



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105788792 B

(45)授权公告日 2017.08.22

(21)申请号 201410835891.2

H01F 1/08(2006.01)

(22)申请日 2014.12.26

B22F 1/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105788792 A

(56)对比文件

CN 1042794 A,1990.06.06,

CN 1383159 A,2002.12.04,

US 2004/0149357 A1,2004.08.05,

(43)申请公布日 2016.07.20

(73)专利权人 有研稀土新材料股份有限公司
地址 100088 北京市西城区新街口外大街2号

审查员 雷志威

(72)发明人 闫文龙 李扩社 谢佳君 卢硕
杨红川 杨远飞 权宁涛

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 吴贵明 张永明

(51)Int.Cl.

H01F 1/057(2006.01)

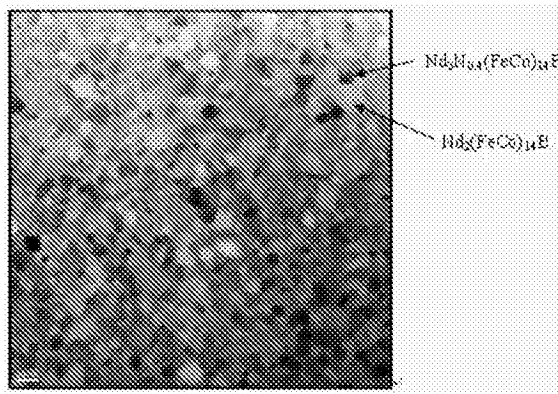
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

稀土永磁粉、其制备方法、包含其的粘结磁体及器件

(57)摘要

本发明公开了一种稀土永磁粉、其制备方法、包含其的粘结磁体及器件。以元素总数量为100计,该稀土永磁粉的通式为 $R_{\alpha}N_{\beta}Fe_{100-\alpha-\beta-\theta-\delta-\phi}Co_{\theta}M_{\delta}B_{\phi}$, α 、 β 、 θ 、 δ 和 ϕ 表示元素的数量,R为元素Nd和Pr中的至少一种, $8 \leq \alpha \leq 12$, $0.4 \leq \beta \leq 4.5$, $0.5 \leq \theta \leq 6$;M为元素Nb或Zr, $0 \leq \delta \leq 3$;B为元素硼, $4 \leq \phi \leq 8$;稀土永磁粉由主相 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 和晶界相 $R_2N_{\lambda}(FeCoM)_{14}B$ 组成,其中 $0.4 \leq \lambda \leq 5$,主相占稀土永磁粉体积的70~95%。通过将氮元素和钴元素复合添加,并将各组分元素的含量控制在上述特定的范围内,使得所制备的稀土永磁粉兼具高耐腐蚀性和高剩磁。



1. 一种稀土永磁粉,其特征在于:以元素总数量为100计,所述稀土永磁粉的通式为 $R_{\alpha}N_{\beta}Fe_{100-\alpha-\beta-\theta-\delta-\varphi}Co_{\theta}M_{\delta}B_{\varphi}$,其中, α 、 β 、 θ 、 δ 和 φ 表示元素的数量,

所述R为元素Nd和Pr中的至少一种, $8 \leq \alpha \leq 12$, $0.4 \leq \beta \leq 4.5$, $0.5 \leq \theta \leq 6$;

所述M为元素Nb或Zr, $0 \leq \delta \leq 3$;

所述B为元素硼, $4 \leq \varphi \leq 8$;

所述稀土永磁粉由主相 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 和晶界相 $R_2N_{\lambda}(FeCoM)_{14}B$ 组成,其中 $0.4 \leq \lambda \leq 5$,所述主相占所述稀土永磁粉体积的70~95%。

2. 根据权利要求1所述的稀土永磁粉,其特征在于, $9 \leq \alpha \leq 11$ 。

3. 根据权利要求1所述的稀土永磁粉,其特征在于, $1 \leq \beta \leq 3$ 。

4. 根据权利要求1所述的稀土永磁粉,其特征在于, $1 \leq \theta \leq 5$ 。

5. 根据权利要求1所述的稀土永磁粉,其特征在于,M为Nb, $0.5 \leq \delta \leq 2$ 。

6. 根据权利要求1所述的稀土永磁粉,其特征在于, $1 \leq \lambda \leq 3$ 。

7. 根据权利要求1所述的稀土永磁粉,其特征在于,所述主相占所述稀土永磁粉体积的80~90%。

8. 根据权利要求1所述的稀土永磁粉,其特征在于,所述主相的晶粒尺寸为20~50nm。

9. 一种权利要求1至8中任一项所述的稀土永磁粉的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

S1,按照 $R_{\alpha}Fe_{100-\alpha-\theta-\delta-\varphi}Co_{\theta}M_{\delta}B_{\varphi}$ 配比制备 $R_{\alpha}Fe_{100-\alpha-\theta-\delta-\varphi}Co_{\theta}M_{\delta}B_{\varphi}$ 磁粉;

S2,将所述 $R_{\alpha}Fe_{100-\alpha-\theta-\delta-\varphi}Co_{\theta}M_{\delta}B_{\varphi}$ 磁粉置于低于50℃的真空环境中进行冷却,得到冷却磁粉;

S3,对所述冷却磁粉进行氮化处理,得到氮化磁粉;

S4,对所述氮化磁粉进行热处理,得到所述稀土永磁粉。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述 $R_{\alpha}Fe_{100-\alpha-\theta-\delta-\varphi}Co_{\theta}M_{\delta}B_{\varphi}$ 磁粉的晶粒尺寸为40~100 μm 。

11. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中,所述真空环境的真空度小于等于5Pa。

12. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中,所述冷却的速度为300~1000℃/min。

13. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤S2之后以及在所述步骤S3之前,所述制备方法还包括向所述真空环境中通入氮气的步骤。

14. 根据权利要求13所述的制备方法,其特征在于,通入所述氮气的压力为0.5~5个大气压。

15. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S4包括:

对所述氮化磁粉进行加热处理,得到加热磁粉;

