

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01F 1/057 (2006.01)

H01F 1/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99808567.7

[45] 授权公告日 2006年7月19日

[11] 授权公告号 CN 1265401C

[22] 申请日 1999.7.9 [21] 申请号 99808567.7

[30] 优先权

[32] 1998.7.13 [33] US [31] 60/092,959

[86] 国际申请 PCT/US1999/015439 1999.7.9

[87] 国际公布 WO2000/003403 英 2000.1.20

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.12

[71] 专利权人 株式会社三德

地址 日本兵库县

[72] 发明人 张文成 B-M·马 陈 群

C·O·邦斯

审查员 应志红

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 龙传红

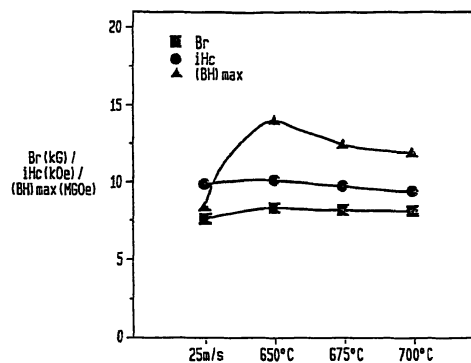
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 6 页

[54] 发明名称

制造纳米复合磁性材料的方法以及制造粘结磁体的方法

[57] 摘要

公开了包含铁、稀土元素、硼、难熔金属和钴的磁性纳米复合材料，具有良好的磁性并适合于制造粘结磁体。本发明的组合物可以具有分子式： $(\text{Nd}_{1-y}\text{La}_y)_v\text{Fe}_{100-v-w-x-z}\text{Co}_w\text{M}_z\text{B}_x$ ，其中，M 是至少一种选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo 和 W 的难熔金属；v 约为 5-15；w 大于或等于 5；x 约为 9-30；y 约为 0.05-0.5；z 约为 0.1-5。优选的是，M 至少为 Cr。这些材料具有良好的磁性并适用于制备粘结磁体。



1. 一种制造纳米复合磁性材料的方法，该材料的式为： $(RE_{1-y}La_y)_vFe_{100-v-w-x-z}Co_wM_zB_x$ ，其中，RE 是至少一种选自由 Pr、Nd、Tb、Dy 和其混合物组成的组中的稀土元素；M 是至少一种选自 Ti、Nb、Cr 和其混合物的难熔金属；v 为 9.5-11.5；w 为 6-15；x 为 10-12；y 为 0.05-0.5；z 为 0.5-4；该方法包括：

以每秒 10^4 到 10^6 ℃ 之间的冷却速率将上式的熔融合金快速冷却，以产生基本上无定形的材料，并

在 600 到 750℃ 的温度下对所述基本上无定形的材料进行 0.01 秒至 15 分钟的热处理，从而诱导自发结晶，

其中所得的纳米复合磁性材料包括下列各相：

- (i) 包含 $RE_2Fe_{14}B$ 和 $RE_2(Fe,Co)_{14}B$ 中至少一种的硬磁相；
 - (ii) 包含 $\alpha-Fe$ 、 Fe_3B 和 $\alpha-(Fe,Co)$ 中至少一种的软磁相，和
 - (iii) 一种或多种金属 M 的硼化物沉淀相。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中，RE 是至少一种选自由 Nd、Pr 和其混合物组成的组中的元素。
3. 根据权利要求 1 的方法，其中，M 是至少一种选自由 Ti、Cr 和其混合物组成的组中的难熔金属。
4. 根据权利要求 1 的方法，其中，M 是 Cr；w 为 7-12；x 为 10.5-11.5；y 为 0.05-0.07；z 为 1-2.5。
5. 根据权利要求 1 的方法，其中，M 是 Ti；w 为 7-12；x 为 10.5-11.5；y 为 0.05-0.07；z 为 1-2.5。
6. 根据权利要求 1 的方法，其中所述热处理进行 8-11 分钟。
7. 一种制造粘结磁体的方法，包括：

提供式为 $(RE_{1-y}La_y)_vFe_{100-v-w-x-z}Co_wM_zB_x$ 的粉末纳米复合磁性材料，其中，RE 是至少一种选自由 Pr、Nd、Tb、Dy 和其混合物组成的组中的稀土元素；M 是至少一种选自 Ti、Cr、Nb 和其混合物的难熔金属；v 为 9.5-11.5；w 6-15；x 为 10-12；y 为 0.05-0.5；z 为 0.5-4；

该粉末纳米复合磁性材料是通过下述步骤制成的：以每秒 10^4 到 10^6 $^{\circ}\text{C}$ 之间的冷却速率从熔融状态快速冷却，以产生基本上无定形的材料，随后在 600 到 750 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行 0.01 秒至 15 分钟的热处理，从而诱导自发结晶；

该材料包括下列各相：

- (i) 包含 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{RE}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ 中至少一种的硬磁相；
- (ii) 包含 $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3B 和 $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ 中至少一种的软磁相，和
- (iii) 一种或多种金属 M 的硼化物沉淀相；

并把该粉末纳米复合磁性材料与粘结剂混合；

并固化所述粘结剂，形成粘结磁体。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中，所述粘结剂占粘结磁体的 $0.5 - 4$ 重量%。

制造纳米复合磁性材料的方法以及制造粘结磁体的方法

技术领域

本发明涉及磁性材料，更特别的是涉及包含铁、稀土元素、硼、难熔金属和钴的磁性纳米复合材料，具有合适的磁性并适合于制造粘结磁体。

背景技术

已经广泛研究了含有钕、铁和硼的磁性合金，由于其良好的磁性，在烧结和粘结磁体中使用。已经确定 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相为呈现特别好的磁性的硬磁相。

