

微观组织结构对铂钴永磁合金磁性能的影响^{*}

刘 涛[†] 郭朝晖 李岫梅 李 卫

(钢铁研究总院功能材料研究所,北京 100081)

(2008 年 1 月 18 日收到,2008 年 5 月 15 日收到修改稿)

系统研究了 Pt-Co 合金磁性能与其微观组织结构间的关系.合金铸锭的 X 射线衍射结果表明,熔炼后的 Pt-Co 合金铸锭沿冷却方向存在明显的织构,扫描电镜照片显示合金的组织结构为柱状晶结构,柱状晶的生长方向平行于冷却方向,合金铸锭经塑性变形和再结晶处理后柱状晶组织消失,电镜照片显示处理后的合金晶粒尺寸变小且均匀,对不同组织结构的 Pt-Co 合金磁性能的测试结果表明,经塑性变形及再结晶处理后合金的磁性能有了明显提高,说明该合金中晶粒尺寸和取向是影响其矫顽力的重要因素.

关键词:铂钴永磁合金,磁性能,织构

PACC:7600,7550V

1. 引 言

Pt-Co 永磁合金相对于其他高性能永磁材料的优势是具有良好的机械性能和耐腐蚀性能^[1],在很多领域有着重要的应用.其高塑性使它用来制造任何形状和尺寸的零件,也可以制成细丝或微米厚度的箔材,作为贵重仪器仪表中的微型磁性元件.在已知的可加工的永磁合金中,Pt-Co 合金具有最高的矫顽力 H_c ,多晶试样上达 430 kA/m,沿[111]方向从单晶切取的试样上达 540 kA/m.合金具有较高的综合磁性能,因此它是一种具有特殊用途的永磁合金.

Pt-Co 合金可以形成完全的固溶体,其中等原子比 Pt-Co 合金为一种广泛应用的高磁能积永磁材料^[1].其永磁性产生的原因是合金发生了由无序相到有序相的转变^[2,3],其中无序相是具有面心立方结构(fcc)的软磁性相;有序相是具有面心四方结构的硬磁性相,有较强的单轴磁晶各向异性(H_A 约为 9T), c 轴是其易磁化方向.合金在 900℃以上固溶处理淬火后得到均匀的面心立方相,经过合适的时效热处理发生有序相到无序相的转变,在无序相基体中析出了 20—50 nm 的有序相微细粒子,合金形成了良好的永磁性.新的研究发现,Pt-Co 永磁合金是具有纳米双相耦合磁结构的永磁材料,其软、硬磁相

很好地满足共格条件,因此 Pt-Co 永磁合金便成为详细研究纳米耦合交换作用的理想材料^[4-6].本文主要研究了合金的组织结构对其永磁性能的影响,通过塑性变形和再结晶相结合的手段改变合金铸锭的组织结构,研究发现 Pt-Co 合金的磁性能与晶粒大小和晶粒取向有着密切的关系.

2. 实验方法

采用等原子比的 Pt-Co 合金为研究对象,使用真空电弧炉熔炼合金.通过塑性变形和热处理相结合的手段改变合金铸锭的组织结构.合金的热处理工艺^[7]是在 900—1100℃固溶处理 2—3.5 h 后淬火;在 680—720℃时效热处理 20—25 min,最后在 600℃时效处理 60 min 后淬火.

对合金组织结构的分析利用 HITACHI 公司生产的 S-4300 型扫描电镜观察合金断口的形貌;用 Leica-MEF4A 型定量显微图像仪分析合金的金相组织,利用 X'Pert PRO(Panalytical)型 X 射线衍射仪测试合金的晶体结构,测试时采用 Co 靶,将合金制备成 $\Phi 8$ mm \times 6 mm 的圆柱样品,圆柱样品的轴线与水冷坩锅的冷却面垂直,对样品的底面进行 X 射线衍射测试;用 NIM-2000 型磁滞回线仪测量样品的磁性能.

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50571028) 国家高技术研究发展计划(863)(批准号 2007AA03Z100)资助的课题.

