

# MnAlC 永磁合金的中子衍射研究

杨应昌 何文望 林 蕪

(北京大学物理系)

杨继廉 周蕙明 朱家瑄 曾祥欣 张百生 金 兰

(中国科学院原子能研究所)

1982年10月8日收到

## 提 要

用中子衍射技术研究了  $Mn_{1.074} Al_{0.871} C_{0.055}$  永磁合金的晶体结构和磁结构。  $Mn_{1.074} Al_{0.871} C_{0.055}$  为四角体心结构。从中子衍射谱线的拟合结果可以看出：0.992Mn 和 0.008C 占据 (0, 0, 0) 晶位；0.082Mn、0.871Al 和 0.047C 占据  $(1/2, 1/2, 1/2)$  晶位。在不同晶位上的 Mn 原子的磁矩沿  $c$  轴方向反平行排列。把这些结果与  $Mn_{1.09} Al_{0.91}$  二元合金的中子衍射结果相比较，可以解释  $Mn_{1.074} Al_{0.871} C_{0.055}$  三元合金的磁性和机械性能都可获得明显提高的原因。

## 一、引 言

金属锰一般是反铁磁性的。但是与其他金属制成合金，增加 Mn 原子的距离，有可能成为铁磁性的<sup>[1]</sup>。1958年 Kono 发现 MnAl 合金具有亚稳的铁磁性相<sup>[2]</sup>。Koch 等人提出了制作 MnAl 永磁合金的工艺过程<sup>[3,4]</sup>。这种 MnAl 合金与当时正在发展起来的永磁铁氧体比较，磁性能差不多，但是 MnAl 需通过机械形变产生各向异性，工艺困难，成本昂贵，失去在工业中推广的价值。近年来，发现在 MnAl 中添加少量的 C，可稳定铁磁性相，磁性能得到很大提高，并且可以改善机械性能<sup>[5-7]</sup>。目前性能最好的 MnAlC 磁体是经过在 700°C 左右的中温下挤压，并经过时效处理得到的。生产产品的最大磁能积  $(BH)_m$  约为 5—6MGOe。研究水平可达 8MGOe。这样 MnAlC 的磁性能就可以与 AlNiCo 相比了，加上它具有可切削加工的优点，又不含稀缺金属 Co 和 Ni，因此受到了广泛的重视。

Braun, 杨继廉等人<sup>[8,9]</sup>利用中子衍射方法研究了 MnAl 的晶体结构和磁结构。Braun 等人对  $Mn_{1.11} Al_{0.89}$  的研究表明，合金具有体心四角结构。  $Al_{0.03}$ ,  $Mn_{0.97}$  在 (0, 0, 0) 晶位，而  $Al_{0.86}$ ,  $Mn_{0.14}$  占据  $(1/2, 1/2, 1/2)$  晶位。Mn 原子磁矩沿  $c$  轴取向，不同晶位上 Mn 原子的磁矩方向相反。而对于 MnAlC 三元合金，由于 C 的加入，与 MnAl 相比，无论是磁性能还是机械性能都有很大提高。因此对于经过中温挤压和时效处理的 MnAlC 合金进行中子衍射研究，分析它的晶体结构和磁结构，并与 MnAl 对比，可有助于深入了解 MnAlC 的性质，并可理解 C 在这种合金中的作用。

## 二、实验方法

样品是由日本东北大学金子秀夫名誉教授提供的,成分为  $Mn_{1.074}Al_{0.871}Co_{0.055}$ 。经 X

射线衍射分析为四角体心结构,晶格常数  $a = 2.7687 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.5995 \text{ \AA}$ 。利用 CS-1 磁滞迴线仪测得样品在室温下的磁性为:  $B_r = 5.5 \text{ kGs}$ ,  $H_c = 2.8 \text{ kOe}$ ,  $(BH)_m = 5.5 \text{ MGOe}$ , 易磁化方向与  $c$  轴平行。图 1 就是所得的退磁曲线。

