

相图及其应用专题系列 (IV)

稀土合金相图与发展稀土磁性材料

吴 昌 衡

(中国科学院金属研究所)

研制稀土磁性材料促进了稀土合金相图研究。稀土合金相图为发展新型稀土磁性材料提供了重要依据和信息。稀土永磁体研制工艺流程中发生的冶金过程的实质是合金相平衡，它对磁体的性能有重大影响。稀土合金相图是控制稀土磁性材料性能和质量的不可缺少的理论依据。

一、稀土金属元素的特性

稀土金属元素的重要特点是，不但原子半径比较大，而且电阳性。在稀土与其他元素组成的二元合金中，无论稀土金属作为溶质或溶剂都只形成固溶度很小的端际固溶体，它们往往形成多种化学计量的金属化合物。在这些金属化合物中，非稀土金属(M)与稀土金属(R)的原子比(M/R)大多数大于1。稀土金属与其他元素形成二元化合物呈现一定的规律性。它们与元素周期表中Mn, Tc或Re左边的除Mg和Be以外的各元素之间不形成化合物；轻稀土元素与这三个过渡金属(Mn, Tc或Re)不能形成化合物；但钇或重稀土元素与Mn, Tc或Re能形成化合物。

其次，稀土金属原子半径呈现镧系收缩现象。从镧(La)至镥(Lu)，每一毗邻元素的收缩率约为0.5%，总收缩率约7%。镧系中化学计量相同的诸化合物或化学成分相同的各合金相也都显示镧系收缩现象，从镧化合物到镥化合物的总收缩率也在7%上下。

稀土金属元素更为重要的特点是原子磁矩比铁族元素大，晶体磁晶各向异性和磁致伸缩性能比铁族元素优异。稀土金属原子对磁性有贡献的4f电子是局域的，4f电子一般分布在距原子核只有0.5—0.6Å的壳层内，并受外层5s²5p⁶6s²电子屏蔽。因此，不同原子的4f电子之间不可能存在直接交换作用，而是以游动的s电子为媒介，使磁性原子中局域的4f电子自

旋与其近邻磁性原子的4f电子自旋产生交换作用，这是间接交换作用。稀土原子的磁矩是4f电子的轨道磁矩与自旋磁矩之和，其原子磁矩最大的可高达 $10\mu_B$ 。3d族元素原子的磁性主要来自电子自旋磁矩，轨道磁矩贡献很小。镍和铁的原子磁矩分别为 $0.6\mu_B$ 和 $2.2\mu_B$ 。铁磁物质单晶体磁化曲线随晶轴方向不同而有差别，即磁化强度随磁场的变化因方向不同而有差别，这种现象存在于任何铁磁性晶体中，称为磁晶各向异性。稀土金属的磁晶各向异性尤为显著。铁磁材料和亚铁磁材料由于磁化状态的改变，其长度体积都要发生微小的变化，这种现象称为磁致伸缩。稀土金属与合金的磁致伸缩远远高于其他材料。虽然它们具有这些优异的内禀特性，但是它们的自发磁化被破坏或铁磁性消失时的临界温度太低，即居里温度太低（一般都在室温以下），而且其化学性质很活泼。由于存在这些缺点，材料科学工作者把开发稀土金属非凡的内禀磁性的注意力转移到稀土-过渡金属化合物，尤其稀土-铁磁性过渡金属（铁、钴、镍）的化合物。

在稀土磁性材料发展中，稀土永磁材料的发展最为迅速。自60年代末期至今，已相继研制成功了三代性能优异的稀土永磁材料。第一代稀土永磁材料（稀土-钴，1:5型）的磁能积 $(B \cdot H)_m = 20-25 \times 10^6 G \cdot Oe$ 。第二代稀土永磁材料（稀土-钴，2:17型）的磁能积 $(B \cdot H)_m = 30-33 \times 10^6 G \cdot Oe$ 。第三代稀土永磁材料的基体是 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物， $Nd_2Fe_{14}B$ 单

