

M型稀土永磁铁氧体生产工艺与磁性研究

王自敏¹, 邓志刚²

(1. 宜宾职业技术学院, 四川 宜宾 644003; 2. 自贡华阳磁材有限责任公司, 四川 自贡 643200)

摘要:采用陶瓷工艺制备了M型高性能稀土永磁铁氧体 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.99-x}\text{Co}_x\text{B}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{19}$, $x=0\sim 0.4$, 用永磁铁氧体测量仪、浮力法、惠斯顿电桥法、产品压力试验机对产品相关磁性进行了检测。结果表明, 同时添加适量的促进产品液相烧结的助溶剂 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 在特定的工艺条件下, 当 $x=0\sim 0.3$ 时, 产品的 B_r 、 H_{cb} 、 H_{cj} 等参数随 x 的增加而显著提高; 但当 x 达到 0.4 时, B_r 缓慢变化, 但产品的 H_{cb} 、 H_{cj} 开始下降; 当 x 达到 0.5 时, 磁性能随取代量 x 的增加而急剧下降。

关键词: 稀土永磁铁氧体; 助溶剂; 工艺; 磁性能

中图分类号: TM277

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)09-0088-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.09.021

Production process and magnetic properties of M-type tombarthite permanent ferrite

WANG Zi-min¹, DENG Zhi-gang²

(1. Yibin Vocational and Technical College, Yibin 644003, China;

2. Zigong Joint-Mag Co., Ltd., Zigong 643200, China)

Abstract: M-type Tombarthite Permanent Ferrite $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.99-x}\text{Co}_x\text{B}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{19}$, $x=0\sim 0.4$, is prepared by adopting ceramics. The related magnetic properties of the products are performed by the permanent ferrite meters, buoyancy, Wheatstone bridge method and pressure testing machines. The results show that when $x=0\sim 0.3$, the addition of an appropriate amount of cosolvents $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ which can promote liquid phase sintering leads to the significant increase of B_r , H_{cb} and H_{cj} . When $x=0.4$, B_r changes slowly but H_{cb} and H_{cj} begin to decline. When x reaches 0.5, the magnetic properties decrease dramatically with the increase of the substitution for X .

Key words: tombarthite permanent ferrite; cosolvent; process; magnetic properties

M型稀土永磁铁氧体是一类性价比高、温度特性和耐腐特性优良的永磁材料, 在汽车、医疗、家用电器、办公及工业自动化等领域得到了较为广泛的应用, 但因其磁晶各项异性性能相对较小, 因此难以进一步提高产品的 H_{cj} 。另一方面, 基于M型永磁铁氧体中铁离子处于5种不同的晶位, 分别用符号 $2a$ 、 $4f_2$ 、 $12k$ 、 $4f_1$ 以及 $2b$ 来表示, 超交换作用的结果使 $2a$ 、 $2b$ 、 $12k$ 3个次点阵的离子磁矩相互平行排列, 且与 $4f_1$ 、 $4f_2$ 2个次点阵的离子磁矩呈反平行排列^[1], 因此其 M_s 不是很高, 由于 $B_r \propto M_s$, 故材料的 B_r 难以进一步提高。为了进一步获得磁性能优良的永磁铁氧体, 需要对磁铅石型化合物 $\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$ 进行离子取代, 对其生产工艺进行优化设计。由于 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 体系的晶格畸变、电荷平衡及晶体结构失稳等问题, 所获产品的效果并不理想^[2]。又因 Ca^{2+} 半径较小, 所以在 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系统中没有六角型铁氧体相存在, 然而加入一定量的稀土族离子 La^{3+} 后, 一种有磁性的六角型钙铁氧体相就可以稳定下来, 但其所获磁体的 H_{cj} 较低, 仅 176 kA/m ^[3]。

通过配方及生产工艺的优化设计, 探索了M型高性能稀土永磁铁氧体的生产工艺控制方法。

1 实验

1.1 辅料的制备

按 $n(\text{CaO}):n(\text{SiO}_2):n(\text{Fe}_2\text{O}_3)=1:1:1$ 计算化合物(纯度均为99%以上) CaCO_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 的添加比例, 并准确称取各成分的原料, 采用湿法工艺将其均匀混合后, 根据 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 三元相图, 在空气中, 将所得混合物于 1200°C 下进行适当的保温处理, 让其变成液相, 冷却之后用振动破碎机将块状反应物破碎成 $1.5\sim 2 \mu\text{m}$ 的永磁铁氧体预烧料粉末待用。

