

# 液相烧结 $R\text{Co}_5$ 型永磁合金的 X 射线衍射研究

袁重华 潘崇言 金瑞相 吴灵葳

(冶金工业部北京钢铁研究院)

## 摘 要

用 X 射线衍射方法对液相烧结的  $R\text{Co}_5$  型永磁体内的金属相结构进行了分析,配合着也观测了磁性. 烧结体无例外地有一个约 0.3 毫米厚的表皮层;故须把烧结体的表皮层和核心部分分离,对它们分别进行观测,磁性测量则只是对核心部分作的. 结果表明,表皮层与核心相比,它的结构较为复杂;但仅就成分讲,则它的 R 含量较高,Co 含量较低. 具有最大矫顽力的烧结体核心只显示了一个金属相,即具有  $\text{CaZn}_5$  型结构的  $R\text{Co}_5$  型金属间化合物, X 射线衍射未察觉有其它金属相 ( $R_2\text{Co}_7$  或  $R_2\text{Co}_{17}$ ) 的存在;这情况出现在 63% (重量) 的总 Co 含量附近. 也对烧结前的混合粉中的“液相”含量作了变化,使烧结体的总 Co 含量偏离此值. 这些不同 Co 含量的烧结体核心中一般地有第二个金属相的出现. 随着这第二相(不论是  $R_2\text{Co}_7$  或  $R_2\text{Co}_{17}$ ) 的出现,核心的永磁特性就降低. 根据上述结果,试提出以液相转变为主的烧结模型. 磁性最佳的烧结体核心本质上是单相的  $R\text{Co}_5$  型结构. 这一结果是与 Strnat 等提出的以  $R_2\text{Co}_7$  外延层的存在为基础的“磁壳钉扎模型”相矛盾的.

## 引 言

$R\text{Co}_5$  型永磁合金(R-希土元素,如 La, Ce, Pr, Nd, Sm...等)是已知的永磁性能最高的一类材料. 这类材料近几年来一般地是用“液相”烧结工艺制备的. 但迄今对于在这种烧结过程中合金结构所起的变化和液相所起的作用,合金在高矫顽力状态的结构和它获得高矫顽力的原因等问题还不很清楚.

1972 年 Martin<sup>[1]</sup> 等曾提出以钴空位为主体的扩散收缩模型. 依据此模型,处于高矫顽力状态的烧结体应当在晶粒边界区域存在一种含有相当高的钴空位浓度的缺陷结构. 但是他们从光学和电子显微镜观察的结果表明,这些晶粒边界区域,除偶尔出现颇大的  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  和  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  的沉淀以及一些残留的直径几微米的细孔外,是没有缺陷的.

Strnat<sup>[2,3]</sup> 等为了解释液相烧结体的高矫顽力,提出了磁壳模型. 这一模型假设,在含过量希土金属的粉末混合体被烧结,而从烧结温度冷却的过程中,在结构完整的  $R\text{Co}_5$  晶粒的表面将形成一个  $R_2\text{Co}_7$  相的外延壳层. 他们认为在保证这壳层结晶高度地不完整,因而可以拥有大量的畴壁钉扎点的情况下,磁体就具有较高的内禀矫顽力. 这模型也还缺乏直接的实验观察和证明.

本文 1973 年 8 月 15 日收到.

本工作试图用 X 射线衍射的方法对这类合金的液相烧结体在不同磁性状态的结构进行研究,以期对澄清液相烧结体的结构与高矫顽的内在关系,从而对今后的制备工艺以及进一步改善磁性能,有所增益。

## 实 验

本工作中所用的几种基相合金的当量成分为  $\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Co}_5$ ,  $\text{MM}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_5$  (MM-混合希土), 和  $\text{SmCo}_5$ . 所用的“液相”合金的公称成分为: 60 (重量)% Sm + 40 (重量)% Co. 这些合金是分别在高频真空感应炉中熔炼的, 并且分别被破碎、研磨而制成粉末. 然后把一种基相粉和液相粉按不同比率配成钴含量分别为 57% (重量), 59%, 61%, 62%, 63%, 65%, 67% 的混合粉末. 在磁场中分别将混合粉模压成块, 再于  $1100^\circ\text{C}$  左右在氩气中烧结 30—60 分钟, 随后在酒精中或真空中冷却. 这样得到的烧结体, 其表面有一层约 0.3 毫米厚的表皮层, 它和烧结体内部有一个可用肉眼区别的界面. 仔细剥下这一表皮层后, 剩下的烧结体心被用作磁测量的样品. 表皮层和磁测量后的样品分别被破碎成约  $10^{-4}$  厘米的粉末, 供 X-线粉末摄影之用.

所用合金的 X 线粉末照相均用 Enraf-Nonius Guinier II 型照相机摄取. 采用  $\text{CoK}_\alpha$  单色辐射, 照相的曝光时间为 4—9 小时.

为了确定  $\text{R}_2\text{Co}_7$  相的相对含量, 用衍射仪在相同条件下记录了  $\text{R}_2\text{Co}_7$  相的 (202) 反射和  $\text{RCO}_5$  相的 (111) 反射. 采用的光栅系统为  $2\frac{1}{2}^\circ - 2^\circ - 0.2$ ; 扫描速度为 0.5 度/分; 用  $\text{Cr-K}_\alpha$  辐射和钒滤片. 用同一反射的积分强度之比来确定相对含量的变化.

