Ti掺杂的$SmFe_{12}$基纳米晶永磁合金物相组成和组织性能

程 锋 吕 皓 刘雪梅 宋晓艳

(北京工业大学 材料循环低碳再生全国重点实验室 新型功能材料教育部重点实验室
材料科学与工程学院 北京 100124)

摘 要 随着稀土永磁材料需求量的增加和稀土资源的过度开发，$ThMn_{12}$型$SmFe_{12}$基合金得到广泛关注。然而，$SmFe_{12}$相结构稳定性差，室温下会分解生成α-Fe相而大幅降低合金的矫顽力。本工作采用合金化、纳米化与热处理协同调控$SmFe_{12}$基块体合金物相组成和微观组织的方法提高合金矫顽力。通过优化Ti掺杂量，得到了接近单相的$SmFe_{12-x}Ti_x$铸态合金，合金具有高饱和磁化强度，但是其矫顽力较低。利用高能球磨法制备了$SmFe_{11}Ti_1$合金的非晶粉末，通过快速热压烧结使非晶粉末晶化，得到了具有高比例$SmFe_{12}$相的纳米晶$SmFe_{12}$基烧结磁体。匹配高能球磨与快速热压烧结工艺使烧结磁体的矫顽力相比合金铸锭得到了大幅度提升。通过优化热处理工艺调控合金的晶粒尺寸和物相组成，热处理后合金的主相依然为$SmFe_{12}$相，晶粒尺寸更接近$SmFe_{12}$的单畴尺寸，从而进一步提高了合金的矫顽力。

关键词 $SmFe_{12}$基合金，纳米晶，合金化，相稳定性，矫顽力

中图分类号 TG146.4 **文章编号** 0412-1961(2026)10-1727-10

Phase Constitution, Microstructure, and Properties of Ti-Doped $SmFe_{12}$-Based Nanocrystalline Permanent Magnetic Alloys

CHENG Feng, LU Hao, LIU Xuemei, SONG Xiaoyan

State Key Laboratory of Materials Low-Carbon Recycling, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, MOE, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Correspondent: LU Hao, Tel: (010)67392829, E-mail: haolu@bjut.edu.cn
SONG Xiaoyan, professor, Tel: (010)67392311, E-mail: xysong@bjut.edu.cn

Supported by National Key Research and Development Program of China (Nos. 2021YFB3501502 and 2021YFB-3501504)

Manuscript received 2024−10−18, in revised form 2024−12−11

ABSTRACT With the growing demand for rare-earth permanent magnetic materials and the overexploitation of rare-earth resources, $ThMn_{12}$-type $SmFe_{12}$-based alloys have attracted significant research interest. However, the $SmFe_{12}$ phase exhibits poor structural stability and decomposes into the α-Fe phase at

资助项目 国家重点研发计划项目Nos.2021YFB3501502和2021YFB3501504

收稿日期 2024-10-18 **定稿日期** 2024-12-11

作者简介 程 锋，男，2000年生，硕士生

通讯作者 吕 皓，haolu@bjut.edu.cn，主要从事基于多尺度计算的合金新材料设计开发研究
宋晓艳，xysong@bjut.edu.cn，主要从事金属纳米材料与计算材料学研究

引用格式 程 锋, 吕 皓, 刘雪梅等. Ti掺杂的$SmFe_{12}$基纳米晶永磁合金物相组成和组织性能 [J]. 金属学报, 2026, 62: 1727−1736.
Cheng F, Lu H, Liu X M, et al. Phase constitution, microstructure, and properties of Ti-doped $SmFe_{12}$-based nanocrystalline permanent magnetic alloys [J]. Acta Metall. Sin., 2026, 62: 1727−1736. DOI: 10.11900/0412.1961.2024.00347

room temperature, drastically reducing the alloy's coercivity. The challenge of developing bulk $SmFe_{12}$-based alloys with high coercivity has hindered their application as permanent magnetic materials. This study optimized Ti doping concentrations to achieve nearly single-phase $SmFe_{12}$-based alloys. The $SmFe_{12}$-based alloy ingot demonstrated high saturation magnetization but low coercivity. Amorphous $SmFe_{11}Ti_1$ alloy powder was prepared via high-energy ball milling, followed by rapid hot-pressing sintering, which induced crystallization and yielded nanocrystalline $SmFe_{12}$-based sintered magnets with high phase purity. The combination of high-energy ball milling and rapid hot-pressing sintering significantly enhanced the coercivity of the sintered magnets compared to the original ingot. By optimizing the heat treatment process, the grain size and phase constitution of the alloy were effectively controlled. After heat treatment, the main phase remained $SmFe_{12}$, with grain sizes approaching the single-domain dimension of $SmFe_{12}$, leading to further coercivity enhancement. The approach proposed in this study—synergistically tailoring the phase constitution and microstructure of $SmFe_{12}$-based alloys through alloying, nanocrystallization, and heat treatment—offers a new pathway for developing high-coercivity $SmFe_{12}$-based magnets.

KEYWORDS $SmFe_{12}$-based alloy, nanocrystalline, alloying, phase stability, coercivity

由稀土金属元素与过渡族金属元素组成的稀土永磁合金，因其高矫顽力和高磁能积的特性，被广泛应用于电工电子、医疗器械和新能源产业等领域[1~3]。第一代和第二代永磁体 $SmCo_5$ 基和 Sm_2Co_{17} 基合金具有高 Curie 温度(T_c)、高热稳定性、低矫顽力温度系数等特点[4]，被普遍认为具有在高温环境下应用的潜力，但其室温的综合磁性能偏低。第三代钕铁硼永磁体具有高矫顽力和高磁能积，在室温下表现出优异的综合磁性能[5]，然而钕铁硼磁体的 T_c 较低，在高温下磁损失较大，其矫顽力的耐热性较差。面对减少 CO_2 排放的“绿色技术”的需求，基于“清洁能源”的新能源汽车等的应用被快速推广，其电机工作温度约为 150 ℃，在此温度下需要矫顽力大于 0.8 T 的高矫顽力磁体[3]，钕铁硼磁体难以满足牵引电机和发电机等方面的应用[6~8]。此外，在 2010 年稀土危机后，随着稀土元素价格的增长和对稀土资源需求量的提高，迫切需要开发贫稀土的新型永磁体。具有强单轴各向异性的四方 $ThMn_{12}$ 型晶体结构的 $SmFe_{12}$ 基永磁化合物具有优异的内禀磁性能 μ_0M_s = 1.64 T 和 μ_0H_a = 12 T[9] (其中，μ_0 为真空磁导率，M_s 为饱和磁化强度，H_a 为各向异性场)，并且稀土元素 Sm 占比是永磁材料里最低的。另一方面，$SmFe_{12}$ 基合金富 Fe，不受战略资源 Co 的影响，是新型永磁材料的有力候选之一。

