

高温稀土永磁 $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$ 的制备和性能*

李丽娅 易建宏 曾庆灵

(中南大学粉末冶金国家重点实验室)

摘 要 制备了高温稀土永磁材料 $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.26}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.026})_{7.0}$, 研究了磁性能与工艺条件的关系. 结果表明: 提高烧结温度可使材料的 B_r 和 $(BH)_{\text{max}}$ 增大, 但是使 H_{ci} 降低; 适当提高真空预烧温度, 可使材料在较低烧结温度下致密化, 具有较高的 H_{ci} 和 $(BH)_{\text{max}}$ 和温度稳定性. 真空预烧温度过高使性能的急剧降低, 其主要原因是 Sm 的析出. 在最佳工艺条件下材料的磁性能参数分别为: B_r 1.08 T, H_{ci} 2286 kA/m, H_{cb} 932 kA/m, $(BH)_{\text{max}}$ 220.8 kJ/m³; $\beta_{20-200^\circ\text{C}}$ 为 -0.19%/°C.

关键词 金属材料, 高温稀土永磁, 烧结, 矫顽力

分类号 TM273

文章编号 1005-3093(2003)01-0045-05

Preparation and properties for high temperature rare earth permanent magnetic material $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$

LI Liya** YI Jianhong ZENG Qingling

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy of Central South University, Changsha 410083)

* Supported by the foundation for university key teacher by the ministry of education
Science & Technology Department of Ministry of Education No.[2000]143.

Manuscript received Dec 27, 2001; in revised form Sept 16, 2002.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0731)8877328,

E-mail:llylucky@163.com

ABSTRACT The high temperature permanent magnet $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.26}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.026})_{7.0}$ is prepared by altering the sintering technology, influences of sintering temperature and pre-sintering temperature on the properties were investigated. The results show that: The B_r and $(BH)_{\text{max}}$ of 2:17 type SmCo magnets could be greatly improved by increasing the sintering temperature, but the H_{ci} might decrease very quickly. The moderate elevation of pre-sintering temperature can densify the magnets at low sintering temperature, so material has high H_{ci} and $(BH)_{\text{max}}$ and the excellent temperature stability. The too high pre-sintering temperature results rapid decrease of properties because of the separation of element Sm. The property parameters of $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.26}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.026})_{7.0}$ are B_r 1.08 T, H_{ci} 2286 kA/m, H_{cb} 932 kA/m, $(BH)_{\text{max}}$ 220.8 kJ/m³ and $\beta_{20-200^\circ\text{C}}$ -0.19%/°C in the best conditions, respectively.

KEY WORDS metallic materials, high temperature rare earth permanent magnets, sinter, intrinsic coercivity

* 教育部高等学校骨干教师研究计划资助项目教育部科学技术司 [2000]143.

2001年12月27日收到初稿; 2002年9月16日收到修改稿.

本文联系人: 李丽娅, 长沙市 410083, 中南大学粉末冶金研究所

目前, 国防工业需要工作于 400~500 °C 的高温稀土永磁材料^[1]. 2:17 型 SmCo 永磁材料具有良好的高温稳定性和高居里温度, 成为首选高温稀土永磁材料^[2]. 现已实用化的某些稀土永磁材料的内禀矫顽力随温度的升高而显著下降, 很难满足在高温条件下使用的要求. 提高内禀矫顽力和降低内禀矫顽力的温度系数都能提高材料的使用温度^[3,4]. 添加某些重稀土元素 (如 Er, Dy, Gd 等) 可改善材料的高温性能, 但是却降低其饱和磁化强度, 从而降低了材料的最大磁能积^[5]. 稀土永磁材料的性能与制备工艺条件有密切的关系. 烧结后的磁体不仅密度大大增加, 机械强度和磁性能等都有很大程度的提高^[6]. 本文研究烧结工艺对高温稀土永磁 $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_{17}$ 性能的影响.