Koon 的美国专利 No. 4,402,770、4,409,043 和 Re. 34,322 在本文中引作参考，公开了一些磁性合金，包含在特定范围内的镧和其它稀土元素、过度金属如铁和钴、以及硼。虽然已经发现所公开的合金具有良好的磁性，但是这些合金并不具有最佳性能，并且在工业上不是有前途的。

发明内容

本发明提供了良好的磁性并适用于粘结磁体的生产。

本发明提供具有控制组成并有改进磁性的纳米复合磁性材料并且容易加工。本发明的一个目的是提供一种纳米复合磁性材料，包含在特定范围内的 Fe、稀土元素（优选的是 La、Pr 和 Nd）、B、难熔金属和钴。

本发明的组合物可以具有分子式： $(\text{Nd}_{1-y}\text{La}_y)_v\text{Fe}_{100-v-w-x-z}\text{Co}_w\text{M}_z\text{B}_x$ ，其中，M 是至少一种选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo 和 W 的难熔金属；v 约为 5-15；w 大于或等于 5；x 约为 9-30；y 约为 0.05-0.5；z 约为 0.1-5。优选的是，M 为 Cr。

本发明的另一个目的是提供一种纳米复合磁性材料，包括硬磁相、软磁相、和优选的难熔金属硼化物沉淀相。硬磁相优选的是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ，而软磁相优选的是包含 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_3B 或其混合物。最优选的是，所述材料包含 $\alpha\text{-(Fe,Co)}$ 和 $\text{R}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ 相。

本发明提供一种制造纳米复合磁性材料的方法。该方法包括下列步骤，即提供一种包含 Fe、稀土元素（优选的是 Nd 和 La）、至少一种难熔金属（优选的是 Cr）、和 Co 的熔融组合物，快速固化该组合物，形成

基本为无定型的材料，并且热处理所述材料。

附图说明

图 1：旋转冷却状态 ($V_s=25$ 米/秒) 和最佳热处理后的 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78}\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ 带的磁性能。图 2：以 $V_s=25$ 米/秒淬火的 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78}\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ 带熔体的 X 射线衍射谱图。图 3：最佳热处理后的 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ ($x=0-10$) 带的磁性。图 4：在最佳热处理后 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ ($x=0-10$) 带的退磁曲线。图 5：热处理的 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ ($x=0-10$) 的 TMA 扫描，(a) $x=0$ (b) $x=2.5$ (c) $x=5$ (d) $x=7.5$ 和 (e) $x=10$ ，表明存在两种磁性相，即 2:14:1 和 $\alpha\text{-Fe}$ ，并且 T_c 在两相中都增大。图 6：在最佳热处理之后的 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ 带的 X 射线衍射谱图，其中，(a) $x=0$ ，(b) $x=2.5$ ，(c) $x=5$ ，(d) $x=7.5$ ，和 (e) $x=10$ 。图 7：具有最佳磁性的 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ 带的 TEM 显微组织，其中，(a) $x=0$ ，(b) $x=5$ ，和 (c) $x=10$ 。图 8：对于 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ ($x=0-10$) 合金带， δM 随外加磁场的变化。

具体实施方式

由于其潜在的高剩磁(B_r)和最大磁能积($(\text{BH})_{\text{max}}$)，已经广泛研究了纳米复合材料用于粘结磁体。在 NdFeB 体系中，已经开发了两种类型的纳米复合磁体，即 $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [1] 和 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [2,3]。这些纳米复合材料的 B_r 受化学组成以及各相的平均晶粒尺寸、 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [1] 或 Fe_3B 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [2] 的体积分数和分布的强烈影响。而且，通过提高软磁相($\alpha\text{-Fe}$)和/或硬磁相(2:14:1 相)的饱和磁化强度，可以进一步改善 B_r 和 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 。类似地，内禀矫顽力 iH_c 和方形性受元素取代和显微组织的强烈影响[4,5,6]。传统的 NdFeB 型三元纳米复合材料通常表现出小于 9 kOe 的 iH_c ，而不管其制造方法或元素取代/添加。虽然已经报道 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{87}\text{B}_5$ 和 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{87.5}\text{B}_{4.5}$ 的交换耦合 $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米复合材料表现出极高的 B_r (12.5 kG) 和 $(\text{BH})_{\text{max}}$ (23.3 MGOe) [7]，但是，其低 iH_c (5.3 kOe) 可能仍然限制其在某些领域中的应用；例如微型电动机。

本发明的组合物可以具有分子式： $(\text{RE}_{1-y}\text{La}_y)_v\text{Fe}_{100-v-w-x-z}\text{Co}_w\text{M}_z\text{B}_x$ ，这里，RE 是至少一种除了 La 以外的稀土元素；M 是至少一种选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo 和 W 的难熔金属；v 约为 5-15；w 大于或等于 5；x 约为 9-30；y 约为 0.05-0.5；z 约为 0.1-5。

合适的稀土元素包括 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu。本组合物的总稀土含量本文中称为“TRE”。本文所用术语“RE”是指除了 La 以外的所有合适的稀土元素。优选的 RE 元素是 Nd、Pr、Dy、Tb 及其混合物，Nd、Pr 及其混合物是最优选的。合适的难熔金属包括元素周期表的 IVb、Vb 和 VIb 族的元素，例如，Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo 和 W。本组合物的难熔金属含量在本文中表现为“M”，优选的是，M 是至少一种选自 Ti、V、Nb、Cr 和 Mo 的难熔金属。更优选的是，M 是至少一种选自 Ti、Nb 和 Cr 的难熔金属。最优选的是，M 是 Cr 或 Ti 或其混合物。向本发明的纳米复合材料中加入钴的优点一般在约 1 - 40% 开始。虽然本发明的特别优选的组合物包含等于或大于约 5% 的 Co。TRE、B、M 和 Co 的典型的、优选的和更优选的范围列于下表中：

