长时间时效诱导的Sm-Co-Fe-Cu-Zr磁体微结构和磁性能变化

袁涛^{1,2}, 宋欣¹, 周相龙¹, 贾文涛¹, 肖安冬¹, 王敬东², 马天宇^{1*}

1. 西安交通大学前沿科学技术研究院, 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;

2. 西南应用磁学研究所, 绵阳 621000

*联系人, E-mail: matianyu@xjtu.edu.cn

收稿日期: 2020-11-05; 接受日期: 2020-12-28; 网络出版日期: 2021-05-19

国家自然科学基金(编号: 52071256)和金属材料强度国家重点实验室开放课题(编号: 20192106)资助项目

摘要 在等温时效后形成纳米胞状组织的2:17型Sm-Co-Fe-Cu-Zr磁体是磁性最强的高温永磁材料, 在诸多高技术领域具有重要应用. 本文采用粉末冶金方法制备了 $\text{Sm}_{25}\text{Co}_{46.9}\text{Fe}_{19.5}\text{Cu}_{5.6}\text{Zr}_{3.0}$ (wt.%)烧结磁体, 研究了时效时间对微结构和磁性能的作用规律. 随时效时间从10 h延长到50 h, 纳米胞状组织逐渐粗化, 胞壁附近的缺陷浓度降低, 且胞壁1:5H析出相增多. 但是, 晶界附近富Zr/Cu的 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相也逐渐增多, 且其周围区域内Sm元素增多、Fe/Co元素减少; 当时效时间超过30 h时, 甚至形成无胞状组织的微米晶粒. 上述微结构变化导致剩磁 B_r 和最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 随时效时间延长而逐渐降低、内禀矫顽力 H_{cj} 和膝点磁场 H_k 先增加后降低的趋势. 在时效时间为20 h时, 该磁体的综合磁性能最佳, $(BH)_{\max}=31.96$ MG Oe, $B_r=11.63$ kG, $H_{cj}=21.58$ kOe. 上述发现表明: 为了获得高的综合磁性能, 需要在增多1:5H胞壁相的同时尽量避免晶界偏析.

关键词 永磁材料, Sm-Co磁体, 相变, 偏析, 磁性能

PACS: 75.50.Ww, 64.70.Kb, 64.75.+g, 75.70.+a

1 引言

兼具高居里温度和优良磁性能的2:17型钐钴磁体是高温永磁应用领域的首选, 广泛应用于电子通信、电子干扰与对抗、精确制导定位、航空航天等领域^[1-3]. 随着2:17型钐钴磁体近期在我国高铁大功率牵引电机等新兴领域的应用, 其市场需求和产业规模正逐步扩大. 为进一步提高高温电机的功率和缩小体积,

需要2:17型钐钴磁体同时具备高磁能积和高矫顽力. 该类磁体为 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ (z 介于7-8之间)五元合金, 其硬磁性源于高温亚稳相在等温时效后分解形成的纳米胞状组织, 磁能积主要由高饱和磁化强度(M_s)、富Co/Fe的2:17R主相决定, 而矫顽力和方形度主要取决于钉扎畴壁的、富Cu的胞壁1:5H硬磁相和贯穿胞状组织的富Zr片层1:3R相^[4,5]. 尽管提高Fe对Co的替代量可使理论最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 达到60 MG Oe^[6], 然而目前

引用格式: 袁涛, 宋欣, 周相龙, 等. 长时间时效诱导的Sm-Co-Fe-Cu-Zr磁体微结构和磁性能变化. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067518
Yuan T, Song X, Zhou X L, et al. Long term aging-induced microstructure and magnetic performance changes in Sm-Co-Fe-Cu-Zr magnets (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 067518, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0445

报道的最高 $(BH)_{\max}$ 为35.2 MG Oe^[7], 远低于理论值, 成为该材料问世40多年来仍待解决的瓶颈问题. 研究表明^[8-13], 随着Fe替代量超过20 wt.%临界值, 纳米胞状组织变得不均匀, 对矫顽力起关键作用的1:5H胞壁相数量减少, 恶化矫顽力和方形度, 进而大幅度降低 $(BH)_{\max}$. 因此, 在富Fe磁体中促进1:5H相的析出, 是解决其矫顽力低和方形度差的关键.

