

稀土永磁文选

(译文集)

全国稀土信息网
中国稀土学会情报专业委员会
一九九四年八月

94
443

纪念人类发现稀土200周年
庆祝中国包头首届国际稀土科技经贸洽谈会召开

稀土永磁文选

(译文集)

全国稀土信息网
中国稀土学会情报专业委员会
一九九四年八月

编者前言：本文选收集了日本学术刊物最近登载的有关钹铁硼、钆铁氮的研究报告，综述报告等，在一定程度上反映了日本在这一领域的研究状况和发展水平。适逢首届包头国际稀土科技经贸洽谈会召开之际，全国稀土信息网组织编译了此文集，供大家参考。

本文选由包头稀土研究院高金良、张钧、郝占忠、杜胜贵译校，全国稀土信息网办公室主任襄学宏审阅，高金良负责编校。由于我们水平有限，不当之处敬请批评指正。

1994年8月

目 录

1. 新型磁性材料开发动向	1
2. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的磁性和氮化过程	20
3. 高性能Nd-Fe-B磁体的研究	34
4. 低钕组成的Nd-Fe-B系快淬薄带的磁性	39
5. 机械研磨法NdFeB合金粉末的硬磁特性	53
6. NdFeCoBCuNb系急冷薄带及其粘结磁体的磁性	62
7. 低稀土粘结磁体用铁基硬磁材料的磁性能	70
8. 稀土磁体的应用	79

新型磁性材料开发动向

金子 秀夫

(未踏科学技术协会)

1. 序 言

自从发明钕磁体以来,各种金属间化合物磁体的研究开发逐渐活跃起来。钕磁体是以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 三元化合物为磁性主相的磁体, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 只不过是众多磁性化合物的一种,作为磁性材料,尚有许多值得开发的化合物。新型化合物的研究开发对钕磁体的研制是很重要的。

以上磁性材料的研究分为三种类型。第一种是以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 为基,通过改进工艺和添加一些元素,以进一步改善钕磁体的性能。第二种是与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 结晶类型相同,采用了另外一种化合物制成磁体。第三种是寻找一种与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 完全不同的化合物制作磁体。这些研究开发的详细情况如下:

(A) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系的改善

(A-1) 铸造磁体

(A-2) 机械合金化法

(A-3) 各向同性熔纺法(大剩磁型)

(A-4) 各向异性熔纺法

(A-5) 添加一些元素以改善

(B) 其他正方晶型化合物的研究

(B-1) $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ 系

(B-2) Pr-Fe-B 系, Pr-Co-B 系

(C) 与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 结晶类型不同的化合物的研究

(C-1) $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系的研究

(C-2) ThMn_{12} 型化合物的研究

(C-3) 其他类型化合物, W相, Fe_9B 相

下面按上述顺序,介绍一下其研究动向。

2. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系的改善

2.1 铸造磁体

众所周知，钕磁体的制备方法主要有烧结法和熔纺法两种。不过，近来也有采用铸造法制备钕磁体的。特别是含铜的 Nd-Fe-B 合金铸成锭后再挤压成型，这种制备磁体的方法发展较快。通过挤压成型，可以在径向产生各向异性。除挤压成型外，也可采用热压、压延、锻造等方法，从而可获得特性各异的磁体。采用这些加工方法，可以使晶粒细化。采用这种方法试制过铸造磁体，但还未正式批量生产。

2.2 机械合金化法

最近，机械合金化法可以作为许多种合金的制备方法，从而受到青睐，在磁体的生产中也引入了这种方法。

Schultz 将这种方法用于 Nd-Fe-B 磁体，进行过研究。在机械合金化过程中，原料在球磨机中粉碎混合 30 小时，然后在氢气保护中 600°C 下退火 1 小时。这样，制备的磁体的矫顽力为 $H_c = 13 \sim 20 \text{KOe}$ 。合金中添加铜后，通过同样方法制得的磁体的矫顽力增大了， $H_c = 56 \text{KOe}$ 。

过去，人们认为在钕磁体中，只有熔纺法制得的磁体才有大矫顽力，但是，现在发现了用机械合金化法同样可以生产出高矫顽力磁体。

2.3 各向同性熔纺法(大剩磁型)

用熔纺法可以制得各向同性磁体是众所周知的，仅此不值一谈。但是，在此介绍的是用熔纺法制成大剩磁型磁体的研究工作。Buschow 等曾研究过标准组成 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{7.2}\text{B}_{1.2}$ 的钕磁体。

这种合金不是普通的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型，而是一种硼含量较多的合金，其磁性主相为 Fe_9B 。 Fe_9B 与 Fe_3C 有所不同，属于正方晶，其本身并非硬磁相，但与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相共存时会产生矫顽力。因此，可以放在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 一项中加以说明。

