

粗晶和纳米晶 Sm_3Co 合金的制备及其性能研究*刘雪梅¹⁾²⁾ 刘国权¹⁾ 李定朋²⁾ 王海滨²⁾ 宋晓艳^{2)†}

1) (北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

2) (北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

(2013年10月29日收到; 2014年1月14日收到修改稿)

本文针对 Sm_3Co 粗晶和纳米晶合金材料的制备和基础性能进行了研究. 采用磁悬浮熔炼技术多次精炼制备出 Sm_3Co 粗晶合金. 以此为母材, 利用高能球磨非晶化和放电等离子烧结致密化并同步晶化的技术路线, 制备出平均晶粒尺寸为8 nm的超细纳米晶 Sm_3Co 合金块体材料. 构建了 Sm_3Co 纳米晶合金的晶体结构模型, 并结合其显微组织的表征, 分析了 Sm_3Co 纳米晶合金的磁性能和力学性能, 并与粗晶合金进行了比较. 粗晶 Sm_3Co 合金不具有硬磁特性, 而同种成分的纳米晶合金则表现出一定的硬磁特性. 纳米晶 Sm_3Co 合金的显微硬度和弹性模量分别达到4.87 GPa和63.7 GPa, 比粗晶合金增大约8.7%和13.3%. 本文研究结果为Sm-Co体系合金的基础性能及其纳米尺度效应提供了系统的参考依据.

关键词: Sm_3Co , 纳米晶合金, 磁性能, 力学性能

PACS: 81.07.-b, 87.15.La, 81.05.-t

DOI: 10.7498/aps.63.098102

1 引言

在稀土永磁合金中, Sm-Co合金由于具有高的居里温度和良好的高温磁性能稳定性而被认为是新型高温永磁体的最佳候选材料体系. 已有研究表明, 合金的纳米化对合金的磁性能具有重要的影响^[1,2]. 目前, 传统粗晶富Co型Sm-Co合金(Sm:Co原子比小于1)得到了广泛的应用^[3,4]. 与粗晶合金相比, 纳米晶合金尚处于研究阶段, 宋晓艳等对富Co型纳米晶Sm-Co合金进行了系统的研究, 结果表明, 纳米尺度下的Sm-Co合金, 由于晶界面积的显著增加, 使其在晶体结构^[5,6]、界面特征^[7]、热力学稳定性^[8-10]以及相变^[11,12]和性能^[13]等方面均显示出与传统材料明显不同的特点. 针对富Sm型Sm-Co合金(Sm:Co原子比大于1), 由于含有大量易氧化的Sm元素, 合金极易氧化, 致使制备条件非常苛刻, 相关报道也非常有限. Yuan等^[14]认为, 传统热力学Sm-Co二元相图中,

在常温下稳定存在的富Sm型Sm-Co合金共有 Sm_5Co_2 和 Sm_3Co 两相; Carriker等^[15]研究了单相的 Sm_3Co 作为 SmCo_5 液相烧结时的烧结剂使用, 可以促进磁能积的提高和烧结体密度的增加; 北京工业大学宋晓艳课题组通过高能球磨结合SPS技术成功制备出了单相 Sm_5Co_2 纳米晶合金, 于国际上首次报道了富Sm型系列纳米晶Sm-Co合金块体材料的制备工艺, 并对其结构及性能进行了表征分析^[16]. 然而, 针对 Sm_3Co 合金的制备、表征和性能研究均尚未见报道. 本文针对富Sm型 Sm_3Co 粗晶和纳米晶块体材料进行制备研究, 并对其晶体结构及性能进行表征, 为Sm-Co体系合金的基础性能及其纳米尺度效应提供系统的参考依据.

2 实验

以纯Sm(99.99wt%)与纯Co(99.9wt%)块体材料为原料, 通过感应熔炼制备合金铸锭, 为保证合金成分均匀, 合金铸锭经过多次反复精炼后获得粗

* 新金属材料国家重点实验室开放基金(批准号: 2012-Z08)和北京市自然科学基金(批准号: 2133062, 2112006)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xysong@bjut.edu.cn

晶富Sm型Sm-Co母合金铸锭; 进而, 将母合金铸锭破碎后进行高能球磨, 制备非晶Sm-Co合金粉末; 最后, 对非晶粉末进行SPS烧结致密化和同步晶化制备纳米晶Sm-Co合金. 优化的烧结工艺参数为: 终态烧结温度573 K, 烧结压力500 MPa, 不保温.