然而，四方 $ThMn_{12}$ 型 $SmFe_{12}$ 相为亚稳相，在室温下不能稳定存在[10]。为了在室温下获得 $ThMn_{12}$ 型 $SmFe_{12}$ 相，需要添加 Ti、V、Cr、Mn、Al、W、Si、Mo 和 Zr 等非磁性元素[11~15]。其中 Ti、V、Cr、Mn、Al、W、Si、Mo 等元素主要占据 Fe 原子的 8i、8j 和 8f 位点，而 Zr、Ce、Nd、Y 等元素主要占据 Sm 原子的 2a 位点，掺杂 B、C、N 等原子半径较小的元素会占据晶体的间隙位置[7]。Dirba 等[16]研究表明，Ti 元素的掺杂，能最大化降低 $ThMn_{12}$ 型合金的形成能，对相稳定性的提升效果最好。但是，非磁性元素的大量引入也会导致材料的饱和磁化强度急剧下降。$SmFe_{12}$ 基合金优异的内禀磁性能(如高饱和磁极化强度(J_s))并未转化为高剩磁比，合金的高 H_a 仅转化为较低的磁体内禀矫顽力(H_{cj})[17]。

目前，熔体快淬工艺是制备 $SmFe_{12}$ 基合金的主要工艺，可为液相烧结、快速热处理(rapid thermal processing)和放电等离子烧结(spark plasma sintering，SPS)等烧结工艺提供良好的前驱体原料[17~21]。Hadjipanayis 等[18]通过熔体快淬法制备了 $SmFe_{12-x}Mo_x$ 合金，发现仅有掺杂量 x = 2 时(x 为相对摩尔比，下同)能获得稳定的 1∶12 相。Saito 等[19]通过熔体快淬结合 SPS 方法制备的 $SmFe_{11}Ti_1$ 合金仅由 $Sm(Fe, Ti)_{12}$ 相组成。透射电子显微镜(TEM)研究结果表明，$SmFe_{11}Ti_1$ 磁铁由直径约 50 nm 的细小等轴晶粒组成。尽管熔体快淬法一次可以生产大批量的薄带，但是对甩带速率的调控要求极高且难以获得大量均匀性良好的非晶薄带。高能球磨法工艺简单、生产效率高且可控性高，能够极大提高粉末活性并改善颗粒分布均匀性，可用来制备多种超细纳米粉末和非晶粉末，适合快速进行小批量的实验研究，探索新材料成分体系，被广泛用于超导陶瓷材料、Sm-Co 基磁性材料、WC 基硬质合金等领域[22]。但目前基于高能球磨法制备非晶粉末并将其烧结制备 $SmFe_{12}$ 基合金的研究鲜有报道。

本工作通过优化 Ti 元素掺杂量，利用非晶粉末晶化工艺和热处理工艺，协同优化合金的晶粒尺寸与微观组织，分析纳米结构和元素掺杂对 $SmFe_{12}$ 基合金相组成、显微组织和磁性能的影响，为制备高矫顽力 $SmFe_{12}$ 基磁体提供新的研究思路。

1 实验方法

1.1 材料制备

实验选用纯度为99.9%的Sm块、Fe块、Ti块等金属块体作为原料，利用TZGP60-100kW集成模块高频感应加热设备，采用感应熔炼法在高纯Ar气保护下制备$SmFe_{12}$基合金铸锭，铸锭成分为$SmFe_{12-x}Ti_x$ (x = 0、0.5、1、1.5、2)，感应加热最大功率为19 kW，熔炼时间300 s。额外添加25%Sm (质量分数)用于补偿其在熔炼过程中由于挥发造成的质量损失。为了保证合金铸锭的成分均匀，进行三次重熔处理，最终获得合金铸锭。为了细化合金晶粒尺寸，提高合金的矫顽力，将合金铸锭破碎至粒径100 μm左右，将破碎的粉末和磨球以20∶1的球料比在充满Ar气的Etelux GP20手套箱中密封于球磨罐，以500 r/min转速进行2~20 h的高能球磨。球磨后的粉末放入直径20 mm的硬质合金模具中，进行64 MPa预压。利用FHP-828型烧结设备，采用快速热压烧结技术在真空条件下对粉末进行烧结。烧结过程中，升温速率为50 ℃/min，烧结压力500 MPa，烧结温度600~680 ℃，保温1 min。利用KSL-1100X-S箱式炉对烧结块体合金进行热处理，热处理条件为加热速率10 ℃/min，保温温度500~800 ℃，保温时间5~60 min，之后水淬。

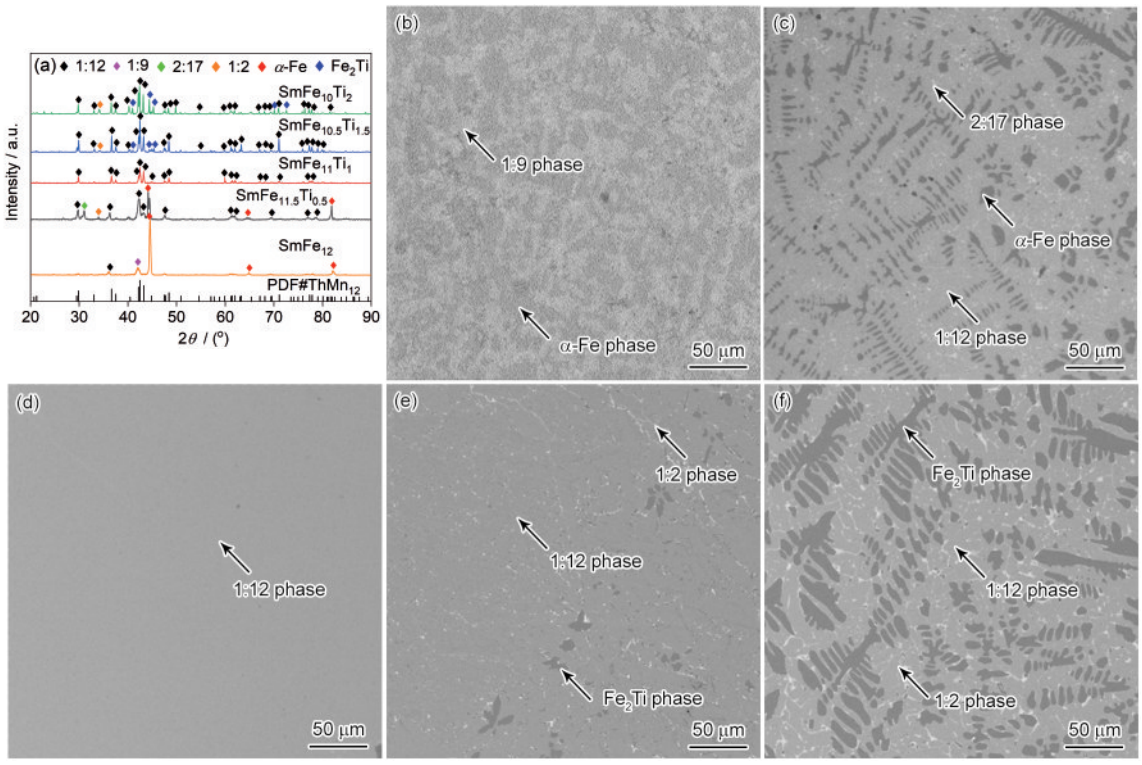
1.2 表征方法

采用PPMS-6000综合物性测量系统测试合金的磁性能，测试磁场为3 T。利用Ultima IV型X射线衍射仪(XRD)对铸锭、粉末和烧结的合金块体进行物相分析，扫描速率1°/min，步长0.02°。利用NANO SEM200场发射扫描电子显微镜(SEM)观察铸锭合金的组织形貌，利用其搭载的EDAX 9100能谱仪(EDS)对铸锭合金进行微区成分分析。利用Tecnai G^2 F20 TEM分析烧结合金的微观结构和物相组成。利用Archimedes排水法测量合金的密度。

