



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1705761 B

(45) 授权公告日 2010.05.12

(21) 申请号 200380101818.2

C22C 38/00(2006.01)

(22) 申请日 2003.10.22

C21D 6/00(2006.01)

(30) 优先权数据

B22F 1/00(2006.01)

311213/2002 2002.10.25 JP

B22F 9/04(2006.01)

181364/2003 2003.06.25 JP

H01L 41/20(2006.01)

60/424,015 2002.11.06 US

F25B 21/00(2006.01)

60/488,095 2003.07.18 US

B22D 11/00(2006.01)

B22D 11/06(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

B22D 11/106(2006.01)

(续)

2005.04.21

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2003/013494 2003.10.22

CN 1065294 A, 1992.10.14, 权利要求 1-3.

(87) PCT申请的公布数据

W02004/038055 EN 2004.05.06

ZHANG XX 等. Magnetic entropy change in Fe-based compound LaFe_{10.6}Si_{2.4}. APPLIED PHYSICS LETTERS 77 19. 2000, 77(19), 3072-3074.

(73) 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

张晓玲 等. LaCo₁₃ 基金属间化合物的磁性能. 钢铁研究学报 5 增刊. 1993, 5(增刊), 75-80.

(72) 发明人 中岛健一郎

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 黄革生

HU F X 等. Magnetic entropy change and its temperature variation in compounds La(Fe_{1-x}Co_x)_{11.2}Si_{1.8}. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 92 7. 2002, 92(7), 3620-3623.

审查员 庞立敏

(51) Int. Cl.

C22C 33/04(2006.01)

C22C 33/02(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 7 页

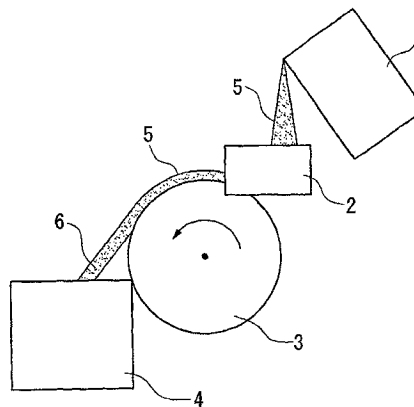
(54) 发明名称

包含稀土元素的合金, 其生产方法, 磁致伸缩器件, 以及磁性冷冻剂材料

子% ≤ t ≤ 88.7 原子% 且 4.6 原子% ≤ a ≤ 19.4 原子%) 表示的, 并且具有包含至少 85 质量% (包括 85 质量% 在内) 的量的 NaZn₁₃ 型晶体结构和 5 至 15 质量% (包括 5 质量% 和 15 质量% 在内) 的 α-Fe 的合金微观结构。

(57) 摘要

一种制造式 R(T_{1-x}A_x)_{13-y} (其中, R 表示 Ce 等; T 表示 Fe 等; 而 A 表示 Al 等; 0.05 ≤ x ≤ 0.2; 且 -1 ≤ y ≤ 1) 表示的含 RE 合金的方法, 包括在 1200℃ 至 1800℃ 的温度下熔融合金原材料的熔融步骤; 和快速骤冷通过上述步骤生产的熔融金属、从而形成第一含 RE 合金的固化步骤, 其中该固化步骤是在 10² 至 10⁴℃ / 秒的冷却速率下进行的, 所述冷却速率是至少在熔融金属的温度至 900℃ 的范围内测量的; 以及一种含 RE 合金, 它是由式 R_rT_tA_a (其中, R 和 A 表示与上述相同的含义, T 表示 Fe 等; 5.0 原子% ≤ r ≤ 6.8 原子%, 73.8 原



[转续页]

CN 1705761 B

[接上页]

(51) Int. Cl.

B22D 13/10 (2006.01)

B22D 11/124 (2006.01)

1. 制造式 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13-y}$ 所代表的含 RE 合金的方法, 其中 $0.05 \leq x \leq 0.2$, 且 $-1 \leq y \leq 1$, 该方法包括: 在 1200°C 至 1800°C 的温度下熔融合金原材料的熔融步骤; 和快速骤冷通过上述步骤制得的熔融金属、从而形成第一含 RE 合金的固化步骤, 其中该固化步骤是在 10^2 至 $10^4^\circ\text{C}/\text{秒}$ 的冷却速率下进行的, 所述冷却速率是至少在熔融金属温度至 900°C 的范围内测量的。

2. 根据权利要求 1 的制造含 RE 合金的方法, 其中在熔融步骤中, 在惰性气体气氛中于 0.1 至 0.2MPa 的压力下熔融合金原材料。

3. 根据权利要求 1 的制造含 RE 合金的方法, 其中在固化步骤中, 通过带铸和离心铸造的任一种方法, 以 10^2 至 $10^4^\circ\text{C}/\text{秒}$ 的冷却速率将熔融金属从熔融态冷却至 900°C 。

4. 根据权利要求 3 的制造含 RE 合金的方法, 其中所述离心铸造是使用可旋转圆盘式耐火材料槽的离心铸造。

5. 根据权利要求 3 的制造含 RE 合金的方法, 其中在固化步骤中通过带铸快速骤冷熔融金属, 从而获得厚度为 0.1 至 2.0mm 的带。

6. 根据权利要求 1 的制造含 RE 合金的方法, 该方法包括根据权利要求 1 的用于制造含 RE 合金的熔融步骤和固化步骤, 以及在 900 至 1200°C 加热通过固化步骤制造的含 RE 合金、从而形成 NaZn_{13} 相的热处理步骤。

7. 根据权利要求 6 的制造含 RE 合金的方法, 其中通过热处理步骤形成该 NaZn_{13} 相, 该热处理步骤进行 1 分钟至 200 小时的时间。

8. 根据权利要求 7 的制造含 RE 合金的方法, 其中所述热处理是在 1080°C 至 1200°C 的温度下进行 3 至 42 小时。

9. 一种含 RE 合金, 它是由式 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13-y}$ 表示的, 其中 $0.05 \leq x \leq 0.2$, 且 $-1 \leq y \leq 1$, 且其包含具有相对较高稀土金属 R 含量的富 R 相和具有相对较低稀土金属 R 含量的贫 R 相, 其中富 R 相和贫 R 相以 0.01 至 $100\mu\text{m}$ 的相间距分散。

10. 一种含 RE 合金, 它是由式 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13-y}$ 表示的, 其中 $0.05 \leq x \leq 0.2$, 且 $-1 \leq y \leq 1$, 其中该合金是通过熔融和受控的快速冷却步骤以及形成含量为至少 90 体积%的 NaZn_{13} 相的加热步骤而形成的。

11. 一种由根据权利要求 10 的含 RE 合金制造的磁致伸缩器件。

12. 一种由根据权利要求 10 的含 RE 合金制造的磁性冷冻剂。

13. 一种含 RE 合金, 它是由组成式 $\text{La}_r\text{Fe}_t\text{Si}_a$ 表示的, 其中 r 、 t 和 a 具有如下关系: 5.0 原子% $\leq r \leq 6.8$ 原子%, 73.8 原子% $\leq t \leq 88.7$ 原子% 和 4.6 原子% $\leq a \leq 19.4$ 原子%, 并且具有包含至少 85 质量%、包括 85 质量% 在内的量的 NaZn_{13} 型晶体结构和 5 至 15 质量%、包括 5 质量% 和 15 质量% 在内的量的 $\alpha\text{-Fe}$ 的合金微观结构。

14. 制造含 RE 合金粉末的方法, 该方法包括通过机械方式将根据权利要求 13 的含 RE 合金粉碎成平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 至 1.0mm 的粉末。

15. 一种含 RE 合金粉末, 其含有根据权利要求 13 的含 RE 合金, 平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 至 1.0mm 。

16. 一种包含根据权利要求 15 的含 RE 合金粉末的磁性冷冻剂, 其中已经通过将氢吸收进烧结合 RE 合金中控制了该磁性冷冻剂的居里温度。

17. 一种制造烧结合 RE 合金的方法, 该方法包括压制通过根据权利要求 14 的制造含

RE 合金粉末的方法制造的含 RE 合金粉末,并烧结压制物。

18. 根据权利要求 17 的制造烧结合 RE 合金的方法,其中烧结是在 1200°C 至 1400°C 的温度下进行的。

19. 根据权利要求 17 或 18 的制造烧结合 RE 合金的方法,其中,在完成含 RE 合金粉末的烧结之后,将该烧结合合金在 200°C 至 300°C 的温度下保持在氢气气氛中,从而将氢吸收到烧结合合金中。

20. 一种烧结合 RE 合金,它是通过如下方法形成的:压制根据权利要求 15 的含 RE 合金粉末,并烧结压制物。

21. 一种包含根据权利要求 20 的烧结合 RE 合金的磁致伸缩材料,其中已经通过将氢吸收进烧结合 RE 合金中控制了该磁致伸缩材料的居里温度。

22. 一种包含如权利要求 20 所述的烧结合 RE 合金的磁性冷冻剂,其中已经通过将氢吸收到烧结合 RE 合金中控制了该磁性冷冻剂的居里温度。

包含稀土元素的合金,其生产方法,磁致伸缩器件,以及磁性冷冻剂材料

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求根据 35U. S. C. 119(e) (1) 享有于 2002 年 11 月 6 日提交的第 60/424, 015 号美国专利临时申请和 2003 年 7 月 18 日提交的第 60/488, 095 号美国专利临时申请的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及制造包含稀土元素的合金(以下简称为含 RE 合金)的方法、涉及含 RE 合金、涉及制造含 RE 合金粉末的方法、涉及含 RE 合金粉末、涉及制造烧结的含 RE 合金的方法、涉及烧结的含 RE 合金、涉及一种磁致伸缩器件、并涉及一种磁性冷冻剂。更特别地,本发明涉及制造一种适用于生产磁致伸缩器件、磁性冷冻剂等 NaZn₁₃ 型含 RE 合金的方法。

背景技术

[0004] 使用一种通过施加磁场产生张力的磁致伸缩器件作为磁致伸缩传感器、磁致伸缩振动器和类似器件,用以产生或精确检测位移。通常,使用含 RE 的金属间化合物例如 TbFe₂、DyFe₂、以及 SmFe₂ 作为磁致伸缩材料。然而,这些金属间化合物仅产生微细位移,并且难以精确控制所产生的位移。因此,这些化合物不能被应用到用以控制微细位移的磁致位移器件。

[0005] 同时,已知 GGG(镓钒石榴石)是可被用于磁致冷机或类似装置的磁性冷冻剂。然而,GGG 尚未被用于商业产品中,因为在施加永磁体所提供的弱磁场时其冷冻效率差。

[0006] 近年来,已经发现具有 NaZn₁₃ 相的含 RE 合金(以下简称“NaZn₁₃ 型含 RE 合金”)具有大的磁张力和高的磁致热效应。由于这些性质,这种类型的合金被认为是备选的磁致伸缩材料、磁性冷冻剂等。

[0007] 具体来说,公开了 La(Fe_aSi_{1-a})₁₃(0.84 ≤ a ≤ 0.88) 在 200K 温度下在 ≥ 4T 条件下的磁致张力高达约 0.4% (参阅例如非专利文献 1)。

[0008] 还已经公开了当通过氢吸收或类似处理将上述化合物转化为 La(Fe_aSi_{1-a})₁₃Hb(0.84 ≤ a ≤ 0.88, 1.0 ≤ b ≤ 1.6) 时,可以将居里温度控制在高水平,并可以将磁致热效应保持在高水平(参阅例如非专利文献 2)。

