



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106997800 B

(45)授权公告日 2018.12.07

(21)申请号 201710141002.6

H01F 41/00(2006.01)

(22)申请日 2017.03.10

H01F 41/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

G22C 22/00(2006.01)

申请公布号 CN 106997800 A

G22C 1/03(2006.01)

G22F 1/16(2006.01)

(43)申请公布日 2017.08.01

(56)对比文件

(73)专利权人 杭州电子科技大学

CN 101481766 A, 2009.07.15,

地址 310018 浙江省杭州市下沙高教园区2号大街

JP S6063348 A, 1985.04.11,

审查员 万琦萍

(72)发明人 苏昆朋 陈星星 王海欧 霍德璇
柳菁菁 黄帅(74)专利代理机构 杭州君度专利代理事务所
(特殊普通合伙) 33240

代理人 杜军

(51)Int.Cl.

H01F 1/047(2006.01)

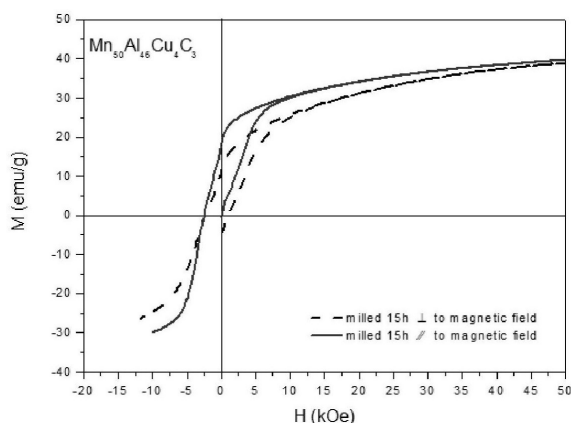
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

一种无稀土MnAlCuC永磁合金及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种无稀土MnAlCuC永磁合金及其制备方法。本发明按原子百分比配置成理论成分为 $Mn_{50+z}Al_{50-x-z}Cu_xC_y$,采用非自耗真空电弧炉,将配比好的母合金原料放入通有循环冷却水的铜坩埚中,将合金反复熔炼3-4遍,得到成分均匀的MnAlCuC合金铸锭;将上述MnAlCuC合金进行真空热处理,得到 τ 相的MnAlCuC合金;将上述 τ 相的MnAlCuC合金进行球磨处理,获得 τ 相MnAlCuC合金粉末,即高矫顽力无稀土MnAlCuC各向异性永磁合金。与现有的技术相比,本发明成本低,Mn含量低,制作工艺简单,制得的MnAlCuC永磁合金永磁性能好、矫顽力高,饱和磁化强度高。



1. 一种无稀土MnAlCuC永磁合金的制备方法,其特征在于该方法具体包括以下步骤:

步骤(1)、配比母合金样品成分:按原子百分比配置成理论成分为 $\text{Mn}_{50+z} \text{Al}_{50-x-z} \text{Cu}_x \text{C}_y$ 的母合金原料,其中 $x=1\sim 4$, $y=1\sim 3$, $z=0\sim 2$;

步骤(2)、母合金熔炼:采用非自耗真空电弧炉,将配比好的母合金原料放入通有循环冷却水的铜坩埚中,将合金反复熔炼多次,得到成分均匀的MnAlCuC合金铸锭;

步骤(3)、真空热处理:将步骤(2)得到的MnAlCuC合金铸锭进行真空热处理,获得 τ 相MnAlCuC合金;

步骤(3)热处理条件具体是采用温度为 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$,热处理时间为 $10\sim 25$ h,然后放置于空气中自然冷却至常温;或采用温度为 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$,热处理时间为 $16\sim 20$ h后淬火处理,然后置于 500°C 下退火处理 $10\sim 60$ 分钟;

步骤(4)、机械球磨:将步骤(3)得到的 τ 相MnAlCuC合金,进行球磨处理,获得 τ 相MnAlCuC合金粉末,即高矫顽力无稀土MnAlCuC永磁合金;其中球磨过程中加有一定量的表面活性剂;

步骤(4)所述的球磨过程中球料质量比为 $15\sim 25$ 倍,转速为 $300\sim 600$ 转/分,球磨时间 $1\sim 15$ 小时;

步骤(4)表面活性剂加入量为步骤(3)得到的 τ 相MnAlCuC合金质量的 $5\sim 30\%$,表面活性剂为油酸、油胺、庚烷中的一种或多种。

2. 如权利要求1所述的一种无稀土MnAlCuC永磁合金的制备方法,其特征在于配制母合金原料使用纯度不低于99.99%的锰、铝、铜、碳。

3. 如权利要求1所述的一种无稀土MnAlCuC永磁合金的制备方法,其特征在于为弥补锰在母合金熔炼过程中的挥发,配料时多加原子百分比为 $3\sim 8\%$ 的Mn。

4. 一种纳米软硬磁复合MnAlCuC-Fe永磁合金,通过将权利要求1制备得到的MnAlCuC永磁合金与软磁Fe纳米粉末球磨一定时间获得。

5. 一种纳米软硬磁复合MnAlCuC-FeCo永磁合金,通过将权利要求1制备得到的MnAlCuC永磁合金与软磁FeCo纳米粉末球磨一定时间获得。

一种无稀土MnAlCuC永磁合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于永磁合金制备技术领域,涉及一种无稀土MnAl基永磁合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 永磁材料在人类的日常生活、经济发展、国防建设中的应用非常广泛。例如,在信息产业,永磁材料被广泛应用于磁存储器,永磁电机等;在医学领域,核磁共振技术被广泛应用于医学分析;各式各样的永磁材料在卫星通信领域也得到广泛地应用。永磁材料是一类及其重要的功能材料,它具有节能方便高效环保的优点,这也与我们时代的发展要求相符合。过去近二十年中,稀土永磁材料的年产量增长都超过10%。但是随着稀土资源在高精尖领域的作用的提高,世界各国大大限制了稀土出口,这导致了稀土价格大幅提升。同时生产过程中带来严重环境污染,限制了稀土永磁材料的未来发展。以铁氧体为代表的无稀土永磁材料由于资源丰富、价格便宜而具有广阔的应用市场,但永磁铁氧体的永磁性能较差,远低于稀土永磁材料,无法满足社会发展和科技进步对高性能永磁材料的需求。因此,目前国内外研究者都在寻求不含稀土的新型高性能永磁材料。

