

添加剂 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 对 SmCo_5 永磁体 X 射线衍射相对强度 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 影响的研究

卢 云 锦 杨 星 水
(南京大学化学系)

赵骥万 王桂琴 张世远 刘长清
(南京大学物理系)
1981年6月25日收到

提 要

本文研究了 SmCo_5 永磁体添加剂 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})^{1)}$ 后 Fe 和 Sn 原子进入晶格对 X 射线衍射相对强度的影响, 得出: Sn 原子较易置换 $3g$ 位上的 Co 原子, 而 Fe 原子可以置换各个晶位上的 Co 原子, 比较起来置换 $2c$ 晶位上的 Co 原子更容易一些. $3g$ 位上的 Co 原子被 Sn 原子置换会增高 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 的比值, 但使强度比改变的原因还有取向、形成 Fe 和 Sn 原子有序排列、应力状态改善和控制了 $\sim 750^\circ\text{C}$ 相变的缘故.

一、引 言

SmCo_5 永磁体有很高的矫顽力, 是一种很有前途的材料, 目前已获得广泛的应用. 其矫顽力机制属微粉型, 因此, 工艺是较敏感的.

在 $(\text{Sm}, \text{Pr})\text{Co}_5$ 永磁体中添加少量 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 能使工艺稳定, 同时, 会使 X 射线衍射图中衍射峰的相对强度发生改变^[1]. 未添加前, X 射线衍射图中 (200) 衍射峰的强度只有 (111) 衍射峰的三分之一, 添加后 (200) 衍射峰的强度就可达到 (111) 衍射峰的三分之二左右. 为了弄清强度发生改变的原因, 我们做了一系列实验, 进行了仔细的研究. 从所得结果我们对添加 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 的 SmCo_5 永磁体中 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 的性质有更进一步的了解.

二、实 验

用液相烧结的方法^[2] 制备了一系列含有不同量 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 的 SmCo_5 样品, 并粉碎成粒度基本相同的粉末. 在日本理学电机生产的 1102-B2 型 X 射线衍射仪上记录. 工作条件: 铁靶 X 射线管, 电压 40kV, 管流 25mA.

1) 表示配入时两者原子比, 下同.

三、实验结果与影响强度比因素的分析

1. 结构因子

SmCo_5 是 CaCu_5 型结构, 如图 1 所示. 它的空间群为 $D_{6h}^{19}-P6/mmm$, 晶胞参数 $a = 4.99 \text{ \AA}$; $c = 3.99 \text{ \AA}$. 从图 1 中可以看到: Sm 原子座落在 $1a(000)$ 上; 两个 Co

原子座落在 $2c\left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0; \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0\right)$ 上, 位于 (110) 晶面; 而另外三个 Co 原子则座落在 $3g\left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$, 位于 (002) 面上, 同时亦位于 (200) 晶面上.

图 1 中标出了 Sm 原子与 Co 原子、Co 原子与 Co 原子之间的距离.

X 射线衍射图上衍射峰的强度与结构因子 $F(h, k, l)$ 的平方成正比, 而 $F(h, k, l)$ 可由下式求得:

$$F(hkl) = \sum f_j \cos 2\pi l z_j \{ \cos \pi i (x_j + y_j) \\ \times \cos \pi (h - k)(x_j - y_j) \\ + \cos \pi h (x_j + y_j) \\ \times \cos (k - i)(x_j - y_j) \\ + \cos \pi k (x_j + y_j) \\ \times \cos \pi (i - h)(x_j - y_j) \},$$

其中 f_j 表示第 j 个原子的原子散射因子, h, k, i, l 是衍射线的四个指标; x_j, y_j, z_j 是第 j 个原子, 即 Sm 和 Co 或其它置换原子的分数坐标. 因为对一个已知的结构来说, 上述一些参数都是已知的, 因此, 我们可以分别计算出 (200) 和 (111) 峰的结构因子, 求得相对应的绝对强度. 把绝对强度各乘以多重化因子, 即可求得 $I_{(200)}$ 与 $I_{(111)}$ 的比值(因这两个衍射峰靠得很近, 温度因子、 L_p 因子和吸收因子的差别都很少, 计算时可以略去不计), 结果列于表 1 中.

