

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 11 月 17 日 (17.11.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/180359 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22C 1/08 (2006.01) C22C 5/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/081959
- (22) 国际申请日: 2016 年 5 月 13 日 (13.05.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510246416.6 2015 年 5 月 14 日 (14.05.2015) CN
- (71) 申请人: 大连理工大学 (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号杨翠翠, Liaoning 116024 (CN)。
- (72) 发明人: 张伟 (ZHANG, Wei); 中国辽宁省大连甘井子区凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。王英敏 (WANG, Yingmin); 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。李艳辉 (LI, Yanhui); 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。马殿国 (MA, Dianguo); 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。

(74) 代理人: 大连星海专利事务所 (DALIAN XINGHAI PATENT LAW OFFICE); 中国辽宁省大连市西岗区唐山街 24 号春晖大厦 701 花向阳, Liaoning 116013 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: STRONG-PERMANENT-MAGNETIC NANO-POROUS FE-PT ALLOY AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 发明名称: 一种强永磁性纳米多孔 Fe-Pt 合金及其制备方法

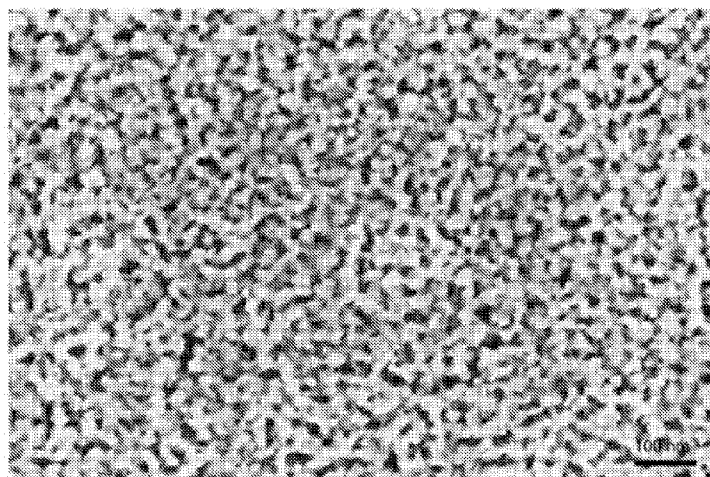


图 2

(57) Abstract: A strong-permanent-magnetic nano-porous Fe-Pt alloy and a method for preparing same. The composition of the alloy is $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Pt}_y\text{Pd}_z$. During preparation, electric-arc smelting or induction smelting is used to prepare a master alloy ingot; single roller melting-spinning is used to prepare an alloy strip; a nano multi-phase precursor that mainly contains hard-magnetic $\text{L}_{10}\text{-FePt}$ and soft-magnetic Fe_2B is obtained directly or by using annealing processing; and an electrochemical or chemical de-alloying process is used to obtain a nano porous Fe-Pt alloy having a single $\text{L}_{10}\text{-FePt}$ phase structure.

(57) 摘要: 一种强永磁性纳米多孔 Fe-Pt 合金及其制备方法, 其组成为 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Pt}_y\text{Pd}_z$; 制备时采用电弧熔炼或感应熔炼制备母合金锭; 采用单辊甩带制备合金条带; 直接获得或通过退火处理获得主要含有硬磁性 $\text{L}_{10}\text{-FePt}$ 和软磁性 Fe_2B 的纳米复相前驱体; 通过电化学或化学脱合金化工艺得到单一 $\text{L}_{10}\text{-FePt}$ 相结构的纳米多孔 Fe-Pt 合金。



WO 2016/180359 A1

根据细则 4.17 的声明:

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))
- 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种强永磁性纳米多孔Fe-Pt合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有强永磁性的纳米多孔Fe-Pt合金及其制备方法，属于新材料技术领域。

背景技术

[0002] 纳米多孔金属是指由纳米尺度的孔隙与相邻金属韧带构成的具有多孔结构的金属材料。纳米多孔金属材料兼具纳米材料、多孔材料和金属材料的特性，具有纳米表面效应、高比表面积和良好导电、导热性等优异的物理、化学和力学性能，在催化、分离、电子、光学和生物医疗等领域具有广阔的应用前景。

[0003] 近年来，脱合金化法因其工艺简单、制备高效而成为人们制备纳米多孔金属的优选方法。该方法是一种选择性腐蚀技术，在化学或电化学条件下腐蚀掉合金中化学性质较为活泼的元素或合金相，剩余化学活性较弱的惰性元素或耐腐蚀的合金相通过扩散自组织形成纳米多孔结构。依据脱合金化法的工艺原理，适用脱合金化法制备纳米多孔金属材料的原始合金（即前驱体）的成分和微观组织结构须足够均匀。此外，还需考虑合金元素间要存在较大的电极电位差，并且惰性元素在合金/电解液界面具有足够快的扩散速度。目前制备纳米多孔金属大多集中在含有贵金属，且可形成连续固溶体单相合金的特定合金体系，如Au-Ag、Au-Zn、Au-Cu、Pt-Cu、Pd-Co等合金系。这些合金系元素种类相对单一，功能特性也具有局限性。

[0004] 基于熔体快淬技术制备的非晶以及非晶/纳米晶合金成分和微观结构均匀，组元种类多，并且通过后续热处理可以控制纳米晶的尺寸。因此，非晶/纳米晶合金也是一类非常适用于制备纳米多孔金属的前驱体材料。而且，结合相应热处理和脱合金化工艺不仅能实现对具有不同特性的合金相的保留或去除，还可以实现对形成的纳米孔孔径的控制，从而制备出具有特定功能特性且孔径可控的纳米多孔金属材料。Yu等人报道了利用Ni₅₀Pd₃₀P₂₀非晶条带经脱合金化可成功制备纳米多孔Pd【Yu et al, Chem Mater, 20(2010): 4548

】；中国发明专利CN102943187A公开了一种采用Cu-Hf-Al非晶制备纳米多孔Cu的制备方法；本专利申请人与合作者以 $\text{Au}_{30}\text{Si}_{20}\text{Cu}_{33}\text{Ag}_7\text{Pd}_{10}$ 非晶合金作为前驱体，通过脱合金化法成功制备了具有优异催化活性和电化学稳定性的Au-Pd多孔合金【*Lang et al, J Phys Chem C, 114(2010): 2600*】。

[0005] 目前人们对纳米多孔材料的研究主要集中在表面催化、生物医疗、传感、过滤、表面增强拉曼散射和储氢等领域，但对纳米多孔金属的磁性研究不多。Hakamada等人【*Hakamada et al, Appl Phys Lett, 94(2009): 153105*】采用电化学脱合金化制备出纳米多孔Ni，但其矫顽力仅在100 Oe左右。目前有关采用脱合金化制备纳米多孔永磁合金均尚未见报道。