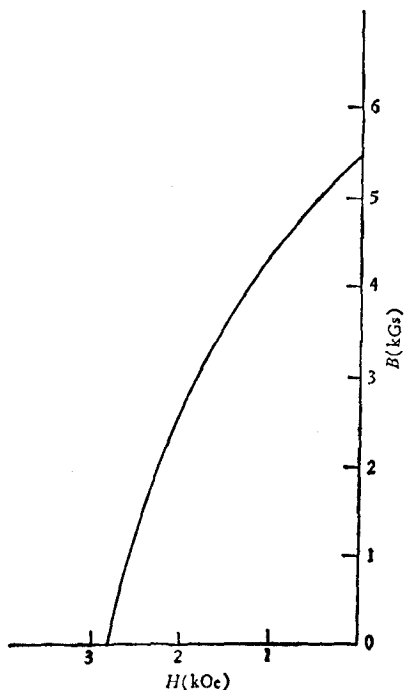


图1  $Mn_{1.074}Al_{0.871}Co_{0.055}$  的退磁曲线(室温)

中子衍射实验是在中国科学院原子能研究所重水反应堆旁的中子衍射谱仪上进行的。用锗单晶作单色器,中子波长为  $1.182 \text{ \AA}$ 。样品是经切削成碎末后再磨成细粉的,粉末样品装在高  $65 \text{ mm}$ , 直径为  $10 \text{ mm}$  的薄壁钒样品盒内。中子衍射实验是在室温下进行的,测量角度  $2\theta$  从  $15^\circ$  到  $60^\circ$ 。每隔  $10 \text{ min}$  测量一个点,每点累计数据时间为  $12 \text{ min}$ ,最低计数的统计误差为  $2.9\%$ 。用小马达带动样品台使样品以每分钟  $10$  圈的速度转动,以消除样品取向引起的误差。

应该指出,中子衍射是研究 MnAlC 晶体结构和磁结构的最有效的手段。因为在这种三元合金中,有两个独立的待测的占有率因子。若用 X 射线衍射,只靠分析核外电子的衍射强度不能得

到解答。而用中子衍射除了核散射强度外还有磁散射强度,因此对于 MnAlC 只有分析中子衍射谱线才能确定其原子在不同晶位分布的有序度。

## 三、实验结果

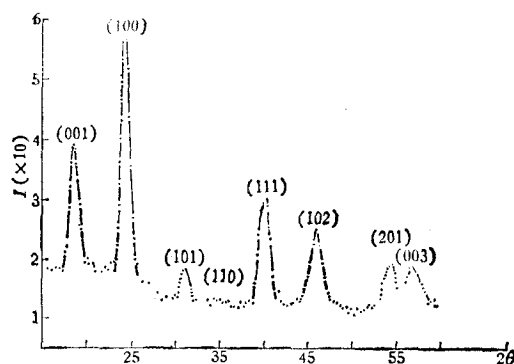
我们测得的中子衍射谱如图 2 所示。

由于所测样品的居里温度高于室温,所以室温下中子衍射谱的拟合公式如下:

$$\text{总衍射强度 } I_{hkl} = I_{hkl}(\text{核}) + I_{hkl}(\text{磁})$$

$$= \frac{KV\rho_{\text{实}}N_c^2A_{hkl}e^{-2\beta\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}}{\rho_{\text{理}}\sin\theta\sin 2\theta} j [F_{hkl}^2 + q^2M_{hkl}^2], \quad (1)$$

其中  $K$  为仪器参数,  $V$  为受中子照射的样品体积,  $\rho_{\text{实}}$ ,  $\rho_{\text{理}}$  分别为样品的表观密度和理想密度,  $N_c$  为每立方厘米晶体中的单胞数,  $A_{hkl}$  为吸收修正因子,  $\exp[-2\beta(\sin\theta/\lambda)^2]$  为德拜温度修正因子,  $\theta$  为衍射角,  $j$  为多重性因子,  $q^2$  为磁相互作用因子。对于四角结构的晶体,当磁矩与  $c$  轴平行时,  $q^2 = 1 - l^2/(c^2d^2)$ , 其中  $l$  是衍射面的密勒指数,

图2 室温下  $Mn_{1.074}Al_{0.871}C_{0.055}$  的中子衍射谱

$c$  是晶格常数,  $d$  是晶面间距. 在我们的实验条件下,  $K, V, \rho_x, \rho_m, N_c$  均为常数,  $A_{hkl}$  也可以近似地看做常数. 所以 (1) 式可简化为

$$I_{hkl} = \frac{K' e^{-2\beta \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}}{\sin\theta \sin 2\theta} j [F_{hkl}^2 + q^2 M_{hkl}^2], \quad (2)$$