Fe_9B 相本身属不稳定相，只有通过熔纺法可以使其稳定。以熔纺粉末为原料制成磁体时，各向同性磁体的 $\text{Br} = 12 \text{KG}$ ， $H_c = 3.6 \text{KOe}$ ， $(\text{BH})_{\text{max}} = 12 \text{MGOe}$ 。由于其饱和磁化强度为 16KG ，各向同性磁体的 $\text{Br} = 12 \text{KG}$ ，故属大剩磁合金。通过进一步研究，磁性可望提高。

2.4 各向异性熔纺法

过去，采用熔纺法制得的钕磁体属各向同性，磁性不理想。针对这一问题，如何才能使磁体具备各向异性，并增大 Br ，成为一项大的课题，对此人们有过多次研究。

以前，我们熟悉的方法是把熔纺成的材料通过热压等工艺使其具备各向异性。不过，最近有人研究过熔纺带具备各向异性的一些其他方法。但是，各向异性的结晶率较低，为 15%，而且连熔纺法产

生的大矫顽力也下降了, $H_c = 6 \sim 12 \text{KOe}$ 。这是因为晶粒比单磁畴的尺寸 $0.3 \mu\text{m}$ 要大得多。与各向异性时相比, 估计只有磁能积增加了 $10 \sim 15\%$ 。还发现提高熔纺温度, 可以提高各向异性率, 但这时矫顽力也下降了, $H_c = 10 \text{KOe}$ 。

2.5 添加元素加以改善

通过添加一些元素以改善钕磁体性能的论文颇多, 在此仅就最近发表的文章加以说明。

添加元素中颇受青睐的是 Al。添加 Al 后, 矫顽力增加了 50% , B_r 下降了, 温度系数增大了。Al 大量固溶于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 相中, 形成了一种 $\text{Nd}_{2.2}\text{Fe}_{16.4}\text{Al}_{1.8}$ 的新相。

Al 不仅可以作为金属添加, 当以 Al_2O_3 的形式加入烧结磁体中时, 矫顽力增加了 50% 。这是因为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和富钕相的粘结性较好。

其他有效的添加元素还有 Ga, Nb。添加 Ga 以后, 饱和磁化和各向异性常数降低了, 而居里点升高了。添加 Nb 时, 居里点、各向异性常数降低、矫顽力增大。综合考虑, 同时添加 Ga、Nb 时, 磁性会有所改善。

3. 其他正方晶型化合物的研究

3.1 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ 系

有人还研究过与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ 具有相同正方晶结构的其他化合物, 即 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{X}$ 系化合物。当 X 为 C 时, $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ 为一种稳定的三元化合物。R = Ce, Pr, Nd 时, 因 C 的加入, 少量钷形成了稳定的 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物。对 R 为 Dy 或 Dy + Nd 的情况有过深入的研究。为了得到 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ 的单相化合物, 须要将合金在 $830 \sim 850^\circ\text{C}$ 下加热三周, 进行长时间的热处理。其居里点为 530K , 比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 略低。制作大矫顽力 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体是科技人员梦寐以求的。

3.2 Pr-Fe-B 系、Pr-Co-B 系

下田达也等人曾公布, Pr-Fe-B 采用铸造方式, 不经烧结即可制成性能优良的磁体。添加铜的 Pr-Fe-B 合金经铸造后, 在 1000°C 下退火 24 小时, 可得到 7KOe 的大矫顽力。这种合金存在的问题是在组织中易出现软 αFe 相, 热压对消除这种相有效。

热压还可减少材料的空隙, 对结晶取向也有利。这种合金的主相为 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 晶界上存在富 Pr 相。铜主要进入晶界相, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相不进入晶界。

4. 与Nd₂Fe₁₄B不同的其他化合物的研究

4.1 R₂Fe₁₇N_x

关于这种化合物, 日刊《未踏科学技术》258号(1992年11月)上曾有过详细报道, 在此省略。

4.2 ThMn₁₂型化合物

近年研究得较多的是与Nd₂Fe₁₄B晶体结构完全不同的一些化合物。其中最典型的是ThMn₁₂型化合物。虽称作ThMn₁₂型, 却并不使用Th和Mn, 其中的Th代表稀土金属, Mn代表Fe和其他一些过渡金属。ThMn₁₂型是表示结晶的种类。下面加以详细说明。

