

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01F 1/053
H01F 1/08 H01F 41/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00102967.3

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1142560C

[22] 申请日 2000.3.10 [21] 申请号 00102967.3
[30] 优先权
[32] 1999.9.14 [33] CN [31] 99119076.9
[71] 专利权人 北京大学
地址 100871 北京市海淀区中关村
[72] 发明人 杨应昌 程本培 葛森林
审查员 韩 伟

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司
代理人 汪惠民

权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 5 页

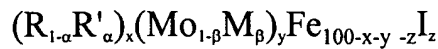
[54] 发明名称 多元间隙型永磁材料及其磁粉、磁体的制造工艺

[57] 摘要

一种多元稀土-铁间隙型磁性材料，其特征在于是由下式表示： $(R_{1-\alpha}R'_{\alpha})_x(Mo_{1-\beta}M_{\beta})_yFe_{100-x-y-z}I_z$ 式中：R 是轻稀土元素 Pr、Nd，或 Pr-Nd 富集物，或 Pr 与 Nd 任意组分的混合物；R' 是重稀土元素 Gd，Tb，Dy，Ho 或 Er 中的一种或一种以上元素的组合； α 从 0.01 到 0.14；x 是从 4 至 15 原子百分数值；M 为 B，Ti，V，Cr，Mn，W，Si，Al，Ga，Nb，Zr，Sr 或 Ta 中一种或多种元素的组合； β = 0.01 至 0.98；y 是从 6 至 12 原子百分数值；I 为 H，C，N，F 或其组合；z 是从 5 至 20 原子百分数值。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种多元稀土-铁间隙型永磁性材料，其特征在于是由下式表示：



式中：R 是轻稀土元素Pr、Nd，或Pr-Nd富集物，或Pr与Nd任意组成的混合物；R' 是重稀土元素Gd，Tb，Dy，Ho或Er中的一种或一种以上元素的组合； α 从0.01到0.14；x是从4至15原子百分数值；M为B，Ti，V，Cr，Mn，W，Si，Al，Ga，Nb，Zr，Sr或Ta中一种或多种元素的组合； $\beta = 0.01$ 至0.98；y是从6至12原子百分数值；I为H，C，N，F或其组合；z是从5至20原子百分数值。

2.根据权利要求1所述的多元稀土-铁间隙型永磁性材料，其特征在于稀土元素的原子百分数值x为6-10。

3.根据权利要求1所述的多元稀土-铁间隙型永磁性材料，其特征在于所述 $(Mo_{1-\beta}M_{\beta})_y$ 中，当以Mo为主时， β 值为0.01-0.40。

4.根据权利要求1所述的多元稀土-铁间隙型永磁性材料，其特征在于所述 $(Mo_{1-\beta}M_{\beta})_y$ 中，当以M为主时， β 值为0.80-0.98。

5.一种按权利要求1所述的多元稀土-铁间隙型永磁性材料的制造方法，包括下列步骤：当I = H、N或F时，

1) 用R，R'，Fe，Mo，和M，按照成分 $(R_{1-\alpha}R'_{\alpha})_x(Mo_{1-\beta}M_{\beta})_yFe_{100-x-y-z}$ 冶炼母合金，

2) 把上述的母合金在氢气下进行处理，温度200 - 400℃，时间2 - 4小时，形成微米级的粉末，

3) 把经上述步骤处理的粉末在相应的气氛I中和一定的温度下，进行气-固相反应，得到处理后的1:12型物料，

4) 用气流磨或球磨，把处理的1:12型物料粉碎成1 ~ 10微米的粉末，形成各向异性的高性能磁粉；

而当I为C时,

(1) 用C和金属 $R, R', Fe, Mo,$ 及M 按照成分 $(R_{1-\alpha}R'_{\alpha})_x(Mo_{1-\beta}M_{\beta})_yFe_{100-x-y-z}I_z$ 冶炼母合金;

(2) 用气流磨或球磨, 粉碎成1-10微米的粉末, 形成各向异性的高性能磁粉。

6. 根据权利要求5所述的制造方法, 其特征在于: 当I=N时, 气-固相反应的温度为300~650℃, 热处理时间1-20小时, 气压0.1-1.0 Mpa ,

7. 根据权利要求5所述的制造方法, 其特征在于: 当I=F时, 气-固相反应的温度为200-500℃, 气压0.1-0.4 Mpa , 热处理时间1-2小时。

8. 根据权利要求5所述的制造方法, 其特征在于在当I=C时, 冶炼母合金后, 在氩气下对母合金进行处理, 温度200-400℃, 时间2-4小时, 形成微米级的粉末。

9. 一种粘结磁体的制造方法, 其特征是在根据权利要求5所述的制造方法所得的磁粉中通过络化物反应, 使磁粉表面形成保护膜层, 在形成保护膜层的磁粉中加入热固性粘结剂制造模压, 注塑和挤压型粘结磁体, 或者采用热塑性粘结剂制造压延型粘结磁体。

10. 根据权利要求9所述的制造方法, 其特征在于在形成保护膜层的磁粉中加入的粘结剂采用聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯或尼龙等聚烯烃高分子聚合物; 聚醚、聚氨酯或聚碳酸酯等聚酯类聚合物; 环氧树脂、酚醛树脂或尿醛树脂等芳香聚酯类树脂; 天然橡胶或者聚丁橡胶、氯丁橡胶或硅橡胶等合成橡胶。

11. 一种各向异性粘结磁体的制造方法, 其特征是在根据权利要求5所述的制造方法所得的磁粉中加入热固性粘结剂在磁场下成型制造各向异性模压和注塑型各向异性粘结磁体, 或与永磁铁氧体磁粉混合制造复合型各向异性粘结磁体。

12. 一种根据权利要求1所述的多元稀土-铁间隙型永磁性材料的制造方法, 采用机械合金化技术, 工艺过程如下: 当I=N时, 1) 采用R, R', Fe, Mo, 和M粉末, 按 $(R_{1-\alpha}R'_{\alpha})_x(Mo_{1-\beta}M_{\beta})_yFe_{100-x-y-z}$ 配方, 在氩气下高能球磨2-4小时, 形成非晶粉末; 2) 在氩气下进行晶化处理, 温度700-950℃, 保温0.5-2小时; 3) 在氮原子气氛下进行气-固相反应, 在400-600℃下进

行氮气处理2-4小时,形成高性能磁粉;当I=C时,1)采用R, R', Fe, Mo, M和C粉末, $(R_{1-\alpha}R'_{\alpha})_x(Mo_{1-\beta}M_{\beta})_yFe_{100-x-y-z}C_z$ 配方,在氩气下高能球磨2-4小时,形成非晶粉末,2)在氩气下进行晶化处理,温度700-950℃,保温0.5-2小时,可形成高性能磁粉。

13. 一种根据权利要求1所述的多元稀土-铁间隙型永磁性材料的制造方法,利用快淬方法,工艺过程如下:当I=N时,1)按 $(R_{1-\alpha}R'_{\alpha})_x(Mo_{1-\beta}M_{\beta})_yFe_{100-x-y-z}$ 配方,冶炼合金;2)在真空中以每秒30-50m的速率快速冷却;3)在氩气下进行晶化处理,温度700-950℃,保温0.5-2小时;4)在氮原子气氛下进行气-固相反应,在400-600℃下进行氮气处理2-4小时,形成高性能磁粉;当I=C时,1)按 $(R_{1-\alpha}R'_{\alpha})_x(Mo_{1-\beta}M_{\beta})_yFe_{100-x-y-z}C_z$ 配方,冶炼合金,2)在真空中以每秒30-50m的速率快速冷却;3)在氩气下进行晶化处理,温度700-950℃,保温0.5-2小时形成高性能磁粉。

