

Ce 对烧结钕铁硼磁体永磁性的影响

饶晓雷, 钮 萼, 胡伯平

(中科三环研究院, 北京 102200)



胡伯平

摘要: Ce 在镧系元素中是具有特殊性质的一员, 其根源在于它的混合价特性。在 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物中, Ce 表现出强烈的+4 价倾向, 不仅自身 4f 电子缺失无法贡献稀土离子磁性, 而且离子半径过小导致 Fe-Fe 间距缩减, 使 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 居里温度和饱和磁极化强度都以较大的幅度地下降。另外, 在 Ce-Fe-B 三元合金中, Ce 倾向于生成 Laves 相 CeFe_2 , 而非富稀土低熔点晶界浸润相, 不能在烧结磁体中产生使主相晶粒退磁耦合的矫顽力机制, 烧结 Ce-Fe-B 难以实现高矫顽力。尽管如此, $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 仍具有优良的内禀磁性, 通过快淬方法可制备出性能适中的 (Ce, Nd)-Fe-B 各向同性磁粉, 而通过贫 Ce 富 Nd 和贫 Nd 富 Ce 双合金或双主相烧结的方法, 用富 Nd 相承担分割主相晶粒提高矫顽力的功能, 也实现了高性价比 (Ce, Nd)-Fe-B 烧结磁体的商品化。综合阐述了元素 Ce 影响钕铁硼磁体内禀磁性和矫顽力方面的研究工作。

关键词: Ce 混合价; CeFe_2 ; 钕铁硼; 烧结; 快淬; 双合金; 双主相

中图分类号: TM273 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)01-0063-12

Effects of Cerium on Permanent Magnetic Properties of Sintered Nd-Fe-B Magnets

RAO Xiaolei, NIU E, HU Boping

(Zhong Ke San Huan Research, Beijing 102200, China)

Abstract: Cerium is a very special element in Lanthanide, originating from its mixed valence characteristics. Ce exists in $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ as Ce^{4+} ion. The lack of 4f electron leads Ce^{4+} to make no contribution to magnetism. Small ion radius shrinks the Fe-Fe distances and decreases the Curie temperature and saturation polarization of $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. In addition, it is in favor of CeFe_2 Laves phase instead of Ce-rich phase to magnetically decouple $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains. Sintered Ce-Fe-B magnet has very poor coercivity. Rapidly quenched isotropic (Ce, Nd)-Fe-B powder can realize reasonable H_{cJ} for certain applications. By dual-alloy or dual-main-phase techniques, using Ce-rich/Nd-lean alloy and Nd-rich/Ce-lean alloy as starting materials, sintered (Ce, Nd)-Fe-B magnet is commercialized with high ratio of performance to cost. The key point is to let Nd-rich phase decouple (Ce, Nd) $_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains. This article reviews the effects of Cerium on the intrinsic and extrinsic magnetic properties of Nd-Fe-B permanent magnets.

Key words: Ce mixed valence; CeFe_2 ; Nd-Fe-B; sinter; rapidly quench; dual-alloy; dual-main-phase

1 前言

Ce 是全球已探明稀土储量中含量最高的元素, 除了我国南方独有的离子吸附矿以及马来西亚和广东的磷钇矿外, 白云鄂博、美国、澳洲、俄罗斯和印度的氟碳铈、

独居石和磷灰石矿中的 Ce 含量 (以氧化物计) 都位居第一, 从 43% ~ 50% 不等, 而位居次席的 La 仅在 17% ~ 25% 之间, 烧结钕铁硼的主要稀土原材料 Pr 和 Nd 的总和与 La 相当。白云鄂博氟碳铈矿典型的稀土含量 (氧化物, wt%) 为: La-23.0、Ce-50.0、Pr-6.2、Nd-18.5。烧结钕铁硼磁体作为稀土功能材料的最大组成部分, 如果能有效应用元素 Ce 或 La, 可以显著改善稀土资源的平衡利用状况, 大幅度降低磁体成本。如果能直接应用稀土矿分离的中间产物—混合稀土 (MM), 还能节省繁复的轻稀土分离过程, 环保成本也会大幅下降, 使磁体成本更低。自 1983 年钕铁硼问世以来, 多项研究表

收稿日期: 2016-10-08

第一作者: 饶晓雷, 男, 1963 年生, 研究员

通信作者: 胡伯平, 男, 1957 年生, 研究员, Email: bphu@san-huan.com.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.01.09

明^[1]: 除 Pm 以外的稀土元素 R 都能形成与烧结钕铁硼主相具有相同晶体结构的 $R_2Fe_{14}B$ 化合物, 且稀土元素彼此间的固溶度没有限制, 这对以稀土元素 R 置换 Nd 来调整磁体性能、提高磁体性价比带来了巨大的便利。过去 30 多年来, Pr 和 Nd 几乎无差别地相互替换成为常态($Pr_2Fe_{14}B$ 和 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物二者内禀磁性相近), 最值得关注的是添加部分 Dy 和 Tb 提升磁体内禀矫顽力和最高使用温度的重要作用($Tb_2Fe_{14}B$ 和 $Dy_2Fe_{14}B$ 化合物的室温磁晶各向异性场比 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物高出一倍以上), 而蕴藏量丰富的 La 和 Ce 的应用价值被严重忽视($La_2Fe_{14}B$ 和 $Ce_2Fe_{14}B$ 化合物的室温饱和磁化强度略低于 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物, 磁晶各向异性场为后者的五分之二)。其实, 在 Nd-Fe-B 问世前, Koon 等人^[2,3]对稀土元素影响快淬及晶化 Fe-B 合金永磁特性的研究工作, 就是从 La 和 Tb 开始的, 并在 $(Fe_{0.82}B_{0.18})_{0.9}Tb_{0.05}La_{0.05}$ 快淬合金中实现了突破, 磁性能达到: $B_r=0.48$ T (4.8 kG) 和 $H_{cj}=798$ kA/m (10 kOe), 这项工作拓展到全稀土 R 系列, 成为第一批 Nd-Fe-B 专利和文章的重要组成部分。不同稀土元素与过渡族元素的成相倾向各异, 其它稀土元素替代 Pr 或 Nd 会增加产生新相的机会, 敏感地影响到烧结磁体的显微结构和永磁特性, Ce 就是这样一个典型实例。虽然人们对 Ce 替代烧结钕铁硼磁体开发进行了尝试, 但采用常规烧结工艺路线制备的磁体内禀矫顽力比较低, 达不到实际应用的要求。自 2010 年稀土原材料价格巨幅波动以来, La、Ce 和 MM 重新引起了研究人员的关注^[4,5], 广泛深入的研究和开发工作开始应运而生^[6~8], 人们对 La 和 Ce 在稀土家族中的特殊性质有了更深刻的认识, 尤其是 Ce 的混合价特性及其对烧结钕铁硼磁体内禀磁性和永磁性的影响, 成为人们开发低成本烧结钕铁硼磁体的重要指南, 并在产业化方面取得了不菲的实际效果。本文将从 $Ce_2Fe_{14}B$ 的内禀磁性、Ce 的混合价特性以及 Ce-Fe-B 三元系的成相特性等角度, 综合分析 Ce 替代 Nd 对烧结钕铁硼永磁特性的影响规律。

2 $Ce_2Fe_{14}B$ 的晶体结构和内禀磁性

2.1 $R_2Fe_{14}B$ 的晶体结构和内禀磁性

除了放射性元素 Pm 以外, 人们合成了其它镧系元素的 $R_2Fe_{14}B$ 相和 $Y_2Fe_{14}B$ 化合物, 并系统研究了它们的晶体结构和内禀磁性^[9~13]。图 1 展示了 $R_2Fe_{14}B$ 相的晶格常数 a 和 c 与 R 的关系, 它们呈现出典型的镧系收缩现象, 且 c 的变化趋势尤为显著, 变化量超过 a 的 4 倍, 表明稀土离子半径的变化更敏感地影响到 $R_2Fe_{14}B$ 单胞 c 轴的长短。这个变化特征与 $R_2Fe_{14}B$ 单胞的结构密切相关: 在 $R_2Fe_{14}B$ 单胞中, Fe 次晶格以畸变的六边形层状结构形

成骨架, 稀土离子在 $z=0$ 和 $z=1/2$ 层占据 Fe 六边形的中心, 镧系收缩对 Fe-Fe 间距产生一定的影响, 表现在 a 的变化之中, 但更主要的是影响 Fe 层的间距, 即 c 的大小。

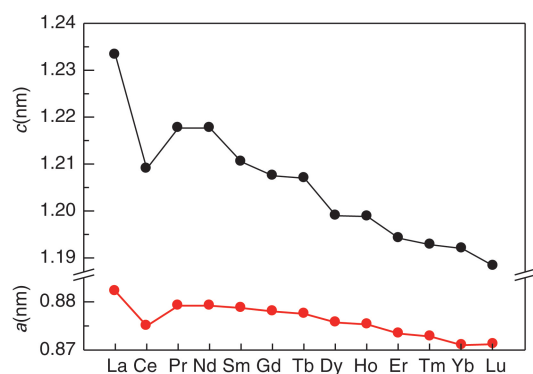


图 1 不同镧系元素 R 对应 $R_2Fe_{14}B$ 相的晶格常数^[9]

Fig. 1 Crystalline constant of $R_2Fe_{14}B$ phases with different lanthanide elements R^[9]