2 实验结果与讨论

2.1 $Sm(Fe, Ti)_{12}$铸锭合金的微观组织和磁性能

$SmFe_{12-x}Ti_x$ (x = 0、0.5、1、1.5、2)铸锭的XRD谱如图1a所示。当Ti的掺杂量x = 0时，合金中的主相为α-Fe相，并含有1∶9相，未见1∶12相。当x = 0.5时，合金中1∶12相显著增多，但仍含有大量α-Fe相。α-Fe相的大量存在不利于后续非晶粉末的制备。当x = 1时，铸锭合金基本由1∶12单相组成。进一步提高Ti的掺杂量，当x = 1.5和2时，合金中主相仍为1∶12相，过量的Ti掺杂导致α-Fe相消失的同时出现了少量Fe_2Ti相。图1b~f为铸态合金的SEM背散射电子(SEM-BSE)像。可见，合金的微观组织均较为



Color online

图1 $SmFe_{12-x}Ti_x$ (x = 0、0.5、1、1.5和2)铸锭的XRD谱及铸态合金的SEM-BSE像

Fig.1 XRD patterns of the $SmFe_{12-x}Ti_x$ (x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2) ingots (a) and SEM-BSE images of the alloys with x = 0 (b), x = 0.5 (c), x = 1 (d), x = 1.5 (e), and x = 2 (f) (1∶12, 1∶9, 2∶17, and 1∶2 phases represent Sm−Fe-based phases)

均匀。不掺杂Ti时，微观组织中主要包含两种衬度的物相。经EDS分析可知，灰色衬度的物相为1∶9相，黑色衬度的为α-Fe相。当x = 0.5时，合金主要含有三种衬度的物相：黑色衬度的α-Fe相，灰色衬度的1∶12相，同时出现了少量白色衬度的2∶17相。当x = 1时，微观组织基本无衬度变化，由1∶12单相组成。当x = 1.5和2时，合金中主要包含三种衬度的物相：白色衬度的1∶2相，黑色衬度的Fe_2Ti相，及灰色衬度的1∶12主相。

图2为不同Ti掺杂量下，$SmFe_{12-x}Ti_x$铸态合金的第一象限和第二象限部分的磁滞回线，其中，J为磁极化强度，H为磁场强度。不掺杂Ti的$SmFe_{12}$合金具有较高的饱和磁极化强度，达到了1.5 T。这是因为合金的Fe含量较高，Sm-Fe基合金的饱和磁极化强度一般会随着Fe含量的提高而提高[23]。随着Ti含量的升高，饱和磁极化强度逐渐降低。当掺杂Ti含量较多时(x = 1.5和2)，饱和磁极化强度大幅下降。所有合金的矫顽力基本为零，低矫顽力主要是由于铸锭合金的晶粒尺寸粗大所致。磁滞回线结果表明，在粗晶铸态合金中，尽管通过掺杂Ti元素获得了高比例的1∶12主相，但仍然无法使$SmFe_{12}$基合金获得高矫顽力和优异的综合磁性能。

根据上述关于系列Ti掺杂铸态合金物相和磁性能的综合分析可知，$SmFe_{11}Ti_1$铸态合金不含α-Fe相且磁极化强度较高，因此优选出$SmFe_{11}Ti_1$合金进行后续的非晶粉末制备和烧结，以细化合金的晶粒尺寸，提高合金的矫顽力。

2.2 烧结合金的物相组成和磁性能

图3a为$SmFe_{11}Ti_1$铸态合金球磨不同时间后粉末的XRD谱。可以看出，球磨2 h后，粉末的衍射峰相比铸态合金发生了明显宽化，说明晶粒尺寸显著减小。球磨4 h后，XRD谱中只有一个宽化的非晶峰包，说明粉末中非晶相占比较高。图3b为球磨4 h后粉末的高分辨TEM (HRTEM)像及选区电子衍射(SAED)花样。可以看出，基体中存在非晶相和少量平均晶粒尺寸为2~6 nm的纳米晶。但当球磨时间超过4 h后，进一步延长球磨时间，粉末中逐渐析出α-Fe相，α-Fe相难以非晶化而以晶态稳定存在。

为了进一步确定球磨时间，用同一烧结工艺(650 ℃烧结，保温1 min)对不同球磨时间的$SmFe_{11}Ti_1$粉末进行快速热压烧结。如图4a所示，球磨2和4 h的粉末烧结得到的块体合金的物相组成为高体积比例的1∶12主相和少量的α-Fe相。随着球磨时间的延长，球磨8 h的粉末烧结得到的块体合金中α-Fe相比例增大，球磨20 h的粉末烧结得到的块体合金中α-Fe相成为主相。长时间的球磨会导致后续晶化过程α-Fe的大量析出和长大，不利于稳定1∶12相及获得优异的综合磁性能[16]。图4b为球磨2、4、8和20 h的粉末烧结得到的$SmFe_{11}Ti_1$块体的

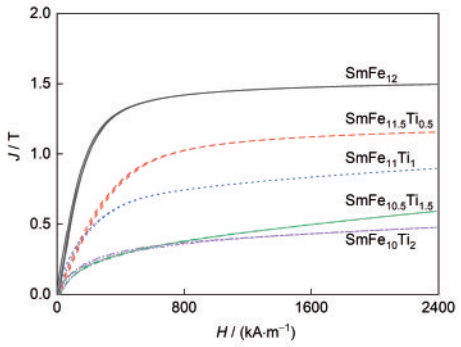


图2 $SmFe_{12-x}Ti_x$ (x = 0、0.5、1、1.5和2)铸态合金第一象限和第二象限部分的磁滞回线

Fig.2 Hysteresis loops of the $SmFe_{12-x}Ti_x$ (x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2) ingots in the first and second quadrants (J—magnetic polarization, H—magnetic field intensity)

