

# Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>(C, B)/α-(Fe, Co)型纳米晶复合磁体的结构与磁性\*

李安华<sup>†</sup> 赖彬 王会杰 朱明刚 李卫

(钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081)

(2010年4月13日收到; 2010年5月26日收到修改稿)

研究了 Pr<sub>x</sub>Fe<sub>82-x-y</sub>Ti<sub>y</sub>Co<sub>10</sub>B<sub>4</sub>C<sub>4</sub> ( $x = 9\text{--}10.5$ ;  $y = 0, 2$ ) 纳米晶薄带的结构与磁性。结果表明, 所有薄带皆主要由 2:14:1, 2:17 和 α-(Fe, Co) 三相组成。对于  $y=0$  的合金, 其内禀矫顽力随 Pr 含量  $x$  的增加而增加, 剩磁随 Pr 含量  $x$  的增加而减小。以 Ti 替换部分 Fe ( $y=2$ ), 合金的磁性能得到显著提高, 表现为: 添加 Ti 后, 合金的剩磁  $B_r$  基本不降低,  $x=10.5$  时合金的  $B_r$  值甚至有较明显的提高; 同时添加 Ti 后, 合金的内禀矫顽力及退磁曲线的方形度都明显改善。当  $x=10.5, y=2$  时, 合金薄带的磁性能达到最佳值为:  $B_r = 9.6 \text{ kGs}$  ( $1 \text{ Gs} = 10^{-4} \text{ T}$ ),  $H_c = 10.2 \text{ kOe}$  ( $1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$ ) 和  $(BH)_{\max} = 17.4 \text{ MGOe}$ 。随着 Pr 含量的提高, 合金中的硬磁相 2:14:1 的含量相对增加, 内禀矫顽力提高; 而 Ti 替换 Fe 抑制了软磁相 α-(Fe, Co) 在快淬和热处理过程中的优先长大, 使合金中软磁相和硬磁相的晶粒尺寸及比例趋向最佳组合, 交换耦合作用明显增强。

**关键词:** 纳米晶永磁材料, Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>(C, B), Ti 添加, 交换耦合

**PACS:** 75.20. En, 75.50. Bb, 75.50. Kj, 75.50. Ww

## 1. 引言

自 1989 年 Coehoorn 等<sup>[1]</sup> 在快淬纳米晶复合薄带中发现剩磁增强效应以来, 纳米晶复合磁体以其高的理论磁能积、低的稀土含量、较好的化学稳定性及全新的矫顽机理引起广大磁学工作者的兴趣。微磁学计算表明<sup>[2]</sup>, 纳米复合磁体的剩磁增强效应来源于其硬磁相与软磁相晶粒间的强烈的交换耦合效应。纳米复合磁体晶粒间的强烈交换耦合作用取决于其微结构, 如晶粒尺寸、相组成和相分布、晶界状况等<sup>[3]</sup>。由于其很高的理论磁能积(可超过 100 MGOe,  $1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$ ), 在过去的十几年里, 人们对 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/α-Fe 和 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/Fe<sub>3</sub>B 纳米晶复合永磁材料进行了深入细致的研究<sup>[4-8]</sup>。可是, 这些纳米复合磁体的矫顽力普遍较低 ( $H_c < 7 \text{ kOe}$ )<sup>[9]</sup>, 到目前为止, 其实验值与理论值仍存在很大的差距。这是因为, 对于纳米晶复合磁体, 其软磁相和硬磁相之间的交换耦合作用, 一方面使磁体的

剩磁增强, 另一方面也使磁体矫顽力明显降低。为了获得高的永磁性能, 不仅需要有高剩磁, 同时硬磁也相应地有尽可能高的磁晶各向异性以获得高矫顽力, 并且控制磁体具有理想的微观结构和晶粒尺寸。

