

Hf、CNTs 混合掺杂对纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 合金结构和磁性能的影响

王东鑫, 乔印凯, 刘东, 华刚, 王海滨, 刘雪梅, 宋晓艳

(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: 对制备出纳米晶组织的 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ 合金和 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金的显微组织、晶体结构和磁性能等进行了系统表征分析。结果表明: Hf 元素和碳纳米管(CNTs)的混合添加不引起 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 合金 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型结构发生相分解, 且使纳米晶组织中的晶粒变得细小, 晶粒尺寸均匀分布。能谱分析表明, 添加的 CNTs 进入纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金的晶界区域, 产生晶界钉扎作用, 显著提高纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 合金的矫顽力。晶体结构精修表明, Hf 元素进入纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 合金晶胞结构的 Sm 空位, 导致晶格参数 a 、 b 、 c 均减小, 而轴比 c/a 增加, 使 Hf 掺杂的纳米晶合金的磁晶各向异性增大, 具有提高纳米晶合金的矫顽力的作用。本研究结果对设计制备具有高磁晶各向异性、高内禀矫顽力的 Sm-Co 基金属具有明确指导意义。

关键词: 纳米晶合金; 元素掺杂; 晶体结构; 原子占位; 内禀矫顽力

中图分类号: TG113.2⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)03-1001-06

随着航空航天技术的发展, 对于永磁材料的要求越来越高: 不仅要求其具有高的综合磁性能, 更要有高的热稳定性以适应高温工作环境。在高温稀土永磁材料领域, Sm-Co 合金体系具有良好的高温磁性能^[1-3]。近年来, 人们对 Sm-Co 合金体系中的 SmCo_5 、 SmCo_7 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 等合金进行了大量研究, 制备得到了具有高稳定性、高性能的永磁体^[4-6]。虽然 SmCo_5 合金具有较高的各向异性场, 但其矫顽力、饱和磁化强度过低^[7]; SmCo_7 合金磁晶各向异性较小内禀矫顽力偏低, 难以满足商用要求^[8]; $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 合金虽具有较高的饱和磁化量, 但其各向异性场较低, 须经过长时间繁琐的均质化热处理, 通过形成两相型析出硬化合金才可提升矫顽磁力^[9]。本课题组已有工作表明^[10], 纳米化的 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 合金具有优越的内禀矫顽力、高的居里温度和低的矫顽力温度系数, 且具有较强的磁晶各向异性, 相比于其他 Sm-Co 二元合金, 具有突出的高温永磁材料的开发潜力和应用前景, 可望发展成为综合性能优良的高温用永磁体。因此, 本研究选择 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 为基体, 通过添加合金化元素进一步提高其磁性能。

由于至今人们对合金相 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 的研究还不够充分, 关于 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 相的结构和性能的报道非常有限。

就相平衡分析而言, 具有 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型晶体结构的 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 相属于高温相, 只能存在于高于 1150 °C 的较窄的温度区间, 极易分解成 SmCo_5 相和 Sm_2Co_7 相。提高 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 的单相稳定性并进一步开发永磁性能具有巨大的研究价值。近年来, 对其他 Sm-Co 亚稳相的研究表明, 添加 Hf 元素可提高亚稳相的相稳定性、添加 C 元素可提高磁性能^[11,12], 另一方面添加石墨溶入晶格破坏相稳定性而添加 CNTs 则可以保持相稳定性^[12,15]。因此, 本研究选用 Hf 元素和碳纳米管(CNTs)进行复合添加, 系统研究 Hf、CNTs 混合掺杂对 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 合金结构和磁性能的影响, 并分析添加元素的作用机理。

1 实验

在前期系列实验探索工作中^[13]发现, Hf 和 CNTs 单独添加时, 在添加量为 0.4 (原子比) 时合金具有较好的磁性能。在此基础上, 以 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 二元合金、 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ 三元合金和 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 四元合金 3 种材料为研究对象, 分别从显微组织、晶体结构和磁性能的角度进行系统研究, 分析合金化元素的影响和作用机理。

