

Research
Rare Earth Permanent Magnets—Review

ThMn₁₂ 型永磁合金

G.C. Hadjipanayis^a, A.M. Gabay^{a,*}, A.M. Schönhöbel^{a,b}, A. Martín-Cid^b, J.M. Barandiaran^b, D. Niarchos^c

^a Department of Physics and Astronomy, University of Delaware, Newark, DE 19716, USA

^b BCMaterials, Leioa 48940, Spain

^c NCSR Demokritos, Agia Paraskevi 15341, Greece

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 July 2018

Revised 10 October 2018

Accepted 7 December 2018

Available online 31 May 2019

关键词

永磁体

稀土永磁体

ThMn₁₂结构

摘要

具有四方ThMn₁₂型结构的富铁化合物有潜力满足当下人们对于高磁能积、工作温度为150~200 °C的贫稀土永磁体的需求。尽管磁体制备技术的发展滞后于相关磁性材料的研究是正常的，但对于ThMn₁₂型磁性材料而言，这种研究进展的差异非常显著。近年来，随着以含少量结构稳定元素（如SmFe₁₁V或Sm_{0.8}Zr_{0.2}Fe_{9.2}Co_{2.3}Ti_{0.5}）或者不含该类元素的材料（如SmFe_{9.6}Co_{2.4}薄膜）为基础所合成的具有优异内禀磁性化合物研究的突破，这一差距进一步扩大。在日益强大的理论计算的帮助下，人们对于理想的化合物的探寻从未停步。遗憾的是，基于聚合物键合填隙改性粉末的磁体的研究仍然处于边缘阶段。人们发现，引入镧（La）可以提高Sm(Fe,Ti)₁₂中少数低熔点相的稳定性，从而首次使得液相烧结成为可能。然而，La金属的高反应活性会明显地破坏材料的矫顽力（H_c）。最初被抑制的ThMn₁₂型相的可控结晶使得“块状”磁硬化成为可能，这不仅在Sm-Fe-V合金中可以实现（自20世纪90年代便为人所知），并且在添加La的(Ce,Sm)(Fe,Ti)₁₂合金中也可以实现。然而，块状硬化所得的合金的性能仍然不能令人满意。机械化学合成的(Sm,Zr)(Fe,Si)₁₂和(Sm,Zr)(Fe,Co,Ti)₁₂粉末可能适合烧结成具有高强度的全致密磁体，尽管在此之前，两者都已开发出较高的各向异性，而后一种合金已开发出较高的矫顽力。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

早在20世纪80年代，ThMn₁₂型四方铁磁性化合物[即RT₁₂化合物，其中R代表稀土元素，T主要为铁(Fe)]就被人们认为是一种很理想的硬磁性材料。然而，当时另一种铁基4f-3d化合物Nd₂Fe₁₄B正被迅速地发展成为强有力的永磁体。由于其较高的饱和磁化强度，相对易形成的有效矫顽力（H_c），以及有利于液相烧结和热塑性变形的相平衡，Nd-Fe-B在相关领域确立了重要地位，而Nd-Fe-B材料现已成为大功率永磁体市场上的

主导产品。近年来，人们对工作温度为150~200 °C的磁体的需求迅速上升，2010—2011年的稀土供应危机也促使人们对相关的“新材料”[1]展开了研究，其中便包括曾经的RT₁₂。由于该材料在4f-3d类的化合物中稀土含量最低，因此基于这种化合物的磁体对于关键稀土原料的依赖性可能会降低。与Nd₂Fe₁₄B不同，RT₁₂型化合物的显著特征是其晶场参数A₂⁰为负值，因此，对于具有正斯蒂斯系数（Stevens coefficient, g₂）的稀土元素R，如钐（Sm），该型化合物会表现出最强的单轴磁晶各向异性。目前，与其他稀土金属相比，Sm元素受材

* Corresponding author.

E-mail address: gabay@udel.edu (A.M. Gabay).

料供应限制的影响最小[2]。如果二元 RFe_{12} 合金的制备得以实现，那么它们将具有4f-3d类化合物中最高的Fe含量，因此有望表现出最大的磁化强度及能量密度。当前，在人们制备 RT_{12} 型硬磁性材料的方法中，一个与过去不同的特征是制备过程得到了密度泛函理论（density functional theory, DFT）计算的支持，最近，我们还可以通过分子动力学模拟辅助选择具有高磁化强度的稳定结构。许多近期开展以及正在进行的实验均致力于寻找磁性Fe和钴（Co）原子占比更高的 RT_{12} 化合物。而另一研究路径旨在与储量更为丰富并且未得到充分利用的稀土铈（Ce）和镧（La）或非关键的锆（Zr）等相结合，即使这些元素的非磁性原子不会提升化合物的磁化强度和各向异性。然而，最主要的挑战是如何将具有理想磁性能的 RFe_{12} 化合物转化为功能性的、最好是完全致密且具有各向异性的磁铁，从而与近乎完美的Nd-Fe-B竞争。在本文中，我们将结合 RFe_{12} 化合物及相关磁体研究的其他最新进展，对我们正在进行的研究作一个概述。

2. 晶体结构、磁性以及对矫顽力的早期探索

图1描绘了 $ThMn_{12}$ 的单位晶胞。该晶胞包含两个化学式量。其中两个大的钍（Th）原子占据了一个 $2a$ 位置，24个小的锰（Mn）原子均匀分布在 $8i$ 、 $8j$ 和 $8f$ 位置。四方的 RT_{12} 型结构（像菱方和六方的 R_2T_{17} 结构、单斜的 R_3T_{29} 结构以及因其 $TbCu_7$ 原型而为人们所熟知的无序六方固溶体一样）可由六方的 RT_5 结构通过将部分R原子相应置换为一对T原子制备而得。当 $T = Fe$ 时，我们需要使用第三种元素M来稳定 RT_{12} 结构，即 $R(Fe, M)_{12}$ 。较大的过渡金属原子（ $M = Ti, V, Nb, Mo, Ta, W$ ）将占据 $R(Fe, M)_{12}$ 结构的 $8i$ 位置，这些位置有最大的Wigner-Seitz胞。 sp 原子（ $M = Al, Si$ ）一般位于 $8f$ 位置，这使得它们可以与R原子通过两个直接键相连[3,4]。最多会

