断增长。

制备这些磁体的方法主要有两类。第一类使用粉末冶金技术用以制备致密的或烧结的磁体。

另一类方法包括熔融一种合金，然后在(辊)轮上淬火，将其退火并热压或将粉末密封从而获得与树脂或聚合物结合的形式。该方法使其可能获得粘结磁体。该粉末和通过实施该方法获得的磁体通常是各向同性的。为了获得各向异性的粉末或磁体，目前必须使用高费用的方法，而且效率不高以或其结果不令人满意。

因此，需要找到一种实施起来更简便的生产各向异性产品的方法，该方法可能更为经济或效率更优，并且可获得令人满意的或甚至具有改进性能的产品。

本发明的目的是开发出这种方法。

因此，本发明用于制备磁性材料的方法的特征是它包括以下步骤：

在套管中装入基于至少一种稀土元素、至少一种过渡金属和至少一种选自硼和碳的其它元素的合金；

将该组件加热到至少 500℃ 的温度；

对该组件进行锻造，其中该材料的应变速率是至少 8/秒。

根据第二变型，本发明的方法的特征是它包括下列步骤：

在套管中装入基于至少一种稀土元素和至少一种过渡金属的合金；

将该组件加热到至少 500℃ 的温度;

对该组件进行锻造, 其中该材料的应变速率是至少 8/秒;

对锻造后的产品进行渗氮处理。

本发明还涉及粉末形式的磁性材料, 其特征在于它具有至少 9kOe 的矫顽力和至少 9kG 的剩磁。

阅读下面的说明书, 并结合对其进行描述的非限制性具体实例, 将会更清楚地理解本发明的进一步的特征、细节和优点。

根据其第一种型式, 本发明适用于制备基于至少一种稀土元素、至少一种过渡金属和至少一种选自硼和碳的其它元素的磁性材料的方法。因此, 本发明的方法此情形下是从具有用于获得期望材料所需组成的合金出发的。该组成可在其各组成成分的性质及各组成成分间的比例两方面进行变化。

本发明涉及的合金包括至少一种稀土元素和至少一种过渡金属, 并且还包括至少一种选自硼和碳的其它元素。此类合金是公知的。

在说明书中, 术语“稀土元素”应理解为是指由钇和元素周期表中原子序数包括在 57—71 之间的元素构成的组中的元素之一。本说明中所述的元素周期表公开在 Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France [法国化学学会快报附录]No.1 (1996 年 1 月)。

合金中的稀土元素可为钕或镨。也可使用基于多种稀土元素的合金。更尤其是基于钕和镨的合金。在合金含多种稀土元素时, 钕和/或镨可以是主要组分。

术语“过渡元素”应理解为是指 III a 至 VII a、VIII、I b 和 II b 族的元素。在本发明中, 更尤其是, 这些过渡元素可以是选自包括铁、钴、铜、铌、钒、钼和镍的组中的那些, 这些元素可单独或组合使用。根据一个优选形式, 该过渡元素是铁或铁与至少一种上述组中的元素的组合, 其中铁是主要组分。

除了上述元素, 所述合金可包括添加剂, 例如是镓、铝、硅、锡、铋、锗、铍或钛, 单独或组合使用。

稀土元素, 过渡元素和所述其它元素的各自的比例具有很宽的变

化范围。因此，稀土元素含量可以是至少 1% (此处的比例是原子百分比)，其范围可在约 1%—30% 之间，更特别地在约 1%—20% 之间。第三元素 (特别是硼) 的含量可以是至少 0.5%，其范围可在约 0.5—30% 之间，更特别地在约 2—10% 之间。关于添加剂，其含量可至少为 0.05%，并且可在约 0.05—5% 之间变化。

最特别地，合金的实例是钕/铁/硼合金，特别是还含有铜的那些。作为在本发明中得到更特别使用的合金，也可提及的是具有满足式 $RE_2Fe_{14}B$ 的相的那些，其中 RE 表示至少一种稀土元素，最尤其是钕。

根据其第二变型，本发明还适于制备基于至少一种稀土元素、至少一种过渡元素和氮的磁性材料。此情形下使用的方法从含有获取期望材料所需组成中的稀土元素和过渡元素的合金开始。前述针对稀土元素、过渡元素和选择性添加剂的所有说明也适于此。然而，可更特别提及基于钕和铁的可用以获得基于钕、铁和氮的合金磁性材料的合金。

应予指出，用作起始物的合金不具备磁体的性能，或仅在很小程度具备该性能。尤其是，它们具有很小或为零的矫顽力并表现出很小或没有各向异性。所用合金一般由尺寸至少约 10 微米的主要为大的单晶粒组成。在此，以及整个说明书，尺寸由 SEM 测定。合金可以是块体或粉末形式。合金在晶粒尺寸上以及相的性质上以及对于颗粒尺寸 (在粉末情况下) 一般是不均匀的。

