



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0030319

(51)⁷ H01F 1/04

(13) B

(21) 1-2016-04452

(22) 18/11/2016

(30) 2015-225300 18/11/2015 JP

(45) 25/12/2021 405

(43) 25/05/2017 350A

(73) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)

6-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

(72) Koichi HIROTA (JP); Masayuki KAMATA (JP); Takahiro HASHIMOTO (JP);
Hajime NAKAMURA (JP).

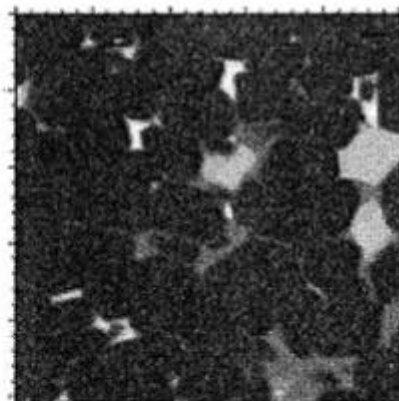
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) NAM CHÂM THIÊU KẾT R-(Fe,Co)-B VÀ PHƯƠNG PHÁP TẠO RA NAM CHÂM NÀY

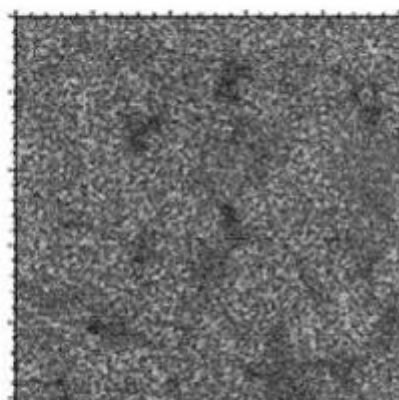
(57) Sáng chế đề cập đến nam châm thiêu kết trên cơ sở R-(Fe,Co)-B chủ yếu bao gồm R với lượng nằm trong khoảng từ 12 đến 17% bao gồm Nd và Pr, M_1 (thường là Si) với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3%, M_2 (thường là Ti) với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,5%, B và lượng còn lại là của Fe và chứa $R_2(Fe,Co)_{14}B$ làm pha chính có lực kháng từ ít nhất là 10kOe. Nam châm chứa pha M_2 borua ở ghép nối biên ba hạt và có cấu trúc lõi/vỏ mà pha chính được phủ bởi pha biên hạt. Pha biên hạt được tạo ra từ pha vô định hình và/hoặc tinh thể nano R'-(Fe,Co)- M_1 ' chủ yếu bao gồm R' với lượng nằm trong khoảng từ 25 đến 35% bao gồm Pr, M_1 ' (thường là Si) với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 8%, Co tối đa là 8% và lượng còn lại là của Fe. Lớp phủ của pha chính với pha R'-(Fe,Co)- M_1 ' chiếm ít nhất là 50% và pha biên hạt liên hạt có độ rộng ít nhất là 50nm.

VÍ DỤ 1

ẢNH ĐIỆN TỬ TÁN XẠ
MÀU ĐEN



$\text{Pr}/(\text{TRE})$



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến nam châm thiêu kết trên cơ sở R-(Fe,Co)-B có lực kháng từ cao ở nhiệt độ cao và phương pháp tạo ra nam châm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong khi nam châm thiêu kết Nd-Fe-B, được dùng để chỉ nam châm Nd, dưới đây, được xem là vật liệu chức năng cần thiết để tiết kiệm năng lượng và cải thiện tính năng, khoảng áp dụng của chúng và quy mô sản xuất đang mở rộng mỗi năm. Do nhiều ứng dụng gặp phải môi trường nóng, nam châm Nd có trong đó phải có độ bền nhiệt cũng như độ từ dư cao. Mặt khác, do lực kháng từ của nam châm Nd dễ giảm đáng kể ở nhiệt độ cao, lực kháng từ ở nhiệt độ trong phòng phải được tăng đủ để duy trì lực kháng từ nhất định ở nhiệt độ phục vụ.

Là phương tiện để gia tăng lực kháng từ của nam châm Nd, việc thay thế Dy hoặc Tb đối với một phần của Nd trong hợp chất $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ làm pha chính sẽ là hữu hiệu. Đối với các nguyên tố này, có nguồn dự trữ tài nguyên ngắn trên thế giới, các vùng khai thác mở chịu trách nhiệm về các hoạt động thương mại bị giới hạn và các rủi ro địa lý-chính trị có liên quan. Các yếu tố này chỉ ra rủi ro rằng giá cả không ổn định hoặc biến động lớn. Trong bối cảnh này, cần phải phát triển đối với quy trình mới và thành phần mới của nam châm R-(Fe,Co)-B lực kháng từ cao, mà bao gồm việc làm giảm đến mức tối thiểu hàm lượng của Dy và Tb.

Dựa vào quan điểm này, một vài phương pháp đã được đề xuất. Tài liệu sáng chế 1 bộc lộ nam châm thiêu kết trên cơ sở R-(Fe,Co)-B có thành phần chứa R với lượng nằm trong khoảng từ 12 đến 17% (trong đó R ít nhất là hai trong số ytri và nguyên tố kiềm thổ hiếm và chủ yếu bao gồm Nd và Pr), Si với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3%, B với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 5,9%, Co với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 10% và lượng còn lại là của Fe (với điều kiện lượng tối đa là 3% Fe có thể được thay thế bởi ít nhất một nguyên tố được chọn trong số Al, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W, Pt, Au, Hg, Pb và Bi),

chứa hợp chất đa kim loại $R_2(Fe,(Co),Si)_{14}B$ làm pha chính và thể hiện lực kháng từ ít nhất là 10kOe. Hơn nữa, nam châm không có pha giàu B và chứa ít nhất 1% thể tích tính theo lượng của toàn bộ nam châm của pha biên hạt R-Fe(Co)-Si chủ yếu bao gồm R với lượng nằm trong khoảng từ 25 đến 35%, Si với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến %, Co với lượng tối đa là 8% và lượng còn lại là của Fe. Trong quá trình thiêu kết hoặc xử lý nhiệt sau thiêu kết, nam châm thiêu kết này được giảm nhiệt độ ở tốc độ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5°C/phút ít nhất ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700 đến 500°C hoặc được giảm nhiệt độ trong nhiều giai đoạn bao gồm việc giữ ở nhiệt độ nhất định trong ít nhất 30 phút trong quá trình giảm nhiệt độ, do đó tạo ra pha biên hạt R-Fe(Co)-Si trong biên hạt.

Tài liệu sáng chế 2 bộc lộ hợp kim Nd-Fe-B với hàm lượng Bo thấp. Nam châm vĩnh cửu được tạo ra từ hợp kim này bằng cách thiêu kết vật liệu ban đầu và giảm nhiệt độ của sản phẩm đã được thiêu kết thấp hơn 300°C. Bước giảm nhiệt độ hạ xuống đến 800°C ở tốc độ giảm nhiệt độ trung bình $\Delta T1/\Delta t1 < 5K/phút$.

Tài liệu sáng chế 3 bộc lộ nam châm R-T-B có pha chính vuông góc chủ yếu bởi $R_2Fe_{14}B$ và pha biên hạt có nhiều R hơn so với pha chính, pha biên hạt bao gồm pha biên hạt có hàm lượng kiềm thổ hiếm cao (pha giàu R) và pha biên hạt có hàm lượng kiềm thổ hiếm thấp và hàm lượng kim loại chuyển tiếp cao (pha giàu kim loại chuyển tiếp). Nam châm kiềm thổ hiếm R-T-B thiêu kết được tạo ra bằng cách thiêu kết ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 800 đến 1.200°C và xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 800°C.