[0009] 通常如下制造 NaZn₁₃ 型含 RE 合金 La(Fe_aSi_{1-a})₁₃(0.84 ≤ a ≤ 0.88): 称重合金原材料(例如高纯度 La、Fe、Si 等),以达到所需要的合金组成并混合;通过电弧熔炼熔融该混合物;加热该产物相当长的时间(例如,在 1050°C 的温度下加热 1000 小时)以除去不需要的相(参阅例如非专利文献 2)。

[0010] 在制造 NaZn₁₃ 型含 RE 合金的常规方法中,用以除去不需要的相的长期热处理步骤降低了产率,并增加了 NaZn₁₃ 型含 RE 合金的生产成本、使用该合金的器件的成本、以及使用该合金的其他产品的成本。

[0011] 在具有 NaZn₁₃ 结构的含 RE 合金中,已经发现随着外磁场的变化 La-Fe-Si 合金显

示出伴随着大的熵变的磁性相变,并且在磁致热效应中没有温度滞后现象。由于这些性质,这种类型合金被认为是备选的磁性冷冻剂。

[0012] 可以通过将氢吸收进合金控制 La-Fe-Si 合金的磁性相变温度,并且即使当氢气被吸收时其熵变也不会减少(参阅非专利文献 2)。因此,当合金的磁性相变温度被控制在大约室温并且使用永磁体产生磁场时,可以使用可在大约室温下工作的合金作为磁性冷冻剂。

[0013] 此外,这类合金在施加外磁场下显示出大的、各向同性的体积变化,被认为是备选的磁致伸缩材料(参阅非专利文献 1)。

[0014] 制造具有 NaZn_{13} 结构的 La-Fe-Si 合金的常规方法包括:电弧熔融原材料金属(即,La、Fe、和 Si)以形成合金锭;在惰性气氛中在 1000 至 1200°C 的温度下加热该合金锭 240 小时至 1000 小时,从而形成母合金;重新熔融该母合金;在用于冷却的气氛中粉碎生成的熔融合金,从而制造球形颗粒;并将氢气吸收到颗粒中,从而将磁性相变温度控制在预定的水平(参阅专利文献 1)。

[0015] 然而,上述制造含 RE 合金粉末的常规方法存在缺点。即,由于该方法包括长时间处理和两个熔融步骤,因而即使使用廉价的材料,其生产成本也会增加并且合金的氧含量也会增加。

[0016] [非专利文献 1]

[0017] Maya FUJITA 和 Kazuaki FUKAMICHI, Itinerant-Electron Metamagnetic $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ Compounds, "Solid-State Physics", 第 37 卷,第 6 期,(2002 年),第 419-427 页

[0018] [非专利文献 2]

[0019] Maya FUJITA, Shun FUJIEDA 和 Kazuaki FUKAMICHI, Large Magnetic Volume and Magnetocaloric Effect of Itinerant-Electron Metamagnetic $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ Compounds, "Materia", 第 41 卷,第 4 期,(2002 年),第 269-275

[0020] [专利文献 1]

[0021] 日本专利申请公开案第 2003-96547 号

[0022] [本发明要解决的问题]

[0023] 本发明是在这种情况下进行构思的。因此,本发明的一个目的在于提供一种无需进行长时间的热处理步骤的、高效率地制造 NaZn_{13} 型含 RE 合金的技术。本发明的另一个目的在于提供一种通过该技术制造的 NaZn_{13} 型含 RE 合金。本发明的又一个目的在于提供一种由该 NaZn_{13} 型含 RE 合金制造的磁致伸缩器件。本发明的又一个目的在于提供由该 NaZn_{13} 型含 RE 合金制造的磁性冷冻剂。

[0024] 此外,本发明的一个目的在于提供含 RE 合金粉末,这种粉末可容易地粉化,不过于脆弱的,并且可以以较低的成本在短时间内制造,并且不会增加含 RE 合金粉末的氧含量;或者提供用作磁性冷冻剂或磁致伸缩材料的合金的烧结制品。

[0025] 本发明的发明人为解决上述问题进行了广泛的研究,并且已经发现了如下制造含 RE 合金的方法、含 RE 合金、制造含 RE 合金粉末的方法、含 RE 合金粉末、制造烧结的含 RE 合金的方法、烧结的含 RE 合金、磁致伸缩器件、和磁性冷冻剂。

[0026] 本发明包含下述 (1) 至 (22) 项。

[0027] (1) 制造式 $R(T_{1-x}A_x)_{13-y}$ (其中, R 表示至少一种选自 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd 和 Lu 的物类; T 表示至少一种选自 Fe、Co、Ni、Mn、Pt 和 Pd 的物类; 且 A 表示至少一种选自 Al、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn 和 Sb 的物类 ($0.05 \leq x \leq 0.2$; 且 $-1 \leq y \leq 1$)) 所代表的第一含 RE 合金的第一方法, 包括: 在 1200°C 至 1800°C 的温度下熔融合金原材料的熔融步骤; 和快速骤冷上述步骤所生产的熔融金属, 从而形成第一含 RE 合金的固化步骤, 其中该固化步骤是在 10^2 至 $10^4^\circ\text{C}/\text{秒}$ 的冷却速率下进行的, 所述冷却速率是至少在熔融金属温度至 900°C 的范围内测量的。

[0028] (2) 根据 (1) 的含 RE 合金的制造方法, 其中在熔融步骤中, 在惰性气氛中在 0.1 至 0.2MPa 的条件下熔融合金原材料。

[0029] (3) 根据 (1) 的第一含 RE 合金的制造方法, 其中在固化步骤中熔融金属是通过带铸、新离心铸造、和离心铸造的任一种快速骤冷的。

[0030] (4) 根据 (3) 的第一含 RE 合金的制造方法, 其中在固化步骤中熔融金属是通过带铸快速骤冷的, 从而得到厚度为 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 2.0mm 的带条。

[0031] (5) 制造第二含 RE 合金的第二方法, 包括根据 (1) 的用于制造第一含 RE 合金的熔融步骤和固化步骤, 以及于 900 至 1200°C 加热通过固化步骤制造的第一含 RE 合金、从而形成 NaZn_{13} 相的热处理步骤。

[0032] (6) 根据 (5) 的制造第二含 RE 合金的第二方法, 其中通过热处理步骤形成 NaZn_{13} 相, 该热处理步骤的进行时间为 1 分钟至 200 小时。

[0033] (7) 根据 (6) 的制造第二含 RE 合金的第二方法, 其中热处理在 1080°C 至 1200°C 下进行 3 至 42 小时。

[0034] (8) 可通过 (1) 至 (4) 任一项的方法得到的第一含 RE 合金。

[0035] 通过本发明的制造第一含 RE 合金的第一方法 (即上述 (1) 至 (4)), 制造了适合于制造 NaZn_{13} 型含 RE 合金的含 RE 合金 (即用于 NaZn_{13} 型含 RE 合金的起始合金)。 NaZn_{13} 型含 RE 合金是通过本发明的制造含 RE 合金的第二方法 ((5) 和 (6)) 制造的。

[0036] (9) 第一含 RE 合金, 它是由式 $R(T_{1-x}A_x)_{13-y}$ (其中, R 表示至少一种选自 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd 和 Lu 的物类; T 表示至少一种选自 Fe、Co、Ni、Mn、Pt 和 Pd 的物类; 且 A 表示至少一种选自 Al、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn 和 Sb 的物类 ($0.05 \leq x \leq 0.2$; 且 $-1 \leq y \leq 1$)) 表示的, 且其包含具有相对较高稀土金属 (R) 含量的富 R 相以及具有相对较低稀土金属 (R) 含量的贫 R 相, 其中富 R 相和贫 R 相以 0.01 至 $100\ \mu\text{m}$ 的相间距分散。

[0037] 在本发明中, 使用扫描电子显微镜下观测的合金的反向散射电子图计算富 R 相间距、贫 R 相间距和各相的大小。

[0038] 在合金的反向散射电子图中, 具有较大平均原子量的部分被观察为白色图像, 而具有较小平均原子量的部分被观察为黑色图像。换言之, 富 R 相被观察为白色图像, 而稀土金属含量低于富 R 相的贫 R 相被观察为灰色图像。在具体步骤中, 以合适的放大倍数将合金样品的反向散射电子图拍摄为矩形图像, 并且用图像处理软件将图像数据转化为对应于黑和白的两个值。随后, 在矩形图像中通过中心画出一条横向线段和一条纵向线段以及两条对角线 (总共四条线段)。测量贯穿各个线段的白色部分的总长度, 并且计算这四个测量长度的平均值, 从而得到富 R 相的大小 (即等于贫 R 相间距)。以类似的方式测量贯穿各线段的黑色部分的总长度, 并且计算这四个测量长度的平均值, 从而得到贫 R 相的大小 (即等

于富 R 相间距)。

[0039] (10) 第二含 RE 合金,它是由式 $R(T_{1-x}A_x)_{13-y}$ (其中,R 表示至少一种选自 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd 和 Lu 的物类;T 表示至少一种选自 Fe、Co、Ni、Mn、Pt 和 Pd 的物类;且 A 表示至少一种选自 Al、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn 和 Sb 的物类 ($0.05 \leq x \leq 0.2$; 且 $-1 \leq y \leq 1$)) 表示的,其中该合金的 $NaZn_{13}$ 相的含量为至少 90 体积%。

[0040] (11) 一种由根据 (10) 的第二含 RE 合金制造的磁致伸缩器件。

[0041] (12) 一种由根据 (10) 的第二含 RE 合金制造的磁性冷冻剂。

[0042] 本发明的磁致伸缩器件和磁性冷冻剂的特征在于是通过上述本发明的第二含 RE 合金 ($NaZn_{13}$ 型含 RE 合金) 制造的。

[0043] (13) 一种含 RE 合金,它是由组成式 $R_rT_tA_a$ (其中 R 表示至少一种选自 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd 和 Lu 的稀土元素;T 共同表示至少包含 Fe 原子的过渡金属元素,部分 Fe 原子非必要地被至少一种选自 Co、Ni、Mn、Pt 和 Pd 的物类取代;A 表示至少一种选自 Al、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn 和 Sb 的元素;且 r、t 和 a 具有如下关系: $5.0 \text{ 原子}\% \leq r \leq 6.8 \text{ 原子}\%$, $73.8 \text{ 原子}\% \leq t \leq 88.7 \text{ 原子}\%$ 和 $4.6 \text{ 原子}\% \leq a \leq 19.4 \text{ 原子}\%$) 表示的,并且具有包含至少 85 质量% (包括 85 质量%) 的量的 $NaZn_{13}$ 型晶体结构和 5 至 15 质量% (包括 5 质量%和 15 质量%) 的量的 α -Fe 的合金微观结构。

[0044] (14) 一种制造含 RE 合金粉末的方法,包括通过机械法将根据 (13) 的含 RE 合金研磨成平均粒径为 $0.1 \mu\text{m}$ 至 1.0mm 的粉末。

[0045] (15) 一种包含根据 (13) 的含 RE 合金的含 RE 合金粉末,其平均粒径为 $0.1 \mu\text{m}$ 至 1.0mm 。

[0046] (16) 一种包含烧结的根据 (15) 的含 RE 合金粉末的磁性冷冻剂,其中已经通过将氢气吸收进烧结的含 RE 合金中控制了磁性冷冻剂的居里温度。

[0047] (17) 一种制造烧结含 RE 合金的方法,其包括压制通过如 (14) 所述的制造含 RE 合金粉末的方法所制造的含 RE 合金粉末,并将压制物烧结。