有研究表明<sup>[10-12]</sup>, 对几乎所有的稀土元素, 都能够形成 R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>C 四方相, 其具有与相应硼化物相似的内秉性质。与 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 化合物相比, Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>(C, B) 化合物具有很高的各向异性场<sup>[13]</sup>; 用有限元模型对纳米晶复合磁体进行微磁学计算的结果显示<sup>[14]</sup>: 硬磁相的各向异性场稍微提高, 磁体的内禀矫顽力将显著增加。但是, 在  $R$  为轻稀土时 ( $R = \text{Nd, Pr}$  等), R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>C 很容易转变为 Tb<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> 型结构的 R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 相 (R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 相为软磁相)。1988 年 Mooij 和 Buschow<sup>[15]</sup> 在 1150 K 下, 经 21 天长时间热处理, 在铸态合金中得到 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>C 单相结构。进一步的研究发现<sup>[16-18]</sup>, 对于熔淬的 R—Fe—C ( $R = \text{Nd, Pr}$  等) 合金薄带中, 可以通过短时间热处理, 得到 R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>C 型结构。在稀土含量较高的 R<sub>13-16</sub>Fe<sub>bal.</sub> (B,

\* 国家自然科学基金(批准号: 50804011, 50931001)资助的课题。

† E-mail: li\_ah@sina.com

$C_{6-8}$  ( $R = \text{Pr, Nd 及 Dy}$ )，可制作出拥有高内禀矫顽力的合金薄带， $H_c$  约为 15—20 kOe，但剩磁较低，约为 7 kGs ( $1 \text{ Gs} = 10^{-4} \text{ T}$ )<sup>[5, 18-20]</sup>。本研究选用稀土含量较低且没有重稀土 Dy 添加的合金成分： $\text{Pr}_x \text{Fe}_{82-x-y} \text{Ti}_y \text{Co}_{10} \text{B}_4 \text{C}_4$  ( $x = 9-10.5$ ;  $y = 0, 2$ )。合金中 B 添加是为了促进 2:14:1 硬磁相的形成<sup>[19-22]</sup>，Co 的作用是提高磁体的  $B_r$  及稳定 2:14:1 相<sup>[19]</sup>。高熔点元素 Ti 掺杂的目的在于抑制亚稳相的形成及细化晶粒。

## 2. 实验方法

采用真空感应熔炼将成分为  $\text{Pr}_x \text{Fe}_{82-x-y} \text{Ti}_y \text{Co}_{10} \text{B}_4 \text{C}_4$  ( $x = 9-10.5$ ;  $y = 0, 2$ ) 的合金制成重约 250 g 的铸锭。将其敲碎后，装入石英管中，在氩气保护下感应加热，将熔融的合金液体用氩气喷射到旋转的铜轮上，熔液快速冷却形成薄带。铜轮线速度为 8—25 m/s，薄带宽为 2—3 mm，厚 20—50 μm。对薄带进行 10 min 退火热处理，温度区间为 550—750 °C，使其结晶最佳化。利用热磁分析仪 (TMA) 与 X 射线衍射仪 (XRD) 对薄带磁性相进行分析。薄带的室温磁性及 Henkel plot<sup>[23]</sup> 以振动样品磁强计 (VSM) 测量。合金显微结构采用透射电子显微镜 (TEM) 观察。

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 磁性能

图 1 所示为最佳制备条件下  $\text{Pr}_x \text{Fe}_{82-x-y} \text{Ti}_y \text{Co}_{10} \text{B}_4 \text{C}_4$

表 1  $\text{Pr}_x \text{Fe}_{82-x-y} \text{Ti}_y \text{Co}_{10} \text{B}_4 \text{C}_4$  合金薄带在最佳条件下的磁性能

$x$	$y=0$			$y=2$		
	$B_r/\text{kGs}$	$H_c/\text{kOe}$	$(BH)_{\max}/\text{MGOe}$	$B_r/\text{kGs}$	$H_c/\text{kOe}$	$(BH)_{\max}/\text{MGOe}$
9	12.4	4.0	10.8	10.1	6.2	12.0
9.5	10.3	6.3	10.8	10.4	7.6	15.4
10	9.5	7.1	10.7	9.6	9.3	16.0
10.5	9.1	10.0	12.5	9.6	10.2	17.4

