

混料工艺对 Sr(CaLaCo)M 永磁铁氧体磁性能的影响

耿赵文^{1,3}, 刘荣明¹, 岳明², 张鹏杰^{1,3}, 全小康³, 胡国辉³,
张文浩^{1,3}, 熊君³, 王倩¹, 周小文³, 刘卫强², 李炳山^{1,3}

(1. 北京矿冶研究总院, 北京 102628;

2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124;

3. 北矿磁材(阜阳)有限公司, 安徽阜阳 236000)

摘要: 采用传统工艺制备 Sr(CaLaCo)M 永磁铁氧体, 分别采用干混和湿混工艺, 并采用不同的预烧和烧结温度, 对比两种混料工艺的材料磁性能。结果表明, 在 1260 °C 进行预烧时干混料的综合磁性能更好, 剩磁最高达到 437 mT, 内禀矫顽力最高达到 384 kA/m, 性能稳定。湿混料在 1230 °C 预烧时综合磁性能较好, 剩磁最高为 438 mT, 内禀矫顽力最高为 415 kA/m。湿混工艺减小了原料的粒度, 增大比表面积, 降低反应所需要的能量, 更适合低温预烧, 从可烧范围上看湿混低温预烧的工艺稳定性最好。1260 °C 预烧的干混料却能在 1225 °C 烧结下获得本材料最高磁能积 35.4 kJ/m³。

关键词: SrCaLaCo 永磁铁氧体; 干混; 湿混; 磁性能

中图分类号: TM277+.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-3830(2020)02-0054-04

DOI: 10.19594/j.cnki.09.19701.2020.02.013

Effect of mixing process on the magnetic properties of Sr(CaLaCo)M permanent magnet ferrite

GENG Zhao-wen^{1,3}, LIU Rong-ming¹, YUE Ming², ZHANG Peng-jie^{1,3}, QUAN Xiao-kang³, HU Guo-hui³,
ZHANG Wen-hao^{1,3}, XIONG Jun³, WAN Qian³, ZHOU Xiao-wen³, LIU Wei-qiang², LI Bing-shan^{1,3}

1. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy Technology, Beijing 102628, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 102600, China;

3. BGRIMM Magnetic Materials & Technology (Fuyang) Co, Ltd, Fuyang 236000, China

Abstract: Sr(CaLaCo)M permanent magnet ferrite was prepared by traditional process. The magnetic properties of dry and wet mixing samples were compared under different calcining and sintering temperature. The results show that the magnetic properties of dry mixing sample are better when calcining at 1260 °C, with the maximum remanence of 437 mT, and the highest intrinsic coercivity value of 384 kA/m. The magnetic properties of the wet mixing sample are better when calcining at 1230 °C, with the intrinsic coercivity value of 415 kA/m and the highest remanence of 438 mT. Wet mixing process reduces the particle size of raw materials, increases the specific surface area and reduces the energy needed for reaction, so it is more suitable for low temperature calcining. Dry mixing calcined at 1260 °C and sintered at 1225 °C can obtain the highest maximum magnetic energy product of 35.4 kJ/m³.

Key words: Sr(CaLaCo)M permanent magnet ferrite; dry mixing; wet mixing; magnetic properties

1 引言

Sr(CaLaCo)M 永磁铁氧体材料是在传统 SrFe₁₂O₁₉ 的基础上, 通过 Co²⁺取代 Fe³⁺进而增强磁晶各向异性以提高增强矫顽力; La³⁺取代 Sr²⁺, 补偿 Co²⁺取代导致的电荷不平衡, 进而增强磁铅石结构的

稳定性^[1]; Ca²⁺一方面进入晶格内, 参与主相 M 相的形成, 另一方面聚集在晶界处影响晶粒生长^[2]。通过对传统锶铁氧体的 La-Co-Ca 三种离子取代, 进而实现永磁铁氧体材料高性能化。SrCaLaCo 永磁铁氧体在拥有较好的综合磁性能的同时具备抗氧化、耐腐蚀、成本低廉、易于加工等优势, 广泛应用于汽

