



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91105306.9

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

H01F 41/02

[43] 公开日 1992年3月18日

[22] 申请日 91.7.6

[30] 优先权

[32]90.7.9 [33]NL [31]9001561

[71] 申请人 飞利浦光灯制造公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

[72] 发明人 D·B·迪莫伊 H·A·A·

基特尔斯 J·艾瑟斯

K·H·J·布施肖

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 卢新华

H01F 1/053 C22C 1/02

C22C 1/10 C22C 38/00

说明书页数: 7

附图页数: 2

[54] 发明名称 各向同性永磁材料及其制备方法以及合成树脂粘合的各向同性永磁体

[57] 摘要

本发明涉及制造一种由 Nd 和 / 或 Pr、Fe 和 C 组成的各向同性永磁材料, 所述材料的组成(原子%) 为: 10~20% Nd 和 / 或 Pr, 70~85% Fe, 4~11% C 和 0.1~2% B。通过在 900~1050℃ 之间的温度下的热处理, 该材料获得意想不到高的至少 150KA/m 的矫顽力。该矫顽力可通过研磨处理形成具有平均粒度为 2~40μm 的粉末而被提高到最小 500KA/m。所述粉末很适于合成树脂粘合的各向同性永磁体。

<43>

## 权 利 要 求 书

---

1、一种制备电 Nd 和/或 Pr、Fe 和 C 组成的各向同性永磁材料的方法：将该材料的各组分一起熔化形成合金，接着进行热处理，结果产生相变，其特征在于该合金组成(原子%)为：10~20%Nd 和/或 Pr,70~85%Fe,4~11%C 和 0.1~2%B,且热处理温度在 900℃至 1050℃之间。

2、权利要求 1 所要求的方法，其特征在于对该合金进行热处理最长为 4 天。

3、权利要求 1 或 2 所要求的方法，其特征在于将该合金研磨成平均粒度为 2~40 $\mu\text{m}$  的磁性粉末。

4、一种各向同性永磁材料，其特征在于该材料的组成(原子%)为：10~20%Nd 和/或 Pr,70~85%Fe,4~11%C 和 0.1~2%B,且该材料具有至少 150KA/m 的矫顽力。

5、权利要求 4 所要求的各向同性永磁材料，其特征在于该材料还含有最高量为 10 (原子)%Co。

6、一种合成树脂粘合的各向同性永磁体，其特征在于该磁体由权利要求 4 或 5 所要求的各向同性的永磁材料组成。

各向同性永磁材料和其制备方法以及  
合成树脂粘合的各向同性永磁体

本发明涉及一种制备各向同性永磁材料的方法,该材料由Nd和/或Pr、Fe及C组成,将该材料的各组分一起熔化形成合金,随后对该合金进行热处理,结果发生相变。本发明还涉及一种各向同性永磁材料和一种合成树脂粘合的各向同性永磁体。

本文开始所述的那种方法本身是已知的。例如,在公开号为320,064的欧洲专利申请说明书中叙述这样一种方法:将 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ 合金在 $870^\circ\text{C}$ 进行热处理500小时产生相变。在该热处理中形成“2-14-1”四方晶结构,它具有已知的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的硬磁相的特性。在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ 情况下,热处理必须在 $840^\circ\text{C}$ 至 $890^\circ\text{C}$ 相当小的温度范围内进行。高于 $890^\circ\text{C}$ ,不形成四方晶结构。如果热处理温度低于 $840^\circ\text{C}$ ,除了所需的四方相外还形成大量不允许的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 。

已知的方法是有缺点的。人们发现用该方法制备的磁性材料在相变后几乎或根本无矫顽力(Hc)。矫顽力的值小于 $50\text{KA}/\text{m}$ 。由于上述小的矫顽力,已知材料不适合用于合成树脂粘合的各向同性永磁体。