实验所用的稀土金属 Sm 块和过渡族金属 Co 块纯

收稿日期: 2017-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51371012, 51425101)

作者简介: 王东鑫, 男, 1990 年生, 硕士生, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392311, E-mail: wdx@emails.bjut.edu.cn

度均为 99.99%，Hf 粉纯度为 99.9%，多壁碳纳米管 (CNTs) 纯度大于 95%。首先以纯 Sm 块体和 Co 块体为原料，按 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 准确化学计量比配料，并额外添加 3% (质量分数) 的 Sm 作为其在熔炼过程中挥发烧损的补偿。将原料混合均匀后利用磁悬浮感应熔炼炉在高纯氩气保护下进行熔炼，为了使合金铸锭成分足够均匀，对熔炼得到的铸锭块体进行重熔，经过 3 次重熔后得到粗晶合金铸锭。将铸锭合金粗破碎到粒径小于 100 μm ，进行高能球磨；或与添加元素 (纯 Hf 或 Hf 和 CNTs 的混合物) 按设计配比量进行混合，然后在氩气气氛保护下进行高能球磨，所采用的球磨参数为：球料比 20:1，球磨机转速 500 r/min，球磨时间 20 h，球磨后得到非晶态合金粉末。将此非晶合金粉末放入模具，在放电等离子烧结 (SPS) 系统内，通过同步的非晶晶化和致密化，制备得到纳米晶的 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 基合金块体材料，烧结工艺参数为：烧结压力 500 MPa，升温速率 50 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ，烧结温度 680 $^\circ\text{C}$ ，不保温。

对纳米晶合金块体进行结构分析与性能检测。利用 Shimadzu 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对制备的样品进行物相组成分析，利用 Rietveld 结构精修结合 XRD 实验数据研究合金晶格参数的变化；通过 JEOL 2010 型透射电子显微镜 (TEM) 对制备的纳米晶合金块体进行形貌、晶粒尺寸、晶体结构等的表征分析；利用 PPMS-6000 型综合物相测量系统 (PPMS) 研究制备合金的磁性能。

2 结果与分析

2.1 纳米晶合金的物相分析

图 1 为 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 合金铸锭、添加 Hf 元素和 CNTs 球磨后的合金粉末与烧结后块体材料的 X 射线衍射图谱。由熔炼得到的名义成分为 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 的粗晶合金铸锭的 XRD 图谱可知，其主相为六方结构的 Ce_2Co_7 型 Sm_2Co_7 相和六方结构的 CaCu_5 型 SmCo_5 相，这两相名义成分为 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 的粗晶合金在室温下的平衡物相组成，表明 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 粗晶合金在熔炼状态不能得到 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 单相。铸锭合金经过破碎并与 Hf 或 Hf 和 CNTs 的混合粉末经过高能球磨 20 h 后，得到非晶合金粉末，曲线中仅在 40 $^\circ$ 附近出现 1 个显著宽化的衍射包。SPS 烧结后对合金的 XRD 图谱标定分析表明，合金块体具有单相的菱方结构的 $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 型 $\text{Sm}_3\text{Co}_{19}$ 相，无其他相共存，说明 Hf 掺杂或 Hf、CNTs 混合掺杂的纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 基多元合金由单相组成。与铸锭合金的 XRD 图谱相比，经球磨和 SPS 烧结制备的合金块体具有明显宽化的 X 射线衍射峰，表明其内部