[0048] (18) 如 (17) 所述的制造烧结含 RE 合金的方法,其中在 1200°C 至 1400°C 的温度下进行烧结。

[0049] (19) 如 (17) 或 (18) 所述的制造烧结含 RE 合金的方法,其中,在完成含 RE 合金粉末的烧结之后,将该烧结合金在 200°C 至 300°C 的温度下保持在氢气气氛中,从而将氢气吸收到烧结合金中。

[0050] (20) 一种烧结含 RE 合金,是通过如下方法形成的:压制如 (15) 中所述的含 RE 合金粉末,并烧结压制物。

[0051] (21) 一种包含如 (20) 所述的烧结含 RE 合金的磁致伸缩材料,其中已经通过将氢气吸收到烧结的含 RE 合金中控制了磁致伸缩材料的居里温度。

[0052] (22) 一种包含如 (20) 所述的烧结含 RE 合金的磁性冷冻剂,其中已经通过将氢气吸收到烧结的含 RE 合金中控制了磁性冷冻剂的居里温度。

[0053] 根据本发明,提供了一种可以无需进行长时间热处理的、高效率地制造 $NaZn_{13}$ 型含 RE 合金的技术;一种通过该技术制造的 $NaZn_{13}$ 型含 RE 合金;以及由该 $NaZn_{13}$ 型含 RE 合金得到的磁致伸缩器件和磁性冷冻剂。

[0054] 此外,同常规的方法相比,本发明可以以较低的成本可靠地制造由具有 $NaZn_{13}$ 结

构的含 RE 合金（例如，La-Fe-Si）形成的磁致伸缩材料和磁性冷冻剂。本发明有助于磁致冷机和磁致伸缩器件的大规模生产。

[0055] 附图的简要说明

[0056] 图 1 为适合用于制造含 RE 合金的本发明的第一方法的典型生产装置。

[0057] 图 2 为通过带铸法制造的 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 合金样品的横截面的反向散射电子图。

[0058] 图 3 为通过基于带铸的快速骤冷、随后在 1100°C 的温度下热处理 12 小时所制造的合金粉末的 X 射线衍射图。

[0059] 图 4 为在 1100°C 的温度下热处理 12 小时的合金样品的横截面的反向散射电子图。

[0060] 图 5 为 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的生成量与在 1100°C 下的热处理时间之间的关系图。

[0061] 图 6 为在 1100°C 的温度下热处理 200 小时的合金样品的横截面的反向散射电子图。

[0062] 图 7 为烧结温度与烧结制品的密度之间的关系图。

[0063] 图 8 为对烧结的 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 进行氢处理的温度（吸收温度）与烧结制品的晶格常数之间关系图。

[0064] 图 9 为脱氢作用温度与 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的晶格常数之间的关系图。

[0065] 图 10 为本发明的实施例中制造的含 RE 合金样品的反向散射电子图。

[0066] 图 11 为本发明的实施例中制造的含 RE 合金样品的反向散射电子图。

[0067] 图 12 为本发明的对比例中制造的含 RE 合金样品的反向散射电子图。

[0068] 实施本发明的最佳方式

[0069] [制造第一含 RE 合金的第一方法]

[0070] 本发明的制造第一含 RE 合金的第一方法涉及由式 $\text{R}(\text{T}_{1-x}\text{A}_x)_{13-y}$ （其中，R 表示至少一种选自 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd 和 Lu 的稀土金属；T 表示至少一种选自 Fe、Co、Ni、Mn、Pt 和 Pd 的过渡金属；且 A 表示至少一种选自 Al、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn 和 Sb 的元素（ $0.05 \leq x \leq 0.2$ ；且 $-1 \leq y \leq 1$ ））表示的、用于 NaZn_{13} 型含 RE 合金的起始合金（第一含 RE 合金）的制造方法。

[0071] 该方法通常包括熔融合金原材料的熔融步骤 (1)；和固化通过上述步骤制造的熔融金属、从而形成含 RE 合金（第一含 RE 合金）的固化步骤 (2)，其中固化是通过“快速骤冷法”进行的。

[0072] 下面对各步骤进行详细的描述。

[0073] < 熔融步骤 >

[0074] 在熔融步骤中，将合金原材料，即分别包含稀土金属 (R)、过渡金属 (T)、和元素 (A) 的材料混合，并熔融该混合物。

[0075] 对于包含稀土元素 (R) 的材料并没有特别的限制，只要该材料主要包含至少一种选自 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd 和 Lu 的物类即可。这种可使用的材料的实例包括稀土金属（纯度 ≥ 90 质量%，余量为不可避免的杂质，例如 Al、Fe、Mo、W、C、O 或 N）和主要包含 La、Ce 等的稀土金属混合物（稀土金属含量 ≥ 90 质量%，余量为不可避免的杂质，例如 Al、Fe、Mo、W、C、O 或 N）。

[0076] 对包含过渡金属 (T) 的材料并无特别的限制，只要该材料主要包含至少一种选自 Fe、Co、Ni、Mn、Pt 和 Pd 的物类即可。这种可使用的材料的实例包括纯金属，例如 Fe、Co 和

Ni (纯度 ≥ 99 质量%)。

[0077] 对包含元素 (A) 的材料并无特别的限制,只要该材料主要包括至少一种选自 Al、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn、和 Sb 的物类即可。这种可使用的材料的实例包括金属硅 (纯度 ≥ 95 质量%,余量为不可避免的杂质,例如 Pb、As、Fe、Cu、Bi、Ni、C、O 或 N)、金属 Ga 和纯 Al。

[0078] 称量这些分别包含稀土金属 (R)、过渡金属 (T)、和元素 (A) 的材料,以便得到式 $R(T_{1-x}A_x)_{13-y}$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$; 且 $-1 \leq y \leq 1$) 表示的合金组成,随后混合。

[0079] 具体来说,当要制造 $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$ 的合金时,包含于原材料中的 La、Fe 和 Si 的组成比例优选分别落入 16.8 至 17.3 质量%、78.3 至 80.1 质量%、和 4.8 至 5.0 质量%的范围内。

[0080] 通过在 1200 至 1800°C 下加热使这样制得的合金材料混合物熔融。优选在惰性气氛中于 0.1MPa (大气压力) 至 0.2MPa 下进行熔融。惰性气体的实例包括氩气和氦气。

[0081] 低于 1200°C 的加热温度不是优选的,因为这样可能形成除了富 R 相和贫 R 相之外的其他不希望的相,而高于 1800°C 的加热温度也不是优选的,因为这将过度促进稀土元素的蒸发,导致难以控制合金组成。低于 0.1MPa 的惰性气体气氛压力不是优选的,因为这样会过度促进稀土金属的蒸发,导致难以控制合金组成,而高于 0.2MPa 的惰性气体气氛压力也不是优选的,因为这样惰性气体将易于迁移到熔融金属中,从而产生具有大量小孔的合金。

[0082] < 固化步骤 >

[0083] 在固化步骤中,将上述熔融步骤所制造的熔融金属快速骤冷,从而形成含 RE 合金。可以通过带铸、新离心铸造 (使用可旋转圆盘式耐火材料槽)、离心铸造或类似方法进行快速骤冷。

[0084] 根据本发明,以 10^2 至 10^4 °C / 秒、优选 5×10^2 至 3×10^3 °C / 秒的冷却速率进行该固化步骤,冷却速率是至少在熔融金属温度至 900°C 的温度范围内测定的。

[0085] 本发明的发明人发现,通过上述方式控制冷却速率,可以形成包括结晶相的均匀的合金金相微观结构。更具体地说,本发明人发现可以制造一种含 RE 合金,其包括富 R 相 (相对较高的稀土金属 (R) 含量) 和贫 R 相 (相对较低的稀土金属 (R) 含量),各个相都很细微且以 0.01 至 100 μ m 的小的相间距分散。

[0086] 本发明人还发现,通过在短至 200 小时或更短时间内加热该含 RE 合金,富 R 相和贫 R 相被转化为 $NaZn_{13}$ 相,从而有效地制造了 $NaZn_{13}$ 型含 RE 合金。有效生产合金的原因在于用以生成 $NaZn_{13}$ 相的原子被有效地扩散,从而在比常规方法更短的时间内完成了 $NaZn_{13}$ 相的形成。

[0087] 当从熔融金属的温度至 900°C 的范围内所测冷却速率低于 10^2 °C / 秒时,富 R 相和贫 R 相的大小与相间距上升,致使尽管形成了包含富 R 相和贫 R 相的合金微观结构,却难以通过加热处理形成均匀的 $NaZn_{13}$ 相。当在相同的温度范围内所测冷却速率高于 10^4 °C / 秒时,形成的合金微观结构包含含有过渡金属 (T) 的无定形相,导致粉碎和加工性能的显著恶化。这两种情形都不是优选的。

[0088] < 生产装置 >

[0089] 参照图 1,简单描述适于本发明的制造含 RE 合金的第一方法的示例性的生产装置,以快速骤冷是通过带铸方法进行的情形为例。

[0090] 图 1 显示了包括坩埚 1、耐火材料槽 2、冷却辊 3、和接受器 4 的上述装置。

[0091] 在该装置中,在坩埚 1 中熔融合金原材料,从而形成熔融金属 5。

[0092] 将形成的熔融金属 5 经由耐火材料槽 2 倾倒在沿预定方向(图 1 中为逆时针方向)旋转的圆柱形冷却辊 3 上。冷却辊 3 是由通过水或者类似介质冷却的铜辊或类似物构成的。通过与该辊接触,熔融金属 5 快速骤冷至 900°C 或更低,从而形成合金。可以通过改变冷却辊 3 的旋转速度(以圆周速率表示)、改变倾倒在冷却辊 3 上的熔融金属的量或改变类似的参数来调节冷却熔融金属 5 的速度。

[0093] 将这样形成的合金以带 6 的形式从冷却辊 3 上移除。带 6 被收集到接受器 4 中。根据本发明,优选通过改变倾倒在冷却辊 3 上的熔融金属的量或类似参数将形成的带 6 的厚度调节为 0.1 至 2.0mm。将合金条 6 的厚度调节到上述范围内提供了由富 R 相和贫 R 相形成的含 RE 合金,这些相具有细微的尺寸且以细小的相间距分散,具有优良的粉碎特性。

[0094] 在接受器 4 中将收集到的带 6 冷却至室温,然后将其从接受器中取出。在这种情况下,优选通过接受器 4 的热绝缘或强制冷却控制接受器 4 中收集到的合金的冷却速率。因此,通过控制合金在借助冷却辊 3 将该合金冷却到 900°C 或更低的温度之后进行的冷却至室温的速度,可以进一步提高合金微观结构的均匀性。

[0095] [制造第二含 RE 合金的第二方法]

[0096] 本发明的制造含 RE 合金的第二方法涉及由通过制造含 RE 合金的第一方法制造的用于制造 NaZn_{13} 型含 RE 合金的起始合金制造 NaZn_{13} 型含 RE 合金的方法。

[0097] 该制造方法包括对通过上述第一方法制造的用于 NaZn_{13} 型含 RE 合金的起始合金进行加热的热处理步骤(3)。更具体地说,该热处理步骤包括于 900°C 至 1200°C 加热通过上述第一方法制造的用于 NaZn_{13} 型含 RE 合金的起始合金,从而形成 NaZn_{13} 相。优选在减压条件下或者在真空条件下进行所述热处理。