本发明的一个目的是改进已知的方法。本发明更主要的是提供制备本文开始部分提到的具有矫顽力的各向同性永磁材料的方法。本发明另一目的是提供各向同性永磁材料,该材料基本

上具有单相晶体结构,并且矫顽力至少 150KA/m。该磁性材料还具有高的饱和磁化强度。本发明又一个目的是提供合成树脂粘合的各向同性永磁体。

这些和其它目的都可通过本文开始部分所述的那种方法来达到,按照本发明该方法特征在于合金组成(原子%)为:10—20%Nd 和/或 Pr,70—85%Fe,4—11%C 和 0.1—2%B,且热处理在 900℃和 1050℃之间的温度下进行。

本发明特别是基于实验获得了解,通过用 B 取代已知  $Nd_2Fe_{14}C$  的少量 C 将相变温度范围显著扩大。在已知的  $Nd_2Fe_{14}C$  中,相变仅在 840℃和 890℃范围内发生,然而在本发明材料情况下,四方相的形成发生在 800—1050℃温度范围内。令人惊异的是,当热处理在 900—1050℃下进行,该材料呈现出至少 150KA/m 的矫顽力。当热处理在 800—900℃之间的温度下进行,可得到矫顽力小于 150KA/m 的各向同性永磁材料。当热处理在高于 1050℃温度下进行,几乎或完全无四方相。

在合金中的稀土金属组分应当仅由或几乎仅由 Nd 和/或 Pr 组成。这样保证按照本发明方法制得的磁性材料具有高的饱和磁化强度。少量的其它稀土金属(直到 10(原子)%)可适当影响该材料的某些磁性能。然后,最好是该材料仅以 Nd 作为稀土金属。这样可获得最高的饱和磁化强度。

按照本发明方法得到的各向同性永磁材料仅仅或基本上仅仅以 Fe 作为过渡金属。在某些情况下,如果该材料含有少量 Co (直到 10(原子)%)作为过渡金属也是有利的。Co 提高该磁性材料的居里温度和耐腐蚀性。此外,含 Co 的磁体比仅含 Fe 作为过渡金属的磁体在低得多的磁场下取向。对于后一种磁体,需要至

少 5T 的磁场。含 Co 磁体在 2.0T 下已最佳取向。然而,如果意在得到最大饱和磁化强度,则只用 Fe 作为过渡金属。

如上所述,对于本发明的方法而言,在该磁性材料中存在相当少量的 B 是关键的。B 占据结品的“ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ ”结构中 C 的晶格点阵位置。B 的摩尔量至少为 B 和 C 总量的 2.5%。在含更少量 B 的情况下,在 900—1050℃ 范围内重结晶四方相不能完全形成。B 的摩尔量最高占 B 和 C 总摩尔量的 15%。更大量的 B,重结晶导致形成多相材料。这被认为是不利的。

人们已注意到许多  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}_x\text{B}_{1-x}$  化合物可从 J. Appl. Phys. 61 3574(1987)文献的图 1 中知道。R 指稀土金属。在所述的图中,指出了—个范围,在该范围内  $\text{Fe}_{77}\text{R}_{15}(\text{B},\text{C})_8$  化合物形成连续系列。在该图中给出几个化合物,这些化合物仅以 Nd 作为稀土金属,除 C 之外还含少量 B。然而,这些化合物是在 800℃ 下进行热处理,不具有相当大的矫顽力。

进而人们还注意到在 Mat. Lett. 4 378(1986)中记述了  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_9\text{Dy}_6\text{C}_{7.2}\text{B}_{0.8}$  的化合物,其  $H_c$  为 12.5KOe。人们已从本质上认识到稀土金属 Dy 对  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  类型的 2—14—1 四方化合物提供相当高的矫顽力。

本发明方法的一个有趣实施例是将合金进行最长 4 天的热处理。对于 EP 320,064 中获知的方法,需要至少一周的热处理才能在合金中产生所需的四方晶体结构。以经济生产角度来看,如此长的热处理是不希望的。

