

特约专栏

Sm₂Co₁₇基永磁材料的研究进展

朱明刚, 孙 威, 方以坤, 李 卫

(钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081)

摘 要: Sm₂Co₁₇基永磁材料具有高的居里温度、优越的综合磁性能和良好的环境稳定性, 在电动汽车、高铁等高新技术和国防领域具有重要应用, 西方各发达国家将 Sm₂Co₁₇基永磁材料列为材料领域重点研究对象之一。我国早在 20 世纪 70 年代就开展钐钴永磁材料的研制, 至今已有近 40 年的历史。Sm₂Co₁₇基永磁材料经过多年的发展, 陆续形成高磁能积、低剩磁温度系数和高使用温度三大系列, 国内外在这些方面已做了大量的研究工作。从高性能、低剩磁温度系数和高使用温度钐钴永磁材料方面梳理了钐钴永磁材料的研究进展, 总结了钐钴永磁材料微结构和矫顽力相关的研究现状, 并对 Sm₂Co₁₇基永磁材料的发展方向提出展望。

关键词: 钐钴永磁; 最大磁能积; 温度系数; 矫顽力机制

中图分类号: TM273 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)11-0789-07

The Research Progress and Status of Sm-Co Permanent Magnet Materials

ZHU Minggang, SUN Wei, FANG Yikun, LI Wei

(Division of Functional Materials, Central Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

Abstract: Due to the high Curie temperature, superior magnetic properties and good environmental stability, Sm₂Co₁₇-based permanent magnet materials have been widely used in high-technology fields, such as electric vehicles, high-speed rail, etc., as well as national defense scientific field. Western developed countries list Sm₂Co₁₇-based permanent magnet materials as one of the most important materials which should be researched. The development of samarium cobalt permanent magnetic materials has been nearly 40 years, and Sm₂Co₁₇-based permanent magnets have been developed as three series: high maximum-energy-product, low remanence-temperature-coefficient and high-temperature materials. In this paper, based on the high performance, low temperature coefficient and high temperature application, the researches and developments of samarium cobalt permanent magnetic materials were summarized, and coercivity mechanism of Sm₂Co₁₇-based permanent magnetic materials was discussed. Finally, the development prospects of this type of permanent magnets were presented.

Key words: samarium cobalt permanent magnets; maximum energy product; temperature coefficient; coercivity mechanism

1 前 言

Sm₂Co₁₇基烧结永磁体, 介于第一代 SmCo₅ 基烧结永磁体和第三代 Nd-Fe-B 系永磁体之间, 是第二代稀土永磁材料。基于其独特的高温磁性能和优良的磁稳定性(优异的抗氧化性和抗腐蚀性), Sm₂Co₁₇基烧结永磁体仍是不可替代的一种永磁材料, 被广泛应用于国防军工、航空航天、微波器件、传感器、磁力泵、高端电机等行业。

根据 Sm₂Co₁₇基烧结永磁体磁特性的不同, 可分为高磁能积钐钴、低剩磁温度系数钐钴、高使用温度钐钴 3 种。高磁能积钐钴永磁的最大磁能积可达到 35 MGOe; 低剩磁温度系数钐钴的剩磁可逆温度系数在 0 ~ 0.03%/℃; 高使用温度钐钴的最高使用温度可达 500 ℃ 及以上。

本文介绍这 3 种 Sm₂Co₁₇基烧结永磁体的国内外研究进展, 并对 Sm₂Co₁₇基烧结永磁体的后续研究提出展望。

2 钐钴永磁材料的研究进展

2.1 高磁能积钐钴永磁材料研究进展

高磁能积永磁体能促使电机、信息等领域的小型化和高效化, 现代工业的发展对高磁能积永磁体的依赖日

收稿日期: 2015-07-20

第一作者: 朱明刚, 男, 1961 年生, 教授, 博士生导师

通讯作者: 李 卫, 男, 1957 年生, 教授, 博士生导师, Email: weili@cisri.com.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.11.01

趋增强。目前, Nd-Dy-Fe-B 磁体在 150 °C 工作温度下得到广泛使用。另一方面, 晶界重构及其 Dy 含量的优化研究有助于较少重稀土 Dy 的使用量。然而, 当工作温度升至 200 °C 时, 磁体中 Dy 元素的使用量却大幅提升, 不利于控制成本等。因此, 高磁能积钕钴磁体优异的温度稳定性和零重稀土使用获得广泛关注^[1]。此外, 高磁能积高矫顽力钕钴永磁材料的综合性能已接近超高矫顽力 NdFeB 永磁。由于超高矫顽力 NdFeB 永磁中添加较多的昂贵重稀土, 所以高磁能积高矫顽力钕钴永磁与超高矫顽力 NdFeB 永磁的成本相近。因此, 高磁能积钕钴永磁在需要高矫顽力磁体的使用领域(比如高速电机), 具有高的性价比, 具备一定的竞争优势。

