

# 离子注入对 LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> 合金的缓蚀及其机理研究

张恩耀<sup>1</sup>, 陈云贵<sup>2</sup>

(1.西安航空职业技术学院, 西安 710089; 2.四川大学, 成都 610065)

**摘要:** 目的 通过表面 Cr 离子注入在 LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> 合金表面生成一层具有耐蚀作用的保护层, 从而提高合金的耐腐蚀性能。方法 采用表面离子注入法, 分别在注入电压为 20、30、40 kV, 注入剂量为  $5 \times 10^{16}$ 、 $10 \times 10^{16}$ 、 $50 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 的条件下注入 Cr 离子。利用扫描电子显微镜及 X-射线衍射仪对合金的表面形貌、组织结构及成分进行了分析, 通过电化学方法对合金表面离子注入后的耐腐蚀性进行了研究。结果 当 Cr 离子的注入电压为 40 kV, 注入剂量为  $5 \times 10^{16}$ 、 $1 \times 10^{17}$ 、 $5 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 时, 合金的开路电位分别是 -0.585、-0.584、-0.57 V(vs. SCE)。当 Cr 离子的注入剂量为  $5 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, 注入电压为 20、30、40 kV 时, 合金的开路电位分别是 -0.63、-0.61、-0.57 V(vs. SCE)。可以看到, 随着 Cr 离子注入剂量和注入电压的增加, 合金表面的腐蚀电位正向移动, 耐腐蚀性提高。结论 Cr 离子注入能够显著提高合金的耐腐蚀性, 分析认为主要是由于合金表面生成了一层具有耐腐蚀性能的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 钝化层。此外, 由于注入离子的轰击导致表面 La(Fe,Si)<sub>13</sub> 相分解生成  $\alpha$ -Fe, 也提高了合金的电极电位, 增强了耐腐蚀性。

**关键词:** LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> 合金; 形貌分析; 电化学方法; 离子注入; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 钝化层; 腐蚀机理

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)02-0194-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.02.032

## Corrosion Inhibition and Mechanism of LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> Alloy Implanted with Ions

ZHANG En-yao<sup>1</sup>, CHEN Yun-gui<sup>2</sup>

(1.Xi'an Aeronautical Polytechnic Institute, Xi'an 710089, China; 2.Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the corrosion resistance of the alloy through the one anti-corrosion protective layer produced on the surface of LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> alloy after the Cr ion implantation. By means of surface ion implantation, Cr ions were implanted when the implantation voltages were respectively 20 kV, 30 kV and 40 kV, and the implantation dosages were  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $10 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> and  $50 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. Electron scanning microscope and X-ray spectroscopy were used to analyze the morphology and structure as well as compositions of alloy. The corrosion resistance of alloy implanted with surface ions was studied in the electrochemical method. When the implantation voltage of Cr ion was 40 kV, the implantation dosages were  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> and  $5 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, respectively and the open-circuit potentials of alloy were respectively -0.585, -0.584 and -0.57 V (vs. SCE). When the implantation dosage of Cr ions was  $5 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, the implantation voltages were respectively 20 kV, 30 kV and 40 kV, and the open-circuit potentials of alloy were respectively -0.63, -0.61 -0.57 V (vs. SCE). These results showed that with the increase in the implantation dosage and implantation voltage of Cr ions, the corrosion potential on the alloy surface moved in the forward direction and the corrosion resistance was improved. Conclusion The implantation of Cr ions has significantly improved the corrosion resistance of the alloy. Based on the analysis, the improved corro-

收稿日期: 2016-09-19; 修订日期: 2016-11-17

Received: 2016-09-19; Revised: 2016-11-17

基金项目: 陕西省教育厅 2014 年科学研究项目计划 (14JK1366)

Fund: Supported by the 2014 Science Research Program of Education Department of Shaanxi Provincial Government(14JK1366)

作者简介: 张恩耀 (1981—), 男, 博士, 研究方向为磁性及新能源材料。

Biography: ZHANG En-yao(1981—), Male, Ph. D., Research focus:magnetic and new energy materials.

sion resistance is mainly attributable to the one anti-corrosion Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passivation layer generated on the alloy surface. In addition, α-Fe from the surface phase La(Fe,Si)<sub>13</sub> caused by the bombardment of implanted ions has also improved the electrode potential of alloy and enhanced the corrosion resistance.