研究表明, 随着Fe替代量增加, $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_2$ 的相图发生明显变化, 高温1:7H相难以保持^[14], 并且会使2:17R平衡相更稳定^[15]. 例如, 随Fe含量由16.2 wt.%增加到19.5 wt.%, 其在1160°C固溶处理后的相结构由1:7H+2:17H转变为短程有序的2:17R和少量的1:5H析出相^[16,17], 表明高Fe含量磁体在固溶处理过程中已发生相分解. 根据“扩展等动力学”概念, 在形核-长大型相变过程中转变机制保持不变, 但动力学参数随热力学性质改变而发生变化^[18,19]. 因此, 当2:17R平衡相更稳定时, 相变动力学变慢, 延长时效时间或提高时效温度有可能促进1:5H相的析出. 另外, 在时效处理后, 高Fe含量磁体的部分胞壁富集了高密度缺陷(即Defects-Aggregated Cell Boundary, DACB), 形成不利于方形度的排斥型钉扎^[20], 如Fe-19.5 wt.%样品的部分胞壁由包含层错的2:17R'相所占据^[21]. 我们近期的工作表明, 2:17R'是由2:17H向2:17R转变的中间相^[22], 延长时效时间也可降低其体积分数. 早期的研究也表明, 时效处理还会引起晶界偏析, 导致晶界附近元素分布乃至相结构发生变化, 如形成富Zr的 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ ($n=2$ 时为1:3R相, $n=3$ 时为2:7R相, $n=4$ 时为5:19R相)软磁相^[23], 不利于获得高的磁性能. 因此, 本文以 $\text{Sm}_{25}\text{Co}_{46.9}\text{Fe}_{19.5}\text{Cu}_{5.6}\text{Zr}_{3.0}$ (wt.%)为研究对象, 探讨时效时间对微结构和磁性能的作用规律和机理, 重点考察晶界附近的微结构变化及其对磁性能的影响, 以掌握同时具有高磁能积和高矫顽力磁体的微结构特征.

2 材料和方法

$\text{Sm}_{25}\text{Co}_{46.9}\text{Fe}_{19.5}\text{Cu}_{5.6}\text{Zr}_{3.0}$ (wt.%)合金按重量比进行配料, 采用中频感应熔炼方法制成铸锭, 然后经粗破碎和球磨制成粒度约为5 μm 的粉末. 在1.5 T以上的磁场中对粉末压制成型, 然后经200 MPa冷等静压制. 生坯在高温真空烧结炉中氩气保护环境1200°C下烧结1 h, 然后在1180°C固溶0.5 h, 再在1160°C下保温

4 h后快冷至室温. 随后, 在810°C下分别进行10, 20, 30, 40和50 h时效处理, 并以0.7°C/min慢冷至400°C, 随炉冷却至室温, 得到终态磁体.

样品经10 T脉冲磁场充磁后, 采用AMT-400永磁测量仪测量退磁曲线. 采用离子减薄仪制备透射电子显微镜样品. 采用JEOL JEM-2100F透射电子显微镜(TEM)在200 kV电压下拍摄选区电子衍射(SAED)花样、明场像和高分辨像, 在Lorentz模式下观察磁畴结构. 采用Carl Zeiss EVO 10型扫描电子显微镜(SEM)观察样品微结构, 并结合X射线能谱仪(EDX)探测不同区域的元素含量. 采用Rikagu-2200型X射线衍射仪(XRD)测量粉末样品的物相构成.

3 结果与讨论

图1为磁体的退磁曲线, 相应的磁性能列于表1. 时效时间由10 h延长到50 h, 剩磁 B_r 和最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 均略有降低, 而内禀矫顽力 H_{cj} 则先升高后降低, 在30 h时达到最大值21.72 kOe. 膝点磁场 H_k (即 $4\pi M$ 值为 $0.9B_r$ 时对应的临界磁场)与 H_{cj} 的变化趋势相一致. 综合磁性能 $(BH)_{\max}/\text{MG Oe} + H_{cj}/\text{kOe}$ 在时效时间为20 h时最佳, 为53.54, 其相应的 $(BH)_{\max}$ 为31.96 MG Oe, H_{cj} 为21.58 kOe, B_r 为11.63 kG. 从图1和表1来看, 时效时间为20, 30 和40 h的磁体具有较高的 H_k , 其 B - H 退磁曲线也保持良好的线性关系, 这对磁体的应用至关重要.

图1 (网络版彩图)不同时效时间 $\text{Sm}_{25}\text{Co}_{46.9}\text{Fe}_{19.5}\text{Cu}_{5.6}\text{Zr}_{3.0}$ 终态磁体的退磁曲线

Figure 1 (Color online) Demagnetization curves of the $\text{Sm}_{25}\text{Co}_{46.9}\text{Fe}_{19.5}\text{Cu}_{5.6}\text{Zr}_{3.0}$ final magnets with different aging time.

