谈谈稀土永磁体的发展问题

一 与北京工业大学张东涛教授的通信

2016年恰是稀土永磁材料正式问世50周年。在写前述章节涉及稀土永磁发展历史的时候,心中逐渐萌生出应当写一篇纪念文字的想法。这篇文字应当用中文写,因为中国是稀土资源的大国,也是世界稀土永磁材料研究和生产的中心。

写自己曾经经历过的历史不难。但是我有两个问题不太有十分的把握。毕竟不亲临第一线的工作已 经有好几年了,逐渐成了一个旁观者,看东西难免有些隔膜,很有雾里看花似的感觉。而你呢,正 是第一线的战将,掌握着第一手的资料,听听你的意见,定会解决我的不少疑惑。

第一个问题涉及目前稀土永磁的科研现状,即纳米稀土研究的前景。第二个问题则涉及一段第三代稀土永磁发展史上的一段小小插曲。

稀土永磁发展的50年,似乎可以划分为两个阶段:前20年是高速、猛进的阶段,后30年则是缓进、徘徊的阶段。我们现在处于后Nd2Fe14B 时代。后Nd2Fe14B时代比较活跃的研究大致有两项,一是起源于Dr. Coey 的含有间隙原子的Sm-Fe-N 材料。这一项研究最终导致了Sm-Fe-N 的粉末产品以及相应的粘接磁体,但是毕竟没有如原来所曾经期待的那样,成为第四代稀土永磁。第二项就是由Buschow 开创的纳米稀土永磁了。这一项研究从 1988年算起,至今已经整整28年了,至今似乎仍然停留在实验室阶段,距离成为第四代稀土永磁依然十分遥远。

Dr. Strnat 在莱特-帕特森空军基地材料实验室的探寻新的稀土永磁材料的课题是1961年开始的。 当时的目标是在 R-Co, R-Fe, 和 R-Mn 二元系中寻找新的永磁材料。5年以后的1966年,就发现了 YCo5 的及其巨大的磁晶各向异性,并由此预言了 RCo5 和 R2Co17 发展成为新的高性能永磁材料 的可能性。第二代稀土永磁的发展初期因为不能在化学当量 Sm2Co17中发展出高矫顽力而遇到了困 难,然而也不过五、六年之后就发展出了析出硬化型磁体,并且很快超越了SmCo5 的性能。至于 Nd-Fe-B磁体,若以John Croat在通用汽车公司的工作为始,则仅三年之后,基于 Nd2Fe14B 的磁 体就诞生了。

而纳米稀土材料的探索已经历经28年之久,仍然在实验室里挣扎。这是否表明,起码在现有的技术手段和客观条件之下,它遭遇了难以克服的技术困难。我们是否可以认为,一个新的永磁材料如果经历了20年的发展仍无突破性的发展,那末就应毅然把时间、精力和金钱转移到其它途径和领域?

当然,在这一领域,仍然有不少饶有兴味的课题值得探讨。比如各向异性纳米片中各向异性的产生机制。显然这很可能只是一种形变织构。然而,在高能条件之下,是否也不能完全排除再结晶织构的产生? 此外,在800-900 度热变形条件下,Nd-Fe-B 和 SmCo5 相变织构与再结晶织构的转变关系等等,也许还有值得探讨的内容。除了这些偏向于学术问题的议题之外,是否我们终于可以认为,纳米稀土材料的技术意义,起码在现在客观条件之下是十分有限的,它发展成为第四代稀土永磁的可能性极为渺茫。

在制备实用纳米稀土磁体的各种技术困难之中,高矫顽力(室温下和对Sm-Co而言则是高温下)是一个突出的问题。而我对这一问题认识得比较晚。在2000年左右我对粉末镀膜及混合Fe或Fe-Co粉的含有富Nd相的Nd-Fe-B Ribbons 进行热压和热变形之后取得了比较高的矫顽力和最大磁能级之后,自以为终于找到了可以同时获得全密度及完善取向的技术手段。那时最大磁能级在50 MGOe 以上磁体的矫顽力为 14 - 16 kOe,并不算太低,然而其B退磁曲线的末端已经出现明显的膝弯,但是也没有提起我的严重关切。 直到有一次开会遇到 Dr. Peter Cambell,他对我说,"什么时候你们能够在纳米复合磁体中发展出更高的矫顽力的时候,一定马上通知我。" Dr. Cambell 毕竟具有更多的磁体应用和磁路设计等方面的经验,比起我来,他真是先知先觉了。

自那以后,我才逐渐理解到,添加了軟磁性相的纳米复合磁体获得了更高磁化强度,其内禀矫顽力必须也相应提高(而不是降低),才可能维持B退磁曲线的线性从而适用于各种动态应用的场合。而这一内在的技术困难,也许只有到将来我们获得的内禀矫顽力能够十分接近其各向异性场的时候才能实现。在那时之前,如果以Nd2Fe14B为基的纳米复合磁体能够稳定地达到 65 GGOe,或许有希望在非动态应用的场合(比如用于 MRI的磁体)获得实际的应用。

我的这些议论是过于悲观了吗?