晶的饱和磁化强度为 16.2×10^3 G，其磁能积的理论值为 65.6×10^6 G·Oe。如能较好地控制影响矫顽力的一些冶金因素，达到 $50-55 \times 10^6$ G·Oe 磁能积是有希望的。目前其磁能积已达到 50.6×10^6 G·Oe，正在研制和发展的稀土磁致伸缩材料是 $TbFe_2$, $(Tb, Dy)Fe_2$ 等金属化合物。这类材料在美国和瑞典等国家已开始由实验室研制进入商品化生产阶段。

二、研制稀土磁性材料促进稀土合金相图发展

早在 50 年代，人们就开始研究稀土与过渡金属的合金化行为和所形成的金属化合物的结构，但对它们的磁性能和相平衡还很少研究。60 年代开始研究稀土-铁族元素，尤其是稀土-钴二元系相图和稀土-钴二元金属化合物的磁性（包括饱和磁化强度、居里温度和磁晶各向异性常数等评价磁性材料的参数）。一般说来，磁性材料要求居里温度较高，饱和磁化强度大，而磁晶各向异性常数大的物质，适于作永磁材料，磁晶各向异性常数小的物质，适于作软磁材料。对于单轴各向异性物质来说，其各向异性场可从磁晶各向异性常数和饱和磁化强度求得。单轴各向异性物质的单畴颗粒的矫顽力的理论极限是其各向异性场。

稀土磁性材料发展的历史表明，许多致力于研制稀土磁性材料的学者，往往同时研究相应的合金系相图，把这两方面的研究工作紧密地结合起来。为发展第一代钴基 (RCo_5) 稀土永磁材料作出了重要贡献的 Strnat, 1965 年与他的合作者研究了 Y-Co 二元系相图^[1]，1966 年研制成功 Y-Co₅ 单晶，并测出它是单轴各向异性，室温磁晶各向异性常数和各向异性场分别为 5.5×10^7 erg/cm³ 和 126×10^3 Oe^[2]。1967 年他又测出了 CeCo₅, PrCo₅ 和 SmCo₅ 粉末样品都是单轴各向异性，室温磁晶各向异性常数和各向异性场的近似值分别为 $\sim 7.2 \times 10^7$ erg/cm³, $\sim 7.7 \times 10^7$ erg/cm³, $\sim 7.7 \times 10^7$ erg/cm³ 和 $\sim 200 \times 10^3$ Oe, $\sim 167 \times 10^3$ Oe, $\sim 200 \times 10^3$ Oe。SmCo₅ 粉末在磁场中压制的

磁体，剩磁 $B_r = 5100$ G，矫顽力 $H_c = 3200$ Oe，磁能积 $(B \cdot H)_m = 5.1 \times 10^6$ G·Oe^[3]。这些结果雄辩地揭示了这些金属化合物很有希望成为优良永磁材料新品种。可见，稀土-钴二元合金相图研究，是发展钴基稀土永磁材料的先导。紧接着就成功地用粉末冶金工艺研制出 SmCo₅ 永磁体。Buschow 等首先用这个工艺研制出 SmCo₅ 永磁体，随后 Buschow 就研究 Sm-Co 二元系相图^[4]。他的研究表明热处理和其他相的存在等都会对合金磁体的性能有重大影响。要优化其磁性能，充分挖掘其潜力，都迫切需要有关稀土-钴合金系全面的相平衡或相关系的数据。还有一些学者为了寻找铁基等资源较丰富的稀土永磁材料，而研究稀土-过渡金属合金相图，促使这方面的研究工作日趋活跃。

