

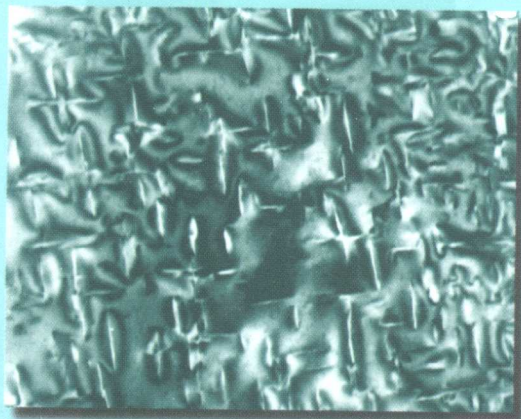
稀土永磁合金

Rare Earth Permanent-Magnet Alloys

高温相变及其应用

High Temperature Phase Transformation and its Application

潘树明 著



冶金工业出版社

稀土永磁合金高温相变 及其应用

潘树明 著

北 京
冶金工业出版社
2005

内 容 提 要

本书运用现代金属固态相变理论和观点,阐述了二十多年来稀土永磁合金从室温到高温相变过程中的研究成果与发现;揭示了稀土永磁合金高温相转变、纳米晶形成与矫顽力的关系,丰富了稀土永磁合金高温相变与磁性能理论;讨论了烧结、黏结稀土永磁合金的制造原理与工艺,以及稀土永磁合金成分、工艺的创新对合金性能、显微组织的影响。

本书可供材料、冶金、化工、物理及应用科学领域的科研、生产、管理和教学人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

稀土永磁合金高温相变及其应用/潘树明著. —北京:
冶金工业出版社, 2005. 3
ISBN 7-5024-3501-8

I. 稀… II. 潘… III. ①稀土永磁材料—相变—
研究—应用②稀土永磁材料—磁性—研究 IV. TG273

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 024328 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 刘小峰 王雪涛 美术编辑 李 心

责任校对 刘 倩 李文彦 责任印制 牛晓波

北京铁成印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2005 年 3 月第 1 版, 2005 年 3 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 9 印张; 236 千字; 262 页

29.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序 1

中国稀土永磁材料的科学研究和产业化,多年来取得了可喜的成绩。《稀土永磁合金高温相变及其应用》一书,是北京有色金属研究总院教授级高工潘树明同志撰写的专著。本书包括作者二十年来研究的创新成果,用现代固态相变理论研究稀土永磁合金相变的热力学、动力学、组织性能学问题,尤其是从室温到高温的相变驱动力、相变阻力、均匀和非均匀形核、新相长大规律、相变间内能、相变自由焓及扩散型连续相变等问题。书中深入分析讨论第一代和第二代稀土永磁材料 1.5K 下的磁性,介绍了一196~200℃区间的磁性和变化曲线,并介绍三代稀土永磁合金从室温到 960℃相变规律的发现与稀土永磁合金高温相变全过程的实验录像。书中还讨论了稀土永磁合金制造原理与工艺以及稀土永磁合金成分、工艺的创新对合金性能与微结构的影响与关键技术。这些实验研究结果可称弥足珍贵,对于发展永磁材料的研究、教学及生产,将发挥重要的参考作用。

潘树明同志多年来工作勤奋,刻苦钻研,勇于探索和创新。他不断钻研前沿科学知识,克服各种困难完成科研任务和实验测试。他有一种愚公移山的精神,锲而不舍,不达目的绝不罢休。如今虽已过了耳顺之年,依然在科技战线奋斗不止。潘树明的研究成果取得了多项专

利,在许多刊物发表文章并被 SCI 和 EI 收录,也多次被文献引用。他的研究工作还曾在多种学术研讨会上和同行交流。

中国是稀土资源大国,将资源优势转化为更高的经济效益,需要科技工作者付出更大的努力,进一步研究推动实现可持续发展。潘树明同志为此做出了贡献,祝愿他今后出更多成果,取得新的更大的成绩。

王淀佐

2004 年 3 月 22 日

(王淀佐教授为中国工程院副院长、中国科学院院士、中国工程院院士、美国工程院外籍院士)

