

Effects of Different Carbon Additions on the Structure and Magnetic Properties of $\text{SmCo}_{6.9}\text{Hf}_{0.1}$ Alloy

Ji-bing Sun, Chun-xiang Cui, Li-guo Yang, Wei Yang

School of Material Science & Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, PR China

Email: hbgdsjb@126.com

Abstract: In this paper, all as-cast alloys prepared by arc melting method and ribbons melt-spun at 40 m/s were studied by means of adding graphite or carbon nanotubes (CNTs) into the $\text{SmCo}_{6.9}\text{Hf}_{0.1}$ alloy. It was found that Hf addition can stabilize the TbCu_7 -type structure in the SmCo_7 as-cast alloy, moreover, simultaneous addition of Hf and C or CNTs is more effective in stabilizing the TbCu_7 -type structure. The main phase in all ribbons is $\text{Sm}(\text{Co},\text{Hf})_7$ no matter whether C or CNTs is added or not. The C and CNTs addition increased the coercivity of $\text{SmCo}_{6.9}\text{Hf}_{0.1}$ ribbons over one or two times, improved the remanence by 37.5% and 54.9% and increased the remanence ratio by 18.7% and 37.5% respectively. The magnetic properties of $\text{SmCo}_{6.9}\text{Hf}_{0.1}(\text{CNTs})_{0.05}$ ribbons reached $H_c=12.5$ kOe, $M_r=57.0$ emu/g, $M_r/M_{2T}=0.788$. The higher content of $\text{Sm}(\text{Co},\text{Hf})_7$ main phase, better crystallization anisotropy and smaller domain width can result in improving the magnetic properties of the ribbons.

Keywords: magnetic material; carbon doping; melt-spun; structure; magnetic properties

不同型碳添加对 $\text{SmCo}_{6.9}\text{Hf}_{0.1}$ 合金结构与磁性的影响

孙继兵, 崔春翔, 杨立国, 杨 薇

河北工业大学材料学院, 天津, 中国, 300130

Email: hbgdsjb@126.com

摘 要: 本文通过在 $\text{SmCo}_{6.9}\text{Hf}_{0.1}$ 合金中加入石墨与碳纳米管(CNTs), 对电弧熔炼铸态合金及以 40m/s 速度熔体快淬薄带进行了研究发现, 在 SmCo_7 铸态合金中添加 Hf 可以稳定 TbCu_7 型相结构, 但 Hf 与 C 及 CNTs 的同时添加, 对稳定 TbCu_7 型结构更有效。无论是否添加 C 或 CNTs, 薄带中主相均为 $\text{Sm}(\text{Co},\text{Hf})_7$ 。添加 C 与 CNTs 可分别使 $\text{SmCo}_{6.9}\text{Hf}_{0.1}$ 薄带的矫顽力提高 1 倍与两倍, 剩磁提高 37.5% 与 54.9%, 剩磁比提高 18.7% 与 37.5%, 其中 $\text{SmCo}_{6.9}\text{Hf}_{0.1}(\text{CNTs})_{0.05}$ 薄带的磁性能达到 $H_c=12.5$ kOe, $M_r=57.0$ emu/g, $M_r/M_{2T}=0.788$ 。薄带中 $\text{Sm}(\text{Co},\text{Hf})_7$ 主相含量增加、存在结晶各向异性及磁畴尺寸变小可以使薄带的磁性能提高。

关键词: 磁性材料; 碳掺杂; 快淬; 结构; 磁性能

1 引言

具有 TbCu_7 结构的 Sm-Co 金属间化合物具有优异的内禀磁学性能, 如高的居里温度 ($T_c=750-852$ °C)、大的各向异性场(室温 $H_A=90-180$ kOe)、较低的正的内禀矫顽力温度系数等。但是, SmCo_7 相为亚稳相, 需要添加稳定元素才可以得到单一的 SmCo_7 相。同时, 由于 SmCo_7 型相是高温亚稳相, 因此, 通过快速凝固的方法更容易得到 SmCo_7 相。郭永权等人^[1, 2]用电弧炉直接制备了系列 TbCu_7 型 $\text{SmCo}_{7-x}\text{M}_x$ 间隙化合物,