大约的范围	TRE 大约范围	B 大约范围	M 大约范围	Co 大约范围	Fe 大约范围
典型的	5-15	9-30	0.1-5	5-40	余量
优选的	9-12	9-12	0.5-4	5-20	余量
更优选的	9.5-11.5	10-12	0.5-3	6-15	余量
最优选的	9.5-11.5	10.5-11.5	1-2.5	7-12	余量

本发明的磁性材料优选的是通过快速固化和热处理过程生产。通过熔体纺丝 (melt spinning)、喷射浇铸、熔体提取 (melt extraction)、雾化和急冷凝固等技术把所述组合物从熔融态快速冷却进行快速固化。典型地使用每秒约 $10^4 - 10^7$ °C 的冷却速度，优选的是每秒约 $10^5 - 10^6$ °C。快速固化的材料优选的是基本无定型的。在快速固化后，所述材料可以研磨、可以研磨并热处理或者直接热处理。

已经发现本发明的组合物具有改进的可加工性，允许使用较慢的快速固化速度。例如，在熔体纺丝过程中，可以使用缓慢的旋转轮速度和/或加工更大体积的材料。使用较慢的熔体纺丝轮转速的能力是重要的，因为在降低纺轮转速时，与纺轮转速接触的熔融合金块是明显更稳定的。此外，加工更大体积的材料的能力可以降低生产成本。

在所述组合物快速固化到基本无定型状态后，优选的是进行热处理诱导自发结晶。本文所用的术语“自发结晶”是指细晶粒的快速且基本均匀的形成。优选的是把所述材料加热到特定温度，保持可控的时间周期进行自发结晶，这导致晶粒的成核而没有明显的后续的晶粒长大。约 400–800℃ 的温度是合适的，优选的是约 600–750℃，更优选的是约 645–700℃，最优选的是 645–655℃。加热时间为约 0.001 秒 – 2 小时是优选的，更优选的是约 0.01 秒 – 15 分钟，最优选的是约 8 – 11 分钟。可以在任何合适的设备（例如炉子）中加热所述材料。可以使用连续的和/或间歇的方法。优选的是，在随后的晶粒长大发生之前，把所述材料加热到其结晶温度并且移走热源。

本发明的纳米复合磁性材料的粉末形式适用于形成具有良好磁性的粘结磁体。可以利用制备粘结磁体的任何常规方法。优选的是，把粉末纳米复合磁性材料与粘结及混合并固化。所述粘结剂优选的占粘结磁体的约 0.5–4 重量%。

已经发现加入纳米复合材料提供了在加热到约 180℃ 并保温约 15 分钟时，电感的不可逆损失（幅度）小于约 –4%、优选的是小于约 –3.5% 的材料。

实验

下列实施例说明本发明的各个方面，并且不限制其范围。

表 I: 旋转冷却的和在 650、675 及 700℃ 热处理 10 分钟后的 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78}\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ 带的 B_r 、 iH_c 和 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 。

合金带条件	$B_r(\text{kG})$	$iH_c(\text{KOe})$	$(\text{BH})_{\text{max}}(\text{MGOe})$
旋转冷却的(25m/sec)	7.6	9.9	8.5
650℃ -10 分钟	8.4	10.3	14.0
675℃ -10 分钟	8.2	9.8	12.5
700℃ -10 分钟	8.2	9.5	12.8

表 II: 在最佳热处理后的 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ ($x=0 - 10$) 带的 B_r 、 iH_c 和 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 的比较。

Co 含量 X=	Br(kG)	iH_c (KOe)	$(\text{BH})_{\text{max}}$ (MGOe)
0	8.4	10.3	14.0
2.5	8.4	10.2	14.1
5.0	8.5	10.2	14.1
7.5	9.1	10.3	15.8
10	10.4	9.5	19.8

表 III: 在最佳热处理后, $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ ($x = 0 - 10$) 带的 iH_c 、不可逆电感损失和可逆电感温度系数 (通常所称为 α) 的比较。

Co 含量 X=	iH_c (KOe)	不可逆电感损耗(%)	α %/($^{\circ}\text{C}$)
0	10.3	-3.5	-0.184
2.5	10.2	-2.7	-0.144
5.0	10.2	-3.0	-0.131
7.5	10.3	-3.2	-0.118
10.0	9.5	-3.4	-0.105
对比(商购的)	9.2	-4.5	-0.105

通过真空感应熔化制造组成为 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ ($x = 0 - 10$) 的合金锭。把约 3 克的合金锭块破碎成适合于熔体纺丝的坩埚尺寸的小块。使用直径约 0.7-0.8 毫米的喷口的石英喷嘴。用约为 15-25 米/秒的纺轮速度 (V_s) 范围生产合金带。利用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射的 X 射线粉末衍射确定合金带中的结晶度。通过热失重分析仪 (TGA) 以及 50 Oe 的外加磁场 (通常称为热磁分析 (Thermo Magnetic Analysis (TMA))) 确定磁性相和相应的居里温度 (T_c)。把所选择的部分无定型的带在约 650-700 $^{\circ}\text{C}$ 热处理约 10 分钟, 进行结晶化并改善磁性。用约 50 kOe 的脉冲场磁化所淬火并热处理的带, 通过 Vibrating Sample Magnetometer (VSM) 用 12 kOe 的外加磁场测量所述带的磁性。把尺寸约 4 毫米 \times 2.5 毫米 \times 50 毫米的完

全磁化的带在 0 外加磁场、从约 2 - 180℃ 循环的条件下放在 VSM 中测量开路性能, 及不可逆电感损失。使用 Wohlfarth 剩磁分析[8,9]确定部分 Co 取代 Fe 对所获得的材料的交换耦合作用的强度的影响。

