

Sm(Co_{bal}Fe_{0.1}Cu_{0.1}Zr_{0.033})_{6.9} 高温永磁合金的矫顽力*

王光建^{1)2)†} 蒋成保¹⁾

1) (北京航空航天大学材料科学与工程学院, 空天先进材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

2) (河北工程大学理学院, 邯郸 056038)

(2012年1月11日收到; 2012年2月26日收到修改稿)

对 Sm(Co_{bal}Fe_{0.1}Cu_{0.1}Zr_{0.033})_{6.9} 合金, 经 810 °C 等温时效后以 0.5 °C/min 逐渐冷却, 在 600 °C—400 °C 温度区间淬火, 研究了不同淬火温度下的磁滞回线、磁畴和矫顽力温度系数 β . 发现时效 600 °C 淬火后磁滞回线出现台阶状, 说明畴壁中应存在两处钉扎. 随淬火温度的降低, 合金的室温矫顽力显著增加, 磁滞回线的台阶消失. 通过磁畴形貌发现时效 600 °C 淬火后的磁畴接近条形畴, 1:5 相中 Cu 分布相对均匀, 形成的畴壁钉扎较弱, 从而使磁滞回线出现台阶, 决定矫顽力的畴壁钉扎位于两相界面处; 随时效淬火温度的降低, 磁畴逐渐细化, 畴壁 1:5 相中的畴壁能降低, 形成了较强的内禀钉扎, 并决定材料的矫顽力, 两相界面处的畴壁钉扎被掩盖. 对不同温度淬火合金的高温矫顽力研究表明, 最强的畴壁钉扎位于两相界面处时, 矫顽力随温度升高逐渐增加, 矫顽力出现温度反常现象; 最强的畴壁钉扎位于 1:5 相中心时, 矫顽力随温度升高逐渐衰减. 当测试温度达到 500 °C 后不同淬火温度样品的矫顽力几乎相同, 此时最强畴壁钉扎均在两相界面处.

关键词: 2:17 型 SmCo 高温永磁体, 磁滞回线, 磁畴, 矫顽力温度系数

PACS: 75.50.Ww, 75.60.-d, 75.60.Jk

1 引言

2:17 型 SmCo 基永磁合金以其高磁晶各向异性和高居里温度成为高温永磁体的重要候选材料. 一般传统 2:17 型 SmCo 基永磁合金的内禀矫顽力温度系数 $\beta = -0.3\%/^{\circ}\text{C}$ ($\beta = \frac{dH_c}{dT}$)^[1], 在温度高于 300 °C 后, 矫顽力急剧降低, 限制了其在高温度下使用. 近来, 随着航空航天科技的发展, 对永磁体使用温度的要求已提高到 500 °C, 这就需要提高其高温矫顽力. 提高高温矫顽力的一个有效途径就是降低矫顽力温度系数 β , 而矫顽力温度系数 β 又主要取决于磁体的矫顽力机制. 烧结的 2:17 型 SmCo 基永磁合金需经烧结和 1150 °C—1190 °C 固溶处理, 后经 800 °C—850 °C 等温时效再以 0.5 °C—1 °C/min 冷却到 400 °C 淬火或慢冷到室温. 时效过

程中将会形成胞状结构 (胞体为 2:17 相, 胞壁为 1:5 相) 和垂直于易 c 轴的片状富 Zr 相^[2-4], 富 Zr 相为合金中各元素扩散提供通道, 胞状结构的形成则使 Cu 更加集中分布在胞壁 1:5 相中, 形成了较强的畴壁钉扎, 从而获得了较高的矫顽力. 当前通过在传统 2:17 型 SmCo 基永磁合金中减少 Fe 含量、增加 Cu 含量, 并采用相同的热处理工艺过程, 制备出的 2:17 型 SmCo 高温永磁体大大提高了其高温矫顽力, 其矫顽力机制也普遍认为是钉扎型的, 但对畴壁钉扎的位置却有两种观点, 一种观点认为矫顽力主要由胞体 Sm₂(Co,Fe)₁₇ 和富 Cu 的胞壁 Sm(Co,Cu)₅ 两相间的畴壁能差决定, 时效冷却过程中更多的 Cu 会从胞体 2:17 相扩散到胞壁 1:5 相中, 从而增加了两相的畴壁能差获得了高矫顽力^[5-7]. 另一种观点是 Yan 等^[8], Gopalan 等^[9] 分别通过 X 射线能量散射纳米探针、3 维原子探针

* 国家自然科学基金 (批准号: 51071010) 和中央高校基本科研业务费资助的课题.

