

文章编号: 1004 - 0609(2003)02 - 0414 - 05

合金成分对 Pr₂Fe₁₄B/ α -Fe 纳米复合永磁材料组织与磁性的影响^①

包小倩, 周寿增, 王佐诚, 张茂才, 乔 巍, 刘湘华

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 用 XRD、TEM、Mossbauer 谱和 VSM 等实验方法, 研究了不同 Pr 含量、B 含量和 Cu 含量的 Pr₂Fe₁₄B/ α -Fe 型纳米复合快淬带的显微结构与磁性。结果表明: Pr_xFe_{94-x}B₆ 合金在 $x=8$ (α -Fe 体积分数约 30%) 时磁性能最佳, $B_r=1.29$ T, $H_{ci}=461.7$ kA/m, $(BH)_{max}=165.6$ kJ/m³; Pr_{8.5}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{86.5-x}Cu_xB₅ 合金在 $x=0.5$ 时获得最佳的磁性能; 随 B 含量增加, 富 B 相在晶界分布, Pr₈Fe_{92-x}B_x 交换耦合减弱, 磁性能单调下降。

关键词: 纳米复合永磁; 熔体快淬; 磁性能

中图分类号: TM 274; TG 132.2

文献标识码: A

纳米复合永磁材料由硬磁相(具有高的各向异性)和软磁相(具有高的饱和磁矩)在纳米尺寸范围内复合而成, 因具有交换耦合磁硬化而导致剩磁增强, 其理论磁能积可高达 10^6 J/m³, 被称为“兆焦耳永磁体”^[1, 2]。由于其稀土含量少, 价格便宜, 抗蚀性好, 有望发展成为新一代高性能永磁材料。采用快淬工艺制备的 Pr₂Fe₁₄B/ α -Fe 双相纳米永磁合金尤其引人注目^[3-5]。Pr₂Fe₁₄B 比 Nd₂Fe₁₄B 具有更高的各向异性场, 且金属 Pr 比 Nd 便宜, 因此 Pr₂Fe₁₄B/ α -Fe 双相纳米永磁合金很快倍受青睐, 并取得了很大进展^[6-10]。然而目前材料的微观结构、晶界及缺陷等因素导致实际纳米复合永磁体的性能与理论值相差很大。要提高材料的性能, 就必须从改善材料的结构入手。较多研究表明^[5, 11-14], 纳米复合永磁材料的显微结构和硬磁性能与合金成分密切相关。本文作者选择可改变相组成、相体积分数和显微结构的不同 Pr 含量、B 含量和 Cu 含量的合金, 系统研究了成分对 Pr₂Fe₁₄B/ α -Fe 纳米复合永磁材料显微结构与磁性的影响。

1 实验

用真空电弧炉熔炼母合金, 采用单辊急冷法制备快淬带, 淬态为非晶态的样品在真空热处理炉内进行晶化处理。利用 XRD 分析合金带的相组成及

相结构, 根据 Mossbauer 谱确定各相的相对含量, 用 H-800 透射电镜观察样品的显微结构。室温磁性能的测量在 LDJ9600 振动样品磁强计(VSM)上完成, 交换耦合作用通过退磁曲线法(即 $\delta M-H$)确定^[15], 即

$$\delta M(H) = m_d(H) - [1 - 2m_r(H)]$$

式中 $m_d(H) = M_d(H)/M_r(\infty)$, $m_r(H) = M_r(H)/M_r(\infty)$ 。 $M_r(H)$ 是等温剩磁曲线, 其测试方法是: 从退磁状态出发, 沿正向施加逐渐增强的磁化场 H , 除去磁场后测量剩余磁化强度 $M_r(H)$ 。正向饱和磁化后的剩余磁化强度记作 $M_r(\infty)$ 。 $M_d(H)$ 是直流退磁剩磁曲线, 其测试方法是: 先将样品在正方向饱和磁化, 然后依次施加、去掉逐渐增强的反磁化场, 并测量对应的剩余磁化强度 $M_d(H)$ 。