### 3.2. 相分析

图 2 为最佳制备条件下  $\text{Pr}_x \text{Fe}_{82-x-y} \text{Ti}_y \text{Co}_{10} \text{B}_4 \text{C}_4$  ( $x = 9-10.5$ ;  $y = 0, 2$ ) 合金薄带的热磁曲线图。由图 2 可知，所有合金薄带皆具有 2:14:1, 2:17 相和

$\text{B}_4\text{C}_4$  ( $x = 9-10.5$ ;  $y = 0, 2$ ) 合金薄带的退磁曲线。表 1 列出了最佳制备条件下  $\text{Pr}_x \text{Fe}_{82-x-y} \text{Ti}_y \text{Co}_{10} \text{B}_4 \text{C}_4$  ( $x = 9-10.5$ ;  $y = 0, 2$ ) 合金薄带磁性能。由表 1 中可知，无 Ti 添加时，随着 Pr 含量增加， $H_c$  升高， $B_r$  降低， $(BH)_{\max}$  在  $\text{Pr} \leq 10 \text{ at. \%}$  时几乎不变，在 Pr 含量增加到 10.5 at. % 时有所升高。在以 2 at. % Ti 置换部分 Fe 时，随着 Pr 含量增加， $H_c$  升高， $B_r$  先升高后降低， $(BH)_{\max}$  逐渐增加。由图 1 及表 1 看出：在其他成分不变的情况下，添加 Ti 以后，合金的剩磁不降低 ( $x = 9$  时除外)，而其内禀矫顽力和退磁曲线的方形度都明显提高，合金的磁能积大幅度增加。

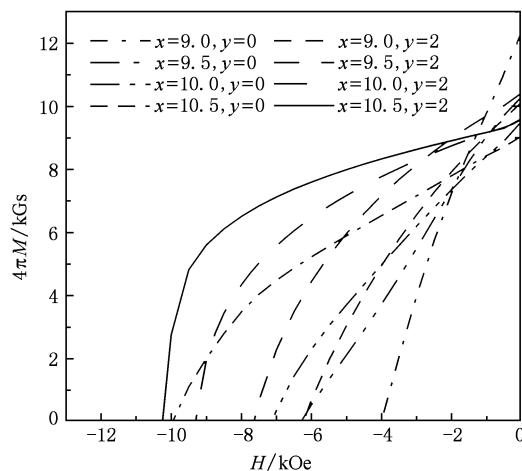


图 1  $\text{Pr}_x \text{Fe}_{82-x-y} \text{Ti}_y \text{Co}_{10} \text{B}_4 \text{C}_4$  ( $x = 9-10.5$ ;  $y = 0, 2$ ) 合金薄带的退磁曲线图

最佳磁性能出现在  $\text{Pr}$  含量为 10 at. %，以 2 at. % Ti 置换 Fe 时，其磁性值分别为  $B_r = 9.6 \text{ kGs}$ ,  $H_c = 10.2 \text{ kOe}$  和  $(BH)_{\max} = 17.4 \text{ MGOe}$ 。其磁性已超过含 Dy 的  $\text{PrDyFeCoBC}$  薄带的磁性<sup>[24]</sup>。

$\alpha$ -( $\text{Fe, Co}$ ) 三个磁性相。 $\text{Pr}_x \text{Fe}_{82-x-y} \text{Ti}_y \text{Co}_{10} \text{B}_4 \text{C}_4$  ( $y = 0$ ) 合金中，随着 Pr 含量的增加，2:14:1 相的居里温度  $T_c$  几乎不变，为 380 °C 左右。该 2:14:1 相的  $T_c$  值远高于  $\text{Pr}_2 \text{Fe}_{14} \text{C}$  及  $\text{Pr}_2 \text{Fe}_{14} \text{B}$  的  $T_c$  值，表明合金中的 Co 元素主要进入 2:14:1 相，从而稳定了 2:14:1 相。