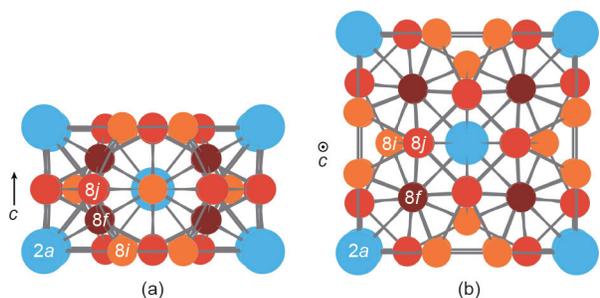


图1. $ThMn_{12}$ 单位晶胞示意图。(a)沿 $[100]$ 方向；(b)沿 c 轴 $[001]$ 方向。

有一个轻元素原子（即H、N或C）可占据 RT_{12} 结构中的间隙位置，但由此产生的改性晶格是处于亚稳态的。只有当更稳定的稀土氢化物、氮化物或碳化物的形成被动力学因素抑制时，它们才能存在。特别是氮的填隙改性，会提高原有的居里温度，并使晶场参数 A_2^0 由负值变为正值。因此，与 $R(Fe, M)_{12}$ 化合物不同，当 $R =$ 镧（Pr）或钕（Nd）时， $R(Fe, M)_{12}N_x$ 氮化物表现出较强的单轴各向异性（ $g_2 < 0$ ）[3]。

在早期通过1:12合金制备硬磁性材料的尝试中，人们通过各向同性的快淬薄带或高能球磨 $Sm(Fe, Ti, V)_{12}$ 合金[5,6]，测得的矫顽力（ H_c ）数值为11~12 kOe（1 Oe = $79.6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ ），通过各向异性的 $Nd(Fe, Mo)_{12}N_x$ 粉末，测得的全密度最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 值为21 MG·Oe（1 MG·Oe = $7.96 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ）[7]。将 $Sm(Fe, M)_{12}$ 合金粉末烧结成完全致密磁体的实验亦并不是很成功，即使在Sm气氛中进行烧结也并没有获得理想的结果[8]。

3. 自2010年以后的 RFe_{12} 材料

3.1. 计算方法

基于DFT的第一性原理计算使得我们在多种R、M以及X元素之间探寻具有理想性能的 $R(Fe, M)_{12}X$ 化合物成为可能[9,10]。在首次真正的高通量计算筛选尝试中，结构可以自动生成并自动进行分析[10]。然而，因为对于M原子（仅 $8i$ 位置处的）占位以及对Ce离子化合价态（ Ce^{3+} ，而不是 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 之间的混合价态）的不准确假设，并且因为仅根据该化合物的形成能而对该化合物稳定性做出错误评估，第一次尝试最终失败。这些理论研究的一个具体目标是填隙改性，特别是对氧（O）、氟（F）[11]和锂（Li）[12]等X元素的填隙改性，而这将很难进行实验研究。研究人员预测假设中的 $SmFe_{12}Li$ 会具有较强的单轴各向异性，且其温度依赖性比 $NdFe_{12}N$ 的温度依赖性更低[12]。然而，这些填隙改性化合物不太可能会比氢化物 $R(Fe, M)_{12}H$ 和氮化物 $R(Fe, M)_{12}N$ 更稳定；因此，它们的应用范围将相当有限。可以说，一个更有价值的目标是确定 $R(Fe, M)_{12}$ 化合物达到稳态的条件，在该条件下，只有极少或根本没有磁性的Fe原子会被取代。研究人员对含有不同M元素的 $R(Fe, M)_{12}$ 结构的形成、含有不同R元素[包括钪（Sc）、锆、铪（Hf）等]的 RFe_{12} 型结构稳定性以及静水压力的影响[13,14]等均进行了分析。这些分析与计算证实了实验中我们的发现：对于任意R而言，假设的任意二元 RFe_{12} 结构都不如

R_2Fe_{17} 结构稳定。同时,当 $R = Nd$ 或 Sm 时,如果用锆(Zr)、钇(Y)、镝(Dy)、铥(Ho)、铒(Er)或铥(Tm)部分取代这些元素,则 RFe_{12} 和 R_2Fe_{17} 形成能之间的差异将会减小。因此,尽管替换 R 元素不能使 RT_{12} 结构更加稳定,但可以降低 T 元素的最小必要替代。除了DFT计算之外,使用经典运动方程来预测晶体结构中原子动态演化的分子动力学,最近成为另一种在 M 元素占比取最小值时评估 $R(Fe, M)_{12}$ 结构稳定性的方法[15]。

3.2. 外延生长的具有高磁化强度的 RFe_{12} 和 $R(Fe, Co)_{12}$ 薄膜

1991年,研究人员首次报道在外延生长薄膜时,添加底层来稳定二元 $SmFe_{12}$ 化合物[16]。由于其未稀释的铁组分,正如人们所预期的那样,它表现出较高但并不异常的饱和磁化强度。在人们对 $NdFe_{12}N_x$ 和 $Sm(Fe, Co)_{12}$ 外延薄膜进行制备与表征之后,仅最近3年的研究中,排除第三种结构稳定元素的全部意义才渐渐变得清晰[17–19]。表1对比了这些薄膜和 $Nd_2Fe_{14}B$ 以及 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 的基本磁性能、居里温度(T_C)、饱和磁化强度($4\pi M_s$)和磁各向异性场(H_a)。比较结果表明, $ThMn_{12}$ 型化合物表现出高磁能积的潜质。 $SmFe_{9.6}Co_{2.4}$ 薄膜的 $(BH)_{max}$ 理论限值预计可高达 $(2\pi M_s)^2 = 79 \text{ MG}\cdot\text{Oe}$,这是一个创纪录的高值。由于 $Nd_2Fe_{14}B$ 的低 T_C ,以及 Co 对于 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 的 $H_a(T)$ 依赖性的极大不利影响,在 $150\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 这种非常重要的高温环境下,其优势变得更大[20]。

高磁化强度薄膜呈现出 $4\sim 5 \text{ kOe}$ 的矫顽力(H_c) [18,29]。据报道,以 $Sm(Fe, Co)_{12}$ 微晶的磁隔离为目标,用铜(Cu)和镓(Ga)进行薄膜渗透,即使实际上并未形成连续的晶界相,也会将 H_c 增加到 8 kOe [29]。尽

管与 $Nd-Fe-B$ 薄膜中形成的 30 kOe 以上的值相比,这些 H_c 值仍然很低[30]。但是,真正的问题并不是 H_c 值相对较低,而是当前无法在没有底层稳定作用的情况下制备块状 $NdFe_{12}N_x$ 和 $Sm(Fe, Co)_{12}$ 合金。仅能以薄膜形式被制备的此类化合物无法用作永磁体:薄膜的形状不允许我们利用其存储的磁能。