[0003] 无稀土MnAl基永磁合金(也称 τ 相MnAl基合金)首先是由Kono与Koch发现的,因其具有高的磁各向异性(10^7erg/cm^3)、较高的矫顽力(可达到4kOe以上)、低的密度(5.2g/cm^3)、优异的耐腐蚀性能和机械加工性能,尤其具有低成本(不含有稀土和稀贵金属),制作工艺简单,不用复杂的磁场处理,近年来,得到国内外研究人员大量研究。

[0004] 虽然MnAl基永磁合金近年来发展非常迅速,但也存在一些问题。 fct 结构的 τ -MnAl磁性相是一个亚稳相,其成分范围为Mn含量在50~59at.%之间,过量的Mn起到稳定磁性相的作用,但同时也因为Mn-Mn间的反铁磁耦合降低其饱和磁化强度。 τ -MnAl磁性相通常是从高温的 ϵ -MnAl相(hcp结构)通过冷却或者等温退火而获得, ϵ -MnAl相是高温相,传统制备工艺很难直接获得,目前采用各种方法制备的 τ -MnAl相合金中或多或少都含有一些非磁性的MnAl相如 ϵ 相、 β 相和 γ_2 相,从而很难获得高纯的 τ -MnAl相,影响其磁性能。因此,如何获得高纯度磁性相至关重要,为获得稳定的磁性相,目前主要采用添加C元素及合金中添加过量的Mn来实现。但Mn含量的增加导致其饱和磁化强度大大降低。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的是为了克服上述现有技术存在的缺陷,提供一种低成本、制作工艺简单、永磁性能较好、高矫顽力、高饱和磁化强度的无稀土各向异性MnAlCuC永磁合金。

[0006] 本发明无稀土MnAlCuC永磁合金的成分组成为 $\text{Mn}_{50+z}\text{Al}_{50-x-z}\text{Cu}_x\text{C}_y$,其中 $x=1\sim 4$, $y=1\sim 3$, $z=0\sim 2$ 。

[0007] 本发明的另一个目的是提供各向异性无稀土MnAlCuC永磁合金的制备方法。本发明通过电弧炉熔炼制备得到合金铸锭,然后通过粉碎、表面活性剂辅助球磨,并通过调整Mn、Cu、C元素的含量,获得一种性能高、形貌可控的各向异性永磁粉末。并通过化学方法制

备出纳米Fe、FeCo粉,使之与制备出MnAlCuC片状粉末进行复合,从而获得软硬磁双相复合的MnAl基永磁粉末,这种永磁粉末通过后续致密化,可获得高性能、无稀土含量MnAl基永磁体。

[0008] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0009] 一种具有高矫顽力的各向异性片状MnAl基永磁颗粒的制备方法,包括用电弧炉熔炼技术将元素按照合金成分熔炼成铸锭,之后进行热处理获得磁性相铸锭,然后破碎,获得粒度为1-300微米之间合金粉末,最后采用表面活性剂辅助球磨技术进行高能球磨。其中所用到的表面活性剂有庚烷、己烷、油酸等。球磨后的MnAl基永磁颗粒与化学方法制备的软磁粉末进行混合球磨,制备得到软硬磁复合的MnAl基永磁粉末。

[0010] 所述一种无稀土MnAlCuC永磁合金的制备方法,该MnAlCuC永磁合金的成分组成为 $Mn_{50+z}Al_{50-x-z}Cu_xC_y$,其中 $x=1\sim4$, $y=1\sim3$, $z=0\sim2$,具体制备工艺包括以下步骤:

[0011] (1) 配比母合金样品:将纯度不低于99.9%的锰、铝、铜及碳按原子百分比配制成理论成分为 $Mn_{50+z}Al_{50-x-z}Cu_xC_y$ 的母合金原料,其中 $x=1\sim4$, $y=1\sim3$, $z=0\sim2$,由于Mn在熔炼时极易挥发,为了弥补其在熔炼过程的损失,配料时多加质量百分比为3%~8%的Mn。

[0012] (2) 母合金熔炼:采用非自耗真空电弧炉,将配比好的母合金原料放入通有循环冷却水的铜坩埚中,在氩气保护下将合金反复熔炼3-4遍,得到成分均匀的MnAlCuC合金铸锭。

[0013] (3) 真空热处理包括以下两种不同的热处理工艺:

[0014] 工艺一:将步骤(2)得到的合金铸锭破碎,采用不同的热处理温度进行真空热处理,热处理温度为 $1000^{\circ}C\sim1200^{\circ}C$,热处理时间为10h~25h,然后从炉膛取出,放置于空气中自然冷却得到 τ 相MnAlCuC合金铸锭。

[0015] 工艺二:将步骤(2)得到的合金铸锭破碎,采用不同的热处理温度进行真空热处理,热处理温度为 $1000^{\circ}C\sim1200^{\circ}C$,热处理时间16h~20h后淬火处理,然后进行 $500^{\circ}C$ 退火处理10~60分钟,淬火得到 τ 相MnAlCuC合金铸锭。