**KEY WORDS:** LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> alloy; morphology analysis; electrochemical method; ion implantation; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passivation layer; corrosion mechanism

近十多年以来，室温磁制冷技术作为一种较成熟的新型制冷技术被广泛研究。这种技术可以完全解决压缩制冷对大气造成的危害，并且能够大幅度提高能源的利用率<sup>[1-5]</sup>。磁制冷工质作为磁致制冷机中的关键材料严重制约着制冷效率，LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> 合金由于其优异的磁热性能以及低廉的价格，成为优秀的制冷工质<sup>[6-9]</sup>。然而，在实际制冷机中由于有传热液体的存在，使得 LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> 合金在短时间使用后便发生了较严重的腐蚀，以致液体的流动和热量的传递都受到较大影响。因此，急需解决 LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> 合金的腐蚀与防护问题，实现长时间工作使用的要求。

表面离子注入技术是一种有效的金属材料表面改性方法。相对于其他表面改性手段它有以下特点：在不改变基体材料的情况下可以实现表面性能的改善；表面改性层是基体材料的一部分，很难产生一般表面处理手段中存在的脱落现象；由于离子注入量有限，经过表面处理的工质没有尺寸变化；可以通过控制注入离子的种类及其能量来实现不同的表面特性；离子注入是一种非平衡过程，新物相的形成不受经典热力学和扩散动力学的限制；另外它也是一种低温表面改性手段，一般温度在 100~200 ℃之间，因而对基体材料的影响有限<sup>[10]</sup>。因此，选择具有良好耐腐蚀性和导热性能的金属对 LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> 磁制冷材料进行表面离子注入改性是一种较理想的防腐方法。金属铬由于本身优异的抗腐蚀性能和良好的导电导热性能，常被选用为表面离子注入的靶材<sup>[11-12]</sup>。因此，本文主要研究 LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> 合金表面注入金属 Cr 后的腐蚀行为，并结合表面形貌、元素及结构分析对合金的腐蚀过程及其缓蚀机制进行解释。

# 1 实验材料与方法

## 1.1 合金及电极的制备

LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> 合金采用纯度为 99.9%的 La 和 Fe，以及纯度为 99.999%的 Si 按一定化学剂量比配制好后放入纽扣式非自耗真空电弧炉中进行熔炼，并将熔炼得到的样品放入真空钼丝炉中进行 1350 ℃/3 h 的高温热处理。在进行表面离子注入前，电极表面需用

砂纸进行打磨抛光，并用超声波对表面清洗 20 min，最后用 700 eV 的氩离子束以 20 μA/cm<sup>2</sup> 的束流对每个样品溅射清洗 15 min。表面离子注入在多功能离子注入增强装置上进行，具体试验参数如表 1 所示，其中 Cr 离子分布情况是：14%Cr<sup>1+</sup>，70%Cr<sup>2+</sup>，15%Cr<sup>3+</sup>，1%Cr<sup>4+</sup>。

表 1 离子注入过程参数  
Tab.1 The parameters of ion implantation

真空度 /Pa	脉冲频 率/kHz	注入脉 宽/μs	基体温 度/℃	注入电 压/kV	注入剂量/ (10 <sup>16</sup> ions·cm <sup>-2</sup> )
1×10 <sup>-3</sup>	100	20	100~200	20、30、40	5、10、50

## 1.2 电化学测试及表面腐蚀形貌分析

电化学测试在 PARSTAT 2273 (EG&G, USA) 上进行。参比电极是饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极是铂电极 (Pt)，工作电极是 φ10 mm 的圆柱体，表面积是 0.785 cm<sup>2</sup>。溶剂是离子浓度 (KCl) 为 1000 ppm 的去离子水。

