

2: 17 型 SmCo 胞状组织形成过程中元素扩散的研究

于海涛, 陈国新, 吴海辰, 梁芮, 卢焕明

(中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要: 本文以 2: 17 型 SmCo 永磁体为对象, 利用透射电子显微镜 (TEM) 表征技术与能谱 (EDS), 研究了 2: 17R 相的组织成分, 分析了胞内相 (2:17R 相) 与胞壁相 (1:5H 相) 的结构及元素组成。通过 EDS 面分布、线分布表征技术, 重点讨论了 2: 17 型 SmCo 永磁体胞状组织形成过程中富 Zr 片状相的作用。

关键词: 2: 17 型 SmCo 永磁体;元素扩散;富 Zr 相;微观结构

Microstructure and the effect of element diffusion in the 2:17 type SmCo permanent magnets

Yu Haitao, Chen Guoxin, Wu Haichen, Liang Rui, Lu Huanming

(Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, CAS Ningbo 315201, China)

Abstract: In this paper, the structure and element composition of 2:17R phase were studied by transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), and the structure and element composition of the intracellular phase (2:17R phase) and the cell wall phase (1:5H phase) were analyzed. The role of Zr rich lamellar phase in the formation of cellular structure of 2:17 type SmCo permanent magnet was discussed emphatically by means of EDS surface distribution and line distribution characterization techniques.

Keywords: 2:17 type SmCo permanent magnet; Element diffusion; Zr rich phase; Microstructure.

1 引言

Sm₂Co₁₇ 永磁体作为第二代稀土永磁体, 拥有远高于磁钢, 铁氧体和铝镍钴的磁能积密度, 并具有良好的磁性能及温度稳定性, 受到了人们的广泛关注^[1,2]。Sm₂Co₁₇ 永磁体具有胞状组织结构, 胞内为富 Fe 的菱方结构 2:17R 相, 胞壁为富 Cu 的六方结构 1:5H 相, 并伴有片状的富 Zr 相垂直于 c 轴分布^[3,4]。目前对 Sm₂Co₁₇ 永磁体胞状组织形成过程的研究还不够深入, 尤其对片状富 Zr 相与其结构形成过程的认识存在争议。Rabenberg 等人提出其

形成初始阶段固溶体是六方的亚稳相，等温时效过程中该相先是向 2:17R 相转变，后伴随着 1:5H 胞壁相析出，胞状组织相逐渐形成，片状富 Zr 相在 1:5H 胞壁相之后形成^[5]。Zhang 和 Hadjipanayis 等人也在 SmCo 永磁体的高温时效研究中得到相同的结论^[6]。而 Ray 等人则认为，开始阶段固溶体为无序 2:17R 相，时效过程中随着 2:17R 相有序化，片状富 Zr 相逐渐形成，其形成在 1:5H 胞壁相形成前^[7]。关于片状富 Zr 相，也有部分研究者认为其存在为 Cu 元素向胞壁相扩散提供了快速通道，但目前尚缺乏明确的证据证明其对元素的扩散作用。

本文通过表征 Sm₂Co₁₇ 型结构永磁体的微观组织结构，进一步探究其结构的特点，并结合能谱元素分析其中间态的分布特点，以期能够为此类稀土永磁体的结构与力学的特性研究提供依据。

2 实验方法

将 Sm_{0.5}Dy_{0.5}(Co_{0.695}Fe_{0.2}Cu_{0.08}Zr_{0.025})_{7.2} 合金经过 830°C 等温时效 12h、0.7°C/min 缓慢冷却至 400°C 并进行保温 3h 热处理后，最终制备得到所需磁体。实验所用观察仪器为 FEI Tecnai F20st 型号的透射电子显微镜及 EDAX 能谱仪。采用 Gatan695 离子减薄仪制备 TEM 样品。