1 实 验 方 法

以 Sm、Co、Cu、Fe 和 Zr 等为原材料, 用中频感应炉在氩气保护下炼制合金, 成分为 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.91}\text{Fe}_{0.26}\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.026})_{7.0}$. 将合金铸锭粗破碎和球磨成平均粒度为 5~8 μm 的合金粉. 粉末在强度高于 800 $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 的磁场中取向, 用垂直钢模压的方式成形. 将成形后的粗坯再在 294.2 MPa 的等静压中压制. 将压坯在 1180~1194 °C 内真空预烧, 然后通入高纯氩, 并将温度升至 1200~1220 °C, 烧结 80 min. 烧结后的样品在 1175 °C 固溶处理 120 min 后出炉风冷. 再将合金在高纯 Ar 中进行时效处理: 先在 830 °C 保温 20 h, 然后以 1 °C/min 的速度降温至 370 °C 保温 15 h, 然后强制风冷. 将制备出的压坯线切割成直径 10 mm 高 10 mm 的试样, 用永磁材料温度曲线自动测量仪测量磁性能. 样品的显微组织结构用扫描电子显微镜、X 射线能谱进行分析.

2 结 果 与 讨 论

由表 1 可见, $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_{17}$ 磁体的 B_r 和 $(BH)_{\max}$ 随烧结温度的升高而增大; H_{ci} 和 H_{cb} 随烧结温度的变化有一峰值, 在温度为 1210 °C 时达最大值, 然后随烧结温度的升高而迅速降低; 样品的密度随烧结温度的升高而增大.

表 1 在不同温度 (t_1) 烧结的磁体性能

Table 1 Properties of $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_{17}$ sintered at different temperatures

$t_1 / \text{°C}$	B_r / T	$H_{cb} / \text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	$H_{ci} / \text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	$(BH)_{\max} / \text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
1200	1.00	760	2039	176.0	7.94
1210	1.04	800	2160	200.0	8.10
1215	1.06	736	1362	201.6	8.24
1220	1.08	696	1120	213.4	8.31

为了能在 400~500 °C 的温度条件下工作, 稀土永磁体必须具有较高的矫顽力 (>1600 kA/m) 或低的温度系数^[7]. 由表 1 可见, 当烧结温度为 1210 °C 时, $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_{17}$ 样品的矫顽力较高. 取烧结温度为 1210 °C 的样品, 研究其真空预烧温度与磁体性能的关系.

表 2 表明, 适当提高真空预烧温度有利于样品磁性能的改善, 但是预烧温度过高时, 磁体的性能急剧下降. 当真空预烧温度为 1190 °C 时, 性能最佳. 在 200 °C 的磁性能: B_r 为 1.04 T; H_{cb} 为 800 kA/m ; H_{ci} 为 1504 kA/m ; $(BH)_{\max}$ 为 184 kJ/m^3 . 根据文献 [8] 计算出的材料在室温与 200 °C 之间的温度系数为 -0.19%/°C, 最高使用温度可达 427 °C. 在其它因素相同的情况下, 剩磁 B_r 与磁体的密度成正比^[9].

表 2 在不同温度 (t_2) 真空预烧的 $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$ 磁体的性能
 Table 2 Magnetic properties of $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$ pre-sintered at different temperatures

$t_2 / ^\circ\text{C}$	B_r / T	$H_{cb} / \text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	$H_{ci} / \text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	$(BH)_{\text{max}} / \text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
1180	1.04	800	2160	200.0	8.10
1185	1.06	818	2257	211.0	8.18
1190	1.08	832	2286	220.8	8.30
1194	0.99	784	1732	193.7	8.13

由图 1 可见, 随着烧结温度的升高, $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$ 磁体的晶粒尺寸变大, 孔隙变少, 致密化程度增加, 密度增加, 使剩磁增大. 同时, 材料内部孔隙的减少, 也使晶体高度取向的 2:17 型 $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ 主相体积分数增多, 有利于其磁性能增强. 而且, 由于样品经磁场成形后粉末有一定的取向性, 在烧结过程中, 已定向的大颗粒附近的杂乱小颗粒逐渐地沿大颗粒定向排列. 烧结温度越高, 颗粒定向排列的趋动力增强, 取向因子增大, 使磁体的剩磁增加.

