

块状纳米晶 SmCo_5 烧结磁体的结构及其磁性能

许 刚, 杨建军, 张东涛, 刘卫强, 岳 明, 张久兴

(北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘 要: 采用放电等离子烧结(SPS)技术制备致密块状纳米晶 SmCo_5 烧结磁体, 研究磁体的结构和磁性能。XRD 结果表明: 球磨粉末基本为非晶结构, 烧结磁体具有 CaCu_5 结构。TEM 结果表明: 磁体获得晶体均匀分布的组织结构, 平均晶粒尺寸约为 30 nm。电子选区衍射(SAED)分析表明: 磁体主相为 SmCo_5 相。室温时磁体的矫顽力高达 2.28 MA/m, 而剩磁比 M_r/M_s 高达 0.7, 并通过剩磁曲线 $\Delta M-H$ 及其变化趋势, 说明在纳米晶之间存在强烈的晶间交换耦合作用。烧结磁体具有良好的高温性能, 773 K 时其矫顽力为 0.72 MA/m, 矫顽力温度系数 β 为 $-0.146\%/K$ 。

关键词: SmCo_5 ; 纳米晶; 放电等离子烧结; 非晶粉末

中图分类号: TM 271

文献标识码: A

Structure and magnetic properties of bulk nanocrystalline SmCo_5 sintered magnet

XU Gang, YANG Jian-jun, ZHANG Dong-tao, LIU Wei-qiang, YUE Ming, ZHANG Jiu-xing

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The bulk nanocrystalline SmCo_5 sintered magnet was prepared by spark plasma sintering technique (SPS). The structure and magnetic properties of the magnet were studied. XRD patterns show that the mill powder exhibits amorphous structure and the magnet exhibits CaCu_5 structure. TEM observation indicates that the microstructure of the magnet is composed of SmCo_5 single phase grains with an average grain size of 30 nm. The magnetic measurement shows that the coercivity of the magnet reaches as high as 2.28 MA/m. The high ratio M_r/M_s of 0.7 demonstrates the existence of strong intergrain exchange coupling among the nanograins. The magnet exhibits a good thermal stability with coercivity of 0.72 MA/m at 773 K, and the coercivity temperature coefficient β of $-0.146\%/K$.

Key words: SmCo_5 ; nanocrystalline; spark plasma sintering; amorphous powder

SmCo_5 合金是目前所有稀土永磁中具有最高磁晶各向异性场 H_A (约 32 MA/m) 的材料, 其饱和磁化强度 M_s 高达 1.1 T, 理论最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 为 256 kJ/m³, 高的居里温度 T_c , 以及良好的化学稳定性, 其晶体结构为 CaCu_5 结构^[1-2]。由于 SmCo_5 永磁合金具有较高的 H_A , 因此该磁体拥有较高的矫顽力, 从而使 SmCo_5 永磁在众多领域得到广泛的应用。而对于 SmCo_5 永磁的矫顽力机理, BUSCHOW 等^[3]研究认为它不符合应

力掺杂和单畴理论, 实际生产中获得的矫顽力仅为理论矫顽力值的十分之一。KÜTTERER 等^[4]和潘树明^[5]研究认为, SmCo_5 磁体是单相型磁体, 其矫顽力机制为形核机制, 即该合金的矫顽力受合金的形核场控制, 反磁化畴的形成需在高场下形核、长大。烧结磁体的矫顽力取决于材料内反向畴形成的难易程度, 而形成反向畴难易度与磁体晶粒大小密切相关, 即晶粒越小, 磁体矫顽力越高。然而, 熔炼制备的 SmCo_5 铸锭内部