[†] E-mail: lt9980@hotmail.com

3. 结果与讨论

3.1. 合金的组织结构

3.1.1. 扫描电镜分析

图 1 是 Pt-Co 合金在经过塑性变形及再结晶前后合金断口的扫描电镜 (SEM) 照片. 从图中可以看

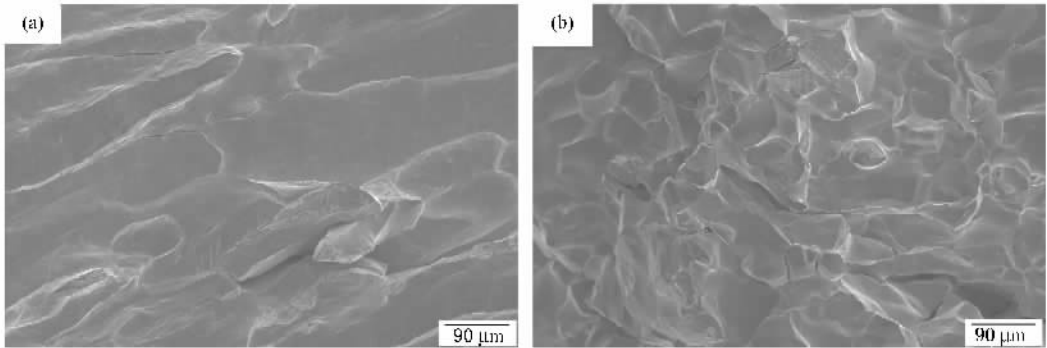


图 1 Pt-Co 合金在经过塑性变形及再结晶前后合金断口的扫描电镜照片 (a) 熔炼后铸锭 (b) 塑性变形及再结晶后

3.1.2. 金相显微镜分析

图 2 所示是 Pt-Co 合金在经过塑性变形及再结晶前后的金相照片. 电弧炉熔炼后的铸锭的组织结构为柱状枝晶, 主干的生长方向为铸锭的冷却方向, 主干的长度有几百微米, 在主干的两侧生长出枝状

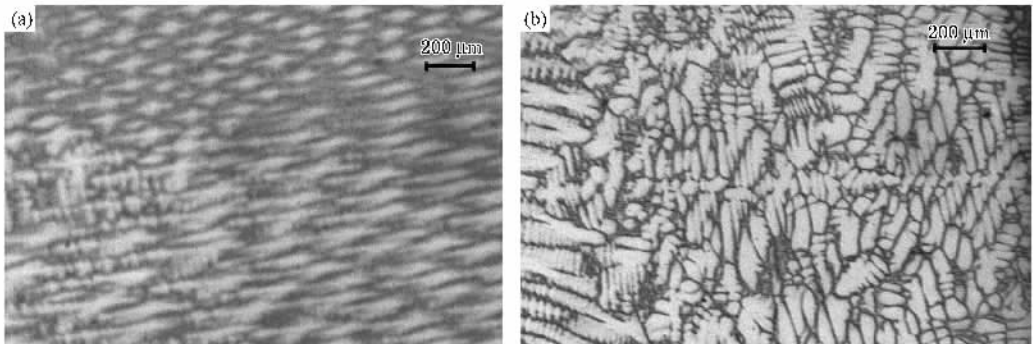


图 2 Pt-Co 合金在经过塑性变形及再结晶前后合金的金相照片 (a) 熔炼后铸锭 (b) 塑性变形及再结晶后

3.1.3. X 射线衍射分析

Pt-Co 合金在熔炼后和经过塑性变形及再结晶后的 X 射线衍射图如图 3 所示. 塑性变形及再结晶前后, 铸锭的衍射峰位置几乎不变, 但衍射峰强度有很大的不同. 熔炼后的铸锭其 (200) 峰非常强, 其他的衍射峰相对较弱, 经塑性变形及再结晶后合金的 (111) (220) 和 (311) 等峰变强 (200) 峰变弱. 由衍射峰的位置可知, 合金都为 fcc 结构, 晶格常数为 0.3798 nm. 造成合金衍射峰位相同、峰强不同的原

出, 电弧炉熔炼后的铸锭组织为柱状晶结构, 柱状晶的生长方向为合金的冷却方向. 电弧炉熔炼后的合金晶粒尺寸较大且大小不均匀, 宽度方向为 100 μm 左右, 长度方向达到几百微米. 合金经塑性变形及再结晶后, 柱状晶晶粒发生转动, 经再结晶处理后柱状晶组织结构消失, 合金的晶粒尺寸变小为 60—100 μm , 晶粒大小变得更加均匀.

晶, 枝晶的尺寸为几十微米. 塑性变形及再结晶后, 晶粒的取向被破坏, 几百微米长的柱状晶粒基本消失, 枝晶结构也有所减少, 晶粒尺寸为 100 μm 左右, 且晶粒大小更加均匀, 这与扫描电镜得到的结果相一致.

因是熔炼后的合金铸锭的 (200) 晶面方向存在着明显的织构, 这是由合金凝固时沿冷却方向形成柱状晶组织造成的. 经塑性变形及再结晶处理后, 合金的晶体结构没有发生改变, 仍为面心立方结构, 但消除了凝固过程中形成的织构组织.