图 2a、2b 和 2c 分别是 $R_2Fe_{14}B$ 的居里温度、低温及室温饱和磁极化强度和室温磁晶各向异性场。与其它稀土-过渡金属化合物一样, 居里温度 T_c 在 $R=Gd$ 时最高 (图 2a), 这是相邻稀土离子 4f 电子 RKKY 交换作用的典型表现, 其交换耦合常数 J_{RKKY} 正比于德吉尼斯 (De Gennes) 因子 $G=(g_J-1)^2J(J+1)$, 图 2a 中同时展示了不同稀土离子的 G 因子, 可见 T_c 与 G 存在强关联关系。另外, 稀土-过渡金属化合物的 T_c 还取决于稀土 R 和过渡金属 T 次晶格之间的交换作用, 其交换场系数 n_{RT} 也被描绘在图 2a 中^[14], 在 Gd 以上的中重稀土中, n_{RT} 接近常数, 对 T_c 与 G 的关联趋势影响较小; 但在轻稀土一侧, Pr, Nd 的 n_{RT} 大约是中重稀土的 2 倍, Sm 的 n_{RT} 则是中重稀土的 1.5 倍, 在很大程度上弥补了这些元素 G 因子偏小的缺陷, T_c 在 G 因子的变化趋势上有了大幅度的提升。 $R_2Fe_{14}B$ 的饱和磁极化强度 J_s 同样由 R 和 T 次晶格的贡献叠加而成, 如果将 $T=4.2$ K 的 J_s 与 +3 价稀土离子依照洪德法则计算的磁矩 $\mu_J=g_J[J(J+1)]^{1/2}\mu_B$ 相比较, 并考虑到轻稀土磁矩与 Fe 次晶格磁矩平行耦合、中重稀土磁矩与 Fe 磁矩反平行耦合的实情, 令中重稀土磁矩取负值, 由图 2b 可以看出, J_s 与 μ_J 的变化趋势极为相近, 说明稀土离子局域化以及 R、T 次晶格磁矩叠加的假设可以很好地描述 $R_2Fe_{14}B$ 的饱和磁极化强度与不同稀土元素 R 的关系。由于热扰动对交换作用的影响, 室温附近稀土离子磁矩的绝对值相对于低温数值而言都有较大幅度的降低, 而 Fe 次晶格磁矩对温度的敏感度相对较低, 两者叠加的结果使轻稀土合金的 J_s 整体下降, 而中重稀土的 J_s 反倒上升, 在室温附近表现出正温度系数, 因此

轻稀土和中重稀土以适当比例混合可以有效调节 J_s 和剩磁 B_r 的温度系数, 制备出温度系数接近于零的永磁体。图 2c 展示的是不同 R 的 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的室温磁晶各向异性场 $\mu_0 H_a$, 可见 $R=La, Ce, Gd$ 和 Lu 化合物都处在同一水平, 在 2 ~ 3 T 之间; Pr, Nd 和 Ho 化合物的数值相当, 分别为 8.7, 7.6 和 7.5 T; 而 Tb 和 Dy 化合物以 22 T 和 15 T 高居榜首, 分别是 Nd 的近 3 倍和 2 倍, 这正是 Tb, Dy 替代 Nd 大幅度提升 $Nd-Fe-B$ 磁体内禀矫顽力 H_{cj} 和最高使用温度的根本原因, 对新能源汽车、节能家电等耐高温应用而言具有重大的意义, 是其它稀土元素不可企及的优异特性。图 2 的数据表明, $R_2Fe_{14}B$ 具有优良的内禀磁性, 这

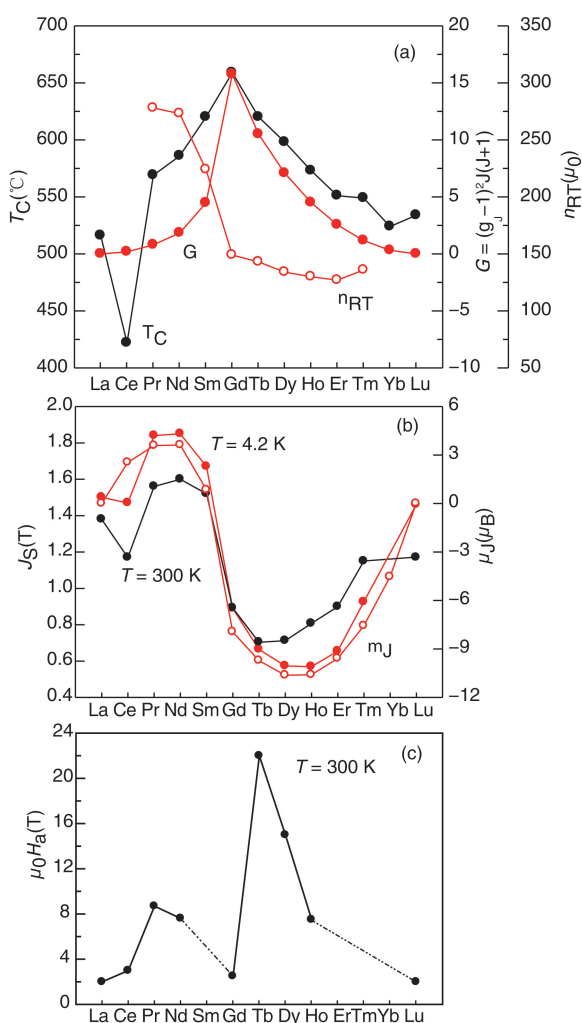


图2 不同镧系元素 R 对应 $R_2Fe_{14}B$ 相的居里温度 T_c (a), 温度 4.2 K 与 300 K 下的饱和磁化强度 J_s 和 0 K 下的稀土离子 R^{3+} 磁矩 μ_J (b) 和 300 K 下的磁晶各向异性场 $\mu_0 H_a$ (c)

Fig. 1 Curie temperature T_c (a), saturation polarizations J_s at 4.2 K and 300 K, and magnetic moment of R^{3+} at 0 K (b), and room temperature magneto-crystalline anisotropic fields $\mu_0 H_a$ (c) of $R_2Fe_{14}B$ phases with different R elements

是钕铁硼磁体展示优异永磁特性的基础和保障。

2.2 $Ce_2Fe_{14}B$ 在 $R_2Fe_{14}B$ 家族中的特殊性

从上一节描述的 $R_2Fe_{14}B$ 化合物晶体结构及内禀磁性变化规律可以看出, $R=Ce$ 化合物在整个 $R_2Fe_{14}B$ 系列中属于特立独行的一员。图 1 表明, $Ce_2Fe_{14}B$ 对应的晶格常数明显低于镧系收缩的正常趋势, a 比常规期待值低 0.005 nm, 意味着六边形层状 Fe 网格中的 Fe-Fe 间距缩小, c 更是低于正常趋势 0.015 nm, Fe 次晶格层间距进一步缩减。对 R-Fe 基化合物而言, 晶格常数的变化对 3d 电子磁性的影响是巨大的, 因为根据电子能带理论分类, Fe 的 3d 电子属于弱铁磁性^[15], 其特征是费米能 E_F 低于主自旋(上自旋)能带的上限, 在费米面以上仍存在一定的能带空位, 根据 Néel 总结归纳的 3d 和 4d 以及 4f 等元素及其合金的 3d 电子交换积分常数与近邻原子间距的关系^[16], Fe-Fe 间距的微小变化会改变交换积分常数, 不仅直接影响到化合物的磁有序温度, 而且会改变主次能带的交换劈裂程度, 导致费米面移动和上下自旋能带电子分配的变化, 从而改变 Fe 原子的净磁矩, 使化合物的宏观磁矩发生相应变化。 Sm_2Fe_{17} 化合物经固-气相反反应生成氮原子间隙化合物 $Sm_2Fe_{17}N_{3-6}$ 后, 其 T_c 和 J_s 的大幅度改善就是 Fe-Fe 间距增大的经典范例^[17], 而在 $Ce_2Fe_{14}B$ 中, 我们则看到了因 Fe-Fe 间距缩小而带来的严重负面影响。

图 2a 表明, $Ce_2Fe_{14}B$ 的居里温度 T_c 仅 422 K, 比 La 和 Pr 的内插值 543 K 低 121 K, 甚至显著低于非磁性稀土离子 La^{3+} 和 Lu^{3+} 化合物对应的 516 K 和 534 K, Ce 不仅对自旋交换作用无直接贡献, 而且还大幅度降低了 Fe 次晶格自身的交换相互作用, 这无疑是 $Ce_2Fe_{14}B$ 在内禀磁性方面最为独特的表现。与此密切相关的是, 在图 2b 中还可以看到, $Ce_2Fe_{14}B$ 的低温饱和磁化强度 $J_s = 1.47$ T 也严重偏离 $R_2Fe_{14}B$ 的整体趋势, 完全不在 +3 价局域稀土离子磁矩 μ_J 所对应的位置, 且略低于 $La_2Fe_{14}B$ 的 1.50 T, 只比 $Lu_2Fe_{14}B$ 的 1.46 T 稍高一点, 意味着 Ce 不仅对 $Ce_2Fe_{14}B$ 化合物没有贡献磁矩, 还以缩小 Fe-Fe 间距的途径连带着将 Fe 原子磁矩也降低了; 也有另一种可能的解释, 即 Ce 离子有多余电子进入 Fe 的 3d 能带并降低其磁矩^[12]。 $Ce_2Fe_{14}B$ 室温附近的 J_s 更逊一筹, 1.17 T 的数值只是 $La_2Fe_{14}B$ 的 78%, 相对于低温数值降低了 20%, 根据按 T_c 归一化的 Fe 次晶格磁化强度随温度变化的 $M-T/T_c$ 曲线^[1], 在 300 K 时 $Ce_2Fe_{14}B$ 的 $T/T_c = 0.71$, 对应的 M 约为低温数值的 78%, 即降低了 22%, 这与实测数据的 20% 已相当接近, 过低的 T_c 进一步恶化了 $Ce_2Fe_{14}B$ 的室温 J_s 。上节说到, $Ce_2Fe_{14}B$ 的室温磁晶各向异性场 $\mu_0 H_a$ 与非磁性 La, Lu 和 S 态 Gd 化合物的相

当, 4 个化合物的数值分别为 3.0, 2.0, 2.0 和 2.5 T, 进一步表明 Ce 对室温磁晶各向异性亦无贡献。

总而言之, Ce 在 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 中不仅表现出非磁性特征, 而且因缩减了 Fe-Fe 间距致使 Fe 次晶格的内禀磁性大打折扣, 对以 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相为基础开发 Ce-Fe-B 永磁材料而言极为不利。但如果将 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的内禀磁性参数与 SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 3 大类稀土永磁材料主相相比, 还是能看到其产业化的价值: 室温 $J_s = 1.17 \text{ T}$, 与 SmCo_5 相当, 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 的理论极限值 267 kJ/m^3 (33 MGOe)。室温 $\mu_0 H_a = 3.0 \text{ T}$, 根据 Nd-Fe-B 磁体的经验, 可期待 $\mu_0 H_{cj} = 0.3 \sim 0.4 \text{ T}$ 。