多元间隙型永磁材料及其磁粉、磁体的制造工艺

技术领域

本发明涉及一种具有 ThMn_{12} 型晶体结构多元稀土-铁间隙型永磁性材料及其各向异性和各向同性磁粉与磁体的制造工艺。

背景技术

目前在工业上以稀土-铁为基用于制造永磁体的材料为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。其中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型粘结磁体所采用的制造工艺为快淬技术或HDDR技术。但采用这种技术所得的磁粉一般是各向同性的，磁粉的最大磁能积在 $60\text{--}110\text{kJ/m}^3$ ($8\sim 13\text{MGOe}$)之间，而高磁能积的各向异性磁粉是人们致力开发的目标。同时， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型磁体居里温度偏低，抗氧化能力较差，且因在 130K 温度下产生自旋再取向，易磁化方向偏离 c 轴，在低温下失去永磁性能。人山恭彦等人和J.M.D.Coey等人发明的以 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 为基的稀土-铁-氮永磁材料（人山恭彦等，JP(31)285741、88，或人山恭彦等，CN89101552）对于 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ，只有当 $\text{R}=\text{Sm}$ 时呈现易磁化轴，因此在制造高性能磁体时，所采用的稀土以 Sm 为主，而钐的价格高于钕和镨。

另外，在1990年，杨应昌等人发现在 $\text{R}(\text{Fe}_{1-\alpha}\text{M}_\alpha)_{12}$ 型金属间化合物中氮的间隙原子效应，其中 R 代表稀土元素， M 为 Ti ， V ， Mo ， Nb ， Ga ， W ， Si ， Al ， Mn 等， α 是从 0.08 至 0.27 。发明内容包括以上述成分冶炼母合金，在氮气气氛下以 $350^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行热处理形成 $\text{R}(\text{Fe}_{1-\alpha}\text{M}_\alpha)_{12}\text{N}_x$ 的间隙型氮化物，如 $\text{NdTiFe}_{11}\text{N}_x$ 。并通过中子衍射研究发现，氮原子进入 ThMn_{12} 型晶体结构的 $2b$ 间隙晶位。间隙原子可提高 Fe-Fe 交换作用，从而使居里温度升高 200°C ，可改变 Fe 的 $3d$ 电子能带结构，使 Fe 的原子磁矩增加 $10\text{--}20\%$ ，更重要的是间隙原子调节稀土晶位的晶场

作用。氮化以后,使Pr, Nd, Tb, Dy, Ho的1:12型氮化物呈现易磁化轴,并具有很强的磁晶各向异性场。因此 $R(Fe_{1-\alpha}M_{\alpha})_{12}N_x$ 其中特别是 $Nd(Fe_{1-\alpha}M_{\alpha})_{12}N_x$ 具有可与 $Nd_2Fe_{14}B$ 媲美的内禀磁性,成为继 $Nd_2Fe_{14}B$ 以后,另一类以稀土钕为基而不必用钐的可开发成为具有应用价值的新型稀土永磁材料。这些发明内容见1990年申请的专利和1991年初发表的论文, CN ZL90109166.9、Ying-chang Yang et.al., "New Potential hard magnetic materials - $Nd(Fe,Ti)_{12}N_x$ ", Solid State Communications, 78(1991)317, "Neutron diffraction Study of the nitrides $YTiFe_{11}N_x$ ", Solid State Communications, 78(1991)313 和 Yingchang Yang et al., "Magnetocrystalline anisotropy of $YTiFe_{11}N_x$ ", Applied Physics Letters 58(1991)2042。杨应昌等人的研究成果自1990年发表后,此后并出现了相似的专利申请,如:1992年G.C. Hadjipanayis et. al., United States Patent 5,403,407。Hadjipanayis 等人采用合金成分为 $R_xFe_{y-w}Co_wM_zL_{\alpha}$ 其中R是稀土金属, M是Cr, Mo, Ti, V等, L是碳或氮, x从5-20原子百分比, y是65至85原子百分比, w约为20原子百分比, z是6至20原子百分比, α 是4至15原子百分比。在上述合金中,必须加入10-20原子百分比的钴。冶炼合金后,采用高能球磨方法形成非晶,通过控制晶化温度得到矫顽力160-640kA/m(2-8kOe)的磁粉。但是这种磁粉是各向同性的,剩余磁感应强度 B_r 和最大磁能积 $(BH)_{max}$ 数值很低, B_r 约为0.3-0.4T(3-4kG), 而 $(BH)_{max}$ 约为8-16kJ/m³(1-2MGOe), 远未达到应用的要求。众所周知,永磁材料性能判据的参量是剩余磁感应强度 B_r 、矫顽力 iH_c 或 bH_c 和最大磁能积 $(BH)_{max}$ 。其中特别是最大磁能积,这是一个永磁性能的综合指标,常用来比较磁体性能的优劣。在上述诸专利中,多只涉及了材料的内禀磁性如饱和磁化强度 M_s , 居里温度 T_c 和磁晶各向异性场 H_a , 而尚未涉及永磁材料的基本性能,即如何获取高的剩余磁感应强度 B_r 和高的最大磁能积 $(BH)_{max}$ 。因为标志永磁材料性能的参量剩余磁感应强度 B_r 、矫顽力 iH_c 或 bH_c 和最大磁能积 $(BH)_{max}$ 都是结构灵敏量。从理论上说,这些量取决于磁畴结构及其反磁化过程;而从技术上说,依赖于材料的微结构及其制造的工艺过程。这是必须要进行特殊研究的一个专门问题。而这是一个难度很大的复杂问题,因此,自杨应昌及其合作者发现在1:12型合金中的间隙原子效应以来

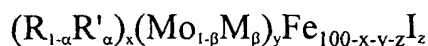
已近10年，由于这一问题没能解决，而该类材料一直未能达到实际应用。

发明内容

本发明的目的在于提供一种具有ThMn12型晶体结构多元稀土-铁间隙型永磁性材料，这种永磁性材料具有高剩余磁感应强度、高矫顽力和高磁能积。同时本发明还提供了这种永磁性材料的制造工艺方法。

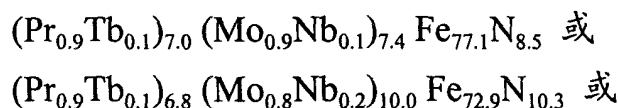
为实现上述目的，本发明在研究1:12型氮化物磁畴结构及其反磁化机制的基础上进一步改变了1:12型氮化物母合金的成分，扩展为多元型合金，其特点是可制备单相性好且易粉碎的合金，为制造高性能磁体提供了基础。同时，本发明提供的工艺，提高了合金的活性，降低了气-固相反应温度，保证充分氮化，从而大幅度提高材料的磁性，并可降低稀土金属的含量，不必参杂钴等价格昂贵的金属，可制造出高剩余磁感应强度、高矫顽力和高磁能积的各向异性磁粉和磁体。可在电机，计算机，家用电器，汽车，仪器仪表等方面得到广泛利用。

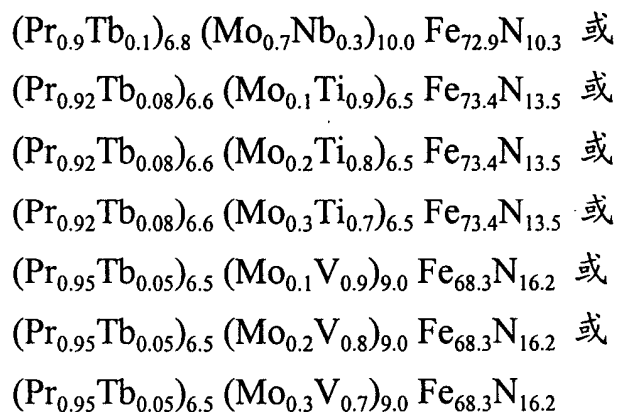
具体地说本发明提供了一种由下式表达的多元稀土-铁间隙永磁性材料：



式中：R 是轻稀土元素，是镧、铈、镧-铈富集物或镧与铈任意组分的混合物；R' 是重稀土元素，为Gd, Tb, Dy, Ho或Er中的一种或一种以上元素的组合； α 从0.01到0.14；x是从 4 至 15 原子百分数值；M是周期表中的IIIA, IVA, IVB, VB, VIB和VIIB的元素，为B, Ti, V, Cr, Mn, W, Si, Al, Ga, Zr, Nb或Ta一种或多种元素的组合； $\beta = 0.01$ 至0.98；y是从6至12 原子百分数值；I是占据晶体间隙晶位的周期表中第一和第二周期元素，为H, C, N, F或其组合，z 是从 5至20原子百分数值。