1983 年研制成功的第三代铁基稀土永磁材料，其基体是四方结构 $Nd_2Fe_{14}B$ 三元化合物。其实，这是在 Chaban 等人 1979 年研究 Nd-Fe-B 三元系相图发现 $\sim Nd_3Fe_{16}B$ 三元化合物的基础上取得的。这一事实进一步表明，为了发展新型稀土磁性材料和寻找新的具有优良磁性的稀土金属化合物，研究相应的合金系相图是很必要的。以 $R_2Fe_{14}B$ 三元化合物为基体的磁体，要改善其综合磁性能和挖掘其潜力，要充分了解在生产 R-Fe-B 永磁体时所发生的冶金过程，都同样需要有关的 R-Fe-B 三元系相图的数据。因此，Sagawa 等人在研制成功 Nd-Fe-B 永磁体以后，接着就较深入地研究了 Nd-Fe-B 三元系的相关系^[5]。国内外不少材料科学学者掀起了进一步研究 Nd-Fe-B 或 R-Fe-B 三元系相图的热潮，还重新研究了 Nd-Fe 二元系相图^[6,7]。

1985 年，第八届国际稀土永磁体会议正式将有关的合金相图列入会议讨论的内容。可见，稀土磁性材料尤其是稀土永磁体的研制，促进了稀土合金相图研究蓬勃发展，而稀土合金相图又是研制稀土永磁体的一个不可缺少的组成部分，它可从理论上阐明稀土永磁体研制实践中出现的问题，并指出解决的途径。

三、合金相图在研制磁体中的作用

研制稀土永磁体，必须全面了解烧结、热处理等工艺流程中可能发生的冶金过程。这些冶金过程往往使合金中的相结构、相组成和显微结构发生不同程度的变化，其性能也因此产生不同程度的恶化或改善。如果采取合理措施与最佳工艺，就能达到既可防止不利的冶金过程出现，又可促进有利的冶金过程充分完成，从而使永磁体的性能既可避免恶化，还能得到提高与改善。这些冶金过程的本质就是合金相平衡。因此，有关的合金系的相平衡数据，是了解相关的冶金过程的依据，也是控制永磁体性能质量的不可缺少的重要依据。

1. 为选定烧结工艺参数提供理论依据

倘若粉末冶金磁体中每一颗粒是一个单晶，取向是完美的，则其磁能积 $(B \cdot H)_m = \rho^2(2\pi M_s)^2$ ，其中 ρ 为体积填密度（致密度）， M_s 为饱和磁化强度。换言之，如果这种磁体体积填密度（致密度）达到 100%（无孔隙），其磁能积 $(B \cdot H)_m = 4\pi^2 M_s^2$ 。可见，磁体的致密度严重影响其质量。提高磁体致密度的有效途径一般是采用等静压和在接近基体相的溶化温度进行高温烧结，可基本上消除孔隙。基体相的相平衡数据在选定烧结工艺上有重要作用。如果基体相的熔化温度很高，另一个切实可行的消除孔隙的途径是液相烧结。第一代钴基稀土永磁体 (RCo_5) 就是用液相烧结工艺生产的高性能磁体。液相烧结的合理合金成分和最佳烧结温度的选定，都必须参考有关的合金相图。

2. 控制相变进程，提高性能质量

在检测单相 RCo_5 永磁体生产流程各个阶段的性能时，发现磁场取向成型的 $SmCo_5$ 磁体胚件加热至 750°C 时，矫顽力骤降，在最佳烧结温度（1080°C）烧结，矫顽力又升至最大值，再在 750°C 热处理，矫顽力又急剧降低^[8]。矫顽力的变化显然是由于 $SmCo_5$ 等 RCo_5 相不稳定或结构变化引起的。但在 R-Co 二元相图中， RCo_5 相稳定的温度范围和分解反应类型缺乏数据，无法回答这个问题。许多相图学者对此

进行研究，证实 RCo_5 相不稳定。曾提出 RCo_5 相发生共析分解^[9]。最近的研究表明^[10,11]， RCo_5 相发生以 R_2Co_{17} 相为先导的 spinodal 型局部分解，从而引起矫顽力剧降。但是，分解反应很缓慢，冷却较快即足以抑制其发生。在生产中采用快速冷却的工艺，即可控制 RCo_5 磁体的质量。相图理论较圆满地解决了这个问题。