Tài liệu sáng chế 4 bộc lộ nam châm kiềm thổ hiếm R-T-B thiêu kết có pha biên hạt bao gồm pha giàu R có tổng hàm lượng nguyên tử của nguyên tố kiềm thổ hiếm ít nhất là 70% và pha giàu kim loại chuyển tiếp sắt từ có tổng hàm lượng nguyên tử của nguyên tố kiềm thổ hiếm nằm trong khoảng từ 25 đến 35%, trong đó tỷ phần diện tích của pha giàu kim loại chuyển tiếp ít nhất là 40% của pha biên hạt. Nam châm thiêu kết được tạo ra bằng cách tạo hình dạng vật liệu hợp kim thành khối nén, thiêu kết khối nén này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 800 đến 1.200°C, xử lý nhiệt thứ nhất là nung nóng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 650 đến 900°C và thấp hơn so với nhiệt độ phân rã của pha giàu kim loại chuyển tiếp, giảm nhiệt độ đến nhiệt độ là 200°C hoặc thấp

hơn và xử lý nhiệt thứ hai là nung nóng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 450 đến 600°C.

Tài liệu sáng chế 5 bộc lộ nam châm kiềm thổ hiếm R-T-B thiêu kết ở dạng vật thiêu kết bao gồm pha chính là $R_2Fe_{14}B$ và pha biên hạt chứa nhiều R hơn so với pha chính, trong đó pha chính có hướng từ tính theo hướng trục c, các hạt tinh thể của pha chính có dạng elíp kéo dài theo hướng cắt vuông góc với hướng trục c và pha biên hạt chứa pha giàu R có tổng hàm lượng nguyên tử của nguyên tố kiềm thổ hiếm ít nhất là 70% và pha giàu kim loại chuyển tiếp có tổng hàm lượng nguyên tử của nguyên tố kiềm thổ hiếm nằm trong khoảng từ 25 đến 35%. Tài liệu này còn mô tả quá trình thiêu kết ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 800 đến 1.200°C và xử lý nhiệt sau khi ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 800°C trong môi trường argon.

Tài liệu sáng chế 6 bộc lộ nam châm kiềm thổ hiếm chứa các hạt tinh thể pha chính $R_2T_{14}B$ và pha biên hạt liên hạt giữa hai hạt tinh thể pha chính liền kề $R_2T_{14}B$, trong đó pha biên hạt liên hạt có độ dày nằm trong khoảng từ 5 đến 500nm và được tạo ra từ pha có từ tính khác nhau từ sắt từ. Tài liệu này mô tả rằng, pha biên hạt liên hạt còn chứa nguyên tố T và nguyên tố mà sẽ tạo ra hợp chất không sắt từ. Nhằm mục đích này, nguyên tố M như Al, Ge, Si, Sn hoặc Ga tốt hơn là được bổ sung vào. Bằng cách bổ sung các nguyên tố này vào nam châm kiềm thổ hiếm ngoài Cu, pha tinh thể với cấu trúc tinh thể dạng $La_6Co_{11}Ga_3$ có độ kết tinh tốt có thể được tạo ra đều và mở rộng làm pha biên hạt liên hạt và lớp R-Cu mỏng có thể được tạo ra trên mặt phân cách giữa pha biên hạt dạng $La_6Co_{11}Ga_3$ liên hạt và các hạt tinh thể pha chính $R_2T_{14}B$. Kết quả là, mặt phân cách của pha chính bị thụ động hoá, độ méo vắn của pha chính có thể được ngăn chặn và có thể ức chế nhân (mầm tinh thể) tạo ra vùng từ tính ngược. Phương pháp tạo ra nam châm đòi hỏi thiêu kết, xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 900°C và giảm nhiệt độ ở tốc độ giảm nhiệt độ mà tốt hơn nếu ít nhất là 100°C/phút, cụ thể ít nhất là 300°C/phút.

Tài liệu sáng chế 7 và 8 bộc lộ nam châm R-T-B thiêu kết có pha chính là hợp chất $Nd_2Fe_{14}B$, biên hạt giữa liên hạt mà có giữa hai hạt pha chính và có độ dày nằm trong khoảng từ 5 đến 30nm và ghép nối bộ ba biên hạt mà là pha được bao quanh bởi ba hoặc nhiều hạt pha chính.

Danh mục tài liệu được trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP 3997413 (USP 7090730, EP 1420418)

Tài liệu sáng chế 2: JP-A 2003-510467 (EP 1214720)

Tài liệu sáng chế 3: JP 5572673 (US 20140132377)

Tài liệu sáng chế 4: JP-A 2014-132628

Tài liệu sáng chế 5: JP-A 2014-146788 (US 20140191831)

Tài liệu sáng chế 6: JP-A 2014-209546 (US 20140290803)

Tài liệu sáng chế 7: WO 2014/157448

Tài liệu sáng chế 8: WO 2014/157451

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Tuy nhiên, vẫn có nhu cầu về nam châm R-(Fe,Co)-B thiêu kết mà có lực kháng từ cao ở nhiệt độ cao, trong khi có hàm lượng của Dy và Tb là tối thiểu hoặc bằng không.

Một mục đích của sáng chế là đề xuất nam châm R-(Fe,Co)-B thiêu kết, có lực kháng từ cao ở cả nhiệt độ trong phòng và nhiệt độ cao và phương pháp tạo ra nam châm này.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, nam châm thiêu kết trên cơ sở R-(Fe,Co)-B như mong muốn có thể được tạo ra bằng phương pháp bao gồm các bước tạo hình bột hợp kim tạo ra nam châm thành khối nén, thiêu kết khối nén, giảm nhiệt độ của nam châm thu được đến nhiệt độ 400°C hoặc thấp hơn, xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao bao gồm việc nung nóng nam châm ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700 đến 1.000°C và không thấp hơn nhiệt độ phân rã (T_d °C) của hợp chất có cùng thành phần làm pha R'-(Fe,Co)-M₁' bao gồm Pr với lượng ít nhất là 5% và giảm nhiệt độ đến nhiệt độ 400°C hoặc thấp hơn ở tốc độ nằm trong khoảng từ 5 đến 100°C/phút và xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp bao gồm việc giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 600°C và không cao hơn T_d °C trong thời gian từ 1 phút đến 20 giờ, để cho phép ít nhất 80% thể tích của pha R'-(Fe,Co)-M₁' kết tủa thành nam châm và giảm nhiệt độ đến nhiệt độ 200°C hoặc thấp hơn hoặc giảm nhiệt độ của nam châm thu được đến nhiệt độ 400°C hoặc thấp hơn ở tốc độ nằm trong khoảng từ 5 đến 100°C/phút và xử

lý nhiệt ở nhiệt độ thấp bao gồm việc giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 600°C và không cao hơn T_d °C trong thời gian từ 1 phút đến 20 giờ, để cho phép ít nhất 80% thể tích của pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ kết tủa thành nam châm và giảm nhiệt độ đến nhiệt độ 200°C hoặc thấp hơn. Nam châm chứa hợp chất đa kim loại $R_2(Fe,Co)_{14}B$ làm pha chính và pha M_2 borua ở ghép nối biên ba hạt, nhưng không chứa pha hợp chất $R_{1,1}Fe_4B_4$ và có cấu trúc lõi/vỏ ít nhất là 50% thể tích của pha chính được phủ bằng pha $R'-(Fe,Co)-M'$ có độ rộng theo trị số trung bình ít nhất là 50nm và nam châm có lực kháng từ ít nhất là 10kOe. Nam châm thiêu kết này duy trì lực kháng từ cao thậm trí ở nhiệt độ cao và có độ bền nhiệt. Với các thực nghiệm tiếp tục sau đó để thiết lập các điều kiện xử lý thích hợp và thành phần nam châm tối ưu, các tác giả sáng chế đã hoàn thiện sáng chế.