本发明方法的另一个有利的实施例是将合金磨成平均粒度为 2~40 $\mu\text{m}$  的磁性粉末。人们已经发现当热处理后将合金磨成平均粒度为 2~40 $\mu\text{m}$  的磁性粉末时,该磁性材料的矫顽力大大

提高。研磨操作可在例如球磨机中进行。研磨后,获得的磁性粉末至少具有 500KA/m 的  $H_c$ 。

本发明还涉及各向同性永磁材料。根据本发明,所述材料特征在于其组成(原子%)为:10~20%Nd 和/或 Pr,70~85%Fe,4~11%C 和 0.1~2%B,且该材料具有至少 150KA/m 的矫顽力。所述材料最好是粉末状的,具有平均粒度为 2~40 $\mu\text{m}$ ,且具有至少 500KA/m 的矫顽力。这种粉末适用于合成树脂粘合的各向同性永磁体。

本发明还涉及合成树脂粘合的各向同性永磁体。根据本发明,所述磁体特征在于它由各向同性永磁材料组成,这种永磁材料组成(原子%)为 10~20%Nd 和/或 Pr,70~85%Fe,4~11%C 和 0.1~2%B,且为粉末状,平均粒度范围在 2 和 40 $\mu\text{m}$  之间,该材料具有至少 500KA/m 的矫顽力。

本发明将通过典型的实施例及参阅附图而进行更详细的说明,其中:

图 1 表示当以 B 含量  $x$  为函数时,该各向同性磁性材料  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}_{1-x}\text{B}_x$  或  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{C}_{1-x}\text{B}_x$  形成时的最高温度  $T(^\circ\text{C})$ 。

图 2 表示研磨时间  $t(\text{分})$  对组成为  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{C}_{7.68}\text{B}_{0.32}$  的合金的矫顽力  $H_c(\text{KA/m})$  的影响。

图 3 表示组成为  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{75}\text{C}_{8.55}\text{B}_{0.45}$  的磁性合金的磁滞回线。

制备大量的组成(原子%)为 10~20%Nd 和/或 Pr,70~85%Fe,4~11%C 和 0.1~2%B 的合金。为此目的,将按所需比例的各组分的混合物采用电弧方法在约 1800 $^\circ\text{C}$  下一起熔化。随后将该合金在真空下密封到玻璃容器中,接着进行热处理以产生相变。热处理的持续时间和温度都是变化的。 $x$ -射线分析表

明已结晶合金实际上是完全单相的,且为四方结构.测定该未经研磨合金的矫顽力。

随后在惰性气氛中(氮气或真空)将该合金在球磨机中研磨以形成平均粒度范围在 2 至 40 $\mu\text{m}$  之间的粉末。对几种合金进行  $H_c$  随研磨时间变化的研究。为此目的,将研磨粉末用合成树脂固化。在固化操作中,粉末颗粒借助于磁场取向。合金 1—9 用 5T 的磁场取向。合金 10~12 用 2.0T 磁场取向。这些磁体的  $H_c$  用振动试样磁强计测量。

表

1	2	3	4	5	6	7
1	$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{C}_{7.36}\text{B}_{0.64}$	4	900	194	650	77
2	$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{C}_{7.68}\text{B}_{0.32}$	4	900	232	663	75
3	$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{C}_{7.84}\text{B}_{0.16}$	4	900	178	567	78
4	$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73.5}\text{C}_{10}\text{B}_{0.5}$	8	900	253	657	65
5	$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73.5}\text{C}_9\text{B}_{1.5}$	2	1050	278	617	—
6	$\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{73.5}\text{C}_{6.1}\text{B}_{0.4}$	8	900	344	600	67
7	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{Co}_{0.97}\text{B}_{0.03}$	14	950	389	539	93
8	$\text{Nd}_{15.6}\text{Fe}_{74.4}\text{C}_{9.5}\text{B}_{0.5}$	3	900	344	614	64
9	$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{75}\text{C}_{2.55}\text{B}_{0.45}$	5.5	900	389	575	87
10	$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{70}\text{Co}_4\text{C}_{9.5}\text{B}_{0.5}$	3	950	650	—	—
11	$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{70}\text{Co}_4\text{C}_{9.5}\text{B}_{0.5}$	3	980	680	—	—
12	$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{70}\text{Co}_4\text{C}_{9.5}\text{B}_{0.5}$	3	1000	630	—	—

