z 值影响 Sm(CoFeCuZr)_z 磁性能的机理研究

张天丽¹,王文龙¹,徐 成¹,王 慧¹,张 伟²,张志宏²,蒋成保¹

(北京航空航天大学,北京 100191)

(2 包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室,内蒙古 包头 014030)

摘 要:通过粉末冶金法制备了不同 z 值 (z=7.5~8.5)的 Sm(CoFeCuZr)_z磁体。利用磁性能测量系统、X 射线衍射分析、 电子探针以及透射显微镜等对磁体的性能、组成相、析出相含量、微观结构及元素分布进行表征,通过分析解释了磁 性能随 z 值变化的内在机理。结果表明:随 z 值增大,胞状结构尺寸增大,高饱和磁化强度的 2:17R 相增多导致剩磁 B_r升高; z 值增大导致富 Zr 析出相增多,引起方形度 H_k/H_{cj}下降; z 值通过改变 Cu 元素在 2:17R 相界面位置的富集程 度来改变矫顽力 H_{cj}的大小,在一定范围内 (z <8.2)该位置 Cu 含量越高,矫顽力越大。

关键词: Sm(CoFeCuZr)z磁体; z值; 磁性能; 微观结构; Cu元素分布

中图法分类号: TM273 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2019)05-1567-06

Sm(CoFeCuZr)_z(即 2:17 型钐钴) 永磁体具有优 异的磁性能、优良的温度稳定性以及较好的耐蚀性等, 在航空航天和精密仪器中应用十分广泛[1-5]。 Sm(CoFeCuZr)z磁体作为第2代稀土永磁由 SmCo5添 加过渡元素得到(其中 z 值为稀土元素 Sm 与过渡元 素的原子比, z 值的大小代表了 Sm 含量的多少), 其 优异的磁性能来自于由 2:17R 胞内相、1:5H 胞壁相和 富锆的片状相组成的复杂微观结构。其中,2:17R 相 是主相,负责提供高的饱和磁化强度,1:5H 相钉扎畴 壁得到高的矫顽力, 富锆相为元素扩散提供快速通 道^[6]。前期工作^[7-14]对组成元素和制备工艺的研究发 现,不论是成分还是热处理工艺都会对微观结构、相 组成及元素分布产生影响从而改变磁性能。Sm元素作 为晶格组成的基本元素,其含量对磁性能有决定性的 影响。根据相图^[15], Sm 含量(即 z 值)的改变会影响 2:17R 相和 1:5H 相的比例,从而导致不同的磁性能; 特拉华大学的 Liu 等^[16]认为 z 值主要影响胞状结构的 尺寸,z 值越低胞状尺寸越小,其高温性能越好;戴 顿大学的 Liu 等^[17]发现, 室温下 H_{ci}对 z 值很敏感, 随 着 z 值的增大 H_{ci}迅速增大; Gu 等^[18]发现有效 Sm 含 量在 24%~24.5% (质量分数) (z 值在 7.8~8.1 之间), 氧含量小于 4000 µg/g 时,有望获得剩磁、矫顽力和 磁能积都较高的磁体。前期研究^[15-18]揭示了 z 值改变 对磁性能的影响,但是 z 值改变如何对磁性能产生影 响的内在机理研究并不系统,需要进一步探究 z 值与 影响磁性能因素之间的关系,从而解释 z 值改变磁性能的根本原因。

本 实 验 对 不 同 z 值 Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_z (z=7.5~8.5)磁体的胞状结构、胞内和胞壁两相比例及 两相中成分分布进行研究,确定磁性能与这些因素之 间的关系,进而解释 z 值影响磁性能的内在机理。

1 实 验

在本工作中样品均由粉末冶金工艺制备,采用电弧炉熔炼得到名义成分为 Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_{7.5} 和 Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_{8.5} 的合金锭,考虑到 Sm 熔点较低易挥发,配料时增加 3%的烧损。合金锭在粗破碎至可通过孔径 180 μm 筛后,将粗粉按一定的比例混合得到名义成分为 Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_z (z=7.5, 7.8, 8.0, 8.2, 8.4, 8.5)的粗粉,混合比例 由以下公式计算得到:

$$M_{7.5} + M_{8.5} = M_{\text{HB}}$$

 $xM_{7.5} + yM_{8.5} = M_{Sm}$

其中, *M*¹⁴¹⁸和 *M*_{Sm}分别为目标成分的粗粉质量与目标 成分粗粉中所含 Sm 元素的质量; *M*_{7.5}为所需 Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_{7.5}的质量, *x* 为其 Sm 元素质 量分数; *M*_{8.5}为所需 Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_{8.5}的质 量, *y* 为其 Sm 元素质量分数。

