

$\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ 磁体

北京工业大学, 2012年11月

讲座内容

- 1 - 2:17磁体的早期发展
- 2 - 2:17磁体的前期工作
- 3 - 提高2:17磁体的高温性能
- 4 - 新的温度补偿途径
- 5 - 永磁体的温度稳定性

2: 17磁体的早期发展

永磁三要素

- **高饱和磁化强度($4\pi M_s$)** - 高最大磁能积的前提
 - 最大磁能积的上限： $(BH)_{\max} = (4\pi M_s)^2/4$
- **高单轴各向异性** - 高矫顽力的前提
 - 对于传统微米晶粒磁体，高单轴各向异性是高矫顽力的必要条件，然而还不是充分条件
 - 对于新的纳米晶粒磁体，高单轴各向异性不但是高矫顽力的必要条件，还是充分条件。换言之，高单轴各向异性是高矫顽力的充分、必要条件
- **高居里温度** - 磁体得以在室温及高温下应用的前提
 - 居里温度是交换作用（使磁矩取向）和热扰乱作用达到平衡的温度
 - 随着温度的上升，交换作用减弱，热扰乱作用加强；超过居里温度，铁磁性消失

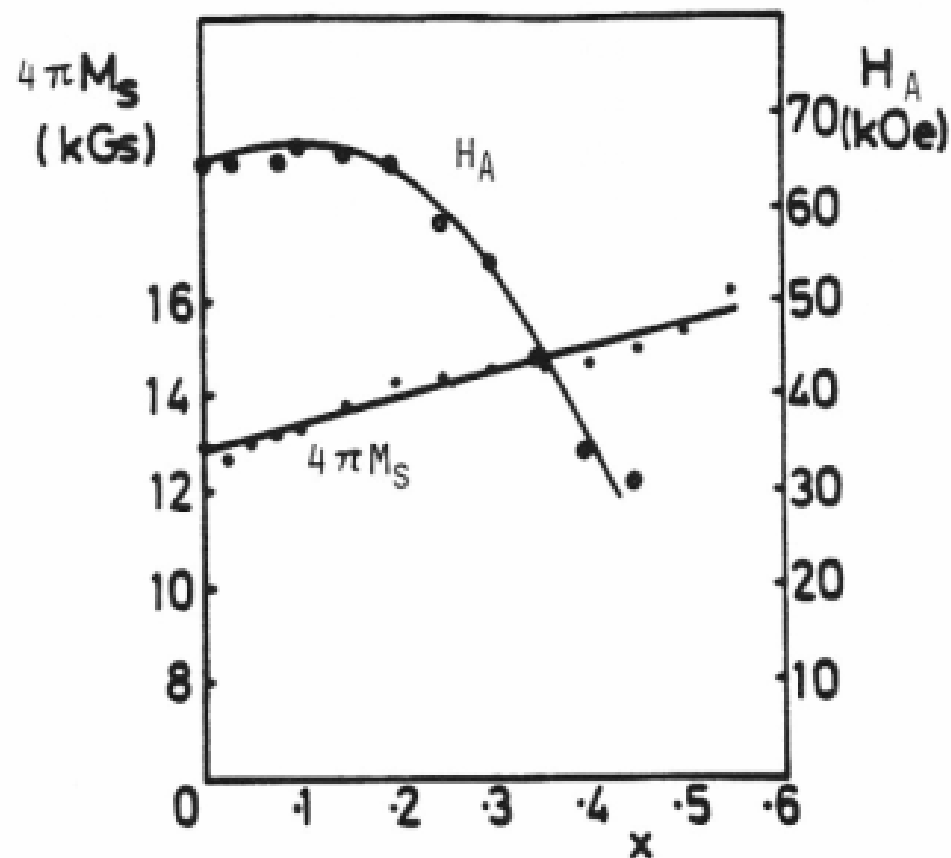
永磁体两条件

- 能否创造出某种条件，使得制备**大块 (Bulk)、全密度**磁体成为可能
 - 铸造
 - 粉末冷压、烧结
 - 粉末热压
- 能否创造出某种条件，使得制备**高取向**磁体成为可能
 - 定向结晶
 - 粉末取向、压制
 - 热变形
 - 其它方法

2:17 相的基本特性

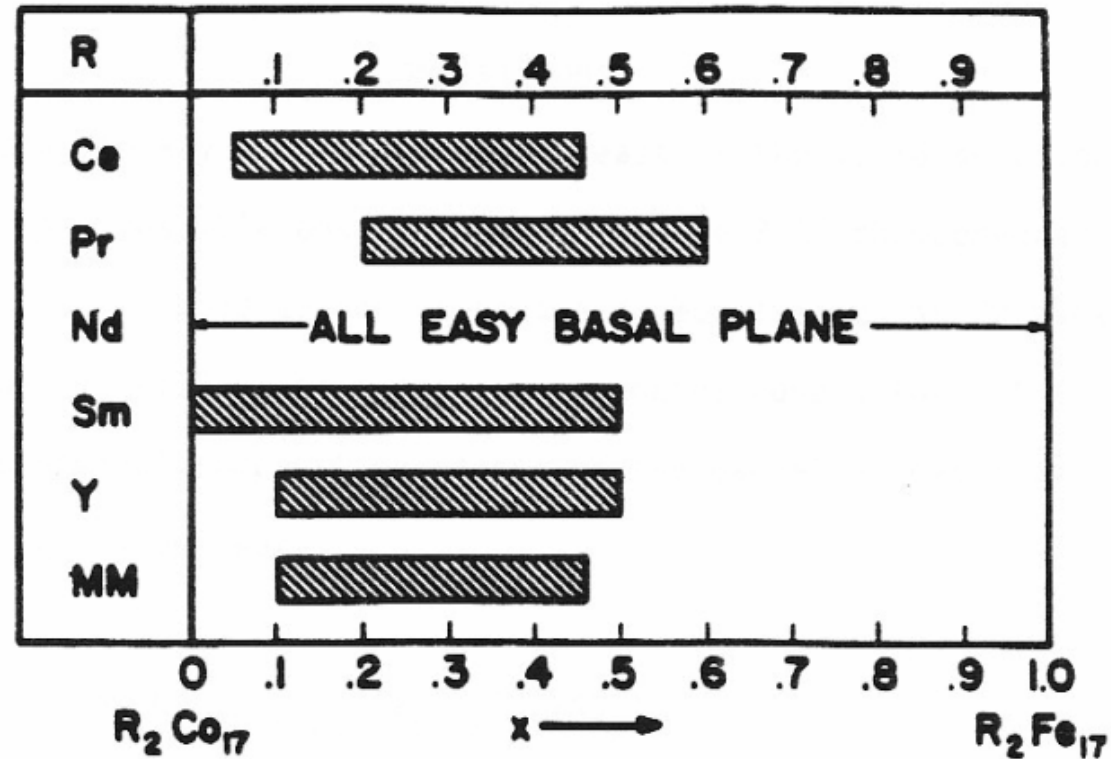
- $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相具有比 SmCo_5 相高得多的饱和磁化强度和居里温度，具有发展成为高温、高性能磁体的潜力
- 用Fe取代Co可以进一步提高饱和磁化强度
- $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$
x 可最多加至接近0.5。随着x的增加，饱和磁化强度上升，然而居里温度和磁晶各向异性场下降(当 $x > 0.2$ 时)
- 当 $x > 0.5$ ，从单轴各向异性转变为易基面

$\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ 的饱和磁化强度和与磁晶各向异性场 与Fe含量的关系



The compositional dependence of the primary magnetic quantities $4\pi M_S$ and H_A of $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ [56].

$R_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ 磁晶各向异性与Fe含量的关系



Magnetic symmetry of $R_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ phases. Shaded areas indicate the range of x in which the crystallographic c -axis is the direction of easy magnetization [57].

2: 17磁体的早期发展

- 虽然 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相也具有相当高的磁晶各向异性场，但是却难以发展足够高的矫顽力
- 1974年 Senno 和 Tawara 在 $\text{SmCo}_{7.2}$ 中加入Cu，制成析出硬化型双相合金，经热处理后，获得了4 – 10 kOe的矫顽力
- 1976年 Nagel 使用烧结技术在 $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_{17}$ 中获得了超过 SmCo_5 的磁能积。然而，该磁体在高温下矫顽力急剧下降
- 1977年 TDK 发现添加少量 Zr 同时增加Fe含量可以大幅度改善磁性，并在 $\text{Sm}(\text{Co}_{.674}\text{Fe}_{.213}\text{Cu}_{.100}\text{Zr}_{.013})_{7.43}$ 中经时效后获得了
 $B_r = 11.2 \text{ kG}$, $M H_c = 7 \text{ kOe}$, $(BH)_{\max} = 30.2 \text{ MGOe}$ 的磁性
- 进一步调整成分和热处理，又在 $\text{Sm}(\text{Co}_{.65}\text{Fe}_{.28}\text{Cu}_{.05}\text{Zr}_{.02})_{7.67}$ 中获得了
 $B_r = 12.0 \text{ kG}$, $M H_c = 13 \text{ kOe}$, $(BH)_{\max} = 33 \text{ MGOe}$

2: 17磁体的前期工作

高性能2:17磁体的研究

- 研究合金元素，特别是Fe对磁体性能的影响
- 增加Fe含量，在保障高矫顽力的前提下，提高饱和磁化强度
- 研究工艺制度对磁体性能的影响

烧结磁体的磁性能与Fe含量的关系

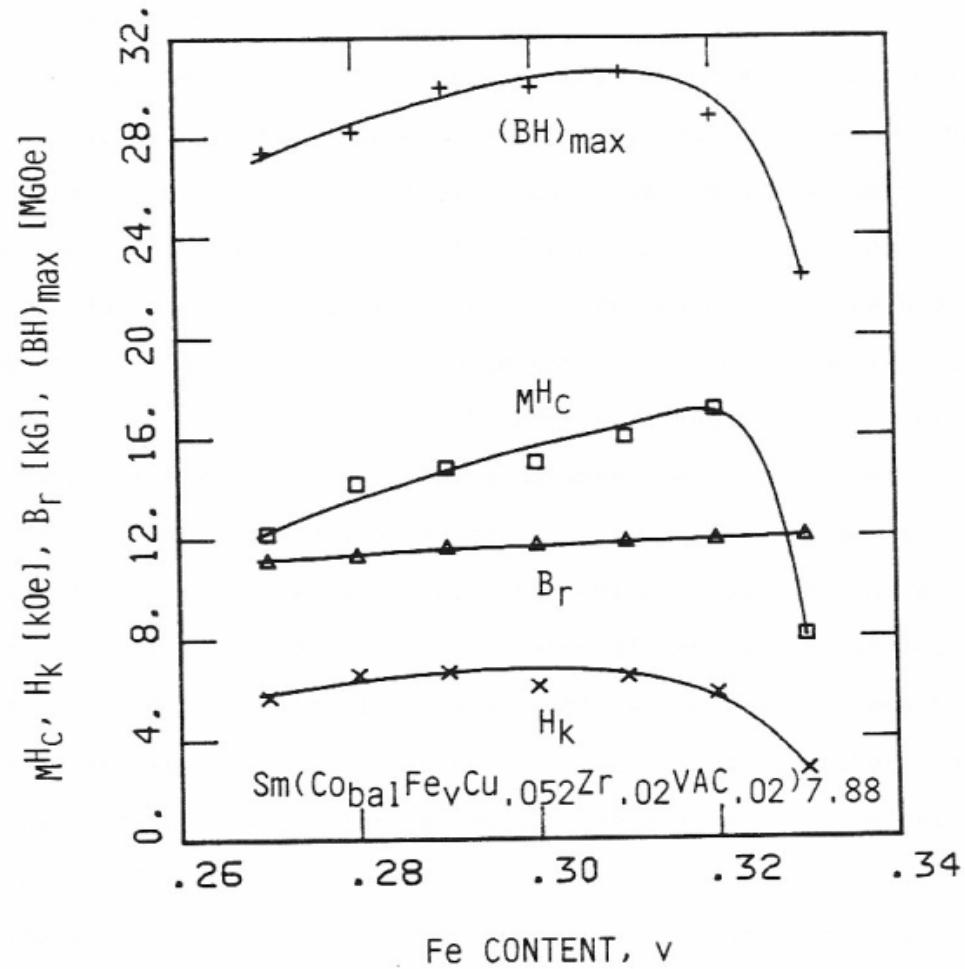


Figure 13. Variation of magnetic properties versus Fe content, v, in $\text{Sm}(\text{Co}_{0.91}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.052}\text{Zr}_{0.02}\text{VAC}_{0.02})_{7.88}$.

居里温度与Fe含量的关系

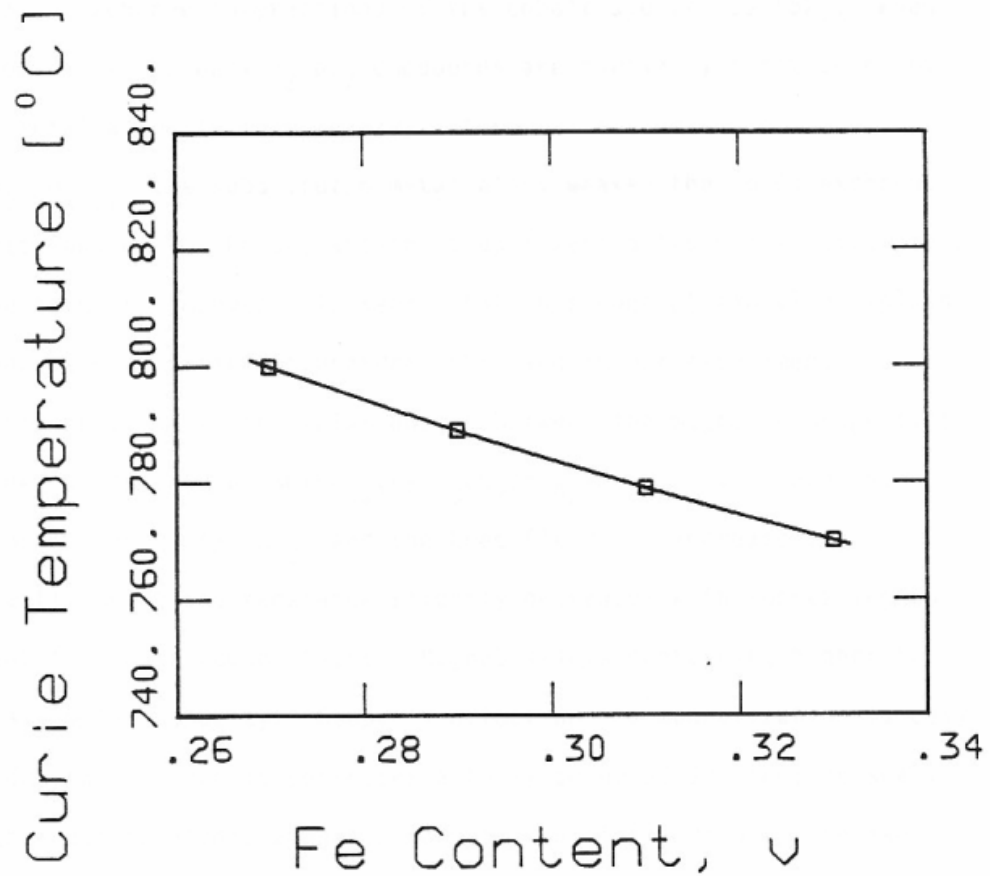


Figure 15. Curie temperature, T_c , as a function of Fe content, v , in $\text{Sm}(\text{Co}_{.01}\text{Fe}_v\text{Cu}_{.052}\text{Zr}_{.02}\text{VAC}_{.02})_{7.88}$.

烧结磁体的磁性能与Cu含量的关系

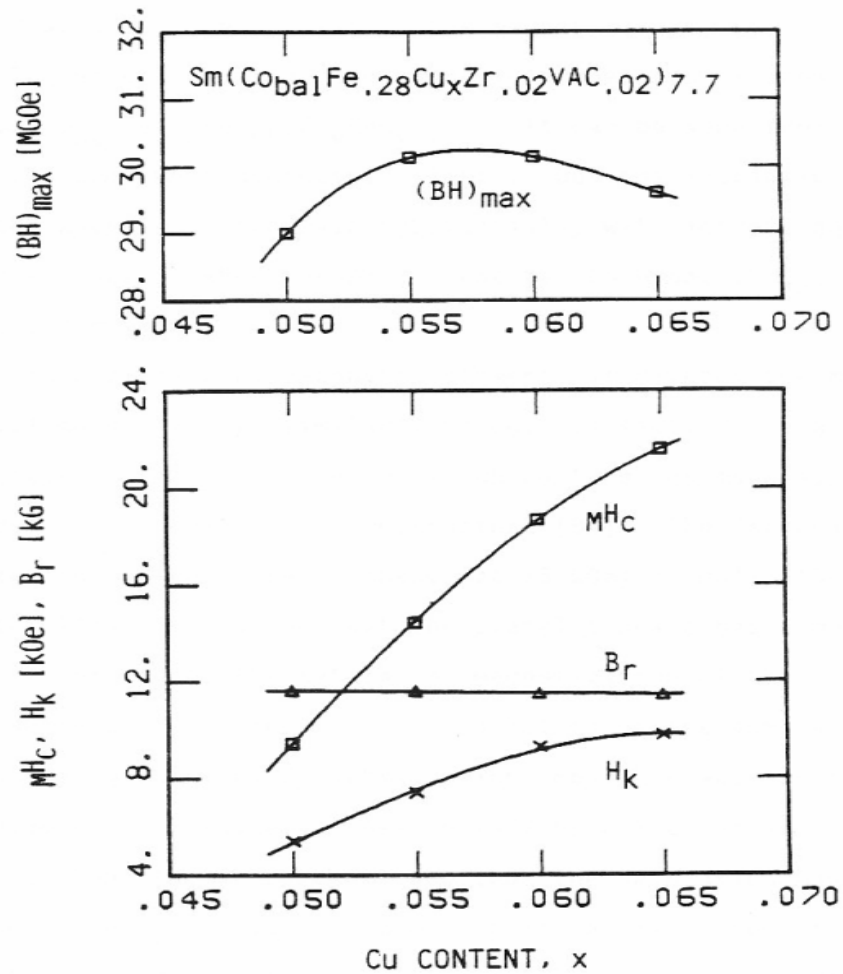


Figure 16. Permanent magnet properties of $\text{Sm}(\text{Co}_{0.91}\text{Fe}_{0.28}\text{Cu}_x\text{Zr}_{0.02}\text{VAC}_{0.02})_{7.7}$ as a function of Cu content, x.

烧结磁体的磁性能与Zr含量的关系

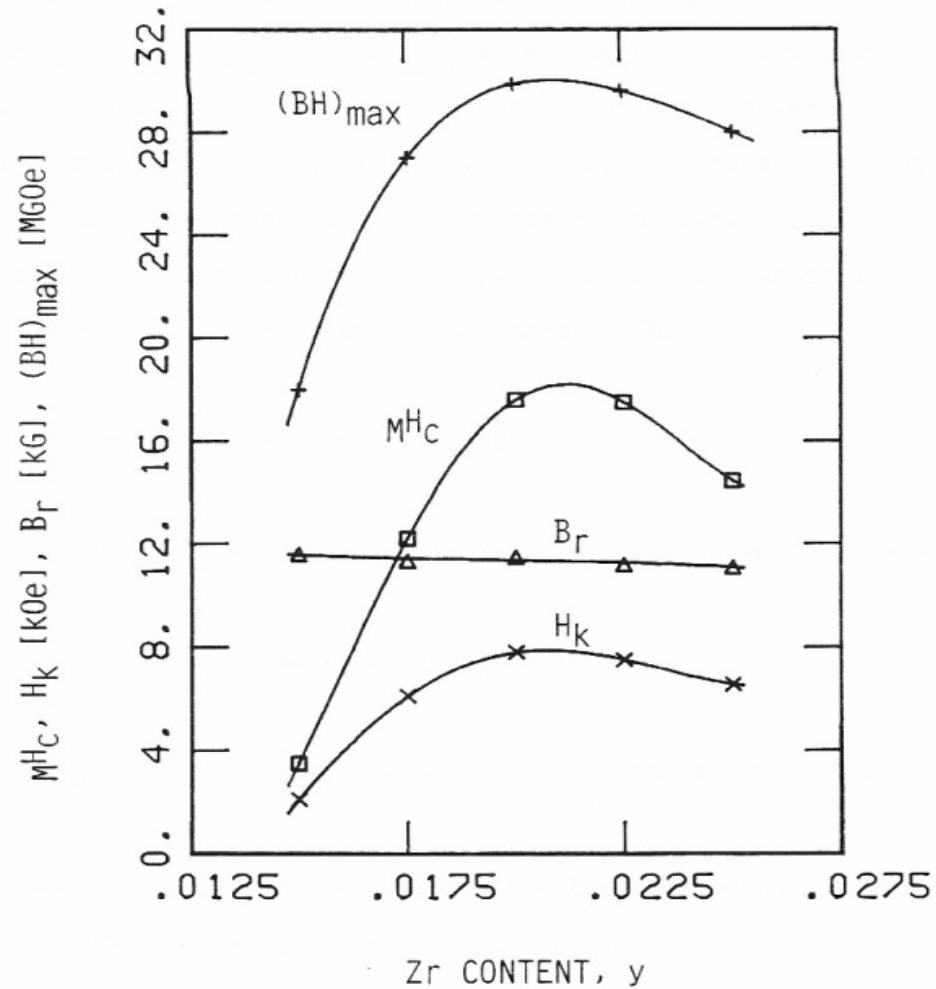


Figure 17. Relationship between magnetic properties and Zr content, y, in $Sm(Co_{0.91}Fe_{0.08}Cu_{0.05}Zr_yVAc_y)_{7.7}$.

烧结磁体的磁性能与Z值的关系

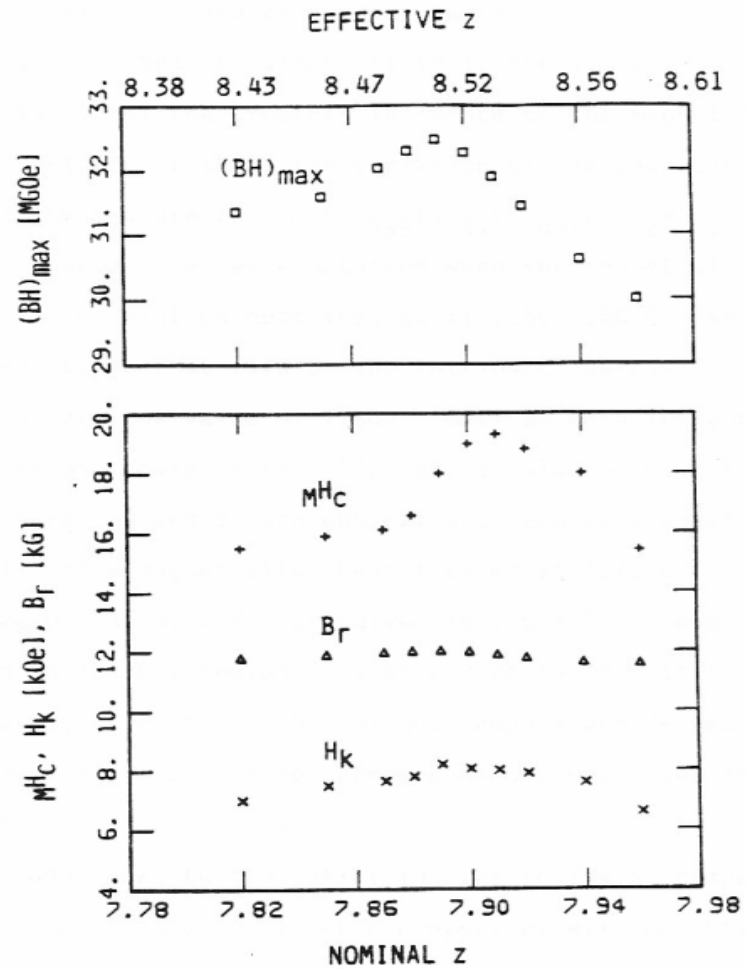


Figure 18. Permanent magnet properties of $\text{Sm}(\text{Co}_{0.597}\text{Fe}_{0.31}\text{Cu}_{0.053}\text{Zr}_{0.02}\text{VAC}_{0.02})_2$ as a function of nominal z, bottom scale, and effective z, top scale. The latter are corrected for the oxygen present as Sm_2O_3 .

烧结磁体的磁性能与固溶温度的关系

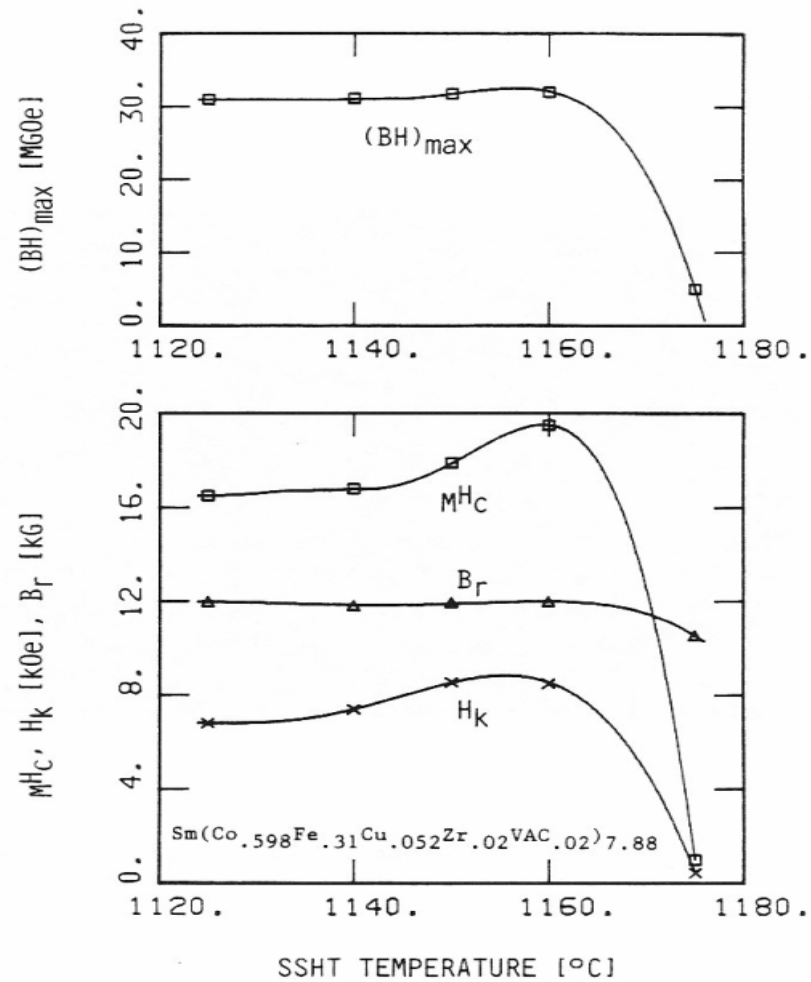
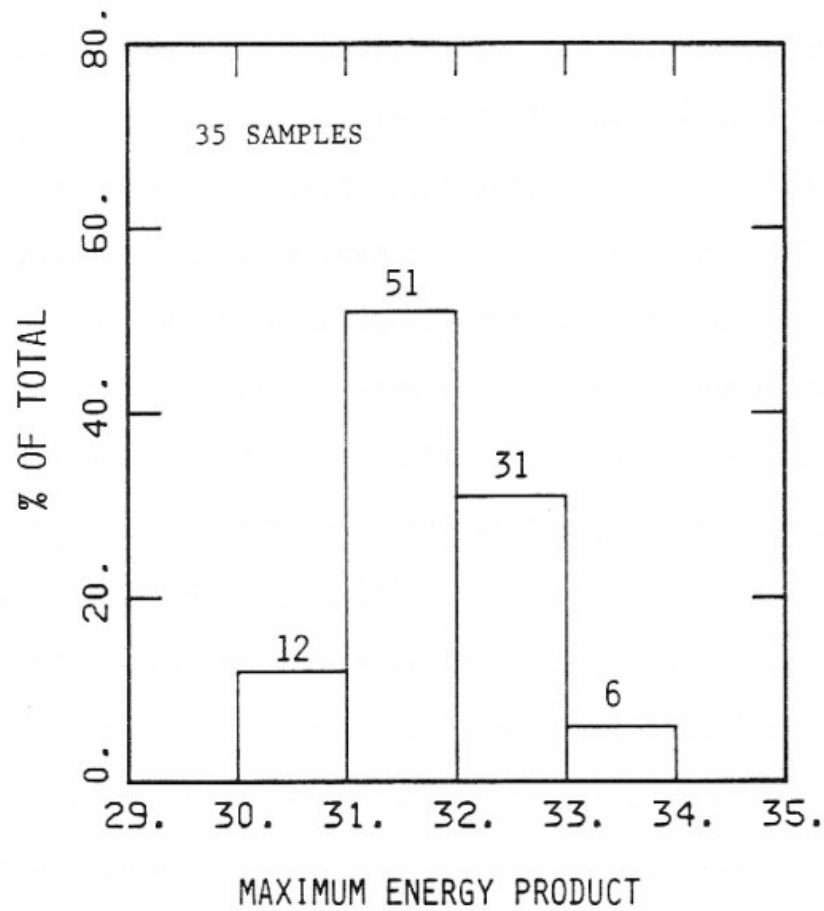


Figure 19. Dependence of the permanent magnet properties of $\text{Sm}(\text{Co}_{.598}\text{Fe}_{.31}\text{Cu}_{.052}\text{Zr}_{.02}\text{VAC}_{.02})_{7.88}$ on the SSHT temperature.

最大磁能积的分布 — 磁性稳定性



Statistical distribution of the maximum energy product, $(BH)_{\max}$, of 35 magnet samples with the nominal composition $\text{Sm}(\text{Co}_{.599}\text{Fe}_{.31}\text{Cu}_{.051}\text{Zr}_{.02}\text{VAC}_{.02})_{7.88}$.