3 分析与讨论

在样品制备过程中引入稀土 Dy 元素，目的是在不破坏原有的微观组织结构的情况下，保留 2:17R 相无序对称纳米晶结构的中间态。在 R₂Co₁₇ (R 为稀土元素) 系列化合物当中，若 R 为轻稀土元素则倾向于形成 Th₂Zn₁₇ 结构的 2:17R 相；而 R 为重稀土元素时，则更易于形成 Th₂Ni₁₇ 结构^[8]。而添加 Dy 元素可以稳定固溶体中的未知混合相，从而抑制 2:17R 胞内相的有序化，进而观察研究胞状组织结构形成过程的中间态，分析时效过程中的微观组织相结构及元素扩散分布。

图 1 为实验所得 Sm_{0.5}Dy_{0.5}(Co_{0.695}Fe_{0.2}Cu_{0.08}Zr_{0.025})_{7.2} 永磁体最终态的明场像及电子衍射与能谱，其中 (a) (b) 为永磁体合金中胞状组织结构的不同取向，(a) 为沿 c 轴观察所得胞状组织明场像，电子衍射为 2:17R 相 [001] 方向，(b) 为垂直 c 轴方向观察，电子衍射为 2:17R 相 [010] 方向。发现通过引入稀土 Dy 元素，并未改变所得永磁体的胞状组织结构，而胞内相中存在着大量的孪生结构，这类结构一定程度上抑制了胞内相的有序过程。在 (b) 中还发现大量的垂直于 c 轴的片状相，这与传统的 2:17 型 SmCo 烧结永磁体微观结构相一致。其结构并未出现明显的改变。