图 4 是合金在时效处理后的 X 射线衍射图. 可以看出, 经时效处理后合金发生了无序相 (fcc) 到有序相 (fct) 的转变, 合金中形成了面心四方结构的硬磁性相. 同样时效处理后的两种合金衍射峰位置几

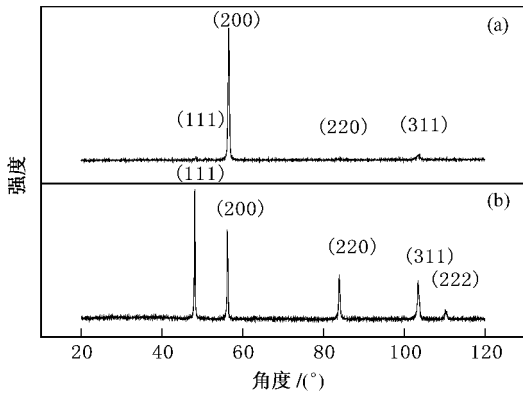


图 3 Pt-Co 合金在熔炼后和经过塑性变形及再结晶后的 X 射线衍射图 (a) 熔炼后铸锭 (b) 塑性变形及再结晶后

经塑性变形及再结晶处理的 Pt-Co 合金仍然存在织构组织。

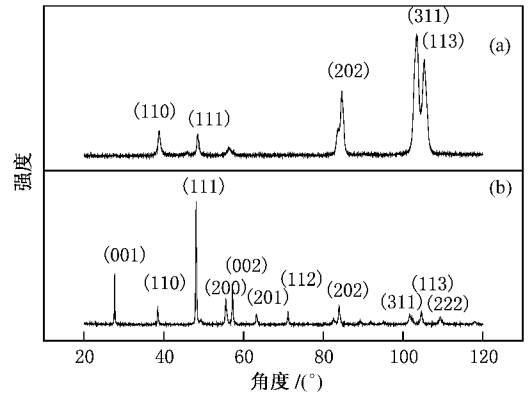


图 4 Pt-Co 合金经时效处理后的 X 射线衍射图 (a) 未经塑性变形及再结晶处理 (b) 经塑性变形及再结晶处理

乎相同,衍射峰强度有着很大的不同.未经塑性变形及再结晶处理的合金图 4(a)相对于经塑性变形及再结晶处理的合金图 4(b),其(110)(202)(311),(113)衍射峰非常强,而其他的衍射峰相对较弱. Hadjipanayis 等^[3]系统地研究了 Pt-Co 合金的有序化转变规律:开始阶段,合金内部发生有序化转变,形成的有序相的 *c* 轴随机地与立方结构的三个等效的晶轴平行.随着有序化转变的进行,为了降低晶格间的应力能,有序相区域在 {110} 晶面内长大,生长方向与 $[2-21]$ 和 $[-2-21]$ 方向平行,在有序相区域内,各四方结构的 *c* 轴方向一致,且与生长方向平行.因此当 Pt-Co 合金无序相组织存在织构时,经有序化转变后,合金的织构组织仍然存在,只是其产生织构的晶面发生了改变.所以在时效热处理后,未

3.2. 磁性能

等原子比附近的 Pt-Co 合金具有较高的永磁性能.根据成分和处理工艺的不同,合金的矫顽力 H_c 也有所不同(300—500 kA/m).本文研究的 Pt-Co 合金为等原子比合金,采用的热处理制度为固溶处理后加两步时效热处理的工艺制度.对熔炼后的合金和经塑性变形及再结晶处理后的合金采用相同的热处理工艺,合金最终的磁性能如表 1 所示.经塑性变形及再结晶处理后,合金的剩磁有了一定的降低,矫顽力有了较大的提高达到了 432 kA/m,因此退磁曲线的方形度提高,合金的最大磁能积也随之提高.

表 1 不同处理工艺合金的磁性能

	剩磁 B_r/T	矫顽力 $H_c/kA \cdot m^{-1}$	最大磁能积 $(BH)_{max}/kJ \cdot m^{-3}$
电弧炉熔炼后合金	0.683	326	71.6
经塑性变形及再结晶处理合金	0.672	432	78.9

3.3. 磁性能与组织结构关系的讨论

研究认为 Pt-Co 合金获得高矫顽力是由于在无序相中析出了 20—50 nm 的有序相微细粒子,当畴壁从无序相横切有序相时畴壁能增加,畴壁被钉扎,致使该有序相具有高的畴壁能,所以其矫顽力机理主要为畴壁钉扎机理.当单轴各向异性材料的反磁化机理由畴壁移动决定时,其剩磁和矫顽力由如下公式决定^[8]:

$$M_r = M_s \cos \theta, \quad (1)$$

$$H_0 = \frac{1}{(2M_s \cos \theta) \sqrt{\mu_0}} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x} \right)_{max}, \quad (2)$$