收稿日期: 2019-07-09 修回日期: 2020-02-01

通讯作者: 刘荣明 E-mail: liurongming@magmat.com

车、家电、计算机、电子产品等领域^[3]。

当前制备 Sr(CaLaCo)M 永磁材料的最佳工艺是陶瓷法固相烧结，在其制备工艺流程中，混料是第一步，也是很容易被忽略但非常关键的一步，混料分为干混、湿混两种方式。干混是使用强混机直接混料后通过矿磨机致密后造球预烧，湿混是通过滚动球磨的方式进行预混料后干燥、破碎、造球。现阶段的生产上应用大多使用干混工艺混料。干混预烧料性能较好，但是在生产过程中干混工艺使用大型卧式滚动混料设备，混料效率低，混料时间长，同时长时间的干混工艺极易导致混料出现吸水现象，粉末结块，最终导致混料均匀性一般，导致产品性能不稳定，影响产品最终合格率。湿混预烧料性能不稳定，工艺参数难制定，工艺周期略长，但是大批量混料效率高，混料均匀性好，在生产高性能永磁铁氧体产品时更具优势。好的混料工艺不但能提升材料的磁性能，使其磁性能更加稳定，还能提高实际生产产品合格率、降低废料的产出。本研究主要分析混料工艺对 Sr(CaLaCo)M 永磁材料的磁性能的影响，找到湿混工艺影响铁氧体磁性能的原因。

2 实验方法

以 $\text{La}_{0.56}\text{Ca}_{0.56}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{12.4}\text{Co}_{0.36}\text{O}_{19}$ 为基础配方，以 CaCO_3 (纯度 98%)、 SrCO_3 (纯度 97.5%)、 Fe_2O_3 (纯度 99%)、 La_2O_3 (纯度 99.5%)、 Co_3O_4 (纯度 99.5%) 等为原料，按照化学计量比称量配料，进行湿混和干混实验。干混组用高速混合机 GH-10 混料 10 min 后，放入密封式化验制样粉碎机 MZ-1000 处理两轮，每轮致密 2 min。湿混组先将按照化学计量比配好的 Fe_2O_3 和 Co_2O_3 按球、料、水比为 5:1:1.3 放入湿混机进行湿混^[4]，湿混机转速为 55 r/min，湿混 1 h 后放入 CaCO_3 、 SrCO_3 、 La_2O_3 ，固定球料水比例和转速混料 2 h，湿混料静置 3 h 后排水，于 150 °C 烘干 6 h，使用打样机将烘干料打散，至此完成混料。

将两组混好的料加水造球，按升温速度 4.4 °C/min 于 1200~1300 °C 预烧保温 2 h，得到预烧料放入矿磨机破碎，过 80 目筛，二次添加 0.2~1.2wt% CaCO_3 、0.4 wt% ($\text{La}_2\text{O}_3+\text{Co}_3\text{O}_4$)、0.3 wt% SiO_2 、0.1 wt% H_3BO_3 、0.3 wt% 葡萄糖酸钙，混合放入卧式滚动球磨罐，按球、料、水比为 20:1:1，球磨机转速 95 r/min 球磨 11 h。在 1 T 磁场下取向湿压成型，

压成直径 25 mm、高度 15 mm 的生坯，分别于 1215 °C、1225 °C、1230 °C、1245 °C 下马弗炉进行烧结。

采用日立高新技术 S-3500N 扫描电镜 (SEM) 观察预烧料球的断面微观晶粒形貌，采用丹东华宇仪器有限公司 WPL-202 平均粒度测定仪测量细磨后粉料的平均粒度，采用德国 HELOS/RODOS 激光粒度分布仪测试仪测试细磨后粉料的粒度分布，采用宁波旗辰仪器有限公司 MATS-3000H 磁性能测试仪测量磁体磁性能。

3 结果与讨论

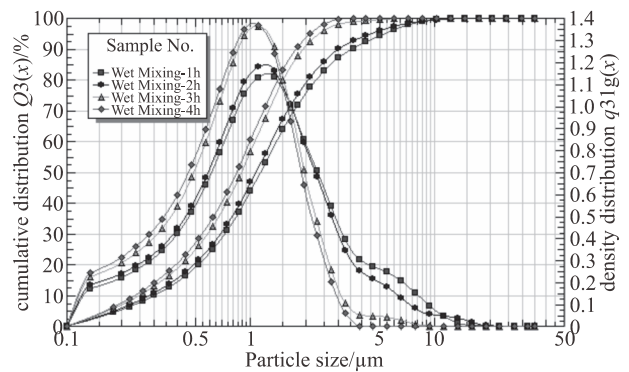


图 1 湿混铁红粒度分布

表 1 湿混铁红平均粒度 μm

湿混时间/h	铁红平均粒度	D_{10}	D_{50}	D_{90}
0	1.10	0.36	1.39	5.21
1	0.92	0.3	1.14	3.58
2	0.89	0.29	1.07	3.03
3	0.72	0.25	0.89	1.95
4	0.70	0.24	0.84	1.78