Sm₂Co₁₇基烧结永磁体一般被写作为 Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_z, 其显微组织为一种胞状组织结构, 由 2:17R 胞(Th₂Zn₁₇型晶体结构)和 1:5H 胞壁(CaCu₅型晶体结构)和贯穿其中的平行的富 Zr 相薄层组成。2:17R 胞为长轴沿易磁化轴 c 轴的长菱形, 内为三方晶系富 Fe 的 Th₂Zn₁₇型菱方 Sm₂(Co, Fe)₁₇主相, 大小一般在 50~200 nm 之间; 1:5H 相的薄层是六方晶系富 Cu 的六角 CaCu₅型 Sm(Co, Cu)₅胞壁相, 厚度为 5~20 nm。

为提高钕钴磁体的综合磁性能, 科研工作者开展了大量的研究。我们知道, 永磁材料的最大磁能积理论值与其饱和磁化强度的平方成正比。提高永磁体磁能积的首要条件是提高磁体的饱和磁化强度, 只有高的饱和磁化强度, 才可能得到高的剩磁, 从而得到高的磁能积。而磁能积又是结构敏感量, 因此, 在提高饱和磁化强度同时, 需要对磁体的胞状组织结构进行优化。

通过成分优化, 配合相应的热处理工艺调整磁体的微观结构, 进而有效地提高钕钴磁体的饱和磁化强度和磁能积^[2]。磁体中菱方的 2:17 型结构的主相中的 Fe 为最重要的因素。Sm₂Co₁₇相的饱和磁极化强度 J_s 约为 12 kGs, 随着 Fe 元素的添加, Sm₂(Co_{0.8}Fe_{0.2})₁₇合金的 J_s 为 13.5 kGs, 进一步增加 Fe 含量, Sm₂(Co_{0.7}Fe_{0.3})₁₇合金的 J_s 达到了 16.3 kGs^[3]。然而, 当 Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_z 磁体中 Fe 含量超过 25% 时(质量分数), 胞状组织会出现异常增大, 尺寸将超过 150 nm, 同时 z 值的大小也直接影响胞状组织尺寸, Liu J F 的研究认为 Sm(Co_{bal}Fe_{0.244}Cu_{0.08}Zr_{0.033})_z 磁体中 z 值为 9.1 时, 胞状组织平均尺寸也超过 150 nm, 而尺寸过大的胞状组织不利于胞状结构的均匀性并导致磁体矫顽力和退磁曲线方形度的急剧恶化^[1,4]。

近年来, 研究者对于高 Fe 含量 Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_z 磁体的微结构及其所导致的不良影响的研究显示, 通过热处理工艺的优化和额外增加热处理环节可以优化磁体的磁性能。Yosuke Horiuchi^[4]等人对 Sm(Co_{bal}Fe_{0.35}

Cu_{0.06}Zr_{0.018})_{7.8} 磁体的固溶工艺进行了研究, 认为适当的固溶温度能优化淬火态合金的相组成, 从而提高磁体的 B_r 和内禀矫顽力 H_{cj} , 最佳固溶温度 1 423 K 时所制备磁体的磁性能为: $B_r = 12.22$ kGs, $H_{cj} = 12.7$ kOe, $(BH)_{\max} = 32.2$ MGOe。随后, 通过微调 Zr 含量使磁体 H_{cj} 提升至 18.6 kOe, 另一方面, 引入预时效工艺促使淬火态合金中的 Cu 元素的均匀分布, 细化胞状组织尺寸从而提高了磁体的方形度, 磁体 $(BH)_{\max}$ 从 31.5 MGOe 提高到 33.4 MGOe^[5]。近期, Yosuke Horiuchi 等人发现多级固溶工艺会导致磁体晶粒的长大, 从 44.1 μm 增至 59.1 μm, 可提高磁体的方形度, 使磁体 $(BH)_{\max}$ 达到了 35.4 MGOe^[6]。Liu J F 等人证实了通过固溶和额外时效工艺的调整可优化磁体的磁性能, 并且当 Fe 含量为 20% 时(质量分数), 制备的 Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_z 磁体 $(BH)_{\max}$ 达 33 MGOe^[1]。

钢铁研究总院开展了高 Fe 含量(合金铸锭的名义成分为: Sm(Co_{bal}Fe_{0.245}Cu_{0.07}Zr_{0.02})_{7.8}, 原子百分数)钕钴永磁的磁特性研究^[7,2]。采用球磨制粉, 通过优化热处理工艺, 得到较佳的磁性能是: $B_r = 11.57$ kGs, $H_{cj} = 9.46$ kOe, $(BH)_{\max} = 27.8$ MGOe。Yosuke Horiuchi 的报道中采用的制粉工艺为湿法球磨工艺, 湿法球磨工艺为一种开放式的制粉方式, 不利于控制磁粉中的氧含量。而高速气流粉碎技术(气流磨), 其气流是在管道内循环使用, 其氧含量可控, 已被广泛用于高性能 NdFeB 磁体的研制和量产。钢铁研究总院早在 2007 年即开展了钕钴磁体的高速气流粉碎技术研究, 在气流磨制备钕钴磁粉具备了一定的研究经验和取得了系列成果。另一方面, Yosuke Horiuchi 等人报道的工艺流程过于复杂且技术参数控制难度过大, 不利于产业化的推广。基于上述原因, 针对相同名义成分, 对比研究了用气流磨工艺和球磨工艺制备的磁体的磁性能^[8]。图 1 显示用气流磨粉所制得磁体的磁性能是: $B_r = 11.33$ kGs, $H_{cj} = 32.83$ kOe, $(BH)_{\max} = 30.4$ MGOe。Sm₂Co₁₇基烧结永磁体综合磁性能($(BH)_{\max} + H_{cj}$)达到 63.23, 优于 Yosuke Horiuchi 等人报道的。