的形成<sup>[19]</sup>. 随着 Pr 含量的增加, 2: 17 相的峰位向左漂移, 其  $T_c$  值从 670 °C 左右逐渐降到约为 640 °C, 同时  $\alpha$ -(Fe, Co) 的  $T_c$  值也逐渐降低. 2: 17 相  $T_c$  值的这种变化趋势或许可以解释为: 随着合金中 Pr 含量的增加, 2: 17 相中溶解的 C 含量逐渐转移到 2: 14: 1 相中(这有助于提高磁体的  $H_c$ , 这与磁性能的研究结果相一致); 因为 2: 17 相中 C 含量减少, 导致其  $T_c$  值降低<sup>[25]</sup>.  $\alpha$ -(Fe, Co) 的  $T_c$  值的变化, 可能同其溶解的 Co 含量有关. 添加 Ti 以后( $y=2$ ),  $\alpha$ -(Fe, Co) 相的相对峰高增加, 而 2: 17 相相对峰高降低, 这可能意味着 Ti 添加有助于抑制 2: 17 相的生成.

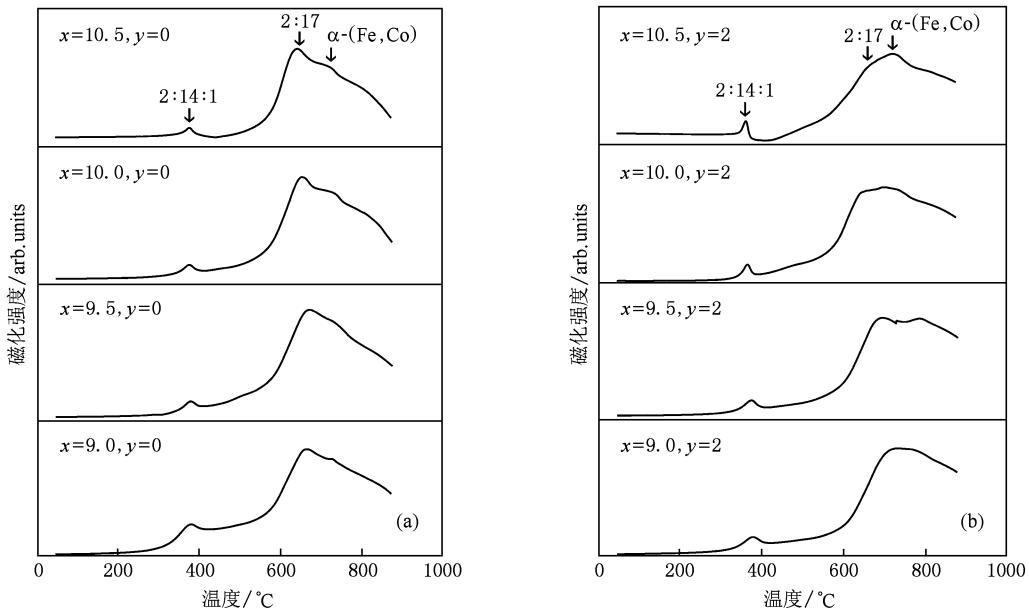


图 2  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{82-x-y}\text{Ti}_y\text{Co}_{10}\text{B}_4\text{C}_4$  合金薄带的热磁曲线图 (a)  $x=9-10.5, y=0$ ; (b)  $x=9-10.5, y=2$

图 3 为最佳制备条件  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{82-x-y}\text{Ti}_y\text{Co}_{10}\text{B}_4\text{C}_4$  ( $x=9-10.5; y=0, 2$ ) 合金薄带的 X 射线衍射图谱. 可以看出, 所有合金薄带皆主要由 2: 14: 1, 2: 17 和  $\alpha$ -(Fe, Co) 三个相组成. 由图 3 可知, 两系列合金中, 随 Pr 含量的增加, 其  $\alpha$ -(Fe, Co) 衍射峰的相对强度均减弱, 半峰宽均变大; 其 2: 14: 1 相的衍射峰也有相同的变化趋势. 比较  $y=0$  和  $y=2$  可以发现, 当合金的其他成分不变, 添加 Ti 以后,  $\alpha$ -(Fe, Co) 衍射峰的相对强度减弱, 半峰宽变大; 2: 14: 1 相衍射峰的变化则相反. 这表明, 随 Pr 含量的增加, 合金中软硬磁相的晶粒尺寸均变小; 同时, Ti 添加有助于抑制软磁相  $\alpha$ -(Fe, Co) 在快淬和热处理过程中的优先长大, 使合金中软磁相和硬磁相的晶粒尺寸趋向最佳组合. 这使得合金中软硬磁相的交换耦合作用明显增强, 合金的磁性能得以显著提高.

