

# 烧结 $\text{SmCo}_5$ 合金 $750^\circ\text{C}$ 回火效应与内禀矫顽力<sup>①</sup>

潘树明<sup>②</sup>

(北京有色金属研究总院)

## 摘 要

用TEM、XRD及XPS技术研究了烧结 $\text{SmCo}_5$ 合金 $750^\circ\text{C}$ 回火效应与内禀矫顽力的关系。发现烧结 $\text{SmCo}_5$   $750^\circ\text{C}$ 回火后其内禀矫顽力严重降低的根本原因,并不是由于烧结 $\text{SmCo}_5$ 合金的共析分解和氧的增加,而是其共析分解的 $\text{SmCo}_{17}$ 相中存在某些多缺陷的区域,并在反磁化过程中成为反磁化形核中心。

**关键词:** 烧结合金,  $\text{SmCo}_5$ 回火效应, 内禀矫顽力

早在1970年, Wenstendorp就发现了烧结 $\text{SmCo}_5$ 合金的 $750^\circ\text{C}$ 回火效应<sup>[1, 2]</sup>。该效应的重要现象是:从 $25^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ ,  $\text{SmCo}_5$ 的内禀矫顽力一直下降,至 $750^\circ\text{C}$ 时达到最低值。1972年, Broeder等人指出<sup>[3]</sup>,  $\text{SmCo}_5$ 合金在 $750^\circ\text{C}$ 回火一段时间就共析分解为 $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 。1973年, Smeggile等人指出,此合金 $750^\circ\text{C}$ 回火内禀矫顽力下降的原因是 $\text{SmCo}_5$ 共析分解为 $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相<sup>[4]</sup>。1976年Broeder进一步指出,内禀矫顽力下降的原因是 $\text{SmCo}_5$ 在 $750^\circ\text{C}$ 溶解了更多的氧;因为该合金在这一温度附近,由于氧的富集形成了 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,不仅减弱了对畴壁的钉扎作用,而且促进了反磁化核的形成<sup>[5]</sup>。1980年Fidler等人提出,这种效应和个别 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相长大有关<sup>[6]</sup>。总之,对 $\text{SmCo}_5$ 合金回火效应的研究与讨论,一直延续至今,且其兴趣有增无减。因为对这个问题的研究不仅能促进矫顽力和磁学理论的发展,而且对制定热处理工艺有重要的实用价值。

我们用TEM、XRD及XPS技术测定了

烧结 $\text{SmCo}_5$ 合金 $750^\circ\text{C}$ 的回火效应与内禀矫顽力,明确提出了自己的观点。以下便详尽地报道这一研究及其结果。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

将99.8%Sm和99.5%Co在非自耗电弧炉内熔炼(氩气保护)得到铸态合金,再将此铸态合金在有机介质中粉碎到 $5\mu\text{m}$ 。在1.5T磁场下成形。成形毛坯在 $1135^\circ\text{C}$ 烧结30min,再降到 $900^\circ\text{C}$ 保温1h,急冷到室温,得到热退磁样品。

### 1.2 $\text{SmCo}_5$ 样品光电子能谱研究

在室温下测量了用氩离子剥离 $\text{SmCo}_5$ 样品的AES谱。AES的测量条件是:入射电子束能3keV,束流 $1\mu\text{A}$ ,调试电压6eV,倍增电压1200V,时间常数0.03S,放大倍数 $40\times$ ,真空度 $2\sim 4\times 10^{-7}\text{Pa}$ 。

XPS的主要测量条件是:以镁钨辐射作光源,电压8kV,电源30mA。通电50eV。

①于1991年9月8日收到修正稿

②高级工程师

图1示出经750℃回火后的SmCo<sub>5</sub>永磁合金从室温到900℃测量的钐,钴元素分凝的实验结果。由该图可见,样品经不同温度回火后,其氧百分量的变化一直不大,且在750℃时无峰值出现。