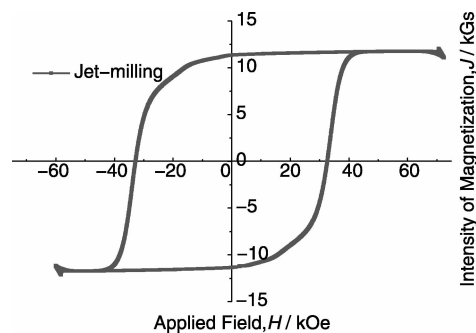


图 1 磁体的 J - H 退磁曲线

Fig. 1 J - H demagnetization curve of magnet

针对用气流磨粉所制得磁体的 H_{cj} 是球磨的 3 倍以上的这一实验结果, 作者课题组分析了原因。图 2 分别是用球磨粉(图 2a)和气流磨粉(图 2b)制得的磁体的 SEM 背散射电子照片, 图中的白色相是 Sm_2O_3 。由图 2 可见, 用球磨粉制得的磁体的氧含量大于气流磨的, 这个结果与测氧仪所给出的测试结果相一致。分析认为: 之所以用气流磨粉所制得磁体的 H_{cj} 是球磨的 3 倍以上, 主要是因为磁体的氧含量的不同导致磁体的实际成分不同, 即球磨的磁体内没有足量的 SmCo_5 形成畴壁钉扎相^[4]。

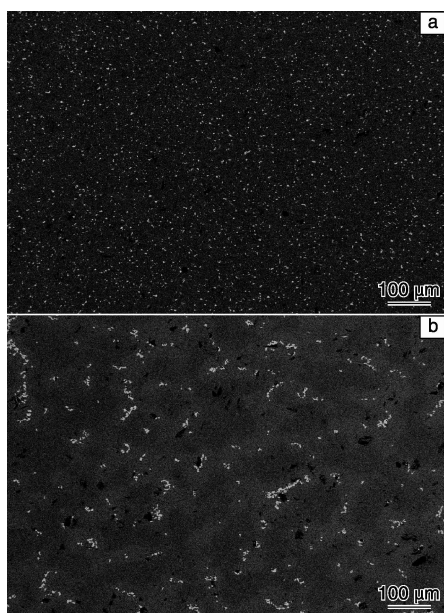


图 2 球磨粉(a)和气流磨粉(b)制备的磁体的 SEM 背散射电子照片

Fig. 2 BSEI of magnets made of ball-milled powder (a) and jet-milled powder (b) tested by SEM

随着多年的技术积累和长期的研究, 钢铁研究总院已具备批量生产性能一致性好的高性能 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 基烧结永磁体 ($(BH)_{\max} = 30 \text{ MGOe}$) 的能力。目前, 钢铁研究总院永磁组已经掌握了更高磁能积牌号 ($(BH)_{\max} > 31 \text{ MGOe}$) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 基烧结永磁体的小批量生产技术, 跻身国内制备高性能 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 基烧结永磁体第一流研究和生产梯队。

2.2 低剩磁温度系数钕钴永磁材料研究进展

2.2.1 低剩磁温度系数钕钴永磁材料的制备

温度稳定性是永磁体抵抗因温度升高产生的磁通不可逆损失的能力, 而可逆磁通部分, 在应用中不同温度下提供持续的磁通的关键部分, 永磁体随温度改变产生的可逆磁通损耗可用剩磁温度系数 α 来表示。

目前, 军事和航空航天领域亟需一种可在 $-50^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 间具有很低的剩磁温度系数的永磁体。表 1 列出

了代表性永磁材料的剩磁温度系数 α 。

表 1 代表性永磁材料的剩磁温度系数 α

Table 1 Temperature coefficient of remanence (α) of some representative permanent materials

Materials	$\alpha / \% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$
Ferrite	-0.2
Al-Ni-Co	-0.03 ~ -0.02
Nd-Fe-B	-0.11
SmCo_5	-0.04
Normal $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	-0.035

对于稀土-过渡族金属 ($RE\text{-TM}$) 合金, 当 RE 为轻稀土元素 (例如: Sm, Nd, Pr, Ce 等), 磁化强度随着温度升高而下降。当 RE 为重稀土元素 (例如: Gd, Tb, Er, Ho, Dy 等), 合金的磁化强度与温度呈现非线性的趋势: 在一定温度范围内, 磁化强度随温度上升而增大直至合金获得最大磁化强度温度点。这是因为轻稀土元素的亚晶格耦合平行于过渡族元素的亚晶格, 对于重稀土元素, 耦合方向为反平行。利用这一现象, 研究者通过重稀土元素的添加可以制备剩磁温度系数接近于零的稀土永磁材料。