资助信息: 天津市应用基础及前沿技术研究计划项目资助(编号: 09JCZDJC22800)。

其中 Hf 替代可以更有效地稳定 TbCu_7 结构、改善磁晶各向异性及提高饱和磁化强度。Aich 等人^[3]在 SmCo_7 中添加 Nb 或 C 发现, Nb 可以稳定 TbCu_7 结构, 而 C 可以细化晶粒, 但会有 NbC 形成。Chang 等人^[4]以 40m/s 速度制备了具有 TbCu_7 型结构的 $\text{SmCo}_{7-x}\text{Hf}_x\text{C}_y$ 薄带, 也发现 C 可以细化晶粒, 并使薄带的矫顽力提高到 11.8kOe, 但添加 C 使薄带中形成了少量的面心立方 Co 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, 而且当 C 含量高于 $y=0.14$, 还会同时形成少量的非磁性 Sm_2C_3 相。另外, 碳纳米管 (CNTs) 是管状一维纳米材料, 在真空中可稳定至 2800°C, 吸附性强。因此, 本文将石墨碳与碳纳米管

两种碳源引入到了 $\text{SmCo}_{6.9}\text{Hf}_{0.1}$ 合金,并用对比法研究了不同型碳对 $\text{SmCo}_{6.9}\text{Hf}_{0.1}$ 合金结构与磁性的影响。

2 试验

用电弧熔炼法制备名义成分为 $\text{SmCo}_{6.9}\text{Hf}_{0.1}$ (简称 SCH)、 $\text{SmCo}_{6.9}\text{Hf}_{0.1}\text{C}_{0.05}$ (简称 SCHC) 与 $\text{SmCo}_{6.9}\text{Hf}_{0.1}(\text{CNTs})_{0.05}$ (简称 SCNTs) 的合金锭,铸锭反复熔炼四次,所采用的原料纯度优于 99.9%。为了补偿熔炼过程中 Sm 的烧损,在每个样品中多添加 8% 的 Sm。利用电弧溢流式快淬炉将铸锭以 40 m/s 钼轮线速度进行甩带。用 LakeShore 7407 振动样品磁强计 (VSM) 测量样品的磁性能,最大测量磁场为 20kOe,且样品在测试前在 50kOe 的脉冲磁场中充磁。用 Rigaku D/max 2500 Pc 型 X 射线衍射(XRD)仪分析磁体的相结构。用 NanoScope(R) IV 型磁力显微镜观察薄带的磁结构。

3 试验结果与分析

图 1 为 SCH、SCHC 和 SCNTs 铸块的 XRD 图谱。SCH 铸态合金由 TbCu_7 型 $\text{Sm}(\text{Co,Hf})_7$ 主相、少量 SmCo_5 与 HfCo_2 组成。而 SCHC 与 SCNTs 铸态合金均由 $\text{Sm}(\text{Co,Hf})_7$ 主相与少量的 HfC 型相及纯石墨或 CNTs 型的碳相组成。对比三种合金中的 $\text{Sm}(\text{Co,Hf})_7$ 相的 111 衍射峰发现, SCHC 与 SCNTs 中 $\text{Sm}(\text{Co,Hf})_7$ 相的点阵常数相当,说明无论是 C 还是 CNTs 都没有作为间隙原子进入 TbCu_7 结构中,而是主要与部分 Hf 形成了 HfC 型结构的 HfC 或 $\text{Hf}(\text{CNTs})$,剩余的碳相则以单质形式存在。

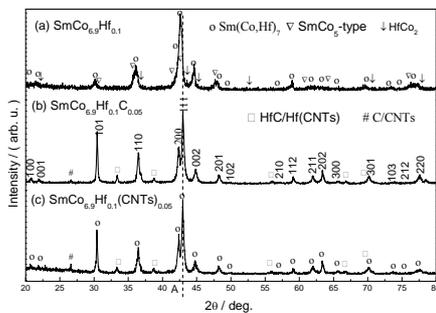


Figure 1. XRD patterns of SCH, SCHC and SCNTs as-cast alloys
图 1 SCH、SCHC 和 SCNTs 铸块的 XRD 图谱

图 2 为 SCH、SCHC 和 SCNTs 薄带的 XRD 图谱,三种薄带的主相均为 $\text{Sm}(\text{Co,Hf})_7$ 。对比 $\text{Sm}(\text{Co,Hf})_7$ 相