利用阿基米德排水法测量烧结后块体的相对密度, X射线衍射法分析粉末和块体材料的相组成, 采用能谱分析仪分析样品的Sm, Co原子比例, 利用透射电镜(JEOL JEM-3010, 加速电压为300 kV)对纳米晶Sm₃Co合金的显微组织进行观测, 并借助选区电子衍射图谱对衍射晶面进行标定, 利用Material Studio软件的Rietveld结构精修组件分析确定合金的点阵结构及参数.

3 结果与分析

3.1 Sm₃Co合金块体的制备

图1是经过多次精炼后获得的Sm-Co母合金铸锭、铸锭经高能球磨后的合金粉末与SPS烧结后制备合金块体的X射线衍射图及Rietveld精修后的模拟图谱. 由图可知, 经过多次熔炼后获得含有少量Sm相的Sm₃Co合金(如图1(b)所示), 为进一步验证制备合金的成分, 对制备的合金铸锭的化学成分进行了EDS能谱分析, 结果如表1所示. 由表1可知: Sm:Co原子比是3.06:1非常接近3:1, 再次证明了制备的母合金铸锭为Sm₃Co合金.

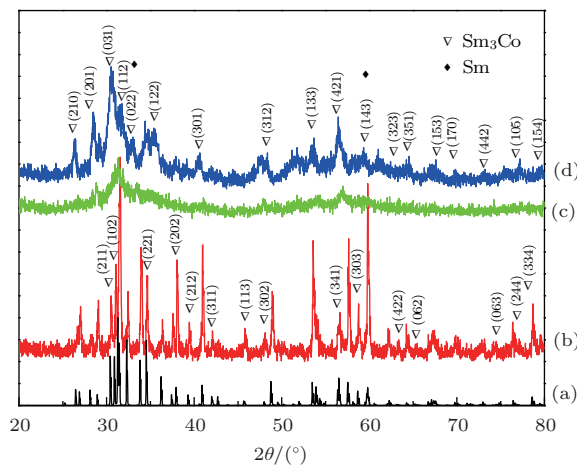


图1 Sm₃Co合金的X射线衍射图 (a) Rietveld结构精修后模拟图谱; (b) 多次熔炼制备的母合金铸锭; (c) 球磨制备的非晶合金粉末; (d) SPS烧结致密化制备的合金块体

与Rietveld结构精修后模拟图谱(如图1(a)所示)对比可见, Sm₃Co合金铸锭破碎和高能球磨后制备出了非晶态Sm₃Co合金粉末, 非晶态粉末经SPS致密化和同步晶化, 制备出了纳米晶Sm₃Co合金块体材料. 利用纳米晶Sm₃Co合金块体材料(图1(d))的部分Sm₃Co衍射峰, 即峰强较高且峰位与Sm峰位不重合的衍射峰, 根据Scherrer公式估算其平均晶粒尺寸为21 nm. 由此可见, 通过熔炼、高能球磨非晶化和SPS技术制备出了粗晶和超细纳米晶Sm₃Co合金块体材料.

表1 EDS元素分析

元素	重量百分比/%	原子百分比/%
Co	11.37	24.66
Sm	88.63	75.34

3.2 Sm₃Co合金的晶体结构模型

粗晶Sm₃Co合金在室温下具有稳定的Fe₃C型斜方晶体结构, 空间群为Pnma, 纳米晶Sm₃Co合金和粗晶结构相同, 通过Rietveld精修XRD图谱得到Sm₃Co粗晶和纳米晶的晶格常数(如表2所示)和原子位置(见表3). 在此基础上, 采用Materials Studio软件构建了Sm₃Co的晶体结构示意图, 如图2所示. 可以看出, 与粗晶的晶格参数相比, 纳米晶Sm₃Co合金块体的晶格参数a, b和c均稍微有所增加, 单胞体积也发生了膨胀, 膨胀率($V_{\text{纳米晶}} - V_{\text{粗晶}}$)/ $V_{\text{粗晶}}$ 约为2%. 这主要是由于超细纳米晶Sm₃Co合金块体中, 晶界所占体积分数显著增大, 晶界区域原子排列的混乱程度高, 晶格缺陷密度增大, 引起了晶胞的膨胀. 在一个Sm₃Co单胞里面主要有两类等效原子位置, 即4c和8d, 包含16个原子, 其中8个Sm原子和4个Co原子占据“4c”晶位, 另外4个Sm原子占据“8d”晶位.