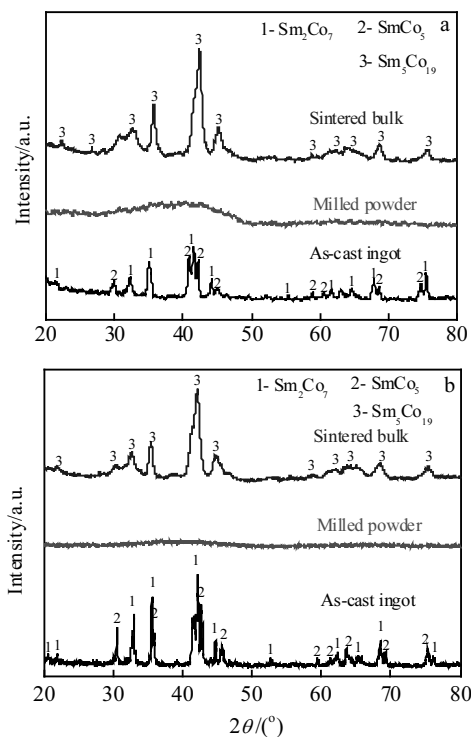


图 1 不同制备态 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 基合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ -based alloys in different preparation status: (a) $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ samples and (b) $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ samples

晶粒尺寸非常细小。利用 Scherrer 公式估算， $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ 合金和 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金的平均晶粒尺寸约为 10.4 和 11.6 nm。

2.2 纳米晶合金的磁性能分析

利用 PPMS 对制备的纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ 和 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金的室温磁性能进行测试，所加最大磁场为 5600 kA/m。图 2 为 2 种元素添加的纳米晶合金和无元素添加的纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 合金的室温磁滞回线和初始磁化曲线，测试得到的纳米晶合金的各项磁性能数据列于表 1。由于 CNTs 的添加，使纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 比纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ 的矫顽力进一步提高。已有文献报道^[10]，在 Sm-Co 二元合金中，纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 合金的内禀矫顽力达到最高值。由图 2 结果可知，纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金比纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 的矫顽力提高 20.9%，这表明纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金块体具有超高的内禀矫顽力。除了具有高的矫顽力以外，纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金同时显示出优良的综合磁性能，其剩磁比 M_r/M_s 达到 0.77 (>0.5)，磁能积达到 $(BH)_{\text{max}} =$

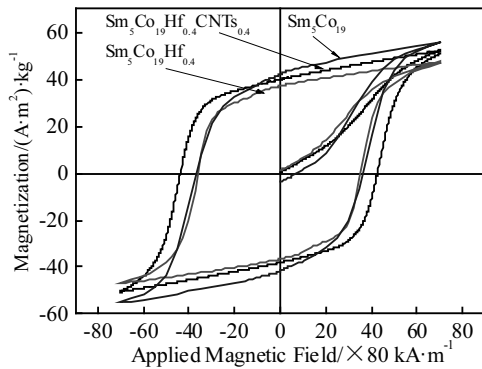


图 2 纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 、 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ 和 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金的室温磁滞回线和初始磁化曲线

Fig.2 Magnetization hysteresis loops and initial magnetization curves of the nanocrystalline $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$, $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ and $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ alloys

33.51 kJ/m^3 。而且, 纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金展现出非常好的方形度, 在第二象限的退磁曲线相当平滑, 这说明该合金晶粒组织细小均匀。从图 2 还可以看出, 在 5600 kA/m 的外场下纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金的磁滞回线仍未达到饱和, 这说明该纳米晶合金具有相当高的磁晶各向异性场。虽然未能磁化达到饱和, 但纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金显示出高的剩磁比, 表明在纳米晶粒之间存在强的交换耦合作用。然而, 与目前开发出的 Sm-Co 商业磁体中最具代表性的 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体相比, 纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金的饱和磁化强度相对较低, 其 M_s 仅为 $52.02 \text{ (A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.3 纳米晶合金的显微组织分析

选择矫顽力最高的 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 纳米晶合金进行 TEM 分析。图 3 为该纳米晶合金块体样品的显微组织、选区电子衍射花样和高分辨透射电镜 (HRTEM) 照片。如图 3a 所示, 制备的 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 纳米晶合金块体接近完全致密, 其显微组织中晶粒细小, 晶粒尺寸均匀分布。晶粒尺寸主要集中在