5. ThMn₁₂型化合物的研究历史

ThMn₁₂型化合物从磁体的角度进行研究的过成示于表1。其研究历史也不过10年, 这期间可分为第1期和第2期。

表1 ThMn₁₂型磁体的研究经过

年代、研究者	材 料	结 果
1983~1985 Paistra	R(Fe _{1-x} Ni _x) ₁₂ R(Fe _{1-x} Al _x) ₁₂	受Nd ₂ Fe ₁₄ B发明的影响, 开始寻找其它化合物, 但皆以失败告终
1986 Buschow	RFe ₄ Al ₆ RFe ₁₂ B ₄	T _c 较低, 开始着眼于研究ThMn ₁₂ 型化合物
1987 Buschow	NdMn ₁₂	开发失败, 通过添加第三种元素后也未获得成功
1987 Buschow	由二元化合物向三元化合物发展 GdFe ₁₀ V ₂	确定其为ThMn ₁₂ 型晶体, T _C =635K, 其各向异性大于R ₂ Fe ₁₄ B的各向异性
(1987) K. H. J. Buschow		Fe-V-Sm系
(1987) K. Ohashi		Fe-Ti-Sm系
(1987) G. C. Hadji Panayis		Fe-Ti-R系
(1988) A. Muller		Fe-Mo-R系
(1988) L. Schultz		Fe-Mo-R系
(1989) B. P. Hu		Fe-Ti-R系
(1989) E. W. Singleton		Fe-Ti-Sm系
(1990) M. Homma		Fe-Ti-R系

第1期是1983~1987年, 是各种三元系 ThMn_{12} 型化合物的探索时代。在这一期间的初期, Palstra曾对R-Fe-Si系、R-Fe-Al系进行过研究, 这些化合物属各向同性晶体, 没有各向异性, 因而, 其作为磁体的研究失败了。

接着, Buschow对R-Fe-Al系, R-Fe-B系进行了研究, 但因 T_c 太低, 不适合作磁性材料。但是, 他在这一领域进行了不懈的研究, 终于在1987年发现了 $\text{GdFe}_{10}\text{V}_2$ 合金属 ThMn_{12} 型晶体, 其 T_c 较高, 各向异性也较大。以此为契机, ThMn_{12} 型磁性材料的研究活跃了起来。

第2期为从此以后的时期, 合金的研究面进一步扩大, 包括R-Fe-Ti, R-Fe-Mo, R-Fe-W等。

6. ThMn_{12} 型磁性材料的基础

首先介绍一下 ThMn_{12} 型化合物作为一种磁性材料进行研究的最基本理由。广义地说, ThMn_{12} 化合物是f-d化合物的一种。当f-d化合物作为磁性材料进行研究时, 重要的一个因素是磁各向异性, 这就是f-d磁矩的耦合。

为了弄清这些问题, 采用了NMR、穆斯堡尔效应、中子衍射等方法, 用结晶场模型加以分析。通过这些研究, 发现了结晶中不同位置的原子其磁矩也不相同。

具有的 ThMn_{12} 型化合物的数量很多。其中有可能作磁性材料的是 RFe_{12} 化合物, 但 RFe_{12} 化合物实际上并不存在, 不过, 当在 RFe_{12} 中加入第3种元素形成三元系时, 却可形成稳定的 ThMn_{12} 型化合物, 具有介绍如下:

原型…… ThMn_{12}

三元系…… $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al, Cr, Mn, Cu, Ti, Si, V, Mo, W}$)

$x=1$ …… RFe_{11}Ti ($R = \text{Nd} \sim \text{Lu, Y}$)

$x=2$ …… $\text{RFe}_{10}\text{V}_2, \text{RFe}_{10}\text{Cr}_2, \text{RFe}_{10}\text{Mo}_2, \text{RFe}_{10}\text{Si}_2$

除此以外, 还有一些 ThMn_{12} 型化合物, 如 $\text{R}_0\text{Fe}_{10}\text{Mo}_{12}, \text{RFe}_4\text{Al}_8, \text{RFe}_{10}\text{V}_2$ (添加Cr, Mo, W, Si, Ti)。