图 1 所示的分别是熔体纺丝状态的和在约 650、675 和 700℃ 等温处理约 10 分钟后的 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78}\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ 带的 B_r 、 iH_c 和 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 。为了方便起见, 这些试样的 B_r 、 iH_c 和 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 列于表 I 中作为参考。没有任何热处理的所纺制的带的 B_r 、 iH_c 和 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 相当低: 分别为 7.6 kG、9.9 kOe 和 8.5 MGOe, 可以归因于合金带的不完全结晶, 通过图 2 所示的无定型前驱体合金的宽峰与 2:14:1 和 α -Fe 的特征峰重叠可以证实。在适当退火后, B_r 和 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 明显改善。在 650℃ -10 分钟热处理后, 获得 8.4 kG 的 B_r 、10.3 kOe 的 iH_c 和 14 MGOe 的 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 。在更高的温度 (即约 675 或 700℃) 处理时, 可以观察到 B_r 和 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 的急剧降低, 表明可能发生了微细的晶粒长大或者相变。与 B_r 和 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 不同, 在任何热处理之后, iH_c 保持相对恒定, 为 9.5 - 9.9 kOe。所有的值表明对于本发明的材料, 约 650℃、10 分钟的热处理可能是优选的热处理。

图 3 所示的是对于所述热处理, 最佳的 B_r 、 iH_c 和 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 随 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78.5-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ 合金系列中的 Co 含量的变化。开始时, 在低 Co 含量时 (即 $x = 2.5$ 和 5), B_r 和 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 几乎保持恒定, 然后当 x 增大到 7.5 以上时, B_r 和 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 增大。在 x 为 7.5 和 10 的试样上获得了大于 9.1 kG 和 15.8 MGOe 的 B_r 和 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 。这样的高 B_r 值表明在硬磁相和软磁相之间存在明显的交换耦合作用。Co 代替 Fe 没有明显影响 iH_c 。在本试验的组成内, iH_c 的范围为 9.5 - 10.3 kOe。在 $x = 10$ 的带中, 获得 iH_c 为 9.5 kOe, $(\text{BH})_{\text{max}}$ 为 19.8 MGOe。所述高 iH_c 与预计的相反, 预计 Co 取代铁可能弱化硬磁相的各向异性常数, 因此导致在纳米复合材料上获得的 iH_c 降低。高 Co 含量合金在解释保持的高 iH_c 值中起重要作用。推测在 Cr 的存在下, Co 的添加可能改变熔体纺丝的前驱体合金的液体特性, 改进纳米复合材料的微观结构。为了方便起见, 该合金系列的 B_r 、 iH_c 和 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 列于表 II 中用于比较。图 4 表示的是 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ ($x = 0 - 10$) 带的第二象限退磁曲线。该退磁曲线的 iH_c 和方

形性似乎对 Co 替代量不敏感。可以推测 $(BH)_{\max}$ 随 Co 含量的变化遵循与 B_r 相同的趋势。

为了理解引起 B_r 和 $(BH)_{\max}$ 随 Co 取代量变化的机理, 对于约 25–900 °C 的温度范围内, 研究磁性相变作为 Co 含量的结果。图 5(a), (b), (c), (d) 和 (e) 所示的分别是最佳处理的 $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$ 带的 TMA 扫描, 其中, $x = 0, 2.5, 5.0, 7.5$ 和 10。在对比试样 ($x = 0$) 中只发现了两个磁性相, 即 $R_2Fe_{14}B$ 和 $\alpha-Fe$ 。发现当 Co 含量从 $x = 0$ 增大到 10 时, 2:14:1 相的 T_c 从约 289 °C 增大到 393 °C。这表明 Co 大概可以进入 $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ 相的晶体结构中。还发现当 x 从 0 增大到 10 时, $\alpha-Fe$ 的 T_c 从 712 °C 提高到 860 °C。同样, 这种变化也表明 Co 也可以形成 $\alpha-(Fe,Co)$ 固溶体。

通过 x 射线衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 也可以比较最佳处理的带的平均晶粒尺寸。图 6(a), (b), (c), (d) 和 (e) 所示的是实验合金带的 XRD 谱图。所研究的所有试样的类似峰宽表明这些试样的平均晶粒尺寸对于 $\alpha-(Fe,Co)$ 和 2:14:1 相大致是相同的。图 7(a), (b) 和 (c) 中所示的分别是 $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$ 的 TEM 分析, 其中, $x = 0, 5$ 和 10。在含 5%Co 的合金中产生略多的晶粒长大 (见图 7(a) 和 (b))。当 x 从 5 增大到 10 时, 平均晶粒尺寸的差异变得不太明显, 如图 7(b) 和 (c) 所示。然而, 似乎晶界变得更不确定, 当 x 增大到 10 时, 晶界甚至被第二相 (未表示出) 包围。显微组织的这种变化可以解释为什么 iH_c 对 Co 含量不敏感。

图 8 所示的是 $\delta M (=m_d(H)-(1-2m_r(H)))$ 关于所研究的 5 种组成的 $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$ ($x=0, 2.5, 5$ 和 10) 带的外加磁场的曲线, 这里 m_d 是减小的磁化强度, m_r 是减小的剩磁 [8,9]。在这些曲线中的正 δM 峰高表明在硬磁相和软磁相之间存在交换耦合作用。粘结在 $x = 7.5$ 和 10 中发现的高 B_r 、晶粒粗化现象和显微组织的变化, 可以推断这两个试样的 B_r 和 $(BH)_{\max}$ 增大可能是由于 $\alpha-(Fe,Co)$ 和 2:14:1 相由于 Co 取代产生的饱和磁化强度增大。此外, 这也可以表明需要妥协通过细平均晶粒增强的交换耦合作用与晶粒粗化和显微组织的变化, 以便获得在高 Co