烧结磁体的成分与工艺



□ 原子百分数

Sm – 11.46 Co – 54.12 Fe – 28.01 Cu – 4.61 Zr – 1.80

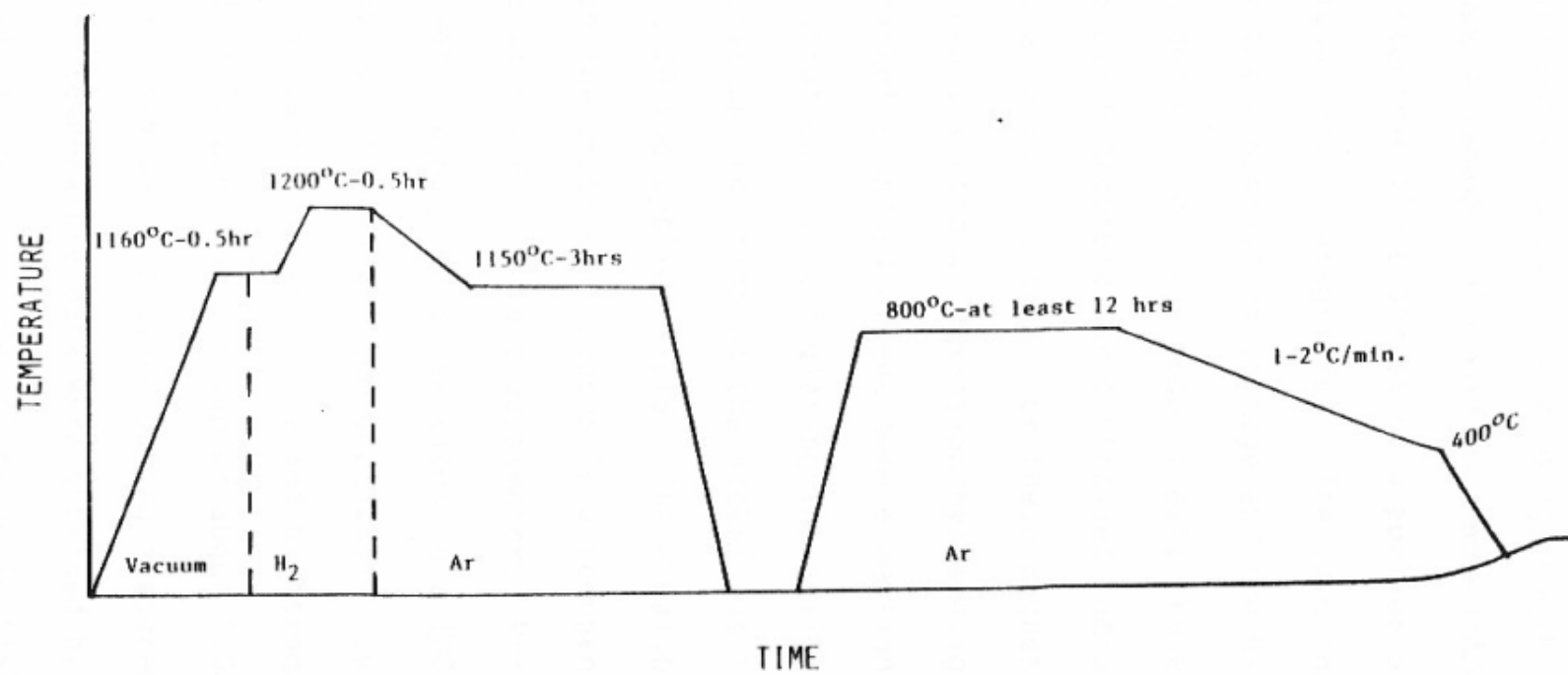
□ 重量百分数

Sm – 24.86 Co – 45.99 Fe – 22.55 Cu – 4.22 Zr – 2.38

□ 工艺

- 真空感应熔炼
- 制粉：平均粒度 3 – 5 微米
- 压制：脉冲磁场取向后等静压，压力3吨/平方厘米
- 烧结：1200 – 1210℃ ， 在氢气或氩气中
- 固溶：1140 - 1155℃，3小时，在氩气中
- 等温时效：800℃ ， 至少12 小时
- 慢冷：800 – 400℃ ， 1 - 2℃ /分

磁体的烧结及热处理工艺



烧结磁体的磁性能

- B_r : 11.8 – 12.1 kG
- $M H_c$: 17 – 19 kOe
- $(BH)_{max}$: 31 – 34 MGOe

母合金的成分

Compositions of 16 Original Alloys $\text{Sm}(\text{Co}_{1-v-x-2y}\text{Fe}_v\text{Cu}_x\text{Zr}_y\text{VAC}_y)_z$

No.	v	x	y	z
1	0.27	0.07	0.015	7.0
2	0.27	0.07	0.030	7.0
3	0.27	0.05	0.015	7.0
4	0.27	0.05	0.030	7.0
5	0.33	0.07	0.015	7.0
6	0.33	0.07	0.030	7.0
7	0.33	0.05	0.015	7.0
8	0.33	0.05	0.030	7.0
9	0.27	0.07	0.015	9.5
10	0.27	0.07	0.030	9.5
11	0.27	0.05	0.015	9.5
12	0.27	0.05	0.030	9.5
13	0.33	0.07	0.015	9.5
14	0.33	0.07	0.030	9.5
15	0.33	0.05	0.015	9.5
16	0.33	0.05	0.030	9.5

母合金成分的示意图

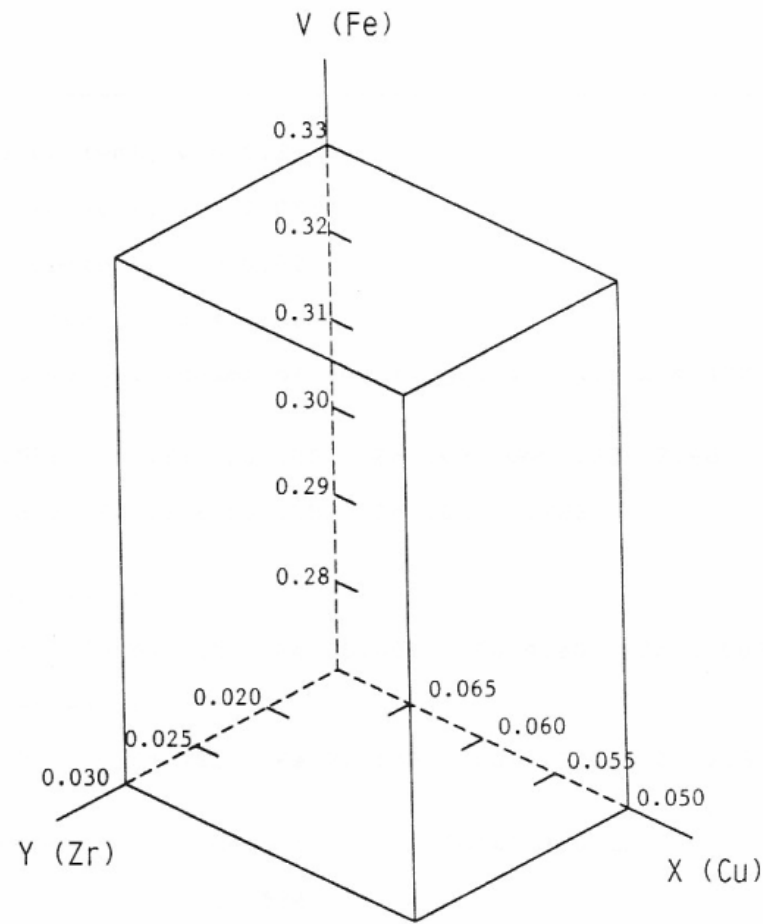


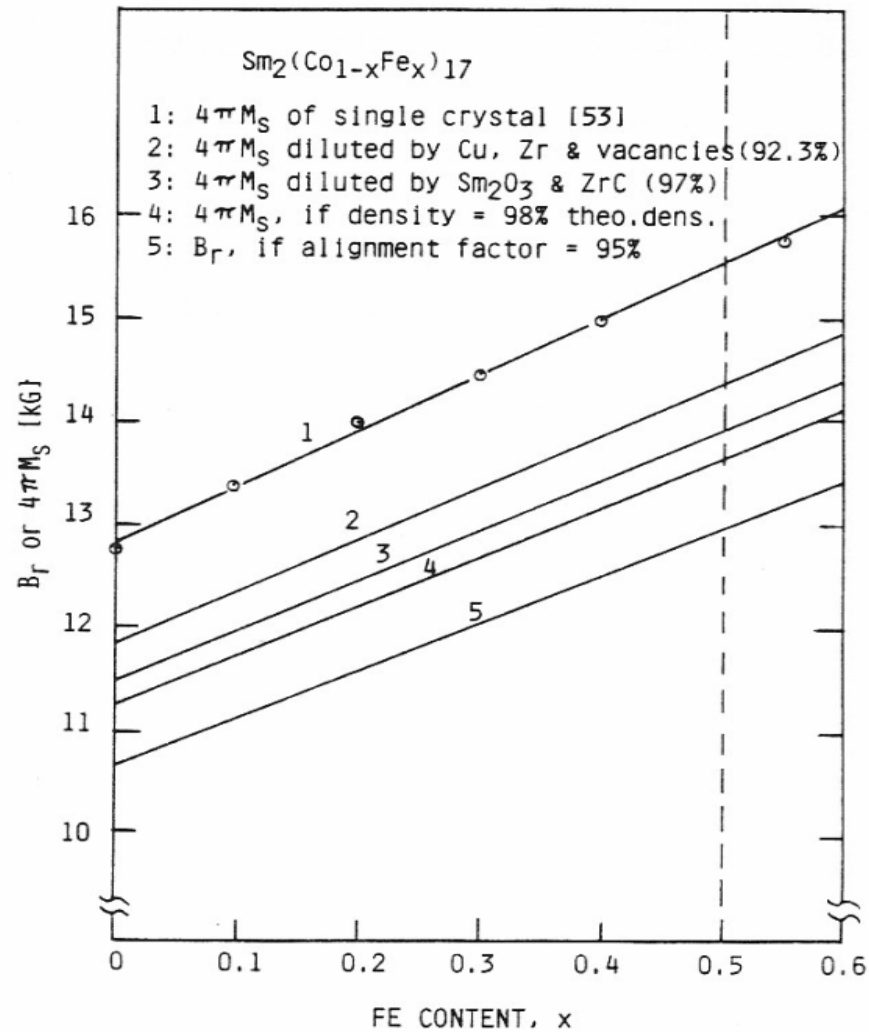
Figure 5. Schematic illustration of compositions of magnet alloys.

目标合金的成分计算举例

An Example of a Computer Print-Out

```
-----  
Enter Fe content, v = 0.31  
Enter Cu content, x = 0.051  
Enter Zr content, y = 0.02  
Enter z value, z = 7.88  
Enter the weight (gram) of the target alloy, w = 100  
  
Sm (Co .599 Fe .31 Cu .051 Zr .02 VAC .02) 7.88  
Sm (Co .612 Fe .316 Cu .052 Zr .02) 7.722  
  
Atomic percent :  
Sm 11.465 Co 54.115 Fe 28.006 Cu 4.607 Zr 1.807  
Weight percent :  
Sm 24.863 Co 45.985 Fe 22.553 Cu 4.222 Zr 2.377  
  
Alloy number Weight (Total 100 g)  
7511 11.524  
7541 13.484  
7111 2.036  
1511 13.592  
7512 16.834  
7542 19.704  
7112 2.974  
1512 19.851  
-----
```


$\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ 的饱和磁化强度和剩磁



Estimated $4\pi M_S$ and B_r of $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.91}\text{Fe}_x\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_{0.02}\text{VAC}_{0.02})_{17}$.

提高2: 17磁体的高温性能

高铁2:17磁体存在的问题

- 虽然高铁2:17具有相当高的室温最大磁能积和室温矫顽力，随着温度的升高，其矫顽力迅速下降
- 到了90年代后期，适于在室温下应用的Nd-Fe-B磁体已经发展成熟，2:17磁体的高温性能便成为研究兴趣的焦点

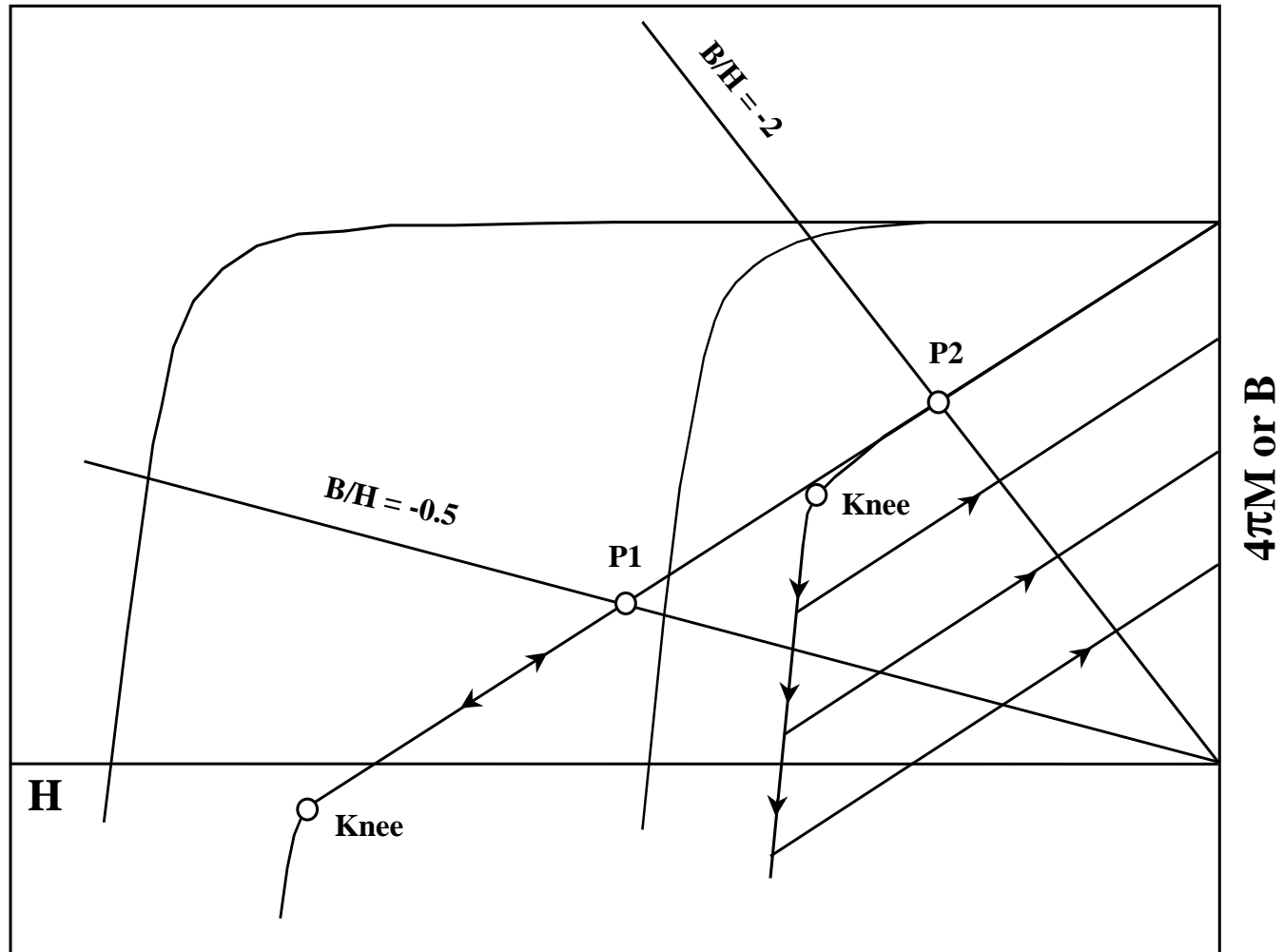
传统2:17磁体的磁性

- 传统2:17磁体的温度系数
 - B_r : **-0.03%/° C**
 - $(BH)_{\max}$: **-0.10%/° C**
 - $M H_c$: **-0.36%/° C**
- 传统2:17磁体的高温矫顽力
 - **300° C: ~ 10 kOe**
 - **400° C: ~ 6 kOe**
 - **500° C: ~ 3 kOe**
- 最高使用温度
 - **~300° C**

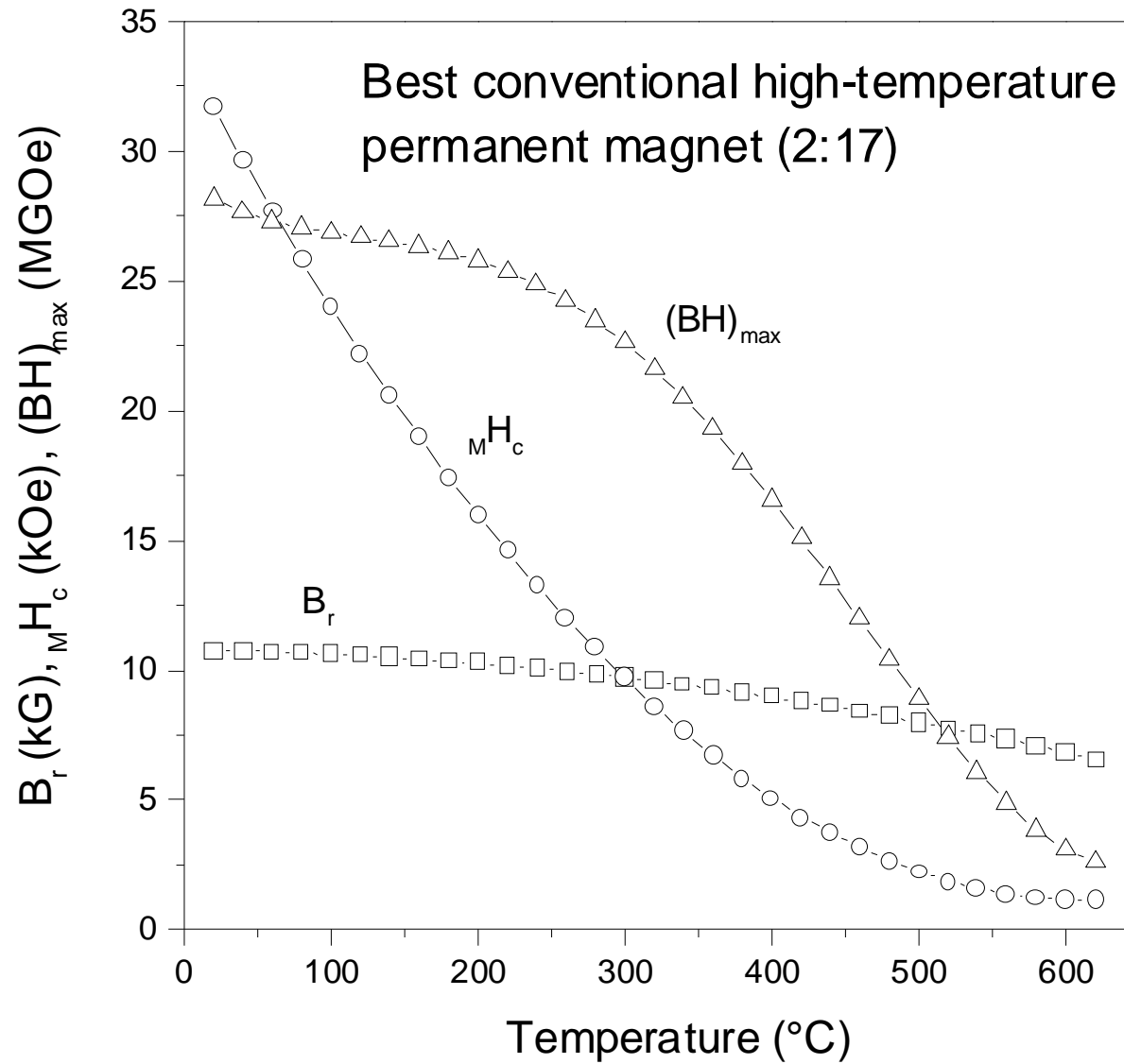
线性磁感退磁曲线(B曲线)的重要性

- 在动态应用中，位于第二相限B曲线上的操作点不是固定不变的
- 如果B曲线不是直线，而是具有一个“膝点”的话，操作点越过“膝点”以后，当退磁场减低到零，磁性并不能恢复到原来的水平
- B曲线不是直线的磁体在动态应用中，其磁性能可能会有大幅度的降低
- 为保持B曲线的线性，要求磁体具有尽可能高的 M_H_C 和好的退磁曲线方形度
- 为了磁体在400° C具有线性的B曲线，磁体在400° C的 M_H_C 必需达到 9 kOe 以上
- 结论：为使磁体具有优异的高温稳定性，关键是获得足够高的高温矫顽力

线性B曲线的重要性



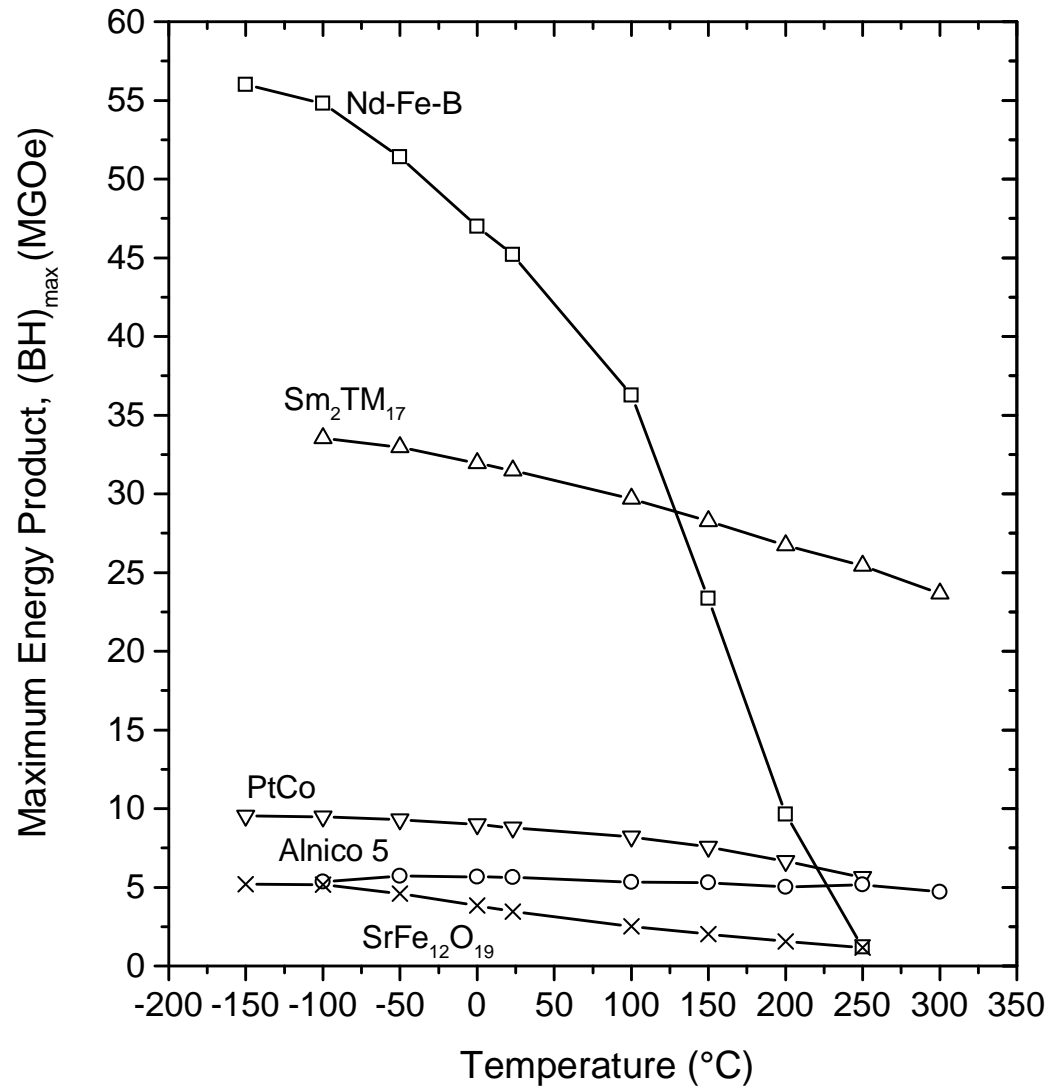
最佳传统2:17磁体的温度特性



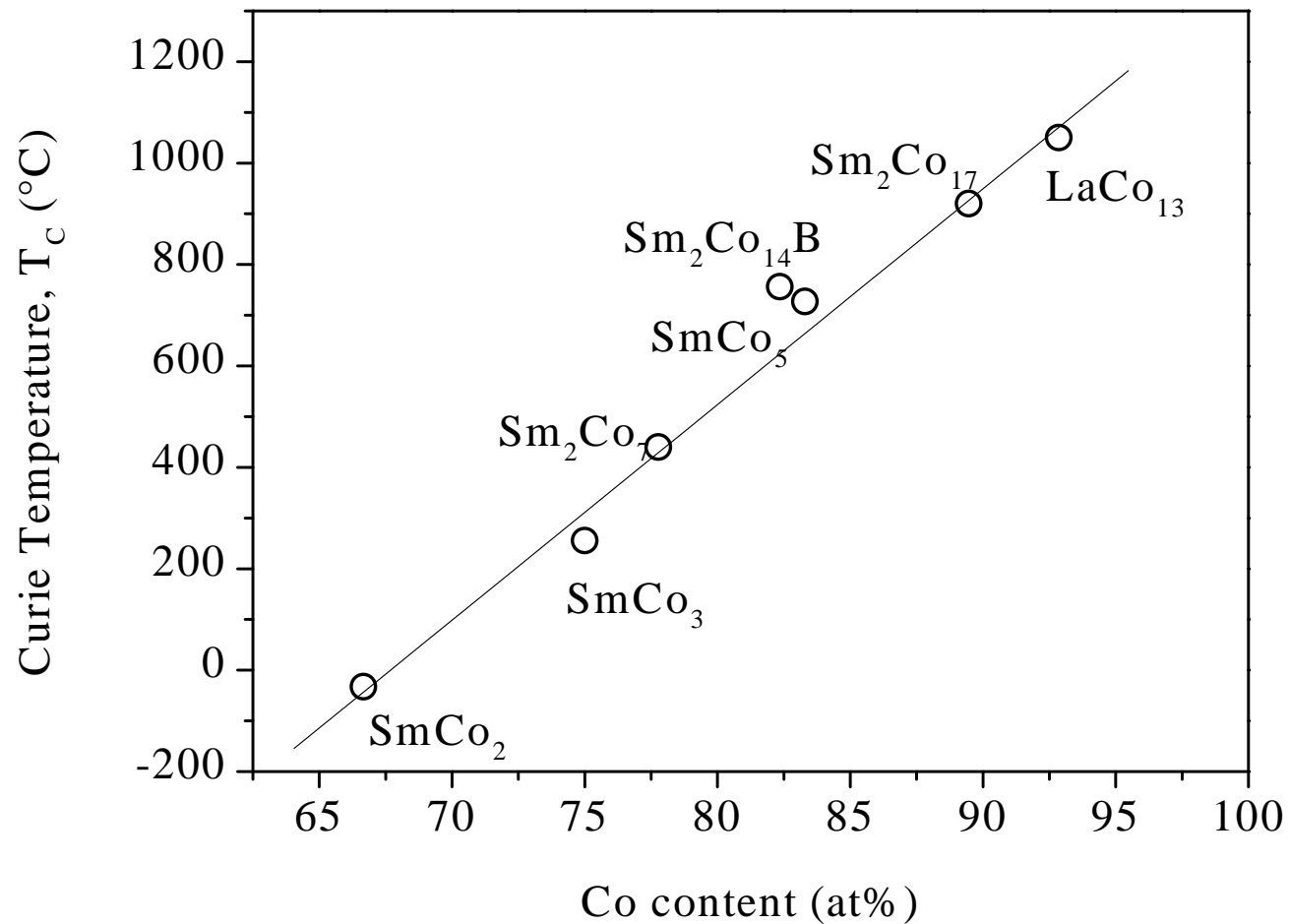
途 径

- 提高磁体的**高温矫顽力**(而不是室温矫顽力)
- 直到可预见的未来, 这一目的将只能在Sm-Co系中实现
 - Co-Co 亚晶格导致高的居里温度
 - Sm-Sm 亚晶格导致高的磁晶各向异性

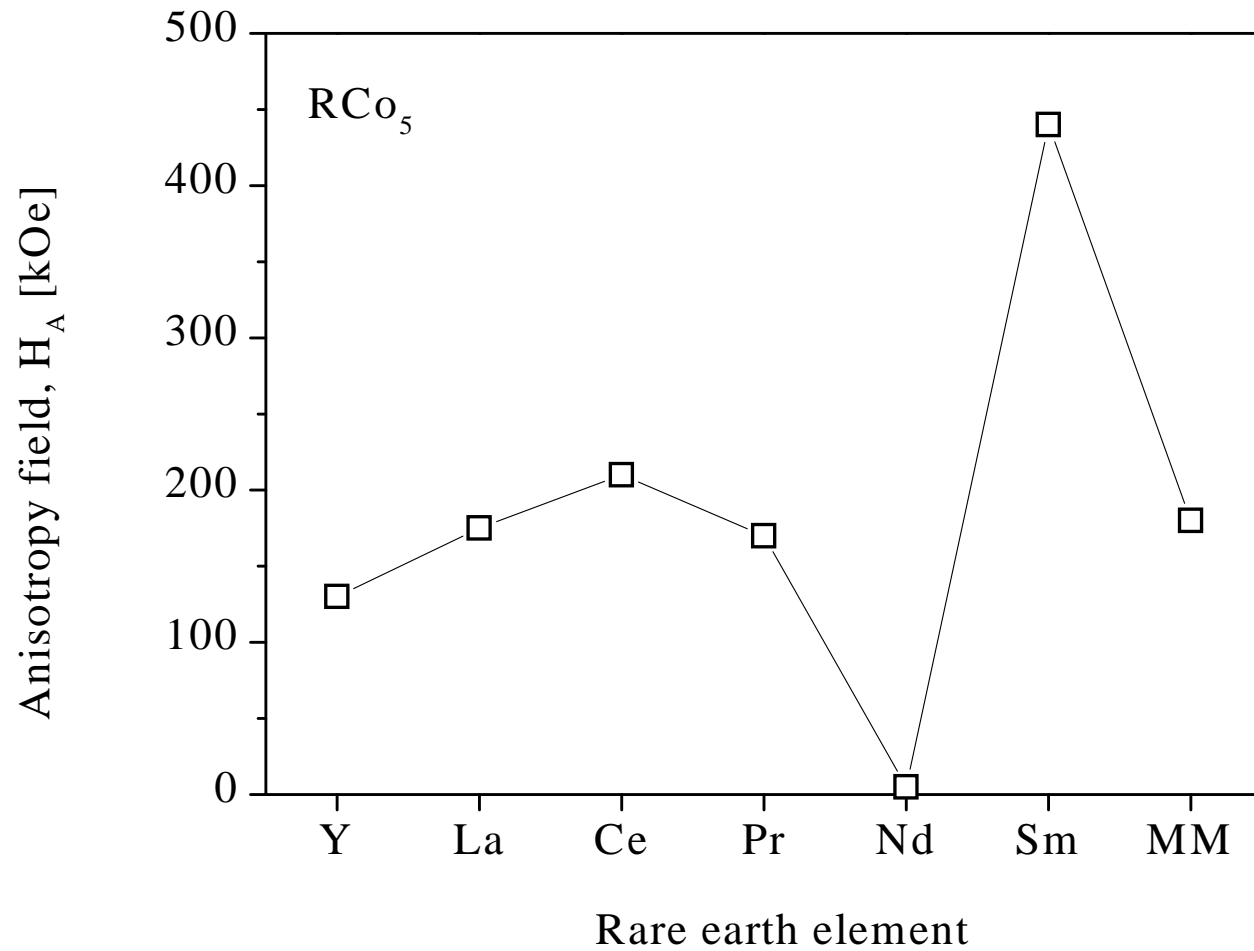
不同永磁体的温度特性 1 - 磁能积



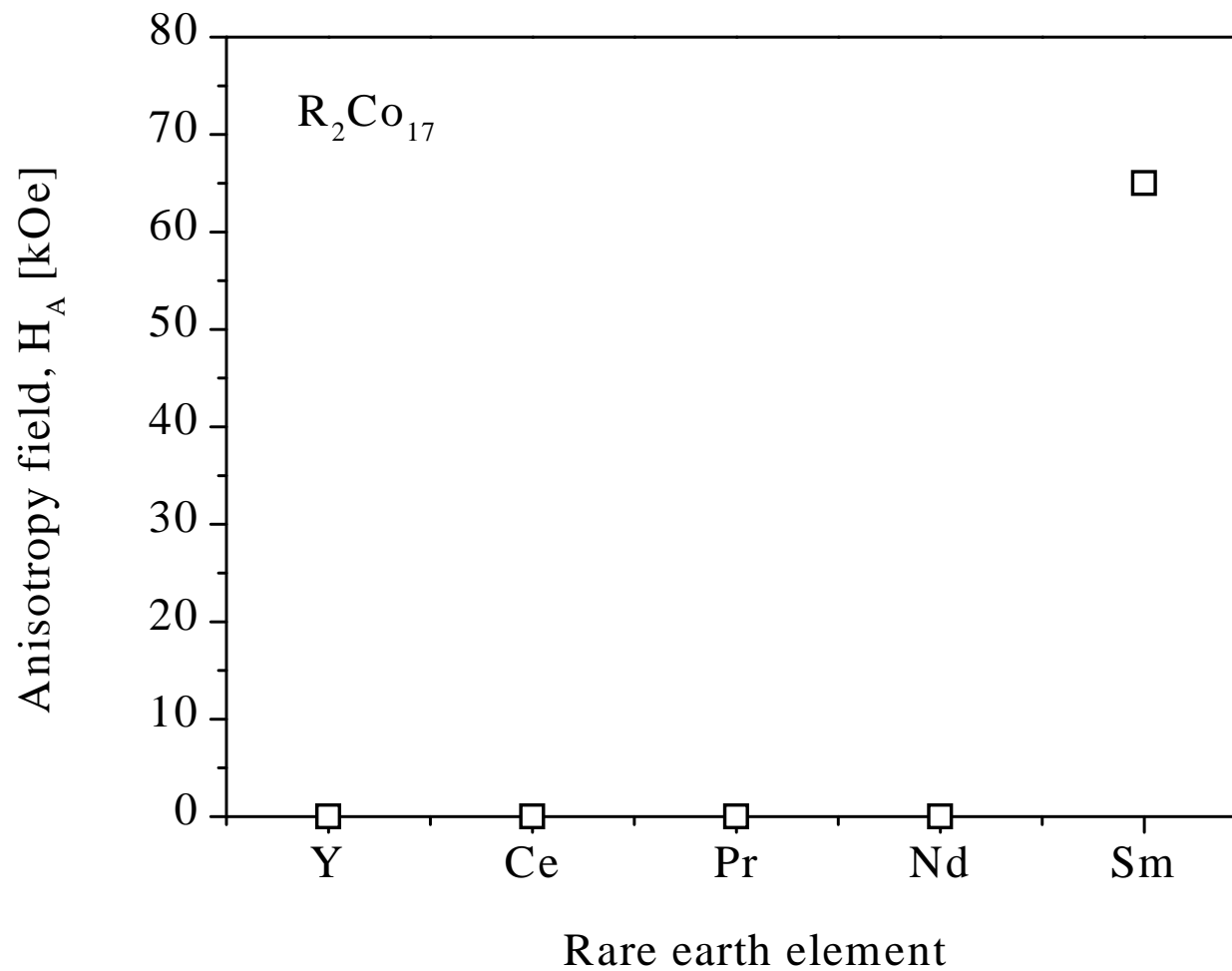
二元Sm-Co系中 T_c 与Co含量的关系



RCO_5 化合物的磁晶各向异性场



R_2Co_{17} 化合物的磁晶各向异性场



研究方向

- 研究在Sm-Co系中提高高温矫顽力的可能性
- 研究化学成分对 $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ 磁体高温矫顽力的影响
- 研究工艺参数对 $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ 磁体高温矫顽力的影响