晶粒相对粗大,故而矫顽力很低,没有实用意义。

传统 SmCo_5 烧结磁体在常规烧结条件下,需要将熔炼 SmCo_5 合金破碎到一定粒度(约 $3\sim 5\ \mu\text{m}$),在保护气氛(Ar 或 N_2)下于 $1\ 373\sim 1\ 393\ \text{K}$ 烧结,烧结完毕后还需冷却至 $1\ 173\ \text{K}$ 左右进行热处理,接着还需急冷以防产生 $1\ 020\ \text{K}$ 回火效应,即 $\text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 + \text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 而降低矫顽力^[6],但得到的烧结磁体晶粒是微米级。采用机械合金化或快淬的方式能合成具有较高矫顽力的纳米晶 SmCo_5 系化合物^[7-9]。罗广圣等^[10]研究了快淬带各向异性 SmCo_5 磁体, SmCo_5 合金铸锭快淬甩带后,薄带真空封管 $1\ 173\ \text{K}$ 退火 $2\ \text{h}$,测得退火带内禀矫顽力(H_c)为 $1.46\ \text{MA/m}$,张健和沈保根^[11]研究球磨纳米晶 SmCo_5 粉末,电弧熔炼母合金,铸锭破碎球磨 $5\ \text{h}$ 成非晶粉末,随后粉末经 $973\ \text{K}$ 退火 $30\ \text{min}$,获得的平均晶粒尺寸 $22\ \text{nm}$ 退火粉末粘结成块,测得内禀矫顽力 H_c 高达 $2.24\ \text{MA/m}$ 。虽然都获得了较高的矫顽力,但他们研究的是球磨粉末或快淬带而不是块状的纳米晶烧结磁体,且到目前为止,具有较高矫顽力的块状纳米晶 SmCo_5 系烧结磁体较难制备,因此,采用简单工艺制备块状高矫顽力纳米晶 SmCo_5 烧结磁体的研究鲜见报道。

新型烧结技术放电等离子烧结(SPS)是利用开-关式直流脉冲电流通电烧结的加压烧结法。开-关式直流脉冲电流的主要作用是产生放电等离子体、放电冲击压力、焦耳热和电场扩散作用,具有快速加热和低温烧结的特点^[12-14],可在比常规烧结温度低几百度的条件下获得纳米晶的致密块体^[15-16]。因此,本文作者研究采用 SPS 技术制备块状纳米晶 SmCo_5 烧结磁体,并对烧结磁体在纳米尺度下的晶体结构与磁性能进行表征与分析。

1 实验

本实验采用 Ar 气保护气氛下电弧熔炼炉制备 SmCo_5 合金。首先将纯 Sm (纯度不小于 99.9%)、纯 Co (纯度不小于 99.8%)按照适当比例混合,额外添加 $12\%\sim 15\%$ (质量分数)的 Sm ,以补偿 Sm 在熔炼过程中的烧损,于 WS-4 非自耗真空电弧熔炼炉中保护气氛下熔炼,电磁搅拌均匀后制备母合金。合金铸锭首先粗破碎后过 $75\ \mu\text{m}$ 的筛子,然后将破碎铸锭装入球磨罐,罐内使用 Ar 保护,且球料比(质量比)为 $10:1$,在 GN-2 型高能球磨机中以 $700\ \text{r/min}$ 的速度球磨 $5\ \text{h}$,将球磨后的粉末放入 $d\ 20$ 的硬质合金模具中,采用 SPS 快速烧结,工艺为:烧结温度为 $973\ \text{K}$,压力为

$500\ \text{MPa}$,升温速率 $50\ \text{K/min}$,保温时间为 $2\ \text{min}$ 。

采用铜靶的 X 射线仪(XRD)分析样品的晶体结构;采用多功能物性测试系统(PPMS-9)测量磁体的室温磁性能;采用带有高温炉的 Lakeshore 7410 的振动样品磁强计(VSM)测量磁体的高温磁性能;采用 200C 透射电镜观察烧结磁体的微观结构,并对磁体的微观结构进行选区衍射(SAED)分析。