[0098] 本发明人发现,通过在 900°C 至 1200°C 将含 RE 合金加热 1 分钟至 200 小时的短时间,将富 R 相和贫 R 相转变成了 NaZn_{13} 相,从而非常高效率地制造了 NaZn_{13} 型含 RE 合金。本发明人还发现,制造出的 NaZn_{13} 型含 RE 合金的 NaZn_{13} 相的含量至少为 90 体积%。

[0099] 可以通过如下方法测定包含于该合金的 NaZn_{13} 相的体积相对于非 NaZn_{13} 相的体积的比例:使用 X 射线粉末衍射法识别各结晶相;根据扫描电子显微镜下观察到反向散射电子图,计算“ NaZn_{13} 相的面积”与“显示的对比度不同于 NaZn_{13} 相的对比度的面积”的比率;将该面积比转化为相应的体积比。

[0100] 当热处理温度低于 900°C 时,即使热处理进行 200 小时或更长时间也不能得到均匀的 NaZn_{13} 相。当该温度高于 1200°C 时, NaZn_{13} 相可能被分离形成不需要的相。这两种情况都不是优选的。

[0101] 如上文详细描述,本发明的方法包括在预定条件下对将原材料熔融而产生的熔融金属进行快速骤冷。因此,该方法提供了用于制造 NaZn_{13} 型含 RE 合金的起始合金,该起始合金具有其中富 R 相和贫 R 相精细且均匀分散的合金微观结构,并且适于制造 NaZn_{13} 型含 RE 合金。可以由该起始合金通过热处理 200 小时或更短的短时间制造 NaZn_{13} 型含 RE 合金。

[0102] 因此,根据本发明,可以显著提高 NaZn_{13} 型含 RE 合金、以及利用该合金制造的器件和其他产品的生产效率,并且可以显著降低生产成本。

[0103] 此外,其中富R相和贫R相精细且均匀分布的起始合金还具有优良的粉碎特征。因此,该起始合金具有优良的可加工性,并且容易通过粉碎、压制和烧结将其形成为需要的形状。因此,可以容易地由相应的形状相同的起始合金制造具有所需形状的 NaZn_{13} 型含RE合金。

[0104] 根据本发明,可以提供一种 NaZn_{13} 相的含量为90体积%或更高的高质量 NaZn_{13} 型含RE合金。因此,可以由该 NaZn_{13} 型含RE合金提供高性能的磁致伸缩器件和磁性制冷剂。

[0105] [第三含RE合金,包含该第三含RE合金的合金粉末,该合金粉末的制造方法]

[0106] 本发明还涉及第三含RE合金,其包含稀土元素R(其中R表示至少一种选自La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd和Lu的物类);过渡金属元素T(其中T共同表示至少包含Fe原子的过渡金属元素,部分Fe原子非必要地被至少一种选自Co、Ni、Mn、Pt和Pd的物类取代);及其他元素A(其中A表示至少一种选自Al、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn和Sb的物类);具有一定组成(r 、 t 、 a 表示R、T、A的原子百分比,其满足如下关系: $5.0\text{原子}\% \leq r \leq 6.8\text{原子}\%$, $73.8\text{原子}\% \leq t \leq 88.7\text{原子}\%$,和 $4.6\text{原子}\% \leq a \leq 19.4\text{原子}\%$),并且具有包含至少85质量%的量的 NaZn_{13} 型晶体结构的合金微观结构。本发明还涉及包含该含RE合金的合金粉末,以及该合金粉末的制造方法。

[0107] 在本发明的第三含RE合金中,上述稀土元素R、过渡金属元素T、及其他元素A是制造具有 NaZn_{13} 型晶体结构的合金所必需的。

[0108] 通常,适合制造上述合金的组成比例(稀土元素R、过渡金属元素T、及其他元素A)是: $5.5\text{原子}\% \leq r \leq 7.1\text{原子}\%$, $73.8\text{原子}\% \leq t \leq 88.7\text{原子}\%$ 和 $4.6\text{原子}\% \leq a \leq 19.4\text{原子}\%$ 。用于制造具有 NaZn_{13} 型晶体结构的合金的上式中的 r 、 t 和 a 的理论组成比例为: $r : (t+a) = 1 : 13$;即 r 为7.1原子%。

[0109] 然而,根据本发明,包含于该合金中的稀土元素R的比例被调节至 $5.0\text{原子}\% \leq r \leq 6.8\text{原子}\%$,低于理论范围。结果,在该含RE合金中 $\alpha\text{-Fe}$ 的残留量为5质量%或更高,因而可以保持经过氢吸收的烧结含RE合金的机械强度。

[0110] 值得注意的是,本发明的第三含RE合金在某些情况下包含例如O、C和N的杂质。在这种情况下,各杂质的量,即O、C或N的量优选为1质量%或者尽可能地小。

[0111] 优选通过快速骤冷铸造本发明的第三含RE合金,以便通过热处理方便地形成具有包含 NaZn_{13} 型晶体结构的合金微观结构的含RE合金, NaZn_{13} 型晶体结构的量为至少85质量%。快速骤冷方法的实例包括带铸(SC)和离心铸造。本发明将以SC方法为例,对本发明的含RE合金的铸造进行详细的描述。

[0112] 根据本发明的制造第三含RE合金的方法,在 1500°C 至 1800°C 的温度下,在惰性气体例如氩或氦中将合金原材料熔融于坩埚1中。经耐火材料槽2将通过熔融合金原材料而制备的熔融合金5倾倒在铜辊3上,铜辊3用水冷却,并按照如图1所示的箭头方向旋转,从而对合金进行快速骤冷。在该过程中,在熔融合金温度至 900°C 的温度范围内测量的冷却速率被控制在 10^2 至 $10^4^{\circ}\text{C}/\text{秒}$,优选为 $5 \times 10^2^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 至 $3 \times 10^3^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 。通过这种方式控制冷却速率,可以容易地形成具有晶相的均匀合金微观结构。这样制成的合金还可被称为“未经热处理的含RE合金”。

[0113] 当冷却速率低于 $10^2^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 时,富R相间距、贫R相间距、和各相的大小都增大了。在这种情况下,即使随后进行热处理,也难以形成均匀的 NaZn_{13} 型晶体结构。当冷却速率超

过 $10^4\text{°C} / \text{秒}$ 时,形成的合金被认为是非晶体金属和铁的混合物,导致产率较差。这两种情况都不是优选的。可以通过改变铜辊 3 的旋转速度(以圆周速率表示)或通过改变倾倒在铜辊 3 上的熔融合金的量将熔融合金冷却速率控制在所需的值。

[0114] 图 2 是 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.13})_{13}$ 合金样品的横截面的反向散射电子图,该合金是通过上述快速骤冷方法铸造的具有 $\text{R}_r\text{T}_t\text{A}_a$ 组成的合金的实例。在合金的反向散射电子图中,具有较大平均原子量的部分被观察为白色图像,而具有较小平均原子量的部分被观察为黑色图像。因此,具有高稀土金属含量的富 R 相被观察为白色图像,而稀土金属含量比富 R 相低的贫 R 相则被观察为灰色图像。如图 2 所示,通过上述快速骤冷方法制造的合金是由具有相对较高稀土金属含量的富 R 相和具有相对较低稀土金属含量的贫 R 相构成的。图 2 的反向散射电子图表明富 R 相(白色图像)的大小为 $5\ \mu\text{m}$ 或更小,而贫 R 相(灰色图像)的直径为 $10\ \mu\text{m}$ 或更小,并且这些相均匀分布在微观结构中。

[0115] 在铸造的含 RE 合金的微观结构中,富 R 相和贫 R 相分别具有 $30\ \mu\text{m}$ 或更小的大小(直径),优选 $10\ \mu\text{m}$ 或更小。优选两个相都均匀分散于该结构中。当含 RE 合金具有这种微观结构时,富 R 相和贫 R 相之间的元素扩散路程就被缩短了。因此,可以通过进行短时间热处理精细且均匀地分散 $\alpha\text{-Fe}$ 。结果,可以通过进行短时间热处理容易地制造包含 85 质量%或更多的量的 NaZn_{13} 型晶体结构的含 RE 合金。通过在 10^2 至 $10^4\text{°C} / \text{秒}$ 的冷却速率下快速骤冷进行铸造,可以可靠地制造富 R 相和贫 R 相的大小(直径)各自为 $30\ \mu\text{m}$ 或更小的含 RE 合金,所述的冷却速率是在熔融合金的温度至 900°C 的范围内测定的。

[0116] 通过对已经使用上述快速骤冷法铸造的合金(即尚未经过热处理的含 RE 合金)进行热处理,可以将包含于合金微观结构中的 NaZn_{13} 结构的量增加到 85 质量%或更多。图 3 为通过带铸法对合金进行铸造、随后在 1100°C 下热处理 12 小时所制造的合金粉末的 X 射线衍射图。值得注意的是,图 3 所示的合金是由分别作为组分 R、T 和 A 的原材料的 La、Fe 和 Si 制造的。组成比例(原子%)的如下: $r = 6.8\%$; $t = 82.9\%$,且 $a = 10.3\%$ 。

[0117] 可以通过简单的方式计算如图 3 所示的含 RE 合金中形成的 NaZn_{13} 结构的 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的量。具体来说,是测定粉末 X 射线衍射中属于 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的最大峰的强度;测定属于非 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 相的最大峰的强度;将 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的强度除以 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的强度与其他相的强度的和。

[0118] 例如,如图 3 中箭头所示,通过使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线测量观察到属于 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的最大峰大约在 38.4° ,而属于 $\alpha\text{-Fe}$ ($\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 之外的相)的最大峰值在 44.7° 。因此,可以通过如下公式计算形成的 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的量: $100 \times (\text{位于 } 38.4^\circ \text{ 的峰强度}) / (\text{位于 } 38.4^\circ \text{ 的峰强度} + \text{位于 } 44.7^\circ \text{ 的峰强度})(\%)$ 。计算需要一个表明强度比和相比率之间关系的标准曲线。按照上述基于图 3 的计算方法和标准曲线,形成的 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的量计算为 92 质量%,且形成的 $\alpha\text{-Fe}$ 的量计算为 8 质量%。

[0119] 这些结果与反向散射图像的特征是一致的。具体地说,在显示尚未经过热处理的含 RE 合金的微观结构的图 2 的反向散射电子图中,观察到富 R 相和贫 R 相各自具有较小的尺寸。然而,显示经过热处理的含 RE 合金的微观结构的图 4 的反向散射电子图表明该结构是由 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 和少量 $\alpha\text{-Fe}$ 构成的。

[0120] 从图 2 至 4 清楚可知,在通过快速骤冷铸造的本发明的合金中,易于通过热处理将富 R 相和贫 R 相转化为 NaZn_{13} 结构 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$,并且可以容易地将其量提高到 85 质

量%或更多。

[0121] 对已经通过上述方法铸造的含 RE 合金进行处理的温度优选为 1080℃至 1200℃。例如,当在真空中在 10K/分钟的升温速度下并在最大加热温度下的保持时间为 1 小时的条件下热处理该含 RE 合金时,除去了包含于该合金中的富 R 相和贫 R 相,且通过在 1080℃至 1200℃对该合金进行加热,提高了 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的含量。 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的含量超过 85 质量%。

[0122] 但是,当在高于 1200℃的温度下对该合金进行热处理时,存在于合金片表面的稀土金属元素被蒸发,导致稀土组分不足。该不足引起 NaZn_{13} 相的分解。此外,残留在合金中的 $\alpha\text{-Fe}$ 的尺寸增大,因而影响了用于制造细粉的合金的粉碎性能。因此,不优选高于 1200℃的热处理温度。当热处理温度低于 1080℃时,形成的 NaZn_{13} 相的量无法达到 85%,且除 $\alpha\text{-Fe}$ 之外,La 和薄片状铁容易残留于合金中,故不优选。