Lưu ý rằng, Tài liệu sáng chế 1 đề cập đến giảm nhiệt độ tốc độ thấp sau khi thiêu kết. Thậm trí nếu pha biên hạt $R(Fe,Co)-Si$ tạo ra ghép nối biên ba hạt, trên thực tế, pha biên hạt $R(Fe,Co)-Si$ không phủ pha chính hoặc tạo ra pha biên hạt liên hạt giữa các hạt pha chính liền kề. Vì tốc độ giảm nhiệt độ còn thấp, Tài liệu sáng chế 2 không thiết lập được cấu trúc là pha chính được phủ bởi pha biên hạt $R-(Fe,Co)-M$. Tài liệu sáng chế 3 không hề đề cập đến tốc độ giảm nhiệt độ sau khi thiêu kết và sau khi xử lý nhiệt và phần mô tả cấu trúc đề xuất rằng pha biên hạt liên hạt là không được tạo ra. Nam châm theo Tài liệu sáng chế 4 có pha biên hạt bao gồm pha giàu R và pha giàu kim loại chuyển tiếp với R nằm trong khoảng từ 25 đến 35% mà là pha sắt từ, trong khi pha $R-(Fe,Co)-M$ của nam châm theo sáng chế là pha phản sắt từ hơn là pha sắt từ. Xử lý nhiệt thứ nhất theo Tài liệu sáng chế 4 được tiến hành thấp hơn nhiệt độ phân rã của pha $R-(Fe,Co)-M$, trong khi xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao theo sáng chế được tiến hành cao hơn nhiệt độ phân rã của pha $R-Fe(Co)-M$.

Tài liệu sáng chế 5 bộc lộ rằng, tiếp theo thiêu kết là xử lý nhiệt ở từ 400 đến 800°C trong môi trường argon, nhưng không hề đề cập đến tốc độ giảm nhiệt độ. Việc mô tả cấu trúc đề xuất không có cấu trúc mà pha chính được phủ bằng pha $R-(Fe,Co)-M$. Theo Tài liệu sáng chế 6, tốc độ giảm nhiệt độ sau khi xử lý nhiệt tốt hơn ít nhất là 100°C/phút, cụ thể ít nhất là 300°C/phút. Pha biên hạt trong nam châm tạo ra chứa pha $R_6T_{13}M_1$ mà là tinh thể và pha $R-Cu$ mà là vô định hình hoặc tinh thể

nano. Trong nam châm theo sáng chế, pha R-(Fe,Co)-M là vô định hình hoặc tinh thể nano.

Tài liệu sáng chế 7 có vấn đề là độ dày (độ rộng pha) của biên hạt thứ nhất là quá nhỏ để đạt tới cải thiện đủ về lực kháng từ. Tài liệu sáng chế 8 bộc lộ trong phần Ví dụ cơ bản là cùng phương pháp tạo ra nam châm siêu kết như Tài liệu sáng chế 7, đề xuất rằng độ dày (độ rộng pha) của biên hạt thứ nhất là nhỏ.

Không có Tài liệu sáng chế nào trong số các tài liệu nêu trên đề cập đến hàm lượng của Pr ở pha R-(Fe,Co)-M và độ bền nhiệt.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất nam châm siêu kết trên cơ sở R-(Fe,Co)-B của thành phần chủ yếu bao gồm R với lượng nằm trong khoảng từ 12 đến 17% mà ít nhất là 2 trong số ytri và nguyên tố kiềm thổ hiếm và chủ yếu bao gồm Nd và Pr, M_1 với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3% mà ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi, M_2 với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,5% mà ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta và W, B với lượng nằm trong khoảng từ $4,8+2 \times m$ đến $5,9+2 \times m\%$, trong đó m là tỷ lệ phần trăm của M_2 , Co tối đa là 10%, cacbon tối đa là 0,5%, oxy tối đa là 1,5%, nitơ tối đa là 0,5% và lượng còn lại là của Fe. Nam châm chứa hợp chất đa kim loại $R_2(Fe,Co)_{14}B$ làm pha chính và có lực kháng từ ít nhất là 10kOe ở nhiệt độ trong phòng. Nam châm chứa pha M_2 borua ở ghép nối biên ba hạt, nhưng không chứa pha hợp chất $R_{1,1}Fe_4B_4$, có cấu trúc lõi/vỏ mà pha chính được phủ bằng pha biên hạt. Pha biên hạt được tạo ra từ pha vô định hình và/hoặc tinh thể nano $R'-(Fe,Co)-M_1'$ chủ yếu bao gồm R' với lượng nằm trong khoảng từ 25 đến 35% mà bao gồm Pr với lượng ít nhất là 5% và lượng còn lại là của Nd và ít nhất một trong số ytri và nguyên tố kiềm thổ hiếm và hàm lượng của Pr trong R' cao hơn so với hàm lượng của hợp chất liên kim loại $R_2(Fe,Co)_{14}B$ như pha chính, M_1' với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 8%, trong đó M_1' ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi, Co tối đa là 8% và lượng còn lại là của Fe hoặc pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ và pha vô định hình và/hoặc tinh thể nano $R'-M_1''$ bao gồm R' với lượng ít nhất là 50%, trong đó M_1'' ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg,

Pb và Bi. Lớp phủ của pha chính với pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ chiếm ít nhất là 50% thể tích. Độ rộng của pha biên hạt liên hạt pha chính theo trị số trung bình ít nhất là 50nm.

Tốt hơn là, ở pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$, M_1' chứa Si với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50% và lượng còn lại là của ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi; M_1' chứa Ga với lượng nằm trong khoảng từ 1,0 đến 80% và lượng còn lại là của ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi; M_1' chứa Al với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50% và lượng còn lại là của ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi; hoặc M_1' chứa Cu với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50% và lượng còn lại là của ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi.

Trong một phương án được ưu tiên, tổng hàm lượng của Dy và Tb nằm trong khoảng từ 0 đến 5,0%.

Trong một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp tạo ra nam châm thiêu kết trên cơ sở $R-(Fe,Co)-B$ được xác định ở đây, phương pháp này bao gồm các bước tạo hình bột hợp kim tạo ra nam châm thành khối nén, bột hợp kim thu được bằng cách nghiền mịn hợp kim chủ yếu bao gồm R với lượng nằm trong khoảng từ 12 đến 17% mà ít nhất là 2 trong số ytri và nguyên tố kiềm thổ hiếm và chủ yếu bao gồm Nd và Pr, M1 với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3% mà ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi, M2 với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,5% mà ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta và W, B với lượng nằm trong khoảng từ $4,8+2 \times m$ đến $5,9+2 \times m\%$, trong đó m là tỷ lệ phần trăm của M2, Co tối đa là 10% và lượng còn lại là của Fe và có cỡ hạt trung bình tối đa là $5,0\mu m$; thiêu kết khối nén ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1.000 đến 1.150°C; giảm nhiệt độ của nam châm thu được đến nhiệt độ 400°C hoặc thấp hơn; xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao bao gồm việc nung nóng nam châm ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700 đến 1.000°C và không thấp hơn nhiệt độ phân rã (T_d) của hợp chất có cùng thành phần làm pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ và giảm nhiệt độ đến nhiệt độ 400°C hoặc thấp hơn ở

tốc độ nằm trong khoảng từ 5 đến 100°C/phút; và xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp bao gồm việc giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 600°C và không cao hơn T_d °C trong từ 1 phút đến 20 giờ, để cho phép ít nhất 80% thể tích của pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ kết tủa thành nam châm và giảm nhiệt độ đến nhiệt độ 200°C hoặc thấp hơn.

Theo một khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất phương pháp tạo ra nam châm thiêu kết trên cơ sở $R-(Fe,Co)-B$ được xác định ở đây, trong đó phương pháp này bao gồm các bước tạo hình bột hợp kim tạo ra nam châm (như nêu trên) thành khối nén; thiêu kết khối nén này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1.000 đến 1.150°C; giảm nhiệt độ của nam châm thu được đến nhiệt độ 400°C hoặc thấp hơn ở tốc độ nằm trong khoảng từ 5 đến 100°C/phút; và xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp bao gồm việc giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 600°C và không cao hơn T_d °C trong thời gian từ 1 phút đến 20 giờ, để cho phép ít nhất 80% thể tích của pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ kết tủa thành nam châm và giảm nhiệt độ đến nhiệt độ 200°C hoặc thấp hơn.

Trong một phương án được ưu tiên, hợp kim chứa Dy và/hoặc Tb với tổng hàm lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 5,0%.