对由通式： $(R_{1-\alpha}R'_{\alpha})_x(Mo_{1-\beta}M_{\beta})_yFe_{100-x-y-z}I_z$ 所表示的永磁材料，可示例如：





其中，Pr可用Nd或Pr-Nd富集物或Pr与Nd的任意组合所替换；Tb可用Gd,Dy, Ho,Er或Y的一种或一种以上的元素所替换，Nb,Ti,V等可是B,Ti,V, Cr, Mn,W,Si,Al,Ga,Nb,Ta或Zr一种或多种元素的组合。

在上述本发明中所使用的稀土以Pr, Nd, Pr和Nd的混合物或 Pr-Nd富集物为主。因为在1:12型氮化物中，Pr和Nd具有强易轴磁晶各向异性，这是产生高矫顽力的物理根源；同时，作为轻稀土Pr和Nd与Fe呈现铁磁性耦合，从而具有高饱和磁化强度，为制造高剩余磁感应强度和高磁能积的材料提供了基础。但本发明发现，为研制高性能磁体，在合金成分中，必须同时至少再含有一种适量的重稀土元素如Gd, Tb, Dy, Ho, Er等。只有这样才能制备性能高，温度稳定性好的磁体。并且稀土元素的原子百分数值X最好为6-10。

另外，众所周知，为研制以稀土-铁为基的1:12相，必须加入适量的第三元M,但本发明发现，只含单一第三元的R(Fe,M)₁₂型母合金，不可能用来研制具有高性能的磁体。为有利于气-固相反应的进行，为全面改善材料的磁性，为晶粒细化便于制粉，本发明发现不能是单一的第三元，而必须是Mo与M的组合，而M是B, Nb, Ti, V, Cr, Mn, Al, Ga, Si, Sr, Ta或W等其中的一种或两种以上的组合。也就是说，本发明发现，为制造1: 12型氮化物高性能磁体，在材料的成分中，Mo是不可缺少的，同时还必须含有另一第三元M，M所指的元素如上所述。这里有两种情况，当第三元以Mo为主时，这时所述较佳的β值为0.01-0.40；而当第三元以M为主时，特别是M为Nb、B、Ti、V或Si中一种或两种以上元素时，理想的β值为0.80-0.98。并且原子百分数值y最好是6-12。对比实验结果见实施例1-12。

本发明的上述磁体的制备工艺包括下列过程:

1) 当 $I = H, N$ 或 F 时, 用 $R, R', Fe, Mo,$ 和 M 等金属, 按照成分 $(R_{1-\alpha} R'_{\alpha})_x (Mo_{1-\beta} M_{\beta})_y Fe_{100-x-y-z}$ 冶炼母合金; 而当 I 为 C 时, 用 C 和金属 $R, R', Fe, Mo,$ 及 M 按照成分 $(R_{1-\alpha} R'_{\alpha})_x (Mo_{1-\beta} M_{\beta})_y Fe_{100-x-y-z} I_z$ 冶炼母合金, 合金的特征是具有 $ThMn_{12}$ 型四方晶体结构, 简称 1:12 型化合物。本发明提供的多元合金, 利于形成均匀的 1:12 相。图 1 和图 2 是所得到 $Nd_{7.2} Dy_{0.5} V_{11.0} Mo_{0.5} Fe_{80.8}$ 和 $Pr_{6.6} Dy_{0.4} Mo_{9.50} Ti_{0.5} Fe_{76} C_7$ 的 X-射线粉末衍射图。从图中看出。这是单纯的 1:12 相, 而且从图 3 磁热曲线更可以看出, 不含 $\alpha-Fe$ 。

2) 把上述的母合金在氢气下进行处理, 温度 $200 - 400^{\circ}C$, 时间 2 - 4 小时, 形成微米级的粉末。我们发现氢与氮一样, 在此合金中都占据 2b 间隙晶位。对改善磁性也具有类似的间隙原子效应见实施例 14。氢气处理这是氮化前的预处理, 由于样品活性增强, 故可提高氮化粉末的颗粒尺寸, 并可降低氮化温度和氮化时间。这是避免氧化保证充分氮化从而提高永磁性能的必要措施之一。特别是当 y 值低时经否氢气处理永磁性能差异很大见实施例 15。

3) 把经上述处理的粉末在相应的气氛 I 中和特定的温度下, 进行气-固相反应。如 $I = N$ 时, 在 $300 \sim 650^{\circ}C$ 的温度下, 在氮气气氛中进行热处理 1-20 小时, 氮气压为 $0.1-1.0 MPa$ (1-10 大气压), 经过气-固相反应形成成分为 $(R_{1-\alpha} R'_{\alpha})_x (Mo_{1-\beta} M_{\beta})_y Fe_{100-x-y-z} N_z$ 的氮化物。该氮化物的特征是仍具有 $ThMn_{12}$ 型四方晶体结构, 简称 1:12 型氮化物。本发明所提供的多元合金及其处理工艺有利于进行气-固相反应。可保证在单相的条件下, 即在不出出现氧化物和 $\alpha-Fe$ 的前提下, 达到充分氮化。磁体的氮含量达 $5 \sim 20 at\%$ 。与 1:12 型母合金对比, 吸氮以后的 1:12 型氮化物居里温度和饱和磁化强度显著提高, 稀土离子的磁晶各向异性发生变化, 特别是 Pr, Nd, Tb, Dy, Ho 的 1:12 型氮化物从 $0K$ 至居里温度 c 轴是易磁化方向, 且具有很强的各向异性场。当 $I = F$ 时, 在 $200-500^{\circ}C$ 的温度, 在氟气气压 1-4 大气压下进行热处理 1-2 小时, 得到相应的本发明的氟化物。从能带结构的分析表明, 氟具有最佳的间隙原子效应, 在氟化物中, 铁原子磁矩的增加量大于氮化物和碳化物。

4) 用气流磨或球磨, 把经上述步骤2)或3)处理的1:12型物料粉碎成1~10微米的粉末, 形成各向异性的高性能磁粉, 特点是最大磁能积可高于 $160\text{kJ/m}^3(20\text{MGOe})$ 。

5) 利用1:12型磁粉通过络化物反应, 使磁粉表面形成保护膜层。络化反应可增加抗氧化能力, 特别是在固化烧结时, 这一保护膜层很重要。

6) 在形成保护膜层的磁粉中加入粘结剂, 在磁场下取向压型, 经固化后可制成高性能各向异性粘结磁体。

上述制备方法也包括在形成1~10微米的磁粉以后, 不经步骤5)而直接混入聚合物或橡胶中利用注射成型制取粘结磁体。或加低熔点金属或其合金(如Zn, Sn等), 再混合粉化成1~10微米, 在磁场下取向, 压制成型, 经烧结后可制成各向异性磁体。

在上述的本发明的制备方法中当 $I = C$ 时, 可不必经过步骤2和3, 而直接进入步骤4。因为本发明的特点是C是直接熔炼进入间隙晶位, 而不必经过气-固相反应。采用本方法制造的碳化物磁粉, 其优点是温度稳定性好。而当 $I=H$ 时, 可不经过步骤3)直接进入步骤4)。