由于  $\text{R}_2\text{Co}_7$  相的 (202) 与  $\text{RCO}_5$  相的 (111) 线型有部分重叠, 采用了逐步逼近作图法把它们分离. 这方法是: 假定  $\varphi(\theta)$ ,  $f(\theta - x)$  分别为  $\text{R}_2\text{Co}_7$  相 (202) 线和  $\text{RCO}_5$  相 (111) 线的真实衍射线型的分布函数, 作为零级近似, 由两个峰的顶点向  $\theta$ -轴所作的垂线即为该两相衍射线的对称轴. 利用对称作图作出这两条衍射线的另一半, 如此得到零级近似的线型  $\varphi_0(\theta)$ ,  $f_0(\theta - x_0)$ . 这时显然有  $\varphi_0(\theta) > \varphi(\theta)$ ,  $f_0(\theta - x_0) > f(\theta - x)$ . 作  $f_{i+1}(\theta + x_{i+1}) = f_0(\theta - x_0) - \varphi_i(\theta)$ ;  $\varphi_{i+1}(\theta) = \varphi_0(\theta) - f_i(\theta - x_i)$ . 如此可得到逐步逼近的函数系:

$$f_0 > f_2 > f_4 \cdots > f_{2n} > f > f_{2n+1} > \cdots > f_5 > f_3 > f_1,$$

$$\varphi_0 > \varphi_2 > \varphi_4 \cdots > \varphi_{2n} > \varphi > \varphi_{2n+1} > \cdots > \varphi_5 > \varphi_3 > \varphi_1,$$

作图一直进行到对称轴在作图过程中不再移动, 且所得到的两线型之和“ $\varphi(\theta) + f(\theta - x)$ ”等于实验上所获得的线型为止.

磁测量在直流磁滞迴线记录仪上进行. 样品为直径 8.5 毫米、长 6 毫米的圆柱.

合金化学成分用 X 线荧光分光光谱仪分析.

## 实 验 结 果

为观察  $\text{RCO}_5$  型的磁体在烧结前后的结构变化, 将基相和液相的粉末的混合物 (按能获得最终的最佳磁性的比例混合), 以及这种混合粉压块的烧结体的粉末作为一组进行摄影. 照片 I 中的 a, b, c, d 就是  $\text{MM}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_5$  型合金的这样一组的 Guinier 衍射花样 (MM-富 Ce 的希土金属混合物). 为了解其他合金的液相烧结体在最佳磁性状态时相应的结构是否和 b 相同, 照片 I 中的 e, f 分别给出  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_5$  和  $\text{SmCo}_5$  液相烧结体的 Guinier 衍射花样. 由于  $\text{SmCo}_5$  和  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_5$  液相烧结体的表皮层的衍射花样与  $\text{MM}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_5$  的基本上相同, 故只在照片 I

g 中给出了  $\text{MM}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_5$  烧结体的表皮层的衍射照片。

为了搞清楚液相在烧结过程中的作用,对混合粉中基相和液相的配合比率作了变化,而观察烧结后的结构与混合粉成分的关系,结果示于照片 II,其中 e 是不加液相的单一基相合金粉末的烧结体。衍射峰随成分的变化示于照片 III。这些烧结体经  $900^\circ\text{C}$  时效处理后衍射峰的变化见照片 IV。与以上 X 射线衍射结果相应的磁特性变化归纳为图 1—4。照片 I 和 II 中的衍射线条的测量和计算结果列于表 1—5 中。

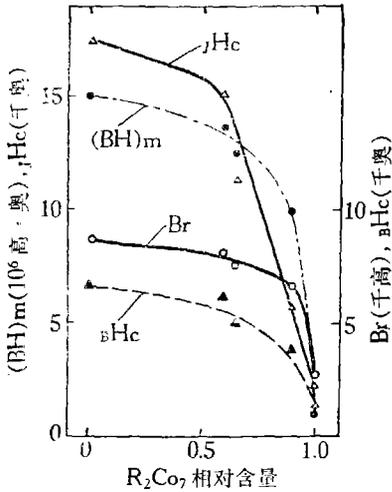


图 1 不同含 Co 量的  $\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Co}_5$  液相烧结体中  $\text{R}_2\text{Co}_7$  相的相对含量与磁性能的关系(以 57% Co 烧结体中的  $\text{R}_2\text{Co}_7$  相的含量为 1)

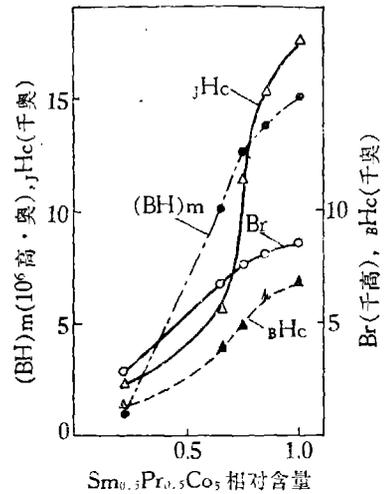


图 2 不同含 Co 量的  $\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Co}_5$  液相烧结体中  $\text{RCo}_5$  相的相对含量与磁性能的关系(以 63% Co 烧结体中的  $\text{RCo}_5$  相的含量为 1)

表 1  $\text{MM}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_5$  液相烧结体的相结构数据

实验:  $\text{MM}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_5$  液相烧结体(混合粉 Co 含量为 63%, 烧结温度  $1095^\circ\text{C}$ )  
Guinier 相机 5 小时,  $\text{CoK}_\alpha$   
结构  $\text{CaZn}_2$  型  $a = 4.95 \text{ \AA}$   $c = 3.94 \text{ \AA}$   
 $c/a = 0.80$

