

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89101552.3

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

H01F 1/053

[45]授权公告日 1994 年 12 月 21 日

[24]颁证日 94.10.9

[21]申请号 89101552.3

[22]申请日 89.3.18

[30]优先权

[32]88.11.14[33]JP[31]285741 / 88

[73]专利权人 旭化成工业株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 入山恭彦 小林久理真 今井秀秋

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

H01F 1/08

标事务所

H01F 41/02

代理人 刘建国

说明书页数:

附图页数:

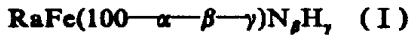
[54]发明名称 含有稀土元素、铁、氮和氢的磁性材料

[57]摘要

由式  $RaFe(100-\alpha-\beta-\gamma)N\beta H\gamma$  或式  $RaFe(100-\alpha-\beta-\gamma-\delta)N\beta H\gamma M\delta$  表示的磁性材料, 其中 R 包括钷在内的至少一种稀土元素, M 是从 Sn, Ga, In, Bi, Pb, Zn, Al, Zr, Cu, Mo, Ti, Si, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>, ZnF<sub>2</sub>, SiC, TiC, AlN 和 Si<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 中选出的至少一种添加物,  $\alpha$  是 5 至 20 原子百分数,  $\beta$  是 5 至 30 原子百分数,  $\gamma$  是 0.01 至 10 原子百分数,  $\delta$  是 0.1 至 40 原子百分数, 从这些磁性材料得到烧结磁体和粘结磁体。

## 权利要求书

## 1.一种由通式



表示的磁性材料, 其中

R 是从钐(Sm)及由铈(Ce)、钕(Nd)、镨(Pr)、钆(Gd)、镝(Dy)、铒(Er)和钇(Y)构成的组 I 中选出的单一稀土元素, 或是钐(Sm)与选自所述组 I 和由钷(Pm)、镱(Eu)、铽(Tb)、铥(Ho)、铪(Tm)、镱(Lu)、镱(La)和铪(Yb)构成的组 II 中的一种稀土元素的混合物。

当 R 为钐(Sm)时,  $\alpha$  为 5 至 20 原子百分比;

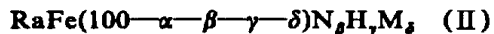
当 R 为选自所述组 I 中的一个单一稀土元素或为钐(Sm)与一个选自所述组 I 中一个稀土元素的混合物时,  $\alpha$  为 8 至 12 原子百分比;

当 R 为钐(Sm)与一个选自所述组 II 中一个稀土元素的混合物时,  $\alpha$  为 8 至 9 原子百分比;

$\beta$  为 5 至 30 原子百分比;

$\gamma$  为 0.01 至 10 原子百分比并小于  $\beta$ 。

2.根据权利要求 1 所述磁性材料, 结合了一种由 M 表示的添加物, 使其表达式为:



其中,

R、 $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  同上,

M 是从由锡(Sn)、镓(Ga)、铟(In)、铋(Bi)、铅(Pb)、锌(Zn)、铝(Al)、锆(Zr)、铜(Cu)、钼(Mo)、钛(Ti)、硅(Si)、氧化镁(MgO)、三氧化二铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、三氧化二钐(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、三氟化铝(AlF<sub>3</sub>)、二氟化锌(ZnF<sub>2</sub>)、碳化硅(SiC)、碳化钛(TiC)、氮化铝(AlN)和二氮化三硅(Si<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)构成的组 III 中选出的单一添加物, 或是铝(Al)和铜(Cu)的混合物, 或是锌(Zn)与所述组 III 中选出的一种添加物的混合物,

当 M 为锌(Zn)时,  $\delta$  为 0.1 至 33 原子百分比;

当 M 为除锌(Zn)之外从所述组 III 中选出的单一添加物时,  $\delta$  为 0.1 至 10 原子百分比;

当 M 为铝(Al)和铜(Cu)的混合物时,  $\delta$  为 0.1 至 10 原子百分比;

当 M 为锌(Zn)与所述组 III 中选出的一种添加物的混合物时,  $\delta$  为 0.1 至 17.4 原子百分比; 以及  $(100-\alpha-\beta-\gamma-\delta)$  不小于 40 原子百分比。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的磁性材料, 其中磁性材料具有正交晶系或六方晶系的晶体结构。

4.根据权利要求 1 或 2 所述的磁性材料, 其中铁的量是 50 至 86 原子百分比。

5.根据权利要求 3 所述的磁性材料, 其中铁的量是 50 至 86 原子百分比。

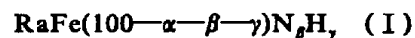
6.根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的磁性材料, 其中铁被钴以不超过铁的 50 原子百分比的量替代。

7.一种制备磁性材料的方法, 包括步骤将组分按原子百分比 5 至 25 的 R 和 95 至 75 的 Fe 的合金在惰性气体中粉碎成 40 至 300 微米大小, 并将合金粉粒在 100℃ 至 650℃ 温度下与含氮气体和含氢气体接触或与含氮气体接触, 使合金中吸收了氮和氢,

其中, 含氮气体是氮气或氮与至少选自于氩气、氦气、氙气、氢气和氦气之一的混合气体,

含氢气体是氢气或氢与至少选自于氩气、氦气、氙气和氦气之一的混合气体,

含氮气体是氮气或氮与至少选自于氩气、氦气、氙气、氢气和氦气之一的混合气体, 由此来获得由通式



表示的磁性材料, 其中

R 是从钐(Sm)及由铈(Ce)、钕(Nd)、镨(Pr)、钆(Gd)、镝(Dy)、铒(Er)和钇(Y)构成的组 I 中选出的单一稀土元素, 或是钐(Sm)与选自所述组 I 和由钷(Pm)、镱(Eu)、铽(Tb)、铥(Ho)、铪(Tm)、镱(Lu)、镱(La)和铪(Yb)构成的组 II 中的一种稀土元素的混合物。

当 R 为钐(Sm)时,  $\alpha$  为 5 至 20 原子百分比;

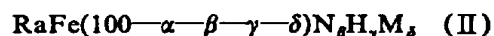
当 R 为选自所述组 I 中的一个单一稀土元素, 或是钐(Sm)与所述组 I 中选出的一个稀土元素的混合物时,  $\alpha$  为 8 至 12 原子百分比;

当 R 为钐(Sm)与所述组 II 中选出的单一稀土元素的混合物时,  $\alpha$  为 8 至 9 原子百分比;

$\beta$  为 5 至 30 原子百分比;

$\gamma$  为 0.01 至 10 原子百分比并小于  $\beta$ 。

8.根据权利要求 7 所述的方法, 还包括将式 I 获得的磁性材料与至少一种由 M 所定义的添加物混合, 以获得由通式



表示的磁性材料,

其中,

R、 $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  与上述定义相同,

M 是从由 Sn、Ga、In、Bi、Pb、Zn、Al、Zr、Cu、Mo、Ti、Si、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlF<sub>3</sub>、ZnF<sub>2</sub>、SiC、TiC、AlN 和 Si<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 构成的组 III 中选出的单一添加物, 或是 Al 和 Cu 的混合物, 或是 Zn 与所述组 III 中选出的一种添加物的混合物,

当 M 为 Zn 时,  $\delta$  为 0.1 至 33 原子百分比;

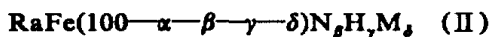
当 M 为从所述组 III 中选出的除 Zn 之外的单一添加物时,  $\delta$  为 0.1 至 10 原子百分比;

当 M 为 Al 和 Cu 的混合物时,  $\delta$  为 0.1 至 10 原子百分比;

当 M 为 Zn 与所述组 III 中选出的添加物的混合物时,  $\delta$  为 0.1 至 17.4 原子百分比;

$(100-\alpha-\beta-\gamma-\delta)$  小于 40 原子百分比。

9. 一种制备由式



表示的磁性材料的方法,

其中,

R 是从 Sm 及由 Ce、Nd、Pr、Gd、Dy、Er 和 Y 构成的组 I 选出的单一稀土元素, 或是 Sm 与所述组 I 及由 Pm、Eu、Tb、Ho、Tm、Lu、La 和 Yb 构成的组 II 中选出一稀土元素的混合物,

当 R 为 Sm 时,  $\alpha$  为 5 至 20 原子百分比;

当 R 是从所述组 I 中选出的单一稀土元素, 或是 Sm 与所述组 I 中选出一稀土元素的混合物时,  $\alpha$  为 8 至 12 原子百分比;

当 R 是 Sm 与所述组 II 中选出一稀土元素的混合物时,  $\alpha$  为 8 至 9 原子百分比;

M 是从由 Ga、Al、Zn、Cu、Ti、Mo、Zr 和 Si 构成的组 IV 中选出一添加物,

当 M 是 Zn 时,  $\delta$  为从 0.1 至 33 原子百分比,

当 M 是从组 IV 中除 Zn 外选出一添加物时,  $\delta$  为从 0.1 至 10 原子百分比,

$\beta$  是 5 至 30 原子百分比,

$\gamma$  是从 0.01 至 10 原子百分比并小于  $\beta$ ,

$(100-\alpha-\beta-\gamma-\delta)$  小于 40 原子百分比,

该方法包括步骤将组分按原子百分比 5 至 25

的 R、95 至 75 的 Fe 和 0.1 至 33 的 M 的合金在惰性气体中粉碎成 40 至 300 微米大小, 并将合金颗粒在 100℃ 至 650℃ 温度下与含氮气和含氢气体接触, 或与含氮气体接触, 使该合金中吸收氮和氢,

其中, 含氮气体是氮气或氮与至少选自于氮气、氦气、氩气、氢气和氦气之一的混合气体,

含氢气体是氢气或氢与至少选自于氮气、氦气、氩气和氦气之一的混合气体,

含氮气体是氮气或氮与至少选自于氮气、氩气、氢气和氦气之一的混合气体,

10. 根据权利要求 7 或 8 所述的方法, 其中, 含氮气体是氮气和氢气的混合气体, 该混合气体有分压为 0.02 至 0.75 大气压的氮气和分压为 0.98 至 0.25 大气压的氢气, 其总压强为 1 个大气压。

11. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中, 含氮气体是氮气和氢气的混合气体, 该混合气体有分压为 0.02 至 0.75 大气压的氮气和分压为 0.98 至 0.25 大气压的氢气, 其总压强为 1 个大气压。

12. 根据权利要求 7 或 8 所述的方法, 其中合金吸收氮和氢的步骤是通过在 100℃ 至 650℃ 温度下, 先使合金接触含氮气体或含氮气体然后接触氢气体, 或者先使合金接触含氢气体然后接触含氮气体或氮气体而进行的。

13. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中合金吸收氮和氢的步骤是通过在 100℃ 至 650℃ 温度下, 先使合金接触含氮气体或含氮气体然后接触氢气体, 或者先使合金接触含氢气体然后接触含氮气体或氮气体而进行的。

14. 根据权利要求 7 或 8 所述的方法, 其中合金对氮和氢的吸收是在 1 至 10 个大气压下进行的。

15. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中合金对氮和氢的吸收是在 1 至 10 个大气压下进行的。

16. 根据权利要求 7 或 8 所述的方法, 还包括在合金粉碎之前, 在惰性气体中、温度 500℃ 至 1300℃ 下使合金退火的步骤。

17. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法, 还包括在合金粉碎之前, 在惰性气体中、温度 500℃ 至 1300℃ 下使合金退火的步骤。

18. 根据权利要求 11 或 12 所述的方法, 还包括在合金粉碎之前, 在惰性气体中、温度 500 至

5

6

1300℃下使合金退火的步骤。

19.根据权利要求7或8所述的方法,还包括步骤在合金吸收氮和氢之前,使合金在200℃至400℃温度下与氢气接触以实现氢的吸收,然后在惰性气体中在600℃至800℃温度下对吸收了氢的合金加热,以将吸收的氢释放,从而使合金在吸收氢和氮之前被粉碎。

20.根据权利要求9所述的方法,还包括步骤在合金吸收氮和氢之前,使合金在200℃至400℃温度下与氢气接触以实现氢的吸收,然后在惰性气体中在600℃至800℃温度下对吸收了氢的合金加热,以将吸收的氢释放,从而使合金在吸收氢和氮之前粉碎。

21.根据权利要求19所述的方法,其中这些步骤至少交替重复两次。

22.根据权利要求7至21中任一项所述的方法,还包括在合金吸收了氮和氢之后在非氧化气体中、在温度100至650℃下使合金退火的步骤。

23.根据权利要求7至21任一项所述的方法,还包括在合金吸收了氮和氢之后在空气中、100至450℃温度下使合金退火的步骤。

24.根据权利要求7至21任一项所述的方法,其中合金是熔体快淬合金。

25.根据权利要求22所述的方法,其中合金是熔体快淬合金。

26.根据权利要求23所述的方法,其中合金是熔体快淬合金。

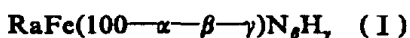
27.根据权利要求7至21任一项所述的方法,其中合金中的铁被钴以不超过铁50原子百分比的量所替代。

28.根据权利要求22所述的方法,其中合金中的铁被钴以不超过铁50原子百分比的量所替代。

29.根据权利要求23所述的方法,其中合金中的铁被钴以不超过铁50原子百分比的量所替代。

30.根据权利要求24所述的方法,其中合金中的铁被钴以不超过铁50原子百分比的量所替代。

31.一种烧结磁体,包括至少一种选自下述组中的磁性材料,该组包括:由式



表示的磁性材料,

其中

R是从钐(Sm)及由铈(Ce)、钕(Nd)、镨(Pr)、钆(Gd)、镝(Dy)、铒(Er)和钇(Y)构成的组I中选出的单一稀土元素,或是钐(Sm)与选自所述组I和由钽(Tm)、铕(Eu)、铽(Tb)、铥(Tm)、镱(Lu)、镧(La)和铋(Yb)构成的组II中的一种稀土元素的混合物。

当R为钐(Sm)时, $\alpha$ 为5至20原子百分比;

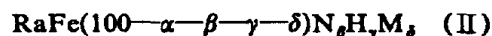
当R为选自所述组I中的一个单一稀土元素或为钐(Sm)与一个选自所述组I中一个稀土元素的混合物时, $\alpha$ 为8至12原子百分比;

当R为钐(Sm)与一个选自所述组II中一个稀土元素的混合物时, $\alpha$ 为8至9原子百分比;

$\beta$ 为5至30原子百分比;

$\gamma$ 为0.01至10原子百分比并小于 $\beta$ 。

及由式为:



其中,

R、 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 同上,

M是从由锡(Sn)、镱(Gd)、铟(In)、铋(Bi)、铅(Pb)、锌(Zn)、铝(Al)、锆(Zr)、铜(Cu)、钼(Mo)、钛(Ti)、硅(Si)、氧化镁(MgO)、三氧化二铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、三氧化二钐( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ )、三氟化铝( $\text{AlF}_3$ )、二氟化锌( $\text{ZnF}_2$ )、碳化硅(SiC)、碳化钛(TiC)、氮化铝(AlN)和二氮化三硅( $\text{Si}_3\text{N}_2$ )构成的组III中选出的单一添加物,或是铝(Al)和铜(Cu)的混合物,或是锌(Zn)与所述组III中选出的一种添加物的混合物,

当M为锌时, $\delta$ 为0.1至33原子百分比;

当M为除锌之外从所述组III中选出的一种添加物时, $\delta$ 为0.1至10原子百分比;

当M为铝和铜的混合物时, $\delta$ 为0.1至10原子百分比;

当M为锌与所述组III中选出的一种添加物的混合物时, $\delta$ 为0.1至17.4原子百分比;以及  
( $100-\alpha-\beta-\gamma-\delta$ )不小于40原子百分比。

32.根据权利要求31所述的烧结磁体,包括(I)和(II)的磁性材料,

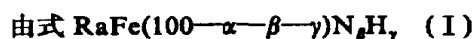
所述烧结磁体具有单相结构,其中单相是由式(I)和(II)的磁性材料混合物形成的,或具有两相微观结构,其中主相是由占主要量的式(I)代表的

磁性材料在烧结磁体颗粒的中央部位形成的，辅相由主要扩散在主相颗粒边界的式(II)中的 M 构成。

33. 根据权利要求 31 或 32 所述的烧结磁体，其中各式(I)和(II)的磁性材料的铁被钴以不超过铁的 50 原子百分比的量所代替。

34. 根据权利要求 31 或 32 所述的烧结磁体，其中各式(I)和(II)的磁性材料具有正交晶系或六方晶系的晶体结构。

35. 一种粘结磁体，包括至少一种选自下述组中的磁性材料，该组包括：



表示的磁性材料，

其中

R 是从 Sm 及由 Ce、Nd、Pr、Gd、Dy、Er、Y 构成的组 I 中选出的单一稀土元素，或是 Sm 与选自所述组 I 和由 Pm、Eu、Tb、Ho、Tm、Lu、La 和 Yb 构成的组 II 中的一种稀土元素的混合物，当 R 为 Sm 时， $\alpha$  为 5 至 20 原子百分比；

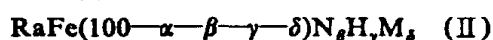
当 R 为选自所述组 I 中的一个单一稀土元素或为 Sm 与一个选自所述组 I 中一个稀土元素的混合物时， $\alpha$  为 8 至 12 原子百分比；

当 R 为 Sm 与一个选自所述组 II 中一个稀土元素的混合物时， $\alpha$  为 8 至 9 原子百分比；

$\beta$  为 5 至 30 原子百分比；

$\gamma$  为 0.01 至 10 原子百分比并小于  $\beta$ ，

及由式为：



表示的磁性材料，

其中，

R、 $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  同上，

M 是从由 Sn、Ga、In、Bi、Pb、Zn、Al、Zr、Cu、Mo、Ti、Si、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlF<sub>3</sub>、ZnF<sub>2</sub>、SiC、TiC、AlN 和 Si<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 构成的组 III 中选出的单一添加物，或是 Al 和 Cu 的混合物，或是 Zn 与所述组 III 中选出的一种添加物的混合物，

当 M 为 Zn 时， $\delta$  为 0.1 至 33 原子百分比；

当 M 为除 Zn 之外从所述组 III 中选出的单一添加物时， $\delta$  为 0.1 至 10 原子百分比；

当 M 为 Al 和 Cu 的混合物时， $\delta$  为 0.1 至 10 原子百分比；

当 M 为 Zn 与所述组 III 中选出的一种添加物的混合物时， $\delta$  为 0.1 至 17.4 原子百分比；

$(100-\alpha-\beta-\gamma-\delta)$  不小于 40 原子百分比。

所述颗粒用散播期间的粘合剂保持成所要求的磁体形状。

36. 根据权利要求 35 所述的粘结磁体，其中各式(I)和(II)的磁性材料的 Fe 被 Co 以不超过 Fe 的 50 原子百分比的量所代替。

37. 根据权利要求 35 所述的粘结磁体，其中各式(I)和(II)的磁性材料具有正交晶系或六方晶系的晶体结构。

本发明涉及由至少一种稀土元素、铁、氮和氢组成的磁性材料和用它得到的粘接或烧结磁体及其制造工艺。

磁性材料和永磁体是一种重要的电气和电子材料，用于从各种马达和传动机构中的小磁铁到磁共振成像设备中的大磁铁这样广泛的领域中。由于近来对小型化和高效率的要求，而用钐-钴(Sm-Co)和钕-铁-硼(Nd-Fe-B)系统制成的稀土元素永磁体具有高效率，所以对它们的需求增加了。现在实际使用的是钐-钴永磁体，其一种组成有很高的效率，最大磁能积(这里记作“(BH)<sub>max</sub>”)高达 29.6 百万高斯-奥斯特(MGOe)，居里温度(这里记作“Tc”)为 917℃。为了发展一种含有较少或不含资源比较缺乏的钐、钴的磁性材料，出现了钕-铁-硼系统的永磁体，其一种组成在单晶状态下的饱和磁化(这里记作“4πIs”或“σs”)达到 16 千高斯(KG)，而(BH)<sub>max</sub> 约为 40MGOe，但它的 Tc 只有 312℃，抗氧化性也较差。因此尝试把钴加入钕-铁-硼系统中以增加 Tc，但是减少了内禀矫顽力(这里记作“iHc”)。还尝试了把钴和铝(Al)或镓(Ga)加入钕-铁-硼系统中以得到 Tc 为 500℃、(BH)<sub>max</sub> 为 35 到 40MGOe 的永磁体，但是其抗氧化性仍不够好，因此为了实用的目的，还要进行镀铁这样的处理工艺。

此外，还以用作磁记录介质或磁头材料的薄膜形式对有高 4πIs 的氮化铁进行了许多研究。但是氮化铁的 iHc 较低，难以用作大块永磁材料。因此，为了增加 iHc，尝试了在稀土-铁(R-Fe)合金中引入第三种元素氮，但是没有得到足够好的磁

学特性。例如，日本专利 No62—269303 公开了 R—Fe—N 材料做成的永磁体，但是与诸如 Sm—Co 和 Nd—Fe—B 这样的稀土磁体比较，其磁学特性较差，Br 为 3200—7800。另外，使用了大量 (80—90%) 昂贵的稀土金属，是不实用的。还研究了在 R—Fe 合金中加氢，并观察到了  $4\pi I_s$  的增加，但是没有得到可以用作永磁材料的这种含氢 R—Fe 合金。

在本文中磁性材料、粘结磁体和烧结磁体的磁学特性包括：饱和磁化(这里记作“ $4\pi I_s$ ”或  $\sigma_s$ )、剩余磁化(这里记作“Br”)、内禀矫顽力(这里记作  $iH_c$ )、磁各向异性、磁各向异性性能(这里记作“ $E_a$ ”)、矩形磁滞回线(这里记作“ $Br / 4\pi I_s$ ”)、最大磁能积(这里记作“(BH) $_{max}$ ”)居里温度(这里记作“ $T_c$ ”)和热去磁率。

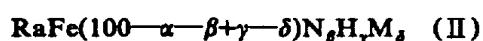
因此本发明的一个目的是提供具有高各向异性 and  $iH_c$  以及高  $4\pi I_s$ ，且能作大块永磁材料的磁性材料。本发明的另一个目的是提供有好的抗氧化性和防磁性退化性能的磁性材料。本发明的再一个目的是提供有高磁学特性的烧结磁体，而不需要对烧结磁体进行退火。上述和其它的目的从下面给出的说明中能看得很清楚。

更具体地说，根据本发明给出了一种由式  $RaFe(100-\alpha-\beta-\gamma)N_pH_r$  (I) 表示的磁性材料，其中 R 是包括钷在内的至少一种稀土元素， $\alpha$  是 5 到 20 原子百分数，

$\beta$  是 5 到 30 原子百分数，

$\gamma$  是 0.01 到 10 原子百分数；

一种由式



表示的磁性材料，

其中 R， $\alpha$ ， $\beta$  和  $\gamma$  与上面定义的相同，

M 是从锡(Sn)，镓(Ga)，铟(In)，铋(Bi)，铅(Pb)，锌(Zn)，铝(Al)，锆(Zr)，铜(Cu)，钛(Ti)，钼(Mo)，硅(Si)，氧化镁(MgO)，三氧化二铝( $Al_2O_3$ )，三氧化二钆( $Sm_2O_3$ )，三氟化铝( $AlF_3$ )，二氟化铝( $AlF_2$ )，二氟化锌( $ZnF_2$ )，碳化硅(SiC)，碳化钛(TiC)，氮化铝(AlN)和氮化硅( $Si_3N_2$ )中选取的至少一种添加物，

$\delta$  为 0.1 到 40 原子百分数；

一种主相是一种由式(I)表示的磁性材料形成的烧结磁体；

一种基本上是一种由式(II)表示的磁性材料组成的烧结磁体，它具有一种两相微观结构，其中主相由式(I)表示的磁性材料构成，或主相主要是由式(I)表示的磁性材料在晶粒中央区而辅相主要由式(II)中的 M 构成并扩散在主相晶粒的边缘部分；

以及

一种由式(I)或(II)表示的磁性材料颗粒构成的粘接磁体，它靠散布于颗粒之间的粘结剂形成所需的磁体形状。

图 1 是形成永磁体的一种典型方法的实施例的流程图。

图 2-(a)至 2-(c)，图 3-(a)至 3-(c)，图 4-(a)至 4-(c)，图 5-(a)至 5-(c)，图 6-(a)至 6-(c)是在每一准备步骤中磁性材料的 X-射线粉末衍射图案，即：(a)原料合金，(b)退火后的原料合金，(c)根据本发明吸收了氮和氢后的合金。

图 7 是菱形体原料合金  $R_2Fe_{17}$  的晶体结构，其中 R 是从铈(Ce)，镨(Pr)，钕(Nd)，钐(Sm)，钆(Gd)中选取的至少一种稀土元素。

图 8-(a)至 8-(c)分别表示当菱形  $Sm_2Fe_{17}$  合金粉末的平均颗粒直径是 40 微米，在 465℃ 与氮和氢的混合气体相接触(氮的分压从 0 变到 0.5 大气压，氢的分压从 1 变到 0.5 大气压，总压强是 1 个大气压)，以在合金粉末中进行氮和氢的吸收时，随着每单位  $Sm_2Fe_{17}$  吸收的氮原子数增加，吸收的氢原子数、a-轴及 c-轴的晶格常数、c-轴与 a-轴晶格常数之比、(204)和(300)反射的半极大线宽和磁学性质的变化情况。

图 9-(a)至 9-(c)表示用电子探针微量分析得到的在与上面一样的菱形  $Sm_2Fe_{17}$  合金粉末中所吸收的氮的浓度分布。在图 9-(a)中，划线部分表示所吸收的氮的分布。从图 9-(a)和 9-(c)可以看到在氮分压为 0.35，氢分压为 0.65 的条件下，合金粉末吸收氮和氢时所吸收的氮的浓度是均匀的， $\sigma_s$  高达 140emu/g。

从图 8-(a)至 8-(c)和 9-(a)至 9-(c)可以看到，当 c-轴晶格常数在 12.70 埃到 12.80 埃之间时有高的  $\sigma_s$ ，c-轴与 a-轴晶格常数之比在 1.45 到 1.46 之间时显出高的磁学性质。而且，只与 a-b 轴平面有关的(300)反射的半极大线宽与氮的吸收量不相关，但(204)反射的半极大线宽随着氮吸收

量的增大而增加。这个事实表明了随着氮吸收量增加，晶格在c-轴方向的无序和膨胀也增加，它与 $\sigma_B$ 和iHc的改进是明显相关的。

图 10 示出了  $R_2Fe_{17}N_{4.0}H_{0.5}$  在空气中的居里温度和分解温度，其中 R 为铈，钕，钐，钇，镱 (Dy)，铽 (Y) 和不包括铈的稀土金属混合物 Di (didymium)。这些磁性材料的居里温度都超过 470℃，特别是包括钕和钐的材料其 Tc 超过了 500℃。包括铈，钕，钐的材料在空气中的分解温度超过了 600℃。对于居里温度和分解温度，对每一个 R 准备并测量了五个样品，并使用其平均值。分解温度的测量误差并不小，按误差值给出了误差线。

图 11 说明了颗粒平均大小为 40 微米的  $Sm_2Fe_{17}N_{4.0}H_{0.5}$  合金粉末在 150℃ 空气中的抗氧化性，画出的是其重量作为试验时间周期的函数而增加的曲线，并与  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  合金粉末 (住友特种金属有限公司 (Sumitomo special Metals Co. Ltd) 的产品 "NEOMAX-35") 和  $Sm_1Co_5$  合金粉末 (研究化学公司 (Research Chemicals) 的产品) 作了比较。