2 结果与讨论

2.1 SmCo_5 球磨粉末及烧结磁体的 XRD 分析

图 1 所示为球磨粉末和烧结磁体的 XRD 谱。从图 1 中可以看出,粉末球磨 $5\ \text{h}$ 以后,仅在 43° 左右存在一个宽化的衍射包,说明球磨 $5\ \text{h}$ 后,粉末基本变成了非晶结构。由于铸锭破碎后的颗粒装入球磨罐中随钢球一起高速旋转,钢球猛烈撞击、压延铸锭颗粒,过程能量巨大,力量传导至原子,导致有序晶体结构的破坏,形成非晶。张健和沈保根^[11]认为: SmCo_5 球磨非晶粉末在 $973\sim 1\ 073\ \text{K}$ 温度下才能形成比较稳定的 SmCo_5 相,本研究中的非晶粉末采用 SPS 经过 $973\ \text{K}$ 、 $500\ \text{MPa}$ 的烧结后,重新晶化成 SmCo_5 单相结构。在烧结磁体的 XRD 谱中,其衍射峰明显宽化,根据谢乐公式计算,其晶粒尺寸约为 $25\ \text{nm}$ 。获得的 SmCo_5 磁体具有 CaCu_5 结构,空间群为 $\text{P6}/\text{mmm}$,说明放电等离子烧结(SPS)获得了稳定的 SmCo_5 相。

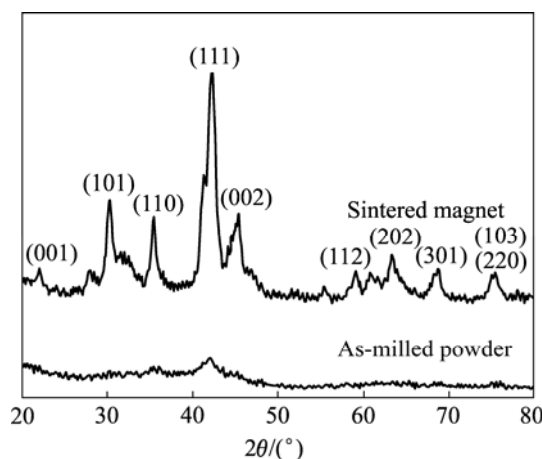


图 1 SmCo_5 球磨粉末和烧结磁体的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of as-milled powders and sintered magnet

从图 1 可以看到, $973\ \text{K}$ 烧结磁体具有单相 CaCu_5 晶体结构,说明 SmCo_5 结构的烧结磁体在整个烧结过

程中没有发生共析分解反应。而传统烧结工艺中若急冷速率不恰当, CaCu_5 结构的 SmCo_5 相就可能会共析分解形成 Sm_2Co_7 相和 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 结构的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相。图 1 中(111)峰是 SmCo_5 的特征峰, 而 Sm_2Co_7 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 结构衍射特征峰不存在此 XRD 谱中。由此可以判定烧结过程中未出现共析分解, 从而保证了磁体矫顽力性能不会受到影响^[17-19]。据分析, 是 SPS 烧结系统具有冷速较快且稳定的循环水冷系统, 抑制了 SmCo_5 相的分解。

2.2 SmCo_5 烧结磁体的 TEM 及 SAED 分析

图 2 所示为 SmCo_5 烧结磁体的 TEM 像和 SAED 分析。由 2 图可见, 磁体的平均晶粒尺寸约为 30 nm, 小于磁体的单畴颗粒尺寸。SPS 烧结技术快速、低温、高压的烧结特点能较好地促进非晶晶化, 且抑制了晶粒的长大, 从而获得较均匀的纳米晶。再由选区衍射标定分析可知, 磁体为 CaCu_5 结构, 最亮的多晶衍射环为(111)晶面。测得磁体密度为 8.3 g/cm^3 , 超过 SmCo_5 合金理论密度的 98%, 说明获得了高致密的纳米晶 SmCo_5 烧结磁体。