对所述加热磁粉进行降温处理,得到所述稀土永磁粉。

16. 根据权利要求15所述的制备方法,其特征在于,所述加热处理的温度为400~900℃,时间为1~30min。

17. 根据权利要求15所述的制备方法,其特征在于,所述降温处理的降温速度为50℃~

300°C/min。

18. 一种粘结磁体,包括稀土永磁粉和粘结剂,其特征在于,所述稀土永磁粉为权利要求1~8中任一项所述的稀土永磁粉。

19. 一种器件,其特征在于,包含权利要求18所述的粘结磁体。

稀土永磁粉、其制备方法、包含其的粘结磁体及器件

技术领域

[0001] 本发明涉及永磁粉领域,具体而言,涉及一种稀土永磁粉、其制备方法、包含其的粘结磁体及器件。

背景技术

[0002] 粘结稀土永磁体具有精度高、形状复杂、一致性好、原料利用率高等优点,被广泛应用于硬盘和光盘驱动器、办公自动化、消费电子、家用电器和汽车等高新技术领域。由于稀土NdFeB永磁体具有其他磁体无可比拟的性能优势,现在市场上普遍采用NdFeB磁粉制备粘结磁体,尽管NdFeB磁粉具有优良的磁性能,但由于其化学活性强、耐蚀性差、易被氧化等多种缺点,采用NdFeB磁粉制备的粘结磁体需进行防腐蚀、防氧化等处理,以致增高了一定的附加成本,况且在防腐蚀、防氧化的工艺流程中会存在许多技术和环保问题,而且效果也不令人满意,在一定程度上限制了粘结NdFeB磁体的应用。

[0003] 前期研究者为提高Nd系磁粉的耐蚀性做了大量的工作,主要集中在两种方法:一种是通过调整成分来提高磁粉的耐蚀性,主要通过添加元素,如添加M1元素(Al、Cu、Zn、Ga、Ge、Sn)形成Nd-M或Nd-Fe-M晶间相或通过添加M2元素(V、Mo、W、Nb、Ti、Zr)形成M2-B或Fe-M2-B晶间相,虽然耐蚀性都得到了一定的提高,但磁粉的剩磁和矫顽力却下降了且造成了成本的增加。另一种是通过在磁体增加保护层来防腐,如通过金属镀层、有机镀层、复合镀层等方法来达到防腐的目的,但在防腐蚀、防氧化的工艺流程中目前还存在许多技术和环保问题还未得到解决,而且效果也不令人满意。

[0004] 因此,仍需要对现有的NdFeB磁粉进行改进,以提高磁粉的耐蚀性和高剩磁。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种稀土永磁粉、其制备方法、包含其的粘结磁体及器件,以提高磁粉的耐蚀性和高剩磁。

[0006] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种稀土永磁粉,以元素总数量为100计,稀土永磁粉的通式为 $R_{\alpha}N_{\beta}Fe_{100-\alpha-\beta-\theta-\delta-\phi}Co_{\theta}M_{\delta}B_{\phi}$,其中, α 、 β 、 θ 、 δ 和 ϕ 表示元素的数量,R为元素Nd和Pr中的至少一种, $8 \leq \alpha \leq 12$, $0.4 \leq \beta \leq 4.5$, $0.5 \leq \theta \leq 6$;M为元素Nb或Zr, $0 \leq \delta \leq 3$;B为元素硼, $4 \leq \phi \leq 8$;稀土永磁粉由主相 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 和晶界相 $R_2N_{\lambda}(FeCoM)_{14}B$ 组成,其中 $0.4 \leq \lambda \leq 5$,主相占稀土永磁粉体积的70~95%。

[0007] 进一步地, $9 \leq \alpha \leq 11$ 。

[0008] 进一步地, $1 \leq \beta \leq 3$ 。

[0009] 进一步地, $1 \leq \theta \leq 5$ 。

[0010] 进一步地,M为Nb, $0.5 \leq \delta \leq 2$ 。

[0011] 进一步地, $1 \leq \lambda \leq 3$ 。

[0012] 进一步地,主相占稀土永磁粉体积的80~90%。

[0013] 进一步地,主相的晶粒尺寸为20~50nm。

[0014] 根据本发明的另一方面,提供了一种上述任一种稀土永磁粉的制备方法,该制备方法包括以下步骤:S1,按照 $R_{\alpha}Fe_{100-\alpha-\theta-\delta-\phi}Co_{\theta}M_{\delta}B_{\phi}$ 配比制备 $R_{\alpha}Fe_{100-\alpha-\theta-\delta-\phi}Co_{\theta}M_{\delta}B_{\phi}$ 磁粉;S2,将 $R_{\alpha}Fe_{100-\alpha-\theta-\delta-\phi}Co_{\theta}M_{\delta}B_{\phi}$ 磁粉置于低于50℃的真空环境中进行冷却,得到冷却磁粉;S3,对冷却磁粉进行氮化处理,得到氮化磁粉;S4,对氮化磁粉进行热处理,得到稀土永磁粉。

[0015] 进一步地, $R_{\alpha}Fe_{100-\alpha-\theta-\delta-\phi}Co_{\theta}M_{\delta}B_{\phi}$ 磁粉的晶粒尺寸为40~100 μm 。

[0016] 进一步地,步骤S2中,真空环境的真空度小于等于5Pa;优选冷却的速度为300~1000℃/min。

[0017] 进一步地,在步骤S2之后以及在步骤S3之前,制备方法还包括向真空环境中通入氮气的步骤,优选通入氮气的压力为0.5~5个大气压。

[0018] 进一步地,步骤S4包括:对氮化磁粉进行加热处理,得到加热磁粉;对加热磁粉进行降温处理,得到稀土永磁粉。

[0019] 进一步地,加热处理的温度为400~900℃,时间为1~30min;优选降温处理的降温速度为50℃~300℃/min。

[0020] 为了实现上述目的,根据本发明的再一个方面,还提供了一种粘结磁体,包括稀土永磁粉和粘结剂,稀土永磁粉为上述任一种稀土永磁粉。此外,还提供了一种器件,包含上述粘结磁体。