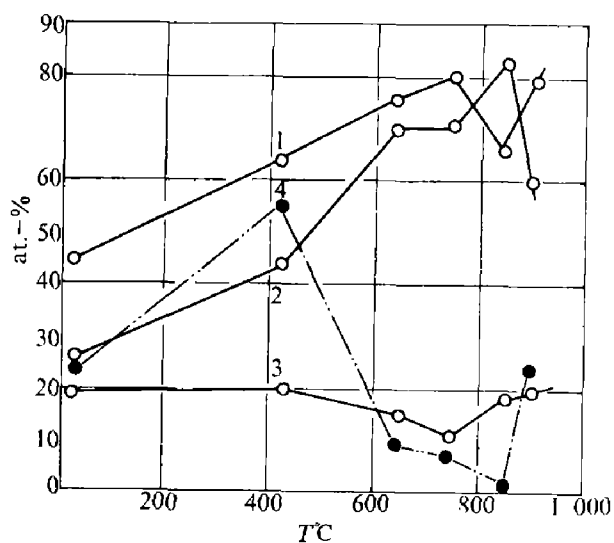


图1 SmCo<sub>5</sub>在温度T回火后的Sm, Co, O的分布

1—Sm(表面未溅射); 2—Sm(Ar<sup>+</sup>溅射5S);  
3—O(Ar<sup>+</sup>溅射5S); 4—Co(Ar<sup>+</sup>溅射5S)

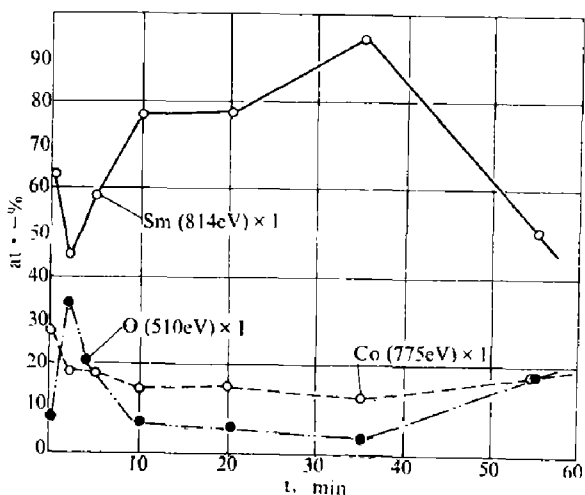


图2 SmCo<sub>5</sub>在750℃回火1h后的Sm, Co, O分布

图2示出,烧结SmCo<sub>5</sub>永磁合金样品经750℃回火后的光电子能谱结果。除剥离初期外,也没有发现经750℃回火的SmCo<sub>5</sub>永磁合金在750℃附近有氧的峰值出现。

### 1.3 X-射线衍射分析

X-射线衍射结果表明,在室温下仅有

SmCo<sub>5</sub>相。420℃回火1h便出现了Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>和Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>相。表明烧结SmCo<sub>5</sub>合金在420℃已发生了共析分解。

### 1.4 透射电子显微镜的动态观察

实验条件:薄膜样品制备方法是,先用线切割机将样品在垂直易磁化轴方向切成0.25mm薄片,然后用离子去薄机减薄到100nm左右,再装于TEM-1000侧插式加热样品台,在加速电压为1000kV、真空度为2.66×10<sup>-5</sup>Pa条件下,加温样品并进行动态观察。观察结果表明:SmCo<sub>5</sub>样品从室温加热到350℃前没有析出物;当温度升到350℃时,发现有小的析出物;到420℃时,在样品原来无任何沉淀物的位置上,可以清楚地观察到有高度弥散的析出物分布;保温10min后,该析出物长大到几十nm的尺度,有的甚至已经聚合。经分析这种析出物为Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>相,且其衍射花样中存在明显不同的两套花样。经分析计算分别为Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>和Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>相,证明SmCo<sub>5</sub>在420℃确已发生共析分解,此外Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>相还有图3所示的缺陷。