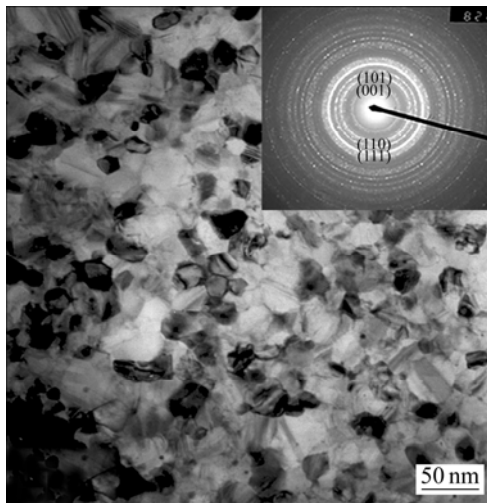


图 2 SmCo_5 烧结磁体的 TEM 像及 SAED 分析

Fig.2 TEM image and SAED analysis of SmCo_5 sintered magnet

2.3 SmCo_5 烧结磁体的室温磁滞回线分析

SmCo_5 烧结磁体在室温 300 K 时的磁滞回线如图 3 所示, 实验所用最大磁场为 7.2 MA/m 。从图 3 中看到, 由于 SmCo_5 磁体的高磁晶各向异性场矫顽力 H_A , 在 7.2 MA/m 的外场下, 该磁体仍未磁化达到饱和, 此时测得磁体的饱和磁化强度和剩磁分别是 0.71 和 0.50 T, 即 M_r/M_s 为 0.7(大于 0.5), 虽然未磁化到饱和,

但仍能看出在磁体中存在剩磁增强效应。剩磁比的高低与晶粒间的交换耦合有关, 晶粒间的交换耦合越强, 剩磁比越高。而晶粒间的交换耦合与晶粒大小有关, 晶粒越小, 交换耦合越强^[20]。这种在单相纳米晶材料中的剩磁增强效应在文献[21-22]已有报道, 认为是由于纳米晶粒间的强交换耦合作用造成的。

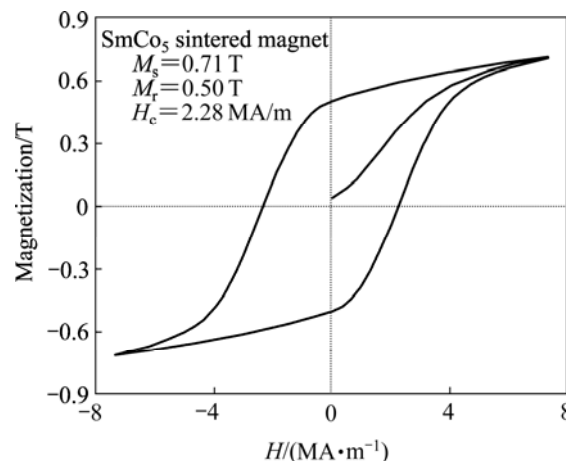


图 3 SmCo_5 烧结磁体在 300 K 下的磁滞回线

Fig.3 Magnetic hysteresis loop of SmCo_5 sintered magnet at temperature of 300 K

O'GRADY 等^[23]和 KELLY 等^[24]从分析磁性材料的退磁曲线出发, 研究材料内晶粒的相互作用。即通过测量样品的剩磁变化情况, 可以用来分析样品磁体内晶粒间的相互作用。当晶粒间不存在相互作用时, Wohlfarth 关系成立, 即

$$M_d(H) = M_r(\infty) - 2M_r(H) \quad (1)$$

式中: $M_d(H)$ 为完全磁化样品加反向场 H 后去除外场得到的剩磁; $M_r(\infty)$ 为饱和磁化后的剩磁; $M_r(H)$ 为热退磁样品外加磁场 H 后得到的剩磁。但在实际材料中, 晶粒之间总是存在相互作用的, 必然会偏离这一关系。当晶粒间存在相互作用时关系式如下:

$$\Delta M(H) = \frac{M_d(H)}{M_r(\infty)} - \left[1 - \frac{2M_r(H)}{M_r(\infty)} \right] \quad (2)$$

当 $\Delta M(H) = 0$ 时, 晶粒间不存在相互作用; ΔM 偏离零值越大, 则说明晶粒间的相互作用越强。 $\Delta M > 0$, 则表示晶粒间的相互作用支持磁化状态, 晶粒以交换作用为主, ΔM 峰值越高, 交换耦合作用越强; 若 $\Delta M < 0$, 表示晶粒间以长程静磁作用为主^[25]。图 4 所示为纳米晶 SmCo_5 永磁合金的 ΔM 随外加场的变化。由图 4 可知, ΔM 值随外场增加而增大, 在外磁场 1.6 MA/m 时仍呈增加趋势, 说明纳米晶晶粒间存在很

