

纳米晶 SmCo_7 合金的相失稳及伴随的晶粒长大

张哲旭, 宋晓艳, 李定朋, 刘雪梅

(北京工业大学 材料科学与工程学院 教育部新型功能材料重点实验室, 北京 100124)

摘 要: 采用放电等离子烧结(SPS)技术制备出致密的纳米晶单相 SmCo_7 合金块体。以此纳米晶合金为初始材料, 通过系列退火实验系统研究其晶格参数、物相组成和显微组织随晶粒长大的演变特征。结果表明: 纳米晶 SmCo_7 相(1:7H)从室温至 600 °C 都能保持很好的相稳定性和热稳定性。通过 XRD 分析和 TEM 观察证实, 纳米晶 SmCo_7 相的失稳分解和晶粒的突发长大是伴随发生的, 即在较高温度(高于 600 °C)条件下纳米化稳定的 SmCo_7 相会分解为 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相(2:17R)和 SmCo_5 相(1:5H), 同时晶粒组织会急剧粗化; 其中 SmCo_5 相会以圆形析出物的形式均匀分布于晶界处和晶粒内部; 随着晶粒的长大, 六方结构的纳米晶 SmCo_7 相的晶格参数 a 和单胞体积均线性减小, 而轴比 c/a 则变化不大。

关键词: SmCo_7 合金; 相稳定性; 纳米晶; 晶格参数

中图分类号: TM271

文献标志码: A

Phase destabilization and concomitant grain growth in nanocrystalline SmCo_7 alloy

ZHANG Zhe-xu, SONG Xiao-yan, LI Ding-peng, LIU Xue-mei

(College of Materials Science and Engineering, Key Lab of Advanced Functional Materials,
Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Using the spark plasma sintering technique, the dense nanocrystalline SmCo_7 alloys with single-phase structure were prepared. Starting with the prepared nanocrystalline single-phase SmCo_7 alloy and the annealing treatments, the changes of the microstructure, lattice parameters and phase stability of the dopant-free SmCo_7 magnetic alloy were investigated. It is discovered that the SmCo_7 (1:7H) phase has a good single-phase stability from the room temperature up to 600 °C. At higher temperature, as a concomitant process with the rapidly coarsened grain structure, the SmCo_7 phase decomposes into $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (2:17R) and SmCo_5 (1:5H) phases, and the 1:5H phase exists as particulate precipitates distributing uniformly in the matrix. In addition, it is found that both the lattice parameter a and cell volume of 1:7H phase exhibit a linear decreasing relationship versus the annealing temperature in the range of 400–700 °C, while the c/a value changes a little.

Key words: SmCo_7 alloy; phase stability; nanograin; lattice parameters

随着航天航空事业的蓬勃发展, 对能在 400~500 °C 的高温环境下工作的磁体的需求越来越强烈^[1]。具有 TbCu_7 结构的 SmCo_7 合金的居里温度(T_C)和饱和磁化强度(M_s)在 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型合金之间, 各向异性场是 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 合金的 1.2~1.4 倍, 内禀矫顽力温度系

数 β 较低($-0.10\%/^{\circ}\text{C} \sim -0.16\%/^{\circ}\text{C}$), 具有十分优异的高温磁性能, 因而成为近年来高温永磁领域的研究热点^[2]。然而, 根据以往的研究可知^[3-5], 大多数伪二元 SmCo_7 化合物为亚稳相。它们的结构稳定性和磁性能强烈地依赖于合金中稳定化元素的成分、制备方法(机

械合金化法、熔体块淬法或球磨的方法)、以及热处理工艺。而且高温的退火处理一般会使得 1:7H 相分解。这些问题限制了这些合金的应用范围。因此,对于 SmCo_7 型永磁材料来说, SmCo_7 合金的相稳定性和热稳定性是一个必须考虑的问题。

