# $SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$合金薄带的相结构和磁性能

张 宇 姚 赞 蒋成保

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191)

**摘 要**：$SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$($x$=5.0，5.5，6.5，7.0)合金经 42 m/s 速度甩带快速凝固制成薄带，在真空热处理炉中，进行 750℃两小时热处理. 对制得的甩带状态和热处理状态合金薄带分别测试其相结构和磁性能. 结果表明：$SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$合金甩带状态样品相结构随 Co 含量的不同而变化，其中 $x$=5.0，5.5 和 6.5 的合金样品由 2∶17 和 1∶5 两相结构组成；$x$=7.0 成分样品由 1∶7 单相结构组成. 甩带状态样品的比饱和磁化强度和比剩余磁化强度基本上线性增加，内禀矫顽力在合金成分为 $x$=5.0 时出现最大值，为 1.01 T. 薄带样品热处理前后均具有纳米晶结构，表现出剩磁增强效应. 样品矫顽力机制主要为形核型，反磁化形核场主要来源于 SmCo 硬磁相大的磁晶各向异性及其纳米晶结构. 热处理后，除 $x$=7.0 样品外，其余样品矫顽力均有所下降.

**关 键 词**：永磁材料；SmCo 合金；纳米晶；磁化强度；矫顽力

**中图分类号**：TG 111.92

**文献标识码**：A **文 章 编 号**：1001-5965(2008)09-1041-04

## Phase structure and magnetic properties of $SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$ ribbons

Zhang Yu Yao Zan Jiang Chengbao

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

**Abstract**: $SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$($x$=5.0, 5.5, 6.5 and 7.0) ribbons were prepared by melt-spinning at a wheel speed of 42 m/s, followed by annealing at 750 ℃ for 2 h. The phase structure and magnetic properties were measured for two types of ribbons, the as-spun and the as-spun/annealed. It was found that the phase structure of the as-spun ribbons changed with the Co content increasing. The as-spun samples with $x$=5.0, 5.5 and 6.5 showed a 1∶5 plus 2∶17 phase structure. The $x$=7.0 ribbons presented a single 1∶7 phase structure. The specific saturation magnetization and the specific remanence increased almost linearly with the increasing of Co content. The maximum intrinsic coercivity of 1.01 T was obtained in the as-spun ribbons with $x$=5.0. Both of the two types showed a fine nanograin microstructure, and leaded to the remanence enhancement. The coercivity mechanism of the ribbons was mainly of the nucleation type, and the reversal magnetization nucleation field arised from the high uniaxial magnetocrystalline anisotropy of the hard phases and the nanograin microstructures. The intrinsic coercivities decreased after annealing, except the sample with $x$=7.0.

**Key words**: permanent magnet; SmCo alloys; nanograin; magnetization; coercivity

目前，永磁材料作为一种重要的功能材料，已经在计算机技术、微波通信技术、汽车工业、航空工业、自动化技术、仪表技术等各个重要领域得到广泛应用. SmCo 基稀土永磁材料由于具有大的磁晶各向异性、高的居里温度和优异的磁性能，是目前所研究和应用的一种重要永磁材料，特别是在高温应用领域较其它类型的永磁材料有较大的优势[1-6]. 具有 $CaCu_5$ 结构的 $SmCo_5$(1∶5)型永磁材料是该系列开发的第一种永磁材料，随后是具有胞状显微结构的 $Sm_2Co_{17}$(2∶17)型沉淀硬化永

**收稿日期**：2007-08-30

**作者简介**：张 宇(1982－)，女，黑龙江绥化人，硕士生，phoebe_hope@126.com.cn.

磁合金;最近,具有 $TbCu_7$ 结构 $SmCo_7$(1∶7)型永磁材料[7-11],不仅有 $Sm_2Co_{17}$ 型的高饱和磁化强度及高的居里温度,还有 $SmCo_5$ 的高磁晶各向异性场以及较低的内禀矫顽力温度系数,具备高温永磁材料的发展潜力,成为该领域新的研究热点.在前期研究 $SmCo_{7-x}Ti_x$ 合金系统时发现:Ti 的添加能有效的稳定 $SmCo_7$ 亚稳相结构[1,8].本文选择了 Sm/(Co,Ti)原子比位于 1∶5～1∶7 的 $SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$($x$=5.0, 5.5, 6.5, 7.0)的 4 种成分合金,研究不同成分配比对合金相结构和磁性能的影响.