在本发明的处理之前，可对该合金在惰性气氛中在至少 500℃ 退火。

将上述合金装入套管中。有利的是使用圆柱形套管。该套管的高度优选至少等于待处理合金的高度。选择其壁厚以使其在锻造过程中不致破裂，但该厚度应较小。组成套管的材料必须在进行锻造的温度下具有尽可能地好的塑性。一般使用金属套管。套管优选由钢制成。

可通过将熔融合金浇铸在套管而将合金引入套管中，或采用从铸锭或粉末出发的任何机械方法。

然后，将该合金/套管组件加热到至少 500℃。不应超过的最高温

度是指在该温度以上则出现合金晶粒或颗粒发生显著熔化的危险。该温度更具体地在 600℃ 和 1100℃ 之间，更特别地是在 800℃—1000℃ 之间。在惰性气氛如氩气中，将合金加热至所述温度。

然而，有可能在一密封箱中实施该方法。这是指一旦将该合金放入套管中，由套管和合金形成的组件的顶部和底部通过可具有与套管相同性质的材料制成的盖密封，其中该盖是焊接到套管上的。因此，合金与外界隔绝，可将其加热到所需温度，而不必在惰性气氛中加工。

本发明方法的下一步骤包括锻造套管中的合金。该锻造是一种撞击：由锻锤对合金/套管组件进行一次或多次锤击。在上述温度对合金/套管组件进行锻造。当套管未密封时，该合金/套管组件置于围绕锻压机铁砧的密封室中。该室连接到惰性气体源并包括一个开口，通过该开口锻锤可经一密封装置通过。

锤击数一般在 1—10 之间。

锤击的机械能应使得合金的组成颗粒发生破裂。它还应使得该机械能的一部分用于加热该材料，并进行几个后续的锻造处理，而无需从外界加热该合金。因此，该能量例如至少每克材料约 1 千瓦(kw/g)，更尤其是至少 5kw/g，该能量对应于材料的应变速率为至少 8/秒，尤其是至少 10/秒，更尤其是至少 50/秒，和甚至更尤其是至少 100/秒。材料的应变速率由表达式 $(dh/h)/dt$ 定义，其中 dh/h 意指(最初高度—最终高度)/最初高度的比，高度是指合金/套管组件的高度， dt 是指压缩时间，它等于 $dh/(V/2)$ ， V 是锻锤冲击时的速度， $V/2$ 在一级近似上可认为是压缩时的平均速度，事实上该平均速度可定义为(最初速度—最终速度)/2 的比，即 $(V-o)/2$ 。

这样的能量对应的设备的锤速至少 0.3 米/秒，尤其是 0.5 米/秒，更尤其是至少 1 米/秒，并甚至更尤其是至少 4 米/秒。

锻造的收缩比可以为至少 2。收缩比定义为合金/套管组件最初高度(锻造前)/最终高度(锻造后)的比。该比例可更尤其是至少 5。

根据本发明的一个优选实施方案，在垂直于合金微晶的易生长轴的方向上进行锻造。对于 $Nd_2Fe_{14}B$ 相，该易生长轴是四方单元晶胞的 a

或 b 轴。此时，锻造可使 c 轴从平面分布(equatorial distribution)变化为近似地单向分布。

锻造后，所获产品是扁平圆柱状，或在使用密封箱时可能呈胶囊状，如上所述，其内部包括起始金属合金，而其外部周边包括起始套管。这时合金由单晶晶粒组成，其晶粒平均尺寸至多 30 微米，尤其至多 10 微米。该合金具有一定的矫顽力并且是各向异性的。磁化轴平行于锻造方向排列。

根据本发明的第二变型，为了获得基于至少一种稀土元素、至少一种过渡元素和氮的磁性材料，对锻造后的产品进行渗氮处理。用已知的方式进行渗氮处理。所获产品的氮含量可与上述的硼含量具有相同的数量级，更尤其可以是 2—15%之间。

本发明的方法还可包括在锻造步骤后的其它补充步骤，包括以下描述的处理。制备基于至少一种稀土元素、至少一种过渡元素和氮的磁性材料时，制备工艺包括一渗氮步骤，而补充处理优选在该渗氮步骤之前进行。