[0006] 有序面心四方型 $L1_0$ -FePt相因其很大的单向磁晶各向异性，显示出优异的永磁特性，并且具有高的室温饱和磁化强度。结合Fe-Pt合金良好的耐磨、耐腐蚀和抗氧化特性，含有 $L1_0$ -FePt相的Fe-Pt永磁材料可应用于微机械、医疗和磁记录等领域。目前国内外制备的永磁性Fe-Pt合金多为块体材料【*Xiao et al, J Alloy Compd, 364(2004): 315; Gopalan et al, J Magn Magn Mater, 322(2010): 3423*】、薄膜材料【*Chen et al, J Magn Magn Mater, 239(2002): 471; Li et al, J Magn Magn Mater, 205(1999): 1*】或纳米粒子【*Takahashi et al, J Appl Phys, 95(2004): 2690; Sun et al, IEEE T Magn, 37(2001): 1239*】，制备永磁性纳米多孔Fe-Pt合金尚为空白。专利申请者在研究Fe-Pt-B非晶合金时发现，通过熔体快淬技术制备的非晶或非晶/纳米晶条带经适当热处理后，可生成由硬磁性 $L1_0$ -FePt有序相和软磁性 Fe_2B 等相均匀分布的纳米复相永磁体【*Zhang et al, Appl Phys Lett, 85(2004): 4998; Zhang et al, J Alloy Compd, 615(2014): S252*】。如果后续采用适当脱合金化工艺除去合金中的 Fe_2B 等软磁性相，有望制备出含有单一 $L1_0$ -FePt相的强永磁性纳米多孔金属材料，并进一步提高其永磁性能，扩展其应用领域。

技术问题

[0007] 目前采用脱合金化法制备永磁性纳米多孔金属材料存在技术空白，需要制备工艺简单、结构完整、孔径尺寸均匀可控、重复性好且具有永磁特性的纳米多孔Fe-Pt合金及其制备方法。。

问题的解决方案

技术解决方案

[0008] 本发明所采用的技术方案是：

[0009] 一种具有强永磁性的纳米多孔Fe-Pt合金，其化学组成为 $\text{Fe}_w\text{Co}_x\text{Pt}_y\text{Pd}_z$ ，式中 w 、 x 、 y 、 z 分别表示各对应元素的原子百分比，满足 $30 \leq w \leq 55$ ， $0 \leq x \leq 25$ ， $45 \leq w+x \leq 55$ ， $45 \leq y \leq 55$ ， $0 \leq z \leq 10$ ， $45 \leq y+z \leq 55$ 且 $w+x+y+z=100$ ；用于制备该多孔合金的前驱体成分表达式为 $\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Pt}_c\text{Pd}_d\text{B}_e\text{C}_f\text{P}_g\text{Si}_h$ ，式中 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 和 h 分别表示各对应元素的原子百分比，满足 $30 \leq a \leq 70$ ， $0 \leq b \leq 30$ ， $40 \leq a+b \leq 70$ ， $8 \leq c \leq 40$ ， $0 \leq d \leq 5$ ， $8 \leq c+d \leq 40$ ， $10 \leq e \leq 35$ ， $0 \leq f \leq 5$ ， $0 \leq g \leq 5$ ， $0 \leq h \leq 3$ ， $10 \leq e+f+g+h \leq 35$ ，且 $a+b+c+d+e+f+g+h=100$ 。（以下同）。

[0010] 本发明提供的强永磁性纳米多孔Fe-Pt合金由 $L1_0$ -FePt有序硬磁性相组成，具有双连通多孔结构，结构完整，孔径均匀，其孔径大小和韧带厚度可根据前驱合金成分配比、前驱体制备和脱合金化工艺分别控制在10~50 nm和20~80 nm之间。

[0011] 本发明提供的纳米多孔Fe-Pt合金具有强永磁特性：在外加50 kOe磁场下矫顽力为13.4~18.5 kOe，磁化强度为40.4~56.3 emu/g，剩磁为28.3~37.4 emu/g。