3. 选定复相永磁合金成分和优化热处理

合金相关系或相平衡数据，在发展高性能复相 2:17 型钴基稀土永磁材料中的作用尤为突出。 $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ 合金可形成连续固溶体， $x = 0.1—0.4$ 时，永磁体的磁能积可达到 $50—60 \times 10^6 G \cdot Oe$ 。用化学计量为 2:17 的合金单畴颗粒烧结的永磁体，由于矫顽力很低而宣告失败。于是仿照复相 1:5 型 $R(Co, Cu)_5$ 合金，研制复相 2:17 型 $Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_2$ 合金永磁体。这种永磁体的矫顽力取决于相界钉扎畴壁，当相界扩展度与畴壁宽度接近时，相界引起畴壁能降低，从而有力地钉扎畴壁，提高了矫顽力。这样的显微结构有赖于选择合适的合金成分和优化热处理。即先进行高温固溶处理，得到单相，然后恒温时效分解为复相结构。

该合金包含四个成分变量和至少四个以上的热处理变量。反映这些变量的作用及其互相制约规律的就是合金相关系或相平衡。在缺乏有关的相关系或相平衡数据的情况下，必须对它包含的四个成分变量和四个以上的热处理变量反复进行筛选优化，这不仅要花费许多钱，而且也很费时间。考虑到这个合金的主要成分是 Sm 和 Co，如分别研究在 Sm-Co 合金中加入 Fe, Cu 和 Zr 对其相平衡和磁性行为的影响^[12—14]，则问题就大大简化了，而且所得到的数据具有重要指导意义，并加速了研制磁体的进程。

在 Sm-Co 合金中加 Cu，使 Sm_2Co_{17} 相高温的稳定范围向富 Sm($SmCo_5$) 一边扩展，并使 $SmCo_5$ 相在富 Co(Sm_2Co_{17}) 一边的稳定范围缩小， $Sm(Co, Cu)_5$ 相的分解温度降低。Cu 在 $SmCo_5$ 相中的溶解度很大，但在 Sm_2Co_{17} 相中的溶解度，1200°C 时为 16at%，

并随温度降低而急剧减小，在800℃时降至4at%。

加Fe时， SmCo_5 相的分解温度升高， $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相与 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相可形成菱形结构的连续固溶体。Fe使 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相高温的稳定成分范围也向富 $\text{Sm}(\text{SmCo}_5)$ 一边扩大，Fe浓度较低时，菱形结构2:17相较稳定，Fe浓度高于10at%时，由于Fe-Fe原子对优先占据6c亚铃晶位而不稳定，导致恒温时效将析出Co-Fe固溶体，饱和磁化强度下降，磁体性能恶化。在 $Z=6.8-8.5$ 的 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ 合金中，如果Fe含量较高，同时加入少量Zr，由于2:17相中6c亚铃晶位，在空间上对过渡金属原子都是合适的。对Zr原子来说，在结构上只有亚铃晶位合适，而且6c亚铃晶位只能容纳一个Zr原子和一个空位，因此Zr空位对部分取代Fe-Fe原子对，从而优先占据6c亚铃晶位，如图1所示。使菱形结构的2:17相趋于稳定，避免时效析出Co-Fe固溶体，从而得到提高合金的饱和磁化强度的效果。

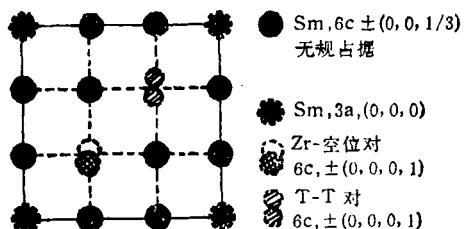


图1 $Z < 8.5$ 的 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ 合金固溶处理后无序菱形结构 ($R\bar{3}m$)2:17 中，占据6c和3a晶位的原子 (T为过渡金属)

加Zr可使无序六角结构2:17相稳定的温度和成分范围扩大。Zr在六角结构 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相中的溶解度为3—5at%。在菱形结构 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相中的溶解度则很小。

