

# SPS 制备 $\text{SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$ 块状纳米晶磁体的研究

潘利军, 张东涛, 岳明, 李扬超, 许刚, 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 100022)

**摘要:** 采用高能球磨法制得  $\text{SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$  非晶粉末, 然后采用放电等离子技术将其烧结为块状纳米晶磁体, 对磁体的微观结构和磁性能进行了观察和测试。结果表明,  $\text{SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$  球磨 5 h 后成为非晶粉末, 经 SPS 烧结后得到 1:7 相。TEM 观察表明, 磁体晶粒尺寸在 20~50 nm。另外, 磁体具有较好的磁性能, 当  $x=0.4$  时, 矫顽力为 992.8 kA/m, 剩磁为 0.634 T,  $(BH)_{\max}$  为 69.75 kJ/m<sup>3</sup>。

**关键词:** SmCo; TbCu<sub>7</sub>; SPS

**中图分类号:** TM274

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)01-0161-03

$\text{SmCo}_7$  系化合物因其优越的内禀磁性能和温度特性, 成为近年来高温永磁领域的研究热点<sup>[1,2]</sup>。各种元素如 Si、Cu、Ti、Zr、Ga 和 Hf 被加入  $\text{SmCo}_7$  基体相中, 用来稳定 TbCu<sub>7</sub> 相<sup>[3]</sup>的形成, 但学者们的研究均为铸锭、粉末或者快淬带<sup>[4]</sup>, 有实用意义的块状 1:7 型烧结磁体的制备一直未见报道, 其磁性能的研究也处于空白。原因在于 1:7 相是亚稳相, 使用传统粉末烧结技术超过 800 °C 时就会分解成 1:5 和 2:17 相<sup>[1]</sup>。放电等离子烧结技术 (SPS) 具有高压、低温、快速烧结的特点, 可以在比常规烧结温度低几百度的条件下将粉末烧结致密<sup>[5]</sup>。本研究利用 SPS 这一技术特点, 制备了  $\text{SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$  块状纳米晶磁体, 并对其结构和性能进行了研究。

## 1 实验

采用感应熔炼的方法制备了名义成分为  $\text{SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$  ( $x=0, 0.4, 1, 2$ ) 的合金, 为补偿 Sm 的烧损, 多加了 15% 的 Sm (质量分数)。合金铸锭首先粗破碎为粒度 74 μm 以下的颗粒, 然后在 Ar 气保护下, 以 700 r/min 的速度球磨 5 h, 球料比为 10:1。将球磨后的粉末放入  $\Phi 20$  mm 的硬质合金模具中, 采用 SPS 快速烧结。烧结温度为 710 °C, 压力为 500 MPa, 升温速率为 50 °C/min, 保温时间为 2 min。

采用铜靶的 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构, 然后使用 MDI Jade 软件分析实验数据, 可计算出晶格常数、晶粒尺寸和晶格微观应变等数值。通过 JEOL-200CX 透射电镜观察烧结磁体的微观结构 (相机常数  $l\lambda=85$ ); 使用 B-H 回线仪测试磁体的磁性能。

## 2 结果和讨论

### 2.1 磁体的晶体结构

图 1 为  $\text{SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$  ( $x=0, 0.4, 1, 2$ ) 合金高能球磨 5 h 和 SPS 烧结后的 XRD 图谱。可以看到。球磨 5 h 后合金的各衍射峰都已经消失, 在 42° 附近出现一宽化的衍射包, 显示样品已成非晶状态。此时, 钐钴原子为无序状态, 在烧结加热的过程中开始向有序化转变, 在低温下更容易形成 TbCu<sub>7</sub> 亚稳相<sup>[6]</sup>, 在高温下 (超过 800 °C) 则形成稳定的  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  相。TbCu<sub>7</sub> 结构是由六角形的  $\text{CaCu}_5$  结构演变而来的, 当  $\text{CaCu}_5$  结构中的 Ca 原子按一定的规律被一对 Cu 原子替代后就变成了 2:17(H)、2:17(R) 或 1:12 等结构。如果替代是无序和随机的, 就变成 TbCu<sub>7</sub> 相, 其空间群与  $\text{CaCu}_5$  相同, 均为 P6/mmm, 但晶格常数有较大变化<sup>[4]</sup>。因为  $\text{SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$  非晶粉末的 SPS 烧结温度低于 800 °C, 从而形成了 TbCu<sub>7</sub> 相。分析计算其晶格常数、晶粒尺寸和微观应变, 其结果见表 1。可知, 铁含量较低 ( $x=0, 0.4$ ) 与铁含量较高 ( $x=1, 2$ ) 时, 晶格常数有较大变化。另外, XRD 谱线有明显的宽化特征, 其中 (200)、(111) 2 个晶面的布拉格衍射角度相近, 因而二者的衍射峰在晶粒细化和微观应变 2 种因素的宽化作用下显示为 1 个单峰<sup>[7]</sup>。这是因为烧结温度低、烧结时间短且烧结压力高抑制了晶粒长大, 从而形成了纳米晶磁体, 纳米晶结构有利于磁体性能的提高, 因为晶粒越小, 晶粒间交换耦合作用越强<sup>[8,9]</sup>, 可以产生剩磁增强效应, 提高剩磁比。另外, 根据单畴粒子理论, 纳米晶磁体也会有高的矫顽力。