[0016] (4) 合金铸锭的清洗:将热处理后的MnAlCuC合金铸锭去除表面氧化皮并破碎得到1~300微米之间合金粉末,将破碎块体合金依次放入丙酮溶液和酒精溶液中超声清洗,取出后晾干待用。

[0017] (5) 机械球磨:将步骤(4)得到的 τ 相MnAlCuC合金铸锭合金粉末进行球磨处理,控制加入表面活性剂加入量分别为粉末质量的5~30%,球料质量比为15~25倍,转速为300~600转/分,球磨时间1~15小时,获得 τ 相MnAlCuC合金粉末,即高矫顽力无稀土MnAlCuC永磁合金。

[0018] (6) 合金粉末的清洗:将步骤(5)得到的MnAlCuC合金粉末依次放入丙酮溶液和酒精溶液中超声清洗,取出后晾干待用。

[0019] (7) 用化学共沉淀法制备出软磁Fe或FeCo纳米粉末,将获得的软磁粉末与步骤(6)中制备的MnAlCuC合金粉末混合后球磨10~60分钟,获得纳米软硬磁复合MnAlCuC-Fe(Co)永磁粉末。控制加入软磁粉末加入量分别为MnAlCuC合金粉末质量的2%~15%。控制加入表面活性剂加入量分别为粉末质量的5~30%,球料质量比为15~25倍,转速为300~600转/分。

[0020] (8) 性能检测:将步骤(6)与(7)得到的MnAlCuC基合金粉末在磁场下进行取向,并进行凝固处理,然后对获得的 τ 相MnAl合金粉末进行性能检测,包括:MnAlCuC永磁合金的物

相检测、MnAlCuC永磁合金的微观结构检测、磁性能检测。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有以下优点及有益效果:

[0022] (1) 本发明选择Mn、Al、C和Cu作为永磁合金的原料,它们不仅具有优异的机械加工性能和耐腐蚀性能,并且成本低,制作工艺简单,不用复杂的磁场处理;

[0023] (2) 本发明在制备过程中加入了微量的碳,通过加碳和不加碳的样品检测对比发现,加碳的样品更有益于形成 τ 相MnAl,球磨达12小时依然没有分解,较大的提高了永磁合金矫顽力;

[0024] (3) 本发明采用球磨工艺,使晶粒显著细化,同时球磨过程中产生的应力和缺陷可以钉扎畴壁,从而极大的提高了矫顽力;

[0025] (4) 本发明综合采用了热处理、球磨处理等多种工艺,在保持相对较高的饱和磁化强度条件下,实现了MnAl永磁合金矫顽力的较大提高。

[0026] (5) 本发明在测量MnAlCuC永磁合金的磁性能时,采用垂直和平行两个方向,得到各向异性的MnAlCuC永磁合金;

[0027] (6) 本发明采用所述工艺在高能球磨过程中添加表面活性剂获得的永磁颗粒成分、形貌和尺寸可控,这是任何其它工艺无法做到的;

[0028] (7) 本发明Mn含量低,减少了Mn-Mn之间的反铁磁耦合,在保持高矫顽力的情况下实现了高饱和磁化强度;

[0029] (8) 本发明采用添加Fe、FeCo软磁相进行高能球磨,获得具有软硬磁交换耦合且剩磁明显增强的各向异性软硬磁复合粉末。

[0030] (9) 本发明所使用的原料均是环境友好物质,在生产过程中对人体无害,对环境污染很小;

[0031] (10) 本发明工艺简单,生产成本相对较低,适于批量生产。

附图说明

[0032] 图1Mn₅₀Al_{50-x}Cu_xC₃ (x=2,4) 热处理后样品的XRD衍射图;

[0033] 图2Mn₅₁Al₄₆Cu₄C₃合金球磨1-9小时后XRD图谱;

[0034] 图3Mn₅₀Al₄₆Cu₄C₃样品球磨前和球磨1小时后的退磁曲线;

[0035] 图4Mn₅₀Al₄₆Cu₄C₃不同时间球磨后的SEM图片:球磨1小时放大250倍(a)、5000倍(b);球磨5小时放大330倍(c)和5000倍(d);球磨15小时放大300倍(e)和5000倍(f);

[0036] 图5Mn₅₁Al₄₆Cu₄C₃合金粉末取向方向平行、垂直于外加磁场方向的退磁曲线对比图,其中(a)~(d)分别为球磨3h、5h、7h、9h Mn₅₁Al₄₆Cu₄C₃合金粉末的退磁曲线;

[0037] 图6球磨9.5h的Mn₅₀Al₄₆Cu₄C₃合金粉末、Mn₅₀Al₄₆Cu₄C₃/Fe纳米复合永磁粉末

[0038] 及经500℃条件下保温3min后淬火的Mn₅₀Al₄₆Cu₄C₃/Fe纳米复合粉末三者的XRD图谱;

[0039] 图7球磨9.5h的Mn₅₀Al₄₆Cu₄C₃合金样品、Mn₅₀Al₄₆Cu₄C₃/Fe纳米复合粉末及经500℃条件下保温3min后淬火的Mn₅₀Al₄₆Cu₄C₃/Fe纳米复合粉末三者的退磁曲线对比图;

[0040] 图8Mn₅₀Al₄₆Cu₄C₃样品球磨前和球磨1小时后的退磁曲线;

[0041] 图9球磨9.5h的Mn₅₀Al₄₆Cu₄C₃合金粉末、Mn₅₀Al₄₆Cu₄C₃/Fe纳米复合永磁粉末及经500℃条件下保温3min后淬火的Mn₅₀Al₄₆Cu₄C₃/Fe纳米复合粉末三者的退磁曲线合金粉末取