进一步将粗粉采用湿法球磨的方式得到粒径为 3 ~ 5 µm 并混合均匀的磁粉。磁粉在磁场取向成型和冷

收稿日期: 2018-05-11

基金项目:国家自然科学基金(51471016);北京市自然科学基金(2151002)

作者简介: 张天丽, 女, 1975年生, 博士, 副教授, 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191, 电话: 010-82316234, E-mail: tlzhang@buaa.edu.cn

等静压后成为紧实的压坯,将其置于真空管式炉中, 在1185~1220 ℃的 Ar 气氛中烧结固溶,最后进行时 效。时效工艺为:在 810 ℃下保温 24 h,之后以 0.5 °C/min 的冷速缓冷至 400 ℃,保温 10 h 后淬火。

样品的永磁性能是由最大磁场为 2000 kA/m 的 NIM-500C 型永磁材料测量系统和 PPMS-9 型综合物性 测量系统(PPMS)进行测试完成,采用 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪进行物相分析,而更进一步的测试则是通过 电子探针系统(EPMA)完成。采用 JEM-2100F 型透射 电子显微镜进行微观组织的观察,并使用其附件能谱仪 进行样品的成分分析。采用图像处理软件 Photoshop 对电 子探针照片进行析出相面积的测定,确定析出相含量。

2 结果与讨论

优化固溶温度制得不同 z 值 (z=7.5, 7.8, 8.0, 8.2, 8.4, 8.5) 下最佳磁性能的磁体,由 NIM-500C 型永磁 材料测量系统得到最佳磁性能磁体的退磁曲线(图 1a),如图 1 所示(由于 z=8.0, 8.2, 8.4, 8.5 时的矫顽 力超出 NIM-500C 型永磁材料测量系统的测量范围,故 由 PPMS 测得图 1b) 其性能平均值如表 1 所示。



图 1 Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_z (z=7.5~8.5)磁体的退磁曲线 Fig.1 Demagnetization curves of Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_z (z=7.5~8.5) magnets

表 1	$Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_z(z=7.5,$	7.8,	8.0,	8.2,	8.4,
	8.5) 的永磁性能				

Table 1
Permanent magnetic properties of Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}

С	llo oz Zro oz)	(7=7.5)	7.8.	8.0.	8.2.	8.4.	8.5)	magnets
C	u0.06Z10.03)	74-1.59	/.0,	0.0,	0.2,	U.T,	0.57	magnets

Ζ	$B_{\rm r}/{\rm T}$	$H_{\rm cj}/{\rm kA}{\cdot}{\rm m}^{-1}$	(BH) _{max} / kJ·m ⁻³	$H_{\rm k}/H_{\rm cj}$
7.5	1.03	1106.69	194.14	0.671
7.8	1.03	1827.22	196.13	0.551
8.0	1.03	2273.89	200.99	0.522
8.2	1.04	2675.16	203.06	0.446
8.4	1.06	2464.97	187.94	0.175
8.5	1.06	2396.50	175.92	0.127

为了更加直观的描述随 z 值改变磁性能的变化趋势,绘制了磁性能变化曲线,如图 2 所示。

由表 1 和图 2 可以发现随着 z 值的升高,磁体的 剩磁 B_r 由 1.03 T 缓慢增加至 1.04 T,当 z>8.2 时剩磁 急剧增大,当 z=8.5 时获得最大 B_r 为 1.06 T;矫顽力 H_{cj} 先升高后降低,由 z=7.5 时的 1106.69 kA·m⁻¹快速增 加至 z=8.2 时的 2675.16 kA·m⁻¹,其增幅近 1592.36 kA·m⁻¹,当 z>8.2 时矫顽力缓慢降低,可见在一定范围 内减少 Sm 含量可提高矫顽力;最大磁能积(BH)_{max}呈 现与矫顽力相同的变化规律,但其变化幅度不大,在 z=8.2 时其值最大,为 203.06 kJ·m⁻³;方形度 H_k/H_{cj} 随 z 增加而单调下降,由 0.671(z=7.5)降至 0.127(z=8.5),



图 2 Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_z (z=7.5~8.5)磁体磁性能随 z 值 变化曲线

Fig.2 Magnetic properties variation curves of Sm (Co_{bal}Fe_{0.22}-Cu_{0.06}Zr_{0.03})_z (z=7.5 ~ 8.5) magnets with z value 其中 z 值从 8.2 到 8.4 时,方形度 H_k/H_{cj}由 0.446 降到 0.175,变化幅度超过 60%。