[0012] 一种强永磁性纳米多孔Fe-Pt合金的制备方法，包括以下步骤：

[0013] (1)采用Ar气氛下电弧熔炼或高频感应熔炼制备(Fe, Co)-(Pt, Pd)-(B, C, P, Si)母合金锭；

[0014] (2)采用单辊甩带技术制备非晶或非晶/纳米晶合金条带，由铜辊转速控制条带厚度和相结构；

[0015] 3.权利要求1或2所述一种强永磁性纳米多孔Fe-Pt合金的制备方法，其特征在于：

[0016] (1)采用Ar气氛下电弧熔炼或高频感应熔炼制备(Fe,Co)-(Pt,Pd)-(B,C,P,Si)母合金锭；

[0017] (2)采用单辊甩带技术制备非晶或非晶/纳米晶合金条带，由铜辊转速控制条带厚度和相结构；

- [0018] (3) 直接获得或对条带样品进行真空退火处理获得含有硬磁性 $L1_0$ -FePt 和软磁性 Fe_2B 的纳米复相均匀分布的前驱体；
- [0019] (4) 利用电化学工艺，以前驱体作为工作电极，Ag/AgCl 作为参比电极，以 H^+ 浓度为0.02- 1.0mol/L 的酸溶液为电解液，在 -0.28-1.5V 恒定电压下对其进行脱合金化，选择性溶解掉除硬磁性 $L1_0$ -FePt 以外的软磁性 Fe_2B 为主其他相，制备得到的含有单一 $L1_0$ -FePt相的永磁性的纳米多孔 Fe-Pt 合金。
- [0020] 本发明的前驱体合金为 Fe-Pt-B 合金系，此合金体系中 Fe 和 B 元素相对于标准氢电极的标准还原电位分别为 -0.44V、-0.04V(分别对应 Fe^{2+} 和 Fe^{3+}) 和 -0.73V，而贵金属 Pt的标准还原电位为 1.2V，因此在脱合金化过程中，含 Fe 和 B 的 Fe_2B 软磁相容易被首先选择性溶出，而含有 Pt 的 $L1_0$ -FePt 硬磁相得以保留；另一方面，Fe-Pt-B 合金具有较好的非晶形成能力，容易通过熔体快淬技术和后续热处理获得含有硬磁性 $L1_0$ -FePt 相和软磁性 Fe_2B 相均匀分布的纳米复相条带样品，以保证作为脱合金化的前驱体合金化学成分和相结构的均匀性。分别添加 Fe、Pt 和 B 的相似元素 Co、Pd 和 (C、P、Si) 目的是进一步提高合金的非晶形成能力。以上均有利于获得高质量的含有单一 $L1_0$ -FePt 相的永磁性纳米多孔 Fe-Pt 合金。
- [0021] 本发明实施上述技术方案的步骤是：
- [0022] (1) 采用纯度大于 99wt % 的 Fe、Co、Pt、Pd、B、C、 Fe_3P 和Si原料按 $Fe_a Co_b Pt_c Pd_d B_e C_f P_g Si_h$ 名义成分进行称重配料；
- [0023] (2) 含 P 或 C 元素的合金采用高频感应熔炼在 Ar 气氛下制备母合金锭，其他合金采用非自耗电弧炉在 Ar 气氛下制备母合金锭，合金反复熔炼四次，以保证成分均匀；利用单辊甩带设备在 Ar 气氛下将母合金锭制成宽度约 2mm，厚度约 10 ~ 50 μm 的连续合金条带，条带厚度由铜辊转速 (即甩带速度) 控制；
- [0024] (3) 检测不同甩带速度下合金条带样品的结构和热性能。结合结构和热性能分析，确定合金的热处理温度；若获得的合金条带主要含有硬磁性 $L1_0$ -FePt 和软磁性 Fe_2B 纳米复相结构，则直接实施步骤 (5)；否则实施步骤 (4)；
- [0025] (4) 采用真空热处理对合金条带进行退火，获得主要含有硬磁性 $L1_0$ -FePt 和软

磁性 Fe₂B 纳米复相结构的条带前驱体；

[0026] (5) 通过电化学工作站完成纳米晶条带样品的脱合金化，选择性溶解掉除硬磁性 L₁₀-FePt 以外的软磁性 Fe₂B 为主的其他相，获得含有单一 L₁₀-FePt 相的强永磁性纳米多孔 Fe-Pt 合金；

[0027] (6) 对获得的纳米多孔合金进行结构表征、形貌观察与磁性能测试。

[0028] 条带样品、前驱体合金及脱合金化后的纳米多孔金属的结构由 X 射线衍射仪(XRD, Cu-K α 辐射, $\lambda = 0.15406\text{nm}$) 和高分辨透射电子显微镜(HRTEM) 表征；纳米多孔金属的形貌通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察；纳米多孔金属韧带成分由能谱分析确定；条带样品热性能由差示扫描量热仪 (DSC) 评价；前驱体合金的电化学性能由电化学工作站评价；合金条带和纳米多孔金属的磁性能采用超导量子干涉磁强计 (SQUID) 测试 (最大外加磁场 50kOe)。

发明的有益效果

有益效果

[0029] 本发明填补了脱合金化法制备永磁金属纳米多孔材料的技术空白，拓展了纳米多孔金属的应用领域。通过简单脱合金化法获得了一种具有单一 L₁₀-FePt 有序相的强永磁性纳米多孔 Fe-Pt 合金。该纳米多孔永磁体具有双连通多孔结构，结构完整，孔径尺寸和韧带厚度均匀可控，具有强永磁特性，不仅可作为高强永磁材料、磁过滤、磁吸附材料使用，而且可用作自组装的模板材料来制备高性能纳米复相永磁体，具有实际应用价值。

对附图的简要说明

附图说明

[0030] 图1是经823 K退火900 s后的Fe₆₀Pt₁₀B₃₀合金条带电化学法脱合金化后获得的纳米多孔 Fe-Pt 合金的X射线衍射图谱。

[0031] 图2是经823 K退火900 s后的Fe₆₀Pt₁₀B₃₀合金条带电化学法脱合金化后获得的纳米多孔 Fe-Pt 合金的扫描电镜二次电子像。

[0032] 图3是经823 K退火900 s后的Fe₆₀Pt₁₀B₃₀合金条带电化学法脱合金化后获得的纳米多孔 Fe-Pt 合金的EDX能谱成分分析结果。

[0033] 图4是经823 K退火900 s后的Fe₆₀Pt₁₀B₃₀合金条带电化学法脱合金化后获得的纳

米多孔Fe-Pt合金的磁滞回线。

实施该发明的最佳实施例

本发明的最佳实施方式

[0034] 实施例 1：前驱体合金成分 $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{10}\text{B}_{30}$

[0035] 步骤一、配料

[0036] 采用纯度大于 99wt% 的 Fe、Pt 和 B 原料按 $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{10}\text{B}_{30}$ 名义成分进行称重配料。

[0037] 步骤二：母合金锭熔炼和急冷条带样品制备

[0038] 将称量好的金属原料混合放入非自耗电弧熔炼炉的水冷铜坩埚中，在 Ar 气氛下反复熔炼 4 次，获得成分均匀的合金锭。将母合金锭破碎后放入喷嘴直径大约为 0.5mm 的石英管中，在 Ar 气氛下先通过感应熔炼加热母合金至熔化状态，而后利用压力差将合金液体喷到高速旋转的铜辊上，以约 25 ~ 50m/s 的速度甩带，得到宽度约 2mm，厚度约 10 ~ 50 μm 的连续合金条带。

[0039] 步骤三：急冷合金条带的结构检测与热性能评价

[0040] 采用 XRD(Cu-K α 辐射， $\lambda = 0.15406\text{nm}$) 和 HRTEM 检测不同甩带速度下获得的合金条带的结构均为非晶相；采用 DSC 评价条带的热性能，并结合结构分析，确定条带样品的参考退火温度为 823K。

[0041] 步骤四：前驱体合金的制备

[0042] 将急冷合金条带放入石英管中抽真空至 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下密封，然后将封管样品放入退火炉中在 783-863K 温度下退火 900s，取出水淬。通过 XRD 和 HRTEM 检测合金条带退火后的结构，采用 SQUID 在最大外加 50kOe 磁场下测试合金的磁性能。结合结构和磁性能分析，选择在 823K 下退火得到的具有硬磁性 L10-FePt 和软磁性 Fe₂B 纳米复相结构且永磁性能最佳的合金条带作为前驱体合金。

[0043] 步骤五：电化学性能测试与脱合金化

[0044] 利用电化学工作站，在 0.1mol/L 的 H_2SO_4 溶液中，以 1mV/s 的扫描速率对前驱体合金进行室温电化学性能评价，测得合金的临界电位约为 -280mV(参比电极为 Ag/AgCl)，且电流密度处于 20 ~ 50mA/cm² 时对应的工作电压范围是