收稿日期: 2008-01-27

基金项目: 国家自然科学基金(50201001); 北京市自然科学基金重点项目(2041001); 国家高新技术研究发展计划项目(2007AA03Z458)

作者简介: 潘利军, 男, 1979 年生, 硕士, 北京工业大学; 通讯作者: 张东涛, 电话: 010-67391760, E-mail: zdt@bjut.edu.cn

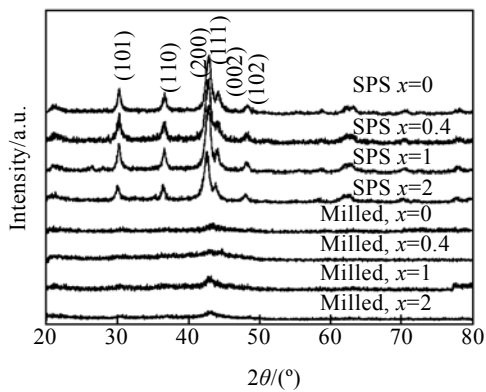


图 1 SmCo<sub>7-x</sub>Fe<sub>x</sub> 球磨粉和烧结磁体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the SmCo<sub>7-x</sub>Fe<sub>x</sub> milled powder and the sintered magnets

表 1 SmCo<sub>7-x</sub>Fe<sub>x</sub> 的晶格常数、晶粒尺寸及微观应变

Table1 Lattice parameter, grain size and microstrain of SmCo<sub>7-x</sub>Fe<sub>x</sub>

<i>x</i>	Grain size /nm	Microstrain, Δ <i>d</i> / <i>d</i> /%	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>v</i> /nm <sup>3</sup>
0	28.8	0.762	0.4881	0.4099	0.08460
0.4	18.8	0.302	0.4880	0.4079	0.08424
1	23.3	1.259	0.4858	0.4147	0.08475
2	23.7	1.301	0.4903	0.4120	0.08578

2.2 磁体的显微结构

图 2、图 3 分别为 SmCo<sub>7</sub> 和 SmCo<sub>6</sub>Fe 烧结磁体的 TEM 照片。表 2、表 3 为选区衍射实测面间距和根据晶胞常数计算的各晶面面间距。从 TEM 照片可以看到，晶粒大小分布在 20~50 nm，为纳米晶粒。

根据公式(1)、(2)，计算晶体面间距。

$$d_1 = \frac{l\lambda}{R} \tag{1}$$

$$d_2 = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{c^2}}} \tag{2}$$

式中，*d*<sub>1</sub> 根据电子衍射布拉格方程[公式(1)，*l*λ=85]计算，*R* 取自多次测量选区电子衍射环的平均值。*d*<sub>2</sub> 根据六方晶系各晶面间距公式计算[公式(2)，*a*、*c* 取自表 1，*hkl* 为晶面指数]。根据 *d*<sub>1</sub> 与 *d*<sub>2</sub> 的匹配程度，确定实测面间距 *d*<sub>1</sub> 相应衍射环所代表的衍射晶面，因为公式(1)中的 *R* 在测量过程中会有误差，所以 *d*<sub>1</sub> 与 *d*<sub>2</sub> 之间出现 0.01 数量级的差值，标定匹配的结果见表 2、表 3 和图 2、图 3。