一般来说, 以上合金的居里点较高, 各向异性也较大, 如果处理方法适当的话, 其作磁体时的矫顽力也较大。

7. ThMn_{12} 型化合物的晶体结构和磁性

首先, 将 ThMn_{12} 型晶体的原型及晶格点阵示于图1。

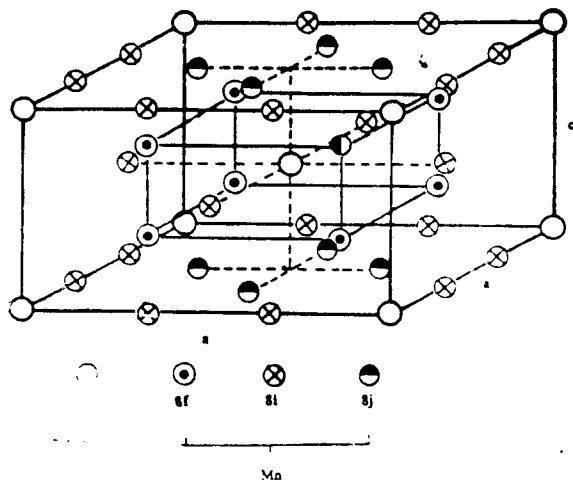


图1 ThMn_{12} 型立方晶

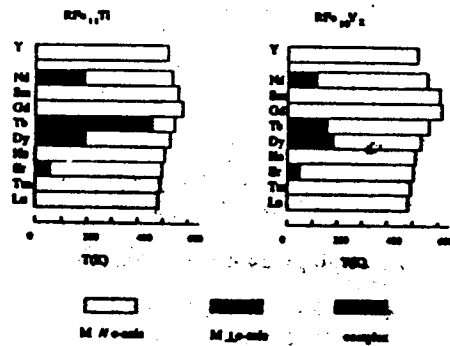


图2 ThMn_{12} 型化合物的磁结构及与温度关系

这种晶体是Space group $I4/m\bar{m}mZ=2$ 的体心立方晶体。晶胞中有26个原子，在原型中，Th占据2a位置，Mn占据8f, 8i, 8j位置。但是，在实际的三元化合物中，当Th由稀土金属，Mn由3d, 4d, 5d金属代替时，各晶格点上的原子填充方式不同。例如在 YFe_{11}Ti 中，Fe原子占据8f, 8j晶格点，8i由Fe或Ti占据。

这种 ThMn_{12} 型体心立方晶体的结构与 SmCo_5 等六方晶体很相似。六方晶体结构稍加扭曲即成为体心立方结构。因此，两者的X射线衍射图样十分相似，很难区分。

在以上结构中，各晶格点上所在的原子状况不同时，其磁结构也发生变化，而且这种磁结构还随温度而变化。这种情况示于图2，图中是以 RFe_{11}Ti 及 $\text{RFe}_{10}\text{V}_2$ 为例的。

ThMn_{12} 型晶体原则上是由R元素的子晶格和d元素的子晶格构成的。R的子晶格具有磁各向异性，若其为C轴各向异性，则整体的C轴各向异性较大。d元素的子晶格有交换相互作用，在高温态以下保持铁磁性，对提高居里点有贡献。

在 ThMn_{12} 型晶体中，R也可以采用Y, Lu等非磁性原子。这时，只有d元素的子晶格对磁性有贡献，它有助于弄清磁性机理。

8. ThMn_{12} 型磁体开发方针

以上阐明了 ThMn_{12} 型化合物的基本物性，下面介绍一下作为磁性材料开发的基本方针。

磁性材料开发的基本方法主要有三个方面。第一是提高饱和磁化强度，第二是提高晶体的磁各向异性，第三是提高居里点。

为了提高饱和磁化强度，化合物中的铁含量应尽量多，R元素应选择磁矩与铁的磁矩平行的轻稀土。重稀土的磁矩与铁的磁矩方向相反，通常不用。这些磁矩的排列情况示于图3。为了保持 ThMn_{12} 型，铁的含量应尽可能地多。表2示出了一些化合物。由此可知， $\text{Y}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ 、 $\text{Y}(\text{Fe}, \text{W})_{12}$ 等化合物中的铁含量在80%以上，这与其称作稀土合金，还不如称作铁合金更为合适。如果这类化合物开发成功，则在磁体王国中，铁的时代会再次到来。

表2 ThMn_{12} 型化合物

合金		Fe (%)
MBe_{12} M(d金属) = Ti, V, Nb, Ta, Cr Mo, W, Mn, Co, Fe		7.7% 增加
f-d系	YMn_{12}	
	RMn_{12}	
	RZn_{12}	
	$\text{Co}(\text{Mn}, \text{Fe})_{12}$	54
	$\text{R}(\text{Mn}, \text{Co})_{12}$	
	$\text{R}(\text{Mn}, \text{Ni})_{12}$	
	$\text{Y}(\text{Mn}, \text{Fe})_{12}$	62
$\text{Y}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$	82.3	
$\text{Y}(\text{Fe}, \text{W})_{12}$	80.0	

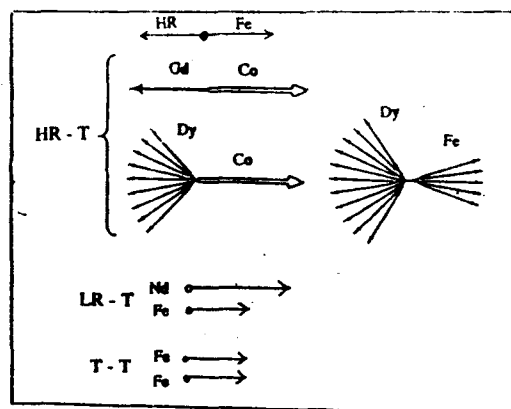


图3 4f元素和Fe, Co的磁矩
HR(重稀土) LR(轻稀土)