: -180 ~ -45mV。选取 -170mV 恒电位模式对前驱体合金进行脱合金化, 制备出纳米多孔 Fe-Pt 合金。

[0045] 步骤六: 纳米多孔合金的结构、形貌表征与磁性能测试

[0046] 如图 1 所示, 采用 XRD 检测制备的纳米多孔合金具有单一 $L1_0$ -FePt 相。如图 2 所示, 采用 SEM 观测该合金的形貌为双连通纳米多孔结构, 结构完整, 孔径和韧带分布均匀, 且孔径大小和韧带厚度都约为 20nm。如图 3, EDX 能谱分析表明, 该合金韧带只含有 Fe、Pt 两种元素, 化学组成为 $Fe_{48.2}Pt_{51.8}$, 与 XRD 结果一致。采用 SQUID 在外加 50kOe 磁场下测试该合金的磁性能。图 4 为制备的纳米多孔合金的磁滞回线, 表明该合金具有强永磁特性: 矫顽力 iH_c 、外加 50kOe 磁场下磁化强度 M_{50} 和剩磁 M_r 分别为: 18.5kOe、52.6emu/g 和 34.0emu/g。

发明实施例

本发明的实施方式

[0047] 实施例 2: 前驱体合金成分 $Fe_{52}Pt_{29}B_{19}$

[0048] 配料、母合金锭熔炼、急冷条带样品制备及样品结构检测步骤同实施例 1 中步骤一~三。XRD 和 HRTEM 结果表明该合金在 20 ~ 37m/s 甩带速度下制备的条带具有 $L1_0$ -FePt 和 Fe_2B 纳米复相结构, 不需热处理即可作为前驱体合金进行脱合金化。电化学性能测试、脱合金化及纳米多孔合金的结构、形貌表征与磁性能测试步骤同实施例 1 中步骤五、六。最终获得的纳米多孔 FePt 合金的化学组成为 $Fe_{50.1}Pt_{49.9}$, iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为: 16.2kOe、51.9emu/g 和 36.2emu/g。

[0049] 本实施例的优点是可选择省去合金条带热处理过程, 合金条带可直接进行脱合金化, 制备纳米多孔 FePt 合金工艺更为简单和高效。

[0050] 实施例 3: 前驱体合金成分 $Fe_{50}Pt_{20}B_{30}$

[0051] 实施步骤同实施例 2, 在 25~35 m/s 甩带速度下制备的合金条带具有 $L1_0$ -FePt、 Fe_2B 和 FeB 纳米复相结构, 无需退火过程。其中, 所选酸溶液中 H^+ 浓度为 0.2 mol/L, 恒电位腐蚀电压为 -100 mV。最终获得的纳米多孔 FePt 合金的化学组成为 $Fe_{47.7}Pt_{52.3}$, iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为: 16.6 kOe、47.8 emu/g 和 32.8 emu/g。

[0052] 实施例 4: 前驱体合金成分 $Fe_{45}Pt_{25}B_{30}$

- [0053] 实施步骤同实施例1, 其中, 所选酸溶液中 H^+ 浓度为0.2 mol/L, 恒电位腐蚀电压为-50 mV。最终获得的纳米多孔FePt合金的化学组成为 $Fe_{46.5}Pt_{53.5}$, iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为: 14.7 kOe、43.3 emu/g和29.6 emu/g。
- [0054] 实施例5: 前驱体合金成分 $Fe_{60}Pt_{15}B_{25}$
- [0055] 实施步骤同实施例1, 其中, 退火温度为783 K, 退火后获得的前驱体合金具有 $L1_0$ -FePt、 Fe_2B 和少量非晶相, 所选酸溶液中 H^+ 浓度为0.2 mol/L, 恒电位腐蚀电压为-140 mV。最终获得的纳米多孔FePt合金的化学组成为 $Fe_{49.2}Pt_{50.8}$, iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为: 18.1 kOe、50.9 emu/g和35.3 emu/g。
- [0056] 实施例6: 前驱体合金成分 $Fe_{60}Pt_{20}B_{20}$
- [0057] 实施步骤同实施例1, 其中, 所选酸溶液中 H^+ 浓度为0.2 mol/L, 恒电位腐蚀电压为-100 mV。最终获得的纳米多孔FePt合金的化学组成为 $Fe_{52.2}Pt_{47.8}$, iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为: 17.8 kOe、53.9 emu/g和37.2 emu/g。
- [0058] 实施例7: 前驱体合金成分 $Fe_{55}Pt_{25}B_{20}$
- [0059] 实施步骤同实施例1, 其中, 所选酸溶液中 H^+ 浓度为0.2 mol/L, 恒电位腐蚀电压为-70 mV。最终获得的纳米多孔FePt合金的化学组成为 $Fe_{52.5}Pt_{47.5}$, iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为: 16.9 kOe、52.4 emu/g和33.6 emu/g。
- [0060] 实施例8: 前驱体合金成分 $Fe_{50}Pt_{30}B_{20}$
- [0061] 实施步骤同实施例2, 其中, 甩带速度为35 m/s, 制备的合金条带结构为 $L1_0$ -FePt和 Fe_2B 纳米复相, 同时含有少量非晶相, 无需退火过程, 可直接作为前驱体合金进行脱合金化, 所选酸溶液中 H^+ 浓度为0.5 mol/L, 恒电位腐蚀电压为-90 mV。最终获得的纳米多孔FePt合金的化学组成为 $Fe_{45.3}Pt_{54.7}$, iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为: 15.9 kOe、50.8 emu/g和35.6 emu/g。
- [0062] 实施例9: 前驱体合金成分 $Fe_{40}Pt_{25}B_{35}$
- [0063] 实施步骤同实施例1, 其中, 所选酸溶液中 H^+ 浓度为0.2 mol/L, 恒电位腐蚀电压为-280 mV。最终获得的纳米多孔FePt合金的化学组成为 $Fe_{47.2}Pt_{52.8}$, iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为: 14.2 kOe、40.4 emu/g和28.3 emu/g。
- [0064] 实施例10: 前驱体合金成分 $Fe_{70}Pt_{10}B_{20}$
- [0065] 实施步骤同实施例1, 其中, 所选酸溶液中 H^+ 浓度为0.2 mol/L, 恒电位腐蚀电

压为-140 mV。最终获得的纳米多孔FePt合金的化学组成为 $\text{Fe}_{54.5}\text{Pt}_{45.5}$ ， iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为：13.4 kOe、56.3 emu/g和36.2 emu/g。

[0066] 实施例11：前驱体合金成分 $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Pt}_{20}\text{B}_{20}$