下面说说第二个问题。

我们知道,1983年春日本住友特殊金属公司宣布开发成功新的高性能稀土永磁体,但是并没有透露 其成分和制备工艺。在1983年9月与北京召开的第7次稀土永磁体研讨会上,与会的日本金子秀夫教 授宣布新磁体的成分是NdFe2。可是,Nd-Fe 二元系里只存在唯一的稳定化合物Nd2Fe17,并没有 NdFe2。所以,新磁体的化学成分究竟为何,就成为一个谜了。

这个谜的谜底到了1983年10月底就揭晓了。在美国匹兹堡召开的美国物理学会年会上,日本住友特殊金属公司的佐川真人博士以"基于Nd和Fe的新型永磁材料"为题报告了这种新磁体的成分为Nd15Fe77B8,而其制作则采用粉末冶金工艺,与制作SmCo5的工艺如出一辙。其实,Nd15Fe77B8 这一成分并不十分新颖。此前美国堪萨斯大学的 Hadjipanayis 已经在经过快淬和热处理的Pr16Fe76B5Si3 和 Pr16Fe76B8 中获得了13 MGOe的最大磁能级。Hadjipanayis 的文章发表在1983年.

按照惯例,文章正式发表前的至少半年左右就会送达有关的几位学者进行评审。虽然评审者负有在正式发表之前不得泄露具体内容的承诺。然而,个别时候在较小的范围里进行一些讨论的情形也是有的。我们可以想见,有关 Hadjipanayis 的 Pr16Fe76B8 的信息在1982年就开始为人所知。当然有人会觉得这是一个有发展前途的新方向,于是就可能会先重复这一结果,然后再在此基础上加以发展。

本人就曾用纽扣炉熔炼了几个Pr16Fe76B8 的合金,稍后又熔炼了若干添加 Co,Mo,A1,Mn等元素的合金。但是苦于当时没有快淬设备(只有粉末冶金设备)就把这一工作放下了。等到1983年底得知了佐川真人的报告,用粉末冶金工艺制作磁体,在第一次试验中原来熔炼的合金都达到了28-35 MGOe 的性能。也许有人会觉得这很可惜,要是思想更解放一点儿,早一点儿用粉末冶金工艺试一

试就好了。

其实更可惜的是Hadjipanayis。16-76-8 的成分是他最先得到的。而且在1983年北京稀土永磁会议上,有一次在开会的友谊宾馆下楼梯时,他还专门和我提起他的Pr-Fe-B材料既然是基于一个属于稳定相的R3Fe20B,而非如如原来所期待的亚稳相,所以Pr-Fe-B磁体不一定非得用快淬工艺制备,也许能够用传统的粉末冶金工艺制备。而且显然地,倘若能够采用粉末冶金工艺,那么就可以对粉末进行压制前的磁场取向,从而获得各向异性磁体,导致磁性能的大幅度提高。然而无论他还是我,都停留在思想阶段而没有任何行动。可见,思维定势的害处是太大了。

佐川真人在富士通公司工作了10年(1972 - 1982),他于1982年加入住友特殊金属公司。看来就是在这一个时间段,他获悉了Hadjipanayis的Pr16Fe77B8的信息于是着手试验。由于住友特殊金属公司没有快淬设备,初来乍到的佐川真人就大胆使用粉末冶金工艺进行试验。就这样,在很短的时间内就获得了各向异性烧结Pr-Fe-B磁体。成功之后,用飞快的速度进行扩展试验,从Pr扩展到Nd,并检验各种添加元素的效果。所有这些工作在几个月里就可以完成。完成之后马上在美国和日本申请专利。这大约就是烧结Nd-Fe-B的诞生过程。

1983年在美国匹兹堡美国物理学会年会上佐川真人所作报告的正式文章于1984年3月发表在美国应用物理杂志上。这篇文章引用了此前J. J. Croat 和 N. C. Koon 的工作,却根本没有提及 G. Hadjipanayis 的有关工作,更没有提及他的 Pr16Fe77B8 和 Pr16Fe76B5Si3,实在让人觉得匪夷所思。难道佐川真人的Nd15Fe78B8 和 Hadjipanayis 的 Pr16Fe77B8没有任何关系吗?这种可能性几乎为零。Hadjipanayis 为人强势,他的合作者和学生对他也颇有微词。然而事实就是事实,历史就是历史。无论如何,确实是他先于佐川真人获得了Pr16Fe77B8。我还记得在1985年5月在美国代顿的第8次稀土永磁研讨会上,有个年轻的高个子美国学者质问到会的住友特殊金属的 Dr. Hikuchi,住友的Nd15Fe78B8的成分是怎么得来的,是自己独立研究的结果?是偶然得到的?还是参考了别人的结果。被问的Dr. Hikuchi 张嘴结舌、支支吾吾,场面颇为尴尬。

其实,严格来说,烧结Nd-Fe-B磁体未必具有获得专利所应有的新颖性。首先,如前所述,其成分 Pr16Fe77B8与此前公开发表过的Pr16Fe77B8雷同,其次,其制备工艺与众所周知的SmCo5磁体的制备工艺几乎相同。然而,Hadjipanayis在他的工作中只涉及了Pr-Fe-B,没涉及Nd-Fe-B。虽然从专业的角度看,同属于轻稀土的Pr和Nd性质十分相近,但是从字面上看Nd-Fe-B毕竟不等同于Pr-Fe-B。于是住友特殊金属就巧妙地从文字上规避了与Pr-Fe-B的雷同,从而获得了专利,接着便享有了多年的经济利益。

石 泓, 2015年8月16日