图 12 是颗粒平均大小为 40 微米的  $Sm_2Fe_{17}N_{4.0}H_{0.5}$  合金粉末的磁学性质在 150℃ 空气中的性质退化曲线，画的是 Br 与初始 Br 的比值及 iHc 与初始 iHc 的比值随试验时间周期的变化。从图 11 和 12 可以清楚地看到，经过 120 天后， $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  合金粉末的重量增加了大约 4.5%，而  $Sm_1Co_5$  合金粉末的重量增加了大约 1%。另一方面， $Sm_2Fe_{17}N_{4.0}H_{0.5}$  合金粉末的重量仅增加了 0.6%。从磁学性质来看， $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  合金粉末仅保留了大约 10% 的磁学性质， $Sm_1Co_5$  合金粉末保留了 60% 的 Br 和大约 40% 的 iHc。作为对照，本发明的  $Sm_2Fe_{17}N_{4.0}H_{0.5}$  合金粉末的 Br 大约为 120%，iHc 大约为 110%，这是由于退火的效应它们比初始值反而升高了。

图 13-(a) 至 13-(d) 显示了由电子探针微量分析得到的微观结构，材料组成式是  $Sm_2Fe_{17}N_{4.0}H_{0.5}Zn_{4.7}$ ，在烧结的开始阶段，把平均颗粒大小为 15 微米的  $Sm_2Fe_{17}N_{4.0}H_{0.5}$  合金粉末与 4.7 (相对原子百分数) 的平均颗粒大小为 8 微米的 Zn 在氮气气氛的球磨机中混合一小时，对混合物立即进行烧结，用每分钟 10℃ 的速率将温度到

440℃，一达到 440℃ 后立即把烧结混合物冷却到 20℃。图 13-(a) 是热处理过的物体的扫描电子显微图，图 13-(b) 是热处理过的物体的 X-射线成分显微图。在这些显微图中，白色区域是成份为  $Sm_1Fe_3$  的相，大多数区域 (灰色的) 是均匀的，通过分析可以识别为成份是  $Sm_2Fe_{17}$  的图。图 13-(c) 和 13-(d) 分别是热处理过的物体的铁和锌的特征 X-射线显微图，白点分别对应于存在的铁和锌元素。这样，本发明的添加物迅速扩散到晶粒边界，并且与主相形成反应相 (reaction phase)。

图 14(a) 至 14-(d) 显示了用电子探针微量分析得到的，材料组成式为  $Sm_2Fe_{17}N_{4.0}H_{0.5}Zn_{4.7}$ ， $(BH)_{max}$  为 11.8 MG Oe 的烧结体的微观结构，为制备该材料，首先把上面所用的平均颗粒大小为 15 微米的  $Sm_2Fe_{17}N_{4.0}H_{0.5}Zn_{4.7}$  粉碎成平均颗粒大小为 5 微米的合金粉末，再把它与上面所用的锌粉的混合物在 480℃ 下烧结一小时。图 14-(a) 是烧结体的扫描电子显微图，图 14-(b) 是烧结体的 X-射线成份显微图，图 14-(c) 和 14-(d) 分别是烧结体的铁和锌的特征 X-射线显微图。从图 14-(a) 至 14-(d) 可以看到锌沉淀在烧结体微观结构的晶粒边界上。

图 15 是本发明例 1 中得到的原子百分数为 8.3Sm-70.6Fe-18.0N-3.1H 的合金粉末的 X-射线粉末衍射图案。

图 16 是本发明例 1 中得到的原子百分数为 8.3Sm-70.6Fe-18.0N-3.1H 的粉末合金的磁化-温度曲线。

图 17-(a) 和 17-(b) 分别是本发明例 23 中得到的组成式为  $Sm_2Fe_{17}$  的原料合金粉末退火后的，及吸收了氮和氢之后的合金粉末的 X-射线粉末衍射图案。

图 18 是本发明例 25 中得到的原子百分数为 8.8Sm-69.9Fe-18.3N-3.0H 的合金粉末的 X-射线粉末衍射图案。

图 19 示出了本发明例 31 中得到的烧结磁体 ( $Sm_2Fe_{17}N_xH_yZn_{2.2}$ ) 的  $(EH)_{max}$  和每单位  $Sm_2Fe_{17}N_xH_yZn_{2.2}$  中氮和氢原子数的关系。

可用于本发明中的稀土元素 R 包括有钇在内的轻的和重的稀土元素，可以单独地，也可以结合地使用。更具体地说，R 包括钕，镨，镧 (La)，铈，铽 (Tb)，镱，铥 (Ho)，铒 (Er)，镱 (Eu)，钐，

钷(Pm), 铥(Tm), 镱(Yb), 镱(Lu)和钇, 以及两种或多种稀土元素的混合物, 例如含铈稀土合金(mischmetal)或不含铈的稀土金属Di(didymium)。这些可用在本发明的稀土元素R不必总是纯的, 可以含有在生产过程中不可避免地带来的杂质。在这些稀土元素R中, Ce, Sm, 不含铈的稀土金属Di和Sm合金, 例如Sm-Nd, Sm-Gd, Sm-Ce, Sm-Dy和Sm-Y较好。

在本发明中使用的R的量典型地是5至20原子百分数, R的量为8至9.5原子百分数较好。当R的量小于5原子百分数时, iHc降低。另一方面, R的量多于20原子百分数时,  $4\pi I_s$ 降低。

本发明中使用的氮含量典型地是5至30原子百分数, 氮含量为13至18原子百分数较好。当氮含量少于5原子百分数时, 磁各向异性降低, 因而极大地降低了iHc。另一方面氮含量多于30原子百分数会使iHc和 $4\pi I_s$ 以及磁各向异性降低, 它不适于作实用的永磁体。

本发明中使用的氢含量典型地是0.01至25原子百分数, 氢含量为2至5原子百分数较好。当氢含量少于0.01原子百分数时, 磁学性质降低。另一方面, 氢含量多于25原子百分数会降低iHc以及磁各向异性, 并且要求氢吸收在压力下来处理。

本发明的磁性材料的主要组分是铁, 铁的含量典型地是40至89.9原子百分数, 50至86原子百分数较好。更好的铁含量是69至72原子百分数, 这是因为本发明的磁性材料是由正交结构合金 $R_2Fe_{17}$ (其中R是从Ce, Pr, Nd, Sm和Gd中选出的至少一种稀土元素)或六方结构的 $R_2Fe_{17}$ (其中R是从Tb, Dy, Ho, Er, Eu, Tm, Yb, Lu和Y中选出的至少一种稀土元素)作为基本组分吸收氮和氢制备的。但是, 即使在本发明的磁性材料中存在少量富R相或非理想化学配比相, 磁学性质的降低也是小的。而且在制备烧结磁体时, 在微观结构的晶粒边界存在富R相反而提高了磁学性质。另一方面, 即使由于铁过量而有少量的 $\alpha$ -铁相沉积在烧结磁体中, 这种磁性材料也能用来根据 $\alpha$ -铁相的数量制备烧结磁体。

为了进一步改进本发明磁材料的居里温度和温度特性, 可以用钴代替部分铁, 其数量最多是铁的50原子百分数。

为了改进本发明的粘结和烧结磁体的磁学性

质, 在本发明的式(I)中至少加入一种添加物M。

添加物M的例子包括如Sn, Ga, In, Bi, Pb, Zn, Al, Zr, Cu, Mo, Ti, Si, Ce, Sm和Fe这样的金属; 它们的合金或混合物; 氧化物(例如MgO,  $Al_2O_3$ 和 $Sm_2O_3$ ); 氟化物(例如 $AlF_3$ ,  $ZnF_2$ ); 碳化物(例如SiC和TiC); 氮化物(例如AlN和 $Si_3N_2$ ); 及这些金属、氧化物、氟化物、碳化物和氮化物的合金或混合物, 在这些添加物M中, 较好的是:Zn, Ga, Al, In和Sn; 它们的合金或混合物; 从Zn, Ga, Al, In和Sn中选出的至少一个成员和从Si, SiC,  $Si_3N_2$ , MgO,  $Sm_2O_3$ 和TiC中选出的至少一个成员组成的任何合金或混合物。

添加物M的量典型地是0.1至40原子百分数, 较好的添加物M的量是5至15原子百分数。当添加物含量少于0.1原子百分数时, iHc的增加很小。另一方面当添加物M的含量多于40原子百分数时,  $4\pi I_s$ 显著减小。

#### (1)原料合金的制备

用高频熔化, 电弧熔化或熔体旋淬(melt spinning)方法在惰性保护气体(例如氩气)中制成铁和至少一种稀土元素的合金, 作为原料合金。稀土元素含量为5至25原子百分数, 铁含量为75至95原子百分数较好。当稀土元素含量少于5原子百分数时, 在合金中会存在大量 $\alpha$ -Fe相, 因而不能得到高的iHc。当稀土元素含量多于25原子百分数时, 不能得到高的 $4\pi I_s$ 。

在制备原料合金时, 钴和/或至少一种添加物也可以与铁和稀土元素一起制成合金。

当钴与稀土元素和铁一起制备合金时, 钴的量不超过铁的50%原子百分数较好。当添加物M和稀土元素及铁一起制备合金时, 稀土元素含量为5至25原子百分数, 铁含量为75至90原子百分数, 添加物M含量为0.1至50原子百分数较好。当钴和添加物M, 稀土元素及铁一起制备合金时, 钴的含量不超过铁的50原子百分数较好。

当使用高频熔化或电弧熔化方法时, 铁在合金从熔融态固化时趋向于沉积, 这使磁学性质降低, 特别是iHc降低。这样, 为使这类铁相消失而退火是有效的, 它使合金组分均匀并改进了合金的结晶性。因此, 较好地是在温度500℃到1300℃进行一小时到两周的退火。用高频熔化或电弧熔体制

备的合金在结晶性方面比用熔体旋淬制备的要好且具有较高的  $4\pi I_s$ 。

本发明的合金也能用熔体旋淬法来制备，用该方法制成的合金的晶体较细，根据所使用的条件，晶体大小可以为大约 0.2 微米。但是，当冷却率高时，合金变成非晶态，在吸收氮和氢后， $4\pi I_s$  和  $iH_c$  并不象用高频熔化或电弧熔化法得到的合金那样增加。在这种情况下，最好进行退火。

### (2)粗粒粉化

为了使以后氮、氢的吸收均匀进行，原料合金在一个颚式轧碎机、捣磨机和咖啡研磨机中进行粗粒粉化，粉化在氮和氢这类惰性气体中进行，粉化后的平均颗粒大小要使得它们与氮和氢有反应而不引起氧化，其典型值为 40 至 300 微米。

粉化也可以通过交替地重复使原料合金在 200℃ 至 400℃ 温度下在氢气中吸收氢并在 600℃ 至 800℃ 温度下在氮气这类惰性气体中放出吸收的氢来进行。因为含有氢的原料合金变得较硬，在原料合金中交替重复氢的吸收和释放造成晶格的拉伸，所以粉化可以自发地进行，并且依赖于交替重复的次数而对结晶性的减少进行控制，使其达到任何要求的颗粒大小，例如小到只有 4 微米。

### (3)在原料合金中氮和氢的吸收

能应用于本发明中的在原料合金中吸收氮和氢的方法包括：用一步，使原料合金粉末在升高的温度及 1 至 10 个大气压下，接触氮气或者氮气和从氢、氮、氩、氪、氙、氡中选出的至少一种气体的混合气体；分两步，使原料合金粉末在升高的温度下与氢气或者氢气和从氮、氩、氪和氙中选出的至少一种气体的混合气体接触，以进行氢的吸收，然后使吸收了氢的合金粉末在升高的温度 1 至 10 个大气压下与氮气和氮气和从氢、氮、氩、氪、氙、氡中选出的至少一种气体的混合气体接触，以在吸收了氢的合金中进行氮的吸收；以及分两步，使原料合金粉末在升高的温度及 1 至 10 个大气压下与氮气、氩气、或者氪气或氙气与从氮、氩、氪、氙、氡中选出的至少一种气体的混合气体接触，以进行氮的吸收，然后使吸收了氮的合金粉末在升高的温度及 1 至 10 个大气压下与氢气或者氢气和从氮、氩、氪和氙中选出的至少一种气体的混合气体接触，以在吸收了氮的合金粉末中进行氢的吸收。在这些方法中，以一步方法较好，因为氮和氢的吸收可以在

10 到 20 分钟内完成。在两步方法中，首先在合金粉末中进行氢的吸收，然后在吸收了氢的合金粉末中进行氮的吸收比较容易。

在原料合金中吸收的氮和氢的量可以用所选择的接触气体的种类或者使用的氮和氢的混合比、所取的温度、作用的压力和使用的时间来控制。当使用一步法时，用氮和氢混合气体较好。氮和氢的混合比根据接触条件变化，较好的是氮的分压为 0.02 到 0.75 个大气压，氢的分压为 0.98 到 0.25 个大气压，总压强为 1 个大气压。典型的接触温度是从 100℃ 到 650℃。当接触温度低于 100℃ 时，氮和氢的吸收率很小。另一方面，接触温度高于 650℃ 时，会形成氮化铁而降低磁学性质。在接触气体中存在氧会降低磁学性质，因此必须尽可能地减少氧的分压。虽然在本发明中能使用含有除氮气外的气体作为主要组分的混合气体，不过这会降低吸收率。但是仍可用例如氢气和氮气的混合气体在原料合金中进行 5 至 50 小时的长时间的氮和氢的吸收。

### (4)精细粉化和混合添加物 M

合金粉末在吸收了氮和氢后在振动球磨机中进一步精细粉化，该过程是在如氮、氩、氪和氙这类惰性气体中进行的，典型的平均颗粒大小被粉化到 1 至 10 微米。

在由含有至少一种添加物 M 的合金粉末制备烧结磁体时，在合金粉末吸收了氮和氢后加入添加物 M，并在如氮、氩、氪、氙这类惰性气体中将该混合物在振动球磨机中混合并精细粉化到平均大小为 1 至 10 微米时，添加物 M 的作用最明显地显示出来。混合与精细粉化的条件影响磁体的最终磁学性质。更具体地说，在这一步中，吸收了氮和氢的合金粉末经受了颗粒大小和形态的变化以及与添加物 M 的混合，由此，在添加物能与主相反应和 / 或在添加物扩散到晶粒边界后，烧结磁体的微观结构受到这一步的条件的影响。

当平均颗粒大小达到大约 0.2 微米时，添加物在烧结时易于和主相反应，因而磁学性质不会有大的改进，而且平均颗粒大小低于 0.2 微米时容易被氧化，因而难以处理。另一方面，当平均颗粒大小达到 20 至 30 微米时，在每一晶粒中聚集了许多磁畴，结果添加剂的作用很小， $iH_c$  不能通过烧结来改进。

添加剂 M 的量典型地是 0.1 至 40 原子百分数。当添加剂 M 的量为 5 至 15 原子百分数时，磁学性质，特别是烧结磁体的  $(BH)_{\max}$  得到了改进。当添加剂 M 的量为 0.1 到 5 原子百分数时， $4\pi Is$  减少量很小，与没有添加剂 M 的合金粉末相比  $iHc$  有一定程度的改进。另一方面，15 至 30 原子百分数的添加物给出的烧结磁体有较高  $iHc$ 、好的矩形磁滞回线以及降低了的  $4\pi Is$ 。当添加物的量在 30 至 40 原子百分数时，烧结磁体的  $iHc$  大大增加，但磁化是小的，这样提供了一种专门的磁体。当添加物 M 的原子百分数进一步增加到超过 40 时，烧结磁体的  $4\pi Is$  对实用来说变得太小了。

#### (5) 在磁场中模压合金粉末

在制备烧结磁体时，必须于烧结前在磁场中将上面得到的合金粉碎末在压力下模压成成型制品，实用中磁场为 10 至 15 千奥斯特(KOe)，压强是 1 至 4 吨/厘米<sup>2</sup>。因为本发明的合金粉末磁学性质比通常的稀土磁性材料要好，所以加压时最好用较强的磁场。上面得到的合金粉末也可以用下述方法模压粘结磁体：将合金粉末与作为粘结剂的热塑树脂混合，例如聚酰胺、聚丁烯、对酞酸盐、聚苯撑硫作为液晶高聚物，然后把聚合物在磁场中进行注模；和作为粘接剂的热固树脂混合，例如环氧树脂，Plenolic 树脂和合成橡胶，然后把该混合物在磁场中进行压塑；或在磁场中进行压塑给出成型制品，用作为粘接剂的热固树脂给该成型制品加面层将其浸透，或把成型制品插入热塑树脂溶剂，然后使得到的成型制品干燥。

#### (6) 烧结

为了用本发明的粉末状磁性材料制备烧结磁体，可以用通常的方法进行烧结，例如，常压加热、热压和热等压压缩方法。在这些方法中，在热的气氛下进行热压不需要象热等压压缩法那样用大型设备，并能改进烧结磁体的磁学性质，现在来对它进行描述。

因为本发明的磁性材料可以通过在合金中吸收氮和氢来得到，所以除非在烧结磁体的结构中保留了预定量的氮和氢，否则就不能得到所需的磁学性质。因此在氮和氢，或和氢，或和氮的混合气体，或者氮和氢、或和氢的混合气体中，温度为 100℃ 至 650℃ 进行烧结较好，典型的烧结时间是 30 分钟至 4 小时，至 2 小时时间较好。在这些混合气体

中，氮和氢的混合气体对控制在烧结磁体的结构中吸收的氮和氢更好些。但是当烧结在低于 450℃ 的温度下进行，本发明的磁性材料是稳定的，因此用任何气体进行烧结都能给出烧结磁体的好的磁学性质。当烧结温度超过 650℃，一般说来不管用什么烧结气体，本发明的磁性材料均进行分解而沉淀出  $\alpha$ -Fe 相，并改变了原来吸收的氮和氢的量。

热压的压力依赖于所用模具的材料，通常 10 吨/厘米<sup>2</sup> 就足够了。

进一步，当使用添加物 M 时，烧结条件随所用添加物的种类而改变。例如当使用熔点接近 420℃ 的 Zn 作为添加物 M 时，在 420℃ 左右，Zn 在晶粒边界的扩散变得很显著，虽然 30-40 原子百分数的 Zn 的含量使  $iHc$  随着  $4\pi Is$  的减小而增，因此也随着没有改善的最终  $(BH)_{\max}$  而增大，但是单有这个扩散并不能对磁学性质有大的改进。然而，当烧结温度进一步提高到超过 420℃ 时，由上述式(I)表示的金属互化物形成的主相与 Zn 的反应，在晶粒边界给出反应相，通过优化反应相的数量， $(BH)_{\max}$  可以有显著的改善。

#### (7) 磁化

把本发明的烧结磁体或粘结磁体放在外部磁场中可以进行磁化。在磁化中，为了得到高的磁学性质，磁场的方向与烧结磁体或粘接磁体的易磁化方向一致是重要的。作为磁场，例如，静磁场可以通过电磁铁产生，或者脉冲磁场可由电容器放电磁化器产生。典型的足以产生磁化的磁场强度要超过 15KOe，超过 30KOe 较好。

#### (8) 退火

在制备本发明的粘结磁体和烧结磁体时，退火是有效的。可以说磁性材料的结晶性与磁性材料的磁学性质有密切的关系。对于本发明的磁性材料，当结晶性接近完全(即当晶体结构中的无序较少或晶体中的缺陷较少)时， $4\pi Is$  和磁各向异性大为增加。这样，当本发明磁性材料的结晶性增加时，磁学性质也进一步改善。在本发明中，退火是一个为实用目的增加结晶性的较好手段。

在本发明中，当原料合金的退火是在合金中吸收氮、氢之前进行时，较好的是在温度为 500℃ 至 1300℃ 的惰性气体(例如氢和氮)或氢气中进行 1 小时到两周的退火。

当合金的退火是在吸收了氮和氢之后进行时，

典型的退火温度是 100℃ 至 650℃, 150℃ 至 500℃ 较好。当退火温度低于 100℃ 时, 退火没有效果。另一方面, 当退火温度超过 650℃ 时, 会使氮和氢蒸发。任何非氧气的气氛都可以使用, 含有氢、氩、氮或氨的气氛或空气更有效。当退火在低于 450℃ 下进行, 空气作为退火气体是有效的。

下面的例子是用来更详细地说明本发明的。

在本发明中, 其合金粉末的稀土元素和铁的定量分析是把合金粉末溶于硝酸, 再把得到的溶液用光谱仪进行感应耦合等离子体发射光谱测定来进行的。(光谱仪由精工仪器有限公司 Seiko Instruments & Electronics Ltd. 制造), 吸收的氮和氢的定量分析是把本发明的合金粉末放在惰性气体中熔融, 用分析器作脉冲炉热导率分析进行的(分析器“EM GA-2000”由 Horiba 有限公司制造)。

用一个振动样品磁强计(由 Toei 工业有限公司制造)来测量本发明合金粉末的  $4\pi I_s$ ,  $iH_c$ , 磁化的温度依赖关系及居里温度。

#### 例 1

一个合金块, 成份为原子百分数 10.5Sm-89.5Fe, 即组成为  $Sm_2Fe_{17}$ , 它在氩气气氛中的水冷铜舟中用电弧熔化纯度为 99.9% (重量百分比)的 Sm 和纯度为 99.9% 的 Fe 制备的。把这样得到的合金块在 1200℃ 下在氩气中退火三小时, 然后在颚式轧碎机的氮气气氛中粗磨粉碎, 接着在氮气气氛的咖啡研磨机中精细粉化到平均颗粒大小为 100 微米。

这样得到的合金粉末放在一个管式炉中, 引入分压为 0.4 个大气压的氮气和分压为 0.6 个大气压的氢气, 炉温从 15℃ / 分钟的速率上升到 450℃, 在继续引入混合气体的同时, 保持在 450℃ 30 分钟, 以在合金粉末中实现氮和氢的吸收, 然后炉温以 15℃ / 分钟的速率在混合气体气氛中降到 20℃, 给出组分原子百分数为 8.3Sm-70.6Fe-18.0N-3.1H 的合金粉末。

图 15 是该合金粉末的镍滤波(Ni-filtered)的  $CuK\alpha$  辐射的 X-射线衍射图案。

用铜粉作粘结剂, 这样得到的合金粉末在压强为 2 吨 / 厘米<sup>2</sup> 的 15KOe 磁场内进行压塑。这样得到的压塑制品在 50KOe 的脉冲磁场中磁化, 其磁学性质如下:

$4\pi I_s$  13.3KG

$E_a$   $9.8 \times 10^6$  尔格 / 克(erg / g)  
 $iH_c$  1100Oe

该合金粉末是具有高  $4\pi I_s$  和高  $E_a$  的磁性材料。

将合金粉末进一步放在振动球磨机的氮气气氛中精细粉化到平均颗粒大小为 5 微米, 然后和上面一样用铜粉作粘结剂进行压塑,  $iH_c$  改进为 5100Oe。

图 16 是这个合金粉末的居里温度( $T_c$ )。  $T_c$  为 560℃, 它比组分式  $Sm_2Fe_{17}$  的金属互化物的  $T_c$  95℃ 有了显著的提高。

#### 例 2 至例 4

重复例 1 中得到含氮和氢的合金粉末所用的同样步骤, 只将氮和氢的分压分别变为 0.1 至 0.9 个大气压, 0.2 和 0.8 个大气压, 0.5 和 0.5 个大气压。结果分别得到组分原子百分数为 9. 1Sm- 76. 9Fe- 9. 0N- 5. 0H, 8. 7Sm- 74. 2Fe- 13. 1N- 4. 0H 和 8.0Sm-67.8Fe-23.3N-0.9H 的合金粉末。合金粉末的组成及其磁学性质示于下面的表 1 中。

#### 对照施 1

重复例 1 中得到合金粉末所用的同样步骤, 只是用 1 个大气压的氢气代替混合气体, 吸收了氢的合金粉末的磁学性质示于下面的表 1。

#### 对照例 2

重复例 1 中得到合金粉末所用的同样步骤, 只是混合气中氮和氢的分压分别变为 0.6 个大气压和 0.4 个大气压。结果得到组分原子百分数为 6.5Sm-55.0Fe-38.2N-0.3H 的合金粉末。这样得到的合金粉末的磁学性质示于下面的表 1 中。

#### 对照例 3

重复例 1 中得到合金粉末所用的同样步骤, 只是用 1 个大气压的氮气代替混合气体, 温度为 550℃ 保持 8 小时, 吸收了氮的合金粉末的磁学性质示于表 1 中。(表见文后)

#### 例 5 至例 7

用例 1 同样的步骤得到含氮和氢的平均颗粒大小为 100 微米的合金粉末, 只是分别用 7. 2Sm- 92. 8Fe, 14. 4Sm- 85. 6Fe 和 20. 2Sm- 79. 8Fe 作原料合金来代替 10.5Sm-89.5Fe。在吸收氮和氢后, 合金粉末的组分和它们的磁学性质示于表 2 中。(表见文后)

## 例 8

重复例 1 中得到合金粉末所用的同样步骤，只是氮和氢的吸收是在分压为 0.05 个大气压的氮气和分压为 0.95 个大气压的氢气中进行的，总压强 1 个大气压，温度为 490℃，时间为 5 分钟。

这样得到的合金粉末的磁性质示于下面的表 3。

## 例 9

重复例 8 所用的同样步骤，只是在合金中吸收氮和氢时与混合气体的接触温度和时间分别变为 450℃ 和 20 分钟。

这样得到的合金粉末的磁学性质示于下面的表 3。

## 例 10

重复例 1 中得到合金粉末所用的同样步骤，只是在合金中氮和氢的吸收是在分压为 0.2 个大气压的氮气，分压为 0.3 个大气压的氢气和分压为 0.5 个大气压的氩气中进行的，总压强为 1 个大气压，温度为 450℃，时间为 30 分钟。

这样得到的合金粉末的磁学性质示于下面的表 3。

## 例 11

把大约 1 克与例 1 同样的平均颗粒大小为 100 微米的原料合金粉末封装在圆柱形不锈钢耐压容器中，容器内径 30 毫米、高 150 毫米。将容器抽真空后，充以两个大气压的氮气和 3 个大气压的氢气，在 20℃ 下容器总压强为 5 个大气压。然后把容器放在 400℃ 的电炉中 30 分钟，以在合金中进行氮和氢的吸收。在 400℃ 下容器的总压强是 7.2 个大气压。然后将容器冷却到 20℃，把合金粉末从容器中取出进行分析。其所吸收的氮和氢的含量分别为 16.3 和 7.8 原子百分数。在吸收了氮和氢后，合金粉末的成份及其磁学性质示于表 3。(表见文后)

## 例 12

重复与例 1 同样的步骤得到含氮和氢、平均颗粒大小为 100 微米的合金粉末，只是分别用各自纯度为 99.9%(重量百分比)的 Oe, Nd, Pr, Gd, Dy 和 Y 及 didymium 来代替 Sm。

合金粉末在其吸收氮和氢前后的成分及磁学性质示于表 4。磁各向异性是根据在 15KOe 磁场中难磁化方向的磁化( $\sigma_{\perp}$ )与易磁化方向的磁化( $\sigma_{\parallel}$ )

的比值来计算的。

从表 4 清楚地看到，吸收氮和氢后  $\sigma_g$  和  $iHc$  有了改进。(表见文后)

## 例 13 至例 17

合金块用 Sm, Dy, Y, Gd, Oe 或 Nd 和 Fe 在氩气中作高频熔化来制备，每一原料纯度均为 99.9%(重量百分比)，然后在铁模具中使熔融金属成模。接着把合金块放在氩气气氛中 1, 200℃ 下退火 2 小时，以使组分均匀。这样得到的原料合金成分示于表 5 中。