GUO 等^[6-8]系统研究了具有 TbCu_7 结构的 $\text{SmCo}_{7-x}\text{M}_x$ (M 为稳定化元素) 伪二元合金的结构稳定性, 并且研究了 MCo_7 形成焓、稳定化元素 M 的电子组态、M 与 Sm 和 Co 的电负性差、以及 Sm 与 (Co, M) 原子半径比对 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{M})_7$ 化合物的形成及原子占位的影响。然而, 由于这些 $\text{SmCo}_{7-x}\text{M}_x$ (M 为稳定化元素) 伪二元合金都是通过熔炼制备得到的, 其晶粒尺寸都非常粗大, 远远超过了 100 nm, 所以他们并未考虑到晶粒尺寸对 1:7H 相的结构稳定性和热稳定性的影响。

值得注意的是, 当纳米晶合金的晶粒尺寸小于某一临界值时, 其热稳定性和相稳定性可能会出现突然的改变。因此, 晶粒尺寸是研究纳米晶合金的相稳定性和热稳定性一个不可忽略的因素。由于在粗晶条件下 SmCo_7 相不能在室温下稳定存在, 而目前稳定 SmCo_7 相所用的方法主要集中于添加合金元素, 所以很少有关于二元单相 SmCo_7 的研究报道。而对于通过纳米化稳定的二元单相 SmCo_7 合金的相稳定性和热稳定性的研究更是未见报道。

最近, ZHANG 等^[9]制备出无掺杂的单相纳米晶 SmCo_7 合金块体。纳米晶 SmCo_7 相能在室温条件下稳定存在。本文作者首次利用系列退火实验系统研究了不同晶粒尺寸的纳米晶 SmCo_7 合金的相组成、晶格参数和相稳定性, 以及与之关系密切的晶粒长大行为。以更好地了解纳米化稳定的 SmCo_7 相的相稳定性和热稳定性等基本性质, 从而为开发出新型实用的纳米晶 SmCo_7 型永磁体奠定基础。

1 实验

采用纯 Sm 粗晶块体(纯度为 99.9%)与粒径约 40 μm 的纯 Co 粉末(纯度为 99.9%)为原料, 按 SmCo_7 化学计量比配料, 另外添加 1.0%Sm(质量分数)以补偿制备过程中 Sm 的挥发烧损。将原料混合压块后利用感应熔炼炉在高纯 Ar 气保护下进行多次熔炼, 得到均匀的 SmCo_7 母合金。然后将母合金粗破碎后在高纯 Ar 气保护下进行高能球磨。采用球料质量比为 20:1, 在 GN-2 型高能球磨机中以 500 r/min 的速度球磨 20 h 后得到 SmCo_7 非晶合金粉末。利用放电等离子烧结 (SPS) 技术^[10-11], 在优化的工艺参数下制备得到单相的

SmCo_7 的纳米晶化合物块体材料。将初始制备的纳米晶 SmCo_7 合金块体切割成一系列小块体样品, 然后将这些小的块体样品放入 GSL-1600X 型真空热处理炉内(真空度优于 5×10^{-3} Pa), 在 400~700 $^{\circ}\text{C}$ 进行 30 min 的真空保温退火处理, 然后缓慢冷却。从而得到具有不同晶粒组织和相组成的 SmCo_7 合金块体。

利用差热分析(NETZSCH STA 449C, 加热速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)仪, 并结合铜靶的 X 射线衍射(XRD)仪对处理的样品进行相结构与相转变的分析。利用 JEOL JEM-3010 高分辨透射电镜(HRTEM, 加速电压为 300 kV)对制备出的块体合金进行形貌、晶粒尺寸及晶体结构的分析。并对样品的微观区域进行纳米束斑衍射(NBED)和选区电子衍射(SAED)分析, 确认单个晶粒和微区的晶体结构。