向方向平行与磁场方向, (b) 合金粉末取向方向垂直于磁场方向。

具体实施方式

[0042] 下面结合实施例对本发明做进一步的描述, 但本发明的实施方式不限于此。

[0043] 实施例1-1: 制备各向异性 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3$ 片状粉末

[0044] (1) 将纯度不低于99.9%的纯锰块、纯铝块、纯铜块及石墨粉按照原子百分比 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3$ 称量母合金原料, 由于Mn在熔炼时极易挥发, 为了弥补其在熔炼过程中的挥发, 配料时多加质量百分比为3%的Mn, 共计3克。

[0045] (2) 采用非自耗真空电弧炉进行熔炼: 将上述称量好的母合金原料放入通有循环冷却水的铜坩埚中, 抽真空后充入高纯氩气作为保护气氛, 将合金反复熔炼3遍, 得到成分均匀的铸锭母合金;

[0046] (3) 将上述得到的铸锭放入石英管中并抽真空至 10^{-3}pa 后密封, 放入马弗炉进行热处理, 热处理温度为 1100°C , 热处理时间为16小时, 然后将石英管取出放在空气中冷却, 得到 τ 相的MnAl基合金, XRD图谱如图1所示。

[0047] (4) 将上述热处理后的MnAlCuC合金铸锭去氧化皮后破碎, 将破碎块体合金放入丙酮和酒精溶液中进行超声清洗, 取出后晾干; 把晾干后的磁粉连同2毫升油酸、2毫升油胺和2毫升正庚烷一起放入球磨罐中, 然后再加入直径为6~10mm的不锈钢珠, 球料比为25:1; 转速设定为420转/分, 选取QM-3SP04行星式球磨机进行球磨处理, 球磨时间设定为1小时, 得到 τ 相的MnAl基片状合金粉末, XRD图谱如图2所示, 形貌图如图4(a, b)所示, 成功获得片状磁性粉末。

[0048] (5) 对上述制备的未球磨和球磨1小时后的 τ 相的MnAl基合金利用振动样品磁强计进行磁性能测试, 对球磨样品分别进行垂直和平行两个方向测磁性能测试, 得到的退磁曲线如图3所示。由图3可知, τ 相的MnAl合金球磨3小时后矫顽力得到较大提高, 由球磨前的0.42kOe提高到1.39kOe。球磨1小时样品磁性能出现各向异性。

[0049] 实施例1-2: 制备各向异性 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3$ 片状粉末

[0050] 将步骤(4)中, 球磨时间设定为3小时, 其它同实施例1。球磨3小时获得的 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3$ 粉末的XRD图谱如图2所示。磁性能如图5a所示, 粉末具有明显的磁各向异性。

[0051] 实施例1-3: 制备各向异性 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3$ 片状粉末

[0052] 将步骤(4)中, 球磨时间设定为5小时, 其它同实施例1。球磨5小时获得的 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3$ 片状粉末的形貌图如图4(c, d)所示, XRD图谱如图2所示。磁性能如图5b所示, 粉末具有明显的磁各向异性。

[0053] 实施例1-4: 制备各向异性 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3$ 片状粉末

[0054] 将步骤(4)中, 球磨时间设定为7小时, 其它同实施例1。球磨7小时获得的 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3$ 粉末的XRD图谱如图2所示。磁性能如图5c所示, 粉末具有明显的磁各向异性。

[0055] 实施例1-5: 制备各向异性 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3$ 片状粉末

[0056] 将步骤(4)中, 球磨时间设定为9小时, 其它同实施例1。球磨9小时获得的 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3$ 粉末的XRD图谱如图2所示。磁性能如图5d所示, 粉末具有明显的磁各向异性。

[0057] 实施例1-6: 制备各向异性 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3$ 片状粉末

[0058] 将步骤(4)中, 球磨时间设定为9.5小时, 其它同实施例1。球磨9.5小时获得的

Mn₅₀Al₄₆Cu₄C₃粉末的XRD图谱如图6所示。磁性能如图7a所示,粉末具有明显的磁各向异性。

[0059] 实施例1-7:制备各向异性Mn₅₀Al₄₆Cu₄C₃片状粉末

[0060] 将步骤(4)中,球磨时间设定为15小时,其它同实施例1。

[0061] 对本实例制得球磨15小时后的 τ 相的MnAl合金利用振动样品磁强计进行磁性能测试,对样品分别进行垂直和平行两个方向测磁性能得到的磁滞回线如图8所示。由图可知,平行方向矫顽力和饱和磁化强度分别为2.49kOe、17.8emu/g,垂直方向矫顽力和饱和磁化强度分别为2.34kOe、11.4emu/g。由此可知,制备得到的MnAlCuC永磁合金具有很好的各向异性性能。

[0062] 实施例1-8:制备各向异性Mn₅₀Al₄₈Cu₂C₃纳米软硬磁复合片状粉末

[0063] 将步骤(1)中,合金成分改为Mn₅₀Al₄₈Cu₂C₃,步骤(4)中,球料比设定为20:1,转速设定为400转/分,球磨时间设定为11小时,其它同实施例1。