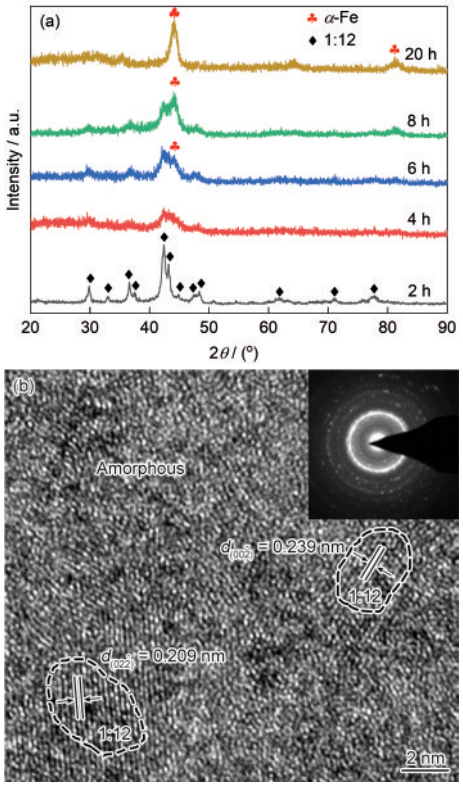


图3 不同高能球磨时间下$SmFe_{11}Ti_1$粉末的XRD谱及球磨4 h后粉末的HRTEM像和SAED花样

Fig.3 Effects of high-energy ball milling time on the phase constitution of $SmFe_{11}Ti_1$ powder

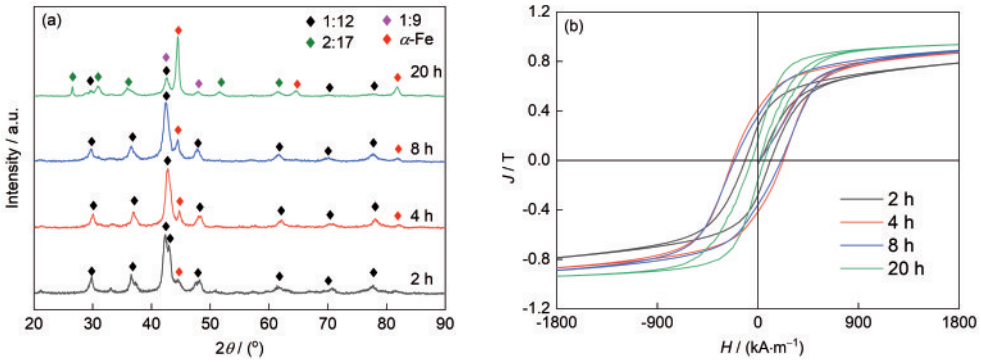
(a) XRD patterns of the powder after different ball milling time

(b) HRTEM image of the powder and SAED pattern (inset) after ball milling for 4 h (d—interplanar spacing)

磁滞回线，对应的矫顽力分别为 113.5、226.4、208.7 和 58.4 kA/m，较大的矫顽力差异也证明过长的球磨时间会导致粉末中 α-Fe 的大量析出[24,25]。

通过以上分析可知，高能球磨 4 h 得到的 $SmFe_{11}Ti_1$ 合金粉末用于后续的烧结可以得到矫顽力更高的合金块体。Qian 等[21]利用原位加热的方法，通过 TEM 观察热处理过程中非晶态向 $ThMn_{12}$ 型物相转变的行为，结果表明，在 590 ℃以上，$TbCu_7$ 型晶相与 α-Fe 纳米颗粒和非晶相发生反应，转变为 $ThMn_{12}$ 型物相。因此，本工作选择高于 590 ℃的烧结温度对球磨 4 h 的 $SmFe_{11}Ti_1$ 粉末进行烧结。为了获得致密的合金，选用 600、650 和 680 ℃烧结温度、保温 1 min 的烧结条件。

图 5a 为烧结合金的 XRD 谱。可见，相比于铸态合金，烧结合金的衍射峰发生了明显的宽化，说明烧结合金的晶粒尺寸显著小于铸态合金。通过快速热

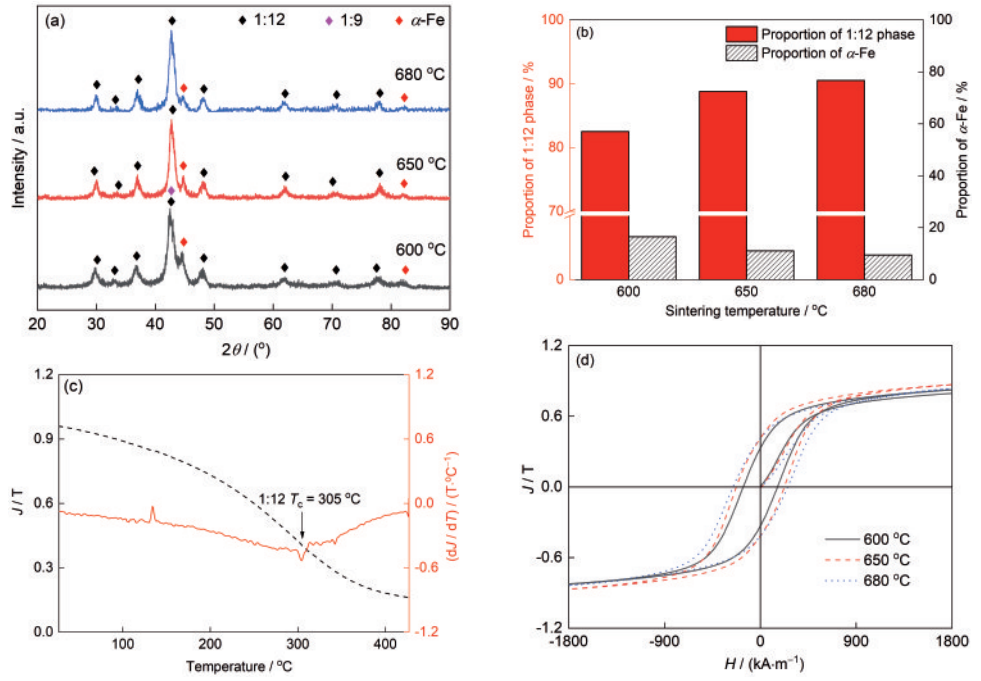


Color online

图 4 粉末球磨时间对烧结合金物相组成和磁性能的影响

Fig.4 Effects of ball milling time applied for the powder on the phase constitution and magnetic properties of the sintered alloys

(a) XRD patterns　　(b) hysteresis loops



Color online

图 5 快速热压烧结温度对 $SmFe_{11}Ti_1$ 合金的物相组成和磁性能的影响

Fig.5 Effects of rapid hot-pressing sintering temperature on the phase constitution and magnetic properties of $SmFe_{11}Ti_1$ alloy

(a) XRD patterns of the alloys obtained from different sintering temperatures

(b) effect of sintering temperatures on the ratio of $SmFe_{12}$ phase and α-Fe phase in the alloys

(c) temperature (T) dependence of the magnetic polarization (J–T) curve and its derivative curve of the alloy sintered at 650 ℃ (T_c—Curie temperature)

(d) hysteresis loops of the alloys obtained from different sintering temperatures

压烧结获得的合金主相为1∶12相，此外还有少量α-Fe相和1∶9相。通过对XRD衍射峰的拟合计算可知，随着烧结温度的升高，合金中1∶12主相的体积分数逐渐升高，如图5b所示，尤其在680 ℃烧结工艺下，主相体积分数最大，达到90%以上。图5c为650 ℃烧结的$SmFe_{11}Ti_1$块体合金的磁极化强度随温度(J-T)变化曲线及其导数曲线。可以看出，导数曲线在305 ℃处具有明显的尖峰，此温度对应了1∶12相的Curie温度[26]。同时，观察到曲线在温度为427 ℃时的磁极化强度并没有降到零，说明合金除了1∶12主相外还含有少量α-Fe相。