$20\sim 100 \text{ nm}$ 之间, 平均晶粒尺寸为 52.0 nm , 这之前根据 XRD 结果估算的平均晶粒尺寸相接近。如图 3a 插图所示, 选区电子衍射 (SAED) 花样的标定结果表明, 纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 晶粒组织为随机取向, 合金中只存在 $5:19\text{R}$ 单相, 这与图 1b 中的分析结果相符。

图 3b 为局部区域的 HRTEM 图像, 利用快速傅里叶变换 (FFT) 方法对 HRTEM 图像中的晶粒进行分析。结果表明, 这些纳米晶粒均具有 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 菱方晶体结构, 由此表明添加元素并未造成纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 相的失稳。已有研究表明^[10], 在二元纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 合金中存在一定量的 Sm 原子空位, 由于 Hf 的原子半径较大, 不可能进入晶胞的间隙。因此, Hf 进入 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 基体晶胞时有可能优先占据 Sm 原子空位位置。

在透射电镜下观察纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金可以发现, Hf 元素和 CNTs 复合添加导致纳米晶组织中析出细小颗粒, 尺寸大小约 $5\sim 10 \text{ nm}$, 如图 4a 所示。图 4b 为析出颗粒的高分辨像, 图 4c 为颗粒高分辨像的 FFT 斑点及晶面指数的标定。对析出颗粒进行成分分析 (EDX), 并结合高分辨图像表征, 可确定析出颗粒为富 Hf 相。文献[13,14]中也报道了这类细小颗粒。这些富 Hf 相弥散分布的细小颗粒, 可成为畴壁移动的有力钉扎点, 从而使纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金的矫顽力明显提高。

对样品局部进行能谱分析, 结果显示探测区域中只含有 Sm、Co、Hf 和 C 4 种元素, 而且原子比符合样品预定的含量。在透射电镜下对 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金样品进行区域平面元素分析, 如图 5 所示。从图 5a~5c 可以看出, Sm、Co、Hf 元素在合金中分布均匀。从图 5d 可以看出, C 元素沿纳米晶晶界分布。由此可以认为, 添加的 CNTs 偏聚于纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金的晶界区域。已有研究报道^[15,16], C 加入到 Sm-Co 合金中能起到细化晶粒的作用。在纳米晶合金中晶粒细化引起晶界体积分数明显增加, 晶界对纳米晶 Sm-Co 合金中畴壁钉扎具有重要贡献, 使合金的矫顽力升高; 同时, CNTs 偏聚于纳米晶界, 阻滞晶界运动, 且对晶粒内部的畴壁起到有效钉扎作用, 使得磁畴在磁化过程中难以反转, 从而进一步提高矫顽力。

表 1 纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 、 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ 和 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金的室温磁性能

Alloy	$H_{ci}/\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	$M_r/(\text{A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$	$M_s/(\text{A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$	$(BH)_{\max}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$
$\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$	2940.8	42.37	55.75	38.61
$\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$	2904	37.15	47.36	30.73
$\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$	3554.4	39.86	52.02	33.51

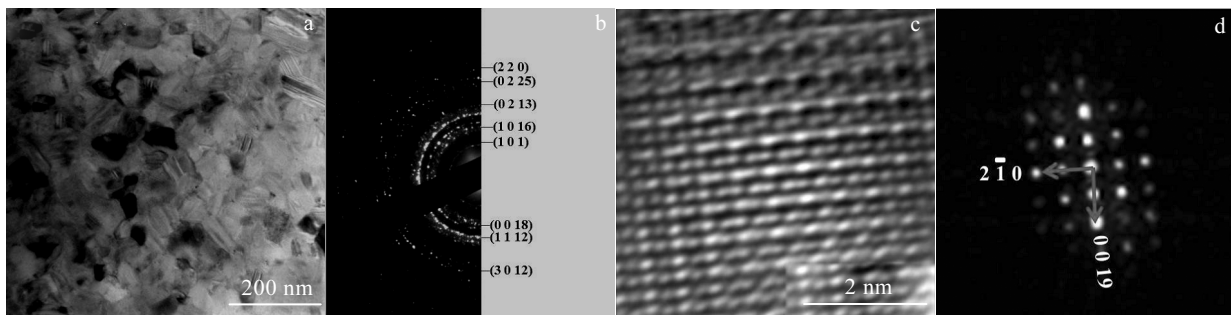


图 3 纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金块体的 TEM 分析

Fig.3 TEM analysis of the nanocrystalline $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ alloy: (a, b) TEM image of the microstructure, the corresponding SAED and its indexing; (c, d) high resolution TEM image of the local nanograin structure, with the FFT patterns and its indexing