然后在咖啡研磨机的氮气气氛中将合金精细粉化到平均颗粒大小为 100 微米，然后以与例 1 同样的方式吸收氮和氢，得到的磁性材料，其合金成分示于表 5。表 5 中还给出了这样得到的磁性材料的磁学性质。(表见文后)

## 例 18

把和例 1 中得到的同样的原料合金(平均颗粒大小为 100 微米)放在一个管状炉中，在管状炉中单独引入 1 个大气压的氢气，炉温以 15℃ / 分钟的速率上升到 450℃，在继续引进氢气的同时，保持 450℃-小时，以在合金粉末中只吸收氢；然后向炉温保持在 450℃ 的管状炉中引入分压为 0.4 个大气压的氮气和分压为 0.6 个大气压的氢气的混合气体来代替氢气(总压强为 1 个大气压)达 30 分钟，以在吸收了氢的合金粉末中吸收氮，然后使合金粉末在同样的混合气体气氛中以 15℃ / 分钟的速率冷却到 20℃，给出组分原子百分数为 8.3Sm-70.6Fe-17.5N-3.6H 的合金粉末。这样得到的合金粉末的磁学性质如下：

$4\pi Is$	13.2KG
Ea	$8.9 \times 10^6 \text{erg/g}$
$iHc$	780Oe

## 例 19

把例 1 中得到的同样的原料合金(平均颗粒大小为 100 微米)放在一管状炉中，在管状炉中单独引入 1 个大气压的氮气，炉温以 15℃ / 分钟的速率上升到 550℃，在继续引入氮气的同时将炉温保持在 550℃ 达 8 小时，以在合金粉末中单独吸收氮，然后向冷却到并保持在 450℃ 的管状炉中引入分压为 0.5 个大气压的氢气和分压为 0.5 个大气压的氮气的混合气体来代替氮气(总压强为 1 个大气压)达 30 分钟，以在吸收了氮的合金粉末中吸收

23

24

氢。合金粉末在同样的混合气体气氛中以 15℃ / 分钟的速率冷却到 20℃，给出组分原子百分数为 8.4Sm-71.9Fe-15.6N-4.1H 的合金粉末。这样得到的合金粉末的磁学性质如下：

$4\pi I_s$	12.6KG
Ea	$4.5 \times 10^6 \text{erg/g}$
iHc	390Oe

## 例 20

用在氩气气氛中高频熔化的纯度均为 99.9% (重量百分比) 的 Sm 和 Fe 制备组分原子百分数为 10.5Sm-89.5Fe 的合金，随后把熔融金属倒入铁模中成型，然后把这样得到的合金块置于氩气气氛中在 1250℃ 下退火 3 小时。在一颞式轧碎机中在氩气气氛里将这样得到的合金进行粗粒粉碎，再在咖啡研磨机中在氩气气氛里精细粉化到平均颗粒大小为 100 微米。称这个合金粉末为粉末 A。

把粉末 A 封在一个有压力阀和压力计的高压釜中。在高压釜抽真空后，把氢和氮的混合气体引入高压釜。高压釜的内压强为 9 个大气压，其中氮分压为 3.0 个大气压，氢分压为 6.0 个大气压。然后把高压釜放在加热炉中加热到 465℃ 并保持 30 分钟，以在合金粉末中进行氮和氢的吸收，随后再慢慢冷却到 20℃，给出组分原子百分数为 8.3Sm-70.6Fe-16.5N-4.6H 的合金粉末。

合金粉末的磁学性质如下

$4\pi I_s$	13.1KG
Ea	$9.3 \times 10^6 \text{erg/g}$
iHc	1050Oe

## 例 21

把例 20 中得到的粉末 A 放在管状炉中温度为 550℃ 的地方，管状炉内温度的分布为：炉中心的温度是 1500℃，炉温向两端方向迅速降低，其一端的温度等于 20℃。使分压为 0.7 个大气压的氮气和分压为 0.3 个大气压的氢气的混合气体(总压强为 1 大气压)在炉中迅速循环 24 小时，混合气体先通过的中心再与粉末 A 接触，以在合金粉末中进行氮和氢的吸收，然后使合金粉末在混合气体气氛中慢慢冷却到 20℃，给出组分原子百分数为 8.4Sm-71.4Fe-15.6N-4.6H 的合金粉末。

合金粉末的磁学性质如下：

$4\pi I_s$	11.8KG
Ea	$7.3 \times 10^6 \text{erg/g}$

iHc

570Oe

## 例 22

以与例 20 同样的方式用高频熔融制备组分为  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{10}$  的合金块。把这样制备的合金块放在咖啡研磨机中在氩气气氛里粉化，然后筛得到平均颗粒直径小于 74 微米的合金粉末。将粉末分散在甲基乙基酮中，涂敷在直径 15 厘米的不锈钢板上，在空气中干燥得到一个靶。

在溅射装置中 (ULVAC Co. 制造的 "SH-450") 用这样制备的靶进行射频溅射，在下列条件下在一个厚 0.48 毫米、面积为 3.81 厘米 × 3.81 厘米的铝基片上得到一个厚 0.8 微米的 Sm-Fe 薄膜：

基片与靶的距离	8 厘米
基片温度	600℃-650℃
气体和压强	约 40 毫托的氩气
射频功率	350 瓦

测量了用镍滤波的铜的  $K_\alpha$  辐射对这样得到的薄膜的 X-射线衍射。观察到对  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  可辨认的峰值在  $2\theta$  为 25 到 35° 的区域内，对  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  可辨认的峰值在  $2\theta$  为 40 到 43° 的区域内，表示  $\alpha$ -Fe 相的峰值大约在  $2\theta$  为 45° 处。

把薄膜封在石英管中，在氩气气氛中加热到 800℃ 维持 1 小时，然后封入管状炉。接着将分压为 0.35 个大气压的氮气和分压为 0.65 个大气压的氢气(总压强为 1 个大气压)引入管状炉，管状炉的温度以 15℃ / 分钟的速率上升到 450℃，在继续引入混合气体的同时保持 450℃ 达 15 分钟，以在薄膜中进行氮和氢的吸收，然后以 15℃ / 分钟的速率将管状炉的温度在同样的混合气体气氛中冷却到 20℃，给出组分为  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{11}\text{N}_1\text{H}_{0.1}$  的磁性薄膜。

当测量用镍滤波的铜的  $K_\alpha$  辐射对该磁性膜的 X-射线衍射时，只有  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  的峰移到较低的角度，但角的移动宽度与例 1 的吸收了氮和氢的合金粉末一样，易磁化方向平行于基片，而难磁化方向则垂直于基片。薄膜 Sm-Fe 和  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{11}\text{N}_1\text{H}_{0.1}$  的磁学性质示于表 6。(表见文后)

## 例 23

在一水冷铜舟中的氩气中用电弧熔融纯度均为 99.9% (重量百分数) 的 Sm 和 Fe。制备出组分为  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  的合金块。将这样得到的合金块在氩气气

氮中 900℃ 下退火 7 天，然后在颚式轧碎机中、于氮气气氛里进行粗粒粉碎，接着在咖啡研磨机中、于氮气气氛里精细粉化到平均颗粒大小为 105 微米。

再把这样得到的合金粉末放在振动研磨机中的氮气气氛里精细粉化到平均颗粒大小为 4.6 微米，接着在氩气气氛里在 900℃ 下退火 6 个小时。

图 17(a) 是该合金粉末退火后，用镍滤波的铜  $K_{\alpha}$  辐射得到的 X-射线衍射图案。可以看到峰很尖，结晶性足够高。

把退火后得到的合金粉末放在管状炉中，向炉中引入分压为 0.4 个大气压的氮气和分压为 0.6 个大气压的氢气的混合气体，其总压强为 1 个大气压，以 15℃ / 分钟的速率将管状炉的温度上升到 450℃，在引进混合气体的同时把炉温保持在 450℃ 达 30 分钟，以在合金中进行氮和氢的吸收，然后使合金粉末以速率 15℃ / 分钟在同样的混合气体中冷却到 20℃，给出组分原子百分数为 8.3Sm-70.5Fe-18.3N-2.9H 的合金粉末。

图 17-(b) 是镍滤波的铜  $K_{\alpha}$  线对此合金粉末辐射的 X-射线粉末衍射图案。这样得到的合金粉末的磁学性质如下：

$4\pi I_s$	13.8KG
Ea	$11.4 \times 10^6 \text{erg/g}$
iHc	6800Oe

这样得到的合金粉末是具有高  $4\pi I_s$  以及高 Ea 的磁性材料。

当上面描述的退火不按上述过程进行时，得到组分原子百分数为 8.3Sm-71.0Fe-17.8N-2.9H 的合金，其磁学性质如下：

$4\pi I_s$	11.6
Ea	$6.5 \times 10^6 \text{erg/g}$
iHc	1540Oe

#### 例 24

在一水冷铜舟的氩气气氛中电弧熔融纯度均为 99.9% (重量百分比) 的 Sm, Dy 和 Fe, 制备出组分原子百分数为 10.2Sm-1.0Dy-88.8Fe 的合金块。在氩气气氛中将这样得到的合金块在 1200℃ 退火两小时，然后在氮气气氛里放在颚式轧碎机中进行粗粒粉碎，再在咖啡研磨机中的氮气气氛里精细粉化到平均颗粒大小为 117 微米。

把这样得到的合金粉末在一喷射研磨机中的氮

气气氛里进一步精细粉化到平均颗粒大小为 3.8 微米，随后如例 23 中那样进行退火，接着以与例 23 同样的方式在合金粉末中进行氮和氢的吸收，给出组分原子百分数为 8.0Sm-0.8Dy-70.0Fe-18.5N-2.7H 的合金粉末，其磁学性质如下：

$4\pi I_s$	13.9KG
Ea	$11.2 \times 10^6 \text{erg/g}$
iHc	6830Oe

#### 例 25

在水冷铜器皿中的氩气气氛里用电弧熔融纯度均为 99.9% (重量百分比) 的 Sm 和 Fe, 制备出组分为  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{15.9}$  的合金块。使这样得到的合金块在氩气气氛中、900℃ 下退火 7 天，然后在一颚式轧碎机中的氮气气氛里进行粗粒粉碎，随后在咖啡研磨机里、在氮气气氛中精细分化到平均颗粒大小为 110 微米。

这样得到的合金粉末被记为粉末 B, 将它放在一管状炉中，向炉中单独通以 1 个大气压的氢气，将管状炉的温度以 15℃ / 分钟的速率上升到 300℃，在继续引入氢气的同时保持炉温 300℃ 达 30 分钟，以进行合金对氢的吸收，氢的吸收量为每一 Sm 原子比 1.23 个氢原子。

进一步把这样得到的合金粉末放在振动球磨机中、在氮气气氛里精细粉化到平均颗粒大小为 3.8 微米。

然后把合金粉末放在管状炉中，向炉中引入氮分压为 0.4 个大气压和氢分压为 0.6 个大气压的混合气体，其总压强为 1 个大气压，使管状炉的温度以 15℃ / 分钟的速率上升到 450℃，在继续引入混合气体的同时，把炉温保持 450℃ 达 30 分钟，以实现合金对氮和氢的吸收，然后将合金粉末以 15℃ / 分钟的速率在同样的混合气体中冷却到 20℃，给出组分原子百分数为 8.8Sm-69.9Fe-18.6N-2.7H 的合金粉末，其磁学性质如下：

$4\pi I_s$	13.5KG
Ea	$10.9 \times 10^6 \text{erg/g}$
iHc	5600Oe

这样得到的合金粉末是具有高的 Ea 以及高的  $4\pi I_s$  的磁性材料。

图 18 是该合金粉末的用镍滤波的铜的  $K_{\alpha}$  辐

射得到的 X-射线粉末衍射图案。

#### 例 26

把例 25 得到的粉末 B 放在管状炉中，将一个大气压的氢气引入管状炉中，使炉温以 15℃/分钟的速率上升到 300℃，在继续引入氢气的同时，保持炉温 300℃达 10 分钟，以使合金吸收氢(即氢吸收步骤)，然后停止引入氢气，使管状炉温度以 15℃/分钟的速率在氩气气氛中上升到 700℃，以使合金释放氢(即氢释放过程)。交替重复进行氢吸收及氢释放过程，直至合金粉末的平均颗粒大小被精细粉化到 4.1 微米为止。

然后在与例 25 相同的条件下进行合金对氮和氢的吸收，从而给出组分原子百分数为 8.8Sm-69.9Fe-18.3N-3.0H 的合金粉末。

合金粉末的用镍滤波的铜 K<sub>α</sub> 辐射得到的 X-射线粉末衍射图案与图 18 相似。

合金粉末的磁学性质如下：

4πIs	13.6KG
Ea	11.3 × 10 <sup>6</sup> erg/g
iHc	6200Oe

在例 25 得到的粉末 B 中分别吸收氮和氢，所用条件与例 25 的相同，然后把这样得到的合金粉末在振动球磨机中的氩气气氛里精细粉化到平均颗粒大小为 3.7 微米，给出组分原子百分数为 8.8Sm-70.4Fe-18.0N-2.8H 的合金粉末。

这样得到的合金粉末的磁学性质如下：

4πIs	11.2KG
Ea	7.8 × 10 <sup>6</sup> erg/g
iHc	4800Oe

当例 25 得到的粉末 B 在振动球磨机中、氩气气氛里被精细粉化到平均颗粒大小为 3.7 微米时，用与例 25 相同的方式在合金粉末中吸收氮和氢，给出的合金粉末具有组分原子百分数 8.9Sm-70.7Fe-17.7N-2.7H。

该合金粉末的磁学性质如下：

4πIs	12.0KG
Ea	7.6 × 10 <sup>6</sup> erg/g
iHc	2200Oe

#### 例 27

使用一装置对熔融合金进行淬火制备，组分原子百分数为 10.5Sm-89.5Fe 的原料合金。淬火是通过把熔融合金射向一个直径 25 厘米宽 2 厘米的转动的铜

辊而进行的。把淬火前纯度均为 99.9% (重量百分比) Sm 和 Fe 放在一个石英喷嘴里，在氩气气氛中用高频熔化，射出压强为 1 千克/厘米<sup>2</sup>，喷射与辊的距离为 1 毫米。如表 7 所示，辊的转速可变，将这样得到的薄样品在咖啡研磨机中的氩气气氛里粉化到平均颗粒大小为 30 微米，然后用与例 1 同样的办法使合金粉末吸收氮和氢。

这样得到的合金粉末的成分及其磁学性质示于表 7。(表见文后)

可以看到，当原料合金用熔体旋转法制备时，本发明能得到 iHc 很高的磁料材料(除了转速为 6000 转/分钟的情况)。用 X-射线粉末衍射分析，在用熔体旋转法制备原料合金时，若辊的转速在 500 至 3000 转/分，得到的原料合金是结晶性的。另一方面，在用熔体旋转法制备原料合金时，当辊的转速是 6000 转/分时，得到的原料合金是非晶态的，这也许是使 iHc 不高的原因。

#### 例 28

将与例 1 同样方法得到的合金粉末(平均颗粒大小为 100 微米)在吸收氮和氢后用表 8 所示条件进行退火。退火后合金粉末的磁学性质示于表 8。从表 8 可以看到，在这些条件下退火对改进磁学性质是有效的。没有观察到退火前后合金粉末组成的改变。(表见文后)

#### 例 29

在一水冷器皿中的氩气气氛里将 Sm, Fe, Co 电弧熔融而制备具有表 9 中组分的合金，Sm, Fe, Co 的纯度均为 99.9%(重量百分比)。然后把合金放在颚式轧碎机中、于氩气气氛里进行粗粒粉碎，再在咖啡研磨机中的氩气气氛里精细粉化到平均颗粒大小为 100 微米。

把这样得到的合金粉末放在管状炉中，引入氮分压为 0.67 个大气压和氢分压为 0.33 个大气压的混合气体，其总压强为 1 个大气压，使管状炉以 15℃/分钟的速率升温至 470℃，在继续引入混合气体的同时把炉温保持在 470℃达 60 分钟，以使合金吸收氮和氢，使合金粉末在同样的混合气体中以 15℃/分钟的速率降温到 20℃，给出成分如表 9 所示的合金粉末。

合金粉末的磁学性质示于表 9。

当批号 1 的原料合金在振动研磨机中、氩气气氛里精细粉化到平均颗粒大小为 4.6 微米时，吸收

了氮和氢的合金粉末的  $iH_c$  是 5700Oe, 吸收了氮和氢的合金粉末的  $T_c$  为 590℃. 这个合金粉末的热去磁化在 100℃, 150℃, 200℃时分别是 20℃时的 99.2%, 98.1%及 98.6%. 因此可以说, 加了钴以后改进了本发明合金的热性质. (表见文后)

#### 例 30

把大约 1 克与例 1 中得到的同样的合金粉末 (其平均颗粒大小为 5 微米,  $iH_c$  为 5100Oe) 封在一个有 5 毫米 × 10 毫米方孔的水冷(WC)模具中进行热压, 在 15KOe 的磁场中定向, 并受到压强为 1 吨/厘米<sup>3</sup> 的压缩. 然后把模具固定在一个热压装置中, 在表 10 所示条件下作热压, 以实现合金粉末的烧结.

这样得到的烧结体的磁学性质示于表 10(表见文后)

#### 例 31

用和例 23 同样方法得到的、组成式为  $Sm_2Fe_{17}$ 、平均颗粒大小为 105 微米合金在不同分压的氮和氢的混合气体中吸收氮和氢, 由此得到合金粉末. 对这样得到的合金粉末, 在每单位晶胞  $Sm_2Fe_{17}N_xH_y$  中加入 2.2 个 Zn 原子, 并将此混合物放在振动球磨机中、在氮气气氛里精细粉化 1 小时, 给出平均颗粒大小为 5 微米的合金粉末, 其组成式为  $Sm_2Fe_{17}N_xH_yZn_{2.2}$ , 如图 19 所示.

然后合金粉末于 1 吨/厘米<sup>2</sup> 的压强下、在 15KOe 磁场中通过单向磁场压制被模压成 5 毫米 × 10 毫米 × 2 毫米的板, 该板在每平方米 10 吨的压强下、在分压为 0.2 个大气压的氮气和分压为 0.8 个大气压的氢气的混合气体中烧结 2 小时, 混合气体总压强为 1 个大气压, 温度为 480℃. 使这样得到的烧结体在约 60KOe 的磁场中磁化, 给出烧结磁体.

结果示于图 19 中, 它清楚地显示了氮、氢吸收量与磁学性质  $(BH)_{max}$  的密切关系. 当  $x$  约为 4.0,  $y$  约为 0.5 时,  $(BH)_{max}$  最高, 即使  $x$  从 3.0 变到 5.0,  $y$  从 0.1 变到 1.0,  $(BH)_{max}$  也相当高.

#### 例 32

用和例 23 同样方法得到的、组成式为  $Sm_2Fe_{17}$ 、平均颗粒大小为 105 微米的合金, 以与例 23 同样的方式吸收氮和氢, 得到具有组成式为  $Sm_2Fe_{17}N_{4.0}H_{0.5}$  的合金粉末. 对这样得到的合金粉末, 在每单位晶胞  $Sm_2Fe_{17}N_{4.0}H_{0.5}$  中加入 2.2

个 Zn 原子, 将该混合物在振动球磨机中, 在氮气气氛里精细粉化 1 小时, 给出具有平均颗粒大小为 5 微米、组成式为  $Sm_2Fe_{17}N_{4.0}H_{0.5}Zn_{2.2}$  的合金粉末.

使这样得到的合金粉末在 1 吨/厘米<sup>2</sup> 压强下、在 15KOe 磁场中通过单向磁场压制而模压成 10 毫米 × 5 毫米 × 2 毫米的板, 该板在 10 吨/厘米<sup>2</sup> 的压强下在氮分压为 0.2 个大气压和氢分压为 0.8 个大气压的混合气体中烧结如表 11 所示的一段时间, 混合气体的总压强为 1 个大气压, 温度为 470℃.

这样得到的烧结体的磁学性质示于表 11. (表见文后)

#### 例 33

对与例 32 用同样方法得到的组成式为  $Sm_2Fe_{17}N_{4.0}H_{0.5}$  的合金粉末, 分别在每单位晶胞  $Sm_2Fe_{17}N_{4.0}H_{0.5}$  中加入 2 和 7 个 Zn 原子, 将该混合物在振动球磨机中、氮气气氛里分别精细粉化 4 小时和 1 小时, 用如例 32 一样的方式把合金粉末模压成板, 给出烧结体.

这样得到的烧结体的磁学性质示于表 12. (表见文后)

#### 例 34

用高频熔化纯度均为 99.9%(重量百分比)的 Sm, Fe, Zn, 制备组分原子百分数为 10.6Sm-77.8Fe-11.6Zn 的合金. 使这样得到的合金在 900℃ 下退火 24 小时, 随后将退火后的合金轧碎并精细粉化到平均颗粒大小为 100 微米, 然后使它吸收氮和氢, 这些均用与例 1 相同的方式进行. 表 13 列出了精细粉化的合金粉末的磁学性质.

然后把合金粉末放在振动球磨机中的氮气气氛里进一步精细粉化到平均颗粒大小约为 6 微米. 表 13 列出了这样得到的合金粉末的磁学性质.

接着把平均颗粒大小约为 6 微米的粉末放在 10 吨/厘米<sup>2</sup> 的压强下, 在 15KOe 的磁场中用单向磁场压制进行模压, 形成 10 毫米 × 5 毫米 × 2 毫米的板. 然后使板在水冷模具中热压烧结(温度为 470℃, 压强为 12 吨/平方厘米)90 分钟, 气体是氮分压为 0.2 个大气压和氢分压为 0.8 个大气压的混合气体, 总压强为 1 个大气压. 这样得到的烧结体的磁学性质列在表 13.

可以理解在本发明的磁体制备中，加 Zn 是有效的。(表见文后)

#### 例 35

把与例 29 中用同样方法得到的、组分原子百分数为  $8.3\text{Sm}-63.3\text{Fe}-7.1\text{Co}-17.9\text{N}-3.4\text{H}$ 、平均颗粒大小 4.6 微米的合金粉末，加上平均颗粒大小为 8 微米的 10 个原子百分数的 Zn，在氮气气氛的矾土(alumina)钵里混合 20 分钟。

这样得到的合金粉末以与例 34 同样的方式热压成型并烧结，给出一个烧结体。

烧结体的磁学性质如下：

Br	8.8KG
iHc	6.9KOe
(BH) <sub>max</sub>	10.3MGOe

#### 例 36

对与例 32 中得到的同样的组分为  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{4.0}\text{H}_{0.5}$  的合金粉末，加入列于表 14 的添加物，将该混合物放在振动球磨机中的氮气气氛里精细粉化一小时，再以与例 32 同样的方式成型并烧结，给出烧结磁体。

这样得到的烧结磁体的磁学性质示于表 14。(表见文后)

#### 例 36

对与例 32 相同方法得到的平均颗粒大小为 8 微米、组成式为  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{4.0}\text{H}_{0.5}$  的合金粉末，分别对每单位晶胞  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{4.0}\text{H}_{0.5}$  加 7.0 和 11.5 个 Zn 原子，在氮气中混合 30 分钟，以与例 32 同样的方式模压成板，然后在分压为 0.35 个大气压的氮气和分压为 0.65 个大气压的氢气的混合气体中热压 1 小时(混合气体总压强为 1 个大气压，温度为 465℃)，给出烧结磁体。

这样得到的烧结磁体的磁学性质示于表 15。(表见文后)

这些结果表明在晶胞边界处大量非磁相 Zn 的存在显著地增加了 iHc，组另一方面  $4\pi\text{Is}$  的减少正比于非磁相 Zn 与合金粉末的体积比。

#### 例 37

把用与例 32 相同方法得到的合金粉末(组成式为  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{4.0}\text{H}_{0.5}$ ，平均颗粒大小为 105 微米)置于振动球磨机中，在氮气里精细粉化到平均颗粒大小约 0.2 微米，把这样得到的 2 克合金粉末与 0.4 克环氧粘合剂(Konishi 公司产品“Bondquick 5”)

在一个研钵中混合，形成粘稠粉料，然后把粘稠粉料放在一个 10 毫米×5 毫米×5 毫米的陶瓷容器中，在 15KOe 的磁场中、20℃ 温度下硬化大约 1 小时，给出一个粘结磁体(a)。

用上面描述的同样合金粉末在 15KOe 磁场中、10 吨/厘米<sup>2</sup> 压强下另外进行模压，给出 0.5 克重的成模制品。成模制品被浸在以 5% 重量比溶于甲苯的聚异戊二烯溶液中，充分干燥后给出一个粘结磁体(b)。

这些粘结磁体(a)、(b)的磁学性质示于表 16。(表见文后)

表 1

例号	吸收氮和氢后的合金粉末成分(原子百分数)						磁学性质			
	Sn	Fe	N	H	$4\pi I_s$ (KG)	$E_a$ (erg/g)	$I_H^*$ (Oe)	$I_H^{**}$ (Oe)		
1	8.3	70.6	18.0	3.1	13.3	$9.8 \times 10^6$	1100	5100		
2	9.1	76.9	9.0	5.0	13.2	$5.9 \times 10^6$	450	2050		
3	8.7	74.2	13.1	4.0	13.3	$7.2 \times 10^6$	860	4200		
4	8.0	67.8	23.3	0.9	12.6	$3.4 \times 10^6$	690	2950		
对照例号										
1	9.5	80.6	0	9.9	12.6	$10^5 >$	20	60		
2	6.5	55.0	38.2	0.3	6.5	$10^6 >$	150	180		
3	8.6	72.9	18.5	0	11.3	$10^5 >$	120	240		

\* 平均颗粒大小: 100微米

\*\* 平均颗粒大小: 5微米

表 2

例号	吸收氮和氢后的合金粉末成分 (原子百分数)					磁学性质		
	Sm	Fe	N	H	$4\pi I_s$ (KG)	$E_a$ (erg/g)	$iH_c$ (Oe)	
5	6.1	79.5	12.2	2.2	13.6	$4.3 \times 10^6$	290	
6	11.9	70.6	13.0	4.5	12.9	$5.1 \times 10^6$	490	
7	16.1	63.7	16.5	3.7	11.6	$2.7 \times 10^6$	250	

表 3

例号	吸收氮和氢后合金粉末的成分 (原子百分数)				磁学性质		
	B <sub>m</sub>	Fe	N	H	$4\pi I_s$ (KG)	$E_a$ (erg/g)	$i H_c$ (Oe)
8	8.0	67.6	24.35	0.05	12.0	$3.8 \times 10^6$	310
9	8.7	73.5	17.3	0.5	13.6	$9.6 \times 10^6$	720
10	8.5	72.4	16.8	2.3	13.2	$8.5 \times 10^6$	660
11	8.0	67.9	16.3	7.8	13.0	$7.1 \times 10^6$	530