3 Ce 在合金或金属化合物中的混合价态

从 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶格常数和内禀磁性的反常行为和密切关系可以看出, Ce 的离子半径明显小于 Ce^{3+} 离子应有的水准, 而且以 4f 电子局域磁性的理论来分析也与 Ce^{3+} 磁性严重偏离。这种现象在其它 Ce-过渡金属合金或化合物中并不鲜见, 其根本原因就在于 Ce 的混合价态特性。

3.1 Ce 离子的混合价态

Ce 原子的基态电子构型为 $[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$, 在合金或金属化合物中, Ce 离子既可能与常规稀土离子一样处于 +3 价态— γ 态, 也可能再失去一个 f 电子而处于 +4 价态— α' 态, 不同价态离子的选择性占位使 Ce 呈现混合价态— α 态。不同价态 Ce 离子的磁性截然不同: γ 态有一个 4f 电子, 由洪德法则可以得到: $S = 1/2$, $L = 3$, $J = L - S = 5/2$, Ce^{3+} 离子表现出宏观磁性, 离子磁矩 $\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} = 2.54 \mu_B$, 相当于 Pr 和 Nd 的 70%, 同时还可期待 Ce^{3+} 对磁晶各向异性作出贡献; α' 态的 4f 电子数为 0, $S = L = J = 0$, 离子磁矩和磁晶各向异性效应随着 4f 电子的离去而丧失, 而且 Ce^{4+} 具有明显小于 Ce^{3+} 的离子半径。尽管 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的晶格常数和内禀磁性参数都意味着 Ce 处于 α' 态, 但低温磁晶各向异性场的数值却建议, Ce 可能并不完全处于 α' 态, 而是 α 态。

Capehart 等人^[18]运用高能同步辐射 X 光吸收谱近边界结构技术 (XANES), 从 Ce 的 L_3 吸收边测得其在 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 中的光谱价 $\nu_s \approx 3.44$, 基本上处于 +3 价和 +4 价的中央, $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{3.9}$ 氢化物的 ν_s 降到 3.36, 而 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ 的 ν_s 则高达 3.58, 比 +4 价的 CeO_2 还高 0.09。他们根据 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($3.5 < x < 4.5$) 的晶格常数以及各元素晶位坐标, 计算了由以 Ce 为中心、Ce 与 20 个最近邻原子连接直线段的垂直平分面构成的 Voronoi 多面体的体积, 结果表明 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 结构 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ 的 Ce-6c 晶位体积仅 30.5 \AA^3 , 与 +4 价 α -Ce 的 28.6 \AA^3 很接近; $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的 4f 和 4g 晶位分别为 30.7 和 34.0 \AA^3 ,

$\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($3.5 < x < 4.5$) 分别增大到 31.6 和 35.1 \AA^3 , 显然 4f 晶位体积偏小, 而 4g 晶位体积大得多, 与 +3 价 γ -Ce 的 34.7 \AA^3 相近 (在氢化物中甚至大于 γ -Ce)。因此, 不同晶位的 Ce 具有混合价特征, 与 XANES 实验结果相符。以不同 Ce 晶位体积的加权平均值定义为 Ce 晶位的平均空间体积, 并与这 3 种化合物的 Ce 离子光谱价 ν_s 进行关联, 图 3 表明两者呈很好的直线下降关系, 晶位空间体积越大光谱价越低, 如果能给 Ce 离子提供更大的晶位空间体积, 比如 4g 晶位, 就有希望使其处于 +3 价 γ 态并贡献磁性。

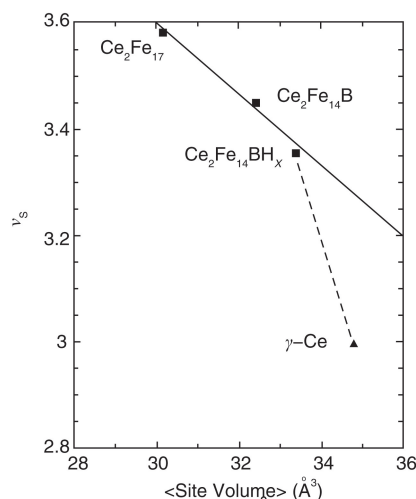


图 3 Ce 的光谱价 ν_s 与 Ce 晶位平均空间体积的关系^[18]

Fig. 3 Ce spectroscopic valence vs average steric volume^[18]

Alam 和 Johnson^[19,20]从第一原理出发计算了一个 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单胞中 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相生成焓与 Ce 混合价态的关系。将 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 看成不同的原子, 由 Ce^{4+} 逐步替换 8 个 Ce 晶位的 Ce^{3+} 可构成以 $1/8 = 0.125$ 为步长的 7 个混合价态: +3.125, +3.250, ..., +3.875 和两个纯价态 +3, +4, 不同比例的 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 以二项分布占据不同晶位, 然后分别计算离子半径小的 Ce^{4+} 优先进入空间体积小的 4f 晶位或空间体积大的 4g 晶位的生成焓。图 4a 的计算结果表明: Ce^{4+} 优先进入 4f 晶位具有负生成焓 (实线贯穿的圆点), 生成焓极小值对应的混合价 $\nu_s = 3.53$, 略高于中间价 +3.5, 与上述从 Ce 的 L_3 吸收边测得其在 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 中的光谱价 $\nu_s = 3.44$ 的符合度相当高; 反之, Ce^{4+} 优先进入 4g 晶位的生成焓为正 (虚线贯穿的方点), 在能量上处于不利地位。如果引入大离子半径的 La^{3+} 形成三元化合物 $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 稀土晶位空间增大, 便有机会使 Ce 混合价态向 Ce^{3+} 移动, 图 4b 是假设一个 La 离子择优占据空间体积大的 4g 晶位后, 1/8 的 Ce 被 La 替代的 $(\text{Ce}_{87.5}\text{La}_{12.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 生成焓与混合价的关系, 可见生成焓

极小值对应的混合价移向 γ 态, $\nu_s = 3.43$, 与 $(\text{Ce}_{90}\text{La}_{10})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的 XANES 实验结果 $3.46^{[21]}$ 非常接近。而中子衍射研究表明, $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ 的 Ce 原子磁矩为 $2.1 \mu_B$, 略低于 Ce^{3+} 离子磁矩^[22,23]。

Jin 等人^[24]制备了成分为 $[(\text{Pr}, \text{Nd})_{1-x}(\text{La}, \text{Ce})_x]_{2.14}\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, La/Ce 重量比 = 35/65) 的速凝薄带, 并且综合应用 XPS 和 XRD 等手段, 发现当 La-Ce 联合添加量 $x > 0.3$ 时, XPS 中对 f^0 (即 Ce^{4+}) 的强度单调下降, 而 f^1 和 f^2 的强度单调上升, 意味着 Ce 的混合价态向 +3 价移动。相应地, XRD 表明晶格常数 a 和 c 在 $x < 0.3$ 时线性减小, 在 $x > 0.3$ 时线性增大, 但 c/a 保持不变。磁性参数显示, $x = 0.4$ 的样品偏离饱和磁矩 M_s 和居里温度 T_c 随 x 增加单调下降的趋势, 相对于 $x = 0.3$ 的样品都有所增加。因此他们也认为晶位体积的增加、Ce 离子价的减少、含 Ce 磁体的磁性能增强之间存在密切的关系。

3.2 通过增大晶格空间未必能改善Ce的+4价倾向

Fuerst 等人^[25]的研究得出了与 Jin 等人^[24]不同的结论。他们将具有最大离子半径的 La 与 Ce 混合, 系统制备了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($x = 0 \sim 2$) 合金, 实验发现稀土过盈量和热处理条件对获得纯相至关重要, $x \leq 0.2$ 的实际配方为 $\text{R}_{2.2}\text{Fe}_{14}\text{B}$, $x \geq 0.4$ 的为 $\text{R}_{2.02}\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。实测数据表明, 所有样品的晶格常数、 c/a 和居里温度 T_c 均关于 x 呈线性下降关系, 最小二乘拟合得到:

$$\begin{aligned} a(x) &= 0.8829 - 0.0034x && \text{偏差平均值 } 0.04\% \\ c(x) &= 1.2363 - 0.0114x && \text{偏差平均值 } 0.06\% \\ c/a(x) &= 1.400 - 0.008x && \text{偏差平均值 } 0.06\% \\ T_c(x) &= 545.3 - 58.8x && \text{偏差平均值 } 0.32\% \end{aligned}$$

从纯 La 的 $x = 0$ 到纯 Ce 的 $x = 2$, a 只减小了 0.007 nm , 反映出 Fe-B 三角菱柱对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型结构稳定性所起的作用; c 的减小幅度达到 0.022 nm , 显然是 Ce 离子半径的影响。由此可见 a 和 c 与 x 的关系及其起因与图 1 非常相似, 而晶格常数的线性关系意味着 Ce 离子的价态在整个 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系列中是相同的。 T_c 的线性下降关系也表明 Ce 的价态没有发生突变, 只是 Fe-Fe 间距缩短的影响。考虑到磁化强度测量的不确定度 $\pm 0.24 \text{ kGs}$ 和 $x \leq 0.4$ 时存在杂相的影响, $T = 5 \text{ K}$ 的低温 $4\pi M_s$ 基本上保持为常数 15.0 kGs , 也说明 Ce 离子对 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的磁矩无贡献。因此, 虽然通过 La 取代 Ce 让 Ce 原子具有比 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 更大的晶格空间, 但并未改变 Ce 离子的 +4 价态特征。