Hiệu quả của sáng chế

Nam châm thiêu kết trên cơ sở $R-(Fe,Co)-B$ của sáng chế thể hiện lực kháng từ ít nhất là 10kOe mặc dù hàm lượng của Dy và Tb là thấp hoặc bằng 0.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là tập hợp bao gồm các hình ảnh ($\times 3000$) ở tiết diện ngang của nam châm thiêu kết trong Ví dụ 1, được quan sát dưới máy vi phân tích đầu dò điện tử (EPMA).

Fig.2 là vi đồ thị quang TEM của nam châm thiêu kết trong Ví dụ 1, minh họa pha biên hạt.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trước tiên, thành phần của nam châm $R-(Fe,Co)-B$ thiêu kết được mô tả. Nam châm có thành phần (được biểu thị theo tỷ lệ phần trăm nguyên tử) chủ yếu bao gồm R với lượng nằm trong khoảng từ 12 đến 17%, tốt hơn là từ 13 đến 16%, M_1 với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3%, tốt hơn là từ 0,5 đến 2,5%, M_2 với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,5%, tốt hơn là từ 0,07 đến 0,4%, B với lượng nằm trong

khoảng từ $4,8+2 \times m$ đến $5,9+2 \times m\%$, tốt hơn là từ $4,9+2$ đến $5,7+2 \times m\%$, trong đó m là tỷ lệ phần trăm của M_2 , Co tối đa là 10% và lượng còn lại là của Fe.

Trong bản mô tả này, R ít nhất là hai trong số ytri và nguyên tố kiềm thổ hiếm và chủ yếu bao gồm neodymi (Nd) và praseodymi (Pr). Tốt hơn là, Nd và Pr trong R tổng với lượng nằm trong khoảng từ 80 đến 100%. Khi hàm lượng của R nhỏ hơn 12%, nam châm có lực kháng từ cực thấp. Khi hàm lượng của R lớn hơn 17%, nam châm có độ từ dư thấp (mật độ lưu lượng từ còn lại) Br. Lưu ý rằng, R có thể không chứa Dy và Tb. Khi Dy và/hoặc Tb có mặt, tốt hơn là tổng hàm lượng của Dy và Tb tối đa là 5,0% (tức là, từ 0 đến 5,0%), tốt hơn nữa tối đa là 2,0% (tức là, từ 0 đến 2,0%) và thậm trí tốt hơn nữa tối đa là 1,5% (tức là, từ 0 đến 1,5%), dựa trên thành phần nam châm.

M_1 ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi. M_1 được bổ sung làm nguyên tố để cấu tạo nên $R'-(Fe,Co)-M_1'$ và pha $R'-M_1's$. Khi hàm lượng của M_1 nhỏ hơn 0,1%, pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ tạo ra trong nam châm thiêu kết với lượng không đủ để phủ pha $R_2(Fe,Co)_{14}B$ làm pha chính, với tính chất tạo vuông bị thoái biến và độ rộng của pha biên hạt là giảm, không thực hiện được tác dụng mong muốn là cải thiện lực kháng từ. Khi hàm lượng của M_1 vượt quá 3%, nam châm có độ từ dư Br thấp.

M_2 ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta và W. M_2 được bổ sung làm nguyên tố có khả năng tạo ra borua ổn định hơn về nhiệt động (ví dụ, TiB_2 , ZrB_2 hoặc NbB_2) so với pha $R_2(Fe,Co)_{14}B$ làm pha chính trong nam châm thiêu kết. Borua tạo ra ở ghép nối biên ba hạt trong nam châm thiêu kết và có tác dụng ức chế phát triển hạt không bình thường của hạt pha chính trong quá trình thiêu kết. Hiệu quả của việc hạn chế thoái biến bất kỳ về tính chất tạo vuông bằng cách phát triển hạt không bình thường là mong muốn. Thành phần nam châm với hàm lượng bo (B) trong khoảng áp dụng được xác định ở đây có xu hướng là tinh thể ban đầu của α -Fe còn lại với lượng dư trong hợp kim khởi đầu và kết quả là, tính chất tạo vuông của nam châm thiêu kết bị thoái biến. Việc bổ sung M_2 có tác dụng ngăn chặn kết tủa của pha α -Fe và do đó, để cải thiện tính chất tạo vuông của nam châm thiêu kết. Khi hàm lượng của M_2 nhỏ hơn 0,05%, borua tạo ra trong nam châm thiêu

kết với lượng không đủ để dẫn đến tác dụng cải thiện tính chất tạo vuông. Khi hàm lượng của M_2 vượt quá 0,5%, độ dư Br là giảm.

Hàm lượng bo (B) nằm trong khoảng từ $(4,8+2 \times m)$ đến $(5,9+2 \times m)\%$. Nếu hàm lượng Bo (B) vượt quá $(5,9+2 \times m)\%$, trong đó m là tỷ lệ phần trăm của M_2 , pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ không tạo ra, với sự suy giảm của lực kháng từ. Nếu hàm lượng bo (B) nhỏ hơn so với $(4,8+2 \times m)\%$, độ dư Br giảm đáng kể.

Coban (Co) là tùy chọn. Đối với mục đích cải thiện nhiệt độ Curi và độ bền ăn mòn, Co có thể thay thế để tối đa là 10%, tốt hơn tối đa là 5% của Fe. Việc thay thế Co với lượng dư 10% là không mong muốn bởi vì thất thoát cơ bản của lực kháng từ.

Đối với nam châm theo sáng chế, hàm lượng oxy, cacbon và nitơ mong muốn là thấp ở mức có thể. Quy trình tạo ra nam châm kèm theo việc đưa vào không tránh khỏi của các nguyên tố này. Hàm lượng oxy tối đa là 1,5%, cụ thể tối đa là 1,2%, hàm lượng cacbon tối đa là 0,5%, cụ thể tối đa là 0,4% và hàm lượng nitơ tối đa là 0,5%, cụ thể tối đa là 0,3% là cho phép. Việc bao gồm vào tối đa là 0,1% của các nguyên tố khác như H, F, Mg, P, S, Cl và Ca làm tạp chất là cho phép và hàm lượng của chúng được mong muốn là thấp ở mức có thể.

Lượng còn lại là của sắt (Fe). Tốt hơn là, hàm lượng Fe nằm trong khoảng từ 70 đến 80%, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 75 đến 80%.

Cấu trúc của nam châm chứa pha $R_2(Fe,Co)_{14}B$ làm pha chính và pha biên hạt. Pha biên hạt được tạo ra từ pha vô định hình và/hoặc tinh thể nano $R'-(Fe,Co)-M_1'$ chủ yếu bao gồm R' với lượng nằm trong khoảng từ 25 đến 35% mà bao gồm Pr với lượng ít nhất là 5% và lượng còn lại là của Nd và ít nhất một trong ytri và nguyên tố kiềm thổ hiếm, và hàm lượng của Pr trong R' cao hơn so với hàm lượng của hợp chất liên kim loại $R_2(Fe,Co)_{14}B$ như pha chính, M_1' với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 8%, trong đó M_1' ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi, Co tối đa là 8% và lượng còn lại là của Fe hoặc pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ và pha vô định hình và/hoặc tinh thể nano $R'-M_1''$ bao gồm R' với lượng ít nhất là 50%, trong đó M_1'' ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi. Ở ghép nối biên ba hạt, ở đó được tạo ra pha oxit R, pha R

carbua, pha R nitrua hoặc pha oxyflorua R của hợp chất nóng chảy cao hoặc hỗn hợp của các pha này và pha M_2 borua (ví dụ, TiB_2 , ZrB_2 hoặc NbB_2). Mặt khác, pha $R_2(Fe,Co)_{17}$ và pha hợp chất $R_{1,1}Fe_4B_4$ là không có mặt.