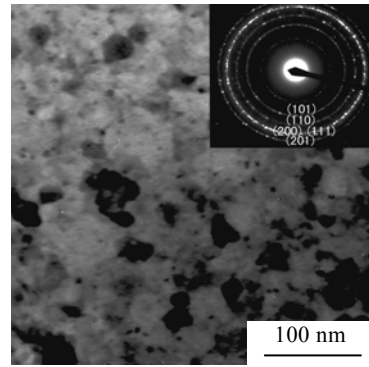


图 2 SmCo<sub>7</sub> 烧结磁体的 TEM 照片

Fig.2 TEM micrograph of the SmCo<sub>7</sub> sintered magnet

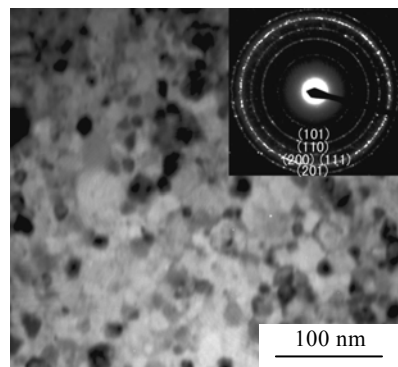


图 3 SmCo<sub>6</sub>Fe 烧结磁体的 TEM 照片

Fig.3 TEM micrograph of the SmCo<sub>6</sub>Fe sintered magnet

表 2 SmCo<sub>7</sub> 选区电子衍射计算的晶面间距

Table 2 Crystal face displace calculated with the selected area diffraction of SmCo<sub>7</sub>

Diffraction ring radius, <i>R</i> /mm	<i>d</i> <sub>1</sub> /nm	<i>d</i> <sub>2</sub> /nm	Diffraction crystalface, <i>hkl</i>
28.68	0.2964	0.2939	(101)
34.52	0.2462	0.2440	(110)
39.22	0.2168	0.2113	(200)
44.82	0.1896	0.2096	(111)
		0.1877	(201)

表 3 SmCo<sub>6</sub>Fe 选区电子衍射计算的晶面间距

Table 3 Crystal face displace calculated by the selected area diffraction of SmCo<sub>6</sub>Fe

Diffraction ring radius, <i>R</i> /mm	<i>d</i> <sub>1</sub> /nm	<i>d</i> <sub>2</sub> /nm	Diffraction crystalface, <i>hkl</i>
28.80	0.2951	0.2953	(101)
34.95	0.2432	0.2429	(110)
39.06	0.2176	0.2103	(200)
		0.2096	(111)
45.33	0.1875	0.1876	(201)

在图 2、图 3 的选区衍射图中, 最亮的那一个环都较粗, 这种情况可以联系上面 XRD 的图谱(200)和(111)晶面显示一个衍射峰的现象, 二者面间距值很近, 2 个衍射环距离很近, 所以会显示为一个比较粗的环。这个粗环的  $R$  值测量采值中, 以环的中部为准, 多次测量取平均值, 相应的  $d_2$  则计算(200)和(111) 2 个晶面间距的值。

### 2.3 铁含量对磁体磁性能的影响

图 4 为不同铁含量的  $\text{SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$  烧结磁体的退磁  $M-H$  和  $B-H$  曲线。纯  $\text{SmCo}_7$  合金的理论  $M_s$  为  $1.08 \text{ T}^{[7]}$ , 因此, 其各向同性磁体的剩磁应该仅为  $M_s/2=0.54 \text{ T}$ , 而本研究中纯二元  $\text{SmCo}_7$  的  $B_r=0.614 \text{ T}$ , 大于  $M_s/2$ , 说明纳米晶磁体中存在剩磁增强效应。另外, 用 Fe 替代部分的 Co 后能使  $\text{SmCo}_7$  相的饱和磁化强度增加<sup>[18]</sup>, 因而可以提高磁体的剩磁。当  $x=1$  时, 剩磁  $B_r=0.67 \text{ T}$ , 为  $\text{SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$  中最高; 当  $x=2$  时,  $B_r=0.661 \text{ T}$ , 剩磁有所下降, 但磁体的  $(BH)_{\max}$  达到最高值  $76.51 \text{ kJ/m}^3$ 。早期对  $\text{Sm}(\text{CoCuFeZr})_z$  的研究发现, 当铁少量