1.2 稀土永磁铁氧体的制备

根据组成式 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.99-x}\text{Co}_x\text{B}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{19}$, 按表1所示计算含各金属元素的化合物(纯度均为99%以上) CaCO_3 、 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 H_3BO_3 、 ZrO_2 的添加比例, 并准确称取各成分的原料, 采用湿法工艺将其均匀混合后, 在 O_2 的体积分数 $>9\%$ 的条件下, 于 1280°C 下进行保温 2 h 的预烧处理, 然后用振

动破碎机将球状或块状反应物破碎成 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 的永磁铁氧体预烧料粉末,通过对该粉末进行 X 射线衍射分析,确认其为磁铅石型铁氧体单相。接着在该预烧粉中添加表 1 所示的辅料 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$,用球磨机湿式微粉碎到平均粒度为 $0.75 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 的颗粒料,将微粉碎后的浆料(固体质量分数控制在 $60\% \sim 62\%$) 在 1150 kA/m 的磁场下,湿压磁场成型为 $\varphi 30 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的坯件。调节成型压力,使坯件的生坯密度控制为 $(3.1 \pm 0.05) \text{ g/cm}^3$ 。用箱式电阻炉将坯件在大气中 1200°C 下烧结 1 h 。随炉冷却,然后按样品的测试要求对样品的两平面进行磨加工处理,样品厚度控制为 $(10 \pm 0.1) \text{ mm}$ 。

表 1 主、辅料添加表

实验编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
主配方 X	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量分数/%	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84
实验编号	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
主配方 X	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量分数/%	0	0.49	0.92	1.31	2.33

1.3 对比试验

对 3[#]、6[#] 实验得到的成型生坯,分别在 $1100 \sim$

1250°C 烧结温度进行对比实验;做了不同成型充磁磁场 H (分别为 $640, 800, 960, 1150, 1250 \text{ kA/m}$) 的对比实验(其他与 3[#] 实验相同);做了添加 H_3BO_3 、 ZrO_2 与不添加的对比实验;还做了与 $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ 铁氧体的对比试验以及辅料 Si 、 Ca 元素以 SiO_2 、 CaCO_3 的形式添加与以 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 形式添加的对比试验。

1.4 样品的表征及测试

用中国计量科学研究院生产的 NIM-2000F 永磁铁氧体测量仪测产品的磁性能;用浮力法测所得烧结体的表观密度;用惠斯顿电桥法测量其电阻率 ρ ;用拓丰仪器科技有限公司生产的 TF-212 产品压力试验机测试产品的承受负荷极限。

2 实验结果与讨论

2.1 铁氧体的烧结特性

样品的致密度计算式为:

$$\alpha = [(D_s - D_g) / (D - D_g)] \times 100\%$$

式中, D_s 为所得烧结体的表观密度 (kg/m^3), D_g 为生坯的表观密度 (kg/m^3), D 为铁氧体的理论密度 (kg/m^3)。

样品的致密度随温度的变化情况如图 1 所示。

(上接第 87 页)

由表 3 可知,菌株 G13 对该制药厂废水有一定的处理效果,尤其对色度和浊度的去除效果比较显著。

4 结论与讨论

(1) 筛选出的 G13 菌株对某制药厂制药废水有较好的絮凝效果;菌株 G13 对制药废水的最优絮凝条件为:菌液体积分数为 50% ,时间为 4 h , pH 为 6 ,温度为 30°C 。