† E-mail: wgjylh@yahoo.com.cn

观察到时效过程中非磁性元素 Cu 的分布存在调幅分解现象, 随时效淬火温度的降低, Cu 在 1:5 相中的分布梯度大大提高, 同时矫顽力也大大增加, 因此提出矫顽力主要取决于 Cu 在 1:5 相中的分布梯度. 同时 Xiong 等^[10] 从热力学方面证明了调幅分解的存在. 然而, 上述两种观点尚不统一.

我们设计了 $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zr}_{0.033})_{6.9}$ 合金经 $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温时效后在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间不同温度淬火实验, 采用磁滞回线测试和磁畴观察的方法, 探索时效慢冷过程对合金畴壁钉扎的影响, 分析由此导致的合金的矫顽力温度系数的变化和其高温矫顽力机理. 确定了上述两种机制均存在, 以及相应的存在条件.

2 实验材料及方法

以纯度为 99.99% 的 Sm, Co, Cu, Fe 和 99.5% 的 Zr 为原料, 采用电弧炉反复熔炼 4 次获得成分为 $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zr}_{0.033})_{6.9}$ 的合金锭. 通过粗破碎和球磨获得 $4\text{ }\mu\text{m}$ 左右的粉

末, 将粉末在真空手套箱中装入橡胶模具后, 在脉冲磁场下充磁取向, 采用等静压压制成坯块为 $\Phi 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的圆柱体. 坯块在氩气保护下经 $1190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固溶 5 h 后取出淬火, 随后经 $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温时效 24 h, 再以 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 分别冷却到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 10 h 后淬火. 通过线切割加工成 $\Phi 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的样品, 分别记为 A 样品, B 样品, C 样品. 采用振动样品磁强计 (VSM) 测试合金不同温度下的磁滞回线及磁性能; 磁畴结构的观察采用了美国 Veeco 公司生产的磁力显微镜 (MFM).

3 实验结果与讨论

图 1 为 3 个样品室温及高温 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时实验测量的磁滞回线, 时效 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 淬火的 A 样品的矫顽力较低, 室温磁滞回线出现明显的台阶, 说明合金的矫顽力是钉扎型的, 表现出两个临界钉扎场 H_{01} , H_{02} , 由此推断畴壁中存在两处畴壁能能量梯度极大值. 随时效淬火温度的降低, B, C 样品的室温矫顽力逐渐增加, 磁滞回线中的台阶也随之消失.