表 1 不同时效时间 $\text{Sm}_{25}\text{Co}_{46.9}\text{Fe}_{19.5}\text{Cu}_{5.6}\text{Zr}_{3.0}$ 终态磁体的磁性能**Table 1** Magnetic properties of the $\text{Sm}_{25}\text{Co}_{46.9}\text{Fe}_{19.5}\text{Cu}_{5.6}\text{Zr}_{3.0}$ magnets with different aging time

Aging time (h)	$(BH)_{\max}$ (MG Oe)	B_r (kG)	H_{cj} (kOe)	H_k (kOe)	$(BH)_{\max}$ (MG Oe) + H_{cj} (kOe)
10	32.28	11.64	11.07	7.47	43.35
20	31.96	11.63	21.58	9.72	53.54
30	31.36	11.56	21.72	11.7	53.08
40	30.94	11.54	19.83	9.67	50.77
50	30.83	11.53	17.6	8.15	48.43

上述磁性测量结果表明, 尽管所有磁体的磁能积均在30 MG Oe以上, 但短时间(如10 h)或过长时间(如50 h)时效处理均不利于 H_{cj} 和 H_k , 尤其是过长时间时效处理会降低 B_r 和 $(BH)_{\max}$. 已有的研究认为, H_{cj} 随时效时间先升高后降低的趋势与胞状尺寸的不断粗化有关^[24,25]. Li等人^[26]认为适当延长时效时间还可减少胞内2:17R的孪晶界数量(即提高2:17R的平均有序度), 对提高 H_{cj} 起正面作用. 但是, 过长时间的时效处理使 H_{cj} 和 B_r 降低的原因尚不清楚. 本文结果表明, 长时间时效处理还会在晶界附近形成更多的 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相, 且其附近区域不再具有纳米胞状组织, 是磁性恶化的重要原因.

首先, TEM表征表明, 胞状尺寸随时效时间延长而不断粗化, 如图2所示. 5个样品的明场像均从晶粒(尺寸约50 μm)内部拍摄, 晶带轴为 $[100]_{2:17R}$. 它们均显示典型的菱形纳米胞状结构, 胞壁相沿 $\{011\}$ 锥面分

布, 富Zr的1:3R片层相垂直于 $[001]$ 方向. 从明场像中可以看出, 随时效时间的延长纳米胞状组织逐渐长大, 平均胞尺寸从10 h样品的约120 nm增加到50 h样品的约180 nm, 这一趋势与文献^[24,25]一致. 另外, 在富Fe磁体的胞边缘还经常会存在2:17R'中间相^[22]; 当时效不充分时, 1:5H析出相占据部分胞壁, 其他的胞壁则富集缺陷(即DACBs). 由于2:17R, 2:17R', 1:5H和1:3R相完全共格, 衍射花样中的基础斑点相互重合. 1:3R相为短程有序且数量较少, 只能沿 $[001]^*$ 方向产生微弱的弥散条纹. 为了区分它们, 我们分别用黄色、蓝色和红色标出了衍射花样中所包含的2:17R孪晶、1:5H相和2:17R'中间相.

由于时效过程中再结晶晶粒长大和析出同时发生, 即1:5H相沿胞壁析出、长大并阻碍相应的纳米胞(再结晶晶粒), 而当1:5H相数量较少时, 纳米胞的长大以降低DACBs中缺陷数量的方式进行. 因此, 图2中胞

图 2 (网络版彩图)不同时效时间 $\text{Sm}_{25}\text{Co}_{46.9}\text{Fe}_{19.5}\text{Cu}_{5.6}\text{Zr}_{3.0}$ 终态磁体的明场像和电子衍射花样. (a) 10 h; (b) 20 h; (c) 30 h; (d) 40 h; (e) 50 h**Figure 2** (Color online) Bright field images and SAED patterns of the $\text{Sm}_{25}\text{Co}_{46.9}\text{Fe}_{19.5}\text{Cu}_{5.6}\text{Zr}_{3.0}$ final magnets with different aging time. (a) 10 h, (b) 20 h, (c) 30 h, (d) 40 h, (e) 50 h.

壁的暗色衬度不仅包含1:5H胞壁, 而且包含DACBs. 延长时效时间, 1:5H胞壁相进一步析出和长大(即降低胞壁中的点缺陷), DACBs的数量也逐渐减少(即再结晶晶粒长大), 此外胞内2:17R的有序度也逐渐变高(即减少胞边缘2:17R'中间相和2:17R孪晶界数量). 从图3可以看出, 当时效时间从10 h延长到20 h, 1:5H胞壁相逐渐变厚, 从约4.1 nm增加到约6.0 nm; 同时, DACBs的厚度也从约21.1 nm减小到约15.4 nm. 这一现象与提高时效温度造成的微结构变化类似^[20].