浓度材料 ($0 < x < 10$) 上的最高 B_r 和 $(BH)_{max}$ 。如上所述, Co 取代 Fe 增大了 2:14:1 相的 T_c , 这对于高操作温度用途也是由吸引力的。

表 III 中所示的是 iH_c 、不可逆电感损耗和可逆电感温度系数 α 随着所研究材料的 Co 浓度的变化。对于 $x=0$, 不可逆损耗和 α 分别为 -3.5% 和 -0.184%/°C。当 x 从 0 变化到 10 时, Co 取代 Fe 使 α 从 -0.184% 降低到 -0.105%/°C。 α 数值的降低可能直接与在烧结 Nd(Fe,Co)B 磁体中观察到的 T_c 的增大 [10]。然而, 不可逆损耗似乎从 -2.7 变化到 3.5%, 而没有与组合物内的 Co 含量对应。对于 $x=10$, 获得 -3.4% 的不可逆损耗和 -0.105%/°C 的 α 。这些数值可以工业上可以获得的用于粘结磁体用途的 NdFeB 粉末 (不可逆损耗为 -4.5%, α 为 0.105%/°C) 相比。

在本发明的最佳处理的磁性材料中只存在两种磁性相, 即 α -Fe 和 $R_2Fe_{14}B$, 包括优选的 $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$ ($x=0 - 10$) 带。Co 取代 Fe (例如 $x=2.5 - 10$ 的优选的范围), 提高了 α -(Fe,Co) 和 $R_2(Fe,Co)_{14}B$ 相的居里温度 (T_c)。在高 Co 含量试样中, B_r 和 $(BH)_{max}$ 也增大。可以观察到在硬磁相和软磁相之间的交换耦合作用。通过 TEM 分析在最佳处理的具有稀的 Co 取代 ($x=2.5$ 和 5) 的最佳加工带中发现了晶粒粗化。当 x 增大到 6 或更大时, 晶粒粗化变得不太明显。例如, 在 $x=10$ 时, 观察到包围主晶相的污染晶界相 (未表示出)。在优选的组成上, 例如分子式为: $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{68}Co_{10}Cr_2B_{10.5}$, 获得了 10.4 kG 的 B_r 、9.5 kOe 的 iH_c 和 19.8 MGOe 的 $(BH)_{max}$ 。而且, 发现充分处理的材料的可逆电感温度系数的数值随 Co 含量增大而减小。

总之, 熔体纺丝纳米复合材料, 例如 $(Nd_{0.95}La_{0.05})_{9.5}Fe_{78-x}Co_xCr_2B_{10.5}$ ($x=0 - 10$), 表明两种磁性相, 即 α -(Fe,Co) 和 $R_2(Fe,Co)_{14}B$ 。Co 取代 Fe, 例如 $x=2.5 - 10$, 提高 α -(Fe,Co) 和 $R_2(Fe,Co)_{14}B$ 相的居里温度, 提高率为约 1% 的 Co 取代量约提高 20°C。在含有低 Co 含量 (例如, $x=5$) 的最佳加工带上可以观察到最小的晶粒粗化。Co 含量的进一步增大对所得的平均晶粒尺寸没有影响。例如, 而是一种未知晶界相包围 $x=10$ 的合金带的主晶相。显微结构的这种变化可能是随着 Co 含量增大, iH_c 保持在大于 9.5 kOe 的一个原因。在所有的试样中发现在硬磁相和软磁相之间

的交换耦合作用。在 $x=7.5$ 和 10 时, 明显改善剩磁 B_r 和最大能积 $(BH)_{\max}$, 这可能由于 α -(Fe,Co)和 $R_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ 的饱和磁化强度以及它们之间的交换耦合增大。在 $(\text{Nd}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{9.5}\text{Fe}_{68}\text{Co}_{10}\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ 中获得了 10.4 kG 的 B_r 、 9.5 kOe 的 iH_c 、 19.5 MGOe 的 $(BH)_{\max}$ 。而且, 发现最佳处理材料的可逆电感温度系数 (通常表示为 α) 随 Co 浓度增大而减小。

参考文献

- [1] A. Manaf, R. A. Buckley, H. A. Davies and M. Leonowicz, J. Magn. Mater.(磁性材料杂志), 101, 360(1991).
- [2] R. Coehoorn, D. B. De Mooji, J. P. W. B. Duchateau, and K. H. J. Buschow, J. Phys. (物理杂志)49, C8, 669(1988).
- [3] E. F. Kneller and R. Hawig, IEEE Trans. Magn.(IEEE 会刊, 磁), 27, 3588(1991).
- [4] A. Manaf, P. Z. Zhang, I. Ahmed, H. A. Davies and R. A. Buckley, IEEE Trans. Mag.(IEEE 会刊, 磁), 29(1993)2866.
- [5] A. Manaf, M. Al-Khafaji, P.Z. Zhang, H. A. Davies, R. A. Buckley and W. Rainforth, J. Magn. Mater. (磁性材料杂志)128(1993)307.
- [6] W. C. Chang, D. M. Hsing, B. M. Ma and C. O. Bounds, IEEE Trans. Magn. (IEEE 会刊, 磁)32(1996), 4425.
- [7] J. Bauer, M. Seeger, A. Zern, and H. Kronmuller, J. Appl. Phys.(应用物理学报) 80(1996)1667.
- [8] F. Vajda and E. D. Torre, J. Appl. Phys.(应用物理学报) 75(1994)5689.
- [9] P. E. Kelly, K. O'Grady, P. I. Mayo and R. W. Cantrell, IEEE Trans. Magn.(IEEE 会刊, 磁), MAG-25(1989)388.
- [10] B. M. Ma, W. L. Liu, Y. L. Liang, D. W. Scoot, and C. O. Bounds, J. Appl. Phys.(应用物理学报), 75(1994)6628.