4 Ce 对烧结Nd-Fe-B 磁体永磁性的影响

磁体主相的内禀磁性和磁体的相组成以及微结构将共同决定磁体的永磁性。Ce 替代 Nd 添加到 Nd-Fe-B 合

金之中, Ce 离子的 +4 价倾向直接影响到烧结磁体的相组成及其显微结构, 实验表明它还会进一步损伤烧结磁体的内禀矫顽力。但在以内禀磁性和纳米晶粒尺寸决定的快淬磁体中, 这种 Ce 混合价态对内禀矫顽力的影响较小, 因此可以得到 Ce 含量很高的快淬 R-Fe-B 磁体。从下面的研究工作可以看到, 不同的矫顽力机制对 Ce 添加的敏感度极为不同。

4.1 高Ce或混合稀土含量烧结磁体的尝试

Ce-Fe-B 烧结磁体的尝试是以失败而告终的, 因此富含 La, Ce 的烧结磁体实验都是从部分替代 Pr 或 Nd 着手。尽管混合稀土 MM 天然就是 La, Ce, Pr, Nd 的混合物, 但因为 La, Ce 含量过高, MM-Fe-B 烧结磁体的性能仍然低到没有实用价值^[26]。Okada 等人^[27]用 Ce 含量 5 wt% 和 40 wt% 的 Pr-Nd 合金作为原料, 磁体成分为 $\text{R}_{32.5-34.5}\text{Fe}_{61}\text{B}_{1-1.6}$, 实验表明: Ce 占稀土总量 5 wt% 的 $\text{R}_{33.5}\text{Fe}_{65.5}\text{B}_1$ 磁体 $B_r = 1.32 \text{ T}$ (13.2 kGs), $H_{cj} = 812 \text{ kA/m}$ (10.2 kOe), $(BH)_{\max} = 318 \text{ kJ/m}^3$ (40 MGOe), 具有很好的永磁特性; 但当 Ce 含量增加到总稀土量的 40 wt% 时, 烧结温度需降到 $1040 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, 磁体 $B_r = 1.15 \text{ T}$ (11.5 kGs), $H_{cj} = 422 \text{ kA/m}$ (5.3 kOe), $(BH)_{\max} = 214 \text{ kJ/m}^3$ (27 MGOe), 与前者相比大打折扣, 但依然具有一定的实用价值, 不过其矫顽力的温度系数很差, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 H_{cj} 仅为室温的 65%。电镜观察表明, Ce 进入主相和富稀土相, 降低了两者的熔点, 使烧结更容易达成, 且富 Nd-Ce 相对主相的浸润性更好。龚伟和 Hadjipanayis^[26]完全采用 MM 来制备烧结磁体, 名义成分 $\text{MM}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 磁体的 H_{cj} 不超过 120 kA/m (2 kOe), 添加 Al 和 Dy_2O_3 或 Nd_2O_3 可将 H_{cj} 提升到 $637 \sim 796 \text{ kA/m}$ ($8 \sim 10 \text{ kOe}$) 的水平, 代价是剩磁大幅下降, $(BH)_{\max} < 80 \text{ kJ/m}^3$ (10 MGOe), 还不如各向同性粘结钕铁硼磁体。马保民 (Ma B M) 和 Willman^[28]用多合金方法, 将不同 B, Al 含量的 Nd-Fe-B 合金与 MM-Fe-B 或 MM-Fe-Al-B 合金粉末混合制备烧结磁体, 表 1 综合了不同 MM 和 Al 含量磁体的永磁性能, 10 at% 的 Ce 替代 Nd 还能维持 11.0 kOe 的矫顽力, 但 $(BH)_{\max}$ 已经降到 27.8 MGOe , 而约 65 at% 的 Ce 得到的 H_{cj} 只有 4.6 kOe , $(BH)_{\max} = 16.2 \text{ MGOe}$ 。Li 和 Bogatin^[29]研究了 Nd 置换 Ce, Co 和 Si 置换 Fe 的烧结磁体 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x)_{13.5}\text{Fe}_{62}\text{Co}_{17}\text{Si}_1\text{B}_{6.5}$ 的相结构和磁性, 发现 Ce 含量高的铸态合金存在 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Ce}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{14}\text{B}$ 和居里温度 $T_c \approx 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 的富 Ce 相, 而低 Ce 合金只有 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\text{Ce}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{14}\text{B}$ 相, 均匀化处理后 $\alpha\text{-Fe}$ 含量显著降低。Nd 含量 x 越高磁性能越好, $x = 0$ 的纯 Ce-Fe-B 磁体 $(BH)_{\max}$ 仅 11.1 MGOe , $x = 0.4$ 磁体的 $B_r = 11.7 \text{ kGs}$, $H_{cj} = 7.5 \text{ kOe}$, $(BH)_{\max} = 27.2 \text{ MGOe}$ 。

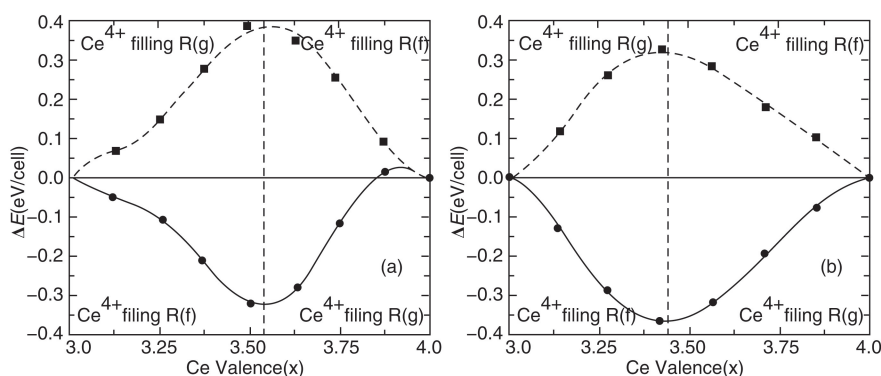


图 4 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (a) 和 $(\text{Ce}_{87.5}\text{La}_{12.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (b) 的生成焓 ΔE 与 Ce 混合价的关系 (La 优先进入 4g 晶位)

实线 (虚线) —— 半径偏小的 Ce^{4+} 优先占据 4f (4g) 晶位^[20]

Fig. 4 Relationship between formation enthalpy (ΔE) and valence of Ce in $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $(\text{Ce}_{87.5}\text{La}_{12.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

(La favors one 4g site), solid (dashed) line with the smaller Ce^{4+} ions distribute over 4f (4g) sites^[20]

表 1 $\text{MM}_{16.3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{77.5-y}\text{Al}_y\text{B}_{6.2}$ 的磁性^[28]

Table 1 Magnetic properties of $\text{MM}_{16.3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{77.5-y}\text{Al}_y\text{B}_{6.2}$ ^[28]

x	MM/RE	y	B_r	H_{cB}	H_{cJ}	H_k	$(BH)_{\max}$
/at%	/at%	/at%	/kGs	/kOe	/kOe	/kOe	/MGOe
5.8	64.4	3.5	8.9	4.2	4.6	3.4	16.2
7.5	54.0	2.9	9.4	5.1	5.8	4.0	18.5
9.2	43.6	2.4	9.8	5.8	6.9	4.1	20.2
12.6	22.7	1.2	10.8	8.0	9.9	5.8	25.5
14.6	10.4	0.7	11.1	8.1	11.0	6.3	27.8

4.2 双主相方法成功制备商品化高Ce 含量烧结磁体

朱明刚和李卫等人^[30, 31]采用双主相的方法, 用速凝薄片技术分别制备 Nd-Fe-B 和 $(\text{Ce-Nd})\text{-Fe-B}$ 合金, 再将两种合金的粉末以不同比例均匀混合, 用传统粉末冶金方法制备出名义成分为 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_{30}(\text{Fe, TM})_{69}\text{B}_1$ (wt%, $x = 0.10 \sim 0.45$) 的烧结磁体。如图 5 所示, $(\text{Nd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})_{30}(\text{Fe, TM})_{69}\text{B}$ 的烧结温度需高于 1020°C 才能达到 7.64 g/cm^3 以上的密度, 但 H_{cJ} 随烧结温度升高单调下降, 且 1060°C 的高温会显著降低 B_r 和 $(BH)_{\max}$ 。在优化工艺条件下得到的磁体性能与 Ce 含量 x 的关系参见表 2, 富稀土相的熔点从 $x=0$ 的 455°C 单调降低到 $x=0.2$ 的 419°C , 说明含 Ce 磁体可在更低温度下烧结, 以避免主相晶粒过度生长; 磁体 T_c 和 B_r 降低表明 Ce 进入主相形成了 $(\text{Ce, Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 固溶化合物; 在 $x \leq 0.2$ 可以得到 $H_{cJ} \approx 12\text{ kOe}$ 、 $(BH)_{\max} \geq 45\text{ MGOe}$ 的中等性能磁体, 即使在 $x=0.3$, $(BH)_{\max}$ 还可维持在 43 MGOe 以上。将成分为 $[(\text{PrNd})_{0.8}\text{Ce}_{0.2}]_{31}(\text{Fe, TM})_{68}\text{B}_1$ 的单合金磁体和双主相磁体进行比较, 其中双主相磁体由 $(\text{PrNd})_{31}(\text{Fe, TM})_{68}\text{B}_1$ 与 $[(\text{PrNd})_{0.5}\text{Ce}_{0.5}]_{31}(\text{Fe, TM})_{68}\text{B}_1$ 按 3:2 配成。双主相方法将磁体的 H_{cJ} 从单合金法的 7.7 kOe 提升到 12.1

kOe, B_r 从 13.16 kGs 提升到 13.30 kGs 。显微分析揭示, 双主相磁体的主相晶粒基本保持各自的 Ce 含量, 相邻晶粒之间的扩散渗透不明显, 但存在更多的富稀土相。两种内禀磁性差异较大的主相晶粒间相互影响, 其效果优于形成完全固体后的内禀磁性。

