

# 时效工艺对 PtCo 合金磁性能的影响<sup>\*</sup>

刘 涛 李 卫<sup>†</sup>

(钢铁研究总院功能材料研究所,北京 100081)

(2008 年 6 月 11 日收到,2009 年 1 月 20 日收到修改稿)

研究了时效温度对 PtCo 合金磁性能的影响.磁性能测量结果显示,随着时效温度的增加合金的剩磁逐渐减小,时效温度为 690 °C 时,合金的矫顽力达到最大值.第一步时效处理后,合金的有序度  $S$  随时效温度的提高而增加,长程有序度的增加说明合金有序相的晶粒尺寸也在增加,这是合金矫顽力变化的根本原因.第二步时效处理后, PtCo 合金的微观组织结构不发生改变,有序相的各向异性场增大,使合金的矫顽力增大.

关键词:时效温度, PtCo 合金, 磁性能, 有序度

PACC: 7630F, 7550V

## 1. 引 言

PtCo 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.另外,在已知的可加工的永磁合金中, PtCo 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. PtCo 合金因具有较高的综合磁性能和较好的物理化学性能,使它成为一种具有特殊用途的永磁合金.

PtCo 合金可以形成连续的固溶体,其中等原子比 PtCo 合金为一种广泛应用的高磁能积永磁材料<sup>[1]</sup>. PtCo 合金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<sup>[2,3]</sup>,其中无序相是面心立方结构的软磁性相;有序相是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 9 T),  $c$  轴是其易磁化方向.合金在 900 °C 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, PtCo 合金形成纳米双相耦合的磁结构<sup>[4-6]</sup>.合金的有序化转变过程对热处理温度十分敏感, Kaneko 等<sup>[7]</sup>改进了 PtCo 合金的热处理工艺,采用两步时效处理工艺,工艺改进后 PtCo 合金的磁性能得到了较大的提高.本文主要研究时效温度对 PtCo 合金磁性能的影响,并通过分

析合金有序度随时效温度变化的情况,解释合金磁性能随微结构变化的原因.

## 2. 实验方法

等原子比的 PtCo 合金铸锭样品经电弧炉熔炼而成. Pt 和 Co 原料的纯度大于 99.99%,为保证合金的均匀性每个合金铸锭反复熔炼 3 次.熔炼后,对合金采用固溶后两步时效热处理工艺.首先,在 1000—1100 °C 固溶处理 2 h 后淬火;然后将样品分别在不同的时效温度  $T_a$  ( $T_a = 660, 670, 680, 690$  和 700 °C) 时效处理 15 min 后淬火;最后将样品在 600 °C 时效处理 1 h 后淬火.

将热处理后的合金制备成  $\Phi 8 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$  的圆柱样品,用 NIM-2000 型磁滞回线仪测量样品的磁性能;利用 X'Pert PRO (Panalytical) 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测试合金样品的晶体结构,测试时采用 Co 靶,石墨滤波,工作电压为 35 kV,工作电流为 40 mA,连续扫描,扫描速度为 2°/min,扫描角度为 20°—120°.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 第一步时效温度对合金磁性能的影响

采用不同的时效温度  $T_a$  ( $T_a = 660, 670, 680, 690$

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 50571028)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: weil@public3.bta.net.cn

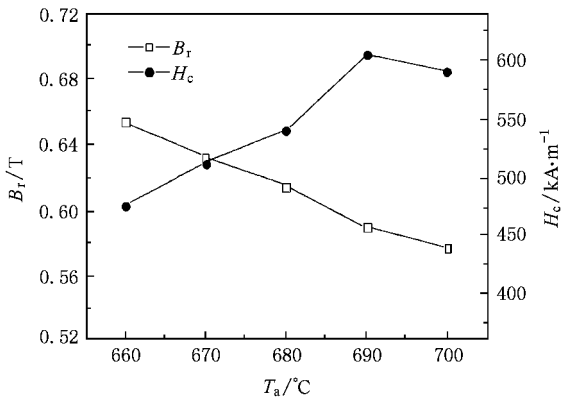


图1 PtCo合金剩磁  $B_r$  和矫顽力  $H_c$  随时效温度  $T_a$  的变化

和 700 °C 进行时效热处理, 图 1 是 PtCo 合金剩磁和矫顽力随时效温度  $T_a$  的变化. 从图 1 可以看出, 合金的剩磁随时效热处理温度的提高而逐渐降低, 随时效温度的提高矫顽力先是逐渐提高, 在 690 °C 时矫顽力达到最大值, 随后随着温度的提高矫顽力逐渐降低. PtCo 合金剩磁的降低是由于无序相比有序相有着更高的饱和磁化强度, 在合金的有序化转变过程中, 转变速度随着热处理温度的提高而加快, 所以随着热处理温度的提高合金中无序相的数量减少, 有序相的数量增加, 导致合金的剩磁逐渐降低. 而 PtCo 合金矫顽力的变化则与合金有序相的尺寸变化有着密切的关系.