表 4

批号	吸收氮和氢之前			吸收氮和氢之后			
	合金粉末成分			合金粉末成分			
	磁学性质			磁学性质			
	$\sigma_s$ (emu/g)	iHc (Oe)	15Koe时 $\sigma_L / \sigma_H$	$\sigma_s$ (emu/g)	iHc (Oe)	15Koe时 $\sigma_L / \sigma_H$	
1	2Ce-17Fe	18	0	0.923	165	110	0.784
2	2Ce-15.6Fe	12	0	0.918	107	240	0.908
3	2Nd-17Fe	100	30	0.925	157	148	0.705
4	2Pr-17Fe	95	30	0.927	156	169	0.672
5	2Gd-17Fe	70	20	0.927	114	118	0.808
6	2Dy-17Fe	62	22	0.737	105	142	0.846
7	2Er-17Fe	80	20	0.931	122	143	0.889
8	2Y-17Fe	90	0	0.832	150	108	0.870
9	2didym*-17Fe	101	30	0.847	143	126	0.670
10	2didym*-8Fe	85	153	0.929	99	415	0.921
11	2didym*-12Fe	121	55	0.902	132	180	0.919
12	1didym*-1Ce-17Fe	80	30	0.926	116	210	0.906

\* didym: 不含Ce的稀土合金D

表 5

例号	原料合金成分 (原子百分数)	吸收氮和氢后的合金粉末成分 (原子百分数)	磁学性质		
			$4\pi I_s$ (KG)	$E_a$ (erg/g)	$1H_c$ (Oe)
13	7.2Sm-3.4Dy-89.4Fe	5.7Sm-2.7Dy-70.4Fe-17.2N-4.0H	12.6	$8.8 \times 10^6$	960
14	6.6Sm-4.6Y-88.8Fe	5.2Sm-3.6Y-70.1Fe-16.5N-4.6H	13.5	$9.0 \times 10^6$	850
15	8.0Sm-2.0Gd-90.0Fe	6.3Sm-1.6Gd-70.7Fe-18.1N-3.3H	13.2	$9.2 \times 10^6$	730
16	5.5Sm-5.5Ce-89.0Fe	4.3Sm-4.3Ce-69.0Fe-20.0N-2.4H	14.5	$6.8 \times 10^6$	590
17	7.0Sm-3.5Nd-89.5Fe	5.4Sm-2.7Nd-69.4Fe-20.2N-2.3H	14.7	$7.2 \times 10^6$	570

射。观察到对  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  可辨认的峰值在  $2\theta$  为  $25$  到  $35^\circ$  的区域内，对  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  可辨认的峰值在  $2\theta$  为  $40$  到  $43^\circ$  的区域内，表示  $\alpha\text{-Fe}$  相的峰值大约在  $2\theta$  为  $45^\circ$  处。

把薄膜封在石英管中，在氩气气氛中加热到  $800^\circ\text{C}$  维持 1 小时，然后封入管状炉。接着将分压为  $0.35$  个大气压的氮气和分压为  $0.65$  个大气压的氢气（总压强为 1 个大气压）引入管状炉，管状炉的温度以  $15^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的速率上升到  $450^\circ\text{C}$ ，在继续引入混合气体的同时保持  $450^\circ\text{C}$  达 15 分钟，以在薄膜中进行氮和氢的吸收，然后以  $15^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的速率将管状炉的温度在同样的混合气体气氛中冷却到  $20^\circ\text{C}$ ，给出组分式为  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{11}\text{N}_1\text{H}_{0.1}$  的磁性薄膜。

当测量用镍滤波的铜的  $\text{K}\alpha$  辐射对该磁性膜的 X-射线衍射时，只有  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  的峰移到较低的角度，但角的移动宽度与例 1 的吸收了氮和氢的合金粉末一样，易磁化方向平行于基片，而难磁化方向则垂直于基片。薄膜  $\text{Sm-Fe}$  和  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{11}\text{N}_1\text{H}_{0.1}$  的磁学性质示于表 6。

表 6

合金膜	磁学性质		
	$(\text{BH})_{\text{max}}$	$i\text{Hc}$	$\text{Br}$
	(MGOe)	(KOe)	(KG)
$\text{Sm-Fe}$ 溅射膜	0.1	150	6.5
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{11}\text{N}_1\text{H}_{0.1}$ 磁性膜	0.2	300	5.0

### 例 2 3

在一水冷铜舟中的氩气中用电弧熔融纯度均为  $99.9\%$ （重量

例 2 7

使用一装置对熔融合金进行淬火制备组分原子百分数为 10.5Sm-89.5Fe 的原料合金。淬火是通过把熔融合金射向一个直径 2.5 厘米宽 2 厘米的转动的铜辊而进行的。把淬火前纯度均为 99.9% (重量百分比) Sm 和 Fe 放在一个石英喷嘴里, 在氩气气氛中用高频熔化, 射出压强为 1 千克/厘米<sup>2</sup>, 喷嘴与辊的距离为 1 毫米。如表 7 所示, 辊的转速可变, 将这样得到的薄样品在咖啡研磨机中的氮气气氛里粉化到平均颗粒大小为 30 微米, 然后用与例 1 同样的办法使合金粉末吸收氮和氢。

这样得到的合金粉末的成分及其磁学性质示于表 7。

表 7

批号	合金粉末组分 (原子百分数)	辊的转速 转/分	磁学性质	
			4πI <sub>s</sub> (KG)	1H <sub>c</sub> (Oe)
1	8.3Sm-70.9Fe-17.6N-3.2H	500	11.8	2080
2	8.3Sm-70.6Fe-17.8N-3.3H	1500	10.6	2650
3	8.3Sm-70.7Fe-17.5N-3.5H	3000	10.1	3530
4	8.4Sm-71.9Fe-16.8N-2.9H	6000	10.3	350

可以看到, 当原料合金用熔体旋淬法制备时, 本发明能得到 1H<sub>c</sub> 很高的磁料材料 (除了转速为 6000 转/分钟的情况)。用 X-射线粉末衍射分析, 在用熔体旋淬法制备原料合金时, 若辊的转速在 500 至 3000 转/分, 得到的原料合金是结晶性的。另一方面, 在用熔体旋淬法制备原料合金时, 当辊的转速是 6000 转/分时, 得到的原料合金是非晶态的, 这也许是使 1H<sub>c</sub> 不高的原因。

表·8

批号	退火条件		磁学性质			
	温度 (°C)	时间 (小时)	气体种类	$\chi_{TIs}$ (KG)	$E_a$ (erg/g)	$iH_c$ (Oe)
例1	-	-	-	13.3	$9.8 \times 10^6$	1100
1	150	24	氢气	13.5	$9.9 \times 10^6$	1150
2	300	1	氢气	13.8	$10.1 \times 10^6$	1220
3	450	1	氢气	14.3	$10.5 \times 10^6$	1500
4	150	24	空气	13.6	$10.0 \times 10^6$	1280
5	300	1	氩气	13.9	$10.2 \times 10^6$	1250
6	150	24	氮 (0.4*)	13.4	$9.9 \times 10^6$	1120
7			氢气 (0.6*)			
8	450	1	氮 (0.4*) 氢气 (0.6*)	13.5	$10.0 \times 10^6$	1140

\* 分压 (大气压)

表 9

批号	原料合金组分 (原子百分数)	吸收了氮和氢之后的合金粉末组分 (原子百分数)	磁学性质		
			$4\pi I_s$ (KG)	$E_a$ (erg/g)	$iH_c$ (Oe)
1	10.5Sm-80.5Fe-9.0Co	8.3Sm-63.3Fe-7.1Co-17.9N-3.4H	13.9	$9.3 \times 10^6$	1130
2	10.5Sm-62.6Fe-26.9Co	8.1Sm-49.0Fe-21.0Co-18.2N-3.6H	13.8	$8.9 \times 10^6$	1080
3	10.5Sm-44.5Fe-45.0Co	8.3Sm-35.2Fe-35.6Co-17.6N-3.3H	12.1	$8.6 \times 10^6$	980

表 · 10

批号	热压条件			磁学性质			
	温度 (°C)	压强 (吨/厘米 <sup>2</sup> )	气体种类	时间 (小时)	4πIs (KG)	iHc (KOe)	(BH)max (MG Oe)
1	450	5	氮 (1大气压)	1	7.5	5.3	4.1
2	450	10	氮 (0.2大气压*)	1	8.2	5.5	4.9
3	500	10	氮 (0.8大气压*)	2	9.1	6.0	6.0
4**	450	10	氮 (0.2大气压*)	1	8.0	6.2	5.2

\* 分压

\*\* 与在例27的批号中得到的合金粉末相同, 平均颗粒大小为4.6微米, iHc 为5700奥斯特

表 11

磁学性质	烧结前的 合金粉末	烧 结 体		
		烧结时间(小时)		
		1	2	3
$iH_c$ (Oe)	3000	4800	6700	5300
$4\pi I_s$ (KG)	11.5	10.6	10.0	9.0
矩形磁带回线 (Br/ $4\pi I_s$ )	0.780	0.900	0.914	0.870
(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	-	12.0	15.0	8.0

表 12

	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{4.0}\text{H}_{0.5}\text{Zn}_2$	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{4.0}\text{H}_{0.5}\text{Zn}_7$
	粉化 (4小时)	
磁学性质	烧结前的合金粉末	烧结体
	烧结前的合金粉末	烧结体
$iH_c$ (Oe)	4500	10800
$4\pi I_s$ (KG)	10.6	9.0
矩形磁滞回线 ( $Br/4\pi I_s$ )	0.80	0.92
(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	-	9.8
		11700
		7.7
		0.95
		9.4

表 13

批号	8.75m-63.8Fe-9.5Zn-15.3N-2.7H	磁 学 性 质			
		iHc (Oe)	4πIs (KG)	Br (KG)	(BH)max (MG Oe)
1	100 μm 粉 末	440	11.2	-	-
2	6 μm 粉 末	2000	10.8	-	-
3	热 压 后	4200	9.6	8.4	10.3

表 14

批号	添加物		磁学性质			
	数量(原子百分数)	Br (KG)	$H_c$ (Koe)	矩形磁滞回线 ( $Br/4\pi IS$ )	(BH) <sub>max</sub> (MG Oe)	
1	Sn(10)	9.1	6.7	0.870	13.5	
2	Ga(10)	9.1	5.5	0.844	12.4	
3	In(10)	10.0	4.5	0.893	12.3	
4	Pb(10)	7.1	2.0	0.703	4.2	
5	Bi(10)	7.8	1.8	0.755	3.7	
6	In(5) Zn(5)	9.3	6.2	0.902	14.7	
7	Ga(5) Zn(5)	9.2	6.4	0.912	14.8	
8	Sn(5) Zn(5)	9.4	6.0	0.902	13.2	
9	La(8.6) Cu(1.4)	8.6	3.5	0.851	8.5	
10	Al(10)	9.4	5.8	0.879	12.3	

表 14 (续)

批号	添加剂		磁学性质			
	数量(原子百分数)	Br (KG)	iHc (KOe)	矩形磁滞回线 (Br/4πIs)	(BH)max (MG Oe)	
11	Ce (10)	8.6	4.0	0.830	10.0	
12	Zr (10)	8.8	4.0	0.840	10.5	
13	Ti (10)	8.5	3.9	0.820	9.1	
14	Cu (10)	7.8	3.8	0.831	8.0	
15	Sm (10)	8.8	4.1	0.869	10.0	
16	Al(8.3)-Cu(1.7)	8.3	3.2	0.847	8.1	
17	Sm(7.3)-Fe(2.7)	9.1	5.0	0.885	12.5	
18	MgO (10)	9.0	3.5	0.827	8.7	
19	AlF <sub>3</sub> (10)	8.8	3.6	0.822	8.4	
20	SiC (10)	9.2	3.8	0.831	9.2	
21	AlN (10)	8.7	3.8	0.828	8.5	
22	Zr(3.2)-Zn(8.4)	9.0	6.2	0.920	13.5	
23	Cu(4.5)-Zn(8.2)	10.1	4.0	0.907	12.0	

表 14 (续)

批号	添加剂		磁学性质			
	数量 (原子百分数)	Br (KG)	Hc (KOe)	矩形磁滞回线 (Br/4πIs)	(BH) <sub>max</sub> (MG Oe)	
24	Mo(3.0)-Zn(8.4)	9.5	4.1	0.915	11.7	
25	Sm(2.0)-Zn(8.5)	8.2	7.0	0.916	12.6	
26	Si(9.6)-Zn(7.8)	8.8	6.2	0.933	14.2	
27	MgO(6.9)-Zn(8.0)	9.3	8.1	0.915	14.7	
28	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.9)-Zn(8.4)	8.8	5.3	0.915	12.2	
29	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.9)-Zn(8.6)	8.5	5.8	0.926	12.1	
30	AlF <sub>3</sub> (8.4)-Zn(8.3)	8.4	5.5	0.916	12.7	
31	ZnF <sub>2</sub> (2.8)-Zn(8.4)	8.4	5.3	0.911	10.7	
32	SiC(6.9)-Zn(8.0)	8.1	5.7	0.930	11.0	
33	TiC(4.9)-Zn(8.2)	8.6	6.0	0.927	12.9	
34	AlN(6.9)-Zn(8.0)	8.6	6.0	0.912	11.9	
35	Si <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (2.6)-Zn(8.4)	9.0	6.3	0.935	14.1	
36	Zn(8.6)	9.1	6.3	0.910	13.0	
37	无添加剂	9.1	2.8	0.826	7.7	

### 例 3 6

对与例 3 2 相同方法得到的平均颗粒大小为 8 微米、组成式为  $\text{Sm}_2 \text{Fe}_{1.7} \text{N}_{4.0} \text{Ho}_{0.5}$  的合金粉末，分别对每单位晶胞  $\text{Sm}_2 \text{Fe}_{1.7} \text{N}_{4.0} \text{Ho}_{0.5}$  加 7.0 和 11.5 个 Zn 原子，在氮气中混合 30 分钟，以与例 3 2 同样的方式模压成板，然后在分压为 0.35 个大气压的氮气和分压为 0.65 个大气压的氢气的混合气体中热压 1 小时（混合气体总压强为 1 个大气压，温度为 465℃），给出烧结磁体。

这样得到的烧结磁体的磁学性质示于表 1 5。

表 1 5

磁学性质	烧结磁体	
	$\text{Sm}_2 \text{Fe}_{1.7} \text{N}_{4.0} \text{Ho}_{0.5} \text{Zn}_{7.0}$	$\text{Sm}_2 \text{Fe}_{1.7} \text{N}_{4.0} \text{Ho}_{0.5} \text{Zn}_{11.5}$
$iH_c$ (Oe)	5	10
$4\pi I_s$ (KG)	4.3	3.6

这些结果表明在晶胞边界处大量非磁相 Zn 的存在显著地增加了  $iH_c$ ，组另一方面  $4\pi I_s$  的减少正比于非磁相 Zn 与合金粉末的体积比。

### 例 3 7

把用与例 3 2 相同方法得到的合金粉末（组成式为  $\text{Sm}_2 \text{Fe}_{1.7} \text{N}_{4.0} \text{Ho}_{0.5}$ ，平均颗粒大小为 105 微米）置于振动球磨机中，在氮气里精细粉化到平均颗粒大小约 0.2 微米，把这样得到的 2 克合金粉末与 0.4 克环氧粘合剂（Konishi 公司产品“Bondquick 5”）在一个研钵中混合，形成粘稠粉料。然后把粘稠粉料放在一个 10 毫米×5 毫米×5 毫米的陶瓷容器

中，在  $15 \text{ KOe}$  的磁场中、 $20^\circ\text{C}$  温度下硬化大约 1 小时，给出一个粘结磁体 ( a )。

用上面描述的同样合金粉末在  $15 \text{ KOe}$  磁场中、 $10 \text{ 吨/厘米}^2$  压强下另外进行模压，给出  $0.5$  克重的成模制品。成模制品被浸在以  $5\%$  重量比溶于甲苯的聚异戊二烯溶液中，充分干燥后给出一个粘结磁体 ( b )。

这些粘结磁体 ( a )、( b ) 的磁学性质示于表 16。

表 16

样品	磁学性质		
	$B_r$ ( KG )	$i H_c$ ( Oe )	$( BH )_{max}$ ( MG Oe )
原料合金粉末	-	7000	-
粘结磁体 ( a )	3.5	8400	2.5
粘结磁体 ( b )	8.1	4500	10.0

图. 1

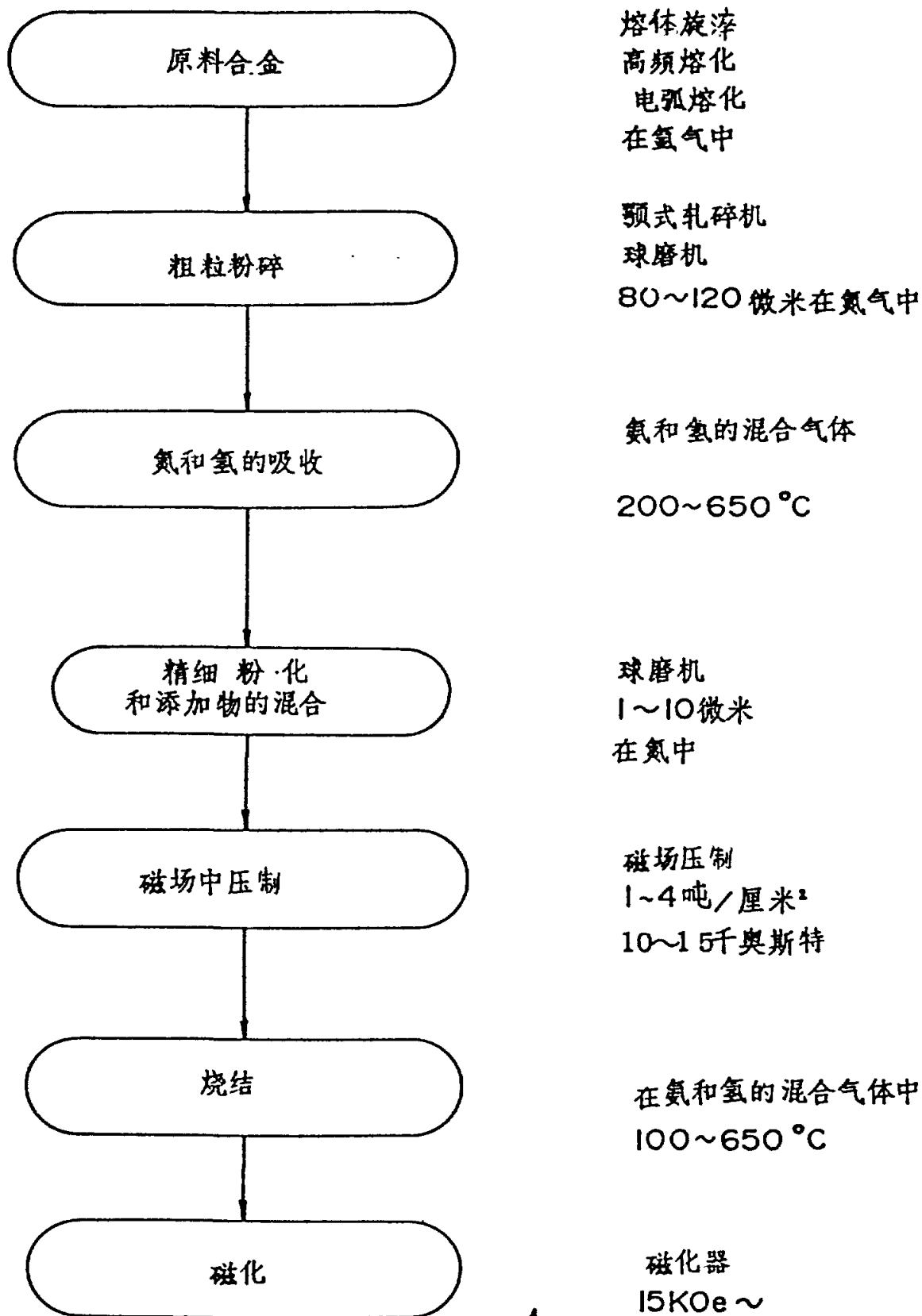
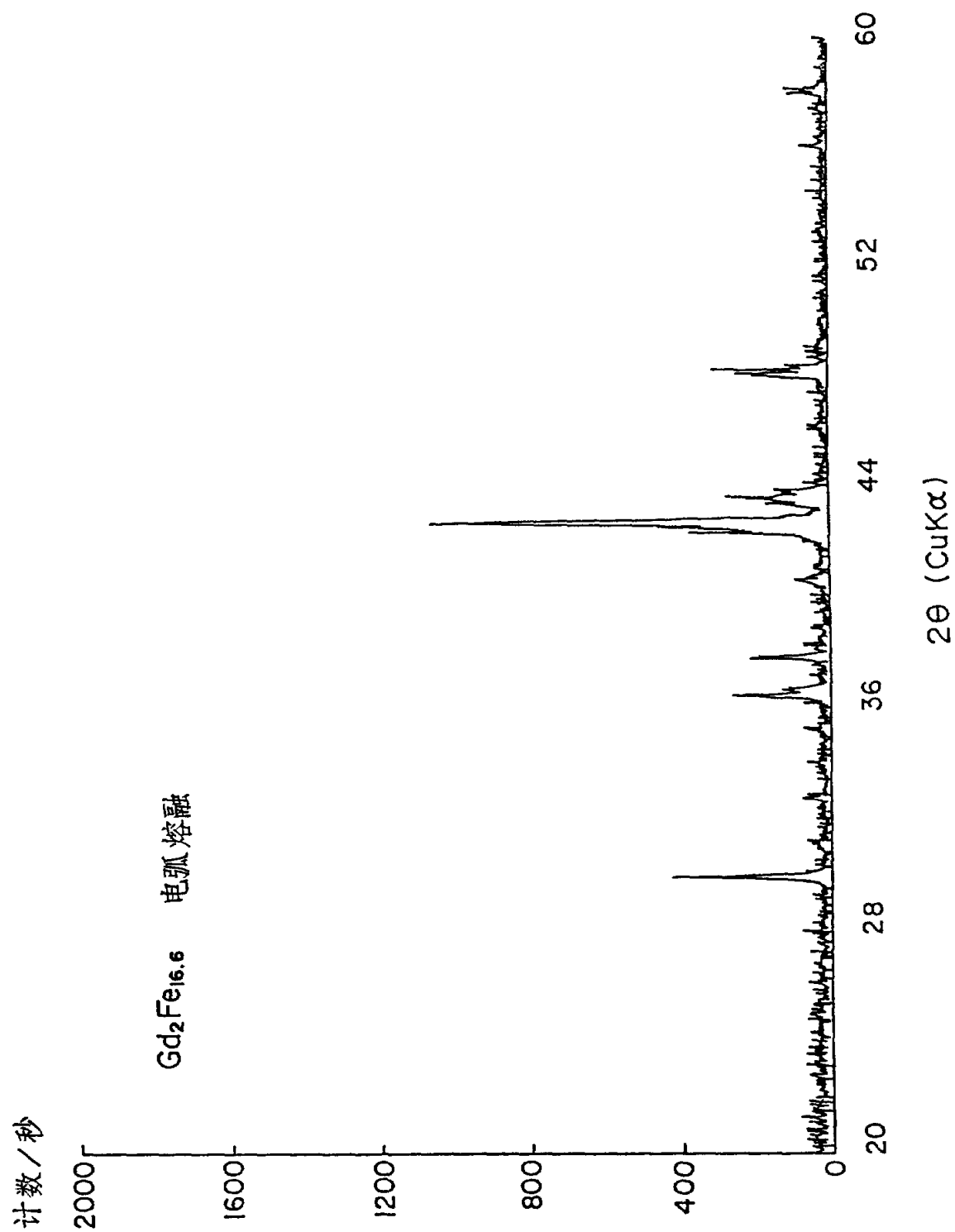


图. 2-(a)



72

图 2-(b)

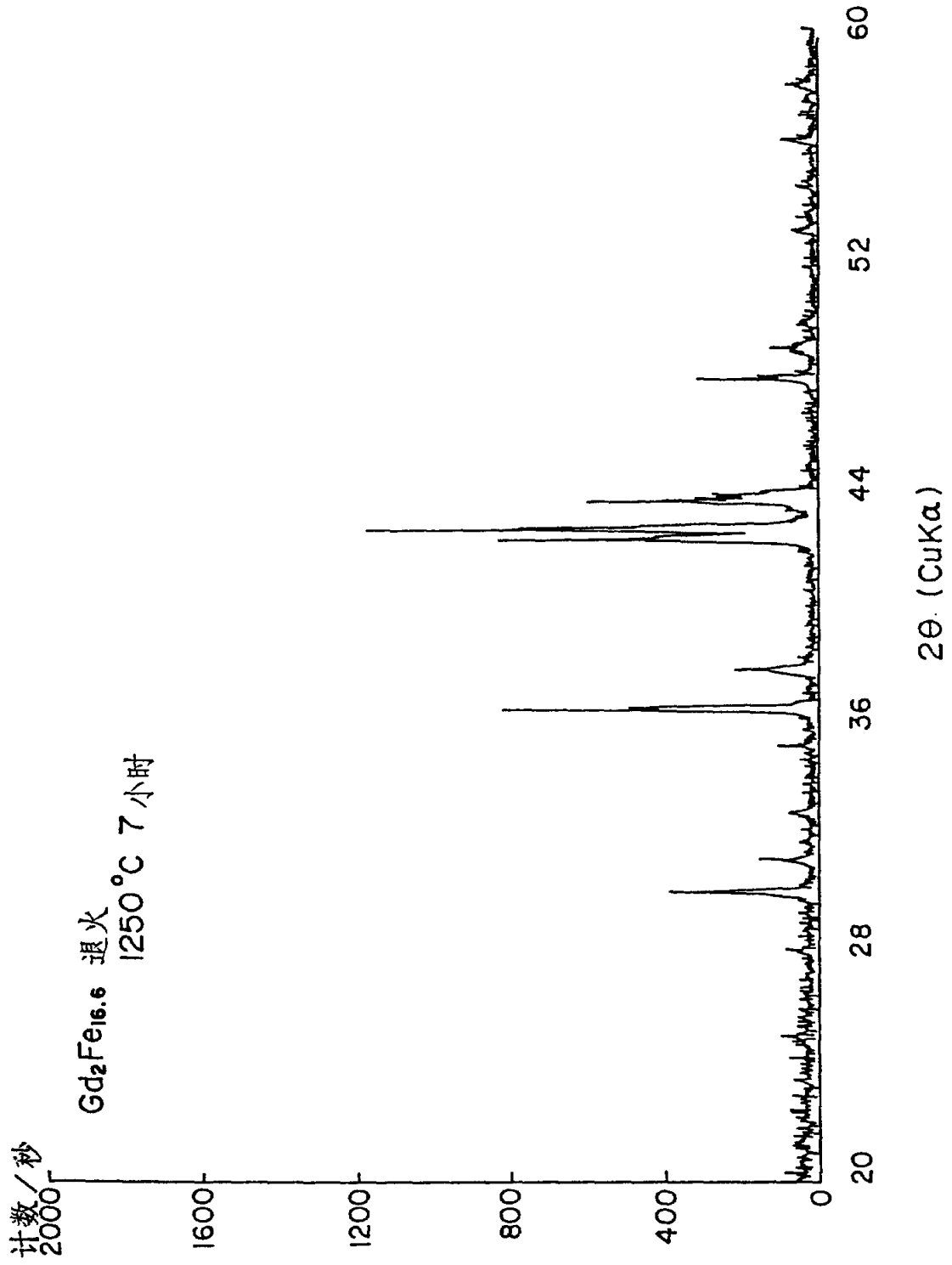
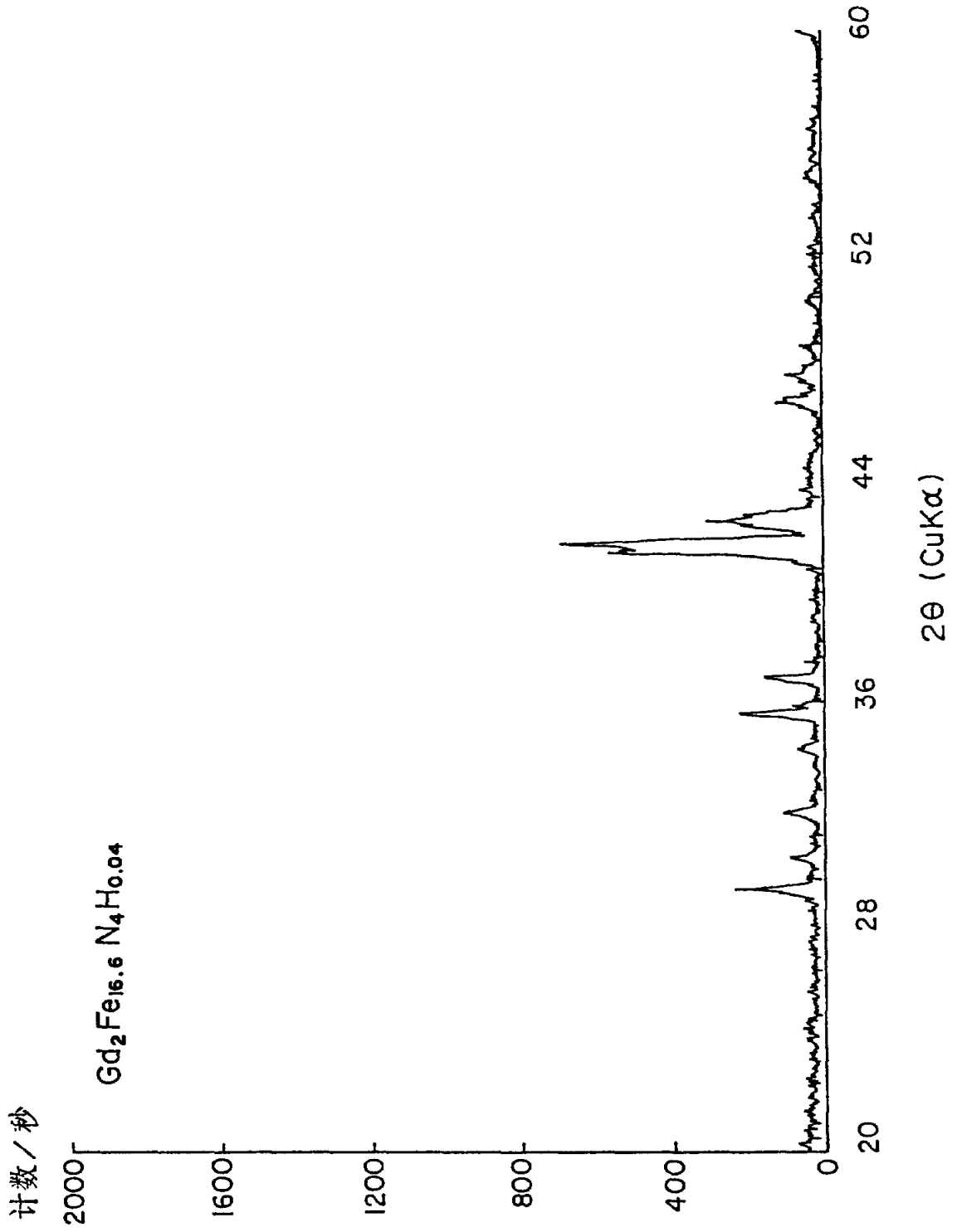