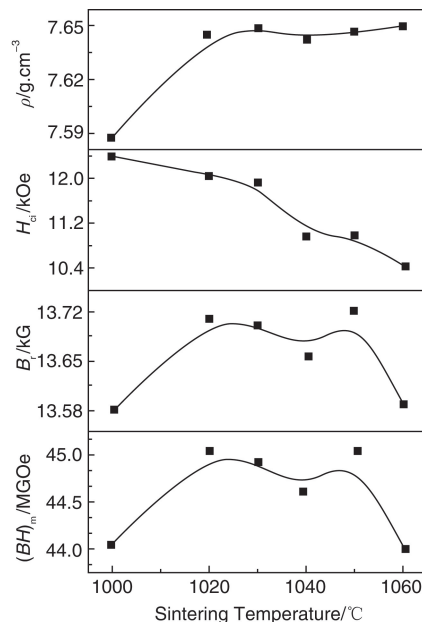


图 5 $(\text{Nd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})_{30}(\text{Fe, TM})_{69}\text{B}_1$ 的密度及磁性性能与烧结温度的关系^[30]

Fig. 5 Dependence of density and magnetic properties on sintered temperatures for $(\text{Nd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})_{30}(\text{Fe, TM})_{69}\text{B}_1$ magnets^[30]

类似地, Jin 等人^[32]用 $(\text{Pr, Nd})_{29.8}\text{Gd}_{1.7}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{M}_{1.1}\text{B}_{1.0}$ 与 $(\text{Pr, Nd})_{20.3}(\text{La, Ce})_{9.5}\text{Gd}_{1.7}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{M}_{1.1}\text{B}_{1.0}$ 两种粉末按一定比例混合制备烧结磁体。当 La-Ce (La 35 wt%、

Ce 65 wt%) 占总稀土量达 36 wt% 时, 磁体的最大磁能积仍可达到 42.2 MGOe。扫描电镜观察表明, 磁体主相中存在 La/Ce 和 Pr/Nd 分布不均匀的现象, 他们认为这种不均

匀分布可导致晶粒内部的短程交换作用, 从而可使双主相磁体的磁性能高于单主相磁体, 他们测到双主相磁体居里温度高于同成分单主相磁体, 是这个推测的重要注脚。

表 2 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_{30}(\text{Fe}, \text{TM})_{69}\text{B}_1$ (wt%, $x = 0.10 \sim 0.45$) 的磁性能^[30]

Table 2 Magnetic properties of $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_{30}(\text{Fe}, \text{TM})_{69}\text{B}_1$ (wt%, $x = 0.10 \sim 0.45$)^[30]

$x/\text{wt}\%$	B_r/kG	H_{cj}/kOe	$(BH)_{\max}/\text{MGOe}$	H_k/H_{cj}	$T_c/^\circ\text{C}$	Melting point of R-rich phase / $^\circ\text{C}$
0.00	14.2	13.1	48.1	0.80	315	455
0.10	14.0	12.2	46.6	0.87	306	433
0.15	13.8	11.4	45.6	0.95	294	422
0.20	13.7	12.0	45.0	0.90	293	419
0.30	13.6	9.3	43.3	0.93		
0.45	12.4	6.2	33.4	0.90		

4.3 CeFe₂ Laves 相妨碍高Ce 含量烧结磁体获得高 H_{cj}

钮萼等人^[33]系统地研究了采用混合稀土 MM 和双合金法制备 (MM, Nd, Dy)-Fe-Co-Cu-Al-Nb-B 烧结磁体的相结构、微结构与永磁性能的关系。图 6 展示了磁体内禀磁性和外禀磁性随 MM 占稀土总量 R 的原子比 MM/R 变化的特征, 可见磁体的磁晶各向异性场 H_a 、饱

和磁化强度 $4\pi M_s$ 和居里温度 T_c 都随 MM/R 线性下降, 表现出简单的固溶模式, 相应的磁体 B_r 和 $(BH)_{\max}$ 也线性下降, 唯独 H_{cj} 在 MM/R = 42.2% 出现转折, 对应的 LaCe 与 R 之比为 1/3, 在 MM/R ≤ 21.5% 能得到 $B_r \geq 12.1$ kGs、 $H_{cj} \geq 10.7$ kOe、 $(BH)_{\max} \geq 34.0$ MGOe 的实用化磁体。

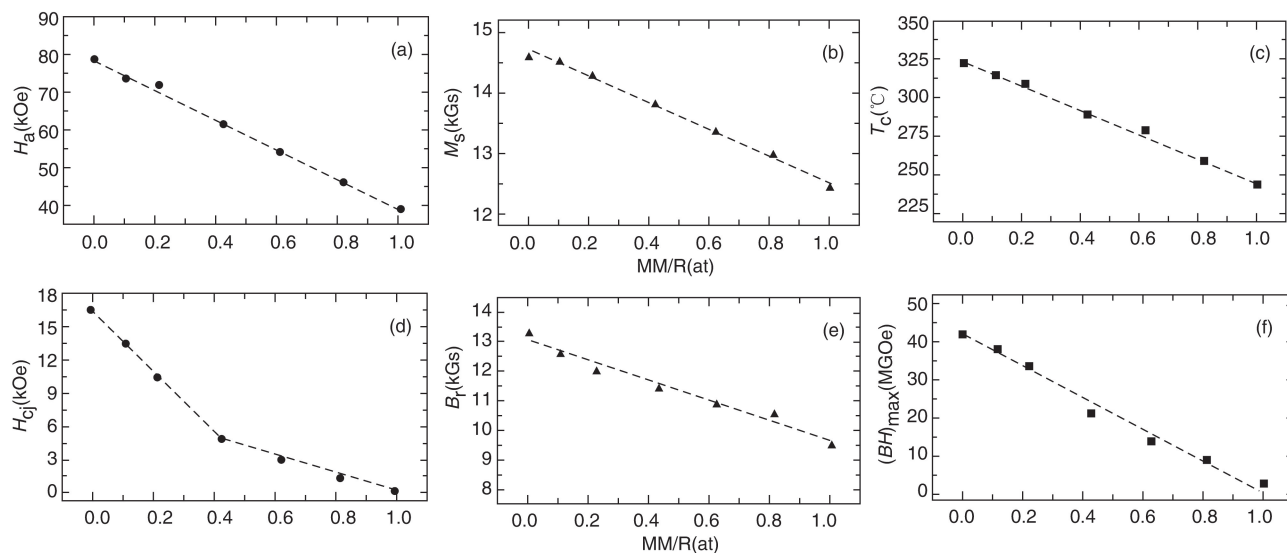


图 6 双合金法制备 MM-Fe-B 烧结磁体的内禀磁性和外禀磁性随 MM/R 的关系^[33]

Fig. 6 Intrinsic and extrinsic magnetic properties of sintered MM-Fe-B magnets with MM/R ratio^[33]

比较 MM/R=0 的常规磁体和 MM/R=62.1 at% 磁体的 SEM 背散射图像可知: 前者主相晶粒内化学成分均匀, 沿着晶界有薄且连续的富 Pr-Nd 相, 部分晶界三角区也存在富 Pr-Nd 相; 而后者多数晶粒都具有清晰的“核”与“壳”衬度, “壳”区灰度低于“核”区, 意味着“壳”的平均原子序数比“核”小, 而富稀土相几乎都位于晶界三角区, 不是分割相邻主相晶粒的浸润相。区域 EDS 分析结果证实, “核”区稀土元素只有 Pr 和 Nd, La 和 Ce 含量不可探测, 而“壳”中 La, Ce 含量与 Pr, Nd 相当, 且 Ce 含量最高, 可以推测“壳”的 H_a 比

“核”的低, 主相晶粒呈现“软壳硬核”特征, 加上晶粒边界缺少退磁耦合的连续富稀土相, 高 MM/R 的磁体 H_{cj} 很低。从不同 MM/R 磁体的断裂形貌 (图 7) 也可以识别两者在富稀土相分布上的显著差异: 低 MM/R 磁体为沿晶断裂, 主相晶粒边界清晰, 晶粒尺寸在 5~10 μm 之间, 除了孔洞多一些以外, MM/R=21.5 at% 的微结构与 MM/R=0 的非常类似; 而高 MM 含量磁体 (图 7c~d) 大多为穿晶断裂, 主相晶粒间没有明显的边界, 多个晶粒连成等效大晶粒, 断面还存在 5~10 μm 的孔洞。另外, 通过 XRD、EDS 和 $M-T$ 曲线还证实, MM/R=62.1 at% 和

100 at% 的样品中存在 $(\text{Ce}, \text{Nd})(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 相晶粒, 居里温度约 245 K, 比 Deportes 等人^[34]报道的 CeFe_2 居里温度 230 K 高 15 K, 估计是由于 Co 和 Nd 进入了 Laves 相。

从图 8 的 Ce-Fe-B 和 Nd-Fe-B 三元相图比较可以看出, 由于 Ce 的混合价倾向, 离子半径更小的 Ce 能形成 CeFe_2 Laves 相 (常规条件下 NdFe_2 相不存在), 烧结 Ce-Fe-B

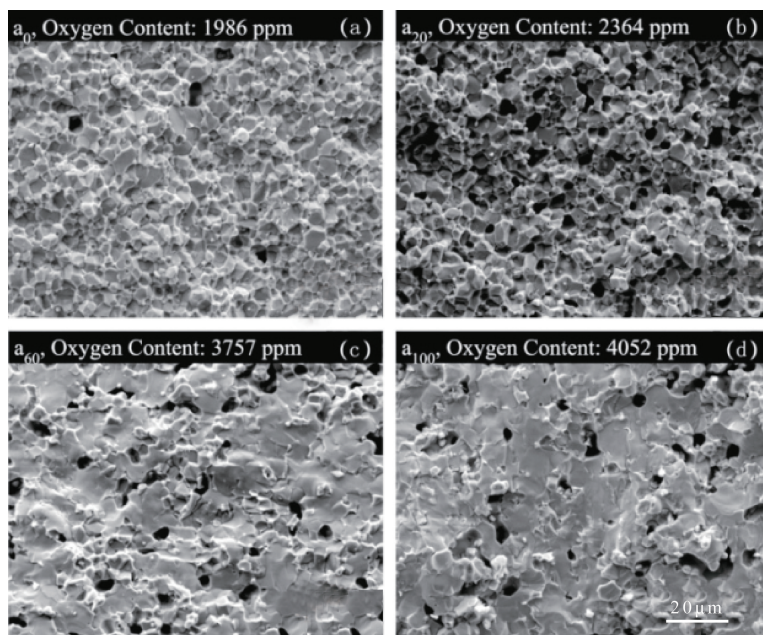


图 7 不同 MM/R (at%) 磁体的断裂形貌 SEM 照片: (a) MM/R=0, (b) MM/R=21.5, (c) MM/R=62.1 和 (d) MM/R=100^[33]