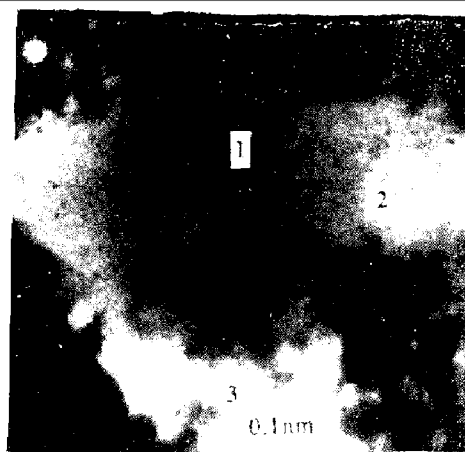


图3 Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>相上的缺陷(1, 2, 3)

其实Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>相的缺陷从600℃到800℃均可见到,在750℃时尤为明显;此时将SmCo<sub>5</sub>保温80min后,还发现有条纹状物出现。这种条纹状物是否为新相还有待于进一步研究。

### 1.5 样品内真矫顽力随回火温度的变化

将热退磁样品放在炉内,分别加热到

250、350、420、500、600、750、850、900 和 1000℃ 时回火 1 h, 再在室温下用 CL6-1 磁参数测量仪测量, 其结果如图 4 所示。从该图看出, 内禀矫顽力随温度的升高呈非线性变化, 且在 750℃ 时矫顽力最低。

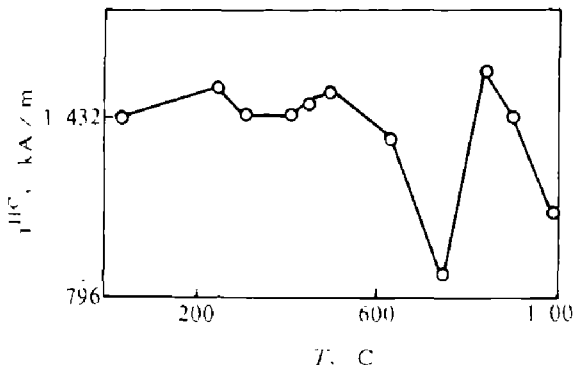


图 4  $\text{SmCo}_5$  样品经不同温度( $T$ ) 回火 1 h 后的矫顽力  $i^{\text{Hc}}$

## 2 讨论

烧结  $\text{SmCo}_5$  合金在 420℃ 回火 20 min 后的 X-射线衍射谱表明, 部分  $\text{SmCo}_5$  相共析已分解为  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  和  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  两相。但从图 4 看,  $\text{SmCo}_5$  在 420℃ 的内禀矫顽力和室温下的相比并无下降。所以, 认为  $\text{SmCo}_5$  在 750℃ 回火出现的矫顽力下降, 是由于  $\text{SmCo}_5$  共析分解所致理由不能令人信服。

光电子能谱研究结果表明,  $\text{SmCo}_5$  在 750℃ 回火后并无氧的峰值。认为  $\text{SmCo}_5$  在 750℃ 的矫顽力下降, 主要是由于氧的富集所致, 也是不妥的。

透射电镜对  $\text{SmCo}_5$  样品动态观察发现析出的  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  相不仅能继续长大, 且其缺陷会随着时间增长而增大, 在 750℃ 保温 80 min 后还观察到条纹状物。

综上, 我们认为  $\text{SmCo}_5$  矫顽力下降的主要原因在于: 温度变化产生 Sm、Co 的分凝, Sm、Co 又产生短程偏聚; 由于这种分凝和偏聚造成  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  的缺陷, 正是这种缺陷成为反磁化形核中心, 使  $\text{SmCo}_5$  的矫顽力下