图 1

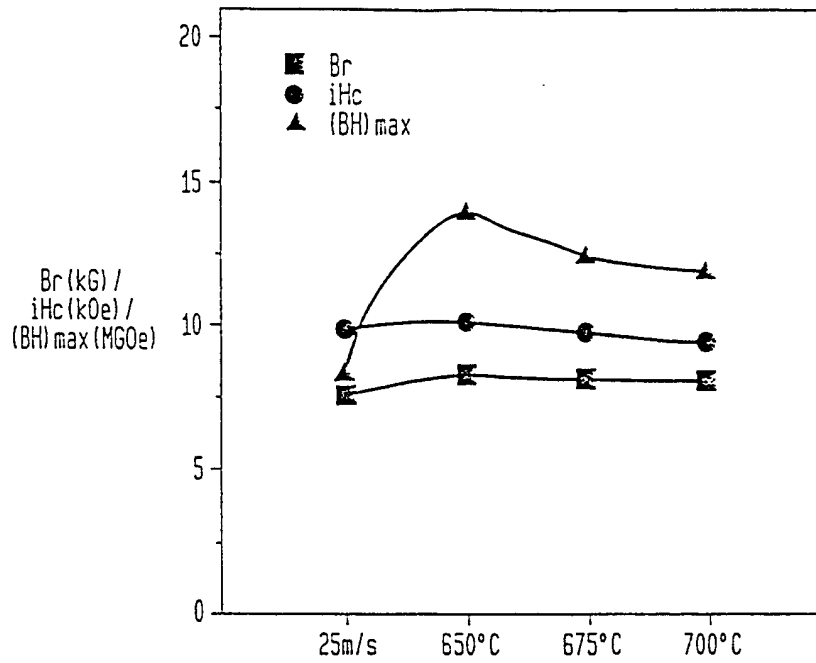


图 3

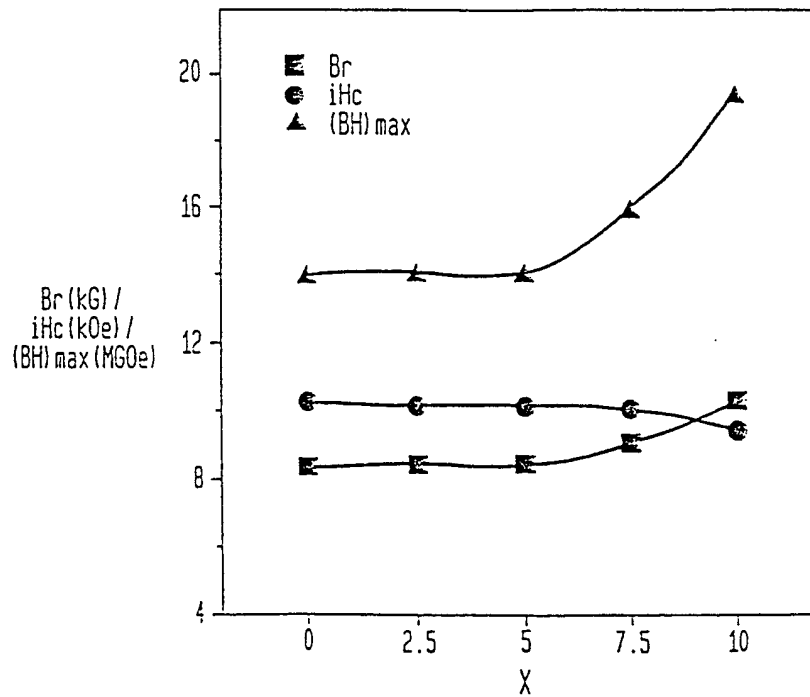


图 2

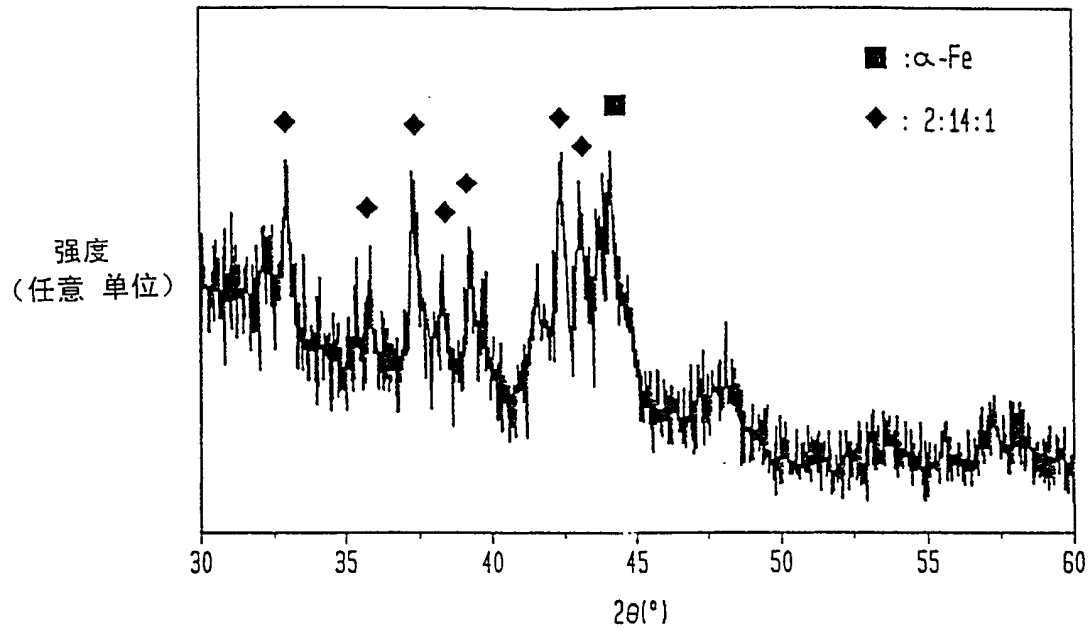


图 4