目 标

- 提高磁体的使用温度至 400°C 以上
- 使用性能在高温下长期稳定, 至少5000小时(0.57年)
- 尽可能高的磁能积

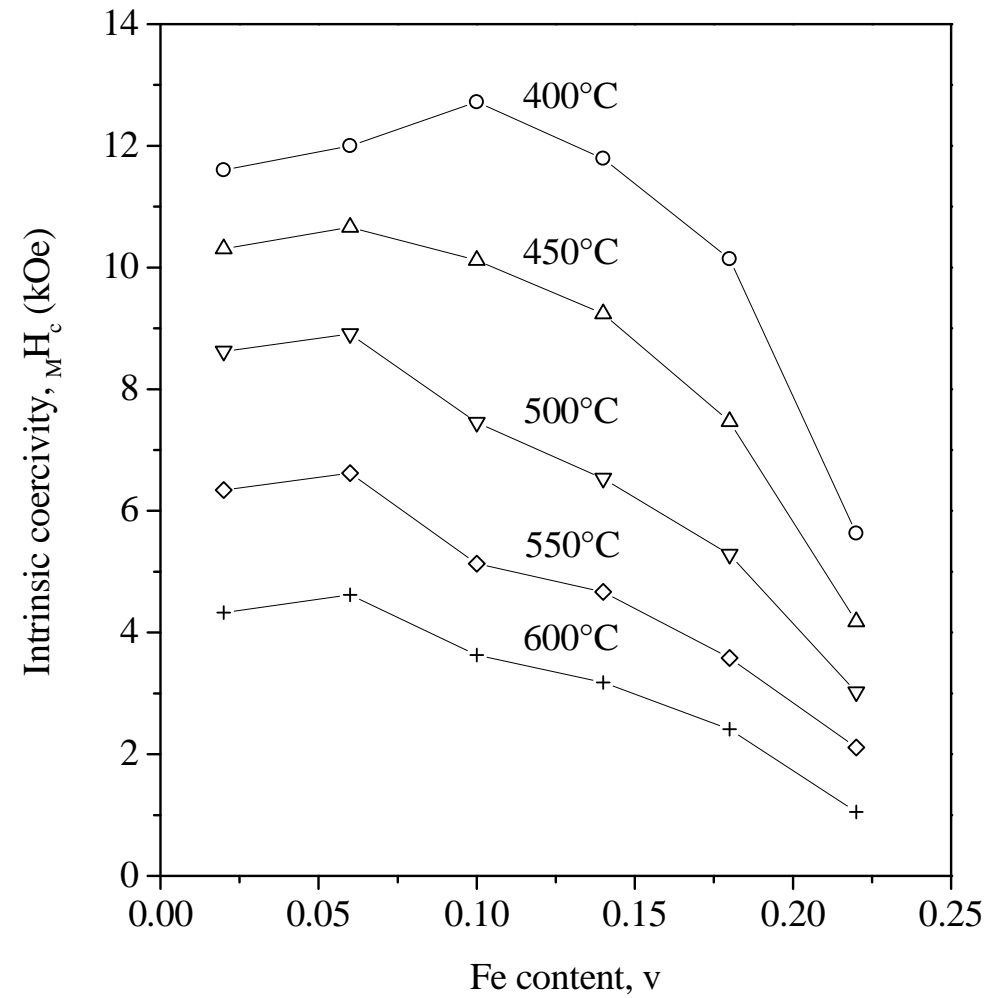
温度对磁性能的影响

- 铁磁性材料的饱和磁化强度随着温度的增加而下降，直至在居里温度降低到零
- 饱和磁化强度是内禀性能，是组织不敏感性能。因之，材料一旦固定，我们所能做的事情有限
- 矫顽力的温度系数比磁化强度的温度系数“大”得多。所以研究磁体的高温性能的时候，我们要把主要精力放在对矫顽力的影响上面
- 矫顽力是组织敏感性能，因而可以通过很多不同的途径改善磁体的矫顽力

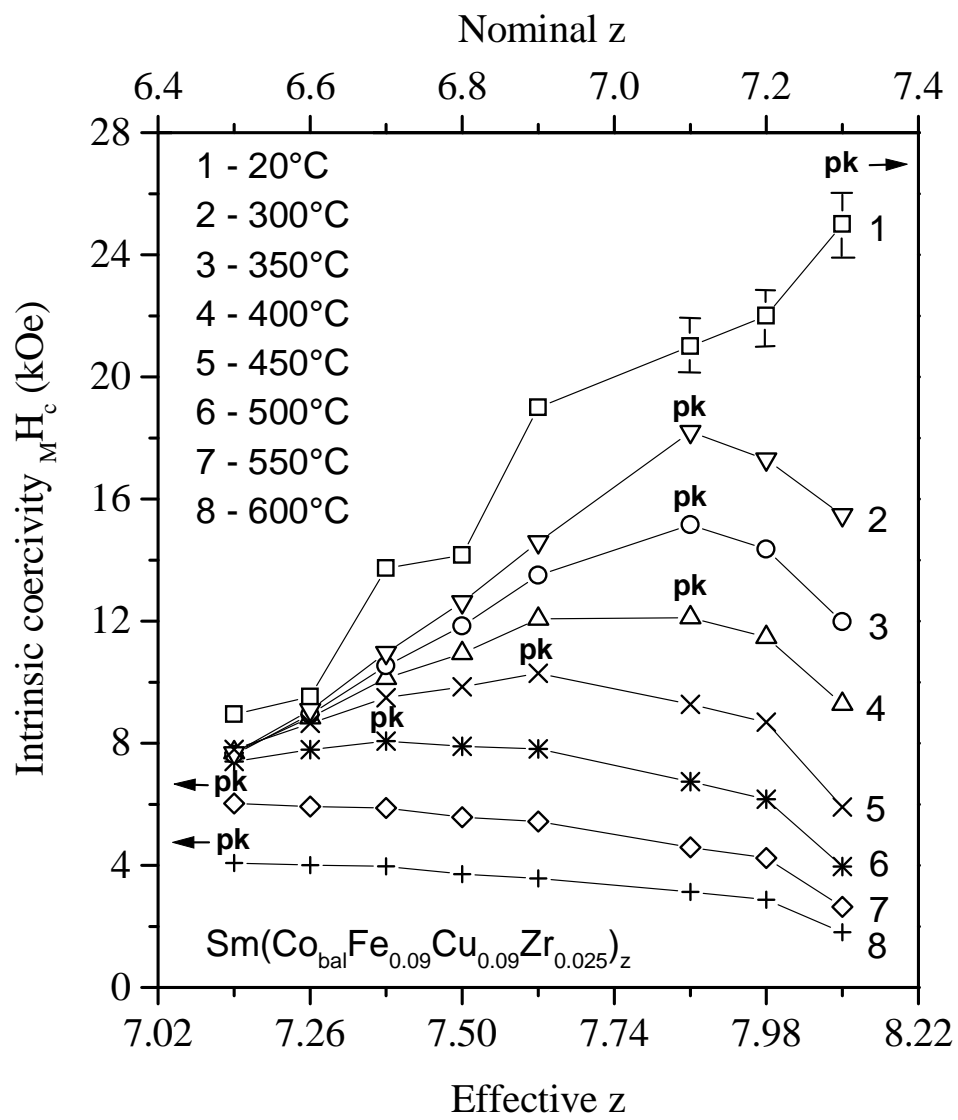
Fe, Sm, Cu, Zr, Co 对高温矫顽力的影响

- **Fe对矫顽力的影响**
 - 在一定范围内，增加Fe可以提高**室温矫顽力**
 - **降低Fe含量可有效地增加高温矫顽力**
- **Sm对矫顽力的影响**
 - 提高Sm含量显著地**降低室温矫顽力**
 - **提高Sm含量显著地增加高温矫顽力**
- **Cu对矫顽力的影响**
 - 提高Cu含量显著地增加**室温及高温矫顽力**
- **Zr对矫顽力的影响**
 - Zr 为保持室温及**高温矫顽力**及高 H_k 所必须
- **Co对磁性的影响**
 - 提高Co导致高的**居里温度**，所以有利于磁体的高温性能

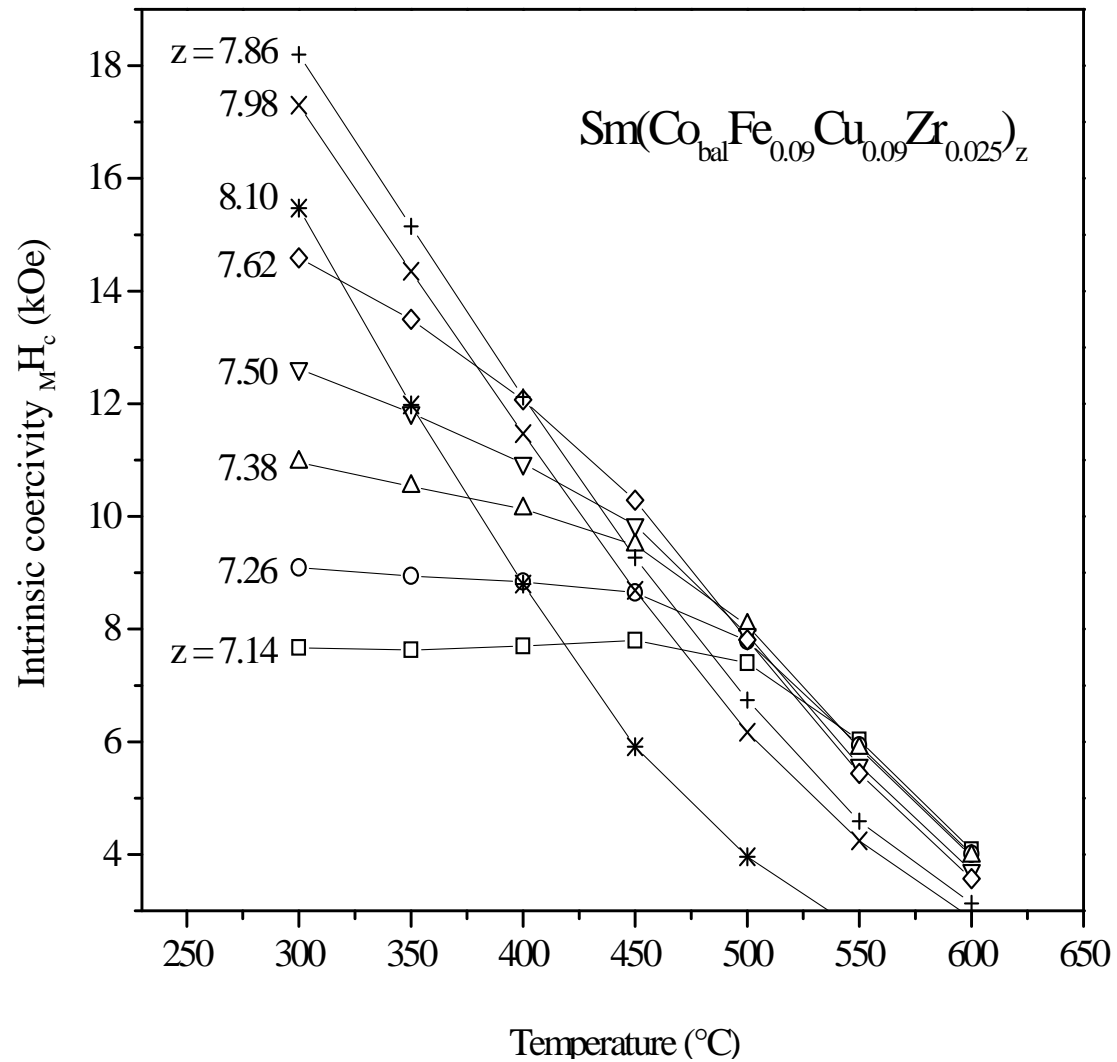
Fe含量对 $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_v\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 高温矫顽力的影响



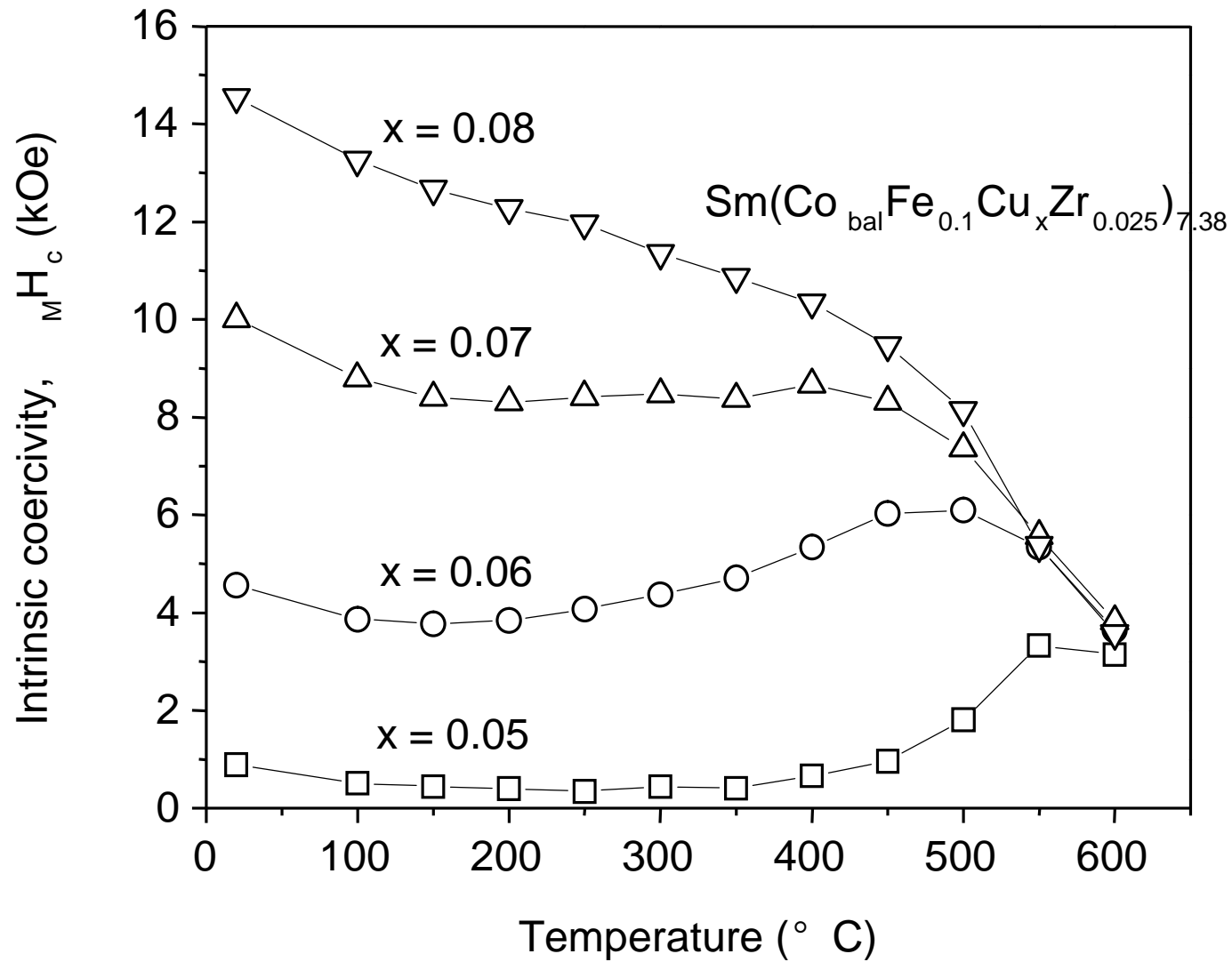
Z值对 $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.09}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.025})_z$ 矫顽力的影响



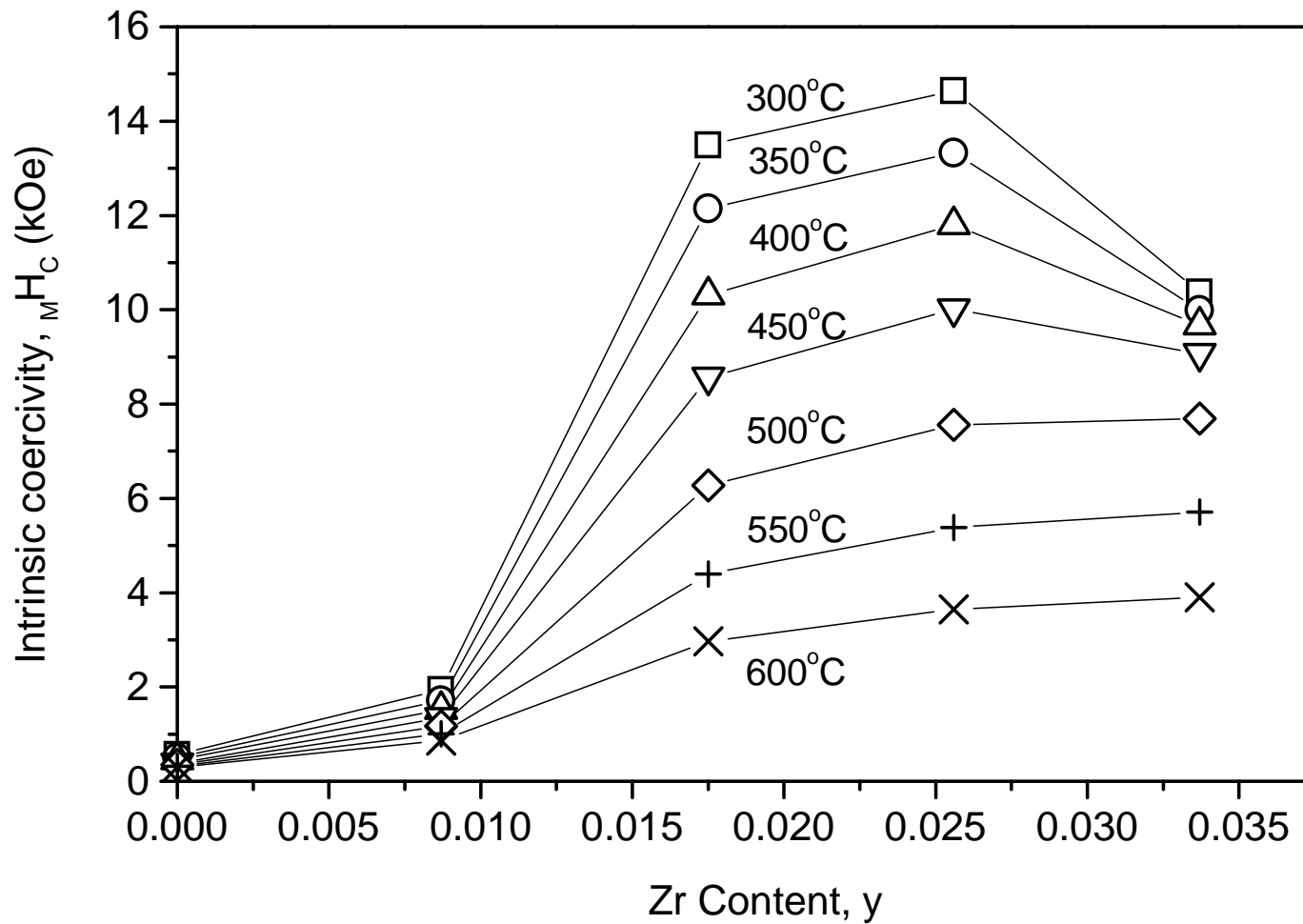
不同温度下 (300 - 600° C) $\text{Sm}(\text{Co}_{0.795}\text{Fe}_{0.09}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.025})_z$ 的矫顽力与z 值的关系



Cu含量对 $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_x\text{Zr}_{0.025})_{7.38}$ 矫顽力的影响



Zr含量对 $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.09}\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_y)_{7.58}$ 高温矫顽力的影响



新高温磁体的成分



$$w = 1 - v - x - y$$

- Z值从 $z = \sim 7.2 - 7.5$ 减少到 $z = \sim 6.8 - 7.0$
- Co 含量从 $w = \sim 0.6 - 0.7$ 增加到 $w = \sim 0.8 - 0.9$
- Fe 含量从 $v = \sim 0.2 - 0.3$ 减少到 $v = \sim 0 - 0.1$
- Cu 含量调整为

$$x = \sim 0.08 - 0.10$$

- Zr含量调整为

$$y = \sim 0.025 - 0.03$$

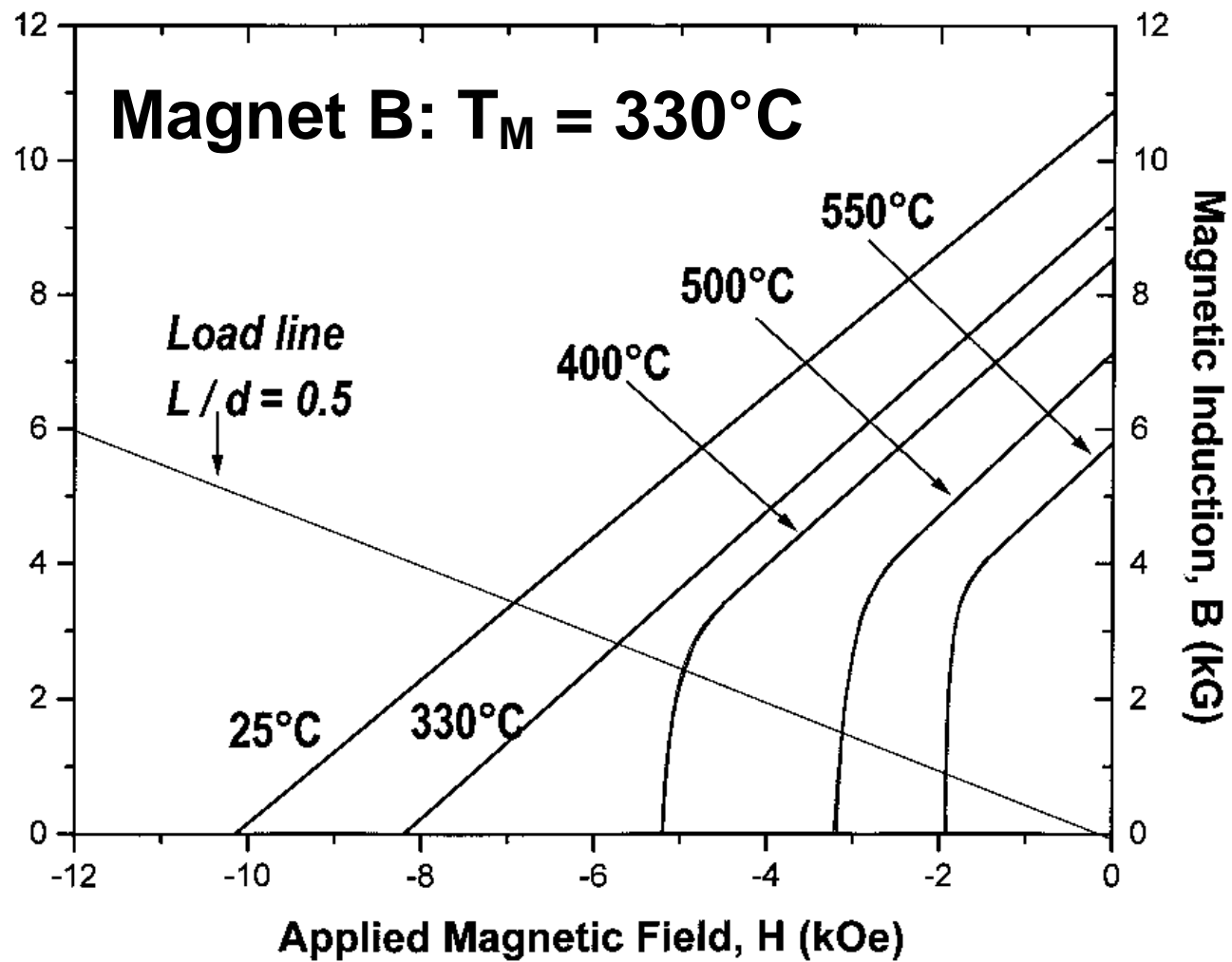
新高温磁体的制作工艺

- 制粉： 3 – 5 μ
- 取向： 100 kOe 脉冲磁场
- 压制： 等静压， 2T/cm²
- 烧结： 1180 – 1220° C； 1 – 3 小时； Ar
- 固溶： 1160 - 1190° C； 2 – 4 小时； Ar
- 时效： 750 - 850° C； 10 – 40 小时； Ar
- 慢冷： 0.5 - 1° C/分 至 ~400° C

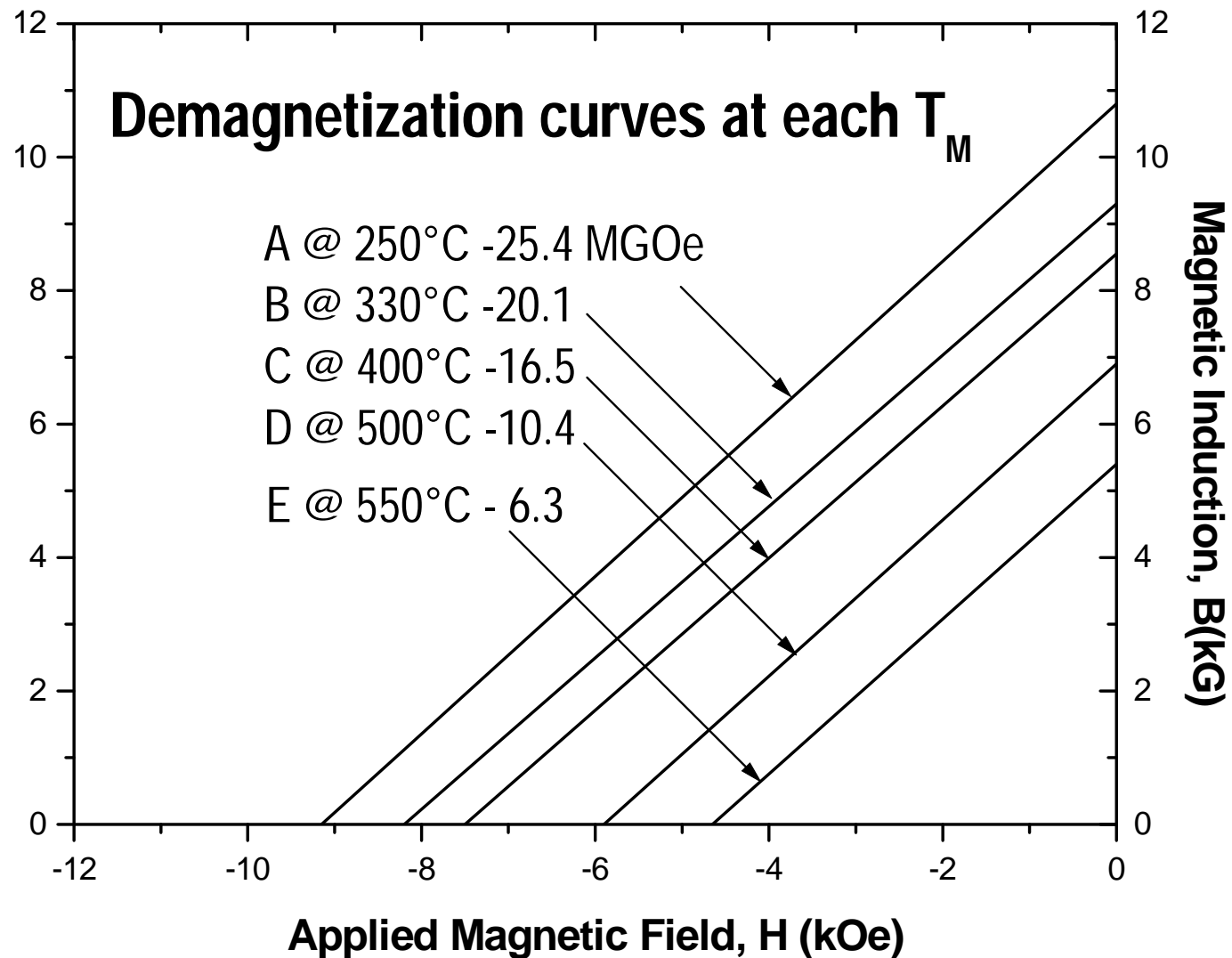
新高温磁体的特点

- 在高温下具有高的**高温矫顽力**
 - 在 400°C , $H_c = 12 - 13 \text{ kOe}$
 - 在 500°C $H_c = 8 - 10 \text{ kOe}$
- **线性的B曲线** 直至 550°C
- 最高使用温度可达 550°C
- 矫顽力的温度系数低, 可以为零, 甚至可以为正值
- 优异的**动态性能**
- 在 500°C 具有极佳的长期稳定性