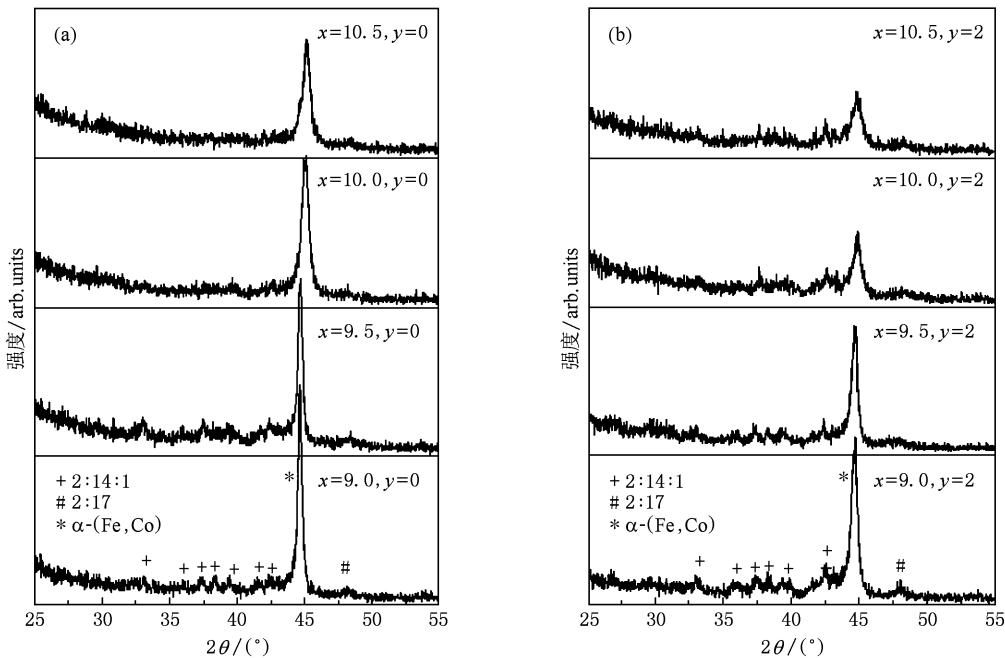
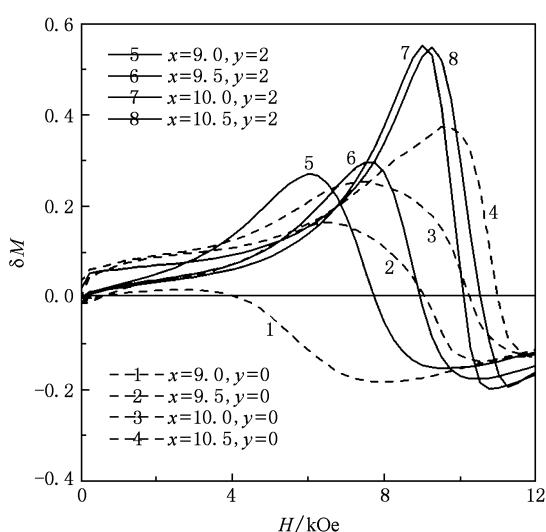
### 3.3. 交换耦合作用

图 4 为  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{82-x-y}\text{Ti}_y\text{Co}_{10}\text{B}_4\text{C}_4$  ( $x=9-10.5; y$