3.3. 磁化强度逐步提高的 $SmFe_{12-x}V_x$ 化合物

早期对 $RFe_{12-x}M_x$ 化合物的研究确定了:对于 $M = \text{钼}(\text{Mo})$ 或 $\text{钽}(\text{Ta})$,最小 x 值约为 0.5 ;对于 $M = \text{铌}(\text{Nb})$ 或 $\text{钨}(\text{W})$,最小 x 值约为 0.7 ;对于 $M = \text{钛}(\text{Ti})$,最小 x 值约为 1 ;对于 $M = \text{钒}(\text{V})$ 或 $\text{铬}(\text{Cr})$,最小 x 值约为 1.5 ;对于 $M = \text{硅}(\text{Si})$,最小 x 值约为 2 。由于目前尚不清楚的某些原因, $Sm(Fe, V)_{12}$ 合金最容易产生有效的矫顽力。为了获得比先前报道的 x 值小的 $SmFe_{12-x}V_x$ 合金[3,31,32],我们研究了 x 介于 $0.5\sim 2.0$ 时对应合金的相与磁性能。我们采用电弧熔炼制备合金,而后合金在 $900\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下均匀化处理 $1\sim 4 \text{ d}$ 。经过适当的均匀化处理后,对于 $x = 1$,我们获得了近乎纯净的 $ThMn_{12}$ 型结构。相应的X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)光谱如图2(a)所示。在图2(b)中记录的取向粉末光谱中观察到的 $[002]$ 强峰证实了该化合物的磁晶各向异性是单轴的。 $SmFe_{12-x}V_x$ 化合物中的 x 从 2 减小到 1 ,将使 T_C 从 $321\text{ }^\circ\text{C}$ 上升至 $361\text{ }^\circ\text{C}$,饱和磁化强度从 $83 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ($1 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1} = 1 \text{ A}\cdot\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$) (8.1 kG)增大至 $115 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ (11.2 kG),各向异性场从 98 kOe 增加到 110 kOe 。

3.4. $M = V, \text{Mo}$ 和 Si 时, $R(Fe, M)_{12}$ 化合物的氮化

尽管人们已经在 Co 替代 $R(Fe_{1-x}Co_x, M)_{12}$ 合金和填隙改性 $R(Fe, M)_{12}N_y$ 氮化物方面收集了大量的数据,但 Co

表1 所选 $Nd_2Fe_{14}B$ 型和 $ThMn_{12}$ 型化合物的室温磁性与 T_C

Nominal composition ^a	Form ^b	T_C ($^\circ\text{C}$)	$4\pi M_s$ (kG)	H_a (kOe)	Reference
$Nd_2Fe_{14}B$	Any	313	16.0	73	[20,21]
$Nd_2(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{14}B$	Any	498	16.3	69	[20,22]
$NdFe_{12}N_x$	Film	~ 550	17.0	60–80	[17,18]
$SmFe_{9.6}Co_{2.4}$	Film	586	17.8	120	[19]
$Nd_{0.7}Zr_{0.3}(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}Ti_{0.5}N_x$	Powder	> 570	16.7	66	[23,24]
$Sm_{0.92}Zr_{0.08}(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.35}Ti_{0.65}$	Any	570	14.7	> 90	[25]
$Sm_{0.8}Y_{0.2}(Fe_{0.80}Co_{0.20})_{11.4}Ti_{0.6}$	Any	547	15.0	110	[26]
$Sm_{0.8}Zr_{0.2}(Fe_{0.80}Co_{0.20})_{11.5}Ti_{0.5}$	Any	557	15.3	84	[27]
$Sm_{0.8}Zr_{0.2}(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}Ti_{0.5}$	Any	607	15.8	74	[28]

^a Some of the reports indicate the presence of impurity phases, but do not account for their effect on the composition of the principal phase.

^b Form in which the material can be synthesized; “any” indicates an absence of known restrictions.

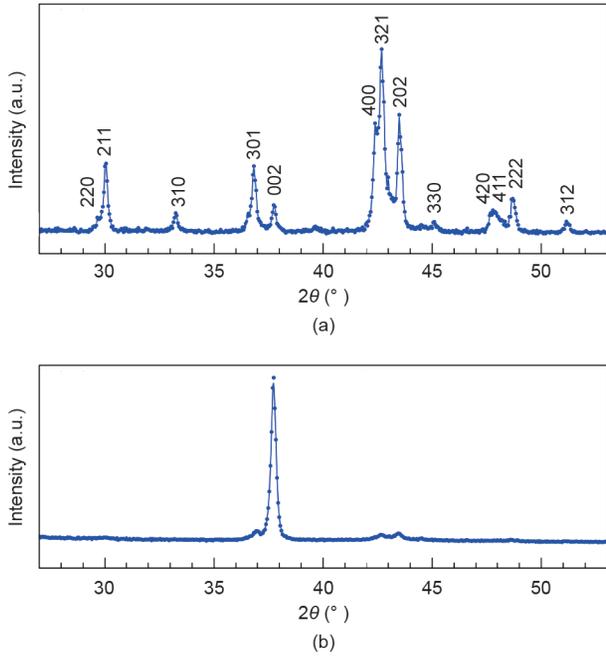


图2. SmFe_{11}V 的XRD谱图。(a) 随机取向的粉末;(b) 场取向的粉末。 θ : X射线入射角。

替代对这些氮化物性能的影响一直以来都是争论的焦点。最近的一项研究[33]表明,少量的Co替代可以改善 $\text{NdFe}_{10.5-x}\text{Co}_x\text{Mo}_{1.5}\text{N}_y$ 氮化物所有的基本磁特性,而大量的Co替代不仅会削弱物质的 $4\pi M_s$ 和 H_a 等指标,甚至会降低其 T_c 。经替代的 $\text{NdFe}_{10.5-x}\text{Co}_x\text{Mo}_{1.5}\text{N}_y$ 氮化物性质的改善得到了研究确认, $x = 0.9$ 的替代将饱和磁化强度提高了11%,达到了 $138.5 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ [33]。

直到最近,仅在 $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ 化合物(其中M以过渡金属为代表)中,氮的填隙改性才有报道。显然,当 $\text{M} = \text{Si}$ 和 Al 时,在1 atm ($1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)的氮气压力下不会发生气固氮化反应。但是,在将压力增大到20 atm之后,氮化物 $\text{CeFe}_{10}\text{Si}_2\text{N}_y$ [34]和 $\text{Nd}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2\text{N}_y$ 被成功合成。观察发现,氮化物氮化后的 H_a 值为53 kOe,而母体化合物的 H_a 值为29 kOe。图3中热重分析的结果展示了以较高 T_c 值为特征的填隙改性结构的两相形成。