为了提高晶体的磁各向异性，需保持 ThMn_{12} 型正方晶，增大R子晶格的C轴各向异性。

居里点的提高取决于 ThMn_{12} 型中铁子晶格的交换相互作用。

根据以上方针，在选择 ThMn_{12} 型化合物时，首先着眼于 RFe_{12} ，但遗憾的是，这种化合物实际上

并不存在。不过，当铁的一部分由其他元素M替换成为三元系时，就会成为稳定的 ThMn_{12} 型晶体。有效的添加元素如下：

M	具体元素
3d Ti, V, Cr
4d Mo
5d W
其它 Si

除此以外，还有二元系 RAl_{12} ， RMn_{12} 等，这些化合物的居里点较低，不适合作磁体。

组合以上添加元素，如形成 $\text{Sm}_x\text{Fe}_y\text{M}_z$ 时，其原子数量关系有以下经验法则。

$$8 < x < 20 \quad 74 < y < 86 \quad 6 < z < 12$$

下面就其中具体的材料加以说明。

9. Sm-Fe-Ti系合金($\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$)

RFe_{12} 化合物虽然不存在，但是当用钛替换部分铁时就成为稳定的 ThMn_{12} 型化合物。有代表的组成是 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 。这种化合物的磁各向异性较大，耐腐蚀性也较好，可作为一种候选的磁性合金。

9.1 结晶型

$\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 属 ThMn_{12} 型体心立方晶体。 ThMn_{12} 型晶体的标准x射线衍射图样是用 YMn_{12} 标测的。其与 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 的比较图示于图4。两者的图样吻合得相当一致。从这一衍射图样可以求出 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 的晶格常数。 $a=8.56\text{\AA}$ ， $C=4.79\text{\AA}$ ， $C/a=0.56$ 。

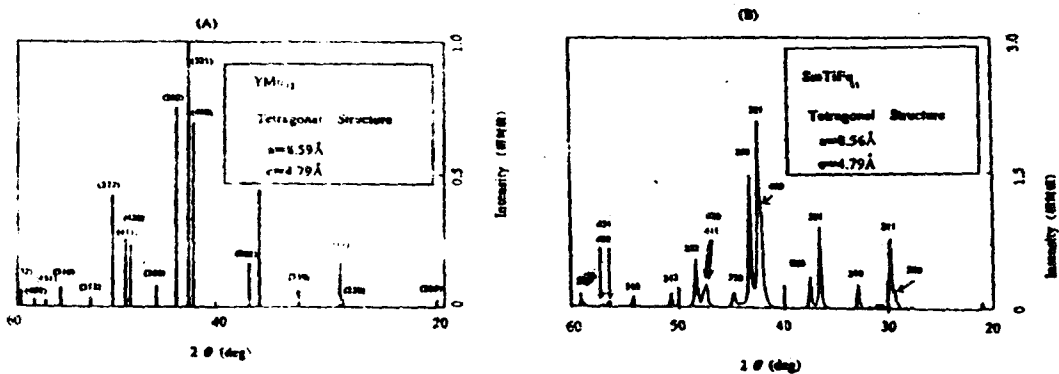


图4 标准 YMn_{12} 和 SmTiFe_{11} 的X射线衍射图比较

一般来说, $\alpha\text{-RFe}_{11}\text{Ti}$ 的晶格常数随着R原子序数的增加, 由于受镧系收缩的作用, a逐渐减小, 而c几乎不变。

除钕以外, 稀土化合物 RFe_{11}Ti 形成 ThMn_{12} 型晶体。为了得到单晶体, 当R为Sm以上的重稀土时, 即使采用铸造也易于制得单晶, 当R为Sm以下的轻稀土时, 通常形成 α 相, R_2Fe_{17} 相共存的状态, 须充分进行热处理才能得到单晶。

9.2 居里点

RFe_{11}Ti 的居里点示于图5。图中还示出了 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的居里点以示比较。 RFe_{11}Ti 的居里点中当R=Gd时最大, 其他都比 $\text{GdFe}_{11}\text{Ti}$ 低。总体来说, RFe_{11}Ti 要比 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的居里点低。因此, RFe_{11}Ti 作为磁体时, 居里点可望提高。

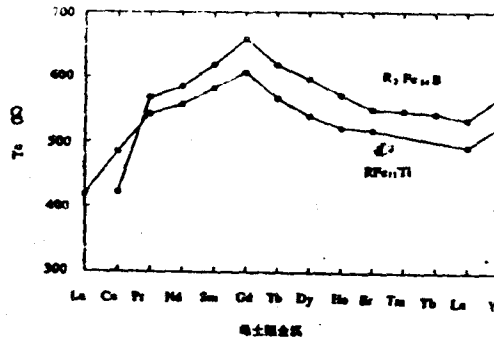


图5 RFe_{11}Ti 及 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的居里点

9.3 磁性

RFe_{11}Ti 化合物的磁结构示于图6。由图可知在高温状态下, R=Nd, Sm, Gd时有C轴各向异性。

图7示出了 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 的C轴方向和垂直方向的磁化曲线。当R=Sm时, 磁各向异性较大, 可以作为磁性合金的候选材料。图8示出了 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 在各温度下的各向异性场 H_a , 各向异性常数 K_u 。图中还示出了 YFe_{11}Ti 的曲线以示比较。 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 在室温下具有较大的磁各向异性。

