

SmCo₅ 矫顽力与相变研究

潘 树 明

北京有色金属研究总院,北京,100088

金 汉 民

吉林大学物理系,长春,130023

1989年6月3日收到

用正电子湮没技术、1000kV 超高压电子显微镜结合磁测量研究了 SmCo₅ 永磁合金在回火中相析出和矫顽力机制,得出:从 SmCo₅ 析出的 Sm₂Co₁₇, 相本身不是反磁化形核中心,析出的 Sm₂Co₁₇ 相中存在的某些多缺陷区域可以具有很低的磁各向异性,从而成为反磁化形核中心,使内禀矫顽力下降。

实验中发现: SmCo₅ 从 25°C 到 900°C 回火, 750°C 出现最大磁不可逆损失。各种近邻 Sm³⁺ 分布的中心 Sm³⁺ 的磁各向异性随温度变化,越接近 Sm₂Co₁₇ 结构, Sm³⁺ 为负磁各向异性的可能性越大。

PACC: 7560N

一、引 言

SmCo₅ 永磁合金的矫顽力与相变关系已研究多年,至今研究工作一直延续着。其原因是: SmCo₅ 矫顽力的理论值为 32000kA/m, 而生产上 SmCo₅ 内禀矫顽力为 1600—2400kA/m, 实验室水平也不过 4000—4800kA/m, 即实际得到的矫顽力值仅为理论值的十分之一。其次, SmCo₅ 矫顽力在 750°C 急剧下降与 SmCo₅ 在 750°C 相变有关, 此问题研究十几年一直没有解决。Broeder^[1] 和 Smeggil^[2] 等人认为: SmCo₅ 在 750°C 短时间回火矫顽力急剧下降与 SmCo₅ 的共析分解有关。而 Kumar^[3] 等人则持相反的看法。SmCo₅ 的矫顽力一般按“形核”或“钉扎”理论解释^[4,12]。可以看出, 矫顽力与共析分解问题的研究不仅有实际意义, 还有重要的理论价值。从室温到 900°C 矫顽力非线性变化与相变关系的研究有助于矫顽力理论的发展。无疑也促进磁学理论的发展。

1972—1989 年间, 许多学者发表了不少关于 SmCo₅ 矫顽力非线性变化, 即 750°C 左右矫顽力急剧下降与 SmCo₅ 相变关系的论文。SmCo₅ 在 750°C 矫顽力下降的原因按其观点可以归纳为以下四类:

- (1) 是由 SmCo₅ 在 750°C 共析分解为 Sm₂Co₁₇ 和 Sm₂Co₇ 两相所致^[5]。
- (2) 是在 750°C 析出大量的 Sm₂Co₁₇ 相所致^[6]。
- (3) 与共析分解有关, 是由 SmCo₅ 在 750°C 溶解了更多的氧所致^[7]。

(4) 不可能与共析分解有关, 因为共析分解在短时间内不可能发生. 此事实和共析分解的缓慢性相矛盾, 是其他原因造成的^[8].

为了弄清 SmCo_5 在不同回火温度下矫顽力的非线性变化和相变的关系, 我们采用正电子湮没技术、磁测量、X 射线衍射、1000kV 超高压电子显微镜对 SmCo_5 样品进行了大量研究.

二、实 验

1. 时效对矫顽力的影响

本文中除有特殊说明外, 样品均为从 900°C 急冷的 Sm 稍过 1:5 当量的 SmCo_5 磁体. 磁测量在室温下进行. 将磁体切成多个规格为 $15.5 \times 7.5 \times 0.95\text{mm}$ 的薄片, 易磁化轴平行于 75mm 棱边, 用金相纸磨光表面后, 每两个样品为一组, 在氩气保护下, 在 710°C 时效分别为 4, 8, ..., 60 和 80min, 急冷, 并测退磁曲线. 这些回线都是在一个较大矫顽力的大回线上叠加小矫顽力的小回线. 后者经样品表面电解抛光数十微米后消失. 显然它来自于 Sm 的择优氧化而生成的表面富钴层^[9,10].

