

# Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(x=0.48~0.51)合金的磁性能和晶体结构

刘 涛, 李 卫

(钢铁研究总院, 北京 100081)

**摘 要:** 系统研究了等原子比附近不同 Pt、Co 原子比的 PtCo 合金的磁性能和晶体结构。采用电弧炉熔炼方式制备了原子比为 Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(x=0.48~0.51)的合金, 热处理后磁测量结果显示, 随着 Pt 含量的增加, 合金的剩磁逐渐减小, 矫顽力逐渐增大。合金的 X 射线衍射结果表明: 时效热处理后, 随着 Pt 含量的增加, 合金面心四方结构的有序相的 *c/a* 值逐渐减小, *c/a* 值的减小增大了四方晶格结构的 *a* 与 *c* 方向的不对称性, 使有序相的磁晶各向异性场增大, 提高了合金的矫顽力。

**关键词:** PtCo 合金; 磁性能; 晶体结构; 各向异性场

**中图分类号:** TM 274

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)11-1965-04

PtCo 永磁合金相对于其他高性能永磁材料的优势是具有良好的力学性能和耐腐蚀性能<sup>[1]</sup>, 在很多领域有着重要的应用, 其高塑性使它用来制造任何形状和尺寸的零件, 也可以制成细丝或微米厚度的箔材, 作为贵重仪器仪表中的微型磁性元件。在已知的可加工的永磁合金中, PtCo 合金具有最高的矫顽力  $iH_c$ , 多晶试样上达 430 kA/m, 沿[111]方向从单晶切取的试样上达 540 kA/m。合金具有较高的综合磁性能, 因此它是一种具有特殊用途的永磁合金。

PtCo 合金可以形成连续的固溶体, 其中等原子比 PtCo 合金为一种广泛应用的高磁能积永磁材料<sup>[1]</sup>。Newkirk<sup>[2]</sup>等人研究了 Co(原子比)含量为 42%、48% 和 54% 的 PtCo 合金的磁性能和晶体结构, 发现接近等原子比的 PtCo 合金具有较高的磁性能。PtCo 合金永磁性产生的原因是合金发生了由无序相到有序相的转变<sup>[3,4]</sup>, 其中无序相是面心立方结构(fcc)的软磁性相; 有序相是面心四方结构的硬磁性相, 有较强的单轴磁晶各向异性( $H_A$  约为 9 T), *c* 轴是其易磁化方向。合金在 900 °C 以上固溶处理淬火后得到均匀的面心立方相, 经过合适的时效热处理发生有序相到无序相的转变, 在无序相基体中析出 20~50 nm 的有序相微细粒子, PtCo 合金形成纳米双相耦合的磁结构<sup>[5~8]</sup>, 使合金具有永磁性能。本实验主要研究等原子比附近合金成分变化对磁性能的影响, 通过对合金晶体结构的分析, 解释磁性能变化的原因。

## 1 实 验

收稿日期: 2008-12-01

基金项目: 国家高技术研究发展计划(2007AA03Z438)

作者简介: 刘 涛, 男, 1980 年生, 博士, 钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081, 电话: 010-62185854, E-mail: lt9980@hotmail.com

成分为 Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(x=0.48, 0.49, 0.50, 0.51)的铸锭样品经电弧炉熔炼而成, Pt、Co 原料的纯度大于 99.99%, 为保证合金的均匀性, 每个合金铸锭反复熔炼 3 次。熔炼后, 对合金采用固溶+两步时效热处理工艺, 热处理工艺条件为: 1000~1100 °C 固溶处理 2~3.5 h 后淬火; 680~720 °C 时效热处理 10~20 min 后淬火; 600 °C 时效处理 60 min 后淬火。将热处理后的合金制备成  $\Phi 8$  mm×6 mm 的圆柱样品。用 NIM-2000 型磁滞回线仪测量样品的磁性能; 利用 X'Pert PRO(Panalytical)型 X-ray 衍射仪测试合金的晶体结构, 测试时采用 Co 靶, 石墨滤波, 工作电压 35 kV, 工作电流 40 mA, 连续扫描, 扫描速度 2°/min, 扫描角度 20°~120°。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>合金的磁性能

图 1 是热处理后的 Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(x=0.48, 0.49, 0.50, 0.51)合金的退磁曲线。从图中可以看出, 在等原子比 PtCo 合金附近, PtCo 合金都具备良好的永磁性能, 合金退磁曲线都具有较好的方形度, 但成分上微小的变化使合金的磁性能发生明显的改变, 随着 Pt 原子含量的增加, 合金的矫顽力明显提高。表 1 列出了不同成分合金的磁性能。随着合金中 Pt 原子比例的增加, 合金的剩磁( $B_r$ )和饱和磁感应强度( $B_s$ )都逐渐降低, 合金的矫顽力有了较明显的提高, 同时由于合金剩磁的降低, 导致合金的最大磁能积也随之降低。