图5d为不同烧结温度得到的$SmFe_{11}Ti_1$合金的磁滞回线，通过磁滞回线得到的磁性能数据列于表1。由表1可知，680 ℃烧结得到的合金致密度最高，并获得了较高的饱和磁极化强度(J_s = 0.88 T)、最高的矫顽力(H_c = 257.7 kA/m)和最高的磁能积(16.88 kJ/m^3)。随着烧结温度的升高，合金的剩磁(J_r)逐渐增大，表明在680 ℃的烧结温度下非晶粉末晶化程度最为完全且α-Fe软磁相较少，与图5a的XRD结果相吻合。同时，如图5d所示，合金的初始磁化曲线斜率随着烧结温度的升高而逐渐减小，表明非晶粉末晶化形成的大量纳米晶晶界加多了对磁畴壁的钉扎位点，因此提高了合金的矫顽力。

为了进一步研究合金的磁性能与微观组织之间的关系，分别对烧结温度为600和680 ℃的样品进行TEM分析，结果分别如图6和7所示。由图6a和7a可知，当烧结温度从600 ℃升高到680 ℃时，$SmFe_{11}Ti_1$合金的平均晶粒尺寸由12.8 nm长大到23.5 nm。680 ℃烧结的合金晶粒尺寸更接近于54 nm的$SmFe_{12}$单畴尺寸[27]，有利于矫顽力的提升。实现高H_c的有效方法之一是形成薄的晶间相来分离晶粒[28]。如图6和7所示，两个试样的1∶12相晶粒之间均不含有晶间相，这与Jang和Stadelmaier[29]关于Sm-Fe-Ti相图中高温下没有与$SmFe_{11}Ti_1$平衡的液相的结论相一致。同时，从晶粒尺寸分布柱状图中明显观察到，680 ℃烧结得到的合金晶粒尺寸分布更均匀集中，有利于增强合金的晶间交换耦合作用，从而提高合金的剩磁比[30]。

由图6b和7b的SAED标定结果可知，两个试样的物相组成均为1∶12主相，并含有少量α-Fe相。600 ℃烧结的样品中还有少量的1∶9相，与XRD结果一致。由图6c和7c的HRTEM像可以看出，600 ℃烧结得到的合金中存在部分非晶组织，当烧结温度提高到680 ℃时完全晶化。更充分的晶化也提高了晶间交换耦合作用，从而提高了合金的剩磁比。图6d和7d所示分别为图6c和7c方框区域的HRTEM像和相应区域的快速Fourier变换(FFT)结果。进一步确定了600 ℃下α-Fe相和680 ℃下1∶12主相的存在。

2.3 热处理对合金物相组成和磁性能的影响

根据以上研究结果，680 ℃烧结得到的$SmFe_{11}Ti_1$合金具有较高的矫顽力，但是其晶粒尺寸仍然较小。为了使合金晶粒尺寸进一步长大到近似$SmFe_{12}$的单畴尺寸(54 nm)[27]，通过对制备态合金进行热处理来有效调控合金的晶粒尺寸和微观组织，提高合金的矫顽力。680 ℃烧结得到的纳米晶$SmFe_{11}Ti_1$合金经过不同热处理工艺后试样的物相组成和磁性能分析如图8所示。试样经500 ℃保温60 min后，尽管1∶12主相保持了较高的比例，但合金的晶粒尺寸仍然较小，且伴随着α-Fe相占比升高，材料的J_s略有提升但矫顽力基本不变。

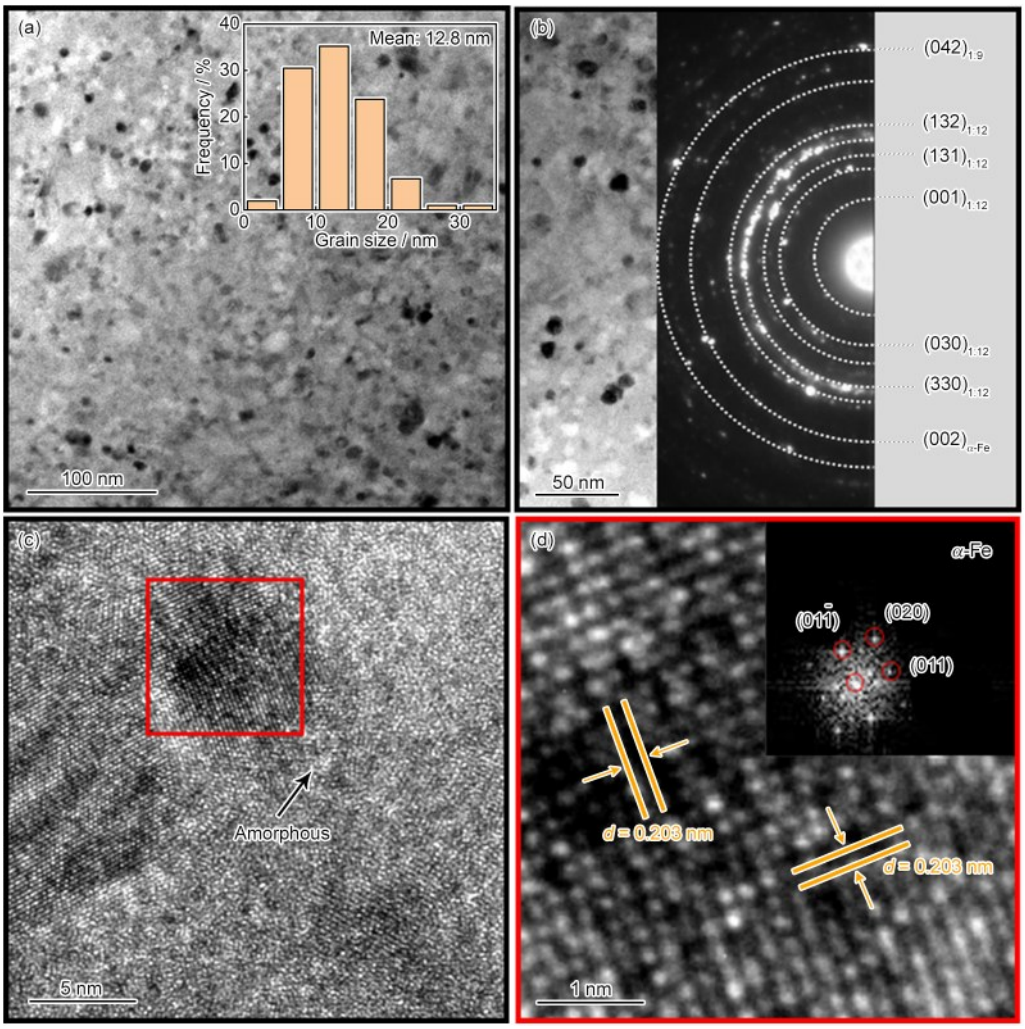
为了使晶粒尺寸快速长大至接近单畴尺寸，进一步提高热处理温度至800 ℃，并保温不同时间。随着保温时间的延长，1∶12主相部分分解，α-Fe相增多，但磁体的矫顽力有所提高。当保温时间为15 min时，相较于制备态试样，矫顽力提升了9.3%(由257.7 kA/m增至281.6 kA/m)，且剩磁比也提升至50%。随着保温时间进一步延长，合金的1∶12相进一步分解，同时伴随着α-Fe相的长大，矫顽力开