[0021] 应用本发明的技术方案,通过将氮元素和钴元素的复合添加,并将氮元素和钴元素以及其他元素的含量控制在上述特定的范围内,一方面使得氮元素扩散到 $R_2(\text{FeCoM})_{14}\text{B}$ 晶粒晶界处,并与钴元素以 $R_2\text{N}_{\lambda}(\text{FeCoM})_{14}\text{B}$ 的形式相存;另一方面使所制备的稀土永磁粉中 $R_2(\text{FeCoM})_{14}\text{B}$ 主相的体积控制在70~95%,由于 $R_2\text{N}_{\lambda}(\text{FeCoM})_{14}\text{B}$ 具有较佳的耐蚀性,而Co能够使磁粉具有较高的剩磁,从而使所制备的稀土永磁粉能够兼具高耐蚀性和高剩磁。

附图说明

[0022] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0023] 图1示出了本发明的实施例1所制备的稀土永磁粉电镜结构图。

具体实施方式

[0024] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

[0025] 针对现有技术的磁粉耐腐蚀性和磁性能不能兼顾的缺陷,为了改善上述缺陷,在本发明一种典型的实施方式中,提供了一种稀土永磁粉,以元素总数量为100计,该稀土永磁粉的通式为 $R_{\alpha}N_{\beta}Fe_{100-\alpha-\beta-\theta-\delta-\phi}Co_{\theta}M_{\delta}B_{\phi}$,其中, α 、 β 、 θ 、 δ 和 ϕ 表示元素的数量,R为元素Nd和Pr中的至少一种, $8 \leq \alpha \leq 12$, $0.4 \leq \beta \leq 4.5$, $0.5 \leq \theta \leq 6$;M为元素Nb或Zr, $0 \leq \delta \leq 3$;B为元素硼, $4 \leq \phi \leq 8$;稀土永磁粉由主相 $R_2(\text{FeCoM})_{14}\text{B}$ 和晶界相 $R_2\text{N}_{\lambda}(\text{FeCoM})_{14}\text{B}$ 组成,其中 $0.4 \leq \lambda \leq 5$,主相占稀土永磁粉体积的70~95%。

[0026] 本发明的上述稀土永磁粉,通过将氮元素和钴元素的复合添加,并将氮元素和钴元素以及其他元素的含量控制在上述特定的范围内,一方面使得氮元素扩散到 $R_2(\text{FeCoM})$

$_{14}B$ 晶粒晶界处,并与钴元素以 $R_2N_{\lambda}(FeCoM)_{14}B$ 的形式相存;另一方面使所制备的稀土永磁粉中 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 主相的体积控制在70~95%,由于 $R_2N_{\lambda}(FeCoM)_{14}B$ 具有较佳的耐蚀性,而Co能够使磁粉具有较高的剩磁,从而使所制备的稀土永磁粉能够兼具高耐蚀性和高剩磁。

[0027] 本发明的上述稀土永磁粉中,R为Pr、Nd中的至少一种元素,Pr和/或Nd所形成的 $R_2Fe_{14}B$ 相具有较高的各向异性场和饱和磁化强度。将 α 的数量控制在 $8 \leq \alpha \leq 12$ 范围内,便于使制备得到的稀土永磁粉既有较高的矫顽力又具有较高的剩磁。当 α 低于8时,所形成的稀土永磁粉中 $R_2Fe_{14}B$ 相的比例会相对较少,稀土永磁粉的磁化的矫顽力值低。而高于12,会造成所制备的稀土永磁粉中 $R_2Fe_{14}B$ 相的比例相对过高,使得制备的稀土永磁粉的剩磁下降,不利于获得高剩磁、高耐蚀性的磁粉且制备成本也相应增加。在本发明一种优选的实施例中,上述 $9 \leq \alpha \leq 11$ 。将 α 的数量控制在上述范围内时,制备的稀土永磁粉中 $R_2Fe_{14}B$ 相的比例更佳,剩磁性能也更高,且 α 在上述优选范围内,也便于使 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 和 $R_2N_{\lambda}(FeCoM)_{14}B$ 两相达到更佳的体积比,从而使制备得到的稀土永磁粉的综合性能更佳。

[0028] 本发明的上述稀土永磁粉中,引入元素N的目的是使氮元素渗入 $R_2Fe_{14}B$ 晶界相中,从而大大提高 $R_2Fe_{14}B$ 的耐蚀性。将N元素的原子数量控制在 $0.4 \leq \beta \leq 4.5$ 范围内,能够使所制得的稀土永磁粉在提高耐蚀性的同时,保持较高的剩磁。当 β 低于0.4时,耐蚀性效果的提高相对有限,而 β 超过4.5后,引入的N元素相对过多,容易使所制备的稀土永磁粉的矫顽力有所下降。在本发明一种更优选的实施例中, $1 \leq \beta \leq 3$, β 在这个范围内便于使所制备的稀土永磁粉中 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 主相的体积控制在80%~90%,从而使所制备的稀土永磁粉具有较高的剩磁。

[0029] 本发明的上述稀土永磁粉中,在添加N元素的基础上,进一步添加Co元素并将 θ 控制在 $0.5 \leq \theta \leq 6$ 范围内,通过元素Co和元素N的复合添加,可以使稀土永磁粉在获得高耐蚀性的前提下,进一步提高剩磁。若 θ 低于0.5,可能会造成稀土永磁粉剩磁的下降;若超过6,Co元素过多,可能会对稀土永磁粉的矫顽力值不利。而且,Co为战略金属,用量过多会增加成本。在本发明一种优选的实施例中, $1 \leq \beta \leq 5$,将 β 控制在这个范围内,更有利于使稀土永磁粉保持较高的剩磁,而且也便于使稀土永磁粉中 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 的体积在70~95%的比例范围内,进而使本发明的稀土永磁粉能够兼具耐蚀性和较高的磁性能。