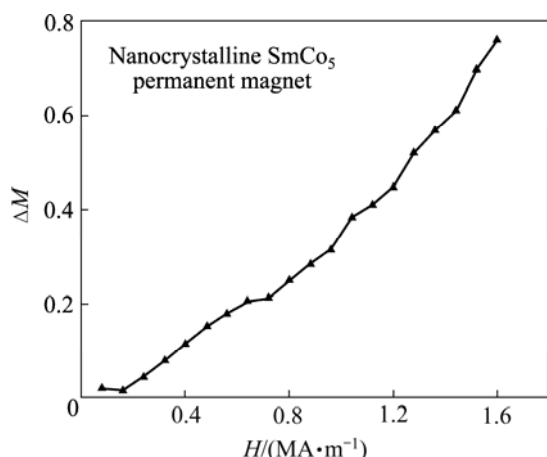


图 4 SmCo₅ 烧结磁体在 1.6 MA/m 外场下的 $\Delta M-H$ 曲线

Fig.4 $\Delta M-H$ curve of SmCo₅ sintered magnet at magnetic field of 1.6 MA/m

强的交换耦合作用。由于该样品在 1.6 MA/m 外场下仍未达到磁化饱和状态, 所以推测在更高外磁场下晶粒间的强交换作用仍会存在。

另外, 实验发现磁体具有高达 2.28 MA/m 的内禀矫顽力 H_c 。究其原因, 首先认为 SmCo₅ 烧结磁体的高矫顽力源于其高磁晶各向异性场 H_A 。SmCo₅ 系化合物的 H_A 一般为 28~32 MA/m(室温下)。SmCo₅ 的各向异性场主要来源于 2c 晶位的 Co 原子^[26], 在 SmCo₅ 中, 2c 晶位为易轴, 3g 晶位为易面。虽然 3g 晶位的 Co 原子对易磁化的 c 轴有不利的影响, 但 Co-Co 之间的直接强交换 L-S 耦合作用和晶场的共同作用使 SmCo₅ 获得高的各向异性场 H_A ^[27]。其次, 从烧结磁体的起始磁化曲线(见图 3)上发现, 其初始磁化率较小, 有畴壁钉扎的特征。同时, 从第二象限平滑的退磁曲线可以看出, 该磁体具有较均匀的晶粒。由于纳米晶磁体中存在非常多的晶界, 而晶界可以作为钉扎中心, 对畴壁可以起到钉扎作用, 因此, 本文作者认为, 纳米晶 SmCo₅ 烧结磁体的矫顽力是由晶界处的畴壁位移所控制的, 从而也为磁体具有高的矫顽力做出了贡献。

2.4 SmCo₅ 烧结磁体的高温退磁曲线分析

烧结磁体在不同温度下的退磁曲线如图 5 所示。由图 5 可看出, 烧结磁体具有良好的高温磁性能, 在 673 K 时其矫顽力为 1.32 MA/m, 在 773 K 时为 0.72 MA/m, 矫顽力温度系数 β ($\beta = \frac{H_{c,T_2} - H_{c,T_1}}{H_{c,T_1}(T_2 - T_1)} \times 100\%$) 约为 -0.146%/K(300~773 K), 有望使磁体在高温领域获得进一步的发展。

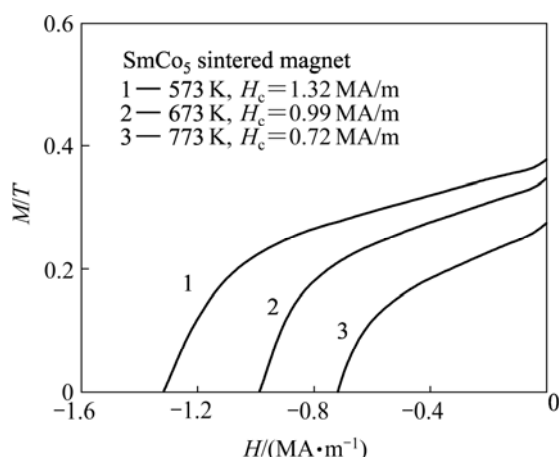


图 5 SmCo₅ 烧结磁体在不同温度外磁场为 2.4 MA/m 下的退磁曲线

Fig.5 Demagnetization curves of SmCo₅ sintered magnet at different temperatures and magnetic field of 2.4 MA/m