表 2  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_5$  液相烧结体结构数据

实验:  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_5$  液相烧结体(混合粉 Co 含量为 63%, 烧结温度  $1130^\circ\text{C}$ )  
Guinier 相机 5 小时  $\text{CoK}_\alpha$   
结构  $\text{CaZn}_2$  型  $a = 4.99 \text{ \AA}$   $c = 3.96 \text{ \AA}$   
 $c/a = 0.79$

(hkl)	$\text{Sin}^2 \theta_{\text{计算}}$	$\text{Sin}^2 \theta_{\text{测量}}$	$I_{\text{测量}}$
100	0.0437	0.0432	弱
001	0.0515	0.0514	次弱
101	0.0952	0.0955	弱
110	0.1311	0.1308	中
200	0.1748	0.1746	中强
111	0.1826	0.1826	最强
002	0.2058	0.2061	中
201	0.2262	0.2262	次弱
112	0.3369	0.3372	中
211	0.3574	0.3588	中
202	0.3806	0.3824	中
300	0.3933	0.3968	弱
301	0.4448	0.4477	中

(hkl)	$\text{Sin}^2 \theta_{\text{计算}}$	$\text{Sin}^2 \theta_{\text{测量}}$	$I_{\text{测量}}$
100	0.0431	0.0432	弱
001	0.0512	0.0510	次弱
101	0.0943	0.0945	强
110	0.1293	0.1290	中
200	0.1724	0.1720	中强
111	0.1805	0.1813	最强
002	0.2048	0.2061	中
201	0.2236	0.2233	次弱
112	0.3341	0.3339	中
211	0.3529	0.3538	中
202	0.3772	0.3790	中
300	0.3879	0.3892	弱
301	0.4391	0.4425	中

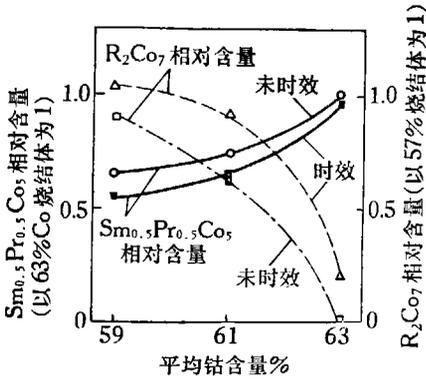


图3 未时效及经时效的烧结体(不同钴含量)中  $Sm_{0.5}Pr_{0.5}Co_5$  和  $R_2Co_7$  相对含量的变化

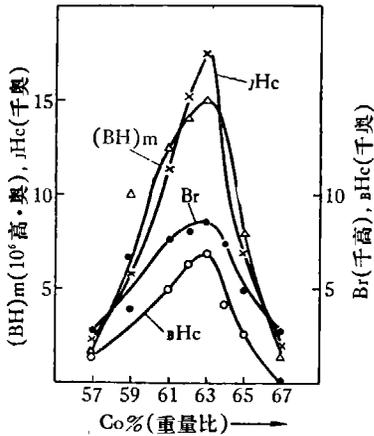


图4  $Sm_{0.5}Pr_{0.5}Co_5$  烧结体的磁性与钴含量的关系

表3  $SmCo_5$  液相烧结体结构数据

实验  $SmCo_5$  液相烧结体(混合粉 Co 含量 64%, 1160°C 烧结)

Gniner 相机 5 小时  $CoK_{\alpha}$

结构  $CaZn_5$  型  $a = 4.99 \text{ \AA}$   $c = 3.99 \text{ \AA}$   
 $c/a = 0.80$

(hkl)	$\sin^2 \theta_{计算}$	$\sin^2 \theta_{测量}$	强度
100	0.0429	0.0425	弱
001	0.0502	0.0498	次弱
101	0.0931	0.0930	强
110	0.1287	0.1284	中
200	0.1716	0.1719	中强
111	0.1789	0.1786	最强
002	0.2008	0.2018	中
201	0.2218	0.2218	次弱
112	0.3295	0.3306	中
211	0.3505	0.3521	中
202	0.3724	0.3739	中
300	0.3861	0.3892	弱
301	0.4363	0.4408	中

从上述实验数据得到如下的结果和论断:

(1) 通过液相烧结工艺制备的  $RCO_5$  型磁体 (不论是  $MM_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ ,  $Pr_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ , 还是  $SmCo_5$ ), 烧结体内部的金属相组合, 在相应于最佳磁性的成分均纯为六角的  $CaZn_5$  型结构, 未发现其他相的线条。[见照片 I 中 b, e, f; 照片 II 中的 c; 以及照片 III 中 63% (重量) Co 的烧结体的衍射峰]。

(2) 在机械混合的粉末衍射照片 I c 上, 液相线条是清晰可见的。但是在烧结后的照片 I b 中除了  $CaZn_5$  型的合金基相线条外, 已看不到液相线条的痕迹, 也无其他相线条存在。

(3) 在液相烧结后的样品上, 发现有一个表皮层约 0.5 毫米厚。它与样品内部的结构是不相同的。照片 I g 便是从样品上剥下的表皮层的粉末衍射花样。由此可以看出它比样品核心部分的结构复杂得多。为了比较, 将相同成分的混合粉在空气中于 1095°C 左右充分地燃烧, 燃烧后所得的主要产物可以认为是合金完全氧化的结果 (其衍射花样如照片 I 中的 h 所示)。通过比较可以断定, 烧结体表皮层的照片中除有基相的和氧化物的线条外, 尚有一些其他线条存在。但由于这些线条的数目太少, 一时无从确切标定。