2 结果与分析

2.1 退火样品的物相分析

将 SPS 制备的纳米晶 SmCo_7 合金块体在 400~700 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内进行退火, 得到了不同晶粒尺寸和相组成的 SmCo_7 合金块体, 相应的 XRD 谱如图 1 所示。如图 1 中的曲线(a)、(b)和(c)所示, 纳米晶 SmCo_7 合金块体在 600 $^{\circ}\text{C}$ 及以下温度进行退火后, 样品仍由纯的 1:7H 相组成, 无其他杂相。这表明纳米尺度下的 1:7H 相在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时仍然能十分稳定地存在。然而, 当退火温度提高到 700 $^{\circ}\text{C}$ 时, 退火样品中的 XRD 结果中除了存在主相 1:7H 相的衍射峰外, 还出现了一些较小的 2:17R 相和 1:5H 相的衍射峰, 如图 1 中的曲线(d)所示。这说明初始的纳米晶 SmCo_7 合金块体经 700 $^{\circ}\text{C}$ 退火后, 部分 1:7H 相会分解为 2:17R 相和 1:5H 相, 即 $1:7\text{H} \rightarrow 2:17\text{R} + 1:5\text{H}$ 。利用修正后的谢乐公式^[12]分别计算得到了 400~600 $^{\circ}\text{C}$ 退火样品的平均晶粒尺寸, 其中 600 $^{\circ}\text{C}$ 退火样品的平均晶粒尺寸为 35 nm。

2.2 退火样品的晶格参数演变

根据图 1 中对不同退火样品的 XRD 曲线, 采用 Rietveld 结构精修的方法^[13], 计算得到不同退火样品中 1:7H 主相的晶格参数(a , c 和单胞体积 V)。相应的晶格参数随退火温度的变化曲线示于图 2 中。如图 2(a)中的曲线所示, 随着退火温度的升高, 晶格参数 a 和 c 值都呈下降趋势, 并且逐渐接近标准 1:7H 相的 a 和 c 值, 其中晶格参数 a 值与退火温度基本上呈线性递减的关系。然而轴比 c/a 值随着退火温度的升高基本上没变化, 都非常接近标准的 c/a 值($c/a=0.84$)。由

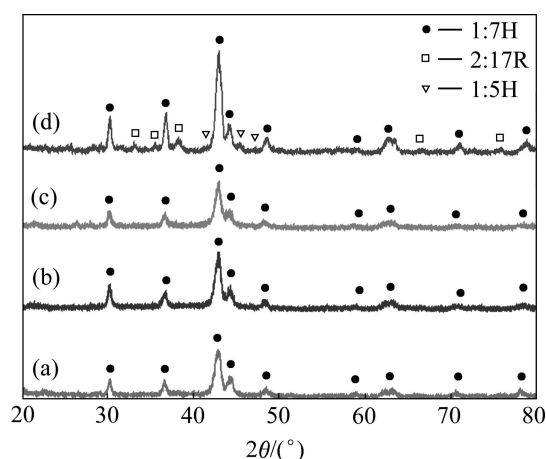


图 1 初始制备的纳米晶 SmCo_7 合金块体经不同温度退火后的相组成

Fig. 1 Phase constitution of SmCo_7 samples annealed at different temperatures: (a) 400 °C; (b) 500 °C; (c) 600 °C; (d) 700 °C