3 结论

- 1) 放电等离子烧结技术(SPS)可以制备出致密的块状纳米晶 SmCo₅ 烧结磁体。
- 2) 透射电镜观察表明, 磁体的平均晶粒尺寸约为 30 nm。电子选区衍射标定说明, 获得的烧结磁体具有单相的 CaCu₅ 结构。
- 3) 磁测量结果显示, 室温时磁体的矫顽力高达 2.28 MA/m, 以及 M_s 为 0.71 T 和 M_r 为 0.50 T。剩磁比 $M_r/M_s=0.7$ 及其 $\Delta M-H$ 剩磁曲线分析表明, 在纳米晶粒间存在强烈的晶间交换耦合作用。
- 4) 磁体在 773 K 时仍具有 0.72 MA/m 的矫顽力, β 值约为 -0.146%/K, 表现出良好的高温磁性能。

REFERENCES

- [1] TANG Ning, CHEN Zhong-min, ZHANG Yong, HADJIPANAYIS G C, YANG Fu-ming. Nanograined YCo₅-based powders with high coercivity[J]. J Magn Magn Mater, 2000, 219(2): 173-177.
- [2] KUNDIG A A, GOPALAN R, OHKUBO T, HONO K. Coercivity enhancement in melt-spun SmCo₅ by Sn addition[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(12): 2047-2051.
- [3] BUSCHOW K H J, DEN BROEDER F J A. Comments on high coercivity, isotropic plasma sprayed samarium-cobalt magnets[J]. J Appl Phys, 1980, 51(3): 1839-1840.
- [4] KÜTTERER R, HILZINGER H R, KRONMÜLLER H. The temperature dependence of the coercive field of SmCo₅

