

Sm₂Co₁₇ 型高温稀土永磁的微结构与磁性能

李丽娅, 易健宏, 葛毅成, 彭元东

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、磁力显微镜(MFM)和原位 X 射线衍射(XRD)等探讨 Sm₂Co₁₇ 型稀土永磁材料的胞状结构、畴结构和相结构及其对磁性能的影响, 制备使用温度为 500 °C 的高温稀土永磁材料。结果表明, Sm(CoFe_{0.11}Cu_{0.10}Zr_{0.03})_{7.5} 具有很好的高温稳定性, 500 °C 时的磁性能为: $B_r=0.708$ T, $H_{ci}=646.7$ kA/m, $BH_{max}=85.4$ kJ/m³; 其磁畴宽度远小于晶粒尺寸, 但大于胞状结构的尺寸, 使用温度较高的磁体具有较小的磁畴和胞状结构; 当使用温度小于 300 °C 时, Sm₂Co₁₇ 型磁体内存在的相结构为 2:17R、2:17H 和 1:5 相, 矫顽力主要受 1:5 相的钉扎而产生; 当 300 °C < $t < t_c^{1:5}$ 时, 部分 1:5 相转变成中间相并最终转变成 2:7 相, 磁体的矫顽力将由 1:5 相钉扎和 2:7 相形核所控制; 当 $t \geq t_c^{1:5}$ 时, 磁体的矫顽力将全部由非磁性 1:5 相和 2:7 相形核所控制。

关键词: Sm₂Co₁₇ 型高温稀土永磁; 胞状结构; 畴结构; 矫顽力

中图分类号: TG 132.2; TM 273

文献标识码: A

Microstructure and coercivity mechanism of Sm₂Co₁₇ type high temperature rare-earth permanent magnets

LI Li-ya, YI Jian-hong, GE Yi-cheng, PENG Yuan-dong

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: High temperature Sm₂Co₁₇-based permanent magnets used at 500 °C were attained and the cellular structure, domain structure and crystalline phase were investigated by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), magnetic force microscopy (MFM) and in-situ X-ray diffractometry. Sm(CoFe_{0.11}Cu_{0.10}Zr_{0.03})_{7.5} shows better high temperature properties at 500 °C with $B_r=0.708$ T, $H_{ci}=646.7$ kA/m, $BH_{max}=85.4$ kJ/m³. It is discovered that the domain spacing is much smaller than the grain size and larger than the cellular structure. The magnet used at higher temperature shows smaller domain spacing and cell size. When the temperature is lower than 300 °C, the microstructure of the magnet consists of 2:17R phase, 1:5 phase and lamella phase, and the 1:5 phase acts as a barrier for domain wall displacements. In the intermediate temperature range (300 °C < $t < t_c^{1:5}$), a part of 1:5 phase transform to 2:7 phase, and the coercivity mechanism changes to pinning at the 1:5 phase and nucleation at the 2:7 phase. With increasing the temperature higher than the Curie temperature of the 1:5 cell walls a nucleation mechanism at the 1:5 non-magnetic phase and 2:7 phase may be dominant.

Key words: Sm₂Co₁₇ type high temperature permanent magnet; cellular structure; domain structure; coercivity

高温磁体在 500 °C 的温度下具有高的磁性能, 广泛应用于精密机床、检波器、陀螺仪、测量仪表、磁性轴承及各种永磁电机等设备上^[1]。从 1996 年开始,

美国 Carnegie Mellon 大学物理系的 Mchenry 磁学实验研究组^[2], Nebraska 大学物理系 Sellmyer 磁学实验研究组^[3], Delaware 大学物理系 Hadjipanayis 磁学实

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(04JJ6029)

收稿日期: 2007-02-06; **修订日期:** 2007-11-04

通讯作者: 易健宏, 教授, 博士; 电话: 0731-8876420; E-mail: yijianhong2006@yahoo.com.cn

验研究组^[4], 美国海军实验室, Dayton 大学物理系的磁学实验室^[5], 美国的先进材料公司, 电子能公司的科研工作者等积极参与高温稀土永磁材料的研究工作。同时, 日本的东北大学、九州大学、长崎大学等院校也进行相关科研工作。我国在国家自然科学基金和国家高技术研究发展计划的资助下也开展了相关的研究工作^[6-7]。