[0064] 实施例1-9:制备各向异性Mn₅₀Al₄₇Cu₃C₃片状粉末

[0065] 将步骤(1)中,合金成分改为Mn₅₀Al₄₇Cu₃C₃,将步骤(4)中,球磨时间设定为7小时,其它同实施例1。

[0066] 实施例1-10:制备各向异性Mn₅₀Al₄₉Cu₃C₃片状粉末

[0067] 将步骤(1)中,合金成分改为Mn₅₀Al₄₉Cu₃C₃,将步骤(4)中,球磨时间设定为9小时,其它同实施例1。

[0068] 实施例1-11:制备各向异性Mn₅₂Al₄₇CuC片状粉末

[0069] 步骤(1)中合金成分改为Mn₅₂Al₄₇CuC,配料时多加质量百分比为8%的Mn;步骤(3)中热处理温度为1000℃,热处理时间为25小时;步骤(4)中,球料比为15:1,转速为300转/分,球磨时间设定为15小时,其它同实施例1。

[0070] 实施例1-12:制备各向异性Mn₅₁Al₄₈Cu₂C₂片状粉末

[0071] 步骤(1)中合金成分改为Mn₅₁Al₄₈Cu₂C₂,配料时多加质量百分比为5%的Mn;步骤(3)中热处理温度为1200℃,热处理时间为10小时;步骤(4)中,球料比为22:1,转速为600转/分,球磨时间设定为10小时,其它同实施例1。

[0072] 实施例1-13:制备各向异性Mn₅₁Al₄₈Cu₂C₂片状粉末

[0073] 步骤(1)中合金成分改为Mn₅₁Al₄₈Cu₂C₂,配料时多加质量百分比为6%的Mn;步骤(3)中热处理温度为1200℃,热处理时间为16小时后淬火处理,然后进行500℃退火1h;步骤(4)中,球料比为18:1,转速为500转/分,球磨时间设定为9小时,其它同实施例1。

[0074] 实施例1-14:制备各向异性Mn₅₁Al₄₈Cu₂C₂片状粉末

[0075] 步骤(1)中合金成分改为Mn₅₁Al₄₈Cu₂C₂,配料时多加质量百分比为6%的Mn;步骤(3)中热处理温度为1000℃,热处理时间为20小时后淬火处理,然后进行500℃退火1h;步骤(4)中,球料比为16:1,转速为400转/分,球磨时间设定为5小时,其它同实施例1。

[0076] 实施例2-1:制备各向异性Mn₅₀Al₄₆Cu₄C₃-Fe纳米软硬磁复合片状粉末

[0077] (1)将0.3571克Fe₂(SO₄)₃与0.2035克NaBH₄分别溶解在50毫升蒸馏水中并搅拌使之形成均匀溶液。通氩气5分钟。

[0078] (2)将配制好的NaBH₄溶液逐滴加入到Fe₂(SO₄)₃中并激烈搅拌,反应时间10分钟后得到黑色粉末。反应环境为氩气保护。

[0079] (3)将反应后的纳米Fe颗粒收集,并清洗数次、真空干燥。

[0080] (4) 将实施例1-6中制备的 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3$ 片状粉末与上述步骤(3)中制备的Fe颗粒,按照 $\text{Fe}/\text{MnAlCuC}=3\text{wt}\%$ 的比例混合。

[0081] 将上述(4)中的混合粉末,2毫升油酸、2毫升油胺和2毫升正庚烷,放入球磨罐中,通氩气后密封,并以420r/min的转速球磨0.5h,球料比为25:1,得到纳米复合的 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3\text{-Fe}$ 纳米双相复合片状粉末。获得的 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3\text{-Fe}$ 纳米双相复合片状粉末的XRD图谱如图6所示。磁性能如图7b所示,粉末具有明显的磁各向异性。在平行于磁场方向和垂直于磁场方向的剩余磁化强度与实施例6(9.5小时球磨)获得的粉末的剩余磁化强度相比,剩余磁化强度均明显增强,磁性能如图9所示。

[0082] 制备纳米复合 $\text{MnAlCuC}+\text{nano-Fe}$ 颗粒过程中,利用硼氢化钠作为还原剂,金属离子和硼氢化钠发生了下面的反应:

[0083] $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3+6\text{NaBH}_4\rightarrow 2\text{Fe}(\text{B})+3\text{Na}_2\text{SO}_4+3\text{H}_2+3\text{B}_2\text{H}_6$

[0084] 制备得到的纳米Fe颗粒用蒸馏水、酒精分别洗三次,真空干燥待用。

[0085] 实施例2-2:制备各向异性 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3\text{-Fe}$ 纳米软硬磁复合片状粉末

[0086] 将实施例2-1中制备出的 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3\text{-Fe}$ 纳米双相复合片状粉末真空封管后,在500℃下保温3分钟后淬火,得到 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3\text{-Fe}$ 纳米软硬磁复合片状粉末。热处理后获得的 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3\text{-Fe}$ 纳米双相复合片状粉末的XRD图谱如图6所示。磁性能如图7c所示,粉末具有明显的磁各向异性。在平行于磁场方向和垂直于磁场方向的剩余磁化强度与实施例6(9.5小时球磨)及实施例8获得的粉末的剩余磁化强度相比,剩余磁化强度均明显增强,磁性能如图9所示。

[0087] 实施例2-3:制备各向异性 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3\text{-Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 纳米软硬磁复合片状粉末

[0088] (1) 将0.3571克 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和0.0745克 CoSO_4 一起溶解在50毫升蒸馏水中并搅拌使之形成均匀溶液,将0.2035克 NaBH_4 分别溶解在50毫升蒸馏水中并搅拌使之形成均匀溶液。通氩气5分钟。所述金属盐为 $\text{Co}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 浓度比为35:65的铁钴硫酸盐溶液;

[0089] (2) 将配制好的 NaBH_4 溶液逐滴加入到 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 CoSO_4 混合溶液中并激烈搅拌,反应时间10分钟后得到黑色粉末。反应环境为氩气保护。

[0090] (3) 将反应后的纳米 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 颗粒收集,并清洗数次、真空干燥。