序 2

材料是人类社会文明的柱石与里程碑,永磁材料已成为衡量一个国家文明和发达程度的标志之一。

中国的稀土永磁材料的发展令人振奋,也令世界瞩目,烧结钕铁硼材料的产量于 2001 年居世界第一。中国的磁体产业近十年来有了飞跃的发展,已成为公认的永磁材料强国。

多年来在发展永磁材料的同时,也培养造就了一批训练有素的技术队伍,国家已把开发稀土新材料列为重点开发项目。21 世纪中国将成为世界稀土永磁材料生产及开发的基地与中心,从这个历史高度看,培养一批更高水平的管理人才来承担起上述任务也是急需的。要大力加强稀土永磁合金的科研、教育及学术交流活动,为此需要高质量的阐述稀土永磁合金的系统理论,特别是新概念、新理论的学术著作。北京有色金属研究总院教授级高级工程师潘树明同志应稀土永磁合金发展的需要,撰写出《稀土永磁合金高温相变及其应用》一书。该书揭示了他二十年来在系统研究稀土永磁合金的高温相变过程中发现的相变信息、国内外尚未报道的实验中的新发现,并且用现代固态相变理论研究了三代稀土永磁合金从室温到高温的相变驱动力、相变阻力、均匀形核、非均匀形核、新相长大规律、形核率、相变自由焓、扩散型的连续相变;书中还讨论了稀土永磁合金制造原理与工艺以及稀土永磁合金成分、工艺的创新对合金性能显微组织的影

响与关键材料制作技术。潘树明教授创出 8 个专利和新工艺,书中做了较详细的分析。这些专利既有关于配方又有关于工艺技术的,正确运用,可以创出巨大的经济效益。此外,利用这一理论还提出新的选题。书中揭示了第一代和第二代稀土永磁 1.5K 下的磁性,详细绘制了 $-196\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的磁滞回线。实验中将三代稀土永磁合金从室温到 960°C 相变过程做了录像,这项珍贵的科研成果将对我国稀土永磁材料的科研、教学、生产产生推动作用。

上述学术成果、材料、工艺创新研究已发表在《中国科学》、“J. Appl. Phys.”、“J. MMM”、“IEEE”等刊物上。经检索,美国科学引文索引 SCI 和 EI 收录有 60 余次,被引用上百次。说明这些理论应用已被国内外学术界所承认,并且发挥了应有的作用。

科学的道路上没有平坦大道可走,没有任何捷径可选。稀土永磁样品属陶瓷性质,发脆易碎,制电镜薄膜是很困难的,动态观察必须在 $133.3\times 10^{-7}\text{Pa}$ 下进行,有的薄膜可以在室温下观察,但在高温下将相变的效果演示出来确实有很大难度。潘树明教授二十多年来以锲而不舍的惊人毅力团结合作者一道完成研究工作,这种科学的严谨是可贵的。他的严谨还体现在,用光电子能谱及核物理手段证实结论的正确性。中国今后的稀土发展需要这种精神。

功夫不负有心人,书中成果在国际学术交流会上得到国内外稀土永磁界,如美国、日本、德国、奥地利同行的高度评价和赞赏,尤其得到国际稀土永磁学术会主席、第一代稀土永磁发明人 K. J. Strnat 教授的赞赏。

本著作有两个显著的特点,即:

1. 从作者的长期研究实践上升为理论,指导材料、工艺创新,再验证理论的正确性,丰富发展了理论,用新理论再指导科研生产实践。书中所阐述的体现了这一方面的理论与实践的结合,对培养青年人十分有用。

2. 作者将真空度 $133.3 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 超高真空、550~960°C 高温下超高压电镜所发现的规律性及相转变新信息记录下来,而且录了像;将 1.5K 下磁测量发现的异常现象公布出来,又提出新的研究课题,作为接力棒留给年轻人,让他们在此基础上继续研究,这对稀土永磁材料发展十分有益。

科学的发展规律之一是继承创新。一个科学工作者的生命与历史长河相比是短暂的,长江后浪推前浪,一代新人换旧人。

我完全有理由相信,这本以实验为基础、又有理论与工艺实践紧密结合特色的著作的出版,一定将受到广大科研生产工作者的喜爱,并起到重要参考作用。

中国是稀土资源大国,将资源优势转化为经济优势需要几代科技工作者共同努力,才能实现可持续发展,这是一个伟大的工程。在此,祝愿在这一发展中有多多的、好的论著问世。

李国栋

2004. 3. 12. 北京

(李国栋为中国科学院物理研究所磁学开放实验室研究员、中国科技大学等十所大学兼职教授、物理学家)