[0123] 图 5 为显示形成的 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的量与在 1100℃的最大保留温度下对含 RE 合金进行热处理的保持时间之间的关系图。由图 5 清楚可知,在合金被保持在 1100℃的情况下,如果热处理时间超过 12 小时,形成的 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的量逐步降低。对于这种减少,一个可能的理由是存在于该合金片近表面的稀土元素组分被释放和蒸发了,从而得到如图 6 所示的合金微观结构,而原本是希望产生如图 4 所示的均匀的微观结构的。由于粉碎特征受到影响,因而由上述释放或蒸发所导致的缺陷的形成是不优选的。根据图 4 和 5 的发现,优选在 1080 至 1200℃的温度下进行热处理 3 至 42 小时。更优选在最大热处理温度为 1,100 至 1120℃和保持时间为 6 至 12 小时的条件下进行热处理。

[0124] 已经通过快速骤冷铸造并经热处理的含 RE 合金(第三含 RE 合金)呈薄片状,其本身并不适于生产磁性冷冻剂或者磁致伸缩材料。因此,将薄片研磨以形成平均粒径为 0.1 μm 至 1.0mm 的粉末。该粉末本身或者通过压制和烧结该粉末获得的烧结制品被用作磁性冷冻剂或磁致伸缩材料。例如,优选使用粒径为至少 200 μm 的粉末作为磁性冷冻剂,不需要进行进一步的处理,而优选烧结粒径小于 200 μm 的粉末以提供磁致伸缩器件或磁性冷冻剂。

[0125] 可以通过各种机械法,例如,颚式粉碎机(500 μm 或更大)、圆盘式粉碎机(50 至 500 μm)、磨光机或使用惰性气体例如氮气或氩气的喷磨机(50 μm 或更小),根据粉末的目标平均粒径研磨上述第三含 RE 合金。根据需要,将制得的粉末过筛,从而形成具有所需粒径的粉末。当使用喷磨机时,可以通过控制放入粉碎机容器中的合金的量以及粉碎气体的压力来调节粉末的形状。

[0126] 当在上述第三含 RE 合金中形成的 NaZn_{13} 结构的量(通过 X 射线粉末衍射法测定)小于 85 质量%并且 $\alpha\text{-Fe}$ 含量(通过 X 射线粉末衍射法测定)超过 15 质量%时,通过机械法进行的合金的粉碎的容易程度显著恶化,而当形成于合金中的 NaZn_{13} 结构的量为 85 质量%或更高时,这样的合金脆弱且容易磨碎。因此,当机械磨碎第三含 RE 合金时,必须将形成于该合金中的 NaZn_{13} 结构的量和 $\alpha\text{-Fe}$ 含量分别控制在 85 质量%或更高和 15 质量%或更低。

[0127] 可以通过改变合金的组成以及铸造合金的加热条件来控制第三含 RE 合金中形成的 NaZn_{13} 结构的量和 $\alpha\text{-Fe}$ 含量。为了将含 RE 合金中形成的 NaZn_{13} 结构的量控制在 85 质量%或更高并将 $\alpha\text{-Fe}$ 含量控制在 15 质量%或更低,需要通过快速骤冷铸造含 RE 合金,随

后在 1080℃至 1200℃的温度下进行进一步的热处理 3 至 42 小时。该含 RE 合金由组成式 $R_rT_tA_a$ 表示 (其中, R 表示至少一种选自 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Gd 和 Lu 的稀土元素; T 共同表示至少包含 Fe 原子的过渡金属元素, 部分 Fe 原子非必要地被至少一种选自 Co、Ni、Mn、Pt 和 Pd 的物类取代; A 表示至少一种选自 Al、As、Si、Ga、Ge、Mn、Sn 和 Sb 的元素, 且 r、t 和 a 具有如下关系: $5.0 \text{ 原子}\% \leq r \leq 6.8 \text{ 原子}\%$, $73.8 \text{ 原子}\% \leq t \leq 88.7 \text{ 原子}\%$ 且 $4.6 \text{ 原子}\% \leq a \leq 19.4 \text{ 原子}\%$)。

[0128] 在使用未经进一步处理的含 RE 合金粉末时, 通过将包含在粉末颗粒中的 α -Fe 的量保持在 5 质量%或更高以提高合金粉末的机械强度, 从而防止了粉末的破碎。结果, 当使用粉末作为例如磁性冷冻剂时, 防止了过滤的阻塞, 从而提高了操作可靠性。因此, 第三含 RE 合金粉末优选以 5 至 15 质量%的量包含 α -Fe, 包括 5 质量%和 15 质量%。

[0129] 在将第三含 RE 合金粉末压制的情形中, 在 0.8 吨/平方厘米或更高的压制压力下获得了具有足够机械强度的压制物。这种压制物可以毫无问题地用于后续步骤, 例如传送。然而, 当在低于 0.8 吨/平方厘米的压力下压制合金粉末时, 所获压制物的机械强度较差且由于易碎裂而难以使用。

[0130] 当在真空中或在惰性气体气氛中、在 1200 至 1400℃、优选 1280 至 1300℃的温度下烧结该压制物时, 可以制造高密度的含 RE 合金烧结制品。图 7 为烧结温度与烧结制品的密度之间的关系图, 该烧结制品是由粒径为 50 至 100 μm 的合金粉末制得的。从图 7 可以清楚地知道, 在 1280℃或更高的温度下进行烧结可以使烧结制品具有足够的密度。例如, 在 1280℃的温度下烧结由 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 粉末 (粒径: 50 至 100 μm) 制得的压制物 3 小时, 随后在 1110℃的温度下加热 12 小时, 从而制得密度为 $6.9\text{g}/\text{cm}^3$ 或更高的烧结 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 。

[0131] 可以通过在烧结合金中吸入氢控制烧结的含 RE 合金的居里温度。图 8 为吸收温度与吸收了氢的烧结合 RE 合金的晶格常数之间的关系图。如图 8 所示, 从室温到 200℃没有观察到晶格常数的变化, 这表明未发生氢吸收。在 200℃或更高温度下, 观察到由于氢吸收引起的晶格常数的增加。因此, 为了将氢吸收到烧结合金中, 优选在大气压力下、在 200 至 300℃、更优选 230 至 270℃的温度下将该烧结合金保持在氢气中 1 小时或更长时间, 并将其在氢气气氛中冷却。因此, 将氢吸收到烧结合金中改变了晶格常数, 从而控制了烧结合 RE 合金的居里温度。

[0132] 在完成氢吸收之后, 可以通过在 100 至 200℃的温度下在 Ar 或者真空中进行加热, 将吸收进烧结合金中的过量氢释放出来。图 9 为显示烧结合金晶格常数的变化的图, 该烧结合金已通过氢气中、在大气压力下于 400℃下加热进行过量的氢吸收, 随后在不同的温度下进行脱氢。从图 9 可清楚地看到, 晶格常数随着脱氢温度的升高而降低。特别是从大约 190℃开始, 晶格常数显著降低。

[0133] 当氢被吸收到 α -Fe 含量小于 5 质量%的烧结合 RE 合金中时, 由于氢吸收, 在烧结合金中产生了许多裂缝, 导致了机械强度的恶化, 故不优选。因此, 在通过氢吸收控制烧结合 RE 合金的居里温度时, 该含 RE 合金优选在合金微观结构中至少包含 5 质量%的量的 α -Fe, 以便保持烧结合金的机械强度。换句话说, 为了同时满足烧结合金的粉碎效率与机械强度, 该含 RE 合金优选包含 5 至 15 质量%的 α -Fe, 包括 5 质量%和 15 质量%在内。

[0134] 除了 NaZn_{13} 结构与 α -Fe 之外, 含 RE 合金还可以在微观结构中包含第二相。提供

第二相是为了通过增大熵变的峰的宽度以产生提高热转换效率的效果。

[0135] 根据本发明的制造烧结合 RE 合金的方法,可以省略通常都要进行的多个长时间热处理,从而降低了氧浓度。具体地说,可以制造氧浓度为 5000ppm 或更低的烧结合合金。

[0136] 当暴露在空气或者潮湿气氛中时,根据本发明制造的烧结合 RE 合金被腐蚀。因此,根据需要,可以通过涂布树脂或金属以防止腐蚀的发展。通过涂布,可以将烧结合合金中的氧浓度和氮浓度抑制在 5000ppm 或更低的水平。

[0137] 根据本发明,可以将合金粉末、烧结合合金和压制物的氧浓度抑制在低水平。因此,即使当作为起始原料的稀土金属的纯度为大约 98 质量%时,也可以得到令人满意的特征。

[0138] 当使用本发明的含 RE 合金粉末作为磁性冷冻剂时,在粉碎之前将氢吸收进含 RE 合金提供了如下两个优点:可以令人满意地控制磁性相转移温度,并且可以提高粉碎的容易程度。

[0139] 根据本发明制造的烧结合 RE 合金可被用作制造磁致伸缩器件的磁致伸缩材料。具体地说,该器件是通过在烧结合合金产品上缠绕线圈而制造的,并且通过改变引起烧结合合金产品的尺寸变化的磁场进行工作。当使用合金作为磁性冷冻剂时,将合金以板状、多孔烧结制品或粉末形式装入通过冷却介质的管中。

实施例

[0140] 以下通过举出实施例和对比例对本发明进行说明。

[0141] < 实施例 1 >

[0142] 将金属 La (作为稀土金属 (R) 的来源)、电解铁 (作为过渡金属 (T) 的来源)、与金属硅 (作为元素 (A) 的来源) 称重并混合,以便获得 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ 的合金组成。在 Ar 气氛中在 0.1MPa 压力下,通过加热到 1600°C 熔融该混合物。

[0143] 随后,通过如图 1 所示的带铸装置将该熔融金属倾倒在铜辊上,铜辊用水冷却,并以 0.882m/s 的旋转速度进行旋转,倾倒速度为 150g/s 且宽度为 85mm,藉此快速骤冷该熔融金属,从而制得厚度为 0.28mm 的合金带。在 1600°C 至 900°C 范围内测得的冷却速率为大约 $1 \times 10^3 \text{°C} / \text{秒}$ 。

[0144] 图 10 与 11 是所制合金带样品的横截面的反向散射电子图。图 11 的图像为图 10 的放大图像。

[0145] 如图所示,发现合金带样品具有细微的微观结构,其中富 R 相 (白色部分) 的大小为 5 μm 或更小,而贫 R 相 (灰色部分) 的大小为 10 μm 或更小。

[0146] 在真空气氛中 ($\leq 5\text{Pa}$) 在 1100°C 的温度下将这样制成的合金带加热 3 小时,随后进行粉碎。通过 X 射线粉末衍射法分析形成的粉末。通过分析,观察到了属于 NaZn_{13} 结构 (包含稀土金属) 的峰,证实形成了 NaZn_{13} 相。通过观察反向散射电子图,发现 NaZn_{13} 相的含量为 90 体积%或更高。

[0147] 根据本发明,可以制造一种起始合金,其中富 R 相与贫 R 相以 0.01 至 100 μm 的相间距均匀地分散。可以通过进行短至 1 分钟至 200 小时的热处理由该起始合金制造 NaZn_{13} 相的含量至少为 90 体积%的 NaZn_{13} 型含 RE 合金。