最近研究了Zr在 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ 合金中对相平衡和磁性的影响，结果表明，在900℃以下，Zr可诱发出 $(\text{Sm}, \text{Zr})_2\text{Co}_7$ 相或 $(\text{Sm}, \text{Zr})_5\text{Co}_{19}$ 相，即改变了相平衡。在相平衡中，除上述诸相外，还存在 $(\text{Sm}, \text{Zr})_2\text{Co}_7$ 相或 $(\text{Sm}, \text{Zr})_5\text{Co}_{19}$ 相。由于Zr部分置换了这些相中的Sm，因而降低了它们的居里温度，但也提

高了这些相钉扎畴壁的效果。

如上所述，在 $\text{Sm}-\text{Co}$ 合金中，加Cu和Fe的作用是使菱形结构 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相的稳定成分范围向富 $\text{Sm}(\text{SmCo}_5)$ 一侧扩展，加Zr的作用是防止恒温时效析出Co-Fe固溶体。因此， $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ 合金在高温和 $6.8 < Z < 8.5$ 时，可保持为单相无序固溶体，它在快冷至室温和再加热到恒温时效过程中，是亚稳定不分解的。此时，在无序菱形结构2:17相中的Cu、Zr和Sm都是过饱和的，而且它在较低温度时，有一个强烈的倾向要成为完全有序的。因此，在800—850℃恒温时效过程中，无序菱形结构2:17相将分解，并呈蜂窝状显微结构，其中蜂窝、间界和横贯蜂窝及间界的片状等三种不同形状分别为三种不同的相，它们所含的合金元素各不相同。蜂窝是富Fe、贫Cu、缺Zr的有序菱形结构2:17相，间界是富Cu、贫Fe、无Zr的1:5相，片状是缺Sm、富Zr的无序六角结构2:17相。蜂窝尺寸和间界宽度随恒温时效的温度升高而增大。

然后，再在800℃以下逐级时效或缓冷时，其显微结构基本上不再发生变化，主要是各合金元素进一步分别向各有关的相富集。Cu从菱形结构2:17相向1:5相富集。1:5相中的Co和Fe向菱形结构2:17相富集。菱形结构2:17相中的Zr向六角结构2:17相富集。六角结构2:17相中的Sm则向菱形结构2:17相富集。最后形成 $\text{Sm}-(\text{Co}, \text{Cu})_5$ 相， $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ 相和 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{10-12}$ 相，如图2所示。最近的研究认为还有一些 $(\text{Sm}, \text{Zr})_2\text{Co}_7$ 相或 $(\text{Sm}, \text{Zr})_5\text{Co}_{19}$ 相沉淀在2:17相间界上，并强烈地钉扎畴壁。

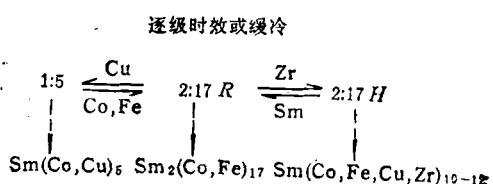


图2 在800℃以下逐级时效或缓冷时各合金元素越过相界扩散示意图

第三代稀土永磁材料——稀土-铁-硼永磁体也是复相的。烧结后进行热处理能显著提高其矫顽力。热处理温度以略低于富钕相共晶反应时的温度为最佳；因为在这一温度下有利于在 $R_7Fe_{14}B$ 颗粒间界形成一薄层富钕相。另一个作用是使共晶反应中形成的共晶组织中的一些尖锐棱角变钝或消除掉。这些尖锐棱角具有很强的局部退磁场的作用。可见，R-Fe-B 三元相图中的一些信息，对改善 R-Fe-B 永磁体性能具有很重要的参考价值。

稀土磁性材料的基本相往往是稀土金属化合物，制备磁体的工艺流程中发生的冶金过程实质上是合金相平衡过程。研制这种磁体时，有关这些金属化合物稳定存在的成分、温度范围、合金相平衡的数据或信息是极为重要的。研究稀土合金相图已成为发展稀土磁性材料的一项先行性工作，而稀土磁性材料的研制工作，又强有力地促进了稀土合金相图研究工作蓬勃发展。