该表给出了许多根据本发明方法制备的合金的组成和性能。第 1 栏列出典型实施例的序号。第 2 栏列出这些合金的组成。热处理持续时间(天)和温度(℃)分别列在第 3 栏和第 4 栏中。研磨作前后的再结晶合金的矫顽力(KA/m)分别列在第 5 栏和第 6 栏。研磨操作在球磨机中进行 10~20 分钟,直到平均粒度达到 2 至 40 $\mu\text{m}$  范围内。第 7 栏列出通过用石蜡将粉末固化而得到的合成树脂粘合的各向同性永磁体的饱和磁化强度( $\text{emu/g}$ )。基于 10~12 合金的磁体的磁能积  $B \cdot H_{\text{max}}$  约  $70 \text{KJ/m}^3$ 。

对于许多一般组成为  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}(\text{C}_{1-x}\text{B}_x)_0$  的合金进行更深入的研究。如上所述,这些合金是用电弧熔化来制备的。接着在  $900^\circ\text{C}$  下进行热处理 5.5 天。这些合金测定的矫顽力值为  $290 \text{KA/m}$  ( $x=0.01$ ),  $430 \text{KA/m}$  ( $x=0.03$ ),  $500 \text{KA/m}$  ( $x=0.05$ ) 和  $440 \text{KA/m}$  ( $x=0.1$ )。在  $x=0$  和  $x=0.25$  值时,该合金的  $H_c$  小于  $150 \text{KA/m}$ 。

另外,采用电弧熔融方法制备许多具有通式  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{74-x}\text{Co}_x\text{C}_{0.5}\text{B}_{0.5}$  的合金。这些合金的  $x$  值在 0 至 10 范围内变化。人们已发现对含 Co 合金进行退火和取向后这些合金的矫顽力比不含 Co 的类似合金高得多。此外,对含 Co 磁体最好用 2.0T 的磁场进行取向。不含 Co 的类似磁体需要至少 5.0T 的磁场。并且所需的退火处理持续时间更短。结果人们发现在  $950^\circ\text{C}$  下退火 6 小时后,  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{70}\text{Co}_4\text{C}_{0.5}\text{B}_{0.5}$  已有  $600 \text{KA/m}$  的矫顽力。不含 Co 的类似磁体需要研磨步骤达到所述数值(见表)。在  $950^\circ\text{C}$  下退火处理 15 分钟后,人们发现合金  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{72}\text{Co}_2\text{C}_{0.5}\text{B}_{0.5}$  已有  $510 \text{KA/m}$  的矫顽力。

图 1 示出了在  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  中用 B 取代少量 C 对最大转变温度

的影响。在所示的图线上,并未获得预期的四方相。当加入占 C 和 B 总量约 2.5% 的 B 时,人们发现最高的相变温度由 890℃ 升至 1050℃。

图 2 示出了研磨(持续时间 t,分)对按照本发明的方法获得的合金的矫顽力( $H_c$ ,KA/m)的影响(实施例 2)。研磨操作几乎使矫顽力增加二倍。该图还表明太长的研磨处理对粉末的矫顽力产生不利的作用。

图 3 表示具有组成为  $Nd_{16}Fe_{75}C_{2.55}B_{0.45}$  的磁性合金在 5T 的磁场下的磁滞回线。该合金在 950℃ 下加热一天。剩磁为 0.65T。

