

液相烧结 SmCo_5 永磁体磁滞回线与温度的关系*

包头钢铁公司冶金研究所新材料室

随着 SmCo_5 永磁体生产和应用的日益发展,提出了一系列重要的课题。如 SmCo_5 永磁体的相组成、相结构及其对磁性能的影响^[1,2];高矫顽力的本质^[3];750°C 热处理时矫顽力大幅度下降^[4-6]和 300°C 以下时效的本质等。

1974 年以来,我们使用磁滞回线测试仪,观测不同温度下的磁滞回线,对上述部分课题进行探索,并辅以金相观察,获得一些初步结果。

实验方法和样品

基本的实验方法是观测不同温度下的磁滞回线^[7]。由此得到 $4\pi M_r-T$ 曲线、 $H_{ci}-T$ 曲线以及回线形状随温度或时间的变化。由 $4\pi M_r-T$ 曲线确定样品的相组成,由相应的 $H_{ci}-T$ 曲线及回线形状随温度的变化确定这些相对 H_{ci} 的影响。除了对烧结好的永磁样品作这样的观测外,还进行了以下两项实验。将样品放在 300°C 进行时效,定期地观察其回线,由回线的变化来确定是否发生组织转变(即老化)。将样品放在 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 两个相的居里温度之间(我们选定在 750—775°C 范围)进行等温处理,定期在此温度下观测回线,以确定析出 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相的情况,由此推断在 750°C 的等温处理中 H_{ci} 下降的基本原因。

样品是用一般的液相烧结方法制备的。在 1130°C 烧结 10 分钟,降至 1100°C 保温 30 分钟,再降至 900°C (1 小时) 冷却至室温。样品尺寸为长 5 毫米,直径 5.6 毫米的圆柱。几乎所有 H_{ci} 较高的样品的磁滞回线都呈蜂腰形。根据回线形状,我们将样品分为三类:第一类回线的 H_{ci} 较高,方形度好;第二类回线的 H_{ci} 也高,但方形度较差;第三类回线的 H_{ci} 则相当低。

实 验 结 果

1. 25—425°C 温度范围内,样品磁滞回线随温度的变化。如图 1 至图 3 所示。

各类样品的 $4\pi M_r-T$ 曲线和 $H_{ci}-T$ 曲线如图 4 所示。由图 1 至图 4, 可得如下规律:

1) 第一、二类样品的 $4\pi M_r-T$ 曲线在 200°C 左右和 400°C 左右分别出现折点;这两类样品的 $H_{ci}-T$ 曲线是陡直下降的,在 400°C 左右出现折点(图 4 和图 5)。第三类样品

* 1976 年 4 月 9 日收到。

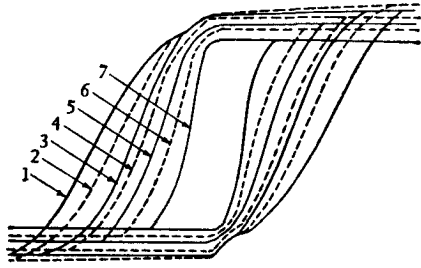


图1 第一类样品 (SmCo₅,1) 在各温度下的磁滞回线

室温下略呈蜂腰形(有凹处)直到 400°C 消失。
1—25°C ($4\pi M_r = 8500$ 高, $H_c = 7500$ 奥, $H_{ci} = 32000$ 奥); 2—100°C; 3—150°C; 4—200°C; 5—300°C; 6—350°C; 7—400°C

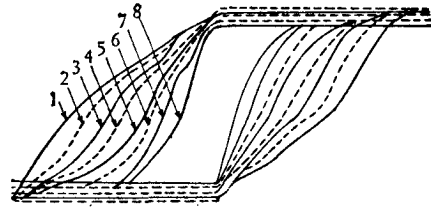


图2 第二类样品 (SmCo₅,3-2) 在各温度下的磁滞回线

室温下呈复杂蜂腰形(有两个凹处),直到 400°C 凹处完全消失
1—25°C ($4\pi M_r = 8400$ 高, $H_c = 7500$ 奥, $H_{ci} = 30000$ 奥); 2—100°C; 3—150°C; 4—200°C; 5—250°C; 6—300°C; 7—350°C; 8—400°C