稀土永磁合金的成分和结构变化对其性能有重要影响。这些变化与合金成分或温度不同

对合金的相平衡的作用有关。可见，稀土合金相图是挖掘稀土永磁材料的潜力和控制其性能和质量的不可缺少的理论依据。

- [1] K. J. Strnat et al., Proc. 5th Rare-Earth Research Conf., Ames, Iowa, Book 5, (1965), 67.
- [2] G. Hoffer and K. J. Strnat, *IEEE Trans. Magn.*, 2(1966), 487.
- [3] K. Strnat et al., *J. Appl. Phys.*, 38(1967), 1001.
- [4] K. H. J. Buschow and A. S. van der Goot, *J. Less-Common Met.*, 14(1968), 323.
- [5] Y. Matsuura et al., *Jap. J. Appl. Phys.*, 24(1985), L635.
- [6] 车广灿、梁敬魁等，中国科学(A辑)，No. 10(1985), 909.
- [7] G. Schneider et al., *Z. Metallkde.*, 78(1987), 694.
- [8] F. F. Westendorp, *Solid State Commun.*, 8(1970), 139.
- [9] F. J. A. den Broeder and K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Met.*, 29(1972), 65.
- [10] Y. C. Chuang et al., *Prakt. Metallogr.*, 19(1982), 495.
- [11] Y. C. Chuang et al., *J. Less-Common Met.*, 125(1986), 25.
- [12] A. E. Ray, *IEEE Trans. Magn.*, 20(1984), 1614.
- [13] C. H. Allibert et al., Proc. 9th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Bad Soden, Deutsche Physikalische Gesellschaft, (1987), 363.
- [14] H. H. Stadelmaier et al., *Z. Metallkde.*, 79(1988), 313.

第 18 届国际科技史会议在联邦德国的汉堡和慕尼黑举行

国际科技史会议是国际科学史和科学哲学联合会的科学史分部召开的大型会议。第 18 届国际科技史会议于 1989 年 8 月上旬在联邦德国北部汉堡和南部慕尼黑举行。8 月 1 日晚在汉堡的“会议中心”举行开幕式，2 日至 5 日在汉堡的“会议中心”宣读论文。6 日代表从汉堡乘火车直贯南北到慕尼黑博物馆宣读论文，并参观博物馆的科技发展史的陈列，陈列都是实物，例如光学馆从透镜到各个年代的望远镜，此外还有基础原理的小实验的陈列，有很大的教育意义。参观的人很多，特别中、小学生。这次到会代表 800 多人，来自中国、联邦德国、美国、苏联、日本、英国、民主德国、印度、巴西、澳大利亚、埃及等 47 个国家与地区。中国大陆代表 6 人，台湾代表及中国留学生 10 多人。代表共递交论文提要 855 篇，按性质分为“科学技术与国家”、“宗教与概念的相互作用”、“科学技术与政治革命”、“方法论”、“近代科学、医药与技术”等 18 大类，其中前三大类为这次会议的中心论题。每大类又分为若干

小组，物理小组是属于“近代科学、医药与技术”的，共有论文提要 31 篇，为各小组最多的。论文牵涉面较广，例如“伽利略在建筑学、望远镜与经度上的贡献”、“论玻耳兹曼的科学认识论的来源”、“傅里叶的热传导的理论与实验研究的发展”、“克劳修斯的熵与不可逆性”、“吉布斯的早期热学研究”、“超距作用与十九世纪的物理学”、“在丁铎尔的物理研究中物质微粒结构的意义”、“X 射线的理论发现与发展的历史概况”、“薛定谔的连续原理和他对原子论的批评”、“三十年代在罗马和巴黎高能物理实验室的建立”、“尼尔斯·玻尔的学术思想在中国的传播”，等等。物理小组提出论文的学者以意大利、日本与美国代表为最多。我俩宣读的论文是“道教要籍《化书》与自然科学”（属“宗教与概念的相互作用”大类）得到大会的重视与好评。整个大会虽然规模很大，但组织得很好，论文面广泛，内容显示了科技史的发展方向，会议开得成功。

（杭州大学物理系 王锦光 余善玲）