[0030] 本发明的上述稀土永磁粉中,M为Zr、Nb中的一种或两种元素。Zr或Nb能够起到细化晶粒的作用,这样可以使本发明制备稀土永磁粉中的主相 $R_2Fe_{14}B$ 的晶粒尺寸得到有效控制,有助于热处理过程中N元素的扩散,且 $0 \leq \theta \leq 3$ 范围内的Zr、Nb有助于提高本发明磁粉的矫顽力。 θ 高于3时,将可能使非磁性相过多,引起稀土永磁粉性能的下降。在本发明中,优选 $0.5 \leq \theta \leq 2$,将 θ 控制在该范围内,制备的稀土永磁粉中 $R_2Fe_{14}B$ 相晶粒尺寸在较佳的范围内,有利于热处理过程中N原子扩散到 $R_2Fe_{14}B$ 相中,并形成具有高耐蚀性的晶界相 $R_2N_{\lambda}(FeCoM)_{14}B$ 。

[0031] 本发明的上述稀土永磁粉中,元素B能够形成 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 和 $R_2N_{\lambda}(FeCoM)_{14}B$ 相。在本发明的上述稀土永磁粉中, $4 \leq \varphi \leq 8$,有利于稀土永磁粉性能的提高。而在该范围外,有可能影响稀土永磁粉中主相 $R_2Fe_{14}B$ 的比例,从而可能降低稀土永磁粉的性能。

[0032] 在本发明的稀土永磁粉中,主相 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 的晶粒尺寸为20~50nm,当晶粒尺寸低于10nm时,目前的制备手段难以制备,难以实现产业化;而晶粒尺寸大于50nm时,不利于元素N在热处理过程中进入晶界处形成 $R_2N_{\lambda}(FeCoM)_{14}B$ 相,从而达不到高剩磁、高耐蚀性的

效果。

[0033] 在本发明的稀土永磁粉中,控制主相 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 的体积在70~95%的范围内,使得 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 和 $R_2N_\lambda(FeCoM)_{14}B$ 相的比例较佳,从而得到的稀土永磁粉的剩磁、耐蚀性较佳。当稀土永磁粉中主相 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 的体积含量低于70%时,影响稀土永磁粉的剩磁。当主相 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 的体积高于95%时,将影响稀土永磁粉的耐蚀性。在本发明中,进一步优选稀土永磁粉中, $R_2(FeCoM)_{14}B$ 相的体积占80~90%,该体积比的主相 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 和 $R_2N_\lambda(FeCoM)_{14}B$ 晶界相为最佳比例,且制备的磁粉的剩磁、耐蚀性都为最佳。

[0034] 在本发明的稀土永磁粉中, $R_2N_\lambda(FeCoM)_{14}B$ 相中 $0.4 \leq \lambda \leq 5$ 的理由是:当 λ 值小于0.4时, $R_2N_\lambda(FeCoM)_{14}B$ 相在稀土永磁粉中的含量和体积分数都较低,难以实现高性能和高耐蚀性的效果。 λ 大于5时,容易降低稀土永磁粉的剩磁,且影响本发明的稀土永磁发的结构。在本发明一种优选的实施例中, $1 \leq \lambda \leq 3$,将 λ 控制在上述范围内,同样有利于使形成的稀土永磁粉中 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 的体积在80%~90%范围内,这样有助于发挥本发明稀土永磁粉性能的最佳值。

[0035] 在本发明另一种典型的实施方式中,还提供了一种上述稀土永磁粉的制备方法,该方法包括以下步骤:S1,按照 $R_\alpha Fe_{100-\alpha-\beta-\delta-\varphi} Co_\beta M_\delta B_\varphi$ 配比制备 $R_\alpha Fe_{100-\alpha-\beta-\delta-\varphi} Co_\beta M_\delta B_\varphi$ 磁粉;S2,将 $R_\alpha Fe_{100-\alpha-\beta-\delta-\varphi} Co_\beta M_\delta B_\varphi$ 磁粉置于低于50℃的真空环境中进行冷却,得到冷却磁粉;S3,对冷却磁粉进行氮化处理,得到氮化磁粉;S4,对氮化磁粉进行热处理,得到稀土永磁粉。

[0036] 本发明的上述制备方法,通过将氮气与 $R_\alpha Fe_{100-\alpha-\beta-\delta-\varphi} Co_\beta M_\delta B_\varphi$ 磁粉在收料装置中通过冷却、氮化和热处理相结合,使得元素N扩散到 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 晶粒晶界处,并以 $R_2N_\lambda(FeCoM)_{14}B$ 相存在于所制备的磁粉的主相晶界处,由于含N的 $R_2N_\lambda(FeCoM)_{14}B$ 饱和磁化强度和 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 相当,使得本发明的稀土永磁粉具有高耐蚀性和高剩磁的特点。

[0037] 在本发明的上述制备方法中,在实际制备过程中,通过按照 $R_\alpha Fe_{100-\alpha-\beta-\delta-\varphi} Co_\beta M_\delta B_\varphi$ 配比制备母合金,将母合金放入坩锅中,然后通过中频感应对母合金进行加热,待合金完全形成熔液后,使熔液通过喷嘴喷射到旋转的水冷辊轮,辊轮线速度为15~35m/s,合金液随旋转的辊轮甩出后,先喷射到具有冷却水的铜板冷却,然后通过破碎机将合金带破碎,破碎后的磁粉直接掉入到具有水冷功能的收料装置中并在收料装置中通入流动的氩气,冷却速度为300℃~1000℃/min,破碎后 $R_\alpha Fe_{100-\alpha-\beta-\delta-\varphi} Co_\beta M_\delta B_\varphi$ 磁粉的颗粒尺寸为40~100 μ m。

[0038] 选择氩气气氛保护可以保证快淬过程顺利进行,所制备的稀土永磁粉的氧含量低于500ppm,利于后续热处理过程中元素N进入 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 晶界处,形成 $R_2N_\lambda(FeCoM)_{14}B$ 相。而流动的氩气气氛制备的稀土永磁粉的氧含量将低于300ppm,更有利于提高稀土永磁粉的剩磁和矫顽力。

[0039] 喷嘴的材质优选BN材料,喷嘴的小孔的直径为0.5~1.5mm,厚度为5~8mm,选择0.5~1.5mm的理由是:直径低于0.5mm,目前的机械加工手段难以制备,大于1.5mm时,合金液单位时间与辊接触的量过多,这样将达不到理想的冷却效果,在后续热处理过程中得不到本发明需要的晶粒尺寸,厚度小于5mm,BN的强度会受影响,不利于本发明的实施,大于8mm,将加大快淬过程中BN小孔堵塞的概率,不利于制备过程的顺利实施。