(2) 菌株 G13 所产絮凝剂对制药废水中 COD 的去除率为 35.19% ,色度去除率为 75% ,浊度去除率为 59% ,臭度由 5 变为 3 。

(3) G13 所产絮凝剂有较宽的 pH 适用范围,具有一定的实际应用前景。

(4) 制药废水含有大量难降解有机物,通过单一的方法很难做到达标排放,实际应用时,微生物絮凝剂需与其他处理工艺结合使用。

(5) 单一菌株所产絮凝剂絮凝活性较低,实际应用时,可考虑采用混合菌株产生的复合絮凝剂对

制药废水进行处理;同时优化培养条件以提高絮凝活性,增强微生物絮凝剂对制药废水的处理效果。

参考文献

- [1] 李宇庆,马楫,钱国恩. 制药废水处理技术进展[J]. 工业水处理,2009,29(12):5-7.
- [2] 马放,段妹悦,孔祥震,等. 微生物絮凝剂的研究现状及其发展趋势[J]. 中国给水排水,2012,28(2):14-17.
- [3] 张丽青,周波,张庆乐,等. 絮凝剂产生菌的筛选及在偶氮染料废水处理中的应用[J]. 环境与健康杂志,2009,26(3):192-195.
- [4] 毛艳丽,朱涛,裴中芳,等. 利用糖蜜废水生产微生物絮凝剂及条件优化和效果实验研究[J]. 环境工程学报,2010,4(1):87-90.
- [5] 李政,吴伟林,张云波,等. 复合型微生物絮凝剂产生菌的培养及对炼化废水处理的研究[J]. 环境污染与防治,2011,33(3):74-77.
- [6] 芦艳,孟丽丽,乔富珍. 高效微生物絮凝剂对造纸废水的应用研究[J]. 水处理技术,2009,35(7):9-12.
- [7] 王军秀,李彦春. 复合微生物絮凝剂的筛选及其在制革废水中的利用[J]. 中国皮革,2009,38(3):27-32.
- [8] 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京,中国环境科学出版社,2002. ■

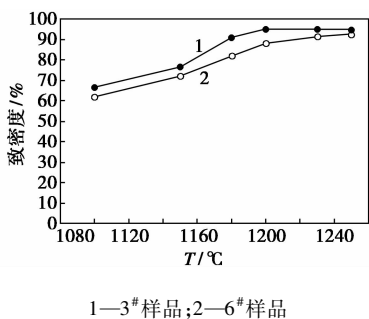


图 1 样品的致密度随温度的变化曲线

由图 1 可以看出,加了 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 3# 样品,在 1200°C 时样品的致密度接近峰值,而没加 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 6# 样品,在 1250°C 附近时样品的致密度才接近峰值。这是由于添加 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$,使产生致密化的温度变低,同时促进了致密化反应。也就是说,由于 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 1200°C 左右的低温呈液相,液相流动产生急剧的致密化;在该温度以上溶解、析出,接着向固相烧结发展,致密化变慢,这是典型的液相烧结。

2.2 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加量对液相烧结的影响

晶界相的成分变化和与他相应的液相生成温度的变化,可用测量烧结过程中电阻率的变化来验证^[4],3#(加助溶剂)、6#样品(未加助溶剂)的电阻率随烧结温度的变化情况如图 2 所示。由图 2 可以看出,即使提高烧结温度,6#样品的电阻率也维持在 $10^5 \Omega \cdot \text{m}$ 的高值,随烧结温度 T 的变化不明显。3#样品的电阻率在 1100°C 时,电阻率已降到 $3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{m}$ 的低值,在 1100 ~ 1200°C 之间,从 $3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{m}$ 变 $5.3 \times 10^1 \Omega \cdot \text{m}$,电阻率在 1180 ~ 1200°C 的温度范围内急剧下降。这与图 1 中 3#样品致密度接近峰值的温度符合的很好。

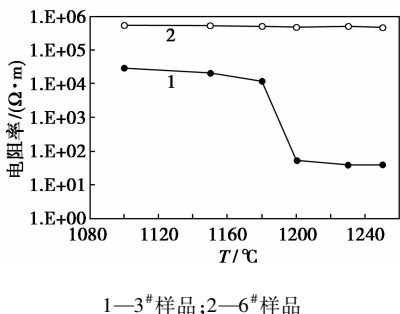
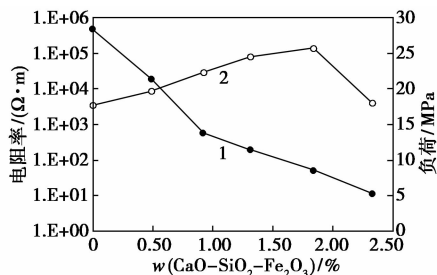


图 2 样品电阻率与烧结温度的关系

3#样品由于液相流动,致密化迅速进行,致密度接近峰值,相应地,电阻率也急剧下降;而 6#样品为固相烧结,所以其电阻率一直维持在较高的数值。

1180°C 烧结时, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的质量分数

对电阻率、产品承受负荷极限的影响如图 3 所示。随助溶剂 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 质量分数的增加,电阻率逐渐下降,尤其是在 0.49% ~ 1.84% 范围内,材料的电阻率急剧下降,这是由于添加助溶剂 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$,在烧结过程中出现液相烧结,样品迅速致密化所致;另一方面,随助溶剂 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 质量分数的增加,产品的承受负荷极限能力在增强,这从另一个角度证实了产品的致密度在增加,但当其添加质量分数为 2.33% 时,产品承受的极限负荷反而明显下降,这是由于过量的 Si^{4+} 与 Fe^{2+} 形成硅酸铁等所致^[5]。