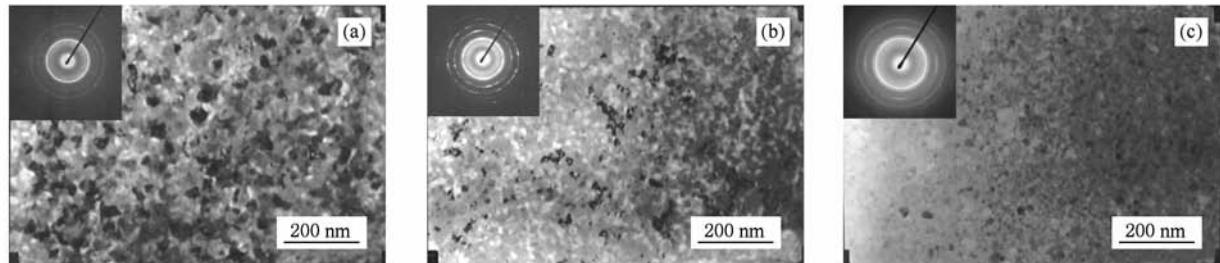
= 0, 2) 系列合金薄带在最佳制备条件下  $\delta M$  [ $\delta M = m_d(H) - (1 - 2m_r(H))$ ] 与反向外加磁场  $H$  的关系图<sup>[23]</sup>.  $\delta M$  曲线的最大值代表合金薄带交换耦合作用的大小,  $\delta M$  曲线的最大值越大, 交换耦合作用也越大. 而交换耦合作用增强, 能够使薄带的剩磁增强及退磁曲线的方形度改善. 由图中可看出, 在  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{82-x-y}\text{Ti}_y\text{Co}_{10}\text{B}_4\text{C}_4$  ( $x=9-10.5, y=0$ ) 系列合金中, 随 Pr 含量的增加,  $\delta M$  最大正值增加; 在  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{82-x-y}\text{Ti}_y\text{Co}_{10}\text{B}_4\text{C}_4$  ( $x=9-10.5, y=2$ ) 系列合金中, 随 Pr 含量的增加,  $\delta M$  的最大正值先增加, 在  $x=1.5$  时有些微降低. 但  $x=1.5$  时合金仍具有高的剩磁比  $M_r/M_s=0.85$ , 及较好的退磁曲线方性度. 比较两系列合金的  $\delta M-H$  图可以发现, 添加 Ti 后,  $\delta M$  的最大正值明显提高. 这表明随 Pr 含量的增加及 Ti 添加, 合金薄带中磁性相晶粒间的交换耦合作用显著增强.

### 3.4. TEM 显微结构

图 5 为  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{82-x-y}\text{Ti}_y\text{Co}_{10}\text{B}_4\text{C}_4$  ( $x=9, y=0$ ) 及

图3  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{82-x-y}\text{Ti}_y\text{Co}_{10}\text{B}_4\text{C}_4$  合金薄带的X射线衍射图谱 (a)  $x = 9-10.5, y = 0$ ; (b)  $x = 9-10.5, y = 2$ 图4  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{82-x-y}\text{Ti}_y\text{Co}_{10}\text{B}_4\text{C}_4$  ( $x = 9-10.5; y = 0, 2$ ) 合金薄带的  $\delta M$  与反向外加磁场  $H$  的关系图

$\text{Pr}_x\text{Fe}_{82-x-y}\text{Ti}_y\text{Co}_{10}\text{B}_4\text{C}_4$  ( $x = 9, 10.5; y = 2$ ) 系列合金薄带在最佳条件下的 TEM 图。由前面 TMA 和 XRD 的研究结果得知, 试验的系列合金皆主要由 2:14:1, 2:17 和  $\alpha$ -(Fe, Co) 三个相组成。但在 TEM 照片中区分不同相的晶粒是困难的, 不过, 合金的晶粒尺寸比较容易辨识。由图可以看出, Pr 含量不变, 添加 Ti 后, 合金薄带的平均晶粒尺寸变小; 有 Ti 添加的合金薄带, 随 Pr 含量增加, 其晶粒尺寸进一步减小。当  $x = 9$ , 且不含 Ti 时, 合金薄带的平均晶粒尺寸约为 30—40 nm; 当  $x = 0$ , 且添加 Ti 时, 合金薄带的平均晶粒尺寸约为 10—20 nm; 当  $x = 10.5$ , 且添加 Ti 时, 合金薄带的平均晶粒尺寸约为 5—15 nm。随 Ti 添加及 Pr 含量的增加, 合金薄带的晶粒尺寸变细, 使得晶粒间交换耦合作用增强, 反映到磁性能上: 合金的内禀矫顽力和退磁曲线的方形度都明显提高, 合金的磁能积大幅度增加。