3.5. 增加 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x(\text{Fe}, \text{Co}, \text{M})_{12}$ 化合物磁化强度,降低R含量 ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Y}$)

近期实验显示, ThMn_{12} 型结构 $\text{R}(\text{Fe}, \text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$, $\text{R} = \text{Nd}$ 或 Sm ($x < 1$), 用Zr [23,24,28]或Y [26]替换部分R得到。这一效果可以用占据2a位置的Zr原子和占据8i位置的Ti原子局部晶格变化之间的相似性来解释[35]。DFT计算[13]还表明,用Zr和Y部分替代Nd或Sm,应

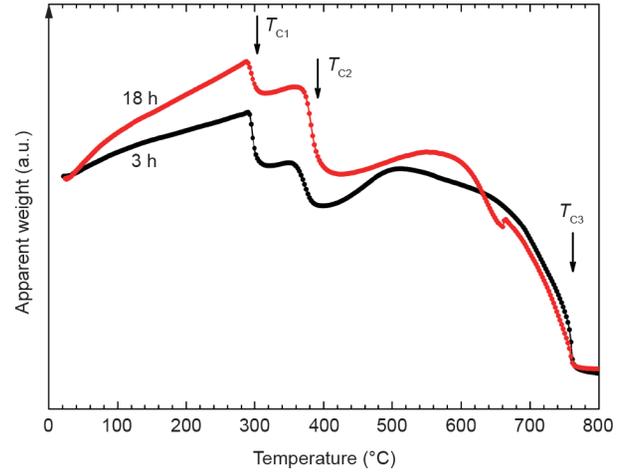


图3. $\text{Nd}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Fe}_{10}\text{Si}_2\text{N}_y$ 合金的视重量,在20 atm氮气下550 °C氮化3 h (黑色)和18 h (红色)后,在恒定磁场中于热重分析仪中加热。 T_{c1} 、 T_{c2} 、 T_{c3} 分别表示母相、氮化物相和体心立方 (body-centered cubic, BCC) Fe-Si杂质相的 T_c 。

该能够减小 RFe_{12} 结构较高形成能与 R_2Fe_{17} 结构较低形成能之间的差异。表1列出了 $x < 1$, 用Zr和Y替代时 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x(\text{Fe}, \text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$ 的性能。这些化合物在室温下的饱和磁化强度接近甚至超过 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。在150~200 °C时, ThMn_{12} 型化合物的 $4\pi M_s$ 和 H_a 都更优秀[27]。应该注意的是,以 $x = 0.5$ 制备的合金中含有 $\alpha\text{-Fe}$ 相等杂质相。据称,表1列出的 $4\pi M_s$ 值包含了杂质相,但相应的 ThMn_{12} 型相的实际成分很可能是 $x > 0.5$ 。尚未有实验研究这些“贫钷”化合物中 H_c 的形成,而且 $x = 0.5$ 的合金中软磁 $\alpha\text{-Fe}$ 相的存在对于这种研究是不利的。第4.3节介绍了我们尝试通过机械化学的方法制备硬磁的“贫钷”合金。

在用Zr替代的 $\text{R}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_{10-x}\text{Si}_x$ 中, x 值不能小于1.6,远远高于经Ti稳定的化合物。硅稳定化的 ThMn_{12} 型结构的特别之处在于,它们可以用Zr完全替代稀土元素R [36]。不含稀土元素的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Si})_{12}$ 化合物显然是亚稳态的,而且其各向异性对于永磁材料来说太弱了。然而,为了解决永磁体对“关键”稀土元素的过分依赖,稀土元素极其贫乏的 $\text{R}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{Fe}, \text{Si})_{12}$ 化合物含有 $\text{R} = \text{Nd}$ [37]和 Sm [38]可能会引起人们的关注。

4. RFe_{12} 磁体的制备

4.1. 烧结

除了“本质是具有永磁特性”的 $\text{R}(\text{Co}, \text{M})_5$ 化合物外,单轴各向异性铁磁4f-3d化合物中 H_c 的提高是通过晶粒细化实现的。在永磁体的制造中,这种细化通常涉及快速凝固或粉末冶金。尽管前者已被证明可用于 ThMn_{12}

型合金[5], 但只有后者, 即先研磨再进行磁场取向和烧结才能保证材料织构化、完全致密。这些化合物固有的不稳定性使得 $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$ 氮化物不可用传统的烧结方法制备。除了 Sm 的高蒸气压[8]以外, 以 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ 合金为主相制备烧结磁体时, 最明显的困难是在平衡相图上围绕该化合物的是软磁相[3]。相反, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 与 Nd 相之间的共晶反应极大地促进了 Nd-Fe-B 磁体的烧结, 出现的液体有助于压坯的致密化, 并使得 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒被非磁性相部分甚至全部隔离。

镧(La)在稀土元素中是独特的, 因为它不会与 Fe 形成二元化合物, 并且已被证明能够避免形成 ThMn_{12} 型结构[38]。因此可以想到, 向 $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ 合金中添加 La 将得到 $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ 和 La 相的共晶混合物, 从而可以通过烧结促进合金致密化和 H_c 的提高。为了验证这一假设, 通过电弧熔炼制备了 $\text{Sm}_8\text{La}_5\text{Fe}_{80}\text{Ti}_7$ 合金[也可以表示为 $(\text{Sm}_{0.084}\text{Fe}_{0.842}\text{Ti}_{0.074})_{95}\text{La}_5$], 并在 1050°C 下均匀化处理3 h。在此阶段, 根据图4(a)(光谱①)所示的XRD表征, ThMn_{12} 型相与金属 La 共存。将合金在甲苯中球磨1.5~10 h。将所得细粉在磁场中进行湿压, 然后密封在充满氩气的石英管中, 在 1050°C 下烧结3 h。在球磨过程中, 高活性金属 La 的氧化似乎严重影响了烧结合金的相和性能。随着球磨时间的增加, 烧结合金中稀土元素氧化物的含量逐渐上升, 同时对应于双六角密堆积(double hexagonal close packed, DHCP) La 的XRD衍射峰减小并最终消失[图4(a)]。据认为, $\text{R}(\text{Fe}, \text{Ti})_{12}$ 和 La 相之间的共晶反应促进了球磨1.5~3 h粉末的致密化, 相应的密度值如图4(b)所示。图5的电子显微照片显示, 原本3~20 μm 、边缘锋利的颗粒逐渐变成5~30 μm 、

