

稀土-过渡金属化合物结构和磁性研究简介¹⁾

吴昌衡 庄育智

(中国科学院金属研究所)

一、研究的目的是和意义

稀土金属原子的磁矩比 3d 过渡金属原子的磁矩还大,并具有较强的磁晶各向异性,磁致伸缩也很突出。但是,稀土金属的缺点是居里温度太低,化学性质很活泼,因而不能直接作磁性材料。材料科学工作者寄希望于稀土与其他元素形成的一些稳定的金属化合物。

自 60 年代以来,先后发现化学计量为 1:5 和 2:17 的稀土-钴化合物具有很高的居里温度,饱和磁化强度和磁晶各向异性常数都很大,是潜在的性能优良的永磁材料新品种,这有力地促进了稀土永磁材料的发展。不久就相继成功地研制出 1:5 型稀土-钴永磁体(第一代稀土永磁材料),2:17 型稀土-钴永磁体(第二代稀土永磁材料)。近数年来又研制出性能更佳的 R-Fe-B 永磁体(第三代稀土永磁材料)。由于研制稀土永磁体不断发展和需要,这方面的研究越来越深入地揭示出,合金或金属化合物的组分、结构、相变和相关关系对其磁性能的影响和作用机理。很显然,这方面的理论知识和成果,是发展稀土磁性材料的基础和依据,具有重要的指导意义。

二、研究内容和主要成果

本项目以发展稀土磁性材料为背景,从 1979 年开始,应用差热、金相、X 射线衍射、电子探针微区分析、穆斯堡尔谱和磁性测量等手段,较系统地研究了稀土-钴二元化合物 $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ (第一代稀土永磁材料)和 $\text{R}_2\text{Co}_{17-x}\text{M}_x$ (第二代稀土永磁材料)的组分、结构、热稳定性(或相变)、相关关系和磁性能($\text{R} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}$ 和 Ho ; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Cu}, \text{Al}$ 和 Ga)。

永磁体的矫顽力是一种结构敏感的磁性物理

能。 SmCo_5 等 (RCo_5) 永磁体在中温区(500—800℃)加热或缓慢冷却时,其矫顽力骤降;重新加热至 900℃ 以上时,其矫顽力又得到恢复,但呈现一定的温度滞后。这表明 RCo_5 相发生相变。研究这个相变机理具有重要实际价值和理论意义,许多学者对此进行了广泛的研究。国际上对这个问题存在不同的见解。有些学者根据 RCo_5 相分解,观察到 X 射线衍射图谱只出现 R_2Co_{17} 相的衍射线,没有 R_2Co_7 相或 R_5Co_{19} 相的线条,但显微组织往往具有片层状特征,断言 RCo_5 相共析分解为 R_2Co_{17} 相和 R_2Co_7 相或 R_5Co_{19} 相。 Sm-Co 扩散偶在 800℃ 不存在 SmCo_5 相。 Ce-Co 扩散偶在 650℃ 无 CeCo_5 相。实验事实证实了 RCo_5 相不稳定,并支持这一见解。另一些学者根据差热、热磁分析都没有检测出相变的效应,如果 RCo_5 相共析分解,按杠杆定律 R_2Co_7 相或 R_5Co_{19} 相的数量应比 R_2Co_{17} 相略多一些。X 射线衍射图谱中没有 R_2Co_7 相或 R_5Co_{19} 相的衍射线是难以置信的。片层状条纹是热应力引起的滑移线。 R_2Co_{17} 相是 RCo_5 相在低温时均匀范围缩小而析出的第二相,因而认为 RCo_5 相未发生共析分解。

本项工作根据 RCo_5 相经不同温度长时间恒温处理后, X 射线衍射谱线仍以 RCo_5 相为主,有 R_2Co_{17} 相的线条。金相显微检验发现分解进程极端缓慢,只局部地区发生分解,主要是在母相的晶界、亚晶界、层错、位错等一些自由能较高的地区及其附近。分解程度随温度升高而略为递增。 R_2Co_{17} 相总是率先析出,较粗大的分解区内的显微组织,是由 R_2Co_{17} 相和 R_2Co_7 相或 R_5Co_{19} 相组成的,并具有下列特点:(1) R_2Co_{17} 和 R_2Co_7 或 R_5Co_{19} 两相,基