降<sup>[7]</sup>。

$\text{SmCo}_5$  样品在 750℃ 回火后矫顽力严重下降的原因, 则是由于各晶粒中反磁化形核中心的产生和长大。这些形核中心的尺寸相当大, 其内部的磁各向异性很小。在给定反磁化核半径  $R$  的条件下, 形核场  $H_n$  的理论最小值可由下式计算:

$$2M_s H_n (4/3)\pi R^3 = 4\pi R^2 \gamma$$

$$\therefore H_n = (3/2)\gamma / M_s R \quad (1)$$

式中  $\gamma$  为畴壁能密度;

$M_s$  为饱和磁化强度

由于  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  的  $\gamma / M_s$  只是  $\text{SmCo}_5$  的 1/3, 因此在给定  $R$  下的  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  相中容易形核。在  $R=10$  和 100 nm 时, 算得  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  相中形核中心的  $H_n$  值分别为: 2385 kA/m 和 238.5 kA/m。由计算看出, 实验中观察到的  $i^{\text{Hc}}$  严重下降, 多起因于大于 100 nm 的形核中心。在较低温区回火时尽管  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  析出相长大,  $i^{\text{Hc}}$  却往往上升。因此可以认为,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  析出相本身不是形核中心和造成矫顽力严重下降的原因。

## 3 结论

1 用 1000 kV 超高压电子显微镜对样品进行动态观察实验和 X-射线衍射实验表明: 烧结  $\text{SmCo}_5$  合金在 420℃ 到 750℃ 回火会出现共析分解, 即  $\text{SmCo}_5$  的部分母相共析分解为  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  和  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  相;

2  $\text{SmCo}_5$  合金在 420℃ 回火 20 min 时部分  $\text{SmCo}_5$  相已产生共析分解, 但此时矫顽力并无下降。可以认定  $\text{SmCo}_5$  合金的共析分解不是其 750℃ 回火后矫顽力下降的根本原因;

3 光电子能谱实验表明:  $\text{SmCo}_5$  样品在 750℃ 回火时没有出现氧的峰值。

在实验中曾得到田凤祥、孙继光、任世宽的帮助, 在成文中曾得到金汉民教授的帮助, 在此一并致谢。

## 参考文献

- 1 Wenstendorp F F. Solid State Communications, 1970, 8: 139
- 2 周寿增等. 稀土永磁材料及其应用. 北京: 冶金工业出版社, 1990, 236
- 3 Den Broeder F J A, Buschow K H J. J. less-Common Metals, 1972, 29: 65
- 4 Smeggile J G *et al.* In: AIP Conf. Proc., 1973, 1144
- 5 den Broeder F J A, *et al.* J. Appl. Phys., 1976, 47: 2688
- 6 Fidler J *et al.* J. M. M. M., 1980, 15-18: 1461
- 7 Pan Shuming (潘树明), *et al.* In: Proc. 7th International REPM Workshop, 1983.291

(上接 P55)

## 参考文献

- 1 Sauthoff G Z. Metallkde, 1989, 80: 337
- 2 Ronald T M F. Adv. Mater. Proc., 1989, 135: 39
- 3 Shechtman D, Blackburn M J, Lipsitt H A. Metall. Trans., 1974, 5A: 1373
- 4 Lipsitt H A, shechtman D, Schafrik R E. Metall. Trans., 1975, 6A: 1991
- 5 Qu X H, Huang B Y, Lu H B, Huang P Y. In: Proceedings of C-MRS International Symposium, Vol. 2, 1990, 737
- 6 Hug G, Loiseau A, Losalmonni A. Phil. Mag., 1986, 54A: 47
- 7 Qu X H, Huang B Y, Qian Y, Kong X Y, Lu H B, Huang P Y. In: Proceedings of Sixth JIM International Symposium on Intermetallic Compounds—Structure and Mechanical properties, 1991, Japan, 797
- 8 Hirsch P, Howie A, Nicholson R B, Pashly D W, Whelan M I. Electron Microscopy of Thin Crystals. Huntington, New York: Robert E Krieger Publishing Company, 1977
- 9 Cottrell A H, Bilby B A. Phil. mag., 1951, 42: 329