[0067] 实施步骤同实施例1，其中，所选酸溶液中H⁺浓度为0.5 mol/L，恒电位腐蚀电压为-70 mV。最终获得的纳米多孔FePt合金的化学组成为 $\text{Fe}_{25.6}\text{Co}_{24.8}\text{Pt}_{49.6}$ ， iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为：18.4 kOe、42.1 emu/g和30.3 emu/g。

[0068] 实施例12：前驱体合金成分 $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{20}\text{Pd}_5\text{B}_{20}$

[0069] 实施步骤同实施例1，其中，所选酸溶液中H⁺浓度为0.05 mol/L，恒电位腐蚀电压为500 mV。最终获得的纳米多孔FePt合金的化学组成为 $\text{Fe}_{50.8}\text{Pt}_{39.8}\text{Pd}_{9.4}$ ， iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为：17.0 kOe、52.9 emu/g和36.5 emu/g。

[0070] 实施例13：前驱体合金成分 $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{25}\text{B}_{15}\text{C}_5$

[0071] 配料中除Fe、Pt和B元素外，以铁碳合金的形式加入C元素，采用Ar气氛下高频感应熔炼得到母合金锭，其余实施步骤同实施例1，其中，所选酸溶液中H⁺浓度为0.2 mol/L，恒电位腐蚀电压为-70 mV。最终获得的纳米多孔FePt合金的化学组成为 $\text{Fe}_{49.4}\text{Pt}_{50.6}$ ， iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为：17.3 kOe、51.1 emu/g和36.4 emu/g。

[0072] 实施例14：前驱体合金成分 $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{25}\text{B}_{15}\text{P}_5$

[0073] 配料中除Fe、Pt和B元素外，以铁磷合金的形式加入P元素，采用Ar气氛下高频感应熔炼得到母合金锭，其余实施步骤同实施例1，其中，所选酸溶液中H⁺浓度为0.5 mol/L，恒电位腐蚀电压为-280 mV。最终获得的纳米多孔FePt合金的化学组成为 $\text{Fe}_{46.3}\text{Pt}_{53.7}$ ， iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为：17.9 kOe、50.9 emu/g和35.8 emu/g。

[0074] 实施例15：前驱体合金成分 $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{25}\text{B}_{17}\text{Si}_3$

[0075] 实施步骤同实施例1，其中，所选酸溶液中H⁺浓度为0.5 mol/L，恒电位腐蚀电压为-150 mV。最终获得的纳米多孔FePt合金的化学组成为 $\text{Fe}_{45.9}\text{Pt}_{54.1}$ ， iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为：15.5 kOe、53.8 emu/g和37.4 emu/g。

[0076] 实施例16~17为采用化学法进行脱合金化。

[0077] 实施例16：前驱体合金成分 $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{15}\text{B}_{25}$

[0078] 前驱体合金条带制备过程同实施例1中第一、二步。第三步脱合金化通过化学

法，即在室温下 H^+ 浓度为3.0

mol/L的酸溶液中浸泡12小时，制备出纳米多孔Fe-Pt合金。最终获得的纳米多孔FePt合金的化学组成为 $Fe_{47.3}Pt_{52.7}$ ，合金的 iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为：17.3 kOe、49.5 emu/g和34.8 emu/g。

[0079] 实施例17：前驱体合金成分 $Fe_{60}Pt_{10}B_{30}$

[0080] 实施步骤同实施例16，其中，第三步中酸溶液中 H^+ 浓度为1.0 mol/L，浸泡时间为72小时，最终获得的纳米多孔FePt合金的化学组成为 $Fe_{47.9}Pt_{52.1}$ ， iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为：18.1 kOe、44.0 emu/g和28.3 emu/g。

工业实用性

[0081] 比较例1 ($Fe_{53}Pt_{44}C_3$) 选自文献【*Gopalan et al, J Magn Magn Mater*, 322(2010):3423】，该合金为由球磨粉末通过等离子体放电烧结而成的块体材料，矫顽力为11.1 kOe。

[0082] 比较例2 ($Fe_{50}Pt_{50}$) 选自文献【*Chen et al, J Magn Magn Mater*, 239(2002):471】，该合金为溅射得到的薄膜样品，矫顽力为6.5 kOe。

[0083] 比较例3 ($Fe_{56}Pt_{44}$) 选自文献【*Sun et al, IEEE T Magn*, 37(2001):1239】，该合金为通过化学沉积得到的纳米粒子，矫顽力为9.0 kOe。

[0084] 与上述比较例相比，本发明公开的纳米多孔Fe-Pt永磁体显示出了更高的矫顽力。

序列表自由内容

[0085] 附表：本发明公开的强永磁性纳米多孔Fe-Pt合金及其前驱体成分和磁性能。其中， iH_c 、 M_{50} 和 M_r 分别为在外加50 kOe磁场下的矫顽力、磁化强度和剩磁。实施例1~15采用电化学法脱合金化，实施例16~17采用化学法脱合金化。

[XXXX

]

[0086]

权利要求书

- [权利要求 1] 一种强永磁性纳米多孔Fe-Pt合金，其特征在于：所述的纳米多孔合金由 $L1_0$ -FePt有序硬磁相构成，其化学组成为 $Fe_wCo_xPt_yPd_z$ ，式中 w 、 x 、 y 、 z 分别表示各对应元素的原子百分比；其中， $25 \leq w \leq 55$ ， $0 \leq x \leq 25$ ， $45 \leq w+x \leq 55$ ， $45 \leq y \leq 55$ ， $0 \leq z \leq 10$ ， $45 \leq y+z \leq 55$ 且 $w+x+y+z=100$ ；
- 该多孔合金由前驱体合金经脱合金化工艺制备而成，具有完整双连通纳米多孔结构，孔径大小10~50 nm，韧带厚度20~80 nm；
- 用于制备所述多孔合金的前驱体成分表达式为 $Fe_aCo_bPt_cPd_dB_eC_fP_gSi_h$ ，式中 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 和 h 分别表示各对应元素的原子百分比，满足 $30 \leq a \leq 70$ ， $0 \leq b \leq 30$ ， $40 \leq a+b \leq 70$ ， $8 \leq c \leq 40$ ， $0 \leq d \leq 5$ ， $8 \leq c+d \leq 40$ ， $10 \leq e \leq 35$ ， $0 \leq f \leq 5$ ， $0 \leq g \leq 5$ ， $0 \leq h \leq 3$ ， $10 \leq e+f+g+h \leq 35$ ，且 $a+b+c+d+e+f+g+h=100$ 。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的一种强永磁性纳米多孔Fe-Pt合金，其特征在于：具有强永磁特性：在外加50 kOe磁场下矫顽力为13.4~18.5 kOe，磁化强度为40.4~56.3 emu/g，剩磁为28.3~37.4 emu/g。
- [权利要求 3] 权利要求1或2所述一种强永磁性纳米多孔Fe-Pt合金的制备方法，其特征在于包括以下步骤：
- (1)采用Ar气氛下电弧熔炼或高频感应熔炼制备(Fe, Co)-(Pt, Pd)-(B, C, P, Si) 母合金锭；
 - (2)采用单辊甩带技术制备非晶或非晶/纳米晶合金条带，由铜辊转速控制条带厚度和相结构；
- 3.权利要求 1 或 2 所述一种强永磁性纳米多孔 Fe-Pt 合金的制备方法，其特征在于：
- (1) 采用 Ar 气氛下电弧熔炼或高频感应熔炼制备 (Fe,Co)-(Pt,Pd)-(B,C,P,Si) 母合金锭；
 - (2) 采用单辊甩带技术制备非晶或非晶 / 纳米晶合金条带，由铜辊转速控制条带厚度和相结构；