为了进一步探究 z 值影响磁性能的作用机理,选择其中 3 个具有代表性的成分 Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}-Zr_{0.03})_z(z=7.5, 8.2, 8.5)进一步分析。

由时效后样品的 XRD 图谱图 3 可知, 3 种样品均 主要由 2:17R 相(Th₂Zn₁₇)及 1:5H 相(CaCu₅)组成, 其中 2:17R 相的最强峰是(303),位于 43.5°附近,1:5H 相的最强峰为(111)位于 42.7°,但这些样品的最强 峰位置均向左偏移大约 0.4°。取 41.5°~43.5°区间进行 XRD 慢扫并分峰拟合,结果如图 4 所示。



图 3 Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_z (z=7.5, 8.2, 8.5)时效后样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_z (z=7.5, 8.2, 8.5) magnets after aging



图 4 Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_z(z=7.5, 8.2, 8.5)样品 XRD 分峰拟合图谱

Fig.4 Peak-differentiation-imitating XRD profiles of Sm(Co_{bal}-Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_z(z=7.5, 8.2, 8.5) magnets 由两相最强峰积分强度(I)可以得到两相所占质 量分数 W^[19]

$$W_{1:5} = I_{1:5} / (I_{1:5} + I_{2:17} \ r_{1:5} / r_{2:17})$$
(1)
$$W_{2:17} = 1 - W_{1:5}$$
(2)

式中, r 是待测样品与刚玉标准样品按质量比 1:1 混 合后,进行 XRD 测试所得二者的最强峰积分强度的 比值,可由 XRD 的 PDF 卡片查得。通过上述公式, 可以分别计算出 1:5H 相和 2:17R 相的质量分数(W), 如图 5 所示,可以看出随着 z 值增大, 1:5H 胞壁相逐 渐减少, 2:17R 胞内相逐渐增多。由于胞状结构中的 胞内相负责提供饱和磁化强度,其含量增加会导致磁 体的饱和磁化强度升高,从而剩磁增加。

图 6 所示为样品时效后的背散射电子 (EPMA-BSE)图像,图中灰白色的相由 WDS 确定 为 Sm₂O₃,黑色区域为孔洞,箭头所指矩形中深灰色 相为富 Zr 的析出相,其成分如表 2 所示。计算图像中 析出相的面积得出: z=7.5, 8.2, 8.5 时析出相含量 fA 分别是 1.12%, 2.65%, 5.44%, 随 z 值增大, 即 Sm 含量的减少, 析出相增多。这种析出相也被 Yosuke Horiuchi 等^[20]在 Sm₂O₃ 周围观察到。同时,随 z 值增 大,对应磁体方形度 H_k/H_{ci}(见表 1)逐渐减小,分别 为 67.1%, 44.6%, 12.7%。磁体样品氧含量均在 0.3% 以下,因此通过分析析出相含量与方形度二者之间的 关系可以认为,随z值增加富Zr析出相的增多是导致 磁体方形度变差的原因之一。这是由于析出相的 Sm 含量极低, 而 Sm 元素是形成胞状结构的基本元素, 故析出相所在区域不能形成胞状结构,破坏了畴壁钉 扎的均匀性,从而降低了方形度。

图 7 所示为 Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_z样品的 TEM 图像及 Cu 元素的面分布,样品都具有典型的胞状结构。



图 5 由 XRD 数据计算所得的样品中两相比例

Fig.5 Proportion of the two phase in $Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_z$ (z=7.5, 8.2, 8.5) magnets from XRD data



图 6 样品的 EPMA-BSE 图像 Fig.6 EPMA-BEI images of Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_z magnets: (a) z=7.5, (b) z=8.2, and (c) z=8.5

表 2 图 6 中 1, 2, 3 点的成分及所占比例

Table 2Chemical composition of the points 1, 2, 3

and their area fraction in Fig.6							
Point	Sm/ at%	Co/ at%	Fe/ at%	Cu/at%	Zr/ at%	$f_{\rm A}$ /%	
1	2.70	52.61	15.85	0.61	20.58	1.12	
2	2.38	51.84	14.93	0.78	19.85	2.65	
3	2.64	52.31	14.63	0.91	20.09	5.44	

从 TEM 图像的微观结构和 Cu 元素的分布可以发现, 随 z 值增加, 胞状结构尺寸逐渐增加, z=7.5 时胞结构细小 均匀, 在 20~30 nm, 胞内相与胞壁相分界不明显, Cu 元素无明显富集; z=8.2 时两相分界明显且大小比较均 匀,约 100 nm, Cu 元素在胞壁相中出现富集; z=8.5 时 胞状结构尺寸超过 200 nm 且不完整, Cu 元素仍然在胞 壁相中富集。由此可得, 随 z 值增大, 胞状结构的均