其次, 晶界附近微结构随时效时间延长产生明显变化, 是导致剩磁和矫顽力逐渐降低的重要原因. 从图4的明场像上可以看出, 时效10和20 h的样品在晶界附近均有 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相, 且其附近无1:5H析出相(即Precipitate-Free Zone, PFZ). 相对而言, 10 h时效处理的样品(图4(a))中 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相(其短程有序结构由图4(b)的高分辨及图4(c)的FFT图所判定)尺寸较小, 约80 nm; 而20 h时效处理的样品(图4(d))中 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相尺寸较大, 约200 nm, 如黄色虚线区域所示. 图4(e)为晶界附

图3 (网络版彩图)时效时间为10 ((a), (b))和20 h ((c), (d))样品沿 $[100]_{2:17R}$ 晶带轴的高分辨TEM图像. (b)中插图为2:17R'中间相对应的傅里叶变换图像. “DACB”全称为“defects-aggregated cell boundary”

Figure 3 (Color online) HR-TEM images taken along $[100]_{2:17R}$ zone axis (ZA) of the magnets aged for 10 h (a), (b), and 20 h (c), (d). The inset in (b) is the FFT pattern of 2:17R' intermediate phase. DACB refers to defects-aggregated cell boundary.

图4 (网络版彩图)时效时间为10 (a)–(c)和20 h (d)–(f)样品晶界附近的TEM表征. (b) 图(a)中红色方框区域对应的高分辨TEM图像; (c) 图(b)对应的傅里叶变换图像; (e) 图(d)中白色虚线圆圈区域对应的选区电子衍射花样; (f) 图(e)中沿红色箭头的衍射强度分布图

Figure 4 (Color online) TEM characterizations of the grain boundary regions of the magnets aged for 10 h (a)–(c) and for 20 h (d)–(f). (b) HR-TEM image of the red square in (a), and (c) is the corresponding FFT pattern in (b). (e) SAED pattern taken from the white dashed circle region in (d), and (f) is the intensity profile along the red arrow in (e).

近PFZ和 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相(图4(d)中无胞壁的白色虚线圆圈区域)对应的衍射花样, 在 $1/2\{003\}^*$ 位置出现了较强的衍射斑, 即1:3R相的特征衍射斑. 因此, 可以看到当时效时间延长到20 h, 晶界附近的PFZ和富Zr的 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相均较大.

随时效时间进一步延长, 晶界附近的 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相和PFZ均变得更大. 图5分别为30和40 h时效处理样品磁体在晶界附近的微结构. 可以看到在30 h时效处理的样品中(图5(a)), 在具有胞状组织的正常晶粒G1附近, PFZ已扩大到微米尺度, 即 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 左右、无胞状组织的晶粒G2, G3和G4. 我们选区G2拍摄电子衍射花样, 如图5(c)所示, 计算得到2:17R的晶格常数为 $a = 0.97\ \text{nm}$, $c = 1.32\ \text{nm}$, 大于具有胞状组织区域的2:17R相(由图2(c2)算得 $a = 0.84\ \text{nm}$, $c = 1.22\ \text{nm}$), 意味着成分发生了明显变化. 我们在40 h时效处理的样品中观察到了类似现象, 如图5(d)所示. G3也不具有胞状组织(PFZ), 其晶体结构由图5(f)判定为2:17R. 另外, 位于晶粒G1和G3之间的 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相也逐渐长大(即G2, 厚度超过300 nm).

再次, 我们采用TEM和SEM配备的EDS能谱仪表征了晶界附近的元素分布, 如图6和7所示. 图6(a)为图5(d)中G1, G2和G3的放大图, 图6(b)–(f)为图6(a)白色框区域相应的元素分布. 与正常晶粒G1相比, 无胞状

结构晶粒中Sm原子含量较高, 而Co和Fe原子含量偏低. 而G2(白色虚线区域)的Cu和Zr元素含量均高于G1和G3. 在背散射SEM照片(图7)中, 我们也可以看到元素偏析所造成的衬度差. 固溶处理态样品的基体没有元素偏析(图7(a)), 而时效30 h的样品的基体则在 Sm_2O_3 和 $\text{Zr}_6(\text{Co}, \text{Fe})_{23}(6:23)$ 相颗粒周围形成亮灰色衬度(图7(b)), 意味着该区域Sm含量较高. 进一步的点分析(表2)表明, 亮灰色基体比深灰色基体内的Sm和Cu含量更高, 而Fe含量相对较低. 因此, 该区域Sm含量的升高, 导致2:17R相晶格(如图5中的G3)常数变大.

从上述元素分布结果, 我们可以总结出, 时间过长的时效处理使Zr和Cu在晶界附近 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相中富集, 并导致其周围形成两类晶粒, 一类是Sm含量较低的具有胞状组织的大晶粒(即初始晶粒), 另一类是Sm含量较高的无胞状组织的小晶粒. 另外, $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$

图5 时效时间为30 h (a)–(c)和40 h (d)–(f)样品晶界附近的TEM表征. (b)和(c)分别为图(a)中白色虚线圆圈区域b和c对应的选区电子衍射花样; (e)和(f)分别为图(d)中白色虚线圆圈区域e和f对应的选区电子衍射花样

Figure 5 TEM characterizations of the grain boundary regions of the magnets aged for 30 h (a)–(c) and for 40 h (d)–(f). (b), (c) and (e), (f) are the SAED patterns taken from the corresponding regions in (a) and (d), respectively.