- magnets[J]. *J Magn Magn Mater*, 1977, 4(1/4): 1-7.
- [5] 潘树明. 稀土永磁材料高温相变及其应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 235-236.
- PAN Shu-ming. Rare earth permanent-magnet alloys high temperature phase transformation and its application[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 235-236.
- [6] 周寿增. 稀土永磁材料及其应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 144-248.
- ZHOU Shou-zeng. Rare earth permanent-magnet alloys and its application[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 235-236.
- [7] HSIAO A, AICH S, LEWIS L H, SHIELD J E. Magnetization Processes in melt-spun Sm-Co-based alloys with the TbCu₇-type structure[J]. *IEEE Transaction on Magnetism*, 2004, 40(4): 2913-2915.
- [8] AICH S, KOSTOGOROVA J, SHIELD J E. Magnetic behavior of Sm-Co-based permanent magnets during order/disorder phase transformations[J]. *J Appl Phys*, 2005, 97(10): 10H108/1-3.
- [9] WANG Y P, LI Y, RONG C B, LIU J P. Sm-Co hard magnetic nanoparticles prepared by surfactant-assisted ball milling[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(46): 465701-1-4.
- [10] 罗广圣, 罗根香, 阎阿儒. 快淬磁各向异性 SmCo_5 的结构和磁性[J]. *稀土*, 2002, 23(1): 32-34.
- LUO Guang-sheng, LUO Gen-xiang, YAN A-ru. Structure and magnetic properties of melt-spun SmCo_5 alloys with magnetic anisotropy[J]. *Chinese Rare Earth*, 2002, 23(1): 32-34.
- [11] 张健, 沈保根. 球磨 SmCo_5 纳米晶的结构与磁性[J]. *金属功能材料*, 2001, 8(3): 10-12.
- ZHANG Jian, SHEN Bao-gen. Structure and magnetic properties of SmCo_5 powders prepared mechanical milling and subsequent annealing[J]. *Metallic Functional Material*, 2001, 8(3): 10-12.
- [12] SAITO T. Magnetic properties of Nd-Fe-Ti-C-B nanocomposite magnets produced by spark plasma sintering method[J]. *J Applied Physics*, 2006, 99(8): 8B522-1-3.
- [13] YUE Ming, ZHANG Jiu-xing, XIAO Yao-fu. New kind of NdFeB magnet prepared by spark plasma sintering[J]. *IEEE Trans on Magn*, 2003, 39(6): 3551-3553.
- [14] WANG Yu-cheng, FU Zheng-yi. Study of temperature field in spark plasma sintering[J]. *Mater Sci Eng B*, 2002, 90(1): 34-37.
- [15] HASEQUAWA M, ASANO T, HASHIMOTO K, LEE G C, PARK Y C, OKAZAKI T, FURUYA Y. Fabrication of multiferroic composite actuator material by combining superelastic TiNi filler and a magnetostrictive Ni matrix[J]. *Smart Materials and Structures*, 2006, 15(5): N124-N128.
- [16] DENG Xiang-yun, WANG Xiao-hui, WEN Hai, KANG Ai-guo, GUI Zhi-lun, LI Long-tu. Phase transitions in nanocrystalline barium titanate ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(3): 1059-1064.
- [17] SZMAJA W. Studies of the domain structure of anisotropic sintered SmCo_5 permanent magnets[J]. *J Magn Magn Mater*, 2007, 311(2): 469-480.
- [18] MENUSHENKOV V P. Phase transformations and coercivity in rare-earth permanent magnets[J]. *J Magn Magn Mater*, 2005, 290(31): 1274-1277.
- [19] de CAMPOS M F, RIOS P R. Kinetic analysis of the heat treatment procedure in SmCo_5 and other rare-earth transition-metal sintered magnets[J]. *J Alloys and Compounds*, 2004, 337(1/2): 121-126.
- [20] FISCHER R, SCHREFL T, KRONMÜLLER H, FIDLER J. Grain-size dependence of remanence and coercive field of isotropic nanocrystalline composite permanent magnets[J]. *J Magn Magn Mater*, 1996, 153(1/2): 35-49.
- [21] HADJIPANAYIS G C. Nanophase hard magnets[J]. *J Magn Magn Mater*, 1999, 200(1/2): 373-391.
- [22] GUTFLEISCH O, BOLLERO A, HANDSTEIN A, HINZ D, KIRCHNER A, YAN A, MÜLLER K H, SCHULTZ L. Nanocrystalline high performance permanent magnets[J]. *J Magn Magn Mater*, 2002, 242(2): 1277-1283.
- [23] O'GRADY K, HILO M E, CHANTRELL R W. The characterisation of interaction effects in fine particle systems[J]. *IEEE Trans on Magn*, 1993, 29(6): 2608-2613.
- [24] KELLY P E, O'GRADY K, CHANTRELL R W. Switching mechanisms in cobalt-phosphorus thin films[J]. *IEEE Trans on Magn*, 1989, 25(5): 3881-3883.
- [25] RAMA RAO N V, GOPALA R, MANIVEL RAJA M, CHANDRASEKARAN V, CHAKRAVARTY D, SUNDARESAN R, RANGANATHAN R, HONO K. Structural and magnetic studies on spark plasma sintered SmCo_5/Fe bulk nanocomposite magnets[J]. *J Magn Magn Mater*, 2007, 312(2): 252-257.
- [26] DEPORTES J, GIVORD D, SCHWEIZER J, TASS F. Different contributions of the two cobalt sites to the magnetocrystalline anisotropy of YCo_5 and related compounds[J]. *IEEE Trans on Magn*, 1976, 12(6): 1000-1002.
- [27] 张昌文, 李华, 董建敏, 王永娟, 潘凤春, 郭永权, 李卫. 化合物 SmCo_5 的电子结构、自旋和轨道磁矩及其交换作用分析[J]. *物理学报*, 2005, 54(4): 1814-1820.
- ZHANG Chang-wen, LI Hua, DONG Jian-min, WANG Yong-juan, PAN Feng-chun, GUO Yong-quan, LI Wei. Studies on the electronic structures, exchange coupling and magnetic moments of spin and orbital in the compound SmCo_5 [J]. *Acta Phys Sin*, 2005, 54(4): 1814-1820.

(编辑 李艳红)