不过, 通过对这个表皮层的化学分析知道, 其成分为 Co 58.5% (重量), Sm 21.8% (重量), 余为 MM。这表明, 表皮层中的 Co 含量下降了 [烧结体内部的 Co 含量为 67% (重量)], 而希土含量却显著增加了。

(4) 改变混合粉中液相的含量, 亦就是改变平均钴含量, 则烧结体中一般地出现第二相 [见照片 II 中的 a, b, d, e]。第二相的出现总导致磁性能的劣化 (见图 4)。

(5) 当混合粉的平均钴含量低于最佳含量时 [在这里相应于最佳磁性的平均钴含量为

表 4  $Sm_{0.5}Pr_{0.5}Co_5$  液相烧结体的相结构数据

实验  $Sm_{0.5}Pr_{0.5}Co_5$  液相烧结体(混合粉 Co 含量为 59%, 烧结温度 1130°C, 烧结 1 小时, 酒精冷却)  
 Guinier 相机, 5 小时,  $CoK_{\alpha}$   
 结构 为  $CaZn_5$  型的  $RCo_5$ ,  $R_2Co_7$  和  $RCo_5$  的变态\*三相  
 $RCo_5$ ,  $a = 4.98 \text{ \AA}$   $c = 3.96 \text{ \AA}$   $c/a = 0.79$   
 $R_2Co_7$ ,  $a = 5.00 \text{ \AA}$   $c = 22.96 \text{ \AA}$   $c/a = 4.60$   
 $RCo_5$  变态  $a = 9.85 \text{ \AA}$   $c = 7.94 \text{ \AA}$   $c/a = 0.806$

$RCo_5$		$\text{Sin}^2 \theta_{\text{测量}}$	$I_{\text{测量}}$	$R_2Co_7$	
$hkl$	$\text{Sin}^2 \theta_{\text{计算}}$			$\text{Sin}^2 \theta_{\text{计算}}$	$hkl$
100	0.043	0.045	最弱		
001	0.051	0.051	最弱		
101	0.094	0.094	强		
300	0.101	0.101*	弱		
301	0.111	0.109*	弱		
003	0.114	0.115*	弱		
		0.127	强	0.128	110
110	0.129	0.129	中		
		0.170	强	0.170	200
200	0.172	0.172	中		
		0.176	最强	0.176	202
111	0.180	0.180	最强		
		0.196	弱	0.195	204
002	0.204	0.204	最弱		
201	0.223	0.223	弱		
112	0.333	0.335	弱		
211	0.352	0.354	弱		
202	0.376	0.378	弱		
300	0.387	0.390	弱		
		0.435	弱	0.439	305
301	0.438	0.442	中		

\* 变态结构参看[4]

63%(重量)],即液相的含量较多时,则烧结体中出现了第二相( $R_2Co_7$ )。随着平均钴含量的逐渐降低(即液相含量逐渐增多时), $R_2Co_7$  相的相对含量逐渐增加,而磁性能单调地下降(见照片 III 和图 1、图 2)。随着烧结体中  $RCo_5$  相的相对含量的增加,磁性能单调上升。这情况对于三种不同的 R 是相同的。

(6) 当混合粉中液相量不足,或不含液相(如钴含量为 65%, 67% 的烧结体),则烧结后有  $R_2Co_7$  相出现,此时磁性也能迅速下降。

(7)  $Pr_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$  合金烧结体于 900°C 时效后,其磁性能急剧变坏(由图 3 可以看出)。原为单相的  $RCo_5$  烧结体(在 63% Co),此时也出现了  $R_2Co_7$  相,而其他含钴量的烧结体中  $R_2Co_7$  相的相对含量也比时效前有所增加。

## 讨 论

(1) 上节的 (1), (2), (3) 项实验结果表明,液相在烧结过程中发生了变化。其结果是烧结体的表皮层成为富 Sm 的多相结构。最佳磁性样品的内部接近于单一的  $CaZn_5$  型的相结构。

表5 Sm<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>Co<sub>5</sub>液相烧结体结构数据

实验 Sm<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>Co<sub>5</sub>液相烧结体(混合粉Co含量为67%,烧结温度1130°C,烧结1小时,酒精冷却)  
 Guinier 相机, 5小时, CoK<sub>α</sub>  
 结构 为 CaZn<sub>5</sub>型的 RCo<sub>5</sub>和 Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>型的 R<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>两相  
 RCo<sub>5</sub>:  $a = 4.99 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.97 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0.79$   
 R<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>\*:  $a = 8.4019_0 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.2307 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.4557$