图 2-(c)



24

图. 3-(a)

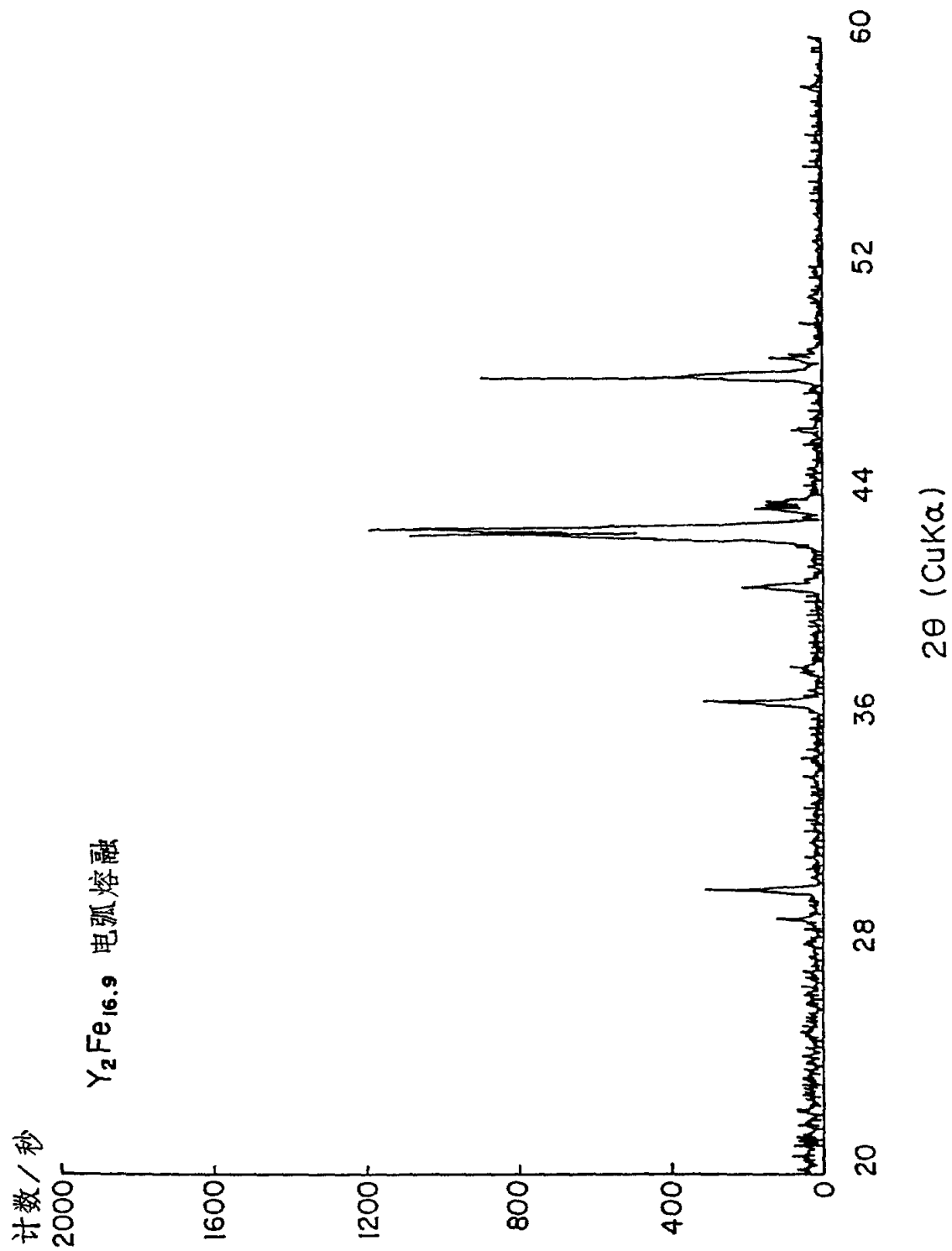


图. 3-(b)

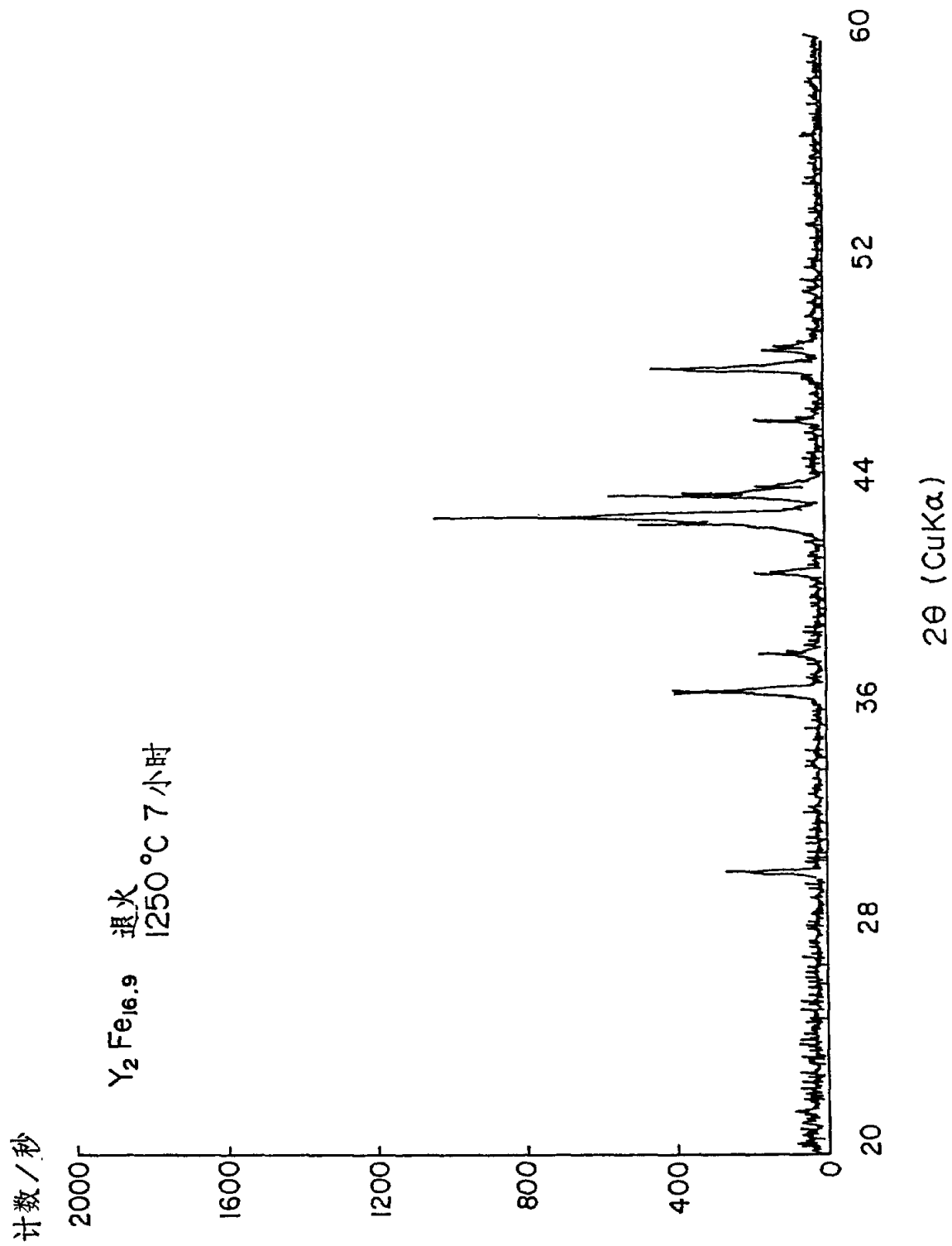


图. 3-(c)

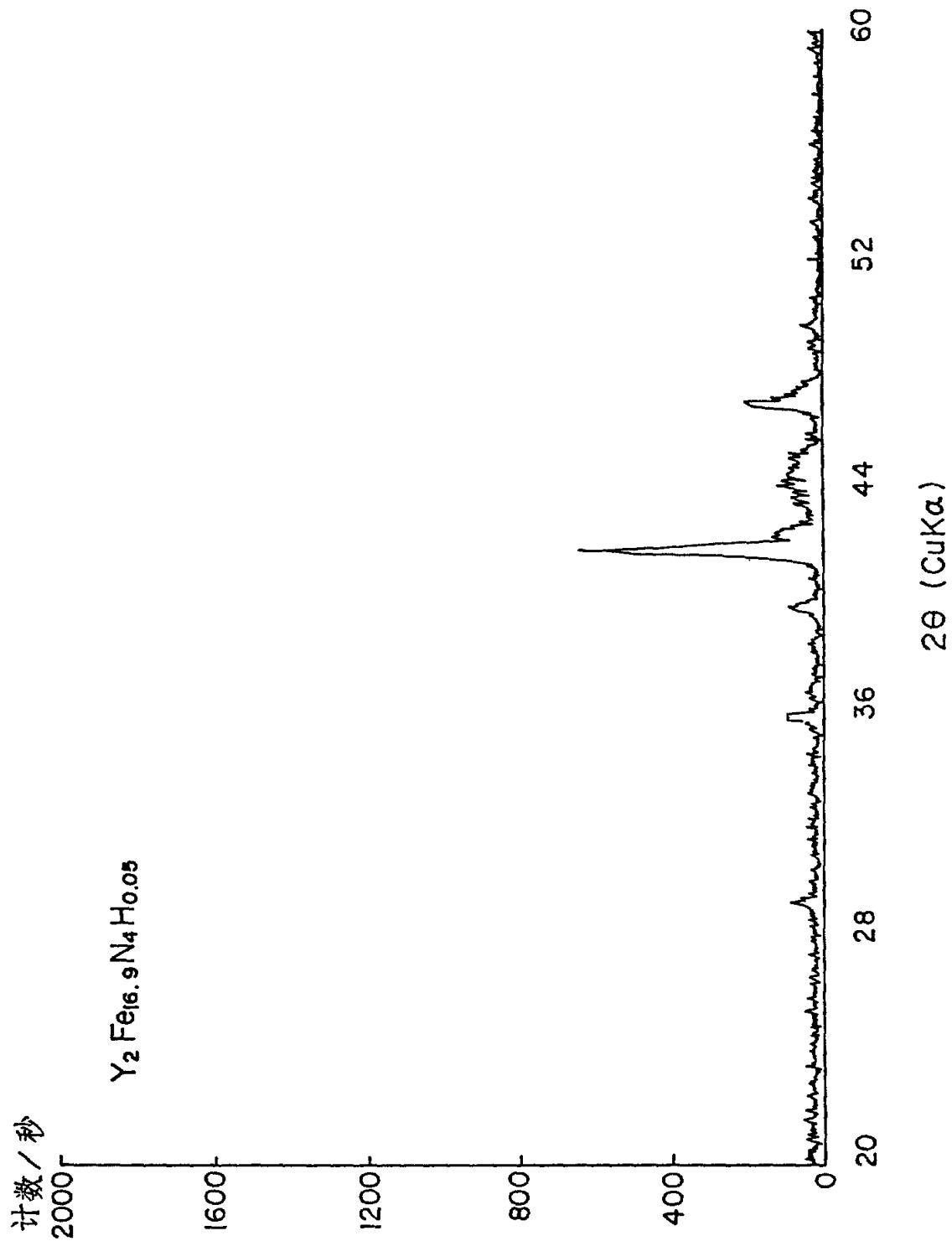


图 4-(a)

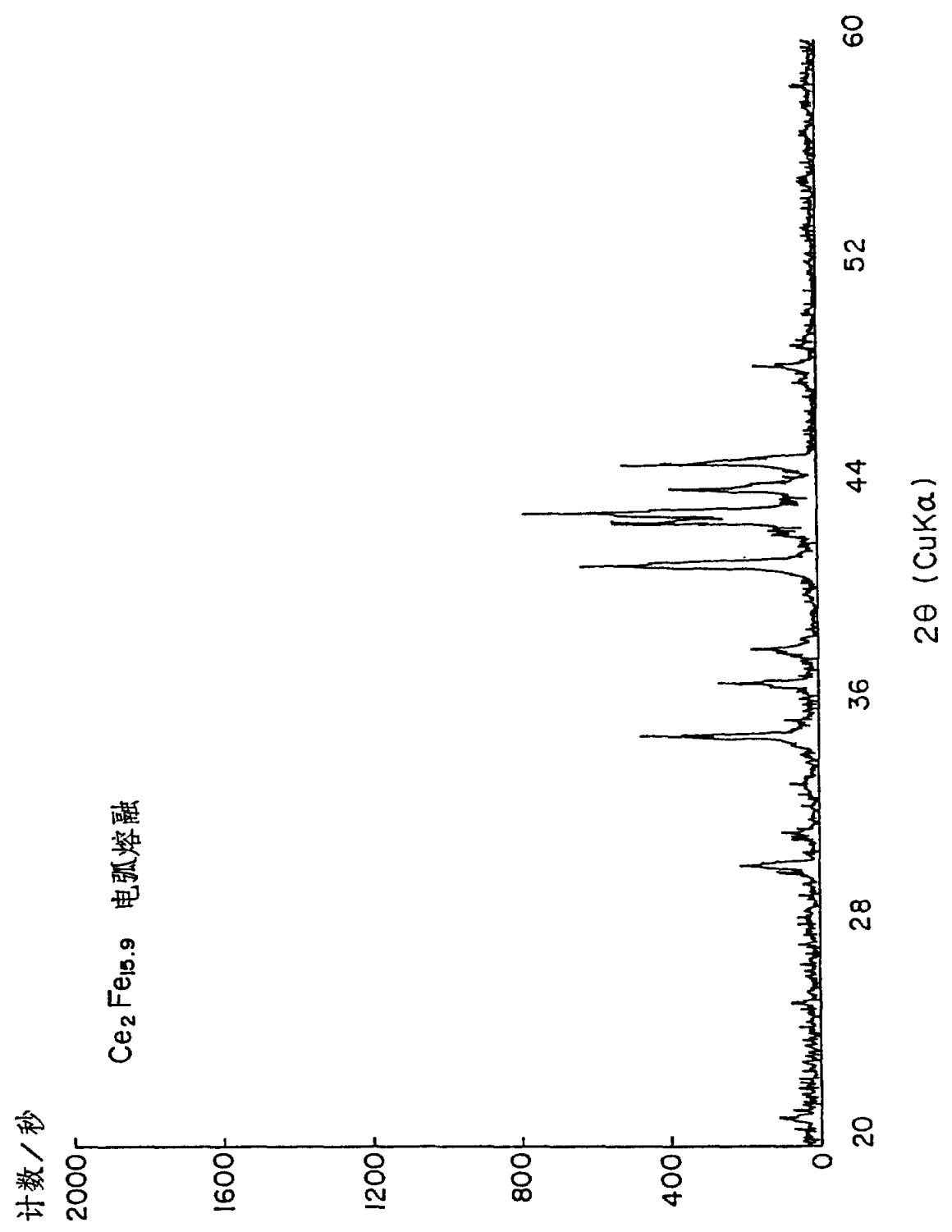
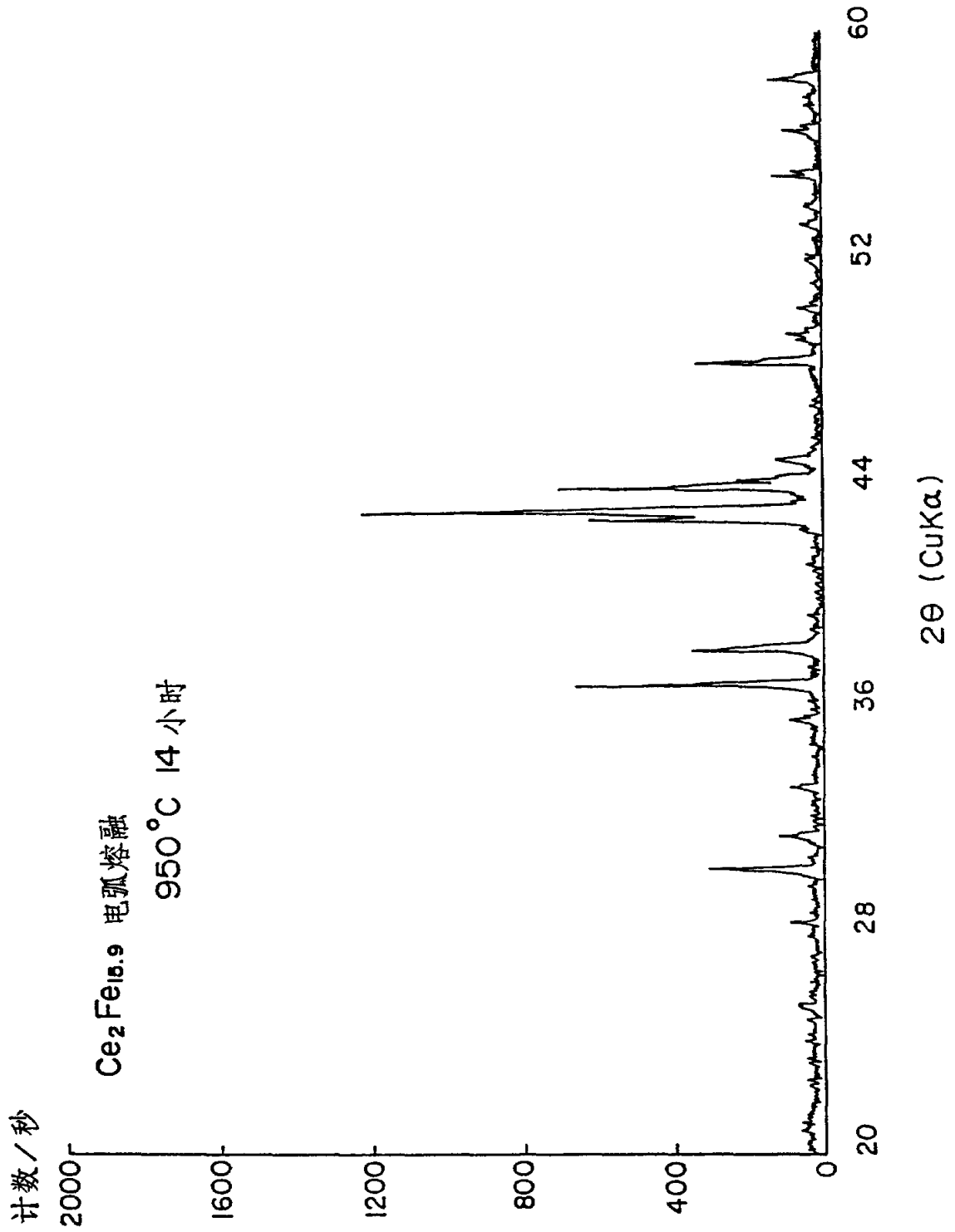


图 4-(b)



79

图.4-(c)

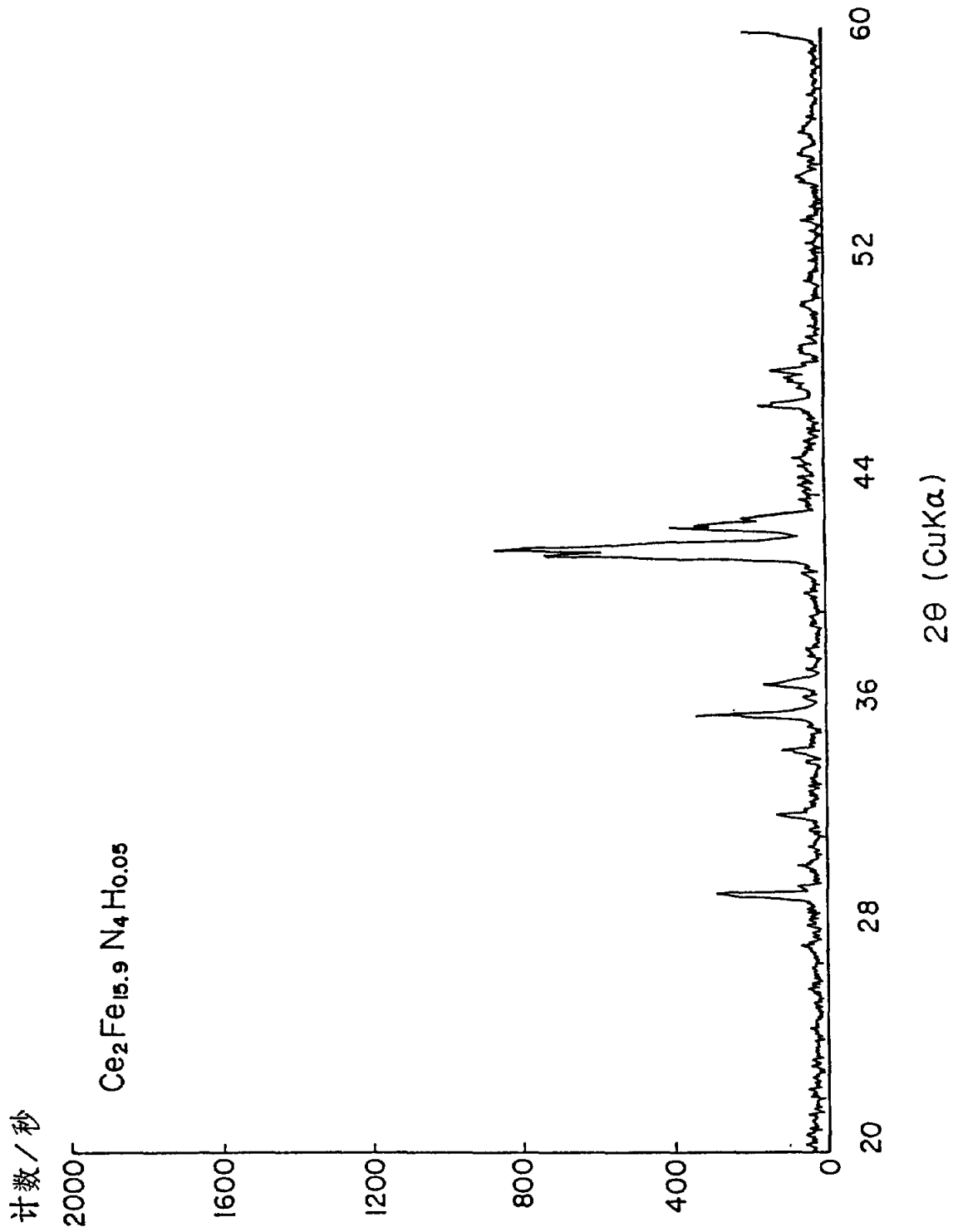


图. 5-(a)