永磁材料的硬磁性能既取决于材料的内禀特性, 又取决于材料的微观结构。矫顽力受材料的成分、磁畴结构、各向异性、制备工艺等诸多因素的影响, 所有影响材料矫顽力的因素都会影响使用温度。 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型高温稀土永磁材料的显微结构由 2:17R 相和 1:5 相构成的胞状结构及片状结构组成^[8-9]。矫顽力由畴壁钉扎决定^[10]; 但当温度高于 1:5 相的居里温度时, 2:17 型晶粒被非磁性状态的晶界隔离, 矫顽力由形核机制决定^[11]。因此, 微结构的变化可以改变材料的矫顽力。研究微结构与磁性能之间的关系, 不仅可以对实验结果进行理论上的分析, 也可以为制备高温下高稳定的磁性材料提供理论上的指导。

1 实验

合金 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 和 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 按化学计量比配比, 采用中频感应炉熔炼。熔炼后的合金铸锭经粗破碎、球磨制成平均粒度为 5~8 μm 的合金粉。粉末在大于 800 kA/m 的磁场中取向, 用垂直磁场钢模压的方式成形。成形后的粗坯再于 300 MPa 的等静压中压制。压坯在氩气保护下于 1 180~1 210 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 60~120 min, 然后在 1 160~1 190 $^{\circ}\text{C}$ 间进行固溶处理 70~120 min。合金的时效处理在高纯 Ar 中进行, 具体工艺过程为: 首先在 800~860 $^{\circ}\text{C}$ 间保温 9~20 h, 然后以 1~2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度降温至 400 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 8~12 h。将时效处理后的磁体用线切割切成 $d10\text{ mm}\times10\text{ mm}$ 的样品, 用 NIM-500C 永磁材料高温测量系统测量样品在室温~500 $^{\circ}\text{C}$ 的退磁曲线与各项磁性能。试样的显微结构用 JSM-5610LV(JEOL)型扫描电子显微镜、H800 型透射电子显微镜、Nanoscope A-D3000 型磁力显微镜检测。原位 XRD 的测定采用 D/max-2500 型高功率 X 射线衍射分析仪(测试温度可达 1 400 $^{\circ}\text{C}$); 测试方法为, 样品升温至指定温度后保温 10 min, 测量样品的相结构; 测试条件为, Cu K_{α} 单色光辐射, 管电压 35 kV, 管电流 20 mA, $2\theta=10^{\circ}\sim90^{\circ}$ 。

2 结果与讨论

2.1 20~500 $^{\circ}\text{C}$ 时合金的磁性能

表 1 所列 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 在 20~500 $^{\circ}\text{C}$ 下测试的磁性能及内禀矫顽力温度系数。由表可见, 磁体在 400 $^{\circ}\text{C}$ 时具有较好的磁性能, 剩磁 B_r 为 0.804 T, 最大磁能积 BH_{max} 为 110.4 kJ/m^3 , 内禀矫顽力 H_{ci} 为 546.4 kA/m; 但当测量温度增加至 500 $^{\circ}\text{C}$ 时, 磁体的 H_{ci} 降低至 349.6 kA/m。

表 1 20~500 $^{\circ}\text{C}$ 时 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 的磁性能

Table 1 Magnetic properties of $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ measured at 20~500 $^{\circ}\text{C}$

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	B_r / T	$H_{\text{ci}}/$ ($\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$)	$BH_{\text{max}}/$ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$)	$\beta/$ ($\%\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$)
20	0.986	1 316.8	184.0	—
100	0.948	1 129.6	164.0	-0.17
200	0.905	972.0	147.2	-0.14
300	0.857	787.2	129.6	-0.14
400	0.804	546.4	110.4	-0.15
500	0.707	349.6	80.0	-0.15