2 结果与讨论

2.1 Pr 含量(或 α -Fe 含量)的影响

由 Mossbauer 谱可知: Pr_xFe_{94-x}B₆ ($x=12, 10, 44, 9, 8, 7$) 合金随 Pr 含量的减少(摩尔分数由 12% 逐渐降低到 7%), 硬磁相的含量降低, 软磁相 α -Fe 的比例逐渐增加(体积分数分别为 0、8%、18%、27% 和 35%)。图 1 和图 2 所示分别为 Pr_xFe_{94-x}B₆ ($x=12, 10, 44, 9, 8$) 合金薄带的 $\delta M-H$ 曲线和磁滞回线。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10074005)

收稿日期: 2002-06-17; 修订日期: 2002-08-28

作者简介: 包小倩(1974-), 女, 助教, 硕士。

通讯联系人: 包小倩, 女, 硕士; Tel: +86-10-62332508; E-mail: bxq6118@sina.com

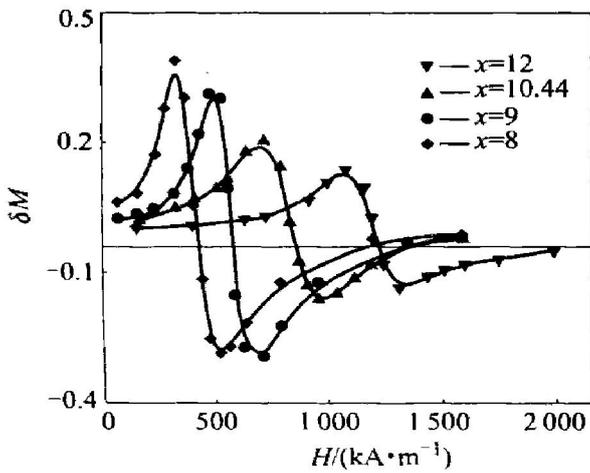


图 1 最佳快淬态 $\text{Pr}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$ 合金带的 $\delta M-H$ 曲线

Fig. 1 Variation of δM with externally applied magnetic field for alloy ribbons of $\text{Pr}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$

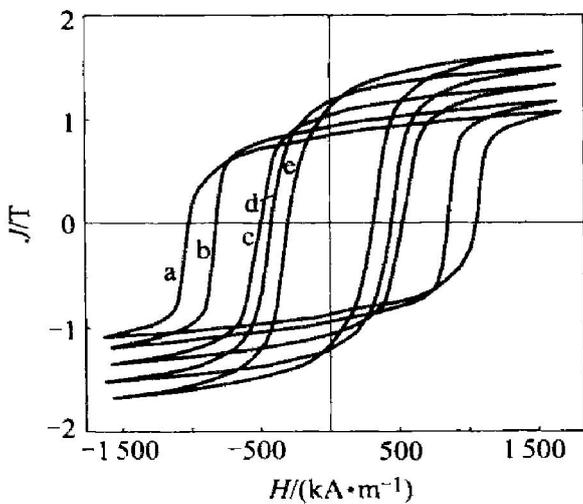


图 2 最佳快淬态 $\text{Pr}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$ 合金带的磁滞回线

Fig. 2 Hysteresis loops of ribbons of $\text{Pr}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$ optimally annealed

(a) $x=12$; (b) $x=10.44$; (c) $x=9$;
(d) $x=8$; (e) $x=7$

由图 1 可见, 随着合金中 Pr 含量的减少, 合金带 $\delta M-H$ 曲线的正向峰升高, 这表明合金带中硬磁相和软磁相之间的交换耦合作用增强。而正向峰对应的外场降低是因为合金中 Pr 含量降低, 导致 αFe 软磁相体积分数增大, 从而使矫顽力下降。随合金中 Pr 含量(摩尔分数)由 12% 逐渐降低到 8%, 合金带剩磁是升高的, 而磁能积受剩磁和矫顽力两个相反变化趋势的影响, 但剩磁增强的影响超过矫顽力下降的影响, 故磁能积有不同程度的提高。当 Pr 含量为 8% (αFe 体积分数为 27%) 时, 合金薄带具有最