表 1 不同置换方式 $I_{(200)}$ 与 $I_{(111)}$ 比值

名 称	$I_{(200)}$	$I_{(111)}$	$I_{(200)}/I_{(111)}$	$I_{(111)}/I_{(200)}$	备 注
SmCo_5	466	1373	0.34	2.95	} Fe 或 Sn 原子 在 $3g$ 位上
SnCo_5	364	1124	0.32	3.09	
FeCo_5	203	715	0.28	3.52	
SmFe_5	454	1309	0.35	2.92	
SmSn_5	952	3207	0.30	3.37	
SmFe_3Co_2	432	1353	0.32	3.11	
SmSn_3Co_2	1260	1889	0.67	1.50	
SmSnCo_4	686	1544	0.44	2.24	

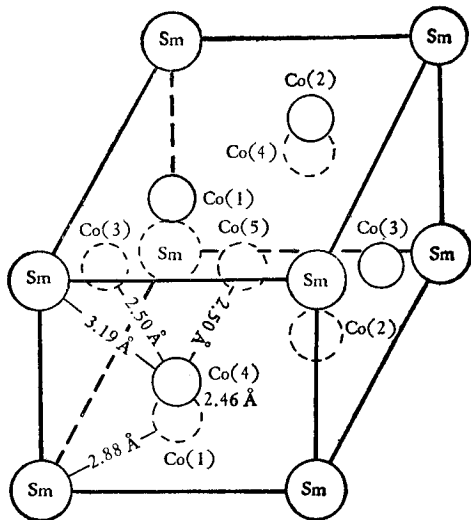


图 1 SmCo_5 的结构模型

从表 1 可以看出: SmCo_5 中的 Sm 被 Sn 或 Fe 原子置换, 强度比 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 反而减小; 而 SmCo_5 中的 Co 即使全部或只 (200) 面上的被 Fe 原子置换, 强度比亦增加很小或甚至降低。因此, 在 SmCo_5 永磁体中添加少量的 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$, 虽然其中的 Co 原子亦会被 Fe 原子置换, 但引起 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 明显增加不可能是由于 Fe 原子进入 (200) 面的缘故, 而应是 Sn 原子置换 (200) 面上的 Co 原子所引起, (200) 面上三个 Co 原子全部被 Sn 原子置换, $I_{(200)}/I_{(111)}$ 就可增加到 0.67, 如三个 Co 原子中只有一个被置换, $I_{(200)}/I_{(111)}$ 亦可增至 0.44。图 2 中的曲线系 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 随 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 含量改变的实验曲线, 从图中可以看出: 强度比随着 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 含量增大而增加, 这说明 Sn 原子进入 $3g$ 晶位取代 Co 原子确能增加 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 的值。但是, 如果注意到 SmCo_5 单胞中只要有一个 Co 原子被 Sn 原子置换, $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 的量已达 25%, 而强度比仅达 0.44, 与实验值对比, 数值上相差很大, 这就有一种可能 Sn 原子不仅进入 $3g$ 位, 而且 Sn 原子在 SmCo_5 中, 不是无规的, 而是形成了有序排列的结构。

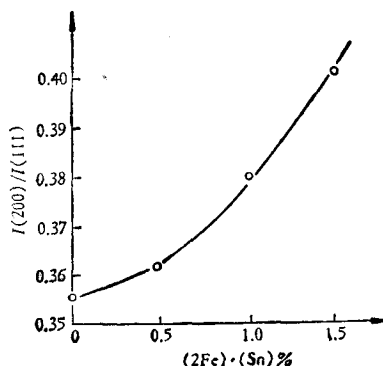


图 2 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 与 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 含量的关系

2. 取向

Swift^[3] 的结果说明 SmCo_5 样品中晶粒取向存在一定的统计分布, 且可在 X 射线极图上反映出来。也就是说, X 射线衍射峰的强度和取向情况有关。

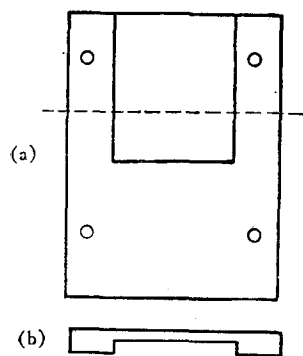


图 3

(a) 样品槽的正面图;
(b) 沿 (a) 中虚线的剖面图

X 射线衍射分析用的粉末样品是将永磁体机械粉碎后制成的。在立体显微镜下观察, 粉末一般都是方柱状的, 并不是理想的圆球状。粉碎前的烧结磁体已是高度取向的, 粉碎时将沿解理面裂解。因此, 机械粉碎成的粉末仍保持烧结时的取向。由文献[4]可知, 柱体的长轴为 a 轴方向, 压制 X 射线粉末衍射用的样品时, a 轴的取向就趋向与制成的样品平面平行。