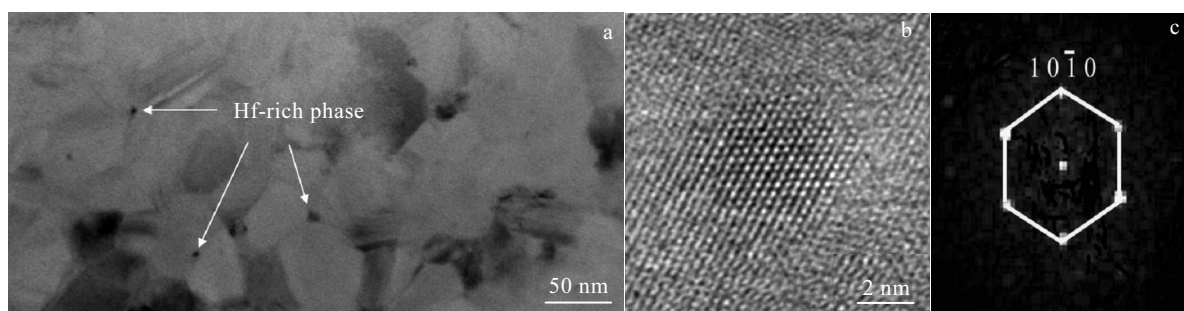


图 4 纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金的 TEM 分析

Fig.4 TEM analysis of the nanocrystalline $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ alloy: (a) TEM image of the microstructure; (b) high resolution TEM image of the particle precipitated at the grain boundary; (c) the FFT pattern and indexing corresponding to the precipitate

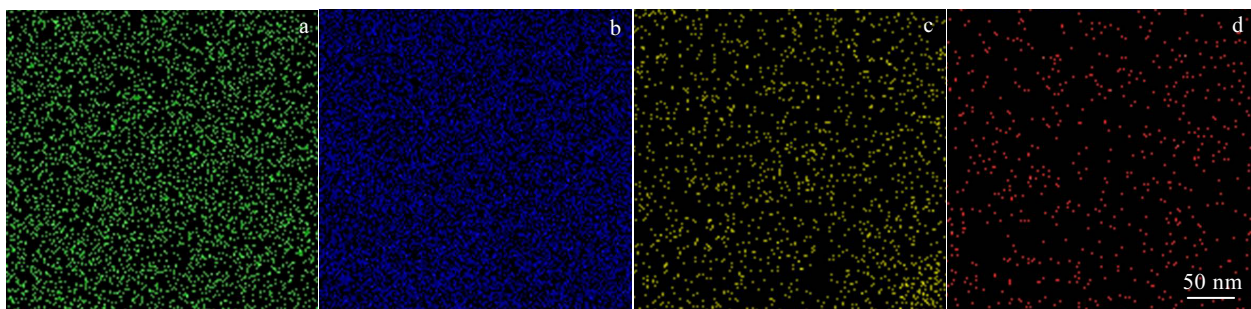


图 5 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金样品的 TEM-EDS 元素分布

Fig.5 TEM-EDS element distribution of $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$: (a) Sm, (b) Co, (c) Hf, and (d) C

2.4 纳米晶合金的结构分析

应用 Rietveld 结构精修方法对纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ 块体和 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 块体的 XRD 数据进行了精修, 结果的数值判据为: 图形方差因子分别为 $R_p=6.53\%$ 和 $R_p=6.10\%$, 加权图形剩余方差因子分别为 $R_{wp}=8.38\%$ 和 $R_{wp}=7.97\%$, 表明精修模拟结果与实验数据符合较好。计算得到的纳米晶