表面腐蚀形貌通过扫描电子显微镜 (日本电子 Jeol, JSM-6490LV) 进行观察，并配合 EDAX GENESIS 2000XMS 型 X-射线能谱 (EDS) 进行成分分析，腐蚀产物分析在 DX2600 X-射线衍射仪上进行。掠入角 X-衍射 (GIXRD) 实验在 PANalytic X'Per PRO 衍射仪上进行，靶材为 Cu 靶，掠入角为 0.3°。

# 2 结果与讨论

## 2.1 腐蚀形貌及腐蚀过程分析

对铬离子注入前后的显微照片进行分析 (图 1)，发现 LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> 合金在去离子水中浸泡 10 d 后即发生了严重腐蚀，表面被一层致密的腐蚀产物覆盖，晶体结构分析显示这层物质主要是 La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O (图 1a)。虽然这层反应产物能够对合金的腐蚀起到一定的延缓作用，但是不能阻止腐蚀的继续进行，随着浸泡时间的增长，腐蚀会更加严重。与之相对应，经铬离子注入的 LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> 合金表现出了很好的耐蚀性 (图 1b)，腐蚀只在局部区域发生，其他区域则表现

出良好的耐蚀特性。放大显微观察倍数,可以看到在未腐蚀区(图 1c)除了一些物理缺陷,几乎不存在其他形式的腐蚀。另外,在局部区域(图 1d)虽然也能观察到较为明显的腐蚀特征,但由于腐蚀总量较

少,常规 X 射线衍射图谱没有发生明显变化。分析认为合金耐腐蚀性的增强主要是由于在其表面生成了具有腐蚀抑制作用的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  薄膜<sup>[13]</sup>,阻止了表面与基体间的离子交换。

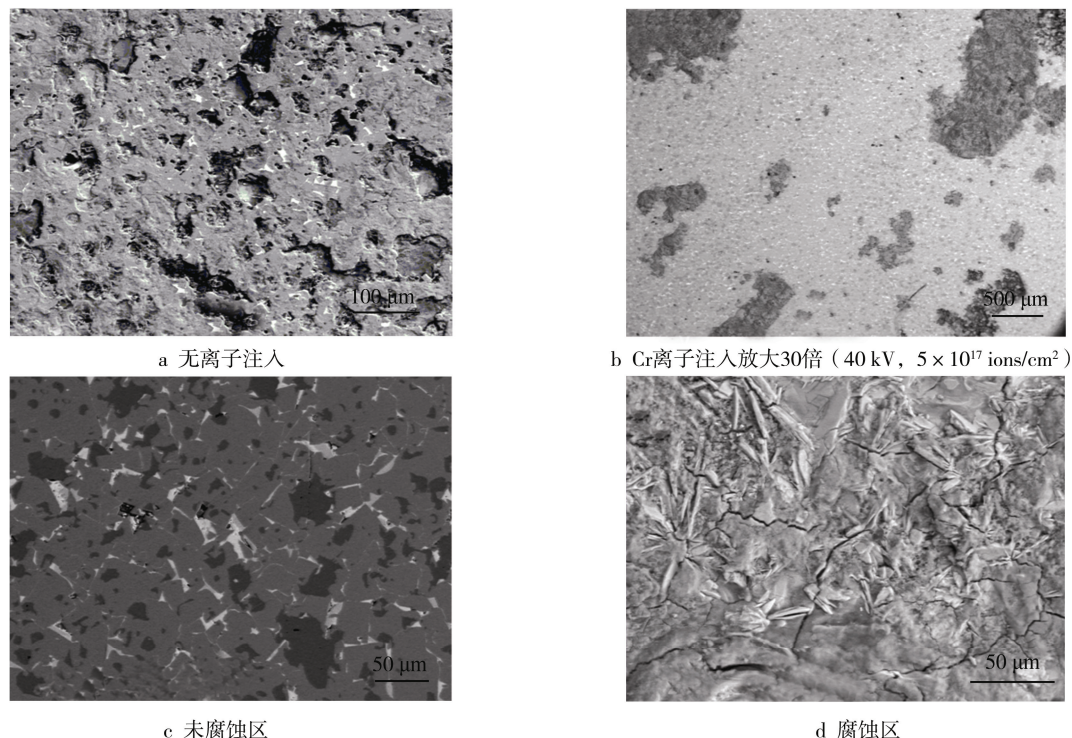


图 1  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  合金在去离子水中浸泡 10 d 的腐蚀形貌