另外, 利用本发明提供的多元合金, 也可采用其它方法制备高性能磁体。如果采用机械合金化技术, 工艺过程如下: 当 $I=N$ 时, 1) 采用R, R', Fe, Mo, 和M等金属粉末, 按 $(R_{1-\alpha}R'_{\alpha})_x(Mo_{1-\beta}M_{\beta})_yFe_{100-x-y-z}$ 配方, 在氩气下高能球磨2-4小时。2) 在氩气下进行晶化处理, 温度 $700-950^{\circ}\text{C}$, 保温0.5-2小时, 形成非晶金属粉末。3) 在间隙原子气氛下进行气-固相反应, 如在 $400-600^{\circ}\text{C}$ 下进行氮气处理, 2-4小时, 即可形成高性能磁粉。当 $I=C$ 时, 步骤1)按 $(R_{1-\alpha}R'_{\alpha})_x(Mo_{1-\beta}M_{\beta})_yFe_{100-x-y-z}C_z$ 配备相应的粉末, 在氩气下高能球磨2-4小时, 形成非晶粉末, 通过步骤2)后不经步骤3), 即可形成高性能磁粉。若利用快淬方法, 工艺过程如下: 当 $I=N$ 时, 1) 按 $((R_{1-\alpha}R'_{\alpha})_x(Mo_{1-\beta}M_{\beta})_yFe_{100-x-y-z})$ 配方, 冶炼合金。2) 在真空中以每秒30-50m的速率快速冷却。3) 在氩气下进行晶化处理, 温度 $700-950^{\circ}\text{C}$, 保温0.5-2小时。4) 在间隙原子气氛下进行气-固相反应, 如在 $400-600^{\circ}\text{C}$ 下进行氮气处理, 2-4小时, 即可形成高性能磁粉。当 $I=C$ 时, 在步骤1)中按 $(R_{1-\alpha}R'_{\alpha})_x(Mo_{1-\beta}M_{\beta})_yFe_{100-x-y-z}C_z$ 配方冶炼合金, 不经步骤4)即可形成高性能磁粉。

在上述本发明的制造过程中, 于氢处理后, 还可在 $500-600^{\circ}\text{C}$ 进行真空

下脱氢处理。

利用本发明所提供的磁粉，加入热固性粘结剂可制造模压，注塑和挤压型粘结磁体，亦可采用热塑性粘结剂制造压延型粘结磁体。特别是在磁场下成型可制造模压和注塑型各向异性粘结磁体。本磁粉与具有磁铅石结构的铁氧体磁粉混合可形成独特的复合磁体。二者颗粒尺寸相当可形成均匀的压延，注塑或模压型粘结磁体。基于本磁粉的高剩余磁感应强度和铁氧体矫顽力的正温度系数，可制造磁性能优良且温度性能好物美价廉的磁体。

在上述制备本发明磁体时所使用的粘结剂可采用聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、尼龙等聚烯烃高分子聚合物；聚醚、聚氨酯、聚碳酸酯等聚酯类聚合物；环氧树脂、酚醛树脂、尿醛树脂等芳香聚酯类树脂；天然橡胶或聚丁橡胶、氯丁橡胶、硅橡胶等天然或合成橡胶。

附图说明

图1 Nd_{7.2}Dy_{0.5}V_{11.0}Mo_{0.5}Fe_{80.8}的X-射线衍射图；

图2 Pr_{6.6}Dy_{0.4}Mo_{9.50}Ti_{0.5}Fe₇₆C₇ X-射线衍射图；

图3 Pr_{7.2}Dy_{0.5}V_{11.0}Mo_{0.5}Fe_{80.8}的磁热曲线；

图4 ThMn₁₂型氮化物晶体结构；

图5 多元ThMn₁₂型氮化物的重量随时间的变化。

具体实施方式

实施例1

成分以7.2at%Nd, 0.5at%Dy,80.8at%Fe,11at%Mo和0.5at%B 在真空感应炉中冶炼合金，继以在氢气中处理2小时，处理温度为250℃，然后在550℃下在氮气气氛中进行热处理，氮气气压为0.1MPa，保温时间2小时，通过气-固相反应形成1:12型氮化物，其成分为6.3at%Nd, 0.4at%Dy,75.5at%Fe,10.2at%Mo和0.5at%B和7.1at%N。把氮化物再经气流磨或球磨研制成微粉，粒度为2-5微米，形成各向异性磁粉，经磁场取向后，磁粉的磁性能如下：

温度	B_r (T)	iH_c (kA·m ⁻¹)	bH_c (kA·m ⁻¹)	$(BH)_{max}$ (kJ·m ⁻³)	T_c (K)
室温	1.08	640	512	184	740
1.5K	1.25	3072	880	308	

完全重复本例中的所有步骤，即采用同样的成分冶炼母合金，但在氮气气氛中进行处理时，改变不同的氮化温度和保温时间，然后采用本例中同样的制粉方式，从而制备不同氮含量的氮化物磁粉，其室温永磁性能见表1:

表1 Nd_{7.2}Dy_{0.5}Fe_{80.8}Mo₁₁B_{0.5}N_z永磁性能

氮化温度, 保温时间	氮含量Z	B _r (T)	iH _c (kA·m ⁻¹)	(BH) _{max} (kJ·m ⁻³)
未经氮化处理	0.0	0.3	0.8	0.2
400℃,3小时	3.0	0.6	40	4.0
500℃,1小时	5.0	0.9	240	64
550℃,2小时	7.1	1.08	640	184
550℃,4小时	10.3	1.10	720	188
550℃,8小时	14.2	1.15	680	192
650℃,4小时	20.0	1.00	160	32

实施例2

重复例1中的所有步骤,但成分以7.3at%Pr,0.4%Dy,80.8at%Fe,11at%Mo,和0.5at%Nb冶炼母合金,所得1: 12型氮化物磁粉的性能如下:

温度	B _r (T)	iH _c (kA·m ⁻¹)	bH _c (kA·m ⁻¹)	(BH) _{max} (kJ·m ⁻³)	T _c (K)
室温	1.05	520	480	162	640
1.5K	1.18	2448	880	254	

成分以7.3at%Pr,0.4at%Dy,80.1at%Fe,11.7at% (Mo_{1-β} Nb_β)冶炼合金,然后重复本例中的所有步骤,得到(Pr_{0.95} Dy_{0.05})_{6.8} (Mo_{1-β} Nb_β)_{10.0} Fe_{72.9} N_{10.3}的氮化物磁粉,采用不同的β值,其室温永磁性能见表2。

表2 $(\text{Pr}_{0.95}\text{Dy}_{0.05})_{6.8}(\text{Mo}_{1-\beta}\text{Nb}_{\beta})_{10.0}\text{Fe}_{72.9}\text{N}_{10.3}$ 的永磁性能

β	$B_r(\text{T})$	$iH_c(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$(\text{BH})_{\max}(\text{kT}\cdot\text{m}^{-3})$
0.00	0.4	160	12
0.01	0.8	240	63
0.05	1.00	520	160
0.10	1.05	640	196
0.15	1.15	660	208
0.20	1.00	480	148
0.30	0.90	320	80
0.40	0.70	296	40

实施例3

重复例2中的所有步骤，但以7.7at% $(\text{Pr}_{1-\alpha}\text{Dy}_{\alpha})$, 80.1at%Fe, 10.6at% Mo和1.1at%Nb冶炼合金，得到 $(\text{Pr}_{1-\alpha}\text{Dy}_{\alpha})_{6.8}(\text{Mo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_{10}\text{Fe}_{72.9}\text{N}_{10.3}$ 的氮化物磁粉，采用不同的 α 值，其室温永磁材料列见表3。

表3 $(\text{Pr}_{1-\alpha}\text{Dy}_{\alpha})_{6.8}(\text{Mo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_{10}\text{Fe}_{72.9}\text{N}_{10.3}$ 的永磁性能