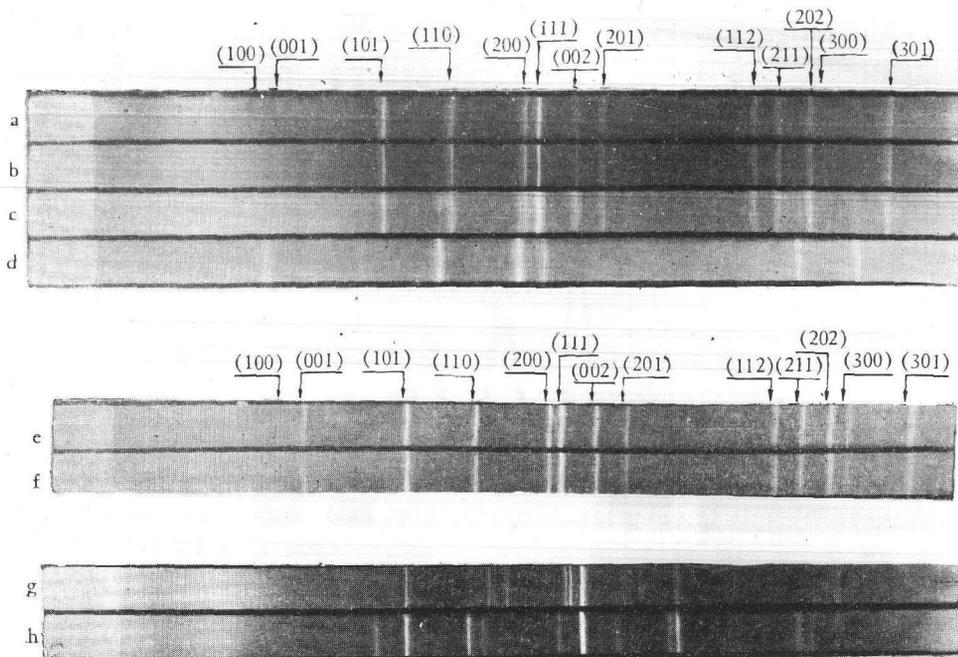
RCo <sub>5</sub>		Sin <sup>2</sup> θ <sub>计算</sub>	I <sub>强度</sub>	R <sub>2</sub> Co <sub>17</sub> *	
(hkl)	Sin <sup>2</sup> θ <sub>计算</sub>			Sin <sup>2</sup> θ <sub>计算</sub>	(hkl)
100	0.0426	0.0432	很弱		
001	0.0504	0.0506	很弱		
101	0.0935	0.0935	最强		
		0.0954	弱	0.0936	113
		0.1017	很弱	0.1009	104
		0.1114	很弱	0.1114	211
110	0.1278	0.1296	中		
		0.1367	中	0.1363	030
		0.1464	中	0.1462	024
200	0.1704	0.1706	中		
111	0.1787	0.1786	最强		
		0.1813	中	0.1816	220
		0.1840	中	0.1843	033
		0.1949	弱	0.1944	205
002	0.2036	0.2033	中		
201	0.2213	0.2248	弱		
		0.2306	中	0.2298	223
		0.2439	很弱	0.2475	401
112	0.3314	0.3306	中		
211	0.3491	0.3530	中		
		0.3672	很弱	0.3660	143
		0.3706	很弱	0.3684	217
202	0.3740	0.3774	中	0.3744	226
300	0.3834	0.3883	很弱		
301	0.4343	0.4425	中		

\* R<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>的 Sin<sup>2</sup> θ<sub>计算</sub>值和(hkl)均引自文献[5].

在烧结前的试样是含有超过 RCo<sub>5</sub>化学当量的 Sm 的. 经过液相烧结后, 这多余的 Sm 都跑到那里去了呢? 最佳磁性样品内部是怎样成为 CaZn<sub>5</sub>型的 RCo<sub>5</sub>单相结构的呢? 依据上述结果提出液相烧结过程的大致模型如下.

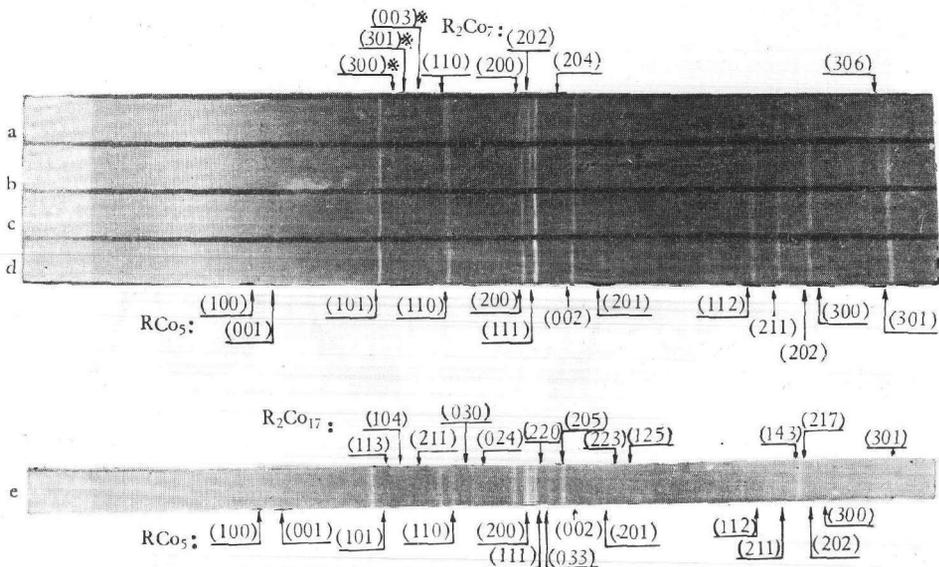
由于液相中 Sm 浓度远高于基相, 在烧结温度下液相处于熔融或半熔融状态. 液相中的一部分 Sm 与混合粉末颗粒表面吸附的游离氧起作用, 形成 Sm 的氧化物. 另外, 在制粉过程中, 粉末颗粒表面层的希土被氧化, 生成的希土氧化物覆盖在每个粉末颗粒的表面上, 这使合金颗粒表面层的希土含量下降. 在烧结过程中, 粉末颗粒表面的氧化层破裂, 而由于液相中有较基相为高的 Sm 浓度, 故通过液相-基相界面的反应扩散, 液相中的又一部分 Sm 被用于补充基相颗粒次表面层希土含量的不足, 使基相得以恢复 RCo<sub>5</sub>的当量成分.