## 1 实验方法

采用纯度为 99.8% Sm,99.8% Co,99.5% Ti 的原料,用电弧炉在高纯氩保护下熔炼,配制成目标成分为 $SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$($x$=5.0, 5.5, 6.5, 7.0)的母合金.为使成分均匀,每个样品反复熔炼 4 次.由于 Sm 元素熔炼过程中极易挥发,配料时 Sm 元素质量添加过量 10%.

随后,母合金在 NEW-A05 型甩带机上,在 $4\times10^{-3}$ Pa 真空度下经高频感应熔化后,甩带快速凝固得到宽度约为1 mm、厚度约 30 μm 合金薄带样品;甩带机铜轮表面线速度为 42 m/s.

对每个成分的合金薄带取部分样品在真空热处理炉中进行退火热处理,其工艺过程为:$4\times10^{-3}$ Pa 真空度下加热到 750 ℃保温 2 h.

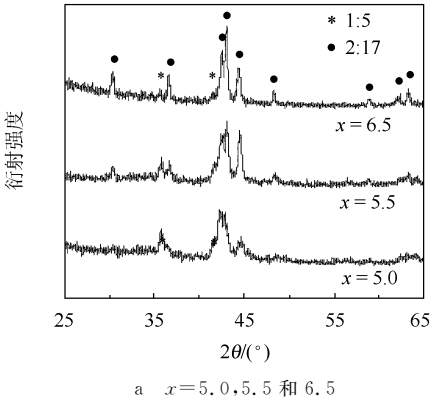
甩带及热处理后样品的 X 射线衍射图在日本理学 D/Max-2200PC X 射线衍射仪上用 Cu Ka 射线测得.使用 Netzsch STA 449 型热分仪进行热重分析,得到各样品磁性相的居里温度.样品磁滞回线的测量在 LDJ9600 型强磁场振动样品磁强计(VSM)上进行,测量之前各样品均在 10 T 脉冲磁场中充磁,充磁方向与磁滞回线的测量磁场方向一致.

## 2 实验结果与分析

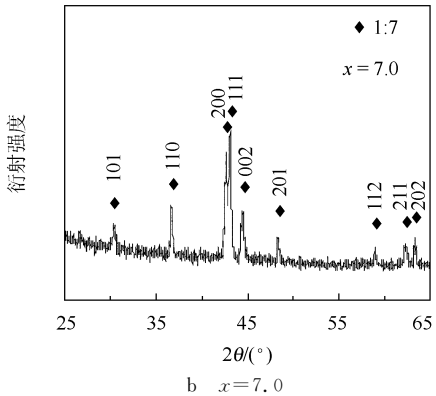
### 2.1 相结构

图 1 是 $SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$($x$ = 5.0, 5.5, 6.5, 7.0)样品甩带后薄带的 X 射线衍射图.由图 1a 可知,在该合金甩带状态样品中,$x$=5.0,5.5 和 6.5 样品均由 2∶17 和 1∶5 两相结构组成,且发现随着合金中 Co 含量的减少,1∶5 相的衍射峰强度逐渐增加,2∶17 相的衍射峰强度逐渐减弱,最终在 $x$=5.0 合金薄带中该相的部分衍射峰消失,这说明当合金成分 Sm/(Co,Ti)原子比率越接近 1∶5相的化学计量比时,形成该相的能力越强,合金薄带中 2∶17 相含量越少.由图 1b 可知,$x$=7.0 的样品是由1∶7单相结构组成,各衍射峰的指标如图所示.