Pha biên hạt $R'-(Fe,Co)-M_1'$ là hợp chất chứa Fe hoặc Fe và Co và được xem là hợp chất đa kim loại pha có tinh thể cấu trúc của nhóm không gian $I4/mcm$, ví dụ, $R_6Fe_{13}Ga_1$. Theo phân tích định tính bằng kỹ thuật phân tích như máy vi phân tích đầu dò điện tử (electron probe microanalyzer-EPMA), pha này chứa R' với lượng nằm trong khoảng từ 25 đến 35%, M_1' với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 8%, Co với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 8% và lượng còn lại là của Fe, khoảng áp dụng bao gồm các lỗi đo. Thành phần nam châm không có Co có thể được suy tính và trong trường hợp này, là một vấn đề dĩ nhiên, không là pha chính cũng không pha biên hạt $R'-(Fe,Co)-M_1'$ chứa Co. Pha biên hạt $R'-(Fe,Co)-M_1'$ được phân bố sao cho pha chính được phủ bởi pha biên hạt bao gồm pha biên hạt liên hạt, do đó các pha chính liền kề được chia về mặt từ tính, dẫn đến cải thiện về lực kháng từ.

Tin rằng, pha biên hạt $R'-(Fe,Co)-M_1'$ được sản xuất ra bằng phản ứng bao tinh (peritectic) của pha $R_2(Fe,Co)_{14}B$ làm pha chính với $R'-M_1''$ mà trở thành pha lỏng ở nhiệt độ cao. Cụ thể, $R'-(Fe,Co)-M_1'$ tạo ra pha ổn định ở hoặc thấp hơn điểm bao tinh. Điểm bao tinh của $R'-(Fe,Co)-M_1'$ biến thiên theo dạng của nguyên tố phụ trợ M_1' . Trong trường hợp $R'=100\%$ Nd, ví dụ, điểm bao tinh là 640°C đối với $M_1'=Cu$, 750 đến 820°C đối với $M_1'=Al$, 850°C đối với $M_1'=Ga$, 890°C đối với $M_1'=Si$ và 1080°C đối với $M_1'=Sn$.

Ở pha biên hạt $R'-(Fe,Co)-M_1'$, tốt hơn là, R' chứa ít nhất 5% của Pr. Nhìn chung, Pr được bổ sung với mong muốn là cải thiện lực kháng từ, cụ thể, để cải thiện từ trường bất đẳng hướng của hợp chất pha chính $R_2Fe_{14}B$, nhưng nó có tác dụng làm giảm hệ số nhiệt ($\beta \text{ } ^\circ\text{C}$) của lực kháng từ, đề xuất lực kháng từ giảm ở nhiệt độ cao. tuy nhiên, ở pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ của nam châm theo sáng chế, Pr tạo ra pha ổn định hơn so với Nd, đề xuất rằng hàm lượng Pr ở pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ như nêu trên đây so với hàm lượng Pr ở pha chính và hàm lượng Pr ở pha chính $R_2(Fe,Co)_{14}B$ là đã tương đối thấp. Việc phân bố thành phần của Pr thể hiện cải thiện về lực kháng từ ở nhiệt độ trong phòng và duy trì lực kháng từ cao này thậm trí ở nhiệt độ cao. Bởi vì hàm lượng Pr trong $R'-(Fe,Co)-M_1'$ tăng, điểm bao tinh của pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ là được hạ thấp,

đề xuất rằng các điều kiện ở đó pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ kết tủa để phủ pha chính được mô phỏng. Trong trường hợp $R'=78\% Nd + 22\% Pr$, ví dụ, điểm bao tinh là $810^\circ C$ đối với $M_1'=Ga$.

Tốt hơn là, pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ có độ rộng pha trung bình ít nhất là 50nm khi nó được phân bố ở biên hạt giữa hai hạt. Độ rộng pha tốt hơn nữa là từ 50 đến 500nm và thậm trí tốt hơn nữa là từ 100 đến 500nm. Nếu độ rộng pha trung bình nhỏ hơn so với 50nm, không thu được lực kháng từ đủ làm tăng cường hiệu quả do sự chia từ tính.

Pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ can thiệp làm pha biên hạt liên hạt giữa các hạt pha chính liền kề và có mặt do vậy mà phủ pha chính làm tạo ra cấu trúc lõi/vỏ với pha chính. Phần trăm lớp phủ của pha chính với pha biên hạt $R'-(Fe,Co)-M_1'$ ít nhất là 50% thể tích, tốt hơn ít nhất là 60% thể tích và tốt hơn nữa ít nhất là 70% thể tích và pha biên hạt có thể thậm trí phủ toàn bộ pha chính. Phần còn lại (cân bằng) là pha biên hạt liên hạt phủ pha chính là pha $R'-M_1''$ chứa R' với lượng ít nhất là 50%.

Pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ là vô định hình, tinh thể nano hoặc vô định hình/tinh thể nano trong khi pha $R'-M_1''$ là vô định hình hoặc tinh thể nano. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ hạt “tinh thể nano” chỉ tập hợp các hạt được định hướng theo nhiều hướng trong khoảng bán kính phát xạ điện tử như được quan sát dưới kính hiển vi điện tử truyền, với cỡ hạt khoảng 10nm hoặc nhỏ hơn; và thuật ngữ các hạt “tinh thể” là các hạt tinh thể đơn được định hướng theo một hướng trong khoảng áp dụng bán kính phát xạ điện tử, với cỡ hạt hơn khoảng 10nm.

Nam châm có cỡ hạt tinh thể trung bình tối đa là $6\mu m$, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,5 đến $5,5\mu m$ và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2,0 đến $5,0\mu m$, từ mong muốn là cải thiện lực kháng từ và pha chính tốt hơn là có định hướng trục c ít nhất là 98%. Cỡ hạt trung bình được đo như sau. Trước tiên, phần nam châm thiêu kết được đánh bóng đến hoàn thiện gương, nhúng chìm trong chất khắc như dung dịch vilela (hỗn hợp của glyxerol : axit nitric : axit clohydric = 3:1:2) để khắc một cách lựa chọn biên hạt và được quan sát dưới hiển vi la-ze. Khi phân tích hình ảnh, diện tích mặt cắt ngang của riêng các hạt được xác định, từ đó đường kính của vòng tròn tương đương được tính bằng chương trình máy tính. Dựa trên dữ liệu về phân xuất

diện tích của từng cỡ hạt, cỡ hạt trung bình được xác định. Cỡ hạt trung bình của thân thiêu kết có thể được kiểm soát bằng cách giảm cỡ hạt trung bình của bột hợp kim tạo ra nam châm trong quá trình nghiền mịn.

Tốt hơn là, nam châm thiêu kết có phần trăm từ tính ít nhất là 96%, tốt hơn nữa ít nhất là 97%. Từ tính được tính bằng chương trình máy tính bằng cách tiêu chuẩn hóa cực của từ trường ở $P_c=1$ khi từ trường bằng 640 kA/m được áp dụng song song với hướng của hướng từ trường từ trạng thái trung hòa nhiệt, bằng phân cực từ trường ở $P_c=1$ khi từ trường bằng 1590 kA/m được áp dụng song song với hướng của hướng từ trường từ trạng thái trung hòa nhiệt.

Phương pháp

Tiếp theo là phần mô tả phương pháp tạo ra nam châm thiêu kết trên cơ sở R-(Fe,Co)-B có cấu trúc được xác định cao hơn. Phương pháp thường đòi hỏi bước nghiền thô hợp kim mẹ, nghiền mịn, nén khối và thiêu kết.