图6 (网络版彩图)时效时间为40 h样品晶界附近的明场像(a)与图(a)中白色方框区域对应的元素分布图(b)–(f). 白色虚线表示晶界

Figure 6 (Color online) (a) Bright field image of typical grain boundary region of the 40 h-aged sample. (b)–(f) Elemental mapping images for the white square region in (a). Dashed lines indicate the grain boundaries.

图 7 固溶处理态磁体(a)及时效时间为30 h终态磁体(b)的BSEM结果

Figure 7 Back-scattered SEM images of the solution-treated magnet (a) and the final magnet aged for 30 h (b).

相在固溶处理态或短时间时效后以1:3R, 2:7R和5:19R三相混合存在, 随时效温度提高, 先后转变为以1:3R为主^[27]和2:7R为主^[20]. 从图8的XRD中可以看到, 20 h时效的样品中 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相含量较少. 而当时效时间超过30 h后, 2:7R相的(10 10)衍射峰强度变高, 表明 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相含量变多.

最后, 我们结合Lorentz-TEM表征(图9和10)探讨了不同微结构与磁畴结构的关系, 以理解磁体 H_{cj} 和 H_{k} 的变化规律. 我们的近期工作^[20,21]表明, 1:5H胞壁相会形成吸引型畴壁钉扎, 有利于提高 H_{cj} ; 而DACBs造成排斥型钉扎, 不利于 H_{cj} 和 H_{k} . 从图9的Lorentz-TEM像上也可以看出, 20 h时效的样品以吸引型钉扎为主, 即磁畴壁分布在胞壁上, 与[001]方向成 $\sim 30^\circ$; 而10 h时效的样品存在较多的排斥型钉扎区域, 部分磁畴壁穿过胞状组织, 并未与[001]方向保持 $\sim 30^\circ$ 的关系. 因此, 结合图3的高分辨TEM表征结果, 我们认为, 时效时间从10 h延长到20 h, 吸引型钉扎的1:5H析出相增多, 排

斥型钉扎的DACBs减少, 同时提高了 H_{cj} 和 H_{k} .

我们进一步观察了长时间时效后无胞状组织区域的磁畴结构. 图10为时效30 h样品的Lorentz-TEM图(对应于图5(a)的右半部分), 欠焦和过焦模式下呈现的相反衬度表明箭头所指的直线为磁畴壁. 与图9所示的锯齿(zig-zag)型畴壁不同, 这些磁畴壁为直线, 意味着无析出相钉扎畴壁. 同时, 也说明无胞状组织的晶粒(PFZ)以及位于三叉晶界的6:23相(其结构由图5(b)可以判定)在室温时均为铁磁相. 根据文献^[28,29], 2:17R相和6:23相的磁晶各向异性弱于1:5H相, 当没有足够的钉扎作用时, 它们在退磁过程中优先翻转, 从而降低 H_{k} .

磁体在制备过程中不可避免地会形成 Sm_2O_3 、富Zr的6:23相和位于晶界附近的 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相^[29,30], 它们造成基体内局部的成分起伏, 也会影响时效过程中1:5H相的析出, 例如在6:23相和 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相附近均会形成PFZ^[29]. 我们近期的工作表明^[16], Fe含量较高的磁体(如Fe-19.5 wt.%)在固溶处理态已具有纳米胞状组织, 胞内为短程有序的2:17R相且包含大量基面层错, 而胞壁富集了缺陷(即形成1:5H的通道), 且晶界附近的2:17R相有序度高于晶内, DACBs的数量则少于晶内. 从图8固溶处理态样品的XRD上可以看到弱的(024)_{2:17R}峰, 表明该样品也包含短程有序的2:17R相. 在时效过程中, 胞内的Sm和Cu原子扩散占据DACBs, 同时胞内通过基面滑移降低了层错数量, 形成了有序的2:17R相和连续的原子扩散通道^[17]. 鉴于2:17R胞长大时与1:5H析出共生, 后者的析出占据了DACBs, 阻碍胞长大; 而当1:5H没有占据DACBs时, 胞快速长大. 由于晶界附近基面滑移相对晶内更容易发生, 且

表 2 图7(b)中不同区域元素含量

Table 2 Chemical compositions of different positions in Figure 7(b)

Position	Sm (wt.%)	Co (wt.%)	Fe (wt.%)	Cu (wt.%)	Zr (wt.%)
1	24.09	48.60	18.73	5.93	2.66
2	24.26	48.78	18.81	5.04	3.11
3	24.68	48.22	18.14	6.17	2.79
Average	24.34	48.53	18.56	5.71	2.85
4	25.43	47.72	16.76	7.45	2.64
5	25.84	47.98	16.61	7.00	2.58
6	25.37	47.91	16.76	7.04	2.91
Average	25.55	47.87	16.71	7.16	2.71

图 8 固溶处理态和不同时效时间的终态磁体粉末样品的XRD图谱

Figure 8 Powder XRD patterns of the solution-treated and final magnets aged for different times.