图 1 示出电解抛光后的内禀矫顽力, 表示富钴表面层相对体积的 $\Delta B_r / (B_r + \Delta B_r)$ 随时效时间的关系. 这里 ΔB_r 和 B_r 分别为抛光前小回线和大回线的剩磁. 内禀矫顽力对富钴层的存在不太敏感, 这说明畴壁被晶界很强地钉扎着. 矫顽力的下降起因于各晶粒中反磁化形核的形核场的下降.

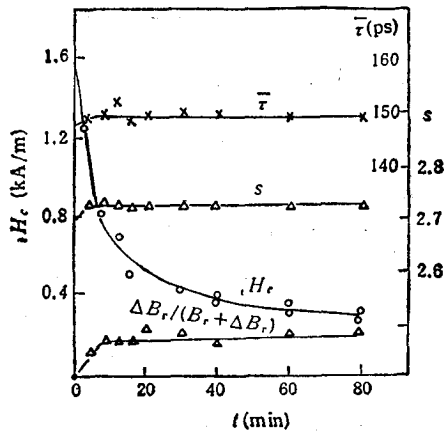


图 1 内禀矫顽力 H_c , $\bar{\tau}$, s 随时效时间 t 的变化

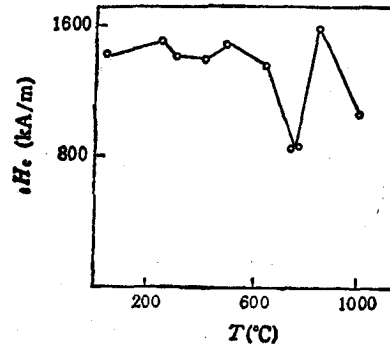


图 2 内禀矫顽力 H_c 随回火温度 T 的变化

对这批抛光后的样品测定了正电子湮没寿命 $\bar{\tau}$ 和多普勒线增宽参数 s (图 1). 后者的数值表示曲线宽度. $\bar{\tau}$ 与 s 不随回火时间变化, 这与在低温下时效得到的结果不同. 这个结果表明, 在 710°C 时效过程中, 没有出现明显的空位缺陷.

对大量的样品做了 $20-1000^\circ\text{C}$ 范围内各温度下依次时效 1h 时对回禀矫顽力的影响实验, 得到类似的结果. 其内禀矫顽力在 750°C 短时间回火, 矫顽力急剧下降, 而后在 900°C 又上升, 见图 2.

2. 电子显微镜观察

电子显微镜样品的制备是将 SmCo₅ 样品在垂直易磁化轴方向切成薄片, 再经过离子减薄制成电子显微镜观察用的薄膜样品。所用电子显微镜是 JEM-1000 型, 加 1000kV 电压, 电子束流为 10 μ A。

在室温下, 电子显微相的大部分区域没有沉淀析出, 偶尔可以观察到一些缺陷, 如层错。当温度迅速升到 420 $^{\circ}$ C 且保持 2min 后, 在原来无任何沉淀物的位置, 可以清楚地观察到高度弥散的析出物布满整个视野。继续保持 40min, 析出相则长大到数百埃。电子衍射分析表明析出相为 Sm₂Co₁₇。很多析出相是不完整的。我们还观察到一些析出相与母相的边界模糊不清。随着 Sm₂Co₁₇ 相的析出, SmCo₅ 母相共析分解为条纹状的 Sm₂Co₇ 相和圆点状的 Sm₂Co₁₇ 相。从电子衍射分析得出: 在 650 $^{\circ}$ C, 这些 Sm₂Co₁₇ 析出相取向是紊乱的。在 750 $^{\circ}$ C 可观察到 Sm₂Co₁₇ 析出相转变为颗粒状。

图 3 和图 4 (见图版 I) 分别示出 SmCo₅ 析出的 Sm₂Co₁₇ 相和 Sm₂Co₇ 相以及在 750 $^{\circ}$ C 在 Sm₂Co₁₇ 相上的缺陷。