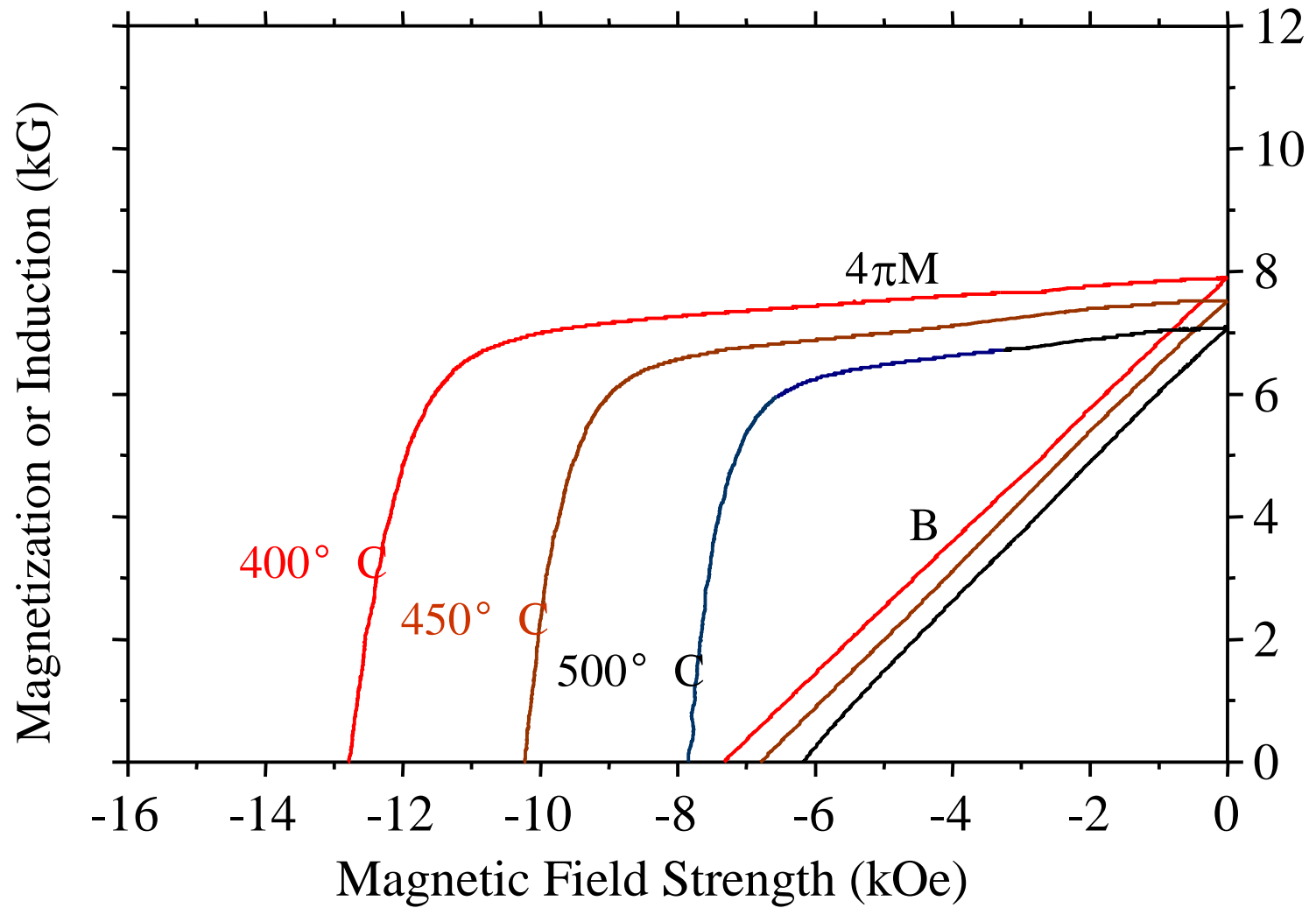
最佳传统2:17高温磁体的B曲线



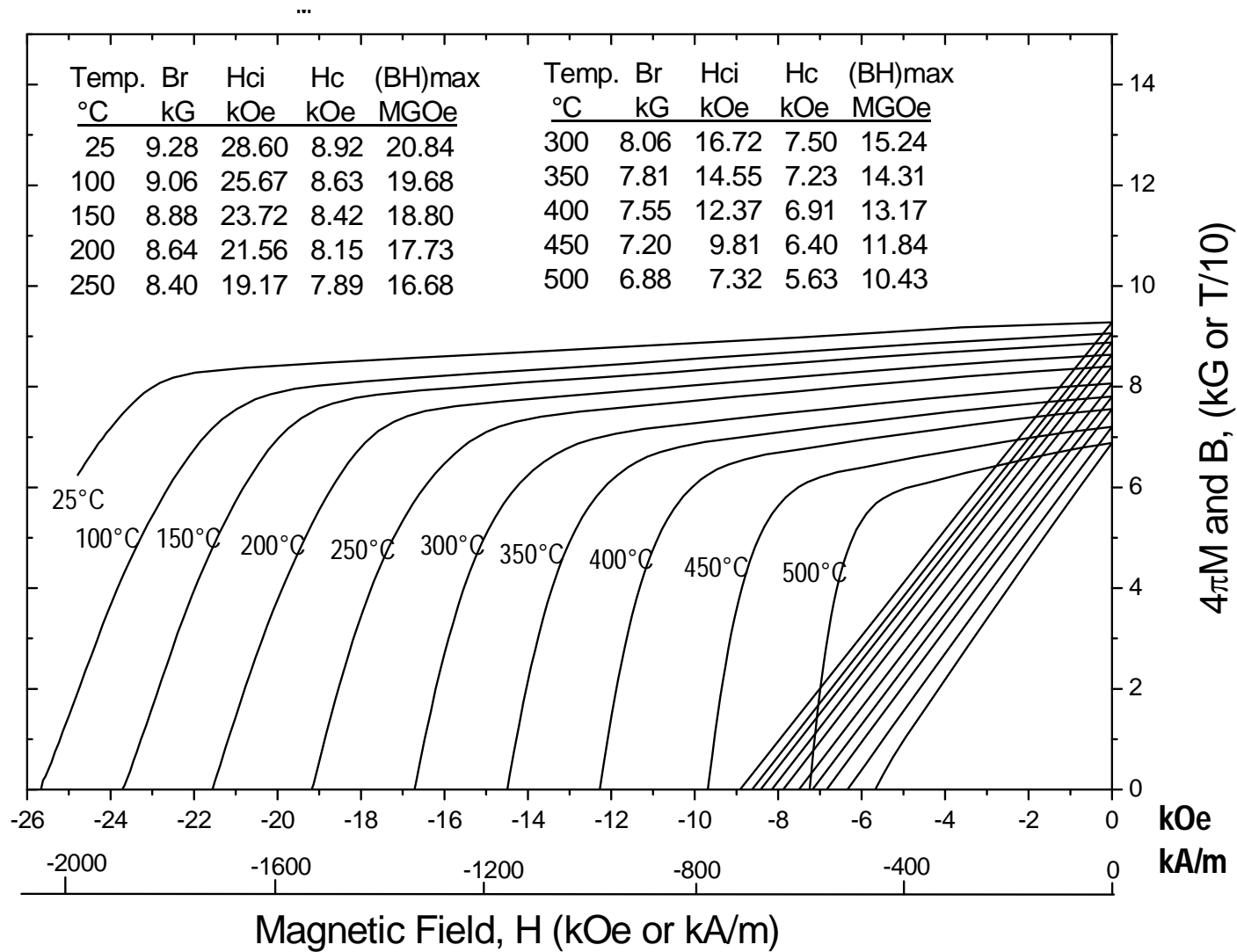
新的2:17高温磁体的B退磁曲线



新磁体在高温的退磁曲线



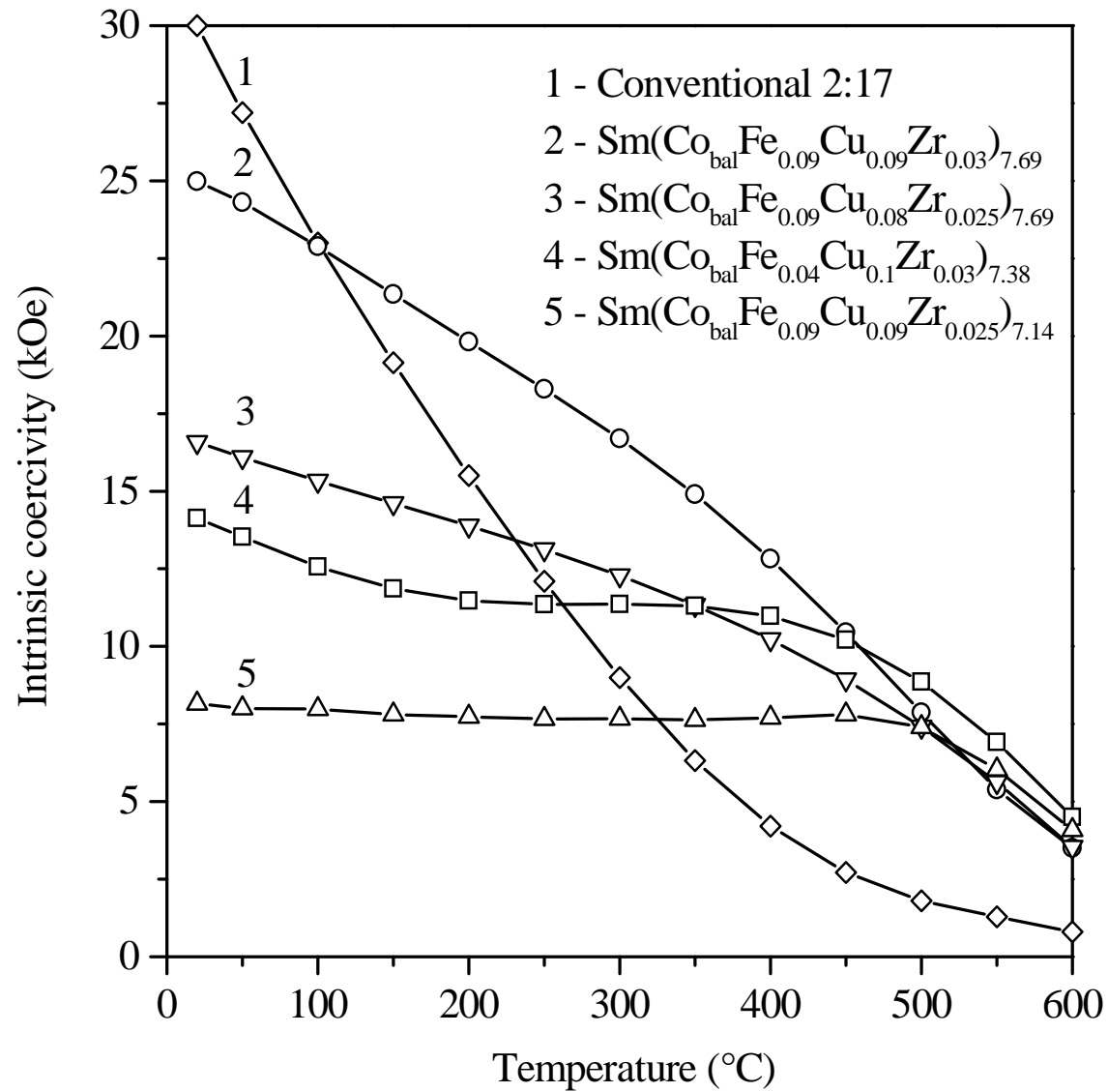
最高使用温度为500°C新磁体的退磁曲线



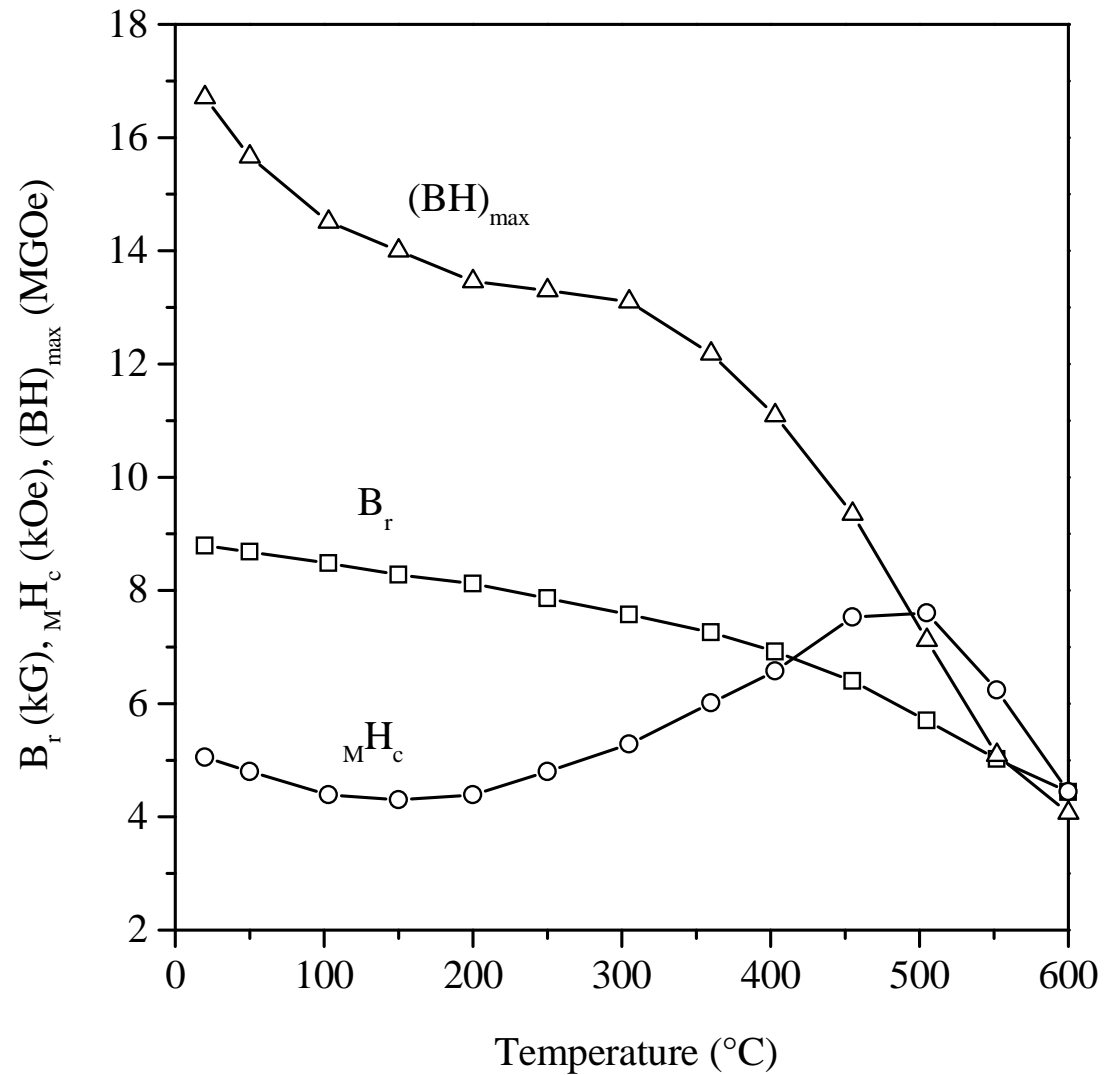
矫顽力与温度的反常关系

- 在某些高Sm、低Fe、或低Cu的高温磁体中发现了矫顽力与温度的反常关系
- 随着温度的升高，有些磁体的 MH_C 变化很小
- 有些磁体的 MH_C 在200°C左右呈最小值。随着温度升高， MH_C 急剧上升，并在500 - 550°C达到最大值
- 这些磁体在500-550°C的 MH_C 值可达室温 MH_C 值的三倍

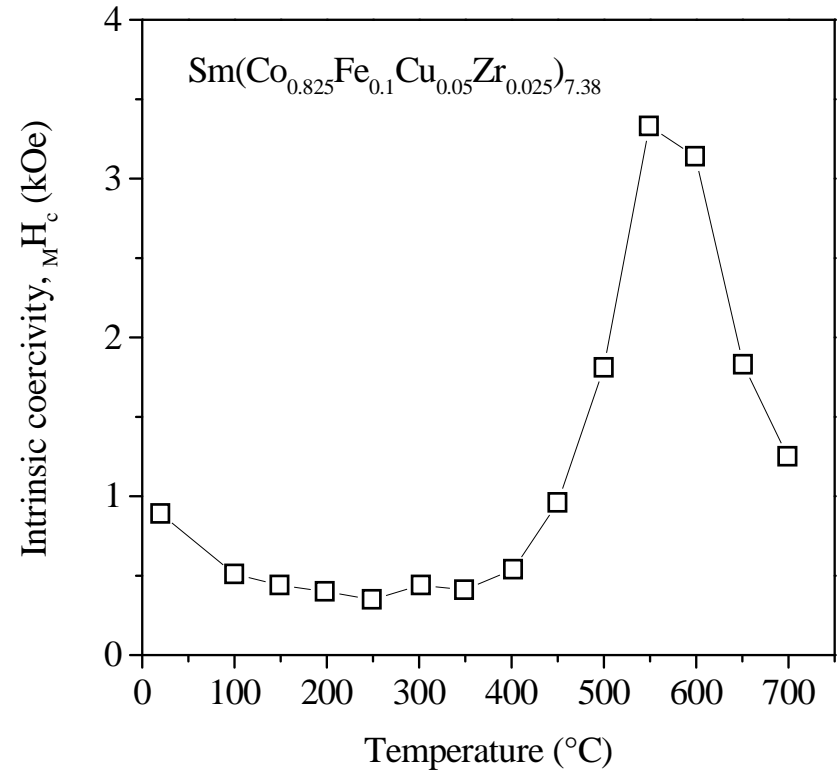
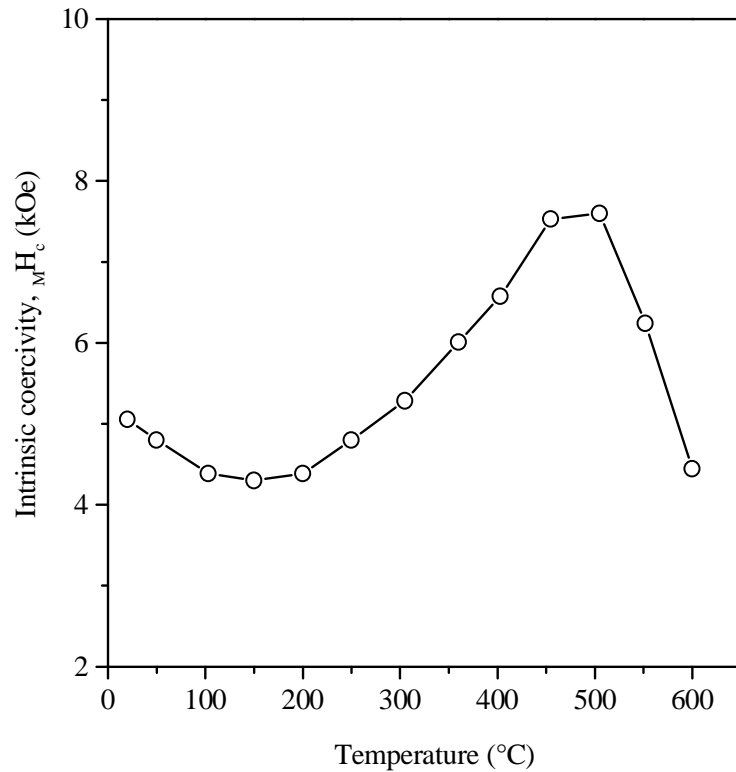
不同2:17磁体的矫顽力与温度的关系



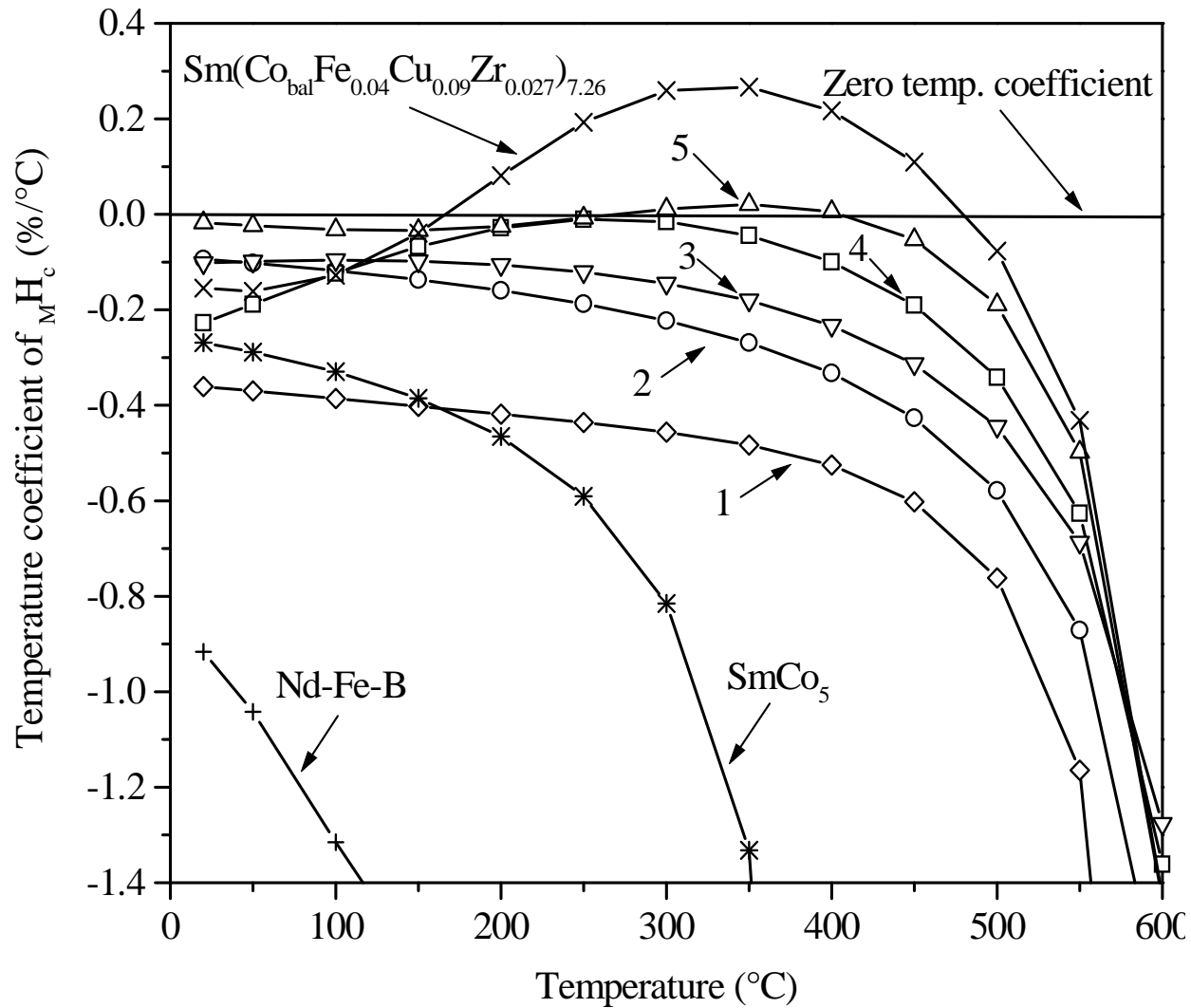
温度对 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.843}\text{Fe}_{0.04}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.027})_{7.26}$ 磁性的影响



具有正的矫顽力温度系数的磁体



不同2:17磁体的矫顽力温度系数与温度的关系



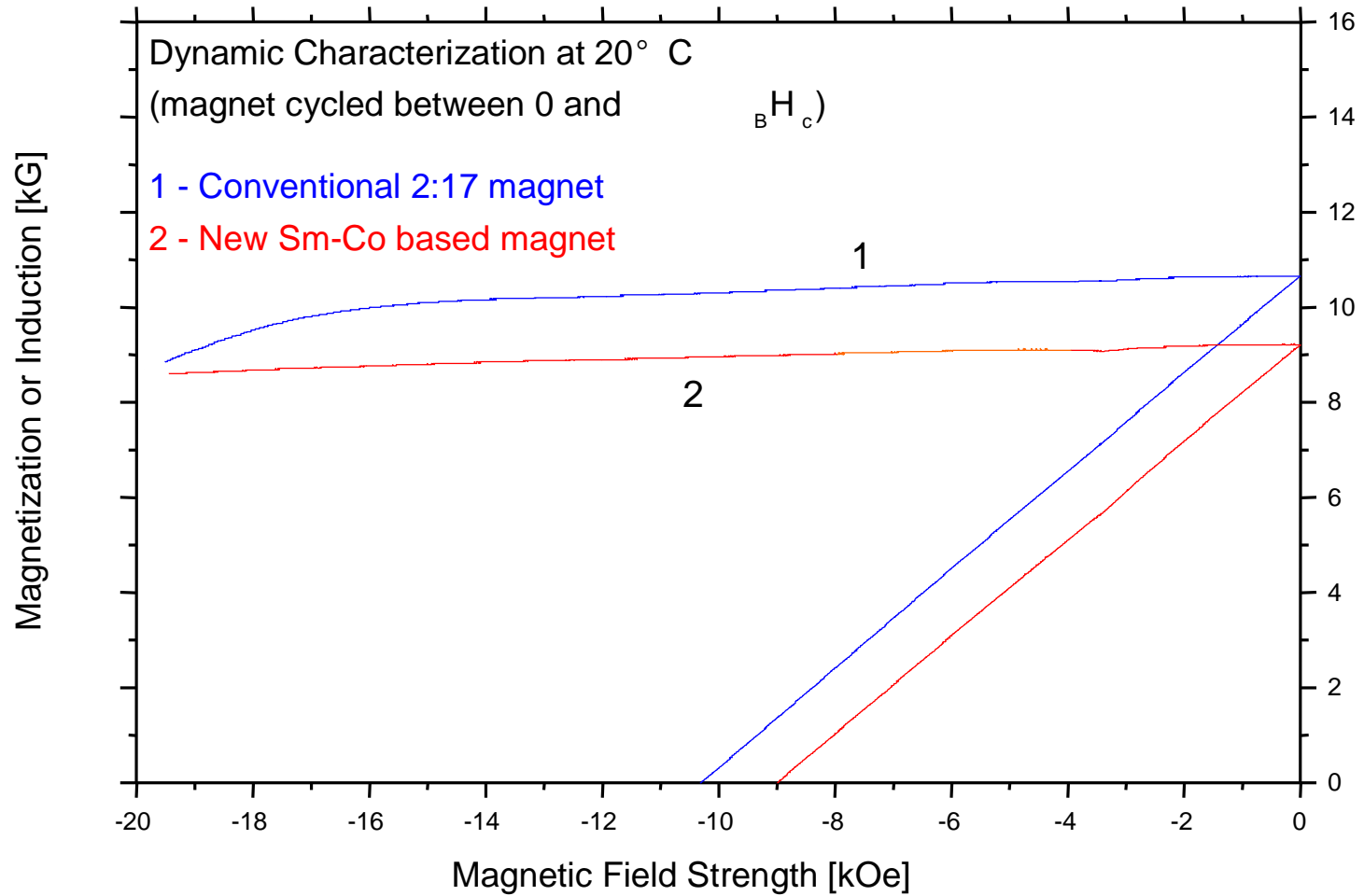
反常温度系数的意义

- 为制备一种新的磁性不随温度变化的磁体提供了新的途经
 - 磁化强度：用重稀土部分取代Sm
 - 矫顽力：调整Sm、Cu、Fe 等成分
- 为探讨矫顽力机理提供了新的证据

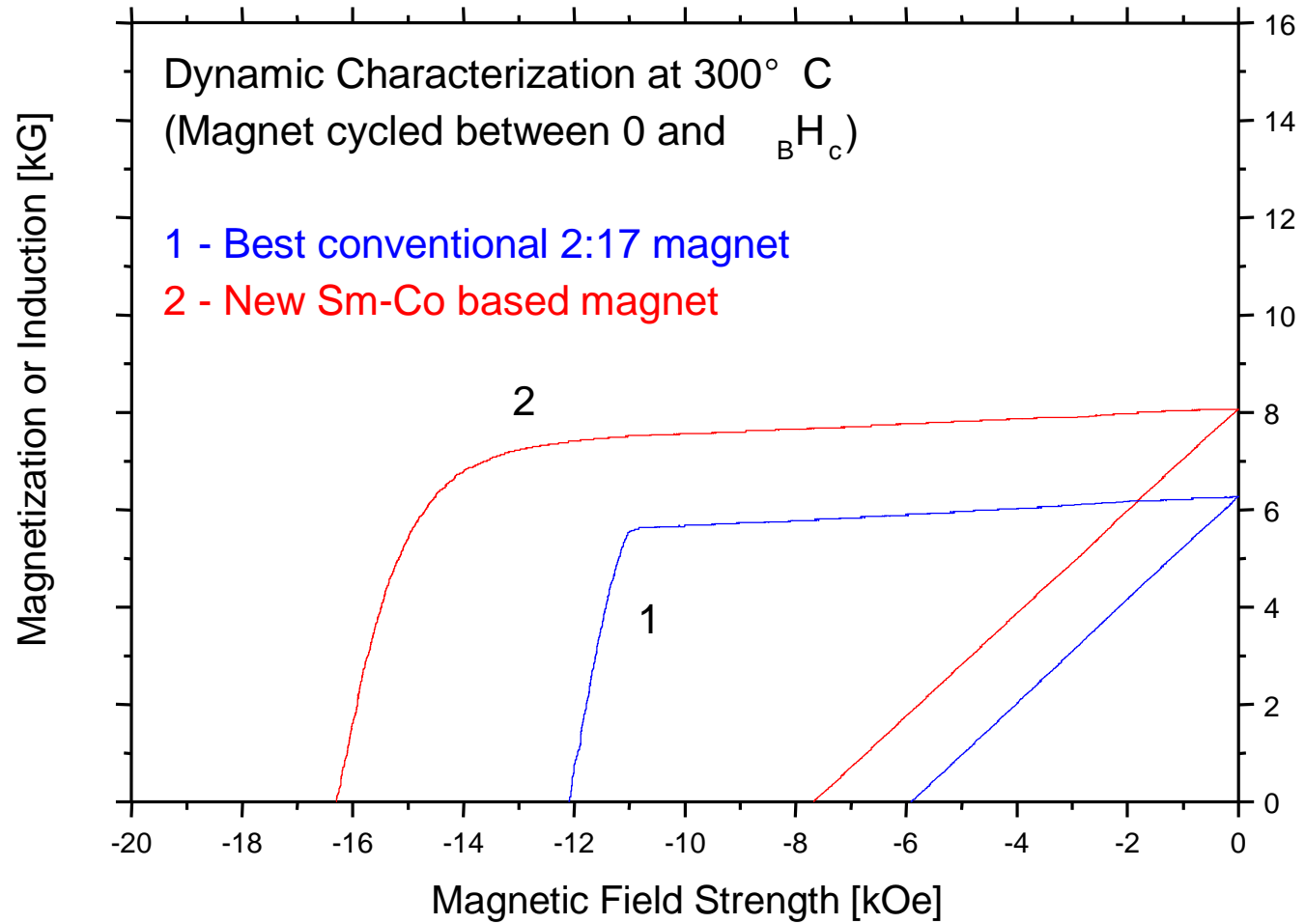
磁性能的动态测试

- 为什么要动态测试
 - 大部分重要应用都是动态应用，如发电机、电动机
 - 通常的测试只给出静态测试结果，并不代表材料在使用条件下的真实性能
- 测试 一：样品在**退磁场 $H_d = 0$ 至 $B_H C$** 中往返6次之后再测试其退磁曲线(不充磁)。测试在**20至 500°C**下进行
- 测试 二：样品在**退磁场 $H_d = 0$ 至 H ($H = 0$ 至 9 kOe)** 中往返6次之后再测试其退磁曲线(不充磁)。测试在**400°C**下进行