(3) 直接获得或对条带样品进行真空退火处理获得含有硬磁性 $L1_0$ -FePt 和软磁性 Fe_2B 的纳米复相均匀分布的前驱体；

(4) 利用电化学工艺，以前驱体作为工作电极，Ag/AgCl 作为参比电极，以 H^+ 浓度为 0.02-1.0mol/L 的酸溶液为电解液，在 -0.28-1.5V 恒定电压下对其进行脱合金化，选择性溶解掉除硬磁性 $L1_0$ -FePt 以外的软磁性 Fe_2B 为主其他相，制备得到的含有单一 $L1_0$ -FePt 相的永磁性的纳米多孔 Fe-Pt 合金。

[权利要求 4]

权利要求 1 或 2 所述一种强永磁性纳米多孔 Fe-Pt 合金的制备方法，其特征在于：

(1) 采用纯度大于 99wt% 的 Fe、Co、Pt、Pd、B、C、 Fe_3P 和 Si 原料按 $Fe_aCo_bPt_cPd_dB_eC_fP_gSi_h$ 名义成分进行称重配料；

(2) 含 P 或 C 元素的合金采用高频感应熔炼在 Ar 气氛下制备母合金锭，其他合金采用非自耗电弧炉在 Ar 气氛下制备母合金锭，合金反复熔炼四次，以保证成分均匀；利用单辊甩带设备在 Ar 气氛下将母合金锭制成宽度约 2mm，厚度约 10 ~ 50 μ m 的连续合金条带样品，条带厚度由铜辊转速控制；

(3) 检测不同铜辊转速下制备的合金条带样品的结构和热性能；结合结构和热性能分析，确定合金条带的热处理温度；若合金条带含有硬磁性 $L1_0$ -FePt 和软磁性 Fe_2B 纳米复相结构，则直接实施步骤 (5)；否则实施步骤 (4)；

(4) 采用真空热处理对合金条带进行退火，获得含有硬磁性 $L1_0$ -FePt 和软磁性 Fe_2B 纳米复相结构的条带前驱体；

(5) 通过电化学工作站完成纳米晶条带前驱体的脱合金化，选择性溶解掉除硬磁性 $L1_0$ -FePt 以外的软磁性 Fe_2B 为主其他相，获得含有单一 $L1_0$ -FePt 相的永磁性纳米多孔 Fe-Pt 合金；

(6) 对获得的纳米多孔合金进行结构表征、形貌观察与磁性能测试；条带样品、前驱体合金及脱合金化后的纳米多孔金属的结构由 X 射

线衍射仪和高分辨透射电子显微镜表征；纳米多孔金属的形貌通过扫描电子显微镜观察；纳米多孔金属韧带成分由能谱分析确定；条带样品热性能由差示扫描量热仪评价；前驱体合金的电化学性能由电化学工作站评价；合金条带和纳米多孔金属的磁性能采用超导量子干涉磁强计测试。