图 1 和表 1 分别给出了湿混铁红粒度分布及平均粒度。表 1 中显示随湿混时间延长，铁红平均粒度逐渐减小。结合图 1 可以看出，随混料时间增长，铁红原料粒度逐渐减小。在混料时间短于 2 h 时，在粒度为 4~10 μm 之间的粒度分布曲线轻微突起，仍有较粗的颗粒存在，混料时间延长到 3 h 时，粗颗粒减少，在球磨时间为 1 h 到 2 h 时，粒度降低不明显，这一部分粒度的减小主要是湿混过程将原本团聚的铁红原材料打散造成，当湿混时间延长到 3 h 到 4 h 时，这时湿混工艺对原材料已经产生了球磨作用，导致粒度大幅度降低，但是在 0~0.25 μm 之间的粒度分布曲线斜率较大，说明球磨时间延长导致原料中出现一部分粒度过细的细粉。

图 2、图 3 分别是 1230 °C 和 1260 °C 下预烧料球断面 SEM 照片，可以看出，在 1230 °C 温度下预

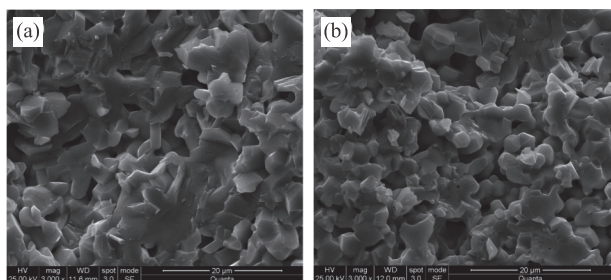


图 2 1230 °C 预烧料球断面 SEM 照片: (a)干混, (b)湿混

烧, 干混料的部分晶粒还是较小的薄片状晶粒, 还未出现明显的六角柱状的晶粒形貌。而湿混料已经出现明显的六角柱状的等轴晶。在 1260 °C 温度下预

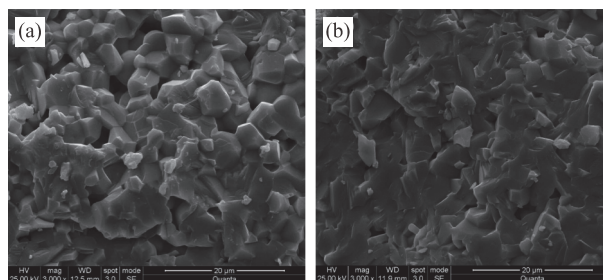


图 3 1260 °C 预烧料球断面 SEM 照片: (a)干混, (b)湿混

烧, 干混料晶界清晰, 六角柱状形貌明显, 而湿混料晶界基本消失, 无法看到规则晶粒形貌, 晶粒过度生长, 晶粒之间已经产生了粘连现象。

表 2 湿混和干混工艺对永磁铁氧体材料预烧和烧结的影响

预烧温度/°C	烧结温度/°C	湿混			干混		
		B_r /mT	H_{cj} /kA·m ⁻¹	$(BH)_{max}$ /kJ·m ⁻³	B_r /mT	H_{cj} /kA·m ⁻¹	$(BH)_{max}$ /kJ·m ⁻³
1230	1205	430	387	20.1	399	331	29.7
	1215	435	415	33.4	405	336	30.4
	1225	435	398	31.7	407	344	29.5
	1230	438	358	23.5	416	300	27.1
	1245	427	327	31.0	397	298	27.8
1260	1205	428	376	21.4	423	305	32.1
	1215	430	387	20.1	425	323	33.3
	1225	429	390	13.6	437	384	35.4
	1230	432	383	24.1	429	310	34.8
	1245	425	137	7.0	428	297	31.7