Fig.1 The corrosion micrograph of  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  alloy immersed in deionized water after 10 days: a) no ion implantation; 40 kV,  $5 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> Cr ion implantation: b) magnification 30, c) un-corrosion area, d) corrosion area

为了进一步分析铬离子注入后合金的腐蚀过程,利用 X 射线能谱对腐蚀区和未腐蚀区进行分析。如图 1c—d 所示,能谱结果显示腐蚀区域的 Cr 元素含量偏低,约占合金内原子总数的 0.37%,与 La 原子的比值约为 0.08:1,明显低于未腐蚀区域的比值 ( $\text{Cr}:\text{La}=0.5:1$ ),说明腐蚀在贫 Cr 区发生。腐蚀模拟过程如图 2 所示,基体中 La、Fe 原子通过贫 Cr 区与外部环境发生作用,Fe 原子与溶液中的  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  生成氧化物、氢氧化物等腐蚀产物,La 原子与  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$  等生成

La 的碳氧化物。由于富 Cr 区离子注入具有一定的深度,因而腐蚀一般先纵向发展,之后才逐渐向两侧扩展,并最终形成较大面积的腐蚀区。由此 Cr 离子注入不均匀时,虽然腐蚀开始只是在个别点上发生,但是最终也可能会形成一个较大的腐蚀区域。

此外,图 1c 显示合金是一个多相组织,主要由  $\text{LaFeSi}$  (白色)、 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  (灰色)和  $\alpha\text{-Fe}$  (黑色)三相组成。根据形貌观察及 EDS 分析,可以看到低电位  $\text{LaFeSi}$  相 (白色区域) 未发生明显的腐蚀,因而可

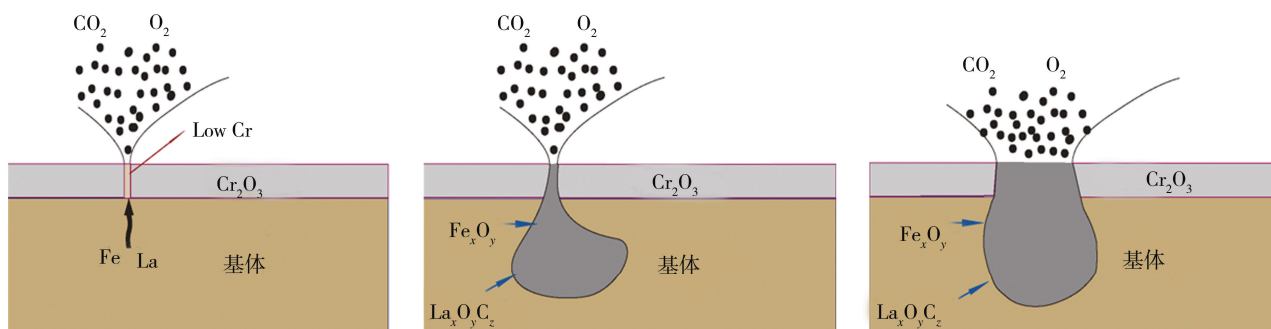


图 2 铬离子注入  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  合金表面腐蚀过程

Fig.2 Corrosion process of  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  alloy after Cr implantation

以确定文献[14]中存在的电偶腐蚀行为被抑制了。为解释这一现象,对合金中存在的三种相结构进行分析, $\text{LaFeSi}$ 相是简单四方结构,晶格参数为 $40.98\text{ nm} \times 40.98\text{ nm} \times 71.33\text{ nm}$ <sup>[15]</sup>,密度为 $6.177\text{ g/cm}^3$ ;  $\alpha\text{-Fe}$ 相是立方结构,晶格参数为 $28.67\text{ nm} \times 28.67\text{ nm} \times 28.67\text{ nm}$ ,密度为 $7.8759\text{ g/cm}^3$ ;  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 相是一个复杂的20多面体结构,其晶格参数为 $114.6\text{ nm} \times 114.6\text{ nm} \times 114.6\text{ nm}$ ,密度为 $7.02\text{ g/cm}^3$ 。如果考虑原子之间的距离, $\text{La-Fe}(\text{Si})$ 间的距离是 $33\text{ nm}$ , $\text{Fe}(\text{Si})\text{-Fe}(\text{Si})$ 间的距离为 $2.5\text{ nm}$ <sup>[16]</sup>,低于 $\text{LaFeSi}$ 相。因此,大的晶