随着上述过程的进行, 液相中 Sm 含量不断减少. 由 Sm-Co 相图可知, 随着 Sm 含量的降



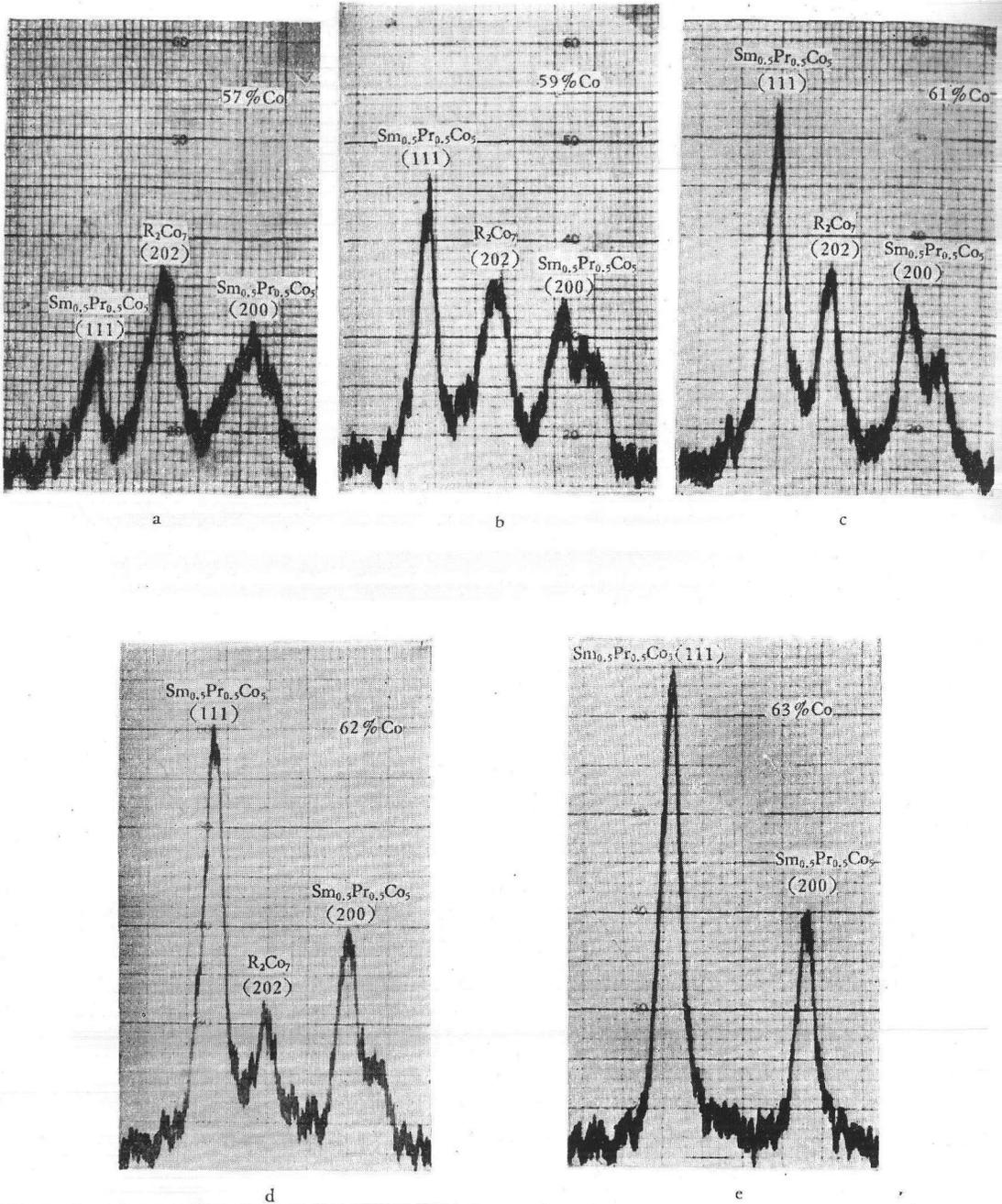
照片 I X 线粉末衍射花样

- a.  $MM_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$  合金,
- b.  $MM_{0.5}Sm_{0.5}Co_5 + Sm-Co$  液相混合粉的烧结体,
- c.  $MM_{0.5}Sm_{0.5}Co_5 + Sm-Co$  液相机械混合粉,
- d.  $Sm-Co$  液相 (60% 重量 Sm),
- e.  $Pr_{0.5}Sm_{0.5}Co_5 + Sm-Co$  液相混合粉的烧结体,
- f.  $SmCo_5 + Sm-Co$  液相混合粉的烧结体,
- g.  $MM_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$  液相烧结体的表皮层,
- h.  $MM_{0.5}Sm_{0.5}Co_5 + Sm-Co$  液相混合粉于  $1095^{\circ}C$  在空气中充分燃烧后的产物