表 2 所列 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 在 20~500 $^{\circ}\text{C}$ 的磁性能及内禀矫顽力温度系数, 图 1 为对应的退磁曲线。由表可见, 室温下磁体的各项磁性能为: $B_r=0.982\text{ T}$, $H_{\text{ci}}=2\text{ 400.0 kA/m}$, $BH_{\text{max}}=200.3\text{ kJ}/\text{m}^3$, 500 $^{\circ}\text{C}$ 时的各项磁性能为: $B_r=0.708\text{ T}$, $H_{\text{ci}}=646.7\text{ kA/m}$, $BH_{\text{max}}=85.4\text{ kJ}/\text{m}^3$ 。同时磁体具有较低的内禀矫顽力温度系数, 随着测试温度的升高, 温度系数总体上呈增加趋势。与合金由 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 相比, $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 时具有更高的 H_{ci} 和 BH_{max} 。另外从退磁曲线上可见, 合金 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 时的退磁曲线仍为一直线, 所以磁体具有更高的使用温度和更加优越的磁性能。

2.2 合金的畴结构与胞状结构

在 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型永磁材料中, 交换作用使近邻原子的自旋磁矩取向相同, 造成自发磁化, 而磁晶各向异性能使自发磁化的方向保持在易磁化轴方向, 因此当整个晶体自发磁化到饱和并且磁化矢量沿晶体的易磁化轴方向时, 以上两种能量都达到最小值。考虑到具有一定大小和形状的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 晶体均匀磁化后在其两端产生的磁极将增加退磁场能 $\frac{1}{2}\mu_0 NM_s^2$ 。为减少退磁场能, 晶体将分为若干磁畴。图 2 所示为 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

表 2 20~500 ℃时 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 的磁性能

Table 2 Magnetic properties of $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ measured at 20–500 ℃

Temperature/ ℃	B_r / T	H_{ci} / ($\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$)	$BH_{\max}$ / ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$)	β / ($\%\cdot\text{℃}^{-1}$)
20	0.982	2 400.0	200.3	—
100	0.946	2 243.3	181.9	−0.134
200	0.900	1 811.6	160.4	−0.136
300	0.836	1 395.0	134.9	−0.149
400	0.783	1 092.5	108.5	−0.143
500	0.708	646.7	85.4	−0.152

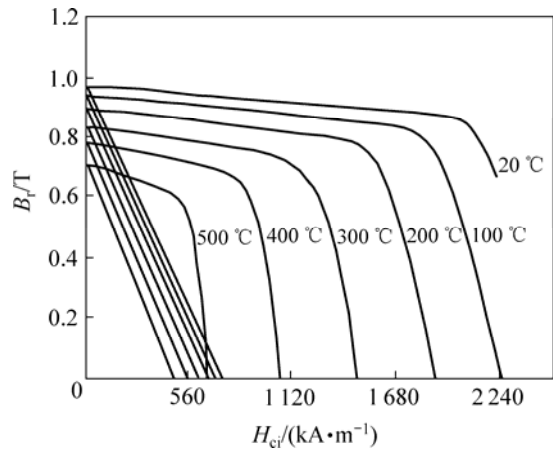


图 1 20~500 ℃时 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 的退磁曲线

Fig.1 Demagnetization curves of $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ measured at 20–500 ℃

型稀土永磁的 MFM 显微结构,观测面平行于易磁化轴 c 轴,扫描范围为 $40\text{ }\mu\text{m}\times40\text{ }\mu\text{m}$ 。图中深色区域表示磁矩的方向垂直于纸面向里,而浅色区域表示磁矩方向垂直于纸面向外。由图可见,合金表面存在迷宫型畴结构,畴壁垂直于 c 轴。磁体畴结构的宽度大小不均匀。 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 畴宽约为 $2\sim5\text{ }\mu\text{m}$, $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 的畴宽约为 $0.5\sim1.5\text{ }\mu\text{m}$,即具有更小的磁畴宽度。

图 3 所示为磁体 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 和 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 的 SEM 显微形貌。由图可见, $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 的晶粒尺寸约为 $20\sim50\text{ }\mu\text{m}$, $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 的晶粒大小更加均匀,平均晶粒尺寸均约为 $40\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 。