的 111 衍射会发现,随着 C 及 CNTs 的加入, $\text{Sm}(\text{Co,Hf})_7$ 相的固溶度降低,说明其中 Hf 的溶解度可能减小,但在三种薄带中没有发现 HfC 型相,而在含碳的薄带中却有 C 或 CNTs 单质存在。对 $\text{Sm}(\text{Co,Hf})_7$ 相八强线的半高宽进行计算,得到 SCH、SCHC 和 SCNTs 薄带中晶粒大小分别约为 34.9nm, 33.6nm 与 32.8nm。

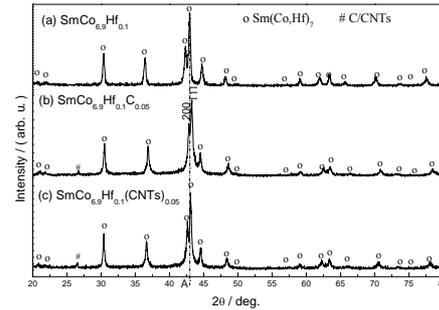


Figure 2. XRD patterns of SCH, SCHC and SCNTs ribbons
图 2 SCH、SCHC 和 SCNTs 薄带的 XRD 图谱

对三种铸态合金及薄带在 VSM 上测量磁性能得到表 1 结果。铸态块体的磁性能除在 20kOe (2T) 磁场下的最大磁化强度较高外,其余各项指标都比较差。而薄带的磁性能有显著地提高,并且随着 C 及 CNTs 的添加, H_c 与 M_r 有规律地变化(图 3),且三种薄带的反磁化均以形核机制为主。C 与 CNTs 是非磁性或弱

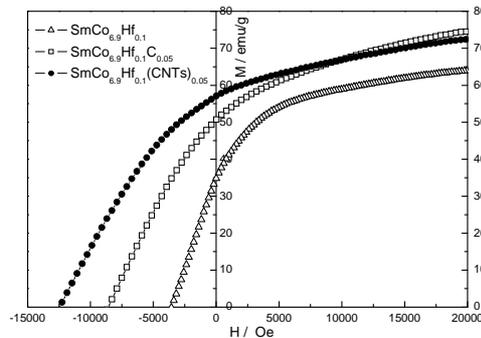


Figure 3. Hysteresis loops of SCH, SCHC and SCNTs ribbons
图 3 SCH、SCHC 和 SCNTs 薄带的退磁曲线

磁性添加物,但 C 与 CNTs 的添加却使 SCH 薄带的 M_{2T} 增加量大于 10emu/g,而 M_r 增加量更是超过 14emu/g。 H_c 增加最显著, C 与 CNTs 的添加使 SCH 薄带的 H_c 分别增加了约 1 倍与 2 倍。铸态合金磁性能差主要是由于块体样品无法很好磁性取向及

Sm(Co,Hf)₇ 主相含量较低。而从图 2 已知, 加入 C 及 CNTs 使薄带的晶粒尺度只是略有减小, 即没有使晶粒明显更细化。因此, 薄带中 Sm(Co,Hf)₇ 主相含量增加, 薄带中的柱状晶区存在很好的结晶各向异性是薄带剩磁与矫顽力提高的一个主要原因。图 4 是 SCH 和 SCNTs 薄带的磁畴形貌图。按照畴宽的计算公式, 畴宽 $W = (2 \times \text{所有测试线条长度}) / (\pi \times \text{交叉点数目})$,

得到 SCH 薄带的平均畴宽为 395nm, 而 SCNTs 的平均畴宽为 140nm。说明, CNTs 的添加, 使薄带的磁畴变小, 而较多的畴壁会增加畴壁移动的阻力, 从而提高矫顽力。可见, C 及 CNTs 的添加, 最关键的作用是改变了薄带的畴结构, 增加了磁畴壁的数量, 从而显著地提高薄带的矫顽力。