α	$B_r(\text{kG})$	$bH_c(\text{kOe})$	$(\text{BH})_{\max}(\text{MGOe})$
0.00	0.90	360	96
0.01	0.95	400	104
0.05	1.00	520	160
0.10	1.15	660	208
0.14	0.90	480	112
0.20	0.80	320	80
1.00	0.20	120	8

实施例4

重复例1中的所有步骤，但成分以7.2at%Nd, 0.5at%Tb, 80.8at%Fe, 11.0at%Mo和0.5at%Ti冶炼母合金，氢气中处理4小时，处理温度为

200℃，然后在500℃下在氮气气氛中，氮气压为5个大气压，保温10小时，所得1:12型氮化物磁粉的成分为6.3at%Nd，0.4at%Tb，69.9at%Fe，9.5at%Mo，0.4at%Ti和13.5at%N，其性能如下：

温度	B_r (T)	$iH_c(kA \cdot m^{-1})$	$bH_c(kA \cdot m^{-1})$	$(BH)_{max}(kJ \cdot m^{-3})$	T_c (K)
室温	1.12	520	480	188	710
1.5K	1.25	1800	880	280	

重复本例中的所有步骤，但以成分7.2atNd，0.5at%Tb，80.8at%Fe，11.5at%(Mo_{1-β} Ti_β)冶炼合金，最后所得Nd_{6.3} Tb_{0.4} Fe_{69.9} (Mo_{1-β} Ti_β)_{9.5} N_{13.5}的磁粉，其室温永磁性能见表4：

表4 Nd_{6.3} Tb_{0.4} Fe_{69.9} (Mo_{1-β} Ti_β)_{9.5} N_{13.5}的永磁性能

β	$B_r(T)$	$iH_c(kA \cdot m^{-1})$	$(BH)_{max}(kJ \cdot m^{-3})$
0.00	0.4	48	5
0.04	1.05	400	150
0.10	1.10	508	180
0.20	1.15	620	196
0.30	1.20	600	204
0.40	1.00	400	120

实施例5

重复例4中的所有步骤，但以成分7.7at%(Nd_{1-α} Tb_α)，9.2at% Mo，2.3at%Ti，80.8at% Fe 冶炼合金，最后所得(Nd_{1-α} Tb_α)_{6.7} Fe_{69.9} Mo_{7.6} Ti_{1.9} N_{13.5}的磁粉，其室温永磁性能见表5：

表5 $(\text{Nd}_{1-\alpha}\text{Tb}_\alpha)_{6.7}\text{Fe}_{69.9}\text{Mo}_{7.6}\text{Ti}_{1.9}\text{N}_{13.5}$ 的永磁性能

α	$B_r(\text{T})$	$iH_c(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$(BH)_{\max}(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3})$
0.00	0.8	240	48
0.01	0.9	350	64
0.05	1.05	480	160
0.10	1.10	550	178
0.14	0.90	400	96
0.20	0.80	300	56

实施例6

成分以7.2at%Nd,0.7at%Dy,83.8at%Fe,8.3at%($\text{Mo}_{1-\beta}\text{Ti}_\beta$)冶炼合金,继以在200℃下,在氢气中处理4小时,然后在350℃下在氮气气氛中进行气-固相反应,氮气气压为1MPa,保温10小时,形成

$\text{Nd}_{6.0}\text{Dy}_{0.6}\text{Fe}_{73.1}(\text{Mo}_{1-\beta}\text{Ti}_\beta)_{6.8}\text{N}_{13.5}$ 的磁粉,采用不同的 β 值,其室温永磁性能见表6:

表6 $\text{Nd}_{6.0}\text{Dy}_{0.6}\text{Fe}_{73.1}(\text{Mo}_{1-\beta}\text{Ti}_\beta)_{6.8}\text{N}_{13.5}$ 永磁性能

β	$B_r(\text{T})$	$iH_c(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$(BH)_{\max}(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3})$
1.00	0.6	6.4	3.2
0.98	0.8	88	16
0.95	1.0	280	80
0.90	1.1	480	180
0.85	0.9	320	104
0.70	0.8	320	76
0.60	0.8	160	48

实施例7

在冶炼合金时,轻稀土金属采用镨钕富集物,即以成分为2at%Pr,6.5at%Nd,0.5at%Dy,79.5at%Fe,10.5at%Mo和1.0at%V冶炼合金,其

它过程重复实施例1中的所有步骤，最后得到 $\text{Pr}_{1.9} \text{Nd}_{6.0} \text{Dy}_{0.5} \text{Fe}_{73} \text{Mo}_{9.7} \text{V}_{0.9} \text{N}_{8.0}$ 的磁粉，其永磁性能如下：

温度	B_r (T)	iH_c (kA·m ⁻¹)	bH_c (kA·m ⁻¹)	$(BH)_{\max}$ (kJ·m ⁻³)	T_c (K)
室温	1.05	464	400	160	720
1.5K	1.23	1680	920	290	

重复本例中的所有步骤，但以2at%Pr,6.5at%Nd,0.5at%Dy,79.5at%Fe,如11.5at%($\text{Mo}_{1-\beta} \text{V}_\beta$)冶炼合金，最后得到 $\text{Pr}_{1.9} \text{Nd}_{6.0} \text{Dy}_{0.5} \text{Fe}_{73}(\text{Mo}_{1-\beta} \text{V}_\beta)_{10.6} \text{N}_{8.0}$ 的磁粉，采用不同的 β ，其室温永磁性能见表7：

表7 $\text{Pr}_{1.9} \text{Nd}_{6.0} \text{Dy}_{0.5} \text{Fe}_{73}(\text{Mo}_{1-\beta} \text{V}_\beta)_{10.6} \text{N}_{8.0}$ 的永磁性能

β	B_r (T)	iH_c (kA·m ⁻¹)	$(BH)_{\max}$ (kJ·m ⁻³)
0.00	0.50	160	12
0.05	1.05	400	160
0.10	1.05	560	176
0.15	1.08	580	178
0.20	1.20	600	186
0.30	1.05	560	178
0.40	1.00	342	128

实施例8

成分以 $\text{Nd}_{8.0} \text{Tb}_{0.5} \text{Fe}_{79.0} (\text{Mo}_{1-\beta} \text{V}_\beta)_{11.5}$ 冶炼合金，继以在氢气中在250℃下处理2小时，然后在400℃下，在氮气中进行热处理，氮气压为0.1MPa，保温4小时，通过气-固相反应形成 $\text{Nd}_{7.2} \text{Tb}_{0.5} \text{Fe}_{69.3} (\text{Mo}_{1-\beta} \text{V}_\beta)_{9.5} \text{N}_{14.0}$ 的磁粉，室温性能见表8：

表8 $\text{Nd}_{7.2}\text{Tb}_{0.5}\text{Fe}_{69.3}(\text{Mo}_{1-\beta}\text{V}_{\beta})_{9.5}\text{N}_{14.0}$ 的永磁性能

β	$B_r(\text{T})$	$iH_c(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$(\text{BH})_{\max}(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3})$
1.00	0.5	100	10
0.98	0.9	240	48
0.95	1.1	350	80
0.90	1.2	480	202
0.86	1.1	480	180
0.80	1.0	440	120
0.70	1.0	400	98
0.60	1.0	360	96

实施例9

重复实施例8中的所有步骤，但在氮气气氛中进行气-固相反应时，改变氮化温度和保温时间，最后获得不同氮含量的磁粉，其室温永磁性能见表9：

表9 $\text{Nd}_{8.0}\text{Tb}_{0.5}\text{Fe}_{79.0}\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{10.5}\text{N}_z$ 的永磁性能

氮化温度，保温时间	氮含量Z	$B_r(\text{T})$	$iH_c(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$(\text{BH})_{\max}(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3})$
未经处理	0.0	0.3	1	0.1
300℃,2小时	5.0	0.9	120	40
400℃,1小时	10.1	1.0	240	128
400℃,5小时	16.2	1.2	520	202
450℃,4小时	20.0	1.0	80	48