[0148] < 对比例 1 >

[0149] 通过类似与实施例的方式制备熔融金属,通过叠箱铸型法制造合金。具体地说,将

熔融金属倒入其中以 30mm 的间隔并列着厚度为 20mm 的铜片的铸模中,并使熔融金属静置 3 小时以冷却至 50℃。

[0150] 图 12 为所制合金样品的横截面的反向散射图。

[0151] 从图 10 与 12 的比较可以清楚看出,与通过快速骤冷制造的实施例 1 的合金相比,通过叠箱铸型法制造的对比例 1 的合金具有非常粗糙的合金微观结构。此外,对比例的合金包括三个或更多的相,例如,富 R 相、贫 R 相、和一个或多个其他的相,各相的大小为 100 μ m 或更大。

[0152] 在 1100℃ 的温度下将合金加热 3 小时,随后将其粉碎。通过 X 射线粉末衍射法分析形成的粉末。通过分析,除了属于 NaZn_{13} 结构的峰之外,还观察到属于 $\alpha\text{-Fe}$ 和不希望的相的峰。通过观测合金的反向散射电子图以分析金相微观结构和形成的相,发现该合金由多相构成,并且发现在 1100℃ 的温度下热处理 100 小时后仍残留有不希望的相。结果表明,除去存在于合金中的不需要的相需要长时间的热处理。

[0153] < 实施例 2 >

[0154] 在 Ar 气氛下将金属 La (纯度 ≥ 98 质量%) (6.5 原子%)、纯铁 (纯度 ≥ 99 质量%) (83.2 原子%)、与金属硅 (纯度 ≥ 99.99 质量%) (10.3 原子%) 熔融,并且通过带铸铸造该熔融合金,从而形成厚度为 0.25mm 的合金带。随后,将这样铸造的 La-Fe-Si 合金在真空中在 1100℃ 的温度下加热 12 小时。

[0155] 通过圆盘粉碎机将这样制造的 La-Fe-Si 合金磨碎,并使用筛 (100 μ m) 筛分形成的粉末。发现粉碎效率为 1.2kg/h。随后,在氮气气氛中在 1.0 吨 / 平方厘米的压制压力下压制这样制得的粉末。在真空中在 1280℃ 的温度下将压制物烧结 3 小时,随后在 1100℃ 加热 12 小时,从而制得烧结 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 合金。

[0156] 烧结合金的 X 射线衍射表明具有 NaZn_{13} 型晶体结构的 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的相对峰强度为 93 质量%。关于除 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 合金之外的相,观察到属于 $\alpha\text{-Fe}$ (7 质量%) 的峰。

[0157] 如果在 270℃ 的温度下在大气压下将该烧结合金保持在氢气中 1 小时,通过 X 射线粉末衍射可观察到晶格常数提高了 (0.9%),表明氢气被吸收到合金中。未观察到体积增加所导致的裂缝。

[0158] 测得烧结合金的氧浓度和氮浓度分别为 2250ppm 与 80ppm。

[0159] < 对比例 2 >

[0160] 在 Ar 气氛中将金属 La (纯度 ≥ 98 质量%) (6.5 原子%)、纯铁 (纯度 ≥ 99 质量%) (83.2 原子%)、与金属硅 (纯度 ≥ 99.99 质量%) (10.3 原子%) 熔融,并且通过将其倒入铸模中铸造这样生产的 La-Fe-Si 合金,在铸模中以 30mm 的间隔并列着铜片。在熔融合金的温度至 900℃ 的范围内测量的铸造时的冷却速率小于 100℃ / 秒。

[0161] 在 1100℃ 的温度下加热这样获得的合金 12 小时。发现加热后合金包含 46 质量% 的量的 $\alpha\text{-Fe}$ 和 54 质量% 的量的具有 NaZn_{13} 结构的 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 。通过圆盘粉碎机磨碎这样生产的合金,并使用筛 (100 μ m) 筛分形成的粉末。由于该合金的 $\alpha\text{-Fe}$ 含量超过 15 质量%,其粉碎效率不到 0.2kg/h。随后,在氮气气氛中在 1.0 吨 / 平方厘米的压制压力下压制这样制造的粉末。在真空中在 1280℃ 的温度下将该压制物烧结三小时,随后在 1100℃ 保持 12 小时,从而制得烧结 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 合金。

[0162] 如果在 270℃ 的温度下在大气压下将该烧结合金保持在氢气中 1 小时,通过 X 射线粉末衍射可观察到晶格常数提高了 (0.9%),表明氢被吸收到合金之中。未观察到体积增加导致的烧结合金的裂缝。

[0163] 测得烧制品的氧浓度和氮浓度分别为 6200ppm 与 130ppm。

[0164] 发现由该合金制造的器件在磁场中体积增大的百分率为由实施例的合金制造的器件的体积增大的百分率的 40% 或更小。

[0165] < 对比例 3 >

[0166] 在 Ar 气氛中将金属 La (纯度 ≥ 98 质量%) (7.0 原子%)、纯铁 (纯度 ≥ 99 质量%) (82.7 原子%)、与金属硅 (纯度 ≥ 99.99 质量%) (10.3 原子%) 熔融,并通过带铸造该熔融的合金,从而形成厚度为 0.25mm 的合金带。随后,将这样铸造的 La-Fe-Si 合金在真空中在 1100℃ 的温度下加热 12 小时。通过圆盘粉碎机磨碎这样制造的 La-Fe-Si 合金,并使用筛 (100 μ m) 筛分形成的粉末。发现粉碎效率为 1.3kg/h。随后,在氮气气氛中在 1.0 吨 / 平方厘米的压制压力下将压制这样制造的粉末。在真空中在 1280℃ 的温度下将该压制物烧结三小时,随后在 1100℃ 保持 12 小时,从而制得烧结 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 。

[0167] 由 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的相对峰强度计算,发现烧制品的 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 的含量为 99 质量%。关于除 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 之外的相,从 α -Fe 的峰强度测得为 1 质量%的 α -Fe。

[0168] 如果在 270℃ 的温度下在大气压下将该烧制品保持在氢气中 1 小时,通过 X 射线粉末衍射观察到晶格常数提高了 (0.9%),表明氢气被吸收到产品之中。固体形式的烧制品由于吸收氢而破裂,从而形成其粉末产品。