表1 不同烧结温度下$SmFe_{11}Ti_1$纳米晶合金的磁性能和密度

Table 1 Magnetic properties and densities of the $SmFe_{11}Ti_1$ nanocrystalline alloys obtained from different sintering temperatures

Sintering temperature / ℃	H_c / (kA·m^{-1})	J_s / T	J_r / T	ρ / (g·cm^{-3})	$(BH)_{max}$ / (kJ·m^{-3})
600	161.7	0.86	0.33	6.53	8.84
650	226.4	0.90	0.41	6.80	15.92
680	257.7	0.88	0.41	6.91	16.88

Note: H_c—coercivity of the magnet, J_s—magnetic polarization of the magnet in saturation state, J_r—residual magnetization of the magnet after demagnetization, ρ—density, B—magnetic flux density, $(BH)_{max}$—magnetic energy product



Color online

图6 600 ℃烧结得到的$SmFe_{11}Ti_1$试样的微观组织分析

Fig.6 Microstructure analyses of the $SmFe_{11}Ti_1$ sample sintered at 600 ℃

(a) bright field TEM image (Inset is the statistical result of grain size distribution)

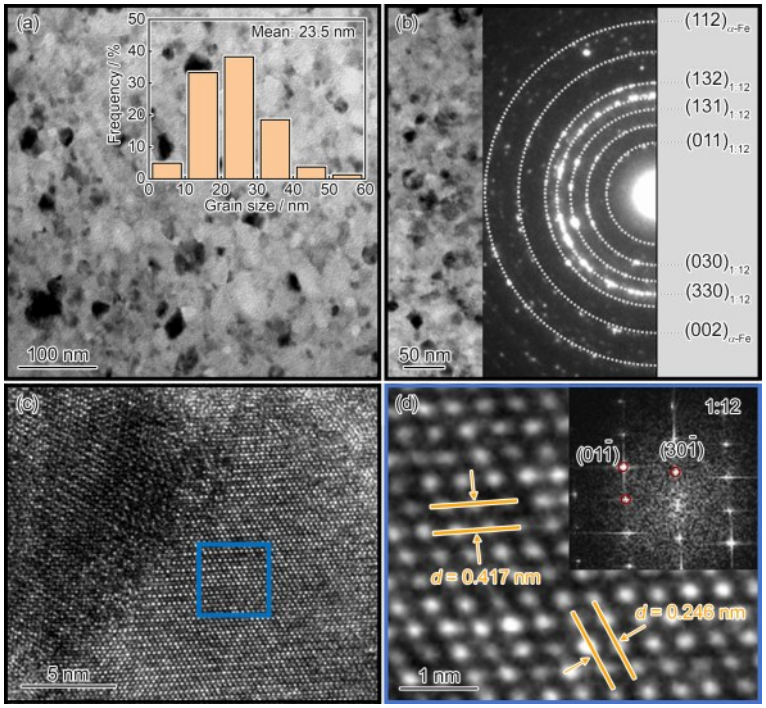
(b) SAED pattern (Left image is the local bright field image)

(c) HRTEM image

(d) HRTEM image and fast Fourier transform (FFT) (inset) of the rectangular region in Fig.6c

始逐渐减小。当保温时间为30 min时，α-Fe软磁相成为合金主相，不利于矫顽力的提升。

由图8可知，经800 ℃保温15 min后淬火得到的试样具有最高的矫顽力和剩磁，对该条件试样进行微观组织分析，结果如图9所示。由图9a可知，合金的平均晶粒尺寸从23.5 nm长大至34.4 nm，晶粒尺寸的标准差(σ = 10.0 nm)相较于制备态样品(σ = 9.3 nm)基本不变，标准差相对于平均晶粒尺寸的比值下降，且消除了大于两倍平均尺寸的晶粒，表明晶粒尺寸分布变得更为集中，这有利于提升晶间交换耦合作用，从而提高剩磁比。热处理后试样的平均晶粒尺寸更加接近单畴尺寸，从而提高了合金的矫顽力。另一方面，Polin等[31]研究表明，在高于烧结温度时进行热处理可以有效消除合金中的晶体缺陷，从而进一步提高合金的矫顽力。由图9b中的SAED花样可以看出，1∶12相部分分解为α-Fe相和2∶17相。图9c为图9a中红框区域的HRTEM像。根据显微组织的明场TEM像(图9a)和相应区域的FFT结果可知，2∶17相以细小析出相状态存在。然而2∶17相的各向异性场远小于1∶12相，无法与纳米晶晶界一同钉扎磁畴来提高合金矫顽力[32]。同时，1∶12相分解产生的α-Fe软磁相也不利于合金矫顽力的提升。虽然淬火处理使合金的晶粒尺寸更加接近单畴尺寸，且部分消除了晶体缺陷，有利于提高矫顽力；但热处理带来的1∶12相的部分分解不利于矫顽力的提升。因此，协同调控合金晶粒尺寸与1∶12相的稳定性，优化晶粒尺寸接近单畴尺寸并保持高比例1∶12相的相组成，对提升$SmFe_{12}$基合金的综合磁性能尤为重要。



Color online

图 7 680 ℃烧结得到的 $SmFe_{11}Ti_1$ 试样的微观组织结构分析

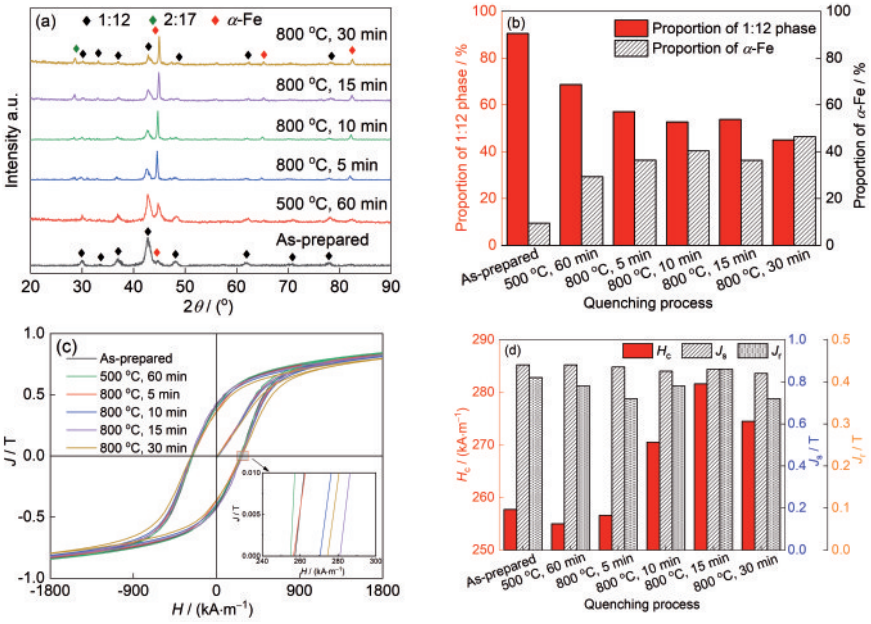
Fig.7 Microstructure analyses of the $SmFe_{11}Ti_1$ sample sintered samples at 680 ℃