Fig.7 TEM images of Sm(Co_{bal}Fe_{0.22}Cu_{0.06}Zr_{0.03})_z magnets and the distribution of Cu acquired by TEM-EDS: (a) z=7.5, (b) z=8.2, and (c) z=8.5

匀度降低,胞状结构逐渐不完整,使得畴壁钉扎不均匀, 从而导致在加反向磁场时不同磁畴的稳定性不同,最终 引起方形度的降低,当 z=8.5 时最为明显。

由 TEM-EDS 得到 2:17R 胞内相和 1:5H 胞壁相的 元素含量见表 3。Cu 元素在胞壁中的含量始终高于胞 内的含量,这是因为 Cu 元素在时效时在胞壁相中具 有更低的自由能,从而易于富集到胞壁^[21]。随着 z 值 的升高,Cu 元素在胞壁相中所占比例逐渐升高,两相 之间 Cu 浓度差值越来越大。

将研究中所提到的因素综合起来探究 z 值变化和 H_{cj} 的内在关系,分析发现,z 值增大,胞状结构尺寸 逐渐增加,当尺寸过大时导致胞状结构不完整;1:5H 相所占比例随 z 值增大逐渐减少;Cu 元素在两相中的 浓度差逐渐增大。2:17型 SmCo 是畴壁钉扎型磁体^[22], 经时效缓冷后,Cu 元素在 2:17R 相界面位置的含量高 于相中心,形成两相界面处 Cu 元素分布的过渡区, 而这个位置 Cu 元素的增加会降低 2:17R 相的磁晶各 向异性常数 K_1 ,并且形成能量阱(钉扎点)^[21],如图 8 中 a、b 点所示。当z 值改变引起 Cu 元素在两相中 含量发生变化时,会影响能量阱的深度。当 z=7.5 时, 两相中的 Cu 浓度梯度较小,此时在 a、b 位置形成的 能量阱比较浅,如图 8 中红线所示,此时对畴壁的钉

表 3 由 TEM-EDS 所得 2:17R 胞内相和 1:5H 胞壁相的元素 组成

Table 3 Chemical composition of 2:17R phase and 1:5H phase determined by TEM-EDS (at%)

	1				(
z value	Phase	Sm	Co	Fe	Cu	Zr
7.5	2:17R	12.0	48.2	28.5	10.6	0.7
1.5	1:5H	12.4	48.6	25.3	12.7	1.0
8 2	2:17R	11.3	57.9	22.8	6.5	1.4
0.2	1:5H	11.6	55.0	18.3	13.9	1.2
8 5	2:17R	10.7	60.9	21.8	5.0	1.4
0.5	1:5H	12.2	54.8	17.4	14.6	1.0



图 8 磁晶各向异性能量剖面示意图

Fig.8 Schematic magnetocrystalline anisotropy energy profile

扎作用较小, 矫顽力较小; 随 z 值增加, 1:5H 相中的 Cu 含量增加, Cu 在 1:5H 相中富集会导致 1:5H 相的 K₁减小^[23], 然而, 2:17R 相中的边缘位置 Cu 含量也 会增加,导致 a、b 位置的能量阱加深, 对畴壁钉扎作 用增强, 矫顽力增大; z 值增大到 8.5 时,虽然 a、b 位置的能量阱继续加深,但由于其胞壁相不完整导致 钉扎点减少,造成矫顽力下降。这就解释了矫顽力随 z 值变化的内在机理。

3 结 论

1) 随着 z 增加, 饱和磁化强度高的 2:17R 胞内相 含量增多导致剩磁增大。

2) z 值提高导致富 Zr 析出相增多,这种析出相不 能形成有效的钉扎,故在磁体中形成矫顽力钉扎的不 均匀点,是造成磁体方形度降低的原因之一; z 值增 加导致胞状结构均匀度下降也是导致方形度下降的原 因,尤其在 z>8.2 时,胞状结构不完整导致方形度急 剧恶化。

3) z<8.2 时,随 z 值增加,在 2:17R 相界面处由 Cu 元素富集形成的钉扎逐渐增强,有利于矫顽力增加,在 z=8.2 时达到最大值;当 z>8.2 时,虽然在 2:17R 相界面处的钉扎在增强,但其胞状结构的不完整性使 总体的钉扎作用降低,从而当 z 值过大时矫顽力减小。