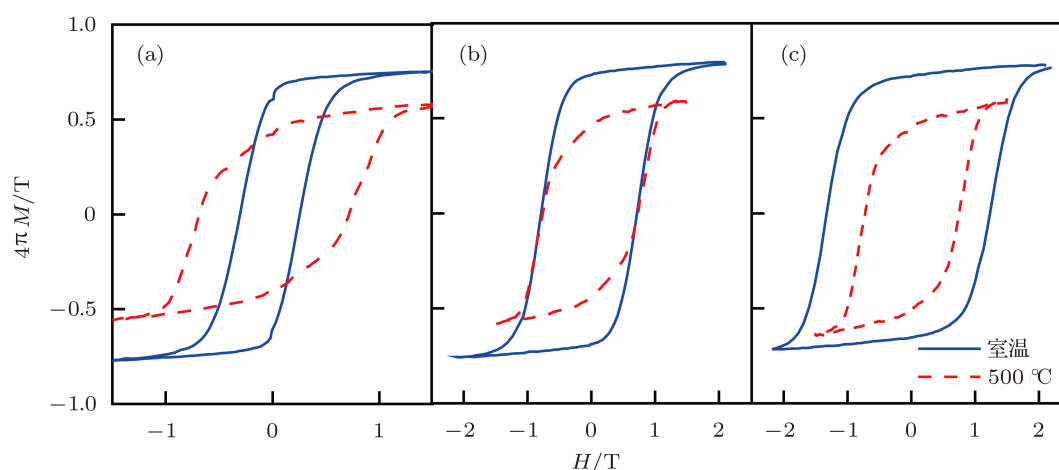


图 1 $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zr}_{0.033})_{6.9}$ 合金不同时效温度淬火样品的室温 (实线) 及 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 磁滞回线 (虚线) (a) 为时效 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 淬火样品; (b) 为时效 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 淬火样品; (c) 为时效 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 淬火样品

图 2 是经时效 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 淬火后合金的磁畴结构. 磁畴宽度介于 300 到 500 nm 之间, 要远大于 2:17 相胞体的尺寸约 100 nm ^[11], 说明胞体相通过胞壁相间的相互作用形成磁畴. 时效 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 淬火合金的磁畴结构接近条形畴, 表明此时合金中各处的磁性能近似是均匀的, 非磁性元素 Cu 在 1:5 相中的浓度分布梯度较小, 同时 1:5 相和 2:17 相的磁性能很接近. 随时效淬火温度的降低, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 淬火合金的磁畴变窄, 表明合

金中的畴壁能降低, 同时磁畴中出现了较多的附加畴, 表明合金中出现了磁性非均匀区域, 应该归结于 1:5 相中存在非磁性元素 Cu 的非均匀分布和富集^[11]. Xiong 等^[10] 从热力学方面证明了传统 2:17 型 SmCo 合金时效过程中存在调幅分解, 时效淬火温度越低, Cu 在 1:5 相中的溶解度越高, 其浓度幅值越高. 另一方面高温 2:17 型 SmCo 合金相对于传统 2:17 型 SmCo 合金有更高的 Cu 含量, 因此胞壁 1:5 相中 Cu 的浓度梯度分布会更高, 正如 Yan

等 [8], Gopalan 等 [9] 所观测, 因此 1:5 相中 Cu 的富集应来自调幅分解.

Craik 和 Hill^[12] 提出当高磁晶各向异性磁性材料中存在磁性非均匀区域即非磁性元素的非均匀分布时, 近邻原子层面间交换作用的减弱, 或者磁晶各向异性常数的减弱, 都会导致很深的畴壁能势阱和较大的能量梯度, 并产生较强的畴壁钉扎, 因此 1:5 相中 Cu 的不均匀分布将在中心形成较强的内禀钉扎. 从磁畴和磁滞回线分析的结果可以看出, 600 °C 淬火 A 样品的 1:5 相中磁性较均匀, 1:5 相中形成的畴壁钉扎较弱, 在反磁化过程中, 胞壁 1:5 相中的磁矩应先出现了反转, 同时由于其体积分数较少, 所以磁滞回线中出现了较小的台阶, 决定矫顽力的畴壁钉扎应位于两相界面处. 随时效淬火温度的降低, 磁滞回线中的台阶消失, 磁畴细化且出现较多附加畴, 1:5 相中的畴壁能量降低, 从而在

该区域中形成较强的内禀钉扎. 因此 2:17 型 SmCo 合金中应存在两处畴壁钉扎, 钉扎场 H_{01} , H_{02} 分别为

$$H_{01} = \frac{1}{2M_s} \frac{\Delta E_{\max}^{[12]}}{a}, \quad (1)$$

$$H_{02} \propto \Delta\gamma = (K_1^{2:17} A_1^{2:17})^{1/2} - (K_1^{1:5} A_1^{1:5})^{1/2[13]}, \quad (2)$$

其中 (1) 式中 ΔE_{\max} 为不均匀区域两相邻原子层面间最大的畴壁能量差, a 为晶格参数; (2) 式中 K_1 为磁晶各向异性常数, A_1 为交换劲度常数. 当时效淬火温度较高时, 钉扎场 $H_{01} < H_{02}$, 矫顽力由两相界面处的畴壁钉扎决定. 随时效淬火温度的降低, 1:5 相中会形成较强的内禀钉扎 H_{01} , 且 $H_{01} \gg H_{02}$, 从而掩盖了两相界面处的畴壁钉扎 H_{02} .