Hợp kim mẹ được tạo ra bằng cách làm nóng chảy kim loại hoặc nạp hợp kim trong chân không hoặc môi trường khí trơ, tốt hơn là môi trường argon và đúc nóng chảy thành khuôn phẳng hoặc khuôn sách hoặc đúc dải. Còn áp dụng được để tạo ra hợp kim mẹ còn được gọi là quy trình hai hợp kim, đòi hỏi tạo ra hợp kim riêng rẽ gần là pha $R_2-(Fe,Co)_{14}-B_1$ là thành phần cấu tạo nên pha chính và hợp kim trợ giúp nung kết với thành phần giàu R làm pha lỏng ở nhiệt độ thiêu kết, nghiền, sau đó cân và trộn chúng. Nếu có xu hướng của α -Fe còn lại phụ thuộc vào tốc độ giảm nhiệt độ trong quá trình đúc và hợp kim đúc có thể được đưa vào xử lý tạo đồng nhất, nếu muốn, đối với mục đích làm tăng lượng của pha $R_2-(Fe,Co)_{14}-B_1$. Cụ thể là, hợp kim đúc được xử lý nhiệt nằm trong khoảng từ 700 đến 1.200°C trong ít nhất một giờ trong chân không hoặc môi trường Ar. Để nung kết hợp kim trợ giúp nung kết, không chỉ kỹ thuật đúc được nêu trên, mà còn được gọi là kỹ thuật dừng nóng chảy có thể được áp dụng.

Trước tiên, nghiền nát hợp kim hoặc nghiền thô đến kích cỡ thường nằm trong khoảng từ 0,05 đến 3mm, cụ thể là từ 0,05 đến 1,5mm. Bước nghiền thường sử dụng hỗn hợp nghiền Brown hoặc nổ hydro. Đối với hợp kim được tạo ra bằng cách đúc dải, nổ hydro được ưu tiên. Sau đó, bột thô được nghiền nhỏ trên máy nghiền phun sử dụng

nitơ cao áp, ví dụ, đến kích cỡ thường là $5\mu\text{m}$ hoặc nhỏ hơn. Nồng độ oxy có thể được kiểm soát bằng cách giảm nồng độ oxy và hàm lượng hơi ẩm trong quá trình nghiền mịn. Nếu muốn, chất bôi trơn hoặc chất phụ trợ khác có thể được bổ sung ở bước bất kỳ trong số các bước nghiền, trộn và nghiền mịn.

Thành phần của hợp kim hầu như nằm trong khoảng từ 12 đến 17% mà ít nhất là 2 trong số ytri và nguyên tố kiềm thổ hiếm và chủ yếu bao gồm Nd và Pr, M_1 với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3% mà ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi, M_2 với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,5% mà ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta và W, B với lượng nằm trong khoảng từ $4,8+2\times m$ đến $5,9+2\times m\%$, trong đó m là nồng độ nguyên tử của M_2 , Co tối đa là 10% và lượng còn lại là của Fe.

Bột hợp kim tạo ra nam châm như được nghiền mịn được nén khối dưới từ trường bên ngoài bằng máy nén khuôn. Sau đó, khối nén được thiêu kết trong chân không hoặc trong môi trường khí trơ thường là ở nhiệt độ 900 đến 1.250°C , tốt hơn là 1.000 đến 1.150°C trong từ 0,5 đến 5 giờ.

Trong phương án thứ nhất của phương pháp theo sáng chế, nam châm thiêu kết với cấu trúc được xác định trên đây được tạo ra, sau khi bước thiêu kết khối nén như nêu trên đây, bằng cách giảm nhiệt độ của nam châm thu được đến nhiệt độ 400°C hoặc thấp hơn, tốt hơn là 300°C hoặc thấp hơn, mà thường là đến nhiệt độ trong phòng. Ở bước giảm nhiệt độ này, tốc độ giảm nhiệt độ không bị giới hạn cụ thể. Sau đó, nung nóng nam châm ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700 đến 1.000°C và không thấp hơn nhiệt độ phân rã ($T_d^\circ\text{C}$) của hợp chất có cùng thành phần làm pha $R'-(\text{Fe},\text{Co})-M_1'$. Ở bước nung nóng này, tốt hơn là, tốc độ nung nóng nằm trong khoảng từ 1 đến $20^\circ\text{C}/\text{phút}$, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 đến $10^\circ\text{C}/\text{phút}$, mặc dù không bị giới hạn cụ thể. Như nêu trên, nhiệt độ phân rã biến thiên theo dạng của nguyên tố phụ trợ M. Tốt hơn là, thời gian duy trì ở nhiệt độ này ít nhất là 1 giờ, tốt hơn nữa là từ 1 đến 10 giờ và thậm trí tốt hơn nữa là từ 1 đến 5 giờ. Tốt hơn là, quá trình xử lý nhiệt là trong chân không hoặc môi trường khí trơ như khí Ar.

Sau khi xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao, nam châm được giảm nhiệt độ đến nhiệt độ 400°C hoặc thấp hơn, tốt hơn là 300°C hoặc thấp hơn. Tốc độ giảm nhiệt độ hạ xuống đến 400°C hoặc thấp hơn từ 5 đến 100°C/phút, tốt hơn là từ 5 đến 80°C/phút và tốt hơn nữa là từ 5 đến 50°C/phút. Ở cuối quá trình giảm nhiệt độ, pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ được loại bỏ đến 1% thể tích hoặc nhỏ hơn và do vậy mà cấu trúc chủ yếu được tạo ra từ pha $R_2(Fe,Co)_{14}B$, pha $R'-M_1''$, pha oxit R và pha M_2 borua và có thể còn chứa pha R carbua, pha R nitrua, pha oxyflorua R hoặc pha hỗn hợp đồng thời. Nếu tốc độ giảm nhiệt độ nhỏ hơn so với 5°C/phút, pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ kết tủa dư và cách ly lớn ở ghép nối biên ba hạt, dẫn đến thoái biến cơ bản các đặc tính của nam châm. Mặt khác, tốc độ giảm nhiệt độ với lượng dư bằng 100°C/phút ngăn ngừa pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ không bị kết tủa trong quá trình bước giảm nhiệt độ, nhưng cho phép pha $R'-M_1''$ để cách ly ở ghép nối biên ba hạt ở cuối quá trình giảm nhiệt độ. Điều này phù hợp nhận rằng quá trình xử lý nhiệt sau khi ở nhiệt độ thấp làm cho pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ và pha $R'-M_1''$ kết tủa liên tục và đồng nhất và phân bố làm pha biên hạt liên hạt.

Quá trình xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao tiếp theo là xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp bao gồm việc giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 600°C và không cao hơn nhiệt độ phân rã (T_d °C) của pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ và giảm nhiệt độ đến nhiệt độ 200°C hoặc thấp hơn. Tốc độ nung nóng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 600°C không bị giới hạn cụ thể. Tốt hơn là, quá trình xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp này là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 600°C, tốt hơn nữa là từ 400 đến 550°C và thậm trí tốt hơn nữa là từ 450 đến 550°C trong thời gian từ 1 đến 50 giờ, tốt hơn nữa là từ 1 đến 20 giờ, trong chân không hoặc môi trường khí trơ. Bằng cách dẫn đến pha biên hạt $R'-(Fe,Co)-M_1'$ để kết tủa từ nhiệt độ thấp không cao hơn nhiệt độ phân rã (T_d °C) của pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$, thu được cấu trúc mà pha chính được phủ bởi pha biên hạt $R'-(Fe,Co)-M_1'$. Ở nhiệt độ thấp hơn 400°C, tốc độ phản ứng là chậm và không thực tế. Ở nhiệt độ cao hơn 600°C, tốc độ phản ứng là nhanh, cho phép pha biên hạt $R'-(Fe,Co)-M_1'$ kết tủa quá mức và cách ly lớn ở ghép nối biên ba hạt, dẫn đến thoái biến cơ bản các đặc tính của nam châm.

Trong phương án thứ hai của phương pháp theo sáng chế, nam châm thiêu kết với cấu trúc được xác định trên đây được tạo ra, sau khi bước thiêu kết khối nén như nêu trên đây, bằng cách giảm nhiệt độ của nam châm thu được đến nhiệt độ 400°C

hoặc thấp hơn, tốt hơn là 300°C hoặc thấp hơn. Trong phương án thứ hai, tốc độ giảm nhiệt độ của bước giảm nhiệt độ là quan trọng. Tốc độ giảm nhiệt độ hạ xuống đến 400°C hoặc thấp hơn từ 5 đến 100°C/phút , tốt hơn là từ 5 đến 80°C/phút và tốt hơn nữa là từ 5 đến 50°C/phút . Nếu tốc độ giảm nhiệt độ là quá chậm hoặc nhanh, gặp phải cùng vấn đề như đã trình bày kết hợp với tốc độ giảm nhiệt độ sau khi xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao trong phương án thứ nhất. Bằng cách giảm nhiệt độ của nam châm đến nhiệt độ 400°C hoặc thấp hơn, cấu trúc, trong đó thu được phần xuất theo thể tích của pha $\text{R}'-(\text{Fe},\text{Co})-\text{M}_1'$ tối đa là 1% thể tích.