表2 Rietveld精修获得的粗晶^[17]和纳米晶Sm₃Co合金的晶格参数

	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å ³
粗晶Sm ₃ Co合金	7.055	9.605	6.342	429.755
纳米晶Sm ₃ Co合金	7.122	9.651	6.379	438.457
	±0.022	±0.030	±0.020	

表3 Rietveld 精修获得的粗晶^[17]和纳米晶 Sm₃Co 合金的原子位置

	Atom	X	Y	Z
粗晶 Sm ₃ Co 合金	Sm-4c	0.181	0.063	0.337
	Sm-8d	0.044	0.250	0.837
	Co-4c	0.881	0.250	0.431
纳米晶 Sm ₃ Co 合金	Sm-4c	0.1810	0.0630	0.3370
	Sm-8d	0.0440	0.2500	0.8370
	Co-4c	0.8810	0.2500	0.4310

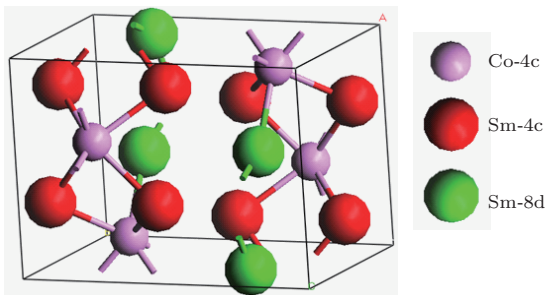


图2 构建的 Sm₃Co 晶体结构示意图

3.3 显微组织观测与分析

图3为SPS烧结制备的纳米晶 Sm₃Co 合金块体的TEM像及选区电子衍射图谱和标定. 由TEM明场像可知, 所制备的 Sm₃Co 合金块体是具有晶粒随机取向的纳米晶, 尺寸分布均匀, 平均晶粒尺寸约8 nm, 略小于通过 Scherrer 公式估算得到的合金平均晶粒尺寸; 由选区电子衍射图谱及其标定结果可知, 合金的主相是 Sm₃Co 相. 图3(b)为纳米晶 Sm₃Co 合金块体高分辨TEM照片, 可以看出制备的 Sm-Co 合金块体已经完全晶化, 纳米晶晶界面洁净、清晰. 对几个晶粒的不同取向和相应的晶面间距进行标定, 结果表明这些晶粒均为 Sm₃Co 相, 其平均晶粒尺寸为8 nm. 结合XRD分析和TEM分析结果表明: 制备的纳米晶 Sm-Co 合金块体材料为 Sm₃Co 合金. 由此也说明, 采用 Sm, Co 为原料, 经多次精炼可制备出粗晶 Sm₃Co 合金块体材料, 以此为母材进行高能球磨非晶化, 结合SPS烧结致密化和同步晶化技术制备出了超细纳米晶 Sm₃Co 合金块体材料.