[0040] 辊轮的材质优选钼轮,钼轮具有更好的导热性能,由于快淬合金带需要快速的冷却形成所要求的晶粒大小,选择导热性能更好的钼轮有利于得到本发明需要的晶粒尺寸,

因而有利于得到本发明需要的晶粒尺寸,而该晶粒尺寸有利于提高稀土永磁粉的矫顽力。上述将辊轮的线速度选取在15~35m/s范围内的理由是:低于15m/s,后续热处理后得到的晶粒尺寸过粗且稀土永磁粉的厚度过厚,不利于后续破碎,且不易达到本发明所要求的颗粒尺寸,从而影响本发明所欲制备的稀土永磁粉的效果。而大于35m/s,稀土永磁粉的相结构难以控制。另外,速度过快,对设备的要求也比较高,增加运行的成本。

[0041] 上述制备方法中,辊轮粗糙度的大小会影响上述快淬过程中是否能顺利进行,进而影响本发明系统永磁粉的制备过程。当粗糙度低于0.1 μm ,不仅目前的机加工水平难以达到,而且增加生产成本。当粗糙度大于1.5 μm 时,快淬过程中变得不稳定,容易影响本发明稀土永磁粉的颗粒大小,从而影响后续制备得到的稀土永磁粉的性能。在本发明中,优选辊轮粗糙度在0.1 μm 到1.5 μm 之间。

[0042] 上述制备方法中,将合金带进行破碎,得到破碎磁粉的步骤中,破碎是采用快淬设备中自带的破碎机构来破碎的,将合金带破碎成颗粒尺寸在40~100 μm 范围内的破碎磁粉,有利于在热处理过程中元素N在 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相中扩散,在晶界处形成 $\text{R}_2\text{N}_\lambda(\text{FeCoM})_{14}\text{B}$ 相,最终可获得高剩磁、高耐蚀性的稀土永磁粉。若不在这个范围内,将有可能降低所制备的稀土永磁粉的效果。优选将合金带破碎成颗粒尺寸在50~80 μm 的范围内的破碎磁粉,在该颗粒尺寸范围内,便于在热处理过程中,元素N在低温、短时间的情况下进入 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶界处中,形成 $\text{R}_2\text{N}_\lambda(\text{FeCoM})_{14}\text{B}$ 相。

[0043] 上述制备方法中,完成快淬和破碎后、待 $\text{R}_\alpha\text{Fe}_{100-\alpha-\theta-\delta-\phi}\text{Co}_\theta\text{M}_\delta\text{B}_\phi$ 磁粉冷却到50 $^\circ\text{C}$ 以下时,将收料装置中冷却系统中的冷却水和流动的氩气关闭,并对收料装置进行抽真空,当真空到5Pa以下时,关闭真空泵,开始通入 N_2 气,其中 N_2 的压强为0.5~5个大气压,并启动收料装置中的加热系统,加热温度为400~900 $^\circ\text{C}$,保温时间为1~30min,保温结束后,关闭加热系统,启动冷却系统,冷却速度为50 $^\circ\text{C}$ ~300 $^\circ\text{C}/\text{min}$,最终获得本发明的所述的稀土永磁粉。

[0044] N_2 优选纯度为99.99%及以上的高纯氮气,若纯度不够,在热处理过程中将引入其他杂质,这样将影响本发明所制备的稀土永磁粉的性能。 N_2 的压力为0.5~5大气压,低于0.5个大气压,需要提高热处理温度和延长热处理时间,这样将造成制备的磁粉的晶粒尺寸过大,另外,N元素也不容易扩散到 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶界处;当 N_2 的压力高于5个大气压时,需要加大设备的投入,不利于产业化的推广。

[0045] 本发明的上述制备方法中,由于收料装置同时具备冷却系统、加热系统、真空系统的功能,因而本发明的上述冷却、氮化以及热处理步骤均可以在一起完成,大大提高了生产率。否则,需要增加设备的投入,不利于提高生产率和降低成本。

[0046] 在上述制备方法中,当 $\text{R}_\alpha\text{Fe}_{100-\alpha-\theta-\delta-\phi}\text{Co}_\theta\text{M}_\delta\text{B}_\phi$ 磁粉刚掉入收料装置时,使收料装置的冷却速率保持300~1000 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 范围内对其进行冷却。当低于300 $^\circ\text{C}/\text{min}$,容易使得后续热处理后的磁粉晶粒的粗大;而高于1000 $^\circ\text{C}/\text{min}$,需要增大设备的投入。具体的冷却方式可以是水冷或风冷,还可以在风冷或水冷的同时通入流动的氩气,这样可以加快热交换,使得冷却速率加快。

[0047] 在本发明的制备方法中,上述热处理步骤,进一步包括:对氮化磁粉进行加热处理,得到加热磁粉;对加热磁粉进行降温处理,得到稀土永磁粉。加热处理是使N元素在进入 $\text{R}_2(\text{FeCoM})_{14}\text{B}$ 相的晶界处以形成 $\text{R}_2\text{N}_\lambda(\text{FeCoM})_{14}\text{B}$,而降温处理是避免 $\text{R}_2(\text{FeCoM})_{14}\text{B}$ 和 $\text{R}_2\text{N}_\lambda(\text{FeCoM})_{14}\text{B}$ 晶粒尺寸长得过大,造成磁粉性能下降。

[0048] 在本发明的上述制备方法中,加热处理的温度和降温处理的降温速度可以根据N及Co元素的含量进行合理调整得到,只要能够使N元素在进入 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 相的晶界处形成 $R_2N_\lambda(FeCoM)_{14}B$ 相,并保持较高的耐蚀性和较高的剩磁即可。在本发明一种优选的实施例中,上述加热处理的温度为 $400\sim 900^\circ C$ 。当加热的温度低于 $400^\circ C$ 时, $R_2(FeCoM)_{14}B$ 相难以生成。高于 $900^\circ C$ 时,所制备的 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 晶粒会变得粗大,降低稀土永磁粉的剩磁和矫顽力。