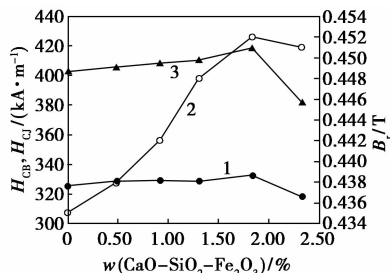


1—电阻率的变化曲线;2—承受负荷极限变化曲线

图 3 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的质量分数对电阻率、承受负荷极限的影响

2.3 磁性能

产品的磁性能对比表如表 2 所示。从表 2 可以发现,在预烧料的细粉碎阶段,辅料以助溶剂 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形式添加,与传统方式即 Ca 、 Si 以 SiO_2 与 CaCO_3 的形式添加相比,所获产品的电阻率明显偏低,产品承受负荷极限可提高 18%,产品 B_r 可提高 3%, H_{CB} 提高 7%, H_{CI} 提高 6.6%。这是因为适量的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在细粉碎阶段,与预烧料在研磨过程中,经液相化处理之后的微米级 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 可以充分分布于预烧料之中,经成型之后,在二次烧结时,每一微米级的助溶剂 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$



1— H_{cb} 的变化曲线;2— H_{ci} 的变化曲线;3— B_r 的变化曲线

图 4 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的质量分数对稀土永磁铁氧体磁性能的影响

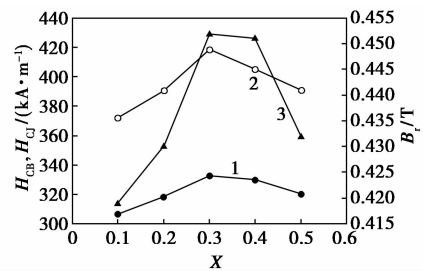
Fe_2O_3 小颗粒周围都是一个液相点,液体状态的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 首先进入晶界,在高温状态下,将有效填充颗粒间隙,排除气孔,提高产品的致密度,从而改善磁体的剩磁 B_r ,同时他包裹在晶粒的晶界周围,可以降低永磁铁氧体的固相反应温度,细化晶体颗粒,提高样品的矫顽力。在 1200°C 烧结时,辅料 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的质量分数对稀土永磁铁氧体磁性能的影响关系如图 4 所示。当其质量分数为 $0\sim 1.81\%$ 时,产品的 H_{cb} 、 H_{cj} 逐渐增加,产品的 B_r 明显增加,但当质量分数进一步增加时,产品磁性能反而下降,这是产品内出现了另相所致。

表 2 对比试验表

实验编号	主配方	辅料 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 质量分数/%	$\rho/(\Omega\cdot\text{m})$	承受负荷极限/MPa	B_r/T	$H_{cb}/(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$H_{cj}/(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$
11 [#]	$\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$	1.84	290	24.97	0.438	309.5	392.1
12 [#]	$\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.69}\text{Co}_{0.3}\text{B}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{19}$	等量的 SiO_2 与 CaCO_3	12000	21.77	0.442	312.5	408.5
13 [#]	$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$	等量的 SiO_2 与 CaCO_3	12800	20.25	0.418	300.2	385.2
3 [#]	$\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.69}\text{Co}_{0.3}\text{B}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{19}$	1.84	53	25.77	0.452	332.5	418.4