虽然其各向异性较大, 但制成磁体时却没有矫顽力。从理论上说, 各向异性较大时, 矫顽力也应该较大。对此应采取一定对策, 下面加以介绍。

$\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 的各向异性虽然较大, 但制成磁体时矫顽力却较小。为改善这种情况, 可以采用熔纺法和机械合金化法。此外还有溅射法, 熔纺法和溅射法基本属于急冷法, 可以视作是相同的方式。他们的共同点是, 通过超急冷形成微细组织结构, 并经退火处理得到亚稳态组织结构。故在此介绍一下熔纺法和机械合金化法两种方式。

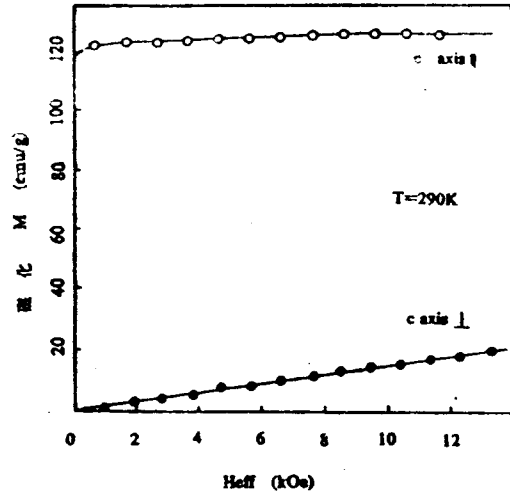
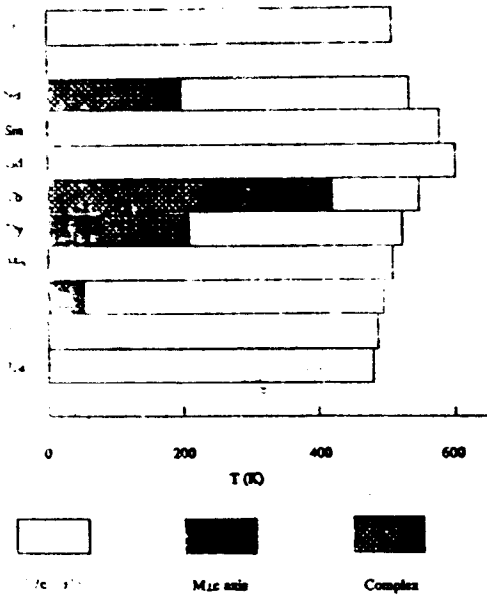
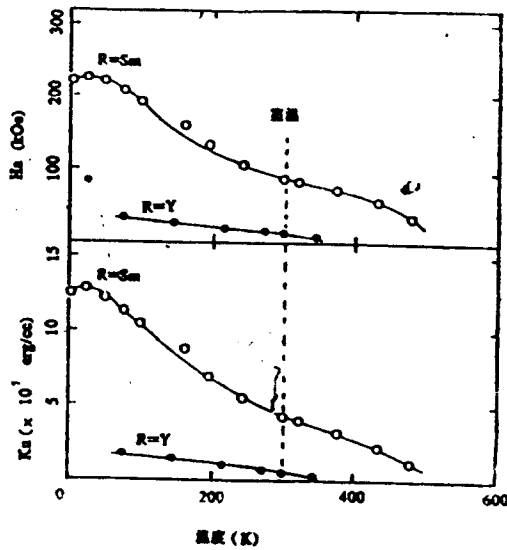


图6 $RFe_{11}Ti$ 化合物的结晶磁各向异性 图7 $SmFe_{11}Ti$ 单晶C轴及垂直方向的磁化曲线(290K)



$$H_a = 83 \text{ kOe}, \quad K_u = 4 \times 10^7 \text{ erg/cc}$$

图8 $RFe_{11}Ti$ 的 K_u , H_a 的温度变化($R=Sm, Y$)

首先介绍 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 的熔纺法。这种合金经熔纺法可以制得非晶体。特别是当添加少量B, C时,更易形成非晶体。 $\text{Sm}_{10}\text{Fe}_{80}\text{Ti}_{7.5}\text{B}_{2.5}$ 合金采用熔纺法制备时形成非晶体。这样可以作为软磁材料,在 $750\sim 1050^\circ\text{C}$ 下退火后出现微细结晶,矫顽力可达到 $H_c=7.7\text{KOe}$,这一矫顽力虽不大,但总算还可以。 $\text{Sm}_{19}\text{Fe}_{78}\text{Ti}_3$ 合金经溅射法制备后退火,其矫顽力可达到 $H_c=38\text{KOe}$ 。 $\text{Sm}_{19}\text{Fe}_{78}\text{Ti}_3$ 合金并不是 ThMn_{12} 型合金,在此介绍不大合适,不过,为便于参考,一并示出。