表 2 为湿混组和干混组在 1230 °C 和 1260 °C 下预烧后, 分别在 1205 °C、1215 °C、1225 °C、1230 °C、1245 °C 下烧结磁体的磁性能。预烧温度为 1230 °C 时, 湿混料在 1215 °C 烧结磁性能最好, 剩磁 435 mT, 内禀矫顽力 415 kA/m, 磁能积 33.4kJ/m³。在 1230 °C 下预烧干混料时, 干混料粒度较大, 原料反应活性较低, 在 1230 °C 下未反应生成完全的 M 相, 可能存在大量 α -Fe₂O₃ 等未烧结的非磁性相, 导致干混料在此预烧温度下的磁性能普遍较低。预烧温度提升到 1260 °C 时, 干混料在烧结温度为 1225 °C 时综合磁性能最好, 剩磁 437 mT, 内禀矫顽力 384 kA/m, 磁能积 35.4 kJ/m³, 磁性能优于湿混料。而湿混料普遍出现过烧现象, 磁能积均低于 25 kJ/m³。由于在湿混料的过程中, 对原本团聚的铁红有打散和细磨作用, 使铁红平均粒度减小, 提高原料反应活性, 因此高温预烧导致过烧, 生成非磁性杂相^[5]。另一方面, 在较高的温度下预烧, 晶粒容易过度生长, 出现不均匀生长的大晶粒, 导致磁性能下降^[6]。

根据 Kools F 等人^[7]研究, 剩磁 B_r 和矫顽力 H_{cj}

与相关参数具有如下关系:

$$B_r = f(d/d_0)sJ_s^0 \quad (1)$$

$$H_{cj} = aH_a - N(B_r + J_s^0) / \mu_0 \quad (2)$$

其中 f 为取向度, d/d_0 为相对密度, s 为 M 主相含量, J_s^0 为饱和磁化强度, a 为晶粒尺寸因子(随晶粒尺寸的增大而减小), H_a 为磁晶各向异性场, N 为退磁因子, μ_0 为真空磁导率。

湿混料在 1260 °C 下预烧时, 产生杂相, M 相相对含量下降, s 减小, 取向度 f 基本不变, 导致剩磁 B_r 下降, 同时晶粒异常长大, 单畴颗粒数量减少, 矫顽力 H_{cj} 和剩磁 B_r 下降, 与实验结果相一致。将湿混料预烧温度降低到 1230 °C, 在 1215 °C 烧结时综合磁性能最好, $B_r=435$ mT, $H_{cj}=415$ kA/m, 最大磁能积 33.4 kJ/m³。而干混料在 1230 °C 预烧温度下, 剩磁最高为 416 mT, 内禀矫顽力最高为 283 kA/m, 磁能积在 30 kJ/m³ 以下, 综合磁性能较差, 因此干混料的预烧温度不能太低。

图 4、图 5 分别为对应两种混料方式的磁体磁性能随烧结温度的变化。可以看出, 在 1260 °C 预烧时,

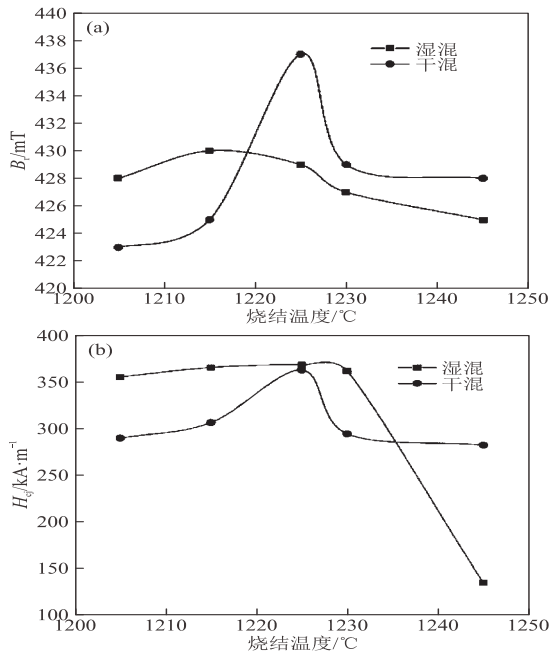


图4 1260 °C预烧料干混、湿混的(a)剩磁和(b)矫顽力随烧结温度的变化

湿混法样品磁性能普遍比干混法的差，干混法样品在 1225 °C 烧结得到最佳磁性能。适当降低预烧温度，在 1230 °C 预烧时，湿混法在各个烧结温度所对应的剩磁 B_r 和矫顽力 H_{cj} 均优于在该预烧温度下的干混法样品。