图 4 所示为磁体胞状结构 TEM 显微形貌。由图可见,两个合金均由胞状结构构成,胞内为 2:17R 相,胞壁为 1:5 相。 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 胞径的尺寸约为 $100\sim200\text{ nm}$, $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 具有更加细小的胞状组织,胞径尺寸约为 $50\sim60\text{ nm}$ 。

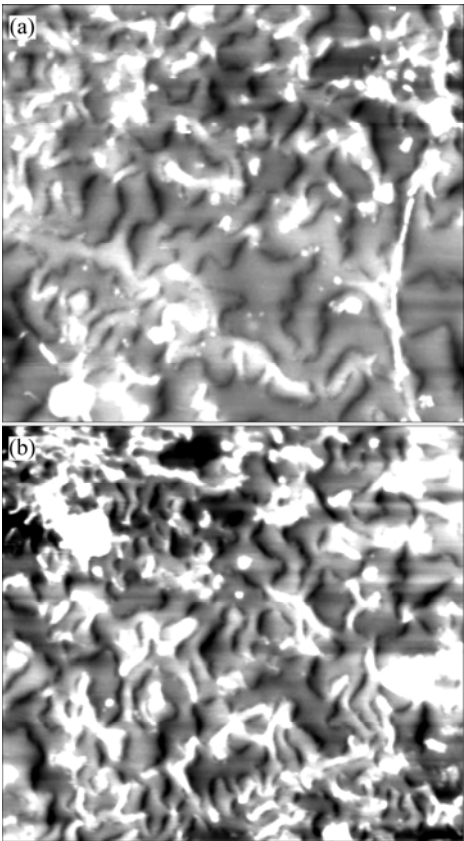


图 2 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型磁体的 $40\text{ }\mu\text{m}\times40\text{ }\mu\text{m}$ MFM 磁力图像

Fig.2 $40\text{ }\mu\text{m}\times40\text{ }\mu\text{m}$ MFM images of typical domain structure of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ type magnets: (a) $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$; (b) $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$

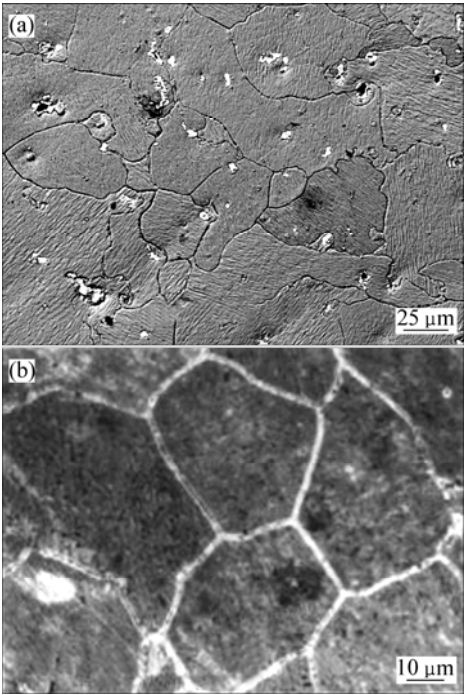


图 3 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型稀土永磁的晶粒尺寸

Fig.3 Grain sizes of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ type magnets: (a) $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$; (b) $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$

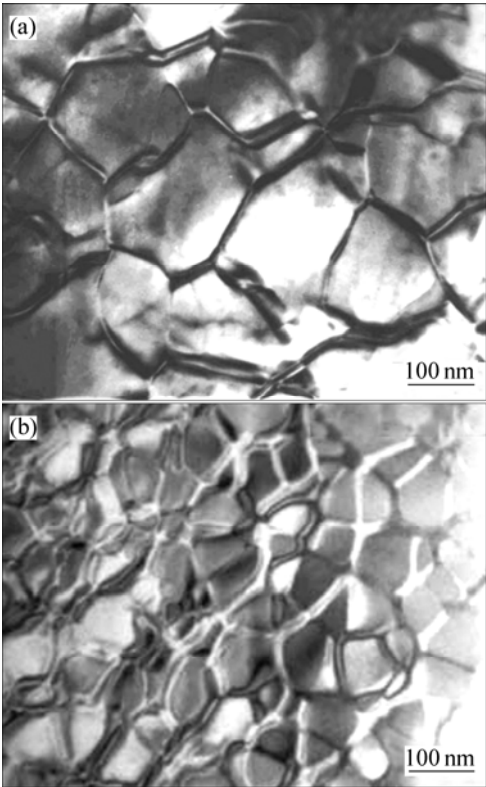


图 4 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型稀土永磁胞状组织的尺寸(观测面平行于 c 轴)