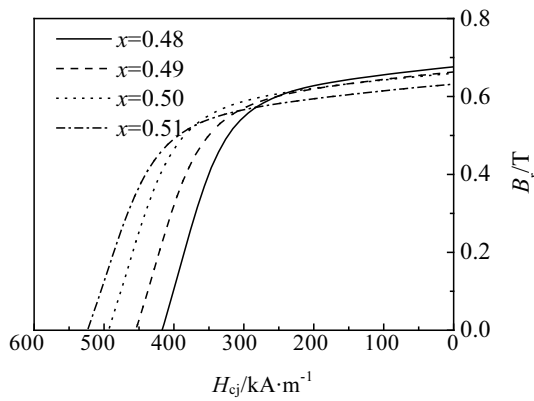


图 1 Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(x=0.48, 0.49, 0.50, 0.51)合金的退磁曲线

Fig.1 Demagnetization curves of Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(x=0.48, 0.49, 0.50, 0.51) alloys

表 1 Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(x=0.48, 0.49, 0.50, 0.51)合金的磁性能

Table 1 Magnetic properties of Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(x=0.48, 0.49, 0.50, 0.51) alloys

| <i>x</i> | <i>B<sub>r</sub></i> /T | <i>B<sub>s</sub></i> /T | <i>H<sub>c</sub></i> /kA·m <sup>-1</sup> | ( <i>BH</i> ) <sub>m</sub> /kJ·m <sup>-3</sup> |
|----------|-------------------------|-------------------------|--|--|
| 0.48     | 0.676                   | 0.809                   | 415.4                                    | 76.0   |
| 0.49     | 0.662                   | 0.796                   | 453.6                                    | 74.5   |
| 0.50     | 0.653                   | 0.784                   | 494.2                                    | 74.1   |
| 0.51     | 0.631                   | 0.757                   | 521.2                                    | 69.4   |

### 2.2 Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>合金的晶体结构

PtCo 合金永磁性能的获得是在时效过程中,合金发生无序相到有序相的转变,有序化转变后,在无序的软磁性相基体中生成具有单轴各向异性的硬磁性相。在反磁化过程中,有序相的各向异性场大,畴壁能高,当畴壁从无序相横切有序相时,畴壁被有序相钉扎。在微观组织结构相同的情况下,合金软、硬磁性相的内禀磁性能是决定合金宏观磁性能的关键因素。图 2 是固溶热处理后 Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(x=0.48, 0.49, 0.50, 0.51)合金的 X 射线衍射图谱。固溶热处理后,所有的 PtCo 合金都是具有面心立方结构的无序相。PtCo 合金为连续替代式固溶体,高温时为无序的面心立方结构,图 3 为无序相的晶体结构图。无序状态时, Pt 原子和 Co 原子随机的占据面心立方结构中的某一点阵位置。随着温度的降低,不同原子会优先占据晶格中的某一亚点阵位置形成结构上的有序化,等原子比的 PtCo 合金的有序化转变温度为 825 °C,所以在时效过程中,合金发生了有序化转变。图 4 是时效热处理后 Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(x=0.48, 0.49, 0.50, 0.51)合金的 X 射线衍射图谱。时效热处理后所有合金中都生成了面心四方结构的有序相。图 5 为有序相的晶体结构图。有序化后

Pt 原子占据面心四方结构的[000]和[1/2,1/2,0]位置, Co 原子占据[1/2, 0, 1/2]和[0, 1/2, 1/2]位置。由于 Pt 原子的半径大于 Co 原子,所以有序化后晶格中的 *c* 轴不再等于 *a* 轴,由于晶体结构上的变化使有序相具有沿 *c* 轴方向的磁晶各向异性。

利用 X 射线衍射数据计算不同成分 PtCo 合金晶格常数的变化,计算过程中采用图解外推法消除系统误差。表 2 列出计算所得的无序相和有序相的晶格常数。随着合金中 Pt 原子比例的增加,面心立方结构的无序相的晶格常数 *a* 逐渐增大,这是由于 Pt 原子的原子半径大于 Co 原子。同时在本实验的成分范围内,面心四方有序相的 *c/a* 值逐渐减小,这说明有序相结构沿 *a* 与 *c* 方向的不对称性在增大。

### 2.3 磁性能与晶体结构的关系

有序化转变过程使软磁性相转变成硬磁性相,晶体结构的改变促使合金的内禀磁性能发生了改变。磁学的量子理论指出<sup>[9]</sup>, PtCo 合金的铁磁性是来源于 Co-Co 原子电子自旋间的相互交换作用。这种交换作