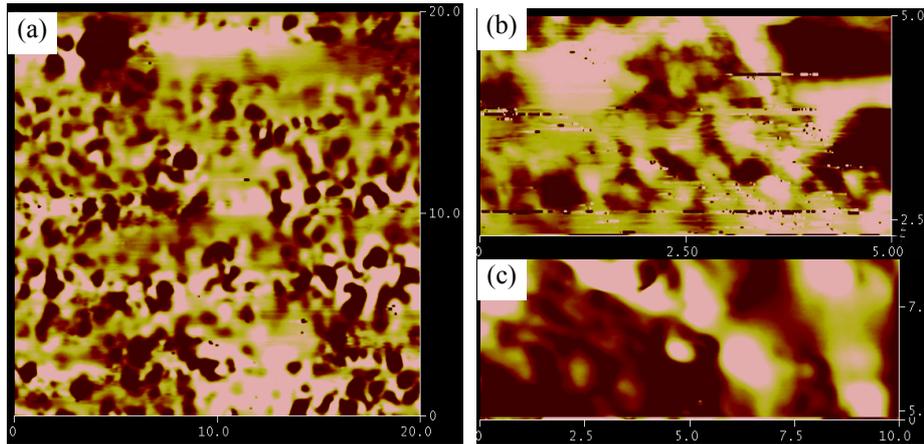


Figure 4. Magnetic domain images of SCH (a) and SCNTs (b-c) ribbons

图 4. SCH (a)和 SCNTs (b-c)薄带的磁畴形貌

Table 1. Magnetic properties of bulks and ribbons of SCH, SCHC and SCNTs

表 1. SCH、SCHC 和 SCNTs 合金铸块与薄带的磁性能

成分	H_c (Oe)		M_r (emu/g)		M_{2T} (emu/g)		M_r/M_{2T}	
	铸块	薄带	铸块	薄带	铸块	薄带	铸块	薄带
SCH	305.2	4283.0	4.2	36.8	58.7	63.9	0.063	0.573
	±22.1	±483.3	±1.2	±12.8	±14.1	±1.3	±0.015	±0.19
SCHC	233.6	8593.3	4.0	50.6	74.7	74.5	0.054	0.680
	±13.2	±162.6	±1.1	±3.6	±2.8	±4.5	±0.014	±0.009
SCNTs	319.4	12478.9	4.5	57.0	62.1	72.4	0.072	0.788
	±34.7	±1620.5	±1.5	±7.3	±6.2	±7.1	±0.019	±0.048

4 结论

- (1) 在 SmCo₇ 铸态合金中添加 Hf 可以稳定 TbCu₇ 型相结构, 但 Hf 与 C 及 CNTs 的同时添加, 对稳定 TbCu₇ 型结构更有效。
- (2) 无论是否添加 C 或 CNTs, 在以 40m/s 速度快淬的 SmCo_{6.9}Hf_{0.1}、SmCo_{6.9}Hf_{0.1}C_{0.05} 与 SmCo_{6.9}Hf_{0.1}(CNTs)_{0.05} 薄带中主相均为 Sm(Co,Hf)₇, 含 C 的薄带中有单质 C 相存在。
- (3) 添加 C 与 CNTs 可分别使 SmCo_{6.9}Hf_{0.1} 薄带的矫顽力提高 1 倍与两倍, 使剩磁分别提高 37.5%与 54.9%,

剩磁比分别提高 18.7%与 37.5%。以 40m/s 速度快淬的 SmCo_{6.9}Hf_{0.1}(CNTs)_{0.05} 薄带的磁性能达到 $H_c=12.5$ kOe, $M_r=57.0$ emu/g, $M_r/M_{2T}=0.788$ 。

5 致谢

感谢天津市应用基础及前沿技术研究计划的项目资助 (编号: 09JCZDJC22800)。

References (参考文献)

- [1] Y.Q.Guo, W.C. Feng, Li W., Luo J., Liang J.K. Magnetism and phase stability of R(Co,M)₇ pseudobinary intermetallics with TbCu₇-type structure [J]. J Appl Phys, 2007, 101(2): 023919.

- [2] Luo J., Liang J.K., Guo Y.Q., Liu Q.L., Liu F.S., Zhang Y., Yang L.T., Rao G.H. Effects of the doping element on crystal structure and magnetic properties of $\text{Sm}(\text{Co},\text{M})_7$ compounds (M=Si, Cu, Ti, Zr, and Hf) [J]. *Intermetallics*, 2005, 13(7): 710-716.
- [3] Aich S., Shield J.E. Effect of Nb and C additives on the microstructures and magnetic properties of rapidly solidified Sm-Co alloys [J]. *J Alloys Compd*, 2006, 425(1-2): 416-423.
- [4] Chang H.W., Huang S.T., Chang C.W., Chiu C.H., Chang W.C., Sun A.C., Yao Y.D. Magnetic properties, phase evolution, and microstructure of melt spun $\text{SmCo}_{7-x}\text{Hf}_x\text{C}_y$ ($x=0-0.5$; $y=0-0.14$) ribbons [J]. *J Appl Phys*, 2007, 101(9): 09K508.