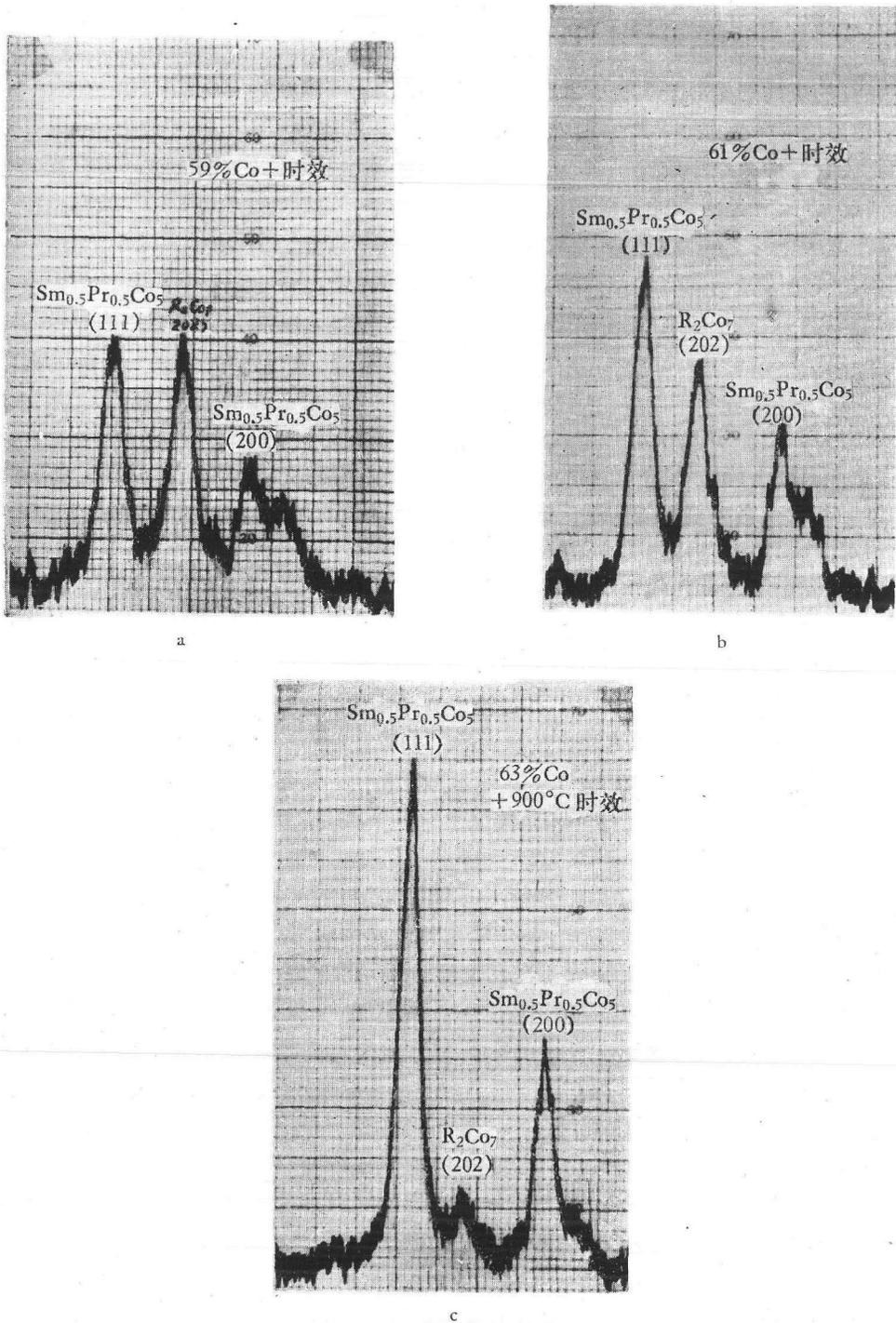
照片 II  $Sm_{0.5}Pr_{0.5}Co_5$  型合金：不同 Co 含量混合粉烧结体的 Guinier 衍射花样

- a. 59%Co (重量)混合粉的烧结体,
- b. 61%Co 混合粉的烧结体,
- c. 63%Co 混合粉的烧结体
- d. 65%Co 混合粉的烧结体,
- e. 67%Co 烧结体(即未加液相的单一基相烧结体)



照片 III  $\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Co}_x$  型合金烧结磁体的 X 线衍射峰随不同钴含量的变化

a—57%Co, b—59%Co, c—61%Co, d—62%Co, e—63%Co



照片 IV  $Sm_{0.5}Pr_{0.5}Co_5$  型合金烧结磁体经 900°C 8 小时时效后的 X 射线衍射峰随不同钴含量的变化

a—59%Co, b—61%Co, c—63%Co

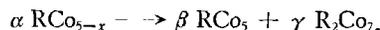
低,液相的熔点不断升高.当液相中的 Sm 含量减少到接近于当量成分  $\text{RCo}_5$  时,液相在烧结温度下已具有一定的过冷度.于是它就有可能以基相颗粒表面作为非自发形核的核心,而在各个基相颗粒的表面开始外延生长,也即以  $\text{RCo}_5$  的结构进行脱溶.当这些生长面开始啮合以后,为了使界面能降到最小,开始啮合在一起的生长界面在随后的生长过程中,一般总是沿着力求使其公有界面为最小的途径进行.因而,最终的结果或者是共有界面变为零(相当于只有晶界的情况),或者是最后的界面尽量趋于球形(相当于残留细孔的情况).两种情况何者为主,要看在基相颗粒之间能否得到足够的液相补充而定.

液相在烧结过程中变化的总产物取决于烧结前样品的氧含量与过量钐的比.即变化产物与加入的液相的量和烧结前样品的氧含量有关.可惜我们目前尚无氧分析的数据.

结晶过程本身就可以达到净化的目的.所以,随着液相沿基相颗粒表面外延生长成  $\text{RCO}_5$  型结构的过程的进行,绝大部分杂质(如稀土氧化物等)就沿着颗粒之间的毛细孔被排挤到烧结体的自由表面.这过程使样品表皮层成为复杂的多相结构,其 Sm 含量比内部相对地增高和 Co 含量相对地下降.少许未被挤到表面的夹杂物残留在烧结体内或被挤向细孔处.这样晶粒间界显然就变得完整而清洁了.这正符合于 Martin 等<sup>[1]</sup>用电子显微镜观察到的情况,即晶界区域可以说是没有缺陷的.这一观察结果看来是与 Martin 等自己的模型相矛盾的.相反,它却对本文中提出的液相烧结模型给予支持.