$\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ 和 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 的晶格参数 (a, b, c 和单胞体积 V) 如表 2 所示。由表中数据可知, 单独添加 Hf 元素导致晶格参数减小, 晶胞体积减小, 同时使轴比增加, 使磁晶各向异性增大; 元素 Hf 和 CNTs 复合添加导致纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 晶格参数 a, b 减小、 c 值略微增大, 晶胞体积减小, 轴比 c/a 增大, 使磁晶各向异性增加, 根据文献报道^[17]磁晶各向异性增加会

使纳米晶合金的矫顽力增大。

图 6 为纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 、 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ 和 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金的 XRD 图谱。从图中可以看出, 3 种合金的衍射峰位基本一一对应, 但是元素 Hf 和 CNTs 的添加导致 XRD 的峰位向右偏移, 图 6 中曲线 c、b、a 的峰位依次右移。根据 X 射线衍射公式 ($2d\sin\theta=n\lambda$)和晶面间距的计算公式

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (1)$$

可知, 峰位向右偏移对应衍射角度增大, 面间距 d 值减小, 即晶格参数 a 和 c 减小, 这与 XRD 精修结果是一致的。

图 6 中曲线 a、c 对比证实, 添加 Hf 元素导致晶格参数减小, 结合精修结果可判断 Hf 进入 Sm 原子空

位。Sm 的原子半径为 0.259 nm, Hf 的原子半径为 0.159 nm, Hf 原子半径远小于 Sm 原子半径; 考虑原子电负性, 电负性越大表示其吸引电子能力越强, Sm 原子的电负性为 1.17 而 Hf 原子的电负性为 1.32, 电负性差值小于 1.7 会形成共价键, 当 Hf 原子占据 Sm 空位时, 由于 Hf 原子的电负性大于 Sm 原子的电负性, Hf 对电子的吸引能力强, 使得晶格收缩, 导致晶格参数减小。与曲线 c 的各个峰位相比, 曲线 b 的各个峰位左移, 这表明 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 的晶格参数比 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ 的晶格参数大, 这与表 2 的数据相符。主要原因是 CNTs 的原子半径仅为 0.077 nm, 以填隙原子的形式进入晶格内部, 产生点阵畸变, 导致 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 相对于 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ 合金的晶格参数略微增大。

表 2 精修得到的纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ 和 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金的晶格参数

Table 2 Refined lattice parameters of the nanocrystalline $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ and $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ alloys

Alloy	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	c/a	$R_p/\%$	$R_{wp}/\%$
$\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$	0.5092	0.5092	4.9128	1.10316	9.64	-	-
$\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$	0.4977	0.4977	4.8420	1.03838	9.73	6.53	8.38
$\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$	0.5087	0.5087	4.9130	1.10111	9.66	6.10	7.97

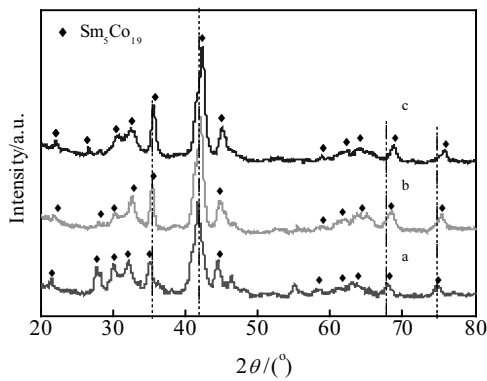


图 6 纳米晶合金 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 、 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 和 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ 的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the nanocrystalline $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ (a), $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ (b), and $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ (c)

3 结论

1) Hf 元素和 CNTs 复合添加不会造成纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 合金的主相(菱方结构的 5:19R 相)发生分解。