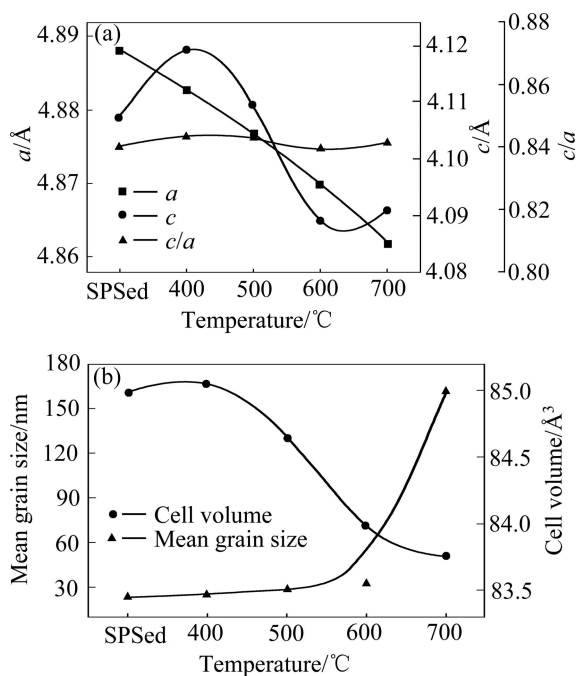


图 2 不同温度退火 SmCo_7 合金块的晶格参数和平均晶粒尺寸随退火温度的变化曲线

Fig. 2 Variation of lattice parameters and mean grain size of SmCo_7 alloy with annealing temperature: (a) a , c and c/a ; (b) Cell volume and mean grain size

于随着退火温度的升高, 晶格参数 a 和 c 值都有所降低, 相应的单胞体积也随退火温度的升高逐渐减小, 如图 2(b) 中所示, 单胞体积由初始纳米晶 SmCo_7 合金样品的 84.99 Å^3 降低至 700 °C 退火样品的 83.75 Å^3 , 逐渐接近标准 1:7H 相的单胞体积。

2.3 退火样品的显微组织演变

根据 XRD 分析结果可知, 在 600 °C 及以下温度, 纳米晶 1:7H 相都能够稳定存在。但是, XRD 分析有其局限性, 当某一相的含量低于 5%(质量分数)便无法检测出来。为了进一步证实 600 °C 及以下温度退火样品中 1:7H 确实没有发生相转变, 选取 600 °C 退火样品的代表性区域进行了 TEM 分析。图 3 所示为 600 °C 退火样品的 TEM 像。从图 3(a) 样品的 TEM 明场像可以看出, 600 °C 退火样品的晶粒组织比较均匀, 利用划线截距法估算得到样品的平均晶粒尺寸约为 33 nm , 这与 XRD 估算结果基本一致。与初始制备的纳米晶 SmCo_7 合金中的圆形晶粒不同^[9], 600 °C 退火样品中的晶粒基本上呈六边形, 晶界更为平直。EDX 成分分析结果表明, Sm 与 Co 的摩尔比非常接近 1:7, 与初始制备的纳米晶单相 SmCo_7 合金的成分基本一致。这说明退火过程中样品中的 Sm 并未发生氧化和烧损。从 SAED 衍射环中并未发现其他物相的衍射环, 所有的衍射环均属于 1:7H 相。

实验中还选取可能存在其它物相的区域进行了 HRTEM 分析, 结果如图 3(b) 所示。从图 3(b) 可以看出, 纳米晶界清晰、洁净, 晶粒间接触紧密, 而在三晶交汇点处存在一个 5 nm 左右的晶粒。相对应的 NBED 标定结果均证实了图 3(b) 中显示的晶粒均为 1:7H 相结构。这也就是说, 在三晶交汇点出现的小晶粒与周围的大晶粒都为 1:7H 相, 并非析出的其他相。这说明该小晶粒很有可能是在晶粒长大过程中可能是被周围大晶粒所吞并剩下的一小部分。如图 3(b) 中箭头所标示, 三晶交汇点处的小晶粒周围的晶界很有可能沿箭头所指方向进一步向前迁移, 而三晶交汇处的晶粒可能逐渐变小最后消失, 最终被吞并, 这样可以形成弯曲较小(曲率半径更大)较平直的新晶界, 最终周围的大晶粒在三晶交汇点处的夹角均接近 120° 。从而形成这种比较平衡、稳定的晶粒结构形式。综合以上 TEM 分析结果可知, 初始制备的纳米晶单相 SmCo_7 合金经 600 °C 退火后仍保持为单相的 1:7H 相, 无相转变发生。由此说明, 由室温直到 600 °C , 纳米晶 SmCo_7 合金中的 1:7H 相能够一直保持良好的单相结构, 这是在粗晶组织的 SmCo_7 合金中无法实现的。