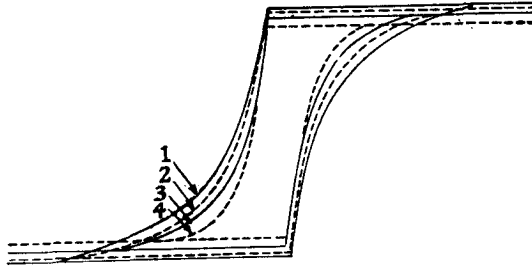


图3 第三类样品 (SmCo₅,1-12) 在各温度下的磁滞回线
(25°C 下 $4\pi M_r = 7600$ 高, $H_c = 4300$ 奥, $H_{ci} = 9000$ 奥)
1—100°C; 2—200°C; 3—300°C; 4—400°C

的 $4\pi M_r-T$ 曲线没有折点, $H_{ci}-T$ 曲线的下降程度比前两类平缓。

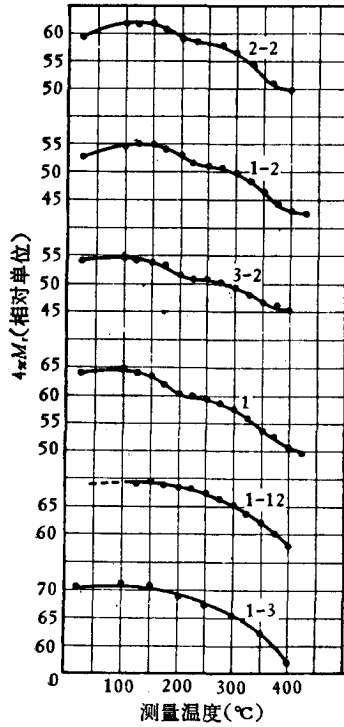
2) 第一、二类样品的蜂腰形回线在 400°C 左右都转化为 H_{ci} 较小的普通回线。这意味着有蜂腰形回线的样品内的高 H_{ci} 部分在 400°C 左右转化为低 H_{ci} 部分。

3) 第一、二类样品在 100—150°C 以下,其 $4\pi M_r$ 的温度系数为正, $(+2-+4) \times 10^{-4}$ 。在这温度以上, $4\pi M_r$ 的温度系数为负,至 250°C 温度系数为 $(-5--6) \times 10^{-4}$ 。第一、二类样品的 H_{ci} 随温度下降的速率(在 300°C 以下),为温度每升高 100°C 时 H_{ci} 下降 8100 奥左右,而其温度系数为 $(-2--3) \times 10^{-3}$ 。第三类样品的 $4\pi M_r$ 的温度系数为 -2×10^{-4} (250°C 以下)左右, H_{ci} 随温度上升而下降的速率,为温度每升高 100°C 时 H_{ci} 下降 1600 奥左右,而其温度系数为 -1×10^{-3} (在 300°C 以下)。

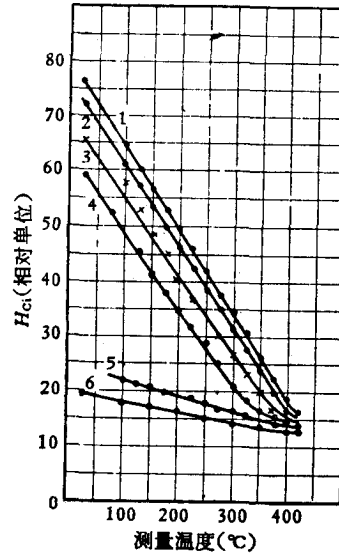
第一、二类样品的 $4\pi M_r$ 的温度系数在 100—150°C 以下是正的,而把最大磁化场 H_m 由 60 千奥提高到 75 千奥时,所得结果是一致的。可见 $4\pi M_r$ 的温度系数为正的现象不是由于 H_m 不够高所引起的。

2. 25—775°C 温度范围内,第一类和第三类样品的 $4\pi M_r-T$ 曲线如图 5(a) 所示,其 $H_{ci}-T$ 曲线如图 5(b) 所示。

不论是第一类样品还是第三类样品,在 725°C 左右 $4\pi M_r-T$ 曲线上有一折点,这对应于 SmCo₅ 相的居里温度。在 725°C 以上还有可观的磁滞回线,这表明样品内存在着



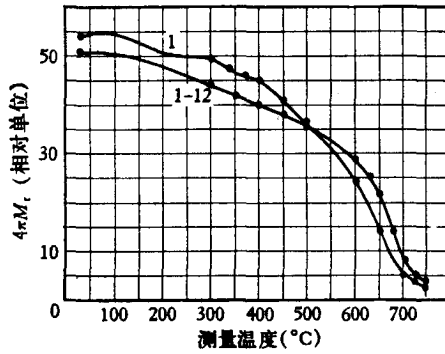
(a) 各类样品的 $4\pi M_r-T$ 曲线



(b) 这些样品相应的 $H_{ci}-T$ 曲线

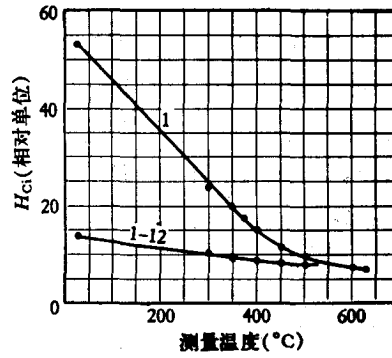
样品 样品
 1—1-2 (第一类); 2—2-2 (第一类);
 3—3-2 (第二类); 4—1 (第一类);
 5—1-12 (第三类); 6—1-3 (第三类)