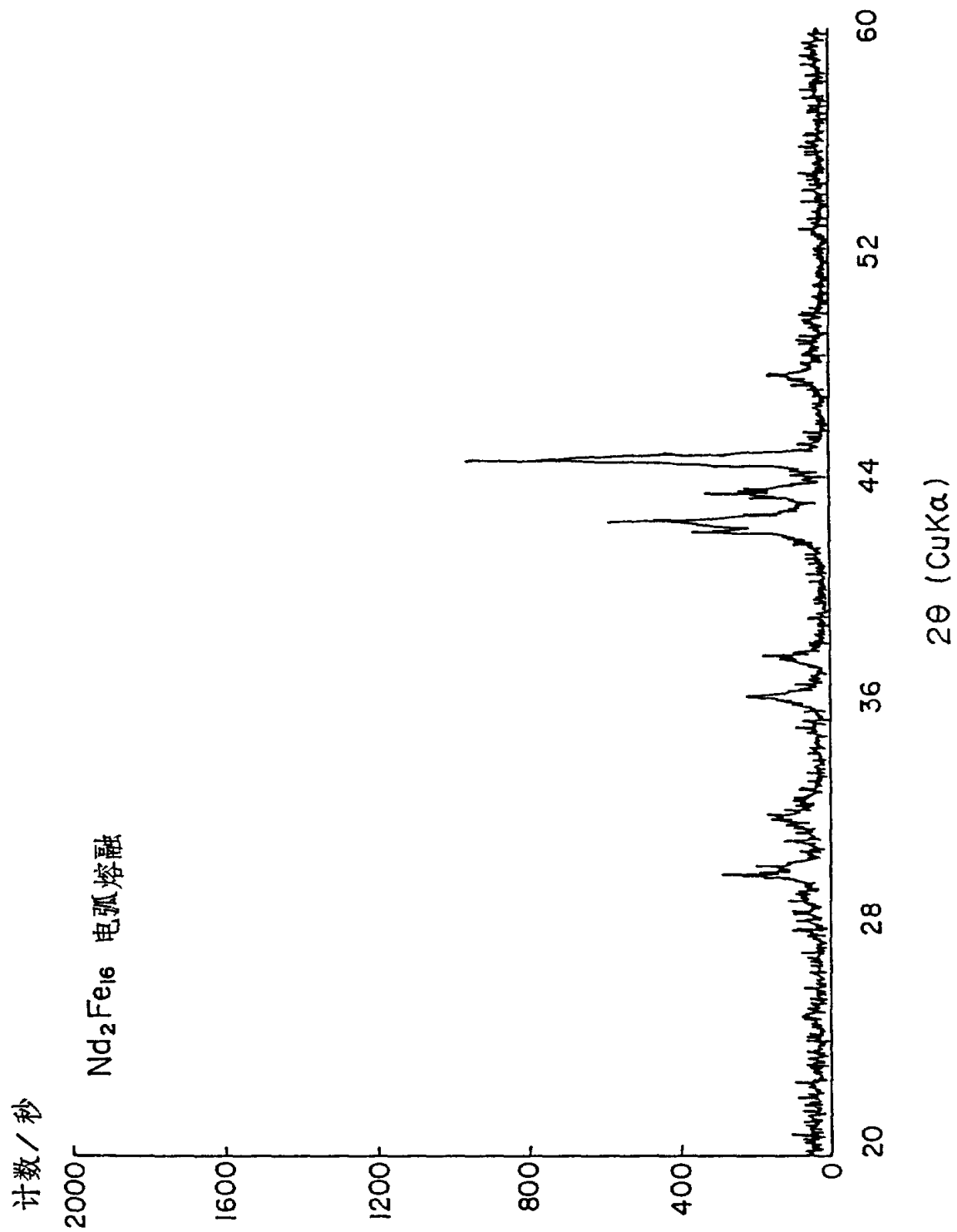


图. 5-(b)

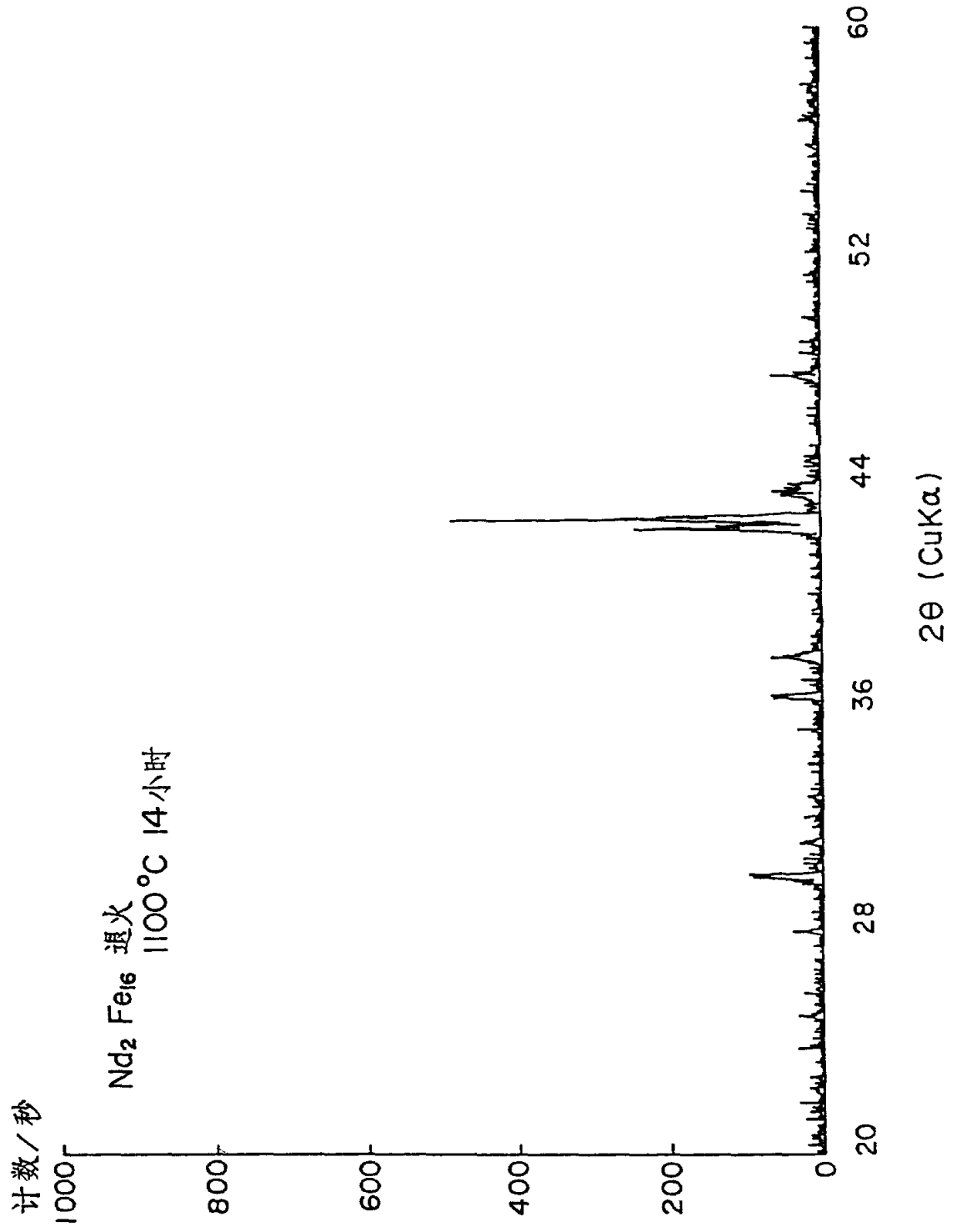


图. 5-(c)

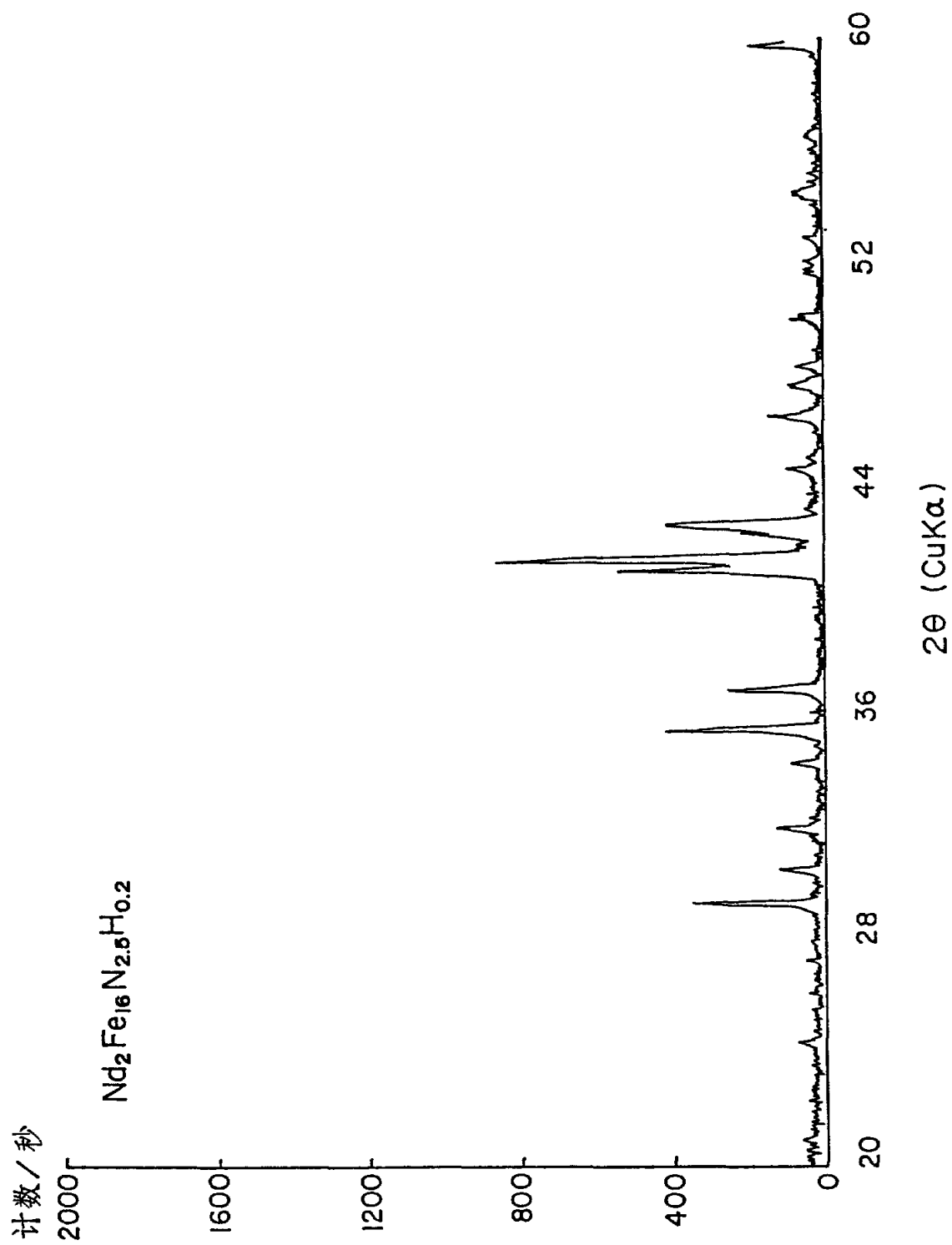
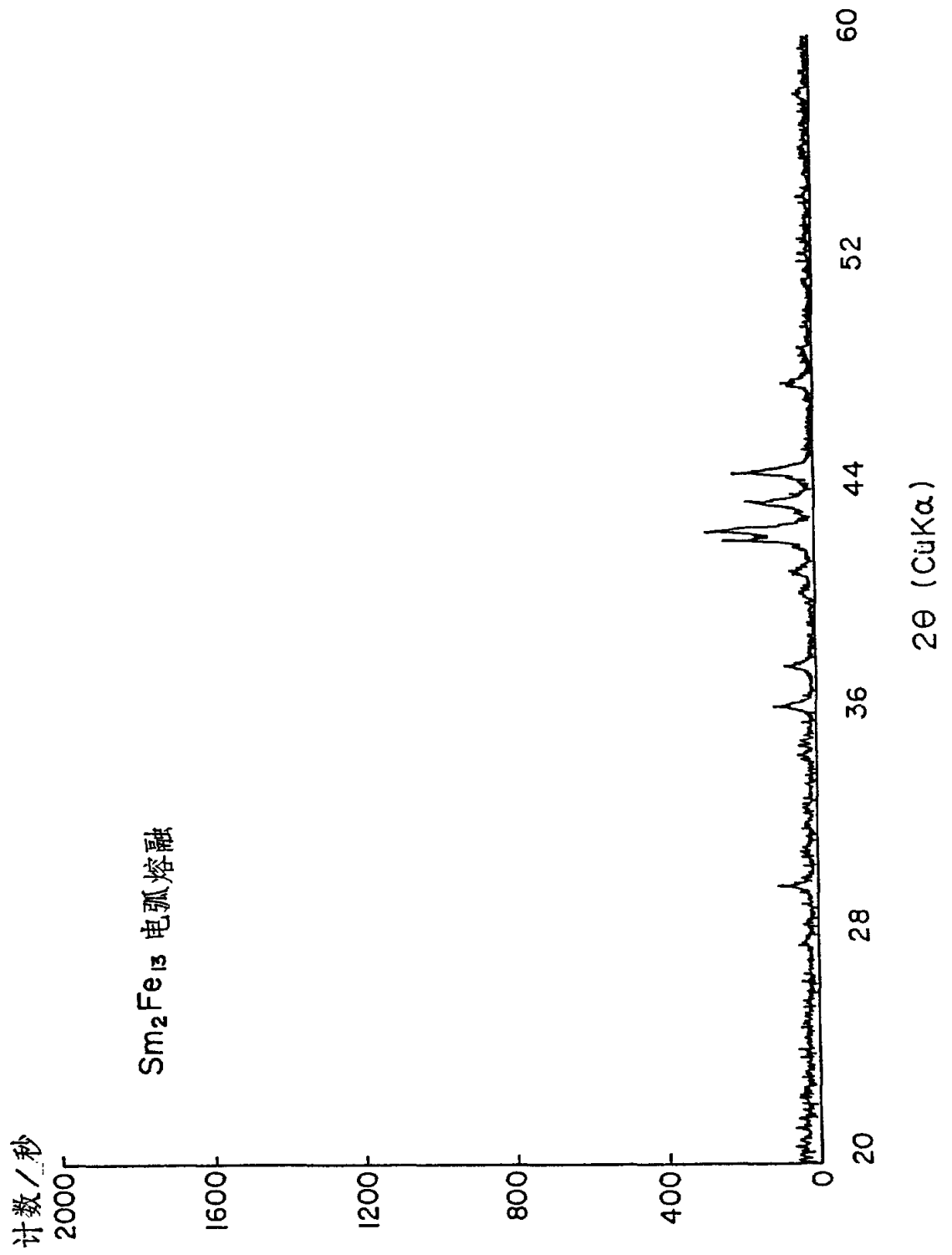


图.6-(a)



84

图. 6-(b)

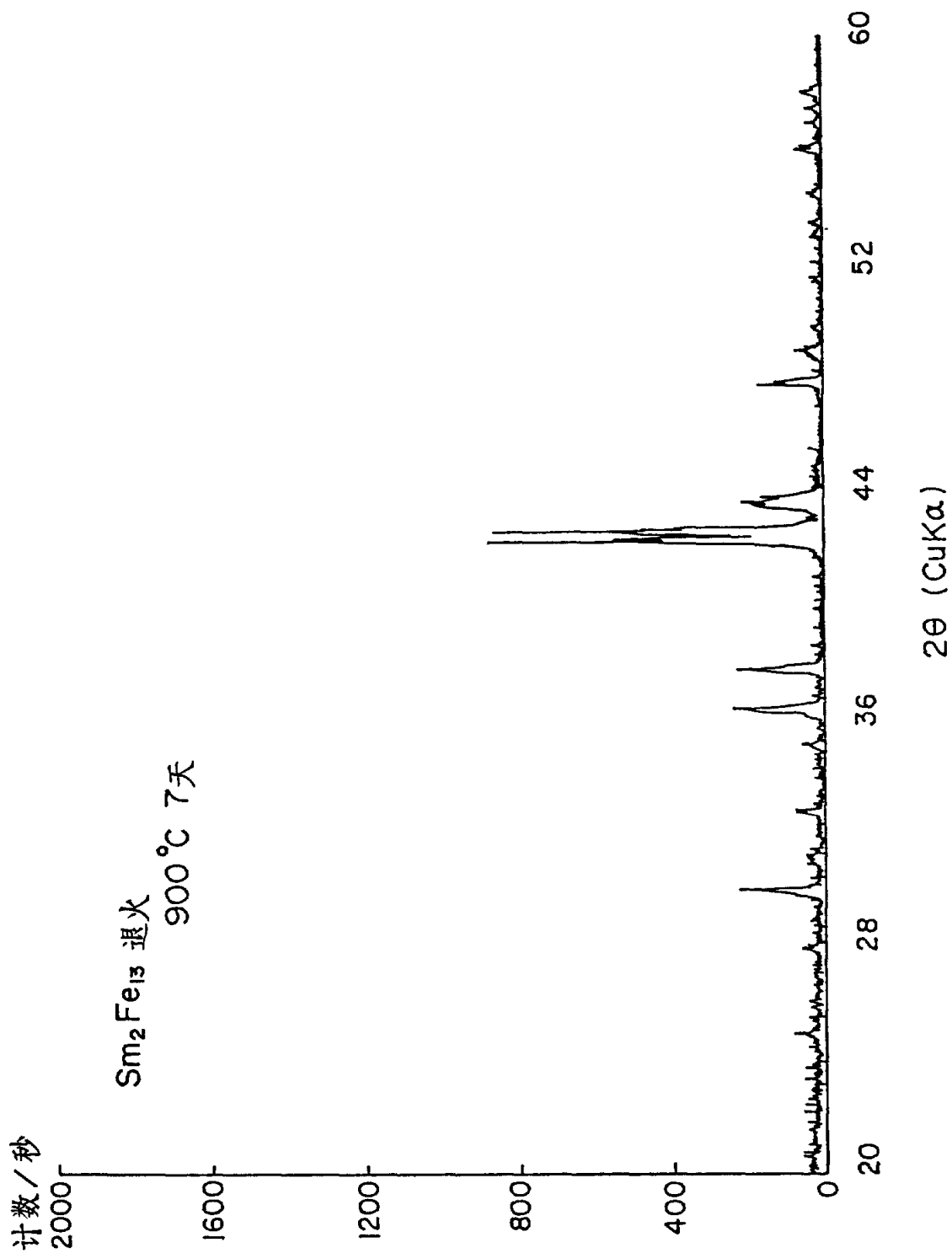
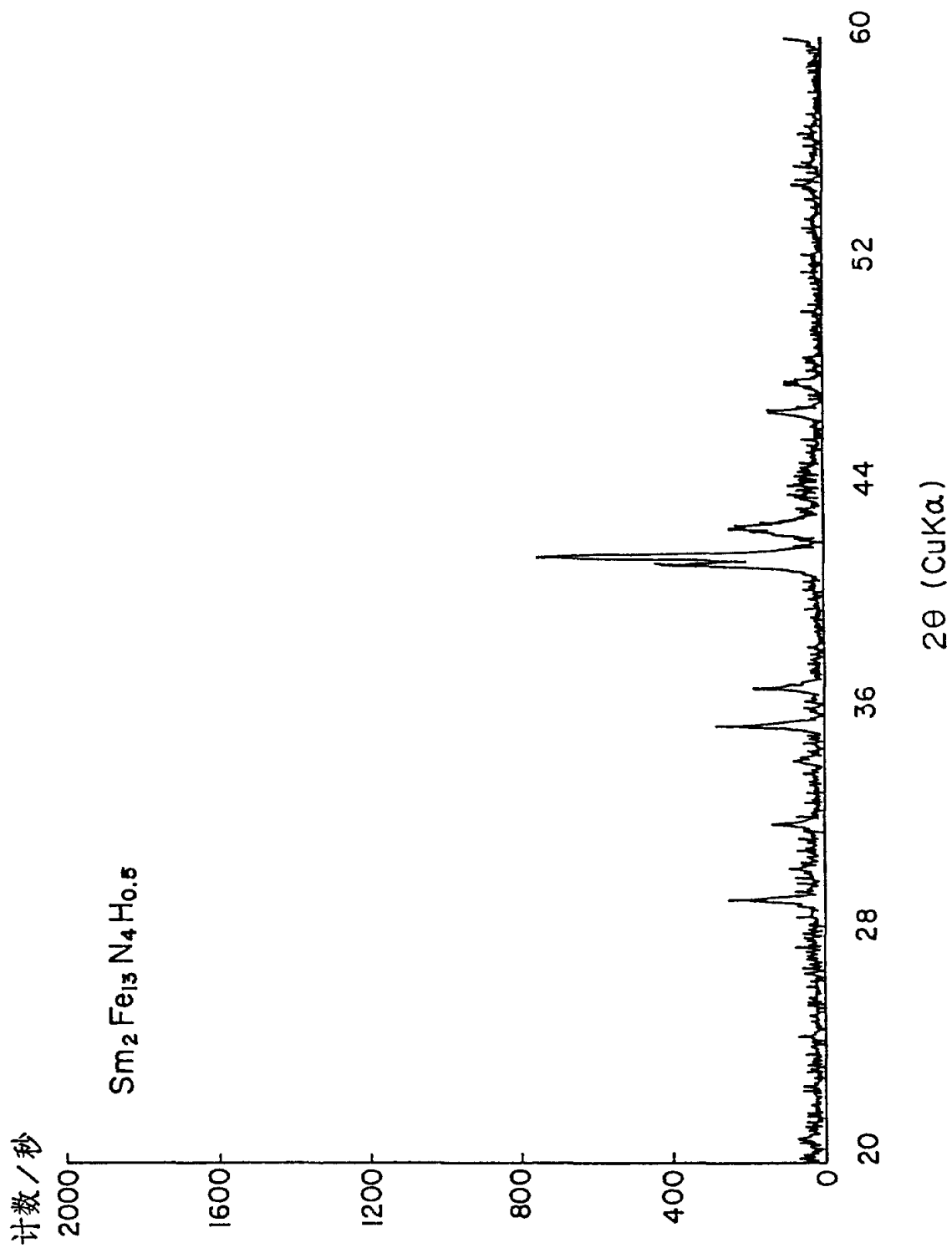


图. 6-(c)



57

图. 7

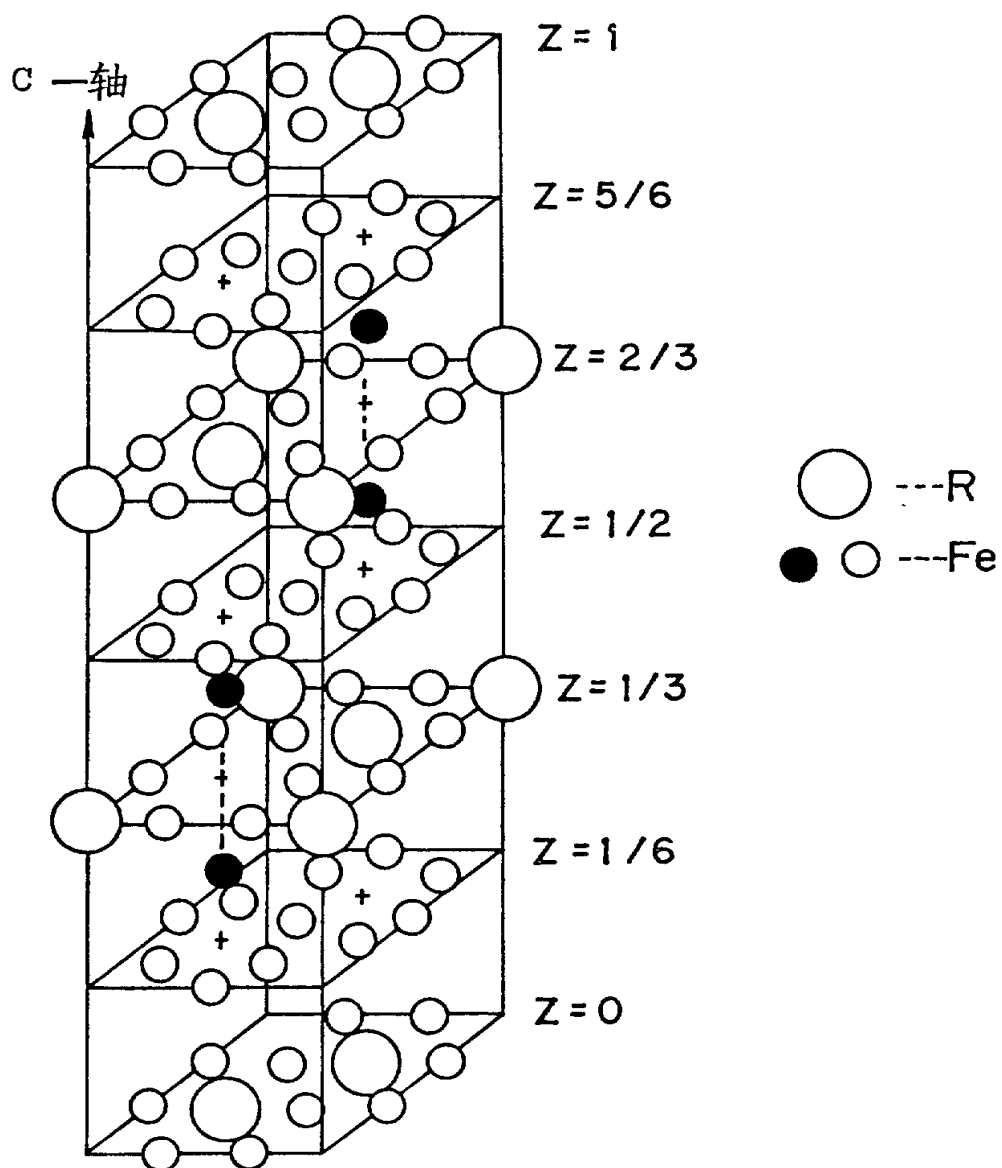
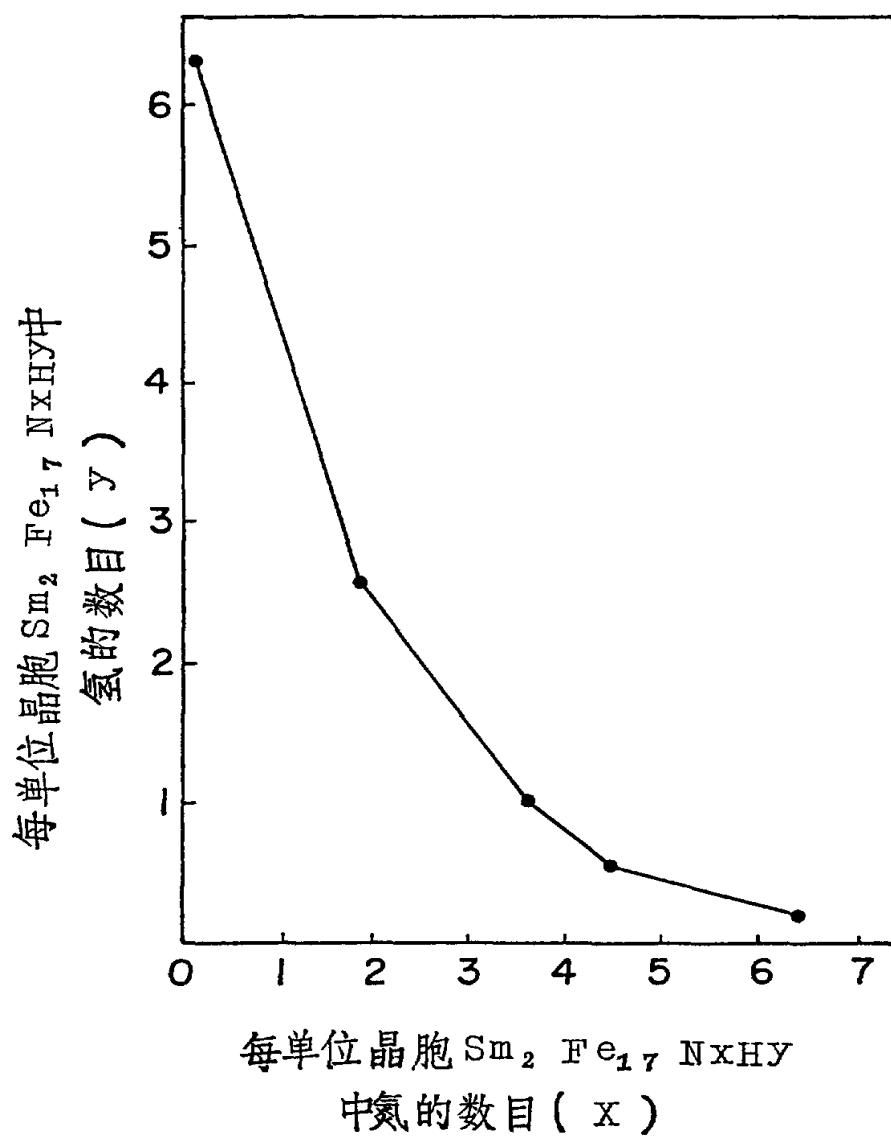
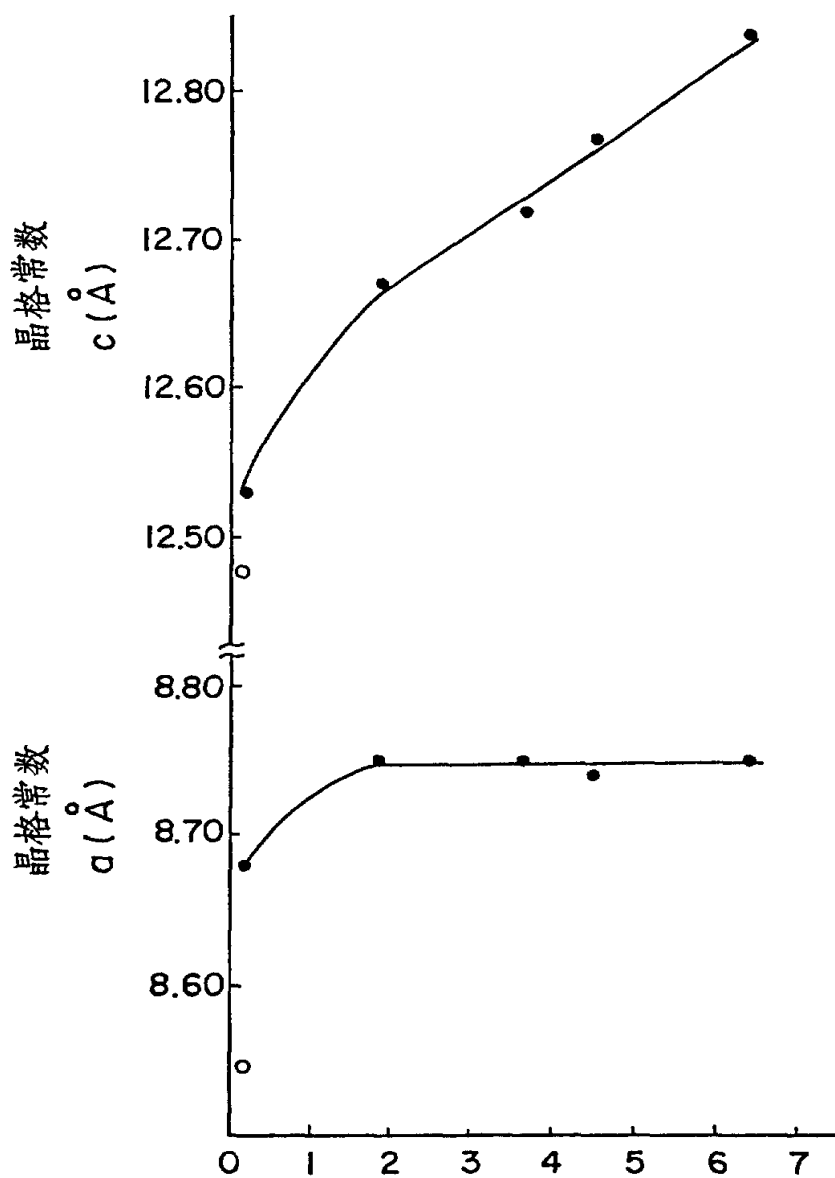
 $R_2Fe_17$  的晶体结构