[0049] 本发明中,更优选上述加热处理的温度为 $550\sim 800^\circ C$,在这个温度区间内, $R_2(FeCoM)_{14}B$ 相容易正常生成,且在热处理过程中,元素N也易进入 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 相在晶界处形成 $R_2N_\lambda(FeCoM)_{14}B$ 。

[0050] 在本发明的上述制备方法中,上述加热处理时间控制在 $1\sim 30min$ 内,是由于热处理时间低于 $1min$ 时,在热处理过程中 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 难以形成,元素N也难以进入 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 晶界处,进而难以形成 $R_2N_\lambda(FeCoM)_{14}B$ 。而高于 $30min$ 时,将造成 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 过度长大,而且会造成 $R_2N_\lambda(FeCoM)_{14}B$ 相的体积比例过多,影响制备磁粉的剩磁。

[0051] 在本发明的上述制备方法中,可以根据所预加热处理的温度合理设置升温的速率。在本发明中,优选将热处理的升温速率控制在 $50\sim 200^\circ C/min$,是由于升温速率低于 $50^\circ C/min$,容易使得 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 和 $R_2N_\lambda(FeCoM)_{14}B$ 相的晶粒尺寸长得过大,达不兼具高磁性能和耐蚀性的效果。升温速率高于 $200^\circ C/min$,不利于元素N进入 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 相,以及在晶界处形成 $R_2N_\lambda(FeCoM)_{14}B$ 相,而且还需要加大设备的投入,不利于实现产业化。

[0052] 在本发明的上述制备方法中,加热处理后期采用 $50\sim 300^\circ C/min$ 降温速率进行降温的理由是:低于 $50^\circ C/min$,会使得 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 和 $R_2N_\lambda(FeCoM)_{14}B$ 晶粒尺寸长得过大,造成磁粉性能下降,高于 $300^\circ C/min$,需加大设备的投入。优选 $100\sim 200^\circ C/min$ 的冷却速率理由是,在这个冷速范围内,能够得到晶粒尺寸和晶相比比例都在本发明上述要求范围内的稀土永磁粉,进而能够获得高性能的剩磁和矫顽力,且具有较高的耐蚀性。

[0053] 在本发明另一种典型的实施方式中,还提供了一种粘结磁体,该粘结磁体采用本发明的稀土永磁粉与粘结剂制备而成。制备方法可以通过模压,注射,压延,挤出等方法制备而成,制备的粘结磁体可以为块状,环状等其他形式。该粘结磁体在具有较高磁性能的基础上,还具有较高的耐蚀性。

[0054] 在本发明又一种典型的实施方式中,还提供了一种器件,该器件应用了利用本发明的稀土永磁粉制备的粘结磁体。该器件具有较高磁性能和较高的耐蚀性。

[0055] 下面将结合实施例和对比例进一步说明本发明的有益效果。

[0056] 需要说明的是,本发明以实施例1为例详细描述本发明与对比例1和2的区别,其余实施例的制备步骤将不再详述。

[0057] 对比例1:制备不含N的 $R_\alpha Fe_{100-\alpha-\theta-\delta-\varphi} Co_\theta M_\delta B_\varphi$ 纳米晶磁粉,对比例1和本发明的区别在于对比例1在快淬得到 $R_\alpha Fe_{100-\alpha-\theta-\delta-\varphi} Co_\theta M_\delta B_\varphi$ 后,制备的磁粉不经过氮化处理,其制备的磁粉的晶粒尺寸以及其性能测试方法和本发明相同。

[0058] 对比例2:制备不含Co的 $R_\alpha N_\beta Fe_{100-\alpha-\beta-\delta-\varphi} M_\delta B_\varphi$ 纳米晶磁粉,对比例2和本发明的区别在于对比例2不含Co,其制备的磁粉的晶粒尺寸以及其性能测试方法和本发明相同。

[0059] 下列各实施例中对所制备过程中各步骤产品和设备的性能测试条件如下:

[0060] (1) 成分由电感耦合等离子光谱发生仪 (ICP) 分析测试。

[0061] (2) 磁粉性能通过振动样品磁强计 (VSM) 来表征。

[0062] (3) 磁粉中的相结构、晶粒尺寸通过X射线衍射 (XRD) 来表征, 晶粒尺寸通过谢乐公式 $D = K\lambda / \beta \cos\theta$ 计算。

[0063] (4) 磁粉的耐蚀性评价手段: 将对比例和实施例制备的磁粉, 取同样的克数, 通然后放置于含5%NaCl的盐水中, 将其放置在恒温恒湿环境下 (80°C, 90%RH) 观察磁粉出现生锈的时间长短来评价磁粉的耐蚀性的优劣。

[0064] (5) 磁粉的微观组织由透射电镜 (TEM) 来观察。

[0065] (6) 辊轮的粗糙度由粗糙度仪测试。

[0066] 实施例1

[0067] 将含金属Nd、Fe、B、Co等元素按照本发明的配比的母合金放入坩埚中, 然后通过中频感应对母合金进行加热;

[0068] 待发现有熔液时, 通入Ar气进行保护, 待合金完全形成熔液后, 使熔液通过直径为0.5mm、厚度为5mm的BN喷嘴喷射到旋转的水冷钼轮, 钼轮的粗糙度为0.1 μ m, 快淬速度为35m/s, 合金液随钼轮甩出后, 先喷射到具有冷却水的铜板冷却, 形成合金带;

[0069] 然后利用破碎机将合金带破碎成颗粒尺寸为40 μ m的破碎合金粉; 破碎合金粉直接掉入到具有水冷功能的收料装置中, 并在收料装置中通入流动的氩气, 冷却速度为300°C/min;

[0070] 待破碎合金粉冷却到50°C以下时, 将收料装置中冷却系统中的冷却水和流动的氩气关闭, 并对收料装置进行抽真空, 当真空到5Pa以下时, 关闭真空泵, 开始通入N₂气, 其中N₂的压强为0.5个大气压;

[0071] 同时, 启动收料装置中的加热系统, 加热温度为400°C, 保温时间为30min, 保温结束后, 关闭加热系统, 再次启动冷却系统, 冷却速度为50°C/min, 最终得到Nd₈N_{0.4}Fe_{ba1}Co₆B₈磁粉。