Fig. 7 SEM images of fracture morphologies and oxygen contents of different samples: (a) MM/R=0, (b) MM/R=21.5, (c) MM/R=62.1 and (d) MM/R=100^[33]

的成分处于由 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Ce}_{1.12}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 和 CeFe_2 构成的三角形内 (图 8a), 这 3 个相都倾向于以独立晶粒的形式存

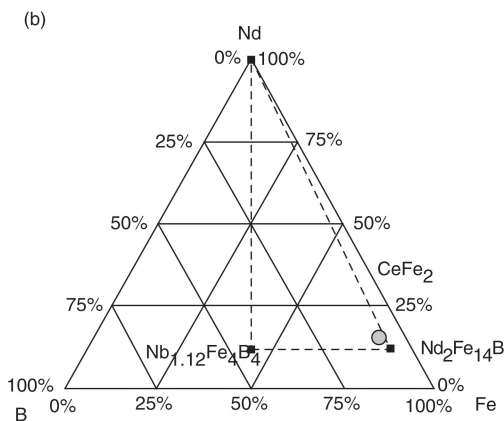
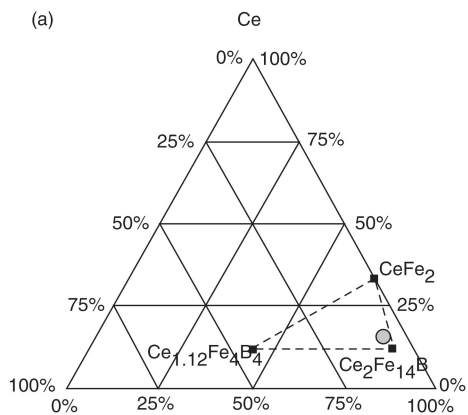


图 8 Ce-Fe-B (a) 和 Nd-Fe-B (b) 三元相图, 灰色圆圈对应磁体成分^[33]

Fig. 8 Phase diagrams of Ce-Fe-B (a) and Nd-Fe-B (b) ternary system, the composition of magnet is marked by gray circle^[33]

严长江等人^[35]在氩气氛下将 $\text{Ce}_{30.5}\text{Fe}_{68.5}\text{B}_1$ (wt%) 熔融合金以 1.8 m/s 的铜辊线速度制成平均厚度 200 μm 的速凝薄片, 粉末 XRD 显示合金为 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_2B 、 CeFe_2 和 Ce 五相共存, 高达 $10^3/^\circ\text{C}$ 的冷速尚不能有效抑制 $\alpha\text{-Fe}$ 的生成, 而在同等条件下 Nd-Fe-B 体系只有 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和富 Nd 相。差热分析和 BSE 分析给出的合

在, 主相晶粒之间缺乏起退磁耦合作用的浸润性富稀土相, 导致烧结 Ce-Fe-B 磁体 H_{ci} 极低。

(b)

金凝固反应见表 3, 共晶反应生成的 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_2B 枝晶形成“核” (图 9a), 核外包覆包晶反应生成的 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ “壳”, 更低熔点的 CeFe_2 和 Ce 被挤到三角区。主相晶粒并非贯穿速凝薄片厚度的柱状晶, 面积也不占绝对优势。合金在 1000 $^\circ\text{C}$ 处理 30 min 即可消除 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_2B , 但仍有不少 CeFe_2 相。将约 1/5 的 Ce 用 Ho 替代^[36],

表 3 Ce-Fe-B 速凝薄片凝固反应特征^[35]Table 3 Solidification reactions of strip casting Ce-Fe-B alloy^[35]

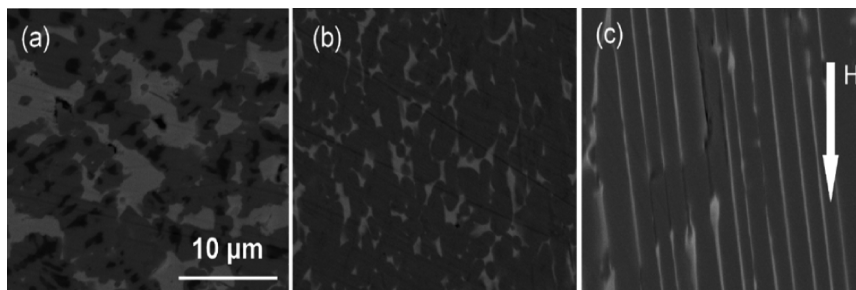
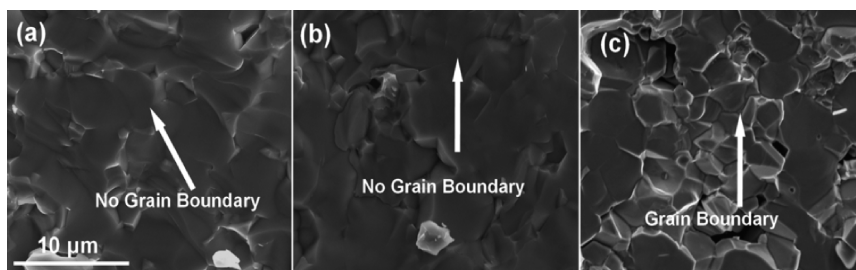
Phase	Reaction	Equation	$T/^{\circ}\text{C}$
Fe_2B	Eutectic	$\text{L} \rightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$	1173
Fe	Eutectic	$\text{L} \rightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$	1173
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Peritectic	$\text{L}' + \gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	982
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$	Peritectic	$\text{L}'' + \gamma\text{-Fe} \rightarrow \text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$	970
CeFe_2	Peritectic	$\text{L}''' + \text{Ce}_2\text{Fe}_{17} \rightarrow \text{CeFe}_2$	876

$\text{Ce}_{25.5}\text{Ho}_5\text{Fe}_{68.5}\text{B}_1$ 速凝薄片可完全消除富 Fe “核” (图 9b), 因为 Ho 有效提高了主相的固相线温度, $(\text{Ce}, \text{Ho})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相晶粒呈椭圆形, 大多数椭圆的长轴沿冷却热流方向排列, CeFe_2 倾向于团聚, 不像富 Nd 相那样完全浸润和包覆主相; 进一步用部分 Nd 替代 Ce, Mn 替代 Fe, 并适当提高稀土总量和降低 B 含量, $\text{Ce}_{22}\text{Ho}_5\text{Nd}_4\text{Fe}_{67.1}\text{Mn}_{0.96}\text{B}_{0.94}$ 速

凝薄片的微结构就与 Nd-Fe-B 一样了 (图 9c), 较高熔点的 RFe_2 相转化为熔点低得多的富稀土相。用上述 3 种合金制备的烧结磁体密度和性能见表 4, 磁体断面的微结构特征见图 10。由于浸润性晶界相的缺失, 前两种合金表现出穿晶断裂, 主相晶粒粗大, 磁体 H_{cJ} 很低; 随着浸润性晶界相的出现, 磁体的永磁性显著改善。

表 4 掺杂 Ho, Nd 和 Mn 的 Ce-Fe-B 烧结磁体的性能^[36]Table 4 Magnetic properties of sintered Ce-Fe-B magnets with Ho, Nd, and Mn dopants^[36]

Composition	$\rho/\text{g}/\text{cm}^3$	B_r/kGs	H_{cJ}/kOe	$(BH)_{\text{max}}/\text{MGOe}$
$\text{Ce}_{30.5}\text{Fe}_{68.5}\text{B}_1$	7.61	3.74	0.10	0.07
$\text{Ce}_{25.5}\text{Ho}_5\text{Fe}_{68.5}\text{B}_1$	7.65	7.29	0.17	0.26
$\text{Ce}_{22}\text{Ho}_5\text{Nd}_4\text{Fe}_{67.1}\text{Mn}_{0.96}\text{B}_{0.94}$	7.63	9.41	3.59	18.45

图 9 $\text{Ce}_{30.5}\text{Fe}_{68.5}\text{B}_1$ 、 $\text{Ce}_{25.5}\text{Ho}_5\text{Fe}_{68.5}\text{B}_1$ 和 $\text{Ce}_{22}\text{Ho}_5\text{Nd}_4\text{Fe}_{67.1}\text{Mn}_{0.96}\text{B}_{0.94}$ 速凝薄片的 BSE 照片^[36]Fig. 9 BSE images of strip-casting $\text{Ce}_{30.5}\text{Fe}_{68.5}\text{B}_1$, $\text{Ce}_{25.5}\text{Ho}_5\text{Fe}_{68.5}\text{B}_1$ and $\text{Ce}_{22}\text{Ho}_5\text{Nd}_4\text{Fe}_{67.1}\text{Mn}_{0.96}\text{B}_{0.94}$ magnets^[36]图 10 $\text{Ce}_{30.5}\text{Fe}_{68.5}\text{B}_1$ 、 $\text{Ce}_{25.5}\text{Ho}_5\text{Fe}_{68.5}\text{B}_1$ 和 $\text{Ce}_{22}\text{Ho}_5\text{Nd}_4\text{Fe}_{67.1}\text{Mn}_{0.96}\text{B}_{0.94}$ 烧结磁体断面的 SEM 照片^[36]Fig. 10 SEM images of fracture of sintered $\text{Ce}_{30.5}\text{Fe}_{68.5}\text{B}_1$, $\text{Ce}_{25.5}\text{Ho}_5\text{Fe}_{68.5}\text{B}_1$ and $\text{Ce}_{22}\text{Ho}_5\text{Nd}_4\text{Fe}_{67.1}\text{Mn}_{0.96}\text{B}_{0.94}$ magnets^[36]

4.4 快淬 Ce-Fe-B 磁粉的永磁特性

小的 Ce^{4+} 离子半径促成了 Ce-Fe-B 三元体系中 CeFe_2 相的生成, 而 CeFe_2 不能浸润和包覆主相, 致使烧结 Ce-Fe-B 磁体无法获得合理的高 H_{cJ} 。有适当的内禀磁性做保证, 快淬 Ce-Fe-B 合金的高 H_{cJ} 只要求主相晶粒达到亚微米的水平, 而分割主相的浸润性晶界相并不是高 H_{cJ} 的必要条件。