图 2 给出了 PtCo 合金的最大磁能积随时效热处理温度的变化情况. 在这个温度范围内, PtCo 合金的最大磁能积是随着热处理温度的提高而逐渐降低. 这个变化趋势与合金剩磁的变化趋势基本相同.

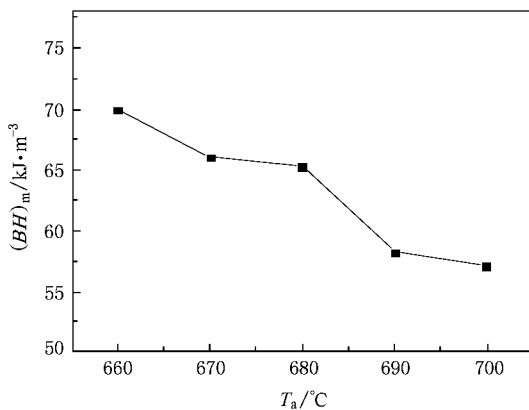


图2 PtCo合金最大磁能积  $(BH)_m$  随时效温度  $T_a$  的变化

### 3.2. 时效温度对 PtCo 合金有序度的影响

有序度是表征有序化程度的物理量. 在合金的有序化过程中, 存在有长程有序和短程有序两种状态. 通常用“有序度  $S$ ”来表征合金的长程有序化程度<sup>[8]</sup>, 即

$$S = \frac{r_A - C_A}{1 - C_A}, \quad (1)$$

式中的  $r_A$  为  $A$  亚点阵被“正确的”原子  $A$  所占据的分数;  $C_A$  为合金中所含  $A$  原子的分数. 有序度是表示不同原子在晶胞中占据相应各自亚点阵位置的比例. 当完全无序时, 原子统计随机分布在各个亚点阵位置时, 其有序度  $S = 0$ ; 当完全有序时, 即不同原子分别占据各自的亚点阵位置时, 其有序度  $S = 1$ . 关于合金的有序度  $S$  可以从 XRD 谱中算得, 对于等原子比 PtCo 合金的有序度  $S$ , 其正比于超结构衍射线强度与基本结构线衍射强度之比的平方根, 即

$$S = \sqrt{\frac{C_+ I_- f_{Pt} + f_{Co}}{C_- I_+ f_{Pt} - f_{Co}}}, \quad (2)$$

式中  $C_+$ ,  $C_-$ ,  $f_{Pt}$  和  $f_{Co}$  都是衍射角和波长的函数,  $I_-$  和  $I_+$  是超结构衍射线和基本结构衍射线的强度. 对于 PtCo 合金的有序化类型, 它的基本结构衍射线面指数为  $h, k$  和  $l$ , 它们是全奇数或全偶数. 其超结构衍射线面指数是当  $h, k$  为偶数时,  $l$  为奇数;  $h, k$  为奇数时,  $l$  为偶数.

图 3 是经不同时效温度处理后的 PtCo 合金的 XRD 谱. 从图 3 可以看出, 时效热处理后, 合金内部生成了面心四方结构的有序相. 对于时效温度小于 690 °C 的样品, 随着热处理温度的提高, 衍射谱中超结构衍射线 (001) (110) (201) 和 (112) 等衍射强度