下面介绍机械合金化法。Schultz采用机械合金化法制成了 $\text{Sm}_{20}\text{Fe}_{70}\text{Ti}_{10}$ 合金,在 725°C 下退火30分钟制成粉末,作成了树脂粘结磁体,并测定了其磁性能。其磁滞回线示于图9。在这种合金组织中, ThMn_{12} 型相和一些未知相共存,并不是一种纯的 ThMn_{12} 相磁体。从测定结果可知,矫顽力非常大, $H_c=50.3\text{KOe}$,因此一般认为机械合金化法可以产生出高矫顽力。但是,制成磁体时,其特性尚偏低, $Br=3\text{KG}$, $(BH)_{\max}=2.2\text{MGoe}$ 。因此,作为磁性材料,尚须进一步努力开发。

Schnitzke也同样采用机械合金化法研究过Sm-Fe-Ti合金。Fe、Ti原料为 $5\sim 40\mu\text{m}$ 的粉末,Sm为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的粉末,在氩气中用球磨机混合粉碎了64小时。这种状态时并不显示磁硬化,但在 $500\sim 1000^\circ\text{C}$ 下加热30分钟后显示出了磁硬化。

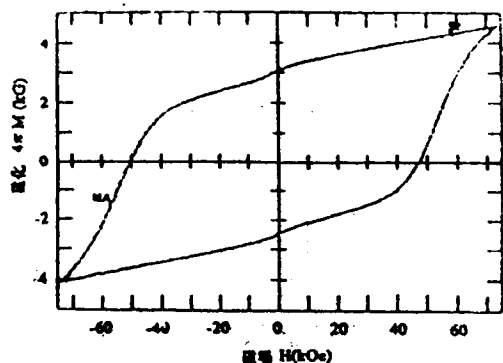


图9 采用机械合金化法制备的 $\text{Sm}_{20}\text{Fe}_{70}\text{Ti}_{10}$ 树脂粘结磁体的磁性

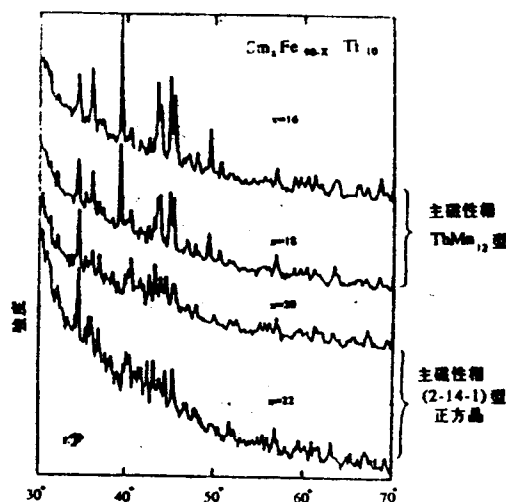


图10 $\text{Sm}_x\text{Fe}_{90-x}\text{Ti}_{10}$ 合金的x射线衍射图
(机械合金化在 800°C 下退火30分钟)

图10示出了 $\text{Sm}_x\text{Fe}_{90-x}\text{Ti}_{10}$ 合金经机械合金化后退火材料的X射线衍射图,由此可知,当 $x=16, 18(\text{at}\%)$ 时的合金主相为 ThMn_{12} 型,并有少量 αFe , αTi 等。当 $x=20, 22(\text{at}\%)$ 时,其主相并不是 ThMn_{12} 型结晶,称为(20:70:10)相。

图10所示材料制成树脂粘结磁体时,其磁性测定结果示于图11。由此图可看出, $x=16, 18(\text{at}\%)$

的合金，即以 ThMn_{12} 型为主相的磁体的矫顽力为20~40kOe。这也证实了机械合金化法是提高矫顽力的一种有效方法。不过，由于其 B_r ， $(BH)_{\max}$ 还较低，因此作为实用型磁体还须进一步提高这些性能。