图5  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{82-x-y}\text{Ti}_y\text{Co}_{10}\text{B}_4\text{C}_4$  ( $x = 9-10.5; y = 0, 2$ ) 合金薄带的 TEM 图 (a)  $x = 9, y = 0$ ; (b)  $x = 9, y = 2$ ; (c)  $x = 10.5, y = 2$

## 4. 结 论

$\text{Pr}_x\text{Fe}_{82-x-y}\text{Ti}_y\text{Co}_{10}\text{B}_4\text{C}_4$  ( $x = 9—10.5$ ;  $y = 0, 2$ ) 合金薄带的磁性能与相变化实验显示:

- 1) 合金薄带皆主要由 2:14:1, 2:17 和  $\alpha$ -(Fe, Co) 三相组成;
- 2) 在磁性能方面, 无 Ti 添加的  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{82-x-y}\text{Ti}_y\text{Co}_{10}\text{B}_4\text{C}_4$  ( $x = 9—10.5$ ,  $y = 0$ ) 合金中, 随着 Pr 含量增加,  $H_c$  有升高的趋势, 而  $B_r$  有递减的趋势, 在以 2 at. % Ti 置换部分 Fe 后, 随着 Pr 含量增加,  $H_c$  有升高的趋势,  $B_r$  有先升后降的趋势,  $(BH)_{\max}$  则有递增的趋势;
- 3) 对比两系列合金的磁性值发现, 在合金其他

成分不变的情况下, 以 2 at. % Ti 置换部分 Fe, 合金的磁性能得到显著提高, 表现为: 添加 Ti 后, 合金的剩磁  $B_r$  不降低 ( $x = 9$  时除外), 而其内禀矫顽力及退磁曲线的方形度都明显改善, 合金的磁能积大幅度提高, 此乃因 Ti 添加抑制了软磁相  $\alpha$ -(Fe, Co) 的优先长大, 使合金中软磁相和硬磁相的晶粒尺寸趋向最佳配合, 磁性相间的交换耦合作用显著增强。

本研究中, 当  $x = 10.5$  时, 以 2 at. % Ti 置换 Fe, 合金薄带的磁性能达到最佳值, 其磁性值从 Ti = 0 at. % 时的  $B_r = 9.1$  kGs,  $H_c = 10.0$  kOe 和  $(BH)_{\max} = 12.5$  MGOe, 提高到 Ti = 2 at. % 时的  $B_r = 9.6$  kGs,  $H_c = 10.2$  kOe 和  $(BH)_{\max} = 17.4$  MGOe.