各合金样品的相结构也在加磁场热重测量结果曲线上得到验证,其 TG 曲线如图 2 所示.$x$=5.0,5.5 和 6.5 合金样品 TG 曲线在 $T_{C1}$(≈690 ℃)和 $T_{C2}$(≈940 ℃)出现 2 个拐点,分别对应着样品中 1∶5 相和 2∶17 相的居里点.$x$=5.0 样品降温过程中,在 $T_{C3}$(≈440 ℃)出现另外一个磁性转变点,对应着由于升温测试过程样品少量




a $x$=5.0,5.5 和 6.5




b $x$=7.0

图 1 甩带后 $SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$ 薄带样品 X 射线衍射图

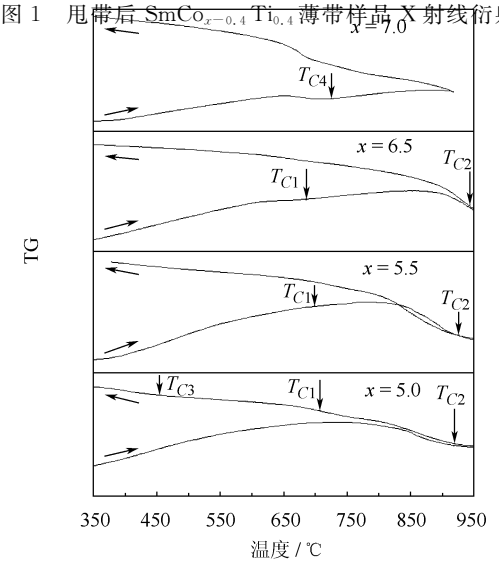
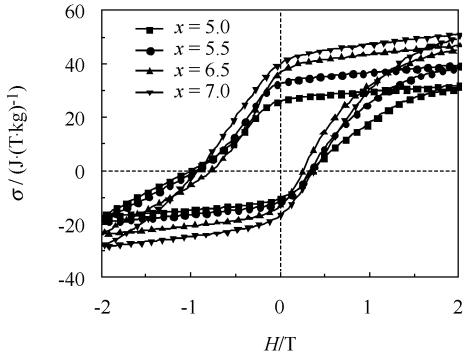



图 2 甩带状态 $SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$ 薄带样品 TG 曲线

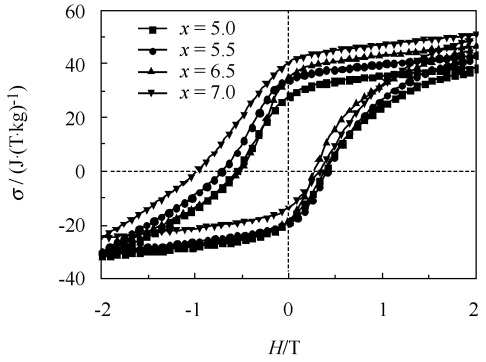
分解所产生的 $Sm_2Co_7$ 相. $x=7.0$ 样品中的 1∶7 相的居里温度 $T_{C1}\approx726$ ℃. 甩带薄带样品经 750 ℃/2 h真空热处理后，$x=5.0$，5.5 和 6.5 合金薄带 X 射线衍射图谱没有发现明显变化，但 $x=7.0$ 成分样品中出现少量 2∶17 相衍射峰，说明在热处理过程中其 1∶7 相发生部分分解.

## 2.2　磁 性 能

表 1 所示是各合金样品的磁性能，其中比饱和磁化强度($\sigma_s$)由趋近饱和定律得到，以磁场强度倒数($1/H$)为横坐标，比磁化强度($\sigma$)为纵坐标作图，将 $1/H$ 外推到零，得到 $\sigma_s$. 甩带状态和热处理状态合金薄带样品磁滞回线如图 3 所示.




a　甩带状态样品




b　热处理状态样品

图 3　$SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$ 薄带样品磁滞回线

在 $SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$($x=5.0$，5.5，6.5，7.0)合金甩带状态薄带样品中，随着 Co 含量 $x$ 的增加，$\sigma_s$ 和 $\sigma_r$ 基本上线性增加，其中 $\sigma_s$ 由 39 J/(T·kg)($x=5.0$)增加到 58 J/(T·kg)($x=7.0$)；$\sigma_r$ 由 25.95 J/(T·kg)($x=5.0$)增加到 39.97 J/(T·kg)($x=7.0$). 内禀矫顽力 $_iH_c$ 在合金成分为 $x=5.0$ 时出现最大值 1.01 T. 甩带薄带经 750 ℃热处理后，除 $x=7.0$ 样品外，矫顽力均有所下降.