[0072] 通过XRD分析发现, Nd₈N_{0.4}Fe_{ba1}Co₆B₈磁粉由Nd₂(FeCo)₁₄B和Nd₂N _{λ} (FeCo)₁₄B组成, 其中 λ 为0.4, Nd₂(FeCo)₁₄B体积比例为95%; 通过谢乐公式对晶粒尺寸进行了计算, 发现Nd₂(FeCo)₁₄B的晶粒尺寸为20nm。

[0073] 同时, 通过透射电镜对实施例1所制备的稀土永磁粉的微观结构进行了观察, 具体见图1, 从图1中可以看出, 该实施例所制备的稀土永磁粉的主相Nd₂(FeCo)₁₄B和晶界相Nd₂N_{0.4}(FeCo)₁₄B (如箭头所示)。

[0074] 对比例1:

[0075] 将含金属Nd、Fe、B、Co等元素按一定的配比的母合金放入坩埚中, 然后通过中频感应对母合金进行加热;

[0076] 待发现有熔液时, 通入Ar气进行保护, 待合金完全形成熔液后, 使熔液通过直径为0.5mm、厚度为5mm的BN喷嘴喷射到旋转的水冷钼轮, 钼轮的粗糙度为0.1 μ m, 快淬速度为35m/s, 合金液随钼轮甩出后, 先喷射到具有冷却水的铜板冷却, 形成合金带;

[0077] 然后通过破碎机将合金带破碎, 破碎后磁粉的颗粒尺寸为40 μ m, 破碎后的磁粉直接掉入到具有水冷功能的收料装置中并在收料装置中通入流动的氩气, 冷却速度为300°C/min, 最终得到Nd₈Fe_{ba1}Co₆B₈磁粉。

[0078] 对冷却后的磁粉取样进行测试分析,通过XRD分析发现, $\text{Nd}_8\text{Fe}_{b1}\text{Co}_6\text{B}_8$ 磁粉由 $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ 组成,并通过谢乐公式对晶粒尺寸进行了计算,发现 $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ 的晶粒尺寸为20nm;

[0079] 对比例2:

[0080] 为进一步比较,我们制备了 $\text{Nd}_8\text{Nd}_{0.4}\text{Fe}_{b1}\text{B}_8$ 磁粉,具体方法为:

[0081] 将金属Nd、Fe、B等元素的母合金放入坩锅中,然后通过中频感应对母合金进行加热;

[0082] 待发现有熔液时,通入Ar气进行保护,待合金完全形成熔液后,使熔液通过直径为0.5mm、厚度为5mm的BN喷嘴喷射到旋转的水冷钼轮,钼轮的粗糙度为 $0.1\mu\text{m}$,快淬速度为35m/s,合金液随钼轮甩出后,先喷射到具有冷却水的铜板冷却,得到合金带;

[0083] 然后通过破碎机将合金带破碎,破碎后磁粉的颗粒尺寸为 $40\mu\text{m}$,破碎后的磁粉直接掉入到具有水冷功能的收料装置中并在收料装置中通入流动的氩气,冷却速度为 $300^\circ\text{C}/\text{min}$;

[0084] 待磁粉冷却到 50°C 以下时,将收料装置中冷却系统中的冷却水和流动的氩气关闭,并对收料装置进行抽真空,当真空到5Pa以下时,关闭真空泵,开始通入 N_2 气,其中 N_2 的压强为0.5个大气压;

[0085] 同时启动收料装置中的加热系统,加热温度为 400°C ,保温时间为30min,保温结束后,关闭加热系统,再次启动冷却系统,冷却速度为 $50^\circ\text{C}/\text{min}$,最终得到 $\text{Nd}_8\text{Nd}_{0.4}\text{Fe}_{b1}\text{B}_8$ 磁粉。

[0086] 通过XRD分析发现,磁粉由 $\text{Nd}_2\text{Nd}_\lambda\text{Fe}_{14}\text{B}$ 组成,其中 λ 为0.4, $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ 体积比例为95%,并通过谢乐公式对晶粒尺寸进行了计算,发现 $\text{Nd}_2\text{Nd}_{0.4}\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的晶粒尺寸为20nm;

[0087] 测试:对上述实施例1及对比例1和2所制备的稀土永磁粉的磁性能和耐蚀性进行测试,具体测试结果见表1。

[0088] 表1:

项目	剩磁	矫顽力	最大磁能积	出现生锈所需时间
	B_r (T)	H_{cj} (kA/m)	$(BH)_{\max}(\text{kJ}/\text{m}^3)$	h
[0089] 实施例1	0.84	560	112	26
对比例1	0.83	562	110	20
对比例2	0.84	578	109	26

[0090] 从表1中可以看出,含有N元素和Co元素的本发明的实施例1所制备的 $\text{Nd}_8\text{Nd}_{0.4}\text{Fe}_{b1}\text{Co}_6\text{B}_8$ 磁粉相比不含Co的比比例1的磁粉,在剩磁、矫顽力和最大磁能积等磁性能方面有所提升的基础上,耐蚀性得到了提高。与不含N的对比例2相比,本发明的实施例1在耐蚀性保持不变的基础上,大大提高了磁性能。可见,通过采用本发明的成分及相应的制备方法所制备的磁粉,其耐蚀性得到了较大提升,且其剩磁也保持了较高的水平。

[0091] 下面将按照实施例1的制备步骤,采用表2所示的成分及表3、4所示的制备参数,对其余实施例的稀土永磁粉进行制备,并对其余各实施例制备的稀土永磁粉进行磁性能和耐蚀性进行测试,测试结果见表5。

[0092] 表2:

[0093]