为了研究取向在 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 改变中作用大小, 我们特制了一个样品槽, 如图 3 所示。制样时, 先在样品槽上盖上一片同样大小的有机玻璃, 用螺丝把它们固紧, 这样样品槽就只留下上端一条 2.5cm 长、3mm 宽的缝, 样品就可从这条缝压入样品槽。样品压紧后, 即可轻轻地松开螺丝, 取了有机玻璃, 供 X 射线衍射分析用。显然, 这样做成的试样挤压的方向与样品面平行, 与平常做的挤压方向和样品面垂直的试样不同。

在相同的条件下, 用上述的两种样品槽记录出含 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 1.5% 的 SmCo_5 试样的 X 射线衍射图。结果, 与样品面平行方向压制的, $I_{(200)}/I_{(111)}$ 就与未添加 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 者相近, 如图 4(a)。而和通常垂直样品面的有所不同, 如图 4(b) 所示。由此可见, 压制 X 射线衍射用的粉末样品时会保留部分取向。这在用穆斯堡尔效应测量所制样品中也发现

有类似情况^[5].

3. 相变

我们对含 1%(2Fe)·(Sn) 的 SmCo_5 合金, 分别用盐水冷却、水冷却与炉冷再加 $\sim 750^\circ\text{C}$ 退火一小时处理, 发现永磁体性能有明显差别, 通常理解为控制了 $\sim 750^\circ\text{C}$ 相变所致. 这时淬火是控制相变的一种有效方法. 所得 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 实验值与此想法大致一致, 如表 2.

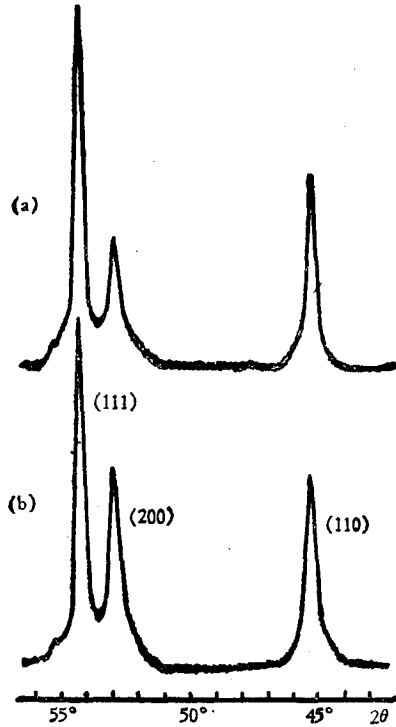


图 4 压样方向不同, 衍射峰强度的比较

- (a) 压制的方向与样品面垂直;
(b) 压制的方向与样品面平行

表 2 不同处理方法所得样品的 $I_{(200)}/I_{(111)}$

冷却方法	$I_{(111)}$	$I_{(200)}$	$I_{(111)}/I_{(200)}$	$I_{(200)}/I_{(111)}$	备 注
盐水冷却	9.3	4.9	1.9	0.53	
水 冷 却	11.1	4.7	2.4	0.42	
炉冷, 再在 $\sim 750^\circ\text{C}$ 保温 一小时	10.3	3.9	2.6	0.38	$\sim 750^\circ\text{C}$ 时存在相 变

4. 缓冷的影响

缓冷会使 Sn 和 Fe 原子在晶体中有序排列及改善应力状态. 由表 2 和表 3 可见, $I_{(200)}/I_{(111)}$ 值是与含 (2Fe)·(Sn) 及如何冷却有关, 特别是在 900°C 后停留及其后的缓冷很利于 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 增高至三分之二. 这可能是缓冷会改善晶格完善性, 消除内应力及使 Sn 和 Fe 原子在晶体中有序排列的缘故.

表 3 不同 (2Fe)·(Sn) 含量、不同处理制度试样的 $I_{(111)}/I_{(200)}$ 值

样品号	(2Fe)·(Sn) 含量 (%wt)	处 理 制 度	$[I_{(111)}/I_{(200)}]_{\perp}$	$[I_{(111)}/I_{(200)}]_{\parallel}$	性 能	备 注
5*	0	900°C 后烧 60 分钟, 水淬冷	2.5	2.4	强	样品内存在应力
8*	0.5	同 上	2.1	2.0	强	Sn 进入 3g 位, Fe 和 Sn 原子少量有序排 列, 又控制了 $\sim 750^\circ\text{C}$ 相变
7*	0.5	水 淬 冷	2.3	2.6	次强	
2*	0.5	900°C 后烧 60 分钟, 炉 冷	2.0	2.7	较低	Fe 和 Sn 原子有序 排列尺寸过大, 生成 少量 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, 均为 成核中心
3*	0.5	炉 冷	2.0	2.7	较低	同 上
4*	0.5	900°C 后烧 60 分钟后, 又 750°C 保温 60 分钟, 炉 冷	2.4	2.5	极低	生成大量 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, 表现为弱磁性粉末

虽然在各类型稀土钴永磁体中, SmCo_5 的热膨胀各向异性最强^[6], 而 SmCo_5 的流行工艺均须快冷淬火, 因此, 试样处于有应变状态, 将影响 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 的值^[7]. 但是从第三节分析, SmCo_5 晶格未畸变前, $I_{(111)}/I_{(200)}$ 值为 2.95 (即 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 值为 0.34). 按理说有畸变时 $I_{(111)}/I_{(200)}$ 值应大于 2.95, 但实验值一般都小于这个值, 可见此时应力的影响尚较其它因素小.