前 言

稀土永磁合金是 20 世纪 60 年代发展起来的新型功能材料。随着科学技术的发展,人类已经进入信息时代。永磁材料发展迅速,其应用程度已一跃成为衡量一个国家人民生活水平的标志之一。永磁材料已成为计算机、航空航天、通讯、交通、冶金、化工、医疗保健等领域现代科学技术发展的物质基础。稀土永磁材料逐渐由永磁材料家族的普通一员变成主体。到 2010 年,稀土永磁材料将占到永磁材料市场的 55%。21 世纪将是稀土永磁材料大发展的世纪。

作者从 1980 年以来用二十余年时间研究了第一代稀土永磁合金 SmCo_5 、第二代 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7.4}$ 高矫顽力稀土永磁合金以及第三代 NdFeB 系(从三元到九元)从室温到 1000°C 的相变规律,尤其是利用现代固态相变理论研究了三代稀土永磁合金的相变驱动力、相变阻力,均匀形核、非均匀形核,新相的长大规律、形核率,相变自由焓,扩散型的连续相变等。相变是材料科学的重要组成部分,固态相变理论是从事金属材料科学研究的一把金钥匙,“不懂固态金属相变,就等于不懂金属材料”。本书希望能为稀土永磁、磁学、冶金、化工、新材料等领域的研究、生产人员和教学人员提供参考。因此,撰写本书的目的是:研究、总结稀土永磁合金从室温到高温相变的过程与磁性能关系的原理,总结制造稀土永磁合金的关键技术,提高稀土永磁合金性能,不断创出新材料

品种和新工艺,促进稀土永磁材料的发展。

作者在书中所揭示的稀土永磁合金高温相变的规律与发现已及时在《中国科学》、《物理学报》、《有色金属学报》、《金属学报》及《稀土学报》和国外的“J. Appl. Phys.”、“IEEE Trans. on Magn.”、“J. MMM”等刊物上发表,并在国际学术会议上引起国内外同行的兴趣和关注。第一代稀土永磁的开创者美国德顿大学的 K. J. Strnat 教授 1983 年到中国参加国际学术会,我们演示了稀土永磁固态相变研究中高温相变的录像,他看到录像中演示的从基体相中析出的 Sm_2Co_7 相和新的相变过程后非常兴奋,称赞我们的成果是世界先进水平。K. J. Strnat 教授说:“我在美国提出 SmCo_5 矫顽力是由晶界处 Sm_2Co_7 的薄膜层对畴壁的钉扎来决定的,但没有直接观察到 2:7 相的存在,这次来中国看到了。你们要把这些新发现写成论文在学术刊物上发表,发表得越快越好!”(后美国实验室也观察到这个现象。)国际上著名的稀土永磁微结构与磁性的研究者奥地利的 Fidler 教授称赞我们的 Sm-Co 及 2:17 型 Sm-Co 扩散型连续性相变的原位动态观察是世界一流成果。

在撰写本书过程中,作者回忆起二十余年来从事稀土永磁材料及其高温相变研究时的一些合作过的学者和专家,他们对作者给予了大力支持,在此对他们表示衷心感谢。他们是:北京有色金属研究总院田凤祚、刘安生、张国成、孙继光、余成洲、应启明、刘余九;北京科技大学材料物理系马如璋、徐祖雄、平爵云、李正文,材料与工程系肖跃福、周寿增、张茂才;中国科学院物理研究所沈保根、李国栋、杨伏明、罗河烈;北京大学杨应昌、钟文定;钢

铁研究总院李卫、刘金芳、李岫梅；中国科学院三环公司王震西、胡伯平、罗阳；吉林大学金汉民；西南物理所孙大库、陈国华。

作者衷心感谢王淀佐院士和李国栋教授在百忙中为本书作序，并对作者所做的工作给予肯定和支持。在本书出版过程中，柯峻院士审阅了本书校样并提出许多中肯的意见和建议；张国成院士、罗阳教授、周寿增教授等专家和学者与作者进行了交流，提出了他们的观点，使本书得以充实和完善。在此，一并表示感谢！