格常数使得铬离子更容易进入 $\text{LaFeSi}$ 相内部,并在表面形成更多致密的 $\text{Fe-Cr}$ 层,阻止腐蚀的发生。另外,由于 $\text{LaFeSi}$ 相存在较大比例的轻原子 $\text{Si}$ ,从而也降低了因原子碰撞反弹造成的 $\text{Cr}$ 离子损耗。为了验证以上结论,对不同条件下的 $\text{Cr}$ 离子注入进行了研究。如图3所示,随着离子注入剂量及注入电压的增加, $\text{LaFeSi}$ 相中 $\text{Cr}$ 含量的增幅明显高于其他两相。所以通过注入 $\text{Cr}$ 离子能够有效抑制合金表面腐蚀的发生,尤其是阻止了不同相间存在的电偶腐蚀。

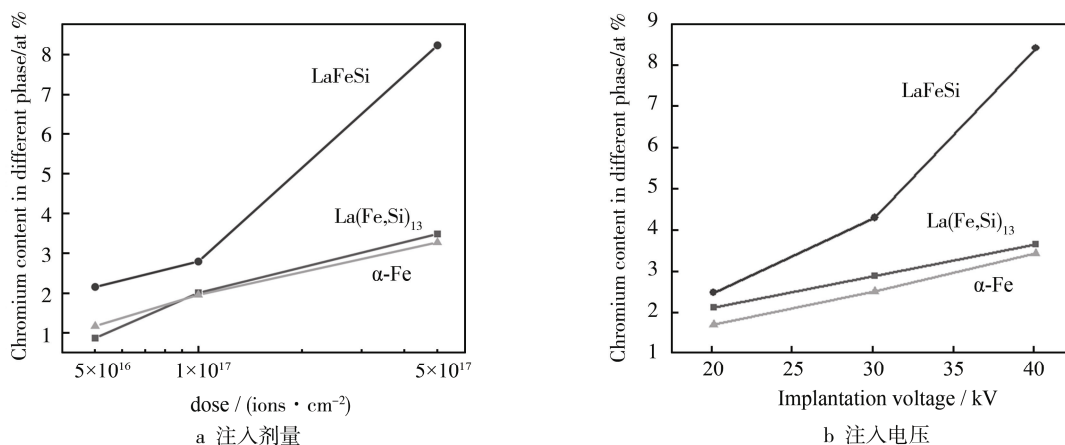


图3 不同相中铬的含量随注入剂量及注入电压的变化。

Fig.3 Cr content change with the implantation dose and volatag

## 2.2 表面电化学及结构分析

为了进一步描述 $\text{Cr}$ 离子注入后 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 合金的腐蚀行为,利用电化学方法对合金的腐蚀过程进行了研究。图4为 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 合金在不同条件下注入 $\text{Cr}$ 离子后的开路电位。当 $\text{Cr}$ 离子注入电压为 $40\text{ kV}$ ,注入剂量为 $5 \times 10^{16}$ 、 $1 \times 10^{17}$ 、 $5 \times 10^{17}\text{ ions/cm}^2$

时,合金的开路电位分别为 $-0.585$ 、 $-0.584$ 、 $-0.57\text{ V}$  (vs.SCE)。当铬离子注入剂量为 $5 \times 10^{17}\text{ ions/cm}^2$ ,外加注入电压为 $20$ 、 $30$ 、 $40\text{ kV}$ 时,合金的开路电位分别为 $-0.63$ 、 $-0.61$ 、 $-0.57\text{ V}$  (vs.SCE)。从以上数据可以看到,增加 $\text{Cr}$ 离子注入剂量或者增大离子注入电压都有利于合金电极电位的提高。但是当注入电压升高时,合金开路电位的增幅更大;当注入电压一定,注入剂量增加时,合金开路电位的增加则较小。