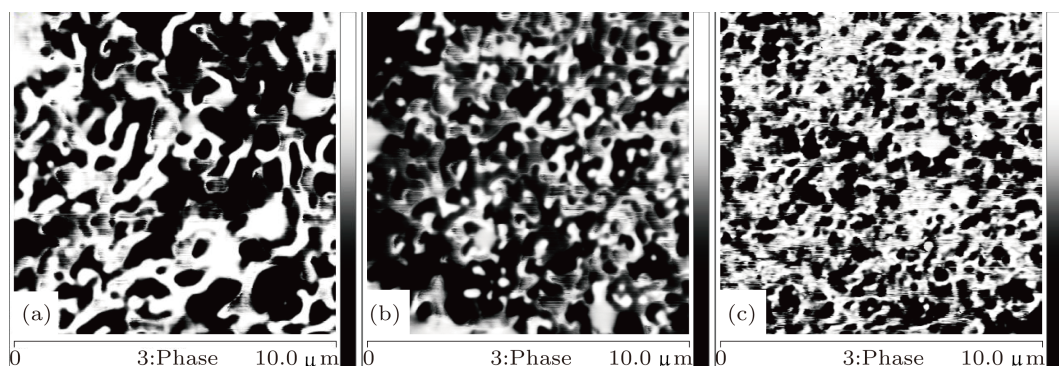


图 2 Sm(Co_{bal}Fe_{0.1}Cu_{0.1}Zr_{0.033})_{6.9} 合金经不同时效温度淬火样品的磁畴结构 (a) 为时效 600 °C 淬火样品; (b) 为时效 500 °C 淬火样品; (c) 为时效 400 °C 淬火样品

表 1 为不同时效温度淬火的 Sm(Co_{bal}Fe_{0.1}Cu_{0.1}Zr_{0.033})_{6.9} 永磁合金样品的磁性能和矫顽力温度系数. 不同时效淬火温度样品的矫顽力在测试温度 500 °C 时趋于相同, 由此说明影响合金高温矫顽力的因素不仅仅是 1:5 相中 Cu 含量的多少, 还应和 1:5 相中 Cu 元素的分布密切相关. 矫顽力温度系数 β 随淬火温度的降低 ($\beta_{RT-500\text{ °C}} = \frac{H_{ci,RT} - H_{ci,500\text{ °C}}}{H_{ci,RT} \times (RT - 500)} \times 100\%$, RT 代表室温) 逐渐变为负值, 且 $|\beta|$ 逐渐增加, 如表 1 所示; 时效 600 °C 淬火的 A 样品出现了正的矫顽力温度系数, $\beta_{RT-500\text{ °C}} = 0.163\%/^{\circ}\text{C}$, 时效 500 °C 淬火样品的 $\beta_{RT-500\text{ °C}}$ 只有 $-0.005\%/^{\circ}\text{C}$, 矫顽力保持了较好的高温稳定性; 时效 400 °C 淬火样品

的 $\beta_{RT-500\text{ °C}} = -0.094\%/^{\circ}\text{C}$.

表 1 Sm(Co_{bal}Fe_{0.1}Cu_{0.1}Zr_{0.033})_{6.9} 合金不同时效温度淬火样品磁性能及矫顽力温度系数

样品编号	室温		500 °C		$\beta/(%/^{\circ}\text{C})$
	M_r/T	iH_c/T	M_r/T	iH_c/T	
A	0.63	0.37	0.43	0.69	0.163
B	0.70	0.78	0.45	0.76	-0.005
C	0.69	1.32	0.45	0.73	-0.094

对于矫顽力温度系数, Liu 等^[14] 研究了不同 z 值的 2:17 型 SmCo 基永磁合金的矫顽力温度系数, 提出矫顽力温度系数主要由胞体结构大小决定, 胞体越小则矫顽力温度系数越低. 胞体在等温时效过