Fig.4 Cellular sizes of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ type magnets: (a) $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$; (b) $\text{Sm}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ (Observation surface parallel to c axis)

表 3 所列为磁体的晶粒尺寸、2:17R 胞径和畴宽的尺寸。由表可知, 两种样品的晶粒尺寸大致相同, 但是胞和畴的尺寸有较大的区别。磁体畴结构的宽度小于晶粒尺寸, 但是与胞状结构相比, 畴结构的尺寸大于胞状结构的尺寸。磁畴跨越多个胞状结构, 表明出现了交换作用畴结构。即在同一畴内胞状组织的磁化强度方向大体一致, 这是由胞状结构间交换作用引起的。Cu 和 Zr 含量较高的 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 具有较小的胞状结构和磁畴宽度, 对比两者的磁性能可知, 磁体 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 具有较高的内禀矫顽力和高温磁性能。

表 3 磁体的晶粒尺寸、2:17R 胞径和畴宽的尺寸

Fig.3 Grain size, cell size of 2:17R phase and domain size

Magnet	Grain size/ μm	2:17R cell size/nm	Domain size/ μm
A	20–60	100–200	2–5
B	40–50	50–60	0.5–1.5

A: $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$

B: $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$

2.3 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 在 20~700 °C 的相结构

图 5 所示为 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 在室温~700 °C 的原位 X 射线衍射相结构分析图。由图可见, 在室温下磁体由 2:17R 主相、1:5 相和 2:17H 相组成。随着温度的升高, d 值变大, 晶胞体积膨胀。在室温~200 °C 磁体的衍射峰强度大致相同, 但在温度达 300 °C 时衍射峰强度稍有降低, 在温度达 400 °C 时, 衍射峰强度更弱。在 500 °C 时衍射峰的强度难以分辨。而在温度再升高到 600 °C 时, 又有衍射峰出现。700 °C 对衍射峰进行标定时, 合金的相组成为: 2:17R 相、2:17H 相和 2:7 相(Sm_2Co_7 相), 1:5 相由于含量非常少而较难标定。2:7 相在 600 °C 形成后, 在 700 °C 快速增长。晶胞体积膨胀说明磁体内部 Sm、Co、Fe、Cu、Zr 等元素在各相中发生了重新分布, 导致 2:17R 相和 1:5 相含量的减少, 并导致 Sm_2Co_7 相的形成。2:17R 相在室温~700 °C 的温度下都非常稳定, 而 SmCo_5 相在 800 °C 以上为稳定相, 但在 800 °C 以下为亚稳态。在 750 °C 以下, SmCo_5 磁体发生共析分解形成 Sm_2Co_7 相^[12]。 Sm_2Co_7 相的出现会使 SmCo_5 相的磁晶各向异性降低, 从而降低磁体的矫顽力。

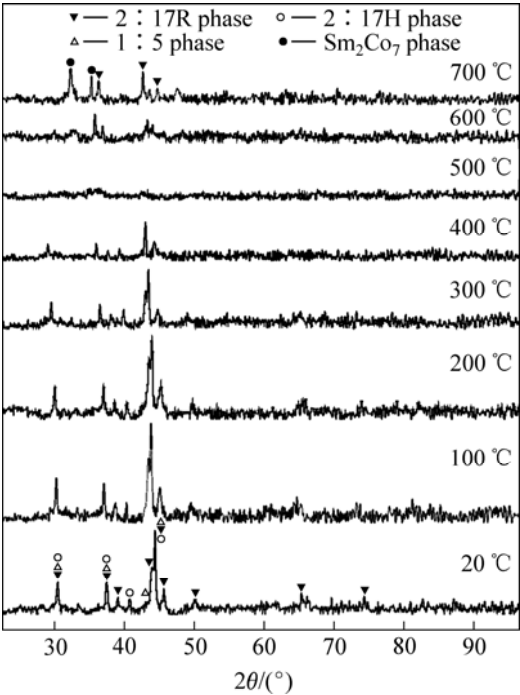


图 5 20~700 °C 间 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 的 XRD 谱
Fig.5 XRD patterns of $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ measured at 20~700 °C