- 
- [1] Coehoorn R, Mooij D B, Ward C 1989 *J. Magn. Magn. Mater.* **80** 101
  - [2] Skomski R, Coey J M D 1993 *Phys. Rev. B* **48** 5812
  - [3] Kneller E F, Hawig R 1991 *IEEE Trans. Magn.* **27** 3588
  - [4] Zhang W Y, Zhang J, Cheng Z H 2001 *J. Phys. : Condens. Matter.* **13** 3859
  - [5] Daniil M, Okumura H, Hadjipanayis G C 2000 *IEEE Trans. Magn.* **36** 3315
  - [6] Li X M, Liu T, Guo Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3823 (in Chinese) [李岫梅、刘涛、郭朝晖 2008 物理学报 **57** 3823]
  - [7] Feng W C, Gao R W, Han G B, Li W, Zhu M G 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3171 (in Chinese) [冯维存、高汝伟、韩广兵、李卫、朱明刚 2004 物理学报 **53** 3171]
  - [8] Zhang R, Liu Y, Gao S J, Xie Z, Tu M J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 526 (in Chinese) [张然、刘颖、高升吉、谢治、涂铭旌 2008 物理学报 **57** 526]
  - [9] Schrefl T, Fidler J, Kronmüller H 1994 *Phys. Rev. B* **49** 6100
  - [10] Abache C, Osterreicher H 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 4112
  - [11] Boer F R, Huang Y K, Zhang Z D 1988 *J. Magn. Magn. Mater.* **72** 167
  - [12] Boer F R, Verhoef R, Zhang Z D 1988 *J. Magn. Magn. Mater.* **73** 263
  - [13] Xing F, Ho W W 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 4604
  - [14] Schrefl T, Fidler J 1999 *IEEE Trans. Magn.* **35** 3223
  - [15] Mooij D B, Buschow K H J 1988 *J. Less-Common. Met.* **142** 349
  - [16] Coehoorn R, Duchateau J P W B, Denissen C J M 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 704
  - [17] Sui Y C, Zhang Z D, Xiao Q F 1996 *J. Phys. : Condens. Matter.* **8** 11231
  - [18] Yang J B, Gutfleisch O, Handstein A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3627
  - [19] Zhang W Y, Du H L, Jiang J S 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **257** 403
  - [20] Zhang W Y, Rong C B, Zhang J 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 7647
  - [21] Daniil M, Okumura H, Hadjipanayis G C, Sellmyer D 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **267** 316
  - [22] Wang Z C, Davies H A, Zhou S Z 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 3769
  - [23] Kelly P E, Grady K O, Mayo P I, Cantrell R W 1989 *IEEE Trans. Magn.* **25** 388
  - [24] Zhang W Y, Chang H W, Chiu C H, Chang W C 2004 *Physica B* **344** 201
  - [25] Xiao L X, Chen X, Altounian Z, Ryan D H 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 129

# Structure and magnetic properties of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}(\text{C}, \text{B})/\alpha-(\text{Fe}, \text{Co})$ -type nanocomposite ribbons\*

Li An-Hua<sup>†</sup> Lai Bin Wang Hui-Jie Zhu Ming-Gang Li Wei

(Division of Functional Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

(Received 13 April 2010; revised manuscript received 26 May 2010)

## Abstract

The phase evolution, microstructure and magnetic properties of  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{82-x-y}\text{Ti}_y\text{Co}_{10}\text{B}_4\text{C}_4$  ( $x = 9-10.5$ ;  $y = 0, 2$ ) melt-spun ribbons have been investigated. All ribbons are mainly comprised of the 2:14:1, 2:17 and  $\alpha$ -(Fe, Co) phases. For the group of Ti-free ribbons ( $y = 0$ ), the coercivity increases with increasing  $x$  while the remanence decreases with increasing  $x$ . When 2 at. % Ti is substituted for Fe in the Ti-free ribbons, the magnetic properties are remarkably enhanced. The coercivity and squareness of demagnetization curve of the Ti-substitution ribbons are substantially improved without a sacrifice of remanence (except for  $x = 9$ ), the remanence even obviously increases at  $x = 10.5$ . The optimal magnetic properties of  $B_r = 9.6$  kGs (1 Gs =  $10^{-4}$  T),  $H_c = 10.2$  kOe (1 Oe =  $79.5775$  A/m),  $(BH)_{\max} = 17.4$  MGOe have been obtained in Ti-substituted  $\text{Pr}_{10.5}\text{Fe}_{69.5}\text{Ti}_2\text{Co}_{10}\text{B}_4\text{C}_4$  group. The volume fraction of the 2:14:1 phase increases with increasing  $x$ , which leads to an increase of coercivity. Ti-substitution suppresses the grain growth of  $\alpha$ -(Fe, Co) phase during annealing process, which makes the volume ratio of magnetically hard phase and soft phase and grain size tend to have optimal values, and the intergranular exchange coupling substantially enhances.

**Keywords:** nanocrystalline permanent magnets,  $\text{Pt}_2\text{Fe}_{14}(\text{C}, \text{B})$ , Ti-substitute, exchange coupling

**PACS:** 75.20. En, 75.50. Bb, 75.50. Kj, 75.50. Ww

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 5080401, 50931001).

† E-mail: li\_ah@sina.com