程中已经形成,在时效冷却过程中只会改变两相的成分,而胞体结构是不会发生改变的^[10],因此矫顽力温度系数随时效淬火温度的变化显然不可能由胞体大小决定的,而主要是由两相成分决定的.时效 600 °C 淬火样品最强畴壁钉扎在两相界面处,矫顽力由两相界面处的畴壁能差决定

$$H_{ic} \propto \Delta\gamma = (K_1^{2:17} A_1^{2:17})^{1/2} - (K_1^{1:5} A_1^{1:5})^{1/2} \quad (3)$$

随测试温度的升高,由于 1:5 相中 Cu 含量较多,居里温度相对较低,其磁晶各向异性常数随温度升高要比 2:17 相中的 K_1 出现较快衰减^[15],从而使两相界面处的能差随温度升高出现 $\Delta\gamma/dT > 0$,矫顽力出现随测试温度升高而增加的温度反常现象,如图 3 所示,获得了正矫顽力温度系数.

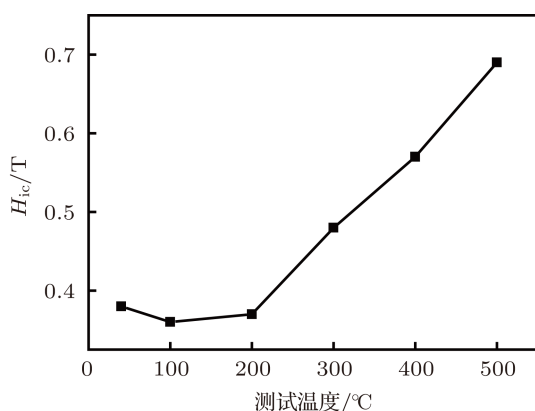


图 3 Sm(Co_{0.9}Fe_{0.1}Cu_{0.1}Zr_{0.033})_{6.9} 合金时效 600 °C 淬火后在不同温度下的矫顽力

对于时效 500 °C, 400 °C 淬火的合金,由于 Cu 几乎可以完全溶于胞壁 1:5 相中,而在胞体 2:17 相中的溶解度却很低,800 °C 时只有 4%,温度越低溶解度也随之降低,所以合金经 810 °C 等时效和慢速冷却到 600 °C 淬火后,大部分的 Cu 已经扩散

到 1:5 相中,在更低温度淬火对 1:5 相中的 Cu 浓度分布梯度影响较大,而对两相界面处的 Cu 分布影响不会太大^[16],所以当测试温度达到 500 °C 时,不同时效温度淬火样品的矫顽力趋于相同,表明此时最强畴壁钉扎均趋近于两相界面处.由此也说明合金在较低温度淬火后,矫顽力在较高温度测试时的衰减应是由 1:5 相中的畴壁能量梯度在高温下发生变化引起的.具体原因则可能是随着测试温度的升高,胞壁中心 Cu 含量较高,居里温度较低,其磁性将会逐渐减弱,成为顺磁性,磁晶各向异性常数 K_1 大大降低,从而使 1:5 相中心区域失去内禀钉扎作用,最强畴壁钉扎逐渐向外移动,从而使矫顽力在高温下出现衰减.当测试温度达到 500 °C 时,整个 1:5 相中的磁晶各向异性常数都已很低,其内禀钉扎作用也随之消失,矫顽力将会由两相界面处的畴壁能差决定.

4 结论

1) 时效 600 °C 淬火, Sm(Co_{0.9}Fe_{0.1}Cu_{0.1}Zr_{0.033})_{6.9} 永磁合金的磁滞回线出现明显台阶,磁畴接近条形畴,胞壁 1:5 相和 2:17 相的磁性相差较小,胞壁 1:5 中形成的畴壁钉扎较弱,矫顽力由两相界面处的畴壁能差决定,合金中应存在两处畴壁钉扎;随时效淬火温度的降低,磁畴逐渐细化,且出现较多附加畴,畴壁中的畴壁能降低,形成较强的内禀钉扎,矫顽力由 1:5 相中 Cu 含量梯度分布决定,从而掩盖了两相界面处的畴壁钉扎.

2) 当合金 1:5 相中的畴壁钉扎较弱,最强畴壁钉扎位于两相界面处时,将会导致矫顽力温度反常现象.