可以以任何顺序进行下述的各种补充处理。

通过补充处理，有可能对锻造后的产品进行至少一个退火处理，以便改进其磁性能。

可以使用各种类型的退火处理。第一种可在 700℃—1100℃之间进行。优选在惰性气氛如氩气中进行该处理。处理时间可在几分钟至几小时之间。

另一类退火处理可在 400℃—700℃之间进行，也优选在氩类型的惰性气氛中。处理时间可在几分钟至几小时之间。

当然的确可能进行同类或不同类的退火处理一次或多次。例如，进行上述第一类处理后，可随后进行第二类的第二处理。

作为另一补充处理，也有可能使用氢致开裂工艺，以便获得具有与块体产品类似性能的磁性粉末。因此，可对锻造后及任选在至少一次退火处理后所获材料进行氢化处理，以便获得合金的氢化物，然后进行脱氢处理。

氢化和脱氢处理是已知的。可在氢气氛(例如在至少 0.1MPa 下)中在室温下或在含氢气氛中对该材料进行热活化从而对该材料进行氢化。例如,该材料可在低于 500℃ 的温度下进行热活化,优选低于 300℃。通过在至少 500℃ 真空中加热可对氢化后的材料脱氢。选择温度和加热时间,以使该材料完全脱氢。任选地,脱氢处理后,可进行上述的第一和/或第二类型的退火处理。

该处理后,获得了具有可用磁性能的粉末材料。因此,该材料具有至少 9kOe 的矫顽力,更优选至少 9.5kOe 和甚至更优选至少 10kOe,同时具有至少 9kG 的剩磁,更优选的是至少 9.5kG 和甚至更优选至少 10kG。该材料可具有上述矫顽力值的任一个以及上述剩磁值中的任一个的组合,例如 9kOe 的矫顽力与 9.5kG 剩磁的组合。该材料具有结晶织构,使其磁各向异性。粉末的组成颗粒自身组成不仅可为一个单晶晶粒,而且可由多个其平均尺寸至少 0.1 微米的单晶晶粒组成。因此,例如颗粒的尺寸可以为几十微米,尤其是在约 10—200 微米之间,更尤其是在约 10—100 微米之间,并且可由约十个尺寸为几微米的晶粒组成。

至于其组成,该材料由上述给出的合金组成元素组成,对其在上述情况的描述也适于本情况,尤其该材料基于至少一种稀土元素、至少一种过渡元素和至少一种选自硼、碳和氮中的其它元素。

下面给出实施例。

所用合金在实施例 1 和 2 中满足 $\text{Nd}_{15.3}\text{Fe}_{76.8}\text{B}_{4.9}\text{Cu}_{1.5}\text{Al}_{1.5}$, 在实施例 3 中满足 $\text{Nd}_{15.5}\text{Fe}_{78}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$, 在实施例 4 中满足 $\text{Nd}_{15.3}\text{Fe}_{76.9}\text{B}_{4.9}\text{Cu}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Al}_{0.9}$ 。

对圆筒形钢套管进行试验。在某些情况下,对合金进行两次锤击(第一锻压和第二锻压)。

表 1 给出了起始材料的特性,表 2 和 3 给出了锻压条件和表 4 给出了所获块体材料的磁性能。

表 1

实施例	套管与合金的质量 (克)	直径 (毫米)	高度 (毫米)	套管的厚度 (毫米)
1	20.18	12	25	2
2	15.76	12	20	1
3	20.31	12	25	1
4	19.98	12	24.5	1

表 2

实施例	$T_1(^{\circ}\text{C})$	$T_2(^{\circ}\text{C})$	$E(\text{s}^{-1})$	Tr_1	Tr_2
1	980	890	95.0	4.39	6.25
2	1060	--	112.5	5.90	--
3	995	--	95.6	6.00	--
4	1000	--	92	6	--

T_1 : 初次锻造过程的温度

T_2 : 第二次锻造过程的温度

E : 初次锻造过程的应变速率

Tr_1 : 初次锻造后的收缩比

Tr_2 : 第二次锻造后的收缩比

表 3

实施例	$V_1(\text{m/s})$	$V_2(\text{m/s})$	$P_1(\text{kw/g})$	$P_2(\text{kw/g})$
1	4.75	4	10.3	70
2	4.54	-	13.9	-
3	4.78	-	9.8	-
4	4.48	-	8.3	-

V_1 : 初次锻造过程的锻锤速度

V_2 : 第二次锻造过程的锻锤速度

P_1 : 初次锤击的机械能

P_2 : 第二次锤击的机械能

表 4

实施例	矫顽力 H_c		剩磁 Br		产品能量	
	kOe	KA/m	KG	T	MGOe	KJ/m ³
1	9.5	756	10	1	17.5	139
2	10.0	796	10	1	16	127
3	9.5	756	10	1	17.5	139
4	10.1	804	9.9	0.99	21	167

表 4 给出的剩磁值表明产品是各向异性的。