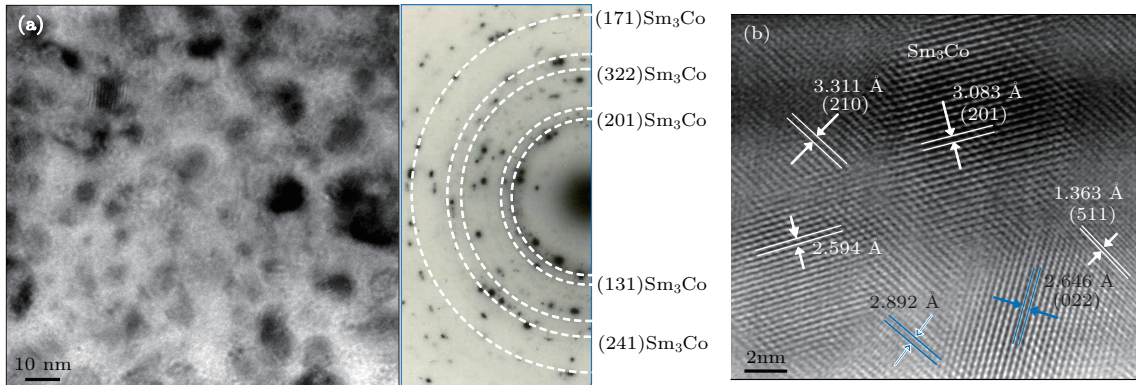


图3 SPS 烧结制备的纳米晶 Sm₃Co 合金块体的显微结构 (a) TEM 明场像和 SAED 衍射环; (b) 高分辨 TEM 图像

3.4 Sm₃Co 合金的性能分析

为获得 Sm₃Co 合金的基础数据, 对制备的粗晶和纳米晶 Sm₃Co 合金块体的室温磁滞回线进行了测定, 测量时最大外加磁场为 70 kOe (1 Oe=79.5775 A/m), 结果如图4所示. 由图可以看出, 粗晶 Sm₃Co 合金没有表现出硬磁特性, 但当 Sm₃Co 合金的晶粒尺寸下降到几个纳米时, 表现出一定的硬磁特性. 由局部放大图可知, Sm₃Co 纳米晶合金的矫顽力为 $H_c = 0.4432$ kOe. 这一结果与课题组近年来进行系列纳米晶 Sm-Co 合金的制备

和结构性能的系统研究结果一致, 即合金纳米化后可引起磁性能的明显改变^[5,13,18,19]. 对纳米化后磁性能变化的原因, 我们分析认为, 一方面, 纳米晶界作为磁畴壁钉扎的阻力, 大幅度提高了合金的矫顽力; 另一方面, 纳米晶粒之间的交换耦合作用增强所致. 由于制备的 Sm₃Co 纳米晶合金块体材料, 其平均晶粒尺寸仅为8 nm, 根据相关的纳米热力学模型计算和表2的晶格参数可知, 晶界所占比例大幅度提高^[20], 从而使合金的磁性能发生了很大的变化.