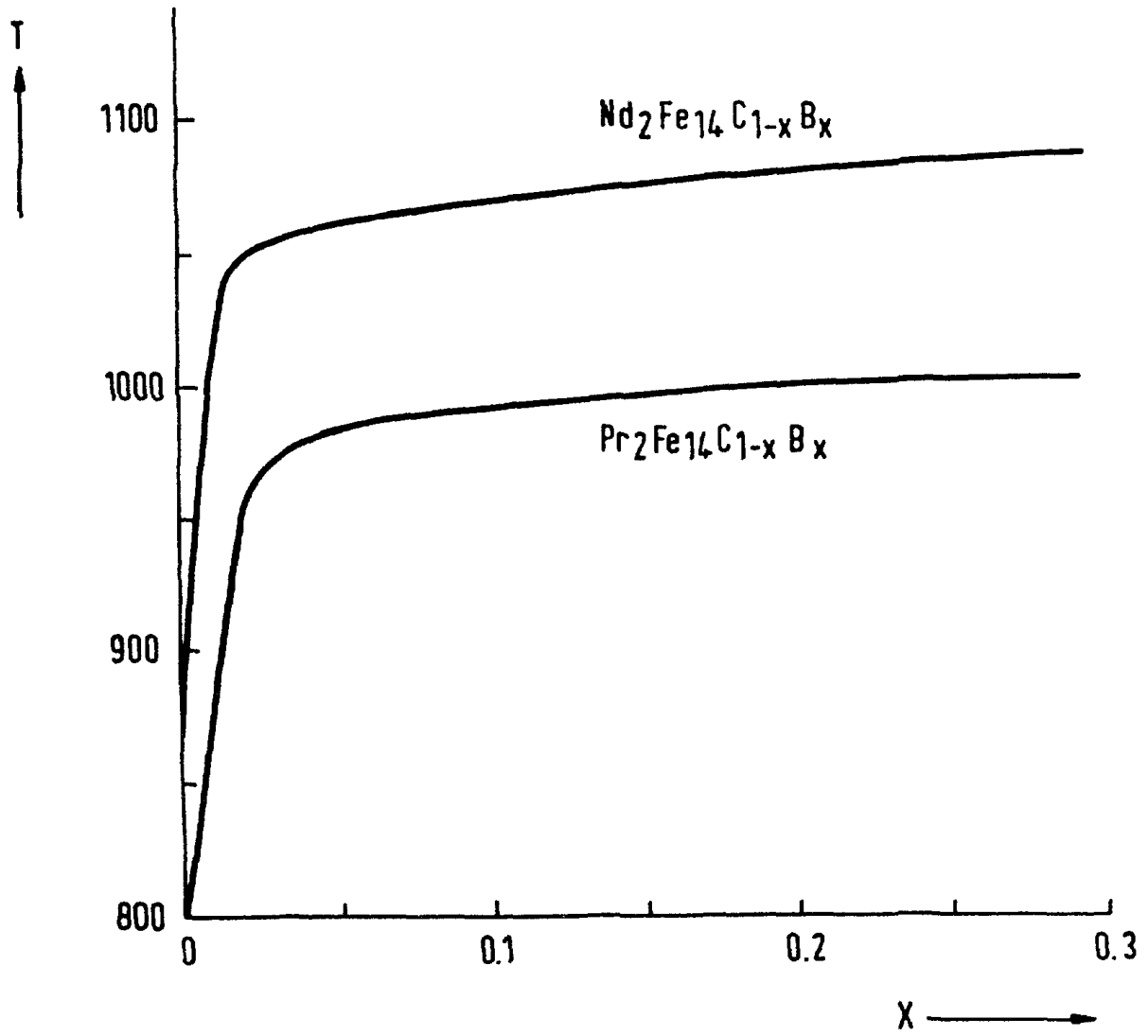


图 1

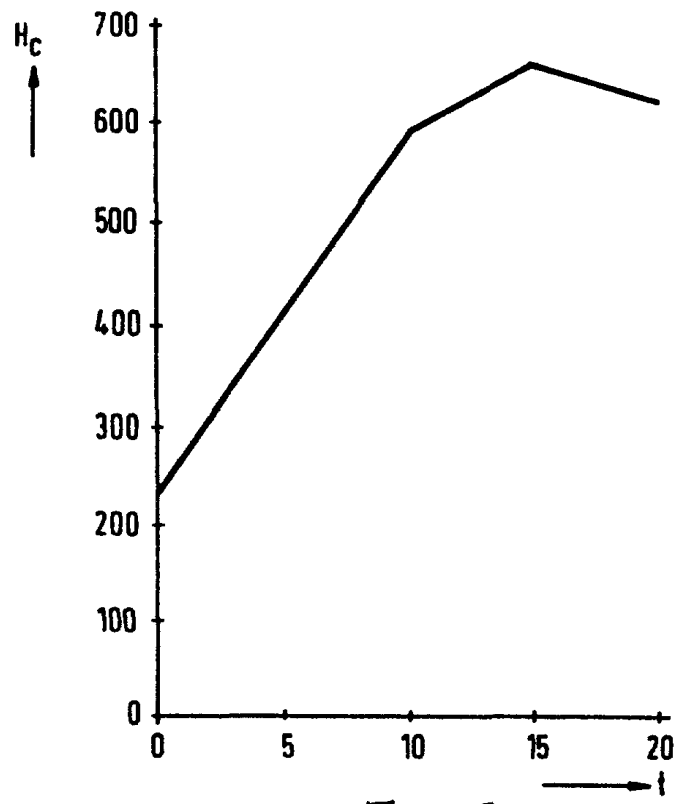