具有良好刻面的 $\text{R}(\text{Fe}, \text{Ti})_{12}$ 相的晶粒。少数富 R 相的特征是非常高的 La/R 比——氧化物相为0.92, 而在主相晶粒之间形成连续层的相为0.98。 La/R 约为0.22时, 与合金成分相比, 主相中的 La 减少了。显微镜观察还发现少量的 $\alpha\text{-(Fe, Ti)}$ 和 TiO_2 相(用XRD无法检测到)。研磨1.5 h后, 合金粉末颗粒和烧结合金的晶粒均相当粗大, 因此其 H_c 非常低, 仅为0.1 kOe。研磨10 h后, 合金中几乎所有的 La 相都被氧化, 并且烧结过程中未发现明显的致密化现象(图4)。但是, 经过10 h的研磨, 得到约1 μm 均匀大小的颗粒, 烧结后形成3~5 μm 的细晶粒(未给出显微照片)。这一细化或许可以解释高达0.42 kOe的 H_c 。但是, 这一 H_c 值仍然太低, 要么是由于低密度导致过多的晶粒表面暴露在外, 要么是由于大量的软磁性 $\alpha\text{-(Fe, Ti)}$ 相和 TiO_2 沉淀物促进了磁化翻转。 $\alpha\text{-(Fe, Ti)}$ 和 TiO_2 相的增加表明, 较长的研磨时间不仅导致 La 相的氧化, 还导致 $\text{R}(\text{Fe}, \text{Ti})_{12}$ 相中一部分稀土元素的氧化。

因此, 虽然我们能够制备出低熔点共晶, 并实现更完全的烧结, 但是在该实验中, La 的高反应性与通过晶粒细化提高 H_c 形成矛盾。

4.2. 块状磁体的磁硬化

特殊的合金体系, 如 Sm-Co-Fe-Cu-Zr 或 Pr-Fe-B-Cu , 允许我们使用烧结和快速凝固的简单、低成本方法(铸锭再结晶)来制造功能性磁体。如果最初抑制了硬磁相的形成, 则可以调整后续的热处理以确保该相以适当的形态结晶。唯一易发生整体硬化的 $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ 合金是 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{V})_{12}$ 。该合金凝固后形成 $\alpha\text{-(Fe, V)}$ 和 SmFe_2 相的混合物, 并在 $\text{SmFe}_{10}\text{V}_2$ 相受控结晶后, 形成高达

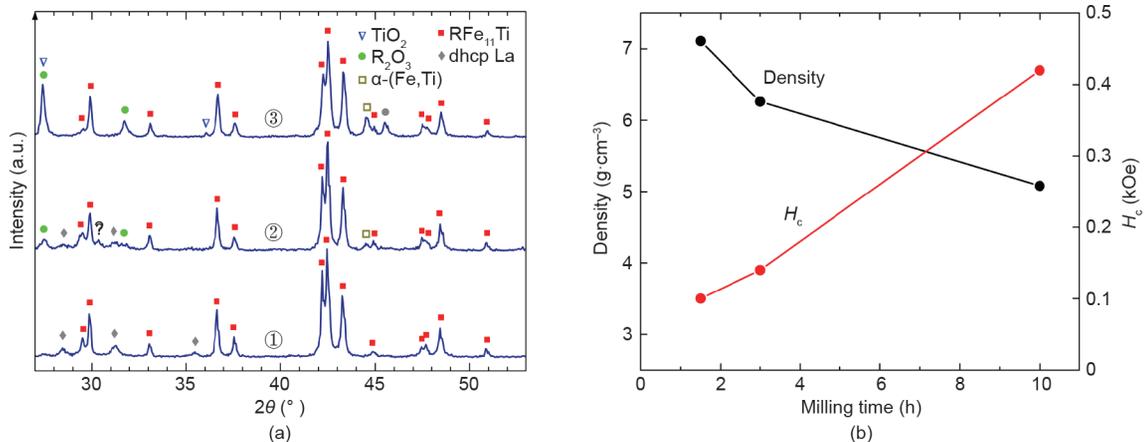


图4. $(\text{Sm}_{0.084}\text{Fe}_{0.842}\text{Ti}_{0.074})_{95}\text{La}_5$ 合金经过均匀化处理、球磨和烧结的特征。(a) XRD图谱: ①均匀化合金, ②球磨1.5 h后烧结的合金, ③球磨10 h后烧结的合金; (b) 烧结合金的性能与研磨时间的关系。初步确定了金属 La 的双六角密堆积(DHCP)结构。

3.7 kOe的 H_c [39]。利用La形成低熔点共晶体的倾向性，我们使用铁、钛和价格便宜的65%Ce与35%La金属混合物（该混合物接近这些未被充分利用的稀土元素的自然比例）制成的合金能够实现整体硬化，如4.1节所述。图6显示了 $CeFe_{11}Ti$ 和La相假定合金的微观结构。所制备的铸锭主要由bcc α -(Fe,Ti)和 RFe_2 相组成（XRD数据未显示）。还观察到了dhcp La（或La-Ce）相，以及少量的 $R(Fe, Ti)_{12}$ 相。所制备合金的差热分析（differential thermal analysis, DTA）（图7）显示，在718 °C时可能发生涉及La-Ce相的共晶反应（在二元合金系统中，La和Fe之间的共晶反应发生在718 °C，Ce和 $CeFe_2$ 之间的共晶反应发生在592 °C）。

热处理过的Ce-La-Fe-Ti合金形成的微观结构中， $CeFe_{11}Ti$ 晶粒被富La相包围[图6 (b)]。细黑色沉淀被鉴定为非磁性 $TiFe_2$ 相。因为 $CeFe_{11}Ti$ 相的 H_a 仅为17 kOe [40]，并且某些晶粒大于10 μm ，所以 H_c 仅为0.3 kOe（图7）。尽管如此，这种微观结构仍会导致明显的磁硬化。

用Sm部分取代Ce可以将 H_c 增大到至少0.5 kOe。但是，只有一小部分Ce可以被替换。否则，在制备的合金中， $R(Fe, Ti)_{12}$ 相的结晶不再受到抑制。我们还复现了Sm-Fe-V合金的整体硬化[39]，并尝试通过添加La来改善这些合金的微观结构。尽管获得了被富La相包围的1~10 μm 细晶粒的均匀微结构（图8），但3.3 kOe的最大