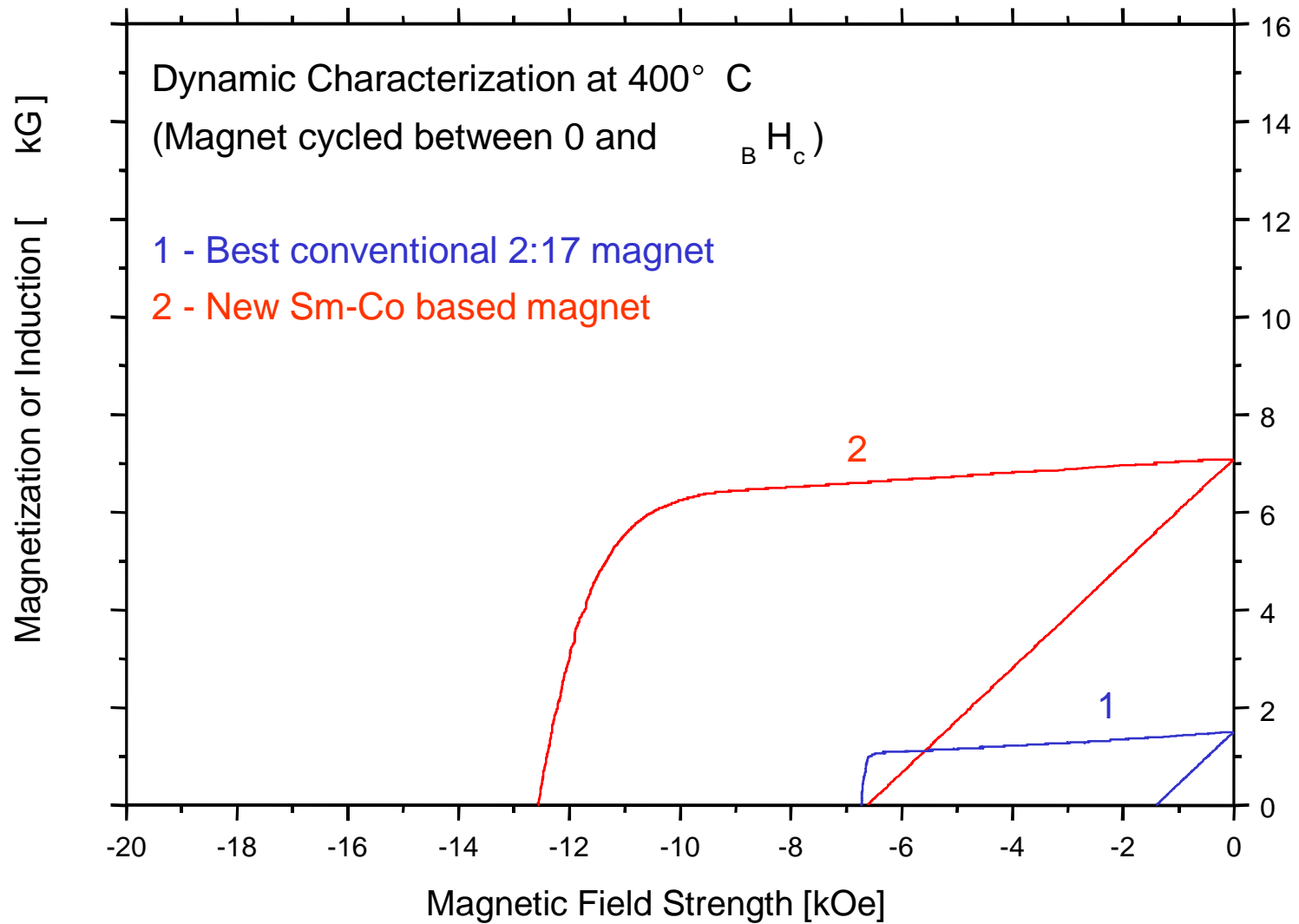
在20°C的动态测试结果



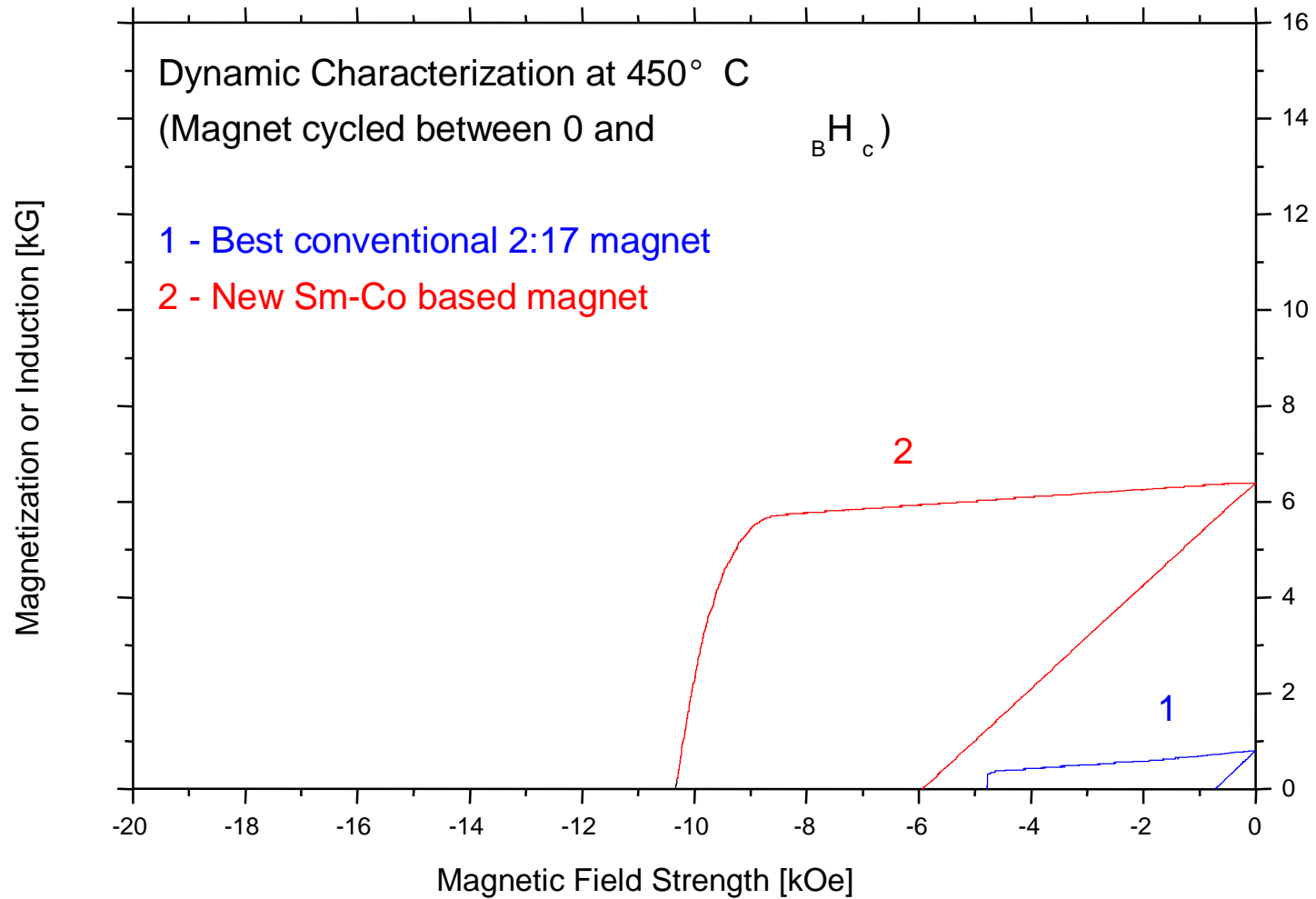
在300°C的动态测试结果



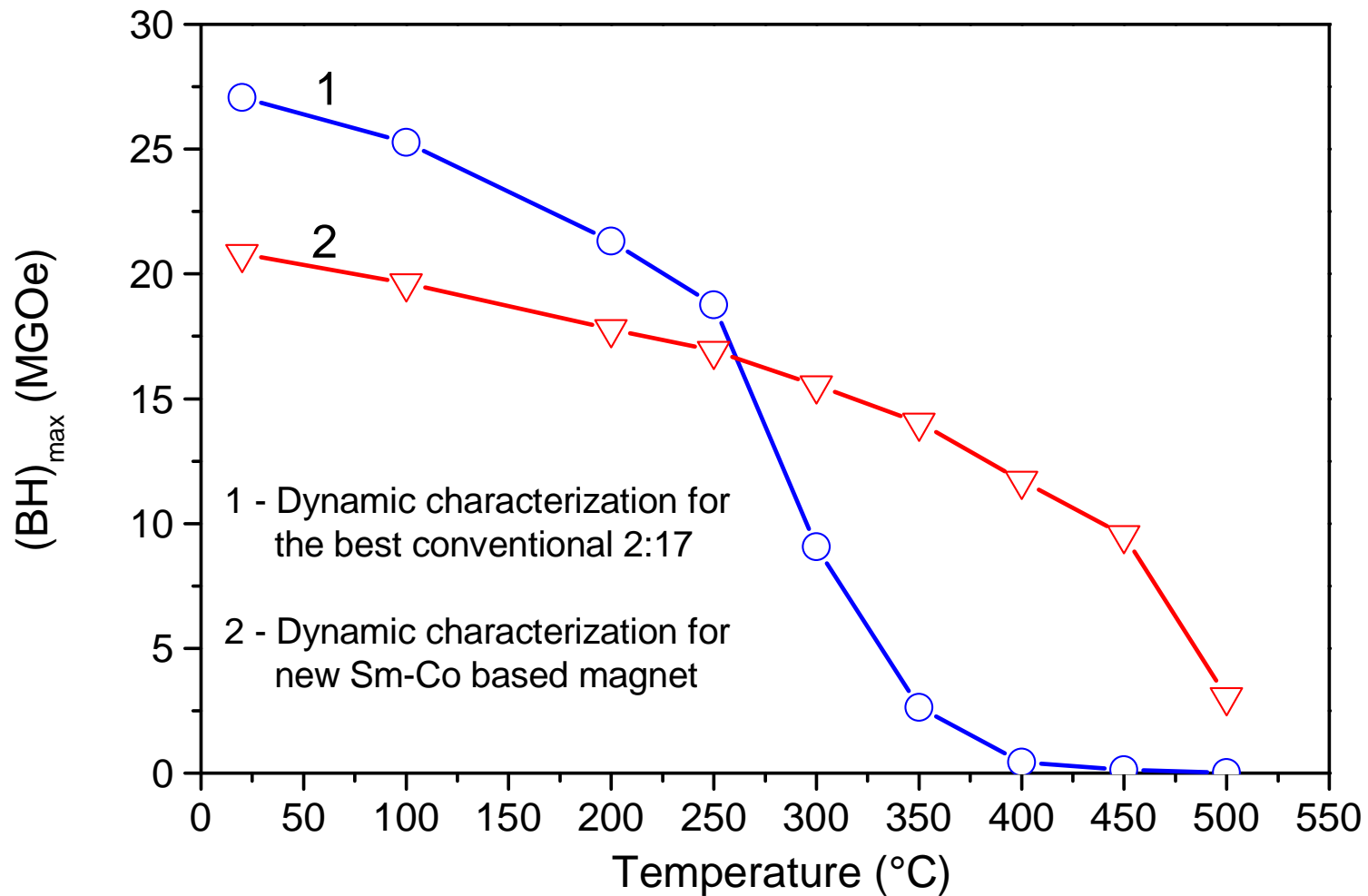
在400°C的动态测试结果



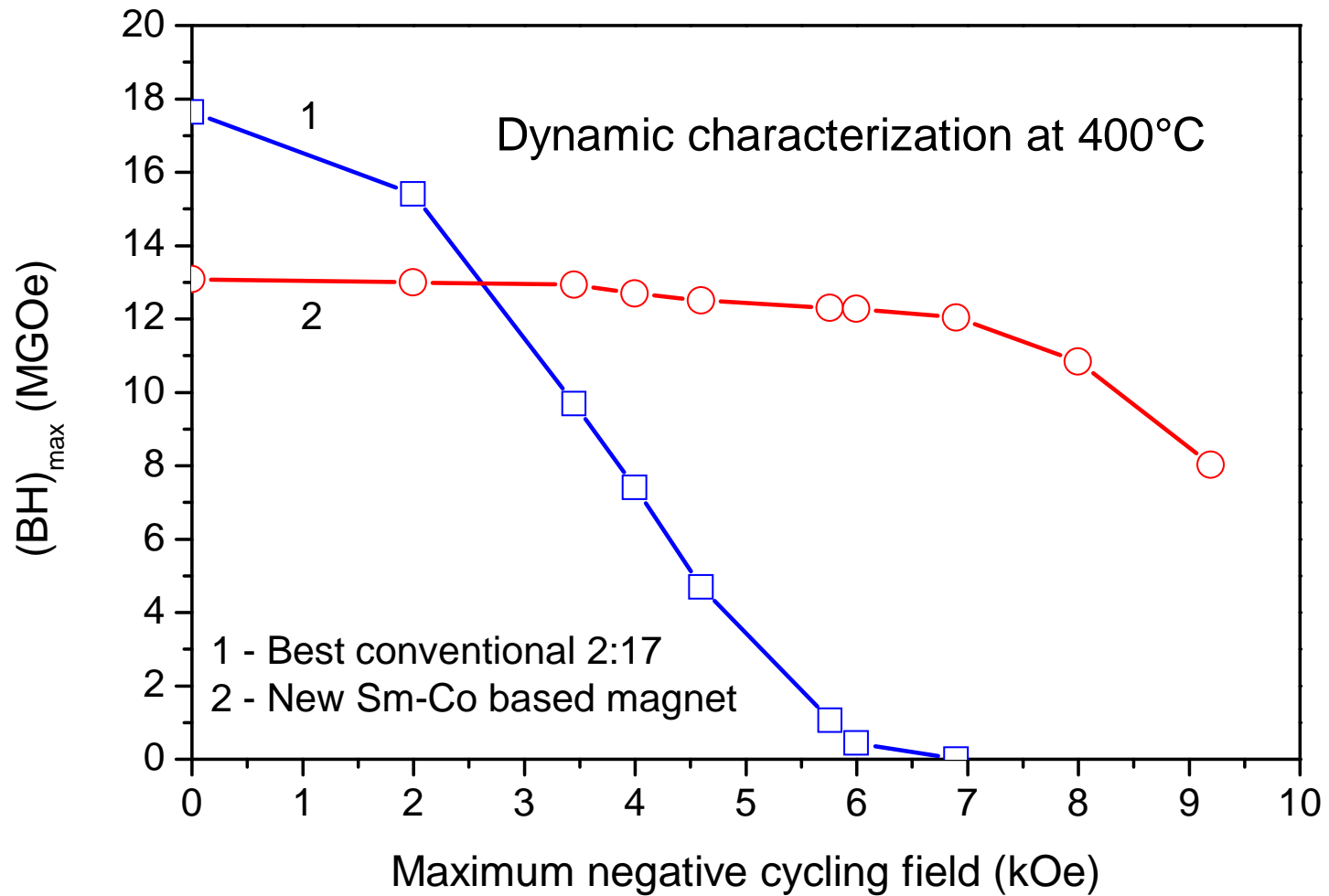
在450°C的动态测试结果



总结 I – $(BH)_{\max}$ 与温度的关系

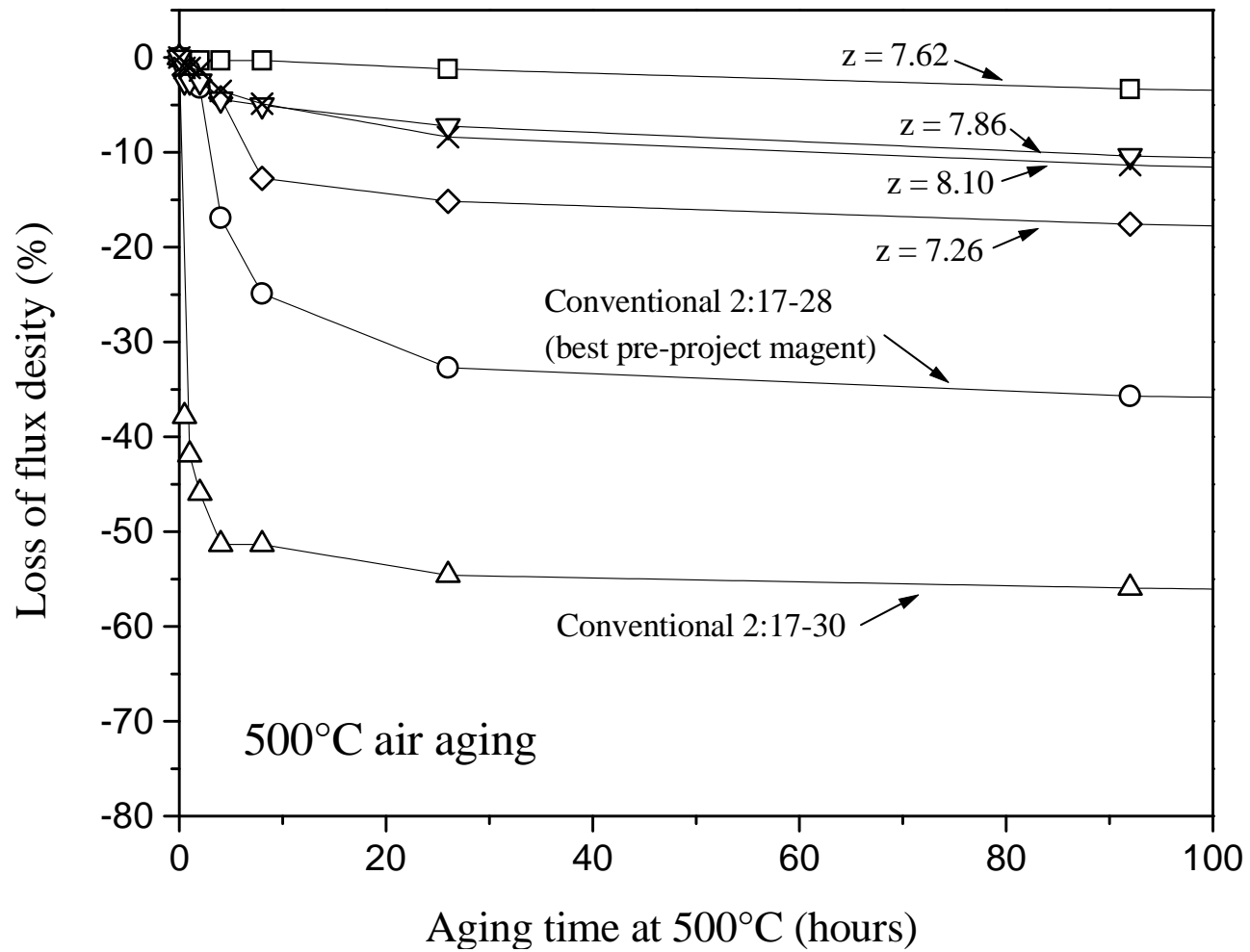


总结 II – $(BH)_{\max}$ 与最大退磁场的关系

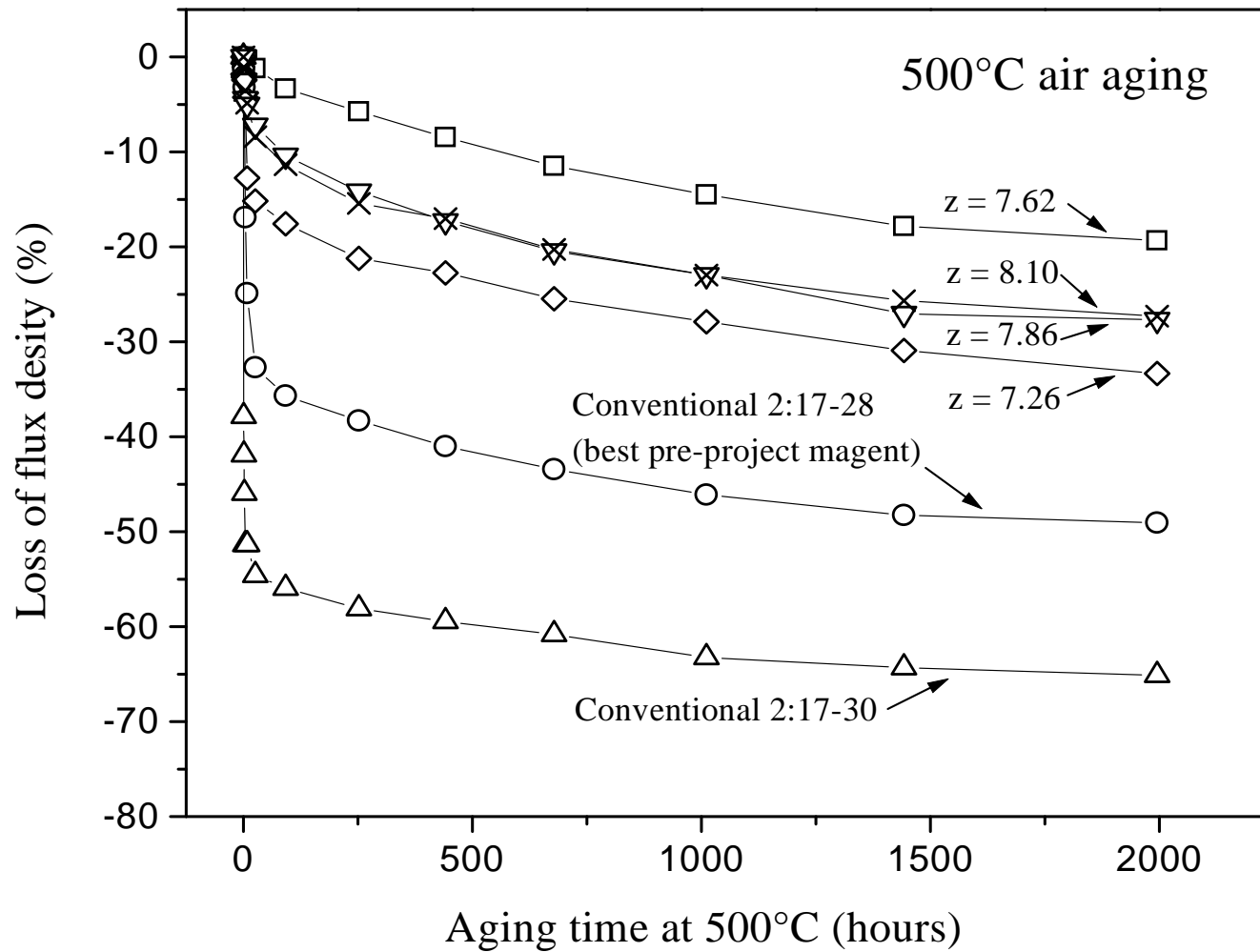


$\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ 磁体在高温下的
时间稳定性

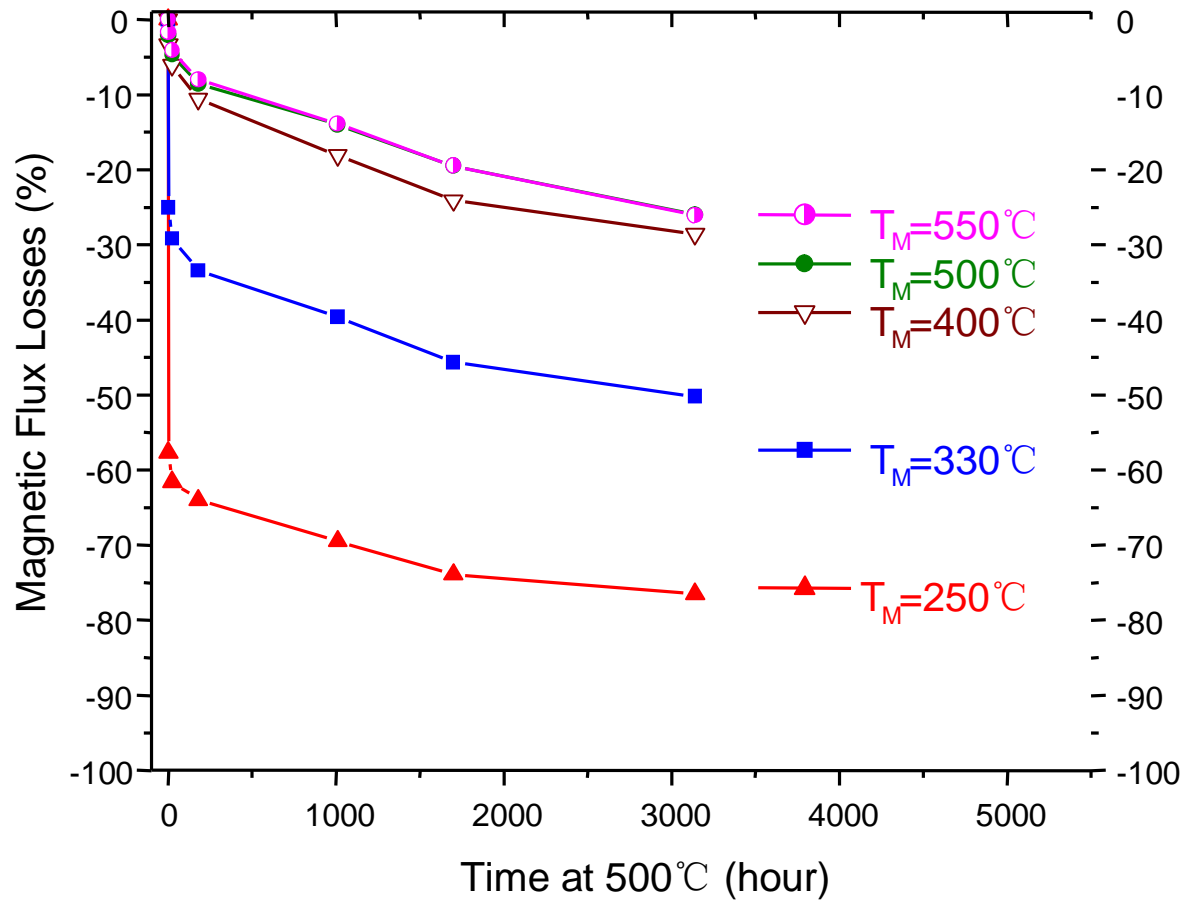
500°C时效实验前100小时的结果



500°C时效实验2000小时的结果



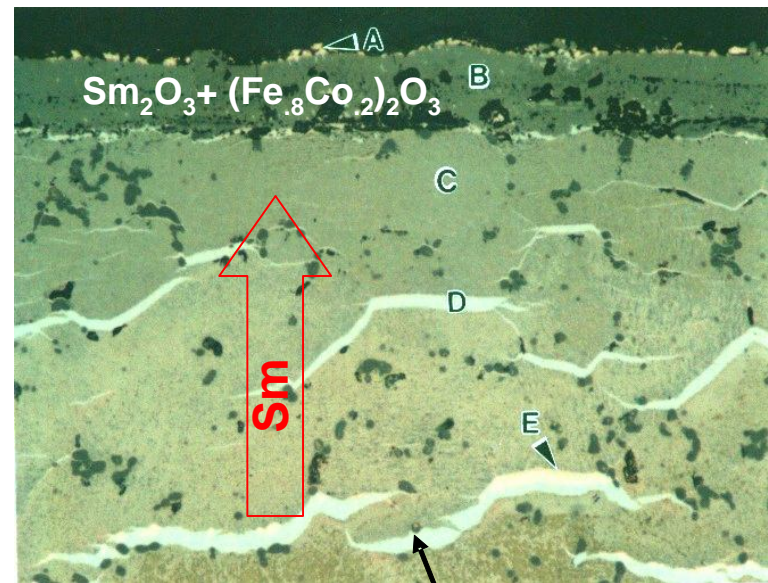
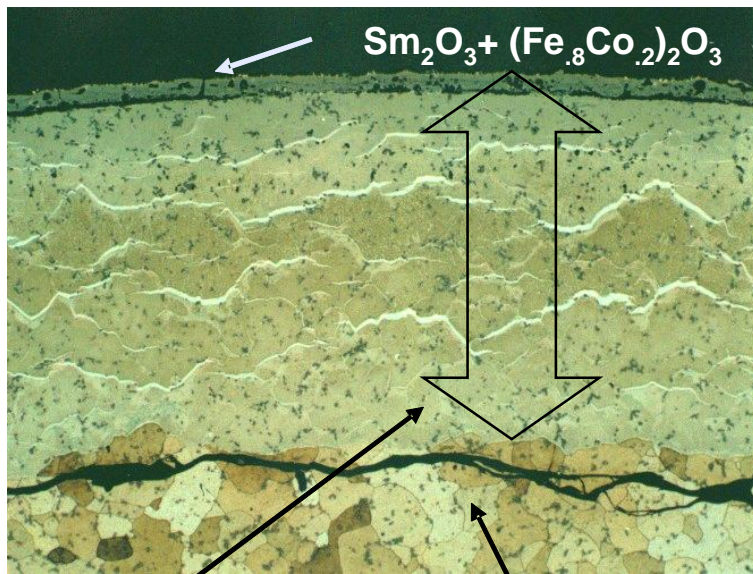
500°C时效实验3000小时的结果



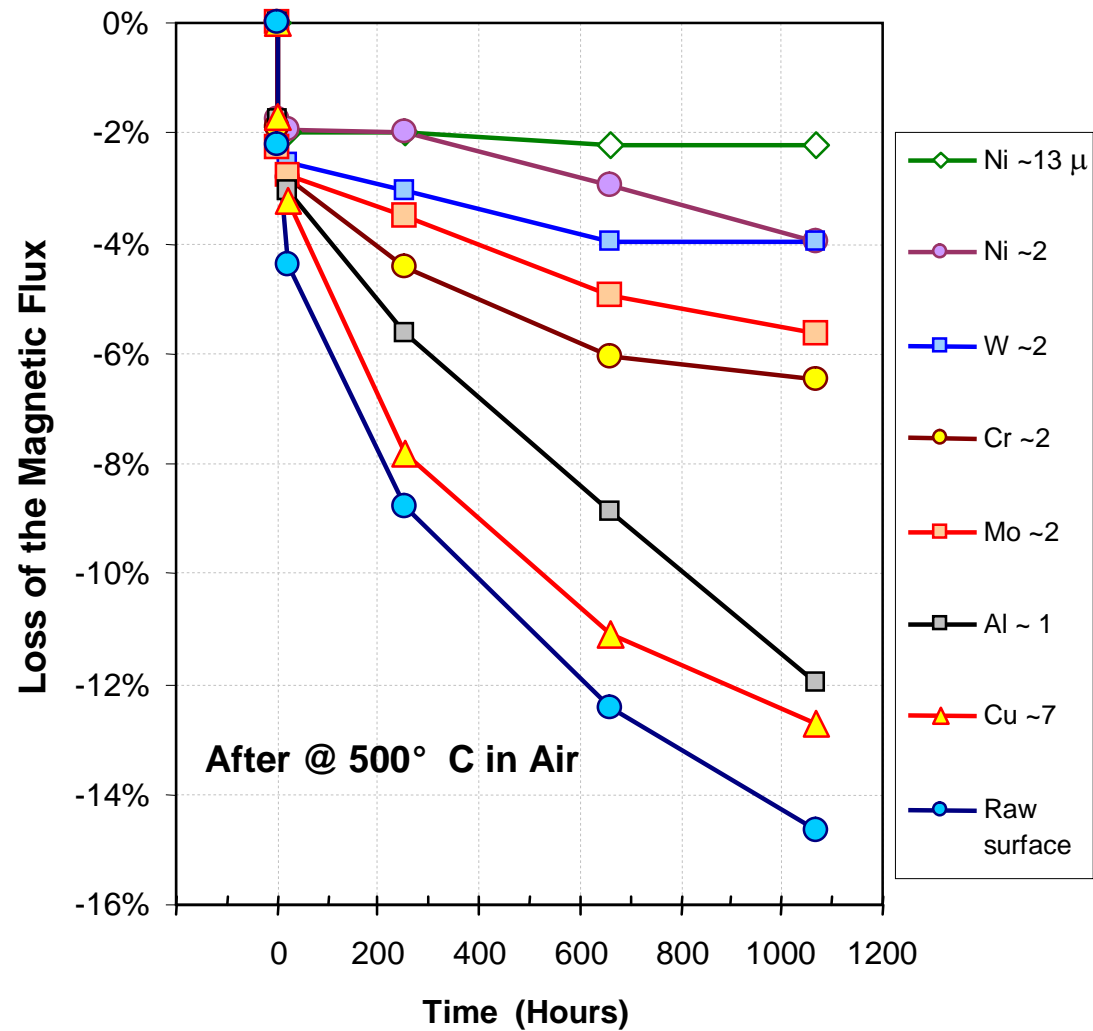
改善磁性能的长期稳定性

- 长期时效性能劣化的原因
 - 氧从磁体表层向内扩散
 - Sm 从内部向表层扩散
 - 形成 Sm_2O_3 及 $(\text{Fe, Co})\text{O}_2$
- 改善长期稳定性的途径
 - 使用表面镀层保护磁体

在550°C处理2000小时后的组织



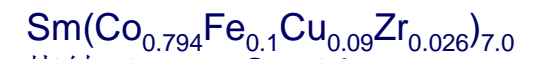
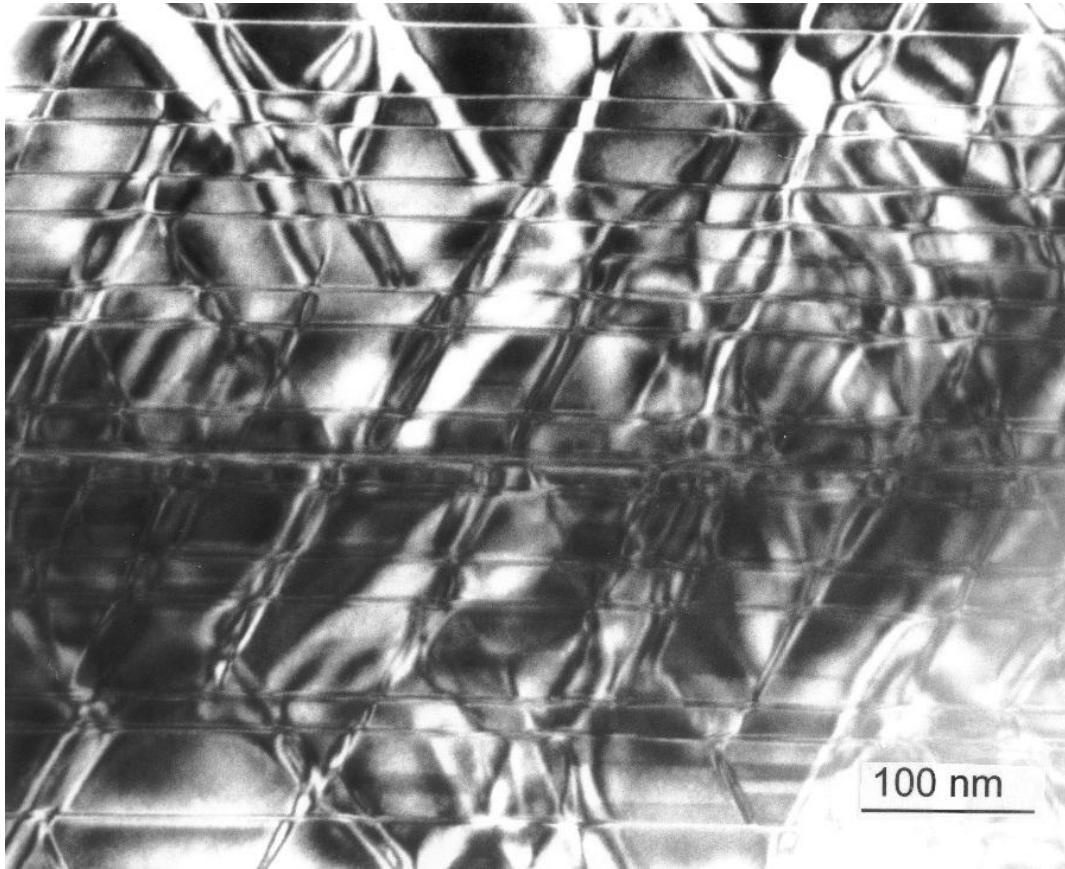
不同表面镀层对磁通损失的影响



表面镀层的效果

- 适当的表面镀层可显著减少因Sm的扩散和损失而导致的磁性降低
- 适当的表面镀层还可以改善2:17磁体的断裂韧性

高温磁体的透射电镜显微组织



烧结: 1200° C – 1 hr

固溶: 1180° C – 5 hrs

时效: 800° C – 50 hrs

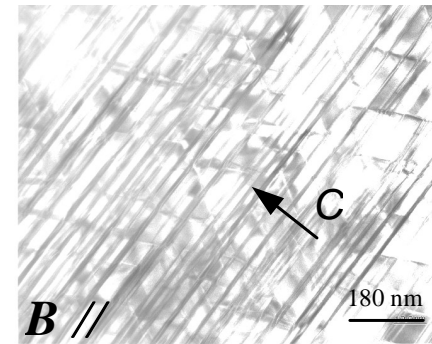
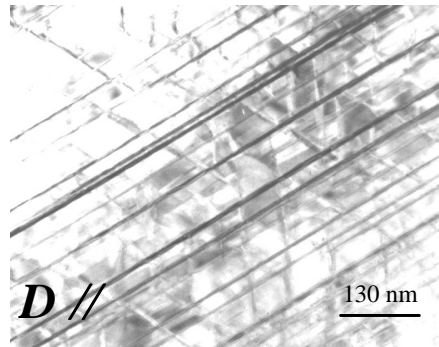
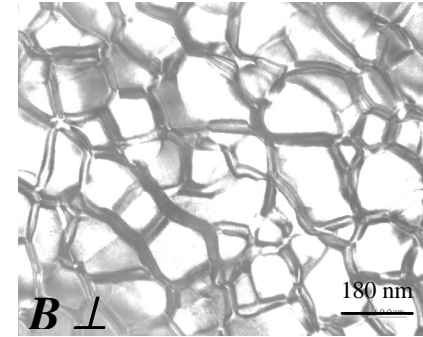
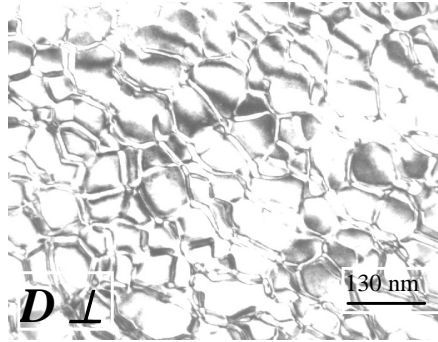
缓冷: 800-400° C at 1° C/m

时效: 400° C – 10 hrs

$\mu_0 H_c = 15 \text{ kOe}$

使用温度: 500° C

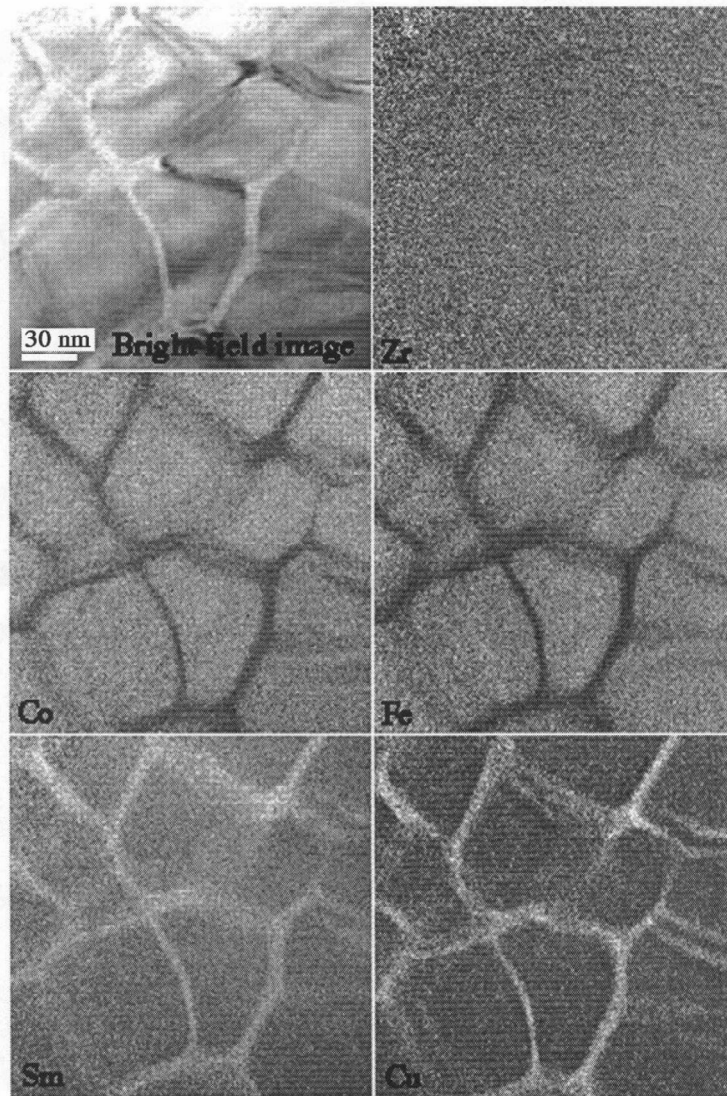
新、旧磁体显微组织的比较



D: $T_M = 500^\circ$ C 磁体

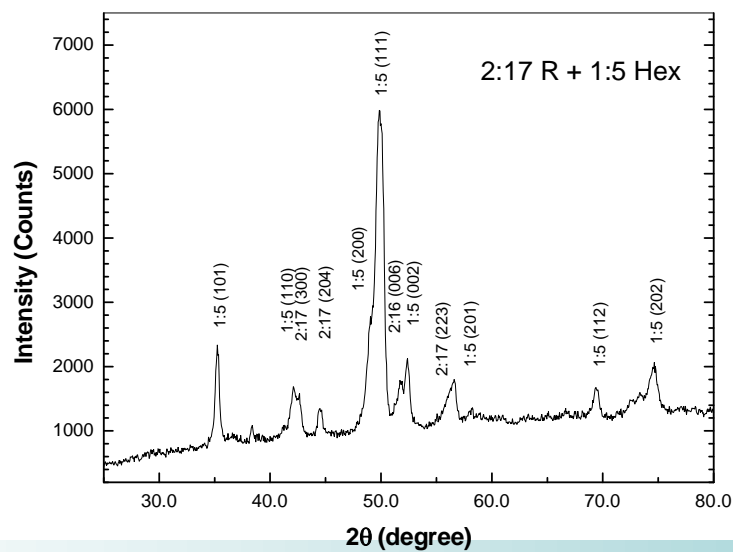
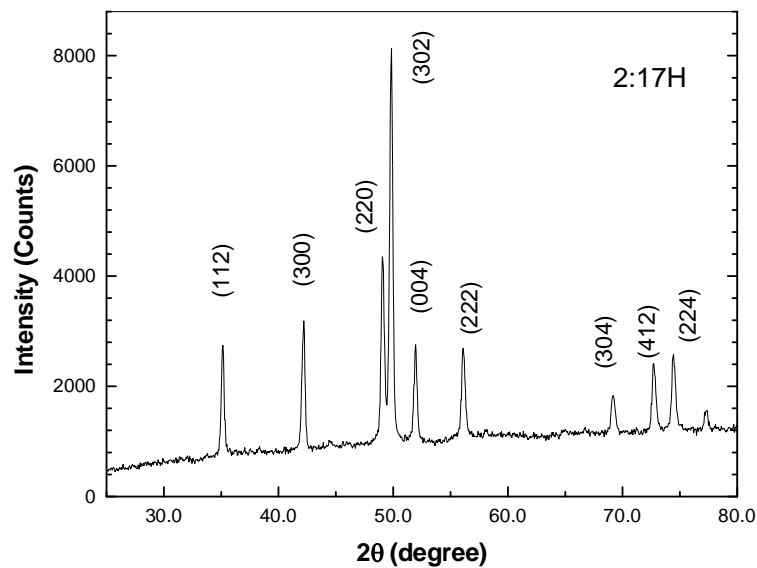
B: $T_M = 330^\circ$ C 磁体

$T_M = 500\text{ }^\circ\text{C}$ 磁体的透射电镜成分图



Composition map obtained by electron energy loss spectroscopy.