1) 本文介绍的研究成果获 1987 年国家自然科学奖四等奖。

本上总是各自互相连接的；(2) R_2Co_7 相或 R_5Co_{19} 相发生聚合长大之前，它本身的灰度深浅不匀，靠相界处的灰度往往浅一些，表明相内成分尚不均匀，晶格仍处于无规状态。X射线衍射图谱中没有它的线条似乎与此有关。而且它与 R_2Co_{17} 相之间的相界不清晰，此时相界可能是共格的。 R_2Co_7 相或 R_5Co_{19} 相已聚合长大后，其灰度趋于均匀，相界也清晰了。这一变化表明其成分趋于均匀，相界已不再是共格的。(3) 尽管分解温度高低不同，新相的形态基本不变，即过冷度对显微组织无明显影响。电子探针微区分析表明两个新相分别为 R_2Co_{17} 相和 R_2Co_7 相或 R_5Co_{19} 相。分解区内显微组织的一些特征与 Spinodal 分解特征基本上符合。在 Spinodal 分解中，新相形成核与长大还受扩散率制约。当相变驱动力很小即分解极端缓慢时，在晶体缺陷及其附近首先发生 Spinodal 分解。从晶体结构关系来看，新相 R_2Co_{17} 相和 R_2Co_7 相或 R_5Co_{19} 相的晶胞皆可从母相 RCO_5 的晶胞衍生得到，这也与 Spinodal 分解的条件相符合。我们提出 RCO_5 相通过 Spinodal 机制局部分解为 R_2Co_{17} 相和 R_2Co_7 相或 R_5Co_{19} 相，并以 R_2Co_{17} 相为先导。我们还发现金相中有时观察到的片层状显微组织，实际上是金相试样在机械抛光过程中，表面形变的滑移线，并非共析分解特征。这一论断在很大程度上澄清

了国际上多年来争论不休的一个问题。

本项目较系统地研究了第三金属元素 M 对 RCO_5 相和 R_2Co_{17} 相结构、稳定性或相变和磁性能的影响，确定了这两类二元化合物稳定的成分范围，及其饱和磁化强度、居里温度随第三组元浓度变化的情况。在 RCO_5 化合物中，以 Ni, Cu, Ga 或 Al 部分替代 Co，可以提高其稳定性。以 Fe, Mn, Cr, Ti 或 V 部分替代 Co，则降低其稳定性。以 Cu 或 Al 部分置换 Co，对 RCO_5 相的分解机制无影响。以 Ni 或 Ga 部分置换 Co， RCO_5 相的分解机制由局部 Spinodal 型改为沉淀型。以其他金属元素部分取代钴时，这些元素的原子往往优先占据 $CaCu_5$ 型晶格中 Co 原子的一定晶位，导致其磁性能随之发生明显改变，其居里温度及饱和磁化强度一般都随替代元素的浓度增高而降低。但是，在 Ho_2Co_{17} 化合物中，当分别以 Fe, Ni 或 Cu 部分置换 Co 时，其居里温度均首先略为升高，然后再随置换元素的浓度增加而降低。这表明，Fe, Ni 或 Cu 原子对 Co 亚点阵中 Co-Co 交换相互作用的影响，稀浓度与高浓度时的情况是不同的。应用穆斯堡尔谱研究了 $Y_2(Co, Fe)_{17}$ 化合物的磁性，与铁原子占据点阵位置的关系，得到了有意义的定量结果。这些研究成果对稀土永磁材料的开发和应用，具有重要的实际价值和指导意义。

(上接第 117 页)

在研究托卡马克的热潮中，也在继续探索其他的磁约束途径，其中进展比较大的有仿星器、串列磁镜和反场箍缩装置。激光核聚变研究同样也取得了相当重要的进展。

- [1] F. W. Aston, *Phil. Mag.*, 38(1919), 707.
- [2] A. S. Eddington, *Observatory*, 43(1920), 353.
- [3] R. Atkinson and F. Houtermans, *Z. Physics*, 54(1929), 656.
- [4] M. L. Oliphant et al., *Proc. Roy. Soc.*, 144(1934), 692.
- [5] *Sov. J. Atomic Energy*, 1—1 (1956), 125.
- [6] J. L. Bromberg, *Fusion*, The MIT Press, (1982).
- [7] E. Teller, *Fusion*, Vol. 1, Academic Press, (1981).
- [8] L. A. Artsimovich, *Nucl. Fusion*, 12(1972), 1.

- [9] A. S. Bishop, Project Sherwood, Addison Wesley, Reading Mass. (1958).
- [10] I. V. Kurchatov, *Soviet J. Atomic Energy*, 1—3(1956), 75.
- [11] J. D. Lawson, *Proc. Phys. Soc.*, 70B(1957), 6.
- [12] *Nature*, 181—4604(1958), 217.
- [13] IAEA, Proc. of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy in Geneva Sep. 1—13 (1958), Vol. 31, Theoretical and Experimental Aspects of Controlled Nuclear Fusion, Vol. 32, Controlled Fusion Devices, United Nations Publication, Geneva, (1958).
- [14] IAEA, Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research, Conference Proc., Salzburg Sep. 4-9(1961), *Nucl. Fusion Suppl.*, (1962).
- [15] *ibid.*, Conference Proc., Novosibirsk, Aug. 1-7, 1968, International Atomic Energy Agency, Vienna, (1969).
- [16] B. Schwarzschild, *Phys. Today*, 39-11 (1986), 17.
- [17] A. Gibson et al., *Nucl. Fusion*, 27-3(1987), 481.