

相图及其应用专题系列 (II)

相图在电解制备 Nd-Fe 合金中的应用

郑朝贵

(北京大学化学系)

相图不仅可以指导新生产方法的设计,而且可以为进一步提高生产效率和改进生产方法提供信息。电解制备 Nd-Fe 合金就是一个很好的实例。

随着高性能永磁材料 Nd-Fe-B 的开发与应用,社会上对稀土金属 Nd 的需求量急剧增加。由于稀土金属活泼性很强,故通常采用熔盐电解法来制备。制备稀土金属的电解质体系有两类: $RECl_3-MCl$ 和 $REF_3-MF_n-RE_2O_3$ (RE 为稀土金属, M 为碱金属或碱土金属, n 为 1 或 2)。前者称为稀土氯化物体系,后者称为稀土氧化物-氟化物体系。虽然后一种方法电流效率较高,研究工作也很活跃,而且还有成功的报道,但它也有某些缺点。例如,电解温度偏高 (1000°C 以上),熔融的氟化物对坩埚腐蚀甚大 (需采用特殊的 Mo 坩埚),而且 RE_2O_3 在熔盐中溶解度偏小 (一般为 2—4%),需要严格控制加入 RE_2O_3 的速度。前者电解槽结构简单,材料易得,操作易行,并有现成的设备,故氯化物熔盐电解法制备稀土金属是国内外常用的方法之一。由于 Nd 的熔点为 1024°C ,故电解

制备金属 Nd 的温度应高于金属 Nd 的熔点。在这样高的温度下,含稀土钨的电解质的挥发,电解析出的金属 Nd 在电解质中的溶解损失和金属在高温下的氧化作用极为严重,使得电解制备金属 Nd 几乎不可能进行。但是,由 Nd-Fe 二元合金相图^[1](见图 1)可见,虽然 Fe 的熔点高达 1535°C ,Nd 为 1024°C ,但二者形成合金后,其熔点可降低至 640°C (组成 88.5 wt.% Nd)。与金属 Nd 熔点相比,几乎降低了 400°C ,且这样组成的钕铁合金正是制备 Nd-Fe-B 极好的中间合金。

利用此原理,人们巧妙地设计了图 2 的电解槽,把纯 Fe 作为阴极,石墨坩埚作为阳极,含 NdCl₃ 的熔盐体系作为电解质,选取电解温度为 $700-800^\circ\text{C}$ 。当电解进行时, Nd^{3+} 离子在 Fe 阴极上析出,并与其合金化。当金属 Nd 在 Fe 上的浓度达 88 wt.% 左右时,合金呈液态,滴下,进入收集器内 (此时 Nd-Fe 合金的比重远大于电解质)。这时阴极上又出现新鲜 Fe 表

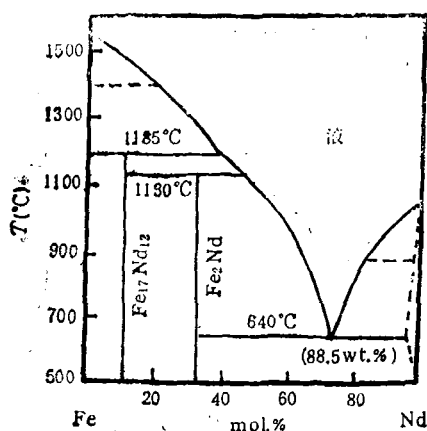


图 1 Nd-Fe 二元相图

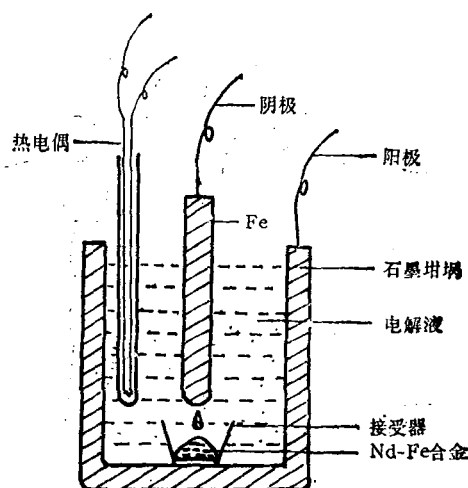


图 2 电解制备 Nd-Fe 合金的电解槽示意图

面,电解继续进行, Nd-Fe 合金不断生成, 滴下, 如此往复, Fe 不断消耗, 组成 85 wt.% Nd 左右的 Fe 合金在收集器内积累. 只要电解条件不变, 合金的组成就是稳定的. 在此合金基础上, 加入一定量的 Fe, B, 就可制成所需的、高性能的 Nd-Fe-B 永磁材料.