三、讨 论

SmCo₅ 永磁合金从室温到 900 $^{\circ}$ C 回火时, 内禀矫顽力在 750 $^{\circ}$ C 急剧下降是由于各晶粒中反磁化形核中心的产生和长大。这些形核中心的尺寸相当大, 其内部的磁各向异性很小。在给定反磁化核半径 R 的条件下, 形核场 H_n 的理论最小值可由下式计算:

$$2M_s H_n (4/3)\pi R^3 = 4\pi R^2 \nu,$$

故

$$H_n = \frac{(3/2)\nu}{M_s R}.$$

其中 ν 为畴壁能密度, M_s 为饱和磁化强度。由于 Sm₂Co₁₇ 的 ν/M_s 只是 SmCo₅ 值的三分之一, 因此在给定的 R 下 Sm₂Co₁₇ 中容易形核。对于 $R = 100 \text{ \AA}$ 和 1000 \AA 的 Sm₂Co₁₇ 相中的形核中心, 从上式算得为 $H_n = 24 \times 10^5 \text{ kA/m}$ 和 $24 \times 10^4 \text{ kA/m}$ 。由此看出, 实验中观察到的内禀矫顽力严重下降, 起因于大于 1000 \AA 的形核中心。在较低温度回火时, 尽管 Sm₂Co₁₇ 相长大, 内禀矫顽力却往往上升, 以及基于微磁学对完整的 Sm₂Co₁₇ 析出相, 形核中心的计算值比实际矫顽力大十倍, 可得出: Sm₂Co₁₇ 析出相本身不是形核中心。很多 Sm₂Co₁₇ 析出相的成份和结构都很不均匀。不完整结构中 Sm³⁺ 的磁各向异性已有计算, 计算结果示于图 5。图中实心圆点表示被计算各向异性的中心 Sm³⁺, 空心圆点表示近邻 Sm³⁺; (m) 和 (f) 为完整 SmCo₅ 和菱形 Sm₂Co₁₇; ΔF 为磁各向异性, 而 $\Delta F > 0$ 表示易磁化方向为 c 轴。在实际中有可能出现的 11 种缺陷近邻分布中竟有 8 种情况, 即 (h), (g), (i), (c), (a), (d), (b) 和 (l) 均为 $\Delta F < 0$, 又从 SmCo₅ 依次抽走近邻 Sm³⁺ 或用 Co 取代这些 Sm³⁺ 时, 可以看出越接近 Sm₂Co₁₇ 结构, Sm³⁺ 为负磁各向异性的可能性越大。再考虑到 Sm₂Co₁₇ 的磁各向异性比 SmCo₅ 的小一个数量级, 以及 Sm₂Co₁₇ 中 Co 次格子具有弱的易磁化方向为 c 面的磁各向异性,

我们很有理由推断在某些多缺陷 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 中可以存在相当大体积范围的磁各向异性很小的区域, 这些区域可以成为形核中心. 图

1 中的内禀矫顽力的行为可解释为形核中心尺寸随着 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 析出相在回火起始阶段急剧长大, 之后跟着变缓慢, 在较低温区回火效应复杂^[10,11].

总之, 从图 5 可以看出, 越接近 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 结构, Sm^{3+} 为负磁各向异性的可能性越大, 即磁各向异性相对减少的机会增多, 因而易形核, 在反磁场作用下形成反磁化核. 因为在缺陷处交换作用、磁各向异性和磁化强度发生变化, 若在缺陷处形核, 可以减少畴壁能和退磁能的提高, 所以缺陷往往形成反磁化的核