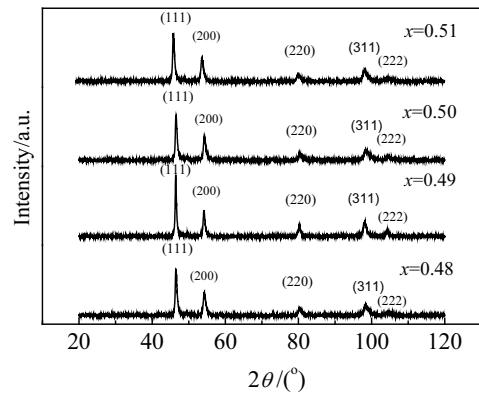


图 2 固溶热处理后 Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>合金的 X 射线衍射图谱  
Fig.2 XRD patterns of the as-quenched PtCo alloys after homogenization

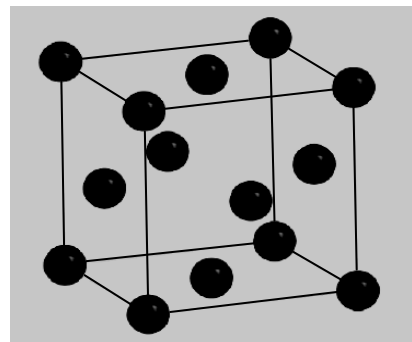


图 3 无序相(fcc)的晶体结构图  
Fig.3 Unit cell of the disordered (fcc) phase

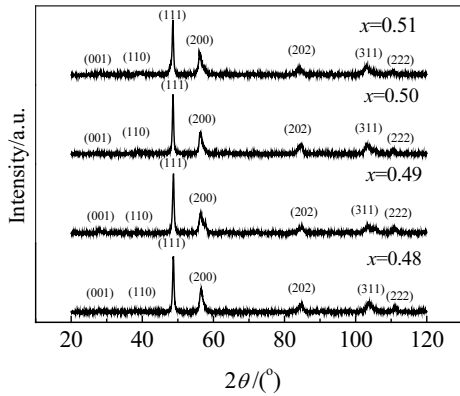


图 4 时效热处理后 Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub> 合金的 X 射线衍射图谱  
Fig.4 XRD patterns of Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub> alloys after annealed

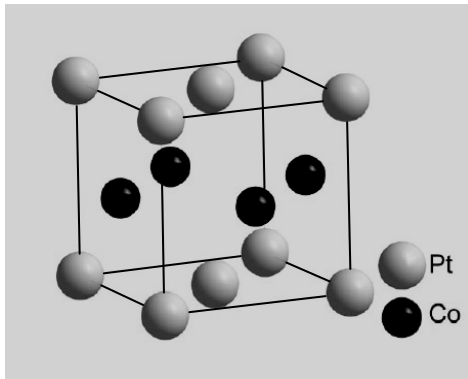


图 5 有序相(fct)的晶体结构图  
Fig.5 Unit cell of ordered (fct) phase

表 2 Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub> 合金无序相和有序相的晶格常数

**Table 2 Lattice parameters for disordered and ordered Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub> alloys**

| x    | Disordered |        | Ordered |       |
|------|------------|--------|---------|-------|
|      | a/nm       | a/nm   | c/nm    | c/a   |
| 0.48 | 0.3922     | 0.3776 | 0.3694  | 0.978 |
| 0.49 | 0.3923     | 0.3796 | 0.3706  | 0.976 |
| 0.50 | 0.3924     | 0.3806 | 0.3710  | 0.975 |
| 0.51 | 0.3926     | 0.3813 | 0.3710  | 0.973 |

用是一种近程作用，其大小随着原子间距的增大而迅速下降，因此对于 PtCo 合金只计算最邻近原子之间的交换作用能。随着合金中 Pt 原子比例的增加，邻近的 Co-Co 原子对数量也就随之减少，交换作用减弱，合金的饱和磁矩减小，饱和磁感应强度和剩磁也就较小。

硬磁性相的磁晶各向异性场是与硬磁性相晶体结构有关的物理量。量子力学认为，磁晶各向异性是来源于电子自旋矩与轨道矩之间的耦合作用<sup>[10]</sup>。分布在

固体晶格上的原子或离子，由于受到邻近各原子的静电结晶场作用，使其电子轨道矩失去了在空间的各向对称性，因而电子云的分布变为各向异性的形状。通过电子自旋矩与轨道矩之间的相互耦合作用，就产生了电子自旋间各向异性的相互作用能。范弗列克<sup>[10]</sup>给出了这个能量的表达式：

$$E_A = \sum_{i<j} C_{ij}(r_{ij}) \left[ s_i \cdot s_j - 3 \frac{(s_i \cdot r_{ij})(s_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (1)$$

式中： $s_i, s_j$  为电子  $i, j$  的自旋矩，以  $\hbar$  为单位； $\mu_B$  为玻尔磁子； $r_{ij}$  为由电子  $i$  到电子  $j$  的半径； $\sum_{i<j}$  为晶体

