doi:10.19306/j. cnki. 2095-8110. 2022. 03. 019

AlNiCo 合金中 α_1 相取向程度对磁稳定性的影响

赵之赫1,夏卫星2,姜龙涛1

(1.哈尔滨工业大学材料科学与工程学院,哈尔滨 150001;2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所,浙江宁波 315201)

摘 要:AlNiCo合金具有优异的温度稳定性和磁稳定性,在惯性仪表中广泛应用,其磁稳定性对 于仪表的精度和寿命具有重要影响。AlNiCo合金中主要包括强磁性的 α₁ 相和弱磁性的 α₂ 相,通 常情况下取向一致的 α₁ 相为磁体提供矫顽力和磁化强度。通过磁场热处理的方法控制 α₁ 相的取 向,研究其对磁稳定性的影响规律,探索提高 AlNiCo 合金磁稳定性的新思路。研究发现,随机取 向的 AlNiCo-0 样品虽然矫顽力和剩磁较低,但是具备更低的磁粘滞系数,稳定性优于各向异性的 AlNiCo-0.25 样品,这主要是由于其能垒分布更加平缓。微磁模拟的结果进一步表明,取向垂直于 易轴的 α₁ 相更有助于形成稳定的磁畴结构。

关键词:AlNiCo 合金;磁稳定性;磁粘滞;微磁模拟

中图分类号:TG146.1 **文献标志码:**A 文章编号:2095-8110(2022)03-0148-05

Influence of the Orientation of α_1 Phase on Magnetic Stability in AlNiCo Alloys

ZHAO Zhi-he¹, XIA Wei-xing², JIANG Long-tao¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, CAS, Ningbo, Zhejiang 315201, China)

Abstract: AlNiCo alloy has excellent temperature stability and magnetic stability, and is widely used in inertial instruments, where its magnetic stability has a significant impact on the accuracy and lifetime of the instrument. The AlNiCo alloy mainly includes the strongly magnetic α_1 phase and the weakly magnetic α_2 phase. Normally, the α_1 phase with consistent orientation provides the coercivity and magnetization strength for the magnet. In this paper, the orientation of α_1 phase is controlled by magnetic field heat treatment to study its influence law on magnetic stability and explore new ideas to improve the magnetic stability of AlNiCo alloy. It is found that the randomly oriented AlNiCo-0 sample has lower coercivity and remanence, but possesses lower magnetic viscosity coefficient and better stability than the anisotropic AlNiCo-0. 25 sample, which is mainly due to its smoother energy barrier distribution. The results of the micromagnetic simulations further indicate that the α_1 phase oriented perpendicular to the easy axis is more conducive to the formation of a stable magnetic domain structure.

Key words: AlNiCo alloy; Magnetic stability; Magnetic viscosity; Micro-magnetic simulation

基金项目:国家自然科学基金(U1637201)

收稿日期:2021-07-16;修订日期:2021-08-04

作者简介:赵之赫(1995-),男,博士研究生,主要从事永磁材料方面的研究。

通信作者:姜龙涛(1972-),女,博士,教授,主要从事金属基复合材料方面的研究。

0 引言

在石英加速度计等惯性仪表中,永磁合金通常作 为磁场源起到关键作用,磁性能的稳定性对设备精度 和寿命影响巨大。AlNiCo 合金具有优异的温度稳定 性和高温性能^[1-3],但是长期使用过程中磁性能的缓 慢衰退问题仍然严重,其背后的物理机制和改良工艺 有待深入研究。AlNiCo 合金主要由铁磁相的 α_1 相 和弱磁相的 α_2 相组成^[4-5],细长的 α_1 相沿着易轴方向 排列,为磁矩提供各向异性场。但是实际磁体中必然 存在缺陷区域,造成 α_1 相的排列遭到破坏。由于常 规 AlNiCo 磁体中 α_1 相排列不一致的区域很少,宏观 性能测试很难区分磁体之间的差异,因此需要制备 α_1 相随机取向的磁体扩大差异,探究 α_1 相取向与 Al-NiCo 合金磁稳定性之间的关联。