一般情况下,开路电位很大程度上受合金表面晶体结构及沉积物质的影响,故利用掠入角 $\text{X}$ -衍射技术对合金的表面结构进行了分析,如图5所示。比较 $\text{Cr}$ 离子注入前后合金表面的 $\text{X}$ -衍射图谱,发现 $\alpha\text{-Fe}$ 的峰值在铬离子注入后明显增加,而其他峰值基本保持不变。所以可以猜测合金表面电极电位在离子注入后的提高是由新生成 $\alpha\text{-Fe}$ 造成的,且由于 $\alpha\text{-Fe}$ 的电极电位明显高于基体相 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ ,因而使合金的整体电极电位升高,文献<sup>[14]</sup>中三相间的电极电位关系支持了以上结论。另外,新生成 $\alpha\text{-Fe}$ 的来源也值得研究说明,分析认为增加的 $\alpha\text{-Fe}$ 可能是 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 相受到注入离子的轰击发生分解而生成的。

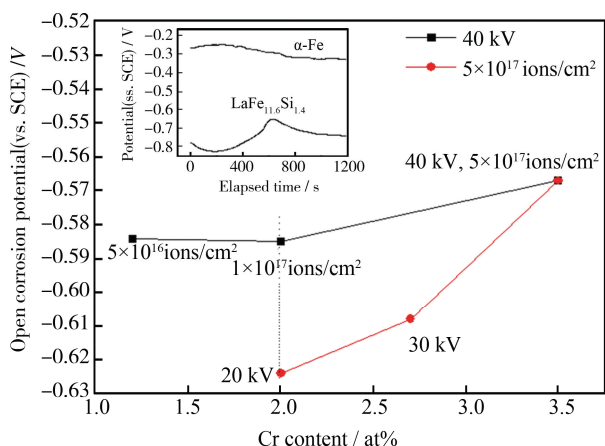


图4 不同铬离子注入条件下合金中铬的含量与腐蚀电位之间的关系

Fig.4 The chromium content and open corrosion potential in different ion implantation condition

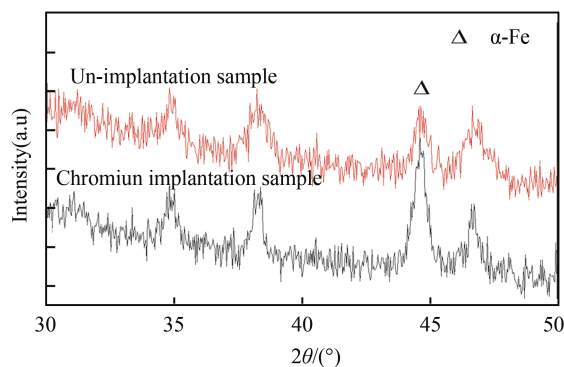


图5 铬离子注入前后 LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> 合金表面掠入角衍射图谱  
Fig.5 GIXRD patterns for LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> alloy of un-implantation and chromium ion implantation

### 3 结论

利用表面形貌及结构分析、电化学测量研究了合金在 Cr 离子注入前后的腐蚀行为及其缓蚀机制。在 Cr 离子注入后, LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> 合金表现出典型的局部腐蚀形态。由于注入离子的不均匀性, 腐蚀常在某些薄弱区域发生, 并逐渐向四周扩展, 之后形成较大的腐蚀区域。另外, LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> 合金中的 LaFeSi 相由于具有较大的晶格常数, 在吸收了更多的 Cr 离子后容易形成一层更为致密 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 钝化层, 以致很难被腐蚀。最后, 利用掠入角 X-衍射技术在铬离子注入的合金表面上检测到了更多得 α-Fe, 分析认为其主要来源于 La(Fe,Si)<sub>13</sub> 相的分解。同时, 由于 α-Fe 本身的高电极电位特性, 从而使得经表面铬离子注入 LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> 合金的电极电位正向移动。