在图11中， $x=20, 22$ 的合金虽不属 ThMn_{12} 型，但其矫顽力较大。因此，机械合金化法是提高合金矫顽力的一种有效办法，与合金的种类无关。

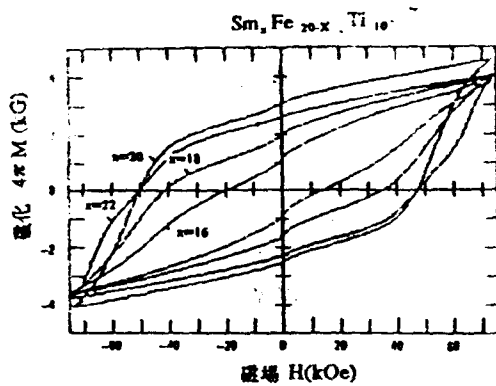


图11 $\text{Sm}_x\text{Fe}_{20-x}\text{Ti}_{10}$ 合金的磁性能

10. Sm-Fe-Mo, W系合金 ($\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$, $\text{SmFe}_{10}\text{W}_2$)

磁各向异性较大的 ThMn_{12} 型合金的代表组成有Sm-Fe-Mo, W合金，其标准组成可表示成 $\text{SmFe}_{10}\text{Mo}_2$ 或 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ 。一般来说，R-Fe-Mo(W)合金能形成各向异性较大的 ThMn_{12} 型化合物，但 RMO_{12} , RW_{12} , RFe_{12} 等不存在，只有 $\text{R}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$, $\text{R}(\text{Fe}, \text{W})_{12}$ 这类三元化合物才稳定地存在。R不同时，各向异性也不尽相同。

R = Sm, Gd..... C轴方向为易磁化轴

R = Nd 垂直C轴方向为易磁化轴

因此，这类合金作磁性材料时不用Nd，而必须用Sm, Gd。

这类合金常见的是 $\text{R}_2\text{Fe}_{20}\text{Mo}_{12}$, $\text{R}_2\text{Fe}_{20}\text{W}_{12}$ 。也有用Co替换部分Fe，可表示为 $\text{R}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{20}\text{Mo}_{12}$ 的化合物

$\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ 相的各向异性场较大，为90kOe，比目前的钕磁体还大。但是，它作成磁体时也无矫顽力。有人曾尝试过通过机械合金化等方法以提高矫顽力。

10.1 熔炼法

在此先介绍一下用普通的熔炼法制备Sm-Fe-Mo系合金的过程。

Muller, Koestler等曾用熔炼工艺制备了 $R_2Fe_{80}Mo_{12}$ 合金 (R=Y, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er), $R_2(Fe, Co)_{80}Mo_{12}$ 合金 (R=Nd, Sm), 并测定了其磁性能。原料经电弧熔炼成锭, 重复熔炼五次使组织均一。熔炼后在1050~1200°C下进行退火处理。

合金粉碎后, 与树脂粘结剂一起在磁场中压型, 制成各向异性磁体。

$R_2Fe_{80}Mo_{12}$ 合金熔炼后是许多相的混合体, 但退火后几乎形成单一相, 仅有3%的未知相存在。图12示出了Nd-Fe-Mo系与Fe成分有关的相图, 由此可判断出, 在 $R_2Fe_{80}Mo_{12}$ 合金中共存的相有 $ThMn_{12}$ 型相, α Fe相, Th_2Zn_{17} 型相(如 Sm_2Fe_{17})。

图13示出R变化时, $R_2Fe_{80}Mo_{12}$ 合金的居里点及饱和磁化强度。从图上可看出, $R_2Fe_{80}Mo_{12}$ 系的曲线都比 $R_2Fe_{14}B$ 系的曲线低。图14示出合金粉末在磁场中取向后制成磁体的磁化曲线, $Sm_2Fe_{80}Mo_{12}$ 的各向异性场较大, 为100kOe, 但制成磁体时无矫顽力。

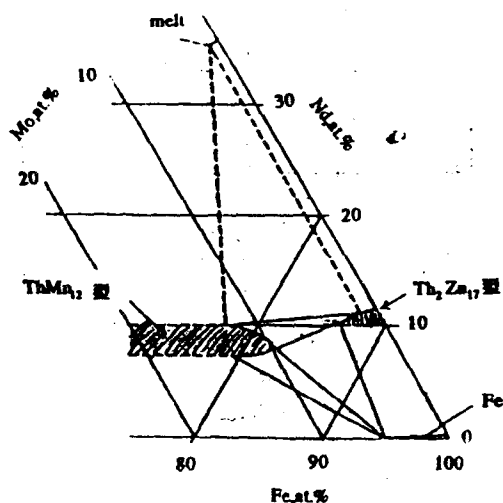


图12 Nd-Fe-Mo三元系相图

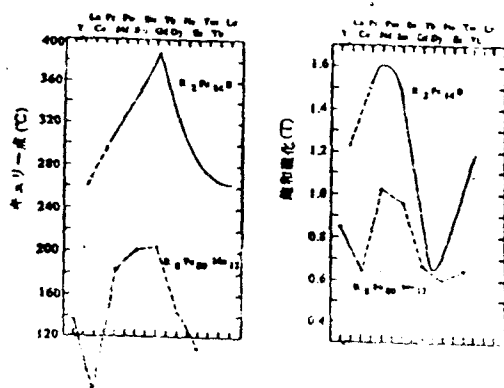


图13 $R_2Fe_{80}Mo_{12}$ 的居里点及饱和磁化 (与 $R_2Fe_{14}B$ 相比较)

R-Fe-Mo合金中的部分Fe可用Co来替换。R-Fe-Co-Mo四元系的相关系图如图15所示。该合金的组成和磁性的关系示于图16及图17。