Liu S 等人^[9]研究了一些重稀土和轻稀土钴基磁体的高温行为。其研究背景是: 在 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体中加入适量的 Gd, 可使 α (室温 $\sim 150^\circ\text{C}$) 近乎于 0, 但是 Gd 的温度补偿效应的最高温度是 $\sim 285^\circ\text{C}$, 所以若想进一步提高温度补偿的温度, 需要研究其他的重稀土元素的加入效果。 $RE1(\text{Co}_{0.74}\text{Fe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.4}$ ($RE1 = \text{Er, Tb, Dy}$) 和 $RE2(\text{Co}_{0.68}\text{Fe}_{0.22}\text{Cu}_{0.07}\text{Zr}_{0.03})_{7.4}$ ($RE = \text{Sm, Ho, Gd}$) 的饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 的温度依赖性如图 3 所示。设极大的 $4\pi M_s$ 对应的温度是 T_{peak} , Er-Co 磁体对应的是 480°C , Ho-Co 是 370°C , 都大于 Gd-Co 的 285°C , 这为该领域的研究提供了思路。

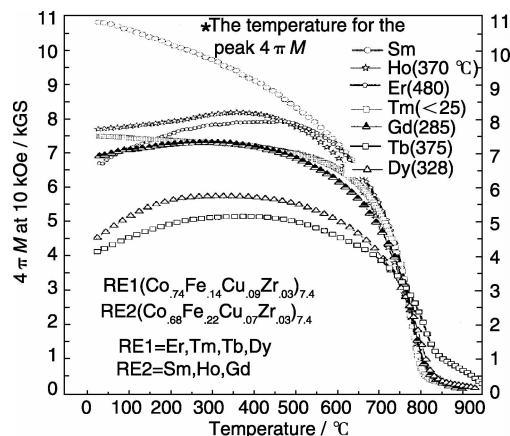


图 3 10 kOe 时不同磁体材料的 $4\pi M_s$ 与温度的关系

Fig. 3 Dependence of magnetization $4\pi M_s$ on temperature at 10 kOe

Liu J F 通过 Er/Gd 共掺取代 Sm 并优化热处理工艺, 制得了最大磁能积为 19 MGOe 并具有极低剩磁温度系数的磁体, 磁体退磁曲线如图 4 所示。磁体在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度内表现出极低的剩磁温度系数, 仅为 $0.0001\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。

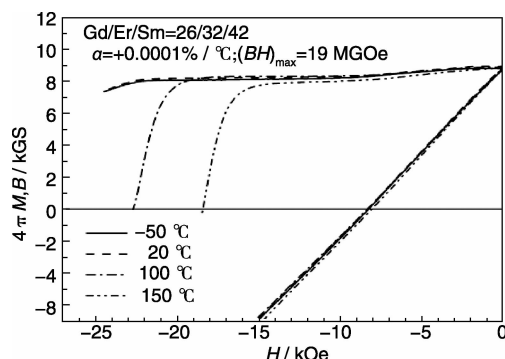


图 4 最大磁能积 19 MGOe 的 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_2$ 磁体不同温度下退磁曲线^[1]

Fig. 4 Demagnetization curves at different temperature of $(\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er})(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_2$ magnets with $(BH)_{\max} = 19\text{ MGOe}$

2.2.2 钕钴磁体剩磁温度系数检测方法

现有测试永磁材料剩磁温度系数的技术主要有闭合磁路和开路磁通两种测试方法。闭合磁路测试方法得到的剩磁温度系数 $\alpha(B_r)$ 可表示为式(1):

$$\alpha(B_r) = \frac{B_r(T_2) - B_r(T_1)}{B_r(T_1) \cdot [T_2 - T_1]} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\alpha(B_r)$ 为剩磁温度系数, 单位为 $^{\circ}\text{C}^{-1}$; $B_r(T_1)$ 为温度 T_1 下的剩磁值, 单位为特斯拉; $B_r(T_2)$ 为温度 T_2 (高温) 下的剩磁值, 单位为特斯拉。

开路磁通测试方法得到的剩磁温度系数 $\alpha(B_r)$ 可表示为

$$\alpha(B_r) = \frac{\Phi(T_2) - \Phi(T_1)}{\Phi(T_1) \cdot [T_2 - T_1]} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\alpha(B_r)$ 为剩磁温度系数, 单位为 $^{\circ}\text{C}^{-1}$; $\Phi(T_1)$ 为温度 T_1 下的开路磁通值, 单位为韦伯; $\Phi(T_2)$ 为温度 T_2 (高温) 下的开路磁通值, 单位为韦伯。

对于闭合磁路测试方法, 受积分器精度的制约, 剩磁的测量误差在百分之一的量级, 所以仅适用于剩磁温度系数较大的永磁材料的量测 (JB/T 8986-1999)。对于低剩磁温度系数永磁材料 (如钕钴磁体, $\alpha(B_r)$ 优于 $-3 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$), 选取一定的形状保证试样具有较小的退磁场, 且在测量温度范围内磁性随温度变化不大, 可近似认为在测量温度范围内试样退磁曲线的斜率恒定, 因此可以通过开路测量试样的开路磁通温度系数, 来表征永磁材料的剩磁温度系数。