体积内所有电子配对求和，其中：

$$C_{ij}(r_{ij}) > \frac{g^2 \mu_B^2}{r_{ij}^3} \quad (2)$$

可以证明：

$$C_{ij}(r_{ij}) \approx A(g-2)^2 \quad (3)$$

这里的  $A$  称为有效的交换积分。 $g$  为电子的磁力比率， $g$  不等于 2 说明电子的轨道磁矩不等于零，即存在着轨道矩与自旋矩的耦合作用， $(g-2)^2$  说明这种耦合作用是一种微扰影响。进一步证明可以得到：

$$(g-2) \approx \frac{\lambda}{\Delta E} \quad (4)$$

其中  $\lambda$  为自旋矩与轨道矩之间的耦合系数，其值可正可负， $\Delta E$  为在结晶场作用下原子或离子能级裂距，由前面的推导可知，电子自旋间各向异性的相互作用能是一个与晶体结构有关的物理量。以式(1)为代表的准偶极矩相互作用是近程作用，随  $r_{ij}$  的增加而迅速的减少，因此其与晶体的形状大小无关，是一个与晶体结构有关的物理量。对于 PtCo 合金中的硬磁性相，随着  $c/a$  值的减小， $a$  与  $c$  方向的不对称性增大，使结晶场的各向异性增强，在结晶场的作用下原子的能级分裂距离增大，自旋矩与轨道矩之间的耦合作用增强，所以合金的磁晶各向异性场增大，在合金微观组织结构变化不大的情况下，合金的矫顽力得到了提高。

### 3 结 论

1) 等原子比附近的 PtCo 合金，随着合金中 Pt 原子比例增加，合金的饱和磁感应强度和剩磁逐渐降低，矫顽力有较明显的提高。

2) 1000 °C 以上固溶热处理后，PtCo 合金为面心立方结构的无序相。

3) 时效热处理后，合金发生有序化转变，形成面心四方的有序相。

4) 随着合金中 Pt 原子比例的增加, 有序相的  $c/a$  值减小, 其晶体结构的变化使  $a$  与  $c$  方向的不对称性增大, 增大了有序相沿  $c$  轴方向的磁晶各向异性场, 晶体结构的改变使合金的矫顽力有所提高。

#### 参考文献 References

- [1] Gaunt P. *Phil Mag*[J], 1966, 13: 579
- [2] Newkirk J B, Geisler A N, Martin D L *et al. Trans AIME*[J], 1950, 188: 1249
- [3] Bolzoni F, Leccabue F, Panizzier R *et al. IEEE Tran Magn*[J], 1984, 20: 1625
- [4] Hadjipanayis G, Gaunt P. *J Appl Phys*[J], 1979, 50: 2358
- [5] Skomski R, Coey J M. *Phys Rev B*[J], 1993, 48: 15 812
- [6] Xiao Q F, Bruck E, Zhang Z D *et al. J Alloy Compd*[J], 2002, 336: 41
- [7] Xiao Q F, Bruck E, Zhang Z D *et al. J Appl Phys*[J], 2002, 91: 304
- [8] Xu Xiaohong(许小红), Duan Jingfang(段静芳), Yang Zhiguang(杨治广) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(9): 1365
- [9] Dai Daosheng(戴道生), Qian Kunming(钱昆明). *Ferromagnetic* (铁磁学)[M]. Beijing: Science Press, 2000: 106
- [10] Jiang Shouting(姜寿亭), Li Wei(李卫). *Magnetic Physics of Condensed Matter*(凝聚态磁性物理)[M]. Beijing: Science Press, 2003: 221

## Magnetic Properties and Crystal Structure of $Pt_xCo_{1-x}$ ( $x=0.48\sim 0.51$ ) Alloys

Liu Tao, Li Wei

(Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**Abstract:** In this paper, the magnetic properties and crystal structure of the PtCo alloys around the equiatomic composition have been studied. The  $Pt_xCo_{1-x}$  ( $x=0.48, 0.49, 0.50, 0.51$ ) bulk samples are prepared by arc melting and heat treatment. The magnetic measurement results indicate that the increase of platinum content causes the decrease of remanence and the increase of coercivity. The XRD result indicates that the axial ratio  $c/a$  of the tetragonal structure decreases with increasing the content of platinum, which leads to an increase of the deviation from unity of the tetragonal structure. So that, the anisotropy field of the ordered phase is improved and the coercivity is increased.

**Key words:** PtCo alloys; magnetic properties; crystal structure; anisotropy field

Biography: Liu Tao, Ph. D., Division of Functional Materials, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081 P. R. China, Tel: 0086-10-62185854, E-mail: lt9980@hotmail.com