实施例10

重复例1中的所有步骤，成分以7.2at%Nd,0.5at%Gd,80.8at%Fe,11.5at%($\text{Mo}_{1-\beta}\text{Ta}_{\beta}$)冶炼合金，但在氮气中进行气-固相反应时，氮气气压为0.8MPa，所得磁粉成分为 $\text{Nd}_{6.6}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_{74.4}(\text{Mo}_{1-\beta}\text{Ta}_{\beta})_{11.1}\text{N}_{7.7}$ ，其室温永磁性能见表10：

表10 $\text{Nd}_{6.6}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_{74.4}(\text{Mo}_{1-\beta}\text{Ta}_{\beta})_{11.1}\text{N}_{7.7}$

β	$B_r(\text{T})$	$iH_c(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$(BH)_{\max}(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3})$
0.00	0.3	5	3
0.01	0.6	200	24
0.05	0.9	320	48
0.10	1.0	520	160
0.20	1.1	560	170
0.30	1.0	540	165
0.40	0.8	320	60

实施例11

成分以 5.0atC, 7.0at%Nd, 0.4 % Tb, 76.1at%Fe, 11.0at%Mo, 和 0.5at%Nb 冶炼母合金, C 已直接进入 ThMn_{12} 型晶体的间隙位置, 勿需再经过气-固相反应, 再重复实施例1同样的粉碎过程所得 1: 12 型碳化物磁粉的性能如下:

温度	$B_r(\text{T})$	$iH_c(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$bH_c(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$(BH)_{\max}(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3})$	$T_c(\text{K})$
室温	0.98	480	400	144	620
1.5K	1.10	2400	880	204	

成分按原子比为 $\text{Nd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Fe}_{10.5}\text{Mo}_{1.4}\text{Si}_{0.1}\text{C}_z$ 冶炼合金, C 已直接进入 ThMn_{12} 型晶体的间隙位置, 勿需再经过气-固相反应, 经气流磨或球磨制成粒度为 2-5 微米的碳化物磁粉, 经磁物取向后, 其室温磁性能见表 11:

表11 Nd_{0.9} Tb_{0.1} Fe_{10.5} Mo_{1.4} Si_{0.1} C_Z永磁性能

碳含量z	B _r (T)	iH _c	(BH) _{max}
0.0	0.2	0.8	0.1
3.0	0.6	72	10
5.0	0.9	400	128
7.0	1.0	480	144
10.0	1.0	530	176
15.0	0.8	80	12

实施例12

重复例1中的所有步骤，以成分为6.6at%Nd, 0.5at%Gd, 74.4at%Fe, 10.0at%Mo, 0.8at%Ta冶炼母合金，但在氟气氛下进行气-固相反应，氟气压为0.1MPa，在300℃下，保温2小时所得氟化物磁粉的性能如下：

温度	B _r (T)	iH _c (kA·m ⁻¹)	bH _c (kA·m ⁻¹)	(BH) _{max} (kJ·m ⁻³)	T _c (K)
室温	1.12	440	400	176	780

实施例13

分别按实施例11或12的步骤，得到本发明的氮化物或氟化物等间隙型合金，其内禀性能列于表12。

表12 氮化物或氟化物的合金成分及内禀性能（成分为原子百分比）

序号	合金成分	T_c (K)	σ_s (emu/g)		H_A (kOe)	
			1.5K	300K	1.5K	300K
1	5.9 - Nd, 1.4 - Ho, 6.8 - Ti, 0.5 - Mo, 67.6 - Fe, 17.8 - N	790	157.5	144.0	130	105
2	7.0-Pr, 0.7-Dy, 10.0-V, 1.0-Mo, 73.6-Fe, 7.7-F	860	128.5	123.0	130	108

实施例14

按 $Nd_{0.9}Y_{0.1}Fe_{10}Mo_{1.8}Ti_{0.2}$, $Nd_{0.9}Y_{0.1}Fe_{11}Mo_{0.1}Ti_{0.9}$, 和 $Nd_{0.9}Y_{0.1}Fe_{10.5}Mo_{0.2}V_{1.3}$ 的成分冶炼合金, 在氢气氛下处理, 温度200-300℃, 时间2-4小时, 形成相应的氮化物。氮化前后磁性的变化见对比实验表13。

表13 氢化前后磁性的对比

成分	$\sigma s(\mu B/f.u.)$	$\Delta \mu_{Fe}/\mu_{Fe}(\%)$	Tc(K)
$Nd_{0.9}Y_{0.1}Fe_{10}(Mo_{0.8}Ti_{0.2})_2$	9.89		410
$Nd_{0.9}Y_{0.1}Fe_{10}(Mo_{0.8}Ti_{0.2})_2H_z$	11.60	17.3	440
$Nd_{0.9}Y_{0.1}Fe_{11}Ti_{0.8}Mo_{0.2}$	17.81		530
$Nd_{0.9}Y_{0.1}Fe_{11}Ti_{0.8}Mo_{0.2}H_z$	19.25	8.1	560
$Nd_{0.9}Y_{0.1}Fe_{10.5}(V_{0.9}Mo_{0.1})_{1.5}$	15.40		580
$Nd_{0.9}Y_{0.1}Fe_{10.5}(V_{0.9}Mo_{0.1})_{1.5}H_z$	16.31	5.9	630

$\sigma s(\mu B/f.u.)$ 是室温每个分子的磁矩数目(单位为 μ_B);
 $\Delta \mu_{Fe}/\mu_{Fe}$ 是氢化后每个铁原子磁矩增加的百分数。

实施例15

按实施例1所述步骤得到 $(Nd_{0.9}Dy_{0.1})_1Mo_{0.9}Ti_{0.1}Fe_{11}N_x$ 的磁粉样品A和B。但样品A制备过程中不经氢化处理直接进行氮化处理。其永磁性能列于表14。

表14 $(Nd_{0.9}Dy_{0.1})_1Mo_{0.9}Ti_{0.1}Fe_{11}N_x$ 未采用氢化处理A和采用氢化处理B的永磁性能

样品	$B_r(T)$	$iH_c(kA\cdot m^{-1})$	$(BH)_{max}(kJ\cdot m^{-3})$
A	0.95	384	120
B	1.08	440	172

实施例16

采用机械合金化技术制造本发明的磁粉。具体地说，按 $(Nd_{0.9}Dy_{0.1})_8(Mo_{0.8}Nb_{0.2})_{12}Fe_{80}$ 配方，配备相应的金属粉末，在氩气下高能球磨4小时，并于氩气中进行晶化处理，温度700℃保温1小时。然后于600℃下，进行氮气处理2小时，得到高性能磁粉样品A。

采用上述同样步骤，但按 $Nd_7Mo_{10}Fe_{77}$ 配方进行同样球磨和氮气处理，得到样品B磁粉。样品A和B的永磁性能列于表15。

表15 样品A和样品B的永磁性能

样品	$B_r(T)$	$iH_c(kA \cdot m^{-1})$	$(BH)_{max}(kJ \cdot m^{-3})$
A	0.9	10400	144
B	0.4	640	16

实施例17

采用快淬技术制造本发明的磁粉。

按 $Nd_{4.1} Dy_{0.5} Fe_{83} Mo_{9.6} Nb_{2.5}$ 冶炼合金，然后采用快淬技术，以每秒40米速率冷却，在 $900^{\circ}C$ 下在进行晶化处理，继而在氮气气氛下进行气-固相反应，温度 $500^{\circ}C$ 保温4小时，得到高性能磁粉样品A。

采用上述同样步骤，仍按 $Nd_{4.6} Fe_{83} Mo_{12.1}$ 配方冶炼合金，其它完全重复本例的步骤，得到样品B，样品A和B的永磁性能列于表16。