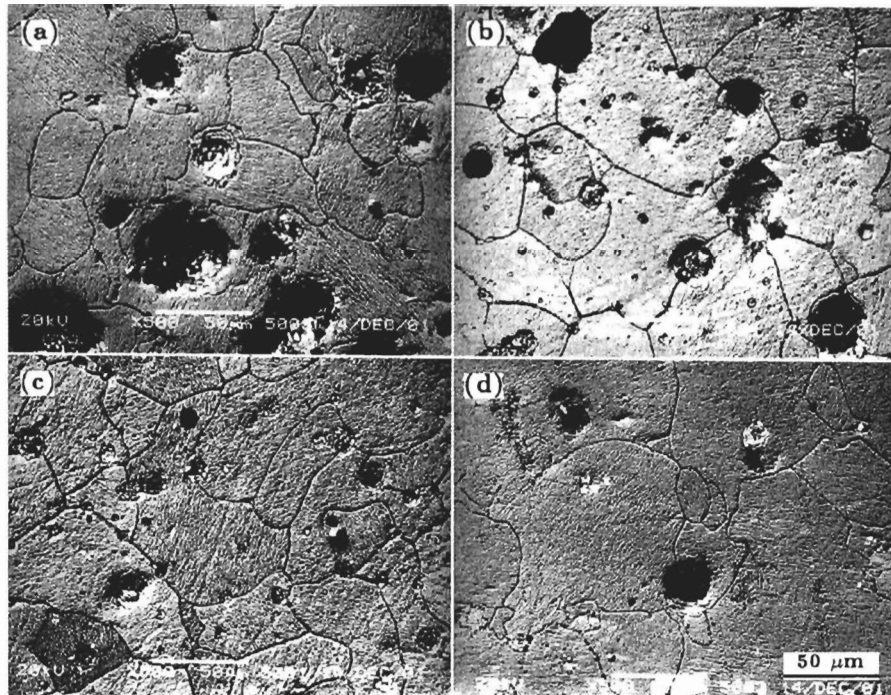


图 1 烧结温度不同的 $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$ 样品的 SEM 显微组织

Fig.1 SEM images of $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$ magnets sintered at 1200 °C (a), 1210 °C (b), 1215 °C (c) and (d) 1220 °C

图 2 表明, 磁体主要由基体相和白色第二相构成. 白色第二相与基体的结合较为紧密, 但是在其内部有少量孔洞. EDAX 分析表明, 白色第二相含有 Sm. 在真空预烧时, 在真空和高

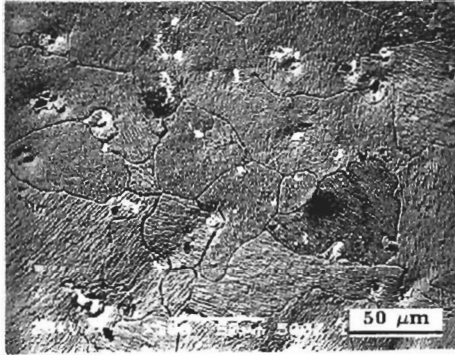


图 2 真空预烧温度为 1190 °C 烧结温度为 1210 °C 的 $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_{17}$ 样品的 SEM 组织结构

Fig.2 SEM images of $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_{17}$ samples pre-sintered at 1190 °C and sintered at 1210 °C

温条件下,随着样品内孔洞的减少,Sm的析出导致第二相的生成.适当提高真空预烧温度可避免晶粒明显长大,孔洞的数量较少、尺寸较小.因为真空预烧温度越高,粉末颗粒表面原子活性越强,原子运动得越剧烈,在高度真空条件下使试样坯块中吸附的化合物和气体(主要是水及氧气)易于脱除和释放,使磁体的密度提高,从而引起剩磁的增大.由表3可见,当真空预烧温度超过1190 °C时,磁体内Sm的含量大大降低.Sm的析出使曲线退磁曲线的方形度降低,使材料的各项磁性能降低^[10].