在 SmCo 基稀土永磁材料中，其磁化强度主要来源于 Co 原子亚晶格，所以在 $SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$ 合金薄带样品中其 $\sigma_s$ 随合金 Co 含量的增加而提高[2,5]. 根据 X 射线衍射结果，由 Sherrer 公式[12]估算甩带薄带热处理前后的晶粒尺寸：

$$D=\frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{1}$$

式中，$D$ 为晶粒直径；$K$ 为近似为 1 的常数；$\lambda$ 为 X 射线的波长(铜的辐射为 0.154 06 nm)；$\beta$ 为衍射峰半高宽；$\theta$ 为衍射角(rad). 估算结果所有 $SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$ 样品均具有纳米晶结构，其平均晶粒尺寸小于 90 nm，但热处理后晶粒有所长大. $SmCo_{6.6}Ti_{0.4}$ 甩带样品起始磁化曲线如图 4 所示，其它样品测试结果与之相似. 随着磁场的增大，样品比磁化强度增加很快，很容易达到饱和，说明样品矫顽力机制主要为形核型[1-2].

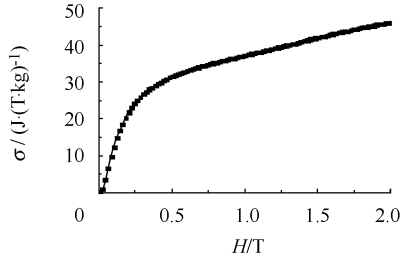



图 4　$SmCo_{6.6}Ti_{0.4}$ 甩带状态样品起始磁化曲线

甩带薄带热处理前后的剩磁比($\sigma_r/\sigma_s$)计算结果如表 1 所示，其值均大于 0.5，这意味着合金样品中纳米晶粒之间存在强烈的交换作用，导致剩磁增强效应[1,8]. SmCo 合金中存在的 1∶5 相、1∶7相和 2∶17 相的磁晶各向异性场分别为 30 T，10～18 T 和 6.5 T，甩带热处理前后样品的磁硬化主要由于 SmCo 硬磁相大的磁晶各向异能及其纳米晶结构，导致样品大的反向形核场. 热处理过程后样品矫顽力降低，主要是由于晶粒长大造成的.

**表 1　甩带及 750℃/2 h 热处理后 $SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$ 样品磁性能**

| 样　品 | $\sigma_r$/(J·(T·kg)$^{-1}$) | | $\sigma_s$/(J·(T·kg)$^{-1}$) | | $_iH_c$/T | | $\sigma_r/\sigma_s$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *A* | *B* | *A* | *B* | *A* | *B* | *A* | *B* |
| $x=5.0$ | 25.95 | 27.79 | 39 | 46 | 1.01 | 0.56 | 0.67 | 0.60 |
| $x=5.5$ | 32.73 | 34.10 | 47 | 49 | 0.94 | 0.71 | 0.70 | 0.70 |
| $x=6.5$ | 36.60 | 34.70 | 57 | 56 | 0.77 | 0.52 | 0.64 | 0.62 |
| $x=7.0$ | 39.97 | 40.19 | 58 | 57 | 0.93 | 0.98 | 0.69 | 0.71 |

注：$A$ 为甩带状态样品；$B$ 为甩带后经 750 ℃/2 h 热处理状态样品；$\sigma_r$ 为比剩余磁化强度；$\sigma_s$ 为比饱和磁化强度；${}_iH_c$ 为内禀矫顽力.

## 3 结 论

1) $SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$ ($x$=5.0,5.5,6.5 和 7.0) 合金样品经 42 m/s 速度甩带快速凝固后，其相结构随 Co 含量的变化而变化. 其中 $x$=5.0,5.5,6.5的合金样品由 2∶17 和 1∶5 两相结构组成；$x$=7.0 成分的样品由 1∶7 单相结构组成. 经 750 ℃热处理后，$x$=7.0 合金样品中 1∶7 相发生部分分解，样品中出现少量 2∶17 相.