3) 时效淬火温度对合金在测试温度 500 °C 时的矫顽力几乎没影响,在测试温度达到 500 °C 后,矫顽力均由两相界面处的畴壁能差决定.

- [1] Liu J F, Chui T, Dimitrov D, Hadjipanayis G C 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3007
 [2] Streibl B, Fidler J, Schrefl T 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4765
 [3] Gopalan R, Ohkubo T, Hono K 2006 *Scripta Mater.* **54** 1345
 [4] Romero S A, de Campos M F, Rechenberg H R, Missell F P 2008 *J. Magn. Magn. Mater.* **320** e73
 [5] Liu J F, Ding Y, Zhang Y, Dimitar D, Zhang F, Hadjipanayis G C 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 5660
 [6] Rong C B, Zhang H W, Chen R J, Shen B G, He S L, Liu J P 2006

- J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 437
 [7] Huang M Q, Turgut Z, Ma B M, Chen Z M, Lee D, Higgins A, Chen C H, Liu S, Chu S Y, Horwath J C, Fingers R T 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07E134
 [8] Yan A, Gutfleisch O, Handstein A, Gemming T, Muller K H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7975
 [9] Gopalan R, Hono K, Yan A, Gutfleisch O 2009 *Scripta Mater.* **60** 764
 [10] Xiong X Y, Ohkubo T, Koyama T, Ohashi K, Tawara K, Hono K

- 2004 *Acta Mater.* **52** 737
- [11] Gutfleisch O, Müller K H, Khlopkov K, Wolf M, Yan A, Schäfer R, Gemming T, Schultz T 2006 *Acta Mater.* **54** 997
- [12] Craik D J, Hill E 1974 *Phys. Lett.* **48** 157
- [13] Liu J F, Hadjipanayis G C 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* 195 620
- [14] Liu J F, Zhang Y, Dimitrov D, Hadjipanayis G C 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 2800
- [15] Liu S, Yang J, Doyle G, Potts G, Kuhl G 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 6728
- [16] Kronmüller H, Goll D 2002 *Scri. Mater.* **47** 545

The coercivity of the high temperature magnets Sm(Co_{bal}Fe_{0.1}Cu_{0.1}Zr_{0.033})_{6.9} alloys*

Wang Guang-Jian^{1)2)†} Jiang Cheng-Bao¹⁾

1) (Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

2) (School of Science, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

(Received 1 January 2012; revised manuscript received 26 February 2012)

Abstract

The hysteresis behaviors domain structures and temperature coefficients of coercivity are investigated in Sm(Co_{bal}Fe_{0.1}Cu_{0.1}Zr_{0.033})_{6.9}, which is aged at 810 °C and slowly cooled with a rate of 0.5 °C/min, and then quenched at different temperatures. It is found that the demagnetization curves show two steps clearly as the alloys are quenched at 600 °C, which means that there should have two pinnings on the domain wall, and its domain structure appears more as a zigzag shape domain, which means that there should be a small gradient of Cu distribution in the 1:5 cell boundary phase and a small domain wall pinning in the cell boundary phase. The maximum domain wall pinning should be at the interface between the 1:5 cell boundary phase and 2:17 cell phase. As the alloys are quenched at a lower temperature, the steps in the demagnetization curves disappear. At the same time, their domain structures become narrower, and show more attached domains, which means that a lower domain wall energy is in the 1:5 cell boundary phase and that the maximum domain wall pinning should be in the center of the 1:5 cell boundary phase. As the maximum domain wall pinning is at the interface between the 1:5 cell boundary phase and 2:17 cell phase, the coercivity will show an abnormal temperature dependence. While as the maximum domain wall pinning is in the center of the 1:5 cell boundary phase, the coercivity will decrease with temperature increasing. As the testing temperature rises to 500 °C, the coercivities for all samples nearly come to the same values, and the maximum domain wall pinnings all should come to the interface between the 1:5 cell boundary phase and 2:17 cell phase.

Keywords: 2:17 type SmCo high temperature magnets, hysteresis loop, domain structure, temperature coefficient of coercivity

PACS: 75.50.Ww, 75.60.-d, 75.60.Jk

* Project supported the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51071010), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China.

† E-mail: wgjylh@yahoo.com.cn