其中  $F_{hkl}$  和  $M_{hkl}$  分别为核结构因子和磁结构因子. 当晶体有对称中心时,

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^n b_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i), \quad (3)$$

$$M_{hkl} = \sum_{i=1}^n p_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i), \quad (4)$$

$b_i, p_i$  分别为核衍射振幅和磁衍射振幅, 而

$$p_i = \left(\frac{e^2 v}{2mc^2}\right) \mu_i f_i = 0.2695 \mu_i f_i \times 10^{-12} \text{cm}. \quad (5)$$

在所测样品中, 只有 Mn 原子有磁矩, 其中  $\mu_i$  为第  $i$  个 Mn 原子的磁矩,  $f_i$  为磁衍射形状因子.

MnAlC 的单元中包含两个原子, 具有  $(0, 0, 0)$  和  $(1/2, 1/2, 1/2)$  两种位置. 在所测样品中, Mn, Al, C 三种元素原子数之比为 1.074:0.871:0.055. 核衍射振幅为  $b_{Mn} = -0.387 \times 10^{-12} \text{cm}$ ,  $b_{Al} = 0.345 \times 10^{-12} \text{cm}$  和  $b_C = 0.665 \times 10^{-12} \text{cm}$ . Mn 原子的磁矩可以从实验中定出.

设在  $(0, 0, 0)$  位置上 Al 原子的占有率为  $\eta$ , C 原子的占有率为  $\delta$ , 则 Mn 原子的占有率为  $D$ ,  $D = 1 - \eta - \delta$ . 而在  $(1/2, 1/2, 1/2)$  位置上, Al 原子的占有率为  $0.871 - \eta$ , C 原子的占有率为  $0.055 - \delta$ , Mn 原子的占有率为  $E$ .  $E = 1.074 - D = 0.074 + \eta + \delta$ . 把所定义的量代入 (3) 和 (4) 式得

$$F_{hkl} = -0.387D + 0.345\eta + 0.665\delta + [-0.387E + 0.345(0.871 - \eta) + 0.665(0.055 - \delta)] \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i), \quad (6)$$

$$M_{hkl} = 0.2695 \mu f_i [D \pm E \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]. \quad (7)$$

在 (7) 式中, “+”号表示在  $(0, 0, 0)$  与  $(1/2, 1/2, 1/2)$  两种晶位上的 Mn 原子的磁矩同向平行排列, 而“-”号表示反平行排列.

将(6),(7)式代入(2)式可以算出各衍射峰的强度。在所计算的衍射峰强度中,包含 $\eta, \delta, \mu, K'$ 和 $\beta$ 五个待定系数。除此之外,还要判断在两个晶位上 Mn 原子磁矩的相对取向。各个系数值的确定和磁结构的判断,是由相应计算的衍射峰强度与实验观测的衍射峰强度进行比较而获得的。用 TQ-6 型计算机进行反复拟合计算。设定两种晶位上的 Mn 原子磁矩反平行排列时,结果得出最小的拟合偏离因子,其数值为 4.5%。其它系数拟合的结果为  $K' = 1.85, \beta = 0.75 \text{ \AA}^2, \mu = 2.85\mu_B, \eta = 0.00, \delta = 0.008, D = 0.992$  和  $E = 0.082$ 。衍射强度的观测值与计算值的比较见表 1。

表 1

$hkl$	001	100	101	110	111	102	201
$I_{\text{观}} (\text{cm}^2)$	30.79	60.89	8.20	1.80	30.99	24.69	15.29
$I_{\text{计}} (\text{cm}^2)$	30.73	60.77	8.98	4.03	30.19	21.03	15.36
偏离因子 R	4.5%						