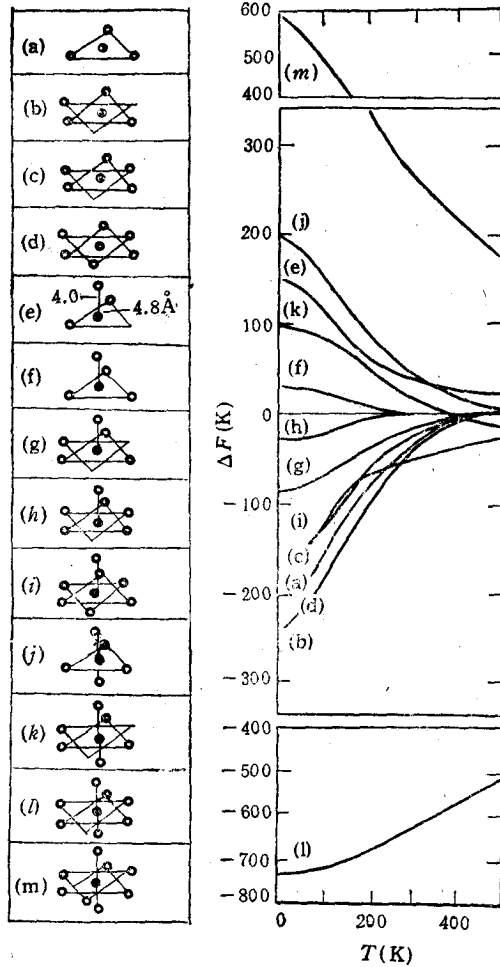


图 5 各种近邻 Sm^{3+} 分布的中心 Sm^{3+} 的磁各向异性随温度 T 的变化

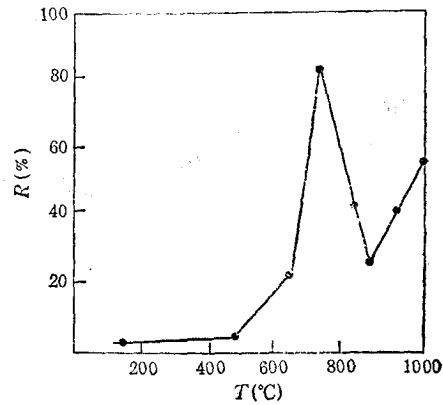


图 6 SmCo_5 从 200°C 到 1000°C 回火后磁不可逆损失 $R(\%)$ 的变化曲线

心. 形核场高于不可逆壁移的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相中存在的某些缺陷, 在反磁场作用下成为反磁化形核中心, 导致矫顽力下降.

我们在 1000kV 超高压电子显微镜观察中发现在 750°C 时析出的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相上缺陷明显加大.

从我们的实验中得到的 SmCo_5 从 200°C 到 1000°C 回火后磁不可逆损失的变化曲线(图6)看出, 在 750°C 回火后 SmCo_5 内部组织破坏引起的磁不可逆损失最大.

田凤祚、石岩、季国坤、何永枢参加了测试, 余成洲、任古宽、黄成琴在成文中给予帮助, 在此一并致谢.

[1] K. H. J. Buschow, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 51(1980), 1839.
 [2] J. G. Smeggil *et al.*, *AIP Conf. Proc. Magn. Magn. Mat.*, (18)(1974), 1144.

- [3] K. Kumar *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 50(1979), 2940.
- [4] Pan Shuming *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, 78(1989), 371.
- [5] F. J. A. den Broeder *et al.*, *J. Less-Comm. Metals*, 29(1972), 65.
- [6] P. Rao *et al.*, *AIP Conf. Proc. Magn. Magn. Mat.*, (18)(1974), 1140.
- [7] F. J. A. den Broeder *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 47(1976), 2688.
- [8] D. L. Martin *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-10(1974), 704.
- [9] Pan Shuming *et al.*, Proc. 7th International REPM Workshop (1983), p. 291.
- [10] J. Fidler *et al.*, *J. Less-Comm. Metals*, 71(1980), 245.
- [11] Jin Hanmin *et al.*, Proc. 6th REPM Workshop (1982), p. 549.
- [12] S. Zhou *et al.*, Proc. 7th REPM Workshop (1983), p. 361.

A STUDY OF COERCIVITY AND PRECIPITATION IN SmCo₅

PAN SHU-MING

General Research Institute of Non-Ferrous Metals, Beijing, 100088

JIN HAN-MIN

Department of Physics, Jilin University, Changchun, 130023

(Received 3 June 1989)

ABSTRACT

Positron annihilation, in situ observations of heating process by using 1000 kV HVTEM as well as magnetic measurements have been used to study the coercivity mechanism. The results show that Sm₂Co₁₇ precipitates themselves are not nucleation centres for the formation of reverse domains. It seems reasonable that some structural and compositional inhomogeneous regions have a fairly low magnetic anisotropy which may act as nucleation centres.

Experiments show that the maximum irreversible loss appears at 750°C during aging from 25°C to 900°C for SmCo₅. The magnetic anisotropy of the central Sm³⁺ with different near neighbour Sm³⁺ ion distribution is not fixed. The more the structure similar to Sm₂Co₁₇, the more probable that Sm³⁺ is negatively anisotropic.

PACC: 7560N