Bước giảm nhiệt độ tiếp theo là cùng xử lý nhiệt như xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp trong phương án thứ nhất. Bước này là để giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400 đến 600°C và không cao hơn nhiệt độ phân rã ($T_d^{\circ}\text{C}$) của pha $\text{R}'-(\text{Fe},\text{Co})-\text{M}_1'$, để cho phép pha $\text{R}'-(\text{Fe},\text{Co})-\text{M}_1'$ kết tủa. Do quy trình và các điều kiện của bước này là giống như xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp trong phương án thứ nhất, việc trình bày về chúng được bỏ qua để khỏi rườm rà.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ được đưa ra dưới đây là để minh họa sáng chế rõ ràng hơn. Tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ này.

Các ví dụ từ 1 đến 6 và Các ví dụ so sánh từ 1 đến 6

Hợp kim dạng dải có độ dày nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,3mm được tạo ra bằng kỹ thuật đúc dải, cụ thể là bằng cách sử dụng R kim loại (R là Nd và Pr hoặc didymi), sắt điện phân, Co, các kim loại khác và hợp kim sắt bo, cân chúng sao cho thỏa mãn thành phần mong muốn, nung nóng tần số cao trong môi trường Ar và đúc khối nóng chảy. Đưa hợp kim vào nỗ hydro, đó là sự hấp thụ hydro ở nhiệt độ thông thường và nung nóng sau khi đó ở 600°C trong chân không để tách hydro. Bổ sung và trộn 0,07% khối lượng axit stearic làm chất bôi trơn vào bột hợp kim tạo ra. Bột thô được nghiền mịn trên máy nghiền phun sử dụng dòng nitơ, để tạo ra bột mịn có cỡ hạt trung bình là khoảng $3\mu\text{m}$. Trong môi trường khí trơ, nạp bột vào khuôn của máy nén khối. Trong khi từ trường bằng 15kOe được áp dụng để định hướng, bột được đúc ép theo hướng vuông góc với từ trường. Khối nén thiêu kết trong chân không ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1050 đến 1100°C trong 3 giờ. Nam châm thiêu kết được giảm

nhệt độ đến 400°C hoặc thấp hơn, tiếp theo là xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao là giữ ở 900°C trong 1 giờ, giảm nhiệt độ đến 200°C, xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp trong 2 giờ và giảm nhiệt độ đến dưới 200°C.

Bảng 1 thể hiện thành phần của nam châm. Bảng 2 thể hiện tốc độ giảm nhiệt độ hạ xuống đến 200°C sau khi xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao ở 900°C, nhiệt độ xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp và các đặc tính của nam châm và cấu trúc sau khi xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp.

Mặt cắt ngang của từng nam châm thiêu kết thu được trong Ví dụ 1 được quan sát dưới máy vi phân tích đầu dò điện tử (EPMA). Trên Fig.1, TRE có nghĩa là lượng tổng đất hiếm trong mỗi nam châm thiêu kết, và Pr được cô đặc hơn trong các diện tích màu đen trên Fig.1. Như được thể hiện trong Ví dụ 1 trên Fig.1, pha chính được phủ bằng pha biên hạt giàu Pr. Khi quan sát cấu trúc của Ví dụ 1 dưới TEM, pha biên hạt có độ rộng là khoảng 50 đến 130nm như được thể hiện trên Fig.2. Bảng 3 thể hiện các trị số bán định lượng bằng EDX của pha R'-M₁'', pha R'-(Fe,Co)-M₁' và pha chính trong các ví dụ từ 1 đến 6 và các ví dụ so sánh từ 1 đến 3. Trong các ví dụ từ 1 đến 4, pha R'-M₁' và pha R'-(Fe,Co)-M₁' có hàm lượng Pr cao hơn pha chính.

Bảng 1

		Nd (%)	Pr (%)	Dy (%)	Fe (%)	Co (%)	B (%)	Al (%)	Cu (%)	Zr (%)	Si (%)	Ga (%)	Sn (%)	O (%)	N (%)	C (%)
Ví dụ	1	11,6	3,4	0,0	còn lại	0,5	5,4	0,2	0,5	0,07	0,10	0,70		1,04	0,06	0,33
	2	7,5	7,5	0,0	còn lại	0,5	5,4	0,2	0,2	0,07	0,10	0,70		1,07	0,06	0,33
	3	10,0	5,5	0,0	còn lại	0,5	5,4	0,2	0,2	0,07	0,20	0,60		0,95	0,06	0,33
	4	11,6	3,4	0,0	còn lại	0,5	5,3	0,2	0,2	0,07		0,50	0,2	0,87	0,06	0,33
Ví dụ so sánh	1	15,0	0,0	0,0	còn lại	0,5	5,4	0,2	0,2	0,07	0,30	0,50		0,95	0,06	0,33
	2	14,0	1,0	0,0	còn lại	0,5	5,4	0,2	0,2	0,07	0,20	0,60		1,02	0,06	0,33
	3	11,6	3,4	0,0	còn lại	0,5	5,4	0,4	0,5	0,10		0,80		1,04	0,06	0,33

Bảng 2

		Cỡ hạt (μm)	Tốc độ giảm nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}/\text{phút}$)	Nhiệt độ của quá trình xử lý nhiệt nhiệt độ	Br (kG)	HcJ (kOe)		Độ dày trung bình của biên giữa hai	Lớp phủ (%)	R'-Fe(Co)-M ₁ '	R'-M ₁ "	R _{1,1} Fe ₄ B ₄	Cỡ hạt trung bình (μm)
						23 $^{\circ}\text{C}$	23 $^{\circ}\text{C}$	120 $^{\circ}\text{C}$					
Ví dụ	1	2,9	30	500	13,5	19,5	8,5	150	90	A + F	F	không	3,8
	2	2,8	30	450	13,3	22,0	10,2	180	85	A + F	F	không	3,6
	3	2,9	30	500	13,4	21,0	9,5	120	90	A + F	F	không	3,8
	4	3,0	30	500	13,3	19,0	8,2	200	85	F	F	không	3,9
Ví dụ so sánh	1	2,9	30	550	13,5	17,5	6,5	100	85	A + F	F	không	4,0
	2	2,9	30	500	13,3	18	6,8	120	90	A + F	F	không	3,9
	3	3,0	30	425	13,6	18	6,5	30	40	A	F	không	3,9

A: vô định hình F: tinh thể nano

Bảng 3

		Pha	Nd (%)	Pr (%)	Fe+Co (%)	Si (%)	Ga (%)	Cu (%)	Al (%)	Sn (%)
Ví dụ	1	R'-M ₁ "	37,3	13,6	14,4	2,6	13,9	9,4	8,8	
		R'-Fe(Co)-M ₁ '	19,0	6,1	67,5	1,3	4,4	1,2	0,5	
		Pha chính	14,2	3,4	82,4					
	2	R'-M ₁ "	27,0	36,6	4,4		23,8	8,2		
		R'-Fe(Co)-M ₁ '	12,5	15,6	65,8	0,4	4,8	0,6	0,3	
		Pha chính	7,6	7,4	85,0					
	3	R'-M ₁ "	35,2	25,9	9,4		11,2	11,2	7,1	
		R'-Fe(Co)-M ₁ '	15,4	11,1	67,3	1,7	3,2	0,8	0,5	
		Pha chính	10,5	6,1	83,4					
	4	R'-M ₁ "	36,5	14,8	1,1		6,1	39,1	2,4	
		R'-Fe(Co)-M ₁ '	20,9	6,7	64,7		5,1	0,6	0,1	1,9
		Pha chính	15,9	3,8	80,3					

Ví dụ so sánh	1	R'-M ₁ "	57,6		5,3	4,8	12,2	11,2	3,1	
		R'-Fe(Co)-M ₁ '	26,3		66,4	1,8	3,7	0,9	0,7	
		Pha chính	16,3		83,7					
	2	R'-M ₁ "	51,5	3,3	10,4	10,2	11,3	8,4	4,9	
		R'-Fe(Co)-M ₁ '	26,0	1,7	64,6	1,3	3,5	0,5	2,3	
		Pha chính	18,3	1,2	80,5					
	3	R'-M ₁ "	47,5	12,6	14,6		14,5	10,5		
		R'-Fe(Co)-M ₁ '	22	6	66,1		4,8	0,8	0,3	
		Pha chính	13,6	3,8	82,6					

Nội dung của đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2015-225300 được đưa vào bản mô tả này bằng cách viện dẫn.