表 3 中 2[#] 和 3[#] 缓冷处理的试样, 与样品面垂直方向压的 $[I_{(111)}/I_{(200)}]_{\perp}$ 和平行方向压的 $[I_{(111)}/I_{(200)}]_{\parallel}$ 差别很大, 这可由第三节中 c 轴方向存在 Fe 和 Sn 原子有序排列得以理解.

5. Sn 原子在 SmCo_5 晶格中的位置

Khan^[8] 测定了 SmCo_5 正成份附近的晶格参数后指出: 富 Sm 的合金 (200) 面上的 Co 原子可以部分地被 Sm 原子置换, 结果使晶格参数 a 变大, Sn 原子半径 (1.41 Å) 比 Sm 原子的半径 (1.62 Å) 小, Sn 原子和 Co 原子共价半径的和为 2.57 Å, 略大于图 1 中标出的 $\text{Co}_{(3)}$, $\text{Co}_{(4)}$ 和 $\text{Co}_{(5)}$ 相互之间的距离 2.50 Å. 因此, Sn 原子完全有可能置换 3g 位上的 $\text{Co}_{(3)}$, $\text{Co}_{(4)}$ 和 $\text{Co}_{(5)}$, 而使晶格参数略微增大. Sm 原子与 Sn 原子共价半径的和为 3.03 Å, 较 2.88 Å 大得多, 所以 Sn 原子不易置换 2c 位上的 Co 原子. Fe 原子半径为 1.17 Å, 基本上与 Co 原子的半径 1.16 Å 相同, 因此, Fe 原子应可置换单胞中各个 Co 原子, 但不会导致晶胞参数有明显的改变.

我们用制得的含 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 的 SmCo_5 粉末, 加入适量的 NaCl 做内标, 用 X 射线衍射仪自动记录, 精确测出 SmCo_5 的 (300) 和相邻的 NaCl 的 (400) 衍射峰的衍射角, 校正仪器对 SmCo_5 的 (300) 峰的衍射角所引起的误差, 然后求出各个样品的 $d_{(300)}$ 值, 结果示于图 5 中.

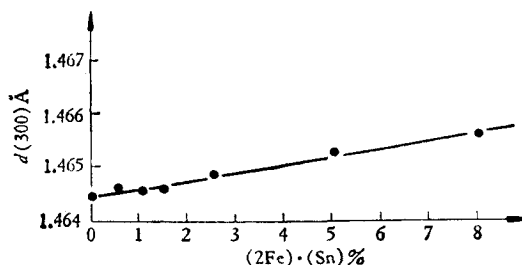


图 5 $d_{(300)}$ 与 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 含量的关系

从图 5 中可以看到, 随着 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 含量的增加, 晶面间距 $d_{(300)}$ 逐渐增大, 与 Khan 的结果比较, 可以相信这是由于形成的固溶体中 Sn 原子进入 SmCo_5 的 3g 晶位置换 Co 原子所致. 因而, SmCo_5 中添加 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 后, 结构分子式大体上可写为: $\text{Sm}(\text{Co}_{1-3x}\text{Fe}_{2x}\text{Sn}_x)_5$, 其中 x 为置换的 Sn 原子的原子数.

6. 一种有利于强度比明显改变及高矫顽力的原子有序排列

我们对含 15% $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 的 SmCo_5 烧结磁体进行研究, 发现其中仍保持有 FeSn , CoSn 和 FeSn_2 几种重要的原子组态^[2], 即 Fe 和 Sn 与 Co 和 Sn 原子是有重要作用的直接