佳的磁性能: $B_r=1.29\text{ T}$, $H_{ci}=461.7\text{ kA/m}$, $(BH)_{\max}=165.6\text{ kJ/m}^3$ 。而此后 Pr 含量进一步降低(如 7%), αFe 体积分数进一步升高(35%), 剩磁不但没有增强, 甚至开始下降, 矫顽力也继续降低, 因此合金薄带的磁能积下降。通过 TEM 观察, 发现 Pr 含量不同时, 合金带中 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的平均晶粒尺寸变化不大, 都约为 30 nm, 但 αFe 相的平均晶粒尺寸变化较大。当 Pr 含量为 10.44% 时, 平均晶粒尺寸为 13 nm; 而当 Pr 含量为 7% 时, 平均晶粒尺寸为 30 nm。这是合金中软磁相 αFe 超过某一临界含量后交换耦合随软磁相增加而减弱的重要原因。本实验结果与 Schrefl 等^[2]的理论计算和 Mendoza-Suárez 等^[7]的实验结果不同, 更深层的原因还有待于进一步研究。

2.2 基本组元 B 的影响

图 3 和图 4 所示分别给出成分为 $\text{Pr}_8\text{Fe}_{92-x}\text{B}_x$ ($x=6, 8, 10, 12, 14$) 合金带室温下的退磁曲线和 XRD 谱。由图可见, $x=6$ 和 8 时, 退磁曲线呈现很好的单一硬磁相特征, 并有明显的剩磁增强效应; $x=6$ 时, 合金的磁性能为: $J_r=1.23\text{ T}$, $H_{ci}=461.4\text{ kA/m}$, $(BH)_{\max}=166.4\text{ kJ/m}^3$ 。当 $x \geq 10$ 时, 样品的退磁曲线在较低负场处出现明显的弯折, 并随 B 含量增多, 弯折逐渐增大。当 $x=14$ 时, 样品的退磁曲线呈近似直线的形状, 合金的磁性能已降为: $J_r=0.72\text{ T}$, $H_{ci}=244.0\text{ kA/m}$, $(BH)_{\max}=32.5\text{ kJ/m}^3$ 。

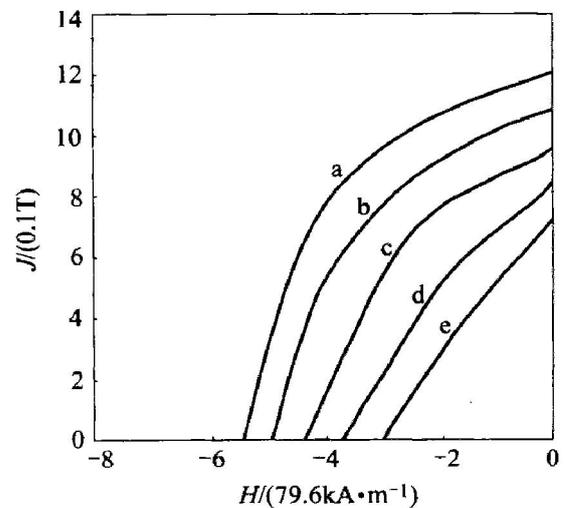


图 3 $\text{Pr}_8\text{Fe}_{92-x}\text{B}_x$ 合金带的室温退磁曲线

Fig. 3 Demagnetization curves for $\text{Pr}_8\text{Fe}_{92-x}\text{B}_x$ ribbons