由 XRD 分析结果可知, 经 700 °C 退火后, SmCo_7 合金中的 1:7H 相会失稳分解为 2:17R 相和 1:5H 相。为了研究退火过程中 1:7H 相相变对 SmCo_7 合金显微组织的影响, 对 700 °C 退火样品进行了 TEM 分析。图 4 所示为纳米晶 SmCo_7 合金试样经 700 °C 退火后的 TEM 分析结果。相对于 600 °C 退火的显微组织(见图

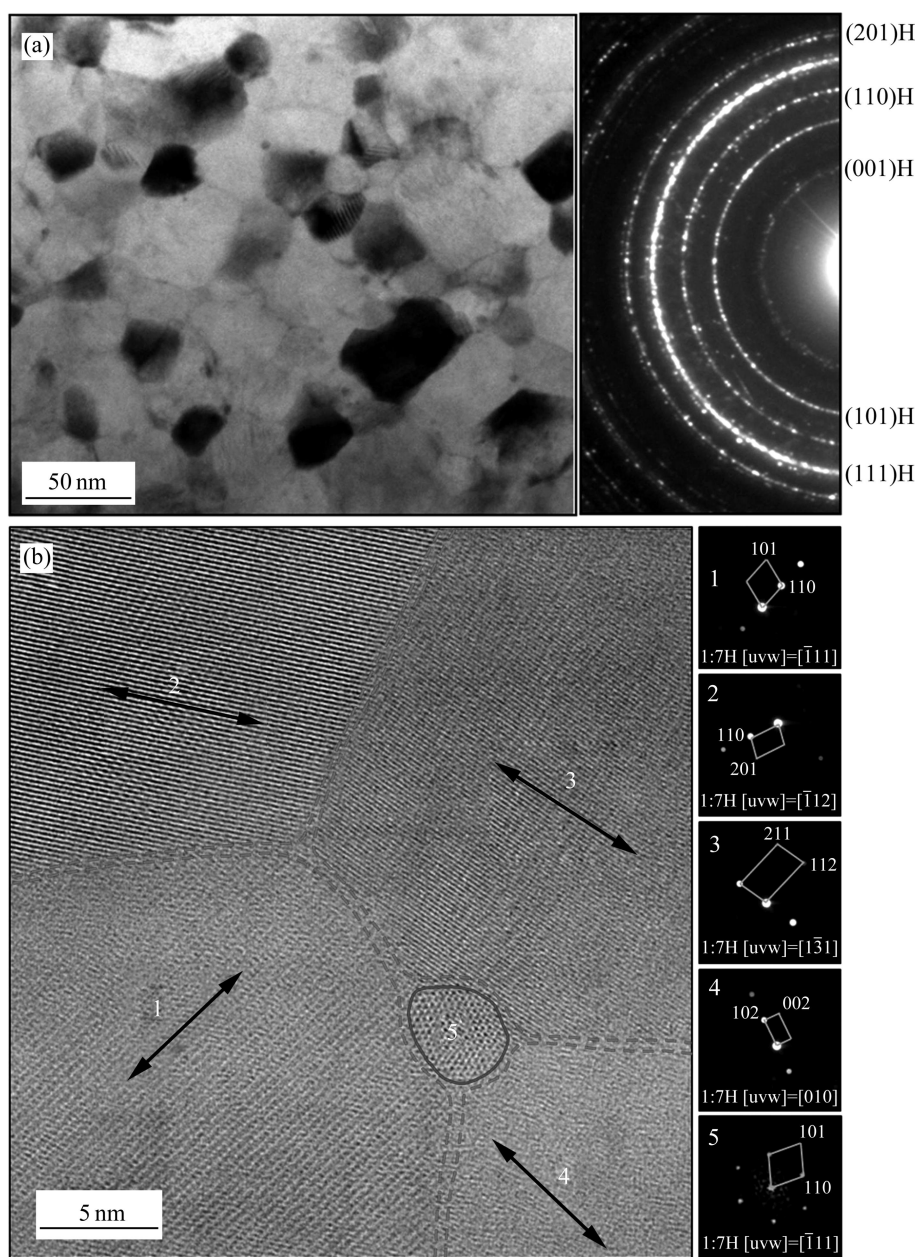


图3 600 °C退火样品的TEM像及衍射花样

Fig. 3 TEM images of nanocrystalline SmCo_7 alloy annealed at 600 °C and corresponding diffraction patterns: (a) TEM image of microstructure and corresponding SADP and indexing; (b) HRTEM image of local nanograin structure (dashed lines indicating grain boundaries), NBED patterns of individual nanograins and indexing

3(a)), 从图4(a)中可以看出700 °C退火样品的晶粒发生了明显的长大, 同样利用划线截距法统计其平均晶粒尺寸达到161 nm, 但是整体上晶粒组织还是均匀的。而且, 在晶粒内部和晶界处发现有较多的类圆形的析出物, 这些析出物的尺寸约为15 nm。相应地选取位于三晶交汇点的析出物进行NBED分析, 如图4(b)的局部放大图所示。从图4(b)中的4个晶粒的NBED及其标定结果(如图4下方的4个插图所示)可知, 三

晶交汇点出的析出物为1:5H相, 其周围晶粒尺寸比较大的晶粒为2:17R相, 而晶粒尺寸较小的晶粒则为1:7H相。根据以上分析结果, 再结合之前的XRD分析, 可以确定纳米晶单相 SmCo_7 合金经700 °C退火后, 样品中部分1:7H相会失稳分解形成2:17R相和1:5H相, 而其中1:5H相是以圆形析出物的形式均匀地分布于基体晶粒内或晶界处。然而整体而言, 合金中的晶粒长大的形式仍然能保持正常长大方式, 未发