表16 样品A和样品B的永磁性能

样品	$B_r(T)$	$iH_c(kA \cdot m^{-1})$	$(BH)_{max}(kJ \cdot m^{-3})$
A	0.95	704	160
B	0.45	448	18

实施例18

重复例1中的所有步骤，把所得的1: 12型氮化物磁粉用3wt%橡胶树脂作为粘结剂，在磁场为15kOe下取向，压力为8.0吨/厘米²，然后在 $200^{\circ}C$ 下固化，所形成的粘结磁体性能： $bH_c=440kA \cdot m^{-1}$ ， $Br=0.72T$ ， $(BH)_{max}=960 kJ \cdot m^{-3}$ 。

实施例19

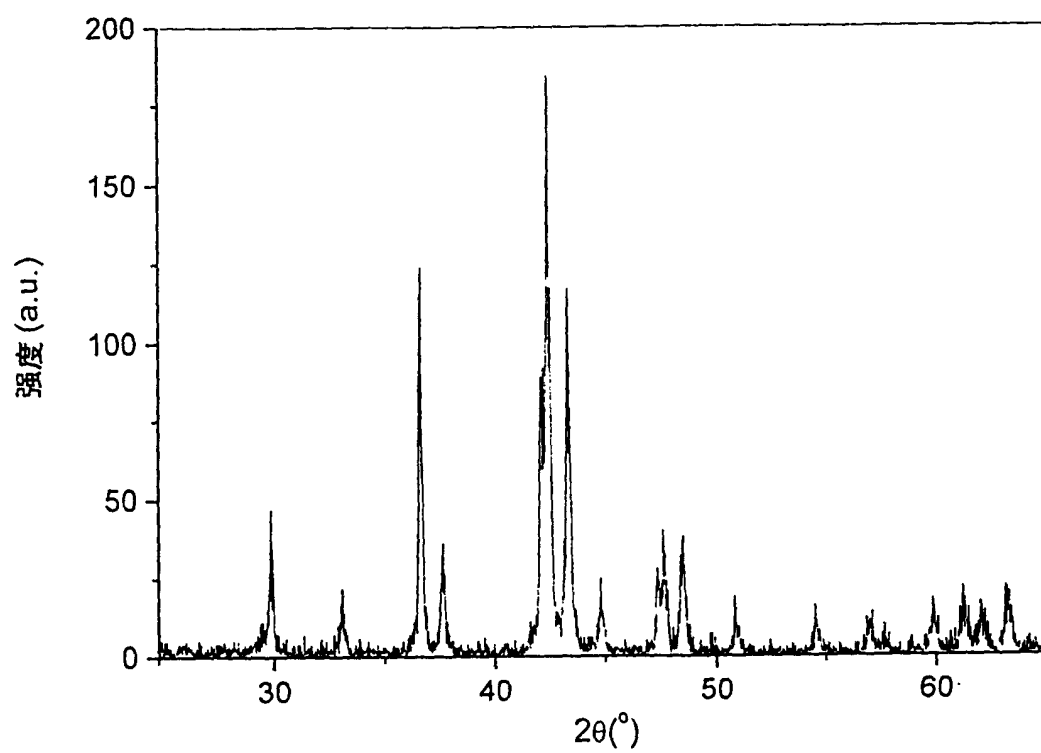
重复例1中的所有步骤，把所得的1: 12型氮化物磁粉用尼龙作为粘结剂，在 $200^{\circ}C$ 下注塑，在磁场为 $800kA \cdot m^{-1}$ 下取向成型，所形成的粘结磁体性能： $B_r=0.60T$ ， $(BH)_{max}=72kJ \cdot m^{-3}$ 。

实施例20

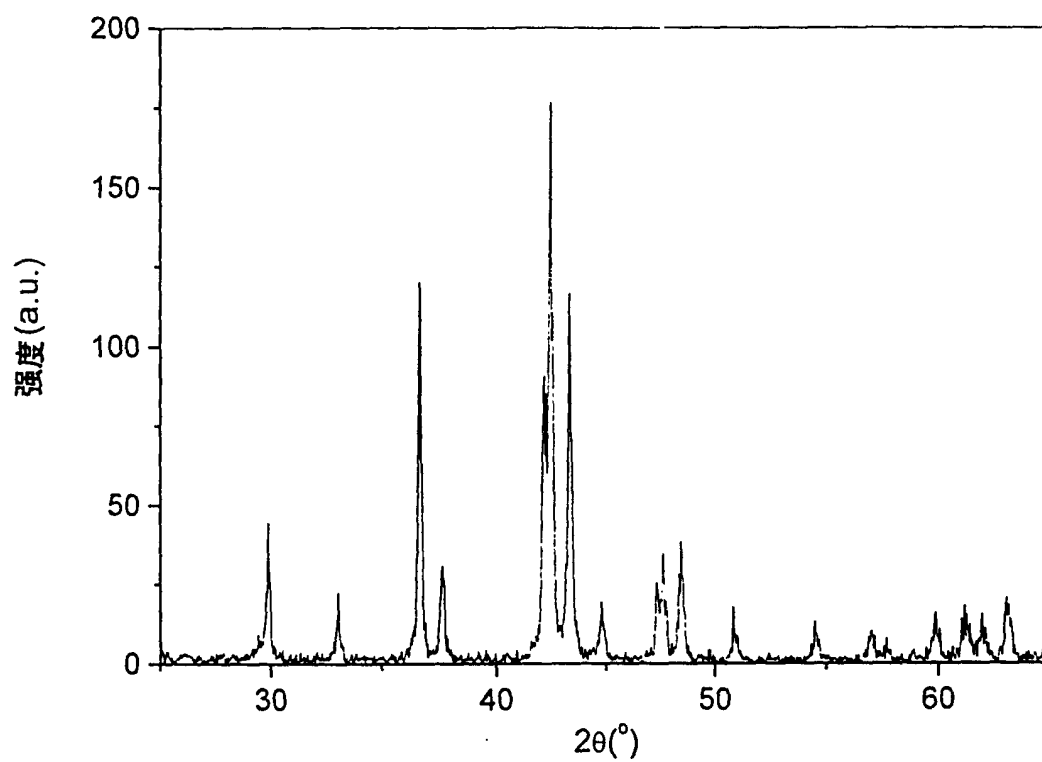
利用本发明的磁粉与铁氧体(钡铁氧体或锶铁氧体)磁粉混合制造复合磁体,当成分为80%铁氧体磁粉和20%本发明磁粉时,仍然保持低成本条件下复合磁体性能及其矫顽力温度系数如下:

磁体	B_r (T)	iH_c (kA·m ⁻¹)	BH_c (kA·m ⁻¹)	$(BH)_{max}$ (kA·m ⁻³)	α_{iH_c} (%/°C)
铁氧体	0.34	192	136	160	+0.2
复合磁体	0.45	240	208	360	-0.08