(a) $x=6$; (b) $x=8$; (c) $x=10$;
(d) $x=12$; (e) $x=14$

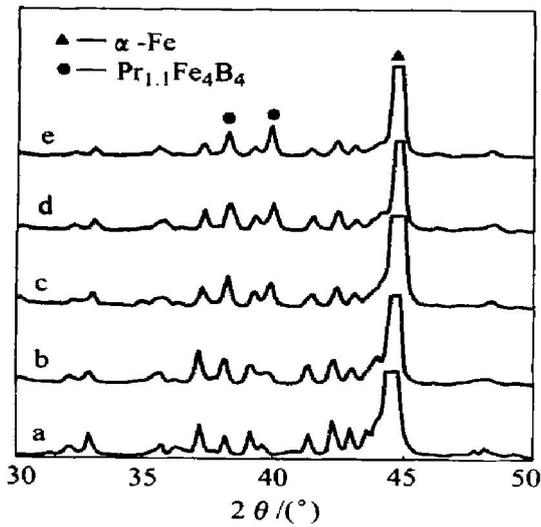


图4 $Pr_xFe_{94-x}B_6$ 合金带的 XRD 谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns for $Pr_8Fe_{92-x}B_x$ ribbons

(a) $x=6$; (b) $x=8$; (c) $x=10$;
(d) $x=12$; (e) $x=14$

由图4可见,当 $x=6$ 时,只出现 $Pr_2Fe_{14}B$ 和 $\alpha-Fe$ 的衍射峰;随合金中B含量的增加, $Pr_{1.1}Fe_4B_4$ 相开始出现,并逐渐增多。由Mossbauer谱和TEM进一步研究发现,这些富B相在硬磁相和软磁相的晶界富集。由于 $Pr_{1.1}Fe_4B_4$ 相在室温下是顺磁相,它不仅对合金的磁性能起稀释作用,而且在晶界分布将使得硬磁相和软磁相晶粒间的交换耦合作用减弱甚至消失(见图5)。这就是随B含量增加,合金带退磁曲线形状变坏,矫顽力、剩磁和磁能积都同时降低的根本原因。

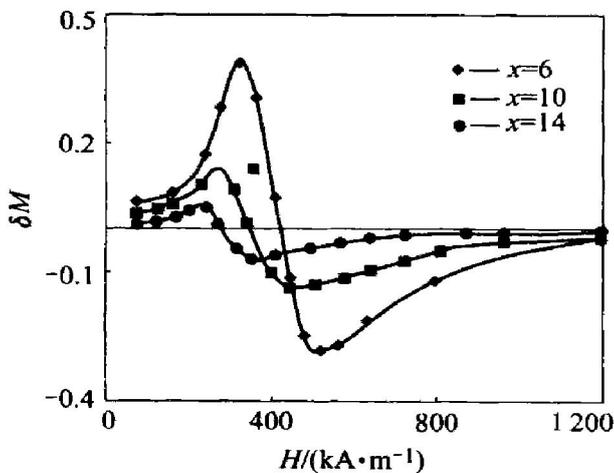


图5 $Pr_xFe_{94-x}B_6$ 合金薄带的 $\delta M-H$ 曲线

Fig. 5 Variation of δM with externally applied magnetic field for alloy ribbons of $Pr_8Fe_{92-x}B_x$

2.3 添加元素 Cu 的影响

表1给出了 $Pr_{8.5}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{86.5-x}Cu_xB_5$ ($x=0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$)合金薄带的磁性能。

表1 $Pr_{8.5}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{86.5-x}Cu_xB_5$

合金薄带的最佳磁性能

Table 1 Magnetic properties of

$Pr_{8.5}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{86.5-x}Cu_xB_5$ ribbons

x	$B_r / (0.1\text{ T})$	$H_{ci} / (79.6\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$(BH)_{max} / (7.96\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3})$	Grain size / mm
0	10.3	5.8	16.2	40
0.5	10.9	7.4	20.1	20~25
1.0	10.3	6.9	17.3	-
2.0	9.8	6.2	13.9	-
3.0	9.1	5.5	10.3	15~20