现有开路磁通测试方法中, 通常有两种方式: (1) 采用“试样不动、线圈动”的模式, 即试样固定, 检测线圈与圆柱试样同轴, 且相对于试样作切割磁力线单向单次运动。针对此方法, 钢铁研究总院作为标准起草单位已申报国家标准, 并得到了北京中科三环高技术股份有限公司和包头稀土研究院等相关单位的验证, 目前申报的国家标准处于报审状态。(2) 采取“线圈不动、试样动”的模式, 即固定检测线圈, 圆柱状试样与检测线圈同轴且同心, 试样在线圈内翻转。将线圈中的检测信号通过前置放大器或锁相放大器放大, 再由高精度低漂移积分器获得磁通, 测试不同温度下的磁通, 通过公式(2)得到试样的开路剩磁温度系数。此方法, 钢铁研究总院已获得国家发明专利授权 (专利号: ZL 2011 1 0452026.6)^[10]。

2.3 高使用温度钕钴永磁材料研究进展

传统 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_2$ 磁性材料的矫顽力温度系数 β 较大, 矫顽力随温度升高衰减很快, 导致最高工作温度仅为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。高使用温度 SmCo 永磁材料是在传统 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_2$ 磁体上通过成分和工艺参数的调整发展起来的, 是一种具有较低矫顽力温度系数的永磁体。进一步研究表明其低矫顽力温度系数与微观结构的优化、微观成分分布和磁畴结构有关。

改善 β 系数对使用温度的提高是最有效的。可以说高使用温度 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_2$ 磁体就是低 β 。基于此认识, Kim 等^[11]制备出室温 18.68 kOe 、 $\beta(21 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}) = -0.14\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 的 1:7 型钕钴永磁体, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $H_{ej} \sim 5.1\text{ kOe}$ 。Liu J F 等^[12]报道了 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 $H_{ej} = 10.8\text{ kOe}$ 的高温磁体。

新型高使用温度 2:17 型 SmCo 永磁体与传统 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_2$ 磁体主要区别在于 Sm, Cu 和 Fe 元素的含量。1999 年, Liu J F 等研究了 Fe 含量对 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_2$ 磁体磁性能的影响, 指出一定范围内 Fe 含量的增加可以提高磁体矫顽力, 最后下降较快, 还指出较小的 z 值有利于获得低矫顽力温度系数的磁体^[4]。另一方面, 随着 Fe 含量增加, 磁体的矫顽力温度系数增大, 认为要获得较低的矫顽力温度系数必须降低 Fe 含量, 由此制得的磁体在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时矫顽力为 $\sim 10\text{ kOe}$ 。同年, 该团队重点研究了 $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_x\text{Zr}_{0.033})_2$ 的 z 值和 Cu 含量对磁体磁性能和微结构的影响, 发现增加 Cu 含量对磁体矫顽力提升很明显, 当 $x = 0.108$ 时的磁体矫顽力超过了 40 kOe , 微结构研究表明, Cu 含量提升有助于形成更多的胞壁相并使胞状组织尺寸细化, 这一点被认为是磁体矫顽力提升的关键。图 5 为不同 Cu 含量 $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_x\text{Zr}_{0.033})_2$ 磁体的退磁曲线。

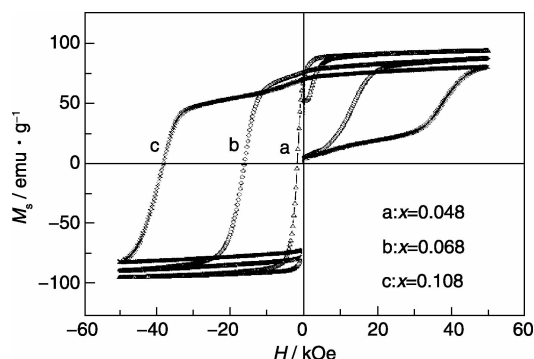


图 5 不同 Cu 含量 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_x\text{Zr}_{0.033})_z$ 磁体的磁滞回线^[19]

Fig. 5 Typical hysteresis loops of $\text{Sm}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_x\text{Zr}_{0.033})_z$ magnets with $x = 0.048, 0.068$ and 0.108 , respectively^[19]

钢铁研究总院的郭朝晖等^[13]通过调整 Sm 的含量、Fe 的含量和优化磁体的制备工艺成功制得 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $H_{\text{cj}} = 8\text{ kOe}$, $(BH)_{\text{max}} = 10.55\text{ MGOe}$ 的钐钴烧结磁体。

2.4 钐钴永磁材料的微结构和矫顽力机制研究进展

烧结 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ 主要由 3 种组织构成: 富 Fe 的菱方 $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ 相作为主相被富 Cu 的胞壁 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$ 相隔开, 还有富 Zr 的片状相。对于经 $800\text{ }^\circ\text{C} \sim 860\text{ }^\circ\text{C}$ 等温时效 $10 \sim 20\text{ h}$ 、随后缓慢冷却至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的磁体, 人们普遍认为 $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ 主相提供了高的剩余磁化强度, 胞壁相对畴壁的钉扎作用产生矫顽力, 而富 Zr 的片状相为时效过程中 Cu 元素向胞壁相中的扩散提供通道。

2.4.1 钐钴永磁材料的冶金学行为

$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 基烧结永磁体存在多种稳定的组分范围, 因此, 添加元素没有改变合金的稳定相区域。Ray A E 在 Sm-Co 相图中富 Co 部分的稳定相区域基础上, 对 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ ($z = 6.8 \sim 8.5$) 合金的冶金行为进行了模拟, 提出了 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ 合金中不同组成元素之间的作用如下^[15]:

(1) 当 SmCo_5 合金中存在 Fe 元素时, 容易发生 Co-Fe 相的偏析, 导致磁体磁性能恶化。Cu 元素可以有效地抑制这种偏析, 另一方面可以降低等温时效过程中 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ 合金中的 1:5 相的析出温度^[14];

(2) Fe 元素抑制了时效过程中含 Cu 的 2:17R 相分解为 1:5 相和 Co-Cu 固溶相^[15];

(3) Zr 元素抑制了 Fe 含量大于 10% 的 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu})_z$ 相分解为 1:5 相和 Co-Fe 固溶相, 稳定了含 Fe 的 2:17R 相^[16];

(4) Cu 和 Fe 还可以拓宽 2:17R 相在富 Sm 区域的固溶温度。

另一方面, Ray A E 认为高温固溶后急速冷却至室温

可形成 2:17R 相单相合金, 胞状组织形成于等温时效阶段, 多级时效和缓慢冷却阶段形成了富 Cu 的胞壁组织。此外, 时效处理过程中 Cu 元素从 2:17R 相向胞壁 1:5 相扩散的驱动力为 Cu 元素在 2:17R 相中的固溶度低。

2.4.2 钐钴永磁材料的矫顽力来源

钐钴永磁材料的室温条件下矫顽力机理是畴壁钉扎型, 即来源于胞壁 1:5H 相对畴壁的钉扎。但是就分级回火或缓冷工艺对于矫顽力的影响一题而言, 存在两种不同的观点。

日本的学者 Gopalan R 等^[17-19]认为在分级回火或者缓冷处理过程当中, H_{cj} 的增加是因为 Cu 元素在胞壁 1:5H 相中的聚集和再分布现象, 具体地讲, H_{cj} 的增加与 Cu 元素在主相 2:17R 和胞壁 1:5H 相边界区域的含量的增加有关, 此增加引起了胞壁 1:5H 相和主相 2:17R 之间的畴壁能密度之差发生变化, 从而引起矫顽力的增大。近年来, Xiong X Y 等^[20]采用 3DAP 对胞壁附近的 Cu 含量进行定量分析, 计算了胞壁 1:5 相和附近 2:17 相的磁晶各向异性常数 K_1 并提出: 没有 Cu 富集的 1:5 胞壁相磁晶各向异性常数 K_1 很大 (约为 8.1 MJ/m^3), 而 2:17R 相的 K_1 仅为 2.9 MJ/m^3 。因此, 没有经过缓慢冷却的合金中胞壁 1:5 相成为畴壁的排斥型钉扎中心。缓慢冷却过程中, 胞壁相中的 Cu 含量上升导致其 K_1 下降。由于 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 的畴壁比 SmCo_5 更宽, 因此 Cu 元素在胞壁附近的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相中的富集所引起的 K_1 的下降速率远快于胞壁 1:5H 相的下降速率, 所以胞壁附近的 2:17 相的 K_1 远低于 1:5 相和中心 2:17 主相的 K_1 , 所以会形成 K_1 值的凹陷区域。这一部分胞壁边缘和 K_1 急剧下降后的 2:17 相成为新的畴壁的吸引型钉扎中心。

德国的学者 Kronmüller H 和 Goll D 等^[21-22]则认为未经缓慢冷却的 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ 合金中并没有形成高各向异性的 1:5 型胞壁相, 而是形成了类似 2:7 和 5:19 的 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 型低各向异性相, 分级回火或者缓冷过程中的磁体的 H_{cj} 的增加是一个复杂的过程, 在此过程中, 兼备 Cu 元素的扩散和温度逐渐降低两个条件, 热力学平衡被转移到 1:5H 相, 该过程类似于反调幅分解过程, 即: $2:7\text{R} + 5:19\text{H} + 2:17\text{R} \rightarrow 1:5\text{H}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 方才形成 1:5H 相。

$\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ 具有非单调的矫顽力温度系数, 为了解释这一现象, 科研工作者从不同角度进行研究。Kronmüller H 首先用实验证明了 Cu 含量增加会导致 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$ 自发磁化强度 J_s 和磁晶各向异性的恶化, 该结论与 Lectard 的结论一致。然后对不同温度下胞壁附近各相的磁晶各向异性常数 K_1 分别进行了计算^[23-24], 如图 6。由于 1:5 相的居里温度更低, 当温度升高时其各