Herbst 等人^[6]系统研究了 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相邻区域 Ce-Fe-B 三元系快淬合金的相结构和永磁特性, 图 11a 是合金

配方点在 Ce-Fe-B 三元相图中的分布, 并以方框的灰度表征 $(B_r + H_{\text{cJ}})$ 的高低—从纯白的最大值到纯黑的最小值, 表 5 列出了围绕最佳性能点 A- $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{78}\text{B}_6$ 的合金性能; 图 11b 是过淬 A 合金在不同温度下退火 5 min 的磁性能变化规律, 最佳晶化温度在 550 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 。Ce-Fe-B 的最佳性能成分有别于 Nd-Fe-B 体系的 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{82}\text{B}_5$ (对应图 11a 和表 5 中的 M 点), A 点的相组成为 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Ce}_{1.12}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 和 CeFe_2 , M 合金 $\text{Ce}_{13}\text{Fe}_{82}\text{B}_5$ 与 A 合金处在 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - CeFe_2 连接线的两侧, 相组成变为 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、

表 5 最佳性能点 A 附近的快淬合金成分、磁性能参数及对应的退火温度^[6]

Table 5 Composition, magnetic properties, and heat treatment temperatures of rapidly quenched powders around composition A with optimized performance^[6]

Composition /at%	B_r /kG	H_{ci} /kOe	$(BH)_{max}$ /MGoe	$B_r + H_{ci}$	T_a /°C
A-Ce ₁₇ Fe ₇₈ B ₆	4.9	6.2	4.1	11.1	550
B-Ce ₁₄ Fe ₇₉ B ₇	5.3	5.4	4.6	10.7	500
C-Ce ₁₅ Fe ₇₇ B ₈	4.7	5.8	3.4	10.5	600
D-Ce ₁₈ Fe ₇₈ B ₄	4.6	5.6	3.3	10.2	600
E-Ce ₂₃ Fe ₇₁ B ₆	2.9	7.1	1.4	10.0	600
F-Ce ₁₄ Fe ₇₅ B ₁₁	5.0	4.7	3.6	9.7	600
I-Ce ₁₃ Fe ₈₀ B ₇	5.2	3.2	2.8	8.4	600
M-Ce ₁₃ Fe ₈₂ B ₅	4.8	3.1	2.5	7.9	650
V-Ce ₈ Fe ₈₂ B ₁₀	2.3	0.6	0.3	2.9	700

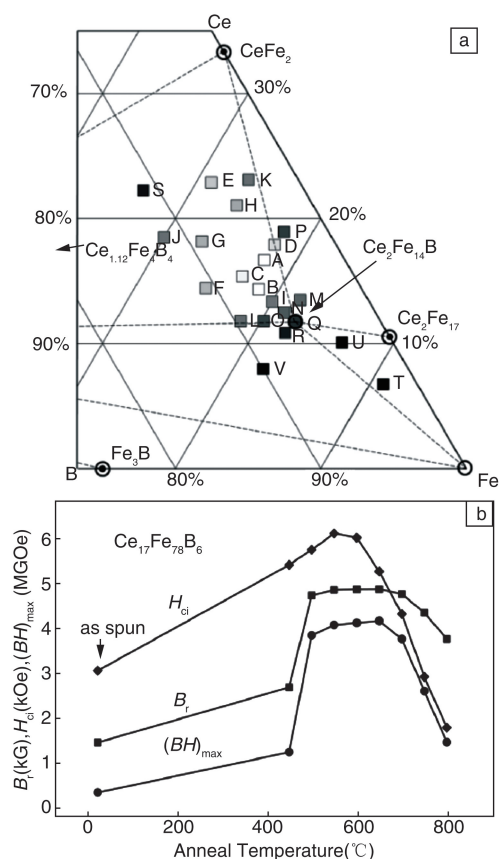


图 11 快淬 Ce-Fe-B 合金的成分与磁性能关系 (a); 不同温度下退火 5 min 的过淬 Ce₁₇Fe₇₈B₆ 合金磁性能变化规律 (b)^[6]

Fig. 11 Relationship between magnetic properties and composition of quenched Ce-Fe-B (a), and influence of an annealing temperature on magnetic properties of over-quenched Ce₁₇Fe₇₈B₆ alloy (b)^[6]

Ce₂Fe₁₇和 CeFe₂。由于离子半径较大, 热平衡 Nd-Fe 二元系不存在 NdFe₂相 (Nd₃₃Fe₆₇), 取而代之的是 Fe 含量更高的 Nd₅Fe₁₇相 (Nd₂₃Fe₇₇), 因此合金最佳成分可以更靠近富 Fe 区, 而且在快淬—晶化的亚稳条件下只有主相和 Nd-Fe 晶界相, 不存在富 B 相, 显然有利于得到高磁化强度。

陈仲民等人^[37]研究了 Ce 替代 Pr-Nd 的快淬 Nd-Fe-B 磁粉永磁特性, 合金成分与商品化快淬 Nd-Fe-B 磁粉相似, 为 $[(Nd_{0.75}Pr_{0.25})_{1-x}Ce_x]_{11.65}Fe_{82.75}B_{5.6}$ ($x = 0 \sim 0.5$)。图 12 是室温磁性能参数 B_r 、 H_{ci} 和 $(BH)_{max}$ 与 x 的关系, 其中 B_r 符合简单的固溶规律, $x = 0.5$ 相对于 $x = 0$ 的剩磁比为 88.3%, 但从 Ce₂Fe₁₄B、Pr₂Fe₁₄B 和 Nd₂Fe₁₄B 的饱和磁极化强度 11.7、15.6 和 16.0 kGs 来计算, 这个剩磁比应为 86.8%, 意味着 Ce 对 (Ce, Pr, Nd)₂Fe₁₄B 磁性的贡献大于纯 Ce₂Fe₁₄B。 H_{ci} 下降也可以归结为 Ce 对 Pr-Nd 磁晶各向异性场的稀释效应。磁粉的 T_c 从 $x = 0$ 的 584 K 线性下降到 $x = 0.5$ 的 509 K, 室温至 100 °C 的剩磁温度系数也从 -0.13%/°C 变到绝对值更大的 -0.20%/°C。

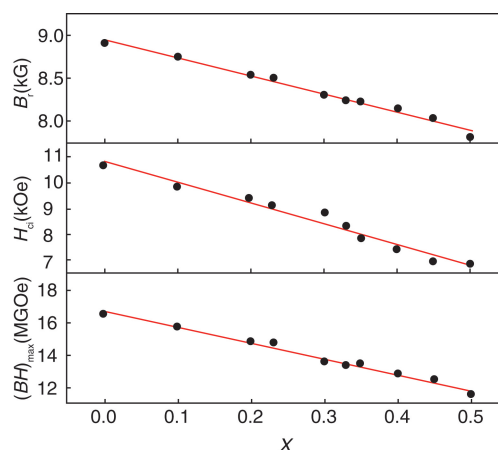


图 12 $[(Nd_{0.75}Pr_{0.25})_{1-x}Ce_x]_{11.65}Fe_{82.75}B_{5.6}$ 快淬磁粉的磁性能参数与 Ce 含量的关系^[37]

Fig. 12 Effect of Ce content on room temperature demagnetization curves and magnetic parameters of rapidly quenched $[(Nd_{0.75}Pr_{0.25})_{1-x}Ce_x]_{11.65}Fe_{82.75}B_{5.6}$ ^[37]

Gschneidner 等人^[38]制备了 $(Nd_{1-x}Ce_x)_2Fe_{14}B$ 系列快淬薄带, 其室温磁性能与 Ce 含量 x 的关系可参见图 13, 与图 12 的线性下降相比存在显著差异的是, 在 $x = 0.2$ 时 $\mu_0 H_{ci}$ 跃升到 1.0 T (10.0 kOe), 一直到 $x = 0.35$ 才回到原来的趋势, 而在 $x = 0.3$ 处 B_r 和 $(BH)_{max}$ 发生陡降。晶格参数 c 在 $x = 0.2$ 也是一个局部极小的低谷, 而扫描电镜的二次电子像照片表明薄带中存在两种灰度、因而 Ce 含量不同的主相, 他们认为这是由于 Ce 的变价引起的磁晶各向异性 and 永磁性能变化。随后该实验室的

Pathak 等人^[39]研究发现, $(\text{Nd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})_{2.4}\text{Fe}_{12}\text{Co}_2\text{B}$ 快淬薄带的 H_{cJ} 为 1409 kA/m (17.7 kOe), 甚至高于 5.9 wt% 的 Dy 置换 Nd 的快淬带, 而 $(BH)_{\max}$ 则达到 100 kJ/m³ (12.6 MGOe)。可见不同稀土元素环境和不同工艺可能对 Ce 的价态及其磁性贡献带来敏感的影响。

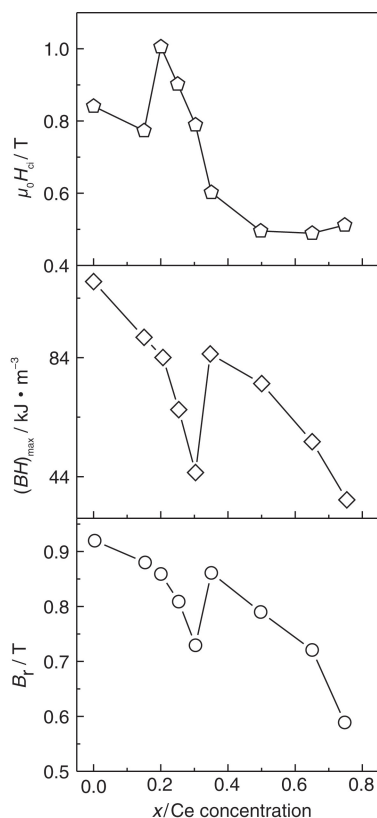


图 13 300 K 下快淬带 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 内禀矫顽力 H_{cJ} , 最大磁能积 $(BH)_{\max}$, 剩磁 B_r 随 Ce 替代量 x 的变化^[38]