由表1很容易看出,当 $x=0.5$ 时,合金带获得最佳的磁性能: $B_r=1.09\text{ T}$, $H_{ci}=588.9\text{ kA/m}$, $(BH)_{max}=160.1\text{ kJ/m}^3$ 。与不添加Cu的合金带相比,添加0.5%Cu就可以使磁性能明显的提高,其原因与Cu可改变合金的相组成和显微结构有关。X射线衍射和差热分析表明:当不添加Cu时,合金中很容易出现 $Pr_2(Fe,Co)_{17}$ 相,它是一种磁性较软的相,添加少量的Cu就可抑制该相的出现。

图6所示为用最佳快淬或退火制备的 $x=0, 0.5, 3.0$ 样品的TEM照片。由图6可见,添加少量Cu和不添加Cu相比,样品的晶粒尺寸明显细化,并且晶粒比较均匀。 $x=0$ 时样品的晶粒尺寸约40nm,并且晶粒尺寸不均匀,最大的晶粒达到90nm。而 $x=3.0$ 时样品平均晶粒尺寸降低到15~20nm,并且晶粒尺寸均匀。用TEM-EDX分析了Cu原子的分布,结果列于表2。

表2 $Pr_{8.5}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{86.5-x}Cu_xB_5$

合金薄带中Cu的分布

Table 2 Distribution of Cu in

$Pr_{8.5}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{86.5-x}Cu_xB_5$ ribbons

x	$x(\text{Cu})/\%$		
	$Pr_2Fe_{14}B$	$\alpha(\text{FeCo})$	Boundary
0	10.3	5.8	0
0.5	10.9	7.4	16.33
1.0	10.3	6.9	26.80
2.0	9.8	6.2	40.52
3.0	9.1	5.5	53.14

由表2可见, $Pr_2Fe_{14}B$ 相中Cu的浓度很低,在 $\alpha-Fe$ 相中几乎不含Cu,Cu原子主要富集在晶粒边界上。在 $x=0.5$ 的样品中Cu原子富集在边界

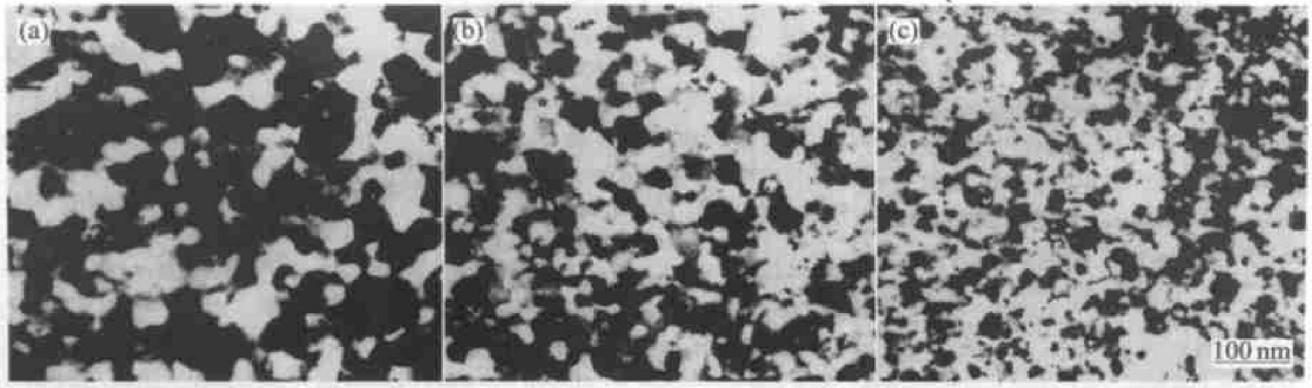


图 6 $\text{Pr}_{8.5}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{86.5-x}\text{Cu}_x\text{B}_5$ 合金薄带的 TEM 照片

Fig. 6 TEM micrographs of $\text{Pr}_{8.5}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{86.5-x}\text{Cu}_x\text{B}_5$ ribbons