表 4 所列为 2:17R 相在室温~400 °C 间的晶体结构参数。由表 4 可见, 在温度低于 200 °C 时, 2:17R 相的晶胞常数 a 随温度的升高而减小, c 随温度的升高

而增加, 晶胞体积 V 随温度的升高而增加。但是当温度进一步增加时, c 减小, 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时低于室温下的 c 值; 同时 V 虽然降低, 但仍高于 2:17R 相在室温时的 V 值; 而 a 值在温度高于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时大幅增加。可见在温度低于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 2:17R 相沿易磁化轴 c 轴膨胀; 在温度高于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 2:17R 相沿难磁化方向 a 向膨胀。在稀土-过渡族金属间化合物中(R-T), 主要存在三种相互作用: 在次晶格之间存在 R-T 交换作用, 在各自次晶格内部存在 T-T 交换作用和 R-R 交换作用。T-T 交换作用最强, R-R 交换作用最弱, R-T 交换作用界于两者之间。在 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 化合物中, 由于晶胞体积的膨胀, Co-Co 原子间距增大, Co-Co 原子间的相互作用减弱, 从而导致磁体的磁性能的变化。

表 4 2:17R相在室温~400 °C间的晶体结构参数

Table 4 Crystalline parameters of 2:17R main phase at 20~400 °C

Temperature/°C	a/nm	c/nm	V/nm^3
20	0.848 5	1.229 7	0.766 8
100	0.844 8	1.251 1	0.773 3
200	0.843 4	1.263 2	0.778 3
300	0.849 7	1.239 3	0.774 9
400	0.858 8	1.208 7	0.772 1

2.4 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型稀土永磁材料的矫顽力机理探讨

Livingston 和 Martin^[13]从能量的观点出发, 认为 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型磁体的磁化反转如果由畴壁钉扎控制, 由于畴壁总是尽可能的位于能量较低的相中, 因而矫顽力应该等于将畴壁从能垒移开所需的外场强度。采用平面钉扎模型计算 1:5 相对畴壁钉扎所产生的矫顽力。

根据的 Kronmuller^[14]的平面钉扎模型, 在室温下 1:5 相对畴壁的钉扎场, 即材料的矫顽力为: $H_{\text{ci}} =$

$$\frac{\sqrt{3}}{2M_s d} \frac{\gamma_{1:5} - \gamma_{2:17}}{\delta} = \frac{\sqrt{3}}{2M_s d} \frac{2\pi(\sqrt{A_1 K_1} - \sqrt{A_2 K_2})}{\delta}。同$$

时, 内禀矫顽力 H_{ci} 与温度 T 的关系可表示为^[15]

$$H_{\text{ci}} = c \exp\left(\frac{\Delta\gamma}{kT}\right) \quad (3)$$

式中 T 为绝对温度, k 为玻耳兹曼常数, c 为常数, $\Delta\gamma$ 为 2:17 相与 1:5 相之间的畴壁能差, 可表示为

$$\Delta\gamma = \gamma_{2:17} - \gamma_{1:5} = C_1 \sqrt{A^{2:17} K_1^{2:17}} - C_2 \sqrt{A^{1:5} K_1^{1:5}} \quad (4)$$

式中 C_1 和 C_2 为常数。对于某一铁磁材料, 当温度升高时, 磁体的 A 和 K_1 随温度的不同而发生变化, 两个常数与温度的关系如下所示^[16]:

$$K_1^{1:5}(T) = C_K^{1:5} (1 - T/T_c^{1:5})^{3\beta} \quad (5)$$

$$K_1^{2:17}(T) = C_K^{2:17} (1 - T/T_c^{2:17})^{3\beta} \quad (6)$$

$$A^{1:5}(T) = C_A^{1:5} (1 - T/T_c^{1:5})^{2\beta} \quad (7)$$

$$A^{2:17}(T) = C_A^{2:17} (1 - T/T_c^{2:17})^{2\beta} \quad (8)$$

式中 $C_K^{1:5}$, $C_K^{2:17}$ 分别为 T 为 K 时的材料常数, 而 $C_A^{1:5}$, $C_A^{2:17}$ 为对应于 $T=0\text{ K}$ 时的材料常数, β 为 $M_s(T)$ 的关键指数(朗道理论中 $\beta=0.5$, 海森堡模型中 $\beta=0.365$)。将式(5)、(8)代入式(4)可得:

$$\Delta\gamma = c_1 \sqrt{C_A^{2:17} C_K^{2:17} \left(1 - \frac{T}{T_c^{2:17}}\right)^{5\beta}} - c_2 \sqrt{C_A^{1:5} C_K^{1:5} \left(1 - \frac{T}{T_c^{1:5}}\right)^{5\beta}} \quad (9)$$

将式(9)代入式(3), 得

$$H_{\text{ci}} = c \exp\left[\frac{C_1 B_1 - C_2 B_2}{kT}\right] \quad (10)$$

其中

$$B_1 = \sqrt{C_A^{2:17} C_K^{2:17} \left(1 - \frac{T}{T_c^{2:17}}\right)^{5\beta}}$$

$$B_2 = \sqrt{C_A^{1:5} C_K^{1:5} \left(1 - \frac{T}{T_c^{1:5}}\right)^{5\beta}}$$

综合原位 XRD 分析结果, 本文作者认为 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型稀土永磁材料的矫顽力随温度的变化有以下特征: 当温度低于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 磁体内存在的相结构为 2:17R、2:17H 和 1:5 相, 矫顽力主要受 1:5 相的钉扎而产生, 完全满足式(10)。当温度高于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 但低于 1:5 相的居里温度时, 此时材料内部的一小部分 1:5 相在得到能量后将转变成一种中间相并最终转变成 2:7 相。中间相或 2:7 相将成为优先的形核中心, 这样, 磁体的矫顽力将由钉扎和形核所控制。磁体的矫顽力在这两种机制的同时作用下, 很快降低。当温度等于或高于 1:5 相的居里温度时, 1:5 相为非磁性相, 此时, 1:5 相对

畴壁不起钉扎作用,而是成为形核中心。磁体的矫顽力机制将全部由形核机制所控制,磁体的矫顽力非常低。

3 结论

1) 制备了使用温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、具有高矫顽力和磁能积的 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 。室温下的磁性能为: $B_r=0.982\text{ T}$, $H_{ci}=2\ 400.0\text{ kA/m}$, $BH_{\max}=200.3\text{ kJ/m}^3$; $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的磁性能为: $B_r=0.708\text{ T}$, $H_{ci}=646.7\text{ kA/m}$, $BH_{\max}=85.4\text{ kJ/m}^3$ 。

2) 发现磁畴宽度远小于晶粒尺寸,但大于胞状结构的尺寸,磁畴包括多个 $2:17\text{R}$ 主相和 $1:5$ 胞壁相,使用温度较高的磁体具有较小的磁畴和胞状结构。 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 的平均晶粒尺寸约为 $50\text{ }\mu\text{m}$,胞的平均尺寸约为 60 nm ,畴宽约为 $0.5\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

3) 当使用温度 $t\leq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型磁体内存在的相结构为 $2:17\text{R}$ 、 $2:17\text{H}$ 和 $1:5$ 相,矫顽力主要受 $1:5$ 相的钉扎而产生;当 $300\text{ }^{\circ}\text{C}<t<t_c^{1:5}$ 时,部分 $1:5$ 相转变成中间相并最终转变成 $2:7$ 相,磁体的矫顽力将由 $1:5$ 相钉扎和 $2:7$ 相形核所控制;当 $t\geq t_c^{1:5}$ 时,磁体的矫顽力由非磁性 $1:5$ 相和 $2:7$ 相形核所控制。