(a) bright field TEM image (Inset is the statistical result of grain size distribution)

(b) SAED pattern (Left image is the local bright field image)

(c) HRTEM image

(d) HRTEM image and FFT (inset) of the rectangle region in Fig.7c



Color online

图 8 纳米晶 $SmFe_{11}Ti_1$ 合金经不同淬火工艺后的物相组成和磁性能

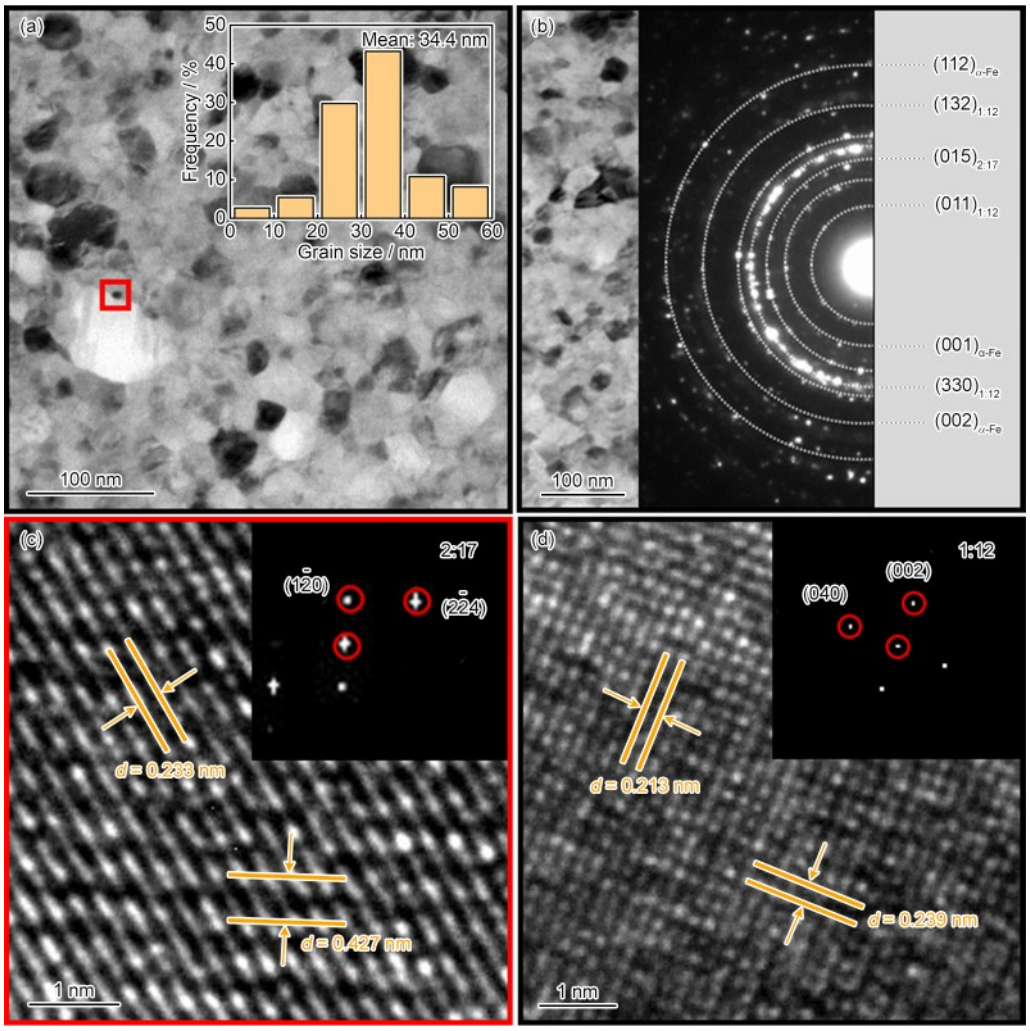
Fig.8 Phase constitution and magnetic properties of nanocrystalline $SmFe_{11}Ti_1$ alloy prepared by different quenching processes

(a) XRD patterns of alloys after different quenching processes

(b) effect of quenching process on the ratio of 1∶12 phase and α-Fe phase in the alloy

(c) hysteresis loops of $SmFe_{11}Ti_1$ bulks obtained from different quenching processes (Inset is the local enlarged diagram)

(d) magnetic property data read from the hysteresis loop in Fig.8c



Color online

图 9 800 ℃保温 15 min 后淬火得到的 $SmFe_{11}Ti_1$ 试样的微观组织分析

Fig.9 Microstructure analyses of the $SmFe_{11}Ti_1$ sample obtained by quenching after holding at 800 ℃ for 15 min

(a) bright field TEM image (Inset is the statistical result of grain size distribution)

(b) SAED pattern (Left image is the local bright field image)

(c) HRTEM image and FFT (inset) of the precipitated phase in Fig.9a

(d) HRTEM image and FFT (inset) of the main phase

3 结论

(1) 掺杂 Ti 元素可以提高感应熔炼制备得到的 $SmFe_{12}$ 基合金中 1∶12 相的比例，适当的 Ti 掺杂量可以制备得到接近单相的 1∶12 基合金。由于铸态 $SmFe_{12}$ 基合金的粗晶组织特征，其矫顽力接近于零。

(2) 利用高能球磨法制备了 $SmFe_{12}$ 基合金的非晶粉末，并对粉末进行了快速热压烧结，制备得到了具有超过 90% 体积分数的高比例 1∶12 相的 $SmFe_{11}Ti_1$ 纳米晶合金。合金具有高的饱和磁极化强度(0.88 T)和较高的矫顽力(257.7 kA/m)，纳米晶组织对于获得高矫顽力至关重要。

(3) 对烧结块体合金进行了一系列热处理实验，得到的合金微观组织均匀，晶粒尺寸长大到更接近 $SmFe_{12}$ 相的单畴尺寸，且合金的主相依然为 1∶12 相。合金的矫顽力进一步提升至 281.6 kA/m，且剩磁比也提升至 50%。协同调控合金的晶粒尺寸与 1∶12 相的稳定性，对提升 $SmFe_{12}$ 基合金的综合磁性能尤为重要。

参 考 文 献

[1] Jones N. Materials science: The pull of stronger magnets [J]. Nature, 2011, 472: 22

[2] Xu W W, Song X Y, Zhang Z X. Thermodynamic study on metastable phase: From polycrystalline to nanocrystalline system [J]. Appl. Phys. Lett., 2010, 97: 181911