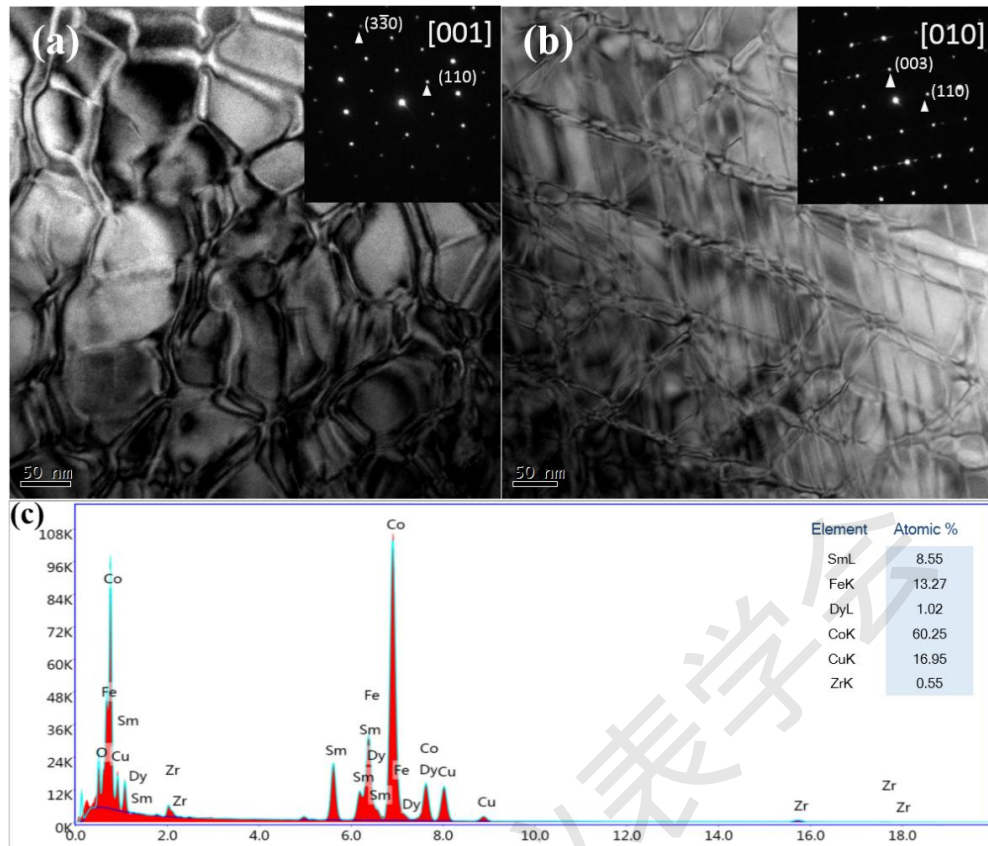


图1 Sm_{0.5}Dy_{0.5}(Co_{0.695}Fe_{0.2}Cu_{0.08}Zr_{0.025})_{7.2}合金 TEM 形貌、电子衍射及能谱 (EDS)

SmCo 永磁体的控温冷却热处理的过程中,各元素发生扩散迁移,元素分布如图 2 所示。可见 Fe 元素向胞内富集,而 Zr 元素向片状相富集,而作为添加元素 Dy,则与 Fe 元素分布类似,主要在胞内富集。永磁体的最终态的组织结构为富 Cu 的 1:5H 胞壁相及富 Fe 的 2:17R 胞内相与富 Zr 片状相。为进一步澄清片状富 Zr 相在元素扩散中的作用,对富 Zr 相相交的胞壁相及远离富 Zr 片状相的胞壁相分析,得到元素线分布图,结果如图 3 所示。其中标记为 1 号峰为近邻富 Zr 片状相的两条胞壁相的 Cu 含量结果,而 2 号峰为远离邻富 Zr 片状的胞壁相 Cu 含量,发现随着远离富 Zr 片状相,胞壁相中的 Cu 元素含量呈上升的趋势。若片状富 Zr 相为 Cu 向胞壁扩散提供快速通道,在靠近富 Zr 相的胞壁 1:5H 相中应当观察到 Cu 含量明显偏高,且随着远离富 Zr 片状相,胞壁相中的 Cu 含量应当呈下降。然而实验结果却于此相反,说明富 Zr 片状相的存在一定程度上阻碍了 Cu 元素由胞内相向胞壁相的扩散,并不存在所谓的“通道效应”。

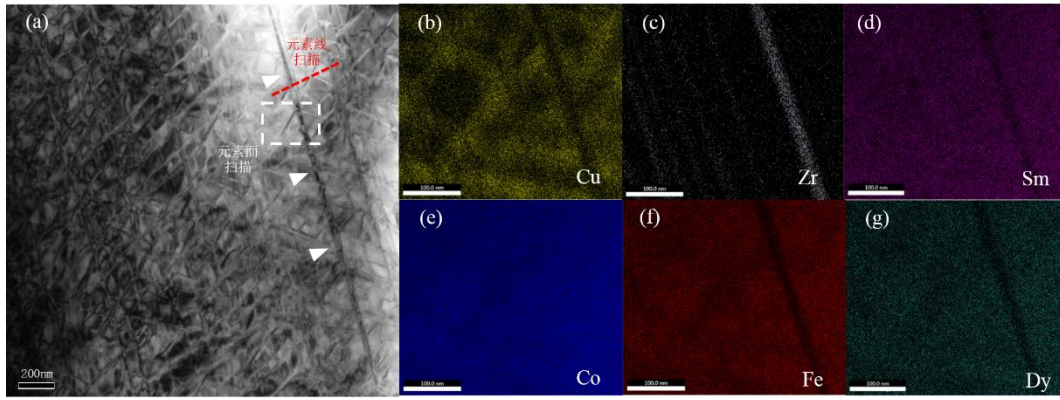


图 2 $\text{Sm}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Co}_{0.695}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.025})_{7.2}$ 合金区域的元素分布图。a)为样品的高角环形暗场像；
b)~g)为 a)中所示区域各元素分布状况