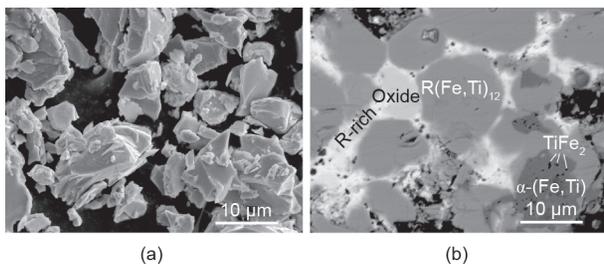


图5. $(Sm_{0.084}Fe_{0.842}Ti_{0.074})_{95.5}La_{4.5}$ 合金的显微照片。(a) 球磨1.5 h（二次电子图像）；(b) 随后进行烧结（背散射电子图像），其中的黑色区域表示空隙。

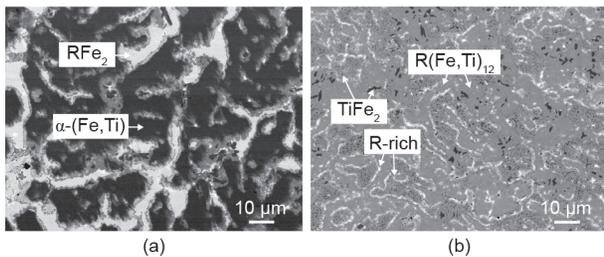


图6. $(Ce_{0.09}Fe_{0.83}Ti_{0.08})_{95.5}La_{4.5}$ 合金的背散射电子显微照片。(a) 铸态；(b) 在725 °C下退火48 h。

H_c 并不高于早期报道的值[39]。可能需要注意的是，在不同温度下退火使我们能够抑制和稳定 RFe_2 少数相。当合金中存在 RFe_2 相时，发现 H_c 始终较高。

4.3. 机械化学法

如果不细化预制合金的晶粒或颗粒，还可以通过还原相应氧化物与金属钙（Ca）的混合物直接从元素组分中获得超细单晶。由于钙热还原反应需要超过800 °C的温度，必须采取特殊措施，防止新合成颗粒的长大和烧结。1997年，通过还原化学合成的纳米级氧化物前驱体获得了3~8 μm 的 $Nd(Fe, Mo)_{12}$ 合金颗粒[41]。最近，采用了一种机械化学方法，该方法通过机械活化实现了初始细化，用于制备亚微米 $(Sm, Ce)(Fe, Mo)_{11}Ti$ [42]和 $(Sm, Ce, Zr)Fe_{10}Si_2$ [43]颗粒。 $Sm_{0.7}Zr_{0.3}Fe_{10}Si_2$ 颗粒

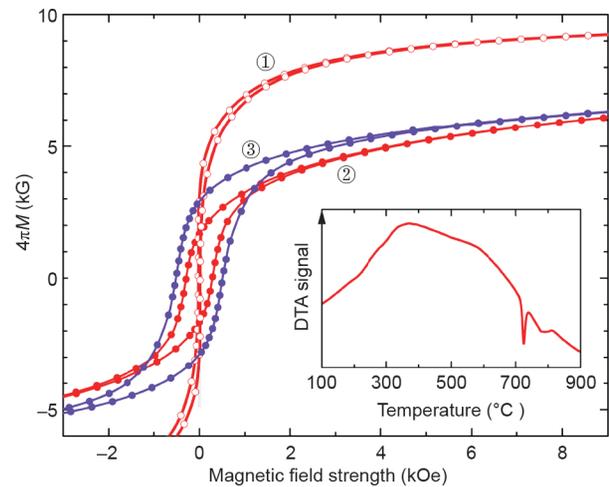


图7. 室温磁滞回线。①铸态 $(Ce_{0.09}Fe_{0.83}Ti_{0.08})_{95.5}La_{4.5}$ 合金；②同一合金在725 °C下退火48 h；③ $(Ce_{0.07}Sm_{0.02}Fe_{0.08}Ti_{0.08})_{95.5}La_{4.5}$ 合金在725 °C下退火0.5 h。插图：合金①的DTA扫描。

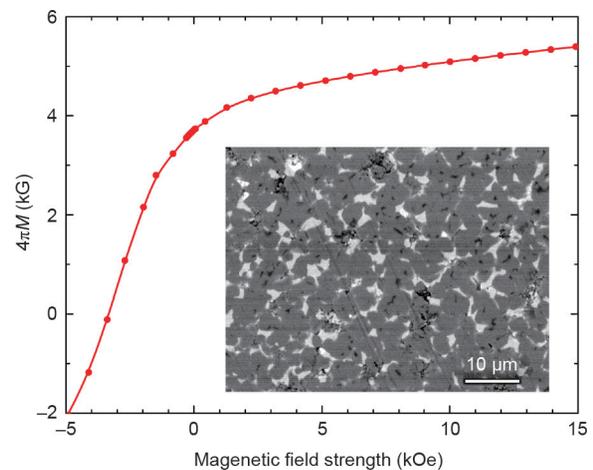


图8. $(Sm_{0.12}Fe_{0.75}V_{0.13})_{98}La_2$ 合金在700 °C退火20 h室温下退磁曲线。插图：背散射电子显微照片，显示富La相分隔了 $Sm(Fe, V)_{12}$ 晶粒。

(对于 ThMn_{12} 型合金)表现出显著的磁场取向敏感性,具有10.8 kOe的 H_c 。当为全密度磁体时,其 $(BH)_{\max}$ 为13.8 MG·Oe。

我们尝试使用机械化学方法提高“贫Ti”高磁化强度 $\text{Sm}_{1-y}\text{Zr}_y(\text{Fe}, \text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$ 合金的 H_c ,并在第3.5节中进行了概述。将 Sm_2O_3 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 和Co粉末的混合物与Ca颗粒和分散剂CaO粉末一起进行高能球磨。然后将机械活化的混合物在1100~1150 °C退火5 min以完成还原。洗掉合成物中的分散剂和副产物后,收集合金颗粒[43]。图9展示了取向颗粒的磁化曲线。2~3 kOe的 H_c 低于类似方法制备的 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 颗粒的 H_c [42],并且,不理想的取向导致其无法达到性能报告中预期的剩磁(表1)。进一步调整工艺可能会更完全地发挥合金的高潜力,但必须指出,尚未开发出将机械化学合成的粉末转变成完全致密永磁体的工艺。

5. 结语

本文强调了几种富Fe(Co)的 ThMn_{12} 型化合物的优异内禀性能与相应合金的弱硬磁性能之间的巨大差距。 RFe_{12} 和 $\text{R}(\text{Fe}, \text{Co})_{12}$ 化合物可在外延生长的薄膜中稳定存在,但是可能永远无法合成块体材料。此外, $\text{R}_{1-y}\text{Zr}_y(\text{Fe}, \text{Co})_{12-x}\text{Ti}_x$ 化合物中Ti的 x 值等于0.5可能太小而无法形成功能性磁体。为了避免出现软磁性的 $\alpha\text{-Fe}$ 相,似乎需要更大的 x 值(参考文献[44]中的微磁模拟是基于晶粒比真实磁体更细的假设进行的,得出的结论是允许存在占比较小的 $\alpha\text{-Fe}$ 相)。但是,即使是易合成的化合物,