图 4



(a) 第一类样品 ($\text{SmCo}_5, 1$) 和第三类样品 ($\text{SmCo}_5, 1-12$) 的 $4\pi M_r-T$ 曲线

除第一类在 200°C 和 400°C 左右的折点之外, 两类样品在 725°C 左右又出现一个折点



(b) 第一类 ($\text{SmCo}_5, 1$) 和第三类 ($\text{SmCo}_5, 1-12$) 样品的 $H_{ci}-T$ 曲线

第一类样品 ($\text{SmCo}_5, 1$) 在 $400-425^\circ\text{C}$ 处有较明显的折点

图 5

$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相; 我们推断这 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相是在测量磁滞回线的升温过程中, 因缓慢经过 700°C 温区而折出的。这从下面的实验也得到证实。

3. 将在室温的样品直接放入已达 775°C 的炉子内, 快速加热到 775°C 后立即测量; 这时只观察到回线的轻微痕迹(图 6 中回线 2)。

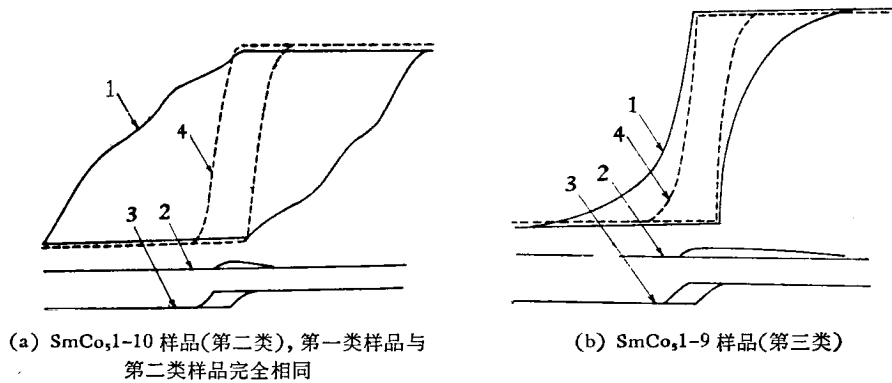


图 6 试样快速加热到 775°C 保温时回线变化和加热前后在室温下的回线

- 1——样品原始状态下的室温回线;
- 2——将样品直接放入 775°C 炉子内,一分半钟后在 775°C 测得的回线;
- 3——在 775°C 保温 15 分钟后,在 775°C 测得的回线;
- 4——经上述测量后,将试样冷却至室温测得的回线

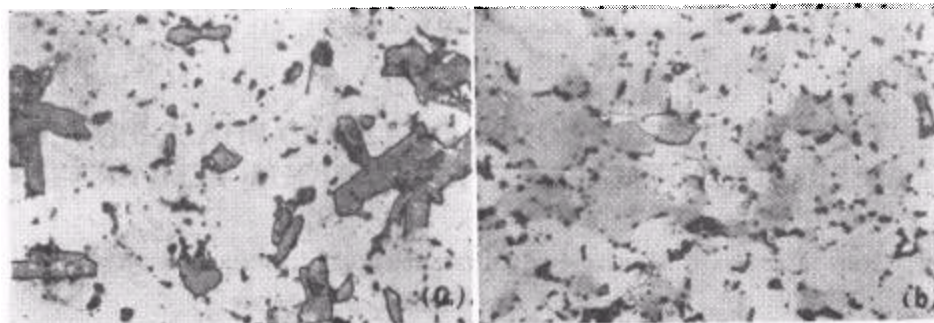
但将样品在 775°C 保温 15 分钟后,则测得明显的磁滞回线(图 6 中回线 3)。然后将样品冷却至室温时,则磁滞回线已变瘦了(图 6 中回线 4)。