式中的 θ 为畴壁移动完后磁矩和磁场方向间的夹角,对于各向异性的单晶材料来说 θ 即为其易轴与磁场方向的夹角.假设样品内只有一块畴壁,对于 $\theta = 0$ 的情况得到

$$H_{00} = \frac{1}{2M_s \mu_0} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x} \right)_{max}. \quad (3)$$

所以可以把 H_0 改写为

$$H_0 = \frac{H_{00}}{\cos \theta}. \quad (4)$$

由(1)和(4)式可知,随着晶体的易轴与磁场方向夹角的增大,材料的剩磁逐渐减小,矫顽力逐渐增大.图 5 给出了单轴各向异性晶粒取不同 θ 角时的

饱和磁滞回线.在图中,对于在主磁化强度反转前发生的小的不可逆畴壁位移,在曲线中呈现为小的垂直台阶.

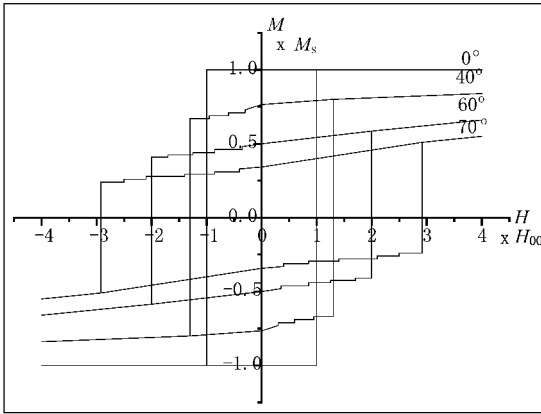


图 5 单轴各向异性晶粒取不同 θ 角时的饱和磁滞回线

磁性材料一般是多晶体.晶粒对磁场有各种取向,因此易轴相对于磁场也有各种取向,也就是 θ 具有各种不同的值.这时样品的剩磁是各个晶粒对应剩磁的平均值,矫顽力是各个晶粒对应的临界场的平均值.由不同取向单轴各向异性晶粒的磁滞回线规律可知,当材料存在晶粒取向织构时,随着晶粒取向度的集中,当晶粒取向趋向于磁场方向时,材料的剩磁会增强、矫顽力会下降.

高汝伟等^[9,10]研究了 Nd-Fe-B 材料矫顽力与磁体取向度的关系,发现随着晶粒取向度的增加磁体的矫顽力变小.当考虑合金的织构程度(晶粒取向)时,这个合金的矫顽力应等于各晶粒矫顽力的平均值,即

$$i H_c(\sigma) = \int_0^{\pi/2} P_N(\theta) H_c(\theta) \chi(\tan \theta), \quad (5)$$

式中 $P_N(\theta)$ 为晶粒 c 轴与取向织构轴夹角为 θ 的晶粒分布概率,这里对于取向分布概率采用了高斯分布模型 $P_N(\theta) = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{\tan^2 \theta}{2\sigma^2}\right)$, 其中 σ 为与取向程度有关的分布系数, σ 越小晶粒的取向度越强; $H_c(\theta)$ 为夹角为 θ 的晶粒的矫顽力.令 $h(\sigma) = i H_c(\sigma) / H_c(0)$ 表示分布系数为 σ 的磁体的约化矫顽力, $g(\theta) = i H_c(\theta) / H_c(0)$ 表示取向角为 θ 的晶粒的约化矫顽力,则(5)式可改写为

$$h(\sigma) = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\pi/2} \exp\left(-\frac{\tan^2 \theta}{2\sigma^2}\right) g(\theta) \chi(\tan \theta). \quad (6)$$

按单纯畴壁位移的钉扎理论机制有

$$g(\theta) = 1/\cos \theta. \quad (7)$$

将(7)式代入(6)式可以得到约化矫顽力 $h(\sigma)$ 与分布系数 σ 的关系,计算结果如图 6 所示.从图中可以看出,随着分布系数 σ 的增大,约化矫顽力逐步增大.由分布系数的定义可知,分布系数越小,合金的织构取向越明显,因此晶粒的取向度越高,合金的矫顽力也就越小,这与实验结果相同.