磁性能的长期演化机制通常认为磁粘滞(磁后效)是主要原因,即磁矩在热激活的作用下跨越能 全,从一个能量极小值到另一个能量极小值。对磁 粘滞现象和理论的细致研究起源于 20 世纪 40 年代 末,R. Street 等^[6]根据 S-W 模型推算出恒定磁场下 磁化强度与时间的对数呈线性关系,并在铝镍钴合 金中得到初步验证。20 世纪 80~90 年代出现了大 量磁粘滞相关研究,多种磁记录材料和永磁材料都 在试验中对磁粘滞行为进行表征^[7-9],理论方面也开 始研究温度、颗粒取向及颗粒矫顽力等因素对磁粘 滞的影响^[10-12]。但是受到试验设备精度和表征手 段的限制,后续对磁粘滞的试验研究开始减少。

本文针对 a₁ 相取向程度不同的两种 AlNiCo 合 金,研究磁性能长期稳定性的影响因素。磁场热处理 过程是形成织构的主要工艺过程,所以在这一工艺中 不施加外加磁场就可以制备出 a₁ 相随机取向的样 品。通过微观结构观测和磁粘滞行为分析,研究合金 内取向程度差异对稳定性的影响,探究背后的物理机 制,为提高 AlNiCo 合金磁稳定性提供新的思路。

1 试验材料及方法

本文中所用 AlNiCo 合金成分配比如表 1 所示。具体的热处理工艺为:首先将试样在 1250℃固 溶 20min,使合金成分结构全部转变为 α 相,取出后风冷到 600℃左右;然后分别在 0T 和 0.25T 磁场强度,820℃温度条件下进行磁场热处理 20min,使合金在调幅分解后的 α_1 相与 α_2 相沿外加磁场方向,增加磁钢的各向异性,改善合金的微观组织;再分

别经过一、二、三级回火,使合金的调幅分解相长径 比增加,相界面更加清晰,元素分布更加均匀以增 加磁性能和矫顽力。AlNiCo-0 代表 0T 磁场热处 理的样品,AlNiCo-0.25 代表 0.25T 磁场热处理的 样品。

表 1 AINiCo 合金各元素测定比例

Tab. 1	Determ	ination	ratio	of each	eleme	nt of	AlNiCo	alloy
元素	Al	Со	Ni	Ti	Cu	S	Si	Fe
测定 比例/%	7.08	35.73	13.54	5.58	3.00	0.11	0.21	余量

微观结构观察和原位加温观测使用洛伦兹透射 电子显微镜(LTEM JEM-2100F),加速电压 200kV。 微观结构观测的样品制备方法是:首先通过机械研磨 将合金薄片减薄至~50μm,然后通过离子减薄制备 最终观测样品。磁滞回线及磁性能衰减使用振动样 品磁强计(VSM Lakeshore7410)进行测试。微磁模拟 使用开源的 OOMMF 软件进行计算,它是基于有限 差分法对 LLG 方程进行求解。计算模型尺寸为 100nm×150nm×10nm,计算网格尺寸为 1nm。

2 结果与讨论

经过 1250℃固溶后形成 AlNiCo 固溶体,之后在 磁场热处理过程中发生相分离,最终形成铁磁的富 Fe-Co 相(α_1 相)和弱磁的富 Ni-Al 相(α_2 相)^[13]。通 常在高温热处理过程中施加外磁场,此时由于合金 的晶场力较小, α_1 相在磁场的作用下容易发生重新 取向,使棒状颗粒沿外磁场方向排列。织构组织可 以有效提高合金的矫顽力,改善永磁性能。本文研 究中制备了无外加磁场热处理情况下的合金样品, 以比较 α_1 相的取向对磁稳定性的影响。

图 1 所示为洛伦兹电镜下观测的两种样品的微 观结构图,样品平面平行于易轴。无外加磁场热处理 的样品中 α₁ 相取向混乱,没有统一的方向,并且棒状 颗粒的长径比较小,如图 1(a)所示。热处理过程中施 加 0.25T 磁场的样品微观结构如图 1(b)所示,可以 看到 α₁ 相沿着统一取向排列,长轴方向与易轴方向 平行。此外,样品 2 的 α₁ 相长径比也更大。

如图 2 所示,使用振动样品磁强计(Vibrating Sample Magnetometer, VSM)测试了 AlNiCo-0 和 AlNiCo-0.25 这 2 个样品的磁滞回线。从矫顽力 $H_{\rm c}$ 、饱和磁化强度 $M_{\rm s}$ 、剩余磁化强度 $M_{\rm r}$ 这 3 个磁 性能来看,2 个样品均存在一定差异。饱和磁化强 度差异较小,AlNiCo-0 的 $M_{\rm s}$ 为 116.47emu/g,略