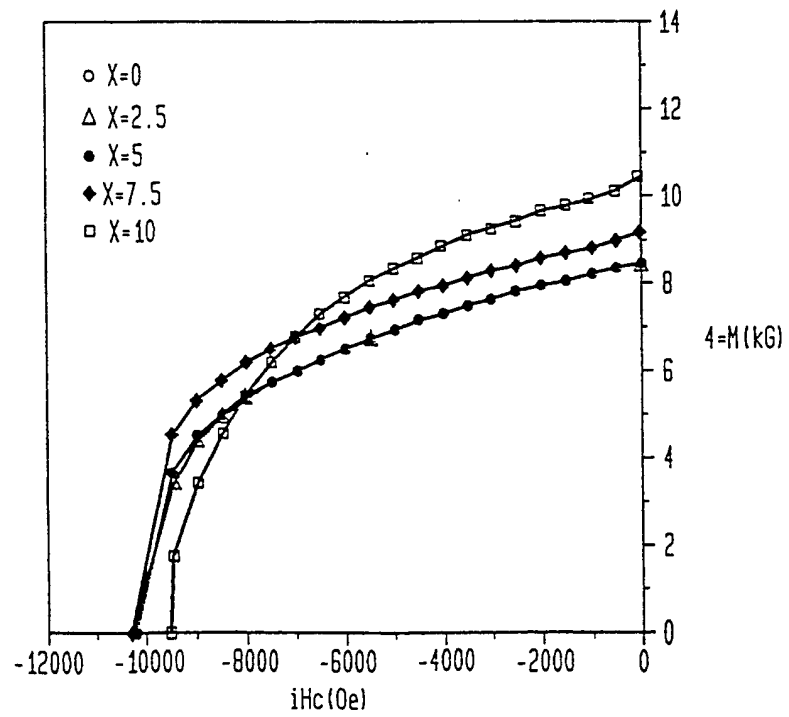


图 5

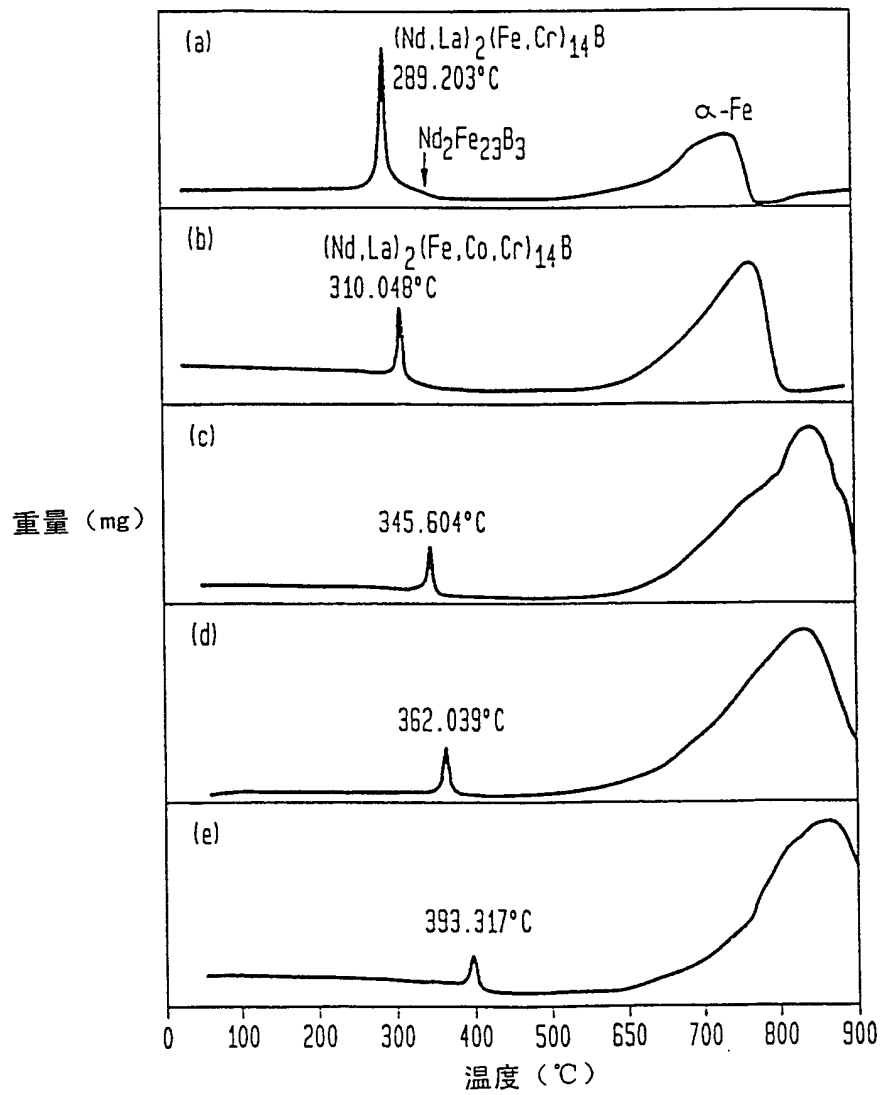


图 6

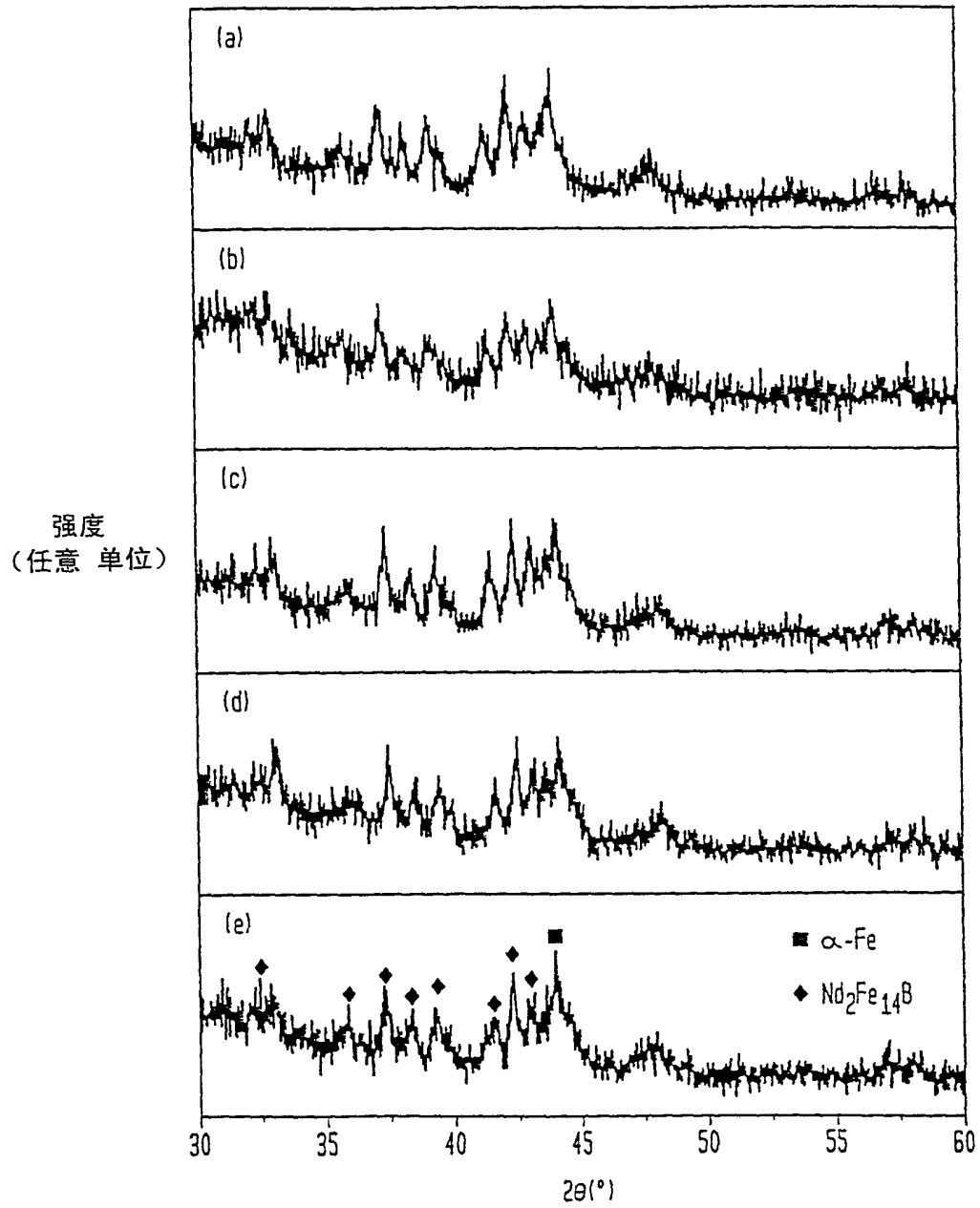


图 7A