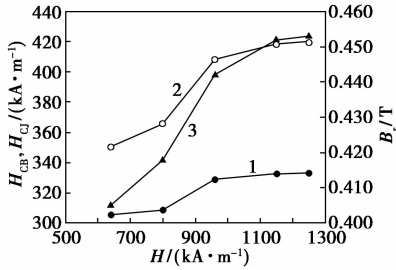
表 2 中,11[#]与 13[#]样品相比,产品磁性能获得了显著的改善。矫顽力的改善主要是由于 Ca^{2+} (其半径为 0.09 nm)、 La^{3+} (其半径为 0.122 nm) 与 O^{2-} 的半径 (为 0.140 nm) 比较接近,添加适量的 Ca^{2+} 、 La^{3+} 后,不会破坏磁铅石结构,而 Ca^{2+} 、 La^{3+} 的半径远大于 Fe^{3+} 的半径 (其半径为 0.049 nm),却相近于 Sr^{2+} 的半径 (其半径为 0.113 nm),因此, Ca^{2+} 、 La^{3+} 均可以取代 Sr^{2+} 的晶位,同时, La^{3+} 在磁铅石结构的形成过程中,可以细化晶粒,这对改善材料的 H_{cj} 十分有利^[9]。 B_r 的改善主要是因为 La^{3+} 取代 Sr^{2+} 之后,造成了系统内化合价的不平衡,通过 Co^{2+} 取代 Fe^{3+} ,可以弥补这个缺陷^[10];另一方面,由于 Co^{2+} 趋于进入 $4f_1$ 晶位,从而导致自旋向上的磁矩和自旋向下的磁矩之差增大,造成 M_s 增大,从而改善了 B_r 。摩尔^[11]的相关实验也证实了这一点。 $\text{Ca}_{1-X}\text{La}_X\text{Fe}_{11.99-X}\text{Co}_X\text{B}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{19}$ 在 1200°C 烧结时,产品性能随取代量 X 的变化关系如图 5 所示。当 $X=0\sim 0.3$ 时,产品的 B_r 、 H_{cb} 、 H_{cj} 随 X 的增加而增加;但当 X 超过这范围,如达到 0.4 时, B_r 缓慢变化,但产品的 H_{cb} 、 H_{cj} 开始下降;当 X 达到 0.5 时,磁性能随取代量 X 的增加急剧下降,这主要是因为过量 La_2O_3 、 Co_2O_3 的添加,容易导致另相 (如尖晶石相、钙钛矿型的正铁氧体相) 的出现^[12]。

表 2 中,3[#]与 11[#]样品相比,产品磁性能也获得了较大的改善。这是因为 ZrO_2 是一种微观结构控制剂,微量 Zr 元素的添加有利于产品磁性能的改善^[6-7],另一方面,由于微量 B 与 Si 元素在一定温度下,将生成液相共晶体,从而促使晶粒在较低温度下均匀生长,明显提高产品致密度,同时,微量 B^{3+} 可以替代磁铅石结构中尖晶石块里面八面体晶位上 Fe^{3+} ,使两类次晶格上磁矩之差增大,从而改善产品的 B_r ^[5]。一般地,促进晶体颗粒生长时,就会降低矫顽力,但实践中, B 与稀土元素 La 相遇之后,几乎不会发生矫顽力降低的现象^[8]。

1— H_{cb} 的变化曲线;2— H_{cj} 的变化曲线;3— B_r 的变化曲线图 5 $\text{Ca}_{1-X}\text{La}_X\text{Fe}_{11.99-X}\text{Co}_X\text{B}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{19}$ 取代量 X 对性能的影响

成型用料浆固含量控制为 $60\% \sim 62\%$, 1200°C 烧结时,成型充磁磁场 H 对稀土永磁铁氧体 $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.69}\text{Co}_{0.3}\text{B}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{19}$ 磁性能的影响如图 6 所示。 H 在 $640\sim 1150\text{ kA/m}$ 范围内,随 H 的增强,所获产品的磁性明显得到改善,但是,当 H 进一步增强到 1250 kA/m 时,产品性能改善不明显,即 H 为 $1150\sim 1200\text{ kA/m}$ 较为适宜。这是因为在永磁铁氧体的成型过程中, H 的作用是使被磁化了的磁性晶体转向外磁场实现取向排列。当晶体实现取向排列时,外加压力施压,使取向的晶粒固定下来并得到晶粒取向的铁氧体坯件。 H 大小的选择取决于铁氧体粉料晶体的磁性和料浆的浓度等因素。通常料浆浓度、材料矫顽力大,就要求 H 取大一些。如果 H

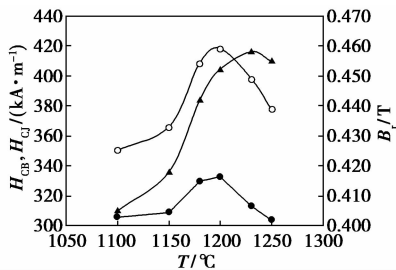
选得太小,则晶体不易被磁化,不够克服晶粒转动时的摩擦力,那样晶粒取向程度就差,将会影响产品的性能。 H 太大,固然有利于晶体的取向排列,但会增加设备上的困难。故 H 大小应以获得晶粒整齐排列为准^[13-14]。