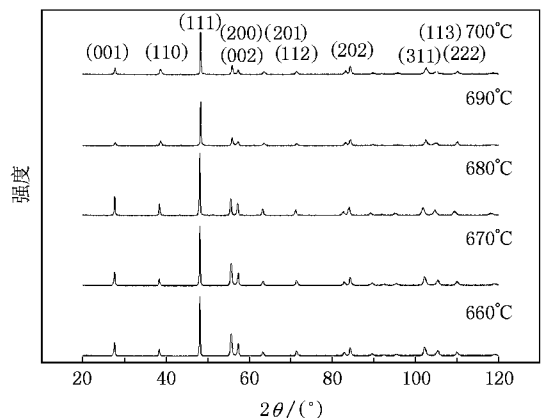


图3 不同时效热处理温度的 PtCo 合金的 XRD 谱

增强,基本结构线(200)和(002)等衍射强度减弱,说明随着时效热处理温度的提高合金有序程度逐渐提高.时效温度为690和700℃样品的XRD强度明显减弱,难以观察到上述变化规律.这种现象在长时间时效的样品中也被观察到.造成这种现象的原因如下:本实验中XRD测试采用的不是粉末样品,上述样品由于有序化转变程度高,合金中有序相的比例已经非常大,有序相的 $c/a \neq 1$ 造成其晶体结构相对于无序相发生了明显的改变,所以产生了较强的点阵畸变,而点阵畸变造成了衍射峰的宽化和衍射强度的降低.对于用超结构线与基本结构线衍射强度的比值来计算合金的有序度,点阵畸变不会对衍射强度的比值产生影响,表1列出了不同时效温度热处理后,合金的一些超结构线与基本结构线衍射强度之比的平方根值.对于同一组的超结构线和基本结构线,合金的有序度 $S$ 与它们比值的平方根成正比,所以有序度的变化情况与衍射强度比值的变化情况一致.从表1中可以看出,通过对多条衍射线强度的比值计算得到,随着时效热处理温度的提高,合金的有序度逐渐提高.表1中对于某一组衍射线强度的比值可能存在个别合金偏离了变化规律.这是由于本实验中XRD测试采用的是块体样品,样品在凝固和加工过程中会形成某些方向上的织构组织,造成这些方向上的衍射强度发生了变化,这对有序度计算的结果产生了一定的影响,但从总趋势来看合金的有序度在逐渐提高.

表1 不同时效温度热处理后超结构线与基本结构线衍射强度的比值

时效温度/℃	$\sqrt{I_{201}/I_{002}}$	$\sqrt{I_{110}/I_{200}}$	$\sqrt{I_{112}/I_{002}}$
660	0.733	0.572	0.595
670	0.565	0.688	0.612
680	0.655	0.803	0.633
690	0.771	0.812	0.645
700	0.780	0.680	0.760

### 3.3. 有序度对磁性能的影响

合金的有序度 $S$ 随时效温度的提高而逐渐增加,这里的有序度为长程有序度.长程有序度的提高说明合金有序相的比例增大,而且有序相的尺寸逐渐增大.Feng等<sup>[9]</sup>以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 材料为研究模型计算了纳米复合永磁材料的矫顽力随硬磁性相尺寸的变化情况.计算结果显示,在纳米复合永磁材料

中,合金的矫顽力随硬磁性尺寸增加呈现出极值的现象.这个结论与本文的实验结果一致.同为纳米双相耦合结构的PtCo合金的矫顽力随时效温度的提高逐渐增大,并在690℃时矫顽力达到最大值.这是由于随着时效温度的提高,PtCo合金的有序相逐渐长大,对于纳米双相耦合结构的PtCo合金的矫顽力,存在一个最佳的硬磁相尺寸,当硬磁相的尺寸等于这个数值时,合金的矫顽力达到极值.

### 3.4. 600℃时效热处理对PtCo合金的影响

表2列出了600℃时效热处理前后PtCo合金的磁性能.经过600℃时效处理后,PtCo合金的磁性能发生了明显的变化,合金剩磁有所降低,矫顽力有了较大的提高,合金的最大磁能积有所提高,600℃时效热处理提高了PtCo合金的磁性能.

表2 600℃时效热处理前后PtCo合金的磁性能

	$B_r/\text{T}$	$H_c/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	$(BH)_{\text{max}}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$
热处理前	0.678	362.1	74.0
热处理后	0.658	478.3	75.1