[0091] (4) 将实施例1-6中制备的 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3$ 片状粉末与上述步骤(3)中制备的 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 粉末,按照 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}/\text{MnAlCuC}=3\text{wt}\%$ 的比例混合。

[0092] 将上述(4)中的混合粉末,2毫升油酸、2毫升油胺和2毫升正庚烷,放入球磨罐中,通氩气后密封,并以420r/min的转速球磨0.5h,球料比为25:1,得到纳米复合的 $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{46}\text{Cu}_4\text{C}_3\text{-Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 纳米双相复合片状粉末。

[0093] 制备纳米复合 $\text{MnAlCuC}+\text{nano-Fe}$ 颗粒过程中,利用硼氢化钠作为还原剂,金属离子和硼氢化钠发生了下面的反应:

[0094] $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3+6\text{NaBH}_4\rightarrow 2\text{Fe}(\text{B})+3\text{Na}_2\text{SO}_4+3\text{H}_2+3\text{B}_2\text{H}_6$

[0095] $\text{CoSO}_4+\text{NaBH}_4+\text{H}_2\text{O}\rightarrow \text{Co}(\text{B})+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$

[0096] 制备得到的纳米 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 颗粒用蒸馏水、酒精分别洗三次,真空干燥待用。

[0097] 上述的实施例的描述是便于普通技术人员能理解和使用本发明。熟悉本方向的专业人员可以容易对上述实施例子进行各种修改,并把在此说明书的一般原理应用到其他不经过创造性的劳动的实施例中,因此,本发明不仅限于上述实施例,本领域技术人员根据本