[0169] 工业实用性

[0170] 本发明的含 RE 合金可用于制造磁致伸缩器件和磁性冷冻剂,因而具有工业实用性。

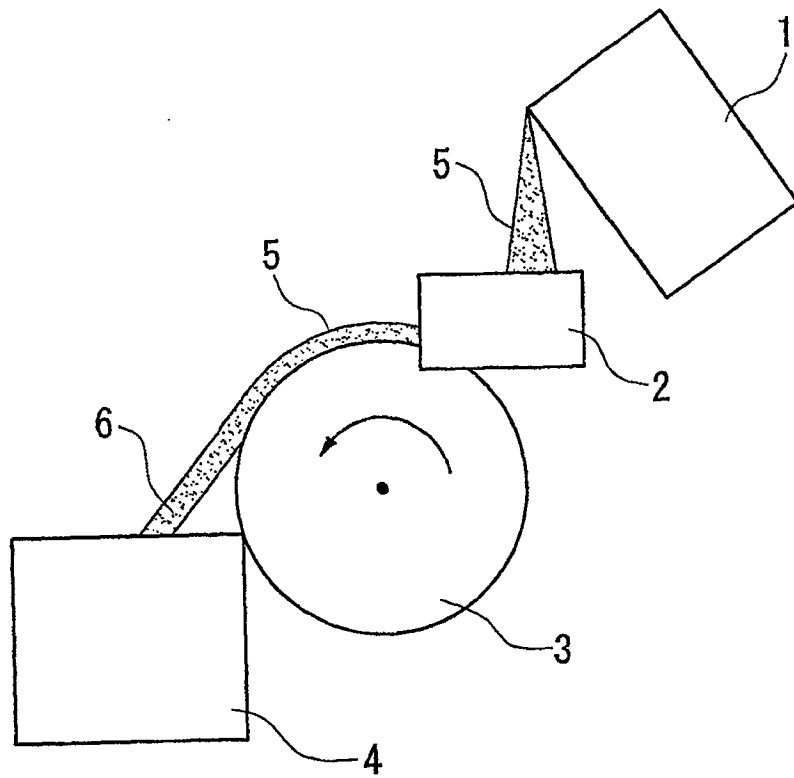


图 1

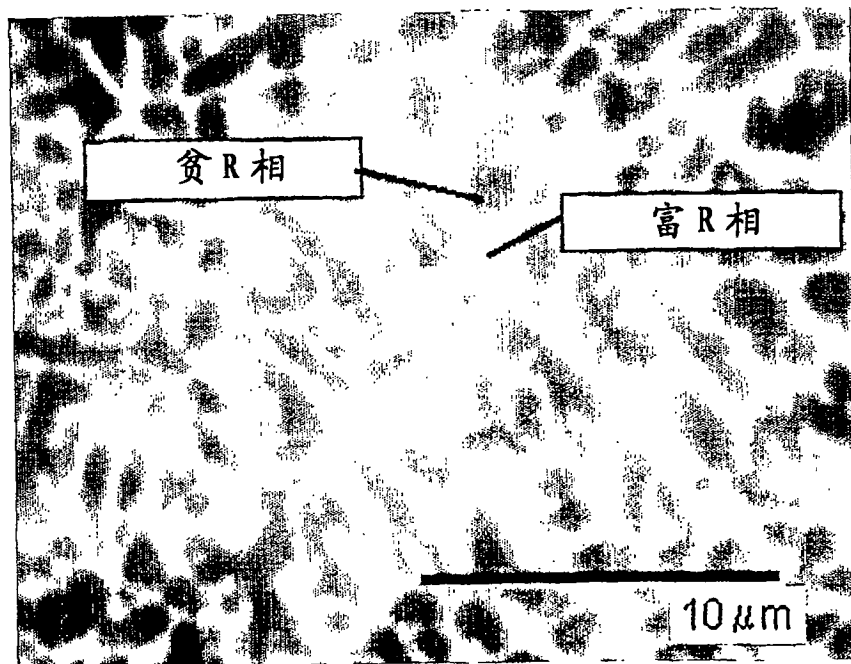


图 2

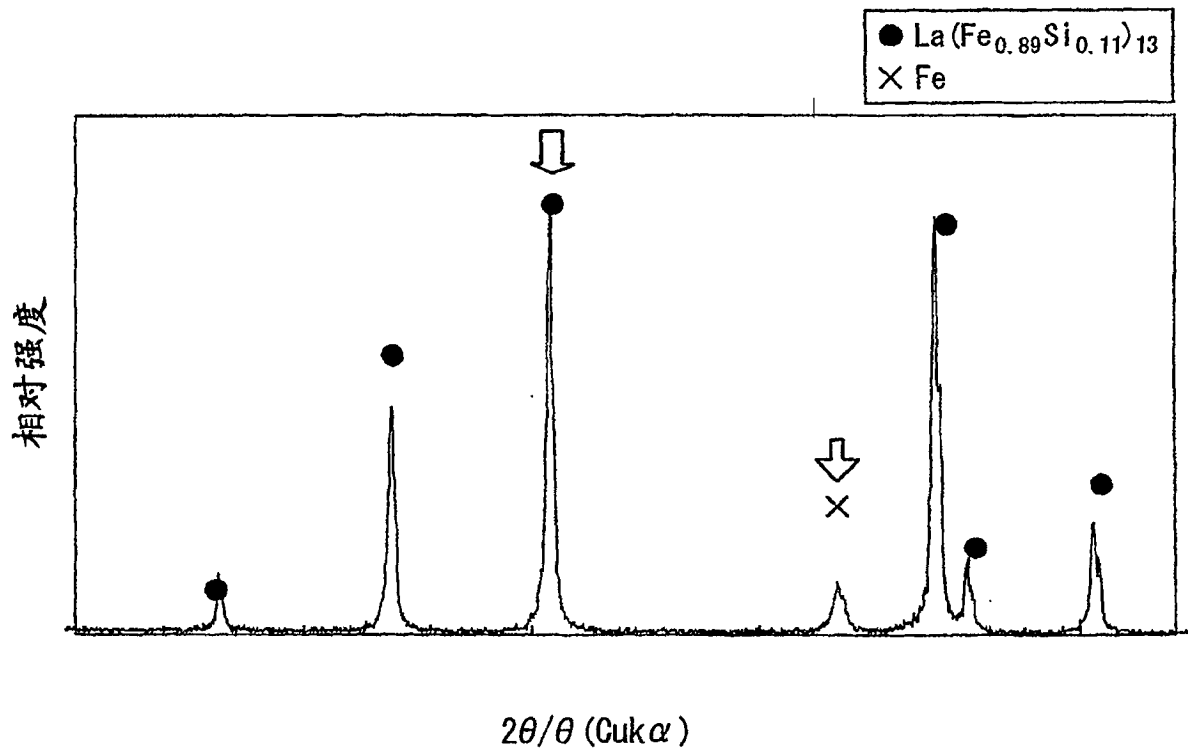


图 3

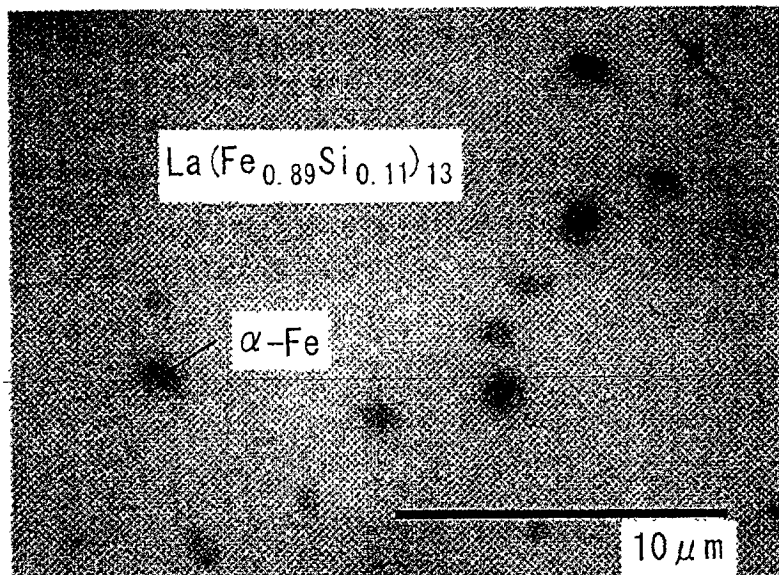


图 4

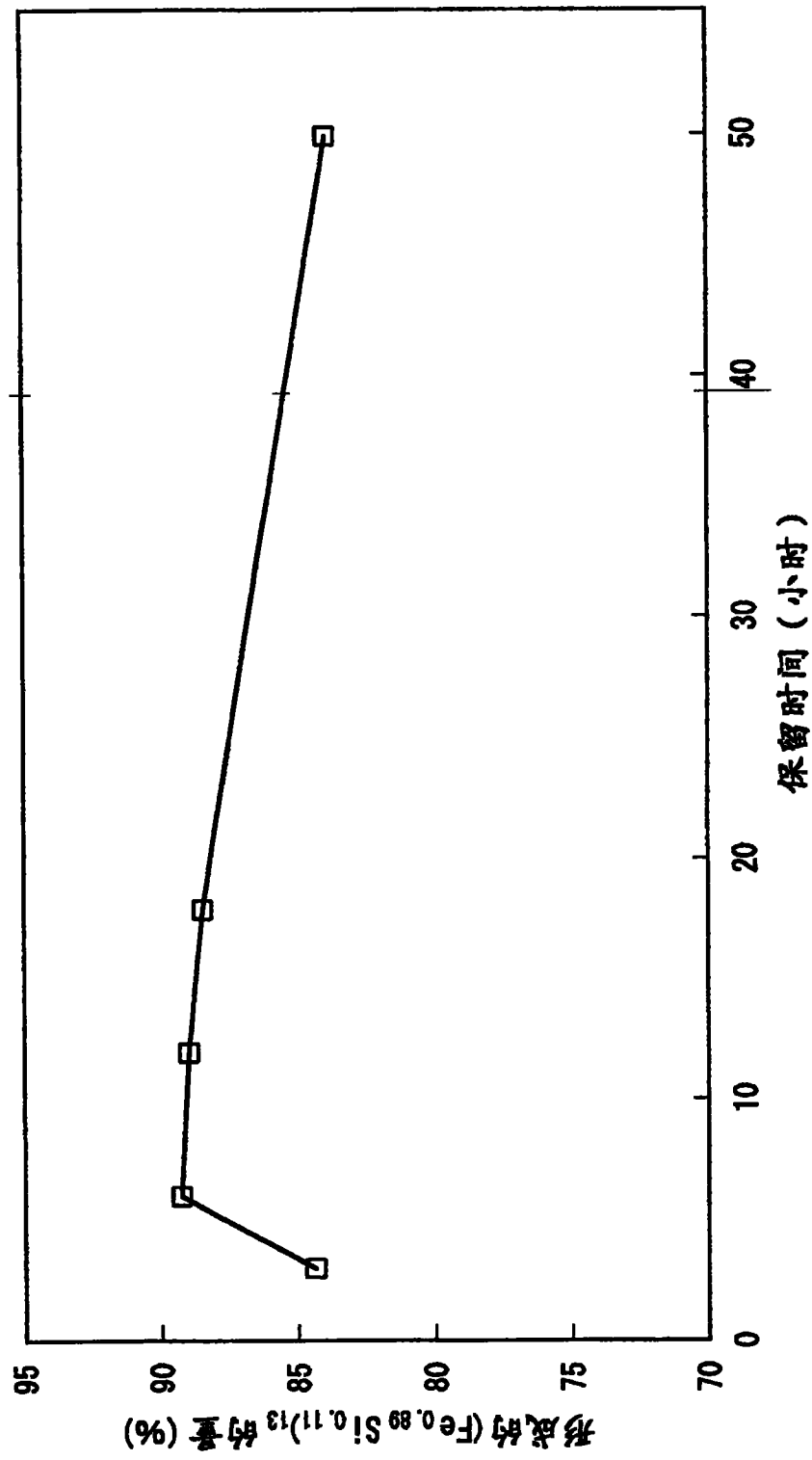


图 5