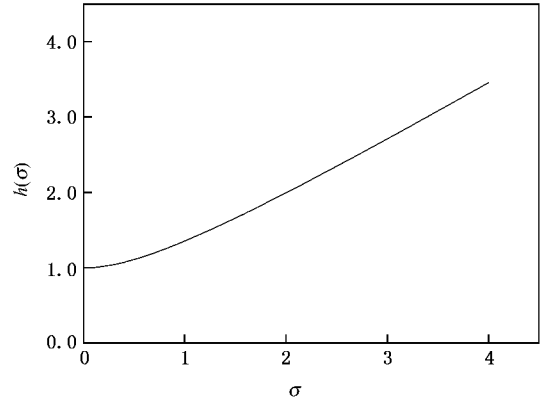


图 6 约化矫顽力 $h(\sigma)$ - σ 关系

由 X 射线衍射结果可知,熔炼后的 Pt-Co 合金存在着明显的织构组织,其晶粒生长方向为合金的冷却方向.经过塑性变形及再结晶处理后,合金的织构组织消失,晶粒取向分布更加分散,因此合金的矫顽力也有所提高.同时,我们认为晶粒的细化对合金矫顽力的提高也起到了一定的作用,但是由于 Pt-Co 合金的晶粒尺寸在几十微米以上,所以对于本实验来说晶粒取向的分布是影响其矫顽力的主要因素.

4. 结 论

从前面的分析可以得出结论,Pt-Co 合金组织结构的改变对合金的磁性能尤其是矫顽力产生了明显的影响.Pt-Co 合金在熔炼后,组织结构具有明显的织构表现,经过塑性变形及再结晶处理后,合金的晶粒取向织构消失.在 X 射线衍射图上表现为(200)峰强变弱,其他衍射峰变强.在扫描电镜和金相显微镜照片上,可以观察到柱状晶组织消失,合金的晶粒尺寸变小.随着合金织构组织的消失和晶粒尺寸的变小,合金的剩磁变小,矫顽力变大,磁能积提高,晶粒取向度的减弱和晶粒尺寸的变小是 Pt-Co 合金矫顽力提高的主要原因.

作者在准备此文时与郭永权教授进行了有关讨论,在此

表示感谢.

- [1] Gaunt P 1966 *Phil. Mag.* **13** 579
- [2] Bolzoni F , Leccabue F , Panizzier R 1984 *IEEE Tran. Magn.* **20** 1625
- [3] Hadjipanayis G , Gaunt P 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 2358
- [4] Skomski R , Coey J M 1993 *Phys. Rev. B* **48** 15812
- [5] Xiao Q F , Bruck E , Zhang Z D , de Boer F R , Buschow K H J 2002 *J. Alloys Compd.* **336** 41
- [6] Xiao Q F , Bruck E , Zhang Z D , de Boer F R , Buschow K H J 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 304
- [7] Kaneko H , Homma M , Suzuki K 1968 *Trans. Jpn. Inst. Me.* **9** 124
- [8] Zhong W D 1987 *Ferromagnetic* (Beijing : Science Press) p321 (in Chinese) [钟文定 1987 铁磁学(北京 科学出版社)第 321 页]
- [9] Gao R W , Jiang S T , Li H , Qiu M Y , Guo Y C 1989 *Acta Phys. Sin.* **38** 442 (in Chinese) [高汝伟、姜寿亭、李 华、丘梅影、郭贻诚 1989 物理学报 **38** 442]
- [10] Gao R W , Li H , Jiang S T , Zhang Y M , Zhou S Z , Li F B , Zhang L D 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 145 (in Chinese) [高汝伟、李 华、姜寿亭、章亚明、周寿增、李佛标、张黎东 1994 物理学报 **43** 145]

Effect of microstructure on the magnetic properties of Pt-Co permanent magnetic alloy^{*}

Liu Tao[†] Guo Zhao-Hui Li Xiu-Mei Li Wei

(Division of Functional Materials , Central Iron & Steel Research Institute , Beijing 100081 , China)

(Received 18 January 2008 ; revised manuscript received 15 August 2008)

Abstract

The relationship between the magnetic properties and the microstructure of Pt-Co permanent magnetic alloys was studied. X-ray diffraction (XRD) results indicated that the as-cast Pt-Co alloy has a texture microstructure. According to the scan electron spectrum (SEM) results , the as-cast alloy has a columnar structure and the columnar crystal grows along the cooling direction. After plastic deformation and recrystallization , the texture was disappeared and the grains became smaller and more uniform. Compared with the columnar structure of Pt-Co alloys , the magnetic properties of the recrystallized alloys were improved obviously. So the grain size and direction may be the main factors which can affect the coercivity of Pt-Co alloys.

Keywords : Pt-Co permanent magnetic alloy , magnetic properties , texture

PACC : 7600 , 7550V

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50571028) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA03Z100).

† E-mail : lt9980@hotmail.com