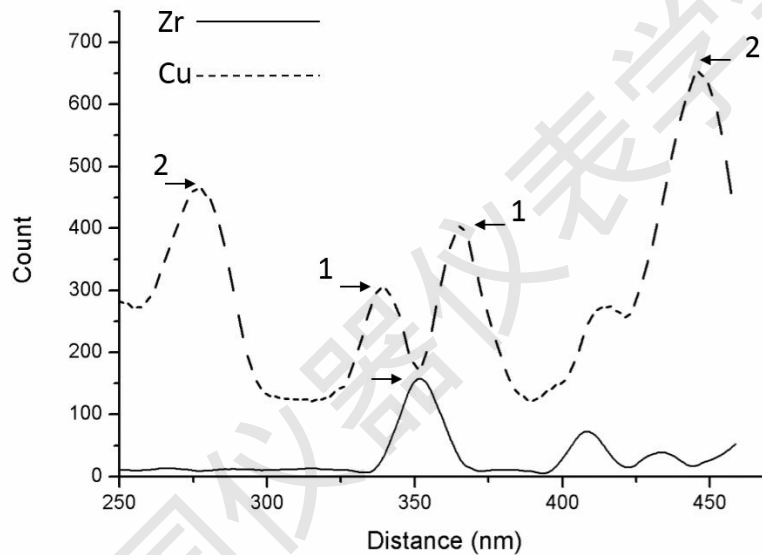


图 3 $\text{Sm}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Co}_{0.695}\text{Fe}_{0.2}\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.025})_{7.2}$ 合金中元素线扫描曲线

4 结论

本研究以 2:17 型 SmCo 永磁体为对象，通过引入 Dy 元素，成功保留无序过渡态的同时不改变其胞状组织结构。TEM 结构及元素分布的表征结果表明，引入稀土 Dy 元素在不改变胞状组织结构的条件下，保留了胞内大量孪生结构的无序过渡态，且 Dy 元素分布与 Fe 元素相似，主要分布于胞内。富 Zr 片状相一定程度上阻碍了 Cu 元素由胞内相向胞壁相的扩散。

参考文献:

- [1] Chen C. H., Walmer M. S. H., et al. Magnetic Pinning Strength for the New Sm-TM Magnetic Materials for Use up to 550 °C [J].Journal of Applied Physics, 2000, 89(7):6719-6721.

- [2] 杨昌平. R₃(Fe,Cr)₂₉(R=Y,Tb)单晶和 R(Fe,Mo)₁₂(R=稀土元素)多晶及其氮化物的结构与磁性研究[D].北京: 中国科学院物理研究所, 1998.
- [3] Li L Y, Yi J H, Huang B Y, et al. Microstructure and magnetic properties of Sm₂Co₁₇-based high temperature permanent magnets [J]. Acta Metall. Sin., 2005, 41: 791.
- [4] Kronmüller H, Goll D. Micromagnetic analysis of pinning-hardened nanostructured, nanocrystalline Sm₂Co₁₇ based alloys [J].Scr. Mater., 2002, 47: 545.
- [5] Rabenberg L., Mishra R. K., Thomas G.,[J].IEEE Transactions on Magnetics,1983,19(11): 2723-2726.
- [6] Zhang Y., Corte-Real M., Hadjipanayis G. C., Magnetic Hardening Studies in Sintered Sm(Co,Fe,Cu,Zr)_z 2:17 High Temperature Magnets[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87(9):6722-6724.
- [7] Ray A. E., Blachere J. R., Zhang B., Cellular Microstructure Development in Sm(Co,Fe,Cu,Zr)_{8.35} Alloys[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1987, 23(5): 2711-2713.
- [8] Shen, J., Qian, P., Chen N. X., Theoretical Study on the Structure for R₂Co₁₇(R=Y,Ce,Pr,Nd,Sm,Gd,Tb,Dy,Ho,Er) and R₂Co₁₇T (T=Be,C)[J].Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004, 65(7):1307-1315.