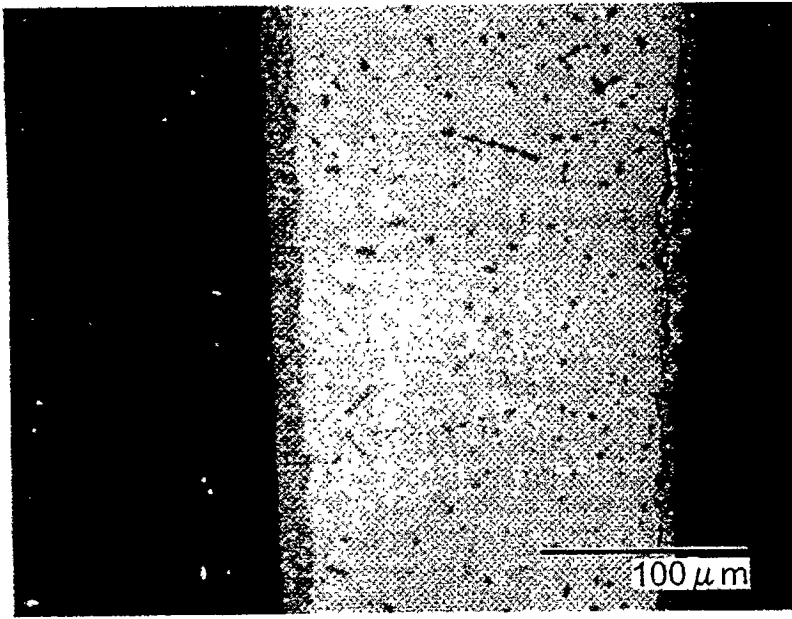


图 6

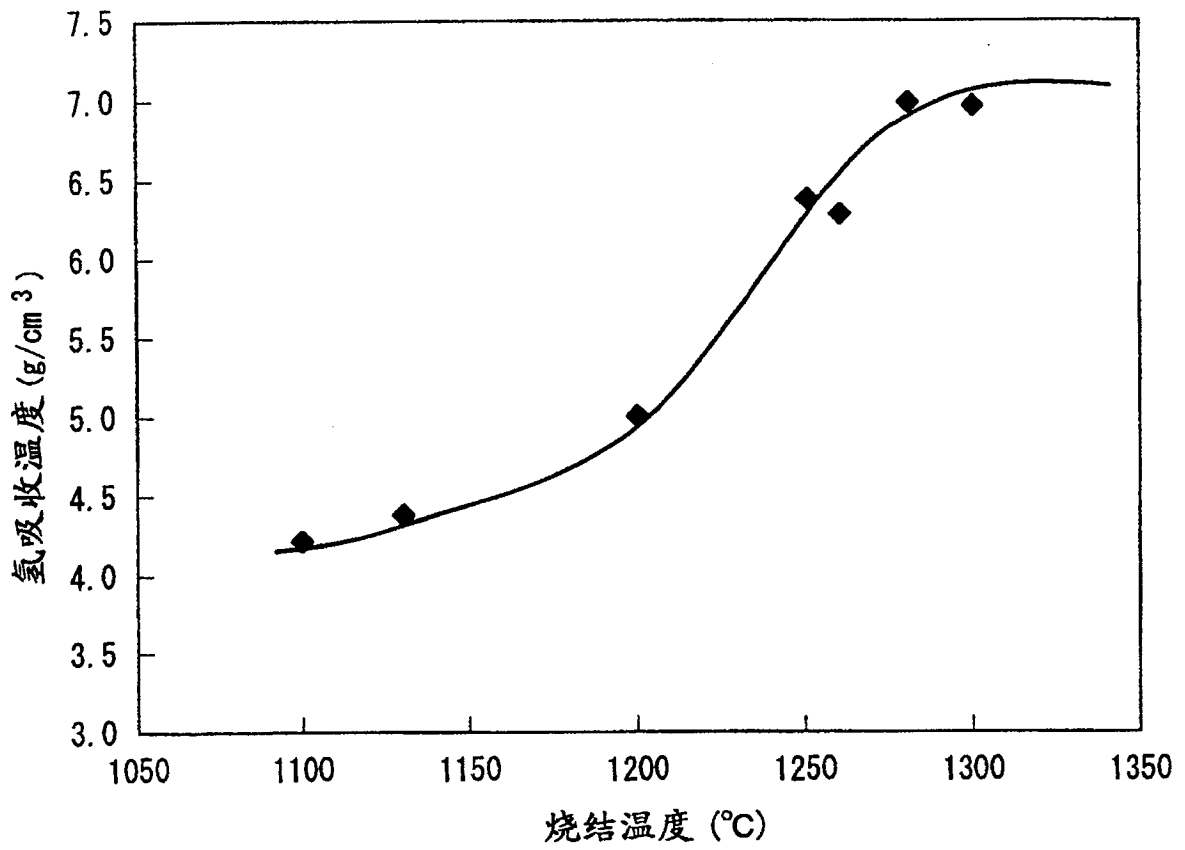


图 7

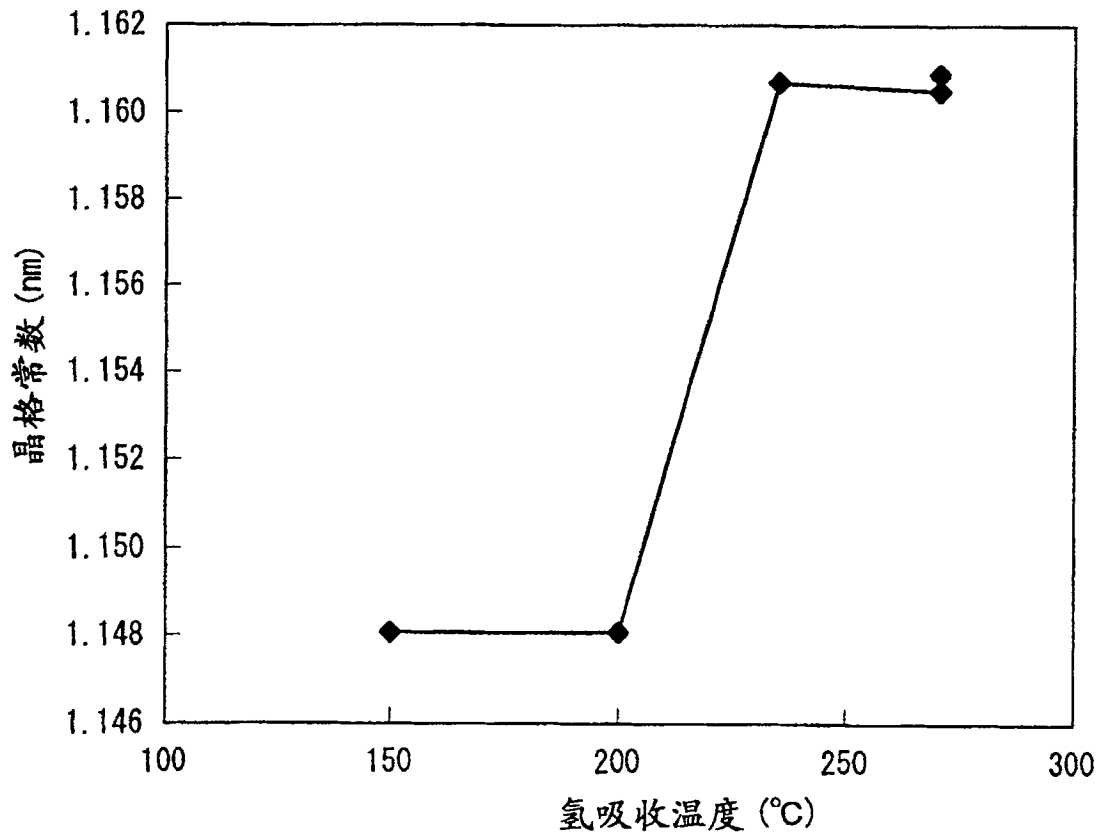


图 8

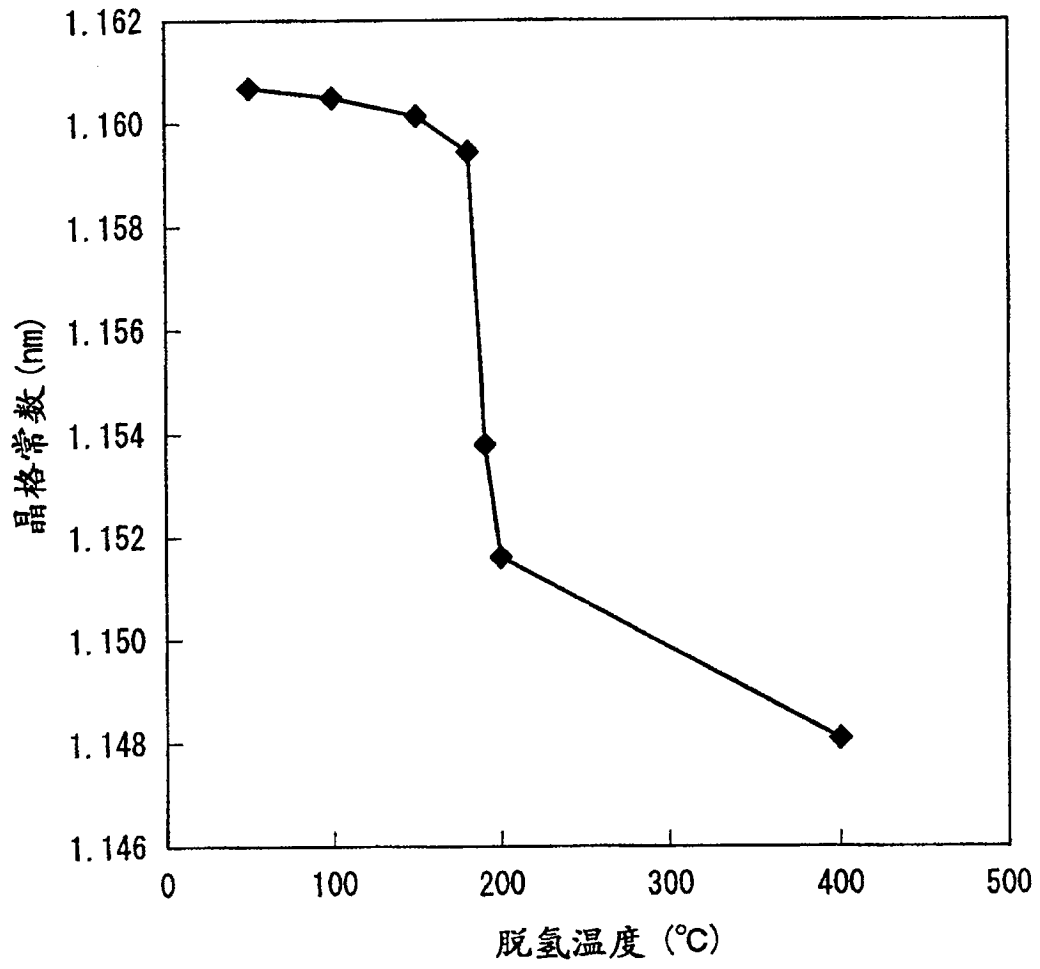


图 9

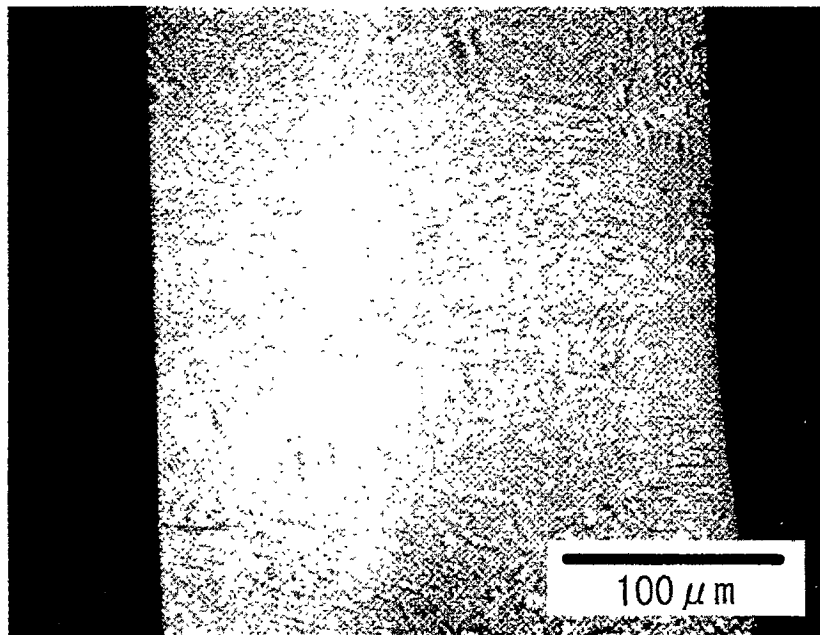


图 10

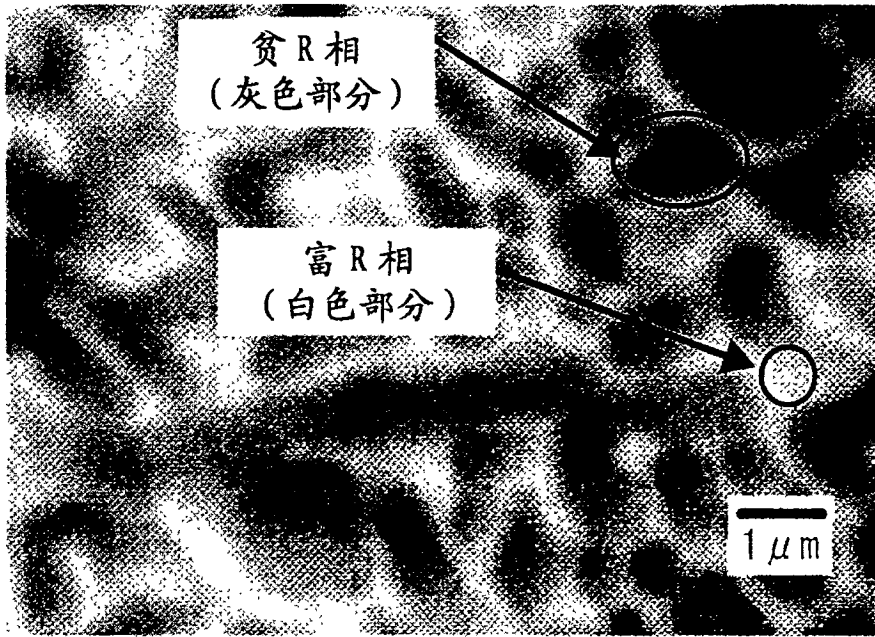


图 11

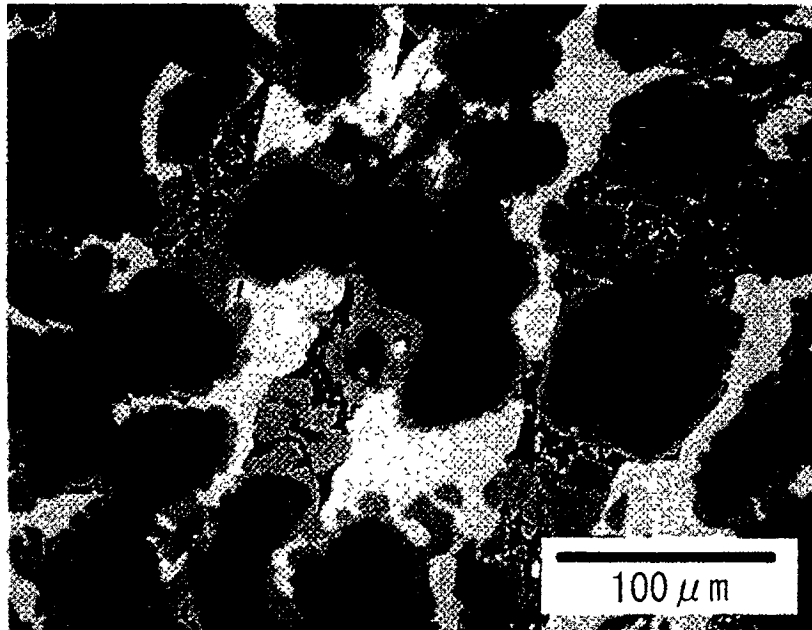


图 12