向异性下降速度比 2:17 相更快。由于胞壁 1:5 相的芯部 Cu 含量高于边界, K_1 下降高于其他部位。当温度在中间段时, 会形成图 6 所示的双峰 K_1 分布, 此时矫顽力仍然由钉扎机制控制, 钉扎中心为磁晶各向异性常数较高的 1:5 相, 对畴壁是排斥的。当温度继续升高但低于居里温度时, 主相 2:17 相的 K_1 大于胞壁 1:5 相, 此时 1:5 相对畴壁作用是吸引的。当温度高于 1:5 相的居里温度时, 矫顽力完全由形核机制决定。另一方面, Panagiotopoulos 认为钉扎机制和形核机制在一定温度范围内是共存的, 即: 随着温度升高, 钉扎机制作用强度逐渐降低, 而形核机制作用强度逐渐增强。因此他认为这一过程中存在钉扎机制向形核机制的转变并从畴壁能密度方面解释了这一现象。1:5 相的 K_1 远大于 2:17 相, 然而随着温度上升, $K_1^{1:5}$ 比 $K_1^{2:17}$ 下降更快, 对应的畴壁能密度 $\gamma_{1:5}$ 也下降得更多, 因此存在某一温度 $K_1^{2:17}$ 将比 $K_1^{1:5}$ 更大, 他认为该温度为排斥型钉扎和吸引型钉扎的转变温度 T_{cr} 。当温度低于 T_{cr} 时, 磁体矫顽力由 $\gamma_{1:5} - \gamma_{2:17}$ 决定, 随着温度升高 $\gamma_{1:5} - \gamma_{2:17}$ 值变小, 温度高于 T_{cr} 时, 矫顽力由 $\gamma_{2:17} - \gamma_{1:5}$ 决定, 因此在 1:5 相居里温度以下时, 随着温度升高矫顽力先减小后增加。另外, Panagiotopoulos 还认为当常温畴壁钉扎为吸引型时, 随着温度升高 $\gamma_{2:17}$ 下降, 所以矫顽力变小。当温度超过 1:5 相居里温度时, 矫顽力都由形核机制控制。可见, $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ 合金中复杂的矫顽力机制决定了其非单调的矫顽力温度系数^[24]。

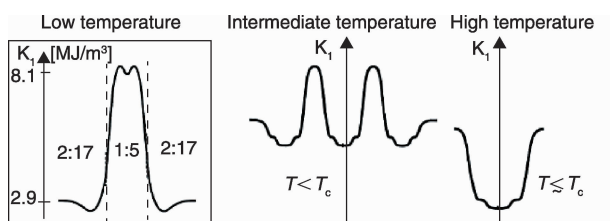


图 6 $T_c^{1:5} < T_c^{2:17}$, 不同温度范围的胞内和胞壁的 K_1 剖面图

Fig. 6 K_1 -profiles in the cells and cell walls for different temperature ranges when $T_c^{1:5} < T_c^{2:17}$

近年来, 钕钴永磁材料在微磁结构方面也取得一些进展。Gutfleisch O 等^[25]系统研究了高温磁体 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.784}\text{Fe}_{0.100}\text{Cu}_{0.088}\text{Zr}_{0.028})_{7.19}$ 的磁畴结构的演变和矫顽力。等温退火热处理态磁体的畴结构较宽 (畴宽 $\sim 10 \mu\text{m}$), 矫顽力小 ($\sim 1 \text{ kOe}$), 缓冷后的磁体的畴结构的尺寸尽管仍然大于胞状结构的 100 nm , 但是较之前的变得细小 (小于 $1 \mu\text{m}$)。钢铁研究总院的方以坤等^[26-27]研究了 $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.25}\text{Cu}_{0.07}\text{Zr}_{0.02})_{7.5}$ 的未经固溶处理的终态磁体和经固溶处理的终态磁体的磁畴结构。结果表明, 未经固溶处理的磁体的畴结构不均匀, 大小不一; 经固溶处理的

均匀, 且为细小的畴结构。

3 结 语

追求高性能 (包括高 B_r 、高 H_{cj} 和高 $(BH)_{\text{max}}$) 一直是稀土永磁材料发展中永恒的旋律。能否研制出高性能 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 基烧结永磁体在某种程度上折射出一个国家在粉末冶金和武器装备制造方面的水平, 所以, 更高 $(BH)_{\text{max}}$ 的突破是我国钕钴永磁材料发展的必经之路; 在低剩磁温度系数钕钴永磁材料方面, 研制出 $|\alpha| < 0.001 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ 的超低温度系数烧结永磁体是未来的发展方向, 与此同时, 超低温度系数的检测设备急需得到研制; 在高使用温度钕钴永磁材料方面, 如何研制出在更高温度 ($> 500^\circ\text{C}$) 下长期服役的高温钕钴永磁材料是需要研究的问题。

参考文献 References

- [1] Liu J F, Marinescu M. *Recent Developments in Sm(Co, Cu, Fe, Zr)z Magnets* [C]. New York: Rare Earth Permanent Magnets & Their Applications, 2014: 39-44.
- [2] Liu J P, Fullerton E, Gutfleisch O, et al. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications* [M]. Springer Science Business Media, LLC, 2009: 337-372.
- [3] Ray A E, Strant K J. *Research and Development of Rare Earth-Transition Metal Alloys as Permanent Magnet Materials* [M]. Technical Report AFML-TR-72-202, 1971: 8-26.
- [4] Horiuchi Y, Hagiwara M, Okamoto K, et al. Effects of Solution Treated Temperature on the Structural and Magnetic Properties of Iron-Rich $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_z$ Sintered Magnet [J]. *IEEE Trans Magn*, 2013, 49(7): 3 221-3 224.
- [5] Horiuchi Y, Hagiwara M, Okamoto K, et al. Effect of Pre-aging Treatment on the Microstructure and Magnetic Properties of $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{7.8}$ Sintered Magnets [J]. *Materials Transactions*, 2014, 55(3): 482-488.
- [6] Horiuchi Y, Hagiwara M, Endo M, et al. Influence of Intermediate-Heat Treatment on the Structure and Magnetic Properties of Iron-Rich $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_z$ Sintered Magnets [J]. *J Appl Phys*, 2015, 117: 17C704.
- [7] Sun Wei (孙 威), Zhu Minggang (朱明刚), Fang Yikun (方以坤), et al. 高剩磁钕钴合金等温退火过程的组织演化和磁性能的关联 [J]. *Chinese Journal of Rare Metals* (稀有金属), 2014, 38(6): 1 017-1 021.
- [8] Sun W, Zhu M G, Fang Y K, et al. Magnetic Properties and Microstructures of High-Performance $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ Based Alloy [J]. *J Magn Magn Mater*, 2015, 378: 214-216.
- [9] Liu S, Ray A E. $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ Magnets with High Fe Content [J]. *IEEE Trans Magn*, 1989, 25: 3 785-3 787.
- [10] Fang Yikun (方以坤), Guo Zhaohui (郭朝晖), Zhu Minggang