项目	Nd	Pr	N	Fe	Co	Zr	Nb	B
实施例1	8	/	0.4	bal	6	/	/	8
实施例2	12	/	4.5	bal	0.5	/	3	5
实施例3	9	2	3	bal	1	/	1	6
实施例4	9	/	1	bal	5	/	/	7
实施例5	8	2.5	2.8	bal	1		1.8	6.2
实施例6	3	7.8	2.9	bal	3.8	0.4	/	6.5
实施例7	6	3.8	2.5	bal	1.2	/	/	6.8
实施例8	4	6	2.5	bal	1.2	/	/	6.8
实施例9	5	6	1.5	bal	2.7	0.7	0.5	4
实施例10	10.2	/	1.8	bal	1.8	1.2	2	8
对比例1	7	6	2.5	bal	2	3	/	5
对比例2	6	3	5.2	bal	4.5	1.9	/	4.5
对比例5	9	2	3.4	bal	0.1	/	0.7	7
对比例6	6	5	2.9	bal	5.5	3.5	/	5.5
对比例7	8	3	3.5	bal	3.5	2.2	/	3

[0094] 表3:

[0095]

项目	真空度	冷却速率	转速	粗糙度	氮气力	热处理温度	热处理时间	热处理降温速率
	Pa	°C/min	m/s	μm	大气压	°C	Min	°C/min
实施例 1	5	300	35	0.1	0.5	400	30	50
实施例 2	3	1000	15	1.5	5	900	10	300
实施例 3	1	500	25	1	3	800	1	100
实施例 4	2	600	30	0.8	2.5	550	15	200
实施例 5	0.5	560	18	0.23	2.5	660	10	120
实施例 6	0.3	760	25	0.55	1.5	760	13	180
实施例 7	0.1	710	23	0.62	3	720	10	130
实施例 8	0.2	610	20	0.7	2.3	760	12	140
实施例 9	0.8	620	25	0.5	4.5	700	10	170
实施例 10	1.2	710	27	0.7	3.5	720	16	160
对比例 1	1	500	25	1	3	800	70	100
对比例 2	5	300	35	0.1	0.5	400	80	50
对比例 5	1	200	40	2	6	300	50	40
对比例 6	3	150	10	1.5	0.2	450	40	50
对比例 7	4	250	45	2.5	7	700	60	55

[0096] 表4

项目	$R_aFe_{100-\alpha-\theta-\delta-\phi}Co_{\theta}M_sB_{\phi}$ 磁粉的颗粒尺寸nm	λ
实施例1	40	0.4
实施例2	100	5
实施例3	50	4
实施例4	80	2

实施例5	60	2.8
实施例6	68	3
实施例7	75	2.6
实施例8	70	2.3
实施例9	72	2.5
实施例10	78	2.1
对比例1	30	0.4
对比例2	120	4
对比例5	20	0.2
对比例6	25	0.3
对比例7	15	0.1

[0097] 表5:

[0098]

项目	剩磁	矫顽力	最大磁能积	出现 生锈 所需 时间	主相 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 的体积含量	主相 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 的颗粒尺寸 nm
	B_r (T)	H_{c_j} (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	h	95%	20
实施例 1	0.84	560	112	26	70%	50
实施例 2	0.85	967	115	33	80%	40
实施例 3	0.86	963	117	38	90%	35
实施例 4	0.98	785	125	40	82%	33
实施例 5	0.88	972	119	45	88%	32
实施例 6	0.99	772	135	43	84%	36
实施例 7	0.85	732	117	41	88%	36
实施例 8	0.95	772	128	39	89%	30
实施例 9	0.90	784	118	40	85%	28
实施例 10	0.92	752	122	38	75%	27
对比例 1	0.73	530	110	16	55%	72
对比例 2	0.72	508	109	15	60%	60
对比例 5	0.76	521	100	12	30%	67
对比例 6	0.75	546	102	11	57%	80
对比例 7	0.74	533	104	10	25%	74

[0099] 从以上的描述中,可以看出,本发明上述的实施例实现了如下技术效果:

[0100] (1) 本发明所得的稀土永磁粉,由于 $R_2N_x(FeCoM)_{14}B$ 具有较好的抗耐蚀性,且通过复合添加N和Co后,并利用本发明的冷却、氮化和加热步骤在一起完成的制备方法,元素N可在晶界处形成 $R_2N_x(FeCoM)_{14}B$,其饱和磁化强度和 $R_2(FeCoM)_{14}B$ 相当,使得本发明的磁粉具有高耐蚀性、高剩磁的特点,而且大大提高了生产效率。

[0102] (2) 本发明所得的稀土永磁粉,由于具有高的剩磁且高耐蚀性,相比传统NdFeB磁粉,本发明的磁粉具有更广泛的应用领域。

[0103] (3) 本发明的稀土永磁粉成分及其制备方法所用的设备及工艺简单,便于操作,易

实现产业化。

[0104] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

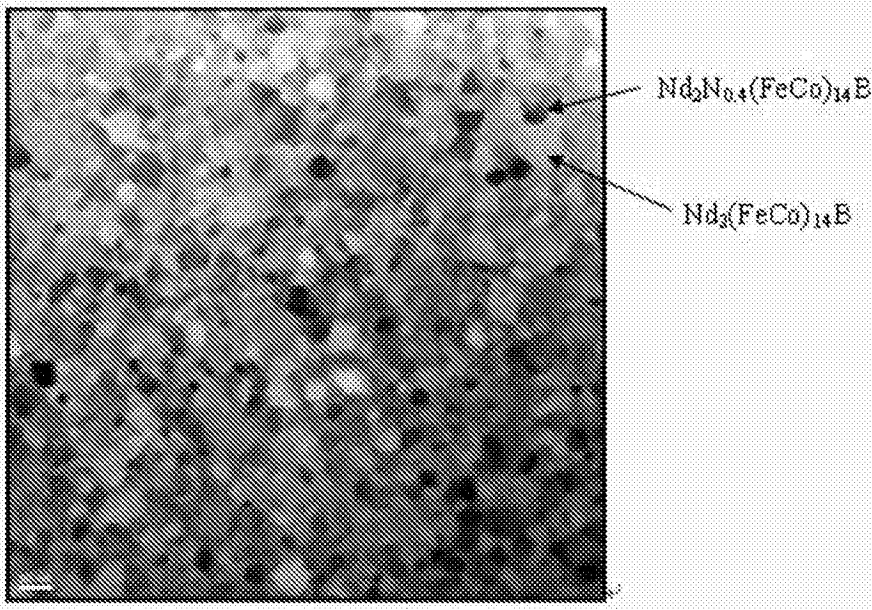


图1