图 2

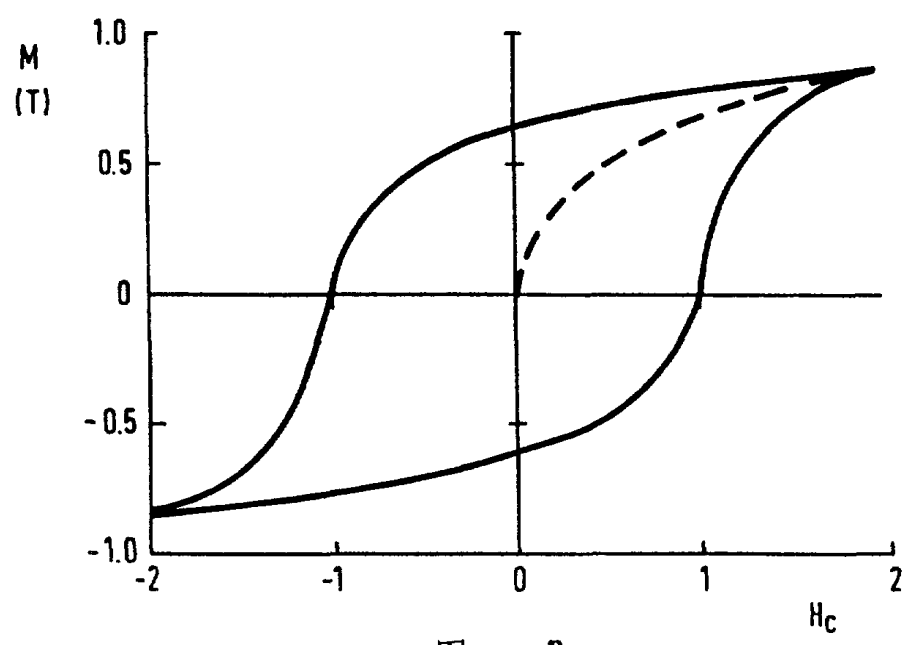


图 3