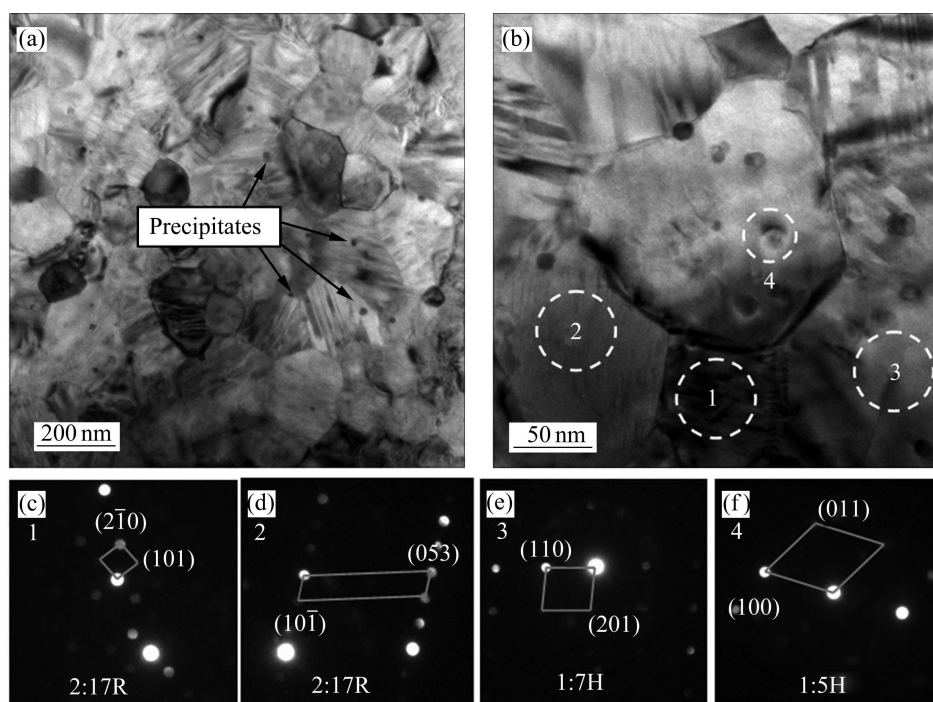


图4 700 °C退火样品的 TEM 像及衍射花样

Fig. 4 TEM images of SmCo_7 alloy annealed at 700 °C and corresponding SAED patterns: (a) TEM image of microstructure; (b) Enlargement of local microstructure; (c), (d), (e), (f) NBED patterns and indexings corresponding to regions 1, 2, 3, 4 marked in (b), respectively

现局部异常长大的晶粒组织。

2.4 热稳定性和相稳定性分析

根据从 600 °C 和 700 °C 退火样品的 TEM 像中统计得到的平均晶粒尺寸, 以及利用修正后的谢乐公式计算得到的 400 °C 和 500 °C 退火样品的平均晶粒尺寸, 得到了不同退火条件下样品的平均晶粒尺寸随退火温度变化曲线, 如图 2(b) 所示。从该曲线可以看出, 在 600 °C 及以下温度的条件下退火, 即当纳米晶 SmCo_7 合金样品中仍能保持单相 1:7H 时, 随着退火温度的升高, 晶粒尺寸增长缓慢。相对于初始的纳米晶 SmCo_7 合金, 经 600 °C 退火后的晶粒尺寸只增加了约 10 nm。但是样品经 700 °C 退火后, 此时样品中的 1:7H 相发生了失稳分解, 纳米晶 SmCo_7 合金中的晶粒发生了突发长大, 其晶粒尺寸达 161 nm。

结合以上对系列退火样品的 TEM 和 XRD 分析结果可知, 纳米晶 SmCo_7 合金样品在 600 °C 以下晶粒长大缓慢。其主要是由于在较低温度条件下热激活作用比较弱, 晶粒长大的驱动力主要依靠高压 SPS 烧结烧结后保存的残余应力储存能, 能够提供晶粒长大的动力有限, 所以晶粒长大缓慢。此时, 晶界平直化驱动的晶界迁移为晶粒长大的主导机制, 即与常规多晶

体中的晶粒长大机制相同, 晶粒长大是以界面能为驱动力。更重要的是, 此时热激活作用相当强, 晶界可位移的距离越来越大, 三叉点对晶界迁移的钉扎作用将会受到极大的削弱。综合作用下, 样品中大的纳米晶可以通过吞并周围小的晶粒而长大, 而尺寸相近的相邻纳米晶通过转动合并发生快速长大。这样在 700 °C 附近(1:7H 相变温度附近), 纳米晶 SmCo_7 的晶粒长大将出现不连续现象。这与之之前报道^[14-15]的关于纳米晶 Co 和 Cu 在特定温区将发生不连续长大基本类似。不同的是, 在纳米晶 SmCo_7 合金中这种晶粒的不连续长大总是伴随纳米晶单相 1:7H 结构的失稳。

3 结论

1) 单相结构的纳米晶 SmCo_7 合金具有良好的热稳定性和相稳定性, 纳米晶 SmCo_7 (1:7H) 相能在很宽温度范围内(室温至 600 °C) 稳定存在。

2) 在较高温度(700 °C) 时, 单相的纳米晶 SmCo_7 合金会发生失稳分解, 形成 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (2:17R) 和 SmCo_5 (1:5H) 相。而在 1:7H 相发生失稳分解的同时, 合金会伴随发生不连续的晶粒长大, 晶粒尺寸从初始的