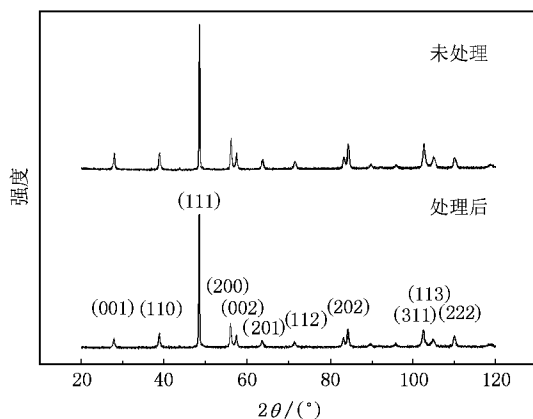


图4 600℃时效热处理前后PtCo合金的XRD谱

图4是600℃时效热处理前后PtCo合金的XRD谱.从图4可以看出,600℃时效热处理前后PtCo合金的XRD峰的强度和位置基本不变,这说明600℃时效热处理后PtCo合金的微观组织结构基本不变.表3列出了PtCo合金的超结构线与基本结构线衍射强度比值的平方根和有序相晶格常数.PtCo合金经过600℃热处理后,其超结构线与基本结构线衍射强度的比值基本不变,这说明600℃热处理后合金长程有序度不发生变化,也就是有序相的比例和有序相大小没有发生变化.通过计算有序结构

(面心四方结构)的  $c/a$  值发现,600 °C 时效热处理后,面心四方结构的  $c/a$  值减小,由磁晶各向异性的理论解释<sup>[10]</sup>可知, $c/a$  值的降低提高了有序相的

磁晶各向异性场,各向异性场的提高是 600 °C 时效处理后矫顽力提高的根本原因.

表 3 600 °C 热处理前后合金超结构线与基本结构线衍射强度的比值和有序相晶格常数

	$\sqrt{I_{201}/I_{002}}$	$\sqrt{I_{110}/I_{200}}$	$\sqrt{I_{112}/I_{002}}$	$a$	$c$	$c/a$
热处理前	0.771	0.775	0.645	3.811	3.725	0.978
热处理后	0.767	0.746	0.686	3.811	3.718	0.976

## 4. 结 论

对于采用固溶后两步时效热处理工艺的等原子比 PtCo 合金,第一步时效热处理温度较高,时效过程中合金发生有序化转变,生成面心四方的长程有序结构.随着时效温度的提高合金的长程有序度增

大,合金有序相尺寸增大,导致合金的剩磁逐渐降低,且矫顽力在 690 °C 时达到最大值.第二步时效热处理的温度较低,时效过程中合金的长程有序度基本不发生改变,所以合金的微观组织结构不发生改变,保持第一步时效后的状态.第二步时效后有序相的磁晶各向异性场得到了提高,起到了增强合金矫顽力的作用.

- [ 1 ] Gaunt P 1966 *Phil. Mag.* **13** 579
- [ 2 ] Bolzoni F ,Leccabue F ,Panizzier R 1984 *IEEE T. 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 H J 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 304
- [ 6 ] Li B H ,Feng C ,Yang T ,Zhai Z H ,Teng J ,Yu G H ,Zhu F W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2567 ( in Chinese ) [ 李宝河、冯春、杨涛、翟中海、滕蛟、于广华、朱逢吾 2006 物理学报 **55** 2567 ]
- [ 7 ] Kaneko H ,Homma M ,Suzuki K 1968 *Trans. Jpn. Inst. Met.* **9** 124
- [ 8 ] Cullity B D ,Stock S R 2001 *Elements of X-ray Diffraction* ( Miami : Addison-Wesley Publishing Company ) p123
- [ 9 ] Feng W C ,Li W ,Liu X M ,Liu T ,Li X M 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 2584
- [ 10 ] Jiang S T ,Li W 2003 *Magnetic Physics of Condensed Matter* ( Beijing : Science Press ) p221 ( in Chinese ) [ 姜寿亭、李卫 2003 凝聚态磁性物理 ( 北京 : 科学出版社 ) 第 221 页 ]

# The effect of aging treatment on the magnetic properties of PtCo alloys<sup>\*</sup>

Liu Tao Li Wei<sup>†</sup>

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

( Received 11 June 2008 ; revised manuscript received 20 January 2009 )

## Abstract

The effect of aging temperature on the magnetic properties has been studied. The magnetic measurement results indicate that the remanence decreases with increasing aging temperature  $T_a$ , and the coercivity has a maximum value at  $T_a = 690^\circ\text{C}$ . After the first aging, the degree of ordering increases with  $T_a$ , which shows that the grain size of ordered phase also increases. This is the reason for the change of the coercivity. After the second aging, the microstructure does not change and the anisotropy field of ordered phase increases, which leads to an increase in the coercivity.

**Keywords** : aging temperature , PtCo alloys , magnetic properties , the degree of ordering

**PACC** : 7630F , 7550V

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50571028 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : weili@public3.bta.net.cn