综上所述，湿混工艺会一定程度地减小原料的平均粒度，增大原料比表面积，提升原材料的反应活性，适宜于在较低的温度下预烧。本实验表明干混预烧料 1260 °C 预烧时的最佳磁性能优于湿混料 1230 °C 预烧时的最佳性能。但是如果进一步降低湿混料的预烧温度或者针对湿混工艺制定工艺流程，充分利用湿混工艺对铁红的打散与细化混料作用，有可能会提高湿混料的磁性能超过干混工艺。这是我们今后的一个研究课题，它也会是开发高性能永磁铁氧体材料的一个从工艺上可能有所突破的线索。

4 结论

传统的干混生产工生产的 Sr(CaLaCo)M 铁氧体预烧料与湿混相比综合磁性能更高 ($B_r=437$ mT, $H_{cj}=384$ kA/m, $(BH)_{max}=35.4$ kJ/m³)。相对于干混工艺，湿混工艺降低了原料的粒度，使其在较低的预烧温度 1230 °C 下即可得到较为均匀的六角柱状等轴晶，低温预烧即可生成完全的 M 相，得到相对较好的磁性能 ($B_r=435$ mT, $H_{cj}=415$ kA/m, $(BH)_{max}=33.4$ kJ/m³)。干混工艺更适合高温预烧(1260 °C)。从实验

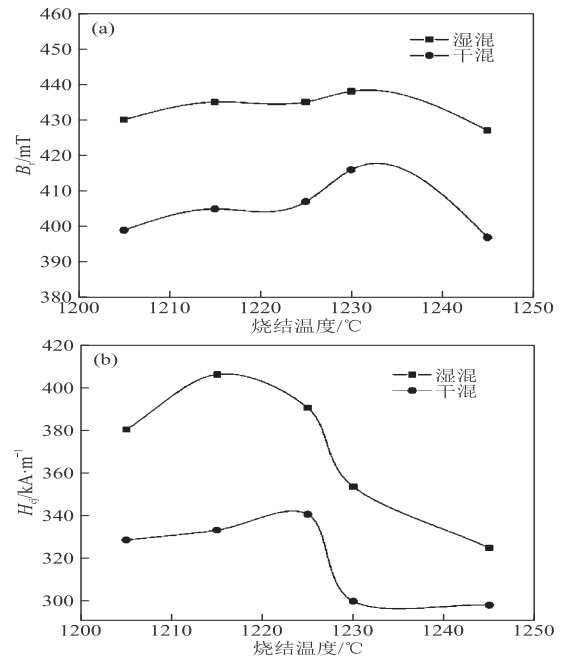


图5 1230 °C预烧料干混、湿混的(a)剩磁和(b)矫顽力随烧结温度的变化

结果看，湿混工艺能解决干混工艺伴随的粉末团聚的现象，同时细化原材料，但是综合磁性能依旧未超过干混工艺。从实际生产看，湿混工艺较干混工艺有更长的生产周期，但是湿混工艺能打散铁红、降低混料粒度、混料均匀性更好，能有效避免因粉末吸水性强导致的结块现象，在生产高性能锶铁氧体预烧料时，湿混工艺能有效减少原料的流失，提高预烧料成品率，若采用更低预烧温度或针对湿混料制定新的预烧工艺的话，其磁性能有可能会优于干混料。

参考文献：

- [1] Waki T, Okazaki S, Tabata Y, et al. Effect of oxygen potential on Co solubility limit in La-Co co-substituted magnetoplumbite-type strontium ferrite [J]. Materials Research Bulletin, 2018, 104: 87-91.
- [2] 陈中艳, 李金道, 吕兆民, 等. Ca²⁺取代对 SrCaLaCo 铁氧体的微结构和磁特性的影响[J]. 磁性材料及器件, 2017, 48(1): 15-19, 23.
- [3] 李小艳, 赵修彬, 李劲松, 等. 中钢天源高性能永磁铁氧体材料研发进展[J]. 金属功能材料, 2015, (1): 53-56.
- [4] 张伟, 邱伟国, 赵修彬. 球磨工艺对永磁铁氧体磁性能的影响[J]. 金属功能材料, 2018, (1): 30-32.
- [5] 全小康, 魏汉中, 耿赵文, 等. 高性能钡钴钙铁氧体预烧料的高温成分偏析[J]. 磁性材料及器件, 2018, 49(4): 46-48.

(下转 72 页)