2) 添加的 CNTs 进入纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金的晶界区域, 对晶粒内部的畴壁起到有效钉扎作用, 显著增加矫顽力; Hf 和 CNTs 复合添加时晶界处析出细小弥散的富 Hf 相, 钉扎磁畴进一步增大矫顽力。

3) 添加的 Hf 元素占据 Sm 原子空位, 导致晶格参数减小, 但是轴比 c/a 增加, 使纳米晶的磁晶各向异性增大, 从而提高合金的矫顽力; CNTs 进入晶格间隙使 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金相对于 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ 和 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 的晶格参数增大; 复合添加可在纳米晶 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ 合金中获得最高的内禀矫顽力, 达到 $3554.4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

参考文献 References

[1] Xu W W, Song X Y, Lu N D *et al.* *Nanoscale*[J], 2009, 1(2): 238

[2] Zhang Z X, Song X Y, Xu W W *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2012, 539(42): 108

[3] Lu N D, Song X Y, Liu X M *et al.* *Nanotechnology*[J], 2010, 21(11): 115 708

[4] Dai Jingtao(戴兢陶), Zhang Binbin(章彬彬), Cui Dongmei(催冬梅). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(12): 2215

[5] Zhang Z X, Song X Y, Xu W W. *Acta Mater*[J], 2011, 59(4): 1808

[6] Shen Anguo(沈安国), Wang Jingdong(王敬东), Zhang Ming(张明) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2013, 44(4): 42

[7] Hu D W, Yue M, Zuo J H *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2012, 538:

- 173
- [8] Li T Y, Chiou S H, Chang H W *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2015, 622: 262
- [9] Sun W, Zhu M G, Fang Y K *et al.* *J Magn Magn Mater*[J], 2015, 378: 214
- [10] Zhang Z X, Song X Y, Qiao Y K *et al.* *Nanoscale*[J], 2013, 5(6): 2279
- [11] Luo J, Liang J K, Guo Y Q. *App Phys Lett*[J], 2004, 85: 5299
- [12] Sun J B, Han D, Cui C X *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2009, 487: 626
- [13] Qiao Yinkai(乔印凯). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2014
- [14] Chang H W, Huang S T, Chang C W *et al.* *Solid State Commun*[J], 2008, 147(1): 69
- [15] Aich S, Shield J E. *J Alloy Compd*[J], 2006, 425: 416
- [16] Chang H W, Huang S T, Chen I W *et al.* *Funct Mater Lett*[J], 2008, 1(3): 187
- [17] Chang H W, Huang S T, Chang W C *et al.* *Solid State Communications*[J], 2008, 147: 69

Effect of Hf Elements and CNTs Alloy Mixed Doping on Structure and Magnetic Properties of Nanocrystalline $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ Alloy

Wang Dongxin, Qiao Yinkai, Liu Dong, Hua Gang, Wang Haibin, Liu Xuemei, Song Xiaoyan

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education,

Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Permanent magnetic nanocrystalline $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}$ alloy and $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ alloy with high room-temperature coercivity were prepared. The microstructure, crystal structure and magnetic properties were studied. The results show that the mixed doping of Hf elements and CNTs does not lead to phase decomposition of $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ type structure, while it results in fine grains and uniform distribution of the microstructure. Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDX) analyses confirm that CNTs move into grain boundaries of the nanocrystalline $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}\text{Hf}_{0.4}\text{CNTs}_{0.4}$ alloy, which can improve the coercivity of the nanocrystalline $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ alloy for the grain boundary pinning effect. Rietveld refinement show that Hf comes into the Sm vacancy, thus decreasing the lattice parameters and increasing the axial ratio c/a , which further enhance the magnetocrystalline anisotropy, and strengthen the coercivity of nanocrystalline alloy. The results of the study can promote the design of Sm-Co alloy with high magnetocrystalline anisotropy and intrinsic coercivity.

Key words: nanocrystalline; element doping; crystal structure; atom occupancy; intrinsic coercivity

Corresponding author: Song Xiaoyan, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392311, E-mail: xysong@bjut.edu.cn