$\text{Sm}(\text{Co}_{0.794}\text{Fe}_{0.09}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.026})_{7.0}$ 磁体在固溶处理后及时效后的X线衍射图样



传统2:17磁体与新的2:17磁体性能的比较

Magnet	T_M	25° C		300° C		400° C		500° C		600° C	
Type.	(° C)	$M_H C$ [kOe]	$(BH)_{max}$ [MG0e]	$M_H C$ [kOe]	$(BH)_{max}$ [MG0e]	$M_H C$ [kOe]	$(BH)_{max}$ [MG0e]	$M_H C$ [kOe]	$(BH)_{max}$ [MG0e]	$M_H C$ [kOe]	$(BH)_{max}$ [MG0e]
A*	250	25	31.5	8.1	23.7	3.4	13.8	1.5	5.9	0.7	2.3
B*	330	33	27.5	11.6	21.0	5.4	16.7	2.9	8.7	1.2	3.5
C	400	34	24.6	14.6	18.8	8.8	16.5	4.7	12.5	2.1	5.6
D	500	29	20.8	16.7	15.6	12.4	13.2	7.3	10.4	3.6	6.8
E	550	25	16.4	17.0	12.0	13.2	9.9	8.8	7.6	4.7	5.2

* The best high temperature magnets prior to this project work.

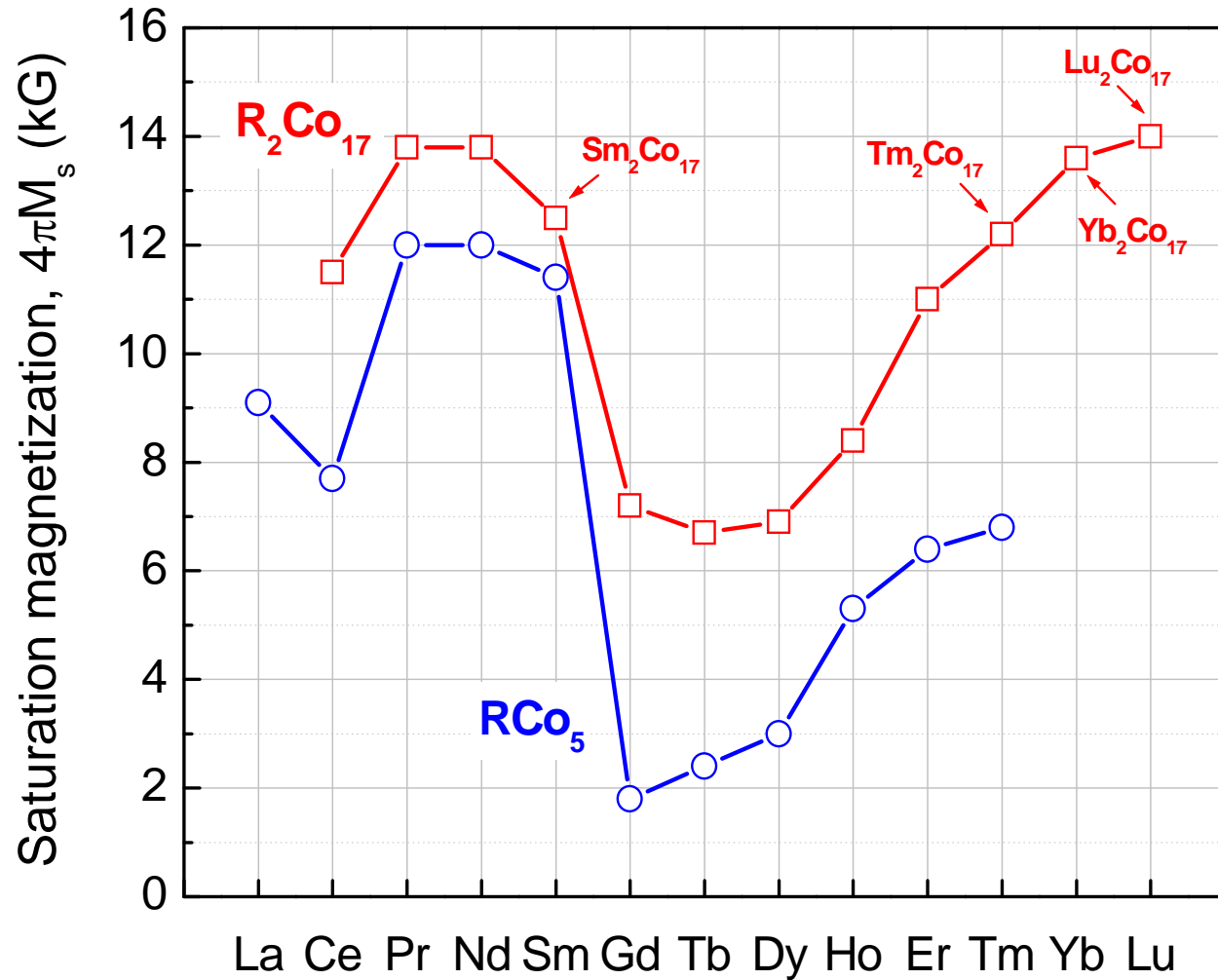
新的温度补偿途径

2012 年，北京工业大学

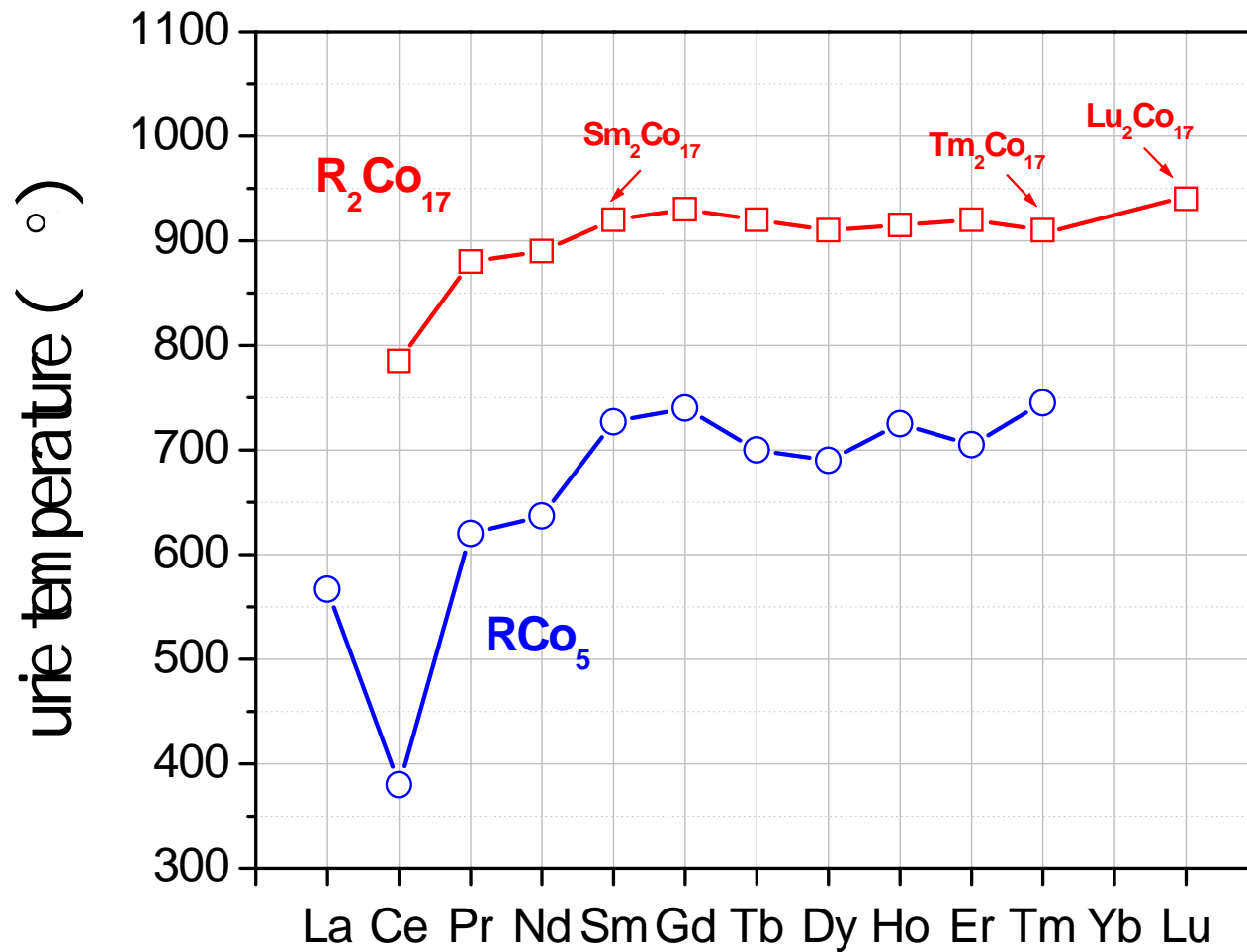
磁性不随温度而变是可能的吗？

- 绝对地说，是不可能的
- 相对的说，在一定的条件下是有可能的
- 特殊地说，磁化强度随着温度的升高而增加也是可能的
- 温度补偿
 - 虽然Gd-Co的饱和磁化强度具有正的温度系数，但是其数值太低
 - 新的温度补偿途径？

RCo_5 及 R_2Co_{17} 系化合物的饱和磁化强度



RCo_5 及 R_2Co_{17} 系化合物的居里温度



重稀土元素的4f磁距

	4f electrons	Net Bohr magneton
Gd	7	7
1	↑	
2	↑	
3	↑	
4	↑	
5	↑	
6	↑	
7	↑	

	4f electrons	Net Bohr magneton
Tb	9	5
1	↑	↓
2	↑	↓
3	↑	
4	↑	
5	↑	
6	↑	
7	↑	

	4f electrons	Net Bohr magneton
Dy	10	4
1	↑	↓
2	↑	↓
3	↑	↓
4	↑	
5	↑	
6	↑	
7	↑	

	4f electrons	Net Bohr magneton
Ho	11	3
1	↑	↓
2	↑	↓
3	↑	↓
4	↑	↓
5	↑	
6	↑	
7	↑	

	4f electrons	Net Bohr magneton
Er	12	2
1	↑	↓
2	↑	↓
3	↑	↓
4	↑	↓
5	↑	↓
6	↑	
7	↑	

	4f electrons	Net Bohr magneton
Tm	13	1
1	↑	↓
2	↑	↓
3	↑	↓
4	↑	↓
5	↑	↓
6	↑	↓
7	↑	

	4f electrons	Net Bohr magneton
Yb	14	0
1	↑	↓
2	↑	↓
3	↑	↓
4	↑	↓
5	↑	↓
6	↑	↓
7	↑	↓

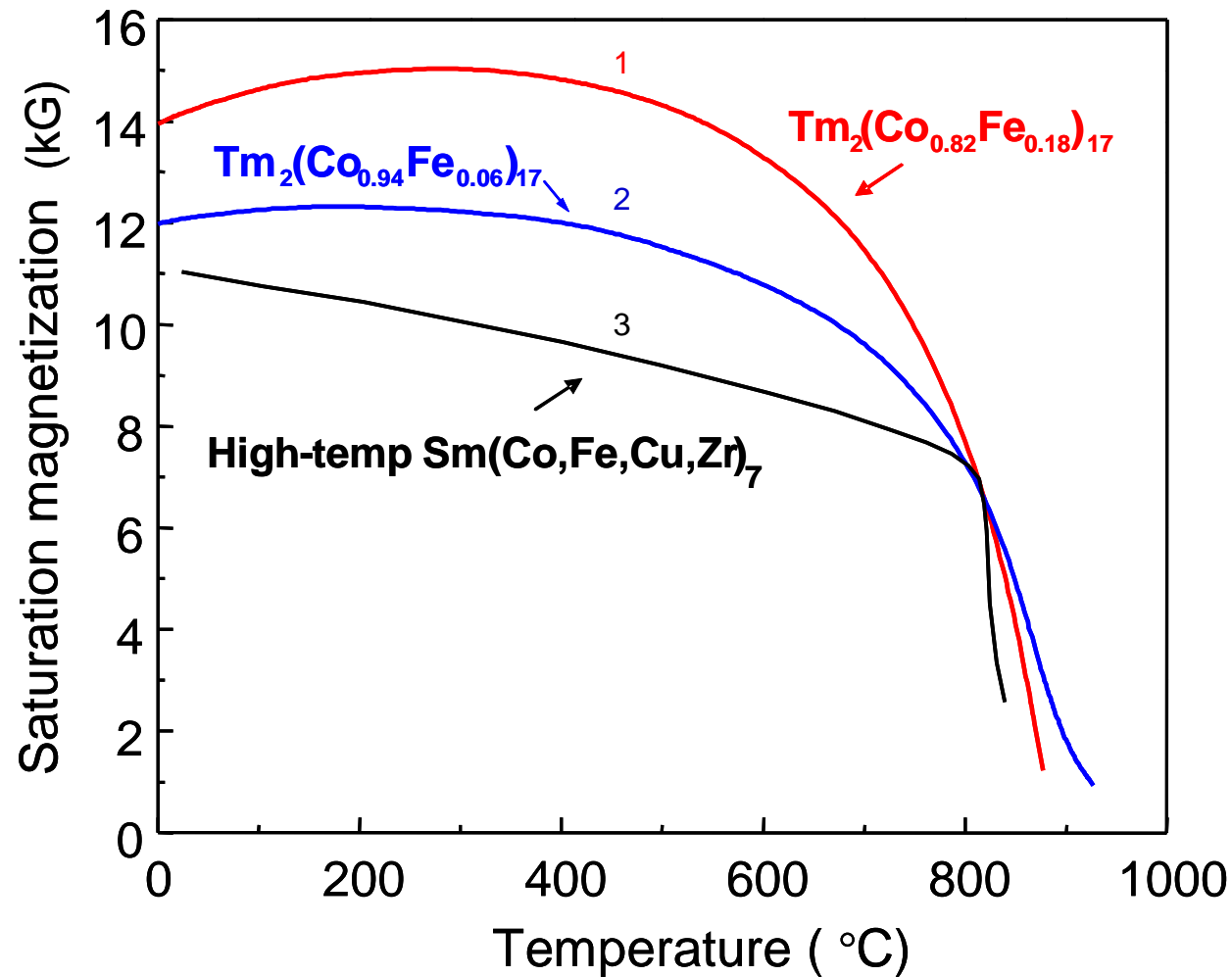
	4f electrons	Net Bohr magneton
Lu	14	0
1	↑	↓
2	↑	↓
3	↑	↓
4	↑	↓
5	↑	↓
6	↑	↓
7	↑	↓

某些 R_2Co_{17} 化合物的磁性

Compound	$4\pi M_s$ (kG)	T_C ($^{\circ}C$)	H_A (kOe)	Ref.
Ce_2Co_{17}	11.5	790	Very small	[1]
Pr_2Co_{17}	13.8	880	Very small	[1]
Nd_2Co_{17}	13.9	890	Very small	[1]
Sm_2Co_{17}	12.5	920	65	[1]
Er_2Co_{17}	11.1	920	31	[1,2]
Tm_2Co_{17}	12.1	910	17	[1,3]
Yb_2Co_{17}	13.6	Unknown	Unknown	[1,4]
Lu_2Co_{17}	14.0	930	Unknown	[1,4]

1. K.J. Strnat, "Rare earth-Cobalt Permanent Magnets," *Ferromagnetic Materials*, vol. 4, 147-154, Elsevier Science Publishers B.V. (1988).
2. K.S.V.L. Narasimhan, "Magnetic Anisotropy of Fe, Mn, and Ni Substituted Er_2Co_{17} Ternaries," *EEE Trans. Magn.* 12, 1009 (1976).
3. K.S.V.L. Narasimhan, W.E. Wallace, and R.D. Hutchens, "Magnetization studies on $Tm_2Fe_{17-x}Co_x$ and $Tm_2Fe_{17-x}Al_x$ compounds," *IEEE Trans. Magn.* 10, 729 (1974).
4. K.S.V.L. Narasimhan and W.E. Wallace, "Magnetic anisotropy of substituted R_2Co_{17} compounds ($R = Nd, Sm, Er, \text{ and } Yb$)," *IEEE Trans. Magn.* 13, 1333 (1977).

$Tm_2(Co, Fe)_{17}$ 的温度特性



1 & 2. K.S.V.L. Narasimhan, W.E. Wallace, and R.D. Hutchens, "Magnetization studies on $Tm_2Fe_{17-x}Co_x$ and $Tm_2Fe_{17-x}Al_x$ compounds," *IEEE Trans. Magn.* 10, 729 (1974).

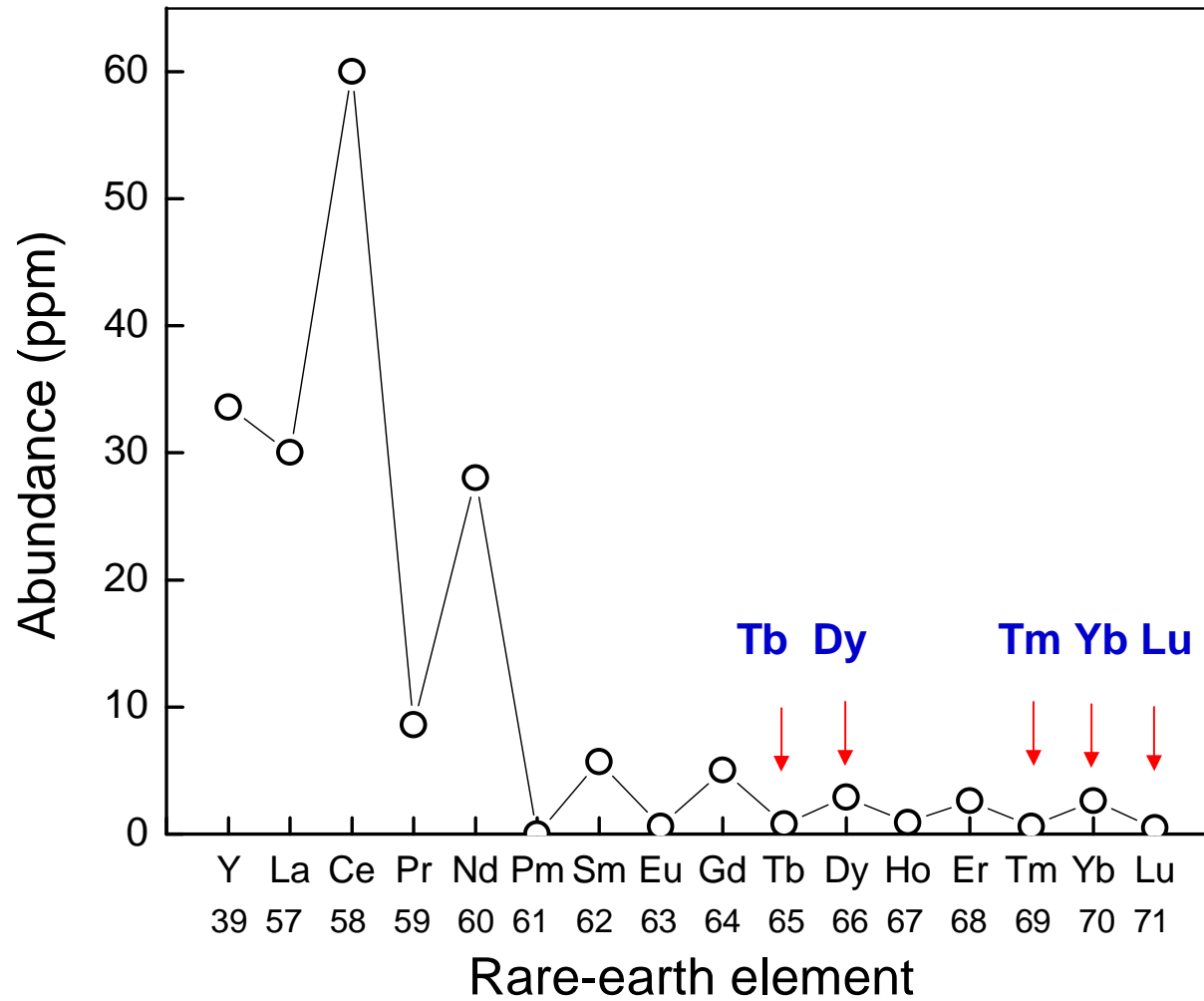
3. S. Liu, "Recent Developments in High-Temperature Permanent Magnet Materials," to be published.

$Tm_2(Co, Fe)_{17}$ 的潜力

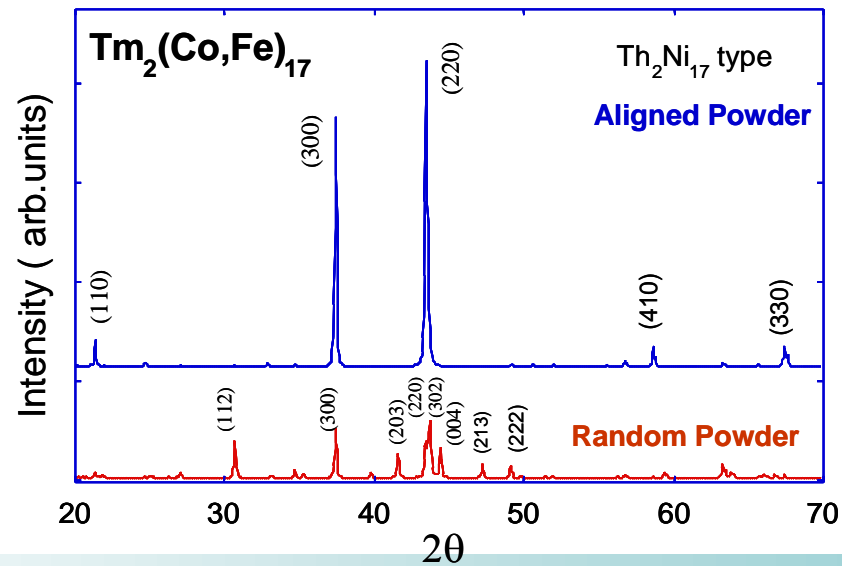
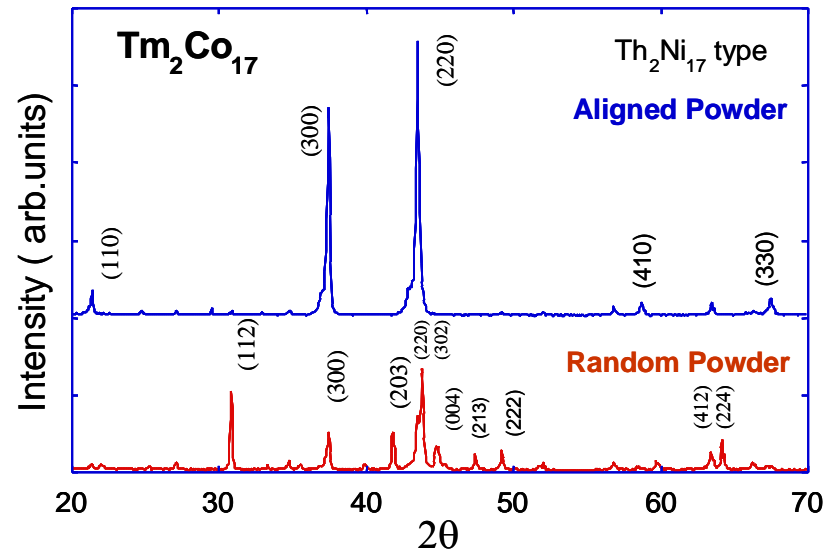
Temperature (° C)	$4\pi M_s$ (kG)	T_c (° C)	H_A (kOe)	Theoretical $(BH)_{max}$ (MGOe)	Achievable $(BH)_{max}$ (MGOe)*
20	14.2	880	38	50.4	45.4
300	15.0		?	56.3	50.6
400	14.8		?	54.8	49.3
450	14.6		?	53.3	48.0
500	14.3		?	51.1	46.0

***Assuming** sufficiently high coercivity and good grain alignment can be developed and the achievable $(BH)_{max} = 90\%$ of theoretical $(BH)_{max}$.

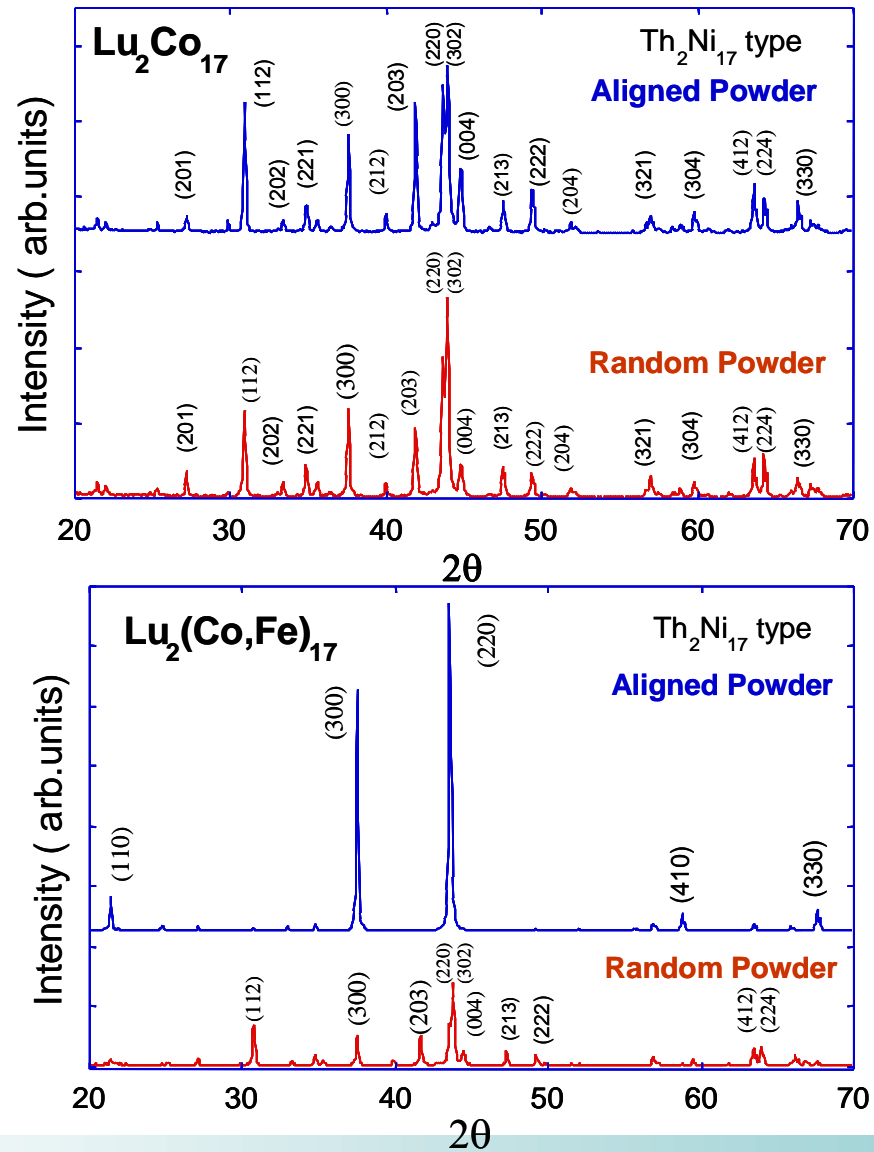
地壳中稀土元素的含量



Tm_2Co_{17} 及 $Tm_2(Co, Fe)_{17}$ 的磁晶各向异性



$\text{Lu}_2\text{Co}_{17}$ 及 $\text{Lu}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ 的磁晶各向异性



点阵常数及磁晶各向异性场

Compound	Crystal structure	Lattice constant (Å)		c/a	v (Å ³)	Magnetocrystalline anisotropy
		a	c			
Tm ₂ Co ₁₇	Hexagonal	8.336	8.090	0.970	486.85	uniaxial
Tm ₂ (Co _{0.85} Fe _{0.05}) ₁₇	Hexagonal	8.328	8.160	<u>0.980</u>	490.12	uniaxial
Lu ₂ Co ₁₇	Hexagonal	8.297	8.098	0.976	482.78	easy basal plane
Lu ₂ (Co _{0.85} Fe _{0.05}) ₁₇	Hexagonal	8.312	8.152	<u>0.981</u>	487.76	uniaxial

初步结论

- 以 R_2Co_{17} (R = Tm, Yb, Lu) 为基的新合金, 具有发展成为新的高温磁体的潜力
- 技术困难
 - 如何发展高矫顽力
 - 如何制作各向异性磁体

可能的技术途径

- 热压热变形纳米晶粒磁体：对Sm-Co系，难于获得各向异性磁体
- 纳米粒子：多项技术困难
 - 纳米粒子的氧化问题
 - 如何成型为块状磁体
 - 如何制作取向磁体
- 传统的烧结工艺
 - 优点：易于获得取向块状磁体
 - 缺点：
 1. 必须加入 Cu, Zr 等非铁磁性元素
 2. 工艺过程复杂，漫长