2:17型SmCo永磁体属于沉淀硬化型合金,其矫顽力既与胞状组织的两相物理参量(ΔAK 或 $\Delta\gamma$)有关,又与胞状结构的组织形态和晶粒尺寸有关^[11,12].图1还表明,烧结温度升高使晶粒长大,其结果是新晶界取代旧晶界,使晶界钉扎畴壁的难度降低,从而使矫顽力降低.适当降低烧结温度,使晶粒尺寸较小,矫顽力较高.

表 3 在不同温度下真空预烧后 $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_{17}$ 磁体内 Sm 的含量

Table 3 Sm content (mass fraction, %) of $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_{17}$ magnets pre-sintered at different temperature

$t_2 / \text{°C}$	1180	1185	1190	1194
Sm content / %	25.46	25.31	25.27	22.61

3 结 论

提高烧结温度使材料的 B_r 和 $(BH)_{\max}$ 增大,但是降低材料的 H_{ci} ;而适当提高真空预烧温度,可使材料在较低烧结温度下实现致密化,使材料具有较高的 H_{ci} 和 $(BH)_{\max}$ 和优异的温度稳定性.

参 考 文 献

- 1 C.H.Chen, M.S.Walmer, M.H.Walmer, $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{17}$ magnets for use at temperature ≥ 400 °C, J.Appl.Phys, **83**, 6706(1998)
- 2 Y.Zhang, C.R.Michelle, Magnetic hardening studies in sintered $\text{Sm}(\text{Co,Cu}_x\text{,Fe,Zr})_z$ 2:17 high temperature magnets, J.Appl.Phys, **87**(9), 6722(2000)
- 3 B.M.Ma, L.Liang, C.O.Bounds, The effects of intrinsic coercivity in the thermal stability of $\text{Sm}(\text{Co}_{0.70}\text{Fe}_{0.21}\text{Cu}_{0.06}\text{Zr}_{0.03})_{7.6}$ sintered magnets up to 450 °C, J.Appl.Phys, **81**(8), 5612(1997)
- 4 L.Sam, Y.Jie, D.George, G.E.Kuhl, New sintered high temperature Sm-Co based permanent magnet materials, IEEE transaction on magnetics, **35**(5), 3325(1999)

- 5 Changguo Ji, Jinbo Yang, Weihua Mao, High performance 2:17 type SmCo permanent magnets with low temperature coefficients, *Solid State Communications*, **108**(9), 667(1998)
- 6 Richard L., Permanent magnets and methods for their fabrication, US Patent, 5781843(1998)
- 7 A.S.Kim, Design of high temperature permanent magnets, *J.Appl.Phys*, **81**(5), 5609(1997)
- 8 Sam Liu, Edward Kuhl G, Temperature coefficients of rare earth permanent magnets, *IEEE transaction on magnetics*, **35**(5), 3271(1999)
- 9 Zhou Shouzeng(周寿增), Rare-earth permanent magnets and their application(稀土永磁材料及其应用), 第二版 (Beijing, Metallurgy Industry Press, 1998) p.15
- 10 GU Zhengfei(顾正飞), ZHANG Weihua(张伟华), YU Niangsen(余宁森), LEI Youde(雷友德), ZHOU Huaiying(周怀营), ZHUANG Yinghong(庄应烘), Effect of Sm on magnetic properties and square of demagnetization curve of $\text{Sm}(\text{CoCuFeZr})_z$ permanent magnet alloys(Sm 对 $\text{Sm}(\text{CoCuFeZr})_z$ 永磁合金性能和退磁曲线方形的影响), *Material Science & Technology (材料科学与工艺)*, **3**(2), 9(1995)
- 11 J.F.Liu, G.C.Hadjipanayis, Demagnetization curves and coercivity mechanism in $\text{Sm}(\text{CoCuFeZr})_z$ magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **195**(3), 620(1999)
- 12 S.T.Chui, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Towards a more analytic understanding of the pinning of domain walls in high-temperature permanent magnets, **217**(3), 120~128(2000)