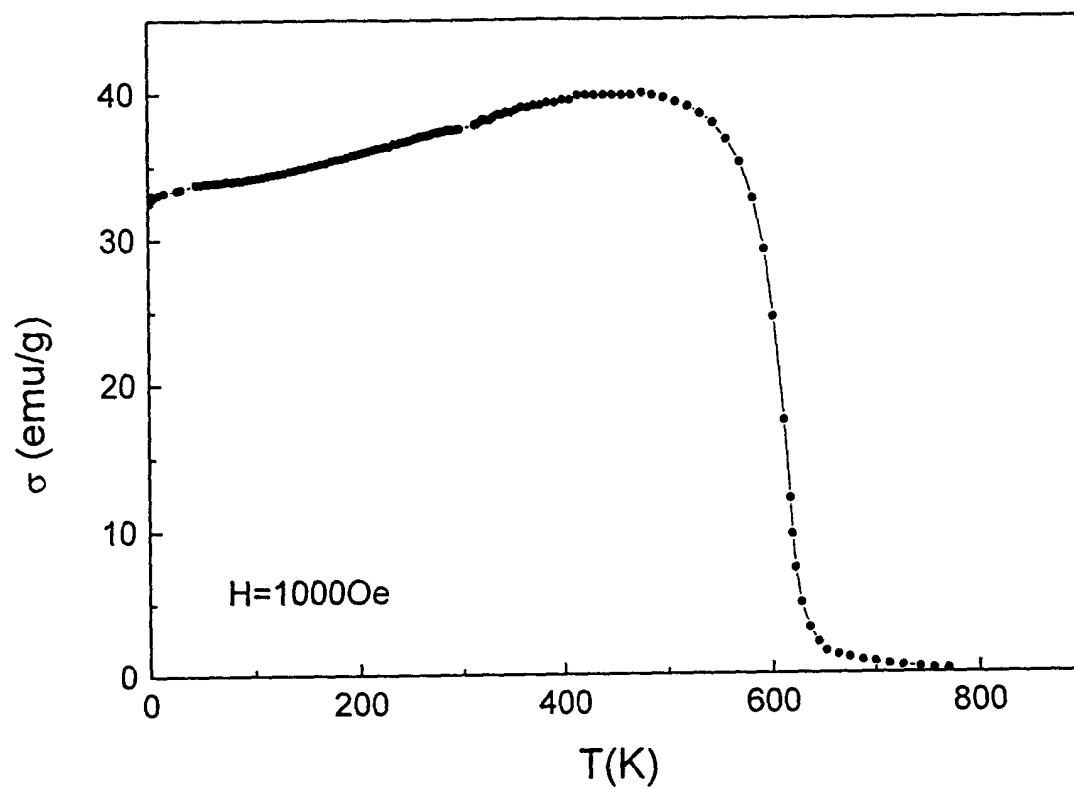
由上述实施例和比较例的结果可以看到,利用本发明所提供的材料及制备的粘结磁体与现有技术即钕铁硼或钐铁氮磁体相比,具有独特的优点。一是易于制造高磁能积的各向异性磁粉,磁能积高,不仅在常温下,且在低温下具有更为优异的永磁性能,如在温度 $T=4.2K$ 时,剩余磁感应强度 B_r 大于1.2T(12kG),矫顽力 iH_c 大于240kA·m⁻¹(30kOe)和最大磁能积 $(BH)_{max}$ 可达320kJ·m⁻³(40MGOe)。二是在使用的温度范围内,具有很强的抗氧化能力,见图4。三是成本低,本发明的特点是提供一种稀土含量低,且以价格低廉的稀土金属即镨、钕或镨-钕富集物作为原料,且不必含有钴等价格昂贵的掺杂金属。



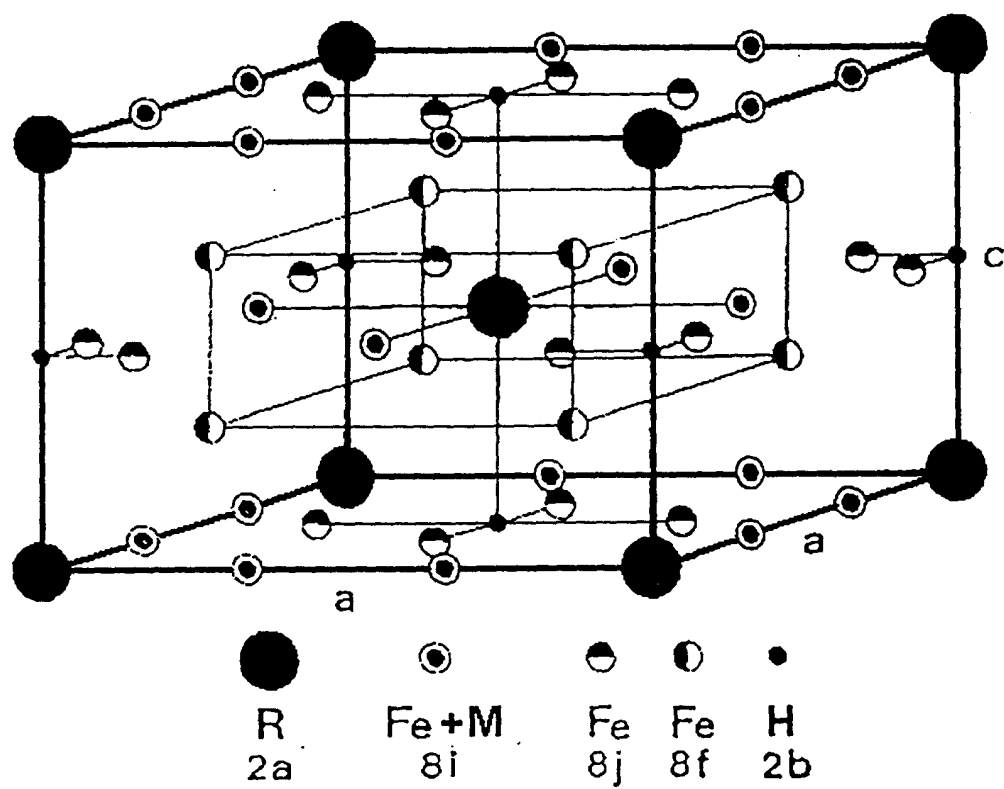
图一



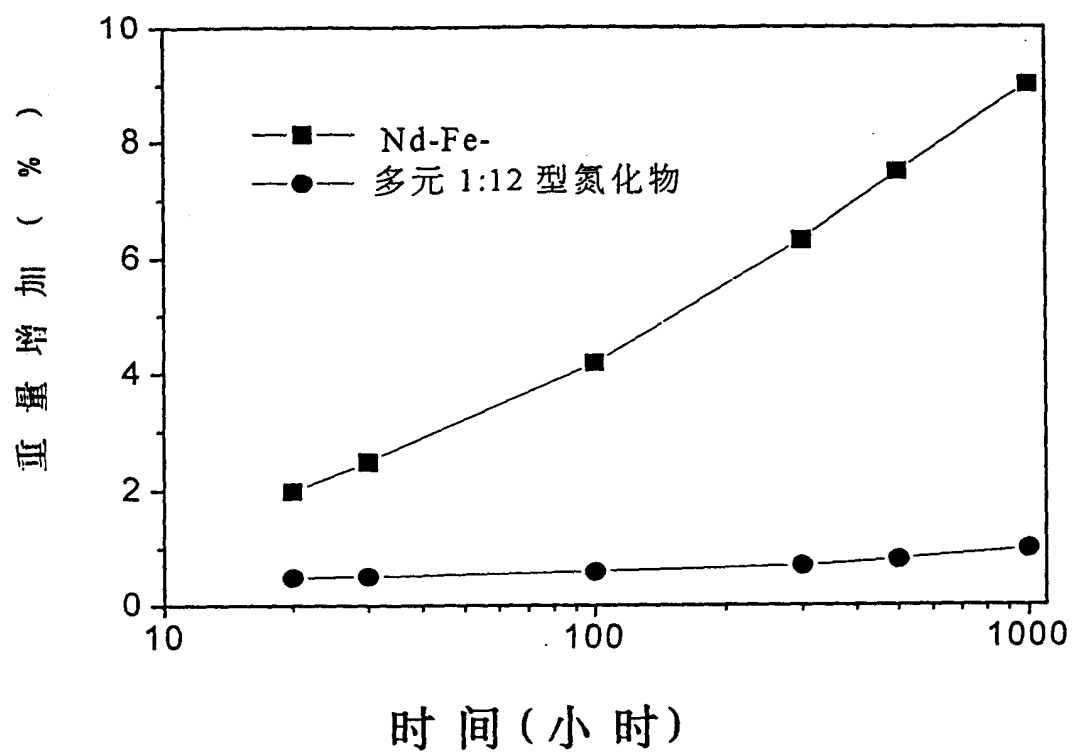
图二



图三



图四



图五