1— H_{cb} 的变化曲线;2— H_{cj} 的变化曲线;3— B_r 的变化曲线

图 6 H 对产品性能的影响

烧结温度对 $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.69}\text{Co}_{0.3}\text{B}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{19}$ 性能的影响如图 7 所示。即在 1190 ~ 1210℃ 的温度下烧结较为适宜。因为当温度在 1100 ~ 1200℃ 范围内,随烧结温度的升高,产品的磁性能得到了明显的改善,这是由于随着烧结温度的提高,坯体中的晶格缺陷基本可以消除,因此,矫顽力增长较快,这时晶粒的粒度趋于均匀,毛坯的密度提高,取向产品的各向异性结构加强,因此,剩磁的增长也较大。当继续升温到 1230℃ 时,产品的 B_r 略有增加,这是由于产品得到了进一步的致密化所致,但产品的矫顽力明显下降。由于晶粒长大,晶体中容易出现畴壁,从而致使矫顽力下降。当烧结温度继续升高到 1250℃ 的高温时,产品的各磁性参数均急剧下降,这是因为晶粒随烧结温度的进一步升高而继续长大,微小气孔迅速膨胀,产品密度下降,从而恶化产品的磁性能^[6,13-14]。



1— H_{cb} 的变化曲线;2— H_{cj} 的变化曲线;3— B_r 的变化曲线

图 7 烧结温度对产品性能性能的影响

3 结论

(1) 对稀土永磁铁氧体 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11.99-x}\text{Co}_x\text{B}_{0.005}$

$\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{19}$, 在 1200℃ 烧结时,当 $X = 0 \sim 0.3$ 时,产品的 B_r 、 H_{cb} 、 H_{cj} 随 X 的增加而增加,但当 X 超过这范围,如达到 0.4 时, B_r 缓慢变化,但产品的 H_{cb} 、 H_{cj} 开始下降;当 X 达到 0.5 时,磁性能随取代量 X 的增加急剧下降。

(2) 助溶剂 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的添加量为 0.49 ~ 1.81 时,可以明显促进产品液相烧结,降低产品电阻率,提高产品致密度及产品承受负荷极限能力。

(3) 成型用料浆固含量控制为 60% ~ 62%,成型磁场在 640 ~ 1150 kA/m,于 1190 ~ 1210℃ 的温度下烧结,可以获得性能卓越的稀土永磁铁氧体。

参考文献

- [1] 小岛浩[日]. 硬质磁性材料[M]. 日本:丸善株式会社,1976:100-121.
- [2] 刘先松,等. 新型钙系铁氧体制备与磁性能研究[J]. 磁性材料及器件,2013,44(2):1-4.
- [3] 都有为. 铁氧体[M]. 南京:江苏科学出版社,1996:291.
- [4] Kools F, Morel A, Grossinger R, et al. LaCo-substituted ferrite magnets, a new class of high-grade ceramic magnets; intrinsic and microstructural aspects[J]. Magn Magn Mater, 2002, 242:1270-1276.
- [5] 周文运. 烧结永磁铁氧体[M]. 绵阳:中国电子科技集团公司九所信息中心编印,2004:83-84,205-207.
- [6] 王自敏,等. 用铁鳞制备 Y33H-2 永磁铁氧体预烧料工艺稳定性的探索与实践[J]. 磁性材料及器件,2010,41(5):70-73.
- [7] 默里尔 A. 等. M 型六角铁氧体粉末或团块的制造方法:CN, 1364145[P]. 2002-08-14.
- [8] 丰田幸夫,等. 氧化物磁性材料:CN,02801205.4[P]. 2002-05-21.
- [9] Yamamoto H, Nagakura M, Terada H. Magnetic properties of anisotropic Sr-La system ferrite magnets[J]. IEEE Trans Magn, 1990, 26(3):1144-1148.
- [10] 田口仁,等. 磁体粉末、烧结磁体、粘结磁体和磁记录介质. CN, 1150315[P]. 1997-05-21.
- [11] Morel A, et al. Sublattice occupation in $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{12-x}\text{B}_x\text{O}_{19}$ hexagonal ferrite analyzed by Mössbauer spectrometry and Raman spectroscopy[J]. J Magn Magn Mater, 2002, 131:1405-1408.
- [12] 王亦工等. La-Co 替代的 M 型永磁铁氧体[J]. 功能材料, 2004(35):759-762.
- [13] 林其壬. 铁氧体工艺原理[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1987:84-85,95-110.
- [14] 王自敏. 铁氧体生产工艺技术[M]. 重庆:重庆大学出版社, 2009:200-240. ■