DACBs数量少于晶内^[16], 因此晶界附近2:17R胞的尺寸大于晶内, 1:5H析出相少于晶内. 本文实验结果表明, 在长时间时效的样品中, 晶界附近的 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相和1:5H-PFZ的尺寸均大于短时间时效的样品. $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相中Zr和Cu元素的富集很可能与其周围区域富Cu的1:5H胞壁相和富Zr的1:3R片层相回溶有关. 时效过程中2:17R胞状相不断长大, 尽管1:5H胞壁相可阻碍其长大, 但由于析出相的回溶, 其长大不再受约束, 因此在 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相周围形成微米尺寸的PFZ. 这一现象与文献[25]报道的当Cu含量过高时2:17R胞状相异常长大(即1:5H相难析出)相一致. 从图6中还可以看出, $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相中的Sm含量也高于具有正常胞状组织的晶粒, 也表明该区域可能发生了1:5H相的回溶, 增大了2:17R相的晶格常数(图5). 此外, 这些无胞状组织的晶粒还可能与时效过程中的再结晶有关. 一方面, 其晶格常数大于相邻的有胞状组织的正常晶粒的2:17R相, 存在晶格应变; 另一方面, 初生的6:23相和 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 析出相均可作为异质非均匀形核中心, 诱

图 9 时效时间为10((a), (b))和20 h((c), (d))终态磁体的Lorentz-TEM照片. (a), (c) 欠焦模式; (b), (d) 过焦模式

Figure 9 Lorentz-TEM images of the magnets aged for 10 h (a), (b), and 20 h (c), (d). (a), (c) De-focus; (b), (d) over-focus.

图 10 时效时间为30 h终态磁体的Lorentz-TEM照片. (a) 欠焦模式; (b) 过焦模式

Figure 10 Lorentz-TEM images of the magnet aged for 30 h. (a) De-focus and (b) over-focus.

发再结晶, 如图5(a)所示. 随时效时间进一步延长, 再结晶晶粒长大, 如图5(d)所示.

长时间时效引起的元素偏析与促进1:5H胞壁相的析出对 H_k 与 H_{cj} 起相互竞争的作用, 前者会导致 H_k 与 H_{cj} 降低, 而后者对提高 H_k 与 H_{cj} 起关键作用. 因此, 当时效时间适当时(如30 h), H_k 与 H_{cj} 均达到最大值; 当时效时间过长时(如40和50 h), 会造成严重偏析, 则使 H_k 与 H_{cj} 同时降低. 另外, $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相的 M_s 弱于2:17R相, 各向异性弱于1:5H相^[9], 不利于获得高的磁性能. 随时效时间的延长, $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相逐渐增多, 必然导致剩磁和最大磁能积降低. 另外, 由于PFZ中的Sm含量高于正常晶

粒, 而Fe含量低于后者, 其 M_s 也可能会低于正常晶粒中的2:17R相, 因此, PFZ的增加也会降低剩磁和磁能积.

4 结论

(1) 随时效时间延长, 磁体中纳米胞状组织逐渐粗化, 胞壁附近的缺陷浓度降低, 且胞壁1:5H析出相增多, 对提高矫顽力和膝点磁场有正面作用. 同时, 晶界附近富Zr和Cu的软磁性 $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ 相逐渐增多, 且其

周围区域内Sm/Cu元素增多、Fe/Co元素降低; 当时效时间过长时, 甚至形成富Sm的无胞状组织的微米晶粒, 不利于矫顽力和膝点磁场, 且降低剩磁.

(2) $\text{Sm}_{25}\text{Co}_{46.9}\text{Fe}_{19.5}\text{Cu}_{5.6}\text{Zr}_{3.0}$ (wt.%)磁体在810°C时效时间为20 h时综合磁性能最佳, $(BH)_{\max} = 31.96 \text{ MG Oe}$, $B_r = 11.63 \text{ kG}$, $H_{cj} = 21.58 \text{ kOe}$. 因此, 为了优化高Fe含量磁体的综合磁性能, 需要选择合适的时效处理时间, 以平衡元素偏析引起的负面作用和1:5H胞壁相增多所带来的正面作用.