生产方法解决了, Nd-Fe 合金电解出来了, 但生产在发展, 科学在前进, 人们又有新的追求, 希望提高电流效率, 以降低成本. 电流效率低的根本原因, 是由电解质熔盐体系本身性质所决定的. 由 Nd-NdCl₃^[2] 相图可见(见图 3), 800°C 时, Nd 在 NdCl₃ 中溶解度达 27 mol% Nd, 即 100 个 NdCl₃ 分子中, 可溶解约 37 个 Nd 原子, 生成一系列低价的化合物^[2,3] (NdCl₂, NdCl_{2.27}, NdCl_{2.37}...). 在电解槽中低价化合物又进行电解, 空耗电能, 这就是电流效率低的根本原因. 于是, 测定一系列熔盐体系中 Nd 的溶解损失显然是非常必要的. 换句话说, 就是要测定如下的一系列相图: Nd-NdCl₃, Nd-NdCl₃-MCl, Nd-NdCl₃-M'Cl_n-M''Cl_m... (M, M', M'' 应为活泼性小于 Nd 的金属; n, m 为 1 或 2). 寻找 Nd 在各种体系中溶解度小的电解质组成, 选用这样的电解质体系进行电解, 电流效率必然提高. 这又是一个相图在熔盐电解中应用的实例. 在对电解质的

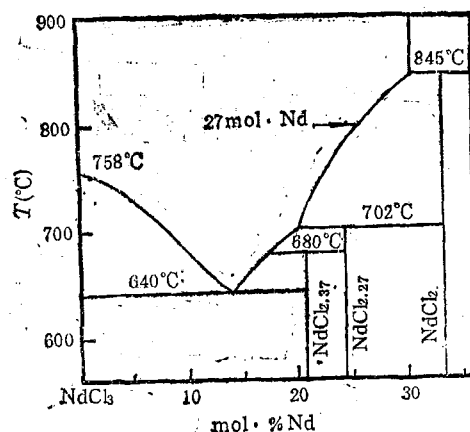


图 3 Nd-NdCl₃ 体系相图

各种物理化学性质(电解质熔点、粘度、电解质与固液的界面张力、电导、密度……)及工艺条件进行基础研究的配合下, 使得小试电解制备 Nd-Fe 合金的电流效率提高了 20% 以上. 因此有人说, “相图是材料研究的拐棍”. 确实如此, 相图是一个具有丰富内容的信息库. 只要我们在实际工作中自觉地利用相图, 我们的研究工作就会少走弯路, 取得成效.

- [1] В. Ф. Терехова, *Изв. АН СССР Металлы*, No. 3 (1965), 128.
- [2] Г. И. Новиков, *Журнал Неорганической Химии*, 8 (1963), 1053.
- [3] F. D. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961), 2462.

(上接第 102 页)

式中 Γ 为阻尼系数, 拉曼模的横向弛豫时间为 $\tau = 1/\Gamma$, $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$, C 为一常数. 上式与拉曼介质的频率响应函数 $S(\Delta\omega)$ 相当.

我们采用苯作为样品, 图 3 中光束 1 和 3 可直接用 YAG 激光的二次谐波, 改变各光束间的偏振组态, 从而可以得到一消背景的纯运动光栅产生的衍射光. 图 4(a) 是我们得到的消背景衍射光强 $I(\Delta\omega)$ 与 $\Delta\omega$ 的曲线, 图 4(b) 是利用(22)式得到的拟合曲线, 黑点代表实验点. 可以看出, 理论与实验结果符合得很好. 根据上述拟合曲线, 采用求函数中常数的最小二乘法可以求得(22)式中的阻尼系数 Γ , 从而得到横向弛豫时间 τ . 对苯的 992cm^{-1} 拉

曼模横向弛豫时间测得为 1.5 ps. 用同样方法测得甲苯的 1004cm^{-1} 拉曼模横向弛豫时间为 2 ps, 此工作的详细结果将在另文发表^[4].

利用频域技术我们还对掺 $\text{CdS}_2\text{Se}_{1-x}$ 玻璃非线性响应时间^[5], 卞琳铁非辐射跃迁速率 CS_2 分子取向时间进行了测量, 都得到了与时域测量类似的结果.

- [1] R. Trebine, E. Barker and A. E. Siegman, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-22(1986), 1413.
- [2] S. K. Shaha and R. W. Hellwarth, *Phys. Rev.*, A27 (1983), 919.
- [3] M. D. Levenson and J. J. Sonny, *Coherent Nonlinear Optics Recent Advances*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1980), 293.
- [4] 费浩生等, *物理学报*, 38-12(1989), 2054.
- [5] Zhao Feng et al., Han Li, Zhang Yun and Fei Haosheng, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 150(1988), 663.