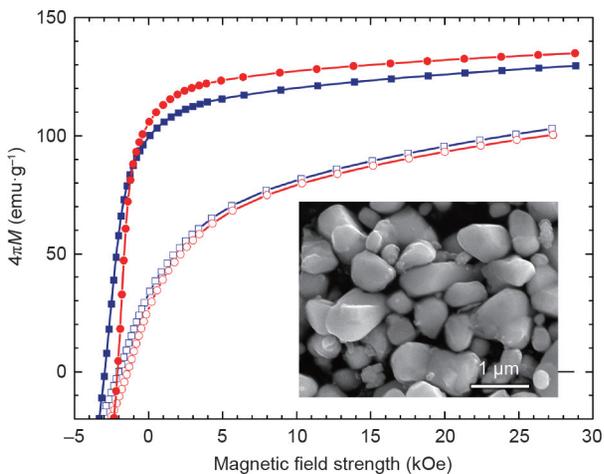


图9. 平行(实心符号)和垂直(空心符号)于取向方向测量的场取向 $\text{Sm}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.35}\text{Ti}_{0.65}$ 颗粒(标称组成)的室温退磁曲线。通过机械活化氧化物-钙混合物,然后在1100 °C(蓝色正方形)或1150 °C(红色圆圈)退火并洗涤来制备颗粒。插图:在1100 °C下合成的颗粒。

如 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 和 $\text{SmFe}_{10}\text{Si}_2$,在硬磁合金中的性能也严重不足。尚不清楚它们是否易受特定晶格缺陷的影响,到目前为止,对该问题的关注很少。参考文献[29]中的渗透处理可能是解决方案,该方案与证明有效改善Nd-Fe-B磁铁的方法类似。

Acknowledgements

This work was supported by the US Department of Energy, United States (DE-FG02-90ER45413), EU Horizon 2020 Program (686056 – NOVAMAG) and Ford Motor Company, United States.

Compliance with ethics guidelines

G.C. Hadjipanayis, A.M. Gabay, A.M. Schönhöbel, A. Martín-Cid, J.M. Barandiaran, and D. Niarchos declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Hirose S. Permanent magnets beyond Nd-Dy-Fe-B. JOM 2015;67(6):1304–5.
- [2] Nassar NT, Du X, Graedel TE. Criticality of the rare earth elements. J Industr Ecol 2015;19(6):1044–54.
- [3] Buschow KHJ. Permanent magnet materials based on tetragonal rare earth compounds of the type $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$. J Magn Magn Mater 1991;100(1–3):79–89.
- [4] Bacmann M, Baudelet C, Fruchart D, Gignoux D, Hlil EK, Krill G, et al. Exchange interactions and magneto-crystalline anisotropy in $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ and parent interstitial compounds. J Alloys Compd 2004;383(1–2):166–72.
- [5] Wang YZ, Hadjipanayis GC. Magnetic properties of Sm-Fe-Ti-V alloys. J Magn Magn Mater 1990;87(3):375–8.
- [6] Schultz L, Schnitzke K, Wecker J. High coercivity in mechanically alloyed Sm-Fe-V magnets with a ThMn_{12} crystal structure. Appl Phys Lett 1990;56(9):868–70.
- [7] Yang J, Mao W, Yang Y, Ge S, Zhao Z, Li F. Nitrogenation of the magnetic compound $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$. J Appl Phys 1998;83(4):1983–7.
- [8] Wang Y, Hadjipanayis GC, Kim A, Liu NC, Sellmyer DJ. Magnetic and structural studies in Sm-Fe-Ti magnets. J Appl Phys 1990;67(9):4954–6.
- [9] Ke L, Johnson DD. Intrinsic magnetic properties in $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}\text{TiZ}$ ($\text{R} = \text{Y}$ and Ce ; $\text{Z} = \text{H}, \text{C}$, and N). Phys Rev B 2016;94(2):024423.
- [10] Körner W, Krugel G, Elsässer C. Theoretical screening of intermetallic ThMn_{12} -type phases for new hard-magnetic compounds with low rare earth content. Sci Rep 2016;6(1):24686.
- [11] Fukazawa T, Akai H, Harashima Y, Miyake T. First-principles study of intersite magnetic couplings in NdFe_{12} and NdFe_{12}X ($\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{F}$). J Appl Phys 2017;122(5):053901.
- [12] Delange P, Biermann S, Miyake T, Pourovskii L. Crystal-field splittings in rareearth-based hard magnets: an ab initio approach. Phys Rev B 2017;96(15):155132.
- [13] Harashima Y, Fukazawa T, Kino H, Miyake T. Effect of R-site substitution and pressure on stability of RFe_{12} : a first-principles study. J Appl Phys 2018;124(16):163902.
- [14] Harashima Y, Terakura K, Kino H, Ishibashi S, Miyake T. First-principles study on stability and magnetism of NdFe_{11}M and $\text{NdFe}_{11}\text{MN}$ for $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$. J Appl Phys 2016;120(20):203904.
- [15] Skelland C, Ostler T, Westmoreland SC, Evans RFL, Chantrell RW, Yano M, et al. Probability distribution of substituted titanium in RT_{12} ($\text{R} = \text{Nd}$ and Sm ; $\text{T} = \text{Fe}$ and Co) structures. IEEE Trans Magn 2018;54(11):1–5.
- [16] Cadieu FJ, Hegde H, Navarathna A, Rani R, Chen K. High-energy product