低于 AlNiCo-0.25 的 125.72emu/g。剩余磁化强 度差别较大,AlNiCo-0 的 M_r 为 48.56emu/g,Al-NiCo-0.25 的 M_r 为 95.50emu/g,相差近 1 倍。矫 顽力分别为 1422.71Oe 和 1751.03Oe,同样是 Al-NiCo-0 更低。α₁ 相的取向对磁性能影响很明显,在 较大磁场下,磁矩都会沿着外加磁场方向排列,所 以对饱和磁化强度影响较小。撤去外加磁场后,轴 向平行于易轴的颗粒磁矩受各向异性场的影响不 发生偏转,但是其他方向的颗粒的各向异性场与易 轴不一致,磁矩发生偏转,因此造成取向混乱的样 品剩磁很低。



图 2 样品 AlNiCo-0 和 AlNiCo-0.25 的磁滞回线 Fig. 2 Hysteresis lines of samples AlNiCo-0 and AlNiCo-0.25

分别对 AlNiCo-0 和 AlNiCo-0.25 这 2 个样品 进行磁粘滞测试,测试过程为:沿样品易轴方向施 加 2T 的磁场,使样品饱和,逐渐减小场强并施加较 小的反向磁场,在恒定反向磁场下维持 1500s,检测 磁化强度随时间的变化。图 3(a)和(b)所示为 2 个 样品的磁粘滞曲线。随着时间延长,磁性能的衰减 速率逐渐减小。磁性能的衰减过程均符合对数关 系,即[8]

$$M(t) = S \ln t + M_0 \tag{1}$$

其中,S为磁粘滞系数。

分别对每条曲线进行拟合,得到不同磁场下的 磁粘滞系数 S,以反映磁性能的衰减速率,图 3(c) 所示为 2 个样品在不同磁场下的磁粘滞系数。对于 单个样品来说,随着磁场的增大,磁粘滞系数也呈 逐渐增大的趋势。2 个样品横向比较,在各磁场下, 随机取向的 AlNiCo-0 样品的磁衰减速率均低于样 品 AlNiCo-0.25。虽然饱和磁化强度和剩余磁化强 度统一取向的样品性能均高于随机取向的样品,但 是随机取向的样品反而磁稳定性更好。



Fig. 3 Magnetic hysteresis curves of samples AlNiCo-0 and AlNiCo-0. 25 tested at different magnetic fields and magnetic hysteresis coefficients of both samples with magnetic field

磁性能的衰减是由于部分磁畴发生了不可逆 的转动,这种转动是热扰动造成的[14-15]。从物理本 质来看,磁粘滞过程主要是由热激活引起的能量波 动,波动达到一定程度可能会造成能量在极小值点 之间跳跃,即跨越能垒。通过直流退磁剩磁(Direct Current Demagnetization Remanence, DCD)曲线 测试不可逆磁化率,测试方法为:在 2T 的磁场下使 磁体正向饱和,将磁场退至零场记录磁化强度,反 向增加磁场至某一值,再退回零场记录剩磁,逐步 增加反向磁场,间隔 50Oe 获得一个剩磁。剩磁与 磁场的比值为不可逆磁化率。图4所示为2个样品 的不可逆磁化率随磁场分布曲线,不可逆磁化率可 表征不可逆能垒在不同磁场下的分布。在相同的 磁场下,AlNiCo-0具有更低的不可逆磁化率,分布 也更加平缓。在磁粘滞测试过程中,可以发生翻转 的 α1 相只有矫顽场在磁场附近的一部分,因此能垒 分布越平缓,矫顽力处于该磁场下的 α_1 相越少,磁 稳定性更好。



图 4 样品 AlNiCo-0 和样品 AlNiCo-0.25 的不可逆 磁化率随磁场变化曲线



为了进一步分析不同取向的 α₁ 相在合金退磁 过程中的影响,在 OOMMF 平台进行了微磁模拟分 析。图 5(a)和(b)所示为建立的两种模型。模型 1 全部为统一取向的棒状颗粒,模型 2 添加了横向排 布的棒状颗粒。在较大磁场下使模型处于饱和态 后撤去磁场,使内部磁矩自由弛豫,形成如图 5(c) 和(d)所示的磁矩分布图。取向统一的模型中,其 中一部分颗粒整体发生了翻转,模型 2 中横向的颗 粒内磁矩取向不统一,由于相互作用的影响,横向 颗粒左右两侧的磁矩分别沿着不同的方向排列,与 纵向颗粒内的磁矩形成圆环状的磁矩排列。横向 颗粒的加入使磁矩的排列形成更稳定的结构,有助