发明的启示,不脱离本发明范畴所作出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

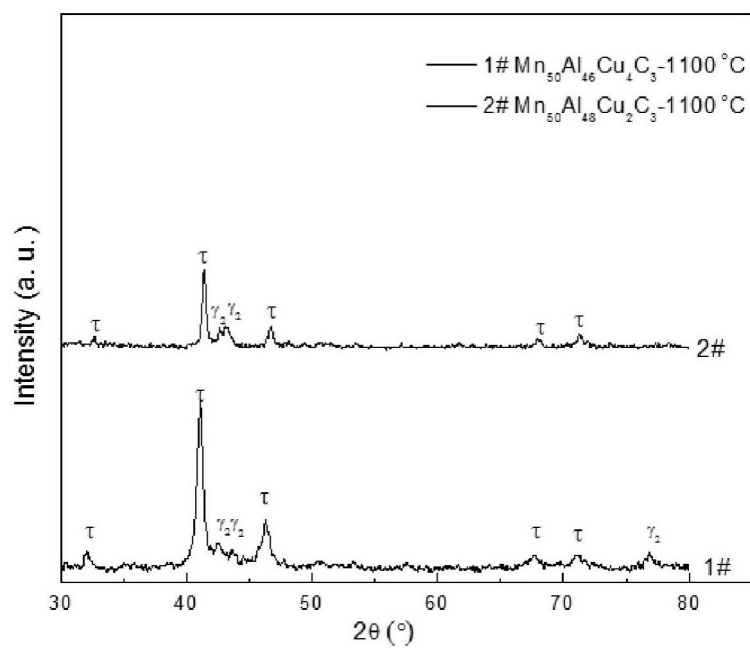


图1

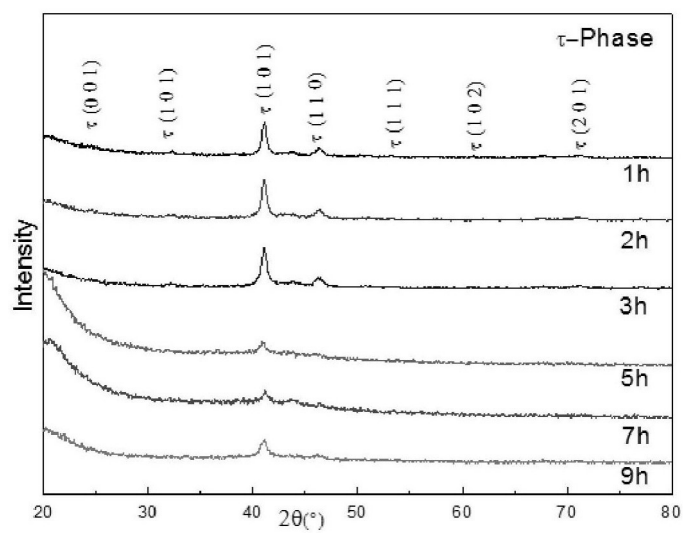


图2

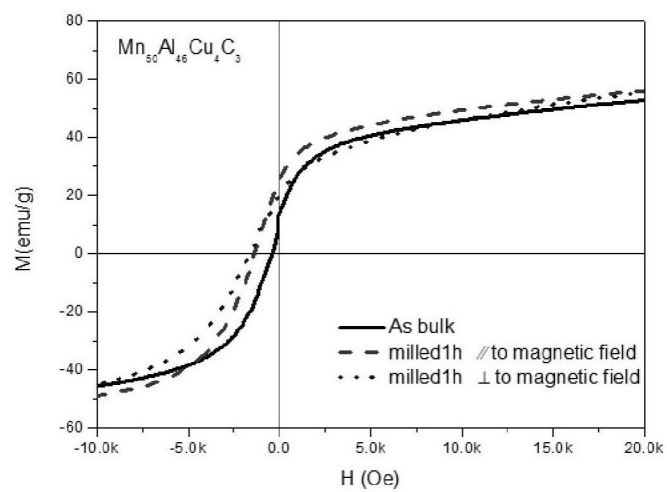


图3

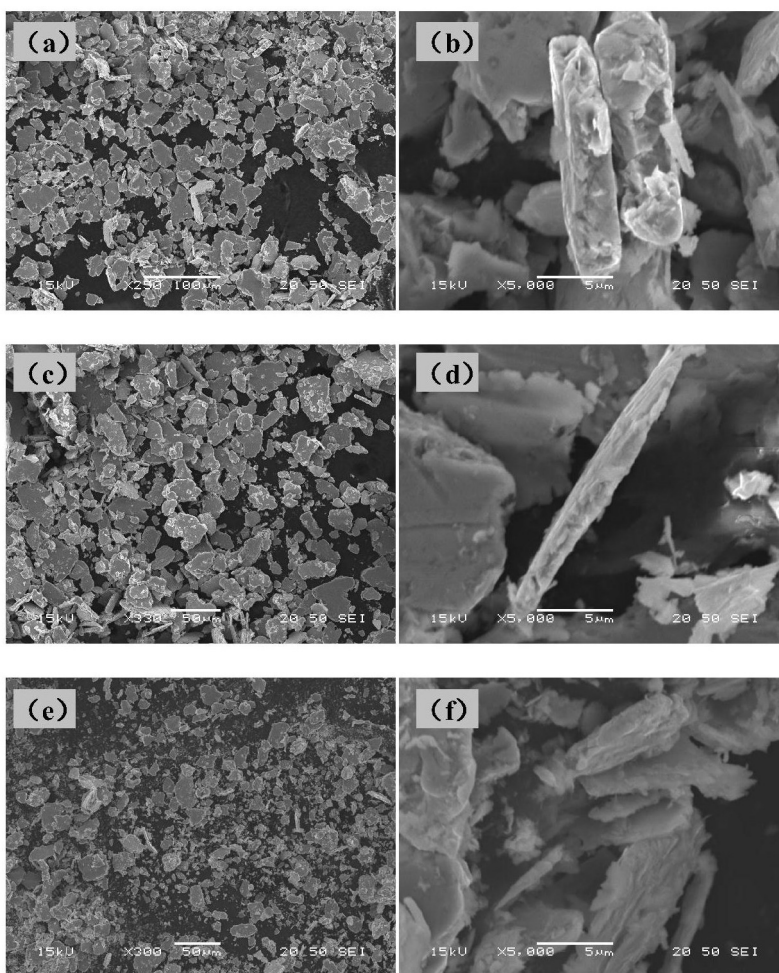