参考文献

- Ojima T, Tomizawa S, Yoneyama T, et al. Magnetic properties of a new type of rare-earth cobalt magnets $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{M})_{17}$. *IEEE Trans Magn*, 1977, 13: 1317–1319
- Gutfleisch O. High temperature SmCo permanent magnets. In: Liu J P, Gutfleisch O, Fullerton E, et al, eds. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*. New York: Springer, 2009. 337–372
- Zhu M G, Sun W, Fang Y K, et al. The research progress and status of Sm-Co permanent magnet materials (in Chinese). *Mater China*, 2015, 11: 789–795 [朱明刚, 孙威, 方以坤, 等. $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 基永磁材料的研究进展. *中国材料进展*, 2015, 11: 789–795]
- Rabenberg L, Mishra R K, Thomas G. Microstructures of precipitation-hardened SmCo permanent magnets. *J Appl Phys*, 1982, 53: 2389–2391
- Duerrschabel M, Yi M, Uestuener K, et al. Atomic structure and domain wall pinning in samarium-cobalt-based permanent magnets. *Nat Commun*, 2017, 8: 54
- Strnat K. The hard-magnetic properties of rare earth-transition metal alloys. *IEEE Trans Magn*, 1972, 8: 511–516
- Horiuchi Y, Hagiwara M, Endo M, et al. Influence of intermediate-heat treatment on the structure and magnetic properties of iron-rich Sm-(CoFeCuZr)₂ sintered magnets. *J Appl Phys*, 2015, 117: 17C704
- Xia W, He Y, Huang H, et al. Initial irreversible losses and enhanced high-temperature performance of rare-earth permanent magnets. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1900690
- Goll D, Kronmüller H, Stadelmaier H H. Micromagnetism and the microstructure of high-temperature permanent magnets. *J Appl Phys*, 2004, 96: 6534–6545
- Tang W, Zhang Y, Hadjipanayis G C. Microstructure and magnetic properties of $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_x\text{Cu}_{0.128}\text{Zr}_{0.02})_{7.0}$ magnets with Fe substitution. *J Magn Magn Mater*, 2000, 221: 268–272
- Yu N, Gao W, Pan M, et al. Influence mechanism of Fe content on the magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -type sintered magnets: Microstructure and microchemistry. *J Alloys Compd*, 2020, 818: 152908
- Gutfleisch O, Müller K H, Khlopkov K, et al. Evolution of magnetic domain structures and coercivity in high-performance SmCo 2:17-type permanent magnets. *Acta Mater*, 2006, 54: 997–1008
- Sepehri-Amin H, Thielsch J, Fischbacher J, et al. Correlation of microchemistry of cell boundary phase and interface structure to the coercivity of $\text{Sm}(\text{Co}_{0.784}\text{Fe}_{0.100}\text{Cu}_{0.088}\text{Zr}_{0.028})_{7.19}$ sintered magnets. *Acta Mater*, 2017, 126: 1–10
- Lefèvre A, Cataldo L, Cohen-Adad M T, et al. Optimisation of 2/17 permanent magnets using the quinary Sm-Co-Cu-Fe-Zr phase diagram. *J Alloys Compd*, 1998, 275–277: 556–559
- Liu B, Wang H, Xu C, et al. First-principles study of site preferences for Fe in $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_2$ permanent magnets. *Phys Rev Mater*, 2020, 4: 044406
- Musa M, Song X, Zhou X, et al. Grain boundary effect on the microstructure of solution-treated Fe-rich Sm-Co-Fe-Cu-Zr alloys. *J Alloys Compd*, 2021, 853: 156974
- Song X, Ma T, Zhou X, et al. Atomic scale understanding of the defects process in concurrent recrystallization and precipitation of Sm-Co-Fe-Cu-Zr alloys. *Acta Mater*, 2021, 202: 290–301
- Wang H, Liu F, Zhang T, et al. Kinetics of diffusion-controlled transformations: Application of probability calculation. *Acta Mater*, 2009, 57:

3072–3083

- 19 Kuang W, Wang H, Zhang J, et al. Application of the thermodynamic extremal principle to diffusion-controlled phase-transformations in multi-component substitutional alloys: Modeling and applications. *Acta Mater*, 2016, 120: 415–425
- 20 Jia W, Zhou X, Xiao A, et al. Defects-aggregated cell boundaries induced domain wall curvature change in Fe-rich Sm-Co-Fe-Cu-Zr permanent magnets. *J Mater Sci*, 2020, 55: 13258–13269
- 21 Song X, Liu Y, Xiao A, et al. Cell-boundary-structure controlled magnetic-domain-wall-pinning in 2:17-type Sm-Co-Fe-Cu-Zr permanent magnets. *Mater Charact*, 2020, 169: 110575
- 22 Song X, Zhou X, Yuan T, et al. Role of nanoscale interfacial defects on magnetic properties of the 2:17-type Sm-Co permanent magnets. *J Alloys Compd*, 2020, 816: 152620
- 23 Delannay F, Derkaoui S, Allibert C H. The influence of zirconium on Sm(CoFeCuZr)_{7.2} alloys for permanent magnets I: Identification of the phases by transmission electron microscopy. *J Less Common Met*, 1987, 134: 249–262
- 24 Tang W, Zhang Y, Hadjipanayis G C. Effect of Zr on the microstructure and magnetic properties of Sm(Co_{bal}Fe_{0.1}Cu_{0.088}Zr_x)_{8.5} magnets. *J Appl Phys*, 2000, 87: 399–403
- 25 Tang W, Zhang Y, Hadjipanayis G C, et al. Influence of Zr and Cu content on the microstructure and coercivity in Sm(Co_{bal}Fe_{0.1}Cu_yZr_x)_{8.5} magnets. *J Appl Phys*, 2000, 87: 5308–5310
- 26 Li T, Liu Z, Zhang C, et al. Effect of isothermal aging time on magnetic properties and microstructure of Sm_{1-x}Dy_x(Co_{0.695}Fe_{0.2}Cu_{0.08}Zr_{0.025})_{7.2} magnets. *IEEE Trans Magn*, 2018, 54: 1–4
- 27 Zhou X, Song X, Jia W, et al. Identifications of SmCo₅ and Sm_{n+1}Co_{5n-1}-type phases in 2:17-type Sm-Co-Fe-Cu-Zr permanent magnets. *Scripta Mater*, 2020, 182: 1–5
- 28 Livingston J D, Martin D L. Microstructure of aged (Co, Cu, Fe)₇Sm magnets. *J Appl Phys*, 1977, 48: 1350–1354
- 29 Yuan T, Song X, Zhou X, et al. Role of primary Zr-rich particles on microstructure and magnetic properties of 2:17-type Sm-Co-Fe-Cu-Zr permanent magnets. *J Mater Sci Tech*, 2020, 53: 73–81
- 30 Xu C, Wang H, Zhang T L, et al. Correlation of microstructure and magnetic properties in Sm(Co_{bal}Fe_{0.1}Cu_{0.1}Zr_{0.033})_{6.93} magnets solution-treated at different temperatures. *Rare Met*, 2019, 38: 20–28

Long term aging-induced microstructure and magnetic performance changes in Sm-Co-Fe-Cu-Zr magnets

YUAN Tao^{1,2}, SONG Xin¹, ZHOU XiangLong¹, JIA WenTao¹, XIAO AnDong¹,
WANG JingDong² & MA TianYu^{1*}

¹ State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Frontier Institute of Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

² The Southwest Applied Magnetism Research Institute, Mianyang 621000, China

The 2:17 Sm-Co-Fe-Cu-Zr magnets with cellular nanostructure developed after isothermal aging are the strongest high-temperature permanent magnets, which have found wide applications in high technologies. In this work, the influences of aging time on microstructure and magnetic properties of Fe-rich $\text{Sm}_{25}\text{Co}_{46.9}\text{Fe}_{19.5}\text{Cu}_{5.6}\text{Zr}_{3.0}$ (wt.%) sintered magnets are investigated. When extending the aging time from 10 to 50 h, the cellular nanostructure becomes coarser together with the promoted 1:5H cell boundary (CB) precipitates and the reduced defects near CBs. Long term aging also induces abnormal growth of the soft magnetic $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ phases enriched with Zr and Cu near the grain boundaries, leading to apparent elemental segregations surrounding them. When the aging time is over 30 h, two types of grains with distinct composition and microstructure are observed, where the larger grains with slightly lower Sm/Cu contents but higher Fe/Co contents possess normal cellular nanostructure and the smaller ones with slightly higher Sm/Cu contents but lower Fe/Co contents contain no cellular nanostructure (the so-called 1:5H precipitates-free zone, PFZ). Though the PFZ grains are also ferromagnetic, their existence however is harmful for coercivity, offsetting the positive role played by the promoted 1:5H precipitates in the normal grains. As a result, the coercivity H_{cj} as well as knee field H_{k} firstly increases and then decreases when extending the aging time from 10 to 50 h. Due to the enlarged fraction of $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$ phases and PFZ grains, the remanence B_{r} and the maximum magnetic energy product $(BH)_{\text{max}}$ gradually decrease with the extension of aging time. Consequently, the optimum overall magnetic performance has been obtained in the 20 h-aged magnet, with $(BH)_{\text{max}} = 31.96$ MG Oe, $B_{\text{r}} = 11.63$ kG, $H_{\text{cj}} = 21.58$ kOe. Our work suggests that for obtaining high overall magnetic performance, it is necessary to balance the positive role contributed from the promoted 1:5H precipitates and the negative role contributed from the grain boundary segregation.

permanent magnets, Sm-Co magnet, phase transition, segregation, magnetic properties

PACS: 75.50.Ww, 64.70.Kb, 64.75.+g, 75.70.+a

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0445](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0445)