2) $SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$ 甩带后薄带样品的 $\sigma_s$ 和 $\sigma_r$ 基本上线性增加，其中 $\sigma_s$ 由 39 J/(T·kg)($x$=5.0)增加到 58 J/(T·kg)($x$=7.0)；$\sigma_r$ 由25.95 J/(T·kg)($x$=5.0)增加到 39.97 J/(T·kg)($x$=7.0). 内禀矫顽力 ${}_iH_c$ 在合金成分为 $x$=5.0 时出现最大值 1.01 T. 甩带薄带经 750 ℃热处理后，除 $x$=7.0 样品外，矫顽力均有所下降.

3) $SmCo_{x-0.4}Ti_{0.4}$ 甩带热处理前后样品均具有纳米晶结构，热处理过程中晶粒有所长大，均表现出剩磁增强效应. 样品矫顽力机制主要为形核型，反磁化形核场主要是由 SmCo 硬磁相大的磁晶各向异能及其纳米晶结构所决定的.

### 参考文献（References）


[1] Jiang C B, Venkatesan M, Gallagher K, et al. Magnetic and structural properties of $SmCo_{7-x}Ti_x$ magnets [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, 236: 49－55

[2] 周寿增. 稀土永磁材料及其应用[M]. 北京：冶金工业出版社，1995：291－294
Zhou Shouzeng. Rare-earth permanent magnetic material and its application [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 291－294 (in Chinese)

[3] Wang Zuocheng, Zhang Maocai, Zhou Shouzeng, et al. Beneficial effects of Cu substitution on the micro-structures and magnetic properties of $Pr_2(FeCo)_{14}B$ /α-(FeCo) nanocomposites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 309: 212－218

[4] 李春和，戴雨兰，龙毅，等. 新型钐钴永磁的高温性能和微观结构[J]. 中国稀土学报，2002，20：80－82
Li Chunhe, Dai Yulan, Long Yi, et al. High-temperature magnetic properties and microstructure of new magnet $Sm(Co_{bal}Fe_{0.2}Cu_{0.09}Zr_{0.0256})_7$ [J]. Journal of the Rare Earth Society, 2002, 20: 80－82 (in Chinese)

[5] Chen X, Liu J F, Ni C, et al. Magnetic and structural properties of commercial $Sm_2(Co,Fe,Cu,Zr)_{17}$ based magnets [J]. Journal of Applied Physics, 1998, 83(11): 7139－7141

[6] 李卫，朱明刚. 高性能稀土永磁材料及其关键制备技术[J]. 中国有色金属学报，2004，14：333－336
Li Wei, Zhu Minggang. High property rare-earth permanent magnetic materials and its pivotal preparation technique[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14: 333－336 (in Chinese)

[7] Zhang Dongtao, Yue Ming, Zhang Jiuxing, et al. Bulk nanocrystalline $SmCo_{6.6}Nb_{0.4}$ sintered magnet with $TbCu_7$-type structure prepared by spark plasma sintering [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2007, 43(8): 3494－3496

[8] Venkatesan M, Jiang C B, Coey J M D. 1∶7-type magnets produced by mechanical milling[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 242－245: 1350－1352

[9] You C Y, Zhang Z D, Sun X K, et al. Phase transformation and magnetic properties of $SmCo_{7-x}B_x$ alloys prepared by mechanical alloying[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, 234: 395－400

[10] Du X B, Zhang H W, Rong C B, et al. Magnetic properties and coercivity mechanism of melt-spun $Sm(Co_{1-x}Fe_x)_{6.8}Zr_{0.2}C_{0.06}$ ribbons with $TbCu_7$ structure [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 281: 255－260

[11] Fernando M F Rhen, Venkatesan M, Harris I D, et al. Effect of $ZrB_2$ addition on SmCo－1∶7 high temperature magnets[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(10): 8683－8685

[12] 范雄. X射线衍射教程[M]. 北京：机械工业出版社，1998：119－122
Fan Xiong. X-ray diffraction course[M]. Beijing: China Machine Press, 1998: 119－112 (in Chinese)


（责任编辑：文丽芳）