Fig. 5 Micro-magnetic simulation using the model and the magnetic moment distribution after free relaxation of the model

3 结论

本文分析了 α₁ 相取向程度不同的 AlNiCo 合 金磁性能稳定性的差异,并探究其物理机制,得出 结论如下:

1)磁场热处理工艺过程是影响 AlNiCo 合金中 α_1 相取向程度的关键工艺,施加 0.25T 磁场的样品 AlNiCo-0.25 中 α_1 颗粒统一取向排列,不加磁场的 样品 AlNiCo-0 中 α_1 相排列混乱。

2)AlNiCo-0 样品矫顽力和剩余磁化强度均有 所降低,这是磁体各向异性下降导致的必然结果。 但是通过磁粘滞测试分析磁稳定性后发现,α₁相随 机取向的样品磁粘滞系数更低,磁稳定性更好。

3)能垒分析表明,磁稳定性存在差异的主要原 因来自于能垒分布的差别,能垒分布平缓导致某一 磁场下发生不可逆翻转的α₁相更少,所以稳定性更 好。通过微磁模拟进一步发现,取向与易轴垂直的 颗粒更有助于形成稳定的磁矩结构。

4)α₁相随机取向的样品虽然宏观磁性能下降, 但是稳定性更高,这为 AlNiCo 合金的稳定化工艺 提供了新的思路。对宏观磁性能要求较低但是对 磁稳定性要求较高的应用场合下,可以适当调整 α₁ 相的取向程度,实现性能和稳定性之间的平衡。

参考文献

- [1] Li J, Wang F, Lai H, et al. Scaling behavior and magnetic properties for Sm_xCo₅ films[J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(s1): 266-269.
- [2] Muller K H, Krabbes G, Fink J, et al. New permanent magnets[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, 226: 1370-1376.
- [3] Peng L, Li Y. Investigation on the mediated composition of SmCo-based multinary alloy films [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(6): 1055-1059.
- Zhou L, Miller M K, Lu P, et al. Architecture and magnetism of alnico[J]. Acta Materialia, 2014, 74 (4): 224-233.
- [5] Zhou L, Guo W, Poplawsky J D, et al. On spinodal decomposition in alnico-a transmission electron microscopy and atom probe tomography study[J]. Acta Materialia, 2018, 153: 15-22.

- [6] Street R, Woolley J C. A study of magnetic viscosity
 [J]. Proceedings of the Physical Society, Section A, 1949, 62(9): 562-572.
- [7] Coverdale G N, Chantrell R W, O'Grady K. Calculation of the flactuation field of a fine particle magnetic system[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1990, 83: 442-444.
- [8] Street R, Woolley J C, Smith P B. The influence of heat treatment on magnetic viscosity in permanent magnet alloys[J]. Proceedings of the Physical Society, 1952, 65 (6): 461-462.
- [9] El-Hilo M, O'Grady K, Chantrell R W. Fluctuation fields and reversal mechanisms in granular magnetic systems[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2002, 248(3): 360-373.
- [10] Su R K, Qian Z X. Fluctuation effects of meson fields on quantum hadrodynamics at finite temperature[J]. Physical Review C, 1992, 46(4): 1528-1534.
- [11] Patel V, El-Hilo M, O'Grady K, et al. Fluctuation fields of reversal in oriented and non-oriented barium ferrite media[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1993, 29(6): 3622-3624.
- [12] Crew D C, Farrant S H, Mccormick P, et al. Measurement of magnetic viscosity in a Stoner-Wohlfarth material[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1996, 163(3): 299-312.
- [13] Zhu S, Zhao J, Xia W, et al. Magnetic structure and coercivity mechanism of AlNiCo magnets studied by electron holography[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 720: 401-407.
- [14] Sinclair J, Hirohata A, Vallejo-Fernandez G, et al. Thermal stability of exchange bias systems based on MnN[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 476: 278-283.
- [15] Okamoto S, Goto R, Kikuchi N, et al. Temperature-dependent magnetization reversal process and coercivity mechanism in Nd-Fe-B hot-deformed magnets [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 118(22): 223903.

(编辑:孟彬)