Fig. 13 Magnetization measurements of $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ melt spun ribbons at 300 K; intrinsic coercivity, H_{cJ} ; maximum energy product, $(BH)_{\max}$; remanent magnetization, B_r as a function of Ce concentration (x)^[38]

5 结 语

Ce 的混合价特性使纯 Ce-Fe-B 合金体系难以制备出高内禀矫顽力的烧结磁体, 因为在合金中 Ce 表现出强烈的 +4 价倾向。从 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的内禀磁性上看, Ce^{4+} 离子不仅因自身 4f 电子的缺失而无法贡献磁性稀土离子应有的磁矩、自旋交换作用和磁晶各向异性, 而且还由于离子半径过小导致 Fe-Fe 间距缩减, 使 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的居里温度和饱和磁化强度都表现出较大幅度下降, 因此 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 具有轻稀土 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 中最低的内禀磁性。另外, 在 Ce-Fe-B 三元合金中, Ce 倾向于生成 Laves 相 CeFe_2 , 而不是富 Ce 低熔点晶界浸润相, 不能在烧结磁体中对主相晶粒退磁耦

合来提升内禀矫顽力, 因此在烧结 Ce-Fe-B 磁体中难以实现高矫顽力。但毕竟 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 还具有较为优良的内禀磁性, 通过快淬方法可制备出性能适中的 (Ce, Nd)-Fe-B 各向同性磁粉, 而通过贫 Ce 富 Nd 和贫 Nd 富 Ce 双合金或双主相烧结技术的应用, 以富 Nd 相承担分割主相晶粒提高矫顽力的功能, 实现了高性价比 (Ce, Nd)-Fe-B 烧结磁体的商品化。

参考文献 References

- [1] Coey J M D. *Rare-Earth Iron Permanent Magnets* [M]. Oxford: Clarendon Press, 1996: 1-57.
- [2] Koon N C, Williams C M, Das B N *et al.* *J Appl Phys* [J], 1981, 52 (3): 2535-2535.
- [3] Koon N C, Das B N. *Appl Phys Lett* [J], 1981, 39 (10): 840-842.
- [4] The State Council of the People's Republic of China (中华人民共和国国务院). Several Opinions on Promoting the Sustained and Healthy Development of the Rare Earth Industry (国务院关于促进稀土行业持续健康发展的若干意见) [EB/OL]. 2011. 05. http://www.gov.cn/jzwgk/2011-05/19/content_1866997.htm.
- [5] U. S. Department of Energy (美国能源局). *Critical Materials Strategy* (关键材料战略) [EB/OL]. 2011, 11. <http://www.energy.gov/epa/initiatives/departement-energy-s-critical-materials-strategy>
- [6] Herbst J F, Meyer M S, Pinkerton F E. *J Appl Phys* [J], 2012, 111 (7): 07A718.
- [7] Feng H B, Li A H, Wang J D, *et al.* *Proceedings of the 22nd International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications* [C]. Nagasaki, Japan: 2012: 236-238.
- [8] Chu L H, Liu Y, Li J, *et al.* *IEEE Trans Magn* [J], 2012, 48 (6): 2092-2095.
- [9] Buschow K H J. *Rep Prog Phys* [J], 1991, 54 (9): 1123-1214.
- [10] Wohlfarth E P, Buschow K H J. *Ferromagnetic Materials: A handbook on the properties of magnetically ordered substances* [M]. Netherlands: Elsevier Science Publishers B V, 1988: 1-129.
- [11] Coey J M D. *Rare-Earth Iron Permanent Magnets* [M]. Oxford: Clarendon Press, 1996: 58-158.
- [12] Hirosawa S, Matsuura Y, Yamamoto H. *et al.* *J Appl Phys* [J], 1986, 59 (3): 873-879.
- [13] Tokuhara K, Ohtsu Y, Ono F, *et al.* *Solid State Commun.* [J], 1985, 56 (4): 333-336.
- [14] Belorizky E, Freymy M A, Gavigan J P, *et al.* *J Appl Phys* [J], 1987, 61 (8): 3971-3973.
- [15] Ziman J. *The Physics of Metals* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1969: 340.
- [16] Néel L. *J Phys Radium* [J], 1940, 1 (7): 242-250.
- [17] Coey J M D, Sun H. *J Magn Magn Mater* [J], 1990, 87 (3): L251-L254.
- [18] Capehart T W, Mishra R K, Meisner G P, *et al.* *Appl Phys Lett*

- [J], 1993, 63 (26): 3642–3644.
- [19] Alam A, Khan M, McCallum RW, *et al. Appl Phys Lett* [J], 2013, 102 (4): 042402.
- [20] Alam A, Johnson D D. *Phys Rev B* [J], 2014, 89 (23): 235126.
- [21] Capehart T W, Mishra R K, Fuerst C D, *et al. Phys Rev B* [J], 1997, 55 (17): 11496–11501.
- [22] Dalmás de Reotier P, Fruchart D, Pontonnier L, *et al. J Less-Common Metals* [J], 1987, 129: 133–144.
- [23] Fruchart D, Vaillant F, Yaouanc A, *et al. J Less-Common Metals* [J], 1987, 130: 97–104.
- [24] Jin J Y, Zhang Y J, Bai G H, *et al. Sci Rep* [J], 2016, 6: 30194.
- [25] Fuerst C D, Capehart T W, Pinkerton F E, *et al. J Magn Magn Mater* [J], 1995, 139 (3): 359–363.
- [26] Gong W, Hadjipanayis G C. *J Appl Phys* [J], 1988, 63 (8): 3513–3215.
- [27] Okada M, Sugimoto S, Ishizaka C, *et al. J Appl Phys* [J], 1985, 57 (8): 4146–4148.
- [28] Ma B M, Willman C J. *Res Soc Symp Proc* [J], 1987, 96: 133–142.
- [29] Li D, Bogatin Y. *J Appl Phys* [J], 1991, 69: 5515–5517.
- [30] Zhu M G, Li W, Wang J D, *et al. IEEE Trans Magn* [J], 2014, 50 (1): 1000104.
- [31] Zhu M G, Han R, Li W, *et al. IEEE Trans Magn* [J], 2015, 51 (11): 2104604.
- [32] Jin J Y, Ma T Y, Zhang Y J, *et al. Sci Rep* [J], 2016, 6: 32200.
- [33] Niu E, Chen Z A, Chen G A, *et al. J Appl Phys* [J], 2014, 115 (11), 113912.
- [34] Déportes J, Givord D, Ziebeck K R A. *J Appl Phys* [J], 1981, 52 (3): 2074–2076.
- [35] Yan C J, Guo S, Chen R J, *et al. Chin Phys B* [J], 2014, 23 (10): 107501.
- [36] Yan C J, Guo S, Chen R J, *et al. IEEE Trans Magn* [J], 2014, 50 (11): 2104604.
- [37] Chen Z M, Lim Y K, Brow D. *IEEE Trans Magn* [J], 2015, 51 (11): 2102104.
- [38] Gschneidner K A J, McCallum R W, Khan M, *et al. Proceedings of the 22nd International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications* [C]. Mayland, USA: 2014: 403–406.
- [39] Pathak A K, Khan M, Gschneidner K A, *et al. Adv Mater* [J], 2015, 27 (16): 2663–2667.

(本文为本刊约稿, 编辑 盖少飞)

青年园地



特约撰稿人马 飞

马 飞: 男, 1979 年生, 教授, 博士生导师。入选教育部新世纪优秀人才支持计划, 现任中国机械工程学会表面工程分会青工委委员、中国真空学会第八届薄膜专业委员会委员、陕西省真空学会理事、陕西省纳米学会常务理事。主持国家自然科学基金项目 3 项, 国家安全重大基础研究项目专题 1 项, 陕



特约撰稿人薛龙建

西省自然科学基金面上项目 1 项, 参与“973”课题 2 项。已在 *Nanoscale*, *Acta Materialia*, *Applied Physics Letters* 等学术期刊上发表论文 100 余篇, 累计他引 600 余次; 荣获陕西省科学技术奖 2 项。主要研究方向: 纳米结构的 MBE 制备及 STM 表征; 石墨烯和 TMDs 二维晶体的制备与表征; 低维体系形



特约撰稿人阚洪敏

变/相变的分子动力学模拟; 低维体系电子学和热学特性的第一原理计算

薛龙建: 男, 1983 年生, 武汉大学教授。2010 年获中国科学院长春应用化学研究所博士学位。2009 ~ 2015 年在德国多所大学和研究所(亚琛工大、奥斯纳布吕克大学、基尔大学等)从事博士后研究工作,

期间先后获得了洪堡学者奖学金和马普学者奖学金的资助。2015 年入选中组部“千人计划”青年项目, 到武汉大学工作。研究方向包括聚合物薄膜的稳定性及图案化、微纳结构制备、仿生功能材料等。已经发表包括 *Nature Communications* 在内的 SCI 论文 37 篇, 文章总引用超 1000 次, H 指数为 18。受邀撰写英文图书 3 章, 中文图书 1 章, 编辑英文专著 1 本(斯普林格出版社)。受邀担任 *ACS Nano*, *Advanced Functional Materials* 等 10 余种 SCI 期刊的审稿人。

阚洪敏: 女, 1978 年生, 沈阳大学副教授,

硕士生导师。辽宁省百千万人才千人层次, 辽宁省高等学校优秀人才支持计划(高校杰出青年学者成长计划)获得者。2008 年获东北大学有色金属冶金博士学位, 师从中国工程院院士邱竹贤教授。主要从事电沉积制备金属、合金及其金属陶瓷复合镀层的研究工作。对低温电沉积金属的理论及实验方面进行了大量研究工作, 取得了具有一定影响力的学术成果。获沈阳市科技进步三等奖 1 项, 发表论文 20 余篇, 授权专利 3 项, 出版《低温铝电解》专著 1 部。主持国家自然科学基金青年基金和辽宁省高等学校优秀人才计划等多项项目。