所采用的工艺及成分

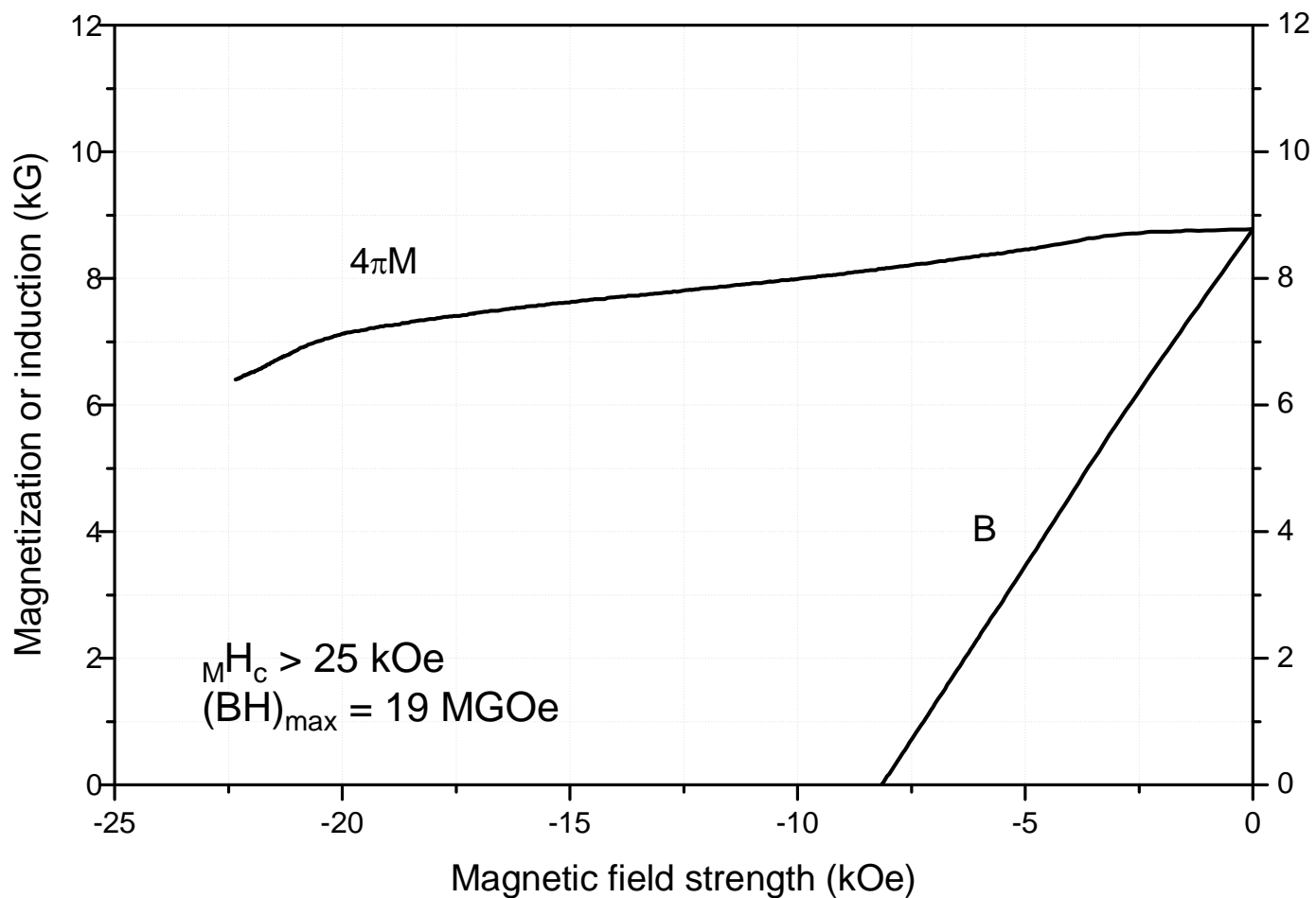
□ 工艺：传统的粉末冶金烧结工艺

□ 成分： $(HR, Sm)(Co, Fe, Cu, Zr)_7$

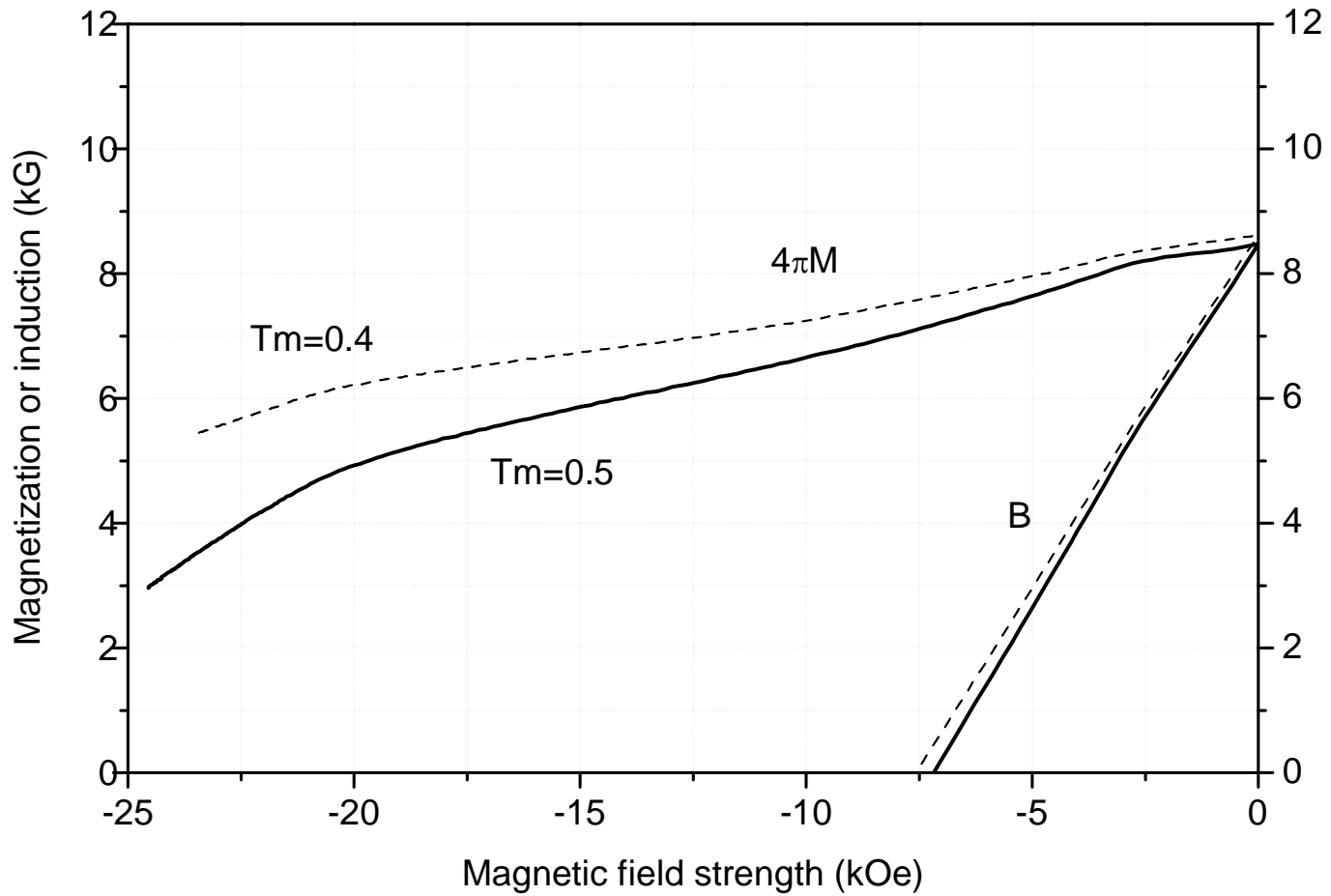
HR = Tm, Yb, Lu

□ 过程：冶炼 → 制粉 → 粉末取向 → 压型 →
烧结 → 固溶处理 → 时效

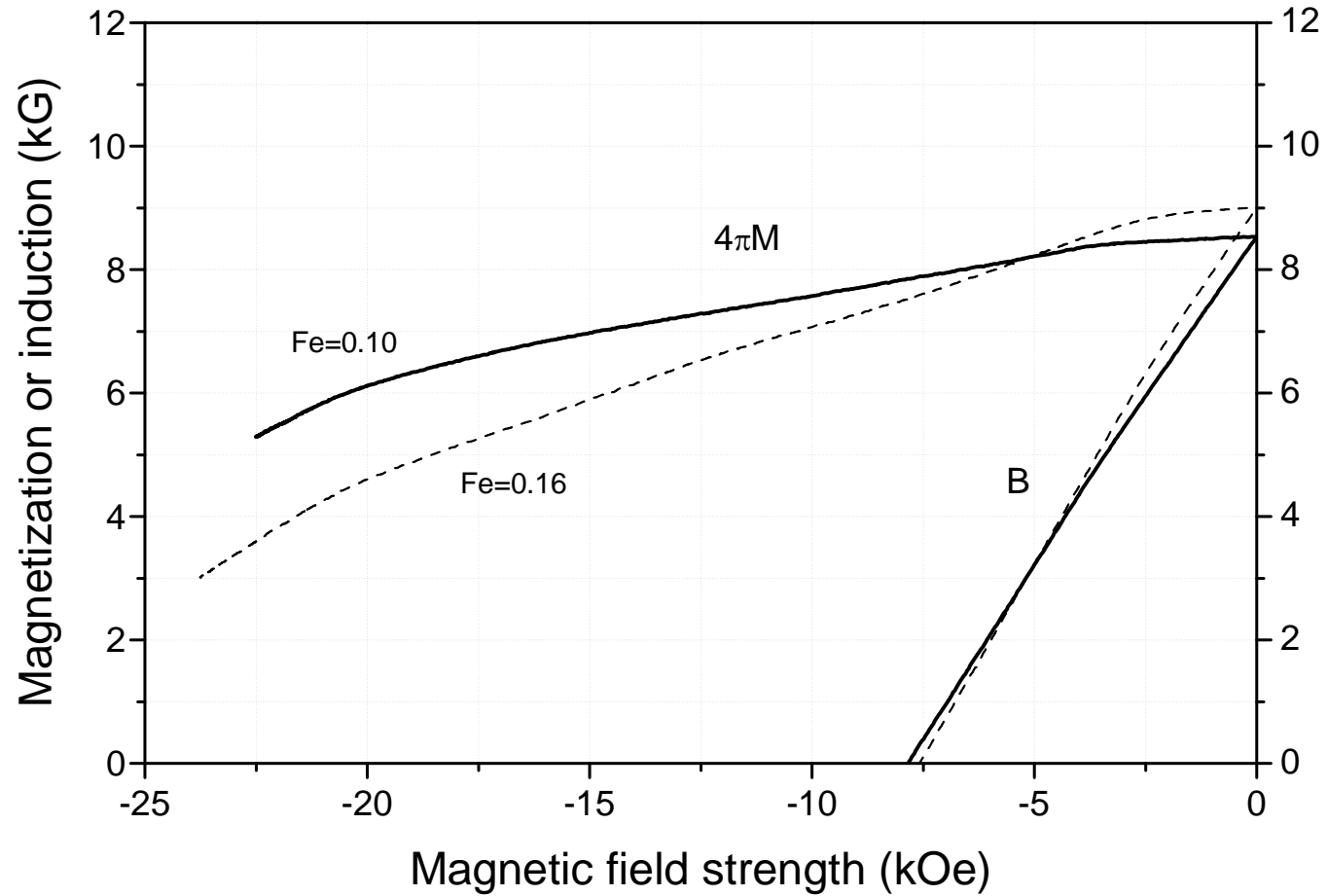
$(\text{Tm}_{0.4}\text{Sm}_{0.6})(\text{Co}_{0.789}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.085}\text{Zr}_{0.026})_{6.93}$
烧结磁体的退磁曲线



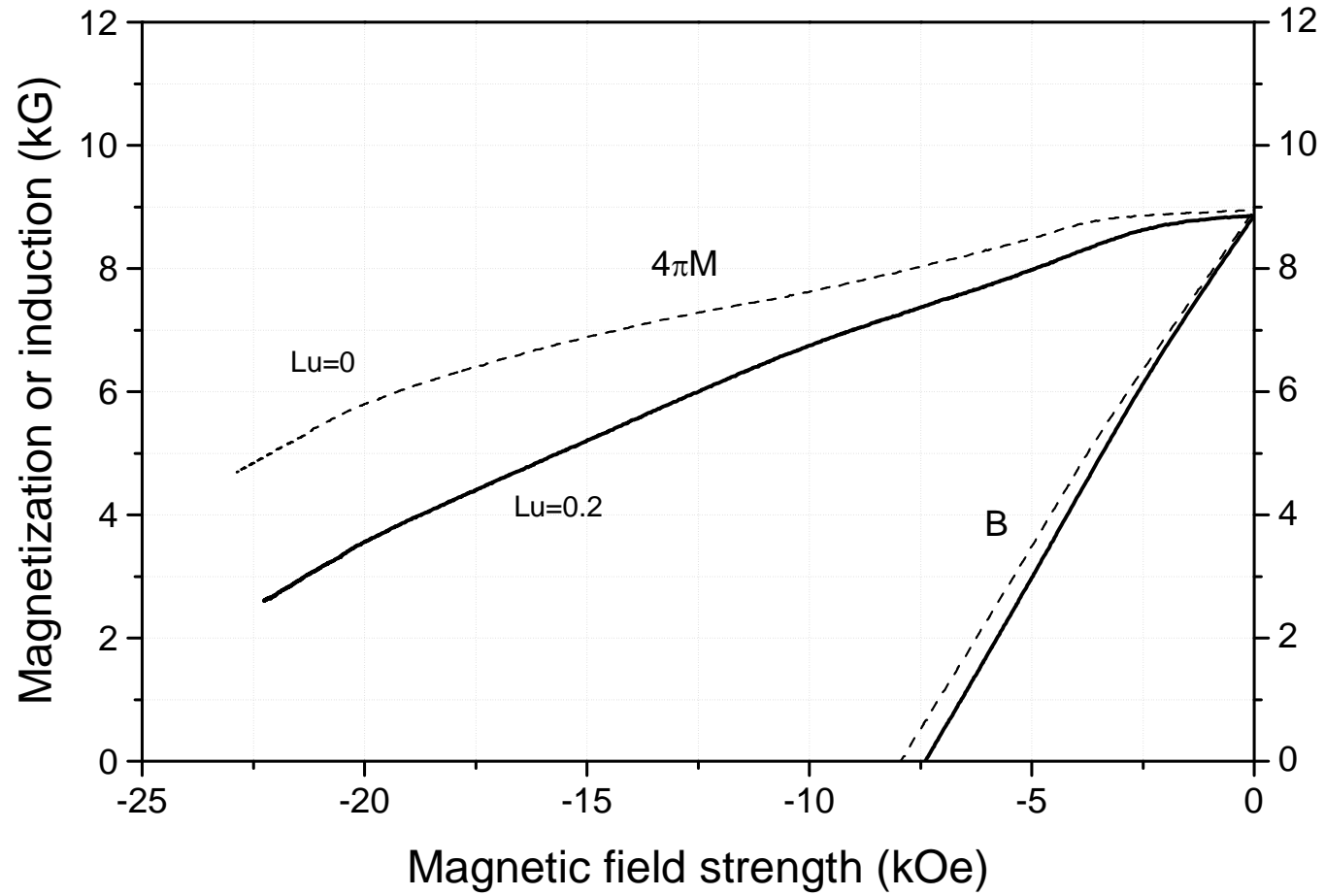
T_m 含量的影响



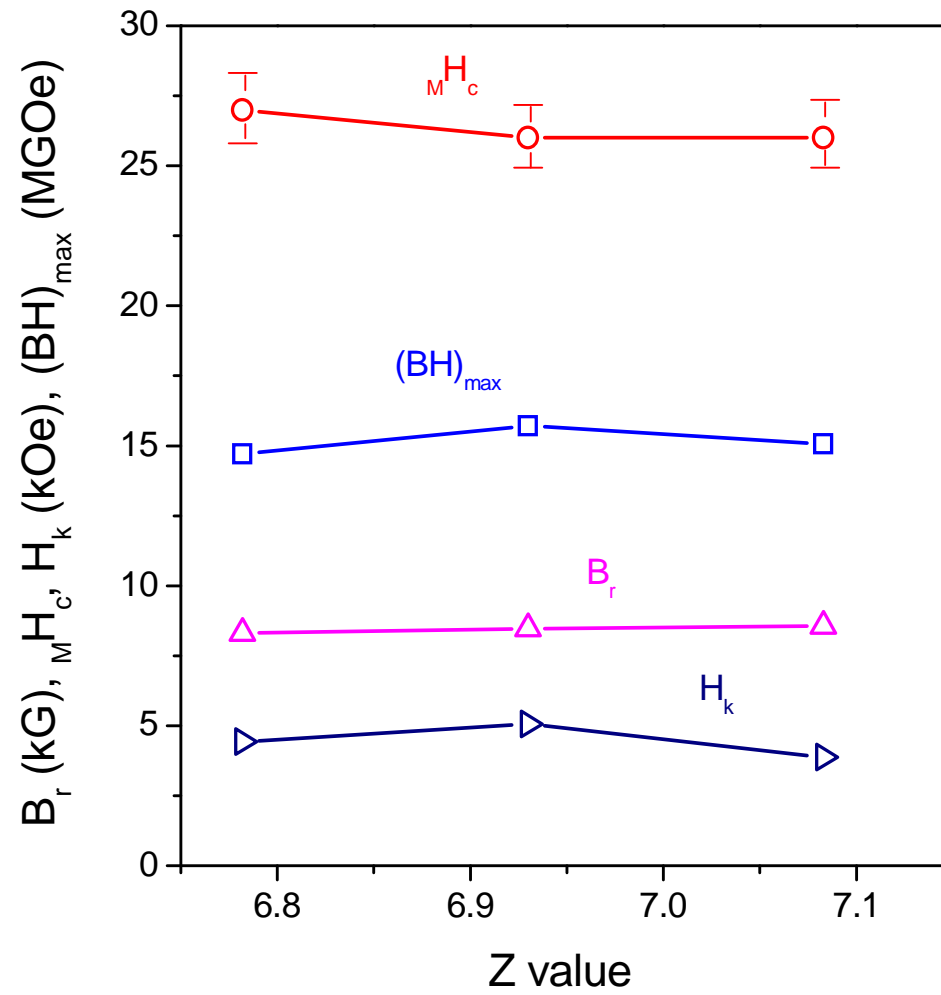
Fe 含量的影响



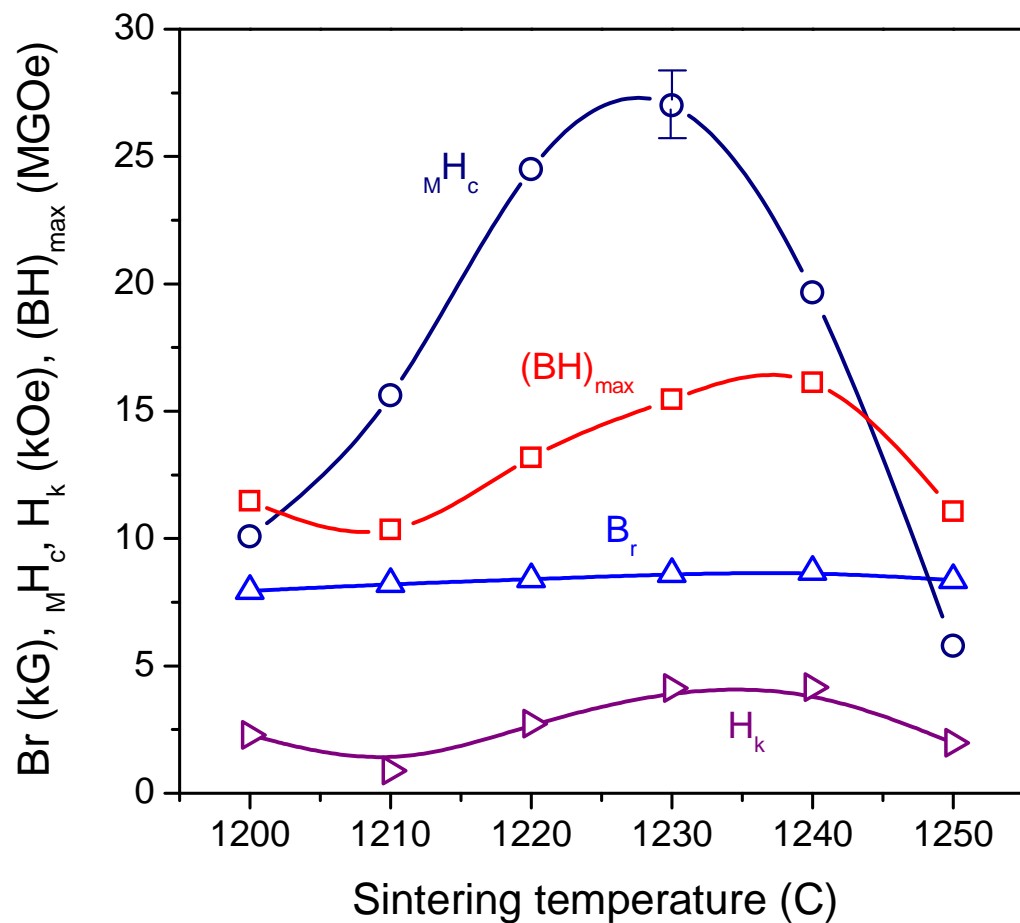
Lu 对磁性的影响



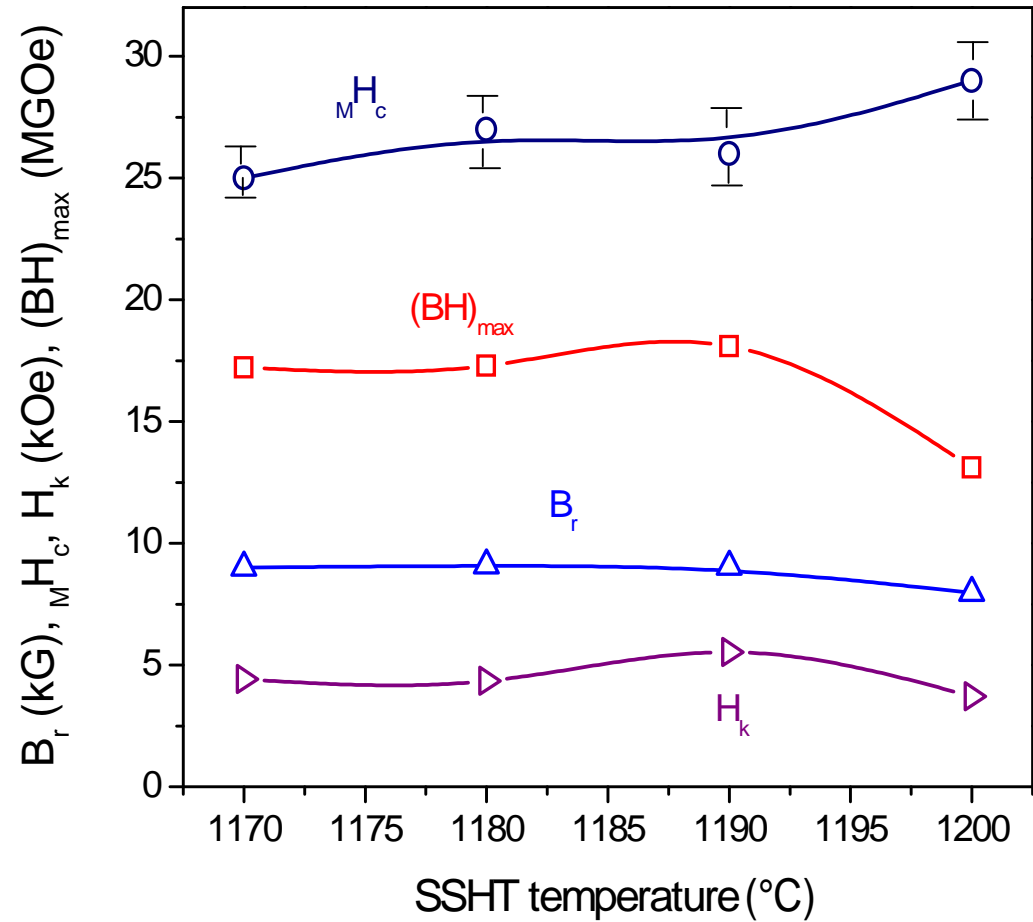
Z 值对磁性能的影响



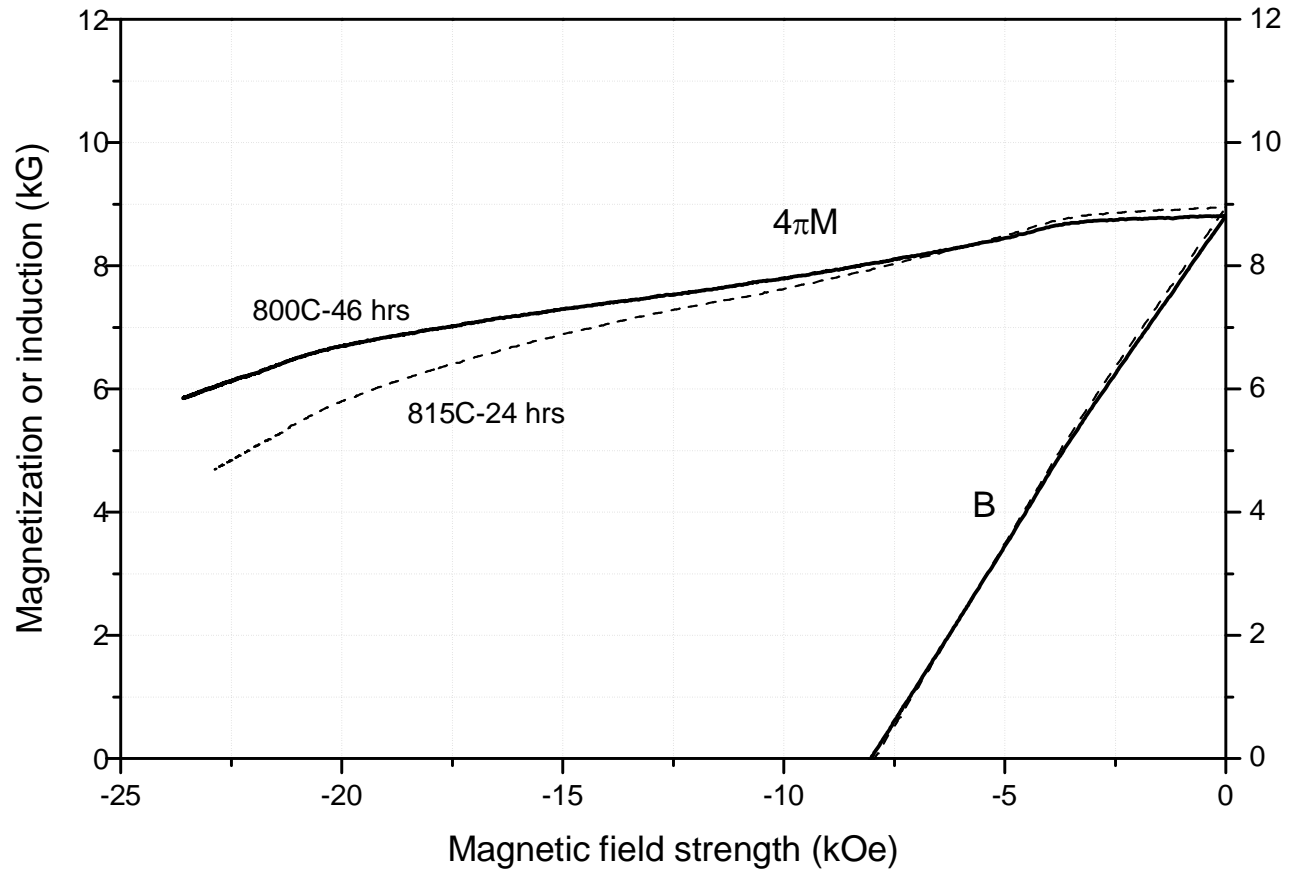
$(\text{Tm}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})(\text{Co}_{0.789}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.085}\text{Zr}_{0.026})_{6.93}$ 磁体的磁性能与烧结温度的关系



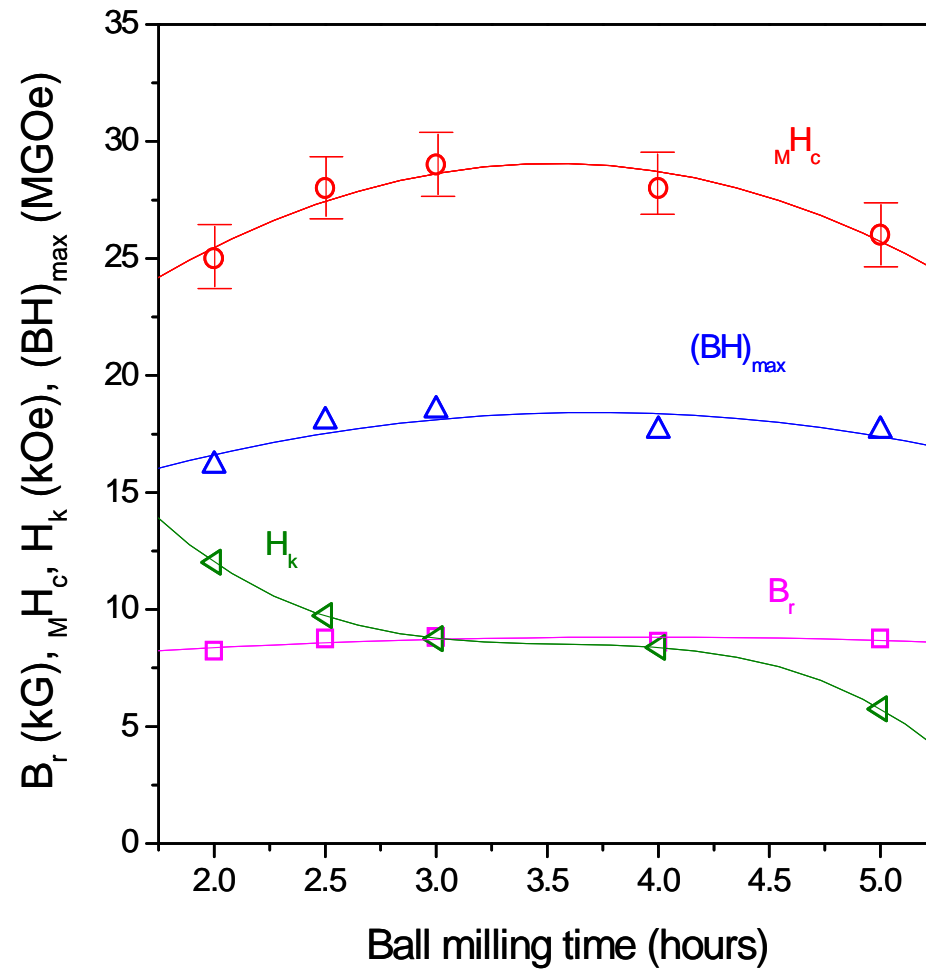
固溶温度对磁性的影响



等温时效时间的影响

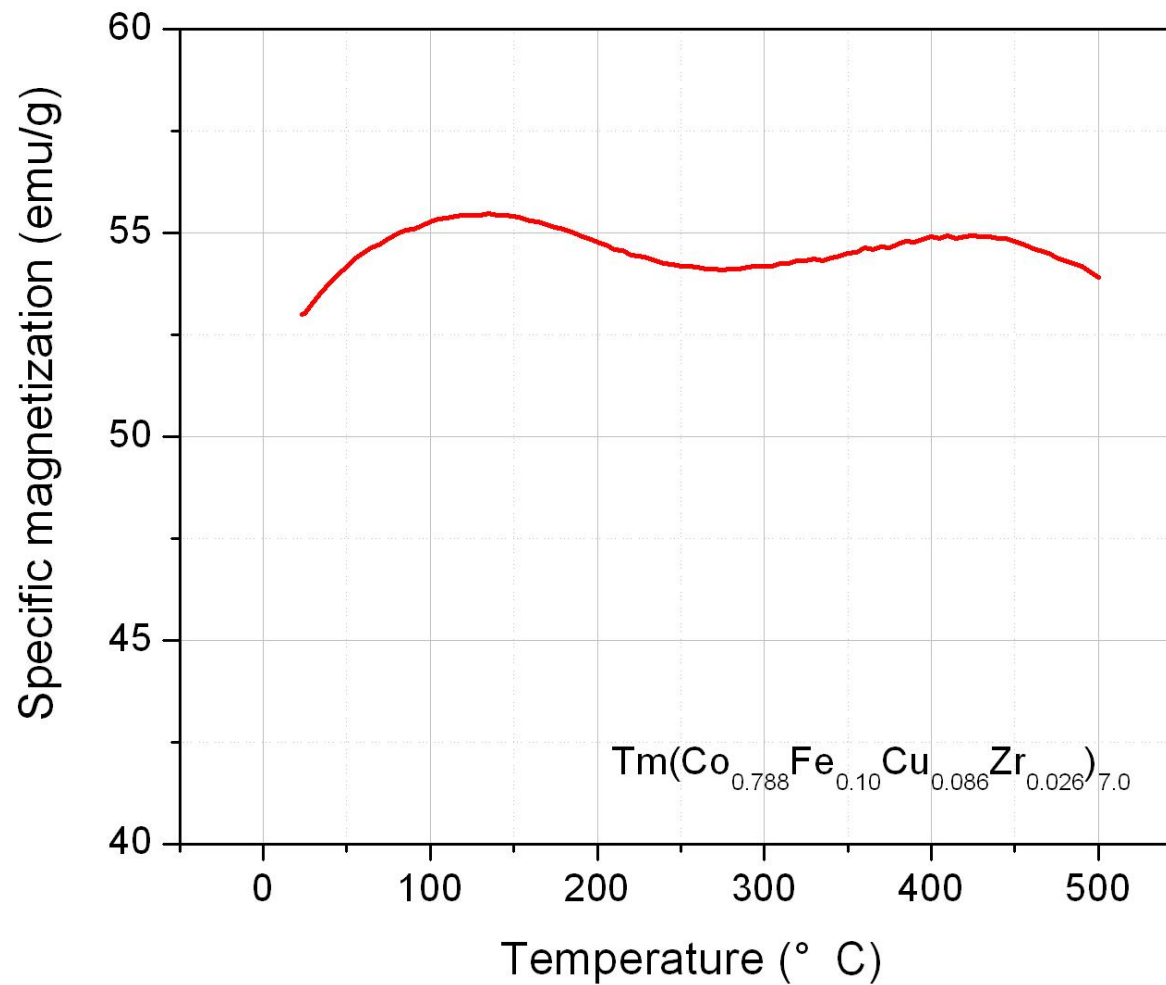


球磨时间对磁性的影响



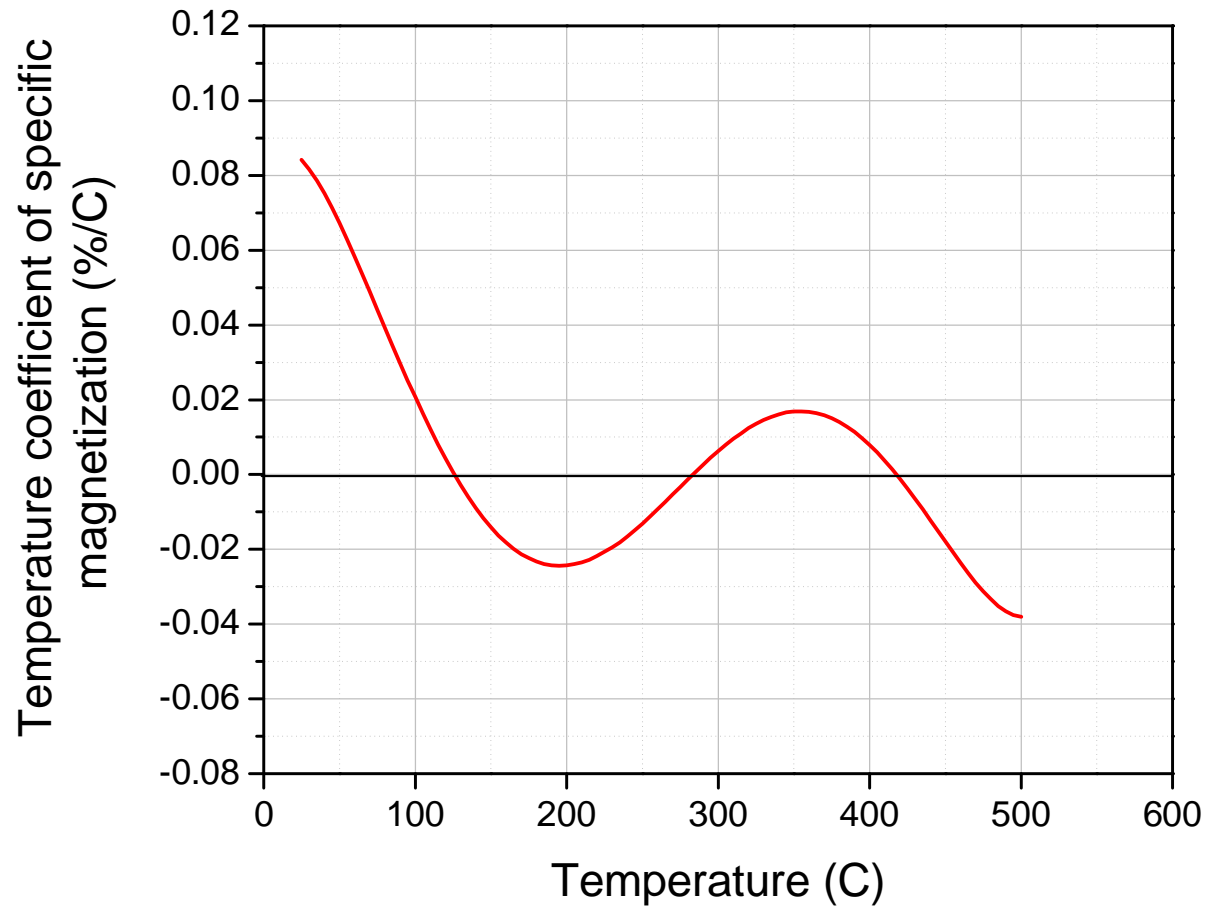
$\text{Tm}(\text{Co}_{0.788}\text{Fe}_{0.10}\text{Cu}_{0.086}\text{Zr}_{0.026})_{7.0}$