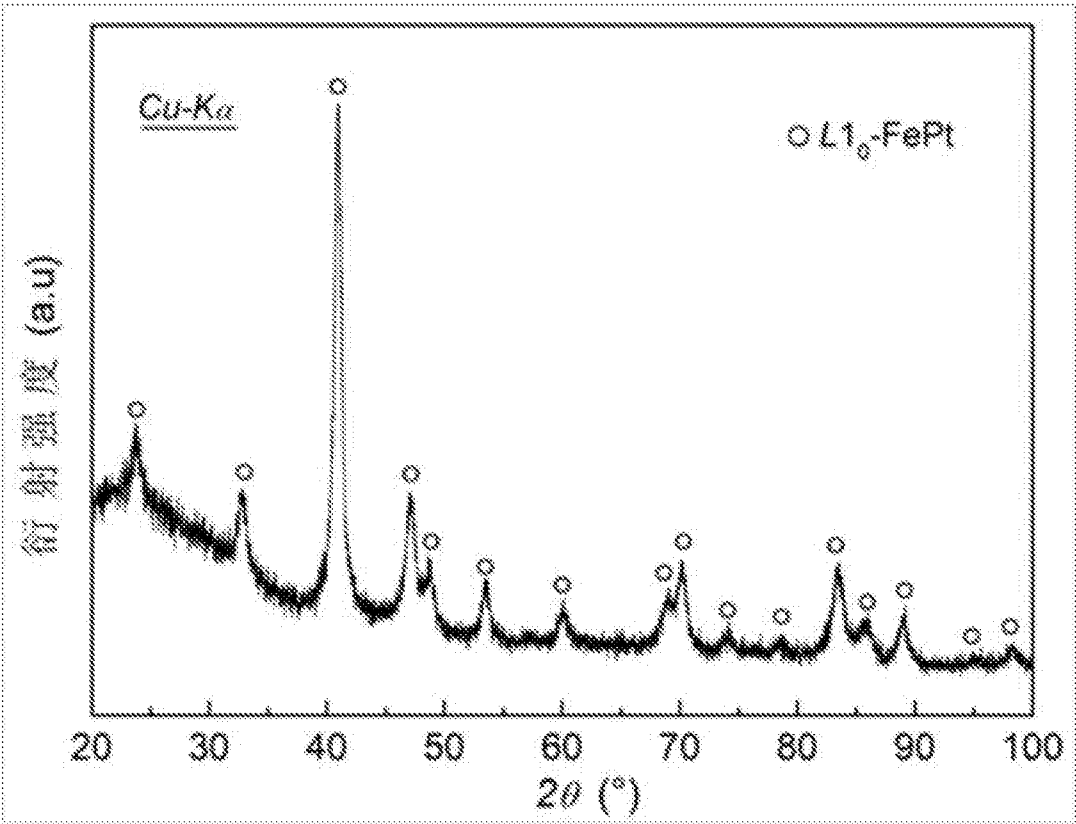


图 1

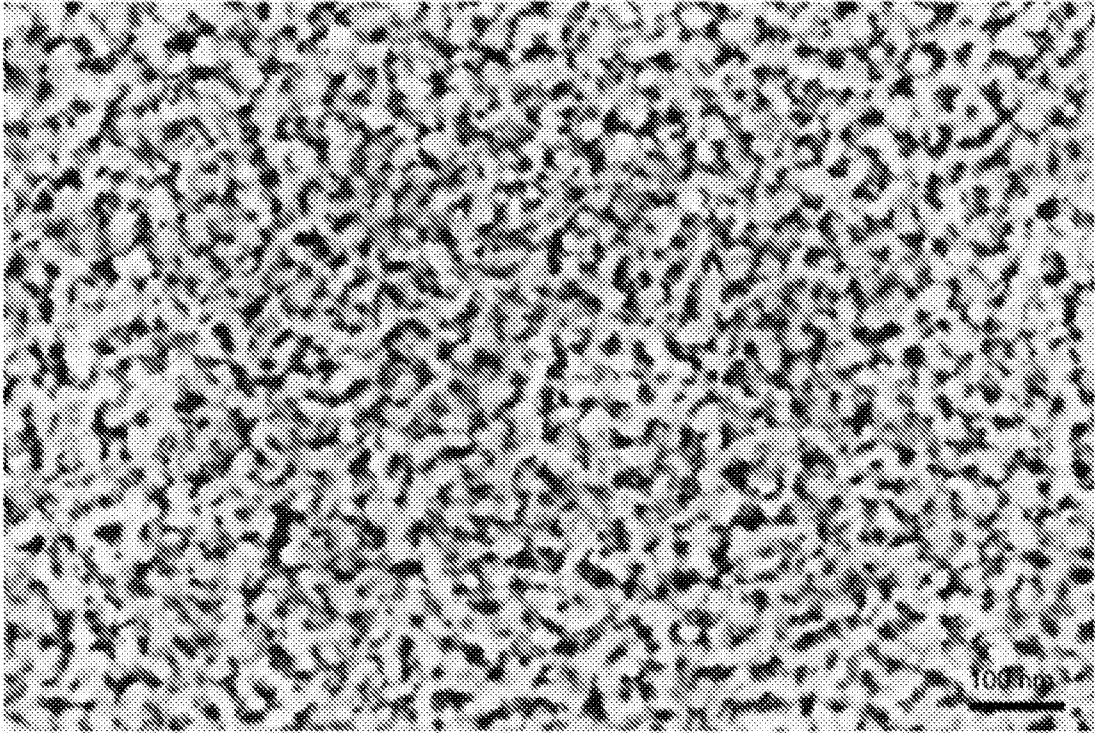


图 2

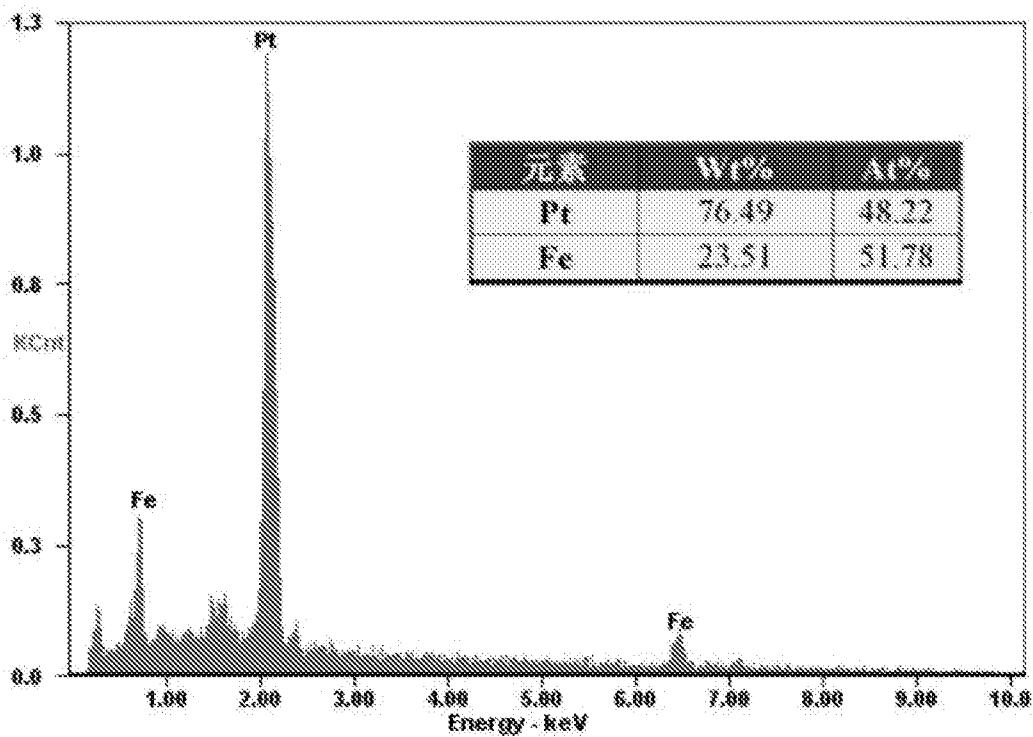


图 3

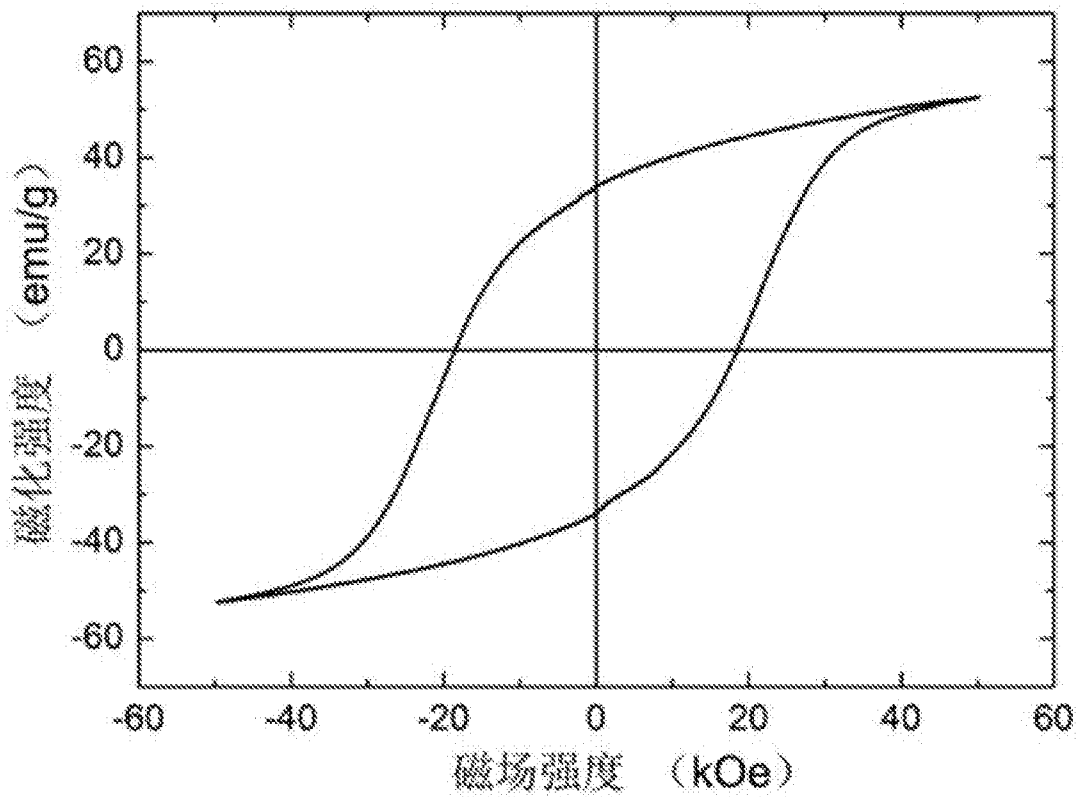


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/081959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 1/08 (2006.01) i; C22C 5/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 1/-; C22C 5/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

NABS, CNTXT, VEN, JPABS, JPTXT, USTXT, CNKI, DUXIU, WANFANG DATA, ELSEVIER: DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY; ZHANG, Wei; WANG, Yingmin; LI, Yanhui; MA, Dianguo; nanoporous, permanent magnet, hard magnetic, Fe, iron, Pt, platinum, Co, cobalt, Pd, palladium, L10, ordered tetragonal phase, coercive force, magnetization intensity, remanence, swinging, melt-spinning, Annealing, precursor, dealloying

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104946921 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 30 September 2015 (30.09.2015), claims 1-4	1-4
A	CN 103938014 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 23 July 2014 (23.07.2014), claim 1	1-4
A	CN 101667480 A (CENTRAL IRON & STEEL RESEARCH INSTITUTE), 10 March 2010 (10.03.2010), the whole document	1-4
A	EP 1270756 A1 (JAPAN SCIENCE & TECH CORP.), 02 January 2003 (02.01.2003), the whole document	1-4
A	WO 2004107482 A1 (SYMYX TECHNOLOGIES INC. et al.), 09 December 2004 (09.12.2004), the whole document	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 02 August 2016 (02.08.2016)	Date of mailing of the international search report 12 August 2016 (12.08.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer NIE, Xiaoxue Telephone No.: (86-10) 62085018

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/081959

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104946921 A	30 September 2015	None	
CN 103938014 A	23 July 2014	None	
CN 101667480 A	10 March 2010	CN 101667480 B	30 November 2011
EP 1270756 A1	02 January 2003	US 6800143 B1	05 October 2004
		JP 2001240947 A	04 September 2001
		WO 0164966 A1	07 September 2001
		DE 60031578 T2	06 September 2007
		EP 1270756 B1	25 October 2006