Mặc dù sáng chế theo một số phương án được ưu tiên đã được mô tả, các sửa đổi và thay đổi có thể được tạo ra nếu dựa vào phần mô tả trên đây. Do đó, cần phải hiểu rằng, sáng chế có thể được thực hiện theo cách khác với các dấu hiệu kỹ thuật được mô tả cụ thể trên đây mà không chệch khỏi phạm vi bảo hộ của các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Nam châm thiêu kết trên cơ sở R-(Fe,Co)-B có thành phần chủ yếu bao gồm:

R với lượng nằm trong khoảng từ 12% đến 17% mà ít nhất là 2 trong số ytri và nguyên tố kiềm thổ hiếm và chủ yếu bao gồm Nd và Pr,

M_1 với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 3% mà ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi,

M_2 với lượng nằm trong khoảng từ 0,05% đến 0,5% mà ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta và W,

B với lượng nằm trong khoảng từ $4,8+2 \times m$ đến $5,9+2 \times m\%$, trong đó m là tỷ lệ phần trăm của M_2 ,

Co tối đa là 10%,

cacbon tối đa là 0,5%,

oxy tối đa là 1,5%,

nitơ tối đa là 0,5% và

lượng còn lại là của Fe,

có hợp chất đa kim loại $R_2(Fe,Co)_{14}B$ làm pha chính và có lực kháng từ ít nhất là 10kOe ở nhiệt độ trong phòng,

trong đó:

nam châm chứa pha M_2 borua ở ghép nối biên ba hạt, nhưng không chứa pha hợp chất $R_{1,1}Fe_4B_4$, có cấu trúc lõi/vỏ mà pha chính được phủ bằng pha biên hạt,

pha biên hạt được tạo ra từ pha vô định hình và/hoặc tinh thể nano $R'-(Fe,Co)-M_1'$ chủ yếu bao gồm:

R' với lượng nằm trong khoảng từ 25 đến 35% mà bao gồm Pr với lượng ít nhất là 5% và lượng còn lại là của Nd và ít nhất một trong số ytri và nguyên tố kiềm thổ hiếm và hàm lượng của Pr trong R' cao hơn so với hàm lượng của hợp chất liên kim loại $R_2(Fe,Co)_{14}B$ như pha chính,

M_1' với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 8%, trong đó M_1' ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi,

Co tối đa là 8%, và

lượng còn lại là của Fe hoặc pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ và pha vô định hình và/hoặc tinh thể nano $R'-M_1''$ chứa R' với lượng ít nhất là 50%, trong đó M_1'' ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi, lớp phủ của pha chính với pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$ chiếm ít nhất là 50% thể tích và độ rộng của pha biên hạt liên hạt pha chính tính theo trị số trung bình ít nhất là 50nm.

2. Nam châm thiêu kết theo điểm 1, trong đó ở pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$, M_1' chứa Si với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 50% và lượng còn lại là của ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi.
3. Nam châm thiêu kết theo điểm 1, trong đó ở pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$, M_1' chứa Ga với lượng nằm trong khoảng từ 1,0% đến 80% và lượng còn lại là của ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi.
4. Nam châm thiêu kết theo điểm 1, trong đó ở pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$, M_1' chứa Al với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% đến 50% và lượng còn lại là của ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi.
5. Nam châm thiêu kết theo điểm 1, trong đó ở pha $R'-(Fe,Co)-M_1'$, M_1' chứa Cu với lượng nằm trong khoảng từ 0,5% đến 50% và lượng còn lại là của ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi.
6. Nam châm thiêu kết theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó tổng hàm lượng của Dy và Tb nằm trong khoảng từ 0 đến 5,0%.
7. Phương pháp tạo ra nam châm thiêu kết trên cơ sở $R-(Fe,Co)-B$ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:
 - (i) tạo hình bột hợp kim tạo ra nam châm thành khối nén, bột hợp kim thu được bằng cách nghiền mịn hợp kim chủ yếu bao gồm:

R với lượng nằm trong khoảng từ 12% đến 17% mà ít nhất là 2 trong số ytri và nguyên tố kiềm thổ hiếm và chủ yếu bao gồm Nd và Pr,

M_1 với lượng nằm trong khoảng từ 0,1% đến 3% mà ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Si, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt, Au, Hg, Pb và Bi,

M_2 với lượng nằm trong khoảng từ 0,05% đến 0,5% mà ít nhất là một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta và W,

B với lượng nằm trong khoảng từ $4,8+2 \times m$ đến $5,9+2 \times m\%$, trong đó m là tỷ lệ phần trăm của M_2 ,

Co tối đa là 10%, và

lượng còn lại là của Fe, và

có cỡ hạt trung bình tối đa là $5,0\mu\text{m}$,

(ii) thiêu kết khối nén này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1.000 đến 1.150°C ,

(iii) giảm nhiệt độ của nam châm thu được đến nhiệt độ 400°C hoặc thấp hơn ở tốc độ nằm trong khoảng từ 5 đến 100°C/phút và

(iv) xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp bao gồm việc giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400°C đến 600°C và không cao hơn $T_d^\circ\text{C}$ trong thời gian từ 1 phút đến 20 giờ, để cho phép ít nhất 80% thể tích của pha $R'-(\text{Fe,Co})-M_1'$ kết tủa thành nam châm và giảm nhiệt độ đến nhiệt độ 200°C hoặc thấp hơn.

8. Phương pháp theo điểm 7, còn bao gồm các bước được tiến hành sau bước (ii) và trước bước (iii) như sau:

(ii)(a) giảm nhiệt độ của nam châm thu được đến nhiệt độ 400°C hoặc thấp hơn, và

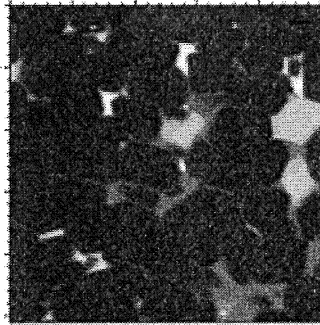
(ii)(b) xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao bao gồm việc nung nóng nam châm này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700°C đến 1.000°C và không thấp hơn nhiệt độ phân rã ($T_d^\circ\text{C}$) của hợp chất có cùng thành phần như pha $R'-(\text{Fe,Co})-M_1'$.

9. Phương pháp theo điểm 7 hoặc 8, trong đó hợp kim chứa Dy và/hoặc Tb với tổng hàm lượng nằm trong khoảng từ 0% đến 5,0%.

FIG.1

VÍ DỤ 1

ẢNH ĐIỆN TỬ TÁN XẠ
MÀU ĐEN



$Pr/(TRE)$

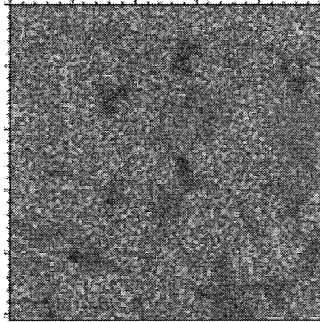


FIG.2