磁化强度的温度特性

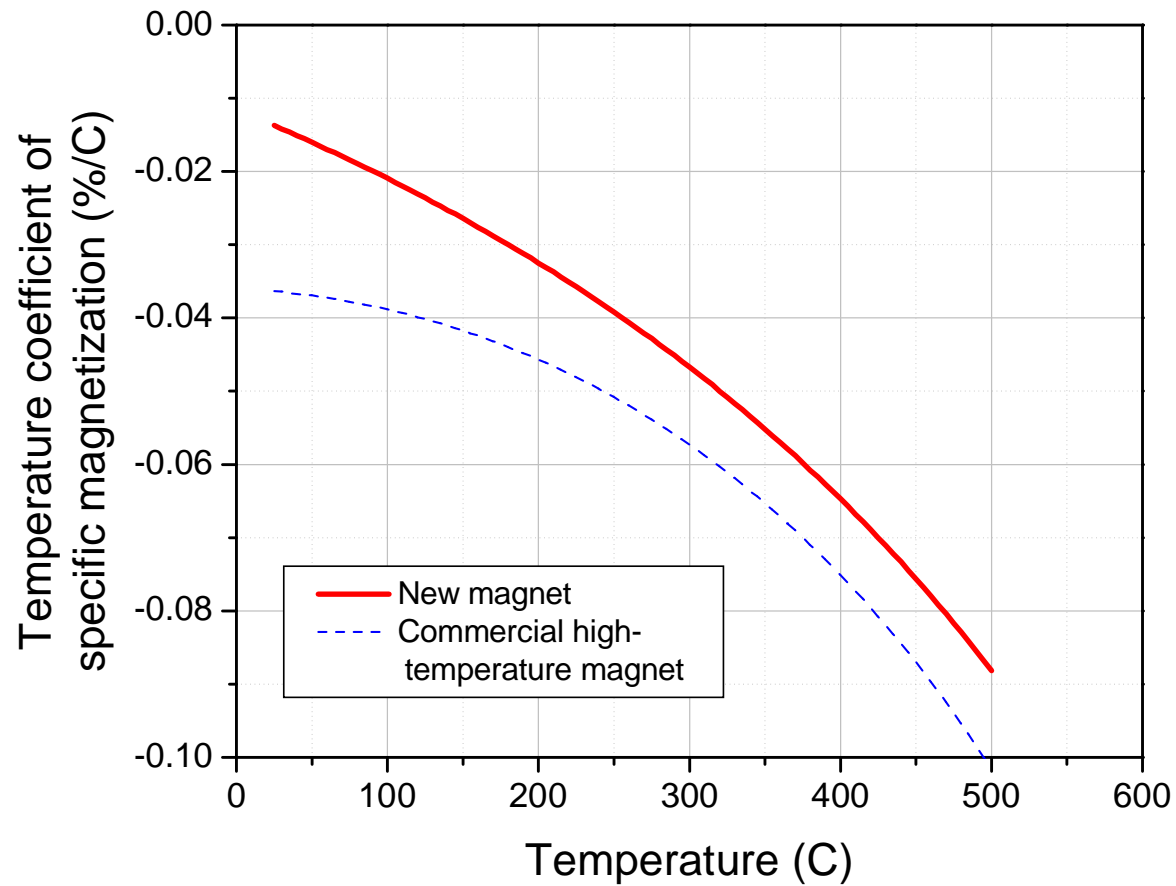


$\text{Tm}(\text{Co}_{0.788}\text{Fe}_{0.10}\text{Cu}_{0.086}\text{Zr}_{0.026})_{7.0}$

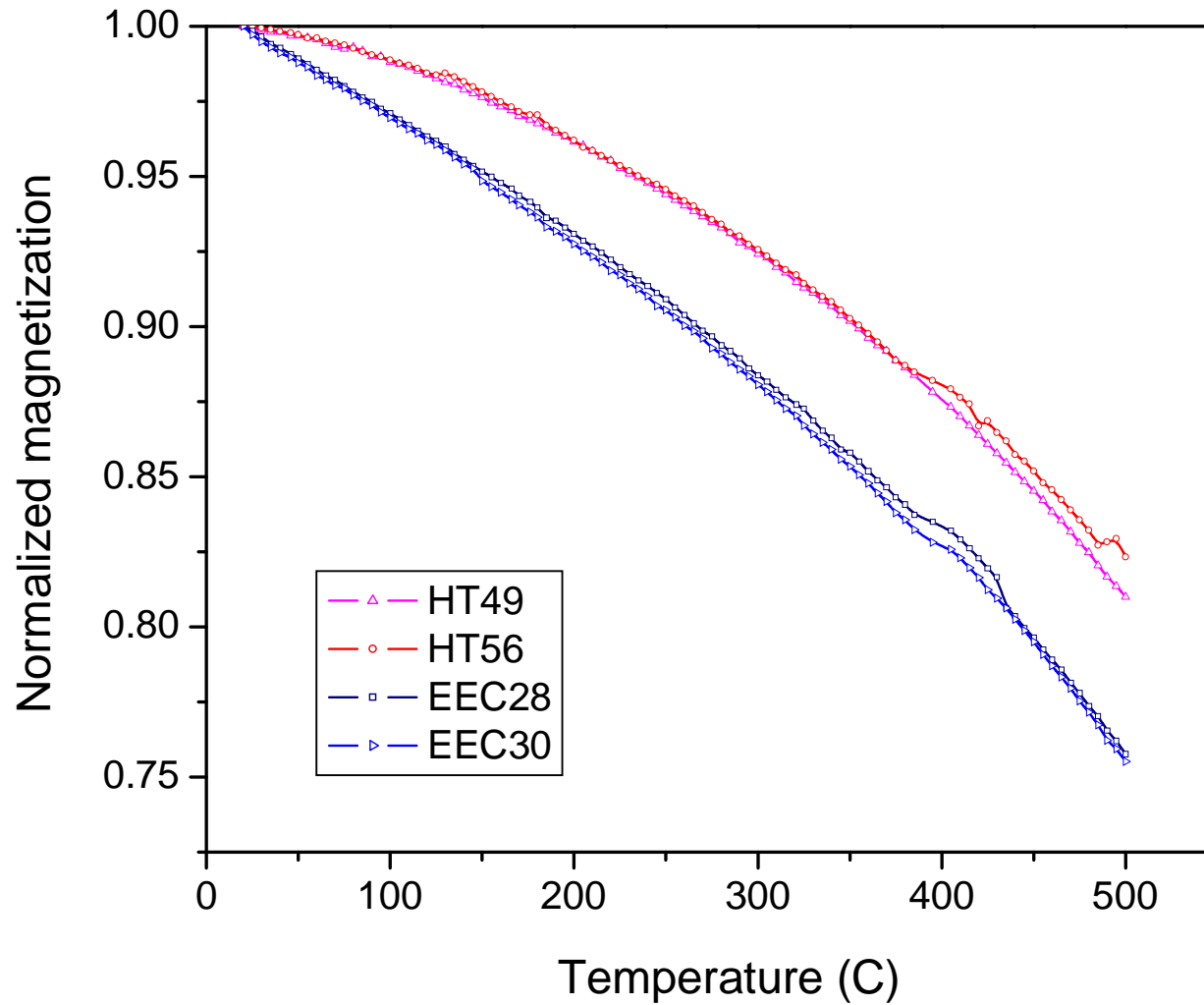
磁化强度的温度系数



$(\text{Tm}_{0.4}\text{Sm}_{0.6})(\text{Co}_{0.729}\text{Fe}_{0.16}\text{Cu}_{0.085}\text{Zr}_{0.026})_{7.02}$
磁体的磁化强度温度系数



磁化强度的温度特性之比较



永磁体的温度稳定性

2012年 北京工业大学

温度稳定性的实质

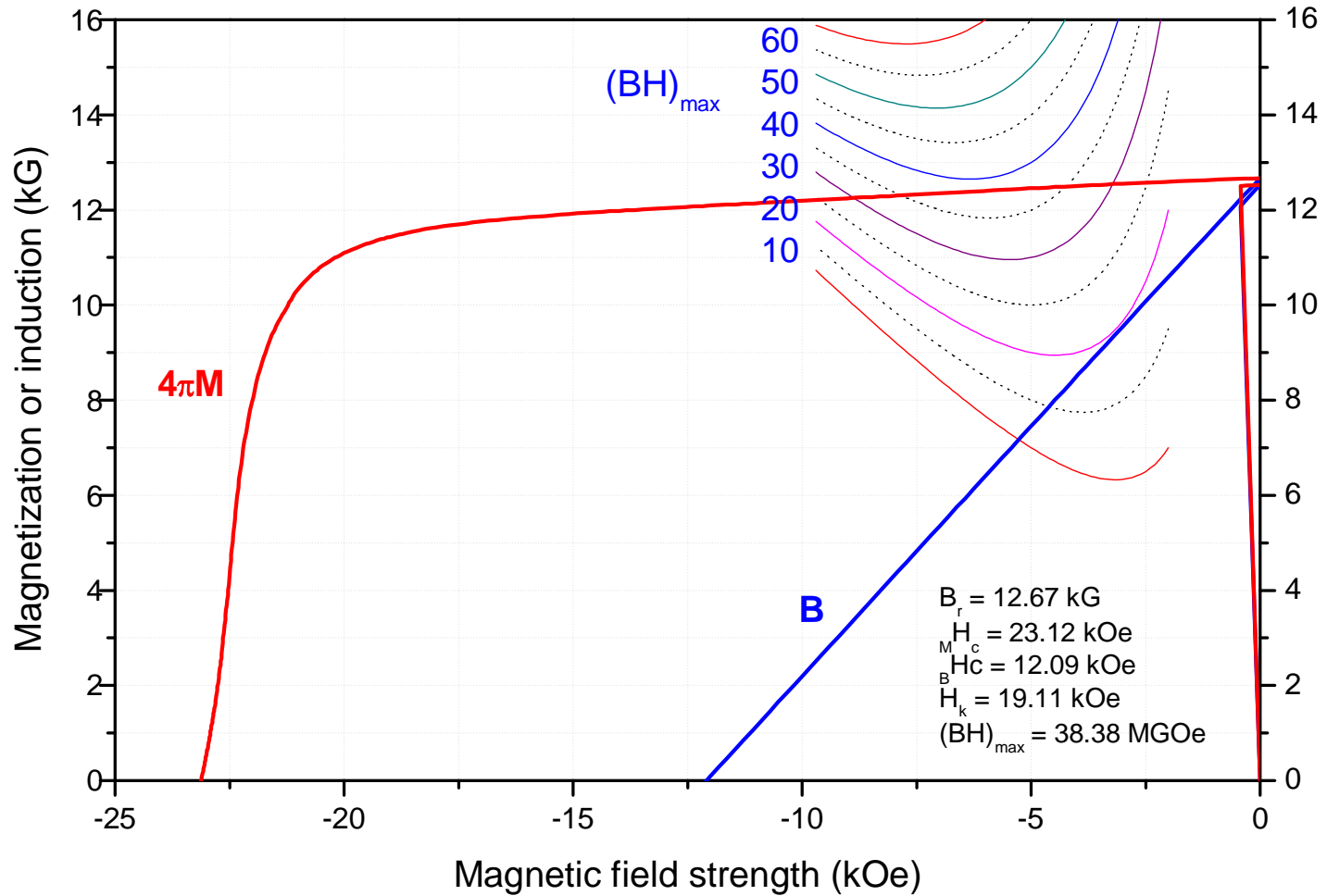
- 磁化和退磁的相互作用（可逆变化）
 - 磁化（保持原来的磁化方向） - 交换作用
 - 热退磁 - 热扰乱作用

- 组织变化（不可逆变化）
 - 氧化
 - 相变
 - 晶粒长大

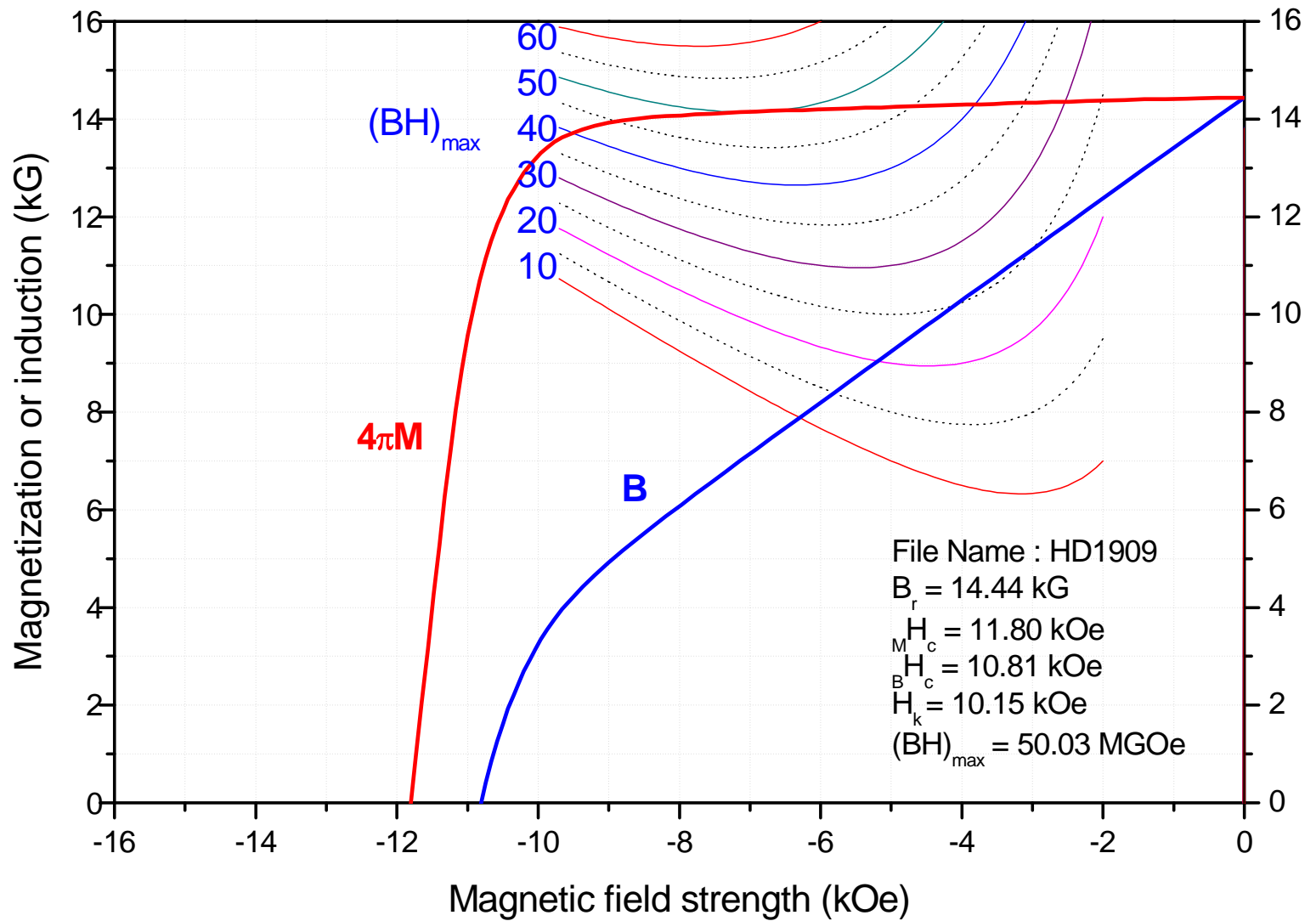
高稳定性的前提

- 高的居里温度, T_C
- 高内禀矫顽力, MH_C
- 高的退磁曲线方形度, H_k
- **线性的磁感退磁曲线 (B 曲线)**
- 不仅在室温, 而且在所需要的使用温度下仍然具有高 MH_C , 高 H_k , 及线性B曲线
- 如果在某一温度下 B 曲线出现膝弯, 不具有理想的线性, 则磁体不适于在该温度下使用
- **一个永磁体的最高使用温度即在该温度下其B退磁曲线仍然保持线性的最高温度**

具有线性B退磁曲线的磁体



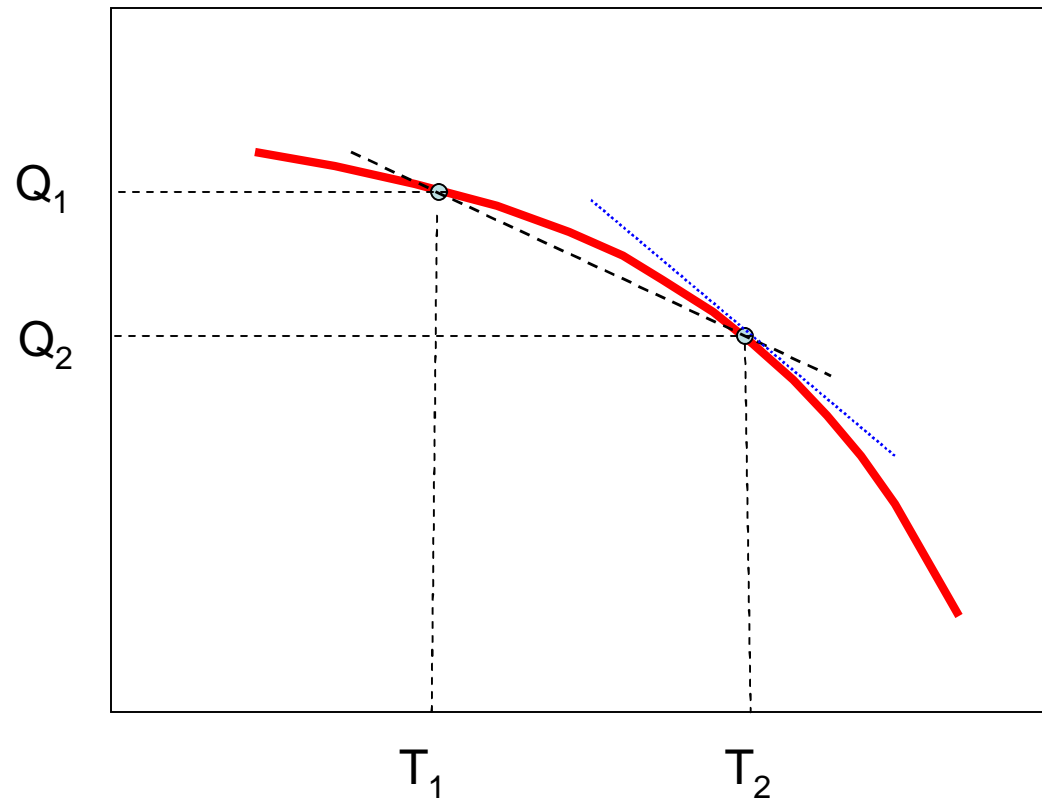
具有非线性B退磁曲线的磁体



磁性能的温度特性 （闭路测量的结果）

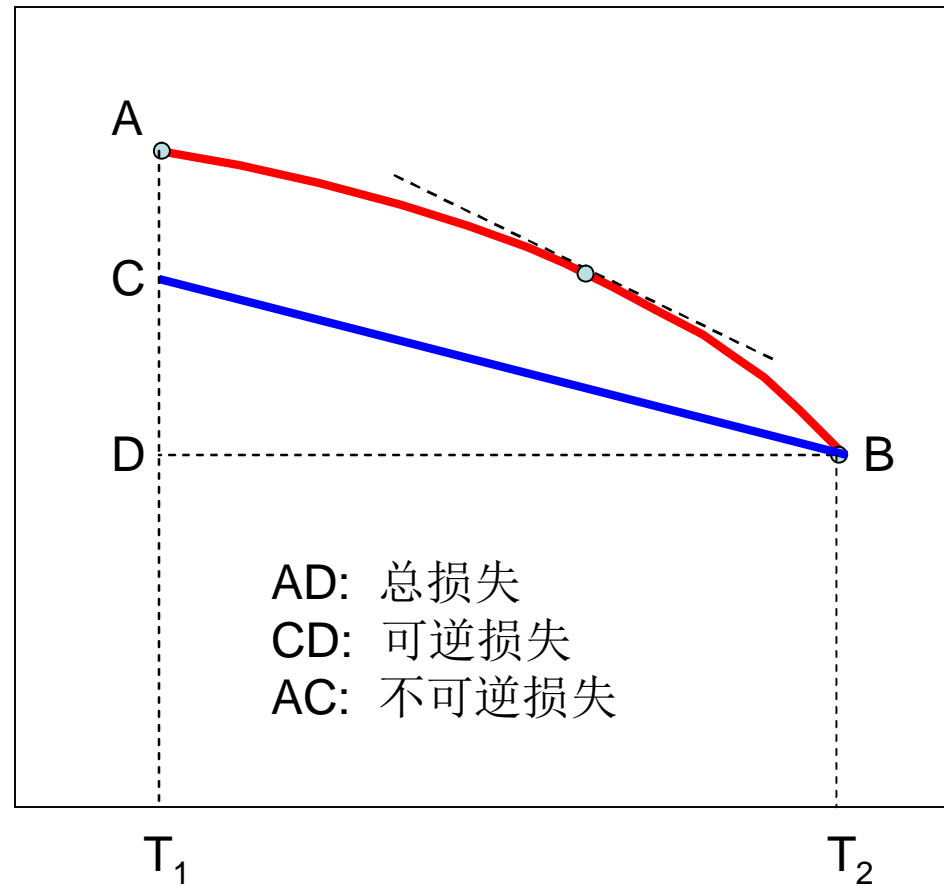
- 在不同温度下（如-20， 20， 100， 150， 200， 250， 300C）用磁滞迴线仪测量磁体的磁性能，如 $4\pi M$ ， B_r ， $M H_c$ ， $B H_c$ ， H_k ， $(BH)_{\max}$
- 由此得出各项磁性能的温度特性
 - $4\pi M = f_1(T)$
 - $B_r = f_2(T)$
 - $M H_c = f_3(T)$
 -
 - $(BH)_{\max} = f(T)$
- 也可以得出各项磁性能的温度系数

某物理量Q的温度特性和温度系数



- T_1 至 T_2 的平均温度系数
- 在 T_1 (或 T_2) 的温度系数

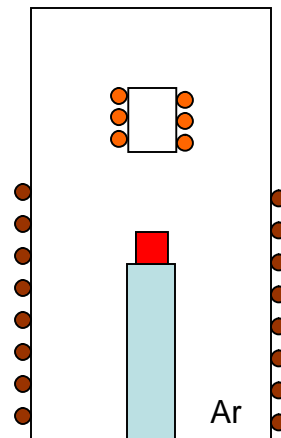
开路磁通随温度的变化



- 开路磁通的不可逆温度系数
- 开路磁通的可逆温度系数

开路磁通随温度特性的测试设备

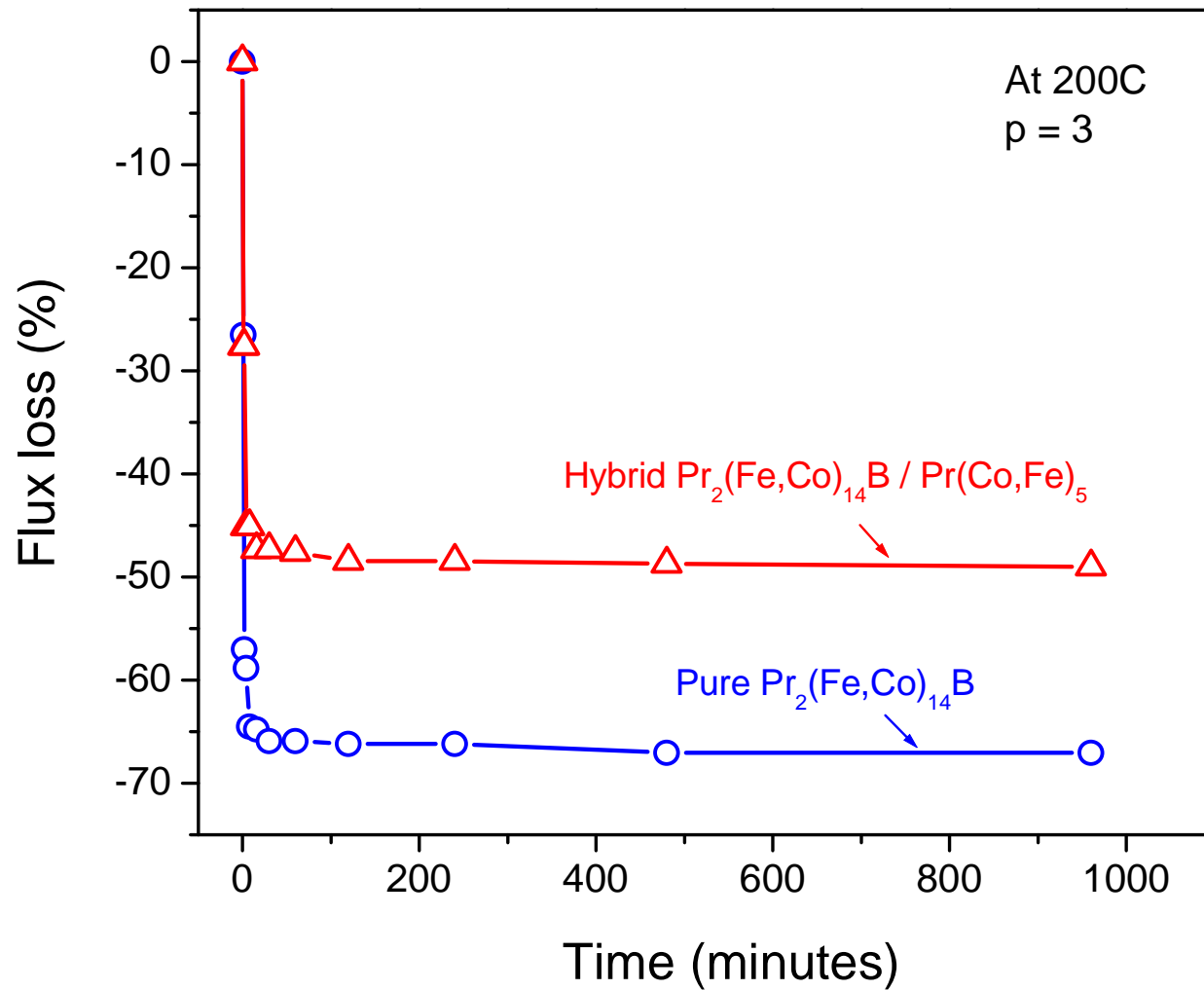
- 带加热装置的磁强计或磁秤
 - 振动样品磁强计
 - 振动线圈磁强计
 - 磁秤
- 自制设备



长时间时效实验

- 检测磁体开路磁通在长时间时效下的稳定性
- 步骤
 1. 测试磁体的性能
 2. 磁体充磁至饱和
 3. 测量开路磁通
 4. 置入保温箱加热一定的时间
 5. 从保温箱取出并冷却到室温
 6. 测量开路磁通
 7. 重复 4 - 6
 8. 不充磁，测量磁性能
 9. 充磁至饱和，测量磁性能

长时间时效实验



温度系数的表达

- 传统的温度系数的定义

$$\alpha = \frac{Q_2 - Q_1}{(T_2 - T_1)Q_1}$$

- 新的温度系数的定义

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{\Delta Q}{\Delta T Q} \\ &= \frac{dQ}{dT} \frac{1}{Q}\end{aligned}$$

磁化强度及其温度系数的多项式表达

- 首先，用多项式表达 $Q = f(T)$ 关系

$$Q = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + \dots$$
$$= \sum_{i=0}^n a_i T^i$$

- 然后，求 Q 对温度 T 的导数

$$\frac{dQ}{dT} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + \dots$$
$$= \sum_{i=1}^n a_i T^{i-1}$$

- 这样，温度系数就可以表达为

$$\alpha = \frac{dQ}{dT} \frac{1}{Q} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i T^{i-1}}{\sum_{i=0}^n a_i T^i}$$

温度补偿磁体磁化强度及温度系数的预测

□ 温度补偿磁体

- $\text{SmCo}_5 + \text{GdCo}_5 \rightarrow (\text{Sm}, \text{Gd})\text{Co}_5$
- $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17} + \text{Gd}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$
 $\rightarrow (\text{Sm}, \text{Gd})_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$

□ 假设对磁化强度而言，下列等式成立（以1: 5 磁体为例）

$$(\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x})\text{Co}_5 = x \text{SmCo}_5 + (1 - x) \text{GdCo}_5$$

□ 于是，就可以用多项式的相加代替合金的相加

$$\sum_{i=0}^n [xa_i + (1-x)b_i]T^i$$