(a) $x=0$; (b) $x=0.5$; (c) $x=3.0$

上, 但边界厚度仅有约 1 nm 左右, 使得 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相与 $\alpha\text{-Fe}$ 相晶粒间仍存在很强的交换耦合作用(见图 7)。然而随 Cu 含量的提高, 晶粒边界富 Cu 相层厚度显著增加, 使 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相和 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒间交换耦合作用减弱。因此随 Cu 含量的增加, 合金带的磁性能又逐渐降低。

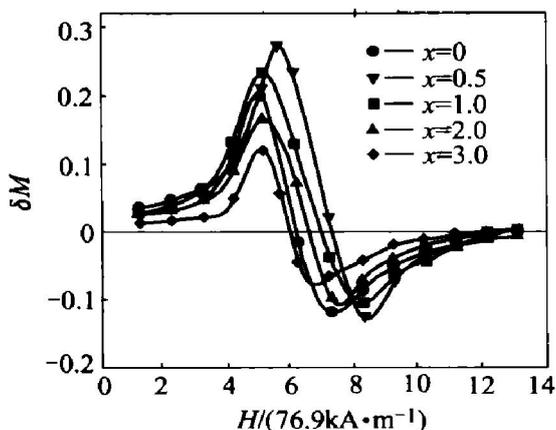


图 7 $\text{Pr}_{8.5}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{86.5-x}\text{Cu}_x\text{B}_5$

合金薄带的 $\delta M-H$ 曲线

Fig. 7 Variation of δM with externally applied magnetic field for alloy ribbons of

$\text{Pr}_{8.5}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{86.5-x}\text{Cu}_x\text{B}_5$

3 结论

1) $\text{Pr}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$ ($x=12, 10.44, 9, 8$) 合金在 $x=8$ ($\alpha\text{-Fe}$ 的体积分数约 30%) 时综合磁性能最佳: $B_r=1.29\text{ T}$, $H_{ci}=461.7\text{ kA/m}$, $(BH)_{\max}=165.6\text{ kJ/m}^3$ 。

2) 基本组元 B 元素的影响表现为: 随 B 含量增加, $\text{Pr}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 逐渐增多, 富硼相在晶界分布, 导致交换耦合减弱, 使得 H_{ci} 、 B_r 和 $(BH)_{\max}$ 都单调下

降。

3) $\text{Pr}_{8.5}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{86.5-x}\text{Cu}_x\text{B}_5$ ($x=0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$) 合金在 $x=0.5$ 时获得最佳的磁性能: $J_r=1.09\text{ T}$, $H_{ci}=588.9\text{ kA/m}$, $(BH)_{\max}=160.1\text{ kJ/m}^3$ 。在 $x=0$ 时, 合金薄带出现 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ 相; 在 $x=0.5$ 时, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ 相得到抑制, 并且 Cu 原子沿晶界分布, 厚度约 1 nm, 细化了晶粒, 存在较强的交换耦合作用; 在 $x \geq 1.0$ 时, 晶界富 Cu 相厚度增加, 交换耦合逐渐减弱。

REFERENCES

- [1] Skomski R, Coey J M D. Giant energy product in nanostructured two phase magnets [J]. Phys Rev B, 1993, 48: 15812 - 15816.
- [2] Schrefl T, Fischer R, Fidler T, et al. Two- and three-dimensional calculation of remanence enhancement of rare earth based composite magnets [J]. J Appl Phys, 1994, 76(10): 7053 - 7057.
- [3] Hopfinger T, Yavari A R, Negri D, et al. Nanocrystallization reactions in the fabrication of $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}+\text{Fe}$ hard-soft magnets [J]. J Magn Magn Mater, 1996, 164: 7 - 12.
- [4] Billoni O V, Urruta S E, Fabietti L M, et al. Dependence of the coercivity on the grain size in a $\text{FeNdB}+\alpha\text{-Fe}$ nanocrystalline composite with enhanced remanence [J]. J Magn Magn Mater, 1998, 187: 371 - 380.
- [5] Bauer J, Seeger M, Zerm A, et al. Nanocrystalline FeNdB permanent magnets with enhanced remanence [J]. J Appl Phys, 1996, 80(3): 1667 - 1673.
- [6] Goll D, Seeger M, Kronmüller H. Magnetic and microstructural properties of nanocrystalline exchange coupled PrFeB permanent magnets [J]. J Magn Magn Mater, 1998, 185: 49 - 53.
- [7] Mendoza Suárez G, Escalante García J I, López-Cuevas J, et