近邻,形成有序排列。

Fe—Sn 系是一个用多种方法研究过的系统^[9],已有的结果指出: $\text{FeSn}^{[10]}$ 和 $\text{FeSn}_2^{[11]}$ 在室温时为磁有序结构,例如在 FeSn_2 形态中,与 c 轴平行的一系列 Fe 原子,其磁矩沿 c 方向平行排列,相邻一系列 Fe 原子磁矩则反平行排列。由于 SmCo_5 中 $2c$ 和 $3g$ 间的距离和角度与 FeSn_2 形态中 Fe 和 Sn 原子间的相近,因而取向后 Fe 磁矩与母相 SmCo_5 中 Sm 和 Co 磁矩也能排列在 c 轴方向上,形成 $2c$ 位上 Fe 磁矩的反平行而利于高矫顽力的结构。仿此,可讨论 FeSn 和 CoSn 组态的影响。

四、结 论

1. $I_{(200)}/I_{(111)}$ 的值和取向、原子有序排列、内应力状态、相变、结构因子等多种因素有关。可见,它对工艺和试验方法是敏感的^[9],而淬火和缓冷均是改变这些因素的有效方法。

2. 和 Khan 关于 SmCo_5 正成份附近 Co 原子可以部份地被 Sm 原子置换的结果比较,可知 Sn 和 Fe 原子置换 Co 原子后,样品的分子式大体上可用 $\text{Sm}(\text{Co}_{1-3x}\text{Fe}_{2x}\text{Sn}_x)$ 表示。由于未添加 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 前,永磁体易生成对矫顽力很不利的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$; 而添加 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 后,可出现 FeSn_2 , FeSn 和 CoSn 等对矫顽力保持高值有利的稳定组态^[2],在一定程度上就可减慢防止 $\sim 750^\circ\text{C}$ 相变而采用的冷却速度(要求大于 $150^\circ/\text{min}$),因而工艺敏感性可以降低。

3. 添加 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 后具有高 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 值而同时保持高性能的 RCO_5 型永磁合金,Fe 和 Sn 原子会进入 RCO_5 的晶格中,Sn 原子首先置换 $3g$ 位上的 Co 原子,而 Fe 原子可以置换各个晶位上的 Co 原子。 $3g$ 位上的 Co 原子被 Sn 原子置换会增高强度比 $I_{(200)}/I_{(111)}$,但使之明显改变的更重要因素是 X 射线粉末样品中保留的部分取向,以及添加 $(2\text{Fe}) \cdot (\text{Sn})$ 的样品烧结后冷却速度可以适当降低有关。其内在原因很可能是沿取向方向 Fe 和 Sn 原子出现有序排列,改善了应力状态,以及控制了 $\sim 750^\circ\text{C}$ 相变的综合结果。

参 考 文 献

- [1] Song Houding, *IEEE Tran. Magnetics*, **14**(1978), 690.
- [2] 赵骥万等, *科学通报*, **6**(1981), 334.
- [3] W. M. Swift *et al.*, A. I. P. Conf. Proc., No. 29 (1975), 612.
- [4] D. L. Martin, A. I. P. Conf. Proc., No. 29 (1975) 614.
- [5] T. Ericsson *et al.*, *J. de Physique Colloque C6 Supplément au n°*, **37**(1976), C6-719.
- [6] 孙天铎等, *金属学报*, **15** (1979), 58.
- [7] Я. Л. Линецкий, *Физика металлов и металловедение*, **51**(2) (1981).
- [8] Y. Khan, *Phys. Stat. Sol.*, **21**(1974), 69.
- [9] G. Trumpp *et al.*, *Phys. Rev. B*, **2**(1970), 3477.
- [10] L. Häggström *et al.*, *Physica Scripta*, **11**(1975), 47.
- [11] P. K. Iyenger *et al.*, *J. Phys. Soc. Japan*, **17**(1962), 247.

**A STUDY OF THE INFLUENCE OF ADDITIVE AGENTS
(2Fe)·Sn ON X-RAY DIFFRACTION RELATIVE INTENSITY
 $I_{(200)}/I_{(111)}$ OF PERMANENT MAGNET SmCo_5**

LU YUN-JIN YANG XING-SHUI

(Department of Chemistry, Nanjing University)

ZHAO JI-WAN WANG GUI-QIN ZHANG SHI-YUAN LIU CHANG-QING

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

The effect of entering of Fe-atoms and Sn-atoms into crystal lattice of permanent magnet SmCo_5 on the X-ray diffraction relative intensities is studied. It is observed that the Fe-atoms can replace the Co-atoms on any site, but they replace Co_{2c} more readily.

However, the Sn-atoms replace the Co-atoms on $3g$ sites more easily. The replacement of Co-atoms by the Sn-atoms can increase the ratio of X-ray diffraction relative intensity $I_{(200)}/I_{(111)}$, but the striking changes of this ratio is largely due to the alignment, the order of Fe, Sn atoms, the improvement of internal stress conditions, and the controlling of the $\sim 750^\circ\text{C}$ phase transformation.