4. 对于在 300°C 保温的样品,不同时间在 300°C 测得的磁滞回线没有发生变化(实验只进行到 240 小时)。时效前后,样品的室温磁滞回线也无差别。

讨 论

1. 第一、二类样品(高内禀矫顽力)的 $4\pi M_r-T$ 曲线在 200°C 左右和 400°C 左右分别出现折点。这说明除了 SmCo_5 相之外,还含有居里点在 200°C 附近及 400°C 附近的相。据有关稀土-钴金属间化合物的报道^[6],这两种相分别是 SmCo_5 与 Sm_2Co_7 。第三类样品(低内禀矫顽力)的 $4\pi M_r-T$ 曲线没有折点,说明基本上是单相的。我们也对样品进行了金相观察,发现第一、二类样品是多相的,如图 7(a) 所示;第三类样品是单相的,如图 7(b) 所示。

2. 第一、二类样品都具有蜂腰形磁滞回线,这显示样品内含有高矫顽力的部分(有些



(a) $\text{SmCo}_5,1$ (第一类)的金相组织($\times 500$) (b) $\text{SmCo}_5,1-12$ (第三类)的金相组织($\times 500$)

样品的蜂腰形回线具有两个凹处,如图 2 所示;这些样品甚至可由三部分组成)。图 1 与图 2 表明,高 H_{ci} 部分的 H_{ci} 随温度上升而大幅度地降低,到 400°C 左右,这部分完全转化为低 H_{ci} 的。因而 $H_{ci}-T$ 曲线在 400°C 左右出现折点,如图 4(b) 与图 5(b) 所示。这说明 Sm_2Co_7 的含量虽然不多,但是它的存在对于高矫顽力部分起决定的作用。在 SmCo_5 的居里点附近(200°C 左右), $H_{ci}-T$ 曲线没有明显折点,说明 SmCo_5 对 H_{ci} 的影响不大。从第三类样品的磁滞回线(图 3)及它的 $4\pi M_r-T$ 曲线、 $H_{ci}-T$ 曲线和金相组织(图 7(b)), 可以看到,样品中基本上没有 Sm_2Co_7 相,低 H_{ci} 部分在样品中占主导地位,因此样品的 H_{ci} 很低。

3. 图 6 表明,当把样品(不论是哪一类)快速加热到 775°C,立即观察磁滞回线时,只观察到回线的痕迹,而没有明显的回线。这痕迹大概是升温过程中经过 600—775°C 温区时析出的微量 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相的回线。由此看来,在我们仪器的灵敏度范围内,第一、二、三类样品在被观测前都不含有 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相。但把样品在 775°C 保温 15 分钟后,则有明显的回线出现。这表明在 775°C 保温时有 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相析出。将各类样品重复降到室温后,其回线都变得很瘦。这清楚地表明,在 750°C 附近热处理时 SmCo_5 永磁体的矫顽力的大幅度下降主要是由于 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相的析出。

由此可见,要使 SmCo_5 永磁体具有较高的 H_{ci} 及较好方形度,必须使样品含有适量的 Sm_2Co_7 相,而 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相则越少越好。样品内一旦产生了 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相,不管有无 Sm_2Co_7 相,它的 H_{ci} 都很低。

4. 在 300°C 时效(240 小时以内)的初步试验表明,样品没有发生老化,但 H_{ci} 的温度系数则是很大的。由此可见, SmCo_5 永磁体在 300°C 以下时效中的磁性不可逆损失,主要不是由于老化,而是由于 H_{ci} 随温度升高而下降所导致的退磁。所以,为了提高永磁体的热稳定性,必须要求永磁体具有高的内禀矫顽力及高的回线方形度。

参 考 文 献

- [1] 袁重华等, 中国科学 (1974), 501.
- [2] J. G. Smeggil, *IEEE Trans. on Magnetics*, MAG-9 (1973), 158.
- [3] J. D. Livingston, *AIP Conference Proceedings*, 10 (1972), 643.
- [4] F. F. Westendorp, *sol. State Commun.*, 8 (1970), 139.
- [5] F. A. J. den Broeder, K. H. J. Buschow, *J. Less-Commun. Met.*, 29 (1972), 65.
- [6] D. L. Martin, J. G. Smeggil, *IEEE Trans. on Magnetics*, MAG-10 (1974), 704.
- [7] 包头钢铁公司冶金研究所, 稀土钴永磁材料磁滞回线连续测试仪研制报告(将发表).
- [8] K. J. Strnat, *IEEE, Trans. on Magnetics*, MAG-8 (1972), 511.

ON THE HYSTERESIS LOOPS OF LIQUID-PHASE-SINTERED SmCo_5 PERMANENT MAGNET AT VARIOUS TEMPERATURES

NEW MATERIALS LABORATORY, METALLURGICAL RESEARCH INSTITUTE,
BAOTOU IRON AND STEEL CORPORATION