		EP 1270756 A4	29 December 2004
		JP 3976467 B2	19 September 2007
		KR 100560829 B1	13 March 2006
		KR 20020080447 A	23 October 2002
		DE 60031578 E	07 December 2006
WO 2004107482 A1	09 December 2004	US 2007054802 A1	08 March 2007

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/081959

A. 主题的分类

C22C 1/08(2006.01)i; C22C 5/04(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C22C1/-; C22C5/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

NABS, CNTXT, VEN, JPABS, JPTXT, USTXT, 中国知网, 读秀, 万方数据, ELSEVIER; 大连理工大学, 张伟, 王英敏, 李艳辉, 马殿国, 纳米多孔, 永磁, 硬磁, 铁, 铂, 钴, 钼, 矫顽力, 磁化强度, 剩磁, 甩带, 退火, 烧钝, 前驱体, 脱合金化, nanoporous, permanent magnet, hard magnetic, Fe, iron, Pt, platinum, Co, cobalt, Pd, palladium, L10, ordered tetragonal phase, coercive force, magnetization intensity, remanence, swinging, melt-spinning, Annealing, precursor, dealloying

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 104946921 A (大连理工大学) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 权利要求1-4	1-4
A	CN 103938014 A (大连理工大学) 2014年 7月 23日 (2014 - 07 - 23) 权利要求1	1-4
A	CN 101667480 A (钢铁研究总院) 2010年 3月 10日 (2010 - 03 - 10) 全文	1-4
A	EP 1270756 A1 (JAPAN SCIENCE & TECH CORP) 2003年 1月 2日 (2003 - 01 - 02) 全文	1-4
A	WO 2004107482 A1 (SYMYX TECHNOLOGIES INC等) 2004年 12月 9日 (2004 - 12 - 09) 全文	1-4

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2016年 8月 2日

国际检索报告邮寄日期

2016年 8月 12日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

聂晓雪

电话号码 (86-10)62085018

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/081959

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104946921	A	2015年 9月 30日	无			
CN	103938014	A	2014年 7月 23日	无			
CN	101667480	A	2010年 3月 10日	CN	101667480	B	2011年 11月 30日
EP	1270756	A1	2003年 1月 2日	US	6800143	B1	2004年 10月 5日
				JP	2001240947	A	2001年 9月 4日
				WO	0164966	A1	2001年 9月 7日
				DE	60031578	T2	2007年 9月 6日
				EP	1270756	B1	2006年 10月 25日
				EP	1270756	A4	2004年 12月 29日
				JP	3976467	B2	2007年 9月 19日
				KR	100560829	B1	2006年 3月 13日
				KR	20020080447	A	2002年 10月 23日
				DE	60031578	E	2006年 12月 7日
WO	2004107482	A1	2004年 12月 9日	US	2007054802	A1	2007年 3月 8日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)