#### 参考文献:

- [1] GSCHNEIDNER A K, PECHARSKY V K, TSOKOL A O. Recent Developments in Magnetocaloric Materials [J]. Rep Prog Phys, 2005(68): 1479—1539.
- [2] WADA H, TANABE Y. Giant Magnetocaloric Effect of MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79 (20): 3302—3304.
- [3] TEGUS O, BRUCK E, BUSCHOW K H J, et al. Transition Metal Based Magnetic Refrigerants for Room-temperature Applications[J]. Nature, 2002, 415 (6868): 150—152.
- [4] KRENKE T, DUMAN E, ACET M, et al. Magnetic Superelasticity and Inverse Magnetocaloric Effect in Ni-Mn-In[J]. Physical Review B, 2007, 75(10): 104414.
- [5] HU F X, WANG J, SHEN J, et al. Large Magnetic Entropy Change with Small Thermal Hysteris Near Room Temperature in Metamagnetic Alloys Ni<sub>51</sub>Mn<sub>49-x</sub>In<sub>x</sub> [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(7): 07A940.
- [6] HU F X, SHEN B G, SUN J R, et al. Influence of Negative Lattice Expansion and Metamagnetic Transition on Magnetic Entropy Change in the Compound LaFe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>[J]. Appl Phys Lett, 2001(78): 3675—3677.
- [7] CHEN Y F, WANG F, SHEN B G, et al. Magnetic Properties and Magnetic Entropy Change of LaFe<sub>11.5</sub>Si<sub>1.5</sub>H<sub>y</sub> Interstitial Compounds[J]. Journal of Physics: Condensed matter, 2003, 15(7): L161—L167.
- [8] FUJITA A, UJIEDA S F, HASEGAWA Y, et al. Itinerant Electron Metamagnetic Transition and Large Magnetocaloric Effects in La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> Compounds and Their Hydrides[J]. Physical Review B, 2003, 67 (10): 104416.
- [9] CHEN Xiang, CHEN Yun-gui, TANG Yong-bai. Influence of Iron on Phase and Magnetic Property of the LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> Compound[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(4) 354—358.
- [10] 刘江龙, 邹至荣, 苏宝熔. 高能束热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1997.  
LIU Jiang-long, ZOU Zhi-rong, SU Bao-rong. High Energy Heat Treatment[M]. Beijing: China Machine Press, 1997.
- [11] RANGEL C M, PAIVA T I C. Chromium Ion Implantation for Inhibition of Corrosion of Aluminium[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 83(1—3): 194—200.
- [12] ZABOROWSKI M, GAWLIK G, BARCZ A, et al. Effect of Cr Implantation on the Morphology of Al:Si Films[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1996, 113(1—4): 191—195.
- [13] PENG D Q, BAI X D, YU R H, et al. Role of Chromium Ion Implantation on the Corrosion Behavior of Zircaloy-4 in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(9/10): 1403—1408.
- [14] ZHANG E Y, CHEN Y G, TANG Y B. Investigation on Corrosion and Galvanic Corrosion in LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> Alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 127: 1—6.
- [15] WELTER R, IJJAALI R, VENTURINI G, et al. X-Ray Single Crystal Refinements on Some CeFeSi-type RTX Compounds (R=RE Elements; T=Mn, Fe, Co, Ru; X=Si, Ge): Evolution of the Chemical Bonds[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 265(1/2): 196—200.
- [16] 梁敬魁, 饶光辉, 唐为华 等. R-T-M 三元系相关关系和 R(T,M)<sub>13</sub> 的晶体结构与磁性(R=轻稀土, T=Co, Fe; M=Al,Si)—Ⅱ R(T,M)<sub>13</sub> 的晶体结构与磁性[J]. 自然科学进展, 1996, 6(6): 641—650.  
LIANG Jing-kui, RAO Guang-hui, TANG Wei-hua et al. R-T-M Three Element System Relation and Crystal Structure and Magnetic of R(T,M)<sub>13</sub>(R=Light Rare Earth Metal, T=Co, Fe; M=Al, Si)—Ⅱ Crystal Structure and Magnetic of R(T,M)<sub>13</sub>[J]. Progress in Natural Science, 1996, 6(6): 641—650.