REFERENCES

- [1] 李卫,朱明刚.高性能稀土永磁材料及其关键制备技术[J].中国有色金属学报,2004,14(1):332-336.
LI Wei, ZHU Ming-gang. High property rare-earth permanent magnetic materials and its pivotal preparation technique[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 332-336.
- [2] SACHAN, M, MAJETICH S A. Combustion-driven compaction of nanostructured Sm-Co and Fe mixtures[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2005, 41(10): 3874-3876.
- [3] AICH S, RAVINDRAN V K, SHIELD J E. Highly coercive rapidly solidified Sm-Co alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(8): 08B521-523.
- [4] ZHANG Y, GABAY A M, HADJIPANAYIS G C. Observation of the lamellar phase in a Zr-free $\text{Sm}(\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.15}\text{Cu}_{0.4})_5$ alloy[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(14): 141910-141915.
- [5] CHEN C H, HUANG M Q, FOSTER J E, Monnette G, Middleton J, Higgins A, Liu S. Effect of surface modification on mechanical properties and thermal stability of Sm-Co high temperature magnetic materials[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 3430-3437.
- [6] 冯海波,盛建锋,龚维霖,于荣海. $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_z$ ($6.5\leq z\leq 8.5$)高温永磁合金的组织结构与性能[J].材料科学与工艺, 2006, 14(4): 442-448.
FENG Hai-bo, SHENG Jian-feng, GONG Wei-mi, YU Rong-hai. Microstructure and properties of $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_z$ ($6.5\leq z\leq 8.5$) high temperature permanent magnetic alloys[J]. Materials Science and Technology, 2006, 14(4): 442-448.
- [7] LI Li-ya, YI Jian-hong, HUANG Bai-yun, PENG Yuan-dong, DU Juan. Microstructure of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ magnets and its influence on coercivity[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(4): 790-793.
- [8] YAN A, GUTFEISCH O, HANDSTEIN A, et al. Microstructure, micro-chemistry and magnetic properties of melt-spun $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_2$ magnets[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(10): 7975-7977.
- [9] GUTFLEISCH O, MULLER K H, KHLOPKOV K, et al. Evolution of magnetic domain structures and coercivity in high-performance SmCo $2:17$ -type permanent magnets[J]. Acta Materialia, 2006, 54(3): 997-1008.
- [10] 荣传兵,张宏伟,张健,张绍英,沈保根.纳米晶永磁中面缺陷对畴壁钉扎机理的研究[J].物理学报,2003,52(3): 708-712.
RONG Chuan-Bing, ZHANG Hong-Wei, ZHANG Jian, ZHANG Shao-ying, SHEN Bao-gen. The study of domain-wall pinning by inhomogeneities in nanocrystalline permanent magnets[J]. Acta Physica Sinica, 2003, 52(3): 708-712.
- [11] GABAY A M, TANG W, ZHANG Y, et al. Anomalous temperature dependence of coercivity and reversal mechanism in bulk-hardened rare earth-cobalt magnet[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(11): 1595-1599.
- [12] MENUSHENKOV V. Phase transformation-induced coercivity mechanism in rare earth sintered magnets[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(8): 08B523-525.
- [13] LIVINGSTON J D, MARTIN D L. Microstructure of aged $(\text{Co,Cu,Fe})_7\text{Sm}$ magnets[J]. Journal of Applied Physics, 1977, 48(3): 1350-1354.
- [14] ZHANG Yong, MICHELLE C R, HADJIPANAYIS G C, et al. Magnetic hardening studies in sintered $\text{Sm}(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_2$ $2:17$ high temperature magnets[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87(9): 6722-6724.
- [15] KRONMULLER H, GOLL D. Micromagnetic theory of the pinning of domain walls at phase boundaries[J]. Physic B: Condensed Matter, 2002, 319(1/4): 122-126.
- [16] HADJIPANAYIS G C, HAZELTON R C. The effect of heat treatment on the microstructure and magnetic properties of $\text{Sm}(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_{7.2}$ magnets[C]//Fifth Rare Earth-Cobalt Magnets Workshop, New York: Dover Publization, 1981: 667-670.
- [17] KRONMULLER H, GOLL D. Analysis of the temperature dependence of the coercive field of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ based magnets[J]. Scripta Materialia, 2003, 48(5): 833-838.

(编辑 龙怀中)