参考文献 References

- Ojima T, Tomizawa S, Yoneyama T et al. IEEE Transactions on Magnetics[J], 1977, 13(5): 1317
- [2] Zhou Shouzeng(周寿增). Rare Earth Permanent Magnetic Materials and Their Application (稀土永磁材料及其应 用)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1995: 281
- [3] Yi Jianhong(易健宏), Peng Yuandong(彭元东). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(4): 337
- [4] Wang Qingyun, Zheng Lei, Jiang Chengbao et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2013, 331: 245
- [5] Zhang Tianli, Liu Hongyuan, Jiang Chengbao et al. Applied Physics Letters[J], 2015, 106(16): 2403
- [6] Kaplesh Kumar. Journal of Applied Physics[J], 1988, 63: R13
- [7] Zhu Minggang(朱明刚), Sun Wei(孙 威), Fang Yikun(方以坤) et al. Materials China(中国材料进展)[J], 2015, 34(11): 789
- [8] Yi Jianhong(易健宏), Du Juan(杜 鹃), Peng Yuandong(彭元东) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程) [J], 2003, 32(10): 836
- [9] Zhang Tianli, Liu Hongyuan, Jiang Chengbao et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 637: 253

- [10] Horiuchi Yosuke, Hagiwara Masaya, Okamoto Keiko et al. IEEE Transactions on Magnetics[J], 2013, 49(7): 3221
- [11] Hadjipanayis G C, Tang Wei, Zhang Y et al. IEEE Transactions on Magnetics[J], 2000, 36(5): 3382
- [12] Su Shuai(苏帅), Wang Yunqiao(王云峤), Yue Ming(岳明) et al. Metallic Functional Materials(金属功能材料)[J], 2015, 22(5):6
- [13] Wang Qian(王 倩), Wang Yanbo(王燕波), Li Yang(李 扬) et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)[J], 2013, 37(6): 896
- [14] Liu J F, Ding Y, Zhang Y et al. Journal of Applied Physics[J], 1999, 85(8): 5660
- [15] Cataldo L, Lefevre A, Ducret F et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 1996, 241(1-2): 216
- [16] Liu J F, Zhang Y, Dimitrov D et al. Journal of Applied Physics[J], 1999, 85(5): 2800

- [17] Liu S, Potts G, Doyle G et al. IEEE Transactions on Magnetics[J], 2000, 36(5): 3297
- [18] Gu Zhengfei, Zhang Weihua, Yu Ningsen et al. Material Science and Technology[J], 1995, 3(2): 9
- [19] Wang Fuchi(王富耻). Modern Methods for Material Analysis (材料现代分析测试方法)[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006: 74
- [20] Yosuke Horiuchi, Masaya Hagiwara, Masaki Endo et al. Journal of Applied Physics[J], 2015, 117(17): C704-1
- [21] Xiong X Y, Ohkubo T, Koyama T et al. Acta Materialia[J], 2004, 52(3): 737
- [22] Kronmüller H, Goll D. Scripta Materialia[J], 2002, 47(8): 545
- [23] Lectard E, Allibert C H. Journal of Applied Physics[J], 1994, 75(10): 6277

Mechanism Research of z Value Affecting Magnetic Properties of $Sm(CoFeCuZr)_z$

Zhang Tianli¹, Wang Wenlong¹, Xu Cheng¹, Wang Hui¹, Zhang Wei², Zhang Zhihong², Jiang Chengbao¹

(1. Beihang University, Beijing 100191, China)

(2. State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization,

Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

Abstract: The Sm(CoFeCuZr)_z permanent magnets with different *z* values (*z*=7.5~8.5) were prepared by powder metallurgy. The properties, constituent phase, precipitated-phase content, microstructure and element distribution of the magnet were characterized by magnetic measurement system, X-ray diffraction analysis, electron probe and transmission electron microscope. Magnetic properties changed with *z* value, and the inherent mechanism was explained. The results show that with the increase of *z* value the size of cell structure increases and the 2:17R phase with high saturation magnetization also increases in amount, which finally results in the improvement of remanence *B*_r. The precipitated Zr-riched phase increases when the *z* value increases, which has a weakening effect on the squareness H_k/H_{cj} . The *z* value changes the enrichment of Cu element at the edge of 2:17R phase, and thus influences the coercivity H_{cj} . Within the certain range (*z* <8.2), the higher the content of Cu at that edge, the larger the coercivity.

Key words: Sm(CoFeCuZr)_z; z value; magnetic property; microstructure; distribution of Cu element

Corresponding author: Jiang Chengbao, Ph. D., Professor, School of Materials and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, P. R. China, Tel: 0086-10-82338780, E-mail: jiangcb@buaa.edu.cn