作者要特别感谢北京有色金属研究总院的领导在作者撰写本书时给予的鼓励以及为本书的出版所提供的支持。

由于作者学识所限，且稀土永磁合金还在发展中，书中欠妥和疏漏之处，敬请广大读者不吝赐教。

北京有色金属研究总院



2005年2月22日

目 录

1 绪论	1
1.1 稀土永磁合金	1
1.1.1 稀土元素	1
1.1.2 稀土永磁合金分类	1
1.1.3 稀土永磁合金的晶体结构	4
1.1.4 稀土永磁合金的磁参量	8
1.1.5 永磁合金(材料)性能优劣判断标准	9
参考文献	10
1.2 研究稀土永磁合金磁性能的方法	10
参考文献	14
2 第一代稀土永磁合金	15
2.1 SmCo_5 永磁合金高温相变与磁性	15
参考文献	24
2.2 SmCo_5 永磁合金磁性与 25~750°C 高温相变	
原位动态观察	25
2.2.1 引言和磁性测量	25
2.2.2 样品制备与实验方法	28
2.2.3 回火处理 SmCo_5 样品对矫顽力的影响	29
2.2.4 1000kV 超高压电镜对 SmCo_5 样品升温	
原位动态观察	30
2.2.5 讨论	41
参考文献	44
2.3 SmCo_5 永磁合金 600°C 到 1000°C 回火磁性	

与高温相变原位动态观察.....	45
2.3.1 引言.....	45
2.3.2 样品制备与实验方法.....	46
2.3.3 对 SmCo_5 永磁合金化学成分的分析	46
2.3.4 磁性测量.....	46
2.3.5 磁畴结构.....	47
2.3.6 SmCo_5 永磁合金 25~1000℃ 回火后磁性 不可逆损失.....	48
2.3.7 SmCo_5 永磁合金光电子能谱实验与分析	49
2.3.8 SmCo_5 永磁合金共析分解的电镜原位 动态观察.....	51
2.3.9 SmCo_5 在 750℃ 热态条件下透射电镜的 原位动态观察.....	53
2.3.10 SmCo_5 在 750~960℃ 热态条件下透射 电镜的原位动态观察	54
2.3.11 讨论	57
2.3.12 结论	59
参考文献	60
2.4 SmCo_5 永磁合金 600℃ 以下回火矫顽力变化 与相变分析.....	60
2.4.1 引言.....	60
2.4.2 样品制备及实验方法.....	61
2.4.3 实验结果与讨论.....	61
2.4.4 结论.....	67
参考文献	67
2.5 SmCo_5 永磁合金光电子能谱研究	67
2.5.1 引言.....	67
2.5.2 样品制备工艺及光电子能谱实验条件.....	68
2.5.3 SmCo_5 表面成分研究	69
2.5.4 钐、钴、氧诸元素由表面向深部原子浓度	

的变化·····	70
2.5.5 表面化合物·····	70
2.5.6 结论·····	71
参考文献·····	71
2.6 SmCo_5 永磁合金磁滞回线分析·····	71
2.6.1 引言·····	71
2.6.2 样品制备工艺、磁测量及透射电镜条件、 实验方法·····	72
2.6.3 三类样品化学成分分析·····	72
2.6.4 样品制备工艺分析·····	74
2.6.5 77~500K 磁性能曲线及分析·····	74
2.6.6 样品的透射电子显微镜观察分析·····	75
2.6.7 结论·····	76
参考文献·····	76
2.7 SmCo_5 永磁合金 1.5~523K 的磁性·····	76
2.7.1 引言·····	76
2.7.2 样品制备工艺、磁测量设备及试验方法·····	77
2.7.3 SmCo_5 永磁合金 1.5K、40K 磁性测量与曲线·····	77
2.7.4 用磁参数测量仪测量-196~250℃退磁曲线 与磁参数值·····	80
2.7.5 SmCo_5 -196~250℃可逆温度系数·····	81
2.7.6 SmCo_5 475~1000℃的矫顽力·····	82
2.7.7 讨论·····	82
2.7.8 结论·····	86
参考文献·····	87
3 第二代稀土永磁合金·····	88
3.1 高矫顽力 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7.4}$ 合金的相析出、 高温相变与磁性·····	88
3.1.1 引言·····	88