- al. Effect of roll speed on the magnetic properties of nanocomposite PrFeB magnets prepared by melt-spinning [J]. *J Magn Magn Mater*, 1999, 206: 37 - 44.
- [8] Chen Z M, Zhang Y, Hadjipanayis G C, et al. Effect of wheel speed and subsequent annealing on the microstructure and magnetic properties of nanocomposite $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$ magnets [J]. *J Magn Magn Mater*, 1999, 206: 8 - 16.
- [9] Wang Z C, Zhou S Z, Qiao Y, et al. Phase transformations and magnetic properties of melt-spun $\text{Pr}_7\text{Fe}_{88}\text{B}_5$ ribbons during annealing [J]. *J Alloy Comp*, 2000, 299: 258 - 263.
- [10] Wang Z C, Zhou S Z, Zhang M C, et al. High performance $\alpha\text{Fe}/\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -type nanocomposite magnets produced by hot compaction under high pressure [J]. *J Appl Phys*, 2000, 88: 591 - 593.
- [11] Miao W F, Ding J, McCormick P G, et al. Structure and magnetic properties of mechanically milled $\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{100-3x}\text{B}_x$ ($x = 2 - 6$) [J]. *J Alloys Comp*, 1996, 240: 200 - 204.
- [12] Inoue A, Takeuchi A. Hard magnetic properties of nanocrystalline Fe-rich Fe-Nd-B alloys prepared by partial crystallization of amorphous phase [J]. *Mater Trans, JIM*, 1995, 36: 963 - 967.
- [13] Chang W C, Chiou D Y, Ma B M, et al. High performance $\alpha\text{Fe}/\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Type nanocomposites with nominal compositions of $(\text{Nd, La})_{9.5}\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{B}_{10.5}$ ($x = 0 - 10$) [J]. *J Magn Magn Mater*, 1998, 189: 55 - 59.
- [14] Jakubowicz J, Jurczyk M, Handstein A, et al. Temperature dependence of magnetic properties for nanocomposite $\text{Nd}_2(\text{Fe, Co, M})_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$ magnets [J]. *J Magn Magn Mater*, 2000, 208: 163 - 167.
- [15] O'Grady K. Magnetic characterization of recording media [J]. *IEEE Trans Magn*, 1990, 26(5): 1870 - 1873.

Influence of compositions on microstructure and magnetic properties of nanocomposite $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$ permanent alloys

BAO Xiao-qian, ZHOU Shou-zeng, WANG Zu-cheng, ZHANG Mao-cai, QIAO Yi, LIU Xiang-hua
(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Microstructure and magnetic properties of nanocomposite $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$ ribbons with different Pr, B and Cu contents, prepared by melt-spinning or subsequent annealing were investigated by the methods of XRD, TEM, Mossbauer and VSM. As a result, the excellent magnetic properties with $B_r = 1.29\text{ T}$, $H_{ci} = 461.7\text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 165.6\text{ kJ/m}^3$ are obtained in $\text{Pr}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$ ribbons with $x = 8$. High performance is also achieved in $\text{Pr}_{8.5}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{86.5-x}\text{Cu}_x\text{B}_5$ ribbons with $x = 0.5$. As the content of B in $\text{Pr}_8\text{Fe}_{92-x}\text{B}_x$ ribbons increases, the distribution of B-rich phases at intergranular regions results in the weakening of exchange coupling and the decreasing of magnetic properties.

Key words: nanocomposite permanent magnets; melt-spinning; magnetic properties

(编辑 何学锋)