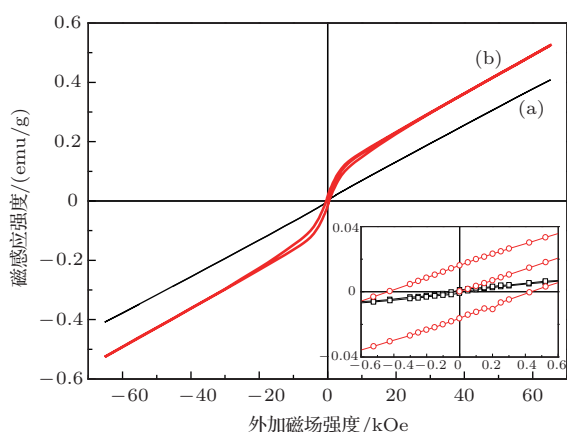


图4 制备的粗晶(a)和纳米晶(b) Sm_3Co 合金的室温磁滞回线

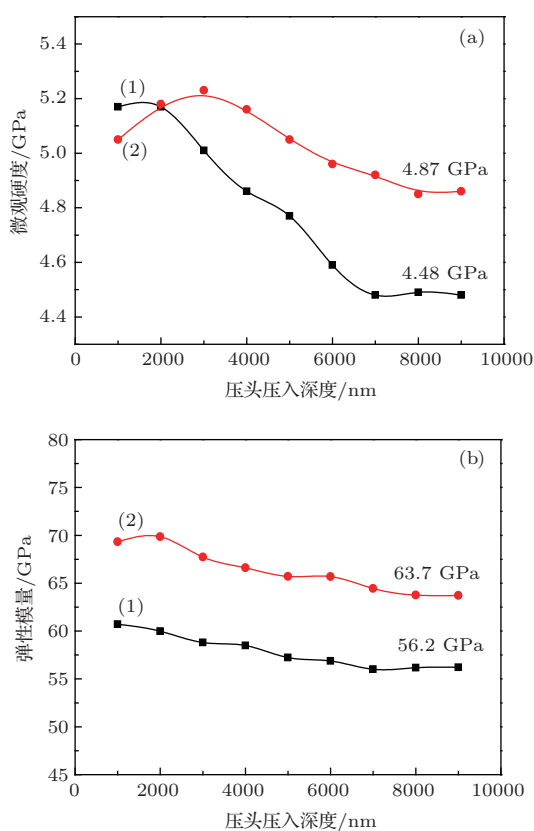


图5 制备的粗晶(1)和纳米晶(2) Sm_3Co 合金的显微硬度(a)和弹性模量(b)随载荷的变化曲线

利用纳米压痕法测定了制备的 Sm_3Co 合金块体材料的显微硬度和弹性模量随载荷的变化曲线, 如图5所示. 由图可知, 粗晶结构的 Sm_3Co 合金块体的显微硬度为 4.48 GPa, 而纳米晶 Sm_3Co 合金块体的显微硬度为 4.87 GPa, 比粗晶合金的显微硬度增加了 8.7%. 纳米晶 Sm_3Co 合金块体的弹性模量为 63.7 GPa, 比粗晶合金的弹性模量 56.2 GPa 增大了 13.3%. 这一结果表明, 合金纳米化可以改

变材料的力学性能 [21,22]. 究其原因, 位错运动在粗晶合金的变形中起主导作用, 与之相比, 纳米晶合金晶粒尺寸小, 晶界比例明显增加, 纳米晶合金中位错运动受到抑制, 不再是合金变形的主导作用, 合金变形则由晶界行为控制. 由此, 造成纳米晶 Sm_3Co 合金块体的弹性模量和显微硬度均有明显的变化.

由上述分析可知, Sm_3Co 合金粗晶块体材料纳米化后, 其磁性能、显微硬度和弹性模量均获得不同程度的提升. 因此, 合金纳米化有利于提高 Sm-Co 合金的力学性能和磁性能.

4 结 论

本文系统研究了粗晶, 特别是纳米晶 Sm_3Co 合金块体的制备工艺, 分析了制备出的 Sm_3Co 合金的相组成、晶体结构、显微组织形貌等特征, 进而对同种成分的粗晶和纳米晶合金的磁性能和力学性能进行了比较, 得到如下结论:

1. 采用多次熔炼的方式获得 Sm_3Co 母合金铸锭, 进而采用高能球磨制备非晶态合金粉末, 结合 SPS 致密化同时完全晶化获得超细纳米晶合金的技术路线, 成功制备出粗晶和平均晶粒尺寸为 8nm、晶界界面洁净、清晰的纳米晶 Sm_3Co 合金块体材料.

2. 构建了纳米晶 Sm_3Co 相的单胞晶体结构. 纳米晶和粗晶合金均具有 Fe_3C 型斜方晶体结构, 但相对于粗晶合金, 纳米晶 Sm_3Co 合金因晶粒尺寸效应, 单胞体积膨胀约 2%.

3. 超细纳米晶 Sm_3Co 合金表现出一定的铁磁性能, 并可明显提高合金力学性能. 粗晶 Sm_3Co 合金没有表现出铁磁性能, 纳米晶 Sm_3Co 合金表现出一定的铁磁性能; 纳米晶 Sm_3Co 合金的显微硬度和弹性模量分别为 4.87 GPa 和 63.7 GPa, 比粗晶合金的显微硬度增加了 8.7%, 弹性模增大了 13.3%.

参考文献

- [1] Masrour R, Bahmad L, Benyoussef A 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057504
- [2] Wang Y T, Liu Z D, Yi J, Xue Z Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 056102 (in Chinese)[王永田, 刘宗德, 易军, 薛志勇 2012 物理学报 **61** 056102]