- ThMn₁₂ Sm-Fe-T and Sm-Fe permanent magnets synthesized as oriented sputtered films. *Appl Phys Lett* 1991;59(7):875-7.
- [17] Hirayama Y, Takahashi YK, Hirosawa S, Hono K. NdFe₁₂N_x hard-magnetic compound with high magnetization and anisotropy field. *Scr Mater* 2015;95:70-2.
- [18] Sato T, Ohsuna T, Yano M, Kato A, Kaneko Y. Permanent magnetic properties of NdFe₁₂N_x sputtered films epitaxially grown on V buffer layer. *J Appl Phys* 2017;122(5):053903.
- [19] Hirayama Y, Takahashi YK, Hirosawa S, Hono K. Intrinsic hard magnetic properties of Sm(Fe_{1-x}Co_x)₁₂ compound with the ThMn₁₂ structure. *Scr Mater* 2017;138:62-5.
- [20] Grössinger R, Krewenka R, Sun XK, Eibler R, Kirchmayr HR, Buschow KHJ. Magnetic phase transitions and magnetic anisotropy in Nd₂Fe_{14-x}Co_xB compounds. *J Less Common Met* 1986;124(1-2):165-72.
- [21] Hirosawa S, Matsuura Y, Yamamoto H, Fujimura S, Sagawa M, Yamauchi H. Magnetization and magnetic anisotropy of R₂Fe₁₄B measured on single crystals. *J Appl Phys* 1986;59(3):873-9.
- [22] Fukuda Y, Fujita A, Shimotomai M. Magnetic properties of monocrystalline Nd₂(Fe,Co,Ni)₁₄B. *J Alloys Compd* 1993;193(1-2):256-8.
- [23] Suzuki S, Kuno T, Urushibata K, Kobayashi K, Sakuma N, Washio K, et al. A (Nd, Zr)(Fe,Co)_{11.5}Ti_{0.5}N_x compound as a permanent magnet material. *AIP Adv* 2014;4(11):117131.
- [24] Suzuki S, Kuno T, Urushibata K, Kobayashi K, Sakuma N, Washio K, et al. A new magnet material with ThMn₁₂ structure: (Nd_{1-x}Zr_x)(Fe_{1-y}Co_y)_{11+z}Ti_{1-z}N_a (a = 0.6-1.3). *J Magn Magn Mater* 2016;401:259-68.
- [25] Gabay AM, Hadjipanayis GC. Recent developments in RFe₁₂-type compounds for permanent magnets. *Scr Mater* 2018;154:284-8.
- [26] Hagiwara M, Sanada N, Sakurada S. Effect of Y substitution on the structural and magnetic properties of Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.4}Ti_{0.6}. *J Magn Magn Mater* 2018;465:554-8.
- [27] Tozman P, Sepehri-Amin H, Takahashi YK, Hirosawa S, Hono K. Intrinsic magnetic properties of Sm(Fe_{1-x}Co_x)₁₁Ti and Zr-substituted Sm_{1-y}Zr_y(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.5}Ti_{0.5} compounds with ThMn₁₂ structure toward the development of permanent magnets. *Acta Mater* 2018;153:354-63.
- [28] Kuno T, Suzuki S, Urushibata K, Kobayashi K, Sakuma N, Yano M, et al. (Sm,Zr)(Fe,Co)_{11.0-11.5}Ti_{1.0-1.5} compounds as new permanent magnet materials. *AIP Adv* 2016;6(2):025221.
- [29] Ogawa D, Xu XD, Takahashi YK, Ohkubo T, Hirosawa S, Hono K. Emergence of coercivity in Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂ thin films via eutectic alloy grain boundary infiltration. *Scr Mater* 2019;164:140-4.
- [30] Nakagawa R, Doi M, Shima T. Effect of nonmagnetic cap layers for Nd-Fe-B thin films with small addition of rare-earth element. *IEEE Trans Magn* 2015;51(11):2104904.
- [31] Wang YZ, Hadjipanayis GC. Effect of nitrogen on the structural and magnetic properties of intermetallic compounds with the ThMn₁₂ structure. *J Appl Phys* 1991;70(10):6009-11.
- [32] Yang J, Dong S, Yang Y, Cheng B. Structural and magnetic properties of RFe_{10.5}V_{1.5}N_x. *J Appl Phys* 1994;75(6):3013-6.
- [33] Fu JB, Yu X, Qi ZQ, Yang WY, Liu SQ, Wang CS, et al. Magnetic properties of Nd(Fe_{1-x}Co_x)_{10.5}M_{1.5} (M = Mo and V) and their nitrides. *AIP Adv* 2017;7(5):056202.
- [34] Zhou C, Pinkerton FE, Herbst JF, inventors; GM Global Technology Operations LLC, assignee. Cerium-iron-based magnetic compounds. United States patent US201313786807. 2017 Jan 17.
- [35] Kobayashi K, Suzuki S, Kuno T, Urushibata K, Sakuma N, Yano M, et al. The stability of newly developed (R,Zr)(Fe,Co)_{12-x}Ti_x alloys for permanent magnets. *J Alloys Compd* 2017;694:914-20.
- [36] Gabay AM, Hadjipanayis GC. ThMn₁₂-type structure and uniaxial magnetic anisotropy in ZrFe₁₀Si₂ and Zr_{1-x}Ce_xFe₁₀Si₂ alloys. *J Alloys Compd* 2016;657:133-7.
- [37] GjokaM, Psycharis V, Devlin E, NiarchosD, Hadjipanayis G. Effect of Zr substitution on the structural and magnetic properties of the series Nd_{1-x}Zr_xFe₁₀Si₂ with the ThMn₁₂ type structure. *J Alloys Compd* 2016;687:240-5.
- [38] Gabay AM, Cabassi R, Fabbri S, Albertini F, Hadjipanayis GC. Structure and permanent magnet properties of Zr_{1-x}R_xFe₁₀Si₂ alloys with R = Y, La, Ce, Pr and Sm. *J Alloys Compd* 2016;683:271-5.
- [39] Sugimoto S, Shimono T, Nakamura H, Kagotani T, Okada M, Homma M. Magnetic properties and microstructures of the (SmFe₁₀V₂)_{1-x}(Sm₂Fe₁₇)_x cast alloys. *Mater Chem Phys* 1995;42(4):298-301.
- [40] Zhou C, Pinkerton FE, Herbst JF. Magnetic properties of CeFe_{11-x}Co_xTi with ThMn₁₂ structure. *J Appl Phys* 2014;115(17):17C716.
- [41] Su MZ, Liu SF, Qian XL, Lin JH. An alternative approach to the finely crystalline powder of rare earth-transition metal alloys. *J Alloys Compd* 1997;249(1-2):229-33.
- [42] Gabay AM, Martín-Cid A, Barandiaran JM, Salazar D, Hadjipanayis GC. Lowcost CFe_{1-x}Sm_x(Fe,Co,Ti)₁₂ alloys for permanent magnets. *AIP Adv* 2016;6(5):056015.
- [43] Gabay AM, Hadjipanayis GC. Mechanochemical synthesis of magnetically hard anisotropic RFe₁₀Si₂ powders with R representing combinations of Sm, Ce and Zr. *J Magn Magn Mater* 2017;422:43-8.
- [44] Fischbacher J, Kovacs A, Gusenbauer M, Oezelt H, Exl L, Bance S, et al. Micromagnetics of rare-earth efficient permanent magnets. *J Phys D Appl Phys* 2018;51(19):193002.