(2) 对于图 1—4 的实验结果,可作如下解释.由于  $\text{RCO}_5$  的各向异性场比  $\text{R}_2\text{Co}_7$  或  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  的都大.因此,如果在液相烧结后的烧结体心部能够接近于  $\text{RCO}_5$  化学当量成分,烧结体心部就获得较大的内禀矫顽力  $jH_c$ . 然而,如讨论(1)中所述,液相在烧结过程中变化的产物是与所加入的液相量和整个烧结体的氧含量有关的.如果液相含量较高,以致它所提供的过量 Sm 超出了基相颗粒表面层所需补充的稀土量,则液相将不脱溶为  $\text{RCO}_5$ , 而将脱溶为  $\text{R}_2\text{Co}_7$ . 这样烧结体将由高各向异性的  $\text{RCO}_5$  和各向异性低于它的  $\text{R}_2\text{Co}_7$  所构成,导致内禀矫顽力  $jH_c$  下降.这解释了图 1 和图 2 中所示的实验结果,即随着烧结体中  $\text{R}_2\text{Co}_7$  相的相对含量的增加,合金的  $jH_c$ ,  $B_r$ ,  $(BH)_{\max}$  及  $\mu H_c$  均单调地下降.如果不加液相,或加入的液相不足时,则无从补充  $\text{RCO}_5$  基相颗粒表面层稀土含量的不足,烧结体将由高各向异性的  $\text{RCO}_5$  和各向异性较低的  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  的原子集团或  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  相所构成;这也导致矫顽力的下降.这说明了照片 II 中的 d, e 及图 4 所示的实验结果;即当加入的液相量不足时,如总 Co 含量为 65% 时,在  $\text{RCO}_5$  的衍射花样中观察到衍射线条的位移[见照片 II 中的 d]. 这大概是与高温基相  $\text{RCO}_{5+x}$  将要分出  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  相的转变相联系的.当 Co 含量达到 67% 时,则  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  相的衍射线已明显可见了.对应于这些含 Co 量的烧结体,其磁性也是很低的.

(3) 由于加有液相,整个烧结体一般是在较富于 Sm 的总成分下烧结的.从 Sm-Co 系的平衡图可以知道,在高温时的  $\text{RCO}_5$  基相有一小的溶解间隙,因此允许有少量的 Sm 或 Co 固溶入  $\text{RCO}_5$  中而成为当量成分为  $\text{RCO}_{5-x}$  或  $\text{RCO}_{5+x}$  的固溶体.由于溶解间隙很小,后者的结构和点阵常数与  $\text{RCO}_5$  相比应无大区别.当在 900°C 作时效处理时,由于溶解间隙变得更窄或不复存在,原来固溶入  $\text{RCO}_5$  中的过量 Sm 就有脱溶的倾向,也就是说,  $\text{RCO}_{5-x}$  要分解成  $\text{R}_2\text{Co}_7$  和  $\text{RCO}_5$ , 即



因此,  $\text{Pr}_{0.4}\text{Sm}_{0.6}\text{Co}_5$  液相烧结体于 900°C 经时效后,其磁性急剧变坏.由照片 III 中的 c 可以看

出,原为单相的  $\text{RCo}_5$  烧结体(相应于 63% Co)此时也出现了  $\text{R}_2\text{Co}_7$  相. 与其他含 Co 量相应的烧结体中的  $\text{R}_2\text{Co}_7$  的相对含量也比时效前增多了[照片 IIIa 和 b],因而磁性急剧下降.

应该指出,上述实验结果是与 Strnat 等<sup>[2-3]</sup>提出的磁壳钉扎模型不一致的. 根据该模型,形成的  $\text{R}_2\text{Co}_7$  相的外延层是获得高矫顽力的基础. 本实验的结果表明,少量  $\text{R}_2\text{Co}_7$  相的出现就造成磁性的下降.

## 结 论

(1) 本工作的结果表明,与最佳磁性状态相应的结构本质上是  $\text{CaZn}_2$  型的  $\text{RCo}_5$  的单相结构. 通过液相烧结而获得高矫顽力的原因是: 由于所加入的液相的量比较适当,使烧结体的绝大部分正好达到了高矫顽力的  $\text{RCo}_5$  当量成分.

(2) 如所加液相的量太少或太多,使烧结体偏离最佳成分(约在 63% Co),则有第二相( $\text{R}_2\text{Co}_7$  或  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$ )出现,而任何第二相的出现都导致永磁特性的下降. 第二相的相对含量愈多,永磁性下降得愈厉害.

(3)  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_5$  合金烧结体在  $900^\circ\text{C}$  经时效后性能恶化的原因大概是  $\text{RCo}_{5-x}$  相分解为  $\text{RCo}_5$  和  $\text{R}_2\text{Co}_7$ .

(4) 不添加液相的烧结体的  $j\text{H}_c$  之所以也偏低,则是由于  $\text{RCo}_{5+x}$  相分解为  $\text{RCo}_5$  和  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$ .

## 参 考 文 献

- [1] Benz, M. G. & Martin, D. L., *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 7, 3165.
- [2] Schweizer, J., Strnat, K. J. & Tsui, J. B. Y., *I. E. E. E. Trans.*, MAG-7, 1971, 427.
- [3] Strnat, K. J., *AIP Conf. Proc.*, 1972, 5, 1047.
- [4] Khan, Y. & Feldmann, D., *J. Less-Common Metals*, **31** (1973), 2, 211.
- [5] Khan, Y. & Mueller, N., *J. Less-Common Metals*, **32**(1973), 39.