3.1.2	样品制备工艺及实验方法	89
3.1.3	样品的磁测量结果	90
3.1.4	室温下合金显微组织	90
3.1.5	从室温到高温胞状组织析出、长大、高温 相变的原位动态观察	93
3.1.6	结论	109
	参考文献	110
3.2	$\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7.4}$ 永磁合金中钆的作用 及电镜观察分析	111
3.2.1	引言	111
3.2.2	样品制备及实验方法	112
3.2.3	钆的作用研究	112
3.2.4	结论	115
	参考文献	115
3.3	高矫顽力 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7.4}$ 永磁合金 1.5~523K 的磁性	116
3.3.1	引言	116
3.3.2	样品的制备及磁测量仪器、测量方法	116
3.3.3	测量结果及讨论	117
3.3.4	结论	120
	参考文献	121
4	第三代稀土永磁合金	122
4.1	元素替代对 NdFeB 永磁合金性能的改进	122
	参考文献	125
4.2	$\text{NdFe}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Ga})\text{B}$ 合金的磁性及铝、钴、镓 原子的晶位和作用	126
4.2.1	引言	126
4.2.2	样品制备工艺与实验方法	127
4.2.3	$\text{Nd}_{16}\text{B}_7(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}$ 合金	128

4.2.4	$\text{Nd}_{16}\text{B}_7\text{Co}_{10}\text{Fe}_{67-y}\text{Al}_y$ 和 $\text{Nd}_{16}\text{B}_7\text{Co}_{16}\text{Fe}_{61-x}\text{Al}_x$ 合金	129
4.2.5	穆斯堡尔效应实验与分析	130
4.2.6	钴、镓取代部分铁的透射电镜实验研究 及元素作用分析	133
4.2.7	结论	139
参考文献		141
4.3	NdFeB 永磁合金中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ 主相的研究	142
4.3.1	引言	142
4.3.2	样品制备工艺及实验方法	142
4.3.3	SEM 相分析	142
4.3.4	强磁性相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的形成	143
4.3.5	室温下 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 穆斯堡尔效应研究	144
4.3.6	$\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ 的晶内微区分析和 穆斯堡尔效应研究	144
4.3.7	高温下 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ 透射电镜的原位动态观察	145
4.3.8	结论	147
参考文献		149
4.4	NdFeB 合金中富硼相的研究	149
4.4.1	引言	149
4.4.2	样品制备工艺及实验方法	149
4.4.3	$\text{Nd}_{1.11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 透射电镜原位动态观察	150
4.4.4	$\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 的 X 射线衍射和穆斯堡尔效应 研究	151
4.4.5	$\text{Nd}_{1.11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相分析	152
4.4.6	富硼相与矫顽力之间的关系	154
4.4.7	结论	154
参考文献		155

4.5	NdFeB 中硼含量对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和磁性的影响	155
4.5.1	引言	155
4.5.2	样品制备工艺及实验方法	156
4.5.3	硼含量对合金磁性能及相结构的影响	157
4.5.4	结论	161
	参考文献	161
4.6	高居里温度 NdFeCoGaB 永磁合金	162
4.6.1	引言	162
4.6.2	样品制备工艺及实验方法	162
4.6.3	在 NdFeB 合金中用钴取代部分铁	162
4.6.4	在 NdFeCoB 合金中用镓取代部分铁	163
4.6.5	结论	168
	参考文献	168
4.7	添加元素镨对 NdFeB 永磁合金性能的影响	169
4.7.1	引言	169
4.7.2	样品制备工艺及实验方法	169
4.7.3	SEM 实验结果	170
4.7.4	磁性测量	171
4.7.5	透射电镜实验结果	172
4.7.6	Dy_2O_3 的分布	173
4.7.7	结论	174
	参考文献	175
4.8	含铈、镓的 NdFeB 永磁合金的纳米微观结构 与矫顽力机制模型	175
4.8.1	引言	175
4.8.2	样品制备工艺及实验方法	176
4.8.3	样品的磁性测量	176
4.8.4	穆斯堡尔效应研究	177
4.8.5	含铈的 NdFeB 合金纳米微观结构电镜 观察	179