#### 四、分析与讨论

上述拟合的 Mn 原子磁矩值比一般用磁测量测得的饱和磁矩值偏高。这里有两个原因。第一, MnAlC 是亚铁磁性结构, Mn 原子在两种晶位上的磁矩是反平行排列的。磁测量所测定的磁化强度是两种晶位的磁化强度之差。根据实验得到的 Mn 原子在两种晶位上的分布,可以计算出宏观磁测量所得的 Mn 原子磁矩的数值  $\mu, \mu = (0.992 - 0.082) \times 2.85\mu_B \div 1.074 = 2.41\mu_B$ 。第二, 利用极化中子衍射测定磁形状因子  $f$  的结果表明, 对于 3d 过渡族金属, 在正的 3d 磁电子密度分布的外面, 还有负的磁电子密度。负的磁电子密度是由 4s 电子造成的, 相应的磁矩值为  $0.2-0.3\mu_B$ , 方向与 3d 电子的磁矩相反。而用宏观的磁测量方法所测的原子磁矩实际上是 3d + 4s 的磁矩之和, 由于 4s 与 3d 电子磁矩是反向的, 所以对于 3d 过渡族金属所得的原子磁矩值比中子衍射所测定的数值约小  $0.3\mu_B$ <sup>[10-12]</sup>。因此, 本实验中所拟合的 Mn 原子磁矩值与磁测量所得的结果似乎相差比较大, 但是考虑到上述原因, 实际上二者是相符的。

表 2

合金 晶 位	$\text{Mn}_{1.074} \text{Al}_{0.871} \text{C}_{0.055}$ 占有率(原子数)		$\text{Mn}_{1.09} \text{Al}_{0.91}$ <sup>[9]</sup> 占有率(原子数)	
	(0, 0, 0)	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	(0, 0, 0)	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
Mn	0.992	0.082	0.96	0.13
Al	0.000	0.871	0.04	0.87
C	0.008	0.047		

分析中子衍射的谱线表明,在 MnAlC 中,在两种不同晶位上各原子是有序分布的。若与成份相近的  $Mn_{1.09} Al_{0.91}$  的中子衍射研究结果对比(见表 2),可以发现在三元系 MnAlC 合金中有序度增强了。在 MnAlC 中,Al 原子全部占据  $(1/2, 1/2, 1/2)$  晶位, C 原子也是优先占据  $(1/2, 1/2, 1/2)$  晶位,这两者都使得 Mn 原子优先占据  $(0, 0, 0)$  晶位的趋势增强。作为亚铁磁性结构来说,由于有序分布增强使得 MnAlC 的磁性提高。此外,相对 Mn 和 Al 原子来说,原子半径小的 C 原子不是处在间隙位置而是占据在晶位上,因此可使内应力减小机械性能改善。

### 参 考 文 献

- [1] C. Guillard, Thèse de l'Université de Strasbourg, (1943).
- [2] H. Kono, *J. Phys. Soc. Japan*, **13**(1958), 144.
- [3] A. J. J. Koch *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **31**(1960), 75.
- [4] M. A. Bohlmann, *J. Appl. Phys.*, **33S**(1962), 1315.
- [5] T. Ohtani *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-13**(1977), 1328.
- [6] H. Yamamoto, U. S. Patent 3, 661, 567 (1972).
- [7] Y. Sakamoto *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 2355.
- [8] P. B. Braun *et al.*, *Acta Cryst.*, **16**(1963), 737.
- [9] 杨继廉等,第二届全国永磁会议资料汇编, (1979)。
- [10] Shull *et al.*, *J. Phys. Japan*, **17S** BIII (1962), 1.
- [11] H. A. Mook, *Phys. Rev.*, **148**(1966), 495.
- [12] R. M. Moon, *Phys. Rev.*, **136A**(1964), 195.

## NEUTRON DIFFRACTION STUDY OF HARD MAGNETIC ALLOY MnAlC

YANG YING-CHANG HE WEN-WANG LIN QIN

(Department of Physics, Peking University)

YANG JI-LIAN ZHOU HUI-MING ZHU JIA-XUAN

ZENG XIANG-XIN ZHANG BAI-SHEN JIN LAN

(Institute of Atomic Energy, Academia Sinica)

### ABSTRACT

The crystal structure and magnetic structure of hard magnetic alloy  $Mn_{1.074} Al_{0.871} C_{0.055}$  have been investigated by neutron diffraction technique.  $Mn_{1.074} Al_{0.871} C_{0.055}$  has body center tetragonal structure. The refinement of neutron diffraction data shows that 0.992 Mn and 0.008 C occupy  $(0,0,0)$  site and 0.082 Mn, 0.871 Al and 0.047 C occupy  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  site. The magnetic moments of manganese atoms in the different sites are along  $c$ -axis pointing in opposite directions. In comparison of these results with that of binary alloy  $Mn_{1.09} Al_{0.91}$ , the significant improvement of magnetic and mechanical properties in ternary alloy  $Mn_{1.074} Al_{0.871} C_{0.055}$  can be explained.