图4

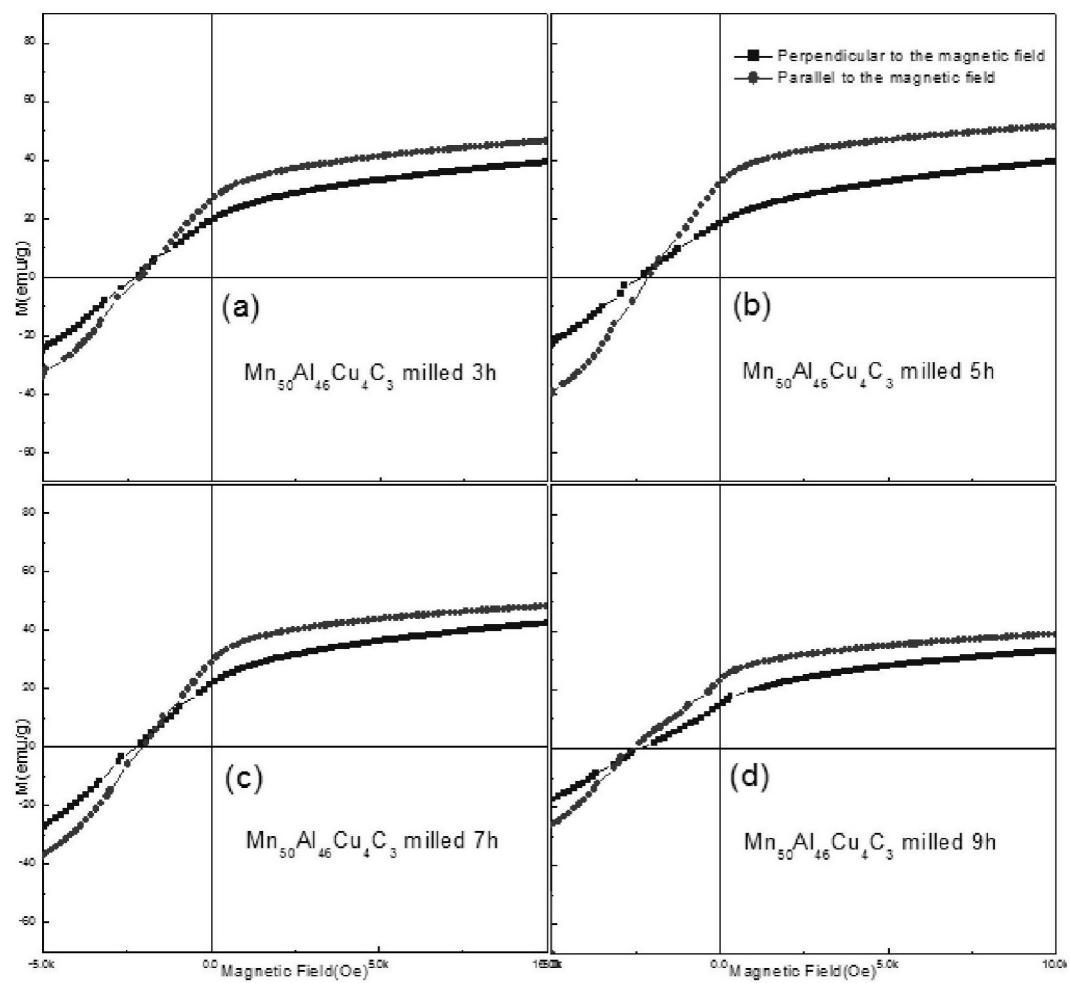


图5

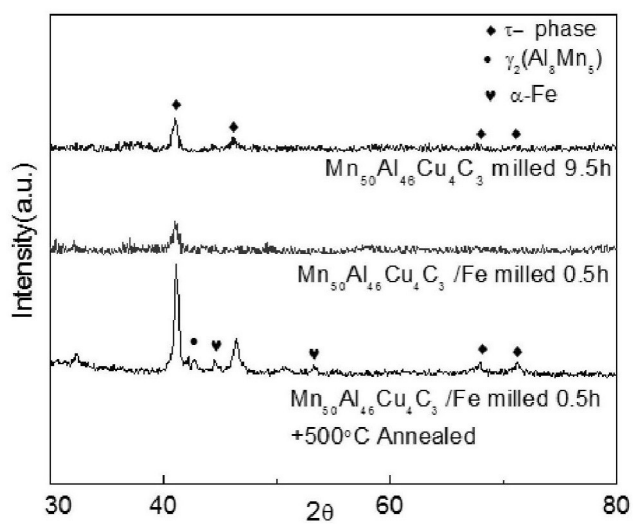


图6

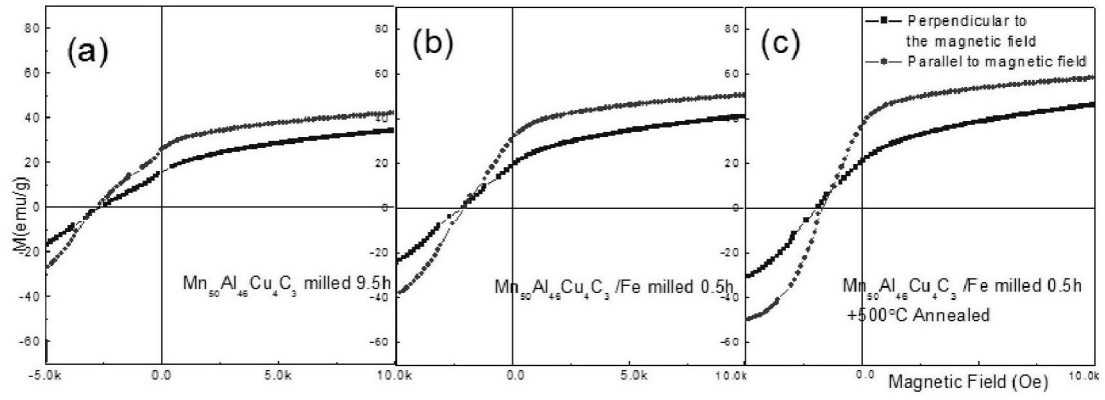


图7

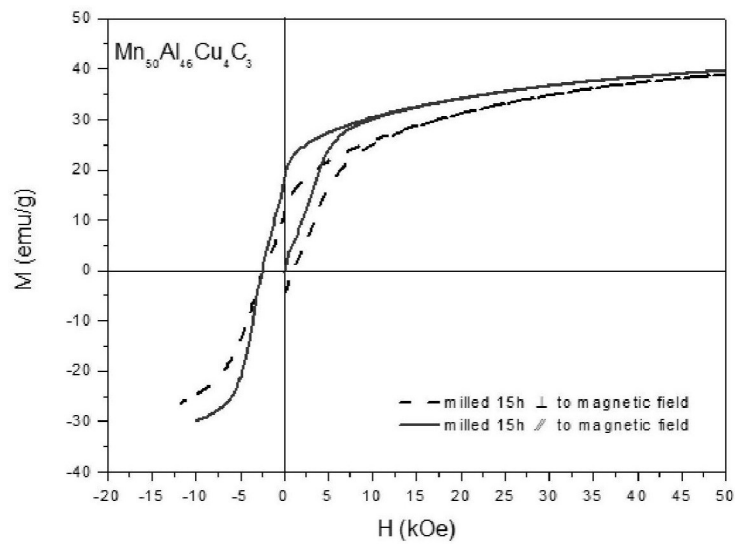


图8

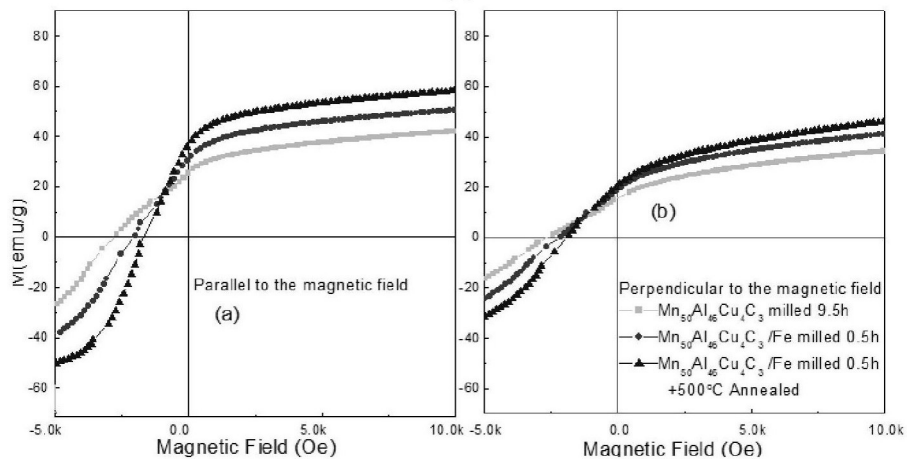


图9