23 nm急剧增加到161 nm左右。而在低于700 °C时, 晶粒长大却十分缓慢。

3) 随着SmCo₇合金中晶粒组织的粗化, 六方结构的1:7H主相的晶格参数 a 和单胞体积会呈单调降低趋势, 逐步接近标准值。

REFERENCES

- [1] 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: 144–248.
- [2] 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.
- [3] VENKATESAN M, JIANG C B, COEY J M D. 1:7-type magnets produced by mechanical milling[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 242/245: 1350–1352.
- [4] SUN J B, HAN D, CUI C X, YANG W, LIANG L, YANG F. Effects of quenching speeds on microstructure and magnetic properties of novel SmCo_{6.9}Hf_{0.1}(CNTs)_{0.05} melt-spun ribbons[J]. Acta Materialia, 2009, 57: 2845–2850.
- [5] SUN J B, ZHANG Z X, CUI C X, YANG W, GUO P, HAN D, WANG B L. Effect of rapid quenching speeds on phase structure and magnetic properties of melt-spun Sm(Co,Fe,Cu,Zr)_{7.5} ribbons[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 476: 575–578.
- [6] GUO Y Q, LI W, LUO J, FENG W C, LIANG J K. Structure and magnetic characteristics of novel SmCo-based hard magnetic alloys[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 303: e367–e370.
- [7] LUO J, LIANG J K, GUO Y Q, LIU Q L, LIU F S, ZHANG Y, YANG L T, RAO G H. Effects of the doping element on crystal structure and magnetic properties of Sm(Co,M)₇ compounds (M=Si, Cu, Ti, Zr, and Hf)[J]. Intermetallics, 2005, 13: 710–716.
- [8] 张昌文, 李 华, 董建敏, 王永娟, 潘凤春, 张 键, 郭永权, 李 卫. 亚稳相化合物 SmCo₇ 的磁性及电子结构[J]. 中国科学 G 辑, 2005, 35: 260–270.
ZHANG Chang-wen, LI Hua, DONG Jian-min, WANG Yong-juan, PAN Feng-chun, ZHANG Jian, GUO Yong-quan, LI Wei. Electronic structures and magnetic properties of metastable compound SmCo₇[J]. Science in China G, 2005, 35: 260–270.
- [9] ZHANG Z X, SONG X Y, XU W W, SEYRING M, RETTENMAYR M. Crystal structure and magnetic performance of single-phase nanocrystalline SmCo₇ alloy[J]. Scripta Materialia, 2010, 62: 594–597.
- [10] SONG X Y, LIU X M, ZHANG J X. Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89: 494–500.
- [11] SONG X Y, ZHANG J X, YUE M, LI E D, ZENG H, LU N D, ZHOU M L, ZUO T Y. Technique for preparing ultrafine nanocrystalline bulk material of pure rare-earth metals[J]. Advanced Materials, 2006, 18: 1210–1215.
- [12] 贾 冲, 张喜燕, 周世杰. 冷轧变形纳米晶钴的 X 射线衍射研究[J]. 功能材料, 2007, 38: 3769–3772.
JIA Chong, ZHANG Xi-yan, ZHOU Shi-jie. An X-ray diffraction study on cold-rolled nanocrystalline cobalt[J]. Functional Materials, 2007, 38: 3769–3772.
- [13] LU N D, SONG X Y, ZHANG J X. Crystal structure and magnetic properties of ultrafine nanocrystalline SmCo₃ compound[J]. Nanotechnology, 2010, 21: 115708–7.
- [14] SONG X Y, ZHANG J X, LI L M, YANG K Y, LIU G Q. Correlation of thermodynamics and grain growth kinetics in nanocrystalline metals[J]. Acta Materialia, 2006, 54: 5541–5550.
- [15] 宋晓艳, 张久兴, 杨克勇. 金属纳米晶粉体材料中的不连续晶粒长大[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(11): 1733–1737.
SONG Xiao-yan, ZHANG Jiu-xing, YANG Ke-yong. Discontinuous grain growth in metal nanocrystalline powders[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(11): 1733–1737.

(编辑 龙怀中)