图.8-(a)



89

图. 8-(b)



每单位晶胞  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x\text{HY}$   
中氮的数目 ( $X$ )

图. 8-(c)

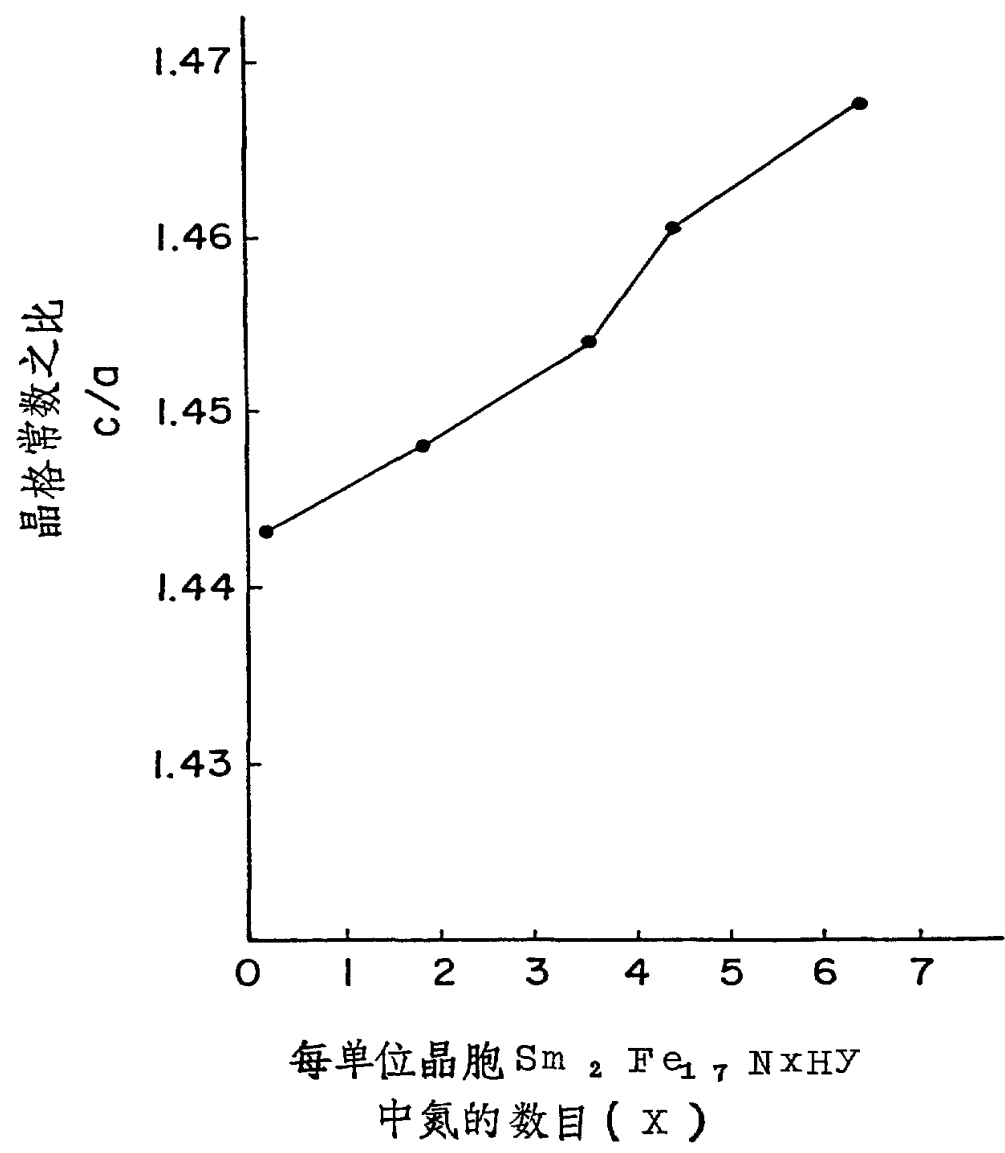


图.8-(d)

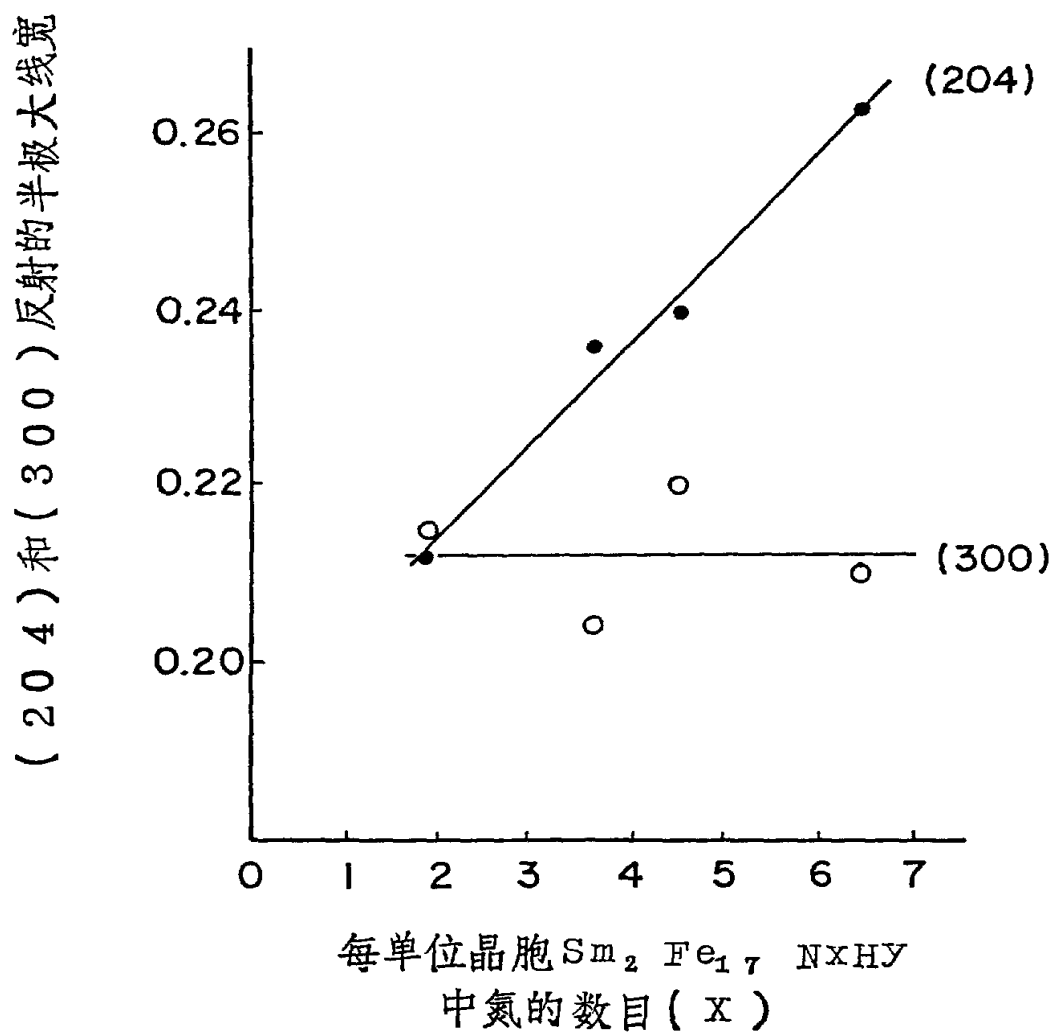


图. 8-(e)

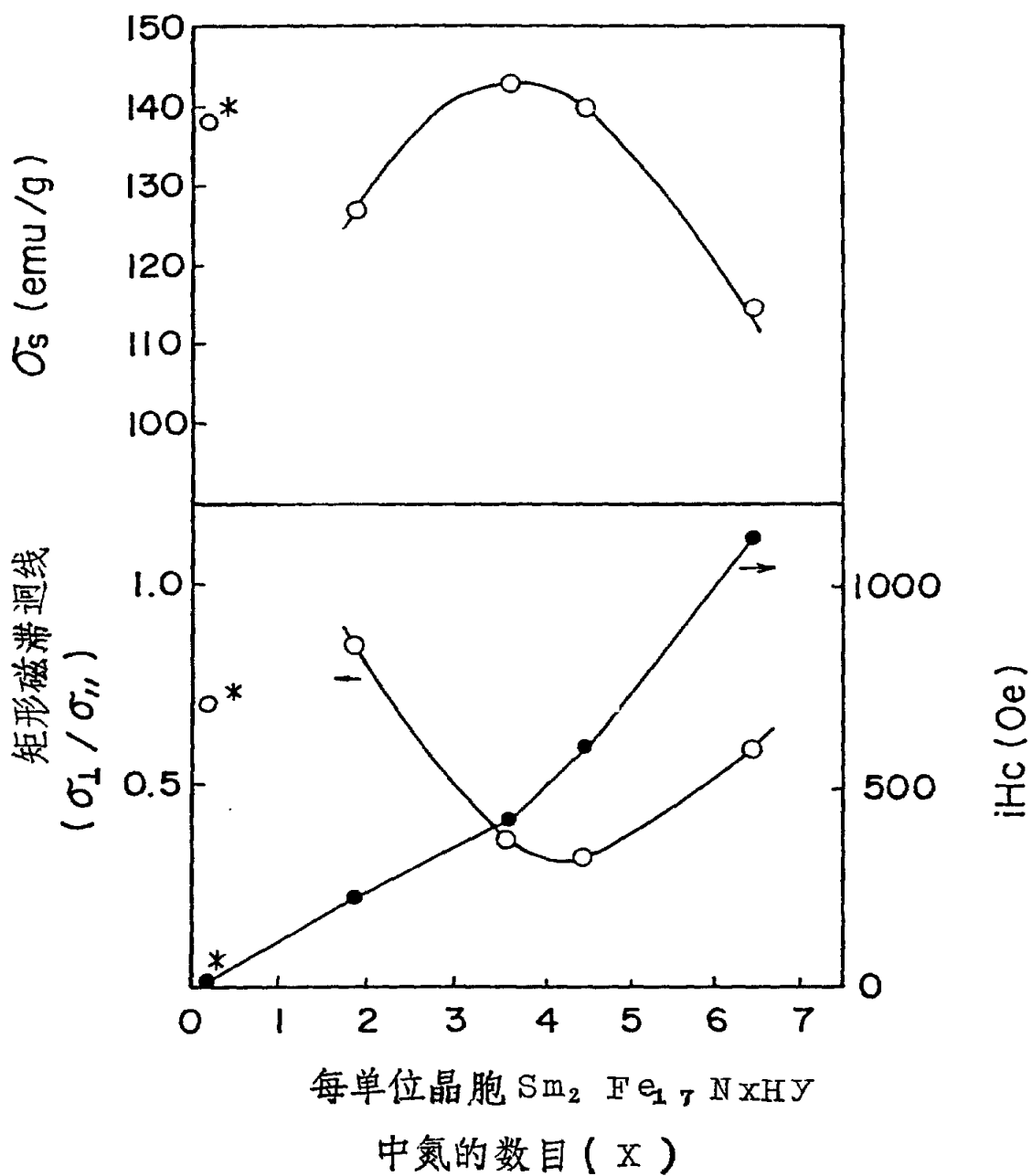
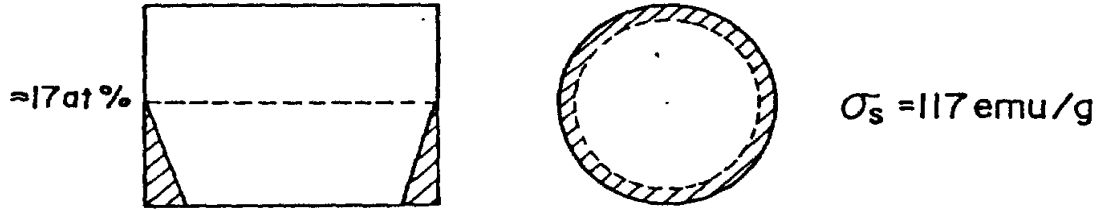
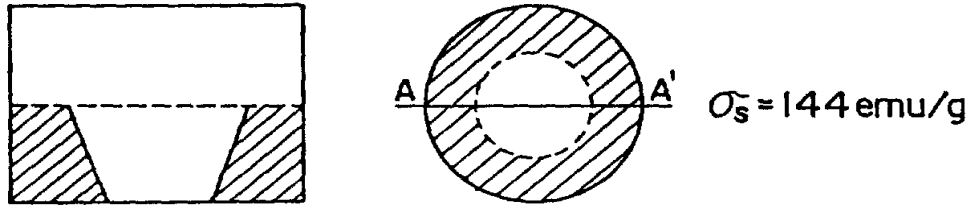


图. 9-(a)

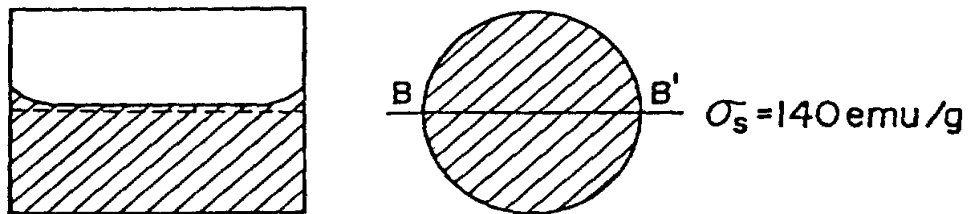
$(P_{总} = P_{氮} + P_{氢} = 1)$



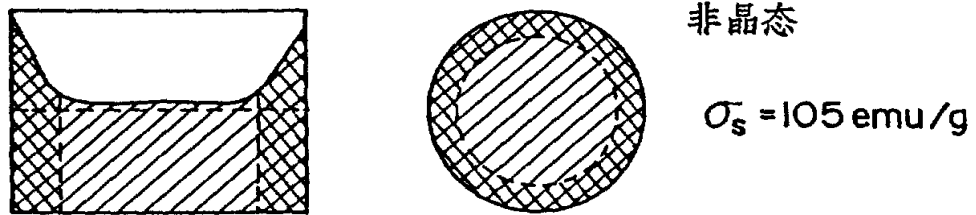
$P_{氮} = 0.10$



$P_{氮} = 0.25$



$P_{氮} = 0.35$



$P_{氮} = 0.40$

图. 9-(b)

( $P_{\text{氮}} = 0.25$  ,  $P_{\text{氢}} = 0.75$  )

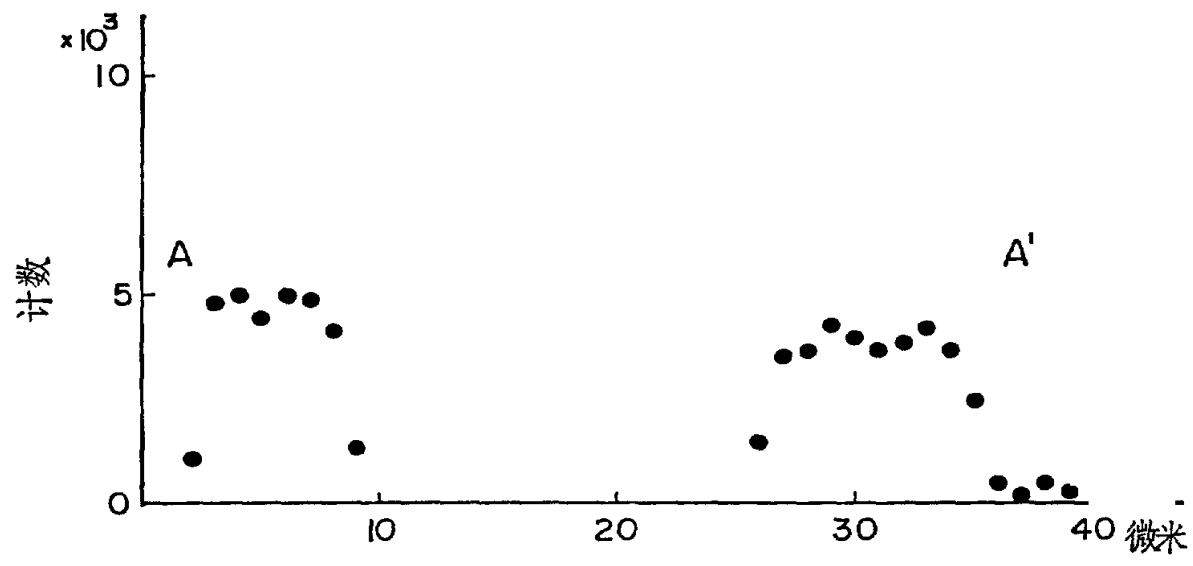


图. 9-(c)

( $P_{\text{氮}} = 0.35$  ,  $P_{\text{氢}} = 0.65$  )