[3] Takahashi Y, Sepehri-Amin H, Ohkubo T. Recent advances in $SmFe_{12}$-based permanent magnets [J]. Sci. Technol. Adv. Mater., 2021, 22: 449

[4] Guo Z H, Li W. Room- and high-temperature magnetic properties

of $Sm(Co_{bal}Fe_xCu_{0.088}Zr_{0.025})_{7.5}$ (x = 0−0.30) sintered magnets [J]. Acta Metall. Sin., 2002, 38: 866
(郭朝晖, 李 卫. $Sm(Co_{bal}Fe_xCu_{0.088}Zr_{0.025})_{7.5}$ (x = 0~0.30)烧结永磁体的磁性及其高温特性 [J]. 金属学报, 2002, 38: 866)

[5] Li J, Tang X, Sepehri-Amin H, et al. Angular dependence and thermal stability of coercivity of Nd-rich Ga-doped Nd−Fe−B sintered magnet [J]. Acta Mater., 2020, 187: 66

[6] Pathak A K, Khan M, Gschneidner Jr K A, et al. Cerium: An unlikely replacement of dysprosium in high performance Nd−Fe−B permanent magnets [J]. Adv. Mater., 2015, 27: 2663

[7] Sato T, Ohsuna T, Yano M, et al. Permanent magnetic properties of $NdFe_{12}N_x$ sputtered films epitaxially grown on V buffer layer [J]. J. Appl. Phys., 2017, 122: 053903

[8] Liu Z W, He J Y. Several issues on the development of grain boundary diffusion process for Nd−Fe−B permanent magnets [J]. Acta Metall. Sin., 2021, 57: 1155
(刘仲武, 何家毅. 钕铁硼永磁晶界扩散技术和理论发展的几个问题 [J]. 金属学报, 2021, 57: 1155)

[9] Hirayama Y, Takahashi Y K, Hirosawa S, et al. Intrinsic hard magnetic properties of Sm $(Fe_{1-x}Co_x)_{12}$ compound with the $ThMn_{12}$ structure [J]. Scr. Mater., 2017, 138: 62

[10] Li Y C, Yu N J, Pan M X, et al. Research progress on $SmFe_{12}$-based permanent magnet alloys [J]. J. Magn. Mater. Devices, 2022, 53(6): 111
(李迎畅, 俞能君, 泮敏翔等. $SmFe_{12}$基永磁合金研究进展 [J]. 磁性材料及器件, 2022, 53(6): 111)

[11] Ohashi K, Tawara Y, Osugi R, et al. Identification of the intermetallic compound consisting of Sm, Ti, Fe [J]. J. Less-Common Met., 1998, 139: L1

[12] Harashima Y, Fukazawa T, Kino H, et al. Effect of R-site substitution and the pressure on stability of RFe_{12}: A first-principles study [J]. J. Appl. Phys., 2018, 124: 163902

[13] Harashima Y, Terakura K, Kino H, et al. First-principles study on stability and magnetism of $NdFe_{11}M$ and $NdFe_{11}Mn$ for M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn [J]. J. Appl. Phys., 2016, 120: 203904

[14] Yang Y C, Kong L S, Sun S H, et al. Intrinsic magnetic properties of $SmTiFe_{10}$ [J]. J. Appl. Phys., 1988, 63: 3702

[15] De Mooij D B, Buschow K H J. Some novel ternary $ThMn_{12}$-type compounds [J]. J. Less-Common Met., 1988, 136: 207

[16] Dirba I, Harashima Y, Sepehri-Amin H, et al. Thermal decomposition of $ThMn_{12}$-type phase and its optimum stabilizing elements in $SmFe_{12}$-based alloys [J]. J. Alloys Compd., 2020, 813: 152224

[17] Tang X, Li J, Srinithi A K, et al. Role of V on the coercivity of $SmFe_{12}$-based melt-spun ribbons revealed by machine learning and microstructure characterizations [J]. Scr. Mater., 2021, 200: 113925

[18] Hadjipanayis G C, Gabay A M, Schönhöbel A M, et al. $ThMn_{12}$-type alloys for permanent magnets [J]. Engineering, 2020, 6: 141

[19] Saito T, Watanabe F, Nishio-Hamane D. Magnetic properties of $SmFe_{12}$-based magnets produced by spark plasma sintering method [J]. J. Alloys Compd., 2019, 773: 1018

[20] Li Y C, Yu N J, Wu Q, et al. Novel method for preparation of high-performance $SmFe_{12}$/α-Fe nanocomposite magnets by rapid thermal processing [J]. J. Alloys Compd., 2023, 954: 170056

[21] Qian H D, Lim J T, Kim J W, et al. Phase transformation and magnetic properties of fully dense $Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11}Ti$ bulk magnets [J]. Scr. Mater., 2021, 193: 17

[22] Zhang D L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling [J]. Prog. Mater. Sci., 2004, 49: 537

[23] Luo Y, Yu D B, LI H W, et al. Structure and permanent magnetic properties of $SmFe_x$ (x = 3~8) melt spun ribbons during heat treatment [J]. J. Rare Earth, 2014, 32: 960

[24] Maât N, Lardé R, Nachbaur V, et al. Investigation by Mössbauer spectroscopy and atom probe tomography of the phase transformation of Nd−Fe−B alloys after high-energy ball milling [J]. J. Appl. Phys., 2018, 124: 223905

[25] Liu K, Wang S H, Feng Y L, et al. Phase transformation mechanism and magnetic properties of Sm−Fe alloys produced by melt-spinning and high-energy ball milling [J]. J. Magn. Magn. Mater., 2020, 513: 167229

[26] Xiao Q F, Sun X K, Geng D Y, et al. Structure and magnetic properties of rapidly quenched Sm−Fe−Ti alloys [J]. J. Magn. Magn. Mater., 1995, 140−144: 1093

[27] Sun H, Otani Y, Coey J M D, et al. Coercivity and microstructure of melt-spun $Sm(Fe_{11}Ti)$ [J]. J. Appl. Phys., 1990, 67: 4659

[28] Tozman P, Sepehri-Amin H, Hono K. Prospects for the development of $SmFe_{12}$-based permanent magnets with a $ThMn_{12}$-type phase [J]. Scr. Mater., 2021, 194: 113686

[29] Jang T S, Stadelmaier H H. Phase equilibria and magnetic properties of iron-rich Fe−Nd−Ti and Fe−Sm−Ti alloys [J]. J. Appl. Phys., 1990, 67: 4957

[30] Schrefl T, Fidler J, Kronmüller H. Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets [J]. Phys. Rev., 1994, 49B: 6100

[31] Polin N, Gabay A M, Han C Y, et al. Understanding high coercivity in $ThMn_{12}$-type Sm−Zr−Fe−Co−Ti permanent magnet powders through nanoscale analysis [J]. Scr. Mater., 2025, 259: 116537

[32] Coey J M D, Sun H. Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in anmonia [J]. J. Magn. Magn. Mater., 1990, 87: L251

(责任编辑:李海兰)