- [3] Gutfleisch O, Müller K-H, Khlopkov K, Wolf M, Yan A, Schäfer R, Gemming T, Schultz L 2006 *Acta Mater.* **54** 997
- [4] Yi J H, Peng Y D 2004 *Rare Metal Mater. Eng.* **33** 337 (in Chinese) [易健宏, 彭元东 2004 稀有金属材料与工程 **33** 337]
- [5] Zhang Z X, Song X Y, Xu W W, Li D P, Liu X M 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 124318
- [6] Lu N D, Song X Y, Zhang J X 2010 *Nanotech.* **21** 115708
- [7] Lu N D, Song X Y, Seyring M, Zhang J X 2009 *J. Nanosci. Nanotech.* **9** 5141
- [8] Zhang Y, Song X Y, Xu W W, Zhang Z X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 016102 (in Chinese)[张扬, 宋晓艳, 徐文武, 张哲旭 2012 物理学报 **61** 016102]
- [9] Song X Y, Lu N D, Seyring M, Xu W W, Zhang Z X, Zhang J X 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 023102
- [10] Xu W W, Song X Y, Li E D, Wei J, Zhang J X 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 104310
- [11] Xu W W, Song X Y, Lu N D, Huang C 2009 *Acta Mater.* **58** 396
- [12] Xu W W, Song X Y, Lu N D, Seyring M, Rettenmayr M 2009 *Nanoscale* **1** 238
- [13] Zhang Z X, Song X Y, Xu W W 2010 *Acta Mater.* **59** 1808
- [14] Yuan Y, Delsante S, Borzone G 2010 *J. Alloys Comp.* **508** 309
- [15] Carriker R C, Ludewig G H 1972 *Appl. Phys. Lett.* **20** 250
- [16] Li D P, Song X Y, Zhang Z X, Lu N D, Qiao Y K, Liu X M 2012 *Acta Metall. Sin.* **48** 1248 (in Chinese)[李定朋, 宋晓艳, 张哲旭, 卢年端, 乔印凯, 刘雪梅 2012 金属学报 **48** 1248]
- [17] Buschow K H J, Goot A S V 1969 *J. Less-Common Met.* **18** 309
- [18] Zhang Z X, Song X Y, Xu W W, Seyring M, Rettenmayr M 2011 *Scripta Mater.* **62** 594
- [19] Wang L L, Sun D C, Yang Q M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5730 (in Chinese)[王玲玲, 孙德成, 杨全民 2005 物理学报 **54** 5730]
- [20] Xu W W, Song X Y, Li E D, Wei J, Li L M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3280 (in Chinese)[徐文武, 宋晓艳, 李尔东, 魏君, 李凌梅 2009 物理学报 **58** 3280]
- [21] Bao L H, Li C, Tian Y, Tian J F, Hui C, Wang X J, Shen C M, Gao H J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4585
- [22] Liu Y, Dong Y S, Yue J L, Li G Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6019 (in Chinese)[刘艳, 董云杉, 岳建岭, 李戈扬 2006 物理学报 **55** 6019]

Preparation and properties of polycrystalline and nanocrystalline Sm₃Co alloys*

Liu Xue-Mei¹⁾²⁾ Liu Guo-Quan¹⁾ Li Ding-Peng²⁾ Wang Hai-Bin²⁾ Song Xiao-Yan^{2)†}

1) (State Key Lab of Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 29 October 2013; revised manuscript received 14 January 2014)

Abstract

In this paper, a novel fabrication process of the nanocrystalline Sm₃Co alloys and their fundamental properties were studied. The polycrystalline Sm₃Co bulk material was prepared by the vacuum melting method. By using the polycrystalline Sm₃Co bulk metal, the nanocrystalline Sm₃Co alloys with an average grain size of about 8 nm was prepared by combined ball milling and spark plasma sintering. The crystal structure model was constructed and the magnetic and mechanical properties of the polycrystalline and nanocrystalline Sm₃Co alloys were characterized and compared with each other in detail. Results show that the nanocrystalline alloys exhibit magnetic properties and high mechanical properties. Microhardness and elastic modulus of the nanocrystalline Sm₃Co alloys are 4.87 GPa and 63.7 GPa, respectively, which are increased by 8.7% and 13.3% as compared with the polycrystalline alloys.

Keywords: Sm₃Co, nanocrystalline alloy, magnetic properties, mechanical properties

PACS: 81.07.-b, 87.15.La, 81.05.-t

DOI: 10.7498/aps.63.098102

* Project supported by the State Key Lab of Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, China (Grant No. 2012-Z08), and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant Nos. 2133062, 2112006).

† Corresponding author. E-mail: xy-song@bjut.edu.cn