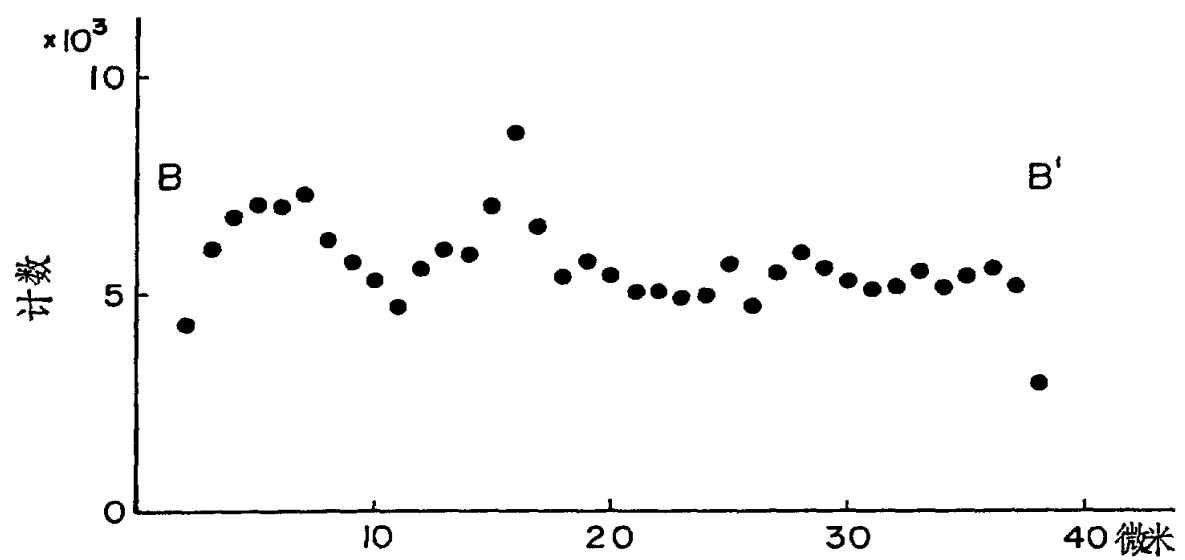


图. 10

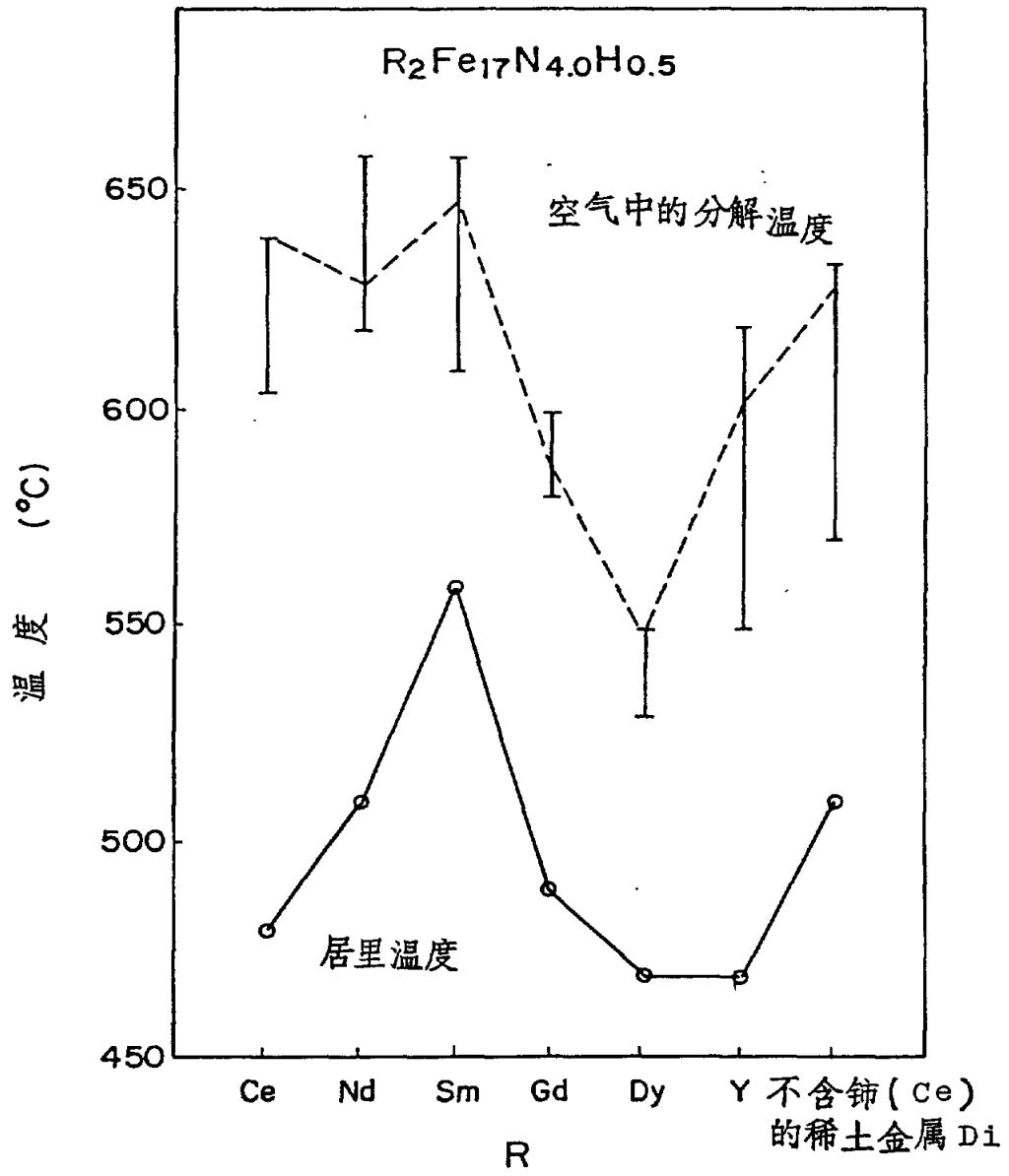


图. 11

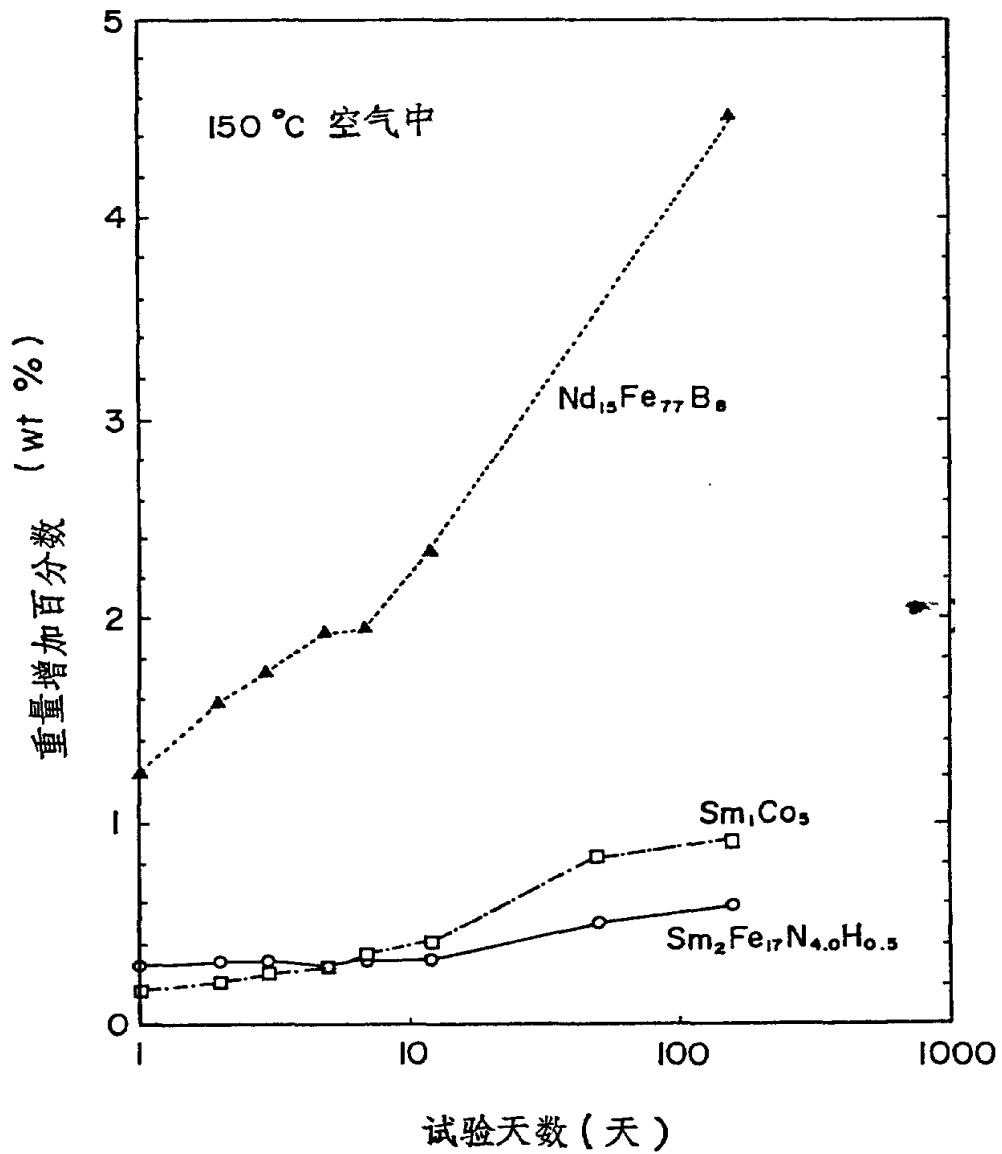


图.12

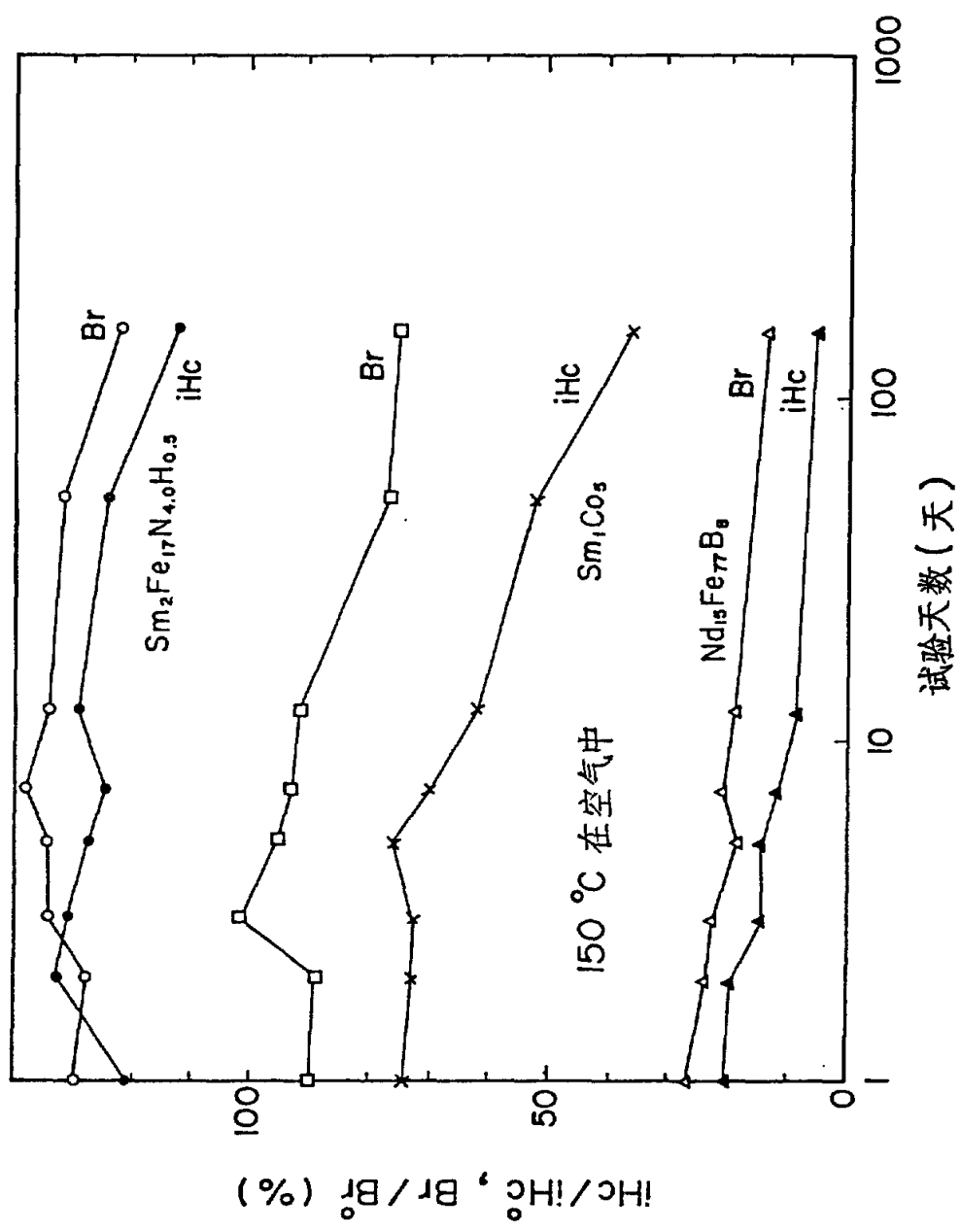


图. 13 - (a)



100 微米

图. 13 - (b)



100 微米

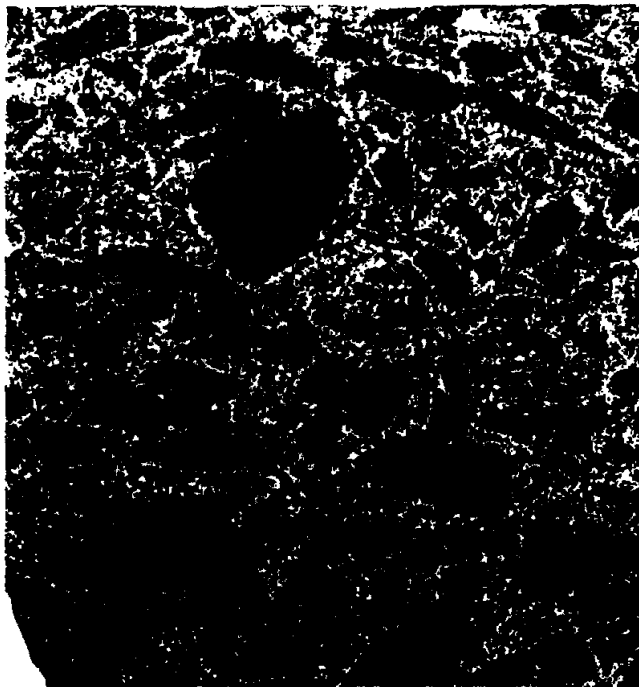
90/

图. 13 - (c)



100 微米

图. 13 - (d)



100 微米

图. 14-(a)



10 微米

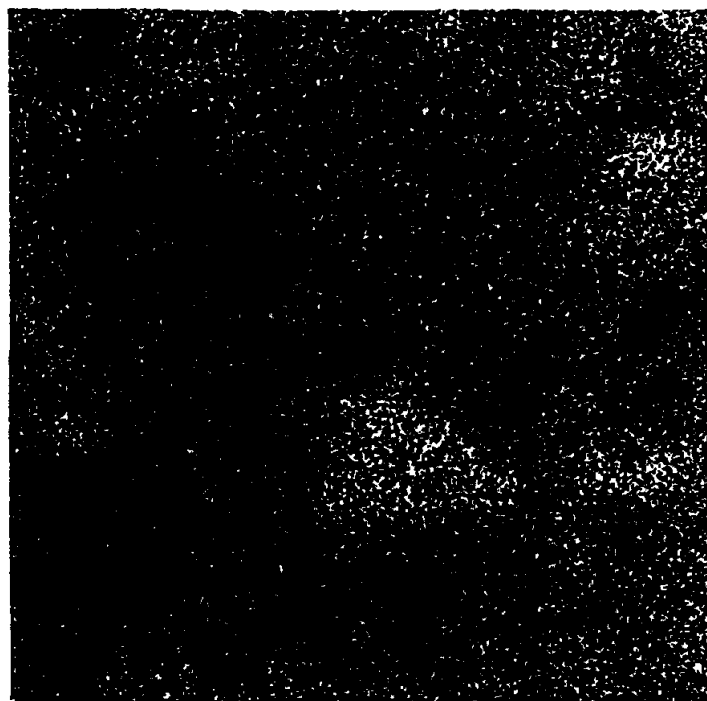
图. 14-(b)



10 微米

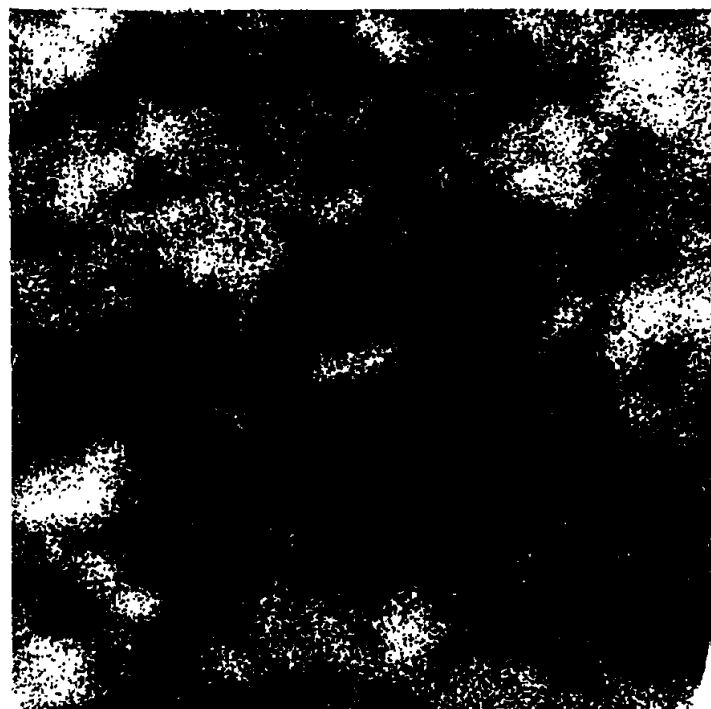
101

图. 14 - (c)



10 微米

图. 14 - (d)



10 微米

图. 15

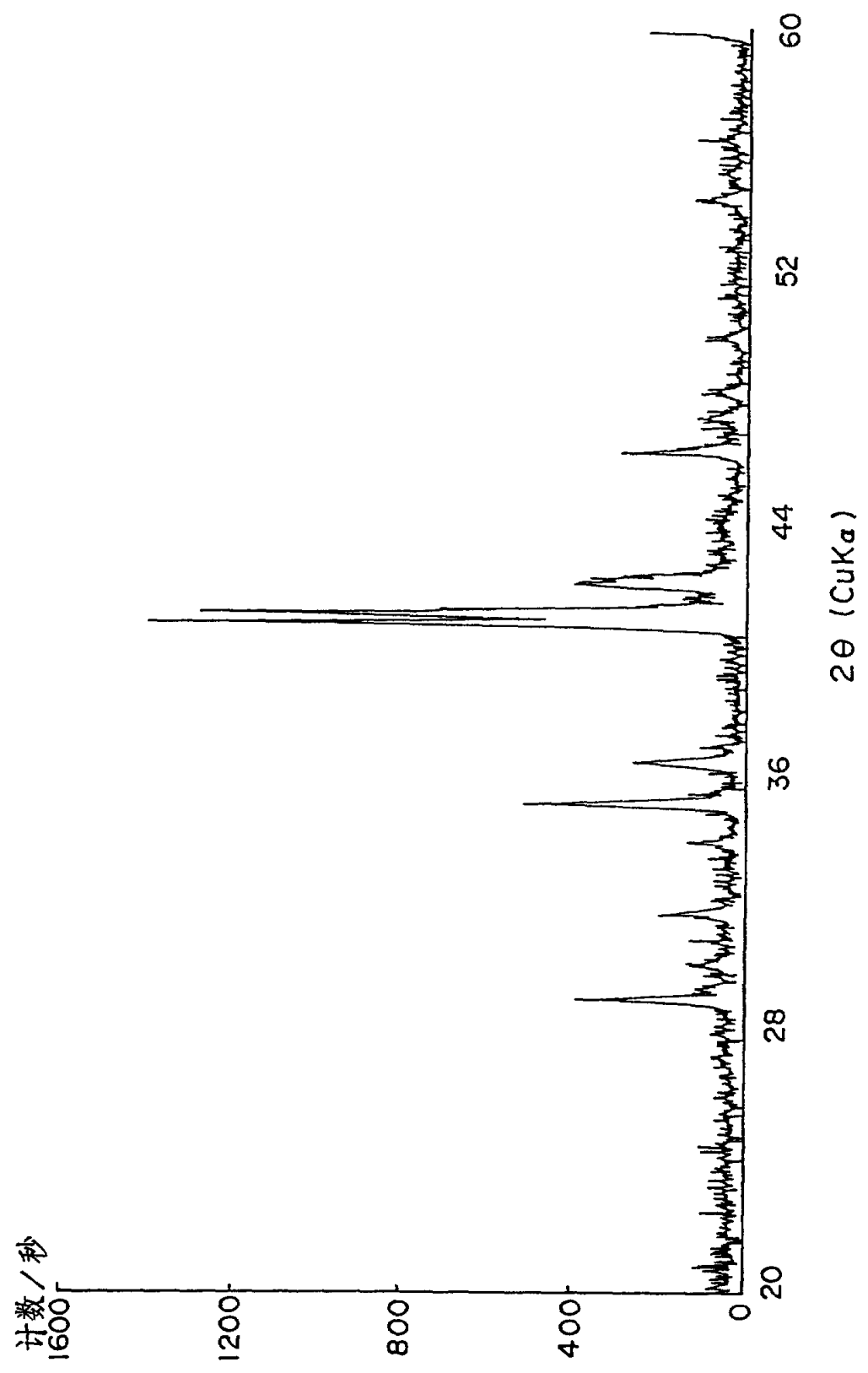
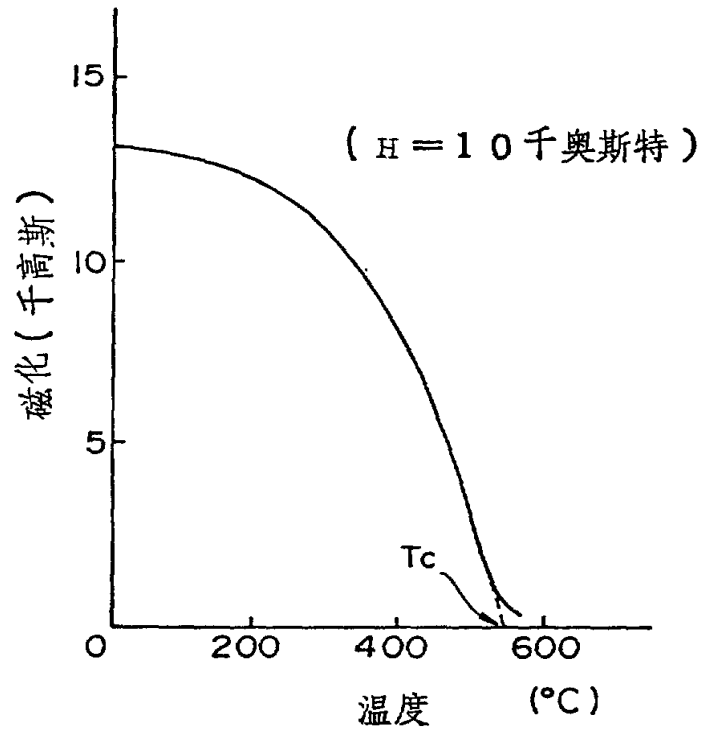


图. 16



104

图.17--(a)

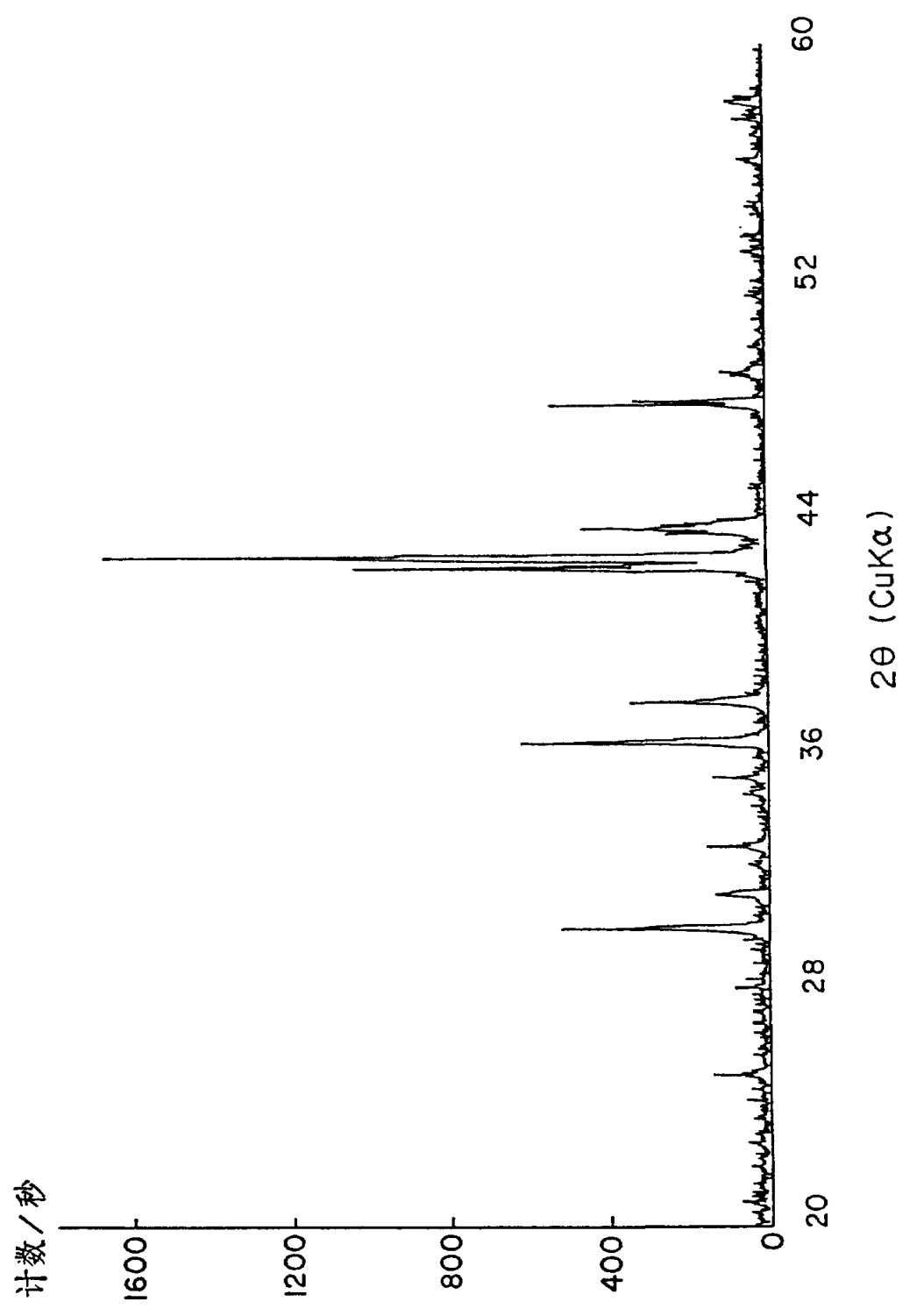


图. 17-(b)

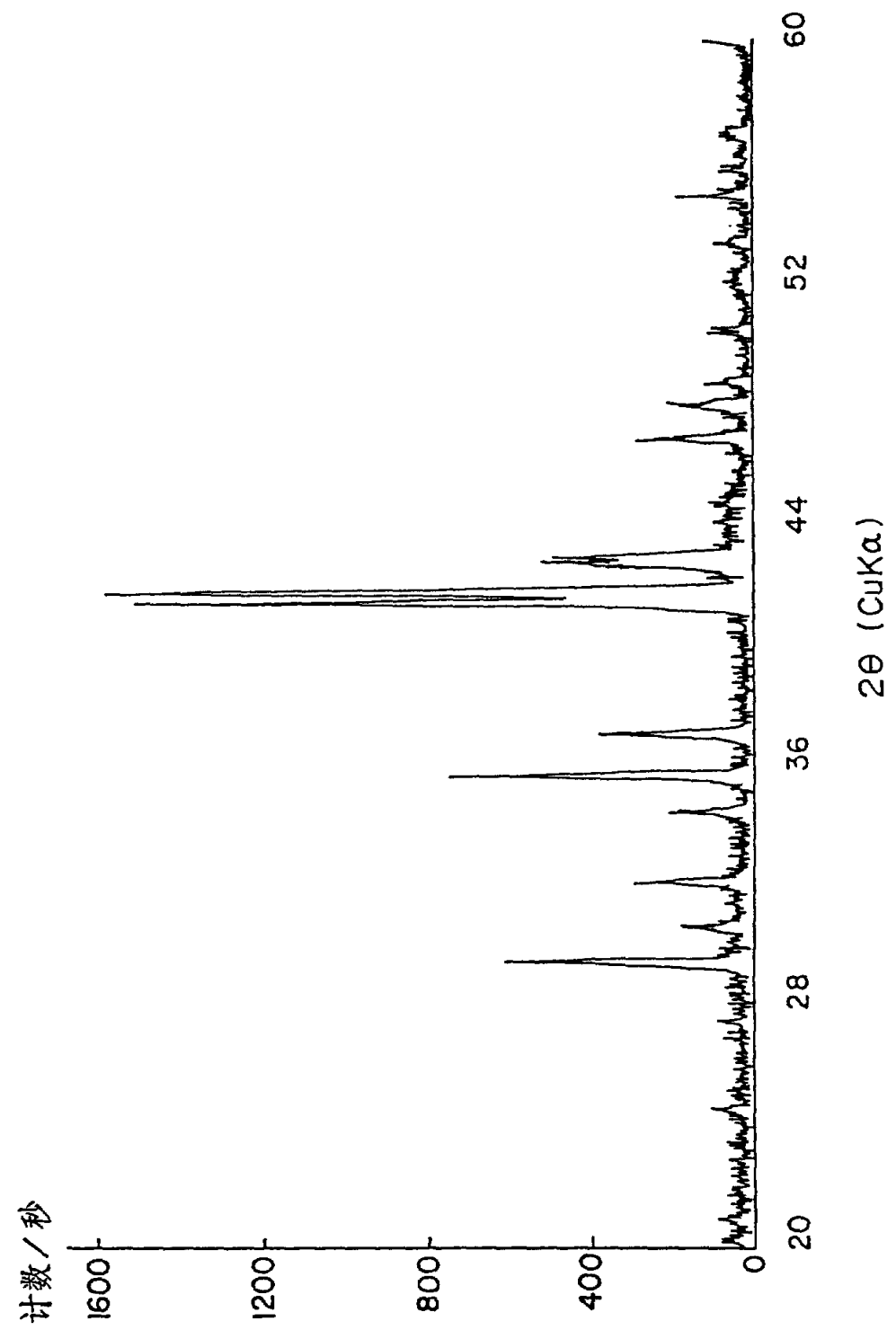
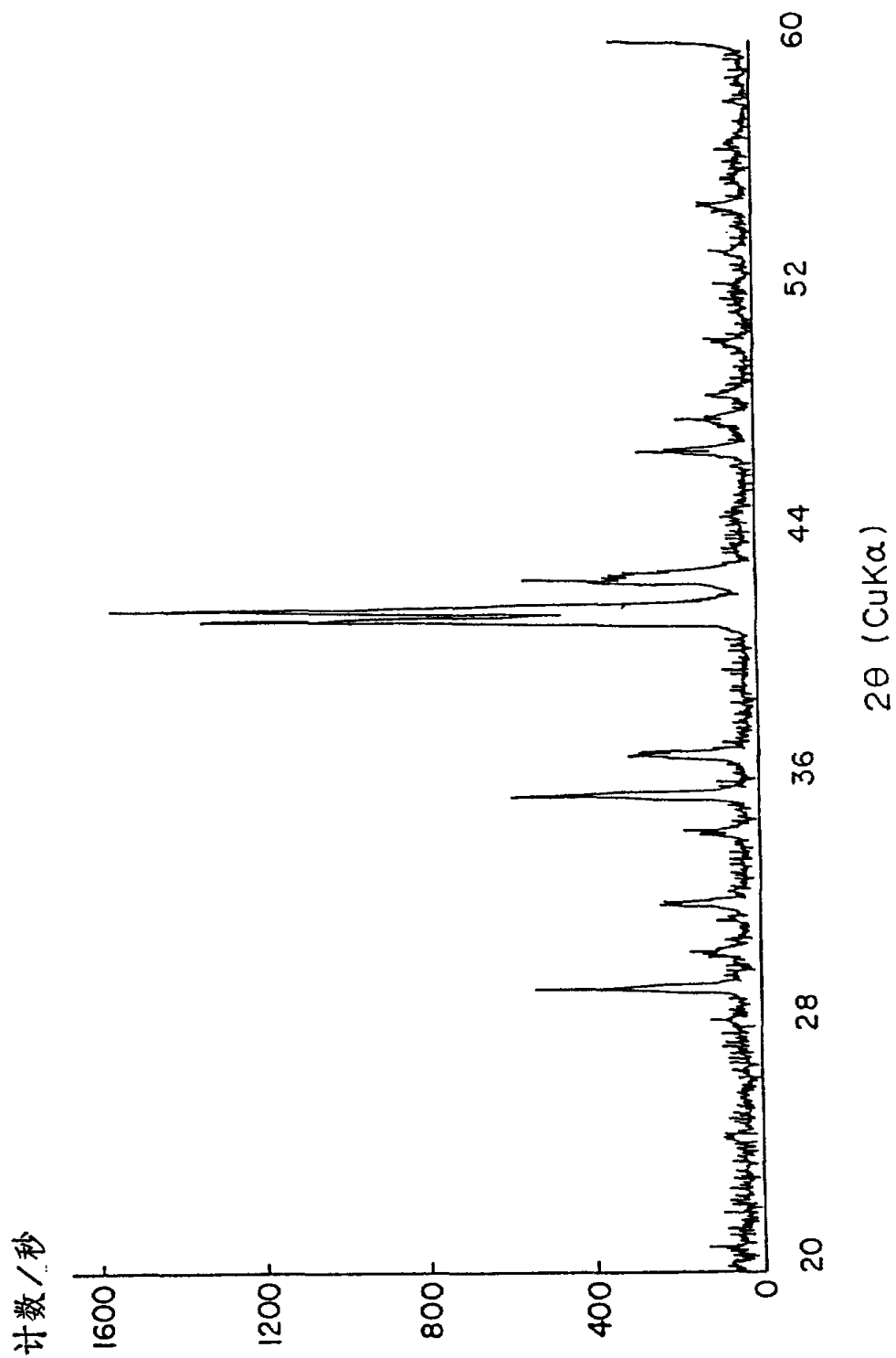


图. 18



106

图. 19