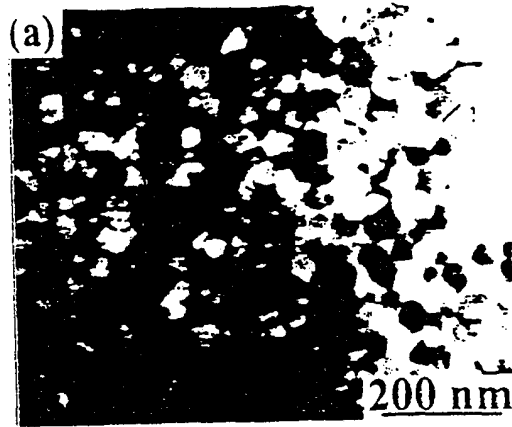


图 7B

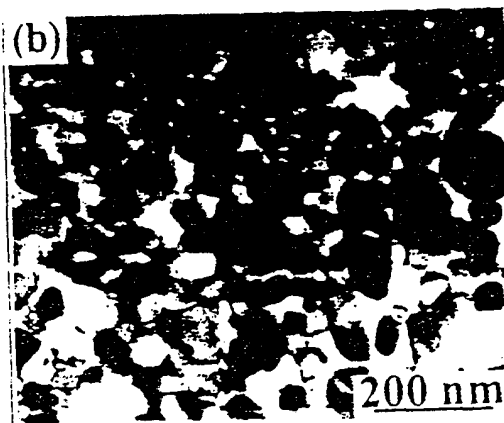


图 7C

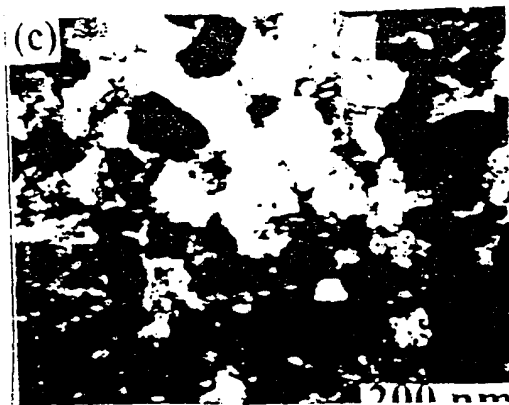


图 8