- (朱明刚), *et al.* *Equipment and Method for Detecting Temperature Coefficient of Remanence* (剩磁温度系数检测设备和方法): China, 0452026. 6[P]. 2011-12-19.
- [11] Kim A S. High Temperature Stability of SmTM Magnets [J]. *Appl Phys*, 1998, 83(11): 6 715-6 717.
- [12] Liu J F, Ding Y, Zhang Y, *et al.* New Rare-Earth Permanent Magnets with an Intrinsic Coercivity of 10 kOe at 500 °C [J]. *J Appl Phys*, 1999, 85(8): 5 660-5 662.
- [13] Guo Z H, Pan W, Li W. Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_z Sintered Magnets with a Maximum Operating Temperature of 500 °C [J]. *J Magn Magn Mater*, 2006, 303: e396-e401.
- [14] Perry A J, Menth A. Permanent Magnets Based on Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_z [J]. *IEEE Trans Magn*, 1975, 11(5): 1 423-1 425.
- [15] Perry A J. The Eutectoid Transformation of Sm(Co, Cu)₅ [J]. *IEEE Trans Magn*, 1976, 12(6): 962-964.
- [16] Nagel H, Menth A. Influence of Cu-Content on the Hard Magnetic Properties of Sm(Co, Cu)_{2:17} Compounds [J]. *IEEE Trans Magn*, 1978, 14(5): 671-673.
- [17] Gopalan R, Xiong X Y, Ohkubo T, *et al.* Nanoscale Microstructure and Magnetic Properties of Melt-Spun Sm(Co_{0.725}Fe_{0.1}Cu_{0.12}Zr_{0.04}B_{0.015})_{7.4} Ribbons [J]. *J Magn Magn Mater*, 2005, 295(1): 7-20.
- [18] Gopalan R, Ohkubo T, Hono K. Identification of the Cell Boundary Phase in the Isothermally Aged Commercial Sm(Co_{0.725}Fe_{0.1}Cu_{0.12}Zr_{0.04})_{7.4} Sintered Magnet [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54: 1 345-1 349.
- [19] Gopalan R, Hono K, Yan A, *et al.* Direct Evidence for Cu Concentration Variation and Its Correlation to Coercivity in Sm(Co_{0.74}Fe_{0.1}Cu_{0.12}Zr_{0.04})_{7.4} Ribbons [J]. *Scripta Materialia*, 2009, 60: 764-767.
- [20] Xiong X Y, Ohkubo T, Koyama T, *et al.* The Microstructure of Sintered Sm(Co_{0.72}Fe_{0.20}Cu_{0.055}Zr_{0.025})_{7.5} Permanent Magnet Studied by Atom Probe [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 737-748.
- [21] Kronmüller H, Goll D. Micromagnetic Analysis of Pinning-Hardened Nanostructured, Nanocrystalline Sm₂Co₁₇ Based Alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2002, 47: 545-550.
- [22] Kronmüller H, Goll D. Analysis of the Temperature Dependence of the Coercive Field of Sm₂Co₁₇ Based Magnets [J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48: 833-838.
- [23] Lectard E, Allibert C H, Ballou R. Saturation Magnetization and Anisotropy Fields in the Sm(Co_{1-x}Cu_x)₅ Phases [J]. *J Appl Phys*, 1994, 75: 6277-6279.
- [24] Panagiotopoulos I, Gjoka M, Niarchos D. Angular Dependence of Coercivity in Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_z Magnets [J]. *J Magn Magn Mater*, 2004, 279(2-3): 389-395.
- [25] Gutfleisch O, Kronmüller H, Khlopkov K, *et al.* Evolution of Magnetic Domain Structures and Coercivity in High-Performance SmCo_{2:17}-Type Permanent Magnets [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 997-1008.
- [26] Fang Y K, Chang H W, Guo Z H, *et al.* Magnetic Microstructures of Phase-Separated Sm-Co_{2:17}-Type Sintered Magnets [J]. *J Alloys and Comp*, 2008, 462(1-2): 376-380.
- [27] Li X M, Fang Y K, Guo Z H, *et al.* Magnetic Domain Structures of Precipitation-Hardened SmCo_{2:17}-Type Sintered Magnets; Heat Treatment Effect [J]. *Chinese Physics B*, 2008, 17: 2 281-2 287.

(编辑 惠 琼)