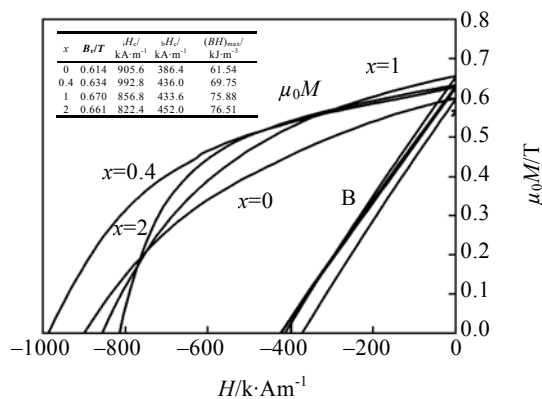


图 4  $\text{SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$  烧结磁体的退磁曲线

Fig.4 Demagnetization curves of the  $\text{SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$  magnets

掺杂时会引起矫顽力升高, 较多时引起矫顽力下降, 剩磁则提高<sup>[10]</sup>。本研究中, 铁含量对  $\text{SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$  磁体矫顽力的影响出现了类似现象, 最大值出现在  $x=0.4$  时,  $H_c=992.8 \text{ kA/m}$ , 之后磁体矫顽力随铁的增加呈下降趋势。

## 3 结 论

1) SPS 技术可以避免  $\text{TbCu}_7$  亚稳相的分解, 制备得到单相  $1:7 \text{ SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$  块状纳米晶磁体。

2) 铁的加入可以提高  $\text{SmCo}_7$  相的剩磁, 适量的铁还能提高磁体矫顽力, 当  $x=2$  时, 磁能积为  $76.51 \text{ kJ/m}^3$ 。

### 参考文献 References

- [1] Yongquan Guo *et al.* *Phys Lett*[J], 2005, 86, 192513
- [2] Luo J *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2004, 84: 3094
- [3] Luo J *et al.* *J Intermetallics*[J], 2005, 13, 710
- [4] Do Xiaobo(杜晓波). *Study on the Mett-Spun Nanocrystalline Rare-Earth Magnets and Coercivity Mechanism*(快淬纳米晶稀土永磁及其反磁化机理研究)[D]. Jilin: Jilin University, 2004
- [5] Hasegawa M *et al.* *Smart Materials and Structures*[J], 2006, 15: 124
- [6] Zhang Jian(张 键) *et al.* *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2001, 8: 3
- [7] Zhou J *et al.* *J Appl Phys*[J], 2000, 87: 5299
- [8] Schrefl T *et al.* *Phys Rev*[J], 1994, B49: 6100
- [9] Fischer F *et al.* *J Magn Mater*[J], 1996, 153: 35
- [10] Zhou Shouzeng(周寿增) *et al.* *Rare Earth Permanent Magnetic Material and Applications*(稀土永磁材料及其应用)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1995: 295

## Bulk Nanocrystalline $\text{SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$ Sintered Magnets Prepared by Spark Plasma Sintering

Pan Lijun, Zhang Dongtao, Yue Ming, Li Yangchao, Xu Gang, Zhang Jiuxing

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:**  $\text{SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$  ( $x=0, 0.4, 1, 2$ ) amorphous powders prepared by high-energy milling were sintered into bulk nanocrystalline magnets using spark plasma sintering technique (SPS). XRD patterns show that the powder becomes amorphous after milled for 5 h; and the magnet exhibits stable  $\text{TbCu}_7$  structure after sintered by SPS. TEM observation indicates that the microstructure of the magnet is composed of  $\text{SmCo}_{7-x}\text{Fe}_x$  single phase grains with an average grain size of 20~50 nm. Magnetic measurement shows that the  $\text{SmCo}_6.6\text{Fe}_{0.4}$  magnet has the magnetic properties as following:  $H_c=992.8 \text{ kA/m}$ ,  $B_r=0.634 \text{ T}$ , and  $(BH)_{\max}=69.75 \text{ kJ/m}^3$ .

**Key words:** SmCo;  $\text{TbCu}_7$ ; SPS

Biography: Pan Lijun, Master, Beijing University of Technology, Beijing 100022, P. R. China, Corresponding Author: Zhang Dongtao, Tel: 0086-10-67391760, E-mail: zdt@bjut.edu.cn